

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D285/13

[12] 发明专利申请公开说明书

C07D277/68 C07D263/58

C07D285/08 C07D271/07

C07D277/34 A01N 43/74

A01N 43/80 C07C235/16

[21] 申请号 00810652.5

[43] 公开日 2002 年 7 月 31 日

[11] 公开号 CN 1361772A

[22] 申请日 2000.7.7 [21] 申请号 00810652.5

[30] 优先权

[32] 1999.7.20 [33] DE [31] 19933936.8

[86] 国际申请 PCT/EP00/06461 2000.7.7

[87] 国际公布 WO01/05777 德 2001.1.25

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.21

[71] 申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 K·-H·米勒 L·罗赫 J·克卢斯

M·W·德鲁斯 P·达门

D·福伊希特 R·庞岑

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

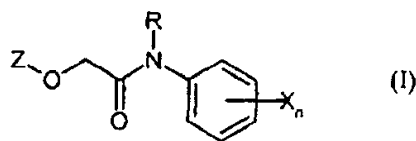
代理人 王景朝 邵红

权利要求书 4 页 说明书 46 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 取代的杂芳基氧基乙酰苯胺类化合物及其作为除草剂的应用

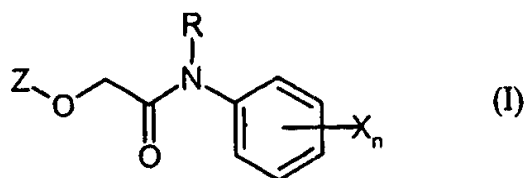
[57] 摘要

本发明涉及通式(I)化合物,其中,X_n代表氢或所定义的取代基,R代表仲丁基、叔丁基、1-乙基丙基、2-丙炔基、1-甲基-2-丙炔基、1-乙基-2-丙炔基、2-丁炔基、1-甲基-2-丁炔基或1-乙基-2-丁炔基,以及Z代表杂芳基,其任选地被取代并选自噁唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噁二唑基、噻二唑基。本发明的物质以其除草活性为特征。



权 利 要 求 书

1. 通式(I)的化合物,



5 其中,

n 代表 0、1、2 或 3;

R 代表仲丁基、叔丁基、1-乙基丙基、2-丙炔基、1-甲基-2-丙炔基、1-乙基-2-丙炔基、2-丁炔基、1-甲基-2-丁炔基或 1-乙基-2-丁炔基,

10 X 代表硝基、氰基、氟、氯、溴或代表各自任选地被氟基、氟、氯、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正-或-异丙基、正-、异-、仲-或叔-丁基、甲氧基、乙氧基、正-或异-丙氧基、甲硫基、乙硫基、正-或异-丙硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、正-或异-丙基亚磺酰基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、正-或异-丙基磺酰基, 以及

15 Z 代表杂芳基, 其选自噁唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噁二唑基、噻二唑基, 它们各任选地被下列基团取代: 硝基、氰基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基、氟、氯、溴或各自任选地被氟基、氟、氯、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正-或异-丙基、正-、异-、仲-或叔-丁基、甲氧基、乙氧基、正-或异-丙氧基、正-、异-、仲-或叔-丁氧基、甲硫基、乙硫基、正-或异-丙硫基、正-、异-、仲-或叔-丁硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、正-或异-丙基亚磺酰基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、正-或异-丙基磺酰基。

2. 根据权利要求 1 的化合物, 其特征在于,

25 n 代表 0、1 或 2,

R 代表仲丁基、叔丁基、1-乙基丙基、2-丙炔基或 1-甲基-2-丙炔基,

X 代表硝基、氰基、氟、氯、溴或代表各自任选地被氟基、氟、氯、

甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正-或-异丙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、甲基磺酰基或乙基磺酰基，

Z 代表杂芳基，其选自噁唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、
 5 1,2,4-噁二唑基、1,3,4-噁二唑基、1,2,4-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基，它们各任选地被下列基团取代：硝基、氟基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基、氟、氯、溴或各自任选地被氟基、氟、氯、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正-或异-丙基、甲氧基、乙氧基、正-或异-丙氧基、甲硫基、乙硫基、正-或异-丙硫基、甲
 10 基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、正-或异-丙基亚磺酰基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、正-或异-丙基磺酰基。

3. 根据权利要求1或2的化合物，其特征在于

n 代表0、1或2，

R 代表仲丁基、叔丁基、1-乙基丙基、2-丙炔基或1-甲基-2-丙炔
 15 基，

X 代表硝基、氟基、氟、氯、溴或代表各自任选地被氟和/或氯取代的甲基、乙基、正-或-异丙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、甲基磺酰基或乙基磺酰基，

Z 代表杂芳基，其选自噁唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、
 20 1,2,4-噁二唑基、1,2,4-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基，它们各任选地被下列基团取代：硝基、氟基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基、氟、氯、溴或各自任选地被氟和/或氯取代的甲基、乙基、正-或异-丙基、甲氧基、乙氧基、正-或异-丙氧基、甲硫基、乙硫基、正-或异-丙硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、正-或异-丙基亚磺酰基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、正-或异-丙基磺酰基。
 25

4. 根据权利要求1至3之任一项的化合物，其特征在于

n 代表0或1，

R 代表叔丁基、1-乙基丙基或2-丙炔基，

X 代表氟基、氟、氯、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基或三氟甲氧
 30 基，

Z 代表杂芳基，其选自噁唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、
 1,2,4-噁二唑基、1,2,4-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基，它们各任

选地被下列基团取代：硝基、氟、氯、溴、甲基、乙基、正-或异-丙基、二氟甲基、三氟甲基、二氟氯甲基、氟二氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、甲硫基、乙硫基、正-或异-丙硫基。

5. 根据权利要求 1 至 4 之任一项的化合物，其特征在于

5 n 代表 0 或 1，

R 代表叔丁基、1-乙基丙基或代表 2-丙炔基，

X 代表氟基、氟、氯、溴、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基或三氟甲氧基，和

10 Z 代表杂芳基，其选自噁唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、1,2,4-噁二唑基、1,2,4-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基，它们各任选地被下列基团取代：氟、氯、溴、甲基、乙基、正-或异-丙基、二氟甲基、三氟甲基、二氯甲基、二氟氯甲基、氟二氯甲基、三氯甲基、甲硫基、乙硫基、正-或异-丙硫基。

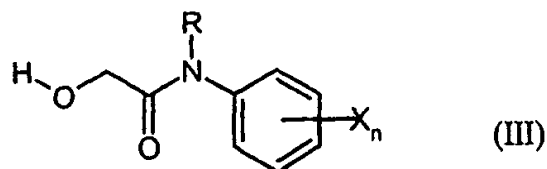
15 6. 制备权利要求 1 至 5 之任一项的化合物的方法，其特征在于，任选地在酸结合剂存在下和任选地在稀释剂存在下，使通式 (II) 的杂芳烃与通式 (III) 的羟基乙酰苯胺反应，



其中

20 Z 如权利要求 1 至 5 之任一项中所定义，和

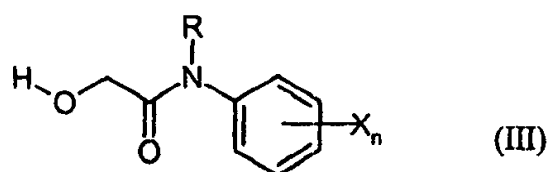
X^1 代表氟、氯、溴、甲硫基、甲基亚磺酰基或甲基磺酰基，



其中

25 n、R 和 X 各如权利要求 1 至 5 之任一项中所定义。

7. 通式 (III) 的化合物：



其特征在于， n 、 R 和 X 各如权利要求1至5之任一项中所定义，但排除下列化合物：N-仲丁基-N-(4-乙氧基苯基)-2-羟基乙酰胺、N-仲丁基-N-(4-甲基苯基)-2-羟基乙酰胺、N-叔丁基-N-苯基-2-羟基乙酰胺、N-苯基-N-(2-丙炔基)-2-羟基乙酰胺和N-苯基-N-(1-甲基-2-丙炔基)-2-羟基乙酰胺。

8. 防治不希望的植物的方法，其特征在于，使权利要求1至5之任一项的至少一种化合物作用于不希望的植物和/或其栖生地。

10 9. 权利要求1至5之任一项的至少一种化合物防治不希望的植物的应用。

10. 除草组合物，其特征在于，它们包含权利要求1至5之任一项的化合物和常规的扩充剂和/或表面活性剂。

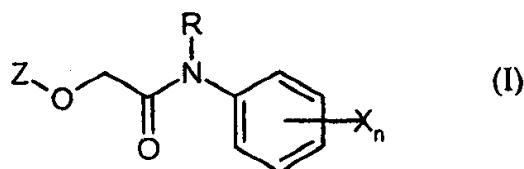
说明书

取代的杂芳基氧基乙酰苯胺类化合物
及其作为除草剂的应用

5 本发明涉及新颖的取代的杂芳基氧基乙酰苯胺类化合物、其制备方法和中间体及其作为除草剂的应用。

业已知道某些取代的杂芳基氧基乙酰苯胺类化合物具有除草性能(参见, EP-A-037524, 也参见 EP-A-005501、EP-A-18497、EP-A-37526、EP-A-37527、EP-A-94541、EP-A-100044、EP-A-148501、
10 EP-A-300344、EP-A-348734、EP-A-348737、US-A-4509971、US-A-4585471、US-A-4645525、US-A-4708731、US-A-4968342、US-A-4988380)。然而, 这些现有技术化合物的活性, 特别是在低施用率和浓度时, 并非在所有应用领域总是令人满意的。

因此, 本发明提供了新颖的通式(I)的取代的杂芳基氧基乙酰苯
15 胺类化合物,



其中,

n 代表 0、1、2 或 3;

20 R 代表仲丁基、叔丁基、1-乙基丙基、2-丙炔基、1-甲基-2-丙炔基、1-乙基-2-丙炔基、2-丁炔基、1-甲基-2-丁炔基或 1-乙基-2-丁炔基,

X 代表硝基、氰基、氟、氯、溴或代表各自任选地被氰基、氟、氯、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正-或-异丙基、正-、异-、
25 仲-或叔-丁基、甲氧基、乙氧基、正-或异-丙氧基、甲硫基、乙硫基、正-或异-丙硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、正-或异-丙基亚磺酰基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、正-或异-丙基磺酰基, 以及

Z 代表杂芳基, 其选自噁唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、

噁二唑基、噻二唑基，它们各任选地被下列基团取代：硝基、氰基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基、氟、氯、溴或各自任选地被氟基、氯、溴、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正-或异-丙基、正-、异-、仲-或叔-丁基、甲氧基、乙氧基、正-或异-丙氧基、正-、异-、仲-或叔-丁氧基、甲硫基、乙硫基、正-或异-丙硫基、正-、异-、仲-或叔-丁硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、正-或异-丙基亚磺酰基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、正-或异-丙基磺酰基。

存在于上述和下述各式中的各基团的优选的取代基或范围定义如下：

10 n 优选代表 0、1 或 2。

R 优选代表仲丁基、叔丁基、1-乙基丙基、2-丙炔基或 1-甲基-2-丙炔基。

15 X 优选代表硝基、氰基、氟、氯、溴或优选代表各自任选地被氟基、氯、溴、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正-或-异丙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、甲基磺酰基或乙基磺酰基。

20 Z 优选代表杂芳基，其选自噁唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、1,2,4-噁二唑基、1,3,4-噁二唑基、1,2,4-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基，它们各任选地被下列基团取代：硝基、氰基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基、氟、氯、溴或各自任选地被氟基、氟、氯、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正-或异-丙基、甲氧基、乙氧基、正-或异-丙氧基、甲硫基、乙硫基、正-或异-丙硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、正-或异-丙基亚磺酰基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、正-或异-丙基磺酰基。

25 n 特别优选代表 0、1 或 2。

R 特别优选代表仲丁基、叔丁基、1-乙基丙基、2-丙炔基或 1-甲基-2-丙炔基。

30 X 特别优选代表硝基、氰基、氟、氯、溴或特别优选代表各自任选地被氟和/或氯取代的甲基、乙基、正-或-异丙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、甲基磺酰基或乙基磺酰基。

Z 特别优选代表杂芳基，其选自噁唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并

噻唑基、1,2,4-噁二唑基、1,2,4-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基，它们各任选地被下列基团取代：硝基、氟基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基、氟、氯、溴或各自任选地被氟和/或氯取代的甲基、乙基、正-或异-丙基、甲氧基、乙氧基、正-或异-丙氧基、甲硫基、乙硫基、正-或异-丙硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、正-或异-丙基亚磺酰基、甲基磺酰基、乙基磺酰基、正-或异-丙基磺酰基。

n 非常特别优选代表 0 或 1。

R 非常特别优选代表叔丁基、1-乙基丙基或 2-丙炔基。

10 X 非常特别优选代表氟基、氟、氯、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基或三氟甲氧基。

15 Z 非常特别优选代表杂芳基，其选自噁唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、1,2,4-噁二唑基、1,2,4-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基，它们各任选地被下列基团取代：硝基、氟、氯、溴、甲基、乙基、正-或异-丙基、二氟甲基、三氟甲基、二氟氯甲基、氟二氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、甲硫基、乙硫基、正-或异-丙硫基。

20 列于上文中的一般或优选的基团定义适合于式(I)的终产物，且相应地，适合于在每一种制备情况下所需的起始原料和中间体。这些基团定义可以相互间接需要组合，即，包括给定的优选范围间的组合。

本发明优选的是含有上面所列优选含义组合的式(I)化合物。

本发明特别优选的是含有上面所列特别优选含义组合的式(I)化合物。

25 本发明非常特别优选的是含有上面所列非常特别优选含义组合的式(I)化合物。

任选地被取代的基团可以是单或多取代的，其中在多取代的情况下，取代基可以相同或不同。

一组非常特别优选的化合物是定义如下的式(I)化合物：

30 n 代表 0 或 1，

R 代表叔丁基，

X 代表氟基、氟、氯、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基或三氟甲氧

基, 和

Z 代表杂芳基, 其选自噁唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、1, 2, 4-噻二唑基、1, 3, 4-噻二唑基, 它们各任选地被下列基团取代: 氟、氯、溴、甲基、乙基、二氟甲基、三氟甲基、二氯甲基或三氯甲基。

另一组非常特别优选的化合物是定义如下的式(I)化合物:

n 代表 0 或 1,

R 代表 2-丙炔基,

X 代表氟基、氟、氯、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基或三氟甲氧基, 和

Z 代表杂芳基, 其选自噁唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、1, 2, 4-噻二唑基、1, 3, 4-噻二唑基, 它们各任选地被下列基团取代: 氟、氯、溴、甲基、乙基、二氟甲基、三氟甲基、二氯甲基或三氯甲基。

新颖的通式(I)的取代的杂芳基氧基乙酰苯胺类化合物具有令人感兴趣的生物性能。特别是, 它们具有强的和选择性的除草活性。

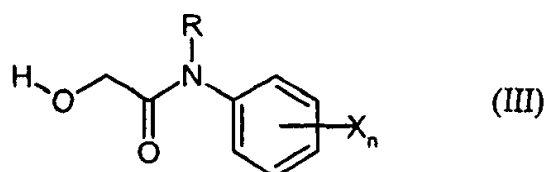
新颖的通式(I)的取代的杂芳基氧基乙酰苯胺类化合物如下获得: 任选地在酸结合剂存在下和任选地在稀释剂存在下, 使通式(II)的杂芳烃与通式(III)的羟基乙酰苯胺反应,



其中

Z 如上所定义, 和

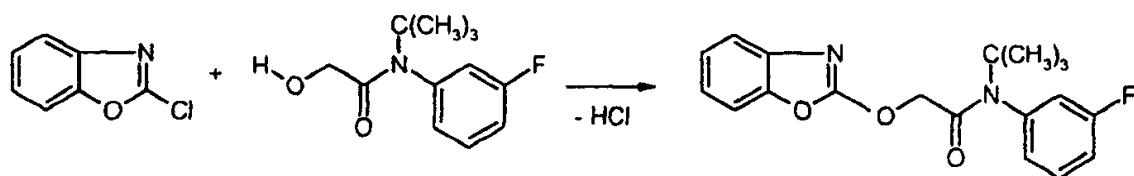
X^1 代表氟、氯、溴、甲硫基、甲基亚磺酰基或甲基磺酰基,



其中

n、R 和 X 各如上所定义。

使用例如 2-氯苯并噁唑和 N-叔丁基-N-(3-氟苯基)-2-羟基乙酰胺作为起始原料，本发明方法中的反应过程可以用下列反应式来说明：



5

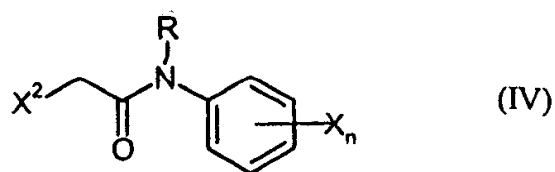
式(II)提供在制备通式(I)化合物的本发明方法中用作起始原料的杂芳烃的一般定义。在式(II)中，Z 优选或特别具有在上文有关本发明式(I)化合物的描述中业已提到的 Z 的优选或特别优选的含义；X¹ 优选代表氯或甲基磺酰基。

10 通式(II)的起始原料是已知的用于合成的有机化学品。

式(III)提供在制备式(I)化合物的本发明方法中另一用作起始原料的羟基乙酰胺的一般定义。在式(III)中，n、R 和 X 各优选或特别具有在上文有关本发明式(I)化合物的描述中业已提到的 n、R 和 X 的优选或特别优选的含义。

15 式(III)的起始原料除了下列化合物外迄今为止尚未在文献中公开：N-仲丁基-N-(4-乙氧基苯基)-2-羟基乙酰胺、N-仲丁基-N-(4-甲基苯基)-2-羟基乙酰胺、N-叔丁基-N-苯基-2-羟基乙酰胺、N-苯基-N-(2-丙炔基)-2-羟基乙酰胺和 N-苯基-N-(1-甲基-2-丙炔基)-2-羟基乙酰胺(参见 DE-A-2160380、DE-A-2201432、DE-A-3038608、
20 EP-A-753507、US-A-3954827)。除了 N-仲丁基-N-(4-乙氧基苯基)-2-羟基乙酰胺、N-仲丁基-N-(4-甲基苯基)-2-羟基乙酰胺、N-叔丁基-N-苯基-2-羟基乙酰胺、N-苯基-N-(2-丙炔基)-2-羟基乙酰胺和 N-苯基-N-(1-甲基-2-丙炔基)-2-羟基乙酰胺外，作为新物质，式(III)的起始原料也形成本申请的部分主题。

25 式(III)的羟基乙酰胺如下获得：任选地在反应辅助剂如碳酸钾和三乙胺存在下和任选地在稀释剂如 N,N-二甲基甲酰胺或 N,N-二甲基乙酰胺存在下，在 50-150℃ 的温度下，使通式(IV)的卤代乙酰苯胺与碱金属乙酸盐如乙酸钠或乙酸钾反应，

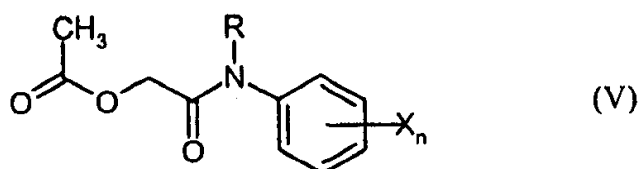


其中,

n、R 和 X 各如上所定义, 和

5 X² 代表氯、氯或溴(特别是氯),

并且使所得的通式(V)的乙酰氧基乙酰苯胺——任选地在中间体分离后或“就地”——与甲醇任选地在酸接受体如甲醇钠存在下在 20-100 °C 的温度下反应, 并通过常规方法后处理(参见制备实施例),



10

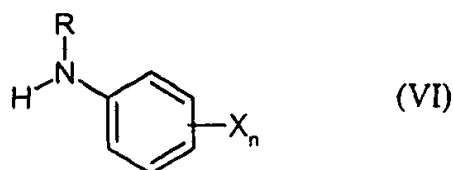
其中,

n、R 和 X 各如上所定义。

15 作为前体所需的通式(IV)的卤代乙酰苯胺是已知的和/或可以通过本身已知的方法制备(参见 DE-A-2362743、DE-A-2633159、US-A-3345151)。

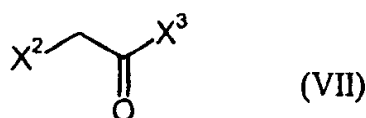
通式(IV)的卤代乙酰苯胺如下获得: 任选地在反应辅助剂如吡啶存在下和任选地在稀释剂如甲苯存在下, 在 0-100°C 的温度下, 使通式(VI)的 N-取代的苯胺与通式(VII)的卤代乙酰卤反应(参见制备实施例),

20



其中,

n、R 和 X 各如上所定义,



其中

X^2 和 X^3 各代表氯、氧或溴(特别是氯)。

- 5 用于进行制备通式(I)化合物的本发明方法的稀释剂除了水之外尤其是惰性有机溶剂。这些溶剂包括,特别是,脂肪族、脂环族或芳族的任选卤代的烃,诸如,例如汽油、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、石油醚、己烷、环己烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳;醚类,如乙醚、异丙醚、二噁烷、四氢呋喃或乙二醇二甲醚或乙二醇二乙醚;
- 10 酮类,如丙酮、丁酮或甲基异丁基酮;腈类,如乙腈、丙腈或丁腈;酰胺类,如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-甲酰苯胺、N-甲基-吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺;酯类,如乙酸甲酯或乙酸乙酯;亚砷类,如二甲基亚砷;醇类,如甲醇、乙醇、正-或异丙醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚,
- 15 它们与水的混合物,或纯水。

- 适合于本发明方法的酸结合剂通常是常规的无机或有机碱或酸接受体。这些物质优选包括碱金属或碱土金属的乙酸盐、氯化物、碳酸盐、碳酸氢盐、氢化物、氢氧化物或醇盐,如乙酸钠、乙酸钾或乙酸钙;氯化锂、氯化钠、氯化钾或氯化钙;碳酸钠、碳酸钾或碳酸钙;
- 20 碳酸氢钠、碳酸氢钾或碳酸氢钙;氢化锂、氢化钠、氢化钾或氢化钙;氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钙;甲醇、乙醇、正或异丙醇、正-、异-、仲-或叔丁醇的钠盐或甲醇、乙醇、正-或异丙醇、正-、异-、仲-或叔丁醇的钾盐;另外还有碱性有机氮化合物,如,三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、乙基-二异丙基胺、N,N-二甲基-环己基胺、二环己基胺、乙基-二环己基胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基-苄基胺、吡啶、2-甲基-、3-甲基-、4-甲基-、2,4-二甲基-、2,6-二甲基-、3,4-二甲基-和3,5-二甲基-吡啶、5-乙基-2-甲基-吡啶、4-二甲基氨基-吡啶、N-甲基-哌啶、1,4-二氮杂二环[2.2.2]-辛烷(DABCO)、1,5-二氮杂二环[4.3.0]-壬-5-烯(DBN)或1,8-二氮杂
- 25 二环[5.4.0]-十一-7-烯(DBU)。
- 30

进行本发明方法时，反应温度可以在较宽的范围内进行的。通常，反应是在 -20°C 至 100°C ，优选在 0°C 至 60°C 间的温度下进行。

本发明的方法通常是在常压下进行的。然而，本发明方法也可以在加压或减压下——通常是在0.1巴至10巴间的压力下进行。

- 5 进行本发明方法时，通常采用大致等摩尔量的起始原料。然而，也可以相对大地过量采用反应组分之一。反应通常是在适合的稀释剂中在酸结合剂存在下进行的，且反应混合物通常在所需的温度下搅拌数小时。后处理是用常规方法进行(参见制备实施例)。

- 10 本发明活性化合物可以用作脱叶剂、干燥剂、杀茎秆剂，和特别是用作除草剂。所谓的杂草，就其最广义而言，应理解为生长在不该生长的地方的所有植物。本发明的物质是作为灭生性除草剂或是选择性除草剂基本上取决于所用的量。

本发明化合物可以与例如下列植物相关使用：

- 下列属的双子叶杂草：苘麻属、苋属、豚草属、Anoda、春黄菊
15 属、Aphanes、滨藜属、雏菊属、鬼针草属、芥属、飞廉属、决明属、矢车菊属、藜属、蓟属、旋花属、曼陀罗属、山马蝗属、刺酸模属、糖芥属、大戟属、鼬瓣花属、牛膝菊属、猪殃殃属、木槿属、番薯属、地肤属、野芝麻属、独行草属、母草属、母菊属、薄荷属、山靛属、Mullugo、勿忘我属、罂粟属、牵牛属、车前属、蓼属、马齿苋属、
20 毛茛属、萝卜属、蔊菜属、节节菜属、酸模属、猪毛菜属、千里光属、田菁属、黄花稔属、芥属、茄属、苦苣菜属、尖瓣花属、繁缕属、蒲公英属、遏蓝菜属、三叶草属、苧麻属、婆婆纳属、堇菜属、苍耳属。

- 下列属的双子叶作物：花生属、甜菜属、芸苔属、黄瓜属、南瓜属、向日葵属、胡萝卜属、大豆属、棉属、番薯属、莴苣属、亚麻属、
25 番茄属、烟草属、菜豆属、豌豆属、茄属、巢菜属。

- 下列属的单子叶杂草：山羊草属、冰草属、翦股颖属、看麦娘属、Apera、燕麦属、臂形草属、雀麦属、粟草属、鸭跖草属、狗牙根属、莎草属、龙爪茅属、马唐属、稗属、荸荠属、蟋蟀草属、画眉草属、野黍属、羊茅属、飘拂草属、异蕊花属、白茅属、鸭嘴草属、千金子
30 属、黑麦草属、雨久花属、黍属、雀稗属、蔺草属、梯牧草属、早熟禾属、筒轴茅属、慈姑属、莞草属、狗尾草属、高粱属。

下列属的单子叶作物：葱属、凤梨属、天门冬属、燕麦属、大麦

属、稻属、黍属、蔗属、黑麦属、高粱属、黑小麦、小麦属、玉蜀黍属。

然而，本发明活性化合物的应用决不限于这些属，且也可以相同的方式延伸至其它植物。

- 5 取决于其浓度，本发明的活性化合物适合于灭生性防治杂草，例如工业地域和铁道线，以及有或无种植树林的道路和广场。同样，活性化合物可以用于防治多年生作物中的杂草，例如森林、装饰树林、果园、葡萄园、柑桔林、坚果园、蕉种植园、咖啡种植园、茶园、橡胶种植园、油棕榈种植园、可可种植园、软果林和啤酒花田、草场、
10 体育场和牧场中的杂草且用于选择性地防治一年生作物中的杂草。

本发明式(I)化合物当施于土壤或用于植物地上部分时，具有强的除草活性和宽阔的活性谱；在某种程度上，它们还适合于以芽前和芽后二种方式选择性地防治单子叶和双子叶作物中的单子叶和双子叶杂草。

- 15 活性化合物可以转化成常规的制剂，如溶液、乳剂、可湿性粉剂、悬浮剂、粉剂、粉尘剂、膏剂、可溶性粉剂、颗粒剂、悬乳剂、用活性化合物浸渍的天然或合成材料，以及包在聚合物中的微细胶囊。

- 这些制剂可以用已知的方式生产，例如，将活性化合物与扩充剂，即液体溶剂和/或与固体载体混合，并任选使用表面活性剂，即
20 乳化剂和/或分散剂和/或起泡剂。

- 如果用水作扩充剂，也可以用有机溶剂作助溶剂。适合的液体溶剂主要有：芳族化合物，如二甲苯，甲苯或烷基苯，氯代芳族化合物或氯代脂肪烃，如氯代苯类、氯乙烯类或二氯甲烷，脂族烃，如环己烷或石蜡，例如石油馏份、矿物和植物油，醇类，如丁醇或乙二醇以及其醚和酯，酮类，如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮或环己酮，强极性溶剂，如二甲基甲酰胺或二甲基亚砷，以及水。
25

- 适合的固体载体是：例如铵盐和磨碎的天然矿物质，如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、硅镁土、蒙脱石或硅藻土，和磨碎的合成矿物质，如高分散二氧化硅、矾土和硅酸盐，适合用于颗粒剂的固体
30 载体有：例如压碎并分级的天然矿物质如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石，以及有机和无机粉的合成颗粒，和如下有机物的颗粒：锯木屑、椰壳、玉米穗轴和烟茎；适合的乳化剂和/或起泡剂是：

例如非离子和阴离子乳化剂，如聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚，例如，烷芳基聚乙二醇醚，烷基磺酸盐，烷基硫酸盐，芳基磺酸盐以及白蛋白水解产物；适合的分散剂是：例如，木素亚硫酸废液和甲基纤维素。

- 5 制剂中可以使用粘合剂如羧甲基纤维素和粉状、颗粒或乳胶形式的天然和合成聚合物，如阿拉伯胶、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯，以及天然磷脂，如脑磷脂和卵磷脂，和合成磷脂。其它可能的添加剂是矿物油和植物油。

- 10 也可以使用着色剂，如无机颜料，例如氧化铁、氧化钛和普鲁士蓝，和有机染料，如茜素染料、偶氮染料和金属酞菁染料，和微量营养元素如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌的盐。

制剂中通常含有按重量计 0.1 至 95% 的活性化合物，优选 0.5 至 90%。

- 15 为防治杂草，本发明活性化合物，其原样或以其制剂形式，也可以作为与已知除草剂一起的混合物使用，可以是终制剂或桶混物。

- 混合物的可能的共组分是已知除草剂，例如，乙草胺、三氟羧草醚(钠盐)、苯草醚、甲草胺、禾草灭(钠盐)、莠灭净、amidochlor、酰嘧黄隆、莎稗磷、磺草灵、莠去津、azafenidin、四唑嘧黄隆、草除灵、吡草黄、苄嘧黄隆(甲酯)、灭草松、benzobicyclon、吡草酮、
20 新燕灵(乙酯)、双丙氨酰磷、甲羧除草醚、双草醚、溴丁酰草胺、溴酚脞、溴苯腈、丁草胺、butoxydim、丁草敌、cafenstrole、caloxydim、双酰草胺、carfentrazone(-ethyl)、甲氧除草醚、草灭畏、杀草敏、氯嘧黄隆(乙酯)、草枯醚、绿黄隆、绿麦隆、cinidon(-ethyl)、环庚草醚、醚黄隆、clefoxydim、烯草酮、炔草
25 酸、异噁草酮、氯甲酰草胺、二氯吡啶酸、clopyrasulfuron(-methyl)、cloransulam(-methyl)、cumyluron、氯草津、cybutryne、灭草特、环丙嘧磺隆、噻草酮、氟氯草酯、2,4-滴、2,4-滴丁酸、2,4-滴丙酸、甜菜安、燕麦敌、麦草畏、禾草灵(甲酯)、diclosulam、乙酰甲草胺、野燕枯、吡氯草胺、diflufenzopyr、唑隆、啶草丹、二
30 甲草胺、二甲丙乙净、二甲吩草胺、dimexyflam、氯氟灵、双苯酰草胺、敌草快、氯硫草定、敌草隆、杀草隆、epoprodan、茵达灭、戊草丹、乙丁烯氟灵、胺苯黄隆(甲酯)、乙吡草黄、ethoxyfen、

ethoxysulfuron、etobenzanid、噁唑禾草灵乙酯、fentrazamide、
 麦草伏(异丙酯)、麦草伏(异丙酯-L)、麦草伏(甲酯)、啶嘧黄隆、
 florasulam、吡氟禾草灵(丁酯)、fluazolate、flucarbazone、
 flufenacet、唑嘧磺草胺、氟烯草酸、丙炔氟草胺、flumipropyn、
 5 吡唑磺草胺、氟草隆、氟咯草隆、乙羧氟草醚(乙酯)、胺草唑、
 flupropacil、flurpyrsulfuron(-methyl、sodium)、茚丁酸、氟啶
 草酮、氟氟吡氧乙酸、氟嘧醇、flurtamone、fluthiacet(-methyl)、
 fluthiamide、氟黄胺草醚、草铵磷(铵盐)、草甘磷(异丙铵盐)、
 halosafen、吡氟氟禾灵(乙氧基乙酯)、精吡氟氟禾灵(甲酯)、环嗪
 10 酮、咪草酯(甲酯)、imazamethapyr、imazamox、imazapic、灭草烟、
 灭草嗪、咪草烟、咪唑黄隆、碘磺隆(甲酯, 钠盐)、碘苯腈、异丙乐
 灵、异丙隆、异噁隆、异噁酰草胺、isoxachlortole、isoxaflutole、
 噁草醚、乳氟禾草灵、环草定、利谷隆、2 甲 4 氟、2 甲 4 氟丙酸、苯
 噻酰草胺、mesotrione、苯噻草酮、吡唑草胺、甲基苯噻隆、吡喃隆、
 15 秀谷隆、(α -)异丙甲草胺、磺草唑胺、甲氧隆、噻草酮、甲黄隆(甲
 酯)、草达灭、绿谷隆、萘丙胺、萘氧丙草胺、草不隆、烟嘧黄隆、
 啶草伏、坪草丹、安磺乐灵、oxadiargyl、噁草酮、oxasulfuron、
 oxaziclomefone、乙氧氟草醚、百草枯、壬酸、二甲戊灵、pendralin、
 pentoxazone、甜菜宁、啶草磷、丙草胺、氟嘧黄隆(甲酯)、扑草净、
 20 毒草胺、敌稗、噁草酯、异丙草胺、戊炔草胺、苄草丹、氟磺隆、
 pyraflufen(-ethyl)、吡唑特、吡嘧黄隆(乙酯)、苄草唑、
 pyribenzoxim、稗草丹、啶草特、pyriminobac(-methyl)、嘧草硫
 醚、二氯喹啉酸、喹草酸、灭藻醌、喹禾灵(乙酯)、喹禾灵(四氢糠
 酯)、砒嘧黄隆、稀禾定、西玛津、西草净、sulcitrione、甲磺草胺、
 25 嘧黄隆(甲酯)、草氟磷、甲嘧磺隆、牧草胺、特丁噻草隆、
 tepraloxydim、特丁津、特丁净、噻吩草胺、噻唑酰胺、噻唑烟酸、
 thidiazimin、噻黄隆(甲酯)、杀草丹、仲草丹、肟草酮、野燕畏、
 醚苯黄隆、苯黄隆(甲酯)、绿草定、灭草环、氟乐灵和氟胺黄隆。

也可以是与其它已知活性化合物如杀真菌剂、杀虫剂、杀螨剂、
 30 杀线虫剂、驱鸟剂、植物养料和土壤结构改良剂一起的混合物。

活性化合物可以以其本身、以其制剂或由之经进一步稀释而制备
 的使用形式使用, 如直接可用溶液、悬浮液、乳液、粉剂、膏剂和颗

粒剂。它们以常规方法使用，例如浇泼、喷雾、弥雾或撒施等等。

本发明活性化合物可以在植物萌发前或后施用。它们也可以在播种前掺入土壤中。

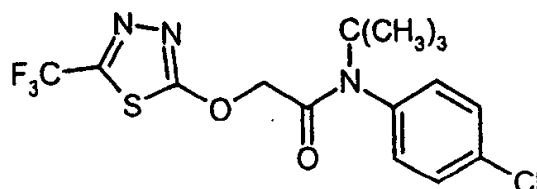
所用的活性化合物的量可以在相当宽的范围内变化。用量基本上取决于所需的效果。通常，使用量在每公顷土表面积用 1 克至 10 千克之间，优选每公顷 5 克至 5 千克。

本发明活性化合物的制备和使用可以参见下列实施例。

制备实施例：

实施例 1

10

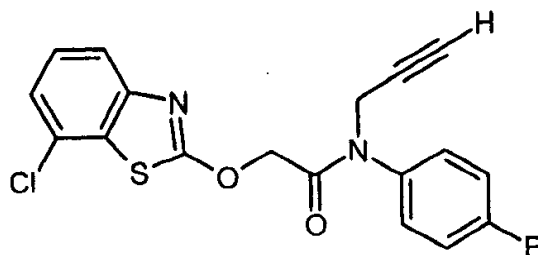


将 5.0g (21mmol) N-叔丁基-N-(4-氯苯基)-2-羟基乙酰胺、4.9g (21mmol) 2-甲基磺酰基-5-三氟甲基-1,3,4-噻二唑和 50ml 丙酮的混合物冷却到 -15°C ，在此温度下，在搅拌下与 1.4g (35mmol) 氢氧化钠在 7ml 水中的溶液滴加混合。将反应混合物在 -15°C 下搅拌 3 小时，然后用乙酸将 pH 值调至 5，随后倾入 500ml 冰水中。倾析出溶剂，剩下的油状产品用石油醚消化进行结晶，然后通过吸滤分离。

由此给出 6.5g (理论值的 79%) N-叔丁基-N-(4-氯苯基)-2-(5-三氟甲基-1,3,4-噻二唑-2-基氧基)-乙酰胺，熔点 82°C 。

20

实施例 2



在室温 (大约 20°C) 下，将 2.1g (10mmol) 的 2,6-二氯苯并噻唑在搅拌下加入到 2.1g (10mmol) 的 N-(4-氯苯基)-N-(2-丙炔基)-2-羟基

乙酰胺、0.15g (12.5mmol) 的氢氧化钠、2ml 水和 30ml 丙酮的混合物中。将反应混合物在室温下搅拌 15 小时。然后将混合物与 150ml 二氯甲烷一起充分振摇。分离有机相，用水洗涤，用硫酸钠干燥，过滤。在水泵真空下浓缩滤液，残留物用异丙醚消化，通过吸滤分离结晶产物。

由此给出 2.0g (理论值的 97%) N-(4-氟苯基)-N-(2-丙炔基)-2-(6-氯苯并噻唑-2-基氧基)-乙酰胺，熔点 126℃。

类似于实施例 1 和 2，并根据本发明制备方法的一般描述，也可以制备出例如列于下文表 1 中的通式 (I) 化合物。

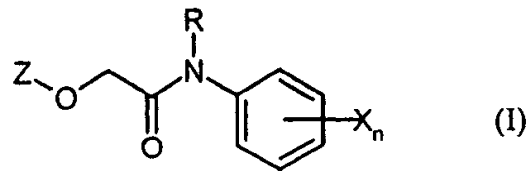
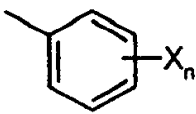
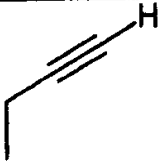
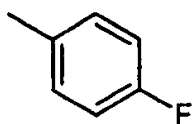
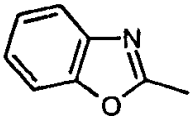
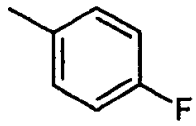
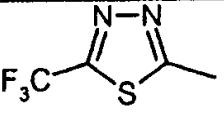
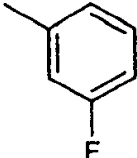
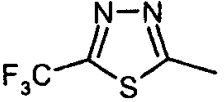
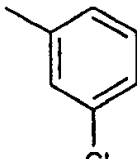
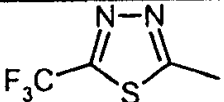
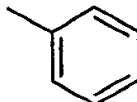
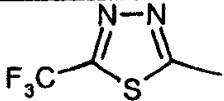
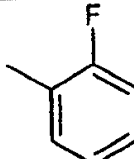
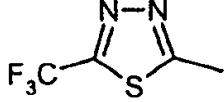
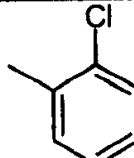
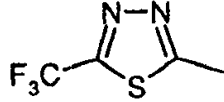
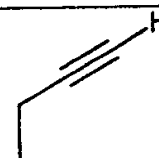
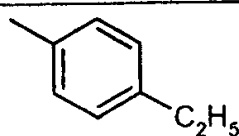
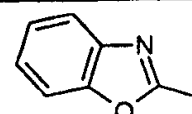
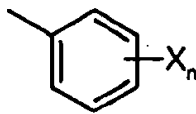
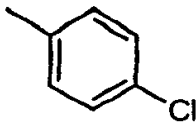
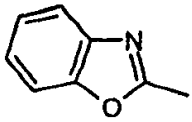
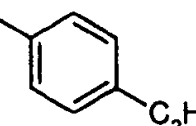
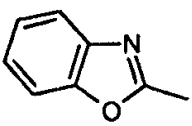
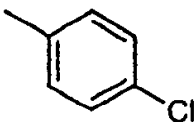
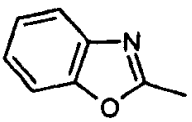
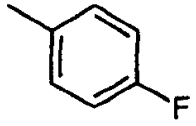
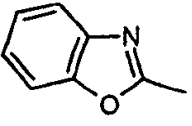
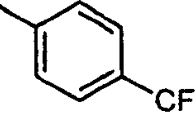
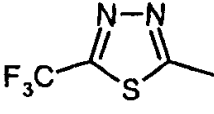
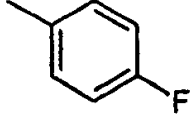
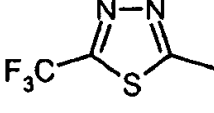
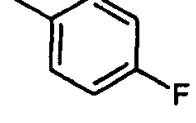
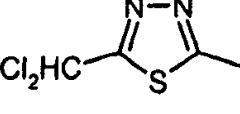
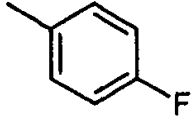
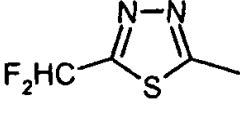
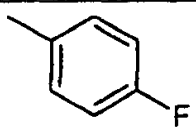
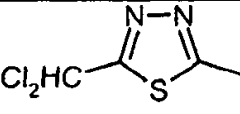
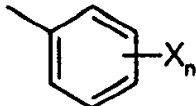
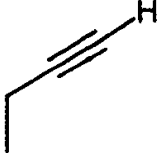
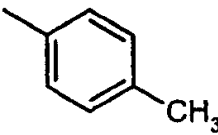
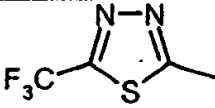
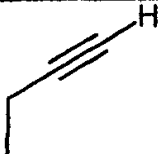
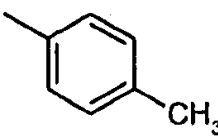
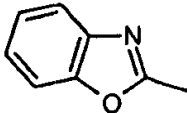
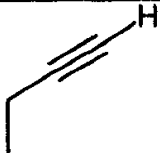
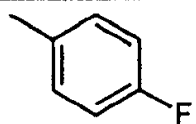
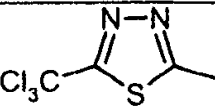
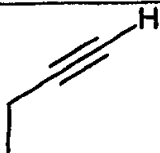
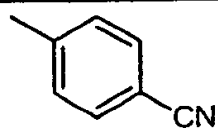
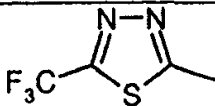
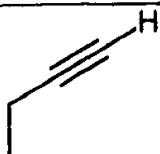
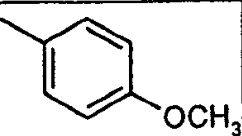
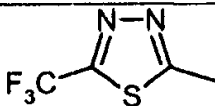
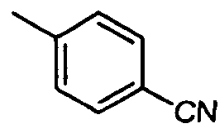
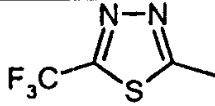
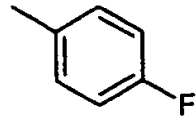
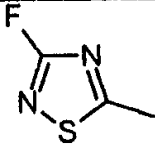
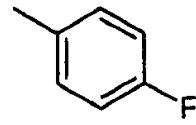
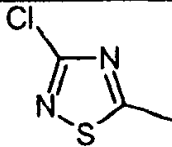
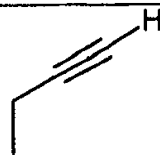
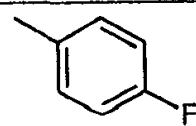
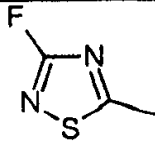


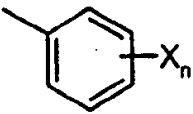
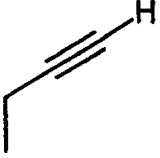
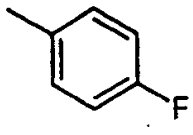
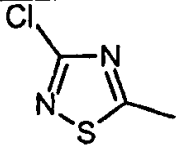
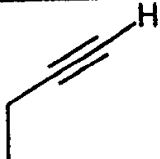
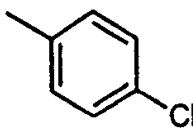
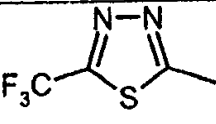
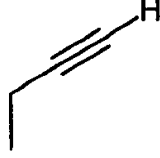
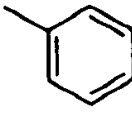
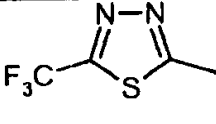
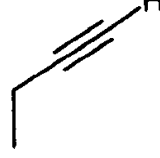
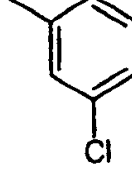
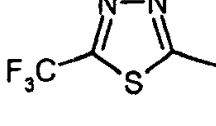
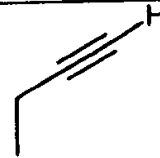
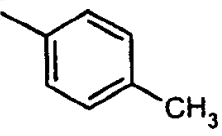
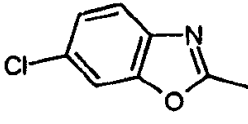
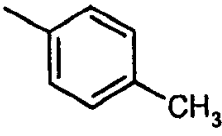
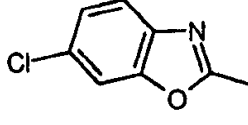
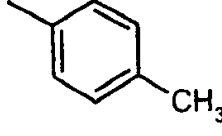
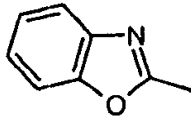
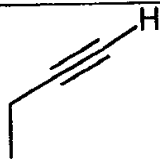
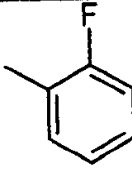
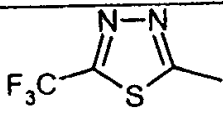
表 1: 通式 (I) 化合物的实例

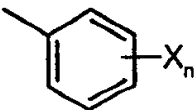
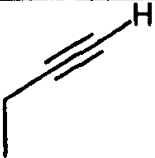
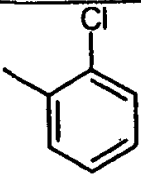
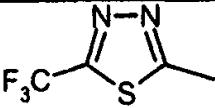
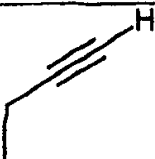
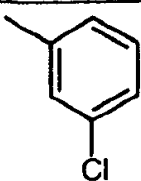
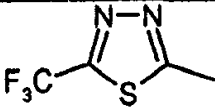
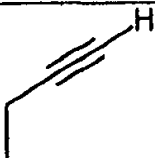
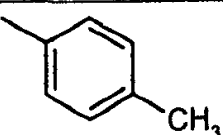
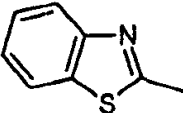
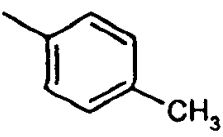
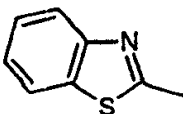
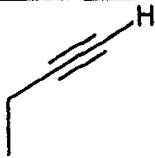
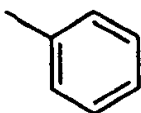
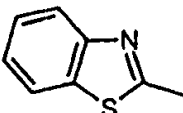
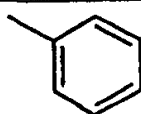
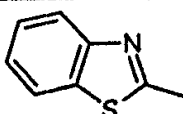
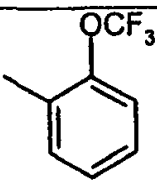
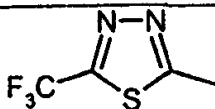
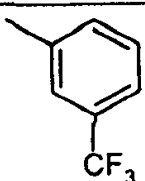
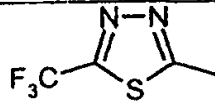
实施例 编号	R		Z	物理数据
3				logP = 3.45 ^{a)}
4				logP = 2.97 ^{a)}
5				m.p.: 116°C

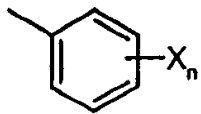
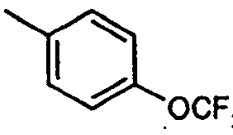
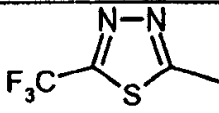
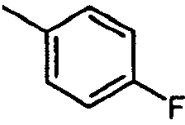
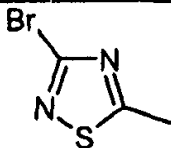
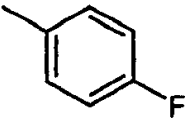
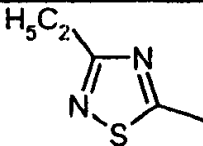
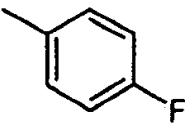
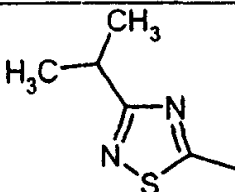
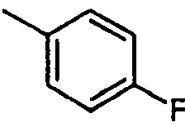
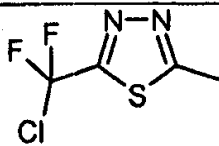
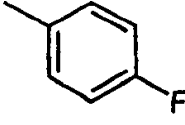
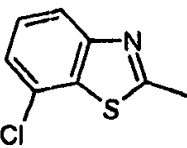
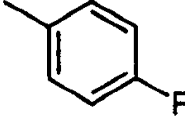
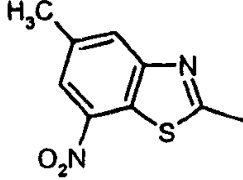
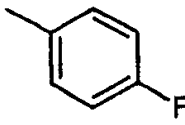
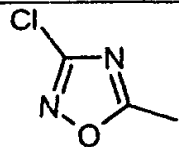
实施例 编号	R		Z	物理数据
6				m.p.: 138°C
7	C(CH ₃) ₃			m.p.: 85°C
8	C(CH ₃) ₃			m.p.: 98°C
9	C(CH ₃) ₃			m.p.: 84°C
10	C(CH ₃) ₃			m.p.: 86°C
11	C(CH ₃) ₃			m.p.: 100°C
12	C(CH ₃) ₃			m.p.: 77°C
13				

实施例 编号	R		Z	物理数据
14				
15	$C(CH_3)_3$			
16	$C(CH_3)_3$			
17	$C(CH_3)_3$			
18	$C(CH_3)_3$			
19	$C(CH_3)_3$			
20	$C(CH_3)_3$			
21				
22				

实施例 编号	R		Z	物理数据
23				
24				
25				
26				
27				
28	C(CH ₃) ₃			
29	C(CH ₃) ₃			
30	C(CH ₃) ₃			logP=3.60 ^{a)}
31				

实施例 编号	R		Z	物理数据
32				
33				
34				
35				
36				
37	C(CH ₃) ₃			
38	C(CH ₃) ₃			
39				

实施例 编号	R		Z	物理数据
40				
41				
42				
43	$C(CH_3)_3$			
44				
45	$C(CH_3)_3$			
46	$C(CH_3)_3$			
47	$C(CH_3)_3$			

实施例 编号	R		Z	物理数据
48	C(CH ₃) ₃			
49	C(CH ₃) ₃			logP = 3.65 ^{a)}
50	C(CH ₃) ₃			logP = 3.53 ^{a)}
51	C(CH ₃) ₃			logP = 4.05 ^{a)}
52	C(CH ₃) ₃			logP = 3.95 ^{a)}
53	C(CH ₃) ₃			logP = 4.83 ^{a)}
54	C(CH ₃) ₃			logP = 4.59 ^{a)}
55	C(CH ₃) ₃			logP = 3.51 ^{a)}

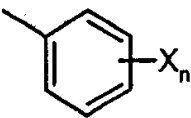
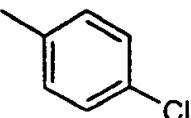
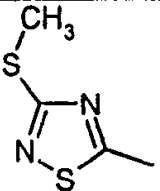
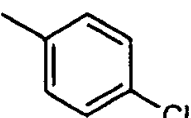
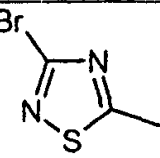
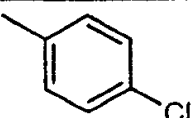
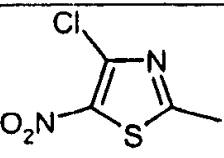
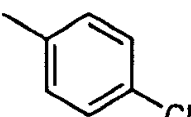
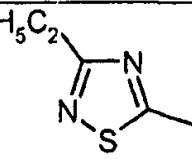
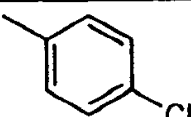
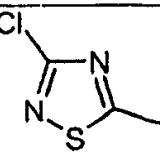
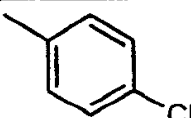
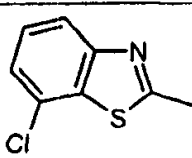
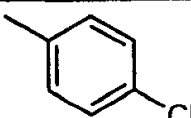
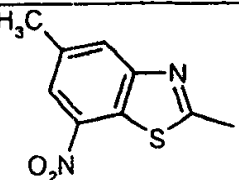
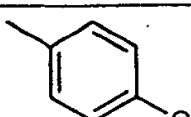
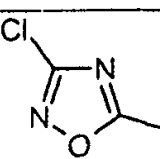
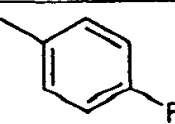
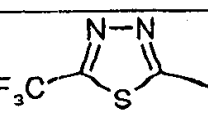
实施例 编号	R		Z	物理数据
56	C(CH ₃) ₃			logP = 4.22 ^{a)}
57	C(CH ₃) ₃			logP = 4.09 ^{a)}
58	C(CH ₃) ₃			logP = 4.35 ^{a)}
59	C(CH ₃) ₃			logP = 4.01 ^{a)}
60	C(CH ₃) ₃			logP = 4.04 ^{a)}
61	C(CH ₃) ₃			logP = 5.32 ^{a)}
62	C(CH ₃) ₃			logP = 5.05 ^{a)}
63	C(CH ₃) ₃			logP = 3.91 ^{a)}
64	CH(C ₂ H ₅) ₂			m.p.: 72°C

表 1 中给出的 $\log P$ 值是按照 EEC Directive 79/831 Annex V. A8 通过 HPLC(高效液相色谱法)在反相柱(C18)上测定的, 温度: 43°C 。

5 (a) 用于在酸性范围内测定的流动相: 0.1%磷酸水溶液, 乙腈; 从 10%乙腈到 90%乙腈的线性梯度——相应的数据在表 1 中用 a) 标记。

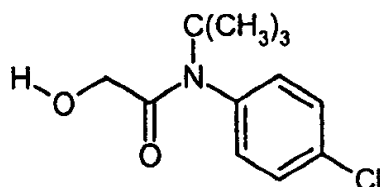
(b) 用于在中性范围内测定的流动相: 0.01 摩尔磷酸盐缓冲水溶液, 乙腈; 从 10%乙腈到 90%乙腈的线性梯度——相应的数据在表 1 中用 b) 标记。

10 校正具有已知 $\log P$ 值的非支化的烷-2-酮(具有 3-16 个碳原子)进行的($\log P$ 值是用两个连续的烷酮之间的线性内极化通过保留时间测定的)。

$\lambda_{\max}$ 值是借助在色谱信号的最大值内 200nm 到 400nm 的 UV 光谱测定的。

式(III)起始原料

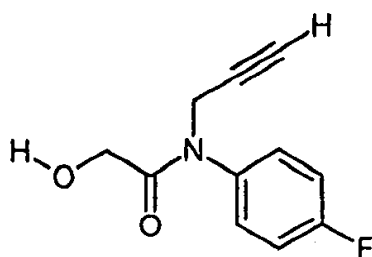
15 实施例(III-1)



20 将 22g (85mmol) N-叔丁基-N-(4-氯苯基)-2-氯乙酰胺、3.3g 碳酸钾和 0.3g 三乙胺的混合物加热到 120°C , 并且在 2 小时内于搅拌下一次一点点地向该混合物中加入 10.5g 乙酸钠。然后将混合物在 120°C 下再搅拌 2 小时, 随后冷却到 50°C 。加入 200ml 甲醇, 然后将混合物加热回流 4 小时。在水泵真空下浓缩后, 将残留物与 300ml 水/300ml 二氯甲烷一起振摇, 分离有机相, 用水、1N 盐酸并再次用水洗涤, 用硫酸钠干燥, 过滤。在减压下小心地从滤液中蒸掉溶剂。

25 由此给出 20.8g(理论值的 100%) N-叔丁基-N-(4-氯苯基)-2-羟基-乙酰胺, $\log P$ (在 $\text{pH}=2.3$ 时): 2.54。

实施例(III-2)



将 20g (80mmol) N-(4-氟苯基)-N-(2-丙炔基)-2-乙酰氧基-乙酰胺、0.22g(4mmol)氢氧化钾和 200ml 甲醇的混合物加热回流 4 小时。然后在水泵真空下浓缩。将残留物与二氯甲烷/水一起振摇，分离有机相，用硫酸钠干燥，过滤。在减压下小心地蒸掉溶剂。

由此给出 14.9g(理论值的 90%) N-(4-氟苯基)-N-(2-丙炔基)-2-羟基-乙酰胺，熔点 57℃。

类似于实施例 (III-1) 和 (III-2)，也可以制备出例如列于下文表 2 中的通式 (III) 化合物。

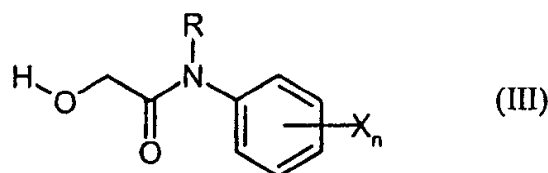
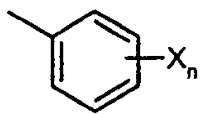
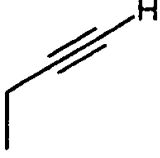
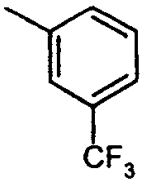
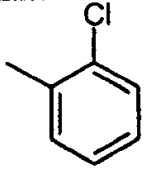
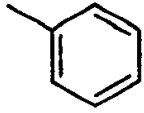
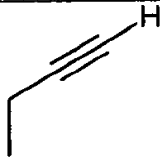
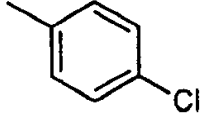
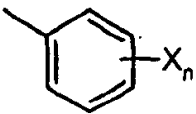
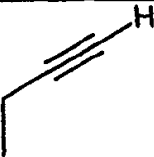
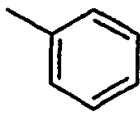
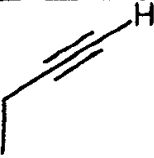
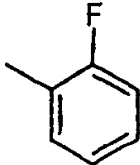
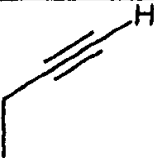
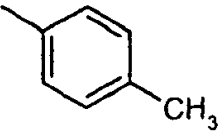
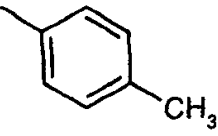
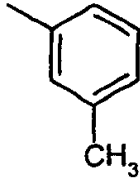
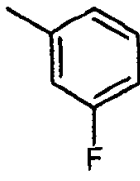
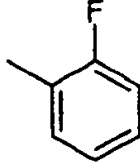
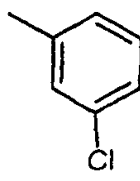
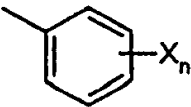
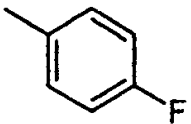
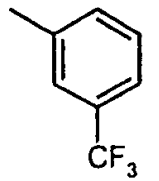
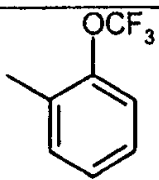
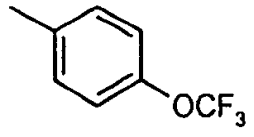
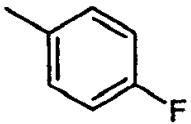


表 2: 通式(III)化合物的实例

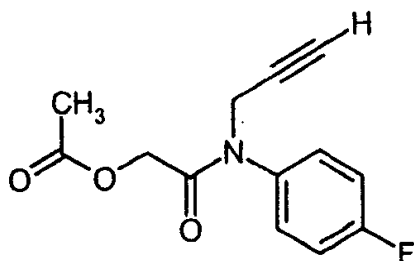
实施例 编号	R		物理数据
III-3			logP = 1.89 ^{a)}
III-4	C(CH ₃) ₃		logP = 2.40 ^{a)}
III-5	C(CH ₃) ₃		logP = 2.10 ^{a)}
III-6			

实施例 编号	R		物理数据
III-7			
III-8			
III-9			
III-10	$C(CH_3)_3$		
III-11	$C(CH_3)_3$		
III-12	$C(CH_3)_3$		$\log P = 2.15^a)$
III-13	$C(CH_3)_3$		$\log P = 2.17^a)$
III-14	$C(CH_3)_3$		$\log P = 2.49^a)$

实施例 编号	R		物理数据
III-15	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		
III-16	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		m.p.: 57°C
III-17	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		m.p.: 103°C
III-18	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		m.p.: 91°C
III-19	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		

式(V)中间体

实施例(V-1)



- 5 将 20g (88.5mmol) N-(4-氟苯基)-N-(2-丙炔基)-2-氯乙酰胺、8.7g(106mmol) 乙酸钠、1g 苄基三乙基氯化铵和 200ml 甲苯的混合物加热回流 7 小时。冷却到室温后，将混合物用 1N 盐酸洗涤，然后用水洗涤，用硫酸钠干燥，过滤。在减压下小心地从滤液中蒸掉溶剂。

- 10 由此给出 21.3g(理论值的 96%) N-(4-氟苯基)-N-(2-丙炔基)-2-乙酰氧基-乙酰胺。

类似于实施例(V-1)，也可以制备出例如列于下文表 3 中的通式(V)化合物。

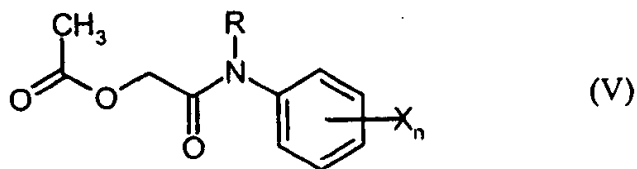
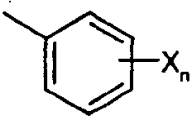
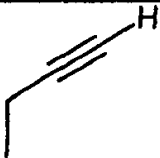
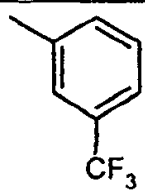
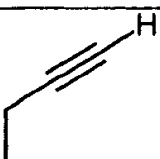
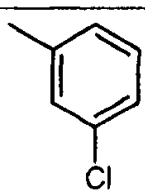
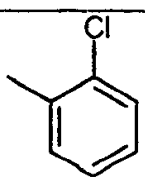
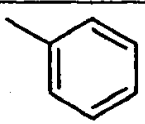
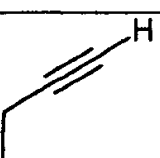
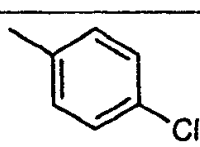
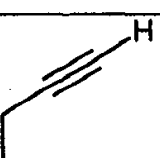
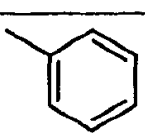
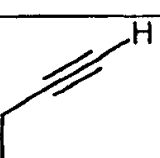
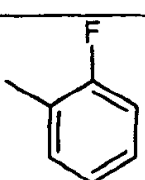
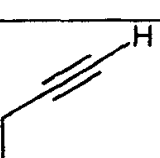
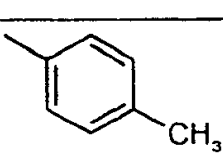
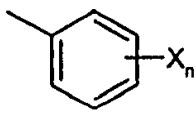
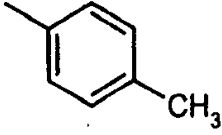
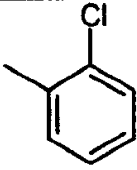
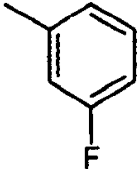
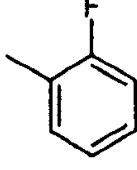
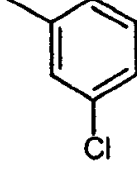
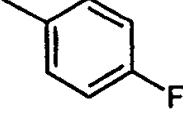
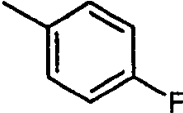
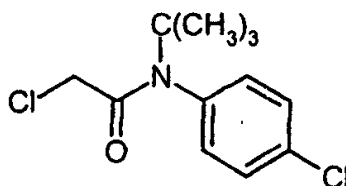


表 3: 通式 (V) 化合物的实例

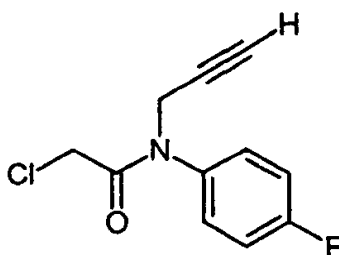
实施例 编号	R		物理数据
V-2			$\log P = 2.42^a)$
V-3			
V-4	$C(CH_3)_3$		
V-5	$C(CH_3)_3$		
V-6			
V-7			
V-8			
V-9			

实施例 编号	R		物理数据
V-10	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		
V-11	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		
V-12	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		
V-13	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		
V-14	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		
V-15	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		
V-16	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		

式(IV)前体实施例(IV-1)

5 将 18.4g (100mmol) N-叔丁基-N-(4-氯苯基)-胺、6.2g (55mmol) 氯乙酰氯和 50ml 甲苯的混合物加热回流直到形成清亮的溶液。然后加入另外 6.2g (55mmol) 的氯乙酰氯，并将混合物加热回流直到气体 (HCl) 停止放出为止。然后在水泵真空下浓缩混合物，并且在减压下蒸馏残留物。

10 由此给出 22g (理论值的 89%) N-叔丁基-N-(4-氯苯基)-2-氯乙酰胺，logP (在 pH=2.5 时): 3.34。

实施例(IV-2)

15 在室温 (大约 20℃) 下，将 11.3g (0.1mol) 氯乙酰氯在 30ml 甲苯中的溶液在搅拌下滴加到 15g (0.1mol) N-(4-氟苯基)-N-(2-丙炔基)-胺、8.4g 吡啶和 200ml 甲苯的混合物中。将反应混合物在室温下搅拌 15 小时。然后将混合物用饱和氯化钠水溶液和水洗涤，用硫酸钠干燥，过滤。在水泵真空下浓缩滤液，将残留物用异丙醚消化，

20 并通过吸滤分离产生的结晶产物。

由此给出 20.5g (理论值的 90%) N-(4-氟苯基)-N-(2-丙炔基)-2-氯-乙酰胺，熔点 115℃。

类似于实施例 (IV-1) 和 (IV-2)，也可以制备出例如列于下文表 4 中的通式 (IV) 化合物。

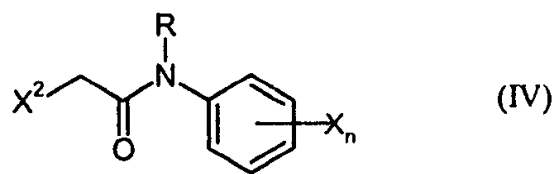
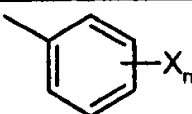
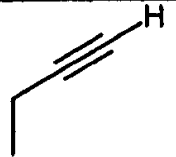
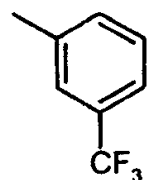
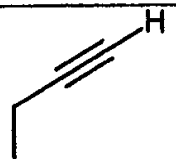
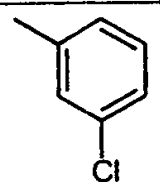
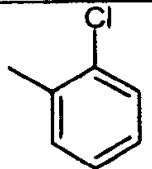
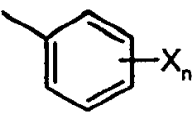
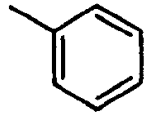
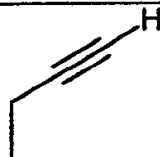
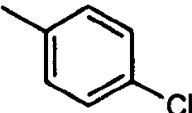
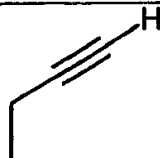
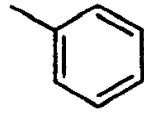
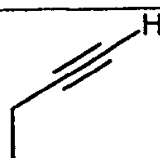
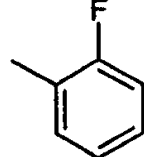
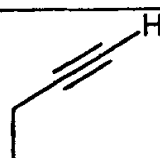
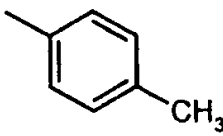
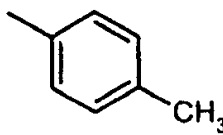
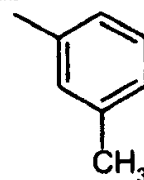
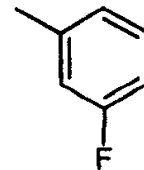
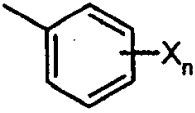
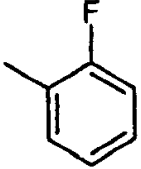
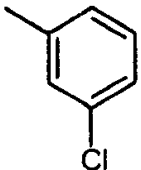
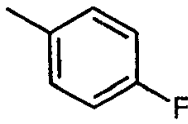
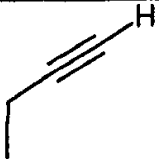
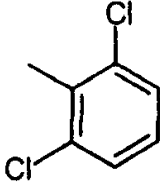
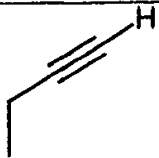
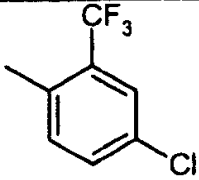
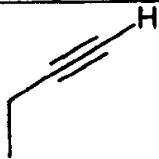
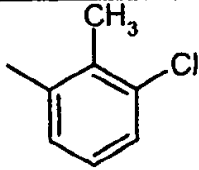
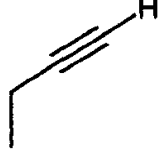
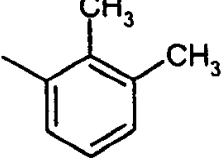
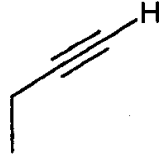
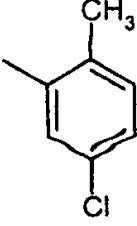


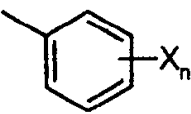
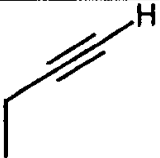
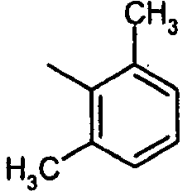
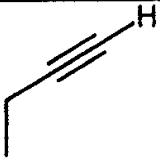
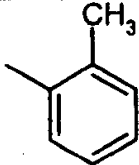
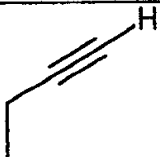
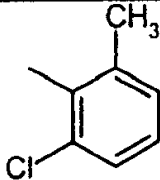
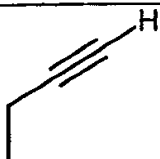
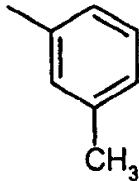
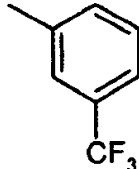
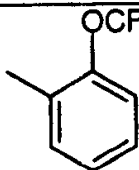
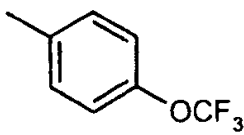
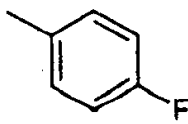
表 4: 通式 (IV) 化合物的实例
各 X^2 代表 Cl

5

实施例 编号	R		物理数据
IV-2			$\log P = 2.69^{a)}$
IV-3			
IV-4	$C(CH_3)_3$		$\log P = 3.19^{a)}$

实施例 编号	R		物理数据
IV-5	$C(CH_3)_3$		$\log P = 2.83^a)$
IV-6			
IV-7			
IV-8			
IV-9			
IV-10	$C(CH_3)_3$		
IV-11	$C(CH_3)_3$		
IV-12	$C(CH_3)_3$		

实施例 编号	R		物理数据
IV-13	C(CH ₃) ₃		logP = 2.92 ^{a)}
IV-14	C(CH ₃) ₃		logP = 3.27 ^{a)}
IV-15	C(CH ₃) ₃		
IV-16			
IV-17			
IV-18			
IV-19			
IV-20			

实施例 编号	R		物理数据
IV-21			
IV-22			
IV-23			
IV-24			
IV-25	$C(CH_3)_3$		
IV-26	$C(CH_3)_3$		
IV-27	$C(CH_3)_3$		
IV-28	$CH(C_2H_5)_2$		

应用实施例

实施例 A

芽前试验

溶剂: 5 份重量丙酮

5 乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

制备适合的活性化合物制剂时, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂混合, 将所述量的乳化剂加入, 并用水将此乳油稀释至所需浓度。

10 将试验植物的种子播入通常的土壤中, 约 24 小时后, 土壤用活性化合物制剂浇水, 在每单位面积上施用特定量的活性成分。选择喷雾液的浓度, 使所需的活性化合物的特定量以 1000 升水/公顷的喷雾量施用。

三周后, 将植物的损害程度与未处理对照的发育相比较, 目测定出损害%。

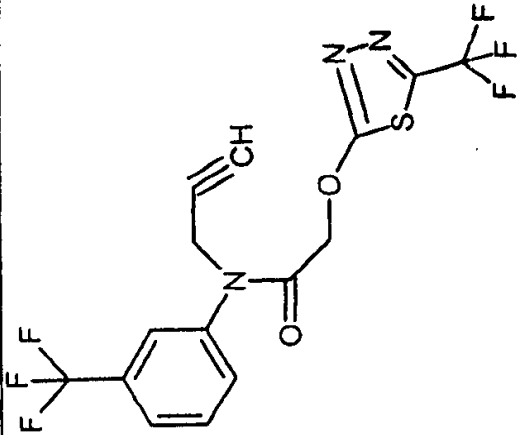
15 数值的含义如下:

0%=无作用(与未处理相同)

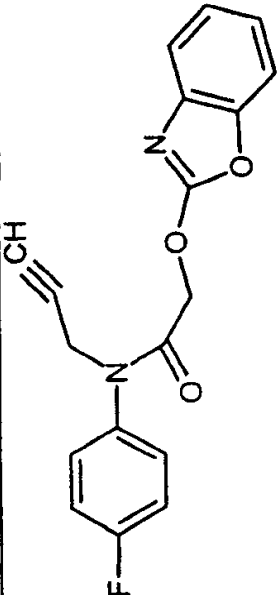
100%=完全破坏

20 在此试验中, 例如, 制备实施例 1、3、4、6、7、9 和 11 的化合物对杂草显示出强的活性, 并且它们中的一些被作物例如棉花、玉米、小麦和甜菜很好地耐受。

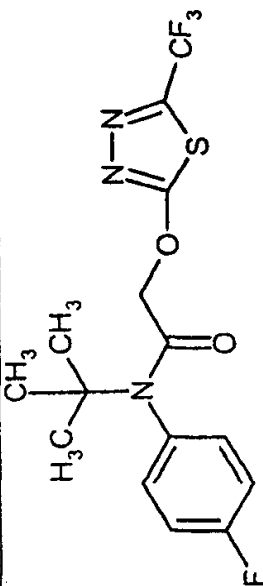
表A1: 芽前试验/温室

下列制备实施例编号 的活性化合物	施用率 (活性成分 克数/公顷)	玉米	棉花	野黍属	黑麦 草属	狗尾 草属	苋属
	500	0	0	95	100	100	100
(3)							

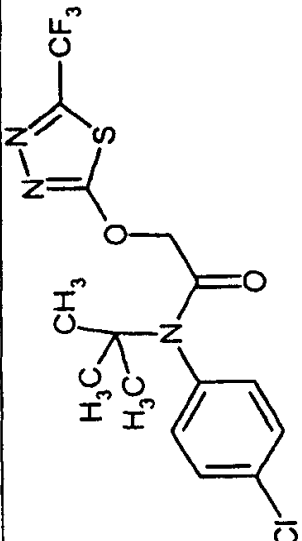
表A3: 芽前试验/温室

下列制备实施例编号 的活性化合物	施用率 (活性成分 克数/公顷)	狗尾 草属	苋属	芥属
	500	100	100	95
(6)				

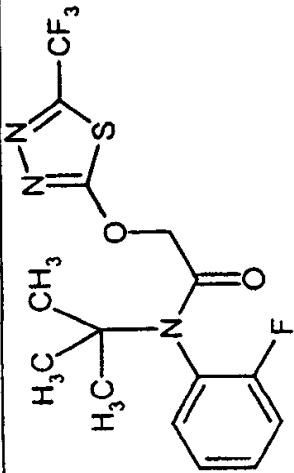
表A4: 芽前试验/温室

下列制备实施例编号 的活性化合物	施用率 (活性成分 克数/公顷)	小麦	看麦 娘属	马唐属	野黍 属	狗尾 草属	苋属
	500	0	90	100	100	100	95
(7)							

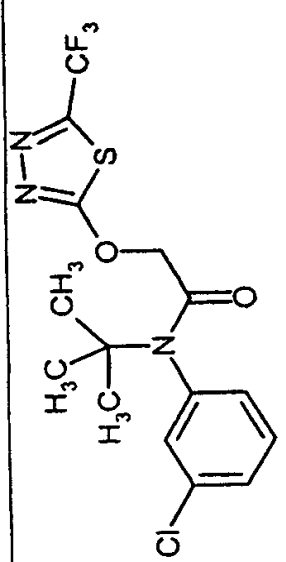
表A5: 芽前试验/温室

下列制备实施例编号 的活性化合物	施用率 (活性成分 克数/公顷)	玉米	看麦 娘属	野燕麦	稗属	狗尾 草属
	500	0	80	80	95	100
(1)						

表A6: 芽前试验/温室

下列制备实施例编号 的活性化合物	施用率 (活性成分 克数/公顷)	玉米	甜菜	看麦 娘属	稗属	狗尾 草属
						
(11)	500	0	0	80	95	90

表A7: 芽前试验/温室

下列制备实施例编号 的活性化合物	施用率 (活性成分 克数/公顷)	玉米	甜菜	稗属	狗尾 草属
	500	0	0	95	100
(9)					

实施例 B

芽后试验

溶剂: 5 份重量丙酮

乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

- 5 制备适合的活性化合物制剂时, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂混合, 将所述量的乳化剂加入, 并用水将此乳油稀释至所需浓度。

- 10 向株高 5-15 厘米的试验植物按单位面积喷雾施用一定量的所需活性化合物制剂。选择喷雾液的浓度, 使所需化合物的特定量以 1,000 升水/公顷的量施用。

三周后, 将植物的损害程度与未处理对照相比较, 定出损害%。

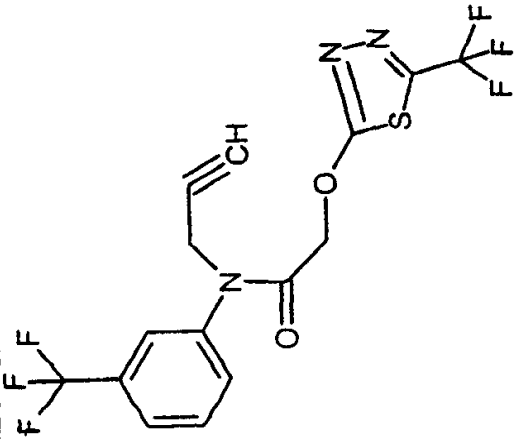
数值的含义如下:

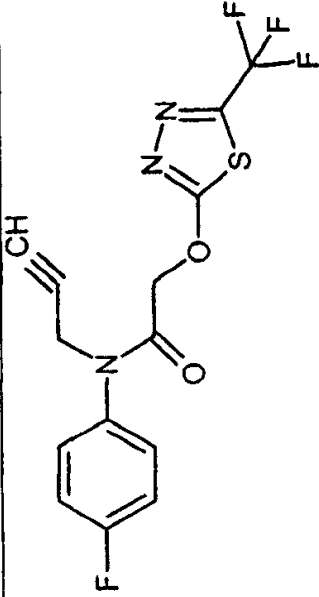
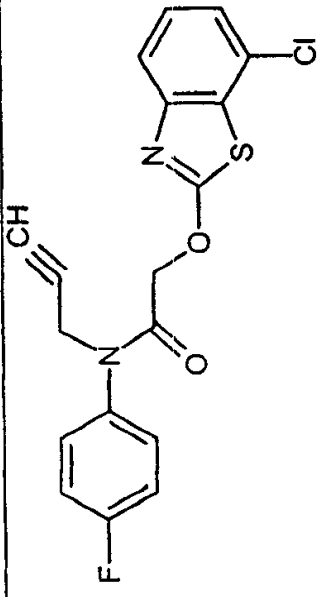
0%=无作用(与未处理相同)

100%=完全破坏

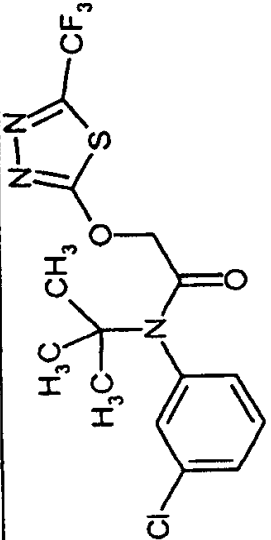
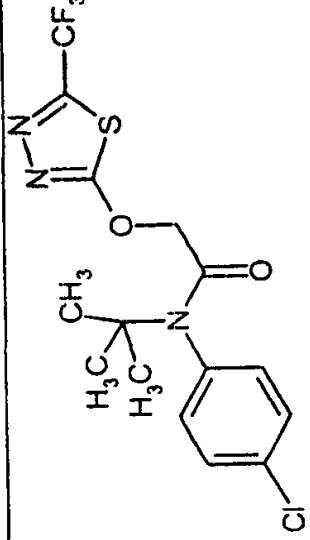
- 15 在此试验中, 制备实施例 1、2、3、4、6、7 和 9 化合物对杂草显示出强的活性。

表B1: 芽后试验/温室

下列制备实施例编号 的活性化合物	施用率 (活性成分 克数/公顷)	狗尾 草属	苋属	猪殃 殃属	芥属
					
(3)	2000	95	100	90	100

下列制备实施例编号 的活性化合物	施用率 (活性成分 克数/公顷)	狗尾 草属	苋属	猪殃 殃属	芥属
 (4)	2000	90	95	90	95
 (2)	2000	90	90	-	90

表B2: 芽后试验/温室

下列制备实施例编号 的活性化合物	施用率 (活性成分 克数/公顷)	野燕麦	狗尾 草属	猪殃 殃属	番薯属
 (9)	500	-	70	90	90
 (11)	500	80	90	90	90