

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

A01N 37/34

A01N 41/04

A01N 41/10 C07C323/23

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94107584.2

[45] 授权公告日 2002 年 4 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1082790C

[22] 申请日 1994.5.18 [24] 颁证日 2002.4.17

[21] 申请号 94107584.2

[30] 优先权

[32] 1993.5.18 [33] GB [31] 9310222

[32] 1993.7.22 [33] US [31] 94881

[73] 专利权人 罗纳-普朗克农业有限公司

地址 英国埃塞克斯郡

[72] 发明人 保尔·阿尔弗雷德·卡安

苏珊·玛丽·克兰普

克劳德·兰伯特

吉莲娜·玛丽·利特尔

约翰·莫里斯 蒂博尔·穆西尔

西蒙·尼尔·佩蒂特

菲利普·亨利·G·史密斯

[56] 参考文献

CN1063682A 1992. 8. 19 C07C309/86

CN1066843A 1992. 12. 9 C07C309/88

EP0213890A1 1987. 3. 11 C07C309/86

EP0496630A1 1992. 8. 19 C07C309/86

审查员 刘建

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

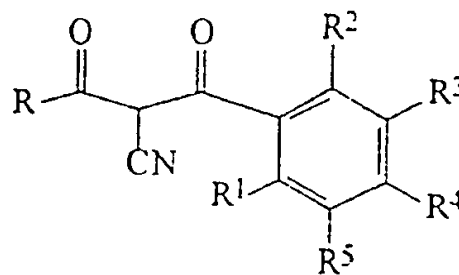
代理人 陈文青

权利要求书 11 页 说明书 131 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 除草剂

[57] 摘要

具有下式的由 2-氰基-1,3-二酮衍生物的除草剂 (其中 R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 如说明书中所定义)。通过将该化合物在植物萌发前和萌发后施用来防治双子叶植物和单子叶植物的杂草。

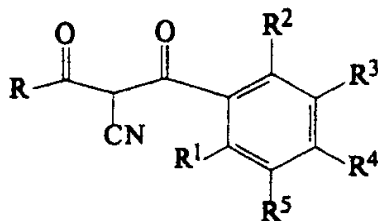


(I)

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种下列式 I 的 2-氰基-1,3-二酮衍生物



(I)

其中:

R 代表:

$C_1-C_6$  (卤代) 烷基;

被 1 个或多个  $R^7$  基团任意取代的  $C_3-C_6$  环烷基;

$R^1$  代表氢;

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  可相同或不同, 每个代表:

氢原子;

卤原子

$C_1-C_6$  (卤代) 烷基、 $C_2-C_6$  (卤代) 链烯基或炔基;

被相同或不同的 1-3 个  $R^{21}$  基团任意取代的苯基;

被  $-OR^6$  基团取代的  $C_1-C_6$  烷基;

选自硝基、氰基、 $-CO_2R^6$ 、 $-COR^7$ 、 $-S(O)_nR^9$ 、 $-O(CH_2)_mOR^6$ 、 $-N(R^{12})SO_2R^8$ 、 $-OR^{61}$ 、 $-OSO_2R^8$ 、 $-CONR^{10}R^{15}$  和  $-(CR^{13}R^{14})_t-S(O)_qR^8$  的基团;

条件是  $R^2-R^5$  中的至少 1 个代表  $-(CR^{13}R^{14})_t-S(O)_qR^8$ ;

$R^6$  代表:  $C_1-C_6$  (卤代) 烷基、 $C_2-C_6$  (卤代) 链烯基或炔基的; 或

$C_3-C_6$  环烷基;

R<sup>61</sup> 代表:

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (卤代) 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> (卤代) 链烯基或炔基;

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基; 或

任意被相同或不同的 1-5 个 R<sup>21</sup> 基团取代的苯基;

R<sup>7</sup> 代表 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (卤代) 烷基; 或

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基;

R<sup>8</sup> 代表:

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (卤代) 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> (卤代) 链烯基或炔基;

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基;

任意地被相同或不同的 1-5 个 R<sup>21</sup> 基团取代的苯基; 或

-NR<sup>10</sup> R<sup>11</sup> ;

R<sup>9</sup> 代表:

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (卤代) 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> (卤代) 链烯基或炔基;

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基;

或任意地被相同或不同的 1-5 个基团 R<sup>21</sup> 取代的苯基;

R<sup>10</sup> 代表:

氢原子;

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (卤代) 烷基;

R<sup>11</sup> 代表:

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (卤代) 烷基;

或选自 -COR<sup>7</sup>、-CO<sub>2</sub> R<sup>7</sup> 和 -CONR<sup>7</sup> R<sup>10</sup> 的基团;

其中 R<sup>10</sup> 和 R<sup>11</sup> 是基团 -NR<sup>10</sup> R<sup>11</sup> 的部分, 它们可以与它们连接的氮连到一起, 形成一个任意地环上有 1 个附加的氧或氮的杂原子的五元或六元环, 其中该环任意地 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基取代;

R<sup>12</sup> 代表:

氢原子;

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (卤代) 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> (卤代) 链烯基或炔基;

$C_3-C_6$  环烷基;

任意地被相同或不同的 1-5 个  $R^{21}$  基团取代的苯基;

或  $-OR^{17}$  基团;

$R^{13}$  和  $R^{14}$  可以相同或不同, 分别代表氢原子或  $C_1-C_6$  (卤代) 烷基;

$R^{15}$  代表选自  $R^7$  和  $-OR^{17}$  的基团;

其中  $R^{10}$  和  $R^{15}$  是基团  $-CONR^{10} R^{15}$  的部分, 它们可以与其相连的氮连到一起, 形成一个在环上任意地有 1 个附加的氮或氧的杂原子的五元或六元环, 其中该环任意地被 1 个或多个  $C_1-C_3$  烷基取代;

$R^{17}$  代表含有  $C_1-C_6$  烷基;

$R^{21}$  代表卤原子;

$C_1-C_3$  (卤代) 烷基; 或

选自硝基、氰基、 $-S(O)_n R^7$  和  $-OR^7$  的基团;

$m$  代表 1、2 或 3;

$n$  代表 0、1 或 2;

$q$  代表 0、1 或 2; 和

$t$  代表整数 1-4; 其中  $t$  大于 1 时, 基团  $-(CR^{13} R^{14})_t-$  是相同或不同的。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中:

$R$  代表:

$C_1-C_6$  (卤代) 烷基; 或

任意地被 1 个或多个甲基取代的  $C_3-C_6$  环烷基;

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  可以相同或不同, 分别代表:

氢原子或卤原子; 或

$C_1-C_6$  (卤代) 烷基、 $C_2-C_6$  (卤代) 链烯基或炔基;

被  $-OR^6$  基团取代的  $C_1-C_6$  烷基; 或

选自  $-COR^7$ 、 $-CO_2 R^6$ 、氰基、硝基、 $-O(CH_2)_m OR^6$ 、

$-\text{OR}^{61}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{12})\text{SO}_2\text{R}^8$ 、 $-\text{OSO}_2\text{R}^8$ 、 $-\text{S}(\text{O})_n\text{R}^9$  和  $-(\text{CR}^{13})$   
 $\text{R}^{14})_t\text{SO}_q\text{R}^8$  的基团;

$\text{R}^6$  和  $\text{R}^7$  可以相同或不同, 分别代表:

$\text{C}_1-\text{C}_6$  (卤代) 烷基;

或  $\text{C}_3$  或  $\text{C}_4$  环烷基;

$\text{R}^{61}$  和  $\text{R}^9$  可以相同或不同, 分别代表:

$\text{C}_1-\text{C}_6$  (卤代) 烷基或  $\text{C}_2-\text{C}_6$  (卤代) 链烯基;

$\text{C}_3-\text{C}_6$  (卤代) 炔基;

$\text{C}_3-\text{C}_6$  环烷基;

$\text{R}^8$  代表:

$\text{C}_1-\text{C}_6$  (卤代) 烷基或  $\text{C}_2-\text{C}_6$  (卤代) 链烯基;

$\text{C}_3-\text{C}_6$  (卤代) 炔基;

$\text{C}_3-\text{C}_6$  环烷基; 或

任意地被相同或不同的 1-3 个  $\text{R}^{21}$  基团取代的苯基;

$\text{R}^{12}$  代表:

氢原子;

$\text{C}_1-\text{C}_6$  (卤代) 烷基或  $\text{C}_2-\text{C}_6$  (卤代) 链烯基;

$\text{C}_3-\text{C}_6$  (卤代) 炔基;

$\text{C}_3-\text{C}_6$  环烷基;

$\text{R}^{13}$  和  $\text{R}^{14}$  可以相同或不同, 分别代表:

氢原子; 或

$\text{C}_1-\text{C}_6$  (卤代) 烷基;

$\text{R}^{21}$  代表:

卤原子;

$\text{C}_1-\text{C}_3$  (卤代) 烷基; 或

选自硝基、氰基、 $-\text{S}(\text{O})_n\text{R}^7$  和  $-\text{OR}^7$  的基团;

$m$  代表 2 或 3;

$n$  代表 0、1 或 2;

q 代表 0、1 或 2; 和

t 代表 1 或 2。

3. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中

R 代表:

$C_1-C_3$  烷基; 或

任意地被 1 个或多个甲基取代的  $C_3$  或  $C_4$  环烷基;

$R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  可以相同或不同, 分别代表:

氢、氯、溴或氟原子; 或

任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的  $C_1-C_4$  烷基或

$C_2-C_4$  链烯基;

$C_2-C_4$  炔基;

被  $-OR^6$  取代的  $C_1-C_4$  烷基; 或

选自  $-COR^7$ 、 $-CO_2 R^6$ 、 $-S(O)_n R^9$ 、 $-O(CH_2)_m OR^6$ 、  
 $-N(R^{12})SO_2 R^8$ 、 $-OR^{61}$ 、 $-(CR^{13} R^{14})_t S(O)_q R^8$  和  $-OSO_2$   
 $R^8$  的基团;

条件是  $R^2$  -  $R^4$  基团中至少 1 个代表  $-(CR^{13} R^{14})_t -S(O)_q$   
 $R^8$ ;

$R^5$  代表氢原子;

$R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  和  $R^9$  可以相同或不同, 分别代表:

任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的  $C_1-C_4$  烷基;

或

环丙基;

$R^{61}$  代表:

任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的  $C_1-C_4$  烷基或

$C_2-C_4$  链烯基;

$C_3$  或  $C_4$  炔基; 或

环丙基;

$R^{12}$  代表:

氢原子; 或

任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的  $C_1-C_4$  烷基或  $C_2-C_4$  链烯基;

$C_3$  或  $C_4$  烷基 或

环丙基;

$R^{13}$  和  $R^{14}$  可以相同或不同, 分别代表:

氢原子; 或

$C_1-C_3$  烷基;

$m$  代表 2 或 3;

$n$  代表 0、1 或 2;

$q$  代表 0、1 或 2;

$t$  代表 1。

4. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中

$R$  代表甲基、乙基、异丙基、环丙基或 1-甲基环丙基;

$R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  可以相同或不同, 分别代表:

氢、氯、溴或氟原子;

任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的  $C_1-C_4$  烷基或  $C_2-C_4$  链烯基;

被  $-OR^6$  取代的  $C_1-C_3$  烷基; 或

选自  $-COR^7$ 、 $-CO_2 R^6$ 、 $-SR^9$ 、 $-O(CH_2)_m OR^6$ 、 $-OR^{61}$ 、 $-N(R^{12})SO_2 R^8$ 、 $-OSO_2 R^8$  和  $-(CR^{13} R^{14})_t -S(O)_q R^8$  的基团;

条件是  $R^2 -R^4$  中的至少 1 个基团代表  $-(CR^{13} R^{14})_t -S(O)_q R^8$ ;

$R^5$  代表氢原子;

$R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  和  $R^9$  可以相同或不同, 分别代表:

$C_1-C_3$  烷基;

$R^{61}$  代表:

任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的  $C_1-C_4$  烷基;  
 $C_3$  或  $C_4$  链烯基或炔基; 或

环丙基;

$R^{12}$  代表:

氢原子; 或

任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的  $C_1-C_3$  烷基;

任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的烯丙基;

$R^{13}$  和  $R^{14}$  可以相同或不同, 分别代表氢原子、甲基或乙基;

$m$  代表 2 或 3;

$q$  代表 0、1 或 2; 和

$t$  代表 1。

5. 根据权利要求 1 的所述的化合物或其农业上可接受的盐、金属配合物或烯醇互变异构体形式, 其中:

(a)  $R$  是环丙基,  $R^1$  是氢,  $R^2$  是  $-CH_2 SO_2 CH_3$ ,  $R^3$  是氢,  $R^4$  是溴,  $R^5$  是氢;

(b)  $R$  是环丙基,  $R^1$  是氢,  $R^2$  是氯,  $R^3$  是氢,  $R^4$  是  $-CH_2SCH_3$ ,  $R^5$  是氢;

(c)  $R$  是环丙基,  $R^1$  是氢,  $R^2$  是  $-CH_2 SCH_3$ ,  $R^3$  是溴,  $R^4$  是氯,  $R^5$  是氢;

(d)  $R$  是环丙基,  $R^1$  是氢,  $R^2$  是  $-CH_2 SO_2 CH_2 CH_3$ ,  $R^3$  和  $R^4$  是氯,  $R^5$  是氢;

(e)  $R$  是环丙基,  $R^1$  是氢,  $R^2$  是  $-CH_2 SCH_3$ ,  $R^3$  是溴,  $R^4$  和  $R^5$  是氢;

(f)  $R$  是环丙基,  $R^1$  是氢,  $R^2$  是  $-CH_2 SO_2 CH_3$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  和  $R^5$  是氢;

(g)  $R$  是环丙基,  $R^1$  是氢,  $R^2$  是  $-CH_2 SCH_3$ ,  $R^3$  和  $R^4$  是氯,  $R^5$  是氢;

(h) R 是环丙基, R<sup>1</sup> 是氢, R<sup>2</sup> 是氯, R<sup>3</sup> 是氢, R<sup>4</sup> 是-CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>, R<sup>5</sup> 是氢;

(i) R 是环丙基, R<sup>1</sup> 是氢, R<sup>2</sup> 是-SCH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> 是-CH<sub>2</sub>SCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup> 是氯, R<sup>5</sup> 是氢。

6. 一种除草组合物, 其包括除草有效量的按权利要求 1 至 5 之任一的式 (I) 的 2-氟基-1, 3-二酮衍生物或其农业可接受的盐、金属配合物或其烯醇互变异构体形式, 以及及与其相结合的农业上可接受的稀释剂或载体和/或表面活性剂。

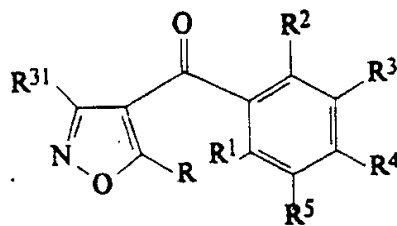
7. 根据权利要求 6 的除草组合物, 它为含水悬浮浓缩物、可湿性粉剂、水溶性或水可分散性粉剂、液态水溶性浓缩物、液态可乳化的悬浮浓缩物、颗粒剂或可乳化的浓缩物的形式。

8. 一种施用于场所的用以控制杂草生长的方法, 其包括将除草有效量的如权利要求 1 至 5 之任一所定义的式 (I) 2-氟基-1, 3-二酮衍生物, 或其农业上可接受的盐、金属配合物或烯醇互变异构体形式施用于所说的场所。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中所说的场所是指用于庄稼生长的使用过的土地或要使用的土地, 并且所说的化合物施用量为每公顷 0.01 公斤至 4.0 公斤。

10. 一种制备如权利要求 1 中定义的式 (I) 的 2-氟基-1, 3-二酮衍生物的方法, 其包括:

(a) 将式 (II) 化合物与碱反应

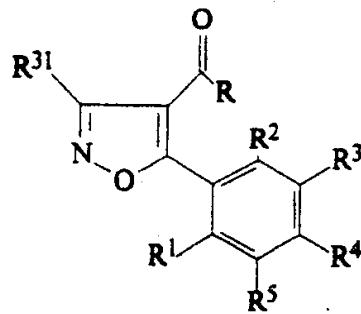


(II)

其中,  $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  如权利要求 1 中所定义,  
 $R^{31}$  代表氢原子或酰基;

(b) 使上述式 (II) 的化合物, 其中  $R^{31}$  代表酯、酰胺或腈, 进行酸性或碱性水解;

(c) 将式 (III) 化合物与碱反应

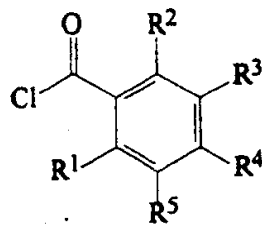


(III)

其中  $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  如权利要求 1 中所定义,  
 $R^{31}$  是氢或酰基;

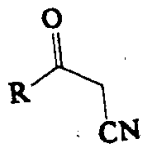
(d) 使上述式 (III) 化合物, 其中  $R^{31}$  代表酯、酰胺或腈, 进行酸性或碱性水解; 或

(e) 将式 (IV) 的苯甲酰氯



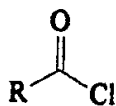
(IV)

其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  如权利要求 1 中所定义与式 (V)  
 的  $\beta$ -酮腈反应



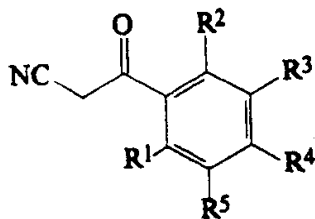
(V)

其中 R 如权利要求 1 中所定义；或  
(f) 将式 (VI) 的酰氯



(VI)

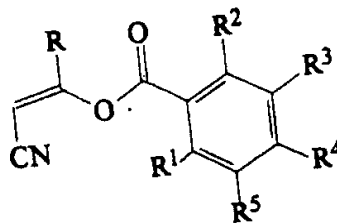
其中 R 如权利要求 1 中所定义，与式 (VII) 的  $\beta$ -酮腈反应



(VII)

其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  如权利要求 1 中所定义；

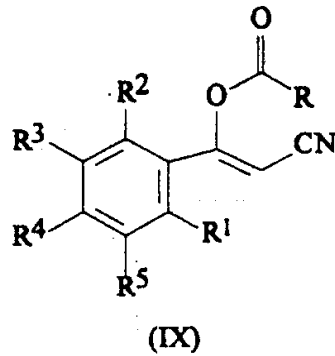
(g) 将上式 (IV) 的苯甲酰氯与式 (V) 的  $\beta$ -酮腈在弱碱存在下  
下进行反应，形成式 (VIII) 的中间体：



(VIII)

其中 R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 如权利要求 1 中所定义，接着在催化剂存在下使式 (VIII) 中间体重排；

(h) 将如上定义的式 (VI) 的酰氯与式 (VII) 的 β-酮腈在弱碱存在下进行反应，形成式 (IX) 中间体



其中 R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 如权利要求 1 中所定义，接着在催化剂存在下使式 (IX) 的中间体重排；

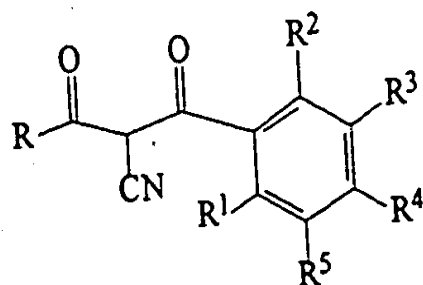
随后将如此得到的化合物转化成其农业上可接受的盐或金属配合物。

# 说明书

## 除草剂

本发明涉及新的 2-氟基-1,3-二酮衍生物、含有这些衍生物的组合物、它们的制备方法和它们作为除草剂的应用。

本发明提供式 (I) 的 2-氟基-1,3-二酮衍生物和其农业上可接受的盐或金属配合物, 其具有价值的特性,



(I)

其中:

R 代表:

含有多达 6 个碳原子的任意地被一个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基;

含有 3-6 个碳原子的任意地被 1 个或多个 R<sup>6</sup> 基团或 1 个或多个选自卤素、-CO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>、-SR<sup>7'</sup> 和 -OR<sup>7'</sup> 的基团取代的环烷基;

含有 5 或 6 个碳原子的任意地被 1 个或多个 R<sup>6</sup> 基团或 1 个或多个卤原子或基团 -CO<sub>2</sub>R<sup>7</sup> 取代的环链烯基;

式 $(\text{CH}_2)_p$ -苯基 $(\text{R}^{21})_r$ 的基团;

$\text{R}^1$  代表:

氢、氯、溴或氟原子;或选自甲基、甲氧基和三氟甲基的基团;

$\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  和 $\text{R}^5$  可以相同或不同,分别代表:

氢原子;

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基;

含有多达6个碳原子的被基团 $-\text{OR}^6$  取代的直链或多链烷基;

卤原子;

选自硝基、氰基、 $-\text{CO}_2\text{R}^6$ 、 $-\text{COR}^7$ 、 $-\text{X-S}(\text{O})_q\text{R}^8$ 、 $-\text{S}(\text{O})_n\text{R}^9$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_m$   
 $\text{OR}^6$ 、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{CONR}^{10}\text{R}^{15}$  和 $-\text{OR}^{61}$  的基团;

任意地被可以是相同或不同的1-5个 $\text{R}^{21}$  取代的苯基;或

含有3-6个碳原子的环烷基;

$\text{R}^6$  代表含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基;或

含有3-6个碳原子的环烷基;

$\text{R}^{61}$  代表:

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基;

任意地被可以是相同或不同的1到5个基团 $\text{R}^{21}$  取代的苯基;或

含有3-6个碳原子的环烷基;

$\text{R}^7$  代表含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基;或

含有3-6个碳原子的环烷基;

$R^{71}$  代表含有多达3个碳原子的直链或支链烷基;

$R^8$  代表:

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基;

含有3-6个碳原子的环烷基;

任意地被可以是相同或不同的1-5个 $R^{21}$  基团取代的苯基; 或

选自 $-CH_2 CN$ 、 $-CH_2 CO_2 R^6$  和 $-NR^{10} R^{11}$  的基团;

$R^9$  代表:

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基;

含有3-6个碳原子的环烷基;

任意地被可以是相同或不同的1-5个基团 $R^{21}$  取代的苯基; 或

选自 $-CH_2 CN$ 、 $-CH_2 CO_2 R^6$  和 $-NR^{10} R^{11}$  的基团;

$R^{10}$  代表:

氢原子;

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基;

含有3-6个碳原子的环烷基;

其中 $R^7$  和 $R^{10}$  是基团 $-CONR^7 R^{10}$  的部分, 它们可以与其相连的氮连到一起, 形成一个任意地在环上有1个附加的杂原子(氧或氮)的五元或六元环(例如吡咯烷、吗啉、吡咯、哌啶和哌嗪), 其中该环任意地被一个或多个含有多达3个碳原子的烷基取代;

$R^{11}$  代表:

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链

或支链烷基；

含有3-6个碳原子的环烷基；

或选自 $-\text{COR}^7$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^7$ 和 $-\text{CONR}^7\text{R}^{10}$ 的基团；

其中 $\text{R}^{10}$ 和 $\text{R}^{11}$ 是基团 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ 的部分，它们可以与其相连的氮连到一起，形成一个任意地在环上有1个附加的杂原子（氧或氮）的五元或六元环（例如吡咯烷、吗啉、吡咯、哌啶和哌嗪），其中该环任意地被1个或多个含有多达3个碳原子的烷基取代；

X代表氧、 $-\text{N}(\text{R}^{12})-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^{13}\text{R}^{14})-$ 、 $-\text{S}(0)$ ；

$\text{R}^{12}$ 代表：

氢原子；

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基；

含有3-6个碳原子的环烷基；

任意地被可以是相同或不同的1-5个 $\text{R}^{21}$ 基团取代的苯基；或选自 $-\text{COR}^7$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^7$ 、 $-\text{CONR}^7\text{R}^{10}$ 、 $-\text{OR}^{17}$ 和 $-\text{SO}_2\text{R}^7$ 的基团；

$\text{R}^{13}$ 和 $\text{R}^{14}$ 可以相同或不同，分别代表氢原子或含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基；

$\text{R}^{15}$ 代表选自 $\text{R}^7$ 和 $-\text{OR}^{17}$ 的基团；

其中 $\text{R}^{10}$ 和 $\text{R}^{15}$ 是基团 $-\text{CONR}^{10}\text{R}^{15}$ 的部分，它们可以与其相连的氮连到一起，形成一个在环上地有1个附加的杂原子（氧或氮）的五元或六元环（例如吡咯烷、吗啉、吡咯、哌啶和哌嗪），其中该环任意地被1个或多个含有多达3个碳原子的烷基取代；

$\text{R}^{17}$ 代表含有多达6个碳原子的直链或支链烷基；

$\text{R}^{21}$ 代表卤原子或选自 $\text{R}^7$ 、硝基、氟基、 $-\text{CO}_2\text{R}^7$ 、 $-\text{S}(0)$ 、 $\text{R}^7$ 、

$-NR^{10}R^{11}$  和  $-OR^7$  的基团;

m 代表 1、2 或 3;

n 代表 0、1 或 2;

p 代表 0 或 1;

q 代表 0、1 或 2;

当 x 代表  $-N(R^{12})-$  或氧时, q 代表 2;

当 x 代表  $-S(O)_u-$  时, q 代表 0 或 2;

r 代表 0 或整数 1-5;

l 代表整数 1-5, 当 l 大于 1 时, 其团  $-(CR^{13}R^{14})-$  可以相同或不同;

u 代表 0 或 2。

应该知道, 这些化合物可以以烯醇互变的形式存在。所有的这些形式都包括在本发明中。

式 I 的化合物可以以烯醇互变的形式存在, 这就可以产生以烯醇双键为基础的几何异构体。

另外, 在某些情况下, 基团  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  可以产生立体异构体和几何异构体。所有这些形式都包括在本发明中。

术语“农业上可接受的盐”指的是这样的盐, 即盐的阴离子和阴离子是本领域公知的和公认为适于形成农业和园艺用的盐的盐。优选的盐是水溶性的。合适的盐与碱包括碱金属 (例如钠和钾)、碱土金属 (例如钙和镁)、铵和胺 (例如二乙醇胺、三乙醇胺、辛胺、吗啉和二辛基甲胺) 盐。合适的由含有氨基的式 (I) 的化合物形成的酸加成盐包括与无机酸加成的盐例如盐酸盐、硫酸盐、磷酸盐和硝酸盐, 及与有机酸加成的盐例如乙酸盐。

术语“金属配合物”指的是其中 1, 3-二酮的 1 个或 2 个氧原子作

为整合剂到金属阳离子上的化合物。这些阳离子的例子包括锌、锰、铜、亚铜、铁、亚铁、钛和铝离子。

本发明的化合物，在它们的活性的某些方面显示比公知的化合物好的优越性。

在第一个实施例中，本发明提供式 (I) 的 2-氟基-1,3-二酮衍生物，其中：

R 代表：

含有多达 6 个碳原子的任意地被一个或多个卤原子取代的直链或支链烷基；或

含有 3-6 个碳原子的任意地被 1 个或多个  $R^7$  基团取代的环烷基；

$R^1$  代表氢原子；

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  可以相同或不同，分别代表：氢原子；

含有多达 6 个碳原子的任意地被 1 个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基；

含有多达 6 个碳原子的被基团  $-OR^6$  取代的直链或支链烷基；

卤原子；

任意地被可以是相同或不同的 1-3 个  $R^{2'}$  基团取代的苯基；

选自  $-COR^7$ 、硝基、氟基、 $-CO_2R^6$ 、 $-S(O)_2R^9$ 、 $-O(CH_2)_mOR^6$ 、 $-N(R^{12})SO_2R^8$ 、 $CONR^{10}R^{15}$  和  $-OR^{6'}$  的基团；

条件是  $R^2-R^5$  的至少 1 个基团代表  $-N(R^{12})SO_2R^8$ ；

$R^6$  代表：含有多达 6 个碳原子的任意地被 1 个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基；或

含有 3-6 个碳原子的环烷基；

$R^{6'}$  代表：

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基；

含有3-6个碳原子的环烷基；或

任意地被可以是相同或不同的1到5个基团 $R^{2'}$ 取代的苯基；

$R^7$ 代表：含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基；或

含有3-6个碳原子的环烷基；

$R^8$ 代表：

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基；

含有3-6个碳原子的环烷基；

任意地被可以是相同或不同的1-5个 $R^{2'}$ 基团取代的苯基；或  
 $-NR^{10}R^{11}$ ；

$R^9$ 代表：

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基；

含有3-6个碳原子的环烷基；

或任意地被可以是相同或不同的1-5个基团 $R^{2'}$ 取代的苯基；

$R^{10}$ 代表：

氢原子；或

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基；

$R^{11}$ 代表：

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链

或支链烷基;

其中  $R^{10}$  和  $R^{11}$  是基团  $-NR^{10}R^{11}$  的部分, 它们可以与它们相连的氮连到一起, 形成一个任意地在环上有 1 个附加的杂原子 (氧或氮) 的五元或六元环 (例如吡咯烷、吗啉、吡咯、哌啶和哌嗪), 其中该环任意地被 1 个或多个含有多达 3 个碳原子的烷基取代;

$R^{12}$  代表:

氢原子; 或

含有多达 6 个碳原子的任意地被 1 个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基;

含有 3-6 个碳原子的环烷基;

任意地被可以是相同或不同的 1-5 个  $R^{21}$  基团取代的苯基; 或基团  $-OR^{17}$ ;

$R^{15}$  代表选自  $R^7$  和  $-OR^{17}$  的基团;

其中  $R^{10}$  和  $R^{15}$  是基团  $-CONR^{10}R^{15}$  的部分, 它们可以与它们相连的氮连到一起, 形成一个在环上任意地有 1 个附加的杂原子 (氧或氮) 的五元或六元环 (例如吡咯烷、吗啉、吡咯、哌啶和哌嗪), 其中该环任意地被 1 个或多个含有多达 3 个碳原子的烷基取代;

$R^{17}$  代表含有多达 6 个碳原子的直链或支链烷基;

$R^{21}$  代表卤原子;

含有多达 3 个碳原子的任意地被 1 个或多个卤原子取代的直链或支链烷基; 或

选自硝基、氰基、 $-S(O)_m R^7$  和  $-OR^7$  的基团;

$m$  代表 1、2 或 3; 和

$n$  代表 0、1 或 2。

在该第1实施方案中, 优选类型的式 (I) 的化合物是那些其中如下所代表的化合物:

R 代表:

含有多达 6 个碳原子的任意地被 1 个或多个卤原子取代的直链或支链烷基; 或

含有 3-6 个碳原子的任意地被 1 个或多个甲基取代的环烷基;

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  可以相同或不同, 分别代表:

氢或卤原子;

含有多达 6 个碳原子的任意地被 1 个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基;

含有多达 6 个碳原子的被基团  $-OR^6$  取代的直链或支链烷基;

任意地被可以相同或不同的 1-3 个基团  $R^{2'}$  取代的苯基;

或选自  $-COR^7$ 、氟基、硝基、 $-CO_2R^6$ 、 $-S(O)_nR^9$ 、 $-O(CH_2)_mOR^6$ 、 $-N(R^{1'})SO_2R^8$  和  $-OR^{6'}$  的基团;

$R^6$  和  $R^7$  可以相同或不同, 分别代表:

含有多达 6 个碳原子的任意地被 1 个或多个卤原子取代的直链或支链烷基;

或含有 3-6 个碳原子的环烷基;

$R^{6'}$  和  $R^9$  可以相同或不同, 分别代表:

含有多达 6 个碳原子的任意地被 1 个或多个卤原子取代的直链或支链烷基或链烯基;

含有 3-6 个碳原子的直链或支链炔基;

含有 3-6 个碳原子的环烷基;

$R^8$  代表:

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基或链烯基；

含有3-6个碳原子的直链或支链炔基；

含有3-6个碳原子的环烷基；或

任意地被可以相同或不同的1-3个 $R^{2'}$ 基团取代的苯基；

$R^{1'}$ 代表：

氢原子；或

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基或链烯基；

含有3-6个碳原子的直链或支链炔基；

或含有3-6个碳原子的环烷基；

$R^{2'}$ 代表：

卤原子；

含有多达3个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基；或

选自硝基、氟基、 $-S(O)_m$ 、 $R^7$ 或 $OR^7$ 的基团；

$m$ 代表2或3；和

$n$ 代表0、1或2。

在该第一实施方案中式 (I) 的更优选类型的化合物由那些如下所示的化合物组成：

$R$ 代表：

含有多达3个碳原子的直链或支链烷基；或

含有3或4个碳原子的任意地被甲基取代的环烷基；

$R^2$ 、 $R^3$ 、和 $R^4$ 可以相同或不同，分别代表：

氢、氯、溴或氟原子；或

含有多达4个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基；

含有多达4个碳原子的被基团  $-OR^6$  取代的直链或支链烷基；或选自  $-COR^7$ 、 $-CO_2R^6$ 、 $-S(O)_mR^9$ 、 $-O(CH_2)_nOR^6$ 、 $-N(R^{12})SO_2R^8$  和  $-OR^{6'}$  的基团；

$R^5$  代表氢原子；

$R^6$ 、 $R^7$  和  $R^9$  可以相同或不同，分别代表：

含有多达4个碳原子的任意地被1个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基；或

环丙基；

$R^{6'}$  和  $R^8$  可以相同或不同，分别代表：

含有多达4个碳原子的任意地被1个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基或链烯基；

含有3个或4个碳原子的直链或支链炔基；或

环丙基；

$R^{12}$  代表：

氢原子；

含有多达4个碳原子的任意地被1个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基或链烯基；

含有3或4个碳原子的直链或支链炔基；或

环丙基；

$m$  代表2或3；和

$n$  代表0、1或2。

在该第一实施方案中，式 (I) 的更优选类型的化合物由那些其中如下所表示的化合物组成：

R 代表甲基、乙基、异丙基、环丙基或 1-甲基环丙基；

$R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  可以相同或不同，分别代表：

氢、溴、氯或氟原子；或

含有多达 4 个碳原子的任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基或链烯基；

选自  $-COR^7$ 、 $-CO_2R^6$ 、 $-SR^9$ 、 $-O(CH_2)_mOR^6$ 、 $-OR^{6'}$  和  $-N(R^{1'2})SO_2R^8$  的基团；或

含有多达 4 个碳原子的被  $-OR^6$  取代的直链或支链烷基；

$R^5$  代表氢原子；

$R^6$ 、 $R^7$  和  $R^9$  可以相同或不同，分别代表含有多达 3 个碳原子的直链或支链烷基；

$R^{6'}$  代表：

含有多达 4 个碳原子的任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基；

含有 3 或 4 个碳原子的直链或支链链烯基或炔基；或

环丙基；

$R^8$  代表：

含有多达 3 个碳原子的任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基；或

任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的烯丙基；

$R^{1'2}$  代表：

氢原子；

含有多达3个碳原子的任意地被1个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基；或

任意地被1个或多个氯、氟或溴原子取代的烯丙基；m代表2或3。

在第二个实施方案中，本发明提供如下所示的式(I)的2-氟基-1,3-二酮衍生物

R代表：

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基；或

含有3-6个碳原子的任意地被1个或多个R<sup>7</sup>基团取代的环烷基；

R<sup>1</sup>代表氢原子；

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>可以相同或不同，分别代表：

氢原子；

卤原子；

含有多达6个碳原子的任意地被一个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基；

任意地被可以相同或不同的多达3个R<sup>21</sup>基团取代的苯基；

含有多达6个碳原子的被-OR<sup>6</sup>基团取代的直链或支链烷基；

选自硝基、氟基、-CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、-COR<sup>7</sup>、-S(O)<sub>q</sub>R<sup>9</sup>、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OR<sup>6</sup>、-N(R<sup>12</sup>)SO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>、-OR<sup>61</sup>、-OSO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>、-CONR<sup>10</sup>R<sup>15</sup>、和-(CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>)<sub>i</sub>-S(O)<sub>q</sub>R<sup>8</sup>的基团；

条件是R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup>中的至少1个代表-(CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>)<sub>i</sub>-S(O)<sub>q</sub>R<sup>8</sup>；

R<sup>6</sup>代表含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代

的直链或支链烷基、链烯基或炔基的；或

含有3-6个碳原子的环烷基；

$R^{6'}$  代表：

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基；

含有3-6个碳原子的环烷基；或

任意被可以相同或不同的1-5个 $R^{2'}$ 基团取代的苯基；

$R^7$  代表含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基；或

含有3-6个碳原子的环烷基；

$R^8$  代表：

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基；

含有3-6个碳原子的环烷基；

任意地被可以是相同或不同的1-5个 $R^{2'}$ 基团取代的苯基；或

$-NR^{10}R^{11}$ ；

$R^9$  代表：

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基；

含有3-6个碳原子的环烷基；

或任意地被可以是相同或不同的1-5个基团 $R^{2'}$ 取代的苯基；

$R^{10}$  代表：

氢原子；

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链

或支链烷基;

$R^{11}$  代表:

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基;

或选自  $-COR^7$ 、 $-CO_2R^7$  和  $-CONR^7R^{10}$  的基团;

其中  $R^{10}$  和  $R^{11}$  是基团  $-NR^{10}R^{11}$  的部分, 它们可以与它们连接的氮连到一起, 形成一个任意地环上有1个附加的杂原子(氧或氮)的五元或六元环(例如吡咯烷、吗啉、吡咯、哌啶和哌嗪), 其中该环任意地被1个或多个含有多达3个碳原子的烷基取代;

$R^{12}$  代表:

氢原子;

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基;

含有3-6个碳原子的环烷基;

任意地被可以是相同或不同的1-5个  $R^{21}$  基团取代的苯基;

或  $-OR^{17}$  基团;

$R^{13}$  和  $R^{14}$  可以相同或不同, 分别代表氢原子或含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基;

$R^{15}$  代表选自  $R^7$  和  $-OR^{17}$  的基团;

其中  $R^{10}$  和  $R^{15}$  是基团  $-CONR^{10}R^{15}$  的部分, 它们可以和与其相连的氮连到一起, 形成一个在环上任意地有1个附加的杂原子(氧或氮)的五元或六元环(例如吡咯烷、吗啉、吡咯、哌啶和哌嗪), 其中该环任意地被1个或多个含有多达3个碳原子的烷基取代;

$R^{17}$  代表含有多达6个碳原子的直链或支链烷基;

$R^{2'}$  代表卤原子;

含有多达 3 个碳原子的任意地被 1 个或多个卤原子取代的直链或支链烷基; 或

选自硝基、氰基、 $-S(O)_m R^7$  和  $-OR^7$  的基团;

$m$  代表 1、2 或 3;

$n$  代表 0、1 或 2';

$q$  代表 0、1 或 2; 和

$l$  代表整数 1-4; 其中  $l$  大于 1 时, 基团  $-(CR^{1'3}R^{1'4})-$  可以是相同或不同。

在该第二实施方案中, 优选的化合物类型是如下所代表的那些化合物: 其中:

$R$  代表:

含有多达 6 个碳原子的任意地被 1 个或多个卤原子取代的直链或支链烷基; 或

含有 3-6 个碳原子的任意地被 1 个或多个甲基取代的环烷基;

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  可以相同或不同, 分别代表:

氢原子或卤原子; 或

含有多达 6 个碳原子的任意地被 1 个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基;

含有多达 6 个碳原子的被  $-OR^6$  基团取代的直链或支链烷基; 或

选自  $-COR^7$ 、 $-CO_2R^6$ 、氰基、硝基、 $-O(CH_2)_m OR^6$ 、 $-OR^{6'}$ 、 $-N(R^{1'2})SO_2R^8$ 、 $-OSO_2R^8$ 、 $-S(O)_p R^9$  和  $-(CR^{1'3}R^{1'4})_l SO_q R^8$  的基团;

$R^6$  和  $R^7$  可以相同或不同, 分别代表:

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基；

或含有3或4个碳原子的环烷基；

$R^{6'}$  和  $R^9$  可以相同或不同，分别代表：

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基或链烯基；

含有3-6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链炔基；

含有3-6个碳原子的环烷基；

$R^8$  代表：

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基或链烯基；

含有3-6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链炔基；

含有3-6个碳原子的环烷基；或

任意地被可以是相同或不同的1-3个  $R^{2'}$  基团取代的苯基；

$R^{12}$  代表：

氢原子；

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基或链烯基；

含有3-6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链炔基；

含有3-6个碳原子的环烷基；

$R^{13}$  和  $R^{14}$  可以相同或不同，分别代表：

氢原子；或

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基；

$R^{2'}$  代表：

卤原子；

含有多达3个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基；或

选自硝基、氨基、 $-S(O)_m R^7$  和  $-OR^7$  的基团；

$m$  代表 2 或 3；

$n$  代表 0、1 或 2；

$q$  代表 0、1 或 2；和

$l$  代表 1 或 2。

在该第二个实施方案中，更优选类型的化合物由那些如下表示的化合物组成：

$R$  代表：

含有多达3个碳原子的直链或支链烷基；或

含有3或4个碳原子的任意地被1个或多个甲基取代的环烷基；

$R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  可以相同或不同，分别代表：

氢、氯、溴或氟原子；或

含有多达4个碳原子的任意地被1个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基或链烯基；

含有多达4个碳原子的直链或支链炔基；

含有多达4个碳原子的被  $-OR^6$  取代的直链或支链烷基；或

选自  $-\text{COR}^7$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^6$ 、 $-\text{S}(\text{O})_q\text{R}^9$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{OR}^6$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{1'2})\text{SO}_2$   
 $\text{R}^8$ 、 $-\text{OR}^{6'1}$ 、 $-(\text{CR}^{1'3}\text{R}^{1'4})$ 、 $\text{S}(\text{O})_q\text{R}^8$  和  $-\text{OSO}_2\text{R}^8$  的基团；

条件是  $\text{R}^2$ - $\text{R}^4$  基团中至少 1 个代表  $-(\text{CR}^{1'3}\text{R}^{1'4})$ 、 $-\text{S}(\text{O})_q\text{R}^8$ ；

$\text{R}^5$  代表氢原子；

$\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  和  $\text{R}^9$  可以相同或不同，分别代表：

含有多达 4 个碳原子的任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基；或

环丙基；

$\text{R}^{6'1}$  代表：

含有多达 4 个碳原子的任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基或链烯基；

含有 3 个或 4 个碳原子的直链或支链炔基；或

环丙基；

$\text{R}^{1'2}$  代表：

氢原子；或

含有多达 4 个碳原子的任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基或链烯基；

含有 3 个或 4 个碳原子的直链或支链烷基、或

环丙基；

$\text{R}^{1'3}$  和  $\text{R}^{1'4}$  可以相同或不同，分别代表：

氢原子；或

含有多达 3 个碳原子的直链或支链烷基；

$m$  代表 2 或 3；

$q$  代表 0、1 或 2；

q代表0、1或2;

t代表1

在该第二实施方案中,更优选类型的式(I)的化合物由那些如下所示的化合物组成:

R代表甲基、乙基、异丙基、环丙基或1-甲基环丙基;

$R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 可以相同或不同,分别代表:

氢、氯、溴或氟原子;

含有多达4个碳原子的任意地被1个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基或链烯基;

含有多达3个碳原子的被 $-OR^6$ 取代的直链或支链烷基;或

选自 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^6$ 、 $-SR^9$ 、 $-O(CH_2)_mOR^6$ 、 $-OR^{61}$ 、 $-N(R^{12})SO_2R^8$ 、 $-OSO_2R^8$ 和 $-(CR^{13}R^{14})_t-S(O)_qR^8$ 的基团;

条件是 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的至少1个基团代表 $-(CR^{13}R^{14})_t-S(O)_qR^8$ ;

$R^5$ 代表氢原子;

$R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 和 $R^9$ 可以相同或不同,分别代表:

含有多达3个碳原子的直链或支链烷基;

$R^{61}$ 代表:

含有多达4个碳原子的任意地被1个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基;

含有3个或4个碳原子的直链或支链链烯基或炔基;或

环丙基;

$R^{12}$ 代表:

氢原子;或

含有多达3个碳原子的任意地被1个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基；

任意地被1个或多个氯、溴或氟原子取代的烯丙基；

$R^{13}$ 和 $R^{14}$ 可以相同或不同，分别代表氢原子、甲基或乙基；

$m$ 代表2或3；

$q$ 代表0、1或2；和

$l$ 代表1。

在第三个实施方案中，本发明提供式(1)的2-氟基-1,3-二酮衍生物，其中：

$R$ 代表：

含有多达6个碳原子的任意地被一个或多个卤原子取代的直链或支链烷基；或

含有3-6个碳原子的任意地被1个或多个 $R^7$ 基团取代的环烷基；

$R^1$ 代表氢原子；

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 可以相同或不同，分别代表：

氢原子；

卤原子；

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基；

含有多达6个碳原子的被基团 $-OR^6$ 取代的直链或支链烷基；

选自硝基、氟基、 $-CO_2R^6$ 、 $-COR^7$ 、 $-S(O)_2R^9$ 、 $-O(CH_2)_mOR^6$ 、 $-CONR^{10}R^{15}$ 和 $-OR^{61}$ 的基团；

$R^6$ 代表：

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基；

含有3-6个碳原子的环烷基；

$R^{6'}$  代表：

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基；或

含有3-6个碳原子的环烷基；

$R^7$  代表含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基；或

含有3-6个碳原子的环烷基；

$R^9$  代表：

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基；

含有3-6个碳原子的环烷基；或

任意地被可以是相同或不同的1-5个基团  $R^{2'}$  取代的苯基；

$R^{10}$  代表：

氢原子；

含有多达6个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基；

$R^{15}$  代表选自  $R^7$  和  $-OR^{17}$  的基团；

其中  $R^{10}$  和  $R^{15}$  是基团  $-CONR^{10}R^{15}$  的部分，它们可以和与其相连的氮连到一起，形成一个在环上任意地有1个附加的杂原子（氧或氮）的五元或六元环（例如吡咯烷、吗啉、吡咯、哌啶和哌嗪），其中该环任意地被1个或多个含有多达3个碳原子的烷基取代；

$R^{15}$ 代表含有多达6个碳原子的直链或支链烷基;

$R^{21}$ 代表:

卤原子;

含有多达3个碳原子的任意地被1个或多个卤原子取代的直链或支链烷基; 或

选自硝基、氟基、 $-S(O)_m R^7$ 和 $-OR^7$ 的基团;

$m$ 代表1、2或3;

$n$ 代表0、1或2;

条件是 $R^2-R^4$ 的至少1个基团代表 $-S(O)_m R^9$ , 其中 $R^9$ 代表任意被1个-5个可以相同或不同的 $R^{21}$ 基团取代的苯基。

在该第三个实施方案中,  $R^2$ 优选地代表 $-S(O)_m R^9$ 。

在该第三个实施方案中, 优选类型的式(1)化合物是如下所代表的那些化合物:

$R$ 代表:

含有多达3个碳原子的任意地被1个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基; 或

含有3或4个碳原子的任意地被1个或多个甲基取代的环烷基;

$R^2$ 代表 $-S(O)_m R^9$ 或含有多达3个碳原子的直链或支链烷基;

$R^3$ 和 $R^4$ 可以相同或不同, 分别代表:

氢、溴、氯或氟原子; 或

含有多达4个碳原子的任意地被1个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基;

含有多达4个碳原子的被 $-OR^6$ 基团取代的直链或支链烷基; 或选自 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^6$ 、 $-S(O)_m R^9$ 、 $-O(CH_2)_n OR^6$ 和 $-OR^{6'}$ 的基团;

$R^5$  代表氢原子;

$R^6$  和  $R^7$  可以相同或不同, 分别代表:

含有多达 3 个碳原子的任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基; 或

环丙基;

$R^{6'}$  代表:

含有多达 4 个碳原子的任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基或链烯基;

含有 3 个或 4 个碳原子的直链或支链炔基; 或

含有 3 个或 4 个碳原子的环烷基;

$R^9$  代表:

任意地被 1-3 个可以相同或不同的  $R^{2'}$  基团取代的苯基;

含有多达 3 个碳原子的任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基; 或

含有 3 或 4 个碳原子的环烷基;

$R^{2'}$  代表:

氯、溴或氟原子; 或

含有多达 3 个碳原子的任意地被 1 个或多个氯、溴或氟原子取代的直链或支链烷基; 或

选自硝基、氰基或  $-OR^7$  的基团;

$\text{III}$  代表 2 或 3; 和

$\text{I}$  代表 0、1 或 2;

条件是  $R^2$ 、 $R^3$  或  $R^4$  中的至少 1 个代表  $-S(0) \cdot R^9$ , 其中  $R^9$  代表任意地被 1-3 个基团  $R^{2'}$  取代的苯基;  $R^2$  不是  $-S(0) \cdot R^9$ , 其中  $R^9$  代表任

意地被1-3个 $R^{2'}$ 取代的苯基, $R^2$ 代表含有多达3个碳原子的直链或地链烷基,或基团 $-S(O)_nR^9$ ,其中 $R^9$ 代表含有多达3个碳原子的烷基。

在本发明第三个实施方案中更优选的一类化合物包括如下化合物,其中:

$R$ 表示甲基、乙基、异丙基、环丙基或1-甲基环丙基;

$R^2$ 表示 $-S(O)_nR^9$ 或直链或支链的含多达3个碳原子的烷基;

$R^3$ 和 $R^4$ 可以是相同的或不同的,每个表示:

氢、氯、溴或氟原子;

含多达4个碳原子的直链或支链烷基;或

选自 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^6$ 、 $-S(O)_nR^9$ 和 $-OR^{6'}$ 的基团;

$R^5$ 表示氢原子;

$R^6$ 和 $R^7$ 可以是相同的或不同的,每个表示:

含多达3个碳原子的直链或支链烷基,或

环丙基;

$R^{6'}$ 表示:

含多达4个碳原子的被一个或多个氯、溴、或氟原子任意取代的直链或支链烷基,或

含3或4个碳原子的直链或支链烯基或炔基;或

环丙基;

$R^9$ 表示:

被1至3个基团 $R^{2'}$ 任意取代的苯基, $R^{2'}$ 可以是相同的或不同的;

含多达3个碳原子的被一个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基;

$R^{2'}$ 表示:

氯、溴或氟原子，或

甲基、甲氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、硝基或氨基；

$n$  表示 0、1 或 2；

其前提是， $R^2$ 、 $R^3$  或  $R^4$  中的至少一个表示基团  $-S(O)_mR^9$ ，其中  $R^9$  表示被 1 至 3 个基团  $R^{2'}$  任意取代的苯基，并且在  $R^2$  不是  $-S(O)_mR^9$  其中  $R^9$  表示被 1-3 个基团  $R^{2'}$  任意取代的苯基时， $R^2$  表示含多达 3 个碳原子的直链或支链烷基，或基团  $-S(O)_mR^9$ ，其中  $R^9$  表示含多达 3 个碳原子的直链或支链烷基。

在第四个实施方案中，本发明提供了式 (I) 的 2-氟基-1,3-二酮衍生物，其中：

$R$  表示：

含有多达 6 个碳原子的被 1 个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基；或

含有 3-6 个碳原子的被 1 个或多个  $R^7$  基团任意取代的环烷基；

$R^1$  表示氢原子；

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  可以是相同的或不同的，每个表示：

氢原子；

卤原子；

含多达 6 个碳原子的被 1 个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、链烯基或炔基；

含多达 6 个碳原子的被基团  $-OR^6$  取代的直链或支链烷基；

选自硝基、氨基、 $-CO_2R^6$ 、 $-COR^7$ 、 $-S(O)_mR^9$ 、 $-O(CH_2)_mOR^6$ 、 $-CONR^{10}R^{15}$  和  $-OR^{6'}$  的基团；

$R^6$  表示含多达 6 个碳原子的被 1 个或多个卤原子任意取代的直

链或支链烷基、烯基或炔基；或

含3至6个碳原子的环烷基；

$R^{6'}$ 表示：

含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、烯基、炔基；

含3至6个碳原子的环烷基；或

被1-5个基团 $R^{2'}$ 任意取代的苯基， $R^{2'}$ 可以是相同的或不同的；

$R^7$ 表示含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基；或

含3-6个碳原子的环烷基；

$R^9$ 表示：

含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基；

含3-6个碳原子的环烷基；或

被1-5个基团 $R^{2'}$ 任意取代的苯基， $R^{2'}$ 可以是相同的或不同的；

$R^{10}$ 表示氢或含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基；

$R^{15}$ 表示选自 $R^7$ 和 $-OR^{17}$ 的基团；

其中 $R^{10}$ 和 $R^{15}$ 是基团 $-CONR^{10}R^{15}$ 的部分，它们可以和与它们相连的氮原子一起形成一个五元或六元环，该环任意地含有一个其他的氧或氮的环杂原子（例如，吡咯烷、吗啉、吡咯、哌啶和哌嗪），其中该环任意地被1个或多个含有多达3个碳原子的烷基取代；

$R^{17}$ 表示含有多达6个碳原子的直链或支链烷基；

$R^{21}$ 表示

卤原子；

含多达3个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基；

或选自硝基、氰基、 $-S(O)_m R^7$ 和 $-OR^7$ 的基团；

$m$ 表示1、2或3；

$n$ 表示0、1或2；

其前提是，至少基团 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的1个表示 $-S(O)_m R^9$ ，其中 $R^9$ 表示除任意取代的苯基之外的基团；和至少基团 $R^2 \sim R^5$ 中的1个表示 $-OR^{6'}$ ，其中 $R^{6'}$ 表示被1-5个基团 $R^{2'}$ 任意取代的苯基， $R^{2'}$ 可以是相同的或不同的。

在该第四实施方案中， $R^2$ 优选地表示 $-OR^{6'}$ ，其中 $R^{6'}$ 表示被1-5个基团 $R^{2'}$ 任意取代的苯基；或 $-S(O)_m R^9$ ，其中 $R^9$ 表示除任意取代的苯基之外的基团。

在该第四实施方案中，式(I)的优选类型的化合物是如下化合物，其中：

$R$ 表示：

含多达3个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基；

含3-4个碳原子的被1个或多个甲基任意取代的环烷基；

$R^2$ 表示：

含多达4个碳原子的直链或支链烷基、烯基或炔基；或

选自 $-S(O)_m R^9$ 和 $-OR^{6'}$ 的基团；

$R^3$ 和 $R^4$ 可以是相同的或不同的，每个表示：

氢、氯、溴或氟原子；或

含多达4个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基；或

选自 $-\text{COR}^7$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^6$ 、 $-\text{S}(0)\text{R}^9$ 和 $-\text{OR}^{6'}$ 的基团；

$\text{R}^5$ 表示氢原子；

$\text{R}^6$ 和 $\text{R}^9$ 可以是相同的或不同的，每个表示：

含多达4个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基或烯基；或

环丙基；

$\text{R}^{6'}$ 表示：

含多达4个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基或烯基；

含3或4个碳原子的直链或支链炔基；

含3或4个碳原子的环烷基；或

被1-3个基团 $\text{R}^{2'}$ 任意取代的苯基， $\text{R}^{2'}$ 可以是相同的或不同的；

$\text{R}^7$ 表示含多达4个碳原子的被1个或多个氯、氟或溴原子任意取代的直链或支链烷基；

或环丙基；

$\text{R}^{2'}$ 表示：

氯、溴或氟原子；或

含多达3个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基；或

选自硝基、氰基和 $-\text{OR}^7$ 的基团；

$\text{R}^7$ 表示0、1或2；

其前提是，至少基团 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 中的1个表示 $-\text{S}(0)\text{R}^9$ 和至少

基团  $R^2-R^5$  中的一个表示  $-OR^{6'}$ ，基中  $R^{6'}$  表示被 1-3 个基团  $R^{2'}$  任意取代的苯基， $R^{2'}$  可以是相同的或不同的，并且在  $R^2$  不是  $-S(O)_2R^9$  或  $-OR^{6'}$  时， $R^2$  表示含多达 4 个碳原子的直链或支链烷基、烯基或炔基。

在该第四个实施方案中，更优选一类的化合物包括如下化合物，其中：

$R$  表示甲基、乙基、异丙基、环丙基或 1-甲基环丙基；

$R^2$  表示：

含多达 3 个碳原子的直链或支链烷基；

或选自  $-S(O)_2R^9$  和  $-OR^{6'}$  的基团；

$R^3$  和  $R^4$  可以是相同的或不同的，每个表示：

氢、氯、溴或氟原子；

含多达 4 个碳原子的被 1 个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基或烯基；或

选自  $-OR^{6'}$ 、 $-S(O)_2R^9$ 、 $-COR^7$  和  $-CO_2R^6$  的基团；

$R^5$  表示氢原子；

$R^{6'}$  表示：

含多达 3 个碳原子的被 1 个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基；

环丙基；或

被 1-3 个基团  $R^{2'}$  任意取代的苯基， $R^{2'}$  可以是相同的或不同的；

$R^6$ 、 $R^7$  和  $R^9$  可以是相同的或不同的，每个表示：

含多至 3 个碳原子的直链或支链烷基；或

环丙基；

$R^{2'}$  表示：

氯、溴或氟原子；或

选自甲基、甲氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、氟基或硝基的基团；和

$n$ 表示0、1或2；

其前提是，至少基团 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的一个表示 $-S(O)_nR^9$ 和至少 $R^2$ - $R^5$ 基团中的一个表示 $-OR^{6'}$ ，基中 $R^{6'}$ 表示被1-3个基团 $R^{2'}$ 任意取代的苯基， $R^{2'}$ 可以相同或不同，在 $R^2$ 不是 $-S(O)_nR^9$ 或 $-OR^{6'}$ 时， $R^2$ 表示含多达3个碳原子的直链或支链烷基。

在第五个实施方案中，本发明提供了式(1)的2-氟基-1,3-二酮衍生物，其中：

$R$ 表示：

含有多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基；或

含有3-6个碳原子的被1个或多个 $R^7$ 基团任意取代的环烷基；

$R^1$ 表示氢原子；

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 可以是相同的或不同的，每个表示：

氢原子；

卤原子；

含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基；

含多达6个碳原子的被基团 $-OR^6$ 取代的直链或支链烷基；

选自硝基、氟基、 $-CO_2R^6$ 、 $-COR^7$ 、 $-S(O)_nR^9$ 、 $-O(CH_2)_mOR^6$ 、 $-CONR^{10}R^{15}$ 和 $-OR^{6'}$ 的基团；

$R^6$ 表示含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直

链或支链烷基、烯基或炔基；或

含3至6个碳原子的环烷基；

$R^{6'}$ 表示：

含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基；

含3至6个碳原子的环烷基；

$R^7$ 表示含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基；或

含3-6个碳原子的环烷基；

$R^9$ 表示：

含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基；

含3-6个碳原子的环烷基；

$R^{10}$ 表示氢或含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基；

$R^{15}$ 表示选自 $R^7$ 和 $-OR^{17}$ 的基团；

其中 $R^{10}$ 和 $R^{15}$ 是基团 $-CONR^{10}R^{15}$ 的部分，它们可以和与它们相连的氮原子一起形成一个五元或六元环，该环任意地含有一个氧或氮的环杂原子（例如，吡咯烷、吗啉、吡咯、哌啶和哌嗪），其中该环任意地被1个或多个含有多达3个碳原子的烷基取代；

$R^{17}$ 表示含有多达6个碳原子的直链或支链烷基；

$R^{21}$ 表示：

卤原子；

含多达3个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支

链烷基；

或选自硝基、氟基、 $-S(O)_m R^7$  和  $-OR^7$  的基团；

$m$  表示 1、2 或 3；

$n$  表示 0、1 或 2；

其前提是，至少基团  $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  中的一个表示  $-S(O)_m R^9$ ，并且至少基团  $R^2$ - $R^5$  中的一个表示  $-OR^{6'}$ ，其中， $R^{6'}$  表示含 3-6 个碳原子的被 1 个或多个卤原子任意取代的直链或支链烯基或炔基。

在该第五实施方案中，式 (I) 的优选类的化合物是如下化合物，其中：

$R$  表示：

含多达 3 个碳原子的被 1 个或多个氯、溴、或氟原子任意取代的直链或支链烷基；

含 3-4 个碳原子的被 1 个或多个甲基任意取代的环烷基；

$R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  可以是相同的或不同的，每个表示：

氢、氯、溴或氟原子；或

含多达 4 个碳原子的被 1 个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基；或

选自  $-COR^7$ 、 $-S(O)_m R^9$ 、 $-CO_2 R^6$  和  $-OR^{6'}$  的基团；

$R^5$  表示氢原子；

$R^6$ 、 $R^7$  的  $R^9$  可以是相同的或不同的，每个表示：

含多达 4 个碳原子的被 1 个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基；或

环丙基；

$R^{6'}$  表示：

含多达4个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基；

或含3-4个碳原子的环烷基；

n表示0、1或2；

其前提是，至少基团 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的一个表示-S(O) $_n$ R $^9$ 和至少基团 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的一个表示-OR $^{6'}$ ，其中 $R^{6'}$ 表示含多达4个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烯基或炔基。

在该第五实施方案中，更优选的一类式(I)的化合物包括如下化合物，其中：

R表示甲基、乙基、异丙基、环丙基或1-甲基环丙基；

$R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 可以是相同的或不同的，每个表示：

氢、氯、溴或氟原子；

含多达4个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基或烯基；或

选自-S(O) $_n$ R $^9$ 、-OR $^{6'}$ 、-COR $^7$ 和-CO $_2$ R $^6$ 的基团；

$R^5$ 表示氢原子；

$R^{6'}$ 表示：

含多达4个碳原子的被一个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基或烯基；

含3或4个碳原子的直链或支链炔基；

$R^6$ 、 $R^7$ 和 $R^9$ 可以是相同的或不同的，每个表示：

含多达3个碳原子的直链或支链烷基；或

环丙基；

□表示0、1或2;

其前提是, 基团 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的一个表示 $-S(O)_m R^9$ , 并且基团 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的一个表示 $-OR^{6'}$ , 其中 $R^{6'}$ 表示含多达4个碳原子的被一个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烯基; 或 $R^{6'}$ 表示含3或4个碳原子的直链或支链炔基。

在第六个实施方案中, 本发明提供了式(I)的2-氟基-1,3-二酮衍生物, 其中:

R表示:

含有多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基; 或

含有3-6个碳原子的被1个或多个 $R^7$ 基团任意取代的环烷基;

$R^1$ 表示氢原子;

$R^2$ 表示:

含多达6个碳原子的直链或支链烷基、烯基或炔基; 或

$R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 可以是相同的或不同的, 每个表示:

氢原子;

卤原子;

含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基;

含多达6个碳原子的被基团 $-OR^6$ 取代的直链或支链烷基;

选自硝基、氟基、 $-CO_2R^6$ 、 $-COR^7$ 、 $-S(O)_m R^9$ 、 $-O(CH_2)_m OR^6$ 、 $-N(R^{1'2})SO_2R^8$ 、 $-OR^{6'}$ 、 $CONR^{1'0}R^{1'5}$ 和 $-OSO_2R^8$ 的基团;

其前提是, 至少基团 $R^2$ - $R^5$ 中的一个表示 $-OSO_2R^8$ , 在 $R^2$ 不是 $-OSO_2R^8$ 时,  $R^2$ 表示选自 $-S(O)_m R^9$ 和含多达6个碳原子的直链或支链

烷基、烯基或炔基的基团；

$R^6$  表示含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基；或

含3至6个碳原子的环烷基；

$R^{6'}$  表示：

含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、烯基、炔基；

含3至6个碳原子的环烷基；或

被1-5个基团  $R^{2'}$  任意取代的苯基， $R^{2'}$  可以是相同的或不同的；

$R^7$  表示含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基；或

含3-6个碳原子的环烷基；

$R^8$  表示：

含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基；

含3-6个碳原子的环烷基；

被1-5个基团  $R^{2'}$  任意取代的苯基， $R^{2'}$  可以是相同或不同的；或  
 $-NR^{10}R^{11}$ ；

$R^9$  表示：

含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基；

含3-6个碳原子的环烷基；或

被1-5个基团  $R^{2'}$  任意取代的苯基， $R^{2'}$  可以是相同的或不同的；

$R^{10}$  表示氢原子或含有多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任

意取代的直链或支链烷基；

$R^{11}$  表示：

含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基；

其中  $R^{10}$  和  $R^{11}$  是基团  $-NR^{10}R^{11}$  的部分，它们可以和与它们相连的氮原子一起形成一个五元或六元环，该环在环上任意地含有一个其他的氧或氮杂原子（例如，吡咯烷、吗啉、吡咯、哌啶和哌嗪），其中该环任意地被1个或多个含有多达3个碳原子的烷基取代；

$R^{12}$  表示：

氢原子；

含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基；

含3-6个碳原子的环烷基；

或基团  $-OR^{17}$ ；

$R^{15}$  表示选自  $R^7$  和  $-OR^{17}$  的基团；

其中  $R^{10}$  和  $R^{15}$  是基团  $-CONR^{10}R^{15}$  的部分，它们可以和与它们相连的氮原子一起形成一个五元或六元环，该环任意地含有一个氧或氮的环杂原子（例如吡咯烷、吗啉、吡咯、哌啶和哌嗪），其中该环任意地被1个或多个含有多达3个碳原子的烷基取代；

$R^{17}$  表示含有多达6个碳原子的直链或支链烷基；

$R^{21}$  表示：

卤原子；

含多达3个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基；

或选自硝基、氟基、 $-S(O)_m R^7$  和  $-OR^7$  的基团；

$m$  表示 1、2 或 3；和

$n$  表示 0、1 或 2。

在该第六实施方案中， $R^2$  优选表示  $-OSO_2 R^8$  或  $-S(O)_m R^9$ 。

在该第六实施方案中，优选类的式 (I) 的化合物是如下化合物，其中：

$R$  表示：

含有多达 6 个碳原子的被 1 个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基；或

含有 3-6 个碳原子的被 1 个或多个甲基任意取代的环烷基；

$R^2$  表示：

含多达 6 个碳原子的直链或支链烷基、烯基或炔基；

或选自  $-OSO_2 R^8$  和  $-S(O)_m R^9$  的基团；

$R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  可以是相同的或不同的，每个表示：

氢原子或卤原子；或

含多达 6 个碳原子的被 1 个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基；

含多达 6 个碳原子的被基团  $-OR^6$  取代的直链或支链烷基；或

选自  $-COR^7$ 、 $CO_2 R^6$ 、氟基、硝基、 $-O(CH_2)_m OR^6$ 、 $-OR^{6'}$ 、 $-N(R^{1'2})SO_2 R^8$ 、 $-S(O)_m R^9$  和  $-OSO_2 R^8$  的基团；

$R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$  和  $R^{1'2}$  可以是相同或不同的，每个表示：

含多达 6 个碳原子的被 1 个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基；

或含 3 或 4 个碳原子的环烷基；

$R^{6'}$  表示:

含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基或烯基;

含3-6个碳原子的直链或支链炔基; 或

含3-6个碳原子的环烷基;

$R^8$  表示:

含多达4个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基;

含3或4个碳原子的环烷基; 或

被1-3个基团  $R^{2'}$  任意取代的苯基,  $R^{2'}$  可以是相同或不同的,

$R^{2'}$  表示:

卤原子;

含多达3个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基;

或选自硝基、氰基、 $-S(O)_R^7$  和  $-OR^7$  的基团;

$\equiv$  表示2或3; 和

$\equiv$  表示0、1或2。

在该第六实施方案中, 式 (I) 的更优选类的化合物是如下化合物, 其中:

R 表示:

含多达3个碳原子的直链或支链烷基;

含3或4个碳原子的被1个或多个甲基任意取代的环烷基;

$R^2$  表示:

含多达4个碳原子的直链或支链烷基、烯基或炔基; 或

选自  $-\text{OSO}_2\text{R}^8$  和  $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^9$  的基团;

$\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  和  $\text{R}^5$  可以是相同的或不同的, 每个表示:

氢、氯、溴或氟原子; 或

含多达 4 个碳原子的被 1 个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基; 或

选自  $-\text{CO}_2\text{R}^6$ 、 $-\text{COR}^7$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^9$ 、 $-\text{OR}^{6'}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{1'2})\text{SO}_2\text{R}^8$  和  $-\text{OSO}_2\text{R}^8$  的基团;

$\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^9$  和  $\text{R}^{1'2}$  可以是相同的或不同的, 每个表示:

含多达 3 个碳原子的被 1 个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基, 或

环丙基;

$\text{R}^{6'}$  表示:

含多达 4 个碳原子的被 1 个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基或烯基;

含 3 或 4 个碳原子的直链或支链炔基;

含 3 个或 4 个碳原子的环烷基;

$\text{R}^8$  表示:

含多达 3 个碳原子的直链或支链烷基; 或

含 3 或 4 个碳原子的环烷基;

被 1-3 个基团  $\text{R}^{2'}$  任意取代的苯基环,  $\text{R}^{2'}$  可以相同或不同;

$\text{R}^{2'}$  表示:

氯、溴或氟原子, 或选自硝基、氰基、甲基、甲氧基、三氟甲基和三氟甲氧基的基团;

$\square$  表示 0、1 或 2。

在该第六实施方案中，更优选的一类化合物包括如下化合物，其中：

R表示：

甲基、乙基、异丙基、环丙基或1-甲基环丙基；

R<sup>2</sup>表示：

含多达4个碳原子的直链或支链烷基、烯基或炔基；

或选自-OSO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>和-S(O)<sub>n</sub>R<sup>9</sup>的基团；

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>可以相同或不同，每个表示：

氢、氯、溴或氟原子；

含多达4个碳原子的被一个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基或烯基；

或选自-S(O)<sub>n</sub>R<sup>9</sup>、-OR<sup>6'</sup>、-COR<sup>7</sup>、-CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>和-OSO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>的基团；

R<sup>6'</sup>表示：

含多达3个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基；

含1或4个碳原子的直链或支链烯基或炔基；

或环丙基；

R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>和R<sup>9</sup>可以相同或不同，每个表示：

含多达3个碳原子的直链或支链烷基，或

环丙基；和

n表示0、1或2。

在第七个实施方案中，本发明提供了式(I)的2-氟基-1,3-二酮衍生物，其中：

R表示：

含有多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基；或

含有3-6个碳原子的被1个或多个 $R^7$ 基团任意取代的环烷基；

$R^1$ 表示氢原子；

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 可以是相同或不同的，每个表示：

氢原子；

卤原子；

含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基；

含多达6个碳原子的被基团 $-OR^6$ 取代的直链或支链烷基；

选自硝基、氰基、 $-CO_2R^6$ 、 $-COR^7$ 、 $-S(O)_nR^9$ 、 $-O(CH_2)_mOR^6$ 、 $-CONR^{10}R^{15}$ 和 $-OR^{6'}$ 的基团；

$R^6$ 表示含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基；或

含3或4个碳原子的环烷基；

$R^{6'}$ 表示：

含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、烯基、炔基；

含3或4个碳原子的环烷基；或

$R^7$ 表示含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基；或

含3或4个碳原子的环烷基；

$R^9$ 表示：

含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支

链烷基、烯基或炔基；

含3或4个碳原子的环烷基；或

被1-5个基团 $R^{2'}$ 任意取代的苯基， $R^{2'}$ 可以是相同的或不同的；

$R^{1'}$ 表示氢或含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基；

$R^{15}$ 表示选自 $R^7$ 和 $-OR^{17}$ 的基团；

其中 $R^{1'}$ 和 $R^{15}$ 是基团 $-CONR^{1'0}R^{15}$ 的部分，它们可以和与它们相连的氮原子一起形成一个五元或六元环，该环任意地含有一个氧或氮的环杂原子（例如，吡咯烷、吗啉、吡咯、哌啶和哌嗪），其中该环任意地被1个或多个含有多达3个碳原子的烷基取代；

$R^{17}$ 表示含有多达6个碳原子的直链或支链烷基；

$R^{2'}$ 表示

卤原子；

含多达3个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基；

或选自硝基、氰基、 $-S(O)_m R^7$ 和 $-OR^7$ 的基团；

$m$ 表示1、2或3；

$n$ 表示0、1或2；

其前提是，至少基团 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的一个表示 $-S(O)_n R^9$ ，其中 $R^9$ 表示含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基；和

至少基团 $R^2$ - $R^5$ 中的一个表示含多达6个碳原子的被1个或多个卤原子任意取代的直链或支链烯基或炔基。

在该第七实施方案中，式(I)的优选类型的化合物是如下化合

物, 其中:

R表示:

含多达3个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基;

含3或4个碳原子的被1个或多个甲基任意取代的环烷基;

$R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 可以是相同的或不同的, 每个表示:

氢、氯、溴或氟原子; 或

含多达4个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基;

含多达4个碳原子的被 $-OR^6$ 取代的直链或支链烷基;

选自 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^6$ 、 $-S(O)_nR^9$ 、 $-O(CH_2)_mOR^6$ 和 $-OR^{6'}$ 的基团;

$R^5$ 表示氢原子;

$R^6$ 和 $R^7$ 可以是相同的或不同的, 每个表示:

含多达4个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基, 或

环丙基;

$R^{6'}$ 表示:

含多达4个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基或烯基;

含3或4个碳原子的直链或支链炔基, 或

含3或4个碳原子的环烷基;

$R^9$ 表示:

含多达4个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基;

含3或4个碳原子的环烷基；或

被1-3个基团 $R^{2'}$ 任意取代的苯基， $R^{2'}$ 可以相同或不同；

$R^{2'}$ 表示：

氯、溴或氟原子；

含多达3个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基；或

选自硝基、氰基和 $-OR^7$ 的基团；

$m$ 表示2或3；

$n$ 表示0、1或2；

其前提是，至少基团 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的一个表示 $-S(O)_nR^9$ ；和

至少基团 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的一个表示含多达4个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烯基或炔基。

在该第七实施方案中，更优选的一类式(I)的化合物包括如下化合物，其中：

$R$ 表示：

甲基、乙基、异丙基、环丙基或1-甲基环丙基；

$R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 可相同或不同，每个表示：

氢、氯、溴或氟原子；或

含多达4个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基、烯基或炔基；

选自 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^6$ 、 $-S(O)_nR^9$ 和 $-OR^{6'}$ 的基团；

$R^5$ 表示氢原子；

$R^6$ 和 $R^7$ 可相同或不同，每个表示：

含多达3个碳原子的直链或支链烷基；或

环丙基;

$R^{6'}$  表示:

含多达4个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的直链或支链烷基或烯基;

含3或4个碳原子的直链或支链炔基, 或

环丙基;

$R^9$  表示:

含多达3个碳原子的直链或支链烷基; 或

环丙基;

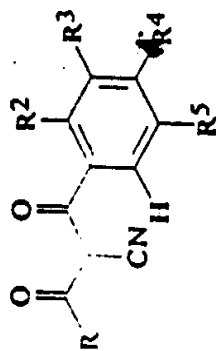
$\square$  表示 0、1 或 2;

其前提是,

至少基团  $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  中的一个表示  $-S(0)$ 、 $R^9$ ; 和

至少基团  $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  中的一个表示含多达4个碳原子的被1个或多个氯、溴或氟原子任意取代的烯基或炔基。

式 (I) 包含的特定化合物的实例包括如下:



化合物

| 编号 | R   | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>                                     | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup> | mp (°C)   |
|----|-----|---|--|---|----------------|-----------|
| 1  | cPr | Cl  | H  | SO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>                      | H              | 124.5-126 |
| 2  | cPr | CF <sub>3</sub>   | H  | SO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>                      | H              | 147-153.8 |
| 3  | cPr | SO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>                        | H  | Cl  | H              |           |
| 4  | cPr | SO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>                        | H  | CF <sub>3</sub>                                       | H              |           |
| 5  | cPr | SO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>                        | H  | Br  | H              |           |
| 6  | cPr | SO <sub>2</sub> NEt <sub>2</sub>                        | H  | CF <sub>3</sub>                                       | H              |           |
| 7  | cPr | SO <sub>2</sub> N(Me)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>    | H  | CF <sub>3</sub>                                       | H              |           |
| 8  | cPr | SO <sub>2</sub> N(Me)-cPr                               | H  | CF <sub>3</sub>                                       | H              |           |
| 9  | cPr | SO <sub>2</sub> N(Et)CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | H  | Cl  | H              |           |
| 10 | cPr | CF <sub>3</sub>   | H  | Cl  | H              |           |
| 11 | cPr | CF <sub>3</sub>   | H  | SO <sub>2</sub> NIIme                                 | H              |           |
| 12 | cPr | CF <sub>3</sub>   | H  | SO <sub>2</sub> N(Et)CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> | H              |           |
| 13 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me                                 | H  | SO <sub>2</sub> N(Me)-环己基                             | H              |           |
| 14 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me                                 | Br   | NO <sub>2</sub>                                       | H              | 203-205   |
| 15 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me                                 | Br   | Br  | H              |           |
| 16 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me                                 | Cl   | Cl  | H              |           |
| 17 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me                                 | F  | Br  | H              |           |
| 18 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me                                 | OMe  | F   | H              |           |
| 19 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me                                 | OEt  | Cl  | H              |           |
| 20 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me                                 | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                     | Cl  | H              |           |
| 21 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me                                 | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OMe | Cl  | H              |           |
|    |     |   | CH <sub>2</sub> OMe                                | Cl  | H              |           |

化合物

| 编号 | R                                 | R <sup>2</sup>          | R <sup>3</sup>                         | R <sup>4</sup>   | R <sup>5</sup> | mp (°C)     |
|----|-----------------------------------|-------------------------|--|------------------|----------------|-------------|
| 22 | cPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | CH <sub>2</sub> SMc                    | Cl               | H              |             |
| 23 | cPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OEt   | Cl               | H              |             |
| 24 | cPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | CH <sub>2</sub> SEt                    | Cl               | H              |             |
| 25 | cPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H                                      | CF <sub>3</sub>  | H              |             |
| 26 | Me                                | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H                                      | CF <sub>3</sub>  | H              |             |
| 27 | Et                                | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H                                      | CF <sub>3</sub>  | H              |             |
| 28 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H                                      | CF <sub>3</sub>  | H              |             |
| 29 | cPr-1-Me                          | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H                                      | CF <sub>3</sub>  | H              |             |
| 30 | cPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H                                      | Cl               | H              |             |
| 31 | iPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H                                      | Cl               | H              |             |
| 32 | cPr-1-Me                          | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H                                      | Cl               | H              | 127.8-128.8 |
| 33 | cPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H                                      | Cl               | H              |             |
| 34 | iPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H                                      | OCF <sub>3</sub> | H              |             |
| 35 | cPr-1-Me                          | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H                                      | OCF <sub>3</sub> | H              |             |
| 36 | cPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H                                      | OCF <sub>3</sub> | H              |             |
| 37 | cPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H                                      | OCF <sub>3</sub> | H              |             |
| 38 | cPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H                                      | OCF <sub>3</sub> | H              |             |
| 39 | cPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H                                      | OCF <sub>3</sub> | H              |             |
| 40 | cPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H                                      | OCF <sub>3</sub> | H              |             |
| 41 | cPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | OCCH <sub>2</sub> CClH                 | Cl               | H              |             |
| 42 | cPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | OCCH <sub>2</sub> ClH-ClH <sub>2</sub> | Cl               | H              |             |
| 43 | iPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | SMc                                    | Cl               | H              |             |
| 44 | Me                                | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | SMc                                    | Cl               | H              |             |
| 45 | Et                                | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | SMc                                    | Cl               | H              |             |
| 46 | cPr-1-Me                          | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | SMc                                    | Cl               | H              |             |
| 47 | cPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | SO <sub>2</sub> Me                     | Cl               | H              |             |
| 48 | cPr                               | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | Cl                                     | SMc              | H              |             |

化合物

| 编号 | R   | R <sup>2</sup>          | R <sup>3</sup>                                     | R <sup>4</sup>                 | R <sup>5</sup> | mp (°C)     |
|----|-----|-------------------------|--|--------------------------------|----------------|-------------|
| 49 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | Cl   | SO <sub>2</sub> Me             | II             |             |
| 50 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | CH <sub>3</sub>                                    | SMe                            | II             |             |
| 51 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>                | Cl                             | II             |             |
| 52 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H  | Cl                             | F              |             |
| 53 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H  | F                              | F              |             |
| 54 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H  | SMe                            | F              |             |
| 55 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H  | CF <sub>3</sub>                | F              |             |
| 56 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | II   | OCF <sub>3</sub>               | F              |             |
| 57 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | II   | SO <sub>2</sub> Me             | II             |             |
| 58 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | II   | S(O)Me                         | II             |             |
| 59 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | II   | SMe                            | II             |             |
| 60 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | II   | OCl <sub>3</sub>               | II             |             |
| 61 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | II   | Me                             | II             |             |
| 62 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | II   | F                              | II             | 106-108     |
| 63 | cPr | Me                      | II   | N(Me)SO <sub>2</sub> Me        | II             |             |
| 64 | cPr | Cl                      | II   | N(Me)SO <sub>2</sub> Me        | II             |             |
| 65 | cPr | Br                      | OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Me | N(Me)SO <sub>2</sub> Me        | II             | 115.8-116.6 |
| 66 | cPr | Br                      | CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Me                  | N(Me)SO <sub>2</sub> Me        | II             |             |
| 67 | cPr | Br                      | CH <sub>2</sub> SMe                                | N(Me)SO <sub>2</sub> Me        | II             |             |
| 68 | cPr | Cl                      | II   | N(Me)SO <sub>2</sub> Me        | II             |             |
| 69 | cPr | Cl                      | II   | N(Me)SO <sub>2</sub> Ph        | II             |             |
| 70 | cPr | Cl                      | II   | N(Me)SO <sub>2</sub> (Ph-4-Me) | II             |             |
| 71 | cPr | Cl                      | II   | N(Me)SO <sub>2</sub> (Ph-4-Cl) | II             |             |
| 72 | cPr | Cl                      | II   | N(Et)SO <sub>2</sub> (Ph-4-Me) | II             |             |
| 73 | cPr | CF <sub>3</sub>         | II   | N(Me)SO <sub>2</sub> Me        | II             |             |
| 74 | cPr | SO <sub>2</sub> Me      | II   | N(Me)SO <sub>2</sub> Me        | II             |             |
| 75 | cPr | SMe                     | II   | N(Me)SO <sub>2</sub> Me        | II             |             |
|    |     | S(O)Me                  | II   | N(Me)SO <sub>2</sub> Me        | II             |             |

化合物

| 编号  | R   | R <sup>2</sup>   | R <sup>3</sup> | R <sup>3</sup>                      | R <sup>4</sup>          | R <sup>5</sup> | mp (°C)     |
|-----|-----|--|----------------|-------------------------------------|-------------------------|----------------|-------------|
| 103 | cPr | SMe  |                | OMe                                 | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H              |             |
| 104 | cPr | SMe  |                | Cl                                  | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H              |             |
| 105 | cPr | SMe  |                | Me                                  | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H              |             |
| 106 | cPr | SMe  |                | Br                                  | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H              |             |
| 107 | cPr | SMe  |                | C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub> | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H              |             |
| 108 | cPr | SMe  |                | CH=CH <sub>2</sub>                  | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H              |             |
| 109 | cPr | N(Et)SO <sub>2</sub> Me  |                | H                                   | Cl                      | H              | 120-122     |
| 110 | cPr | N(Et)SO <sub>2</sub> Me  |                | H                                   | CF <sub>3</sub>         | H              | 101.5-103.8 |
| 111 | cPr | N(Et)SO <sub>2</sub> Me  |                | H                                   | SMe                     | H              |             |
| 112 | cPr | N(Et)SO <sub>2</sub> Me  |                | H                                   | Br                      | H              |             |
| 113 | cPr | N(cPr)SO <sub>2</sub> Me   |                | H                                   | Cl                      | H              |             |
| 114 | cPr | N(cPr)SO <sub>2</sub> Me   |                | H                                   | CF <sub>3</sub>         | H              |             |
| 115 | cPr | N(cPr)SO <sub>2</sub> Me   |                | H                                   | SMe                     | H              |             |
| 116 | cPr | N(cPr)SO <sub>2</sub> Me   |                | H                                   | Br                      | H              |             |
| 117 | cPr | N(Et)SO <sub>2</sub> Et  |                | H                                   | Cl                      | H              |             |
| 118 | cPr | N(Et)SO <sub>2</sub> Et  |                | H                                   | CF <sub>3</sub>         | H              |             |
| 119 | cPr | N(Et)SO <sub>2</sub> Et  |                | H                                   | SMe                     | H              |             |
| 120 | cPr | N(Et)SO <sub>2</sub> Et  |                | H                                   | Br                      | H              |             |
| 121 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> -cPr  |                | H                                   | CF <sub>3</sub>         | H              |             |
| 122 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> -环戊基  |                | H                                   | CF <sub>3</sub>         | H              |             |
| 123 | cPr | N(Cl <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )SO <sub>2</sub> Me                  |                | H                                   | CF <sub>3</sub>         | H              |             |
| 124 | cPr | N(Cl <sub>2</sub> Cl <sub>1</sub> =Cl <sub>1</sub> )SO <sub>2</sub> Me |                | H                                   | CF <sub>3</sub>         | H              |             |
| 125 | cPr | N(Cl <sub>2</sub> Cl <sub>1</sub> =Cl <sub>2</sub> )SO <sub>2</sub> Me |                | H                                   | CF <sub>3</sub>         | H              |             |
| 126 | cPr | N(Ph)SO <sub>2</sub> Me  |                | H                                   | CF <sub>3</sub>         | H              |             |
| 127 | cPr | N(Ph-4-Cl)SO <sub>2</sub> Me   |                | H                                   | CF <sub>3</sub>         | H              |             |
| 128 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me  |                | H                                   | Cl                      | Cl             |             |
| 129 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me  |                | H                                   | Me                      | Cl             |             |

化合物

| 编号  | R   | R <sup>2</sup>                  | R <sup>3</sup>          | R <sup>4</sup>                                       | R <sup>5</sup> | mp (°C) |
|-----|-----|---------------------------------|-------------------------|--|----------------|---------|
| 76  | cPr | NO <sub>2</sub>                 | H                       | N(Me)SO <sub>2</sub> Me                              | H              | 133-134 |
| 77  | cPr | Br                              | H                       | N(Me)SO <sub>2</sub> Me                              | H              |         |
| 78  | cPr | OMe                             | H                       | N(Me)SO <sub>2</sub> Me                              | H              |         |
| 79  | cPr | CF <sub>3</sub>                 | H                       | NHSO <sub>2</sub> Et                                 | H              |         |
| 80  | cPr | Me                              | H                       | NHSO <sub>2</sub> Et                                 | H              |         |
| 81  | cPr | CF <sub>3</sub>                 | H                       | NHSO <sub>2</sub> Me                                 | H              |         |
| 82  | cPr | Me                              | H                       | NHSO <sub>2</sub> Me                                 | H              |         |
| 83  | cPr | Me                              | H                       | NHSO <sub>2</sub> Me                                 | H              |         |
| 84  | cPr | Cl                              | H                       | NHSO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | H              |         |
| 85  | cPr | Cl                              | H                       | NHSO <sub>2</sub> -cPr                               | H              | 146-152 |
| 86  | cPr | SMe                             | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | NHSO <sub>2</sub> Me                                 | H              |         |
| 87  | cPr | SMe                             | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | CF <sub>3</sub>                                      | H              |         |
| 88  | cPr | SMe                             | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | Cl   | H              |         |
| 89  | cPr | SMe                             | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | Br   | H              |         |
| 90  | cPr | SMe                             | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | Me   | H              |         |
| 91  | cPr | SMe                             | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | OCF <sub>3</sub>                                     | H              |         |
| 92  | cPr | SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | Cl   | H              |         |
| 93  | cPr | S(O)Me                          | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | Cl   | H              |         |
| 94  | cPr | Cl                              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | Cl   | H              |         |
| 95  | cPr | Cl                              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | Cl   | H              |         |
| 96  | cPr | Cl                              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | CF <sub>3</sub>                                      | H              |         |
| 97  | cPr | Cl                              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | SMe  | H              |         |
| 98  | cPr | Me                              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | OMe  | H              |         |
| 99  | cPr | Me                              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | Me   | H              |         |
| 100 | cPr | CF <sub>3</sub>                 | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | SMe  | H              |         |
| 101 | cPr | CF <sub>3</sub>                 | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | Cl   | H              |         |
| 102 | cPr | CF <sub>3</sub>                 | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | SMe  | H              |         |
|     |     |                                 |                         | Cl   | H              |         |

化合物

| 编号  | R        | R <sup>2</sup>   | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup>                       | R <sup>5</sup>                        | mp (°C) |
|-----|----------|--|----------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------|
| 130 | cPr      | N(Me)SO <sub>2</sub> Me                                      | H              | Cl                                   | OMe                                   |         |
| 131 | cPr      | N(Me)SO <sub>2</sub> Me                                      | H              | Cl                                   | OCH <sub>2</sub> Cl = CH <sub>2</sub> |         |
| 132 | cPr      | N(Me)SO <sub>2</sub> Me                                      | H              | CF <sub>3</sub>                      | Cl                                    |         |
| 133 | cPr      | N(Me)SO <sub>2</sub> Me                                      | H              | Cl                                   | SMe                                   |         |
| 134 | cPr      | N(Me)SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH = CH <sub>2</sub>    | H              | CF <sub>3</sub>                      | H                                     |         |
| 135 | cPr      | N(Me)SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(Cl) = CH <sub>2</sub> | H              | CF <sub>3</sub>                      | H                                     |         |
| 136 | cPr      | N(Me)SO <sub>2</sub> Ph                                      | H              | CF <sub>3</sub>                      | H                                     |         |
| 137 | cPr      | N(Me)SO <sub>2</sub> (Ph-4-Cl)                               | H              | CF <sub>3</sub>                      | H                                     |         |
| 138 | cPr      | N(Me)SO <sub>2</sub> (Ph-4-Me)                               | H              | CF <sub>3</sub>                      | H                                     |         |
| 139 | cPr      | N(Me)SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CCl                     | H              | CF <sub>3</sub>                      | H                                     |         |
| 140 | cPr      | N(Me)SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                         | H              | Cl                                   | H                                     |         |
| 141 | cPr      | N(Me)SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                         | H              | CF <sub>3</sub>                      | H                                     |         |
| 142 | cPr      | SMe  | Cl             |                                      |                                       |         |
| 143 | cPr      | CF <sub>3</sub>  | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> |                                       |         |
| 144 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe  | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> |                                       |         |
| 145 | iPr      | CH <sub>2</sub> SMe  | H              | Cl                                   |                                       |         |
| 146 | Me       | CH <sub>2</sub> SMe  | H              | Cl                                   |                                       |         |
| 147 | cPr-1-Me | CH <sub>2</sub> SMe  | H              | Cl                                   |                                       |         |
| 148 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe  | H              | CF <sub>3</sub>                      |                                       |         |
| 149 | iPr      | CH <sub>2</sub> SMe  | H              | CF <sub>3</sub>                      |                                       |         |
| 150 | Me       | CH <sub>2</sub> SMe  | H              | CF <sub>3</sub>                      |                                       |         |
| 151 | cPr-1-Me | CH <sub>2</sub> SMe  | H              | CF <sub>3</sub>                      |                                       |         |
| 152 | cPr      | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me                           | H              | CF <sub>3</sub>                      |                                       |         |
| 153 | iPr      | CH <sub>2</sub> SMe  | H              | Br                                   |                                       | 108     |
| 154 | Me       | CH <sub>2</sub> SMe  | H              | Br                                   |                                       |         |
| 155 | cPr-1-Me | CH <sub>2</sub> SMe  | H              | Br                                   |                                       |         |
| 156 | iPr      | CH <sub>2</sub> SMe  | H              | Br                                   |                                       |         |

化合物

| 编号  | R        | R <sup>2</sup>         | R <sup>3</sup>                       | R <sup>4</sup>          | R <sup>5</sup> | mp (°C) |
|-----|----------|------------------------|--------------------------------------|-------------------------|----------------|---------|
| 157 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | H                                    | Me                      | H              |         |
| 158 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | H                                    | OMe                     | H              |         |
| 159 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | H                                    | OCF <sub>3</sub>        | H              |         |
| 160 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | H                                    | NO <sub>2</sub>         | H              |         |
| 161 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | H                                    | CN                      | H              |         |
| 162 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | Cl                                   | Cl                      | H              |         |
| 163 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | Br                                   | Br                      | H              |         |
| 164 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | OMe                                  | Cl                      | H              |         |
| 165 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | OEt                                  | Cl                      | H              |         |
| 166 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe | Cl                      | H              |         |
| 167 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | CH <sub>2</sub> OMe                  | Cl                      | H              |         |
| 168 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | Cl                      | H              |         |
| 169 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | N(Me)SO <sub>2</sub> Et              | Cl                      | H              |         |
| 170 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | H                                    | CF <sub>3</sub>         | H              |         |
| 171 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | CO <sub>2</sub> Me                   | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H              |         |
| 172 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | CO <sub>2</sub> Me                   | Cl                      | H              |         |
| 173 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | CO <sub>2</sub> Et                   | CF <sub>3</sub>         | H              |         |
| 174 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe    | CO <sub>2</sub> Et                   | Cl                      | H              |         |
| 175 | cPr      | CH <sub>2</sub> S(O)Me | H                                    | CF <sub>3</sub>         | H              |         |
| 176 | cPr      | CH <sub>2</sub> S(O)Me | H                                    | Cl                      | H              |         |
| 177 | cPr      | CH <sub>2</sub> S(O)Me | H                                    | CF <sub>3</sub>         | H              |         |
| 178 | cPr      | CH <sub>2</sub> S(O)Me | H                                    | Br                      | H              |         |
| 179 | cPr      | CH <sub>2</sub> S(O)Me | H                                    | Me                      | H              |         |
| 180 | cPr      | CH <sub>2</sub> S(O)Me | H                                    | OMe                     | H              |         |
| 181 | cPr      | CH <sub>2</sub> S(O)Me | Cl                                   | OCF <sub>3</sub>        | H              |         |
| 182 | Me       | CH <sub>2</sub> S(O)Me | Cl                                   | Cl                      | H              |         |
| 183 | cPr-1-Me | CH <sub>2</sub> S(O)Me | Cl                                   | Cl                      | H              |         |

化合物

| 编号  | R   | R <sup>2</sup>                     | R <sup>3</sup>        | R <sup>4</sup>   | R <sup>5</sup> | mp (°C) |
|-----|-----|------------------------------------|-----------------------|------------------|----------------|---------|
| 184 | iPr | CH <sub>2</sub> S(O)Me             | Cl                    | Cl               | H              |         |
| 185 | cPr | CH <sub>2</sub> S(O)Me             | Br                    | Br               | H              |         |
| 186 | cPr | CH <sub>2</sub> S(O)Me             | OMe                   | Cl               | H              |         |
| 187 | cPr | CH <sub>2</sub> S(O)Me             | OEt                   | Cl               | H              |         |
| 188 | cPr | CH <sub>2</sub> S(O)Me             | CO <sub>2</sub> Me    | Cl               | H              |         |
| 189 | cPr | CH <sub>2</sub> S(O)Me             | CO <sub>2</sub> Me    | CF <sub>3</sub>  | H              |         |
| 190 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | H                     | Cl               | H              |         |
| 191 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | C(O)Me                | Cl               | H              |         |
| 192 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | C(Me)=CH <sub>2</sub> | Cl               | H              |         |
| 193 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | H                     | CF <sub>3</sub>  | H              |         |
| 194 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | H                     | Br               | H              |         |
| 195 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | H                     | Me               | H              |         |
| 196 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | H                     | OMe              | H              |         |
| 197 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | H                     | OCF <sub>3</sub> | H              |         |
| 198 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | Cl                    | Cl               | H              |         |
| 199 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | Br                    | Br               | H              |         |
| 200 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | OMe                   | Cl               | H              |         |
| 201 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | OEt                   | Cl               | H              |         |
| 202 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | CO <sub>2</sub> Me    | Cl               | H              |         |
| 203 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | CO <sub>2</sub> Et    | CF <sub>3</sub>  | H              |         |
| 204 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | CO <sub>2</sub> Me    | CF <sub>3</sub>  | H              |         |
| 205 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | C(O)NMe <sub>2</sub>  | Cl               | H              |         |
| 206 | cPr | CH <sub>2</sub> SMe                | SMe                   | Cl               | H              |         |
| 207 | cPr | CH <sub>2</sub> SMe                | SMe                   | CF <sub>3</sub>  | H              |         |
| 208 | cPr | CH <sub>2</sub> SMe                | SO <sub>2</sub> Me    | Cl               | H              |         |
| 209 | cPr | CH <sub>2</sub> S(O)Me             | SMe                   | Cl               | H              |         |
| 210 | cPr | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | SMe                   | Cl               | H              |         |

化合物

| 编号  | R        | R <sup>2</sup>                     | R <sup>3</sup>      | R <sup>4</sup>      | R <sup>5</sup> | mp (°C) |
|-----|----------|------------------------------------|---------------------|---------------------|----------------|---------|
| 211 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMc                | H                   | SMc                 | II             |         |
| 212 | cPr      | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | H                   | SMc                 | II             |         |
| 213 | cPr      | CH <sub>2</sub> S(O)Me             | H                   | SMc                 | II             |         |
| 214 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMc                | H                   | SO <sub>2</sub> Me  | II             |         |
| 215 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMc                | Cl                  | SMc                 | II             |         |
| 216 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMc                | Me                  | SMc                 | II             |         |
| 217 | cPr      | CH <sub>2</sub> SMc                | OMe                 | SMc                 | II             |         |
| 218 | cPr      | Me                                 | CH <sub>2</sub> SMc | SMc                 | II             |         |
| 219 | Me       | Me                                 | CH <sub>2</sub> SMc | SMc                 | II             |         |
| 220 | cPr-1-Me | Me                                 | CH <sub>2</sub> SMc | SMc                 | II             |         |
| 221 | iPr      | Me                                 | CH <sub>2</sub> SMc | SMc                 | II             |         |
| 222 | cPr      | Cl                                 | CH <sub>2</sub> SMc | SMc                 | II             |         |
| 223 | Me       | Cl                                 | CH <sub>2</sub> SMc | SMc                 | II             |         |
| 224 | cPr-1-Me | Cl                                 | CH <sub>2</sub> SMc | SMc                 | II             |         |
| 225 | iPr      | Cl                                 | CH <sub>2</sub> SMc | SMc                 | II             |         |
| 226 | cPr      | CF <sub>3</sub>                    | CH <sub>2</sub> SMc | SMc                 | II             |         |
| 227 | cPr      | OCF <sub>3</sub>                   | CH <sub>2</sub> SMc | SMc                 | II             |         |
| 228 | cPr      | OMe                                | CH <sub>2</sub> SMc | SMc                 | II             |         |
| 229 | cPr      | SMc                                | CH <sub>2</sub> SMc | SMc                 | II             |         |
| 230 | cPr      | SMc                                | Me                  | CH <sub>2</sub> SMc | II             |         |
| 231 | cPr      | SMc                                | Cl                  | CH <sub>2</sub> SMc | II             |         |
| 232 | cPr      | SMc                                | OMe                 | CH <sub>2</sub> SMc | II             |         |
| 233 | cPr      | SMc                                | OEt                 | CH <sub>2</sub> SMc | II             |         |
| 234 | cPr      | SMc                                | CO <sub>2</sub> Me  | CH <sub>2</sub> SMc | II             |         |
| 235 | cPr      | Me                                 | SMc                 | CH <sub>2</sub> SMc | II             |         |
| 236 | cPr      | CF <sub>3</sub>                    | SMc                 | CH <sub>2</sub> SMc | II             |         |
| 237 | cPr      | Cl                                 | SMc                 | CH <sub>2</sub> SMc | II             |         |
| 237 | cPr      | Br                                 | SMc                 | CH <sub>2</sub> SMc | II             |         |

化合物

| 编号  | R        | R <sup>2</sup>   | R <sup>3</sup>                     | R <sup>4</sup>      | R <sup>5</sup> | mp (°C) |
|-----|----------|------------------|------------------------------------|---------------------|----------------|---------|
| 238 | cPr      | OMe              | SMe                                | CH <sub>2</sub> SMe | H              |         |
| 239 | cPr      | OCF <sub>3</sub> | SMe                                | CH <sub>2</sub> SMe | H              |         |
| 240 | cPr      | Cl               | CH <sub>2</sub> SMe                | H                   | H              |         |
| 241 | cPr      | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>2</sub> SMe                | H                   | H              |         |
| 242 | cPr      | Me               | CH <sub>2</sub> SMe                | H                   | H              |         |
| 243 | cPr      | OMe              | CH <sub>2</sub> SMe                | H                   | H              |         |
| 244 | cPr      | Cl               | CH <sub>2</sub> S(O)Me             | H                   | H              |         |
| 245 | cPr      | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>2</sub> S(O)Me             | H                   | H              |         |
| 246 | cPr      | Me               | CH <sub>2</sub> S(O)Me             | H                   | H              |         |
| 247 | cPr      | OMe              | CH <sub>2</sub> S(O)Me             | H                   | H              |         |
| 248 | cPr      | Cl               | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | H                   | H              |         |
| 249 | cPr      | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | H                   | H              |         |
| 250 | cPr      | Me               | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | H                   | H              |         |
| 251 | cPr      | OMe              | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | H                   | H              |         |
| 252 | cPr      | Cl               | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | H                   | H              |         |
| 253 | Et       | Cl               | CH <sub>2</sub> SMe                | Cl                  | H              |         |
| 254 | iPr      | Cl               | CH <sub>2</sub> SMe                | Cl                  | H              |         |
| 255 | cPr      | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>2</sub> SMe                | Cl                  | H              |         |
| 256 | cPr      | Me               | CH <sub>2</sub> SMe                | Cl                  | H              |         |
| 257 | cPr-1-Me | Me               | CH <sub>2</sub> SMe                | Cl                  | H              |         |
| 258 | Et       | Me               | CH <sub>2</sub> SMe                | Cl                  | H              |         |
| 259 | iPr      | Me               | CH <sub>2</sub> SMe                | Cl                  | H              |         |
| 260 | Me       | Me               | CH <sub>2</sub> SMe                | Cl                  | H              |         |
| 261 | cPr      | OMe              | CH <sub>2</sub> SMe                | Cl                  | H              |         |
| 262 | cPr      | Cl               | CH <sub>2</sub> S(O)Me             | Cl                  | H              |         |
| 263 | cPr      | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>2</sub> S(O)Me             | Cl                  | H              |         |
| 264 | cPr      | Me               | CH <sub>2</sub> S(O)Me             | Cl                  | H              |         |

| 化合物<br>编号 | R        | R <sup>2</sup>                                      | R <sup>3</sup>                     | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup>      | mp (°C) |
|-----------|----------|---|------------------------------------|-----------------|---------------------|---------|
| 265       | cPr      | OMe   | CH <sub>2</sub> S(O)Me             | Cl              | H                   |         |
| 266       | cPr      | Cl  | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | Cl              | H                   |         |
| 267       | cPr      | CF <sub>3</sub>                                     | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | Cl              | H                   |         |
| 268       | cPr      | Me  | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | Cl              | H                   |         |
| 269       | cPr      | OMe   | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | Cl              | H                   |         |
| 270       | cPr      | Cl  | CH <sub>2</sub> SMe                | CF <sub>3</sub> | H                   |         |
| 271       | cPr      | F   | CH <sub>2</sub> SMe                | Cl              | H                   |         |
| 272       | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe                                 | H                                  | Cl              | H                   |         |
| 273       | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe                                 | H                                  | Cl              | Cl                  |         |
| 274       | cPr      | CH <sub>2</sub> SMe                                 | H                                  | Cl              | F                   |         |
| 275       | cPr      | Me  | H                                  | Me              | Cl                  |         |
| 276       | cPr      | F   | H                                  | Cl              | CH <sub>2</sub> SMe |         |
| 277       | cPr      | Cl  | H                                  | Cl              | CH <sub>2</sub> SMe |         |
| 278       | cPr      | C(CH <sub>3</sub> )SMe                              | H                                  | Cl              | CH <sub>2</sub> SMe |         |
| 279       | cPr      | C(CH <sub>3</sub> )SMe                              | H                                  | Cl              | CH <sub>2</sub> SMe |         |
| 280       | cPr      | C(CH <sub>3</sub> )SMe                              | H                                  | F               | CH <sub>2</sub> SMe |         |
| 281       | cPr      | CH <sub>2</sub> SEt                                 | Cl                                 | Cl              | H                   |         |
| 282       | cPr      | CH <sub>2</sub> SEt                                 | H                                  | Cl              | H                   |         |
| 283       | iPr      | CH <sub>2</sub> SEt                                 | H                                  | Cl              | H                   |         |
| 284       | cPr-1-Me | CH <sub>2</sub> SEt                                 | H                                  | CF <sub>3</sub> | H                   |         |
| 285       | cPr      | CH <sub>2</sub> SEt                                 | H                                  | CF <sub>3</sub> | H                   |         |
| 286       | cPr      | CH <sub>2</sub> (Me)S-cPr                           | Cl                                 | Cl              | H                   |         |
| 287       | cPr      | CH <sub>2</sub> S-iPr                               | H                                  | Cl              | H                   |         |
| 288       | cPr      | CH <sub>2</sub> SPh                                 | H                                  | Cl              | H                   |         |
| 289       | cPr      | CH <sub>2</sub> S(Ph-4-Cl)                          | H                                  | Cl              | H                   |         |
| 290       | cPr      | CH <sub>2</sub> S(Ph-3,4-Cl <sub>2</sub> )          | H                                  | Cl              | H                   |         |
| 291       | cPr      | CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | H                                  | CF <sub>3</sub> | H                   |         |

化合物

| 编号  | R   | R <sup>2</sup>   | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup>     | mp (°C) |
|-----|-----|--|----------------|-----------------|--------------------|---------|
| 292 | cPr | ClH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> C(Cl)=CCl <sub>2</sub>                 | H              | Br              | H                  |         |
| 293 | cPr | ClH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CCCH                                   | H              | Cl              | H                  |         |
| 294 | cPr | ClH <sub>2</sub> S-cPr   | H              | Cl              | H                  |         |
| 295 | cPr | ClH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> -cPr                                    | H              | Cl              | H                  |         |
| 296 | cPr | ClH <sub>2</sub> S-cPr   | Cl             | Br              | H                  |         |
| 297 | cPr | ClH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> -cPr                                    | Cl             | Br              | H                  |         |
| 298 | cPr | ClH <sub>2</sub> S- 环己基  | H              | Cl              | H                  |         |
| 299 | cPr | ClH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>                        | H              | Cl              | H                  |         |
| 300 | cPr | ClH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>                        | Cl             | Cl              | H                  |         |
| 301 | cPr | (ClH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SMe                                     | H              | Cl              | H                  |         |
| 302 | cPr | CH(Me)SMe  | H              | Br              | H                  |         |
| 303 | cPr | (ClH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SEt                                     | H              | Br              | H                  |         |
| 304 | cPr | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SClH <sub>2</sub> ClH = ClH <sub>2</sub> | H              | Br              | H                  |         |
| 305 | cPr | SPh  | H              | Br              | H                  |         |
| 306 | cPr | SO <sub>2</sub> Ph   | H              | SPh             | H                  |         |
| 307 | cPr | SPh  | Cl             | H               | SO <sub>2</sub> Me |         |
| 308 | cPr | SPh  | H              | Cl              | H                  |         |
| 309 | cPr | SO <sub>2</sub> Ph   | H              | Cl              | H                  |         |
| 310 | cPr | SO <sub>2</sub> Ph   | H              | Cl              | H                  |         |
| 311 | cPr | SPh  | H              | CF <sub>3</sub> | H                  | 153.5   |
| 312 | cPr | S(Ph-2Cl)  | H              | CF <sub>3</sub> | H                  | 77.5    |
| 313 | cPr | S(Ph-3-Cl)   | H              | CF <sub>3</sub> | H                  |         |
| 314 | cPr | S(O)(Ph-3-Cl)  | H              | Cl              | H                  |         |
| 315 | cPr | SO <sub>2</sub> (Ph-3-Cl)  | H              | Cl              | H                  |         |
| 316 | cPr | S(O)(Ph-4-Cl)  | H              | Cl              | H                  |         |
| 317 | cPr | SO <sub>2</sub> (Ph-4-Cl)  | H              | Cl              | H                  |         |
| 318 | cPr | S(Ph-3-OMe)  | H              | Cl              | H                  |         |

化合物

| 编号  | R                                      | R <sup>2</sup>                            | R <sup>3</sup>           | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup> | mp (°C) |
|-----|--|---|--------------------------|-----------------|----------------|---------|
| 319 | cPr                                    | S(O)(Ph-3-OMe)                            | H                        | Cl              | H              |         |
| 320 | cPr                                    | SO <sub>2</sub> (Ph-3-OMe)                | H                        | Cl              | H              |         |
| 321 | Ph                                     | SO <sub>2</sub> Me                        | H                        | CF <sub>3</sub> | H              |         |
| 322 | Ph-3,4-F <sub>2</sub>                  | SO <sub>2</sub> Me                        | H                        | CF <sub>3</sub> | H              |         |
| 323 | cPr                                    | S(Ph-4-CN)                                | H                        | CF <sub>3</sub> | H              |         |
| 324 | cPr                                    | SPh                                       | OMe                      | Cl              | H              |         |
| 325 | cPr                                    | SPh                                       | C(Me)=ClI <sub>2</sub>   | Cl              | H              |         |
| 326 | cPr                                    | SPh                                       | SMe                      | Cl              | H              |         |
| 327 | cPr                                    | SPh                                       | Me                       | Cl              | H              |         |
| 328 | cPr                                    | SO <sub>2</sub> Ph                        | Cl                       | SMe             | H              |         |
| 329 | cPr                                    | S(Ph-3-CF <sub>3</sub> )                  | H                        | SMe             | H              |         |
| 330 | cPr                                    | S(Ph-3-Cl-4-CF <sub>3</sub> )             | H                        | CF <sub>3</sub> | H              |         |
| 331 | cPr                                    | SO <sub>2</sub> (Ph-2,4-Cl <sub>2</sub> ) | H                        | CF <sub>3</sub> | H              |         |
| 332 | cPr                                    | Me  | SPh                      | Me              | H              |         |
| 333 | cPr                                    | SMe                                       | SPh                      | Cl              | H              |         |
| 334 | cPr                                    | SO <sub>2</sub> Me                        | SPh                      | Cl              | H              |         |
| 335 | cPr                                    | Me  | CO <sub>2</sub> Me       | SPh             | H              |         |
| 336 | Ph-3-CF <sub>3</sub>                   | SO <sub>2</sub> Me                        | H                        | CF <sub>3</sub> | H              |         |
| 337 | Ph-3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | SMe                                       | H                        | Cl              | H              | 140-149 |
| 338 | Ph-4-OMe                               | SMe                                       | H                        | Cl              | H              |         |
| 339 | Ph-4-Cl                                | SOMe                                      | H                        | Cl              | H              |         |
| 340 | cPr                                    | SMe                                       | OPh                      | Cl              | H              |         |
| 341 | cPr                                    | S(O)Me                                    | OPh                      | Cl              | H              |         |
| 342 | cPr                                    | SO <sub>2</sub> Me                        | O(Ph-4-NO <sub>2</sub> ) | Cl              | H              |         |
| 343 | cPr                                    | OPh                                       | SMe                      | Br              | H              |         |
| 344 | cPr                                    | Me  | SMe                      | Cl              | H              |         |
|     |  |   |                          | OPh             | H              |         |

化合物

| 编号  | R   | R <sup>2</sup>                       | R <sup>3</sup>                         | R <sup>4</sup>             | R <sup>5</sup> | mp (°C) |
|-----|-----|--------------------------------------|--|----------------------------|----------------|---------|
| 345 | cPr | SMe                                  | OPh(4-CF <sub>3</sub> )                | Cl                         | H              |         |
| 346 | cPr | SMe                                  | H                                      | F                          | OPh            |         |
| 347 | cPr | Me                                   | S-cPr                                  | OPh                        | H              |         |
| 348 | cPr | iPr                                  | SCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>       | O(Ph-3,4-Cl <sub>2</sub> ) | H              |         |
| 349 | cPr | SMe                                  | C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>    | OPh                        | H              |         |
| 350 | cPr | S(O)Et                               | C=CCl <sub>2</sub>                     | OPh                        | H              |         |
| 351 | cPr | SO <sub>2</sub> Me                   | C(Cl)=CHCl                             | O(Ph-4-Cl)                 | H              |         |
| 352 | cPr | SMe                                  | OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>    | Cl                         | H              |         |
| 353 | cPr | S(O)Me                               | OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>    | Cl                         | H              |         |
| 354 | cPr | SO <sub>2</sub> Me                   | OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>    | Cl                         | H              |         |
| 355 | cPr | SMe                                  | OCH <sub>2</sub> CClH                  | Cl                         | H              |         |
| 356 | cPr | S(O)Me                               | OCH <sub>2</sub> CClH                  | Cl                         | H              |         |
| 357 | cPr | SO <sub>2</sub> Me                   | OCH <sub>2</sub> CClH                  | Cl                         | H              |         |
| 358 | cPr | SMe                                  | OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>    | Br                         | H              |         |
| 359 | cPr | SO <sub>2</sub> Me                   | OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>    | Br                         | H              |         |
| 360 | cPr | SMe                                  | OCH <sub>2</sub> CClH                  | Br                         | H              |         |
| 361 | cPr | SO <sub>2</sub> Me                   | OCH <sub>2</sub> CClH                  | Br                         | H              |         |
| 362 | cPr | SMe                                  | OCH <sub>2</sub> C(Cl)=CH <sub>2</sub> | Br                         | H              |         |
| 363 | cPr | SMe                                  | OCH(Me)CH=C(Me) <sub>2</sub>           | Cl                         | H              |         |
| 364 | cPr | SMe                                  | OC(Me)=CH <sub>2</sub>                 | Cl                         | H              |         |
| 365 | cPr | SMe                                  | OC(Cl)=CCl <sub>2</sub>                | Cl                         | H              |         |
| 366 | cPr | SMe                                  | OC(F)=CF <sub>2</sub>                  | Cl                         | H              |         |
| 367 | cPr | SMe                                  | OCH <sub>2</sub> CH=CHCl <sub>3</sub>  | Cl                         | H              |         |
| 368 | cPr | SMe                                  | OCH <sub>2</sub> C=C-CH <sub>3</sub>   | Cl                         | H              |         |
| 369 | cPr | SMe                                  | OCH <sub>2</sub> CClBr                 | Cl                         | H              |         |
| 370 | cPr | OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>  | SMe                                    | Cl                         | H              |         |
| 371 | cPr | OCH <sub>2</sub> CH=CCl <sub>2</sub> | SO <sub>2</sub> Me                     | Br                         | H              |         |
|     |     |                                      |  | F                          | H              |         |

化合物

| 编号  | R        | R <sup>2</sup>           | R <sup>3</sup>                      | R <sup>4</sup>                          | R <sup>5</sup>                      | mp (°C)     |
|-----|----------|--------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------------------|-------------|
| 372 | cPr      | OCH(Me)=CCl <sub>2</sub> | SMe                                 | SMe                                     | II                                  |             |
| 373 | cPr      | OC(Cl)=CF <sub>2</sub>   | Cl                                  | SO <sub>2</sub> Me                      | II                                  |             |
| 374 | cPr      | Me                       | OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | SO <sub>2</sub> Me                      | II                                  |             |
| 375 | cPr      | Br                       | OCH <sub>2</sub> CCl                | SO <sub>2</sub> Me                      | II                                  |             |
| 376 | cPr      | SMe                      | II                                  | SO <sub>2</sub> Me                      | II                                  |             |
| 377 | cPr      | CF <sub>3</sub>          | SO <sub>2</sub> Me                  | Cl                                      | OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> |             |
| 378 | cPr      | Et                       | SEt                                 | OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>     | II                                  |             |
| 379 | cPr      | Me                       | S-cPr                               | OCH <sub>2</sub> CCl                    | II                                  |             |
| 380 | cPr      | S(O)Me                   | Cl                                  | OC(Cl)=CHCF <sub>3</sub>                | II                                  |             |
| 381 | cPr      | S(O)Me                   | Cl                                  | OC(Cl)=CF <sub>2</sub>                  | II                                  |             |
| 382 | cPr      | S(O)Me                   | Cl                                  | OCH <sub>2</sub> C(Cl)=CCl <sub>2</sub> | II                                  |             |
| 383 | cPr      | S(O)Me                   | Cl                                  | OCH(Me)CH=CMe <sub>2</sub>              | II                                  |             |
| 384 | cPr      | OSO <sub>2</sub> Me      | Cl                                  | CH(Me)CCMe                              | II                                  |             |
| 385 | cPr      | OSO <sub>2</sub> Me      | II                                  | II                                      | II                                  | 103.9-105.5 |
| 386 | iPr      | OSO <sub>2</sub> Me      | II                                  | Cl                                      | II                                  | 140-140.6   |
| 387 | Me       | OSO <sub>2</sub> Me      | II                                  | Cl                                      | II                                  |             |
| 388 | Et       | OSO <sub>2</sub> Me      | II                                  | Cl                                      | II                                  |             |
| 389 | cPr-1-Me | OSO <sub>2</sub> Me      | II                                  | Cl                                      | II                                  |             |
| 390 | cPr      | OSO <sub>2</sub> Me      | II                                  | Cl                                      | II                                  |             |
| 391 | cPr      | OSO <sub>2</sub> Me      | II                                  | Br                                      | II                                  |             |
| 392 | cPr      | OSO <sub>2</sub> Me      | II                                  | CF <sub>3</sub>                         | II                                  |             |
| 393 | cPr      | OSO <sub>2</sub> Me      | II                                  | Me                                      | II                                  |             |
| 394 | cPr      | OSO <sub>2</sub> Me      | II                                  | II                                      | II                                  |             |
| 395 | cPr      | OSO <sub>2</sub> Me      | II                                  | II                                      | II                                  |             |
| 396 | cPr      | OSO <sub>2</sub> Me      | II                                  | II                                      | II                                  |             |
| 397 | cPr      | OSO <sub>2</sub> Me      | II                                  | F                                       | F                                   |             |
| 398 | cPr      | OSO <sub>2</sub> Me      | Cl                                  | Cl                                      | Cl                                  | 131.1-133.3 |
|     |          |                          |                                     | F                                       | OMe                                 |             |
|     |          |                          |                                     | Cl                                      | II                                  |             |



化合物

| 编号  | R   | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>   | R <sup>4</sup> | R <sup>5</sup> | mp (°C)   |
|-----|-----|----------------|------------------|----------------|----------------|-----------|
| 426 | cPr | OSO2Et         | Br               | Br             | H              |           |
| 427 | cPr | SMe            | OSO2Et           | Cl             | H              |           |
| 428 | cPr | OSO2Ph         | H                | Cl             | H              |           |
| 429 | cPr | OSO2Ph         | H                | CF3            | H              |           |
| 430 | cPr | OSO2Ph         | Cl               | Cl             | H              |           |
| 431 | cPr | OSO2Ph         | Br               | Br             | H              |           |
| 432 | cPr | OSO2(Ph-4-Cl)  | H                | Cl             | H              |           |
| 433 | cPr | OSO2(Ph-4-Cl)  | H                | Cl:3           | H              |           |
| 434 | cPr | OSO2(Ph-4-Cl)  | Cl               | Cl             | H              |           |
| 435 | cPr | OSO2(Ph-4-Cl)  | Br               | Br             | H              |           |
| 436 | cPr | OSO2NMe2       | H                | H              | H              |           |
| 437 | cPr | OSO2NMe2       | H                | CF3            | H              | 134-136.4 |
| 438 | cPr | OSO2NMe2       | H                | Cl             | H              |           |
| 439 | cPr | OSO2NMe2       | Cl               | Cl             | H              |           |
| 440 | cPr | OSO2N(Me)Et    | H                | Cl             | H              |           |
| 441 | cPr | OSO2N(Me)-cPr  | H                | Cl             | H              |           |
| 442 | cPr | OSO2N(iPr)2    | H                | Cl             | H              |           |
| 443 | cPr | Me             | H                | OSO2N(Et)-环己基  | H              |           |
| 444 | cPr | Me             | H                | OSO2NEt2       | H              |           |
| 445 | cPr | SMe            | OSO2Ph           | Cl             | H              |           |
| 446 | cPr | SMe            | OSO2(Ph-2,4-Cl2) | Cl             | H              |           |
| 447 | cPr | SMe            | OSO2(Ph-3-CF3)   | Cl             | H              |           |
| 448 | cPr | SMe            | OSO2(Ph-4-NO2)   | Cl             | H              |           |
| 449 | cPr | OSO2Ph         | Me               | SMe            | H              |           |
| 450 | cPr | SMe            | H                | F              | OSO2Me         |           |
| 451 | cPr | SMe            | H                | Cl             | OSO2Me         |           |
| 452 | cPr | SMe            | H                | CF3            | OSO2Me         |           |

化合物

| 编号  | R   | R <sup>2</sup>     | R <sup>3</sup>        | R <sup>4</sup>          | R <sup>5</sup> | mp (°C) |
|-----|-----|--------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|---------|
| 453 | cPr | SO <sub>2</sub> Me | OSO <sub>2</sub> Me   | Cl                      | H              |         |
| 454 | cPr | SMe                | H                     | C(F)=CCl <sub>2</sub>   | H              |         |
| 455 | cPr | S(O)Me             | H                     | C(F)=CCl <sub>2</sub>   | H              |         |
| 456 | cPr | SO <sub>2</sub> Me | H                     | C(F)=CCl <sub>2</sub>   | H              |         |
| 457 | cPr | SMe                | H                     | CH=CCl <sub>2</sub>     | H              |         |
| 458 | cPr | S(O)Me             | H                     | CH=CCl <sub>2</sub>     | H              |         |
| 459 | cPr | SO <sub>2</sub> Me | H                     | CH=CCl <sub>2</sub>     | H              |         |
| 460 | cPr | SMe                | H                     | CH=CCl <sub>2</sub>     | H              |         |
| 461 | cPr | S(O)Me             | H                     | C(Cl)=CHCl              | H              |         |
| 462 | cPr | SO <sub>2</sub> Me | H                     | C(Cl)=CHCl              | H              |         |
| 463 | cPr | S(O)Me             | Cl                    | C(Cl)=CHCl              | H              |         |
| 464 | cPr | S(O)Me             | Cl                    | C(F)=CCl <sub>2</sub>   | H              |         |
| 465 | cPr | S(O)Me             | Cl                    | CH=CCl <sub>2</sub>     | H              |         |
| 466 | cPr | SMe                | Cl                    | C(Cl)=CHCl              | H              |         |
| 467 | cPr | SMe                | Cl                    | CH=C(Cl)CF <sub>3</sub> | H              |         |
| 468 | cPr | S(O)Me             | Cl                    | CH=CHBr <sub>2</sub>    | H              |         |
| 469 | cPr | S(O)Me             | C(Me)=CH <sub>2</sub> | Cl                      | H              |         |
| 470 | cPr | S(O)Me             | C(Me)=CH <sub>2</sub> | Br                      | H              |         |
| 471 | cPr | S(O)Me             | C(Me)=CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>         | H              |         |
| 472 | cPr | SMe                | C(Me)=CH <sub>2</sub> | Me                      | H              |         |
| 473 | cPr | SMe                | C(Me)=CH <sub>2</sub> | Cl                      | H              |         |
| 474 | cPr | SMe                | C(Me)=CH <sub>2</sub> | Br                      | H              |         |
| 475 | cPr | SMe                | C(Me)=CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>         | H              |         |
| 476 | cPr | SO <sub>2</sub> Me | C(Me)=CH <sub>2</sub> | Me                      | H              |         |
| 477 | cPr | SO <sub>2</sub> Me | C(Me)=CH <sub>2</sub> | Cl                      | H              |         |
| 478 | cPr | SO <sub>2</sub> Me | C(Me)=CH <sub>2</sub> | Br                      | H              |         |
| 479 | cPr | SO <sub>2</sub> Me | C(Me)=CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>         | H              |         |
|     |     |                    |                       | Me                      | H              |         |

化合物

| 编号  | R   | R <sup>2</sup>        | R <sup>3</sup>                       | R <sup>4</sup>        | R <sup>5</sup> | mp (°C) |
|-----|-----|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|----------------|---------|
| 480 | cPr | SMe                   | CH=CH <sub>2</sub>                   | Cl                    | H              |         |
| 481 | cPr | SMe                   | CH=CH <sub>2</sub>                   | Br                    | H              |         |
| 482 | cPr | SMe                   | CH=CH <sub>2</sub>                   | CF <sub>3</sub>       | H              |         |
| 483 | cPr | SMe                   | CH=CH <sub>2</sub>                   | Me                    | H              |         |
| 484 | cPr | SO <sub>2</sub> Me    | CH=CH <sub>2</sub>                   | Cl                    | H              |         |
| 485 | cPr | SO <sub>2</sub> Me    | CH=CH <sub>2</sub>                   | Br                    | H              |         |
| 486 | cPr | SO <sub>2</sub> Me    | CH=CH <sub>2</sub>                   | CF <sub>3</sub>       | H              |         |
| 487 | cPr | SO <sub>2</sub> Me    | CH=CH <sub>2</sub>                   | Me                    | H              |         |
| 488 | cPr | SO <sub>2</sub> Me    | C(Me)=CHMe                           | Cl                    | H              |         |
| 489 | cPr | SO <sub>2</sub> Me    | C(Me)=CHMe                           | CF <sub>3</sub>       | H              |         |
| 490 | cPr | SO <sub>2</sub> Me    | C(Me)=C(Me) <sub>2</sub>             | Cl                    | H              |         |
| 491 | cPr | SO <sub>2</sub> Me    | C(Me)=C(Me) <sub>2</sub>             | CF <sub>3</sub>       | H              |         |
| 492 | cPr | SMe                   | CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | Br                    | H              |         |
| 493 | cPr | SMe                   | CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | OCF <sub>3</sub>      | H              |         |
| 494 | cPr | SO <sub>2</sub> Me    | CCMe                                 | Cl                    | H              |         |
| 495 | cPr | SO <sub>2</sub> Me    | CH(Me)CCMe                           | Cl                    | H              |         |
| 496 | cPr | SO <sub>2</sub> Me    | CH(Me)CCl                            | Cl                    | H              |         |
| 497 | cPr | S(O)Me                | H                                    | Cl                    | H              |         |
| 498 | cPr | S(O)Me                | Cl                                   | C(Me)=CH <sub>2</sub> | H              |         |
| 499 | cPr | S(O)Me                | OEt                                  | C(Me)=CH <sub>2</sub> | H              |         |
| 500 | cPr | SO <sub>2</sub> Me    | H                                    | C(Me)=CH <sub>2</sub> | H              |         |
| 501 | cPr | SO <sub>2</sub> Me    | Cl                                   | CCl                   | H              |         |
| 502 | cPr | SO <sub>2</sub> Me    | Br                                   | CCl                   | H              |         |
| 503 | cPr | SO <sub>2</sub> Me    | OEt                                  | CCl                   | H              |         |
| 504 | cPr | C(Me)=CH <sub>2</sub> | H                                    | SO <sub>2</sub> Me    | H              |         |
| 505 | cPr | CCl                   | H                                    | SO <sub>2</sub> Me    | H              |         |
| 506 | cPr | Cl                    | C(Cl)=CHCl                           | SO <sub>2</sub> Me    | H              |         |

化合物



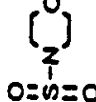
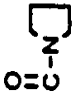
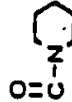
| 编号  | R                                       | R <sup>2</sup>          | R <sup>3</sup>          | R <sup>4</sup>       | R <sup>5</sup> | mp (°C) |
|-----|---|-------------------------|-------------------------|----------------------|----------------|---------|
| 507 | cPr                                     | Cl                      | CH=CCl <sub>2</sub>     | SO <sub>2</sub> Me   | II             |         |
| 508 | cPr                                     | Cl                      | C(F)=CF <sub>2</sub>    | SO <sub>2</sub> Me   | II             |         |
| 509 | cPr                                     | Cl                      | CH=C(Cl)CF <sub>3</sub> | SO <sub>2</sub> Me   | II             |         |
| 510 | cPr                                     | Cl                      | CH=CBr <sub>2</sub>     | SO <sub>2</sub> Me   | II             |         |
| 511 | cPr                                     | C(Cl)=CHCl              | H                       | SMc                  | II             |         |
| 512 | cPr                                     | CH=CCl <sub>2</sub>     | H                       | SMc                  | II             |         |
| 513 | cPr                                     | C(F)=CF <sub>2</sub>    | H                       | SMc                  | II             |         |
| 514 | cPr                                     | CH=C(Cl)CF <sub>3</sub> | H                       | SMc                  | II             |         |
| 515 | cPr                                     | CH=CBr <sub>2</sub>     | H                       | SMc                  | II             |         |
| 516 | cPr                                     | S-环己基                   | H                       | CF <sub>3</sub>      | II             | 油状物     |
| 517 | cPr                                     | SO <sub>2</sub> -环己基    | H                       | CF <sub>3</sub>      | II             | 60-62   |
| 518 | cPr                                     | S-iPr                   | H                       | CF <sub>3</sub>      | II             |         |
| 519 | cPr                                     | SO <sub>2</sub> -cPr    | H                       | CF <sub>3</sub>      | II             |         |
| 520 | cPr                                     | S(O)-cPr                | H                       | CF <sub>3</sub>      | II             |         |
| 521 | cPr                                     | S-环戊基                   | H                       | CF <sub>3</sub>      | II             |         |
| 522 | cPr                                     | S-cPr                   | H                       | CF <sub>3</sub>      | II             |         |
| 523 | cPr                                     | S(O)-cPr                | Cl                      | Cl                   | II             |         |
| 524 | cPr                                     | SO <sub>2</sub> -cPr    | Cl                      | Cl                   | II             |         |
| 525 | CH <sub>2</sub> Ph                      | SO <sub>2</sub> Me      | Cl                      | Cl                   | II             |         |
| 526 | CH <sub>2</sub> (Ph-3-CF <sub>3</sub> ) | SO <sub>2</sub> Me      | Cl                      | Cl                   | II             |         |
| 527 | CH <sub>2</sub> (Ph-4-OMe)              | SO <sub>2</sub> Me      | Cl                      | Cl                   | II             |         |
| 528 | cPr                                     | SMc                     | C(O)NMe <sub>2</sub>    | Cl                   | II             |         |
| 529 | cPr                                     | SMc                     | C(O)N(i)Pr              | Cl                   | II             |         |
| 530 | cPr                                     | SMc                     | C(O)N(Me)Et             | Cl                   | II             |         |
| 531 | cPr                                     | SMc                     | H                       | C(O)NMe <sub>2</sub> | II             |         |
| 532 | cPr                                     | SO <sub>2</sub> Me      | C(O)Me                  | Cl                   | II             |         |
| 533 | cPr                                     | SO <sub>2</sub> Me      | C(O)-cPr                | Cl                   | II             |         |







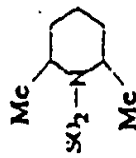
化合物

| 编号  | R   | R <sup>2</sup>           | R <sup>3</sup>   | R <sup>4</sup>       | R <sup>5</sup> | mp (°C) |
|-----|-----|--------------------------|--|----------------------|----------------|---------|
| 534 | cPr | SO <sub>2</sub> Me       | C(O)-iPr   | Cl                   | II             |         |
| 535 | 环己基 | SO <sub>2</sub> Me       | H  | CF <sub>3</sub>      | II             |         |
| 536 | 环戊基 | SO <sub>2</sub> Me       | H  | CF <sub>3</sub>      | II             |         |
| 537 | cPr | SMc                      | O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O-cPr                               | Cl                   | II             |         |
| 538 | cPr | SMc                      | O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | Cl                   | II             |         |
| 539 | cPr | SMc                      | O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH(Cl)=CH <sub>2</sub>             | Cl                   | II             |         |
| 540 | cPr | SMc                      | O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH(Me)C=C(Me) <sub>2</sub>         | Cl                   | II             |         |
| 541 | cPr | SMc                      | O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O-环戊基                               | Cl                   | II             |         |
| 542 | cPr | SMc                      | OCH <sub>2</sub> O-cPr   | Cl                   | II             |         |
| 543 | cPr | SMc                      | OCH <sub>2</sub> O-CH <sub>2</sub> CClH                              | Cl                   | II             |         |
| 544 | cPr | SO <sub>2</sub> Me       | NMe <sub>2</sub>   | Cl                   | II             |         |
| 545 | cPr | SO <sub>2</sub> Me       | N(Et)-环己基  | Cl                   | II             |         |
| 546 | cPr | SO <sub>2</sub> Me       | N(iPr) <sub>2</sub>  | Cl                   | II             |         |
| 547 | cPr | SO <sub>2</sub> Me       | H  | NMe <sub>2</sub>     | II             |         |
| 548 | cPr | SO <sub>2</sub> Me       | H  | N(Et)-环己基            | II             |         |
| 549 | cPr | SO <sub>2</sub> Me       | H  | N(iPr) <sub>2</sub>  | II             |         |
| 550 | cPr | Ph                       | H  | SMc                  | II             |         |
| 551 | cPr | Ph                       | H  | SO <sub>2</sub> Me   | II             |         |
| 552 | cPr | Ph                       | H  | S(O)Me               | II             |         |
| 553 | cPr | Ph-4-Cl                  | H  | SO <sub>2</sub> Me   | II             |         |
| 554 | cPr | Ph-2,4-(Me) <sub>2</sub> | H  | SO <sub>2</sub> Me   | II             |         |
| 555 | cPr | SMc                      | H  | Ph                   | II             |         |
| 556 | cPr | SO <sub>2</sub> Me       | H  | Ph                   | II             |         |
| 557 | cPr | S(O)Me                   | H  | Ph                   | II             |         |
| 558 | cPr | SMc                      | H  | Ph-4-Cl              | II             |         |
| 559 | cPr | St-Ie                    | H  | Ph-4-Me              | II             |         |
| 560 | cPr | SMc                      | H  | Ph-3-CF <sub>3</sub> | II             |         |

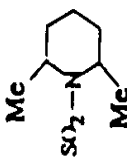
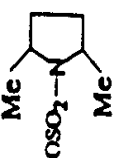
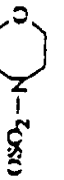


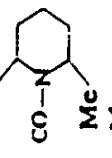
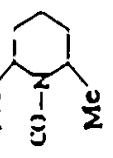
化合物

| 编号  | R        | R <sup>2</sup>                                     | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup>                                     | R <sup>5</sup> | mp (°C) |
|-----|----------|--|----------------|--|----------------|---------|
| 561 | cPr      | SO <sub>2</sub> Me                                 | cPr            | H  | H              |         |
| 562 | cPr      | SO <sub>2</sub> Me                                 | H              | cPr  | H              |         |
| 563 | cPr      | SO <sub>2</sub> Me                                 | H              | 环戊基  | H              |         |
| 564 | cPr      | SO <sub>2</sub> Me                                 | 环己基            | Cl   | H              |         |
| 565 | cPr      | SO <sub>2</sub> Me                                 | Cl             | cPr  | H              |         |
| 566 | cPr      | OSO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN                | H              | H  | H              |         |
| 567 | cPr      | OSO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Me                | H              | H  | H              |         |
| 568 | cPr      | SCH <sub>2</sub> CN                                | H              | H  | H              |         |
| 569 | cPr      | SCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et                | H              | CF <sub>3</sub>                                    | H              |         |
| 570 | cPr      | SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN                 | H              | CF <sub>3</sub>                                    | H              |         |
| 571 | cPr      | SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et | H              | CF <sub>3</sub>                                    | H              |         |
| 572 | cPr      | CF <sub>3</sub>                                    | H              | CF <sub>3</sub>                                    | H              |         |
| 573 | cPr      | CF <sub>3</sub>                                    | H              | SCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et                | H              |         |
| 574 | cPr      | N(CO <sub>2</sub> Me)SO <sub>2</sub> Me            | H              | SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et | H              |         |
| 575 | cPr      | N(COMe)SO <sub>2</sub> Me                          | H              | CF <sub>3</sub>                                    | H              |         |
| 576 | cPr      | N(SO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>                 | H              | CF <sub>3</sub>                                    | H              |         |
| 577 | cPr      | N(Me)SO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>              | H              | CF <sub>3</sub>                                    | H              |         |
| 578 | cPr      | N(OMe)SO <sub>2</sub> Me                           | H              | CF <sub>3</sub>                                    | H              |         |
| 579 | iPr      | N(OMe)SO <sub>2</sub> Me                           | H              | CF <sub>3</sub>                                    | H              |         |
| 580 | cPr-1-Me | N(OMe)SO <sub>2</sub> Me                           | H              | CF <sub>3</sub>                                    | H              |         |
| 581 | cPr      | N(O-iPr)SO <sub>2</sub> Me                         | H              | CF <sub>3</sub>                                    | H              |         |
| 582 | cPr      | N(OEt)SO <sub>2</sub> Me                           | H              | CF <sub>3</sub>                                    | H              |         |
| 583 | cPr      | SO <sub>2</sub> N(Me)CO <sub>2</sub> Et            | H              | CF <sub>3</sub>                                    | H              |         |
| 584 | cPr      | SO <sub>2</sub> N(Me)COMe                          | H              | CF <sub>3</sub>                                    | H              |         |
| 585 | cPr      | CF <sub>3</sub>                                    | H              | CF <sub>3</sub>                                    | H              |         |
| 586 | cPr      | ClI <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me                | H              | SO <sub>2</sub> NHCO <sub>2</sub> Et               | H              |         |

| 化合物<br>编号 | R   | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>  | R <sup>4</sup>      | R <sup>5</sup> | mp (°C) |
|-----------|-----|---|---|---------------------|----------------|---------|
| 587       | cPr | Cl  | H   | CH <sub>2</sub> SMe | H              | 油状物     |
| 588       | cPr | N(OMe)SO <sub>2</sub> Me  | H   | Cl                  | H              |         |
| 589       | cPr | CH <sub>2</sub> SMe   | Br  | Cl                  | H              |         |
| 590       | cPr | SMe   | H   | CH <sub>2</sub> SMe | H              |         |
| 591       | cPr | OMe   | H   | CH <sub>2</sub> SMe | H              |         |
| 592       | cPr |  | H   | CF <sub>3</sub>     | H              |         |
| 593       | cPr |  | H   | CF <sub>3</sub>     | H              |         |
| 594       | cPr |  | H   | CF <sub>3</sub>     | H              |         |
| 595       | cPr | SO <sub>2</sub> Me  |  | Cl                  | H              |         |
| 596       | cPr | SO <sub>2</sub> Me  |  | Cl                  | H              |         |

| 化合物<br>编号 | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>  | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup> | mp (°C) |
|-----------|---|---|---|-----------------|----------------|---------|
| 597       | cPr   | SO <sub>2</sub> Me  |  | Cl              | II             |         |
| 598       | cPr   | SO <sub>2</sub> Me  |  | Cl              | II             |         |
| 599       |  | S(O)Me  | Cl  | Cl              | II             |         |
| 600       |  | S(O)Me  | Cl  | Cl              | II             |         |
| 601       |  | S(O)Me  | Cl  | Cl              | II             |         |
| 602       |  | SO <sub>2</sub> Me  | Cl  | Cl              | II             |         |
| 603       | cPr   |  | II  | CF <sub>3</sub> | II             |         |

化合物

| 编号  | R   | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>   | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup> | mp (°C) |
|-----|-----|---|--|-----------------|----------------|---------|
| 604 | cPr |  | Cl   | Cl              | II             |         |
| 605 | cPr |  | H  | II              | II             |         |
| 606 | cPr | SMe   |   | Cl              | II             |         |
| 607 | cPr |  | II   | II              | II             |         |
| 608 | cPr |  | II   | CF <sub>3</sub> | II             |         |
| 609 | cPr | SO <sub>2</sub> Me  |   | Cl              | II             |         |
| 610 | cPr | SO <sub>2</sub> Me  |  | CF <sub>3</sub> | II             |         |

|     | R   | R <sup>2</sup>                      | R <sup>3</sup>        | R <sup>4</sup>       | R <sup>5</sup> | mp (°C)     |
|-----|-----|-------------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------|-------------|
| 611 | cPr | ClI <sub>2</sub> SMc                | Br                    | Cl                   | H              | 134.5-137.5 |
| 612 | cPr | ClI <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Et | Cl                    | Cl                   | H              | 67-68       |
| 613 | cPr | ClI <sub>2</sub> SMc                | Br                    | H                    | H              | 油状物         |
| 614 | cPr | SO <sub>2</sub> Me                  | C(Me)=CH <sub>2</sub> | Cl                   | H              | 146-148     |
| 615 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me             | H                     | OCF <sub>3</sub>     | H              | 油状物         |
| 616 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me             | H                     | H                    | Cl             | 油状物         |
| 617 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> iPr            | H                     | Cl                   | H              | 105-107     |
| 618 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me             | H                     | F                    | F              | 121.5-123   |
| 619 | cPr | ClI <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | H                     | H                    | H              | 148-152     |
| 620 | cPr | ClI <sub>2</sub> SMc                | F                     | F                    | H              | 油状物         |
| 621 | cPr | Cl                                  | H                     | ClI <sub>2</sub> SMc | H              | 油状物         |
| 622 | cPr | SMc                                 | ClI <sub>2</sub> iPr  | Cl                   | H              | 92.5-93     |
| 623 | cPr | N(Me)SO <sub>2</sub> Me             | OEt                   | Br                   | H              | 油状物         |
| 624 | cPr | ClI <sub>2</sub> SOMc               | F                     | Cl                   | H              | 57-60       |

注: cPr = 环丙基。同样在化合物 1-589 和 611~624 中, 虽然没有使用脚注, 但是是不讲明的,

例如, SO<sub>2</sub>HMe<sub>2</sub> = SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>); SO<sub>2</sub>H(Me)Cl<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> = SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;

OE(CH<sub>3</sub>) = Cl<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>) = Cl<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>); ClI<sub>2</sub>S(Ph-3,4-Cl<sub>2</sub>) = ClI<sub>2</sub>S-(3,4-二氯苯基); 等等。

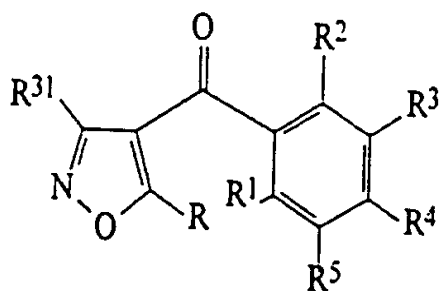
数目 1 至 624 标明了在下文中用于参考和鉴定的那些化合物。

式 (I) 化合物可以应用或采用公知的方法制备 (即在此之前文献中使用或描述的方法), 例如在下文描述的方法。

在下列描述中出现在化学式中的符号没有专门定义时, 根据每种符号在说明书中的第一次定义, 它们可以被理解为 '如上文定义'。

可以理解的是在下列方法的描述中, 其顺序可按不同的秩序进行, 需要使用适当的保持基团以得到所需化合物。

根据本发明的特征, 式 (I) 化合物可以从式 (II) 化合物制备:



(II)

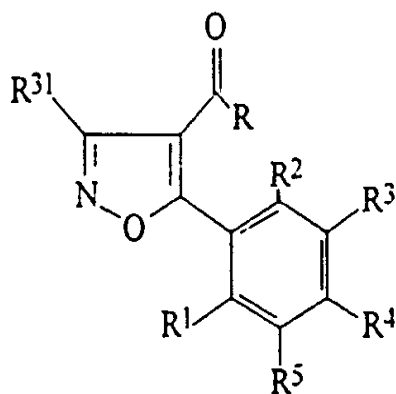
其中 R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 如上文定义和 R<sup>31</sup> 表示氢原子或选自羧酸酯、酰胺、脘和酰基的基团。

当 R<sup>31</sup> 表示氢或酰基时, 该反应通过用碱处理进行。适合的碱的例子包括碱或碱土金属氢氧化物或烷氧化物如乙氧钠或有机碱如三乙胺。

当 R<sup>31</sup> 表示如酯、酰胺或脘基时, 该转化通过水解反应进行。该水解反应可以在酸或碱存在下进行。酸性水解可以使用例如盐

酸完成。碱性水解可以使用例如在醇和水混合物中的氢氧化钠完成。该反应在室温至混合物的回流温度之间的温度进行。

根据本发明的特征，式 (I) 化合物可以从式 (III) 化合物制备：



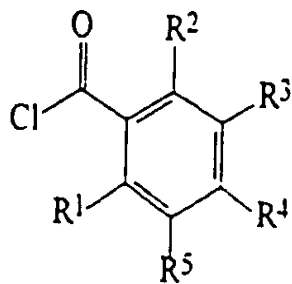
(III)

其中 R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 和 R<sup>31</sup> 如上文定义。

当 R<sup>31</sup> 表示氢或酰基时，该反应通过用碱处理进行。适合的碱的例子包括碱或碱土金属氢氧化物或烷氧化物如乙氧化钠或有机碱如三乙胺。

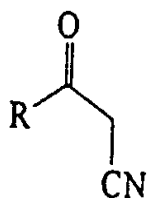
当 R<sup>31</sup> 表示如酯、酰胺或腈基时，该转化通过水解反应进行。该水解反应可以在酸或碱存在下进行。酸性水解可以使用例如盐酸完成。碱性水解可以使用例如在醇和水混合物中的氢氧化钠完成。该反应在室温至混合物的回流温度之间进行。

根据本发明的另一特征，或 (I) 化合物也可以通过式 (IV) 的苯甲酰氯：



(IV)

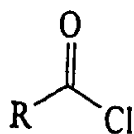
其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  如上文定义，与式 (V) 的  $\beta$ -酮腈反应制备：



(V)

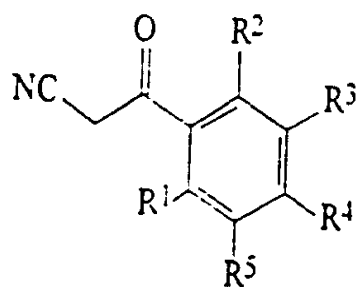
其中 R 如上文定义。该反应通常在溶剂或溶剂混合物中的碱存在下进行。适当的碱包括金属氢化物、氢氧化物或烷氧化物（例如钠或锂氢化物、氢氧化钠、氢氧化钾、乙氧基镁或甲氧基镁）。适当的溶剂包括例如四氢呋喃；烃类如甲苯；或卤代烃类如二氯甲烷。该反应通常在  $0^\circ\text{C}$  至回流温度之间的温度下进行。

根据本发明的另一特征，式 (I) 化合物还可以通过将式 (VI) 的酰氯：



(VI)

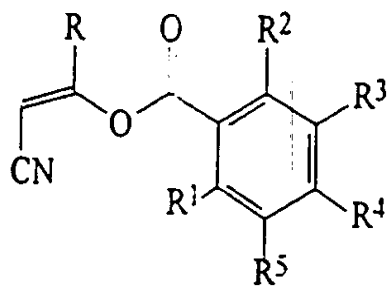
其中R如上文定义, 与式 (VII) 的与  $\beta$ -酮腈:



(VII)

反应制备, 其中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 如上文定义。反应通常在溶剂或溶剂混合物中的碱存在下进行。适当的碱包括金属氢化物、氢氧化物或烷氧化物 (例如钠或锂氢化物、氢氧化钠、氢氧化钾、乙氧基镁或甲氧基镁)。适当的溶剂包括例如四氢呋喃; 烃类如甲苯; 或卤代烃类如二氯甲烷。反应通常在 0°C 至回流温度之间的温度下进行。

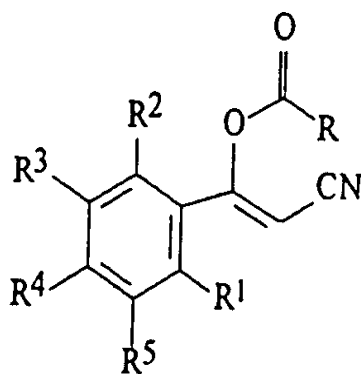
根据本发明的另一特征, 式 (I) 化合物可以通过将其中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 如上文定义的式 (IV) 苯甲酰氯, 与其中 R 如上文定义的式 (V)  $\beta$ -酮腈反应制备, 其中通过式 (VIII) 中间体:



(VIII)

其中R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>如上文定义。式(VIII)中间体的形成可以在弱碱如有机碱如三乙胺存在下,在惰性溶剂如乙腈或二氯甲烷中在室温至混合物的回流温度之间的温度下进行。式(VIII)的中间体到式(I)化合物的重排可以任选地就地在惰性溶剂如乙腈或二氯甲烷中在催化剂如氰化物来源存在下进行。这种氰化物来源的例子是丙酮氰醇或碱金属氰化物如氰化钾,任选地存在于冠醚如18-冠醚-6中。

根据本发明的另一特征,式(I)化合物可以通过将其中R如上文定义的式(VI)的酰氯,与其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>如上文定义的式(VII)β-酮腈反应制备,其中通过式(IX)中间体:



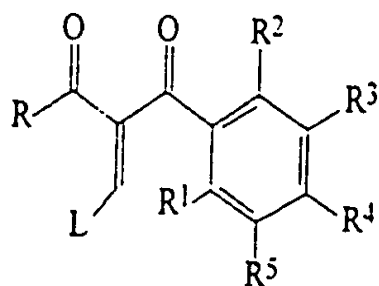
(IX)

基中R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>如上文定义。式(IX)中间体的形成可以在弱碱如有机碱如三乙胺存在下,在惰性溶剂如乙腈或二氯甲烷中在室温至混合物的回流温度之间温度下进行。式(IX)的中间体到式(I)化合物的重排可以任选地就地在惰性溶剂如乙腈或二氯甲烷中在催化剂如氰化物来源存在下进行。这种氰化物的来源的例子是丙酮氰醇或碱金属氰化物如氰化钾,任选地存在于冠醚如

18-冠醚-6中。

制备式 (I) 化合物中的中间体可以应用或采用公知的方法来制备。

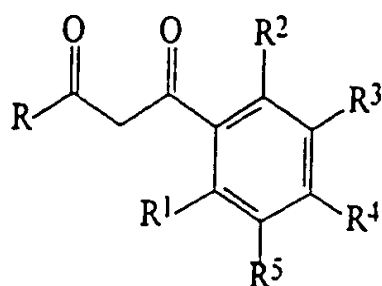
其中  $R^{3'}$  表示氢的式 (II) 或 (III) 化合物可以通过将式 (X) 化合物:



(X)

其中  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  和  $R^5$  如上文定义和  $L$  是  $-OR^{7'2}$  或  $-N(R^{7'2})_2$ , 其中  $R^{7'2}$  是烷基, 与羟胺盐在碱或酸受体存在下反应制备。反应通常使用盐酸羟胺盐在乙酸钠或有机碱如三乙胺存在下进行。该反应优选在溶剂下进行。适当的溶剂包括醇如乙醇或惰性溶剂如乙腈。该反应在室温至溶剂的沸点温度之间的温度下进行。

其中  $L$  表示  $-OR^{7'2}$  的式 (X) 化合物可以通过将式 (XI) 的二酮:

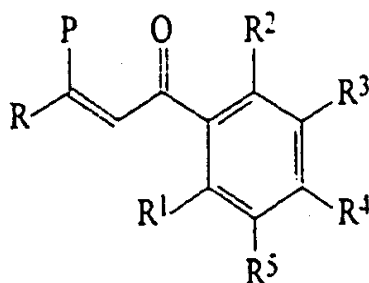


(XI)

其中  $R, R^1, R^2, R^3, R^4$  和  $R^5$  如上文定义, 与原酯,  $HC(OR^{72})_2$  反应制备。该反应通常使用原甲酸三乙酯在酸催化剂如乙酸酐存在下进行。反应在室温至混合物的沸点温度之间的温度下进行。

其中  $L$  表示  $-N(R^{72})_2$  的式 (X) 化合物可以通过将式 (XI) 的二酮与式  $(R^{72})_2N-CH(OR^{72})_2$  的酰胺缩醛反应制备。反应任意地在惰性溶剂如甲苯中在室温至混合物的沸点温度之间的温度下进行。

其中  $R^{3'}$  表示酯、腈或酰基的式 (II) 化合物可以通过将式 (XII) 化合物:



(XII)

其中  $R, R^1, R^2, R^3, R^4$  和  $R^5$  如上文定义和  $P$  是离去基团如  $N, N$ -二烷基氨基, 与其中  $R^{3'}$  表示酯、腈或酰基和  $Z$  是卤原子的式  $R^{3'}-C(Z)=NOH$  化合物反应制备。通常  $Z$  是氧或溴原子。反应通常在惰性溶剂如甲苯或二氯甲烷中或者在碱如三乙胺存在下或者在催化剂如  $4A$  分子筛或氟离子存在下进行。

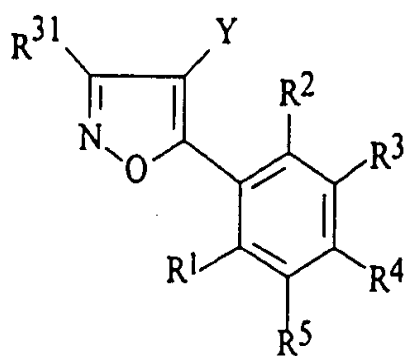
式 (XII) 化合物可以通过将式  $CH_2=C(R^{3'}) (P)$ , 其中  $R^{3'}$  和  $P$  如上文定义, 与式 (IV) 的苯甲酰氯反应制备。反应通常在有机碱如三乙胺存在下在惰性溶剂如甲苯或二氯甲烷中在  $-20^\circ C$  至室温下进行。

其中  $R^{3'}$  表示酯、腈或酰基的式 (II) 或 (III) 化合物可以通过

将式 (XI) 化合物与其中  $R^{3'}$  表示酯、腈或酰基和  $Z$  如上文定义的式  $R^{3'}-C(Z)=NOH$  的化合物反应制备。通常  $Z$  是氯或溴原子。反应通常在惰性溶剂如二氯甲烷或乙腈中在碱存在下进行。适当的碱的例子是碱土金属烷氧化物如甲氧基镁，反应在室温至混合物的回流温度下进行。

其中  $R^{3'}$  表示酰胺基的式 (II) 或 (III) 化合物可以通过将其中  $R^{3'}$  表示酯基的相应的式 (II) 或 (III) 化合物与氨或胺反应制备。反应在溶剂或溶剂混合物如含水乙醇中在室温至混合物的回流温度之间的温度下进行。

其中  $R^{3'}$  表示氢的式 (III) 化合物可以通过将式 (XIII) 化合物：

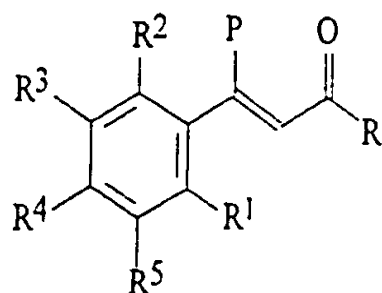


(XIII)

其中  $R^{3'}$  表示氢和  $Y$  表示羧基，或其活性衍生物（如羧酸氯或羧酸酯）或氰基，与适当的有机金属试剂如格氏试剂或有机锂试剂反应制备，以便将  $-COR$  基引入呋唑环的 4 位。反应通常在惰性溶剂如乙醚或四氢呋喃中，在  $0^{\circ}C$  至溶剂的回流温度下进行。

其中  $R^{3'}$  是酯、腈或酰基的式 (III) 化合物可以通过将 (XIV) 的

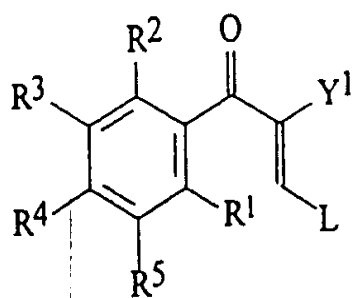
化合物:



(XIV)

其中P是离去基团如N,N-二烷基胺与其中Z如上文定义和R<sup>3'</sup>是酯、腈或酰基的式R<sup>3'</sup>C(Z)=NOH化合物反应制备。Z通常为氯或溴。反应通常在惰性溶剂如甲苯或二氯甲烷或者在碱如三乙胺或者在催化剂如4A分子筛或者氟离子存在下进行。

其中R<sup>3'</sup>是氢原子和Y是-CO<sub>2</sub>-烷基或-CN的式(XIII)化合物可以通过将式(XV)化合物:



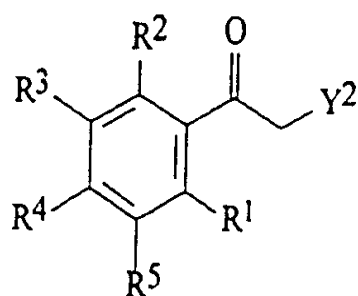
(XV)

其中Y'表示CO<sub>2</sub>-烷基或-CN和L如上文定义,与羟胺盐和盐酸羟胺盐,

在溶剂如乙醇或乙腈中，任选在碱或酸受体如三乙胺或乙酸钠存在下反应制备。

其中  $R^3$  表示氢和  $Y$  表示羧酸或羧酰氯的式 (XIII) 化合物可以从其中  $R^3$  表示氢和  $Y$  表示羧酸酯基的相应的式 (XIII) 化合物通过将所述酯基水解和，如果需要的话，例如通过与亚硫酸氯加热，将得到的酸转化成其酰氯而制备。

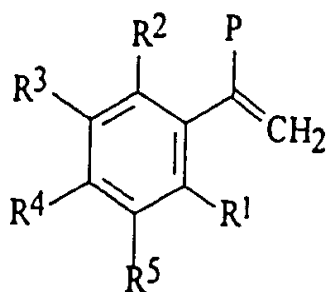
式 (XV) 化合物可以通过将式 (VII) 化合物或式 (XVI) 的酮酯：



(XVI)

其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  如上文定义和  $Y^2$  表示  $-CO_2-$  烷基，与原甲酸三乙酯在乙酸酐存在下在混合物的回流温度下反应或与二甲基甲酰胺二甲基缩醛任选地在惰性溶剂如甲苯中在室温至混合物的回流温度下反应而制备。

式 (XIV) 化合物可以通过将式 (XVII) 化合物：



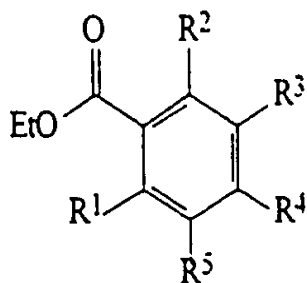
(XVII)

其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $P$  如上文定义，与其中  $R$  如上文定义的式 (VI) 酰氯，在惰性溶剂如二氯甲烷或甲苯中，在碱如三乙胺存在下反应制备。

式 (IV) 或 (VI) 的酰氯通常是已知的或可以从其相应的羧酸根据通常所接受的方法，例如通过使用亚硫酸酰氯在氯仿中回流加热而制备。

式 (V) 的  $\beta$ -酮腈可以从式 (VI) 的酰氯经过一系列公知于化学文献的方法制备。例如，参见 Krauss, 等, *Synthesis*, 1983, 308 或 Muth, 等, *J. Org. Chem.*, 1960, 25, 736。另一方面式 (V) 的  $\beta$ -酮酯可以通过将式  $R-CO_2Et$  的酯，其中  $R$  如上文定义，与乙腈反应制备。该反应描述于文献中例如参见 Abramovitch 和 Hauser 在 *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, 2720 的论文。

式 (VII) 的  $\beta$ -酮腈可以从式 (IV) 的苯甲酰氯或从式 (XVIII) 的苯甲酸乙酯：



(XVIII)

其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  如上文定义，按类似于制备上述的式 (V)  $\beta$ -酮腈的方法制备。

式 (V)、(XI)、(XIV)、(XVI)、(XVII) 和 (XVIII) 化合物是已知的或可以通过应用和采用公知的方法制备。

式 (I) 化合物的农业上可接受的盐和金属配合物可以用公知的方法制备。

下列实施例说明通式 (I) 化合物的制备。在本说明书中 b. p. 指沸点, m. p. 指熔点。在符号 NMR 出现的地方, 其后面是质子核磁共振光谱特性。在下列描述中 cPr 表示环丙基; CHex 表示环己基。除非另有说明, 百分率是重量百分率。

### 实施例 1

---

在搅拌下将金属钠 (0.11g) 溶于无水乙醇中并冷却至室温。加入在无水乙醇中的 4-(2-环己基磺酰基-4-三氟甲基苯甲酰基)-5-环丙基异噁唑 (1.5g) 并将得到的溶液在室温下搅拌 3 小时。将溶液倒入冰/水中, 用浓盐酸酸化至 PH=1, 将得到的白色悬浮液加热至室温, 然后用乙酸乙酯提取。合并的有机提取物用水洗涤, 干燥 (硫酸镁)。蒸发溶剂得到浅棕色固体 (1.3g) 2-氟基-1-(2-环己基磺酰基-4-三氟甲基苯基)-3-环丙基丙-1, 3-二酮 (化合物 517) m. p. 60-62°C。

根据类似的方法从适当取代的起始原料制备下列式 (I) 化合物。

| 化合物<br>序号 | R   | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                     | R <sup>3</sup>      | R <sup>4</sup>          | R <sup>5</sup> | mp(°C) 或<br>NMR |
|-----------|-----|----------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------|----------------|-----------------|
| 13        | cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me            | H                   | NO <sub>2</sub>         | H              | 203-205         |
| 64        | cPr | H              | Cl                                 | H                   | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H              | 115.8-116.6     |
| 76        | cPr | H              | NO <sub>2</sub>                    | H                   | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H              | 133-134         |
| 310       | cPr | H              | SO <sub>2</sub> Ph                 | H                   | CF <sub>3</sub>         | H              | 153.5           |
| 311       | cPr | H              | SPh                                | H                   | CF <sub>3</sub>         | H              | 77.5            |
| 516       | cPr | H              | S-cHex                             | H                   | CF <sub>3</sub>         | H              | (a)             |
| 611       | cPr | H              | CH <sub>2</sub> SMe                | Br                  | Cl                      | H              | 134.5-137.5     |
| 612       | cPr | H              | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Et | Cl                  | Cl                      | H              | 64-68           |
| 613       | cPr | H              | CH <sub>2</sub> SMe                | Br                  | H                       | H              | (b)             |
| 614       | cPr | H              | SO <sub>2</sub> Me                 | CMe=CH <sub>2</sub> | Cl                      | H              | 146-148         |

(a) NMR(CDCl<sub>3</sub>): 1.15(m,9H), 1.55(m,1H), 1.7(m,2H), 1.9(m,2H), 2.3(m,1H), 3.15(m,1H), 7.5(m,2H), 7.7(s,1H), 17.25(bs,1H).

(b) NMR(CDCl<sub>3</sub>): 1.2(m,2H), 1.35(m,2H), 2.0(s,3H), 2.3(m,1H), 4.0(s,2H), 7.15(m,H), 7.4(dd,1H), 7.65(dd,1H), 17.3(bs,1H).

## 实施例 2

在室温下将在二氯甲烷中的 4-(2-甲基磺酰基甲基-4-溴苯甲酰基)-5-环丙基异噁唑 (0.3g) 用三乙胺 (0.124ml) 处理, 在室温下搅拌反应混合物 3.33 小时。混合物用 2M 盐酸处理, 二氯甲烷和盐水稀释, 用更多的二氯甲烷提取, 干燥 (硫酸钠)。挥发溶剂得到米色胶状物 (0.3g)。用二丙基醚研制得到 2-氟基-3-环丙基-1-(2-甲基

磺酰基甲基-4-溴苯基)-丙-1,3-二酮, (化合物152) 为白色固体 (0.24g), m. p. 108°C

根据类似的方法从适当取代的起始原料制备下列式 (I) 化合物。

| 化合物<br>序号 | R   | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                       | R <sup>3</sup>                   | R <sup>4</sup>                   | R <sup>5</sup> | m.p. (°C)<br>/NMR |
|-----------|-----|----------------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------|-------------------|
| 1         | cPr | H              | Cl                                   | H                                | SO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> | H              | 124.5-126         |
| 2         | cPr | H              | CF <sub>3</sub>                      | H                                | SO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> | H              | 147-153.8         |
| 30        | cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | H                                | Cl                               | H              | 127.8-128.5       |
| 61        | cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | H                                | Me                               | H              | 106-108           |
| 85        | cPr | H              | Cl                                   | H                                | NHSO <sub>2</sub> Me             | H              | 146-152           |
| 109       | cPr | H              | N(Et)SO <sub>2</sub> Me              | H                                | Cl                               | H              | 120-122           |
| 384       | cPr | H              | OSO <sub>2</sub> Me                  | H                                | H                                | H              | 103.9-105.5       |
| 385       | cPr | H              | OSO <sub>2</sub> Me                  | H                                | Cl                               | H              | 140-140.6         |
| 393       | cPr | H              | OSO <sub>2</sub> Me                  | H                                | H                                | Cl             | 131.1-133.3       |
| 422       | cPr | H              | OSO <sub>2</sub> Et                  | H                                | H                                | H              | 54-58             |
| 436       | cPr | H              | OSO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>    | H                                | H                                | H              | 134-136.4         |
| 615       | cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | H                                | OCF <sub>3</sub>                 | H              | (a)               |
| 616       | cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | H                                | H                                | Cl             | (b)               |
| 617       | cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Pr <sup>1</sup> | H                                | Cl                               | H              | 105-107           |
| 618       | cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | H                                | F                                | F              | 121.5-123         |
| 619       | cPr | H              | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me   | H                                | H                                | H              | 148-152           |
| 620       | cPr | H              | CH <sub>2</sub> SMe                  | F                                | F                                | H              | (c)               |
| 621       | cPr | H              | Cl                                   | H                                | CH <sub>2</sub> SMe              | H              | (d)               |
| 622       | cPr | H              | SMe                                  | CH <sub>2</sub> SPr <sup>1</sup> | Cl                               | H              | 92.5-93           |

(a) NMR (CDCl<sub>3</sub>) 1.2(m,2H), 1.35(m,2H), 2.3(m,1H), 2.8(s,3H), 3.4(s,3H), 7.2(m,2H), 7.6(d,1H), 17.3(bs,1H).

(b) NMR (CDCl<sub>3</sub>) 1.2(m,2H), 1.35(m,2H), 2.25(m,1H), 2.7(s,3H), 3.3(s,3H), 7.35(d,1H), 7.5(m,2H), 17.2(bs,1H).

(c) NMR (CDCl<sub>3</sub>) 1.23(m,2H), 1.38(m,2H), 1.97(s,3H), 2.33(m,1H), 3.88(s,2H), 5.22(s, enol CH), 7.1(m,1H), 7.32(m,1H).

(d) NMR (CDCl<sub>3</sub>) 1.23(m,2H), 1.38(m,2H), 1.92(s,3H), 2.32(m,1H), 3.60(s,2H), 7.26(m,1H), 7.40(m,1H), 17.4(bris,1H).

### 实施例3

在室温下将在乙腈中的  $\alpha$ - (氟基亚甲基)-4-氯-2- (甲基亚磺酰基) 苯甲基) 3, 5-二 (三氟甲基) 苯甲酸酯 (0. 9g) 用氟化钾 (0. 038g)、三乙胺 (0. 37ml) 和 18-冠醚-6 (0. 005g) 处理。将反应混合搅拌 22 小时。挥发溶剂后, 将残余物溶于二氯甲烷并用盐酸 (2M) 和水洗涤。将有机提取物干燥 (硫酸镁), 过滤并挥发得到 3- [3, 5-二 (三氟甲基) 苯基]-2-氟基-1- [4-氯-2-甲基亚磺酰基苯基]-丙-1, 3-二酮 (化合物 337, 0. 85g) m. p. 146-149°C。

### 参考实施例1

在室温下将在二氯甲烷中的 5-环丙基-4- (2-苯基亚磺酰基-4-三氟甲基) 苯甲酰异噁唑 (1g) 和 3-氯过氧苯甲酸 (1g) 搅拌 1 小时。将沉淀过滤, 滤液用偏二亚硫酸钠水溶液、碳酸氢钠水溶液洗涤, 经无水硫酸钠干燥并过滤。挥发二氯甲烷得到 5-环丙基-4- (2-苯基亚磺酰基-4-三氟甲基)-苯甲酰异噁唑白色固体, m. p. 174°C。

根据类似的方法从适当取代的起始原料制备下列式 (II) 化合物。

| R <sup>3</sup> | R   | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                     | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup> | m.p.(°C)    |
|----------------|-----|----------------|------------------------------------|----------------|-----------------|----------------|-------------|
| H              | cPr | H              | SO <sub>2</sub> -cHex              | H              | CF <sub>3</sub> | H              | 49.6-51     |
| H              | cPr | H              | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me | H              | Br              | H              | 153.6-154.8 |

## 参考实施例 1 (a)

---

在  $-20^{\circ}\text{C}$  将 3-氯过苯甲酸 (50%, 1.35g) 加入在二氯甲烷 (30ml) 中的 5-环丙基-4-[3,4-二氯-2-(乙基亚磺酰基甲基)苯甲酰基]-异噁唑 (0.7g) 的溶液中, 然后在室温下搅拌 2 小时。混合物用偏二亚硫酸钠洗涤, 然后用碳酸氢钠和用水洗涤, 干燥 (硫酸镁) 并挥发得到 5-环丙基-4-[3,4-二氯-2-(乙基磺酰基甲基)苯甲酰基]异噁唑 (0.51g), m. p.  $152.5-153.5^{\circ}\text{C}$ 。

根据类似的方法以适当取代的起始原料制备 5-环丙基-4-(2-甲基磺酰基甲基苯甲酰基)异噁唑, m. p.  $131.5-133.5^{\circ}\text{C}$ 。

## 参考实施例 2

---

在  $25^{\circ}\text{C}$  将在乙醇中的 3-环丙基-2-乙氧基亚甲基-1-(2-苯基亚磺酰基-4-三氟甲基苯基)丙-1,3-二酮 (7g)、羟胺盐酸盐 (1.24g) 和乙酸钠 (1.5g) 混合物搅拌 2 小时。然后将混合物倒入水中, 用乙酸乙酯提取。溶液经无水硫酸钠干燥, 过滤。蒸发滤液, 残余物通过硅胶柱色谱纯化, 使用乙酸乙酯和己烷作为洗脱剂。将得到的溶液挥发, 残余物用环己烷结晶得到 3.06g 5-环丙基-4-(2-苯基亚磺酰基-4-三氟甲基苯甲酰基)异噁唑, m. p.  $115^{\circ}\text{C}$ 。

根据类似的方法从适当取代的起始原料制备下列式 (II) 化合物。

| R <sup>31</sup> | R   | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                    | R <sup>3</sup>                   | R <sup>4</sup>                   | R <sup>5</sup> | m.p.(°C)<br>或NMR |
|-----------------|-----|----------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------|------------------|
| H               | cPr | H              | Cl                                | H                                | SO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> | H              | 113-115          |
| H               | cPr | H              | Cl                                | H                                | NHSO <sub>2</sub> Me             | H              | 122.8-124.5      |
| H               | cPr | H              | OSO <sub>2</sub> Me               | H                                | Cl                               | H              | 71-73            |
| H               | cPr | H              | OSO <sub>2</sub> Me               | H                                | H                                | H              | a                |
| H               | cPr | H              | CF <sub>3</sub>                   | H                                | SO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> | H              | 133.6-135.2      |
| H               | cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me           | H                                | Cl                               | H              | 128.3-130.8      |
| H               | cPr | H              | OSO <sub>2</sub> Et               | H                                | H                                | H              | b                |
| H               | cPr | H              | CH <sub>2</sub> SMe               | H                                | Br                               | H              | 84.2-85.7        |
| H               | cPr | H              | OSO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> | H                                | H                                | H              | c                |
| H               | cPr | H              | OSO <sub>2</sub> Me               | H                                | H                                | Cl             | 110-113          |
| H               | cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me           | H                                | OCF <sub>3</sub>                 | H              | d                |
| H               | cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me           | H                                | H                                | Cl             | 111-113          |
| H               | cPr | H              | CH <sub>2</sub> SMe               | Br                               | Cl                               | H              | e                |
| H               | cPr | H              | CH <sub>2</sub> SEt               | Cl                               | Cl                               | H              | 77.5-78          |
| H               | cPr | H              | CH <sub>2</sub> SMe               | Br                               | H                                | H              | f                |
| H               | cPr | H              | SMe                               | CH <sub>2</sub> SPr <sup>1</sup> | Cl                               | H              | g                |

- a NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.1-1.2(m,2H) 1.25-1.35(m,2H) 2.5-2.6(m,1H)  
3.1(s,3H) 7.3-7.6(m,4H) 8.2(s,1H).
- b NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.15-1.3(m,2H) 1.3-1.4(m,2H) 1.45(t,3H) 2.55-  
2.7(m,1H) 3.3(q,2H) 7.35-7.7(m,4H) 8.25(s,1H).
- c NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.15-1.25(m,2H) 1.25-1.35(m,2H) 2.55-  
2.7(m,1H) 2.35(s,6H) 7.35-7.6(m,4H) 8.25(s,1H).
- d NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.15(m,2H), 1.25(m,2H), 2.6(m,1H), 2.9(s,3H),  
3.2(s,3H), 7.2(m,2H), 7.5(d,1H), 8.1(s,1H).
- e NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.2-1.45(m,4H), 2.05(s,3H), 2.6(m,1H),  
4.2(s,2H), 7.25(d,1H), 7.45(d,1H), 8.2(s,1H).
- f NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.1-1.4(m,4H), 2.05(s,3H), 2.6(m,1H),  
4.1(s,2H), 7.2(dd,1H), 7.3(d,1H), 7.7(d,1H), 8.2(s,1H).
- g NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.18(m,2H), 1.31(m,2H), 1.36(d,6H),  
2.37(s,3H), 3.12(m,1H), 4.26(s,2H), 7.12(d,1H), 7.48(d,1H),  
8.16(s,1H).

### 参考实施例 3

将羟胺盐酸盐 (0.76g) 加入在乙醇中的 1-[4-氯-2-(N-乙基-N-甲基磺酰基氨基) 苯基]-3-环丙基-2-二甲基氨基亚甲基珍-1,3-二酮 (3.83g) 的混合物中。将混合物搅拌 1 小时并挥发干。将残余物溶于二氯甲烷中并用水洗涤, 干燥 ( $MgSO_4$ ) 并过滤。将滤液蒸发干交并残余物通过色谱纯化, 用环己烷、二氯甲烷和乙酸乙酯的混合物洗脱。产物用乙醚和己烷混合物研制并过滤得到 4-[4-氯-2-(N-乙基-N-甲基磺酰基氨基) 苯甲酰基]-5-环丙基异噁唑 (0.81g), 为白色固体, m. p. 114-115.8°C。

根据类似的方法从适当取代的起始原料制备下列式 (II) 化合物。

| R <sup>3</sup> | R   | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>          | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup>          | R <sup>5</sup> | mp(°C)    |
|----------------|-----|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|-----------|
| H              | cPr | H              | S-cHex                  | H              | CF <sub>3</sub>         | H              | 83.4-84.2 |
| H              | cPr | H              | CH <sub>2</sub> SMe     | H              | Br                      | H              | 84.2-85.6 |
| H              | cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H              | NO <sub>2</sub>         | H              | 113-115   |
| H              | cPr | H              | Cl                      | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H              | 92.4-94.2 |
| H              | cPr | H              | NO <sub>2</sub>         | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H              | 116-117   |

| R <sup>31</sup> | R   | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                       | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup>      | R <sup>5</sup> | mp(°C)  |
|-----------------|-----|----------------|--------------------------------------|----------------|---------------------|----------------|---------|
| H               | cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | H              | Me                  | H              | 120-122 |
| H               | cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Pr <sup>1</sup> | H              | Cl                  | H              | 130-132 |
| H               | cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | H              | F                   | F              | 140-143 |
| H               | cPr | H              | CH <sub>2</sub> SMe                  | H              | H                   | H              | (a)     |
| H               | cPr | H              | CH <sub>2</sub> SMe                  | F              | F                   | H              | (b)     |
| H               | cPr | H              | Cl                                   | H              | CH <sub>2</sub> SMe | H              | 58-61   |

- (a) NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.11(m,2H), 1.25(m,2H), 1.9(s,3H), 2.5(m,1H),  
3.82(s,2H), 7.33(m,4H), 8.17(s,1H).
- (b) NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.14(m,2H), 1.20(m,2H), 1.90(s,3H),  
2.26(m,1H), 3.85(s,2H), 7.05(m,1H), 7.25(m,1H), 8.10(s,1H)

#### 参考实施例 4

将在乙酸酐中的 3-环丙基-1-(2-苯基亚磺酰基-4-三氟甲基苯基)丙-1,3-二酮 (6.0g) 和原甲酸三乙酯 (4.9g) 混合物搅拌并加热回流 3 小时。冷却并蒸发。残余物用甲苯处理并且再蒸发干后得到红色油状的 1-环丙基-2-乙氧基亚甲基-3-(2-苯基亚磺酰基-4-三

氟甲基苯基) 丙-1, 3-二酮 (6. 7g)。

根据类似的方法从适当取代的起始原料制备其中L表示乙氧基的下列式 (X) 化合物。

| R   | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                    | R <sup>3</sup>       | R <sup>4</sup>                   | R <sup>5</sup> |
|-----|----------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------------------|----------------|
| cPr | H              | Cl                                | H                    | SO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> | H              |
| cPr | H              | Cl                                | H                    | NHSO <sub>2</sub> Me             | H              |
| cPr | H              | OSO <sub>2</sub> Me               | H                    | Cl                               | H              |
| cPr | H              | OSO <sub>2</sub> Me               | H                    | H                                | H              |
| cPr | H              | CF <sub>3</sub>                   | H                    | SO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> | H              |
| cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me           | H                    | Cl                               | H              |
| cPr | H              | OSO <sub>2</sub> Et               | H                    | H                                | H              |
| cPr | H              | OSO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> | H                    | H                                | H              |
| cPr | H              | OSO <sub>2</sub> Me               | H                    | H                                | Cl             |
| cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me           | H                    | OCF <sub>3</sub>                 | H              |
| cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me           | H                    | H                                | Cl             |
| R   | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                    | R <sup>3</sup>       | R <sup>4</sup>                   | R <sup>5</sup> |
| cPr | H              | CH <sub>2</sub> SMe               | Br                   | Cl                               | H              |
| cPr | H              | CH <sub>2</sub> SEt               | Cl                   | Cl                               | H              |
| cPr | H              | CH <sub>2</sub> SMe               | Br                   | H                                | H              |
| cPr | H              | SMe                               | CH <sub>2</sub> SPri | Cl                               | H              |

参考实施例 5

将1-[4-氯-2-(N-乙基-N-甲基磺酰氨基)苯基]-3-环丙基丙-1,3-二酮 (3.5g) 和二甲基甲酰胺二甲基缩醛 (1.5ml) 在二氯甲烷中的混合物在室温下搅拌过夜并加热回流3天。冷却后将混合物蒸干得到1-[4-氯-2-(N-乙基-N-甲基磺酰氨基)苯基]-3-环丙基-2-二甲氨基亚甲基丙-1,3-二酮 (3.83g), 为橙色胶状物。

根据类似的方法从适当取代的起始原料制备其中L表示N,N-二甲氨基基的下列式(X)化合物。

| R   | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                       | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup>          | R <sup>5</sup> |
|-----|----------------|--------------------------------------|----------------|-------------------------|----------------|
| cPr | H              | S-cHex                               | H              | CF <sub>3</sub>         | H              |
| cPr | H              | CH <sub>2</sub> SMe                  | H              | Br                      | H              |
| cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | H              | NO <sub>2</sub>         | H              |
| cPr | H              | Cl                                   | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H              |
| cPr | H              | NO <sub>2</sub>                      | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me | H              |
| cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | H              | Me                      | H              |
| cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Pr <sup>i</sup> | H              | Cl                      | H*             |
| cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | H              | F                       | F*             |
| cPr | H              | CH <sub>2</sub> SMe                  | H              | H                       | H*             |
| cPr | H              | CH <sub>2</sub> SMe                  | F              | F                       | H*             |
| cPr | H              | Cl                                   | H              | CH <sub>2</sub> SMe     | H*             |

\* 反应在甲苯中进行

参考实施例6

在60℃将(2-苯基亚磺酰基-4-三氟甲基)苯甲酸甲酯和环丙基甲基酮(4.2g)在四氢呋喃中的溶液加入氢化钠(1.65g在油中的80%氢化钠)在四氢呋喃中的悬浮液中。加完后再将温度保持在60℃15分钟。然后将混合物冷至25℃并倒入水中。混合物中加入盐酸水溶液至PH=1。混合物用乙酸乙酯提取,无水硫酸钠干燥,过滤并蒸发。残余物用硅胶色谱纯化,使用乙酸乙酯作为洗脱剂,蒸发溶剂后得到红色油状的3-环丙基-1-(2-苯基亚磺酰基-4-三氟甲基苯基)-丙-1,3-二酮(8.07g),NMR(CDCl<sub>3</sub>) 0.9(2H,m),1.25(2H,m),1.70(1H,m),6.05(1H,s),7.1(1H,s),7.3-7.5(6H,m),7.6(1H,s)。

根据类似的方法制备下列化合物:

3-环丙基-1-(2-甲基亚磺酰基甲基-4-溴苯基)-丙-1,3-二酮,NMR(CDCl<sub>3</sub>) 0.9-1.1(m,4H) 1.6-1.75(m,1H) 2.05(s,3H) 3.9(s,2H) 6.0(s,1H) 7.35(d,1H) 7.45(d,1H) 7.6(s,1H) 15.9-16.2(bs,1H)。

3-环丙基-1-(3-溴-4-氯-2-甲基亚磺酰基甲基苯基)-丙-1,3-二酮,NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.05(m,2H),1.22(m,2H),1.75(m,1H),2.1(s,3H) 4.2(s,2H),6.0(s,1H),7.35(d,1H),7.4(d,1H),16.0(bs,1H)。

3-环丙基-1-(3,4-二氯-2-乙基亚磺酰基甲基苯基)-丙-1,3-二酮,m.p.105-109℃。

1-(3-溴-2-甲基亚磺酰基甲基苯基)-3-环丙基-丙-1,3-二酮,m.p.65-68℃。

3-环丙基-1-(2-甲基亚磺酰基甲基苯基)丙-1,3-二酮,NMR(CDCl<sub>3</sub>) 0.95(m,2H),1.13(m,2H),1.71(m,1H),1.92(s,3H),4.08(s,2H),5.98(s,1H),7.32(m,4H),16.06(s,1H)。

3-环丙基-1-(3,4-二氯-2-甲基亚磺酰基甲基苯基)丙-1,3-二

酮。

1-(2-氯-4-甲基亚磺酰基甲基苯基)-3-环丙基丙-1, 3-二酮, NMR (CDCl<sub>3</sub>) 1.0 (m, 2H), 1.2 (m, 2H), 1.75 (m, 1H), 2.0 (s, 3H), 3.6 (s, 2H), 6.2 (s, 1H), 7.2 (dd, 1H), 7.4 (d, 1H), 7.6 (d, 1H), 15.9 (bs, 1H)。

### 参考实施例7

将镁(0.47g)在甲醇中的悬浮液慢慢温热至引发反应,然后加热回流直到所有镁都溶解。稍冷后加入3-环丙基-3-氧代丙酸叔丁基酯(2.39g)。将混合物搅拌并加热回流25分钟,然后蒸发干。残余物溶于甲苯并且再次蒸干。残余物再溶于甲苯并且加入2-氯-4-(甲基磺酰基氨基)苯甲酰氯(3.2g)。将混合物在室温下搅拌过夜。加入盐酸并搅拌混合物。混合物分层并分离,将有机层干燥(MgSO<sub>4</sub>)并过滤。蒸发滤液得到2-[2-氯-4-(甲基磺酰基氨基)苯甲酰基]-3-环丙基-3-氧代丙酸叔丁基酯(3.7g),为白色固体, m. p. 137-140°C。

将2-[2-氯-4-(甲基磺酰基氨基)苯甲酰基]-3-环丙基-3-氧代丙酸叔丁基酯(2g)溶于甲苯中并加入对甲苯磺酸(0.2g)。将混合物搅拌并加热回流0.5小时。冷却,用水洗涤,干燥(MgSO<sub>4</sub>)并过滤。将滤液蒸干得到1-[2-氯-4-(甲基磺酰基氨基)苯基]-3-环丙基丙-1, 3-二酮(1.48g),为白色固体, m. p. 119.9-121.6°C。

根据类似的方法从适当取代的起始原料开始不用分离中间体酯制备下列的式(XI)化合物。

| R   | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                       | R <sup>3</sup>                   | R <sup>4</sup>                   | R <sup>5</sup> | m.p. (°C)<br>or NMR |
|-----|----------------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------|---------------------|
| cPr | H              | Cl                                   | H                                | SO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> | H              | 71.5-76.5           |
| cPr | H              | OSO <sub>2</sub> Me                  | H                                | Cl                               | H              | a                   |
| cPr | H              | OSO <sub>2</sub> Me                  | H                                | H                                | H              | b                   |
| cPr | H              | CF <sub>3</sub>                      | H                                | SO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> | H              | -                   |
| cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | H                                | Cl                               | H              | 93.3-96.5           |
| cPr | H              | OSO <sub>2</sub> Et                  | H                                | H                                | H              | c                   |
| cPr | H              | ScHex                                | H                                | CF <sub>3</sub>                  | H              | d                   |
| R   | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                       | R <sup>3</sup>                   | R <sup>4</sup>                   | R <sup>5</sup> | m.p. (°C)<br>NMR    |
| cPr | H              | OSO <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>    | H                                | H                                | H              | 57-59               |
| cPr | H              | OSO <sub>2</sub> Me                  | H                                | H                                | Cl             | e                   |
| cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | H                                | NO <sub>2</sub>                  | H              | -                   |
| cPr | H              | N(Et)SO <sub>2</sub> Me              | H                                | Cl                               | H              | f                   |
| cPr | H              | Cl                                   | H                                | N(Me)SO <sub>2</sub> Me          | H              | -                   |
| cPr | H              | NO <sub>2</sub>                      | H                                | N(Me)SO <sub>2</sub> Me          | H              | -                   |
| cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | H                                | Me                               | H              | g                   |
| cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | H                                | OCF <sub>3</sub>                 | H              | h                   |
| cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | H                                | H                                | Cl             | 110-113             |
| cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Pr <sup>1</sup> | H                                | Cl                               | H              | i (note 1)          |
| cPr | H              | N(Me)SO <sub>2</sub> Me              | H                                | F                                | F              | 104-105<br>(注: 1)   |
| cPr | H              | SMe                                  | CH <sub>2</sub> SPr <sup>1</sup> | Cl                               | H              | j                   |

注1—将该三酮中间体在三氟乙酸中搅拌过夜

- a NMR (CDCl<sub>3</sub>) 0.8-0.9(m,2H) 1.0-1.15(m,2H) 1.6-1.7(m,1H)  
3.05(s,3H) 6.1(s,1H) 7.25(d,1H) 7.35(s,1H) 7.55(d,1H).
- b NMR (CDCl<sub>3</sub>) 0.9-1.05(m,2H) 1.1-1.2(m,2H) 1.7-1.8(m,1H)  
3.1(s,3H) 6.15(s,1H) 7.25-7.5(m,3H) 7.65(d,1H) 15.85-  
16.3(bs,1H).
- c NMR (CDCl<sub>3</sub>) 0.9-1.1(m,2H) 1.2-1.3(m,2H) 1.5(t,3H) 1.7-  
1.85(m,1H) 3.3(q,2H) 6.2(s,1H) 7.3-7.55(m,3H) 7.75(d,1H)  
15.9-16.2(bs,1H).
- d NMR(CDCl<sub>3</sub>) 0.8-2.1(m,15H) 3.1-3.3(m,1H) 6.0(s,1H)  
7.35(d,1H) 7.5(d,1H) 7.6(s,1H) 15.6-16.0(bs,1H).
- e NMR(CDCl<sub>3</sub>) 0.9-1.15(m,2H) 1.2-1.3(m,2H) 1.7-1.85(m,1H)  
3.15(s,3H) 6.2(s,1H) 7.3-7.55(m,2H) 7.75(s,1H) 15.85-  
16.25(bs,1H).
- f NMR(CDCl<sub>3</sub>) 0.9-1.4(m,7H) 1.7-1.9(m,1H) 3.0(s,3H)  
3.65(q,2H) 6.1(s,1H) 7.4(m,2H) 7.55(d,1H) 16.0-16.3(bs,1H)
- g. NMR(CDCl<sub>3</sub>) 0.9-1.1(m,2H) 1.15-1.25(m,2H) 1.7-1.85(m,1H)  
2.35(s,3H) 2.95(s,3H) 3.25(s,3H) 6.1(s,1H) 7.15(d,1H)  
7.2(s,1H) 7.5(d,1H) 16.1-16.3(bs,1H).
- h NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.0(m,2H), 1.2(m,1H), 1.7(m,1H), 3.0(s,3H),  
3.25(s,3H), 6.05(s,1H), 7.25(m,2H), 7.6(d,1H), 16.0(s,1H).
- i NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.0-1.4(m,4H), 1.45(d,6H), 1.8(m,1H),  
3.35(s,3H), 3.3(m,1H), 6.1(s,1H), 7.35(m,3H), 16.15(bs,1H).
- j NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.0(m,2H), 1.20(m,2H), 1.32(d,6H),  
1.72(m,1H), 2.4(s,3H), 3.12(m,1H), 4.3(s,2H), 7.28(m,1H),  
7.39(m,1H).

注 2-环丙基甲基酮和 4-氯-2-甲基亚磺酰基-3-异丙基亚磺酰基苯  
甲酸甲酯之间的相应的反应得到 4-氯-2-甲基亚磺酰基-3-异丙基  
-亚磺酰基甲基苯甲酸,

NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.22(m,2H), 1.32(m,2H), 1.35(d,6H), 2.50(s,3H),  
3.12(m,1H), 7.46(d,1H), 7.79(d,1H)

### 参考实施例 8

---

在室温下将在乙腈中的 3,5-二(三氟甲基)苯甲酰氯 (1.15g) 加入到 4-氯-2-甲基亚磺酰基苯甲酰基-乙腈 (1g) 和三乙胺 (0.62ml) 在乙腈中的溶液中。将反应混合物搅拌 4 小时。蒸发溶剂后, 残余物使用二氯甲烷/己烷色谱分离得到 [( $\alpha$ -氟基亚甲基)-4-氯-2-甲基亚磺酰基苯甲基] 3,5-二(三氟甲基)苯甲酸酯 (1.33g), m. p. 130-132°C。

### 参考实施例 9

---

在惰性气体下将正丁基锂 (2.5M 在己烷中, 55.24ml) 加入搅拌的冷却的氟基乙酸 (预干燥, 5.9g) 在四氢呋喃中的溶液中同时保持温度低于 -70°C 1 小时, 然后温热至大约 +10°C 再 1 小时。

将混合物再冷却至约 -78°C 并用 30 分钟加入 4-氯-2-甲基亚磺酰基苯甲酰氯 (7.7g) 在四氢呋喃 (40ml) 中的溶液。在约 -78°C 搅拌混合物 12 小时, 然后温热至室温 8 小时。

将混合物用盐酸 (2M, 500ml) 处理并搅拌 2 小时。分出有机层, 干燥 (硫酸镁), 过滤并蒸发得到棕色固体。用甲苯重结晶得到 4-氯-2-甲基亚磺酰基苯甲酰基-乙腈 (6.3g), m. p. 139-141°C。

通过将适当取代的苯甲酸与亚硫酸氯加热制备苯甲酰氯。过量的亚硫酸氯通过蒸发除去, 由此得到的苯甲酰氯不用进一步纯化直接使用。

### 参考实施例 10

---

将 2-苯基亚磺酰基-4-三氟甲基苯甲酸 (11.5g)、亚硫酸氯 (11.4g)、二甲基甲酰胺 (0.2ml) 和二氯乙烷的混合物加热回流 90 分钟。然后溶液在减压下浓缩, 将残余物溶于甲醇并加热回流 1 小时。将得到的溶液倒入碳酸氢钠水溶液中并用乙醚提取。有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤并蒸发。将得到的物料用己烷结晶得到 2-苯基亚磺酰基-4-三氟甲基苯甲酸甲酯 (10.5g), 为白色结晶, m. p. 58°C。

根据类似的方法制备下列化合物:

4-氯-2-(N-甲基-N-异丙基磺酰基氨基) 苯甲酰氯。该制备中使用纯的亚硫酸氯。

4,5-二氯-2-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基) 苯甲酰氯, 使用纯的亚硫酸氯。

### 参考实施例 11

---

将 2-苯基亚磺酰基-4-三氟甲基苯基氯 (9g)、浓硫酸 (27ml) 和水的混合物加热回流 10 小时。然后将混合物冷却, 倒入水中并用二氯甲烷提取。有机提取物用氢氧化钠水溶液提取。得到的水溶液用盐酸水溶液酸化到 PH=1。悬浮液用二氯甲烷提取, 无水硫酸钠干燥, 过滤并蒸发二氯甲烷得到 2-苯基亚磺酰基-4-三氟甲基苯甲酸, 为白色固体 (7.5g), m. p. 161°C。

## 参考实施例 12

---

将 2-环己基亚磺酰基-4-三氟甲基苯基氟 (10.55g) 加入氢氧化钠 (52.75g) 在含水乙醇中的混合物中, 得到的混合物加热搅拌回流 23 小时。冷却, 用水洗涤并过滤。滤液酸化并用二氯甲烷提取, 水洗, 干燥 ( $MgSO_4$ ) 并过滤得到 2-(环己基亚磺酰基-4-三氟甲基苯甲酸 (10.7g), 为灰白色固体, m. p. 115.4-116.4°C。

## 参考实施例 13

---

将 2-硝基-4-三氟甲基苯基氟 (8.64g)、硫酚 (4.4g)、碳酸钾 (6.9g) 在乙腈中的混合物加热回流 4 小时。冷却后将混合物倒入水中并用二氯甲烷提取。有机提取液用无水硫酸钠干燥, 过滤并减压浓缩。残余物用己烷研制得到 2-苯基亚磺酰基-4-三氟甲基苯基氟, 为白色固体 (9.5g), m. p. 51°C。

根据类似的方法从适当取代的起始原料制备 2-环己基亚磺酰基-4-三氟甲基-苯基氟, NMR ( $CDCl_3$ ) 1.1-2.0 (m, 10H) 3.25 (m, 1H) 7.4 (d, 1H) 7.55 (s, 1H) 7.65 (d, 1H)。

## 参考实施例 14

---

将 2N 氢氧化钠溶液 (20ml) 加入搅拌的 4-氯-2-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基) 苯甲酸甲酯 (2.75g) 在甲醇中的溶液中。将混合物在回流下搅拌 0.5 小时。冷却后, 将混合物用 2N 盐酸酸化, 并用乙酸乙

酯提取。合并有机提取液，经干燥并蒸发得到4-氯-2-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸，为白色固体，m. p. 161-164°C。

根据类似的方法，制备下列化合物：

2-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基)-4-硝基苯甲酸 NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  
3.1 (s, 3H) 3.3 (s, 3H) 7.95 (d, 1H) 8.3 (d, 1H) 8.4 (s, 1H) 13.3-13.8 (bs, 1H);

4-氯-2-(N-乙基-N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸 m. p. 148-151°C;

2-氯-4-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸 m. p. 152-153°C;

4-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基)-2-硝基苯甲酸 m. p. 177-178.6°C;

4-甲基-2-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸 m. p. 185-187°C;

2-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基)-4-三氟甲氧基苯甲酸，m. p. 139-142.5°C;

5-氯-2-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸，NMR (D<sub>6</sub>-DMSO)

3.0 (s, 3H), 3.2 (s, 3H), 7.6 (d, 1H), 7.65 (m, 1H), 7.7 (m, 1H);

### 参考实施例 15

将碳酸钾 (12.5g) 加入搅拌的4-氯-2-(N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸甲酯 (7.5g) 在丙酮中的溶液中。混合物搅拌15分钟，加入碘甲烷 (8.0g)。得到的混合物在室温下搅拌1小时并放置过夜。将混合物蒸干，残余物溶于乙酸乙酯中并用氢氧化钠水溶液 (2M) 和水洗涤，干燥 (无水MgSO<sub>4</sub>) 并过滤。将滤液蒸干得到4-氯-2-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸甲酯 (4.9g)，为白色固体，m. p. 73-75°C。

根据类似的方法, 从适当取代的起始原料制备下列化合物。

2-氯-4-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸甲酯, NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 3.05 (s, 3H) 3.85 (s, 3H) 3.35 (s, 3H) 7.5 (d, 1H) 7.6 (s, 1H) 7.85 (d, 1H);

2-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基)-4-硝基苯甲酸甲酯, NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 3.05 (s, 3H) 3.25 (s, 3H) 3.8 (s, 3H) 8.0 (d, 1H) 8.3 (d, 1H) 8.4 (s, 1H);

4-氯-2-(N-乙基-N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸乙酯, NMR (CDCl<sub>3</sub>) 1.1 (t, 3H) 1.35 (t, 3H) 2.9 (s, 3H) 3.65 (q, 2H) 4.3 (q, 2H) 7.3 (d, 1H) 7.35 (s, 1H) 7.8 (d, 1H);

2-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基)-4-三氟甲氧基苯甲酸甲酯, NMR (CDCl<sub>3</sub>) 2.95 (s, 3H), 3.3 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 7.25 (m, 2H), 8.0 (d, 1H);

5-氯-2-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸甲酯, m. p. 91-93°C。

### 参考实施例 16

将碘甲烷 (22.0 ml) 加入搅拌的 4-甲基-2-(N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸 (8.0 g) 和无水碳酸钾 (24.2 g) 在丙酮中的悬浮液中, 将混合物搅拌并加热回流过夜。将混合物冷却/过滤, 将滤液蒸干。残余物溶于二氯甲烷中并用碳酸氢钠水溶液和水洗涤, 干燥 (MgSO<sub>4</sub>) 并过滤。将滤液蒸干得到 4-甲基-2-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸甲酯 (8.36 g), 为膏状固体, m. p. 100-103°C。

根据类似的方法从适当取代的起始原料制备 4-(N-甲基-N-甲

基磺酰基氨基)-2-硝基苯甲酸甲酯, NMR (CDCl<sub>3</sub>) 2.95 (s, 3H) 3.4 (s, 3H) 3.9 (s, 3H) 7.7 (d, 1H) 7.75 (d, 1H) 7.85 (s, 1H)。

### 参考实施例 17

---

将甲基磺酰氯 (6.3g) 在二氯甲烷中的溶液加入搅拌的被冷却的 (0-5°C) 2-氨基-4-氯苯甲酸甲酯 (9.5g) 在二氯甲烷中的溶液中。然后加入三乙胺 (7.1g), 将混合物在 0-5°C 搅拌 10 分钟, 然后在室温下搅拌 0.5 小时。

将混合物用 2N 盐酸稀释。分离有机相并用水洗涤, 干燥并蒸发。

精产物用柱色谱纯化得到 4-氯-2-(N-甲基磺酰基氨基) 苯甲酸甲酯, 为白色固体, (3.6g), m. p. 125.5-128.1°C。

### 参考实施例 18

---

将浓硫酸 (20ml) 加入 2-氯-4-(N-甲基磺酰基氨基) 苯甲酸 (10.3g) 在甲醇中的悬浮液中, 将混合物搅拌并加热回流 22 小时。冷却, 蒸干并用水稀释, 用乙酸乙酯提取, 用碳酸氢钠水溶液和水洗涤, 干燥 (MgSO<sub>4</sub>) 并过滤。将滤液蒸干得到 2-氯-4-(N-甲基磺酰基氨基) 苯甲酸甲酯 (10.0g), 为灰白色固体, NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 3.15 (s, 3H) 3.85 (s, 3H) 7.2 (d, 1H) 7.3 (s, 1H) 7.85 (d, 1H) 10.5 (s, 1H)。

根据类似的方法制备下列化合物:

2-(N-甲基磺酰基氨基)-4-硝基苯甲酸甲酯, NMR (CDCl<sub>3</sub>) 3.15 (d, 3H) 4.0 (s, 3H) 7.9 (d, 1H) 8.25 (d, 1H) 8.5 (s, 1H) 10.65 (s, 1H);

3, 4-二氟-2-甲基苯甲酸甲酯, m. p. 44-45.8°C.

### 参考实施例19

将2-氯-4-(N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸和2-氯-4-[N,N-二(甲基磺酰基)氨基]苯甲酸(3.6g)在氢氧化钠(2M)水溶液和甲醇中的混合物搅拌并加热回流0.5小时。冷却并经蒸发除去甲醇。将含水残余物酸化,将产物过滤得到2-氯-4-(N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸(3.4g),为白色固体, m. p. 256-258°C。

根据类似的方法从适当取代的起始原料制备下列化合物。

2-(N-甲基磺酰基氨基)-4-硝基苯甲酸, NMR (DMSO- $d_6$ ) 3.3 (s, 3H) 7.9 (d, 1H) 8.2 (d, 1H) 8.35 (s, 1H) 10.5-11.1 (br, 1H)。

### 参考实施例19(a)

在15-20°C将氢氧化钠(2.38g)水溶液加入2-(N-甲基磺酰基氨基)-4-三氟甲氧基苯甲酸甲酯和2-[N,N-二(甲基磺酰基)氨基]-4-三氟甲氧基苯甲酸甲酯(8.26g)在甲醇中的混合物中。再经过15分钟后,将固体过滤,溶于乙酸乙酯,干燥(硫酸镁)并在真空蒸发得到2-(N-甲基磺酰基氨基)-4-三氟甲氧基苯甲酸甲酯,经用己烷研制后为棕色固体(4.15g), NMR (CDCl<sub>3</sub>) 3.0 (s, 3H), 3.9 (s, 3H) 6.9 (m, 1H), 7.55 (m, 1H), 8.05 (d, 1H), 10.5 (brs, 1H)。

## 参考实施例 20

---

将氢氧化钠 (11.0g) 水溶液加入 4-甲基-2-(N,N-二(甲基磺酰基)氨基)苯甲酸甲酯和 4-甲基-2-(N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸甲酯 (23.26g) 在甲醇中的混合物的溶液中, 并将得到的悬浮液加热回流 1 小时。冷却, 蒸发除去甲醇。将水溶液酸化并将得到的固体过滤得到 4-甲基-2-(N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸 (16.42g), 为膏状固体, m. p. 202-205°C。

根据类似的方法从适当取代的起始原料制备下列化合物。

4-(N-甲基磺酰基氨基)-2-硝基苯甲酸, NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 3.2 (s, 3H) 7.5 (d, 1H) 7.6 (s, 1H) 7.9 (d, 1H) 10.8 (s, 1H) 13.3-14.1 (bs, 1H)。

## 参考实施例 21

---

将甲基磺酰氯 (5.72g) 加入搅拌的冷的 (0°C) 4-氨基-2-氯苯甲酸 (6.9g) 和三乙胺 (13.1g) 在乙腈中的混合物中。然后在室温下搅拌混合物 3.5 小时。加入三乙胺 (4g), 将混合物冷却到 0°C, 再加入甲基磺酰氯 (3.8g)。然后在室温下搅拌混合物 1 小时。过滤混合物并蒸发滤液。残余物溶于 2N 氢氧化钠溶液并用乙醚洗涤。将含水溶液用 2N 盐酸酸化到 PH 为 2-3, 然后用乙酸乙酯提取。将有机提取物蒸发。残余物用乙醚研制得到 2-氯-4-(N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸和 2-氯-4-[N,N-二(甲基磺酰基)氨基]苯甲酸的混合物。

## 参考实施例 22

---

在保持温度低于  $0^{\circ}\text{C}$  的同时, 将甲基磺酰氯 (12.2ml) 加入搅拌的冷的 2-氯基-4-甲基苯甲酸甲酯 (10.3g) 和三乙胺 (19.5ml) 在二氯甲烷中的溶液中。混合物在室温搅拌 4 小时。加入盐酸 (2M), 将液层分离。有机层用水洗, 干燥 ( $\text{MgSO}_4$ ) 并过滤。将滤液蒸干得到 4-甲基-2-[N,N-二(甲基磺酰基)氨基]苯甲酸甲酯和 4-甲基-2-(N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸甲酯的混合物 (18.26g), 为黄色固体, 其不用进一步纯化。

根据类似的方法制备下列化合物:

4-[N,N-二(甲基磺酰基)氨基]-2-硝基苯甲酸;

2-[N,N-二(甲基磺酰基)氨基]-4-三氟甲氧基苯甲酸甲酯和 2-(N-甲基磺酰基氨基)-4-三氟甲氧基苯甲酸甲酯;

5-氯-2-(N-甲基磺酰基氨基)苯甲酸甲酯和 5-氯-2-[N,N-二(甲基磺酰基)氨基]苯甲酸甲酯。

## 参考实施例 23

---

将 2-(甲基磺酰氧基)苯甲酸甲酯 (6.9g) 在盐酸 (6M) 中的混合物加热回流 0.75 小时。冷却后的混合物用乙醚稀释, 用乙酸乙酯提取。有机层用氯化钠水溶液洗涤, 干燥 ( $\text{MgSO}_4$ ) 并过滤。滤液蒸干得到 2-(甲基磺酰氧基)苯甲酸 (6.1g), 为白色固体, m. p.  $125-126^{\circ}\text{C}$ 。

根据类似的方法从适当取代的起始原料制备下列化合物。

4-氯-2-(甲基磺酰氧基)苯甲酸, m. p.  $167-170^{\circ}\text{C}$ 。

2-(乙基磺酰氧基)苯甲酸, m. p. 101.7-103.2°C.

2-(N,N-二甲基氨基磺酰氧基)苯甲酸, m. p. 108.5-111.5°C.

5-氯-2-(甲基磺酰氧基)苯甲酸, m. p. 148-156°C.

#### 参考实施例24

在保持温度为0°C的同时将甲基磺酰氯(7.0g)加入搅拌的被冷却的4-氯水杨酸甲酯(10.0g)和三乙胺(8.0g)在二氯甲烷中的混合物中。然后将混合物在室温下搅拌一个半小时并放置过夜。混合物用盐酸(2M)、饱和碳酸氢钠水溶液和水洗涤,干燥( $\text{NaSO}_4$ )并过滤。并滤液蒸干得到4-氯-2-(甲基磺酰氧基)苯甲酸甲酯(11.7g),为橙色固体, m. p. 82.5-84.5°C。

根据类似的方法从适当取代的起始原料制备下列化合物。

2-(乙基磺酰氧基)苯甲酸甲

酯, NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 1.5 (t, 3H), 3.4 (q, 2H) 3.85 (s, 3H), 7.25-7.4 (m, 2H), 7.5 (m, 1H), 7.9 (d, 1H)。

5-氯-2-(甲基磺酰氧基)苯甲酸甲酯

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 3.3 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 7.35 (d, 1H), 7.55 (d, 1H), 7.95 (s, 1H)。

#### 参考实施例25

将二甲基氨基磺酰氯(17.2g)加入水杨酸甲酯(15.2g)和碳酸钾(27.6g)在乙腈中的混合物中。室温下搅拌混合物1小时。加入TDA-1(2.0g),室温下搅拌混合物24小时。将混合物过滤,滤液蒸干。残余物溶于二氯甲烷,用水洗,干燥( $\text{MgSO}_4$ )并过滤。滤液蒸干,残余物用乙醚研制。固体经过过滤并用色谱经二氯甲烷洗脱纯化得

到2-(二甲基氨基磺酰氧基)苯甲酸甲酯(17.4g),为白色固体, m. p. 75.5-76.5°C。

### 参考实施例 26

---

将4-溴-2-(溴甲基)苯甲酸甲酯(12g)和硫代甲醇钠(2.5g)在甲苯中的混合物在100°C下搅拌2小时。然后将混合物冷却,向其中倒入水并用乙酸乙酯萃取。分离出有机层,用盐水洗涤,干燥(无水硫酸钠)和蒸发得到棕色油,用硅胶柱色谱法提纯该棕色油,得到4-溴-2-(甲基亚磺酰甲基)苯甲酸甲酯白色晶体,熔点79.3°C。

用相似的方法制得下列化合物:

2-氯-4-甲基亚磺酰甲基苯甲酸甲酯,

NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.9(s,3H), 3.6(s,2H), 3.9(s,3H), 7.2(dd,1H), 7.35(d,1H), 7.7(d,1H).

### 参考实施例 27

---

将亚硝酸异戊酯(150ml)加入到在乙酸中的4-(N,N-二甲基氨基磺酰基)-2-三氟甲基苯甲酰胺(15.1g)和浓硫酸的搅拌混合物中,同时保持温度在70-80°C。冷却混合物,向混合物中倒入水并用乙酸乙酯萃取,用水洗涤,干燥(MgSO<sub>4</sub>)并过滤,得到4-(N,N-二甲基氨基磺酰基)-2-三氟甲基苯甲酸(11.2g)白色固体,熔点188.9-189.4°C。

用相似的方法得下列化合物:

2-氯-4-甲基亚磺酰基甲基苯甲酸甲酯, NMR  
(CDCl<sub>3</sub>) 1.9(s,3H), 3.6(s,2H), 3.9(s,3H), 7.2(dd,1H), 7.35(d,1H),  
7.7(d,1H).

### 参考实施例28

在惰性气氛并保持温度在40-45℃下将过氧化氢(30%, 100ml)加到在乙醇中的4-(N,N-二甲基氨基磺酰基)-2-三氟甲基苄腈(20.37g)和氢氧化钠(1.0g)的搅拌混合物中,搅拌混合物并在该温度下中热3.5小时。将混合物冷却,倒入水,加入氯化钠,用乙酸乙酯萃取混合物,用水洗涤,干燥(MgSO<sub>4</sub>)并过滤。将滤液蒸发至干,残余物用乙酸乙酯和甲苯的混合物重结晶,得到4-(N,N-二甲基氨基磺酰基)-2-三氟甲基苯甲酰胺(16.44g)白色晶体,熔点149-156℃。  
参考实施例29

在保持温度低于5℃下,将亚硝酸钠(0.7g)水溶液加入到在乙酸和浓盐酸的混合物中的4-氨基-2-三氟甲基苄腈(1.86g)的搅拌着的冷却的溶液中。在0℃下搅拌混合物0.5小时,然后将混合物倒入-20℃下的液态二氧化硫(10ml)、氯化铜(0.6g)和乙酸的混合物中。将混合物慢慢升温至室温并搅拌0.75小时。然后将混合物倒入水中,用二氯甲烷萃取,用水洗涤,干燥(MgSO<sub>4</sub>)并过滤。将滤液蒸发至干,残余物再溶于二氯甲烷中,将溶液冷却至0℃。向该溶液

加入液态二甲胺 (10ml), 然后将混合物放置过夜。将混合物蒸发至干, 并将残余物溶于乙酸乙酯中, 然后用水洗涤, 干燥 ( $MgSO_4$ ) 和过滤。将滤液蒸发至干得到 4-(N, N-二甲基氨基磺酰基) 2-三氟甲基苄腈 (2.05g) 米色固体, 熔点 133.4-135.8°C。

用相似的方法由适当取代的原料制得 2-氯-4-(N, N-二甲基氨基磺酰基) 苯甲酸, 熔点 181.4-182.4°C。

### 参考实施例 30

---

在室温下将在甲醇中的 2-硝基-4-三氟甲氧基苯甲酸甲酯 (10g) 和 5% 钨/活性炭 (0.5g) 氢化 20 小时。过滤混合物, 蒸发滤液得到 2-氨基-4-三氟甲氧基苯甲酸甲酯 (8.35g) 棕色油, NMR ( $CDCl_3$ ) 3.9(s, 3H), 5.9(brs, 2H), 6.55(m, 2H), 7.9(d, 1H)。

### 参考实施例 31

---

在加热回流条件下将 2-硝基-4-三氟甲氧基苯甲酸 (4.7g) 与草酰氯 (1.95ml) 和含有 N, N-二甲基甲酰胺 (2滴) 的 1, 2-二氯乙烷 (25ml) 一起加热 2 小时。将该溶液蒸发至干, 残余物溶于无水二氯甲烷中, 并将该溶液加入到三乙胺 (2.08g) 的无水甲醇溶液中。2 天后, 蒸发出溶剂, 将残余物在二氯甲烷和碳酸氢钠溶液之间分配。将有机相干燥 ( $MgSO_4$ ), 蒸发, 用色谱法 (用二氯甲烷/乙烷洗脱) 提纯残余物, 得到 2-硝基-4-三氟甲氧基苯甲酸甲酯 (4.9g) 黄色液体,

NMR (CDCl<sub>3</sub>) 3.9(s,3H), 7.5(m,1H), 7.75(brs, 1H), 7.85(d,1H).

### 参考实施例 32

---

将 2-硝基-4-三氟甲氧基苜腈 (8.7g) 和 55% 硫酸溶液 (46ml) 的混合物在回流条件下加热 2 小时, 然后将混合物倒入冰中并用乙醚萃取, 用水洗涤醚萃取液, 并用氢氧化钠溶液反萃取。将该含水萃取液再酸化, 然后用乙醚萃取得到一溶液, 将该溶液干燥 (MgSO<sub>4</sub>) 并蒸发得 2-硝基-4-三氟甲氧基苯甲酸 (8.5g) 膏状固体,

NMR (d<sub>6</sub> DMSO) 3.3(brs,1H), 7.8(m,1H), 8.05(d,1H), 8.15(m,1H).

### 参考实施例 33

---

用氰化亚铜 (I) (0.62g) 处理 2-硝基-4-三氟甲氧基-溴苯 (2.0g) 在 N,N-二甲基甲酰胺 (2ml) 中的溶液, 将混合物在 150°C 下加热 1 小时。向混合物加入甲苯 (10ml), 并使混合物在回流下保持一小时。过滤混合物, 蒸发滤液得到一种黑色油, 用色谱法 (用乙酸乙酯/己烷 (1:9) 洗脱) 提纯液黑色油, 得到 2-硝基-4-三氟甲氧基苜腈 (1.1g) 黄色液体,

NMR (CDCl<sub>3</sub>) 7.65(m,1H), 8.0(d,1H), 8.15(m,1H).

### 参考实施例 34

---

将草酰氯 (2.3ml) 加入到在 1,2-二氯乙烷中的 2-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基)-4-三氟甲氧基苯甲酸 (6.2g) 的搅拌溶液中, 然后加入 N,N-二甲基甲酰胺 (3滴) 并搅拌 2 小时。蒸发后, 得到 2-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基)-4-三氟甲氧基苯甲酰氯 (6.3g) 红色油, 该红色油直接用于下一步骤。

用相似的方法制得下列化合物:

5-氯-2-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基) 苯甲酰氯;

4-氯-2-甲基亚磺酰基-3-异丙基亚磺酰甲基苯甲酰氯;

### 参考实施例 35

---

保持在 20°C 下将氢氧化钠 (3.56g) 水 (25ml) 溶液在 15 分钟内逐滴加入到在甲醇中的 5-氯-2-(N-甲基磺酰基氨基) 苯甲酸甲酯和 5-氯-2-[N,N-二(甲基磺酰基)氨基] 苯甲酸甲酯 (9.9g) 的混合物中。再过 15 分钟后, 真空浓缩溶液并用硫酸氢钾酸化。过滤出沉淀物产物, 用水洗涤并用干燥得到 5-氯-2-(N-甲基磺酰基氨基) 苯甲酸甲酯 (6.69g), 熔点 117-120°C。

### 参考实施例 36

---

将 N-甲基异丙基磺酰胺 (5.0g) 逐滴加入到在无水二噁烷 (70ml) 中的氯化钠 (60% 油状分散体, 2.9g) 的搅拌混合物中。当泡

腾平息后分批加入 2-溴-4-氯苯甲酸 (7.8g)。当氢气停止释放时, 加入溴化亚铜 (I) (0.95g), 在回流条件下加热混合物一整夜。蒸发出溶剂, 加入盐酸 (2ml) 并萃取 (乙酸乙酯) 混合物。将萃取液干燥 ( $MgSO_4$ ), 蒸发并用乙醚研制, 得到 4-氯-2-(N-甲基-N-异丙基磺酰基氨基) 苯甲酸 (6.45g), 熔点  $178-180^{\circ}C$ 。

用类似的方法制备下列化合物:

4,5-二氟-2-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基) 苯甲酸, 其由 2-氯-4,5-二氟苯甲酸并采用氯化亚铜 (I) 代替溴化亚铜 (I) 制备。

### 参考实施例 37

将硫代甲醇钠 (5.14g) 加入到在四氢呋喃 (200ml) 中的 3-溴-2-溴甲基-4-氯苯甲酸乙酯 (20.14g) 和碘化四乙铵 (0.5g) 的混合物中, 并在室温下将混合物搅拌过夜。加入水, 用乙醚萃取混合物, 用水洗涤有机相, 干燥 ( $MgSO_4$ ) 并蒸发得到 3-溴-4-氯-2-甲基亚磺酰甲基苯甲酸乙酯 (1.46g) 棕色油,

NMR( $CDCl_3$ ) 1.25(t,3H), 2.0(s,3H), 4.25(q,2H), 4.3(s,2H), 7.5(m,2H).

用相似的方法制得下列化合物:

3,4-二氯-2-乙基亚磺酰甲基苯甲酸乙酯,

NMR( $CDCl_3$ ) 1.2(t,3H), 1.35(t,3H), 2.5(q,2H), 4.35(q,2H), 4.35(s,2H), 7.55(m,2H);

3-溴-2-甲基亚磺酰甲基苯甲酸乙酯,

NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.45(t,3H), 2.0(s,3H), 4.3(q,2H), 7.1(dd,1H),  
7.6(d,1H), 7.7(d,1H);

4-氯-2-甲基亚磺酰基-3-异丙基亚磺酰甲基苯甲酸甲酯,

NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.32(d,6H), 2.48(s,3H), 3.12(m,1H),  
3.94(s,3H), 4.30(s,2H), 7.33(d,1H), 7.39(d,1H),

其来自甲基 4-氯-2-氟-4.30 (s, 2H), 7.33 (d, 1H) 7.39 (d, 1H) 来自 4-氯-2-氟-3-异丙基亚磺酰甲基苯甲酸甲酯;

4-氯-2-氟-3-异丙基亚磺酰甲基苯甲酸甲酯, 该化合物直接用于下一步骤;

用相似的方法, 但无碘化四乙铵存在下, 制得下列化合物:

2-甲基亚磺酰甲基苯甲酸甲酯,

NMR(CDCl<sub>3</sub>)

1.92(s,3H), 3.8(s,3H), 4.04(s,2H), 7.25(m,2H), 7.37(dd,1H),  
7.84(dd,1H).

3,4-二氟-2-甲基亚磺酰甲基苯甲酸甲酯, 熔点 39.5-40°C。

### 参考实施例 38

在光化学反应器中用紫外光照射在四氯化碳 (40ml) 中的 3-溴

-4-氯-2-甲基苯甲酸乙酯 (3.5g) 和 N-溴化琥珀酰亚胺 (2.8g) 的混合物 4.5 小时。将冷却的混合物过滤, 用水洗涤, 干燥 ( $MgSO_4$ ) 和蒸发, 得到 3-溴-2-溴甲基-4-氯苯甲酸乙酯 (4.7g) 桔黄色油,

用相似的方法制得下列化合物:

2-溴甲基-3,4-二氯苯甲酸乙酯,

NMR( $CDCl_3$ ) 1.35(t,3H), 4.35(q,2H), 5.15(s,2H), 7.6(m,2H).

3-溴-2-溴甲基苯甲酸乙酯,

NMR( $CDCl_3$ )

1.45(t,3H), 4.4(q,2H), 5.15(s,2H), 7.7(dd,2H);

2-溴甲基-3,4-二氯苯甲酸甲酯, NMR( $CDCl_3$ )

1.4(t,3H), 4.35(q,2H), 7.15(dd,1H), 7.7(d,1H), 7.8(d,1H);

4-溴甲基-2-氯苯甲酸甲酯,

NMR( $CDCl_3$ )

3.97(s,3H), 5.00(s,2H), 7.20(m,1H), 7.80(m,1H);

3-溴甲基-4-氯-2-氯苯甲酸甲酯, NMR( $CDCl_3$ )

3.9(s,3H), 4.45(s,2H), 7.3(dd,1H), 7.5(d,1H), 7.8(d,1H);

NMR(CDCl<sub>3</sub>) 3.90(s,3H), 4.58(s,2H), 7.21(m,1H), 7.80(m,1H).

### 参考实施例 39

---

在10分钟内将N-氯化琥珀酰亚胺 (215g) 加入到保持在低于0℃下含有3-氨基-4-氯苯甲酸乙酯 (108g) 和二甲硫 (117ml) 的二氯甲烷溶液中。加入三乙胺 (80ml), 20分钟后再加入二甲硫 (117ml), N-氯化琥珀酰亚胺 (215g) 和三乙胺 (80ml)。0.5小时后再加入三乙胺 (280ml), 混合物在回流条件下加热过夜, 然后蒸后。向残余物中加入乙醚, 用水洗涤, 用碳酸氢钠稀释, 干燥 (MgSO<sub>4</sub>) 和蒸发。用色谱法 (用乙酸乙酯/石油醚洗脱) 提纯, 得到3-氨基-4-氯-2-甲基亚磺酰甲基苯甲酸乙酯 (47.6g)。

NMR (CDCl<sub>3</sub>) 1.45(t,3H), 2.1(s,3H), 4.1(s,2H), 4.3(q,2H), 4.7(s,2H), 7.2(m,2H).

### 参考实施例 40

---

在1小时内将正丁基锂 (2.5M在己烷中, 80ml) 加入到在-78℃下的3,4-二氯苯甲酸 (40.0g) 的搅拌溶液中, 并在该温度下搅拌过夜。然后在1.5小时内加入甲基碘 (72ml) 的四氢呋喃溶液, 并使混合物在-78℃下放置3小时, 然后升温至室温过夜。蒸发出溶剂, 向混合物加入水, 进行酸化 (浓盐酸) 和萃取 (乙酸乙酯)。将萃取液干燥 (MgSO<sub>4</sub>), 蒸发和研制 (乙醚), 得到3,4-二氯-2-甲基苯甲酸 (33

3g) 白色固体, 熔点 177-178°C。

用相似的方法制得下列化合物:

3, 4-二氯-2-甲基苯甲酸, 熔点 152.5-153.5°C。

#### 参考实施例 41

---

在 0.5 小时内将在浓硫酸中的亚硝酸钠 (13g) 溶液加入到 3-氨基-4-氯-2-甲基苯甲酸乙酯 (22.4g) 的乙酸溶液中, 并保持温度低于 15°C。在 5°C 下再搅拌 1 小时后, 在 0.75 小时内将生成的重氮混合物加入到在氢溴酸 (45%, 103ml) 和水中的溴化亚酮 (I) (31g) 溶液。再继续加热到 40°C 2 小时, 然后加入水并萃取 (用乙酸乙酯)。用氢氧化钠溶液洗涤萃取液, 干燥 (MgSO<sub>4</sub>) 萃取液并蒸发得到 3-溴-4-氯-2-甲基苯甲酸乙酯 (22.2g) 棕色油, NMR (CDCl<sub>3</sub>) 1.3(t, 3H), 2.65(s, 3H), 4.3(q, 2H), 7.45(m, 2H)。

用相似的方法制得 3-溴-2-甲基苯甲酸乙酯,

NMR (CDCl<sub>3</sub>) 1.6(t, 3H), 2.6(s, 3H), 4.4(q, 2H), 7.1(dd, 1H), 7.65(d, 1H), 7.7(d, 1H)。

#### 参考实施例 42

---

将 3-氨基-4-氯-2-(甲基亚磺酰甲基)苯甲酸乙酯 (50g) 的乙醇溶液加入到在乙醇中的阮内镍 (300g) 搅拌悬浮液中。在室温下搅

拌过夜后, 再加入阮内镍, 将混合物搅拌2小时。加入水, 过滤混合物, 用二氯甲烷洗涤残余物。蒸发滤液, 用乙酸乙酯再萃取, 干燥 ( $MgSO_4$ ) 和蒸发得到3-氨基-4-氯-2-甲基苯甲酸乙酯 (29.7g) 棕色油,

NMR ( $CDCl_3$ )

1.25(t,3H), 2.25(s,3H), 4.3(q,2H), 7.05(m,2H).

### 参考实施例 43

---

将3,4-二氯-2-甲基苯甲酸 (33.3g) 和亚硫酸氯 (200ml) 的混合物在回流下加热4小时, 然后真空蒸发。加入甲苯后再蒸发, 将残余物溶于乙醇中, 并在室温下搅拌过夜。然后蒸发, 残余物溶于乙醚中, 用碳酸氢钠溶液洗涤, 干燥 ( $MgSO_4$ ) 和蒸发, 得到3,4-二氯-2-甲基苯甲酸乙酯 (34.2g)。NMR( $CDCl_3$ ) 1.4(t,3H), 2.65(s,3H), 4.4(t,2H), 7.5(dd,2H).

用相似的方法制得下列化合物:

4-氯-2-氯-3-甲基苯甲酸甲酯, NMR( $CDCl_3$ )  
2.43(s,3H), 3.95(s,3H), 7.21(m,1H), 7.71(m,1H).

### 参考实施例 44

---

在保持温度低于18℃下将在硫酸(150ml)中的亚硝酸钠(28.6g)的溶液逐滴加入到3-氨基-2-甲基苯甲酸乙酯(55.0)的乙酸溶液中。在15℃下连续搅拌1小时,然后将溶液逐滴加入到30℃的溴化亚铜(I)(87.5g)和氢溴酸(300ml)和水(200ml)的混合物中。得到的混合物在40℃下加热4小时,然后冷却,用水稀释,并萃取(用乙酸乙酯)。用水洗涤萃取液,干燥(MgSO<sub>4</sub>)和蒸发。用硅胶色谱法(用乙酸乙酯/石油醚(5:95)洗脱)提纯残余物,得到3-溴-2-甲基苯甲酸乙酯(52.4g)。 NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.6(t,3H), 2.6(s,3H), 4.4(q,2H), 7.1(dd,1H), 7.65(d,1H), 7.7(d,1H)。

#### 参考实施例45

在-70℃下将正丁基锂(189ml, 2.5M在己烷中的溶液)溶液加入到在无水四氢呋喃(840ml)中的2-氯-6-氟甲苯(60.0g)的搅拌溶液中。在该温度下搅拌过夜,然后将混合物倒在过量固体CO<sub>2</sub>上。将混合物温度升至室温后加入水,用乙醚萃取混合物。用水萃取乙醚溶液,合并含水相,用盐酸酸化,再用乙醚萃取。用水洗涤萃取液,干燥(MgSO<sub>4</sub>)和蒸发,用石油醚研制后得到4-氯-2-氟-3-甲基苯甲酸(61.5g),熔点194-195℃。

根据本发明的特征,提供了一种防治在某一场所的杂草(即不需要的植物)生长的方法,该方法包括将除草有效量的至少一种通式(I)的2-氟基-1,3-二酮衍生物或其农业上可接受的盐施用到该场所。因此,2-氟基-1,3-二酮衍生物通常以除草组合物的形式使

用(即,与适用于除草组合物的可配伍的稀释剂或载体和/或表面活性剂相混合的形式),例如以下文所述的形式使用。

通式(I)的化合物在萌芽前和/或萌芽后施用于双子叶(即阔叶)和单子叶(例如草)杂草显示出除草活性。

术语"萌芽前施用"是指在土壤表面上的杂草萌芽之前施用到存在有杂草种子或籽苗的土壤上。术语"萌芽后施用"是指杂草在土壤表面上已出苗时施用到地上或杂草的暴露部分。例如,通式(I)的化合物可用来防治下列杂草的生长:

- ★ 阔叶杂草,例如,苘麻、反枝苋、三叶刺针草、白藜、猪殃殃、*Ipomoea* spp. 例如 园叶牵牛、*Sesbania exaltata*、野欧白芥、龙葵和苍耳,和
- ★ 草本杂草,例如鼠尾看麦娘、野燕麦、*Digitaria sanguinalis*、稗子、牛筋草、和*Setaria* spp,例如大狗尾草或狗尾草,以及
- ★ 莎草科植物,例如,油莎草。

通式(I)的化合物的施用量随着杂草的种类、所用的组合物、施用的时间、气候条件和土壤条件以及(当用于控制作物生长区域内的杂草生长时)作物的种类而变化。当化合物施用于作物生长区域时,施用的量应足以控制杂草的生长而基本上不会对作物产生永久性损害。因此,考虑到这些因素,施用量通常在每公顷0.01公斤和5公斤活性物质之间时得到好的效果。然而,应知道也可使用更大或更小的施用量,这要视所遇到的除草的具体问题而定。

通式(I)的化合物可通过下述方法用来选择性地控制杂草的生长,例如用来控制上文所述的那些杂草的生长,所述的方法是以定向或非定向方式萌芽前或萌芽后施用,例如定向或非定向喷洒到

杂草侵害的场所，该场所是用来或将要用来生长作物的地方，这些作物有，例如谷类，如小麦、大麦、燕麦、玉米和稻谷，大豆，蚕豆和矮生菜豆，豌豆，苜蓿，棉花，花生，亚麻，洋葱，胡萝卜，卷心菜，蓖麻，油菜，向日葵，糖用甜菜，和永久性草地或播种草地，上述萌前或萌发后施用是在作物播种之前或之后或者在作物萌芽之前或之后进行。为了在杂草侵害的场所选择除草，该场所是用来或将要用来生长作物，例如生长上述作物，施用量为每公顷0.01公斤-4.0公斤，优选0.01公斤-2公斤活性物质是特别适合的。

通式 (I) 的化合物也可在建成的果园和其他树林生长区域中通过萌芽前或萌芽后施用来控制杂草的生长，尤其是上述那些杂草，上述果园和树林生长区域包括，例如森林、树林和公园，以及种植园，例如甘蔗、油棕和橡胶种植园。因此，在树木或植物种植之前或之后，这些化合物可以是向或非定向方式 (例如定向或非定向喷洒) 以每公顷0.25公斤-5公斤，优选0.5公斤-4公斤活性物质的施用量施用于杂草或预计会生长出杂草的土壤上。

通式 (I) 的化合物也可在非作物生长区域但仍希望除草的一些场所中用来控制杂草的生长，尤其是上述那些杂草。

这种非作物生长区域的例子包括飞机场、工业场所、铁路、路边边缘、河边缘、灌溉和其他水渠、灌木丛和未开垦的或未耕作的土地，特别是为了减少火灾而希望控制杂草生长的那些场所。当以这种目的而使用时，即常常要求总的除草效果时，活性化合物通常以高于如上所述的在作物生长区域中的所用的剂量而施用。准确的剂量将取决于处理的植物的品种和企图达到的效果。

为此目的，特别适合的是，以定向或非定向方式 (例如通过定向

或非定向喷洒)以每公顷1公斤-20公斤,优选5公斤-10公斤活性物质的施用量进行萌芽前或萌芽后施用,优选萌芽前施用。

当用萌芽前施用法来控制杂草生长时,可将通式(I)的化合物混入到预计会萌发杂草的土壤中。显然,当通式(I)的化合物用萌芽后施用法来控制杂草生长时,即施用到地上或萌发的杂草的暴露部分,通式(I)的化合物通常会与土壤接触,并且过后也会对土壤中的后发芽杂草发挥萌芽前防治作用。

当需要特别延长杂草的防治作用时,如果需要的话,可以重复施用通式(I)的化合物。

根据本发明的另一特征,提供了适用于除草的组合物,这些组合物含有一种或多种通式(I)的2-氨基-1,3-二酮衍生物或其农业上可接受的盐,这些衍生物或其农业上可接受的盐与一种或多种可配位的除草可接受的稀释剂或载体和/或表面活性[即通常在本领域中可接受的并适用于除草组合物的稀释剂或载体和/或表面活性剂,并且这些稀释剂或载体和/或表面活性剂可与通式(I)的化合物相配位]相混合,优选是均匀地分散于其中。所用术语'均匀分散'包括通式(I)的化合物溶于其他组分中的组合物。术语'除草组合物'在广义上不仅用来包括随时可用作除草剂的组合物,而且还包括在使用前必须稀释的浓缩物。组合物优选含有0.05-90%(重量)的一种或多种通式(I)的化合物。

除草组合物可同时含有稀释剂或载体和表面活性剂(例如湿润剂、分散剂或乳化剂)。可存在于本发明的除草组合物中的表面活性剂可以是离子或非离子型,例如磺化蓖麻醇油酸盐(sulphoricinoleates)、季铵衍生物、基于环氧乙烷与烷基和多

芳基酚，例如壬基酚或辛基酚的缩合物的产物、或基于环氧乙烷与通过与环氧乙烷缩合醚化了游离羟基而已变得可溶的脱水山梨醇的羧酸酯的缩合物的产物、硫酸和磺酸的碱金属和碱土金属盐，例如二壬基和二辛基磺基琥珀酸钠以及高分子量磺酸衍生物的碱金属和碱土金属盐，例如木素磺酸钠和木素磺酸钙，烷基苯磺酸钠和烷基苯磺酸钙。

本发明的除草组合物可适合地含有高达10% (重量)，例如，0.05-90% (重量) 的表面活性剂，但如果需要的话，本发明的除草组合物可含有更高比例的表面活性剂，例如在液体可乳化悬浮浓缩液中可含有高达15% (重量)，在液体水溶性浓缩液中可含有高达25% (重量) 的表面活性剂。

适合的固体稀释剂或载体的例子是硅酸铝、滑石、煅烧氧化镁、硅藻土、磷酸三钙、粉状软木、吸附剂炭黑和粘土例如高岭土和膨润土。固体组合物 (其可以是粉、颗粒或可湿粉末形式) 优选下列方法制备，通式 (I) 的化合物与固体稀释一起研磨，或在挥发性溶剂用通式 (I) 化合物的溶液浸渍固体稀释剂或载体，蒸发溶剂，如果必要的话，研磨产物以便得到粉末。颗粒制剂可用下列方法制备，即将通式 (I) 的化合物 (该化合物溶于适当溶剂中，如果需要，该溶剂可以是挥发性的) 吸附在颗粒形式的固体稀释剂或载体上，然后，如果需要的话，蒸发溶剂，或者如上所述将组合物粒化成粉状。固体除草组合物，特别是可湿粉末和颗粒，可含有湿润剂或分散剂 (例如上述类型的湿润剂或分散剂)，当湿润剂或分散剂是固体时，它们也可作为稀释剂或载体。

根据本发明的液体组合物可以呈含水、有机或含水-有机溶液、

悬浮液和乳化液的形式，它们可加有表面活性剂。加入到液体组合物中的适合的液体稀释剂包括水、乙二醇、回氢糠醇、苯乙酮、环己酮、异佛尔酮、甲苯、二甲苯、矿物油、动物油和植物油以及石油的轻质芳烃馏份和环烷烃馏份（和这些稀释剂的混合物）。可存在于液体组合物中的表面活性剂可以是离子或非离子型（例如上述类型），当其是液体时也可作为稀释剂或载体。

粉末、可分散颗粒和以浓缩物形式的液体组合物可用水或其他适合的稀释剂，例如矿物油或植物油稀释，特别是在其中稀释剂或载体是油的液体浓缩物情况下，可得到随时使用的组合物。

当需要时，通式 (I) 的化合物的液体组合物可以自乳化浓缩物的形式使用，该自乳化浓缩物含有活性物质，该活性物质溶于乳化剂中或溶于含有可与活性物质相配伍的乳化剂的溶剂中，将水简单地加入到这种浓缩物中入可制得随时使用的组合物。

其中稀释剂或载体是油的液体浓缩物使用静电喷雾技术不需进一步稀释就可使用。

如果需要的话，根据本发明的除草组合物也含有常规的辅助剂，例如粘合剂、保护胶体、增稠剂、渗透剂、稳定剂、螯合剂、防结块剂、着色剂和蚀剂。这些辅助剂也可作为载体或稀释剂。

除非另有说明，下列百分数是重量百分数。

本发明的优选除草组合物是：

★ 含水悬浮浓缩物，其含有 10-70% 的一种或多种通式 (I) 的化合物，2-10% 表面活性剂，0.1-5% 增稠剂和 15-87.9% 水，

★ 可湿性粉剂，其含有 10-90% 的一种或多种通式 (I) 的化合物，2-10% 表面活性剂和 8-88% 固体稀释剂或载体，

★ 可溶性粉剂, 其含有10-90%的一种或多种通式(I)的化合物, 2-40%碳酸钠和0-88%固体稀释剂,

★ 液体水溶性浓缩物, 其含有5-50%, 例如10-30%的一种或多种通式(I)的化合物, 5-25%表面活性剂和25-90%, 例如45-85%水可混溶的溶剂, 例如二甲基甲酰胺, 或水可混溶的溶剂和水的混合物,

★ 液体可乳化悬浮浓缩物, 其含有10-70%的一种或多种通式(I)的化合物, 5-15%表面活性剂, 0.1-5%增稠剂和10-84.9%有机溶剂,

★ 颗粒剂, 其含有1-90%, 例如2-10%一种或多种通式(I)的化合物, 0.5-7%, 例如0.5-2%表面活性剂和3-98.5%, 例如88-97.5%的颗粒载体, 以及

★ 可乳化浓缩物, 其含有0.05-90%, 优选1-60%的一种或多种通式(I)的化合物, 0.01-10%, 优选1-10%表面活性剂和9.99-99.94%, 优选39-98.99%有机溶剂。

本发明的除草组合物也可含有通式(I)的化合物, 该化合物与(优选均匀分散于)一种或多种其他杀虫活性化合物和(如果需要)一种或多种可配伍的农药上可接受的稀释剂或载体、表面活性剂和如上文所述的常规辅助剂相混合。可加入到本发明的除草组合物中或可用来与本发明的除草组合物相组合的其他杀虫活性化合物的例子包括除草剂, 例如为了增大防治杂草种类的范围, 这些除草剂有例如草不绿

[2-氯-2,6'-二乙基-N-(甲氧基甲基)-N-乙酰苯胺], 莠去津

[2-氯-4-乙氨基-6-异丙氨基-1,3,5-三嗪], 溴苯腈

[3,5-二溴-4-羟基苄腈], 绿麦隆

- > [N'-(3-氯-4-甲基苯基)-N,N-二甲基脲], 草净津  
 [2-氯-4-(1-氟基-1-甲基乙氧基)-6-乙氧基-1,3,5-三嗪], 2,4-D  
 [2,4-二氯苯氧基-乙酸], 麦草畏  
 [3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸], 草吡唑  
 [1,2-二甲基-3,5-二苯基-吡唑 盐], 草氟安 [N-2-(N-苯甲酰基-3-氯-4-氟苯胺基)丙酸甲酯], 伏草隆 [N'-(3-三氯-甲基苯基)-N,N-二甲基脲], 异丙隆  
 [N'-(4-异丙苯基)-N,N-二甲基脲], nicosulfuron [2-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氨基甲酰基氨基磺酰)-N,N-二甲基烟酰胺] 杀虫剂, 例如合成的拟除虫菊酯, 例如二氯苯醚菊酯和脞二氯苯醚菊酯, 和杀菌剂, 例如氨基甲酸酯, 例如N-(1-丁基氨基甲酰基苯并咪唑-2-基)氨基甲酸甲酯, 和三唑, 例如1-(4-氯苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1,2,4-三唑-1-基)丁-2-酮。

可包括在本发明除草组合物中或与本发明除草组合物相混合的杀虫活性化合物和其他生物活性物质, 例如上文所述的那些化合物, 并且这些化合物是酸时, 如果需要, 这些化合物可以常规衍生物的形式, 例如以碱金属和胺盐和酯的形式使用。

根据本发明的另一特征, 提供了一种工业产品, 该产品含有至少一种通式 (I) 的2-氟基-1,3-二酮衍生物或其农业上可接受的盐, 或者 (优选是) 如上所述的除草组合物, 优选是使用前必须稀释的除草浓缩物, 该除草组合物或浓缩物含有至少一种通式 (I) 的2-氟-1,3-二酮衍生物, 上述通式 (I) 的一个衍生物或多个衍生物, 或所述除草组合物装在一容器中, 上述容器上带有说明书, 该说明书说明了容器中所装的上述通式 (I) 的一个或多个衍生物或除草组合物用来

控制杂草生长的方法。该容器通常是常规用来贮存室温下是固态的化学物质和特别是浓缩形式的除草组合物的那些类型的容器，例如，金属罐和金属桶（金属罐和金属桶内部可喷漆），塑料容器，瓶子或玻璃和塑料容器，当容器装的是固体时，例如粒状除草组合物，可用盒子作容器，例如硬纸板、塑料和金属盒或用纸袋作容器。该容器一般具有足够的容量装入2-氨基-1,3-二酮衍生物或除草组合物，以使装入的量足以处理至少一亩地以控制地上的杂草生长，但是该容器不应超过一定的尺寸以使用常规方法便于搬运。说明书可用物理方法连带在容器上，例如直接印在容器上或印在贴在容器上的标签上。说明书通常将说明容器中所装的除草剂（如果需要可稀释后施用）是用上文所述的方法以每公顷0.01公斤-20公斤活性物质的用量施用的控制杂草的生长。

下面的实施例说明了根据本发明的除草组合物：

#### 实施例 C1

由下列物料制备可湿粉剂：

- |                                    |        |
|------------------------------------|--------|
| ★ 活性组分 (化合物 I)：                    | 50%w/w |
| ★ 每摩尔酚含有9摩尔环氧乙烷<br>的王基酚 / 环氧乙烷缩合物： | 5%w/w  |
| ★ 微小粒径的二氧化硅：                       | 5%w/w  |
| ★ 合成硅酸镁载体：                         | 40%w/w |

将缩合物吸附在二氧化硅上，并与其他组分混，在锤磨机中研磨混合物得到可湿粉剂。

用上述方法但用通式 (I) 的其他化合物代替2-氨基-1,3-二酮 (化合物 I)，制备相似的可湿粉剂。

## 实施例 C2

由下列物料制备含水悬浮浓缩物:

- ★ 活性组分 (化合物 I): 50%w/v
- ★ 每摩尔酚含有 9 摩尔环氧乙烷  
的王基酚 / 环氧乙烷缩合物: 1%w/v
- ★ 多羧酸钠盐: 0.2%w/v
- ★ 乙二醇: 5%w/v
- ★ 聚糖黄原胶树脂增稠剂: 0.15%w/v
- ★ 加水至 100% (体积)

将各组分完全混合并在球磨机中研磨 24 小时。

用上述方法但用通式 (I) 的其他化合物代替 2-氨基-1,3-二酮 (化合物 I) 制备相似的含水浓缩物。

按照下列方法将式 (I) 的有代表性的化合物用于除草应用中。

使用除草化合物的方法:

---

除草活性:

---

将适当量的用于处理植物的化合物溶于丙酮中得到溶液。该溶液的施用量相当于每公顷高达 100 克用于处理植物的化合物 (克/公顷)。这些溶液以每公顷 260 升喷雾流体的量施用。

a) 萌芽前施用的杂草防治

---

将种子 (杂草或作物种子) 播种于壤土盆中。

将本发明的化合物施于上述土壤表面。

## b) 萌芽后施用的杂草防治

使杂草生长直到易于喷洒本发明的化合物。喷洒时植物的生长阶段如下：

## 1) 阔叶杂草：

|       |       |
|-------|-------|
| 苘麻：   | 1-2片叶 |
| 反枝苋：  | 1-2片叶 |
| 猪殃殃：  | 1-2片叶 |
| 野欧白芥： | 2片叶   |
| 园叶牵牛： | 1-2片叶 |
| 苍耳：   | 2片叶   |

## 2) 草本杂草：

|        |       |
|--------|-------|
| 鼠尾看麦娘： | 2片叶   |
| 野燕麦：   | 1-2片叶 |
| 稗子：    | 2-3片叶 |
| 狗尾草：   | 2-3片叶 |

## 3) 莎草科植物：

|      |     |
|------|-----|
| 油莎草： | 3片叶 |
|------|-----|

## c) 作物耐药性

将本发明的化合物芽前施用(如方法(a))或萌芽后(3叶阶段)施用到下列作物：小麦、玉米、稻谷、大豆和棉花。

单盆中的每个植物品种都分别进行未喷洒和仅用丙酮喷洒的对比处理。

处理后，将这些盆放在温室中并从盆上部浇水。

喷洒后 17-20 天观察评价植物毒性。除草效果是通过与对比盆中的植物对比用杂草生长降低的百分数或杂草杀死的百分数表示。作物耐药性用对作物损害的百分数表示。

本发明有代表性的化合物，当以 1 公斤 / 公顷或更小的施用量使用时，显示出对一种或多种上面所列杂草品种的除草活性，这些化合物对一种或多种所列出的作物品种显示出选择性。

虽然本发明已通过各种优选实施方案得到了描述，但是熟练的技术人员将会知道：对本发明进行的各种改进、取代、删除和改变都不会脱离本发明的精神。因此，本发明的范围只受到下列权利要求的范围（也包括其等同物）的限制。