[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C07D251/18
A01N 43/68 C07D405/14
C07D409/12 C07D409/14
C07D411/12 C07D405/12
C07D401/12 C07D413/12
C07D417/12 C07D403/12

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97192114.8

[43]公开日 1999年3月10日

[11]公开号 CN 1210522A

[22]申请日 97.2.3 [21]申请号 97192114.8

[30]优先权

[32]96.2.6 [33]DE [31]19604191.0

[86]国际申请 PCT/EP97/00472 97.2.3

[87]国际公布 WO97/29095 德 97.8.14

[85]进入国家阶段日期 98.8.6

[71]申请人 赫彻斯特－舍林农业发展有限公司

地址 联邦德国柏林

[72]发明人 W·金克 L·威尔姆斯 K·保尔 H·比林格 C·罗辛格

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

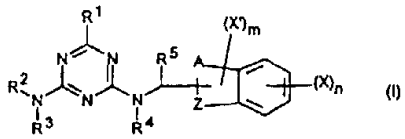
代理人 吴亦华

权利要求书16页 说明书63页 附图页数0页

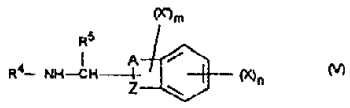
[54]发明名称 2,4－二氨基－1,3,5－三嗪类,其制备以及其用作除草剂及植物生长调节剂的用途

[57]摘要

本发明涉及式(Ⅰ)化合物及其盐类,其中R^1－R^5、A、Z、X、X'、n和m如权利要求1所定义,这些物质适于用作除草剂及植物生长调节剂,并可使用新颖的式(Ⅴ)中间体类似于已知的方法制备。



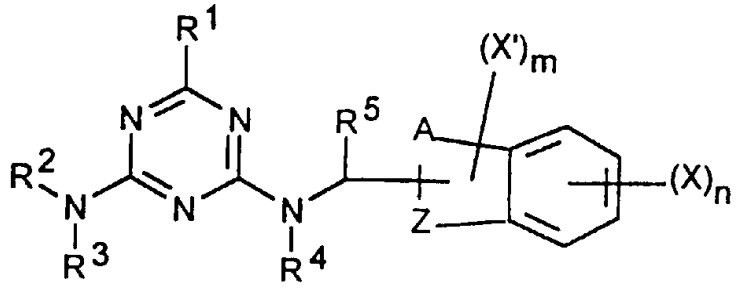
(Ⅰ)



(Ⅴ)

权 利 要 求 书

1. 一种如式（I）的化合物或其盐，其中



(I)

R^1 为一个（C_1 - C_6）的烷基，其可以无取代基或带有一个或多个下列的取代基：卤素、氰基、硝基、氰硫基、羟基、（C_1 - C_4）的烷氧基、（C_1 - C_4）的烷硫基、（C_1 - C_4）的烷亚磺酰基、（C_1 - C_4）的烷磺酰基、（C_2 - C_4）的烯基、（C_2 - C_4）的炔基、未被取代的或取代的苯基、未取代的或取代的（C_3 - C_9）环烷基；带有 3 ~ 6 个环原子及 1 ~ 3 个杂环原子的杂环基，其中杂环原子可为 N、O 或 S，环上则可带取代基或无取代基；或

为一个带 3 ~ 6 个环原子的碳环或杂环基，其可以无取代基或带有一个或多个下列的取代基：卤素、硝基、氰基、氰硫基及符合 B^1 - Y^1 化学式的取代基，其中 B^1，Y^1 将于下文定义，其中取代基可成对地形成带有 3 ~ 6 个环原子的碳环或杂环，其可以无取代基或带有取代基；

R^2 和 R^3 各自可分别为氢、氨基或烷氨基或二烷氨基，每个烷基含 1 ~ 6 个碳原子，一个非环或环烃基或烃氧基，其各含 1 ~ 10 个碳原子，或一个杂环基、杂环氧基或杂环氨基，其各含 3 ~ 6 个环原子及含 1 ~ 3 个选自 N、O 及 S 的杂环原子，最后提及的五种基团可以带有取代基或无取代基；另外也可以是一个酰基；

或 R^2 和 R^3 及 NR^2R^3 基团中的氮原子形成一个含 3 ~ 6 个环原

子及1～4个杂环原子的杂环基，其中除了所述氮原子之外，任选的其它杂环原子选自N、O及S的杂原子，此杂环基上可带取代基或无取代基；

R^4为氢、氨基、烷氨基或二烷氨基，其中每个烷基均含1～6个碳原子，一个非环或环烃基或烃氧基，其各含1～10个碳原子，或一个杂环基、杂环氧基或杂环氨基，其各含3～6个环原子及含1～3个选自N、O及S的杂环原子，最后提及的五种基团可以带有取代基或无取代基；另外也可以是一个酰基；

R^5为氢、硝基、氰基、氰硫基或符合$-B^2-Y^2$化学式的取代基，其中B^2及Y^2如下文定义；

A－Z为一个化学式如下的双价桥：

$-(CH_2)_a-$，　其中a为2，3或4的整数

$-W^1-(CH_2)_b-W^2-$，其中b为1或2的整数，W^1、W^2可分别各为NR、O或S

$-CH_2CH_2CH_2-W^3-$，　其中W^3为NR、O或S

$-W^4-CH=CH-W^5-$；其中W^4、W^5可分别各为NR、O或S

$-CH=CH-CH_2-W^6-$；　W^6是化学式为NR、O或S的基团，或

$-CH_2CH_2NR-$

$-W^7-CH=N-$，　W^7是NR、O或S的基团

$-W^8CH_2-N=N-$，　W^8是NR、O或S的基团

$-CH=CH-N=N-$，

$-N=CH-CH=N-$，

$-CH=CH-CH_2-$，

$-CH=CH-CH=CH-$或

$-CH=CH-NR-$，

其中在所述基团NR中R为H或（C_1-C_4）的烷基；

$(X')_m$代表有m个X'的取代基，其中X'可分别各为卤素、（C_1-C_6）的烷基、（C_2-C_6）的烯基、（C_2-C_6）的炔基、

（C_1-C_6）的烷氧基、（C_2-C_6）的烯氧基、（C_2-C_6）的炔氧基、〔（C_1-C_4）烷基〕羰基、〔（C_1-C_4）烷氧基〕羰基或〔（C_1-C_4）烷硫基〕－羰基，最终提及的九种取代基团中，其含烃基部分可带取代基或无取代基；另外也可为氧代基；

（X）$_n$代表有n个X取代基，其中X可分别各为卤素、硝基、氰基、（C_1-C_6）烷基、（C_2-C_6）烯基、（C_2-C_6）炔基、（C_1-C_6）烷氧基、（C_2-C_6）烯氧基、（C_2-C_6）炔氧基、〔（C_1-C_4）烷基〕羰基、〔（C_1-C_4）烷氧基〕羰基或〔（C_1-C_4）烷硫基〕羰基，最后提及的九种取代基团中，其含烃基部分可带取代基或无取代基，或为化学式－B^3-Y^3的基团，其中B^3及Y^3将如下文定义；

或由两个邻近的X基团形成一个含4～6个环原子的稠合环，该环为碳环或含有O、S或N的杂环原子，其上可带一或多个选自卤素、（C_1-C_4）烷基及氧代基的取代基或无取代基；

B^1，B^2，B^3可分别各为一个直接键或一个如下化学式的二价基团：－O－，－S（O）$_p$－，－S（O）$_p$－O－，－O－S（O）$_p$－，－CO－，－O－CO－，－CO－O－，－NR’－，－O－NR’－，－NR’－O－，－NR’－CO－或－CO－NR’－，其中p=0、1或2，而R’为氢、含1～6个碳原子的烷基、苯基、苄基、含3～6个碳原子的环烷基或含1～6个碳原子的烷酰基；

Y^1，Y^2可分别各为H或非环烃基或含3～8个碳原子的环烃基，或含3～9个环原子及1～3个杂环原子的杂环基，杂环原子可为N、O或S，最后提及的三个基团各可带取代基或无取代基；

Y^3是一个芳香族的、饱和的或部分饱和的碳环或杂环基团，此环基可带或不带取代基；

m为整数，可为0～双价桥骨架上的氢原子数；

n为0，1，2，3或4。

2．一种如权利要求第1项的式（I）化合物或其盐，其中R_1为一个（C_1-C_4）烷基，其为无取代基或带有一个或多个

下列的取代基：卤素、（C_1-C_4）烷氧基、（C_1-C_4）烷硫基、（C_1-C_4）烷磺酰基及苯基，后者可以无取代基或带有一个或多个选自卤素、（C_1-C_4）烷基及（C_1-C_4）卤代烷基、（C_1-C_4）烷氧基、（C_1-C_4）卤代烷氧基、（C_1-C_4）烷硫基、氨基、〔（C_1-C_4）烷基〕羰基、甲酰基、氨基甲酰基、单-及二-〔（C_1-C_4）烷基〕氨基、（C_1-C_4）烷酰氨基、苯甲酰氨基、硝基、氰基、〔（C_1-C_4）烷基〕羰基、甲酰基、氨基甲酰基、单-及二-〔（C_1-C_4）烷基〕氨基羰基及（C_1-C_4）烷磺酰基的取代基团、及（C_3-C_9）环烷基，其可为无取代基或由单个或多个（C_1-C_4）烷基所取代，及含3～6个环原子及1～3个由N、O及S中选出的杂环原子的杂环基，其中环上可无取代基或带有单个或多个选自卤素、（C_1-C_4）烷基及氧代基的取代基，或

（C_3-C_7）环烷基、（C_3-C_7）环烯基或一个含3～6个环原子及1～3个由N、O及S中选出的杂环原子的杂环基，其中环烷基或杂环基各可为无取代基或带有一个或多个选自卤素、硝基、氰基、氰硫基及具有化学式B^1-Y^1（B^1及Y^1将于下文中定义）的基团和/或含有在成对时可形成稠合的苯环或一个稠合的或螺接环的取代基，这个稠合的或螺接的环选自（C_3-C_7）环烷基、（C_3-C_7）环烯基及一个含3～6个环原子的杂环，其可为无取代基或带有单个或多个选自卤素、（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）卤代烷基及氧代基的取代基团，或有/无取代基的苯基；

R^2和R^3各自可分别为氢、氨基和烷氨基或二烷氨基，以上各个的烷基部分含1～4个碳原子，；一个非环的或环烃基或烃氧基，其各含1～6个碳原子；或一个杂环基、杂环氧基或杂环氨基，其各含3～6个环原子及1～3个选自N、O及S的杂环原子；上述最后提及的五种基团可为无取代基或带单个或多个选自卤素、（C_1-C_4）烷氧基、（C_1-C_4）卤代烷氧基、（C_1-C_4）烷硫基、（C_2-C_4）烯基、（C_2-C_4）炔基、（C_2-C_4）烯氧基、（C_2-C_4）炔氧基、羟基、氨基、酰氨基、单及二烷氨基、硝基、羧基、氰基、叠氮基、〔（C_1-C_4）烷氧基〕羰基、〔（C_1-C_4）烷基〕羰基、

甲酰基、氨甲酰基、单及二〔（C_1 - C_4）烷基〕氨基羰基、（C_1 - C_4）烷亚磺酰基、（C_1 - C_4）卤代烷亚磺酰基、（C_1 - C_4）烷磺酰基、（C_1 - C_4）卤代烷磺酰基及，在环基团情况下，还有（C_1 - C_4）烷基及（C_1 - C_4）卤代烷基，

或一个酰基，或

R^2 和 R^3 以及 NR^2R^3 中的氮原子共同形成一个含 3 ~ 6 个环原子及 1 ~ 2 个杂环原子的杂环基，其中除了氮原子之外，其它杂环原子可选自 N、O 及 S，并且此基团可不带取代基，或带有单个或多个下列的取代基团：卤素、（C_1 - C_4）烷基和氧代基；

R^4 为氢、氨基、烷氨基或二烷氨基，其中各烷基均含 1 ~ 6 个碳原子、非环或环烃基或烃氧基，它们各含 1 ~ 6 个原子，或一个杂环基、杂环氧基或杂环氨基，它们各含 3 ~ 6 个环原子及 1 ~ 3 个由 N、O 及 S 选出的杂环原子，上述最后提及的五种基团可为无取代基、或带有单个或多个选自下列的取代基团：卤素，（C_1 - C_4）烷氧基、（C_1 - C_4）卤代烷氧基、（C_1 - C_4）烷硫基、（C_2 - C_4）烯基、（C_2 - C_4）炔基、（C_2 - C_4）烯氧基、（C_2 - C_4）炔氧基、羟基、酰氨基、单 - 及二烷氨基、硝基、羧基、氰基、叠氮基、〔（C_1 - C_4）烷氧基〕羰基、〔（C_1 - C_4）烷基〕羰基、甲酰基、氨甲酰基、单 - 及二〔（C_1 - C_4）烷基〕氨基羰基、（C_1 - C_4）烷亚磺酰基、（C_1 - C_4）卤代烷亚磺酰基、（C_1 - C_4）烷磺酰基、（C_1 - C_4）卤代烷磺酰基及在环状基团情况下，还有（C_1 - C_4）烷基及（C_1 - C_4）卤代烷基，

或一个酰基；

R^5 为氢、硝基、氰基、氰硫基或一个化学式为

$-B^2-Y^2$ 的基团，其中 B^2 及 Y^2 如下文定义；

A - Z 为化学式如下的二价桥：

$-(CH_2)_a-$，　其中 a 为 2，3 或 4 的整数

$-W^1-(CH_2)_b-W^2-$，其中 b 为 1 或 2 的整数，W^1、W^2 可分别各为 O 或 S

$-CH_2CH_2CH_2-W^3-$，　其中 W^3 为 O 或 S 或 NR

$-W^4-CH=CH-W^5-$；其中^4、W^5可分别各为O或S

$-CH=CH-CH_2-W^6-$；W^6是化学式为S或O的基团，或$-CH_2CH_2NR-$

$-W^7-CH=N-$，W^7是NR、O或S的基团

$-W^8CH_2-N=N-$，W^8是NR、O或S的基团

$-CH=CH-N=N-$，

$-N=CH-CH=N-$，

$-CH=CH-CH_2-$，

$-CH=CH-CH=CH-$或

$-CH=CH-NR-$，

其中NR中的R为H、甲基或乙基；

$(X')_m$代表有m个X'的取代基，其中X'可分别各为卤素、(C_1-C_6)的烷基、(C_2-C_6)的烯基、(C_2-C_6)的炔基、(C_1-C_6)的烷氧基、(C_2-C_6)的烯氧基、(C_2-C_6)的炔氧基、〔(C_1-C_4)烷基〕-羰基、〔(C_1-C_4)烷氧基〕羰基或〔(C_1-C_4)烷硫基〕碳基，最后提及的九种基团中，其含烃基部分可带取代基或无取代基，取代基可为卤素、(C_1-C_4)烷氧基及(C_1-C_4)烷硫基；另外也可为氧代基；

$(X)_n$代表有n个X取代基，其中X可各为卤素、硝基、氰基、(C_1-C_6)烷基、(C_1-C_6)烷氧基、(C_1-C_4)烷羰基、(C_1-C_4)烷氧羰基或(C_1-C_4)烷硫羰基，上述提及的最后五种基团可为无取代基、或被卤素或(C_1-C_4)烷氧基取代，一种化学式为$-B^3-Y^3$的基团，其中B^3及Y^3将于下文定义，或由两个邻近的X基团形成一个含4～6个环原子的稠合环，该环为碳环或含有O、S或N杂环原子，其可无取代基或带有卤素、(C_1-C_4)烷基或氧代基；

B^1，B^2，B^3可分别各为一个直接键或一个如下化学式的二价基团：$-O-$、$-S-$、$-CO-$、$-O-CO-$、$-CO-O-$、$-NR'-$，$-NR'-CO-$或$-CO-NR'-$，其中R'为H或(C_1-C_4)烷基。

Y^1 及 Y^2 可分别各为 H 或一个含 1 ~ 6 个碳原子的非环烃基；一个含 3 ~ 6 个碳原子的环烃基；一个含 3 ~ 9 个环原子及 1 ~ 3 个杂环原子（选自 N、O 或 S）的杂环基，上述提及的最后三种基团均可无取代基或带有单个或多个下列基团：卤素、（C_1 - C_4）烷氧基、（C_1 - C_4）卤代烷氧基、（C_1 - C_4）烷硫基、（C_2 - C_4）烯基、（C_2 - C_4）炔基、（C_2 - C_4）烯氧基、（C_2 - C_4）炔氧基、羟基、氨基、酰氨基、单及二烷氨基、硝基、羧基、氰基、叠氮基、〔（C_1 - C_4）烷氧基〕羰基、〔（C_1 - C_4）烷基〕羰基、甲酰基、氨甲酰基、单及二〔（C_1 - C_4）烷基〕氨基羰基、（C_1 - C_4）烷亚磺酰基、（C_1 - C_4）卤代烷亚磺酰基、（C_1 - C_4）烷磺酰基、（C_1 - C_4）卤代烷磺酰基及，在环状基团的情况下，还有（C_1 - C_4）烷基及（C_1 - C_4）卤代烷基；

Y^3 为（C_3 - C_6）环烷基，其可以无取代基或带有（C_1 - C_4）烷基或（C_1 - C_4）卤代烷基；或为苯基，其可以无取代基或带有下列的取代基：卤素、（C_1 - C_4）烷基、（C_1 - C_4）卤代烷基及（C_1 - C_4）烷氧基；

m 为 0、1 或 2；

n 为 0，1，2，3 或 4。

3. 一种如权利要求 1 或 2 的式（I）化合物或盐，其中：

R^1 是为（C_1 - C_4）烷基，其可以无取代基或带有单个或多个下列的取代基：卤素、（C_1 - C_4）烷氧基、（C_1 - C_4）烷硫基及苯基，后者可以无取代基或带有单个或多个下列的基团：卤素、（C_1 - C_4）烷基及（C_1 - C_4）卤代烷基、（C_1 - C_4）烷氧基、（C_1 - C_4）卤代烷氧基、（C_1 - C_4）烷硫基、硝基、氰基、〔（C_1 - C_2）烷基〕羰基、甲酰基、氨甲酰基、单及二〔（C_1 - C_2）烷基〕氨基羰基、（C_1 - C_4）烷磺酰基及（C_3 - C_7）环烷基，其可以无取代基或带有单个或多个（C_1 - C_4）烷基；

（C_3 - C_7）环烷基或含有 3 ~ 6 个环原子及 1 或 2 个由 N、O、S 中选出杂环原子的杂环基，其中环烷基或杂环基团均可以无取代基或带有单个或多个下列的基团：卤素、硝基、氰基、氰硫基、

及一个化学式为 B^1-Y^1 的基团（B^1 及 Y^1 将于下文定义），和/或含有在成对时可形成一个螺接环的取代基，该螺接环选自（C_3-C_7）环烷基，其可以无取代基或由单个或多个卤素、（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）卤代烷基及氧代基所取代；

R^2 及 R^3 可各为氢、氨基、甲酰基、（C_1-C_4）烷基、氰基（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）烷氨基、二〔（C_1-C_4）烷基〕氨基、卤代（C_1-C_4）烷基、羟基（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）烷氧基-（C_1-C_4）烷基、卤代（C_1-C_4）烷氧基-（C_1-C_4）烷基、（C_2-C_6）烯基、卤代（C_2-C_6）烯基、（C_2-C_6）炔基、卤代-（C_2-C_6）炔基、（C_1-C_4）烷氨基-（C_1-C_4）烷基、二〔（C_1-C_4）烷基〕-氨基-（C_1-C_4）烷基、（C_3-C_9）环烷氨基-（C_1-C_4）烷基、（C_3-C_9）环烷基、（C_3-C_9）杂环基-（C_1-C_4）烷基，上述提及的最后三种基团中所带的环状基团可以无取代基或带单个或多个下列基团：（C_1-C_4）烷基、卤素及氰基，或

苯基、苯氧基、苯羰基、苯氧羰基、苯羰基-（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）烷氧羰基-（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）烷氨基羰基-（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）烷羰基、（C_1-C_4）烷氧羰基、氨基羰基、（C_1-C_4）烷氨基羰基、苯氧基-（C_1-C_4）烷基、苯基-（C_1-C_4）烷基、杂环基、杂环氨基、杂环氧基、杂环硫基，或是上述最后提及的17种基团之一、其在非环部分或在环状部分带有单个或多个下列基团：卤素、硝基、氰基、（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）烷氧基、（C_1-C_4）烷硫基、（C_1-C_4）卤代烷基、（C_1-C_4）卤代烷氧基、甲酰基、（C_1-C_4）烷羰基、（C_1-C_4）烷氧羰基及（C_1-C_4）烷氧基，其中各基团中带有的杂环基含有3～9个环原子及1～3个选自N、O、S的杂环原子；或

R^2 和 R^3 与 NR^2R^3 的氮原子共同组成一个含3～6个环原子及1～2个杂环原子的杂环基，其中除了该氮原子外，另外的杂环原子可自N、O、S中选出，并且此基团可以为无取代基，或带有单个

或多个下列的基团：卤素、（C_1-C_4）烷基及氧代基，

R^4为氢、氨基、甲酰基、（C_1-C_4）烷基、氰基-（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）烷氨基、二〔（C_1-C_4）烷基〕氨基、卤代（C_1-C_4）烷基、羟基（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）烷氧基-（C_1-C_4）烷基、卤代（C_1-C_4）烷氧基-（C_1-C_4）烷基、（C_2-C_6）烯基、卤代（C_2-C_6）烯基、（C_2-C_6）炔基、卤代（C_2-C_6）炔基、（C_1-C_4）烷氨基-（C_1-C_4）烷基、二〔（C_1-C_4）烷基〕氨基-（C_1-C_4）烷基、（C_3-C_9）环烷氨基-（C_1-C_4）烷基、（C_3-C_9）环烷基，及含3～9个环成员的（C_3-C_9）杂环基-（C_1-C_4）烷基；最后提及的三种基团中的环状基团可以无取代基，或带有单个或多个下列的取代基：（C_1-C_4）烷基、卤素及氰基或为苯基、苯氧基、苯羰基、苯氧羰基、苯羰基-（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）烷氧羰基-（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）烷氨基羰基-（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）烷羰基、（C_1-C_4）烷氧羰基、氨基羰基、（C_1-C_4）烷氨羰基、苯氧基-（C_1-C_4）烷基、苯基-（C_1-C_4）烷基、杂环基、 杂环氨基、杂环氧基、杂环硫基，或是上述最后提及的17种基团之一、其在非环部分或在环状部分带有单个或多个下列基团：卤素、硝基、氰基、（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）烷氧基、（C_1-C_4）烷硫基、（C_1-C_4）卤代烷基、（C_1-C_4）卤代烷氧基、甲酰基、（C_1-C_4）烷基羰基、（C_1-C_4）烷氧羰基及（C_1-C_4）烷氧基，各基团中带有的杂环基含有3～9个环原子及1～3个选自N、O、S的杂环原子，

R^5为氢、（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）卤代烷基或（C_3-C_7）环烷基；

A-Z为一个化学式如下的二价桥：

$-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$,

$-S-CH_2S-$, $-S-CH_2-O-$, $-O-CH_2-O-$,

$-S-CH_2CH_2S-$, $-S-CH_2CH_2-O-$, $-O-CH_2CH_2-O-$,

$-CH_2CH_2CH_2-NR-$, $-CH_2CH_2CH_2-O-$, $-CH_2CH_2CH_2-S-$,

-S-CH=CH-S-, O-CH=CH-O-, -O-CH=CH-S-,

$-CH=CH-CH_2-O-$, $-CH=CH-CH_2-S$,

$-CH_2CH_2NR-$,

-O-CH=N-,

-S-CH=N- ,

-NR-CH=N,

-CH=CH-N=N- ,

-N=CH-CH=N- ,

$-CH=CH-CH_2-$,

-CH=CH-CH=CH- 或

-CH=CH-NR-,

其中，NR基团的R各可为氢或甲基；

$(X')_m$ 代表m个X'取代基，各个X'可分别为卤素、(C_1-C_4)烷基、(C_2-C_4)烯基、(C_2-C_4)炔基、(C_1-C_4)烷氧基、(C_2-C_4)烯氧基、(C_2-C_4)炔氧基、〔(C_1-C_4)烷基〕羰基、〔(C_1-C_4)烷氧基〕羰基或〔(C_1-C_4)烷硫基〕羰基，最后提及的九种基团的含烃基部分可以无取代基，或是带有单个或多个选自卤素的取代基，或为氧代基；

$(X)_n$ 代表n个X取代基，各个X可分别为卤素、羟基、氨基、硝基、甲酰基、羧基、氰基、氰硫基、(C_1-C_4)烷基、氰基(C_1-C_4)烷基、(C_1-C_4)烷氧基、(C_1-C_4)烷氨基、二〔(C_1-C_4)烷基〕氨基、卤代(C_1-C_4)烷基、羟基－$(C_1$

－C_4）烷基、（C_1－C_4）烷氧基－（C_1－C_4）烷基、卤代（C_1－C_4）烷氧基－（C_1－C_4）烷基、（C_1－C_4）烷硫基、卤代（C_1－C_4）烷硫基、（C_2－C_6）烯基、卤代（C_2－C_6）烯基、（C_2－C_6）炔基、卤代（C_2－C_6）炔基、（C_1－C_4）烷氨基－（C_1－C_4）烷基、二〔（C_1－C_4）烷基〕氨基－（C_1－C_4）烷基、（C_3－C_9）环烷氨基－（C_1－C_4）烷基、（C_3－C_9）环烷基、含有3～9个环成员的杂环基（C_1－C_4）烷基；最后提及的三种基团中的环状基团可以无取代基，或是由单个或多个选自下列的基团：（C_1－C_4）烷基、卤素及氰基取代，或

苯基、苯氧基、苯羰基、苯氧羰基、苯羰基－（C_1－C_4）烷基、（C_1－C_4）烷氧羰基－（C_1－C_4）烷基、（C_1－C_4）烷氨基羰基－（C_1－C_4）烷基、（C_1－C_4）烷羰基、（C_1－C_4）烷氧羰基、氨基羰基、（C_1－C_4）烷氨基羰基、苯氧基－（C_1－C_4）烷基、苯基（C_1－C_4）烷基、杂环基、杂环氨基、杂环氧基、杂环硫基，或是上述最后提及的17种基团之一、其在非环部分或在环状部分带有单个或多个下列基团：卤素、硝基、氰基、（C_1－C_4）烷基、（C_1－C_4）烷氧基、（C_1－C_4）烷硫基、（C_1－C_4）卤代烷基、（C_1－C_4）卤代烷氧基、甲酰基、（C_1－C_4）烷羰基、（C_1－C_4）烷氧羰基及（C_1－C_4）烷氧基，其中各基团中带有的杂环基含有3～9个环原子及1～3个选自N、O、S的杂环原子，或

由两个邻近的X基团共同组成一个含4～6个环原子的稠合环，其可为碳环或含有由N、O、S中选出的杂环原子，并且，可以无取代基或带有单个或多个卤素、（C_1－C_4）烷基及氧代基的取代基；

B^1为一个直接键或一个化学式如下的二价基团：－O－、－S－、－CO－、－O－CO－、－CO－O－、－NR'－、－NR'－CO－或－CO－NR'－，其中R'为H或（C_1－C_4）烷基；

Y^1为H或一个含1～4个碳原子的非环烃基，一个含3～6个碳原子的环状烃基，或一个含3～6个环原子及1～3个杂环原子（由

N、O、S中选出）的杂环基；最后提及的三种基团均可无取代基，或由单个或多个下列的基团所取代：卤素、（C_1－C_4）烷氧基、（C_1－C_4）卤代烷氧基、（C_1－C_4）烷硫基、羟基、氨基、单或二烷氨基、〔（C_1－C_4）烷氧基〕羰基、〔（C_1－C_4）烷基〕羰基、甲酰基、氨甲酰基、单及二〔（C_1－C_4）烷基〕氨基羰基、（C_1－C_4）烷亚磺酰基、（C_1－C_4）卤代烷亚磺酰基、（C_1－C_4）烷磺酰基、（C_1－C_4）卤代烷磺酰基及，在环状基团的情况下，还有（C_1－C_4）烷基及（C_1－C_4）卤代烷基。

4. 一种如权利要求1－3之任一项的式（I）化合物或基盐，其中：

R^1为（C_1－C_4）烷基、（C_1－C_4）卤代烷基、苯甲基、〔（C_3－C_6）环烷基〕－（C_1－C_2）－烷基、（C_3－C_6）环烷基或一个含3～6个环原子及1或2个由N、O中选出的杂原子的杂环基，优选一个氧原子作为杂环原子，其中环烷基或杂环基各自可以无取代基，或带有单个或多个下列的取代基：卤素、硝基、氰基、氰硫基、一个化学式为B^1－Y^1的基团，其中B^1及Y^1将于下文定义，和/或含有其成对时可形成螺接环的取代基，该螺接环选自（C_3－C_7）环烷基，其可以无取代基或带有单个或多个选自卤素、（C_1－C_4）烷基、（C_1－C_4）卤代烷基及氧代基的取代基；

R^2和R^3各自可分别为氢、氨基、甲酰基、（C_1－C_4）烷基、（C_1－C_4）烷氧基－（C_1－C_4）烷基、（C_3－C_6）烯基、（C_3－C_6）炔基、（C_1－C_4）烷氨基－（C_1－C_4）烷基、二〔（C_1－C_4）烷基〕氨基（C_1－C_4）烷基或苯基、苯基－（C_1－C_4）烷基、苯羰基或苯氧羰基，或最后提及的四种基团之一，它们在苯基部分带有最多达三个的取代基，该取代基则可选自卤素、（C_1－C_4）烷基、（C_1－C_4）烷氧基及（C_1－C_4）烷氧羰基，或

R^2及R^3与N R^2R^3中的氮原子共同组成一个含3～6个环原子及1～2个杂环原子的杂环基，其中除了既有的氮原子外，另外的杂环原子可自N、O中选出，并且该基团可以无取代基，或带有单个或多个选自卤素、（C_1－C_4）烷基及氧代基的取代基；

R^4为氢、氨基、甲酰基、（C_1-C_4）烷基、二〔（C_1-C_4）烷基〕氨基、（C_1-C_4）烷氧基-（C_1-C_4）烷基、（C_3-C_6）烯基、（C_3-C_6）炔基、（C_1-C_4）二烷氨基-（C_1-C_4）烷基、苯基、苯氧基-（C_1-C_4）烷基、苯基-（C_1-C_4）烷基、苯氧羰基、苯基氨基羰基，或为最后提及的五种基团之一，它们在苯基部分有单至三个取代基，该取代基则可选自卤素、（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）烷氧基及（C_1-C_4）烷氧羰基；

R^5为氢、（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）卤代烷基或（C_3-C_7）环烷基；

A-Z为一个具有下列化学式的二价桥：

$-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$,

$-S-CH_2CH_2S-$, $-S-CH_2CH_2-O-$, $-O-CH_2CH_2-O-$,

$-CH_2CH_2CH_2-NR-$, $-CH_2CH_2CH_2-O-$, $-CH_2CH_2CH_2-S-$,

$-S-CH=CH-S-$, $O-CH=CH-O-$,

$-CH=CH-CH_2-O-$, $-O-CH=CH-S$,

$-CH_2CH_2NR-$,

$-O-CH=N-$,

$-S-CH=N-$,

$-NR-CH=N-$,

$-CH=CH-N=N-$,

$-N=CH-CH=N-$,

$-CH=CH-CH_2-$,

$-CH=CH-CH=CH-$ 或

$-CH=CH-NR$,

其中 NR 中的 R 各为氢或甲基;

$(X')_m$ 代表 m 个 X' 取代基，其中 X'可分别各为卤素、(C_1-C_4) 烷基或 (C_1-C_4) 烷氧基;

$(X)_n$ 代表 n 个 X 取代基，其中 X 可分别各为卤素、羟基、(C_1-C_4) 烷基或 (C_1-C_4) 烷氧基;

B^1 为一个直接键或一个化学式如下的二价基团：－O－、－S－或－O－CO－;

Y^1 为 H、(C_1-C_4) 烷基、(C_3-C_6) 环烷基或苯基；该苯基可以无取代基、或带有单个或多个下列的基团：卤素、(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、单及二烷氨基。

5. 一种如权利要求 1－4 之任一项的式（I）化合物及其盐，其中

R^1 为 (C_1-C_4) 烷基、(C_1-C_4) 卤代烷基或〔(C_3-C_6) 环烷基〕甲基;

R^2 和 R^3 分别各为氢、甲酰基或 (C_1-C_4) 烷基或 R^2 和 R^3 与 NR^2R^3 中的氮原子形成一个含 4～6 个环原子及 1～2 个杂环原子的杂环基，其中除了既有的氮原子外，另外的杂原子可自 N 及 O 中选出;

R^4 为氢或 (C_1-C_4) 烷基;

R^5 为 H、(C_1-C_4) 烷基

A－Z 为一个化学式如下的二价桥;

$-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$,

-S-CH_2CH_2S, -O-CH_2CH_2-O-,

-$CH_2CH_2CH_2$-NR-, -$CH_2CH_2CH_2$-O-, -$CH_2CH_2CH_2$-S-,

-CH_2CH_2NR- ,

-N=CH-O- , -N=CH-S-, -N=CH-NR,

-N=CH-CH=N- ,

-CH=CH-CH_2-,

-CH=CH-CH=CH-

-CH=CH-NR,

或

其中 NR 中的 R 均为 H 或甲基，优选为 H：

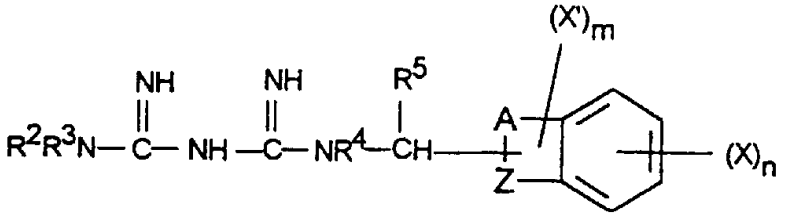
（X'）$_m$代表 m 个 X' 取代基，其中 X' 可各自分别为卤素或（C_1 - C_4）烷基；及

（X）$_n$代表 n 个 X 取代基，其中 X 可各自分别为卤素、羟基、（C_1 - C_4）烷基或（C_1 - C_4）烷氧基。

6. 一种制备如权利要求第 1 项所定义的式（I）化合物或其盐的方法，其中包括：

a)将式（II）化合物与一种式（III）的双胍类或它的酸加成盐进行反应

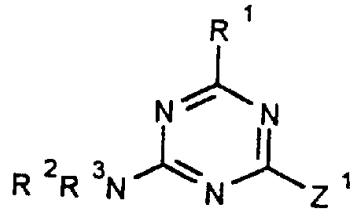
R^1 - Fu (II)



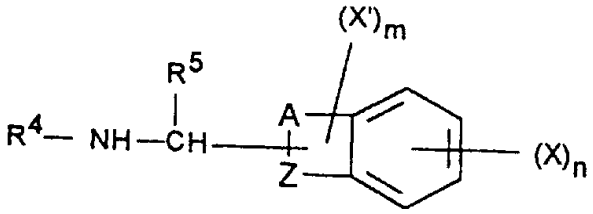
(III)

其中，Fu为选自下列的官能基团：羧酸酯、羧酸原酸酯、羧酰氯、羧酰胺、羧酸酐及三氟甲基；或

b)将式（IV）化合物与一种适当的式（V）的胺类或其酸加成盐进行反应



(IV)



(V)

其中，Z^1为一种可交换的基团或一种离去基，例如氯、三氟甲基、（C_1－C_4）烷磺酰基及无取代基的、或有取代基的苯基－（C_1－C_4）烷磺酰基或（C_1－C_4）烷苯基磺酰基；

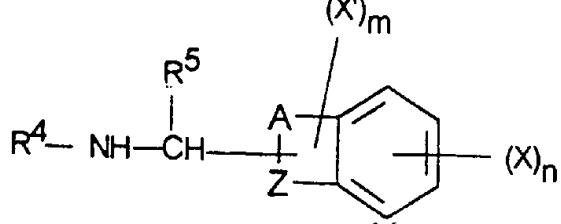
式（II）、（III）、（IV）及（V）中的R^1、R^2、R^3、R^4、R^5及A、X'、X、m及n则如同式（I）所定义。

7. 一种除草或植物生长调节组合物，其中包括至少一种如权利要求第1－5项中任一项的式（I）化合物或其盐，以及植物保护中的常规的配制助剂。

8. 一种用来防治有害植物或调节植物生长的方法，其中包括对植物、植物种子或耕地施予有效剂量的至少一种权利要求第1～5项的任一项的式（1）化合物或其盐。

9. 如权利要求第1～5项中任一项的式（I）化合物或其盐用作除草剂及植物生长调节剂的应用。

10. 一种如权利要求第6项中所定义的式（V）的化合物



(V)

说　　明　　书

2，4－二氨基－1，3，5－三嗪类，其制备以及其用作除草剂及植物生长调节剂的用途

本发明涉及除草剂及植物生长调节剂的领域，尤其应用在有用植物之类的农作物上、能选择性控制阔叶杂草及禾本科杂草的除草剂。

在WO 94/24086，EP－A－509544，EP－A－492615等文献中曾揭示2－氨基－4－（苯氧基烷基氨基）－1，3，5－三嗪类（其中在6－位有取代基）具有除草及调节植物生长的性质。在US－A－3,816,419、WO 90/09378及WO88/02368中进而揭示2－氨基－4－〔芳基氨基－或（杂）芳烷基氨基〕－6－卤代烷基－1，3，5－三嗪类具有除草的活性。

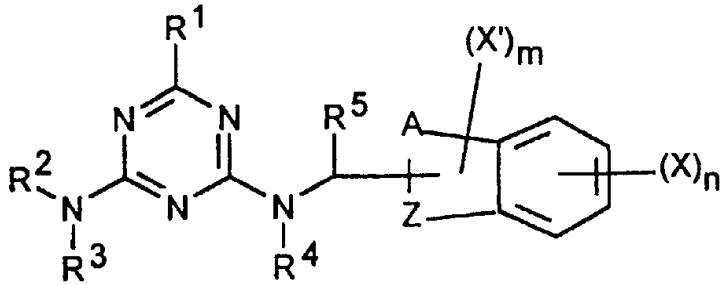
现有技术的活性物质（其中具有一个4－〔（杂）芳烷基氨基〕基团）均含有一个亚甲基桥（作为“烷基”）；此亚甲基桥有的可以具有侧链取代物。

在使用上，这些现有技术的活性物质具有多种缺点；对于有害植物的除草活性不足、其所能除草的种类太少或其对于有用植物的选择性不足。至于其它种类的活性物质，由于反应剂及前体不易获得，无法经济地在工业上大量生产，或缺乏化学稳定性。

本发明的目的即在提供一种属于2，4－二氨基－1，3，5－三嗪类的活性物质，以便用作除草剂或植物生长调节剂。

德国专利申请案第19 522 137.0提出一种如前述类型的除草剂；其中，在三嗪环第6位置上有一个其上可额外带取代基的环烷基，或一个带氧、氮或硫原子的杂环，另外在第4位置上有一个带直链亚丙基桥的苯烷基，此桥可额外的带一个支链的取代基。

本发明系关于式（I）化合物及其盐类，其中，



(I)

R^1 为一个（C_1 – C_6）的烷基，其可以无取代基或带有一个或多个下列的取代基：卤素、氰基、硝基、氰硫基、羟基、（C_1 – C_4）的烷氧基、（C_1 – C_4）的烷硫基、（C_1 – C_4）的烷亚磺酰基、（C_1 – C_4）的烷磺酰基、（C_2 – C_4）的烯基、（C_2 – C_4）的炔基、未被取代的或有取代基的苯基、未取代的或有取代基的（C_3 – C_9）环烷基；带有 3 ~ 6 个环原子及 1 ~ 3 个杂环原子的杂环基，其中杂环原子可为 N、O 或 S，环上则可带取代基或无取代基；或

为一个带 3 ~ 6 个环原子的碳环或杂环基，其可以无取代基或带有一个或多个下列的取代基：卤素、硝基、氰基、氰硫基及符合 B^1 – Y^1 化学式的取代基（B^1，Y^1 如下文所定义）；其中取代基也可成对形成带有 3 ~ 6 个环原子的碳环或杂环，它可以无取代基或带有取代基；R^1 的碳原子总数宜在 1 ~ 20 个，特别宜在 1 ~ 10 个。

R^2 和 R^3 各自可分别为氢、氨基或烷氨基或二烷氨基（每个烷基含 1 ~ 6 个碳原子）、一个非环或环烃基或烃氧基（每个含 1 ~ 10 个碳原子、宜为 1 ~ 6 个碳原子）、或一个杂环基、杂环氧基或杂环氨基（每个含 3 ~ 6 个环原子及含 1 ~ 3 个选自 N、O 及 S 的杂环原子），最后提及的五种取代基团可以带有取代基或无取代基；另外也可以是一个酰基；

或 R^2 和 R^3 及 NR^2R^3 基团中的氮原子形成一个含 3 ~ 6 个环原子及 1 ~ 4 个杂环原子的杂环基，其中除了既有的氮原子之外，可能的杂环原子选自 N、O 及 S，此杂环基上可带取代基或无取代基；

R^4为氢、氨基、烷氨基或二烷氨基（每个烷基均含1～6个碳原子）、一个非环或环烃基或烃氧基（每个含1～10个碳原子、宜为1～6个碳原子）、或一个杂环基、杂环氧基或杂环氨基（每个含3～6个环原子及含1～3个选自N、O及S的杂环原子），最后提及的五种取代基团可以带有取代基或无取代基；另外也可以是一个酰基；

R^5为氢、硝基、氰基、氰硫基或符合－B^2－Y^2化学式的取代基（B^2及Y^2将于下文定义）；

A－Z为一个化学式如下的双价桥：

－$(CH_2)_a$－，　其中a为2，3或4的整数

－W^1－$(CH_2)_b$－W^2－，其中b为1或2的整数，W^1、W^2可分别各为NR、O或S

－$CH_2CH_2CH_2$－W^3－，　其中W^3为NR、O或S

－W^4－CH＝CH－W^5－；其中W^4、W^5可分别各为NR、O或S

－CH＝CH－CH_2－W^6－；　W^6是化学式为NR、O或S的基团，或

－CH_2CH_2NR－

－W^7－CH＝N－，　W^7是NR、O或S的基团

－W^8CH_2－N＝N－，　W^8是NR、O或S的基团

－CH＝CH－N＝N－，

－N＝CH－CH＝N－，

－CH＝CH－CH_2－，

－CH＝CH－CH＝CH－或

－CH＝CH－NR－，

其中在所述基团NR中R为H或（C_1－C_4）的烷基；

（X'）$_m$代表有m个X'的取代基，其中X'可分别各为卤素、（C_1－C_6）的烷基、（C_2－C_6）的烯基、（C_2－C_6）的炔基、（C_1－C_6）的烷氧基、（C_2－C_6）的烯氧基、（C_2－C_6）的炔氧基、〔（C_1－C_4）的烷基〕羰基、〔（C_1－C_4）烷氧基〕羰基

或〔（C_1－C_4）烷硫基〕羰基，最终提及的九种取代基团中，其含烃基部分可带取代基或无取代基；另外也可为氧代基；

（X）$_n$代表有n个X取代基，其中X可分别各为卤素、硝基、氰基、（C_1－C_6）烷基、（C_2－C_6）烯基、（C_2－C_6）炔基、（C_1－C_6）烷氧基、（C_2－C_6）烯氧基、（C_2－C_6）炔氧基、〔（C_1－C_4）烷基〕羰基、〔（C_1－C_4）烷氧基〕羰基或〔（C_1－C_4）烷硫基〕羰基，最后提及的九种取代基团中，其含烃基部分可带取代基或无取代基，或为化学式－B^3－Y^3的基团（其中B^3及Y^3如下文所定义）；

或由两个邻近的X基团形成一个含4～6个环原子的稠合环，该环为碳环或含有O、S或N的杂环原子，其上可带一或多个取代基（选自卤素、（C_1－C_4）烷基及氧代基）或无取代基；

B^1，B^2，B^3可分别各为一个直接键或一个如下化学式的二价基团：－O－，－S（O）$_p$－，－S（O）$_p$－O－，－O－S（O）$_p$－，－CO－，－O－CO－，－CO－O－，－NR’－，－O－NR’－，－NR’－O－，－NR’－CO－或－CO－NR’－，其中p=0、1或2，而R’为氢、含1～6个碳原子的烷基、苯基、苄基、含3～6个碳原子的环烷基或含1～6个碳原子的烷酰基；

Y^1，Y^2可分别各为H或非环烃基（例如含1～20个碳原子或优选含1～10个碳原子）、或含3～8个碳原子的环烃基（宜含3～6个原子）、或含3～9个环原子及1～3个杂环原子的杂环基（杂环原子可为N、O或S），最后提及的三个基团可各带取代基或无取代基；

Y^3是一个芳香族的、饱和的或部分饱和的碳环或杂环基团，此环基可带（或不带）取代基；

m为整数，可为0～双价桥骨架上的氢原子数，宜为0，1或2，尤其是0；

n为0，1，2，3或4，宜为0，1或2。

式（I）化合物可形成盐类，方法是将一种适当的无机酸或有

机酸（如HCl、HBr、H_2SO_4、HNO_3、草酸或磺酸）与一种碱性基团（如：氨基或烷氨基）共同进行加成反应。适宜的以脱质子形式存在（如：磺酸或羧酸）的取代基能与可质子化基团（如氨基）形成内盐。也可用农业上适用的阳离子来取代适宜基团（如磺酸或羧酸）的氢以便形成盐类。这些盐类例如是金属盐、尤其是碱金属盐或碱土金属盐，特别是钠及钾盐，或铵盐或有机胺盐。

在式（Ⅰ）及随后的化学式中，其烷基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、烷氨基、烷硫基及其烃骨架上相应的不饱和和/或饱和基团均可为直链或支链。若无特别说明，较佳的基团为那些较低级的烃骨架，如含1～6个C原子者，或不饱和基团中含2～6个C原子者。烷基，以及其它类似的烷氧基、卤代烷基等中的烷基，是例如甲基、乙基、正或异丙基、正－或异－或叔－或2－丁基、戊基、己基（如：正己基、异己基及1，3－二甲基丁基）、庚基（如：正庚基、1－甲基己基及1，4－二甲基戊基）；烯基团与炔基团代表与烷基相应的可能不饱和基团；烯基，例如为烯丙基、1－甲基丙－2－烯－1－基、2－甲基丙－2－烯－1－基、丁－2－烯－1－基、丁－3－烯－1－基、1－甲基丁－3－烯－1－基及1－甲基丁－2－烯－1－基；炔基例如为炔丙基，丁－2－炔－1－基、丁－3－炔－1－基、1－甲基丁－3－炔－1－基。

（C_3－C_4）烯基型式者宜为含3或4个碳原子的烯基，其中多重键不在C－1及C－2之间，且C－1为“基”所在的位置。同理适用于（C_3－C_4）炔基。

环烷基是一个宜含3－8个碳原子的饱和碳环系，如：环丙基，环戊基或环己基。

卤素是如：氟、氯、溴、碘。卤代烷基、－烯基或－炔基是指被卤素（宜为氟、氯及/或溴，尤其是氟或氯）部分或完全是烷基、烯基、炔基，例如：单卤代烷基、全卤代烷基、CF_3、CHF_2、CH_2F、CF_3CF_2、CH_2FCHCl、CH_2CF_3、CCl_3、$CHCl_2$、CH_2CH_2Cl；卤代烷氧基则如：OCF_3、$OCHF_2$、OCH_2F、CF_3CF_2O、OCH_2CF_3及OCH_2CH_2Cl；同理适用于卤代烯基及其它有卤素取代

基的基团。

烃基团则是直链的，有支链的或环状的及饱和的或不饱和的脂肪族或芳香族烃基团，例如：烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基或芳基；此处所言的芳基系指单环、双环或多环芳香族系，如：苯基、萘基、四氢萘基、茚基、2，3－二氢化茚基、并环戊二烯基、芴基及其它同类，优选苯基；烃基团宜为内含最多可达12个碳原子的烷基、烯基或炔基，或含3，4，5，6或7个环原子的环烷基或苯基；这同样适用于烃氧基团中的烃基团。

杂环基团或环（杂环基）可为饱和的、不饱和的或杂芳香族的；其中优选在环上含单个或多个杂单元，即杂原子或环单元（包括取代的杂原子在内），杂单元宜选自N、O、S、SO、SO_2；若为脂肪族杂环基团，则宜含3～7个环原子；若为杂芳香族基团，则宜含5～6个环原子并含1、2、3个杂单元。此类杂环基团可例如为杂芳香族基团或环（杂芳基），如单环、双环或多环芳香族系，其中至少有一个环含单个或多个杂原子，例如：吡啶基、 嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、噻吩基、噻唑基、噁唑基、呋喃基、吡咯基、吡唑基及咪唑基，或为部分或完全氢 化的基团，例如：环氧乙烷基、吡咯烷基、哌啶基、哌嗪基、二氧戊环基、吗啉基、四氢呋喃基。下文提及的取代基及氧代基则可适用为取代杂环基团的取代基，氧代基也可出现在具有多种氧化态的杂环原子上（如：在N及S上）。

有取代基的基团如有取代基的烃基团（例如；有取代基的烷基、烯基、炔基、芳基、苯基及苄基）、或是有取代基的杂环基或杂芳基，可以是由其未带取代基的骨架所衍生而来的基团；其取代基可为单个或多个，宜为1、2或3个由下列选出的基团：卤素、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基、羟基、 氨基、硝基、羧基、氰基、叠氮基、烷氧羰基、烷羰基、甲酰基、氨甲酰基、单或二烷氨羰基、有取代基的氨基（如：酰氨基、单及二烷氨基）、及烷亚磺酰基、卤代烷亚磺酰基、烷基磺酰基、卤代烷基磺酰基，在环基情况下还包括烷基及卤代烷基；在“有取代基的基团”一词（如有取代基的烷基等）中的取代基除了包括上述的饱和的含烃基团外，尚包括其对应的不饱和脂肪族及

芳香族基团，如带（或不带）取代基的烯基、炔基、烯氧基、炔氧基、苯基、苯氧基之类。这些含碳原子的基团中，优选碳原子数在1～4个、特别是1或2个者。取代基优选自下列中选出：卤素（如氟及氯）、（C_1-C_4）烷基（宜为甲基或乙基）、（C_1-C_4）卤代烷基（宜为三氟甲基）、（C_1-C_4）烷氧基（宜为甲氧基或乙氧基）、（C_1-C_4）卤代烷氧基、硝基及氰基、本文中特别适宜的取代基则是甲基、甲氧基及氯。

单或双取代的氨基团，其化学稳定，系由在N上带有取代基的氨基团中选出，其取代基可自下列中选出1或2个相同或不同的基团：烷基、烷氧基、酰基及芳基；较佳者为单烷氨基、二烷氨基、酰氨基、芳基氨基、N－烷基－N－芳基氨基及N－杂环基；本文中较佳者为含1～4个碳原子的烷基团；其中芳基宜为苯基或有取代基的苯基；酰基将于下文中定义，宜为（C_1-C_4）烷酰基。同理适用于有取代基的羟氨基或肼基。

有（或无）取代基的苯基宜为苯基，其可为无取代基或带有单或多个取代基（最多达三取代的），该取代基则由下列中选出相同或不同的基团：卤素、（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）烷氧基、（C_1-C_4）卤代烷基、（C_1-C_4）卤代烷氧基及硝基，如对－、邻－、或间－甲苯基、二甲苯基团、2－、3－及4－氯苯基、2－、3－及4－三氟－及－三氯苯基、2，4－，3，5－，2，5－及2，3－二氯苯基，邻－、间－及对－甲氧基苯基。

酰基是一个有机酸残基，例如羧酸残基及由其衍生出来的酸的残基（如硫代羧酸、在N上带有取代基或无取代基的亚氨基羧酸），来自碳酸单酯的、在N上有取代基或无取代基的氨甲酸的、磺酸的、亚磺酸的、膦酸及次膦酸的残基。例如：甲酰基、烷羧基例如〔（C_1-C_4）烷基〕羧基、苯羧基、烷氧羧基、苯氧羧基、苄氧羧基、烷磺酰基、烷亚磺酰基、N－烷基－1－亚氨基烷基及其它有机酸残基。各基团可在其烷基或苯基部分带有取代基，例如，在烷基部分带有单个或多个由下列选出的基团：卤素、烷氧基、苯基及苯氧基；至于苯基部分可带的取代基则为前文的带有取代基的苯基中所提及的

取代基。

本发明同时涉及所有由式（Ⅰ）所涵盖的立体异构体及由其所组成的混合物。这类式（Ⅰ）化合物含单个或多个不对称碳原子或双键，这些在式（Ⅰ）中未特别注明。式（Ⅰ）包括了所有可由其特异的空间结构所定义的立体异构体，如：对映体、非对映体及 Z 和 E 异构体；它们可以一般方法自立体异构体的混合物中获得，或利用立体选择性的反应结合使用立体化学性纯的起始物即可制备。

基于具有较高的除草活性、较佳的选择性和/或较佳的可制备性尤其有意义的是这样的式（Ⅰ）化合物，其中：

R_1 为一个（C_1 - C_4）烷基，其为无取代基或带有一个或多个下列的取代基：卤素、（C_1 - C_4）烷氧基、（C_1 - C_4）烷硫基、（C_1 - C_4）烷磺酰基及苯基，后者可以无取代基或带有一个或多个选自卤素、（C_1 - C_4）烷基及（C_1 - C_4）卤代烷基、（C_1 - C_4）烷氧基、（C_1 - C_4）卤代烷氧基、（C_1 - C_4）烷硫基、氨基、单-及二-〔（C_1 - C_4）烷基〕氨基、（C_1 - C_4）烷酰氨基、苯甲酰氨基、硝基、氰基、〔（C_1 - C_4）烷基〕羰基、甲酰基、氨基甲酰基、单-及二-〔（C_1 - C_4）烷基〕氨基羰基及（C_1 - C_4）烷磺酰基的取代基团、及（C_3 - C_9）环烷基（可为无取代基或由单个或多个（C_1 - C_4）烷基所取代）、及杂环基（含 3 ~ 6 个环原子及 1 ~ 3 个由 N、O 及 S 中选出的杂环原子，环上可无取代基或带有单个或多个选自卤素、（C_1 - C_4）烷基及氧代基的取代基），或

（C_3 - C_7）环烷基、（C_3 - C_7）环烯基或一个杂环基（含 3 ~ 6 个环原子及 1 ~ 3 个由 N、O 及 S 中选出的杂环原子），其中环烷基或杂环基各可为无取代基或带有一个或多个选自卤素、硝基、氰基、氰硫基及具有化学式 B^1 - Y^1（B^1 及 Y^1 如下文所定义）的基团；和/或含有在成对时可形成稠合的苯环或一个稠合的或螺接环的取代基，该稠合的或螺接的环选自（C_3 - C_7）环烷基、（C_3 - C_7）环烯基及一个含 3 ~ 6 个环原子的杂环，其可为无取代基或带有单个或多个选自卤素、（C_1 - C_4）烷基、（C_1 - C_4）卤代烷基及氧代基的取代基团，或有/无取代基的苯基；

R^1宜含1～20个碳原子总数，特别是1～10个碳原子，

R^2和R^3各自可分别为氢、氨基和烷氨基或二烷氨基，以上各个的烷基部分含1～4个碳原子；一个非环的或环烃基或烃氧基，其各含1～6个碳原子；或一个杂环基、杂环氧基或杂环氨基，其各含3～6个环原子及1～3个选自N、O及S的杂环原子；上述最后提及的五种基团可为无取代基或带单个或多个选自卤素、（C_1-C_4）烷氧基、（C_1-C_4）卤代烷氧基、（C_1-C_4）烷硫基、（C_2-C_4）烯基、（C_2-C_4）炔基、（C_2-C_4）烯氧基、（C_2-C_4）炔氧基、羟基、氨基、酰氨基、单及二烷氨基、硝基、羧基、氰基、叠氮基、〔（C_1-C_4）烷氧基〕羰基、〔（C_1-C_4）烷基〕羰基、甲酰基、氨甲酰基、单及二〔（C_1-C_4）烷基〕氨基羰基、（C_1-C_4）烷亚磺酰基、（C_1-C_4）卤代烷亚磺酰基、（C_1-C_4）烷磺酰基、（C_1-C_4）卤代烷磺酰基及，在环基团情况下，还有（C_1-C_4）烷基及（C_1-C_4）卤代烷基，

或一个酰基，或

R^2和R^3以及NR^2R^3中的氮原子共同形成一个含3～6个环原子及1～2个杂环原子的杂环基，其中除了氮原子之外，其它杂环原子可选自N、O及S，并且此基团可不带取代基，或带有单个或多个下列的取代基团：卤素、（C_1-C_4）烷基和氧代基；

R^4为氢、氨基、烷氨基或二烷氨基（每个烷基均含1～6个碳原子）、非环或环烃基或烃氧基（每个基团均含1～6个原子）、或一个杂环基、杂环氧基或杂环氨基（每个基团均含3～6个环原子及1～3个由N、O及S选出的杂环原子）；上述最后提及的五种基团可为无取代基、或带有单个或多个选自下列的取代基团：卤素、（C_1-C_4）烷氧基、（C_1-C_4）卤代烷氧基、（C_1-C_4）烷硫基、（C_2-C_4）烯基、（C_2-C_4）炔基、（C_2-C_4）烯氧基、（C_2-C_4）炔氧基、羟基、氨基、酰氨基、单－及二烷氨基、硝基、羧基、氰基、叠氮基、〔（C_1-C_4）烷氧基〕羰基、〔（C_1-C_4）烷基〕羰基、甲酰基、氨甲酰基、单－及二〔（C_1-C_4）烷基〕氨基羰基、（C_1-C_4）烷亚磺酰基、（C_1-C_4）卤代烷亚磺酰基、

（C_1-C_4）烷磺酰基、（C_1-C_4）卤代烷磺酰基及在环状基团情况下，还有（C_1-C_4）烷基及（C_1-C_4）卤代烷基，

或一个酰基；

R^5为氢、硝基、氰基、氰硫基或一个化学式为

$-B^2-Y^2$的基团，其中B^2及Y^2如下文所定义；

A－Z为化学式如下的二价桥：

$-(CH_2)_a-$，　其中a为2，3或4的整数

$-W^1-(CH_2)_b-W^2-$，其中b为1或2的整数，W^1、W^2可分别各为O或S

$-CH_2CH_2CH_2-W^3-$，　其中W^3为O或S或NR

$-W^4-CH=CH-W^5-$；其中W^4、W^5可分别各为O或S

$-CH=CH-CH_2-W^6-$；W^6是化学式为S或O的基团，或$-CH_2CH_2NR-$

$-W^7-CH=N-$，W^7是NR、O或S的基团

$-W^8CH_2-N=N-$，　W^8是NR、O或S的基团

$-CH=CH-N=N-$，

$-N=CH-CH=N-$，

$-CH=CH-CH_2-$，

$-CH=CH-CH=CH-$或

$-CH=CH-NR-$，

其中NR中的R为H、甲基或乙基；

$(X')_m$代表有m个X'的取代基，其中X'可分别各为卤素、（C_1-C_6）的烷基、（C_2-C_6）的烯基、（C_2-C_6）的炔基、（C_1-C_6）的烷氧基、（C_2-C_6）的烯氧基、（C_2-C_6）的炔氧基、〔（C_1-C_4）烷基〕－羰基，、〔（C_1-C_4）烷氧基〕羰基或〔（C_1-C_4）烷硫基〕－羰基，最后提及的九种基团中，其含烃基部分可带取代基或无取代基，取代基可为卤素、（C_1-C_4）烷氧基及（C_1-C_4）烷硫基；另外也可为氧代基；

$(X)_n$代表有n个取代基X，其中X可各为卤素、硝基、氰

基、（C_1-C_6）烷基、（C_1-C_6）烷氧基、（C_1-C_4）烷羰基、（C_1-C_4）烷氧羰基或（C_1-C_4）烷硫羰基，上述提及的最后五种基团可为无取代基、或被卤素或（C_1-C_4）烷氧基取代，一种化学式为 $-B^3-Y^3$ 的基团，其中 B^3 及 Y^3 将于下文定义，或由两个邻近的 X 基团形成一个含 4 ~ 6 个环原子的稠合环，该环为碳环或含有 O、S 或 N 的杂环原子，其可无取代基或带有卤素、（C_1-C_4）烷基或氧代基；

B^1，B^2，B^3 可分别各为一个直接键或一个如下化学式的二价基团：$-O-$、$-S-$、$-CO-$、$-O-CO-$、$-CO-O-$、$-NR'-$，$-NR'-CO-$ 或 $-CO-NR'-$，其中 R' 为 H 或（C_1-C_4）烷基。

Y^1 及 Y^2 可分别各为 H 或一个含 1 ~ 6 个碳原子的非环烃基；一个含 3 ~ 6 个碳原子的环烃基；一个含 3 ~ 9 个环原子及 1 ~ 3 个杂环原子（选自 N、O 或 S）的杂环基，上述提及的最后三种基团均可无取代基或带有单个或多个下列基团：卤素、（C_1-C_4）烷氧基、（C_1-C_4）卤代烷氧基、（C_1-C_4）烷硫基、（C_2-C_4）烯基、（C_2-C_4）炔基、（C_2-C_4）烯氧基、（C_2-C_4）炔氧基、羟基、氨基、酰氨基、单及二烷氨基、硝基、羧基、氰基、叠氮基、〔（C_1-C_4）烷氧基〕羰基、〔（C_1-C_4）烷基〕羰基、甲酰基、氨甲酰基、单及二〔（C_1-C_4）烷基〕氨基羰基、（C_1-C_4）烷亚磺酰基、（C_1-C_4）卤代烷亚磺酰基、（C_1-C_4）烷磺酰基、（C_1-C_4）卤代烷磺酰基及，在环状基团的情况下，还有（C_1-C_4）烷基及（C_1-C_4）卤代烷基；

Y^3 为（C_3-C_6）环烷基，其可以无取代基或带有（C_1-C_4）烷基或（C_1-C_4）卤代烷基；或为苯基，其可以无取代基或带有下列的取代基：卤素、（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）卤代烷基及（C_1-C_4）烷氧基；

m 为 0、1 或 2，宜为 0 或 1，特别适宜为 0，

n 为 0，1，2，3 或 4，宜为 0，1 或 2。

特别有意义的是这样的本发明的式（I）化合物及其盐类，其

中：

R^1 是为（C_1 - C_4）烷基，其可以无取代基或带有单个或多个下列的取代基：卤素、（C_1 - C_4）烷氧基、（C_1 - C_4）烷硫基及苯基，后者可以无取代基或带有单个或多个下列的基团：卤素、（C_1 - C_4）烷基及（C_1 - C_4）卤代烷基、（C_1 - C_4）烷氧基、（C_1 - C_4）卤代烷氧基、（C_1 - C_4）烷硫基、硝基、氰基、〔（C_1 - C_2）烷基〕羰基、甲酰基、氨甲酰基、单及二〔（C_1 - C_2）烷基〕氨基羰基、（C_1 - C_4）烷磺酰基及（C_3 - C_7）环烷基，其可以无取代基或带有单个或多个（C_1 - C_4）烷基；

（C_3 - C_7）环烷基或含有 3 ~ 6 个环原子及 1 或 2 个由 N、O、S 中选出杂环原子的杂环基，其中环烷基或杂环基团均可以无取代基，或带有单个或多个下列的基团：卤素、硝基、氰基、氰硫基、及一个化学式为 B^1 - Y^1 的基团（B^1 及 Y^1 如下文所定义），和/或含有在成对时可形成一个螺接环的取代基，该螺接环选自（C_3 - C_7）环烷基，其可以无取代基或由单个或多个卤素、（C_1 - C_4）烷基、（C_1 - C_4）卤代烷基及氧代基所取代；

R^2 及 R^3 可各为氢、氨基、甲酰基、（C_1 - C_4）烷基、氰基（C_1 - C_4）烷基、（C_1 - C_4）烷氨基、二〔（C_1 - C_4）烷基〕氨基、卤代（C_1 - C_4）烷基、羟基（C_1 - C_4）烷基、（C_1 - C_4）烷氧基 - （C_1 - C_4）烷基、卤代（C_1 - C_4）烷氧基 - （C_1 - C_4）烷基、（C_2 - C_6）烯基、卤代（C_2 - C_6）烯基、（C_2 - C_6）炔基、卤代 - （C_2 - C_6）炔基、（C_1 - C_4）烷氨基 - （C_1 - C_4）烷基、二〔（C_1 - C_4）烷基〕 - 氨基 - （C_1 - C_4）烷基、（C_3 - C_9）环烷氨基 - （C_1 - C_4）烷基、（C_3 - C_9）环烷基、（C_3 - C_9）杂环基 - （C_1 - C_4）烷基，上述提及的最后三种基团中所带的环状基团可以无取代基或带单个或多个（较宜至多三个）的下列基团：（C_1 - C_4）烷基、卤素及氰基，或

苯基、苯氧基、苯羰基、苯氧羰基、苯羰基 - （C_1 - C_4）烷基、（C_1 - C_4）烷氧羰基 - （C_1 - C_4）烷基、（C_1 - C_4）烷氨基羰基 - （C_1 - C_4）烷基、（C_1 - C_4）烷羰基、（C_1 - C_4）烷

氧羰基、氨基羰基、（C_1－C_4）烷氨基羰基、苯氧基－（C_1－C_4）烷基、苯基（C_1－C_4）烷基、杂环基、杂环氨基、杂环氧基、杂环硫基，或是上述最后提及的17种基团之一、其在非环部分，或（优选）在环状部分带有单个或多个下列基团者：卤素、硝基、氰基、（C_1－C_4）烷基、（C_1－C_4）烷氧基、（C_1－C_4）烷硫基、（C_1－C_4）卤代烷基、（C_1－C_4）卤代烷氧基、甲酰基、（C_1－C_4）烷羰基、（C_1－C_4）烷氧羰基及（C_1－C_4）烷氧基，其中各基团中带有的杂环基含有3～9个环原子及1～3个选自N、O、S的杂环原子；或

R^2和R^3与NR^2R^3的氮原子共同组成一个含3～6个环原子及1～2个杂环原子的杂环基，其中除了既有的氮原子外，另外的杂环原子可自N、O、S中选出，并且此基团可以为无取代基，或带有单个或多个下列的基团：卤素、（C_1－C_4）烷基及氧代基，

R^4为氢、氨基、甲酰基、（C_1－C_4）烷基、氰基－（C_1－C_4）烷基、（C_1－C_4）烷氨基、二〔（C_1－C_4）烷基〕氨基、卤代（C_1－C_4）烷基、羟基（C_1－C_4）烷基、（C_1－C_4）烷氧基－（C_1－C_4）烷基、卤代（C_1－C_4）烷氧基－（C_1－C_4）烷基、（C_2－C_6）烯基、卤代（C_2－C_6）烯基、（C_2－C_6）炔基、卤代（C_2－C_6）炔基、（C_1－C_4）烷氨基－（C_1－C_4）烷基、二〔（C_1－C_4）烷基〕氨基－（C_1－C_4）烷基、（C_3－C_9）环烷氨基－（C_1－C_4）烷基、（C_3－C_9）环烷基，及含3～9个环成员的（C_3－C_9）杂环基－（C_1－C_4）烷基；最后提及的三种基团中的环状基团可以无取代基，或带有单个或多个（最高宜达三个）下列的取代基：（C_1－C_4）烷基、卤素及氰基，或苯基、苯氧基、苯羰基、苯氧羰基、苯羰基－（C_1－C_4）烷基、（C_1－C_4）烷氧羰基－（C_1－C_4）烷基、（C_1－C_4）烷氨基羰基－（C_1－C_4）烷基、（C_1－C_4）烷羰基、（C_1－C_4）烷氧羰基、氨基羰基、（C_1－C_4）烷氨基羰基、苯氧基－（C_1－C_4）烷基、苯基－（C_1－C_4）烷基、杂环基、 杂环氨基、杂环氧基、杂环硫基，或是上述最后提及的17种基团之一、其在非环部分，或优选在环状部分带有单个或多个下列

基团：卤素、硝基、氰基、（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）烷氧基、（C_1-C_4）烷硫基、（C_1-C_4）卤代烷基、（C_1-C_4）卤代烷氧基、甲酰基、（C_1-C_4）烷羰基、（C_1-C_4）烷氧羰基及（C_1-C_4）烷氧基，各基团中带有的杂环基含有3～9个环原子及1～3个选自N、O、S的杂环原子，

R^5为氢、（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）卤代烷基或（C_3-C_7）环烷基；

A－Z为一个化学式如下的二价桥：

$-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$,

-S-CH_2S-, -S-CH_2-O-, -O-CH_2-O-,

-S-CH_2CH_2S-, -S-CH_2CH_2-O-, -O-CH_2CH_2-O-,

-$CH_2CH_2CH_2$-NR-, -$CH_2CH_2CH_2$-O-, -$CH_2CH_2CH_2$-S-,

-S-CH=CH-S-, O-CH=CH-O-, -O-CH=CH-S-,

-CH=CH-CH_2-O-, -CH=CH-CH_2-S,

-CH_2CH_2NR-,

-O-CH=N-,

-S-CH=N-,

-NR-CH=N,

-CH=CH-N=N-,

-N=CH-CH=N-,

-CH=CH-CH_2-,

-CH=CH-CH=CH-　　或

-CH=CH-NR-,

其中，NR基团的R可各为氢或甲基；

$(X')_m$ 代表m个X'取代基，各个X'可分别为卤素、(C_1-C_4)烷基、(C_2-C_4)烯基、(C_2-C_4)炔基、(C_1-C_4)烷氧基、(C_2-C_4)烯氧基、(C_2-C_4)炔氧基、〔(C_1-C_4)烷基〕羰基、〔(C_1-C_4)烷氧基〕羰基或〔(C_1-C_4)烷硫基〕羰基，最后提及的九种基团的含烃基部分可以无取代基，或是带有单个或多个选自卤素的取代基，或为氧代基；

$(X)_n$ 代表n个X取代基，各个X可分别为卤素、羟基、氨基、硝基、甲酰基、羧基、氰基、氰硫基、(C_1-C_4)烷基、氰基(C_1-C_4)烷基、(C_1-C_4)烷氧基、(C_1-C_4)烷氨基、二〔(C_1-C_4)烷基〕氨基、卤代(C_1-C_4)烷基、羟基-(C_1-C_4)烷基、(C_1-C_4)烷氧基-(C_1-C_4)烷基、卤代(C_1-C_4)烷氧基-(C_1-C_4)烷基、(C_1-C_4)烷硫基、卤代(C_1-C_4)烷硫基、(C_2-C_6)烯基、卤代(C_2-C_6)烯基、(C_2-C_6)炔基、卤代(C_2-C_6)炔基、(C_1-C_4)烷氨基-(C_1-C_4)烷基、二〔(C_1-C_4)烷基〕氨基-(C_1-C_4)烷基、(C_3-C_9)环烷氨基-(C_1-C_4)烷基、(C_3-C_9)环烷基、含有3～9个环成员的杂环基(C_1-C_4)烷基；最后提及的三种基团中的环状基团可以无取代基，或是由单个或多个（最高宜达三个）选自下列的基团：(C_1-C_4)烷基、卤素及氰基取代或

苯基、苯氧基、苯羰基、苯氧羰基、苯羰基-(C_1-C_4)烷基、(C_1-C_4)烷氧羰基-(C_1-C_4)烷基、(C_1-C_4)烷氨基羰基-(C_1-C_4)烷基、(C_1-C_4)烷羰基、(C_1-C_4)烷氧羰基、氨基羰基、(C_1-C_4)烷氨基羰基、苯氧基-(C_1-C_4)烷基、苯基(C_1-C_4)烷基、杂环基、杂环氨基、杂环氧基、杂环硫基，或是上述最后提及的17种基团之一、其在非环部分，或优选在环状部分带有单个或多个下列基团：卤素、硝基、氰基、$(C_1-$

C_4）烷基、（C_1-C_4）烷氧基、（C_1-C_4）烷硫基、（C_1-C_4）卤代烷基、（C_1-C_4）卤代烷氧基、甲酰基、（C_1-C_4）烷羰基、（C_1-C_4）烷氧羰基及（C_1-C_4）烷氧基，其中各基团中带有的杂环基含有3～9个环原子及1～3个选自N、O、S的杂环原子，或

由两个邻近的X基团共同组成一个含4～6个环原子的稠合环，其可为碳环或含有由N、O、S中选出的杂环原子，并且，可以无取代基或带有单个或多个卤素、（C_1-C_4）烷基及氧代基的取代基；

B^1为一个直接键或一个化学式如下的二价基团：-O-、-S-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-NR'-、-NR'-CO-或-CO-NR'-，其中R'为H或（C_1-C_4）烷基；

Y^1为H或一个含1～4个碳原子的非环烃基，一个含3～6个碳原子的环状烃基，或一个含3～6个环原子及1～3个杂环原子（由N、O、S中选出）的杂环基；最后提及的三种基团均可无取代基，或由单个或多个下列的基团所取代：卤素、（C_1-C_4）烷氧基、（C_1-C_4）卤代烷氧基、（C_1-C_4）烷硫基、羟基、氨基、单或二烷氨基、〔（C_1-C_4）烷氧基〕羰基、〔（C_1-C_4）烷基〕羰基、甲酰基、氨甲酰基、单及二〔（C_1-C_4）烷基〕氨基羰基、（C_1-C_4）烷亚磺酰基、（C_1-C_4）卤代烷亚磺酰基、（C_1-C_4）烷磺酰基、（C_1-C_4）卤代烷磺酰基及在环状基团的情况下，还有（C_1-C_4）烷基及（C_1-C_4）卤代烷基。

此外，特别有意义的是这样的本发明的式（I）化合物及基盐，其中

R^1为（C_1-C_4）烷基、（C_1-C_4）卤代烷基、苯甲基、〔（C_3-C_6）环烷基〕-（C_1-C_2）-烷基、（C_3-C_6）环烷基或一个含3～6个环原子及1或2个由N、O中选出的杂原子的杂环基（宜选用一个氧原子作为杂环原子），此环烷基或杂环基各自可以无取代基，或带有单个或多个下列的取代基：卤素、硝基、氰基、氰硫基、一个化学式为B^1-Y^1的基团（B^1及Y^1如下文所定义），和/

或含有其成对时可形成螺接环的取代基，该螺接环 选自（C_3 - C_7）环烷基，其可以无取代基或带有单个或多个选自卤素、（C_1 - C_4）烷基、（C_1 - C_4）卤代烷基及氧代基的取代基；

R^2和R^3各自可分别为氢、氨基、甲酰基、（C_1 - C_4）烷基、（C_1 - C_4）烷氧基 - （C_1 - C_4）烷基、（C_3 - C_6）烯基、（C_3 - C_6）炔基、（C_1 - C_4）烷氨基 - （C_1 - C_4）烷基、二〔（C_1 - C_4）烷基〕氨基（C_1 - C_4）烷基或苯基、苯基 - （C_1 - C_4）烷基、苯羰基或苯氧羰基，或最后提及的四种基团一，它们在苯基部分带有最多达三个的取代基，该取代基则可选自卤素、（C_1 - C_4）烷基、（C_1 - C_4）烷氧基及（C_1 - C_4）烷氧羰基，或

R^2及R^3与N R^2R^3中的氮原子共同组成一个含3～6个环原子及1～2个杂环原子的杂环基，其中除了既有的氮原子外，另外的杂环原子可自N、O中选出，并且该基团可以无取代基，或带有单个或多个选自卤素、（C_1 - C_4）烷基及氧代基的取代基；

R^4为氢、氨基、甲酰基、（C_1 - C_4）烷基、二〔（C_1 - C_4）烷基〕氨基、（C_1 - C_4）烷氧基 - （C_1 - C_4）烷基、（C_3 - C_6）烯基、（C_3 - C_6）炔基、（C_1 - C_4）二烷氨基 - （C_1 - C_4）烷基、苯基、苯氧基 - （C_1 - C_4）烷基、苯基 - （C_1 - C_4）烷基、苯氧羰基、苯氨基羰基，或为最后提及的五种基团之一，它们在苯基部分有单至三个取代基，该取代基则可选自卤素、（C_1 - C_4）烷基、（C_1 - C_4）烷氧基及（C_1 - C_4）烷氧羰基；

R^5为氢、（C_1 - C_4）烷基、（C_1 - C_4）卤代烷基或（C_3 - C_7）环烷基；

A - Z为一个具有下列化学式的二价桥：

$-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$,

$-S-CH_2CH_2S-$, $-S-CH_2CH_2-O-$, $-O-CH_2CH_2-O-$,

$-CH_2CH_2CH_2-NR-$, $-CH_2CH_2CH_2-O-$, $-CH_2CH_2CH_2-S-$,

-S-CH=CH-S-, O-CH=CH-O-,

-CH=CH-CH_2-O-, -O-CH=CH-S,

$-CH_2CH_2NR-$,

-O-CH=N-,

-S-CH=N-,

-NR-CH=N-,

-CH=CH-N=N-,

-N=CH-CH=N-,

-CH=CH-CH_2-,

-CH=CH-CH=CH-

-CH=CH-NR,

或

其中NR中的R均为氢或甲基；

$(X')_m$代表m个X'取代基，其中X'可分别各为卤素、(C_1-C_4)烷基或(C_1-C_4)烷氧基；

$(X)_n$代表n个X取代基，其中X可分别各为卤素、羟基、(C_1-C_4)烷基或(C_1-C_4)烷氧基；

B^1为一个直接键或一个化学式如下的二价基团：-O-、-S-或-O-CO-；

Y^1为H、(C_1-C_4)烷基、(C_3-C_6)环烷基或苯基；该苯基可以无取代基、或带有单个或多个下列的基团：卤素、(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、单及二烷氨基。

优选本发明的式(I)化合物及其盐类，其中

R^1为(C_1-C_4)烷基、(C_1-C_4)卤代烷基或〔(C_3-C_6)环烷基〕甲基，优选$-CH_3$、$-CH_2F$、$-CHF_2$、$-CF_3$、$-CH_2Cl$、$-CHCl_2$、$-CCl_3$、$-CH_2Br$、$-CHBr_2$、$-CH_2CH_3$、-

CH_2CH_2F、$-CF_2CHF_2$、$-CH_2CH_2Cl$、$-CH_2CH_2Br$、$-CH(CH_3)_2$、$-CF(CH_3)_2$、$-C(CH_3)_2Cl$或环丙基甲基；

R^2和R^3分别各为氢、甲酰基或（C_1-C_4）烷基或

R^2和R^3与NR^2R^3中的氮原子形成一个含4～6个环原子及1～2个杂环原子的杂环基，其中除了既有的氮原子外，另外的杂原子可自N及O中选出；

R^4为氢或（C_1-C_4）烷基；

R^5为H、（C_1-C_4）烷基或（C_1-C_4）卤代烷基，优选H、CH_3、C_2H_5、n－或i－C_3H_7、正丁基或CF_3，特别是CH_3或C_2H_5；

A－Z为一个化学式如下的二价桥；

$-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$,

$-S-CH_2CH_2S$, $-O-CH_2CH_2-O-$,

$-CH_2CH_2CH_2-NR-$, $-CH_2CH_2CH_2-O-$, $-CH_2CH_2CH_2-S-$,

$-CH_2CH_2NR-$,

$-N=CH-O-$, $-N=CH-S-$, $-N=CH-NR$,

$-N=CH-CH=N-$,

$-CH=CH-CH_2-$,

$-CH=CH-CH=CH-$ 或

$-CH=CH-NR$,

其中NR中的R均为H或甲基，宜为H：

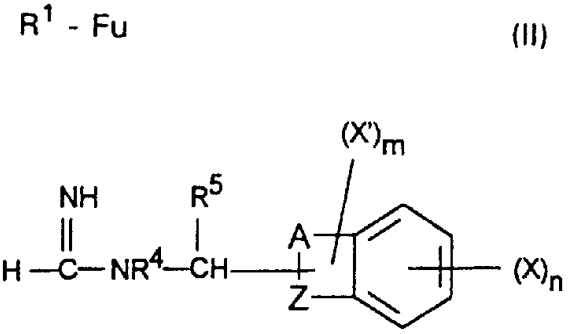
$(X')_m$代表m个X'取代基，其中X'可各自分别为卤素或（C_1-C_4）烷基；及

$(X)_n$代表n个X取代基，其中X可各自分别为卤素、羟基、（C_1-C_4）烷基或（C_1-C_4）烷氧基。

优选的本发明的式（ I ）化合物及其盐类尚包括那些具有一种或多种如上述优选化合物的特性者。

本发明同时涉及一种制备式（ I ）化合物及其盐类的方法，其中包括：

a)将式（ II ）化合物与一种式（ III ）的双胍类或它的酸加成盐进行反应

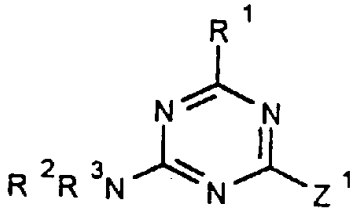


(II)

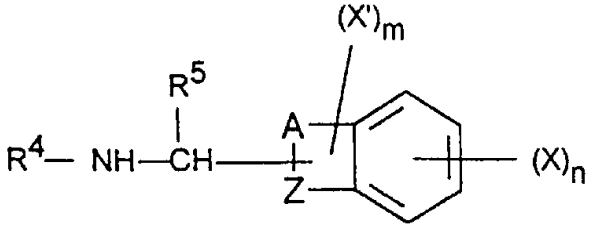
(III)

其中， Fu 为选自下列的官能基团：羧酸酯、羧酸原酸酯、羧酰氯、羧酰胺、羧酸酐及三氯甲基；或

b)将式（ IV ）化合物与一种适当的式（ V ）的胺类或其酸加成盐进行反应



(IV)



(V)

其中， Z^1 为一种可交换的基团或一种离去基，例如氯、三氯甲基、（ C_1 - C_4 ）烷磺酰基及无取代基的、或有取代基的苯基 -（ C_1

－ C_4）烷磺酰基或（ C_1 － C_4）烷苯基－磺酰基；式（II）、（III）、（IV）及（V）中的 R^1、R^2、R^3、R^4、R^5 及 A、X'、X、m 及 n 则如同式（I）的定义。

式（II）及式（III）化合物的反应宜在碱性催化剂下于一种惰性有机溶剂（如四氢呋喃、二噁烷、乙腈、二甲基甲酰胺（DMF）、甲醇、乙醇）中进行，其温度应介于－10℃及溶剂的沸点之间，宜在 20℃～60℃；若是使用式（III）的酸加成盐，则藉助于一种碱将其在原位释出。适用的碱或碱性催化剂有碱金属氢氧化物、碱金属氢化物、碱金属碳酸盐、碱金属烷氧基化物、碱土金属氢氧化物、碱土金属氢化物、碱土金属碳酸盐或有机碱类，如三乙胺或 1，8－二氮杂二环〔5.4.0〕十一碳－7－烯（DBU）。至于所使用的碱，其使用量可为式（III）化合物的 0.1～3 摩尔当量之间。例如：式（II）化合物的使用量可与式（III）化合物等摩尔到 2 摩尔当量过量。原则上这些制备方法可参考过去的文献（见：综合杂环化学（Comprehensive Heterocyclic Chemistry），A.R. Katritzky, C.W. Rees, Pergamon Press, Oxford, New York, 1984，第 3 卷；2B 部分；ISBN 0-08-030703-5,290 页）。

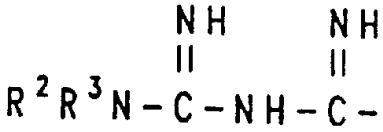
式（IV）及式（V）化合物的反应宜在碱性催化剂下于一种惰性有机溶剂（如：四氢呋喃、二噁烷、乙腈、二甲基甲酰胺、甲醇及乙醇）中进行，其温度应介于－10℃及溶剂（或混合溶剂）的沸点之间；优选在 20℃至 60℃；若是使用式（V）化合物的酸加成盐，则也可另外藉助于一种碱将其在原位释出。适用的碱或碱性催化剂有：碱金属氢氧化物、碱金属氢化物、碱金属碳酸盐、碱金属烷氧基化物、碱土金属氢氧化物、碱土金属氢化物、碱土金属碳酸盐或有机碱类，如三乙胺或 1，8－二氮杂二环〔5.4.0〕十一碳－7－烯（DBU）。对于所使用的碱，其使用量可为式（IV）化合物的 1～3 摩尔当量之间。例如：式（IV）化合物的使用量可从与式（V）化合物等摩尔量到过量 2 摩尔当量的数量。原则上这些制备方法可参考过去的文献（见综合杂环化学（Comprehensive Heterocyclic Chemistry），A.R. Katritzky, C.W. Rees, Pergamon Press, Oxford,

New York, 1984,第 3 卷; 2B 部分; ISBN 0-08-030703,482 页）。

式（II）、（III）、（IV）和（V）反应起始物有的可自市场购得，有的可参考文献的方法或类似的方法予以制备。例如下列的方法可用以制备这些化合物。

式（IV）化合物或其前体可依下法制备：

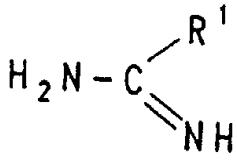
1. 将式（II）化合物与式（VI）脒基硫脲衍生物进行反应



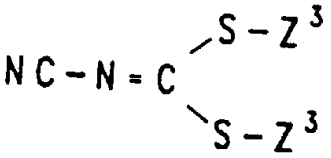
（VI）

其中，Z^2 为（C_1 - C_4）烷基或苯基 -（C_1 - C_4）烷基，而 R^2 和 R^3 则如式（I）所定义，得到其中 Z^1 = - SZ^2 的式（IV）的化合物。

2. 将一种式（VII）的脒或其酸加成盐，与一种式（VIII）的 N - 氰基二硫代亚氨基碳酸酯进行反应，



（VII）



（VIII）

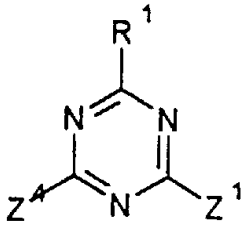
其中，式（VII）中的 R^1 如式（I）所定义；而式（VIII）中的 Z^3 则为（C_1 - C_4）烷基或苯基（C_1 - C_4）烷基，得到其中 Z^1 = - S - Z^3 的式（IV）的化合物。

3. 将一种碱金属二氰胺与一种式（II）的羧酸衍生物进行反应，得到其中 Z^1 = NH_2 的式（IV）的化合物。

4. 将三氯乙腈与式（IX）的腈类进行反应

R^1 - CN （IX）

其中 R^1 如式（I）所定义；先生成式（X）的化合物



(X)

其中 Z^1 和 Z^4 均为 CCl_3，其随后与化学式为 HNR^2R^3（R^2 和 R^3 如式（I）中所定义）的化合物进行反应而生成式（IV）的化合物，其中 $Z^1 = CCl_3$。

式（II）的羧酸衍生物与式（VI）的脒基硫脲衍生物的反应宜在碱催化剂下、于一种有机溶剂中（如：丙酮、四氢呋喃、二噁烷、乙腈、二甲基甲酰胺、甲醇或乙醇）进行，其温度应介于－10℃至溶剂的沸点之间，宜在0℃～20℃。不过，反应也可在水中、在含有一种或多种上述有机溶剂的混合溶剂水溶液中进行。若使用（VI）的酸加成盐，则可用碱使其在原位释出。适用的碱或碱性催化剂有碱金属氢氧化物、碱金属氢化物、碱金属碳酸盐、碱金属烷氧基化物、碱土金属氢氧化物、碱土金属氢化物、碱土金属碳酸盐或有机碱类、如三乙胺或1，8－二氮杂二环〔5.4.0〕十一碳－7－烯（DBU）。至于碱的使用量，则可为式（VI）化合物的1～3摩尔当量之间。例如，式（II）及式（VI）的化合物可以等摩尔量或式（II）化合物过量2摩尔当量使用。其制备方法可参考 H. Eilingsfeld, H.Scheuermann, 化学通讯（Chem. Ber.）；1967, 100,1874。

式（VII）的脒类与式（VIII）的N－氰基二硫代亚氨基碳酸酯的反应宜在碱催化剂下、于惰性有机溶剂中（如：乙腈、DMF、二甲基乙酰胺（DMA）、N－甲基吡咯烷酮（NMP）、甲醇及乙醇）进行，其温度应介于－10℃至溶剂的沸点之间，宜在20℃～80℃。若使用式（VII）的酸加成盐，可视情况需要用碱使其在原位释出。适用的碱或碱性催化剂有碱金属氢氧化物、碱金属氢化物、碱金属碳酸盐、碱金属烷氧基化物、碱土金属氢氧化物、碱土金属氢化物、碱土金属碳酸盐或有机碱类，如三乙胺或1，8－二氮杂二环

〔5.4.0〕十一碳－7－烯（DBU）。至于碱的使用量，则可为式（VIII）化合物的1～3摩尔当量之间。例如，式（VII）及式（VIII）化合物可以等摩尔量使用或以式（II）化合物过量2摩尔当量使用。其制备方法可参考已知文献（见T.A. Riley, W.J.Henney, N.K. Dalley, B.E.Wilson, R.K. Robins; 杂环化学杂志（J. Heterocyclic Chem.），1986,23(6), 1706-1714）。

其中Z^1＝氯的式（X）中间产物可由将碱金属二氰胺与羧酸衍生物（式（II））进行反应而制备，其中Fu宜为羧酰氯或羧酰胺官能基团。例如，反应物系与酸催化剂于一种惰性溶剂中（如甲苯、氯苯或氯代烃）反应，其温度可介于－10℃及溶剂的沸点之间，宜在20℃～80℃；中间产物生成后可被适当的氯化剂（如三氯氧化磷）在原位所氯化。适用的酸为氢卤酸如HCl，或为路易斯酸，如$AlCl_3$或BF_3（见US－A－5095113，DuPont）。

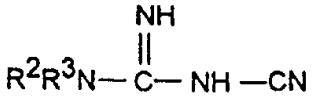
其中Z^1，Z^4＝三卤甲基的中间产物式（X）可由相应的三卤乙腈与腈（式（IX））反应而制备。反应物系于一种惰性有机溶剂中（如：甲苯、氯苯、氯代烃）在酸催化剂催化下反应，温度可介于－40℃及溶剂的沸点之间，宜在－10℃～30℃。适用的酸例如为氢卤酸（如HCl）或路易斯酸（如$AlCl_3$或BF_3），（参见EP－A－130939，Ciba Geigy。）

其中Z^1＝（C_1－C_4）烷巯基或未取代的苯基－（C_1－C_4）烷巯基的中间产物式（IV）可于一种惰性有机溶剂中（如：甲苯、氯苯、氯代烃或其他），于－40℃到溶剂的沸点之间的温度下（宜在20℃～80℃）与适用的氯化剂反应（如：元素氯或三氯氧化磷），以便制得一种其中Z^1＝C1、更具反应性的式（IV）的氯三嗪类（见J.K.Chakrabarti. D.E. Tupper; 四面体（Tetrahedron）1975, 31(16), 1879-1882）。

其中Z^1＝（C_1－C_4）烷巯基或未取代的或有取代基的苯基－（C_1－C_4）烷巯基或（C_1－C_4）烷基－苯硫基的中间产物式（IV），可在适当的溶剂中（如氯代烃、醋酸、水、醇类、丙酮或其混合物）、于0℃～溶剂的沸点的温度下（宜在20℃～80℃）使

用合适的氧化剂（如：间氯过苯甲酸、过氧化氢或过氧单硫酸钾）进行氧化反应（见 T.A. Riley, W.J. Henney, N.K. Dalley, B.E. Wilson, R.K.Robins; 杂环化学杂志（J. Heterocyclic Chem.）; 1986,23(6), 1706 - 1714。

式（III）的双胍类可以通过将式（XI）的氰基胍与上述的式（V）胺类

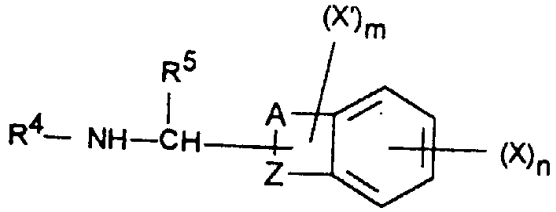


(XI)

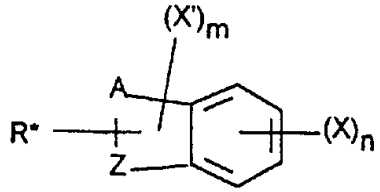
（宜为氢卤化物或其它的酸加成盐形式）反应而制得；其中式（XI）中 R^2 及 R^3 如式（I）中所定义；此胺类也可在以方法（b）制备化合物（I）时使用。

化合物（III）及（V）的反应一般如下进行，其中在惰性有机溶剂中（宜为高沸点者）、在 50 ℃到溶剂的沸点的温度下（特别是在 60 - 150 ℃），将化合物（III）和式（V）胺的盐酸盐进行反应。适用的溶剂可为前述提及的有机溶剂如：THF 或二氯苯。

用来制备式（V）中间体的方法系将式（XII）化合物（其中 A、X、X'、Z、m 和 n 如式（V）所定义）



(V)



(XII)

（1）与氨或胺类 $R^4 - NH_2$ 反应，其中 R* 为化学式 $R^5\text{-}CH(L)-$

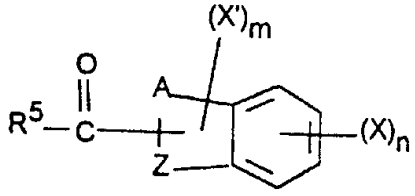
的基团，其中 L 为一种离去基，如卤素（例如：氯、溴和碘）或甲磺酰基；

（2）在氢源，例如还原剂如阮内镍存在的情况下用氨进行还原性的胺化，并且，当 R^4 是除了氢以外的取代基时，产物则进行适宜的衍生化；其中，式（XII）的 R*为化学式 R^5-CO- 基团。

（3）在催化剂存在的情况下以氢还原，其中 R*为化学式 $R^5-C(=NOH)-$ 的基团；并且，当 R^4 是除了氢以外的取代基时，生成物（V）则进行适宜的衍生化；

在上述的三种不同制备方法中，R^5 均如式（V）所定义。

例如，适于制备式（V）中间体及其酸加成盐的方法中，式（XIII）酮类



(XIII)

可依方法（2）中直接进行还原性胺化作用，或先在标准条件下（即在碱存在下的醇类水溶液中）与盐酸羟胺反应以形成肟，再依方法（3）中所言进行还原，以形成式（V）化合物，其 $R^4=H$。生成物可视需要进行衍生化以形成其它 $R^4=H$ 的化合物。

方法（1）至（3）的反应原则上是已知的，在 EP－0492615 的实施例中则以类似的方法制备苯氧烷胺。其中的反应条件一般可在由化合物（XIII）制备化合物（V）时应用。有关式（XIII）酮类的资料则出自 JACS，97，347（1975）；法国化学学会会志（Bull.Soc. Chim.Fr.）1973 (Pt.2), 1285;意大利化学杂志（Gazz. Chim. Ital.）107, 271(1977);杂环（Heterocycles）26,645 (1987), 或可依文献中类似的方法制备。

可适用于制备式（Ⅰ）化合物的酸加成盐的酸计有：氢卤酸，如盐酸或氢溴酸、磷酸、硝酸、硫酸、单或二羧酸及羟基羧酸（如：醋酸、马来酸、琥珀酸、富马酸、酒石酸、柠檬酸、水杨酸、山梨酸或乳酸）、磺酸类（如：对甲苯磺酸或1，5－萘二磺酸）。式（Ⅰ）的酸加成化合物可依一般盐形成法制备，即将式（Ⅰ）化合物溶于一种适当的有机溶剂中（如：甲醇、丙酮、二氯甲烷或石油醚），在温度0～100℃之间加入酸，再以一般的方法予以分离，如：过滤，并以惰性有机溶剂冲洗加以纯化。

式（Ⅰ）化合物的碱加成盐宜在0～100℃之间的温度下于惰性溶剂中制备，如：水、甲醇或丙酮。可适用于制备本发明的盐类的碱有如：碱金属碳酸盐（如：碳酸钾）、碱金属氢氧化物及碱土金属氢氧化物（如：NaOH或KOH）、碱金属氢化物及碱土金属氢化物（如NaH）、碱金属烷氧基化物及碱土金属烷氧基化物（如：甲醇钠、叔－丁醇钾）、或氨或乙醇胺。

前述不同制法中所言“惰性溶剂”意指那些在当时所讨论的反应条件下为惰性者，并非指需在任何反应条件下为惰性。

本文中所言的本发明的式（Ⅰ）化合物及其盐类（此后在文中将以“本发明的式（Ⅰ）化合物”一词统称）对于防治许多经济上重要的有害单子叶及双子叶植物具有优异的除草活性。对于难以控制的多年生杂草（其自根茎、地下茎或其它多年生器官萌发），也可通过该活性物质很好地控制。这些物质无论是播种前、苗前或苗后使用都同样有效。

文中例举了一些本发明化合物可防治的单子叶或双子叶植物系，但并非旨在限制于这些种类上。

这些活性化合物能有效地作用在：单子叶品种，如：燕麦属、毒麦属、看麦娘属、蒭草属、稗属、马唐属、狗尾草属；一年生品种，如莎草属；多年生品种，如：冰草属、狗牙根属、白茅属及蜀黍属；及多年生莎草属品种。

在双子叶的杂草种类中，在除草剂作用范围内的种类包括：猪殃殃属、堇菜属、婆婆纳属、野芝麻属、繁缕属、苋属、芥属、牵

牛属、母菊属、苘麻属、黄花稔属等一年生杂草；以及旋花属、蓟属、酸模属及蒿属等多年生杂草。

本发明的活性化合物亦能在特殊的稻米生长条件下有效地控制杂草生长、此类杂草种类包括：慈姑属、泽泻属、荸荠属、莞草属及莎草属。

若本发明的化合物在杂草萌芽前即施用于土壤的表面，则杂草幼苗无法出土；或者杂草能生长到子叶期，接着生长停止，三或四周后完全死亡。

若化合物在苗后方法中施用于植物的绿色部分，则作物的生长在短期内会急剧停止，并且杂草停留在施用时的生长阶段或一段时间后杂草会完全死亡。因此上述方法能及早地以持续的方式的将有害于作物的杂草清除。

虽然本发明的化合物具备优异的除草活性，能对抗单子叶及双子叶的杂草；但不损及重要的经济作物（例如：小麦、大麦、黑麦、稻米、玉米、甜菜、棉花及大豆）或对其仅有很小伤害，所以本化合物非常适合用于农作物中以选择性控制杂草的生长。

此外本发明的化合物亦具备优异的性能以调节作物的生长。调节的方法是作用到植物的代谢过程，因此能控制植物的组成物及便于收获，例如：引发植物干燥及阻碍植物生长。此外本发明的化合物亦能在不损及作物的生长下，对植物不必要的生长作一般性的调控和抑制。上述抑制植物生长的功能，对于许多单子叶或双子叶的作物非常重要，因为由此可以降低（甚至完全避免）庄稼的倒伏。

本发明的化合物习惯上制备成可湿性的粉剂、乳化浓缩物、喷雾溶液、喷粉剂或颗粒，因此本发明也涉及含有式（I）化合物的除草及生长调节组合物。

式（I）化合物可以各种方式配制，视其的生物及/或化学物理参数而定。可能适用配方的例子包括：可湿性的粉剂（WP）、水溶性的粉剂（SP）、水溶性的浓缩物、乳化浓缩物（EC）、乳剂（EW）（例如水包油的及油包水乳剂）、喷雾溶液、悬浮浓缩物（SC）、油质或水质分散剂、混油溶液、胶囊悬浮液（CS）、喷

粉剂（DP）、浸种产品、播散及土壤施用颗粒、微颗粒、喷雾颗粒、包覆颗粒、吸附颗粒形式的颗粒剂、可湿性颗粒（WG）、水溶性颗粒、ULV配方，微胶囊及蜡。

上述各种配方原则上都是已知的，例如描述于：Winnacker-Kuechler,化学工艺，第七册，第4版，1986（“Chemische Technologie”〔Chemical Technology〕, Volume 7,C. Hauser Verlag Munich, 4th Edition 1986），Wade van Valkenburg, 农药配制（“Pesticide Formulations”）,Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens,喷雾干燥手册，第3版，1979（“Spray Drying Handbook”,3rd Edition 1979, G. Goodwin Ltd. London）。

配方中的辅助成份，例如：惰性物质、表面活性剂、溶剂及添加物同样是已知的。例如描述于：Watkins, 杀虫剂手册，粉尘、稀释剂和载体，第二版（“Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers”, 2nd Edition Darland Bools), Caldwell N.J., H.v.Olphen, 粘土胶体化学入门，第二版（“Introduction to Clay Colloid Chemistry”;2nd Edition, J.Wiley & Sons, N.Y.); C.Marsden, 溶剂指南，第二版（“Solvents Guide”;2nd Edition, Interscience, N. Y.1963）; McCutcheon's 洗涤剂和乳化剂年鉴（“Detergents and Emulsifiers Annual”,MC Publ,Corp., Ridgewood N.J.）; Sisley and Wood,表面活性剂百科全书（“Encyclopedia of Surface Active Agents”,Chem. Publ. Co. Inc., N.Y.1964）; Schoenfeldt,界面活性环氧乙烷加成物（“Grenzflaechenaktive Aethylenoxidaddukte”〔Surface-Active Ethylene Oxide Adducts〕,Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976）;Winnacker-Kuechler,化学工艺，第7册，第4版，1986（“Chemische Technologie”〔Chemical Technology〕,Volume 7, C. Hauser Verlag Munich, 4th Edition 1986）。

根据上述配方，也可制备与其他种类的杀虫活性化合物（例如：杀虫剂、杀螨剂、除草剂、杀真菌剂等）、安全剂、肥料及/生长调节剂的混合物（例如：预拌或桶装形式）。

可湿性的粉末可以均匀分散在水中，除了活性成分、稀释剂或惰性物质之外亦含离子及/或非离子表面活性剂（湿润剂、分散剂），例如：聚氧乙烯化烷基酚、聚氧乙烯化脂肪醇、聚氧乙烯化脂肪胺、脂肪醇聚乙二醇醚硫酸酯、烷磺酸盐、烷基苯磺酸盐、木素磺酸钠、2，2’－二萘基甲基－6，6’－二磺酸钠、二丁基萘磺酸钠，或其他的油基甲基牛磺酸钠。制备可湿性粉末时，除草活性成分要事先磨细，同时或然后和配方中的辅助配方混合。常用的研磨工具包括：锤磨机、吹气式研磨机。喷气式研磨机等。

制备乳化浓缩物时，要将活性成分溶于有机溶剂，例如丁醇、环已酮、二甲基甲酰胺、二甲苯、或其他高沸点的芳香族或烃类溶剂或溶剂混合物，同时添加一种或多种离子和/或非离子表面活性剂（乳化剂）。上述乳化剂包括：烷基芳基磺酸钙（例如：十二烷基苯磺酸钙），或非离子性的乳化剂（例如：脂肪酸聚乙二醇酯、烷基芳基聚乙二醇醚、脂肪醇聚乙二醇醚、丙烯氧化物/乙烯氧化物缩合物、烷基聚醚、脱水山梨醇酯〔例如：脱水山梨醇脂肪酸酯〕或聚氧乙烯脱水山梨醇酯〔例如：聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯〕）。

制备喷粉剂时，将活性化合物和固体物质一起研磨。固体物质包括：滑石、天然粘土（高岭土）、皂土和叶腊石或硅藻土。

悬浮性浓缩物可以是水性或油性。其制备法是用商用的珠磨在上述表面活性剂存在下（或不存在下）湿研磨而成。

乳剂（例如水包油乳剂）的制备范例如下：使用搅拌器、胶体磨及/或静态混合机在上述的表面活性剂存在下（或不存在下），于含水的有机溶剂中制备。

颗粒的制备法是将活性化合物喷洒至具吸附性的惰性颗粒上，或将浓缩的活性化合物利用粘结剂（例如：聚乙烯醇、聚丙烯酸钠或矿物油）结合到载体（例如：沙、高岭土或惰性颗粒物质）表面。活性化合物的颗粒也可用传统的制备肥料颗粒的方法制备。如有必要的话，也可和肥料相混合。

可湿性颗粒惯用的制备法包括：喷雾干燥法、流化床粒化法、圆盘粒化法、高速混合器混合法及不含固体惰性物质的挤压法。制备

圆盘、流化床、挤压及喷雾颗粒的方法详见于喷雾干燥手册，第 3 版，1979（“Spray-Drying Handbook” 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London）;J.E. Browning,:“聚集”，化学工程，1967，147 页等（“Agglomeration”, Chemical and Engineering 1967, pages 147ff）；佩雷化学工程师手册，第 5 版，8 - 57 页“（Perry's Chemical Engineer's Handbook”,5th Ed., McGraw-Hill New York 1973,p.8-57）。

作物保护产品进一步的详细的配方详见于 G.C. Klingman, 杂草控制科学，81 - 96 页（“Weed Control as a Science”, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961 pages 81-96） and J.D. Freyer, S.A.Evans, 杂草控制手册，第 5 版，1968，101 - 103 页（“Weed Control Handbook”,5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, pages 101-103）。

农业用配制剂，其中式（1）活性化合物含量的重量百分比一般为 0.1 ~ 99 %，尤其 0.1 ~ 95 %。可湿性粉末中活性化合物浓度约 10 ~ 90 %，其余的成分由常用的配方成分组成。乳化浓缩物中活性化合物浓度约从 1 至 90 %，以 5 至 80 %较佳。粉末配方中内含 1 到 30 %的活性化合物，通常是 5 至 20 %。喷雾溶液中含 0.05 至 80 %的活性化合物，其中以 2 至 50 %较佳。可湿性颗粒中活性化合物的含量部分取决于其为液体或固体形式，使用的粒化辅助物、填料及其他因素。可湿性颗粒中活性化合物的含量约 1 至 95 %，以 10 至 80 %间较佳。

此外上述的活性化合物的常用配方中也可含有粘附剂、润湿剂、分散剂、乳化剂、渗透剂、防腐剂、抗冻剂、溶剂、填充物、载体、着色剂、防沫剂、挥发抑制剂及酸碱度及粘度调节剂。

混合配方或桶装配方中能和本发明的活性化合物混合的成分揭示于杂草研究（Weed Research）26，441 - 445（1986），或农药手册，第 10 版，英国作物保护委员会及皇家化学学会（“The Pesticide Manual”,10th edition, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry,1994）,及其所提的参考的

文献。作为可与式（I）化合物混合的除草剂，可提及的例如有下述活性物质（学名（依 ISO 命名法）或俗名或常用编号）：氯醛；酸氟吩；阿克尼吩；AKH 7088，即〔〔〔1－〔5－〔2－氯－4－（三氟甲基）苯氧基〕－2－硝基苯基〕－2－（甲氧基亚乙基）氨基〕氧基〕－醋酸（及其甲基酯）；甲草胺；亚洛汀；亚美春；胺硫酮；杀草强；AMS，即氨基硫酸铵；安立落；亚速来；莠去津；叠氮 硫酮（DPX－A8947）；安日品；燕麦灵；BAS516H，即 5－氟－2－苯基－4H－3，1－苯并噁嗪－4－酮；苯耐林；苯氟林；苯弗瑞；苯硫酮－甲基；苯速来；苯泰酮；本捉耐；苯捉弗；苯丙基－乙基；苯噻酮；拜来磷；拜吩氧澳西；溴丁太；溴酚肟；溴氧耐；溴又酮；表米耐；步西农；丁草胺；丁米飞；丁南可；丁赛唑；丁唑啉；丁赖特卡吩唑（CH－900）；卡本麦；卡本酮（ICI－A0051）；CDAA，即 2－氯－N，N－二－2－丙烯基乙酰胺；CEDC，即二乙基二硫代氨基甲酸 2－氯烯丙酯；氯甲氧吩；豆科威；科亚落－丁基，科麦苏隆（ICI－A0051）；科伯隆；科步汎；科芬耐；科弗瑞－甲基；科瑞日隆；科木隆－乙基；草枯醚；绿麦隆；科斯隆；氯苯胺灵；科硫隆；氯噻二甲基；氯噻酰胺；新麦林；新硫隆；克索定；科定耐（及其衍生酯）（e.g. 科定弗－丙炔）；科麦日隆；科美伯；科伯定；科拍立定；居米罗隆（JC 940）；氯噻；塞科内；环硫本隆（AC 104）；环氧定目；环飞隆；环卤弗（及其衍生酯）（例如：丁酯），DEH－112）；塞泊快；塞普嗪；西普唑；代马隆；2，4－DB；达拉蓬；德斯答番；德斯春；达艾雷；达卡巴；达科本耐；达科普；达科汎（及其酯类），例如禾草灵－甲基，达乙斯；达汎殊隆；达吩日快；达弗尼肯；菌核净；达美科；达美斯春；达美胺（SAN－582H）；达美斯酮，科美酮，达美西平；达美斯弗酮，达尼春胺；达尼基；达若德；达汎胺；达伯比春；敌草快；达硫吡；敌草隆；DNOC；亦嗪－乙基；EL 77，即 5－氯基－1－（1，1－二甲基乙基）－N－甲基－1H－吡唑－4－羧酰胺；引多松；EPTC；艾西卡步；亦斯弗伦；亦斯美弗－甲基；亦斯达目；亦斯金；亦斯美赛；F5231，即 N－〔2－氯－4－氟

－5－〔4－（3－氟丙基）－4，5－二氢－5－氧代－1H－四唑－1－基〕苯基〕乙磺酰胺；乙氧吩（及其酯类）（例如：乙酯），HN－252）也妥日（HW52）；非诺普；非诺善，非诺善普及非诺善普－P（及其酯类），例如：非诺善普－P－乙基及非诺善普－乙基；非诺丁；非努隆；凡安普－甲基；凡日硫酮；弗氮凡及氟氮凡－P及其酯类，例如：弗氮凡－丁基及弗氮凡－P－丁基；弗科林；弗美斯安；弗美脱隆；弗马科瑞及其酯类（例如：戊酯，S－23031）；弗米奥辛（S－弗美普因；弗普善（KNW－739）；弗罗定吩；弗罗可吩－乙基；弗普派西（UBIC－4243）；弗瑞东；弗罗科东；弗罗派；弗塔莫；弗麦沙吩；弗沙胺；飞罗吩；哥奉西耐；哥凤赛；哈赛吩；哈硫隆及其酯类（如甲酯，NC－319）；哈斯凡及其酯类；哈斯凡－P（＝R－哈斯凡）及其酯类；已嗪酮；亚胺吖噻苯甲基－甲基；亚胺吖吡咯；亚胺吖醌及其盐，如：铵盐；亚胺吖噻甲基吡咯；亚胺吖噻吡咯；亚胺偶氮硫酮艾欧尼异脲；异丙林；异普土酮；异又隆；异草本；异草匹凡；卡步拉；乳酸吩；南耐西；李努酮；MCPA；MCPB；麦可普；麦分谢；麦弗底；美它米；美它西科；美本隆；美善木；甲唑；甲氧苯；甲基达隆；美它本隆；美索本隆；美托木隆；美托拉科；托速来（XRD 511）；美托速隆；美春普津；美硫弗隆－甲基；MH；毛利耐；蒙拉力；单酰胺碳酸盐二氢硫酸盐；单利隆；蒙努隆；MT 128，即6－氯－N－（3－氯－2－丙烯基）－5－甲基－N－苯基－3－哒嗪胺；MT 5950；即N－〔3－氯－4－（1－甲基乙基）苯基〕－2－甲基戊酰胺；拿普安利；拿普酰胺；拿普酰胺；拿普它来；NC 310，即4－（2，4－二氯苯甲酰基）－1－甲基－5－苯甲基氧基吡唑；拿柏隆；尼可硫隆；尼泊科分；耐春林；耐春分；耐弗分；诺弗拉；奥本卡；欧日林；奥斯及（RP－020630）；奥斯日隆；奥弗分；帕拉决；本步力；本定美林；帕弗东；本尼斯凡；本美定凡；匹科南；派柏拉弗；匹瑞丁卡；匹瑞芬拿－丁基；普林提科；普林密硫隆－甲基；普氟叠氮；普尔双胺；普弗拉林；普林叠氮－乙基；普米通；普米春；普泊科；普泊尼；普泊瓜日及其酯类；普泊叠氮；普汎；普匹索科；普派

酰胺；普索林；普索卡；普索扶隆（CGA－152005）；普莱耐科；普莱日林；普拉日；普莱日索隆－乙基；普莱日凡；匹瑞代；匹瑞丝贝（KIH－2031）；派索发及其酯类（如：丙炔酯）；昆科瑞；昆漠瑞；昆诺凡及其酯衍生物，昆日拉逢及昆日抗逢－P及其酯衍生物，例如昆日拉逢－乙基；昆日拉逢－P－太弗及－乙基；南瑞都隆；瑞索夫隆（DPX－E9636）；S275，即2－〔4－氯－2－氟－5－（2－丙炔氧基）苯基〕－4，5，6，7－四氢－2H－吲唑；西贝美通；西松定；西都隆西马叠氮；西马春；SN 106279，即2－〔〔7－氯－4－（三氟甲基）苯氧基〕－2－萘基〕氧基〕－丙酸及其甲基酯；索可春，索芬春荣（FMC－97285，F－6285）；索发如荣；索夫美荣－甲基；索夫赛（ICI－A0224）；TCA；它步泰（GCP－5544）；它步西荣；特巴西；特不卡；特不科；特不美通；特不西津；特不春；TFH 450，即N，N－二乙基－3－〔（2－乙基－6－甲基苯基）磺酰基〕－1H－1，2，4－三唑－1－羧酰胺；西尼科（NSK－850）；赛夫荣；赛左匹（Mon-13200）；赛代亚民（SN－24085）；赛分索荣－甲基；西本卡；提卡巴日；春可西定；三－欧力；春索夫荣；春雅夫酰胺；春本努荣－甲基；春科匹尔；春丁汎；春泰津；春夫拉林；春夫速荣及酯类（例如：甲酯，DPX－66037）；三美吐荣；西东答；温诺利；WL 110547，即5－苯氧基－1－〔3－（三氟甲基）苯基〕－1H－四唑；

UBH－509；D－489；LS 82－556；KPP－300；NC－324；NC－330；KH－218；DPX－N8189；SC－0774；DOWCO－535；DK－8910；V－53482；PP－600；MBH－001；KIH－9201；ET－751；KIH－6127及KIH－2023。

使用时，这些商用配方通常要事先稀释。例如用水稀释可湿性粉剂、乳化浓缩物、分散剂及可湿性颗粒。至于粉末、固体颗粒、播撒颗粒及喷雾溶液在使用前通常不须用其他惰性物质作进一步的稀释。

式（I）化合物的施用量因外在条件而异，例如：温度、湿度

及除草剂的特性。其中变异颇大，有效成分大约在每公倾 0.001 和 10kg 之间或更多，较佳范围是每公倾 0.005 和 5 公斤之间。

A. 化学实施例

实施例 A1

2－氨基－4－（1－氟－1－甲基乙基）－6－〔1－（二氢化茚－2－基）－1－乙基氨基〕－1，3，5－三嗪（参阅表 2，实例 2.17）

将由 1.2g（0.05 摩尔）的钠和 100ml 的甲醇制得的甲醇盐溶液加入 7g（0.025 摩尔）的 1－双脲基－1－（二氢化茚－2－基）乙烷盐酸盐（溶于 50ml 的甲醇）和 7g 的细分子筛 3Å 中。接着加入 6g（0.045 摩尔）的 1－氟异丁酸乙基酯，在 25℃下混合搅拌 2 小时，再于 65℃下反应 4 小时 。过滤反应混合物，浓缩滤液后将残余物质溶于乙酸乙酯。乙酯乙酯混合液用水洗涤后分离有机层，并且用硫酸钠脱水。过滤去除干燥剂后真空去除溶剂。经柱色谱纯化（用乙酸乙酯冲洗）后得到大约 4.8g（理论值的 61％）的 2－氨基－4－（1－氟－1－甲基乙基）－6－〔1－（二氢化茚－2－基）－1－乙基氨基〕－1，3，5－三嗪。

实施例 A2

2－氨基－4－异丙基－6－〔1－（1－甲基苯并咪唑－2－基）－1－乙基氨基〕－1，3，5－三嗪（参阅表 16，实例 16.3）

2.6g（0.015 摩尔）的 2－氨基－4－氯－6－异丙基－1，3，5－三嗪和 4.2g（0.03 摩尔）的碳酸钾置于 50ml 的乙腈中。加入 3.8g（0.015 摩尔）的 1－甲基苯并咪唑氢溴化物后混合物回流 3 小时。抽气过滤去除固体成分，滤液于旋转挥发器中蒸发。残余物经柱色谱（用乙酸乙酯冲洗）纯化后得到 4.1g（理论值的 88％）的 2－氨基－4－异丙基－6－〔1－（1－甲基苯并咪唑－2－基）－1－乙基氨基〕－1，3，5－三嗪。

表 1 及 17 叙述的化合物的制备方法和上述实施例 A1 和 A2 中的化合物相同或近似。其中简写说明如下：

Nr.＝实施例号码

Phy. Daten = 化合物的物理特性

Me = 甲基

OMe=甲氧基

Et = 乙基

Pr = 丙基

i-Pr = 异丙基

c-Pr = 环丙基

1 - Me - c - Pr = 1 - 甲基环丙基

c - C_5H_9 = 环戊基

c - C_4H_7 = 环丁基

c - C_6H_{11} = 环己基

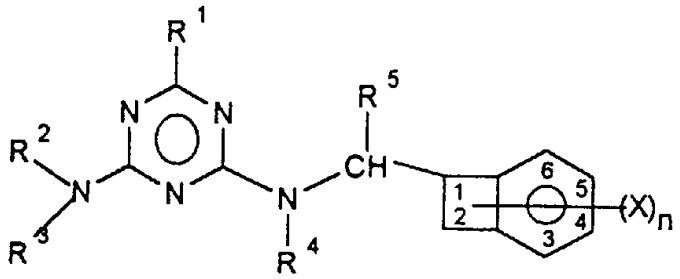
t - Bu = 叔丁基

Ph = 苯基

$(X)_n$ = 苯基环上取代基的位置及性质(位置 1 = 和 A 键结)

"-" = 苯基环上无取代基 (n = 0))

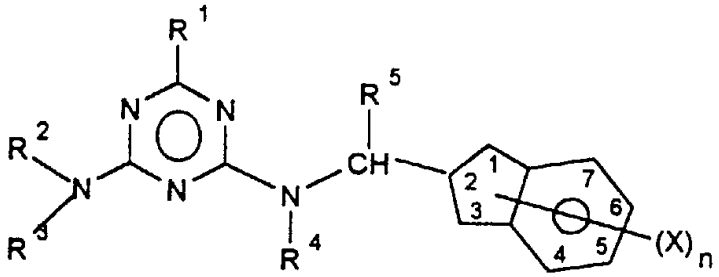
表 1:式（ Ia ）化合物



(Ia)

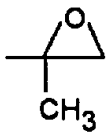
Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
1.1	CF_3	H	H	H	Me	-	
1.2	CF_2CHF_2	H	H	H	Me	5-Me	
1.3	i-Pr	H	H	H	Me	-	
1.4	i-Pr	H	H	H	Et	-	
1.5	i-Pr	H	H	H	Me	5-Me	
1.6	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	
1.7	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Et	-	
1.8	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	$4,5\text{-}Me_2$	
1.9	$c\text{-}C_5H_9$	H	H	H	Me	-	
1.10	c-Pr	H	H	H	Me	-	
1.11	$CF(CH_3)_2$	CHO	H	H	Me	-	
1.12	$CF(CH_3)_2$	CHO	Me	H	Me	-	
1.13	$CF(CH_3)_2$	COMe	H	H	Me	-	
1.14	$CF(CH_3)_2$	COMe	Me	H	Me	-	
1.15	CF_3	COPh	H	H	Me	-	
1.16	CF_3	COOPh	H	H	Me	-	
1.17	$CF(CH_3)_2$	$-(CH_2)_5-$		H	Me	-	
1.18	$CF(CH_3)_2$	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$		H	Me	-	

表 2:式（ Ib ）化合物



(Ib)

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
2.1	CF_3	H	H	H	Et	-	
2.2	CF_3	H	H	H	Me	-	
2.3	CF_2CHF_2	H	H	H	Me	-	
2.4	CF_2CHF_2	H	H	H	Et	-	
2.5	$CCl(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	
2.6	$CCl(CH_3)_2$	H	H	H	Et	-	
2.7	$CBr(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	
2.8	$CBr(CH_3)_2$	H	H	H	Me	5-Me	
2.9	$CBr(CH_3)_2$	H	H	H	Et	5-Me	
2.10	i-Pr	H	H	H	Me	-	NMR, 见表末
2.11	i-Pr	Me	Me	H	Me	-	
2.12	i-Pr	H	H	Me	Me	-	
2.13	i-Pr	Me	H	H	Me	-	
2.14	i-Pr	H	H	H	Me	5-Me	
2.15	i-Pr	H	H	H	Me	$5,6\text{-}Me_2$	NMR, 见表末
2.16	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	4-Cl	
2.17	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	NMR, 见表末
2.18	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Et	-	

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
2.19	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Pr	-	
2.20	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	5-Me	
2.21	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	5,6-Me_2	
2.22	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	5-OCH_3	
2.23	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	CF_3	-	
2.24	CHF_2	H	H	H	Me	-	
2.25	C_6H_5-CH_2	H	H	H	Me	-	
2.26	t-Bu	H	H	H	Me	-	
2.27	$CH_2CH(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	
2.28	$CH_2CH_2OCH_3$	H	H	H	Me	-	
2.29	$CH(OCH_3)CH_3$	H	H	H	Me	-	
2.30	c-Pr	H	H	H	Me	-	
2.31	1-Me-c-Pr	H	H	H	Me	-	
2.32	1-F-c-Pr	H	H	H	Me	-	
2.33		H	H	H	Me	-	
2.34	c-Pr-CH_2	H	H	H	Me	-	
2.35	c-Pr-CH_2	H	H	H	Et	-	
2.36	$CF(CH_3)_2$	CHO	H	H	Me	-	
2.37	c-Pr-CH_2	COMe	H	H	Me	-	
2.38	c-Pr-CH_2	COPh	H	H	Me	-	
2.39	c-Pr-CH_2	Et	Et	H	Me	-	
2.40	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	c-Pr	-	
2.41	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	c-C_5H_9	-	
2.42	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	c-Pr	-	
2.43	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	c-C_5H_9	-	
2.44	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	i-Pr	-	
2.45	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	i-Pr	-	

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
2.46	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	CHMeEt	-	
2.47	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	CHMeEt	-	
2.48	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	CH_2F	-	
2.49	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	CH_2F	-	
2.50	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	CHMeOMe	-	
2.51	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	CHMeOMe	-	
2.52	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	t-Bu	-	
2.53	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	t-Bu	-	
2.54	c-Pr	H	H	H	c-Pr	-	
2.55	c-Pr	H	H	H	2-Me-c-Pr	-	
2.56	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	Et	5,6-Cl_2	
2.57	$COH(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	
2.58	n-C_3H_7	H	H	H	Et	-	
2.59	Ph	H	H	H	Me	-	
2.60	CH_2CF_3	H	H	H	Me	-	
2.61	CH_2CF_3	H	H	H	Me	-	
2.62	CH_2CF_3	H	H	H	Et	-	
2.63	CH_2CF_3	H	H	H	c-Pr	-	
2.64	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	CF_2CF_3	-	
2.65	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	CH_2CF_3	-	
2.66	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	CCl_3	-	
2.67	i-Pr	H	H	H	CCl_3	-	
2.68	i-Pr	H	H	H	CH_2CF_3	-	
2.69	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	4-Me	
2.70	i-Pr	H	H	H	Et	-	
2.71	$CH_2CH(CH_3)_2$	H	H	H	Me	5-Me	
2.72	$CH_2CH(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	
2.73	$CHCH_3C_2H_5$	H	H	H	Me	-	
2.74	$CHCH_3OCH_3$	H	H	H	H	-	

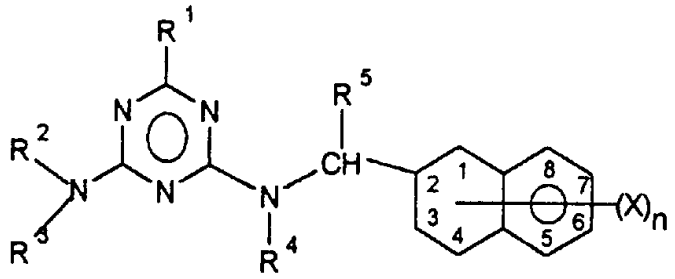
各实施例的核磁共振资料：

实施例 2.10: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,2 (m, 9H); 2,6 (m, 1H); 2,8 (m, 2H); 3,0 (m, 2H); 4,2 (m, 1H); 7,1 (m, 4H)

实施例 2.15: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,2 (m, 9H); 2,2 (s, 6H); 2,5 (m, 1H); 2,7 (m, 2H); 2,9 (m, 2H); 4,2 (m, 1H); 7,0 (s, 1H); 7,0 (s, 1H)

实施例 2.17: ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 1,1 (d, 3H); 1,5 (s, 3H); 1,6 (s, 3H); 2,7 (m, 2H); 2,9 (m, 2H); 4,1 (m, 1H); 7,1 (m, 4H)

表 3：式（ Ic ）化合物

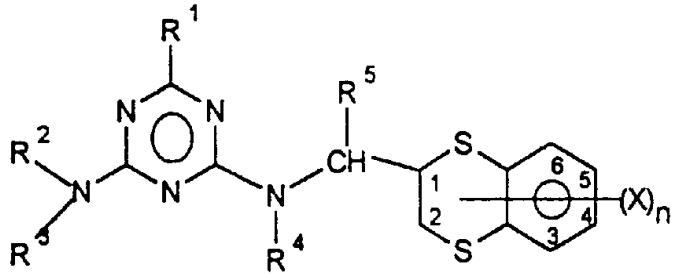


(Ic)

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
3.1	Me	H	H	H	Me	-	
3.2	Et	H	H	H	Me	-	
3.3	Et	H	H	H	Et	-	
3.4	Pr	H	H	H	Pr	-	
3.5	t-Bu	H	H	H	Me	-	
3.6	t-Bu	H	H	H	Et	-	
3.7	t-Bu	H	H	Me	Me	-	
3.8	i-Pr	H	H	H	Me	-	
3.9	i-Pr	H	H	H	Et	-	
3.10	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	
3.11	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Et	-	
3.12	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	6,7-Me_2	
3.13	1-Cl-c-Pr	H	H	H	Et	-	
3.14	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	CF_3	-	
3.15	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	CF_3	-	
3.16	$CF(CH_3)_2$	Me	Me	H	CF_2CHF_2	-	
3.17	$CF(CH_3)_2$	CHO	H	H	Me	-	
3.18	$CF(CH_3)_2$	CHO	Me	Me	Me	-	
3.19	c-Pr-CH_2	H	H	H	Me	-	
3.20	c-Pr-CH_2	Me	Me	H	Me	-	
3.21	$CF(CH_3)_2$	H	H	Me	Me	-	

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
3.22	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	c-Pr	-	
3.23	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	c-Pr	-	
3.24	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	i-Pr	-	
3.25	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	i-Pr	-	
3.26	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	c-Pr	5-OMe	
3.27	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	c-Pr	5-OMe	
3.28	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	c-Pr	5-Cl	
3.29	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	c-Pr	5-Cl	
3. 30	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	t-Bu	-	
3.31	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	t-Bu	-	
3.32	c-Pr	H	H	H	Me	-	
3.33	c-Pr	H	H	H	Et	-	
3.34	c-Pr	H	H	H	c-Pr	-	
3.35	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	CF_3	-	
3.36	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	CF_3	-	
3.37	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	CH_2F	-	

表 4：式（ Ie ）化合物



(Ie)

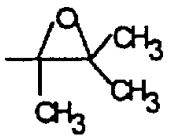
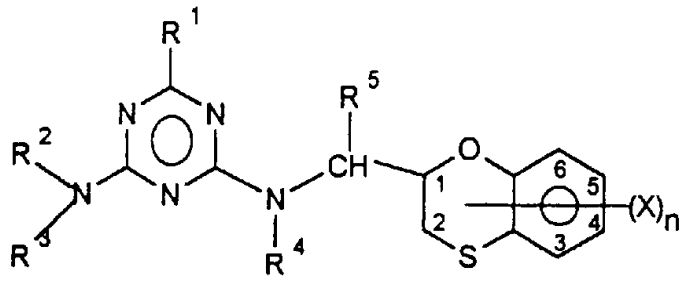
Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
4.1	i-Pr	H	H	H	Me	-	
4.2	i-Pr	H	H	H	Et	-	
4.3	i-Pr	H	H	H	i-Pr	3,6-F_2	
4.4	i-Pr	H	H	H	Me	4,5-F_2	
4.5	Me	H	H	Pr	Me	-	
4.6	Me	Et	Et	H	Me	-	
4.7	CHF_2	Me	Me	H	H	-	
4.8	CHF_2	Me	Et	H	H	-	
4.9	1-OH-c-Pr	H	H	H	Et	-	
4.10		H	H	H	Me	-	
4.11	$CF(CH_3)_2$	CHO	H	H	Me	-	
4.12	$CF(CH_3)_2$	H	H	CHO	Me	-	
4.13	$CF_3(CH_3)_2$	COMe	H	H	Me	-	
4.14	c-Pr-CH_2	H	H	H	Me	-	
4.15	c-Pr-CH_2	H	H	H	Et	-	
4.16	$CF(CH_3)_2$	COOMe	H	H	Me	-	
4.17	CF_3	H	H	H	Me	-	

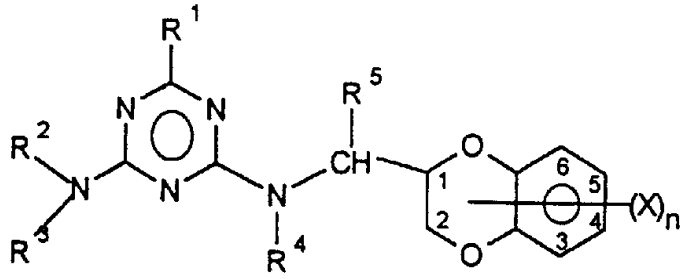
表 5：式（ If ）化合物



(If)

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
5.1	i-Pr	H	H	H	H	3,6-$(OCH_3)_2$	
5.2	i-Pr	H	H	H	H	2-Me	
5.3	Et	H	H	CH_3	H	-	
5.4	Et	H	H	H	Me	-	
5.5	$CH_2CH_2CH_2Cl$	H	H	H	Et	-	
5.6	$CHCl_2$	H	H	H	Et	-	
5.7	$CH_2CH_2OCH_3$	H	H	H	Et	-	
5.8	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	
5.9	CF_3	H	H	H	Me	6-COMe	
5.10	CF_3	H	H	H	Me	-	
5.11	$CF(CH_3)_2$	Me	H	H	Me	-	
5.12	$CF(CH_3)_2$	CHO	H	H	Me	-	
5.13	c-Pr-CH_2	H	H	H	Me	-	
5.14	c-Pr-CH_2	H	H	H	Et	-	
5.15	CF_3	-$(CH_2)_4$-		H	Me		
5.16	CF_3	$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$		H	Me		

表 6：式（Ig）化合



(Ig)

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
6.1	i-Pr	H	H	H	Me	-	
6.2	i-Pr	H	H	H	Me	5-Me	NMR, 见表末
6.3	i-Pr	H	H	H	Et	-	
6.4	i-Pr	H	H	H	Et	5-Me	
6.5	i-Pr	H	H	H	Me	4,5-Cl_2	
6.6	i-Pr	H	H	H	Me	3,6-Br_2	
6.7	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	NMR, 见表末
6.8	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Et	-	
6.9	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	5-Me	NMR, 见表末
6.10	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	
6.11	CF_2CHF_2	H	H	H	Et	4,5-F_2	
6.12	c-Pr	H	H	H	Me	-	
6.13	1-F-c-Pr	H	H	H	Me	-	
6.14	1-OMe-c-Pr	H	H	H	Me	-	
6.15	$CH_2CH(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	
6.16	$CCl(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	

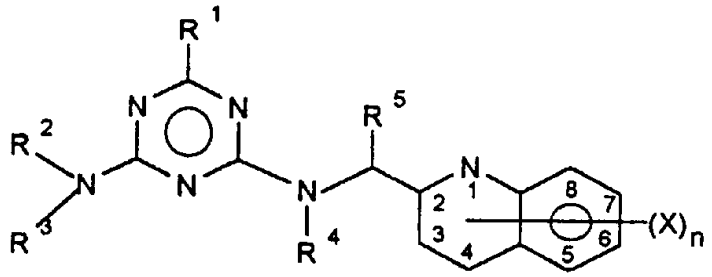
各实施例的核磁共振资料：

实施例 6.2: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,2 (m, 9H); 2,2 (s, 3H); 3,9-4,3 (m, 4H); 6,7 (m, 3H)

实施例 6.7: ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 1,2 (m, 3H); 1,5 (s, 3H); 1,6 (s, 3H); 3,9 - 4,3 (m, 4H); 6,8 (m, 4H)

实施例 6.9: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,3 (m, 3H); 1,6 (s, 3H); 1,7 (s, 3H); 2,2 (s, 3H); 3,9 - 4,3 (m, 4H); 6,7 (m, 3H)

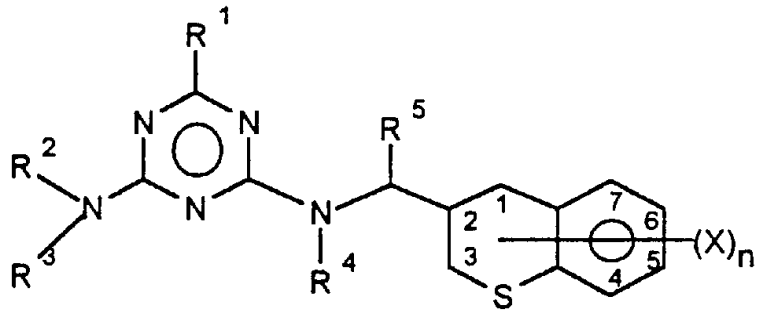
表 7：式（ Ih ）化合物



(Ih)

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
7.1	CH_2CH_2F	Me	H	H	Me	1-Me	
7.2	CH_2CH_2Br	CHO	H	H	Me	1,6-Me_2	
7.3	i-Pr	H	H	H	i-Pr	1-Me	
7.4	i-Pr	CHO	H	H	i-Pr	1-Et	
7.5	1-Me-c-Pr	H	H	H	Me	-	
7.6	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	
7.7	$CF(CH_3)_2$	Me	Me	H	Me	-	
7.8	$CF(CH_3)_2$	Et	Et	H	Me	-	

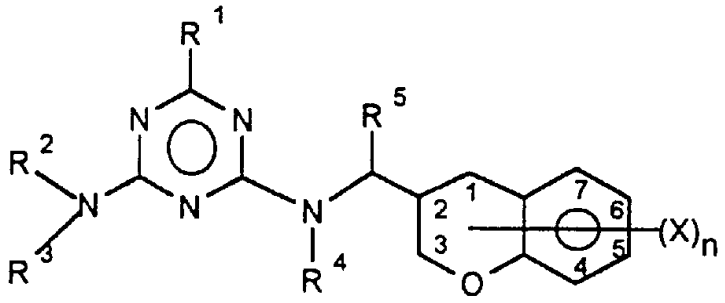
表 8：式（ Ij ）化合物



(Ij)

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
8.1	i-Pr	H	H	H	Me	-	
8.2	i-Pr	H	H	Me	Me	-	
8.3	i-Pr	H	H	Et	Me	-	
8.4	i-Pr	H	H	H	Et	3-Me	
8.5	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	
8.6	CH_2F	Me	Me	H	H	-	
8.7	CF_3	Et	Et	H	H	-	

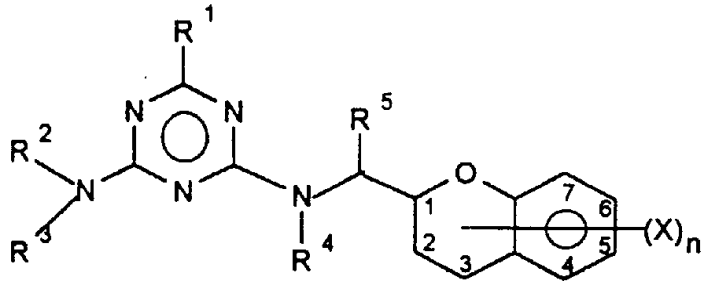
表 9：式（ Ik ）化合物



(Ik)

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
9.1	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	CH_3	-	
9.2	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Et	-	
9.3	t-Bu	H	H	H	Me	-	
9.4	n-C_4H_9	H	H	H	Et	-	
9.5	$CH_2CH(CH_3)_2$	H	H	H	Et	-	
9.6	i-Pr	H	H	H	Me	6-Me	
9.7	i-Pr	H	H	H	Me	-	
9.8	i-Pr	H	H	H	Me	5-Me	
9.9	i-Pr	H	H	H	Me	6-Cl	
9.10	i-Pr	H	H	H	Me	6-Br	
9.11	i-Pr	H	H	H	Me	6-F	
9.12	i-Pr	H	H	H	Me	4,6-Me_2	
9.13	c-Pr	H	H	H	Me	-	

表 10：式（IL）化合物

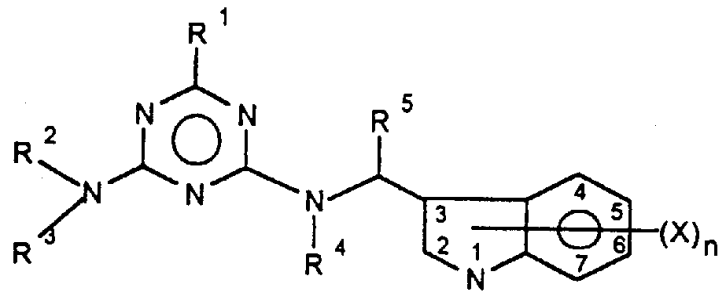


(IL)

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
10.1	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	4,6-Me_2	
10.2	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	
10.3	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	2-Me	
10.4	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	6-Me	
10.5	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Et	-	
10.6	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Et	6-Me	
10.7	i-Pr	H	H	H	Me	6-Me	
10.8	i-Pr	H	H	H	Me	-	
10.9	CF_2CHF_2	H	H	H	Me	-	
10.10	CF_2CHF_2	H	H	H	Me	3-OCH_3	
10.11	1-F-c-Pr	H	H	H	Me	-	
10.12	i-Pr	H	H	H	Et	-	
10.13	i-Pr	H	H	H	Et	-	
10.14	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	6-OCH_3	
10.15	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	6-Cl	
10.16	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	Me	6-OCH_3	
10.17	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	Me	6-Cl	
10.18	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	i-Pr	-	
10.19	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	i-Pr	-	

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
10.20	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	c-Pr	-	
10.21	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	c-Pr	-	
10.22	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	CF_3	-	
10.23	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	CF_3	-	
10.24	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	CH_2F	-	
10.25	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	CH_2F	-	
10.26	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Et	6-Me	
10.27	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	6-Me	
10.28	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	n-Pr	-	
10.29	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	n-Pr	-	
10.30	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	CH_2CCl_3	-	
10.31	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	CH_2CF_3	-	
10.32	i-Pr	H	H	H	CF_2CF_3	-	
10.33	CH_2-$CH(CH_3)_2$	H	H	H	CF_3	-	
10.34	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	$c\text{-}C_5H_9$	-	
10.35	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	$c\text{-}C_4H_7$	-	
10.36	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	$c\text{-}C_6H_{11}$	-	
10.37	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	t-Bu	-	
10.38	$CH(CH_3)_2$	H	H	H	t-Bu	-	

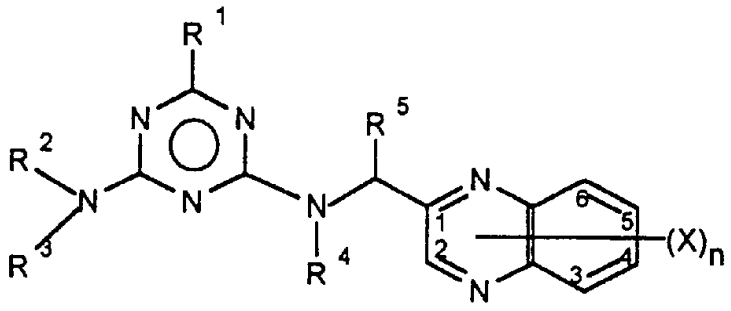
表 11： 式（ Im ）化合物



(Im)

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
11.1	t-Bu	CH_3	H	H	Me	-	
11.2	t-Bu	CH_3	H	Me	i-Pr	-	
11.3	t-Bu	CH_3	H	H	H	-	
11.4	t-Bu	CH_3	H	H	Me	-	
11.5	CH_3	H	H	H	Me	-	
11.6	CH_3	H	H	H	Et	-	
11.7	i-Pr	H	H	H	Me	-	
11.8	i-Pr	H	H	H	Me	5-Cl	
11.9	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	CH_3	-	
11.10	$CF(CH_3)_2$	Me	Me	H	CH_3	-	
11.11	$CF(CH_3)_2$	Pr	H	H	CH_3	-	

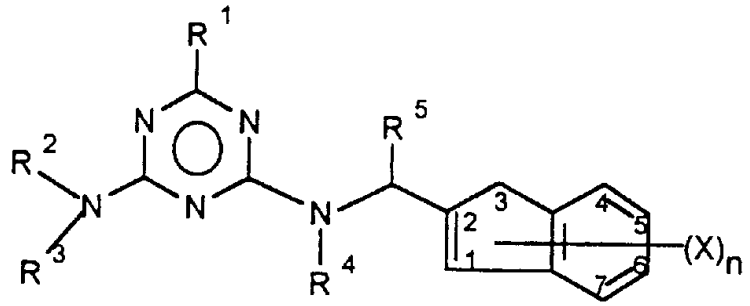
表 12：式（ In ）化合物



(In)

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
12.1	CF_3	H	H	H	Me	-	
12.2	CF_3	H	H	H	Et	5,6-Me_2	
12.3	CCl_3	H	H	H	Me	-	
12.4	CCl_3	H	H	H	Et	-	
12.5	t-Bu	H	H	Me	Me	-	
12.6	t-Bu	Me	Me	H	H	-	
12.7	i-Pr	H	H	H	Me	-	
12.8	i-Pr	H	H	H	Et	-	
12.9	i-Pr	H	H	H	Pr	-	
12.10	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	5,6-Me_2	
12.11	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	
12.12	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Et	-	

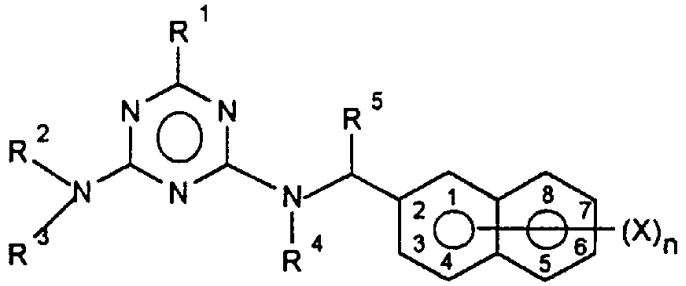
表 13： 式（ Io ）化合物



(Io)

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
13.1	$CHOCH_3CH_3$	H	H	H	Me	-	
13.2	$CHOCH_3CH_3$	H	H	H	Et	-	
13.3	i-Pr	H	H	H	i-Pr	-	
13.4	i-Pr	H	H	Me	i-Pr	-	
13.5	CF_2CF_3	H	H	H	Me	-	
13.6	CF_2CF_3	H	H	H	Et	-	
13.7	$CH_2CH(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	

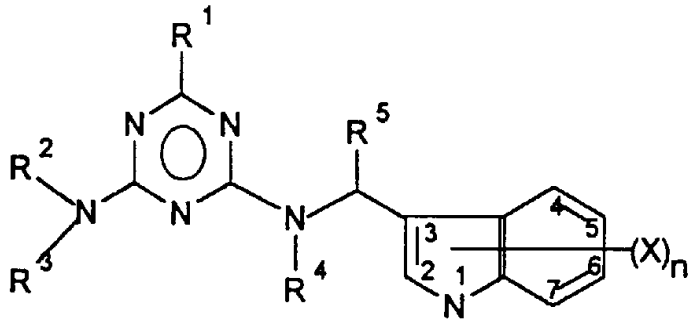
表 14：式（ Ip ）化合物



(Ip)

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
14.1	CH_2F	H	H	H	Me	-	
14.2	CCl_3	H	H	H	Me	6-OCH_3	
14.3	CF_3	H	H	H	Me	6-OCH_3	
14.4	i-Pr	H	H	H	Me	6-Me	
14.5	i-Pr	H	H	H	Me	-	
14.6	i-Pr	H	H	H	Me	6-OCH_3	
14.7	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	-	
14.8	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	7-CH_3	
14.9	c-Pr	H	H	H	Me	-	

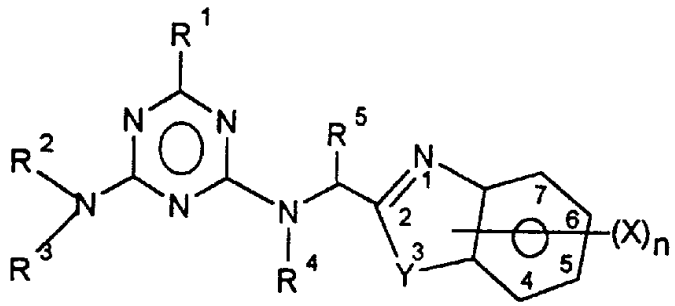
表 15：式（ Iq ）化合物



(Iq)

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
15.1	c-Pr	H	H	H	Me	1-Me	
15.2	c-Pr	H	H	H	Et	1-Me	
15.3	c-Pr	H	H	H	Me	1-Et	
15.4	c-C_5H_{10}	H	H	H	Me	1-Me	
15.5	$CF(CH_3)_2$	H	H	H	Me	1-Me	

表 16：式（ Ir ）化合物



(Ir)

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Y	$(X)_n$	物理数据
16.1	i-Pr	H	H	H	Me	O	5-Me	NMR, 见表末
16.2	i-Pr	H	H	H	Me	S	-	NMR, 见表末
16.3	i-Pr	H	H	H	Me	NCH_3	-	NMR, 见表末
16.4	i-Pr	H	H	H	Me	O	4,6-Me_2	NMR, 见表末
16.5	i-Pr	H	H	H	Me	S	5-Me	NMR, 见表末
16.6	i-Pr	H	H	H	Me	O	6-t-Bu	NMR, 见表末
16.7	i-Pr	H	H	H	Me	O	5,6-$(CH_2)_4$	NMR, 见表末

某些实施例的核磁共振资料：

实施例 16.1：^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,2 (d, 6H); 1,6 (d, 3H); 2,4 (s, 3H); 5,4 (m, 1H); 7,2 (d, 1H); 7,5 (s, 1H); 7,6 (d, 1H)

实施例 16.2: ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 1,2 (d, 6H); 1,6 (d, 3H); 5,5 (m, 1H); 7,2 (m, 2H); 8,0 (m, 2H)

实施例 16.3: ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 1,1 (d, 6H); 1,6 (d, 3H); 3,8 (s, 3H); 7,2 (m, 2H); 7,5 (m, 2H)

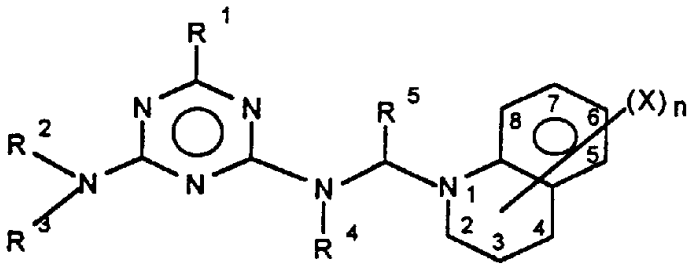
实施例 16.4: ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 1,2 (d, 6H); 1,6 (d, 3H); 2,4 (s, 3H); 2,4 (s, 3H); 5,4 (m, 1H); 7,0 (s, 1H); 7,3 (s, 1H)

实施例 16.5: ^{1}H-NMR ($DMSO_6$): δ = 1,2 (d, 6H); 1,6 (d, 3H); 2,4 (s, 3H); 5,4 (m, 1H); 7,3 (d, 1H); 7,8 (m, 2H)

实施例 16.6: ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 1,2 (d, 6H); 1,3 (s, 9H); 1,6 (d, 3H); 5,4 (m, 1H); 7,4 (d, 1H); 7,7 (s, 1H); 7,8 (d, 1H)

实施例 16.8: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,2 (d, 6H); 1,6 (d, 3H); 5,1 (m, 1H); 7,2 (s, 1H); 7,4 (s, 1H)

表 17：式（ Is ）化合物



(Is)

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$(X)_n$	物理数据
17.1	CH_3	H	H	H	Me	-	
17.2	i-Pr	H	H	H	Me	-	
17.3	i-Pr	H	H	H	Me	6-Me	
17.4	CF_2CHF_2	H	H	H	Et	-	
17.5	$CCl(CH_3)_2$	H	H	H	Et	-	

B.制剂实例

a) 喷粉剂：将10份重量的式（I）化合物和90份重量的惰性滑石粉末相互混合，在冲击式研磨机中粉碎混合物后得到。

b) 可湿性粉剂(可分散于水)：将25份重量的式（I）化合物、64份重量的含高岭土石英惰性物质、10份重量的木质素磺酸钾及1份重量的油基甲基牛磺酸钠（湿润剂和分散剂）混合，于棒磨中研磨混合物而得。

c) 分散剂浓缩物（可分散于水）：将20份重量的式（I）化合物、6份重量的烷基苯酚聚乙二醇醚（®Triton X207）、3份重量的异－十三醇聚乙二醇醚（8 EO）及71份重量的石腊矿物油（沸点范围约255至277℃之间）混合，用球磨机将混合物研磨成低于5微米的细小颗粒。

d) 乳化浓缩物：将15份重量的式（I）化合物、75份重量的环己酮（溶剂）、及10份重量的乙氧基化壬基酚（乳化剂）混合后得的。

e) 可湿性颗粒：将75份重量的式（I）化合物、10份重量的木质素磺酸钙、5份重量的十二烷基硫酸钠、3份重量的聚乙烯醇及7份重量的高岭土混合。用棒磨机研磨，粉末用水（造粒液体）于流化床中喷洒而造粒。

f) 可湿性颗粒也可如下制得，用胶体磨均质化及预先粉碎25份重量的式（I）化合物、5份重量的2，2’－二萘基甲烷－6，6’－二磺酸钠、2份重量的油基甲基牛磺酸钠、1份重量的聚乙烯醇、17份重量的碳酸钙及50份重量的水。用珠磨机将混合物研磨后，悬浮液于喷雾塔中用单物质喷嘴孔雾化及干燥。

C.生物的实施例

1. 对杂草出苗前的功效

单子叶或双子叶杂草的种子或根茎部分置于内含沙质壤土的塑料盆内，并覆盖上土壤。将本发明化合物调制的可湿性粉末或乳化浓缩物的含水悬乳浮液或乳液以不同的施用量施用于土壤表面。每公倾

600至800公升的水。

施用药剂后，塑料盆移入温室，保持于杂草生长的良好条件下生长、3至4周试验植物开始出苗后，经用肉眼和未用药剂处理的控制组植物比较后记录植物受损情形或药剂对出苗的负面影响，并予以记分。根据试验结果，本发明的化合物对抗禾草和双子叶杂草的苗前除草活性功效强，范围亦广。例如 表2、3、6、10及16中的实施例2.5、2.10、2.17、2.18、2.20、2.30、2.68、2.70、2.71、2.72、3.8、3.10、6.1、6.7、6.9、6.16、10.2、10.8、16.1及16.2的化合物对抗繁缕、多花黑麦草、无香母菊（Matricaria inodora）、稗、欧白芥、燕麦、食用莎草（Cyperus esculentus）及碎米莎草等杂草的效果良好，于出苗前的使用量是每公倾1.25公斤或更少的活性化合物。

2. 对杂草出苗后的功效

单子叶或双子叶杂草的种子或根茎部分置于内含沙质壤土的塑料盆内，其上覆盖土壤，于温室中，适于杂草的条件下生长。播种后三周，受测试的植物处于三叶期。将本发明的化合物的可湿性粉末或乳状浓缩物配方以各种剂量喷洒到植物的绿色部分。折合每公倾600到800公升的水。受测植物继续于温室中、最佳的生长环境下生长3至4周。药剂的功效以肉眼与未处理的控制组比较后计分。本发明化合物对抗广谱经济上重要的禾草和双子叶杂草的苗后的除草活性功效强。例如，表2、3、6及16中的实施例第2.5、2.10、2.17、2.18、3.10、6.1、6.2、6.7、6.9、16.1及16.2的化合物对抗欧白芥、稗、多花黑麦草、繁缕、无香母菊、食用莎草、碎米莎草及燕麦等有害植物时的效果良好。于出苗后的施用量是每公倾1.25公斤或更少的活性化合物。

3. 对稻中有害的植物的功效

移植及播种的稻和典型的水稻双子叶杂草及禾草一起在温室中以水稻在密封塑料盆中的生长条件（灌溉水位是2到3公分）待其生长到三叶期（稗属的1.5个叶）。接着用本发明的化合物处理。将使用的活性化合物配方溶于水中或悬浮于水中并以不同的施用量倾入

受测植物的灌溉水中。处理后植物置于温室，并在最佳的生长条件下完成整个测试过程。

处理后约 3 周，对受测植物以肉眼计分，和控制组植物比较损害情况。本发明的化合物对有害植物有很好的除草活性。本测试中，表 2、3、6 和 10 中的实施例的化合物 2.10、2.17、2.18、2.20、2.30、2.68、2.70、2.71、2.72、3.10、6.1、6.7、6.16、10.2、10.8 在对抗有害于水稻的植物有非常好的活性。这类有害的植物例如为 Cyperus monti, 稗及矮慈姑。

4. 作物的耐受性

在进一步的温室实验中，大量的作物和杂草种子置于沙质壤土，其上覆盖土壤。有些塑胶盆立即作上述第一节的处理。其余的则置于温室，直到 2 至 3 叶期。接着喷洒各种剂量的本发明的式（I）化合物（如上述第二节所描述）。四或五周后，用肉眼计分。留置于温室的植物显示，即使使用最高剂量的本发明的化合物也不会对出苗前后的双子叶作物造成损伤。这些双子叶作物包括例如：大豆、棉花、油菜籽、甜菜及马铃薯。此外，一些化合物也对禾本科作物无害。此类禾本科作物包括：大麦、小麦、黑麦、高粱、玉米或稻米。某些式（I）化合物具高度的选择性，因此可控制农作物中不需要的植物生长。