



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111808024 B

(45) 授权公告日 2023. 06. 27

(21) 申请号 201910287362.6

(22) 申请日 2019.04.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111808024 A

(43) 申请公布日 2020.10.23

(73) 专利权人 郑州手性药物研究院有限公司
地址 450100 河南省郑州市荥阳市中原西
路与飞龙路交叉口创新创业综合体研
发中心1501室

(72) 发明人 邓照西

(74) 专利代理机构 郑州德勤知识产权代理有限
公司 41128
专利代理师 王莉

(51) Int. Cl.
C07D 231/20 (2006.01)
A01N 43/56 (2006.01)
A01P 13/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103304480 A, 2013.09.18
JP S63170365 A, 1988.07.14
JP S56123972 A, 1981.09.29
JP S63122673 A, 1988.05.26
CN 109516956 A, 2019.03.26
WO 9746530 A1, 1997.12.11
JP 2007039432 A, 2007.02.15
US 5807806 A, 1998.09.15
WO 2006106954 A1, 2006.10.12
CN 102065690 A, 2011.05.18
CN 1735608 A, 2006.02.15
De Beer, Stephanie B. A.等. Molecular
dynamics simulations and free energy
calculations on the enzyme 4-
hydroxyphenylpyruvate dioxygenase.
《Journal of Computational Chemistry》
.2011, 第32卷(第10期), 2160-2169.

审查员 王莉敏

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种苯基吡唑酮类化合物或其盐、制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于农药领域,具体涉及一种苯基吡唑酮类化合物或其盐、制备方法和应用。所述苯基吡唑酮类化合物如通式I所示:

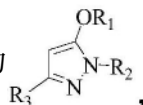


I,

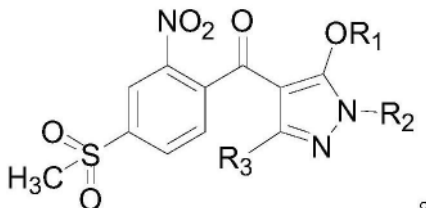
其中,基团R₁代表H、烷基磺酰基或芳香基磺酰基,基团R₂代表烷基,基团R₃代表H或烷基。所述上述苯基吡唑酮类化合物或其盐作为有效成分应用于除草剂中,主要用于防治玉米、小麦、水稻和大豆等有用作物田中的阔叶杂草和禾本科杂草等有害植物,具有

良好的工业化前景。

1. 一种苯基吡唑酮类化合物或其盐的制备方法,其中,所述苯基吡唑酮类化合物的制备方法包括以下步骤:将吡唑衍生物溶解于二氧六环溶剂中,并加入三乙胺,在 $-20\sim 40^{\circ}\text{C}$ 条件下滴加2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯的二氧六环溶液, $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下反应 $1\sim 3\text{h}$ 得到

苯基吡唑酮类化合物混合液,其中,所述吡唑衍生物的结构式为  且基团 R_1 代表H,

基团 R_2 代表烷基,基团 R_3 代表H或烷基,所述吡唑衍生物、2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯和三乙胺的摩尔比为 $1:1:0.5\sim 3$;除去所述目标产物混合液中的溶剂,然后进行抽滤及重结晶处理,得到苯基吡唑酮类化合物,所述苯基吡唑酮类化合物的结构通式为



2. 根据权利要求1所述的苯基吡唑酮类化合物或其盐的制备方法,其特征在于,所述基团 R_2 代表 CH_3 、 C_2H_5 、 C_4H_9 或 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 。

3. 根据权利要求2所述的苯基吡唑酮类化合物或其盐的制备方法,其特征在于,所述基团 R_3 代表H或 CH_3 。

4. 根据权利要求3所述的苯基吡唑酮类化合物或其盐的制备方法,其特征在于,为具有下列基团的化合物或其盐之一:

化合物1: $\text{R}_1=\text{H}$ 、 $\text{R}_2=\text{CH}_3$ 、 $\text{R}_3=\text{H}$;

化合物2: $\text{R}_1=\text{H}$ 、 $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{R}_3=\text{H}$;

化合物3: $\text{R}_1=\text{H}$ 、 $\text{R}_2=\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{R}_3=\text{H}$;

化合物20: $\text{R}_1=\text{H}$ 、 $\text{R}_2=\text{CH}_3$ 、 $\text{R}_3=\text{CH}_3$ 。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的苯基吡唑酮类化合物或其盐的制备方法,其特征在于,2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯的制备方法包括:将2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酸溶于甲苯和N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂中,甲苯和N,N-二甲基甲酰胺的摩尔比为 $400\sim 100:1$,在 $-20\sim 40^{\circ}\text{C}$ 条件下滴加氯化亚砷,氯化亚砷与2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酸的摩尔比为 $1\sim 3:1$,滴加完毕后在 $90\sim 150^{\circ}\text{C}$ 条件下加热回流 $3\sim 5\text{h}$,反应结束后减压浓缩除去溶剂,得到2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯粗品,直接用于合成所述目标产物。

一种苯基吡唑酮类化合物或其盐、制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于农药领域,尤其涉及一种苯基吡唑酮类化合物或其盐、制备方法和应用。

背景技术

[0002] 全世界有3万种以上杂草,其中可造成严重经济损失的约1800种。据估计全世界的农作物每年由于草害(已经过人工或机械除草)平均要损失潜在产量的12%。人工锄草或机械除草不仅消耗大量劳动力和能源,而且效果不理想;在使用化学除草方法后,草害的问题才基本上得到解决。化学除草方法方便、经济、有效,已经成为现代农业技术不可缺少的组成部分,还促进了栽培技术的革新。此外,除草剂还广泛应用于非农耕地的除草,如森林、草原、城市绿化区、工业场地、交通沿线(铁道、公路或机场)、堤坝、水坝、池塘等。因此,开发具有高效、安全、经济的农药除草剂成为保证农业生产的重要任务之一。

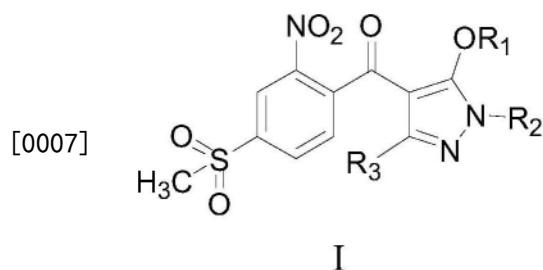
[0003] 烟嘧磺隆是玉米田使用最为广泛的除草剂,是日本石原产业株式会社在20世纪80年代中期研究发现的玉米田磺酰脲类除草剂品种,在1991年正式上市出售,距今已有28年,玉米田杂草已逐渐产生抗性,用药量逐年增加。因此,开发新的除草剂品种势在必行。其中吡唑类化合物具有高效、低毒和结构多样等特点,作为除草剂使用为其最主要的应用领域。已经实现商品化的吡唑类除草剂多为对羟苯基丙酮酸酯双氧化酶(HPPD)抑制剂,因具有内吸性、对哺乳动物的毒性极低等特点而大受欢迎。其中4-吡唑酮类化合物,如吡唑特(pyrazolynate)、苜草唑(pyrazoxyfen)、吡草酮(benzofenap)和小麦田除草剂pyrasulfotole等均为吡唑环4-位被含有多取代基团的苯甲酰基取代。

[0004] 专利W09741106、JP56061362、W02002094792和W02008125214等公开了一系列具有除草活性的吡唑酮类除草剂化合物及其合成方法。为设计并合成出更加高效、活性谱更广的除草剂化合物,在对吡唑类除草剂化合物的研究基础之上,本发明合成了一类结构新颖、具有除草活性的吡唑酮类化合物。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种苯基吡唑酮类化合物或其盐、制备方法和应用,本发明提供的苯基吡唑酮类化合物或其盐具有除草活性好、使用方便、成本低廉,良好的工业化应用前景等优点。

[0006] 一种如通式I所示的苯基吡唑酮类化合物或其盐,



[0008] 其中,基团 R_1 代表H、烷基磺酰基或芳香基磺酰基,基团 R_2 代表烷基,基团 R_3 代表H或烷基。

[0009] 基于上述,所述基团 R_1 代表H、 SO_2CH_3 、 $SO_2C_2H_5$ 、 $SO_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $SO_2CH(CH_3)_2$ 、 $SO_2C_4H_9$ 、 $SO_2CH_2CH(CH_3)_2$ 、苯磺酰基或对甲基苯磺酰基。

[0010] 基于上述,所述基团 R_2 代表 CH_3 、 C_2H_5 、 C_4H_9 或 $CH_2CH(CH_3)_2$ 。

[0011] 基于上述,所述基团 R_3 代表H或 CH_3 。

[0012] 基于上述苯基吡唑酮类化合物或其盐,其为具有下列基团的化合物或其盐之一:

[0013] 化合物1: $R_1=H$ 、 $R_2=CH_3$ 、 $R_3=H$;

[0014] 化合物2: $R_1=H$ 、 $R_2=C_2H_5$ 、 $R_3=H$;

[0015] 化合物3: $R_1=H$ 、 $R_2=CH_2CH(CH_3)_2$ 、 $R_3=H$;

[0016] 化合物4: $R_1=SO_2CH_3$ 、 $R_2=CH_3$ 、 $R_3=H$;

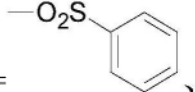
[0017] 化合物5: $R_1=SO_2C_2H_5$ 、 $R_2=CH_3$ 、 $R_3=H$;

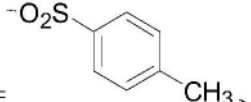
[0018] 化合物6: $R_1=SO_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $R_2=CH_3$ 、 $R_3=H$;

[0019] 化合物7: $R_1=SO_2CH(CH_3)_2$ 、 $R_2=CH_3$ 、 $R_3=H$;

[0020] 化合物8: $R_1=SO_2C_4H_9$ 、 $R_2=CH_3$ 、 $R_3=H$;

[0021] 化合物9: $R_1=SO_2CH_2CH(CH_3)_2$ 、 $R_2=CH_3$ 、 $R_3=H$;

[0022] 化合物10:
 $R_1=$  , $R_2=CH_3$ 、 $R_3=H$;

[0023] 化合物11:
 $R_1=$  , $R_2=CH_3$ 、 $R_3=H$;

[0024] 化合物12: $R_1=SO_2CH_3$ 、 $R_2=C_2H_5$ 、 $R_3=H$;

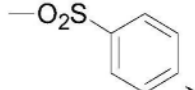
[0025] 化合物13: $R_1=SO_2C_2H_5$ 、 $R_2=C_2H_5$ 、 $R_3=H$;

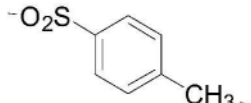
[0026] 化合物14: $R_1=SO_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $R_2=C_2H_5$ 、 $R_3=H$;

[0027] 化合物15: $R_1=SO_2CH(CH_3)_2$ 、 $R_2=C_2H_5$ 、 $R_3=H$;

[0028] 化合物16: $R_1=SO_2C_4H_9$ 、 $R_2=C_2H_5$ 、 $R_3=H$;

[0029] 化合物17: $R_1=SO_2CH_2CH(CH_3)_2$ 、 $R_2=C_2H_5$ 、 $R_3=H$;

[0030] 化合物18:
 $R_1=$  , $R_2=C_2H_5$ 、 $R_3=H$;

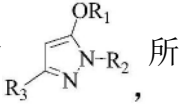
[0031] 化合物19:
 $R_1=$  , $R_2=C_2H_5$ 、 $R_3=H$;

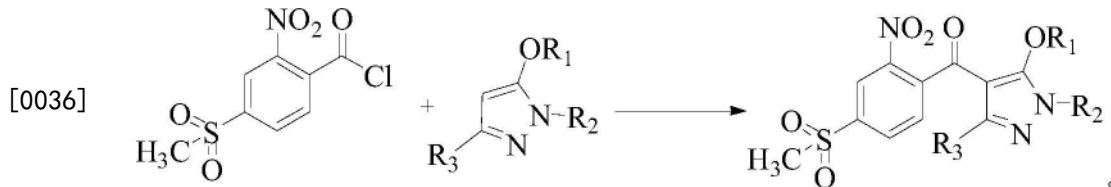
[0032] 化合物20: $R_1=H$ 、 $R_2=CH_3$ 、 $R_3=CH_3$;

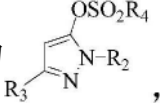
[0033] 化合物21: $R_1=SO_2CH_3$ 、 $R_2=CH_3$ 、 $R_3=CH_3$;

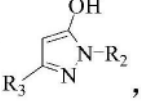
[0034] 化合物22: $R_1=SO_2C_2H_5$ 、 $R_2=CH_3$ 、 $R_3=CH_3$ 。

[0035] 本发明还提供一种上述苯基吡唑酮类化合物或其盐的制备方法,其中,所述苯基吡唑酮类化合物的制备方法包括以下步骤:合成目标产物将吡唑衍生物溶解于二氧六环溶剂中,并加入三乙胺,在 $-20\sim 40^\circ C$ 条件下滴加2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯的二氧六环溶液,

20~100℃下反应1~3h得到目标产物混合液,其中,所述吡唑衍生物的结构式为  , 所述吡唑衍生物、2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯和三乙胺的摩尔比为1:1:0.5~3;除去所述目标产物混合液中的溶剂,然后进行抽滤及重结晶处理,得到目标产物成品。其中,该步骤的目标产物的合成路线如下所示:



[0037] 基于上述,当所述吡唑衍生物的结构式为  , 且基团R₁为SO₂R₄时,该吡唑

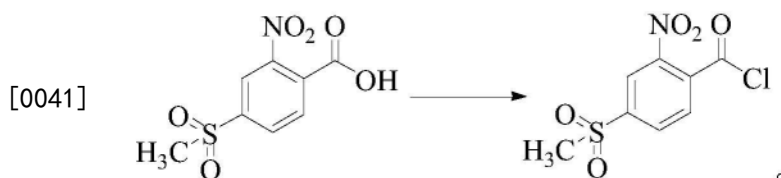
衍生物的制备方法包括:将5-羟基吡唑衍生物溶解于四氢呋喃中,添加三乙胺作碱性剂,在-10℃~10℃下滴加磺酰氯类化合物R₄SO₂Cl,反应1~3h,然后水洗有机层并除去其中的溶剂即得到所述吡唑衍生物,其中,5-羟基吡唑衍生物的结构式为  ,

生物、所述磺酰氯和三乙胺的摩尔比为1:1~3:0.5~1。该步骤吡唑衍生物的制备路线如下所示:



[0039] 其中,优选地,所述基团R₄可以代表CH₃、C₂H₅、CH₂CH₂CH₃、CH(CH₃)₂、C₄H₉、CH₂CH(CH₃)₂、苯基或对甲苯基。

[0040] 基于上述,2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯的制备方法包括:将2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酸溶于甲苯和N,N-二甲基甲酰胺(缩写:DMF)混合溶剂中,甲苯和N,N-二甲基甲酰胺的摩尔比为400~100:1,在-20~40℃条件下滴加氯化亚砷,氯化亚砷与2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酸的摩尔比为1~3:1,滴加完毕后在90~150℃条件下加热回流3~5h,反应结束后减压浓缩除去溶剂,得到2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯粗品,直接用于合成所述目标产物。其中,该步骤中的2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯的制备路线如下所示:



[0042] 本发明还提供一种上述苯基吡唑酮类化合物或其盐的应用,所述苯基吡唑酮类化合物或其盐作为有效成分应用于除草剂中。

[0043] 所述除草剂的剂型为油剂、粉剂、颗粒剂、可溶液剂、可湿性粉剂、水分散粒剂、乳油、悬浮剂或水剂。

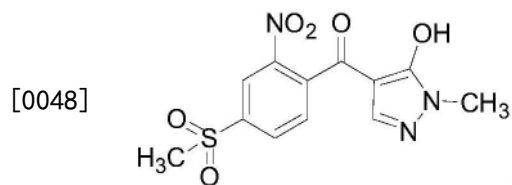
[0044] 本发明提供的上述苯基吡唑酮类化合物或其农业上适用的盐可作为除草剂,主要用于防治玉米、小麦、水稻和大豆等有用作物田中的阔叶杂草和禾本科杂草等有害植物,尤其对于玉米田中广泛发生的牛筋草、苘麻、狗尾草、马齿苋、菵草、马唐和莎草等杂草具有良好的防治效果;含有上述苯基吡唑酮类化合物或其盐的除草剂可以为单剂或组合剂,可以制成多种形式的制剂,包括油剂、粉剂、颗粒剂、可溶液剂、可湿性粉剂、水分散粒剂、乳油、悬浮剂和水剂等,上述苯基吡唑酮类化合物或其盐在制剂中的质量范围为0.001%~99%,亩用量为0.1~300g,可作物苗前或苗后施用。因此,本发明提供的上述苯基吡唑酮类化合物具有良好的工业化前景。

具体实施方式

[0045] 下面通过具体实施方式,对本发明的技术方案做进一步的详细描述。

[0046] 实施例1

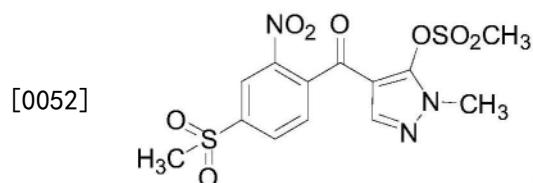
[0047] 本实施例提供一种化合物1,化合物1命名为:(1-甲基-5-羟基吡唑-4-基)-(4-甲磺酰基-2-硝基苯基)甲酮,其结构式如下所示:



[0049] 化合物1的制备方法包括:称取10g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酸溶解于80ml甲苯中,并加入0.2ml的DMF,20℃下滴加7.2g氯化亚砷,滴加完毕后100℃加热回流3h,反应结束后除去溶剂,得到10.6g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯粗品;将3.92g 1-甲基-5-羟基吡唑溶解于150ml二氧六环溶剂中,在5℃加入10g三乙胺,然后向体系中滴加含10.6g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯的二氧六环溶液,40℃反应2h,反应结束后,除去溶剂水洗抽滤,并使用乙醇重结晶,得到12.5g土黄色粉末化合物1,产率为96%。经检测,化合物1的氢核磁共振谱为:1H NMR(400MHz,DMSO): δ 8.61(s,1H), δ 8.37(d,1H), δ 7.87(d,1H), δ 7.63(s,1H), δ 3.5(s,3H), δ 3.4(s,3H)。

[0050] 实施例2

[0051] 本实施例提供一种化合物4,化合物4命名为:(1-甲基吡唑-5-基甲磺酸酯-4-基)-(4-甲磺酰基-2-硝基苯基)甲酮,其结构式如下所示:

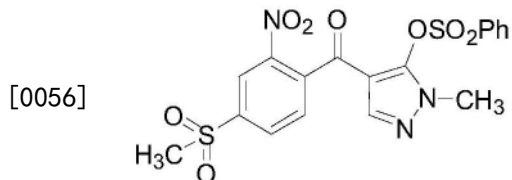


[0053] 化合物4的制备方法包括以下步骤:称取10g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酸溶解于80ml甲苯中,并加入0.25ml的DMF,10℃下滴加8.4g氯化亚砷,滴加完毕后90℃加热回流3h,反应结束后除去溶剂,得到10.4g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯粗品;称取4.12g 1-甲基-5-羟基吡唑溶解于四氢呋喃中,加入2.5g三乙胺,在0℃下滴加10.2g甲基磺酰氯,反应2h后水洗有机层,除去溶剂即得到7.04g 1-甲基吡唑-5-基甲磺酸酯;将7.04g 1-甲基吡

唑-5-基甲磺酸酯溶解于100ml二氧六环溶剂中,在5℃加入8g三乙胺,然后向体系中滴加含10.4g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯的二氧六环溶液,60℃反应1h,反应结束后,除去溶剂水洗抽滤,并使用乙醇重结晶,得到14.8g化合物4,产率为92%。

[0054] 实施例3

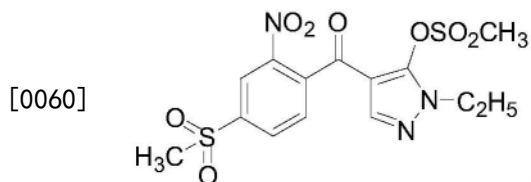
[0055] 本实施例提供一种化合物10,化合物10命名为:(1-甲基吡唑-5-基苯磺酸酯-4-基)-(4-甲磺酰基-2-硝基苯基)甲酮,其结构式如下所示:



[0057] 化合物10的制备方法包括:称取10g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酸溶解于100ml甲苯中,并加入0.8ml的DMF,30℃下滴加5.2g氯化亚砷,滴加完毕后120℃加热回流4h,反应结束后除去溶剂,得到9.9g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯粗品;称取4.12g 1-甲基-5-羟基吡唑溶解于四氢呋喃中,加入2.8g三乙胺,在-5℃下滴加15.7g苯基磺酰氯,反应1.5h后水洗有机层,除去溶剂并使用乙醇重结晶即得到9.53g 1-甲基吡唑-5-基苯磺酸酯;将9.53g 1-甲基吡唑-5-基苯磺酸酯溶解于120ml二氧六环溶剂中,在20℃加入3.4g三乙胺,然后向体系中滴加含9.9g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯的二氧六环溶液,80℃反应2h,反应结束后,除去溶剂水洗抽滤,并使用乙醇重结晶,得到16.8g化合物10,产率为90%。

[0058] 实施例4

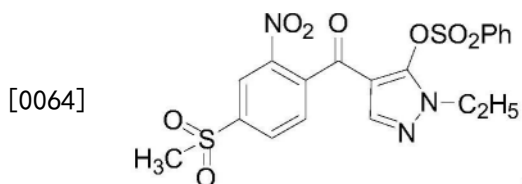
[0059] 本实施例提供一种化合物12,化合物12命名为:((1-乙基吡唑-5-基甲磺酸酯-4-基)-(4-甲磺酰基-2-硝基苯基)甲酮,其结构式如下所示:



[0061] 化合物12的制备方法包括:称取10g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酸溶解于100ml甲苯中,并加入0.5ml的DMF,-20℃下滴加4.8g氯化亚砷,滴加完毕后90℃加热回流3h,反应结束后除去溶剂,得到10.2g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯粗品;称取4.71g 1-乙基-5-羟基吡唑溶解于四氢呋喃中,加入3.2g三乙胺,在-2℃下滴加10.9g甲基磺酰氯,反应2h后水洗有机层,除去溶剂并使用乙醇重结晶即得到7.6g 1-乙基吡唑-5-基甲磺酸酯;将7.6g 1-乙基吡唑-5-基甲磺酸酯溶解于120ml二氧六环溶剂中,在-20℃加入1.98g三乙胺,然后向体系中滴加含10.2g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯的二氧六环溶液,20℃反应3h,反应结束后,除去溶剂水洗抽滤,并使用乙醇重结晶,得到14.4g化合物12,产率为86%。

[0062] 实施例5

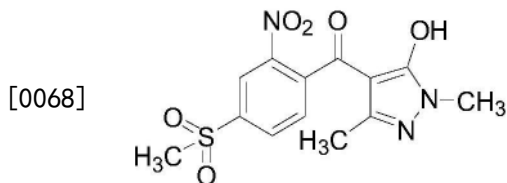
[0063] 本实施例提供一种化合物18,化合物18命名为:(1-乙基吡唑-5-基苯磺酸酯-4-基)-(4-甲磺酰基-2-硝基苯基)甲酮,其结构式如下所示:



[0065] 化合物18的制备方法包括:称取10g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酸溶解于100ml甲苯中,并加入0.3ml的DMF,0℃下滴加9.6g氯化亚砷,滴加完毕后150℃加热回流3h,反应结束后除去溶剂,得到10.5g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯粗品;称取4.71g 1-乙基-5-羟基吡唑溶解于四氢呋喃中,加入3.2g三乙胺,在5℃下滴加16.7g苯基磺酰氯,反应3h后水洗有机层,除去溶剂并使用乙醇重结晶即得到10.09g 1-乙基吡唑-5-基苯磺酸酯;将10.09g 1-乙基吡唑-5-基苯磺酸酯溶解于120ml二氧六环溶剂中,在0℃加入8g三乙胺,然后向体系中滴加含10.5g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯的二氧六环溶液,100℃反应2h,反应结束后,除去溶剂水洗抽滤,并使用乙醇重结晶,得到18.2g化合物18,产率为95%。

[0066] 实施例6

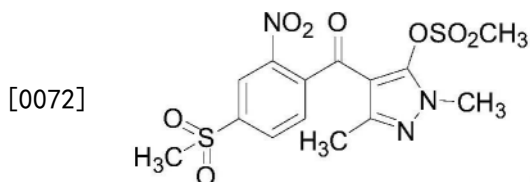
[0067] 本实施例提供一种化合物20,化合物20命名为:(1,3-二甲基-5-羟基吡唑-4-基)-(4-甲磺酰基-2-硝基苯基)甲酮,其结构式如下所示:



[0069] 化合物20的制备方法包括:称取10g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酸溶解于80ml甲苯中,并加入0.4ml的DMF,20℃下滴加8.2g氯化亚砷,滴加完毕后120℃加热回流3h,反应结束后除去溶剂,得到10.5g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯粗品;将4.48g 1,3-二甲基-5-羟基吡唑溶解于120ml二氧六环溶剂中,在5℃加入10g三乙胺,然后向体系中滴加含10.5g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯的二氧六环溶液,60℃反应2h,反应结束后,除去溶剂水洗抽滤,并使用乙醇重结晶,得到13.6g化合物20,产率为97%。

[0070] 实施例7

[0071] 本实施例提供一种化合物21,化合物21命名为:(1,3-二甲基吡唑-5-基甲磺酸酯-4-基)-(4-甲磺酰基-2-硝基苯基)甲酮,其结构式如下所示:



[0073] 化合物21的制备方法包括:称取10g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酸溶解于100ml甲苯中,并加入0.4ml的DMF,10℃下滴加8.8g氯化亚砷,滴加完毕后110℃加热回流4h,反应结束后除去溶剂,得到10.5g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯粗品;称取4.71g 1,3-二甲基-5-羟基吡唑溶解于四氢呋喃中,加入4.02g三乙胺,在8℃下滴加10.2g甲基磺酰氯,反应2h后水洗有机层,除去溶剂即得到7.61g 1,3-二甲基吡唑-5-基甲磺酸酯;将7.61g 1,3-二甲基吡唑-5-基甲磺酸酯溶解于120ml二氧六环溶剂中,在15℃加入8g三乙胺,然后向体系中

滴加含10.5g 2-硝基-4-甲基磺酰基苯甲酰氯的二氧化六环溶液,50℃反应5h,反应结束后,除去溶剂水洗抽滤,并使用乙醇重结晶,得到15.9g化合物,产率为95%。

[0074] 应用试验

[0075] 有效质量为40%的化合物1油悬剂:20%化合物1、10%十二烷基磺酸钠、70%矿物油。

[0076] 将玉米、牛筋草、苘麻、狗尾草、马齿苋、菎草、马唐、莎草的种子播种于塑料盆中的标准土壤里,置于人工气候室中培养(温度:30℃,湿度:30%),出苗后3~4叶期喷施上述油悬剂,3~5天后评价植物损害情况,评价结果如下表1所示。其中,植物损害情况的评价标准如下:

[0077] 5=对植物完全性的损害;

[0078] 4=对生长影响大;

[0079] 3=对生长影响较大;

[0080] 2=轻度抑制或失绿;

[0081] 1=微见症状,局部颜色变化;

[0082] 0=对植物没有损害。

[0083] 表1含有化合物1的除草剂的应用效果表

[0084]

| 制剂用量 | 玉米 | 牛筋草 | 苘麻 | 狗尾草 | 马齿苋 | 菎草 | 马唐 | 莎草 |
|-------|----|-----|----|-----|-----|----|----|----|
| 10g/亩 | 0 | 1 | 2 | 1 | 3 | 3 | 1 | 2 |
| 20g/亩 | 0 | 4 | 5 | 4 | 5 | 5 | 3 | 4 |
| 40g/亩 | 1 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 4 | 5 |

[0085] 从表1中可以看出:本发明实施例提供的苯基吡唑酮类化合物及其盐普遍具有较好的杂草防治效果,尤其对于玉米田中广泛发生的牛筋草、苘麻、狗尾草、马齿苋、菎草、马唐和莎草等杂草具有良好的防治效果,具备工商业化应用前景。

[0086] 最后应当说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对其限制;尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细的说明,所属领域的普通技术人员应当理解:依然可以对本发明的具体实施方式进行修改或者对部分技术特征进行等同替换;而不脱离本发明技术方案的精神,其均应涵盖在本发明请求保护的技术方案范围当中。