[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07D231/24
A01N 43/56

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 00810149.3

[43]公开日 2002年7月24日

[11]公开号 CN 1360579A

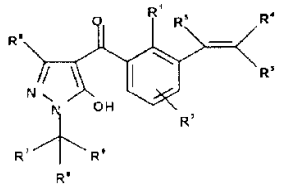
[22]申请日 2000.6.23 [21]申请号 00810149.3
[30]优先权
[32]1999.7.9 [33]DE [31]19931881.6
[86]国际申请 PCT/EP00/05857 2000.6.23
[87]国际公布 WO01/04095 德 2001.1.18
[85]进入国家阶段日期 2002.1.9
[71]申请人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72]发明人 U·奈德林 N·古兹 E·鲍曼
W·冯迪恩 S·古迪斯 R·古兹
K·朗格曼 G·迈尔 U·密斯里兹
M·维斯彻 M·奥顿
K-O·维斯特法伦 H·沃尔特
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 刘明海

权利要求书4页 说明书28页 附图页数0页

[54]发明名称 α,α′-取代的N-烷基-3-链烯基苯甲酰基吡唑衍生物

[57]摘要

式I的吡唑,其中:R^1是氢,硝基,卤素,氰基,氰硫基或脂族基团;R^2是 取代的硫,氮或磷原子;R^3是氢,卤素或脂族基团;R^4,R^5是氢,硝基,卤素,氰 基,氰硫基,或脂族基团;R^6是氢,卤素,C_1-C_6-烷基,C_1-C_6-烷氧基,C_3-C_8-环 烷基;R^7,R^8,R^9是氢,C_1-C_6-烷基,但基团R^7,R^8和R^9至多一个是氢;和它们的 互变异构体和农业可用盐。另外,本发明涉及制备式I化合物的方法,包含它们的组合物,式I化合物和包含它们的组合物控制有害植物的用途。

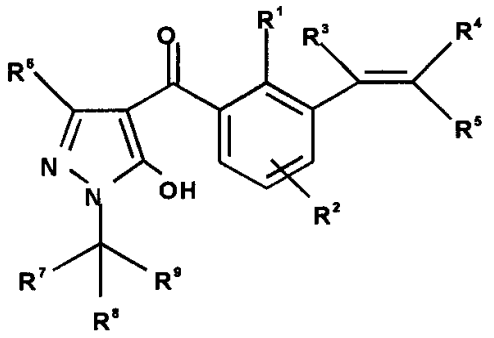


I

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 式I的吡唑



I

其中：

R^1 是氢，硝基，卤素，氰基，氰硫基，C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-烷氧基，C_1-C_6-卤烷基，C_1-C_6-烷硫基，C_2-C_6-链烯基，C_2-C_6-炔基；

R^2 是

$-S(O)_nR^{10}$，$-SO_2OR^{11}$，$-SO_2NR^{11}R^{12}$，$-NR^{12}SO_2R^{13}$，$-NR^{12}COR^{13}$，$-PO(OR^{14})(OR^{15})$；

R^3 是氢，卤素，C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-卤烷基，C_1-C_6-烷氧基，C_2-C_6-链烯基或C_2-C_6-炔基；

R^4，R^5 是氢，硝基，卤素，氰基，氰硫基，C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-卤烷基，C_3-C_6-环烷基，C_2-C_6-链烯基，C_4-C_6-环烯基，C_2-C_6-炔基，C_1-C_6-烷硫基，C_1-C_6-卤烷氧基，$-COR^{14}$，$-CO_2R^{14}$，$-COSR^{14}$，$-CONR^{14}R^{15}$，$-C(R^{16})=NR^{17}$，$-PO(OR^{14})(OR^{15})$，C_1-C_4-烷基，它带有一个来自下列的基团：$-COR^{14}$，$-CO_2R^{14}$，$-COSR^{14}$，$-CONR^{14}R^{15}$或$-C(R^{16})=NR^{17}$；杂环基，杂环基-C_1-C_4-烷基，苯基，苯基-C_1-C_4-烷基，杂芳基或杂芳基-C_1-C_4-烷基，其中最后提到的六个基团是可以取代的；

或

R^4和R^5	共同形成C_2-C_6-烷二基链，它可以被C_1-C_4-烷基单-至四取代和/或可以被氧或硫或一个未取代的或C_1-C_4-烷基-取代的氮间断；
R^6	是氢，卤素，C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-烷氧基，C_3-C_8-环烷基；
R^7, R^8, R^9	是氢，C_1-C_6-烷基，其中烷基可以是未取代的或被卤素或氰基单-或多取代的，和基团R^7, R^8和R^9每一情况下相同或不同，但基团R^7, R^8和R^9至多一个是氢；
n	是0，1或2；
R^{10}	是C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-卤烷基，C_1-C_6-烷氧基-C_2-C_6-烷基，C_3-C_6-链烯基或C_3-C_6-炔基；
R^{11}	是氢，C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-卤烷基，C_1-C_6-烷氧基-C_2-C_6-烷基，C_3-C_6-链烯基或C_3-C_6-炔基；
R^{12}	是氢或C_1-C_6-烷基；
R^{13}	是C_1-C_6-烷基或C_1-C_6-卤烷基；
R^{14}	是氢，C_1-C_6-烷基，C_3-C_6-环烷基，C_1-C_6-卤烷基，C_3-C_6-链烯基，C_3-C_6-炔基，苯基或苄基，其中最后提到的两个基团可以部分或完全卤化和/或可以带有一至三个下列基团：硝基，氰基，C_1-C_4-烷基，C_1-C_4-卤烷基，C_1-C_4-烷氧基，C_1-C_4-卤烷氧基，C_1-C_4-烷基羰基或C_1-C_4-烷氧基羰基；
R^{15}	是氢，C_1-C_6-烷基，C_3-C_6-链烯基或C_3-C_6-炔基；
或	
R^{14}和R^{15}	共同形成一个C_2-C_6-烷二基链，它可以被C_1-C_4-烷基单-至四取代和/或可以被氧或硫或一个未取代的或C_1-C_4-烷基-取代的氮间断；
R^{16}	是氢，C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-卤烷基，C_1-C_6-烷氧基，C_1-C_6-烷氧基羰基，C_3-C_6-环烷基，C_2-C_6-链烯基，C_2-C_6-炔基，苯基或苄基，其中最后提到的两个基团可以部分或完全卤化和/或可以带有一至三个下列基团：

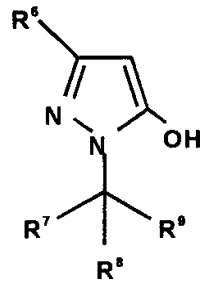
硝基，氰基，C_1-C_4-烷基，C_1-C_4-卤烷基，C_1-C_4-烷氧基，C_1-C_4-卤烷氧基，C_1-C_4-烷基羰基或C_1-C_4-烷氧基羰基；

R^{17} 是C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-卤烷基，C_3-C_6-环烷基，C_3-C_6-链烯基，C_3-C_6-炔基，C_1-C_6-烷氧基，C_1-C_6-卤烷氧基，C_3-C_6-环烷氧基，C_3-C_6-链烯氧基，C_3-C_6-炔氧基，苯基，苄基或苄氧基，其中最后提到的三个基团可以部分或完全卤化和/或可以带有一至三个下列基团：

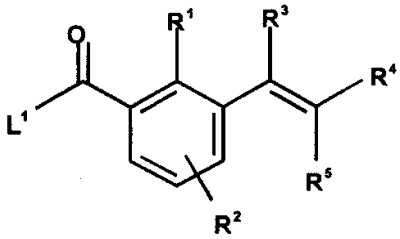
硝基，氰基，C_1-C_4-烷基，C_1-C_4-卤烷基，C_1-C_4-烷氧基，C_1-C_4-卤烷氧基，C_1-C_4-烷基羰基或C_1-C_4-烷氧基羰基；

和它的互变异构体和农业可用盐。

2. 如权利要求1的吡唑，其中R^7是氢或C_1-C_6-烷基。
3. 如权利要求1或2的吡唑，其中R^8是C_1-C_6-烷基。
4. 如权利要求1-3之一的吡唑，其中R^9是C_1-C_6-烷基。
5. 如权利要求1-4之一的吡唑，其中R^7是氢和R^8和R^9是C_1-C_6-烷基。
6. 如权利要求1-5之一的吡唑，其中R^1是氢，C_1-C_6-烷氧基，C_1-C_6-烷基或卤素。
7. 如权利要求1-6之一的吡唑，其中R^2是在吡唑基羰基的对位和有下列含义：$-SO_2R^{10}$，$-SO_2OR^{11}$和R^{10}和R^{11}分别为C_1-C_6-烷基。
8. 如权利要求1-7之一的吡唑，其中R^3是氢或C_1-C_6-烷基。
9. 如权利要求1-8之一的吡唑，其中R^4是氢或C_1-C_6-烷基。
10. 如权利要求1-9之一的吡唑，其中R^5是氢或C_1-C_6-烷基。
11. 如权利要求1-10之一的吡唑，其中R^3，R^4和R^5分别相同和是氢。
12. 如权利要求1-11之一的吡唑，其中R^1是卤素，C_1-C_6-烷基或C_1-C_6-烷氧基。
13. 制备如权利要求1-12之一的吡唑的方法，包括用羧酸III或其活化衍生物酰化式II的吡唑



II



III

其中变量R^1至R^5如权利要求1中所定义和L^1是羟基或一个可亲核置换的离去基团，和在催化剂存在或不存在下将酰化产物重排为化合物I。

14. 组合物，包括将除草有效量的至少一种权利要求1-12之一的式I吡唑或式I的农业可用盐和常用于配制作物保护剂的辅剂。

15. 制备权利要求14的除草活性组合物的方法，包括除草有效量的至少一种权利要求1-12之一的式I吡唑或式I的农业可用盐和常用于配制作物保护剂的辅剂相混合。

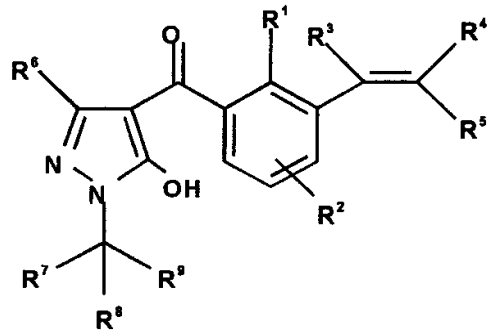
16. 控制不希望植物的方法，包括将除草有效量的至少一种权利要求1-12之一的式I吡唑或式I的农业可用盐作用于植物，它们的生长环境和/或种子上。

17. 权利要求1-12之一的式I吡唑或式I的农业可用盐作为除草剂的用途.

说　明　书

α,α'-取代的N-烷基-3-链烯基苯甲酰基吡唑衍生物

本发明涉及式I的α,α'-取代的N-烷基-3-链烯基苯甲酰基吡唑衍生物。



I

其中：

R^1　是氢，硝基，卤素，氰基，氰硫基，C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-烷氧基，C_1-C_6-卤烷基，C_1-C_6-烷硫基，C_2-C_6-链烯基，C_2-C_6-炔基；

R^2　是

$-S(O)_nR^{10}$，$-SO_2OR^{11}$，$-SO_2NR^{11}R^{12}$，$-NR^{12}SO_2R^{13}$，$-NR^{12}COR^{13}$，$-PO(OR^{14})(OR^{15})$；

R^3　是氢，卤素，C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-卤烷基，C_1-C_6-烷氧基，C_2-C_6-链烯基或C_2-C_6-炔基；

R^4，R^5　是氢，硝基，卤素，氰基，氰硫基，C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-卤烷基，C_3-C_6-环烷基，C_2-C_6-链烯基，C_4-C_6-环烯基，C_2-C_6-炔基，C_1-C_6-烷硫基，C_1-C_6-卤烷氧基，$-COR^{14}$，$-CO_2R^{14}$，$-COSR^{14}$，$-CONR^{14}R^{15}$，$-C(R^{16})=NR^{17}$，$-PO(OR^{14})(OR^{15})$，C_1-C_4-烷基，它带有来自下列的一个基团：$-COR^{14}$，$-CO_2R^{14}$，$-COSR^{14}$，$-CONR^{14}R^{15}$或$-C(R^{16})=NR^{17}$；杂环基，杂环基-C_1-C_4-烷基，苯基，苯基-C_1-C_4-烷基，杂芳基或杂芳基-C_1-C_4-烷基，其中最后提到的六个基团可以是取代的；

或

R^4和R^5	共同形成C_2-C_6-烷二基链，它可以被C_1-C_4-烷基一至四取代和/或可以被氧或硫或未取代的或C_1-C_4-烷基-取代的氮间断；
R^6	是氢，卤素，C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-烷氧基，C_3-C_8-环烷基；
R^7，R^8，R^9	是氢，C_1-C_6-烷基，其中烷基可以是未取代的或被卤素或氰基单-或多取代的，和基团R^7，R^8和R^9每一情况下是相同或不同，但基团R^7，R^8和R^9中至多一个是氢；
n	是0，1或2；
R^{10}	是C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-卤烷基，C_1-C_6-烷氧基-C_2-C_6-烷基，C_3-C_6-链烯基或C_3-C_6-炔基；
R^{11}	是氢，C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-卤烷基，C_1-C_6-烷氧基-C_2-C_6-烷基，C_3-C_6-链烯基或C_3-C_6-炔基；
R^{12}	是氢或C_1-C_6-烷基；
R^{13}	是C_1-C_6-烷基或C_1-C_6-卤烷基；
R^{14}	是氢，C_1-C_6-烷基，C_3-C_6-环烷基，C_1-C_6-卤烷基，C_3-C_6-链烯基，C_3-C_6-炔基，苯基或苄基，其中最后提到的两个基团可以部分或完全卤化和/或可以带有一至三个下列基团：硝基，氰基，C_1-C_4-烷基，C_1-C_4-卤烷基，C_1-C_4-烷氧基，C_1-C_4-卤烷氧基，C_1-C_4-烷基羰基或C_1-C_4-烷氧基羰基；
R^{15}	是氢，C_1-C_6-烷基，C_3-C_6-链烯基或C_3-C_6-炔基；

或

R^{14}和R^{15}	共同形成C_2-C_6-烷二基链，它可以被C_1-C_4-烷基单-至四取代和/或可以被氧或硫或未取代的或C_1-C_4-烷基-取代的氮间断；
R^{16}	是氢，C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-卤烷基，C_1-C_6-烷氧基，C_1-C_6-烷氧基羰基，C_3-C_6-环烷基，C_2-C_6-链烯基，C_2-C_6-炔基，苯基或苄基，其中最后提到的两个基团可以部分或完全卤化和/或可以带有一至三个下列基团：

硝基，氰基，C_1-C_4-烷基，C_1-C_4-卤烷基，C_1-C_4-烷氧基，C_1-C_4-卤烷氧基，C_1-C_4-烷基羰基或C_1-C_4-烷氧基羰基；

R^{17} 是C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-卤烷基，C_3-C_6-环烷基，C_3-C_6-链烯基，C_3-C_6-炔基，C_1-C_6-烷氧基，C_1-C_6-卤烷氧基，C_3-C_6-环烷氧基，C_3-C_6-链烯氧基，C_3-C_6-炔氧基，苯基，苄基或苄氧基，其中最后提到的三个基团可以部分或完全卤化和/或可以带有一至三个下列基团：

硝基，氰基，C_1-C_4-烷基，C_1-C_4-卤烷基，C_1-C_4-烷氧基，C_1-C_4-卤烷氧基，C_1-C_4-烷基羰基或C_1-C_4-烷氧基羰基；

和它们的互变异构体和农业可用盐。

此外，本发明涉及制备式I化合物的方法，包含它们的组合物和式I化合物和包含它们的组合物在农艺领域，特别是控制不希望植物的用途。

苯甲酰基吡唑类除草活性化合物例如公开于EP-A282944；WO98/42677；WO98/45273；098/50366；WO98/52926；WO98/56766；US5,807,806。然而，这些化合物的除草性质和它们与作物的相容性不能完全令人满意。因此，本发明的目的是提供具有改进性质的新化合物，它们能用作作物保护领域中的活性化合物，特别是作为除草剂。

我们已发现该目的可通过上述定义的苯甲酰基吡唑达到，在吡唑衍生物的1-位被支化烷基取代。该支化烷基的特征是在吡唑环上有取代基$-CR^7R^8R^9$。

此外，已发现了包含化合物I的高度有效的除草组合物。另外发现了制备这些组合物的方法和使用化合物I控制不希望植物的方法。

本发明也提供了式I化合物的立体异构体。这既包括纯的立体异构体又包括它们的混合物。

式I化合物含有碳-碳双键和因此以E异构体或Z异构体或E/Z异构体混合物存在。此外，式I化合物还可含有碳或碳-氮双键。本发明既提供纯的几何异构体又提供它们的混合物。

同样，根据取代模式，式I化合物可含有一个或多个手性中心，在此情况下它们以对映体或非对映体混合物存在。本发明提供纯的对映体或非对映体和它们的混合物。

式I化合物也可以它们的互变异构体或互变异构体混合物形式存在。互变异构体形式特别是由于吡唑环上的羟基取代基。因此，该化合物可称作5-羟基吡唑和5-氧代-吡唑啉酮。

本发明还提供通过化学转化或生物降解得到化合物I的前体。化合物I的这种前体是，例如，官能羟基的酯或醚衍生物。

式I化合物也可以它们的农业可用盐存在，盐的类型通常是不重要的。通常，其阳离子和阴离子分别不会对化合物I的除草作用产生有害影响的那些阳离子的盐或那些酸的酸加成盐是合适的。

合适的阳离子尤其是碱金属的离子，优选锂，钠和钾，碱土金属的离子，优选钙和镁，和过渡金属的离子，优选锰，铜，锌和铁，以及铵，其中，如果需要，一个至四个氢原子可以被C_1-C_4-烷基或羟基-C_1-C_4-烷基和/或一个苯基或苄基替代，优选二异丙基铵，四甲基铵，四丁基铵，三甲基苄基铵，还有鏻离子，锍离子，优选三(C_1-C_4-烷基)-锍和氧化锍离子，优选三(C_1-C_4-烷基)-氧化锍。

合适酸加成盐的阴离子主要是氯，溴，氟，硫酸氢根，硫酸根，磷酸二氢根，磷酸氢根，硝酸根，碳酸氢根，碳酸根，六氟硅酸根，六氟磷酸根，苯甲酸根和C_1-C_4-链烷酸的阴离子，优选甲酸根，乙酸根，丙酸根和丁酸根。

对于本发明目的，发明的实质是式I化合物，它被一个支化烷基-$CR^7R^8R^9$在吡唑环的1-位取代。这些特别是这样的化合物I，其中R^7，R^8和R^9至多一个基团是氢和另两个基团不是氢(例如R^7=H和R^8≠H，R^9≠H)。

对取代基R^1-R^{17}所提到的有机分子部分是各个基团成员的单独列举的总称。所有烃链，即所有烷基，卤烷基，环烷基，烷氧基烷基，烷氧基，卤烷氧基，环烷氧基，烷硫基，烷基磺酰基，卤烷基磺酰基，烷基羰基，卤烷基羰基，烷氧基羰基，链烯基，环烯基，炔基，链烯氧基和炔氧基部分可以是直链或支化的。除非另外指明，卤化取代基优选带有一个到五个相同或不同卤素原子。术语卤素在每一情况下指氟，氯，溴或碘。

其它含义例如是：

- C_2-C_4-烷基：乙基，正丙基，1-甲基乙基，丁基，1-甲基丙基，2-甲基丙基或1，1-二甲基乙基；
- C_1-C_4-烷基，和例如，C_1-C_4-烷基羰基，杂环基-C_1-C_4-烷基，苯基-C_1-C_4-烷基和杂芳基-C_1-C_4-烷基的烷基部分：如上所述的C_2-C_4-烷基，以及甲基；
- C_2-C_6-烷基，和例如，C_1-C_6-烷氧基-C_2-C_6-烷基的烷基部分：如上所述的C_2-C_4-烷基，以及戊基，1-甲基丁基，2-甲基丁基，3-甲基丁基，2，2-二甲基丙基，1-乙基丙基，己基，1，1-二甲基丙基，1，2-二甲基丙基，1-甲基戊基，2-甲基戊基，3-甲基戊基，4-甲基戊基，1，1-二甲基丁基，1，2-二甲基丁基，1，3-二甲基丁基，2，2-二甲基丁基，2，3-二甲基丁基，3，3-二甲基丁基，1-乙基丁基，2-乙基丁基，1，1，2-三甲基丙基，1-乙基-1-甲基丙基或1-乙基-3-甲基丙基；
- C_1-C_6-烷基，和例如，C_1-C_6-烷氧基-C_1-C_6-烷基和C_1-C_6-烷基羰基的烷基部分：如上所述的C_2-C_6-烷基，以及甲基；
- C_1-C_4-卤烷基：如上所述的C_1-C_4-烷基，它是部分或完全被氟，氯，溴和/或碘取代，即，例如，氟甲基，二氟甲基，三氟甲基，氟甲基，二氟甲基，三氟甲基，氯氟甲基，二氯氟甲基，氯二氟甲基，2-氟乙基，2-氯乙基，2-溴乙基，2-碘乙基，2，2-二氟乙基，2，2，2-三氟乙基，2-氯-2-氟乙基，2-氯-2，2-二氟乙基，2，2-二氯-2-氟乙基，2，2，2-三氯乙基，五氟乙基，2-氟丙基，3-氟丙基，2，2-二氟丙基，2，3-二氟丙基，2-氯丙基，3-氯丙基，2，3-二氯丙基，2-溴丙基，3-溴丙基，3，3，3-三氟丙基，3，3，3-三氯丙基，2，2，3，3，3-五氟丙基，七氟丙基，1-(氟甲基)-2-氟乙基，1-(氯甲基)-2-氯乙基，1-(溴甲基)-2-溴乙基，4-氟丁基，4-氯丁基，4-溴丁基或九氟丁基；
- C_1-C_6-卤烷基，和C_1-C_6-卤烷基羰基的卤烷基部分：如上所述的C_1-C_4-卤烷基，以及5-氟戊基，5-氯戊基，5-溴戊基，5-碘戊基，十一氟戊基，6-氟己基，6-氯己基，6-溴己基，6-碘己基或十二氟己基；

- C_1-C_4-烷氧基，和C_1-C_4-烷氧基羰基的烷氧基部分：甲氧基，乙氧基，丙氧基，1-甲基乙氧基，丁氧基，1-甲基丙氧基，2-甲基丙氧基或1，1-二甲基乙氧基；
- C_1-C_6-烷氧基，和C_1-C_6-烷氧基-C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-烷氧基-C_2-C_6-烷基和C_1-C_6-烷氧基羰基的烷氧基部分：如上所述的C_1-C_4-烷氧基，以及戊氧基，1-甲基丁氧基，2-甲基丁氧基，3-甲基丁氧基，1，1-二甲基丙氧基，1，2-二甲基丙氧基，2，2-二甲基丙氧基，1-乙基丙氧基，己氧基，1-甲基戊氧基，2-甲基戊氧基，3-甲基戊氧基，4-甲基戊氧基，1，1-二甲基丁氧基，1，2-二甲基丁氧基，1，3-二甲基丁氧基，2，2-二甲基丁氧基，2，3-二甲基丁氧基，3，3-二甲基丁氧基，1-乙基丁氧基，2-乙基丁氧基，1，1，2-三甲基丙氧基，1，2，2-三甲基丙氧基，1-乙基-1-甲基丙氧基或1-乙基-2-甲基丙氧基；
- C_1-C_4-卤烷氧基：如上所述的C_1-C_4-烷氧基，它是部分或完全被氟，氯，溴和/或碘取代，即，例如，氟甲氧基，二氟甲氧基，三氟甲氧基，氯二氟甲氧基，溴二氟甲氧基，2-氟乙氧基，2-氯乙氧基，2-溴乙氧基，2-碘乙氧基，2，2-二氟乙氧基，2，2，2-三氟乙氧基，2-氯-2-氟乙氧基，2-氯-2，2-二氟乙氧基，2，2-二氯-2-氟乙氧基，2，2，2-三氯乙氧基，五氟乙氧基，2-氟丙氧基，3-氟丙氧基，2-氯丙氧基，3-氯丙氧基，2-溴丙氧基，3-溴丙氧基，2，2-二氟丙氧基，2，3-二氟丙氧基，2，3-二氯丙氧基，3，3，3-三氟丙氧基，3，3，3-三氯丙氧基，2，2，3，3，3-五氟丙氧基，七氟丙氧基，1-(氟甲基)-2-氟乙氧基，1-(氯甲基)-2-氯乙氧基，1-(溴甲基)-2-溴乙氧基，4-氟丁氧基，4-氯丁氧基，4-溴丁氧基或九氟丁氧基；
- C_1-C_6-卤烷氧基：如上所述的C_1-C_4-卤烷氧基，以及例如，5-氟戊氧基，5-氯戊氧基，5-溴戊氧基，5-碘戊氧基，十一氟戊氧基，6-氟己氧基，6-氯己氧基，6-溴己氧基，6-碘己氧基或十二氟己氧基；
- C_1-C_6-烷硫基：例如，甲硫基，乙硫基，丙硫基，1-甲基乙硫基，丁硫基，1-甲基丙硫基，2-甲基丙硫基，1，1-二甲基乙硫基，戊硫基，1-甲基丁硫基，2-甲基丁硫基，3-甲基丁硫基，2，2-二甲基丙硫基，1-乙基

丙硫基，己硫基，1，1-二甲基丙硫基，1，2-二甲基丙硫基，1-甲基戊硫基，2-甲基戊硫基，3-甲基戊硫基，4-甲基戊硫基，1，1-二甲基丁硫基，1，2-二甲基丁硫基，1，3-二甲基丁硫基，2，2-二甲基丁硫基，2，3-二甲基丁硫基，3，3-二甲基丁硫基，1-乙基丁硫基，2-乙基丁硫基，1，1，2-三甲基丙硫基，1，2，2-三甲基丙硫基，1-乙基-1-甲基丙硫基或1-乙基-2-甲基丙硫基；

- C_1-C_6-烷基磺酰基（C_1-C_6-烷基-S(=O)$_2$-）：例如甲基磺酰基，乙基磺酰基，丙基磺酰基，1-甲基乙基磺酰基，丁基磺酰基，1-甲基丙基磺酰基，2-甲基丙基磺酰基或1，1-二甲基乙基磺酰基，戊基磺酰基，1-甲基丁基磺酰基，2-甲基丁基磺酰基，3-甲基丁基磺酰基，2，2-二甲基丙基磺酰基，1-乙基丙基磺酰基，1，1-二甲基丙基磺酰基，1，2-二甲基丙基磺酰基，己基磺酰基，1-甲基戊基磺酰基，2-甲基戊基磺酰基，3-甲基戊基磺酰基，4-甲基戊基磺酰基，1，1-二甲基丁基磺酰基，1，2-二甲基丁基磺酰基，1，3-二甲基丁基磺酰基，2，2-二甲基丁基磺酰基，2，3-二甲基丁基磺酰基，3，3-二甲基丁基磺酰基，1-乙基丁基磺酰基，2-乙基丁基磺酰基，1，1，2-三甲基丙基磺酰基，1，2，2-三甲基丙基磺酰基，1-乙基-1-甲基丙基磺酰基或1-乙基-2-甲基丙基磺酰基；
- C_1-C_6-卤烷基磺酰基：如上所述的C_1-C_6-烷基磺酰基，它是部分或完全被氟，氯，溴和/或碘取代，即。氟甲基磺酰基，二氟甲基磺酰基，三氟甲基磺酰基，氯二氟甲基磺酰基，溴二氟甲基磺酰基，2-氟乙基磺酰基，2-氯乙基磺酰基，2-溴乙基磺酰基，2-碘乙基磺酰基，2，2-二氟乙基磺酰基，2，2，2-三氟乙基磺酰基，2，2，2-三氯乙基磺酰基，2-氯-2-氟乙基磺酰基，2-氯-2，2-二氟乙基磺酰基，2，2-二氯-2-氟乙基磺酰基，五氟乙基磺酰基，2-氟丙基磺酰基，3-氟丙基磺酰基，2-氯丙基磺酰基，3-氯丙基磺酰基，2-溴丙基磺酰基，3-溴丙基磺酰基，2，2-二氟丙基磺酰基，2，3-二氟丙基磺酰基，2，3-二氯丙基磺酰基，3，3，3-三氟丙基磺酰基，3，3，3-三氯丙基磺酰基，2，2，3，3，3-五氟丙基磺酰基，七氟丙基磺酰基，1-（氟甲基）-2-氟乙基磺酰基，1-（氯甲基）-2-氯乙

基磺酰基，1-(溴甲基)-2-溴乙基磺酰基，4-氟丁基磺酰基，4-氯丁基磺酰基，4-溴丁基磺酰基，九氟丁基磺酰基，5-氟戊基磺酰基，5-氯戊基磺酰基，5-溴戊基磺酰基，5-碘戊基磺酰基，6-氟己基磺酰基，6-溴己基磺酰基，6-碘己基磺酰基或十二氟己基磺酰基；

- C_3-C_6-链烯基：丙-1-烯-1-基，丙-2-烯-1-基，1-甲基乙烯基，丁烯-1-基，丁烯-2-基，丁烯-3-基，1-甲基丙-1-烯-1-基，2-甲基丙-1-烯-1-基，1-甲基丙-2-烯-1-基，2-甲基丙-2-烯-1-基，戊烯-1-基，戊烯-2-基，戊烯-3-基，戊烯-4-基，1-甲基丁-1-烯-1-基，2-甲基丁-1-烯-1-基，3-甲基丁-1-烯-1-基，1-甲基丁-2-烯-1-基，2-甲基丁-2-烯-1-基，3-甲基丁-2-烯-1-基，1-甲基丁-3-烯-1-基，2-甲基丁-3-烯-1-基，3-甲基丁-3-烯-1-基，1，1-二甲基丙-2-烯-1-基，1，2-二甲基丙-1-烯-1-基，1，2-二甲基丙-2-烯-1-基，1-乙基丙-1-en-2-基，1-乙基丙-2-烯-1-基，己-1-烯-1-基，己-2-烯-1-基，己-3-烯-1-基，己-4-烯-1-基，己-5-烯-1-基，1-甲基戊-1-烯-1-基，2-甲基戊-1-烯-1-基，3-甲基戊-1-烯-1-基，4-甲基戊-1-烯-1-基，1-甲基戊-2-烯-1-基，2-甲基戊-2-烯-1-基，3-甲基戊-2-烯-1-基，4-甲基戊-2-烯-1-基，1-甲基戊-3-烯-1-基，2-甲基戊-3-烯-1-基，3-甲基戊-3-烯-1-基，4-甲基戊-3-烯-1-基，1-甲基戊-4-烯-1-基，2-甲基戊-4-烯-1-基，3-甲基戊-4-烯-1-基，4-甲基戊-4-烯-1-基，1，1-二甲基丁-2-烯-1-基，1，1-二甲基丁-3-烯-1-基，1，2-二甲基丁-1-烯-1-基，1，2-二甲基丁-2-烯-1-基，1，2-二甲基丁-3-烯-1-基，1，3-二甲基丁-1-烯-1-基，1，3-二甲基丁-2-烯-1-基，1，3-二甲基丁-3-烯-1-基，2，2-二甲基丁-3-烯-1-基，2，3-二甲基丁-1-烯-1-基，2，3-二甲基丁-2-烯-1-基，2，3-二甲基丁-3-烯-1-基，3，3-二甲基丁-1-烯-1-基，3，3-二甲基丁-2-烯-1-基，1-乙基丁-1-烯-1-基，1-乙基丁-2-烯-1-基，1-乙基丁-3-烯-1-基，2-乙基丁-1-烯-1-基，2-乙基丁-2-烯-1-基，2-乙基丁-3-烯-1-基，1，1，2-三甲基丙-2-烯-1-基，1-乙基-1-甲基丙-2-烯-1-基，1-乙基-2-甲基丙-1-烯-1-基或1-乙基-2-甲基丙-2-烯-1-基；

- C_2-C_6-链烯基：如上所述的C_3-C_6-链烯基，以及乙烯基；
- C_3-C_6-链烯氧基：例如丙-1-烯-1-基氧基，丙-2-烯-1-基氧基，1-甲基乙烯基氧基，丁烯-1-基氧基，丁烯-2-基氧基，丁烯-3-基氧基，1-甲基丙-1-烯-1-基氧基，2-甲基丙-1-烯-1-基氧基，1-甲基丙-2-烯-1-基氧基，2-甲基丙-2-烯-1-基氧基，戊烯-1-基氧基，戊烯-2-基氧基，戊烯-3-基氧基，戊烯-4-基氧基，1-甲基丁-1-烯-1-基氧基，2-甲基丁-1-烯-1-基氧基，3-甲基丁-1-烯-1-基氧基，1-甲基丁-2-烯-1-基氧基，2-甲基丁-2-烯-1-基氧基，3-甲基丁-2-烯-1-基氧基，1-甲基丁-3-烯-1-基氧基，2-甲基丁-3-烯-1-基氧基，3-甲基丁-3-烯-1-基氧基，1，1-二甲基丙-2-烯-1-基氧基，1，2-二甲基丙-1-烯-1-基氧基，1，2-二甲基丙-2-烯-1-基氧基，1-乙基丙-1-烯-2-基氧基，1-乙基丙-2-烯-1-基氧基，己-1-烯-1-基氧基，己-2-烯-1-基氧基，己-3-烯-1-基氧基，己-4-烯-1-基氧基，己-5-烯-1-基氧基，1-甲基戊-1-烯-1-基氧基，2-甲基戊-1-烯-1-基氧基，3-甲基戊-1-烯-1-基氧基，4-甲基戊-1-烯-1-基氧基，1-甲基戊-2-烯-1-基氧基，2-甲基戊-2-烯-1-基氧基，3-甲基戊-2-烯-1-基氧基，4-甲基戊-2-烯-1-基氧基，1-甲基戊-3-烯-1-基氧基，2-甲基戊-3-烯-1-基氧基，3-甲基戊-3-烯-1-基氧基，4-甲基戊-3-烯-1-基氧基，1-甲基戊-4-烯-1-基氧基，2-甲基戊-4-烯-1-基氧基，3-甲基戊-4-烯-1-基氧基，4-甲基戊-4-烯-1-基氧基，1，1-二甲基丁-2-烯-1-基氧基，1，1-二甲基丁-3-烯-1-基氧基，1，2-二甲基丁-1-烯-1-基氧基，1，2-二甲基丁-2-烯-1-基氧基，1，2-二甲基丁-3-烯-1-基氧基，1，3-二甲基丁-1-烯-1-基氧基，1，3-二甲基丁-2-烯-1-基氧基，1，3-二甲基丁-3-烯-1-基氧基，2，2-二甲基丁-3-烯-1-基氧基，2，3-二甲基丁-1-烯-1-基氧基，2，3-二甲基丁-2-烯-1-基氧基，2，3-二甲基丁-3-烯-1-基氧基，3，3-二甲基丁-1-烯-1-基氧基，3，3-二甲基丁-2-烯-1-基氧基，1-乙基丁-1-烯-1-基氧基，1-乙基丁-2-烯-1-基氧基，1-乙基丁-3-烯-1-基氧基，2-乙基丁-1-烯-1-基氧基，2-乙基丁-2-烯-1-基氧基，2-乙基丁-3-烯-1-基氧基，1，1，2-三甲基丙-2-烯-1-基氧基，1-

乙基-1-甲基丙-2-烯-1-基氧基, 1-乙基-2-甲基丙-1-烯-1-基氧基或1-乙基-2-甲基丙-2-烯-1-基氧基;

- C_3-C_6-炔基: 丙-1-炔-1-基, 丙-2-炔-1-基, 丁-1-炔-1-基, 丁-1-炔-3-基, 丁-1-炔-4-基, 丁-2-炔-1-基, 戊-1-炔-1-基, 戊-1-炔-3-基, 戊-1-炔-4-基, 戊-1-炔-5-基, 戊-2-炔-1-基, 戊-2-炔-4-基, 戊-2-炔-5-基, 3-甲基丁-1-炔-3-基, 3-甲基丁-1-炔-4-基, 己-1-炔-1-基, 己-1-炔-3-基, 己-1-炔-4-基, 己-1-炔-5-基, 己-1-炔-6-基, 己-2-炔-1-基, 己-2-炔-4-基, 己-2-炔-5-基, 己-2-炔-6-基, 己-3-炔-1-基, 己-3-炔-2-基, 3-甲基戊-1-炔-1-基, 3-甲基戊-1-炔-3-基, 3-甲基戊-1-炔-4-基, 3-甲基戊-1-炔-5-基, 4-甲基戊-1-炔-1-基, 4-甲基戊-2-炔-4-基或4-甲基戊-2-炔-5-基;
- C_2-C_6-炔基: 如上所述的C_3-C_6-炔基, 以及乙炔基;
- C_3-C_6-炔氧基: 例如丙-1-炔-1-基氧基, 丙-2-炔-1-基氧基, 丁-1-炔-1-基氧基, 丁-1-炔-3-基氧基, 丁-1-炔-4-基氧基, 丁-2-炔-1-基氧基, 戊-1-炔-1-基氧基, 戊-1-炔-3-基氧基, 戊-1-炔-4-基氧基, 戊-1-炔-5-基氧基, 戊-2-炔-1-基氧基, 戊-2-炔-4-基氧基, 戊-2-炔-5-基氧基, 3-甲基丁-1-炔-3-基氧基, 3-甲基丁-1-炔-4-基氧基, 己-1-炔-1-基氧基, 己-1-炔-3-基氧基, 己-1-炔-4-基氧基, 己-1-炔-5-基氧基, 己-1-炔-6-基氧基, 己-2-炔-1-基氧基, 己-2-炔-4-基氧基, 己-2-炔-5-基氧基, 己-2-炔-6-基氧基, 己-3-炔-1-基氧基, 己-3-炔-2-基氧基, 3-甲基戊-1-炔-1-基氧基, 3-甲基戊-1-炔-3-基氧基, 3-甲基戊-1-炔-4-基氧基, 3-甲基戊-1-炔-5-基氧基, 4-甲基戊-1-炔-1-基氧基, 4-甲基戊-2-炔-4-基氧基或4-甲基戊-2-炔-5-基氧基;
- C_3-C_6-环烷基: 环丙基, 环丁基, 环戊基或环己基;
- C_3-C_6-环烷氧基: 环丙氧基, 环丁氧基, 环戊氧基或环己氧基;
- C_3-C_6-环烯基: 环丙烯-1-基, 环丁烯-1-基, 环丁烯-3-基, 环戊烯-1-基, 环戊烯-3-基, 环己烯-1-基, 环己烯-3-基或环己烯-4-基;

- 杂环基，和杂环氧基和杂环基-C_1-C_4-烷基中的杂环基：含有一个至三个选自氧，氮和硫的杂原子的三至七元饱和或部分不饱和单-或多环杂环，例如环氧乙烷基，2-四氢呋喃基，3-四氢呋喃基，2-四氢噻吩基，3-四氢噻吩基，2-吡咯烷基，3-吡咯烷基1，3-异噁唑烷基，4-异噁唑烷基，5-异噁唑烷基，3-异噻唑烷基，4-异噻唑烷基，5-异噻唑烷基，3-吡唑烷基，4-吡唑烷基，5-吡唑烷基，2-噁唑烷基，4-噁唑烷基，5-噁唑烷基，2-噻唑烷基，4-噻唑烷基，5-噻唑烷基，2-咪唑烷基，4-咪唑烷基，1，2，4-噁二唑烷-3-基，1，2，4-噁二唑烷-5-基，1，2，4-噻二唑烷-3-基，1，2，4-噻二唑烷-5-基，1，2，4-三唑烷-3-基，1，3，4-噁二唑烷-2-基，1，3，4-噻二唑烷-2-基，1，3，4-三唑烷-2-基，2，3-二氢呋喃-2-基，2，3-二氢呋喃-3-基，2，3-二氢呋喃-4-基，2，3-二氢呋喃-5-基，2，5-二氢呋喃-2-基，2，5-二氢呋喃-3-基，2，3-二氢噻吩-2-基，2，3-二氢噻吩-3-基，2，3-二氢噻吩-4-基，2，3-二氢噻吩-5-基，2，5-二氢噻吩-2-基，2，5-二氢噻吩-3-基，2，3-二氢吡咯-2-基，2，3-二氢吡咯-3-基，2，3-二氢吡咯-4-基，2，3-二氢吡咯-5-基，2，5-二氢吡咯-2-基，2，5-二氢吡咯-3-基，2，3-二氢异噁唑-3-基，2，3-二氢异噁唑-4-基，2，3-二氢异噁唑-5-基，4，5-二氢异噁唑-3-基，4，5-二氢异噁唑-4-基，4，5-二氢异噁唑-5-基，2，5-二氢异噁唑-3-基，2，5-二氢异噁唑-4-基，2，5-二氢异噁唑-5-基，2，3-二氢异噻唑-3-基，2，3-二氢异噻唑-4-基，2，3-二氢异噻唑-5-基，4，5-二氢异噻唑-3-基，4，5-二氢异噻唑-4-基，4，5-二氢异噻唑-5-基，2，5-二氢异噻唑-3-基，2，5-二氢异噻唑-4-基，2，5-二氢异噻唑-5-基，2，3-二氢吡唑-3-基，2，3-二氢吡唑-4-基，2，3-二氢吡唑-5-基，4，5-二氢吡唑-3-基，4，5-二氢吡唑-4-基，4，5-二氢吡唑-5-基，2，5-二氢吡唑-3-基，2，5-二氢吡唑-4-基，2，5-二氢吡唑-5-基，2，3-二氢噁唑-2-基，2，3-二氢噁唑-4-基，2，3-二氢噁唑-5-基，4，5-二氢噁唑-2-基，4，5-二氢噁唑-4-基，4，5-二氢噁唑-5-基，2，5-二氢噁唑-2-基，2，5-二氢噁唑-4-基，2，5-二氢噁唑-5-基，2，3-二氢噻唑-2-基，2，3-二氢噻唑-4-基，2，3-二氢噻唑-5-

基，4，5-二氢噻唑-2-基，4，5-二氢噻唑-4-基，4，5-二氢噻唑-5-基，2，5-二氢噻唑-2-基，2，5-二氢噻唑-4-基，2，5-二氢噻唑-5-基，2，3-二氢咪唑-2-基，2，3-二氢咪唑-4-基，2，3-二氢咪唑-5-基，4，5-二氢咪唑-2-基，4，5-二氢咪唑-4-基，4，5-二氢咪唑-5-基，2，5-二氢咪唑-2-基，2，5-二氢咪唑-4-基，2，5-二氢咪唑-5-基，2-吗啉基，3-吗啉基，2-哌啶基，3-哌啶基，4-哌啶基，3-四氢哒嗪基，4-四氢哒嗪基，2-四氢嘧啶基，4-四氢嘧啶基，5-四氢嘧啶基，2-四氢吡嗪基，1，3，5-四氢三嗪-2-基，1，2，4-四氢三嗪-3-基，1，3-二氢噁嗪-2-基，2-四氢吡喃基，3-四氢吡喃基，4-四氢吡喃基，2-四氢硫吡喃基，3-四氢硫吡喃基，4-四氢硫吡喃基，1，3-二氧戊环-2-基，1，3-二氧戊环-4-基，1，3-二硫戊环-2-基，1，3-二硫戊环-4-基，1，3-二噁烷-2-基，1，3-二噁烷-4-基，1，3-二噁烷-5-基，1，3-二噻烷-2-基，1，3-二噻烷-4-基，1，3-二噻烷-5-基，3，4，5，6-四氢吡啶-2-基，4H-1，3-噻嗪-2-基，4H-3，1-苯并噻嗪-2-基，1，1-二氧代-2，3，4，5-四氢噻吩-2-基，2H-1，4-苯并噻嗪-3-基，2H-1，4-苯并噁嗪-3-基或1，3-二氢噁嗪-2-基；

- 杂芳基，和杂芳基氧基和杂芳基-C_1-C_4-烷基中的杂芳基：芳族单-或多环基团，它除了碳环成员外可以另外含有一个至四个氮原子或一个至三个氮原子和一个氧或一个硫原子或一个氧或一个硫原子，例如，2-呋喃基，3-呋喃基，2-噻吩基，3-噻吩基，2-吡咯基，3-吡咯基，3-异噁唑基，4-异噁唑基，5-异噁唑基，3-异噻唑基，4-异噻唑基，5-异噻唑基，3-吡唑基，4-吡唑基，5-吡唑基，2-噁唑基，4-噁唑基，5-噁唑基，2-噻唑基，4-噻唑基，5-噻唑基，2-咪唑基，4-咪唑基，1，2，4-噁二唑-3-基，1，2，4-噁二唑-5-基，1，2，4-噻二唑-3-基，1，2，4-噻二唑-5-基，1，2，4-三唑-3-基，1，3，4-噁二唑-2-基，1，3，4-噻二唑-2-基，1，3，4-三唑-2-基，2-吡啶基，3-吡啶基，4-吡啶基，3-哒嗪基，4-哒嗪基，2-嘧啶基，4-嘧啶基，5-嘧啶基，2-吡嗪基，1，3，5-三嗪-2-基，1，2，4-三嗪-3-基，1，2，4，5-四嗪-3-基，和相应的苯并稠合衍生物；

- C_2-C_6-烷二基：例如乙烷-1,2-二基，丙烷-1,3-二基，丁烷-1,4-二基，戊烷-1,5-二基或己烷-1,6-二基；

所有上述苯基，杂芳基和杂环基环可以是取代的或未取代的。它们优选是未取代的。取代的环带有一至三个卤素原子和/或一个或两个下列基团：硝基，氰基，C_1-C_6-烷基，卤-C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-烷氧基，卤-C_1-C_6-烷氧基或C_1-C_6-烷氧基羰基，例如，例如，甲基，三氟甲基，甲氧基，三氟甲氧基或甲氧基羰基。

化合物I的前体是，例如，官能羟基的酯或醚衍生物。本文中，它们被理解为式I的这些化合物，其中吡唑环上的羟基被下列基团代替：C_1-C_6-烷氧基，C_3-C_6-链烯氧基，C_1-C_6-烷基磺酰基氧基，C_1-C_6-烷基羰基氧基，苯氧基-，苯基-C_1-C_4-烷氧基，苯基羰基-C_1-C_4-烷氧基，苯基磺酰基氧基，其中最后提到的四个取代基的苯基可以部分或完全卤化和/或可以带有一至三个下列基团：硝基，氰基，C_1-C_4-烷基，C_1-C_4-卤烷基，C_1-C_4-烷氧基或C_1-C_4-卤烷氧基。

对于根据本发明的式I化合物作为除草剂的应用，变量优选有下列含义，每一情况下本身或相互结合，其中落入a)中提到的通用名之下的一些取代基通过以下例子列于b)中：

1. R^1：a) C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-烷氧基，卤素
   b) 甲基，甲氧基，氯
2. R^2 是优选在吡唑基
   羰基的对位和尤其是：
   a) C_1-C_6-烷基磺酰基
   b) 甲基磺酰基，乙基磺酰基
3. R^3 a) 氢，C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-烷氧基
   b) 甲基，甲氧基
4. R^4 a) 氢，C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-烷氧基，氰基
   b) 甲基，乙基，异丙基，甲氧基，乙氧基，氰基，

5. R^5 a) 氢, C_1-C_6-烷基, 杂环基

b) 氢, 甲基, 异噁唑基, 它可以被甲基

取代的,

6. R^7 a) 氢, C_1-C_6-烷基

b) 氢, 甲基, 乙基

7. R^8 a) C_1-C_6-烷基

b) 甲基, 异丙基

8. R^9 a) C_1-C_6-烷基

b) 甲基, 异丙基

优选的实施方案是显示至少一个或多个上述特征的那些(见1.-8.项)。

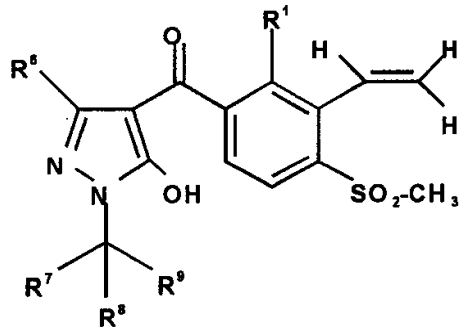
特别优选式I化合物, 它有基团R^7, R^8和R^9的下列组合:

a) R^7=氢, R^8=R^9=C_1-C_6-烷基

b) R^7=R^8=R^9=C_1-C_6-烷基

根据本发明, 苯甲酰基吡唑的除草活性可有利地通过用支化的C_1-C_6-烷基取代吡唑基环的N^1-位而提高(α, α'-N-烷基-取代的苯甲酰基吡唑)。原则上, 这种活性提高对有式I所示的负责这类化合物的活性作用的生原体基本部分的所有苯甲酰基吡唑都会发生。在本文中, 苯甲酰基吡唑基团是基本结构单元。该体系中存在的其它取代基实质上可以是任意基团。然而, 优选那些含有一个或多个下列生原体结构单元的苯甲酰基吡唑: 在苯基环3-位上的链烯基; 在苯基环4-位上的C_1-C_6-烷基磺酰基; 在苯基环2-位上的卤素, C_1-C_6-烷基-或C_1-C_6-烷氧基; 在吡唑基环5-位上的羟基或烷氧基。

在本发明上下文中, 下列式Ia1-Ia6化合物是优选的实施方案:

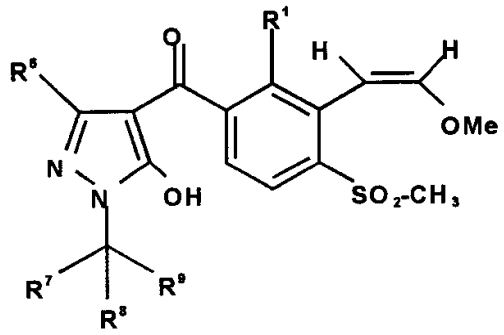


Ia1

表1

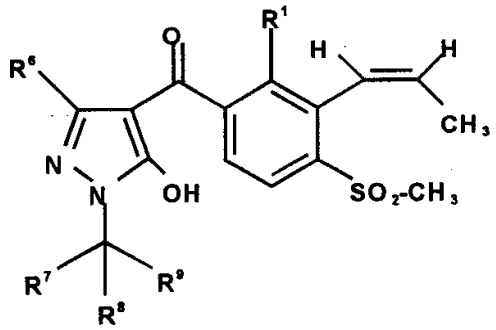
No.	R^1	R^6	R^7	R^8	R^9
Ia1.001	O-CH_3	H	CH_3	CH_3	H
Ia1.002	Cl	H	CH_3	CH_3	H
Ia1.003	CH_3	H	CH_3	CH_3	H
Ia1.004	O-CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	H
Ia1.005	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	H
Ia1.006	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	H
Ia1.007	O-CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
Ia1.008	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
Ia1.009	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
Ia1.010	O-CH_3	H	CH_3	H	i-C_3H_7
Ia1.011	Cl	H	CH_3	H	i-C_3H_7
Ia1.012	CH_3	H	CH_3	H	i-C_3H_7
Ia1.013	O-CH_3	H	H	i-C_3H_7	i-C_3H_7
Ia1.014	Cl	H	H	i-C_3H_7	i-C_3H_7
Ia1.015	CH_3	H	H	i-C_3H_7	i-C_3H_7
Ia1.016	O-CH_3	H	C_2H_5	CH_3	CH_3
Ia1.017	Cl	H	C_2H_5	CH_3	CH_3
Ia1.018	CH_3	H	C_2H_5	CH_3	CH_3

另外优选化合物Ia2，尤其是化合物Ia2.001-Ia2.018，它们与相应化合物Ia1.001-Ia1.018的不同之处是其中式I中R^5是甲氧基：



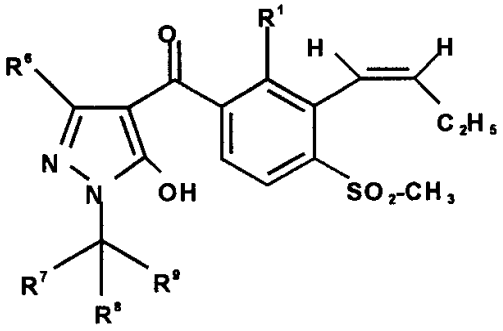
Ia2

另外优选化合物Ia3，尤其是化合物Ia3.001-Ia3.018，它们与相应化合物Ia1.001-Ia1.018的不同之处是其中式I中R^5是甲基：



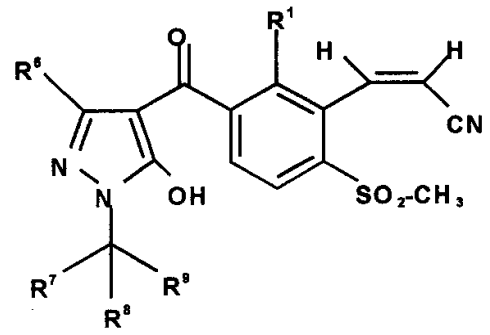
Ia3

另外优选化合物Ia4，尤其是化合物Ia4.001-Ia4.018，它们与相应化合物Ia1.001-Ia1.018的不同之处是其中式I中R^5是乙基：



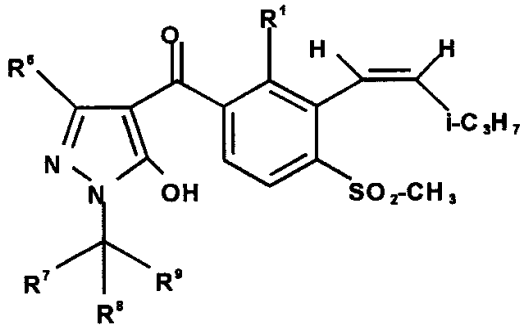
Ia4

另外优选化合物Ia5，尤其是化合物Ia5.001-Ia5.018，它们与相应化合物Ia1.001-Ia1.018的不同之处是其中式I中R^5是氯基：



Ia5

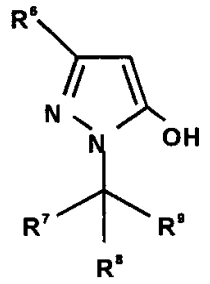
另外优选化合物Ia6，尤其是化合物Ia6.001-Ia6.018，它们与相应化合物Ia1.001-Ia1.018的不同之处是其中式I中R^5是异丙基：



Ia6

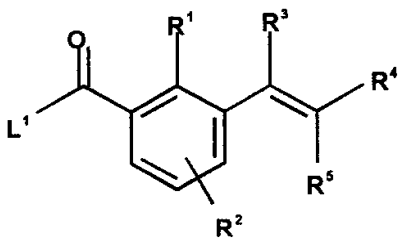
式I化合物基本上可根据WO98/50366中所述方法制备。

特别适合的方法，包括将式II的吡唑



II

用式III的羧酸或其活性衍生物酰化



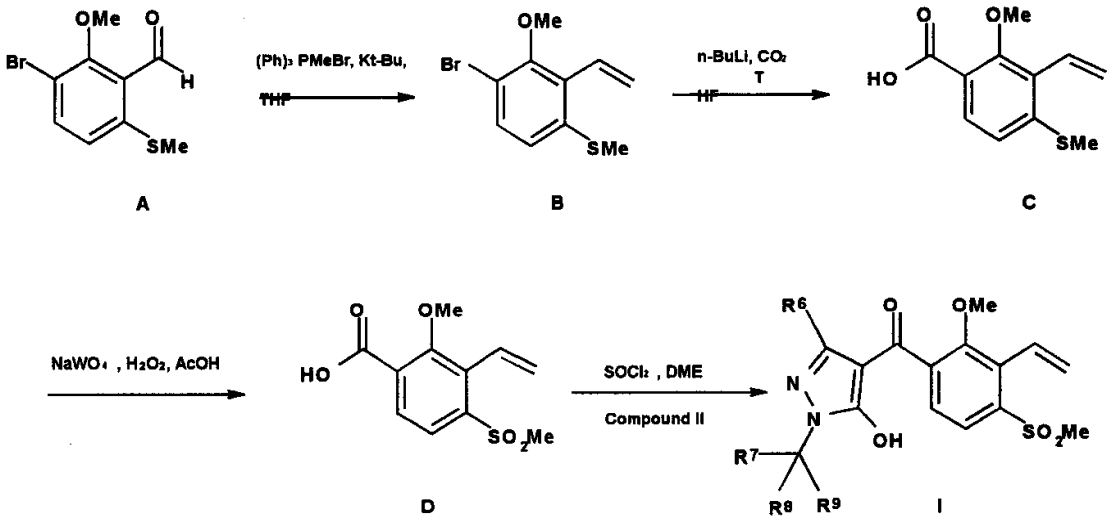
III

其中可变基团R^1至R^5如权利要求1定义以及L^1是羟基或亲核可置换的离去基团，并在催化剂存在或不存在下重排酰化产物，获得化合物I。

式II化合物已公开于文献中或为市售产品。另一方面，式II化合物可通过DE19910505所述方法制备。

式III化合物是已知的，特别公开在WO98/50366和其中引用的文献中。

下述反应流程中，通过例举方式公开了以化合物A为起始物，经过中间体B，C和D而得到化合物I的制备合成路线，其中R^1=甲氧基，R^2=甲基磺酰基，R^3=R^4=R^5=R^6=H，R^7=R^8=CH_3，R^9=H（化合物Ia1.01）：



化合物 I 可以其农业上应用的盐形式存在，一般盐的类型并不重要。通常那些对式 I 化合物的除草作用没有不利影响的碱的盐是适合的。

适合的碱式盐，特别是，碱金属盐，优选锂，钠和钾盐，碱土金属盐，优选钙，镁和钡盐，以及过渡金属盐，优选锰，铜，锌和铁盐，铵盐，以及带有一至四个 C_1-C_4-烷基，羟基-C_1-C_4-烷基，一个苯基或苄基取代基的铵盐，优选二乙基铵盐，二异丙基铵盐，四甲基铵盐，四丁基铵盐，三甲基苄基铵盐以及三甲基(2-羟乙基)铵盐，鏻盐，锍盐，优选三(C_1-C_4-烷基)锍盐和氧化锍盐，优选三(C_1-C_4-烷基)氧化锍。

化合物 I 以及它们的农业上应用的盐都适合作为除草剂，它们既可以异构体混合物形式也可以纯异构体形式存在。含有式 I 化合物的除草组合物尤其在高施用比率下可非常有效地控制未耕作区植物生长。它们可有效地控制作物如小麦，稻，玉米，大豆和棉花中的阔叶杂草和有害的禾本科杂草，同时对作物没有任何明显伤害。尤其是在低施用量下

可观察到这样的效果。

根据施用方法，为铲除不需要的植物，化合物 I 或含它们的组合物还可在其它许多作物中应用。例如，下面的作物是适合的：

洋葱、凤梨、花生、天门冬属（Asparagusofficinalis）、甜菜(Betavulgarisspec.altissima)、甜菜(Betavulgarisspec.rapa)、蔓菁 (Brassicanapusvar.napus) 、 蔓 菁 (Brassicanapusvar.napobrassica)、芜菁(Brassicarapavar.silvestris)、茶、红花、美国山核桃、柠檬、甜橙、小果咖啡(中果咖啡，大果咖啡)、黄瓜、狗牙根、胡萝卜、油棕、欧洲草莓、橹豆、陆地棉（树棉，草棉，Gossypiumvitifolium)、向日葵、橡胶树、大麦、啤酒花、甘薯、胡桃、兵豆、亚麻、番茄(Lycopersiconlycopersicum)、苹果种、木薯、紫苜蓿、芭蕉属、烟草(黄花烟)、齐墩果、稻、金甲豆、菜豆、欧洲云杉、松属、豌豆、甜樱桃树、桃、西洋梨、茶藨(Ribessylvestre)、蓖麻、甘蔗属热带种、黑麦、马铃薯、高粱、可可、红车轴草、小麦、Triticumdurum、蚕豆，葡萄和玉米。

另外，化合物 I 也能用在通过包括基因工程方法在内的培植方法，使之对除草剂产生耐受作用的作物中。

活性成分 I 或除草组合物可在苗前或苗后施用。如果某些作物对活性成分具有较少耐受性，既然如此在借助喷雾装置喷雾除草组合物时应用的喷雾技术，应使活性化合物尽可能少地接触敏感作物叶片，同时使活性成分能够到达生长在下面的不需要植物的叶片，或裸露的土壤表面（苗后直接施用，俯式喷雾）。

通过喷雾、雾化喷雾、喷粉、撒播或浇灌的方式，化合物 I 或含它们的除草组合物能以例如直接可喷雾的水溶液、粉剂、悬浮液以及高度浓缩的水性、油性或其它悬浮或分散液、乳剂、油分散液、糊剂、粉剂、撒播剂或颗粒剂的形式施用。使用方法取决于所需的目的；无论任何情况下，都应保证本发明的活性成分尽可能细地分散。

合适的惰性助剂主要有：中等至高沸点的矿物油馏份如煤油和柴油以及煤焦油和来源于植物或动物的油，脂族、环族和芳族烃，例如石蜡，

四氢萘，烷基萘和其衍生物，烷基苯和其衍生物，醇如甲醇，乙醇，丙醇，丁醇和环己醇，酮如环己酮，强极性溶剂，例如胺如 N-甲基吡咯烷酮和水。

含水施用形式能通过向浓乳剂，悬浮液，糊剂，可湿性粉剂或水可分散颗粒中加入水而制备。为制备乳剂，糊剂或油分散液，化合物 I 可以其自身形式或溶解在油或溶剂中，并借助湿润剂，粘附剂，分散剂或乳化剂在水中均化制得。也可由活性化合物，润湿剂，粘附剂，分散剂或乳化剂以及，如需要，溶剂或油来制备浓缩液，它们的浓缩液适于加水稀释。

合适的表面活性剂是芳族磺酸，例如木素-、苯酚-、萘-和二丁基萘磺酸、以及脂肪酸、烷基-和烷芳基磺酸酯、烷基硫酸酯，月桂基醚硫酸酯和脂肪醇硫酸酯的碱金属盐、碱土金属盐和铵盐，和硫酸化十六-、十七-和十八醇盐、以及脂肪醇二醇醚盐、磺化的萘及其衍生物与甲醛的缩合物、萘或萘磺酸与苯酚和甲醛的缩合物、聚氧乙烯辛基苯酚醚、乙氧化的异辛基-、辛基-或壬基苯酚、烷基苯基聚乙二醇醚、三丁基苯基聚乙二醇醚，烷芳基聚醚醇、异十三烷醇、脂肪醇/环氧乙烷缩合物、乙氧化的蓖麻油、聚氧乙烯-或聚氧丙烯烷基醚、聚乙二醇醚乙酸月桂醇酯、山梨糖醇酯、木素亚硫酸废液或甲基纤维素。

粉剂，撒播剂和粉剂可通过将活性成分与固体载体一起混合或研磨而制成。

颗粒例如包衣的、浸渍的和均化的颗粒剂可通过将活性化合物粘合至固体载体而制备。固体载体是矿物土如硅石，硅胶，硅酸盐，滑石，高岭土，石灰石，石灰，白垩，干材，黄土，粘土，白云石，硅藻土，硫酸钙，硫酸镁，氧化镁，研磨的合成材料，肥料如硫酸铵，磷酸铵和硝酸铵，尿素，和植物产品如谷粉，树皮粉，木粉和坚果壳粉，纤维素粉或其它固体载体。

在现配现用形式的制剂中，活性成分 I 的浓度能在宽的范围内变化。制剂通常约含 0.001 至 98%重量，优选 0.01 至 95%重量的至少一种活性成分。活性成分使用 90%至 100%，优选 95%至 100%的纯度（根据

NMR 谱)。

例如本发明式 I 化合物可通过下述方法制备:

I. 将 20 重量份的化合物 I 溶解在由 80 重量份的烷基苯, 10 重量份的每 1 摩尔油酸 N-单乙醇酰胺与 8 至 10 摩尔环氧乙烷的加合物, 5 重量份十二烷基苯磺酸钙和 5 重量份的每 1 摩尔蓖麻油与 40 摩尔环氧乙烷的加合物组成的混合物中。将该溶液倒入 100,000 重量份的水中并很好地使其分配, 得到含 0.02%重量活性化合物的水分散液。

II. 将 20 重量份的化合物 I 溶解在由 40 重量份环己酮, 30 重量份的异丁醇, 20 重量份每 1 摩尔异辛苯酚与 7 摩尔环氧乙烷的加合物和 10 重量份每 1 摩尔蓖麻油与 40 摩尔环氧乙烷的加合物组成的混合物中。将该溶液倒入 100,000 重量份的水中, 并很好地使其分配, 得到含 0.02%重量活性化合物的水分散液。

III. 将 20 重量份的化合物 I 溶解在由 25 重量份环己酮, 65 重量份的沸点在 210 至 280℃的矿物油馏份, 10 重量份每 1 摩尔蓖麻油与 40 摩尔环氧乙烷加合物组成的混合物中。将溶液倒入 100,000 重量份的水, 并很好地使其分配, 得到含 0.02%重量活性化合物的水分散液。

IV. 将 20 重量份的化合物 I 与 3 重量份的二异丁基萘磺酸钠, 17 重量份来自亚硫酸废液的木素磺酸钠和 60 重量份的硅胶粉充分地混合, 混合物在锤磨机中研磨。将该混合物在 20,000 重量份的水中很好地分配, 得到含 0.1%重量活性化合物的喷雾混合物。

V. 将 3 重量份的化合物 I 与 97 重量份良好分散的高岭土混合。以此方式得到含 3%重量活性化合物的粉剂。

VI. 将 20 重量份化合物 I 与 2 重量份的十二烷基苯磺酸钙盐, 8 重量份的脂肪醇聚乙二醇醚, 2 重量份的苯酚 / 脲 / 甲醛缩合物的钠盐和 68 重量份的石蜡基矿物油充分地混合。得到稳定的油分散液。

VII. 将 1 重量份的化合物 I 溶解在含 70 重量份的环己酮, 20 重量份乙氧基化的异辛基苯酚和 10 重量份乙氧基化的蓖麻油的混合物中。获得稳定的乳油。

VIII. 将 1 重量份的化合物 I 溶解在由 80 重量份环己酮和 20 重量

份 Wettol®EM31(=基于乙氧基化的蓖麻油的非离子型乳化剂)组成的混合物中。得到稳定的乳油。

为扩大作用谱并获得增效效果,化合物 I 可与许多其它代表性的除草剂或生长调节活性化合物混合,然后同时施用。合适的混合组分例如是 1,2,4-噻二唑类、1,3,4-噻二唑类、酰胺、氨基磷酸和其衍生物、氨基三唑类、苯胺类、(杂)芳氧基链烷酸和其衍生物、苯甲酸和其衍生物、苯并噻二嗪酮类、2-芳酰基-1,3-环己二酮类、杂芳基芳基酮、苄基异噁唑啉酮、间-CF_3-苯基衍生物、氨基甲酸酯、喹啉羧酸和其衍生物、氯乙酰苯胺、环己烷-1,3-二酮衍生物、二嗪、二氯丙酸和其衍生物、二氢苯并呋喃、二氢呋喃-3-酮类、二硝基苯胺类、二硝基苯酚类、二苯基醚、联吡啶、卤代羧酸类和其衍生物、脲、3-苯基尿嘧啶类、咪唑类、咪唑啉酮类、N-苯基-3,4,5,6-四氢邻苯二甲酰胺类、噁二唑类、环氧乙烷、苯酚类、芳氧基-和杂芳氧基苯氧丙酸酯类、苯基乙酸和其衍生物、苯基丙酸和其衍生物、吡唑类、苯基吡唑类、哒嗪类、吡啶羧酸和其衍生物、嘧啶醚类、磺酰胺类、磺酰脲类、三嗪类、三嗪酮类、三唑啉酮类、三唑羧酰胺类和尿嘧啶类。

此外,可优选将化合物 I 单独或与其它除草剂混合同时施用,以及与其它作物保护剂的混合物的形式施用,这些作物保护剂例如是杀虫剂或控制植物病原真菌或细菌的药剂。为增加养分和补充微量元素不足而加入无机盐溶液也是有利的。还可以加入无植物毒性的油和油浓缩物。

根据防治目的、季节、靶标植物和生长阶段,活性化合物的施用量是0.001-3.0, 优选0.01-1.0kg/ha活性物质(a.s.)。

实施例1

(5-甲氧基-1-环丙基-1H-吡唑-4-基)(4-甲基磺酰基-2-甲氧基-3-乙烯基苯基)甲酮

a) 2-甲氧基-6-甲基硫烷基苯甲醛

0℃下,将NaSMe(12.2g,0.18mol)每次少量地加入至2-氯-6-甲氧基苯甲醛(20g,0.12mol)的NMP(12.2g,0.18mol)溶液中。将溶液在0℃

下搅拌3小时，其颜色变为黑色。然后向溶液中搅拌加入约2升的冰水并用10%浓度的HCl酸化至pH=3，抽吸滤出沉淀。

产率：13.6g(65%). ^{1}H-NMR(270MHz, $CDCl_3$)：2.4(s, 3H)；3.9(s, 3H)；6.8(d, 1H)；6.95(d, 1H)；7.42(d, 1H)；10.6(s, 1H).

b) 3-溴-2-甲氧基-6-甲基硫烷基苯甲醛

将溴(28.8g, 0.18mol)(溶解在二噁烷(500ml)中)逐滴加入2-甲氧基-6-甲基硫烷基苯甲醛(22g, 0.12mol)的二噁烷(500ml)溶液中，将混合物在50℃下搅拌6小时。然后将混合物浓缩，剩余物溶解在CH_2Cl_2中，用H_2O洗涤混合物，$MgSO_4$干燥并浓缩。将固体由二异丙醚中重结晶。

产率：17.5g(56%). ^{1}H-NMR(270MHz, $CDCl_3$)：2.40(s, 3H)；3.90(s, 3H)；6.72(d, 1H)；6.85(d, 1H)；7.42(m, 1H)；10.6(s, 1H).

c) 1-溴-2-甲氧基-4-甲基硫烷基-3-乙烯基苯

0℃下，将叔丁醇钾(6.2g, 55.4mmol)加入甲基三苯基溴化鏻(19.7g, 55.4mmol)的THF(180ml)溶液中。然后在-10至-5℃下，加入已溶解在THF(180ml)中的3-溴-2-甲氧基-6-甲基硫烷基苯甲醛(12g, 46mmol)，将混合物在室温下搅拌过夜7小时。过滤混合物，将溶液与H_2O(200ml)和MTBE(200ml)混合，然后用MTBE(200ml)抽提。将合并的有机相用$MgSO_4$干燥并浓缩。色谱纯化(环己烷->环己烷/乙酸乙酯9:1)获得1-溴-2-甲氧基-4-甲基磺酰基-3-乙烯基苯。

产率：4.67g(39%). ^{1}H-NMR(270MHz, $CDCl_3$)：2.40(s, 3H)；3.70(s, 3H)；5.62(dd, 1H)；5.90(dd, 1H)；6.70-6.90(m, 2H)；7.40(s, 1H).

d) 2-甲氧基-4-甲基硫烷基-3-乙烯基苯甲酸

-100℃下，将n-BuLi(25ml, 正己烷中15%浓度, 4.1mmol)加入1-溴-2-甲氧基-4-甲基硫烷基-3-乙烯基苯(7g, 31.3mmol)的THF(300ml)溶液中，将混合物在-100℃下搅拌20分钟。然后在-100℃下，导入CO_2(放热反应，至-60℃)。然后在-80至-90℃，将混合物再搅拌1小时，在-40

℃，逐滴加入NaOH(100ml)。向溶液搅拌加入乙酸乙酯(400ml)，将混合物用5%浓度的NaOH抽提三次并用10%浓度的HCl酸化至pH=1。用乙酸乙酯(300ml)抽提H_2O相，将合并的有机相用$MgSO_4$干燥并浓缩。

产率：6.8g(98%)。^{1}H-NMR(270MHz, $CDCl_3$)：1.90(s, 3H)；2.42(s, 3H)；3.62(s, 3H)；5.50-5.80(m, 2H)；6.58-6.65(m, 1H)；7.1(d, 1H)；7.6(d, 1H)。

e) 4-甲基磺酰基-2-甲氧基-3-乙烯基苯甲酸

将 $NaWO_4$(催化剂)加入 2-甲氧基-4-甲基硫烷基-3-乙烯基苯甲酸(6.8g, 30mmol)的 AcOH(130ml)溶液中，逐滴加入 H_2O_2(8.6ml, 76mmol)，将混合物在室温下搅拌 5 小时。将溶液浓缩，剩余物溶解在二氯甲烷中，将混合物用硫酸镁干燥并浓缩。

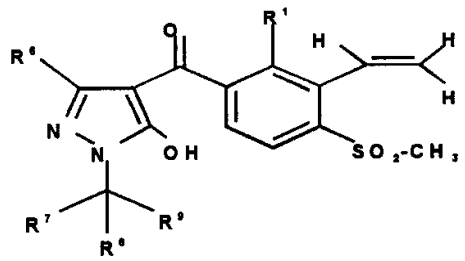
产率：4.8g(61%)。^{1}H-NMR(270MHz, $CDCl_3$)：3.20(s, 3H)；3.70(s, 3H)；5.65-5.90(m, 2H)；7.0-7.20(m, 1H)；7.65-7.95(m, 2H)。

f) 5-羟基-1-异丙基-1*H*-吡唑-4-基)-(4-甲基磺酰基-2-甲氧基-3-乙烯基苯基)甲酮

将 $SOCl_2$(1.2g, 10mmol)加入 4-甲基磺酰基-2-甲氧基-3-乙烯基苯甲酸(1.6g, 6mmol)的甲苯(60ml)溶液中，将混合物回流加热 2 小时。然后将混合物浓缩，将产物加入至 N-异丙基吡唑啉酮(6mmol)，K_2CO_3(1.6g, 11.6mmol)的 DME(30ml)溶液中，将混合物在室温下搅拌过夜。然后将混合物回流加热 2 小时并浓缩，将剩余物溶解在 H_2O 中。用 CH_2Cl_2 抽提 H_2O 相 3 次，合并的有机相用 $MgSO_4$ 干燥并浓缩。

实施例2

以与实施例1相同的方式，可以得到下列化合物：

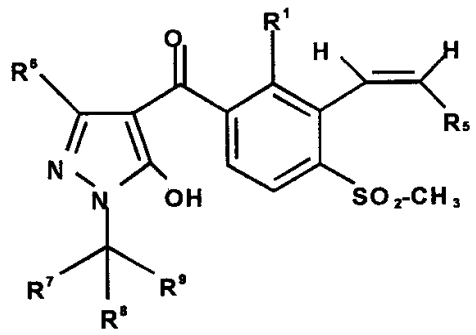


Ia1

实施例号	R^1	R^6	R^7	R^8	R^9	Mp.
2.01	O-CH_3	H	CH_3	CH_3	H	57-60°C
2.02	Cl	H	CH_3	CH_3	H	
2.03	CH_3	H	CH_3	CH_3	H	134-135°C
2.04	O-CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	H	
2.05	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	H	
2.06	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	H	
2.07	O-CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	
2.08	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	
2.09	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	
2.10	O-CH_3	H	CH_3	H	i-C_3H_7	
2.11	Cl	H	CH_3	H	i-C_3H_7	
2.12	CH_3	H	CH_3	H	i-C_3H_7	
2.13	O-CH_3	H	H	i-C_3H_7	i-C_3H_7	
2.14	Cl	H	H	i-C_3H_7	i-C_3H_7	
2.15	CH_3	H	H	i-C_3H_7	i-C_3H_7	
2.16	O-CH_3	H	C_2H_5	CH_3	CH_3	
2.17	Cl	H	C_2H_5	CH_3	CH_3	
2.18	CH_3	H	C_2H_5	CH_3	CH_3	
2.19	OCH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	57-60°C
2.20	CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	122-124°C
2.21	OC_2H_5	H	CH_3	CH_3	H	123-124°C
2.22	OC_2H_5	H	CH_3	CH_3	CH_3	106-108°C
2.23	Cl	H	CH_3	CH_3	CH_3	117-125°C

实施例3

以与实施例1相同的方式，可以得到下列化合物：



Ia3

实施例号	R^1	R^6	R^7	R^8	R^9	m.p.
3.1[1)]	Cl	H	H	CH_3	CH_3	44-54℃
3.2[1)]	CH_3	H	H	CH_3	CH_3	58-68℃
3.3[1)]	CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	63-74℃
3.4[2)]	Cl	H	CH_3	CH_3	CH_3	172-174℃

[1)] $R^5=CH_3$

[2)] R^5=5-甲基异噁唑-3-基

实施例4

通过温室试验证实了式Ⅰ化合物的除草活性：

使用的培养容器是盛有约3.0%腐殖质为底肥的壤质沙土的塑料花盆。测试植物的种子按种类分别播种。

用于苗前处理时，通过可使溶液充分分布的喷嘴将已悬浮或乳化于水中的活性化合物于播种后直接施用。细心浇灌容器以促进发芽和生长，然后盖上透明塑料布直至植物开始生根。除非这种覆盖对活性化合物产生负面影响，否则这种覆盖可使测试植物均一萌发。

用于苗后处理时，根据植物习性，在测试植物开始生长至3-15cm高时，然后用已悬浮或乳化于水中的活性化合物处理。为此目的，测试植

物可以直接播种并生长在同一容器中，或首先分别生长至苗期而后在处理前几天移栽入测试容器中. 苗后处理的施用量是0. 25, 0. 125或0. 0625kg活性物质(a. s.)/ha.

根据植物品种不同，将植物分别保持在 10-25℃或 20-35℃条件下。测试期跨度达 2-4 周。在此期间，照管好植物，并对每一处理的结果进行评估。

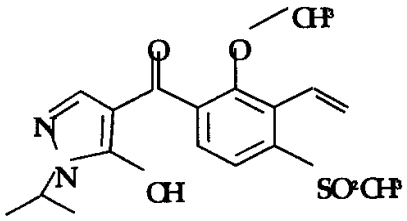
按照 0-100 的分级标准进行评估。100 指植物没有出苗，或至少地上部分被完全破坏，0 指没有伤害或生长正常。

温室试验中使用的植物优选以下种类：

符号	通用名
AMARE	苋属
CHEAL	藜属
ECHCG	稗属
POLPE	桃叶蓼
SETVI	狗尾草
SINAL	欧白芥
SOLNI	龙葵

表1

温室中苗后施用的除草活性



受试作物	施用量 (kga. s. /ha)	
	0. 125	0. 0625
ECHCG	95	95
SETVI	95	95
CHEAL	100	100
POLPE	100	100
SINAL	98	98