



(21)申請案號：105101806

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 21 日

(51)Int. Cl.：

C07D471/04 (2006.01)

A01N43/56 (2006.01)

A01N43/78 (2006.01)

A01P13/00 (2006.01)

(30)優先權：2015/01/23

日本

2015-011042

(71)申請人：協友股份有限公司 (日本) KYOYU AGRI CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：松原健 MATSUBARA, KEN (JP)；新野誠 NIINO, MAKOTO (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 28 頁

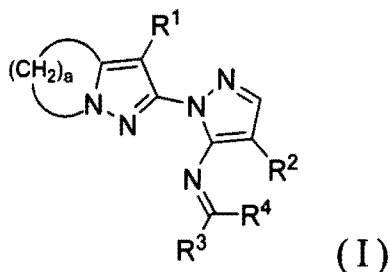
(54)名稱

經取代之吡唑吡唑衍生物及其作為除草劑的用途

SUBSTITUTED PYRAZOLYL PYRAZOLE DERIVATIVE AND USE OF SAME AS HERBICIDE

(57)摘要

本發明之課題係提供可有效果地防治實用上成為問題之較高葉齡的重要雜草的化合物。本發明之解決手段係揭示可解決上述課題的式(I)所表示的特定吡唑吡唑衍生物。



201630912

發明摘要

※ 申請案號： 105101806

※ 申請日： 105.1.21

※IPC 分類： C07D 471/24 (2006.01)

A01N 43/56, 43/78 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

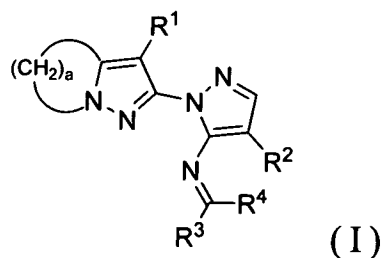
經取代之吡唑吡唑衍生物及其作為除草劑的用途

SUBSTITUTED PYRAZOLYLPYRAZOLE DERIVATIVE AND USE
OF SAME AS HERBICIDE

【中文】

本發明之課題係提供可有效果地防治實用上成為問題之較高葉齡的重要雜草的化合物。

本發明之解決手段係揭示可解決上述課題的式(I)所表示的特定吡唑吡唑衍生物。



【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

經取代之吡啶吡啶衍生物及其作為除草劑的用途

SUBSTITUTED PYRAZOLYL PYRAZOLE DERIVATIVE AND USE
OF SAME AS HERBICIDE

【技術領域】

【0001】本發明係關於經取代之吡啶吡啶衍生物、及該化合物作為除草劑之利用。

【先前技術】

【0002】近年來，對於農作物之栽培，使用許多的除草劑而有助於農作業之省力化或農作物之生產性提升。於田地、水稻栽培中已有許多除草劑被實用化。

然而，雜草之種類繁多，又各種雜草的發芽及生長時期不同，再者，多年生雜草的發生為長期的。因此以一次除草劑噴灑來防治所有雜草是非常困難的。

【0003】水稻的初中期單次處理劑在稗草(稻稗(*Echinochloa oryzicola*)、野稗(*Echinochloa crus-galli* var. *crus-galli*)、台灣野稗(*Echinochloa crus-galli* var. *formosensis*)、細葉旱稗(*Echinochloa crus-galli* var. *praticola*)、長毛野稗(*Echinochloa crus-galli* var. *caudata*)之總稱)之2~3葉期為止的處理顯示為有效的，可以一次之處理而防治主要雜草(參考非專利文獻1)。然而，對於已實用化的初中期單次處理劑，防治稗草已生

長至3.5葉期以上的時期之雜草係非常困難的，對稗草之3葉期時的防治及3.5葉期時的防治，係於技術上有很大的隔絕。

【0004】再者在長期間的除草效果之維持(或殘效性)，係於農藥噴灑的減低、作業的省力化、成本削減等方面為重要的，於初中期單次處理劑中被視為是所必要的性能。

【0005】又，近年來ALS(乙醯乳酸合成酶(acetolactate synthase))抑制劑廣泛普及，對ALS抑制劑有抵抗性的雜草成為問題。尤其，對多年生的野慈菇(*Sagittaria trifolia*)或矮慈菇(*Sagittaria pygmaea*)之抗ALS抑制劑性生物型具有充分的效果的除草劑少。又，就近年成為問題的雜草而言，多年生中可列舉野荸薺(*Eleocharis kuroguwai*)、扁秆蘆草(*Scirpus planiculmis*)、三江蘆草(*Scirpus nipponicus*)等，一年生中可列舉合萌(*Aeschynomene indica*)、千金子(*Leptochloa chinensis*)、疣草(*Murdannia keisak*)等，對此等難防治雜草具有充分效果的除草劑為少的。

【0006】另一方面，許多吡啶衍生物作為除草劑而被實用化，例如，4-(2,4-二氯苯甲醯基)-1,3-二甲基-5-吡啶基 p-甲苯磺酸酯(一般名：「吡啶特(pyrazolate)」)、2-[4-(2,4-二氯苯甲醯基)-1,3-二甲基吡啶-5-基氧基]苯乙酮(一般名：「普芬草(pyrazoxyfen)」)、2-[4-(2,4-二氯-m-甲苯甲醯基)-1,3-二甲基吡啶-5-基氧基]-4'-甲基苯乙酮(一般名：「吡草酮(benzofenap)」)等係被廣泛使用

，但任一者之單劑皆於日本為註冊上對稗草的適用範圍係至1.5葉期為止，此等之吡啶衍生物係對廣範圍的雜草有效，但對高葉齡的稗草的效果未必充分。

【0007】又，專利文獻1所記載的實施例4.73之化合物的1-(3-氯-4,5,6,7-四氫吡啶并[1,5-a]吡啶-2-基)-5-[甲基(丙-2-炔基)胺基]吡啶-4-甲腈(一般名：「雙啞草腈(pyraclonil)」，商品名pyraclon)係對廣範圍的雜草有效，但對高葉齡之稗草的效果並不充分，於日本之註冊上的本劑單劑之對稗草的適用範圍係至1.5葉期為止。

【0008】再者，專利文獻1中雖亦揭示關於對田地長出的雜草藉由長出前及長出後處理而顯示除草效果的化合物，但關於葉齡並無記載，不能說此等化合物對高葉齡的雜草具有充分的效果。又，就對田地之雜草顯示廣範圍的除草效果的除草劑而言，已廣泛使用例如異丙基銨N-(膦醯甲基)甘胺酸酯(一般名：「草甘膦異丙基銨鹽(glyphosate-isopropylammonium)」)，但近年來產生抵抗性的雜草發生等之課題。

【0009】其他方面，近年來，產生了由於農藥所致的地下水及河川水之汙染問題。因此，正冀求有效成分對施用處所以外流出之顧慮低等，對環境的影響被抑制到最小限度的除草劑之開發。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】

[專利文獻1]WO94/08999

【0011】

[非專利文獻]

[非專利文獻1]水田雜草之生態及其防治—水稻作之雜草與除草劑解說—159頁

【發明內容】

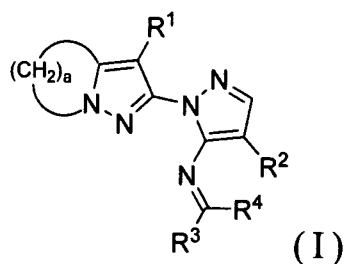
[發明欲解決之課題]

【0012】本發明之目的係提供一種化合物，其係作為除草劑成分而具有以下優異特性：具有包含對現有之除草劑具有抵抗性的雜草之廣泛殺草範圍，可防治實用上成為問題之較高葉齡的重要雜草，且對水稻等之作物不產生藥害等。

[解決課題之手段]

【0013】本發明者們為了達成前述目的，不斷專心研究的結果，發現了具有特定化學構造的吡啶吡啶衍生物係尤其在長期間中具有寬廣的殺草譜(spectrum)的同時，對高葉齡之重要雜草呈現優異的除草效力，且另一方面，對栽培作物具有充分的安全性，並基於如此見識而完成本發明。

據此，本發明係提供下述式(I)所示的化合物之吡啶吡啶衍生物。



上式中

R^1 表示氟原子、溴原子，

R^2 表示氰基、硝基，

R^3 、 R^4 可彼此相同或彼此相異，表示 $C_1 \sim C_6$ 烷基、 $C_3 \sim C_6$ 環烷基、 $C_3 \sim C_6$ 烯基、 $C_3 \sim C_6$ 炔基、 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基、鹵素原子、氫原子或Cy，Cy以外的各基係依情況而被取代，此等之各基被取代的情形之取代基係選自1個或其以上之鹵素原子，又， R^3 、 R^4 亦可與鍵結於彼等的碳原子一起形成4~7員環之烴，

Cy為苯基或5或者6員之雜環，此等之基係依情況而被取代，苯基經取代的情形之取代基係選自包含1個或其以上之鹵素原子、羥基、硝基、氰基、可經1個或其以上之鹵素原子所取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷基、可經1個或其以上之鹵素原子所取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基的群組，雜環經取代的情形之取代基係選自包含1個或其以上之鹵素原子、羥基、硝基、氰基、可經1個或其以上之鹵素原子所取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷基、可經1個或其以上之鹵素原子所取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基的群組，且

a表示3~5。

【0014】式(I)中，

較佳為：

R^1 表示氟原子，

R^2 表示氰基，

R^3 、 R^4 可彼此相同或彼此相異，表示 $C_1 \sim C_4$ 烷基、 $C_3 \sim C_6$ 環烷基、 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基、鹵素原子、氫原子或Cy，Cy以外的各基係依情況而被取代，此等之各基被取代

的情形之取代基係選自1個或其以上之鹵素原子，又， R^3 、 R^4 亦可與鍵結於彼等的碳原子一起形成4~7員環之烴，

Cy為5或者6員之雜環，此等基係依情況而被取代，被取代的情形之取代基係選自包含1個或其以上之鹵素原子、羥基、硝基、氰基、可經1個或其以上之鹵素原子所取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷基、可經1個或其以上之鹵素原子所取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基的群組，且

a表示4。

【0015】於本說明書中，

各取代基前面的如「 $C_a \sim C_b$ 」之記載，係各自意指於該基中存有a個~b個碳原子。

於「鹵素原子」係包含氟、氯、溴及碘原子。

於基之本身或基之部分中所稱之「烷基」，係可為直鏈狀或支鏈狀，並未被限定，但可列舉例如，甲基、乙基、正-或異-丙基、正-、異-、二級-或三級-丁基等，於各自指定的碳原子數的範圍內選擇。

「環烷基」並非被限定者，但包含環丙基、環丁基、環戊基、環己基等，於各自指定的碳原子數的範圍內選擇。

「烯基」意指直鏈狀或支鏈狀，且分子內具有1個或2個以上之雙鍵的不飽和烴基，並非被限定者，但可列舉例如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、2-丁烯基、2-甲基-2-丙烯基、3-甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基等作為具體例，於各自指定的碳原子數的範圍內選擇。

「炔基」意指直鏈狀或支鏈狀，且分子內具有1個或

2個以上之三鍵的不飽和烴基，並非被限定者，但可列舉例如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基等作為具體例，於各自指定的碳原子數的範圍內選擇。

「烷氧基」意指烷基部分具有上述意義的烷基-O-基，並非被限定者，但可列舉例如，甲氧基、乙氧基、正-或異-丙氧基、正-、異-、二級或三級丁氧基等，於各自指定的碳原子數的範圍內選擇。

「雜環」係指由2種類以上之元素所構成的環式化合物，可列舉例如，吡咯烷基、哌啶基等之飽和雜環基或噻吩基、咪唑基、吡啶基等之不飽和雜環基。

「烷基」、「環烷基」、「烯基」、「炔基」、「烷氧基」係亦可此等之基所含的氫原子之至少1個被鹵素原子所取代，例如若舉烷基為例，則雖非被限定者，但可為氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、氯乙基、二氯乙基、三氯乙基、四氯丙基、溴乙基、溴丙基、氯丁基、氯己基、全氟己基，於各自指定的碳原子數的範圍內選擇。

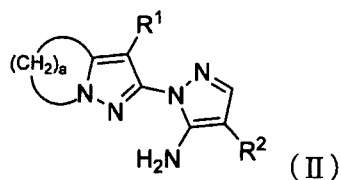
【0016】前述之基或是部分經鹵素原子所多取代、或苯基或者雜環經鹵素原子、羥基、硝基、氰基、(依情況而經1個或以上之鹵素原子所取代的) $C_1 \sim C_4$ 烷基或是 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基所多取代的情形，此基係可經多於1個之相同或相異的鹵素原子及/或取代基所取代。

【0017】前述之基或是部分經鹵素原子所多取代的情形，此基係可經多於1個之相同或相異的鹵素原子所取代。

【0018】又，於幾何異構物存在的情形，係包含順式

體及反式體。又本發明亦關於包含於以式(I)所示的化合物但未被具體定義的全部幾何異構物及彼等之混合物。

【0019】於以下列舉之全部的式中，取代基及記號係除非另外定義，否則具有與於式(I)中定義者相同之意義。依據本發明而被提供的式(I)之化合物之中 R^3 為氫原子者，係可藉由式(II)：



所示的化合物與羰基化合物之縮合反應而簡便地合成。

【0020】式(II)之化合物可按照 WO93/10100 及 WO94/08999 記載之方法，由四氫-2H-吡喃-2-亞基乙腈或 5-氨基戊醯氨合成。

【0021】式(II)之化合物之縮合反應係其本身可由例如文獻(特開平 5-148240)及記載於其所引用的文獻之周知的縮合方法而容易地製造。

【0022】藉由本發明所提供的式(I)之化合物，係如由記載於後述之試驗例 1~4 的除草活性試驗之結果所示，具有優異的除草效果，作為除草劑為有用的。

【0023】本發明之式(I)之化合物，係對多種農耕地雜草及非農耕地雜草具有活性。就栽培植物而言，除了可列舉例如稻、小麥、大麥、玉米、燕麥、高粱等之禾本科植物；或大豆、棉、甜菜、向日葵、油菜子等之闊葉作物之外，還有果樹、果菜類或根菜類、葉菜類等之蔬

菜、草坪地等，可使用於彼等之栽培。

【0024】本發明之化合物係於水田中對下列所列舉之成爲問題之各種雜草，於以注水(flooding)或未注水之狀態的土壤處理、土壤混和處理及莖葉處理之任一處理方法中皆具有除草效力。以下例示該雜草，但並未被限定於此等之例。

【0025】就可藉由本發明之式(I)之化合物而防治的水田雜草而言，可列舉例如窄葉澤瀉 (*Alisma canaliculatum*)、野慈菇 (*Sagittaria trifolia*)、矮慈菇 (*Sagittaria pygmaea*)等之澤瀉科雜草；異花莎草 (*Cyperus difformis*)、水莎草 (*Cyperus serotinus*)、螢藺 (*Scirpus juncooides*)、野荸薺 (*Eleocharis kuroguwai*)、扁秆蘆草 (*Scirpus planiculmis*)、三江蘆草 (*Scirpus nipponicus*)等之莎草科雜草；陌上草 (*Lindernia procumbens*)、北美母草杜比亞亞種 (*Lindernia dubia* subsp. *dubia*)、美洲母草 (*Lindernia dubia*)等之玄參科雜草；鴨舌草 (*Monochoria vaginalis*)、雨久花 (*Monochoria korsakowii*)等之雨久花科雜草；異匙葉藻 (*Potamogeton distinctus*)等之眼子菜科雜草；節節菜 (*Rotala indica*)、多花水荳 (*Ammannia multiflora*)等之千屈菜科雜草；狼把草 (*Bidens tripartita*)、大狼把草 (*Bidens frondosa*)等之菊科雜草；合萌 (*Aeschynomene indica*)等之豆科雜草；疣草 (*Murdannia keisak*)等之鴨跖草科雜草；稻稗 (*Echinochloa oryzicola*)、野稗 (*Echinochloa crus-galli* var. *crus-galli*)、台灣野稗 (*Echinochloa crus-galli* var. *formosensis*)、細葉旱稗

(*Echinochloa crus-galli* var. *praticola*)、長毛野稗 (*Echinochloa crus-galli* var. *caudata*)、千金子 (*Leptochloa chinensis*)、假稻 (*Leersia japonica*)、雙穗雀稗 (*Paspalum distichum*)、蓉草 (*Leersia oryzoides*)等之禾本科雜草等。

【0026】又，就田地、非農耕地而言，對下列所列舉之成爲問題的各種雜草，於土壤處理、土壤混和處理及莖葉處理之任一者之處理方法中皆具有除草效力。以下例示該雜草，但並未被限定於彼等之例。

可列舉龍葵 (*Solanum nigrum*)、曼陀羅花 (*Datura stramonium*)等之茄科雜草；苘麻 (*Abutilon avicennae*)、刺金午時花 (*Sida spinosa*)等之錦葵科雜草；田旋花 (*Convolvulus arvensis*)等之錦葵科雜草；紫花牽牛 (*Ipomoea purpurea*)等之旋花科雜草；凹頭莧 (*Amaranthus lividus*)、反枝莧 (*Amaranthus retroflexus*)、長芒莧 (*Amaranthus palmeri*)、長芒莧 (*Amaranthus tuberculatus*)等之莧科雜草；蒼耳 (*Xanthium strumarium*)、豬草 (*Ambrosia artemisiifolia*)、粗毛牛膝菊 (*Galinsoga ciliata*)、絲路薊 (*Cirsium arvense*)、歐洲黃菀 (*Senecio vulgaris*)、一年蓬 (*Stenactis annuus*)、小米菊 (*Galinsoga parviflora*)、苦苣菜 (*Sonchus arvensis*)、苦蕒菜 (*Sonchus oleraceus*)、白花淡菊 (*Matricaria inodora*)等之菊科雜草；葶藶 (*Rorippa indica*)、新疆白芥 (*Sinapis arvensis*)、薺 (*Capsella bursa-pastoris*)、葶藶 (*Thlaspi arvense*)等之十字花科雜草；睫穗蓼 (*Persicaria longiseta*)、卷莖蓼 (*Fallopia convolvulus*)、扁蓄 (*Polygonum aviculare* var.

condensatum) 、 扁 蓄 (*Polygonum aviculare* var. *monospeliense*)、春 蓼 (*Polygonum persicaria*)、酸 模 葉 蓼 (*Persicaria lapathifolia* var. *incana*)、早 苗 蓼 (*Persicaria lapathifolia* var. *lapathifolia*)等 之 蓼 科 雜 草 ； 馬 齒 莧 (*Portulaca oleracea*)等 之 馬 齒 莧 科 雜 草 ； 藜 (*Chenopodium album*)、小 葉 灰 藜 (*Chenopodium ficifolium*)、地 膚 子 (*Kochia scoparia*)、草 地 濱 藜 (*Atriplex patula*)等 之 藜 科 雜 草 ； 繁 縷 (*Stellaria media*)等 之 石 竹 科 雜 草 ； 阿 拉 伯 婆 婆 納 (*Veronica persica*)等 之 玄 參 科 雜 草 ； 鴨 跖 草 (*Commelina communis*)等 之 鴨 跖 草 科 雜 草 ； 寶 蓋 草 (*Lamium amplexicaule*)、圓 齒 野 芝 麻 (*Lamium purpureum*)、麻 葉 鼬 瓣 花 (*Galeopsis tetrahit*)等 之 唇 形 花 科 雜 草 ； 小 錦 草 (*Euphorbia supina*)、斑 地 錦 (*Euphorbia maculata*)等 之 大 戟 科 雜 草 ； 豬 殃 殃 (*Galium spurium*)、豬 殃 殃 艾 知 諾 斯 特 孟 變 種 (*Galium spurium* var. *echinospermon*)、東 南 茜 草 (*Rubia argyi*)、原 拉 拉 藤 (*Galium aparine*)等 之 茜 草 科 雜 草 ； 紫 花 地 丁 (*Viola mandshurica*)、野 生 堇 菜 (*Viola arvensis*)等 之 堇 菜 科 雜 草 ； 野 勿 忘 草 (*Myosotis arvensis*)等 之 紫 草 科 雜 草 ； 田 菁 (*Sesbania exaltata*)、決 明 (*Cassia obfusitolia*)等 之 豆 科 雜 草 等 之 闊 葉 雜 草 ； 野 生 高 粱 (*Sorghum bicolor*)、洋 野 黍 (*Panicum dichotomiflorum*)、詹 森 草 (*Sorghum halepense*)、野 稗 (*Echinochloa crus-galli* var. *crus-galli*)、升 馬 唐 (*Digitaria ciliaris*)、野 燕 麥 (*Avena fatua*)、牛 筋 草 (*Eleusine indica*)、狗 尾 草 (*Setaria viridis*)、看 麥 娘 (*Alopecurus aequalis*)、早 熟 禾 (*Poa annua*)、匍

匍冰草 (*Agropyron repens*)、狗牙根 (*Cynodon dactylon*)、馬唐 (*Digitaria sanguinalis*)、金色狗尾草 (*Setaria pumila*)、大穗看麥娘 (*Alopecurus myosuroides*)等之禾本科雜草；香附子 (*Cyperus rotundus*)等之莎草科雜草等。

【0027】再者，可將收割後之跡地、休耕田、樹園地、牧草地、草地、軌道邊、空地、林業地、或農道、田埂、其他非農耕地發生的廣範圍之雜草加以去除。

【0028】而且本發明之式(I)之化合物，在水稻之直播栽培或移植栽培等之任意的栽培方法都未顯示對於水稻成爲問題的藥害。

【0029】本發明之式(I)之化合物可於植物發芽前及發芽後任一者中施用，再者，亦可於播種前混和於土壤。

【0030】本發明之式(I)之化合物之投藥量可因應化合物之種類、對象植物之種類、適用時期、適用場所、所欲效果的性質等而於廣範圍變化，但就大致的基準而言，作爲每1公畝之活性化合物，可例示約0.01~100g，較佳爲約0.1~10g之範圍內。

【0031】本發明之式(I)之化合物亦可單獨使用，但通常係依據通常方法，於式(I)之化合物摻合調配輔助劑 (formulation aid)等，其並未被限定，但較佳例如製劑化爲粉劑、乳劑、油劑、助溶劑、懸浮乳劑 (suspoemulsion)、微粒劑、噴霧劑、DL粉劑、微粒劑F、細粒劑F、粒劑、水合劑、顆粒水合劑、可流動劑、珍寶 (Jumbo)劑、錠劑、糊劑、油性懸浮液、水溶劑、顆粒水溶劑、液劑、微膠囊劑等之任意劑型來使用。

【0032】就可於製劑化使用的調配輔助劑而言，並未被限定，但可列舉例如固體載體、液體載體、結合劑、增黏劑、界面活性劑、防凍劑、防腐劑等。

【0033】就固體載體而言，並未被限定，但可列舉例如滑石、膨潤土、蒙脫石、黏土、高嶺土、碳酸鈣、碳酸鈉、碳酸氫鈉、芒硝、沸石、澱粉、酸性白土、矽藻土、白碳、蛭石、消石灰、植物性粉末、氧化鋁、活性碳、糖類、玻璃中空體、矽砂、硫酸銨、尿素等。

【0034】就液體載體而言，並未被限定，但可列舉例如烴類(例如，煤油、礦物油等)；芳香族烴類(例如，甲苯、二甲苯、二甲基萘、苯基二甲苯基乙烷等)；氯化烴類(例如，氯仿、四氯化碳等)；醚類(例如，二噁烷、四氫呋喃等)；酮類(例如，丙酮、環己酮、異佛酮等)；酯類(例如，乙酸乙酯、乙二醇乙酸酯、馬來酸二丁酯等)；醇類(例如，甲醇、正-己醇、乙二醇等)；極性溶劑類(例如，N,N-二甲基甲醯胺、二甲亞砷、N-甲基吡咯啉酮等)；水等。

【0035】就結合劑及增黏劑而言，並未被限定，但可列舉例如糊精、羧甲基纖維素之鈉鹽、聚羧酸系高分子化合物、聚乙烯吡咯啉酮、聚乙烯醇、木質素磺酸鈉、木質素磺酸鈣、聚丙烯酸鈉、阿拉伯樹膠、褐藻酸鈉、甘露糖醇、山梨糖醇、膨潤土系礦物質、聚丙烯酸及其衍生物、白碳、天然糖類衍生物(例如，三仙膠、瓜爾膠等)等。

【0036】就界面活性劑而言，並未被限定，但可列舉

例如脂肪酸鹽、苯甲酸鹽、烷基磺基琥珀酸鹽、二烷基磺基琥珀酸鹽、聚羧酸鹽、烷基硫酸酯鹽、烷基硫酸鹽、烷基芳基硫酸鹽、烷基二甘醇醚硫酸鹽、醇硫酸酯鹽、烷基磺酸鹽、烷基芳基磺酸鹽、芳基磺酸鹽、木質素磺酸鹽、烷基二苯基醚二磺酸鹽、聚苯乙烯磺酸鹽、烷基磷酸酯鹽、烷基芳基磷酸鹽、苯乙烯基芳基磷酸鹽、聚氧伸乙基烷基醚硫酸酯鹽、聚氧伸乙基烷基芳基醚硫酸鹽、聚氧伸乙基烷基芳基醚硫酸酯鹽、聚氧伸乙基烷基醚磷酸鹽、聚氧伸乙基烷基芳基磷酸酯鹽、萘磺酸福馬林縮合物之鹽等之陰離子系界面活性劑及山梨醇酐脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、脂肪酸聚甘油、脂肪酸醇聚乙二醇醚、乙炔二醇、乙炔醇、氧伸烷基嵌段聚合物、聚氧伸乙基烷基醚、聚氧伸乙基烷基芳基醚、聚氧伸乙基苯乙烯基芳基醚、聚氧基乙二醇烷基醚、聚氧伸乙基脂肪酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐脂肪酸酯、聚氧伸乙基甘油脂肪酸酯、聚氧伸乙基硬化蓖麻油、聚氧伸丙基脂肪酸酯等之非離子系之界面活性劑。

【0037】就防凍劑而言，並未被限定，但可列舉例如乙二醇、二乙二醇及丙二醇、甘油等。

【0038】就防腐劑而言，並未被限定，但可列舉例如苯甲酸、苯甲酸鈉、對羥基苯甲酸甲酯、對羥基苯甲酸丁酯、異丙基甲基酚、氯化苄烷銨 (benzalkonium chloride)、鹽酸氯己啶 (chlorhexidine hydrochloride)、過氧化氫水、葡糖酸氯己啶、水楊酸、水楊酸鈉、吡啶硫酮鋅 (zinc pyrithione)、山梨酸、山梨酸鉀、去氫乙酸、

去氫乙酸鈉、苯氧基乙醇、5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮等之異噻唑啉衍生物、2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇、及水楊酸衍生物。

【0039】可將以上所述固體載體、液體載體、結合劑、增黏劑、界面活性劑、防凍劑及防腐劑因應使用目的等而各自單獨或適當組合來使用。

【0040】本發明之式(I)之化合物相對於本發明之除草劑組成物全體之摻合比例，可因應必要加減而未被特別限制，但通常為0.01~90質量%左右，例如，作成粉劑或者粒劑的情形係0.1~50質量%左右為較佳，更佳為0.5~10質量%左右；作成乳劑、水合劑或者顆粒水合劑等的情形係0.1~90質量%左右為較佳，更佳為0.5~50質量%左右。

【0041】此等之製劑可藉由因應必要稀釋為適當濃度來噴灑或直接施用於植物莖葉、土壤、水田之水面等，而供給於各種用途。

藉由以下之實施例以說明本發明。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施例]

【0042】實施例 1.1-(3-氯-4,5,6,7-四氫吡啶并[1,5-a]吡啶-2-基)-5-(環己基亞甲基胺基)吡啶-4-甲腈之製法(化合物 1)

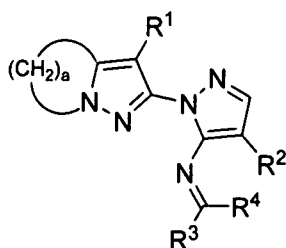
於 5-胺基-1-(3-氯-4,5,6,7-四氫吡啶并[1,5-a]吡啶

-2-基)吡啶-4-甲腈(2.6g)中添加甲苯(10ml)，於其中緩緩滴下環己酮(4.0g)、p-甲苯磺酸(0.3g)，進行加熱回流5小時。反應中生成的水藉由分子篩4Å去除。反應結束後，減壓餾除溶媒，獲得的粗生成物以矽膠管柱層析(己烷/乙酸乙酯=1:1)純化，獲得目的物(0.8g)。

【0043】起始材料之式(II)係按照WO93/10100及WO94/08999合成。

【0044】以下之表中所列舉的實施例係與上述方法同樣地製造、或與上述方法同樣地進行而獲得。

【0045】表1



化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	a	mp	折射率(°C)
1	Cl	CN		環己基	4	半固體	
2	Cl	CN	H	異丙基	4		
3	Cl	CN	Me	Cl	4	140	
4	Cl	CN	Me	Me	4		1.5488(26.2)
5	Cl	CN	Me	Et	4	77-79	
6	Cl	CN	Me	環丙基	4		
7	Cl	CN	Et	Et	4	91-96	
8	Cl	CN		環戊基	4		
9	Cl	CN	H	苯基	4		1.5976(28.3)
10	Cl	CN	H	o-甲基苯基	4	123	

【0046】表 1(接續)

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	a	mp	折射率(°C)
11	Cl	CN	H	o-三氟甲基苯基	4	135-136	
12	Cl	CN	H	o-二氟甲氧基苯基	4	133-138	
13	Cl	CN	H	o-氟苯基	4	117-120	
14	Cl	CN	H	o-氯苯基	4	123-124	
15	Cl	CN	H	m-甲苯基	4	126-127	
16	Cl	CN	H	m-三氟甲基苯基	4	130-136	
17	Cl	CN	H	m-氯苯基	4	49-76	
18	Cl	CN	H	p-甲苯基	4	139	
19	Cl	CN	H	p-三氟甲基苯基	4	172-173	
20	Cl	CN	H	p-氯苯基	4	147-149	
21	Cl	CN	H	吡啶-2-基	4	125-129	
22	Cl	CN	H	吡啶-3-基	4		
23	Cl	CN	H	吡啶-4-基	4	162-187	
24	Cl	CN	Me	吡啶-2-基	4	129-132	
25	Cl	CN	Me	吡啶-3-基	4	125-127	
26	Cl	CN	Me	吡啶-4-基	4	150-151	
27	Cl	CN	Me	吡啶-2-基	4	146-150	
28	Cl	CN	H	1H-吡咯-2-基	4	206-207	
29	Cl	CN	Me	1H-吡咯-2-基	4	196-198	
30	Cl	CN	Me	噻吩-2-基	4	150-151	

【0047】表 1(接續)

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	a	mp	折射率(°C)
31	Cl	CN	H	噻吩-3-基	4	137-143	
32	Cl	CN	H	呋喃-3-基	4	180-181	
33	Cl	CN	H	甲氧基	4		
34	Cl	CN	H	乙氧基	4	129-130	
35	Cl	CN	H	丙氧基	4	半固體	
36	Cl	CN	H	異丙氧基	4	114	
37	Cl	CN	H	丁氧基	4		1.5554(21.3)
38	Cl	CN	H	4-甲基吡啶-3-基	4		
39	Cl	CN	H	5-甲基吡啶-3-基	4		
40	Cl	CN	H	6-甲基吡啶-3-基	4		
41	Cl	CN	H	2-甲基吡啶-4-基	4		
42	Cl	CN	H	3-甲基吡啶-4-基	4		
43	Cl	CN	H	4-氯吡啶-3-基	4		
44	Cl	CN	H	5-溴吡啶-3-基	4		
45	Cl	CN	H	6-三氟甲基吡啶-3-基	4		
46	Cl	CN	H	噻唑-4-基	4		
47	Cl	CN	H	噻唑-2-基	4		
48	Cl	NO ₂	H	甲氧基	4		
49	Cl	NO ₂	Me	Me	4		
50	Cl	NO ₂	Me	Et	4		
51	Cl	NO ₂	Me	環丙基	4		

製劑實施例

【0048】1.粉劑

藉由將

式(I)之化合物 10重量份

滑石 90重量份

混合並以鏈磨機進行微粉碎而獲得。

【0049】2.水合劑

藉由將

式(I)之化合物 10重量份

聚氧伸乙基烷基芳基醚硫酸鹽 22.5重量份

白碳 67.5重量份

混合，並將此混合物以鎚磨機進行微粉碎而獲得。

【0050】 3.可流動劑

藉由將

式(I)之化合物 10重量份

聚氧伸乙基烷基醚磷酸鹽 10重量份

膨潤土 5重量份

乙二醇 5重量份

水 70重量份

混合，並使用濕式粉碎機進行粉碎而獲得可流動劑。

【0051】 4.乳劑

藉由將

式(I)之化合物 15重量份

乙氧基化壬基酚 10重量份

環己酮 75重量份

混合而獲得乳劑。

【0052】 5.粒劑

將

式(I)之化合物 5重量份

木質素磺酸鈣 3重量份

聚羧酸鹽 3重量份

碳酸鈣 89重量份

混合，添加水而混練後擠壓並造粒。之後藉由乾燥、整粒而獲得粒劑。

< 生物試驗實施例 >

【0053】 1.水田除草試驗

於1/10000公畝之盆中填充水田土壤，添加適量水及化學肥料而混練，並將稗草、鴨舌草及螢藺之種子播種，維持水深3cm的注水狀態。

將依據製劑例所調製的表1所示之目的化合物(I)之水合劑以適量的水稀釋，並於稗草3.5葉期時移植2.0葉期之稻，使用吸量管以成爲每10公畝規定之藥量的方式作滴加處理。

然後於平均氣溫30℃之玻璃室中管理30日後，調查彼等之除草效果。

【0054】 除草效果之評價係與無處理區的狀態比較生長抑制率(%), 藥害之評價係與完全除草區的狀態比較生長抑制率(%), 而以下列11階段表示。

0(指數)：0%~小於10%(生長抑制率)、

1：10%以上~小於20%、

2：20%以上~小於30%、

3：30%以上~小於40%、

4：40%以上~小於50%、

5：50%以上~小於60%、

6：60%以上~小於70%、

7：70%以上~小於80%、

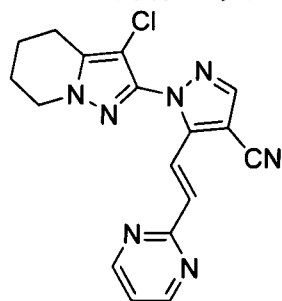
8：80%以上~小於90%、

9：90%以上~小於100%、

10：100%

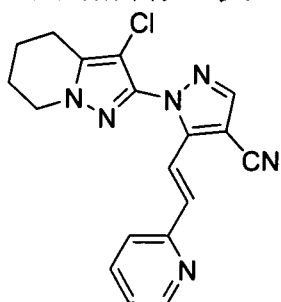
【0055】 將其結果示於表2。

對照劑 表 3.39 (DE198 34 110 A1 記載)



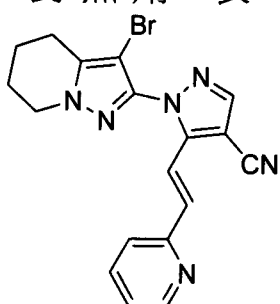
(3.39)

對照劑 表 3.43 (DE198 34 110 A1 記載)



(3.43)

對照劑 表 3.44 (DE198 34 110 A1 記載)



(3.44)

【0056】表 2

化合物	5g ^{a.i.} /10a				1g ^{a.i.} /10a			
	稗草	螢藺	鴨舌草	稻	稗草	螢藺	鴨舌草	稻
1	10	10	10	0	10	9	9	0
5	10	9	10	1	10	9	10	0
22	10	10	10	1	10	10	10	0
23	10	10	10	1	10	10	10	0
33	9	9	10	1	9	9	9	0
3.39	2	0	3	1	1	0	2	0
3.43	3	1	3	2	2	0	3	1
3.44	2	1	2	1	1	0	2	0

【0057】2. 田地耕作土壤處理試驗

於 1/6000 公畝之盆中填充田地土壤，將升馬唐、藜

、反枝莧 (*Amaranthus retroflexus*) 之種子播種並覆土。

將依據製劑例所調製的表 1 所示的式 (I) 之化合物之水合劑以水稀釋成規定之藥量，於播種後雜草發生前以每 10 公畝 100 公升的噴灑水量，對各土壤表層均一地噴霧處理。

然後於平均氣溫 30℃ 之玻璃室管理 30 日後，調查彼等之除草效果。

除草效果之評價係與前述試驗例 1 同樣地進行。

將其結果示於表 3。

【0058】表 3

化合物	10g ^{ai} /10a			5g ^{ai} /10a		
	升馬唐	藜	反枝莧	升馬唐	藜	反枝莧
1	9	10	10	9	9	10
5	9	10	9	9	9	9
22	9	10	10	9	9	10
23	10	10	10	9	10	9
33	9	9	9	9	9	9
3.39	4	4	3	3	4	2
3.43	3	3	2	1	2	2
3.44	1	3	2	0	2	0

【0059】3. 田地耕作莖葉處理試驗

於 1/6000 公畝之盆中填充培養土，將升馬唐、藜、反枝莧之種子播種並覆土，於平均氣溫 25℃ 之玻璃室中栽培。

於升馬唐生長成爲 1.0~2.0 葉期的時期，將依據製劑例所調製的表 1 所示之目的化合物 (I) 之水合劑以水稀釋成規定之藥量，以每 10 公畝 150 公升之噴灑水量於雜草上均一地噴霧處理。

然後於平均氣溫 25℃ 之玻璃室中管理 3 週後，調查彼

等之除草效果。

除草效果之評價係與前述試驗例1同樣地進行。

將其結果示於表4。

【0060】表4

化合物	10g ^{a.i.} /10a			5g ^{a.i.} /10a		
	升馬唐	藜	反枝莧	升馬唐	藜	反枝莧
1	10	10	10	10	10	10
5	10	10	10	10	10	10
22	10	10	10	9	10	9
23	10	10	10	9	10	9
33	9	10	9	9	10	9
3.39	3	5	2	2	4	1
3.43	3	4	2	1	3	0
3.44	0	2	0	0	1	0

【0061】4.田地耕作莖葉處理試驗

於1/4500公畝之盆中填充田地土壤，將升馬唐、小米菊(*Galinsoga parviflora*)之種子播種並覆土，於平均氣溫25度之玻璃室中栽培。

於升馬唐長成4~5葉期(雜草高度10~15cm)的時期，將依據製劑例所調製的表1所示的式(I)之化合物之水合劑以水稀釋成規定之藥量，以每10公畝100公升的噴灑水量於雜草上均一地噴霧處理。

然後於平均氣溫25℃之玻璃室管理20日後，調查彼等之除草效果。

除草效果之評價係與前述試驗例1同樣地進行。

將其結果示於表5。

【0062】表 5

化合物	10g ^{a.i.} /10a	
	升馬唐	小米菊
1	10	10
4	10	10
5	10	10
6	10	10
7	10	10
8	10	10
9	10	10
12	10	10
13	10	10
17	10	10
18	10	10
19	10	10
20	10	10
21	10	10
22	9	10
23	9	10
24	10	10
25	10	10
27	10	10
28	10	10
29	10	10
31	10	10
32	10	10
33	9	10
34	9	10
36	10	10
37	10	10
3.39	2	3
3.43	1	3
3.44	0	0

[產業上之可利用性]

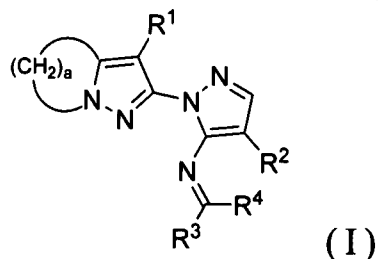
【0063】如依據本發明，則本發明之式(I)之化合物因對不需要的植物具有優異的防治效果，而有用於作為有害植物防治劑。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種下式 (I) 所示的化合物，



式中

R^1 表示氯原子、溴原子，

R^2 表示氰基、硝基，

R^3 、 R^4 可彼此相同或彼此相異，表示 $C_1 \sim C_6$ 烷基、 $C_3 \sim C_6$ 環烷基、 $C_3 \sim C_6$ 烯基、 $C_3 \sim C_6$ 炔基、 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基、鹵素原子、氫原子或 Cy，Cy 以外的各基係依情況而被取代，此等之各基被取代的情形之取代基係選自 1 個或其以上之鹵素原子，又， R^3 、 R^4 可與鍵結於彼等的碳原子一起形成 4~7 員環之烴，

Cy 為苯基、或 5 或是 6 員之雜環，此等之基係依情況而被取代，苯基被取代的情形之取代基係選自包含 1 個或其以上之鹵素原子、羥基、硝基、氰基、可經 1 個或其以上之鹵素原子所取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷基、可經 1 個或其以上之鹵素原子所取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基的群組，雜環被取代的情形之取代基係選自包含 1 個或其以上之鹵素原子、羥基、硝基、氰基、可經 1 個或其以上之鹵素原子所取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷基、可經 1 個或其以上之鹵素原子所取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基的群組，且

a 表示 3~5。

2. 如請求項1之化合物，其中

R^1 表示氮原子，

R^2 表示氰基，

R^3 、 R^4 可彼此相同或彼此相異，表示 $C_1 \sim C_4$ 烷基、 $C_3 \sim C_6$ 環烷基、 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基、鹵素原子、氫原子或Cy，Cy以外的各基係依情況而被取代，此等之各基被取代的情形之取代基係選自1個或其以上之鹵素原子，又， R^3 、 R^4 可與鍵結於彼等的碳原子一起形成4~7員環之烴，

Cy為5或是6員之雜環，此等之基係依情況而被取代，被取代的情形之取代基係選自包含1個或其以上之鹵素原子、羥基、硝基、氰基、可經1個或其以上之鹵素原子所取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷基、可經1個或其以上之鹵素原子所取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基組成的群組，且

a表示4。

3. 一種除草劑組成物，其含有除草有效量之如請求項1或2之化合物之至少一種。
4. 如請求項3之除草劑組成物，其進一步含有調配輔助劑。
5. 一種防治不需要的植物之方法，其包含將有效量之如請求項1或2之化合物之至少1種或如請求項3或4之除草劑組成物施用於不需要的植物或不需要的植被的場所。
6. 一種如請求項1或2之化合物或如請求項3或4之除草劑組成物之用途，其係用於防治不需要的植物。
7. 如請求項6之用途，其中如請求項1或2之化合物係用於防治有用植物之農作物中不需要的植物。