



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96105323.2

[51]Int.Cl⁶

C07D403 / 08

[43]公开日 1996 年 12 月 25 日

[22]申请日 96.5.31

[30]优先权

[32]95.6.2 [33]US[31]458,324

[32]95.6.2 [33]US[31]458,639

[32]95.6.2 [33]US[31]458,920

[32]95.6.2 [33]US[31]459,567

[32]95.6.2 [33]US[31]459,868

[32]95.6.2 [33]US[31]459,919

[32]95.6.2 [33]US[31]459,950

[32]95.6.2 [33]US[31]458,211

[71]申请人 美国氰胺公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 A·D·Jr·克鲁斯 P·M·哈林顿

G·M·卡普 M·C·曼弗雷迪

M·A·瓜西亚罗

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

C07D413 / 08 A01N 43 / 66

A01N 43 / 88

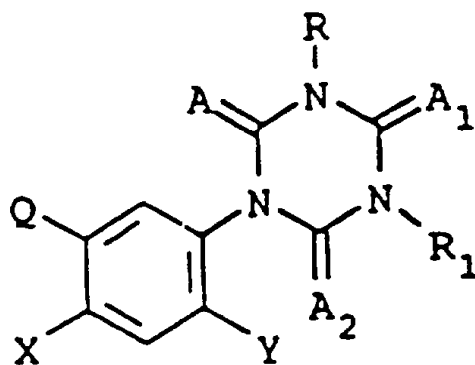
权利要求书 16 页 说明书 173 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 1-(3-杂环基苯基)-S-三嗪-2,4,6-氧代
或硫代三酮除草剂

[57]摘要

本发明提供了具有下面结构式 I 的 1-(3-杂环基苯基)-s-三嗪-2,4,6-氧代或硫代三酮化合物:

还提供了含有该用于防除不希望有的植物种类的化合物的组合物和使用方法。

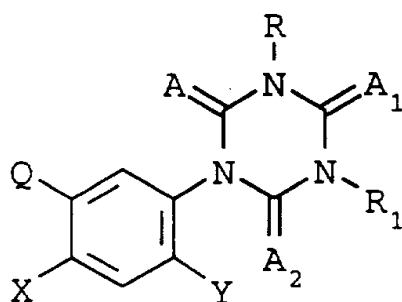


(I)

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种具有下列结构式的化合物



其特征在于

X 和 Y 各为氢、卤素、硝基、氰基、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 卤代烷基、C₁—C₄ 烷氧基、C₁—C₄ 卤代烷氧基或 S(O)_mR₂;

m 是 0、1 或 2 的整数;

R₂ 是 C₁—C₄ 烷基或 C₁—C₄ 卤代烷基;

R 是氢、C₁—C₆ 烷基、C₂—C₁₂ 烷氧基烷基、C₃—C₁₂ 烷基羰基烷基、C₃—C₁₂ 卤代烷基羰基烷基、C₃—C₁₂ 烷氧基羰基烷基、C₃—C₁₂ 卤代烷氧基羰基烷基、C₃—C₆ 链烯基、C₃—C₆ 炔基、碱金属、可以被一至三个卤素、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苯基或可以被一至三个卤素、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苄基;

R₁ 是氢、C₃—C₆ 链烯基、C₃—C₆ 炔基、氰基、可以被一个或多个卤原子、或一个氰基、C(O)R₃、C(W)R₄、OC(O)R₅、CH₂OC(O)R₅、OR₄、CH₂OR₄ 或 CR₆(OR₇)₂ 基团、或可以被一个至三个卤原子、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苯基任意取代的 C₁—C₄ 烷基, 或者可以被一个至三个卤原子、C₁—C₄ 烷基、C₁

—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苯基；

R₃ 是 OH、OR₈、SR₈ 或 NR₉R₁₀；W 是 O、NOR₉、NCOR₉ 或 NNHCONH₂；

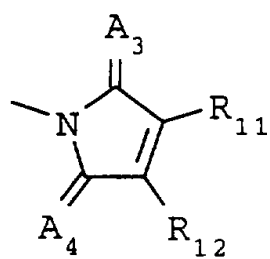
R₄、R₅ 和 R₆ 各为氢、C₁—C₄ 烷基或 C₁—C₄ 卤代烷基；

R₇ 是 C₁—C₄ 烷基；

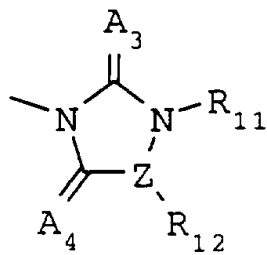
R₈ 是可以被 C₁—C₄ 烷氧基、C₁—C₄ 烷硫基、卤素、羟基、C₃—C₆ 环烷基、呋喃基或可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 卤代烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苯基任意取代的 C₁—C₆ 烷基、可以被 C₁—C₄ 烷氧基、卤素、C₃—C₆ 环烷基或可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 卤代烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苯基任意取代的 C₃—C₆ 链烯基、可以被 C₁—C₄ 烷氧基任意取代的 C₃—C₆ 炔基、C₃—C₆ 环烷基、N=C(R₄R₅) 或者碱金属、碱土金属、锰、铜、锌、钴、银、镍、铵或有机铵阳离子；

R₉ 和 R₁₀ 各为氢、C₁—C₆ 烷基、可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 卤代烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苄基，或者可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 卤代烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苯基；

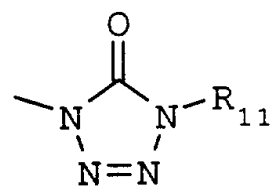
Q 选自



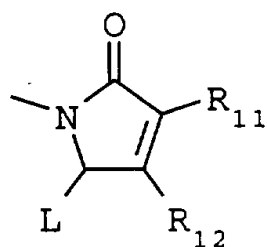
Q1



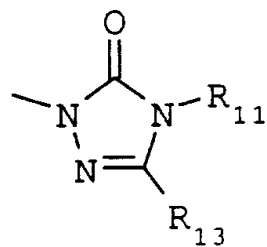
Q2



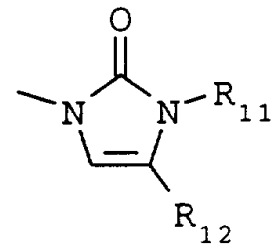
Q3



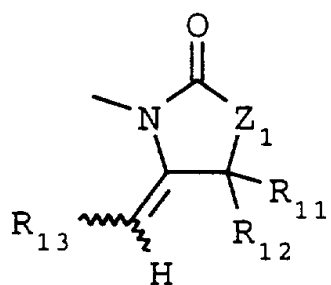
Q4



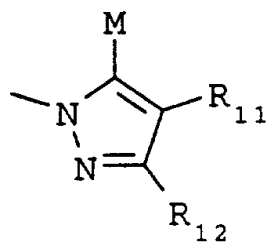
Q5



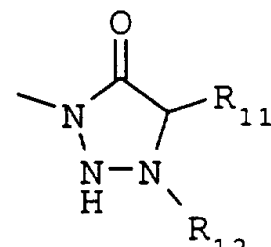
Q6



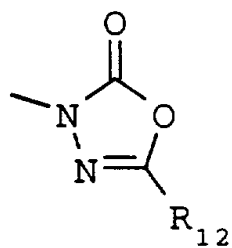
Q7



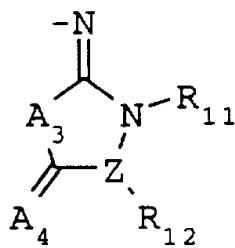
Q8



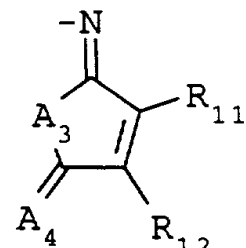
Q9



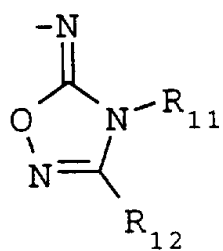
Q10



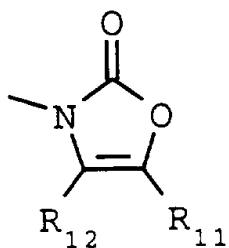
Q11



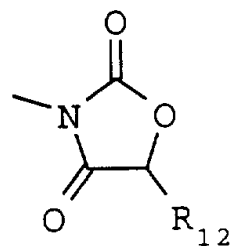
Q12



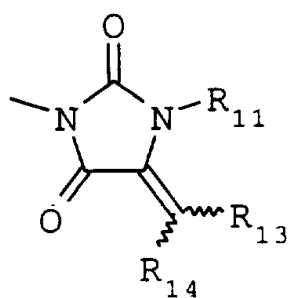
Q13



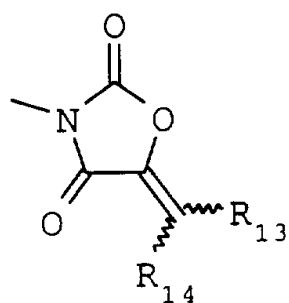
Q14



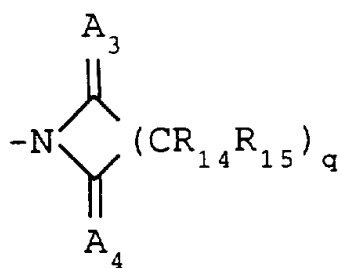
Q15



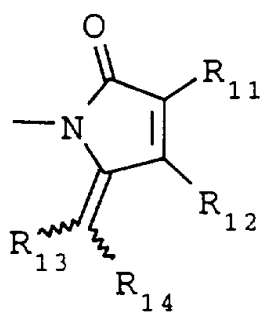
Q16



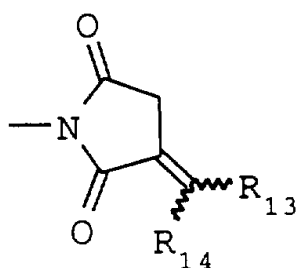
Q17



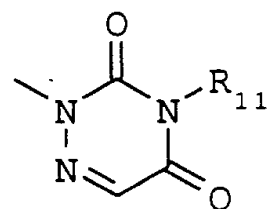
Q18



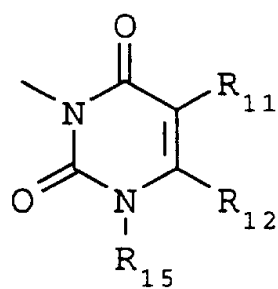
Q19



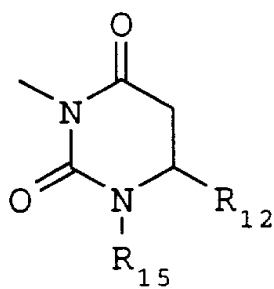
Q20



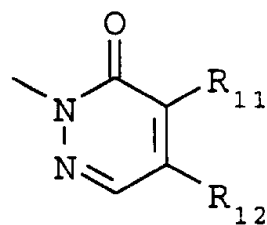
Q21



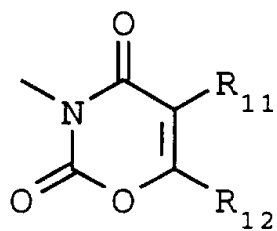
Q22



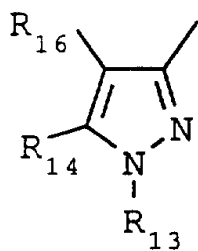
Q23



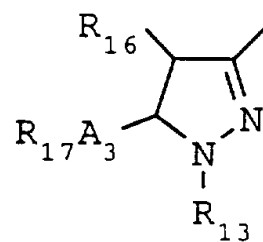
Q24



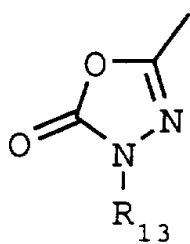
Q25



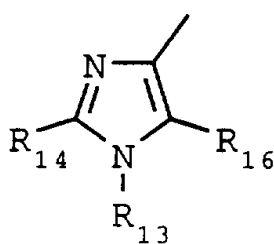
Q26



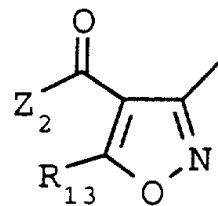
Q27



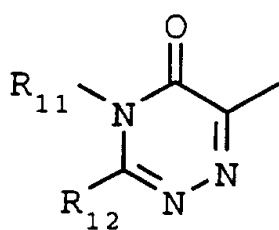
Q28



Q29

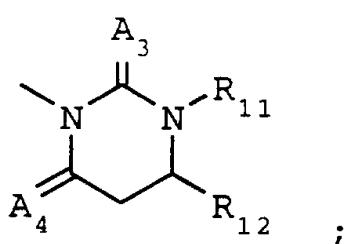


Q30



Q31

或



Q32

R_{11} 和 R_{12} 各为氢、可以被一个或多个卤原子任意取代的 C_1-C_6 烷基,或可以被一个或多个卤原子任意取代的 C_3-C_6 环烷基,当 R_{11} 和 R_{12} 同与其相连接的原子连在一起时,形成四员至七员饱和或不饱和环,该环可以被 O、 $S(O)_r$ 或 N 任意间隔开,以及被一至三个甲基或一个或多个卤原子任意取代;

R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各为氢、 C_1-C_3 烷基或 C_1-C_3 卤代烷基;

R_{16} 为氢或卤素;

R_{17} 为 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 卤代烷基;

A、 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 各为 O 或 S;

L 为羟基、卤素、 C_1-C_3 烷氧基或 C_1-C_3 烷硫基;

M 为卤素或 C_1-C_3 烷基;

Z 为 N 或 CH;

Z_1 为 NR_9 或 O;

Z_2 为 OR_7 或 NR_9R_{10} ;

r 为 0、1 或 2 的整数;

q 为 2、3 或 4 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的化合物,其特征在于

X 为 F 或 Cl;

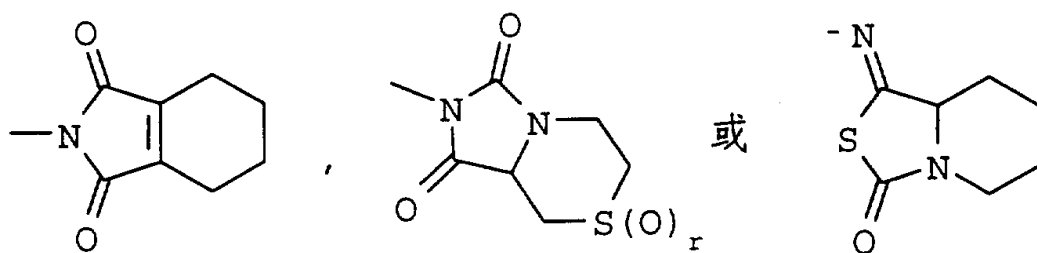
Y 为 Cl;

R 为 C_1-C_4 烷基、烯丙基或丙炔基;

R_1 为 $CH_2CO_2R_8$;

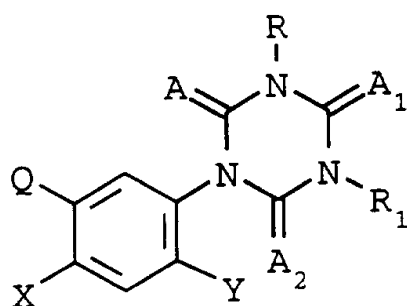
R_8 为 C_1-C_4 烷基;

Q 选自



3. 如权利要求 2 所述的化合物为 3- {2-氯-4-氟-5- [5, 6, 8, 8a-四氢-1,3-二氧代-1H-咪唑并[5,1c][1,4]-噻嗪-2(3H)-基]苯基} 四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯。

4. 一种用于防除不希望有的植物种类的方法, 其特征在于包括向所述植物的叶子或含有其种子或其它的繁殖器官的土壤或水中施用除草有效量的下式化合物:



其中 X、Y、R、R₁、A、A₁、A₂ 和 Q 的含义如权利要求 1 所述。

5. 如权利要求 4 所述的方法, 其特征在于该化合物选自:
3- {2-氯-4-氟- 5- [5, 6, 8, 8a-四氢-1,3-二氧代-1H-咪唑并[5, 1c][1,4]-噻嗪-2(3H)-基]苯基} 四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯;

3-[(2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸叔丁酯;

3-[(2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯;

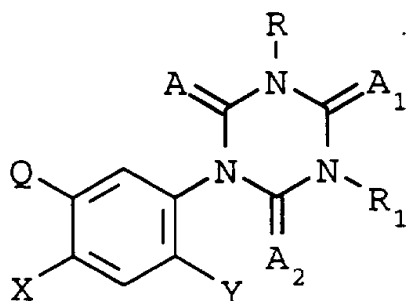
3-[(2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸甲酯;

3-{2-氯-4-氟-5-[(四氢-3-氧代-1H,3H-[1,3,4]噻二唑[3,4-a]哒嗪-1-亚基)氨基]苯基}四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯;

3-[2-氯-4-氟-5-(四氢-1,3,7-三氧代-1H-咪唑并[5,1c][1,4]-噻嗪-2(3H)-基)苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯。

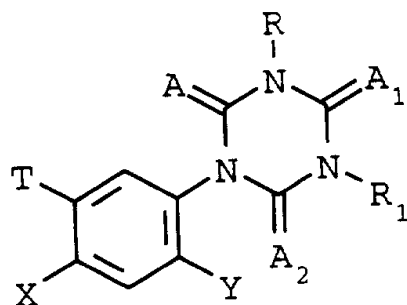
6. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于所述化合物以 0.016kg/ha 至 4.0kg/ha 的比例施用于所述植物的叶子或含有其种子或其它的繁殖器官的土壤或水中。

7. 一种除草组合物,其特征在于包括一种惰性固体或液体载体和一种除草有效量的具有下面结构式的化合物:



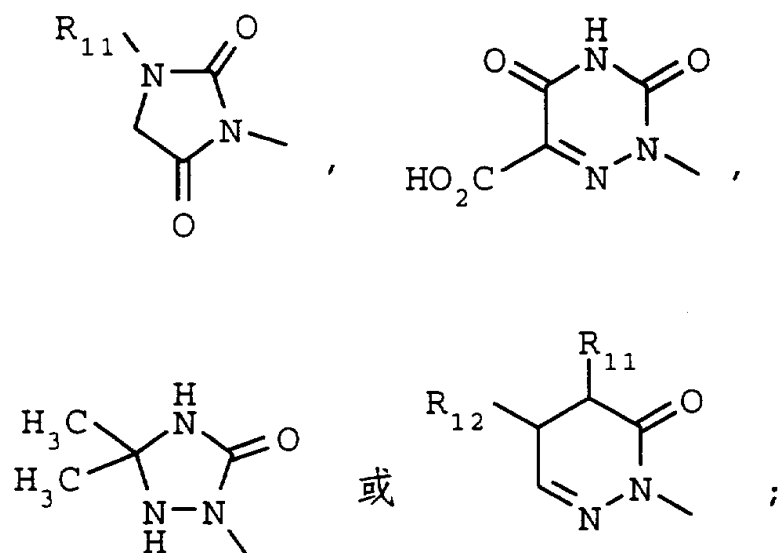
其中 X、Y、R、R₁、A、A₁、A₂ 和 Q 的含义如权利要求 1 所述。

8. 一种具有下面结构式的化合物：



其特征在于

T 为 NH_2 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{N}_3$ 、 $-\text{NHNH}_2$ 、 $-\text{NHC}(\text{S})\text{NHR}_{11}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NHNHR}_{13}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{CO}_2(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}_{11}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{A}_3)\text{O}(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})$ 、 $-\text{CO}_2(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{NR}_{11}$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NHR}_{11}$ 、 $-\text{NHC}(\text{S})\text{NR}_{11}\text{HNR}_{12}$ 、 $-\text{N}=\text{C}(\text{SCH}_3)\text{NHR}_{11}$ 、 $-\text{NHCO}_2(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})$ 、 $-\text{C}(\text{Cl})=\text{NOH}$ 、



X 和 Y 各为氢、卤素、硝基、氰基、 C_1 — C_4 烷基、 C_1 — C_4 卤代烷基、 C_1 — C_4 烷氧基、 C_1 — C_4 卤代烷氧基或 $\text{S}(\text{O})_m\text{R}_2$;

m 为 0、1 或 2 的整数;

R_2 为 C_1 — C_4 烷基或 C_1 — C_4 卤代烷基;

R 为氢、 C_1 — C_6 烷基、 C_2 — C_{12} 烷氧基烷基、 C_3 — C_{12} 烷基羰基烷基、 C_3 — C_{12} 卤代烷基羰基烷基、 C_3 — C_{12} 烷氧基羰基烷基、 C_3 — C_{12} 卤代烷氧基羰基烷基、 C_3 — C_6 链烯基、 C_3 — C_6 炔基、任意地被一至三个卤素、 $(\text{C}_1$ — $\text{C}_4)$ 烷基、 $(\text{C}_1$ — $\text{C}_4)$ 烷氧基或 $(\text{C}_1$ — $\text{C}_4)$ 卤代烷氧基取代的苯基，或任意地被一至三个卤素、 $(\text{C}_1$ — $\text{C}_4)$ 烷基、 $(\text{C}_1$ — $\text{C}_4)$ 烷氧基或 $(\text{C}_1$ — $\text{C}_4)$ 卤代烷氧基取代的苄基;

R_1 为氢、 C_3 — C_6 链烯基、 C_3 — C_6 炔基、氰基、任意地被下列基团取代的 C_1 — C_{12} 烷基：一个或多个卤原子、或一个氰基、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_3$ 、 $\text{OC}(\text{O})$

R_5 、 $CH_2OC(O)R_5$ 、 OR_4 、 CH_2OR_4 或 $CR_6(OR_7)_2$ 基团,或任意地被一至三个卤素、 (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基或 (C_1-C_4) 卤代烷氧基取代的苯基,或者任意地被一至三个卤素、 (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基或 (C_1-C_4) 卤代烷氧基取代的苯基;

R_3 为 OR_8 、 SR_8 或 NR_9R_{10} ;

R_4 、 R_5 和 R_6 各为氢、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 卤代烷基;

R_7 为 C_1-C_4 烷基;

R_8 是可以被 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷硫基、卤素、羟基、 C_3-C_6 环烷基、呋喃基或可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苯基任意取代的 C_1-C_6 烷基、可以被 C_1-C_4 烷氧基、卤素、 C_3-C_6 环烷基或可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苯基任意取代的 C_3-C_6 链烯基、可以被 C_1-C_4 烷氧基任意取代的 C_3-C_6 炔基或者 C_3-C_6 环烷基;

R_9 和 R_{10} 各为氢、 C_1-C_6 烷基、可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苯基,或者可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苯基;

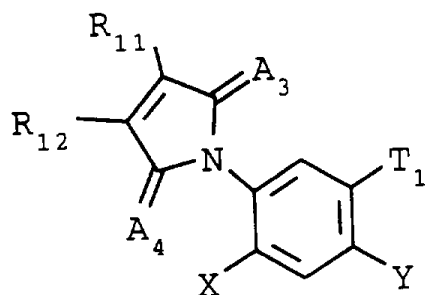
R_{11} 和 R_{12} 各为氢、可以被一个或多个卤原子任意取代的 C_1-C_6 烷基,或可以被一个或多个卤原子任意取代的 C_3-C_6 环烷基,当 R_{11} 和 R_{12} 同与其相连接的原子连在一起时,形成四员至七员饱和或不饱和环,该环可以被 O、 $S(O)_r$ 或 N 任意间隔开,以及被一至三个甲基或一个或多个卤原子任意取代;

R_{13} 为氢、 C_1-C_3 烷基或 C_1-C_3 卤代烷基;

A、 A_1 、 A_2 和 A_3 各为 O 或 S;

r 为 0、1 或 2 的整数；

9. 一种具有下面结构式的化合物：



其特征在于

T_1 为 NO_2 、 NH_2 或 $-\text{NHC}(\text{A})\text{NHR}$ ；

A 、 A_3 和 A_4 各为 O 或 S ；

X 和 Y 各为氢、卤素、硝基、氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 卤代烷氧基或 $\text{S}(\text{O})_m\text{R}_2$ ；

m 为 0、1 或 2 的整数；

R_2 为 C_1-C_4 烷基、或 C_1-C_4 卤代烷基；

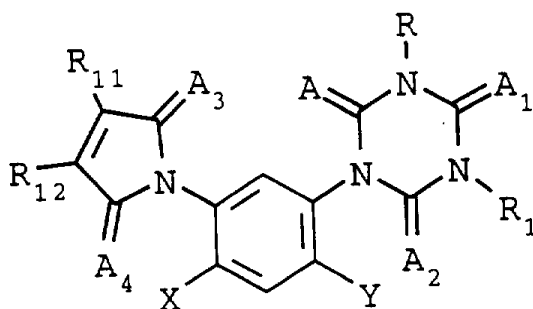
R 为氢、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_{12} 烷氧基烷基、 C_3-C_{12} 烷基羰基烷基、 C_3-C_{12} 卤代烷基羰基烷基、 C_3-C_{12} 烷氧基羰基烷基、 C_3-C_{12} 卤代烷氧基羰基烷基、 C_3-C_6 链烯基、 C_3-C_6 炔基、任意地被一至三个卤素、 (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基或 (C_1-C_4) 卤代烷氧基取代的苯基，或任意地被一至三个卤素、 (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基或 (C_1-C_4) 卤代烷氧基取代的苄基；

R_{11} 和 R_{12} 各为氢、可以被一个或多个卤原子任意取代的 C_1-C_6 烷基，或可以被一个或多个卤原子任意取代的 C_3-C_6 环烷基，当 R_{11} 和 R_{12} 同与其相连接的原子连在一起时，形成四员至七员饱和或不饱和环，该环可以被 O 、 $\text{S}(\text{O})_r$ 或 N 任意间隔开，以及被一至三个甲

基或一个或多个卤原子任意取代；

r 为 0、1 或 2 的整数；

10. 一种制备具有下面结构式的化合物的方法：



其特征在于

X 和 Y 各为氢、卤素、硝基、氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 卤代烷氧基或 $S(O)_mR_2$ ；

m 是 0、1 或 2 的整数；

R_2 是 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 卤代烷基；

R 是 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_{12} 烷氧基烷基、 C_3-C_{12} 烷基羰基烷基、 C_3-C_{12} 卤代烷基羰基烷基、 C_3-C_{12} 烷氧基羰基烷基、 C_3-C_{12} 卤代烷氧基羰基烷基、 C_3-C_6 链烯基、 C_3-C_6 炔基、可以被一至三个卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苯基或可以被一至三个卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苄基；

R_1 是氢、 C_3-C_6 链烯基、 C_3-C_6 炔基、可以被一个或多个卤原子、或一个氰基、 $C(O)R_3$ 、 $OC(O)R_5$ 、 $CH_2OC(O)R_5$ 、 OR_4 、 CH_2OR_4 或 CR_6

(OR₇)₂ 基团、或可以被一个至三个卤原子、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苯基任意取代的 C₁—C₄ 烷基,或者可以被一个至三个卤原子、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苯基;

R₃ 是 OR₈、SR₈ 或 NR₉R₁₀;

R₄、R₅ 和 R₆ 各为氢、C₁—C₄ 烷基或 C₁—C₄ 卤代烷基;

R₇ 是 C₁—C₄ 烷基;

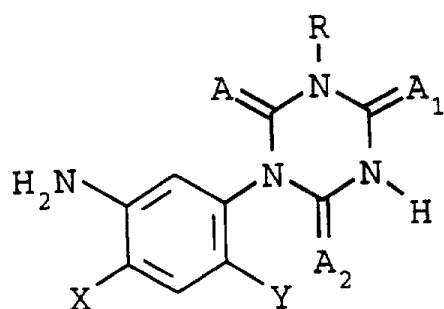
R₈ 是可以被 C₁—C₄ 烷氧基、C₁—C₄ 烷硫基、卤素、羟基、C₃—C₆ 环烷基、呋喃基或可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 卤代烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苯基任意取代的 C₁—C₆ 烷基、可以被 C₁—C₄ 烷氧基、卤素、C₃—C₆ 环烷基或可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 卤代烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苯基任意取代的 C₃—C₆ 链烯基、可以被 C₁—C₄ 烷氧基任意取代的 C₃—C₆ 炔基或 C₃—C₆ 环烷基;

R₉ 和 R₁₀ 各为氢、C₁—C₆ 烷基、可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 卤代烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苯基,或者可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 卤代烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苯基;

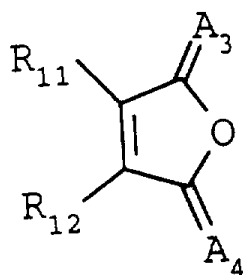
R₁₁ 和 R₁₂ 各为氢、可以被一个或多个卤原子任意取代的 C₁—C₆ 烷基,或可以被一个或多个卤原子任意取代的 C₃—C₆ 环烷基,当 R₁₁ 和 R₁₂ 同与其相连接的原子连在一起时,形成四员至七员饱和或不饱和环,该环可以被 O、S(O)_r 或 N 任意间隔开,以及被一至三个甲基或一个或多个卤原子任意取代;

A、A₁、A₂、A₃ 和 A₄ 各为 O 或 S;

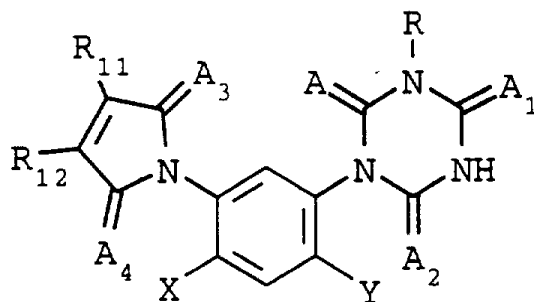
r 为 0、1 或 2 的整数,包括在酸的存在下,使具有下面结构式的胺:



(其中 X 、 Y 、 R 、 A 、 A_1 和 A_2 的含义如上所述)与具有下面结构式的
酰化合物反应:



(其中 R_{11} 、 R_{12} 、 A_3 和 A_4 的含义如上所述),生成所需的具有下面结
构式的化合物:



(其中 X 、 Y 、 R 、 R_{11} 、 R_{12} 、 A 、 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 的含义如上所述),以及

在碱的存在下,任意地用具有下面结构式的烷基化剂使该所需的化合物(其中 R_1 为氢)烷基化:



其中

R_1 为 C_3-C_6 链烯基、 C_3-C_6 炔基、可以被一个或多个卤原子、或一个氰基、 $C(O)R_3$ 、 $OC(O)R_5$ 、 $CH_2OC(O)R_5$ 、 OR_4 、 CH_2OR_4 或 $CR_6(OR_7)_2$ 基团、或可以被一个至三个卤原子、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苯基任意取代的 C_1-C_4 烷基,或者可以被一个至三个卤原子、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苯基;

X_1 为 Cl、Br 或 I。

说明书

1-(3-杂环基苯基)-s-三嗪-2,4,6- 氧代或硫代三酮除草剂

发明背景

杂草使作物产量和质量下降,从而使全球经济蒙受巨大损失。仅在美国,农作物就必须与数百种杂草竞争生长。

虽然目前市场上有除草剂销售,但作物受杂草侵害的情况仍然存在。因此,人们一直在研究开发新的且更有效的除草剂。

已知有一些杂环苯基除草剂(参见 WO 85/01939, EP 77938-A2 和美国专利 5,356,863)。然而,其中均没有揭示被 1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮基取代的杂环基苯基化合物。

美国专利 4,876,253 和美国专利 4,927,824 中揭示了 1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮类的杀菌剂。然而,其中均没有揭示任何被杂环基苯基取代的 1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮化合物。而且,这些专利中也没有揭示这些化合物的任何除草用途。

EP 640600-A1 和美国专利 4,512,797 中揭示了 1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮类除草剂。然而,其中均没有揭示任何被杂环基苯基取代的 1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮化合物。

本发明的一个目的是提供能高效防除不希望有的植物种类的化合物。

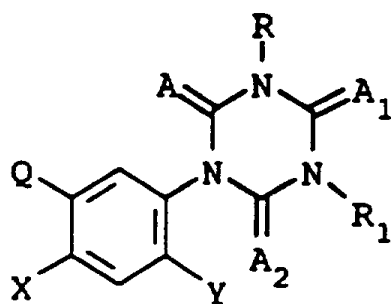
本发明的另一个目的是提供用于防除不希望有的植物种类的方法。

本发明的这些以及其它的目的通过下文中的详述将更为明显。

发明综述

本发明叙述了 1-(3-杂环苯基)-s-三嗪-2,4,6-氧代或硫代三酮化合物,它们作为除草剂是有用的。

本发明的 1-(3-杂环苯基)-s-三嗪-2,4,6-氧代或硫代三酮化合物具有结构式 I:



(I)

其中

X 和 Y 各为氢、卤素、硝基、氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 卤代烷氧基或 $S(O)_mR_2$;

m 是 0、1 或 2 的整数;

R_2 是 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 卤代烷基;

R 是氢、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_{12} 烷氧基烷基、 C_3-C_{12} 烷基羰基烷基、 C_3-C_{12} 卤代烷基羰基烷基、 C_3-C_{12} 烷氧基羰基烷基、 C_3-C_{12} 卤代烷氧基羰基烷基、 C_3-C_6 链烯基、 C_3-C_6 炔基、碱金属、可以被一至三个卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苯基或可以被一至三个卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苄基;

R_1 是氢、 C_3-C_6 烯基、 C_3-C_6 炔基、氰基、可以被一个或多个卤原子、或一个氰基、 $C(O)R_3$ 、 $C(W)R_4$ 、 $OC(O)R_5$ 、 $CH_2OC(O)R_5$ 、 OR_4 、

CH_2OR_4 或 $\text{CR}_6(\text{OR}_7)_2$ 基团、或可以被一个至三个卤原子、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苯基任意取代的 C_1-C_4 烷基, 或者可以被一个至三个卤原子、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苯基;

R_3 是 OH 、 OR_8 、 SR_8 或 NR_9R_{10} ; W 是 O 、 NOR_9 、 NCOR_9 或 NNHCONH_2 ;

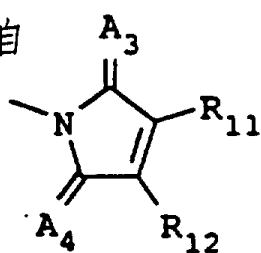
R_4 、 R_5 和 R_6 各为氢、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 卤代烷基;

R_7 是 C_1-C_4 烷基;

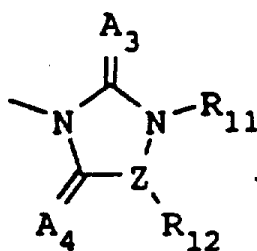
R_8 是可以被 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷硫基、卤素、羟基、 C_3-C_6 环烷基、呋喃基或可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苯基任意取代的 C_1-C_6 烷基、可以被 C_1-C_4 烷氧基、卤素、 C_3-C_6 环烷基或可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苯基任意取代的 C_3-C_6 链烯基、可以被 C_1-C_4 烷氧基任意取代的 C_3-C_6 炔基、 C_3-C_6 环烷基、 $\text{N}=\text{C}(\text{R}_4\text{R}_5)$ 或者碱金属、碱土金属、锰、铜、锌、钴、银、镍、铵或有机铵阳离子;

R_9 和 R_{10} 各为氢、 C_1-C_6 烷基、可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苯基, 或者可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苯基;

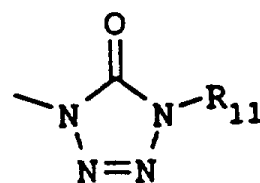
Q 选自



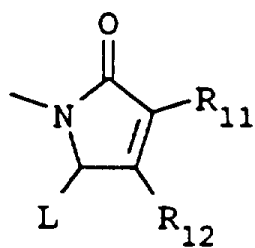
Q1



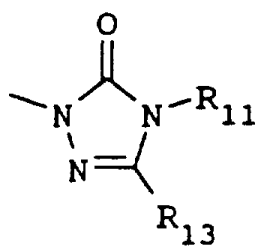
Q2



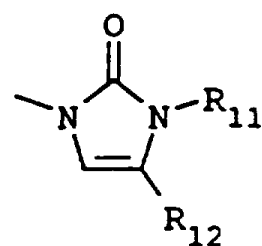
Q3



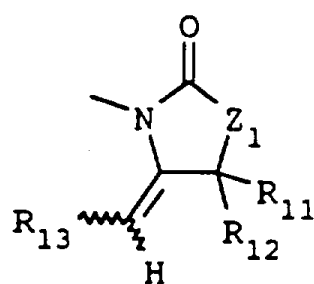
Q4



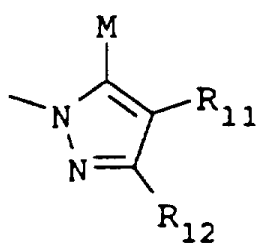
Q5



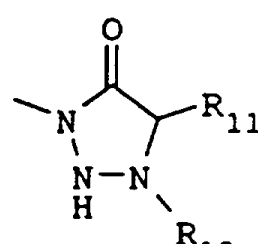
Q6



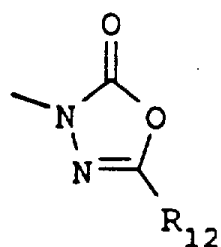
Q7



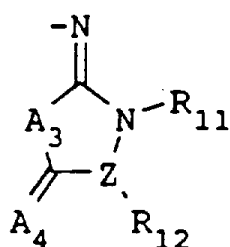
Q8



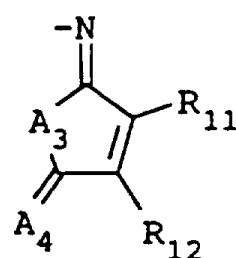
Q9



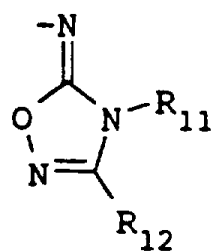
Q10



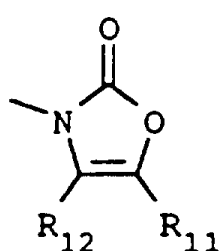
Q11



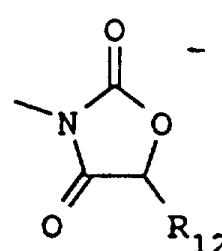
Q12



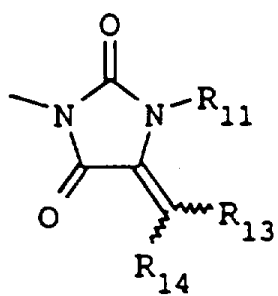
Q13



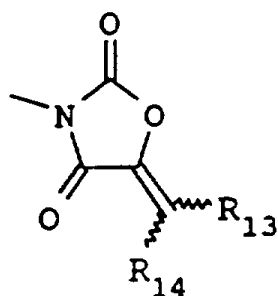
Q14



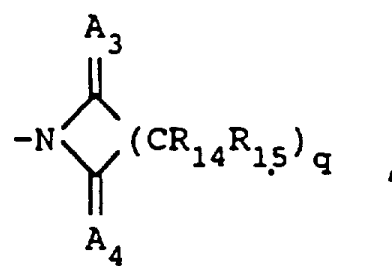
Q15



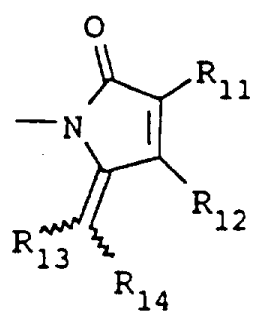
Q16



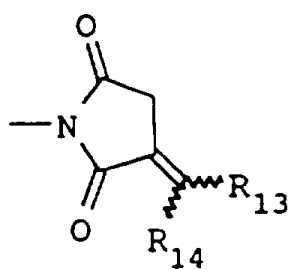
Q17



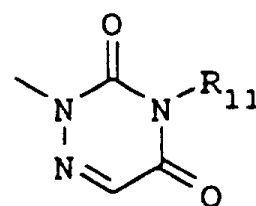
Q18



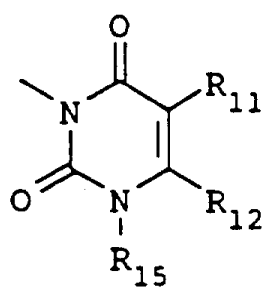
Q19



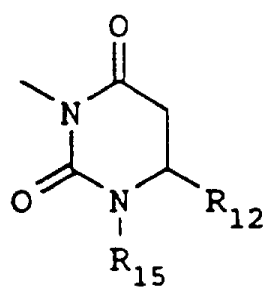
Q20



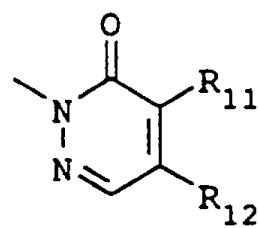
Q21



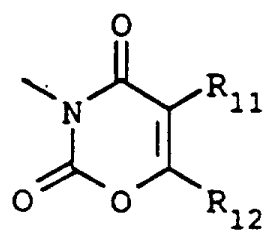
Q22



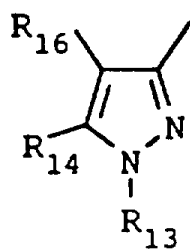
Q23



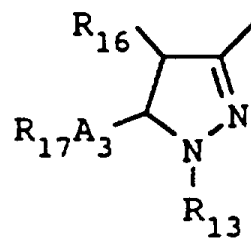
Q24



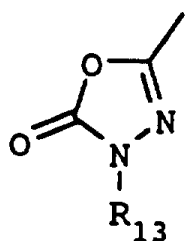
Q25



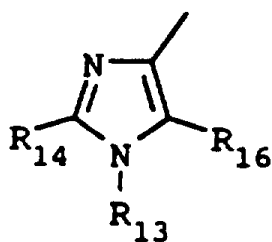
Q26



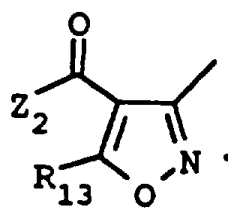
Q27



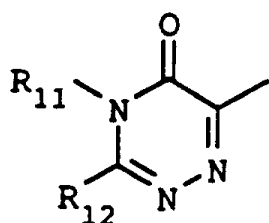
Q28



Q29

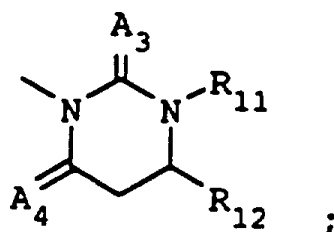


Q30



Q31

或



Q32

R_{11} 和 R_{12} 各为氢、可以被一个或多个卤原子任意取代的 C_1-C_6 烷基,或可以被一个或多个卤原子任意取代的 C_3-C_6 环烷基,当 R_{11} 和 R_{12} 同与其相连接的原子连在一起时,形成四员至六员饱和或不饱和环,该环可以被 O、S(O)_r 或 N 任意地隔开,以及被一至三个甲基或一个或多个卤原子任意取代;

R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各为氢、 C_1-C_3 烷基或 C_1-C_3 卤代烷基;

R_{16} 为氢或卤素;

R_{17} 为 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 卤代烷基;

A、 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 各为 O 或 S;

L 为羟基、卤素、 C_1-C_3 烷氧基或 C_1-C_3 烷硫基;

M 为卤素或 C_1-C_3 烷基;

Z 为 N 或 CH;

Z_1 为 NR_9 或 O;

Z_2 为 OR_7 或 NR_9R_{10} ;

r 为 0、1 或 2 的整数;

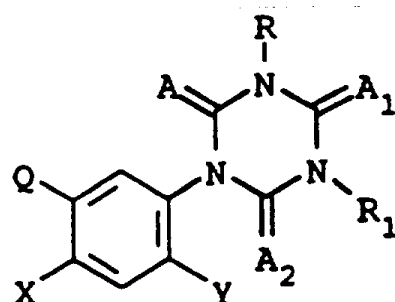
q 为 2、3 或 4 的整数。

本发明也涉及含有这些化合物的组合物以及使用这些化合物和组合物的方法。有利的是已经发现本发明的化合物和含有这些化合物的组合物对于防除不希望有的植物种类是有用的。本发明的化合物对于在农作物存在时选择性地防除不希望有的植物种类是特别有用的。

发明详述

本发明提供一种用于防除不希望有的植物种类的方法,该方法包括向所述植物的叶子或含有其种子或其它的繁殖器官的土壤或水中施用除草有效量的式 I 的 1-(3-杂环基苯基)-s-三嗪-2,4,6-氧代或硫代三酮化合物。

本发明的 1-(3-杂环基苯基)-s-三嗪-2,4,6-氧代或硫代三酮化合物具有结构式 I:



(I)

其中

X、Y、R、R₁、A、A₁、A₂ 和 Q 的定义如上。

本发明较好的式 I 化合物为其中

X 为氢或卤素；

Y 是氢、卤素、硝基或氰基；

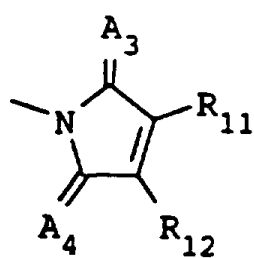
R 是氢、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基甲基、(C_1-C_4 烷氧基)羰基甲基、 C_3-C_6 链烯基或 C_3-C_6 炔基；

R_1 是氢、 C_3-C_6 烯基、 C_3-C_6 炔基或可以被 $C(O)R_3$ 基团任意取代的 C_1-C_6 烷基；

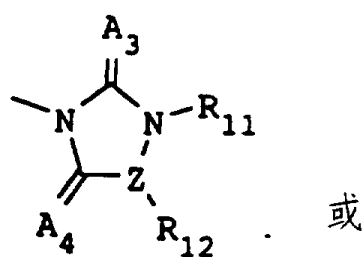
R_3 为 OH 或 OR_8 ；

R_8 为 C_1-C_6 烷基、或者碱金属、铵或有机铵阳离子；

Q 选自

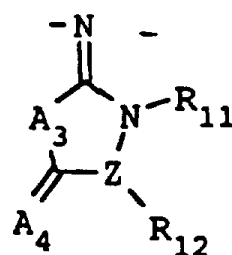


Q1



Q2

或



Q1.1

R_{11} 和 R_{12} 同与其相连接的原子连在一起形成一个环，其中 $R_{11}R_{12}$ 为可以被 $S(O)_r$ 任意地隔开以及可以被一至三个甲基或一个或多个卤原子任意取代的 C_2-C_5 亚烷基，或者 $R_{11}R_{12}$ 由下面的结构式表示：
 $-CR_{18}=CR_{19}-CR_{20}=CR_{21}-$ ，其中 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 和 R_{21} 各为氢、卤素或甲基；

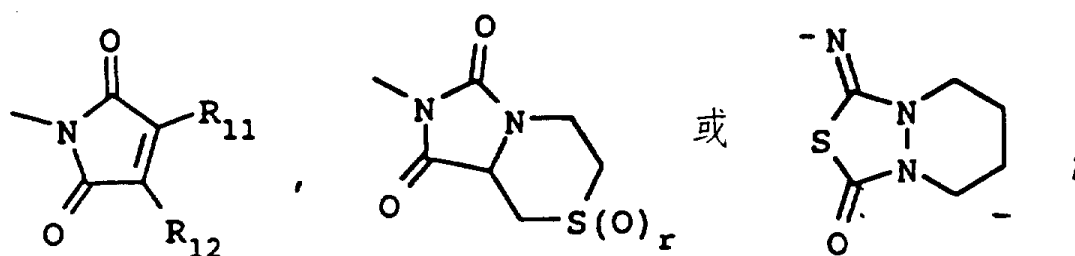
A 、 A_1 和 A_2 为 O；

A_3 和 A_4 各为 O 或 S；

Z 为 N 或 CH；

r 为 0、1 或 2 的整数。

本发明的更好的式 I 除草剂为其中
 X 和 Y 各为氢、F 或 Cl;
 R 是氢、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 烷氧基甲基、(C₁—C₄ 烷氧基)羰基甲基、烯丙基或炔丙基;
 R₁ 是烯丙基、炔丙基或可以被 C(O)R₃ 基团任意取代的 C₁—C₄ 烷基;
 R₃ 为 OH 或 OR₈;
 R₈ 为 C₁—C₆ 烷基;
 Q 选自

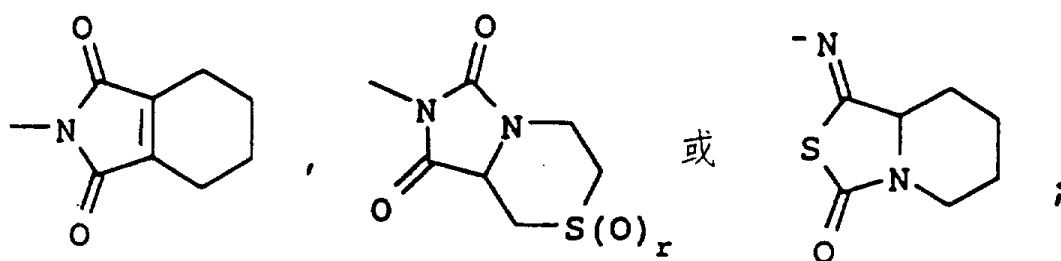


R₁₁和 R₁₂同与其相连接的原子连在一起形成一个环,其中 R₁₁R₁₂为可以被一至三个甲基任意取代的亚丁基;
 A、A₁ 和 A₂ 为 O;
 r 为 0 或 1 的整数。

本发明的最好的式 I 除草剂(对于防除不希望有的植物种类是尤其有用的)为其中
 X 为 F 或 Cl;
 Y 为 Cl;
 R 为 C₁—C₄ 烷基、烯丙基或炔丙基;
 R₁ 为 CH₂CO₂R₈;

R₈ 为 C₁—C₄ 烷基；

Q 选自



A、A₁ 和 A₂ 为 O；

r 为 0 或 1 的整数。

本发明中特别有效的除草剂 1-(3-杂环基苯基)-s-三嗪-2,4,6-氧代或硫代三酮化合物包括：

1. 3-{2-氯-4-氟-5-[5,6,8,8a-四氢-1,3-二氧代-1H-咪唑并[5,1-c][1,4]噻嗪-2(3H)-基]苯基}四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯；
2. 3-{2-氯-4-氟-5-[(四氢-3-氧代-1H,3H-[1,3,4]噻二唑并[3,4-a]吡嗪-1-亚基)氨基]苯基}四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯；
3. 3-[2-氯-4-氟-5-(四氢-1,3,7-三氧代-1H-咪唑并[5,1-c][1,4]噻嗪-2(3H)-基)苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯；
4. 3-[2-氯-4-氟-5-(3-氟苯二酰亚氨基)苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯；
5. 3-[2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧亚氨基)-4-氟苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸叔丁酯；

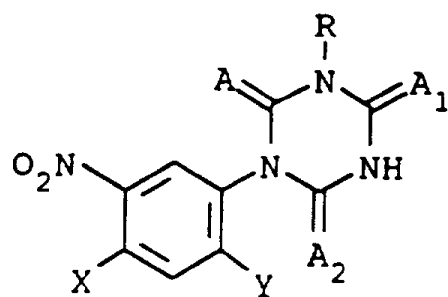
6. 3-[2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧亚氨基)-4-氟苯基]
四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯;
7. 3-[2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧亚氨基)-4-氟苯基]
四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸甲酯。

上述卤素的实例为氟、氯、溴和碘。本说明书和权利要求书中所用的术语 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_3 卤代烷基和 C_1-C_4 卤代烷氧基分别指被一个或多个卤原子取代的 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_3 烷基或 C_1-C_4 烷氧基。在上面式 I 中,碱金属包括:钠、钾和锂。式 I 中的碱土金属包括镁和钙。另外,术语有机铵的定义为含有带正电荷的、与一至四个各含有一至十六个碳原子的脂族基连接的氮原子的基团。

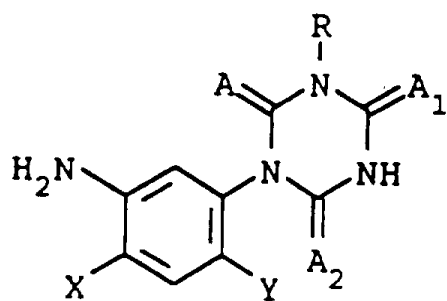
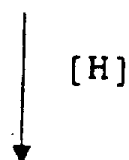
现已发现本发明的化合物对于在重要的农作物存在时选择性地防除不希望有的植物种类是特别有用的。

式 I,其中 Q 为 Q_1 ,可以制备如下:在标准条件(例如催化氢化或化学还原)下还原式 II 的 3-(3-硝基苯基)-s-三嗪-2,4,6-氧代或硫代三酮生成式 III 的胺,式 III 的胺与式 IV 的酸酐反应,该反应较好的是在升高的温度及酸(如乙酸)的存在下进行,生成式 I 的化合物,其中 R_1 为氢,任意地使式 I 的化合物(其中 R_1 为氢)与式 V 的烷基化剂和碱烷基化,生成式 I 的化合物,其中 R_1 不为氢。该反应见流程图 I。

流程图 I

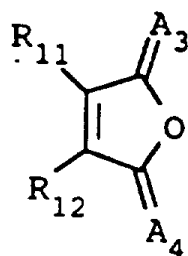


(II)

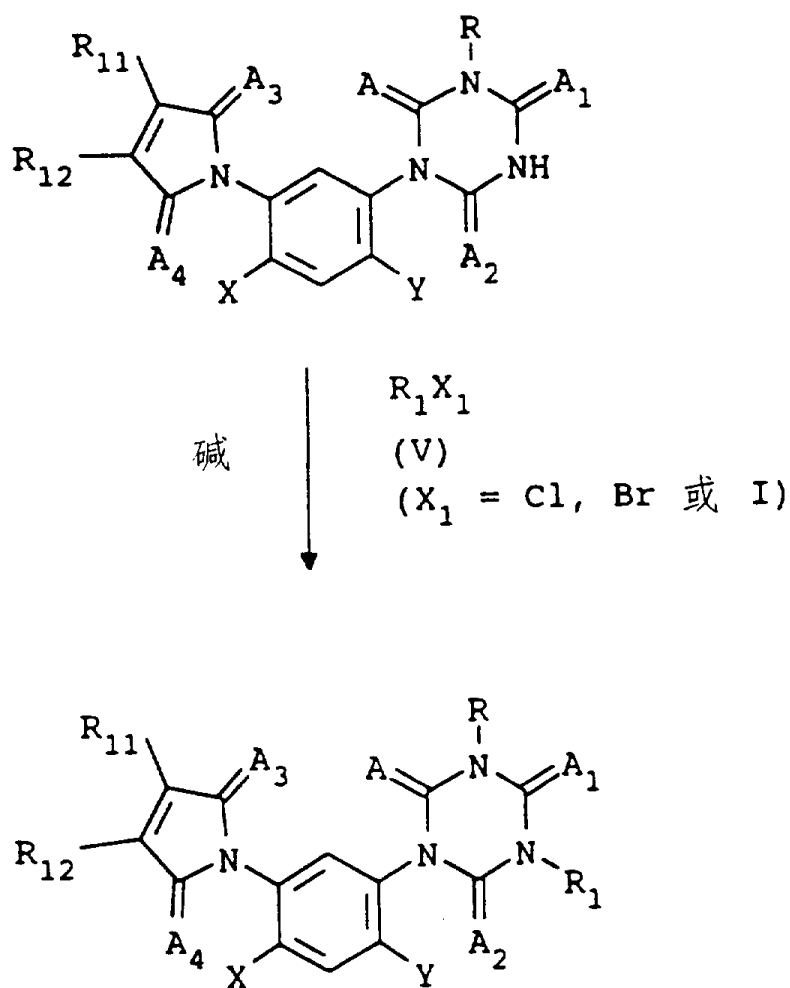


(III)

酸

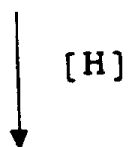
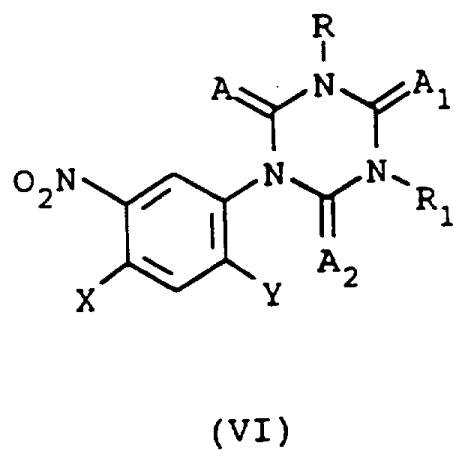
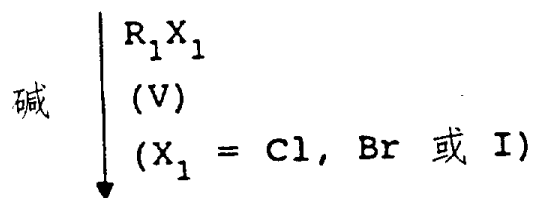
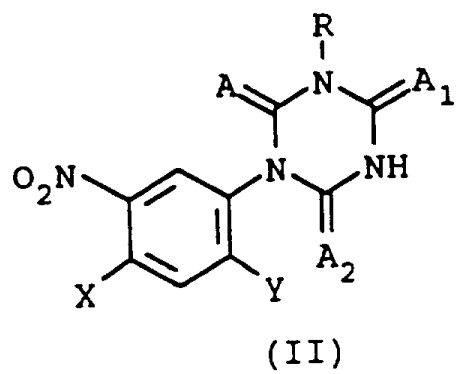


流程图 I (续)

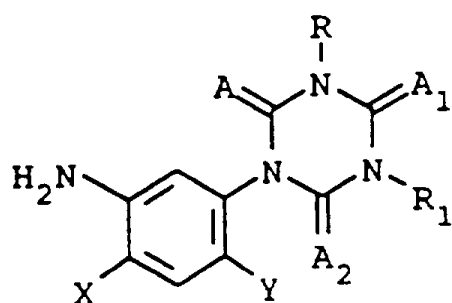


另一种方法,式 I 中 Q 为 Q_1 而 R_1 不是氢的化合物可以制备如下:用式 V 的烷基化剂和碱使式 II 的 3-(3-硝基苯基)-s-三嗪-2,4,6-氧代或硫代三酮烷基化生成式 VI 的 3-(3-硝基苯基)-s-三嗪-2,4,6-氧代或硫代三酮化合物,在标准条件下还原式 VI 的化合物生成式 VII 的胺,用式 IV 的酸酐与式 VII 的胺反应,该反应较好的是在升高的温度及酸(如乙酸)的存在下进行。上述反应见流程图 II。

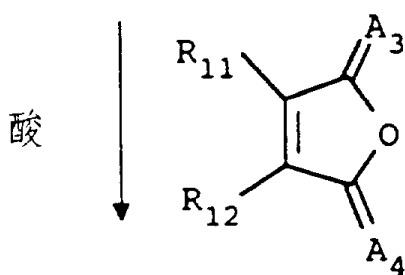
流程图 II



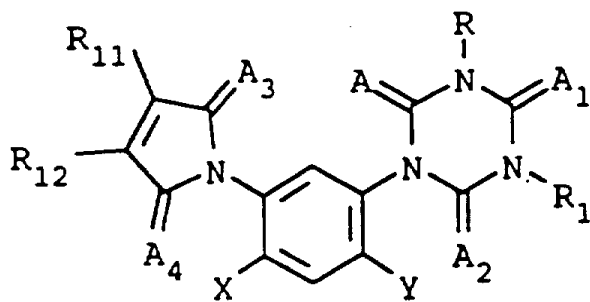
流程图 II (续)



(VII)



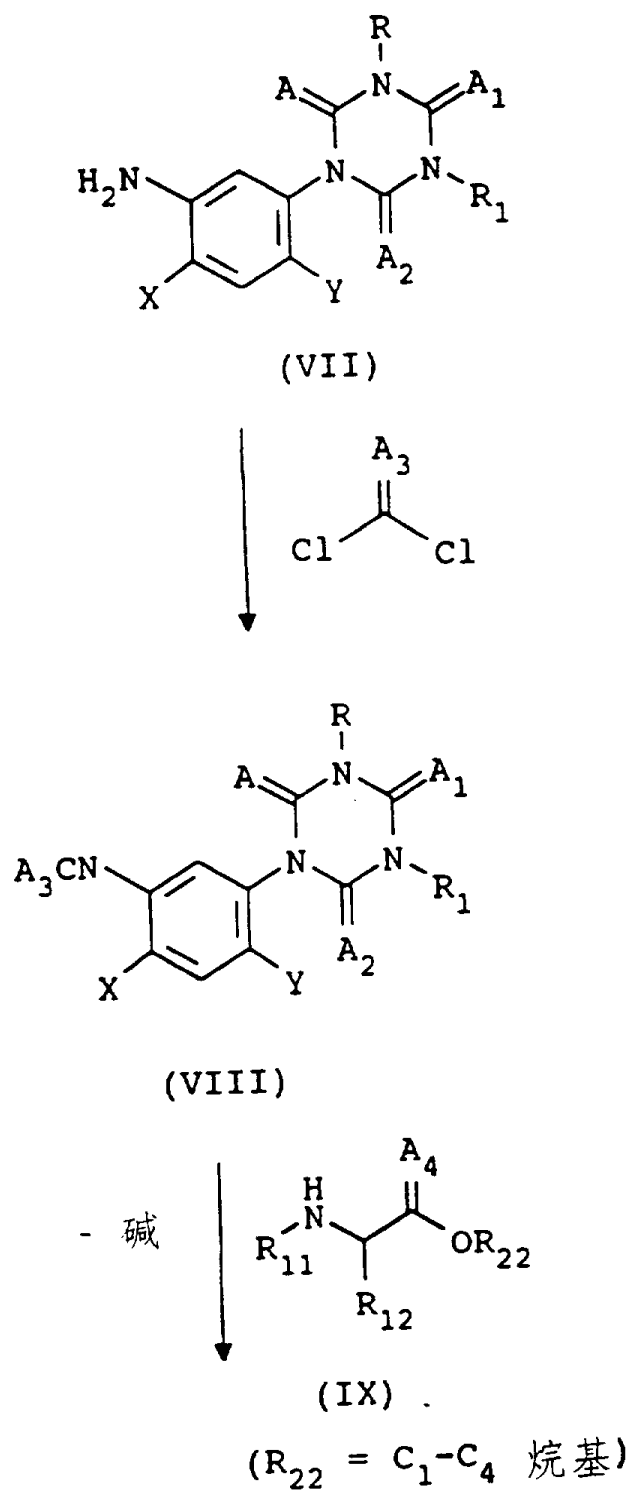
(IV)



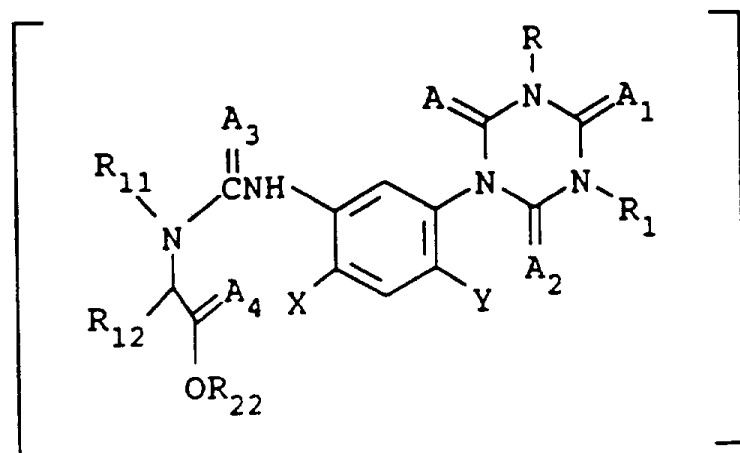
式 I 中 Q 为 Q_2 而 Z 为 CH 的化合物也可以制备如下: 在惰性溶剂的存在下, 使式 VII 的胺与碳酰氯或二氯硫化碳反应生成式 VIII 的异氰酸酯或硫代异氰酸酯, 在碱(如三乙胺)的存在下, 使式 VIII 的异氰酸酯或硫代异氰酸酯与式 IX 的氨基酯反应生成一种中间体

化合物,在惰性有机溶剂(如乙醇)的存在下,用酸或碱使该中间体化合物环化。上述反应的见流程图 III。

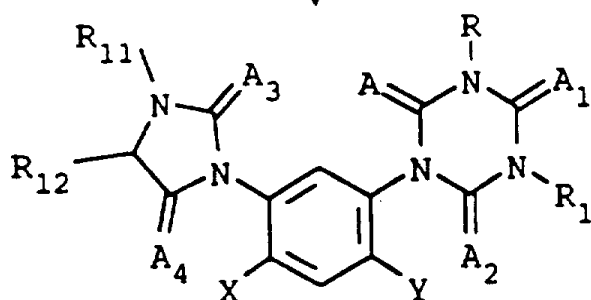
流程图 III



流程图 III (续)

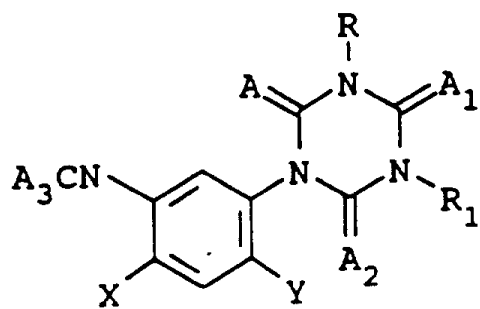


碱 或 酸 C_2H_5OH

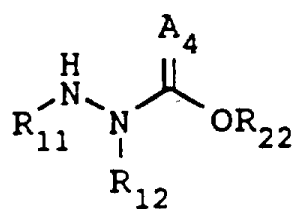


式 I 中 Q 为 Q_2 , 而 Z 为氮的化合物可以制备如下: 式 VIII 的异氰酸酯或硫代异氰酸酯与式 X 的取代的胍反应生成一种中间体化合物, 用碱使该中间体化合物环化。上述反应见流程图 IV。

流程图 IV

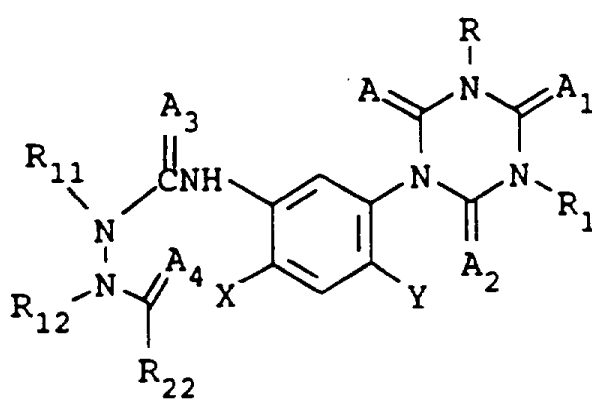


(VIII)

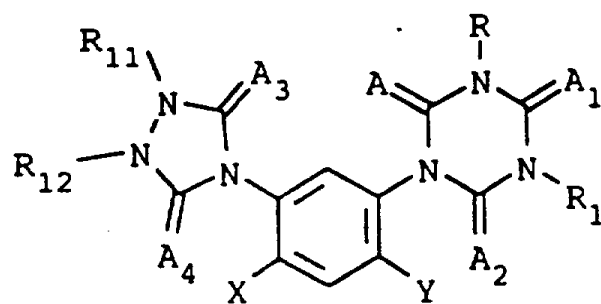


(X)

(R₂₂ = C₁-C₄烷基)

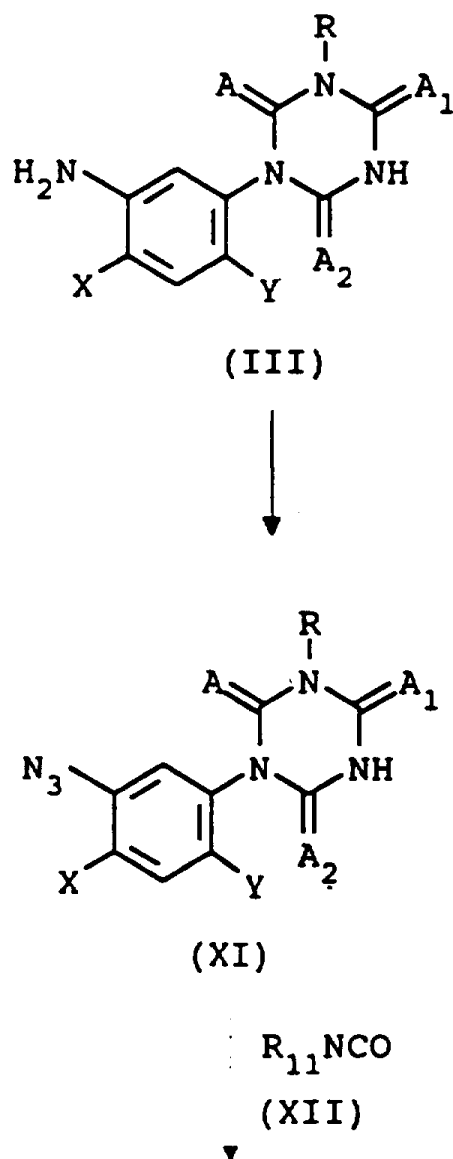


碱

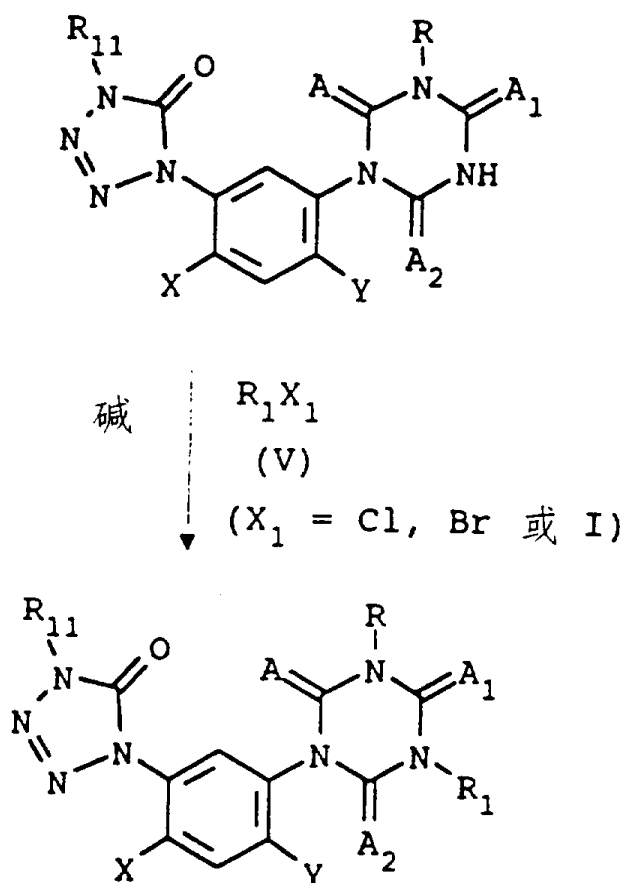


式 I 中 Q 为 Q₃ 的化合物可以制备如下: 式 III 的胺与亚硝酸钠、叠氮化钠、乙酸、盐酸和乙酸钠反应, 或者与亚硝酸钠、水合肼和乙酸反应, 生成式 XI 的叠氮化物, 式 XI 的叠氮化物与式 XII 的异氰酸酯反应生成所需的式 I 化合物 (其中 R₁ 为氢), 可以用式 V 的烷基化剂和碱任意使式 I 化合物 (其中 R₁ 为氢) 烷基化。上述反应见流程图 V。

流程图 V



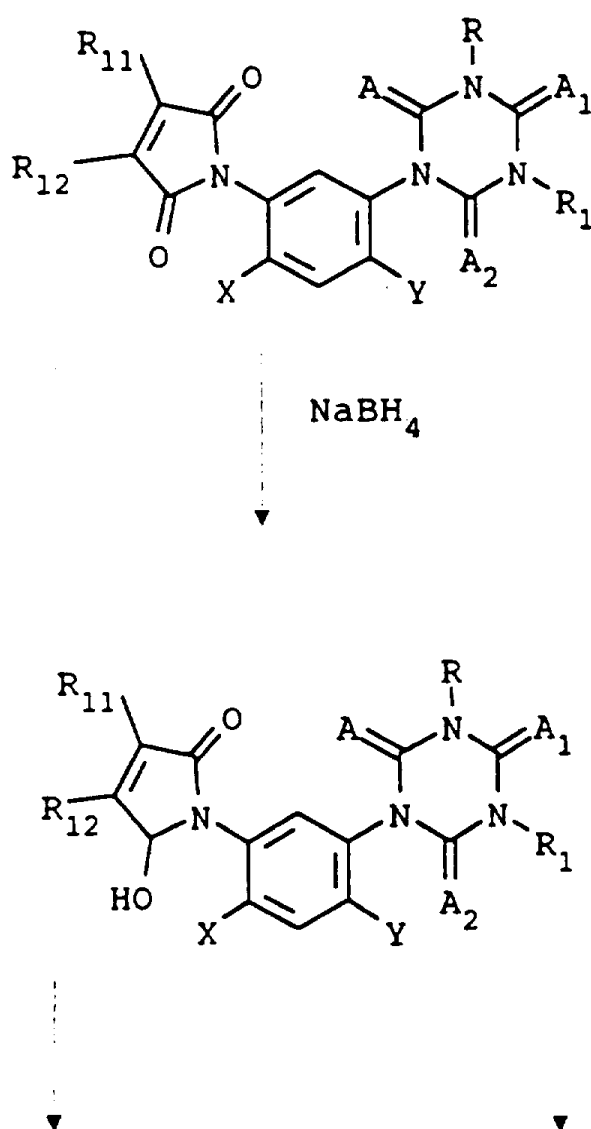
流程图 V (续)



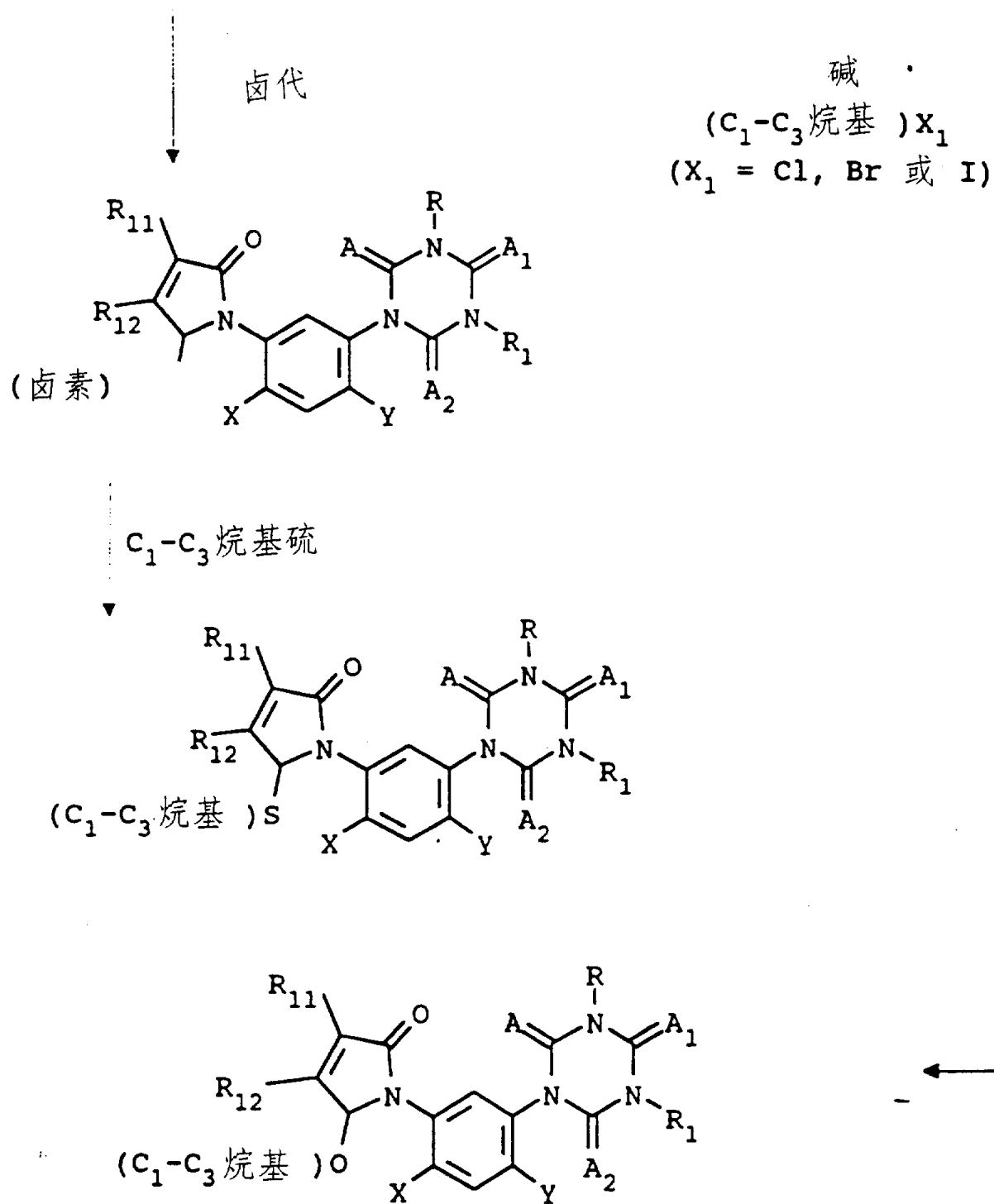
式 I 中 Q 为 Q_4 的化合物可以制备如下: 式 I 的化合物 (其中 Q 为 Q_1 , A_3 和 A_4 为氧) 与硼氢化钠反应生成一种化合物 (其中 L 为 OH), 该化合物 (其中 L 为 OH) 与碱和适宜的烷基化剂反应生成一种化合物 (其中 L 为 C_1-C_3 烷氧基), 或者在惰性溶剂 (如氯仿) 中该化合物 (其中 L 为 OH) 与卤化剂 (如三氯化磷、亚硫酰氯、三溴化磷、三苯膦-溴、三碘化磷或三苯膦-碘) 反应生成一种化合物 (其中 L 为卤素), 该化合物 (其中 L 为卤素) 进一步与二 C_1-C_3 烷硫反应生成

一种化合物(其中 L 为 C₁—C₃ 烷基硫代基)。该反应的图解见流程图 VI。

流程图 VI

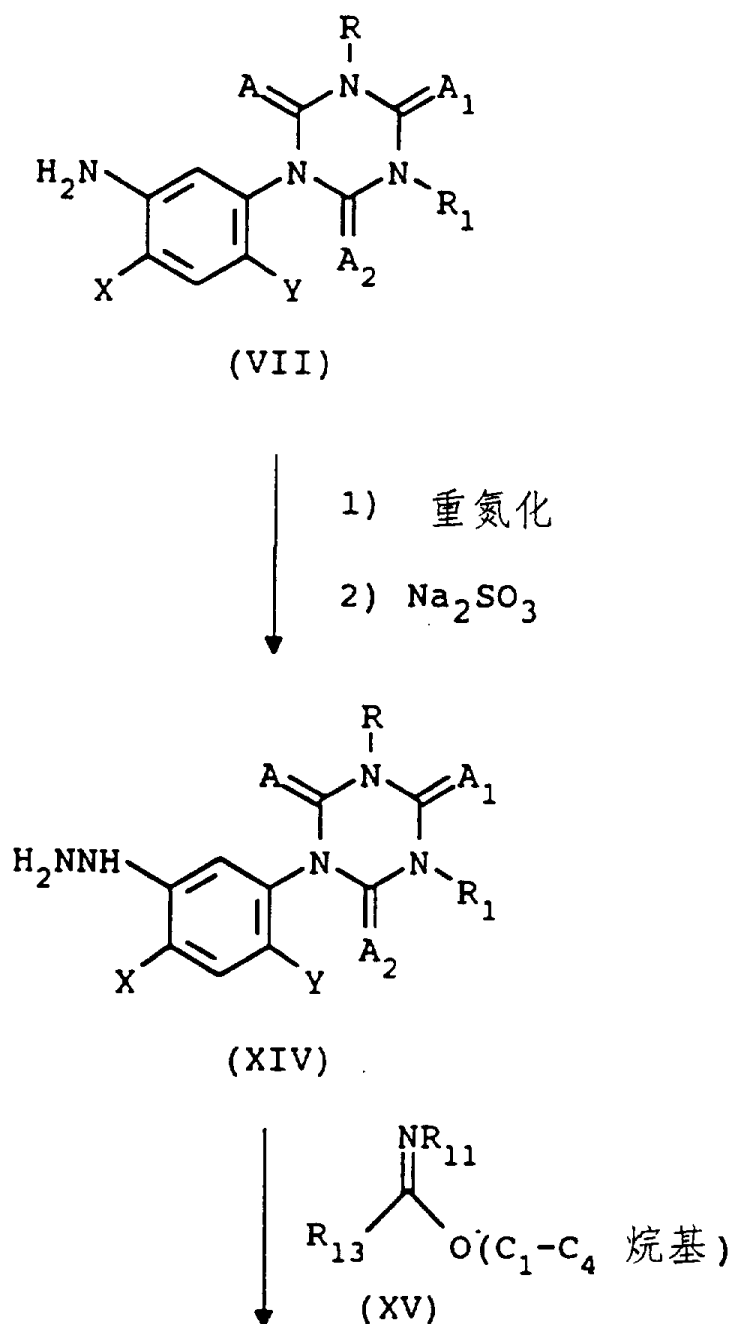


流程图 VI (续)

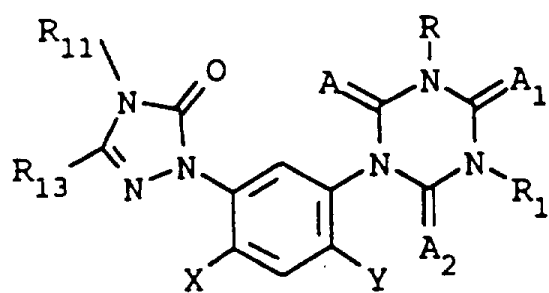
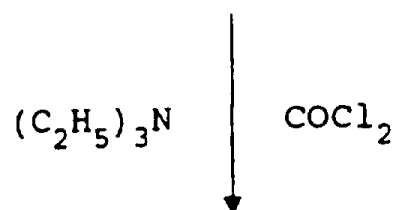
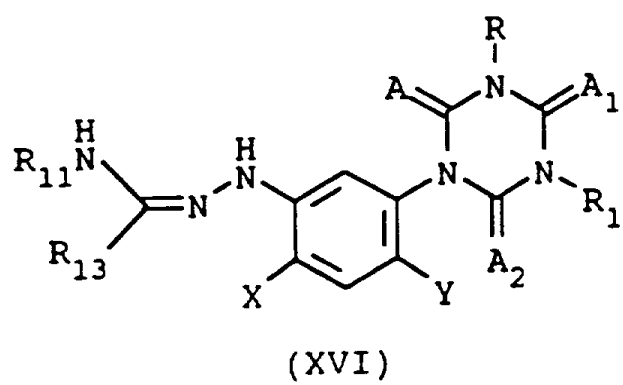


式 I 中 Q 为 Q_5 的化合物可以制备如下:用标准方法使式 VII 的胺重氮化生成一种中间体化合物,用亚硫酸钠还原该化合物生成式 XIV 的肼。然后该肼与式 XV 的亚氨醚反应生成式 XVI 的氨基脒,该氨基脒任意在有二乙胺存在时与碳酰氯或适宜的碳酰氯的等价物反应生成所需的化合物。该反应的图解见流程图 VII。

流程图 VII

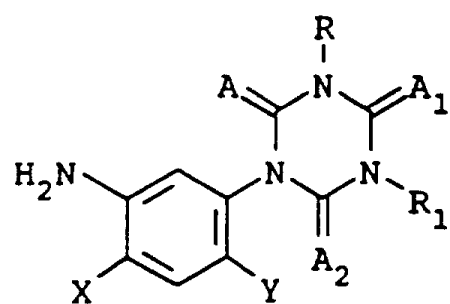


流程图 VII (续)



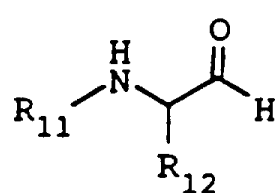
式 I 中 Q 为 Q_6 的化合物可以制备如下：在碱的存在下使式 VII 的胺与式 XVII 的 β -氨基醛缩合生成一种中间体化合物，该中间体化合物与碳酰氯或碳酰氯的等价物反应。该反应的图解见流程图 VIII。

流程图 VIII

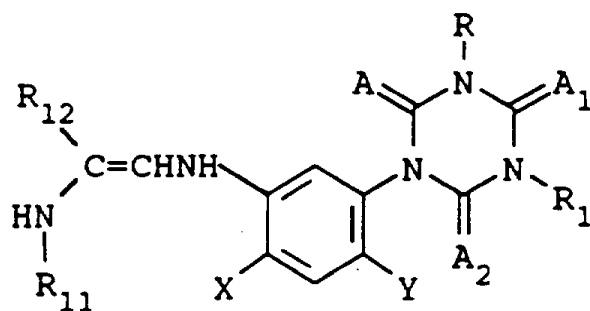


(VII)

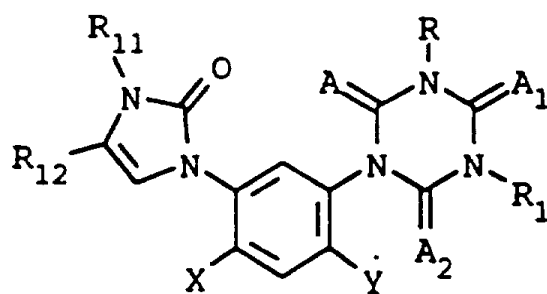
碱



(XVII)

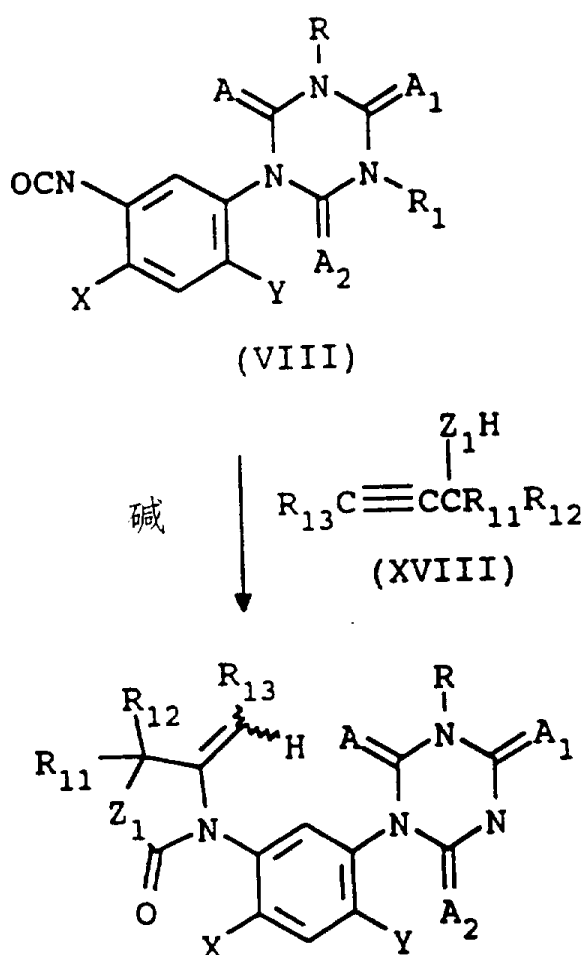


$COCl_2$



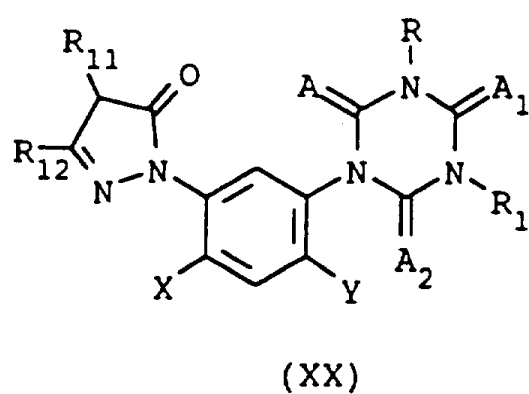
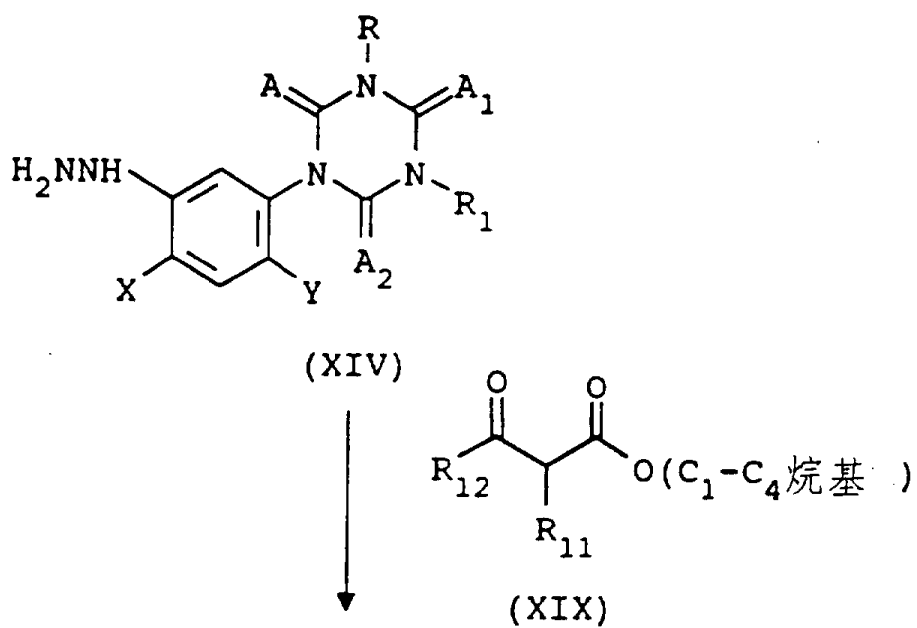
式 I 中 Q 为 Q₇ 的化合物可以制备如下:在碱的存在下使式 VI-II 的异氰酸酯与式 XVIII 的取代的炔反应,该反应可以任意地在升高的温度下进行。该反应的图解见流程图 IX。

流程图 IX

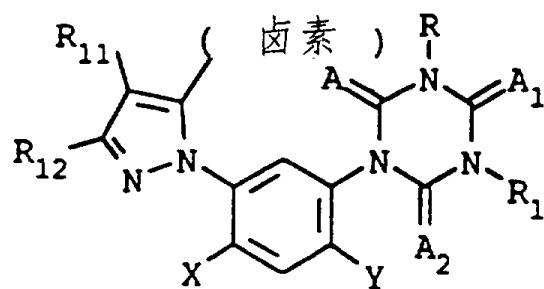


式 I 中 Q 为 Q₈ 而 M 为卤素的化合物可以制备如下:可以任意地在碱(如三乙胺或乙酸钠)的存在下在惰性溶剂(如乙醇或甲苯)中,使式 XIV 的胍或其盐酸盐与式 XIX 的 2-烷氧基羰基链烷酮反应,生成式 XX 的 2,3-二氢吡唑啉-3-酮,用卤化剂(如三氯氧化磷或三溴氧化磷)卤化式 XX 的化合物。该反应见流程图 X。

流程图 X

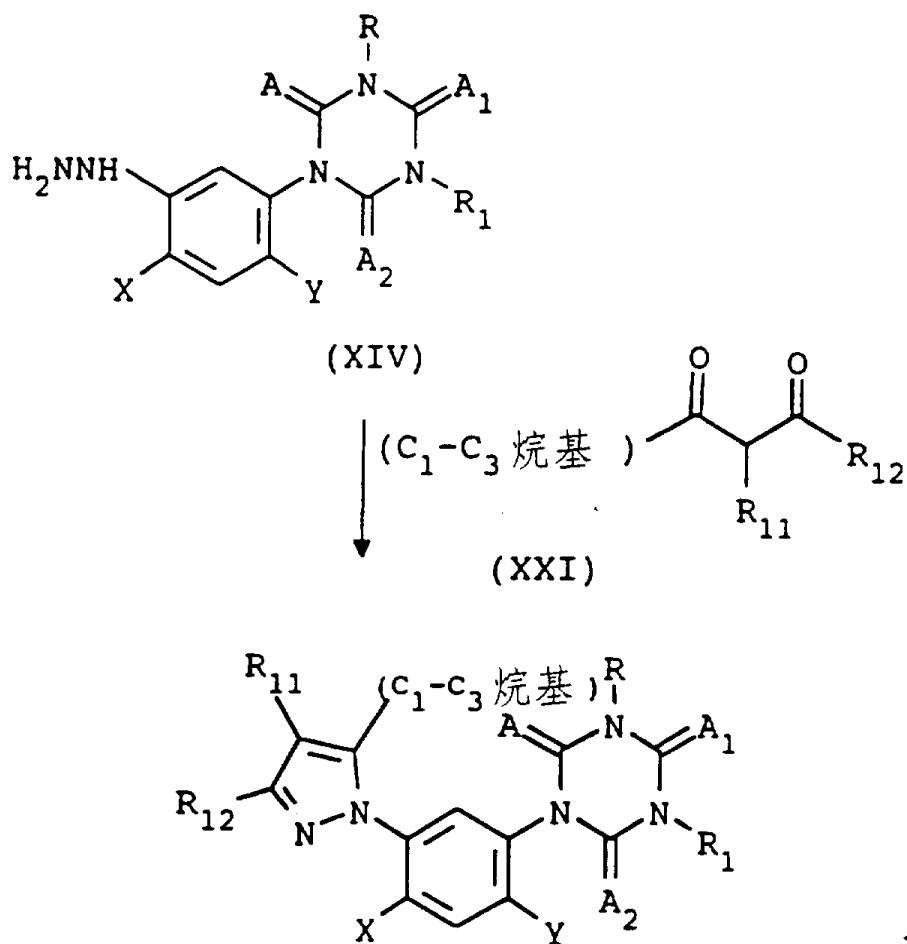


卤化



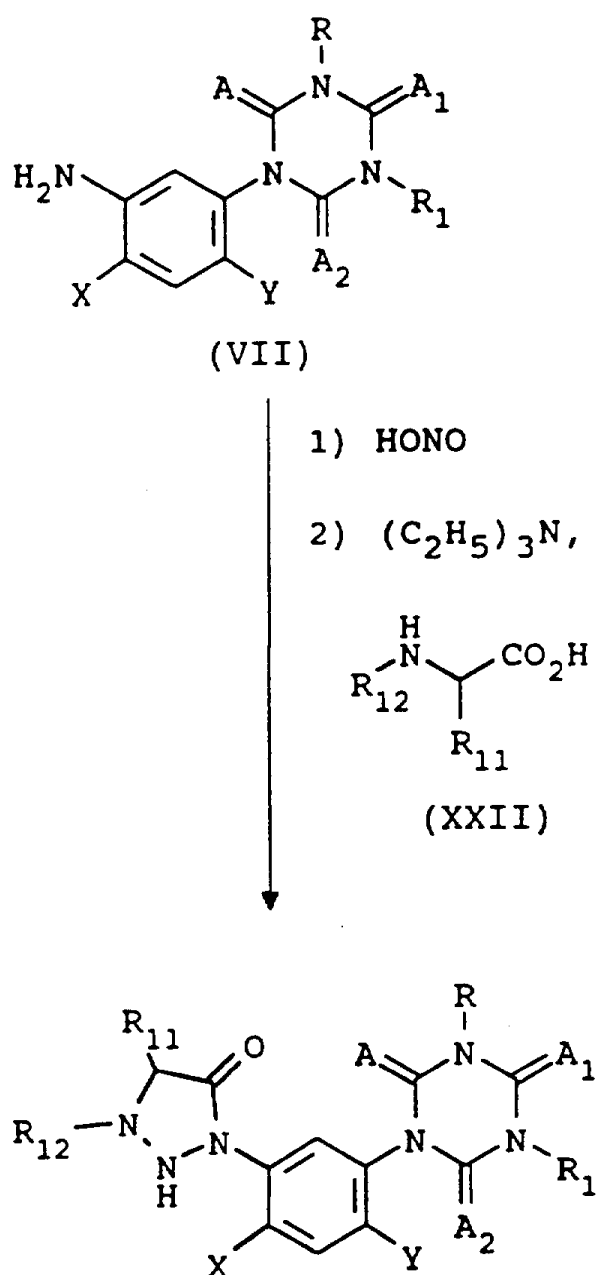
式 I 中 Q 为 Q_8 而 M 为 C_1-C_3 烷基的化合物可以制备如下: 可以任意地在碱的存在下在惰性溶剂中使式 XIV 的肼与式 XXI 的 1,3-二酮反应。该反应见下面的流程图 XI。

流程图 XI



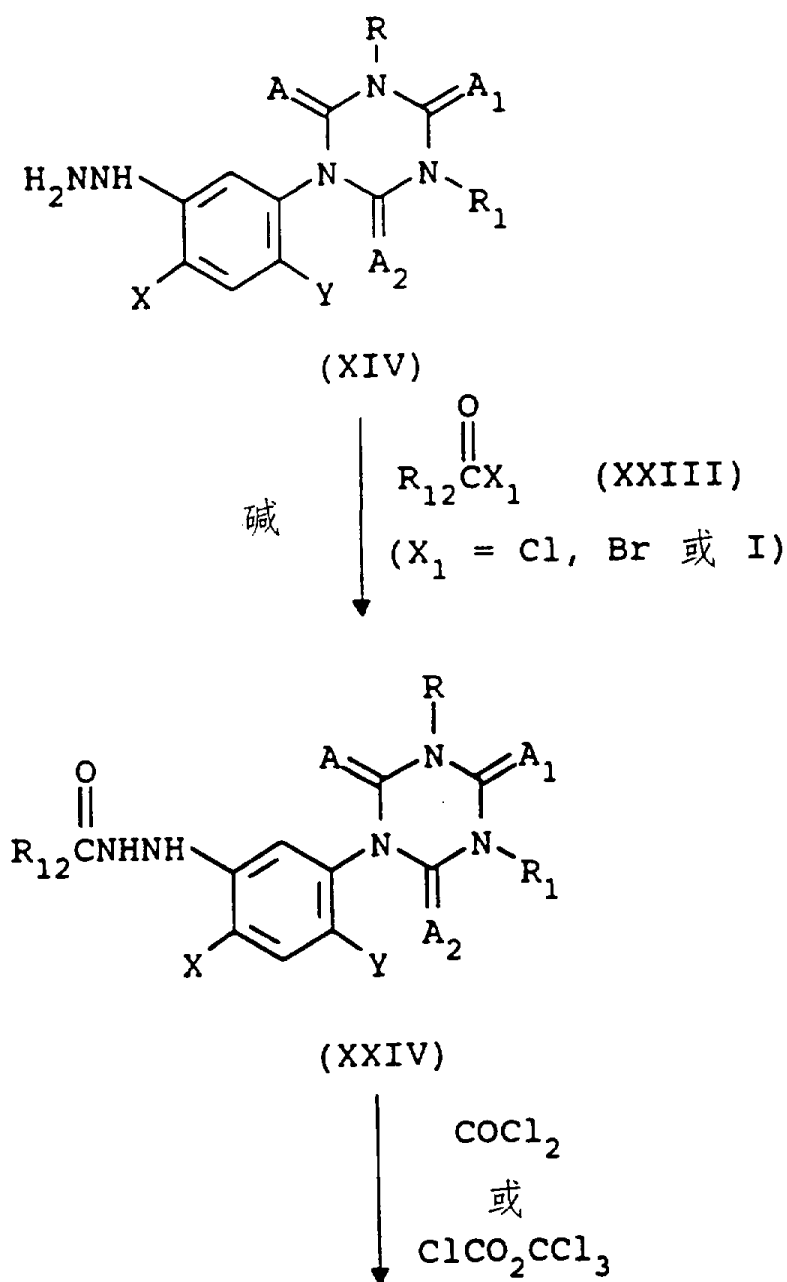
式 I 中 Q 为 Q₉ 的化合物可以制备如下:使式 VII 的胺重氮化生成中间体重氮盐,在三乙胺的存在下,使该中间体盐在原处与式 XXII 的 β -氨基酸反应。该反应见下面的流程图 XII。

流程图 XII

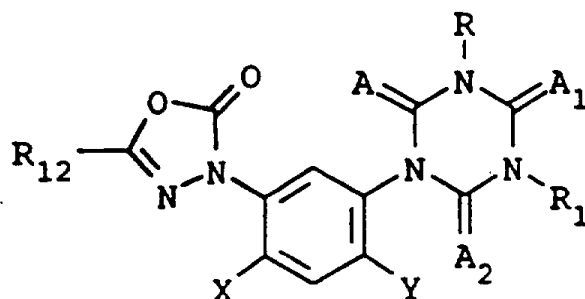


式 I 中 Q 为 Q_{10} 的化合物可以制备如下: 在碱(如三乙胺或吡啶)的存在下使式 XIV 的肼与式 XXIII 的酰基卤反应生成式 XXIV 的芳基酰肼, 可以任意地在三乙胺的存在下使该芳基酰肼与氯甲酸三氯甲酯、碳酰氯或适宜的碳酰氯的等价物反应。该反应见下面的流程图 XIII。

流程图 XIII

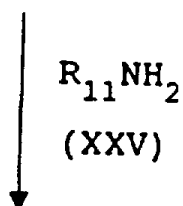
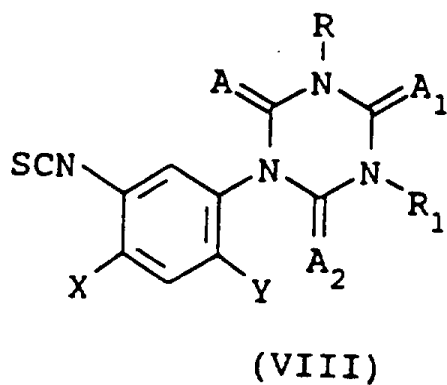


流程图 XIII (续)

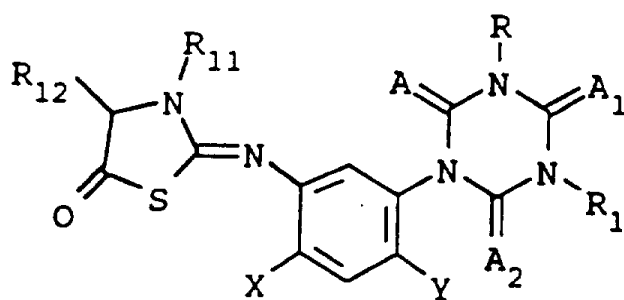
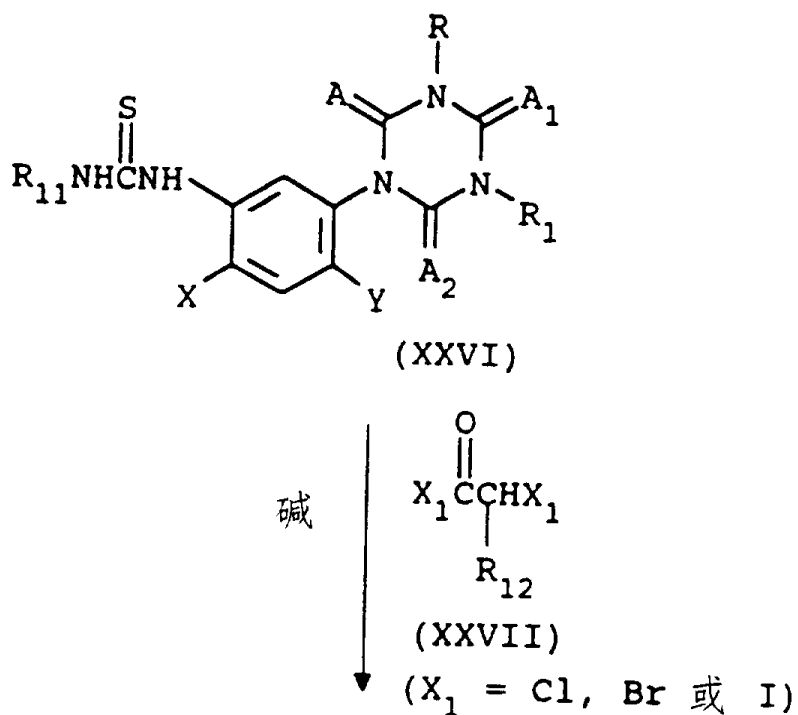


式 I 中 Q 为 Q_{11} , A_3 为硫, A_4 为氧以及 Z 为 CH 的化合物可以制备如下: 式 VIII 的异硫氰酸酯与式 XXV 的胺反应, 生成式 XXVI 的硫脲, 在碱的存在下该硫脲与式 XXVII 的 α -卤代酰卤反应。该反应见下面的流程图 XIV。

流程图 XIV

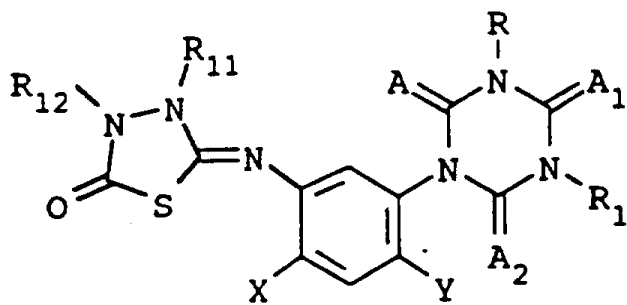
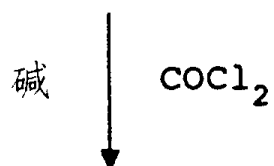
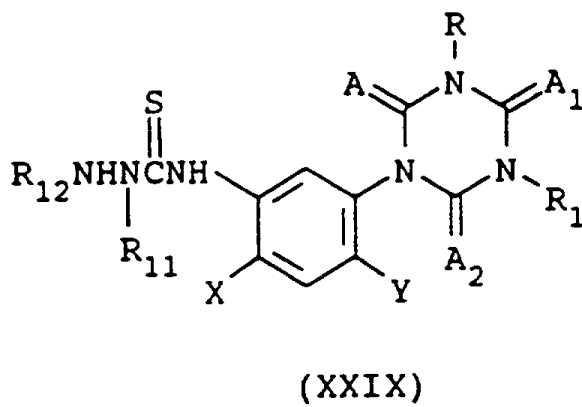
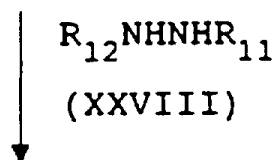
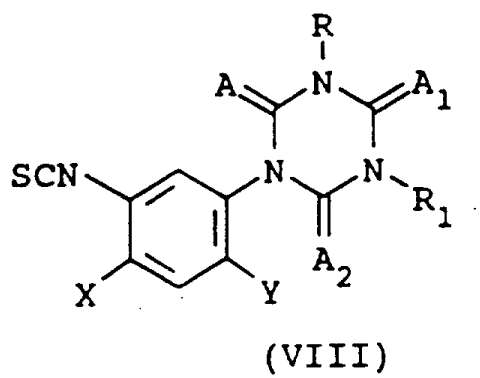


流程图 XIV (续)



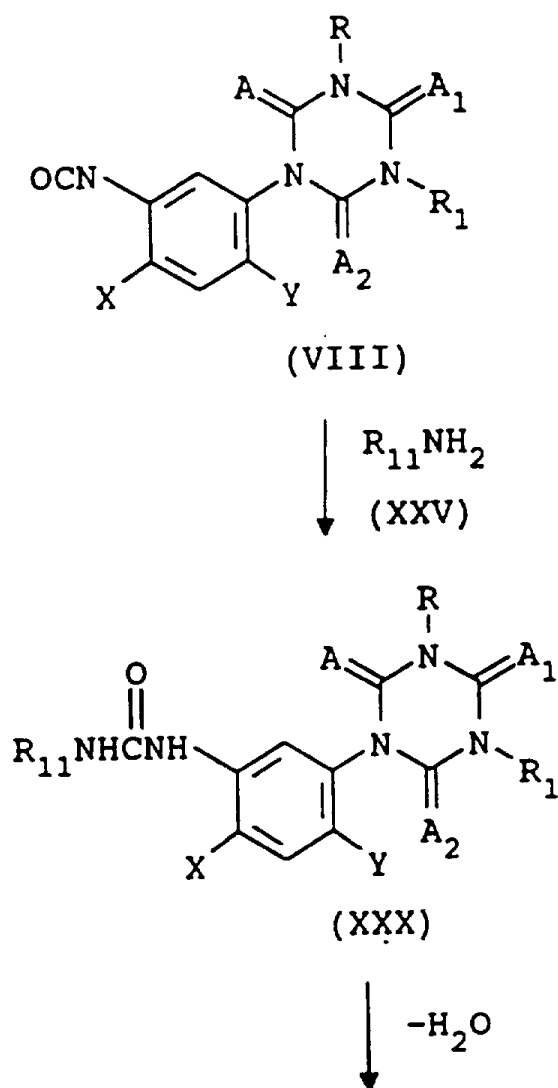
式 I 中 Q 为 Q₁₁, A₃ 为硫, A₄ 为氧以及 Z 为氮的化合物可以制备如下: 式 VIII 的异硫氰酸酯与式 XXVIII 的取代的胍反应, 生成式 XXIX 的中间体化合物, 在碱(如三乙胺)的存在下该中间体化合物与碳酰卤或适宜的碳酰卤的等价物反应。该反应见下面的流程图 XV。

流程图 XV

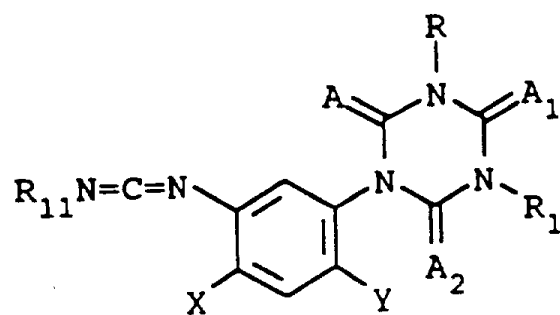


式 I 中 Q 为 Q_{11} , A_3 和 A_4 为氧以及 Z 为 CH 的化合物可以制备如下: 式 VIII 的异氰酸酯与式 XXV 的胺反应, 生成式 XXX 的脒, 使该脒脱水生成式 XXXI 的碳化二亚胺, 该碳化二亚胺与式 XXVII 的 α -卤代酰卤反应生成式 XXXII 的卤代脒, 用酸溶液水解该卤代脒生成酰基脒, 在原处加热该酰基脒生成式 XXXIII 的 O-酰基脒, 该 O-酰基脒与碱(如三乙胺)反应。该反应见下面的流程图 XVI。

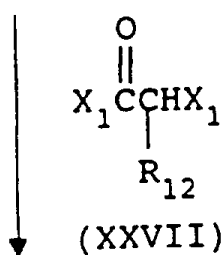
流程图 XVI



流程图 XVI (续)

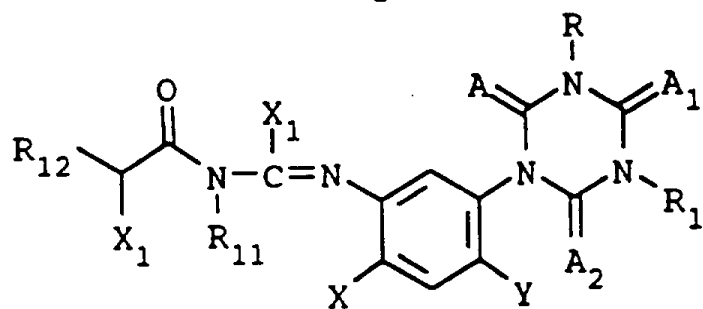


(XXXI)

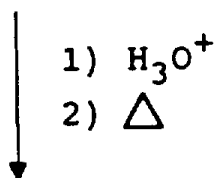


(XXVII)

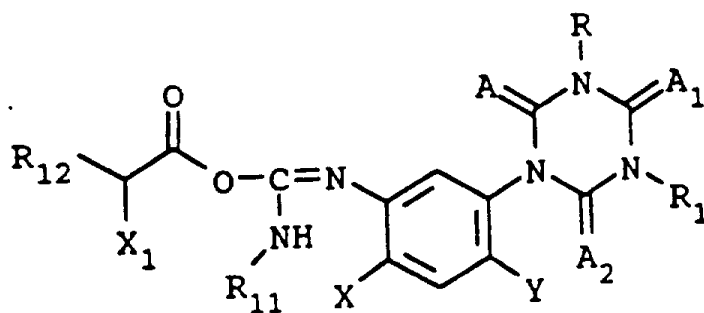
($\text{X}_1 = \text{Cl}, \text{Br}$ 或 I)



(IIXXX)

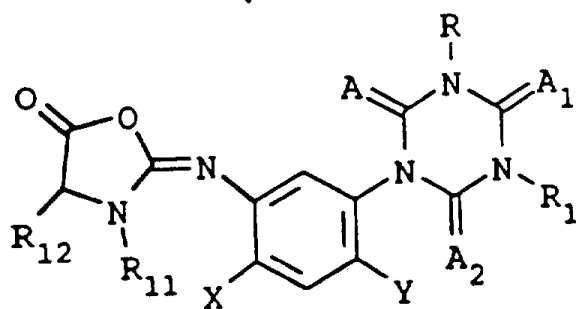


流程图 XVI (续)



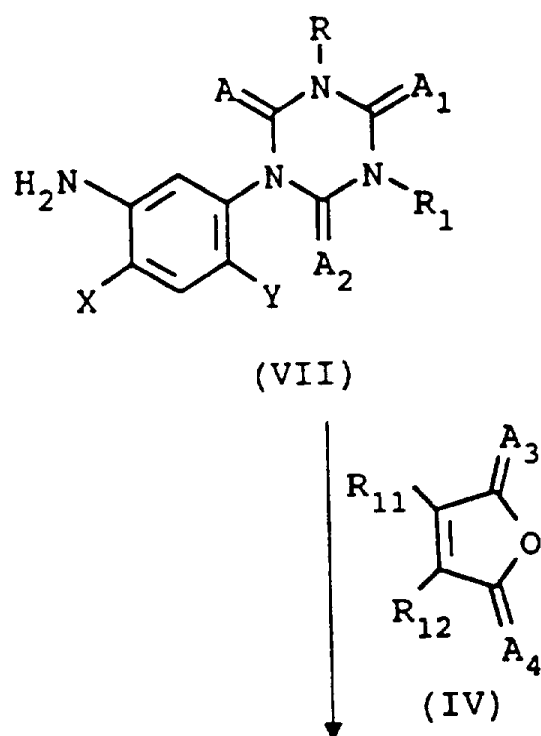
(XXXIII)

碱

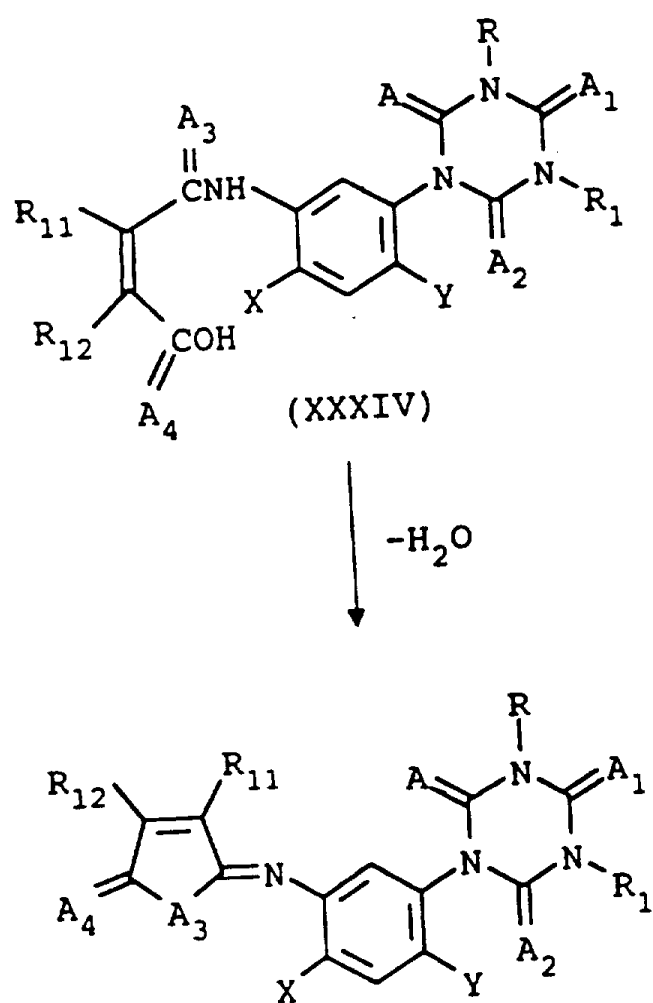


式 I 中 Q 为 Q_{12} 的化合物可以制备如下:使式 VII 的胺与式 IV 的酸酐反应生成式 XXXIV 的酰胺,用脱水剂(如 1,3-二环己基碳化二亚胺)使该酰胺脱水。该反应见下面的流程图 XVII。

流程图 XVII

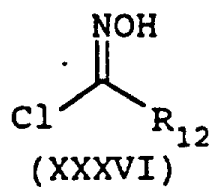
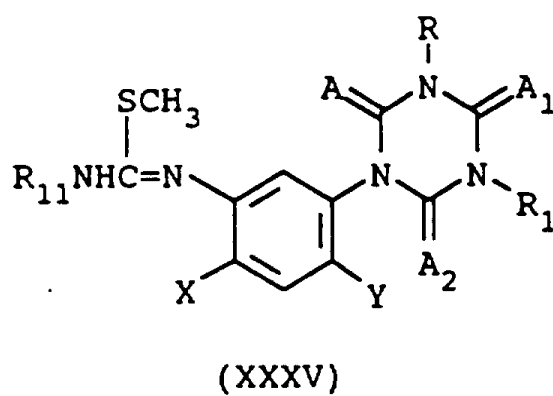
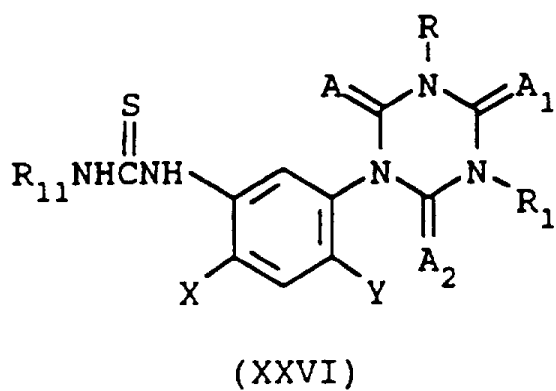


流程图 XVII (续)

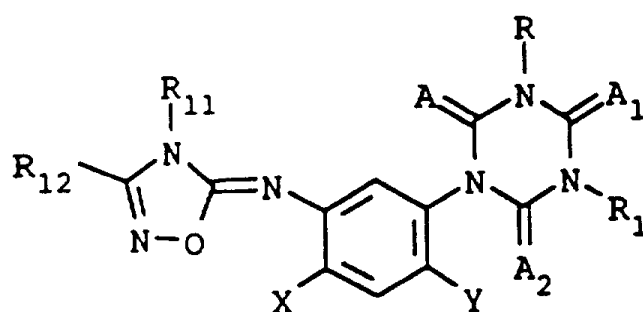


式 I 中 Q 为 Q_{13} 的化合物可以制备如下:使式 XXVI 的硫脲与碘代甲烷反应生成式 XXXV 的异硫脲,该异硫脲与式 XXXVI 的氯肟反应。该反应流程图 XVIII。

流程图 XVIII

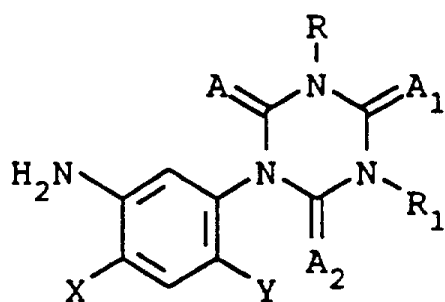


流程图 XVIII (续)

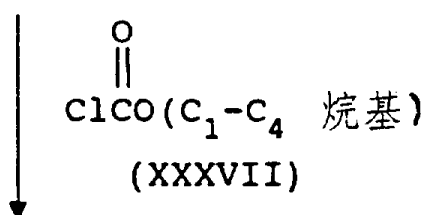


式 I 中 Q 为 Q_{14} 的化合物可以制备如下: 使式 VII 的胺与式 XXXVII 的氯甲酸酯反应, 生成式 XXXVIII 的氨基甲酸酯, 在碱的存在下使该氨基甲酸酯与式 XXXIX 的卤代酮反应。该反应见下面的流程图 XIX。

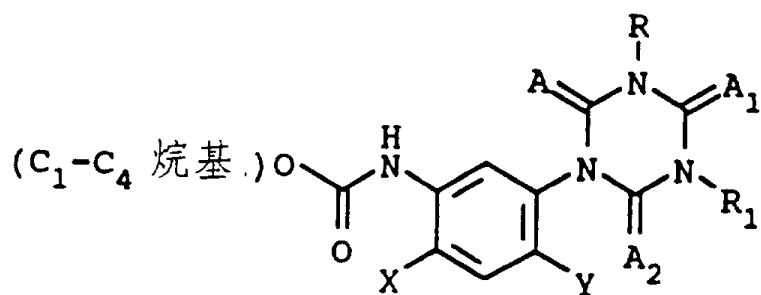
流程图 XIX



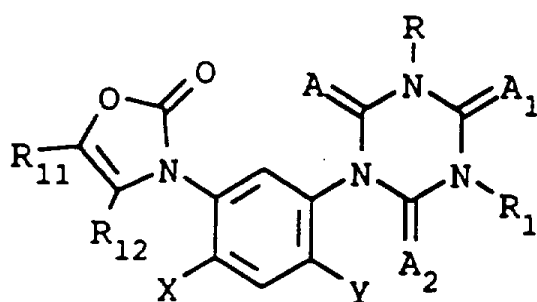
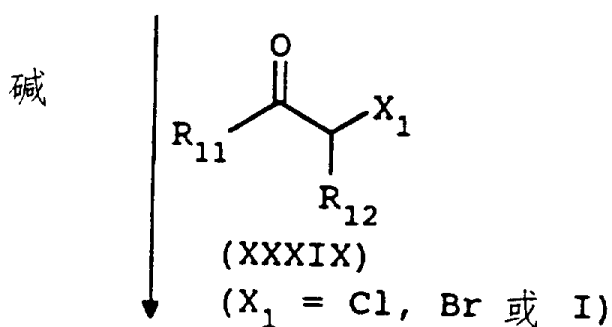
(VII)



流程图 XIX (续)

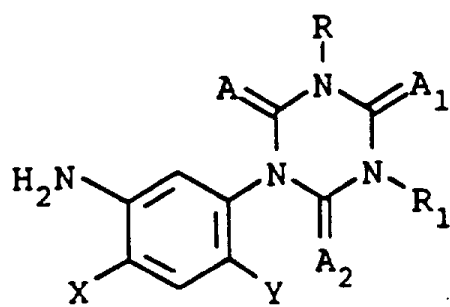


(XXXVIII)

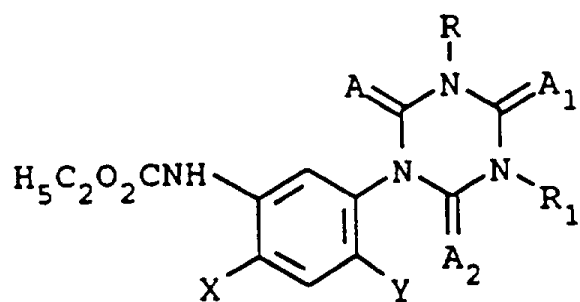
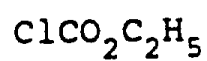


式 I 中 Q 为 Q₁₅ 的化合物可以制备如下:使式 VII 的胺与氯甲酸乙酯反应,生成式 XL 的氨基甲酸酯,在升高的温度下使该氨基甲酸酯与式 XLI 的羟基酯反应同时除去乙醇。该反应见下面的流程图 XX。

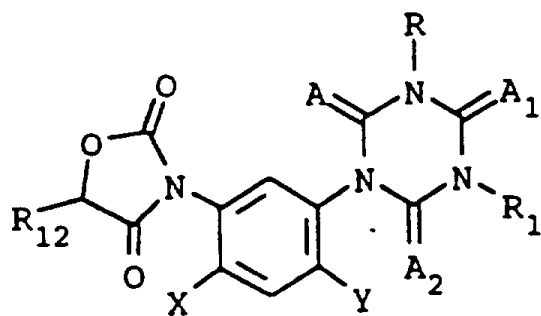
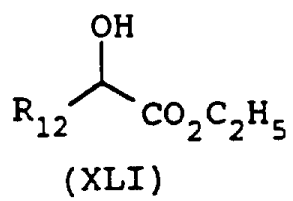
流程图 XX



(VII)

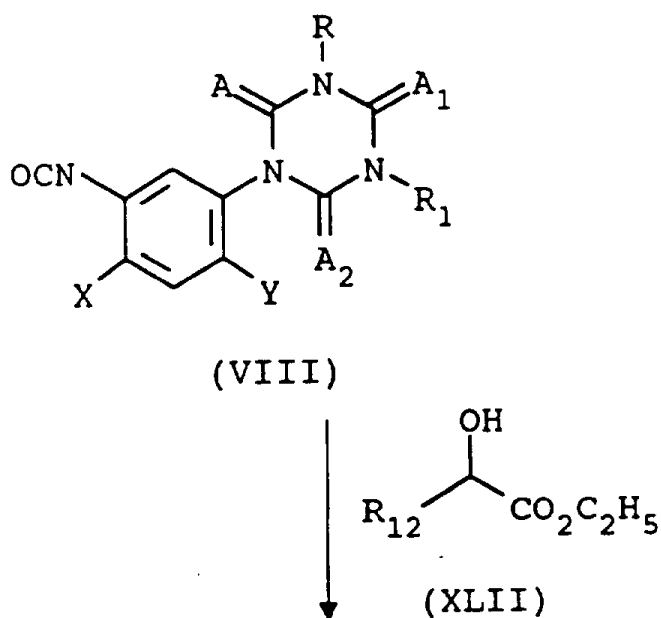


(XL)

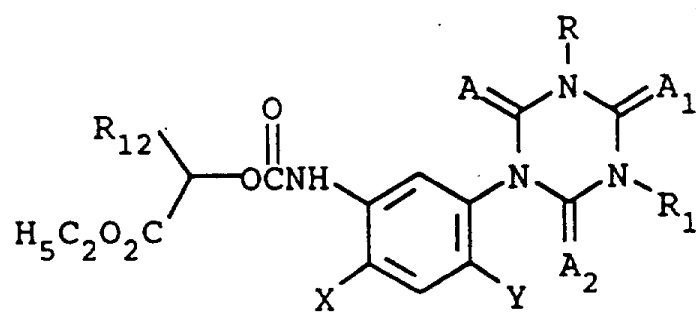


另一种方法,式 I 中 Q 为 Q_{15} 的化合物也可以制备如下:使式 VIII 的异氰酸酯与式 XLII 的羟基酯反应生成式 XLIII 的中间体化合物,在惰性溶剂(如甲苯)中该中间体化合物与碱(如乙酸钠)反应。该反应见下面的流程图 XXI。

流程图 XXI



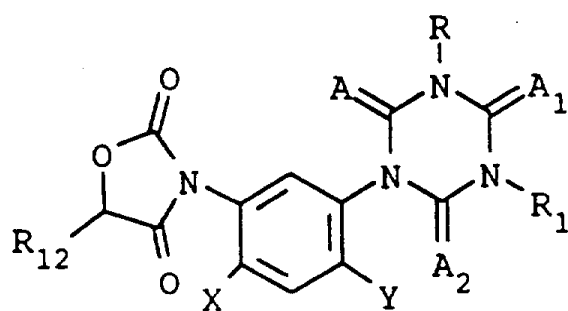
流程图 XXI (续)



(XLIII)

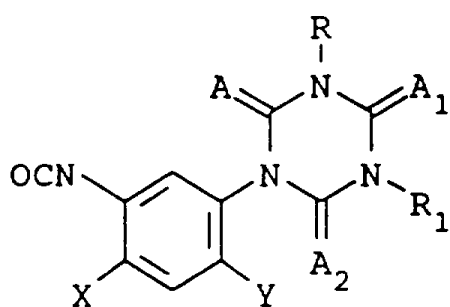


碱

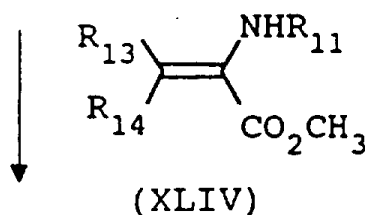


式 I 中 Q 为 Q_{16} 的化合物可以制备如下:使式 VIII 的异氰酸酯与式 XLIV 的 α -氨基- α,β -不饱和酯反应生成式 XLV 的脒,在惰性溶剂(如甲苯)中升高的温度下该脒与碱(如乙酸钠)反应。该反应见下面的流程图 XXII。

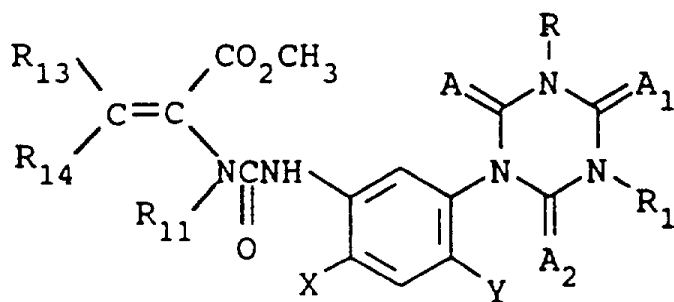
流程图 XXII



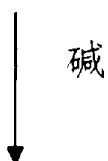
(VIII)



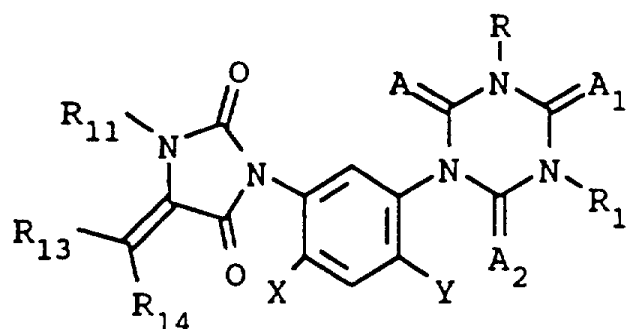
(XLIV)



(XLV)

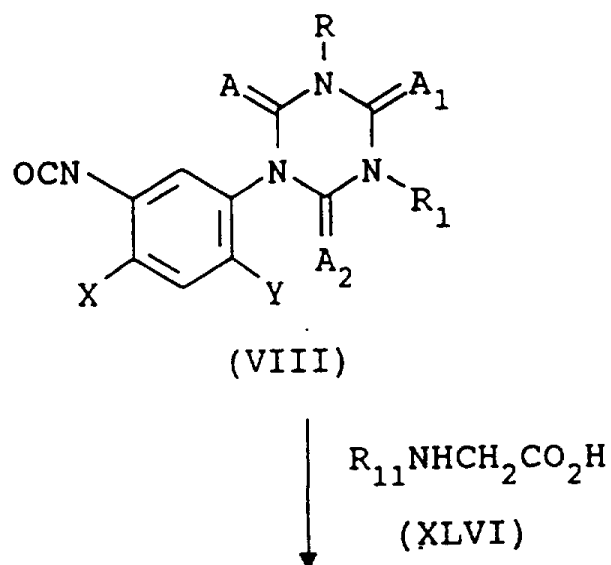


流程图 XXII (续)

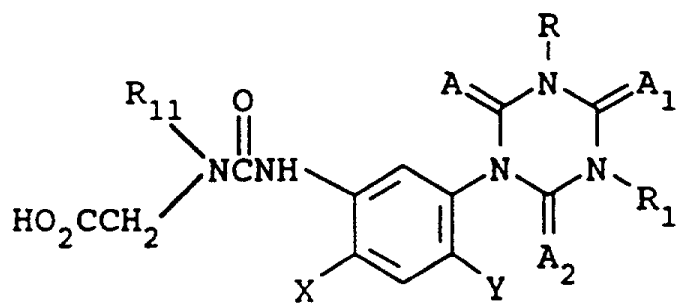


另一种方法,式 I 中 Q 为 Q_{16} 的化合物也可以制备如下:使式 VIII 的异氰酸酯与式 XLVI 的氨基酸反应生成式 XLVII 的脲,该脲与酸溶液反应生成式 XLVIII 的乙内酰脲,该乙内酰脲与式 XLIX 的缩醛反应。该反应见下面的流程图 XXIII。

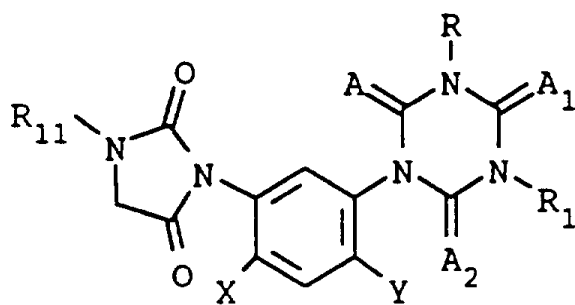
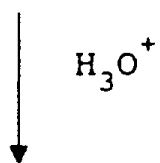
流程图 XXIII



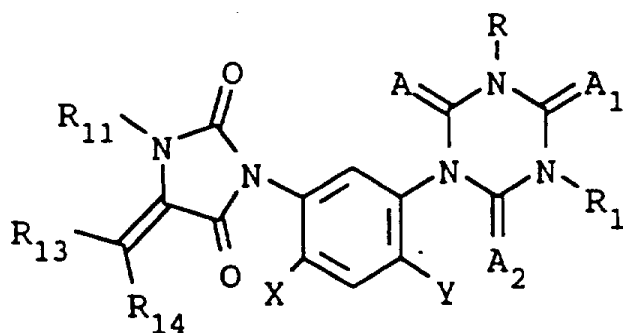
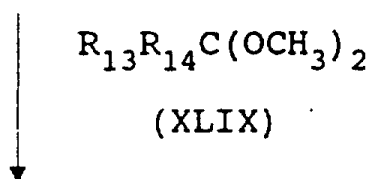
流程图 XXIII (续)



(XLVII)

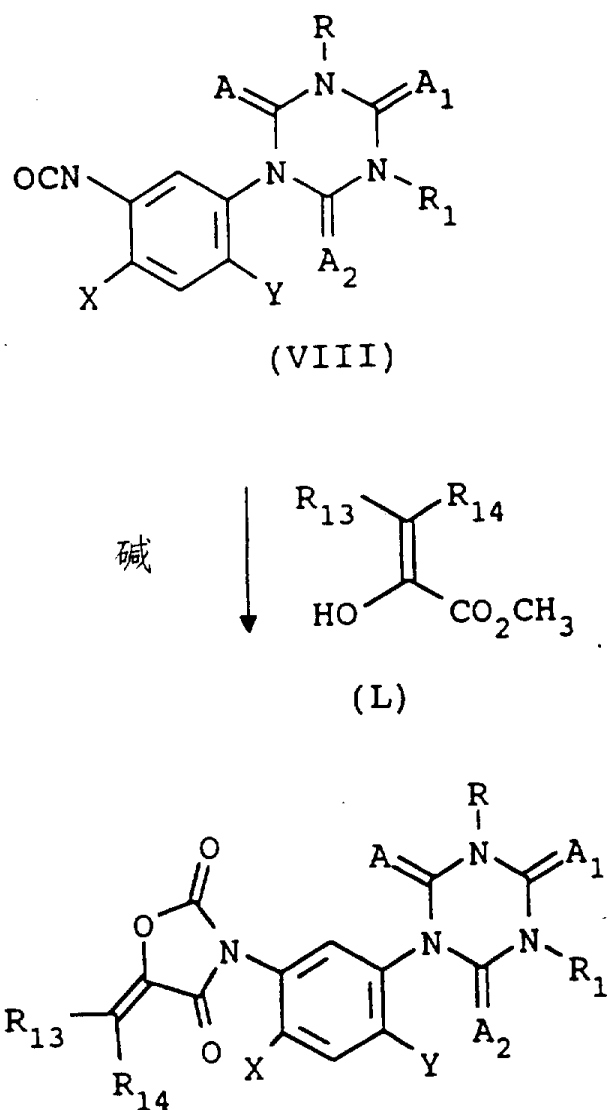


(XLVIII)



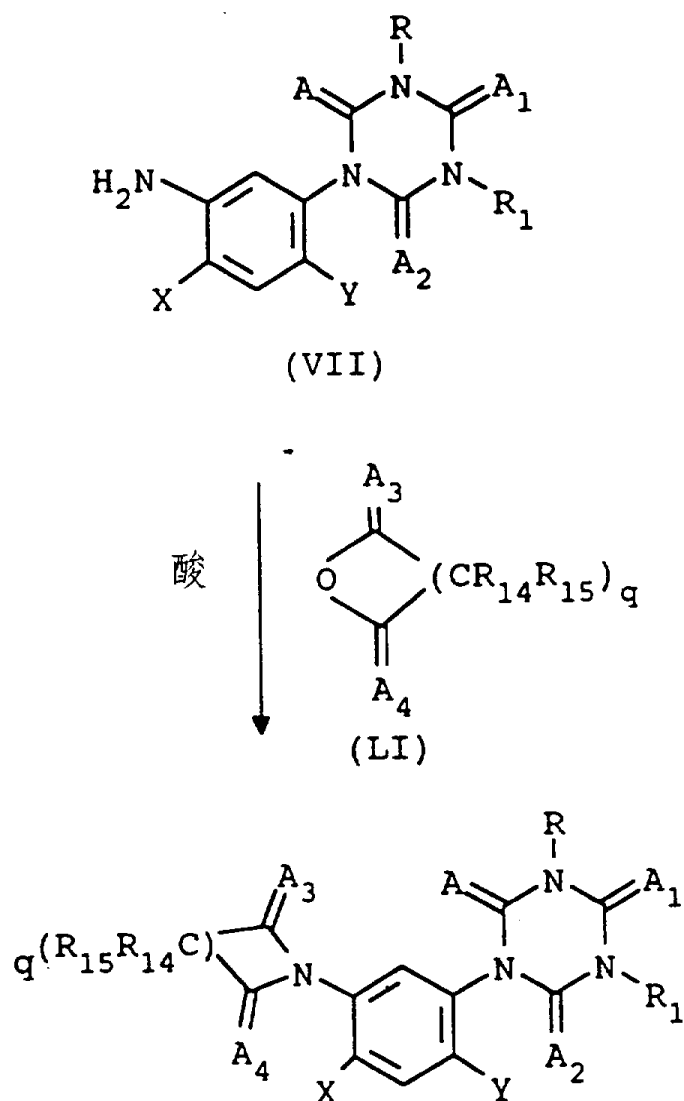
式 I 中 Q 为 Q_{17} 的化合物可以制备如下: 在碱(如三乙胺)的存在下使式 VIII 的异氰酸酯与式 L 的羟基链烯酯反应。该反应见下面的流程图 XXIV。

流程图 XXIV



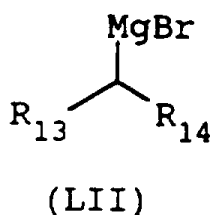
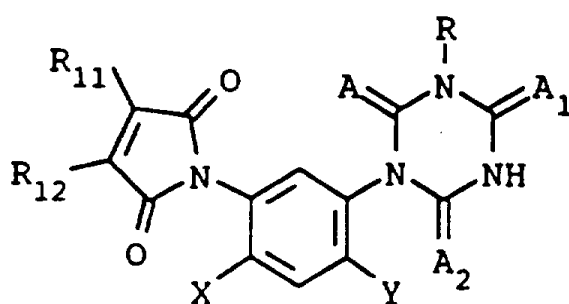
式 I 中 Q 为 Q_{18} 的化合物可以制备如下: 在酸(如乙酸)的存在下较好的是在升高的温度下使式 VII 的胺与式 LI 的酸酐反应。该反应见下面的流程图 XXV。

流程图 XXV

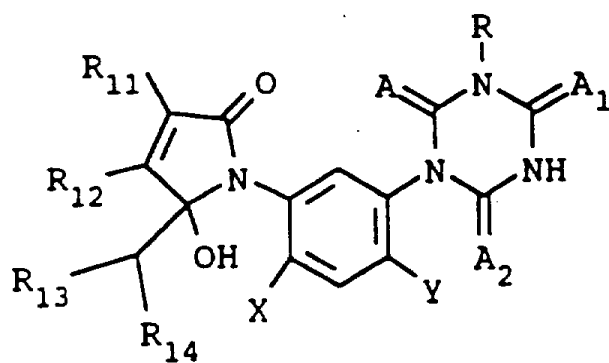


式 I 中 Q 为 Q_{19} 的化合物可以制备如下: 在升高的温度下在溶剂(如乙醚或四氢呋喃)中使式 I 中 Q 为 Q_1 , A_3 和 A_4 为氧及 R_1 为氢的化合物与式 LII 的格利雅试剂反应, 生成式 LIII 的中间体化合物, 在升高的温度下该中间体化合物与硫酸氢钾反应生成所需的式 I 中 R_1 为氢的化合物, 可以在碱的存在下任意地用式 V 的烷基化剂使式 I 中 R_1 为氢的化合物烷基化。该反应见下面的流程图 XXVI。

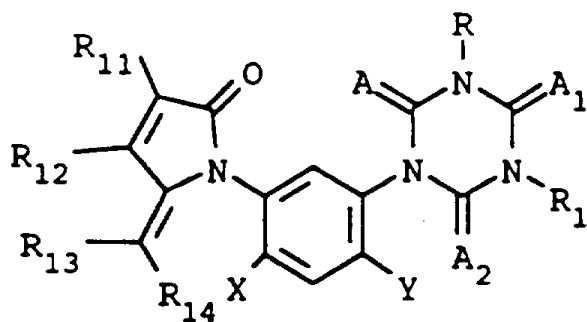
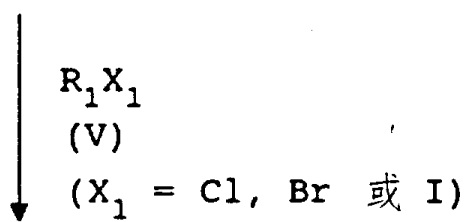
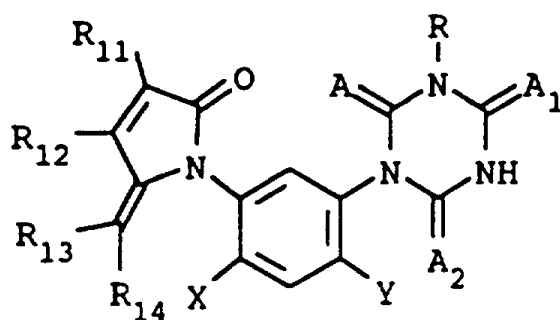
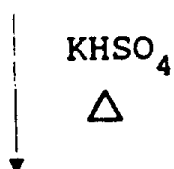
流程图 XXVI



流程图 XXVI (续)

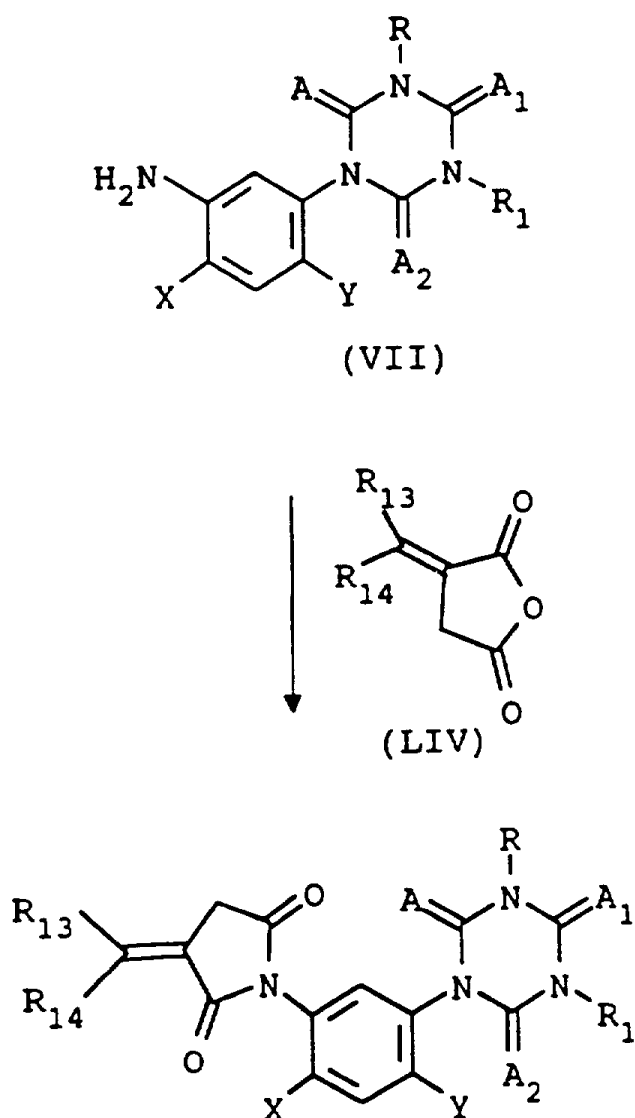


(LIII)



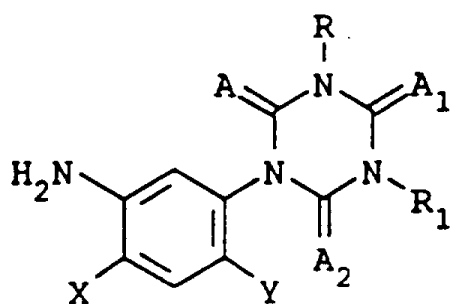
式 I 中 Q 为 Q_{20} 的化合物可以制备如下: 在升高的温度下, 在乙酐与催化量的乙酸钠中, 或在乙酸中, 或在二甲苯与催化量的对甲苯磺酸中, 使式 VII 的胺与式 LIV 的酸酐反应。该反应见下面的流程图 XXVII。

流程图 XXVII

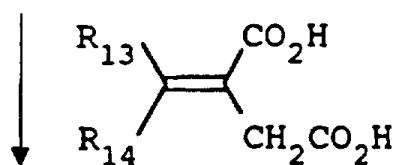


另一种方法,式 I 中 Q 为 Q_{20} 的化合物也可以制备如下:在回流下,在二甲苯中,使式 VII 的胺与式 LV 的二酸反应,该反应见下面的流程图 XXVIII。

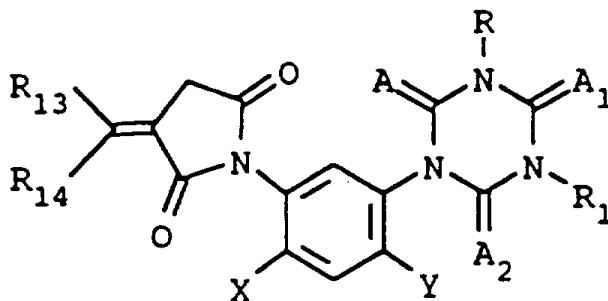
流程图 XXVIII



(VII)

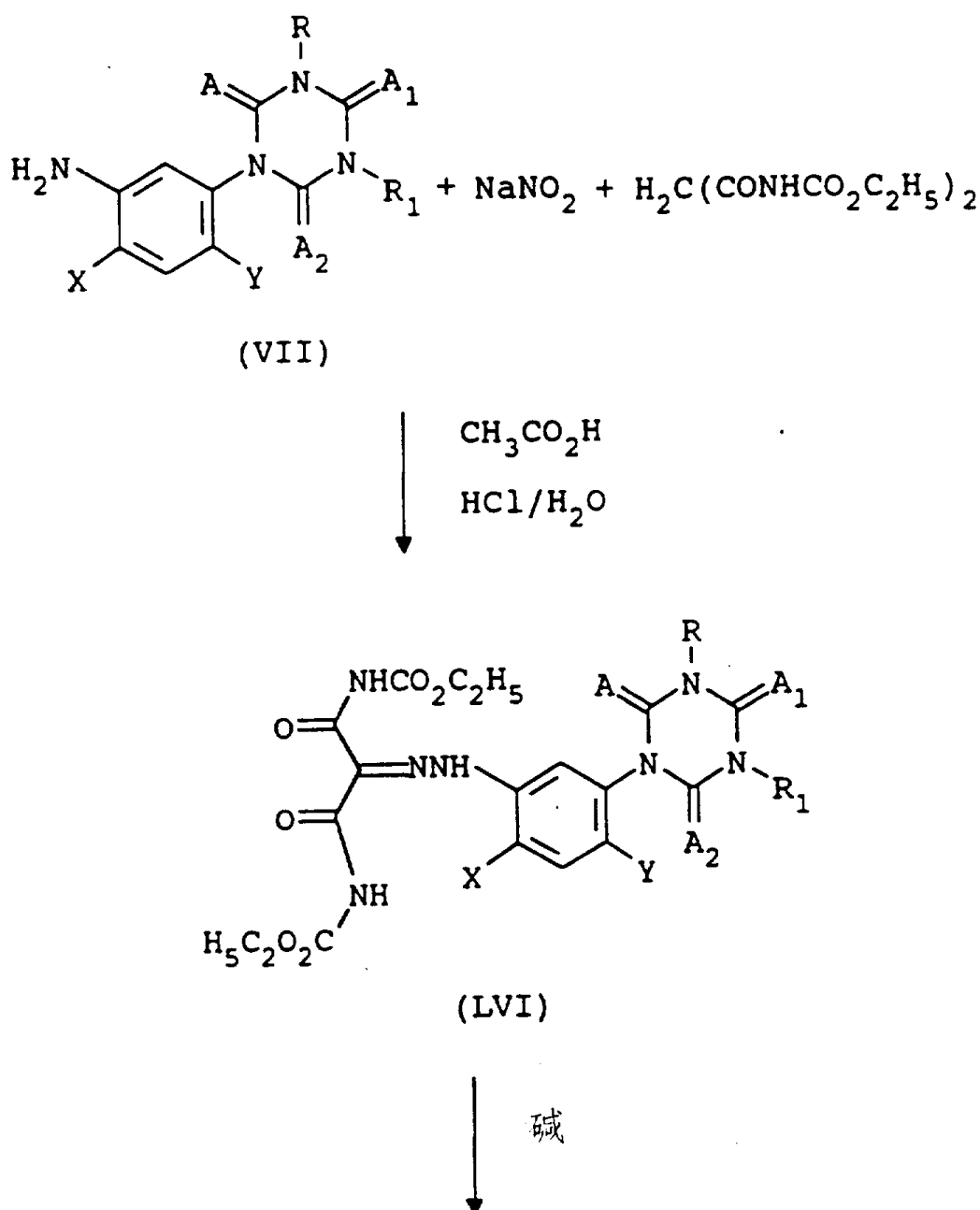


(LV)

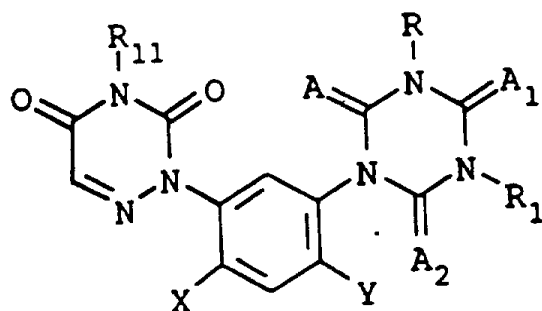
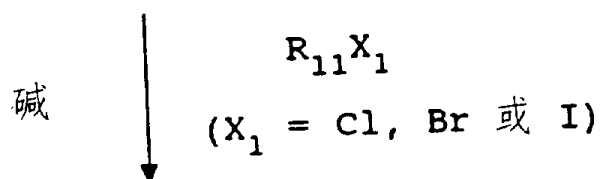
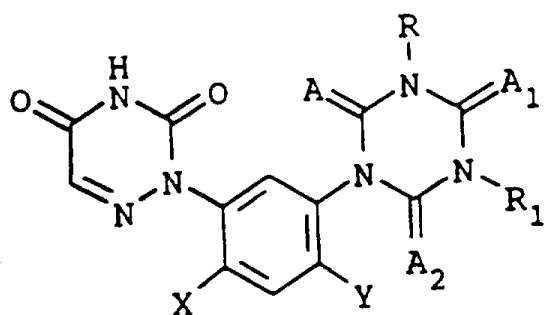
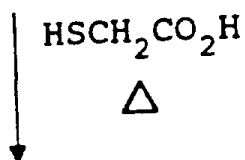
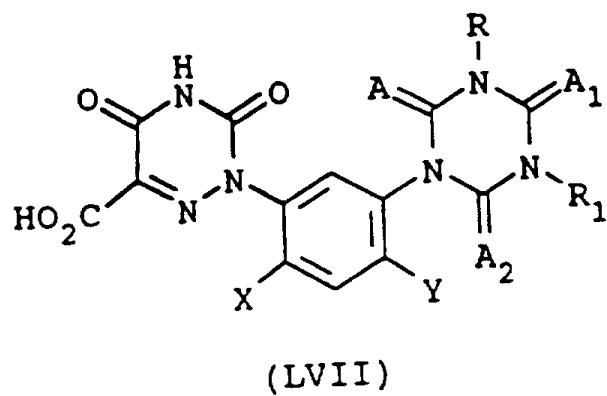


式 I 中 Q 为 Q_{21} 的化合物可以制备如下: 在乙酸与催化量的浓盐酸中使式 VII 的胺与丙二酰氨基甲酸二乙酯和亚硝酸钠反应, 生成式 LVI 的脒, 用碱使该脒环化生成式 LVII 的三嗪二酮, 在升高的温度下用巯基乙酸使该三嗪二酮脱羧, 可以任意地用烷基卤和碱(如氢氧化钠)使式 I 中 Q 为 Q_{21} 及 R_{11} 为氢的化合物烷基化。该反应见下面的流程图 XXIX。

流程图 XXIX

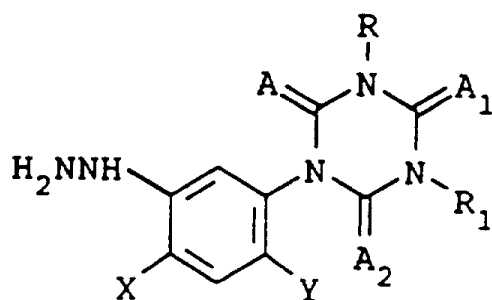


流程图 XXIX (续)

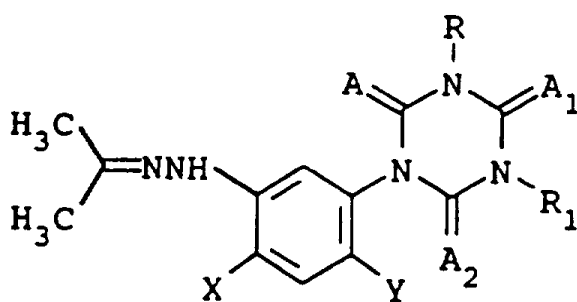
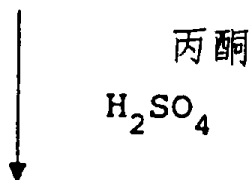


另一种方法,式 I 中 Q 为 Q_{21} 而 R_{11} 为氢的化合物也可以制备如下:在硫酸溶液中使式 XIV 的胍与丙酮反应,生成式 LVIII 的脞,在乙酸溶液中该脞与氰酸钾反应生成式 LIX 的三唑烷,该三唑烷与乙醛酸和硫酸反应。该反应见下面的流程图 XXX。

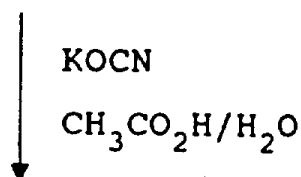
流程图 XXX



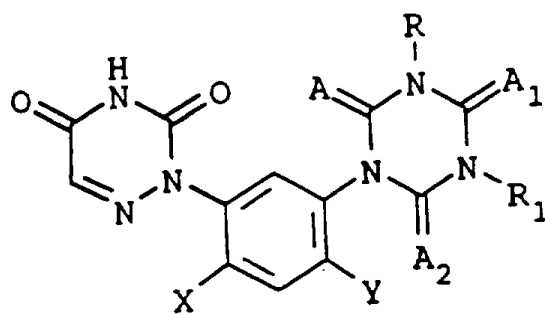
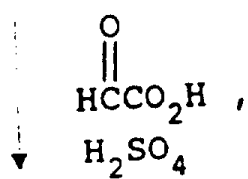
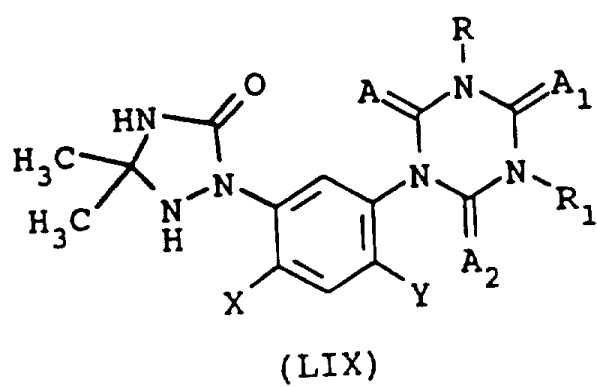
(XIV)



(LVIII)



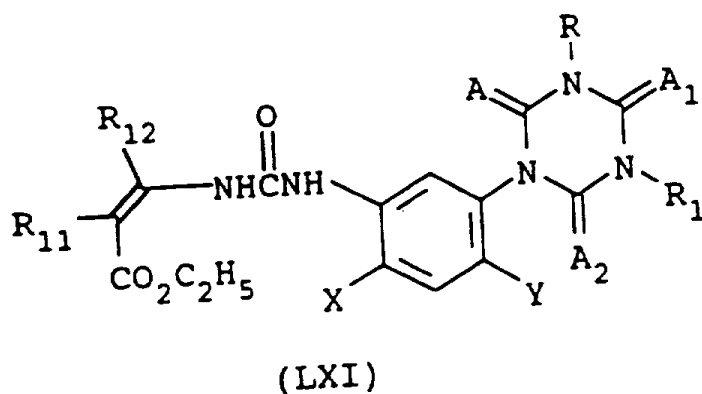
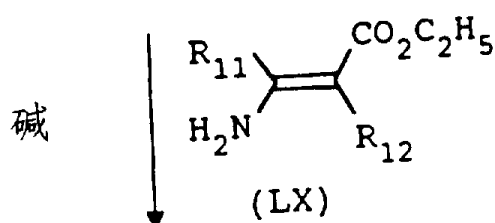
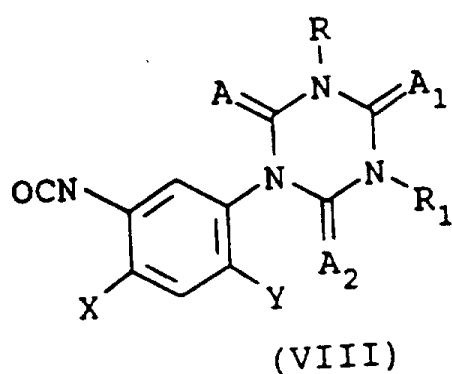
流程图 XXY (续)



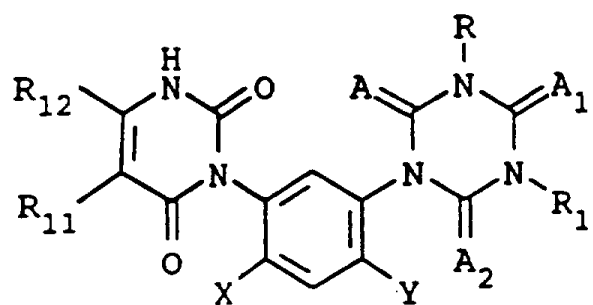
式 I 中 Q 为 Q_{22} 而 R_1 不为氢的化合物可以制备如下: 在碱(如氢化钠)的存在下使式 VIII 的异氰酸酯与式 LX 的氨基酯反应, 生成式 LXI 的中间体化合物, 在酸或碱的存在下任意地使该中间体化合物环化, 可以任意地用 C_1-C_3 烷基卤和碱(如氢化钠)使式 I 中 Q 为 Q_{22} 及 R_{16} 为氢的化合物烷基化。该反应见下面的流程图 XXXI。

流程图

XXXI

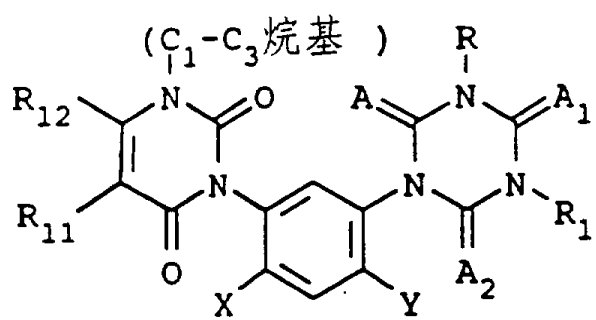


流程图 XXXI (续)



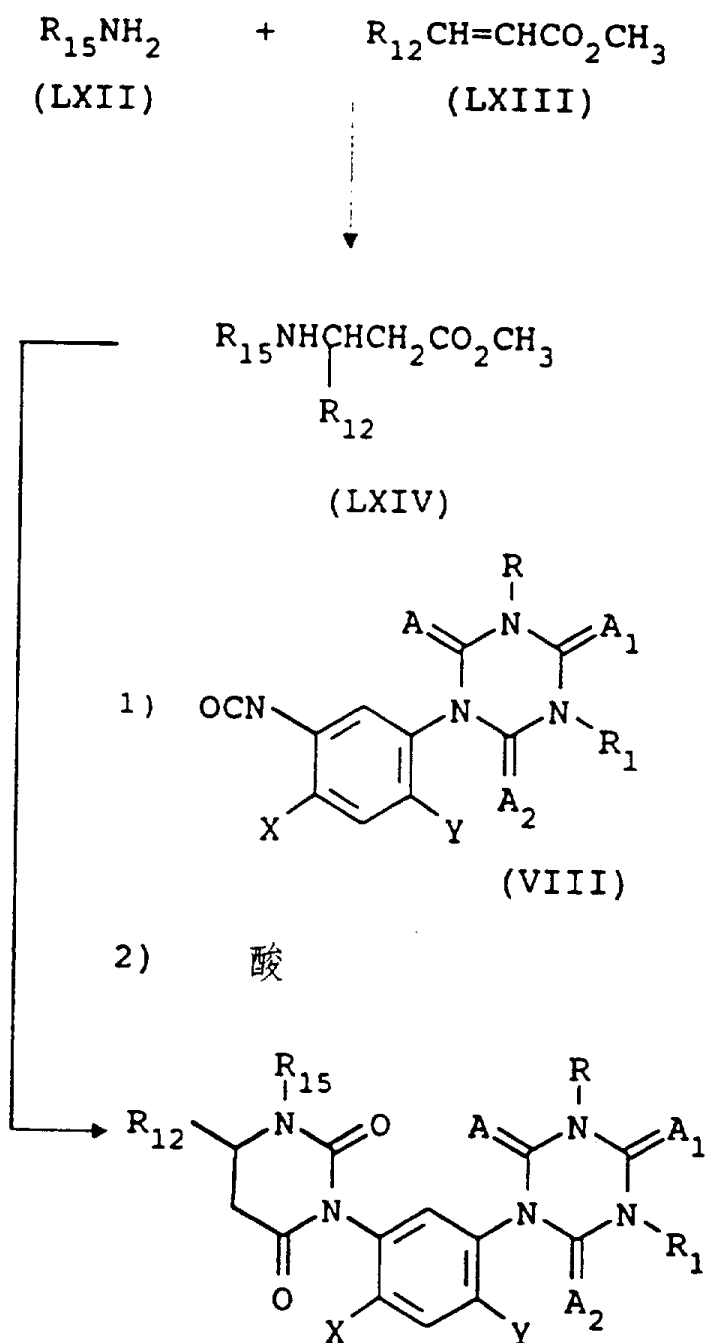
碱

C_1-C_3 烷基卤



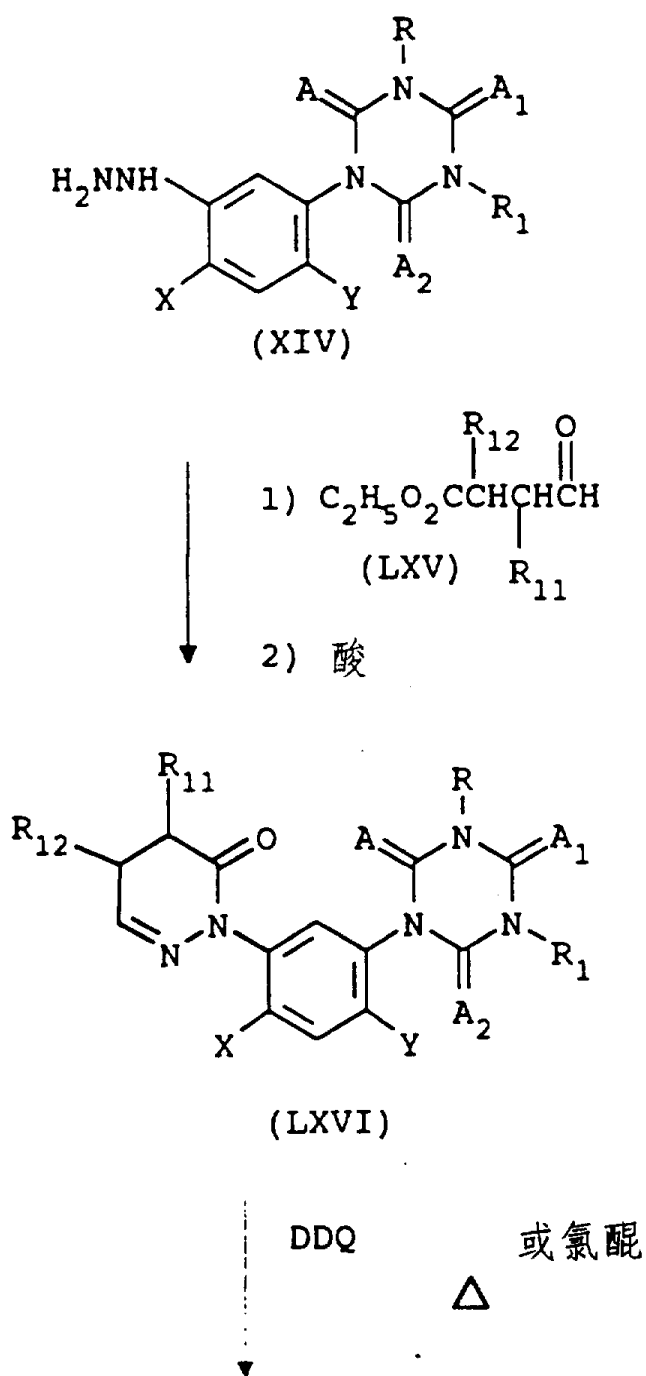
式 I 中 Q 为 Q_{23} 的化合物可以制备如下:使式 LXII 的胺与式 LXIII 的 α, β -不饱和酯反应生成式 LXIV 的氨基酯,该氨基酯与式 VIII 的异氰酸酯反应,然后在酸性条件下加热。该反应见下面的流程图 XXXII。

流程图 XXXII

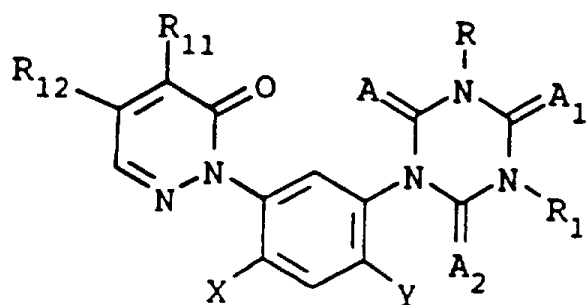


式 I 中 Q 为 Q_{24} 的化合物可以制备如下:使式 XIV 的肼与式 LXV 的甲酰丙酸酯反应,然后在酸性条件下环化生成式 LXVI 的二氢吡嗪酮,在升高温度下的惰性溶剂(二噁烷或甲苯)中用氯醌或 2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ)使该二氢吡嗪酮脱氢。该反应见下面的流程图 XXXIII。

流程图 XXXIII

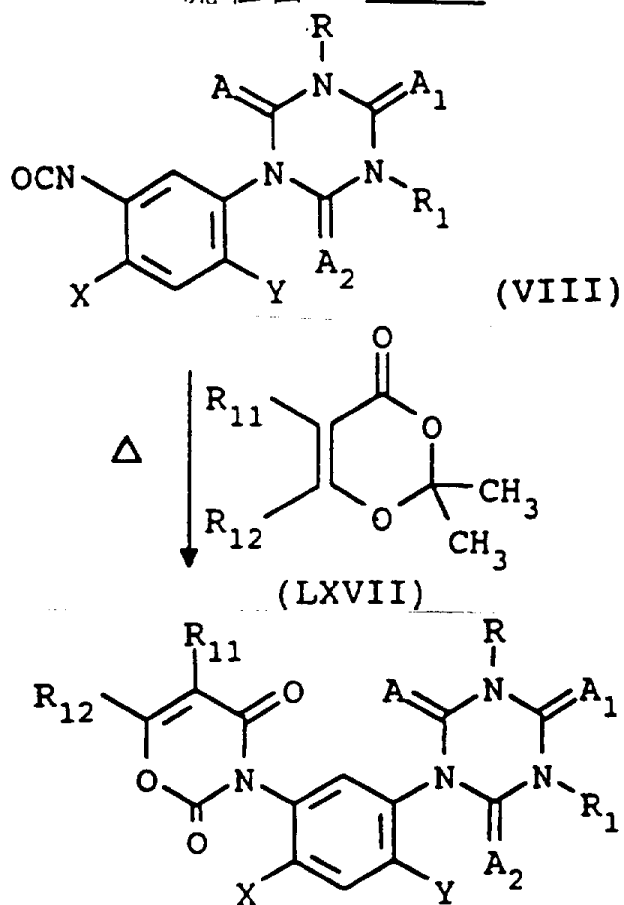


流程图 XXXIII (续)



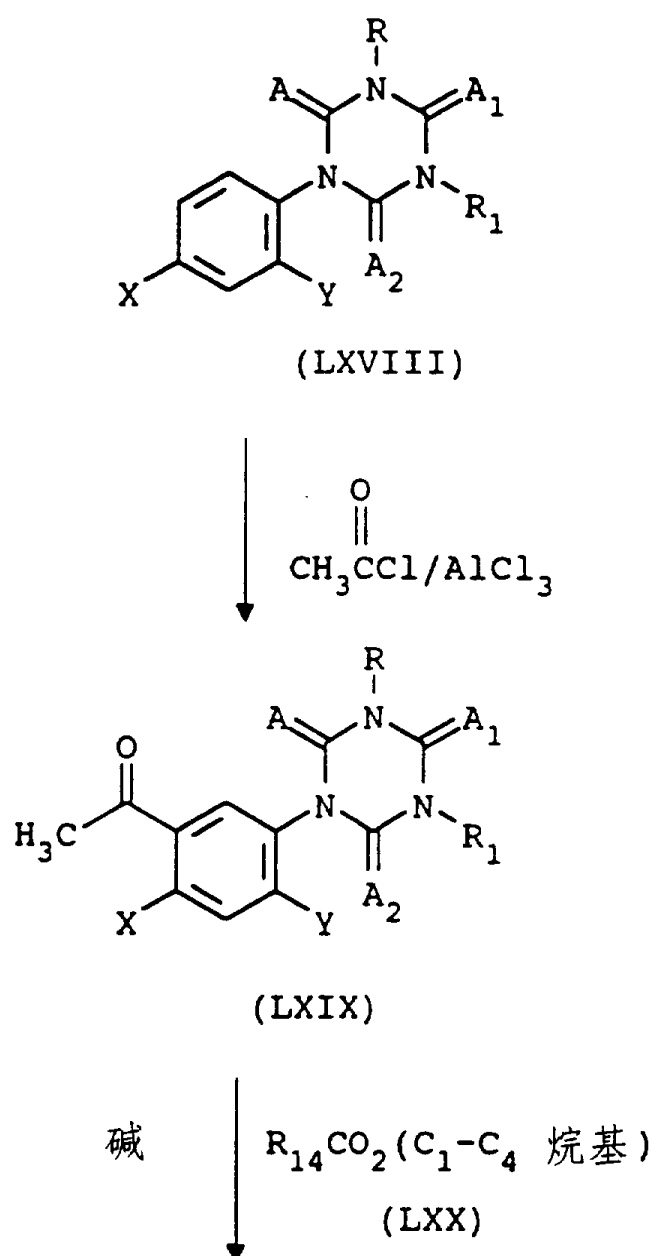
式 I 中 Q 为 Q₂₅ 的化合物可以制备如下:在升高的温度下使式 VIII 的异氰酸酯与式 LXVII 的丙酮化合物反应。该反应见下面的流程图 XXXIV。

流程图 XXXIV

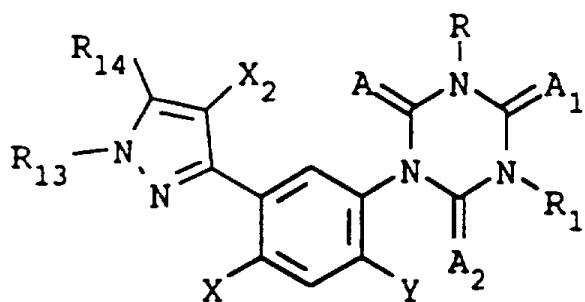
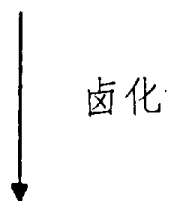
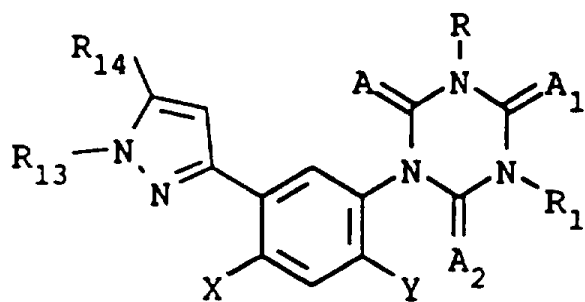
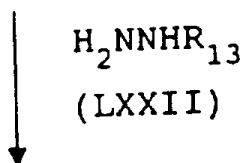
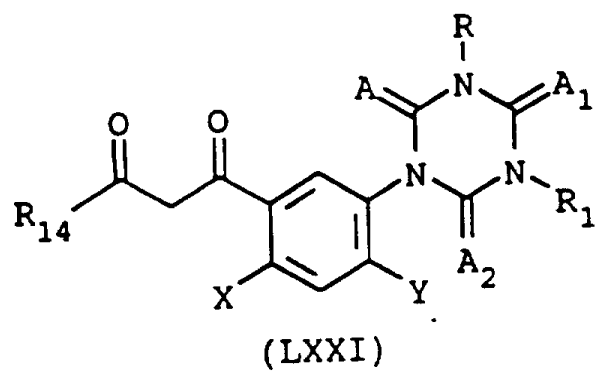


式 I 中 Q 为 Q_{26} 的化合物可以制备如下: 在氯化铝的存在下使式 LXVIII 的 3-(取代的苯基)-s-三嗪-2,4,6-氧代或硫代三酮与乙酰氯反应, 生成式 LXIX 的酮, 该酮与式 LXX 的酯反应生成式 LXXI 的二酮化合物, 该二酮化合物与式 LXXII 的肼反应, 生成式 I 中 Q 为 Q_{26} 及 R_{16} 为氢的化合物, 任意地使式 I 中 Q 为 Q_{26} 及 R_{16} 为氢的化合物卤化。该反应见下面的流程图 XXXV。

流程图 XXXV



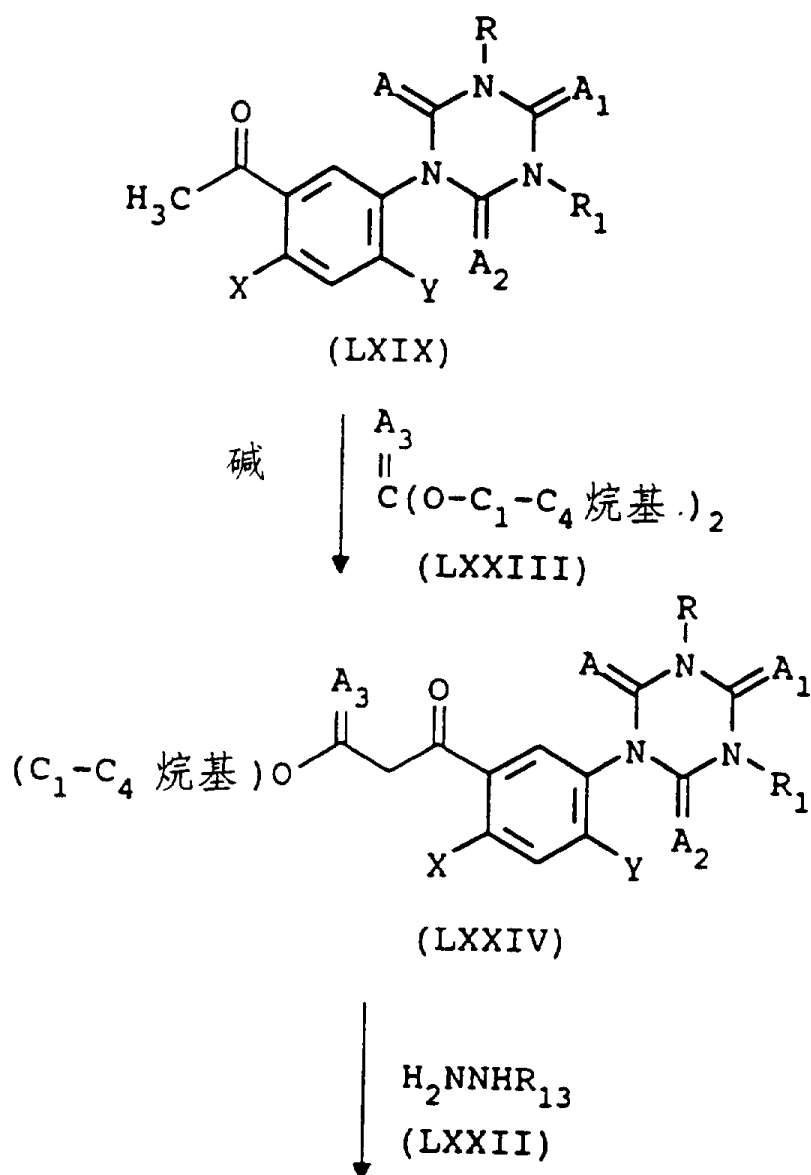
流程图 XXXV (续)



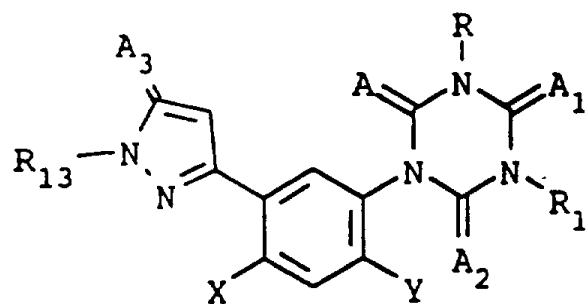
(X₂ = 卤素)

式 I 中 Q 为 Q_{27} 的化合物可以制备如下: 在碱的存在下使式 LXIX 的酮与式 LXXIII 的碳酸酯或硫代碳酸酯反应, 生成式 LXXIV 的酯或硫代酯, 该酯或硫代酯与式 LXXII 的肼反应生成式 LXXV 的中间体化合物, 在碱的存在下, 用式 LXXVI 的烷基化剂使该中间体化合物烷基化, 生成式 I 中 Q 为 Q_{27} 及 R_{16} 为氢的化合物, 任意地使式 I 中 Q 为 Q_{27} 及 R_{16} 为氢的化合物卤化。该反应见下面的流程图 XXXVI。

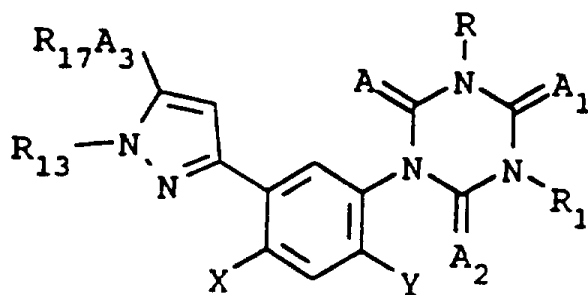
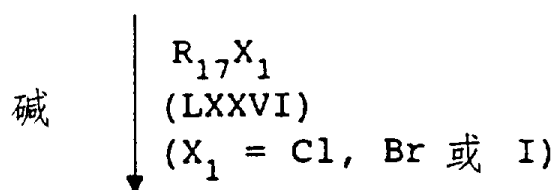
流程图 XXXVI



流程图 XXXVI (续)

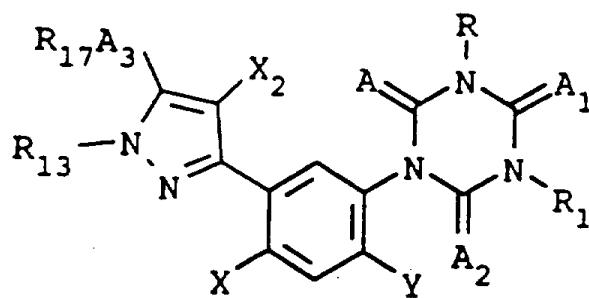


(LXXV)



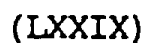
卤化

↓

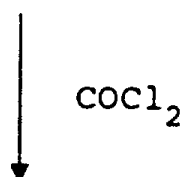
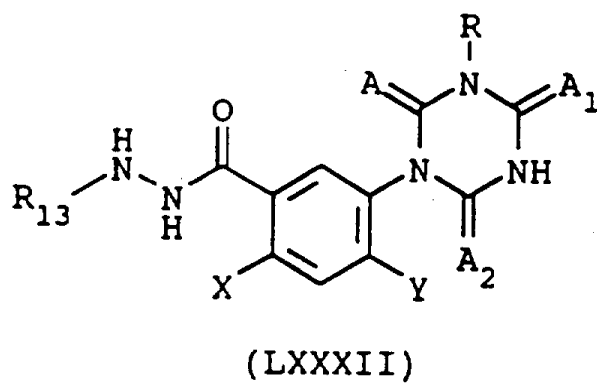
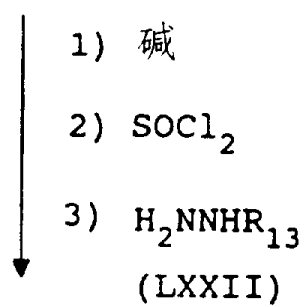
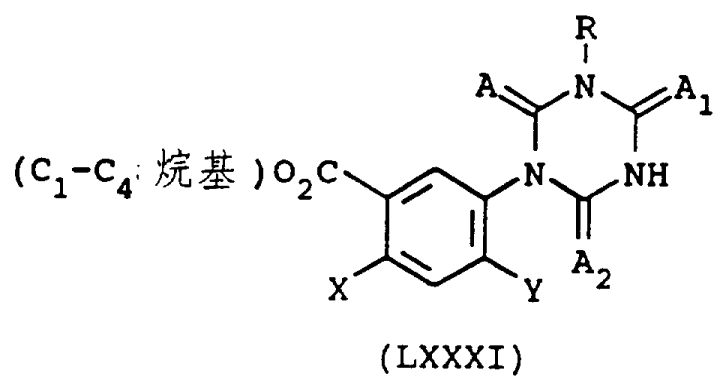
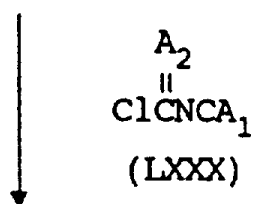


(X₂ = 卤素)

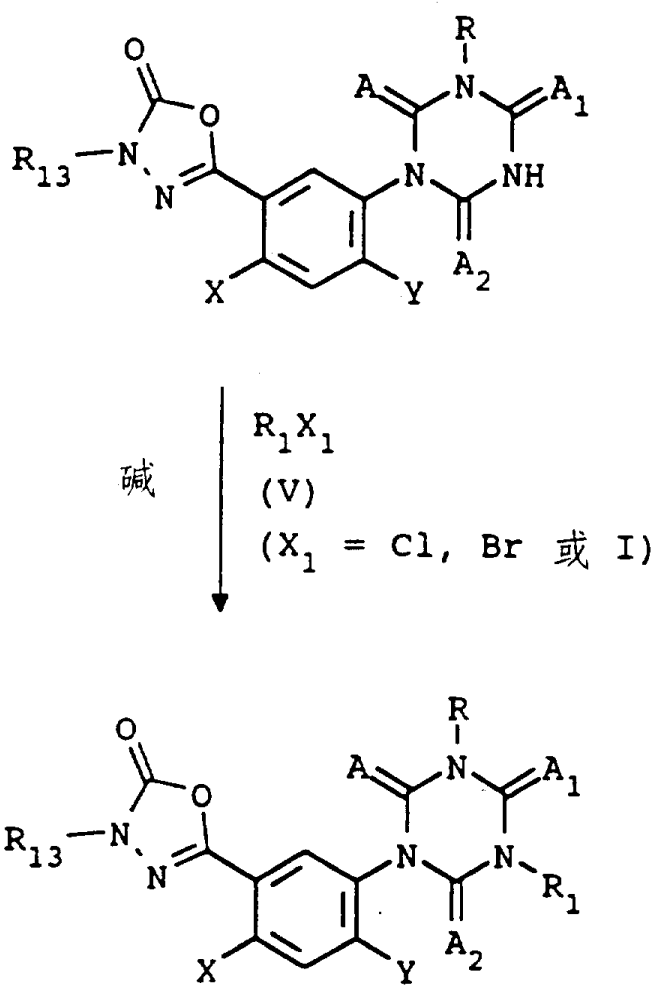
流程图 XXXVII



流程图 XXXVII (续)

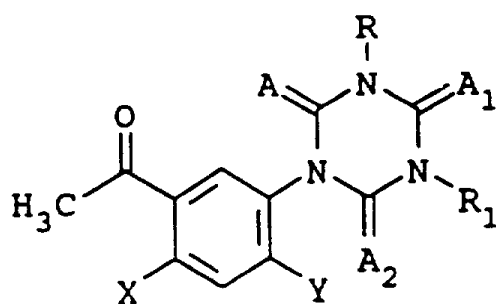


流程图 XXXVII (续)

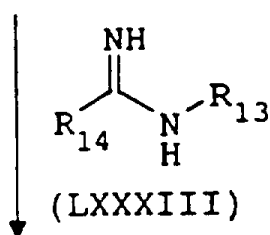


式 I 中 Q 为 Q_{29} 的化合物可以制备如下: 式 LXIX 的酮与式 LXXXIII 的脒反应, 生成式 I 中 Q 为 Q_{29} 及 R_{16} 为氢的化合物, 任意地使该式 I 中 Q 为 Q_{29} 及 R_{16} 为氢的化合物卤化。该反应见下面的流程图 XXXVIII。

流程图 XXXVIII

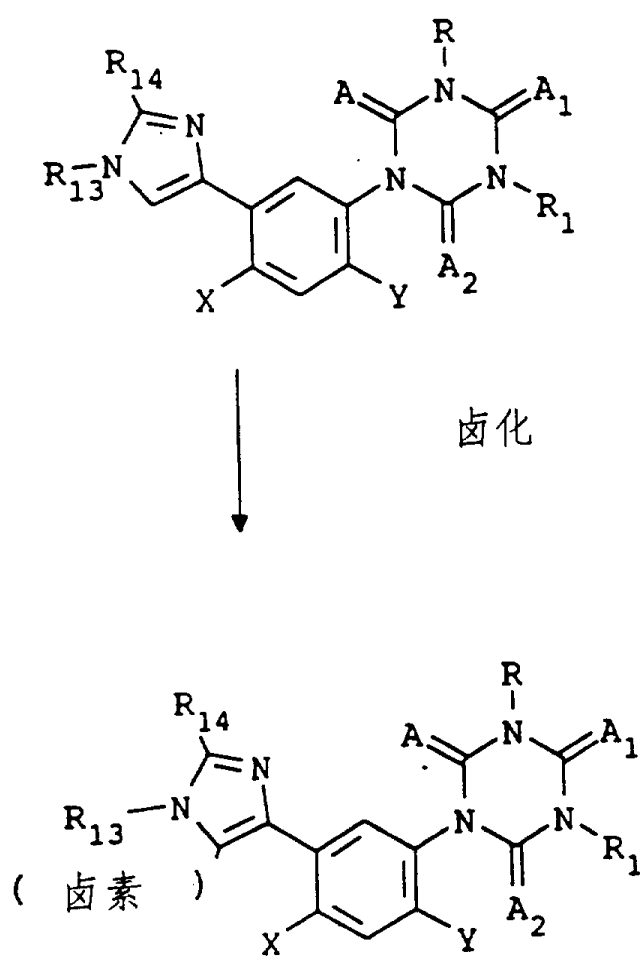


(LXIX)



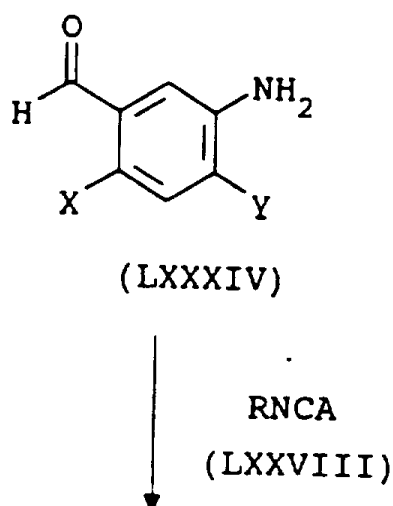
(LXXXIII)

流程图XXXVIII(续)

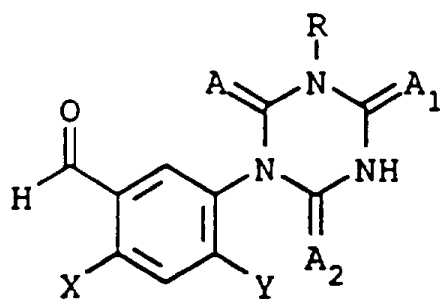
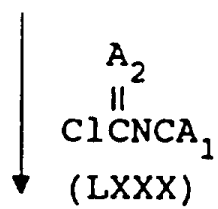
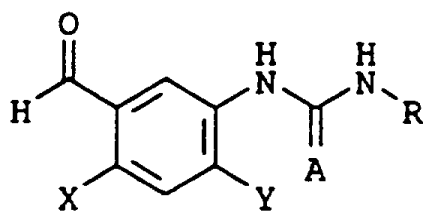


式 I 中 Q 为 Q_{30} 及 R_1 为氢的化合物可以制备如下: 式 LXXXIV 的胺与式 LXXVIII 的异氰酸酯或异硫氰酸酯反应, 生成式 LXXXV 的脲或硫脲, 该脲或硫脲与式 LXXX 的异氰酸酯或异硫氰酸酯环化生成式 LXXXVI 的 3-(取代的苯基)-s-三嗪-2,4,6-氧代或硫代三酮, 然后该 3-(取代的苯基)-s-三嗪-2,4,6-氧代或硫代三酮与氢氧化铵和氯化剂反应, 生成式 LXXXVII 的氯胍, 该氯胍与式 LXXXVIII 的炔反应, 得到式 I 中 Q 为 Q_{30} 、 R_1 为氢及 Z_2 为 C_1 - C_4 烷氧基的化合物, 然后任意地使该化合物与酸或碱、亚硫酰氯和式 LXXXIX 的胺反应, 得到式 I 中 Q 为 Q_{30} 、 R_1 为氢及 Z_2 为 NR_9R_{10} 的化合物。该反应见下面的流程图 XXXIX。

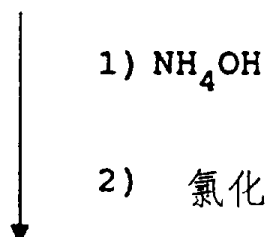
流程图 XXXIX



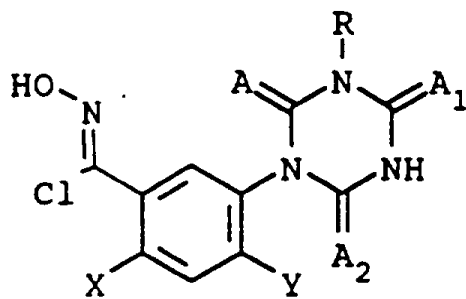
流程图 XXXIX (续)



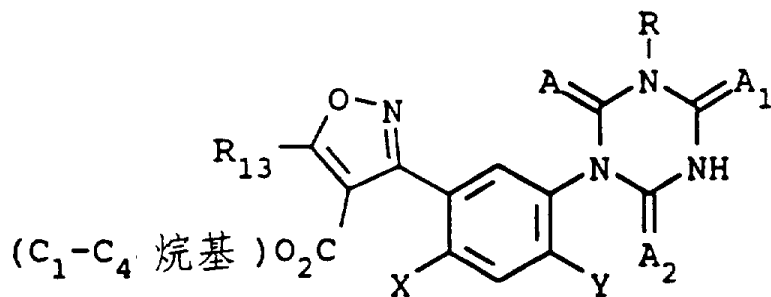
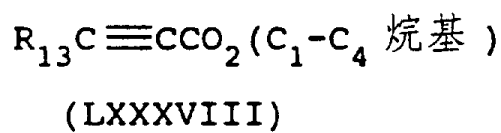
(LXXXVI)



流程图 XXXIX (续)



(LXXXVII)

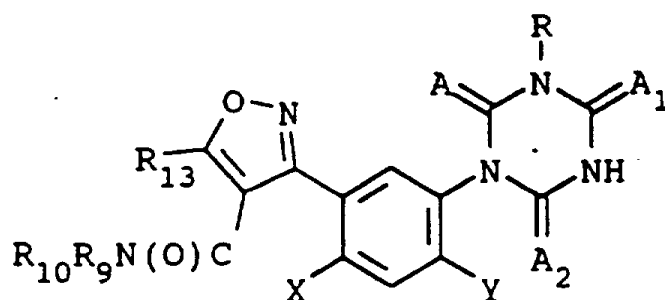


1) 酸或碱

2) SOCl₂

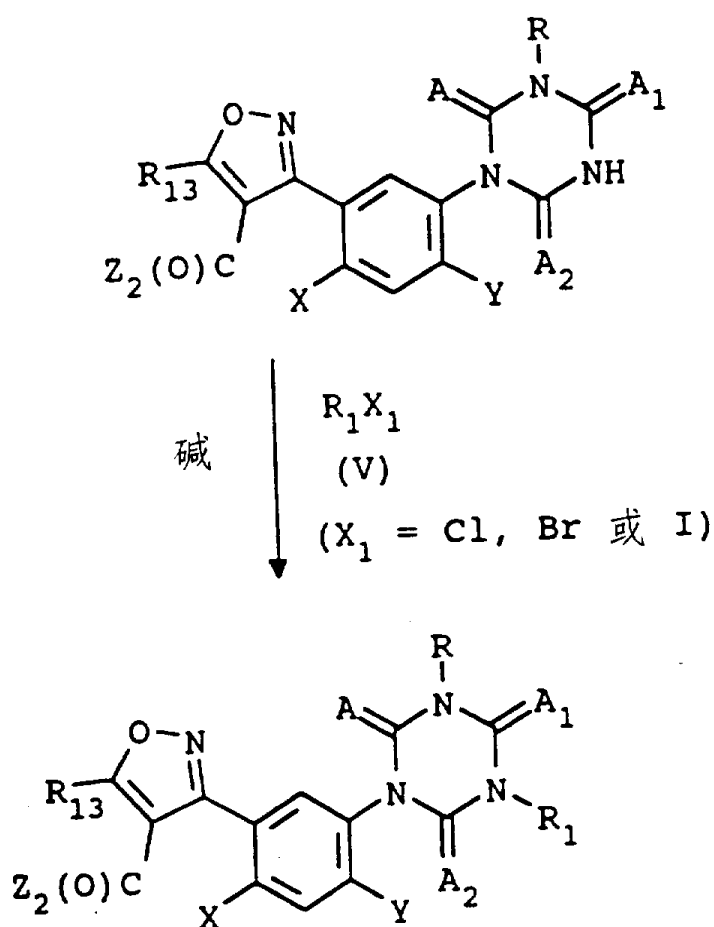
3) NHR₉R₁₀

(LXXXIX)



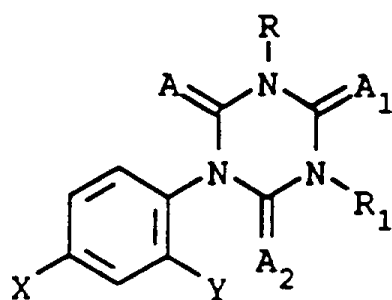
式 I 中 Q 为 Q_{30} 而 R_1 不为氢的化合物可以制备如下: 在碱的存在下, 用式 V 的烷基化剂使式 I 中 Q 为 Q_{30} 及 R_1 为氢的化合物烷基化。该反应见下面的流程图 XL。

流程图 XL

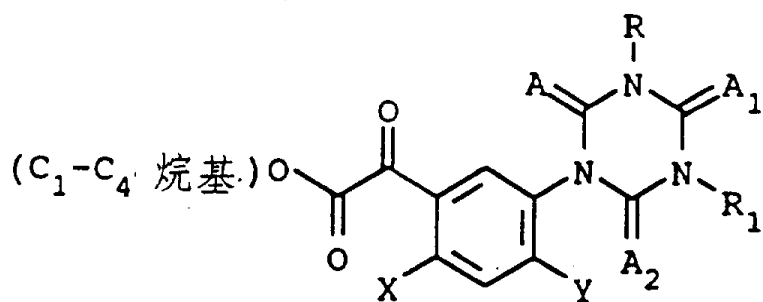
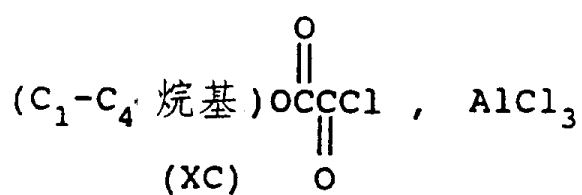


式 I 中 Q 为 Q_{31} 的化合物可以制备如下: 在氯化铝的存在下, 使式 LXVIII 的 3-(取代的苯基)-s-三嗪-2,4,6-氧代或硫代三酮与式 XC 的酯反应, 生成式 XCI 的中间体化合物, 该中间体化合物与式 XCII 的取代的胺反应。该反应见下面的流程图 XLI。

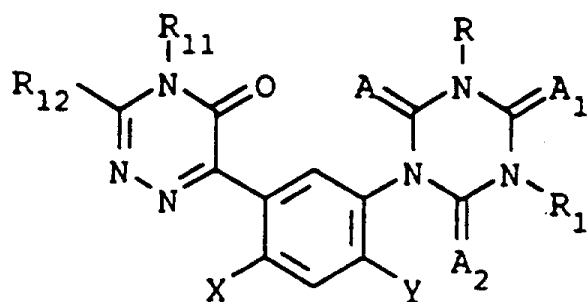
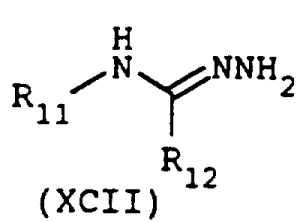
流程图 XLI



(LXVIII)

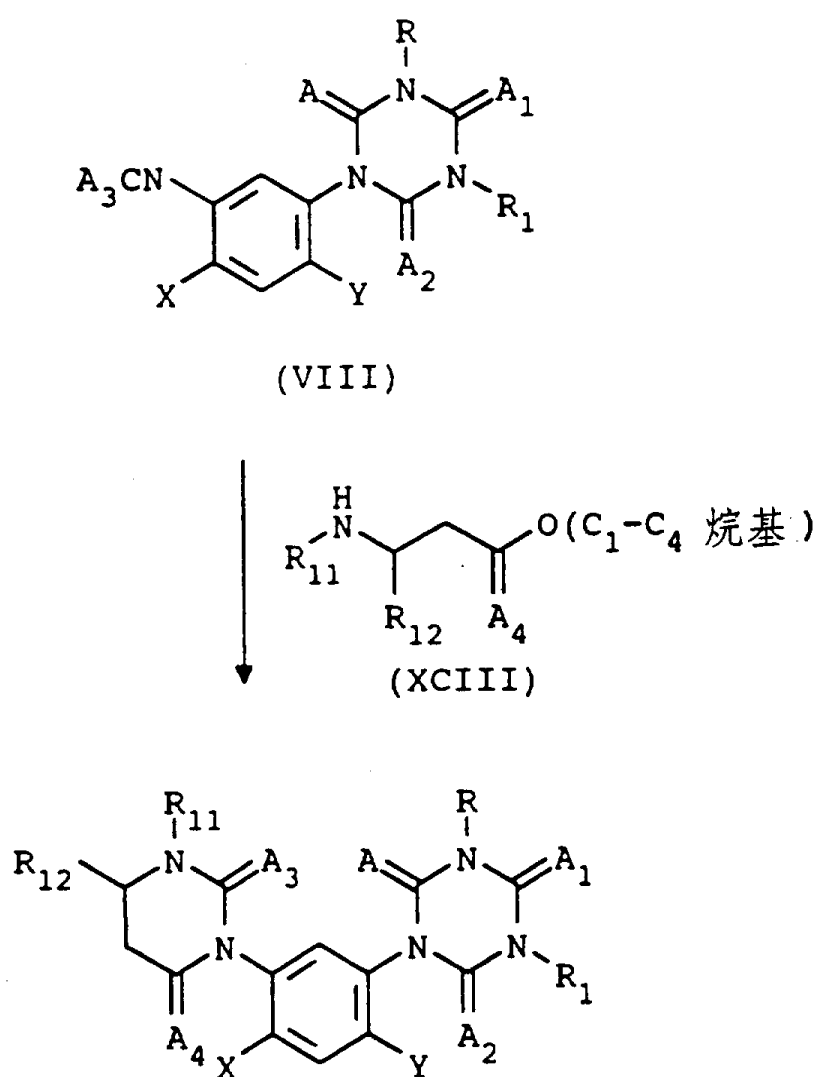


(XCI)



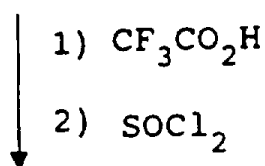
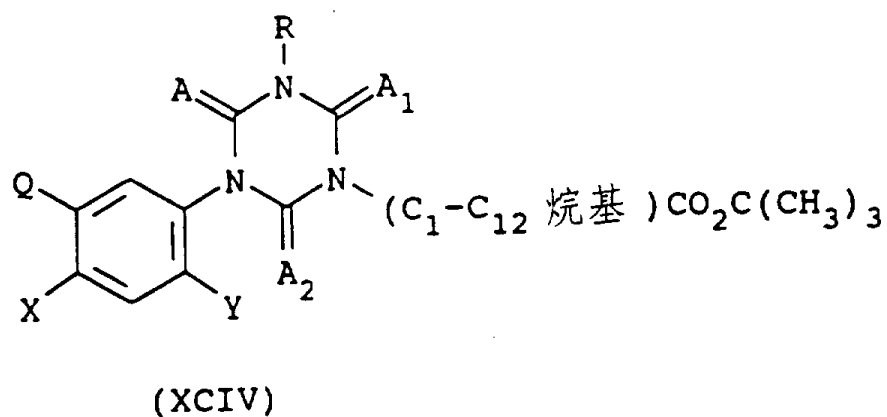
式 I 中 Q 为 Q_{32} 的化合物可以制备如下: 在惰性溶剂中, 较好的是在升高的温度下, 使式 VIII 的异氰酸酯或硫代异氰酸酯与式 XCIII 的氨基酯或氨基硫羧酯反应。该反应见下面的流程图 XLII。

流程图 XLII

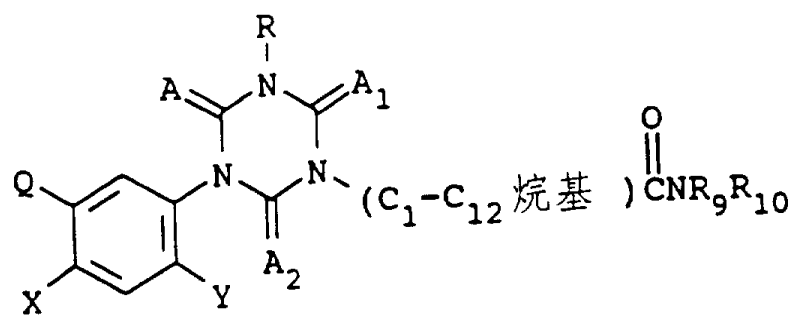
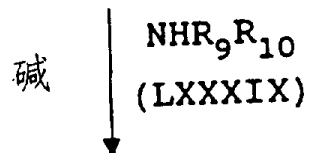
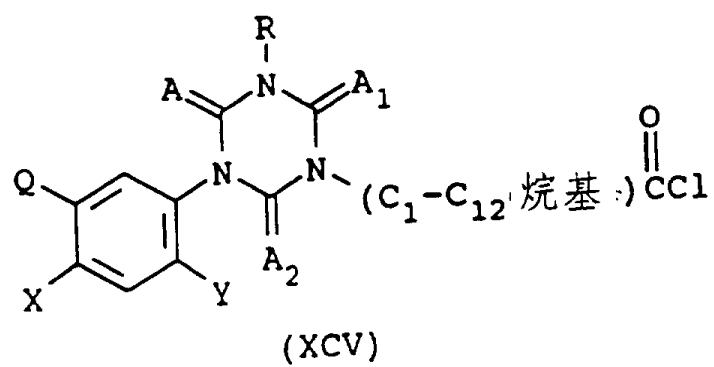


式 I 中 Q 为 R₃ 为 NR₉R₁₀ 的化合物可以用标准程序制备,例如在三氟乙酸的存在下水解式 XCIV 的适宜的酯,得到的酸与亚硫酰氯反应得到式 XCV 的酰基氯,在碱的存在下,任意地使该式 XCV 的酰基氯与式 LXXXIX 的胺反应,得到所需的产物。该反应见下面的流程图 XLIII。

流程图 XLIII

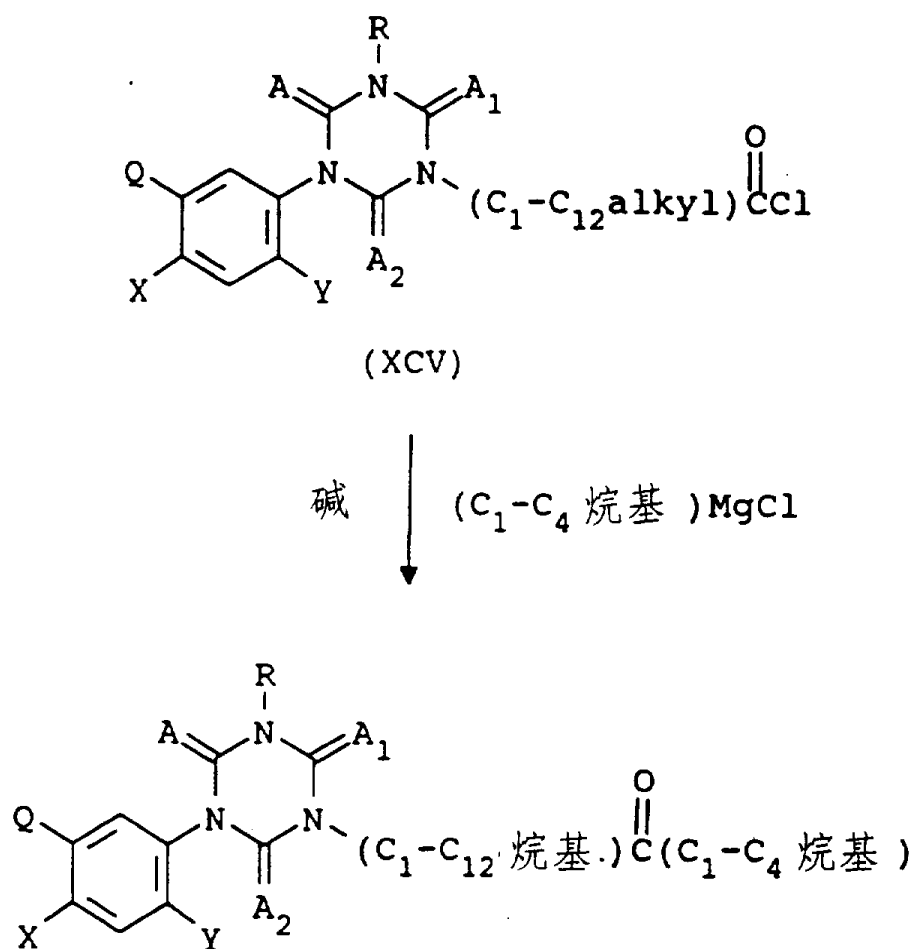


流程图 XLIII (续)



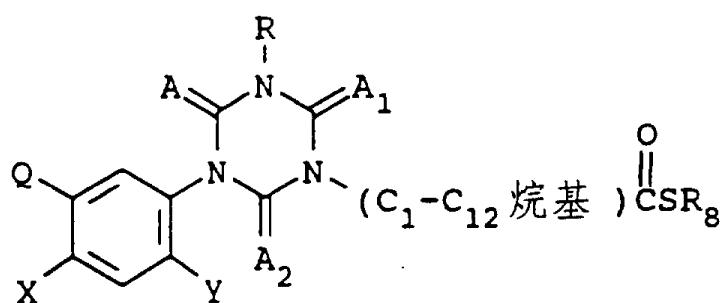
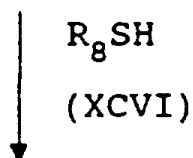
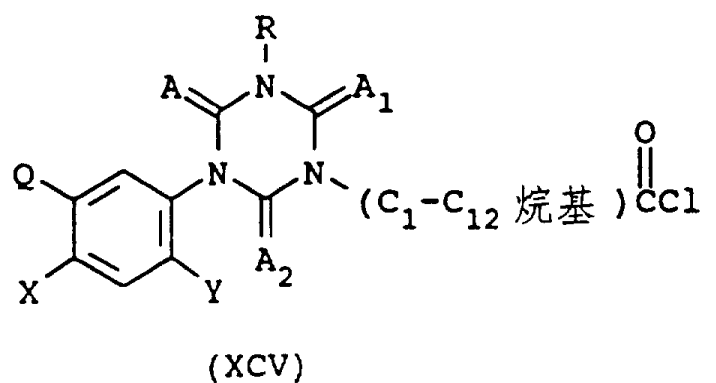
如下面的流程图 XLIV 所示,用式 XCV 酰基氯可以制备式 I 中 R_1 为被 $C(O)C_1-C_4$ 烷基取代的 C_1-C_{12} 烷基的化合物。

流程图 XLIV



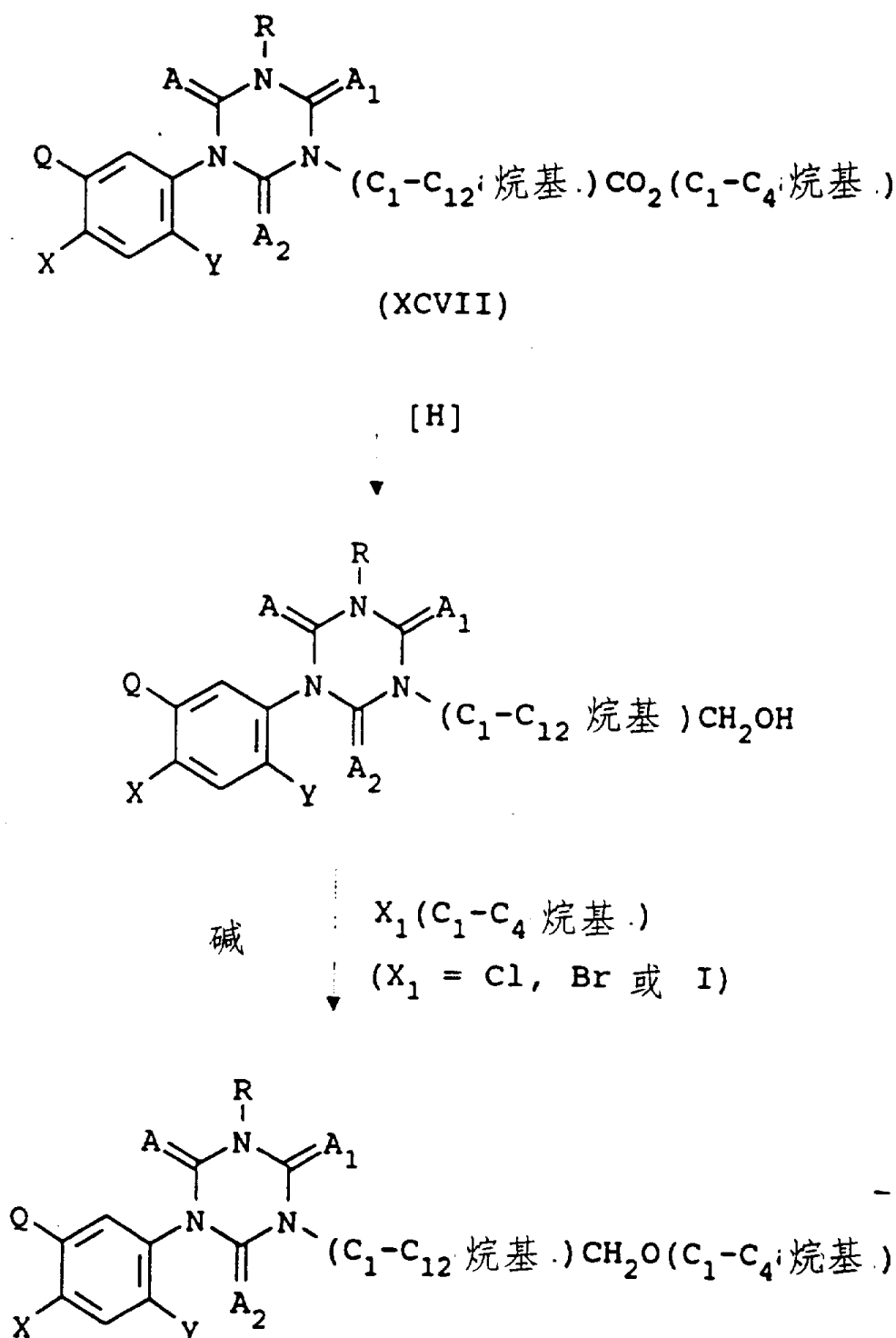
式 I 中 Q 为 R₃ 为 SR₈ 的化合物可以制备如下:使式 XCV 的酰基氯与式 XCVI 的硫醇反应。该反应见下面的流程图 XLV。

流程图 XLV



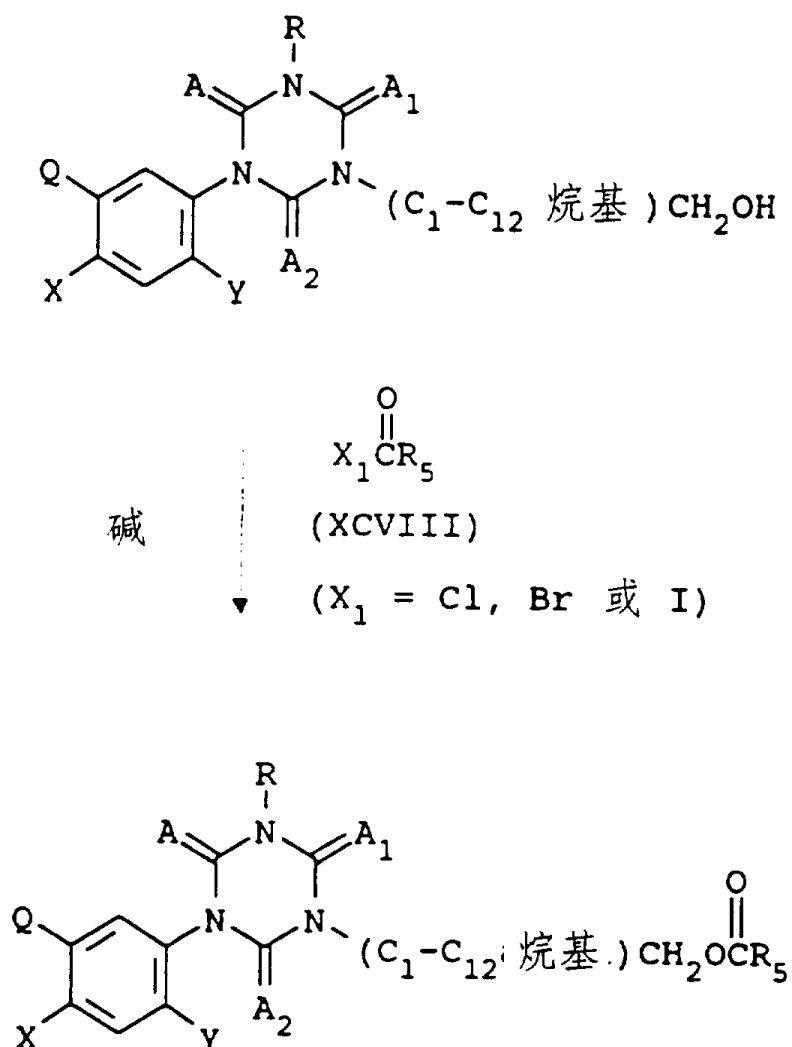
式 I 中 R_1 为被 CH_2OR_4 基团取代的 C_1-C_{12} 烷基的化合物可以制备如下:还原式 XCVII 的化合物得到式 I 中 R_4 为氢的化合物,在碱的存在下,任意地使该式 I 中 R_4 为氢的化合物与 C_1-C_4 烷基卤反应。该反应见下面的流程图 XLVI。

流程图 XLVI



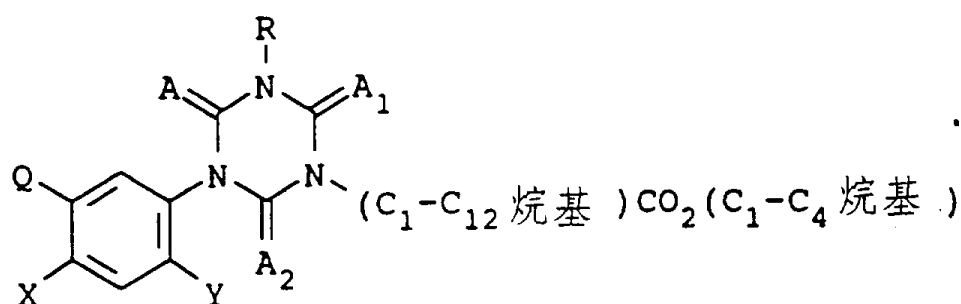
同样地,式 I 中 R_1 为被 $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}_5$ 基团取代的 C_1-C_{12} 烷基的化合物可以制备如下:在碱的存在下,式 I 中 R_1 为被 CH_2OH 取代的 C_1-C_{12} 烷基的化合物与式 XCVIII 的酰基卤反应。该反应见下面的流程图 XLVII。

流程图 XLVII

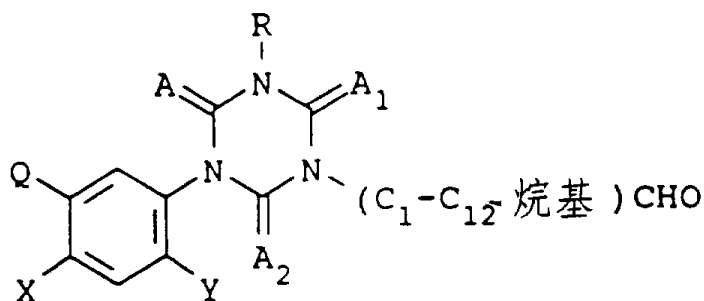


式 I 中 R_1 为被 CHO 或 $CH(OR_6)_2$ 基团取代的 C_1-C_{12} 烷基的化合物可以制备如下: 还原式 XCVII 的化合物生成式 XCIX 的醛, 在酸的存在下, 该醛与式 C 的醇反应。该反应见下面的流程图 XLVIII。

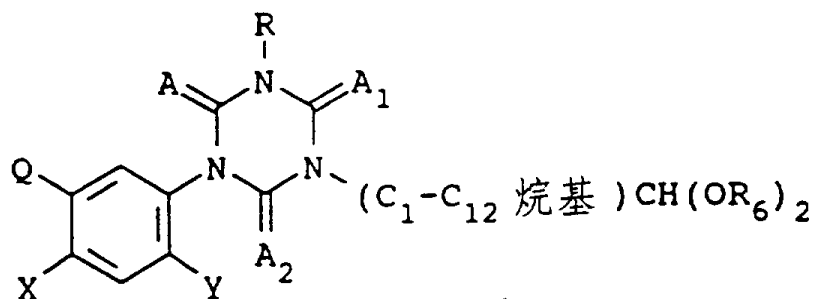
流程图 XLVIII



[H]

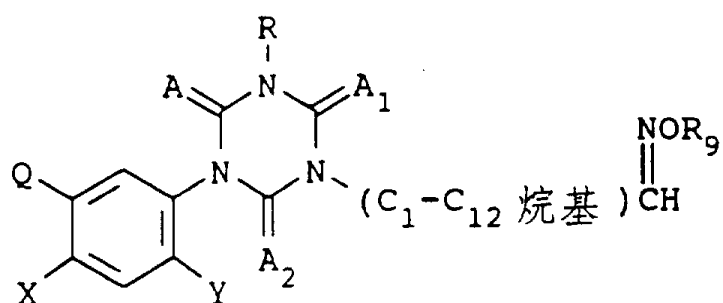
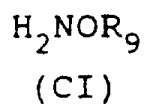
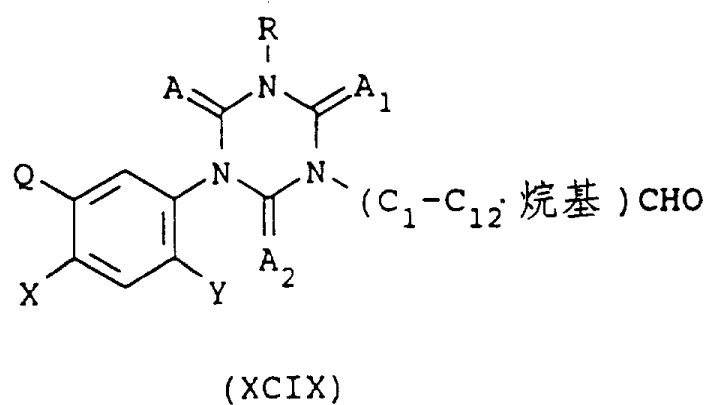


酸 R_6OH
(C)



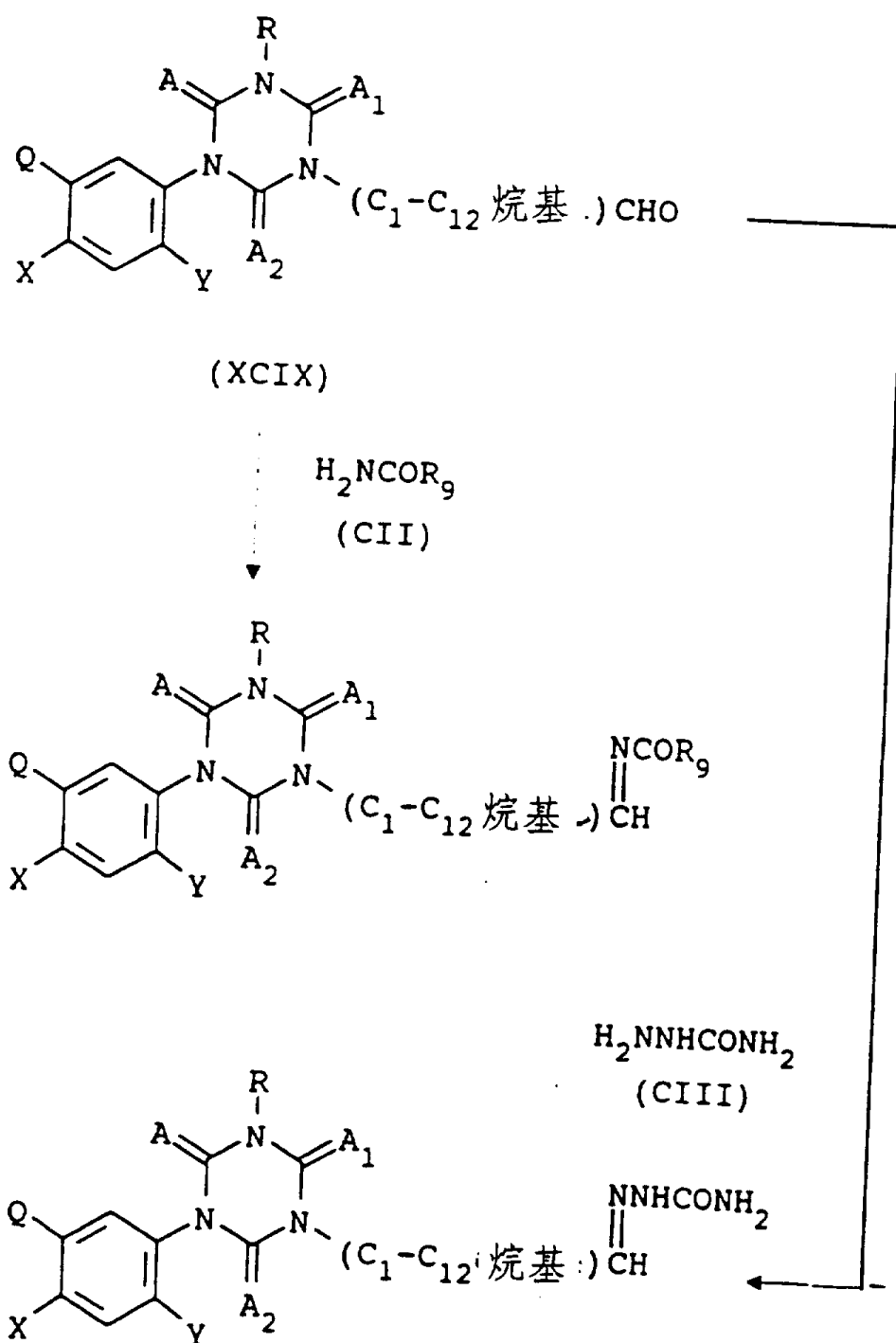
式 I 中 R_1 为被 $HC=NOR_9$ 基团取代的 C_1-C_{12} 烷基的化合物可以制备如下: 式 XCIX 的醛与式 CI 的胺反应。该反应见下面的流程图 XLIX。

流程图 XLIX



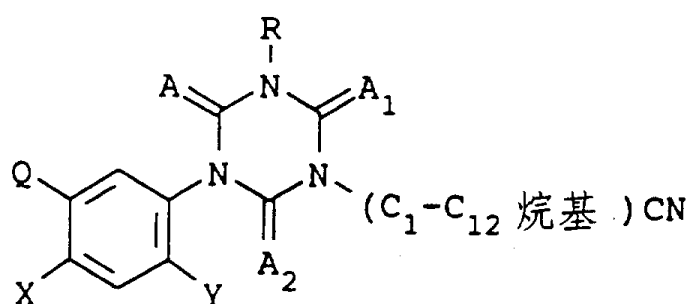
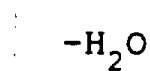
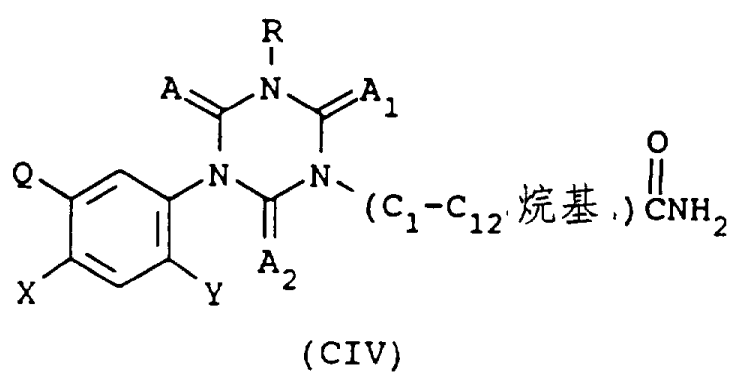
同样地, 式 I 中 R_1 为被 $HC=NCOR_9$ 或 $HC=NNHCONH_2$ 基团取代的 C_1-C_{12} 烷基的化合物可以制备如下: 式 XCIX 的醛与式 CII 的胺或式 CIII 的肼反应。该反应见下面的流程图 L。

流程图 L



式 I 中 R_1 为被氰基取代的 C_1-C_{12} 烷基的化合物用标准条件使式 CIV 的酰胺脱水而制备。该反应见下面的流程图 LI。

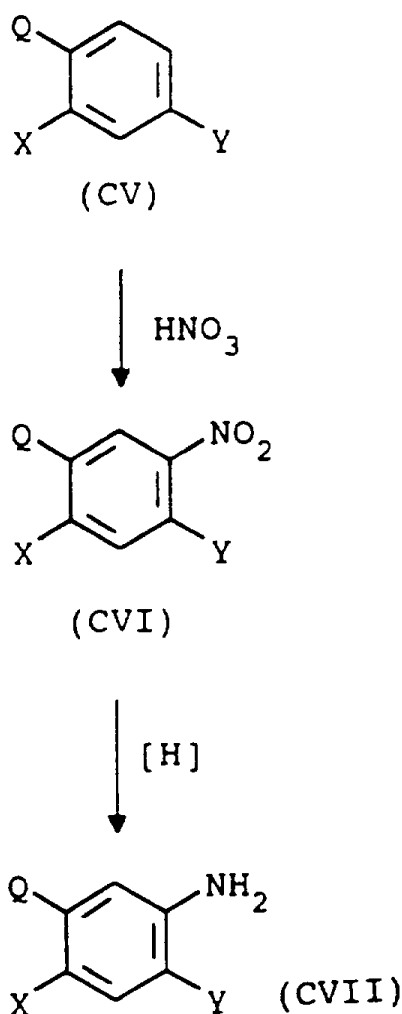
流程图 LI



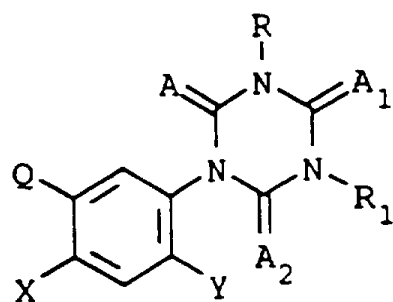
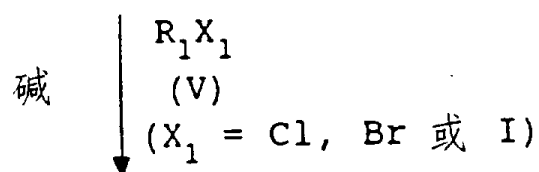
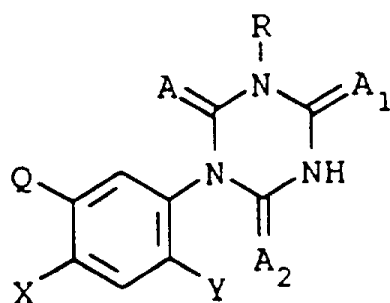
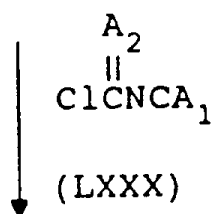
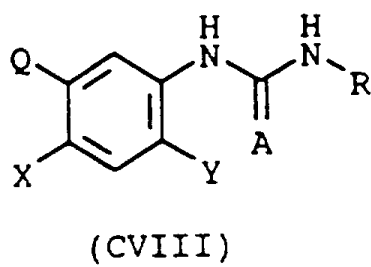
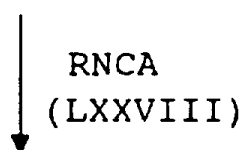
式 I 中 R_8 为碱金属、碱土金属、锰、铜、锌、钴、银、镍、铵或有机铵阳离子及/或 R 为碱金属的化合物可以用现有技术中已知的常规方法由式 I 中 R_3 为 OH 和/或 R 为氢的化合物制备。

式 I 化合物也可以制备如下：用硝酸使式 CV 的杂环基苯基化合物硝化生成式 CVI 的 3-硝基-1-杂环基苯基化合物，用标准条件还原该 3-硝基-1-杂环基苯基化合物生成式 CVII 的 3-氨基-1-杂环基苯基化合物，该 3-氨基-1-杂环基苯基化合物与式 LXXVIII 的异氰酸酯或异硫氰酸酯反应，生成式 CVIII 的脲或硫脲，该脲或硫脲与式 LXXX 的异氰酸酯或异硫氰酸酯环化，得到式 I 中 R_1 为氢的化合物，在碱的存在下，任意地用式 V 的烷基化剂使式 I 中 R_1 为氢的化合物烷基化。该反应见下面的流程图 LII。

流程图 LII

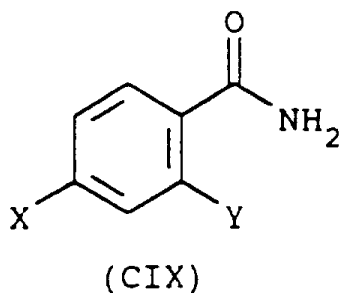


流程图 LII (续)



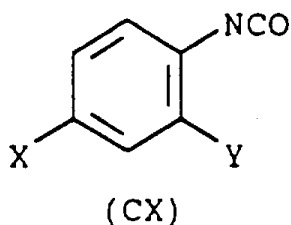
式 II 中 A、A₁ 和 A₂ 为氧的原料化合物可以制备如下：使式 CIX 的酰胺与次氯酸钠和氢氧化钠反应生成式 CX 的异氰酸酯，该异氰酸酯与式 CXI 的胺反应生成式 CXII 的脲，该脲与 N-(氯羰基)异氰酸酯环化，得到式 CXIII 的三酮，用硝酸使该三酮硝化。该反应见下面的流程图 LIII。

流程图 LIII



NaOCl/NaOH

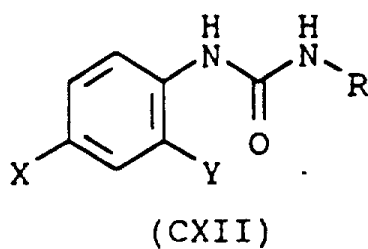
▼



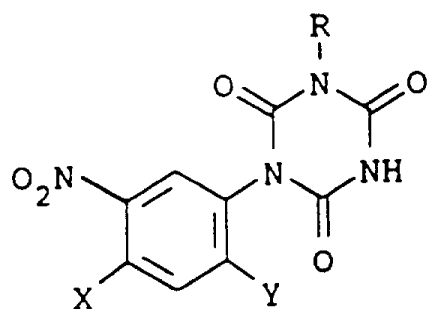
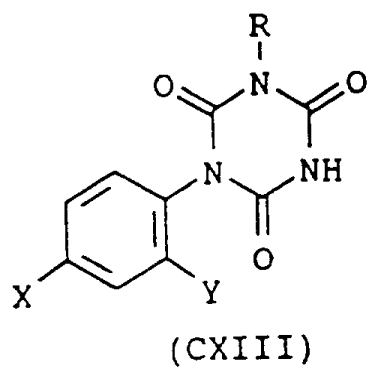
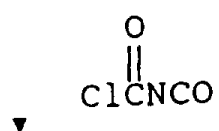
RNH₂

(CXI)

▼

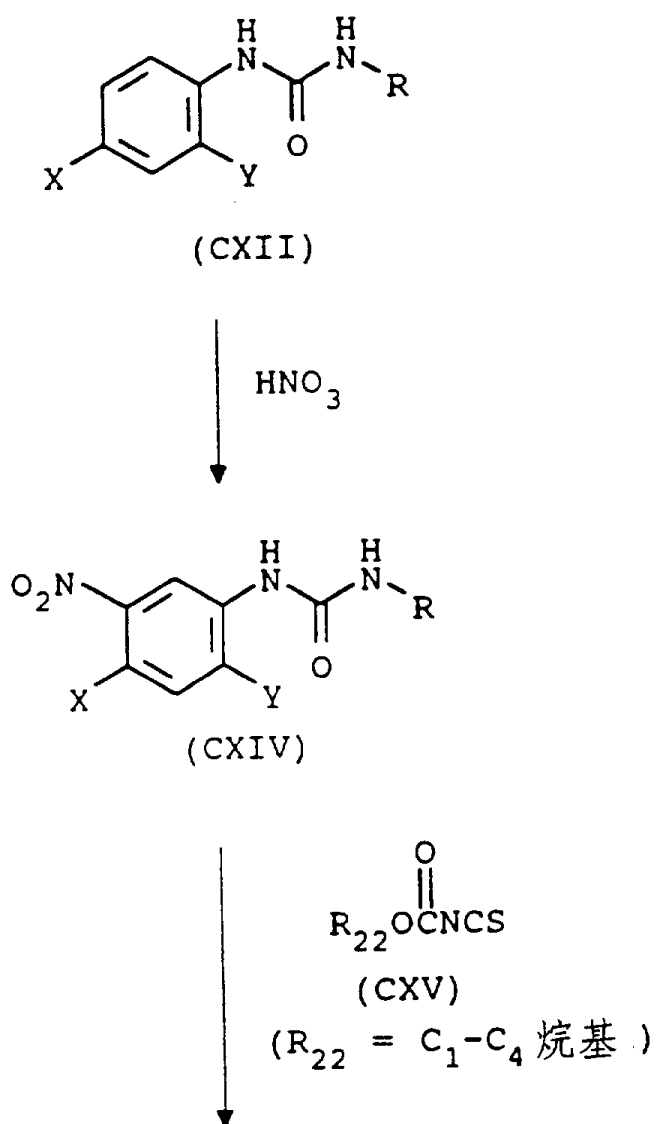


流程图 LIII (续)

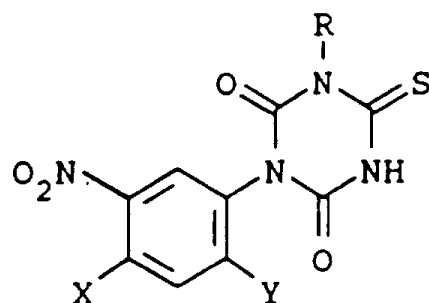
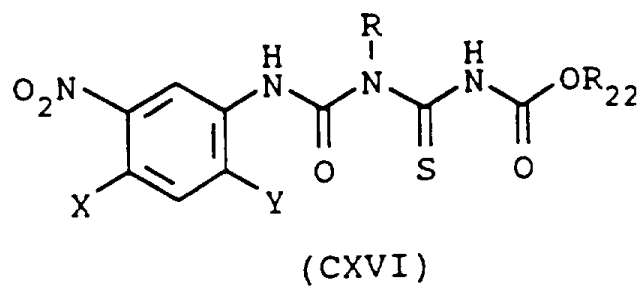


式 II 中 A 和 A₂ 为氧, 而 A₁ 为硫的化合物可以制备如下: 使式 CXII 的脲硝化生成式 CXIV 的中间体化合物, 该式 CXIV 的化合物与式 CXV 的异硫氰酸酯反应生成式 CXVI 中间体化合物, 该式 CXVI 的化合物用碱环化。该反应见下面的流程图 LIV。

流程图 LIV

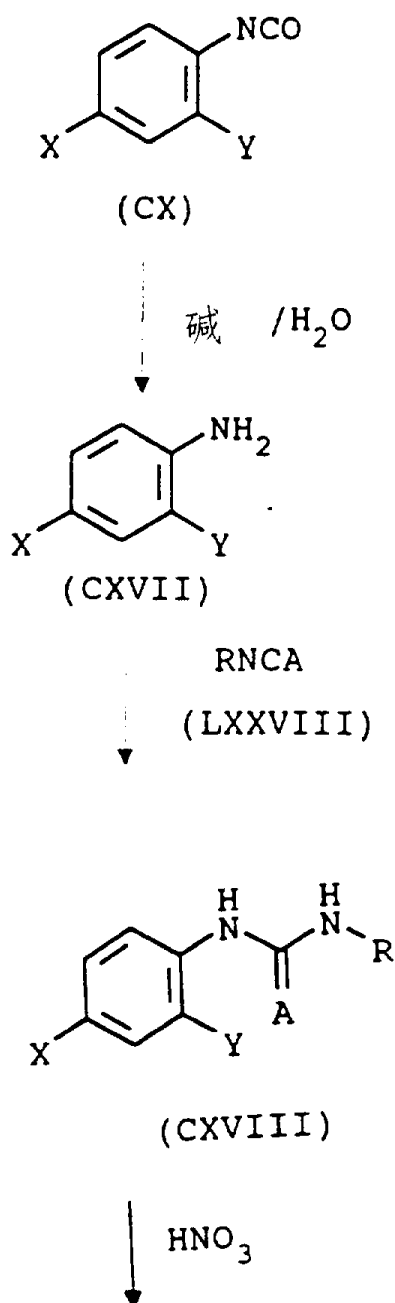


流程图 LIV (续)

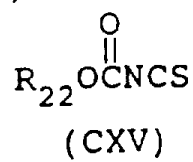
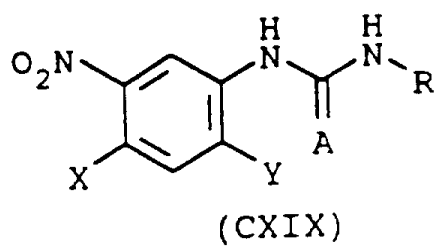


式 II 中 A 为氧或硫, A₁ 为硫及 A₂ 为氧的化合物可以制备如下: 使式 CX 的异氰酸酯与碱的水溶液反应生成式 CXVII 的胺, 该胺与式 LXXVIII 的异氰酸酯或异硫氰酸酯反应生成式 CXVIII 的脒, 使该脒硝化得到式 CXIX 的中间体化合物, 该式 CXIX 的化合物与式 CXV 的异硫氰酸酯反应生成式 CXX 的中间体化合物, 该式 CXX 的化合物用碱环化。该反应见下面的流程图 LV。

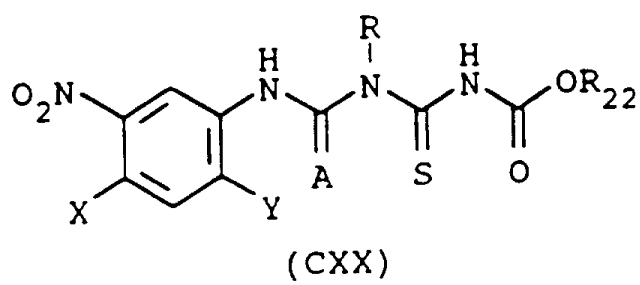
流程图 LV



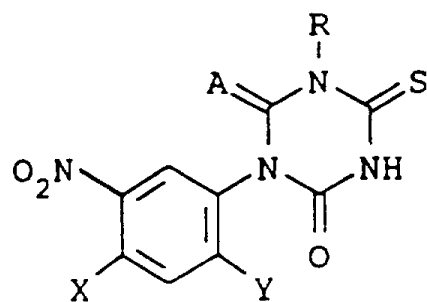
流程图 LV (续)



($R_{22} = C_1-C_4$ 烷基.)

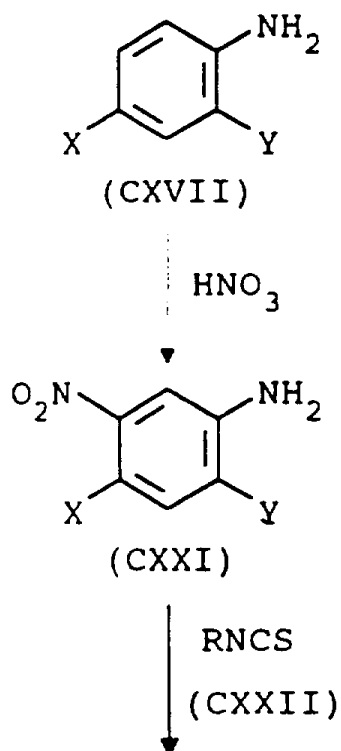


碱

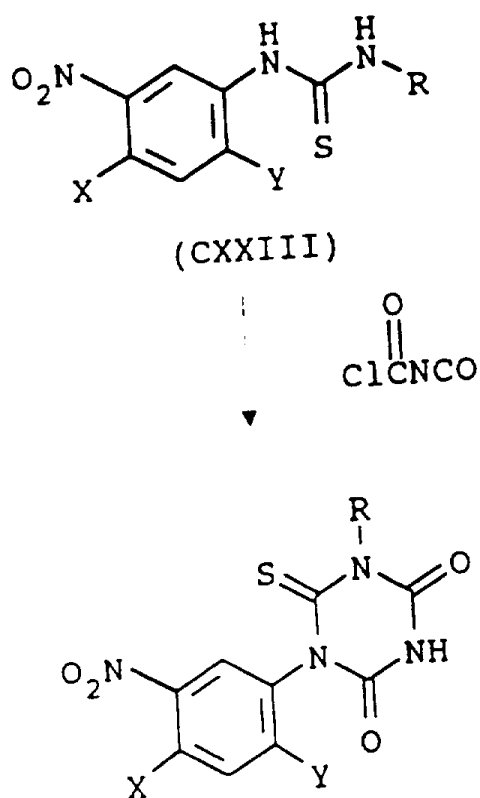


式 II 中 A 为氧或硫, A_1 和 A_2 为氧的化合物可以制备如下: 使式 CXVII 的胺硝化得到式 CXXI 的 3-硝基苯胺, 该 3-硝基苯胺与式 CXXII 的异硫氰酸酯反应生成式 CXXIII 的硫脲, 使该硫脲与 N-(氯羰基)异氰酸酯环化。该反应见下面的流程图 LVI。

流程图 LVI

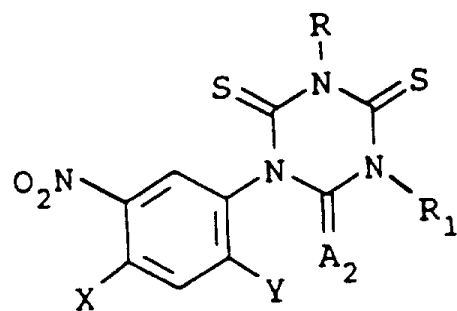
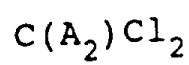
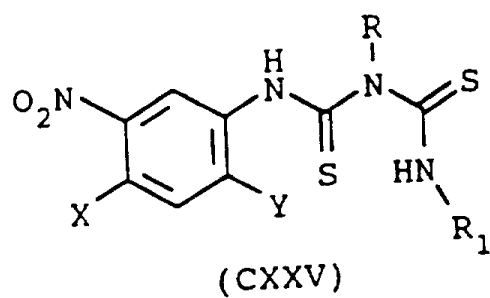
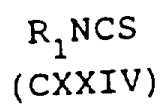
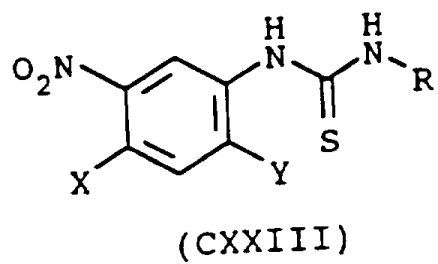


流程图 LVI (续)



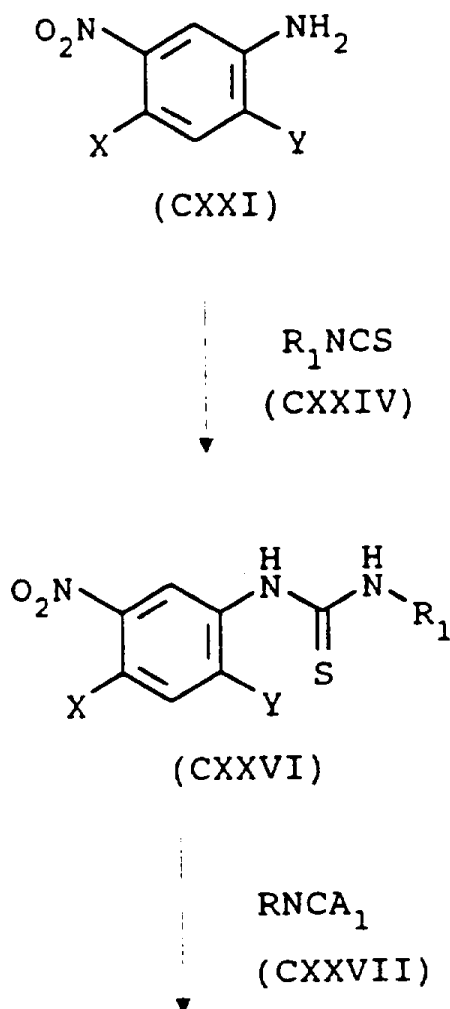
式 VI 中 A 和 A₁ 为硫, A₂ 为氧或硫的化合物可以制备如下:使式 CXXIII 的硫脲与式 CXXIV 的异硫氰酸酯反应得到式 CXXV 的中间体化合物,该中间体化合物与碳酰氯或二氯硫化碳环化。该反应见下面的流程图 LVII。

流程图 LVII

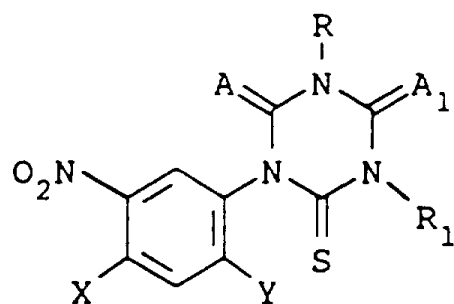
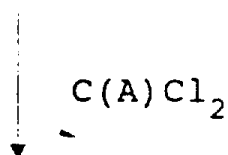
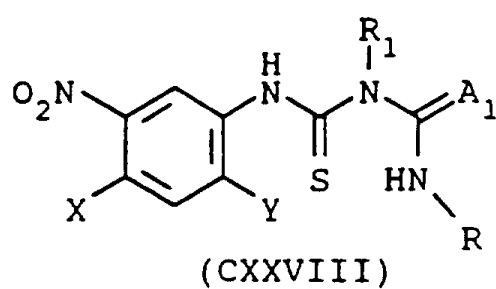


式 VI 中 A 和 A₁ 各为氧或硫, A₂ 为硫的化合物可以制备如下:
 使式 CXXI 的胺与式 CXXIV 的异硫氰酸酯反应得到式 CXXVI 的
 硫脲, 该硫脲与式 CXXVII 的异氰酸酯或异硫氰酸酯反应, 生成式
 CXXVIII 的中间体化合物, 该中间体化合物与碳酰氯或二氯硫化碳
 环化。该反应见下面的流程图 LVIII。

流程图 LVIII

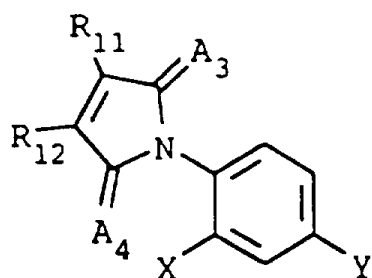
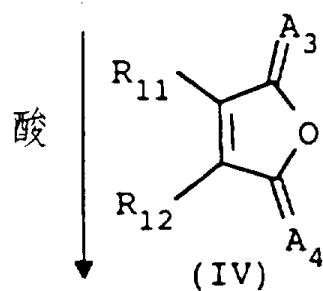
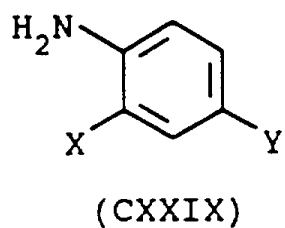


流程图 LVIII (续)



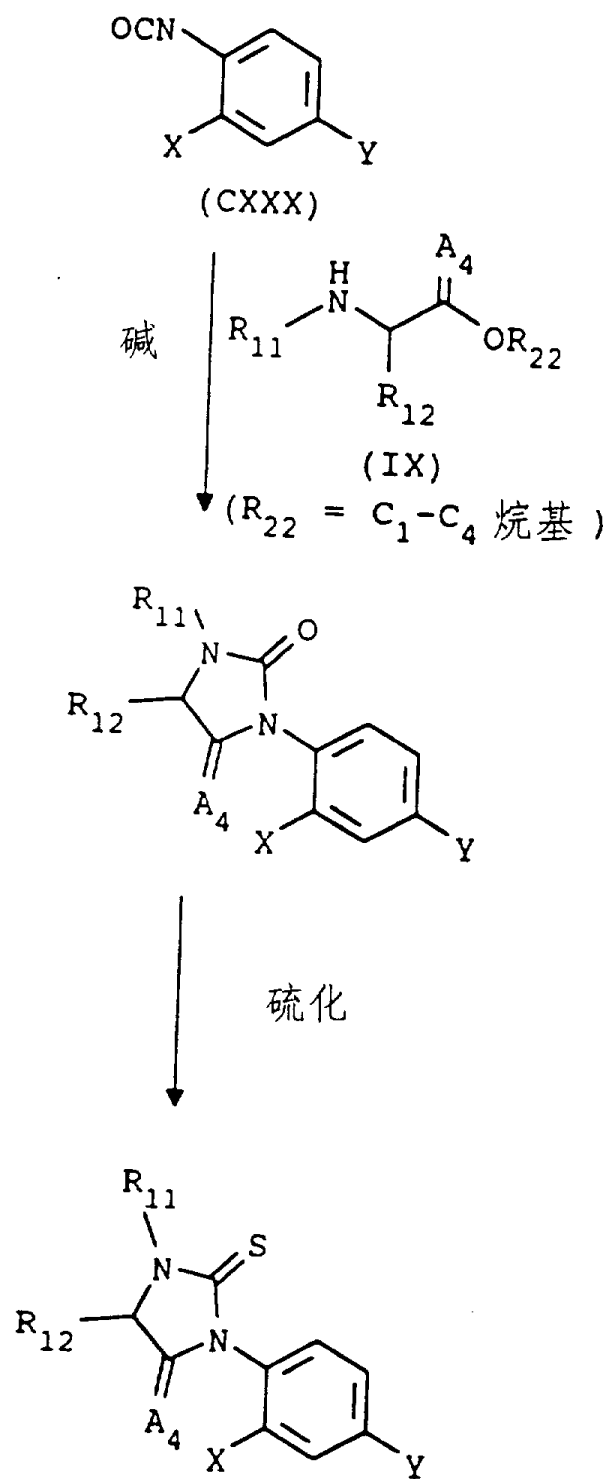
式 CV 中 Q 为 Q_1 的原料化合物可以制备如下:在酸(如乙酸)的存在下,使式 CXXIX 的苯胺与式 IV 的酸酐反应。该反应见下面的流程图 LIX。

流程图 LIX



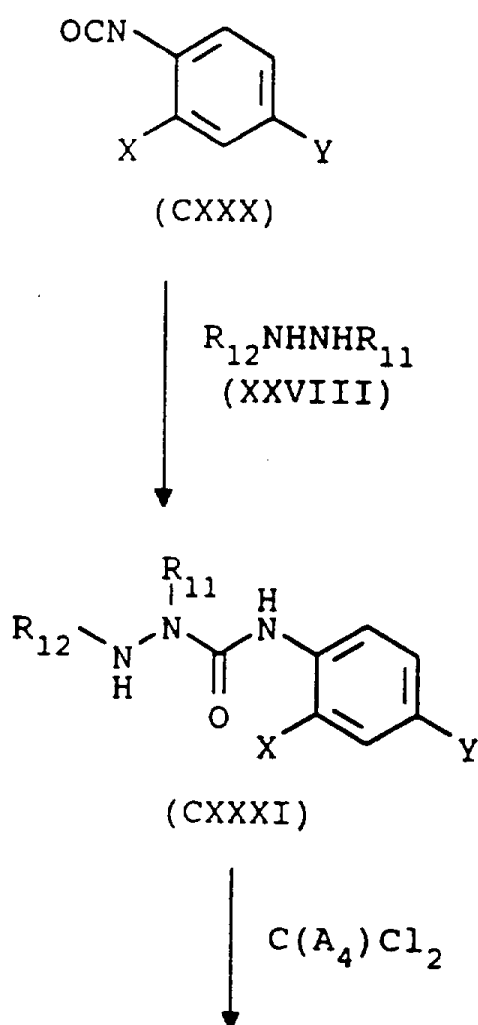
式 CV 中 Q 为 Q_2 而 Z 为 CH 的化合物可以制备如下: 在碱的存在下, 使式 CXXX 的异氰酸酯与式 IX 的氨基酯反应, 任意地用硫化剂 (如 Lawesson 试剂或 P_4S_{10}) 使得到的化合物硫化。该反应见下面的流程图 LX。

流程图 LX

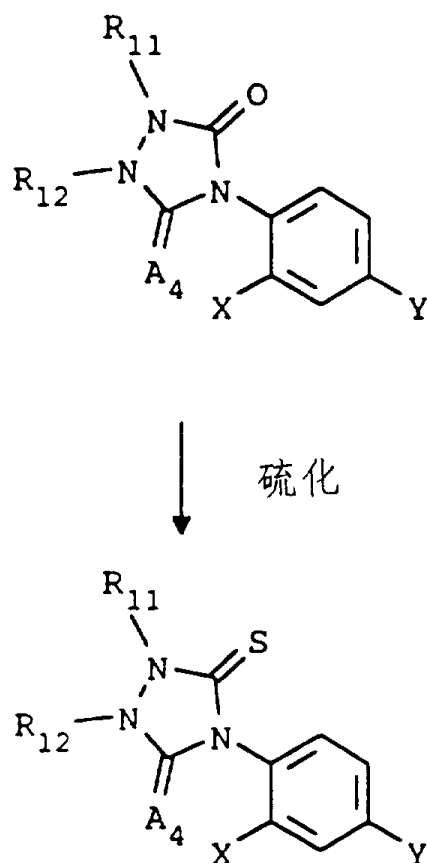


式 CV 中 Q 为 Q_2 而 Z 为氮的原料化合物可以制备如下:使式 CXXX 的异氰酸酯与式 XXVIII 的取代的肼反应,生成式 CXXXI 的中间体化合物,该中间体化合物与碳酰氯或二氯硫化碳反应,生成式 CV 中 Q 为 Q_2 、Z 为氮及 A_3 为氧的化合物,任意地使该式 CV 中 Q 为 Q_2 、Z 为氮及 A_3 为氧的化合物硫化。该反应见下面的流程图 LXI。

流程图 LXI

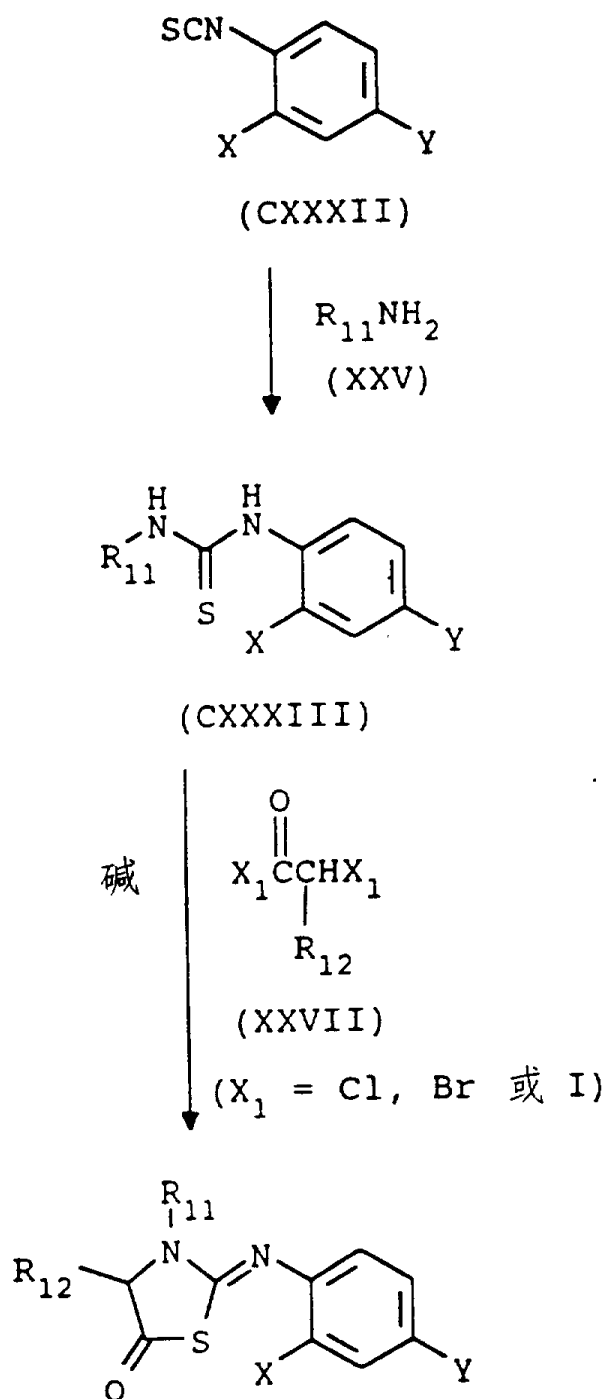


流程图 LXI (续)



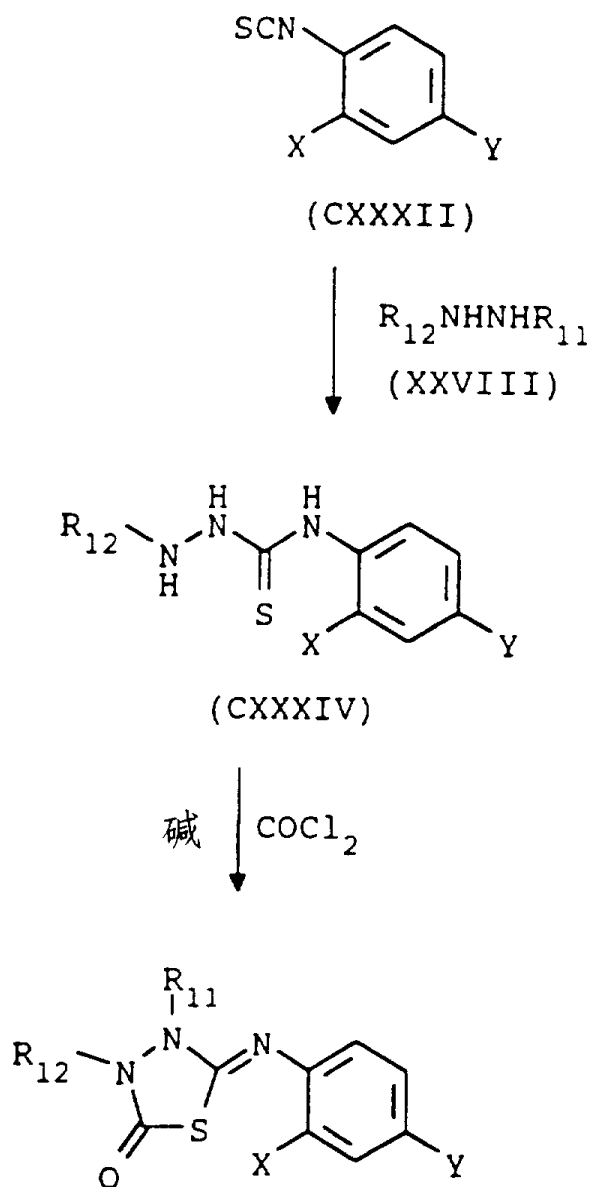
式 CV 中 Q 为 Q_{11} , A_3 为硫, A_4 为氧及 Z 为 CH 的化合物可以制备如下:使式 CXXXII 的异硫氰酸酯与式 XXV 的胺反应,生成式 CXXXIII 的硫脲,在碱的存在下,该硫脲与式 XXVII 的 α -卤代碳酰卤反应。该反应见下面的流程图 LXII。

流程图 LXII



式 CV 中 Q 为 Q_{11} , A_3 为硫, A_4 为氧及 Z 为氮的原料化合物可以制备如下:使式 CXXXII 的异硫氰酸酯与式 XXVIII 的取代的肼反应,生成式 CXXXIV 的中间体化合物,在碱(如三乙胺)的存在下,该中间体化合物与碳酰氯或适宜的碳酰氯的等价物反应。该反应见下面的流程图 LXIII。

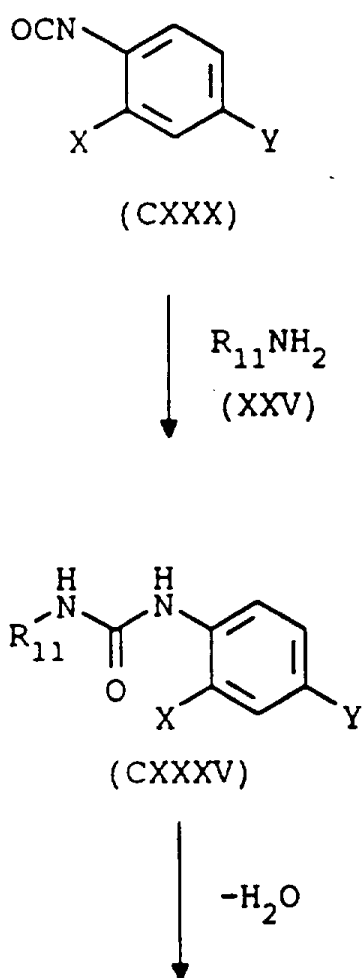
流程图 LXIII



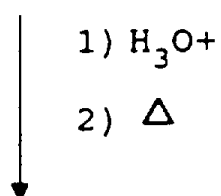
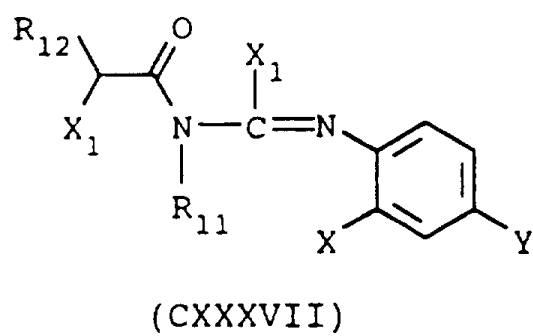
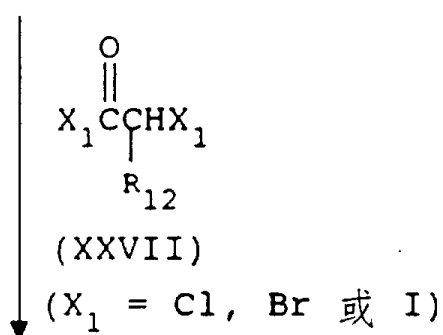
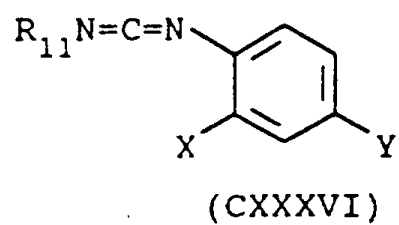
式 CV 中 Q 为 Q_{11} , A_3 和 A_4 为氧及 Z 为 CH 的化合物可以制备如下:使式 CXXX 的异氰酸酯与式 XXV 的胺反应,生成式 CXXXV 的脲,使该脲脱水生成式 CXXXVI 的碳化二亚胺,该碳化二亚胺与式 XXVII 的 α -卤代酰卤反应,生成式 CXXXVII 的卤代脲,用酸溶

液水解该卤代脘生成酰基脘,在原处加热该酰基脘生成式 CXXXVIII 的 O-酰基脘,该 O-酰基脘与碱(如三乙胺)反应。该反应见下面的流程图 LXIV。

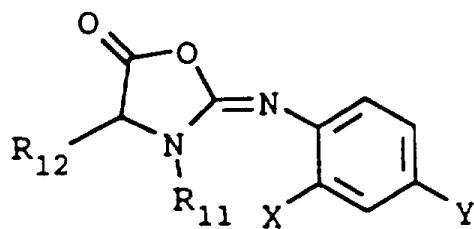
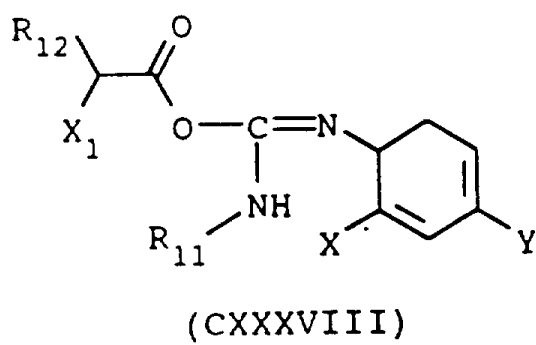
流程图 LXIV



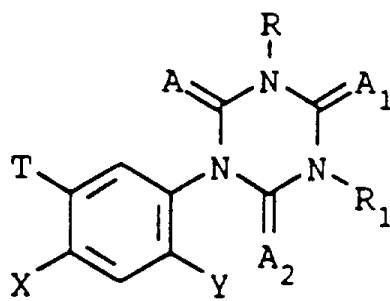
流程图 LXIV (续)



流程图 LXIV (续)



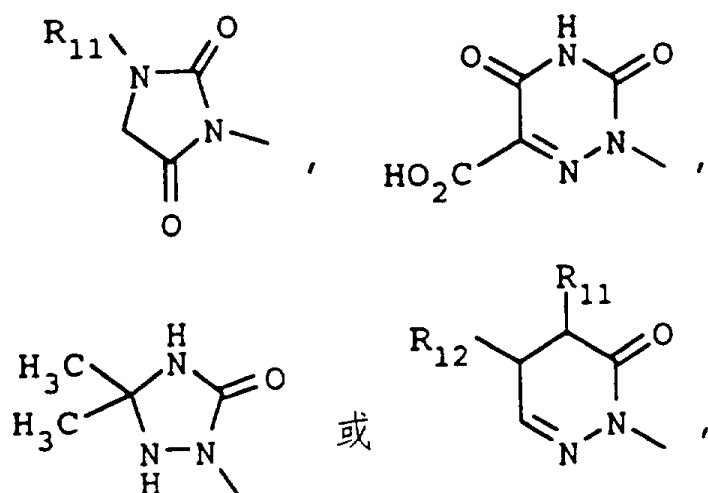
本发明也涉及在制备式 I 化合物中有用的中间体化合物。这些中间体化合物具有结构式 CXXXIX:



(CXXXIX)

其中

T 为 NH_2 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{N}_3$ 、 $-\text{NHNH}_2$ 、 $-\text{NHC}(\text{S})\text{NHR}_{11}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NHNHR}_{13}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{CO}_2(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}_{11}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{A}_3)\text{O}(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})$ 、 $-\text{CO}_2(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{NR}_{11}$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NHR}_{11}$ 、 $-\text{NHC}(\text{S})\text{NR}_{11}\text{HNR}_{12}$ 、 $-\text{N}=\text{C}(\text{SCH}_3)\text{NHR}_{11}$ 、 $-\text{NHCO}_2(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})$ 、 $-\text{C}(\text{Cl})=\text{NOH}$ 、



X 和 Y 各为氢、卤素、硝基、氰基、 (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 卤代烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基、 (C_1-C_4) 卤代烷氧基或 $S(O)_mR_2$;

m 为 0、1 或 2 的整数;

R_2 为 (C_1-C_4) 烷基或 (C_1-C_4) 卤代烷基;

R 为氢、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_{12} 烷氧基烷基、 C_3-C_{12} 烷基羰基烷基、 C_3-C_{12} 卤代烷基羰基烷基、 C_3-C_{12} 烷氧基羰基烷基、 C_3-C_{12} 卤代烷氧基羰基烷基、 C_3-C_6 链烯基、 C_3-C_6 炔基、任意地被一至三个卤素、 (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基或 (C_1-C_4) 卤代烷氧基取代的苯基，或任意地被一至三个卤素、 (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基或 (C_1-C_4) 卤代烷氧基取代的苄基;

R_1 为氢、 C_3-C_6 链烯基、 C_3-C_6 炔基、氰基、任意地被下列基团取代的 C_1-C_{12} 烷基：一个或多个卤原子、或一个氰基、 $C(O)R_3$ 、 $OC(O)R_5$ 、 $CH_2OC(O)R_5$ 、 OR_4 、 CH_2OR_4 或 $CR_6(OR_7)_2$ 基团，或任意地被一

至三个卤素、(C₁—C₄)烷基、(C₁—C₄)烷氧基或(C₁—C₄)卤代烷氧基取代的苯基,或者任意地被一至三个卤素、(C₁—C₄)烷基、(C₁—C₄)烷氧基或(C₁—C₄)卤代烷氧基取代的苯基;

R₃ 为 OR₈、SR₈ 或 NR₉R₁₀;

R₄、R₅ 和 R₆ 各为氢、C₁—C₄ 烷基或 C₁—C₄ 卤代烷基;

R₇ 为 C₁—C₄ 烷基;

R₈ 是可以被 C₁—C₄ 烷氧基、C₁—C₄ 烷硫基、卤素、羟基、C₃—C₆ 环烷基、呋喃基或可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 卤代烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苯基任意取代的 C₁—C₆ 烷基、可以被 C₁—C₄ 烷氧基、卤素、C₃—C₆ 环烷基或可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 卤代烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苯基任意取代的 C₃—C₆ 链烯基、可以被 C₁—C₄ 烷氧基任意取代的 C₃—C₆ 炔基或者 C₃—C₆ 环烷基;

R₉ 和 R₁₀ 各为氢、C₁—C₆ 烷基、可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 卤代烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苯基,或者可以被一个或一个以上的卤素、氰基、硝基、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 卤代烷基、C₁—C₄ 烷氧基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基任意取代的苯基;

R₁₁ 和 R₁₂ 各为氢、可以被一个或多个卤原子任意取代的 C₁—C₆ 烷基,或可以被一个或多个卤原子任意取代的 C₃—C₆ 环烷基,当 R₁₁ 和 R₁₂ 同与其相连接的原子连在一起时,形成四员至七员饱和或不饱和环,该环可以被 O、S(O)_r 或 N 任意间隔开,以及被一至三个甲基或一个或多个卤原子任意取代;

R₁₃ 为氢、C₁—C₃ 烷基或 C₁—C₃ 卤代烷基;

A、A₁、A₂ 和 A₃ 各为 O 或 S;

r 为 0、1 或 2 的整数;

较好的式 CXXXIX 的中间体化合物为其中

T 为 NH_2 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{N}_3$ 、 $-\text{NHNH}_2$ 、 $-\text{NHC}(\text{S})\text{NHR}_{11}$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NHR}_{11}$ 、 $-\text{NHC}(\text{S})\text{NR}_{11}\text{HNR}_{12}$ 或 $-\text{N}=\text{C}=\text{NR}_{11}$;

X 为氢或卤素;

Y 为氢、卤素、硝基或氰基;

R 为氢、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基甲基、 $(\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷氧基)羰基甲基、 C_3-C_6 链烯基或 C_3-C_6 炔基;

R_1 为氢、 C_3-C_6 链烯基、 C_3-C_6 炔基或任意地被 CO_2R_8 基团取代的 C_1-C_6 烷基;

R_8 是 C_1-C_6 烷基;

R_{11} 和 R_{12} 各为氢或 C_1-C_4 烷基,当 R_{11} 和 R_{12} 同与其相连接的原子连在一起时,形成一个环,其中 $\text{R}_{11}\text{R}_{12}$ 为可以被 $\text{S}(\text{O})_r$ 任意间隔开的 C_2-C_5 亚烷基,以及被一至三个甲基或一个或多个卤原子任意取代;

A、 A_1 和 A_2 为 O;

r 为 0、1 或 2 的整数;

更好的式 CXXXIX 的中间体化合物为其中

T 为 NH_2 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{NHC}(\text{S})\text{NHR}_{11}$ 或 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NHR}_{11}$;

X 和 Y 各为氢、F 或 Cl;

R 为氢、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基甲基、 $(\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷氧基)羰基甲基、烯丙基或炔丙基;

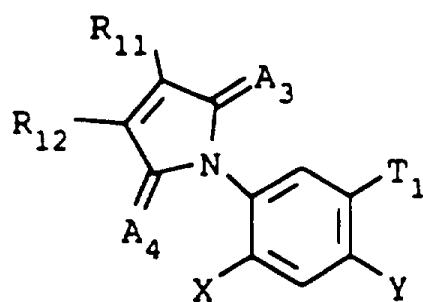
R_1 为氢、烯丙基、炔丙基或任意地被 CO_2R_8 基团取代的 C_1-C_4 烷基;

R_8 是 C_1-C_4 烷基;

R_{11} 为氢或 C_1-C_4 烷基;

A、 A_1 和 A_2 为 O。

本发明还涉及具有结构式 CXL 的中间体化合物:



(CXL)

其中

T₁ 为 NO₂、NH₂ 或 —NHC(A)NHR;

A、A₃ 和 A₄ 各为 O 或 S;

X 和 Y 各为氢、卤素、硝基、氰基、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 卤代烷基、C₁—C₄ 烷氧基、C₁—C₄ 卤代烷氧基或 S(O)_mR₂;

m 为 0、1 或 2 的整数;

R₂ 为 C₁—C₄ 烷基、或 C₁—C₄ 卤代烷基;

R 为氢、C₁—C₆ 烷基、C₂—C₁₂ 烷氧基烷基、C₃—C₁₂ 烷基羰基烷基、C₃—C₁₂ 卤代烷基羰基烷基、C₃—C₁₂ 烷氧基羰基烷基、C₃—C₁₂ 卤代烷氧基羰基烷基、C₃—C₆ 链烯基、C₃—C₆ 炔基、任意地被一至三个卤素、(C₁—C₄) 烷基、(C₁—C₄) 烷氧基或 (C₁—C₄) 卤代烷氧基取代的苯基、或任意地被一至三个卤素、(C₁—C₄) 烷基、(C₁—C₄) 烷氧基或 (C₁—C₄) 卤代烷氧基取代的苄基;

R₁₁ 和 R₁₂ 各为氢、可以被一个或多个卤原子任意取代的 C₁—C₆ 烷基、或可以被一个或多个卤原子任意取代的 C₃—C₆ 环烷基, 当 R₁₁ 和 R₁₂ 同与其相连接的原子连在一起时, 形成四员至七员饱和或不饱和环, 该环可以被 O、S(O)_r 或 N 任意间隔开, 以及被一至三个甲基或一个或多个卤原子任意取代;

r 为 0、1 或 2 的整数;

较好的式 CXL 中间体化合物为其中

T_1 为 NO_2 、 NH_2 或 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NHR}$;

A_3 和 A_4 为 O ;

X 和 Y 各为氢或卤素;

R 为 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 链烯基或 C_3-C_6 炔基;

R_{11} 和 R_{12} 同与其相连接的原子连在一起, 形成一个环, 其中 R_{11} 和 R_{12} 为可以被 $\text{S}(\text{O})_r$ 任意间隔开的 C_2-C_5 亚烷基, 以及被一至三个甲基或一个或多个卤原子任意取代; 或者 $R_{11}R_{12}$ 由下面的结构式表示: $-\text{CR}_{18}=\text{CR}_{19}-\text{CR}_{20}=\text{CR}_{21}-$, 其中 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 和 R_{21} 各为氢、卤素或甲基;

r 为 0、1 或 2 的整数;

更好的式 CXL 中间体化合物为其中

T_1 为 NO_2 、 NH_2 或 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NHR}$;

A_3 和 A_4 为 O ;

X 为 F 或 Cl ;

Y 为 Cl ;

R 为 C_1-C_4 烷基、烯丙基或炔丙基;

R_{11} 和 R_{12} 同与其相连接的原子连在一起, 形成一个环, 其中 $R_{11}R_{12}$ 为任意地被一至三个甲基取代的亚丁基。

本发明的式 I 化合物是有效的除草剂能用于防除种类繁多的不希望有的植物种类。这些化合物能有效地防除旱田和水田中天然生长的杂草。这些化合物也可用作水生植物除草剂并且当施用于上述不希望有的植物的叶或者含有其种子或其它繁殖器官(例如生殖根、块茎或根茎)的土壤或水中能有效地防除这些不希望有的植物, 施用量为约 0.016kg/ha 至 4.0kg/ha , 较好为 0.032kg/ha 至 2.0kg/ha 。

本发明的式 I 化合物最适宜于用作广谱除草剂, 尤其是芽后施用于需要防除杂草的区域。然而, 本发明的某些化合物是具有选择性

的。事实上,本发明的一些化合物对于如大豆、稻和玉米等作物是具有选择性的。

虽然本发明的式 I 化合物单独使用时能有效地防除不希望有的植物种类,但它们也可与其它生物化学药品(包括其它的除草剂)复配使用。

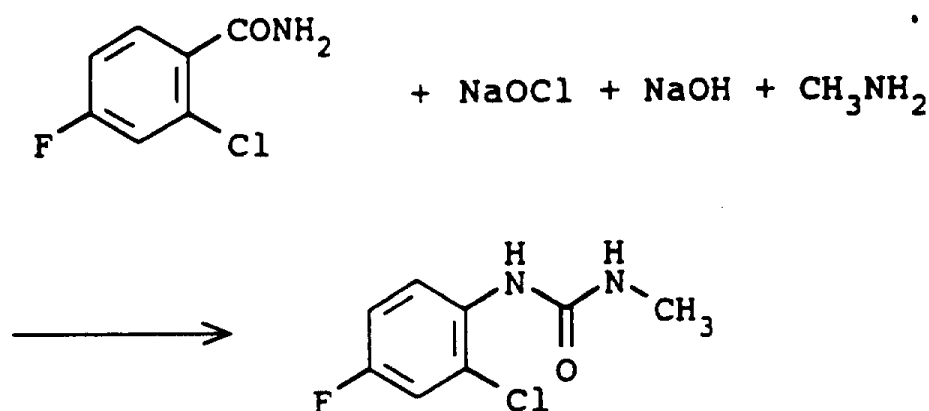
本发明的式 I 化合物可以以固体或液体除草剂组合物的形式施用于作物,该组合物包括分散或溶解在农业上可接受的惰性固体或液体载体中的除草有效量的式 I 化合物。这些组合物可以芽前或芽后施用。

式 I 化合物可以配制成可乳化的浓缩剂、可湿性粉剂、颗粒剂、流体浓缩剂等等。

为了便于进一步理解本发明,给出下面的实施例,这些实施例主要是为了更具体详细地说明本发明。本发明不应被视作受这些实施例所限,本发明总的范围在权利要求书中作了限定。术语 NMR 表示核磁共振谱分析。

实施例 1

制备 1-(2-氯-4-氟苯基)-3-甲脒

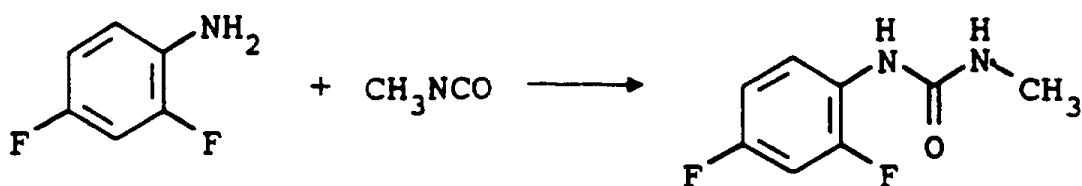


在 0℃ 将 50% 氢氧化钠溶液 (28g, 0.35mol) 和次氯酸钠溶液 (226ml) 的混合物加入 2'-氯-4'-氟苯甲酰胺 (50g, 0.288mol) 与甲醇的混合物中。加完之后, 在 0℃ 加入 55ml 40% 的甲胺溶液。将得到的反应混合物加热至 55℃ 并在 55℃ 搅拌 6 小时, 冷却至室温并过滤得到一种固体。依次用水和己烷洗涤该固体并风干, 得到的标题产物为白色固体 (30g, mp 174—178℃)。

用基本上相同的程序, 但用 2',4'-二氯苯甲酰胺替代 2'-氯-4'-氟苯甲酰胺, 得到 1-(2,4-二氯苯基)-3-甲脲为米色固体。

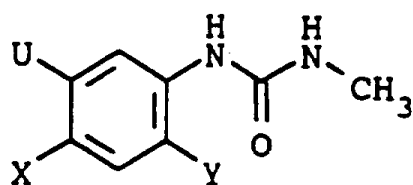
实施例 2

制备 1-(2,4-二氟苯基)-3-甲脲



将异氰酸甲酯 (9.6g, 10ml, 0.174mol) 加入 2,4-二氟苯胺 (15g, 0.116mol) 中。将反应混合物搅拌 1 小时并过滤得到一种固体。用己烷洗涤该固体并风干, 得到的标题产物为灰白色固体, mp 182—183℃。

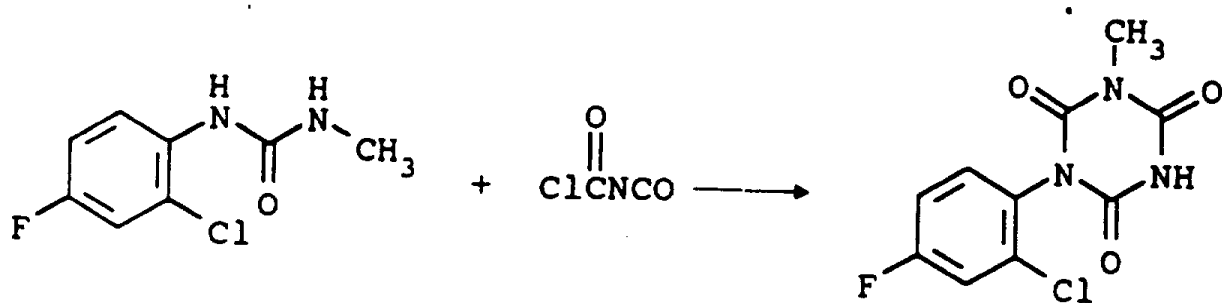
用基本上相同的程序, 但用适当取代的苯胺, 得到下面的化合物:



<u>U</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>mp°C</u>
NO ₂	H	F	229-232
H	F	Cl	-

实施例 3

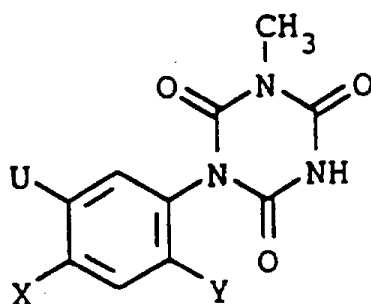
制备 1-(2-氯-4-氟苯基)-3-甲基-s-三嗪-2,4,6(1H, 3H, 5H)三酮



将 N-(氯羰基)异氰酸酯(18.97g, 0.180mol)加入 1-(2-氯-4-氟苯基)-3-甲脒(29.2g, 0.144mol)与甲苯的混合物中。将反应混合物搅拌 90 分钟并过滤,得到的标题产物为白色固体(32.

lg, mp 225—228°C)。

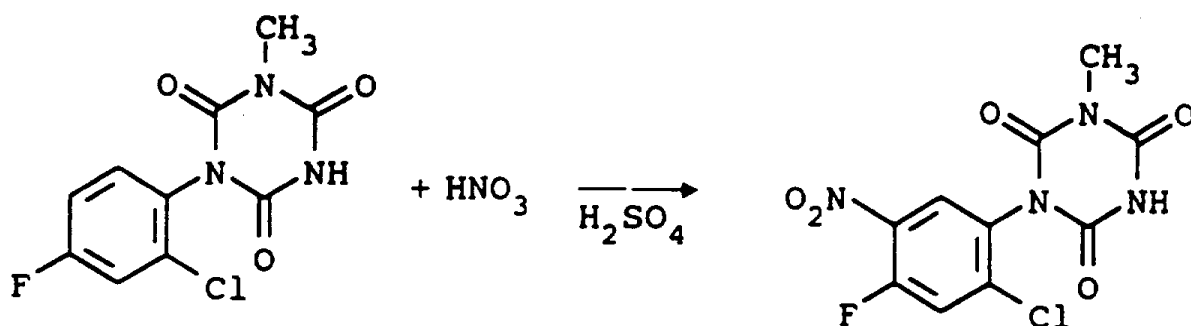
用基本上相同的程序,但用适当取代的脲,得到下面的化合物:



<u>U</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>mp°C</u>
H	F	F	242-245
H	Cl	Cl	200-204
NO ₂	H	F	180-183

实施例 4

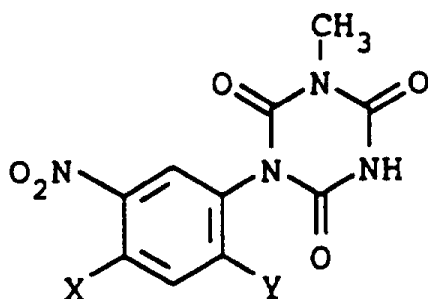
制备 1-(2-氯-4-氟-5-硝基苯基)-3-甲基-s-三嗪-2,4,6(1H, 3H, 5H)-三酮



将硝酸(70%纯, 8.3ml, 0.131mol)加入 1-(2-氯-4-氟苯

基)-3-甲基-s-三嗪-2,4,6(1H, 3H, 5H)-三酮(32.4g, 0.119mol)在浓硫酸中的溶液,同时将反应混合物的温度保持在 10℃ 以下。加完之后,在室温下将该反应混合物搅拌 30 分钟,冷却至 10℃并用冰水稀释。过滤得到的水溶液混合物,得到的固体用水洗涤并风干,得到的标题产物为白色固体(28.5g, mp 135-139℃)。

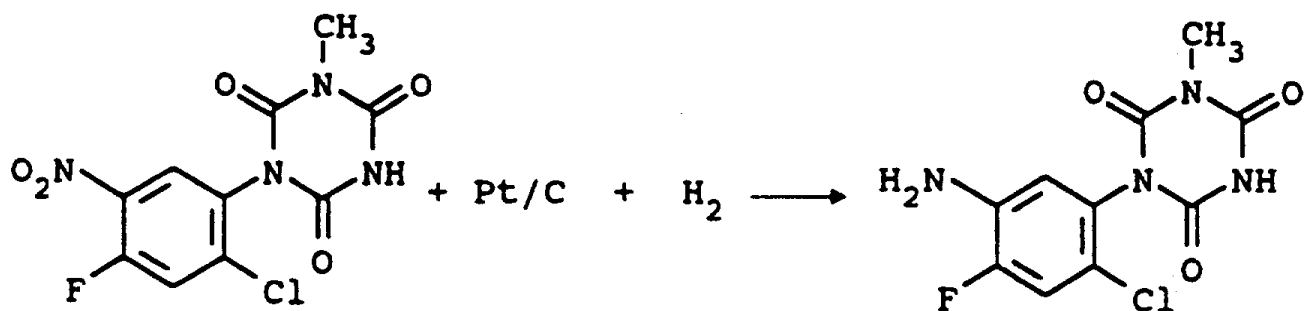
用基本上相同的程序,但用适当取代的 1-苯基-3-甲基-s-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮,得到下面的化合物:



<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>mp°C</u>
F	F	100-120
Cl	Cl	220-222

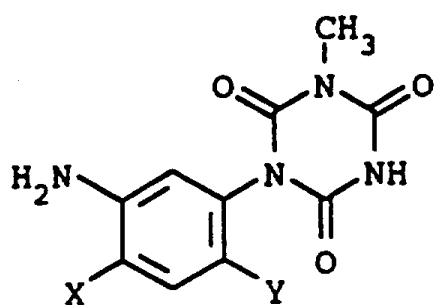
实施例 5

1-(5-氨基-2-氯-4-氟苯基)-3-甲基-s-三嗪-2,4,6(1H, 3H, 5H)-三酮



在 0.38MPa(55psi)的压力下,使 1-(2-氯-4-氟-5-硝基苯基)-3-甲基-s-三嗪-2,4,6(1H, 3H, 5H)-三酮(28.5g, 0.09mol)和在活性碳上的 5%的铂(1g)在乙酸乙酯中的混合物氢化,直至氢吸收完全。然后过滤该反应混合物并真空浓缩,得到的标题产物为白色固体,熔点为 244—245℃。

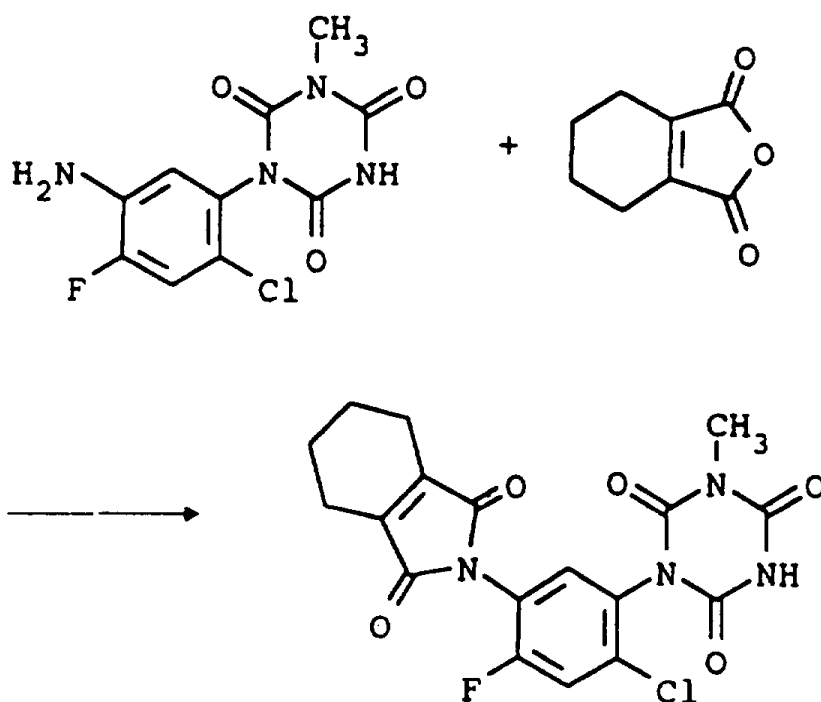
使用基本上相同的程序,但用适当取代的 1-硝基苯基-3-甲基-s-三嗪-2,4,6(1H, 3H, 5H)-三酮,得到下面的化合物:



<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>mp°C</u>
F	F	194-196
Cl	Cl	145-151
H	F	

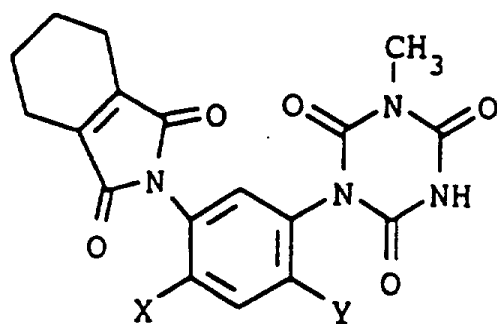
实施例 6

制备 1-[4-氯-2-氟-5-(六氢-3-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1-基)苯基]-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺



在 100℃ 下将 1-(5-氨基-2-氯-4-氟苯基)-3-甲基-s-三嗪-2,4,6(1H, 3H, 5H)-三酮(23.4g, 0.0816mol)和 3,4,5,6-四氢化邻苯二甲酐(13.04g, 0.0857mol)在冰醋酸中的混合物搅拌 8 小时,冷却至 25℃ 并注入水中。过滤得到的水溶液混合物,用水洗涤得到的固体并在真空烘箱中干燥,得到的标题产物为米色固体(22.5g, mp 154—165℃)。

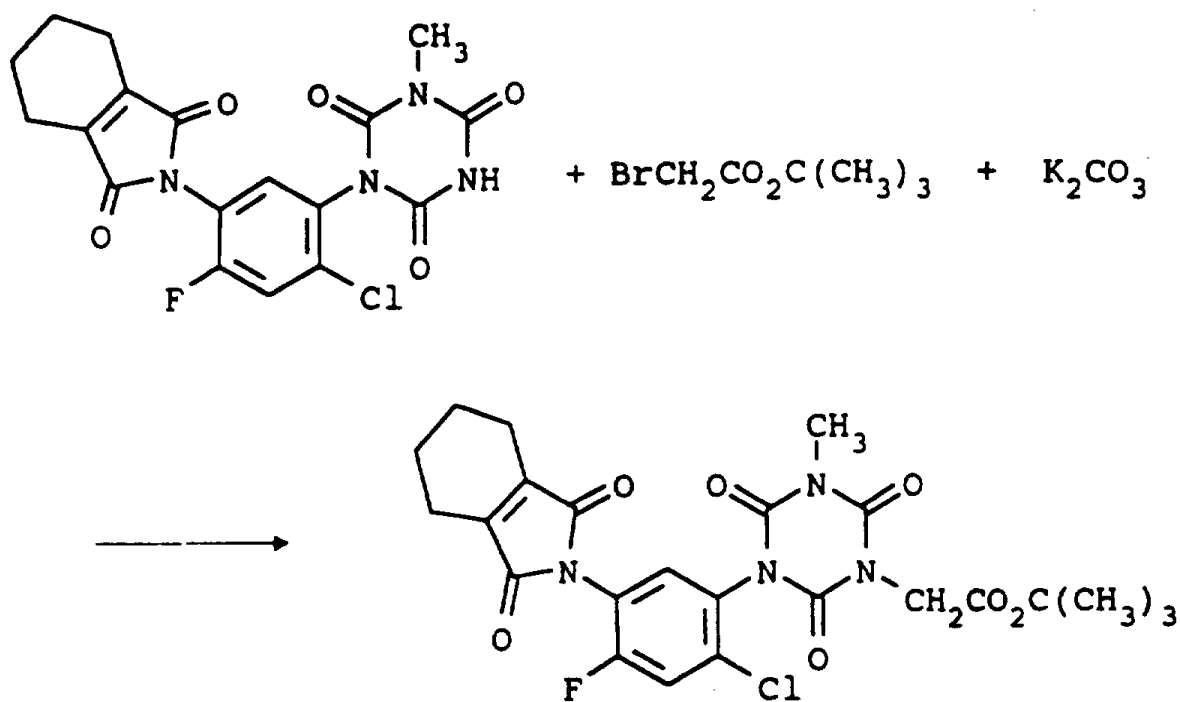
使用基本上相同的程序,但用适当取代的 1-(氨基苯基)-3-甲基-s-三嗪-2,4,6(1H, 3H, 5H)-三酮,得到下面的化合物:



<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>mp°C</u>
F	F	135-150
Cl	Cl	125-135
H	F	

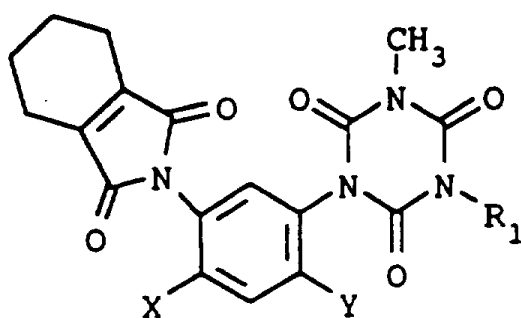
实施例 7

制备 3-[2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)乙酸叔丁酯



用溴乙酸叔丁酯(5.82g, 0.0299mol)处理 1-[4-氯-2-氟-5-(六氢-3-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1-基)苯基]-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺(8g, 0.0199mol)和碳酸钾(4.13g, 0.0299mol)在 N,N-二甲基甲酰胺中的混合物, 在室温下搅拌 18 小时并注入水中。过滤得到的水溶液混合物, 用水洗涤得到的固体并风干, 得到的标题产物为白色固体(6.13g, mp 105-115°C)。

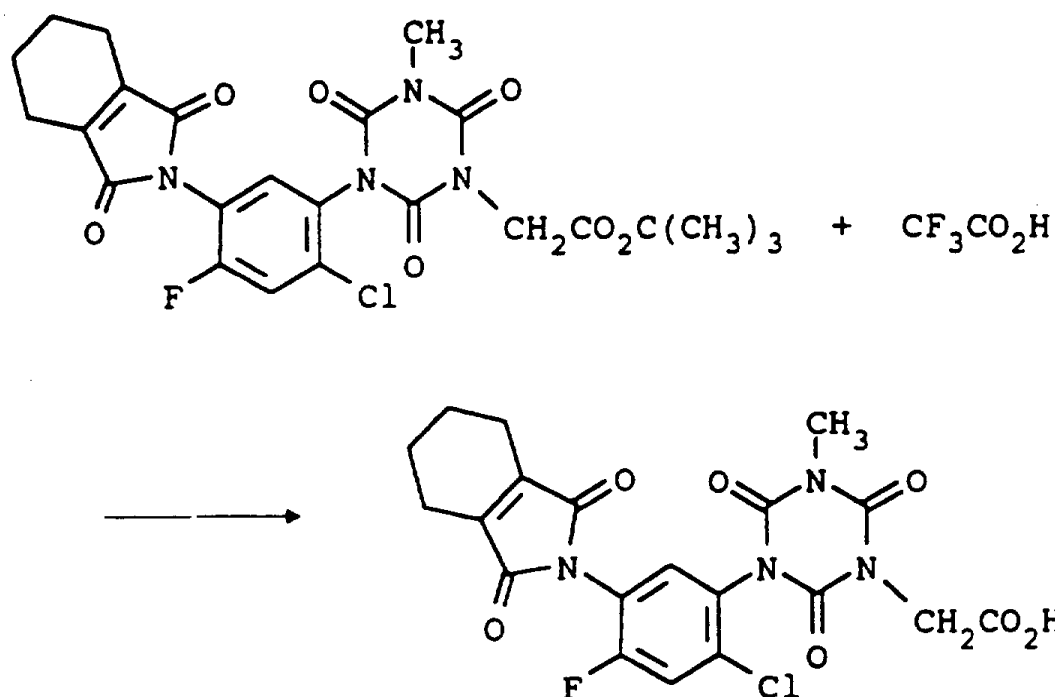
用基本上相同的程序, 但用适当取代的 1-[5-(六氢-3-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1-基)苯基]-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺和适宜的烷基化剂, 得到下面的化合物:



<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>R₁</u>	<u>mp°C</u>
F	F	CH ₂ CO ₂ CH ₃	100-115
F	Cl	CH ₂ CO ₂ CH ₃	95-110
Cl	Cl	CH ₂ CO ₂ C(CH ₃) ₃	95-100
Cl	Cl	CH ₂ CO ₂ CH ₃	120-125
H	F	CH ₂ CO ₂ CH ₃	110-120
F	Cl	CH ₂ CH=CH ₂	91-106
F	Cl	CH ₂ C≡CH	105-122

实施例 8

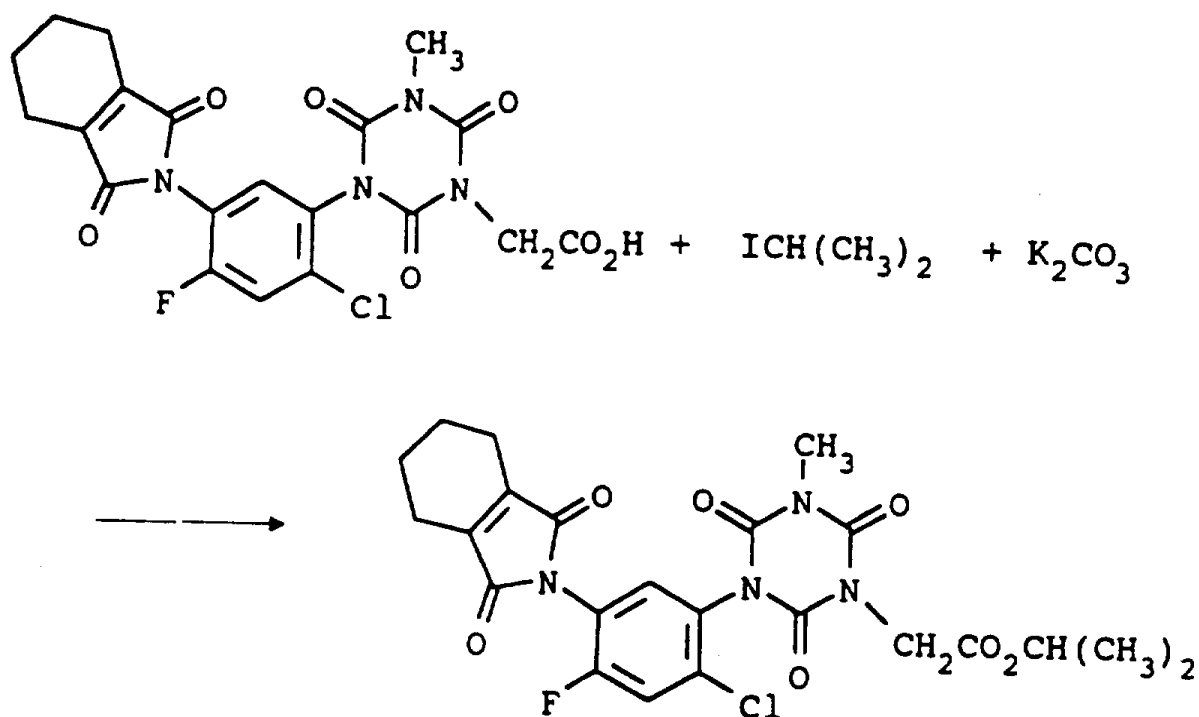
制备 3-[2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸



将 3-[2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸叔丁酯(5.92g, 0.011mol)在三氟乙酸中的溶液回流 2 小时,冷却至室温并真空浓缩,得到琥珀色胶体。将该胶体溶解在乙醚中,真空浓缩生成的溶液,得到的标题产物为一种黄色固体(3.62g, 熔点为 75-80℃)。

实施例 9

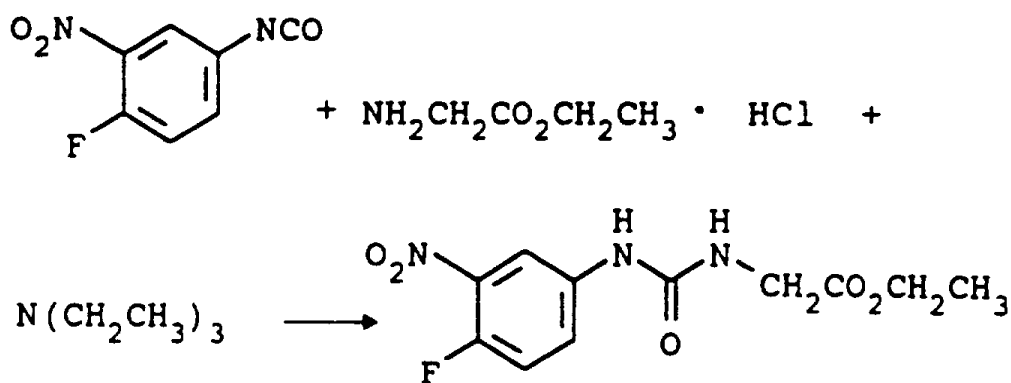
制备 3-[2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯



用 2-碘丙烷(0.849g, 5mmol)和碳酸钾(0.69g, 5mmol)处理 3-[2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)乙酸(1.5g, 3.13mmol)在 N,N-二甲基甲酰胺中的溶液,在室温下通宵搅拌并注入水中。过滤所生成的水溶液混合物,对得到的固体进行风干,得到的标题产物为一种米色固体(0.6g, 熔点为 100—130℃)。

实施例 10

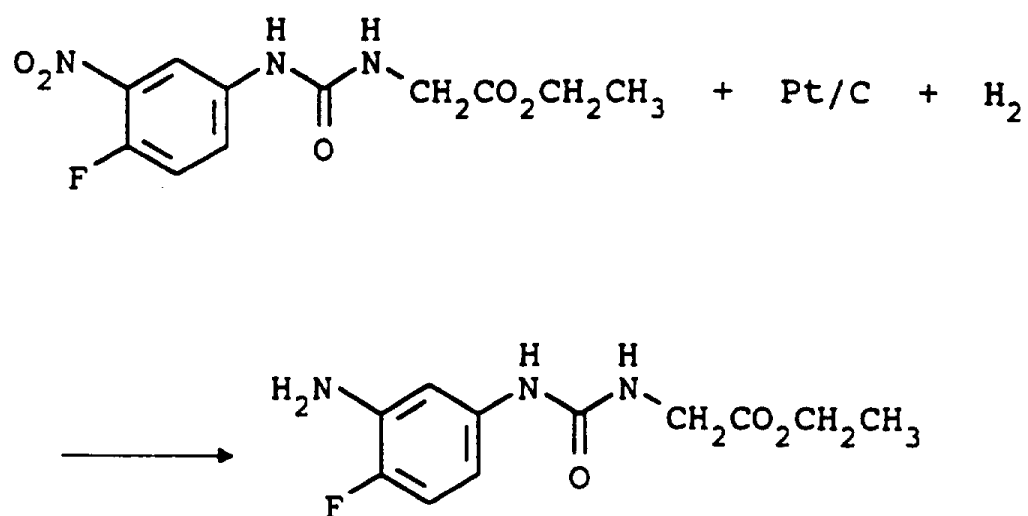
制备 N-[(4-氟-3-硝基苯基)氨基甲酰基]甘氨酸乙酯



将 4-氟-3-硝基苯基异氰酸酯(10g, 0.055mol)在无水四氢呋喃中的溶液冷却至 0℃, 用甘氨酸乙酯氢氯化物(7.7g, 0.055mol)处理, 用三乙胺(5.56g, 0.055mol)处理, 同时将温度保持在 10℃ 以下, 在室温下搅拌 1 小时并注入水中。用乙醚萃取该水溶液混合物。合并有机萃取液, 依次用 1N 盐酸和盐水洗涤, 用无水硫酸镁干燥并真空浓缩得到一种固体, 风干后得到的标题产物为黄色固体(8.8g, mp 115—120℃)。

实施例 11

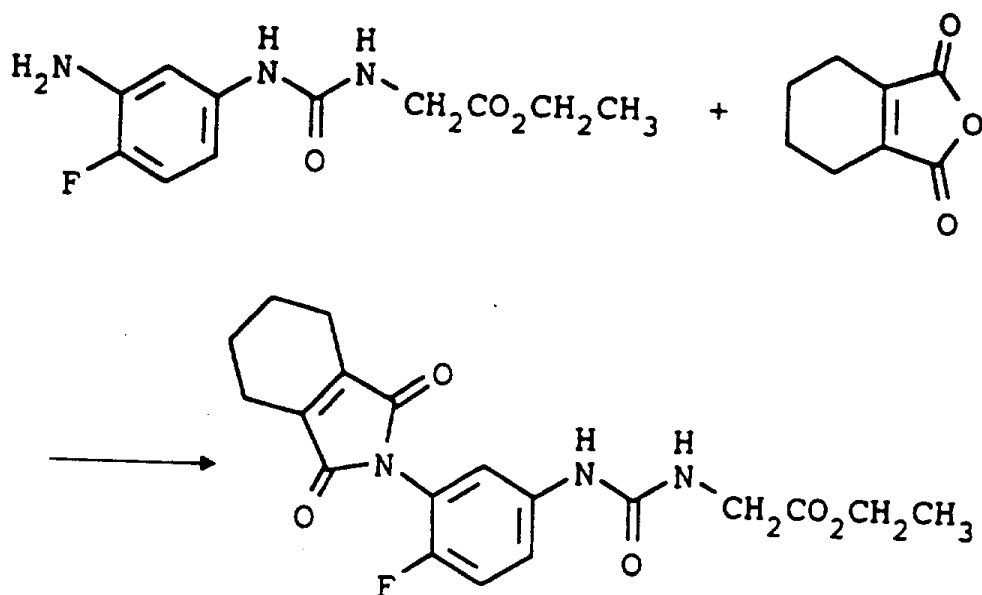
制备 N-[(3-氨基-4-氟苯基)-氨基甲酰基]甘氨酸乙酯



在 0.34MPa (50psi) 的压力下, 使 N-[(4-氟-3-硝基苯基)-氨基甲酰基]甘氨酸乙酯 (8g, 0.029mol) 和在活性碳上的 5% 的铂 (0.5g) 在乙酸乙酯中的混合物氢化, 直至氢吸收完全。然后过滤该反应混合物并在冰浴中冷却直至形成固体。过滤收集该固体并风干, 得到的标题产物为白色固体 (4.5g, mp 152—153°C)。

实施例 12

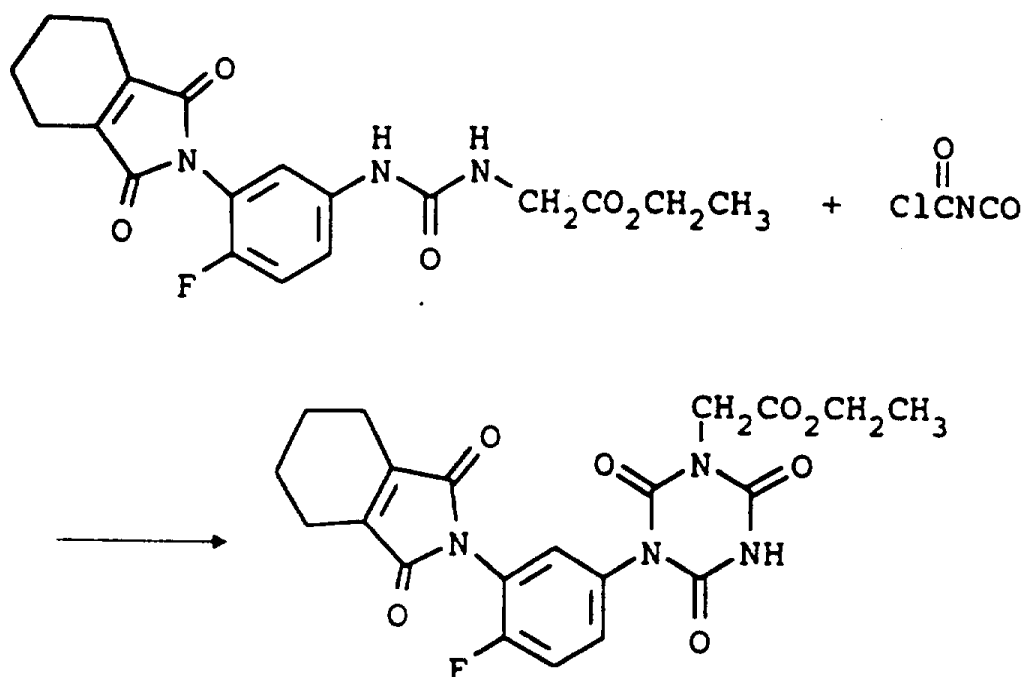
制备 {N-[3-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]氨基甲酰基}甘氨酸乙酯



用 3,4,5,6-四氢化邻苯二甲酐(2.43g, 0.016mol)处理 N-[(3-氨基-4-氟苯基)氨基甲酰基]甘氨酸乙酯(4g, 0.0157mol)在乙酸中的溶液, 在 100℃加热 8 小时, 冷却至室温并注入水中。过滤得到的水溶液混合物后得到一种固体, 用乙酸乙酯/己烷溶液重结晶后得到的标题产物为一种黄色固体, 熔点为 72—82℃。

实施例 13

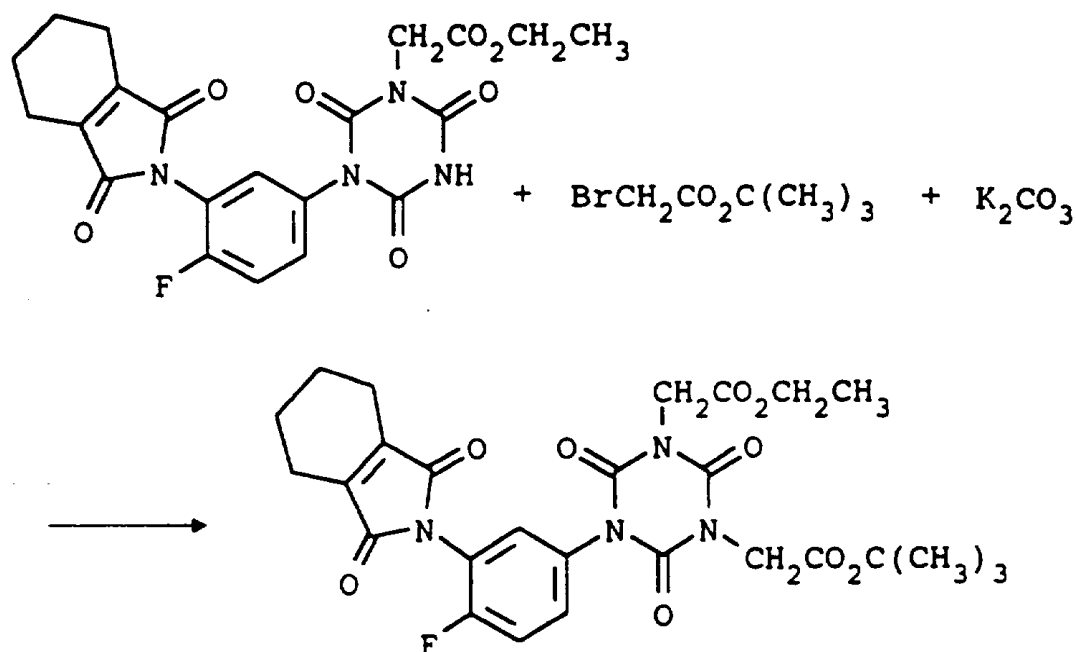
制备 3-[3-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]四氢-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸乙酯



用 N-(氯羰基)异氰酸酯(0.77g, 7.3mmol)处理{N-[3-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]氨基甲酰基}甘氨酸乙酯(2.45g, 6.3mmol)在甲苯中的溶液, 在 60℃搅拌 12 小时并真空浓缩, 得到一种固体。该固体在真空烘箱中 85℃干燥 24 小时, 得到的标题产物为一种黄色固体(2.13g, 熔点为 135—150℃)。

实施例 14

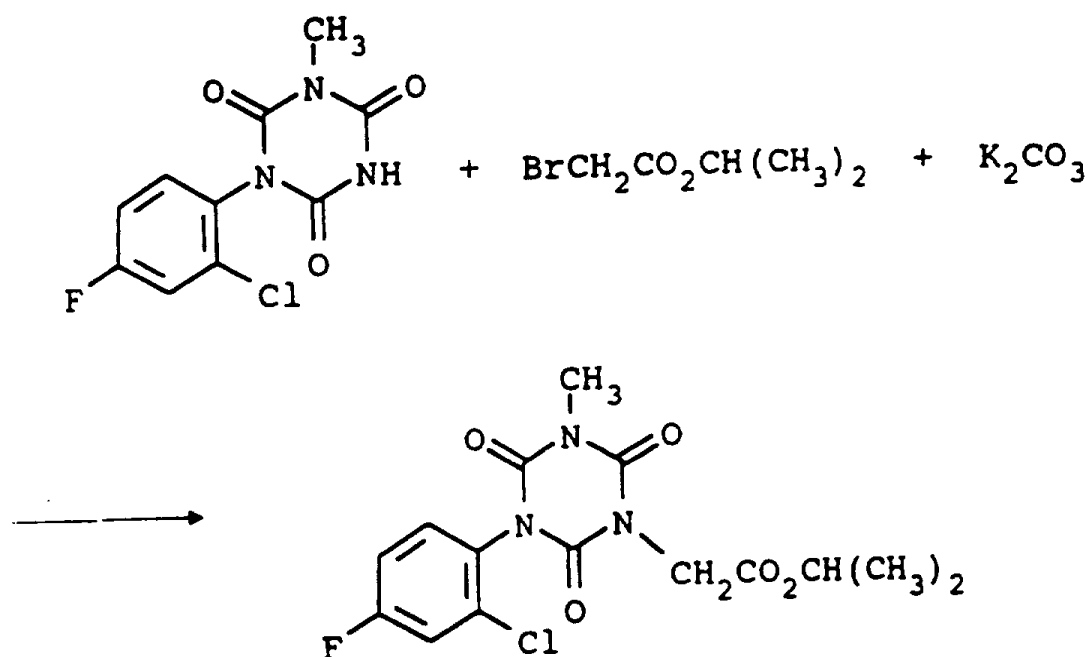
制备 5-[3-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]二氢-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1,3(2H, 4H)-二乙酸, 1-叔丁酯, 乙酯



将溴乙酸叔丁酯 (0.689g, 3.5mmol) 和碳酸钾 (0.484, 3.5mmol) 分别加入 3-[3-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]四氢-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)乙酸乙酯 (1.35g, 2.9mmol) 在 N,N-二甲基甲酰胺中的溶液中。在室温下对得到的反应混合物搅拌 18 小时, 注入水中并用乙醚萃取。合并有机萃取液, 用盐水洗涤, 用无水硫酸镁干燥并真空浓缩, 得到的标题产物为一种琥珀色固体 (0.8g, 熔点为 95-105℃)。

实施例 15

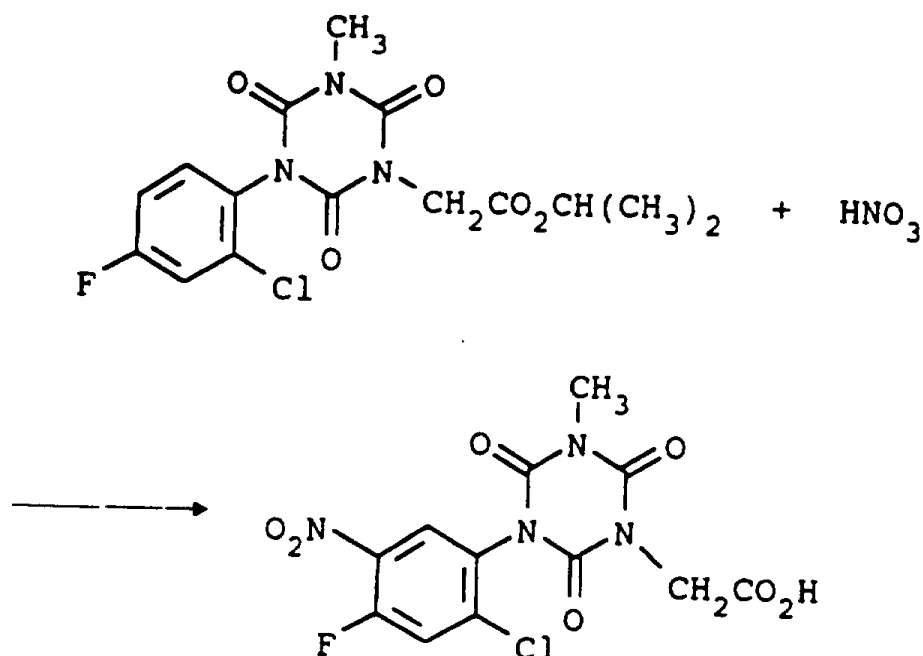
制备 3-(2-氯-4-氟苯基)四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯



在室温下将 1-(2-氯-4-氟苯基)-3-甲基-s-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮 (40.9g, 0.150mol)、碳酸钾 (31.1g, 0.225mol) 和溴乙酸异丙酯 (29.1ml, 0.225mol) 在 N,N-二甲基甲酰胺中的混合物搅拌 2 小时, 注入水中并用乙酸乙酯萃取。依次用水和盐水洗涤有机萃取液, 用无水硫酸镁干燥并真空浓缩, 得到一种油状物。对该油状物用硅胶和 0% 至 10% 乙醚在二氯甲烷中的溶液进行快速色谱分离, 得到的标题产物为一种白色固体 (51.5g, 熔点为 127—128℃)。

实施例 16

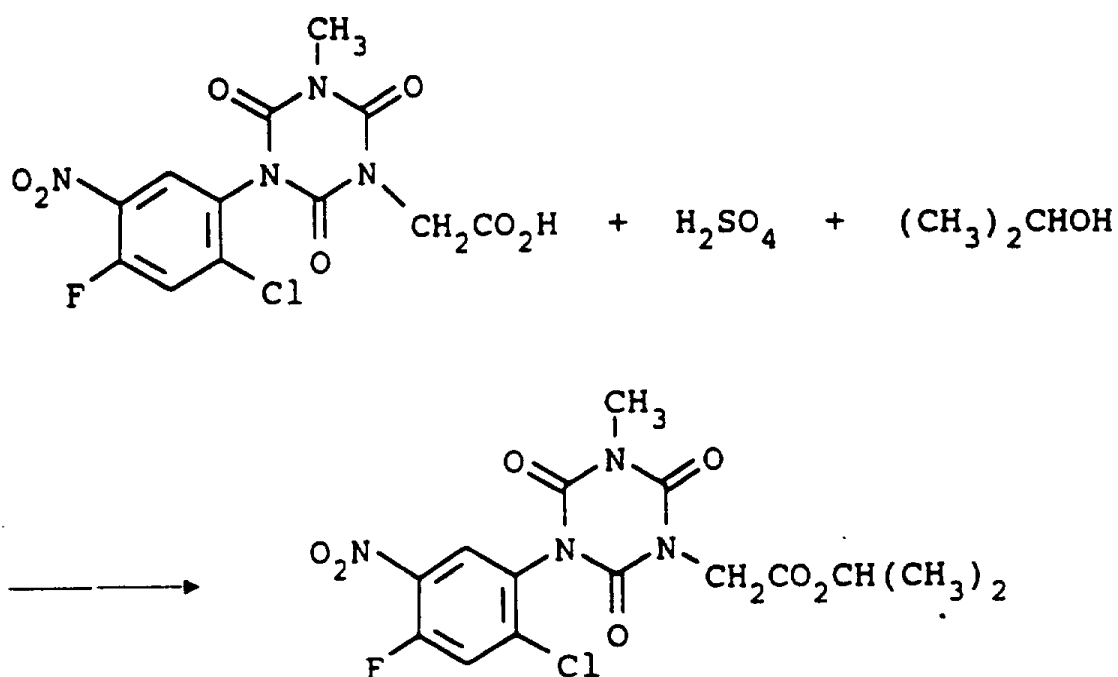
制备 3-(2-氯-4-氟-5-硝基苯基)四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸



将 3-(2-氯-4-氟苯基)四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯(48.7g, 0.0508mol)在浓硫酸中的溶液冷却至 0°C , 用 90%硝酸(2.6ml)处理, 在室温下通宵搅拌, 用 90%硝酸(1.0ml)处理, 搅拌 4 小时, 用 90%硝酸(2.0ml)处理, 室温下通宵搅拌, 用 90%硝酸(1.0ml)处理, 搅拌 1 小时并注入冰上。过滤得到的水溶液得到一种固体。用无水硫酸镁干燥该固体在乙醚中的溶液并真空浓缩, 得到的标题产物为一种黄色泡沫, 经 NMR 光谱分析得到确认。

实施例 17

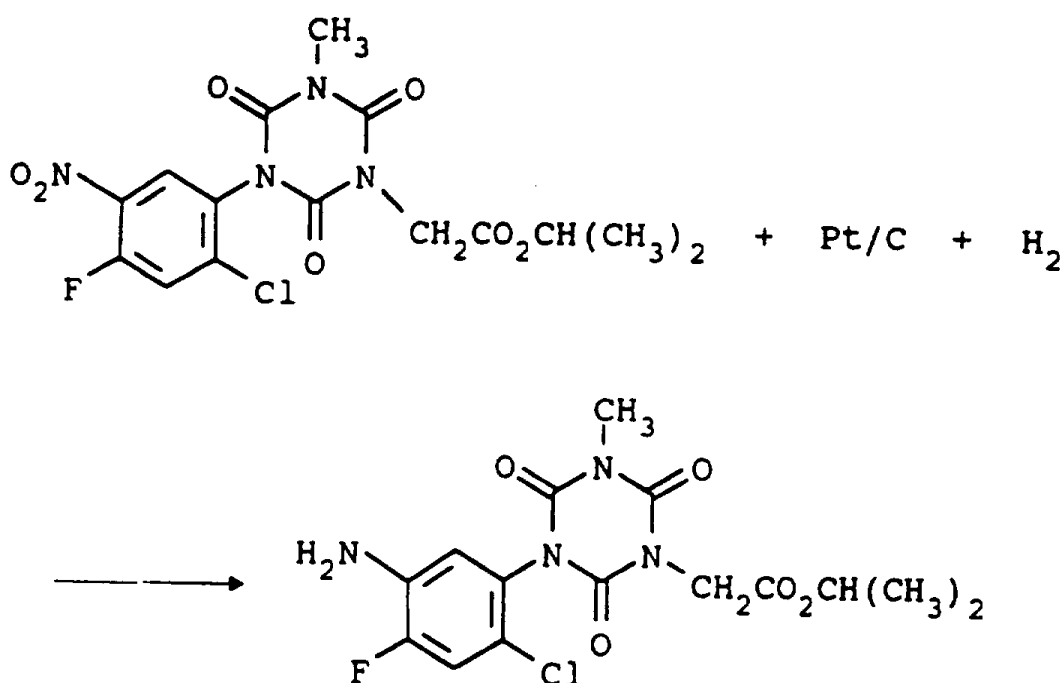
制备 3-(2-氯-4-氟-5-硝基苯基)四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯



将 3-(2-氯-4-氟-5-硝基苯基)四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸(43.6g, 0.105mol)和浓硫酸(25ml)在 2-丙醇(300ml)中的溶液回流 12 小时,冷却至室温并过滤得到一种固体。该固体干燥后得到的标题产物为一种灰白色固体,经 NMR 光谱分析得到确认。将滤液部分真空浓缩并倒在冰上。用乙酸乙酯萃取得到的水溶液混合物,用无水硫酸镁干燥有机萃取液并真空浓缩,得到一种橙色油状物。对该油状物用硅胶和 2.5%至 5%乙醚在二氯甲烷中的溶液进行快速色谱分离,又得到一批标题产物为一种黄色泡沫。

实施例 18

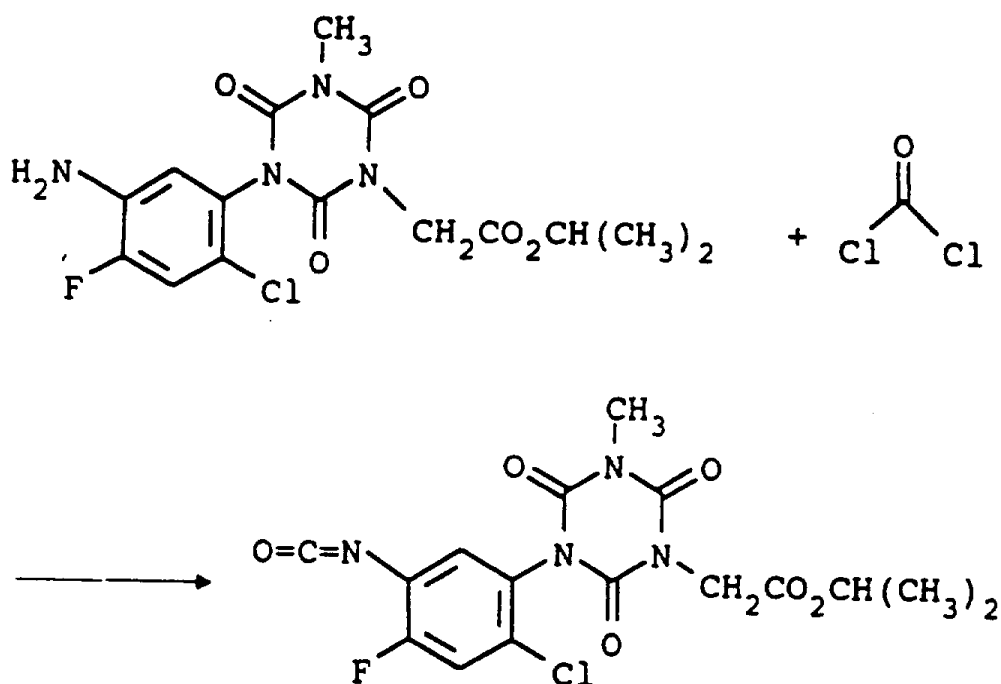
制备 3-(5-氨基-2-氯-4-氟苯基)四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯



使 3-(2-氯-4-氟-5-硝基苯基)四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯(34.8g, 0.0835mol)和在碳上的 5% 的铂(3.48g)在乙酸乙酯中的混合物氢化,直至 0.62MPa (90psi) 的氢吸收完全。然后过滤该反应混合物并真空浓缩得到一种泡沫。对该泡沫用硅胶和 10% 至 20% 乙醚在二氯甲烷中的溶液进行柱色谱分离,得到含有两种化合物的黄色泡沫。该泡沫用在碳上的 5% 的铂(3.5g)在乙酸乙酯中的混合物氢化,直至 0.034MPa (5psi) 的氢吸收完全。然后过滤反应混合物并真空浓缩,得到的标题产物为黄色泡沫,经 NMR 光谱分析得到确认。

实施例 19

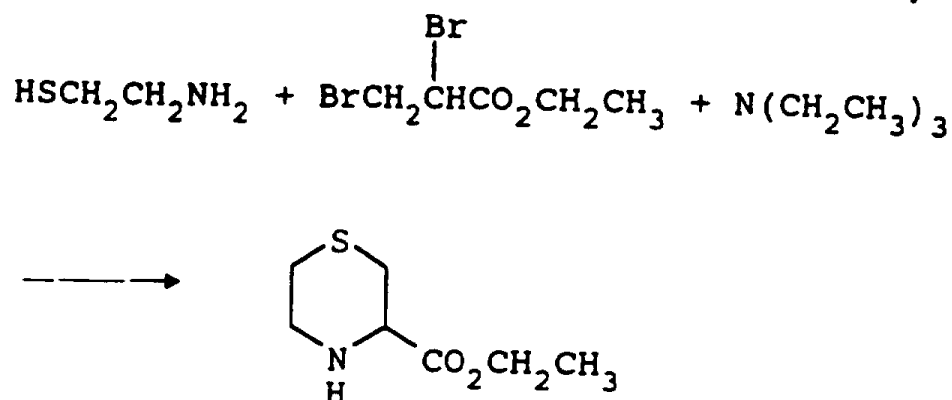
制备 3-(2-氯-4-氟-5-异氰酸基苯基)四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯



用 1.93M 的碳酰氯在甲苯(19ml)中的溶液处理 3-(5-氨基-2-氯-4-氟苯基)四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯(4.0g, 0.0103mol)在甲苯中的混合物,回流 3 小时,冷却,真空部分浓缩,用甲苯稀释,真空部分浓缩,用甲苯稀释,真空浓缩,得到的标题产物为一种黄色泡沫,经 NMR 光谱分析得到确认。

实施例 20

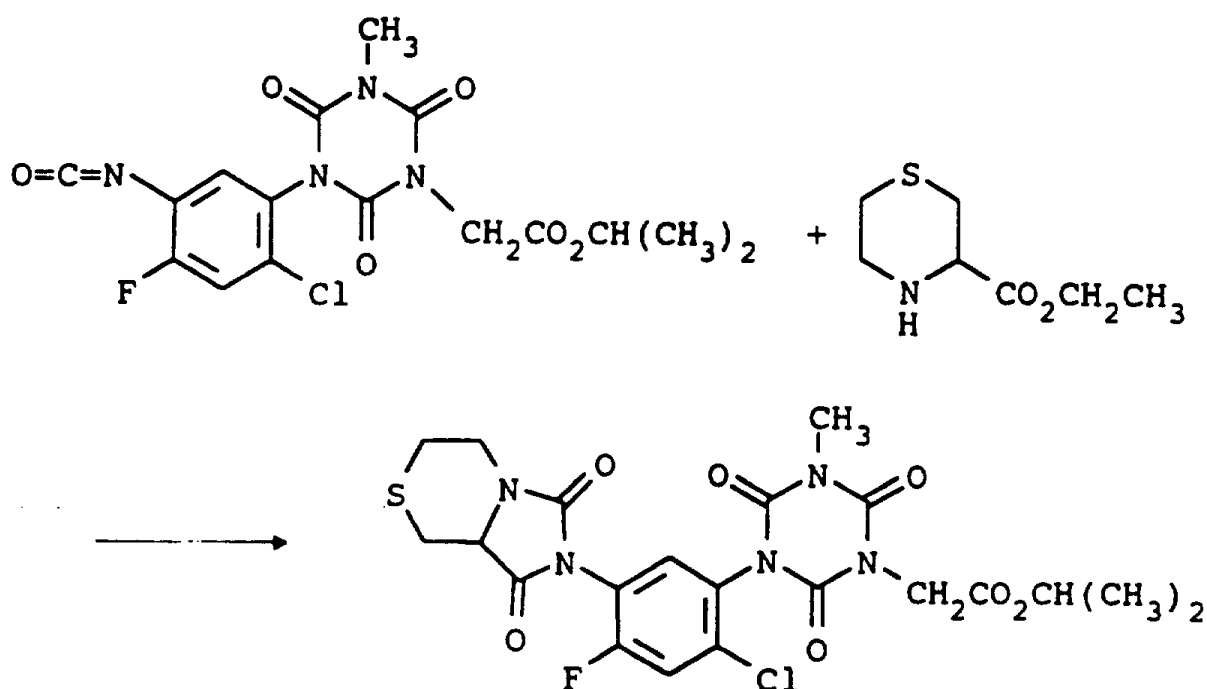
制备 3-硫吗啉羧酸乙酯



在 5 分钟期间,将温热的 2-氨基乙硫醇(10.0g, 0.130mol)和三乙胺(36ml, 0.260mol)在氯仿中的溶液加入 2,3-二溴丙酸乙酯(33.9g, 0.130mol)在氯仿/甲苯(1:1.6)溶液中的溶液中。在室温下将该反应混合物搅拌 2.5 小时,过滤并真空浓缩,得到一种橙色液体。真空蒸馏该液体,得到的标题产物为一种无色液体,在 0.4kPa (3mmHg)时的沸点为 121—124℃。

实施例 21

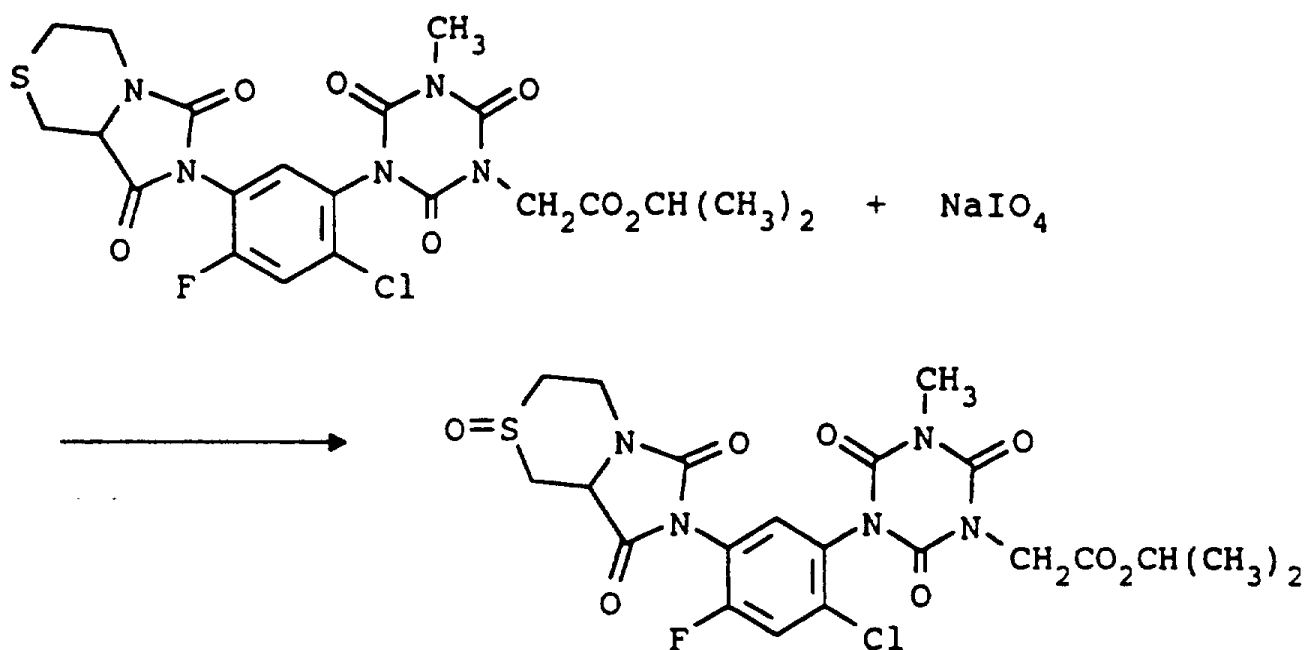
制备 3-{2-氯-4-氟-5-[5,6,8,8a-四氢-1,3-二氧代-1H-咪唑并[5,1-c][1,4]-噻嗪-2(3H)-基]苯基}四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯



在室温下将 3-(2-氯-4-氟-5-异氰酸基苯基)四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯(3.11g, 7.5mmol)和 3-硫吗啉羧酸乙酯(1.44g, 8.2mmol)在甲苯中的溶液搅拌 1 小时,用几滴 3-硫吗啉羧酸乙酯处理,在室温下通宵搅拌并过滤,得到一种黄色固体。将得到的滤液干燥并真空浓缩,得到一种橙色泡沫。合并固体和泡沫,用硅胶和 10% 乙醚在二氯甲烷中的溶液进行色谱纯化,得到的含有两种化合物的橙色泡沫。对该泡沫用硅胶和 15% 乙酸乙酯在二氯甲烷中的溶液进行快速色谱分离,得到的标题产物为灰白色泡沫,熔点为 147—155℃。

实施例 22

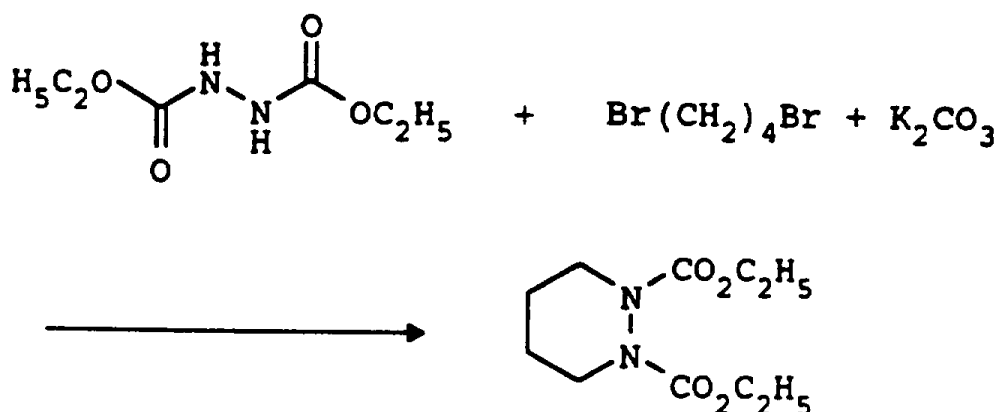
制备 3-[2-氯-4-氟-5-(四氢-1,3,7-三氧代-1H-咪唑并[5,1-c][1,4]-噻嗪-2(3H)-基)苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯



在 15 分钟期间,将 3-〔2-氯-4-氟-5-〔5,6,8,8a-四氢-1,3-二氧代-1H-咪唑并〔5,1-c〕〔1,4〕-噻嗪-2(3H)-基〕苯基〕四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯(0.95g, 1.75mmol)在甲醇(10ml)中的混合物加入高碘酸钠(0.38g, 1.78mmol)在水(10ml)中的溶液中,该溶液预先冷却至 0—5℃。加完之后,将该反应混合物在室温下通宵搅拌,用二氯甲烷稀释,依次用 1M KH₂PO₄ 溶液和盐水洗涤,用无水硫酸镁干燥,真空浓缩,得到一种黄色泡沫。对该泡沫用硅胶、10%乙醚在二氯甲烷中的溶液和 2.5%甲醇在二氯甲烷中的溶液进行快速色谱分离,得到的标题产物为白色泡沫(0.59g, mp 175—180℃)。

实施例 23

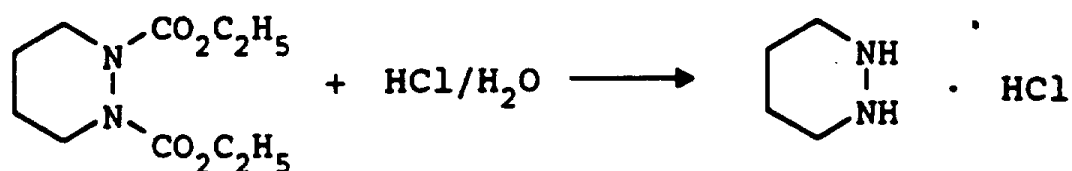
制备四氢-1,2-吡嗪二羧酸二乙酯



在 1 小时期间,将 1,4-二溴丁烷(81.4ml, 0.682mol)加入至 1,2-二乙酯基胍(100g, 0.568mol)和碳酸钾(158g, 1.14mol)在乙腈(600ml)中的混合物中。将该反应混合物回流 6 小时,冷却至室温并过滤。真空浓缩该滤液,得到一种黄色液体,减压蒸馏,得到的标题产物为无色液体(90.8g, 在 0.1kPa(0.9mmHg)时的沸点为 115—120℃)。

实施例 24

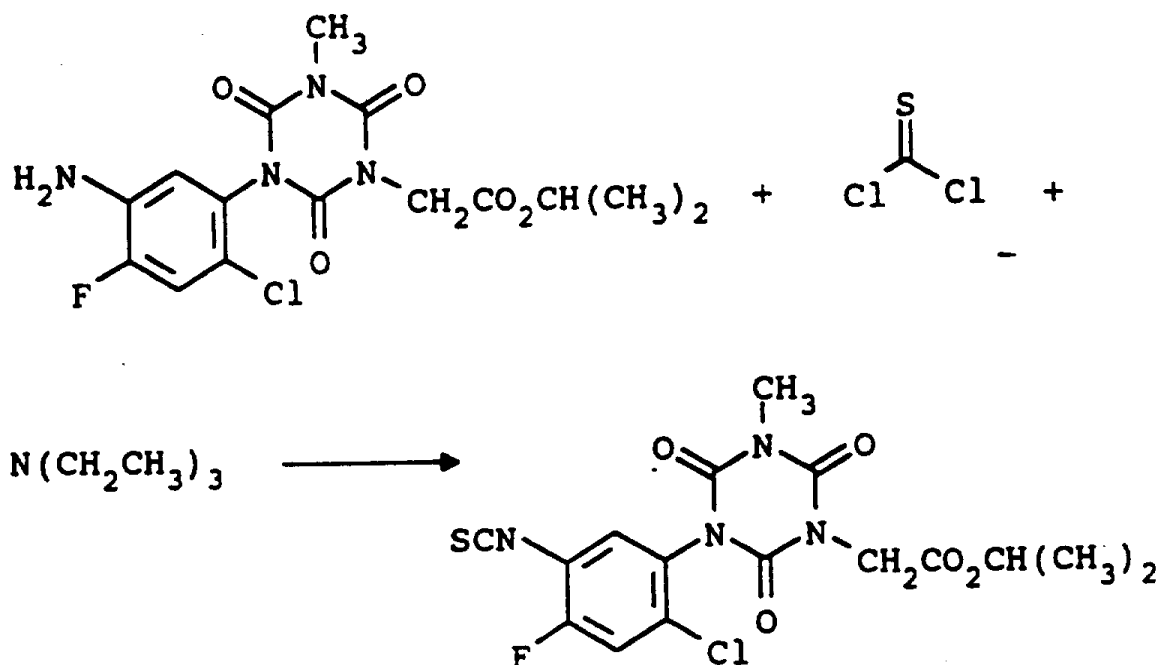
制备六氢吡嗪氢氯化物



将四氢-1,2-咪嗪二羧酸二乙酯(45.0g, 0.195mol)在浓盐酸(190ml)中的溶液通宵回流,真空浓缩,得到一种白色固体。将该固体与乙腈的混合物搅拌1小时并过滤,干燥得到的固体,得到标题产物为白色固体(19.5g, mp 163℃)。

实施例 25

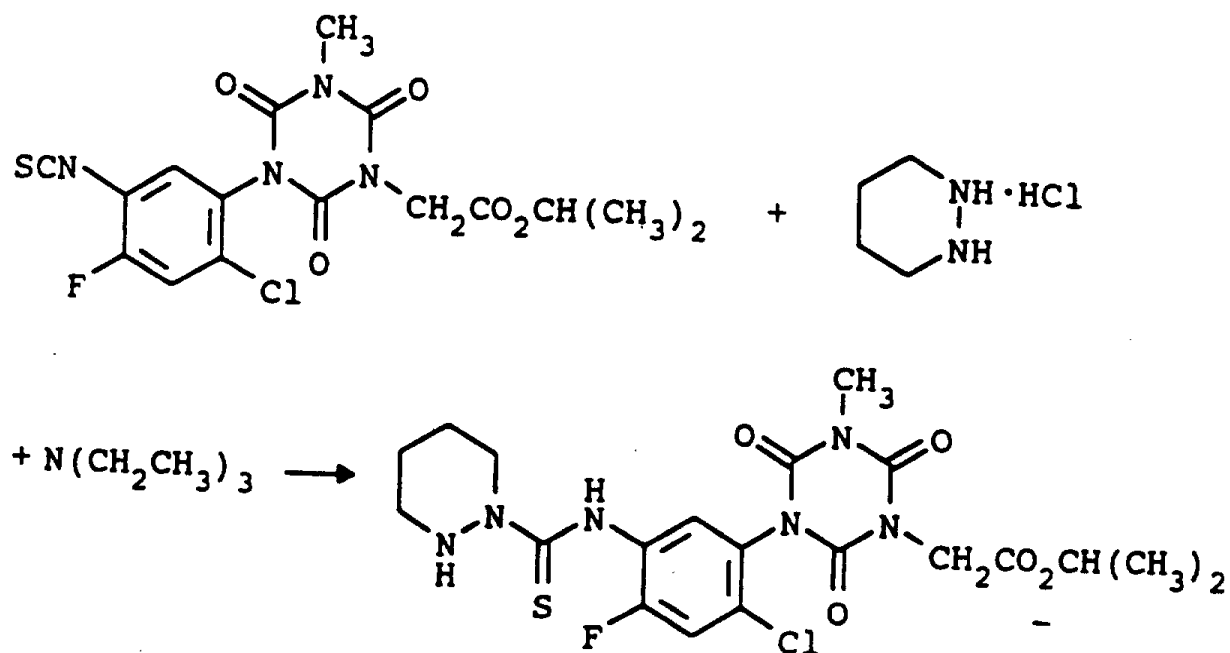
制备 3-(2-氯-4-氟-5-异硫氰酸基苯基)四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯



在45分钟期间,将二氯硫化碳(0.50ml, 6.5mmol)加入3-(5-氨基-2-氯-4-氟苯基)四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯(2.5g, 6.5mmol)和三乙胺(1.8ml, 13.0mmol)在四氢呋喃中的溶液中。在室温下将该反应混合物搅拌4小时,用四氢呋喃稀释并过滤。真空浓缩滤液,得到标题产物为橙色油状物,经NMR光谱分析得到确认。

实施例 26

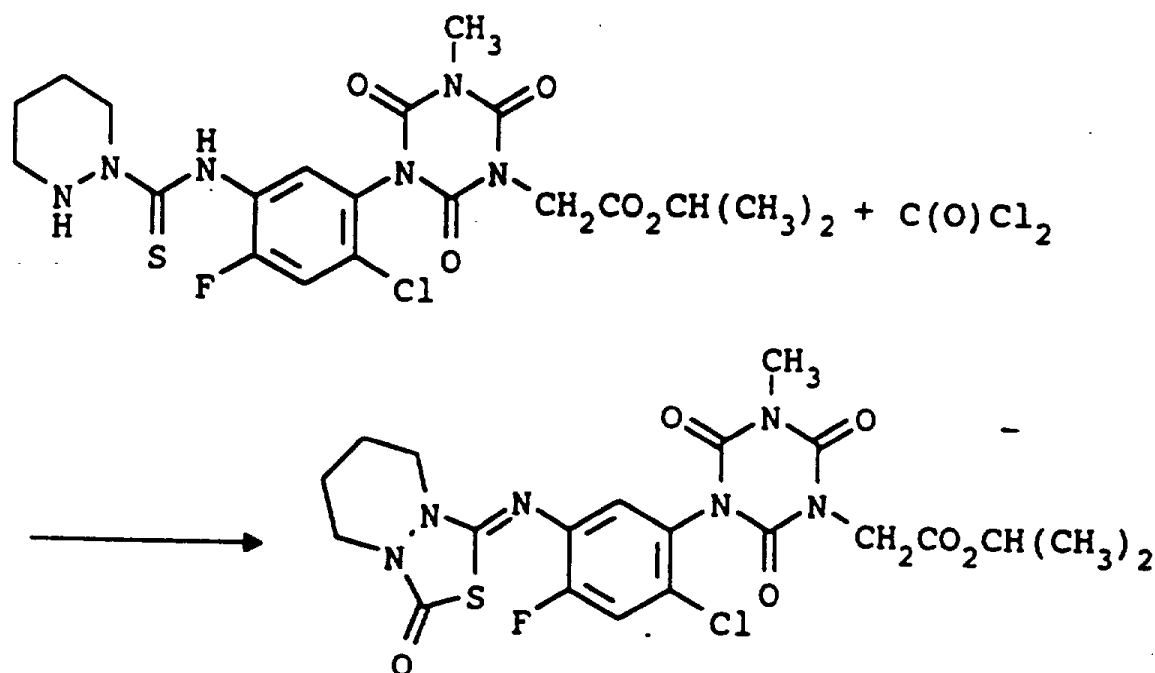
制备 3-{2-氯-4-氟-5-[(四氢吡嗪-1(2H)-基)硫代酰氨基]苯基}四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯



将三乙胺(2.5ml, 18.2mmol)滴加至 3-(2-氯-4-氟-5-异硫氰酸基苯基)四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯(2.79g, 6.5mmol)和六氢吡嗪氢氯化物(1.45g, 9.1mmol)在甲醇中的混合物中,同时将反应混合物的温度保持在 20—25℃。加完之后,在室温下通宵搅拌该反应混合物,真空部分浓缩,用乙酸乙酯稀释。分离有机相,依次用水和盐水洗涤,用无水硫酸镁干燥并真空浓缩,得到一种橙色泡沫。对该泡沫用硅胶和 2.5%至 10%乙醚在二氯甲烷中的溶液进行快速色谱分离,得到的标题产物为黄色泡沫(2.15g, mp 105—110℃)。

实施例 27

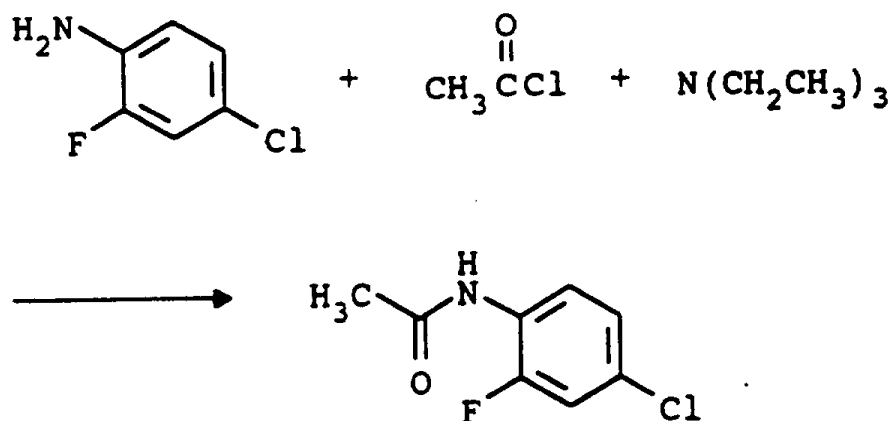
制备 3-〔2-氯-4-氟-5-〔(四氢-3-氧代-1H,3H-〔1,3,4〕噻二唑〔3,4-a〕-哒嗪-1-亚基)氨基]苯基〕四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯



在 30 分钟期间,将 3-〔2-氯-4-氟-5-〔(四氢哒嗪-1(2H)-基)硫代酰氨基]苯基〕四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯(1.50g, 2.9mmol)在 1,2-二氯乙烷中的溶液加入预先冷却至 0-5℃的 20%碳酰氯在甲苯(2.91ml, 5.6mmol)中的溶液中。加完之后,在室温下搅拌该反应混合物 2 小时,依次用水和盐水洗涤,用无水硫酸镁干燥并真空浓缩,得到一种黄色泡沫。对该泡沫用硅胶和 2.5%至 10%乙醚在二氯甲烷中的溶液进行快速色谱分离,得到的标题产物为白色泡沫(1.18g, mp 97-107℃)。

实施例 28

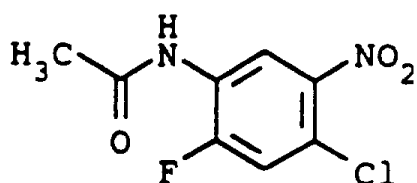
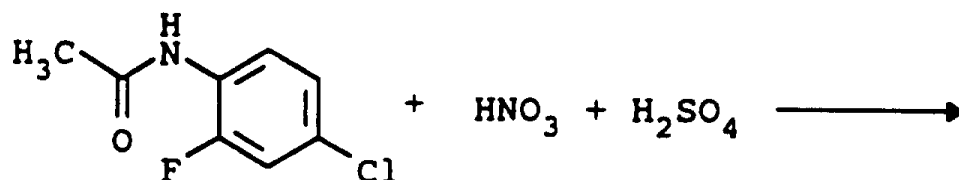
制备 4'-氯-2'-氟 N-乙酰苯胺



将乙酰氯(24.2ml, 0.34mol)缓慢加入 4-氯-2-氟苯胺(49.4g, 0.34mol)和三乙胺(47ml, 0.34mol)在四氢呋喃中的溶液中,同时将反应混合物的温度保持在 20℃ 以下。加完之后,将该反应混合物在室温下通宵搅拌并注入乙酸乙酯中。依次用水和盐水洗涤该有机溶液,用无水硫酸镁干燥,真空浓缩,得到一种灰白色固体。将该固体在乙醇中的混合物搅拌几分钟,过滤后得到标题产物为白色固体。

实施例 29

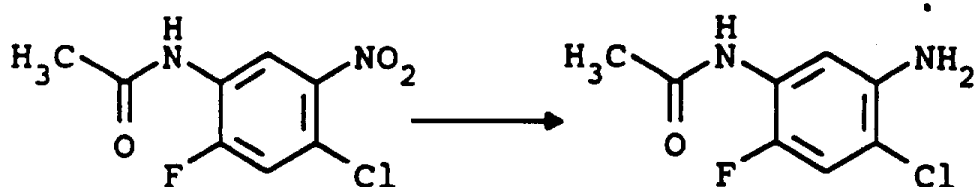
制备 4'-氯-2'-氟-5-硝基 N-乙酰苯胺



将 4'-氯-2'-氟 N-乙酰苯胺(51g, 0.272mol)在浓硫酸(100ml)中的混合物冷却至 0℃,用硝酸(纯度 90%,14ml,0.300mol)处理 45 分钟以上,搅拌 10 分钟并倒在冰上。过滤得到的水溶液混合物,得到褐色固体,用水洗涤,通宵干燥,用氯仿/己烷(17:1)溶液重结晶得到标题产物为黄色固体。

实施例 30

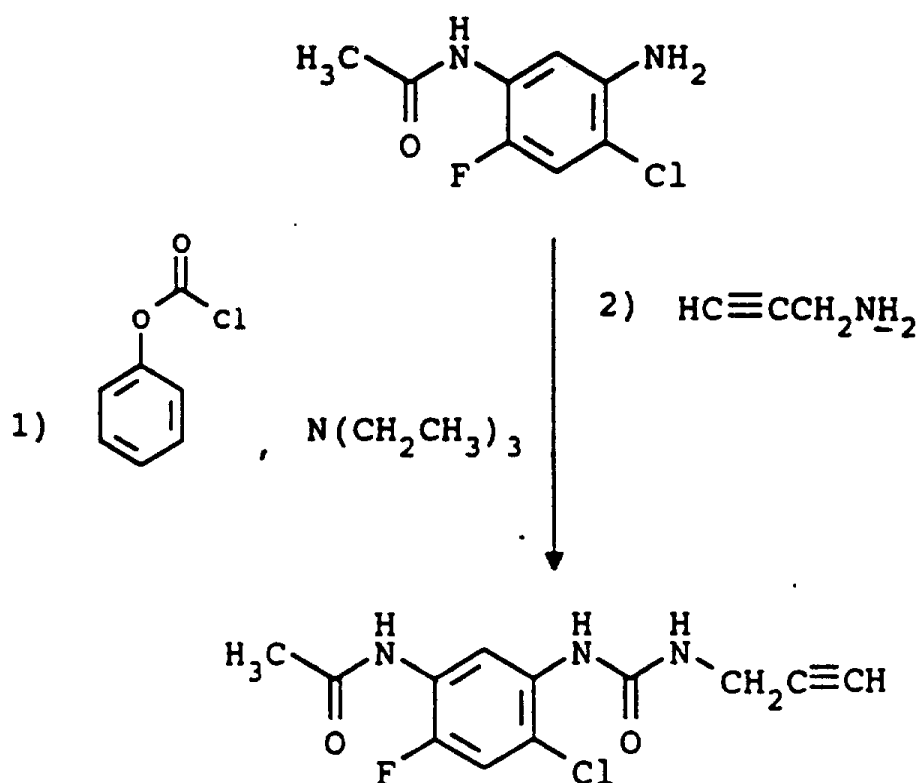
制备 5'-氨基-4'-氯-2'-氟-N-乙酰苯胺



将 4'-氯-2'-氟-5'-硝基 N-乙酰苯胺 (35.2g, 151mmol) 和在碳上的 5% 的铂 (7.0g, 20wt/wt%) 在乙醇/四氢呋喃 (2:1) 溶液中的混合物氢化, 直至 0.19MPa (28psi) 氢吸收完全。然后过滤该反应混合物并真空浓缩, 得到的标题产物为褐色固体, 经 ^1H NMR 光谱分析得到确认。

实施例 31

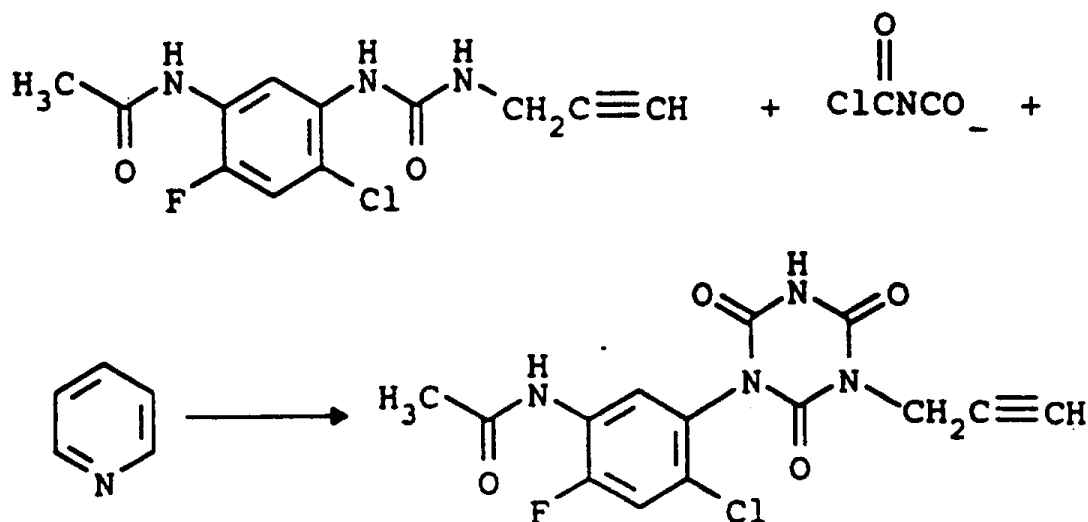
制备 1-(5-乙酰氨基-2-氯-4-氟苯基)-3-(2-丙炔基)脲



将 5'-氨基-4'-氯-2'-氟-N-乙酰苯胺(11.25g, 55.6mmol)和三乙胺(7.70ml, 55.6mmol)在四氢呋喃中的溶液滴加至搅拌的氯甲酸苯酯(8.70ml, 69.4mmol)在四氢呋喃中的溶液中,同时将反应混合物的温度保持在 25-30℃。加完之后,在室温下将该反应混合物搅拌 75 分钟,并注入乙酸乙酯中。依次用水、饱和碳酸氢钠溶液和盐水洗涤该有机混合物,用硫酸镁干燥并真空浓缩,得到一种褐色固体。用炔丙基胺(9.52ml, 139mmol)处理该固体在四氢呋喃中的溶液,回流 1 小时并注入水中。过滤水溶液混合物得到一种固体,依次用水、0.5N 盐酸和水洗涤,通宵干燥,得到标题产物为一种米色固体。

实施例 32

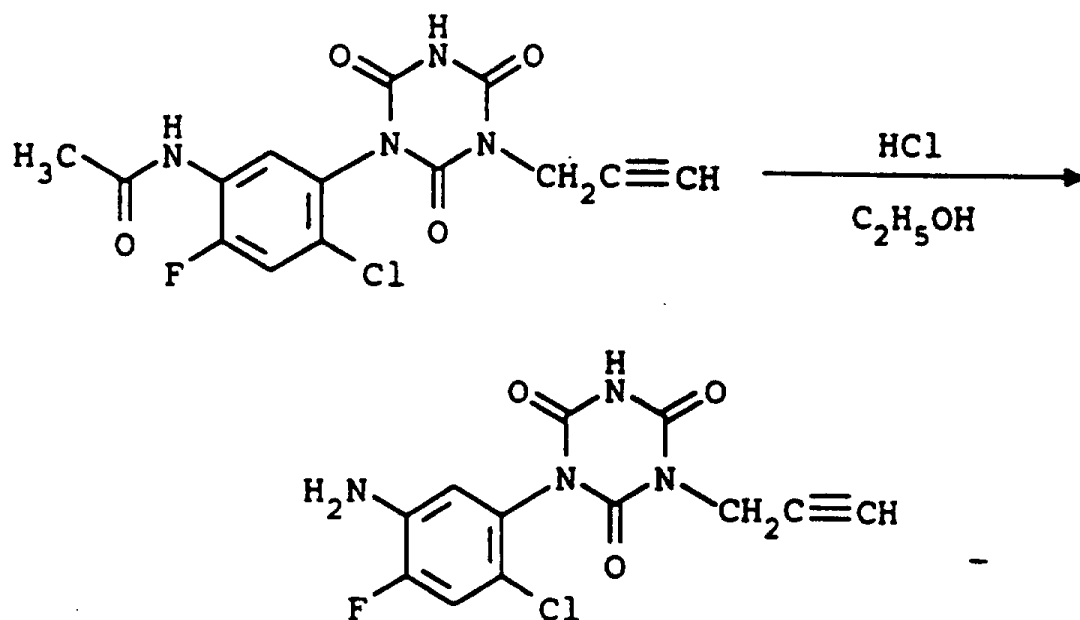
制备 4'-氯-2'-氟-5'-[六氢-2,4,6-三氧代-3-(2-丙炔基)-s-三嗪-1-基]N-乙酰苯胺



用 N-(氯羰基)异氰酸酯(1.92ml, 23.9mmol)处理 1-(5-乙酰氨基-2-氯-4-氟-苯基)-3-(2-丙炔基)脲(4.50g, 15.9mmol)和吡啶(2.56ml, 31.8mmol)在二氯甲烷中的混合物, 在室温下通宵搅拌, 回流 90 分钟, 冷却至室温, 用另外的吡啶(1.30ml)和 N-(氯羰基)异氰酸酯(1.92ml)处理, 搅拌 10 分钟, 冷却至室温并过滤, 得到一种固体。依次用水和己烷洗涤该固体并干燥, 得到标题产物为一种褐色固体。

实施例 33

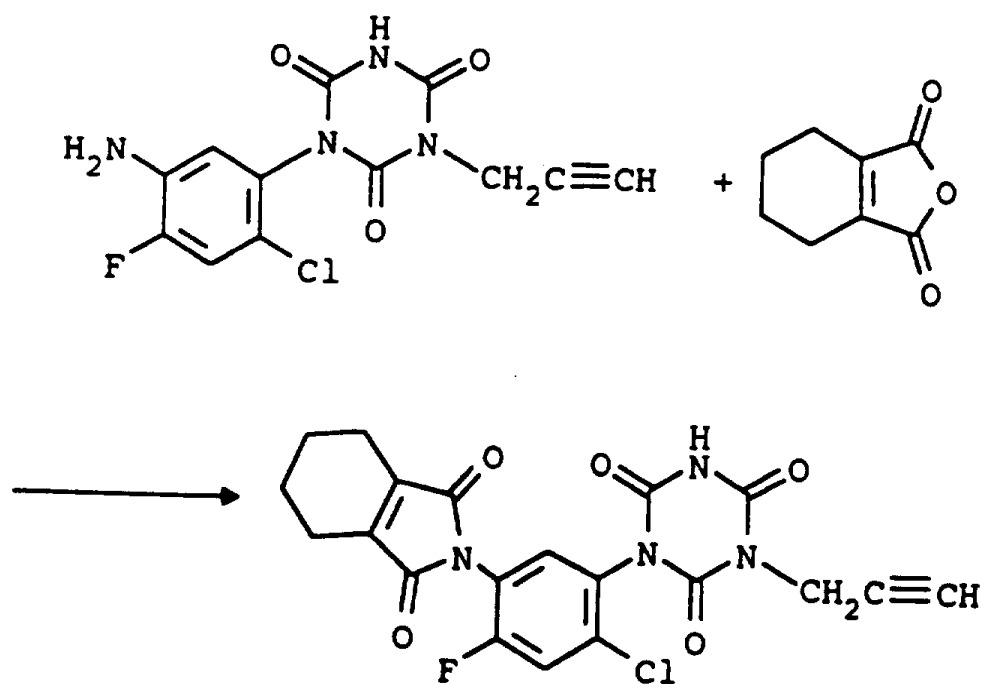
制备 1-(5-氨基-2-氯-4-氟苯基)-3-(2-丙炔基)-s-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮



将 4'-氯-2'-氟-5'-[六氢-2,4,6-三氧代-3-(2-丙炔基)-s-三嗪-1-基]N-乙酰苯胺(3.00g, 8.5mmol)和 3N 盐酸(25ml)在乙醇(50ml)中的混合物回流 3 小时,冷却至室温并注入乙酸乙酯中。将 3N 盐酸溶液(25ml)加入该有机溶液中,并进行相分离。依次用饱和碳酸氢钠溶液和盐水洗涤有机相,真空浓缩,得到标题产物为一种米色固体(2.17g, 熔点为 118-121℃)。

实施例 34

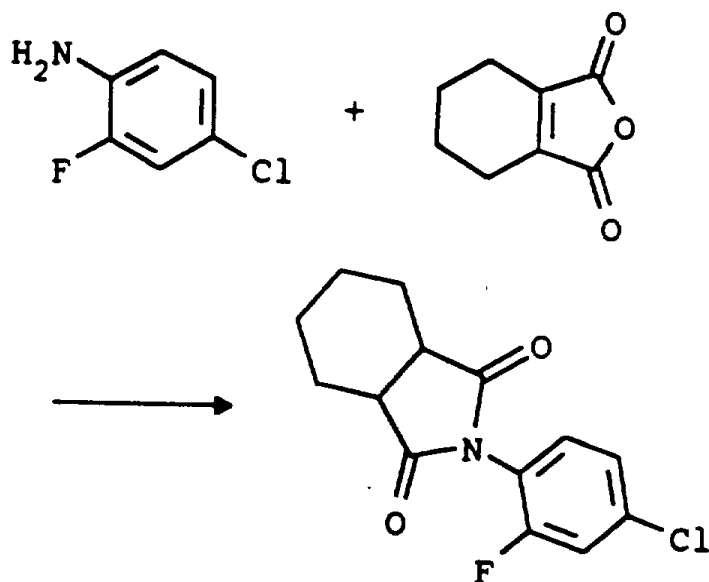
制备 N-{4-氯-2-氟-5-[六氢-2,4,6-三氧代-3-(2-丙炔基)-s-三嗪-1-基]苯基}-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺



将 1-(5-氨基-2-氯-4-氟苯基)-3-(2-丙炔基)-s-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮(1.50g, 4.83mmol)和 3,4,5,6-四氢邻苯二甲酐(0.73g, 4.83mmol)在乙酸(3ml)中的溶液在 100℃加热 5 小时,冷却并注入乙酸乙酯中。依次用水、饱和碳酸氢钠溶液和盐水洗涤该有机混合物,用无水硫酸镁干燥并真空浓缩得到一种黄色半固体。对该半固体用硅胶和乙酸乙酯/己烷(1:2)溶液进行快速色谱分离,得到的标题产物为一种白色固体(1.20g, 熔点为 127-135℃)。

实施例 35

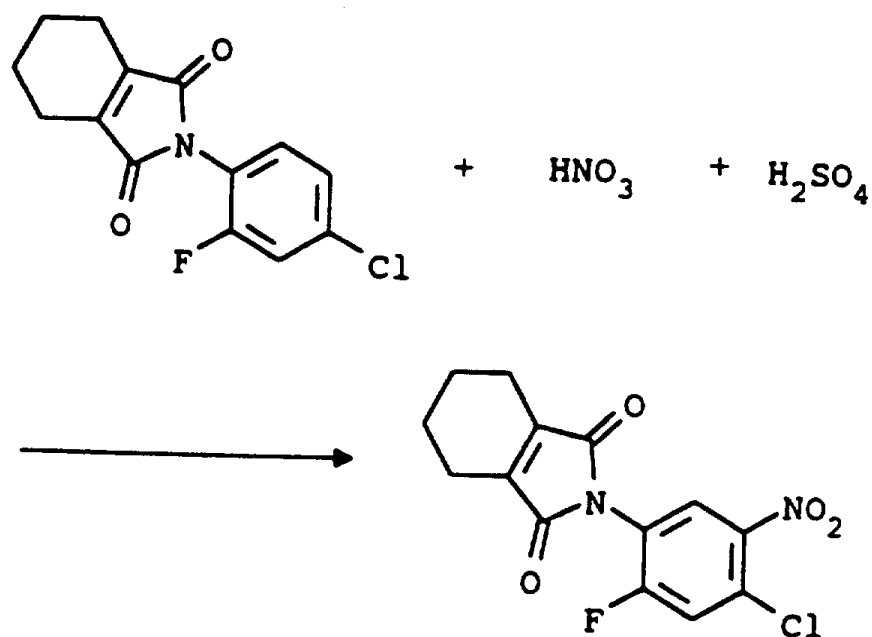
制备 N-(4-氯-2-氟苯基)-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺



将 4-氯-2-氟苯胺(19.0g, 130.6mmol)和 3,4,5,6-四氢邻苯二甲酐(19.85g, 130.6mmol)在乙酸(150ml)中的混合物回流 2 小时,用另外的 4-氯-2-氟苯胺(3.0g)处理,回流 90 分钟,在室温下通宵搅拌并注入水/乙酸乙酯的混合物中。依次用水、饱和碳酸氢钠和盐水洗涤有机相,用无水硫酸镁干燥并真空浓缩得到一种红紫色油状物。对该油状物用硅胶和 15%至 20%乙酸乙酯在己烷中的溶液进行快速色谱分离,得到的标题产物为一种灰白色固体(25.3g, 熔点为 81—82℃)。

实施例 36

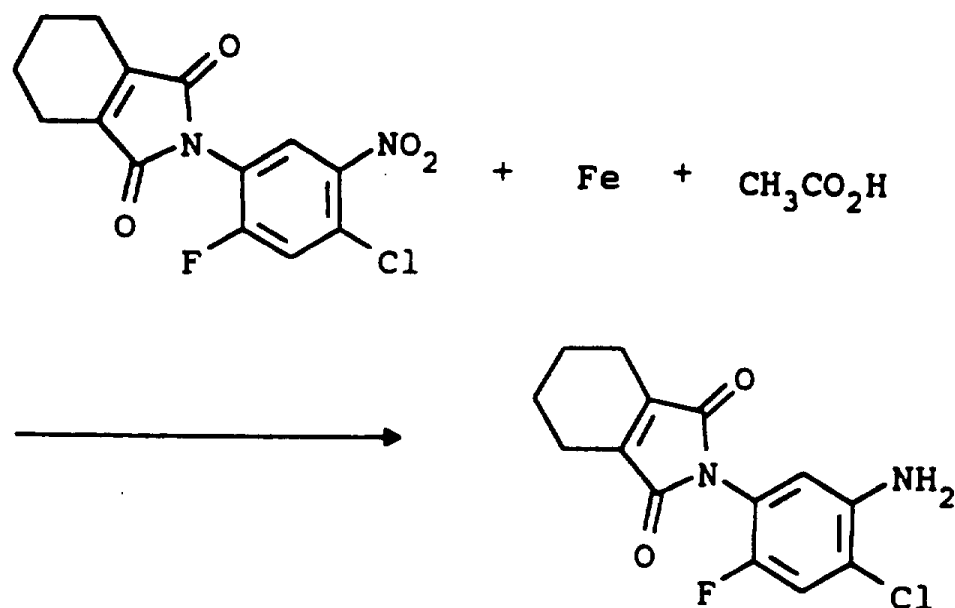
制备 N-(4-氯-2-氟-5-硝基苯基)-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺



将 N-(4-氯-2-氟苯基)-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺 (24.4g, 86.7mmol) 在硫酸 (150ml) 中的混合物冷却至 -3°C , 滴加硝酸 (纯度 70%, 6.70ml, 104mmol), 同时将温度保持在 $0-2^{\circ}\text{C}$, 在室温下搅拌 90 分钟, 并倒在冰上。将水溶液混合物搅拌几分钟, 过滤后得到一种固体, 用水洗涤并干燥后得到标题产物为一种白色粉末 (28.6g, 熔点为 $152-155^{\circ}\text{C}$)。

实施例 37

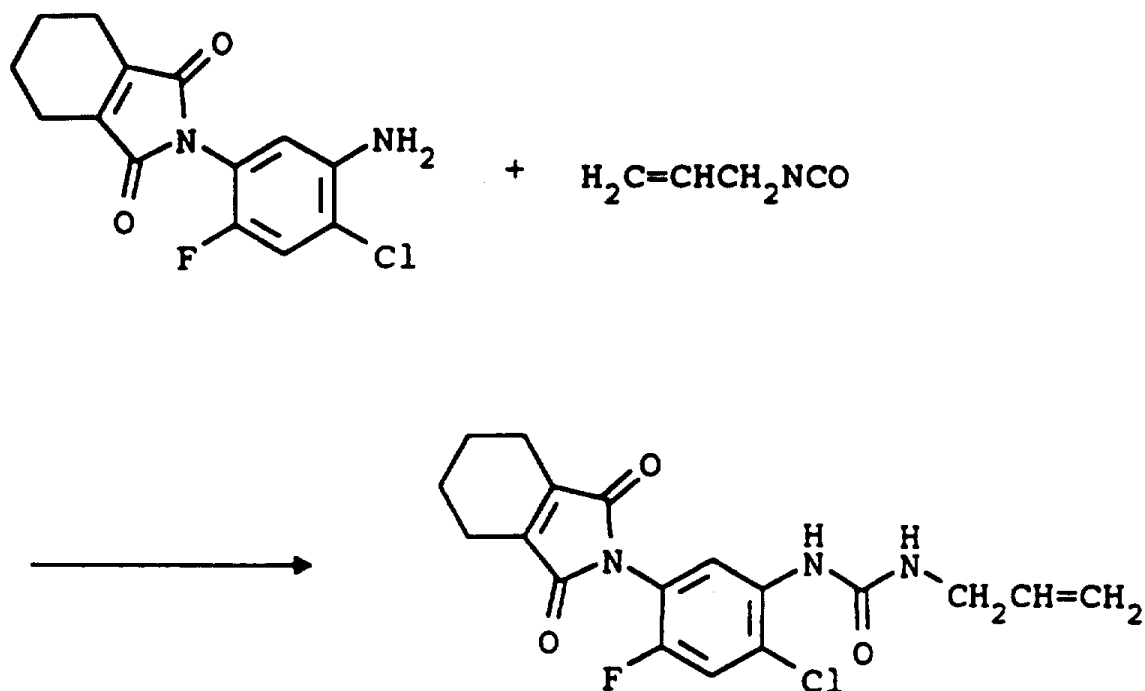
制备 N-(5-氨基-4-氯-2-氟苯基)-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺



在 65℃ 将铁粉 (7.30g, 130.7mmol) 分批加入 N-(4-氯-2-氟-5-硝基苯基)-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺 (10.6g, 32.7mmol) 在乙酸 (100ml) 中的混合物中。加完之后, 将反应混合物搅拌 10 分钟, 通过硅藻土过滤。将滤液真空浓缩得到一种黑色固体。将该固体在乙酸乙酯/饱和碳酸氢钠溶液中的混合物通过硅藻土过滤, 并进行相分离。依次用饱和碳酸氢钠溶液和盐水洗涤有机相, 用无水硫酸镁干燥并真空浓缩, 得到标题产物为一种黄色固体。

实施例 38

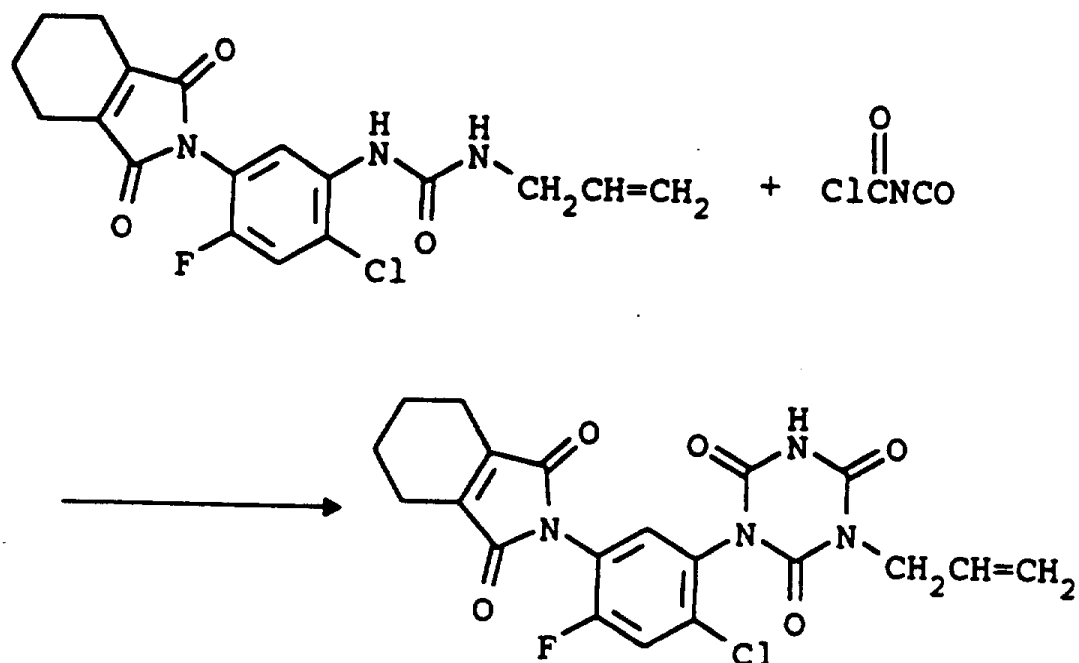
制备 1-烯丙基-3-[2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]脲



用异氰酸烯丙酯(2.10ml, 23.8mmol)处理 N-(5-氨基-4-氯-2-氟苯基)-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺(3.50g, 11.9mmol)在甲苯(25ml)中的混合物,在 60℃加热 21 小时,用另外的异氰酸烯丙酯(0.53ml)处理,在 60℃加热 3 小时,冷却至 20—30℃,过滤,得到一种固体,用己烷洗涤,得到标题产物为一种褐色固体(3.15g, 熔点为 236—238℃)。

实施例 39

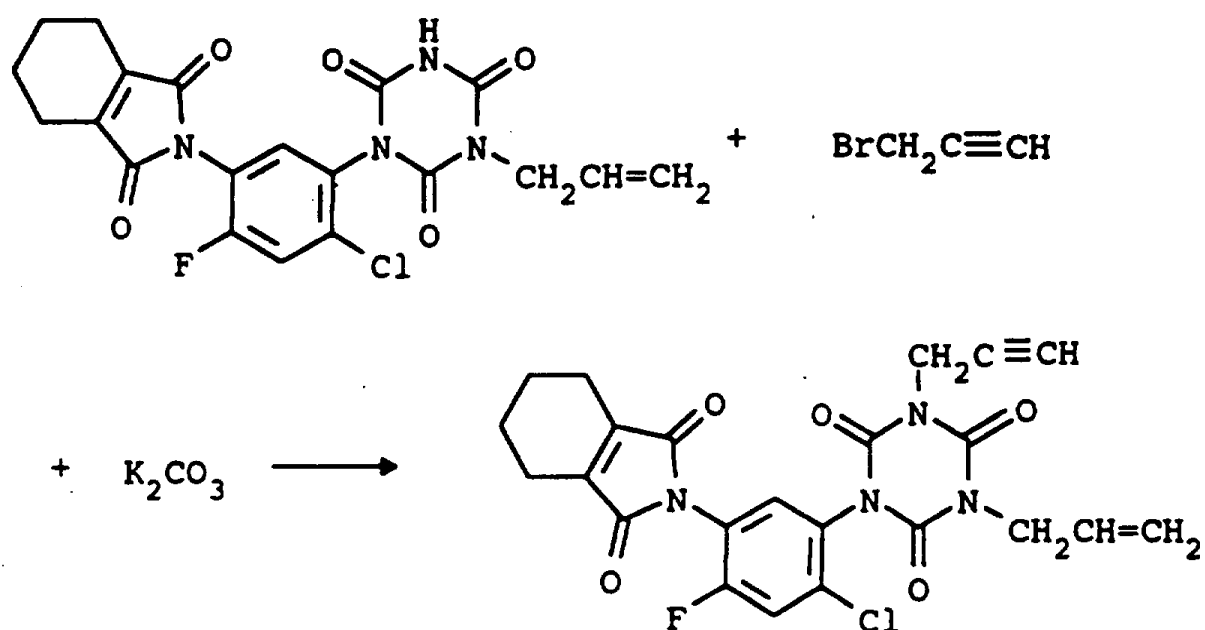
制备 N-[5-(3-烯丙基六氢-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1-基)-4-氯-2-氟苯基]-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺



用 N-(氯羰基)异氰酸酯(0.75ml, 9.31mmol)处理 1-烯丙基-3-[2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺)-4-氟苯基]脲(2.34g, 6.21mmol)在甲苯(25ml)中的混合物中,在 60℃ 搅拌 3 小时,冷却至室温并真空浓缩,得到一种油状物。对该油状物用硅胶和乙酸乙酯/己烷(2:3)的溶液进行快速色谱分离,得到的标题产物为一种白色固体(2.6g, 熔点为 130—145℃)。

实施例 40

制备 N-{5-[3-烯丙基六氢-2,4,6-三氧代-5-(2-丙炔基)-s-三嗪-1-基]-4-氯-2-氟苯基}-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺

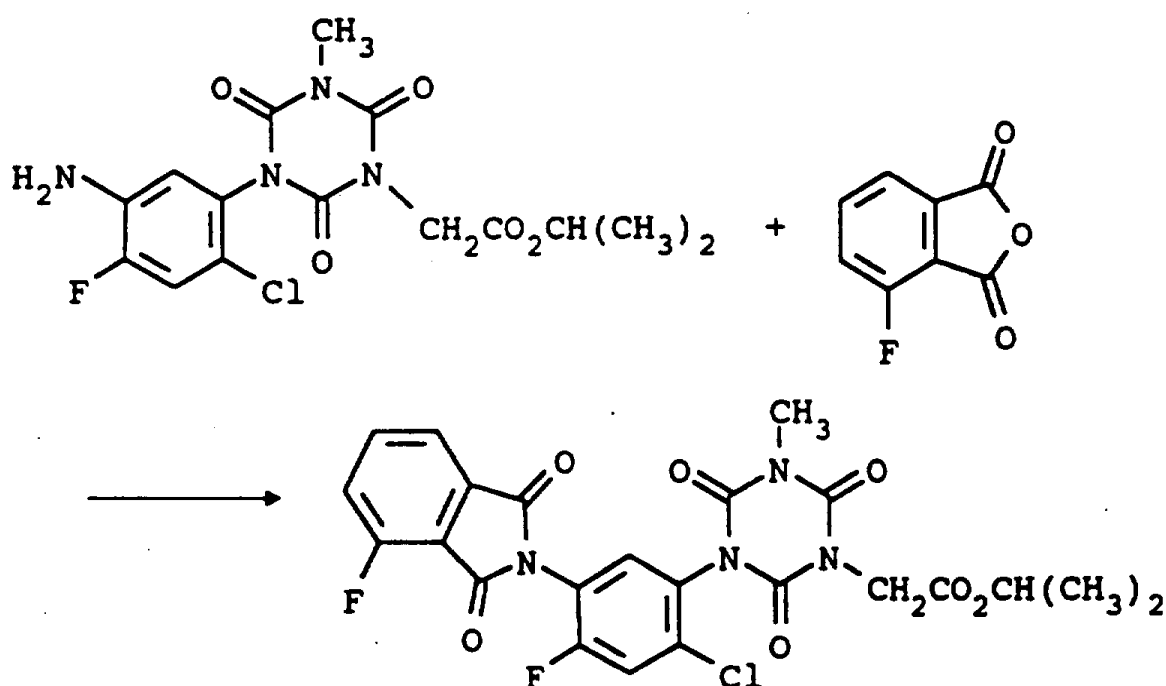


将丙炔基溴(0.37ml, 3.36mmol)加入 N-[5-(3-烯丙基六氢-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1-基)-4-氯-2-氟苯基]-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺(1.00g, 2.24mmol)和碳酸钾(0.62g, 4.48mmol)在 N,N-二甲基甲酰胺)中的混合物中。将该反应混合物搅拌 7 小时,并注入乙酸乙酯中。依次用水和盐水洗涤该有机溶液,用无水硫酸镁干燥并真空浓缩,得到一种黄色油状物。对该油状物用硅胶和乙酸乙酯/己烷(1:4)的溶液进行快速色谱分离,得到的标题产物为一种白色固体(0.60g, 熔点为 107-114℃)。

使用基本上相同的程序,但用取代的丙炔基溴替代丙炔基溴,得到 N-[4-氯-5-(3,5-二烯丙基六氢-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1-基)-2-氟苯基]-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺为白色固体,熔点为 80-85℃。

实施例 41

制备 3-[2-氯-4-氟-5-(3-氟苯二甲酰亚氨基)苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)乙酸异丙酯



将 3-(5-氨基-2-氯-4-氟苯基)四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯(1.0g, 2.6mmol)和 3-氟邻苯二甲酐(0.51g, 3.1mmol)在乙酸中的溶液回流 6 小时,在室温下搅拌数天并倒在冰上。过滤得到的水溶液混合物后得到一种固体。干燥该固体并进行色谱纯化(硅胶/2.5%乙醚在二氯甲烷中的溶液),得到的标题产物为一种黄色泡沫,熔点为 119—125℃。

实施例 42

对测试化合物的芽后除草性评估

本发明的测试化合物芽后除草活性通过下面的测试得到证实,其中各种双子叶植物和单子叶植物用分散在水与丙酮混合物中的测试化合物进行处理。在这些测试中,植物幼苗在临时浅苗床生长二

星期左右。将测试化合物分散在含有 0.5%吐温® 20 (由 Atlas Chemical Industries 生产的一种聚氧乙烯山梨糖醇单月桂酸酯表面活性剂) 的 50/50 丙酮/水混合物中, 活性化合物的含量达到约 0.125 kg/ha 至 0.500 kg/ha, 通过一个喷射器将其施用于植物, 该操作在 28 kg/cm²(40 psi) 下持续预定的时间。喷射之后, 将这些植物放在温室中的苗床上并用常用的方法进行护理, 该方法与常规的温室操作相同。处理之后四至五个星期, 对该植物幼苗进行检查并根据下面的评估系统进行评估。得到的数据列在下面的表 I 中。当对给定的化合物进行多于一次的测试时, 数据取其平均值。

在这些评估中所用的植物种类用词头缩写、常用名和学名表示。

对该芽后除草性评估和下面实施例中的芽前评估中所用的化合物给以化合物编号并用名称加以确认。表 I 中的数据按化合物编号顺序列出。

除草剂评估等级

除草剂评估的结果以评估等级(0-9)表示。该等级是根据目测植物状态、壮实程度、是否畸型、大小尺寸、是否得萎黄病(缺绿病)以及总的植物外观与未处理的对比组进行比较后而得出的。

<u>等级</u>	<u>含 义</u>	<u>与对比组作比较检查</u>
9	完全除去	100
8	近似完全除去	91—99
7	除草效果良好	80—90
6	具有除草效果	65—79
5	明显杀伤	45—64
4	杀伤	30—44
3	中等效果	16—29
2	轻微效果	6 —15
1	微小效果	1 —5
0	无效果	0
—	未作评估	

在除草性评估中所用的植物种类

<u>词头缩写</u>	<u>常用名</u>	<u>学 名</u>
ABUTH	苘麻	ABUTILON THEOPHRASTI, MEDIC.
AMBEL	豚草, 普通	AMBROSIA ARTEMISIIFO-LIA, L.
CASOB	Sicklepod	CASSIA OBTUSIFOLIA, L.
CHEAL	藜, 普通	CHENOPODIUM ALBUM, L.
IPOSS	牵牛属	IPOMOEAE SPP.
GALAP	猪殃殃	GALIUM APARINE
ECHCG	稗	ECHINOCHLOA CRUS-GAL-LI, (L)BEAU
SETVI	粟, Green	SETARIA VIRIDIS, (L) BEAU
GLXMAW	大豆, Williams	GLYCINE MAX (L) MERR. CV. WILLIAMS
ORYSAT	稻, Tebonnet	ORYZA SATIVA, L. TEBON-NET
TRZAWO	冬小麦 CV. APOLLO	TRITICUM AESTIVUM, CV. APOLLO
ZEAMX	玉米 Field	ZEA MAYS L.

作为除草剂进行评估的化合物

化合物编号

- 1 3-[(2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸甲酯
- 2 3-[(2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸叔丁酯
- 3 3-[(2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)

— 乙酸

- 4 3-[(2-氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯
- 5 3-[(5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-2-氟苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸甲酯
- 6 3-[(2,4-二氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸甲酯
- 7 3-[(2,4-二氯-5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸叔丁酯
- 8 5-[3-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]二氢-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1,3(2H,4H)-二乙酸 1-叔丁酯乙酯
- 9 3-[3-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-4-氟苯基]二氢-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸乙酯
- 10 3-[5-(1-环己烯-1,2-二羧酰亚氨基)-2,4-二氟苯基]-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸甲酯
- 11 3-[2-氯-4-氟-5-(3-氟苯二甲酰亚氨基)苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯
- 12 3-{2-氯-4-氟-5-[5,6,8,8a-四氢-1,3-二氧代-1H-咪唑并[5,1c][1,4]-噻嗪-2(3H)-基]苯基}四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯
- 13 3-{2-氯-4-氟-5-[(四氢-3-氧代-1H,3H-[1,3,4]噻二唑[3,4-a]哒嗪-1-亚基)氨基]苯基}四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯
- 14 3-[2-氯-4-氟-5-(四氢-1,3,7-三氧代-1H-咪唑并[5,1c][1,4]-噻嗪-2(3H)-基)苯基]四氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1(2H)-乙酸异丙酯

- 15 N-{4-氯-2-氟-5-[六氢-2,4,6-三氧代-3-(2-丙炔基)-s-三嗪-1-基]-苯基}-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺
- 16 N-{4-氯-2-氟-5-[六氢-3-甲基-2,4,6-三氧代-5-(2-丙炔基)-s-三嗪-1-基]-苯基}-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺
- 17 N-[5-(3-烯丙基六氢-5-甲基-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1-基)-4-氯-2-氟苯基]-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺
- 18 N-[5-(3-烯丙基六氢-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1-基)-4-氯-2-氟苯基]-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺
- 19 N-[4-氯-5-(3,5-二烯丙基六氢-2,4,6-三氧代-s-三嗪-1-基)-2-氟苯基]-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺
- 20 N-{5-[3-烯丙基六氢-2,4,6-三氧代-5-(2-丙炔基)-s-三嗪-1-基]-4-氯-2-氟苯基}-1-环己烯-1,2-二羧酰亚胺

表 I
测试化合物的芽后除草活性评估

化合物 编号	比例 (kg/ha)	<u>ABUTH</u>	<u>AMBEL</u>	<u>CASOB</u>	<u>CHEAL</u>	<u>IPOSS</u>	<u>GALAP</u>	<u>ECHCG</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSAT</u>	<u>TRZAWO</u>	<u>ZEAMX</u>
1	0.500	9.0	9.0	7.0	4.0	8.0	4.0	1.0	2.0	7.0	4.5	5.5	5.0
	0.250	9.0	9.0	7.0	3.0	9.0	3.0	0.0	0.0	6.5	4.5	5.5	4.5
	0.125	9.0	7.0	5.0	2.0	8.0	3.0	0.0	0.0	5.0	3.5	4.0	4.5
2	0.500	9.0	8.5	7.0	8.0	7.0	8.5	0.5	0.5	5.5	4.5	4.5	4.3
	0.250	9.0	7.5	5.5	7.5	8.0	9.0	0.0	0.0	5.5	3.8	4.3	4.0
	0.125	9.0	6.0	5.0	5.5	7.5	7.0	0.0	0.0	4.3	3.0	3.5	3.3
3	0.500	2.0	3.0	3.0	2.0	5.0	2.0	0.0	0.0	4.0	4.0	5.0	4.5
	0.250	0.0	3.0	2.0	2.0	4.0	2.0	0.0	0.0	4.5	4.0	4.5	4.5
	0.125	1.0	1.0	2.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	3.5	3.0	4.0	4.0
4	0.500	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0	8.0	2.0	3.0	7.0	4.0	5.0	4.5
	0.250	9.0	7.0	8.0	8.0	8.0	7.0	0.0	1.0	6.0	4.0	4.5	4.5
	0.125	9.0	5.0	7.0	6.0	7.0	6.0	0.0	0.0	5.0	4.0	4.5	4.5

表 I(续)

化合物 编号	比例 (kg/ha)	<u>ABUTH</u>	<u>AMBEL</u>	<u>CASOB</u>	<u>CHEAL</u>	<u>IPOSS</u>	<u>GALAP</u>	<u>ECHCG</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSAT</u>	<u>TRZAWO</u>	<u>ZEAMX</u>
5	0.500	2.0	2.0	0.0	0.0	5.0	3.0	0.0	2.0	4.5	2.0	2.0	3.5
	0.250	0.0	2.0	0.0	0.0	2.0	2.0	0.0	0.0	4.5	2.0	1.0	2.5
	0.125	2.0	2.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	4.0	1.5	1.0	2.5
6	0.500	8.0	5.0	4.5	7.5	7.0	4.5	1.0	2.0	5.0	2.8	3.5	3.8
	0.250	6.5	4.5	4.5	8.0	6.0	4.0	1.0	1.0	4.3	2.8	3.3	3.8
	0.125	6.0	3.5	3.0	5.5	5.5	3.0	0.0	0.0	4.0	2.0	2.5	3.0
7	0.500	7.5	7.5	6.0	8.0	7.0	6.0	1.0	1.0	5.0	3.0	3.3	4.8
	0.250	9.0	7.5	6.0	8.0	6.0	4.5	1.0	1.0	5.0	3.0	2.5	4.8
	0.125	7.0	6.0	5.0	7.0	5.5	2.5	0.0	0.0	4.5	2.3	2.5	3.8
8	0.500	3.0	3.0	0.0	2.0	3.0	4.0	0.0	0.0	2.0	1.5	0.5	0.5
	0.250	3.0	2.0	0.0	2.0	2.0	4.0	0.0	0.0	2.5	1.5	0.5	0.5
	0.125	2.0	0.0	0.0	0.0	3.0	2.0	0.0	0.0	1.5	1.5	0.5	0.0

表 I(续)

化合物 编号	比例 (kg/ha)	ABUTH	AMBEL	CASOB	CHEAL	IPOSS	GALAP	ECHCG	SETVI	GLXMAW	ORYSAT	TRZAWO	ZEAMX
9	0.500	5.4	2.0	0.0	2.0	4.0	3.0	0.0	0.0	3.5	2.0	2.0	1.5
	0.250	4.0	2.0	0.0	0.0	2.0	2.0	0.0	0.0	2.5	2.0	2.0	1.5
	0.125	3.0	0.0	0.0	0.0	2.0	2.0	0.0	0.0	2.0	1.5	1.0	1.0
10	0.500	9.0	6.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	4.5	4.0	4.0	4.0
	0.250	6.0	4.0	2.0	2.0	4.0	2.0	0.0	0.0	4.0	3.5	3.5	4.0
	0.125	6.0	4.0	1.0	0.0	8.0	0.0	0.0	0.0	3.5	3.0	3.5	4.0
11	0.500	7.0	9.0	6.0	9.0	6.0	3.0	3.0	3.0	5.5	2.0	1.0	3.0
	0.250	6.0	6.0	4.0	9.0	4.0	2.0	3.0	3.0	4.5	2.0	0.5	2.5
	0.125	9.0	9.0	4.0	9.0	3.0	1.0	3.0	2.0	4.0	1.5	0.5	2.5
12	0.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	3.0	4.0	6.5	3.0	2.5	5.0
	0.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	3.0	3.0	5.5	3.5	2.5	-4.5
	0.125	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	7.0	2.0	2.0	6.5	3.0	2.5	4.0

表 I(续)

化合物 编号	比例 (kg/ha)	<u>ABUTH</u>	<u>AMBEL</u>	<u>CASOB</u>	<u>CHEAL</u>	<u>IPOSS</u>	<u>GALAP</u>	<u>ECHCG</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSAT</u>	<u>TRZAWO</u>	<u>ZEAMX</u>
13	0.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	0.0	1.0	6.5	4.0	3.5	4.0
	0.250	9.0	7.0	9.0	9.0	8.0	9.0	0.0	1.0	5.5	4.5	3.5	3.5
	0.125	9.0	6.0	7.0	8.0	7.0	7.0	0.0	1.0	5.5	4.0	3.5	3.5
14	0.500	6.0	6.0	5.0	7.0	4.0	4.0	0.0	1.0	4.5	4.5	2.0	1.5
	0.250	5.0	5.0	5.0	8.0	3.0	4.0	0.0	1.0	4.0	2.5	2.0	1.0
	0.125	3.0	4.0	5.0	6.0	3.0	3.0	0.0	1.0	3.5	2.5	2.0	1.5
15	0.500	2.0	5.0	1.0	9.0	2.0	9.0	4.0	5.0	6.0	2.0	5.0	6.0
	0.250	0.0	5.0	0.0	8.0	0.0	5.0	3.0	4.0	4.0	0.0	3.0	5.0
	0.125	0.0	3.0	0.0	8.0	0.0	5.0	3.0	4.0	2.0	0.0	2.0	3.0
16	0.500	4.0	4.0	3.0	5.0	6.0	4.0	0.0	0.0	4.0	4.5	4.0	4.0
	0.250	3.0	4.0	2.0	5.0	6.0	4.0	0.0	0.0	3.5	4.5	3.5	3.5
	0.125	2.0	2.0	1.0	4.0	4.0	3.0	0.0	0.0	3.0	3.0	2.5	2.5

表 I(续)

化合物 编号	比例 (kg/ha)	<u>ABUTH</u>	<u>AMBEL</u>	<u>CASOB</u>	<u>CHEAL</u>	<u>IPOSS</u>	<u>GALAP</u>	<u>ECHCG</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSAT</u>	<u>TRZAWO</u>	<u>ZEAMX</u>
17	0.500	8.0	7.0	2.0	8.0	5.0	4.0	0.0	2.0	5.5	3.5	3.0	4.0
	0.250	6.0	5.0	3.0	6.0	3.0	3.0	0.0	1.0	4.0	2.5	2.5	3.0
	0.125	6.0	4.0	2.0	5.0	3.0	2.0	0.0	1.0	3.0	2.5	2.0	2.5
18	0.500	6.0	5.0	4.0	7.0	4.0	6.0	4.0	4.0	5.5	4.0	4.5	5.0
	0.250	1.0	3.0	3.0	7.0	2.0	2.0	0.0	2.0	3.5	3.0	3.5	3.5
	0.125	0.0	1.0	2.0	6.0	2.0	0.0	0.0	1.0	4.0	2.0	2.5	2.0
19	0.500	3.0	6.0	2.0	7.0	3.0	4.0	0.0	0.0	1.0	2.0	2.0	3.0
	0.250	3.0	5.0	0.0	6.0	3.0	4.0	0.0	0.0	1.0	2.0	2.0	2.0
	0.125	1.0	4.0	0.0	4.0	1.0	3.0	0.0	0.0	1.0	2.0	2.0	1.0
20	0.500	6.0	6.0	2.0	8.0	6.0	8.0	0.0	0.0	2.0	2.0	2.0	3.0
	0.250	6.0	5.0	0.0	7.0	4.0	2.0	0.0	0.0	1.0	2.0	2.0	2.0
	0.125	3.0	4.0	0.0	7.0	2.0	2.0	0.0	0.0	1.0	2.0	1.0	2.0

实施例 43

对测试化合物的芽前除草性评估

本发明的测试化合物苗前的除草活性通过下面的测试进行说明，在测试时各种单子叶植物和双子叶植物的种子分别与盆栽土壤混合并种植在不同大小的容器中的约一英寸厚的土壤的顶部。种植以后，用选定的含有测试化合物的丙酮水溶液喷洒容器使每个容器中所含测试化合物的量达到约 0.125 至 0.5 千克/公顷。然后将处理过的容器放在温室中的苗床上，浇水并根据常规的温室程序进行护理。处理之后四至五个星期中止测试，检查每个容器并根据实施例 42 的评估系统进行评估。

得到的数据见表 II。所评估的化合物以实施例 42 中给出的编号列出。

表 II
测试化合物的芽前除草活性评估

化合物 编号	比例 (kg/ha)	ABUTH	AMBEL	CASOB	CHEAL	IPOSS	GALAP	ECHCG	SETVI	GLXMAW	ORYSAT	TRZAWO	ZEAMX
1	0.500	8.0	4.0	6.0	9.0	0.0	0.0	3.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.250	9.0	0.0	5.0	9.0	2.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.125	0.0	0.0	5.0	9.0	0.0	-	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.500	9.0	7.0	8.0	9.0	6.0	6.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	2.0
	0.250	9.0	5.0	3.0	9.0	6.0	9.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0
	0.125	7.0	5.0	4.0	9.0	6.0	7.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0
3	0.500	0.0	0.0	6.0	7.0	0.0	3.0	2.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.250	0.0	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.125	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.500	9.0	6.0	9.0	9.0	6.0	9.0	0.0	4.0	0.0	2.0	4.0	3.0
	0.250	9.0	3.0	0.0	9.0	3.0	9.0	0.0	2.0	0.0	1.0	2.0	3.0
	0.125	6.0	2.0	0.0	9.0	2.0	9.0	0.0	0.0	0.0	1.0	2.0	0.0

表 II (续)

化合物 编号	比例 (kg/ha)	<u>ABUTH</u>	<u>AMBEL</u>	<u>CASOB</u>	<u>CHEAL</u>	<u>IPOSS</u>	<u>GALAP</u>	<u>ECHCG</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSAT</u>	<u>TRZAWO</u>	<u>ZEAMX</u>
5	0.500	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.250	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.125	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	0.500	4.0	3.0	5.0	9.0	4.0	9.0	0.0	2.0	1.0	4.0	2.0	1.0
	0.250	4.0	3.0	3.0	9.0	4.0	3.0	0.0	0.0	1.0	4.0	2.0	0.0
	0.125	3.0	2.0	2.0	6.0	4.0	-	0.0	0.0	0.0	4.0	2.0	1.0
7	0.500	3.0	-	0.0	8.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	5.0	2.0	0.0
	0.250	2.0	0.0	0.0	8.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	3.0	1.0	0.0
	0.125	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
8	0.500	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.250	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.125	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表 II (续)

化合物 编号	比例 (kg/ha)	<u>ABUTH</u>	<u>AMBEL</u>	<u>CASOB</u>	<u>CHEAL</u>	<u>IPOSS</u>	<u>GALAP</u>	<u>ECHCG</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSAT</u>	<u>TRZAWO</u>	<u>ZEAMX</u>
9	0.500	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.250	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.125	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.500	0.0	0.0	6.0	8.0	0.0	4.0	3.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.250	0.0	0.0	6.0	9.0	0.0	3.0	0.0	4.0	0.0	2.0	0.0	0.0
	0.125	-	0.0	4.0	3.0	0.0	-	0.0	1.0	0.0	2.0	0.0	0.0
11	0.500	3.0	0.0	0.0	9.0	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.250	3.0	0.0	0.0	9.0	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.125	0.0	0.0	0.0	9.0	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
12	0.500	9.0	3.0	9.0	9.0	4.0	-	0.0	3.0	1.0	0.0	0.0	3.0
	0.250	9.0	0.0	9.0	9.0	6.0	-	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0
	0.125	5.0	0.0	9.0	9.0	2.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表 II (续)

化合物 编号	比例 (kg/ha)	<u>ABUTH</u>	<u>AMBEL</u>	<u>CASOB</u>	<u>CHEAL</u>	<u>IPOSS</u>	<u>GALAP</u>	<u>ECHCG</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSAT</u>	<u>TRZAWO</u>	<u>ZEAMX</u>
13	0.500	9.0	8.0	9.0	9.0	6.0	9.0	0.0	7.0	0.0	2.0	1.0	1.0
	0.250	9.0	3.0	9.0	9.0	5.0	8.0	0.0	7.0	0.0	1.0	0.0	0.0
	0.125	9.0	0.0	5.0	9.0	2.0	9.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
14	0.500	4.0	3.0	4.0	9.0	3.0	9.0	0.0	1.0	0.0	4.0	2.0	1.0
	0.250	0.0	2.0	2.0	6.0	1.0	7.0	0.0	0.0	0.0	2.0	1.0	0.0
	0.125	0.0	0.0	2.0	7.0	0.0	7.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16	0.500	9.0	2.0	0.0	9.0	0.0	4.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	2.0
	0.250	6.0	0.0	0.0	8.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
	0.125	2.0	0.0	0.0	6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
17	0.500	9.0	2.0	0.0	9.0	0.0	4.0	0.0	3.0	0.0	2.0	0.0	3.0
	0.250	3.0	0.0	0.0	9.0	0.0	7.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.125	0.0	0.0	0.0	6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表 I(续)

化合物 编号	比例 (kg/ha)	<u>ABUTH</u>	<u>AMBEL</u>	<u>CASOB</u>	<u>CHEAL</u>	<u>IPOSS</u>	<u>GALAP</u>	<u>ECHCG</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSAT</u>	<u>TRZAWO</u>	<u>ZEAMX</u>
18	0.500	0.0	0.0	0.0	7.0	4.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.250	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.125	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0