

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D249/12
A01N 47/38
C07D401/12 C07D403/12
C07D405/12 C07D409/12
C07D417/12

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96193593.6

[45] 授权公告日 2002 年 9 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1090183C

[22] 申请日 1996. 3. 1

[21] 申请号 96193593. 6

[30] 优先权

[32] 1995. 3. 8 [33] DE [31] 19508119. 6

[86] 国际申请 PCT/EP96/00834 1996. 3. 1

[87] 国际公布 WO96/27591 德 1996. 9. 12

[85] 进入国家阶段日期 1997. 10. 29

[73] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 K·H·米勒尔 R·基尔斯藤

E·R·F·格醒 J·克鲁思 K·芬德辛

J·R·雅森 K·科尼格

H·J·里贝尔 D·比勒费尔特

M·多林格尔 H·J·桑特尔

K·斯滕泽尔

[56] 参考文献

DE2412564 1974. 10. 17 A01N9/12
US4098896 1978. 7. 4 C07D249/12
US5380864 1995. 1. 10 C07D249/12

审查员 吴顺华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

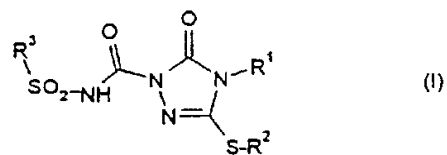
代理人 关立新 王景朝

权利要求书 5 页 说明书 60 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 具有卤代烷硫基取代基的磺酰氨基羧基三唑啉酮类

[57] 摘要

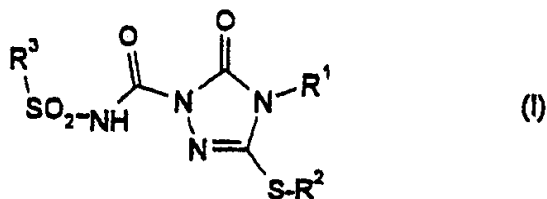
本发明涉及式(1)的新的磺酰氨基羧基三唑啉酮及式(1)化合物的盐,用于制备式(1)化合物的方法和新中间体,以及它们作为除草剂和/或杀真菌剂的应用 其中 R¹代表氢、羟基、氨基、亚烷基氨基或者均可被任选取代的以下基团:烷基、链烯基、炔基、烷氨基、二烷氨基、烷酰胺基、环烷基、环烷基烷基、环烷基氨基、芳基、芳烷基, R²代表被卤原子取代的烷基或链烯基, R³代表均可被任选取代的烷基、芳烷基、芳基或杂芳基。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、通式(1)的具有卤代烷基取代基的磺酰氨基羰基三唑啉酮类或式(1)化合物的盐,



其中,

R^1 代表烷基、链烯基或环烷基,

R^2 代表卤素取代的烷基,

R^3 代表任选被以下基团取代的芳基: 氟、氯、溴、 $C_1 - C_6$ 烷基 - 它可任选被氟、氯或溴取代 -、 $C_1 - C_4$ 烷氧基 - 它可任选被氟、氯或溴取代 -、 $C_1 - C_4$ 烷基或 $C_2 - C_6$ 烯氧基,

或基团 $-S(O)_p-R^6$, 其中 p 代表数字 2, R^6 代表 $C_1 - C_4$ 烷氧基 $C_1 - C_4$ 烷基,

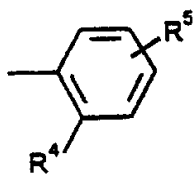
或基团 $-CO-R^8$, 其中 R^8 代表 $C_1 - C_6$ 烷氧基。

2、根据权利要求 1 的式(1)化合物或其钠盐、钾盐、镁盐、钙盐、铵盐、 $C_1 - C_4$ 烷基铵盐、二($C_1 - C_4$ 烷基)铵盐、三($C_1 - C_4$ 烷基)铵盐、四($C_1 - C_4$ 烷基)铵盐、三($C_1 - C_4$ 烷基)鎓盐、 C_5 或 C_6 环烷基铵盐或二($C_1 - C_2$ 烷基)苄铵盐, 其特征在于, 其中

R^1 代表 $C_1 - C_6$ 烷基、 $C_2 - C_6$ 链烯基或 $C_3 - C_6$ 环烷基,

R^2 代表被氟、氯和/或溴取代的 $C_1 - C_6$ 烷基,

R^3 代表以下基团



其中 R^4 和 R^5 相同或不同，各自代表氟、氯、溴、 $C_1 - C_6$ 烷基 - 它可任选地被氟、氯或溴取代 -、 $C_1 - C_4$ 烷氧基 - 它可任选地被氟、氯或溴取代 -、 $C_1 - C_4$ 烷硫基或 $C_2 - C_6$ 烯氧基，

或基团 $-S(O)_p-R^6$ ，其中 P 代表数字 2， R^6 代表 $C_1 - C_4$ 烷氧基 $C_1 - C_4$ 烷氨基，

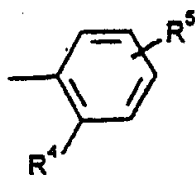
或基团 $-CO-R^8$ ，其中 R^8 代表 $C_1 - C_6$ 烷氧基。

3、根据权利要求 1 的式 (1) 化合物或其盐，其特征在于，其中

R^1 代表甲基、丙烯基或环丙基，

R^2 代表各自被氟和/或氯取代的甲基、乙基、正、异、仲或叔丁基，

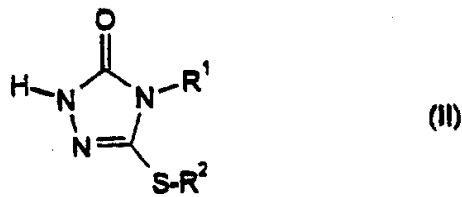
R^3 代表以下基团



其中 R^4 和 R^5 相同或不相同，代表氟、溴、甲基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、正或异丙基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、1, 1, 2, 2-四氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、烯丙氧基、N-甲氧基-N-甲氨基磺酰基、甲氧羰基、乙氧羰基、正或异丙氧羰基。

4、制备权利要求 1 的式 (1) 化合物或其盐的方法，其特征在于，

(a) 使通式 (II) 的三唑啉酮与通式 (III) 的磺酰基异氰酸酯反应，如果合适在反应助剂和稀释剂存在下进行，

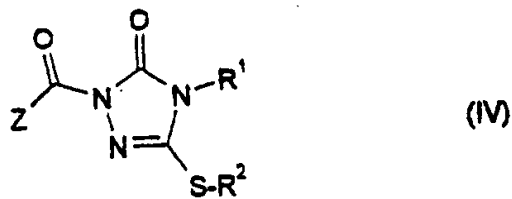


其中 R¹ 和 R² 均如权利要求 1 中所定义,

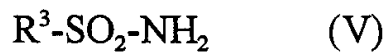


其中 R³ 如权利要求 1 中所定义, 或

(b) 使通式 (IV) 的三唑啉酮衍生物与通式 (V) 的磺酰胺反应, 如果合适在酸受体和稀释剂存在下进行,

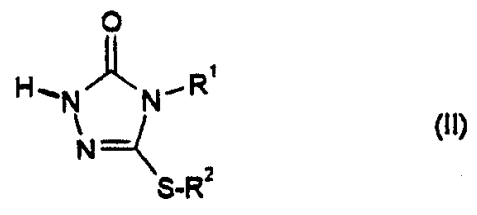


其中 R¹ 和 R² 均定义如上, Z 代表卤素、烷氧基、芳基烷氧基或芳氧基,

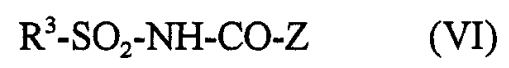


其中 R³ 的定义如上, 或

(c) 使通式 (II) 的三唑啉酮与通式 (VI) 的磺酰胺衍生物反应, 合适时在酸受体和稀释剂存在下进行,

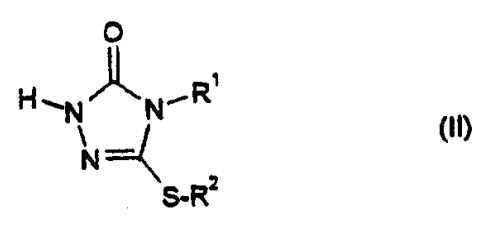


其中 R¹ 和 R² 均定义如上,



其中 R³ 的定义同上, Z 代表卤素、烷氧基、芳基烷氧基或芳氧基, 或

(d) 使通式 (II) 的三唑啉酮与通式 (VII) 的磺酰卤化物及通式 (VIII) 的金属氰酸盐反应, 如果合适, 反应在反应助剂和稀释剂存在下进行,



其中 R¹ 和 R² 均定义如上,



其中 R³ 的定义同上, X 代表卤素,



其中 M 代表碱金属或碱土金属,

如果需要, 用常用方法将方法 (a)、(b)、(c) 或 (d) 得到

的式(1)化合物转化成盐。

5、除草和/或杀真菌组合物,其特征在于,其中含有至少一种权利要求1的式(1)化合物。

6、权利要求1的通式(1)化合物在防治不良植物和/或植物病原真菌方面的应用。

7、防治杂草和/或植物病原真菌的方法,其特征在于,使权利要求1的通式(1)化合物作用于杂草或真菌或其栖息地上。

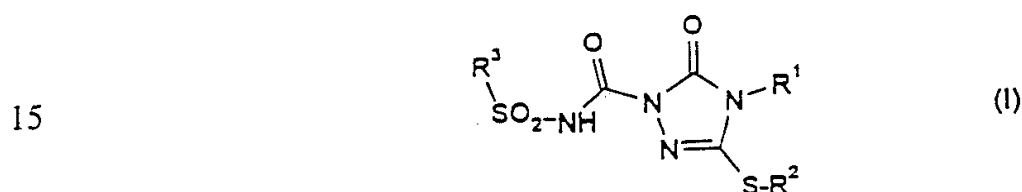
说明书

具有卤代烷硫基取代基的 磺酰氨基羰基三唑啉酮类

5 本发明涉及具有卤代烷硫基取代基新的磺酰氨基羰基三唑啉酮类，用于制备它们的多种方法和新中间体，以及它们作为除草剂和杀真菌剂的应用。

已知某些磺酰氨基羰基三唑啉酮类具有除草性能（见 EP - A 34148、EP - A 422469、EP - A 425948、EP - A 431291、EP -
10 A 507171）。但是，这些化合物的活性不是在所有方面都令人满意。

因此，本发明提供了通式（1）的具有卤代烷硫基取代基的磺酰氨基羰基三唑啉酮类及式（I）化合物的盐



其中，

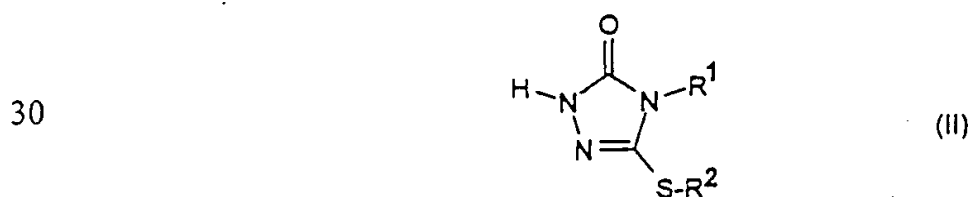
R^1 代表氢、羟基、氨基、亚烷基氨基或者均可被任选取代的以下基
20 团：烷基、链烯基、炔基、烷氨基、二烷氨基、烷酰氨基、环烷基、环
烷基烷基、环烷基氨基、芳基、芳烷基，

R^2 代表卤素取代的烷基或链烯基，

R^3 代表均可被任选取代的以下基团：烷基、芳烷基、芳基、杂芳基。

25 通式（1）的具有卤代烷硫基取代基的新的磺酰氨基羰基三唑啉酮
用以下方法得到：

（a）通式（II）的三唑啉酮与通式（III）的磺酰基异氰酸酯反
应，如果合适在反应助剂和稀释剂存在下进行

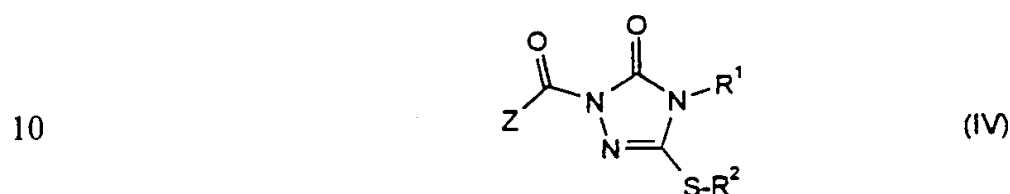


其中 R^1 和 R^2 均定义如上,

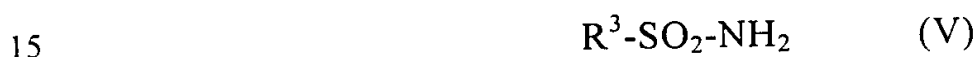


5 其中 R^3 的定义如上, 或

(b) 通式 (IV) 的三唑啉酮衍生物与通式 (V) 的磺酰胺反应, 如果合适在酸受体和稀释剂存在下进行

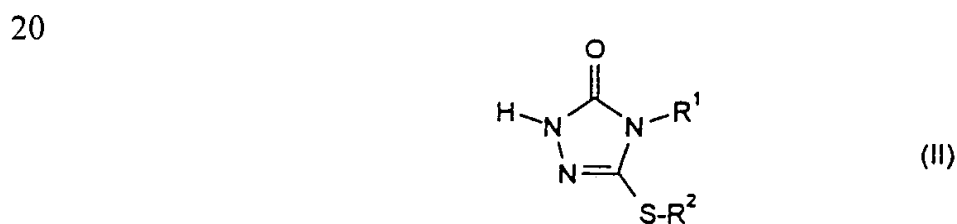


其中 R^1 和 R^2 均定义如上, Z 代表卤素、烷氧基、芳基烷氧基或芳氧基,



其中 R^3 的定义如上, 或

(c) 通式 (II) 的三唑啉酮与通式 (VI) 的磺酰胺衍生物反应, 合适时在酸受体和稀释剂存在下进行,

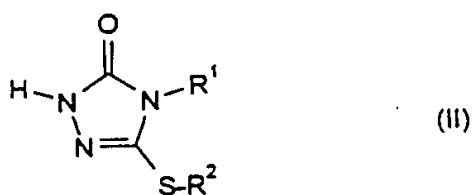


25 其中 R^1 和 R^2 均定义如上,



其中 R^3 的定义同上, Z 代表卤素、烷氧基、芳基烷氧基或芳氧基, 或

30 (d) 通式 (II) 的三唑啉酮与通式 (VII) 的磺酰卤化物及通式 (VIII) 的金属氟酸盐反应, 如果合适, 反应在反应助剂和稀释剂存在下进行

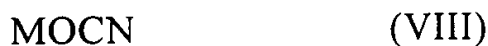


5

其中 R^1 和 R^2 均定义如上,



10 其中 R^3 的定义同上, X 代表卤素,



其中 M 代表碱金属或碱土金属等价物,

15 如果需要, 用常用方法将方法 (a)、(b)、(c) 或 (d) 得到的式 (1) 化合物转化成盐。

通式 (1) 的有卤代烷硫基取代基的新的磺酰氨基羰基三唑啉酮具有强的除草和/或杀真菌活性。

本发明优选提供式 (1) 化合物, 其中

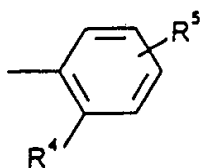
20 R^1 代表氢、羟基、氨基、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 亚烷基氨基, 或任选被氟、氯、溴、氰基、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷氧基、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷羰基或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷氧羰基取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基, 或者均可被氟、氯和/或溴任选取代的 $\text{C}_2 - \text{C}_6$ 链烯基或 $\text{C}_2 - \text{C}_6$ 炔基, 或者均可被氟和/或氯任选取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷氨基、二 ($\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基) 氨基或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷酰氨基, 或者均可被氟、氯、溴和/

25 或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基任选取代的 $\text{C}_3 - \text{C}_6$ 环烷基或 $\text{C}_3 - \text{C}_6$ 环烷基 - $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基, 或者均可被氟、氯、溴、氰基、硝基、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基、三氟甲基、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷氧基和/或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷氧羰基任选取代的苯基或苯基 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基,

R^2 代表被氟、氯和/或溴取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基或 $\text{C}_2 - \text{C}_6$ 链烯基,

30 R^3 代表以下基团

5



其中

R⁴和R⁵相同或不同，各自代表氢、氟、氯、溴、碘、硝基、C₁-C₆烷基（它可任选地被氟、氯、溴、氟基、羧基、C₁-C₄烷氧羰基、C₁-C₄烷氨基羰基、二（C₁-C₄烷基）氨基羰基、羟基、C₁-C₄烷氧基、甲酰氧基、C₁-C₄烷基羧基、C₁-C₄烷氧羧基、C₁-C₄烷氨基羧基、C₁-C₄烷基硫基、C₁-C₄烷基亚磺酰基、C₁-C₄烷基磺酰基、二（C₁-C₄烷基）氨基磺酰基、C₃-C₆环烷基或苯基取代），或C₂-C₆链烯基（它可任选地被氟、氯、溴、氟基、C₁-C₄烷氧羰基、羧基或苯基取代），或C₂-C₆炔基（它可任选地被氟、氯、溴、氟基、C₁-C₄烷氧羰基、羧基或苯基取代），或C₁-C₄烷氧基（它可任选地被氟、氯、溴、氟基、羧基、C₁-C₄烷氧羰基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄烷基硫基、C₁-C₄烷基亚磺酰基或C₁-C₄烷基磺酰基取代），或C₁-C₄烷基硫基（它可任选地被氟、氯、溴、氟基、羧基、C₁-C₄烷氧羰基、C₁-C₄烷基硫基、C₁-C₄烷基亚磺酰基或C₁-C₄烷基磺酰基取代），或C₂-C₆烯氧基（它可任选地被氟、氯、溴、氟基或C₁-C₄烷氧羰基取代），或C₂-C₆烯硫基（它可任选地被氟、氯、溴、氟基、硝基、C₁-C₃烷基硫基或C₁-C₄烷氧羰基取代），C₃-C₆炔氧基，C₃-C₆炔硫基或基团-S(O)_P-R⁶，其中

P代表数字1或2，和

R⁶代表C₁-C₄烷基（它可任选地被氟、氯、溴、氟基或C₁-C₄烷氧羰基取代），C₃-C₆链烯基，C₃-C₆炔基，C₁-C₄烷氧基，C₁-C₄烷氧基C₁-C₄烷氨基，C₁-C₄烷氨基，二（C₁-C₄烷基）氨基，苯基或者基团-NHOR⁷，其中

R⁷代表C₁-C₁₂烷基（它可任选地被氟、氯、氟基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄烷基硫基、C₁-C₄烷基亚磺酰基、C₁-C₄烷基磺酰基、C₁-C₄烷基羧基、C₁-C₄烷氧羰基、C₁-C₄烷氨基羰基或二（C₁-C₄烷基）氨基羰基取代），或C₃-C₆链烯基（它可任选地被氟、氯

或溴取代), $C_3 - C_6$ 炔基, $C_3 - C_6$ 环烷基, $C_3 - C_6$ 环烷基 $C_1 - C_2$ 烷基, 苯基 $C_1 - C_2$ 烷基 (它可任选地被氟、氯、硝基、氰基、 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基或 $C_1 - C_4$ 烷氧羰基取代), 或是二苯甲基或苯基 (它可任选地被氟、氯、硝基、氰基、 $C_1 - C_4$ 烷基、三氟甲基、
5 $C_1 - C_4$ 烷氧基、 $C_1 - C_2$ 氟代烷氧基、 $C_1 - C_4$ 烷硫基、三氟甲硫基或 $C_1 - C_4$ 烷氧羰基取代),

R^4 和/或 R^5 还各自代表苯基或苯氧基, 或 $C_1 - C_4$ 烷基羰基氨基, $C_1 - C_4$ 烷氧羰基氨基, $C_1 - C_4$ 烷氨基羰基氨基, 二 ($C_1 - C_4$ 烷基)氨基羰基氨基, 或基团 $-COR^8$, 其中

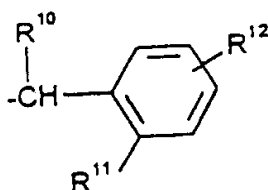
10 R^8 代表氢、 $C_1 - C_6$ 烷基、 $C_3 - C_6$ 环烷基、 $C_1 - C_6$ 烷氧基、 $C_3 - C_6$ 环烷氧基、 $C_3 - C_6$ 链烯氧基、 $C_1 - C_4$ 烷硫基、 $C_1 - C_4$ 烷氨基、 $C_1 - C_4$ 烷氧氨基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基 $C_1 - C_4$ 烷氨基或二 ($C_1 - C_4$ 烷基)氨基 (它们均可任选地被氟和/或氯取代),

15 R^4 和/或 R^5 还各自代表三甲基甲硅烷基、噻唑啉基、 $C_1 - C_4$ 烷磺酰氧基、二 ($C_1 - C_4$ 烷基)氨基磺酰氨基或基团 $-CH = N - R^9$, 其中

20 R^9 代表任选被氟、氯、氰基、羧基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、 $C_1 - C_4$ 烷硫基、 $C_1 - C_4$ 烷基亚磺酰基或 $C_1 - C_4$ 烷基磺酰基取代的 $C_1 - C_6$ 烷基, 或是任选被氟或氯取代的苄基, 或是任选被氟或氯取代的 $C_3 - C_6$ 链烯基或 $C_3 - C_6$ 炔基, 或是任选被氟、氯、溴、 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、三氟甲基、三氟甲氧基或三氟甲硫基取代的苯基, 或是任选被氟和/或氯取代的 $C_1 - C_6$ 烷氧基、 $C_3 - C_6$ 烯氧基、 $C_3 - C_6$ 炔氧基或苄氧基, 或是氨基、 $C_1 - C_4$ 烷氨基、二 ($C_1 - C_4$ 烷基)氨基、苯氨基、 $C_1 - C_4$ 烷基羰基氨基、 $C_1 - C_4$ 烷氧羰基氨基、 $C_1 - C_4$ 烷基磺酰氨基, 或可任选被氟、氯、溴或甲基取代的苯磺酰氨基,
25

或者是,

R^3 代表以下基团



其中

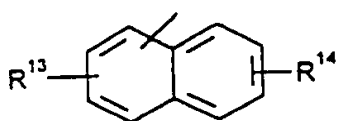
R^{10} 代表氢或 $C_1 - C_4$ 烷基,

R^{11} 和 R^{12} 相同或不同, 各自代表氢、氟、氯、溴、硝基、氰基、
5 $C_1 - C_4$ 烷基 (它可任选地被氟和/或氯取代)、 $C_1 - C_4$ 烷氧基 (它可
任选地被氟和/或氯取代)、羧基、 $C_1 - C_4$ 烷氧羰基、二甲氨基羰基、
 $C_1 - C_4$ 磺酰基或二 ($C_1 - C_4$ 烷基) 氨基磺酰基;

或者是,

R^3 代表以下基团

10

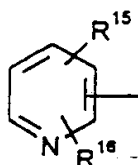


其中 R^{13} 和 R^{14} 相同或不同, 各自代表氢、氟、氯、溴、硝基、氰基、
15 $C_1 - C_4$ 烷基 (它可任选地被氟和/或氯取代) 或 $C_1 - C_4$ 烷氧基 (它可
任选地被氟和/或氯取代);

或者是,

R^3 代表以下基团

20

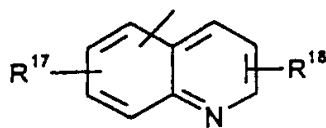


其中 R^{15} 和 R^{16} 相同或不同, 各自代表氢、氟、氯、溴、硝基、氰基、
25 $C_1 - C_4$ 烷基 (它可任选地被氟和/或氯取代)、 $C_1 - C_4$ 烷氧基 (它可
任选地被氟和/或氯取代), 或是 $C_1 - C_4$ 烷基硫基、 $C_1 - C_4$ 烷基亚磺酰
基或 $C_1 - C_4$ 烷基磺酰基 (它可任选地被氟和/或氯取代), 或是氨基磺
酰基、一 - ($C_1 - C_4$ 烷基) 氨基磺酰基, 或二 - ($C_1 - C_4$ 烷基) 氨
基磺酰基或 $C_1 - C_4$ 烷氧羰基或二甲氨基羰基;

30

或者是,

R^3 代表以下基团



5

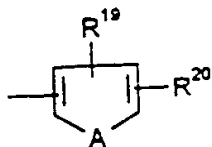
其中 R^{17} 和 R^{18} 相同或不同, 各自代表氢、氟、氯、溴、 $C_1 - C_4$ 烷基 (它可任选地被氟和/或溴取代)、 $C_1 - C_4$ 烷氧基 (它可任选地被氟和/或氯取代), 或是 $C_1 - C_4$ 烷基硫基、 $C_1 - C_4$ 烷基亚磺酰基或 $C_1 - C_4$ 烷基磺酰基 (它们均可任选地被氟和/或氯取代), 或二 ($C_1 - C_4$ 烷基) 氨基磺酰基;

10

或者是,

R^3 代表以下基团

15



其中

R^{19} 和 R^{20} 相同或不同, 各自代表氢、氟、氯、溴、氟基、硝基、 $C_1 - C_4$ 烷基 (它可任选地被氟和/或氯取代)、 $C_1 - C_4$ 烷氧基 (它可任选地被氟和/或氯取代)、 $C_1 - C_4$ 烷基硫基、 $C_1 - C_4$ 烷基亚磺酰基或 $C_1 - C_4$ 烷基磺酰基 (它可任选地被氟和/或氯取代), 二- ($C_1 - C_4$ 烷基) 氨基磺酰基、 $C_1 - C_4$ 烷氧羰基或二甲氨基羰基,

20

A 代表氧、硫或基团 $N-Z^1$, 其中

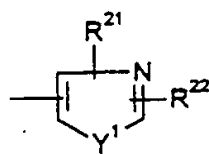
25

Z^1 代表氢、 $C_1 - C_4$ 烷基 (它可任选地被氟、氯、溴或氟基取代)、 $C_3 - C_6$ 环烷基、苄基、苯基 (它可任选地被氟、氯、溴或硝基取代)、 $C_1 - C_4$ 烷基羰基、 $C_1 - C_4$ 烷氧羰基或二- ($C_1 - C_4$ 烷基) 氨基羰基;

或者,

R^3 代表以下基团

30



5'

其中

R^{21} 和 R^{22} 相同或不同, 各自代表氢、 $C_1 - C_4$ 烷基、卤素、 $C_1 - C_4$ 烷基羰基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基或 $C_1 - C_4$ 卤代烷氧基,

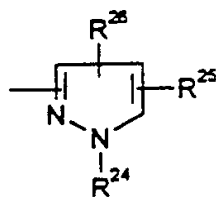
Y^1 代表硫或基团 $N-R^{23}$, 其中

10

R^{23} 代表氢或 $C_1 - C_4$ 烷基;

或者,

R^3 代表以下基团



15

其中

R^{24} 代表氢、 $C_1 - C_4$ 烷基、苄基、吡啶基、喹啉基或苯基,

20

R^{25} 代表氢、卤素、氟基、硝基、 $C_1 - C_4$ 烷基 (它可任选地被氟和/或氯取代)、 $C_1 - C_4$ 烷氧基 (它可任选地被氟和/或氯取代)、二氧戊环基或 $C_1 - C_4$ 烷氧羰基,

R^{26} 代表氢、卤素或 $C_1 - C_4$ 烷基。

25

另外, 本发明优选提供其中的 n 、 R^1 、 R^2 、和 R^3 均具有上述优选含义的式 (1) 化合物的钠盐、钾盐、镁盐、钙盐、铵盐、 $C_1 - C_4$ 烷基铵盐、二- ($C_1 - C_4$ - 烷基) 铵盐、三- ($C_1 - C_4$ - 烷基) 铵盐、四- ($C_1 - C_4$ - 烷基) 铵盐、三- ($C_1 - C_4$ - 烷基) 铯盐、 C_5 - 或 C_6 - 环烷基铵盐和二- ($C_1 - C_2$ - 烷基) 苄铵盐。

本发明特别提供了下述式 (1) 化合物, 其中

30

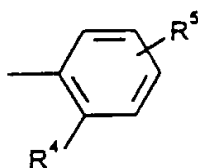
R^1 代表均可任选地被氟、氯、氟基、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正或异丙基、正、异、仲或叔-丁基, 或者均可被氟、氯或溴取代的丙烯基、丁烯基、丙炔基或丁炔基, 或者甲氨基、乙氨基、正或异

丙氨基、正、异、仲或叔丁氨基、二甲氨基或二乙氨基，或者均可任选地被氟、氯、溴、甲基或乙基取代的环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环丙基甲基、环丁基甲基、环戊基甲基或环己基甲基，或者均可任选地被氟、氯、溴、氰基、甲基、三氟甲基或甲氧基取代的苄基或苯基，

5 R^2 代表被氟和/或氯取代的甲基、乙基、正或异丙基、正、异、仲或叔丁基、丙烯基或丁烯基，

R^3 代表以下基团

10



其中

15 R^4 代表氟、氯、溴、甲基、乙基、正或异丙基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、正或异丁氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、2-氯乙氧基、2, 2, 2-三氟乙氧基、1, 1, 2, 2-四氟乙氧基、1, 1, 2, 2, 2-五氟乙氧基、2-甲氧-乙氧基、甲硫基、乙硫基、正或异丙硫基、正或异丁硫基、2-氟乙硫基、烯丙氧基、炔丙氧基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、甲磺酰基、乙磺酰基、二甲氨基磺酰基、二乙氨基磺酰基、N-甲氧基-N-甲氨基磺酰基、苯基、苯氧基、甲氧羰基、乙氧羰基、正或异丙氧羰基，

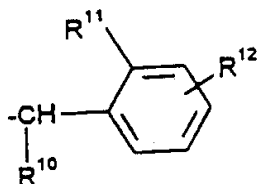
20

R^5 代表氢、甲基、乙基、氟、氯或溴；

或者，

R^3 代表以下基团

25



30 其中

R^{10} 代表氢，

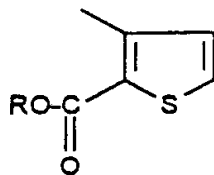
R^{11} 代表氟、氯、溴、甲基、甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、

乙氧基、甲氧羰基、乙氧羰基、甲磺酰基或二甲氨基磺酰基，
R¹² 代表氢；

或者，

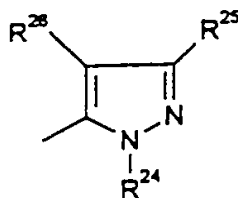
R³ 代表以下基团

5



10 其中 R 代表甲基、乙基、正或异丙基，或者
R³ 代表以下基团

15



其中

R²⁴ 代表甲基、乙基、正或异丙基、苯基或吡啶基，

R²⁵ 代表氢、氟、氯或溴，

20 R²⁶ 代表氟、氯、溴、甲氧羰基或乙氧羰基。

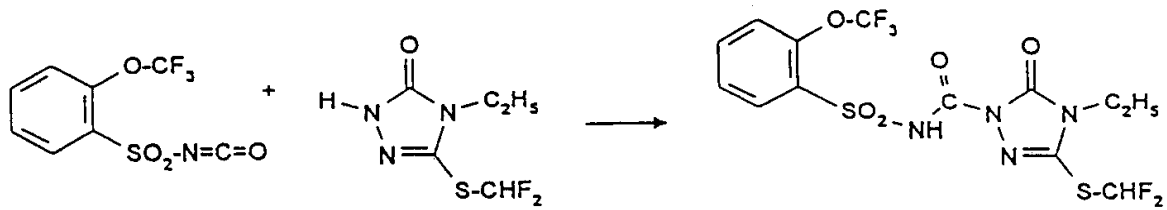
上述的一般的或优选的基团定义适用于式 (1) 的最终产物，也相应地适用于各情形的制备中所需的前体或中间体。这些基团的定义可以根据需要彼此组合，从而包括了在所示优选范围之间的组合体。

25 在这些基团的定义中，诸如烷基、链烯基或炔基等烃基，即使是在与杂原子的组合体（如烷氧基、烷硫基或烷氨基）中，也可以是直链或支链的，虽然这一点未明确说明。

卤素一般代表氟、氯、溴或碘，优选氟、氯或溴，特别是氟或氯。

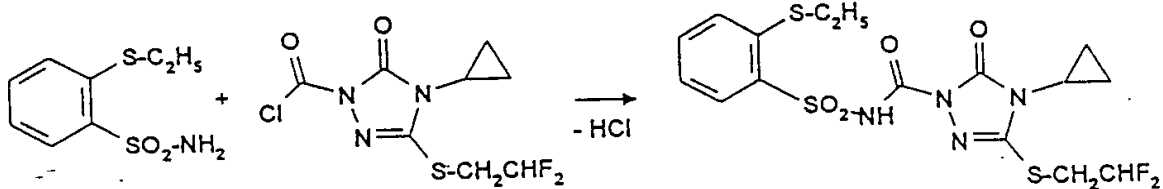
30 使用例如 2-三氟甲氧基苯磺酰基 异氰酸酯和 4-乙基-5-二氟甲硫基-2,4-二氢-3H-1,2,4-三唑-3-酮作为起始物，本发明方法 (a) 中的反应过程可以用以下反应式示例说明：

5



使用例如 2 - 乙硫基苯磺酰胺和 2 - 氯羰基 - 4 - 环丙基 - 5 - (2, 2 - 二氟乙硫基) - 2, 4 - 二氢 - 3H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 酮作为起始物, 本发明方法 (b) 中的反应过程可以用以下反应式示例说明:

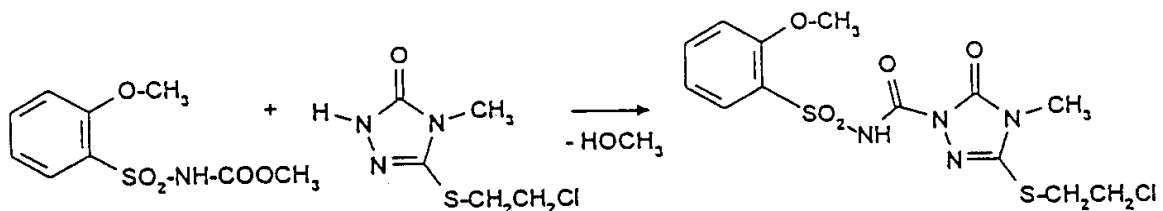
10



15

使用例如 N - 甲氧羰基 - 2 - 甲氧基苯磺酰胺和 5 - (2 - 氯乙硫基) - 4 - 甲基 - 2, 4 - 二氢 - 3H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 酮作为起始物, 本发明方法 (c) 中的反应过程可以用以下反应式示例说明:

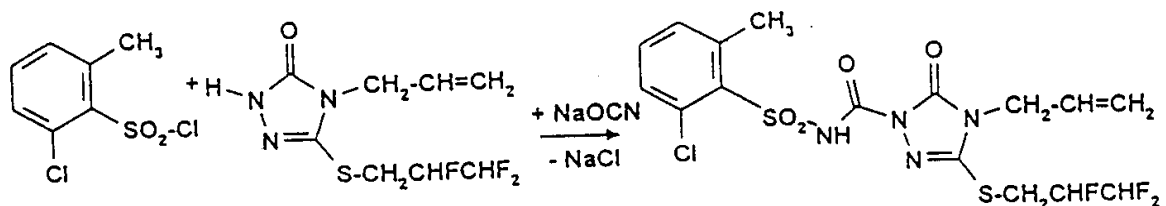
20



25

使用例如 2 - 氯 - 6 - 甲基苯磺酰氯、4 - 烯丙基 - 5 - (2, 3, 3 - 三氟丙硫基) - 2, 4 - 二氢 - 3H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 酮和氰酸钠作为起始物, 本发明方法 (d) 中的反应过程可以用以下反应式示例说明:

30

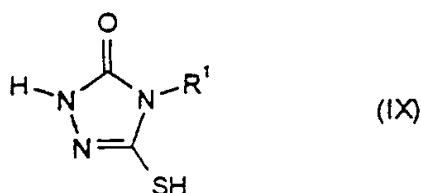


在本发明制备式(1)化合物的方法(a)、(c)和(d)中作为起始物使用的三唑啉酮的一般定义由式(II)给出。

在式(II)中, R¹和R²各自优选或者特别优选具有上面关于本发明式(1)化合物的说明中作为优选或特别优选的R¹和R²已经指出的那些含义。

通式(II)的三唑啉酮尚未在文献中公开;作为新物质,它们也构成本申请主题的一部分。

通式(II)的新的三唑啉酮的制备方法是,通式(IX)的巯基三唑啉酮和/或相应的硫氧代1,2,4-三唑异构体和/或相应的金属盐(特别是钠盐或钾盐)与通式(X)的烷基化试剂反应



15

其中R¹定义如上



20 其中R²定义如上, X¹代表卤素, 优选氯、溴或碘, 如果合适, 反应在酸受体(如氢氧化钠)和稀释剂(如二噁烷、甲醇、乙醇、正或异丙醇和/或水)存在下于0-100℃的温度下进行(参见制备实施例)。

式(IX)中间体是已知的, 和/或可以按照常规方法制备(参见EP-A 43 1291; DE-A 2250572; 杂环化学杂志 (J. Heterocycl. Chem.) 15 (1978), 377-384)。

式(X)中间体也是已知的, 和/或可以按照常规方法制备(参见氟化学杂志 (J. Fluorine Chem.) 13 (1979), 325; 20 (1982), 637; 21 (1982), 253; 28 (1985), 291; 英国化学会志 Perkin 会刊 II (J. Chem. Soc., Perkin II) 1975, 1841)。

30 在本发明制备式(1)化合物的方法(a)中也作为起始物使用的磺酰基异氰酸酯的一般定义由式(III)给出。

在式(III)中, R³优选或特别优选具有上面关于本发明式(1)

化合物的说明中作为优选或特别优选的 R^3 已经指出的那些含义。

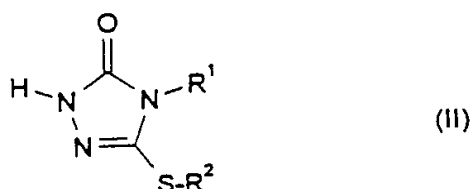
式 (III) 起始物是已知的, 和/或可以用本身已知的方法制备 (参见

US-P 4127405, US-P 4169719, US-P 4371391, EP-A 7687, EP-A 13480, EP-A 21641, EP-A 23141, EP-A 23422, EP-A 30139, EP-A 35893; EP-A 44808; EP-A 44809, EP-A 48143, EP-A 51466, EP-A 64322, EP-A 70041, EP-A 173312).

在本发明制备通式 (I) 化合物的方法 (b) 中作为起始物使用的三唑啉酮衍生物的一般定义由式 (IV) 给出。在式 (IV) 中, R^1 和 R^2 各自优选或特别优选具有上面关于式 (I) 化合物的说明中作为优选或特别优选的 R^1 和 R^2 已经指出的那些含义; Z 优选代表氟、氯、溴、甲氧基、乙氧基、苄氧基、苯氧基、卤代或硝基苯氧基, 特别是代表甲氧基、苯氧基或 4 - 硝基苯氧基。

式 (IV) 起始物文献中尚未公开; 作为新物质, 它们也构成本申请主题的一部分。

式 (IV) 新化合物的制备方法是, 通式 (II) 的三唑啉酮与通式 (XIII) 的碳酸衍生物反应



其中 R^1 和 R^2 各自定义同上,



其中 Z 的定义同上, Z^1 代表卤素、烷氧基、芳基烷氧基或芳氧基, 如果合适, 反应在酸受体 (例如氢化钠或氢化钾, 氢氧化钠或氢氧化钾, 叔丁醇钠或叔丁醇钾) 和稀释剂 (如四氢呋喃或二甲氧基乙烷) 存在下或在水与有机溶剂 (如二氯甲烷或氯仿) 的两相体系中于 0 - 100 °C 下进行。

在本发明制备通式 (I) 化合物的方法 (b) 中也作为起始物使用的磺酰胺的一般定义由式 (V) 给出。在式 (V) 中, R^3 优选或特别

优选具有上面关于式 (1) 化合物的说明中作为优选或特别优选的 R^3 已经指出的那些含义。

式 (V) 起始化合物是已知的和/或可以用本身已知的方法制备(参见

5 US-P 4127405, US-P 4169719, US-P 4371391, EP-A 7687, EP-A 13480, EP-A 21641, EP-A 23141, EP-A 23422, EP-A 30139, EP-A 35893, EP-A 44808, EP-A 44809, EP-A 48143, EP-A 51466, EP-A 64322, EP-A 70041, EP-A 173312).

10 在本发明制备式 (1) 化合物的方法 (c) 中作为起始物使用的磺酰胺衍生物的一般定义由式 (VI) 给出。在式 (VI) 中, R^3 优选或特别优选具有上面关于式 (1) 化合物的说明中作为优选或特别优选的 R^3 已经指出的那些含义; Z 优选代表氟、氯、溴、甲氧基、乙氧基、苄氧基或苯氧基, 特别是代表甲氧基或苯氧基。

式 (VI) 起始物是已知的和/或可以按照本身已知的方法制备。

15 在本发明制备式 (1) 化合物的方法 (d) 中作为起始物使用的磺酰卤化物的一般定义由式 (VII) 给出。在式 (VII) 中, R^3 优选或特别优选具有上面关于式 (1) 化合物的说明中作为优选或特别优选的 R^3 已经指出的那些含义; X 优选代表氟、氯或溴, 特别是代表氯。

式 (VII) 的起始物是已知的和/或可以按照本身已知的方法制备。

20 用于制备式 (1) 新化合物的本发明方法 (a)、(b)、(c) 和 (d) 优选使用稀释剂进行。这方面合适的稀释剂实际上是所有的惰性有机溶剂。这些溶剂优选包括可任选卤化的脂族和芳族烃类, 例如戊烷、己烷、庚烷、环己烷、石油醚、汽油、粗汽油、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、二氯乙烯、氯仿、四氯甲烷、氯苯和邻二氯苯; 醚类, 例如乙醚和二丁醚、乙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚、四氢呋喃及二噁烷; 25 酮类, 例如丙酮、甲乙酮、甲基异丙基酮和甲基异丁基酮; 酯类, 例如乙酸甲酯和乙酸乙酯; 腈类, 例如乙腈和丙腈; 酰胺类, 例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和 N - 甲基吡咯烷酮, 以及二甲基亚砷、四氢噻吩砷和六甲基磷酸三酰胺。

30 作为本发明方法 (a)、(b)、(c) 和 (d) 中的反应助剂和/或酸受体, 可以使用通常用于此类反应的所有酸结合剂。优选碱金属氢氧化物 (例如氢氧化钠和氢氧化钾), 碱土金属氢氧化物 (例如氢氧化钙), 碱金属碳酸盐和醇盐 (例如碳酸钠和碳酸钾、叔丁醇钠和叔丁

醇钾)，以及碱性氮化合物，例如三甲胺，三乙胺，三丙胺，三丁胺，三异丁胺，二环己胺，乙基二异丙胺，乙基二环己胺，N，N-二甲基苄胺，N，N-二甲基苯胺，吡啶，2-甲基-、3-甲基-、4-甲基-、2，4-二甲基-、2，6-二甲基-、2-乙基-、4-乙基-和5-乙基-2-甲基吡啶，1，5-二氮杂双环[4，3，0]-壬-5-烯（DBN），1，8-二氮杂双环[5，4，0]-十一碳-7-烯（DBU）和1，4-二氮杂双环[2，2，2]-辛烷（DABCO）。

本发明方法（a）、（b）、（c）和（d）中的反应温度可以在相当宽的范围内变化。反应一般在-20℃至+100℃的温度下进行，优选在0℃至+80℃的温度下进行。

本发明方法（a）、（b）、（c）和（d）一般在大气压下进行。但是也可以在增压或减压下进行。

为进行本发明方法（a）、（b）、（c）和（d），各种情形中所需的起始物通常以近似等摩尔量使用。但是在每种情形也可以使用有较大过剩量的某一组分。反应一般在合适的稀释剂中于酸受体存在下进行，在所要求的特定温度下将反应混合物搅拌几小时。在本发明方法（a）、（b）、（c）和（d）中，后处理均用常用方法进行（参见制备实施例）。

如果需要，可以制备本发明通式（1）化合物的盐。这些盐可以按照简单的方式用常用的成盐方法得到，例如将式（1）化合物溶解或分散在合适的溶剂中，如二氯甲烷、丙酮、叔丁基甲基醚或甲苯中，并加入合适的碱。如果需要，在长时间搅拌后可以用浓缩或抽气过滤的方法将盐分离。

本发明化合物可以作为落叶剂、干燥剂、杀茎秆剂，尤其是作为除杂草剂使用。所谓杂草，在最广泛的含义上，应理解为生长在不应生长地方的所有植物。本发明物质是作为灭生性除草剂还是作为选择性除草剂起作用，主要取决于用量。

本发明活性化合物可用于例如以下植物：

以下各属双子叶杂草：欧白芥属，独行菜属，猪殃殃属，繁缕属，母菊属，春黄菊属，牛膝菊属，藜属，苧麻属，千里光属，苋属，马齿苋属，苍耳属，旋花属，番薯属，蓼属，田菁属，豚草属，蓟属，飞廉

属，苦苣菜属，茄属，蕻菜属，节节菜属，母草属，野芝麻属，婆婆纳属，苘麻属，刺酸模属，曼陀罗属，莖菜属，鮀瓣花属，罌粟属，矢车菊属，三叶草属，毛茛属和蒲公英属。

5 以下各属双子叶栽培作物：棉属，大豆属，甜菜属，胡萝卜属，菜豆属，豌豆属，茄属，亚麻属，番薯属，野豌豆属，烟草属，番茄属，花生属，芸苔属，莴苣属，黄瓜属和南瓜属。

10 以下各属单子叶杂草：稗属，狗尾草属，黍属，马唐属，梯牧草属，早熟禾属，羊茅属，蟋蟀草属，臂形草属，黑麦草属，雀麦属，燕麦属，莎草属，高粱属，冰草属，狗牙根属，雨久花属，飘拂草属，慈姑属，荸荠属，蕉草属，雀稗属，鸭嘴草属，尖瓣花属，龙爪茅属，剪股颖属，看麦娘属和风草属。

以下各属单子叶栽培作物：稻属，玉蜀黍属，小麦属，大麦属，燕麦属，黑麦属，高粱属，黍属，甘蔗属，凤梨属，天门冬属和葱属。

15 然而，本发明活性化合物的用途绝不仅限于以上各属，而是以同样的方式扩展到其它植物。

因浓度而异，这类化合物适用于诸如工业场地和铁路线上以及有或无树林的道路和广场上作灭生性除草。同样，这类化合物也可用于防治多年生栽培植物如造林带、装饰性林木、果园、葡萄园、桔园、坚果园、香蕉园、咖啡园、茶场、橡胶园、油棕园、可可园、浆果园和啤酒花田
20 除草，草坪、草地和牧场中的杂草。另外，本发明化合物可用于一年生栽培作物中的灭生性除草和选择性除草。

本发明式(1)化合物特别适合于单子叶和双子叶栽培作物中选择性去除单子叶和双子叶杂草，可以是出苗前或出苗后。

25 另外，本发明活性化合物具有有效的杀微生物作用，可以实际应用于防治不良的微生物。这类活性化合物适合作为作物保护剂，特别是作为杀真菌剂使用。

植物保护中的杀真菌剂是用来防治根肿菌纲、卵菌纲、壶菌纲、接合菌纲、子囊菌纲、担子菌纲和半知菌类的真菌。

30 植物保护中的杀细菌剂是用来防治假单胞菌科、根瘤菌科、肠杆菌科、棒状杆菌科和链霉菌科的细菌。

归入上述各属名称内的某些真菌性及细菌性病害的病原体可以叙述如下，但只是作为例子，而不是对它的限制：

- 黄单孢菌属, 如田野黄单孢菌稻变种;
- 假单胞菌属, 如丁香假单胞菌瓜变种;
- 欧文氏杆菌属, 如解淀粉欧文氏杆菌;
- 腐霉属, 如终极腐霉;
- 5 疫霉属, 如蔓延疫霉;
- 假霜霉属, 如葎草假霜霉或古巴假霜霉;
- 单轴霉属, 如葡萄生单轴霉;
- 盘梗霉属, 如莴苣盘梗霉;
- 霜霉属, 如豌豆霜霉或芸苔霜霉;
- 10 白粉菌属, 如禾白粉菌;
- 单丝壳菌属, 如苍耳单丝壳菌;
- 柄球菌属, 如苹果白粉病柄球菌;
- 黑星菌属, 如苹果黑星菌;
- 核腔菌属, 如园核腔菌或麦类核腔菌
- 15 (分生孢子形式: Drechslera, 同物异名: Helminthosporium);
- 旋孢霉属, 如禾旋孢霉属
- (分生孢子形式: Drechslera, 同物异名: Helminthosporium);
- 单胞锈菌属, 如菜豆单胞锈菌;
- 柄锈菌属, 如隐匿柄锈菌;
- 20 核盘菌属, 如油菜核盘菌;
- 腥黑粉菌属, 如小麦网腥黑粉菌;
- 黑粉菌属, 如裸黑粉菌或燕麦黑粉菌;
- 薄膜革菌属, 如佐佐木氏薄膜革菌;
- 梨孢属, 如稻梨孢;
- 25 镰孢属, 如大刀镰孢;
- 葡萄孢属, 如灰色葡萄孢;
- 壳针孢属, 如颖枯壳针孢;
- 小球腔菌属, 如颖枯小球腔菌;
- 尾孢属, 如赤豆尾孢;
- 30 链格孢属, 如甘蓝黑斑病链格孢;
- 小假尾孢属, 如蔓毛小假尾孢。
- 栽培作物对于为防治作物病害所需浓度的活性化合物的良好耐受

性，使得有可能对植物的地上部分、无性繁殖的块茎和种子以及土壤进行处理。

式(1)化合物特别适合对苹果样的水果(如苹果)进行保护性处理，杀灭苹果白粉病的病原体(苹果白粉病柄球菌)，在一定程度上还可用于杀灭稻中的稻梨孢。

这类活性化合物可以转化成常用的制剂，例如溶液、乳剂、可湿性粉剂、悬浮液、粉剂、喷粉剂、糊剂、可溶性粉剂、颗粒剂、悬乳剂、用活性化合物浸渍的天然与合成物质、以及在聚合物中的很细小的胶囊。

这些制剂用已知方法制成，例如任选地使用表面活性剂(即乳化剂和/或分散剂和/或起泡剂)将活性化合物与填充剂(即液体溶剂和/或固体载体)混合。

如果采用水作为填充剂，则也可以用例如有机溶剂作助溶剂。适用的液体溶剂主要有：芳族化合物(如二甲苯、甲苯或烷基萘)，氯化芳族化合物和氯化脂族烃类(如氯苯、氯乙烯或二氯甲烷)，脂族烃类(如环己烷或链烷烃，例如石油馏分)，矿物和植物油，醇类(如丁醇或乙二醇及它们的醚和酯)，酮类(如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮或环己酮)，强极性溶剂(如二甲基甲酰胺和二甲基亚砷，以及水)。

合适的固体载体有：如铵盐和磨碎的天然矿物(例如高岭土、粘土、滑石粉、白垩、石英、硅镁土、蒙脱土或硅藻土)以及磨碎的合成矿物(如高度分散的二氧化硅、氧化铝和硅酸盐)；适合颗粒剂的固体载体有：如粉碎并分级的天然岩石(例如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石)及无机或有机粗粉的合成颗粒，以及有机材料(如锯末、椰壳、玉米芯和烟草杆)的颗粒；适用的乳化剂和/或起泡剂有：如非离子和阴离子乳化剂，例如聚氧乙烯脂肪酸酯，聚氧乙烯脂肪醇醚(如烷基芳基聚乙二醇醚)、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、芳基磺酸盐以及蛋白质水解产物；合适的分散剂有：木质素亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

在制剂中可以使用增粘剂，例如羧甲基纤维素和粉末、颗粒或胶乳形式的天然及合成聚合物，如阿拉伯树脂、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯，以及天然磷脂(如脑磷脂和卵磷脂)和合成磷脂。其它添加剂可以是矿物和植物油。

可以使用着色剂，例如无机颜料(如氧化铁、二氧化钛和普鲁士兰)

和有机染料（如茜素染料、偶氮染料和金属酞菁染料），以及微量的营养素（如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌的盐）。

制剂中一般含有 0.1 - 95 % 重量的活性化合物，最好是 0.5 - 90 %。

5 为防治杂草，本发明的活性化合物本身或其制剂形式，也可以与已知的除草剂一起的混合物、配好备用的制剂或可能的桶混物的形式使用。

可用于混合物中的组分是已知的除草剂，例如 N - 酰苯胺类，如吡氟草胺和敌稗；芳基羧酸类，如二氯吡啶甲酸、麦草畏和毒莠定；芳氧基链烷酸，如 2, 4 - 滴、2, 4 - 滴丁酸、2, 4 - 滴丙酸、氟草烟、2 甲 4 氯、2 甲 4 氯丙酸和定草酯；芳氧苯氧基链烷酸酯，如禾草灵、噁唑禾草灵、吡氟禾草灵、吡氟氯禾灵和喹禾灵；连氮酮类，如杀草敏和达草灭；氨基甲酸酯类，如氯苯胺灵、甜菜安、甜菜宁和苯胺灵；氯乙酰苯胺类，如甲草胺、乙草胺、丁草胺、吡草胺、异丙甲草胺、丙草胺和毒草胺；二硝基苯胺类，如安磺灵、二甲戊乐灵和氟乐灵；二苯醚类，如三氟羧草醚、甲羧除草醚、乙羧除草醚、氟黄胺草醚、halosafen、乳氟禾草灵和乙氧氟草醚；脲类，如绿麦隆、敌草隆、伏草隆、异丙隆、利谷隆和甲基苯噻隆；羟胺类，如禾草灭、烯草酮、噻草酮、稀禾定和肟草酮；咪唑啉酮类，如咪草烟、咪草酯、灭草烟和灭草喹；腈类，如 15 溴苯腈、敌草腈和碘草腈；氧乙酰胺类，如苯噻草胺；磺酰脲类，如 amidosulfuron、苄嘧黄隆、氯嘧黄隆、绿黄隆、醚黄隆、甲黄隆、烟嘧黄隆、氟嘧黄隆、吡嘧黄隆、噻黄隆、醚苯黄隆和苯黄隆；硫代氨基甲酸酯类，如丁草特、灭草特、燕麦敌、茵达灭、禾草畏、草达灭、苄草丹、杀草丹和野麦畏；三嗪类，如阿特拉津、草净津、西玛津、西草净、去草净和特丁津；三嗪酮类，如环嗪酮、苯嗪草酮和嗪草酮；其它，例如杀草强、吡草黄、灭草松、环庚草醚、异噁草酮、二氯吡啶酸、双苯唑快、氟硫草定、乙吡草黄、氟咯草酮、草铵磷、草甘膦、isoxaben、噁草灭、二氯喹啉酸、喹草酸、草硫磷和灭草环。

也可以与已知的其它活性化合物混合，例如杀真菌剂、杀虫剂、杀 30 螨剂、杀线虫剂、驱鸟剂、植物营养剂和改进土壤结构的试剂。

活性化合物可以照原样、以制剂形式或者通过进一步稀释配制的使用形式（例如配好备用的溶液、悬浮液、乳液、粉末、糊和颗粒）使用。

它们可以按常用方式使用，例如浇灌、喷雾、弥雾或撒施。

本发明化合物可以在植物出苗之前或之后施用。它们也可以在播种前掺加到土壤中。

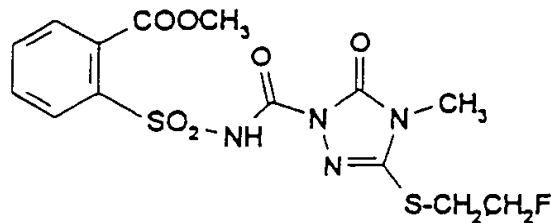
5 活性化合物的用量可以在相当大的范围内变化。这主要取决于所要求的效果。一般来说，用量为每公顷地表面用 1g - 10kg 活性化合物，优选每公顷 5g - 2kg。

由以下实施例可以看到本发明活性化合物的制备及用途。

制备实施例：

实施例 1

10



15

(用方法 (a))

20 将 1.8g (10 mmol) 5 - (2 - 氟乙硫基) - 4 - 甲基 - 2, 4 - 二氢 - 3H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 酮溶在 50ml 乙腈中用 2.65g (11 mmol) 2 - 甲氧羰基苯磺酰基异氰酸酯处理。将混合物在 20 °C 下搅拌 12 小时，然后减压浓缩。残余物与异丙醇/石油醚 (1 : 1) 一起搅拌，结晶。得到 3.8g (理论值的 91 %) 5 - (2 - 氟乙硫基) - 4 - 甲基 - 2 - (2 - 甲氧羰基苯磺酰氨基羰基) - 2, 4 - 二氢 - 3H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 酮，熔点 132 °C。

25 按照实施例 1 的方法和本发明制备方法的一般说明，还可以制备例如下面表 1 中所列的式 (1) 化合物

30

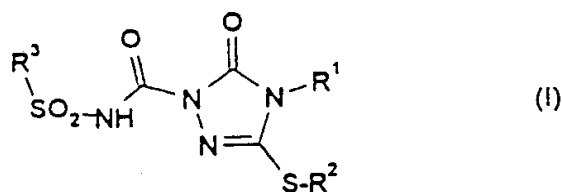
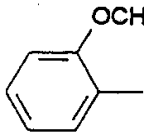
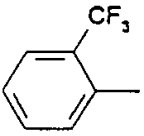
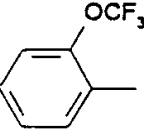
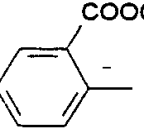
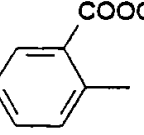
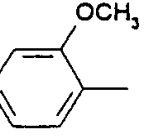
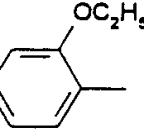
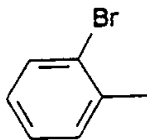
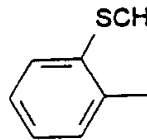
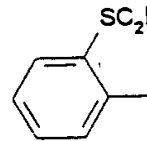
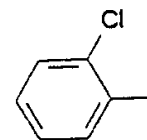
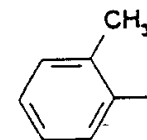
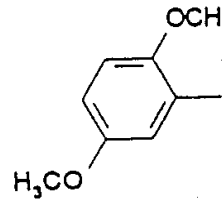
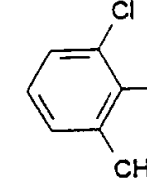


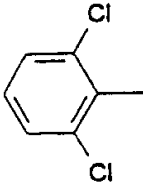
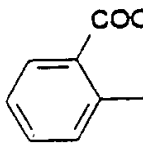
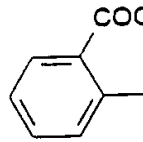
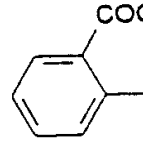
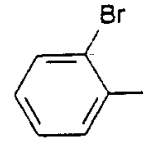
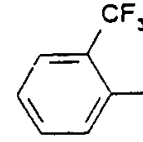
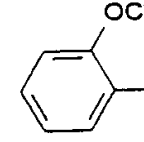
表 1: 式 (1) 化合物实例

实施例号	R ¹	R ²	R ³	熔点 (°C)
2	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		170
3	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		144
4	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		130
5	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		133
6	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		151
7	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		171
8	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		159

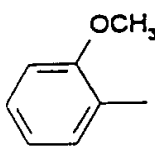
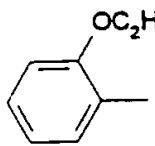
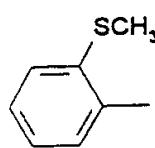
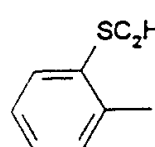
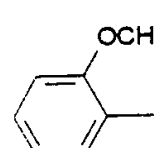
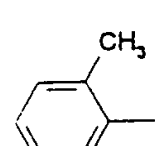
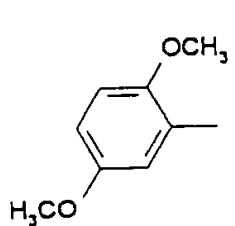
实施例号 R¹ R² R³ 熔点 (°C)

9	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		137
10	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		158
11	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		149
12	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		153
13	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		134
14	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		181
15	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		121

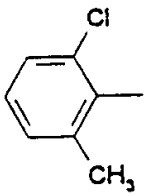
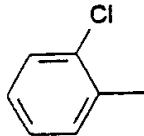
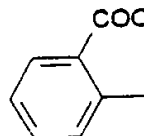

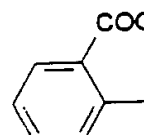

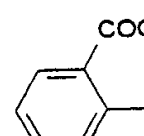

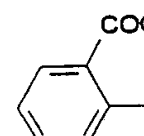

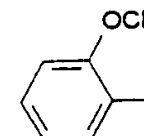
实施例号 R¹ R² R³ 熔点 (°C)


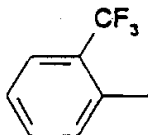

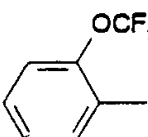

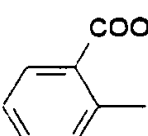

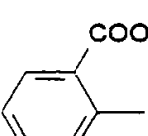

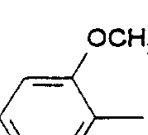

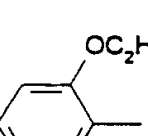

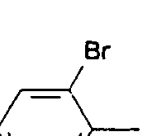
16	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		143
17	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		133
18	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		147
19	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		156
20	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		153
21	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		157
22	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		141

实施例号 R¹ R² R³ 熔点 (°C)


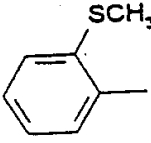

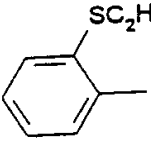

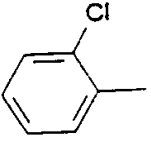

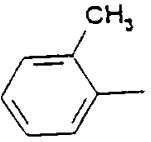

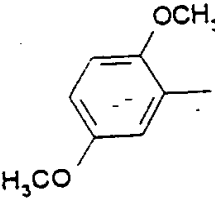

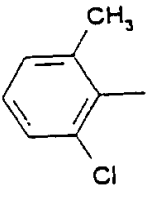

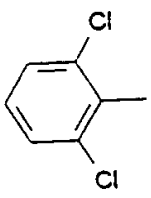
23	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		99
24	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		116
25	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		112
26	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		111
27	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		89
28	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		147
29	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		149

实施例号 R¹ R² R³ 熔点 (°C)


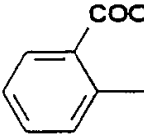

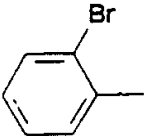

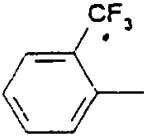

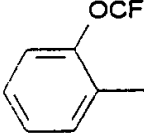

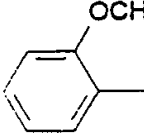

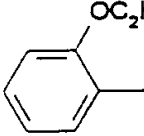

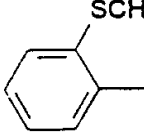
30	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		130
31	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		169
32	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CCl ₂ -CF ₃		151
33		CH ₂ -F		140
34		CH ₂ -Cl		152
35		CH ₂ -CH ₂ -F		164
36		CH ₂ -CH ₂ -F		126


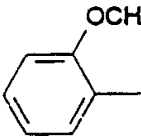

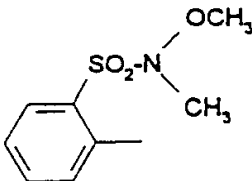
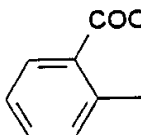
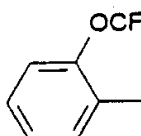
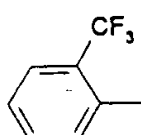
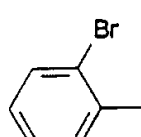
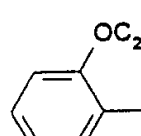
实施例号	R ¹	R ²	R ³	熔点 (°C)
37		CH ₂ -CH ₂ -F		143
38		CH ₂ -CH ₂ -F		130
39		CH ₂ -CH ₂ -F		141
40		CH ₂ -CH ₂ -F		134
41		CH ₂ -CH ₂ -F		154
42		CH ₂ -CH ₂ -F		177
43		CH ₂ -CH ₂ -F		138

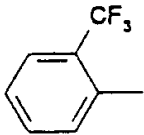
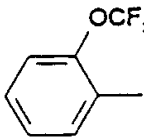
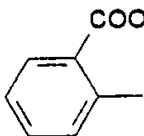
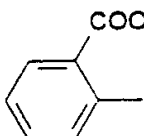
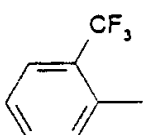
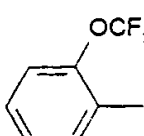

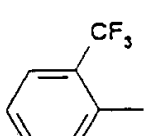
实施例号 R¹ R² R³ 熔点 (°C)

44		CH ₂ -CH ₂ -F		161
45		CH ₂ -CH ₂ -F		125
46		CH ₂ -CH ₂ -F		106
47		CH ₂ -CH ₂ -F		121
48		CH ₂ -CH ₂ -F		133
49		CH ₂ -CH ₂ -F		155
50		CH ₂ -CH ₂ -F		147


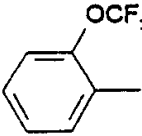

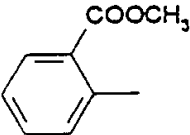

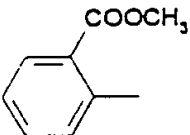

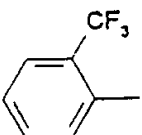

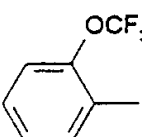
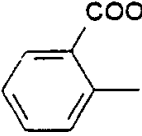
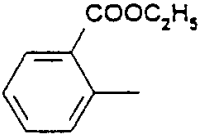
实施例号 R¹ R² R³ 熔点 (°C)

51		CH ₂ -CF ₃		144
52		CH ₂ -CF ₃		95
53		CH ₂ -CF ₃		182
54		CH ₂ -CF ₃		152
55		CH ₂ -CF ₃		115
56		CH ₂ -CF ₃		117
57		CH ₂ -CF ₃		146

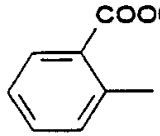
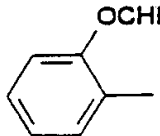
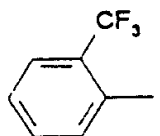
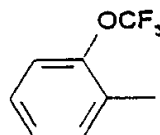
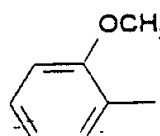
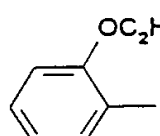
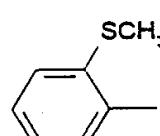
实施例号	R ¹	R ²	R ³	熔点 (°C)
58		CH ₂ -CH ₂ -F		151
59		CH ₂ -CH ₂ -Cl		158
60	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -F		116
61	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -F		104
62	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -F		101
63	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -F		108
64	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -F		118

实施例号	R ¹	R ²	R ³	熔点 (°C)
65	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CF ₃		150
66	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CF ₃		111
67	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CF ₃		148
68	CH ₃	CH ₂ -CHF ₂		143
69	CH ₃	CH ₂ -CHF ₂		128
70	CH ₃	CH ₂ -CHF ₂		136
71		CH ₂ -CH ₂ -CF ₃		185

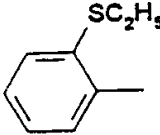
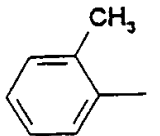
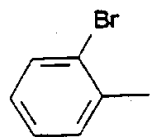
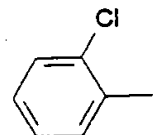
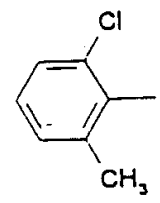
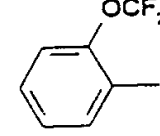

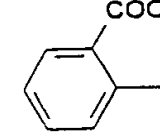
实施例号 R¹ R² R³ 熔点 (°C)


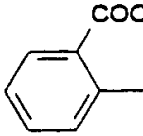

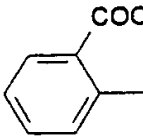

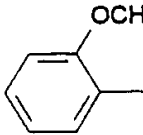

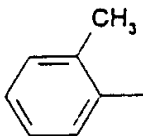

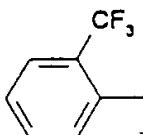

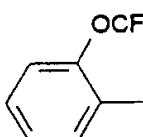

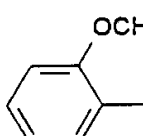
72		CH ₂ -CH ₂ -CF ₃		166
73		CH ₂ -CH ₂ -CF ₃		165
74		CH ₂ -CHF ₂		169
75		CH ₂ -CHF ₂		154
76		CH ₂ -CHF ₂		138
77	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		165
78	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		146

实施例号 R¹ R² R³ 熔点 (°C)


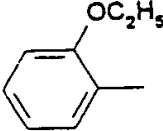

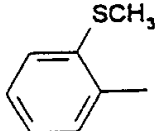

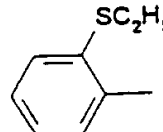

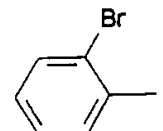

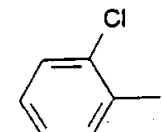

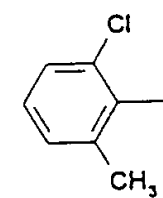

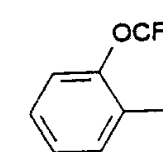
79	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		145
80	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		139
81	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		135
82	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		121
83	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		179
84	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		178
85	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		171

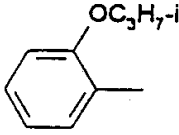
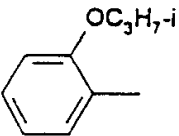
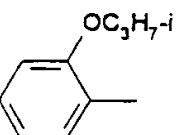

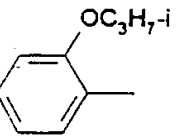

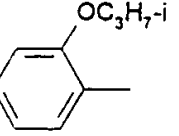

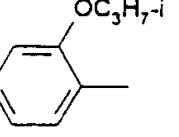
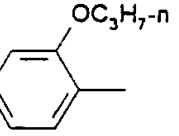
实施例号 R¹ R² R³ 熔点 (°C)

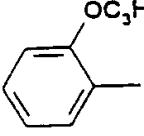
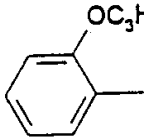
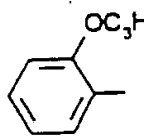
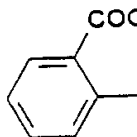
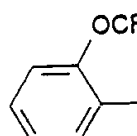
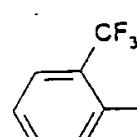
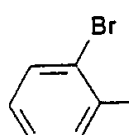
86	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		132
87	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		130
88	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		140
89	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		139
90	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		127
91	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		123
92		CH ₂ -CH ₂ -Cl		174

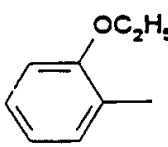

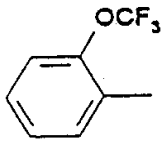

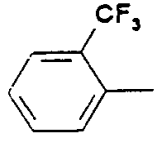

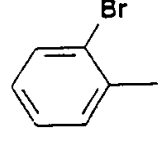

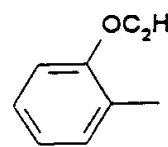

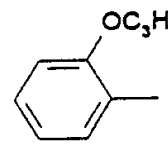
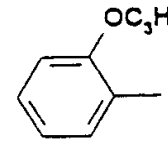
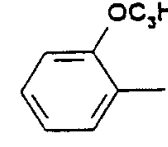
实施例号	R ¹	R ²	R ³	熔点 (°C)
93		CH ₂ -CH ₂ -Cl		132
94		CH ₂ -CH ₂ -Cl		135
95		CH ₂ -CH ₂ -Cl		161
96		CH ₂ -CH ₂ -Cl		144
97		CH ₂ -CH ₂ -Cl		153
98		CH ₂ -CH ₂ -Cl		140
99		CH ₂ -CH ₂ -Cl		167

实施例号 R¹ R² R³ 熔点 (°C)

100		CH ₂ -CH ₂ -Cl		171
101		CH ₂ -CH ₂ -Cl		180
102		CH ₂ -CH ₂ -Cl		152
103		CH ₂ -CH ₂ -Cl		123
104		CH ₂ -CH ₂ -Cl		124
105		CH ₂ -CH ₂ -Cl		172
106		CH ₂ -CH ₂ -Cl		132

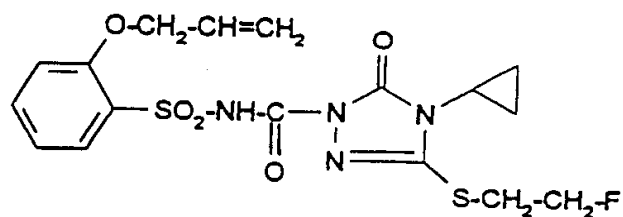
实施例号	R ¹	R ²	R ³	熔点 (°C)
107	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		147
108	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		153
109	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		147
110		CH ₂ -CF ₃		128
111		CH ₂ -CH ₂ -Cl		129
112		CH ₂ -CH ₂ -F		146
113	CH ₃	CH ₂ -Cl		164

实施例号	R ¹	R ²	R ³	熔点 (°C)
114	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		138
115	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		138
116	CH ₃	CH ₂ -CHF ₂		144
117	CH ₃	CH ₂ -Cl		149
118	CH ₃	CH ₂ -Cl		181
119	CH ₃	CH ₂ -Cl		180
120	CH ₃	CH ₂ -Cl		190

实施例号	R ¹	R ²	R ³	熔点 (°C)
121	CH ₃	CH ₂ -Cl		181
122		CH ₂ -Cl		129
123		CH ₂ -Cl		157
124		CH ₂ -Cl		130
125		CH ₂ -Cl		169
126		CH ₂ -CHF ₂		158
127	CH ₃	CH ₂ -Cl		171
128	CH ₃	CH ₂ -CHF ₂		166

例如，表 1 中作为实施例 58 列出的化合物可以制备如下：

5



(用方法 (b))

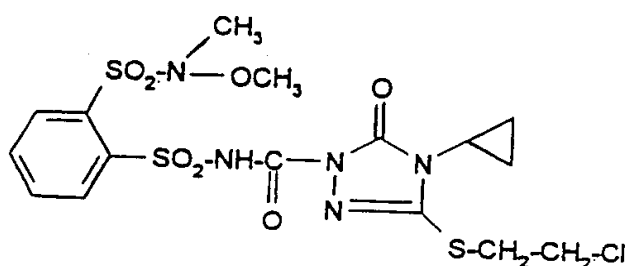
10 将 1.07g (5 mmol) 2 - 烯丙氧基苯磺酰胺溶在 25ml 乙腈中并与 0.8g (5.3 mmol) 二氮杂双环十一烯 (DBU) 搅拌混合。在 20 °C 下 30 分钟后加入 1.62g (5 mmol) 4 - 环丙基 - 5 - (2 - 氟乙硫基) - 2 - 苯氧羰基 - 2, 4 - 二氢 - 3H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 酮，将混合物再搅拌 12 小时。随后将反应混合物倒入冰水中，用 10 % 浓度的盐酸酸化，用二氯乙烷萃取 2 次。所得残余物在用硫酸镁干燥后减压浓缩，自乙醚中结晶。

15

得到 1.4g (理论值的 63 %) 2 - (2 - 烯丙氧基苯磺酰氨基羰基) - 4 - 环丙基 - 5 - (2 - 氟乙硫基) - 2, 4 - 二氢 - 3H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 酮，熔点 151 °C。

例如，表 1 中作为实施例 59 列出的化合物可以制备如下：

20



25

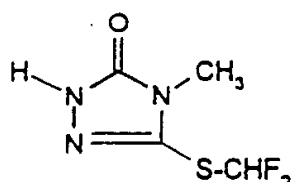
(用方法 (d))

30 将 4.4g (20 mmol) 5 - (2 - 氯乙硫基) - 4 - 环丙基 - 2, 4 - 二氢 - 3H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 酮、7.6g (24 mmol) 2 - (N - 甲氧基 - N - 甲氨基磺酰基) 苯磺酰氯、2.6g (40 mmol) 氰酸钠和 1.2g (15 mmol) 吡啶在 50 ml 乙腈中的混合物在 20 °C 下搅拌 48 小时。随后将混合物减压浓缩，油状残余物溶在二氯甲烷中用 10 % 浓度的盐酸洗涤。有机相用硫酸镁干燥，减压浓缩，所得残余物自甲醇/异丙醇中重结晶。

得到 4.7g (理论值的 45%) 5 - (2 - 氯乙硫基) - 4 - 环丙基 - 2 - [2 - N - 甲氧基 - N - 甲基氨基磺酰基) 苯磺酰氨基羰基] - 2, 4 - 二氢 - 3H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 酮, 熔点 158 °C。

式 (II) 起始物

5 实施例 (II-1)

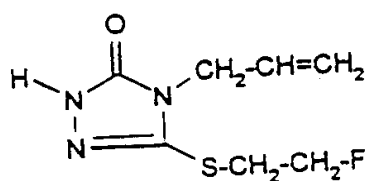


10

将 6.6g (0.05 mol) 5 - 巯基 - 4 - 甲基 - 2, 4 - 二氢 - 3H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 酮溶于 40 ml 水和 40 ml 二噁烷中并与 10g (0.25 mol) 氢氧化钠混合。在激烈搅拌下于 80 °C 向该混合物通入缓和的氟里昂 22 (二氟氯甲烷) 气流 16 小时。将溶液冷却, 用 10% 浓度的盐酸调节至弱酸性 pH, 然后用乙酸乙酯反复萃取。将合并的有机相用硫酸镁干燥, 15 过滤, 减压浓缩。残余物自乙醚中重结晶。

得到 0.7g (理论值的 7.7%) 5 - 二氟甲硫基 - 4 - 甲基 - 2, 4 - 二氢 - 3H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 酮, 熔点 87 °C。

20 实施例 (II-2)



20

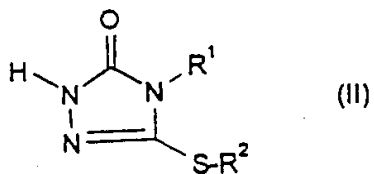
25 将 35.1g (0.18 mol) 5 - 巯基 - 4 - 烯丙基 - 2, 4 - 二氢 - 3H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 酮的钾盐溶在 200 ml 甲醇中并与 22.9g (0.18 mol) 1 - 溴 - 2 - 氟乙烷混合, 在 20 °C 下搅拌 12 小时。随后将混合物在 60 °C 下再搅拌 4 小时, 冷却, 减压浓缩。残余物溶在二氯甲烷中, 用 10% 浓度的盐酸和水洗涤。残余物减压浓缩, 与石油醚一起搅拌, 30 结晶。

抽气过滤和干燥后, 得到 24.8g (理论值的 67.9%) 4 - 烯丙基 - 5 - (2 - 氟乙硫基) - 2, 4 - 二氢 - 3H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3

- 酮, 熔点 65 °C.

按照实施例 (II - 1) 和 (II - 2) 的方法, 还可以制备例如下面表 2 中列出的式 (II) 化合物。

5



10









15









20

25

30

表 2: 式 (II) 化合物的实例

实施例号	R ¹	R ²	熔点 (°C)
II-3	CH ₃	CH ₂ -CF ₃	132
II-4	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CCl ₂ -CF ₃	121
II-5	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F	88
II-6		CH ₂ -F	116
II-7		CH ₂ -Cl	130
II-8		CH ₂ -CH ₂ -F	120
II-9		CH ₂ -CF ₃	126
II-10	CH ₃	CH ₂ -CHF ₂	95
II-11	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CF ₃	144
II-12		CHF ₂	
II-13		CH ₂ -CHF ₂	111
II-14		CH ₂ -CH ₂ -CF ₃	127
II-15	CH ₃	CH ₂ -F	
II-16	CH ₃	CH ₂ -Cl	113
II-17		CF ₃	

实施例号	R ¹	R ²	熔点 (°C)
Π-18	CH ₃	CF ₃	
Π-19	C ₂ H ₅	CF ₃	
Π-20	CH ₂ -CH=CH ₂	CF ₃	
Π-21	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CHF ₂	
Π-22	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CF ₃	
Π-23	CH ₂ - 	CF ₃	
Π-24	CH ₂ - 	CHF ₂	
Π-25	CH ₂ - 	CH ₂ -F	
Π-26	CH ₂ - 	CH ₂ -CH ₂ -F	
Π-27	CH ₂ - 	CH ₂ -CHF ₂	
Π-28	CH ₂ - 	CH ₂ -CF ₃	
Π-29	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl	124
Π-30	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -Cl	
Π-31		CH ₂ -CH ₂ -Cl	121
Π-32	CH ₂ - 	CH ₂ -CH ₂ -Cl	
Π-33	NH ₂	CH ₂ -F	

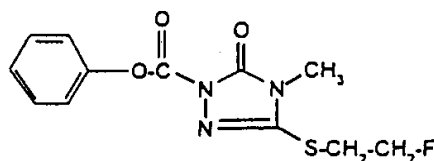
实施例号	R ¹	R ²	熔点 (°C)
II-34	NH ₂	CH ₂ -Cl	
II-35	NH ₂	CH-F ₂	
II-36	NH ₂	CF ₃	
II-37	NH ₂	CH ₂ -CH ₂ -F	
II-38	NH ₂	CH ₂ -CH ₂ -Cl	
II-39	NH ₂	CH ₂ -CHF ₂	
II-40	NH ₂	CH ₂ -CF ₃	
II-41	NH-CH ₃	CH ₂ -F	
II-42	NH-CH ₃	CH ₂ -Cl	
II-43	NH-CH ₃	CF ₃	
II-44	NH-CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F	
II-45	NH-CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl	
II-46	NH-CH ₃	CH ₂ -CHF ₂	
II-47	NH-CH ₃	CH ₂ -CF ₃	
II-48	N(CH ₃) ₂	CH ₂ -F	
II-49	N(CH ₃) ₂	CH ₂ -Cl	
II-50	N(CH ₃) ₂	CHF ₂	
II-51	N(CH ₃) ₂	CF ₃	
II-52	N(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH ₂ -F	
II-53	N(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH ₂ -Cl	

实施例号	R ¹	R ²	熔点 (°C)
II-54	N(CH ₃) ₂	CH ₂ -CHF ₂	
II-55	N(CH ₃) ₂	CH ₂ -CF ₃	
II-56	CH ₃	CH ₂ -CHBr-CF ₃	
II-57	CH ₃	CH ₂ -CF ₂ -CHF-CF ₃	¹ H NMR (CDCl ₃ , δ): 3.28 (s, N-CH ₃), 3.70 (br, t, S-CH ₂), 4.9- 5.2 (m, CHF) ppm
II-58	CH ₃	CH ₂ -CF ₂ -CHF ₂	¹ H NMR (CDCl ₃ , δ): 3.28 (s, N-CH ₃), 3.66 (t, S-CH ₂), 5.90 (tt, CHF ₂) ppm

式 (IV) 起始物:

实施例 (IV-1)

5

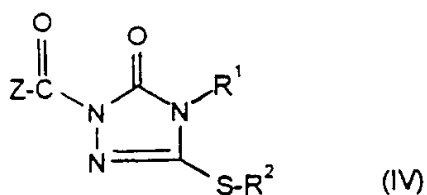


将 3.44g (22 mmol) 氯甲酸苯酯于有效的搅拌下逐滴加到 3.54g (20 mmol) 5 - (2 - 氟乙硫基) - 4 - 甲基 - 2 , 4 - 二氢 - 3H - 1 , 2 , 4 - 三唑 - 3 - 酮、0.9g (22 mmol) 氢氧化钠、0.1g (0.3 mmol) 溴化四丁铵、30 ml 水和 40 ml 二氯甲烷的混合物中, 将混合物再搅拌 12 小时。分离出有机相, 用水洗, 用硫酸镁干燥, 减压浓缩, 所得残余物自乙醚中结晶。

得到 5.1g (理论值的 86 %) 5 - (2 - 氟乙硫基) - 4 - 甲基 - 2 - 苯氧基羰基 - 2 , 4 - 二氢 - 3H - 1 , 2 , 4 - 三唑 - 3 - 酮, 熔点 106 °C。

按照实施例 (IV - 1) 的方法, 还可以制备例如下面表 3 中列出的式 (IV) 化合物:

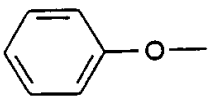

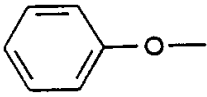

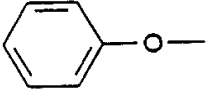
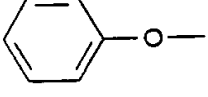
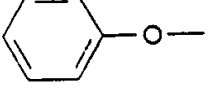
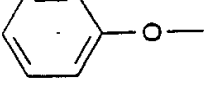
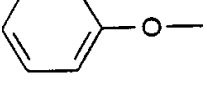

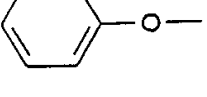

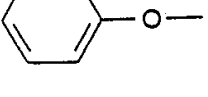

20

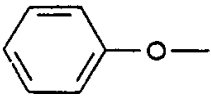

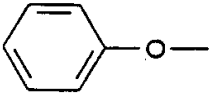

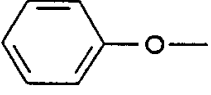
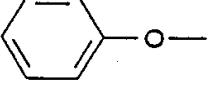
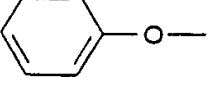
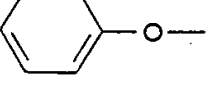

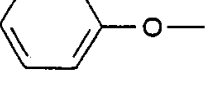

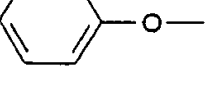
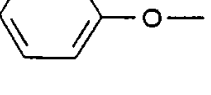
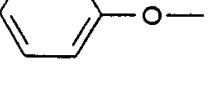


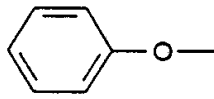
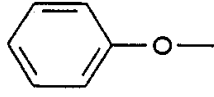
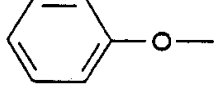
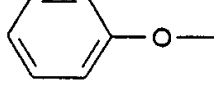

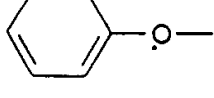

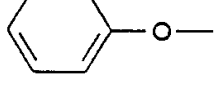

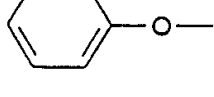

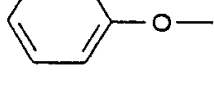

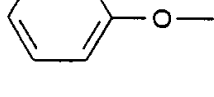

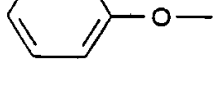

25

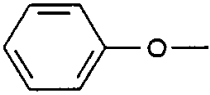

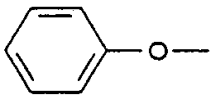
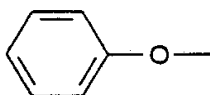
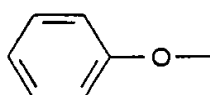

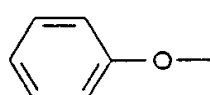
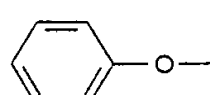
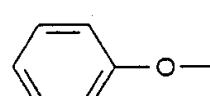
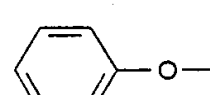
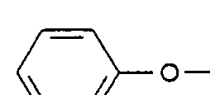
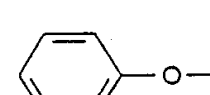
30

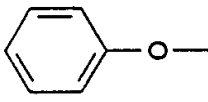
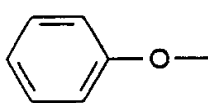
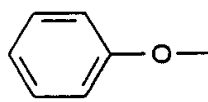
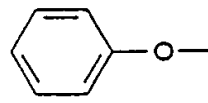
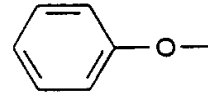
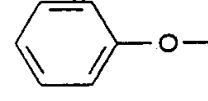
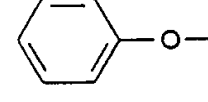
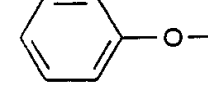
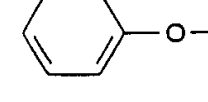
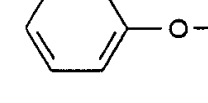
表 3: 式 (IV) 化合物实例

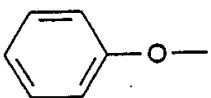
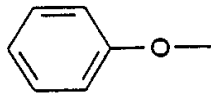
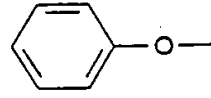
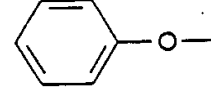
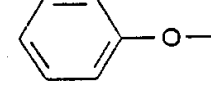
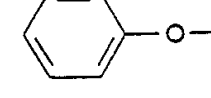
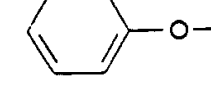
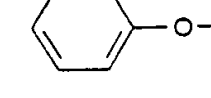
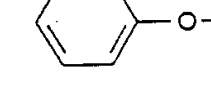
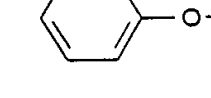
实施例号	Z	R ¹	R ²	熔点 (°C)
IV-2			CH ₂ -CF ₃	121
IV-3			CH ₂ -CH ₂ -F	129
IV-4		CH ₃	CH ₂ -CF ₃	114
IV-5		CH ₃	CH ₂ -CHF ₂	
IV-6		CH ₃	CH ₂ -F	
IV-7		CH ₃	CHF ₂	
IV-8			CHF ₂	
IV-9			CF ₃	
IV-10			CH ₂ -CHF ₂	

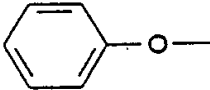
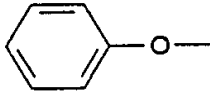
实施例号	Z	R ¹	R ²	熔点 (°C)
IV-11			CH ₂ -CH ₂ -CF ₃	
IV-12			CH ₂ -CF ₂ -CHF ₂	
IV-13		CH ₃	CF ₃	
IV-14		CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -F	
IV-15		CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CCl ₂ -CF ₃	
IV-16			CH ₂ -F	
IV-17			CH ₂ -Cl	
IV-18		CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CF ₃	
IV-19		CH ₃	CH ₂ -Cl	
IV-20		C ₂ H ₅	CF ₃	

实施例号	Z	R ¹	R ²	熔点 (°C)
IV-21		CH ₂ -CH=CH ₂	CF ₃	
IV-22		CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CHF ₂	
IV-23		CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CF ₃	
IV-24		CH ₂ - 	CF ₃	
IV-25		CH ₂ - 	CHF ₂	
IV-26		CH ₂ - 	CH ₂ F	
IV-27		CH ₂ - 	CH ₂ -Cl	
IV-28		CH ₂ - 	CH ₂ -CH ₂ -F	
IV-29		CH ₂ - 	CH ₂ -CHF ₂	
IV-30		CH ₂ - 	CH ₂ -CF ₃	

实施例号	Z	R ¹	R ²	熔点 (°C)
IV-31		CH ₂ - 	CH ₂ -CH ₂ -Cl	
IV-32		CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl	
IV-33		C ₂ H ₅	CH ₂ -CH ₂ -Cl	
IV-34			CH ₂ -CH ₂ -Cl	
IV-35		CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -Cl	
IV-36		NH ₂	CH ₂ -F	
IV-37		NH ₂	CH ₂ -Cl	
IV-38		NH ₂	CHF ₂	
IV-39		NH ₂	CF ₃	
IV-40		NH ₂	CH ₂ -CH ₂ -F	

实施例号	Z	R ¹	R ²	熔点 (°C)
IV-41		NH ₂	CH ₂ -CH ₂ -Cl	
IV-42		NH ₂	CH ₂ -CHF ₂	
IV-43		NH ₂	CH ₂ -CF ₃	
IV-44		NH-CH ₃	CH ₂ -F	
IV-45		NH-CH ₃	CH ₂ -Cl	
IV-46		NH-CH ₃	CHF ₂	
IV-47		NH-CH ₃	CF ₃	
IV-48		NH-CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F	
IV-49		NH-CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl	
IV-50		NH-CH ₃	CH ₂ -CHF ₂	

实施例号	Z	R ¹	R ²	熔点 (°C)
IV-51		NH-CH ₃	CH ₂ -CF ₃	
IV-52		N-(CH ₃) ₂	CH ₂ -F	
IV-53		N-(CH ₃) ₂	CH ₂ -Cl	
IV-54		N-(CH ₃) ₂	CHF ₂	
IV-55		N-(CH ₃) ₂	CF ₃	
IV-56		N-(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH ₂ -F	
IV-57		N-(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH ₂ -Cl	
IV-58		N-(CH ₃) ₂	CH ₂ -CHF ₂	
IV-59		N-(CH ₃) ₂	CH ₂ -CF ₃	
IV-60		CH ₃	CH ₂ -CHBr-CF ₃	

实施例号	Z	R ¹	R ²	熔点 (°C)
IV-61		CH ₃	CH ₂ -CF ₂ -CHF-CF ₃	
IV-62		CH ₃	CH ₂ -CF ₂ -CHF ₂	

应用实施例

实施例 A

苗前试验

溶剂: 5 重量份丙酮

5 乳化剂: 1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

为制备合适的活性化合物制剂, 将 1 重量份的活性化合物与所述数量的溶剂混合, 加入所述数量的乳化剂, 用水稀释该浓缩物至所要求的浓度。

10 将试验植物的种子播种在普通土壤中。24 小时后, 用活性化合物的制剂浇灌土壤。最好是保持每单位面积的水量恒定。制剂中活性化合物的浓度并非关键, 只有每单位面积上施用的活性化合物数量才是决定性的。3 周后, 与未处理的对照样的生长情况相比较, 将植物受损伤的程度按损伤 % 分级。数字表示:

% = 无作用 (与未处理样相近)

15 100 % = 完全摧毁

在此试验中, 制备实施例 5、11、17、18、21、25、33、34、35、36、37、38、39、40、43、48、49、51、52、53 和 54 的化合物显示出强的杀灭杂草作用。

20

25

30

表 A: 苗前试验/温室

化合物的 制备实施 例编号	施用率 (克/公顷)	雀麦属	早熟 禾属	菟属	牛膝 菊属	母菊属	马齿菟属	董菜 属
51	250	95	95	95	95	100	95	95
34	125	80	95	95	95	100	100	90
52	125	80	-	90	95	90	60	-
53	125	90	-	90	95	90	80	80
54	125	90	-	90	95	80	-	60
33	125	95	95	95	95	95	95	90
17	125	95	95	95	95	95	100	95
18	125	95	90	80	90	60	-	95
21	125	80	80	90	95	95	90	95
25	125	95	90	95	95	95	100	90
5	125	95	95	95	90	80	95	90
11	125	80	70	95	95	95	95	95
35	125	95	95	95	95	95	95	95
36	125	50	80	95	100	-	95	90
37	125	95	60	95	100	95	100	95
38	125	80	60	95	100	100	90	95
39	125	95	95	95	95	95	100	95
40	125	60	-	95	95	80	80	-
43	125	80	70	95	100	95	95	95
48	125	95	95	95	95	95	95	70
49	125	90	95	95	95	95	80	90

实施例 B

苗后试验

溶剂： 5 重量份丙酮

乳化剂： 1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

5 为制备合适的活性化合物制剂，将 1 重量份活性化合物与所述数量的溶剂混合，加入所述数量的乳化剂，该浓缩物用水稀释至所要求的浓度。

10 高度为 5 - 15cm 的试验植物用活性化合物制剂喷雾，使得每单位面积上施加上特定数量所要的活性化合物。选择喷雾液的浓度，以便使特定数量所要的活性化合物是以每公顷 2000 升水的用量施用。三周后，与未处理的对照样的生长情况比较，将植物损伤程度按损伤 % 分级。

数字表示：

0 % = 无作用（与未处理的对照样相似）

100 % = 完全摧毁

15 在此试验中，制备实施例 5、8、10、11、17、33、34、38、39、48、49、51、52、53 和 54 的化合物显示出强的杀灭杂草作用。

20

25

30

表 B: 苗后试验/温室

化合物的制备 实例编号	施用率 (克/公顷)	苋属	豚草属	向日葵属	母菊属	茄属	繁缕属	莧菜属	苍耳属
51	125	95	90	100	95	95	70	80	95
34	60	100	95	100	95	100	90	100	100
52	250	-	80	100	90	70	95	60	80
53	250	-	95	100	95	95	95	95	90
54	125	95	90	100	80	95	70	90	90
33	60	100	90	100	95	100	95	90	-
17	60	90	90	80	50	80	70	50	90
5	125	95	90	80	95	95	90	-	95
8	125	100	70	100	95	95	100	100	100
10	125	100	-	-	-	95	90	-	90

表 B: (续)

化合物的制备 实施例编号	施用率 (克/公顷)	苋属	豚草属	向日葵属	母菊属	茄属	繁缕属	苧菜属	苍耳属
11	125	100	60	-	-	100	95	60	90
38	125	95	95	95	70	90	95	95	80
39	125	100	90	100	95	95	95	95	100
48	125	95	80	80	80	90	-	90	70
49	125	100	90	100	90	80	-	95	70

实施例 c

苹果白粉病保护性防治试验

溶剂: 4.7 重量份丙酮

乳化剂: 0.3 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

- 5 为制备合适的活性化合物制剂, 将 1 重量份的活性化合物与所述数量的溶剂及乳化剂混合, 该浓缩物用水稀释至所要求的浓度。

为试验保护作用, 幼小的植株用活性化合物制剂喷雾。在喷雾液层干燥后, 将植株通过喷粉接种苹果白粉病病原体 (苹果白粉病柄球菌) 的分生孢子。

- 10 然后将植株放在温度为 23 °C、相对湿度约 70 % 的温室中。

接种 10 天后进行评价。

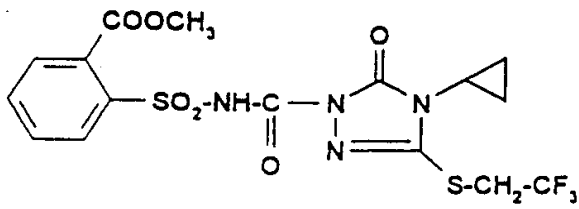
在此试验中, 制备实施例 34 和 51 的化合物在活性化合物浓度为 100ppm 时效力为 98 - 100 %。

15

表 C
苹果白粉病保护性防治试验

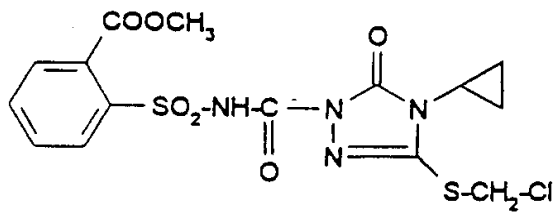
活性化合物

在活性化合物浓度为 100ppm
时, 与未处理对照相比的效力%



(51)

98



(34)

100