

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

A01N 43/58

C07D237/28



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89107365.5

[45]授权公告日 1997 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1034467C

[22]申请日 89.9.13 [24]颁证日 97.2.1

[21]申请号 89107365.5

[30]优先权

[32]88.9.13 [33]US[31]243,895

[73]专利权人 奥 桑

地址 法国巴黎

[72]发明人 杰弗里·拉博维兹

威廉·J·吉尔福德 梁 依

劳伦斯·方 汤姆斯·G·派特森

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 吴小燕

[56]参考文献

EPA20320793

EPA2138662

USA4345934

USA4604134

USA4729782

A01N43/58

审查员 赵 霞

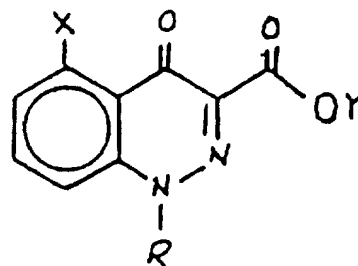
权利要求书 3 页 说明书 35 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有5-氧代或氨基取代的噌啉的花粉抑制剂组合物及其应用

[57]摘要

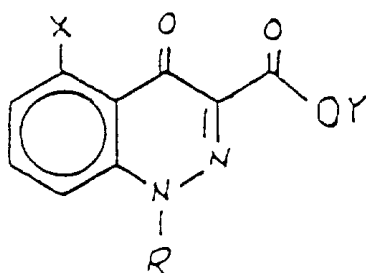
本发明提供了如下分子式的花粉抑制剂:

其中所有符号的意义均与说明书中所定义的一样,以及它们的盐。本发明还揭示了生产这些化合物和采用它们在自授花粉的植物中产生杂种种子的方法。



权 利 要 求 书

1. 一种花粉抑制剂组合物,其特征在于它含有花粉抑制有效量的下式所示化合物:



其中:X代表分子式为 OR^1 或 NR^1R^2 的基团,其中 R^1 代表用 $C_1\sim C_4$ 烷氧基、1~3个卤原子或羧基或 $C_1\sim C_4$ 烷氧基羰基随机取代的 $C_1\sim C_4$ 烷基;用1~3个卤原子随机取代的 $C_2\sim C_4$ 链烯基;或 $C_2\sim C_4$ 炔基; R^2 代表H或 CH_3 ,以当 R^1 是 CH_3 时, R^2 是 CH_3 为条件;

Y是氢、最多含有4个碳—碳双键的 $C_1\sim C_{22}$ 直链烷基或链烯基、 $C_3\sim C_6$ 支链烷基或链烯基、 $C_1\sim C_4$ 烷氧基烷基、环己基甲基、卤代 $C_1\sim C_4$ 烷基、苯基、苄基、 $-(CH_2CH_2O)_mCH_2CH_3$,其中m是1~5的整数,或 $-CH(CH_2OR^4)CH_2OR^5$ 或 $-CH_2CHOR^4CH_2OR^5$,其中 R^4 或 R^5 中一个代表最多含有4个碳—碳双键的 $C_1\sim C_{22}$ 直链烷基或链烯基羰基,另一个是H;和

R代表 $C_1\sim C_4$ 烷基、苯基、萘基、或用选自自由卤素、三卤代甲基、 $C_1\sim C_4$ 烷氧基、 $C_1\sim C_4$ 烷基和氰基所组成的组中1~3个取代基所取代的苯基或萘基;

或其农学上可接受的盐,以及农学上可接受的载体。

2. 如权利要求1所述的花粉抑制剂组合物,其特征还在于所述化合物分子式中R代表苯基或被选自自由卤素、三卤代甲基、 $C_1\sim C_4$ 烷

氧基、 $C_1\sim C_4$ 烷基和氰基所组成的组中的 1~3 个取代基所取代的苯基。

3. 如权利要求 1 所述的花粉抑制剂组合物,其特征还在于所述化合物分子式中 X 代表式 OR^1 基团。

4. 如权利要求 1 所述的花粉抑制剂组合物,其特征还在于所述化合物分子式中 Y 是-H。

5. 如权利要求 1 所述的花粉抑制剂组合物,其特征还在于所述化合物分子式中 X 是烷氧基、被烷氧基取代的烷氧基或二甲基氨基。

6. 如权利要求 1 所述的花粉抑制剂组合物,其特征还在于 R 是苯基或被选自 3',4'-二氯、3',4'-二氟、4'-甲基、4'-甲氧基、4'-三氟甲基、4'-碘代、4'-氯代、4'-氟代、4'-溴代、3'-氟代、3'-氯代、3'-三氟代甲基、2'-氟代、2'-氯代、4'-三氟甲氧基和 4'-氰基所组成的组中的取代基 X^1 所取代的苯基。

7. 如权利要求 6 所述的花粉抑制剂,其特征还在于所述化合物分子式中 X^1 是 4'-F 或 2'-F, X 是 $-OCH_3$, Y 是-H。

8. 如权利要求 6 所述的花粉抑制剂组合物,其特征还在于所述化合物分子式中 X^1 是 3',4'-二氟、X 是 $-OCH_3$, Y 是-H。

9. 如权利要求 6 所述的花粉抑制剂组合物,其特征还在于所述化合物分子式中 R 是苯基、X 是 $-OCH_2CH_2CH_3$ 或 $-OCH(CH_3)_2$ 和 Y 是 H。

10. 如权利要求 6 所述的花粉抑制剂组合物,其特征还在于所述化合物分子式中 X^1 是 4'-Cl, X 是 $-OCH_2CH_2OCH_3$, Y 是-H。

11. 如权利要求 6 所述的花粉抑制剂组合物,其特征还在于 X^1 是 4'-Cl, X 是 $-OCH(CH_3)CO_2H$ 和 Y 是-H。

12. 如权利要求 1~11 之一的组合物在禾本科植物上的应用,其特征还在于包括用所述组合物处理所述植物、生长出该植物的种子

或该植物在其中生长或将要在其中生长的介质,引起雄性不育性。

13. 如权利要求 12 所述的应用,其中所述引起雄性不育性是使雌性亲本植物的雄性花药不育化。

14. 如权利要求 13 所述的应用,其特征还包括用来自未经处理的雄性亲本的花粉给所述雌性亲本传粉,从而获得所述的杂交种种子。

15. 如权利要求 14 所述的应用,其特征还在于所述杂交种种子是来自小麦、大麦、黑麦、燕麦、黍、稻或谷物的种子。

16. 如权利要求 15 所述的应用,其特征还在于所述种子是小麦种子。

说明书

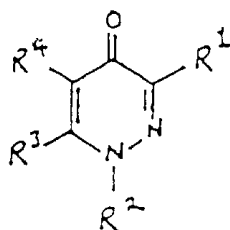
含有 5-氧代或氨基取代的 嘧啶的花粉抑制剂组合物及其应用

本发明涉及嘧啶化合物、它们的制备方法、含有这类化合物的组合物和采用这类化合物来调节植物的能育性的方法。

尽管通过杂交繁育来进行植物的遗传操作是众所周知的方法，但是自花传粉的植物的杂交种却很难产生。在一些情况下，例如对于谷物就需要很紧张的手工劳动以预防自花传粉，因为雄性和雌性花部在谷物的花梗上互相之间有一定的距离，所以，预防是可能的。但是，对于其它植物，如小麦来说，雄性和雌性植物部分被包含于同一的花内，自花传粉就难以防止。在小麦中，雄蕊在花蕾中产生花粉。然后花粉在花蕾内落至雌性柱头上。只有当该自花传粉步骤完成后，花儿才开放并释放多余的花粉。在谷物中，用机械方法防止自花传粉是实用的，而在诸如小麦的作物中则是不可能的。

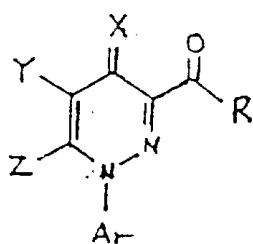
然而，通过化学方法抑制植物中花粉的形成或通过诱导植物使之产生非功能性的花粉而抑制小麦和类似的作物中自花传粉是可能的。能产生这类效应的几种化合物已经问世了。

DOS28 08 795 揭示了如下分子式的化合物：



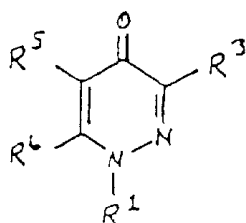
其中：R¹ 是羧基、羧酸盐或烷氧基羰基，R² 是取代的苯基，R³ 是烷基，R⁴ 是氢、烷基或卤素。这类化合物被揭示是花粉抑制剂。

公开号为 0 037 133 的欧洲专利申请揭示了下列分子式的化合物：



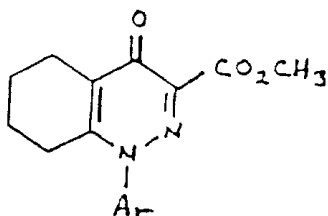
其中：X表示氧或硫，Y代表氢、卤素或烷基，Z代表烷基，Ar代表随机取代的苯基，R代表一个基团，它可以是 $\text{N R}^1\text{R}^2$ 或 $\text{O N R}^1\text{R}^2$ ，其中 R^1 可以是氢， R^2 可以是烷氧基、从羧酸或氨基甲酸衍生的酰基、或用羧酸或酯基团取代的烷基。这些化合物也被揭示为是花粉抑制剂。

公开号为0 049 971 的欧洲专利申请揭示了下列分子式的化合物：



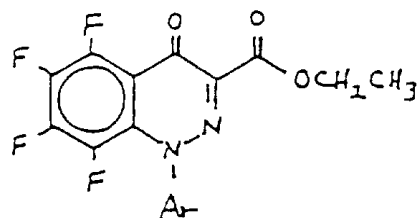
其中 R^1 可以用卤素取代的苯基， R^3 可以是羧基或羧酸的碱金属盐、烷氧基羰基、或取代的氨基甲酰基， R^5 是对 R^3 所定义的地类型的羧基衍生物， R^6 是 C_1 — C_4 烷基。这类化合物被揭示为是化学杂交剂，它通过引起雄性不育而起作用。

美国专利第4,345,934 揭示了如下分子式的化合物：



其中Ar 是4-氯苯基，并试图将该化合物用作花粉抑制剂。但是，该化合物作为杀配子剂则是无活性的。

Zh.Obshch.Khim (1967) 37: 2487 (即Chem. Abstracts, (1968), 69: 36059 中所摘录的) 揭示了如下分子式的化合物：



其中 Ar 是用卤素取代的苯基。但是，该文中所涉及的只是合成，未揭示该化合物的使用。

美国专利 4,604,134 和 4,729,782 中揭示了带有各种取代基的噻唑和将这类化合物用作为化学的花粉抑制剂。由该专利中所提出的一般分子式中包括 5-烷氧基噻唑和 5-氨基噻唑，但是，这些化合物未被强调，较佳的化合物是 5-氟代噻唑。6-二甲基氨基噻唑衍生物被作为典型的化合物列出，但是没有专门列出 5-烷氧基噻唑或 5-氨基噻唑或它们的衍生物。

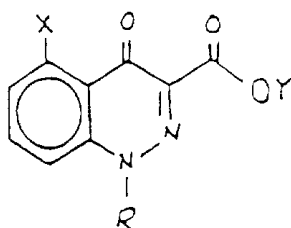
然而，至今为止很多被试验的这类化合物对于杂交种种子质量具有不利的影响或仅用稍高于产生最好的雄性植物不育性所需剂量就会损伤植物。因此，对用于产生谷类的杂交种种子的新的花粉抑制剂的进一步的需要是存在的。

于是，本发明的目的是提供具有毒性和花粉抑制作用较好平衡的化学不育剂，它可用于高产量地获得谷类作物的杂交种种子。

本发明的另一个目的是提供采用这类化合物来抑制谷类作物中花粉产生的方法。

本发明的再一个目的是提供采用本发明的新型化学不育剂来获得谷类作物杂交种种子的方法。

如下面将变得更明显的本发明的这些和其它目的可通过提供如下分子式的化学花粉抑制剂和它们的盐而达到：

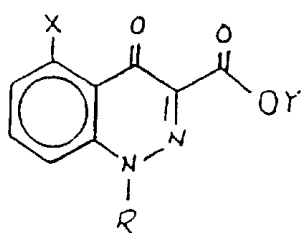


其中 X 代表分子式为 OR^1 或 NR^1R^2 的基团,其中 R^1 代表 $C_1—C_4$ 烷基(用 $C_1—C_4$ 烷氧基、1—3 个卤原子、或羧基或 $C_1—C_4$ 烷氧基羰基随机取代的)、链烯基 (用 1—3 个卤原子随机取代的)、或炔基; 代表 H 或 CH_3 ,以当 R^1 是 CH_3 时, R^2 是 CH_3 为条件。

Y 是氢, 最多含有 4 个碳-碳双键的 $C_1—C_{22}$ 直链烷基或链烯基、 $C_3—C_6$ 支链烷基或链烯基、 $C_1—C_4$ 烷氧基烷基、环己基甲基、卤代的 $C_1—C_4$ 烷基、苯基、苄基、 $-(CH_2CH_2O)_mCH_2CH_3$ (其中 m 是 1—5 的整数)、或 $-CH(CH_2OR^4)CH_2OR^5$ 或 $-CH_2CHOR^4CH_2OR^5$ [其中 R^4 或 R^5 (但非两者)代表最多含有 4 个碳-碳双键的 $C_1—C_{22}$ 直链烷基或链烯基羰基];和

R 代表 $C_1—C_4$ 烷基、苯基、萘基;或用选自自由卤素、三卤代甲基、 $C_1—C_4$ 烷氧基、 $C_1—C_4$ 烷基和氰基所组成的组中的 1—3 个取代基所取代的苯基或萘基;

本发明提供了新型的噌啉, 其中在噌啉环的 5 位上存在氧代或氨基取代基。因此, 本发明的化学花粉抑制剂包括具有如下分子的那些化合物:



其中 X 代表分子式为 OR^1 或 NR^1R^2 的基团,其中 R^1 代表 $C_1—C_4$ 烷基(用 $C_1—C_4$ 烷氧基、1—3 个卤原子,羧基或 $C_1—C_4$ 烷基羰基随机取代的)、链烯基 (用 1—3 个卤原子,尤其是氟原子所随机取代的)、或炔基; R^2 代表 H 或 CH_3 ,以当 R^1 是 CH_3 时, R^2 是 CH_3 为条件;

Y是氢，最多含有4个碳-碳双键的 C_1-C_{22} 直链烷基或链烯基、 C_3-C_6 支链烷基或链烯基、 C_1-C_4 烷氧基烷基、环己基甲基、卤代 C_1-C_4 烷基、苯基、苄基、 $-(CH_2CH_2O)_mCH_2CH_3$ (其中 m 是1—5的整数)、或 $-CH(CH_2OR^4)CH_2OR^5$ 或 $-CH_2CHOR^4CH_2OR^5$ [其中 R^4 和 R^5 (但非两者)代表最多含有4个碳-碳双键的 C_1-C_{22} 直链烷基或链烯基，其余的基团代表卤素]，和

R代表 C_1-C_4 烷基、苯基、萘基，或用选自卤素、三卤代甲基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基和氰基所组成的组中1—3个取代基所取代的苯基或萘基；

或它们的盐。

这类化合物提供平衡的活性和植物毒性，并可以较宽的剂量范围 (与已知的大多数非常相关的化合物相比较) 在不同的生长阶段施用。

尤其，现在已确定当X代表如上所定义的烷基氨基或烷氧基时，与卤素 (尤其是氟) 相对照的植物毒性的副作用是非常小的，而这则是该系列的已有的专利申请的主要目的 (尤可参考先前所讨论的美国专利4,604,134和4,729,782号)。此外，在噻啉环的5位上具有烷氧基和烷基氨基取代基的化合物也显示了较宽的有效应用范围，从而提供了有利的组合物，它们在不稳定的大田条件下不需求精确的剂量。

如上所述的并不是本发明的范围内所有化合物的唯一性能，而是比先前所描述的相应的5-氟噻啉化合物的一些性能优异得多的性能。例如，5-氟噻啉比本发明的某些相应的5-烷氧基化合物具有更高的诱导不育活性或更低的植物毒性。然而，本发明的化合物能提供所有性能之间更好的平衡。这些特性包括以相对大的剂量范围诱导不育的能力 (这是一个重要的商业参数，因为在大田条件下很难均匀地施用，并很难达到98%不育的工业标准)、好的结实 (结籽) 和低植物毒性。

在本发明的一个较佳实例中， $-CO_2Y$ 是羧基或羧酸盐。当 $-CO_2$

Y是羧酸盐时，阳离子可以是碱金属离子、碱土金属离子或过渡金属离子。阳离子也可以是铵离子或取代的铵离子。典型的碱金属离子中较佳的那些包括锂、钠和钾离子；典型的碱土金属离子包括镁、钙和钡离子；典型的过渡金属离子包括锌、锰、铁、钛和钼离子；典型的铵离子中较佳的那些包括铵离子本身和烷基取代的铵离子（尤其是链烷醇取代的铵离子）。

在其它位置上较佳的取代基是这些：即其中R代表具有选自卤素、三卤代甲基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基和氰基组成的组中0—3个取代基的苯基，较佳地苯基被一个所说的取代基所取代；还要佳的是用一个卤原子所取代，最佳为在对位上用氯取代，Y是H、Na、K，最多含有4个碳-碳双键的 C_1-C_{22} 直链烷基或链烯基、 C_1-C_4 烷氧基烷基、环己基甲基、卤代的 C_1-C_4 烷基、苯基、苄基、 $-(CH_2CH_2O)_mCH_2CH_3$ （其中m是1—5的整数）、或 $-CH(CH_2OR^4)CH_2OR^5$ 或 $-CH_2CHOR^4CH_2OR^5$ 〔其中 R^4 或 R^5 （但非两者）代表最多含有4个碳-碳双键的 C_1-C_{22} 直链烷基或链烯基〕（剩下的 R^4 或 R^5 代表卤素）；X代表分子式为 OR' 或 $NR'R^2$ 的基团，其中 R' 代表 C_1-C_4 烷基（用 C_1-C_4 烷氧基、1—3个卤原子、或羧基或 C_1-C_4 烷基羧基随机取代）、链烯基或炔基； R^2 代表H或 CH_3 ，以当 R' 是 CH_3 时， R^2 是 CH_3 为条件。

在噻啉环的3位上羧酸酯中较佳的是由脂肪醇或脂肪酸单甘油酯所形成的酯。脂肪醇的实例包括花生醇、鲸蜡醇、癸醇、月桂醇、亚麻醇、亚油醇和油醇。脂肪酸的实例包括与上述脂肪醇完全对应的脂肪酸。一般来说，脂肪酸首先和甘油反应以形成单甘油酸酯（反应发生于或是1位或是2位），所得到的单甘油酸酯与任何的游离羟基反应而形成最终的酯。其它较佳的酯包括从直链或支链 C_1-C_6 链烷醇制得的那些。

其它较佳的取代基包括这些：即 R 位苯基上的取代基是选自由 3',4'-二氯、3',4'-二氟、3'-三氟甲基、4'-氯代、4'-甲基、4'-甲氧基、4'-氰基、4'-三氟甲基、4'-碘代、4'-氟代、4'-溴代、4'-乙酰基、3'-氟代、3'-氯代、3'-三氟甲基、2'-氟代、2'-氯代和 2'-三氟甲基组成的组。在 Y 位置上，四丁铵盐和四甲基铵盐，以及包含用链烷醇取代基代替烷基取代基的那些铵盐是尤其佳的。较佳的 $-CO_2Y$ 基团是酸和酸式盐，尽管如上所述的酯也是接近较佳的。在酸式盐中，季铵盐是较佳的，因为它们能增加溶解度。X 较佳地是 $-OMe$ 、 $-OEt$ 、 $-OnPr$ 、 $-OiPr$ 、 $-OCH_2CH=CH_2$ 、 $-OiBu$ 、 $-OCH_2CH_2OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_2OCH_2CH_3$ 或 $-NMe_2$ 。

较佳的化合物是通过选择一种或多种所列出的较佳的取代基与先前所给出的通式相结合而确定。取代基的某些结合是尤其佳的。当 R 是苯基或用卤素、三卤代甲基或氰基在 4' 位或卤素在 2' 位单取代的苯基；Y 是 H、Na 或 K；X 为 $-OMe$ 、 $-OEt$ 、 $-OnPr$ 、 $-OiPr$ 、 $-OCH_2CH=CH_2$ 、 $-OiBu$ 、 $-NMe_2$ 、 $-OCH_2CH_2OCH_3$ 或 $-OCH_2CH_2OCH_2CH_3$ 时，得到较佳的组合。

本发明范围内还包括农业上可接受的具有所给出的通式的化合物的酸加成盐。典型的酸加成盐是用强酸，如盐酸、氢溴酸和硫酸所形成的那些。酸性或碱性功能团的盐，如 $-CO_2Y$ 或 $-X$ 基团也包括在本发明中。本申请的各部分中，农业上可接受的盐意指该盐对于植物的毒性或对于植物的消费者的毒性并不比从中该盐所形成的母体化合物大多少。

本发明的典型的化合物包括下列这些：

1-苯基-1,4-二氢-4-氧-5-甲氧基噻啉-3-羧酸

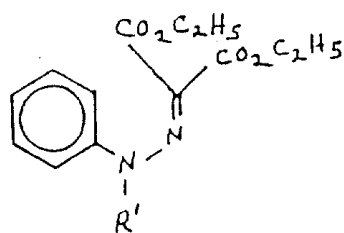
1-(4'-氯苯基)-1,4-二氢-4-氧-5-(1''-羧基羟乙基)噻啉-3-

羧酸

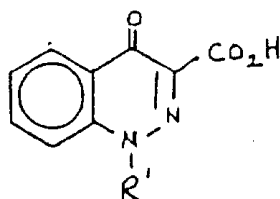
1-(4'-氯苯基)-1,4-二氢-4-氧-5-乙氧基噻啉-3-羧酸
1-苯基-1,4-二氢-4-氧-5-(2"-甲氧基乙氧基)噻啉-3-羧酸
1-(4'-氯苯基)-1,4-二氢-4-氧-5-正丙基氧代噻啉-3-羧酸
1-(4'-三氟甲基)-1,4-二氢-4-氧-5-二甲基氨基噻啉-3-羧酸
1-(3',4'-二氯苯基)-1,4-二氢-4-氧-5-甲氧基噻啉-3-羧酸
1-(4'-氰基苯基)-1,4-二氢-4-氧-5'-(2"-丙烯基氧基)-噻啉-3-羧酸

1-(4'-氯苯基)-1,4'-二氢-4-氧-5-异丁氧基噻啉-3-羧酸
1-(3'-氯苯基)-1,4-二氢-4-氧-5-二甲基氨基噻啉-3-羧酸
1-(4'-三氟甲基苯基)-1,4-二氢-4-氧-5-甲氧基噻啉-3-羧酸
以及上述每一种化合物的铵、钠、钾和锂的羧酸盐和上面所列出的每一种化合物的酸加成盐。羧酸盐是指在C-3位具有羧酸基团的盐。酸加成盐是指通过环或侧链氮的质子化作用而形成的盐。

本发明的化合物可以根据已知的用于制备类似的化合物的方法而合成或可以通过对已知的哒嗪酮或噻啉的合成修饰而获得。例如，几种合成噻啉的方法在“Condensed Pyridazines Including Cinnolines and Pathalazines”，R. N. Castle, ed. John Wiley and Sons, N. Y. 1973, 1—321页中有所描述，该文在此列为参考文献。例如，一种合适的方法包括将如下分子式的易于得到的二苯胂的二乙基二羟丙二酸盐：

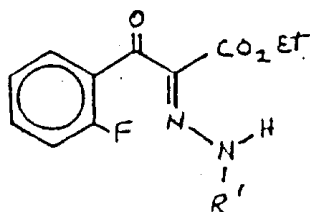


(其中 R' 代表先前所列出的取代的苯基) 和乙醇碱反应而得到二羧酸。采用合适的作用剂, 如亚硫酸二氯将该酸转化成二酰基氯。然后将酰基氯经历 Friedel - Crafts (弗瑞德- 克来福特) 酰化反应, 例如在约 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在 TiCl_4 存在下, 于硝基苯中进行。得到具有下列分子式的产物:



其中 R' 的定义与先前所给出的相同。尽管为了简单起见, 该反应采用未取代的苯基, 但其它的芳族环或取代基 (例如在初始的 5 位上的取代基) 也可以存在, 尽管为了使 Friedel - Crafts 反应可以发生, 二苯腈的至少一个邻位必须是自由的。会干扰环形成反应的基团可以以“保护”的形式存在 (如随后被转化成胺的酰氨基) 或它们可以稍后加入 (如在苯环的卤化作用时加入) 或它们可以通过转化在合成中所存在的合适的基团而制得 (例如, 上述氨基可被重氮化和转化成许多不同的官能团)。

用于合成本发明的化合物的其它通用的合成方法在 Synthesis, P 52—53 (1983) 中有所描述, 该文在此也列为参考文献。在该反应顺序中, 关键步骤是下列分子式的中间体的缩合:



其中 R 与先前所定义的含义相同, F 可以任意地为硝基, 而非氟。同样为简单起见, 该反应所显示的是为形成未取代的噌啉。

然后,可以通过已知的方法将上述 3-羧基噻啉转化为本发明的其它化合物。例如,羧酸基团可以转化为羧酸盐,或被保护的氨基,可以被去保护、重氮化和转化为不同的官能团。

这些反应和能够修饰最初形成的环化化合物的其它反应的各种修改可以用于获得本发明的各种化合物,例如在四篇先前所提出的专利(US.4, 345, 934、DOS2808795、EP37133 和 EP49971)中所揭示的,它们在此被列为参考文献。

采用诸如上述方法的一些技术,已经合成了一系列化合物,并采用下面实例 2 和 3 中的方法对这些化合物中的一部分进行了诱导雄性不育的能力的测试。典型的化合物列于下面表 1 中。一部分这类化合物在后面的实验数据中是呈盐的形成的(既然它们在所描述的实验中确实是以盐的形式被施用的)。比较化合物列于表 1A 中。

本发明的化合物可用作禾本科作物,如小麦、大麦、玉米、稻、高粱、黍、燕麦、黑麦、triticale、饲料作物等的化学杂交剂。其中,对于小麦的处理是较佳的。取决于处理时植物的生长期,将获得不同的作物生长调节效应。本发明的化合物诱导选择的雄性不育性,而不会同时诱导不能接受的雌性不育性。约 30%的雌性不育性通常是能接受的,尽管当该方法被商业化应用时,此水平可能不相同,这取决于 F1 种子生产的经济性。如这里所采用的,术语雄性不育性包括由于雄性花部缺乏、不育花粉的形成和能产生正常的花粉但在功能上不能引起传粉的雄性花部所引起的不育性。当本发明的化合物的雄性不育性是通过不能接受水平的雌性不育性或植物毒性来完成时,化合物仍能最小限度地可用于麦角的生产,例如在公开号为 2400832 的法国专利申请中所描述的,该申请在此被列为参考文献。当本发明的化合物用于杂交时,它们以足以产生雄性不育性的效应而不产生不能接受的植物毒性反应或其它不希望的副反应的量而被使用。本发明的化

合物通常以 0.025 — 20.0 磅/ 英亩，较佳为 0.125 — 10.0 磅/ 英亩的剂量施用。所使用的量取决于植物类型和施用方法，如该领域的技术人员所熟知的，如果不知道的话，则可通过简单的实验来确定。

尽管任何杂交方法均可使用，下面的方法通常是足够有效的。将两种欲杂交的亲本系种植成交替的区、行或行组的形式。为了使该亲本雄性不育，雌性亲本用本发明的化合物进行处理。然后通过人为干扰方法或较佳地通过自然过程(如风媒传粉)的方法将来自雄性(未经处理的)亲本的花粉传授于雌性亲本上。由雌性亲本所产生的种子是 F-1 杂交种，然后采用常用的技术收集种子。

在前述的杂交技术中或换言之诱导雄性不育性时施用本发明的化合物的一种方法是直接施加于植物叶面。当采用该方法并将化合物施用于开花初期和成熟分裂初期时，可以得到选择性很高的雄性不育性。本发明的化合物也可以直接施用于种子以引起雄性不育性，从而可将种子浸入含有活性成份的液体配方中。也可以用含有本发明的化合物的溶液或悬浮液喷洒种子。通常，种子的处理为每 100 磅种子用 1/4 — 10 磅本发明的化合物。当施用于作物生长的介质，如土壤或稻田里的水表面时，本发明的化合物也是有效的。

本发明的化合物可以作为杂交物质与其它植物调节剂一起，例如以这些化合物的混合物形式供使用。可以采用的植物调节剂的实例包括植物生长素、赤霉素、释放出乙烯的物质(如乙烯利)、吡啶酮、细胞分裂素、顺丁烯二酰肼、碳酸、2,2-二甲基酰肼、胆碱(及其盐)、(2-氯乙基)三甲基氯化铵、三碘苯甲酸、三丁基 2,4-二氯苯-氯化苄、聚 N-乙烯基-2-吡唑烷酮、三(二甲基氨基乙基)磷酸盐和这些化合物的盐以及 N-二甲基氨基-1,2,3,6-四氢-邻苯二酰胺和它们的盐。含有一种或多种本发明的化合物与一种或多种具有植物调节活性的不同的化合物按 1 : 99—99 : 1 比例的组合物可以被制备。同样，本

发明的化合物也可以制备成可用于其它农业目的，如除草剂、杀真菌剂、杀虫剂和杀植物细菌剂的组合物。

本发明的化合物可以本身或者结合其它植物生长调节剂而应用于植物。包含本发明的化合物及任何其它活性成分的组合物可以用农学上合适的载体稀释之，此载体为本身对植物无明显作用，但加入后能使活性成分更易作用于植物的任何物质。载体包括液体或固体，从而，本发明的组合物可以是固体或液体配方。例如，这些混合物可以粉剂、乳油、撒粉剂、丸剂、烟雾剂及溶液剂形式供使用。在各种各样剂型中，都可加入表面活性剂来增加对活性化合物的吸收。特别对于涉及叶面施药的方法尤其优先考虑的是利用能有助于活性物质作用的试剂，如分散剂和洗涤剂。

本发明的化合物能被溶解于任何合适的溶剂。可以用的溶剂举例来说包括水、醇类、酮类、芳香烃、卤代烃、二甲基甲酰胺、二氧杂环己烷及二甲亚砷。这些溶剂的混合物也可以使用。按活性成分的重量计算，这些溶液的浓度可为约 2—98%，优先选用的范围按重量计算是在大约 20% 到大约 75%。

为生产乳油，将本发明的化合物溶解于一种有机溶剂中，如苯、甲苯、二甲苯、甲基化萘、玉米油、松油、邻二氯苯、异佛尔酮、环己烷或油酸甲酯，或者这些溶剂的混合物，并且加入一种可使之分散于水相的乳化物质。合适的乳化剂包括烷基酚的环氧乙烷衍生物，或长链醇、硫醇、羧酸和活性胺，尤其是高分子量醇类。溶剂可溶解的硫酸盐或磺酸盐，如烷基苯磺酸碱土金属盐或铵盐，以及具有表面活性性能的脂肪族醇硫酸钠盐，可单独或者和环氧乙烷反应产物结合一起被用作乳化剂。自由流动的乳剂浓缩物的配方类似于乳油，除以上所描述的化合物外，还包含水以及稳定剂，例如水溶性纤维素衍生物，或者聚丙烯酸的水溶性盐。在乳油中活性成分的浓度的重量

百分比一般是约10—60%，而在自由流动的乳剂浓缩物中重量百分比一般是约10—60%，或有时高达75%。

在制备包含本发明的化合物的一种粉剂时，活性成分通常是和细碎的固体，例如粘土、有机硅酸盐或碳酸盐，或硅胶以及能使结果所得材料结合在一起的一种试剂进行混合。在这种粉剂中活性成分的浓度保持在按重量计算一般为约20—98%，更优选的为在40—75%之间。分散物质存在的量按重量计算一般可占整个粉剂的大约0.5—3%。可加入一种试剂来控制水的吸收，如果加入的话，其量按重量计算，一般占整个粉剂的大约0.1—5%。

制备撒粉剂可通过使活性成分与细碎的惰性固体混合的方法，惰性固体可以是有机或无机性质。适合这个目的的材料包括面粉、淀粉、硅藻土、硅酸盐、碳酸盐及粘土。一种生产撒粉剂的令人满意的方法涉及使可湿性粉剂与细碎的载体一起进行碾碎。一种包含大约20—80%的活性成分的撒粉剂浓缩物是根据已知方法生产的，然后经稀释以形成含本发明的化合物的最终浓度占撒粉剂重量的大约1—10%。

可根据任何已知方法制备颗粒剂型，例如可将活性成分渗透入固体材料中，如微粒漂白土、蛭石、玉米粉、种子皮如谷壳，或其它材料。在自由流动的有机溶剂中含一种或多种本发明的化合物的溶液剂可以施加于颗粒固体，或者与其混合，然后蒸发掉溶剂。颗粒材料并不局限于特定的尺寸。但是，有效的尺寸是从16目到60目（美国标准筛目大小）。活性成分一般占颗粒剂型的大约2—15%（重量）。

本发明的化合物的盐类可制备成含水溶液剂，并且以这种形式施用。盐类典型地占溶液剂的约0.05—50%（重量），优选的是约0.1—10%（重量）。无论怎样，这些溶液剂在使用前都可以再加水稀释。在有些情况下，可以在溶液中加入另一种试剂来增强活性物质的活力，如丙三醇、甲基乙基纤维素、羟乙基纤维素、聚氧乙烯山梨糖醇一油

酸、聚丙二醇、聚丙烯酸、聚乙烯丙二酸钠，或者聚环氧乙烷。附加物一般占溶液剂的大约0.5—2%（重量）。在任何情况下，各种各样的溶液剂还可包含农业上合适的表面活性剂。

本发明的化合物可按照已知方法进行施用，例如以液压喷雾、气压喷雾或撒粉剂形式。对于涉及小容积施药的方法一般是利用该化合物的溶液剂，所用的容积及所施用的比率取决于各种各样的因素，它们随所用的方法而改变，如施用方法的特效类型，活性成分施加时植物的生长期，以及本技术领域技术人员所公知的或者可由简单实验容易确定的其它因素。

现已总体上描述了本发明，参照某些具体实施例可使本发明更易被人了解，这些实施例包含在此仅为了形象说明目的，而不是用来限制本发明，或者任何它的具体化，除非另有规定。

实施例一：1-(4'-氯苯基)-1,4-二氢-4-氧-5-氟代噻啉-3-羧酸的合成

采用威尔兰格和斯克尔尼克 (Wierenga and skulnick) (J. Org. Chem. (1979) 44: 310) 的通用方法，含有2mg 2,2'-联吡啶的3.0g (22.6mmol) 丙二酸一乙酯在40ml无水THF中的溶液，在-75℃下，在正己烷中，用29.2ml 1.5M丁基锂(45.28mmol)处理，温度保持低于-60℃。可允许温度达-5℃，然后再度降到-70℃，此时，当温度保持在或低于-60℃时，加入11.32mmol 2,6-二氟代苯甲酰氯（在15ml无水THF中）。允许混合物在连续搅拌下达室温超过2小时。在用乙醚稀释及40ml 1N HCl处理后，汇集成的混合物在正常情况下在有机残余物蒸馏后，产生6.9g (67%)产物，沸点117—119℃/1 mmHg。

含有0.51mol 乙酸钾的38.8g (0.17mol) 乙酸苯酰在含水甲醇中的溶液用P-氯苯基氯化重氮物（由0.18mol P-氯苯胺衍生的）水

溶液在10—15℃处理。反应沉淀物在含水甲醇中重结晶，真空干燥过夜，然后溶解于300ml 无水DMF中。向此溶液中，加入11.0g 无水碳酸钾和50mg 18-冠醚-6。混合物在搅拌下加热到100℃达1小时。反应混合物经冷却，用水稀释，收集沉淀物，并干燥，产生39g 所希求的噻啉羧酸乙酯，熔点158—160℃。在室温下，在含有1当量的氢氧化钾的乙醇中，通过对反应沉淀物皂化、酸化及过滤得到所需酸，熔点246—247℃。

实施例 1A：从5-卤代前体合成5-烷氧基噻啉的一般步骤

向根据实施例1的步骤制备的1当量5-卤代前体（在二氧杂环己烷溶液中），加入含所需醇钾对二氧杂环己烷中的溶液。在室温下，于惰性气氛中，搅拌混合物，并象反应更迟缓的例子那样温和加热。反应过程由高压液相色谱仪（HPLC）监视。当反应完成后，调节pH到pH4，用水稀释混合物，过滤沉淀产物得到所需5-烷氧基衍生物（产率通常超过90%）。

实施例 1B：从5-卤代噻啉前体制备5-烷基氨基噻啉的一般步骤

在起始5-氟-4-氧代噻啉-3-羧酸前体（在含水二氧杂环己烷中）的溶液或悬浮液中加入所需的烷基胺或二烷基胺（10当量）。混合物回流加热过夜。此反应由HPLC跟踪，完成后，混合物用二倍体积的冷水稀释。在pH调到等电点后，产物沉淀下来，过滤收集，用水洗涤，然后干燥。

实施例 1C：1-(4'-氟苯基)-1,4-二氢-4-氧-5-甲氧基噻啉-3-羧酸的合成

在含1.4g对应的5-氟代化合物和60ml无水二氧杂环己烷的溶液中加入13mmol甲醇钾在二氧杂环己烷中的溶液。沉淀物形成，并通过加入10ml甲醇使之溶解。此甲醇的混合物在室温下搅拌2天，随后在70℃加热6小时。

当 HPLC 分析表示反应完成时，减压蒸馏去除溶剂。在 1 N 冷盐酸中搅拌残余物，用水稀释，过滤收集到 1.45g(产率 99%)产物。

实施例 2: 生物活性

对小麦品种 Yecora Rojo 进行花粉抑制作用的生物测定。这是在加利福尼亚州大面积生长的高分蘖小麦。播撒种子使得在每个 6 英寸盆中长 4 棵植株，植株在温室中培养，直到由下列结果表所指示的阶段，外观同小穗的发育情况结合起来判断以避免搞错减数分裂的开始。小穗在各种不同发育阶段被去除，花药从最成熟的小花上去除(它一般约在小穗中央出现)。花药在乙酰胭脂红或 propeo-carmin 中进行粉碎以估计花粉发育期。用细胞学检查来估计施药的最佳时间。化合物以在水中、在水/丙酮中(5—50% 丙酮)的溶液剂或以含水乳剂形式施用。在任何一种情况下，都以 1% 粹通(Triton)X-100 或 0.2% Ag-98 作为湿润剂，用试验溶液喷雾在植物上，然后安排使对照植株散开在处理过的植株中。在出现头状花序时用袋套住和用籽苗作为不育性诱导的量度。所包括的作为对比的化合物(前用字母 C 来区别)为本发明范围外的化合物。

采用以上描述的一般步骤，筛查了在表 2 中所示的本发明的化合物及参比化合物的花粉抑制活性。实施例三 花粉抑制作用的大田试验

于南北方向种植 7 畦样地，播种比率是 90 磅/英亩(十月下旬)。父本与母本样地为 1.5 M×4.8 M，种植成 1—1 剂量。肥料调理剂由种植时的 35 磅/英亩的氮(16-20-0)，后继之春季单一施用 100 磅/英亩的氮(尿素)而构成。在早春施用 2.5 磅/英亩的敌草隆 Karmex(芽前)和桶混的 3 品脱/英亩加 1/3 盎司/英亩的 Glean 以控制杂草生长。在两个生长期(第一期=1.5cm，第二期=2.5cm 处理时穗状花序长度)用“kewis”闭式小区喷雾器来进行化学杂交剂

(CHA)的施药。喷雾器罩末端装有升降挡板以保护邻近的母本样地。用 8 个 T-喷嘴(Twin Fan Nozzles)以 30 磅/平方英寸压力喷出 CHA, 释放容量为 600 升/公顷。

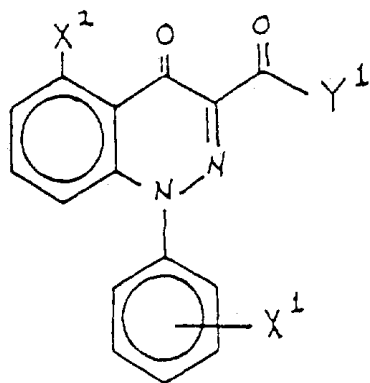
对小麦施用本发明的化合物及参比化合物的结果如表 3 所示。

在此说明书中提到的所有出版物及专利申请代表本发明所属领域技术人员的一般水平。所有的在此列入参考资料的出版物及专利申请, 达到的程度如同每一出版物或专利申请在列入参考资料中特别地及各别地所指明那样。

在充分描述本发明后, 对本技术领域的一般技术人员来讲, 很明显地可做许多变动及修改, 而并不违背所附权利要求的宗旨和范围。

表 1

本发明的合成的化合物



化合物	X ¹	X ²	Y ¹
1	4'-Cl	OCH ₃	OCH ₃
2	4'-Cl	OCH ₃	OH
3	2'-F	OCH ₃	OCH ₃
4	2'-F	OCH ₃	OH
5	4'-CF ₃	OCH ₃	OCH ₃
6	4'-CF ₃	OCH ₃	OH
7	4'-CF ₃	N(CH ₃) ₂	OH
8	2', 3'-二氟	OCH ₃	OH
9	3', 4'-二氟	OCH ₃	OH
10	2'-F, 4'-Cl	OCH ₃	OH
11	2'-Cl	OCH ₃	OH
12	2', 4'-二氯	OCH ₃	OH
13	4'-Cl	N(CH ₃) ₂	OH
14	4'-Cl	OCH ₂ CH ₃	OH
15	4'-Cl	OiPr	OH
16	4'-F	OCH ₃	OH
17	4'-F	OCH ₂ CH ₃	OH
18	4'-F	OiPr	OH
19	4'-OCF ₃	OCH ₃	OH
20	2'-F, 4'-Cl	OCH ₃	OH

表 1 (续)

本发明的合成的化合物

化合物	X ¹	X ²	Y ¹
21	4'-CN	OCH ₃	OH
22	4'-CONH ₂	OCH ₃	OH
23	2',4'-二氟	OCH ₃	OH
24	4'-Cl	O-nPr	OH
25	4'-F	O-nPr	OH
26	2',4',6'-三氟	OCH ₃	OH
27	3'-F,4'-Cl	OCH ₃	OH
28	3',4'-二氯	OCH ₃	OH
29	3'-F	OCH ₃	OH
30	2',5'-二氟	OCH ₃	OH
31	3',4'-二氟	OCH ₂ CH ₃	OH
32	3',4'-二氟	OCH(CH ₃) ₂	OH
33	2',3'-二氟	OCH ₂ CH ₃	OH
34	2',3'-二氟	OCH(CH ₃) ₂	OH
35	2',6'-二氟	OCH ₃	OH
36	2',6'-二氟	OCH ₂ CH ₃	OH
37	2',6'-二氟	OCH(CH ₃) ₂	OH
38	2'-F,4'-Cl	OCH ₂ CH ₃	OH
39	2'-Cl,4'-F	OCH(CH ₃) ₂	OH
40	3'-Cl,4'-F	OCH ₂ CH ₃	OH
41	3'-Cl,4'-F	OCH ₃	OH
42	4'-Cl	O-n-C ₄ H ₉	OH
43	4'-F	O-n-C ₄ H ₉	OH
44	2'-Cl,4'-F	OCH ₂ CH ₃	OH
45	2'-Cl,4'-F	OCH(CH ₃) ₂	OH
46	3'-Cl,4'-F	OCH(CH ₃) ₂	OH

表 1 (续)

本发明的合成的化合物

化合物	X ¹	X ²	Y ¹
47	2', 4'-二氟	OCH(CH ₃) ₂	OH
48	2', 4'-二氟	OCH ₂ CH ₃	OH
49	2'-CN	OCH ₃	OH
50	2'-CF ₃	OCH ₃	OH
51	3'-CN	OCH ₃	OH
52	4'-CF ₃	OCH ₂ CH ₃	OH
53	4'-CF ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	OH
54	4'-OCF ₃	O-CH(CH ₃) ₂	OH
55	4'-CF ₃	OCH(CH ₃) ₂	OH
56	4'-Cl	OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	OH
57	4'-F	OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	OH
58	4'-CF ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH
59	4'-OCF ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH
60	4'-CN	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	OH
61	3'-F, 4'-Cl	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	OH
62	3'-CN	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	OH
63	2'-CF ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	OH
64	4'-CN	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH
65	2'-CF ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH
66	4'-CN	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH
67	4'-CN	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
68	4'-CF ₃	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
69	4'-Cl	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
70	4'-F	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
71	4'-OCF ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	OH

表 1 (续)

本发明的合成的化合物

化合物	X ¹	X ²	Y ¹
72	4'-OCF ₃	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	OH
73	4'-Cl	OCH ₂ CF ₃	OH
74	4'-F	OCH ₂ CF ₃	OH
75	2'-4'-二氟	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	OH
76	2'-F	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	OH
77	4'-Cl	N(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)	OH
78	2'-4'-二氟	N(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)	OH
79	4'-Cl	HN-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	OH
80	4'-Cl	OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	OH
81	-	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	OH
82	4'-F	N(CH ₃) ₂	OH
83	4'-CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	OH
84	-	OCH ₂ CH=CH ₂	OH
85	-	OCH ₃	OH

表 1 A

合成的比较化合物

化合物	X ¹	X ²	Y ¹
C1	4'-F	F	N-Asp
C2	2', 4', 6'-三氟	F	OH
C3	4'-OCF ₃	Cl	OH
C4	2'-CN	F	OH
C5	3'-CN	F	OH
C6	4'-F	O苯基	OH
C7	4'-F	OCOCH ₃	OH
C8	4'-Cl	OC ₈ H ₁₇	OH
C9	4'-Cl	O-n-C ₅ H ₁₁	OH
C10	3', 4'-二氟	F	OH
C11	2'-CF ₃	F	OH
C12	2', 4'-二氯	F	OH
C13	4'-CF ₃	Cl	OCH ₂ CH ₃
C14	4'-Cl	H	CH ₃
C15	4'-CO ₂ H	F	OH
C16	3'-F, 4'-CH ₃	F	OH
C17	2'-Cl, 4'-F	F	OH
C18	2', 6'-二氟	F	OH
C19	2', 3'-二氟	F	OH
C20	4'-Cl	F	NHCH ₂ COOH
C21	2'-CH ₃ , 4'-Cl	F	OH
C22	4'-OCF ₃	F	OH
C23	4'-Cl	Cl	OH

表 1 A (续)

合成的比较化合物

化合物	X ¹	X ²	Y ¹
C24	3'-Cl, 4'-F	F	OH
C25	2', 4'-二氟	F	OH
C26	4'-CN	F	OH
C27	2'-Cl	F	OH
C28	4'-Cl	N(CH ₂ CH ₃) ₂	OH
C29	4'-CF ₃	F	OH

表 2

试验化合物及温室生物测定结果

化合物	处理时穗状花序 的长度(cm)	施用剂量(kg/ha)	植物毒性估定*	不育性估定**
2	1.7	0.038	0	-
		0.075	0	-
		0.150	0	-
		0.300	0	+
		0.600	0	++
6	3.0	0.075	--	++
		0.150	--	++
		0.300	--	++
9	1.7	0.038	0	-
		0.075	0	-
		0.150	0	+
		0.300	0	++
		0.600	0	++
14	1.7	0.006	0	-
		0.013	0	+
		0.025	1	++
		0.050	2	++
		0.100	2	++
15	1.7	0.006	0	-
		0.013	1	++
		0.025	2	++
		0.050	2	++
		0.100	2	++
16	1.7	0.038	0	-
		0.075	0	+
		0.150	0	+
		0.300	0	++
		0.600	0	++

* 植物毒性基于目视估定

(0 = 无, 1 = 温和, 2 = 严重, -- = 未估定)

**不育性评分基于目视估定

(- = 无污性, + = 部分不育性 ++ = 高度不育性)

表 2 (续)

试验化合物及温室生物测定结果

化合物	处理时穗状花序 的长度(cm)	施用剂量(kg/ha)	植物毒性估定*	不育性估定**
17	1.7	0.005	0	-
		0.010	0	-
		0.020	0	++
		0.040	1	++
		0.080	2	++
18	1.7	0.005	0	-
		0.010	0	-
		0.020	0	+
		0.040	0	++
		0.080	2	++
19	2.2	0.025	--	+
		0.050	--	+
		0.100	--	++
		0.200	--	++
		0.400	--	++
20	3.2	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	++
		0.400	0	++
21	3.2	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	+
		0.400	0	++
22	3.2	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-
		0.400	0	-

* 植物毒性基于目视估定

(0 = 无, 1 = 温和, 2 = 严重, -- = 未估定)

**不育性评分基于目视估定

(- = 无污性, + = 部分不育性 ++ = 高度不育性)

表 2 (续)

试验化合物及温室生物测定结果

化合物	处理时穗状花序 的长度(cm)	施用剂量(kg/ha)	植物毒性估定*	不育性估定**
23	3.2	0.075	0	+
		0.150	0	++
		0.300	0	++
		0.600	0	++
24	1.7	0.025	0	+
		0.050	0	++
		0.100	0	++
		0.200	0	++
		0.400	0	++
25	1.7	0.025	0	-
		0.050	0	+
		0.100	0	++
		0.200	1	++
		0.400	1	++
26	1.4	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-
		0.400	0	-
27	1.4	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-
		0.400	0	-
28	1.4	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-
		0.400	0	-

* 植物毒性基于目视估定

(0 = 无, 1 = 温和, 2 = 严重, -- = 未估定)

**不育性评分基于目视估定

(- = 无污性, + = 部分不育性 ++ = 高度不育性)

表 2 (续)

试验化合物及温室生物测定结果

化合物	处理时穗状花序 的长度(cm)	施用剂量(kg/ha)	植物毒性估定*	不育性估定**
29	1.5	0.050	0	-
		0.100	0	+
		0.200	0	++
		0.400	0	++
30	1.5	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-
		0.400	0	-
31	1.7	0.013	0	-
		0.025	1	+
		0.050	2	++
		0.100	2	++
		0.200	2	++
32	1.7	0.013	0	-
		0.025	0	+
		0.050	1	++
		0.100	2	++
		0.200	2	++
33	1.5	0.013	1	++
		0.025	1	++
		0.050	2	++
		0.100	2	++
34	1.5	0.013	0	++
		0.025	1	++
		0.050	2	++
		0.100	2	++

* 植物毒性基于目视估定

(0 = 无, 1 = 温和, 2 = 严重, -- = 未估定)

**不育性评分基于目视估定

(- = 无污性, + = 部分不育性 ++ = 高度不育性)

表 2 (续)

试验化合物及温室生物测定结果

化合物	处理时穗状花序 的长度(cm)	施用剂量(kg/ha)	植物毒性估定*	不育性估定**
35	1.5	0.025	0	++
		0.050	1	++
		0.100	2	++
		0.200	2	++
36	1.5	0.013	0	-
		0.025	0	-
		0.050	0	-
		0.100	1	+
37	1.5	0.013	0	-
		0.025	0	++
		0.050	1	++
		0.100	2	++
38	1.5	0.025	1	++
		0.050	2	++
		0.100	2	++
		0.200	2	++
39	1.5	0.025	1	++
		0.050	2	++
		0.100	2	++
		0.200	2	++
40	1.0	0.025	0	-
		0.050	0	+
		0.100	1	++
		0.200	1	++

* 植物毒性基于目视估定

(0 = 无, 1 = 温和, 2 = 严重, -- = 未估定)

**不育性评分基于目视估定

(- = 无污性, + = 部分不育性 ++ = 高度不育性)

表 2 (续) 试验化合物及温室生物测定结果

化合物	处理时穗状花序 的长度(cm)	施用剂量(kg/ha)	植物毒性估定*	不育性估定**
41	1.7	0.050	0	-
		0.100	0	+
		0.200	0	++
		0.400	0	++
42	1.5	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-
		0.400	0	-
43	1.5	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-
		0.400	0	-
44	1.5	0.025	0	-
		0.050	0	++
		0.100	1	++
		0.200	2	++
45	1.5	0.025	0	-
		0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	++
46	1.7	0.025	0	-
		0.050	0	+
		0.100	0	++
		0.200	1	++

* 植物毒性基于目视估定

(0 = 无, 1 = 温和, 2 = 严重, -- = 未估定)

**不育性评分基于目视估定

(- = 无污性, + = 部分不育性 ++ = 高度不育性)

表 2 (续)

试验化合物及温室生物测定结果

化合物	处理时穗状花序 的长度(cm)	施用剂量(kg/ha)	植物毒性估定*	不育性估定**
47	1.1	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-
		0.400	0	+
48	1.7	0.025	0	++
		0.050	1	++
		0.100	2	++
		0.200	2	++
49	1.8	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	1	++
		0.400	2	++
50	1.8	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-
		0.400	0	-
52	1.8	0.050	1	++
		0.100	2	++
		0.200	2	++
		0.400	2	++

* 植物毒性基于目视估定

(0 = 无, 1 = 温和, 2 = 严重, -- = 未估定)

**不育性评分基于目视估定

(- = 无污性, + = 部分不育性 ++ = 高度不育性)

表 2 (续) 试验化合物及温室生物测定结果

化合物	处理时穗状花序 的长度(cm)	施用剂量(kg/ha)	植物毒性估定*	不育性估定**
53	1.8	0.050	0	+
		0.100	0	++
		0.200	0	++
		0.400	1	++
54	1.8	0.025	2	++
		0.050	2	++
		0.100	2	++
		0.200	2	++
55	1.8	0.050	2	++
		0.100	2	++
		0.200	2	++
		0.400	2	++
56	1.8	0.050	0	++
		0.100	0	++
		0.200	0	++
		0.400	1	++
57	1.5	0.050	0	+
		0.100	1	++
		0.200	2	++
		0.400	2	++
58	1.5	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-
		0.400	0	-

* 植物毒性基于目视估定

(0 = 无, 1 = 温和, 2 = 严重, -- = 未估定)

**不育性评分基于目视估定

(- = 无污性, + = 部分不育性 ++ = 高度不育性)

表 2 (续)

试验化合物及温室生物测定结果

化合物	处理时穗状花序 的长度(cm)	施用剂量(kg/ha)	植物毒性估定*	不育性估定**
59	1.5	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-
		0.400	0	-
60	1.8	0.050	0	++
		0.100	0	++
		0.200	1	++
		0.400	2	++
61	1.8	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-
		0.400	0	-
62	1.5	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-
		0.400	0	-
69	1.8	0.050	--	-
		0.100	0	-
		0.200	0	++
		0.400	0	++
70	1.8	0.050	0	-
		0.100	0	+
		0.200	0	++
		0.400	0	++

* 植物毒性基于目视估定

(0 = 无, 1 = 温和, 2 = 严重, -- = 未估定)

**不育性评分基于目视估定

(- = 无污性, + = 部分不育性, ++ = 高度不育性)

表 2 (续)

试验化合物及温室生物测定结果

化合物	处理时穗状花序 的长度(cm)	施用剂量(kg/ha)	植物毒性估定*	不育性估定**
C1	2.0	0.075	0	-
		0.150	0	-
		0.300	0	+
C2	1.0	0.013	0	+
		0.025	0	++
		0.050	1	++
		0.100	2	++
C3	1.4	0.050	1	++
		0.100	1	++
		0.200	1	++
		0.400	1	++
C4	1.4	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	1	+
		0.400	2	+
C5	1.4	0.050	1	++
		0.100	2	++
		0.200	2	++
		0.400	2	++
C6	1.5	0.025	0	-
		0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-

* 植物毒性基于目视估定

(0 = 无, 1 = 温和, 2 = 严重, -- = 未估定)

**不育性评分基于目视估定

(- = 无污性, + = 部分不育性 ++ = 高度不育性)

表 2 (续)

试验化合物及温室生物测定结果

化合物	处理时穗状花序 的长度(cm)	施用剂量(kg/ha)	植物毒性估定*	不育性估定**
C7	1.5	0.025	0	-
		0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-
C8	1.5	0.025	0	-
		0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-
C9	1.1	0.050	0	-
		0.100	0	-
		0.200	0	-
		0.400	0	-

* 植物毒性基于目视估定

(0 = 无, 1 = 温和, 2 = 严重, -- = 未估定)

**不育性评分基于目视估定

(- = 无污性, + = 部分不育性 ++ = 高度不育性)

表 3

大田试验

CHA	剂量	不育性	产量
81	1.0	97.8	72.8
81	0.6	93.8	68.5
81	0.4	94.8	61.3
16	1.2	93.4	60.8
16	1.0	95.3	64.9
16	0.6	99.8	57.9
4	1.4	96.1	60.6
4	1.2	95.7	56.1
4	1.0	99.4	63.0
83	1.0	96.8	59.0
83	0.2	93.8	73.4
82	1.2	99.0	47.1
82	0.9	97.8	67.3
56	0.6	99.2	46.3
56	0.2	97.2	63.0
24	0.4	99.2	44.1
24	0.2	97.2	59.3
7	1.0	95.7	59.0
80	0.5	99.4	44.3
80	0.3	98.2	56.0
C19	0.5	100.0	19.9

剂量 = 浓度 给定为 kg/ha

不育性 = 百分不育性

产量 = 在样地基础上产量, 加以修正; 校核百分率 $\times$ 百分不育性