(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119301109 A
(43)申请公布日 2025.01.10

(21)申请号 202380043797.0
(22)申请日 2023.05.26
(30)优先权数据
22176865.8 2022.06.01 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.11.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/064172 2023.05.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/232673 EN 2023.12.07
(71)申请人 先正达农作物保护股份公司
地址 瑞士
(72)发明人 J·A·莫里斯 C·J·马丁 L·沃尔利
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 张敏
(51)Int.Cl.
C07D 401/04(2006.01)
A01N 43/56(2006.01)
A01N 43/653(2006.01)
A01P 13/00(2006.01)

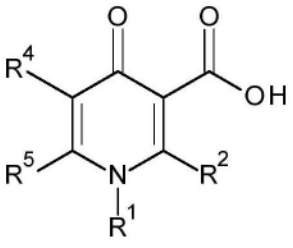
权利要求书3页 说明书38页

(54)发明名称

除草衍生物

(57)摘要

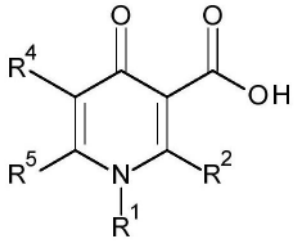
披露了具有式(I)的化合物,其中取代基如权利要求1中所定义。本发明进一步涉及包含具有式(I)的化合物的除草组合物,以及具有式(I)的化合物用于控制杂草(特别是在有用植物作物中)的用途。



(I)

CN 119301109 A

1.一种具有式(I)的化合物或其盐或N-氧化物：



(I)

其中

R^1是C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_2-C_6烯基、C_2-C_6炔基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基、或C_3-C_6环烷基；

R^2是苯基或杂芳基，其中所述杂芳基部分是包含1、2、3或4个单独地选自N、O和S的杂原子的5元或6元芳香族环，并且其中每个苯基和杂芳基部分可以可选地被1、2、3或4个可以相同或不同的由R^7表示的基团取代；

R^4是杂芳基，其中所述杂芳基部分是包含1、2或3个氮原子的5元芳香族单环，并且其中所述杂芳基部分通过所述杂芳基环中的氮原子附接至所述分子的其余部分，并且其中所述杂芳基部分可以各自可选地被1、2、3或4个可以相同或不同的由R^9表示的基团取代；

R^5是氢、卤素、C_1-C_6烷基、C_1-C_6卤代烷基、或C_3-C_6环烷基；

R^7是氰基、硝基、卤素、C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6卤代烷基、C_1-C_6卤代烷氧基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷基硫烷基、C_1-C_6烷基亚磺酰基、C_1-C_6烷基磺酰基、C_1-C_6烷基磺酰氨基、C_1-C_6烷基羰基、C_1-C_6烷氧基羰基、C_1-C_6烷基氨基羰基、C_3-C_6环烷基、C_3-C_6环烷基氨基羰基、或N,N-二(C_1-C_4烷基)氨基羰基；

R^9是甲酰基、氰基、硝基、羟基、卤素、C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6卤代烷基、C_1-C_6卤代烷氧基、C_2-C_6烯氧基、氰基C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6烷氧基羰基C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6烷氧基羰基、C_1-C_6烷基硫烷基、C_1-C_6烷基亚磺酰基、C_1-C_6烷基磺酰基、C_1-C_6烷基磺酰氨基、C_1-C_6烷基羰基、C_1-C_6烷基氨基羰基、C_1-C_6烷基羰基氨基、C_1-C_6烷基氨基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基氨基羰基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基羰基氨基、C_2-C_6烯基羰基氨基、C_3-C_6环烷基、C_3-C_6环烷基氨基羰基、N,N-二(C_1-C_4烷基)氨基、N,N-二(C_1-C_4烷基)氨基羰基、或苄氧基；

其中任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成C_3-C_6环烷基环或苯基环，其中所述C_3-C_6环烷基和苯基部分可以可选地被1、2、3或4个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代；或

任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成5元或6元杂芳基环，其中所述杂芳基部分是包含1、2、3或4个单独地选自N、O和S的杂原子的5元或6元芳香族环，并且其中所述杂芳基部分可以可选地被1、2、3或4个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代；或

任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成5元或6元杂环基环，其中所述杂环基部分是包含1或2个选自O和N的杂原子的5元或6元，并且其中所述杂环基环可以可选地被1、2、3或4个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代；

R^{10}是卤素、C_1-C_3烷基、或C_1-C_3烷氧基。

2.根据权利要求1所述的化合物，其中，R^2是苯基或杂芳基，其中所述杂芳基部分是包含

1或2个单独地选自N和O的杂原子的5元或6元芳香族环,并且其中每个苯基和杂芳基部分可以可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^7表示的基团取代。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的化合物,其中,R^2是可选地被1或2个可以相同或不同的由R^7表示的基团取代的苯基。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的化合物,其中,R^5是氢或C_1-C_3烷基。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的化合物,其中,R^7是氰基、硝基、卤素、C_1-C_3烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3卤代烷基、C_1-C_3卤代烷氧基、C_1-C_3烷氧基C_1-C_3烷基、C_1-C_3烷基羰基、或C_3-C_6环烷基。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的化合物,其中,R^4是杂芳基,其中所述杂芳基部分是包含1、2或3个氮原子的5元芳香族单环,并且其中所述杂芳基部分通过所述杂芳基环中的氮原子附接至所述分子的其余部分,并且其中所述杂芳基部分可以各自可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^9表示的基团取代。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的化合物,其中,R^4是杂芳基,其中所述杂芳基部分是包含2或3个氮原子的5元芳香族单环,并且其中所述杂芳基部分通过所述杂芳基环中的氮原子附接至所述分子的其余部分,并且其中所述杂芳基部分可以各自可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^9表示的基团取代。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的化合物,其中,R^9是甲酰基、氰基、硝基、羟基、卤素、C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6卤代烷基、C_1-C_6卤代烷氧基、C_2-C_6烯氧基、氰基C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷氧基C_1-C_4烷基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷氧基、C_1-C_4烷氧基羰基C_1-C_4烷氧基、C_1-C_6烷氧基羰基、C_1-C_4烷基硫烷基、C_1-C_4烷基亚磺酰基、C_1-C_4烷基磺酰基、C_1-C_4烷基磺酰氨基、C_1-C_6烷基羰基、C_1-C_6烷基氨基羰基、C_1-C_6烷基羰基氨基、C_1-C_6烷基氨基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基氨基羰基、C_1-C_4烷氧基C_1-C_4烷基羰基氨基、C_2-C_6烯基羰基氨基、C_3-C_6环烷基、C_3-C_6环烷基氨基羰基、N,N-二(C_1-C_3烷基)氨基、N,N-二(C_1-C_3烷基)氨基羰基、或苄氧基;或

任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成C_3-C_6环烷基环或苯基环,其中所述C_3-C_6环烷基和苯基部分可以可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代;或

任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成5元或6元杂芳基环,其中所述杂芳基部分是包含1、2或3个单独地选自N、O和S的杂原子的5元或6元芳香族环,并且其中所述杂芳基部分可以可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代;或

任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成5元或6元杂环基环,其中所述杂环基部分是包含1或2个选自O和N的杂原子的5元或6元,并且其中所述杂环基环可以可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代。

9.根据权利要求1至7中任一项所述的化合物,其中,R^9是甲酰基、氰基、硝基、卤素、C_1-C_4烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3卤代烷基、C_1-C_2卤代烷氧基、C_2-C_3烯氧基、氰基C_1-C_2烷氧基、C_1-C_3烷氧基C_1-C_3烷基、C_1-C_3烷氧基C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3烷氧基羰基C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3烷氧基羰基、C_1-C_3烷基硫烷基、C_1-C_3烷基磺酰基、C_1-C_3烷基羰基、C_1-C_3烷基氨基羰基、C_1-C_3烷基羰基氨基、C_1-C_3烷基氨基、C_1-C_3烷氧基C_1-C_3烷基氨基羰基、C_1-C_2烷氧基C_1-C_2烷基羰基氨基、C_3-C_4烯基羰基氨基、C_3-C_4环烷基、或N,N-二(C_1-C_3烷基)氨基;或

任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成C_5-C_6环烷基环或苯基环,

其中所述C_5-C_6环烷基和苯基部分可以可选地被单个R^{10}基团取代;或

任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成6元杂芳基环,其中所述杂芳基部分是包含单个氮原子的6元芳香族环,并且其中所述杂芳基部分可以可选地被单个R^{10}基团取代;或

任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成5元或6元杂环基环,其中所述杂环基部分是包含1或2个选自O和N的杂原子的5元或6元,并且其中所述杂环基环可以可选地被单个R^{10}基团取代。

10.根据权利要求1至9中任一项所述的化合物,其中,R^{10}是卤素或C_1-C_3烷氧基。

11.一种除草组合物,其包含根据前述权利要求中任一项所述的化合物和农业上可接受的配制辅助剂。

12.根据权利要求11所述的除草组合物,其进一步包含至少一种额外的杀有害生物剂。

13.根据权利要求12所述的除草组合物,其中,所述额外的杀有害生物剂是除草剂或除草剂安全剂。

14.一种控制不想要的植物生长的方法,所述方法包括将根据权利要求1至10中任一项所述的具有式(I)的化合物或根据权利要求11至13中任一项所述的除草组合物施用于所述不想要的植物或其场所。

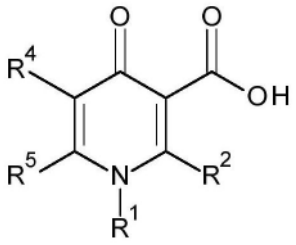
15.根据权利要求1至10中任一项所述的具有式(I)的化合物作为除草剂的用途。

除草衍生物

[0001] 本发明涉及除草吡啶酮衍生物(例如作为活性成分),这些除草吡啶酮衍生物具有除草活性。本发明还涉及包含这些吡啶酮衍生物中的至少一种的农用化学组合物,这些化合物的制备方法,以及这些吡啶酮衍生物或组合物在农业或园艺中用于控制杂草、特别是在有用植物的作物中的杂草的用途。

[0002] EP 0239391、EP 0127313、EP 0040082和GB 2182931描述了作为除草剂的吡啶酮衍生物。

[0003] 根据本发明,提供了一种具有式(I)的化合物或其盐或N-氧化物:

[0004] 

(I)

[0005] 其中

[0006] R^1是C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_2-C_6烯基、C_2-C_6炔基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基、或C_3-C_6环烷基;

[0007] R^2是苯基或杂芳基,其中杂芳基部分是包含1、2、3或4个单独地选自N、O和S的杂原子的5元或6元芳香族环,并且其中每个苯基和杂芳基部分可以可选地被1、2、3或4个可以相同或不同的由R^7表示的基团取代;

[0008] R^4是杂芳基,其中杂芳基部分是包含1、2或3个氮原子的5元芳香族单环,并且其中杂芳基部分通过杂芳基环中的氮原子附接至分子的其余部分,并且其中杂芳基部分可以各自可选地被1、2、3或4个可以相同或不同的由R^9表示的基团取代;

[0009] R^5是氢、卤素、C_1-C_6烷基、C_1-C_6卤代烷基、或C_3-C_6环烷基;

[0010] R^7是氰基、硝基、卤素、C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6卤代烷基、C_1-C_6卤代烷氧基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷基硫烷基、C_1-C_6烷基亚磺酰基、C_1-C_6烷基磺酰基、C_1-C_6烷基磺酰氨基、C_1-C_6烷基羰基、C_1-C_6烷氧基羰基、C_1-C_6烷基氨基羰基、C_3-C_6环烷基、C_3-C_6环烷基氨基羰基、或N,N-二(C_1-C_4烷基)氨基羰基;

[0011] R^9是甲酰基、氰基、硝基、羟基、卤素、C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6卤代烷基、C_1-C_6卤代烷氧基、C_2-C_6烯氧基、氰基C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6烷氧基羰基C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6烷氧基羰基、C_1-C_6烷基硫烷基、C_1-C_6烷基亚磺酰基、C_1-C_6烷基磺酰基、C_1-C_6烷基磺酰氨基、C_1-C_6烷基羰基、C_1-C_6烷基氨基羰基、C_1-C_6烷基羰基氨基、C_1-C_6烷基氨基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基氨基羰基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基羰基氨基、C_2-C_6烯基羰基氨基、C_3-C_6环烷基、C_3-C_6环烷基氨基羰基、N,N-二(C_1-C_4烷基)氨基、N,N-二(C_1-C_4烷基)氨基羰基、或苄氧基;

[0012] 其中任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成C_3-C_6环烷基环或苯基环,其中C_3-C_6环烷基和苯基部分可以可选地被1、2、3或4个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代;或

[0013] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成5元或6元杂芳基环，其中杂芳基部分是包含1、2、3或4个单独地选自N、O和S的杂原子的5元或6元芳香族环，并且其中杂芳基部分可以可选地被1、2、3或4个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代；或

[0014] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成5元或6元杂环基环，其中杂环基部分是包含1或2个选自O和N的杂原子的5元或6元，并且其中杂环基环可以可选地被1、2、3或4个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代；

[0015] R^{10}是卤素、C_1-C_3烷基、或C_1-C_3烷氧基。

[0016] 出人意料地，已经发现，出于实际目的，具有式(I)的新颖化合物具有非常有利的除草活性水平。

[0017] 根据本发明的第二方面，提供了一种农用化学组合物，其包含除草有效量的根据本发明的具有式(I)的化合物。此种农业组合物可以进一步包含至少一种额外的活性成分和/或农用化学上可接受的稀释剂或载体。

[0018] 根据本发明的第三方面，提供了一种在场所处控制杂草的方法，该方法包括向该场所施用控制杂草量的包含具有式(I)的化合物的组合物。

[0019] 根据本发明的第四方面，提供了具有式(I)的化合物作为除草剂的用途。

[0020] 当取代基被表示为“可选地被取代”时，这意指它们可以带有或可以不带有一个或多个相同或不同的取代基，例如一个、两个或三个R^9取代基。例如，被1、2或3个卤素取代的C_1-C_6烷基可以包括但不限于-CH_2Cl、-$CHCl_2$、-CCl_3、-CH_2F、-CHF_2、-CF_3、-CH_2CF_3或-CF_2CH_3基团。作为另一个实例，被1、2或3个卤素取代的C_1-C_6烷氧基可以包括但不限于CH_2ClO-、$CHCl_2O$-、CCl_3O-、CH_2FO-、CHF_2O-、CF_3O-、CF_3CH_2O-或CH_3CF_2O-基团。

[0021] 如本文使用的，术语“氰基”意指-CN基团。

[0022] 如本文使用的，术语“羟基(hydroxy或hydroxyl)”是指-OH基团。

[0023] 如本文使用的，术语“卤素”是指氟(fluorine/fluoro)、氯(chlorine/chloro)、溴(bromine/bromo)或碘(iodine/iodo)。

[0024] 如本文使用的，术语“硝基”意指-NO_2基团。

[0025] 如本文使用的，术语“甲酰基”意指-C(O)H基团。

[0026] 如本文使用的，术语“乙酰基”意指-C(O)CH_3基团。

[0027] 如本文使用的，术语“C_1-C_6烷基”是指仅由碳原子和氢原子组成的直链或支链的烃链基团，该烃链基团不含不饱和度、具有一至六个碳原子、并且通过单键附接至分子的其余部分。“C_1-C_4烷基”和“C_1-C_3烷基”应相应地解释。C_1-C_6烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、正丙基及其异构体，例如异丙基。“C_1-C_6亚烷基”是指C_1-C_6烷基的相应定义，不同之处在于此种基团通过两个单键附接至分子的其余部分。术语“C_1-C_2亚烷基”应相应地解释。C_1-C_6亚烷基的实例包括但不限于-CH_2-、-CH_2CH_2-和-$(CH_2)_3$-。

[0028] 如本文使用的，术语“C_1-C_6卤代烷基”是指被一个或多个相同或不同的卤素原子取代的如上一般定义的C_1-C_6烷基。术语“C_1-C_4卤代烷基”和“C_1-C_3卤代烷基”应相应地解释。C_1-C_6卤代烷基的实例包括但不限于三氟甲基。

[0029] 如本文使用的，术语“C_1-C_6烷氧基”是指具有式-OR_a的基团，其中R_a是如上一般定义的C_1-C_6烷基。术语“C_1-C_4烷氧基”和“C_1-C_3烷氧基”应相应地解释。C_1-C_6烷氧基的实例包括但不限于甲氧基、乙氧基、1-甲基乙氧基(异丙氧基)、和丙氧基。

[0030] 如本文使用的,术语“C_1-C_6卤代烷氧基”是指被一个或多个相同或不同的卤素原子取代的如上一般定义的C_1-C_6烷氧基。术语“C_1-C_4卤代烷氧基”和“C_1-C_3卤代烷氧基”应相应地解释。C_1-C_6卤代烷氧基的实例包括但不限于三氟甲氧基。

[0031] 如本文使用的,术语“氰基C_1-C_6烷氧基”是指被一个或多个氰基取代的如上一般定义的C_1-C_6烷氧基。术语“氰基C_1-C_4烷氧基”和“氰基C_1-C_3烷氧基”应相应地解释。氰基C_1-C_6烷氧基的实例包括但不限于氰基乙氧基。

[0032] 如本文使用的,术语“C_2-C_6烯基”是指仅由碳原子和氢原子组成的直链或支链的烃链基团,该烃链基团含有至少一个可以具有(E)-或(Z)-构型的双键、具有二至六个碳原子、通过单键附接至分子的其余部分。术语“C_2-C_3烯基”应相应地解释。C_2-C_6烯基的实例包括但不限于乙烯基(ethenyl/vinyl)、丙-1-烯基、丙-2-烯基(烯丙基)、丁-1-烯基。

[0033] 如本文使用的,术语“C_2-C_6炔基”是指仅由碳原子和氢原子组成的直链或支链的烃链基团,该烃链基团含有至少一个三键、具有二至六个碳原子、并且通过单键附接至分子的其余部分。术语“C_2-C_3炔基”应相应地解释。C_2-C_6炔基的实例包括但不限于乙炔基、丙-1-炔基、丁-1-炔基。

[0034] 如本文使用的,术语“C_2-C_6烯氧基”是指仅由碳原子和氢原子组成的直链或支链的烃链基团,该烃链基团含有至少一个可以具有(E)-或(Z)-构型的双键、具有二至六个碳原子、通过氧连接基附接至分子的其余部分。

[0035] 如本文使用的,术语“C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基”是指具有式R_bOR_a-的基团,其中R_b是如上一般定义的C_1-C_6烷基,并且R_a是如上一般定义的C_1-C_6亚烷基。术语“C_1-C_4烷氧基C_1-C_4烷基”应相应地解释。

[0036] 如本文使用的,术语“C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷氧基”是指具有式R_bOR_aO-的基团,其中R_a和R_b均为如上一般定义的C_1-C_6亚烷基。术语“C_1-C_4烷氧基C_1-C_4烷氧基”应相应地解释。

[0037] 如本文使用的,术语“C_1-C_6烷氧基羰基C_1-C_6烷氧基”是指具有式$R_bOC(O)R_aO$-的基团,其中R_a和R_b均为如上一般定义的C_1-C_6亚烷基。

[0038] 如本文使用的,术语“C_3-C_6环烷基”是指为单环饱和环体系并且含有3至6个碳原子的基团。术语“C_3-C_5环烷基”和“C_3-C_4环烷基”应相应地解释。C_3-C_6环烷基的实例包括但不限于环丙基、环丁基、环戊基、和环己基。

[0039] 如本文使用的,术语“C_3-C_6环烷基氨基羰基”是指通过-NHC(O)-连接基附接至分子的其余部分的C_3-C_6环烷基环。

[0040] 如本文使用的,术语“苄氧基”是指通过氧原子附接至分子的其余部分的苄基环。

[0041] 除非另有描述,否则,如本文使用的,术语“杂芳基”是指包含1、2、3或4个单独地选自氮、氧和硫的杂原子的5元或6元芳香族单环基团。在一些情况下,杂芳基部分可以通过杂芳基环中的氮原子附接至分子的其余部分。在其他情况下,杂芳基部分可以通过杂芳基环中的碳原子附接至分子的其余部分。杂芳基的实例包括但不限于呋喃基、吡咯基、噻吩基、吡唑基、咪唑基、噻唑基、异噻唑基、噁唑基、异噁唑基、三唑基、四唑基、吡嗪基、哒嗪基、嘧啶基或吡啶基。

[0042] 如本文使用的,术语“杂环基”是指包含1、2或3个杂原子的稳定的4元、5元或6元非芳香族单环,其中杂原子单独地选自氮、氧和硫。杂环基可以经由碳原子或杂原子键合至分子的其余部分。杂环基的实例包括但不限于吖丙啶基、氮杂环丁烷基、氧杂环丁烷基、硫杂

环丁烷基、四氢呋喃基、吡咯烷基、吡唑烷基、咪唑烷基、哌啶基、哌嗪基、吗啉基、二氧戊环基、二硫戊环基和噻唑烷基。

[0043] 如本文使用的，术语“C_1-C_6烷基羰基”是指具有式-C(O)R_a的基团，其中R_a是如上一般定义的C_1-C_6烷基。C_1-C_6烷基羰基的实例包括但不限于乙酰基。

[0044] 如本文使用的，术语“C_1-C_6烷氧基羰基”是指具有式-C(O)OR_a的基团，其中R_a是如上一般定义的C_1-C_6烷基。

[0045] 如本文使用的，术语“C_1-C_6烷基氨基”是指具有式R_aNH-的基团，其中R_a是如上一般定义的C_1-C_6烷基。

[0046] 如本文使用的，术语“C_1-C_6烷基氨基羰基”是指具有式-C(O)NHR_a的基团，其中R_a是如上一般定义的C_1-C_6烷基。

[0047] 如本文使用的，术语“C_1-C_6烷基羰基氨基”是指具有式R_aC(O)NH-的基团，其中R_a是如上一般定义的C_1-C_6烷基。

[0048] 如本文使用的，术语“C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基氨基羰基”是指具有式R_aOR_bNHC(O)-的基团，其中R_a是C_1-C_6烷基，R_a是如上一般定义的C_1-C_6亚烷基。

[0049] 如本文使用的，术语“C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基羰基氨基”是指具有式R_aOR_bC(O)NH-的基团，其中R_a是C_1-C_6烷基，R_a是如上一般定义的C_1-C_6亚烷基。

[0050] 如本文使用的，术语“C_2-C_6烯基羰基氨基”是指具有式R_aOC(O)NH-的基团，其中R_a是如上一般定义的C_1-C_6亚烷基。

[0051] 如本文使用的，术语“N,N-二(C_1-C_4烷基)氨基”是指具有式(R_a)(R_b)NH-的基团，其中R_a和R_b各自单独地是如上一般定义的C_1-C_4烷基。

[0052] 如本文使用的，术语“N,N-二(C_1-C_4烷基)氨基羰基”是指具有式-C(O)N(R_a)(R_b)的基团，其中R_a和R_b各自单独地是如上一般定义的C_1-C_4烷基。术语“N,N-二(C_1-C_3烷基)氨基羰基”应相应地解释。

[0053] 如本文使用的，术语“C_1-C_6烷基硫烷基”是指具有式-SR_a的基团，其中R_a是如上一般定义的C_1-C_6烷基。术语“C_1-C_4烷基硫烷基”和“C_1-C_3烷基硫烷基”应相应地解释。C_1-C_6烷基硫烷基的实例包括但不限于甲基硫烷基。

[0054] 如本文使用的，术语“C_1-C_6烷基亚磺酰基”是指具有式-S(O)R_a的基团，其中R_a是如上一般定义的C_1-C_6烷基。术语“C_1-C_4烷基亚磺酰基”和“C_1-C_3烷基亚磺酰基”应相应地解释。C_1-C_6烷基亚磺酰基的实例包括但不限于甲基亚磺酰基。

[0055] 如本文使用的，术语“C_1-C_6烷基磺酰基”是指具有式-S(O)$_2$$R_a$的基团，其中$R_a$是如上一般定义的$C_1$-$C_6$烷基。术语“$C_1$-$C_4$烷基磺酰基”和“$C_1$-$C_3$烷基磺酰基”应相应地解释。$C_1$-$C_6$烷基磺酰基的实例包括但不限于甲基磺酰基。

[0056] 如本文使用的，术语“C_1-C_6烷基磺酰氨基”是指具有式-NHS(O)$_2$$R_a$的基团，其中$R_a$是如上一般定义的$C_1$-$C_6$烷基。

[0057] 在具有式(I)的化合物中存在一个或多个可能的立构元素意指化合物可以以光学异构体形式(即，对映异构体或非对映异构体形式)存在。并且，作为围绕单键的受限旋转的结果，可能存在阻转异构体。式(I)旨在包括所有那些可能的异构体形式及其混合物。本发明包括具有式(I)的化合物的所有那些可能的异构体形式及其混合物。同样地，式(I)旨在包括所有可能的互变异构体。本发明包括具有式(I)的化合物的所有可能的互变异构体形

式。

[0058] 在每种情况下,根据本发明的具有式(I)的化合物呈游离形式、氧化形式(如N-氧化物)、或盐形式(例如,农艺学上可用的盐形式)。优选的是具有式(I)的化合物可以与以下形成的盐:胺,包括伯胺、仲胺和叔胺(例如氨、二甲胺和三乙胺);碱金属碱和碱土金属碱、过渡金属碱或季铵碱。

[0059] N-氧化物是叔胺的氧化形式或含氮杂芳香族化合物的氧化形式。例如,A.Albini和S.Pietra在CRC Press,Boca Raton[博卡拉顿CRC出版社](1991)的名为"Heterocyclic N-oxides[杂环N-氧化物]"一书中描述了它们。

[0060] 以下清单提供了关于具有式(I)的化合物的取代基R^1、R^2、R^4、R^5、R^6、R^7、R^9、和R^{10}的定义,包括优选的定义。对于这些取代基中的任何一个,下文给出的任何定义都可以结合下文或在本文件中的其他地方给出的任何其他取代基的任何定义。

[0061] R^1是C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_2-C_6烯基、C_2-C_6炔基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基、或C_3-C_6环烷基。优选地,R^1是C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_2-C_4烯基、C_2-C_4炔基、C_1-C_4烷氧基C_1-C_4烷基、或C_3-C_6环烷基。更优选地,R^1是C_1-C_3烷基、C_1-C_3烷氧基、C_2-C_3烯基、C_2-C_3炔基、C_1-C_3烷氧基C_1-C_3烷基、或C_3-C_4环烷基。还更优选地,R^1是甲基、乙基、正丙基、甲氧基、2-甲氧基乙基、烯丙基和丙-2-炔基。甚至更优选地,R^1是甲基或乙基。在一组实施例中,R^1是乙基。

[0062] R^2是苯基或杂芳基,其中杂芳基部分是包含1、2、3或4个单独地选自N、O和S的杂原子的5元或6元芳香族环,并且其中每个苯基和杂芳基部分可以可选地被1、2、3或4个可以相同或不同的由R^7表示的基团取代。

[0063] 优选地,R^2是苯基或杂芳基,其中杂芳基部分是包含1、2或3个单独地选自N、O和S的杂原子的5元或6元芳香族环,并且其中每个苯基和杂芳基部分可以可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^7表示的基团取代。

[0064] 更优选地,R^2是苯基或杂芳基,其中杂芳基部分是包含1或2个单独地选自N和O的杂原子的5元或6元芳香族环,并且其中每个苯基和杂芳基部分可以可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^7表示的基团取代。

[0065] 还更优选地,R^2是苯基或杂芳基,其中杂芳基部分是包含1或2个单独地选自N和O的杂原子的5元或6元芳香族环,并且其中每个苯基和杂芳基部分可以可选地被1或2个可以相同或不同的由R^7表示的基团取代。

[0066] 甚至更优选地,R^2是可选地被1或2个可以相同或不同的由R^7表示的基团取代的苯基。在一组实施例中,R^2是3,4-二氯苯基或3,4-二氟苯基,优选3,4-二氯苯基。

[0067] R^4是杂芳基,其中杂芳基部分是包含1、2或3个氮原子的5元芳香族单环,并且其中杂芳基部分通过杂芳基环中的氮原子附接至分子的其余部分,并且其中杂芳基部分可以各自可选地被1、2、3或4个可以相同或不同的由R^9表示的基团取代。

[0068] 优选地,R^4是杂芳基,其中杂芳基部分是包含1、2或3个氮原子的5元芳香族单环,并且其中杂芳基部分通过杂芳基环中的氮原子附接至分子的其余部分,并且其中杂芳基部分可以各自可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^9表示的基团取代。

[0069] 更优选地,R^4是杂芳基,其中杂芳基部分是包含2或3个氮原子的5元芳香族单环,并且其中杂芳基部分通过杂芳基环中的氮原子附接至分子的其余部分,并且其中杂芳基部分可以各自可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^9表示的基团取代。

[0070] 还更优选地,R^4是吡唑基、咪唑基、三唑基,其中吡唑基、咪唑基和三唑基部分中的任一个可以各自可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^9表示的基团取代。

[0071] 在一组实施例中,R^4是杂芳基,其中杂芳基部分是包含2个氮原子的5元芳香族单环,并且其中杂芳基部分通过杂芳基环中的氮原子附接至分子的其余部分,并且其中杂芳基环可选地被3个由R^9表示的基团取代,其中一个R^9基团选自甲酰基、氰基、硝基、羟基、卤素、C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6卤代烷基、C_1-C_6卤代烷氧基、C_2-C_6烯氧基、氰基C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6烷氧基羰基C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6烷氧基羰基、C_1-C_6烷基硫烷基、C_1-C_6烷基亚磺酰基、C_1-C_6烷基磺酰基、C_1-C_6烷基磺酰氨基、C_1-C_6烷基羰基、C_1-C_6烷基氨基羰基、C_1-C_6烷基羰基氨基、C_1-C_6烷基氨基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基氨基羰基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基羰基氨基、C_2-C_6烯基羰基氨基、C_3-C_6环烷基、C_3-C_6环烷基氨基羰基、N,N-二(C_1-C_4烷基)氨基、N,N-二(C_1-C_4烷基)氨基羰基、或苄氧基;并且其中任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成苯基环,其中所得的苯基部分可以可选地被单个R^{10}基团取代。

[0072] 在另一组实施例中,R^4是吡唑基、三唑基或吲唑基,其中每个部分可选地被一个或两个选自以下的取代基取代:氰基、卤素、C_1-C_3烷基、C_1-C_3卤代烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3卤代烷氧基、C_1-C_2烷氧基C_1-C_2烷基、C_1-C_2烷基羰基、和C_3-C_4环烷基。优选地,R^4是可选地被一个或两个选自以下的取代基取代的吡唑基:氰基、卤素、C_1-C_3烷基、C_1-C_3卤代烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3卤代烷氧基、C_1-C_2烷氧基C_1-C_2烷基、C_1-C_2烷基羰基、和C_3-C_4环烷基。更优选地,R^4是可选地被选自以下的单个取代基取代的吡唑基:卤素和C_1-C_3卤代烷基、优选氯和三氟甲基。

[0073] 在特别优选的一组实施例中,R^4是3-(三氟甲基)吡唑-1-基、3-氯吡唑-1-基、4-氯吡唑-1-基、3-甲基吡唑-1-基、3-甲氧基吡唑-1-基、3-异丙氧基吡唑-1-基,3-环丙基吡唑-1-基、3-氟吡唑-1-基、3-(甲氧基甲基)吡唑-1-基、3-乙酰基吡唑-1-基、3-乙氧基吡唑-1-基、3-(三氟甲基)吡唑-1-基、3-异丙基吡唑-1-基,6-氟-3-甲基-吲唑-1-基、4-甲氧基吲唑-1-基、5-氟吲唑-1-基、2,2-二氟乙氧基)吡唑-1-基、3-氰基吡唑-1-基、6-甲氧基吲唑-1-基、7-氟吲唑-2-基、或3-氯-1,2,4-三唑-1-基。尤其优选的一组实施例是其中R^4是3-(三氟甲基)吡唑-1-基、3-氯吡唑-1-基或4-氯吡唑-1-基的实施例。

[0074] R^5是氢、卤素、C_1-C_6烷基、C_1-C_6卤代烷基、或C_3-C_6环烷基。优选地,R^5是氢、卤素、C_1-C_4烷基、C_1-C_4卤代烷基、或C_3-C_6环烷基。更优选地,R^5是氢、卤素、C_1-C_3烷基、C_1-C_3卤代烷基、或C_3-C_5环烷基。甚至更优选地,R^5是氢、卤素、C_1-C_3烷基、或C_3-C_4环烷基。还更优选地,R^5是氢或C_1-C_3烷基。甚至还更优选地,R^5是C_1-C_3烷基,并且优选甲基。

[0075] R^7是氰基、硝基、卤素、C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6卤代烷基、C_1-C_6卤代烷氧基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷基硫烷基、C_1-C_6烷基亚磺酰基、C_1-C_6烷基磺酰基、C_1-C_6烷基磺酰氨基、C_1-C_6烷基羰基、C_1-C_6烷氧基羰基、C_1-C_6烷基氨基羰基、C_3-C_6环烷基、C_3-C_6环烷基氨基羰基、或N,N-二(C_1-C_4烷基)氨基羰基。

[0076] 优选地,R^7是氰基、硝基、卤素、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4卤代烷基、C_1-C_4卤代烷氧基、C_1-C_4烷氧基C_1-C_3烷基、C_1-C_4烷基硫烷基、C_1-C_4烷基亚磺酰基、C_1-C_4烷基磺酰基、C_1-C_4烷基磺酰氨基、C_1-C_4烷基羰基、C_1-C_4烷氧基羰基、C_1-C_4烷基氨基羰基、C_3-C_6环烷基、C_3-C_6环烷基氨基羰基、或N,N-二(C_1-C_3烷基)氨基羰基。

[0077] 更优选地,R^7是氰基、硝基、卤素、C_1-C_3烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3卤代烷基、C_1-C_3卤

代烷氧基、C_1-C_3烷氧基C_1-C_3烷基、C_1-C_3烷基硫烷基、C_1-C_3烷基亚磺酰基、C_1-C_3烷基磺酰基、C_1-C_3烷基磺酰氨基、C_1-C_3烷基羰基、C_1-C_3烷氧基羰基、C_1-C_3烷基氨基羰基、C_3-C_6环烷基、C_3-C_6环烷基氨基羰基、或N,N-二(C_1-C_3烷基)氨基羰基。

[0078] 还更优选地,R^7是氰基、硝基、卤素、C_1-C_3烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3卤代烷基、C_1-C_3卤代烷氧基、C_1-C_3烷氧基C_1-C_3烷基、C_1-C_3烷基羰基、或C_3-C_6环烷基。甚至更优选地,R^7是氰基、硝基、氯、氟、甲基、异丙基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、2,2-二氟乙氧基、甲氧基甲基、乙酰基、或环丙基。

[0079] 在一组实施例中,R^7是氰基、硝基、或卤素,优选卤素,并且更优选氯或氟。

[0080] R^9是甲酰基、氰基、硝基、羟基、卤素、C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6卤代烷基、C_1-C_6卤代烷氧基、C_2-C_6烯氧基、氰基C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6烷氧基羰基C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6烷氧基羰基、C_1-C_6烷基硫烷基、C_1-C_6烷基亚磺酰基、C_1-C_6烷基磺酰基、C_1-C_6烷基磺酰氨基、C_1-C_6烷基羰基、C_1-C_6烷基氨基羰基、C_1-C_6烷基羰基氨基、C_1-C_6烷基氨基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基氨基羰基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基羰基氨基、C_2-C_6烯基羰基氨基、C_3-C_6环烷基、C_3-C_6环烷基氨基羰基、N,N-二(C_1-C_4烷基)氨基、N,N-二(C_1-C_4烷基)氨基羰基、或苄氧基;或

[0081] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成C_3-C_6环烷基环或苯基环,其中C_3-C_6环烷基和苯基部分可以可选地被1、2、3或4个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代;或

[0082] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成5元或6元杂芳基环,其中杂芳基部分是包含1、2、3或4个单独地选自N、O和S的杂原子的5元或6元芳香族环,并且其中杂芳基部分可以可选地被1、2、3或4个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代;或

[0083] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成5元或6元杂环基环,其中杂环基部分是包含1或2个选自O和N的杂原子的5元或6元,并且其中杂环基环可以可选地被1、2、3或4个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代。

[0084] 优选地,R^9是甲酰基、氰基、硝基、羟基、卤素、C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6卤代烷基、C_1-C_6卤代烷氧基、C_2-C_6烯氧基、氰基C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷氧基C_1-C_4烷基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷氧基、C_1-C_4烷氧基羰基C_1-C_4烷氧基、C_1-C_6烷氧基羰基、C_1-C_4烷基硫烷基、C_1-C_4烷基亚磺酰基、C_1-C_4烷基磺酰基、C_1-C_4烷基磺酰氨基、C_1-C_6烷基羰基、C_1-C_6烷基氨基羰基、C_1-C_6烷基羰基氨基、C_1-C_6烷基氨基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基氨基羰基、C_1-C_4烷氧基C_1-C_4烷基羰基氨基、C_2-C_6烯基羰基氨基、C_3-C_6环烷基、C_3-C_6环烷基氨基羰基、N,N-二(C_1-C_3烷基)氨基、N,N-二(C_1-C_3烷基)氨基羰基、或苄氧基;或

[0085] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成C_3-C_6环烷基环或苯基环,其中C_3-C_6环烷基和苯基部分可以可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代;或

[0086] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成5元或6元杂芳基环,其中杂芳基部分是包含1、2或3个单独地选自N、O和S的杂原子的5元或6元芳香族环,并且其中杂芳基部分可以可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代;或

[0087] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成5元或6元杂环基环,其中杂环基部分是包含1或2个选自O和N的杂原子的5元或6元,并且其中杂环基环可以可选

地被1、2或3个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代。

[0088] 更优选地，R^9是甲酰基、氰基、硝基、羟基、卤素、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4卤代烷基、C_1-C_4卤代烷氧基、C_2-C_4烯氧基、氰基C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3烷氧基C_1-C_3烷基、C_1-C_3烷氧基C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3烷氧基羰基C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3烷氧基羰基、C_1-C_3烷基硫烷基、C_1-C_3烷基亚磺酰基、C_1-C_3烷基磺酰基、C_1-C_3烷基磺酰氨基、C_1-C_3烷基羰基、C_1-C_3烷基氨基羰基、C_1-C_3烷基羰基氨基、C_1-C_3烷基氨基、C_1-C_3烷氧基C_1-C_3烷基氨基羰基、C_1-C_3烷氧基C_1-C_3烷基羰基氨基、C_2-C_4烯基羰基氨基、C_3-C_6环烷基、C_3-C_6环烷基氨基羰基、N,N-二(C_1-C_3烷基)氨基、N,N-二(C_1-C_3烷基)氨基羰基、或苄氧基；或

[0089] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成C_3-C_6环烷基环或苯基环，其中C_3-C_6环烷基和苯基部分可以可选地被1或2个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代；或

[0090] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成5元或6元杂芳基环，其中杂芳基部分是包含1、2或3个单独地选自N、O和S的杂原子的5元或6元芳香族环，并且其中杂芳基部分可以可选地被1或2个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代；或

[0091] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成5元或6元杂环基环，其中杂环基部分是包含1或2个选自O和N的杂原子的5元或6元，并且其中杂环基环可以可选地被1或2个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代。

[0092] 甚至更优选地，R^9是甲酰基、氰基、硝基、卤素、C_1-C_4烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3卤代烷基、C_1-C_2卤代烷氧基、C_2-C_3烯氧基、氰基C_1-C_2烷氧基、C_1-C_3烷氧基C_1-C_3烷基、C_1-C_3烷氧基C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3烷氧基羰基C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3烷氧基羰基、C_1-C_3烷基硫烷基、C_1-C_3烷基磺酰基、C_1-C_3烷基羰基、C_1-C_3烷基氨基羰基、C_1-C_3烷基羰基氨基、C_1-C_3烷基氨基、C_1-C_3烷氧基C_1-C_3烷基氨基羰基、C_1-C_2烷氧基C_1-C_2烷基羰基氨基、C_3-C_4烯基羰基氨基、C_3-C_4环烷基、或N,N-二(C_1-C_3烷基)氨基；或

[0093] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成C_5-C_6环烷基环或苯基环，其中C_5-C_6环烷基和苯基部分可以可选地被单个R^{10}基团取代；或

[0094] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成6元杂芳基环，其中杂芳基部分是包含单个氮原子的6元芳香族环，并且其中杂芳基部分可以可选地被单个R^{10}基团取代；或

[0095] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成5元或6元杂环基环，其中杂环基部分是包含1或2个选自O和N的杂原子的5元或6元，并且其中杂环基环可以可选地被单个R^{10}基团取代。

[0096] 在一组实施例中，R^9是氰基、卤素、C_1-C_4烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_3卤代烷基、C_1-C_2卤代烷氧基、C_1-C_3烷氧基C_1-C_3烷基、C_1-C_3烷基羰基、或C_3-C_4环烷基；或者任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成可选地被单个R^{10}基团取代的苯基环。优选地，R^9是氰基、卤素、C_1-C_3烷基、C_1-C_3烷氧基、C_1-C_2卤代烷基、C_1-C_2卤代烷氧基、C_1-C_2烷氧基C_1-C_2烷基、C_1-C_2烷基羰基、或C_3-C_4环烷基；或者任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成可选地被单个R^{10}基团取代的苯基环。

[0097] R^{10}是卤素、C_1-C_3烷基、或C_1-C_3烷氧基。优选地，R^{10}是卤素或C_1-C_3烷氧基。更优选地，R^{10}是卤素或甲氧基。甚至更优选地，R^{10}是氟或甲氧基。

[0098] 在根据本发明的具有式(I)的化合物中,优选地:

[0099] R^1是乙基;

[0100] R^2是3,4-二氯苯基或3,4-二氟苯基;

[0101] R^4是杂芳基,其中杂芳基部分是包含2或3个氮原子的5元芳香族单环,并且其中杂芳基部分通过杂芳基环中的氮原子附接至分子的其余部分,并且其中杂芳基部分可以各自可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^9表示的基团取代;

[0102] R^5是甲基;

[0103] R^9是甲酰基、氰基、硝基、羟基、卤素、C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6卤代烷基、C_1-C_6卤代烷氧基、C_2-C_6烯氧基、氰基C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷氧基C_1-C_4烷基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷氧基、C_1-C_4烷氧基羰基C_1-C_4烷氧基、C_1-C_6烷氧基羰基、C_1-C_4烷基硫烷基、C_1-C_4烷基亚磺酰基、C_1-C_4烷基磺酰基、C_1-C_4烷基磺酰氨基、C_1-C_6烷基羰基、C_1-C_6烷基氨基羰基、C_1-C_6烷基羰基氨基、C_1-C_6烷基氨基、C_1-C_6烷氧基C_1-C_6烷基氨基羰基、C_1-C_4烷氧基C_1-C_4烷基羰基氨基、C_2-C_6烯基羰基氨基、C_3-C_6环烷基、C_3-C_6环烷基氨基羰基、N,N-二(C_1-C_3烷基)氨基、N,N-二(C_1-C_3烷基)氨基羰基、或苄氧基;或

[0104] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成C_3-C_6环烷基环或苯基环,其中C_3-C_6环烷基和苯基部分可以可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代;或

[0105] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成5元或6元杂芳基环,其中杂芳基部分是包含1、2或3个单独地选自N、O和S的杂原子的5元或6元芳香族环,并且其中杂芳基部分可以可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代;或

[0106] 任何两个相邻的R^9基团与它们所附接的碳原子一起可以形成5元或6元杂环基环,其中杂环基部分是包含1或2个选自O和N的杂原子的5元或6元,并且其中杂环基环可以可选地被1、2或3个可以相同或不同的由R^{10}表示的基团取代;

[0107] R^{10}是卤素或C_1-C_3烷氧基。

[0108] 在另一组实施例中,

[0109] R^1是乙基;

[0110] R^2是3,4-二氯苯基;

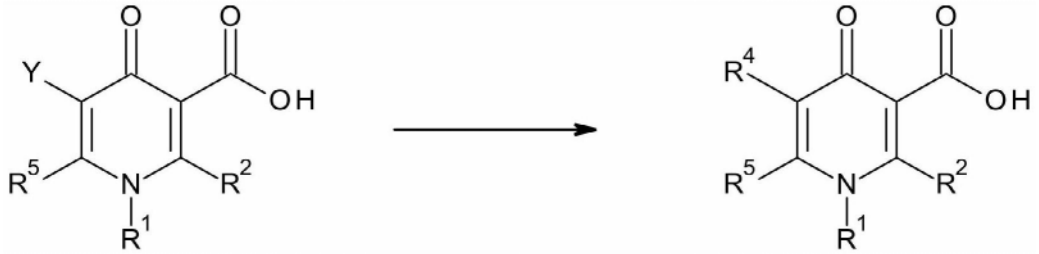
[0111] R^4是3-(三氟甲基)吡唑-1-基、3-氯吡唑-1-基或4-氯吡唑-1-基;并且

[0112] R^5是甲基。

[0113] 本发明的化合物可以如在以下方案中所示来制备,其中,除非另外说明,否则每个变量的定义是如上针对具有式(I)的化合物所定义的。下文描述了用于生产具有式(I)的化合物的通用方法。除非在文中另外说明,否则R^1、R^2、R^4和R^5是如在上文中所定义的。用于制备本发明的化合物的起始材料可以购自通常的商品供应商或者可以通过已知的方法制备。起始材料以及中间体可以在用于下一步骤之前,通过现有技术的方法(如色谱法、结晶、蒸馏和过滤)进行纯化。

[0114] 根据本发明的具有式(I)的化合物可以由具有式(A)的化合物如下面方案1中所示制备。

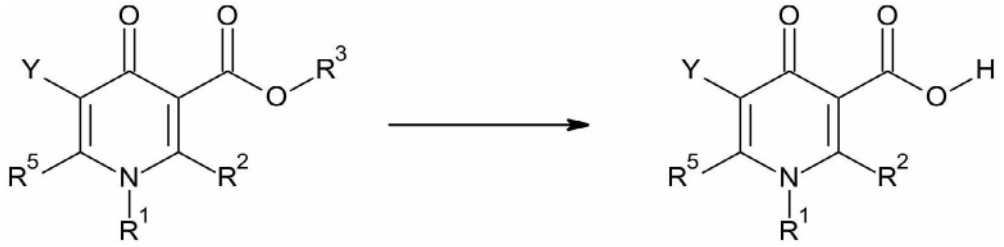
[0115] 方案1:

[0116] 

式(A) 式(I)

[0117] 其中R^4如上定义的具有式(I)的化合物可以经由乌尔曼(Ullmann)型交叉偶联反应由其中Y是I(碘)的具有式(A)的化合物来制备。典型地,该反应通过具有式(A)的化合物与环状NH-杂环(如吡唑)在铜盐(如碘化铜(I))和配体(如N,N'-双(2,6-二甲氧基苯基)草酰胺)的存在下、在碱(如碳酸钾)的存在下、在合适的有机溶剂(如二甲基亚砜)中在高温下反应来进行。这在以上的方案1中示出。

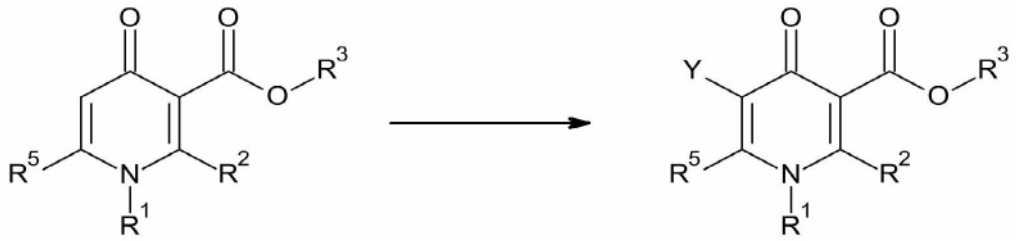
[0118] 方案2:

[0119] 

式(B) 式(A)

[0120] 其中Y是I(碘)的具有式(A)的化合物可以通过将具有式(B)的化合物(其中R^3是C_1-C_6烷基)在合适的溶剂(如甲醇、乙醇、二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯或四氢呋喃)以及可选的助溶剂(如水)中用合适的碱(如氢氧化钠或氢氧化锂)或用合适的酸(如三氟乙酸、盐酸、甲酸或硫酸)进行水解来制备。这在以上的方案2中示出。

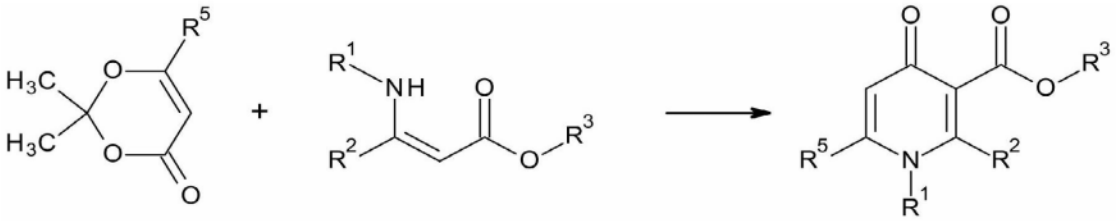
[0121] 方案3:

[0122] 

式(C) 式(B)

[0123] 其中Y是I(碘)的具有式(B)的化合物可以通过将具有式(C)的化合物在合适的溶剂(如乙腈或三氟乙酸)中用合适的卤化剂(如N-碘代琥珀酰亚胺)处理来制备。这在以上的方案3中示出。

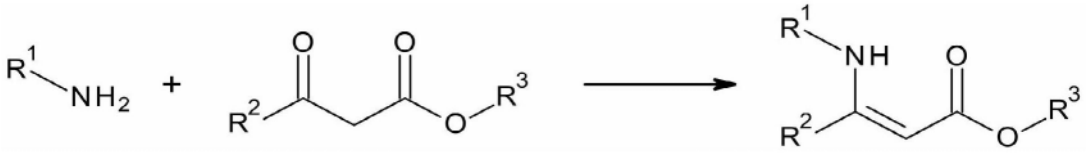
[0124] 方案4:

[0125] 

式(E) 式(F) 式(C)

[0126] 具有式(C)的化合物可以通过使具有式(E)的化合物与具有式(F)的化合物在没有溶剂的情况下在高温(例如120℃)下反应来制备。具有式E的化合物是可商购的或可以通过本领域技术人员所熟悉的方法制备。这在以上的方案4中示出。

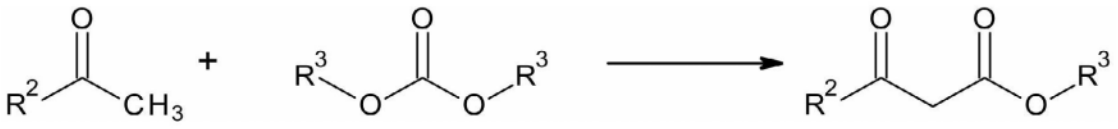
[0127] 方案5:

[0128] 

式(H) 式(G) 式(F)

[0129] 具有式(F)的化合物可以由具有式(G)的β-酮酸酯与胺盐的反应来制备。胺盐可以通过用合适的酸(如乙酸)酸化具有式(H)的胺来原位制备。然后,这些胺盐可以在酸(如乙酸)和干燥剂(如**4Å** 分子筛)的存在下在合适的溶剂(如甲苯)中与具有式(G)的化合物反应。具有式(G)的化合物是可商购的或可以使用以下描述的条件来制备。具有式(H)的化合物是可商购的或可以通过本领域技术人员所熟悉的方法制备。这在以上的方案5中示出。

[0130] 方案6:

[0131] 

式(i) 式(J) 式(G)

[0132] 具有式(G)的化合物可以通过在具有式(J)的二烷基碳酸酯(如碳酸二甲酯)的存在下用碱(如氢化钠)处理具有式(i)的酮来制备。具有式(i)和式(J)的化合物是可商购的或可以通过本领域技术人员所熟悉的方法制备。这在以上的方案6中示出。

[0133] 本发明还进一步提供了一种在场所处控制杂草的方法,所述方法包括向该场所施用控制杂草量的包含具有式(I)的化合物的组合物。此外,本发明可以进一步提供一种在包括有用(作物)植物和杂草的场所处选择性地控制杂草的方法,其中该方法包括向该场所施用控制杂草量的根据本发明的组合物。'控制'意指杀死、减少或延迟生长或者防止或减少发芽。应指出,与已知的结构上类似的化合物相比,本发明的化合物示出了很大改善的选择性。通常,有待控制的植物是不想要的植物(杂草)。'场所'意指植物在其中正生长或将生长的区域。施用可以在作物植物的出苗前和/或出苗后施用于场所。一些作物植物可以固有地耐受具有式(I)的化合物的除草作用。

[0134] 具有式(I)的化合物的施用率可以在宽限度内变化并且取决于土壤的性质、施用

的方法(出苗前或出苗后;拌种;施用于种子沟;免耕法施用等)、作物植物、待控制的一种或多种杂草、主要气候条件和其他受施用方法、施用时间和目标作物支配的因素。根据本发明的具有式I的化合物通常以10g/ha至2500g/ha、尤其是25g/ha至1000g/ha、更尤其是25g/ha至250g/ha的比率施用。

[0135] 通常通过喷洒该组合物进行施用,典型地是通过用于大面积的装在拖拉机上的喷洒机,但是还可以使用其他方法如撒粉(针对粉末)、滴加或浸灌。

[0136] 术语"有用植物"应当理解为还包括由于常规的育种或基因工程方法致使其对除草剂(像溴草腈)或除草剂类别(例如像4-羟苯丙酮酸双加氧酶(HPPD)抑制剂、ALS抑制剂(例如氟嘧磺隆、氟丙磺隆和三氟啶磺隆)、5-烯醇-丙酮酰-莽草酸-3-磷酸-合酶(EPSPS)抑制剂、谷氨酰胺合成酶(GS)抑制剂或原卟啉原氧化酶(PPO)抑制剂)耐受的有用植物。已经通过常规育种方法(诱变)致使对咪唑啉酮(例如甲氧咪草烟)耐受的作物的实例是**Clearfield®**夏季油菜(卡诺拉(Canola))。已经通过基因工程方法致使对除草剂或除草剂类耐受的作物的实例包括草甘膦-和草铵膦-抗性玉蜀黍品种,它们是以商品名**RoundupReady®、 Herculex I®**和**LibertyLink®**可商购的。

[0137] 术语"有用植物"应当理解为还包括已经通过使用重组DNA技术而如此转化使其能够合成一种或多种选择性作用毒素的有用植物,这些毒素是如已知例如来自于产毒素细菌、尤其是芽孢杆菌属的那些细菌。

[0138] 此类植物的实例是:**YieldGard®**(玉蜀黍品种,表达CryIA(b)毒素);YieldGard**Rootworm®**(玉蜀黍品种,表达CryIIIB(b1)毒素);YieldGard**Plus®**(玉蜀黍品种,表达CryIA(b)和CryIIIB(b1)毒素);**Starlink®**(玉蜀黍品种,表达Cry9(c)毒素);Herculex**I®**(玉蜀黍品种,表达CryIF(a2)毒素和获得对除草剂草铵膦铵盐耐受性的酶膦丝菌素N-乙酰基转移酶(PAT));NuCOTN**33B®**(棉花品种,表达CryIA(c)毒素);Bollgard**I®**(棉花品种,表达CryIA(c)毒素);Bollgard**II®**(棉花品种,表达CryIA(c)和CryIIA(b)毒素);**VIPCOT®**(棉花品种,表达VIP毒素);**NewLeaf®**(马铃薯品种,表达CryIIIA毒素);**NatureGard® Agrisure®**GT Advantage(GA21耐草甘膦性状)、**Agrisure®**CB Advantage(Bt11玉米螟(CB)性状)、**Agrisure®**RW(玉米根虫性状)和**Protecta®。**

[0139] 植物作物或其种子材料既可以抗除草剂并且同时又抗昆虫摄食("叠加的"转基因事件)。例如,种子可以具有表达杀昆虫Cry3蛋白的能力,而同时对草甘膦是耐受的。

[0140] 作物植物还应理解为包括通过常规的育种或基因工程的方法获得并且含有所谓的输出型性状(output trait)(例如,改善的储存稳定性、更高的营养价值和改善的风味)的那些。

[0141] 可以使用具有式(I)的化合物(或包含其的组合物)来控制不想要的植物(统称为'杂草')。有待控制的杂草既可以是单子叶物种,例如剪股颖属(Agrostis)、看麦娘属(Alopecurus)、燕麦属(Avena)、臂形草属(Brachiaria)、雀麦属(Bromus)、蒺藜草属(Cenchrus)、莎草属(Cyperus)、马唐属(Digitaria)、稗属(Echinochloa)、穇属(Eleusine)、黑麦草属(Lolium)、雨久花属(Monochoria)、筒轴茅属(Rottboellia)、慈姑属

(Sagittaria)、蔺草属(Scirpus)、狗尾草属(Setaria)和高粱属(Sorghum),也可以是双子叶物种,例如苘麻属(Abutilon)、苋属(Amaranthus)、豚草属(Ambrosia)、藜属(Chenopodium)、菊属(Chrysanthemum)、白酒草属(Conyza)、拉拉藤属(Galium)、番薯属(Ipomoea)、旱金莲属(Nasturtium)、黄花稔属(Sida)、白芥属(Sinapis)、茄属(Solanum)、繁缕属(Stellaria)、婆婆纳属(Veronica)、堇菜属(Viola)和苍耳属(Xanthium)。

[0142] 具有式(I)的化合物可以以未改性的形式使用,或优选地连同配制品领域中常规使用的辅助剂一起使用以提供除草组合物,使用配制辅助剂,如载体、溶剂和表面活性剂(SAA)。因此,本发明进一步提供了一种除草组合物,其包含至少一种具有式(I)的化合物和农业上可接受的载体以及可选地辅助剂。农业上可接受的载体是例如适合农业用途的载体。农业载体在本领域是熟知的。

[0143] 除草组合物通常包含按重量计0.1%至99%、尤其是按重量计0.1%至95%的具有式I的化合物和按重量计1%至99.9%的配制辅助剂,该配制辅助剂优选地包含按重量计0至25%的表面活性物质。

[0144] 组合物可以选自许多配制品类型。这些包括乳液浓缩物(EC)、悬浮液浓缩物(SC)、悬乳液(SE)、胶囊悬浮液(CS)、水可分散性颗粒剂(WG)、可乳化性颗粒剂(EG)、油包水型乳液(EO)、水包油型乳液(EW)、微乳液(ME)、油分散体(OD)、油悬剂(OF)、油溶性液剂(OL)、可溶性浓缩物(SL)、超低容量悬浮液(SU)、超低容量液剂(UL)、母药(TK)、可分散性浓缩物(DC)、可溶性粉剂(SP)、可湿性粉剂(WP)和可溶性颗粒剂(SG)。在任何情况下,所选择的配制品类型将取决于所设想的具体目的以及具有式(I)的化合物的物理、化学和生物学特性。

[0145] 可溶性粉剂(SP)可以通过将具有式(I)的化合物与一种或多种水溶性无机盐(如碳酸氢钠、碳酸钠或硫酸镁)或一种或多种水溶性有机固体(如多糖)以及可选地一种或多种润湿剂、一种或多种分散剂或所述试剂的混合物混合来制备以改善水分散性/水溶性。然后将混合物研磨成细粉末。也可以将类似的组合物颗粒化以形成水溶性颗粒剂(SG)。

[0146] 可湿性粉剂(WP)可以通过将具有式(I)的化合物与一种或多种固体稀释剂或载体、一种或多种润湿剂以及优选地一种或多种分散剂,以及可选地一种或多种悬浮剂混合来制备以促进在液体中的分散。然后将混合物研磨成细粉末。也可以将类似的组合物颗粒化以形成水可分散性颗粒剂(WG)。

[0147] 可以这样形成颗粒剂(GR):通过将具有式(I)的化合物与一种或多种粉状固体稀释剂或载体的混合物颗粒化形成,或者通过将具有式(I)的化合物(或其在合适试剂中的溶液)吸收进多孔颗粒材料(如浮石、凹凸棒石粘土、漂白土、硅藻土(kieselguhr)、硅藻土(diatomaceous earth)或玉米芯粉)中,或通过将具有式(I)的化合物(或其在合适试剂中的溶液)吸附到硬芯材料(如沙、硅酸盐、矿物碳酸盐、硫酸盐或磷酸盐)上并且如果必要的话进行干燥来由预成型的坯颗粒形成。通常用于帮助吸收或吸附的试剂包括溶剂(如脂肪族和芳香族石油溶剂、醇、醚、酮和酯)和粘着剂(如聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、糊精、糖和植物油)。一种或多种其他添加剂(例如,乳化剂、润湿剂或分散剂)也可以包含在颗粒剂中。

[0148] 可分散性浓缩物(DC)可以通过将具有式(I)的化合物溶于水或有机溶剂(如酮、醇或二醇醚)中来制备。这些溶液可以含有表面活性剂(例如以改善水稀释或防止在喷洒罐中结晶)。

[0149] 可乳化性浓缩物(EC)或水包油型乳液(EW)可以通过将具有式(I)的化合物溶于有

机溶剂(可选地含有一种或多种润湿剂、一种或多种乳化剂或所述试剂的混合物)中来制备。在EC中使用的合适的有机溶剂包括芳香族烃(如烷基苯或烷基萘,以SOLVESSO 100、SOLVESSO 150和SOLVESSO 200为例;SOLVESSO是注册商标)、酮(如环己酮或甲基环己酮)和醇(如苄醇、糠醇或丁醇)、N-烷基吡咯烷酮(如N-甲基吡咯烷酮或N-辛基吡咯烷酮)、脂肪酸的二甲基酰胺(如C_8-C_{10}脂肪酸二甲基酰胺)和氯化烃。EC产品可以在添加到水中时自发地乳化,从而产生具有足够稳定性的乳液,以允许通过适当的设备进行喷洒施用。

[0150] EW的制备涉及获得作为液体(如果其在室温下不是液体,则其可以在典型地低于70℃的合理温度下被熔化)或以溶液(通过将其溶于适当的溶剂中)形式的具有式(I)的化合物,并且然后在高剪切下将所得液体或溶液乳化到含有一种或多种SAA的水中,以产生乳液。在EW中使用的合适的溶剂包括植物油、氯化烃(如氯苯)、芳香族溶剂(如烷基苯或烷基萘)以及在水中具有低溶解度的其他适当的有机溶剂。

[0151] 微乳液(ME)可以通过将水与一种或多种溶剂和一种或多种SAA的共混物混合来制备,以自发地产生热力学稳定的各向同性的液体配制品。具有式(I)的化合物最初存在于水中或溶剂/SAA共混物中。用于在ME中使用的合适的溶剂包括以上所述用于EC或EW中的那些。ME可以是水包油体系或油包水体系(存在哪种体系可以通过电导率测量来确定)并且可以适用于在同一配制品中混合水溶性杀有害生物剂和油溶性杀有害生物剂。ME适用于稀释到水中,保持为微乳液或形成常规的水包油型乳液。

[0152] 悬浮液浓缩物(SC)可以包括具有式(I)的化合物的细碎的不溶性固体颗粒的水性或非水性悬浮液。SC可以通过将具有式(I)的固体化合物可选地与一种或多种分散剂一起在合适的介质中球磨或珠磨来制备,以产生该化合物的细颗粒悬浮液。在组合物中可以包含一种或多种润湿剂,并且可以包含悬浮剂以降低颗粒沉降的速率。可替代地,可以干磨具有式(I)的化合物并且将其添加到含有上文描述的试剂的水中,以产生所希望的最终产物。

[0153] 气溶胶配制品包含具有式(I)的化合物和合适的推进剂(例如正丁烷)。还可以将具有式(I)的化合物溶于或分散于合适的介质(例如水或可与水混溶的液体,如正丙醇)中以提供在不加压的手动喷洒泵中使用的组合物。

[0154] 胶囊悬浮液(CS)可以通过与制备EW配制品类似的方式来制备,但具有额外的聚合阶段,从而获得油滴的水性分散体,其中每个油滴被聚合物壳包裹并且含有具有式(I)的化合物和可选地用于该油滴的载体或稀释剂。聚合物壳可以通过界面缩聚反应或通过凝聚程序产生。这些组合物可以提供具有式(I)的化合物的受控释放并且它们可以用于种子处理。具有式(I)的化合物还可以配制在可生物降解的聚合物基质中以提供该化合物的缓慢的、受控的释放。

[0155] 组合物可以包含一种或多种添加剂以改善该组合物的生物学性能,例如通过改善表面上的湿润性、保持力或分布;被处理表面上的抗雨水性;或具有式(I)的化合物的吸收或迁移率。此类添加剂包括表面活性剂(SAA)、基于油的喷洒添加剂例如某些矿物油或天然植物油(如大豆和菜籽油)、改性的植物油(如甲基化菜籽油(MRSO))、以及这些与其他生物增强辅助剂(可以辅助或改变具有式(I)的化合物的作用的成分)的共混物。

[0156] 润湿剂、分散剂和乳化剂可以是阳离子类型、阴离子类型、两性类型或非离子类型的SAA。

[0157] 合适的阳离子类型的SAA包括季铵化合物(例如鲸蜡三甲基溴化铵)、咪唑啉和胺

盐。

[0158] 合适的阴离子SAA包括脂肪酸的碱金属盐、硫酸的脂肪族单酯的盐(例如月桂基硫酸钠)、磺化的芳香族化合物的盐(例如十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钙、丁基萘磺酸盐和二-异丙基-萘磺酸钠和三-异丙基-萘磺酸钠的混合物)、醚硫酸盐、醇醚硫酸盐(例如月桂醇聚醚-3-硫酸钠)、醚羧酸盐(例如月桂醇聚醚-3-羧酸钠)、磷酸酯(来自一种或多种脂肪醇与磷酸(主要是单酯)或与五氧化二磷(主要是二酯)之间的反应,例如月桂醇与四磷酸之间的反应的产物;额外地,这些产物可以被乙氧基化)、磺基琥珀酰胺酸盐、石蜡或烯烃磺酸盐、牛磺酸盐、木质素磺酸盐和三苯乙烯基酚的磷酸盐/硫酸盐。

[0159] 合适的两性类型的SAA包括甜菜碱、丙酸盐和甘氨酸盐。合适的非离子类型的SAA包括环氧烷(如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其混合物)与脂肪醇(如油醇或鲸蜡醇)或与烷基酚(如辛基酚、壬基酚或辛基甲酚)的缩合产物;衍生自长链脂肪酸或已糖醇酐的偏酯;所述偏酯与环氧乙烷的缩合产物;嵌段聚合物(包含环氧乙烷和环氧丙烷);烷醇酰胺;单酯(例如脂肪酸聚乙二醇酯);胺氧化物(例如月桂基二甲基氧化胺);卵磷脂和脱水山梨糖醇及其酯、烷基多糖苷和三苯乙烯基酚。合适的悬浮剂包括亲水性胶体(如多糖、聚乙烯吡咯烷酮或羧甲基纤维素钠)和膨胀性粘土(如膨润土或凹凸棒石)。

[0160] 本发明的化合物还可以与一种或多种额外的除草剂和/或植物生长调节剂以混合物使用。此类额外的除草剂或植物生长调节剂的实例包括乙草胺、三氟羧草醚(包括三氟羧草醚-钠)、苯草醚、莠灭净、氨唑草酮、氯氨吡啶酸、杀草强、莠去津、精氟丁酰草胺、喹草酮(benquitrione)、苄嘧磺隆(包括苄嘧磺隆-甲基)、灭草松、氟吡草酮、双丙氨膦、双唑草酮、双草醚-钠、二氯异噁草酮(bixlozone)、溴噁草松、除草定、溴苯腈、丁草胺、氟丙嘧草酯、唑草酮(包括唑草酮-乙基)、氯酯磺草胺(包括氯酯磺草胺-甲基)、氯嘧磺隆(包括氯嘧磺隆-乙基)、绿麦隆、氯磺隆、环庚草醚、氯酰草膦、烯草酮、炔草酸(包括炔草酯)、异噁草酮、二氯吡啶酸、环丙吡草腈(cyclopyranil)、环哒嗪草酯(cyclopyrimorate)、环丙嘧磺隆、氰氟草酯(包括氰氟草酯-丁基)、2,4-D(包括其胆碱盐和2-乙基己基酯)、2,4-DB、甜菜安、麦草畏(包括其铝、氨基丙基、双-氨基丙基甲基、胆碱、二氯丙、二甘醇胺、二甲胺、二甲基铵、钾和钠盐)、双氯磺草胺、吡氟酰草胺、氟吡草腙、二甲草胺、精二甲吩草胺、哒嗪草酮(dioxopyritrione)、二溴敌草快、敌草隆、氟嘧草啶(epyrifenacil)、乙丁烯氟灵、乙氧呋草黄、噁唑禾草灵(包括精噁唑禾草灵-乙基)、苯磺噁唑草、苯唑氟草酮、芬喹酮(fenquinotrione)、四唑酰草胺、啶嘧磺隆、双氟磺草胺、氯氟吡啶酯(包括氯氟吡啶酯-苄基)、吡氟禾草灵(包括精吡氟禾草灵-丁基)、氟酮磺隆(包括氟酮磺隆-钠)、氟氯氨草酸(包括氟氯氨草酸糠酯)、氟噻草胺、氟草啶、唑嘧磺草胺、丙炔氟草胺、氟草隆、氟磺胺草醚、氟啶嘧磺隆(包括氟啶嘧磺隆-甲基-钠)、氯氟吡氧乙酸(包括氯氟吡氧乙酸异辛酯(fluroxypyr-meptyl))、氟砜草胺、氟黄胺草醚、甲酰胺磺隆、草铵膦(包括L-草铵膦和两者的铵盐)、草甘膦(包括其联铵、异丙基铵和钾盐)、氟氯吡啶酯(包括氟氯吡啶酯-甲基)、氟吡甲禾灵(包括氟吡甲禾灵-甲基)、环嗪酮、乙内酰脲啶(hydantocidin)、异噁草酰胺(包括异噁草酰胺甲酯)、甲氧咪草烟(包括R-甲氧咪草烟)、甲咪唑烟酸、灭草烟、咪草烟、茚嗪氟草胺、吲哚吡啶酸(包括吲哚吡啶草酯)、碘甲磺隆(包括碘甲磺隆-甲基-钠)、碘芬磺隆(iofensulfuron)(包括碘芬磺隆-钠)、碘苯腈、三唑草酰胺、异丙隆、异噁唑草酮、兰柯三酮(lancotrione)、MCPA、MCPB、精二甲四氯丙酸(mecoprop-P)、甲基二磺隆(包括甲基二磺隆-

甲基)、甲基磺草酮、苯嗪草酮、吡唑草胺、甲硫唑草啉(methiozolin)、异丙甲草胺、磺草唑胺、嗪草酮、甲磺隆、敌草胺、烟嘧磺隆、氟草敏、噁草酮、环氧嘧磺隆、乙氧氟草醚、二氯化百草枯、二甲戊乐灵、五氟磺草胺、苯敌草、毒莠定、唑啉草酯、丙草胺、氟嘧磺隆-甲基、扑草净、敌稗、喔草酯、丙嗪嘧磺隆(propyrisulfuron)、炔苯酰草胺、苄草丹、氟磺隆、双唑草腈、吡草醚(pyraflufen)(包括吡草醚-乙基)、吡唑喹草酯、磺酰草吡唑、哒草特、环酯草醚、氟嘧啶草醚、嘧氟磺草胺(pyrimisulfan)、砜吡草唑(pyroxasulfone)、啶磺草胺、二氯喹啉酸、氯甲喹啉酸、喹禾灵(包括精喹禾灵-乙基和喹禾糠酯(quizalofop-P-tefuryl))、嘧啶草噁唑(rimisoxafen)、砜嘧磺隆、苯嘧磺草胺、烯禾啶、西玛津、精异丙甲草胺、甲磺草胺、磺酰磺隆、丁噻隆、呋喃磺草酮、环磺酮、特丁津、特丁净、四氟络草胺、噻酮磺隆(thiencarbazone)、噻吩磺隆、氟嘧硫草酯(tiafenacil)、吡唑草酯(tolpyralate)、苯吡唑草酮、三甲苯草酮、氟酮磺草胺、野麦畏、醚苯磺隆、苯磺隆(包括苯磺隆-甲基)、绿草定、三氟啶磺隆(包括三氟啶磺隆-钠)、三氟草嗪、氟乐灵、氟胺磺隆、三唑磺草酮、3-(2-氯-4-氟-5-(3-甲基-2,6-二氧代-4-三氟甲基-3,6-二氢嘧啶-1(2H)-基)苯基)-5-甲基-4,5-二氢异噁唑-5-羧酸乙酯、4-羟基-1-甲氧基-5-甲基-3-[4-(三氟甲基)-2-吡啶基]咪唑烷-2-酮、4-羟基-1,5-二甲基-3-[4-(三氟甲基)-2-吡啶基]咪唑烷-2-酮、5-乙氧基-4-羟基-1-甲基-3-[4-(三氟甲基)-2-吡啶基]咪唑烷-2-酮、4-羟基-1-甲基-3-[4-(三氟甲基)-2-吡啶基]咪唑烷-2-酮、4-羟基-1,5-二甲基-3-[1-甲基-5-(三氟甲基)吡唑-3-基]咪唑烷-2-酮、(4R)1-(5-叔丁基异噁唑-3-基)-4-乙氧基-5-羟基-3-甲基-咪唑烷-2-酮、(1RS,5SR)-3-[2-甲氧基-4-(丙-1-炔-1-基)苯基]-4-氧代双环[3.2.1]辛-2-烯-2-基碳酸甲酯、乙基-2-[[3-[[3-氯-5-氟-6-[3-甲基-2,6-二氧代-4-(三氟甲基)嘧啶-1-基]-2-吡啶基]氧基]乙酸酯、2-[2-[2-溴-4-氟-5-[3-甲基-2,6-二氧代-4-(三氟甲基)嘧啶-1-基]苯氧基]苯氧基]-2-甲氧基-乙酸甲酯、6-氯-4-(2,7-二甲基-1-萘基)-5-羟基-2-甲基-哒嗪-3-酮、(2-氟苯基)甲基6-氨基-5-氯-2-(4-氯-2-氟-3-甲氧基-苯基)嘧啶-4-羧酸酯、6-氨基-5-氯-2-(4-氯-2-氟-3-甲氧基-苯基)嘧啶-4-羧酸和3-[2-氯-5-[3,6-二氢-3-甲基-2,6-二氧代-4-(三氟甲基)-1(2H)-嘧啶基]-4-氟苯基]-3a,4,5,6-四氢-6-甲基-6aH-环戊[d]异噁唑-6a-羧酸甲酯。

[0161] 具有式(I)的化合物的混合配伍物还可以呈酯或盐的形式,如例如在The Pesticide Manual[杀有害生物剂手册],第十九版,British Crop Protection Council[英国作物保护委员会],2021中所提到的。具有式(I)的化合物与混合配伍物的混合比优选是1:100至1000:1。

[0162] 这些混合物可以有利地用于以上提到的配制品中(在这种情况下,“活性成分”涉及具有式(I)的化合物与混合配伍物的相应混合物)。

[0163] 本发明的化合物或混合物还可以与一种或多种除草剂安全剂组合使用。此类安全剂的实例包括解草嗪、解草酸(cloquintocet)(包括解毒喹)、环丙磺酰胺、二氯丙烯胺、解草唑(包括解草唑乙酯)、解草啶、氟草肟、解草噁唑、双苯噁唑酸(包括双苯噁唑酸-乙基)、吡唑解草酸(mefenpyr)(包括吡唑解草酯)、解草磺酰胺(metcamifen)和解草腈。

[0164] 特别优选的是具有式(I)的化合物与环丙磺酰胺、双苯噁唑酸-乙基、解毒喹和/或解草磺酰胺的混合物。

[0165] 具有式(I)的化合物的安全剂还可以呈酯或盐的形式,如例如在The Pesticide

Manual[杀有害生物剂手册],第19版(BCPC),2021中所提到的。对解毒喹的提及还适用于其锂、钠、钾、钙、镁、铝、铁、铵、季铵、锍或鏻盐,如在WO 02/34048中披露的。

[0166] 优选地,具有式(I)的化合物与安全剂的混合比是100:1至1:10、尤其是20:1至1:1。

[0167] 具有式(I)的化合物通常以农用化学组合物的形式使用并且可以与另外的化合物同时地或相继地施用于有待处理的作物区域或植物。例如,这些另外的化合物可以是影响植物生长的肥料或微量营养素供体或其他制剂。它们还可以是选择性除草剂或非选择性除草剂,以及杀昆虫剂、杀真菌剂、杀细菌剂、杀线虫剂、杀软体动物剂或这些制剂中的几种的混合物,如果希望的话连同配制品领域中通常使用的另外的载体、表面活性剂或促进施用的辅助剂一起。

[0168] 如本文所用,术语“场所”意指植物在其中或其上生长的地方,或栽培植物的种子被播种的地方,或者种子将要被置于土壤中的地方。它包括土壤、种子和幼苗,以及建立的植被。

[0169] 术语“植物”是指植物的所有有形部分,包括种子、幼苗、幼树、根、块茎、茎、秆、叶子、和果实。

[0170] 术语“植物繁殖材料”应被理解为表示植物的生殖部分,如种子,这些部分可以用于植物的繁殖,以及营养性材料(vegetative material),如插条或块茎(例如马铃薯)。可以提及例如种子(在严格意义上)、根、果实、块茎、球茎、根茎以及植物的部分。还可以提及在从土壤中发芽后或在出苗后将被移栽的发芽植物和幼小植物。这些幼小植物可以通过经由浸渍进行完全或部分处理而在移栽之前进行保护。优选地,“植物繁殖材料”应被理解为表示种子。

[0171] 本文提及的使用其俗名的杀有害生物剂是例如从“The Pesticide Manual[杀有害生物剂手册]”,第15版,British Crop Protection Council[英国作物保护委员会]2009已知的。

[0172] 具有式(I)的化合物可以以未改性的形式使用,或者优选地,连同配制品领域中常规使用的辅助剂一起使用。为此目的,它们可以按已知方式便利地配制为可乳化性浓缩物、可包衣的糊剂、直接可喷洒的或可稀释的溶液或悬浮液、稀释乳液、可湿性粉剂、可溶性粉剂、粉尘剂、颗粒剂以及还有封装物,例如在聚合物物质中。对于组合物的类型,根据预期目的以及当时环境来选择施用方法,如喷洒、雾化、撒粉、撒播、涂覆或浇灌。组合物还可以含有另外的辅助剂,如稳定剂、消泡剂、粘度调节剂、粘合剂或增粘剂,以及肥料、微量营养素供体或其他用于获得特殊效果的配制品。

[0173] 合适的载体和辅助剂,例如对于农业用途,可以是固体或液体的并且是在配制品技术中有用的物质,例如天然或再生的矿物物质、溶剂、分散剂、润湿剂、增粘剂、增稠剂、粘合剂或肥料。此类载体例如描述在WO 97/33890中。

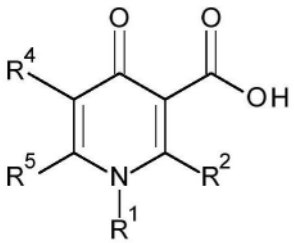
[0174] 具有式(I)的化合物通常以组合物的形式使用并且可以与另外的化合物同时地或相继地施用于有待处理的作物区域或植物。例如,这些另外的化合物可以是影响植物生长的肥料或微量营养素供体或其他制剂。它们还可以是选择性除草剂或非选择性除草剂,以及杀昆虫剂、杀真菌剂、杀细菌剂、杀线虫剂、杀软体动物剂或这些制剂中的几种的混合物,如果希望的话连同配制品领域中通常使用的另外的载体、表面活性剂或促进施用的辅助剂

一起。

[0175] 具有式(I)的化合物可以是组合物的唯一活性成分,或者适当时它可以与一种或多种额外的活性成分(如杀有害生物剂、杀真菌剂、增效剂、除草剂或植物生长调节剂)混合。在一些情况下,额外的活性成分可以产生出乎意外的协同活性。

[0176] 通常,配制品包含按重量计0.01%至90%的活性剂、0%至20%的农业上可接受的表面活性剂和10%至99.99%的固体或液体配制品惰性剂和一种或多种辅助剂,该活性剂至少由具有式(I)的化合物与组分(B)和(C)一起,以及可选地其他活性剂(特别是杀微生物剂或防腐剂或类似物)组成。组合物的浓缩形式通常含有按重量计在约2%与80%之间、优选在约5%与70%之间的活性剂。配制品的施用形式可以例如含有按重量计0.01%至20%、优选按重量计0.01%至5%的活性剂。然而商业的产品将优选地被配制为浓缩物,最终使用者将通常使用稀释的配制品。

[0177] 下表展示了根据本发明的具有式(I)的单独的化合物的实例:

[0178] 

(I)

[0179] 表1:根据本发明的具有式(I)的单独的化合物

[0180]

化合物编号	R^1	R^2	R^4	R^5
001	Et	(3-氯-4-硝基-苯基)	[3-(三氟甲基)吡唑-1-基]	Me
002	Et	(3-氯-4-硝基-苯基)	(3-氯吡唑-1-基)	Me
003	Et	(3,4-二氯苯基)	[3-(三氟甲氧基)吡唑-1-基]	Me
004	Et	(3,4-二氯苯基)	[4-氯-3-(三氟甲氧基)吡唑-1-基]	Me
005	Et	(3,4-二氯苯基)	[5-氯-3-(三氟甲氧基)吡唑-1-基]	Me
006	Et	(3,4-二氯苯基)	[3-(三氟甲基)吡唑-1-基]	H
007	Et	(3,4-二氯苯基)	(3-氯吡唑-1-基)	H
008	Et	(3-氯-4-硝基-苯基)	[3-(三氟甲基)吡唑-1-基]	H
009	Et	(3,4-二氯苯基)	(3,5-二氯吡唑-1-基)	Me
010	Et	(3-氯-4-硝基-苯基)	(3,5-二氯吡唑-1-基)	Me
011	Me	(3,4-二氯苯基)	[3-(三氟甲基)吡唑-1-基]	Me
012	正丙基	(3,4-二氯苯基)	[3-(三氟甲基)吡唑-1-基]	Me
013	烯丙基	(3,4-二氯苯基)	[3-(三氟甲基)吡唑-1-基]	Me
014	2-甲氧基乙基	(3,4-二氯苯基)	[3-(三氟甲基)吡唑-1-基]	Me

[0181]

化合物编号	R^1	R^2	R^4	R^5
015	甲氧基	(3,4-二氯苯基)	[3-(三氟甲基)吡唑-1-基]	Me
016	丙-2-炔基	(3,4-二氯苯基)	[3-(三氟甲基)吡唑-1-基]	Me
017	Et	(3,4-二氯苯基)	[3-(二氟甲氧基)吡唑-1-基]	Me
018	Et	(3,4-二氯苯基)	[3-(三氟甲氧基)吡唑-1-基]	Me
019	Et	(3,4-二氯苯基)	[4-(二氟甲氧基)吡唑-1-基]	Me
020	Et	(3,4-二氯苯基)	[4-(三氟甲氧基)吡唑-1-基]	Me
021	Et	(3,4-二氟苯基)	[4-(二氟甲氧基)吡唑-1-基]	Me
022	Et	(3,4-二氟苯基)	[4-(三氟甲氧基)吡唑-1-基]	Me
023	Et	(3,4-二氯苯基)	(3-甲氧基-1,2,4-三唑-1-基)	Me
024	Et	(3,4-二氯苯基)	[3-(三氟甲氧基)-1,2,4-三唑-1-基]	Me
025	Et	(3,4-二氯苯基)	[3-(三氟甲基)吡唑-1-基]	H
026	Et	(3,4-二氯苯基)	(3-氯吡唑-1-基)	H

[0182] 表A-1提供了26种具有式(I)的化合物A-1.001至A.1.026,其中R^1、R^2、R^4和R^5如表1中所定义。

[0183] 配制品实例

[0184]

可湿性粉剂	a)	b)	c)
活性成分 [具有式 (I) 的化合物]	25%	50%	75%
木质素磺酸钠	5%	5%	-
月桂基硫酸钠	3%	-	5%
二异丁基萘磺酸钠	-	6%	10%
苯酚聚乙二醇醚 (7-8 mol 的环氧乙烷)	-	2%	-
高度分散的硅酸	5%	10%	10%
高岭土	62%	27%	-

[0185] 将活性成分与辅助剂充分混合并且将混合物在合适的研磨机中充分研磨,从而提供可以用水稀释而给出所希望的浓度的悬浮液的可湿性粉剂。

[0186]

干种子处理用的粉剂	a)	b)	c)
活性成分 [具有式 (I) 的化合物]	25%	50%	75%
轻质矿物油	5%	5%	5%
高度分散的硅酸	5%	5%	-
高岭土	65%	40%	-
滑石	-		20%

[0187] 将活性成分与辅助剂充分混合并且将混合物在合适的研磨机中充分研磨,从而提供可以直接用于种子处理的粉剂。

[0188] 可乳化浓缩物

[0189]

活性成分 [具有式 (I) 的化合物]	10%
辛基酚聚乙二醇醚 (4-5 mol 的环氧乙烷)	3%
十二烷基苯磺酸钙	3%
蓖麻油聚乙二醇醚 (35 mol 的环氧乙烷)	4%
环己酮	30%
二甲苯混合物	50%

[0190] 可以用于植物保护的具有任何所需稀释度的乳液可以通过用水稀释由这种浓缩物获得。

[0191]

尘粉剂	a)	b)	c)
活性成分 [具有式 (I) 的化合物]	5%	6%	4%
滑石	95%	-	-
高岭土	-	94%	-
矿物填料	-	-	96%

[0192] 通过将活性成分与载体混合并且将混合物在合适的研磨机中研磨而获得即用型粉尘剂。此类粉剂还可以用于种子的干拌种。

[0193] 挤出机颗粒剂

[0194]

活性成分 [具有式 (I) 的化合物]	15%
木质素磺酸钠	2%
羧甲基纤维素	1%
高岭土	82%

[0195] 将活性成分与辅助剂混合并研磨,并且将混合物用水润湿。将混合物挤出并且然后在空气流中干燥。

[0196] 包衣的颗粒剂

[0197] 活性成分[具有式(I)的化合物]8%

[0198] 聚乙二醇(分子量200) 3%

[0199] 高岭土 89%

[0200] 将精细研磨的活性成分在混合器中均匀地施用于用聚乙二醇润湿的高岭土上。以此方式获得无尘的包衣的颗粒剂。

[0201] 悬浮液浓缩物

[0202]

活性成分 [具有式 (I) 的化合物]	40%
丙二醇	10%
壬基酚聚乙二醇醚 (15 mol 的环氧乙烷)	6%
木质素磺酸钠	10%
羧甲基纤维素	1%
硅油 (呈在水中 75%的乳液的形式)	1%
水	32%

[0203] 将精细研磨的活性成分与辅助剂紧密地混合,得到悬浮液浓缩物,从该悬浮液浓缩物可以通过用水稀释获得任何所希望的稀释度的悬浮液。使用此类稀释物,可以通过喷雾、浇灌或浸渍对活的植物以及植物繁殖材料进行处理和保护以免受微生物侵染。

[0204] 种子处理用的可流动性浓缩物

活性成分 [具有式 (I) 的化合物]	40%
丙二醇	5%
共聚物丁醇 PO/EO	2%
三苯乙烯酚，具有 10-20 摩尔 EO	2%
1,2-苯并异噻唑啉-3-酮（呈在水中 20%的溶液的形式）	0.5%
单偶氮-颜料钙盐	5%
硅油（呈在水中 75%的乳液的形式）	0.2%
水	45.3%

[0205]

[0206] 将精细研磨的活性成分与辅助剂紧密地混合,得到悬浮液浓缩物,从该悬浮液浓缩物可以通过用水稀释获得任何所希望的稀释度的悬浮液。使用此类稀释物,可以通过喷雾、浇灌或浸渍对活的植物以及植物繁殖材料进行处理和保护以免受微生物侵染。

[0207] 缓释的胶囊悬浮液

[0208] 将28份的具有式(I)的化合物的组合与2份的芳香族溶剂和7份的甲苯二异氰酸酯/多亚甲基-聚苯基异氰酸酯-混合物(8:1)混合。将此混合物在1.2份的聚乙烯醇、0.05份的消泡剂和51.6份的水的混合物中乳化直至达到所希望的粒度。向此乳液中添加在5.3份的水中的2.8份的1,6-已二胺混合物。将混合物搅拌直至聚合反应完成。将获得的胶囊悬浮液通过添加0.25份的增稠剂以及3份的分散剂进行稳定。该胶囊悬浮液配制品含有28%的活性成分。介质胶囊的直径是8-15微米。将所得配制品作为适用于此目的装置中的水性悬浮液施用到种子上。

[0209] 实例

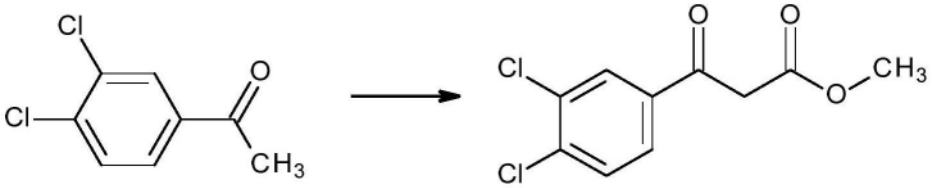
[0210] 以下非限制性实例提供了用于本发明的代表性化合物(如下表2中所提及的)的具体合成方法。

[0211] 缩写列表

[0212] Å = 埃,brs=宽单峰,℃=摄氏度,d=双峰,dd=双峰的双峰,DMSO=二甲基亚砜,HPLC=高效液相色谱,M=摩尔,m=多峰,MHz=兆赫,mL=毫升,q=四重峰,s=单峰,t=三峰,THF=四氢呋喃。

[0213] 实例1:2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-5-[3-(三氟甲基)吡唑-1-基]吡啶-3-羧酸(化合物1)的合成

[0214] 步骤1:3-(3,4-二氯苯基)-3-氧代-丙酸甲酯的合成

[0215] 

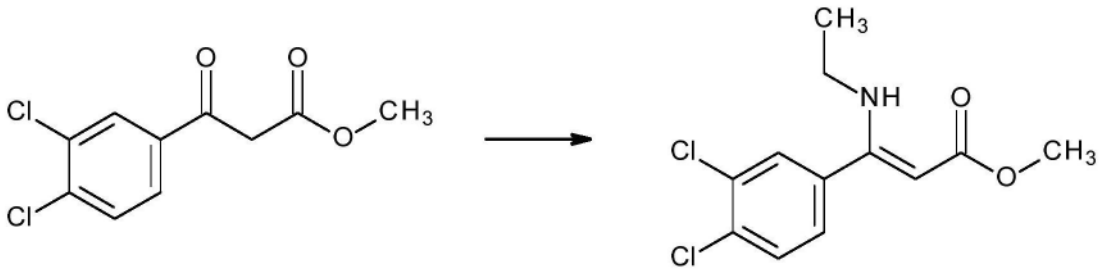
[0216] 向在氮气下并冷却至0℃的1-(3,4-二氯苯基)乙酮(5.00g,26.5mmol)和碳酸二甲

酯(40mL,466mmol)的搅拌溶液中分批添加氢化钠(3.17g,79.5mmol,60质量%)。使反应混合物温热至室温并搅拌16小时。过夜后,反应混合物变成无法搅拌的固体糊状物。添加更多的碳酸二甲酯(10mL)以试图产生用于淬灭的流动浆料。在氮气下将反应混合物冷却至0℃并通过添加水(25mL)淬灭。将反应混合物通过添加盐酸水溶液(2M)酸化至pH3,并且然后用乙酸乙酯萃取。将有机萃取物经硫酸镁干燥并在减压下蒸发至干燥。将粗残余物通过硅胶快速色谱法使用在异己烷中梯度为0-15%的乙酸乙酯作为洗脱液进行纯化,得到呈无色液体的3-(3,4-二氯苯基)-3-氧代-丙酸甲酯(互变异构体的混合物)。

[0217] 烯醇:^{1}H NMR(400MHz,氯仿)δ=12.47(s,1H),7.87(d,1H),7.59(m,3H),7.49(d,1H),5.65(s,1H),3.82(s,3H)

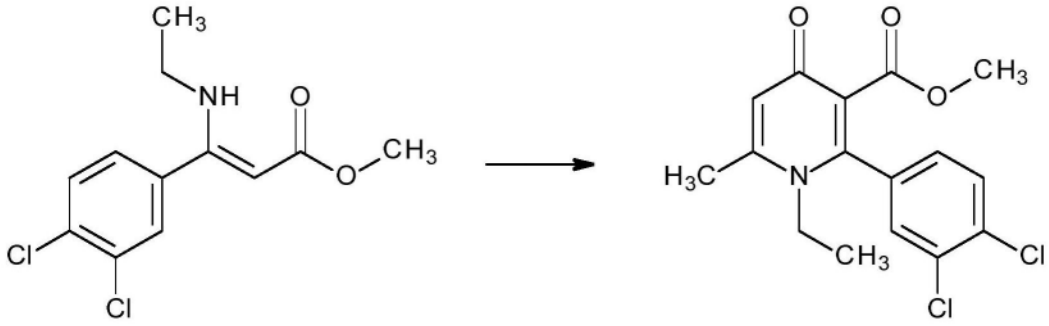
[0218] 酮:^{1}H NMR(400MHz,氯仿)δ=8.03(d,1H),7.77(m,1H),7.58(d,2H),3.97(s,2H),3.76(s,3H)。

[0219] 步骤2:(Z)-3-(3,4-二氯苯基)-3-(乙基氨基)丙-2-烯酸甲酯的合成

[0220] 

[0221] 在0℃下,向乙胺(2M,在THF中)(12.2mL,24.34mmol)的搅拌溶液中逐滴添加乙酸(1.39mL,24.3mmol)。使混合物温热至室温并搅拌1小时,然后在减压下蒸发至干燥,得到乙酸乙基铵(2.55g,24.3mmol)。将乙基乙酸铵(2.55g,24.3mmol)添加到3-(3,4-二氯苯基)-3-氧代-丙酸甲酯(2.00g,8.09mmol)在甲苯(20mL)中的溶液中,然后添加乙酸(0.46mL,8.09mmol)和粉末状4Å分子筛。将反应混合物在回流下加热18小时。将冷却的反应混合物用乙酸乙酯稀释,过滤并用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤。将各相分离,并且将水相用乙酸乙酯(x3)萃取。将合并的有机萃取物用盐水洗涤,经硫酸镁干燥并在减压下蒸发至干燥。将粗残余物通过硅胶快速色谱法使用在异己烷中梯度为0-10%的乙酸乙酯作为洗脱液进行纯化,得到呈淡黄色油状物的(Z)-3-(3,4-二氯苯基)-3-(乙基氨基)丙-2-烯酸甲酯。^{1}HNMR(400MHz,氯仿)δ=8.37(br s,1H),7.48(d,1H),7.46(d,1H),7.20(m,1H),4.55(s,1H),3.68(s,3H),3.07(m,2H),1.13-1.09(m,3H)。

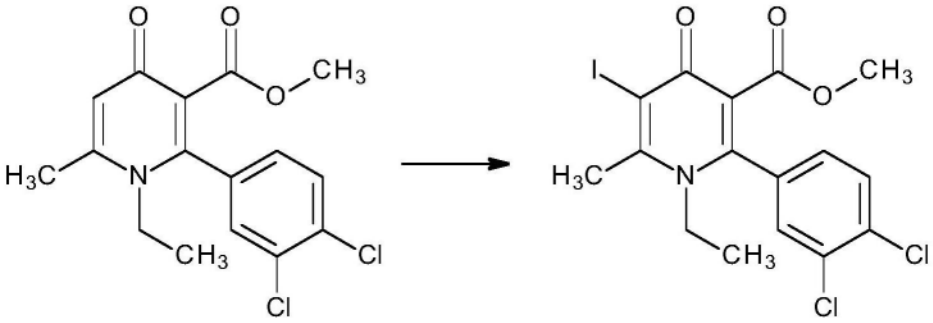
[0222] 步骤3:2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸甲酯的合成

[0223] 

[0224] 将在氮气下的(Z)-3-(3,4-二氯苯基)-3-(乙基氨基)丙-2-烯酸甲酯

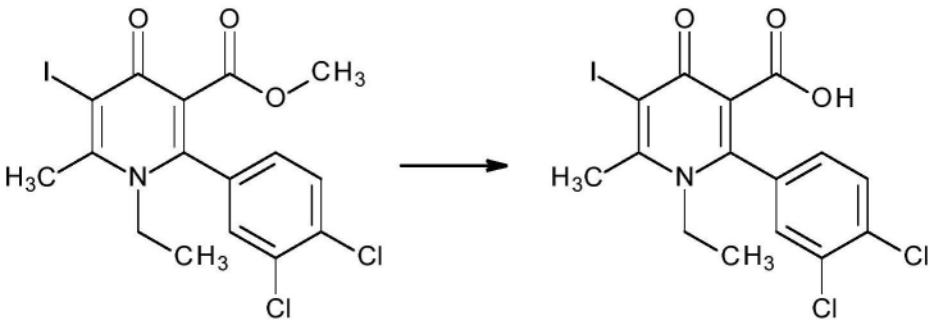
[0225] (1.50g,5.5mmol)和2,2,6-三甲基-1,3-二氧杂环己烷-4-酮(0.82g,5.5mmol)的搅拌混合物在120℃下加热3小时。将冷却的反应混合物在减压下蒸发至干燥。将粗残余物通过硅胶快速色谱法使用在二氯甲烷中梯度为0-10%的甲醇作为洗脱液进行纯化,得到呈灰白色固体的2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸甲酯。^{1}H NMR(400MHz,氯仿)δ=7.56(d,1H),7.50(d,1H),7.24(m,1H),6.41(s,1H),3.72(q,2H),3.55(s,3H),2.42(s,3H),1.13(t,3H)。

[0226] 步骤4:2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-碘-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸甲酯的合成

[0227] 

[0228] 在室温下且在氮气下,向2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸甲酯(5.60g,16.5mmol)在乙腈(56.0mL)中的溶液中添加1-碘代吡咯烷-2,5-二酮(3.70g,16.5mmol),随后添加2,2,2-三氟乙酸(0.564g,0.381mL,4.94mmol)。将反应混合物在80℃下加热36小时,并且然后在室温下搅拌48小时。通过添加饱和碳酸氢钠水溶液(200mL)将冷却的反应混合物淬灭并将其用二氯甲烷(x3)萃取。将合并的有机萃取物用饱和硫代硫酸钠溶液洗涤,然后用盐水洗涤,经硫酸镁干燥,过滤并在减压下蒸发。将粗残余物通过硅胶快速色谱法使用在环己烷中梯度为0-100%的乙酸乙酯作为洗脱液进行纯化,得到呈白色固体的2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-碘-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸甲酯。^{1}H NMR(400MHz,氯仿)δ=7.57(d,1H),7.49(d,1H),7.23(m,1H),3.89(q,2H),3.57(s,3H),2.88(s,3H),1.17(t,3H)。

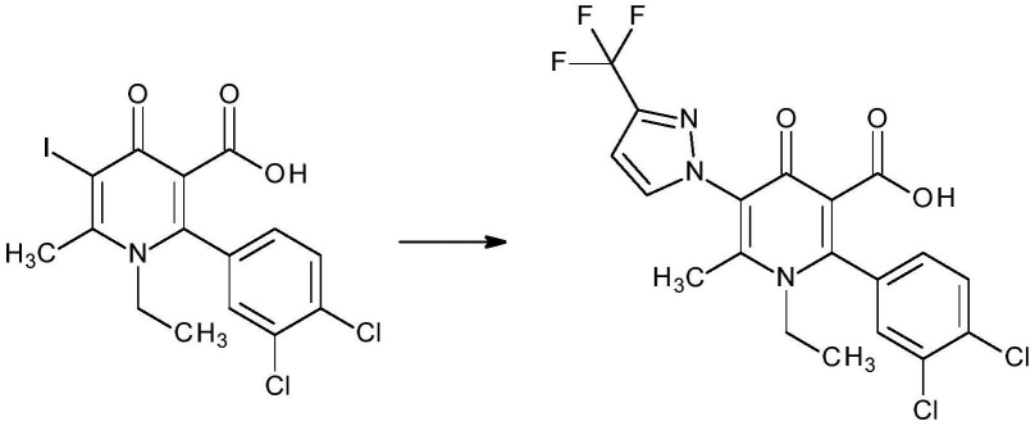
[0229] 步骤5:2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-碘-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸的合成

[0230] 

[0231] 向2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-碘-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸甲酯(12.60g,27.0mmol)在甲醇(113mL)中的溶液中添加氢氧化锂(2.59g,108mmol)在水(31.5mL)中的溶液。将所得白色悬浮液在80℃下加热2小时,并且然后在室温下静置18小时。将冷却的反应混合物通过添加氯化氢水溶液(2M)来酸化至pH 1。将所得白色沉淀物通过过滤来收集,用水洗涤并空气干燥,得到呈白色固体的2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-碘-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸。^{1}H NMR(500MHz,氯仿)δ=16.06(brs,1H),7.60(d,1H),7.34(d,1H),7.10

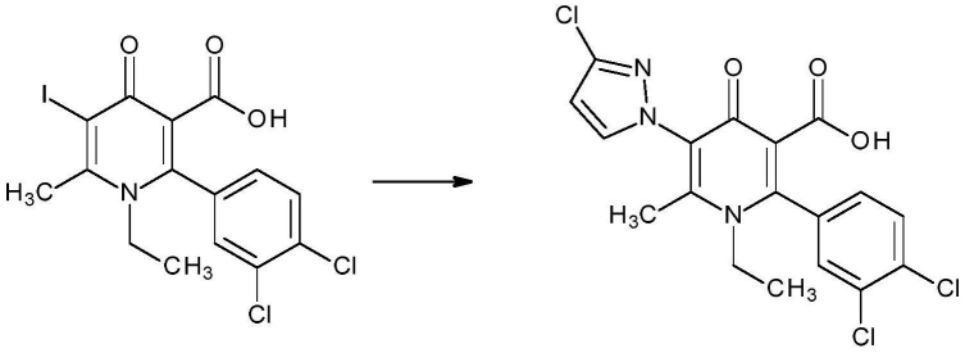
(dd,1H),4.04-3.99(m,2H),2.99(s,3H),1.23(t,3H)。

[0232] 步骤6:2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-5-[3-(三氟甲基)吡唑-1-基]吡啶-3-羧酸的合成

[0233] 

[0234] 将2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-碘-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸(0.25g,0.553mmol)、3-(三氟甲基)-1H-吡唑(0.27g,1.99mmol)、碘化铜(I)(0.106g,0.553mmol)、N,N'-双(2,6-二甲氧基苯基)草酰胺(0.399g,1.11mmol)和碳酸钾(0.232g,1.66mmol)的混合物用氮气(x3)吹扫,然后添加二甲基亚砜(3.75mL)。将反应混合物在搅拌下在120℃下加热18小时。将冷却的反应混合物倒入水中,并用乙醚稀释。通过添加氯化氢水溶液(2M)将水相酸化至pH 1。通过过滤除去棕色固体沉淀物,并将有机相用盐水洗涤,经硫酸镁干燥,过滤并在减压下蒸发至干。将粗残余物通过质量定向的反相HPLC进行纯化,得到呈白色固体的2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-5-[3-(三氟甲基)吡唑-1-基]吡啶-3-羧酸。^{1}H NMR(400MHz,氯仿)δ=7.85-7.80(m,1H),7.62(d,1H),7.38(d,1H),7.13(dd,1H),6.79(d,1H),3.95(q,2H),2.41(s,3H),1.27(t,3H)。

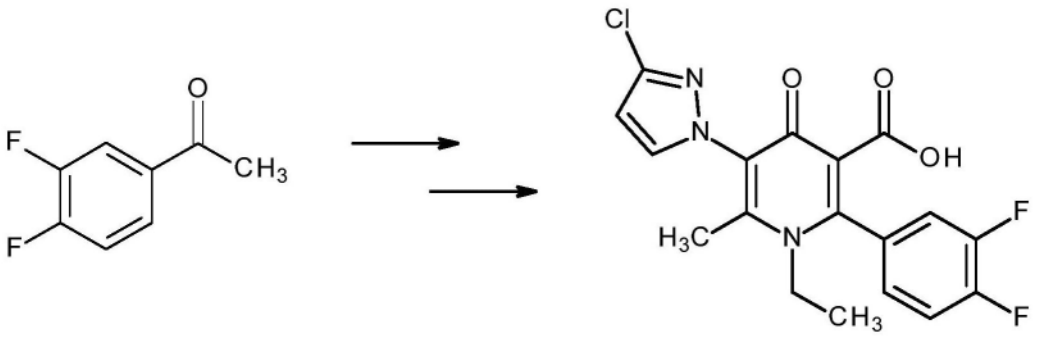
[0235] 实例2:5-(3-氯吡唑-1-基)-2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸(化合物2)的合成

[0236] 

[0237] 将2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-碘-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸(0.250g,0.553mmol)、3-氯-1H-吡唑(0.204g,1.99mmol)、碘化铜(I)(0.106g,0.553mmol)、N,N'-双(2,6-二甲氧基苯基)草酰胺(0.399g,1.11mmol)和碳酸钾(0.232g,1.66mmol)的混合物用氮气(x3)吹扫,然后添加DMSO(3.75mL)。将反应混合物在120℃下加热18小时。将冷却的反应混合物倒入水中,并用乙醚稀释。通过添加氯化氢水溶液(2M)将水相酸化至pH 1。通过过滤除去棕色固体沉淀物,并将有机相用盐水洗涤,经硫酸镁干燥,过滤并在减压下蒸发至干。将粗残余物通过质量定向的反相HPLC进行纯化,得到呈白色固体的5-(3-氯吡唑-1-

基)-2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸。^{1}H NMR(400MHz,氯仿)δ=7.67(d,1H),7.62(d,1H),7.37(d,1H),7.13(dd,1H),6.47(d,1H),3.95(q,2H),2.47(s,3H),1.26(t,3H)。

[0238] 实例3:5-(3-氯吡唑-1-基)-2-(3,4-二氟苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸(化合物4)的合成

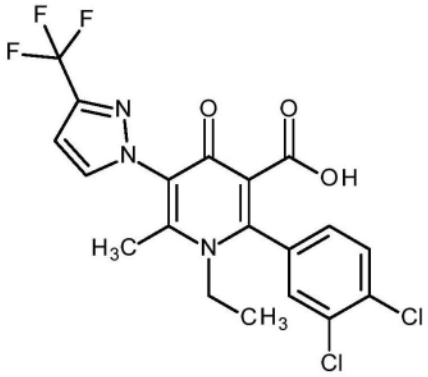
[0239] 

[0240] 5-(3-氯吡唑-1-基)-2-(3,4-二氟苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸如针对5-(3-氯吡唑-1-基)-2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸那样由3',4'-二氟苯乙酮遵循本文所描述的6步程序来制备。^{1}H NMR(400MHz,氯仿)δ=7.68(d,1H),7.35(td,1H),7.13(ddd,1H),7.04-6.98(m,1H),6.47(d,1H),3.96(q,2H),2.47(s,3H),1.26(t,3H)。

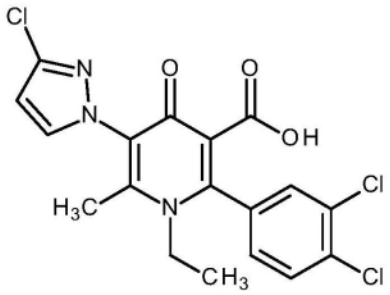
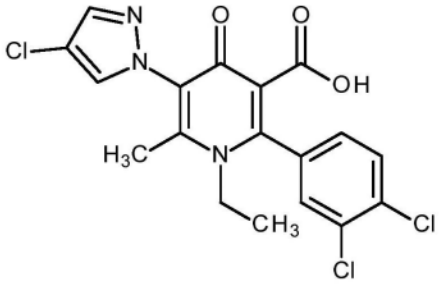
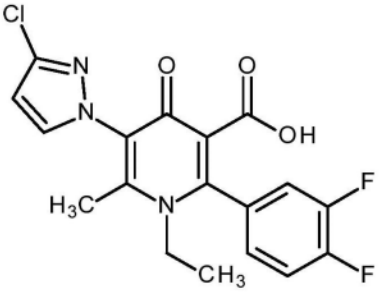
[0241] 贯穿本说明书,以摄氏度(℃)给出温度并且"m.p."意指熔点。

[0242] 表2:根据本发明的选定化合物的^{1}H NMR数据。

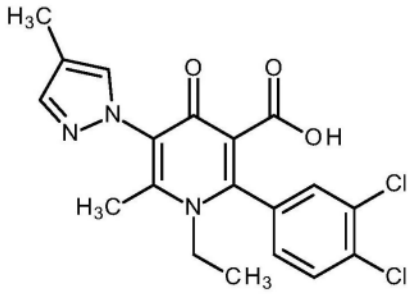
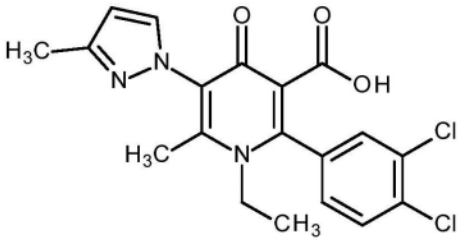
[0243]

化合物编号	化合物名称	结构和 ^{1}H NMR 数据
1	2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-5-[3-(三氟甲基)吡唑-1-基]吡啶-3-羧酸	 1H NMR (400 MHz, 氯仿) δ = 7.85 - 7.80 (m, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.13 (dd, 1H), 6.79 (d, 1H), 3.95 (q, 2H), 2.41 (s,

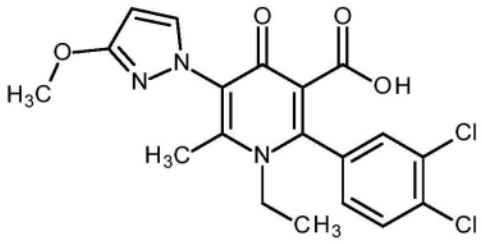
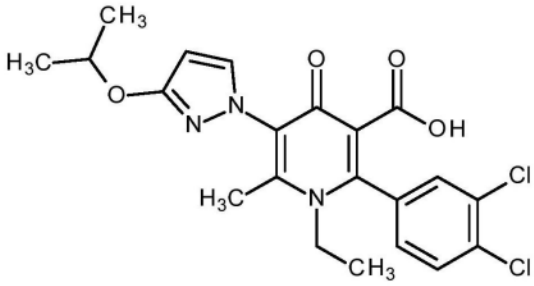
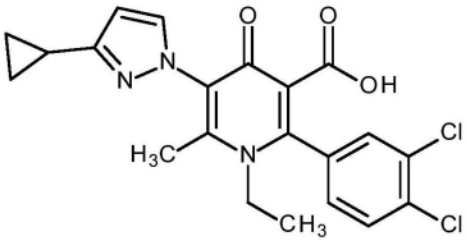
[0244]

化合物编号	化合物名称	结构和 ^{1}H NMR 数据
		3H), 1.27 (t, 3H)
2	5-(3-氯吡唑-1-基)-2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 1H NMR (400 MHz, 氯仿) δ = 7.67 (d, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.13 (dd, 1H), 6.47 (d, 1H), 3.95 (q, 2H), 2.47 (s, 3H), 1.26 (t, 3H)
3	5-(4-氯吡唑-1-基)-2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 1H NMR (400 MHz, 甲醇) δ = 7.88 (s, 1H), 7.77 - 7.69 (m, 3H), 7.44 (dd, 1H), 3.99 (q, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.22 (t, 3H)
4	5-(3-氯吡唑-1-基)-2-(3,4-二氟苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	

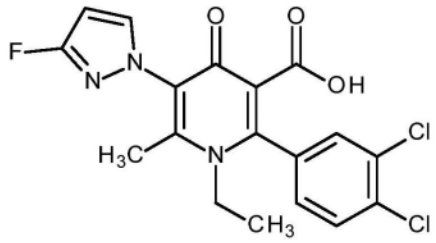
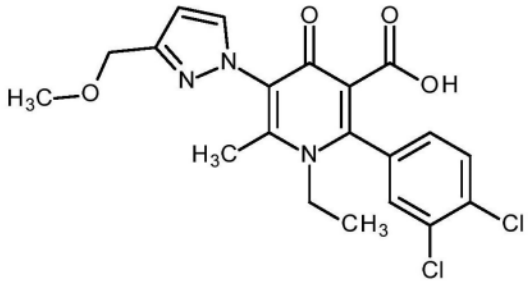
[0245]

化合物编号	化合物名称	结构和 ^{1}H NMR 数据
		^{1}H NMR (400 MHz, 氯仿) δ = 7.68 (d, 1H), 7.35 (td, 1H), 7.13 (ddd, 1H), 7.04 - 6.98 (m, 1H), 6.47 (d, 1H), 3.96 (q, 2H), 2.47 (s, 3H), 1.26 (t, 3H)
5	2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-5-(4-甲基吡唑-1-基)-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 7.85 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.57 (d, 2H), 7.49 (dd, 1H), 3.88 (q, 2H), 2.24 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 1.11 (t, 3H)
6	2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-5-(3-甲基吡唑-1-基)-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 7.83 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.48 (dd,1H), 6.30 (d, 1H), 3.88 (q, 2H), 2.27 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 1.12 (t, 3H)

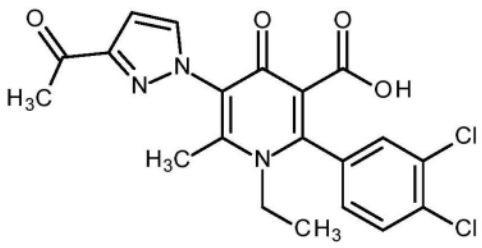
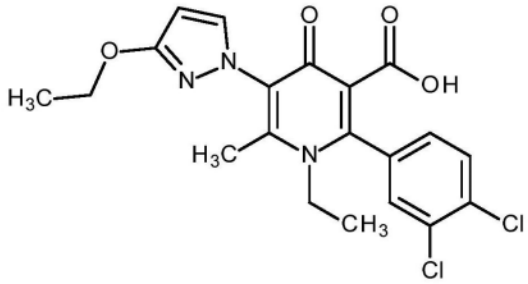
[0246]

化合物编号	化合物名称	结构和 ^{1}H NMR 数据
7	2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-(3-甲氧基吡唑-1-基)-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 7.83 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.47 (dd, 1H), 5.96 (d, 1H), 3.88 (q, 2H), 3.81 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 1.12 (t, 3H)
8	2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-(3-异丙氧基吡唑-1-基)-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 7.83 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.48 (dd, 1H), 5.91 (d, 1H), 4.73 - 4.68 (m, 1H), 3.87 (q, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.30 (d, 6H), 1.16 - 1.07 (m, 3H)
9	5-(3-环丙基吡唑-1-基)-2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 7.83

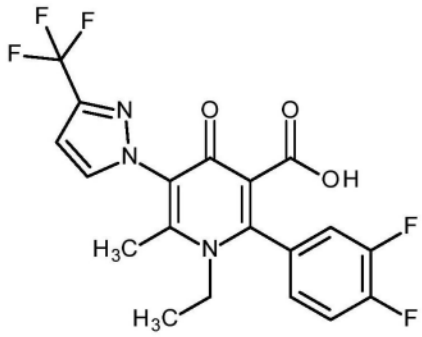
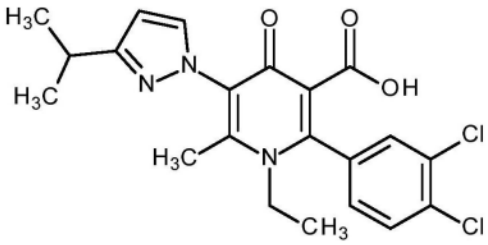
[0247]

化合物编号	化合物名称	结构和 ^{1}H NMR 数据
		(d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.64 (d, 1H), 7.47 (dd, 1H), 6.21 (d, 1H), 3.87 (q, 2H), 2.25 (s, 3H), 1.97 - 1.92 (m, 1H), 1.11 (t, 3H), 0.97 - 0.87 (m, 2H), 0.73 - 0.67 (m, 2H)
10	2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-(3-氟吡唑-1-基)-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 7.84 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.76 (t, 1H), 7.48 (dd, 1H), 6.27 (dd, 1H), 3.95 - 3.79 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.11 (t, 3H)
11	2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-[3-(甲氧基甲基)吡唑-1-基]-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 1H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 7.84 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.79 - 7.76 (m, 1H), 7.48 (dd, 1H), 6.49 (d, 1H), 4.43 (s, 2H), 3.88 (q, 2H), 3.29 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 1.12 (t, 3H)

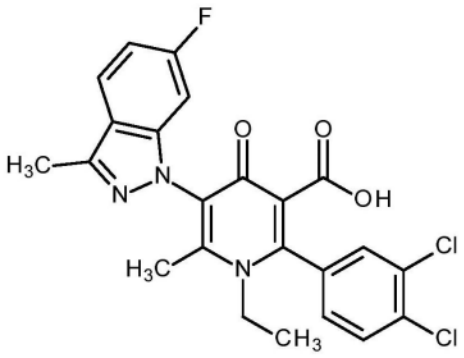
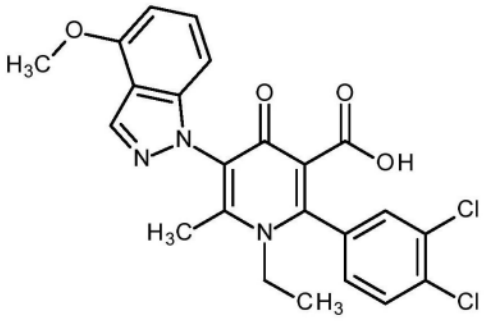
[0248]

化合物编号	化合物名称	结构和 ^{1}H NMR 数据
12	5-(3-乙酰基吡唑-1-基)-2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 7.95 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.83 (d, 1H), 7.50 (dd, 1H), 6.94 (d, 1H), 3.89 (q, 2H), 2.53 - 2.51 (m, 3H), 2.26 (s, 3H), 1.13 (t, 3H)
13	2-(3,4-二氯苯基)-5-(3-乙氧基吡唑-1-基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 7.83 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.47 (dd, 1H), 5.94 (d, 1H), 4.14 (q, 2H), 3.87 (q, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.32 (t, 3H), 1.11 (t, 3H)

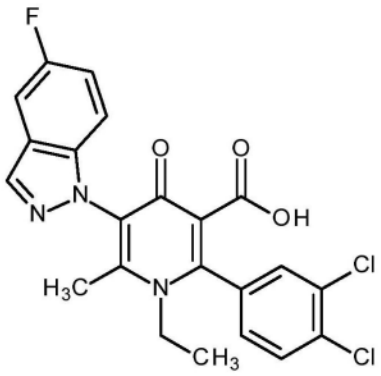
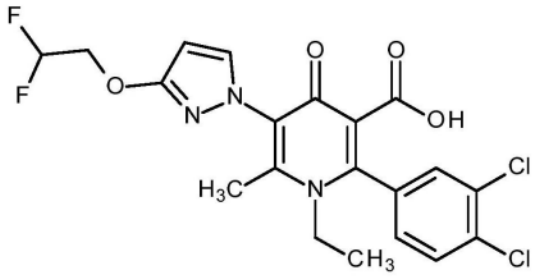
[0249]

化合物编号	化合物名称	结构和 ^{1}H NMR 数据
14	2-(3,4-二氟苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-5-[3-(三氟甲基)吡唑-1-基]吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (400 MHz, 氯仿) δ = 7.81 (s, 1H), 7.36 (td, 1H), 7.13 (ddd, 1H), 7.01 (ddd, 1H), 6.80 (d, 1H), 3.97 (q, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.28 (t, 3H)
15	2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-(3-异丙基吡唑-1-基)-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 7.83 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.48 (dd, 1H), 6.35 (d, 1H), 3.88 (q, 2H), 3.00 - 2.93 (m, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.25 (d, 6H), 1.18 - 1.06 (m, 3H)

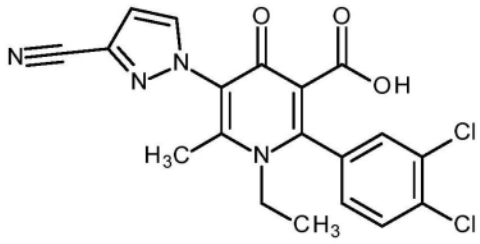
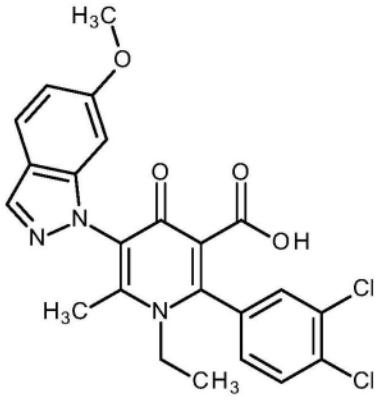
[0250]

化合物编号	化合物名称	结构和 ^{1}H NMR 数据
16	2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-(6-氟-3-甲基-吲唑-1-基)-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 7.92 - 7.82 (m, 2.5H), 7.77 (d, 0.5H), 7.57 (dd, 0.5H), 7.45 (dd, 0.5H), 7.15 - 7.04 (m, 1.5H), 7.01 (dd, 0.5H), 3.98 - 3.86 (m, 2H), 2.57 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 1.16 (t, 3H)
17	2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-(4-甲氧基吲唑-1-基)-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 8.34 (s, 1H), 7.92 (d, 0.5H), 7.87 - 7.82 (m, 1.5H), 7.58 (dd, 0.5H), 7.52 (dd, 0.5H), 7.35 (dt, 1H), 6.84 (d, 0.5H), 6.80 (d, 0.5H), 6.70 (d, 1H), 3.98 (s, 3H), 3.92 (q, 2H), 2.20 (s, 3H), 1.15 (t, 3H)

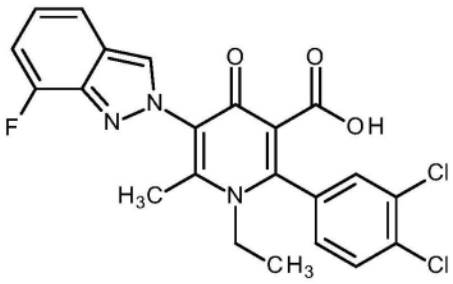
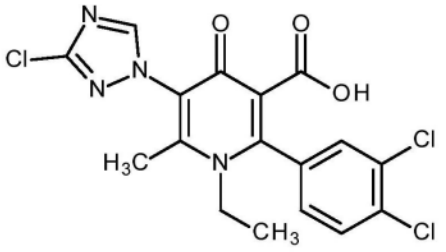
[0251]

化合物编号	化合物名称	结构和 ^{1}H NMR 数据
18	2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-(5-氟吲唑-1-基)-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 8.38 (s, 1H), 7.93 (d, 0.5H), 7.87 - 7.81 (m, 1.5H), 7.70 - 7.65 (m, 1H), 7.58 (dd, 0.5H), 7.50 (dd, 0.5H), 7.38 - 7.32 (m, 1.5H), 7.29 - 7.27 (m, 0.5H), 3.92 (q, 2H), 2.23 (s, 3H), 1.16 (t, 3H)
19	2-(3,4-二氯苯基)-5-[3-(2,2-二氟乙氧基)吡唑-1-基]-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 7.83 (d, 1H), 7.82 - 7.78 (m, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.48 (dd, 1H), 6.50 - 6.27 (m, 1H), 6.06 (d, 1H), 4.40 (dt, 2H), 3.87 (q, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.12 (brt, 3H)

[0252]

化合物编号	化合物名称	结构和 ^{1}H NMR 数据
20	5-(3-氰基吡唑-1-基)-2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 8.14 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.83 (d, 1H), 7.50 (dd, 1H), 7.24 (d, 1H), 3.87 (q, 2H), 2.23 (s, 3H), 1.12 (t, 3H)
21	2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-(6-甲氧基吲唑-1-基)-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 8.25 (s, 1H), 7.93 (d, 0.5H), 7.85 (d, 0.5H), 7.84 - 7.83 (m, 1H), 7.74 (dd, 1H), 7.58 (dd, 0.5H), 7.51 (dd, 0.5H), 6.89 (td, 1H), 6.70 (s, 0.5H), 6.64 (s, 0.5H), 3.96 - 3.92 (m, 2H), 3.79 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 1.17 (t, 3H)

[0253]

化合物编号	化合物名称	结构和 ^{1}H NMR 数据
22	2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-5-(7-氟吲唑-2-基)-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6) δ = 8.61 (d, 1H), 7.89 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.65 (d, 1H), 7.53 (dd, 1H), 7.15 - 7.07 (m, 2H), 3.96 - 3.89 (m, 2H), 2.25 (s, 3H), 1.15 (t, 3H)
23	5-(3-氯-1,2,4-三唑-1-基)-2-(3,4-二氯苯基)-1-乙基-6-甲基-4-氧代-吡啶-3-羧酸	 ^{1}H NMR (400 MHz, 氯仿) δ = 8.35 (s, 1H), 7.64 (d, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.14 (dd, 1H), 3.98 (q, 2H), 2.54 (s, 3H), 1.28 (t, 3H)

[0254] 生物学实例

[0255] 将多种测试物种(碗仔花(Ipomoea hederacea,IPOHE)、大狗尾草(Setaria faberi,SETFA)、玉蜀黍(Zea mays,ZEAMX)、稗草(Echinochloa crus-galli,ECHCG)、长芒苋(Amaranthus palmeri,AMAPA)、反枝苋(Amaranthus retoflexus,AMARE))的种子播种在盆中的标准土壤中。在受控条件下在温室(在24℃/16℃下,白天/夜晚;14小时光照;65%湿度)中培养8天之后,用喷洒水溶液喷洒这些植物,该喷洒水溶液源自工业级活性成分在丙酮/水(50:50)溶液中的配制品,含有0.5% Tween 20(聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯,CAS RN 9005-64-5)。除非另有说明,否则化合物以1000g/ha施用。然后使这些测试植物在温室中在温室中的受控条件(在24℃/16℃下,白天/夜晚;14小时光照;65%湿度)下生长,并且每日浇水两次。13天后,对该测试对植物造成的损害百分比进行评价。下表中以五分制示出了生物学活性(5=81%-100%;4=61%-80%;3=41%-60%;2=21%-40%;1=0%-20%;-=未测试)。

[0256] 表B1:出苗前测试

[0257]

化合物编号	IPOHE	SEFTA	ZEAMX	ECHCG	AMAPA	AMARE
1	4	1	0	0	0	0
2	4	3	1	0	-	-
3*	0	2	0	1	0	0

[0258] *在250g/Ha时的数据

[0259] 表B2:出苗后测试

[0260]

化合物编号	IPOHE	SEFTA	ZEAMX	ECHCG	AMAPA	AMARE
1	2	1	1	1	3	2
2	4	4	3	4	-	-
3*	2	3	2	3	3	3

[0261] *在250g/Ha时的数据。