[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1137272A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94194477.8

[51]Int.Cl[6]

C07D265/06

[43]公开日 1996年12月4日

[22]申请日 94.10.6

[30]优先权

[32]93.10.14[33]JP[31]257218/93

[86]国际申请 PCT/EP94/03310 94.10.6

[87]国际公布 WO95/10510 英 95.4.20

[85]进入国家阶段日期 96.6.13

[71]申请人 罗纳-普朗克农业化学公司

地址 法国里昂

[72]发明人 臼井义浩 堤佳美 乡敦

日暮理加 古峰美树

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

C07D319/06 A01N 43/86

权利要求书 7 页 说明书 40 页 附图页数 0 页

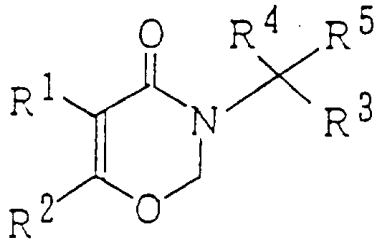
[54]发明名称 新型1,3-㗁嗪-4-酮衍生物、含该衍生物的除草剂和用于生产该衍生物的中间体

[57]摘要

一种可用通式（Ⅰ）表示的新型1，3-㗁嗪-4-酮衍生物，其特征在于R1至R5是任选的可被取代的烃基，并且该衍生物在除草剂中被用作活性成分。它可以通过可被取代的1,3-二氧杂环己烯-4-酮洗生物和N-亚甲基烷基胺的反应制得。

权 利 要 求 书

1. 由下列通式(I)表示的1,3-噁嗪-4-酮衍生物：



(I)

其特征在于R1是一种低级链烷基、低级链烯基、低级炔基、或可被取代的芳基或可被取代的芳烷基；

R2是一种低级卤代烷基、低级羟烷基、低级烷氧烷基、低级酰氧烷基、甲酰基、肟甲基、低级烷氧基亚氨基甲基、低级酰氧基亚氨基甲基、氰基、或低级烷氧基羰基；

R3是一种低级烷基、可被取代的芳基，或可被取代的芳烷基；

R4和R5是独立的，各自为低级烷基、或R4和R5通过与其相连的碳原子结成3-8元的、具有低级烷基支链的碳环基团。

2. 如权利要求1所述的1,3-噁嗪-4-酮衍生物，其特征在于：

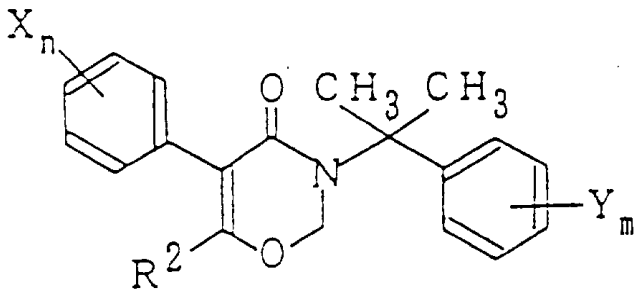
R1是支链烷基如异丁基或异丙基；或未取代的、或被卤素原子或烷基取代的苯基；

R2如权利要求1中所述者；

R3是未取代的、或被一个或二个卤素原子、低级卤代烷基或低级卤代烷氧基取代了的苯基或2-萘基；

R4和R5是独立的，各自为甲基。

3. 如权利要求 2 所述的化合物，它们可用通式(I—1)表示：

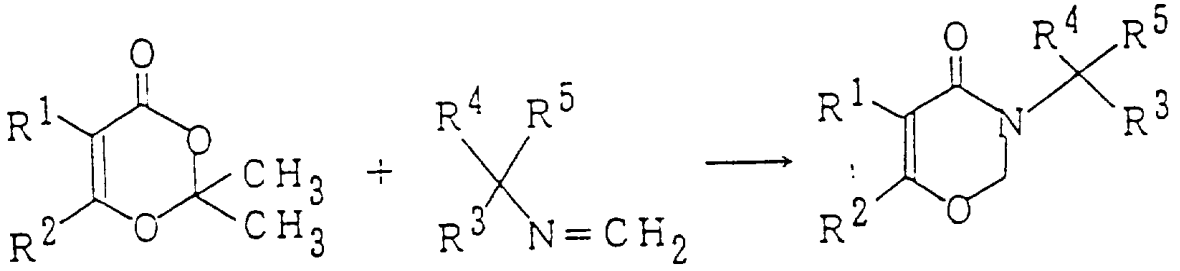


(I—1)

其特征在于 R2 如权利要求 2 中所述者，X 是卤原子或低级烷基；Y 是卤原子或低级卤代烷基；n 为 0 或 1；m 为 0、1 或 2。

4. 一种生产如权利要求 1 中所述的通式 I 化合物的工艺，其特征在于通过通式(II′)化合物与通式(III)化合物的反应制得通式(I)化合物：

方法 A



(II′)　　(III)　　(I)

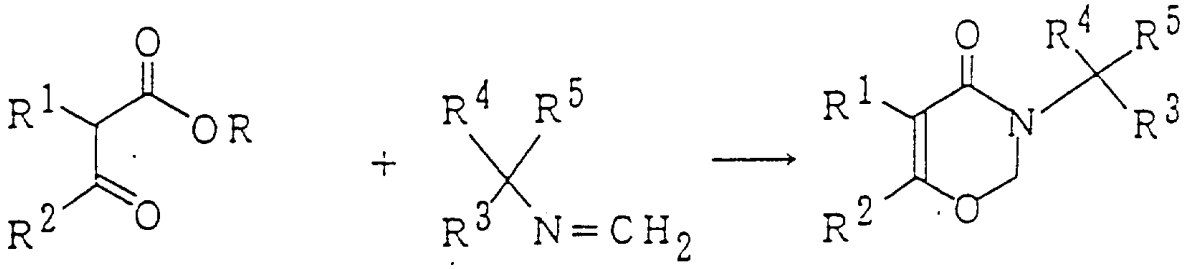
R1 至 R5 如权利要求 1 中所限定的那样。

5. 如权利要求 4 所述的工艺，其特征在于通式(III)化合物的量为 0.5—2 摩尔(以 1 摩尔通式(II′)化合物计)，优选的是 0.9—1.1 摩尔。

6. 一种生产如权利要求 1 中所述的通式 I 化合物的工艺，其特征在于通过通式(IV)化合物与通式(III)化合物的反应制得通式(I)

化合物：

方法B

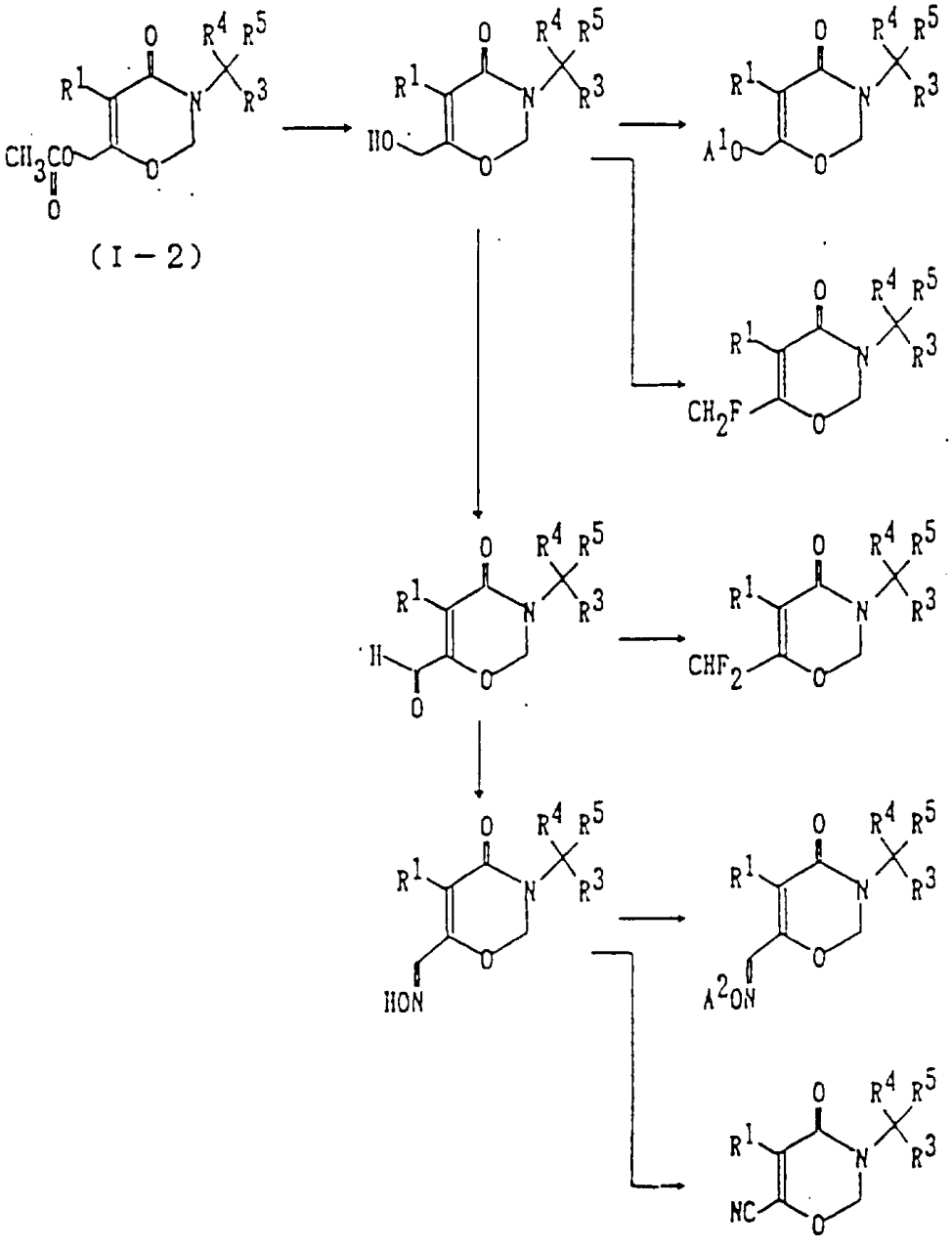


(Ⅳ)　　(Ⅲ)　　(Ⅰ)

R1至R5如权利要求1中所限定的那样。

7. 一种生产如权利要求1中所述的通式I化合物的工艺，其特征在于通式(I—2)化合物(即R2是乙酰氧基甲基的通式(I)化合物)被转化成另一个通式(I)化合物：

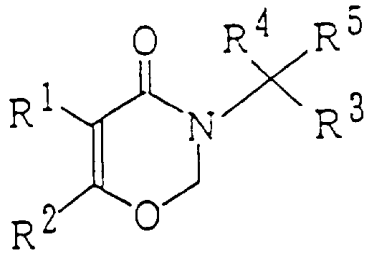
方法C



(I－2)

R1 和 R3 至 R5 如权利要求 1 中所限定的那样，A1 是低级烷基；A2 是低级烷基或低级酰基。

8. 一种除草剂组合物，该组合物含有农业上可接受的添加剂，并至少含一种作为活性成分的、由下列通式(I)表示的 1,3-噁嗪-4-酮衍生物：



(I)

其特征在于 R1 是一种低级烷基、低级链烯基、低级炔基、或可被取代的芳基或可被取代的芳烷基；

R2 是一种低级卤代烷基、低级羟烷基、低级烷氧烷基、低级酰氧烷基、甲酰基、肟甲基、低级烷氧基亚氨基甲基、低级酰氧基亚氨基甲基、氰基、或低级烷氧基羰基；

R3 是一种低级烷基、可被取代的芳基，或可被取代的芳烷基；

R4 和 R5 是独立的，各自为低级烷基、或 R4 和 R5 通过与其相连的碳原子结合成 3—8 元的、具有低级烷基支链的碳环基团。

9. 一种如权利要求 8 所述的组合物，其特征在于化合物(I)的含量为 0.1—99%(重量)，优选的是 1—80%(重量)。

10. 一种如权利要求 9 的所述的组合物，它是一种可湿性粉剂，其特征在于活性成分(I)的重量为 25—90%，其余的量是固态载体和分散湿润剂。

11. 一种如权利要求 9 所述的组合物，它是一种颗粒剂，其特征

在于活性成分(I)的重量为 1—35%，其余的量是固态载体和表面活性剂。

12. 一种如权利要求 9 所述的组合物，它是一种乳油，其特征在于活性成分(I)的重量为 5—30%，该组合物还含有 5—20%的乳化剂，其余的量是固态载体。

13. 一种如权利要求 9 所述的组合物，它是一种流动剂，其特征在于活性成分(I)的重量为 5—50%，该组合物还含有 3—10%的分散湿润剂，其余的量是水。

14. 一种控制杂草的方法，该方法包括施加有效量的、如权利要求 1—3 所述的化合物、或如权利要求 8—13 所述的组合物至要保护的不同的土地上，这种土地包括耕田如稻田和山地、或非耕田。

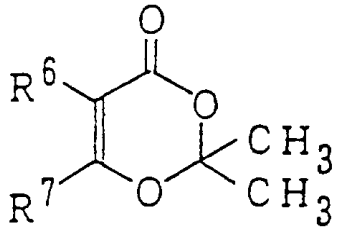
15. 一种如权利要求 14 所述的方法，其特征在于在杂草发芽前或从刚发芽至其不同的生长阶段施加农药。

16. 如权利要求 14 或 15 所述的方法，其中化合物(I)的施加率为 0.1—10,000g/ha，最好为 1—5,000g/ha。

17. 如权利要求 14—16 中所述的任何一种方法，其特征在于必须除草的作物是水稻、大豆、棉花、甜菜、向日葵、玉米、小麦等。

18. 如权利要求 14—16 中所述的任何一种方法，其特征在于必须除草的田地是果园、桑树林、草地和非耕田

19. 一种中间体产物，它是由下列通式(II)表示的 1,3--二氧杂环己烯-4-酮的衍生物：



(II)

其特征在于R6是可被取代的芳基；
R7是羟甲基、乙酰氧甲基或甲酰基。

说　明　书

新型1,3-噁嗪-4-酮衍生物、含该衍生物的除草剂和用于生产该衍生物的中间体

本发明涉及任何以前出版物中都未报道过的新型1,3-噁嗪-4-酮衍生物、含该衍生物的除草剂和用于生产该衍生物的中间体以及生产工艺。

刊登在Tetrahedron Lett.，(33)，2905 (1976)、Heterocycles，17，298 (1982)、Chem. Pharm. Bull.，35(5)，1871 (1987)等上的文献描述了某些4H-2,3-二氢-1,3-噁嗪-4-酮衍生物，因此，它们都是已知物。

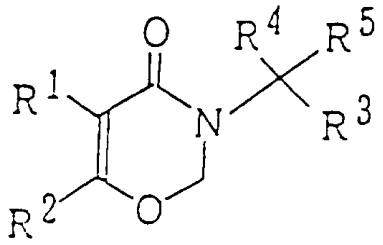
但是，由于上述出版物中没有一篇文献提到在3-位上有叔烷基或芳烷基取代，并且都没涉及其除草活性和植物生长调节剂活性，所以，上述出版物中描述的化合物不同于本发明的化合物。

美国专利5,006,157披露了1-(1-甲基-1-苯基乙基)-3-苯基-1,2,5,6-四氢吡啶-2-酮的衍生物和作为除草剂的应用。但是，在该专利的描述中根本没有涉及4H-2,3-二氢-1,3-噁嗪-4-酮衍生物和其除草活性。

另外，该专利中披露的化合物的除草性能和选择性不是很理想。

本发明人发现某种1,3-噁嗪-4-酮衍生物在低剂量时对许多杂草具有除草性能，并且不损伤有用的庄稼。

本发明提供一种1,3-噁嗪-4-酮衍生物，它可以用下列通式(I)表示：



(I)

其中，R1 是一种低级烷基、低级烯基、低级炔基、或取代了的芳基或取代了的芳烷基；

R2 是一种低级卤代烷基、低级羟烷基、低级烷氧基烷基、低级酰氧基烷基、甲酰基、肟甲基、低级烷氧基亚氨基甲基、低级酰氧基亚氨基甲基、氰基、或低级烷氧基羰基；

R3 是一种低级烷基、取代了的芳基，或取代了的芳烷基；

R4 和 R5 是独立的，各自为低级烷基、或 R4 和 R5 通过与其相连的碳原子结合成 3-8 元的具有低级烷基支链的碳环基团。

本发明的另一个目的是提供一种除草组合物，该组合物含有一种或多种作为活性成分的通式 I 化合物。

现将上面通式(I)中所规定的 R1、R2、R3、R4 和 R5 基团的一些例子描述如下：

"低级烷基"可以是具有 1—6 个碳原子的直链或支链的低级烷基，它包括如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、叔戊基、己基等。

"低级链烯基"是指具有 2—6 个碳原子的低级链烯基，它包括如 2-甲基-2-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基等。

"低级炔基"是指具有 2—6 个碳原子的低级炔基，它包括如 2-丙炔基、1-甲基-2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基等。

"低级卤代烷基"是指具有 1—4 个碳原子的低级卤代烷基，它包

括如溴甲基、二氯甲基、三氟甲基、1-氯乙基、2-碘乙基、3-氯丙基、2-甲基-2-氯丙基、2,2,2-三氟乙基等。

"低级羟烷基"是指具有1—4个碳原子的低级羟烷基，它包括如羟甲基、2-羟乙基等。

"低级烷氧基烷基或酰氧基烷基"是指被具有1—4个碳原子的低级烷氧基、或具有2—5个碳原子的低级酰氧基取代后的、具有1—4个碳原子的低级烷基，它包括如甲氧基甲基、乙氧基甲基、乙酰氧基甲基等。

"低级烷氧基亚氨基甲基或低级酰氧基亚氨基甲基"是指被具有1—4个碳原子的低级烷氧基或具有2—5个碳原子的酰氧基取代的亚氨基甲基，它包括如甲氧基亚氨基甲基、乙氧基亚氨基甲基、乙酰氧基亚氨基甲基等。

"低级烷氧基羰基"是指具有2—6个碳原子的低级烷氧基羰基，它包括如甲氧基羰基、乙氧基羰基、异丙氧基羰基等。

"可被取代的芳基"是指可被卤原子、低级烷基、低级烷氧基、低级卤代烷基、低级卤代烷氧基、硝基等所取代的芳基(如苯基、萘基等)，它包括如苯基、2-萘基、邻氟苯基、邻甲苯基、间硝基苯基、4-氯-2-萘基、3,5-二氯苯基、3,5-二甲氧基苯基、3,5-双(二氟甲氧基)苯基、3,5-二氯-4-甲苯基等。

"可被取代的芳烷基"是指其芳基是上述"可被取代的芳基"的芳烷基，它包括如苄基、(邻氯苯基)甲基、1-(间氯苯基)乙基、2-苯基乙基、1-甲基-1-苯乙基、1-甲基-2-苯乙基、1-乙基-2-(间三氟甲基苯基)乙基、(邻二氟甲氧基苯基)甲基、3-苯丙基等。

"可带有低级烷基支链的3—8元的碳环基"包括如环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、2,2′-二甲基环丙烷、3,5-二乙基环己烷等。

卤素原子、低级烷氧基、低级卤代烷基、低级卤代烷氧基、以及低

级酰基将例举如下：

“卤素原子”是指氟、氯、溴或碘。

“低级烷氧基”是指其烷基是上述低级烷基的烷氧基，它包括如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、戊氧基等。

“低级卤代烷基”是指一个或多个氢原子被上述卤素原子所取代的低级卤代烷基，它包括如溴甲基、二氯甲基、三氟甲基、1-氯乙基、2-碘乙基、3-氯丙基、2-甲基-2-氯丙基、2，2，2-三氟乙基等。

“低级卤代烷氧基”是指在烷基的位置上具有一个上述卤代烷基的低级卤代烷氧基，它包括如三氟甲氧基、二氟甲氧基、一氯二氟甲氧基、2-氯乙氧基、1，1，2，2-四氟乙氧基、3-氯丙氧基、2，2，3，3，3-五氟丙氧基等。

“低级酰基”是指乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基等的低级酰基。

可以通过任选地组合或熟悉的常用方法从上述原子团或基团中组成任何上面没有描述过的基团。

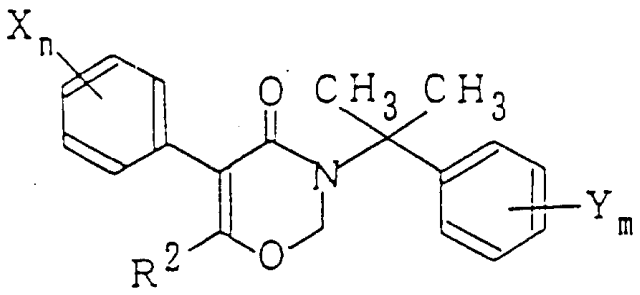
从上面通式(I)表示的本发明化合物中，优选出如下一些化合物：

R1是支链烷基(如异丁基或异丙基)、未经取代的或被卤素原子、低级烷基所取代的苯基；

R3是未经取代的或由一个或二个卤素原子、低级卤代烷基、低级卤代烷氧基所取代的苯基或2-萘基；

R4、R5各自是甲基。

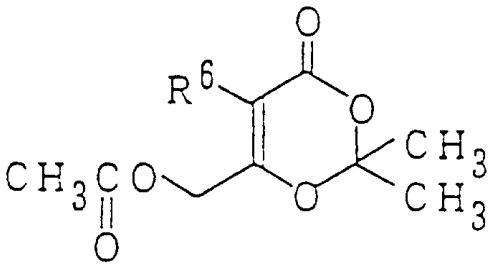
优选的是能用下列通式(I—1)表示的化合物：



（I－1）

其中，R2 同上面所描述的相同，X 是卤素原子或低级烷基；Y 是卤素原子或低级卤代烷基；n 为 0 或 1；m 为 0、1 或 2。

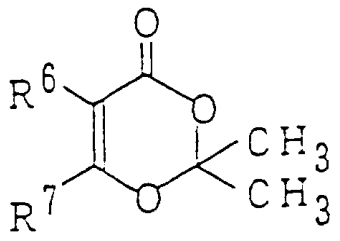
根据本发明人的研究，由下面通式(II－2)所表示的化合物可以作为本发明化合物的中间体，其中 R1 是可被取代的芳基；R2 是乙酰氧基甲基：



（II－2）

其中 R6 是可被取代的芳基，

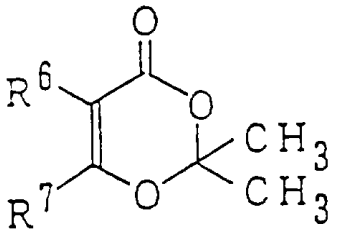
以及可以由通式(II－2)表示的化合物制得下面通式(II－1)所表示的化合物：



（II－1）

其中 R6 是可被取代的芳基；R7 是羟甲基或甲酰基，它们是一类新型化合物，因此可包含在本发明中。

由此，本发明可以提供由下面通式(II)表示的 1,3-二氧杂环己烯-4-酮衍生物：



(II)

其中，R6 是可被取代的芳基；R7 是羟甲基、乙酰氧基甲基或甲酰基。

在上述通式(II)中：

"R6 是可被取代的芳基"是指芳基(如苯基或萘基)、或被卤素原子、低级烷基、低级烷氧基、低级卤代烷基、硝基等取代了的芳基。在这种取代中，优选的是邻位取代的苯基。

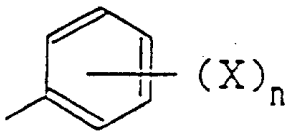
在上述通式(II)中，R6 基团的例子与前面描述的完全相同。

用通式(I)表示的本发明化合物的例子列于表 1，用通式(II)表示的列于表 2。

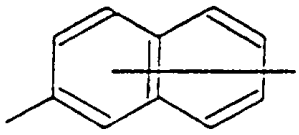
表中符号的意义如下：

Me：甲基；	Et：乙基；
Pr：丙基；	iPr：异丙基；
Bu：丁基；	tBu：叔丁基；
Ac：乙酰基；	— ：未取代

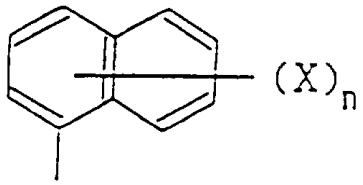
(A)



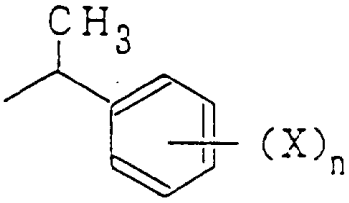
(B)



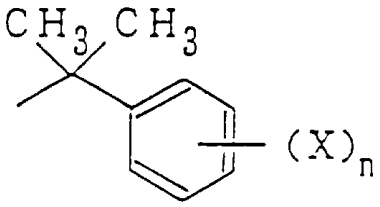
(C)



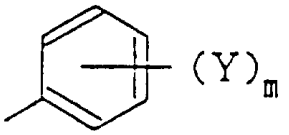
(E)



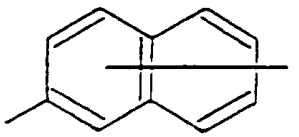
(F)



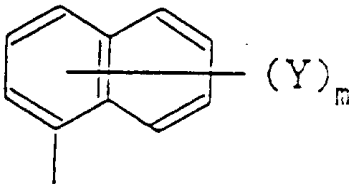
(a)



(b)



(c)



(d)

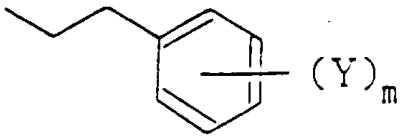
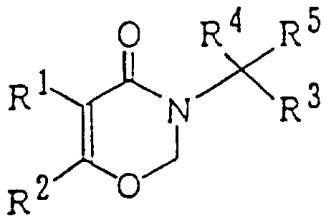


表　1



化合物序号	R^1	$(X)_n$	R^2	R^3	$(Y)_m$	R^4	R^5
1	(A)	—	CH_2F	(a)	—	Me	Me
2	(A)	—	CH_2F	(a)	3−F	Me	Me
3	(A)	—	CH_2F	(a)	3−Cl	Me	Me
4	(A)	—	CH_2F	(a)	3−Cl, 5−Cl	Me	Me
5	(A)	—	CH_2F	(a)	3−Me	Me	Me
6	(A)	—	CH_2F	(a)	3−CF_3	Me	Me
7	(A)	2−F	CH_2F	(a)	—	Me	Me
8	(A)	2−F	CH_2F	(a)	3−Cl, 5−Cl	Me	Me
9	(A)	2−Cl	CH_2F	(a)	—	Me	Me
10	(A)	2−Cl	CH_2F	(a)	3−Cl, 5−Cl	Me	Me
11	(A)	2−Me	CH_2F	(a)	—	Me	Me
12	(A)	3−Me	CH_2F	(a)	—	Me	Me
13	(A)	2−CF_3	CH_2F	(a)	—	Me	Me
14	(A)	—	CH_2F	(b)	—	Me	Me
15	(A)	—	CH_2F	(b)	4−Cl	Me	Me
16	(A)	—	CH_2F	(c)	—	Me	Me
17	(B)	—	CH_2F	(a)	—	Me	Me
18	(B)	—	CH_2F	(a)	3−Cl	Me	Me
19	(B)	—	CH_2F	(a)	3−Cl, 5−Cl	Me	Me
20	(C)	—	CH_2F	(a)	—	Me	Me
21	(C)	—	CH_2F	(a)	3−Cl	Me	Me

表　1(续)

化合物序号	R^1		R^2	R^3		R^4	R^5
		$(X)_n$			$(Y)_m$		
22	(A)	—	CH_2F	Me		Me	Me
23	(A)	—	CH_2F	Et		Me	Me
24	(A)	—	CH_2F	Pr		Me	Me
25	(A)	—	CH_2F	tBu		Me	Me
26	Me		CH_2F	(a)	—	Me	Me
27	Me		CH_2F	(a)	3-Cl, 5-Cl	Me	Me
28	Et		CH_2F	(a)	—	Me	Me
29	Et		CH_2F	(a)	3-Cl, 5-Cl	Me	Me
30	iPr		CH_2F	(a)	—	Me	Me
31	iPr		CH_2F	(a)	3-Cl, 5-Cl	Me	Me
32	Bu		CH_2F	(a)	—	Me	Me
33	Bu		CH_2F	(a)	3-Cl, 5-Cl	Me	Me
34	(A)	—	CHF_2	(a)	—	Me	Me
35	(A)	—	CHF_2	(a)	3-Cl	Me	Me
36	(A)	—	CHF_2	(a)	3-Cl, 5-Cl	Me	Me
37	(A)	2-F	CHF_2	(a)	—	Me	Me
38	(A)	2-Cl	CHF_2	(a)	—	Me	Me
39	(A)	2-Me	CHF_2	(a)	—	Me	Me
40	(A)	—	CHF_2	(b)	—	Me	Me
41	(A)	—	CHF_2	(c)	—	Me	Me
42	(B)	—	CHF_2	(a)	—	Me	Me
43	(C)	—	CHF_2	(a)	—	Me	Me
44	(A)	—	CHF_2	Me		Me	Me
45	(A)	—	CHF_2	Et		Me	Me
46	Me		CHF_2	(a)	—	Me	Me

表　1(续)

化合物序号	R^1 $(X)_n$	R^2	R^3 $(Y)_m$	R^4	R^5
47	Me	CHF_2	(a) 3-Cl,5-Cl	Me	Me
48	(A) —	CF_3	(a) —	Me	Me
49	(A) —	CF_3	(a) 3-Cl,5-Cl	Me	Me
50	(A) —	CF_3	(b) —	Me	Me
51	(A) —	CF_3	(c) —	Me	Me
52	(A) —	CF_3	Me	Me	Me
53	(A) —	CH_2OH	(a) —	Me	Me
54	(A) —	CH_2OH	(a) 3-Cl	Me	Me
55	(A) —	CH_2OH	(a) 3-Cl,5-Cl	Me	Me
56	(A) —	CH_2OH	(b) —	Me	Me
57	(A) —	CH_2OH	(c) —	Me	Me
58	(B) —	CH_2OH	(a) —	Me	Me
59	(C) —	CH_2OH	(a) —	Me	Me
60	(A) —	CH_2OH	Me	Me	Me
61	(A) —	CH_2OH	Et	Me	Me
62	Me	CH_2OH	(a) —	Me	Me
63	Et	CH_2OH	(a) —	Me	Me
64	iPr	CH_2OH	(a) —	Me	Me
65	Bu	CH_2OH	(a) —	Me	Me
66	(A) —	CH_2OAc	(a) —	Me	Me
67	(A) —	CH_2OAc	(a) 3-F	Me	Me
68	(A) —	CH_2OAc	(a) 3-Cl	Me	Me
69	(A) —	CH_2OAc	(a) 3-Cl,5-Cl	Me	Me
70	(A) —	CH_2OAc	(a) 3-Me	Me	Me
71	(A) —	CH_2OAc	(a) 3-CF_3	Me	Me

表　1(续)

化合物序号	R^1	$(X)_n$	R^2	R^3	$(Y)_m$	R^4	R^5
72	(A)	—	CH_2OAc	(a)	3—OMe	Me	Me
73	(A)	2—F	CH_2OAc	(a)	—	Me	Me
74	(A)	2—F	CH_2OAc	(a)	3—Cl, 5—Cl	Me	Me
75	(A)	2—Cl	CH_2OAc	(a)	—	Me	Me
76	(A)	2—Cl	CH_2OAc	(a)	3—Cl, 5—Cl	Me	Me
77	(A)	3—Cl	CH_2OAc	(a)	—	Me	Me
78	(A)	3—Cl	CH_2OAc	(a)	3—Cl, 5—Cl	Me	Me
79	(A)	2—Me	CH_2OAc	(a)	—	Me	Me
80	(A)	2—Me	CH_2OAc	(a)	3—Cl, 5—Cl	Me	Me
81	(A)	3—Me	CH_2OAc	(a)	—	Me	Me
82	(A)	3—Me	CH_2OAc	(a)	3—Cl, 5—Cl	Me	Me
83	(A)	—	CH_2OAc	(b)	—	Me	Me
84	(A)	—	CH_2OAc	(b)	4—Cl	Me	Me
85	(A)	—	CH_2OAc	(c)	—	Me	Me
86	(A)	—	CH_2OAc	(c)	3—Cl	Me	Me
87	(A)	—	CH_2OAc	(d)	—	Me	Me
88	(A)	—	CH_2OAc	(d)	2—Cl	Me	Me
89	(A)	—	CH_2OAc	(d)	2—Me	Me	Me
90	(B)	—	CH_2OAc	(a)	—	Me	Me
91	(B)	—	CH_2OAc	(a)	3—Cl, 5—Cl	Me	Me
92	(C)	—	CH_2OAc	(a)	—	Me	Me
93	(C)	—	CH_2OAc	(a)	3—Cl, 5—Cl	Me	Me
94	(E)	—	CH_2OAc	(a)	—	Me	Me
95	(E)	—	CH_2OAc	(a)	3—Cl, 5—Cl	Me	Me
96	(F)	—	CH_2OAc	(a)	—	Me	Me

表 1(续)

化合物序号	R^1		R^2	R^3		R^4	R^5
		$(X)_n$			$(Y)_m$		
97	(F)	—	CH_2OAc	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
98	(A)	—	CH_2OAc		Me	Me	Me
99	(A)	—	CH_2OAc		Et	Me	Me
100	(A)	—	CH_2OAc		Pr	Me	Me
101	(A)	—	CH_2OAc		iPr	Me	Me
102	(A)	—	CH_2OAc		Bu	Me	Me
103	(A)	—	CH_2OAc		tBu	Me	Me
104		Me	CH_2OAc	(a)	—	Me	Me
105		Me	CH_2OAc	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
106		Et	CH_2OAc	(a)	—	Me	Me
107		Et	CH_2OAc	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
108		$CH=CH_2$	CH_2OAc	(a)	—	Me	Me
109		$CH=CH_2$	CH_2OAc	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
110		$CH_2CH=CH_2$	CH_2OAc	(a)	—	Me	Me
111		$CH_2CH=CH_2$	CH_2OAc	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
112		C≡CH	CH_2OAc	(a)	—	Me	Me
113		C≡CH	CH_2OAc	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
114	(A)	—	CH_2OAc	(a)	—	Me	Me
115	(A)	—	CH_2OAc	(a)	3—Cl	Me	Me
116	(A)	—	CH_2OAc	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
117	(A)	—	CH_2OAc	(b)	—	Me	Me
118	(A)	—	CH_2OAc	(c)	—	Me	Me
119	(A)	—	CH_2OAc		Me	Me	Me
120	(A)	—	CH_2OAc		Et	Me	Me

表 1(续)

化合物序号	R^1		R^2	R^3		R^4	R^5
		$(X)_n$			$(Y)_m$		
121	(A)	—	CHO	(a)	—	Me	Me
122	(A)	—	CHO	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
123	(A)	—	CHO	(b)	—	Me	Me
124	(A)	—	CHO	(c)	—	Me	Me
125	(A)	—	CHO	(d)	—	Me	Me
126	(B)	—	CHO	(a)	—	Me	Me
127	(B)	—	CHO	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
128	(C)	—	CHO	(a)	—	Me	Me
129	(A)	—	CHO		Me	Me	Me
130	(A)	—	CHO		Et	Me	Me
131	(A)	—	CHO		Pr	Me	Me
132		Me	CHO	(a)	—	Me	Me
133		Et	CHO	(a)	—	Me	Me
134	(A)	—	CH=NOH	(a)	—	Me	Me
135	(A)	—	CH=NOH	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
136	(A)	—	CH=NOH	(b)	—	Me	Me
137	(A)	—	CH=NOH	(c)	—	Me	Me
138	(B)	—	CH=NOH	(a)	—	Me	Me
139	(C)	—	CH=NOH	(a)	—	Me	Me
140	(A)	—	CH=NOH		Me	Me	Me
141	(A)	—	CH=NOH		Et	Me	Me
142	(A)	—	CH=NOH		Pr	Me	Me
143	(A)	—	CH=NOH		iPr	Me	Me
144		Me	CH=NOH	(a)	—	Me	Me
145	(A)	—	CH=NOAc	(a)	—	Me	Me
146	(A)	—	CH=NOAc	(a)	3—Cl	Me	Me
147	(A)	—	CH=NOAc	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me

表 1(续)

化合物序号	R^1		R^2	R^3		R^4	R^5
		$(X)_n$			$(Y)_m$		
148	(A)	2—F	CH=NOAc	(a)	—	Me	Me
149	(A)	2—F	CH=NOAc	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
150	(A)	2—Cl	CH=NOAc	(a)	—	Me	Me
151	(A)	2—Cl	CH=NOAc	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
152	(A)	2—Me	CH=NOAc	(a)	—	Me	Me
153	(A)	2—Me	CH=NOAc	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
154	(A)	—	CH=NOAc	(b)	—	Me	Me
155	(A)	—	CH=NOAc	(c)	—	Me	Me
156	(A)	—	CH=NOAc		Me	Me	Me
157	(A)	—	CH=NOAc		Et	Me	Me
158	(A)	—	CH=NOMe	(a)	—	Me	Me
159	(A)	—	CH=NOMe	(a)	3—Cl	Me	Me
160	(A)	—	CH=NOMe	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
161	(A)	—	CH=NOMe	(b)	—	Me	Me
162	(A)	—	CH=NOMe		Me	Me	Me
163	(A)	—	CH=NOMe		Et	Me	Me
164	(A)	—	CN	(a)	—	Me	Me
165	(A)	—	CN	(a)	3—F	Me	Me
166	(A)	—	CN	(a)	3—Cl	Me	Me
167	(A)	—	CN	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
168	(A)	—	CN	(a)	3—Me	Me	Me
169	(A)	—	CN	(a)	3—CF_3	Me	Me
170	(A)	—	CN	(b)	—	Me	Me
171	(A)	—	CN	(c)	—	Me	Me
172	(B)	—	CN	(a)	—	Me	Me
173	(B)	—	CN	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
174	(A)	—	CN		Me	Me	Me

表 1(续)

化合物序号	R^1		R^2	R^3		R^4	R^5
		$(X)_n$			$(Y)_m$		
175	(A)	—	CN		Et	Me	Me
176	(A)	—	COOMe	(a)	—	Me	Me
177	(A)	—	COOMe	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
178	(A)	—	COOMe	(b)	—	Me	Me
179	(A)	—	COOMe		Me	Me	Me
180	(A)	—	COOMe		Et	Me	Me
181	(A)	—	COOEt	(a)	—	Me	Me
182	(A)	—	COOEt	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Me
183	(A)	—	COOEt	(b)	—	Me	Me
184	(A)	—	COOEt		Me	Me	Me
185	(A)	—	COOEt		Et	Me	Me
186	(A)	—	CH_2F	(a)	—	Me	Et
187	(A)	—	CHF_2	(a)	—	Me	Et
188	(A)	—	CF_3	(a)	—	Me	Et
189	(A)	—	CH_2OH	(a)	—	Me	Et
190	(A)	—	CH_2OH	(a)	3—Cl	Me	Et
191	(A)	—	CH_2OH	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Et
192	(A)	—	CH_2OAc	(a)	—	Me	Et
193	(A)	—	CH_2OMe	(a)	—	Me	Et
194	(A)	—	CHO	(a)	—	Me	Et
195	(A)	—	CHO	(a)	3—Cl	Me	Et
196	(A)	—	CHO	(a)	3—Cl,5—Cl	Me	Et
197	(A)	—	CH=NOH	(a)	—	Me	Et
198	(A)	—	CH=NOAc	(a)	—	Me	Et
199	(A)	—	CH=NOMe	(a)	—	Me	Et

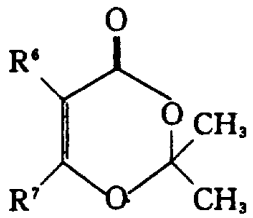
表 1(续)

化合物序号	R^1		R^2	R^3		R^4	R^5
		$(X)_n$			$(Y)_m$		
200	(A)	—	CN	(a)	—	Me	Et
201	(A)	—	COOMe	(a)	—	Me	Et
202	(A)	—	CH_2F	(a)	—	$-CH_2CH_2-$	
203	(A)	—	CHF_2	(a)	—	$-CH_2CH_2-$	
204	(A)	—	CF_3	(a)	—	$-CH_2CH_2-$	
205	(A)	—	CH_2OH	(a)	—	$-CH_2CH_2-$	
206	(A)	—	CH_2OAc	(a)	—	$-CH_2CH_2-$	
207	(A)	—	CHO	(a)	—	$-CH_2CH_2-$	
208	(A)	—	CN	(a)	—	$-CH_2CH_2-$	
209	(A)	—	CH_2F	(a)	—	$-CH_2CH_2CH_2-$	
210	(A)	—	CHF_2	(a)	—	$-CH_2CH_2CH_2-$	
211	(A)	—	CF_3	(a)	—	$-CH_2CH_2CH_2-$	
212	(A)	—	CH_2OH	(a)	—	$-CH_2CH_2CH_2-$	
213	(A)	—	CH_2OAc	(a)	—	$-CH_2CH_2CH_2-$	
214	(A)	—	CHO	(a)	—	$-CH_2CH_2CH_2-$	
215	(A)	—	CN	(a)	—	$-CH_2CH_2CH_2-$	
216	(A)	—	CH_2F	(a)	—	$-CH_2(CH_2)_2CH_2-$	
217	(A)	—	CHF_2	(a)	—	$-CH_2(CH_2)_2CH_2-$	
218	(A)	—	CF_3	(a)	—	$-CH_2(CH_2)_2CH_2-$	
219	(A)	—	CH_2OH	(a)	—	$-CH_2(CH_2)_2CH_2-$	
220	(A)	—	CH_2OH	(a)	3—Cl	$-CH_2(CH_2)_2CH_2-$	
221	(A)	—	CH_2OAc	(a)	—	$-CH_2(CH_2)_2CH_2-$	
222	(A)	—	CH_2OAc	(a)	3—Cl	$-CH_2(CH_2)_2CH_2-$	
223	(A)	—	CHO	(a)	—	$-CH_2(CH_2)_2CH_2-$	

表 1(续)

化合物序号	R^1		R^2	R^3		R^4	R^5
		$(X)_n$			$(Y)_m$		
224	(A)	—	CHO	(a)	3—Cl	$-CH_2(CH_2)_2CH_2-$	
225	(A)	—	CN	(a)	—	$-CH_2(CH_2)_2CH_2-$	
226	(A)	—	CH_2F	(a)	—	$-CH_2(CH_2)_3CH_2-$	
227	(A)	—	CHF_2	(a)	—	$-CH_2(CH_2)_3CH_2-$	
228	(A)	—	CF_3	(a)	—	$-CH_2(CH_2)_3CH_2-$	
229	(A)	—	CH_2OH	(a)	—	$-CH_2(CH_2)_3CH_2-$	
230	(A)	—	CH_2OH	(a)	3—Cl	$-CH_2(CH_2)_3CH_2-$	
231	(A)	—	CH_2OAc	(a)	—	$-CH_2(CH_2)_3CH_2-$	
232	(A)	—	CH_2OAc	(a)	3—Cl	$-CH_2(CH_2)_3CH_2-$	
233	(A)	—	CHO	(a)	—	$-CH_2(CH_2)_3CH_2-$	
234	(A)	—	CHO	(a)	3—Cl	$-CH_2(CH_2)_3CH_2-$	
235	(A)	—	CN	(a)	—	$-CH_2(CH_2)_3CH_2-$	

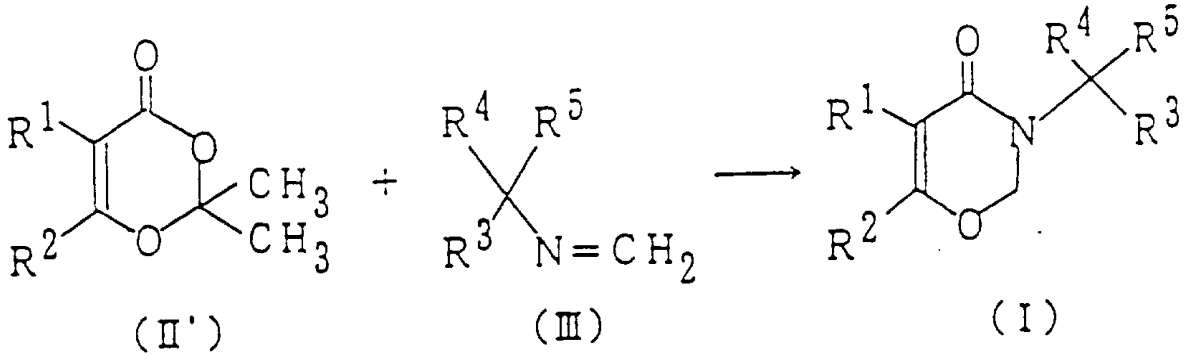
表 2



化合物序号	R⁶		R⁷
		$(X)_n$	
236	(A)	—	CH_2OH
237	(A)	2—F	CH_2OH
238	(A)	2—Cl	CH_2OH
239	(A)	2—Me	CH_2OH
240	(B)	—	CH_2OH
241	(A)	—	CH_2OAc
242	(A)	2—F	CH_2OAc
243	(A)	2—Cl	CH_2OAc
244	(A)	2—Me	CH_2OAc
245	(B)	—	CH_2OAc
246	(A)	—	CHO
247	(A)	2—F	CHO

用通式(I)表示的本发明化合物可用下面例举的工艺进行生产，但本发明并不局限于该例。

方法 A



(II′)　　(III)　　(I)

可以使通式(II′)的化合物与通式(III)的化合物在合适的溶剂中、或不使用溶剂的情况下进行反应制得本发明的化合物(I)。

反应温度可任选为 90—160℃、或低于所使用溶剂的沸点温度。

就溶剂而言，除了要求其不参与反应外无其它限制。但从反应温度的观点看，优选高沸点的溶剂，如甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲苯等。

尽管反应时间取决于所使用的反应条件，但反应可在 1—120 分钟内完成。

另外，通式(III)化合物与通式(II′)化合物间的比例没有严格的限制，通常使通式(III)的量为 0.5—2 摩尔(按 1 摩尔通式(II′)化合物计)，最好为 0.9—1.1 摩尔。

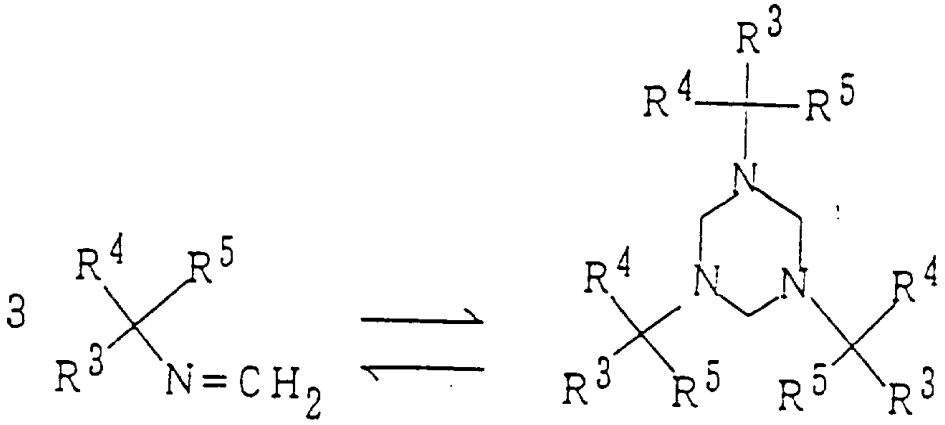
可以用熟悉的方法(如重结晶、柱色谱)对制得的通式(I)化合物进行分离、纯化。

在上面化学反应中用作原料的通式(II′)化合物可以用本发明通式(II)化合物相同的生产方法制得。通式(II)化合物的生产方法将

在后面作详细介绍。

在上面化学反应中用作原料的通式(III)化合物可以用已知的方法(如美国专利 2,582,128 中描述的方法,或与其相似的方法)制得。

在室温附近,通式(III)化合物常与用下面通式表示的三聚物达到动态平衡。有时相互间以混合状态存在,或某些情况下仅以三聚物形式单独存在,这种现象会随取代情况的不同而有所变化。



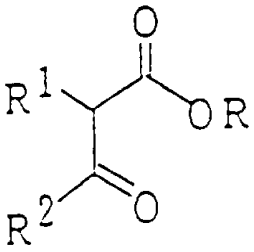
(III)

其中,R3、R4 和 R5 与上面通式(I)中的定义相同。

因此,尽管通式(III)化合物中不仅含有单体,还含有上述三聚物和单体的混合物,为了简便起见,在本文中这种化合物用单体的结构和命名表示。

方法 B:

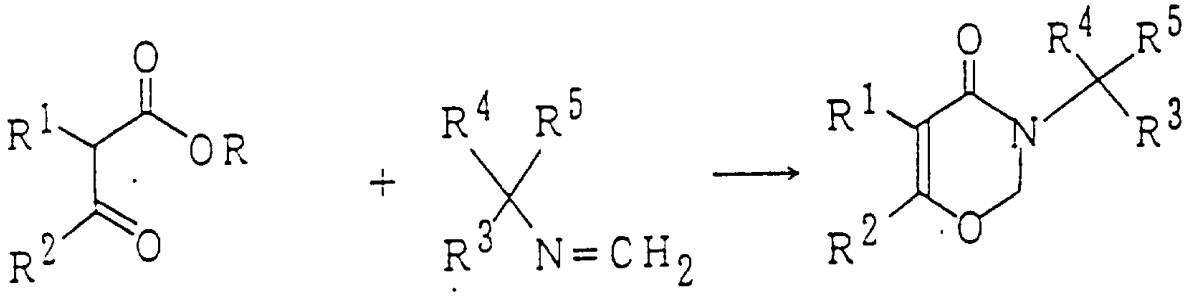
可以用通式(IV)化合物代替通式(II′)化合物:



(IV)

其中，R1 和 R2 与上面通式(I)中的定义相同；R 是低级烷基。

即，通式(I)化合物可以用下面工艺制得：



(IV)　　(III)　　(I)

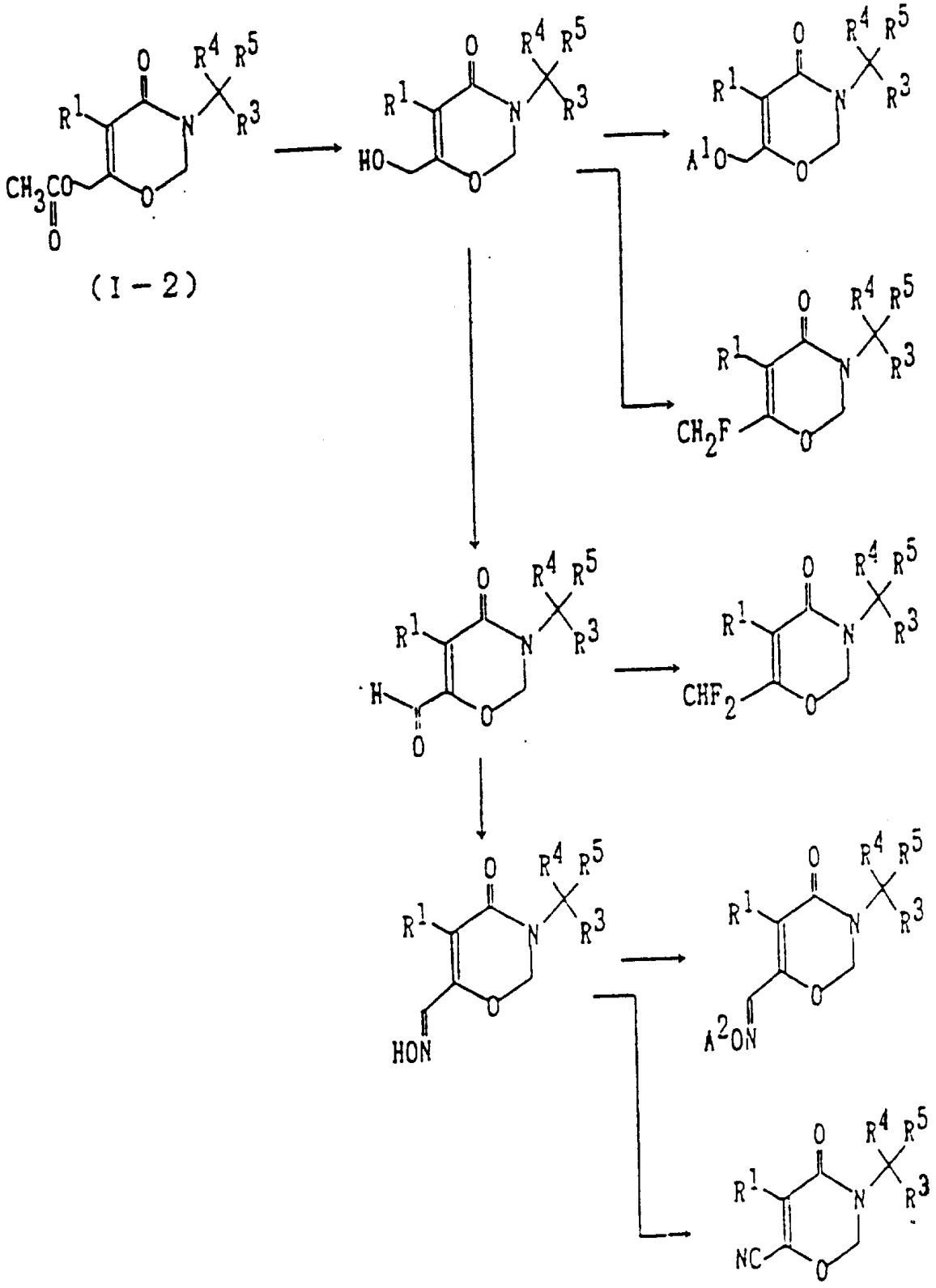
其中，R1、R2、R3、R4 和 R5 与上面通式(I)中的定义相同；R 是低级烷基。

本发明通式(I)化合物可以通过通式(IV)化合物与通式(III)化合物在适当的溶剂中、或没有溶剂的情况下反应制得。除了用通式(IV)化合物代替方法 A 中的通式(II′)化合物外，该反应的其它详细情况与方法 A 中生产通式(I)化合物时的情况完全相同。

通式(IV)化合物可以用其已知的方法、或与其相似的方法制得。

方法C：

另外，还存在其它生产本发明通式(I)化合物的方法。如下面方法C中所见，对下面通式(I—2)表示的本发明乙酰氧基甲基化合物逐步进行转化：



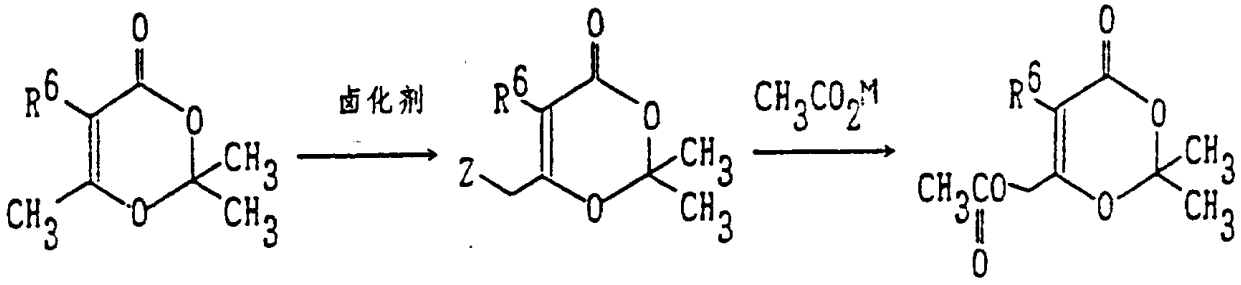
(I—2)

其中，R1、R2、R3、R4 和 R5 与上面通式(I)中的定义相同；A1 是低级烷基；A2 是低级烷基或低级酰基。

通式(I—2)化合物可以用前面提到的本发明通式(II—2)化合物通过方法 A 制得。

下面，将叙述生产通式(II)化合物的方法。但是，本发明并不局限于该生产方法。

在通式(II)化合物中，通式(II—2)可以通过例如下述工艺制得：



(V)　　(VI)　　(II—2)

其中 R6 是可被取代的芳基；Z 是卤素原子；M 是碱金属。

通式(VI)化合物可以通过通式(V)化合物与卤化剂在合适的溶剂中、或没有溶剂的情况下反应制得。反应温度可以从冰冷却下的温度至溶剂的沸点这个温度范围内选出。

尽管反应时间随其它反应条件的不同而变化，但通常反应在 1—24 小时内结束。

就卤化剂而言，可以用如氯气、溴、N-氯代琥珀酰亚胺、或 N-溴代琥珀酰亚胺。

当反应在溶剂中进行时，就溶剂而言，除了要求其不参与反应外，无其它限制，如可以用四氯化碳、氯仿或乙酸。

卤化剂与通式(V)化合物的比例没有严格的规定，所用卤化剂的量通常为0.5—2摩尔(按1摩尔通式(V)化合物计)。

同样，通过加入催化剂或通过光照有可能增加化学反应的速度。

可以通过已知方法(如重结晶和柱色谱)使通式(VI)产物从反应混合物中离析和纯化。

然后，通过上面制得的通式(VI)化合物与乙酸碱金属盐(如乙酸钠)在适当的溶剂中进行反应，制得本发明通式(II—2)化合物。反应温度可以从室温至所用溶剂的沸点这个温度范围中任选出。

尽管反应时间随其它反应条件的不同而变化，但通常在1—12小时内完成。

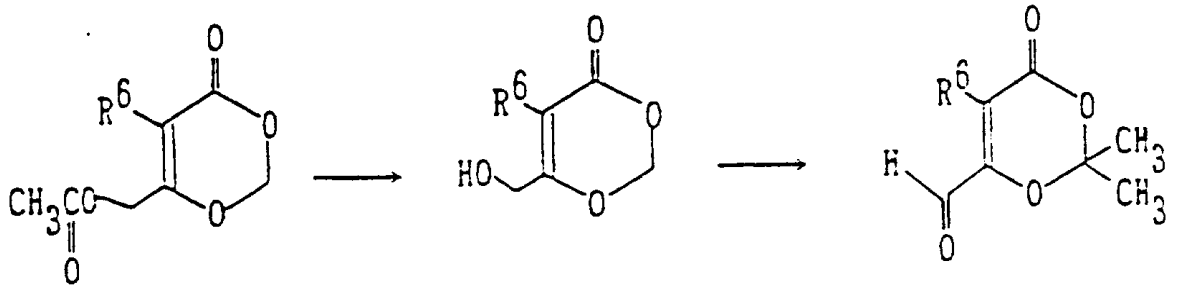
就溶剂而言，只要其不参与上述化学反应，无其它限制。

另外，乙酸的碱金属盐与通式(VI)化合物的比例没有严格的规定，常用乙酸的碱金属盐的量为0.5—5摩尔(按1摩尔通式(VI)化合物计)。

可以通过已知的方法使通式(II—2)产物从反应混合物中离析并使用重结晶和柱色谱法对其进行纯化。

可以通过已知的方法(如在Chem. Pharm. Bull.，31(6)，1895(1983)上描述的方法)制得用作原料的通式(V)化合物。

在前面描述的通式(II)化合物中，上述通式(II—1)化合物可以通过已知的方法使通式(II—2)化合物的乙酰氧基甲基逐步转化成羟甲基和甲酰基而制得。



(II－2)　　(II－1－a)　　(II－1－b)

其中，R6是可被取代的芳基。

通式(II－1－a)化合物可以由通式(II－2)化合物在合适的溶剂中、或没有溶剂的情况下反应(如在碱存在下进行水解或与低级醇进行酯交换)制得。

另外，通式(II－1－b)化合物可以从通式(II－1－a)化合物(例如在合适的溶剂中与氧化剂反应，必要时还可加入催化剂)制得。

就氧化剂而言，可使用如：三氧化二铬、铬酸盐、重铬酸盐、二氧化锰、氧气、二甲亚砜。

本发明新型的通式(I)化合物具有除草活性，因此，可以提供一种含有通式(I)化合物作为活性成分的新型除草剂。

当用本发明化合物作为除草剂时，常使用已知的方法混入载体、稀释剂、添加剂和助剂，以形成如常规农药那样可被接受的制剂，例如粉剂、颗粒剂、可湿性粉剂、乳油、可溶性粉末、流动剂等。它们可以与其它农药(如杀真菌剂、杀虫剂、杀螨剂、除草剂、植物生长调节剂、肥料、土壤调理剂等)混合或结合使用。

尤其是，本发明化合物与其它除草剂混合使用，不仅可以降低剂量、节约人力，还由于其协同的活性而扩大了除草谱，并由于两种试剂的协合活性而进一步增强了除草效果。

用于制剂中的载体和稀释剂包括常规固态或液态的载体或稀释剂。

固态载体或稀释剂包括：由高岭土、高岭石、伊利石、Polygroskites 等代表的粘土，特别是叶蜡石、硅镁土、海泡石、高岭土、膨润土、蛭石、云母、滑石等；以及其它无机物质如石膏、碳酸钙、白云石、硅藻土、镁石灰、磷石灰、沸石、硅酸酐、合成硅酸钙等；源于植物的有机物质，如：大豆粉、烟草粉、胡桃壳粉、小麦粉、木屑、淀粉、晶状纤维素等；合成或天然聚合物，如苯并呋喃树脂、石油树脂、醇酸树脂、聚氯乙烯、聚二醇、酮树脂、酯树脂、透明树脂、达马树脂等；蜡，如卡拿巴蜡、蜂蜡等；或尿素等。

合适的液态载体包括：石蜡油或环烷烃类如煤油、矿物油、锭子油、轻油等；芳香烃类，如二甲苯，乙基苯、异丙基苯、甲基萘等；氯代烃类，如三氯乙烯、氯代苯、邻氯甲苯等；醚类，如二噁烷、四氢呋喃等；酮类，如丙酮、丁酮、异丙酮、环己酮、苯乙酮、异佛尔酮等；酯类如乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸乙二醇酯、乙酸二甘醇酯、马来酸二丁酯、丁二酸二乙酯等；醇类，如甲醇、正己醇、乙二醇、二甘醇、环己醇、苯甲醇等；醚醇类，如乙二醇乙醚、二甘醇丁醚等；极性溶剂，如二甲基甲酰胺、二甲亚砜等、或水。

另外，根据不同的目的(如乳化、分散、增湿、喷雾、膨胀、复合、控制破坏性、使之稳定、改善流动性、防腐蚀、防凝等)还可以使用表面活性剂和其它辅助剂。

就表面活性剂来说，可以使用任何一种非离子型、阴离子型、阳离子型和两性表面活性剂。通常使用非离子型和/或阴离子型表面活性剂。

合适的非离子型表面活性剂包括如：环氧乙烷和高级醇(如十二烷醇、十八烷醇、油醇等)的加成聚合产物；环氧乙烷与烷基萘酚(如丁基萘酚、辛基萘酚等)的加成聚合产物；环氧乙烷与高级脂肪酸(如

棕榈酸、硬脂酸、油酸等）的加成聚合产物；高级脂肪酸和多元醇（如脱水山梨醇）生成的酯及其与环氧乙烷的加成聚合产物等。

合适的阴离子表面活性剂可以例举出：硫酸烷基酯盐（如硫酸月桂酯钠、油醇的硫酸酯胺盐等）、磺酸酯盐（如丁二酸二辛酯磺酸钠、磺酸2-乙基己酯钠等）、磺酸芳酯盐（如磺酸异丙基萘酯钠、磺酸亚甲基双萘酯钠等）等。

另外为了达到改进制剂的性能、增强除草效果等目的，本发明除草剂可以与聚合物和其它助剂（如酪蛋白、凝胶、白蛋白、动物胶、藻酸钠、羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚乙烯醇等）结合使用。

根据不同的目的考虑（如制剂的形态、使用的条件等），上述载体或不同的助剂可以单独地或相互结合使用。

由此制得的不同的本发明制剂中活性成分的含量随制剂的形态的不同而变化，合适的含量常为0.1—99%（重量），最好是1—80%（重量），后者是优选的。

在可湿性粉末的情况下，制得的制剂含有25—90%的活性化合物成分，其余的是固态载体和分散润湿剂。如需要还可以加入胶体保护剂、去沫剂等。

在颗粒剂的情况下，该制剂含1—35%（重量）的活性化合物成分，其余的是固态载体和表面活性剂。活性化合物成分可以与固态载体均匀混合、或均匀地固定或吸附在固态载体的表面上。颗粒的直径最好为0.2—1.5mm。

在可乳油的情况下，制剂中含有的活性化合物成分通常为5—30%（重量），另外含约5—20%（重量）的乳化剂，其余的是液态载体。如有必要，可加入扩散剂和防腐蚀剂。

在流动剂的情况下，制剂中含有的活性化合物成分通常为5—50%（重量），另外含约3—10%（重量）的分散湿润剂，其余的是水。

如有必要，可加入胶体保护剂、防腐剂和消沫剂。

本发明化合物可以以上面描述的任何形态的制剂用作除草剂。

本发明除草剂可以以有效的量、在杂草发芽前或发芽前至其不同的生长阶段，施于欲除草的、不同的土地上，如耕田（稻田和山地）或非耕田。

使用的剂量（以活性成分的量计）一般为 0.1—10,000g/ha，最好为 1—5000g/ha。使用剂量随杂草的种类、其生长阶段、使用场合、气候等的不同而稍有不同。

制备 6-乙酰氧基甲基-3-[1-甲基-1-(3,5-二氯苯基)乙基]-5-苯基-2,3-二氢-4H-1,3-噁嗪-4-酮（化合物 No.69）

6-乙酰氧基甲基-2,2-二甲基-5-苯基-2H,4H-1,3-二氧杂环己烯-4-酮（化合物 No.241，17.1g）与 N-亚甲基-1-甲基-1-(3,5-二氯苯基)乙基氨(14.7g)相混合，向混合物中加入二甲苯(120ml)。回流 1 小时后，蒸去溶剂，粗产物在己烷和乙酸乙酯的混合液中重结晶，得到标题化合物(22.83g，产率为 85%)。

制备 6-氟甲基-3-[1-甲基-1-(3,5-二氯苯基)乙基]-5-苯基-2,3-二氢-4H-1,3-噁嗪-4-酮（化合物 No.4）

使 Diethylaminosulfate trifluoride (0.60g) 溶解在二氯甲烷(3ml)中，在-63℃下向该溶液中滴入 6-羟甲基-3-[1-甲基-1-(3,5-二氯苯基)乙基]-5-苯基-2,3-二氢-4H-1,3-噁嗪-4-酮（化合物 No.55，1.40g）的二氯甲烷(7ml)溶液。

搅拌 30 分钟并使之温度升至室温后，对反应混合物进行分馏，有机层用水洗涤并用硫酸镁干燥。蒸去溶剂后，粗产物用硅胶色谱纯化，得到标题化合物(0.99g，70%产率)。

制备 6-乙酰氧基亚氨基甲基-3-[1-甲基-1-(3,5-二氯苯基)乙基]-5-苯基-2,3-二氢-4H-1,3-噁嗪-4-酮（化合物 No.147）

6-肟甲基-3-[1-甲基-1-(3,5-二氯苯基)乙基]-5-苯基-2,3-二氢

-4H-1,3-噁嗪-4-酮(化合物 No.135,0.60g)与无水乙酸(2ml)的混合物在室温下搅拌4小时。把反应混合物倒入水中,并用乙酸乙酯萃取。有机层用饱和盐水溶液洗涤,并用硫酸镁干燥。蒸去溶剂后,粗产物用硅胶色谱纯化,得到标题化合物(0.54g,94%产率)。

制备 6-氟-3-[1-甲基-1-(3,5-二氯苯基)乙基]-5-苯基-2,3-二氢-4H-1,3-噁嗪-4-酮(化合物 No.167)

把6-肼甲基-3-[1-甲基-1-(3,5-二氯苯基)乙基]-5-苯基-2,3-二氢-4H-1,3-噁嗪-4-酮(化合物 No.135,0.50g)、三苯膦(0.33g)、四氯化碳(0.19g)和三乙胺(0.13g)相混合,然后向混合物中加入二氯甲烷(5ml)。混合物回流2.5小时后,用水洗涤反应混合物并用硫酸镁干燥,蒸去溶剂并用硅胶柱色谱纯化粗产物,得到标题化合物(0.39g,82%产率)。

制备 6-三氟甲基-3-[1-甲基-1-(3,5-二氯苯基)乙基]-5-苯基-2,3-二氢-4H-1,3-噁嗪-4-酮(化合物 No.49)(方法 B)

使2-三氟乙酰基-2-苯乙酸乙酯(1.30g)与N-亚甲基-1-甲基-1-(3,5-二氯苯基)乙胺(1.19g)相混合,向混合物中加入二甲苯(10ml)。使混合物回流反应30分钟。蒸去溶剂后,用己烷和乙酸乙酯的混合溶剂对粗产物进行重结晶,得到标题化合物(1.80g,84%产率)。

制备 6-羟甲基-2,2二甲基-5-苯基-2H,4H-1,3-二氧杂环己烯-4-酮(化合物 No.236)

6-乙酰氧基甲基-2,2-二甲基-5-苯基-2H,4H-1,3-二氧杂环己烯-4-酮(化合物 No.241,7.46g)溶解于甲醇(108ml)中,用冰冷却,并向其中慢慢加入碳酸钾(2.42g)的水(27ml)溶液。

搅拌30分钟后,蒸去甲醇,残留物用2N盐酸酸化并过滤。粗产物在己烷和乙酸乙酯的混合溶液中重结晶,得到标题化合物(3.84g,61%产率)。

制备 6-甲酰基-2,2 二甲基环己烯-5-苯基-2H,4H-1,3-二氧杂环己烯-4-酮(化合物 No. 246)

向二氯甲烷(8ml)中加入氯铬酸吡啶鎓(1.29g),使之成为悬浮液,在室温下向该悬浮液中加入 6-羟甲基-2,2 二甲基-5-苯基-2H,4H-1,3-二氧杂环己烯-4-酮(化合物 No. 236,0.70g)的二氯甲烷(3ml)悬浮液。搅拌 5 小时后,加入大量的醚,用倾析法进行抽提。有机层用硫酸镁进行干燥,蒸去溶剂,用硅胶柱色谱对粗产物进行纯化,得到标题化合物(0.43g,67%产率)。

在上述实施例中制得的化合物以及用相同方法制得的化合物的熔点和 H-NMR 的 δ-值列于表 3。

表 3

化合物序号	^1H-NMR δ (ppm) 溶剂 $CDCl_3$ TMS=0 ppm	熔点 (℃)
1	1.84(s,6H), 4.81(d,2H), 5.18(s,2H). 7.23—7.44(m, 10H)	82.4—85.0
4	1.75(s,6H), 4.84(d,2H), 5.37(s,2H), 7.20—7.38(m, 8H)	96.1—99.5
34	1.84(s,6H), 5.24(s,2H), 6.01(t,1H). 7.22—7.43(m, 10H)	78.3—80.3
36	1.76(s,6H), 5.43(s,2H), 6.03(t,1H). 7.20—7.39(m, 8H)	112.5—115.8
48	1.85(s,6H), 5.21(s,2H), 7.23—7.43(m,10H)	油状物
49	1.76(s,6H), 5.42(s,2H), 7.20—7.25(m,5H). 7.32—7.38(m, 3H)	121.6—123.9
53	1.84(s,6H), 4.17(d,2H), 5.15(s,2H). 7.21—7.44(m, 10H)	156.5—159.5
55	1.74(s,6H), 4.19(s,2H), 5.34(s,2H). 7.19—7.36(m, 10H)	132.4—136.7
66	1.83(s,6H), 2.03(s,3H), 4.61(s,2H). 5.14(s,2H), 7.21—7.43(m, 10H)	油状物
69	1.74(s,6H), 3.33(s,3H), 3.98(s,2H). 5.35(s,2H), 7.19—7.36(m, 8H)	115.0—117.0
114	1.83(s,6H), 3.30(s,3H), 3.95(s,2H). 5.17(s,2H), 7.20—7.43(m, 10H)	油状物

表 3(续)

化合物序号	^1H-NMR δ (ppm) 溶剂 $CDCl_3$ TMS=0 ppm	熔点 (℃)
116	1.74(s,6H), 3.33(s,3H), 3.98(s,2H), 5.36(s,2H), 7.20—7.36(m, 8H)	油状物
121	1.85(s,6H), 5.23(s,2H), 7.22—7.46(m,10H), 9.36(s, 1H)	94.0—97.7
122	1.77(s,6H), 5.40(s,2H), 7.22(s,3H), 7.41(s,5H), 9.38(s, 1H)	98.9—102.0
134	1.85(s,6H), 5.23(s,2H), 7.21—7.43(m,10H), 7.55(s,1H), 8.06(s, 1H)	176.0—181.5 分解
135	1.76(s,6H), 5.41(s,2H), 7.20—7.38(m,8H), 7.57(s,1H), 8.15(s, 1H)	187.0—197.0 分解
147	1.76(s,6H), 2.16(s,3H), 5.45(s,2H), 7.20—7.40(m,8H), 7.78(s,1H)	177.7—180.0
160	1.75(s,6H), 4.00(s,3H), 5.43(s,2H), 7.20—7.35(m, 8H),7.51(s,1H)	129.5—132.5
164	1.84(s, 6H), 5.20(s,2H)), 7.26—7.47(m,10H)	141.5—145.2
167	1.76(s,6H), 5.38(s,2H), 7.22(s,3H), 7.41(s, 5H)	123.3—127.5
236	1.82(s,6H), 1.89(t,1H), 4.20(d,2H), 7.28—7.43(m, 5H)	94.0—96.5
241	1.79(s,6H), 2.05(s,3H), 4.62(s,2H), 7.25—7.42(m, 5H)	油状物
246	1.84(s,6H), 7.40—7.50(m,5H), 9.46(s,1H)	78.0—80.8

下面列出了几个使用本发明化合物的制剂的具体实例，在下列制剂中，所有的“份”都是以重量计算的。

配制例 1(乳油)

化合物 147	20 份
二甲苯	50 份
环己烷	20 份
十二烷基苯磺酸钙	5 份
聚氧乙烯苯乙烯苯醚	5 份

对上述物料进行混合并使之均匀溶解，得到 100 份乳油制剂。

配制例 2(可湿性粉剂)

化合物 147	20 份
粘土	70 份
木素磺酸钙	7 份
烷基萘磺酸和甲醛的缩合物	3 份

对上述物料进行混合并用喷气粉碎机粉碎，得到 100 份可湿性粉剂。

配制例 3(流动剂)

化合物 147	20 份
丁二酸二(2—乙基己酯)磺酸钠	2 份
聚氧乙烯壬基苯基醚	2 份
消沫剂	0.5 份
丙二醇	5 份
水	70.5 份

对上述物料进行混合并用湿式球磨机均匀粉碎，得到 100 份流动剂。

根据上面配制例或与这些实施例相同的配制方法，可以配制含有本发明化合物的除草剂。

下面将通过试验例说明本发明化合物的除草效果。

试验例 1(处理稻田土壤)

在稻田土壤中加入适量的水和化肥。边捏和边把其填入 130cm^2 的塑料盆中使之成为稻田状态，把一束在暖棚里长至二叶阶段、含有一对双株秧苗的水稻(种类：Koshihikari)移植至各个盆中，使每个盆中种有一束稻秧。另外，在每个盆中还各自加入预定量的野稗草(Echinochloa orizicola)、鸭舌草(Monochoria vaginalis var. plantaginea)、母草(Azena)(Lindernia procumbens)和藨草(Scirpus juncoides var. hotarui)种子，然后加入水至 3cm 深。第二天，用配制例 2 描述的方法制得可湿性粉剂，用适量的水稀释至活性成分的浓度为每公顷 5 公斤或 1 公斤。稀释后的制剂用滴管滴加施药。

使用农药 21 天后，根据下列标准对各种杂草的除草效果和对水稻的植物毒性进行评估，结果列于表 4。

评估标准(11 项)

得分	除草效果： 与对照组相比除 去杂草的比例(%)	作物的植物毒性： 与对照组相比受 伤害的植物比例：
0	0	
1	大于 0～10	
2	大于 10～20	
3	大于 20～30	
4	大于 30～40	
5	大于 40～50	同左
6	大于 50～60	
7	大于 60～70	
8	大于 70～80	
9	大于 80～90	
10	大于 90～100 (枯萎)	

表　4

化合物 No.	活性成份的用量 克/公倾	除草效果				稻的植物毒性
		野稗草	鸭舌草	母草	藨草	
4	1000	10	10	10	10	2
	5000	10	10	10	10	10
34	1000	10	10	10	10	0
	5000	10	10	10	10	2
49	1000	10	10	10	10	0
	5000	10	10	10	10	0
69	1000	10	10	10	10	10
	5000	10	10	10	10	10
147	1000	10	10	10	10	6
	5000	10	10	10	10	7

注：野稗草：Echinochloa orizicola

鸭舌草：Monochoria vaginalis var. plantaginea

母　草：Lindernia procumbens

藨　草：Scirpus juncoides var. hotarui

试验例 2(稻田叶面施药)

把稻田土壤填入 130cm² 的塑料盆中，向其中加入适量的水和化肥，并捏和使之成为稻田状态，把一束在暖棚里长至二叶阶段、含有一对双株秧苗的水稻(种类：Koshihikari)移植至各个盆中使每个盆

中种有一束稻秧。另外，在每个盆中还各自加入预定量的野稗草(Echinochloa orizicola)、鸭舌草(Monochoria vaginalis var. plantaginea)、母草(Lindernia procumbens)和藨草(Scirpus juncoides var. hotarui)种子，然后加入水至3cm深。

在暖棚中使野稗草(Echinochloa orizicola)长至1.5叶阶段，用配制例2的方法制备可湿性粉剂，并用适量的水稀释至活性成分的浓度为每公顷5公斤或1公斤。稀释了的制剂用滴管滴加施药。

使用农药21天后，根据试验例1中描述的标准对各种杂草的除草效果和对水稻的植物毒性进行评估，结果列于表5。

表　5

化合物 No.	活性成份的用量 克/公倾	除草效果				稻的植物毒性
		野稗草	鸭舌草	母草	藨草	
4	1000	10	10	10	9	3
	5000	10	10	10	9	8
34	1000	9	9	10	10	0
	5000	10	10	10	10	0
49	1000	10	4	10	10	0
	5000	10	9	10	10	0
69	1000	10	10	10	10	10
	5000	10	10	10	10	10
147	1000	10	10	10	10	3
	5000	10	10	10	10	8

注：野稗草：Echinochloa orizicola

鸭舌草：Monochoria vaginalis var. plantaginea

母　草：Lindernia procumbens

藨　草：Scirpus juncoides var. hotarui

试验实施例 3(施农药于山土中)

把山土填入 130cm² 的塑料盆中，在每个盆中各自加入预定量的野稗草(Echinochloa orizicola)、毛马唐(Digitaria ciliaris)和狗尾草(Setaria viridis)种子，然后在其上覆上 1cm 厚的山土。

在播种的第二天，用配制例2的方法制备可湿性粉剂，并用适量的水稀释至活性成分的浓度为每公顷5公斤或1公斤。稀释了的制剂均匀地喷洒在土壤表面。

使用农药21天后，根据试验实施例1中描述的标准对各种杂草的除草效果进行评估，结果列于表6。

表　6

化合物 No.	活性成份加用量 克/公倾	除草效果		
		野稗草	毛马唐	狗尾草
4	1000	10	10	9
	5000	10	10	10
34	5000	10	10	10
49	5000	8	10	10
69	1000	10	10	10
	5000	10	10	10
147	1000	10	10	10
	5000	10	10	10

注：野稗草：Echinochloa orizicola

毛马唐：Digitaria ciliaris

狗尾草：Stearia viridis

由通式(I)表示的本发明化合物在很低的剂量时对很多种从发芽阶段至生长阶段的稻田一年生杂草(如：野稗草(Echinochloa orizicola)、异型莎草(Cyperus difformis)、鸭舌草(Monochoria vaginalis

var. plantaginea)、节节菜(Rotala indica var. uliginosa)、陌上菜(Lindernia procumbens)虻眼(Dopatrium junceum)等)和稻田叶草(如:麓草(Scirpus juncoides var. hotarui)、牛毛毡(Eleocharis acicularis var longiseta)、穿叶泽泻(Alisma canaliculatum)、Mizugayatsuti (Cyperus serotinus)等)显示出优秀的除草效果,同时无论对稻田还是山泥上的、移植的和直接播种的稻都显示出很高的安全性。

另外,它们施于土壤和叶子上时,对不同的山地阔叶杂草(如:Tade (Persicaria longiseta)、皱果苋(Amaranthus viridis)、藜(Chenopodium album)等)、一年生和多年生莎草属杂草(如:莎草(Cyperus rotundus)、kihamasuge(Cyperus esculantus)、Himekugu(Cyperus brevifolius var. leiolepis)、Kayatsurigusa(Cyperus microiria)、碎米莎草(Cyperus iria)等)以及山地禾本科杂草(如:孔雀稗(Echinochloa crus-galli)、毛马唐(Digitaria ciliaris)、狗尾草(Setaria viridis)、早熟禾(Poa annua)、假高粱(Sorghum halepense)、野燕麦(Avena sativa)、看麦娘(Alopecurus aequalis var amurensis)等)显示出很高的除草效果,同时它们还显示出特有的、很高的作物(如:大豆、棉花、甜菜、油菜、向日葵、玉米、旱稻和小麦等)安全性。

本发明化合物不仅可用于稻田和山地,还可以用于果园、桑树林、草地和非耕田。另外,通过使本发明化合物与已知的化合物相混合,可以对那些单独使用上述化合物难以控制的杂草取得圆满的除草效果,并通过协合的除草效果以一定的剂量有效地控制不同的杂草的生长,而用该同等剂量的单种化合物时则不可能控制杂草的生长。此外,本发明化合物显示出很高的作物(如稻、大豆、棉花、甜菜、油菜、向日葵、玉米、旱稻、小麦等)安全性。因此,它们可以成为农业上非常有用的除草剂。