

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019年12月12日 (12.12.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/233372 A1

(51) 国际专利分类号:

C07D 471/04 (2006.01) C07D 417/14 (2006.01)
C07D 519/00 (2006.01) A01N 47/34 (2006.01)
C07D 403/04 (2006.01) A01N 47/36 (2006.01)
C07D 401/14 (2006.01) A01N 47/18 (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01) A01N 47/22 (2006.01)
C07D 405/14 (2006.01) A01N 47/38 (2006.01)
C07D 413/14 (2006.01) A01P 13/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/089798

(22) 国际申请日: 2019年6月3日 (03.06.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810564976.X 2018年6月4日 (04.06.2018) CN

(71) 申请人: 海利尔药业集团股份有限公司 (HAILIER PESTICIDES AND CHEMICALS GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省青岛市城阳区国城路216号海利尔研发中心, Shandong 266109 (CN)。

(72) 发明人: 杨春河 (YANG, Chunhe); 中国山东省青岛市城阳区国城路216号海利尔研发中心, Shandong 266109 (CN)。 李建国 (LI, Jianguo); 中国山东省青岛市城阳区国城路216号海利尔研发中心, Shandong 266109 (CN)。 邢阳阳 (XING, Yangyang); 中国山东省青岛市城阳区国城路216号海利尔研发中心, Shandong 266109 (CN)。 王

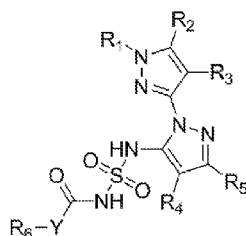
旭 (WANG, Xu); 中国山东省青岛市城阳区国城路216号海利尔研发中心, Shandong 266109 (CN)。 刘明东 (LIU, Mingdong); 中国山东省青岛市城阳区国城路216号海利尔研发中心, Shandong 266109 (CN)。 马娥 (MA, E); 中国山东省青岛市城阳区国城路216号海利尔研发中心, Shandong 266109 (CN)。 耿丽文 (GENG, Liwen); 中国山东省青岛市城阳区国城路216号海利尔研发中心, Shandong 266109 (CN)。 葛家成 (GE, Jiacheng); 中国山东省青岛市城阳区国城路216号海利尔研发中心, Shandong 266109 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

(54) Title: SUBSTITUTED PYRAZOLYL PYRAZOLE SULFONAMIDE COMPOUND OR PESTICIDALLY ACCEPTABLE SALT THEREOF, COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐、组合物及其用途



(I)

(57) Abstract: Disclosed is a substituted pyrazolyl pyrazole sulfonamide compound or a pesticidally acceptable salt thereof, a composition, and a use thereof. The compound has a structure represented by formula (I). The definition of each group in the formula is given in the specification. The substituted pyrazolyl pyrazole sulfonamide compound has higher herbicidal activity than known compounds, and has excellent herbicidal activity against common weeds in rice paddy, especially broad-leaved weeds.

(57) 摘要: 一种取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐、组合物及其用途, 所述化合物具有式(I)结构。式中各基团定义如说明书中所示。取代的吡唑基吡唑磺酰胺类结构的化合物具有比已知化合物更高的除草活性, 针对水田常见杂草尤其是阔叶杂草具有非常优异的除草活性。

WO 2019/233372 A1

IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐、组合物及其用途

技术领域

本发明属于农药技术领域，具体涉及一种取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐、组合物，并涉及这些化合物或其作为农药可接受的盐、组合物作为除草剂的用途。

背景技术

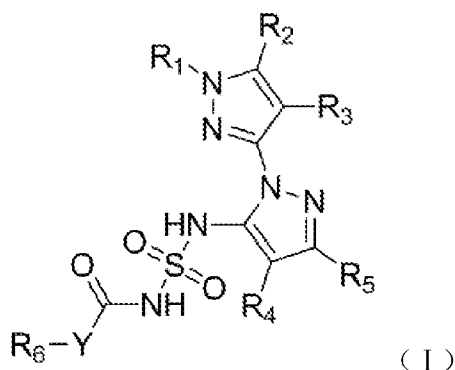
已知取代的吡唑衍生物具有除草活性，在公开号为 CN1087342A、CN1161956A 及 CN105492443A 的专利中描述了相关的吡唑衍生物和其除草活性；在公开号为 CN1073440A 的专利中描述了一种吡唑基吡唑化合物的除草活性；而已知磺酰胺类除草剂具有很好的除草活性，例如在公开号为 CN1073679A 以及公开号为 CN101485320A 的专利中所描述的具有磺酰胺类结构的除草剂化合物。但是，这些化合物的活性可能不够高或者存在选择性问题；以及在现有技术中，并未具体公开在吡唑环的吡唑环上结合了取代基的吡唑磺酰胺类化合物。

技术问题

为解决现有技术中存在的上述问题，本发明提供了一种取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐、组合物及其用途。令人惊喜的是上述吡唑基吡唑磺酰胺类结构的化合物或其作为农药可接受的盐具有比已知化合物更高的除草活性尤其是针对水田常见杂草具有非常优异的除草活性。

技术方案

本发明为实现上述目的采用的技术方案是：一种取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐，其结构式如下：



式中，

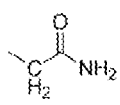
Y 表示 NH、CH₂、O、SO₂ 或 S；

R₁ 表示 H、C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷硫基、卤代 C₁-C₆ 烷硫基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基；

R₂ 表示 H、C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷硫基、卤代 C₁-C₆ 烷硫基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基；

或者，R₁ 和 R₂ 一起形成基团-(CH₂)_m-，m 表示 1-6；

R₃ 表示 H 或者卤素；

R_4 表示 H、、CN、卤素、NO₂、CONR₁R₂;

R_5 表示 H 或者卤素;

R_6 表示 C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷硫基取代的 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基或 C₁-C₆ 烷氧基取代的 C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 烷硫基、卤代 C₁-C₆ 烷硫基、C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 杂环烷基、C₂-C₆ 烯基、卤代 C₂-C₆ 烯基、C₂-C₆ 烯氧基、C₂-C₆ 烯硫基，或者未取代的、或被 1-5 个独立选自卤素、硝基、氰基、C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 烷羰基、卤代 C₁-C₆ 烷羰基、C₁-C₆ 烷基磺酰基、卤代 C₁-C₆ 烷基磺酰基、C₁-C₆ 烷氧基羰基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基羰基、C₁-C₆ 烷胺基羰基、卤代 C₁-C₆ 烷胺基羰基、羧基、醛基、羟基、C₁-C₆ 烷氧基取代的 C₁-C₆ 烷氧基、C₃-C₆ 环烷基、卤代 C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 环烷基氧基、C₃-C₆ 环烷基氧羰基、C₃-C₆ 环烷基胺羰基、C₃-C₆ 杂环基、C₃-C₆ 杂环基氧基、C₃-C₆ 杂环基氧羰基、C₃-C₆ 杂环基胺羰基、C₁-C₆ 烷基取代的 C₃-C₆ 杂环基或 C₁-C₆ 烷氧基取代的 C₁-C₆ 烷氧基中的基团所取代的芳基、杂芳基、芳胺基、杂芳胺基、芳烷基、杂芳烷基、芳氧基、杂芳氧基或并环基;

即 R_6 可以选自 C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷硫基、C₁-C₆ 烷硫基取代的 C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷硫基、C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 杂环烷基、C₂-C₆ 烯基、卤代 C₂-C₆ 烯基、C₂-C₆ 烯硫基、C₂-C₆ 烯氧基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基或 C₁-C₆ 烷氧基取代的 C₁-C₆ 烷氧基中任一种基团，或者 R_6 可以选自未取代的芳基、杂芳基、芳胺基、杂芳胺基、芳烷基、杂芳烷基、芳氧基、杂芳氧基或并环基，或者 R_6 可以选自自由 1-5 个取代基取代的芳基、杂芳基、芳胺基、杂芳胺基、芳烷基、杂芳烷基、芳氧基、杂芳氧基或并环基，前述取代基可自由地选自卤素、硝基、氰基、C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 烷羰基、卤代 C₁-C₆ 烷羰基、C₁-C₆ 烷基磺酰基、卤代 C₁-C₆ 烷基磺酰基、C₁-C₆ 烷氧基羰基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基羰基、C₁-C₆ 烷胺基羰基、卤代 C₁-C₆ 烷胺基羰基、羧基、醛基、羟基、C₁-C₆ 烷氧基取代的 C₁-C₆ 烷氧基、C₃-C₆ 环烷基、卤代 C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 环烷基氧基、C₃-C₆ 环烷基氧羰基、C₃-C₆ 环烷基胺羰基、C₃-C₆ 杂环基、C₃-C₆ 杂环基氧基、C₃-C₆ 杂环基氧羰基、C₃-C₆ 杂环基胺羰基、C₁-C₆ 烷基取代的 C₃-C₆ 杂环基或 C₁-C₆ 烷氧基取代的 C₁-C₆ 烷氧基中的基团。

进一步地，式 (I) 中， R_1 表示 H、C₁-C₄ 烷基;

R_2 表示 H、C₁-C₄ 烷基;

或者， R_1 和 R_2 一起形成基团-(CH₂)_m-，m 表示 2-4;

R_3 表示 H 或者卤素;

R_4 表示 H、CN、卤素、NO₂、COOR₁、CONR₁R₂;

R_5 表示 H 或者卤素;

R_6 表示 C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷硫基、C₁-C₆ 烷硫基取代的 C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷硫基、C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 杂环烷基、C₂-C₆ 烯基、卤代 C₂-C₆ 烯基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基或 C₁-C₆ 烷氧基取代的 C₁-C₆ 烷氧基，或者未取代的、或被 1-5 个独立选自卤素、硝基、氰基、C₁-C₆

烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 烷基磺酰基、C₁-C₆ 烷氧基羰基、C₁-C₆ 烷基羰基、羧基、醛基、羟基、C₁-C₆ 烷氧基取代的 C₁-C₆ 烷氧基、C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 环烷基氧基、C₃-C₆ 环烷基氧羰基、C₃-C₆ 环烷基胺羰基、C₃-C₆ 杂环基、C₃-C₆ 杂环基氧基、C₃-C₆ 杂环基氧羰基或 C₁-C₆ 烷基取代的 C₃-C₆ 杂环基中的基团所取代的芳基或杂芳基。

进一步地，式 (I) 中，R₁ 和 R₂ 一起形成基团-(CH₂)_m-，m 表示 1-4，Y 表示 NH、CH₂。

进一步地，式 (I) 中，所述芳基为苯基、萘基，所述杂芳基为噻唑、呋喃、吡咯、噻吩、咪唑、吡喃、吡啶、吡啶、嘧啶、吡嗪、咪唑、吡嗪、三嗪、苯并噻唑、苯并呋喃、喹啉或噁唑。

进一步地，式 (I) 中，Y 表示 NH，

R₁ 和 R₂ 一起形成基团-(CH₂)_m-，m 表示 3 或 4；

R₃ 表示 H 或者卤素；

R₄ 表示 H、卤素、CONH₂ 或 CN；

R₅ 表示 H 或者卤素；

R₆ 表示 C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 杂环烷基、C₂-C₆ 烯基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基，未取代的或被 1-5 个独立选自卤素、硝基、氰基、C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 烷基羰基、C₁-C₆ 烷氧基羰基、C₁-C₆ 烷基羰基、羧基、醛基、羟基、C₁-C₆ 烷氧基取代的 C₁-C₆ 烷氧基、C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 杂环基中的基团取代的苯基、噻唑基、嘧啶基、吡啶基。

进一步地，Y 表示 NH；

R₁ 和 R₂ 一起形成基团-(CH₂)_m-，m 表示 3 或 4；

R₃ 表示 H、氯或溴；

R₄ 表示 H、CN；

R₅ 表示 H；

R₆ 表示 C₁-C₄ 烷基、C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 杂环烷基，或苯基、噻唑基、嘧啶基，或被 1-3 个独立选自卤素、硝基、氰基、C₁-C₄ 烷基、卤代 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷基羰基、C₁-C₄ 烷氧基羰基取代的苯基、噻唑基、嘧啶基。

进一步地，式 (I) 中，Y 表示 NH；

R₁ 和 R₂ 一起形成基团-(CH₂)_m-，m 表示 4；

R₃ 表示氯或溴；

R₄ 表示 CN；

R₅ 表示 H；

R₆ 表示甲基、乙基、丙基、环丙烷基、环己烷基、哌啶基，或苯基、嘧啶基，或被 1-3 个独立选自氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、三氟甲基、三氯甲基、甲氧基羰基、乙酰基中的基团取代的苯基或被 1-3 个独立选自氟、氯、溴中的基团取代的嘧啶基。

在上述化合物结构式的定义中，所使用的专业术语均具有如下含义：

C_1-C_6 烷基：碳原子数为 1-6 的直链或支链烷基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基或叔丁基。

卤或卤素：指氟、氯、溴、碘。

卤代 C_1-C_6 烷基：碳原子数为 1-6 的直链或支链烷基，在这些烷基上的氢原子可部分或全部被卤素所取代，例如，氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基等。

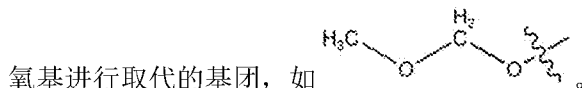
C_1-C_6 烷氧基：碳原子数为 1-6 的直链或支链烷基，经氧原子键连接到结构上。

卤代 C_1-C_6 烷氧基：碳原子数为 1-6 的直链或支链烷氧基，在这些烷氧基上的氢原子可部分或全部被卤素所取代，例如，氯甲氧基、二氯甲氧基、三氯甲氧基、氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、氯氟甲氧基、三氟乙氧基等。

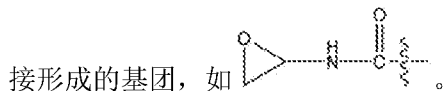
C_1-C_6 烷硫基：碳原子数为 1-6 的直链或支链烷基，经硫原子键连接到结构上。

卤代 C_1-C_6 烷硫基：碳原子数为 1-6 的直链或支链烷硫基，在这些烷硫基上的氢原子可部分或全部被卤原子所取代，例如，氯甲硫基、二氯甲硫基、三氯甲硫基、氟甲硫基、二氟甲硫基、三氟甲硫基、氯氟甲硫基等。

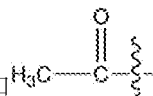
C_1-C_6 烷氧基取代的 C_1-C_6 烷氧基：由碳原子数为 1-6 的烷氧基作为取代基对碳原子数为 1-6 的烷氧基进行取代的基团，如



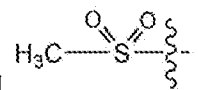
C_3-C_6 杂环基胺羰基：由碳原子数为 3-6 的杂环基作为取代基对氨基进行取代得到的胺基与羰基连接形成的基团，如



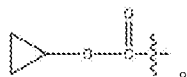
C_1-C_6 烷羰基：由碳原子数为 1-6 的烷基与羰基连接形成的基团，如



C_1-C_6 烷基磺酰基：由碳原子数为 1-6 的烷基与磺酰基连接形成的基团，如



C_3-C_6 环烷基氧羰基：由碳原子数为 3-6 的环烷基与氧原子、羰基依次连接形成的基团，如



芳基：任何从简单芳香环衍生出的官能团或取代基。

杂芳基：含 1 个或多个 N、O、S 杂原子的五元环或六元环，例如吡啶、呋喃、噻吩、吡唑、咪唑、吡嗪、哒嗪、三嗪、喹啉、噻唑、苯并噻唑、苯并呋喃等。

芳胺基：芳基作为取代基对氨基进行取代得到的胺基。

杂芳烷基：杂芳基作为取代基对烷基的氢进行取代得到的烷基。

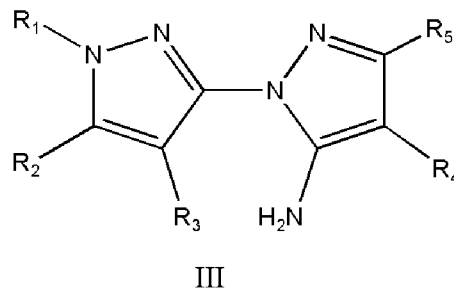
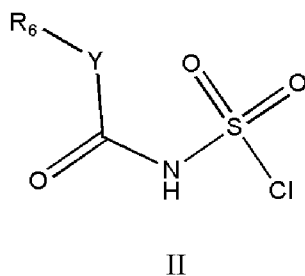
杂芳氧基：杂芳基与氧原子相连、经氧原子键连接到结构上。

并环基：双环或者三环并在一起的基团，如



通式 I 所述化合物的合成方法，其特征是将通式 II 化合物与通式 III 化合物（在下列列举的化学式中，只要未另外进行定义，取代基和符号与通式 I 中定义的取代基和符号具有相同的意义）在有或无溶

剂的条件下进行反应后得到产物。通式II所代表的化合物可参考专利 CN200910092609.5 所述的方法合成，通式III所代表的化合物可参考专利 CN96116762.9 所述的方法合成：



其中，溶剂选自乙腈、丙酮、丁酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、四氯化碳、甲苯、二甲苯等其中的一种或多种溶剂中的一种或多种溶剂。

反应可以在有碱性试剂存在或无碱性试剂存在的情况下进行；

所述的碱可以选自碱金属氢化物，如氢氧化钠；碱金属氢氧化物，如氢氧化钠或氢氧化钾；碱金属碳酸盐，如碳酸氢钠、碳酸钠或碳酸钾；有机碱类，如吡啶、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾或叔丁醇钠、4-二甲氨基吡啶、三乙胺、N-甲基吡咯或二异丙基乙基胺等；

反应温度可在零下 20 度至溶剂沸点温度之间，通常为-20~150℃；

反应时间为 30 分钟至 24 小时，通常 1~10 小时。

所述的农药可接受的盐可以为本发明的取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物与化学上可接受的酸进行反应制得的盐，其中化学上可接受的酸可以是无机酸（如盐酸、硫酸、磷酸或氢溴酸等）或有机酸（如草酸、马来酸、富马酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸或苯甲酸等）；所述的农药可接受的盐也可以为本发明的取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物与化学上可接受的碱进行反应制得的盐，其中化学上可接受的碱可以是无机碱（如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠或碳酸氢钾）或有机碱（如三甲胺、三乙胺等）。

进一步地，所述的农药可接受的盐可以为钾盐、钠盐、铵盐、钙盐、吡啶盐或胆碱盐。

本发明还公开了一种除草组合物，包括除草有效量的如上所述的取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐中的至少一种。

优选的，还包括制剂载体或制剂助剂。

本发明还公开了一种控制不想要的植物的方法，包括将除草有效量的如上所述的取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐中的至少一种或如上所述的除草组合物使用在不想要的植物上。

本发明还公开了如上所述的取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐中的至少一种或如上所述的除草组合物在控制有害植物上的用途。

对于许多一年生的禾本科杂草、阔叶杂草，本发明的式 I 化合物具有突出的除草活性。本发明的活性物质也对于多年生杂草有效，这些杂草从根茎、根状茎、或其它的多年生的器官上生长出来。至于本发明的活性物质的使用时机，可以是在播种前、萌发前或萌发后。特别提及本发明化合物可以控制的

禾本科杂草、阔叶杂草的代表例，本发明的活性物质能起到有效作用的杂草物种代表例包括禾本科杂草：野燕麦、雀麦、节节麦、看麦娘、日本看麦娘、稗草、早熟禾、狗尾草等。关于阔叶杂草，其作用可以扩展到的物种例如播娘蒿、荠菜、猪殃殃、泽漆、婆婆纳、藜、萤蔺、鸭舌草、莎草等。本发明活性物质在水稻播种这种特定条件下依然能有效控制有害植物，例如稗草、萤蔺、鸭舌草、莎草等。如果将本发明化合物在萌芽前施用于土壤表面，可以在杂草长出前完全预防杂草的秧苗，或在杂草长出子叶时就停止生长，最后在三到四星期之后完全死亡。虽然本发明化合物对于禾本科杂草和阔叶杂草具有优良的除草活性，但对于重要的经济类作物植物，例如水稻等却没有损害，或者是损害非常微小。因此，本发明化合物非常适于有选择地控制在农用作物或观赏植物中的无用植物。另外本发明化合物可以明显调节作物植物的生长。通过调节参与植物代谢，使用这些化合物定向控制植物的组分和促进收获，例如使植物干化和矮化生长。而且它们也适于调节和抑制不希望的植物生长，而不破坏作物的生长。

可以使用一般的制剂来应用本发明的化合物，可使用可湿性粉剂、可溶性粉剂、乳油、水乳剂、悬浮剂、可分散油悬浮剂、粉剂、微囊悬浮剂、水分散粒剂、水溶性粒剂等。这样本发明也提供了包括式I化合物的除草剂组合物。根据通常的生物学和/或化学的物理参数，可以用多种方式配制式I化合物。适合的制剂选择实例为：可湿性粉剂（WP）、可湿性液剂（SL）、可溶性粉剂（SP）、可分散液剂（DC）、水剂（AS）、微乳剂（ME）、乳油（EC）、水乳剂（EW）、可喷洒溶液、悬浮剂（SC）、可分散油悬浮剂（OD）、粉剂（DP）、微囊悬浮剂（CS）、水分散粒剂（WG）、水溶性粒剂（SG）、大粒剂（GG）、用于撒播和土壤施药的颗粒剂（GR）、气雾剂（AE）、超低容量剂（ULV）和蜡制品。必要的制剂助剂，例如惰性物质、表面活性剂、溶剂及其它添加剂。

在混配制剂或桶混制剂中，可以和本发明的活性物质混合的合适的活性物质为，例如《世界农药新品种技术大全》（中国农业科学技术出版社，2010.9）中的已知物质。例如以下提到的除草剂活性物质可以和式I化合物混合：乙草胺、丁草胺、甲草胺、异丙草胺、异丙甲草胺、精异丙甲草胺、丙草胺、毒草胺、克草胺、萘丙酰草胺、R-左旋萘丙酰草胺、敌稗、苯噻酰草胺、双苯酰草胺、吡氟酰草胺、杀草胺、氟丁酰草胺、溴丁酰草胺、二甲噻草胺、高效二甲噻草胺、乙氧苯草胺、氟噻草胺、甲氧噻草胺、吡草胺、异噻草胺、高效麦草氟甲酯、高效麦草氟丙酯、二丙烯草胺、烯草胺、丁酰草胺、环丙草胺、氟磺酰草胺、庚酰草胺、异丁草胺、丙炔草胺、特丁草胺、二甲苯草胺、二甲草胺、落草胺、三甲环草胺、氯甲酰草胺、炔苯酰草胺、戊酰苯草胺、卡草胺、新燕灵、三环噻草胺、丁烯草胺、牧草胺、苜草胺、醚苄胺、苯氟磺胺、萘丙胺、乙酰甲草胺、萘草胺、噻草胺、吡氰草胺、苯草多克死、草克乐、氯酞亚胺、丁脒胺、氟吡草胺、莠去津、西玛津、扑草净、氰草净、西草净、莠灭净、扑灭津、异丙净、氟草净、特丁净、特丁津、三嗪氟草胺、环丙津、甘扑津、草达津、扑灭通、西玛通、叠氮净、敌草净、异戊乙净、灭莠津、另丁津、仲丁通、特丁通、甲氧丙净、氰草净、抑草津、可乐津、莠去通、灭草通、甘草津、三聚氰酸、Indaziflam、绿磺隆、甲磺隆、苄嘧磺隆、氯嘧磺隆、苯磺隆、噻磺隆、吡嘧磺隆、甲基二磺隆、甲基碘磺隆钠盐、甲酰氨基嘧磺隆、醚磺隆、醚苯磺隆、甲嘧磺隆、烟嘧磺隆、胺苯磺隆、酰嘧磺隆、乙氧嘧磺隆、环丙嘧磺隆、砒嘧磺隆、四唑嘧磺隆、啶嘧磺隆、单嘧磺隆、单嘧磺酯、氟唑磺隆、氟啶嘧磺隆、氟吡嘧磺隆、环氧嘧磺隆、唑嘧磺隆、氟嘧磺隆、丙苯磺隆、三氟丙磺隆、磺酰

磺隆、三氟啶磺隆、氟胺磺隆、三氟甲磺隆、甲磺隆钠盐、氟吡磺隆、甲硫磺隆、噻苯胺磺隆、Propyrisulfuron（丙噻磺隆）、噻吡磺隆、三氟羧草醚、氟磺胺草醚、乳氟禾草灵、乙羧氟草醚、乙氧氟草醚、草枯醚、苯草醚、氯氟草醚乙酯、甲羧除草醚、三氟甲草醚、甲氧除草醚、三氟硝草醚、氟化除草醚、氟吡草醚、除草醚、甲草醚、二甲草醚、氟酯肟草醚、氟草醚酯、Halosafen、绿麦隆、异丙隆、利谷隆、敌草隆、莎扑隆、氟草隆、苯噻隆、甲基苯噻隆、苄草隆、磺噻隆、异噻隆、特丁噻草隆、炔草隆、氯溴隆、甲基杀草隆、酰草隆、甲氧杀草隆、溴谷隆、甲氧隆、绿谷隆、灭草隆、环草隆、非草隆、氟硫隆、草不隆、枯草隆、草完隆、异草完隆、环莠隆、噻氟隆、丁噻隆、枯莠隆、对氟隆、甲胺噻唑隆、隆草特、三甲异脲、噻唑隆、Monisouron、Anisuron、Methiuron、Chloreturon、四氟隆、甜菜宁、甜菜宁-乙酯、甜菜安、磺草灵、特草灵、燕麦灵、苯胺灵、氯苯胺灵、二氯苄草酯、灭草灵、氯炔灵、Carboxazole、Chlorprocarb、Fenasulam、BCPC、CPPC、Carbasulam、丁草特、禾草丹、灭草猛、禾草特、野麦畏、哌草丹、禾草畏、稗草丹、环草敌、燕麦敌、菌达灭、乙硫草特、坪草丹、克草猛、苄草丹、仲草丹、硫烯草丹、草灭散、Isopolate、Methiobencarb、2,4-滴丁酯、2甲4氯钠、2,4-滴异辛酯、2甲4氯异辛酯、2,4-滴钠盐、2,4-滴二甲胺盐、2甲4氯乙硫酯、2甲4氯、2,4-滴丙酸、高2,4-滴丙酸盐、2,4-滴丁酸、2甲4氯丙酸、2甲4氯丙酸盐、2甲4氯丁酸、2,4,5-涕、2,4,5-涕丙酸、2,4,5-涕丁酸、2甲4氯胺盐、麦草畏、抑草蓬、伐草克、赛松、三氯苯酸、氨基二氯苯酸、甲氧三氯苯酸、禾草灵、吡氟禾草灵、精吡氟禾草灵、氟吡甲禾灵、高效吡氟氯禾灵、喹禾灵、精喹禾灵、恶唑禾草灵、精恶唑禾草灵、啶草酯、氰氟草酯、恶唑酰草胺、炔草酯、噻唑禾草灵、炔禾灵、羟戊禾灵、三氟禾草肟、异恶草醚、百草枯、敌草快、安磺灵、乙丁烯氟灵、异丙乐灵、甲磺乐灵、环丙氟灵、氨基丙氟灵、乙丁氟灵、氯乙氟灵、氨基乙氟灵、地乐灵、氯乙地乐灵、Methalpropalin、丙硝酚、草甘膦、莎稗膦、草铵膦、甲基胺草磷、草硫膦、哌草膦、双丙氨膦、地散磷、抑草磷、蔓草磷、伐垅磷、双甲胺草磷、草特磷、咪唑烟酸、咪唑乙烟酸、咪唑喹啉酸、甲氧咪草烟、甲氧咪草烟铵盐、甲咪唑烟酸、咪草酯、氯氟吡氧乙酸、氯氟吡氧乙酸异辛酯、二氯吡啶酸、氨基吡啶酸、三氯吡氧乙酸、氟硫草定、卤草定、三氯吡啶酚、噻草啶、氟啶草酮、氯氨吡啶酸、氟吡草肟、三氯吡氧乙酸丁氧基乙酯、Clodinate、烯禾啶、烯草酮、噻草酮、禾草灭、环苯草酮、丁苯草酮、肟草酮、吡喃草酮、Buthidazole、噻草酮、环噻酮、苯噻草酮、乙噻草酮、Ametridione、Amibuzin、溴苯腈、辛酰溴苯腈、辛酰碘苯腈、碘苯腈、敌草腈、二苯乙腈、双唑草腈、羟敌草腈、Iodobonil、啶磺草胺、双氟磺草胺、五氟磺草胺、磺草啶胺、氯酯磺草胺、双氯磺草胺、啶磺草胺、呋草黄、双草醚、啶啟草醚、环酯草醚、啶草醚、啶硫草醚、双环磺草酮、硝磺草酮、磺草酮、Tembotrione、Tefuryltrione、Bicyclopyrone、Ketopiradox、异噻唑草酮、异噻氯草酮、Fenoxasulfone、Methiozolin、异丙吡草酯、吡草醚、吡啶特、野燕枯、苄草啶、吡草酮、吡氯草胺、Pyrasulfotole、苯啶草酮、Pyroxasulfone、啶草胺、氟胺草啶、杀草强、胺啶草酮、啶啟草酮、氟啶草酮、甲磺草胺、Bencarbazone、双苯啶草酮、氟丙啶草酯、除草定、异草定、环草啶、特草定、Flupropacil、吡啶酮草酯、氟烯草酸、丙炔氟草胺、炔草胺、酞苄醚、Flumezin、五氯酚（钠）、地乐酚、特乐酚、特乐酯、戊硝酚、二硝酚、氯硝酚、地乐施、地乐特、丙炔噻草酮、噻草酮、环戊噻草酮、氟啶草胺、噻草酸甲酯、四唑酰草胺、氟吡啶草酯、杀草敏、溴莠敏、二甲达草伏、啶草醚、草

哒酮、草哒松、哒草伏、Pyridafol、二氯喹啉酸、氯甲喹啉酸、苯达松、哒草特、噁嗪草酮、草除灵、异噁草酮、环庚草醚、异丙酯草醚、丙酯草醚、茛草酮、氯酸钠、茅草枯、三氯醋酸、一氯醋酸、六氯丙酮、四氟丙酸、牧草快、溴酚肟、三唑磺、灭杀唑、呋草酮、乙呋草磺、噻草胺、氯酞酸、氟咯草酮、稗草稀、丙烯醛、苯草灭、灭草环、燕麦酯、噻二唑草胺、棉胺宁、羟草酮、甲氧苯酮、苯噻磺草胺、氯酞草膦、三氯丙酸、Alorac、Diethamquat、Etnipromid、Iprymidam、Ipfencarbazone、Thiencarbazonemethyl、Pyrimisulfan、Chlorflurazole、Tripropindan、Sulglycapin、甲硫磺乐灵、Cambendichlor、环丙嘧啶酸、硫氰苯胺、肟草安、双苯噁唑酸、二氯丙烯胺、氟氯吡啶酯、氯氟吡啶酯。

有益效果

综上所述，由于采用了上述技术方案，本发明的有益效果是：

通过对取代吡唑基吡唑化合物进行化学修饰和分子设计，引入了磺酰胺类结构，得到了一系列更加高效、具有更好的选择性和安全性的可用于农业或林业除草用的具有除草活性的化合物，针对水田常见杂草尤其是阔叶杂草具有很好的活性和选择性。

本发明的实施方式

下面将结合本发明实施例，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

通过对所合成的化合物的经济性、多样性以及生物活性进行综合考量，优选了部分化合物列于下表中。具体的化合物结构如表 1 所示、具体的化合物物性数据如表 2 所示。表 1-2 中的化合物只是为了更好的说明本发明，并不会对本发明产生限定，本领域的技术人员不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下化合物。

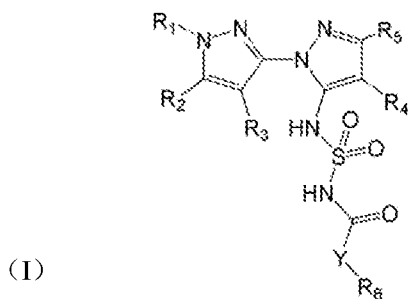
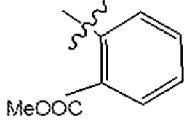
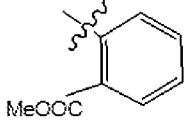
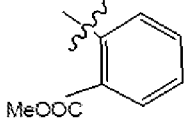
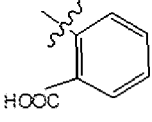
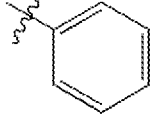
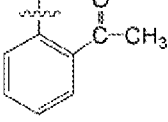
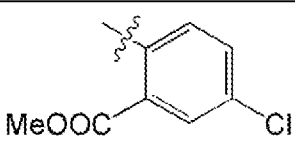
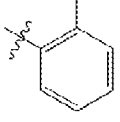
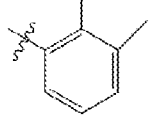
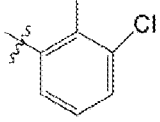
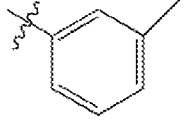
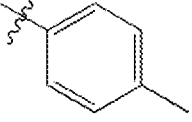
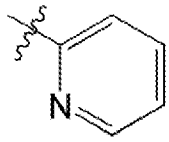
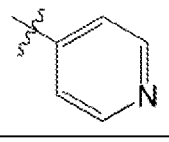
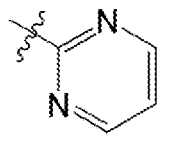
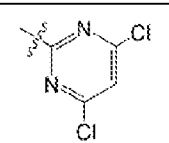
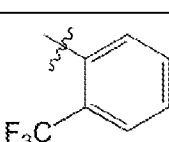
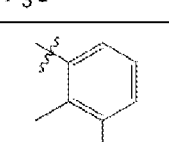
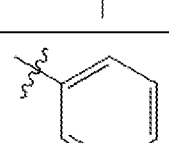
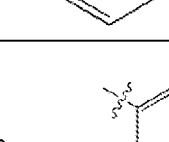
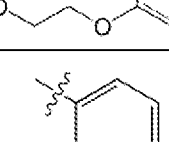
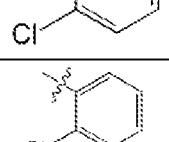
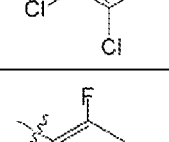
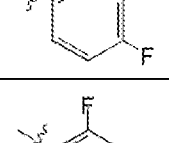
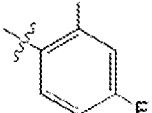
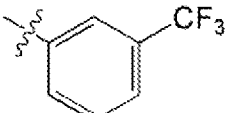
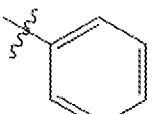
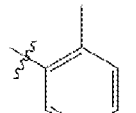
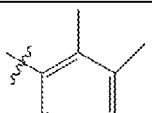
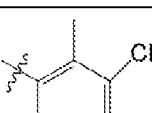
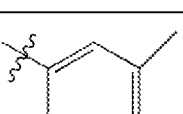
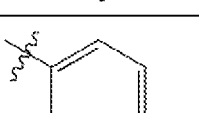
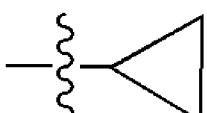
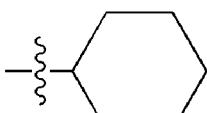


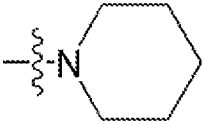
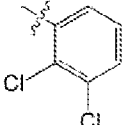
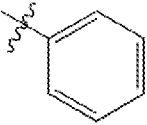
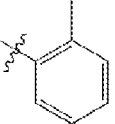
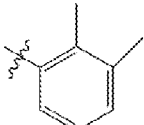
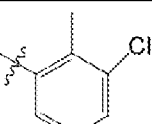
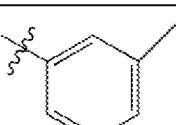
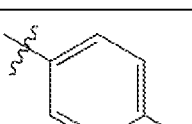
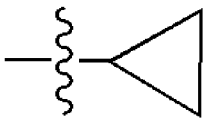
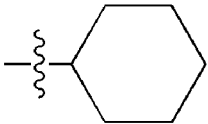
表 1 式 I 化合物结构

No.	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
1	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -		Cl	CN	H	

2	O	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
3	CH ₂	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
4	S	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
5	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
6	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
7	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
8	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
9	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
10	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
11	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
12	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
13	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CONH ₂	H	

14	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
15	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
16	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
17	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
18	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
19	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	-CONH ₂	H	
20	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	Cl	H	
21	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
22	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
23	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
24	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
25	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Br	CN	H	

26	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
27	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
28	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	H	H	
29	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	Cl	H	
30	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	-CONH ₂	H	
31	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	Cl	H	
32	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	Cl	H	
33	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	-CONH ₂	H	
34	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	Me
35	SO ₂	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	Me
36	O	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	Me
37	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	
38	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	-CONH ₂	H	Me
39	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	Cl	S	Me
40	NH	共同形成-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	H	

41	O	共同形成-(CH ₂) ₄ -		Cl	CN	H	
42	O	共同形成-(CH ₂) ₄ -		Cl	CN	H	
43	NH	Me	H	Cl	H	H	
44	NH	Me	H	Cl	Cl	H	
45	NH	Me	H	Cl	-CONH ₂	H	
46	NH	Me	H	Cl	Cl	H	
47	NH	Et	H	Cl	Cl	H	
48	NH	Et	H	Cl	-CONH ₂	H	
49	NH	Me	H	Cl	CN	H	Me
50	SO ₂	Me	H	Cl	CN	H	Me
51	O	Me	H	Cl	CN	H	Me
52	NH	Me	H	Cl	CN	H	
53	NH	Me	H	Cl	-CONH ₂	H	Me
54	S	Me	H	Cl	Cl	H	Me
55	NH	Et	H	Cl	CN	H	

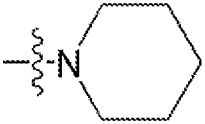
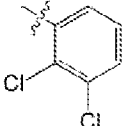
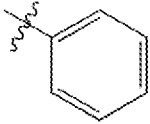
56	O	Me	H	Cl	CN	H	
57	O	Me	H	Cl	CN	H	
58	NH	H	H	Cl	CN	H	

表 2 ¹H NMR 数据

编号	¹ H NMR
1	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 7.97-7.95 (m, 1H), 7.55-7.53 (m, 1H), 7.46-7.44 (s, 1H), 7.40-7.38 (m, 1H), 7.24-7.22 (m, 1H), 4.00-3.98(s, 3H), 3.84-3.82(m, 2H), 2.74-2.73 (m, 2H), 2.13-2.11 (m, 2H), 1.88-1.86(m, 2H) ppm
2	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 8.00-7.98 (m, 1H), 7.76-7.73(m, 2H), 7.58-7.55(m, 1H), 7.42-7.40 (m,1H), 4.00-3.98(s, 3H), 3.84-3.82(m, 2H), 2.74-2.73 (m, 2H), 2.13-2.11 (m, 2H), 1.88-1.86(m, 2H) ppm
3	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 7.74-7.72 (m, 1H), 7.55-7.53 (s, 1H), 7.48-7.46 (m, 1H), 7.39-7.36 (m, 2H) 4.03-4.01 (s, 2H), 3.94-3.92(s, 3H), 3.84-3.82(m, 2H), 2.74-2.73 (m, 2H), 2.13-2.11 (m, 2H), 1.88-1.86(m, 2H) ppm
4	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 8.02-8.00 (m, 1H), 7.63-7.60 (m, 2H), 7.51-7.48 (m, 2H), 4.00-3.98(s, 3H), 3.84-3.82(m, 2H), 2.74-2.73 (m, 2H), 2.13-2.11 (m, 2H), 1.88-1.86(m, 2H) ppm
5	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 7.92-7.90 (m, 1H), 7.75-7.72 (m, 2H), 7.53-7.52 (s, 1H), 7.25-7.23(m,1H), 3.84-3.82(m, 2H), 2.74-2.73 (m, 2H), 2.13-2.11 (m, 2H), 1.88-1.86(m, 2H) ppm
6	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 7.70-7.68 (s, 1H), 7.60-7.57(m, 2H), 7.40-7.38 (m, 2H), 7.09-7.07(s,1H), 3.80-3.78(d,1H), 3.71-3.69(d,1H) 2.74-2.72(m,2H), 2.01-1.98(m,2H), 1.86-1.84(m, 2H) ppm
7	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 7.98-7.96 (m, 1H), 7.55-7.52 (m, 1H), 7.46-7.44 (s, 1H), 7.40-7.38 (m, 1H), 7.24-7.22 (m, 1H), 4.67-4.63(s, 3H), 3.84-3.82(m, 2H), 2.74-2.73 (m, 2H), 2.13-2.11 (m, 2H), 1.88-1.86(m, 2H) ppm
8	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 7.97-7.95 (m, 1H), 7.55-7.53 (m, 1H), 7.46-7.44 (s, 1H), 7.24-7.22 (s, 1H), 4.00-3.98(s, 3H), 3.84-3.82(m, 2H), 2.74-2.73 (m, 2H), 2.13-2.11 (m, 2H), 1.88-1.86(m, 2H) ppm
9	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 7.80-7.78 (s, 1H), 7.30-7.27(m, 2H), 7.13-7.10 (m, 2H), 3.84-3.81(m,2H), 2.74-2.72(m,2H), 2.31-2.28(s,3H), 2.10-2.08(m,2H), 1.90-1.88(m, 2H) ppm
10	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 7.20-7.18 (s, 1H), 7.09-7.05(m, 3H), 3.84-3.81(m,2H), 2.76-2.74(m,2H), 2.31-2.29(s,3H), 2.08-2.04(m,5H), 1.90-1.88(m, 2H) ppm
11	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 7.38-7.36 (m, 2H), 7.26-7.24(m, 1H), 7.07-7.05 (m, 1H), 3.83-3.79(m,2H), 2.74-2.72(m,2H), 2.35-2.33(s,3H), 2.08-1.06(m,2H), 1.87-1.85(m, 2H) ppm
12	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 7.50-7.48 (s, 1H), 7.40-7.38(m, 1H), 7.11-7.08 (m, 2H), 6.93-6.91(m,1H), 3.84-3.81(m,2H), 2.74-2.72(m,2H), 2.35-2.33(s,3H), 2.07-2.05(m,2H), 1.92-1.89(m, 2H) ppm
13	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 7.55-7.53 (s, 1H), 7.38-7.36(m, 2H), 7.14-7.12 (m, 2H), 3.80-3.78(m,2H), 2.74-2.72(m,2H), 2.40-2.38(s,3H), 1.93-1.91(m,2H), 1.84-1.82(m, 2H) ppm
14	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 8.02-8.00 (m, 1H), 7.53-7.51(m, 1H), 7.27-7.25 (m, 1H), 7.13-7.11(m,1H), 6.95-6.93(m,1H), 3.82-3.78(m,2H), 2.74-2.72(m,2H), 2.08-2.06(m,2H), 1.84-1.82(m, 2H) ppm
15	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 8.30-8.28 (m, 2H), 7.51-7.49(s, 1H), 7.08-7.06 (m, 2H), 3.82-3.78(m,2H), 2.74-2.72(m,2H), 2.07-2.05(m,2H), 1.89-1.87(m, 2H) ppm

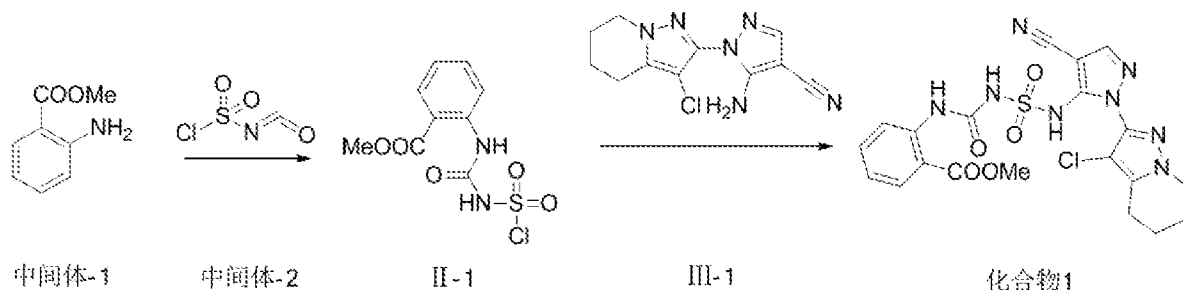
16	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 8.50-8.48 (m, 2H), 7.42-7.40(s, 1H), 7.19-7.17 (m, 1H), 3.82-3.78(m,2H),2.74-2.72(m,2H),2.08-2.06(m,2H),1.88-1.86(m, 2H) ppm
17	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500MHz) δ:7.68-7.66(s,1H),7.19-7.17(m,1H), 3.82-3.78(m,2H),2.74-2.72(m,2H),2.08-2.06(m,2H),1.88-1.86(m, 2H) ppm
18	¹ H-NMR (CDCl ₃ -d ₆ , 500 MHz) δ: 7.83-7.81 (m, 1H), 7.73-7.72(s, 1H), 7.51-7.49 (m, 1H), 7.31-7.29(m,1H),7.12-7.10(m,1H),3.82-3.80(m,2H),2.74-2.72(m,2H),2.08-2.06(m,2H),1.88-1.86(m, 2H) ppm
19	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.50-7.48(s,1H),7.03-6.97(m,3H),3.82-3.80(m,2H),2.74-2.72(m,2H), 2.34-2.32(s,3H),2.28-2.26(s,3H),2.08-2.06(m,2H),1.88-1.86(m, 2H) ppm
20	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.36-7.34(m,3H),7.27-7.25(m,2H),7.07-7.05(m,1H),3.82-3.80(m,2H),2.74-2.72(m,2H),2.08-2.06(m,2H),1.88-1.86(m, 2H) ppm
21	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.39-7.37(m,1H),7.21-7.19(m,2H),7.14-7.12(m,1H),7.04-7.02(s,1H), 4.25-4.22(t,2H),3.82-3.80(m,2H),3.64-3.62(t,2H),3.44-3.42(s,3H),2.74-2.72(m,2H),2.05-2.03(m,2H),1.88-1.86(m, 2H) ppm
22	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.52-7.50(m,2H),7.34-7.32(m,2H),7.19-7.17(m,1H),3.82-3.80(m,2H),2.74-2.72(m,2H),2.06-2.04(m,2H),1.88-1.86(m, 2H) ppm
23	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.44-7.42(m,2H),7.30-7.27(m,2H),3.82-3.80(m,2H),2.74-2.72(m,2H),2.07-2.05(m,2H),1.90-1.88(m, 2H) ppm
24	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.45-7.43(s,1H),7.36-7.33(m,2H),7.15-7.13(s,1H),3.82-3.80(m,2H), 2.74-2.72(m,2H),2.07-2.05(m,2H),1.90-1.88(m, 2H) ppm
25	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.46-7.43(s,1H),7.36-7.34(m,2H),7.16-7.14(s,1H),3.83-3.80(m,2H), 2.74-2.72(m,2H),2.07-2.05(m,2H),1.90-1.88(m, 2H) ppm
26	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.36-7.33(s,1H),7.27-7.25(dd,1H),7.18-7.16(m,1H),7.01-6.98(m,1H) ,3.81-3.78(m,2H),2.70-2.68(m,2H),2.23-2.20(s,3H),2.19-2.17(s,3H),2.03-2.01(m,2H),1.99-1.97(m, 2H) ppm
27	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.53-7.51(m,2H),7.35-7.32(m,2H),7.19-7.17(m,1H),3.82-3.80(m,2H),2.74-2.71(m,2H),2.06-2.04(m,2H),1.88-1.86(m, 2H) ppm
28	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.43-7.41(d,1H),7.33-7.31(m,2H),7.23-7.21(m,2H),7.06-7.04(m,1H) ,6.15-6.13(d,1H),3.82-3.80(m,2H),2.74-2.72(m,2H),2.07-2.05(m,2H),1.97-1.95(m, 2H) ppm
29	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.30-7.28(m,1H),7.22-7.20(m,2H),7.14-7.12(m,2H),3.80-3.78(m,2H),2.74-2.72(m,2H),2.19-2.17(s,3H),2.07-2.05(m,2H),1.94-1.92(m, 2H) ppm
30	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:8.00-7.98(s,1H),7.16-7.14(m,2H),7.08-7.06(s,1H),3.80-3.78(m,2H), 2.74-2.72(m,2H),2.37-2.35(s,3H),2.21-2.19(s,3H),2.19-2.17(s,3H),2.09-2.07(m,2H),1.92-1.90(m, 2H) ppm
31	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.35-7.33(s,1H),7.27-7.25(dd,1H),7.18-7.16(m,1H),7.00-6.98(m,1H) ,3.80-3.78(m,2H),2.70-2.68(m,2H),2.21-2.19(s,3H),2.19-2.17(s,3H),2.03-2.01(m,2H),1.99-1.97(m, 2H) ppm
32	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.31-7.29(m,2H),7.11-7.08(m,2H),6.99-6.97(m,1H),3.80-3.77(m,2H),2.73-2.70(m,2H),2.37-2.35(s,3H),2.00-1.98(m,2H),1.80-1.78(m, 2H) ppm
33	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.98-7.96(s,1H),7.08-7.05(m,4H),3.80-3.77(m,2H),2.73-2.70(m,2H), 2.30-2.27(s,3H),2.21-2.19(m,2H),1.85-1.83(m, 2H) ppm
34	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.46-7.44(s,1H),3.80-3.77(m,2H),2.83-2.80(s,3H),2.75-2.73(m,2H), 2.04-2.02(m,2H),1.80-1.78(m, 2H) ppm
35	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.57-7.55(s,1H),3.82-3.80(m,2H),2.93-2.90(s,3H),2.75-2.73(m,2H), 2.08-2.06(m,2H),1.85-1.83(m, 2H) ppm
36	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.49-7.47(s,1H),3.88-3.84(m,5H),2.79-2.75(m,2H),2.08-2.06(m,2H), 1.88-1.87(m, 2H) ppm
37	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.07-7.05(s,1H),3.80-3.77(m,2H),2.87-2.85(m,1H),2.70-2.68(m,2H), 2.06-2.03(m,2H),1.83-1.80(m, 2H),0.80-0.87(m,2H),0.50-0.47(m,2H) ppm
38	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.49-7.46(s,1H),3.83-3.80(m,2H),2.84-2.81(s,3H),2.74-2.72(m,2H), 2.07-2.05(m,2H),1.88-1.86(m, 2H)ppm
39	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.22-7.20(s,1H),3.85-3.83(m,2H),2.74-2.72(m,2H),2.58-2.55(s,3H), 2.09-2.07(m,2H),1.89-1.85(m, 2H)ppm
40	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.39-7.37(s,1H),3.80-3.78(m,2H),3.51-3.49(m,1H),2.74-2.72(m,2H), 2.07-2.05(m,2H),1.89-1.87(m,2H),1.76-1.74(m,2H),1.66-1.63(m,3H),1.48-1.46(m,2H),1.38-1.35(m, 3H)ppm

41	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.33-7.30(s,1H),3.88-3.86(m,2H),3.80-3.78(m,2H),3.49-3.47(m,2H),2.74-2.72(m,2H),2.10-2.07(m,2H),1.89-1.87(m,2H),1.79-1.76(m,4H),1.68-1.66(m,2H)ppm
42	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.45-7.43(s,1H),7.36-7.34(m,1H),7.16-7.14(m,1H),6.80-6.78(m,1H),3.80-3.78(m,2H),2.70-2.68(m,2H),2.02-2.00(m,2H),1.92-1.90(m,2H)ppm
43	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.40-7.38(d,1H),7.33-7.30(m,2H),7.25-7.23(m,2H),7.00-6.98(m,1H),6.83-6.81(s,1H),6.23-6.21(m,1H),3.94-3.92(s,3H)ppm
44	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.49-7.47(s,1H),7.25-7.23(dd,1H),7.20-7.18(m,1H),7.10-7.07(dd,1H),7.02-6.99(m,1H),6.81-6.79(s,1H),3.90-3.87(s,3H),2.15-2.12(s,3H)ppm
45	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.88-7.86(s,1H),7.18-7.16(m,1H),7.07-7.05(m,1H),7.00-6.98(m,1H),3.99-3.96(s,3H),2.32-2.29(s,3H),2.25-2.22(s,3H)ppm
46	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.38-7.35(s,1H),7.24-7.21(dd,1H),7.17-7.15(m,1H),6.84-6.82(m,1H),6.57-6.55(s,1H),3.93-3.90(s,3H),2.39-2.36(s,3H)ppm
47	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.49-7.46(s,1H),7.20-7.17(dd,1H),7.05-7.03(m,1H),6.93-6.91(s,1H),6.88-6.85(m,1H),6.79-6.77(s,1H),4.59-4.57(m,1H),4.12-4.09(m,1H),2.32-2.29(s,3H),1.34-1.32(m,3H)ppm
48	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.80-7.78(s,1H),7.11-7.08(s,4H),6.88-6.86(s,1H),4.33-4.27(m,2H),2.27-2.24(s,3H),1.34-1.32(m,3H)ppm
49	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.33-7.31(s,1H),6.77-6.75(s,1H),3.95-3.93(s,3H),2.76-2.74(s,3H)ppm
50	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.57-7.55(s,1H),6.89-6.87(s,1H),3.87-3.85(s,3H),2.87-2.85(s,3H)ppm
51	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.67-7.65(s,1H),6.81-6.79(s,1H),3.81-3.79(s,3H),3.66-3.64(s,3H)ppm
52	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.44-7.42(s,1H),6.78-6.76(s,1H),3.65-3.62(s,3H),2.85-2.83(m,1H),0.79-0.77m,2H),0.44-0.42(m,2H)ppm
53	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.66-7.64(s,1H),7.15-7.13(s,1H),3.87-3.85(s,3H),2.74-2.72(s,3H)ppm
54	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.28-7.26(s,1H),6.93-6.91(s,1H),3.67-3.64(s,3H),2.66-2.64(s,3H)ppm
55	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.22-7.20(s,1H),4.27-4.25(m,1H),1.77-1.73(m,5H),1.34-1.30(m,3H),1.26-1.23(m,2H)ppm
56	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.39-7.37(s,1H),6.77-6.75(s,1H),3.95-3.91(m,5H),3.52-3.49(m,2H),1.74-1.71(m,4H),1.67-1.63(m,2H)ppm
57	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.49-7.47(s,1H),7.34-7.32(m,1H),7.16-7.14(m,1H),6.92-6.89(m,1H),6.75-6.73(m,1H),3.73-3.69(s,3H)ppm
58	¹ H-NMR(CDCl ₃ -d ₆ ,500MHz)δ:7.40-7.38(d,2H),7.33-7.30(d,2H),7.25-7.23(m,2H),7.00-6.98(m,1H)ppm

制备本发明化合物的方法在以下技术方案和实施例中进行了说明。原料可以经市场购买到或者可以通过文献中已知的方法或者如详解所示进行制备。本领域技术人员应当理解，也可以利用其它合成路线合成本发明的化合物。尽管在下文中已经对合成路线中的具体原料和条件进行了说明，但是，可以很容易地将其替换为其它类似的原料及条件，这些对本发明制备方法的变型或者变体而产生的诸如化合物的各种异构体等都包括在本发明范围内。另外，如下所述制备方法可以按照本发明公开内容、使用本领域技术人员熟知的常规化学方法进行进一步修饰。例如，在反应过程中对适当的基团进行保护等等。

实施例 1

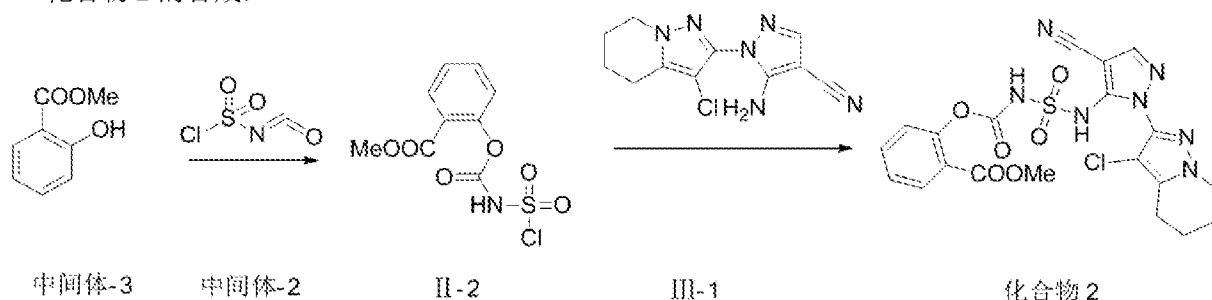
化合物 1 的合成:



将中间体-1 (1.51g, 10mmol)、乙腈 (30ml) 加入到反应瓶内, 0°C 搅拌下加入中间体-2 (1.41g, 10.1mmol), 0°C 下搅拌反应 1h, TLC 跟踪反应 (乙酸乙酯: 石油醚=1:1, GF254, UV 显色), 反应完全后, 再加入中间体 III-1 (2.62g, 10mmol), 加入 NaH 固体 250mg, 室温反应 1h; 旋出溶剂, 柱层析提纯化合物, 得到目标化合物 4.45g, 淡黄色粉末, 熔点 135-137°C。¹H-NMR (CDCl₃-d₆, 500 MHz) δ: 7.97-7.95 (m, 1H), 7.55-7.53 (m, 1H), 7.46-7.44 (s, 1H), 7.40-7.38 (m, 1H), 7.24-7.22 (m, 1H), 4.00-3.98 (s, 3H), 3.84-3.82 (m, 2H), 2.74-2.73 (m, 2H), 2.13-2.11 (m, 2H), 1.88-1.86 (m, 2H) ppm。

实施例 2

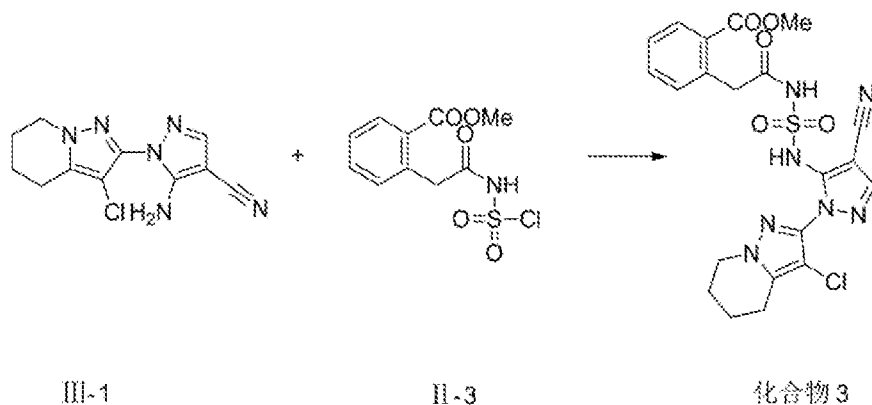
化合物 2 的合成:



将中间体-3 (1.52g, 10mmol)、乙腈 30ml 加入到反应瓶内, 0°C 搅拌下加入中间体-2 (1.41g, 10.1mmol), 0°C 下搅拌反应 1h, TLC 跟踪反应 (乙酸乙酯: 石油醚=1:1, GF254, UV 显色), 反应完全后, 再加入中间体 III-1 (2.62g, 10mmol), 加入 NaH 固体 250mg, 室温反应 1h; 旋出溶剂, 柱层析提纯化合物, 得到目标化合物 3.99g, 乳白色粉末, 熔点 127-129°C;。¹H-NMR (CDCl₃-d₆, 500 MHz) δ: 8.00-7.98 (m, 1H), 7.76-7.73 (m, 2H), 7.58-7.55 (m, 1H), 7.42-7.40 (m, 1H), 4.00-3.98 (s, 3H), 3.84-3.82 (m, 2H), 2.74-2.73 (m, 2H), 2.13-2.11 (m, 2H), 1.88-1.86 (m, 2H) ppm。

实施例 3

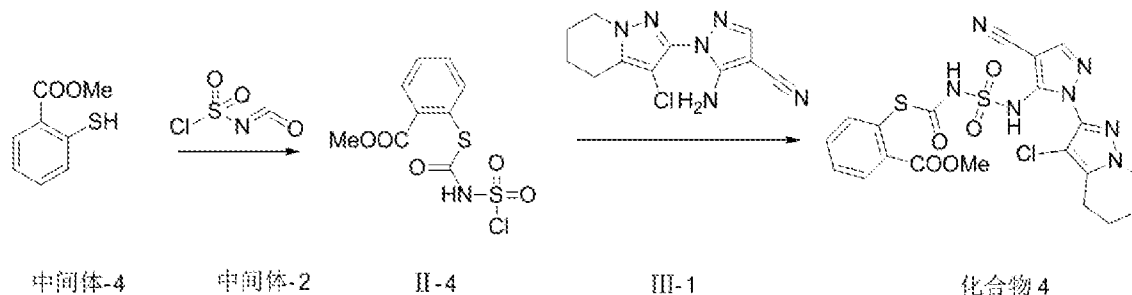
化合物 3 的合成:



将中间体III-1 (2.62g, 10mmol)、乙腈 30ml 加入到反应瓶内, 0℃搅拌下加入中间体II-3 (2.91g, 10mmol), 加入 NaH 固体 250mg, 0℃下搅拌反应 1h, TLC 跟踪反应(乙酸乙酯: 石油醚=1:1, GF254, UV 显色), 反应完全后, 旋出溶剂, 柱层析提纯化合物, 得到目标化合物 4.13g, 白色粉末, 熔点 129-131℃。¹H-NMR (CDCl₃-d₆, 500 MHz) δ: 7.74-7.72 (m, 1H), 7.55-7.53 (s, 1H), 7.48-7.46 (m, 1H), 7.39-7.36 (m, 2H), 4.03-4.01 (s, 2H), 3.94-3.92 (s, 3H), 3.84-3.82 (m, 2H), 2.74-2.73 (m, 2H), 2.13-2.11 (m, 2H), 1.88-1.86 (m, 2H) ppm。

实施例 4

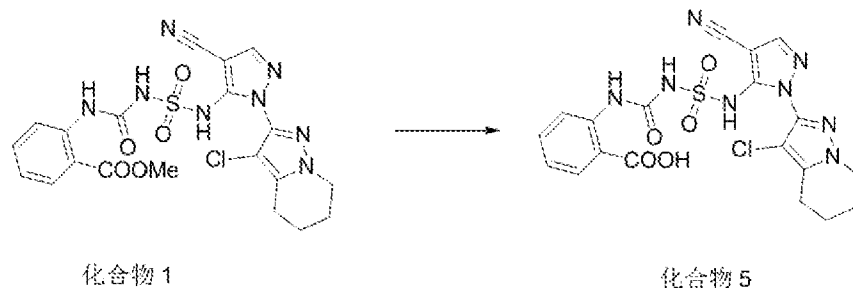
化合物 4 的合成:



将中间体-4 (1.68g, 10mmol)、乙腈 30ml 加入到反应瓶内, 0℃搅拌下加入中间体-2 (1.41g, 10.1mmol), 0℃下搅拌反应 1h, TLC 跟踪反应(乙酸乙酯: 石油醚=1:1, GF254, UV 显色), 反应完全后, 再加入中间体III-1 (2.62g, 10mmol), 加入 NaH 固体 250mg, 室温反应 1h; 旋出溶剂, 柱层析提纯化合物, 得到目标化合物 3.73g, 黄色粉末, 熔点 137-139℃。¹H-NMR (CDCl₃-d₆, 500 MHz) δ: 8.02-8.00 (m, 1H), 7.63-7.60 (m, 2H), 7.51-7.48 (m, 2H), 4.00-3.98 (s, 3H), 3.84-3.82 (m, 2H), 2.74-2.73 (m, 2H), 2.13-2.11 (m, 2H), 1.88-1.86 (m, 2H) ppm。

实施例 5

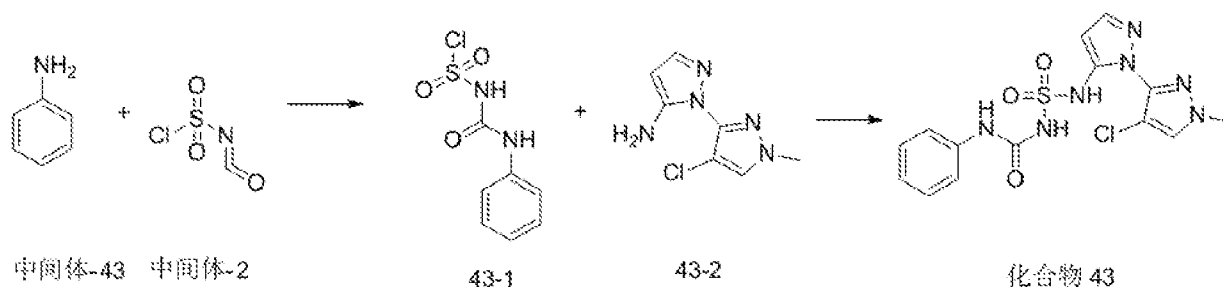
化合物 5 的合成:



向反应瓶内加入化合物 1 (5.18g, 10mmol)、甲醇 30ml, 搅拌下加入氢氧化钠 480mg (12mmol), 1ml H₂O, 室温下搅拌反应 2h, TLC 跟踪反应 (乙酸乙酯: 石油醚=1:1, GF254, UV 显色), 反应完全后, 旋出溶剂, 调 PH=4; 柱层析提纯化合物, 得到目标化合物 4.63g, 淡黄色粉末, 熔点 129-131°C。¹H-NMR (CDCl₃-d₆, 500 MHz) δ: 7.927.90 (m, 1H), 7.75-7.72 (m, 2H), 7.53-7.52 (s, 1H), 7.25-7.23 (m, 1H), 3.84-3.82 (m, 2H), 2.74-2.73 (m, 2H), 2.13-2.11 (m, 2H), 1.88-1.86 (m, 2H) ppm。

实施例 6

化合物 43 的合成:



将中间体-43 (0.93 g, 10mmol)、乙腈 30ml 加入到反应瓶内, 0°C 搅拌下加入中间体-2 (1.41g, 10.1mmol), 0°C 下搅拌反应 1h, TLC 跟踪反应 (乙酸乙酯: 石油醚=1:1, GF254, UV 显色), 反应完全后, 再加入中间体 43-2 (1.97g, 10mmol), 加入 NaH 固体 250mg, 室温反应 1h; 旋出溶剂, 柱层析提纯化合物, 得到目标化合物 3.03g, 黄色粉末, 熔点 127-129°C。¹H-NMR (CDCl₃-d₆, 500 MHz) δ: 7.40-7.38 (d, 1H), 7.33-7.30 (m, 2H), 7.25-7.23 (m, 2H), 7.00-6.98 (m, 1H), 6.83-6.81 (s, 1H), 6.23-6.21 (m, 1H), 3.94-3.92 (s, 3H) ppm。

实施例 7

制剂实施例

1. 粉剂: 称取质量百分比 20% 的通式 (I) 化合物、80% 的高岭土混合均匀, 经粉碎而得到产品粉剂。
2. 可湿性粉剂: 称取质量百分比 20% 的通式 (I) 化合物、8% 的木质素磺酸钙、2% 的十二烷基硫酸钠、3% 的白炭黑、高岭土加至 100%。混合均匀, 经气流粉碎后得到产品可湿性粉剂。
3. 水分散粒剂: 称取质量百分比 60% 的通式 (I) 化合物、6% 的木质素磺酸钠、4% 的 NNO (烷基萘磺酸盐甲醛缩合物)、2% 的拉开粉 BX (二丁基萘磺酸钠)、3% 的十二烷基硫酸钠、5% 的羧甲基纤维素、5% 的硅藻土、5% 的葡萄糖、高岭土加至 100%。混合均匀, 经气流粉碎后, 称量好粉剂

加入水混合，在造粒机中进行造粒，然后干燥、筛分，即得到产品水分散粒剂。

4. 乳油：称取质量百分比 15%的通式（I）化合物，5%的农乳 700#、5%的农乳 500#、6%的农乳 1601#、10%的环己酮、3%的 N-甲基吡咯烷酮、溶剂油 150 加至 100%，经溶解完全并混合均匀，得到产品乳油。

5. 悬浮剂：

称取质量百分比 15%的通式（I）化合物，4% 的 FS3000（磷酸酯型阴离子表面活性剂）、2% 的 NS-500LQ（非离子型羟基聚环氧乙烷嵌段共聚物）、0.2%的黄原胶、1%的硅酸镁铝、5%的乙二醇、0.1% 的 BIT（1,2-苯并异噻唑啉-3-酮）、0.3%的有机改性硅氧烷消泡剂，去离子水加至 100%。制成浆料，进行砂磨，得到产品悬浮剂。

以上均为重量百分比。

实施例 8

水田生物活性评价（苗后）：

待测化合物原药用少量丙酮溶解，再用含有 0.1%吐温 80 的水稀释至所需的浓度。准备水稻田专用土装至花盆 3/4 处的口径为 11cm、底径为 7cm、高 11cm 的塑料不透明花盆，每个花盆加入 120mL 的水，将土和水混合均匀并保持表面平整。将定量的杂草种子撒入花盆中，将种子压入土中，置于温室内按常规方法管理（水层始终保持为 2cm 左右），设置用药量为 30g/ha 组，待稗草长至 2-3 叶期、萤蔺长至 2 叶期、鸭舌草长至 2-3 叶期、莎草长至 2-3 叶期时按实验设计剂量通过移液枪点滴施药（按照用药量为 30g/ha 进行施药，花盆具体施药量以花盆具体面积进行换算，每处理设两个重复），施药后继续放置于温室内定期观察试材的生长发育情况，并根据实际情况，于处理后定期通过目测法调查供试药剂对杂草的防除效果及对作物的安全性；另设置用药量为 60g/ha 组，待稗草长至 4 叶期、萤蔺长至 3-4 叶期、鸭舌草长至 4 叶期、莎草长至 4 叶期时按实验设计剂量通过移液枪点滴施药（按照用药量为 60g/ha 进行施药，花盆具体施药量以花盆具体面积进行换算，每处理设两个重复），施药后继续放置于温室内定期观察试材的生长发育情况，并根据实际情况，于处理后定期通过目测法调查供试药剂对杂草的防除效果及对作物的安全性。根据《NY/T1155.5-2006 农药室内生物测定试验准则除草剂第 5 部分：水田除草剂土壤活性测定试验浇灌法》，依据测试靶标杂草的受害症状和严重程度，评价药剂的除草活性，采用统一级别进行调查：

效果分级标准：

9 级：相当于空白对照区杂草的 67.6-100%；

8 级：相当于空白对照区杂草的 35.1-67.5%；

7 级：相当于空白对照区杂草的 25.1-35%；

6 级：相当于空白对照区杂草的 15.1-25%；

5 级：相当于空白对照区杂草的 10.1-15%；

4 级：相当于空白对照区杂草的 5.1-10%；

3 级：相当于空白对照区杂草的 2.6-5%；

2级：相当于空白对照区杂草的0-2.5%；

1级：全部死亡。

按照以上方法，选取部分化合物（化合物编号1-9、化合物16-18、化合物24-27、化合物30、化合物34、化合物36-37、化合物40、化合物56、化合物57）与双唑草腓、乙羧氟草醚进行了除草活性的平行测定。施药3周后的杂草防除活性如下表所示：

表3 水田防效级别

化合物编号	施药量 (g ai/ha)	稗草	萤蔺	鸭舌草	莎草	施药量 (g ai/ha)	稗草	萤蔺	鸭舌草	莎草
1	30	3	2	2	3	60	3	2	2	2
2	30	7	6	7	7	60	6	6	6	6
3	30	8	8	8	8	60	8	8	8	7
4	30	9	8	8	9	60	8	8	8	9
6	30	2	1	1	1	60	2	1	1	1
7	30	3	1	1	2	60	2	1	1	1
8	30	3	2	2	3	60	3	2	2	2
9	30	3	3	2	3	60	4	3	2	3
16	30	3	2	2	2	60	3	2	2	3
17	30	2	1	1	2	60	3	1	1	1
18	30	3	2	2	3	60	4	2	2	3
24	30	4	2	3	4	60	3	2	2	2
25	30	3	2	1	2	60	2	1	1	1
26	30	4	2	2	4	60	3	2	2	3
27	30	4	3	3	4	60	3	3	3	3
30	30	6	4	4	5	60	6	4	5	6
34	30	5	5	4	4	60	4	4	3	4
36	30	9	9	9	9	60	9	9	9	9
37	30	8	6	6	8	60	7	7	6	6
40	30	6	4	3	4	60	5	4	3	4
56	30	9	9	9	9	60	9	9	9	9
57	30	9	9	9	9	60	9	9	9	9
58	30	9	9	9	9	60	9	9	9	9
双唑草腓	30	5	4	4	5	60	5	4	4	4
乙羧氟草醚	30	8	2	8	9	60	8	2	5	9
空白对照	0	9	9	9	9	0	9	9	9	9

通过上述实验，可以发现本发明所保护的化合物具有极佳的水田杂草生物活性，对于水田内常见的杂草均有很好的效果，尤其是针对水田内常见的阔叶杂草具有极佳的生物活性，具备较好的商业应用前景。

实施例9

作物安全性评价：

待测化合物原药用少量丙酮溶解，再用含有 0.1%吐温 80 的水稀释至所需的浓度。准备水稻田专用土装至花盆 3/4 处的口径为 11cm、底径为 7cm、高 11cm 的塑料不透明花盆，每个花盆加入 120mL 的水，将土和水混合均匀并保持表面平整。将定量的水稻种子撒入花盆中，将种子压入土中，置于温室内按常规方法管理（水层始终保持为 2cm 左右），播种 24h 后按实验设计剂量通过 Potter 喷雾塔对土壤进行喷雾施药，施药后继续放置于温室内定期观察水稻的生长发育情况，并根据实际情况，于处理后定期通过目测法调查供试药剂对作物的安全性。根据《NY/T1155.5-2006 农药室内生物测定试验准则除草剂第 6 部分：对作物的安全性试验土壤喷雾法》，并依据实际情况，于处理后定期通过目测法调查供试药剂对作物的影响，同时描述药害症状，主要症状有：

- 1) 颜色变化（黄化、白化、变紫等）；
- 2) 形态变化（新叶畸形、扭曲等）；
- 3) 生长变化（脱水、枯萎、矮化、簇生等）。

药害评价分级：

- a 级：无药害；
 b 级：药害程度为 1-10%，无明显药害；
 c 级：药害程度为 11-30%，轻微药害；
 d 级：药害程度为 31-50%，中度药害；
 e 级：药害程度为 51-100%，严重药害。

按照以上方法，选取部分化合物（化合物 1、化合物 6、化合物 7、化合物 8、化合物 17、化合物 24、化合物 26、化合物 28）与双唑草腈进行了作物安全性的平行测定。施药 3 周后的作物安全性实验效果如下表所示：

表 4 作物安全性试验

化合物编号	施药量 (g ai/ha)	水稻
1	60	b
6	60	a
7	60	a
8	60	a
17	60	a
24	60	a
26	60	b
28	60	a
双唑草腈	60	c
空白对照	60	a

可见，在当前用药量下本发明所保护的化合物对于水稻经目测法观察基本为无药害或无明显药害，因此，在适合的剂量下对于水稻有很好的安全性。

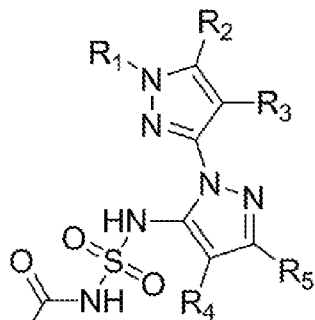
上述实施例只是为了说明本发明的技术构思及特点，其目的是在于让本领域内的普通技术人员能够了解本发明的内容并据以实施，并不能以此限制本发明的保护范围。凡是根据本发明内容的实质所作出的等效的变化或修饰，都应涵盖在本发明的保护范围内。

工业实用性

本发明的化合物可以作为水田阔叶杂草选择性除草剂。

权利要求书

1、一种取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐，其结构式如下：



式中， R_6-Y (I)

Y 表示 NH、CH₂、O、SO₂ 或 S；

R₁ 表示 H、C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷硫基、卤代 C₁-C₆ 烷硫基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基；

R₂ 表示 H、C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷硫基、卤代 C₁-C₆ 烷硫基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基；

或者，R₁ 和 R₂ 一起形成基团-(CH₂)_m-，m 表示 1-6；

R₃ 表示 H 或者卤素；

R₄ 表示 H、、CN、卤素、NO₂、CONR₁R₂；

R₅ 表示 H 或者卤素；

R₆ 表示 C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷硫基取代的 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基或 C₁-C₆ 烷氧基取代的 C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 烷硫基、卤代 C₁-C₆ 烷硫基、C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 杂环烷基、C₂-C₆ 烯基、卤代 C₂-C₆ 烯基、C₂-C₆ 烯氧基、C₂-C₆ 烯硫基，或者未取代的、或被 1-5 个独立选自卤素、硝基、氰基、C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 烷基羰基、卤代 C₁-C₆ 烷基羰基、C₁-C₆ 烷基磺酰基、卤代 C₁-C₆ 烷基磺酰基、C₁-C₆ 烷氧基羰基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基羰基、C₁-C₆ 烷胺基羰基、卤代 C₁-C₆ 烷胺基羰基、羧基、醛基、羟基、C₁-C₆ 烷氧基取代的 C₁-C₆ 烷氧基、C₃-C₆ 环烷基、卤代 C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 环烷基氧基、C₃-C₆ 环烷基氧羰基、C₃-C₆ 环烷基胺羰基、C₃-C₆ 杂环基、C₃-C₆ 杂环基氧基、C₃-C₆ 杂环基氧羰基、C₃-C₆ 杂环基胺羰基、C₁-C₆ 烷基取代的 C₃-C₆ 杂环基或 C₁-C₆ 烷氧基取代的 C₁-C₆ 烷氧基中的基团所取代的芳基、杂芳基、芳胺基、杂芳胺基、芳烷基、杂芳烷基、芳氧基、杂芳氧基或并环基。

2、如权利要求 1 所述的一种取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐，其特征在于，式 (I) 中，R₁ 表示 H、C₁-C₄ 烷基；

R₂ 表示 H、C₁-C₄ 烷基；

或者，R₁ 和 R₂ 一起形成基团-(CH₂)_m-，m 表示 2-4；

R₃ 表示 H 或者卤素；

R₄ 表示 H、CN、卤素、NO₂、COOR₁、CONR₁R₂；

R₅ 表示 H 或者卤素；

R₆ 表示 C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷硫基、C₁-C₆ 烷硫基取代的 C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷硫基、C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 杂环烷基、C₂-C₆ 烯基、卤代 C₂-C₆ 烯基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基或 C₁-C₆ 烷氧基取代的 C₁-C₆ 烷氧基，或者未取代的、或被 1-5 个独立选自卤素、硝基、氰基、C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 烷羰基、C₁-C₆ 烷基磺酰基、C₁-C₆ 烷氧基羰基、C₁-C₆ 烷胺基羰基、羧基、醛基、羟基、C₁-C₆ 烷氧基取代的 C₁-C₆ 烷氧基、C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 环烷基氧基、C₃-C₆ 环烷基氧羰基、C₃-C₆ 环烷基胺羰基、C₃-C₆ 杂环基、C₃-C₆ 杂环基氧基、C₃-C₆ 杂环基氧羰基或 C₁-C₆ 烷基取代的 C₃-C₆ 杂环基中的基团所取代的芳基或杂芳基。

3、如权利要求 1 所述的一种取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐，其特征在于，式 (I) 中，R₁ 和 R₂ 一起形成基团-(CH₂)_m-，m 表示 1-4，Y 表示 NH、CH₂。

4、如权利要求 1-3 中任一项所述的一种取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐，其特征在于，式 (I) 中，所述芳基为苯基、萘基，所述杂芳基为噻唑、呋喃、吡咯、噻吩、咪唑、吡喃、吡啶、吡唑、嘧啶、吡啶、吡嗪、吡嗪、三嗪、苯并噻唑、苯并呋喃、喹啉或噁唑。

5、如权利要求 4 所述的一种取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐，其特征在于，式 (I) 中，Y 表示 NH，

R₁ 和 R₂ 一起形成基团-(CH₂)_m-，m 表示 3 或 4；

R₃ 表示 H 或者卤素；

R₄ 表示 H、卤素、CONH₂ 或 CN；

R₅ 表示 H 或者卤素；

R₆ 表示 C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 杂环烷基、C₂-C₆ 烯基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基，未取代的或被 1-5 个独立选自卤素、硝基、氰基、C₁-C₆ 烷基、卤代 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、卤代 C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 烷羰基、C₁-C₆ 烷氧基羰基、C₁-C₆ 烷胺基羰基、羧基、醛基、羟基、C₁-C₆ 烷氧基取代的 C₁-C₆ 烷氧基、C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 杂环基中的基团取代的苯基、噻唑基、嘧啶基、吡啶基。

6、如权利要求 5 所述的一种取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐，其特征在于，Y 表示 NH；

R₁ 和 R₂ 一起形成基团-(CH₂)_m-，m 表示 3 或 4；

R₃ 表示 H、氯或溴；

R₄ 表示 H、CN；

R₅ 表示 H；

R₆ 表示 C₁-C₄ 烷基、C₃-C₆ 环烷基、C₃-C₆ 杂环烷基，或苯基、噻唑基、嘧啶基，或被 1-3 个独立选自卤素、硝基、氰基、C₁-C₄ 烷基、卤代 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷羰基、C₁-C₄ 烷氧基羰基取代的苯基、噻唑基、嘧啶基。

7、如权利要求 6 所述的取代的吡唑基吡唑磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐，其特征在

于，式 (I) 中，Y 表示 NH；

R₁ 和 R₂ 一起形成基团-(CH₂)_m-，m 表示 4；

R₃ 表示氯或溴；

R₄ 表示 CN；

R₅ 表示 H；

R₆ 表示甲基、乙基、丙基、环丙烷基、环己烷基、哌啶基，或苯基、嘧啶基，或被 1-3 个独立选自氟、氯、溴、甲基、乙基、丙基、三氟甲基、三氯甲基、甲氧基羰基、乙酰基中的基团取代的苯基或被 1-3 个独立选自氟、氯、溴中的基团取代的嘧啶基。

8、一种除草组合物，其特征在于，包括除草有效量的权利要求 1-7 任意一项所述的取代的吡啶基吡啶磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐中的至少一种；优选的，还包括制剂载体或制剂助剂。

9、一种控制不想要的植物的方法，其特征在于，包括将除草有效量的权利要求 1-7 任一项所述的取代的吡啶基吡啶磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐中的至少一种或如权利要求 8 所述的除草组合物使用在不想要的植物上。

10、如权利要求 1-7 任一项所述的取代的吡啶基吡啶磺酰胺类化合物或其作为农药可接受的盐中的至少一种或如权利要求 8 所述的除草组合物在控制有害植物上的用途。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/089798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 471/04(2006.01)i; C07D 519/00(2006.01)i; C07D 403/04(2006.01)i; C07D 401/14(2006.01)i; C07D 409/14(2006.01)i; C07D 405/14(2006.01)i; C07D 413/14(2006.01)i; C07D 417/14(2006.01)i; A01N 47/34(2006.01)i; A01N 47/36(2006.01)i; A01N 47/18(2006.01)i; A01N 47/22(2006.01)i; A01N 47/38(2006.01)i; A01P 13/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D; A01N; A01P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT; EPODOC; WPI; CNTXT; USTXT; REGISTRY (STN); CAPLUS (STN); 海利尔药业, 杨春河, 李建国, 邢阳阳, 王旭, 刘明东, 马娥, 耿丽文, 葛家成, 吡唑基吡唑, 双吡唑, 双唑, 除草剂, 磺酰胺, 磺酰脲, Pyrazole, herbicide, sulfonamide, Sulfonylurea, structure search

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2110689 A (SANDOZ LTD.) 22 June 1983 (1983-06-22) entire description	1-10
A	CN 1227546 A (BAYER AG) 01 September 1999 (1999-09-01) entire description	1-10
A	CN 105492443 A (KYOYU AGRI CO., LTD.) 13 April 2016 (2016-04-13) entire description	1-10
A	CN 1161965 A (SCHERING CORPORATION) 15 October 1997 (1997-10-15) entire description	1-10
A	CN 1073440 A (SCHERING CORPORATION) 23 June 1993 (1993-06-23) entire description	1-10
A	CN 1195339 A (BAYER AG) 07 October 1998 (1998-10-07) entire description	1-10
A	WO 9113884 A2 (NISSAN CHEMICAL IND. LTD.) 19 September 1991 (1991-09-19) entire description	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 August 2019

Date of mailing of the international search report

02 September 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China**

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/089798

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
GB	2110689	A	22 June 1983	None			
CN	1227546	A	01 September 1999	AU	3941297	A	06 March 1998
				CA	2262606	A1	19 February 1998
				WO	9806702	A1	19 February 1998
				DE	19631865	A1	12 February 1998
				JP	2000516926	A	19 December 2000
				AU	716093	B2	17 February 2000
				EP	0923558	A1	23 June 1999
CN	105492443	A	13 April 2016	EP	3034504	A1	22 June 2016
				EP	3034504	A4	22 March 2017
				TW	201536753	A	01 October 2015
				JP	2015036372	A	23 February 2015
				US	2016159806	A1	09 June 2016
				KR	20160042924	A	20 April 2016
				EP	3034504	B1	08 November 2017
				CA	2919471	A1	19 February 2015
				TW	I647218	B	11 January 2019
				WO	2015022925	A1	19 February 2015
				AU	2014307436	A1	25 February 2016
				CN	105492443	B	25 July 2017
				JP	6128556	B2	17 May 2017
CN	1161965	A	15 October 1997	HU	T71266	A	28 November 1995
				JP	H08506086	A	02 July 1996
				US	5756424	A	26 May 1998
				JP	3770403	B2	26 April 2006
				TW	285634	B	11 September 1996
				CN	1087342	A	01 June 1994
				DE	69320050	T2	04 February 1999
				EP	0663913	B1	29 July 1998
				CA	2146852	A1	28 April 1994
				US	5869686	A	09 February 1999
				RU	2137771	C1	20 September 1999
				CN	1036397	C	12 November 1997
				AU	5151393	A	09 May 1994
				US	5580986	A	03 December 1996
				CA	2146852	C	15 March 2005
				WO	9408999	A1	28 April 1994
				CN	1060478	C	10 January 2001
				KR	950704312	A	17 November 1995
				DE	69320050	D1	03 September 1998
				EP	0663913	A1	26 July 1995
CN	1073440	A	23 June 1993	WO	9310100	A1	27 May 1993
				US	5405829	A	11 April 1995
				CA	2123606	C	20 May 2003
				CA	2123606	A1	27 May 1993
				JP	H07505125	A	08 June 1995
				US	5668278	A	16 September 1997
				EP	0643700	A1	22 March 1995
				DE	69213769	D1	17 October 1996
				CN	1033805	C	15 January 1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/089798

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				US	5556986	A	17 September 1996
				JP	3333201	B2	15 October 2002
				TW	224936	B	11 June 1994
				EP	0643700	B1	11 September 1996
				EP	0542388	A1	19 May 1993
CN	1195339	A	07 October 1998	HK	1016163	A1	12 April 2002
				WO	9709313	A1	13 March 1997
				KR	19990044254	A	25 June 1999
				AU	6876196	A	27 March 1997
				US	6025498	A	15 February 2000
				JP	H11514346	A	07 December 1999
				DE	19532347	A1	06 March 1997
				EP	0851860	A1	08 July 1998
				CA	2230788	A1	13 March 1997
				AU	702537	B2	25 February 1999
				CN	1070855	C	12 September 2001
				BR	9610193	A	15 December 1998
WO	9113884	A2	19 September 1991	AU	7312691	A	10 October 1991
				DE	69123761	D1	30 January 1997
				EP	0596109	A1	11 May 1994
				DE	69123761	T2	10 April 1997
				CA	2076860	A1	07 September 1991
				EP	0596109	B1	18 December 1996
				US	5152824	A	06 October 1992
				AU	638314	B2	24 June 1993

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/089798

<p>A. 主题的分类</p> <p>C07D 471/04(2006.01)i; C07D 519/00(2006.01)i; C07D 403/04(2006.01)i; C07D 401/14(2006.01)i; C07D 409/14(2006.01)i; C07D 405/14(2006.01)i; C07D 413/14(2006.01)i; C07D 417/14(2006.01)i; A01N 47/34(2006.01)i; A01N 47/36(2006.01)i; A01N 47/18(2006.01)i; A01N 47/22(2006.01)i; A01N 47/38(2006.01)i; A01P 13/00(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C07D; A01N; A01P</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNPAT; EPODOC; WPI; CNTXT; USTXT; REGISTRY (STN); CAPLUS (STN); 海利尔药业, 杨春河, 李建国, 邢阳阳, 王旭, 刘明东, 马娥, 耿丽文, 葛家成, 吡唑基吡唑, 双吡唑, 双唑, 除草剂, 磺酰胺, 磺酰脲, Pyrazole, herbicide, sulfonamide, Sulfonylurea, 结构检索</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>GB 2110689 A (SANDOZ LTD) 1983年 6月 22日 (1983 - 06 - 22) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1227546 A (拜尔公司) 1999年 9月 1日 (1999 - 09 - 01) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105492443 A (协友株式会社) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1161965 A (先灵公司) 1997年 10月 15日 (1997 - 10 - 15) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1073440 A (先灵公司) 1993年 6月 23日 (1993 - 06 - 23) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1195339 A (拜尔公司) 1998年 10月 7日 (1998 - 10 - 07) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	GB 2110689 A (SANDOZ LTD) 1983年 6月 22日 (1983 - 06 - 22) 说明书全文	1-10	A	CN 1227546 A (拜尔公司) 1999年 9月 1日 (1999 - 09 - 01) 说明书全文	1-10	A	CN 105492443 A (协友株式会社) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13) 说明书全文	1-10	A	CN 1161965 A (先灵公司) 1997年 10月 15日 (1997 - 10 - 15) 说明书全文	1-10	A	CN 1073440 A (先灵公司) 1993年 6月 23日 (1993 - 06 - 23) 说明书全文	1-10	A	CN 1195339 A (拜尔公司) 1998年 10月 7日 (1998 - 10 - 07) 说明书全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
A	GB 2110689 A (SANDOZ LTD) 1983年 6月 22日 (1983 - 06 - 22) 说明书全文	1-10																					
A	CN 1227546 A (拜尔公司) 1999年 9月 1日 (1999 - 09 - 01) 说明书全文	1-10																					
A	CN 105492443 A (协友株式会社) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13) 说明书全文	1-10																					
A	CN 1161965 A (先灵公司) 1997年 10月 15日 (1997 - 10 - 15) 说明书全文	1-10																					
A	CN 1073440 A (先灵公司) 1993年 6月 23日 (1993 - 06 - 23) 说明书全文	1-10																					
A	CN 1195339 A (拜尔公司) 1998年 10月 7日 (1998 - 10 - 07) 说明书全文	1-10																					
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																						
2019年 8月 22日	2019年 9月 2日																						
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																						
中国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	金英																						
传真号 (86-10)62019451	电话号码 86-(10)-53962308																						

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	WO 9113884 A2 (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 1991年 9月 19日 (1991 - 09 - 19) 说明书全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/089798

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
GB	2110689	A	1983年 6月 22日	无			
CN	1227546	A	1999年 9月 1日	AU	3941297	A	1998年 3月 6日
				CA	2262606	A1	1998年 2月 19日
				WO	9806702	A1	1998年 2月 19日
				DE	19631865	A1	1998年 2月 12日
				JP	2000516926	A	2000年 12月 19日
				AU	716093	B2	2000年 2月 17日
				EP	0923558	A1	1999年 6月 23日
CN	105492443	A	2016年 4月 13日	EP	3034504	A1	2016年 6月 22日
				EP	3034504	A4	2017年 3月 22日
				TW	201536753	A	2015年 10月 1日
				JP	2015036372	A	2015年 2月 23日
				US	2016159806	A1	2016年 6月 9日
				KR	20160042924	A	2016年 4月 20日
				EP	3034504	B1	2017年 11月 8日
				CA	2919471	A1	2015年 2月 19日
				TW	I647218	B	2019年 1月 11日
				WO	2015022925	A1	2015年 2月 19日
				AU	2014307436	A1	2016年 2月 25日
				CN	105492443	B	2017年 7月 25日
				JP	6128556	B2	2017年 5月 17日
CN	1161965	A	1997年 10月 15日	HU	T71266	A	1995年 11月 28日
				JP	H08506086	A	1996年 7月 2日
				US	5756424	A	1998年 5月 26日
				JP	3770403	B2	2006年 4月 26日
				TW	285634	B	1996年 9月 11日
				CN	1087342	A	1994年 6月 1日
				DE	69320050	T2	1999年 2月 4日
				EP	0663913	B1	1998年 7月 29日
				CA	2146852	A1	1994年 4月 28日
				US	5869686	A	1999年 2月 9日
				RU	2137771	C1	1999年 9月 20日
				CN	1036397	C	1997年 11月 12日
				AU	5151393	A	1994年 5月 9日
				US	5580986	A	1996年 12月 3日
				CA	2146852	C	2005年 3月 15日
				WO	9408999	A1	1994年 4月 28日
				CN	1060478	C	2001年 1月 10日
				KR	950704312	A	1995年 11月 17日
				DE	69320050	D1	1998年 9月 3日
				EP	0663913	A1	1995年 7月 26日
CN	1073440	A	1993年 6月 23日	WO	9310100	A1	1993年 5月 27日
				US	5405829	A	1995年 4月 11日
				CA	2123606	C	2003年 5月 20日
				CA	2123606	A1	1993年 5月 27日
				JP	H07505125	A	1995年 6月 8日
				US	5668278	A	1997年 9月 16日
				EP	0643700	A1	1995年 3月 22日
				DE	69213769	D1	1996年 10月 17日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/089798

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
		CN 1033805 C	1997年 1月 15日
		US 5556986 A	1996年 9月 17日
		JP 3333201 B2	2002年 10月 15日
		TW 224936 B	1994年 6月 11日
		EP 0643700 B1	1996年 9月 11日
		EP 0542388 A1	1993年 5月 19日
CN 1195339 A	1998年 10月 7日	HK 1016163 A1	2002年 4月 12日
		WO 9709313 A1	1997年 3月 13日
		KR 19990044254 A	1999年 6月 25日
		AU 6876196 A	1997年 3月 27日
		US 6025498 A	2000年 2月 15日
		JP H11514346 A	1999年 12月 7日
		DE 19532347 A1	1997年 3月 6日
		EP 0851860 A1	1998年 7月 8日
		CA 2230788 A1	1997年 3月 13日
		AU 702537 B2	1999年 2月 25日
		CN 1070855 C	2001年 9月 12日
		BR 9610193 A	1998年 12月 15日
WO 9113884 A2	1991年 9月 19日	AU 7312691 A	1991年 10月 10日
		DE 69123761 D1	1997年 1月 30日
		EP 0596109 A1	1994年 5月 11日
		DE 69123761 T2	1997年 4月 10日
		CA 2076860 A1	1991年 9月 7日
		EP 0596109 B1	1996年 12月 18日
		US 5152824 A	1992年 10月 6日
		AU 638314 B2	1993年 6月 24日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)