

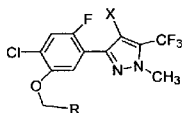
(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局(43) 国际公布日
2012 年 1 月 5 日 (05.01.2012)(10) 国际公布号
WO 2012/000154 A1

- (51) 国际分类号:
C07D 231/16 (2006.01) A01P 13/00 (2006.01)
C07D 413/12 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2010/001917
- (22) 国际申请日: 2010 年 11 月 29 日 (29. 11.2010)
- (25) 申报语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201010215798.3 2010 年 6 月 28 日 (8.06.2010) CN
- (71) 申请人 (除美国外的所有指定国): 大连理工大学 (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY)
[CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。
- (72) 发明人及
(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 周宇涵 (ZHOU, Yuhuan) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号 Liaoning 116024 (CN)。
曲景平 (QU, Jing-ping) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号 Liaoning 116024 (CN)。
董晓亮 (DONG, Xiaoliang) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号 Liaoning 116024 (CN)。
- (74) 代理人 大连星海专利事务所 (DALIAN XING-HAI PATENT LAW OFFICE); 中国辽宁省大连市西岗区唐山街 24 号春晖大厦 902, Liaoning 116012 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 根据细则 4.17 的声明:
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))
- 发明人资格(细则 4.17(iv))
- 本国际公布:
- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。
- 包括经修改的权利要求(条约第 19 条(1))。

(54) Title: 5-ARYLMETHOXY PHENYL PYRAZOLE COMPOUNDS AND PREPARATION METHODS THEREOF

(54) 发明名称: 一种 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物及其制备方法



(I)

(57) Abstract: 5-Arylmethoxy phenyl pyrazole compounds and their preparation methods are disclosed, which belong to the fields of herbicide technology and the preparation methods thereof. 5-Arylmethoxy phenyl pyrazole compounds which have herbicidal activities have the following chemical molecular structural formula (I): wherein X is chlorine or bromine atom; R is substituted dihydroisoxazolyl, substituted phenyl or anthryl. The said 5-arylmethoxy phenyl pyrazole compounds are prepared by the following steps: using substituted acetophenone as a raw material; synthesizing 3-(4-chloro-2-fluoro-5-methoxyphenyl)-1-methyl-5-trifluoromethyl-1H-pyrazole as an intermediate by the steps of condensation, cyclization, alkylation and the like; and obtaining the serial compounds of 5-arylmethoxy phenyl pyrazole from the above-mentioned intermediate by the steps of halogenation, demethylation, etherification and the like. The herbicides No. 1, 2, 3, 7 and 12 etc. have high inhibition rates on Piemarket at a dose of 9.375, 37.5 or 150 g/hm². Especially, The inhibition rate of the herbicide No. 7 reaches 95 percent at a dose of 9.375 g/hm².

[见续页]

(57) 摘要:

一种 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物及其制备方法，属于除草剂技术及其制备方法领域。具有除草活性的 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物具有以下化学分子结构通式 (I)：

式中的 X 为氯或溴原子；R 为取代二氢异噁唑基、取代苯基或蒽基；5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物的制备方法是以取代苯乙酮为原料，经过缩合、闭环、烷基化等步骤合成中间体 3-(4-氯-2-氟-5-甲氧基苯基)-1-甲基-5-三氟甲基-1H-吡唑；该中间体再经过卤代、脱甲基、醚化等反应，即可得到系列 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物。除草剂 1、2、3、7、12 等在 9.375 g/hm²、37.5 g/hm² 和 150 g/hm² 剂量下，对苘麻有很高的抑制率，特别是除草剂 7 在 9.375 g/hm² 剂量下，抑制率达到了 95%。

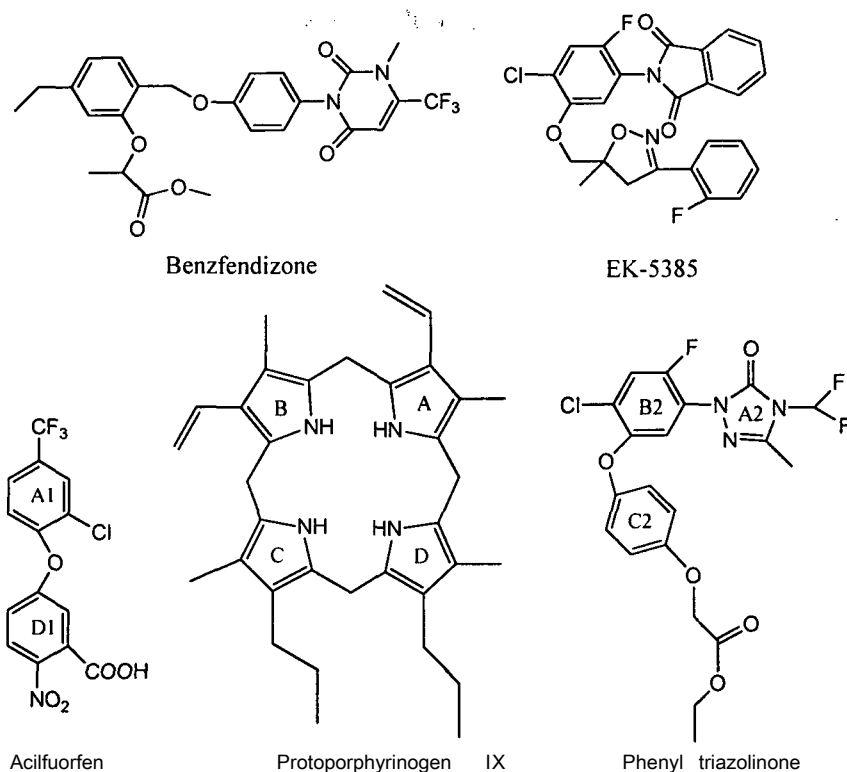
一种 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种具有除草活性的 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物及其制备方法，属于除草剂技术及其制备方法领域。

背景技术

随着人类环保意识的不断提到，对农药的毒性及其对环境的影响提出了更高的要求，因此，化学农药的开发研制将进入“超高效、无毒、无污染”的新时期。近几十年来，原卟啉原氧化酶抑制剂类除草剂作为新型高效、低毒的除草剂得到了迅速发展。从早期的二苯醚类逐渐演变为取代苯基杂环类。原卟啉原氧化酶（PPO）作用是催化原卟啉原 IX 氧化成原卟啉 IX。这类除草剂通过与底物（原卟啉原 IX）竞争酶上的活性位点，抑制酶的活性，进而发挥除草作用。进一步机理研究表明，二苯醚类除草剂分子结构中 A1 环和 D1 环与原卟啉原 IX 半结构的 A 环和 D 环相似；同样具有双环结构的取代苯基杂环类除草剂分子与原卟啉原 IX 的 C 环和 D 环相似。最近报道的一些苯基杂环类除草剂具有较好的除草活性。



George theodorides (Crop. Prot. 2000, 19: 533-535)、In Taek Hwang (Pestici Biochem and Physiol. 2004, 80: 123-130) 分别报道的 Benzfendizone 与 EK-5385 具有很高的除草活性，其中后者在 3.9 g/hm^2 剂量下的除草活性达到 95%。这类除

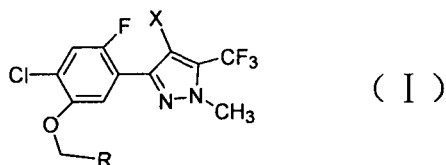
草剂分子含有三个环结构 (或更多), 且新引入的环通过醚键与苯基杂环中的苯基相连接。理论计算发现, 这类除草剂(Phenyl triazolinone) 分子结构中 A2、B2 和 C2 环与原卟啉原 IX 的 3/4 结构 (A 环、B 环和 C 环) 存在着很高的相似性。这类具有三环结构的除草剂与 PPO 的结合位点可能与之前的二苯醚类和二环结构的苯基杂环类都不同, 因此这类除草剂被认为是新一代的 PPO 抑制剂。

该类除草剂的分子结构中, 在苯环上的苯 1,2,4-位上均有取代基, 2,4-位为卤素, 1-位与杂环相连。研究表明, 苯环上的 2-位为氟, 4-位为氯取代的化合物, 活性较高。

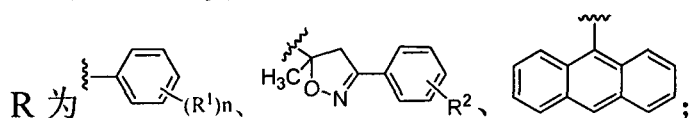
发明内容

本发明的目的就是在保留化合物活性部分的基础上, 在苯环 5 位引入芳甲氧基, 开发一种多于三环结构的具有除草活性的化合物及其制备方法。这类化合物具有 5-芳甲氧基苯基吡唑结构, 为 5-芳甲氧基苯基吡唑构成的化合物, 苯环上 1-位连接的五元氮杂环是吡唑环, 2,4-位碳原子上的氢原子分别被氟原子、氯原子取代, 5-位连接具有不同取代基的芳甲氧基, 其结构符合新一代 PPO 抑制剂的特点。

一种具有除草活性的 5-芳甲氧基苯基吡唑化合物, 该化合物具有以下化学分子结构通式 (I):



其中: X 为氯或者溴;



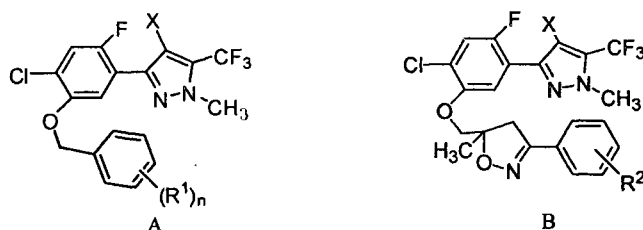
其中, R^1 为邻、间或对位的氢、卤素、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{1-6} 卤代烷基;

R^2 为邻、间或对位的氢、卤素、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{1-6} 卤代烷基;

n 为 0、1 或 2;

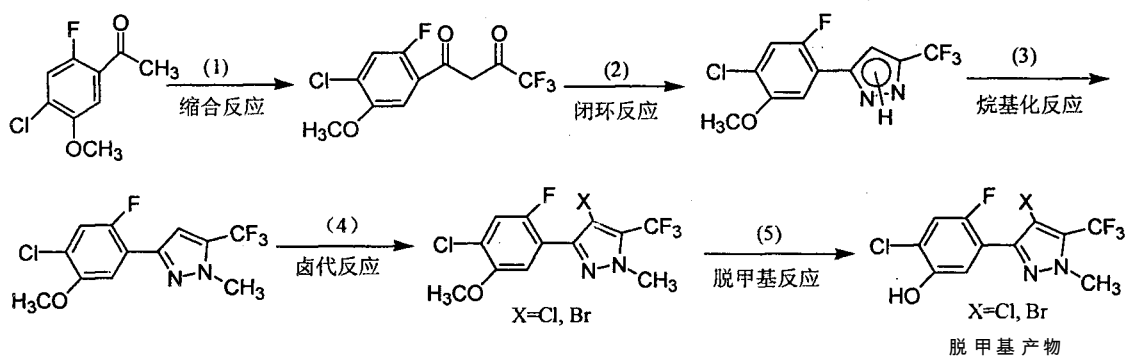
所述卤素选自氟、氯, 所述 C_{1-6} 烷氧基选自甲氧基, 所述 C_{1-6} 卤代烷基选自三氟甲基。

结构通式 (I) 所示化合物具体可以再细分为结构通式 A 和结构通式 B 所示化合物。



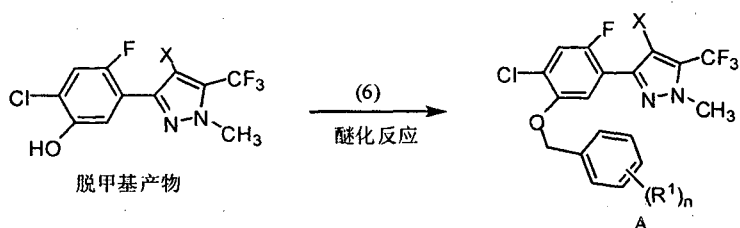
它们的制备方法是以取代苯乙酮为原料，经过缩合反应、闭环反应、烷基化反应、卤代反应、脱甲基反应、醚化反应等步骤完成的，首先按路线一制得脱甲基产物：

路线一



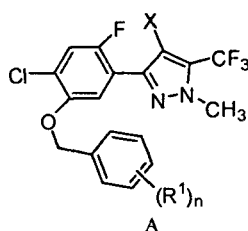
然后，按路线二可以制得结构式通式 A 所示 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物。

路线二



所制得的结构通式 (A) 所示化合物结构如表 1 所示。

表 1 结构通式 (A) 所示化合物结构



X	(R ¹) _n	X	(R ¹) _n
Cl	H	Br	H
Cl	<i>o</i> -F	Br	<i>o</i> -F
Cl	<i>m</i> -F	Br	<i>m</i> -F
Cl	<i>p</i> -F	Br	<i>p</i> -F
Cl	<i>o</i> -Cl	Br	<i>o</i> -Cl
Cl	<i>m</i> -Cl	Br	<i>m</i> -Cl
Cl	<i>p</i> -Cl	Br	<i>p</i> -Cl
Cl	<i>o</i> -Br	Br	<i>o</i> -Br
Cl	<i>m</i> -Br	Br	<i>m</i> -Br
Cl	<i>p</i> -Br	Br	<i>p</i> -Br
Cl	<i>o</i> -I	Br	<i>o</i> -I
Cl	<i>m</i> -I	Br	<i>m</i> -I
Cl	<i>p</i> -I	Br	<i>p</i> -I
Cl	<i>o</i> -OCH ₃	Br	<i>o</i> -OCH ₃
Cl	<i>m</i> -OCH ₃	Br	<i>m</i> -OCH ₃
Cl	<i>p</i> -OCH ₃	Br	<i>p</i> -OCH ₃
Cl	<i>o</i> -OCH ₂ CH ₃	Br	<i>o</i> -OCH ₂ CH ₃
Cl	<i>m</i> -OCH ₂ CH ₃	Br	<i>m</i> -OCH ₂ CH ₃
Cl	<i>p</i> -OCH ₂ CH ₃	Br	<i>p</i> -OCH ₂ CH ₃
Cl	<i>o</i> -O(CH ₂) ₂ CH ₃	Br	<i>o</i> -O(CH ₂) ₂ CH ₃
Cl	<i>m</i> -O(CH ₂) ₂ CH ₃	Br	<i>m</i> -O(CH ₂) ₂ CH ₃
Cl	<i>p</i> -O(CH ₂) ₂ CH ₃	Br	<i>p</i> -O(CH ₂) ₂ CH ₃

Cl	$\text{o-OCH(CH}_3)_2$	Br	$\text{o-OCH(CH}_3)_2$
Cl	$\text{m-OCH(CH}_3)_2$	Br	$\text{m-OCH(CH}_3)_2$
Cl	$\text{p-OCH(CH}_3)_2$	Br	$\text{p-OCH(CH}_3)_2$
Cl	$\text{p-O(CH}_2)_3\text{CH}_3$	Br	$\text{p-O(CH}_2)_3\text{CH}_3$
Cl	$\text{p-OCH(CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	Br	$\text{p-OCH(CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
Cl	$\text{p-OCH}_2\text{CH(CH}_3)_2$	Br	$\text{p-OCH}_2\text{CH(CH}_3)_2$
Cl	$\text{p-OC(CH}_3)_3$	Br	$\text{p-OC(CH}_3)_3$
Cl	$\text{p-O(CH}_2)_4\text{CH}_3$	Br	$\text{p-O(CH}_2)_4\text{CH}_3$
Cl	$\text{p-O(CH}_2)_2\text{CH(CH}_3)_2$	Br	$\text{p-O(CH}_2)_2\text{CH(CH}_3)_2$
Cl	$\text{o-OCH}_2\text{C(CH}_3)_3$	Br	$\text{o-OCH}_2\text{C(CH}_3)_3$
Cl	$\text{m-OCH}_2\text{C(CH}_3)_3$	Br	$\text{m-OCH}_2\text{C(CH}_3)_3$
Cl	$\text{p-OCH}_2\text{C(CH}_3)_3$	Br	$\text{p-OCH}_2\text{C(CH}_3)_3$
Cl	$\text{p-OCH(CH}_3)\text{CH(CH}_3)_2$	Br	$\text{p-OCH(CH}_3)\text{CH(CH}_3)_2$
Cl	$\text{p-OC(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Br	$\text{p-OC(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Cl	$\text{p-O(CH}_2)_5\text{CH}_3$	Br	$\text{p-O(CH}_2)_5\text{CH}_3$
Cl	$\text{p-O(CH}_2)_3\text{CH(CH}_3)_2$	Br	$\text{p-O(CH}_2)_3\text{CH(CH}_3)_2$
Cl	$\text{p-O(CH}_2)_2\text{C(CH}_3)_2$	Br	$\text{p-O(CH}_2)_2\text{C(CH}_3)_2$
Cl	$\text{p-OCH(CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Br	$\text{p-OCH(CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
Cl	$\text{p-OCH}_2\text{CH(CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	Br	$\text{p-OCH}_2\text{CH(CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
Cl	$\text{p-OC(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Br	$\text{p-OC(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Cl	$\text{p-OCH}_2\text{C(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Br	$\text{p-OCH}_2\text{C(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Cl	$\text{o-CH}_2\text{F}$	Br	$\text{o-CH}_2\text{F}$
Cl	$\text{m-CH}_2\text{F}$	Br	$\text{m-CH}_2\text{F}$

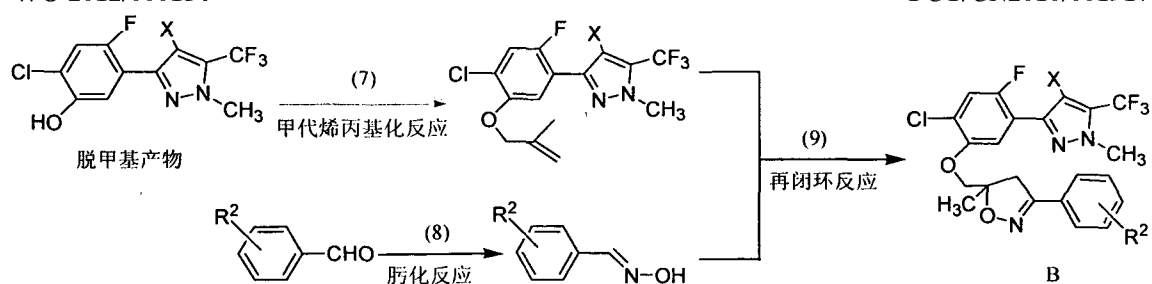
Cl	<i>p</i> -CH ₂ F	Br	<i>p</i> -CH ₂ F
Cl	<i>o</i> -CH ₂ Cl	Br	<i>o</i> -CH ₂ Cl
Cl	<i>m</i> -CH ₂ Cl	Br	<i>m</i> -CH ₂ Cl
Cl	<i>p</i> -CH ₂ Cl	Br	<i>p</i> -CH ₂ Cl
Cl	<i>o</i> -CH ₂ Br	Br	<i>o</i> -CH ₂ Br
Cl	<i>m</i> -CH ₂ Br	Br	<i>m</i> -CH ₂ Br
Cl	<i>p</i> -CH ₂ Br	Br	<i>p</i> -CH ₂ Br
Cl	<i>o</i> -CF ₃	Br	<i>o</i> -CF ₃
Cl	<i>m</i> -CF ₃	Br	<i>m</i> -CF ₃
Cl	<i>p</i> -CF ₃	Br	<i>p</i> -CF ₃
Cl	<i>o</i> -CCl ₃	Br	<i>o</i> -CCl ₃
Cl	<i>m</i> -CCl ₃	Br	<i>m</i> -CCl ₃
Cl	<i>p</i> -CCl ₃	Br	<i>p</i> -CCl ₃
Cl	<i>p</i> -CBr ₃	Br	<i>p</i> -CBr ₃
Cl	<i>p</i> -CH ₂ CH ₂ F	Br	<i>p</i> -CH ₂ CH ₂ F
Cl	<i>o</i> -CH ₂ CF ₃	Br	<i>o</i> -CH ₂ CF ₃
Cl	<i>m</i> -CH ₂ CF ₃	Br	<i>m</i> -CH ₂ CF ₃
Cl	<i>p</i> -CH ₂ CF ₃	Br	<i>p</i> -CH ₂ CF ₃
Cl	<i>p</i> -CH ₂ CH ₂ Cl	Br	<i>p</i> -CH ₂ CH ₂ Cl
Cl	<i>o</i> -CH ₂ CCl ₃	Br	<i>o</i> -CH ₂ CCl ₃
Cl	<i>m</i> -CH ₂ CCl ₃	Br	<i>m</i> -CH ₂ CCl ₃
Cl	<i>p</i> -CH ₂ CCl ₃	Br	<i>p</i> -CH ₂ CCl ₃
Cl	<i>p</i> -CH ₂ CH ₂ Br	Br	<i>p</i> -CH ₂ CH ₂ Br

Cl	<i>o</i> -CF ₂ CF ₃	Br	<i>o</i> -CF ₂ CF ₃
Cl	<i>m</i> -CF ₂ CF ₃	Br	<i>m</i> -CF ₂ CF ₃
Cl	<i>p</i> -CF ₂ CF ₃	Br	<i>p</i> -CF ₂ CF ₃
Cl	<i>o</i> -NHCH ₃	Br	<i>o</i> -NHCH ₃
Cl	<i>m</i> -NHCH ₃	Br	<i>m</i> -NHCH ₃
Cl	<i>p</i> -NHCH ₃	Br	<i>p</i> -NHCH ₃
Cl	<i>o</i> -N(CH ₃) ₂	Br	<i>o</i> -N(CH ₃) ₂
Cl	<i>m</i> -N(CH ₃) ₂	Br	<i>m</i> -N(CH ₃) ₂
Cl	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	Br	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂
Cl	<i>o</i> -NHCH ₂ CH ₃	Br	<i>o</i> -NHCH ₂ CH ₃
Cl	<i>m</i> -NHCH ₂ CH ₃	Br	<i>m</i> -NHCH ₂ CH ₃
Cl	<i>p</i> -NHCH ₂ CH ₃	Br	<i>p</i> -NHCH ₂ CH ₃
Cl	<i>o</i> -N(CH ₂ CH ₃) ₂	Br	<i>o</i> -N(CH ₂ CH ₃) ₂
Cl	<i>m</i> -N(CH ₂ CH ₃) ₂	Br	<i>m</i> -N(CH ₂ CH ₃) ₂
Cl	<i>p</i> -N(CH ₂ CH ₃) ₂	Br	<i>p</i> -N(CH ₂ CH ₃) ₂
Cl	<i>p</i> -NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	Br	<i>p</i> -NHCH ₂ CH ₂ CH ₃
Cl	<i>p</i> -N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂	Br	<i>p</i> -N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂
Cl	<i>o</i> -NHCH(CH ₃) ₂	Br	<i>o</i> -NHCH(CH ₃) ₂
Cl	<i>m</i> -NHCH(CH ₃) ₂	Br	<i>m</i> -NHCH(CH ₃) ₂
Cl	<i>p</i> -NHCH(CH ₃) ₂	Br	<i>p</i> -NHCH(CH ₃) ₂
Cl	<i>p</i> -N(CH(CH ₃) ₂) ₂	Br	<i>p</i> -N(CH(CH ₃) ₂) ₂
Cl	<i>p</i> -NH(CH ₂) ₃ CH ₃	Br	<i>p</i> -NH(CH ₂) ₃ CH ₃
Cl	<i>p</i> -N((CH ₂) ₃ CH ₃) ₂	Br	<i>p</i> -N((CH ₂) ₃ CH ₃) ₂

Cl	$\wedge$ -NH(CH ₂) ₄ CH ₃	Br	<i>p</i> -NH(CH ₂) ₄ CH ₃
Cl	<i>p</i> -N((CH ₂) ₄ CH ₃) ₂	Br	<i>p</i> -N((CH ₂) ₄ CH ₃) ₂
Cl	<i>p</i> -NH(CH ₂) ₅ CH ₃	Br	<i>p</i> -NH(CH ₂) ₅ CH ₃
Cl	<i>p</i> -N((CH ₂) ₅ CH ₃) ₂	Br	<i>p</i> -N((CH ₂) ₅ CH ₃) ₂
Cl	2-OCH ₃ , 4-OCH ₃	Br	2-OCH ₃ , 4-OCH ₃
Cl	3-OCH ₃ , 5-OCH ₃	Br	3-OCH ₃ , 5-OCH ₃
Cl	2-OCH ₂ CH ₃ , 4-OCH ₂ CH ₃	Br	2-OCH ₂ CH ₃ , 4-OCH ₂ CH ₃
Cl	3-OCH ₂ CH ₃ , 5-OCH ₂ CH ₃	Br	3-OCH ₂ CH ₃ , 5-OCH ₂ CH ₃
Cl	2-OCH ₂ CH ₂ CH ₃ , 4-OCH ₂ CH ₂ CH ₃	Br	2-OCH ₂ CH ₂ CH ₃ , 4-OCH ₂ CH ₂ CH ₃
Cl	3-OCH ₂ CH ₂ CH ₃ , 5-OCH ₂ CH ₂ CH ₃	Br	3-OCH ₂ CH ₂ CH ₃ , 5-OCH ₂ CH ₂ CH ₃
Cl	2-OCH(CH ₃) ₂ , 4-OCH(CH ₃) ₂	Br	2-OCH(CH ₃) ₂ , 4-OCH(CH ₃) ₂
Cl	3-OCH(CH ₃) ₂ , 5-OCH(CH ₃) ₂	Br	3-OCH(CH ₃) ₂ , 5-OCH(CH ₃) ₂
Cl	2-C1, 4-F	Br	2-C1, 4-F
Cl	2-F, 4-C1	Br	2-F, 4-C1
Cl	2-C1, 4-C1	Br	2-C1, 4-C1
Cl	2-F, 4-F	Br	2-F, 4-F
Cl	2-F, 4-OCH ₃	Br	2-F, 4-OCH ₃
Cl	2-C1, 4-OCH ₃	Br	2-C1, 4-OCH ₃
Cl	2-F, 4-OCH ₂ CH ₃	Br	2-F, 4-OCH ₂ CH ₃
Cl	2-C1, 4-OCH ₂ CH ₃	Br	2-C1, 4-OCH ₂ CH ₃

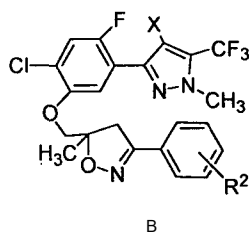
从脱甲基产物出发，按路线三经过甲代烯丙基化和与脞的再闭环反应可以制得结构式通式 B 所示 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物。

路线三



所制得的结构通式 B 所示化合物结构如表 2 所示。

表 2 结构通式 B 所示化合物结构



X	R ²	X	R ²
Cl	H	Br	H
Cl	<i>o</i> -F	Br	<i>o</i> -F
Cl	<i>m</i> -F	Br	<i>m</i> -F
Cl	<i>p</i> -F	Br	<i>p</i> -F
Cl	<i>o</i> -Cl	Br	<i>o</i> -Cl
Cl	<i>m</i> -Cl	Br	<i>m</i> -Cl
Cl	<i>p</i> -Cl	Br	<i>p</i> -Cl
Cl	<i>o</i> -Br	Br	<i>o</i> -Br
Cl	<i>m</i> -Br	Br	<i>m</i> -Br
Cl	<i>p</i> -Br	Br	<i>p</i> -Br
Cl	<i>o</i> -I	Br	<i>o</i> -I
Cl	<i>m</i> -I	Br	<i>m</i> -I

Cl	<i>p</i> -I	Br	<i>p</i> -I
Cl	<i>o</i> -OCH ₃	Br	<i>o</i> -OCH ₃
Cl	<i>m</i> -OCH ₃	Br	<i>m</i> -OCH ₃
Cl	<i>p</i> -OCH ₃	Br	<i>p</i> -OCH ₃
Cl	<i>o</i> -OCH ₂ CH ₃	Br	<i>o</i> -OCH ₂ CH ₃
Cl	<i>m</i> -OCH ₂ CH ₃	Br	<i>m</i> -OCH ₂ CH ₃
Cl	<i>p</i> -OCH ₂ CH ₃	Br	<i>p</i> -OCH ₂ CH ₃
Cl	<i>o</i> -O(CH ₂) ₂ CH ₃	Br	<i>o</i> -O(CH ₂) ₂ CH ₃
Cl	<i>m</i> -O(CH ₂) ₂ CH ₃	Br	<i>m</i> -O(CH ₂) ₂ CH ₃
Cl	<i>p</i> -O(CH ₂) ₂ CH ₃	Br	<i>p</i> -O(CH ₂) ₂ CH ₃
Cl	<i>o</i> -OCH(CH ₃) ₂	Br	<i>o</i> -OCH(CH ₃) ₂
Cl	<i>m</i> -OCH(CH ₃) ₂	Br	<i>m</i> -OCH(CH ₃) ₂
Cl	<i>p</i> -OCH(CH ₃) ₂	Br	<i>p</i> -OCH(CH ₃) ₂
Cl	<i>p</i> -O(CH ₂) ₃ CH ₃	Br	<i>p</i> -O(CH ₂) ₃ CH ₃
Cl	<i>p</i> -OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	Br	<i>p</i> -OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
Cl	<i>p</i> -OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	Br	<i>p</i> -OCH ₂ CH(CH ₃) ₂
Cl	<i>p</i> -OC(CH ₃) ₃	Br	<i>p</i> -OC(CH ₃) ₃
Cl	<i>p</i> -O(CH ₂) ₄ CH ₃	Br	<i>p</i> -O(CH ₂) ₄ CH ₃
Cl	<i>p</i> -O(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	Br	<i>p</i> -O(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂
Cl	<i>o</i> -OCH ₂ C(CH ₃) ₃	Br	<i>o</i> -OCH ₂ C(CH ₃) ₃
Cl	<i>m</i> -OCH ₂ C(CH ₃) ₃	Br	<i>m</i> -OCH ₂ C(CH ₃) ₃
Cl	<i>p</i> -OCH ₂ C(CH ₃) ₃	Br	<i>p</i> -OCH ₂ C(CH ₃) ₃
Cl	<i>p</i> -OCH(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	Br	<i>p</i> -OCH(CH ₃)CH(CH ₃) ₂

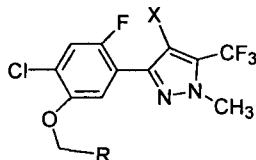
Cl	<i>p</i> -OC(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	Br	<i>p</i> -OC(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃
Cl	<i>p</i> -O(CH ₂) ₅ CH ₃	Br	<i>p</i> -O(CH ₂) ₅ CH ₃
Cl	<i>p</i> -O(CH ₂) ₃ CH(CH ₃) ₂	Br	<i>p</i> -O(CH ₂) ₃ CH(CH ₃) ₂
Cl	<i>p</i> -O(CH ₂) ₂ C(CH ₃) ₂	Br	<i>p</i> -O(CH ₂) ₂ C(CH ₃) ₂
Cl	<i>p</i> -OCH(CH ₃)(CH ₂) ₃ CH ₃	Br	<i>p</i> -OCH(CH ₃)(CH ₂) ₃ CH ₃
Cl	<i>p</i> -OCH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ CH ₃	Br	<i>p</i> -OCH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ CH ₃
Cl	<i>p</i> -OC(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Br	<i>p</i> -OC(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
Cl	<i>p</i> -OCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	Br	<i>p</i> -OCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃
Cl	<i>o</i> -CH ₂ F	Br	<i>o</i> -CH ₂ F
Cl	<i>m</i> -CH ₂ F	Br	<i>m</i> -CH ₂ F
Cl	<i>p</i> -CH ₂ F	Br	<i>p</i> -CH ₂ F
Cl	<i>o</i> -CH ₂ Cl	Br	<i>o</i> -CH ₂ Cl
Cl	<i>m</i> -CH ₂ Cl	Br	<i>m</i> -CH ₂ Cl
Cl	<i>p</i> -CH ₂ Cl	Br	<i>p</i> -CH ₂ Cl
Cl	<i>o</i> -CH ₂ Br	Br	<i>o</i> -CH ₂ Br
Cl	<i>m</i> -CH ₂ Br	Br	<i>m</i> -CH ₂ Br
Cl	<i>p</i> -CH ₂ Br	Br	<i>p</i> -CH ₂ Br
Cl	<i>o</i> -CF ₃	Br	<i>o</i> -CF ₃
Cl	<i>m</i> -CF ₃	Br	<i>m</i> -CF ₃
Cl	<i>p</i> -CF ₃	Br	<i>p</i> -CF ₃
Cl	<i>o</i> -CCl ₃	Br	<i>o</i> -CCl ₃
Cl	<i>m</i> -CCl ₃	Br	<i>m</i> -CCl ₃
Cl	<i>p</i> -CCl ₃	Br	<i>p</i> -CCl ₃

Cl	<i>p</i> -CBr ₃	Br	<i>p</i> -CBr ₃
Cl	<i>p</i> -CH ₂ CH ₂ F	Br	<i>p</i> -CH ₂ CH ₂ F
Cl	<i>o</i> -CH ₂ CF ₃	Br	<i>o</i> -CH ₂ CF ₃
Cl	<i>m</i> -CH ₂ CF ₃	Br	<i>m</i> -CH ₂ CF ₃
Cl	<i>p</i> -CH ₂ CF ₃	Br	<i>p</i> -CH ₂ CF ₃
Cl	<i>p</i> -CH ₂ CH ₂ Cl	Br	<i>p</i> -CH ₂ CH ₂ Cl
Cl	<i>o</i> -CH ₂ CCl ₃	Br	<i>o</i> -CH ₂ CCl ₃
Cl	<i>m</i> -CH ₂ CCl ₃	Br	<i>m</i> -CH ₂ CCl ₃
Cl	<i>p</i> -CH ₂ CCl ₃	Br	<i>p</i> -CH ₂ CCl ₃
Cl	<i>p</i> -CH ₂ CH ₂ Br	Br	<i>p</i> -CH ₂ CH ₂ Br
Cl	<i>o</i> -CF ₂ CF ₃	Br	<i>o</i> -CF ₂ CF ₃
Cl	<i>m</i> -CF ₂ CF ₃	Br	<i>m</i> -CF ₂ CF ₃
Cl	<i>p</i> -CF ₂ CF ₃	Br	<i>p</i> -CF ₂ CF ₃
Cl	<i>o</i> -NHCH ₃	Br	<i>o</i> -NHCH ₃
Cl	<i>m</i> -NHCH ₃	Br	<i>m</i> -NHCH ₃
Cl	<i>p</i> -NHCH ₃	Br	<i>p</i> -NHCH ₃
Cl	<i>o</i> -N(CH ₃) ₂	Br	<i>o</i> -N(CH ₃) ₂
Cl	<i>m</i> -N(CH ₃) ₂	Br	<i>m</i> -N(CH ₃) ₂
Cl	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	Br	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂
Cl	<i>o</i> -NHCH ₂ CH ₃	Br	<i>o</i> -NHCH ₂ CH ₃
Cl	<i>m</i> -NHCH ₂ CH ₃	Br	<i>m</i> -NHCH ₂ CH ₃
Cl	<i>p</i> -NHCH ₂ CH ₃	Br	<i>p</i> -NHCH ₂ CH ₃
Cl	<i>o</i> -N(CH ₂ CH ₃) ₂	Br	<i>o</i> -N(CH ₂ CH ₃) ₂

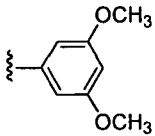
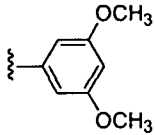
Cl	m-N(CH ₂ CH ₃) ₂	Br	w-N(CH ₂ CH ₃) ₂
Cl	p-N(CH ₂ CH ₃) ₂	Br	p-N(CH ₂ CH ₃) ₂
Cl	P-NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	Br	p-NHCH ₂ CH ₂ CH ₃
Cl	p-N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂	Br	p-N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂
Cl	o-NHCH(CH ₃) ₂	Br	o-NHCH(CH ₃) ₂
Cl	m-NHCH(CH ₃) ₂	Br	w-NHCH(CH ₃) ₂
Cl	^N-NHCH(CH ₃) ₂	Br	p-NHCH(CH ₃) ₂
Cl	p-N(CH(CH ₃) ₂) ₂	Br	p-N(CH(CH ₃) ₂) ₂
Cl	/?-NH(CH ₂) ₃ CH ₃	Br	p-NH(CH ₂) ₃ CH ₃
Cl	p-N((CH ₂) ₃ CH ₃) ₂	Br	p-N((CH ₂) ₃ CH ₃) ₂
Cl	p-NH(CH ₂) ₄ CH ₃	Br	p-NH(CH ₂) ₄ CH ₃
Cl	^N-N((CH ₂) ₄ CH ₃) ₂	Br	p-N((CH ₂) ₄ CH ₃) ₂
Cl	p-NH(CH ₂) ₅ CH ₃	Br	p-NH(CH ₂) ₅ CH ₃
Cl	p-N((CH ₂) ₅ CH ₃) ₂	Br	p-N((CH ₂) ₅ CH ₃) ₂

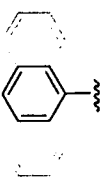
具有结构式通式 (I) 的化合物 1~22 的物性与分析数据如表 3 所示。

表 3 化合物 1~22 的结构、物理性质与表征数据

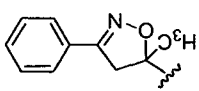
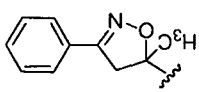
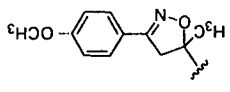
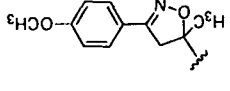


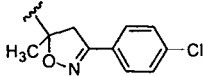
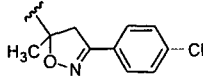
序号	X	R	熔点(°C)	¹ H-NMR, δ(CDCl ₃ , 400 M)	TOF MS (calcd)
----	---	---	--------	--	----------------

1	Cl	Ph	78~79	7.46 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.40 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.27 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 5.15 (s, 2H), 4.06 (s, 3H)	4 18.0260 (41 8.0263)
				7.46 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.40 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.28 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H), 7.08 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 5.15 (s, 2H), 4.08 (s, 3H)	461 .9758 (461 .9758)
3	Cl	p-F ^h	72~74	7.41-7.45 (m, 2H), 7.27 (d, $J = 10.4$ Hz, 1H), 7.06-7.10 (m, 3H), 5.10 (s, 2H), 4.08 (s, 3H)	472.9370 ^a (436.0169)
				7.41-7.50 (m, 2H), 7.27 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 7.06-7.10 (m, 3H), 5.10 (s, 2H), 4.08 (s, 3H)	481 .9657 (48 1.9663)
5	Cl		102~105	7.27 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 7.08 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H), 6.61 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H), 6.41 (s, 1H), 5.10 (s, 2H), 4.08 (s, 3H), 3.80 (s, 6H)	478.0474 (478.0474)
				7.27 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.05 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H), 6.61 (s, 2H), 6.42 (s, 1H), 5.10 (s, 2H), 4.06 (s, 3H), 3.80 (s, 6H)	521.9969 (521.9969)
6	Br		98~101		

7	Cl	<i>p</i> -OCH ₃ Ph	无色液体	7.40 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H), 7.29 (d, <i>J</i> = 6.4 Hz, 1H), 6.9S (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H), 5.10 (s, 3H), 4.08 (s, 3H), 7.21 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H), 7.38 (d, <i>J</i> = 9.2 Hz, 1H), 7.08 (d, <i>J</i> = 6.0 Hz, 1H), 6.92 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H), 5.02 (s, 2H), 4.91.9865 (9863)	
8	Br	<i>p</i> -OC ₄ H ₉		8.8 Hz, 2H), 5.02 (s, 2H), 4.91.9865 (9863)	88~92
9	Cl	<i>p</i> -C ₆ H ₅		7.67 (d, <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H), 7.10 (d, <i>J</i> = 9.6 Hz, 1H), 7.08 (d, <i>J</i> = 9.6 Hz, 1H), 5.20 (s, 2H), 4.86.0143 (P86.0137)	96~98
10	Cl	<i>p</i> -C ₆ H ₅		7.67 (d, <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H), 7.10 (d, <i>J</i> = 9.6 Hz, 1H), 7.08 (d, <i>J</i> = 9.6 Hz, 1H), 5.20 (s, 2H), 4.86.0143 (P86.0137)	92~99
11	Br	<i>p</i> -C ₆ H ₅		7.67 (d, <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H), 7.10 (d, <i>J</i> = 9.6 Hz, 1H), 7.08 (d, <i>J</i> = 9.6 Hz, 1H), 5.20 (s, 2H), 4.86.0143 (P86.0137)	99~102
12	Cl			8.54 (s, 1H), 8.05 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H), 7.56 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H), 7.49 (t, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H), 7.39 (d, <i>J</i> = 6.0 Hz, 1H), 7.29 (d, <i>J</i> = 9.2 Hz, 1H), 6.05 (s, 3H), 4.08 (s, 3H)	139~142

化合物	分子式	分子量	物理性质	1H NMR (CDCl ₃)	13C NMR (CDCl ₃)	IR (KBr)	MS (m/z)
13	C ₁₂ H ₁₀	154.2	无色液体	8.54 (s, 1H), 8.32 (s, 1H), 7.56 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 7.49 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.05 (d, J = 8.7 Hz, 3H)	167~169	167~169	167~169
14	C ₁₂ H ₁₀ Br	220.1	无色液体	7.83~7.90 (m, 1H), 7.35~7.43 (m, 1H), 7.23 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.15~7.21 (m, 1H), 7.08~7.14 (m, 1H), 7.06 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 4.12 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 4.06 (s, 3H)	519.0536	519.0540	519.0536
15	C ₁₂ H ₁₀ Br	220.1	无色液体	1.65 (s, 3H), 3.30 (dd, J = 17.6, 2.4 Hz, 1H), 3.30 (dd, J = 17.6, 2.8 Hz, 1H), 7.82~7.90 (m, 1H), 7.35~7.44 (m, 1H), 7.23 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.15~7.21 (m, 1H), 7.08~7.21 (m, 1H), 7.04 (d, J = 6.4 Hz, 1H), 4.13 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 4.08 (s, 3H)	563.0041	563.0035	563.0041

16	Cl		无色液体	7.39 (m, 3H), 7.22 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 4.01~4.12 (m, 5H), 3.64 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 3.71 (t, J = 16.0 Hz, 1H), 1.65 (s, 3H), 7.65~7.68 (m, 2H), 7.37~7.40 (m, 3H), 7.21 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 6.4 Hz, 1H), 4.01~4.12 (m, 5H), 3.63 (d, J = 16.0 Hz, 1H), e.17 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 1.64 (s, 3H)	(501.0634) 3e90, 06e3
17	Br		无色液体	7.65~7.68 (m, 2H), 7.37~7.40 (m, 3H), 7.21 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 6.4 Hz, 1H), 4.01~4.12 (m, 5H), 3.63 (d, J = 16.0 Hz, 1H), e.17 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 1.64 (s, 3H)	(545.0129) 545.0129
18	Cl		无色液体	7.61 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.23 (t, J = 9.2 Hz, 1H), 7.06 (d, J = 6.4 Hz, 1H), 6.92 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 3.99~4.10 (m, 5H), 3.84 (s, 3H), 3.61 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 3.15 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 1.65 (s, 3H)	(531.0748) 531.0748
19	Br		无色液体	7.60 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.23 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 6.4 Hz, 1H), 6.90 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 4.00~4.12 (m, 5H), 3.82 (s, 3H), 3.60 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 3.15 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 1.64 (s, 3H)	(575.0243) 575.0234

				7.60 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 7.06 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H), 4.00~4.12(m, 5H), 3.62 (d, $J = 20.0$ Hz, 1H), 3.15 (d, $J = 20.0$ Hz, 1H), 1.65 (s, 3H)	535.0254 (535.0244)
20	Cl		无色液体	7.61 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.03 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 4.00~4.11(m, 5H), 3.62 (d, $J = 16.0$ Hz), 3.15 (d, $J = 16.0$ Hz), 1.65 (s, 3H)	559.9803 ^c (578.9739)
21	Br		77~80		

。APCI-MS, Positive, $[M+Na]^+$; ^bEI-MS, 327.9805 = [5 18.0576 —(Anthracene)]—;
^cEI-MS, 559.9803 = [578.9739-F] ⁺.

根据上述的反应式，为获得结构式通式 A 和 B 所示除草活性化合物的制备方法，其包括以下步骤：

(1) 缩合反应：将原料 4-氯-2-氟-5-甲氧基苯乙酮与三氟乙酸乙酯按摩尔比 1: 1-1 : 3 在质量百分数为 25% 的甲醇钠存在下，于甲醇、乙醇、乙醚或异丙醚中在室温至回流条件下，反应 45 分钟~20 小时，把所得产物倒入冰盐酸中，过滤、洗涤、干燥，制得缩合产物。

(2) 闭环反应：将缩合产物与水合肼按摩尔比 1: 2-1 : 3 在苯、甲苯或乙酸溶剂中，于回流条件下反应 30~60 分钟，降温，倒入水中、过滤、水洗、干燥，得到闭环产物。

(3) 烷基化反应：将闭环产物溶于苯、甲苯或丙酮中，与硫酸二甲酯或碘甲烷按摩尔比 1: 1.5-1 : 2.5 在室温至回流温度下，反应为 0.5~8.0 小时，反应结束后，反应液用 1 mol/L 氢氧化钠溶液洗涤，水洗、干燥、过滤，蒸出溶剂，得到烷基化产物。

(4) 卤代反应：将上述烷基化产物与卤代琥珀酰亚胺按摩尔比为 1: 2~1 : 3 在乙酸或 N,N-二甲基甲酰胺溶剂中，于 70~110℃ 反应 2~6 小时，反应液倒入水中，用乙酸乙酯萃取，有机层水洗、干燥、过滤，蒸出乙酸乙酯，得到固体

用乙醇重结晶，得卤代产物 4-卤代-3-(4-氯-2-氟-5-甲氧基苯基)小甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑。

(5) 脱甲基化反应：将卤代产物溶于二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、乙醚或四氢呋喃中，与脱烷基化试剂三溴化硼或三氯化铝按摩尔比 1:1-1:6，-78℃~室温下添加原料，室温反应 1~36 小时，反应液倒入冰水中，分液，水相用二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、乙醚、异丙醚、苯、甲苯、氯苯或乙酸乙酯萃取，水洗有机相、干燥、过滤，蒸出溶剂，得到脱甲基产物 5-(4-卤代-1-甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑-3-基)-2-氯-4-氟苯酚；

(6) 醚化反应：将脱甲基产物溶于二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、乙醚或四氢呋喃中，先加入碳酸钾、三乙胺、氢氧化钠、氢化钠或碳酸氢钠，回流反应 3~30 分钟，然后加入芳甲基溴或芳甲基氯，回流反应 5~36 小时，反应液倒入水中，酸化，用二氯甲烷、乙醚或乙酸乙酯萃取，水洗有机层、干燥、过滤，蒸出溶剂，得到结构式通式 A 所示具有除草活性的 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物。

为获得结构式通式 B 所示化合物，还需要进行以下步骤：

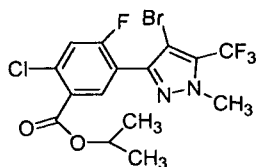
(1) 甲代烯丙基化反应：脱甲基产物 5-(4-卤代-1-甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑-3-基)-2-氯-4-氟苯酚与甲代烯丙基氯在碳酸钾、三乙胺、氢氧化钠、氢化钠或碳酸氢钠及催化剂碘化钾或碘化钠作用下，丙酮、乙腈、二氯甲烷、*N,N*-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、苯、甲苯、甲醇或乙醇为溶剂，回流反应 1~24 小时，得到甲代烯丙基化产物 4-卤代-3-(4-氯-2-氟-5-(2-甲基烯丙氧基)苯基)-1-甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑；

(2) 肟化反应：取代苯甲醛与盐酸羟胺在水与乙醇、甲醇或异丙醇的混合溶剂中，室温反应 1~24 小时，除去溶剂乙醇、甲醇或异丙醇，乙酸乙酯萃取，水洗有机层，干燥、过滤，蒸出乙酸乙酯，得到取代苯甲醛肟；

(3) 再闭环反应：将得到的甲代烯丙基化产物与取代苯甲醛肟在次氯酸钠作用下，以二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、乙醚或四氢呋喃为溶剂，室温反应 1-6 天，碳酸钾、三乙胺、氢氧化钠、氢化钠或碳酸氢钠中和，二氯甲烷、乙醚或乙酸乙酯萃取，水洗，硫酸镁干燥，过滤，旋蒸，柱分离得到结构式通式 B 所示所述具有除草活性的 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物。

产物的分离提纯既可以采用重结晶的方法（溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、乙酸乙酯、乙酸甲酯、石油醚、苯、甲苯、二甲苯、氯仿、二氯甲烷等，或其混合物），也可以采用柱色谱分离的方法。

其中，部分优选化合物对苘麻的除草活性如表 4 所示。同时，作为对照，表 4 中列出了商品化的 Isopropazal 的活性。



Isopropazal 的结构

表 4 除草活性测试结果

化合物序号	剂量(g a.i./ hm ²)			化合物序号	剂量(g a.i./ hm ²)		
	9.375	37.5	150		9.375	37.5	150
1	0	70	75	8	10	30	35
2	55	80	98	9	5	10	10
3	80	85	85	10	5	10	25
5	20	20	45	12	15	60	65
6	10	25	65	13	5	20	25
7	95	100	100	Isopropazal	55	98	100

本发明的有益效果是：从表中可以看出，除草剂 1、2、3、7、12 等在 9.375 g/hm²、37.5 g/hm² 和 150 g/hm² 剂量下，对苘麻有很高的抑制率，特别是除草剂 7 在 9.375 g/hm² 剂量下，抑制率达到了 95%，活性远高于同样具有取代苯基吡唑结构，但苯环 5 位为非芳甲氧基取代的 Isopropazal

具体实施方式

实施例 1:

(1) 缩合反应

(4-氯-2-氟-5-甲氧基苯基)-4,4-三氟-1,3-丁二酮的合成：

在 250 mL 三口烧瓶中加入 13 g 4-氯-2-氟-5-甲氧基苯乙酮，60 mL 甲醇，13.5 g 三氟乙酸乙酯和 26 mL 质量百分数为 25% 的甲醇钠/甲醇溶液。升温至回流，反应 45 min。反应结束后，将反应物倒入含有盐酸的冰水中，抽滤，水洗，干燥，得白色固体 18.6 g，产率 97.2%。m.p. 122-123 °C；¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 3.96 (s, 3H, OCH₃), 6.73 (s, 1H, =CH-), 7.27 (d, 1H, J= 10.8 Hz, Ph-3-H), 7.50 (d,

1H, $J=6.4$ Hz, Ph-6-*H*)。

(2) 闭环反应

(5)-(4- 氯-2- 氟-5- 甲氧基苯基)-5(3)- 三氟甲基吡唑的合成：

在 100 mL 三口烧瓶中加入 2 g 1-(4- 氯-2- 氟-5- 甲氧基苯基)-4,4,4- 三氟-1,3-丁二酮, 20 mL 乙酸和 1 mL 质量百分数为 80% 的水合肼, 升温至 110℃ 反应 1 h。降温, 有固体析出, 将反应物倒入水中, 过滤, 水洗, 干燥, 得淡黄色固体 2 g, 产率 100%。m.p. 194-198 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 3.94 (s, 3H, OCH_3), 6.90 (s, 1H, pyr-H), 7.22 (d, 1H, $J=10.0$ Hz, Ph-3-*H*), 7.41 (d, 1H, $J=6.0$ Hz, Ph-6-ff)。

(3) 甲基化反应

3-(4- 氯-2- 氟-5- 甲氧基苯基)小 甲基-5- 三氟甲基-1*H*-吡唑的合成：

在 100 mL 三口烧瓶中加入 2 g 3-(5)-(4- 氯-2- 氟-5- 甲氧基苯基)-5(3)- 三氟甲基吡唑, 20 mL 甲苯和 2 mL 硫酸二甲酯。升温至回流反应 6 h。反应结束后, 反应液用 1 mol/L 氢氧化钠溶液 10 mL 洗, 水洗, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 蒸出甲苯。加入少量乙醇重结晶, 得到了白色固体 1.9 g, 产率 91%。m.p. 15.5 — 116 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 3.94 (s, 3H, OCH_3), 4.04 (s, 3H, Pyr-CH_3), 7.02 (d, 1H, $J=3.0$ Hz, pyr-H), 7.17 (d, 1H, $J=8.8$ Hz, Ph-3-*H*), 7.55 (d, 1H, $J=5.8$ Hz, Ph-6-*H*)。

(4) 卤代反应

4-氯-3-(4- 氯-2- 氟-5- 甲氧基苯基)-1- 甲基-5- 三氟甲基-1*H*-吡唑的合成：

在 250 mL 三口烧瓶中加入 3-(4- 氯-2- 氟-5- 甲氧基苯基)-1- 甲基-5- 三氟甲基-1*H*-吡唑 15 g、*N*-氯代琥珀酰亚胺 20 g 和 *N,N*-二甲基甲酰胺 125 mL, 升温至 80 °C 反应 2 h, 将反应液倒入水中, 30 mL 乙酸乙酯萃取两遍。合并有机层, 15 mL 水洗两遍, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 蒸出乙酸乙酯, 得白色固体。乙醇重结晶, 得到了白色晶体 14.0 g, 产率 83%。m.p. 72 ~ 72.5 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 3.91 (s, 3H, OCH_3), 4.07 (s, 3H, Pyr-CH_3), 7.03 (d, 1H, $J=6.4$ Hz, Ph-6-*H*), 7.26 (d, 1H, $J=9.2$ Hz, Ph-3-*H*)。

(5) 脱甲基反应

2-氯-5-(4- 氯-1- 甲基-5- 三氟甲基-1*H*-吡唑-3-基)-4- 氟苯酚的合成：

在 50 mL 三口烧瓶中加入 0.62 g 4-氯-3-(4- 氯-2- 氟-5- 甲氧基苯基)小 甲基-5- 三氟甲基-1*H*-吡唑, 10 mL CH_2Cl_2 , 干冰-丙酮浴降温至 -78 °C 条件下, 向反应体系中加入 0.1 mL BBr_3 , 搅拌 5 分钟后, 撤去干冰-丙酮浴, 自然升至室温。加入冰水, 二氯甲烷萃取, 水洗, 合并有几层, 分液, 干燥, 过滤, 旋蒸得到 0.5 g 白色固体, 收率: 84%。

类似的方法可以得到 2-溴-5-(4-氯-1-甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑-3-基)-4-氟苯酚，微黄色粉末，收率：91%。

(6) 醚化反应

3-(5-(4-氟苯甲氧基)-4-氯-2-氟苯基)-4-溴-1-甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑 (4) 的合成：

在 10 mL 磨口试管中加入 80 mg 5-(4-溴小甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑-3-基)-2-氯-4-氟苯酚(0.19 mmol)、41 mg 碳酸钾(0.294 mmol)、2 mL 丙酮，回流反应几分钟，然后加入 44.5 mg(0.294 mmol) 对氟苄溴，回流 19 h。向反应液中加入水，酸化，乙酸乙酯萃取，水洗有机层，合并有机层，硫酸镁干燥，过滤，旋蒸出乙酸乙酯，得到约 70.0 mg 固体，柱分离得暗黄色固体，收率：68%，m.p. 94.8 ~ 97.1 °C。

类似方法可以得到表 3 中化合物 1~13。

实施例 2：

(1) 甲代烯丙基化反应

4-氯-3-(4-氯-2-氟-5-(2-甲基烯丙氧基)苯基)-1-甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑的合成：

在 25 mL 单口烧瓶中加入 170 mg 5-(4-氯小甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑-3-基)-2-氯-4-氟苯酚(0.497 mmol)，190 mg 叔丁醇钾(1.597 mmol)、2 mL 丙酮，回流几分钟后加入 48 mg 2-甲基烯丙基氯(0.500 mmol)，少量碘化钾，回流反应 8 h。稀盐酸中和至中性，水洗，乙酸乙酯萃取，分液，硫酸镁干燥，过滤，旋蒸得到白色固体 164 mg，收率：94%。

类似方法可以得到化合物 4-氯-3-(4-氯-2-氟-5-(2-甲基烯丙氧基)苯基)-1-甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑。

(2) 肟化反应

邻氟苯甲醛肟的合成：

在 250 mL 三口烧瓶中，加入 30 mL 水，6.7 g 盐酸羟胺(97 mmol)，90 mL 乙醇，11 g 醋酸钠，然后滴加 20 mL 含有邻氟苯甲醛(2.4 g, 19.4 mmol) 的乙醇溶液。室温反应 3 h 后，旋蒸出乙醇，乙酸乙酯萃取剩下的水层，水洗，分液，硫酸镁干燥，过滤，旋蒸得到 2.3 g 白色固体，收率：82%，m.p. 57~59 °C。

类似的方法可以得到：

苯甲醛肟，无色液体，收率：98%。

对甲氧基苯甲酸肟，白色固体，收率：97%，m.p. 52~55 °C。

对氯苯甲醛肟，白色固体，收率：87%，m.p. 92~95 °C。

(3) 再闭环反应

4-氯-3-(4-氯-2-氟-5-((3-(2-氟苯基)-5-甲基-4,5-二氢异噁唑-5-基)甲氧基)苯基)-1-甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑 (14) 的合成：

在 25 mL 单口烧瓶中加入 150 mg 4-氯-3-(4-氯-2-氟-5-(2-甲基烯丙氧基)苯基)小甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑(0.39 mmol)，165 mg 邻氟苯甲醛肟(1.19 mmol)，2mL 二氯甲烷，缓慢滴加大大过量的次氯酸钠，反应三天，碳酸钠中和，二氯甲烷萃取，水洗，硫酸镁干燥，过滤，旋蒸，柱分离 ($V_{\text{乙酸乙酯}} : V_{\text{石油醚}} = 1 : 10$) 得产品，160 mg 无色液体，收率：78%。

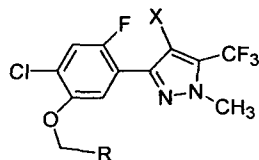
类似方法可以得到表 3 中化合物 15~21。

实施例 3：除草活性测试

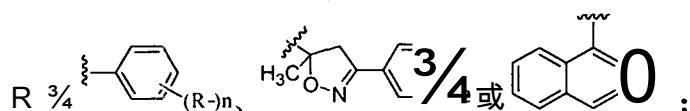
用少量丙酮溶解除草活性化合物原药，按设计剂量，用含有 0.1% 吐温 80 的静置自来水稀释，制得待测化合物溶液。选取生长良好、叶期一致的苘麻（2-3 叶期），用作物喷雾机进行喷雾处理，喷液量 600 L/hm²，处理后于通风处阴干，然后转移至温室进行正常培养。以清水处理为空白对照。处理后 10 天参比空白对照，目测调查各化合物对杂草的除草活性，100 为全部杀死，0 为无效。

权 利 要 求 书

1. 一种 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物，其特征在于：该类化合物具有以下化学分子结构通式：



其中：X 为氯或者溴原子；



其中，R¹为邻、间或对位的氢、卤素、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆卤代烷基；

R²为邻、间或对位的氢、卤素、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆卤代烷基；

n 为 0、1 或 2。

2. 据权利要求 1 所述的一种 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物，其特征在于：所述卤素选自氟、氯，所述 C₁₋₆烷氧基选自甲氧基，所述 C₁₋₆卤代烷基选自三氟甲基。

3. 据权利要求 1 所述的一种 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物的制备方法，其特征在于：其包括以下步骤：

(1) 缩合反应：将原料 小氯-2-氟-5-甲氧基苯乙酮与三氟乙酸乙酯按摩尔比 1: 1~1: 3 在质量百分数为 25% 的甲醇钠存在下，于甲醇、乙醇、乙醚或异丙醚中在室温至回流条件下，反应 45 分钟~20 小时，把所得产物倒入冰盐酸中，过滤、洗涤、干燥，制得缩合产物；

(2) 闭环反应：将缩合产物与水合肼按摩尔比 1: 2~1: 3 在苯、甲苯或乙酸溶剂中，于回流条件下反应 30~60 分钟，降温，倒入水中、过滤、水洗、干燥，得到闭环产物；

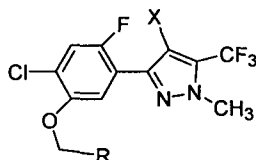
(3) 烷基化反应：将闭环产物溶于苯、甲苯或丙酮中，与硫酸二甲酯或碘甲烷按摩尔比 1: 1.5~1: 2.5 在室温至回流温度下，反应为 0.5~8.0 小时，反应结束后，反应液用 1 mol/L 氢氧化钠溶液洗涤，水洗、干燥、过滤，蒸出溶剂，得到烷基化产物；

(4) 卤代反应：将上述烷基化产物与卤代琥珀酰亚胺按摩尔比为 1: 2~1: 3 在乙酸或 N,N-二甲基甲酰胺溶剂中，于 70~110℃ 反应 2~6 小时，反应液倒入水中，用乙酸乙酯萃取，有机层水洗、干燥、过滤，蒸出乙酸乙酯，得到固

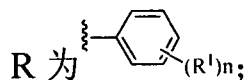
体用乙醇重结晶,得卤代产物 小卤代-3-(小氯-2-氟-5-甲氧基苯基)-1-甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑;

(5) 脱甲基化反应:将卤代产物溶于二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、乙醚或四氢呋喃中,与脱烷基化试剂三溴化硼或三氯化铝按摩尔比 1:1~1:6, -78℃至室温下添加原料,室温反应 1~36 小时,反应液倒入冰水中,分液,水相用二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、乙醚、异丙醚、苯、甲苯、氯苯或乙酸乙酯萃取,水洗有机相、干燥、过滤,蒸出溶剂,得到脱甲基产物 5-(4-卤代-1-甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑-3-基)-2-氯-4-氟苯酚;

(6) 醚化反应:将脱甲基产物溶于二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、乙醚或四氢呋喃中,先加入碳酸钾、三乙胺、氢氧化钠、氢化钠或碳酸氢钠,回流反应 3~30 分钟,然后加入芳甲基溴或芳甲基氯,回流反应 5~36 小时,反应液倒入水中,酸化,用二氯甲烷、乙醚或乙酸乙酯萃取,水洗有机层、干燥、过滤,蒸出溶剂,得到所述 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物,其化学分子结构通式为:



其中:X 为氯或者溴原子;



其中, R^1 为: 邻、间或对位的氢、氟、氯、甲氧基、三氟甲基;

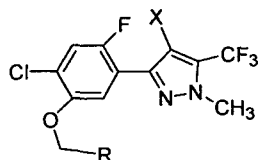
n 为 0、1 或 2。

4. 据权利要求 3 所述的一种 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物的制备方法,其特征在于:其还要进行下列步骤-

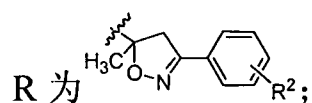
(1) 甲代烯丙基化反应:脱甲基产物 5-(4-卤代-1-甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑-3-基)-2-氯-小氟苯酚与甲代烯丙基氯在碳酸钾、三乙胺、氢氧化钠、氢化钠或碳酸氢钠及催化剂碘化钾或碘化钠作用下,丙酮、乙腈、二氯甲烷、*N,N*-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、苯、甲苯、甲醇或乙醇为溶剂,回流反应 1~24 小时,得到甲代烯丙基化产物 小卤代-3-(4-氯-2-氟-5-(2-甲基烯丙氧基)苯基)-1-甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑;

(2) 肟化反应:取代苯甲醛与盐酸羟胺在水与乙醇、甲醇或异丙醇的混合溶剂中,室温反应 1~24 小时,除去溶剂乙醇、甲醇或异丙醇,乙酸乙酯萃取,水洗有机层,干燥、过滤,蒸出乙酸乙酯,得到取代苯甲醛肟;

(3) 再闭环反应：将得到的甲代烯丙基化产物与取代苯甲醛肟在次氯酸钠作用下，以二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、乙醚或四氢呋喃为溶剂，室温反应 1-6 天，碳酸钾、三乙胺、氢氧化钠、氢化钠或碳酸氢钠中和，二氯甲烷、乙醚或乙酸乙酯萃取，水洗，硫酸镁干燥，过滤，旋蒸，柱分离得到所述 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物，其化学分子结构通式为：



其中：X 为氯或者溴原子；

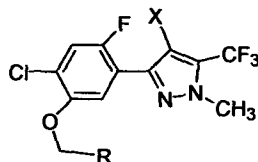


其中， R^2 为：邻、间或对位的氢、氟、氯、甲氧基。

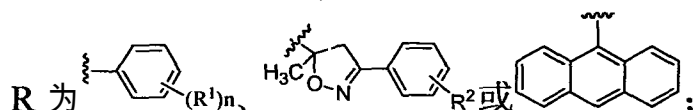
经修改的权利要求

国际局收到日：2011年7月1日 (01.07.2011)

1、一种 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物的制备方法，这种化合物具有以下化学分子结构通式：



其中：X 为氯或者溴原子；



其中， R^1 为邻、间或对位的氢、卤素、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{1-6} 卤代烷基；

R^2 为邻、间或对位的氢、卤素、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{1-6} 卤代烷基；

n 为 0、1 或 2；

所述卤素选自氟、氯，所述 C_{1-6} 烷氧基选自甲氧基，所述 C_{1-6} 卤代烷基选自三氟甲基；其特征在于：其制备方法包括以下步骤：

(1) 缩合反应：将原料 小氯-2-氟-5-甲氧基苯乙酮与三氟乙酸乙酯按摩尔比 1: 1~1: 3 在质量百分数为 25% 的甲醇钠存在下，于甲醇、乙醇、乙醚或异丙醚中在室温至回流条件下，反应 45 分钟~20 小时，把所得产物倒入冰盐酸中，过滤、洗涤、干燥，制得缩合产物。

(2) 闭环反应：将缩合产物与水合肼按摩尔比 1: 2~1: 3 在苯、甲苯或乙酸溶剂中，于回流条件下反应 30~60 分钟，降温，倒入水中、过滤、水洗、干燥，得到闭环产物。

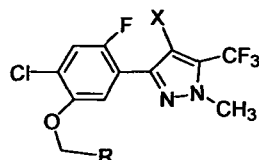
(3) 烷基化反应：将闭环产物溶于苯、甲苯或丙酮中，与硫酸二甲酯或碘甲烷按摩尔比 1: 1.5~1: 2.5 在室温至回流条件下，反应为 0.5~8.0 小时，反应结束后，反应液用 1 mol/L 氢氧化钠溶液洗涤，水洗、干燥、过滤，蒸出溶剂，得到烷基化产物。

(4) 卤代反应：将上述烷基化产物与卤代琥珀酰亚胺按摩尔比为 1: 2~1: 3 在乙酸或 N,N-二甲基甲酰胺溶剂中，于 70~110℃ 反应 2~6 小时，反应液倒入水中，用乙酸乙酯萃取，有机层水洗、干燥、过滤，蒸出乙酸乙酯，得到固体用乙醇重结晶，得卤代产物 4-卤代-3-(4-氯-2-氟-5-甲氧基苯基)-1-甲基-5-三氟甲基-1H-吡唑。

(5) 脱甲基化反应：将卤代产物溶于二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二

氯乙烷、乙醚或四氢呋喃中，与脱烷基化试剂三溴化硼或三氯化铝按摩尔比 1:1~1:6，-78℃至室温下添加原料，室温反应 1~36 小时，反应液倒入冰水中，分液，水相用二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、乙醚、异丙醚、苯、甲苯、氯苯或乙酸乙酯萃取，水洗有机相、干燥、过滤，蒸出溶剂，得到脱甲基产物 5-(4-卤代-1-甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑-3-基)-2-氯-小氟苯酚；

(6) 醚化反应：将脱甲基产物溶于二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、乙醚或四氢呋喃中，先加入碳酸钾、三乙胺、氢氧化钠、氢化钠或碳酸氢钠，回流反应 3~30 分钟，然后加入芳甲基溴或芳甲基氯，回流反应 5~36 小时，反应液倒入水中，酸化，用二氯甲烷、乙醚或乙酸乙酯萃取，水洗有机层、干燥、过滤，蒸出溶剂，得到所述 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物，其化学分子结构通式为：



其中：X 为氯或者溴原子；

R 为 (R¹)_n;

其中，R¹ 为：邻、间或对位的氢、氟、氯、甲氧基、三氟甲基；

n 为 0、1 或 2。

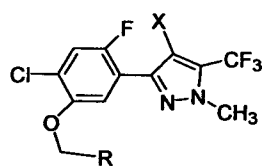
2、据权利要求 1 所述的一种 5-芳甲氧基苯基吡唑类化合物的制备方法，其特征在于：所述制备方法还要进行下列步骤：

(1) 甲代烯丙基化反应：脱甲基产物 5-(小卤代-1-甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑-3-基)-2-氯-4-氟苯酚与甲代烯丙基氯在碳酸钾、三乙胺、氢氧化钠、氢化钠或碳酸氢钠及催化剂碘化钾或碘化钠作用下，丙酮、乙腈、二氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、苯、甲苯、甲醇或乙醇为溶剂，回流反应 1~24 小时，得到甲代烯丙基化产物 小卤代-3-(小氯-2-氟-5-(2-甲基烯丙氧基)苯基)-1-甲基-5-三氟甲基-1*H*-吡唑；

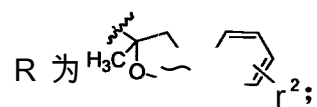
(2) 肟化反应：取代苯甲醛与盐酸羟胺在水与乙醇、甲醇或异丙醇的混合溶剂中，室温反应 1~24 小时，除去溶剂乙醇、甲醇或异丙醇，乙酸乙酯萃取，水洗有机层，干燥、过滤，蒸出乙酸乙酯，得到取代苯甲醛肟；

(3) 再闭环反应：将得到的甲代烯丙基化产物与取代苯甲醛肟在次氯酸钠作用下，以二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、乙醚或四氢呋喃为溶剂，室温反应 1-6 天，碳酸钾、三乙胺、氢氧化钠、氢化钠或碳酸氢钠中和，二氯甲烷、乙醚或乙酸乙酯萃取，水洗，硫酸镁干燥，过滤，旋蒸，柱分离得到所述 5-芳甲氧基苯基

吡唑类化合物，其化学分子结构通式为：



其中：X 为氯或者溴原子；



其中， R^2 为：邻、间或对位的氢、氟、氯、甲氧基。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN20 10/00 19 17

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07D, A01N, A01P

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

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

CPRS; CNKI; WPI; EPODOC; STN-Search; aryl, phenyl, pyrazole, herbicide,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1090845A (MONSANTO CO.) , 17 Aug. 1994 (17.08.1994), See page 2, especially compounds 251-254 in table 5 of page 81 of the description.	1-2
A	See claims 1-12.	3-4
PX	CN10 1870677 A(DALI AN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 27 Oct. 2010(27.10.2010). See claims 1-4.	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 Mar. 2011 (20.03.2011)

Date of mailing of the international search report

07 Apr. 2011 (07.04.2011)

Name and mailing address of the ISA/CN

The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088

Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

HE, Xiangqiong

Telephone No. (86-10) 62084366

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2010/001917

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CNI 090845 A	17.08.1994	WO9206962A1	30.04.1992
		AU8927591A	20.05.1992
		PT99261A	31.08.1992
		ZA9 108291 A	26.08.1992
		CN1061777A	10.06.1992
		EP0553307A1	04.08.1993
		FI931708A	10.06.1993
		BR9107049A	28.09.1993
		NO921039A	20.09.1993
		CZ9300637A3	15.12.1993
		HU64310A	28.12.1993
		US5281571A	25.01.1994
		TW218869A	11.01.1994
		JP6502637T	24.03.1994
		SK35993A3	07.07.1993
		NZ240282A	27.04.1994
		AU653758B	13.10.1994
		ES2059290T1	16.11.1994
		US5489571A	06.02.1996
		US5496956A	05.03.1996
		US5530126A	25.06.1996
		US5536700A	16.07.1996
		EP0791571A1	27.08.1997
		CA2092083C	14.07.1998
		EP0553307B1	09.12.1998
		DE69130614E	21.01.1999
		HU215711B	01.03.1999
		ES2059290T3	01.05.1999
		RU2137761C1	20.09.1999
		SK281279B6	12.02.2001
		HU219574B	28.05.2001
		MX202610B	25.06.2001
		EP0791571B1	16.06.2004
		DE69133397E	22.07.2004
		CN1050121C	08.03.2000
		ES2224193T3	01.03.2005
		DE69133397T2	30.06.2005
		CN1030595C	03.01.1996
CN101870677A	27.10.2010	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN20 10/00 19 17

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D231/16 (2006.01) i

C07D413/12 (2006.01) i

A01P 13/00 (2006.01) i

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

IPC: C07D, A01N, A01P

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CPRS; CNKI; WPI; EPODOC; STN-Search; 芳基, 苯基, 吡唑, 除草, aryl, phenyl, pyrazole, herbicide,

C. 相关文件

类 型 *	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN1090845A (孟山都公司), 17. 8 月 1994 (17.08. 1994), 参见说明书第 2 页, 第 81 页表 5 化合物 25 1-254	1-2
A	参见权利要求 1-12	3-4
PX	CN10870677A (大连理工大学), 27. 10 月 2010 (27. 10.2010), 参见权利要求 1-4	1-4



其余文件在 C 栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请 J% % %

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

20. 03 月 201 1 (20.03.2011)

国际检索报告邮寄日期

07.4 月 2011 (07.04.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

何湘琼

电话号码: (86-10) 62084366

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2010/001917

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1090845A	17.08. 1994	WO9206962A1	30.04. 1992
		AU8927591A	20.05. 1992
		PT99261A	31.08. 1992
		ZA9 108291 A	26.08. 1992
		CN1061777A	10.06. 1992
		EP0553307A1	04.08. 1993
		FI93 1708A	10.06. 1993
		BR9 107049 A	28.09. 1993
		NO921039A	20.09. 1993
		CZ9300637A3	15.12. 1993
		HU643 10A	28.12. 1993
		US5281571A	25.01. 1994
		TW218869A	11.01. 1994
		JP6502637T	24.03. 1994
		SK35993A3	07.07. 1993
		NZ240282A	27.04. 1994
		AU653758B	13.10. 1994
		ES2059290T1	16.11. 1994
		US5489571A	06.02. 1996
		US5496956A	05.03. 1996
		US5530126A	25.06. 1996
		US5536700A	16.07. 1996
		EP0791571A1	27.08. 1997
		CA2092083C	14.07. 1998
		EP0553307B 1	09.12. 1998
		DE69130614E	21.01. 1999
		HU21571 1B	01.03. 1999
		ES2059290T3	01.05. 1999
		RU2137761C1	20.09. 1999
		SK28 1279B6	12.02.2001
		HU219574B	28.05.2001
		MX202610B	25.06.2001
		EP0791571B 1	16.06.2004
		DE69133397E	22.07.2004
		CN1050121C	08.03.2000
		ES2224193T3	01.03.2005
		DE69133397T2	30.06.2005
		CN1030595C	03.01. 1996
CN10870677A	27.10.2010	无	

主题的分类

C07D231/16 (2006.01) i

C07D413/12 (2006.01) i

A01P 13/00 (2006.01) i