



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 89104763.8

〔51〕 Int.Cl⁵

A01N 43 / 707

〔43〕公开日 1990 年 2 月 7 日

〔22〕申请日 89.7.7

〔30〕优先权

〔32〕88.7.8 〔33〕GB 〔31〕8816280.5

〔32〕88.12.3 〔33〕GB 〔31〕8828290.0

〔71〕申请人 先灵农业化学品公司

地址 英国英格兰

〔72〕发明人 玛丽·约瑟芬·奥马奥尼

罗伯特·约翰·韦利斯

〔74〕专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 林玉贞

C07D249 / 06

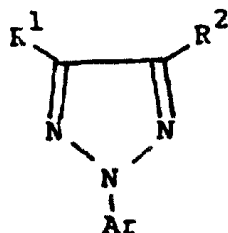
说明书页数: 24 附图页数:

〔54〕发明名称 三唑杀虫剂

〔57〕摘要

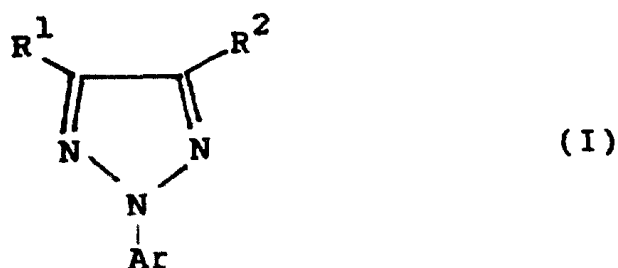
本发明涉及具有农药活性,特别是具有杀虫和杀螨活性的式(I)化合物及其 N-氧化物,式(I)中 Ar、R 和 R 如说明书所定义。本发明的许多化合物都是新的,并由此等化合物与农药中可采用的稀释剂或载体配制成农药组合物。

式(I)化合物为:



权 利 要 求 书

1. 一种农药组合物, 它包括式(I)化合物及其N-氧化物与农业中可采用的稀释剂或载体的混合物, 式(I)为:



其中, Ar为芳基; R¹和R²可相同或不同, 并且为氢、烷基、链烯基或炔基(其中各基团均可任意被取代)、芳基、杂环基、氰基、卤素、硝基、XR³、S(O)₂NR⁴R⁵、CHO及其官能衍生物、NR⁴R⁵或CYNR⁴R⁵; R³为氢或任意被取代的烷基或链烯基; R⁴和R⁵可相同或不同并且为氢、任意被取代的烷基、酰基或芳基或它们与氮连结在一起形成一个可含有其他杂原子的5至7元环; X为O、S、S(O)_n、OSO₂、YCO或COO; Y为O或S; n为1或2; 并当符合R¹为氢, R²为硝基的条件时, Ar为至少含有三个取代基的苯基。

2 按照权利要求1的组合物, 其中Ar为: a)4-三氟甲基苯基或5-三氟甲基-2-吡啶基, 其中, 苯基或吡啶基还可任意被进一步取代, 或b)至少含有三个取代基的苯基。

3. 按照权利要求1和2的组合物, 其中Ar为2,6-二氯-4-三氟甲基苯基。

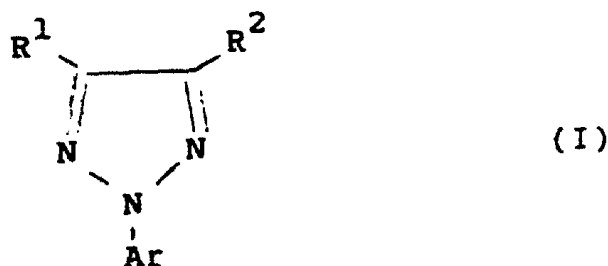
4. 按照权利要求2或3的组合物, 其中R¹为氢或甲基, R²为卤素、硝基、氰基、(卤代)烷硫基、烷磺酰基、烷基亚磺酰基、卤甲基或(卤代)烷硫基甲基。

三 唑 杀 虫 剂

本发明涉及新的具有农药活性，特别是具有杀虫和杀螨活性的化合物。

在EP201,852 和后来的一些专利中，曾要求保护吡唑杀虫剂，该吡唑的1 位上被取代的苯基所取代，我们现在发现，在2 位上被某些芳基取代的1,2,3-三唑具有杀虫和杀螨活性。据我们所知，只有一份参考文献，即DE OLS 1542769公开了杀螨剂2-芳基-1,2,3- 三唑，曾要求保护2-苯基-4- 硝基-1,2,3- 三唑，其中苯基在间位或对位任意被氟、氯或三氟甲基所取代，但没有提及具有杀虫活性。

本发明提供一种农药组合物，它包括式(I) 化合物及其N-氧化物与农业中可采用的稀释剂或载体混合，式(I) 为：



其中，Ar为芳基；R¹和R²可相同或不同，为氢、烷基、链烯基或炔基（其各基团均可任意被取代）、芳基、杂环基、氰基、卤素、硝基、XR³、S(O)₂NR⁴R⁵、CHO 及其官能衍生物、NR⁴R⁵或CYNR⁴R⁵；R³为氢或任意被取代的烷基或链烯基；R⁴和R⁵可相同或不同，为氢、任意被取代的烷基、酰基或芳基或它们与氮连结在一起形成一个可含有其他杂原子

的5至7元环，X为O、S、 $S(O)_n$ 、 OSO_2 、YCO或COO，Y为O或S，n为1或2，并当符合 R^1 为氢、 R^2 为硝基的条件时，Ar为至少含有三个取代基的苯基。

本发明还提供了在害虫蔓延地或易遭受害虫侵袭的场所杀灭害虫，特别是杀灭昆虫或螨的方法，该方法包括把上述定义的式(I)化合物施用于上述地区。

式(I)的许多化合物都是新化合物，本发明包括所有这些新化合物，特别是 R^1 和 R^2 定义如上和Ar为下列a)或b)基团的那些化合物，其a)和b)基团如下：

a)4-三氟甲基苯基或5-三氟甲基-2-吡啶基(其中苯基或吡啶基还可任意被进一步取代)，或

b)至少含有三个取代基的苯基，除了三氟甲基外，其它取代基包括卤素和三氟甲氧基、三氟甲硫基或三氟甲磺酰基。

烷基、烷氧基和烷硫基最好具有1-4碳原子，优选的烷基为甲基或叔丁基，烷硫基最好为甲硫基，链烯基或炔基一般具在2-5碳原子，这些基团可被1个或多个相同或不同的基团所取代，这些基团例如有卤素、 XR^3 、二卤代环丙基、氰基、硝基、任意取代的氨基、酰氧基和芳基，其芳基通常为可被卤素、烷基、卤代烷基、烷氧基或硝基所取代的苯基，术语“芳基”可包括杂芳基如咪唑基、噻吩基、呋喃基或吡啶基，术语“酰基”包括磺酸和含磷的酸以及羧酸的残基，酰基可以是具有1至4个碳原子的链烷酰基或烷磺酰基或卤代烷磺酰基，任意被取代的氨基一般为式 NR^4R^5 ，杂环基一般为4-6元，可含有各种杂原子，例如氧原子、氮原子或硫原子

当 R^4 和 R^5 组成环时，它通常为吗啉代基或哌啶子基，该环可带有另外的稠环和/或可被1个或多个任意取代的烷基所取代，CHO的官能衍生物包括肟、腙和缩氨基脲。

特别优选的一组化合物为其中Ar为2,6-二氯-4-三氟甲基苯基的那些化合物,通常优选的是R¹为氢或甲基,R²为卤素、硝基、氰基、(卤)烷基、烷基磺酰基、烷基亚磺酰基、卤代甲基或(卤代)烷基甲基。

某些式(I)的新化合物虽仅具弱的农药活性,但仍可用作中间体,这类化合物也构成本发明的一个方面,这类化合物的例子有R¹为氢或甲基,R²为巯基、氰硫基、甲酰、羧基、溴甲基、羧甲基、羟甲基或氰基甲基。

本发明化合物具有杀虫和杀螨活性,特别适用于杀灭各种重要昆虫害虫和螨类,包括动物外寄生虫,例如鳞翅目包括滨水类粘虫(Spodoptera littoralis)、棉铃虫(Heliothis armigera)和大菜粉蝶(Pieris brassicae);双翅目包括家蝇(Musca domestica)、地中海实蝇(Ceratitis capitata)、甘蓝根花蝇(Erioischia brassicae)、丝光绿螺(Lucilia sericata)和伊蚊(Aedes aegypti);同翅亚目包括蚜虫例如日本修尾蚜(Megoura viciae)和稻褐飞虱(Nilaparvata lugens);鞘翅目包括辣根猿叶虫(Phaedon cochleariae)、棉铃象(Anthonomus grandis)和玉米根虫〔黄瓜,例如瓜十一星叶虫(Diabrotica undecimpunctata)〕;直翅目包括德国小蠊(Blattella germanica);蜚类,例如微小牛蜚(Boophilus microplus)和lice包括Damalinia bovis和牛虱(Linognathus vituli)。

某些化合物还具有除草活性,可除去不需要的杂草,如蓼属植物(Polygonum lapathifolium)、劈脊(Galium aparine)、玉米万寿菊(Chrysanthemum segetum)、看麦娘灯心草(Alopecurus myosuroides)、野生燕麦(Avena fatua)、绒毛叶(Abutilon theophrasti)、朝颜花(Pharbitis purpurea)、稗子(Echinochloa crus-galli)、绿色狐尾草(Setaria viridis)和龙葵(Solanum nigrum)。

当然在本发明组合中可以包含一种以上的本发明化合物。

此外，本发明组合还可包括另外的一种或多种农药如熟知的具有除草性能、杀真菌性能、杀虫性能、杀螨性能或杀线虫性能的各种化合物，或者，本发明化合物可与一种其它农药混合使用。

本发明组合物的稀释剂或载体可以是任意与一种表面活性剂混合的一种固体或液体，所述表面活性剂例如一种分散剂、乳化剂或润湿剂。适用的表面活性剂包括如羧酸盐的阴离子化合物，例如一种长链脂肪酸的金属羧酸盐；N-酰基肌氨酸盐；磷酸与脂肪醇乙氧基化物结合的单酯或二酯或这类酯的盐类；脂肪醇硫酸盐如十二烷基硫酸钠、十八烷基硫酸钠或十六烷基硫酸钠；乙氧基化脂肪醇硫酸盐；乙氧基化烷基酚硫酸盐；木素磺酸盐；石油磺酸盐；烷基-芳基磺酸盐例如烷基苯磺酸盐或低级烷基苯磺酸盐例如丁基苯磺酸盐；磺化萘-甲醛缩合物的盐；磺化酚-甲醛缩合物的盐；更复杂的磺酸盐如酰胺磺酸盐如油酸和N-甲基牛磺酸磺化缩合产物或二烷基磺基琥珀酸盐如二辛基琥珀酸酯的磺酸钠。非离子表面活性剂包括脂肪酸酯、脂肪醇、脂肪酰胺或脂肪-烷基-或链烯基取代酚与环氧乙烷的缩合产物、多元醇醚的脂肪酸酯例如脱水山梨醇脂肪酸酯，上述酯与环氧乙烷的缩合产物如聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯，环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物，炔属二醇类例如2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇，或乙氧基化炔属二醇类。阳离子表面活性剂的例子包括脂族一、二或多胺的乙酸盐、环烷酸盐或油酸盐；含氧胺例如氧化胺或聚氧乙烯烷基胺；由羧酸与二或多胺缩合而制备的连接有酰胺的胺；或季胺盐。

本发明组合可采用本领域中熟知的杀虫复合物配方的任何剂型，例如溶液剂、分散剂、含水乳剂、粉剂、种子处理剂、熏蒸剂、烟剂、可分散的粉剂、乳油、颗粒剂或毒饵。它还可以适用的形式直接施用或者是在临用前需用适量水或其它稀释剂稀释的浓缩组合物或初级组合物

的一种适用剂型。

作为分散剂，该组合物是将一种本发明化合物分散于一种液体介质中，最好是分散在水中。通常可将能用水稀释的初级组合物方便地配成具有所需浓度的分散剂供应给使用者。初级组合物可以下列任何一种剂型供应。它可以是一种可分散的溶液，该溶液是将一种本发明化合物溶于一种与水可混溶的溶剂中，同时加入一种分散剂。另一种剂型是将一种细粉形式的本发明化合物与一种分散剂一起同水均匀拌和成膏，如有需要，可将这种膏加入水包油的乳液中，得到一种活性成分分散在含水油乳液中的分散液。

乳油是将一种本发明的化合物溶于含一种乳化剂的与水不可混溶的溶剂中，该乳油与水混合时形成乳液。

粉剂是将一种本发明化合物与一种固体粉状稀释剂如高岭土均匀地混合。

固体粒剂是将一种本发明化合物与粉剂所用的类似稀释剂混合，并用已知方法将混合物制成粒剂，或者是将活性成分吸附或吸收在一个预先成粒的稀释剂，如漂白土、绿坡缕石或石灰石碎粒上。

可湿性粉剂通常是将活性成分与一种适用的表面活性剂及一种惰性粉状稀释剂如瓷土混合。

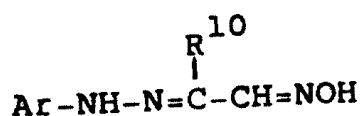
另一种适用的浓缩物，特别是当该活性物是一种固体时，制成一种可流动的悬浮浓缩物，该悬浮浓缩物通过使本发明化合物与水，一种润湿剂和一种悬浮剂磨粉而制成。

毒饵可包括一种引诱剂，如防治果蝇可含有蛋白质水解产物，防治家蝇成虫可含有糖，防治蜚蠊可用玉米芯。

在本发明组合物中含活性成分的浓度最好为1-30%(重量)，特别好的是5-30%(重量)，在初级组合物中，活性成分的含量可在宽范围内变化，例如，可为该组合物重量的5-95%。

本发明的化合物可通常本领域内已知的各种方法来制备。例如：

a) 一种式(II)的化合物：



其中R¹⁰的定义与R¹相同，在氧化条件下，例如采用铜盐、四乙酸铅、溴、N-琥珀酰亚胺、氰铁酸钾或硝基二磺酸二钾的条件下，可使其发生闭环反应，得到其中R²为氢的式(I)化合物的一种N-氧化物，然后该化合物可用已知方法将R²转变为所需的基团和/或除去该N-氧化物基团。

b) 一种其中R¹⁰为硝基的式(II)化合物，例如采用一种碱如氢氧化钠、一种酸酐如乙酸酐可使其闭环，随后可用已知方法使硝基还原，随后再将所成氨基改变。

c) 一种式(III)的化合物：



其中Ac为酰基，如采用碳酸铯，接着进行水解可使其闭环，得到一种其中R¹为氢，R²为甲酰的式(I)化合物，而后可用已知方法改变该甲酰，使得到其它需要的R²基团。

d) 一种式(IV)的化合物：



其中Ac为酰基，如采用碳酸铯可使其闭环。

可通过氧化作用，如用一适用的过酸，将硫代基团转变为亚磺酰基和磺酰基。

其它方法可由下文所给的实施例加以说明。

由下列各实施例说明本发明，所分离的新化合物的结构是通过元素分析法和/或其它适合的分析法加以确定。

实施例1

于冷却下将2,6-二氯-4-三氟甲基苯肼(10.2g)的乙醚(15ml)溶液于0℃加入2-氧代丙醛1-肟(3.62g)的乙醚(15ml)溶液中，混合物于室温搅拌过夜并加入硫酸镁和活性炭。过滤混合物，减压蒸发溶剂，残余物经柱色谱法纯化，制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基亚肼基)丙醛1-肟，m.p. 108℃。

向该产物(13.26g)的吡啶溶液滴入硫酸铜(13g)的水(55ml)溶液，混合物于室温搅拌过夜，随后冷却，用25%硫酸酸化并用乙醚萃取。用常规方法收集萃取液，产物经柱色谱法纯化，制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-甲基-2H-1,2,3-三唑1-氧化物，m.p. 127℃。(化合物1)

实施例2

将化合物1(2.8g)和三甲基氧磷四氟硼酸盐(1.6g)的二氯甲烷(20ml)溶液于室温搅拌3天，加入无水乙醚(40ml)，于氮气氛下过滤收集固体物，后将该固体物溶于乙腈并加入氰化钾(0.9g)，混合物于室温搅拌5天，减压蒸发溶剂，残余物用二氯甲烷萃取，蒸发萃取液，残余物经柱色谱法纯化，制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-甲基-2H-1,2,3-三唑-4-腈，m.p. 53℃。(化合物2)

实施例3

用类似于实施例2的方法，用三甲基氧四氟硼酸盐处理化合物1(1.4g)，将产物溶于乙腈并加入甲硫醇钠(0.5g)，混合物于室温搅拌10分钟，减压蒸发溶剂，残余物用二氯甲烷萃取，蒸发萃取液，残余物经柱色谱法纯化，制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-甲基-5-甲硫基-2H-1,2,3-三唑，m.p. 38-40℃(化合物3)

实施例4

向化合物1 (6.1g)的二氯甲烷(50ml)溶液和碳酸钠(2.7g)的水(60 ml)的溶液在一分钟内加入溴(12.5g), 5小时后用硫代硫酸钠水溶液使其终止反应并搅拌过夜, 分离有机层, 硫酸镁干燥并减压蒸发, 残余物用乙酸乙酯/己烷重结晶, 制得4-溴-2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-甲基-2H-1,2,3-三唑-3-氧化物, m.p. 115-116°C。将该化合物(2g)和三氯化磷(1.64ml)的混合物于加热回流 1小时, 将水加入混合物中, 用乙醚萃取, 盐水洗涤萃取液、干燥并蒸发、残余物用己烷重结晶, 制得4-溴-2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-甲基-2H-1,2,3-三唑, m.p. 82°C (化合物4)

实施例5

将〔2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-基〕甲基甲磺酸酯(1.83g)、甲硫醇钠(0.34g)和乙腈(20ml)的混合物于室温搅拌三天半, 然后倾入水中, 用乙醚萃取, 干燥萃取液并蒸发, 残余物经柱色谱法纯化, 制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-(甲基硫代甲基)-2H-1,2,3-三唑, m.p. 65-67°C (化合物5)。

实施例6

将2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-甲醛肟(26.3g)和1,3,5-三噁烷和 2摩尔浓度盐酸(1000ml)一起加热回流, 乙醚萃取混合物, 用水洗涤萃取液, 干燥并蒸发, 残余物经柱色谱法纯化, 制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-甲醛, m.p. 94-95°C (化合物6)。

实施例7

将混合物6 (1.5g)、盐酸羟胺(0.4g)、甲酸钠(0.66g)和甲酸(10 ml)加热回流过夜, 加入水, 过滤沉淀物, 用柱色谱法纯化, 制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-腈, m.p. 51-53°C (化合物7)。

合物7)。

实施例8

将化合物6 (3.38g)、甲硫醇钠(1.8g)和乙酸(20ml)的混合物于室温搅拌 1小时, 将其倾入水中, 用乙酸乙酯萃取, 水洗涤萃取液, 干燥并蒸发, 残余物用轻质石油醚(bp40-60℃)研磨, 过滤并干燥, 制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-(2-(甲硫基)甲基)-2H-1,2,3-三唑, m.p. 67-68℃ (化合物8)。

实施例9

将化合物6 (2g)、乙基三苯基磷 溴化物(2.4g)、碳酸钾(1.2g)、1,4-二噁烷(20ml)和水(0.3ml)的混合物加热回流 7小时, 然后于室温搅拌 2天半, 再加热回流10小时, 减压蒸发溶剂, 残余物经柱色谱法纯化, 制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-(1-丙烯基)-2H-1,2,3-三唑, m.p. 35℃ (化合物9)。

实施例10

将化合物6 (2g)于二氯甲烷(5ml)中的溶液滴加入二乙基氨基硫三氟化物(1.04g)于二氯甲烷(5ml)的溶液中, 混合物于室温搅拌 1小时, 然后倾入水中, 用二氯甲烷萃取, 盐水洗涤萃取液、干燥并蒸发, 使残余物静置后结晶, 制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-二氟甲基-2H-1,2,3-三唑, m.p. 36-37℃ (化合物10)。

实施例11

将2,6-二氯-4-三氟甲基苯基肼(5g)于乙酸中的溶液滴加入40% 乙二醛水溶液(50ml)和水(400ml)的混合物中, 该混合物于室温搅拌 2小时, 过滤收集固体物, 取样于乙醇中重结晶, 制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基亚肼基)乙醛, m.p. 131-133℃。将于乙醇(30ml)中的该粗产物(2.85g)加入曾用乙酸钠(0.82g)中和的盐酸羟胺(0.7g)的水(10ml)溶液中, 混合物于室温搅拌, 然后用乙酸乙酯萃取, 盐水洗涤萃取液,

干燥并蒸发，得到2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基亚胍基)乙醛肟，然后用硫酸铜处理(按类似于实施例1的方法)，得到2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑1-氧化物，m.p.153-154℃。按类似于实施例3的方法依次用三甲基氧 四氟硼酸盐和甲硫醇钠处理，制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-甲硫基-2H-1,2,3-三唑，m.p.100-101℃(化合物11)。

实施例12

用亚硝酸钠和硫酸使2,6-二氯-4-三氟甲基苯胺(5g)重氮化，而后将此重氮盐加入2-硝基乙醛肟(2.3g)和乙酸钠(1.8g)的水(100ml)溶液中。过滤收集沉淀物，接着乙醚萃取，盐水洗涤萃取液，干燥并蒸发，残余物经柱色谱法纯化，制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基亚胍基)-2-硝基乙醛肟，m.p.149-150℃。将乙酸酐(2ml)慢慢地加入该产物(1g)在25ml 2M 氢氧化钠溶液中，用盐酸酸化混合物并用乙醚萃取，盐水洗涤萃取液，干燥并蒸发，残余物经柱色谱法纯化，随后用己烷重结晶，制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-硝基-2H-1,2,3-三唑，m.p.105℃。(化合物12)。

实施例13

将于氯仿(25ml)中的3-氯过苯甲酸(0.84g)溶液慢慢加入冷却至-10℃的化合物3(实施例3; 0.8g)的氯仿(25ml)溶液中，混合物于室温搅拌过夜，减压蒸发溶剂，残余物经柱色谱法纯化，制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-甲基-5-甲磺酰基-2H-1,2,3-三唑，m.p.87-89℃(化合物13)。

实施例14

用亚硫酸氯(150ml)处理2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-羧酸(8.18g)，得到粗制酰基氯，将其在四氢呋喃中的溶液加入冰冷却的氨中，混合物于室温搅拌一小时，除去溶剂，用乙酸乙酯萃

取该产物，使用常规的操作方法，制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-甲酰胺，m.p. 239℃ (化合物14)。

实施例15

将化合物14 (5.4g) 与Lawesson试剂 (2,4-双(4-甲氧苯基)-1,2,3,4-二硫杂二phosphetane-2,4-二硫化物 (3.37G)) 的甲苯溶液一起回流反应2小时，除去溶剂，残余物经柱色谱法纯化，用轻质石油醚重结晶，制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-硫代甲酰胺，m.p. 214-217.5℃ (化合物15)。

实施例16

4-溴甲基-2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-甲基-2H-1,2,3-三唑 (2.14g) 和氰化钾在二甲亚砜 (20ml) 中的混合物于室温搅拌2小时，混合物加入水中，用乙醚萃取，收集处理萃取液，制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-甲基-2H-1,2,3-三唑-4-基乙腈，m.p. 103-104℃ (化合物16)。

实施例17

4-溴甲基-2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-甲基-2H-1,2,3-三唑 (1g) 和二甲胺 (10ml, 33% 工业变性酒精中溶液) 的混合物于室温搅拌一小时，接着蒸发，乙醚萃取残余物，收集处理萃取液，制得4-(N,N-二甲基氨基甲基)-2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-甲基-2H-1,2,3-三唑，m.p. 67-68℃ (化合物17)。

实施例18

将于二氯甲烷 (10ml) 中的磺酰氯 (0.22ml) 溶液滴加入回流中的化合物3 (0.96g) 的二氯甲烷 (10ml) 溶液中，混合物加热回流4小时，减压蒸发溶剂，残余物经柱色谱法纯化，制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-甲基-5-氯甲硫基-2H-1,2,3-三唑，为油状物 (化合物18)。

实施例19

将〔2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-基〕甲醇(1.5g)、氢氧化钠(0.15g)和甲基碘(0.7g)的四氢呋喃(30ml)中混合物于室温搅拌 2小时,留置过周末,将混合物加入水中,乙醚萃取,收集处理萃取液,制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-甲氧甲基-2H-1,2,3-三唑,m.p.32-33℃(化合物19)。

实施例20

4-溴甲基-2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑(2.9g)分批加入搅拌中的乙硫醇(0.5g)和氢氧化钠(0.25g)在四氢呋喃(30ml)的混合物中,混合物于室温搅拌 3小时,将混合物加入水中,乙醚萃取,收集处理萃取液,制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-(乙硫基甲基)-2H-1,2,3-三唑,m.p.53-54℃(化合物19)。

实施例21

化合物32(11g)(看后面)和氢氧化钾(14.4g)水溶液的混合物于室温在氮气氛下搅拌 5小时,将混合物加入冰中,用硫酸酸化,乙醚萃取,收集处理萃取液,制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-巯基甲基-2H-1,2,3-三唑,m.p.58-60℃(化合物21)。

实施例22

将氯二氟甲烷鼓泡通过搅拌中的化合物21(2g)、氢氧化钠(15ml 水中含1.3g)水溶液和二噁烷(20ml)的混合物中,在三小时内加热至65℃至薄层色谱显示反应完全为止。为该混合物加入水中,乙醚萃取,收集处理萃取液,制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-〔(二氟甲硫基)甲基〕-2H-1,2,3-三唑,m.p.32-33℃(化合物22)。

实施例23

4-溴甲基-2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑(9.55g),硫氰酸钾(1g)和四氢呋喃(50ml)加热回流 3小时,混合物倾入水中,收集固体物,用乙酸乙酯/己烷重结晶,制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲

基苯基)-4-硫氰基甲基-2H-1,2,3-三唑, m.p. 116-117°C (化合物23)。

YM实施例24

将2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-甲醛(3.1g)的二氯甲烷(20ml)溶液于-20°C加入三苯基膦二溴化物溶液中(通过将四溴化碳(31.2g)的二氯甲烷(30ml)溶液与三苯膦(21g)的二氯甲烷(70ml)溶液混合而制得),混合物搅拌一小时,加入己烷,过滤混合物,收集处理滤液,制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-(2,2-二溴乙基)-2H-1,2,3-三唑, m.p. 89-91°C (化合物24)。

实施例25

将化合物17(5.3g)和碘化钠(4.26g)的丙酮(150ml)中混合物搅拌6天,除去溶剂,残余物溶于乙醚,过滤并收集处理滤液,制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-甲基-5-碘甲硫基-2H-1,2,3-三唑,为油状物(化合物25)。

实施例26

将化合物25(1.5g)和甲醇钠〔由钠(0.1g)和甲醇(15ml)制得〕的四氢呋喃(25ml)中混合物于室温搅拌一天,除去溶剂,产物用硅胶柱色谱法纯化,制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-甲基-5-甲氧基甲硫基-2H-1,2,3-三唑,为油状物(化合物26)。

实施例27

将化合物25(2g)和甲硫醇钠(0.3g)的四氢呋喃(40ml)中混合物于室温搅拌过夜,除去溶剂,产物经硅胶柱色谱法纯化,制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-甲基-5-(甲硫基甲硫基)-2H-1,2,3-三唑,为油状物(化合物27)。

实施例28

于5小时内将氯气鼓泡通入搅拌中的混合物3(5.45g)在四氯化碳(40ml)的溶液中,室温静置16小时后,再通入氯气四个半小时,蒸去溶剂

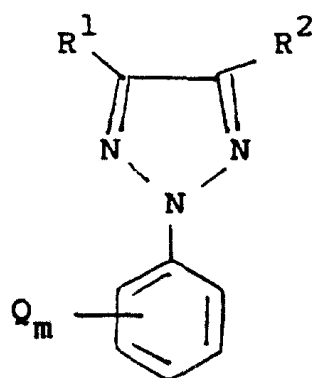
剂，残余物经硅胶柱色谱法纯化，制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-二氯甲基-5-甲基-2H-1,2,3-三唑，为油状物， $n_D^{20}=1.5556$ (化合物28)。

实施例29

将化合物1 (5.68g) 和乙酰氯(37ml)于室温搅拌24小时，蒸发过量乙酰氯，残余物加入水中，用乙醚萃取，收集处理萃取液，制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-氯-5-甲基-2H-1,2,3-三唑，m.p.110-115 °C (化合物29)。

实施例30

用类似于上述实施例之一所述的方法，制得下列化合物。



Cpd	Q _m	R ¹	R ²	m. p. (°)
a	2,6-Cl ₂ ,4-CF ₃	Me	SPh	78
b	2,6-Cl ₂ ,4-CF ₃	Me	SEt	油
c	2,6-Cl ₂ ,4-CF ₃	Me	SCOMe	113.5-114.5
d	2,6-Cl ₂ ,4-CF ₃	Me	CH ₂ SPh	81-85
e	2,4,6-Cl ₃	Me	SMe	87.6-90
f	2,6-Br ₂ ,4-CF ₃	Me	SMe	56-58
g	2,4-Br ₂ ,6-CF ₃	Me	SMe	油
h	2,3,4,5,6-F ₅	Me	SMe	油
i	2,3,5,6-F ₄	Me	SMe	50-53
j	2,3,5,6-F ₄ ,4-CF ₃	Me	SMe	油

Cpd	Q _m	R ¹	R ²	m.p. (°)
k	2,6-Cl ₂ ,4-CF ₃ S	Me	SMe	58-60
l	2,3,5,6-F ₄	Me	OMe	油 ¹
m	2,6-Cl ₂ ,4-CF ₃	Me	CH ₂ SMe	67-68
n	2,6-Cl ₂ ,4-CF ₃ SO ₂	Me	SMe	78.5-79.5
o	2,6-Cl ₂ ,4-CF ₃ O	Me	SMe	油
p	2,6-Cl ₂ ,4-CF ₃	Me	CH ₂ SO ₂ Me	67-68
q	2,6-Cl ₂ ,4-CF ₃	Me	SOMe	油
r	2,6-Cl ₂ ,4-CF ₃	Me	SCN ₂ F	油 ²
s	2,6-Cl ₂ ,4-CF ₃	CF ₃	CH ₂ SMe	41-42
t	2,6-Cl ₂ ,4-CF ₃	Me	NMe ₂	68-69
u	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃	H	CH ₂ SCH ₂ Ph	67-68
v	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃	H	CH ₂ Sthien-2-yl	76-77
w	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃	H	CH=NOMe	106-109
x	2,3,4,5,6-F ₅	Me	OMe	油 ³
y	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃	Me	OMe	64-66
z	2,4,6-Br ₂	Me	SMe	78-80
aa	2,6-Cl ₂ ,4-CF ₃	H	CH ₂ SO ₂ Me	192-193
ab	2,6-Cl ₂ ,4-CF ₃	H	CH ₂ SOMe	140-142
ac	2,4,6-F ₃	Me	SMe	油
ad	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃	H	CH=CH ₂	69-70.5
ae	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃	Me	morpholino	油
af	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃	H	Bu ^t	60-62
ag	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃	Me	SBu ^t	79-81
ah	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃	Me	SPr ⁱ	油
ai	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃	Me	pyrrolidino	油
aj	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃	Me	piperidino	67-70
ak	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃	Me	SOCHCl ₂	油

1 为i 化合物制备中得到的副产物。

2 为采用类似于实施例10的条件，从q 得到。

3 为按h 化合物制备中得到的副产物。

实施例31

在氮气氛下，将烯丙基溴(2.7ml)和氢氧化锂(0.76g)加入搅拌中的化合物C(2.25g)的四氢呋喃(110ml)溶液中，混合物于氮气氛下搅拌一天，而后蒸发，加入水，乙醚萃取，收集处理萃取液，制得4-烯丙基硫基-2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-甲基-2H-1,2,3-三唑, m.p. 46-48°C (化合物31)。

实施例32

将4-溴甲基-2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑(9.55g)、硫脲(2g)和乙醇(100ml)加热回流4小时，除去溶剂，残余物用乙醚/己烷(1:1)洗涤，制得S-(2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-基甲基)异硫脲溴化物, m.p. 275-277°C (化合物32)。

实施例33

于氮气氛下，0°C，将氢化钠(0.22g, 80%油中悬浮液)加入搅拌中的化合物33(2.2g)的二甲基甲酰胺(50ml)溶液中，混合物于氮气氛下搅拌15分钟，于室温和氮气氛下，将二溴二氟甲烷(1.76g)加入混合物中，搅拌20小时，而后将其倾入水中，乙醚萃取，收集处理萃取液，制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-溴二氟甲硫基-5-甲基-2H-1,2,3-三唑, m.p. 46-48°C (化合物33)。

实施例34

按类似于实施例22的方法，将2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-硫基-5-甲基-2H-1,2,3-三唑与氯二氟甲烷一起处理，制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-二氟甲硫基-5-甲基-2H-1,2,3-三唑, m.p. 33-35°C (化合物34)。

实施例35

按类似于实施例2的方法，将2-(2,6-二氯-4-乙氧羰基苯基)-4-

甲基-2H-1,2,3-三唑-1-氧化物(2g)与三甲基氧 四氟硼酸盐一起处理,产物溶于四氢呋喃,并按实施例3 与甲硫醇钠(0.4g)一起处理,制得2-(2,6-二氯-4-乙氧羰基苯基)-4-甲基-2H-1,2,3-三唑,m.p.136-137.5℃(化合物35)。

实施例36

将化合物24 (2g)和四氢呋喃(50ml)及正丁基锂(3.4ml)的混合物于-78℃搅拌1小时,混合物用水终止反应,蒸发溶剂,乙醚萃取,收集处理萃取液,制得4-乙炔基-2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑,m.p.85-86℃(化合物36)。

实施例37

本实施例用以说明制备实施例3 化合物的另一种方法。

将N-氯琥珀酰亚胺(7.3g)分批加入2-氧丙醛1-肟(4.8g)的二甲基甲酰胺(30ml)溶液中,反应物加热至50℃,将氯化氢气体鼓泡通入,使其引发反应,而后将混合物于室温搅拌一小时,倾入水中,乙醚萃取,收集处理萃取液,得到粗制的1-氯-2-氧丙醛1-肟,将该粗产物(1.5g)的二甲基甲酰胺(25ml)溶液与甲硫醇钠(0.86g)一起反应。5小时后,于<5℃以下,将混合物倾入水中,乙醚萃取,收集处理萃取液,得粗制的1-甲硫基-2-氧丙醛1-肟。而后按类似于实施例1 所述的方法,将该产物(1.0g)与2,6-二氯-4-三氟甲基苯基肼(1.84g)一起反应,得到2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基亚肼基)-1-甲硫基丙醛1-肟。按类似于实施例5 的方法,将该产物(1.4g)与乙酸酐反应,得到2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基亚肼基)-1-甲硫基丙醛1-乙酰肟。将该产物(1.4g)与碳酸铯(1.1g)和四氢呋喃(40ml)的混合物于室温比较2 小时,除去溶剂,处理残余物得到化合物3 。

实施例38

按类似于实施例37的方法,制得2-(3-氯-5-三氟甲基-2-吡啶

-4-甲基-5- 甲硫基-2H-1,2,3-三唑(化合物37) 。

起始物质和用作中间体的化合物的制备。

2,6-二氯-4- 三氟甲基苯基肼(34g)、2-氧丙二醛1,3-二肼(17g)和乙醇(300ml)的混合物加热回流三个半小时,减压蒸发溶剂,残余物与轻质石油醚(bp40-46℃)一起研磨,过滤,制得2-氧丙二醛2-(2,6-二氯-4- 三氟甲基苯基肼)1,3-二肼,将该产物(36g)在乙酸酐(350ml)和乙酸(220ml)中于室温搅拌45分钟。将该混合物倾入水中,过滤,残余物于40℃真空干燥,制得2-氧丙二醛1-乙酰肼2-(2,6-二氯-4- 三氟甲基苯基肼)3-肼。

将该产物(38.5g)和碳酸铯(32.6g)的四氢呋喃(1000ml)中混合液于室温搅拌 1小时,该混合物于室温再搅拌1 个半小时,减压蒸发溶剂,残余物溶于乙醚中,水洗涤萃取液,干燥和蒸发,残余物与轻质石油醚(bp40-60℃)一起研磨,过滤,制得2-(2,6-二氯-4- 三氟甲基苯基)-2H-1,2,3- 三唑-4- 甲醛肼。

将2-(2,6- 二氯-4- 三氟甲基苯基)-5-甲基-2H-1,2,3-三唑-4-基甲醇(4.1g)、氢溴酸(10ml, 48%)和浓硫酸(1ml)的混合物加热回流10分钟,将混合物加入水中,乙醚萃取,收集处理萃取液,制得4-溴甲基-2-(2,6-二氯-4- 三氟甲基苯基)-5-甲基-2H-1,2,3-三唑,m.p.98-100 ℃。

向化合物6 (5g)、异丙醇(50ml)和甲醇(20ml)中分批加入氢碘化钠(0.67g),混合物于室温搅拌过夜,加入水,用盐酸使混合物酸化,乙醚萃取混合物,盐水洗涤萃取液、干燥和蒸发,制得〔2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3- 三唑-4- 基〕甲醇,m.p.87-88℃。

将甲磺酰氯(0.18g)滴加入该醇(0.5g)和三乙胺(0.22ml)在四氢呋喃(10ml)中的混合物中,该混合物搅拌40分钟,倾入水中。乙醚萃取,干燥萃取液并蒸发,残余物与轻质石油醚(bp40-60℃)一起研磨,制得

(2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-基)甲基)甲磺酸酯, m.p. 96-97°C。

按类似方法, 从(2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-甲基-2H-1,2,3-三唑-4-基)甲醇, 制得(2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-甲基-4-2H-1,2,3-三唑-4-基)甲基)甲磺酸酯, m.p. 126-127°C。

按上述类似方法, 将(2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-基)甲醇转化为4-溴甲基-2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑。

用三氧化铬(26.67g)的水(40ml)溶液和浓硫酸(23ml)使2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-甲醛(1g)氧化, 并补充至100ml, 乙醚萃取该产物, 用常规方法处理, 制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-羧酸, m.p. 155-157°C。

按类似于上述方法, 从2,6-二氯-4-三氟甲基苯基胍与2,3-二氧-N-丁酰苯胺2-肟制得3-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基胍)2,3-二氧-N-丁酰苯胺2-肟, m.p. 185-186°C, 接着用乙酸酐的乙酸溶液处理该产物, 制得3-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基胍)2,3-二氧-N-丁酰苯胺2-乙酰肟。用碳酸铯使该产物环化, 制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-甲基-2H-1,2,3-三唑-4-N-羰基苯胺, m.p. 185-186°C。

将该产物(15.35g)、三乙胺(5.2ml)、碳酸二叔丁酯(16.2g)和4-(二甲基氨基)吡啶(4.53g)在二氯甲烷(250ml)中的混合物于室温搅拌3小时, 蒸发混合物, 将四氢呋喃加入残余物中, 加入氢氧化锂(6g在100ml水中), 混合物于室温搅拌7小时, 蒸发混合物, 残余物溶于水并酸化, 收集固体物, 乙醚萃取, 处理萃取液, 制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-甲基-2H-1,2,3-三唑-4-羧酸, m.p. 185-186°C。用氢化二异丁基铝(0.11mole)还原该酸(9g)的乙醚中悬浮液, 制得粗制的油状物(2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-甲基-2H-1,2,3-三唑-4-

基) 甲醇, 静置后固化。

按类似于上述的方法, 用甲磺酰氯处理该产物, 制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-甲基-2H-1,2,3-三唑-4-基甲基甲磺酸酯, m.p. 126-128 °C。

于氮气氛下, 将氢氧化钠水溶液(250ml, 0.2N溶液) 加入搅拌中的化合物C (9.4g) 的四氢呋喃(100ml) 溶液中, 混合物于氮气氛下搅拌45分钟, 随后蒸发, 加入水, 乙醚萃取, 酸化水层, 再用乙醚萃取, 合并萃取液并处理, 制得2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-巯基-5-甲基-2H-1,2,3-三唑, m.p. 86-89°C。

配方实例

本实例用以说明可用本发明化合物配制的各种典型浓缩制剂。

a) 可湿性粉剂

本发明的化合物	25% 重量 / 重量
木素磺酸钠	5% 重量 / 重量
二氧化硅	10% 重量 / 重量
瓷土	60% 重量 / 重量

b) 乳油

本发明化合物	100g/l
十二烷基苯磺酸钙	50g/l
蓖麻油乙氧基化物	50g/l
芳族溶剂(Solvesso 200)	823g/l

试验实例

(I) 蜚类(微小牛蜚)

a) 幼虫试验

用1ml 等份的丙酮溶液或不同浓度的试验化合物的悬浮液浸透滤纸(直径9cm), 将滤纸干燥并折叠成封套状, 其内放入约50只牛蜚幼虫。

封口并于25℃, >80% R.H. 条件下放置48小时, 然后记录牛蜱幼虫的死亡百分率, 并同对照组进行比较。对照组的死亡率为<5%, 而有本发明化合物1-3、5、8、11-13、18、20-23、25、27、28、31、33、34、b、c、e、f、k、m、o、p、r、t、v、aa、ab、ah和ak的试验组, 其半数致死量(LD₅₀)为<300ppm。

b) 雌性蜱注射试验:

将试验化合物溶于适合的溶剂至所需浓度, 用微型注射器, 将2 μl 该溶液注射入充血的牛蜱胃内, 分别用各种浓度重复处理, 每种浓度用5只牛蜱, 而后将各只蜱分开置于有隔板的培养皿中, 该培养皿是置于25℃及>80% R.H. 条件下, 直至能评估出蜱的死亡率或生殖力和存活蜱所产卵的存活率。然后记录总生殖能力下降百分率(即成虫蜱死亡率、成虫蜱生殖力下降和蜱卵死亡率的总效果)并与对照组进行比较。对照组的生殖能力下降为<5%, 而有本发明化合物2、3、5、11、13、15、20、a、b、d、e、j、m和u的试验组, 于每只蜱给于化合物50 μg 或以下剂量时, 其生殖能力下降至少为50%。

(2) 丝光绿蝇

将含有不同浓度试验化合物的1ml 等份丙酮溶液或悬浮液涂于牙科棉花卷(1cm×2cm)上, 置放于玻璃小瓶(直径2cm×长5cm)内, 经干燥后, 向该经处理的试验材料内注入1ml 营养液, 并放入约30只第一龄期丝光绿蝇幼虫, 用棉花塞封口, 于25℃放置24小时。对照组死亡率为<5%, 而有本发明化合物2、3、5、7、8、10、12、13、15、16、18-20、22、28、31、33、e、f、g、k、m、o、p、q、r、s、t、w、y、aa、ab和ac的试验组, 其半致死浓度(LC₅₀)为<300ppm。

(3) 家蝇

将含有不同浓度试验化合物的0.7ml 等份丙酮溶液或悬浮液涂于滤纸(直径9cm)上, 该滤纸是置于培养皿(直径9cm)的底部, 用玻璃盖盖

好。溶剂蒸发后，将经此处理的滤纸、与只是用丙酮处理的对照组，分别将家蝇成虫放在上面，于22℃放置24小时，记录家蝇死亡百分率。对照组的死亡率为<5%，而有本发明化合物1-5、7-13、17-22、25、26、28、28、29、31、33、34、b、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、o、p、q、r、s、t、w、x、y、aa、ab、ac、ad、ae、af、agf、ah、ai、aj和ak的试验组的半数致死量(LD₅₀)为<1000mg/m。

(4)德国小蠊

将含有溶于适合溶剂中的不同浓度试验化合物的1ml 等份溶液或悬浮液涂于玻璃平板(10cm×10cm)上，溶剂蒸发后，与只是用溶剂处理的对照组，分别放上约10只第一龄期德国小蠊若虫，将之圈在若干个直径6cm、其上包覆有PTFE的玻璃环内的处理表面上，并于25℃放置24小时，记录德国小蠊若虫的死亡百分率。对照处理的死亡率为<5%，而有本发明化合物3、5、11-13、18、20、b、k和r的试验组的半数致死量(LD₅₀)为<100mg/m²。

(5)伊蚊

将含有不同浓度试验化合物的1ml 等份丙酮溶液或悬浮液喷于数份1g全花粉上，每天将其少量(约10-12mg)加入盛有蒸馏水(100ml)的结晶皿中，并放入10-14只刚孵化的伊蚊幼虫，使其每天进食直至伊蚊化蛹为止，将皿保持于25℃，当所有未经处理的对照组都已羽化时，用下式公式计数死亡百分率。

$$\text{死亡率}\% = 100 - \frac{(\text{活成虫数} + \text{活蛹数}) \times 100}{(\text{总蛹数} + \text{总成虫数})}$$

对照处理的死亡率为<5%，而化合物2和3的半数致死量(LD₅₀)为低于1000ppm 粉用量。

(6)稻褐飞虱

在加热的温室内培育水稻稻苗(约每盆15株)至形成第三片叶，之

后，用试验化合物配制的水制剂喷射叶片直至开始滴落为止。待喷射的叶片干燥后，在每个盆上罩上一个透明的圆筒并放入30只稻褐飞虱成虫，于26℃温室两天后，计算稻褐飞虱的死亡数。化合物1、2、3、5、7、10-13、18、20、m、p、q和w试验组的90%致死浓度(LC₉₀)为<160ppm。

(7)芽前除草试验

在一温室内，用指定的本发明化合物以所示使用比率，对指定的植物进行芽前处理。以含有润湿剂的本发明化合物的丙酮含水溶液均匀地喷洒于盛有植物种子的容器内，生长3-4星期后，用肉眼观察植物以评估除草效果。

用下列化合物，以3kg/ha或以下的使用比率，显示出对指定的杂草至少有70%的防除效果。

如：

蓼属杂草可用化合物8、12、15。

劈脊可用化合物15。

玉米万寿菊可用化合物15。

看麦娘灯心草可用化合物15。

野生燕麦可用化合物15。

绒毛叶可用化合物9、12、15、16。

朝颜花可用化合物15。

稗子可用化合物15。

绿色狐尾草可用化合物15。

龙葵可用化合物9、15。

(8)芽后除草试验

在一温室内，用指定的本发明化合物以所示使用比率，对指定的植物幼苗进行芽后处理。以含有润湿剂的本发明化合物的丙酮含水溶液

匀地喷洒于盛有该植物的容器内，生长3-4 周后，用肉眼观察植物以评估除草效果。

用下列化合物，以3kg/ha或以下的使用比率，显示出对指定的杂草至少有70% 的防除效果。

如：

蓼属杂草可用化合物6 、 8 、 12、 14、 15。

臂脊可用化合物8 、 15。

玉米万寿菊可用化合物15。

看麦娘灯心草可用化合物12、 15。

野生燕麦可用化合物15。

朝颜花可用化合物8 、 14、 15。

绒毛叶可用化合物9 、 12、 15。

稗子可用化合物8 、 15。

绿色狐尾草可用化合物8 、 15。

龙葵可用化合物8 、 14。