



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105473589 B

(45)授权公告日 2018.05.08

(21)申请号 201480044759.8

(72)发明人 松原健 新野诚

(22)申请日 2014.08.11

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105473589 A

代理人 李志强 刘力

(43)申请公布日 2016.04.06

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C07D 471/04(2006.01)

2013-168375 2013.08.13 JP

A01N 43/56(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.02.05

A01P 13/02(2006.01)

C07D 487/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/071149 2014.08.11

(56)对比文件

CN 1225635 A, 1999.08.11,

US 4810283, 1989.03.07,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/022924 JA 2015.02.19

CN 1161965 A, 1997.01.15,

(73)专利权人 协友株式会社
地址 日本神奈川县川崎市

审查员 王欢

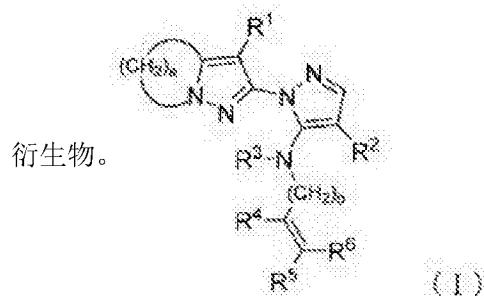
权利要求书3页 说明书15页

(54)发明名称

取代吡唑基吡唑衍生物及其作为除草剂的用途

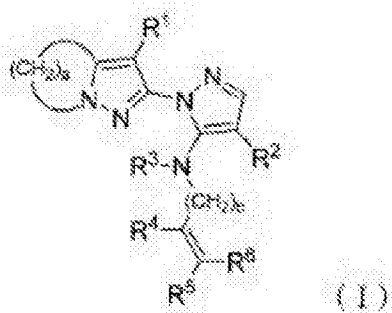
(57)摘要

本发明提供可有效地防除成为实际问题的更高叶龄的重要杂草的化合物。本发明公开了可解决上述课题的式(I)表示的特定的吡唑基吡唑



1. 以下列式 (I) 表示的化合物:

[化1]



在式中,

R¹表示氯原子或溴原子,

R²表示氰基,

R³表示氢原子、三氟乙酰基、五氟丙酰基或七氟丁烯基,

R⁴、R⁵和R⁶可相同或不同,表示

(i) 氢原子、

(ii) 卤素原子、

(iii) 被一个或多个卤素原子根据情况取代的一个或多个C₁~C₆烷基、

(iv) 被一个或多个卤素原子根据情况取代的一个或多个C₃~C₆环烷基、

(v) 被一个或多个卤素原子根据情况取代的一个或多个C₁~C₆烷氧基-C₁~C₆烷基,

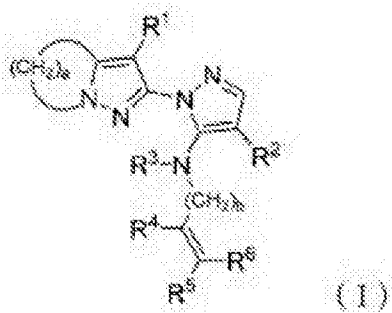
a表示4, 并且

b表示1~2,

其中, 当R¹表示氯原子、b为1时, R³、R⁴、R⁵和R⁶的任一个为氢原子以外的基团。

2. 以下列式 (I) 表示的化合物:

[化1]



在式中,

R¹表示氯原子或溴原子,

R²表示硝基,

R³表示三氟乙酰基、五氟丙酰基或七氟丁烯基,

R⁴、R⁵和R⁶可相同或不同,表示

(i) 氢原子、

(ii) 卤素原子、

(iii) 被一个或多个卤素原子根据情况取代的一个或多个C₁~C₆烷基、

(iv) 被一个或多个卤素原子根据情况取代的一个或多个C₃~C₆环烷基、

(v) 被一个或多个卤素原子根据情况取代的一个或多个C₁~C₆烷氧基-C₁~C₆烷基，

a表示4,并且

b表示1~2,

或者,选自下列的化合物:

(N-1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-4-硝基吡唑-5-基)-N-(2-氯丙-2-烯基)胺、

(N-1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-4-硝基吡唑-5-基)-N-(2-甲基丙-2-烯基)胺、

(N-1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-4-硝基吡唑-5-基)-N-(3-氯丙-2-烯基)胺、

(N-1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-4-硝基吡唑-5-基)-N-(2,3-二氯丙-2-烯基)胺、

(N-1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-4-硝基吡唑-5-基)-N-(3-甲基丙-2-烯基)胺、

(N-1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-4-硝基吡唑-5-基)-N-(3,3-二甲基丙-2-烯基)胺、和

(N-1-(3-溴-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-4-硝基吡唑-5-基)-N-(3-甲基丙-2-烯基)胺。

3. 根据权利要求1或2所述的化合物,其中,

R⁴、R⁵和R⁶可相同或不同,表示

(i) 氢原子、

(ii) 卤素原子、或者

(iii) 被一个或多个卤素原子根据情况取代的一个或多个C₁~C₆烷基、一个或多个C₃~C₆环烷基、或者一个或多个C₃~C₆烷氧基-C₁~C₆烷基,并且

a表示4。

4. 根据权利要求1或2所述的化合物,其中,

R⁴、R⁵和R⁶可相同或不同,表示

(i) 氢原子、

(ii) 卤素原子、或者

(iii) 被一个或多个卤素原子根据情况取代的一个或多个C₁~C₆烷基,并且

b表示1。

5. 除草剂组合物,其含有除草有效量的权利要求1~4中任一项所述的化合物中的至少1种。

6. 根据权利要求5所述的除草剂组合物,其进一步含有处方助剂。

7. 不需要的植物的防除方法,其包括对不需要的植物或不需要的植被的场所应用有效量的权利要求1~4中任一项所述的化合物中的至少1种的步骤。

8. 不需要的植物的防除方法,其包括对不需要的植物或不需要的植被的场所应用有效量的权利要求5或6所述的除草剂组合物的步骤。

9. 权利要求1~4中任一项所述的化合物用于制备用来防除不需要的植物的除草剂组合物的用途。

取代吡唑基吡唑衍生物及其作为除草剂的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及取代吡唑基吡唑衍生物和该化合物作为除草剂的用途。

背景技术

[0002] 近年来,在栽培农作物时使用大量的除草剂,以有助于节省农业作业劳力或提高农作物的生产能力。在旱田·水稻栽培中大量的除草剂得到实用化。

[0003] 但是,杂草的种类多种多样,另外各杂草的发芽期和生长期不一样,此外多年生杂草的萌生是长期的。因此,通过撒布一次除草剂来防除所有的杂草非常困难。

[0004] 水稻的早中期一次处理剂显示在野稗(水稗(*Echinochloa oryzicola*)、稗草(*Echinochloa crus-galli* var.*crus-galli*)、台湾野稗(*Echinochloa crus-galli* var.*formosensis*)、细叶旱稗(*Echinochloa crus-galli* var.*praticola*)、长芒稗(*Echinochloa crus-galli* var.*caudata*)的统称)的2~3叶期为止的处理中有效,通过一次处理,可防除主要杂草(参考非专利文献1)。但是,对于实用化的早中期一次处理剂,防除野稗生长至3.5叶期以上的时期的杂草非常困难,野稗的3叶期时的防除与3.5叶期时的防除在技术上有大的差异。

[0005] 此外,在减少农药撒布、节省作业劳力、削减成本等的层面,重要的是长时间维持除草效果(残效性),对于早中期一次处理剂而言被认为是必需性能。

[0006] 另外,近年来,ALS(乙酰乳酸合成酶)抑制剂广泛普及,对ALS抑制剂具有耐药性的杂草成为问题。特别是对多年生的野慈姑(*Sagittaria trifolia*)或矮慈姑(*Sagittaria pygmaea*)这样的ALS抑制剂耐药性生物型具有充分效果的除草剂少。另外,作为在近年来成为问题的杂草,可列举出多年生的木贼荸荠(*Eleocharis kuroguwai*)、扁秆蔗草(*Scirpus planiculmis*)、三江蔗草(*Scirpus nipponicus*)等,一年生的合萌(*Aeschynomene indica*)、千金子(*Leptochloa chinensis*)、疣草(*Murdannia keisak*)等,对这些难防除杂草具有充分的效果的除草剂少。

[0007] 另一方面,大量的吡唑衍生物作为除草剂被实用化,例如,4-(2,4-二氯苯甲酰基)-1,3-二甲基-5-吡唑基对甲基苯磺酸酯(通用名:“吡唑特”)、2-[4-(2,4-二氯苯甲酰基)-1,3-二甲基吡唑-5-基氧基]苯乙酮(通用名:“苜草唑”)、2-[4-(2,4-二氯-间甲基苯甲酰基)-1,3-二甲基吡唑-5-基氧基]-4'-甲基苯乙酮(通用名:“吡草酮”)等得到广泛使用,但任一种药剂单独而言,在日本登记的对野稗的应用范围均是1.5叶期为止,这些吡唑衍生物对广泛的杂草有效,但对高叶龄的野稗的效果未必充分。

[0008] 另外,作为专利文献1中记载的实施例4.73的化合物的1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-5-[甲基(丙-2-炔基)氨基]吡唑-4-甲腈(通用名:“双唑草腈”,商品名Pyraclo)对广泛的杂草有效,但对高叶龄的野稗的效果不充分,在日本登记的仅使用该药剂时对野稗的应用范围是1.5叶期为止。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:W094/08999

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献1:水田杂草的生态及其防除——水稻栽培的杂草与除草剂解说(水田雑草の生態とその防除—水稻作の雑草と除草剤解説) - 159页。

发明内容

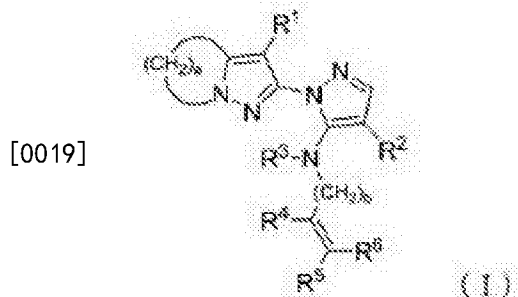
[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 本发明的目的在于:提供具有宽的杀草谱,可防除成为实际问题的更高叶龄的重要杂草,并且对水稻等作物不产生药害的除草剂组合物。

[0016] 解决课题的手段

[0017] 本发明人为了达成上述目的,反复深入研究,结果发现,具有特定的化学结构的吡唑基吡唑衍生物长时间具有广泛的杀草谱,与此同时对高叶龄的重要杂草显示优异的除草效力,另一方面对栽培作物具有充分的安全性,从而基于这样的见解完成了本发明。因此,本发明提供以下列式(I)表示的化合物、吡唑基吡唑衍生物。

[0018] [化1]



[0020] 在上式中,

[0021] R^1 表示卤素原子,

[0022] R^2 表示氰基、硝基,

[0023] R^3 表示氢原子、三氟乙酰基、五氟丙酰基、七氟丁烯基,

[0024] $R^4 \sim R^6$ 可相同或不同,表示氢原子、卤素原子、(根据情况被一个或多个的卤素原子取代的) $C_1 \sim C_6$ 烷基、(根据情况被一个或多个的卤素原子取代的) $C_3 \sim C_6$ 环烷基、(根据情况被一个或多个的卤素原子取代的) $C_1 \sim C_6$ 烷氧基 ($C_1 \sim C_6$) 烷基或(根据情况被一个或多个的卤素原子、硝基、氰基、(根据情况被一个或多个的卤素原子取代的) $C_1 \sim C_4$ 烷基或 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基取代的) 苯基,

[0025] a表示3~5,并且

[0026] b表示0~2

[0027] (其中,排除 R^1 表示氯原子、 R^2 表示氰基、 $R^3 \sim R^6$ 表示氢原子、b表示1的化合物)。

[0028] 在式(I)中,

[0029] 优选:

[0030] R^1 表示氯原子、溴原子,

[0031] $R^4 \sim R^6$ 可相同或不同地表示氢原子、卤素原子、(根据情况被一个或多个的卤素原子取代的) $C_1 \sim C_6$ 烷基、 $C_3 \sim C_6$ 环烷基、 $C_3 \sim C_6$ 烷氧基 ($C_1 \sim C_6$) 烷基、苯基,并且

[0032] a表示4。

[0033] 在式(I)中,

[0034] 更优选:

[0035] R^1 表示氯原子,

[0036] R^2 表示氰基,

[0037] $R^4 \sim R^6$ 可相同或不同地表示氢原子、卤素原子、根据情况被一个或多个的卤素原子取代的) $C_1 \sim C_6$ 烷基,并且

[0038] b表示1。

[0039] 在本说明书中,

[0040] 各取代基前的“ $C_a \sim C_b$ ”样的记载指在各相应的基团中存在a个~b个碳原子。

[0041] “卤素原子”包括氟、氯、溴和碘原子。

[0042] “烷基”可为直链状或支链状,无限制,例如可列举出甲基、乙基、正丙基或异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基、正戊基、正己基等,可在各自指定的碳原子数的范围内进行选择。

[0043] “烷氧基”指烷基部分具有上述含义的烷基-O-基,无限制,例如可列举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基或叔丁氧基等,可在各自指定的碳原子数的范围内进行选择。

[0044] “环烷基”无限制,包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基等,可在各自指定的碳原子数的范围内进行选择。

[0045] 就“烷基”、“烷氧基”、“环烷基”而言,这些基团中含有的氢原子中的至少1个可被卤素原子取代,例如列举烷基作为实例,无限制,则可为氯甲基、二氯甲基、三氟甲基、氯乙基、二氯乙基、三氟乙基、四氟丙基、溴乙基、溴丙基、氯丁基、氯己基、全氟己基,可在各自指定的碳原子数的范围内进行选择。

[0046] 在上述的基团或部分被卤素原子多取代,或苯基被卤素原子、硝基、氰基、(根据情况被一个或多个的卤素原子取代的) $C_1 \sim C_4$ 烷基或 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基多取代的情况下,该基团可被多于1个的相同或不同的卤素原子和/或取代基取代。

[0047] 另外,在存在几何异构体的情况下,包括顺式异构体和反式异构体。另外,本发明还涉及包含在式(I)表示的化合物中但未具体地定义的所有几何异构体及其混合物。

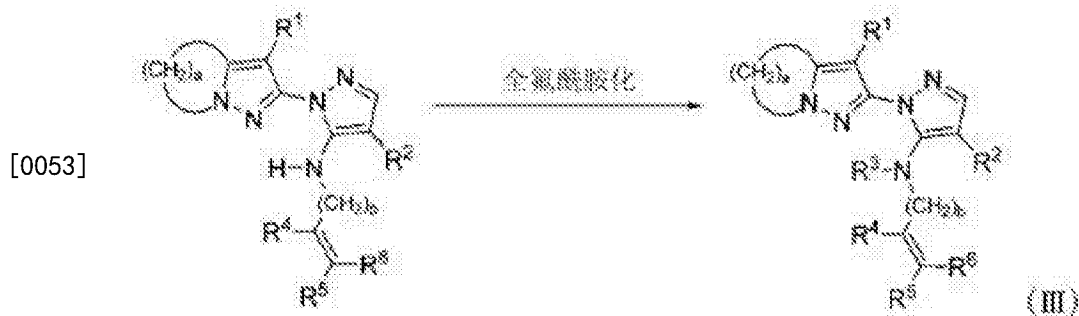
[0048] 在以下列举的所有化学式中,只要未另外进行定义,取代基和符号具有与在式(I)中定义的取代基和符号相同的含义。在本发明提供的式(I)的化合物中, R^3 为氢原子的化合物可通过式(II)表示的化合物的烷基化反应来简便地合成:

[0049] [化2]



[0051] R^3 不含有氢原子的化合物可通过下列式(III)的全氟酰胺化反应来合成:

[0052] [化3]



[0054] 可依据W093/10100和W094/08999中记载的方法,由四氢-2H-吡喃-2-亚基乙腈或5-氯戊酰氯合成式(II)的化合物。

[0055] 对于式(II)的化合物的烷基化反应,可以其本身、公知的反应条件为参考进行合成(例如W094/08999)。根据情况,可以以保护氨基、烷基化、脱保护这样的步骤来进行。

[0056] 对于式(III)的全氟酰胺化反应,可通过其本身、公知的反应条件和这里引用的文献中记载的公知方法容易地进行制备(例如日本特开2005-154420)。

[0057] 根据下述试验例1~3中记载的除草活性试验的结果明确的是,本发明提供的式(I)的化合物具有优异的除草效果,作为除草剂有用。

[0058] 本发明的式(I)的化合物对多种农耕地杂草和非农耕地杂草具有活性。作为栽培植物,例如,除了水稻、小麦、大麦、玉米、燕麦、高粱等禾本科植物和大豆、棉花、甜菜、向日葵、油菜等阔叶作物以外,还可列举出果树、果菜类或根菜类、叶菜类等蔬菜、草坪等,可在它们的栽培中使用。

[0059] 本发明的化合物在水田中对于以下列举的成为问题的各种杂草,在灌水或不灌水的状态下的土壤处理、土壤混合处理和茎叶处理的任一处理方法中均具有除草效力。以下示例出该杂草,但并不限于这些实例。

[0060] 作为能够用本发明的式(I)的化合物防除的水田杂草,例如可列举出:窄叶泽泻(*Alisma canaliculatum*)、野慈姑(*Sagittaria trifolia*)、矮慈姑(*Sagittaria pygmaea*)等慈姑科杂草,异型莎草(*Cyperus difformis*)、水莎草(*Cyperus serotinus*)、萤蔺(*Scirpus juncoides*)、木贼荸荠(*Eleocharis kuroguwai*)、扁秆蔗草(*Scirpus planiculmis*)、三江蔗草(*Scirpus nipponicus*)等莎草科杂草,陌上菜(*Lindernia procumbens*)、定经草(*Lindernia dubia* subsp. *dubia*)、北美母草(*Lindernia dubia*)等母草科杂草,鸭舌草(*Monochoria vaginalis*)、雨久花(*Monochoria korsakowii*)等雨久花科杂草,眼子菜(*Potamogeton distinctus*)等眼子菜科杂草,节节菜(*Rotala indica*)、多花水菟菜(*Ammannia multiflora*)等千屈菜科杂草,狼把草(*Bidens tripartita*)、大狼把草(*Bidens frondosa*)等菊科杂草,合萌(*Aeschynomene indica*)等豆科杂草,疣草(*Murdannia keisak*)等鸭跖草科杂草,水稗(*Echinochloa oryzicola*)、稗草(*Echinochloa crus-galli* var. *crus-galli*)、台湾野稗(*Echinochloa crus-galli* var. *formosensis*)、细叶旱稗(*Echinochloa crus-galli* var. *praticola*)、长芒稗(*Echinochloa crus-galli* var. *caudata*)、千金子(*Leptochloa chinensis*)、假稻(*Leersia japonica*)、双穗雀稗(*Paspalum distichum*)、蓉草(*Leersia oryzoides*)等禾本科杂草等。

[0061] 另外,作为旱田、非农耕地,对于以下列举的成为问题的各种杂草,在土壤处理、土壤混合处理和茎叶处理的任一处理方法中均具有除草效力。以下示例出该杂草,但并不限

定于这些实例。

[0062] 可列举出:龙葵(*Solanum nigrum*)、曼陀罗(*Datura stramonium*)等茄科杂草,苘麻(*Abutilon avicennae*)、刺黄花稔(*Sida spinosa*)等锦葵科杂草,圆叶牵牛(*Ipomoea purpurea*)等旋花科杂草,凹头苋(*Amaranthus lividus*)等苋科杂草,苍耳(*Xanthium strumarium*)、豚草(*Ambrosia artemisiifolia*)、睫毛牛膝菊(*Galinsoga ciliata*)、丝路蓟(*Cirsium arvense*)、欧洲千里光(*Senecio vulgaris*)、一年蓬(*Stenactis annuus*)等菊科杂草,蔊菜(*Rorippa indica*)、新疆白芥(*Sinapis arvensis*)、荠(*Capsella bursa-pastoris*)等十字花科杂草,长鬃蓼(*Persicaria longiseta*)、卷茎蓼(*Fallopia convolvulus*)等蓼科杂草,马齿苋(*Portulaca oleracea*)等马齿苋科杂草,藜(*Chenopodium album*)、小藜(*Chenopodium ficifolium*)、地肤(*Kochia scoparia*)等藜科杂草,繁缕(*Stellaria media*)等石竹科杂草,阿拉伯婆婆纳(*Veronica persica*)等玄参科杂草,鸭跖草(*Commelina communis*)等鸭跖草科杂草,宝盖草(*Lamium amplexicaule*)、紫花野芝麻(*Lamium purpureum*)等唇形科杂草,小锦草(*Euphorbia supina*)、斑地锦(*Euphorbia maculata*)等大戟科杂草,猪殃殃(*Galium spurium*)、拉拉藤(*Galium spurium* var. *echinospermon*)、东南茜草(*Rubia argyi*)等茜草科杂草,东北堇菜(*Viola mandshurica*)等堇菜科杂草,田菁(*Sesbania exaltata*)、决明(*Cassia obfusitolia*)等豆科杂草等阔叶杂草;高粱(*Sorghum bicolor*)、洋野黍(*Panicum dichotomiflorum*)、石茅(*Sorghum halepense*)、稗草(*Echinochloa crus-galli* var. *crus-galli*)、纤毛马唐(*Digitaria ciliaris*)、野燕麦(*Avena fatua*)、牛筋草(*Eleusine indica*)、狗尾草(*Setaria viridis*)、看麦娘(*Alopecurus aequalis*)、早熟禾(*Poa annua*)等禾本科杂草,香附子(*Cyperus rotundus*)等莎草科杂草等。

[0063] 此外,可除去在收割完地带、休耕田、树园地、牧草地、草地、轨道边缘、空地、林地、或田间道路、畦畔、其它的非农耕地上萌生的广泛的杂草。

[0064] 而且,本发明的式(I)的化合物在水稻的直接播种栽培或移植栽培等任一栽培方法中均未对水稻显示成为问题的药害。

[0065] 本发明的式(I)的化合物在植物的发芽前和发芽后的任一时间均可应用,此外也可在播种前混合在土壤中。

[0066] 本发明的式(I)的化合物的投药量可根据化合物的种类、对象植物的种类、应用时期、应用场所、所期望的效果的性质等在宽的范围内变化,作为大致的标准,以每1公顷的活性化合物计,可示例出约0.01~100g、优选约0.1~10g的范围。

[0067] 本发明的式(I)的化合物也可单独使用,但通常依据常规方法,在式(I)的化合物中掺混处方助剂,无限制,优选配制成例如下述的任意剂型后使用:粉剂、乳剂、油剂、增溶剂、悬乳剂(suspo-emulsion)、微粒剂、喷雾剂、DL粉剂、微粒剂F、细粒剂F、颗粒剂、水合剂、颗粒水合剂、流动剂、抛撒剂(ジャンボ剤)、片剂、糊剂、油性悬浮液、水溶剂、颗粒水溶剂、溶液剂、微囊剂。

[0068] 作为能够用于配制的处方助剂,无限制,例如,可列举出固体载体、液体载体、粘合剂、增稠剂、表面活性剂、防冻剂、防腐剂等。

[0069] 作为固体载体,无限制,例如,可列举出滑石粉、膨润土、蒙脱石、粘土、高岭土、碳酸钙、碳酸钠、碳酸氢钠、芒硝、沸石、淀粉、酸性白土、硅藻土、白炭黑、蛭石、消石灰、植物性

粉末、氧化铝、活性碳、糖类、玻璃中空体、硅砂、硫酸铵、尿素等。

[0070] 作为液体载体,无限制,例如,可列举出烃类(例如煤油、矿物油等)、芳族烃类(例如甲苯、二甲苯、二甲基苯、苯基二甲苯基乙烷等)、氯化烃类(例如氯仿、四氯化碳等)、醚类(例如二噁烷、四氢呋喃等)、酮类(例如丙酮、环己酮、异佛尔酮等)、酯类(例如乙酸乙酯、乙酸乙二醇酯、马来酸二丁酯等)、醇类(例如甲醇、正己醇、乙二醇等)、极性溶剂类(例如N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮等)、水等。

[0071] 作为粘合剂和增稠剂,无限制,例如,可列举出糊精、羧甲基纤维素的钠盐、多聚羧酸类高分子化合物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇、木质素磺酸钠、木质素磺酸钙、聚丙烯酸钠、阿拉伯胶、海藻酸钠、甘露醇、山梨醇、膨润土类矿物质、聚丙烯酸及其衍生物、白炭黑、天然的糖类衍生物(例如黄原胶、瓜尔胶等)等。

[0072] 作为表面活性剂,无限制,例如,可列举出脂肪酸盐、苯甲酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、聚羧酸盐、烷基硫酸酯盐、烷基硫酸盐、烷基芳基硫酸盐、烷基二甘醇醚硫酸盐、醇硫酸酯盐、烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、芳基磺酸盐、木质素磺酸盐、烷基二苯醚二磺酸盐、聚苯乙烯磺酸盐、烷基磷酸酯盐、烷基芳基磷酸盐、苯乙烯基芳基磷酸酯盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基芳基醚硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯盐、聚氧乙烯烷基芳基磷酸酯盐、萘磺酸甲醛缩合物的盐等阴离子类表面活性剂,和脱水山梨糖醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、脂肪酸醇聚乙二醇醚、乙炔二醇、乙炔醇、氧化烯烃嵌段共聚物、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯苯乙基芳基醚、聚氧乙烯二醇烷基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯氢化蓖麻油、聚氧丙烯脂肪酸酯等非离子类的表面活性剂。

[0073] 作为防冻剂,无限制,例如,可列举出乙二醇、二甘醇和丙二醇、甘油等。

[0074] 作为防腐剂,无限制,例如,可列举出苯甲酸,苯甲酸钠,对羟基苯甲酸甲酯,对羟基苯甲酸丁酯,异丙基甲基苯酚,苯扎氯铵,盐酸氯己定,双氧水,葡萄糖酸氯己定,水杨酸,水杨酸钠,吡硫锌,山梨酸,山梨酸钾,脱氢醋酸,脱氢醋酸钠,苯氧乙醇,5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮等异噻唑啉衍生物,2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇,和水杨酸衍生物。

[0075] 可根据使用目的等,分别单独使用或适宜地组合使用以上叙述的固体载体、液体载体、粘合剂、增稠剂、表面活性剂、防冻剂和防腐剂。

[0076] 相对于本发明的除草剂组合物整体的本发明的式(I)的化合物的掺混比例可根据需要加减,无特殊限制,通常为0.01~90质量%左右,例如,在制成粉剂或颗粒剂的情况下优选0.1~50质量%左右,更优选为0.5~10质量%左右,在制成乳剂、水合剂或颗粒水合剂等的情况下优选0.1~90质量%左右,更优选为0.5~50质量%左右。

[0077] 这些制剂可根据需要稀释为适宜的浓度并对植物茎叶、土壤、水田的水面等进行撒布或直接应用,由此用于各种用途。

[0078] 通过以下的实施例说明本发明。

实施例

[0079] 实施例1. 1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-5-(2-甲基丙-2-烯

基氨基)吡唑-4-甲腈的制法(化合物1)

[0080] 在5-氨基-1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)吡唑-4-甲腈(19.7g)中加入乙腈(75ml),向其中缓慢地滴加乙酰氯(5.8g),进行5小时的加热回流。在反应结束后,在反应液中加入水,用乙酸乙酯清洗析出的固体,得到N-(1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-4-氰基吡唑-5-基)乙酰胺(12g)。

[0081] 将得到的N-(1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-4-氰基吡唑-5-基)乙酰胺(2.5g)溶解于乙腈(8ml)中,加入碳酸钾(1.3g)并进行搅拌。向其中加入3-氯-2-甲基-1-丙烯(0.8g),进行8小时的加热回流。在反应结束后,在反应液中加入水并用乙酸乙酯萃取。在用硫酸钠干燥后,减压浓缩溶剂,用硅胶柱色谱法(己烷/乙酸乙酯=1:1)纯化得到的固体。将纯化的化合物(1.3g)溶解于乙醇(3ml)中,加入氢氧化钠(0.14g)和水(1ml),于室温进行1日的反应。在反应结束后,在反应液中加入水,用异丙醚清洗析出的固体,得到目标物(0.8g)。

[0082] 实施例2. 1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-5-(2-氯丙-2-烯基氨基)吡唑-4-甲腈的制法(化合物2)

[0083] 在冷却至5℃的醋酐(33.7g)中缓慢地滴加甲酸(18.4g),于60℃进行2小时的搅拌(反应液A)。另外,将5-氨基-1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)吡唑-4-甲腈(26.3g)溶解于乙腈(200ml)中,进行搅拌。向其中缓慢地滴加先前制备的反应液A,于室温进行1日的反应,并于60℃进行4小时的反应。然后,减压浓缩溶剂,使用碳酸钾水溶液中和,用水清洗析出的固体,在干燥后,得到N-(1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-4-氰基吡唑-5-基)甲酰胺(28g)。

[0084] 将得到的N-(1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-4-氰基吡唑-5-基)甲酰胺(1.5g)溶解于乙腈(5ml)中,加入碳酸钾(0.8g),进行搅拌。向其中缓慢地滴加2,3-二氯-1-丙烯(0.6g),于40℃进行3小时的反应,在反应结束后,在反应液中加入水并用乙酸乙酯萃取。在用硫酸钠干燥后,减压浓缩溶剂,用硅胶柱色谱法(己烷/乙酸乙酯=1:1)纯化粗生成物,得到N-(1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-4-氰基吡唑-5-基)-N-(2-氯丙-2-烯基)甲酰胺(1.73g)。

[0085] 将得到的N-(1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-4-氰基吡唑-5-基)-N-(2-氯丙-2-烯基)甲酰胺(1.73g)溶解于乙醇(5ml)中,加入10%盐酸(6.9g),于室温进行3小时的搅拌。在反应结束后,在反应液中加入水并滤取析出的固体,在干燥后,得到目标物(4.1g)。

[0086] 实施例3. (N-1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-4-氰基吡唑-5-基)-N-(2-氯丙-2-烯基)-2,2,2-三氟乙酰胺的制法(化合物3)

[0087] 将1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)-5-(2-氯丙-2-烯基)吡唑-4-甲腈(0.7g)溶解于乙腈(5ml)中,向其中缓慢地滴加三氟醋酐(1.3g)。于40℃搅拌7日,在反应液中加入饱和碳酸氢钠水溶液,用乙酸乙酯萃取。在用硫酸钠干燥后,减压蒸馏除去溶剂,用硅胶柱色谱法(己烷/乙酸乙酯=4:1)纯化得到的粗生成物,得到目标物(0.4g)。

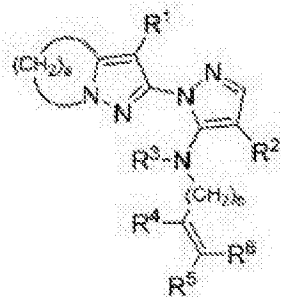
[0088] 作为原料的式(II)依据W093/10100和W094/08999合成。

[0089] 以下的表中列举的实施例与上述方法相同地制备或与上述方法相同地得到。

[0090] [表1]

[0091] 表1

[0092]



[0093]

化合物	R¹	R²	R³	R⁴	R⁵	R⁶	顺式/反式	a	b	mp	折射率(°C)
1	Cl	CN	H	CH₃	H	H		4	1	97-98	
2	Cl	CN	H	Cl	H	H		4	1	123-124	
3	Cl	CN	COCF₃	Cl	H	H		4	1	95-96	
4	Cl	CN	H	H	Ph	H	反式	4	1	127-128	
5	Cl	CN	H	H	H	H		4	2	130-131	
6	Cl	CN	H	F	F	F		4	2	111-112	
7	Cl	CN	H	H	Cl	H	顺式	4	1	126	
8	Cl	CN	H	H	Cl	H	反式	3	1		
9	Cl	CN	H	H	Cl	H	顺式	3	1		
10	Cl	CN	H	H	Cl	H	反式	4	1		

[0094] [表2]

[0095] 表1 (续)

[0096]

化合物	R¹	R²	R³	R⁴	R⁵	R⁶	顺式/反式	a	b	mp	折射率(°C)
11	Cl	CN	H	Cl	Cl	H	混合物	4	1	125-126	
12	Cl	CN	H	H	CH₃	H	混合物	4	1	114-115	
13	Cl	CN	H	H	CH₃	CH₃		4	1	75-76	
14	Cl	CN	H	H	CH₃	H	混合物	4	2		
15	Cl	CN	H	H	CH₃	H	混合物	3	1		
16	Cl	CN	COCF₃	H	Ph	H	混合物	4	1	100	
17	Cl	CN	COCF₃	H	H	H		4	1	91-92	
18	Cl	CN	COCF₃	H	H	H		4	2		1.5270 (22.9)
19	Cl	CN	COCF₃	CH₃	H	H		4	1	85-86	
20	Cl	CN	COCF₃	F	F	F		4	2		
21	Cl	CN	COCF₃	H	Cl	H	顺式	4	1	90-91	
22	Cl	CN	COCF₃	H	Cl	H	反式	4	1		
23	Cl	CN	COCF₃	Cl	Cl	H	混合物	4	1	99-100	
24	Cl	CN	COCF₃	H	CH₃	H	混合物	4	1	108-109	
25	Cl	CN	COCF₃	H	CH₃	CH₃		4	1	67-68	
26	Cl	CN	COCF₃	H	CH₃	H	混合物	4	2		
27	Cl	CN	COCF₃	H	CH₃	H	混合物	3	1		

28	Cl	CN	COC ₂ F ₅	H	H	H		4	1		1.5074 (28.1)
29	Cl	NO ₂	H	H	H	H		4	2		
30	Cl	NO ₂	H	Cl	H	H		4	1	150	

[0097] [表3]

[0098] 表1 (续)

[0099]

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	顺式/反式	a	b	mp	折射率(°C)
31	Cl	NO ₂	H	CH ₃	H	H		4	1	91-92	
32	Cl	NO ₂	H	H	Cl	H	顺式	4	1	147-148	
33	Cl	NO ₂	H	Cl	Cl	H	混合物	4	1	154-155	
34	Cl	NO ₂	H	H	CH ₃	H	混合物	4	1	102-103	
35	Cl	NO ₂	H	H	CH ₃	CH ₃		4	1	82-83	
36	Cl	NO ₂	COCF ₃	H	H	H		4	1	85	
37	Cl	NO ₂	COCF ₃	H	H	H		4	2	66-67	
38	Cl	NO ₂	COCF ₃	CH ₃	H	H		4	1	116-117	
39	Cl	NO ₂	COCF ₃	H	Cl	H	顺式	4	1	80	
40	Cl	NO ₂	COCF ₃	H	CH ₃	H	混合物	4	1	102-103	
41	Cl	NO ₂	COCF ₃	H	CH ₃	CH ₃		4	1	72-73	
42	Br	CN	H	H	H	H		4	2	129-130	
43	Br	CN	H	Cl	H	H		4	1	129-130	
44	Br	CN	H	CH ₃	H	H		4	1	105-106	
45	Br	CN	H	H	Cl	H	顺式	4	1	105-106	
46	Br	CN	H	Cl	Cl	H	混合物	4	1	137-138	
47	Br	CN	H	H	CH ₃	H	混合物	4	1	120-121	
48	Br	CN	H	H	CH ₃	CH ₃		4	1	83-84	
49	Br	CN	COCF ₃	H	H	H		4	1	107-108	
50	Br	CN	COCF ₃	H	H	H		4	2	70-71	

[0100] [表4]

[0101] 表1 (续)

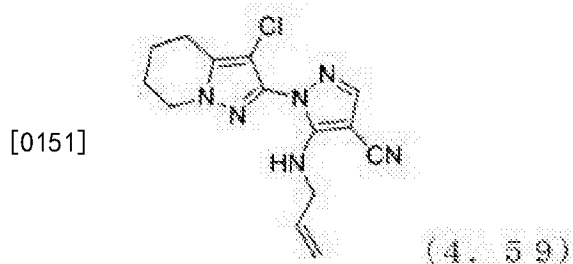
[0102]

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	顺式/反式	a	b	mp	折射率(°C)
51	Br	CN	COCF ₃	Cl	H	H		4	1	107-108	
52	Br	CN	COCF ₃	CH ₃	H	H		4	1	85	
53	Br	CN	COCF ₃	H	Cl	H	顺式	4	1	102-103	
54	Br	CN	COCF ₃	Cl	Cl	H		4	1		1.5480 (25.0)
55	Br	CN	COCF ₃	H	CH ₃	H	混合物	4	1	70-71	
56	Br	CN	COCF ₃	H	CH ₃	CH ₃		4	1		1.5308 (26.4)
57	Br	NO ₂	H	H	CH ₃	H	混合物	4	1	105-106	
58	Br	NO ₂	COCF ₃	H	H	H		4	1	99	
59	Br	NO ₂	COCF ₃	H	CH ₃	H	混合物	4	1	103-104	

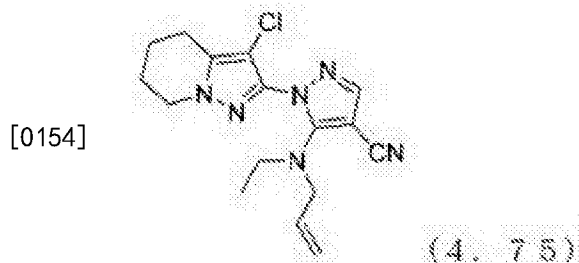
[0103] 制剂实施例

- [0104] 1. 粉剂
- [0105] 式(I)的化合物 10重量份
- [0106] 滑石粉 90重量份
- [0107] 将以上成分混合并用锤磨机进行微粉碎,由此得到。
- [0108] 2. 水合剂
- [0109] 式(I)的化合物 10重量份
- [0110] 聚氧乙烯烷基芳基醚硫酸盐 22.5重量份
- [0111] 白炭黑 67.5重量份
- [0112] 将以上成分混合,用锤磨机将该混合物微粉碎,由此得到。
- [0113] 3. 流动剂
- [0114] 式(I)的化合物 10重量份
- [0115] 聚氧乙烯烷基醚磷酸盐 10重量份
- [0116] 膨润土 5重量份
- [0117] 乙二醇 5重量份
- [0118] 水 70重量份
- [0119] 将以上成分混合,使用湿式粉碎机进行粉碎,由此得到流动剂。
- [0120] 4. 乳剂
- [0121] 式(I)的化合物 15重量份
- [0122] 乙氧基化壬基苯酚 10重量份
- [0123] 环己酮 75重量份
- [0124] 通过将以上成分混合得到乳剂。
- [0125] 5. 颗粒剂
- [0126] 式(I)的化合物 5重量份
- [0127] 木质素磺酸钙 3重量份
- [0128] 聚羧酸盐 3重量份
- [0129] 碳酸钙 89重量份
- [0130] 将以上成分混合,在加入水捏合后挤出造粒。然后,进行干燥、整粒,由此得到颗粒剂。
- [0131] <生物试验实施例>
- [0132] 1. 水田除草试验
- [0133] 在1/10000公亩的罐中填充水田土壤,加入适量的水和化学肥料进行捏合,播种野稗、鸭舌草和萤蔺的种子,保持水深为3cm的灌水状态。
- [0134] 用适量的水稀释依据制剂例制备的表1所示的目标化合物(I)的水合剂,在野稗3.5叶期移植2.0叶期的水稻,使用移液管进行滴加处理,使达到每公亩的规定药量。
- [0135] 然后,在平均气温为30℃的玻璃温室内管理30日后,调查它们的除草效果。
- [0136] 除草效果的评价是与无处理区的状态比较生长抑制率(%),药害的评价是与完全除草区的状态比较生长抑制率(%),用以下的11个等级表示:
- [0137] 0 (指数):0%~低于10% (生长抑制率),
- [0138] 1:10%以上~低于20%,

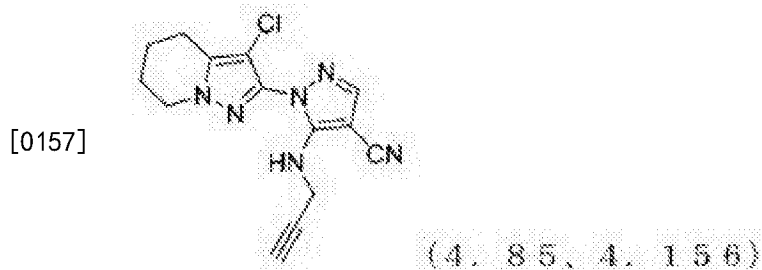
- [0139] 2:20%以上~低于30%,
[0140] 3:30%以上~低于40%,
[0141] 4:40%以上~低于50%,
[0142] 5:50%以上~低于60%,
[0143] 6:60%以上~低于70%,
[0144] 7:70%以上~低于80%,
[0145] 8:80%以上~低于90%,
[0146] 9:90%以上~低于100%,
[0147] 10:100%。
[0148] 将其结果示出于表2中。
[0149] 对照剂4.59 (W094/08999记载)
[0150] [化4]



- [0152] 对照剂4.75 (W094/08999记载)
[0153] [化5]

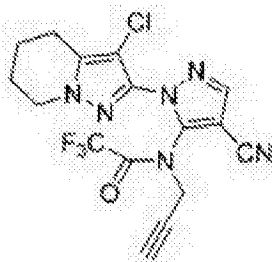


- [0155] 对照剂4.85、4.156 (W094/08999记载)
[0156] [化6]



- [0158] 对照剂4.239 (W094/08999记载)
[0159] [化7]

[0160]



(4. 239)

[0161] [表5]

表 2

化合物	5g ²¹ /10a				1g ²¹ /10a			
	野稗	茭蒿	鴨舌草	水稻	野稗	茭蒿	鴨舌草	水稻
1	9	8	9	0	8	7	9	0
2	9	8	9	0	9	7	9	0
3	10	8	9	0	9	7	9	0
5	10	8	9	1	9	7	9	0
6	9	8	8	1	9	8	7	0
7	9	8	9	0	9	7	9	0
11	9	8	9	0	8	7	8	0
12	10	9	10	1	9	8	9	0

[0162]

[0163]

13	10	8	9	1	9	8	8	0
17	10	9	8	1	9	9	8	0
18	9	8	9	1	9	7	8	0
19	10	8	9	0	9	7	9	0
20	9	8	9	0	9	8	8	0
21	9	10	9	0	9	8	9	0
23	9	8	9	0	8	7	8	0
24	10	9	9	1	9	8	8	0
25	10	8	9	1	9	8	9	0
26	9	8	9	0	9	7	8	0
28	9	9	10	0	9	8	8	0
30	10	10	10	0	9	8	9	0
31	9	8	9	0	9	7	9	0
32	9	10	10	1	8	8	9	0
34	9	8	9	0	9	8	9	0
35	9	10	10	1	9	8	9	0
36	10	9	9	1	9	8	8	0
39	10	8	8	1	9	8	7	0
40	9	8	8	0	8	7	8	0
42	9	8	8	0	8	8	7	0
45	9	9	9	1	9	9	9	1
46	8	8	8	1	7	7	7	0
47	10	8	9	0	9	7	8	0
48	9	8	10	1	8	7	8	1

[0164] [表6]

表2(续)

[0165]

化合物	5g ⁺ /10a				1g ⁺ /10a			
	野稗	茭蒿	鸭舌草	水稻	野稗	茭蒿	鸭舌草	水稻
49	9	9	9	1	8	8	7	1
50	10	8	9	1	9	7	7	0
51	9	8	8	0	9	8	8	0
53	10	8	8	1	9	7	7	1
57	10	8	9	0	9	7	8	0
4.59	5	4	4	2	2	2	2	1
4.75	4	2	5	1	3	2	4	0
4.85、4.156	3	1	3	2	2	0	1	2
4.239	5	1	2	1	3	0	1	0

[0166] 2. 旱田作物土壤处理试验

[0167] 在1/6000公亩的罐中填充旱田土壤,播种纤毛马唐、藜、反枝苋的种子并覆土。

[0168] 用水稀释依据制剂例制备的表1所示的式(I)的化合物的水合剂,使其为规定的药

量,在播种后且杂草萌生前以每公亩10升的撒布水量对各土壤表层均匀地进行喷雾处理。

[0169] 然后,在平均气温为30℃的玻璃温室内管理30日后,调查它们的除草效果。

[0170] 除草效果的评价与上述试验例1相同地进行。

[0171] 将其结果示出于表3中。

[0172] [表7]

表 3

化合物	10g ⁺ /10a			5g ⁺ /10a		
	纤毛马唐	藜	反枝苋	纤毛马唐	藜	反枝苋
3	10	10	10	10	10	10
12	10	10	10	10	10	10
21	10	10	10	10	10	10
24	10	10	10	10	10	10
30	10	10	10	10	10	10
32	10	10	10	10	10	10
4.59	6	6	6	5	5	5
4.75	4	6	6	3	5	6
4.85, 4.156	4	5	6	3	4	3
4.239	5	3	5	4	2	3

[0174] 3. 旱田作物茎叶处理试验

[0175] 在1/6000公亩的罐中填充培植土,播种纤毛马唐、藜、反枝苋的种子并覆土,在平均气温为25℃的玻璃温室内进行栽培。

[0176] 在纤毛马唐生长至1.0~2.0叶期的时期,用水稀释依据制剂例制备的表1所示的目标化合物(I)的水合剂,使其为规定药量,以每公亩15升的撒布水量在杂草上均匀地进行喷雾处理。

[0177] 然后,在平均气温为25℃的玻璃温室内管理3周后,调查它们的除草效果。

[0178] 除草效果的评价与上述试验例1相同地进行。

[0179] 将其结果示出于表4中。

[0180] [表8]

表 4

化合物	10g ^{ai} /10a			5g ^{ai} /10a		
	纤毛马唐	藜	反枝苋	纤毛马唐	藜	反枝苋
3	10	10	10	10	10	10
12	10	10	10	10	10	10
21	10	10	10	10	10	10
24	10	10	10	10	10	10
30	10	10	10	10	10	10
32	10	10	10	10	10	10
4.59	6	7	7	4	6	6
4.75	5	7	7	4	6	5
4.85、4.156	5	6	6	3	5	4
4.239	5	4	6	3	3	4

[0181]

[0182] 产业上的可利用性

[0183] 根据本发明,由于本发明的式(I)的化合物对不需要的植物具有优异的防除效果,所以作为有害植物防除剂有用。