

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D409/06

A01N 43/56

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94194675.4

[45] 授权公告日 2001 年 6 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1067390C

[22] 申请日 1994.11.8 [24] 颁证日 2001.2.3

[21] 申请号 94194675.4

[30] 优先权

[32]1993.11.9 [33]JP [31]279211/1993

[32]1994.5.17 [33]JP [31]102528/1994

[32]1994.5.27 [33]JP [31]115338/1994

[86] 国际申请 PCT/JP94/01881 1994.11.8

[87] 国际公布 WO95/13275 日 1995.5.18

[85] 进入国家阶段日期 1996.6.27

[73] 专利权人 出光兴产株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 柴田充 那须野一郎 小池和好

坂本雅司 高嶋赖由

[56] 参考文献

EP282944

JP-平2-173 1990.1.5

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期

审查员 曾武宗

权利要求书 3 页 说明书 61 页 附图页数 5 页

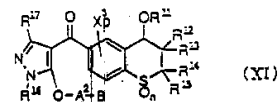
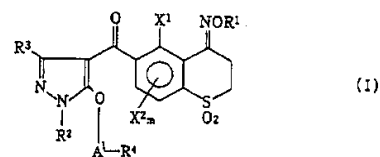
[54] 发明名称 吡唑衍生物和使用该类衍生物制造的除草剂

[57] 摘要

本发明涉及以通式(I)

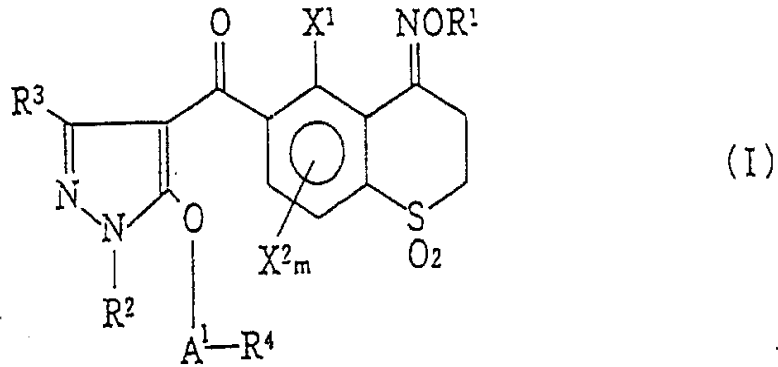
和通式(XI)

表示的吡唑衍生物,通式(I)的吡唑衍生物对水稻和玉米显示出选择性,可以用较低药量除去广泛的水田和旱地杂草。



权 利 要 求 书

1. 式 (I) 的吡唑衍生物,



其中,

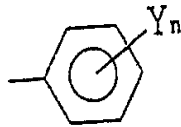
R^1 为 $C_1\sim C_6$ 烷基,

R^2 、 X^1 和 X^2 分别独立地为 $C_1\sim C_4$ 烷基,

R^3 为氢或 $C_1\sim C_4$ 烷基,

m 为0或1,

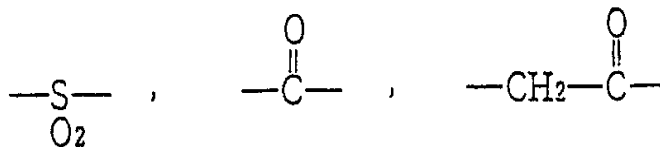
R^4 为 $C_1\sim C_{10}$ 烷基或下式基团,



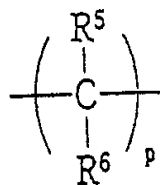
其中 Y 为卤原子、硝基、 $C_1\sim C_4$ 烷氧基或 $C_1\sim C_4$ 烷基,

n 为 0 或 1~3 的整数,

A^1 表示



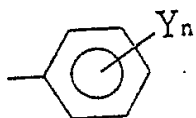
或



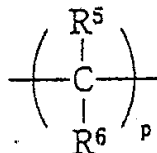
其中, R^5 和 R^6 分别独立地为氢或 $C_1\sim C_4$ 烷基,

p 为 0 或 1~4 的整数。

2. 权利要求1的吡唑衍生物，其中， R^1 为 $C_1\sim C_4$ 烷基。
3. 权利要求2的吡唑衍生物，其中， R^1 为甲基或乙基。
4. 权利要求1的吡唑衍生物，其中， R^2 、 X^1 和 X^2 分别独立地为甲基或乙基。
5. 权利要求1的吡唑衍生物，其中， R^3 为氢或甲基。
6. 权利要求1的吡唑衍生物，其中， m 为 1 时， X^2 的取代位置为噻色满环的 8 位。
7. 权利要求1的吡唑衍生物，其中， R^4 为 $C_1\sim C_4$ 烷基。
8. 权利要求1的吡唑衍生物，其中，在 R^4 的一种下列结构中， Y 为氯、氟、硝基、甲基或甲氧基。

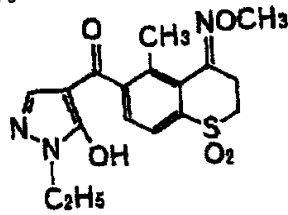


9. 权利要求1的吡唑衍生物，其中， A^1 的一种下列结构为 $-CH_2-$ 。

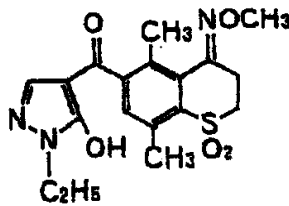


10. 一种除草剂，其特征在于，含有权利要求1~9任一项的吡唑衍生物作为有效成分。
11. 权利要求10中所述的除草剂，进一步含有选自苯氧基类、二苯醚类、三嗪类、尿素类、氨基甲酸酯类、巯基氨基甲酸酯类、酰替苯胺类、吡唑类、磷酸类、磺酰尿素类、恶草灵类除草剂的至少一种化合物。
12. 权利要求10和11的除草剂，进一步含有选自杀虫剂、杀菌剂、植物生长调节剂和肥料的至少一种物质。

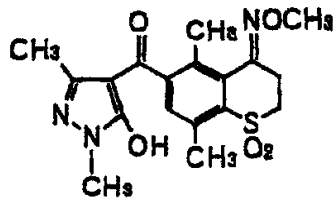
13. 4-甲氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物。



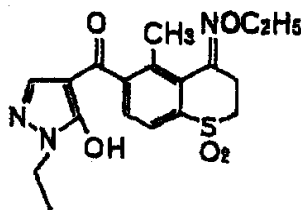
14. 4-甲氧基亚氨基-5,8-二甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物。



15. 4-甲氧基亚氨基-5,8-二甲基-6-(1,3-二甲基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物。



16. 4-乙氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物。



说明书

吡啶衍生物和使用该类衍生物制造的除草剂

技术领域

本发明涉及一类吡啶衍生物和使用这类吡啶衍生物制造的除草剂。

背景技术

对于防治杂草工作的省力化以及农业园艺作物的生产率的提高而言，除草剂是一种极为重要的药剂，因此，长期以来，除草剂的研究开发一直在积极地进行，现在多种多样的药剂已达到实用化。但是，即或在现在也希望开发具有更卓越的除草特性的新药剂，特别是不会对栽培作物产生药害、可仅对目标杂草选择性并以低剂量除去的药剂。

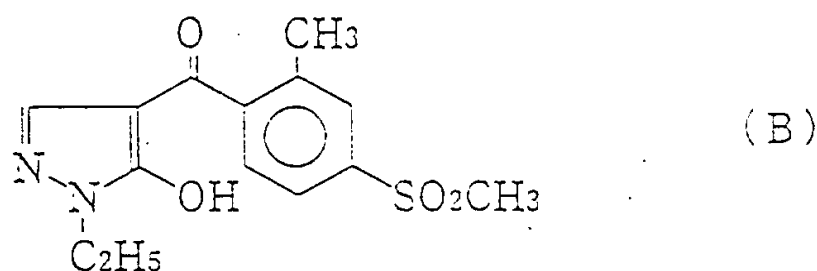
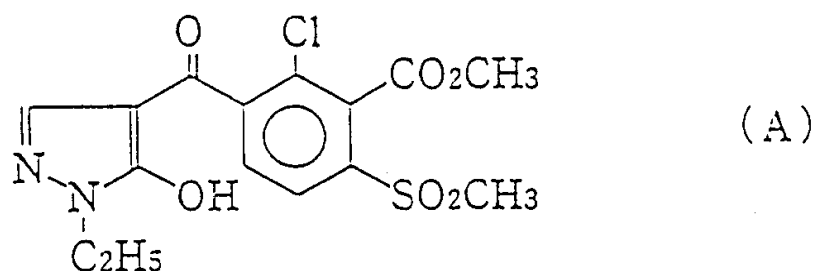
以前，玉米等作物在栽培时，使用的除草剂有：属于三嗪类除草剂的阿特拉津以及属于酰替苯胺类除草剂的草不绿和丙草安，但是，阿特拉津对禾本科杂草的活性低，而草不绿和丙草安则对阔叶杂草的活性低。因此，迄今为止，要用单一的药剂来同时除去禾本科杂草和阔叶杂草仍然是困难的。而且，这些除草剂必须使用较大的药量，因此对环境不利。

另外，在水田中伴随水稻一起生长的种种杂草，已知的例如有：稗等一年生的禾本科杂草；伞莎草等一年生的莎草科杂草；雨久花属、紫水苋菜等一年生的阔叶杂草；矮慈菇、大叶眼子菜、泽泻、蕹草、牛毛毡、水莎草、荸荠、慈菇、水芹等多年生杂草，因此，对于水稻种植工作来说，极为重要的一点是要既能除去上述这

些杂草，同时又不会对水稻带来药害，而且也不会产生环境污染，只要少量喷洒即可达到高效除草。一般来说，已知的一点是，对稗具有高除草活性的药剂容易给水稻带来药害，因此，开发一种对属于禾本科杂草的稗具有高除草活性，同时对水稻与稗两类属间具有优良选择性的药剂就成为一项特别重要的课题。

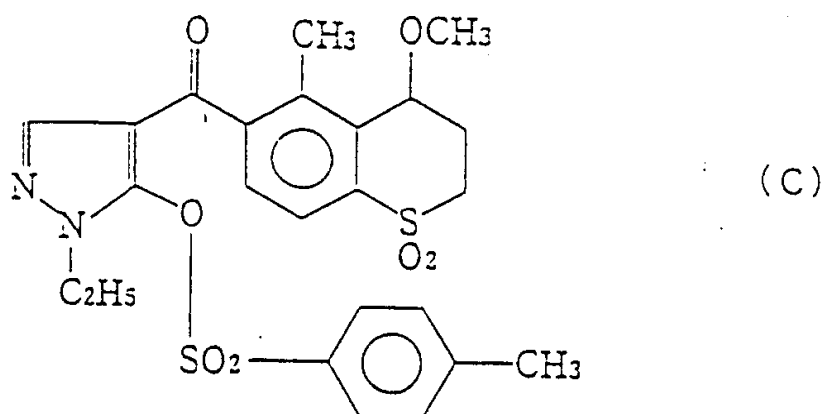
现已公知，特定的 4-苯酰基吡唑衍生物具有除草活性（参见特开昭 63-122672 号、特开昭 63-122673 号、特开昭 63-170365 号、特开平 1-52759 号、特开平 2-173 号、特开平 2-288866 号公报）。

以下分别示出这些公报中记载的 4-苯酰基吡唑衍生物的代表例（A）、（B）〔（A）：特开平 2-173 公报中的化合物 No.35，（B）：特开昭 63-122672 号公报中的化合物 No.1〕。



然而，至此公开的这些 4-苯酰基吡唑衍生物虽然具有除草活性，但却不十分实用，特别是对于稗、狗尾草等禾本科杂草的除草活性十分低劣。而且，在将其作为水田用除草剂使用的情况下，它在水稻与禾本科杂草之间的选择性很差，因此有时可能会对水稻带来药害。

因此，本发明者们建议使用一类具有硫色满环的吡唑衍生物，而且已提出了专利申请（参照 PCT/JP93/00274 号；WO93/18031 号公报）。以下示出这些公开说明书中记载的化合物的代表例 C（化合物 No.66）。



然而，该化合物虽具有高除草活性，但不能充分满足对水稻的安全性。

本发明鉴于上述实际情况并以此为目的，提供一类对玉米和水稻没有药害，并且能以低药量除去广泛的旱地杂草和水田杂草，特别是水田中的稗的吡唑衍生物和使用该类衍生物制造的除草剂。

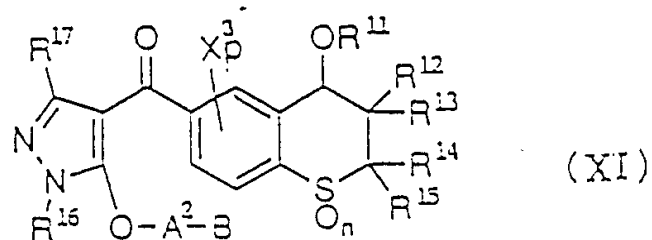
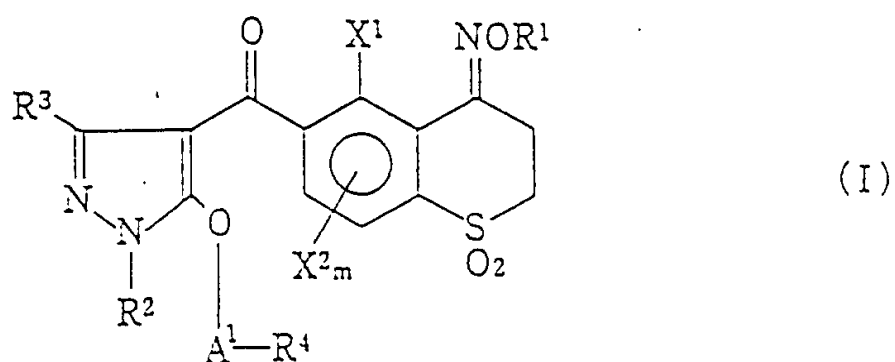
发明的公开

为了达到上述目的，本发明者们进行了精心的研究，结果发现，下述通式 (I) 表示的新型化合物显示出对玉米和水稻的选择

性，可以用低药量除去广泛的旱地和水田杂草，从而完成本发明。

而且发现下述通式 (XI) 表示的吡唑衍生物对水稻没有药害，可以用低药量除去广泛的旱地和水田杂草，特别是水田中的稗、伞莎草，从而完成本发明。

因此，本发明的要点是以通式 (I) 表示的吡唑衍生物，以及以通式 (XI) 表示的吡唑衍生物：



对图面的简单说明

图1 为本发明以式 (I) 表示的吡唑衍生物的制造流程图。

图2 为式 (II) 化合物的制造流程图。

图3 为式 (IV) 化合物的制造流程图。

图4 为起始原料之一的 4-甲氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-羰基)硫色满-1,1-二氧化物的制造流程图。

图5 为本发明以式 (XI) 表示的吡唑衍生物的制造流程图。

实施发明的最佳方式

首先, 说明以通式 (I) 表示的吡唑衍生物。

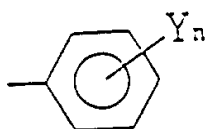
表示该吡唑衍生物的式 (I) 中, R^1 为 $C_1\sim C_6$ 烷基, 即甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基, 丙基、丁基、戊基和己基可以是直链的、环状的或带有支链的基团。优选是 R^1 为 $C_1\sim C_4$ 烷基, 更优选甲基、乙基。

R^2 、 X^1 、 X^2 分别独立地为 $C_1\sim C_4$ 烷基, 作为 $C_1\sim C_4$ 烷基, 有甲基、乙基、丙基、丁基, 丙基和丁基可以是直链的、环状的或带有支链的基团。优选地, R^2 、 X^1 、 X^2 为甲基或乙基。

R^3 为氢或 $C_1\sim C_4$ 烷基, 作为 $C_1\sim C_4$ 烷基, 可以举出上述 R^2 、 X^1 、 X^2 中示例的那些。优选地, R^3 为氢或甲基, 更优选为氢。丙基和丁基可以是直链的, 也可以是带有支链的基团。

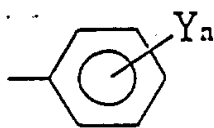
m 表示 X^2 的数目, 为 0 或 1。 m 为 1 的时候, X^2 的取代位置优选为 8 位。

R^4 为 $C_1\sim C_{10}$ 烷基或下式基团,



作为 R^4 的 $C_1\sim C_{10}$ 烷基的具体例子, 可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基, 丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基可以是直链的、环状的或带有支链的基团。优选地, R^4 为 $C_1\sim C_4$ 烷基。

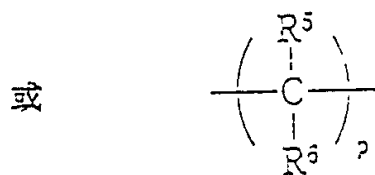
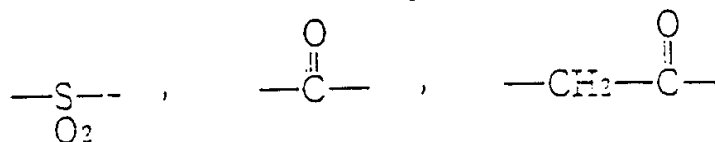
作为 R^4 的下式基团中



Y 为卤原子、硝基、C₁~C₄ 烷氧基或 C₁~C₄ 烷基，作为卤原子，可以举出氟、氯、溴、碘，作为 C₁~C₄ 烷基，可以举出上述 R² 中示例的那些。优选地，Y 为氯、氟、硝基、甲基或甲氧基。

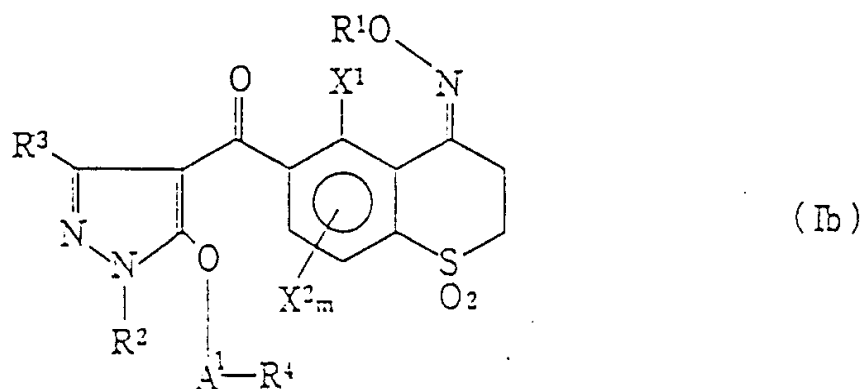
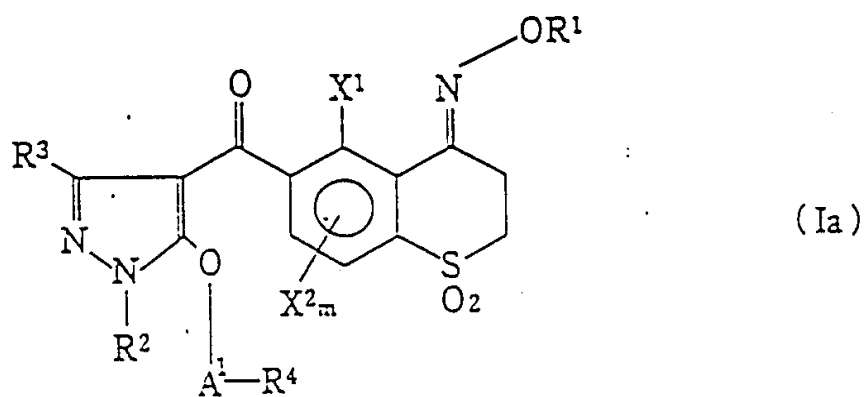
n 表示 Y 的数目，为 0 或 1-3 的整数。

A¹ 为



R⁵ 和 R⁶ 分别独立地为氢或 C₁~C₄ 烷基，p 为 0 或 1-4 的整数。作为 R⁵ 和 R⁶ 的 C₁~C₄ 烷基，可以举出上述 R²、X¹、X² 中示例的那些。

而且，式 (I) 表示的吡唑衍生物中，存在下述式 (Ia)、(Ib) 那样的烷氧基亚氨基几何异构体，本发明的吡唑衍生物可以是全部的异构体以及它们的混合物。m=1 时，取代基 X² 可以在 7 位或 8 位上结合，优选如上所述的在 8 位上结合。



以下说明通式 (XI) 表示的吡唑衍生物。

表示该吡唑衍生物的式 (XI) 中, R^{11} 为 $C_1\sim C_6$ 烷基, 即甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基, 其中丙基、丁基、戊基和己基可以是直链的, 也可以是带有支链的基团。 R^{11} 优选为 $C_1\sim C_4$ 烷基, 更优选为甲基、乙基或异丙基。

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 各自独立地为氢或 $C_1\sim C_4$ 烷基, 作为 $C_1\sim C_4$ 烷基, 为甲基、乙基、丙基、丁基, 其中丙基和丁基可以是直链的, 也可以是带有支链的基团。 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 优选为氢或甲基, 更优选为氢。

R^{16} 为 $C_1\sim C_4$ 烷基, 作为其具体例子, 可以举出上述 $R^{12}\sim R^{15}$

中示例的那些。R¹⁶ 优选为甲基、乙基。

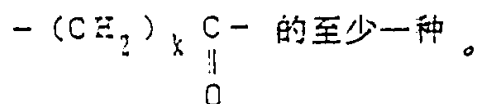
R¹⁷ 为氢或 C₁~C₄ 烷基，作为 C₁~C₄ 烷基，可以举出上述 R¹²~R¹⁶ 中示例的那些。R¹⁷ 优选为氢或甲基。

X³ 为 C₁~C₄ 烷基或卤原子，作为前者 C₁~C₄ 烷基，可以举出上述 R¹²~R¹⁶ 中示例的那些，另一方面，作为后者卤原子，可以举出氯、溴、碘、氟。X³ 优选为 C₁~C₄ 烷基，更优选为甲基。

p 表示 X³ 的数目，为 0、1、2 的整数。p 为 2 时，多个 X³ 可以相同，也可以不同。优选的 p 为 1 或 2，作为取代位置，优选 5 位或 5 位和 8 位两处取代。

n 表示与硫原子结合的氧原子数，为 0、1、2 的整数。此处，n = 0 的场合为硫化物，n = 1 的场合为亚砷，n = 2 的场合为砷。优选 n = 2 (砷)。

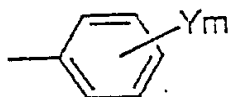
A² 为选自 -CR¹⁸R¹⁹-



此处 A² 中的 R¹⁸、R¹⁹ 分别独立地为氢、C₁~C₄ 烷基，作为 C₁~C₄ 烷基，可以举出上述 R¹²~R¹⁶ 中示例的那些。R¹⁸、R¹⁹ 优选为氢。

而且 A² 中的 k 表示亚甲基链的数目，为 0~3 的整数，优选为 0 或 1。另外，k = 0 时，没有亚甲基，A² 为羰基。

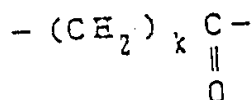
B 为选自 C₁~C₁₂ 烷基、环烷基和下式基团的至少一种，



B 中的 Y 为氢、C₁~C₄ 烷基、C₁~C₄ 烷氧基、C₁~C₄ 卤代烷基、硝基或卤原子，

m 表示 Y 的数目，为 1 或 2 的整数。

A² 为下式基团时，k 优选为 0 或 1，



作为 B，可以举出 C₁~C₁₂ 烷基、环烷基或卤原子取代或不取代的苯基。

A² 为 -CR¹⁸R¹⁹- 基团时，R¹⁸、R¹⁹ 优选为氢，作为 B 可以举出苯基。

以通式 (XI) 表示的吡唑衍生物中存在不对称碳原子，存在各种异构体，本发明的吡唑衍生物包含了全部的异构体和它们的混合物。

本发明的除草剂含有作为有效成分的选自式 (I) 表示的本发明新型吡唑衍生物和式 (XI) 表示的本发明新型吡唑衍生物的至少一种，将这些化合物与溶剂等液态担体或矿物质微粉等固体担体混合，可以制成水合剂、乳剂、粉剂、粒剂等形态的制剂来使用。制剂化的时候，为了赋予乳化性、分散性、展开性等，可以添加表面活性剂。

本发明除草剂以水合剂形态使用的场合下，通常可以按本发明的吡唑衍生物 10~55 重量%、固体担体 40~88 重量% 以及表面活性剂 2~5 重量% 的比例配合来调制并使用组合物。

而且，以乳剂形态使用的场合下，通常可以按本发明的吡唑衍生物 20~50 重量%、溶剂 35~75 重量% 以及表面活性剂 5~15

重量%的比例配合来调制。

而且，以粉剂形态使用的场合下，通常可以按本发明的吡唑衍生物 1-15 重量%、固体担体 80-97 重量%以及表面活性剂 2-5 重量%的比例配合来调制。

再有，以粒剂形态使用的场合下，可以按本发明的吡唑衍生物 1-15 重量%、固体担体 80-97 重量%以及表面活性剂 2-5 重量%的比例配合来调制。

此处作为固体担体可以使用矿物质的微粉，作为这种矿物质微粉，可以举出例如硅藻土、消石灰等氧化物、磷灰石等磷酸盐、石膏等硫酸盐、滑石、热电铁氧体、粘土、高岭土、膨润土、酸性白土、胶态氧化硅、石英粉末、氧化硅粉末等硅酸盐等。

而且，作为溶剂可以使用有机溶剂，具体地可以举出苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃、邻氯甲苯、三氯乙烷、三氯乙烯等氯化烃、环己醇、戊醇、乙二醇等醇类、异佛尔酮、环己酮、环己烯基-环己酮等酮类、丁基溶纤剂、乙醚、甲基乙基醚等醚类、醋酸异丙酯、醋酸苄基酯、苯二甲酸甲酯等酯类、二甲基甲酰胺等酰胺类或它们的混合物。

再有，作为表面活性剂，可以使用阴离子型、非离子型、阳离子型或两性离子型（氨基酸、甜菜碱等）的任何一种。

本发明除草剂中，可以含有作为有效成分的上述通式（I）表示的吡唑衍生物和/或通式（XI）表示的吡唑衍生物，同时，可根据需要含有其他的除草活性成分。作为这种其他除草活性成分，可以举出过去公知的除草剂，例如苯氧基类、二苯醚类、三嗪类、尿素类、氨基甲酸酯类、巯基氨基甲酸酯类、酰替苯胺类、吡唑类、磷酸类、磺酰尿素类、恶草灵类等，可以从这些除草剂中适宜选择

来使用。

再有，本发明的除草剂可根据需要与杀虫剂、杀菌剂、植物生长调节剂、肥料等混合使用。

本发明的式 (I) 表示的新型吡唑衍生物，可以按照图 1 所示的方法制造 (图 1 中， X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 m 、 n 、 p 、 A^1 、 R^5 、 R^6 表示已定义的基团，Hal 表示卤原子。) 。

该方法中，式 (III) 的反应试剂对式 (II) 的起始原料的摩尔比率优选为 1 : 1 ~ 1 : 3。而且，为了捕集反应副产的卤化氢，优选使用对式 (II) 的起始原料等量以上摩尔比率的碳酸钠、碳酸钾、三乙胺、吡啶等碱。反应温度优选从室温至所用溶剂沸点的范围内。而且，作为该反应中所用的溶剂，可以举出苯、甲苯等芳香烃、乙醚等醚类、二氯甲烷、氯仿等卤化烃类。

而且，也可以使用这些溶剂与水的两相溶剂，该场合下，通过向反应体系内加入例如冠醚、苄基三乙基氯化铵等相转移催化剂，可获得好的结果。

图 1 中作为起始原料使用的式 (II) 化合物可根据图 2 所示的方法来制造。

即，在脱水剂，例如 N,N - 二环己基碳化二亚胺 (以下简称为 DCC) 和碱的存在下，在惰性溶剂中使式 (IX) 化合物与式 (IV) 化合物反应，制造式 (II) 化合物。

该方法中，式 (IX) 化合物优选使用式 (IV) 化合物的 1.0~3.0 倍摩尔。DCC 优选使用式 (IV) 化合物的 1.0~1.5 倍摩尔。与 DCC 同时使用的碱没有特别的限定，优选使用式 (IV) 化合物的 0.5~2.0 倍摩尔的碳酸钾、碳酸钠等。惰性溶剂只要对反应为惰性就没有特别的限定，优选叔丁醇、叔戊醇、异丙醇。反应温

度可以从室温至溶剂沸点，优选 50~100℃。

另外，上述方法中，作为反应试剂使用的式 (IX) 表示的吡唑化合物可以按照例如特开昭 61-257974 号公报中记载的方法来制造。

再有，图2的方法中，作为起始原料使用的式 (IV) 化合物可以按照图3的方法来制造。

图3中作为起始原料使用的式 (VIII) 表示的硫色满-4-酮类可以以各种方法来制造，可以举出例如特开昭 58-198483号公报、国际公开 WO 88/06155 号公报、Canadian Journal of Chemistry (CAN. J. CHEM) 51 卷 839 页 (1973 年) 等中记载的方法。

图3中酮 (VIII) 肟化的肟 (VI) 的合成，是在水或有机溶剂 (例如乙醇、甲醇、醋酸) 中，在酸催化剂 (例如盐酸等) 或碱催化剂 (例如吡啶、苯胺、氢氧化钠、碳酸钠) 的存在下，在 0℃ - 溶剂 (水或有机溶剂) 的回流温度下，使酮 (VIII) 与烷氧基胺 (VII) 进行反应。作为一个实例，优选在乙醇中，在吡啶的存在下，在回流温度下进行反应。该反应中，优选使用对酮 (VIII) 1.0~5.0 倍摩尔，特别优选使用 1.0~2.0 倍摩尔的烷氧基胺 (VII)。

其次，使获得的肟 (VI) 与镁 (Mg) 反应来制成格利雅试剂，使其与二氧化碳 (CO₂) 反应，获得包含在式 (V) 的芳香族羧酸衍生物中的硫化物。作为溶剂，优选使用乙醚、四氢呋喃等醚类。反应温度优选 -78℃ - 50℃，特别优选 0 - 50℃。

用于获得格利雅试剂的镁 (Mg) 的用量，优选为肟 (VI) 的 1.0 - 5.0 倍摩尔。该格利雅化反应在碘甲烷那样的烷基碘或溴乙烷那样的烷基溴等的共存下进行反应时，该反应平稳进行，故而是优选的做法。此时所用的卤代烷的量，优选为肟 (VI) 的 0.1~3.0 倍

摩尔。

格利雅试剂与二氧化碳 (CO_2) 的反应, 可通过向溶剂中的格利雅试剂中吹入由高压气瓶出来的二氧化碳气, 或是通过吹入由干冰 (固体碳酸) 产生的二氧化碳气来进行。而且, 也可以直接将干冰加入格利雅试剂中使其反应。

最后, 用 2 当量以上的氧化剂, 将硫原子氧化成砷, 由此获得式 (IV) 化合物。作为氧化剂, 优选可以使用的是过氧化氢。

而且本发明的式 (XI) 表示的新型吡唑衍生物可以按照图 5 所示的反应来制造。

(图 5 中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 X^3 、 Y 、 k 、 p 、 m 、 n 、 A^2 、 B 表示通式 (XI) 中已定义的基团, Hal 表示卤原子。)

在碱的存在下, 使式 (XI_H) 表示的起始原料与式 (XII) 表示的 $\text{B}-\text{A}^2-\text{Hal}$ ($\text{B}-\text{A}^2-$ 表示通式 (XI) 中已定义的基团, Hal 表示卤原子) 在惰性溶剂中反应, 由此可以获得式 (XI) 表示的本发明的吡唑衍生物。

该步骤中, 式 (XI_H) 化合物与式 (XII) 化合物的摩尔比率优选为 1:1 - 1:3, 而且为了捕集反应副产的卤化氢, 优选使用对式 (XI_H) 的起始物质等量以上摩尔比率的碳酸钠、碳酸钾、三乙胺、吡啶等碱。反应温度优选为从室温至所用溶剂沸点的范围内。而且, 作为用于反应的溶剂, 可以举出苯、甲苯等芳香族烃类、乙醚等醚类、丁酮等酮类、二氯甲烷、氯仿等卤化烃类的溶剂。而且, 也可以使用这些溶剂与水的两相溶剂, 该场合下, 向反应体系中加入例如冠醚、苄基三乙基氯化铵等相转移催化剂, 由此可获得较好的结果。

另外，作为起始物质使用的式 (XI_H) 表示的吡唑衍生物可以按例如 WO 93/18031 号公报中记载的方法来合成。

以下用实施例进一步说明本发明。

[本发明化合物 (I) 的制造实施例]

[制造实施例 1]

向 100 ml 的茄型烧瓶中加入作为起始原料的 4-甲氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物 1.1 g (2.9 毫摩尔)，加入二氯甲烷 20 ml 使其溶解。接着，加入溶解于 20 ml 蒸馏水中的碳酸钾 0.41 g。再加入溶解于 5 ml 二氯甲烷中的作为反应试剂的正丙烷磺酰氯 0.6 g (4.2 毫摩尔)，再加入作为催化剂的苄基三乙基氯化铵 0.05 g。这样在室温下搅拌 24 小时使其反应。反应结束后，分离出二氯甲烷层，用无水硫酸钠干燥，然后，于减压下蒸馏除去二氯甲烷。获得的油状物用填充硅胶的柱子精制。展开溶剂使用醋酸乙酯与正己烷的混合物。

通过以上操作，获得 0.88 g 固态 4-甲氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-正丙烷磺酰氧基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物 (化合物 1)。收率为 62%。

[制造实施例 2]

作为起始原料使用 4-甲氧基亚氨基-5,8-二甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物，除此之外，进行与制造实施例 1 同样的操作，以收率 48% 获得 4-甲氧基亚氨基-5,8-二甲基-6-(1-乙基-5-正丙烷磺酰氧基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物 (化合物 2)。

〔制造实施例 3〕

作为起始原料，使用4-甲氧基亚氨基-5,8-二甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物，作为反应试剂使用对甲苯磺酰氯，除此之外，进行与制造实施例1同样的操作，以收率42%获得4-甲氧基亚氨基-5,8-二甲基-6-(1-乙基-5-对甲苯磺酰氧基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物(化合物3)。

〔制造实施例 4-11〕

作为反应试剂，分别用甲烷磺酰氯、乙烷磺酰氯、正丁烷磺酰氯、正辛烷磺酰氯、对甲苯磺酰氯、邻甲苯磺酰氯、对硝基苯磺酰氯、对甲氧基苯磺酰氯代替制造实施例1中的正丙烷磺酰氯，除此之外，按与实施例1相同的方法获得化合物4-11。

〔制造实施例 12-17〕

作为起始原料，使用4-甲氧基亚氨基-5,8-二甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物，作为反应试剂分别使用异丙烷磺酰氯、正丙烷磺酰氯、苯磺酰氯、对氯苯磺酰氯、对氟苯磺酰氯、3,4-二氟苯磺酰氯，除此之外，按与制造实施例1相同的方法获得化合物12-17。

〔制造实施例 18 和 19〕

作为起始原料，使用4-甲氧基亚氨基-5,8-二甲基-6-(1,3-二甲基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物，作为反应试剂分别使用正丙烷磺酰氯和对甲苯磺酰氯，除此之外，按与制造实施例1相同的方法获得化合物18和19。

〔制造实施例 20〕

向100 ml的茄形烧瓶中，加入作为起始原料的4-甲氧基亚

氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物 0.4 g (1.1 毫摩尔), 加入二氯甲烷 10 ml 使其溶解。接着, 加入三乙胺 0.14 g。再加入作为反应试剂的溶解于 5 ml 二氯甲烷中的乙酰氯 0.10 g (1.3 毫摩尔), 于室温下搅拌 4 小时使其反应。反应结束后, 加入水 10 ml, 分离出二氯甲烷层, 用饱和食盐水洗涤二氯甲烷后, 用无水硫酸钠干燥, 于减压下蒸馏除去二氯甲烷。获得的油状物用填充硅胶的柱子精制。展开溶剂使用醋酸乙酯与正己烷的混合物。

由以上的操作获得 4-甲氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-乙酰氧基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物 (化合物 20)。

[制造实施例 21 - 24]

用丙酰氯、正丁酰氯、正戊酰氯、正庚酰氯代替制造实施例 20 中的乙酰氯, 除此之外, 按与制造实施例 20 相同的方法获得化合物 21 - 24。

[制造实施例 25]

作为起始原料, 使用 4-甲氧基亚氨基-5,8-二甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物, 作为反应试剂使用正丁酰氯, 除此之外, 按与制造实施例 20 相同的方法获得化合物 25。

[制造实施例 26]

将 4-甲氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物 0.4 g (1.1 毫摩尔)、苯甲酰甲基溴 0.23 g (1.2 毫摩尔)、碳酸钾 0.15 g 加入丙酮 10 ml 中, 加热搅拌 8 小时。滤去不溶物后蒸馏除去丙酮, 将残渣溶解于

醋酸乙酯中，用饱和食盐水洗涤该溶液后，用无水硫酸钠干燥。减压蒸馏除去醋酸乙酯后，采用柱色谱法（己烷/醋酸乙酯）以收率52%获得目的产物4-甲氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-苯甲酰甲基氧基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物（化合物26）。

〔制造实施例27〕

用氯丙酮代替制造实施例26中的苯甲酰甲基溴，除此之外，按与制造实施例26相同的方法获得化合物27。

〔制造实施例28和29〕

作为起始原料，使用4-甲氧基亚氨基-5,8-二甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物，作为反应试剂分别使用苯甲酰甲基溴和苄基溴，除此之外，按与制造实施例26相同的方法获得化合物28和29。

〔制造实施例30和31〕

作为起始原料，使用4-乙氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物，作为反应试剂，分别使用正丙烷磺酰氯和对甲苯磺酰氯，除此之外，进行与制造实施例1相同的操作，分别以收率52%、37%获得4-乙氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-正丙烷磺酰氧基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物（化合物30）和4-乙氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-对甲苯磺酰氧基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物（化合物31）。

〔制造实施例32〕

作为起始原料，使用4-乙氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物，作为

反应试剂，使用苯甲酰甲基溴，除此之外，进行与制造实施例26相同的操作，以收率28%获得4-乙氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-苯甲酰甲基氧基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物(化合物32)。

[制造实施例33]

作为起始原料，使用4-乙氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物，作为反应试剂，使用环己烷碳酰氯，除此之外，进行与制造实施例20相同的操作，以收率50%获得4-乙氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-环己烷碳酰氧基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物(化合物33)。

制造实施例1-33中所用的起始原料、反应试剂和获得的化合物的结构与收率示于表1-8中，所得的化合物的物性示于表9-17中。

表 1

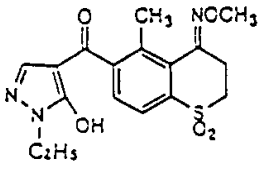
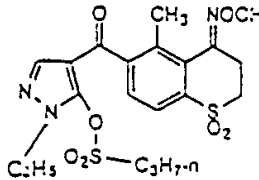
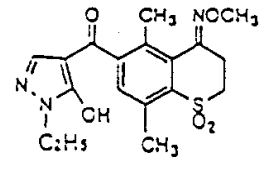
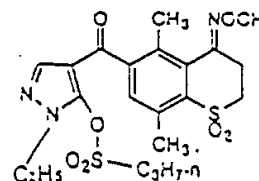

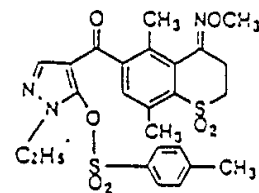
制造实施例 No.	起始物质	反应试剂	所得化合物	收率
1		$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$		62 %
2		$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$		48 %
3	同上			42 %

表 2

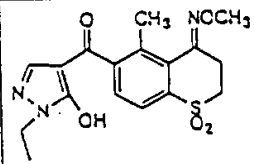
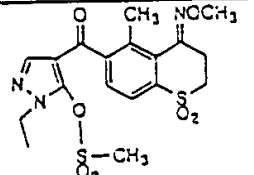
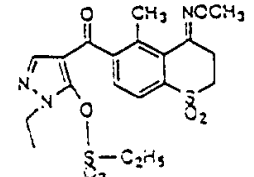
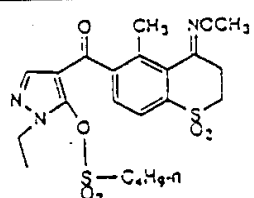
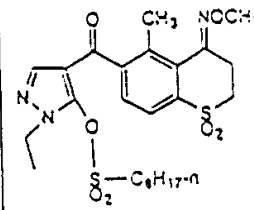
制造实施例 No.	起始物质	反应试剂	所得化合物	收率
4		$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$		67 %
5	同上	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$		55 %
6	同上	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{Cl}$		72 %
7	同上	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{Cl}$		93 %

表 3

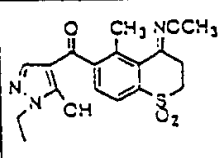

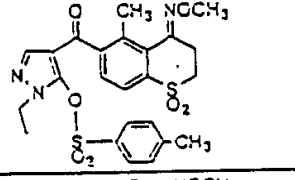
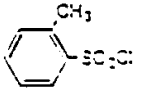
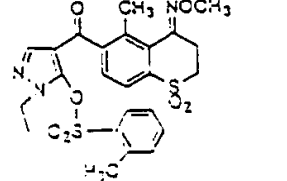

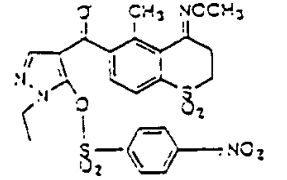
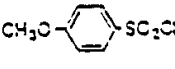
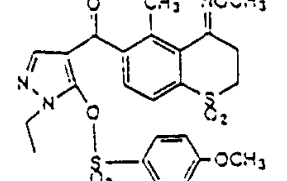
制造 实施例 No.	起始物质	反应试剂	所得化合物	收率
8				71 %
9	同上			85 %
10	同上			83 %
11	同上			82 %

表 4

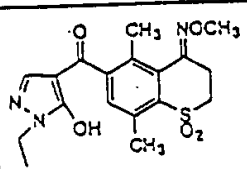
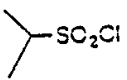
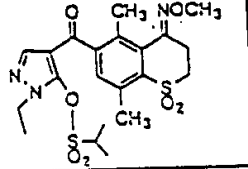
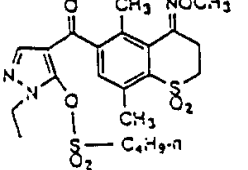
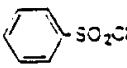
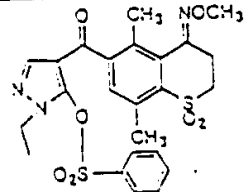
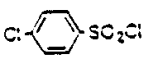
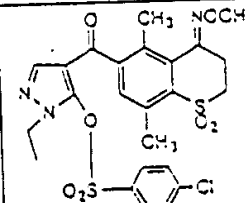
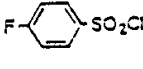
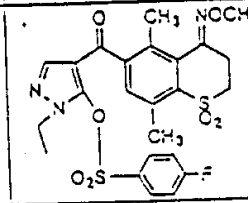
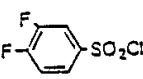
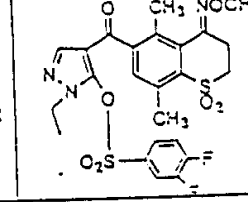
制造实施例 No.	起始物质	反应试剂	所得化合物	收率
12				58 %
13	同上	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{Cl}$		79 %
14	同上			34 %
15	同上			88 %
16	同上			91 %
17	同上			89 %

表 5

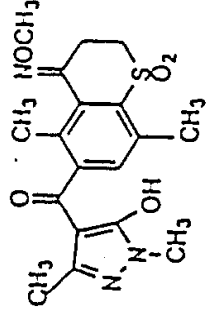
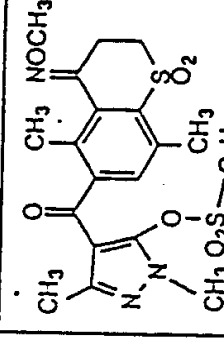

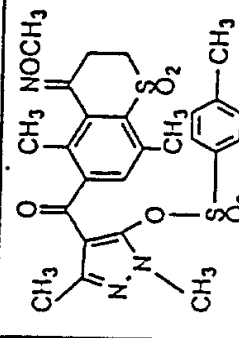
制造实施例 No.	起始物质	反应试剂	所得化合物	收率
18		$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$		68 %
19	同上			70 %

表 6

制造实施例 No.	起始物质	反应试剂	所得化合物	收率
20		CH_3COCl		45 %
21	同上	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$		61 %
22	同上	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COCl}$		74 %
23	同上	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COCl}$		53 %
24	同上	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{COCl}$		69 %
25		$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COCl}$		79 %

表 7

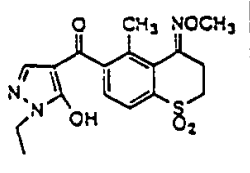
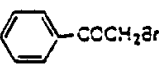
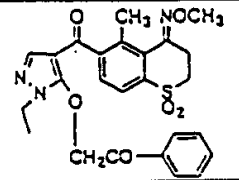
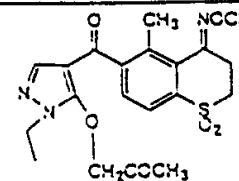
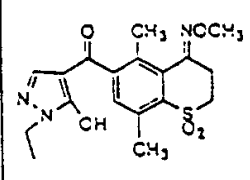
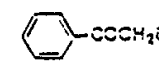
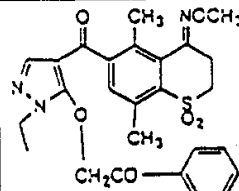
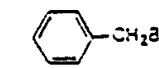
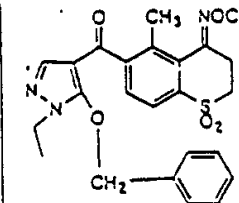
实施例 No.	起始物质	反应试剂	所得化合物	收率
26				51
27	同上	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$		41 %
28				57 %
29	同上			65 %

表 8

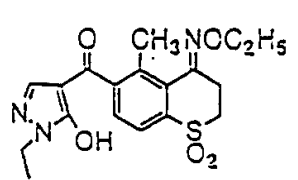
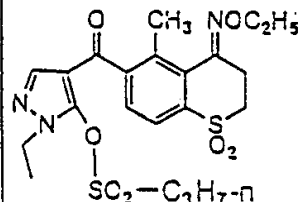
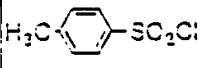
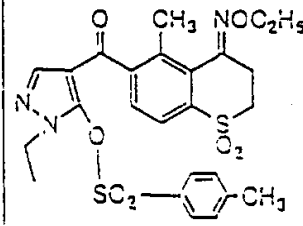
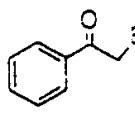
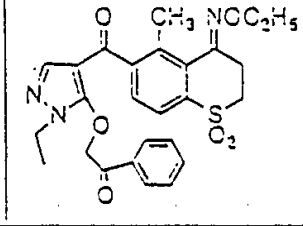
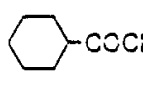
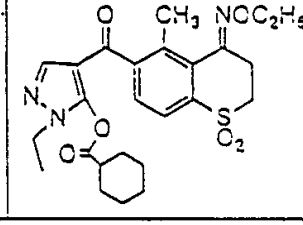
制造实施例 No.	起始物质	反应试剂	所得化合物	收率 (%)
30		$C_3H_7SO_2Cl$		52
31	同上			37
32	同上			28
33	同上			50

表 9

制造 实施例 No.	化合物 No.	NMR(ppm) 内标: 四甲基甲硅烷 溶剂: 重三氟甲烷	I R(cm^{-1})	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)
1	1	1.18(3H,t) 1.52(3H,t) 2.0~2.2(2H,m) 2.52(3H,s) 3.35(4H,t) 3.73(2H,t) 4.06(3H,s) 4.23(2H,q) 7.45(H,s) 7.48(H,d) 7.96(H,d)	3000,2960 1665 1135,1325 1190,1395	146.0~150.7
2	2	1.18(3H,t) 1.52(3H,t) 2.0~2.2(2H,m) 2.43(3H,s) 2.73(3H,s) 3.35(4H,t) 3.73(2H,t) 4.02(3H,s) 4.23(2H,q) 7.09(H,s) 7.47(H,s)	3000,2970 1670 1130,1325 1180,1395	158.8~162.1
3	3	1.51(3H,t) 2.39(3H,s) 2.47(3H,s) 2.57(3H,s) 3.34(4H,t) 4.02(3H,s) 4.20(2H,q) 7.03(H,s) 7.40(2H,d) 7.52(H,s) 7.91(2H,d)	2990,2940 1665 1120,1310 1180,1390	玻璃状物质

表 10

制造 实施例 No	化合物 No	NMR (ppm) 内标: 四甲基硅烷 溶剂: 重三氟甲烷	IR (cm ⁻¹)	熔点 (°C)
4	4	1.52(3H, t), 2.52(3H, s) 3.3-3.4(4H, m) 3.65(3H, s), 4.07(3H, s) 4.23(2H, q), 7.42(1H, s) 7.46(1H, d), 7.95(1H, d)	2950 1660 1320 1190	---
5	5	1.52(3H, t), 1.66(3H, t) 2.52(3H, s), 3.3-3.5(4H, m) 3.79(2H, q), 4.07(3H, s) 4.25(2H, q), 7.44(1H, s) 7.46(1H, d), 7.94(1H, d)	2980 1670 1320 1190	---
6	6	1.02(3H, t) 1.51(3H, t) 1.5-2.2(4H, m), 2.52(3H, s) 3.2-3.5(4H, m), 3.6-3.9(2H, m) 4.05(3H, s), 4.23(2H, q) 7.43(1H, s) 7.45(1H, d) 7.95(1H, d)	2950 1660 1320 1130	151.9~ 155.3
7	7	0.89(3H, t), 1.1-1.7(12H, m) 2.52(3H, s), 3.3-3.5(4H, m) 3.6-3.9(2H, m), 4.07(3H, s) 4.23(2H, q), 7.44(1H, s) 7.46(1H, d), 7.96(1H, d)	2940 1660 1320 1120	---

表 11

制造 实施例 No	化合物 No	NMR (ppm) 内标: 四甲基硅烷 溶剂: 重三氯甲烷	IR (cm ⁻¹)	熔点(°C)
8	8	1.49(3H, t), 2.47(3H, s) 2.49(3H, s), 3.3-3.5(4H, m) 4.05(3H, s), 4.17(2H, q) 7.35(1H, s), 7.4-8.0(6H, m)	2950 1680 1320 1130	玻璃状
9	9	1.50(3H, t), 2.0-2.9(5H, m) 3.2-3.4(4H, m), 4.05(3H, s) 4.19(2H, q), 7.2-8.0(7H, m)	2970 1680 1330 1140	---
10	10	1.56(3H, t), 2.44(3H, s) 3.3-3.5(4H, m), 4.07(3H, s) 4.28(2H, q), 7.33(1H, d) 7.39(1H, s), 7.90(1H, d) 8.40(4H, ABq)	2970 1660 1320 1130	137 (分解)
11	11	1.50(3H, t), 2.50(3H, s) 3.2-3.4(4H, m), 3.90(3H, s) 4.03(3H, s), 4.19(2H, q) 7.02(2H, d), 7.31(1H, d) 7.54(1H, s), 7.37(1H, d) 7.90(2H, d)	2950 1650 1320 1120	玻璃状

表 12

制造 实施例 No	化合物 No	NMR (ppm) 内标: 四甲基甲硅烷 溶剂: 重三氯甲烷	I R (cm ⁻¹)	熔点 (°C)
1 2	1 2	1.52(3H, t), 1.61(6H, d) 2.43(3H, s), 2.72(3H, s) 3.3-3.5(4H, m), 4.02(3H, s) 4.22(2H, q), 7.19(1H, s) 7.50(1H, s)	2980 1670 1320 1130	180.4~ 182.2
1 3	1 3	1.01(3H, t), 1.4-1.7(5H, m) 1.8-2.3(2H, m), 2.43(3H, s) 2.72(3H, s), 3.2-3.5(4H, m) 3.6-3.9(2H, m), 4.02(3H, s) 4.22(2H, q), 7.18(1H, s) 7.46(1H, s)	2950 1660 1320 1120	171.7~ 175.5
1 4	1 4	1.51(3H, t), 2.39(3H, s) 2.66(2H, s), 3.2-3.4(4H, m) 4.01(3H, s), 4.19(2H, q) 7.04(1H, s), 7.53(1H, s) 7.5-8.2(5H, m)	2950 1660 1310 1120	---
1 5	1 5	1.53(3H, t), 2.37(3H, s) 2.68(3H, s), 3.2-3.5(4H, m) 4.02(3H, s), 4.24(2H, q) 7.04(1H, s), 7.50(1H, s) 7.60(2H, d), 8.01(2H, d)	2960 1670 1320 1140	---
1 6	1 6	1.54(3H, t), 2.39(3H, s) 2.69(3H, s), 3.3-3.5(4H, m) 4.02(3H, s), 4.24(2H, q) 7.06(1H, s), 7.2-7.4(2H, m) 7.52(1H, s), 8.0-8.2(2H, m)	2950 1670 1310 1130	---

表 13

制造 实施例 No	化合物 No	NMR (ppm) 内标: 四甲基硅烷 溶剂: 重三氯甲烷	IR (cm ⁻¹)	熔点 (°C)
17	17	1.54(3H, t), 2.38(3H, s) 2.69(3H, s), 3.2-3.5(4H, m) 4.02(3H, s), 4.26(2H, s) 7.07(1H, m), 7.2-7.5(1H, m) 7.49(1H, s), 7.3-3.1(2H, m)	2950 1670 1320 1140	189.2~ 191.4
18	18	1.09(3H, t), 1.7-2.1(2H, m) 2.08(3H, s), 2.42(3H, s) 2.72(3H, s), 3.1-3.4(3H, m) 3.31(3H, s), 4.02(3H, s) 7.15(1H, s)	2970 1660 1330 1140	---
19	19	2.24(3H, s), 2.45(6H, s) 2.61(3H, s), 3.3-3.5(4H, m) 3.66(3H, s), 4.02(3H, s) 7.02(1H, s), 7.35(2H, d) 7.62(2H, d)	2950 1650 1320 1120	---

表 14

制造 实施例 No	化合物 No	NMR (ppm) 内标: 四甲基甲硅烷 溶剂: 重三氟甲烷	IR (cm ⁻¹)	熔点 (°C)
20	20	1.45(3H, t), 2.31(3H, s) 2.50(3H, s), 3.2-3.4(4H, m) 4.02(2H, q), 4.06(3H, s) 7.42(1H, d), 7.57(1H, s) 7.92(1H, d)	2950 1790 1660 1320 1120	---
21	21	1.23(3H, t), 1.45(3H, t) 2.50(3H, s), 2.59(2H, q) 3.3-3.5(4H, m), 4.01(2H, q) 4.06(3H, s), 7.40(1H, d) 7.53(1H, s), 7.93(1H, d)	2960 1800 1670 1320 1130	---
22	22	1.03(3H, t), 1.43(3H, t) 1.5-2.0(2H, m), 2.50(3H, s) 2.54(2H, t), 3.3-3.5(4H, m) 4.02(2H, q), 4.07(3H, s) 7.41(1H, d), 7.43(1H, s) 7.96(1H, d)	2970 1800 1670 1330 1130	---
23	23	0.97(3H, t), 1.1-1.9(4H, m) 1.43(3H, t), 2.50(3H, s) 2.56(2H, t), 3.2-3.5(4H, m) 4.02(2H, q), 4.07(3H, s) 7.41(1H, d), 7.57(1H, s) 7.93(1H, d)	2950 1800 1660 1320 1130	---
24	24	0.90(3H, t), 1.1-2.0(3H, m) 1.43(3H, t), 2.49(3H, s) 2.57(2H, t), 3.2-3.5(4H, m) 4.02(2H, q), 4.06(3H, s) 7.41(1H, d), 7.56(1H, s) 7.94(1H, s)	-----	---

表 15

制 造 实 施 例 N o	化 合 物 N o	N M R (ppm) 内标: 四甲基硅烷 溶剂: 重三氟甲烷	I R (cm ⁻¹)	熔 点 (°C)
2 5	2 5	1.03(3H, t), 1.44(3H, t) 1.5-2.0(2H, m), 2.40(3H, s) 2.53(2H, t), 2.70(3H, s) 3.2-3.5(4H, m), 4.02(3H, s) 4.02(2H, q), 7.12(1H, s) 7.59(1H, s)	2940 1790 1660 1310 1110	— — —

表 1 6

制造 实施例 No	化合物 No	NMR (ppm) 内标: 四甲基硅烷 溶剂: 重三氯甲烷	IR (cm ⁻¹)	熔点 (°C)
2 6	2 6	1.51(3H, t), 2.41(3H, s) 3.2-3.4(4H, m), 4.02(3H, s) 4.28(2H, q), 6.19(2H, s) 7.19(1H, s), 7.3-8.1(7H, m)	2950 1710 1650 1320 1130	---
2 7	2 7	1.47(3H, t), 2.22(3H, s) 2.48(3H, s), 3.3-3.5(4H, m) 4.05(3H, s), 4.19(2H, q) 5.44(2H, s), 7.13(1H, s) 7.39(1H, d), 7.94(1H, d)	2950 1740 1650 1320 1110	---
2 8	2 8	1.53(3H, t), 2.32(3H, s) 2.70(3H, s), 3.2-3.4(4H, m) 4.00(3H, s), 4.30(2H, q) 6.19(2H, s), 7.10(1H, s) 7.2-8.0(6H, m)	---	---
2 9	2 9	1.25(3H, t), 2.45(3H, s) 2.71(3H, s), 3.2-3.4(4H, m) 3.92(2H, q), 4.02(3H, s) 5.59(2H, s), 7.14(1H, s) 7.28(1H, s), 7.33(5H, s)	2950 1650 1310 1130	176.5~ 179.2

表 17

制造 实施例 No	化合物 No	NMR (ppm) 内标: 四甲基甲硅烷 溶剂: 重三氯甲烷	I R (cm ⁻¹)	熔点 (°C)
30	30	1.18(3H, t), 1.34(3H, t), 1.52(3H, t) 1.9-2.4(2H, m), 2.52(3H, s) 3.2-3.5(4H, m), 3.6-3.9(2H, m) 4.22(2H, q), 4.30(2H, q), 7.45(1H, s) 7.71(2H, dd)	2950 1660 1170	---
31	31	1.33(3H, t), 1.50(3H, t), 2.48(6H, s) 3.2-3.5(4H, m), 4.17(2H, q) 4.29(2H, q), 7.35(1H, s), 7.67(6H, dd)	2950 1670 1170	---
32	32	1.33(3H, t), 1.43(3H, t), 1.3-2.2(11H, m) 2.48(3H, s), 3.2-3.5(4H, m) 4.01(2H, q), 4.27(2H, q), 7.50(1H, s) 7.66(2H, dd)	3000 1710 1640 1130	---
33	33	1.32(3H, t), 1.52(3H, t), 2.41(3H, s) 3.2-3.5(4H, m), 4.27(2H, q) 4.28(2H, q), 5.20(2H, s), 7.2-8.1(8H, m)	3000 1800 1660 1130	---

[本发明化合物 (XI) 的制造实施例]

[制造实施例 51]

作为起始原料 (XI_H)，使用4-甲氧基-5-甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基)蒾基硫色满-1,1-二氧化物，将其0.40 g (1.1 mmol) 溶解于二氯甲烷 4 ml 中，加入作为碱的三乙胺 0.22 g (2.2 mmol) 和作为反应试剂 (XII) 的乙酰氯 0.17 g (2.2 mmol)，于室温下反应8小时。向反应液中加入饱和碳酸钠水溶液，用醋酸乙酯萃取，用无水硫酸钠干燥有机层。减压下蒸馏除去溶剂，获得的油状物用闪色谱法 (WaKo Gel C-300; 己烷/醋酸乙酯 = 1:2) 精制。获得通式 (XI) 中包含的目的化合物 4-甲氧基-5-甲基-6-(1-乙基-5-乙酰氧基吡唑-4-基)蒾基硫色满-1,1-二氧化物 (化合物 No.51) 0.33 g (收率 73%)。起始原料 (XI_H)、反应试剂 (XII) 的结构和目的产物 (XI) 的结构、收率示于表 18 中。

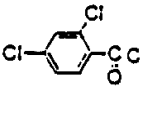
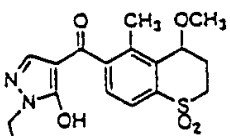
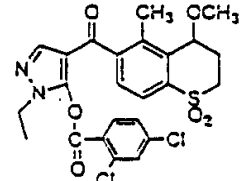
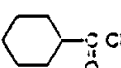
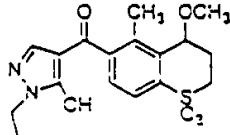
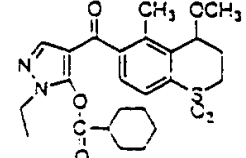
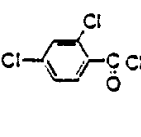
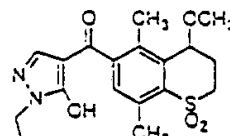
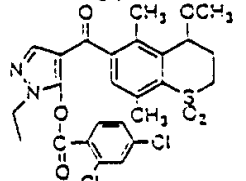
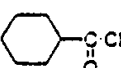
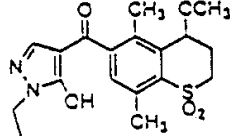
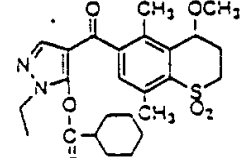
[制造实施例 52 ~ 58]

使用表 18 和表 19 中所示的反应试剂代替制造实施例 51 中用作反应试剂 (XII) 的乙酰氯，而且作为起始原料 (XI_H)，使用表 18 和表 19 中所示的起始原料，除此之外，进行相同的操作，获得示于表 18 和表 19 的化合物 No.52 ~ 58。

表 1.8

制造实施例 No.	反应试剂 (XII)	起始物质 (XI _n)	目的产物吡唑衍生物 (XI)	收率 (%)
5 1	CH_3COCl		化合物 No. 51 	7 3
5 2	EtCOCl		化合物 No. 52 	5 1
5 3			化合物 No. 53 	6 1
5 4			化合物 No. 54 	7 5

表 19

制造实施例 No.	反应试剂 (XII)	起始物质 (XI _n)	目的产物吡唑衍生物 (XI)	收率 (%)
55			化合物 No. 55 	49
56			化合物 No. 56 	54
57			化合物 No. 57 	57
58			化合物 No. 58 	63

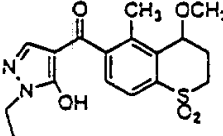
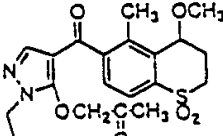
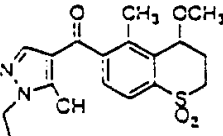
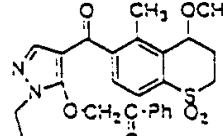
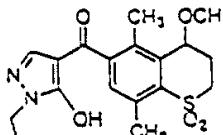
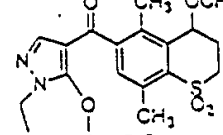
[制造实施例 59]

作为起始原料 (XI_H) 使用 4-甲氧基-5-甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基) 羰基硫色满-1,1-二氧化物, 将其 0.4 g (1.10 mmol) 溶解于丁酮 10 ml 中, 加入作为反应试剂 (XII) 的溴丙酮 0.15 g (1.10 mmol) 和作为碱的碳酸钾 0.30 g (2.20 mmol) 加热回流 3 小时. 将反应液加入水中, 用醋酸乙酯萃取. 分离出有机层, 用无水硫酸钠干燥后, 于减压下蒸馏除去溶剂, 用闪色谱法 (WaKo Gel C-300; 己烷/醋酸乙酯 = 1:2) 精制所得油状物. 获得通式 (XI) 中包含的目的化合物 4-甲氧基-5-甲基-6-(5-乙酰甲基氧基-1-乙基吡唑-4-基) 羰基硫色满-1,1-二氧化物 (化合物 No.59) 0.29 g (收率 63%). 起始原料 (XI_H)、反应试剂 (XII) 的结构和目的产物 (XI) 的结构、收率示于表 20 中.

[制造实施例 60-61]

用示于表 20 的反应试剂代替制造实施例 59 中用作反应试剂 (XII) 的溴丙酮, 使用表 20 所示的起始原料, 除此之外, 进行相同的操作, 获得示于表 20 的化合物 No.60-61.

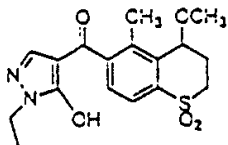
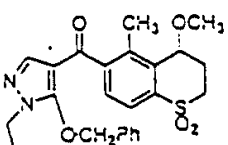
表 20

制造实施例 No.	反应试剂 (XII)	起始物质 (XI _n)	目的产物吡唑衍生物 (XI)	收率 (%)
59	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{Br}$		化合物 No. 59 	63
60	$\text{PhC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{Br}$		化合物 No. 60 	19
61	$\text{PhC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{Br}$		化合物 No. 61 	39

〔制造实施例 62〕

作为起始原料 (XI_H)，使用 4-甲氧基-5-甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基) 羰基硫色满-1,1-二氧化物，将其 0.4 g (1.10 mmol) 溶解于丙酮 5 ml 中，加入作为反应试剂 (XII) 的苄基溴 0.21 g (1.21 mmol) 和作为碱的碳酸钾 0.15 g (1.10 mmol)，加热回流 3 小时。将反应液加入水中，用醋酸乙酯萃取。分离出有机层，用无水硫酸钠干燥后，于减压下蒸馏除去溶剂，用闪色谱法 (WaKo Gel C-300; 己烷/醋酸乙酯 = 2:3) 精制所得油状物。获得通式 (XI) 中包含的目的产物 4-甲氧基-5-甲基-6-(5-苄氧基-1-乙基吡唑-4-基) 羰基硫色满-1,1-二氧化物 (化合物 No.62) 0.37 g (收率 74%)。起始原料 (XI_H)、反应试剂 (XII) 的结构和目的产物 (XI) 的结构、收率示于表 21 中。

表 21

制造实施例 No.	反应试剂 (XII)	起始物质 (XI _H)	目的产物吡唑衍生物 (XI)	收率 (%)
62	Ph-CH ₂ -Br		化合物 No. 62 	74


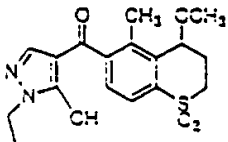
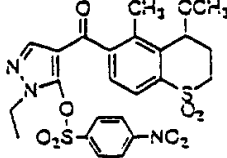
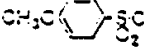
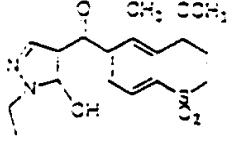
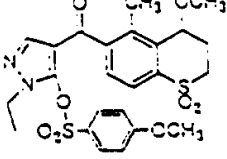

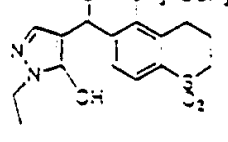
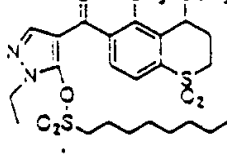
[制造实施例 63]

作为起始原料 (XI_H)，使用 4-甲氧基-5-甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物，将其 0.4 g (1.10 mmol) 溶解于二氯甲烷 6 ml 中。接着，加入溶于 4 ml 水中的作为碱的碳酸钾 0.30 g (2.20 mmol)，再加入作为反应试剂 (XII) 的对硝基苯磺酰氯 0.29 g (1.30 mmol) 和苄基三乙基氯化铵 0.05 g (0.2 mmol)。使其在室温下反应 2 小时后，再加热回流 2 小时。放置冷却后，分离出二氯甲烷层，用无水硫酸钠干燥。于减压下蒸馏除去溶剂，用闪色谱法精制所得油状物。获得通式 (XI) 中包含的目的产物 4-甲氧基-5-甲基-6-(1-乙基-5-(p-硝基苯基磺酰基)氧基吡唑-4-基)羰基硫色满-1,1-二氧化物 (化合物 No.13) 0.42 g (收率 70%)。起始原料 (XI_H)、反应试剂 (XII) 的结构和目的产物 (XI) 的结构、收率示于表 22 中。

[制造实施例 64 - 65]

使用表 22 中所示的反应试剂代替制造实施例 63 中用作反应试剂 (XII) 的对硝基苯磺酰氯，除此之外，进行相同的操作，获得示于表 22 的化合物 No.64 - 65。

表 2 2

制造实例 No.	反应试剂 (II)	起始物质 (XI _n)	目的产物吡唑衍生物 (XI)	收率 (%)
63			化合物 No. 63 	70
64			化合物 No. 64 	35
65			化合物 No. 65 	52

上述制造例 51 - 65 获得的化合物 No.51 - 65 的 NMR 和 IR 分析结果示于表 23、表 24 和表 25 中。

表 2 3

化合物 No.	NMR (ppm) 内标: 四甲基硅烷 溶剂: 重三氯甲烷	IR (cm ⁻¹) KBr 片剂
5 1	1.43(3H, t, J=7.3Hz) 2.26(3H, s) 2.33(3H, s) 2.4-2.9(2H, m) 3.1-3.4(1H, m) 3.48(3H, s) 3.5-3.3(1H, m) 4.02(2H, q, J=7.3Hz) 4.53(1H, t, J=2.9Hz) 7.45(1H, d, J=8.1Hz) 7.59(1H, s) 7.39(1H, d, J=8.1Hz)	2970 1310 1670 1300 1140
5 2	1.21(3H, t) 1.44(3H, t, J=7.3Hz) 2.33(3H, s) 2.54(2H, q) 2.4-2.9(2H, m) 3.1-3.4(1H, m) 3.47(3H, s) 3.5-3.3(1H, m) 4.02(2H, q, J=7.3Hz) 4.53(1H, t) 7.45(1H, d, J=8.2Hz) 7.55(1H, s) 7.37(1H, d, J=8.2Hz)	2960 1300 1670 1300 1140
5 3	0.96(3H, t) 1.43(3H, t, J=7.3Hz) 1.3-1.3(4H, m) 2.33(3H, s) 2.51(2H, t, J=7.5Hz) 2.5-2.3(2H, m) 3.1-3.3(1H, m) 3.47(3H, s) 3.5-3.3(1H, m) 4.01(2H, q, J=7.3Hz) 4.52(1H, t, J=2.9Hz) 7.45(1H, d, J=8.2Hz) 7.58(1H, s) 7.37(1H, d, J=8.2Hz)	2970 1300 1670 1300 1140
5 4	0.90(3H, t) 1.43(3H, t, J=7.3Hz) 1.2-1.3(3H, m) 2.33(3H, s) 2.51(2H, t, J=7.6Hz) 2.5-2.9(2H, m) 3.1-3.4(1H, m) 3.47(3H, s) 3.6-3.3(1H, m) 4.01(2H, q, J=7.3Hz) 4.52(1H, t, J=2.9Hz) 7.45(1H, d, J=8.3Hz) 7.57(1H, s) 7.37(1H, d, J=8.3Hz)	2950 1300 1660 1300 1130
5 5	1.43(3H, t, J=7.3Hz) 2.31(3H, s) 2.4-2.3(2H, m) 3.0-3.3(1H, m) 3.44(3H, s) 3.5-3.7(1H, m) 4.09(2H, q, J=7.5Hz) 4.43(1H, t, J=2.9Hz) 7.3-7.9(5H, m)	2950 1790 1670 1300 1140

表 2 4

化合物 No.	NMR (ppm) 内标: 四甲基硅烷 溶剂: 重三氯甲烷	IR (cm ⁻¹) KBr 片剂
56	1.42(3H, t, J=7.3Hz) 1.3-2.0(10H, m) 2.33(3H, s) 2.3-2.8(3H, m) 3.1-3.3(1H, m) 3.47(3H, s) 3.6-3.8(1H, m) 3.99(2H, q, J=7.3Hz) 4.52(1H, t, J=2.9Hz) 7.44(1H, d, J=8.2Hz) 7.61(1H, s) 7.36(1H, d, J=3.2Hz)	2970 1800 1670 1300 1140
57	1.49(3H, t) 2.25(3H, s) 2.3-2.7(2H, m) 2.69(3H, s) 3.1-3.3(1H, m) 3.43(3H, s) 3.4-3.7(1H, m) 4.10(5H, m) 4.40(1H, t) 7.2-7.3(5H, m)	2950 1730 1560 1295 1135
58	1.2-2.0(10H, m) 1.42(3H, t, J=7.3Hz) 2.27(3H, s) 2.3-2.5(3H, s) 2.73(3H, s) 3.1-3.3(1H, m) 3.45(3H, s) 3.7-3.3(1H, m) 3.93(2H, q, J=7.3Hz) 4.13(1H, m) 7.18(1H, s) 7.53(1H, s)	2950 1800 1670 1300 1140
59	1.45(3H, t, J=7.3Hz) 2.30(3H, s) 2.44(3H, s) 2.5-2.8(2H, m) 3.1-3.3(1H, m) 3.47(3H, s) 3.5-3.7(1H, m) 4.17(2H, q, J=7.3Hz) 4.51(1H, t) 5.41(2H, s) 7.15(1H, s) 7.42(1H, d, J=8.2Hz) 7.35(1H, d, J=3.2Hz)	2950 1750 1650 1320 1140
60	1.52(3H, t, J=7.3Hz) 2.27(3H, s) 2.5-2.8(2H, m) 3.1-3.3(1H, m) 3.45(3H, s) 3.5-3.7(1H, m) 4.29(2H, q, J=7.3Hz) 4.49(1H, t) 6.17(2H, s) 7.2-3.0(3H, m)	2950 1720 1650 1300 1140

表 2 5

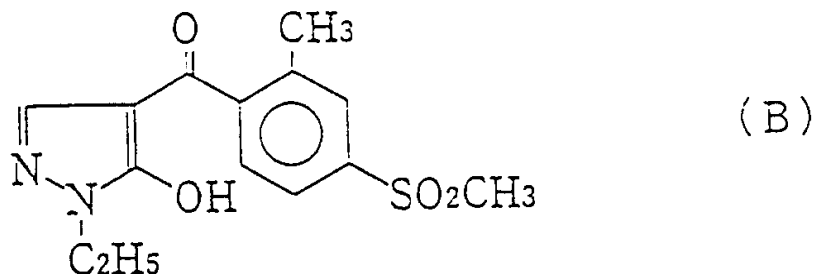
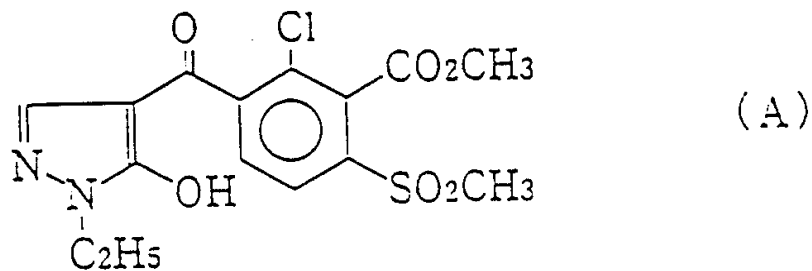
化合物 No.	NMR (ppm) 内标: 四甲基甲硅烷 溶剂: 重三氧甲烷	IR (cm ⁻¹) KBr 片剂
6 1	1.52(3H, t)2.22(3H, s) 2.3-2.6(2H, m)2.70(3H, s) 3.1-3.3(1H, m)3.43(3H, s) 3.6-3.9(1H, m)4.30(2H, q) 4.45(1H, t)6.18(2H, s) 7.1-8.0(7H, m)	2950 1710 1650 1290 1130
6 2	1.26(3H, t, J=7.3Hz)2.38(3H, s) 2.6-2.8(2H, m)3.1-3.4(1H, m) 3.49(3H, s)3.6-3.8(1H, m) 3.92(2H, q, J=7.3Hz)4.54(1H, t) 5.53(2H, s)7.2-7.3(1H, m) 7.3-7.5(6H, m)7.38(1H, d, J=8.2Hz)	2960 1660 1300 1140
6 3	1.50(3H, t, J=7.3Hz)2.31(3H, s) 2.5-2.8(2H, m)3.1-3.4(1H, m) 3.49(3H, s)3.5-3.8(1H, m) 4.28(2H, q, J=7.3Hz)4.51(1H, t, J=7.3Hz) 4.51(1H, t, t, J=2.9Hz)7.38(1H, d, J=8.2Hz) 7.56(1H, s)7.78(1H, d, J=8.2Hz) 8.20(2H, d, J=9.3Hz)8.45(2H, d, J=9.3Hz)	2960 1670 1550 1360 1300 1140 870
6 4	1.51(3H, t, J=7.2Hz)2.36(3H, s) 2.6-2.8(2H, m)3.1-3.4(1H, m) 3.43(3H, s)3.5-3.8(1H, m) 3.88(3H, s)4.17(2H, q, J=7.3Hz) 4.54(1H, t, J=2.7Hz)7.03(2H, d, J=9.3Hz) 7.34(1H, d, J=8.4Hz)7.55(1H, s) 7.79(1H, d, J=8.4Hz)7.83(2H, d, J=9.3Hz)	2960 1670 1300 1140
6 5	0.3-1.0(3H, m)1.2-1.6(10H, m) 1.51(3H, t, J=7.3Hz)2.1-2.2(2H, m) 2.37(3H, s)2.6-2.9(2H, m) 3.1-3.3(1H, m)3.48(3H, s) 3.6-3.8(3H, m)4.22(2H, q, J=7.3Hz) 4.54(1H, t)7.5-7.6(2H, m) 7.89(1H, d, J=8.4Hz)	2950 1670 1300 1140

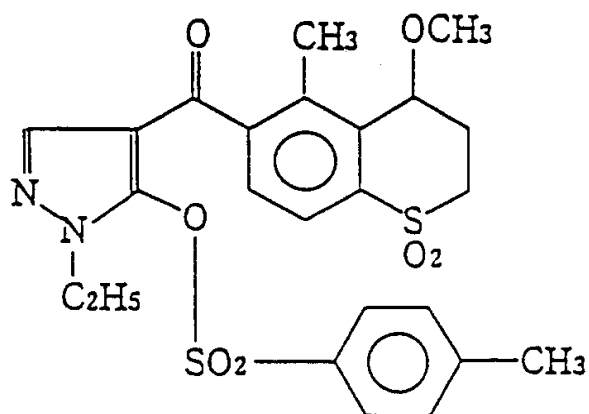
〔除草剂实施例〕

(1) 利用式(I)的吡唑化合物的除草剂的配制

将担体滑石(商名:ジークライト)97重量份、表面活性剂烷芳基磺酸(商名:ネオペレックス、花王アトラス(株)制)1.5重量份以及非离子型和阴离子型表面活性剂(商名:ソルポール800A、東邦化学工業(株)制)1.5重量份均匀粉碎混合,获得水合剂用担体。

将该水合剂用担体90重量份与上述制造实施例中获得的式(I)的本发明化合物(化合物1-33)10重量份(但对于比较例,分别使用下述化合物A、B、C(化合物A:特开平2-173号公报中的化合物No.35;化合物B:特开昭63-122672号公报中的化合物No.1;化合物C:PCT/JP93/00274号说明书(WO 93/18031号公报)中的化合物No.66)10重量份)均匀粉碎混合,分别获得除草剂。





(C)

(2) 生物试验 (蓄水土壤处理试验)

将水田土壤装入 1/15500 公亩的磁制盆中，将稗、伞莎草的种于均匀地播种于表层，并移植 2 叶期的水稻。

其后，在杂草发芽时，将上述 (1) 中获得的除草剂稀释液均匀撒到一定量的水面上，如此处理之后，将盆置于温室内并适宜撒水。

考察药液处理 20 日之后的除草剂效果和水稻药害，其结果示于表 26~29。应予说明，药量以每 10 公亩的有效分量来表示，而且，水稻药害和除草效果分别经测定风干重量表示如下。

此处，残草重与未处理样比 = (处理区残草重 / 未处理区残草重) × 100。

除草效果	残草重与未处理样比 (%)
0	81 ~ 100
1	61 ~ 80
2	41 ~ 60
3	21 ~ 40
4	1 ~ 20
5	0

水稻药害

残草重与未处理样比(%)

0	100
1	95 - 99
2	90 - 94
3	80 - 89
4	0 - 79

表 2 6

除草剂 实施例 No.	除草剂的 有效成分	有效成分的 药量 (g/10 公亩)	除草效果		水稻药害
			稗	伞莎草	
1	化合物No.1	3	5	5	0
2	化合物No.1	1	5	5	0
3	化合物No.2	3	5	5	0
4	化合物No.2	1	5	5	0
5	化合物No.3	3	5	5	0
6	化合物No.3	1	5	5	0
10	化合物No.4	3	5	5	0
11	化合物No.4	1	5	5	0
12	化合物No.5	3	5	5	0
13	化合物No.5	1	5	5	0
14	化合物No.6	3	5	5	0
15	化合物No.6	1	5	5	0
16	化合物No.7	3	5	5	0
17	化合物No.7	1	5	5	0
18	化合物No.8	3	5	5	0
19	化合物No.8	1	5	5	0

表 2 7

除草剂 实施例 No.	除草剂的 有效成分	有效成分的 药量 (g/10 公亩)	除草效果		水稻药害
			稗	牛莎草	
2 0	化合物No.9	3	5	5	0
2 1	化合物No.9	1	5	5	0
2 2	化合物No.10	3	5	5	0
2 3	化合物No.10	1	5	5	0
2 4	化合物No.11	3	5	5	0
2 5	化合物No.11	1	5	5	0
2 6	化合物No.12	3	5	5	0
2 7	化合物No.12	1	5	5	0
2 8	化合物No.13	3	5	5	0
2 9	化合物No.13	1	3	4	0
3 0	化合物No.14	3	5	5	0
3 1	化合物No.14	1	4	3	0
3 2	化合物No.15	3	5	5	0
3 3	化合物No.15	1	5	3	0
3 4	化合物No.16	3	5	5	0
3 5	化合物No.16	1	5	5	0

表 28

除草剂 实施例 No.	除草剂的 有效成分	有效成分的 药量 (g/10 公亩)	除草效果		水稻药害
			稗	伞莎草	
36	化合物No.17	3	5	5	0
37	化合物No.17	1	2	2	0
38	化合物No.18	3	5	5	0
39	化合物No.18	1	5	3	0
40	化合物No.19	3	5	5	0
41	化合物No.19	1	5	3	0
42	化合物No.20	3	5	5	0
43	化合物No.20	1	4	5	0
44	化合物No.21	3	5	5	0
45	化合物No.21	1	5	5	0
46	化合物No.22	3	5	5	0
47	化合物No.22	1	5	5	0
48	化合物No.23	3	5	5	0
49	化合物No.23	1	5	5	0
50	化合物No.24	3	5	5	0
51	化合物No.24	1	4	5	0

表 2 9

除草剂 实施例 No.	除草剂的 有效成分	有效成分的 药量 (g/10 公亩)	除草效果		水稻药害
			稗	伞莎草	
5 2	化合物No.25	3	5	5	0
5 3	化合物No.25	1	2	3	0
5 4	化合物No.26	3	5	5	0
5 5	化合物No.26	1	5	5	0
5 6	化合物No.27	3	5	5	0
5 7	化合物No.27	1	5	5	0
5 8	化合物No.28	3	5	5	0
5 9	化合物No.28	1	5	3	0
6 0	化合物No.29	3	5	5	0
6 1	化合物No.29	1	5	5	0
8 7	化合物No.30	1	4	5	0
8 8	化合物No.31	1	5	5	0
8 9	化合物No.32	1	5	5	0
9 0	化合物No.33	1	5	5	0
比较例 1	化合物 A	3	4	4	4
比较例 2	化合物 A	1	1	0	0
比较例 3	化合物 C	3	5	5	4
比较例 4	化合物 C	1	2	3	0

(3) 生物试验(旱地土壤处理试验)

在填充了旱地土壤的 1/5000 公亩瓦格纳盆中播种马唐、稗、狗尾草、苍耳、苘麻、西风古等杂草种子以及玉米, 覆盖土壤后, 将上述(1)中获得的一定量的除草剂悬浮于水中, 均匀散布于土壤表面。其后, 在温室内培育, 于处理后第 20 日判定除草效果和玉米药害。结果示于表 30 和 31。

应予说明, 药量以每公顷的有效分量表示。而且, 玉米药害和除草效果分别经测定风干重量表示如下。

此处, 残草重与未处理样比 = (处理区残草重 / 未处理区残草重) × 100。

除草效果	残草重与未处理样比(%)
0	81 - 100
1	61 - 80
2	41 - 60
3	21 - 40
4	1 - 20
5	0

玉米药害	残草重与未处理样比(%)
0	100
1	95 - 99
2	90 - 94
3	80 - 89
4	0 - 79

表30

除草剂 实施例 No.	除草剂的 有效成分	有效成分的 药量 (g/公顷)	除草活性						玉米药害
			马唐	稗	狗尾草	苍耳	苘麻	西风古	
7	化合物No.1	100	5	5	5	5	5	5	0
8	化合物No.2	100	5	5	5	5	5	5	0
9	化合物No.3	100	5	5	5	5	5	5	0
62	化合物No.4	100	5	5	5	5	5	5	0
63	化合物No.5	100	5	5	4	5	5	5	0
64	化合物No.6	100	5	5	5	5	5	5	0
65	化合物No.7	100	5	5	5	5	5	5	0
66	化合物No.8	100	5	5	5	5	5	5	0
67	化合物No.9	100	4	3	5	5	5	5	0
68	化合物No.10	100	5	5	5	5	5	5	0
69	化合物No.11	100	5	5	5	5	5	5	0
70	化合物No.12	100	5	5	5	5	5	5	0
71	化合物No.13	100	5	5	5	5	5	5	0
72	化合物No.14	100	5	5	5	5	5	5	0
73	化合物No.15	100	4	4	3	5	5	5	0
74	化合物No.16	100	5	5	5	5	5	5	0

表 3 1

除草剂 实施例 No.	除草剂的 有效成分	有效成分的 药量 (g/公顷)	除草活性						玉米药害
			马唐	稗	狗尾草	苍耳	苘麻	西风古	
75	化合物No.17	100	5	5	4	5	5	5	0
76	化合物No.18	100	5	5	5	5	5	5	0
77	化合物No.19	100	5	5	5	5	5	5	0
78	化合物No.20	100	5	5	5	5	5	5	0
79	化合物No.21	100	5	5	5	5	5	5	0
80	化合物No.22	100	5	5	5	5	5	5	0
81	化合物No.23	100	5	5	5	5	5	5	0
82	化合物No.24	100	5	5	5	5	5	5	0
83	化合物No.25	100	5	5	5	5	5	5	0
84	化合物No.26	100	5	5	5	5	5	5	0
85	化合物No.27	100	3	3	1	5	5	5	0
86	化合物No.28	100	5	5	5	5	5	5	0
87	化合物No.29	100	5	5	5	5	2	5	0
91	化合物No.30	100	5	5	4	5	4	5	0
92	化合物No.31	100	5	5	3	5	5	5	0
93	化合物No.32	100	4	5	1	2	5	5	0
94	化合物No.33	100	5	5	3	5	4	5	0
比较例5	化合物A	100	1	2	4	1	5	3	0
比较例6	化合物B	300	1	1	1	2	0	0	0

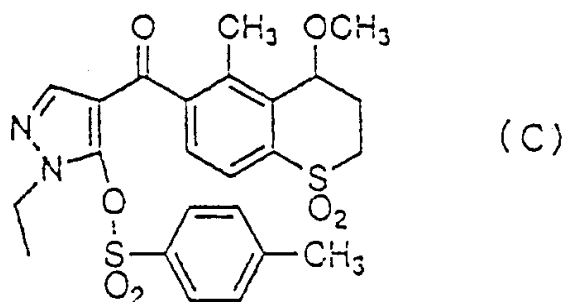
从表 26-31 看出, 含有式 (I) 表示的本发明吡唑衍生物的除草剂, 不会给水稻和玉米带来药害, 可以用较低药量除去广泛的水田及早地杂草。

(11) 利用式 (XI) 吡唑化合物的除草剂的配制

将担体滑石 (商名: ジークライト) 97 重量份、表面活性剂烷芳基磺酸 (商名: ネオベレックス、花王アトラス (株) 制) 1.5 重量份以及非离子型和阴离子型表面活性剂 (商名: ソルボール 800A, 東邦化学工業 (株) 制) 1.5 重量份均匀粉碎混合, 获得水合剂用担体。

将该水合剂担体 90 重量份与上述制造实施例中获得的式 (XI) 表示的本发明化合物 10 重量份 (除草剂比较例中, 使用下述化合物 (C) 10 重量份) 均匀粉碎混合, 分别获得除草剂。

作为除草剂比较例所用的化合物 (C) 为 PCT/JP93/00274 号说明书 (WO 93/18031 号公报) 中的化合物 No.66, 它具有以下结构。



(12) 蓄水土壤处理试验

将水田土壤装入 1/15500 公亩的磁制盆中, 将稗、伞莎草的种子均匀地播种于表层, 并移植 2.5 叶期的水稻。

其后, 当杂草发芽时, 将上述 (11) 中获得的除草剂稀释液均

匀撒到一定量的水面上，如此处理之后，将盆置于温室内并适宜洒水。

考察药液处理 20 日之后的除草剂效果和水稻药害，其结果示于表 32。应予说明，药量以每 10 公亩的有效分量来表示。而且，除草效果和水稻药害分别经测定风干重量，表示如下。

除草效果	残草重与未处理样比 (%)
0	81 - 100
1	61 - 80
2	41 - 60
3	21 - 40
4	1 - 20
5	0

水稻药害	残草重与未处理样比 (%)
0	100
1	95 - 99
2	90 - 94
3	80 - 89
4	0 - 79

此处，残草重与未处理样比 = (处理区残草重 / 未处理区的残草重) × 100。

表 32

除草剂 实施例 No.	化合物 No.	有效成分的药量 (g/10a)	除草效果		水稻药害
			稗	牛蒡草	
101	52	1	5	5	0
102	53	3	5	5	0
103	54	3	5	5	0
104	55	3	5	5	0
105	56	3	5	5	0
106	57	3	5	5	0
107	58	1	5	5	0
108	59	3	5	5	0
比较例 11	(C)	3	5	5	4
		1	2	3	0

由表 32 看出，以式 (XI) 表示的本发明化合物不会给水稻带来药害，可以用较低药量完全防治稗、伞莎草。

为了便于参考，以下示出用于制造式 (I) 本发明吡唑衍生物的起始原料的制造例。

[起始原料的制造例]

4-甲氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基) 羧基硫色满-1,1-二氧化物的制造 (参看图4)

(1) 5-甲基-6-溴硫色满-4-酮 3.0 g (12 mmol) 和邻甲基羟胺盐酸盐 1.9 g (23 mmol) 在乙醇 10 ml、吡啶 10 ml 的混合溶剂中加热回流 30 分钟。减压蒸馏除去溶剂后，加入 5% 盐酸 50 ml。滤去生成的固体，水洗后干燥，获得 4-甲氧基亚氨基-5-甲基-6-溴硫色满 3.2 g (收率 93%)。

(2) 将镁 1.1 g (46 mmol) 分散于 THF 10 ml 中，在氮气气流下滴加溴乙烷 2.2 g (20 mmol)。使其反应 10 分钟后，于室温下缓慢加入上述 (1) 中获得的 4-甲氧基亚氨基-5-甲基-6-溴硫色满 2.9 g (10 mmol) 的 THF 溶液。回流 3 小时后冷却至室温，用碳酸气鼓泡 1 小时。向反应液中加入 5% 盐酸，用乙醚萃取。用 5% 碳酸钾水溶液萃取乙醚层，并用浓盐酸中和水层。用醋酸乙酯萃取中和物，再用饱和食盐水洗涤。用硫酸钠干燥后，蒸馏除去溶剂，获得 4-甲氧基亚氨基-5-甲基硫色满-6-羧酸 1.6 g (收率 63%)。

(3) 在 100℃ 下，在 30% 过氧化氢水 1.3 g (12 mmol) 与醋酸 5 ml 中，使上述 (2) 中获得的 4-甲氧基亚氨基-5-甲基硫色满-6-羧酸 1.0 g (4.0 mmol) 反应 1 小时。向反应物中加入醋酸乙酯，用饱和食盐水洗涤，再用硫酸钠干燥。蒸馏除去溶剂，获得 4

- 甲氧基亚氨基 - 5 - 甲基硫色满 - 6 - 羧酸 - 1,1 - 二氧化物 1.1 g (收率97%)。

(4) 将上述(3)中获得的4-甲氧基亚氨基-5-甲基硫色满-6-羧酸-1,1-二氧化物 0.9 g (3.2 mmol) 与1-乙基-5-羟基吡唑 0.44 g (3.9 mmol) 溶解于叔戊醇 5 ml 中, 于室温下加入 DCC (二环己基碳化二亚胺) 0.81 g (3.9 mmol)。室温下搅拌2小时后, 加入碳酸钾 0.74 g (5.4 mmol), 于90℃下反应8小时。反应结束后蒸馏除去溶剂, 加入醋酸乙酯, 用5% 碳酸钾水溶液萃取。用浓盐酸中和水层, 并用醋酸乙酯萃取。用饱和食盐水洗涤后, 再用硫酸钠干燥、浓缩, 由此获得4-甲氧基亚氨基-5-甲基-6-(1-乙基-5-羟基吡唑-4-基) 羧基硫色满-1,1-二氧化物 0.88 g (收率72%)。

NMR (ppm, 溶剂: 重 DMSO, 内标: 四甲基硅烷) 的结果如下。

1. 28 (3H, t) 2. 58 (3H, s) 3. 1~3. 7 (4H, m)
4. 02 (3H, s) 3. 9~4. 2 (2H, m)
7. 5~8. 0 (2H, m) 7. 82 (1H, s)

根据以上说明, 本发明提供一类对水稻和玉米无药害、可以用较低药量除去广泛的水田和旱地杂草的吡唑衍生物和以该类衍生物为有效成分的除草剂。

说明书附图

图 1

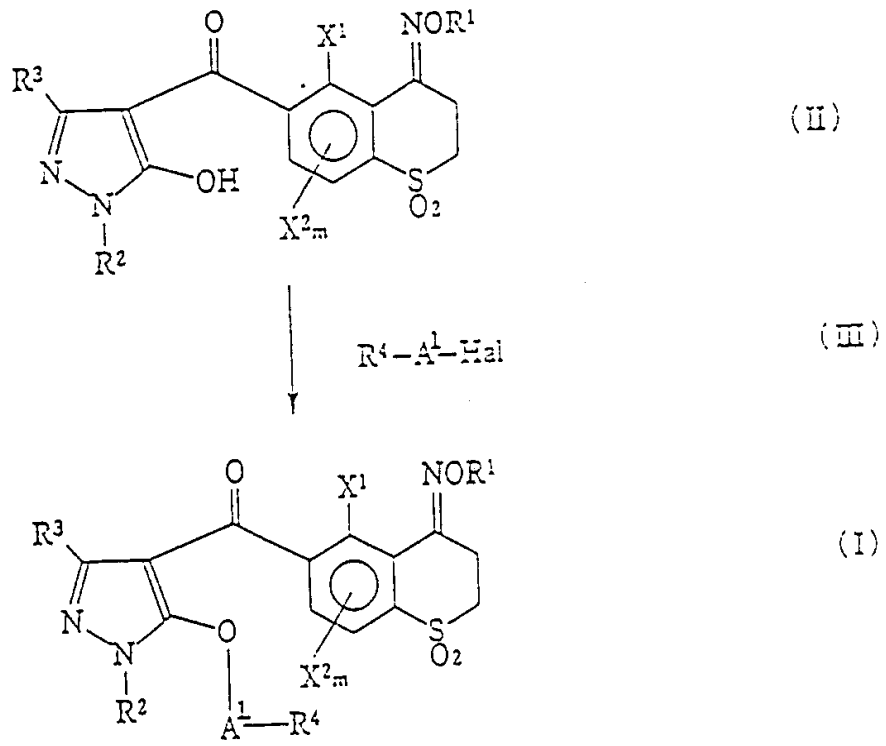
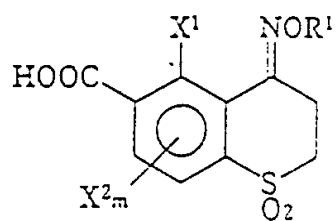
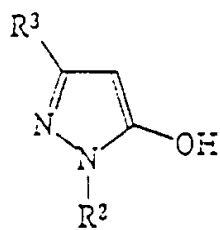


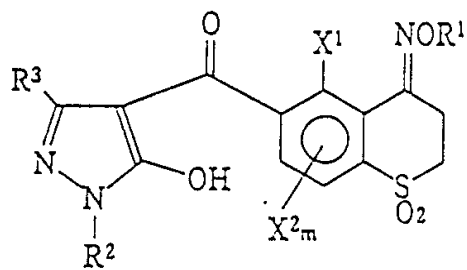
图 2



(IV)



(IX)



(II)

图 3

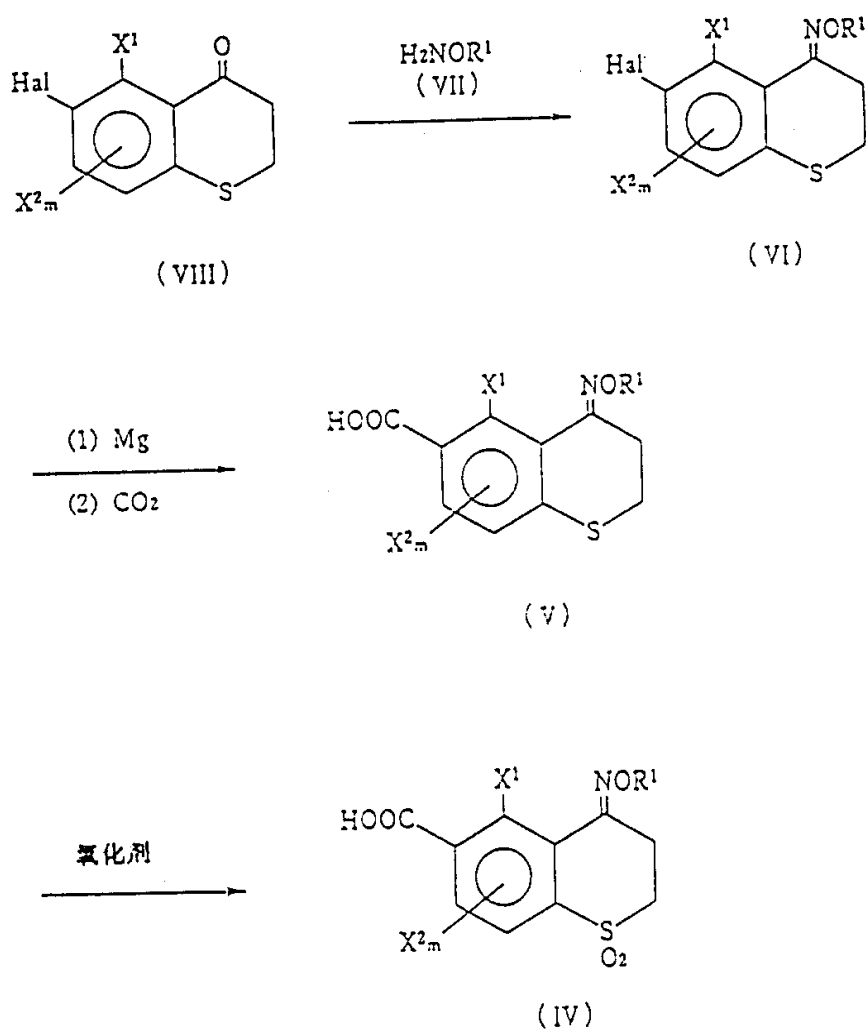


图 4

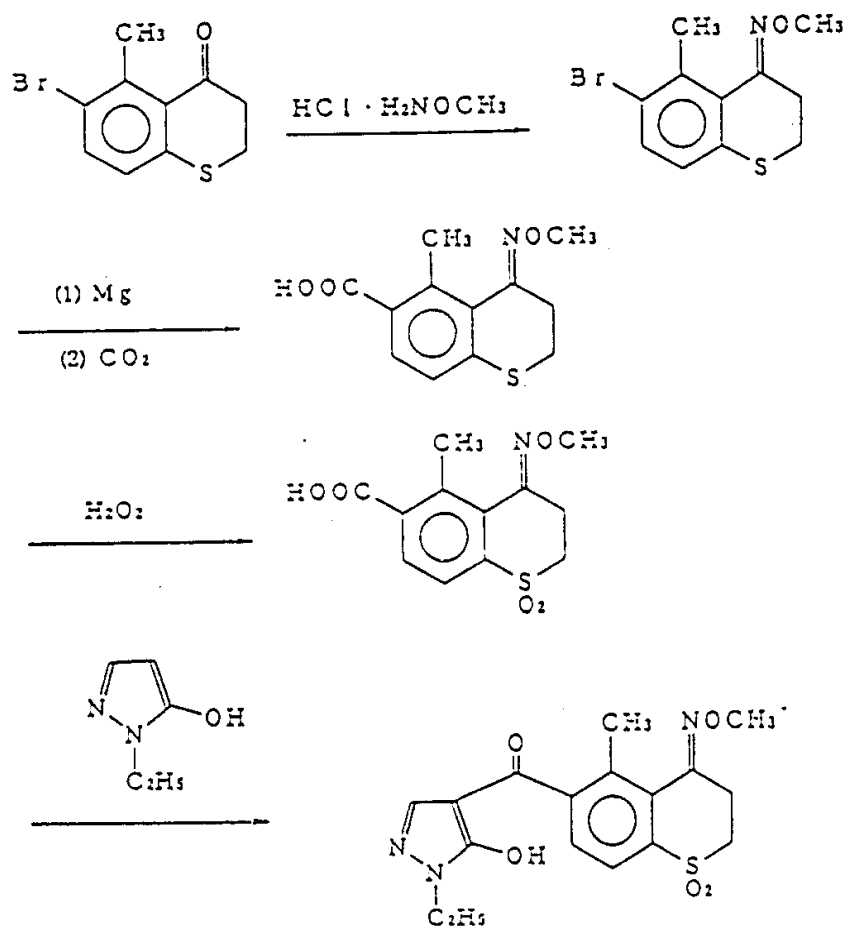
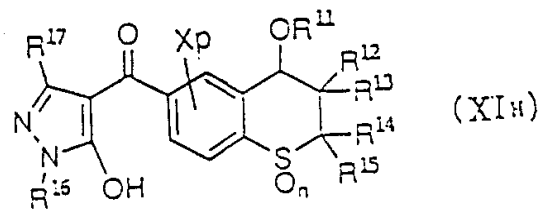


图 5



或

