



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101801928 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 05

(21) 申请号 200880104380. 6

C07D 277/20 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 07. 30

C07D 293/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 333/08 (2006. 01)

0714981. 8 2007. 08. 01 GB

C07D 417/04 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 02. 25

W0 2004/058712 A2, 2004. 07. 15,

(86) PCT申请的申请数据

US 4678501 A, 1987. 07. 07,

PCT/EP2008/006279 2008. 07. 30

W0 02/088098 A1, 2002. 11. 07,

(87) PCT申请的公布数据

W0 00/15615 A1, 2000. 03. 23,

W02009/015877 EN 2009. 02. 05

W0 2005/058831 A1, 2005. 06. 30,

David T. Manning et al..

(73) 专利权人 辛根塔有限公司

Pyrazinyl-Substituted

地址 英国萨里郡

1, 3-Cycloalkanediones and Related

(72) 发明人 S · A · M · 詹马特 J · J · 泰勒

Compounds: Synthesis and Pesticidal

C · J · 马修斯 S · C · 史密斯

Properties. 《J. Agric. Food Chem. 》. 1988, 第 36 卷

(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 11038

审查员 原悦

代理人 张敏

(51) Int. Cl.

C07D 213/24 (2006. 01)

C07D 239/26 (2006. 01)

C07D 239/38 (2006. 01)

C07D 263/32 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 102 页

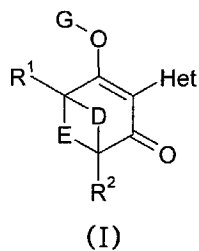
(54) 发明名称

环二酮类除草剂

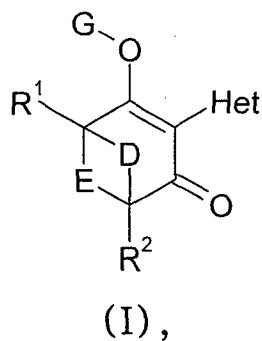
(57) 摘要

适于用作除草剂的二环二酮化合物及其衍生

物。



1. 式 I 化合物



其中

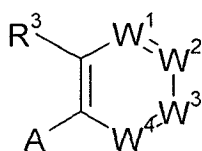
R^1 是氢或甲基；

R^2 是氢或甲基；

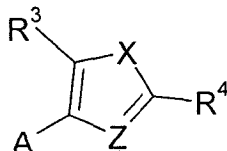
D 是亚甲基或亚乙基；

E 是任选经取代的 C_1-C_2 亚烷基，其中 E 中所述的 C_1-C_2 亚烷基是未取代的或被 C_1 烷基取代一次或两次；以及

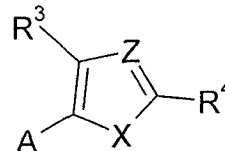
Het 是任选经取代的单环杂芳族的环，并且 Het 是式 R_1 或 R_2 或 R_3 的基团：



(R_1)



(R_2)



(R_3)

其中

A 指定与酮烯醇部分的连接点，

W^1 是 N 或 CR^6 ，

W^2 是 N 或 CH，

W^3 是 CR^4 ，

W^4 是 N 或 CR^7 ，

条件是 W^1 、 W^2 或 W^4 中至少一个是 N，

X 是 O、S 或 Se，

Z 是 N 或 CR^{10} ，

其中

R^3 是氢、卤素、 C_1-C_2 烷基或 C_1-C_2 卤代烷基；

R^4 是苯基，被卤素、 C_1-C_2 烷基、 C_1-C_2 烷氧基、 C_1-C_2 卤代烷基、 C_1-C_2 卤代烷氧基或氰基一次、两次或三次取代；或 R^4 是任选经取代的杂芳基，所述杂芳基是噻吩基、吡啶基或嘧啶基，其中所述任选杂芳基取代基选自卤素、 C_1-C_2 烷基、 C_1-C_2 烷氧基、 C_1-C_2 卤代烷基、 C_1-C_2 卤代烷氧基或氰基；

R^6 是氢；

R^7 是氢、卤素、甲基或乙基；以及

R^{10} 是氢、甲基、乙基、卤代甲基、卤代乙基或卤素；以及

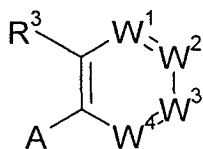
G 是氢、碱金属、碱土金属或潜伏基团，并且其中潜伏基团 G 选自 C_3-C_8 烯基、 C_3-C_8 卤代烯基、 $C(X^a)-R^a$ 和 $C(X^b)-X^c-R^b$ ，其中 X^a 、 X^b 和 X^c 是氧；以及

其中 R^a 是 C_1-C_{18} 烷基， C_2-C_{18} 烯基， C_2-C_{18} 炔基， C_1-C_{10} 卤代烷基， C_3-C_7 环烷基 C_1-C_5 烷基， C_1-C_5 烷氧基 C_1-C_5 烷基， C_3-C_5 烯氧基 C_1-C_5 烷基， C_3-C_5 炔氧基 C_1-C_5 烷基， C_1-C_5 烷基羰基 C_1-C_5 烷基， C_1-C_5 烷氧基羰基 C_1-C_5 烷基， C_2-C_5 卤代烯基或 C_3-C_8 环烷基；和

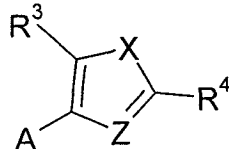
R^b 是 C_1-C_{18} 烷基， C_3-C_{18} 烯基， C_3-C_{18} 炔基， C_2-C_{10} 卤代烷基， C_3-C_7 环烷基 C_1-C_5 烷基， C_1-C_5 烷氧基 C_1-C_5 烷基， C_3-C_5 烯氧基 C_1-C_5 烷基， C_3-C_5 炔氧基 C_1-C_5 烷基， C_1-C_5 烷基羰基 C_1-C_5 烷基， C_1-C_5 烷氧基羰基 C_1-C_5 烷基， C_3-C_5 卤代烯基或 C_3-C_8 环烷基。

2. 根据权利要求 1 的化合物，其中 Het 是任选经取代的单环 5- 或 6- 元的含氮或硫的杂芳族环，并且 Het 是如权利要求 1 中所定义的式 R_1 或 R_2 或 R_3 的基团。

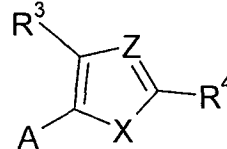
3. 根据权利要求 1 的化合物，其中 Het 是式 R_1 或 R_2 或 R_3 的基团：



(R_1)



(R_2)



(R_3)

其中

A 指定与酮烯醇部分的连接点，

W^1 是 N 或 CR^6 ，

W^2 是 N 或 CH，

W^3 是 CR^4 ，

W^4 是 N 或 CR^7 ，

条件是 W^1 、 W^2 或 W^4 中至少一个是 N，

X 是 O、S 或 Se，

Z 是 N 或 CR^{10} ，

其中

R^3 是卤素、 C_1-C_2 烷基或 C_1-C_2 卤代烷基；

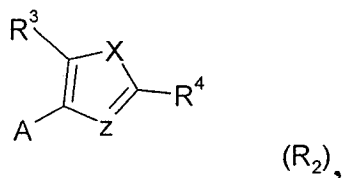
R^4 是苯基，被卤素、 C_1-C_2 - 烷基、 C_1-C_2 - 烷氧基、 C_1-C_2 卤代烷基、 C_1-C_2 卤代烷氧基或氰基一次、两次或三次取代；

R^6 是氢；

R^7 是氢、卤素、甲基或乙基；以及

R^{10} 是氢、甲基、乙基、卤代甲基、卤代乙基或卤素。

4. 根据权利要求 3 的化合物，其中 Het 是式 R_2 的基团



其中 X 是硫, Z 是氮或 CR¹⁰ 以及 R³、R⁴ 和 R¹⁰ 具有权利要求 3 中赋予它们的含义。

5. 根据权利要求 1-4 任一项的化合物, 其中所述潜伏基团 G 是基团 -C(X^a)-R^a 或 -C(X^b)-X^c-R^b, 并且 X^a、R^a、X^b、X^c 和 R^b 的含义如权利要求 1 中所定义。

6. 在有用植物作物中防治禾本科草和杂草的方法, 其包含将除草有效量的如权利要求 1-5 中任一项所定义的式 I 化合物或者包含这种化合物的组合物施用至所述植物或其场所。

7. 一种除草组合物, 其除包含制剂助剂外还包含除草有效量的如权利要求 1-5 中任一项所定义的式 I 化合物。

8. 根据权利要求 7 的组合物, 其除包含式 I 化合物外还包含其它除草剂作为混配物。

9. 根据权利要求 7 的组合物, 其除包含式 I 化合物外还包含安全剂。

10. 根据权利要求 7 的组合物, 其除包含式 I 化合物外还包含作为混配物的其它除草剂和安全剂。

环二酮类除草剂

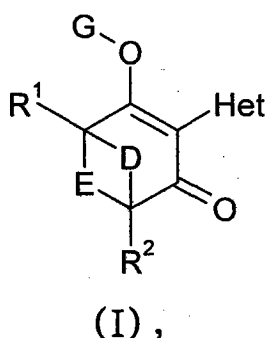
[0001] 本发明涉及新型除草活性环二酮类及其衍生物,涉及它们的制备方法,涉及包含这些化合物的组合物,还涉及它们在防治杂草,特别是在有用植物作物中的杂草,或者抑制植物生长中的用途。

[0002] 具有除草活性的环二酮类描述于,例如,US 4,175,135 和 US4,209,532 中。

[0003] 目前已发现具有除草和生长抑制特性的新型二环二酮及其衍生物。

[0004] 因此,本发明涉及式 I 化合物。

[0005]



[0006] 其中

[0007] R^1 和 R^2 彼此独立地是氢、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 烯基、 C_2-C_6 炔基、 C_1-C_6 卤代烷基、 C_2-C_6 卤代烯基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_3-C_6 烯氧基、 C_3-C_6 卤代烯氧基、 C_3-C_6 炔氧基、 C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_6 烷硫基、 C_1-C_4 烷硫基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷基亚磺酰基、 C_1-C_4 烷基亚磺酰基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷基磺酰基、 C_1-C_4 烷基磺酰基 C_1-C_4 烷基、羟基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_6 卤代烷氧基 C_1-C_4 烷基、 C_3-C_6 烯氧基 C_1-C_4 烷基、 C_3-C_6 卤代烯氧基 C_1-C_4 烷基、 C_3-C_6 炔氧基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_6 氰基烷基、 C_1-C_6 氰基烷氧基、 C_1-C_4 氰基烷氧基 C_1-C_4 烷基、羟基、 C_1-C_6 烷基羰基、羧基、 C_1-C_6 烷氧基羰基、 C_1-C_6 烷基氨基羰基、二 $-C_1-C_6$ 烷基氨基羰基、三 $(C_1-C_4$ 烷基) 甲硅烷基或三 $(C_1-C_4$ 烷基) 甲硅烷基氧基,

[0008] D 是任选经取代的 C_1-C_3 亚烷基,

[0009] E 是任选经取代的 C_1-C_3 亚烷基或任选经取代的 C_2-C_3 亚烯基,

[0010] Het 是任选经取代的单环或二环杂芳族的环;和

[0011] G 是氢、碱金属、碱土金属、铯、铷或潜伏基团。

[0012] 在式 I 化合物的取代基定义中,具有 1-6 个碳原子的烷基残基和烷氧基、烷基磺酰基等的烷基部分优选是甲基、乙基以及丙基、丁基、戊基和己基,形式为它们的直链和支化异构体。

[0013] 具有 2 至 6 个碳原子的烯基和炔基可以是直链或分支的,并且可以包含多于 1 个的双键或三键。实例是乙烯基、烯丙基、炔丙基、丁烯基、丁炔基、戊烯基和戊炔基。

[0014] 优选的卤素是氟、氯和溴。

[0015] 经取代的 C_1-C_3 亚烷基和经取代的 C_2-C_3 亚烯基单元代表饱和的和不饱和的碳链,

其可以被取代基一次或多于一次地取代,所述取代基比如 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、 C_2-C_6 烯基、 C_2-C_6 卤代烯基、 C_2-C_6 炔基、 C_3-C_7 环烷基、 C_3-C_7 环烷基 C_1-C_4 烷基、 C_5-C_7 环烯基、 C_5-C_7 环烯基 C_1-C_4 烷基、苯基 C_1-C_4 烷基、经取代的苯基 C_1-C_4 烷基、杂芳基 C_1-C_4 烷基和经取代的杂芳基 C_1-C_4 烷基、杂环基 C_1-C_4 烷基和经取代的杂环基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧基、 C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_6 烷硫基、 C_1-C_4 烷硫基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷基亚磺酰基、 C_1-C_4 烷基亚磺酰基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷基磺酰基、 C_1-C_4 烷基磺酰基 C_1-C_4 烷基、卤素、氰基、硝基、 C_1-C_6 氰基烷基、 C_1-C_6 氰基烷氧基、羟基、 C_3-C_6 烯氧基、 C_3-C_6 卤代烯氧基、 C_3-C_6 炔氧基、苯氧基、经取代的苯氧基、杂芳氧基、经取代的杂芳氧基、杂环基氧基、经取代的杂环基氧基、苯基 C_1-C_4 烷氧基、经取代的苯基 C_1-C_4 烷氧基、杂芳基 C_1-C_4 烷氧基、经取代的杂芳基 C_1-C_4 烷氧基、杂环基 C_1-C_4 烷氧基、经取代的杂环基 C_1-C_4 烷氧基、羟基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_6 卤代烷氧基 C_1-C_4 烷基、 C_3-C_6 烯氧基 C_1-C_4 烷基、 C_3-C_6 卤代烯氧基 C_1-C_4 烷基、 C_3-C_6 炔氧基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷基羰氧基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基羰基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷基氨基羰氧基 C_1-C_4 烷基、二 $-C_1-C_4$ 烷基氨基羰氧基 C_1-C_4 烷基、苯氧基 C_1-C_4 烷基、经取代的苯氧基 C_1-C_4 烷基、杂芳氧基 C_1-C_4 烷基、经取代的杂芳氧基 C_1-C_4 烷基、杂环基氧基 C_1-C_4 烷基、经取代的杂环基氧基 C_1-C_4 烷基、苯基 C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷基、经取代的苯基 C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷基、杂芳基 C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷基、经取代的杂芳基 C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷基、杂环基 C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷基、经取代的杂环基 C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_6 氰基烷氧基 C_1-C_4 烷基、三 $(C_1-C_4$ 烷基) 甲硅烷基氧基 C_1-C_4 烷基、羧基、 C_1-C_4 烷基羰基、 C_1-C_4 烷氧基羰基、氨基羰基 (amidocarbonyl)、 C_1-C_4 烷基氨基羰基、二 $-C_1-C_4$ 烷基氨基羰基、苯基氨基羰基、经取代的苯基氨基羰基、杂芳基氨基羰基、经取代的杂芳基氨基羰基、 C_1-C_4 烷基羰氧基、 C_1-C_4 烷氧基羰氧基、 C_1-C_6 烷基氨基羰氧基、二 C_1-C_4 烷基氨基羰氧基、 C_1-C_6 烷基氨基硫代羰氧基、苯基羰氧基、经取代的苯基羰氧基、杂芳基羰氧基、经取代的杂芳基羰氧基、杂环基羰氧基、经取代的杂环基羰氧基、氨基、 C_1-C_4 烷基羰基氨基、 C_1-C_4 烷氧基羰基氨基、 $(C_1-C_4$ 烷硫基) 羰基氨基、 C_1-C_4 烷氧基硫代羰基氨基、 C_1-C_4 烷基 (硫代羰基) 氨基、 C_1-C_4 烷基氨基羰基氨基、二 $-C_1-C_4$ 烷基氨基羰基氨基、苯基羰基氨基、经取代的苯基羰基氨基、杂芳基羰基氨基、经取代的杂芳基羰基氨基、苯氧基羰基氨基、经取代的苯氧基羰基氨基、苯基氨基羰基氨基、经取代的苯基氨基羰基氨基、 C_1-C_4 烷基磺酰基氨基、 C_1-C_4 卤代烷基磺酰基氨基、苯基磺酰基氨基、经取代的苯基磺酰基氨基、 C_1-C_4 烷基羰基氨基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基羰基氨基 C_1-C_4 烷基、 $(C_1-C_4$ 烷硫基) 羰基氨基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基硫代羰基氨基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷基 (硫代羰基) 氨基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷基氨基羰基氨基 C_1-C_4 烷基、二 $-C_1-C_4$ 烷基氨基羰基氨基 C_1-C_4 烷基、苯基羰基氨基 C_1-C_4 烷基、经取代的苯基羰基氨基 C_1-C_4 烷基、杂芳基羰基氨基 C_1-C_4 烷基、经取代的杂芳基羰基氨基 C_1-C_4 烷基、苯氧基羰基氨基 C_1-C_4 烷基、经取代的苯氧基羰基氨基 C_1-C_4 烷基、苯基氨基羰基氨基 C_1-C_4 烷基、经取代的苯基氨基羰基氨基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷基磺酰基氨基 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基磺酰基氨基 C_1-C_4 烷基、苯基磺酰基氨基 C_1-C_4 烷基、经取代的苯基磺酰基氨基 C_1-C_4 烷基、三 $(C_1-C_4$ 烷基) 甲硅烷基、三 $(C_1-C_4$ 烷基) 甲硅烷基氧基, 苯基和经取代的苯基, 杂芳基和经取代的杂芳基, 杂环基和经取代的杂环基。优选地, 所述 C_1-C_3 亚烷基和 C_2-C_3 亚烯基 D 和 E 是未经取代的, 或者被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷氧基 C_1-C_4 烷基、卤素或羟基一次或两次取代。

[0016] 在 C_1-C_3 亚烷基和 C_2-C_3 亚烯基上存在两个优选相邻的取代基的情况下,这些取代基还可以连在一起形成 3-7 元饱和的环,该环可以任选包含一个或多个选自氧、硫或氮的杂原子,或者可以形成 5-7 元不饱和的环,该环可以任选包含一个或多个选自氧、硫或氮的杂原子。所形成的优选环是二氧戊烷环,任选被 C_1-C_3 烷基一次或两次取代。杂芳族环的适宜实例是例如噻吩基、呋喃基、吡咯基、异噁唑基、噁唑基、异噻唑基、噻唑基、吡唑基、咪唑基、三唑基、四唑基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、三嗪基、噁二唑基和噻二唑基,以及合适时,其 N 氧化物和盐。

[0017] 这些杂芳族环可以被一个或多个取代基取代,其中优选取代基可以选自 C_1-C_4 烷基、 C_2-C_4 烯基、 C_2-C_4 炔基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_3-C_7 环烷基、 C_3-C_7 卤代环烷基、 C_5-C_7 环烯基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 卤代烷氧基、 C_1-C_4 烷硫基、 C_1-C_4 卤代烷硫基、 C_1-C_4 烷基亚磺酰基、 C_1-C_4 卤代烷基亚磺酰基、 C_1-C_4 烷基磺酰基、 C_1-C_4 卤代烷基磺酰基、氟、氯、溴、碘、氰基、硝基、羟基、 C_1-C_4 烷基、甲酰基、羧基、 C_1-C_4 烷基羰基、 C_1-C_4 烷氧基羰基、氨基羰基(amidocarbonyl)、 C_1-C_4 烷基氨基羰基、二- C_1-C_4 烷基氨基羰基、氨基、 C_1-C_4 烷基羰基氨基、 C_1-C_4 烷氧基羰基氨基、 C_1-C_4 烷基氨基羰基氨基、二- C_1-C_4 烷基氨基羰基氨基、 C_1-C_4 烷基磺酰基氨基、 C_1-C_4 卤代烷基磺酰基氨基、 C_1-C_4 烷基磺酰氧基和 C_1-C_4 卤代烷基磺酰氧基,优选选自 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 卤代烷氧基、卤素、氰基和硝基,特别是 C_1-C_2 烷基、 C_1-C_2 烷氧基、 C_1-C_2 卤代烷氧基、氟、氯和氰基。

[0018] 基团 G 表示氢,碱金属阳离子比如钠或钾,碱土金属阳离子比如钙,铕阳离子(优选 $-S(C_1-C_6 \text{ 烷基})_3^+$)或铵阳离子(优选 $-NH_4^+$ 或 $-N(C_1-C_6 \text{ 烷基})_4^+$),或 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 烯基或 C_3-C_6 炔基,或者潜伏基团(latentiating group)。所述潜伏基团 G 优选选自: C_1-C_8 烷基、 C_2-C_8 卤代烷基、苯基 C_1-C_8 烷基(其中所述苯基可以任选地被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、 C_1-C_3 烷硫基、 C_1-C_3 烷基亚磺酰基、 C_1-C_3 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代)、杂芳基 C_1-C_8 烷基(其中所述杂芳基可以任选地被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、 C_1-C_3 烷硫基、 C_1-C_3 烷基亚磺酰基、 C_1-C_3 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代)、 C_3-C_8 烯基、 C_3-C_8 卤代烯基、 C_3-C_8 炔基、 $C(X^a)-R^a$ 、 $C(X^b)-X^c-R^b$ 、 $C(X^d)-N(R^e)-R^d$ 、 $-SO_2-R^e$ 、 $-P(X^e)(R^f)-R^g$ 或 $CH_2-X^f-R^h$,其中 X^a 、 X^b 、 X^c 、 X^d 、 X^e 和 X^f 彼此独立地是氧或硫;

[0019] R^a 是 H、 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_1-C_{10} 氰基烷基、 C_1-C_{10} 硝基烷基、 C_1-C_{10} 氨基烷基、 C_1-C_5 烷基氨基 C_1-C_5 烷基、 C_2-C_8 二烷基氨基 C_1-C_5 烷基、 C_3-C_7 环烷基 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基 C_1-C_5 烷基、 C_3-C_5 烯氧基 C_1-C_5 烷基、 C_3-C_5 炔氧基 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷硫基 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷基亚磺酰基 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷基磺酰基 C_1-C_5 烷基、 C_2-C_8 亚烷基氨基氧基 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷基羰基 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基羰基 C_1-C_5 烷基、氨基羰基 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷基氨基羰基 C_1-C_5 烷基、 C_2-C_8 二烷基氨基羰基 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷基羰基氨基 C_1-C_5 烷基、 $N-C_1-C_5$ 烷基羰基 $-N-C_1-C_5$ 烷基氨基 C_1-C_5 烷基、 C_3-C_6 三烷基甲硅烷基 C_1-C_5 烷基、苯基 C_1-C_5 烷基(其中所述苯基可以任选地被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、 C_1-C_3 烷硫基、 C_1-C_3 烷基亚磺酰基、 C_1-C_3 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代)、杂芳基 C_1-C_5 烷基、(其中所述杂芳基可以任选地被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、 C_1-C_3 烷硫基、 C_1-C_3 烷基亚磺酰基、 C_1-C_3 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代)、 C_2-C_5 卤代烯基、 C_3-C_8 环烷基、苯基或被 C_1-C_3 烷基、

C₁-C₃ 卤代烷基、C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 卤代烷氧基、卤素、氰基或硝基取代的苯基, 杂芳基或被 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤代烷基、C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 卤代烷氧基、卤素、氰基或硝基取代的杂芳基,

[0020] R^b 是 C₁-C₁₈ 烷基, C₃-C₁₈ 烯基, C₃-C₁₈ 炔基, C₂-C₁₀ 卤代烷基, C₁-C₁₀ 氰基烷基, C₁-C₁₀ 硝基烷基, C₂-C₁₀ 氨基烷基, C₁-C₅ 烷基氨基 C₁-C₅ 烷基, C₂-C₈ 二烷基氨基 C₁-C₅ 烷基, C₃-C₇ 环烷基 C₁-C₅ 烷基, C₁-C₅ 烷氧基 C₁-C₅ 烷基, C₃-C₅ 烯氧基 C₁-C₅ 烷基, C₃-C₅ 炔氧基 C₁-C₅ 烷基, C₁-C₅ 烷硫基 C₁-C₅ 烷基, C₁-C₅ 烷基亚磺酰基 C₁-C₅ 烷基, C₁-C₅ 烷基磺酰基 C₁-C₅ 烷基, C₂-C₈ 亚烷基氨基基 C₁-C₅ 烷基, C₁-C₅ 烷基羰基 C₁-C₅ 烷基, C₁-C₅ 烷氧基羰基 C₁-C₅ 烷基, 氨基羰基 C₁-C₅ 烷基, C₁-C₅ 烷基氨基羰基 C₁-C₅ 烷基, C₂-C₈ 二烷基氨基羰基 C₁-C₅ 烷基, C₁-C₅ 烷基羰基氨基 C₁-C₅ 烷基, N-C₁-C₅ 烷基羰基 -N-C₁-C₅ 烷基氨基 C₁-C₅ 烷基, C₃-C₆ 三烷基甲硅烷基 C₁-C₅ 烷基, 苯基 C₁-C₅ 烷基 (其中所述苯基可以任选地被 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤代烷基、C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 卤代烷氧基、C₁-C₃ 烷硫基、C₁-C₃ 烷基亚磺酰基、C₁-C₃ 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代), 杂芳基 C₁-C₅ 烷基, (其中所述杂芳基可以任选地被 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤代烷基、C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 卤代烷氧基、C₁-C₃ 烷硫基、C₁-C₃ 烷基亚磺酰基、C₁-C₃ 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代), C₃-C₅ 卤代烯基, C₃-C₈ 环烷基, 苯基或被 C₁-C₃ 烷基, C₁-C₃ 卤代烷基, C₁-C₃ 烷氧基, C₁-C₃ 卤代烷氧基, 卤素, 氰基或硝基取代的苯基, 杂芳基或被 C₁-C₃ 烷基, C₁-C₃ 卤代烷基, C₁-C₃ 烷氧基, C₁-C₃ 卤代烷氧基, 卤素, 氰基或硝基取代的杂芳基,

[0021] R^c 和 R^d 各自彼此独立地是氢, C₁-C₁₀ 烷基, C₃-C₁₀ 烯基, C₃-C₁₀ 炔基, C₂-C₁₀ 卤代烷基, C₁-C₁₀ 氰基烷基, C₁-C₁₀ 硝基烷基, C₁-C₁₀ 氨基烷基, C₁-C₅ 烷基氨基 C₁-C₅ 烷基, C₂-C₈ 二烷基氨基 C₁-C₅ 烷基, C₃-C₇ 环烷基 C₁-C₅ 烷基, C₁-C₅ 烷氧基 C₁-C₅ 烷基, C₃-C₅ 烯氧基 C₁-C₅ 烷基, C₃-C₅ 炔氧基 C₁-C₅ 烷基, C₁-C₅ 烷硫基 C₁-C₅ 烷基, C₁-C₅ 烷基亚磺酰基 C₁-C₅ 烷基, C₁-C₅ 烷基磺酰基 C₁-C₅ 烷基, C₂-C₈ 亚烷基氨基基 C₁-C₅ 烷基, C₁-C₅ 烷基羰基 C₁-C₅ 烷基, C₁-C₅ 烷氧基羰基 C₁-C₅ 烷基, 氨基羰基 C₁-C₅ 烷基, C₁-C₅ 烷基氨基羰基 C₁-C₅ 烷基, C₂-C₈ 二烷基氨基羰基 C₁-C₅ 烷基, C₁-C₅ 烷基羰基氨基 C₁-C₅ 烷基, N-C₁-C₅ 烷基羰基 -N-C₂-C₅ 烷基氨基烷基, C₃-C₆ 三烷基甲硅烷基 C₁-C₅ 烷基, 苯基 C₁-C₅ 烷基 (其中所述苯基可以任选地被 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤代烷基、C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 卤代烷氧基、C₁-C₃ 烷硫基、C₁-C₃ 烷基亚磺酰基、C₁-C₃ 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代), 杂芳基 C₁-C₅ 烷基, (其中所述杂芳基可以任选地被 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤代烷基、C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 卤代烷氧基、C₁-C₃ 烷硫基、C₁-C₃ 烷基亚磺酰基、C₁-C₃ 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代), C₂-C₅ 卤代烯基, C₃-C₈ 环烷基, 苯基或被 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤代烷基、C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 卤代烷氧基、卤素、氰基或硝基取代的苯基, 杂芳基或被 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤代烷基、C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 卤代烷氧基、卤素、氰基或硝基取代的杂芳基, 杂芳基氨基或被 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤代烷基、C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 卤代烷氧基、卤素、氰基或硝基取代的杂芳基氨基, 二杂芳基氨基或被 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤代烷基、C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 卤代烷氧基、卤素、氰基或硝基取代的二杂芳基氨基, 苯基氨基或被 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤代烷基、C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 卤代烷氧基、卤素、氰基取代或被硝基取代的苯基氨基, 二苯基氨基或被 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 卤代烷基、C₁-C₃ 烷氧基、C₁-C₃ 卤代烷氧基、卤素、氰基取代或被硝基取代的二苯基氨基, 或氨基, C₁-C₃ 烷基氨基, C₁-C₃ 二烷基氨基, C₁-C₃ 烷氧基, C₃-C₇ 环烷基氨基, 二 -C₃-C₇ 环烷基氨基或 C₃-C₇ 环烷氧基或者 R^c 和 R^d 可以一起形

成 3-7 元环,任选地包含选自 O 或 S 的一个杂原子,并且可以任选被 1 或 2 个 C_1-C_3 烷基取代,

[0022] R^e 是 C_1-C_{10} 烷基, C_2-C_{10} 烯基, C_2-C_{10} 炔基, C_1-C_{10} 卤代烷基, C_1-C_{10} 氰基烷基, C_1-C_{10} 硝基烷基, C_1-C_{10} 氨基烷基, C_1-C_5 烷基氨基 C_1-C_5 烷基, C_2-C_8 二烷基氨基 C_1-C_5 烷基, C_3-C_7 环烷基 C_1-C_5 烷基, C_1-C_5 烷氧基 C_1-C_5 烷基, C_3-C_5 烯氧基 C_1-C_5 烷基, C_3-C_5 炔氧基 C_1-C_5 烷基, C_1-C_5 烷硫基 C_1-C_5 烷基, C_1-C_5 烷基亚磺酰基 C_1-C_5 烷基, C_1-C_5 烷基磺酰基 C_1-C_5 烷基, C_2-C_8 亚烷基氨基基 C_1-C_5 烷基, C_1-C_5 烷基羰基 C_1-C_5 烷基, C_1-C_5 烷氧基羰基 C_1-C_5 烷基, 氨基羰基 C_1-C_5 烷基, C_1-C_5 烷基氨基羰基 C_1-C_5 烷基, C_2-C_8 二烷基氨基羰基 C_1-C_5 烷基, C_1-C_5 烷基羰基氨基 C_1-C_5 烷基, $N-C_1-C_5$ 烷基羰基 $-N-C_1-C_5$ 烷基氨基 C_1-C_5 烷基, C_3-C_6 三烷基甲硅烷基 C_1-C_5 烷基, 苯基 C_1-C_5 烷基 (其中所述苯基可以任选地被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、 C_1-C_3 烷硫基、 C_1-C_3 烷基亚磺酰基、 C_1-C_3 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代), 杂芳基 C_1-C_5 烷基 (其中所述杂芳基可以任选地被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、 C_1-C_3 烷硫基、 C_1-C_3 烷基亚磺酰基、 C_1-C_3 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代), C_2-C_5 卤代烯基, C_3-C_8 环烷基, 苯基或被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、卤素、氰基或硝基取代的苯基, 杂芳基或被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、卤素、氰基、氨基取代或被硝基取代的杂芳基, 杂芳基氨基或被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、卤素、氰基取代或被硝基取代的杂芳基氨基, 二杂芳基氨基或被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、卤素、氰基或硝基取代的二杂芳基氨基, 苯基氨基或被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、卤素、氰基、硝基取代的苯基氨基, 氨基, 二苯基氨基或被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、卤素、氰基或硝基取代的二苯基氨基, 或 C_3-C_7 环烷基氨基, 二 C_3-C_7 环烷基氨基或 C_3-C_7 环烷氧基, C_1-C_{10} 烷氧基, C_1-C_{10} 卤代烷氧基, C_1-C_5 烷基氨基或 C_2-C_8 二烷基氨基,

[0023] R^f 和 R^g 各自彼此独立地是 C_1-C_{10} 烷基, C_2-C_{10} 烯基, C_2-C_{10} 炔基, C_1-C_{10} 烷氧基, C_1-C_{10} 卤代烷基, C_1-C_{10} 氰基烷基, C_1-C_{10} 硝基烷基, C_1-C_{10} 氨基烷基, C_1-C_5 烷基氨基 C_1-C_5 烷基, C_2-C_8 二烷基氨基 C_1-C_5 烷基, C_3-C_7 环烷基 C_1-C_5 烷基, C_1-C_5 烷氧基 C_1-C_5 烷基, C_3-C_5 烯氧基 C_1-C_5 烷基, C_3-C_5 炔氧基 C_1-C_5 烷基, C_1-C_5 烷硫基 C_1-C_5 烷基, C_1-C_5 烷基亚磺酰基 C_1-C_5 烷基, C_1-C_5 烷基磺酰基 C_1-C_5 烷基, C_2-C_8 亚烷基氨基基 C_1-C_5 烷基, C_1-C_5 烷基羰基 C_1-C_5 烷基, C_1-C_5 烷氧基羰基 C_1-C_5 烷基, 氨基羰基 C_1-C_5 烷基, C_1-C_5 烷基氨基羰基 C_1-C_5 烷基, C_2-C_8 二烷基氨基羰基 C_1-C_5 烷基, C_1-C_5 烷基羰基氨基 C_1-C_5 烷基, $N-C_1-C_5$ 烷基羰基 $-N-C_2-C_5$ 烷基氨基烷基, C_3-C_6 三烷基甲硅烷基 C_1-C_5 烷基, 苯基 C_1-C_5 烷基 (其中所述苯基可以任选地被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、 C_1-C_3 烷硫基、 C_1-C_3 烷基亚磺酰基、 C_1-C_3 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代), 杂芳基 C_1-C_5 烷基 (其中所述杂芳基可以任选地被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、 C_1-C_3 烷硫基、 C_1-C_3 烷基亚磺酰基、 C_1-C_3 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代), C_2-C_5 卤代烯基, C_3-C_8 环烷基, 苯基或被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、卤素、氰基或硝基取代的苯基, 杂芳基或被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、卤素、氰基取代或被硝基取代的杂芳基, 杂芳基氨基或被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、卤素、氰基取代或被硝基取代的杂芳基氨基, 二杂芳基氨基

或被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、卤素、氰基或硝基取代的二杂芳基氨基，苯基氨基或被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、卤素、氰基或硝基取代的苯基氨基，氨基，羟基，二苯基氨基或被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、卤素、氰基或硝基取代的二苯基氨基或 C_3-C_7 环烷基氨基，二 C_3-C_7 环烷基氨基或 C_3-C_7 环烷氧基， C_1-C_{10} 卤代烷氧基， C_1-C_5 烷基氨基或 C_2-C_8 二烷基氨基，苄氧基或苯氧基，其中所述苄基和苯基可以又被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、卤素、氰基或硝基取代，和

[0024] R^h 是 C_1-C_{10} 烷基， C_3-C_{10} 烯基， C_3-C_{10} 炔基， C_1-C_{10} 卤代烷基， C_1-C_{10} 氰基烷基， C_1-C_{10} 硝基烷基， C_2-C_{10} 氨基烷基， C_1-C_5 烷基氨基 C_1-C_5 烷基， C_2-C_8 二烷基氨基 C_1-C_5 烷基， C_3-C_7 环烷基 C_1-C_5 烷基， C_1-C_5 烷氧基 C_1-C_5 烷基， C_3-C_5 烯氧基 C_1-C_5 烷基， C_3-C_5 炔氧基 C_1-C_5 烷基， C_1-C_5 烷硫基 C_1-C_5 烷基， C_1-C_5 烷基亚磺酰基 C_1-C_5 烷基， C_1-C_5 烷基磺酰基 C_1-C_5 烷基， C_2-C_8 亚烷基氨基氧基 C_1-C_5 烷基， C_1-C_5 烷基羰基 C_1-C_5 烷基， C_1-C_5 烷氧基羰基 C_1-C_5 烷基，氨基羰基 C_1-C_5 烷基， C_1-C_5 烷基氨基羰基 C_1-C_5 烷基， C_2-C_8 二烷基氨基羰基 C_1-C_5 烷基， C_1-C_5 烷基羰基氨基 C_1-C_5 烷基， $N-C_1-C_5$ 烷基羰基 $-N-C_1-C_5$ 烷基氨基 C_1-C_5 烷基， C_3-C_6 三烷基甲硅烷基 C_1-C_5 烷基，苯基 C_1-C_5 烷基（其中所述苯基可以任选地被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、 C_1-C_3 烷硫基、 C_1-C_3 烷基亚磺酰基、 C_1-C_3 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代），杂芳基 C_1-C_5 烷基（其中所述杂芳基可以任选地被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、 C_1-C_3 烷硫基、 C_1-C_3 烷基亚磺酰基、 C_1-C_3 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代），苯氧基 C_1-C_5 烷基（其中所述苯基可以任选地被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、 C_1-C_3 烷硫基、 C_1-C_3 烷基亚磺酰基、 C_1-C_3 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代），杂芳氧基 C_1-C_5 烷基（其中所述杂芳基可以任选地被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、 C_1-C_3 烷硫基、 C_1-C_3 烷基亚磺酰基、 C_1-C_3 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代）， C_3-C_5 卤代烯基， C_3-C_8 环烷基，苯基或被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、卤素取代或被硝基取代的苯基，或杂芳基或被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、卤素、氰基取代或被硝基取代的杂芳基。

[0025] 优选地，潜伏基团 G 是基团 $-C(X^a)-R^a$ 或 $-C(X^b)-X^c-R^b$ ， X^a 、 R^a 、 X^b 、 X^c 和 R^b 的含义如前文所定义。

[0026] 优选地，G 表示氢、碱金属或碱土金属，其中特别优选氢。

[0027] 选择这种潜伏基团 G 使得在施用至经处理的区域或植物之前、期间或之后，可以通过生化、化学或物理方法中的一种或者组合将其除去以产生其中 G 是 H 的式 I 化合物。上述方法的实例包括酶解、化学水解和光解。带有这种基团 G 的化合物可以提供一些优势，比如经处理植物的改进的表皮穿透，作物增加的耐受性，包含其它除草剂、除草剂安全剂、植物生长调节剂、杀真菌剂或杀虫剂的制剂混合物中改进的相容性和稳定性，或者减少的土壤淋溶。

[0028] 优选地， R^1 是氢、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基，以及更优选地， R^1 是氢或甲基。

[0029] 优选地， R^2 是氢或甲基，以及更优选地， R^2 是氢。

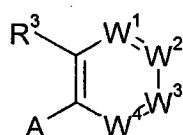
[0030] 优选地，D 是 C_1-C_2 亚烷基或被 C_1-C_3 烷基或 C_1-C_3 烷氧基 C_1-C_3 烷基取代的 C_1-C_2 亚烷基，特别是亚甲基或亚乙基。

[0031] 优选地, E 是任选经取代的 C_1-C_2 亚烷基或任选经取代的 C_2 亚烯基。

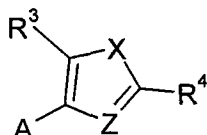
[0032] 更优选地, E 是 C_1-C_2 亚烷基或被卤素、羟基、氰基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基或 C_1-C_3 烷氧基 C_1-C_3 烷基取代的 C_1-C_2 亚烷基, 或 E 是 C_2 亚烯基或被卤素、羟基、氰基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基或 C_1-C_3 烷氧基 C_1-C_3 烷基取代的 C_2 亚烯基, 特别是 E 是亚乙基或亚乙烯基。

[0033] Het 优选是任选经取代的单环 6- 元的或优选 5- 元的含硫的或优选含氮的杂芳族环。更优选地, Het 是单环 5- 元含硫和氮杂芳族环, 和甚至更优选地, Het 是式 R_1 至 R_{12} 的基团

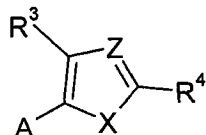
[0034]



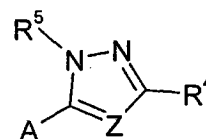
(R_1)



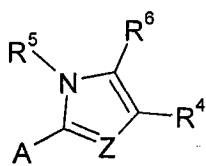
(R_2)



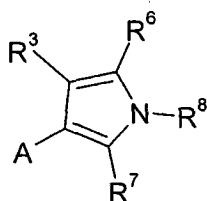
(R_3)



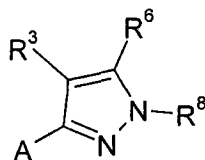
(R_4)



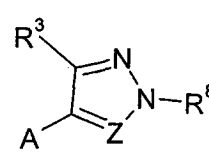
(R_5)



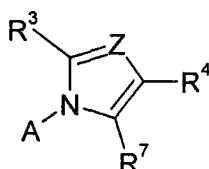
(R_6)



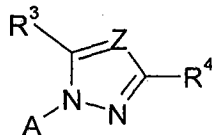
(R_7)



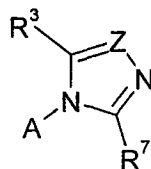
(R_8)



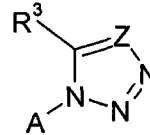
(R_9)



(R_{10})



(R_{11})



(R_{12})

[0035] 其中

[0036] A 指定与酮烯醇部分的连接点,

[0037] W^1 是 N 或 CR^6 ,

[0038] W^2 和 W^3 彼此独立地是 N 或 CR^4 ,

[0039] W^4 是 N 或 CR^7 ,

[0040] 条件是 W^1 、 W^2 、 W^3 或 W^4 中至少一个是 N,

[0041] X 是 O、S、Se 或 NR^9 ,

[0042] Z 是 N 或 CR^{10} ,

[0043] 其中

[0044] R^3 是氢、卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_3-C_6 环烷基、 C_3-C_6 卤代环烷基、 C_2-C_4 烯基、 C_2-C_4 卤代烯基、 C_2-C_4 炔基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 卤代烷氧基、 C_1-C_4 烷硫基、 C_1-C_4 烷基亚磺酰基、 C_1-C_4 烷基磺酰基、硝基或氰基，优选卤素、 C_1-C_2 烷基、 C_1-C_2 卤代烷基、乙烯基、乙炔基或甲氧基，和甚至更优选甲基或乙基，

[0045] R^4 是氢、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、 C_2-C_6 烯基、 C_2-C_6 卤代烯基、 C_2-C_6 炔基、 C_3-C_6 环烷基、 C_5-C_6 环烯基、卤素、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 烷氧基- C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷氧基、任选经取代的芳基、任选经取代的芳氧基、任选经取代的杂芳基或任选经取代的杂芳氧基，优选任选经取代的芳基或任选经取代的杂芳基，其中所述取代基选自卤素、 C_1-C_2 烷基、 C_1-C_2 烷氧基、 C_1-C_2 卤代烷基、 C_1-C_2 卤代烷氧基、氰基或硝基，和甚至更优选苯基，被卤素、 C_1-C_2 烷基、 C_1-C_2 烷氧基、 C_1-C_2 卤代烷基、 C_1-C_2 卤代烷氧基或氰基一次、两次或三次取代，

[0046] R^5 是氢、 C_1-C_4 烷基、 C_2-C_3 烯基、 C_2-C_3 炔基、 C_1-C_4 卤代烷基或 C_2-C_3 卤代烯基，优选甲基或乙基，

[0047] R^6 是氢、甲基、卤代甲基或卤素，优选氢，

[0048] R^7 是氢、卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_2-C_4 烯基、 C_2-C_4 卤代烯基、 C_2-C_4 炔基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 卤代烷氧基、 C_1-C_4 烷硫基、 C_1-C_4 烷基亚磺酰基、 C_1-C_4 烷基磺酰基或氰基，优选氢、卤素、甲基或乙基，

[0049] R^8 是氢、甲基、乙基、卤代甲基、卤代乙基、任选经取代的芳基或任选经取代的杂芳基，优选任选经取代的芳基或任选经取代的杂芳基，其中所述取代基选自卤素、 C_1-C_2 烷基、 C_1-C_2 烷氧基、 C_1-C_2 卤代烷基、 C_1-C_2 卤代烷氧基、氰基或硝基，甚至更优选苯基，被卤素、 C_1-C_2 烷基、 C_1-C_2 烷氧基、 C_1-C_2 卤代烷基、 C_1-C_2 卤代烷氧基或氰基一次、两次或三次取代，

[0050] R^9 是氢、甲基、乙基或卤代甲基，和

[0051] R^{10} 是氢、甲基、乙基、卤代甲基、卤代乙基、卤素、氰基或硝基。

[0052] 更优选地，Het 是式 (R_2) 基团，其中 X 是 S 和 Z 是 N 或 CR^{10} 以及 R^3 、 R^4 和 R^{10} 如前文所定义。

[0053] 本发明还涉及式 I 化合物可与胺、碱金属和碱土金属碱或季铵碱形成的盐。在作为成盐物质的碱金属和碱土金属氢氧化物中，应特别提及锂、钠、钾、镁和钙的氢氧化物，更尤其是钠和钾的氢氧化物。根据本发明的式 I 化合物还包括可以在成盐期间形成的水合物。

[0054] 适于形成铵盐的胺的实例包括氨以及伯、仲和叔 C_1-C_{18} 烷基胺、 C_1-C_4 羟基烷基胺和 C_2-C_4 烷氧基烷基胺，例如甲胺、乙胺、正丙胺、异丙胺、四种丁胺异构体、正戊胺、异戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十五烷胺、十六烷胺、十七烷胺、十八烷胺、甲基乙胺、甲基异丙胺、甲基己胺、甲基壬胺、甲基十五烷胺、甲基十八烷胺、乙基丁胺、乙基庚胺、乙基辛胺、己基庚胺、己基辛胺、二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二异丙胺、二正丁胺、二正戊胺、二异戊胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、乙醇胺、正丙醇胺、异丙醇胺、N,N-二乙醇胺、N-乙基丙醇胺、N-丁基乙醇胺、烯丙胺、正丁-2-烯胺、正戊-2-烯胺、2,3-二甲基丁-2-烯胺、二丁-2-烯胺、正己-2-烯胺、丙二胺、三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三异丙胺、三正丁胺、三异丁胺、三仲丁胺、三正戊胺、甲氧基乙胺和乙氧基乙胺；杂环胺，例如吡啶、喹啉、异喹啉、吗啉、哌啶、吡咯烷、二氢吡啶、奎宁环和氮杂卓；伯芳胺，例如苯胺、甲氧基苯胺、乙氧基苯胺、邻-、间-和对-甲苯胺、苯二胺、联苯胺、萘胺和邻-、间-和对-氯苯胺；但特别是三乙胺、异丙胺和二

异丙胺。

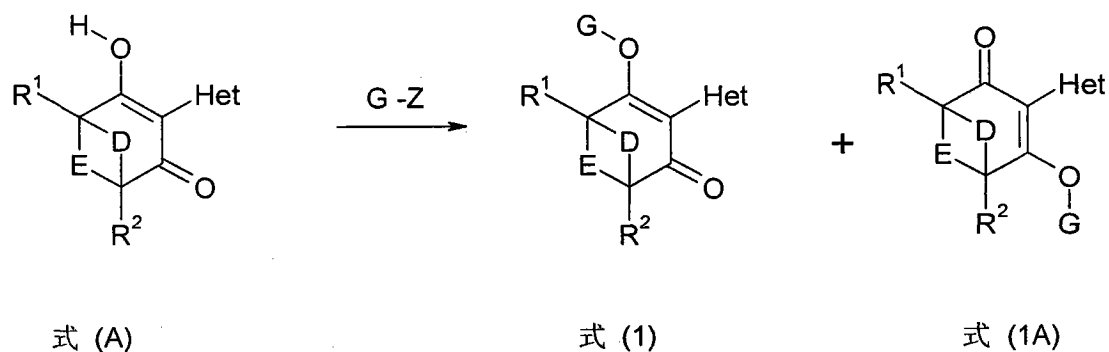
[0055] 适于成盐的优选季铵碱对应于例如式 $[N(R'_a R'_b R'_c R'_d)]OH$ ，其中 R'_a 、 R'_b 、 R'_c 和 R'_d 彼此独立地是 C_1 - C_4 烷基。可以例如通过阴离子交换反应来获得其它的适宜四烷基铵与其它阴离子的碱。

[0056] 根据取代基的性质，式 I 化合物可以以不同异构体形式存在。当 G 是氢时，例如，式 I 化合物可以以不同互变异构体形式存在。本发明涵盖全部比例的全部这些异构体和互变异构体及其混合物。另外，当取代基包含双键时，可以选择顺式和反式异构体。这些异构体，也在要求保护的式 I 化合物的范围内。

[0057] 式 I 化合物，其中 G 是 C_1 - C_8 烷基， C_2 - C_8 卤代烷基，苯基 C_1 - C_8 烷基（其中所述苯基可以任选地被 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 卤代烷基、 C_1 - C_3 烷氧基、 C_1 - C_3 卤代烷氧基、 C_1 - C_3 烷基亚磺酰基、 C_1 - C_3 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代），杂芳基 C_1 - C_8 烷基（其中所述杂芳基可以任选地被 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 卤代烷基、 C_1 - C_3 烷氧基、 C_1 - C_3 卤代烷氧基、 C_1 - C_3 烷基亚磺酰基、 C_1 - C_3 烷基磺酰基、卤素、氰基取代或被硝基取代）， C_3 - C_8 烯基， C_3 - C_8 卤代烯基， C_3 - C_8 炔基， $C(X^a)-R^a$ ， $C(X^b)-X^c-R^b$ ， $C(X^d)-N(R^c)-R^d$ ， $-SO_2-R^e$ ， $-P(X^e)(R^f)-R^g$ 或 $CH_2-X^f-R^h$ ，其中 X^a 、 X^b 、 X^c 、 X^d 、 X^e 、 X^f 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 和 R^h 如前文所定义，可以通过将式 (A) 化合物，其是其中 G 是 H 的式 I 化合物，用试剂 G-Z 处理，其中 G-Z 是烷基化试剂比如卤代烷（卤代烷的定义包括简单卤代 C_1 - C_8 烷如碘甲烷和碘乙烷，经取代的卤代烷如氯甲基烷基醚， $Cl-CH_2-X^f-R^h$ ，其中 X^f 是氧，和氯甲基烷基硫醚， $Cl-CH_2-X^f-R^h$ ，其中 X^f 是硫），磺酸 C_1 - C_8 烷基酯，或硫酸二 $-C_1$ - C_8 - 烷基酯，或者用卤代 C_3 - C_8 烯处理，或者用卤代 C_3 - C_8 炔处理，或者用酰化试剂处理，比如羧酸， $HO-C(X^a)R^a$ ，其中 X^a 是氧，酰氯， $Cl-C(X^a)R^a$ ，其中 X^a 是氧，或酸酐， $[R^aC(X^a)]_2O$ ，其中 X^a 是氧，或异氰酸酯， $R^cN=C=O$ ，或氨基甲酰氯， $Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d$ （其中 X^d 是氧且条件是 R^c 或 R^d 都不是氢），或硫代氨基甲酰氯， $Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d$ （其中 X^d 是硫且条件是 R^c 或 R^d 都不是氢），或氯代甲酸酯， $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$ （其中 X^b 和 X^c 是氧），或氯代硫代甲酸酯， $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$ （其中 X^b 是氧且 X^c 是硫），或氯代二硫代甲酸酯， $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$ （其中 X^b 和 X^c 是硫），或异硫氰酸酯， $R^cN=C=S$ ，或者通过顺序用二硫化碳和烷基化试剂处理，或者用磷酸化试剂处理，比如磷酸氯， $Cl-P(X^e)(R^f)-R^g$ 或者用磺酰化试剂处理，比如磺酰氯， $Cl-SO_2-R^e$ ，优选在至少 1 当量碱存在下来制备。

[0058] 当取代基 R^1 和 R^2 不同时，这些反应除了式 I 化合物可以产生第二种式 IA 化合物。本发明涵盖式 I 化合物和式 IA 化合物，以及这些化合物任意比例的混合物。

[0059]



[0060] 环 1,3-二酮的 O-烷基化是已知的;适宜方法由例如 US4436666 描述。另选方法报导于 M. T. Pizzorno 和 S. M. Albonico, Chem. Ind. (London), (1972), 425-426; H. Born 等人, J. Chem. Soc., (1953), 1779-1782; M. G. Constantino 等人, Synth. Commun., (1992), 22(19), 2859-2864; Y. Tian 等人, Synth. Commun., (1997), 27(9), 1577-1582; S. Chandra Roy 等人, Chem. Letters, (2006), 35(1), 16-17; P. K. Zubaidha 等人, Tetrahedron Lett., (2004), 45, 7187-7188。

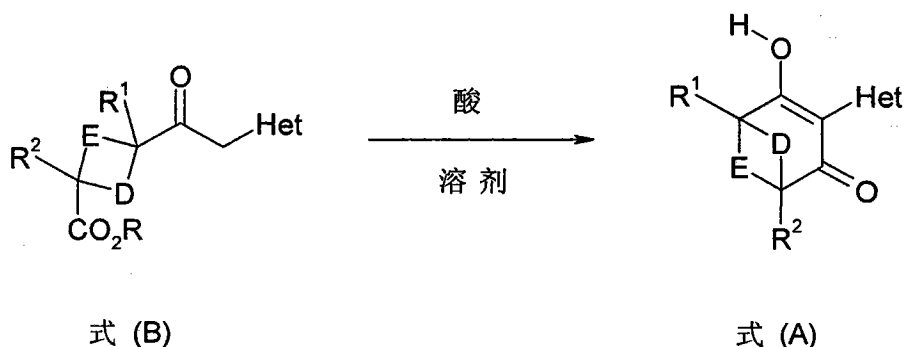
[0061] 环 1,3-二酮的 O-烷基化可以通过与例如 US4175135, US4422870, US4659372 和 US4436666 所描述的那些相类似的方法来进行。式 (A) 二酮通常可以用酰化试剂处理, 在至少 1 当量适宜碱存在下, 任选地在适宜溶剂存在下。所述碱可以是无机碱, 比如碱金属碳酸盐或氢氧化物, 或金属氢化物, 或者有机碱, 比如叔胺或金属醇盐。适宜无机碱的实例包括碳酸钠、氢氧化钠或氢氧化钾、氢化钠, 适宜的有机碱包括三烷基胺, 比如三甲胺和三乙胺, 吡啶或其它胺类碱比如 1,4-二氮杂二环 [2.2.2]-辛烷和 1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一-7-烯。优选的碱包括三乙胺和吡啶。选择对此反应适宜的溶剂从而与反应物相容并且包括醚类比如四氢呋喃和 1,2-二甲氧基乙烷和卤化溶剂比如二氯甲烷和氯仿。某些碱, 比如吡啶和三乙胺, 可以成功地用作碱和溶剂。在酰化试剂是羧酸的情况下, 优选在偶联剂存在下引起酰化, 比如碘化 2-氯-1-甲基吡啶鎓、N,N'-二环己基碳二亚胺、1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺和 N,N'-羰基二咪唑, 和任选地碱如三乙胺或吡啶, 在适宜溶剂比如四氢呋喃、二氯甲烷或乙腈中。适宜的方法描述于例如 W. Zhang 和 G. Pugh, Tetrahedron Lett., (1999), 40(43), 7595-7598 以及 T. Isobe 和 T. Ishikawa, J. Org. Chem., (1999), 64(19), 6984 中。

[0062] 环 1,3-二酮的磷酸化可以使用磷酸卤或硫代磷酸卤和碱通过与 US4409153 所描述的那些相类似的方法来进行。

[0063] 式 (A) 化合物的磺酰化可以使用烷基或芳基磺酰卤, 优选在至少 1 当量碱存在下, 由例如 C. J. Kowalski 和 K. W. Fields, J. Org. Chem., (1981), 46, 197 的方法来达成。

[0064] 式 (A) 化合物可以通过与 US4209532 描述的那些相类似的方法, 经由式 (B) 化合物的环化来制备, 优选在酸或碱存在下, 任选在适宜溶剂存在下。式 (B) 化合物特别地设计为式 I 化合物合成中的中间体。式 (B) 化合物, 其中 R 是氢可以在酸性条件下环化, 优选在强酸如硫酸、多磷酸或 Eaton 试剂存在下, 任选在适宜溶剂如乙酸、甲苯或二氯甲烷存在下进行。

[0065]

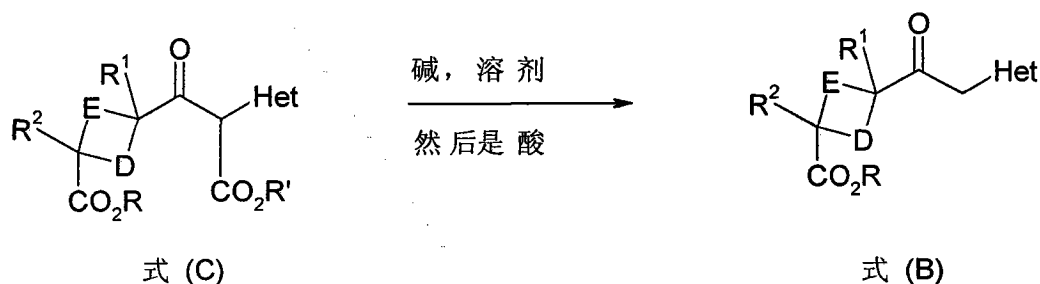


[0066] 式 (B) 化合物, 其中 R 是烷基 (优选甲基或乙基) 可以在酸性或碱性条件下环化,

优选在至少 1 当量强碱如叔丁醇钾、二异丙氨基锂或氢化钠存在下,在溶剂如四氢呋喃、甲苯、二甲亚砜或 N, N- 二甲基甲酰胺中进行。

[0067] 式 (B) 化合物,其中 R 是 H,可以通过与例如 US4209532 描述的那些相类似的方法通过在标准条件下皂化式 (C) 化合物,其中 R' 是烷基 (优选甲基或乙基) 来制备,随后酸化反应混合物引起脱羧。

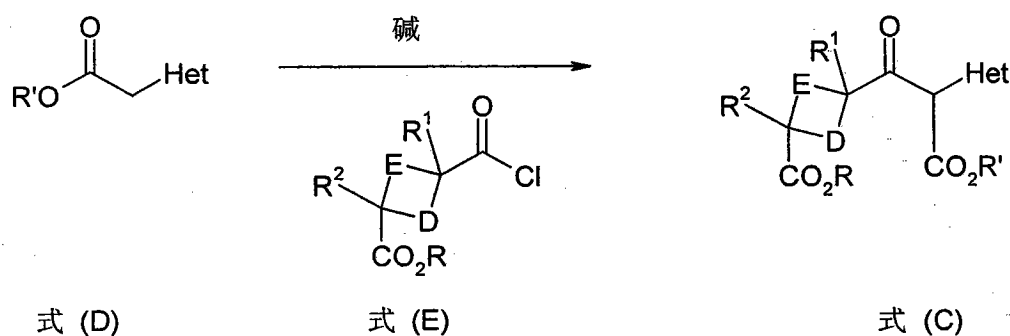
[0068]



[0069] 在标准条件下,式 (B) 化合物,其中 R 是 H,可以酯化为式 (B) 化合物,其中 R 是烷基。

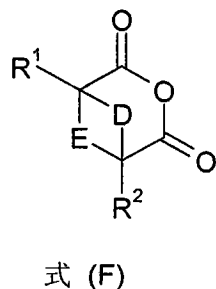
[0070] 式 (C) 化合物,其中 R 是烷基,可以通过将式 (D) 化合物用适宜的其中 R 是烷基的式 (E) 酰氯在碱性条件下处理来制得。适宜的碱包括叔丁醇钾、二 (三甲基甲硅烷基) 氨基钠、二异丙氨基锂,并且反应优选在适宜溶剂中 (比如四氢呋喃或甲苯) 于 -80℃ 至 30℃ 的温度下进行:

[0071]



[0072] 另选地,式 (C) 化合物,其中 R 是 H,可以通过在适宜溶剂 (比如 四氢呋喃或甲苯) 中于适宜温度 (-80℃ 到 30℃) 下用适宜的碱 (比如叔丁醇钾、二 (三甲基甲硅烷基) 氨基钠和二异丙氨基锂) 处理式 (D) 化合物,并使所获阴离子与适宜的式 (F) 酸酐反应来制备:

[0073]

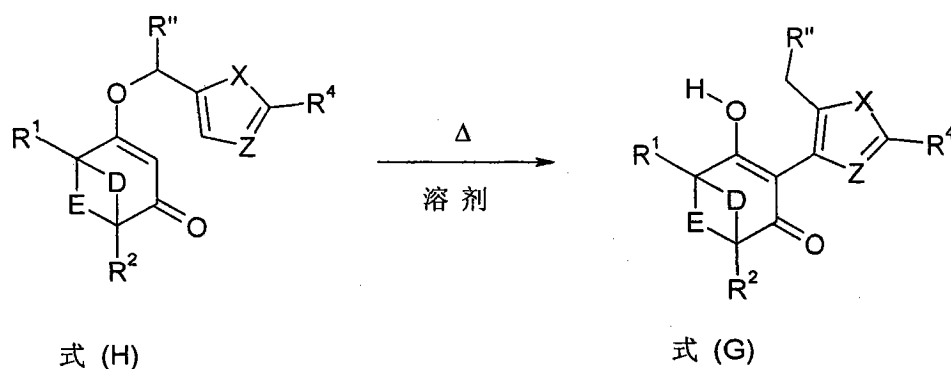


[0074] 式 (D) 化合物是已知的, 或者可以通过已知方法制备自己知化合物 (参见, 例如 E. Bellur 和 P. Langer, *Synthesis* (2006), 3, 480-488 ; E. Bellur 和 P. Langer, *Eur. J. Org. Chem.*, (2005), 10, 2074-2090 ; G. Bartolo 等人, *J. Org. Chem.*, (1999), 64 (21), 7693-7699 ; R. Kranich 等人, *J. Med. Chem.*, (2007), 50 (6), 1101-1115 ; I. Freifeld 等人, *J. Org. Chem.*, (2006) 71 (13), 4965-4968 ; S. Hermann 等人, W02006/087120 ; R. Fischer 等人 W096/16061 ; H. A. Staab 和 G. A. Schwalbach, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, (1968), 715, 128-34 ; J-L Brayer 等人, EP402246 ; P. Chemla 等人, W099/32464 ; A. Dornow 和 G. Petsch, *Chem. Berichte*, (1953), 86, 1404-1407 ; E. Y-H Chao 等人, W02001/000603 ; D. B. Lowe 等人, W02003/011842 ; R. Fischer 等人, W02001/096333 ; J. Ackermann 等人, W02005/049572 ; B. Li 等人, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, (2002), 12, 2141-2144, G. P. Rizzi, *J. Org. Chem.*, (1968), 33 (4) 13333-13337 ; M. Okitsu 和 K. Yoshid, JP63230670 ; F. Bohlmann 等人, *Chem. Ber.*, (1955), 88, 1831-1838 ; R. Fischer 等人, W02003/035463 ; R. Fischer 等人, W02005/005428 ; D O' Mant, GB1226981)。

[0075] 式 (E) 和式 (F) 化合物是已知的 (参见, 例如, K. Crowley, *J. Am. Chem. Soc.*, (1964), 第 86 卷, 第 24 期, 5692-5693 ; E. Bercot 和 T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 247-254 ; R. McDonald 和 R. Reitz, *J. Am. Chem. Soc.*, (1976), 第 98 卷, 第 25 期, 8144-8155 ; A. Smith III 等人, *J. Org. Chem.*, (1974), 第 39 卷, 第 12 期, 1607-1612 ; J. Baldwin 和 M. Lusch, *J. Org. Chem.*, (1979), 第 44 卷, 第 12 期, 1923-1927 ; R. Carlson 和 K. May, *Tetrahedron Lett.*, (1975), 第 16 卷, 第 11 期, 947-950 ; A. Börner 等人, *Tetrahedron Asymmetry* (2002), 13, 1615-1620) 或者可以通过类似方法制备自可商购的原料。

[0076] 在式 (A) 化合物的另一制备途径中, 式 (G) 化合物, 其是式 (A) 化合物, 其中当 R^3 是 CH_2R'' 以及 R'' 是氢、烷基或卤代烷基 (优选氢、甲基或三氟甲基) 时 Het 是 (R_2), 任选地在适宜溶剂存在下和任选地在微波辐射下, 可以通过式 (H) 化合物的热重排来制备。

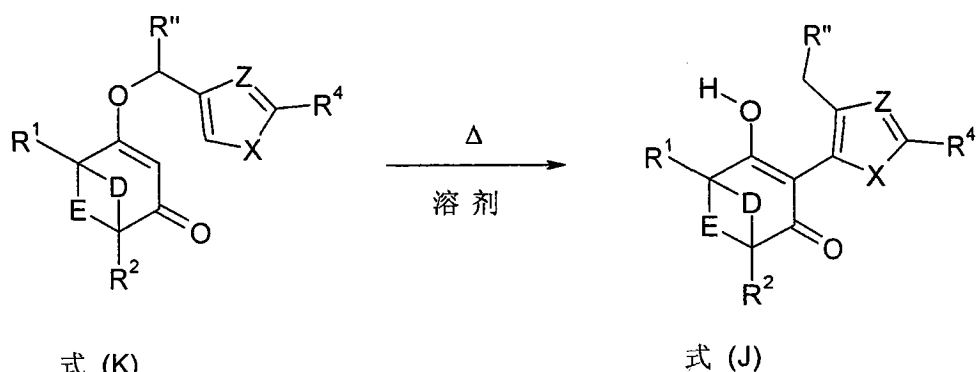
[0077]



[0078] 优选地, 上述重排通过在 120-300 °C 的温度下加热式 (H) 化合物来进行, 任选地在适宜溶剂中, 比如 1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二甲苯、均三甲苯或 Dowtherm ®, 和任选地在微波辐射下。

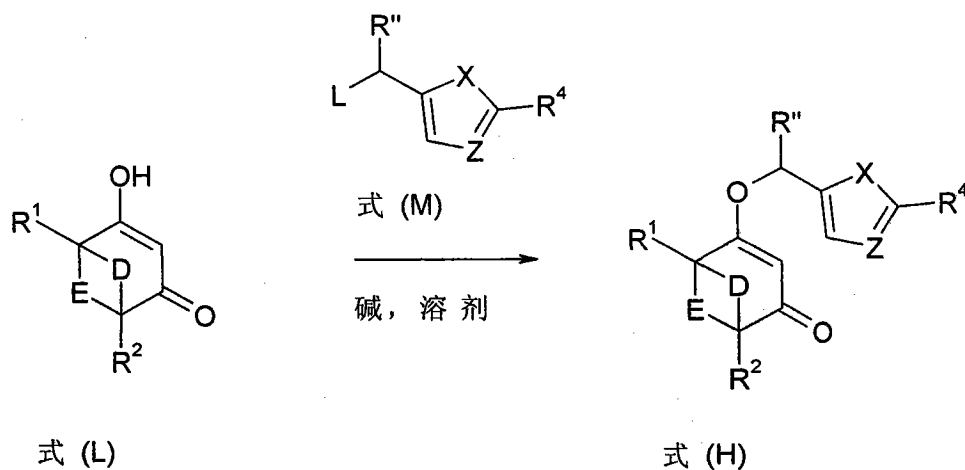
[0079] 类似地, 式 (J) 化合物, 其是式 (A) 化合物, 其中当 R^3 是 CH_2R'' 和 R'' 是氢、烷基或卤代烷基 (优选氢、甲基或三氟甲基) 时 Het 是 (R_3), 可以用类似方法制备自式 (K) 化合物。

[0080]



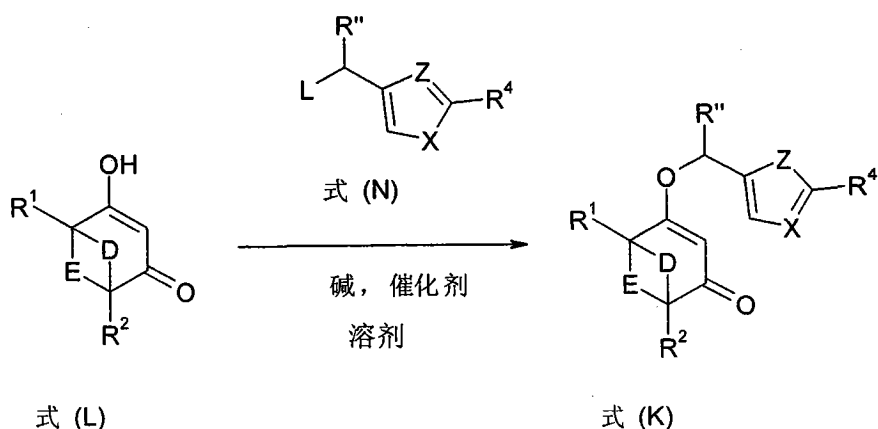
[0081] 式 (H) 化合物可以通过用式 (M) 化合物烷基化, 其中 L 是适宜离去基团比如卤素或烷基 - 或芳基 - 磺酸酯, 任选地在适宜碱存在下和任选地在适宜的如前文对式 (A) 化合物的烷基化所描述的溶剂中, 制备自式 (L) 化合物。

[0082]



[0083] 类似地, 在类似条件下, 式 (K) 化合物, 通过与式 (N) 化合物烷基化, 其中 L 是适宜的离去基团比如卤素或烷基 - 或芳基 - 磺酸酯, 可以制备自式 (L) 化合物。

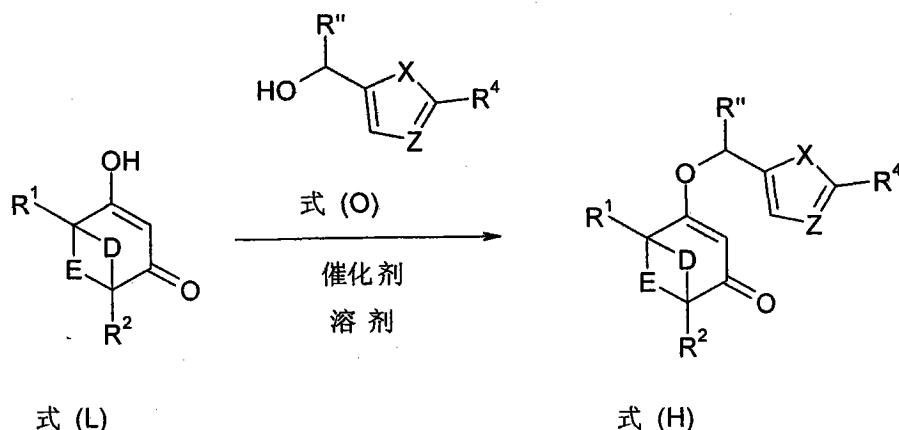
[0084]



[0085] 在另选制备途径中, 式 (H) 化合物通过与式 (O) 醇缩合, 任选地在适宜酸催化剂比如对 - 甲苯磺酸, 或路易斯酸催化剂例如三氟甲磺酸镱 (III)、三氟甲磺酸镧 (III)、二水合四氯金酸钠 (III)、氯化钛 (IV)、氯化钪 (III) 或氯化铝, 和任选地在适宜溶剂中, 可

以制备自式 (L) 化合物。选择适宜的溶剂以与所用反应物相容, 包括例如甲苯、乙醇或乙腈。类似方法描述于例如 M. Curini ;F. Epifano, S. Genovese, Tetrahedron Lett., (2006), 47, 4697-700 ;A. Arcadi, G. Bianchi, S. Di Giuseppe, 和 F. Marinelli, Green Chemistry, (2003), 5, 64-7。

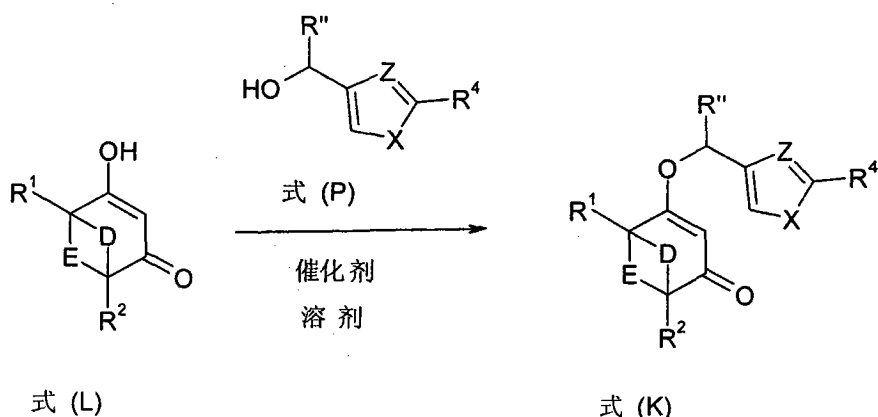
[0086]



[0087] 另选地, 上述缩合可以在适宜偶联剂比如 2-氯-1-甲基碘化吡啶鎓、N, N'-二环己基碳二亚胺、1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺和 N, N-羰基二咪唑和任选适宜碱比如三乙胺或吡啶存在下, 在适宜溶剂中比如四氢呋喃、乙腈或二氯甲烷, 或在三芳基膦 (比如三苯基膦) 和叠氮基二羧酸二烷基酯 (优选叠氮基二羧酸二乙基酯或叠氮基二羧酸二异丙基酯) 存在下和在适宜溶剂比如二乙基醚、四氢呋喃或 1,4-二氧六环中按照例如 O. Mitsunobu, Synthesis (1981), 1, 1-28 的描述来进行。

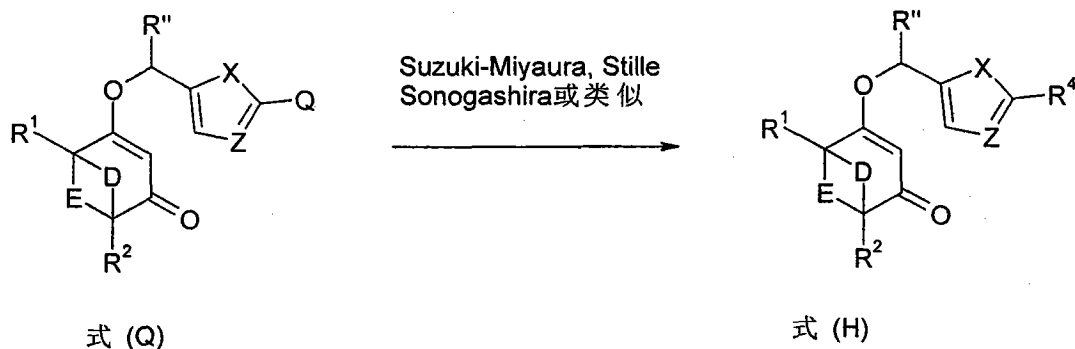
[0088] 使用类似的方法, 式 (K) 化合物可以通过将式 (L) 化合物与式 (P) 化合物反应来制备。

[0089]



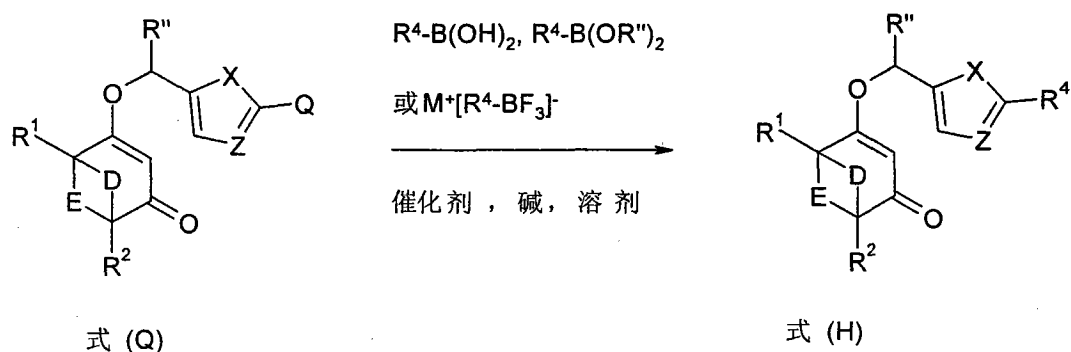
[0090] 另外的式 (H) 化合物, 其中 R⁴ 是芳族或杂芳族部分, 或者是烷基、烯基或炔基, 可以通过将式 (Q) 化合物, 其中 Q 是适于进行交联反应的原子或基团 (例如 Q 是氯、溴或碘, 或卤代烷基磺酸酯比如三氟甲磺酸酯) 而 R'' 如对式 (G) 化合物所定义, 与适宜的偶联伴侣在描述于文献中的 Suzuki-Miyaura、Sonogashira、Stille 和相关交联反应的条件下来制备。

[0091]



[0092] 例如, 式 (Q) 化合物可以用芳基-、杂芳基-、烷基-、烯基-或炔基硼酸, 即 $R^4-B(OH)_2$, 硼酸酯, 即 $R^4-B(OR'')_2$, 其中 R'' 是 C_1-C_6 烷基或 $R^4-B(OR'')_2$ 代表衍生自 C_1-C_6 二醇的环状硼酸酯 (特别优选衍生自频那醇的环状硼酸酯), 或者芳基-、杂芳基-、烷基-、烯基-或炔基三氟硼酸金属盐 (特别是钾盐), 即 $M^+[R^4-BF_3]^-$, 在适宜钯催化剂、适宜配体和适宜碱存在下, 在适宜溶剂存在下, 在 Suzuki-Miyaura 条件下来处理 (参见, 例如 K. Billingsley 和 S. Buchwald, J. Am. Chem. Soc., (2007), 129, 3358-3366; H. Stefani, R. Cella 和 A. Vieira, Tetrahedron, (2007), 63, 3623-3658; N. Kudo, M. Perseghini 和 G. Fu, Angew. Chem. Int. Ed., (2006), 45, 1282-1284; A. Roglans, A. Pla-Quintana 和 M. Moreno-**Mañas**, Chem. Rev., (2006), 106, 4622-4643; J-H Li, Q-M Zhu 和 Y-X Xie, Tetrahedron (2006), 10888-10895; S. Nolan 等人, J. Org. Chem., (2006), 71, 685-692; M. Lysén 和 K. **Köhler**, Synthesis, (2006), 4, 692-698; K. Anderson 和 S. Buchwald, Angew. Chem. Int. Ed., (2005), 44, 6173-6177; Y. Wang 和 D. Sauer, Org. Lett., (2004), 6(16), 2793-2796; I. Kondolff, H. Doucet 和 M. Santelli, Tetrahedron, (2004), 60, 3813-3818; F. Bellina, A. Carpita 和 R. Rossi, Synthesis (2004), 15, 2419-2440; H. Stefani, G. Molander, C-S Yun, M. Ribagorda 和 B. Biolatto, J. Org. Chem., (2003), 68, 5534-5539; A. Suzuki, Journal of Organometallic Chemistry, (2002), 653, 83; G. Molander 和 C-S Yun, Tetrahedron, (2002), 58, 1465-1470; G. Zou, Y. K. Reddy 和 J. Falck, Tetrahedron Lett., (2001), 42, 4213-7215; S. Darses, G. Michaud 和 J-P. **Genêt**, Eur. J. Org. Chem., (1999), 1877-1883)。

[0093]



[0094] 另选地, 式 (H) 化合物, 其中 R^4 是任选经取代的乙炔基, 可以通过与端炔, R^4-H ,

在适宜钯催化剂存在下和任选在适宜铜共催化剂、适宜配体、适宜碱和适宜添加物存在下，在已知引起 Sonogashira 偶联的条件下（参见，例如，U. Sorenson 和 E. Pombo-Villar, *Tetrahedron*, (2005), 2697-2703 ; N. Leadbeater 和 B. Tominack, *Tetrahedron Lett.*, (2003), 44, 8653-8656 ; K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.*, (2002), 653, 46-49) 反应制备自式 (Q) 化合物。

[0095] 在另一方法中，式 (H) 化合物，其中 R^4 是烷基、任选经取代的乙烯基、任选经取代的乙炔基、任选经取代的芳基或任选经取代的杂芳基，通过与适宜有机锡烷在 Stille 条件下反应（参见，例如，R. Bedford, C. Cazin 和 S. Hazlewood, (2002), 22, 2608-2609 ; S. Ley 等人, *Chem. Commun.*, (2002), 10, 1134-1135 ; G. Grasa 和 S. Nolan, *Org. Lett.*, (2001), 3(1), 119-122 ; T. Weskamp, V. Boehm, *J. Organomet. Chem.*, (1999), 585(2), 348-352 ; A. Littke 和 G. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1999), 38(16), 2411-2413 ; J. Stille 等人, *Org. Synth.*, (1992), 71, 97), 可以制备自式 (Q) 化合物。

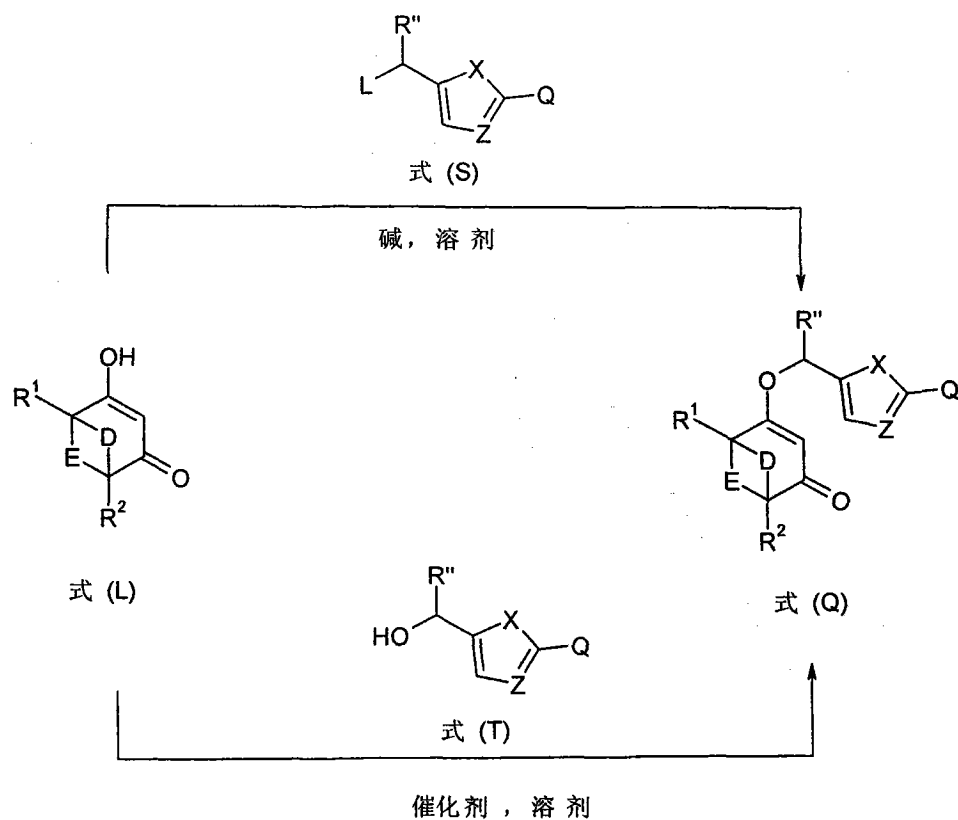
[0096] 式 (K) 化合物可以通过类似方法使用合适原料制备自式 (R) 化合物，其中 Q 和 R'' 如式 (Q) 化合物所定义。

[0097]



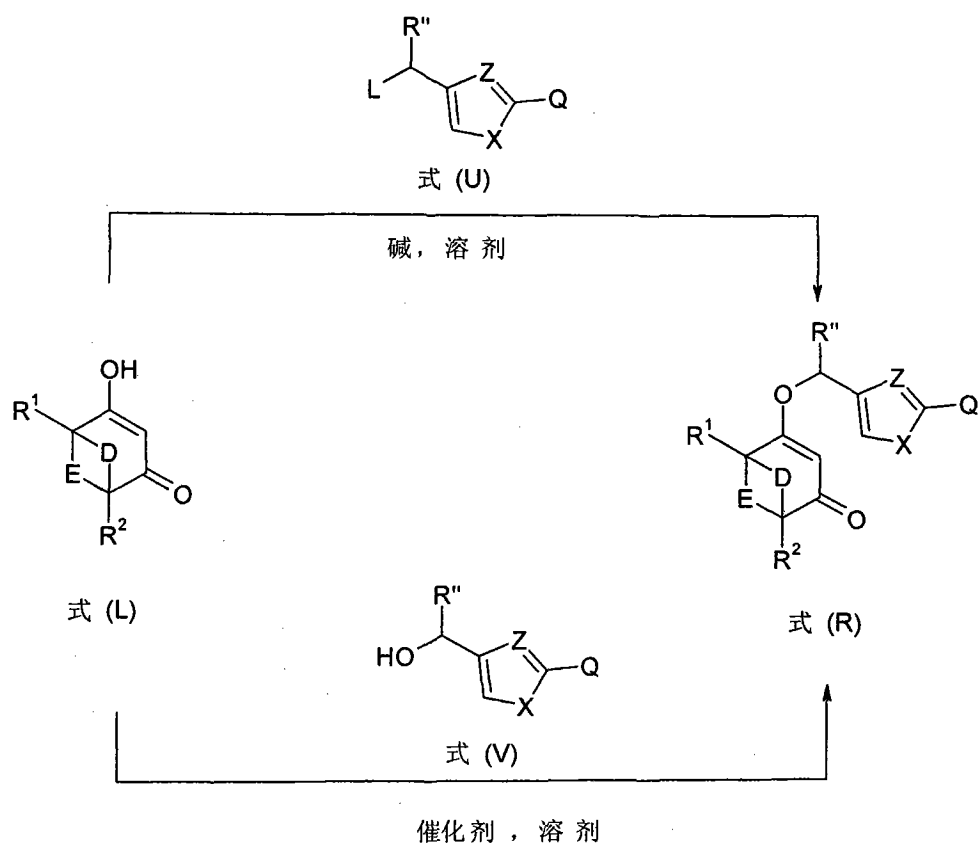
[0098] 式 (Q) 化合物通过与式 (S) 化合物反应，其中 L 是适宜的离去基团比如卤素或烷基 - 或芳基 - 磺酸酯，通过与从式 (L) 化合物制备式 (H) 化合物的前文描述相类似的方法，可以制备自式 (L) 化合物。另选地，式 (Q) 化合物可以通过将式 (L) 化合物与式 (T) 化合物反应，通过与从式 (L) 化合物制备式 (H) 化合物的前文描述相类似的方法来制备。

[0099]



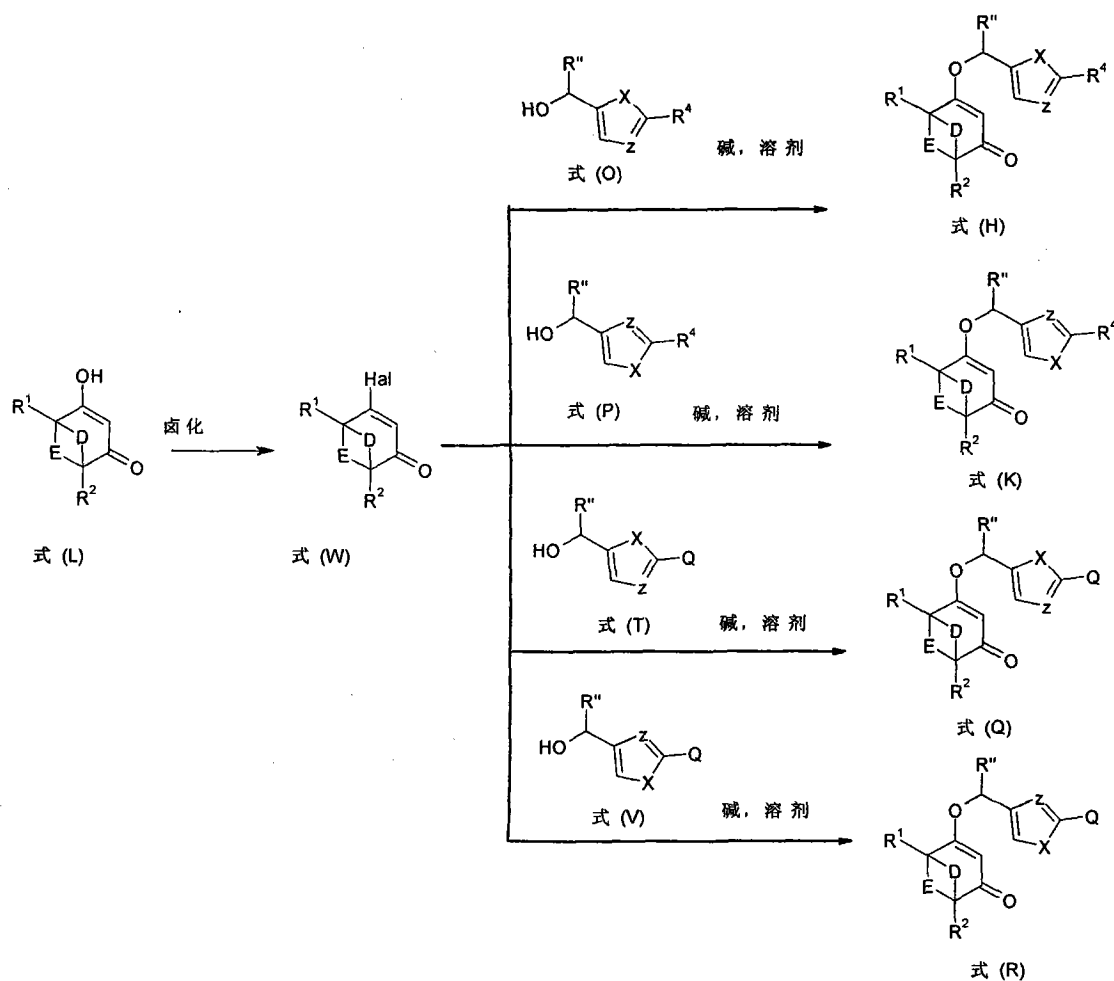
[0100] 通过与前文描述相类似的方法, 式 (R) 化合物可以通过用式 (U) 化合物烷基化, 其中 L 是适宜离去基团比如卤素或烷基 - 或芳基 - 磺酸酯, 或通过用式 (V) 化合物烷基化, 来制备自式 (L) 化合物。

[0101]



[0102] 在另选方法中, 式 (L) 化合物可以用卤化试剂比如三氯化磷、五氯化磷、五溴化磷、溴氧化磷、草酰氯或草酰溴来处理, 任选地在适宜溶剂比如甲苯、氯仿、二氯甲烷中, 任选在 N,N-二甲基甲酰胺存在下, 而所得式 (W) 乙烯基卤, 其中 Ha1 是氯或溴, 可以通过与式 (O) 或式 (P) 或式 (T) 或式 (V) 的醇反应来转化, 任选地在适宜碱比如氢化钠、叔丁醇钠、叔丁醇钾存在下和任选在适宜溶剂比如四氢呋喃、1,4-二氧六环、二乙二醇二甲醚中, 分别提供式 (H)、式 (K)、式 (Q) 和式 (R) 的化合物:

[0103]



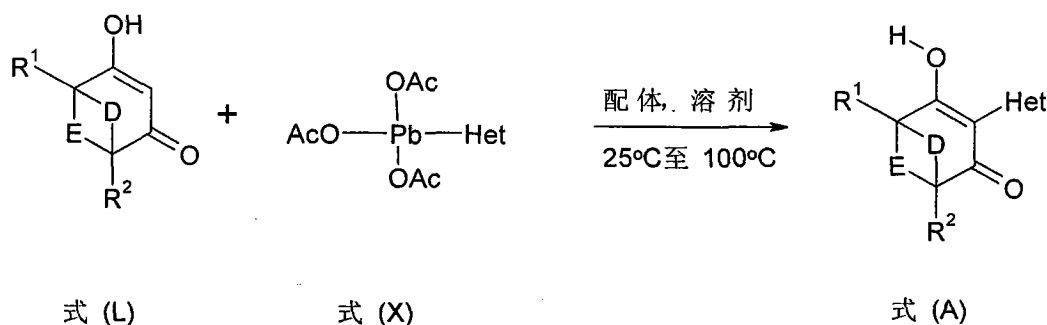
[0104] 式 (L) 化合物是已知化合物或可以通过类似文献 (参见, 例如, S. Spessard 和 B. Stoltz, *Organic Letters*, (2002), 第 4 卷, 第 11 期, 1943-1946; F. Effenberger 等人, *Chem. Ber.*, (1984), 117, 3280-3296; W. Childers, Jr. 等人, *Tetrahedron Lett.*, (2006), 2217-2218; H. Schneider 和 C. Luethy, EP1352890; D. Jackson, A. Edmunds, M. Bowden 和 B. Brockbank, W02005105745 和 W02005105717; R. Beaudegnies, C. Luethy, A. Edmunds, J. Schaetzer 和 S. Wendeborn, W02005123667; J.-C. Beloeil, J.-Y. Lallemand, T. Prange, *Tetrahedron*, (1986), 第 42 卷, 第 13 期, 3491-3502) 中的描述的路线来制备。

[0105] 式 (M)、式 (N)、式 (O)、式 (P)、式 (S)、式 (T)、式 (U) 和式 (V) 的化合物是已知的或者可以通过已知方法制备自己知化合物 (参见, 例如, T. T. Denton, X. Zhang, J. R. Cashman, *J. Med. Chem.*, (2005), 48, 224-239; J. Reinhard, W. E. Hull, C. -W. von der Lieth, U. Eichhorn, H. -C. Kliem, *J. Med. Chem.*, (2001), 44, 4050-4061; H. Kraus 和 H. Fiege, DE19547076; M. L. Boys, L. A. Schretzman, N. S. Chandrakumar, M. B. Tollefson, S. B. Mohler, V. L. Downs, T. D. Penning, M. A. Russell, J. A. Wendt, B. B. Chen, H. G. Stenmark, H. Wu, D. P. Spangler, M. Clare, B. N. Desai, I. K. Khanna, M. N. Nguyen, T. Duffin, V. W. Engleman, M. B. Finn, S. K. Freeman, M. L. Hanneke, J. L. Keene, J. A. Klover, G. A. Nickols, M. A. Nickols, C. N. Steininger, M. Westlin, W. Westlin, Y. X. Yu, Y. Wang, C. R. Dalton, S. A. Norring, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, (2006), 16, 839-844; A. Silberg, A. Benko, G. Csavassy, *Chem. Ber.*, (1964), 97, 1684-1687; K. Brown 和 R. Newbury, *Tetrahedron Lett.*, (1969), 2797; A. Jansen 和 M. Szelke, *J. Chem. Soc.*, (1961),

405 ;R. Diaz-Cortes, A. Silva 和 L. Maldonado, *Tetrahedron Lett.*, (1997), 38(13), 2007-2210 ;M. Friedrich, A. Waechtler 和 A. De Meijure, *Synlett.*, (2002), 4, 619-621 ; F. Kerdesky 和 L. Seif, *Synth. Commun.*, (1995), 25(17), 2639-2645 ;Z. Zhao, G. Scarlato 和 R. Armstrong., *Tetrahedron Lett.*, (1991), 32(13), 1609-1612 ;K-T. Kang 和 S. Jong, *Synth. Commun.* (1995), 25(17), 2647-2653 ;M. Altamura 和 E. Perrotta, *J. Org. Chem.*, (1993), 58(1), 272-274)。

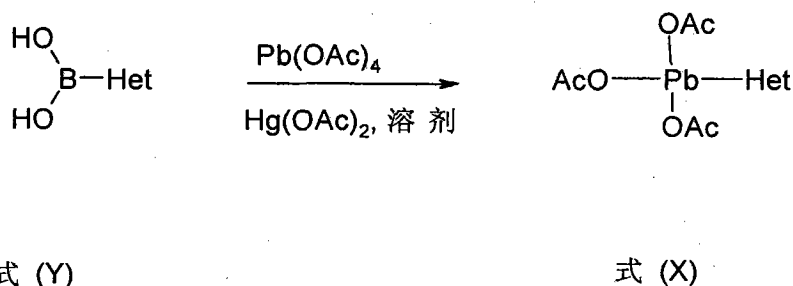
[0106] 在另外的方法中,式(A)化合物,可以通过将式(L)化合物与杂芳基三羧酸铅在文献中所描述的条件下反应来制备(例如参见, J. T. Pinhey, B. A. Rowe, *Aust. J. Chem.*, (1979), 32, 1561-6 ;J. Morgan, J. T. Pinhey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, (1990), 3, 715-20 ;J. T. Pinhey, Roche, E. G. J. *Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, (1988), 2415-21)。优选所述杂芳基三羧酸铅是式(X)杂芳基三乙酸盐,而反应在适宜配体(例如 N, N-二甲基氨基吡啶、吡啶、咪唑、联吡啶和 1,10-菲咯啉,优选相对化合物(L)1 到 10 当量的 N, N-二甲基氨基吡啶)存在下和在适宜溶剂(例如氯仿、二氯甲烷和甲苯,优选氯仿,任选地在共溶剂比如甲苯存在下)中,于 25℃ -100℃ (优选 60-90℃)下进行。

[0107]



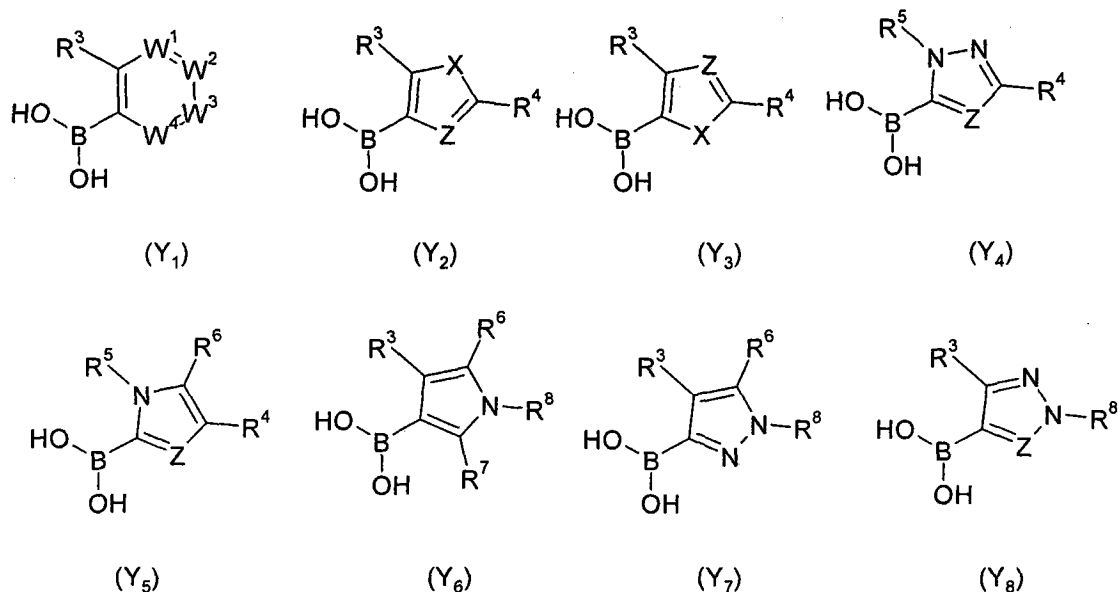
[0108] 式(X)化合物可以按照文献(例如参见, K. Shimi, G. Boyer, J-P. Finet 和 J-P. Galy, *Letters in Organic Chemistry*, (2005), 2, 407-409 ;J. Morgan 和 J. T. Pinhey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* ;(1990), 3, 715-20)中描述的方法,在适宜溶剂(例如氯仿)中,在 25℃ -100℃ (优选 25℃ -50℃)下,任选在催化剂如二乙酸汞存在下,通过用四乙酸铅处理式(Y)化合物制得。

[0109]



[0110] 适宜的硼酸包括杂芳基硼酸,即 (Y₁)-(Y₈),其中 R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、X、W¹、W²、W³、W⁴ 和 Z 如前文所定义。

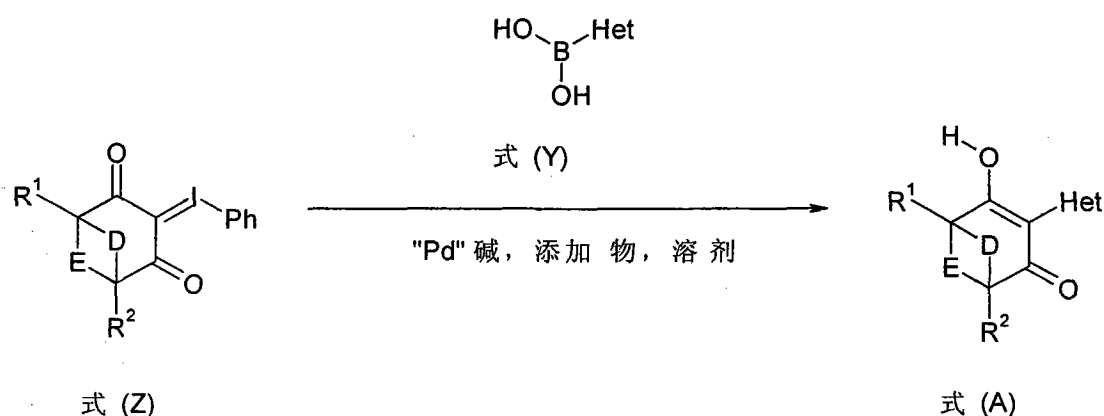
[0111]



[0112] 式 (Y) 杂芳基硼酸是已知化合物,或者可以通过已知方法制备自己知化合物 (参见,例如 A.Voisin 等人, *Tetrahedron*(2005);1417-1421;A.Thompson 等人, *Tetrahedron*(2005),61,5131-5135;K.Billingsley 和 S.Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, (2007),129,3358-3366;N.Kudo, M.Pauro 和 G.Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2006),45,1282-1284;A.Ivachtchenko 等人, *J. Heterocyclic Chem.*, (2004),41(6),931-939;H.Matondo 等人, *Synth. Commun.*, (2003),33(5)795-800;A.Bouillon 等人, *Tetrahedron*, (2003),59,10043-10049;W.Li 等人, *J. Org. Chem.*, (2002),67,5394-5397;C.Enguehard 等人, *J. Org. Chem.* (2000),65,6572-6575;H-NNguyen, X.Huang 和 S.Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, (2003),125,11818-11819 及其中的参考文献)。

[0113] 在另一种方法中,式 (A) 化合物可以在适宜钯催化剂和碱存在下,优选在适宜溶剂中,通过与式 (Y) 杂芳基硼酸反应制备自式 (Z) 化合物。

[0114]

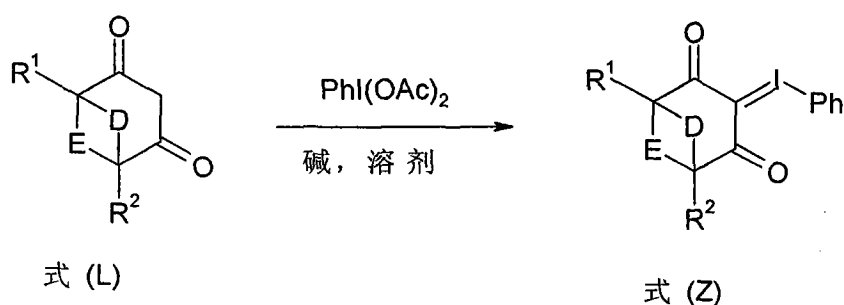


[0115] 适宜的钯催化剂通常是钯 (II) 或钯 (0) 配合物,例如二卤化钯 (II)、乙酸钯 (II)、硫酸钯 (II)、二氯化二 (三苯基膦) 钯 (II)、二氯化二 (三环戊基膦) 钯 (II)、二氯化二 (三环己基膦) 钯 (II)、二 (二苯亚甲基丙酮丙酮) 钯 (0) 或四 (三苯基膦)-钯 (0)。所述钯催化剂也可以通过与希望的配体配合从钯 (II) 或钯 (0) 化合物“原位”制得,例如将要配合的钯 (II) 盐,例如二氯化钯 (II) (PdCl₂) 或乙酸钯 (II) (Pd(OAc)₂) 与希望的配体,

例如三苯基膦 (PPh_3)、三环戊基膦或三环己基膦以及所选溶剂,与式 (Z) 化合物、式 (Y) 杂芳族硼酸和碱组合一起。还适宜的二齿配体是,例如 1,1'-二(二苯基膦基)二茂铁或 1,2-二(二苯基膦基)乙烷。通过加热反应介质,对 C-C 偶联反应所希望的钯(II)配合物或钯(0)配合物由此“原位”形成,接着引发所述 C-C 偶联反应。所述钯催化剂的用量是 0.001-50mol%,优选量是 0.1-15mol%,基于式 (Z) 化合物。更优选的钯源是乙酸钯,所述碱是氢氧化锂且所述溶剂是 1,2-二甲氧基乙烷与水的 4:1-1:4 混合物。所述反应也可以在其他添加剂,比如四烷基铵盐例如溴化四丁基铵存在下进行:

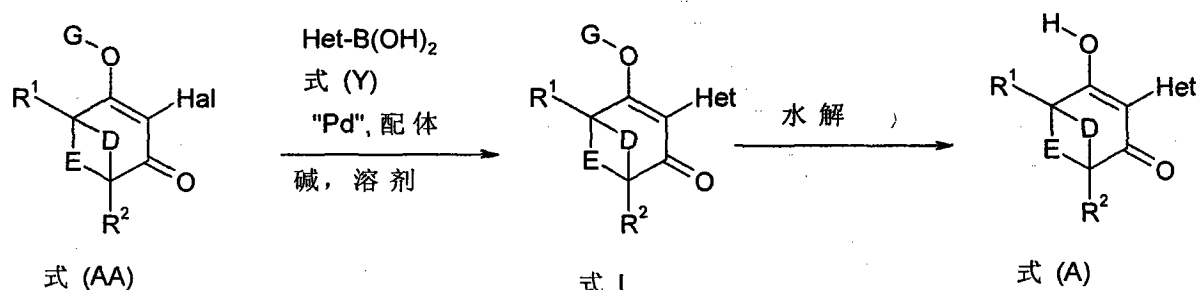
[0116] 式 (Z) 化合物可以按照 K. Schank 和 C. Lick, *Synthesis*, (1983), 392, 或者 Z. Yang 等人, *Org. Lett.*, (2002), 4(19), 3333 的方法通过用(二乙酰氧基)碘苯处理式 (L) 化合物来制得:

[0117]



[0118] 在另一种方法中,式 (A) 化合物可以优选在酸催化剂如盐酸存在下和任选在适宜溶剂如四氢呋喃存在下通过水解制备自式 I 或 IA 化合物(其中 G 是 C_{1-4} 烷基)。式 I 化合物(其中 G 是 C_{1-4} 烷基)可以在适宜的钯催化剂(例如相对化合物 (AA) 的 0.001-50% 的乙酸钯(II))和碱(例如相对化合物 (AA) 的 1-10 当量磷酸钾)存在下和优选在适宜配体(例如相对化合物 (AA) 的 0.001-50% 的(2-二环己基膦基)-2',6'-二甲氧基联苯)存在下,且在适宜溶剂(例如甲苯)中,优选 25°C -200°C 下通过将式 (AA) 化合物(其中 G 是 C_{1-4} 烷基且 Hal 是卤素,优选溴或碘)与式 (Y) 杂芳基硼酸,即 Het-B(OH)_2 , 反应制得。类似偶联已知于文献(参见例如, Y. S. Song, B. T. Kim 和 J. -N. Heo, *Tetrahedron Letters* (2005), 46(36), 5987-5990) 中。

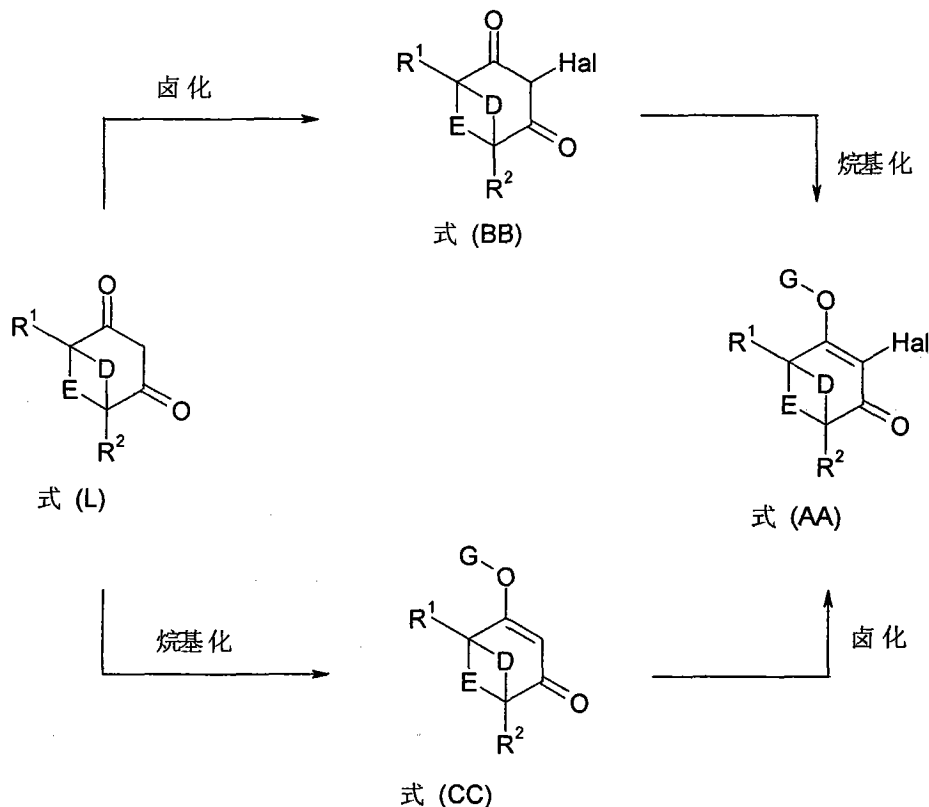
[0119]



[0120] 式 (AA) 化合物可以通过卤代式 (L) 化合物,随后在已知条件下用卤代 C_{1-4} 烷或原甲酸三- C_{1-4} -烷基酯烷基化所得式 (BB) 卤化物来制得,例如通过 R. G. Shepherd 和 A. C. White (*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1987), 2153-2155) 以及 Y. -L. Lin 等人 (*Bioorg.*

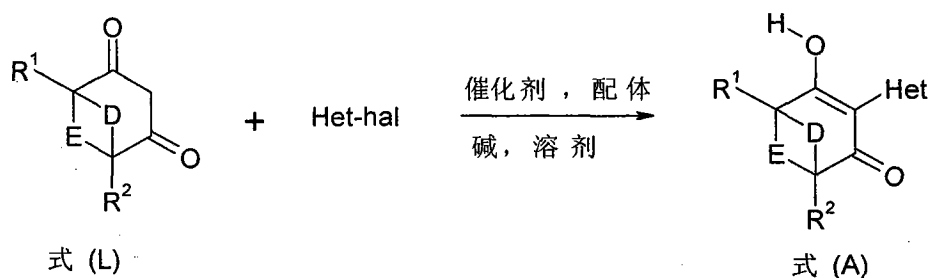
Med. Chem. (2002), 10, 685-690) 的方法。另选地, 式 (AA) 化合物可以通过用卤代 C_{1-4} 烷或原甲酸三- C_{1-4} -烷基酯来烷基化式 (L) 化合物并在已知条件下卤化所得式 (CC) 烯酮制得 (参见例如 Y. S. Song, B. T. Kim 和 J. -N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46 (36), 5987-5990)。

[0121]



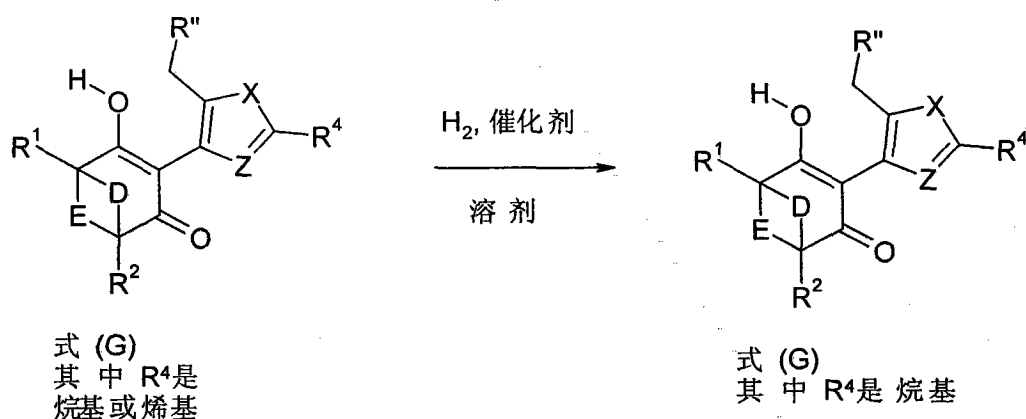
[0122] 在另外的途径中, 式 (A) 化合物可以通过将式 (L) 化合物与适宜杂芳基卤 (比如碘化物或溴化物), 即 Het-hal, 在适宜钯催化剂 (例如相对化合物 (L) 为 0.001-50% 的乙酸钯 (II)) 和碱 (例如相对化合物 (L) 为 1-10 当量的磷酸钾) 存在下, 优选在适宜配体 (例如相对化合物 (L) 为 0.001-50% (2-二环己基膦基)-2', 4', 6'-三异丙基联苯) 存在下, 在适宜溶剂 (例如二氧六环) 中, 优选 25°C -200°C 下, 反应来制备。类似的偶联已知与文献 (参见, 例如 J. M. Fox, X. Huang, A. Chieffi, 和 S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 1360-1370 ; B. Hong 等人 WO 2005/000233) 中。另选地, 式 (A) 化合物可以在适宜的铜催化剂 (例如相对于化合物 (L) 的 0.001-50% 的碘化铜 (I)) 和碱 (例如相对于化合物 (L) 的 1-10 当量碳酸钾) 存在下和优选在适宜的配体 (例如相对于化合物 (L) 的 0.001-50% 的 L-脯氨酸) 存在下, 和在适宜溶剂 (例如二甲亚砜) 中, 优选 25°C -200°C 下通过将式 (L) 化合物与适宜的杂芳基卤 (比如碘化物和溴化物) 反应制得。对于芳基卤类似的偶联已知于文献 (参见例如 Y. Jiang, N. Wu, H. Wu, and M. He, Synlett, (2005), 18, 2731-2734) 中。

[0123]



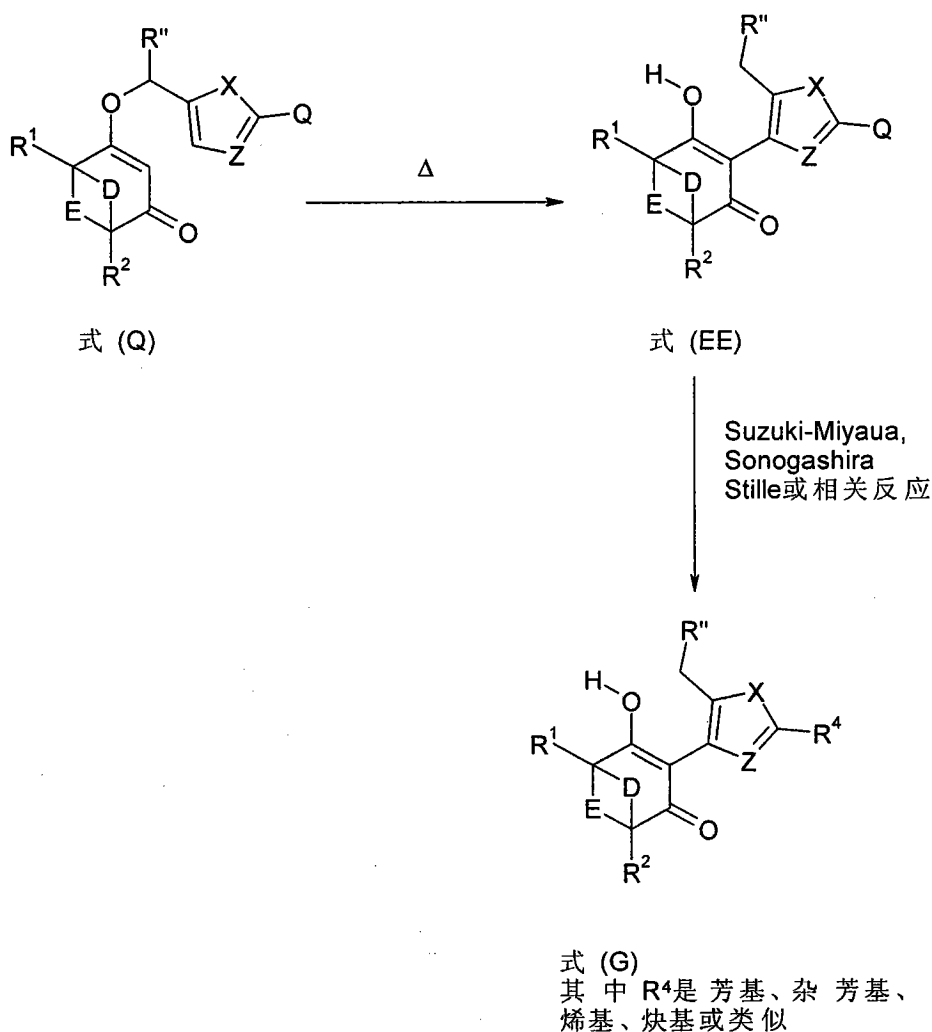
[0124] 本领域技术人员将理解式 I 化合物可以包含杂芳族部分,其带有一个或多个取代基,所述取代基在已知条件下能够转化为替代取代基,这些化合物自身在其它式 I 化合物的制备中可以充当中间体。例如,式 (G) 杂环,其中 R^4 是烯基或炔基,可以在已知条件下还原为式 (G) 化合物,其中 R^4 是烷基。

[0125]



[0126] 此外,式 (EE) 化合物,其中 Q 是适于偶联化学的原子或基团(比如卤素或卤代烷基磺酸酯)可以在已知条件下进行 Suzuki-Miyaura、Stille、Sonogashira 和相关反应,提供其它式 G 化合物。式 (EE) 化合物可以通过在类似于将式 (H) 化合物转化为式 (G) 化合物所用那些的条件下重排式 (Q) 化合物来制备:

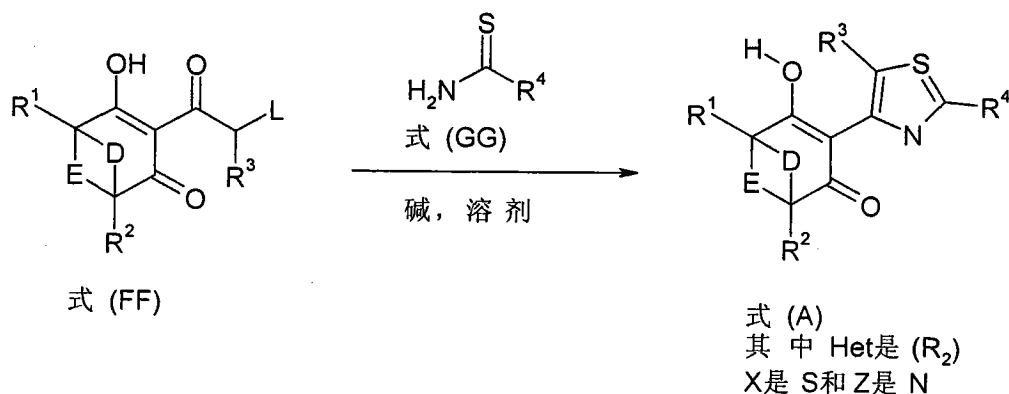
[0127]



[0128] 本领域技术人员将理解这种类型的转化并不限于式 (EE) 化合物, 而是一般可以应用于任意式 I 化合物, 其中 Het 是被适于进一步衍生化的原子或基团取代的杂环。

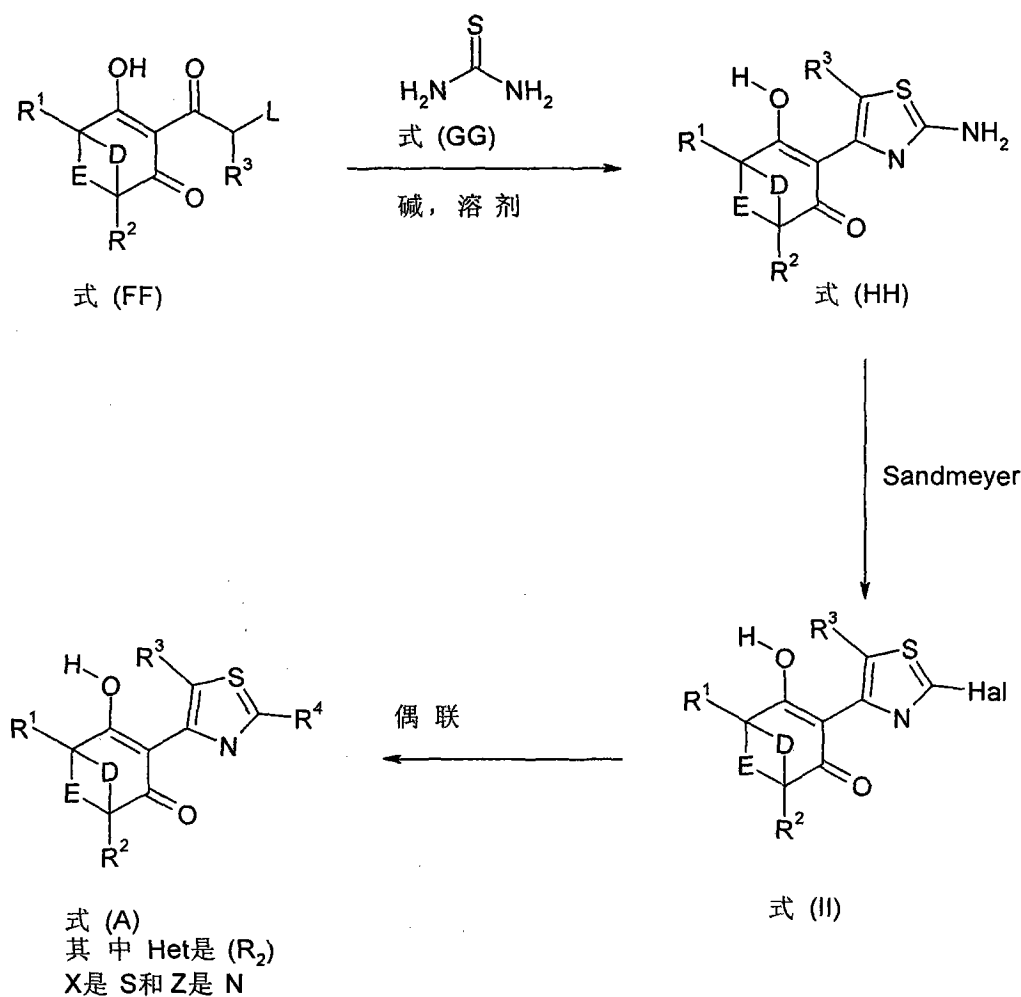
[0129] 在制备其中 Het 是式 (R₂) 基团、X 是 S 和 Y 是 N 的式 (A) 化合物的另一途径中, 式 (FF) 化合物, 其中 L 是适宜离去基团比如卤代或烷基 - 或卤代烷基磺酸酯, 可以用式 (GG) 化合物, 任选地在适宜碱 (比如三乙胺或吡啶) 存在下和任选地在适宜溶剂 (比如水、甲苯、丙酮、乙醇或异丙醇) 中按照已知方法来处理, (参见, 例如, E. Knott, J. Chem. Soc., (1945), 455; H. Brederick, R. Gompper, Chem. Ber. (1960), 93, 723; B. Friedman, M. Sparks 和 R. Adams, J. Am. Chem. Soc., (1937), 59, 2262)。

[0130]



[0131] 另选地, 式 (FF) 化合物可以用硫脲通过已知方法来处理 (参见, 例如 V.Pshenichniya, O.Gulyakevich 和 V.Kripach, Chemistry of Heterocyclic Compound, (1990), 10, 1409-1412), 所得产物式 (HH) 可以在 Sandmeyer 条件下通过转化为其中 Hal 是氯、溴或碘的式 (II) 卤化物来转化为其它式 (A) 化合物, 式 (II) 化合物如前文所描述可以通过在 Suzuki-Miyaura、Sonogashira、Stille 和相关反应的已知条件下交联而转化为式 (A) 化合物。

[0132]



[0133] 式 (FF) 化合物可以在已知条件 (参见, 例如 V.Pshenichniya, O.Gulyakevich

和 V.Kripach, *Chemiztry of Heterocyclic Compound*, (1990), 10, 1409-1412; V.Pshenichniya, O.Gulyakevich 和 V.Kripach, *Russian Journal of Organic Chemistry*, (1989), 25 (9), 1882-1888) 下制备自式 (L) 化合物。

[0134] 本发明式 I 化合物可以如合成所得以未修饰的形式用作除草剂, 但是通常使用如载体、溶剂和表面活性物质的制剂助剂以各种方式将它们制剂成除草组合物。所述制剂可以是各种物理形式, 例如粉剂、凝胶剂、可湿性粉剂、水分散性粒剂、水分散性片剂、泡腾压缩片剂、乳油、可微乳化浓剂、水乳剂、可流动油剂、水分散剂、油分散剂、悬乳剂、微胶囊悬浮剂、乳粒剂、可溶液剂、水溶性浓剂 (具有作为载体的水或可与水混合的有机溶剂)、浸渍的聚合物膜的形式或已知自例如 the *Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products*, 第 5 版, 1999 的其它形式。这些制剂可以直接使用或在使用前稀释。稀释的制剂可以用例如水、液体肥料、微量营养素、生物体、油或溶剂来制备。

[0135] 这些制剂可以这样制备, 例如通过将活性成分与制剂助剂混合而得到细分的固体、颗粒、溶液、分散液或乳液形式的组合物。活性成分还可以与其它助剂一起制剂, 例如细分的固体、矿物油、植物油、改性的植物油、有机溶剂、水、表面活性物质或其组合。活性成分还可以包含在包含聚合物的非常细小的微胶囊中。微胶囊在多孔载体中包含活性成分。这使得活性成分能够以受控量 (例如缓释) 被释放入其环境。微胶囊通常具有 0.1 到 500 微米的直径。它们包含活性成分, 按胶囊重量计约 25 到 95%。活性成分可以以整块固体形式、固体或液体分散体中的微粒形式或者适宜的溶液形式存在。包封膜包含, 例如, 天然或合成树胶、纤维素、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚氨酯或化学改性的聚合物和淀粉黄原酸酯或者其它本领域技术人员已知的相关聚合物。另选地, 可以形成很细的微胶囊, 其中活性成分以基础物质固体基体中的细分颗粒形式存在, 但在此情况下微胶囊未被包封。

[0136] 适于制备本发明组合物的制剂助剂本身是已知的。可以用作液体载体的有: 水、甲苯、二甲苯、石油醚、植物油、丙酮、甲乙酮、环己酮、酸酐、乙腈、苯乙酮、乙酸戊酯、2-丁酮、碳酸亚丁酯、氯苯、环己烷、环己醇、乙酸烷基酯、二丙酮醇、1,2-二氯丙烷、二乙醇胺、对二乙苯、二甘醇、二甘醇松香酸酯、二甘醇丁基醚、二甘醇乙基醚、二甘醇甲基醚、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、1,4-二氧六环、一缩二丙二醇、一缩二丙二醇甲基醚、一缩二丙二醇二苯甲酸酯、diproxitol、烷基吡咯烷酮、乙酸乙酯、2-乙基己醇、碳酸亚乙酯、1,1,1-三氯乙烷、2-庚酮、 α -蒎烯、d-柠檬烯、乳酸乙酯、乙二醇、乙二醇丁基醚、乙二醇甲基醚、 γ -丁内酯、甘油、乙酸甘油酯、二乙酸甘油酯、三乙酸甘油酯、十六烷、己二醇、乙酸异戊酯、乙酸异冰片酯、异辛烷、异佛尔酮、异丙基苯、肉豆蔻酸异丙酯、乳酸、十二胺、异亚丙基丙酮、甲氧基丙醇、甲基异戊基酮、甲基异丁基酮、月桂酸甲酯、辛酸甲酯、油酸甲酯、二氯甲烷、间二甲苯、正己烷、正辛胺、十八烷酸、辛酸乙酸盐、油酸、油酰基胺、邻二甲苯、苯酚、聚乙二醇 (PEG400)、丙酸、乳酸丙酯、碳酸亚丙酯、丙二醇、丙二醇甲基醚、对二甲苯、甲苯、磷酸三乙酯、三甘醇、二甲苯磺酸、烷烃、矿物油、三氯乙烯、全氯乙烯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸丁酯、丙二醇甲基醚、二甘醇甲基醚、甲醇、乙醇、异丙醇和如异戊醇、四氢糠醇、己醇、辛醇的更聚合物量的醇、乙二醇、丙二醇、甘油、N-甲基-2-吡咯烷酮等。为稀释浓缩物, 一般选择水作载体。适宜的固体载体是, 例如, 滑石、二氧化钛、叶蜡石粘土、硅土、绿坡缕石粘土、

硅藻土、石灰石、碳酸钙、膨润土、蒙脱石钙、棉籽壳、粗麦粉、大豆面粉、浮石、木屑、落花生 (ground walnut) 壳、木质素以及例如 CFR 180.1001.(c)&(d) 中描述的类似物质。

[0137] 大量表面活性物质可以被有利地用在固体和液体制剂中,特别是在使用前可用载体稀释的那些制剂中。表面活性物质可以是阴离子、阳离子、非离子或聚合物的,它们还可用作乳化剂、湿润剂或悬浮剂或用于其他目的。典型的表面活性物质包括,例如,烷基硫酸盐,比如月桂基硫酸二乙醇铵;烷基芳基磺酸盐,比如十二烷基苯磺酸钙;烷基苯酚-环氧烷烃的加成产物,比如乙氧基化壬基苯酚;醇-环氧烷烃的加成产物,比如乙氧基化十三烷醇;皂,比如硬脂酸钠;烷基萘磺酸盐,比如二丁基萘磺酸钠;磺基琥珀酸盐的二烷基酯,比如磺基琥珀酸钠二(2-乙基己基)酯;山梨糖醇酯,比如山梨糖醇油酸酯;季铵,比如氯化月桂基三甲基铵,聚脂肪酸乙二醇酯,比如聚硬脂酸乙二醇酯;环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物;单-和二-烷基磷酸酯的盐;还有在例如"McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981 中描述的其他物质。

[0138] 通常可以用在农药制剂中的其它助剂可以包括结晶抑制剂、粘度改性物质、悬浮剂、染料、抗氧化剂、起泡剂、光吸收剂、混合助剂、消泡剂、配位剂、中和或 pH- 改性物质以及缓冲剂、腐蚀-抑制剂、香料、湿润剂、吸收改善剂、微量营养素、增塑剂、助流剂、润滑剂、分散剂、增稠剂、防冻剂、杀微生物剂以及液体和固体肥料。

[0139] 所述制剂还可以包含额外的活性物质,例如其它除草剂、除草剂安全剂、植物生长调节剂、杀真菌剂或杀虫剂。

[0140] 本发明组合物还可以包括添加剂,其包含植物或动物来源的油、矿物油、这样的油的烷基酯或者这样的油和油衍生物的混合物。用于本发明组合物中的油添加剂的量一般是从 0.01 到 10%,基于喷雾混合物。例如,可以在制备出喷雾混合物后可将油添加剂以希望的浓度加至喷雾槽。优选的油添加剂包含矿物油或植物来源的油,例如菜籽油、橄榄油或向日葵油、乳化植物油如 AMIGO® (Rhône-Poulenc Canada Inc.)、植物来源的油的烷基酯如甲基衍生物或者动物来源的油如鱼油或牛脂。优选的添加剂包含,例如,作为活性成分基本上 80% 重量的鱼油烷基酯和 15% 重量的甲基化菜籽油,还有 5% 重量的惯用乳化剂和 pH 改性剂。特别优选的油添加剂包含 C₈-C₂₂ 脂肪酸的烷基酯,特别是 C₁₂-C₁₈ 脂肪酸的甲基衍生物,例如重要的月桂酸、棕榈酸和油酸的甲酯。这些酯已知为月桂酸甲酯 (CAS-111-82-0)、棕榈酸甲酯 (CAS-112-39-0) 和油酸甲酯 (CAS-112-62-9)。优选的脂肪酸甲酯衍生物是 Emery® 2230 和 2231 (Cognis GmbH)。这些油衍生物和其它油衍生物也已知自 the Compendium of Herbicide Adjuvants, 第 5 版, Southern Illinois University, 2000。另一优选的助剂是 Adigor® (Syngenta AG), 其是基于甲基化油菜籽油的助剂。

[0141] 油添加剂的施用和作用还可以通过将其与表面活性物质如非离子、阴离子或阳离子表面活性剂组合来改善。适宜的阴离子、非离子和阳离子表面活性剂的实例见于 WO 97/34485 的第 7 页和第 8 页。优选的表面活性物质是十二烷基苯磺酸盐类的阴离子表面活性剂,特别是其钙盐,以及乙氧基化脂肪醇类的非离子表面活性剂。特别优选乙氧基化的 C₁₂-C₂₂ 脂肪醇,具有 5-40 的乙氧基化度。可商购表面活性剂的实例是 Genapol 型 (Clariant AG)。还优选的是硅酮表面活性剂,特别是多烷基氧化物改性的七甲基三硅氧烷,其可作为例如 SilwetL-77® 购得,以及全氟化表面活性剂。相对总添加剂的表面活性物质浓度一

般从 1 到 30% 重量。包含油或矿物油或其衍生物与表面活性剂的混合物的添加剂实例是 Edenor ME SU ®、Turbocharge ® (SyngentaAG,CH) 和 Actipron ® (BP Oil UK Limited, GB)。

[0142] 所述表面活性物质还可以单独用于制剂中,即不加油添加剂。

[0143] 此外,向油添加剂 / 表面活性剂混合物中添加有机溶剂可以有助于作用的进一步增强。适宜溶剂是例如 Solvesso ® (ESSO) 和 AromaticSolvent ® (Exxon Corporation)。这些溶剂的浓度可以是总重量的 10-80% 重量。这种可以与溶剂混合的油添加剂描述于例如 US-A-4 834 908 中,其中公开的可商购油添加剂称为 MERGE ® (BASF 公司)。本发明优选的又一种油添加剂是 SCORE ® (Syngenta CropProtection Canada)。

[0144] 除了上面列出的油添加剂,为了增强本发明组合物的作用,还可以将烷基吡咯烷酮制剂(例如 Agrimax ®)加入喷雾混合物。还可以使用合成网络结构(lattices)制剂,比如,例如聚丙烯酰胺、聚乙烯化合物或聚-1-p-薄荷烯(例如 Bond ®、Courier ® 或 Emerald ®)。包含丙酸的溶液,例如 Eurogkem Pen-e-trate ®,也可以混入喷雾混合物中作为活性增强剂。

[0145] 除草制剂通常包含从 0.1 到 99% 重量、特别是从 0.1 到 95% 重量的式 I 化合物以及从 1 到 99.9% 重量的制剂助剂,其优选包括从 0 到 25% 重量的表面活性物质。虽然商业产品优选制剂为浓缩剂,但是终端用户通常采用稀释的制剂。

[0146] 式 I 化合物的施用率可以在宽范围内变化并且取决于土壤性质、施用方法(出苗前或出苗后;拌种;向种畦中施用;免耕施用等)、作物植物、要防治的杂草或禾本科草、主要气候条件和其它受施用方法控制的因素、施用时间和目标作物。本发明式 I 化合物通常以 1-4000g/ha、特别是 5-1000g/ha 的比率施用。

[0147] 优选的制剂特别地具有下述组成:

[0148] (%=重量百分比):

[0149] 乳油:

[0150] 活性成分:1-95%,优选 60-90%

[0151] 表面活性剂:1-30%,优选 5-20%

[0152] 液体载体:1-80%,优选 1-35%

[0153] 粉剂:

[0154] 活性成分:0.1-10%,优选 0.1-5%

[0155] 固体载体:99.9-90%,优选 99.9-99%

[0156] 浓悬浮剂:

[0157] 活性成分:5-75%,优选 10-50%

[0158] 水:94-24%,优选 88-30%

[0159] 表面活性剂:1-40%,优选 2-30%

[0160] 可湿性粉剂:

[0161] 活性成分:0.5-90%,优选 1-80%

[0162] 表面活性剂:0.5-20%,优选 1-15%

[0163] 固体载体:5-95%,优选 15-90%

[0164] 颗粒剂:

[0165] 活性成分 :0.1-30%, 优选 0.1-15%

[0166] 固体载体 :99.5-70%, 优选 97-85%

[0167] 下述实施例进一步举例说明而不是限制本发明。

[0168]

<u>F1. 乳油</u>	a)	b)	c)	d)
活性成分	5 %	10 %	25 %	50 %
十二烷基苯磺酸钙	6 %	8 %	6 %	8 %
蓖麻油聚乙二醇醚	4 %	—	4 %	4 %
(36 mol 环氧乙烷)				
辛基苯酚聚乙二醇醚	—	4 %	—	2 %
(7-8 mol 环氧乙烷)				
NMP	—	—	10 %	20 %
芳族烃混合物 C ₉ -C ₁₂	85 %	78 %	55 %	16 %

[0169] 可用水稀释该浓缩液配制任意希望浓度的乳液。

[0170]

<u>F2. 溶液</u>	a)	b)	c)	d)
活性成分	5 %	10 %	50 %	90 %
1-甲氧基-3-(3-甲氧基-丙氧基)-丙烷	—	20 %	20 %	—
聚乙二醇 MW 400	20 %	10 %	—	—
NMP	—	—	30 %	10 %
芳族烃混合物 C ₉ -C ₁₂	75 %	60 %	—	—

[0171] 该溶液适于以微滴剂形式的施用。

[0172]

<u>F3. 可湿性粉剂</u>	a)	b)	c)	d)
活性成分	5 %	25 %	50 %	80 %
木质素磺酸钠	4 %	—	3 %	—
月桂基硫酸钠	2 %	3 %	—	4 %

[0173]

二异丁基萘磺酸钠

十二烷基苯磺酸钙	-	6 %	5 %	6 %
辛基苯酚聚乙二醇醚 (7-8 mol 环氧乙烷)	-	1 %	2 %	-
高分散硅酸	1 %	3 %	5 %	10 %
高岭土	88 %	62 %	35 %	-

[0174] 该活性成分与助剂充分地混合,所述混合物在合适的研磨机中充分研磨,得到可湿性粉剂,其可加水稀释给出任意要求浓度的悬浮剂。

[0175]

F4. 包覆颗粒剂	a)	b)	c)
活性成分	0.1 %	5 %	15 %
高分散硅酸	0.9 %	2 %	2 %
无机载体 (直径 0.1 - 1 mm) 例如 CaCO_3 或 SiO_2	99.0 %	93 %	83 %

[0176] 该活性成分溶于二氯甲烷,将溶液喷涂于载体上,接着在真空中蒸除溶剂。

[0177]

F5. 包覆颗粒剂	a)	b)	c)
活性成分	0.1 %	5 %	15 %
聚乙二醇 MW 200	1.0 %	2 %	3 %
高分散硅酸	0.9 %	1 %	2 %
无机载体 (直径 0.1 - 1 mm) 例如 CaCO_3 或 SiO_2	98.0 %	92 %	80 %

[0178] 在搅拌机中,将充分研磨的活性成分均匀地涂布至用聚乙二醇湿润的载体。通过这种方式获得无尘的包覆颗粒剂。

[0179]

F6. 挤出颗粒剂	a)	b)	c)	d)
活性成分	0.1 %	3 %	5 %	15 %
木质素磺酸钠	1.5 %	2 %	3 %	4 %
羧甲基纤维素	1.4 %	2 %	2 %	2 %

[0180]

高岭土	97.0 %	93 %	90 %	79 %
------------	---------------	-------------	-------------	-------------

[0181] 用助剂与活性成分混合并研磨,用水润湿此混合物。所获混合物挤出后在空气流中干燥。

[0182]

<u>F7. 粉剂</u>	a)	b)	c)
活性成分	0.1 %	1 %	5 %
滑石	39.9 %	49 %	35 %
高岭土	60.0 %	50 %	60 %

[0183] 通过混合活性成分和载体并在合适的研磨机中研磨所述混合物获得即用粉剂。

[0184]

<u>F8. 浓悬浮剂</u>	a)	b)	c)	d)
活性成分	3 %	10 %	25 %	50 %
乙二醇	5 %	5 %	5 %	5 %
壬基苯酚聚乙二醇醚	—	1 %	2 %	—
(15 mol 环氧乙烷)				
木质素磺酸钠	3 %	3 %	4 %	5 %
羧甲基纤维素	1 %	1 %	1 %	1 %
37 % 甲醛水溶液	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
硅油乳液	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
水	87 %	79 %	62 %	38 %

[0185] 用助剂与充分研磨的活性成分密切混合,得到浓悬浮剂,用水稀释后者可制备任意要求浓度的悬浮剂。

[0186] 本发明也涉及选择性防治有用植物作物中的禾本科草和杂草的方法,其包含用式 I 化合物处理所述有用植物或其栽培区域或场所。

[0187] 其中可以使用本发明组合物的有用植物作物尤其包括谷物、棉花、大豆、糖用甜菜、甘蔗、种植园作物、油菜、玉米和稻,并且用于非选择性杂草防治。术语“作物”应被理解为还包括通过常规育种法或基因工程使其耐受除草剂或除草剂类(例如 ALS、GS、EPSPS、PPO、ACCase 和 HPPD 抑制剂)的作物。通过常规育种法使其耐受例如咪唑啉酮类如甲氧咪草烟的作物的实例是 Clearfield[®] 夏季油菜(芸苔)。通过基因工程方法使之耐受除草剂的作物的实例包括抗草甘膦和抗草铵膦的玉米,该品种可根据商品名 RoundupReady[®] 和 LibertyLink[®] 购得。要防治的杂草可以是单子叶和双子叶杂草,比如,例如,繁缕属(Stellaria)、旱金莲属(Nasturtium)、剪股颖属(Agrostis)、马唐属(Digitaria)、燕麦属(Avena)、狗尾草属(Setaria)、白芥属(Sinapis)、黑麦草属(Lolium)、茄属(Solanum)、稗属(Echinochloa)、莞草属(Scirpus)、雨久花属(Monochoria)、慈姑属(Sagittaria)、雀麦属(Bromus)、看麦娘属(Alopecurus)、蜀黍属(Sorghum)、筒轴茅属(Rottboellia)、莎草属

(Cyperus)、苘麻属 (Abutilon)、黄花捻属 (Sida)、苍耳属 (Xanthium)、苋属 (Amaranthus)、藜属 (Chenopodium)、番薯属 (Ipomoea)、菊属 (Chrysanthemum)、猪殃殃属 (Galium)、堇菜属 (Viola) 和婆婆纳属 (Veronica)。

[0188] 作物还被理解为通过基因工程方法使其对有害昆虫有抗性的那些,例如 Bt 玉米 (对欧洲玉米螟有抗性)、Bt 棉花 (对棉铃象有抗性) 以及 Bt 马铃薯 (对马铃薯叶甲有抗性)。Bt 玉米的实例是 NK [®] (Syngenta Seeds) 的 Bt-176 杂交玉米。该 Bt 毒素是由苏云金杆菌 (*Bacillus thuringiensis*) 土壤细菌天然形成的蛋白。毒素和能合成这种毒素的转基因植物的实例描述于 EP-A-451 878、EP-A-374 753、WO 93/07278、WO 95/34656、WO 03/052073 和 EP-A-427 529 中。包含一种或多种编码杀虫抗性和表达一种或多种毒素的基因的转基因植物实例是 KnockOut [®] (玉米)、Yield Gard [®] (玉米)、NuCOTIN33B [®] (棉花)、Bollgard [®] (棉花)、NewLeaf [®] (马铃薯)、NatureGard [®] 和 Protexcta [®]。植物作物和其种子材料可以对除草剂有抗性,而且同时对昆虫摄食有抗性 (“叠加的”转基因事件)。种子例如可以具有表达杀虫活性 Cry3 蛋白并在同时有草甘膦耐受性的能力。术语 “作物” 应被理解为还包括通过常规育种法或基因工程获得的作物,其包含所谓的输出特性 (例如改进的味道、贮藏稳定性、营养成分)。

[0189] 栽培区域应被理解为包括其中已经生长了作物植物的土地以及计划用于这些作物植物的栽培的土地。

[0190] 本发明式 I 化合物还可以与一种或多种其它除草剂组合使用。式 I 化合物的下述混合物特别重要。优选地,在这些混合物中,式 I 化合物是后文表 1-204 列出的那些化合物之一:

[0191] 式 I 化合物 + 乙草胺、式 I 化合物 + 三氟羧草醚、式 I 化合物 + 三氟羧草醚 - 钠盐、式 I 化合物 + 苯草醚、式 I 化合物 + 丙烯醛、式 I 化合物 + 甲草胺、式 I 化合物 + 禾草灭、式 I 化合物 + 烯丙基醇、式 I 化合物 + 莠灭津、式 I 化合物 + 氨唑草酮、式 I 化合物 + 嘧啶磺隆、式 I 化合物 + 氨基吡啶酸、式 I 化合物 + 杀草强、式 I 化合物 + 氨基磺酸铵、式 I 化合物 + 莎稗磷、式 I 化合物 + 磺草灵、式 I 化合物 + 莠去津、式 I + 艾维激素 (aviglycine)、式 I + 唑啶草酮、式 I 化合物 + 四唑嘧磺隆、式 I 化合物 + BCPC、式 I 化合物 + 氟丁酰草胺、式 I 化合物 + 草除灵、式 I + 苯硫酰草胺 (bencarbazon)、式 I 化合物 + 乙丁氟灵、式 I 化合物 + 呋草磺、式 I 化合物 + 苄嘧磺隆、式 I 化合物 + 苄嘧磺隆 - 甲酯、式 I 化合物 + 地散磷、式 I 化合物 + 灭草松、式 I 化合物 + 双苯嘧草酮、式 I 化合物 + 双环磺草酮、式 I 化合物 + 吡草酮、式 I 化合物 + 甲羧除草醚、式 I 化合物 + 双丙氨膦、式 I 化合物 + 双草醚、式 I 化合物 + 双草醚 - 钠盐、式 I 化合物 + 硼砂、式 I 化合物 + 除草定、式 I 化合物 + 溴丁酰草胺、式 I + 溴酚脞、式 I 化合物 + 溴苯腈、式 I 化合物 + 丁草胺、式 I 化合物 + 氟丙嘧草酯、式 I 化合物 + 抑草磷、式 I 化合物 + 双丁乐灵、式 I 化合物 + 丁苯草酮、式 I 化合物 + 丁草敌、式 I 化合物 + 二甲胂酸、式 I 化合物 + 氯酸钙、式 I 化合物 + 唑草胺、式 I 化合物 + 双酰草胺、式 I 化合物 + 唑草酯、式 I 化合物 + 唑草酯 - 乙酯、式 I 化合物 + CDEA、式 I 化合物 + CEPC、式 I 化合物 + 氯甲丹、式 I 化合物 + 氯甲丹 - 甲酯、式 I 化合物 + 氯草敏、式 I 化合物 + 氯嘧磺隆、式 I 化合物 + 氯嘧磺隆 - 乙酯、式 I 化合物 + 氯代乙酸、式 I 化合物 + 绿麦隆、式 I 化合物 + 氯苯胺灵、式 I 化合物 + 氯磺隆、式 I 化合物 + 氯酞酸、式 I 化合物 + 氯酞酸甲酯、式 I 化合物 + 吡啶酮草酯、式 I 化合物 + 环庚草醚、式 I 化合物 + 醚磺隆、式 I 化合物 + 咯草隆、式

I 化合物 + 烯草酮、式 I 化合物 + 炔草酸、式 I 化合物 + 炔草酯、式 I 化合物 + 异噁草酮、式 I 化合物 + 稗草胺、式 I 化合物 + 二氯吡啶酸、式 I 化合物 + 氯磺草胺、式 I 化合物 + 氯磺草胺 - 甲酯、式 I 化合物 + CMA、式 I 化合物 + 4-CPB、式 I 化合物 + CPMF、式 I 化合物 + 4-CPP、式 I 化合物 + CPPC、式 I 化合物 + 甲酚、式 I 化合物 + 苄草隆、式 I 化合物 + 氰胺、式 I 化合物 + 氰草津、式 I 化合物 + 环草敌、式 I 化合物 + 环丙嘧磺隆、式 I 化合物 + 噻草酮、式 I 化合物 + 氰氟草酯、式 I 化合物 + 氰氟草酯 - 丁酯、式 I 化合物 + 2,4-滴、式 I 化合物 + 3,4-DA、式 I 化合物 + 杀草隆、式 I 化合物 + 茅草枯、式 I 化合物 + 棉隆、式 I 化合物 + 2,4-滴丁酸、式 I 化合物 + 3,4-滴丁酸、式 I 化合物 + 2,4-DEB、式 I 化合物 + 甜菜安、式 I + 敌草净、式 I 化合物 + 麦草畏、式 I 化合物 + 敌草腈、式 I 化合物 + 邻二氯苯、式 I 化合物 + 对二氯苯、式 I 化合物 + 2,4-滴丙酸、式 I 化合物 + 高 2-4-滴丙酸、式 I 化合物 + 禾草灵、式 I 化合物 + 禾草灵 - 甲酯、式 I 化合物 + 双氯磺草胺、式 I 化合物 + 野燕枯、式 I 化合物 + 野燕枯甲硫酸盐、式 I 化合物 + 吡氟草胺、式 I 化合物 + 氟吡草胺、式 I 化合物 + 噁唑隆、式 I 化合物 + 嘧草丹、式 I 化合物 + 二甲草胺、式 I 化合物 + 异戊净、式 I 化合物 + 二甲噻草胺、式 I 化合物 + 二甲噻草胺 - P、式 I 化合物 + 噻节因、式 I 化合物 + 二甲基次膦酸、式 I 化合物 + 氨氟灵、式 I 化合物 + 特乐酚、式 I 化合物 + 双苯酰草胺、式 I + 异丙净、式 I 化合物 + 敌草快、式 I 化合物 + 二溴敌草快、式 I 化合物 + 氟硫草定、式 I 化合物 + 敌草隆、式 I 化合物 + 二硝酚、式 I 化合物 + 3,4-DP、式 I 化合物 + DSMA、式 I 化合物 + EBEP、式 I 化合物 + 茵多酸、式 I 化合物 + 茵草敌、式 I 化合物 + 禾草畏、式 I 化合物 + 乙丁烯氟灵、式 I 化合物 + 胺苯磺隆、式 I 化合物 + 胺苯磺隆 - 甲酯、式 I + 乙烯利、式 I 化合物 + 乙炔草磺、式 I 化合物 + 氯氟草醚、式 I 化合物 + 乙氧嘧磺隆、式 I 化合物 + 乙氧苯草胺、式 I 化合物 + 噁唑禾草灵 - P、式 I 化合物 + 精噁唑禾草灵、式 I 化合物 + 四唑酰草胺、式 I 化合物 + 硫酸亚铁、式 I 化合物 + 精麦草伏、式 I 化合物 + 啶嘧磺隆、式 I 化合物 + 双氟磺草胺、式 I 化合物 + 吡氟禾草灵、式 I 化合物 + 吡氟禾草灵 - 丁酯、式 I 化合物 + 精吡氟禾草灵、式 I 化合物 + 精吡氟禾草灵 - 丁酯、式 I + 异丙吡草酯、式 I 化合物 + 氟酮磺隆、式 I 化合物 + 氟酮磺隆 - 钠盐、式 I 化合物 + 氟吡磺隆、式 I 化合物 + 氯乙氟灵、式 I 化合物 + 氟噻草胺、式 I 化合物 + 氟哒嗪草酯、式 I 化合物 + 氟哒嗪草酯、式 I + 氟节胺、式 I 化合物 + 唑嘧磺草胺、式 I 化合物 + 氟烯草酸、式 I 化合物 + 氟烯草酸 - 戊基、式 I 化合物 + 丙炔氟草胺、式 I + 氟炔草胺 (flumipropin)、式 I 化合物 + 伏草隆、式 I 化合物 + 乙羧氟草醚、式 I 化合物 + 乙羧氟草醚 - 乙酯、式 I + fluoxaprop、式 I + 氟胺草唑、式 I + 氟丙草定 (flupropacil)、式 I 化合物 + 四氟丙酸、式 I 化合物 + 氟啶嘧磺隆、式 I 化合物 + 氟啶嘧磺隆、式 I 化合物 + 茚丁酯、式 I 化合物 + 氟啶草酮、式 I 化合物 + 氟咯草酮、式 I 化合物 + 氯氟吡氧乙酸、式 I 化合物 + 呋草酮、式 I 化合物 + 氟噻甲草酸 (fluthiacet)、式 I 化合物 + 氟噻乙草酯、式 I 化合物 + 氟磺胺草醚、式 I 化合物 + 甲酰胺磺隆、式 I 化合物 + 杀木膦、式 I 化合物 + 草铵膦、式 I 化合物 + 草铵膦 - 铵、式 I 化合物 + 草甘膦、式 I 化合物 + 氯吡嘧磺隆、式 I 化合物 + 氯吡嘧磺隆 - 甲酯、式 I 化合物 + 氟吡禾灵、式 I 化合物 + 精氟吡禾灵、式 I 化合物 + 氟乳醚、式 I 化合物 + 环嗪酮、式 I 化合物 + 咪草酸、式 I 化合物 + 咪草酸 - 甲基、式 I 化合物 + 甲氧咪草烟、式 I 化合物 + 甲基咪草烟、式 I 化合物 + 咪唑烟酸、式 I 化合物 + 咪唑喹啉酸、式 I 化合物 + 咪唑乙烟酸、式 I 化合物 + 唑吡嘧磺隆、式 I 化合物 + 茚草酮、式 I 化合物 + 碘甲烷、式 I 化合物 + 碘甲磺隆、式 I 化合物 + 碘甲磺隆 - 甲酯 - 钠盐、式 I 化合物 + 碘苯腈、式 I 化合物 + 异丙隆、式 I 化合物 + 异噁

隆、式 I 化合物 + 异噁草胺、式 I 化合物 + 异噁氯草酮、式 I 化合物 + 异噁唑草酮、式 I + 异噁草醚、式 I 化合物 + 特胺灵、式 I 化合物 + 乳氟禾草灵、式 I 化合物 + 环草定、式 I 化合物 + 利谷隆、式 I 化合物 + MAA、式 I 化合物 + MAMA、式 I 化合物 + 2 甲 4 氯、式 I 化合物 + 硫代 2 甲 4 氯乙酯、式 I 化合物 + 2 甲 4 氯丁酸、式 I 化合物 + 2 甲 4 氯丙酸、式 I 化合物 + 高 2 甲 4 氯丙酸、式 I 化合物 + 苯噻酰草胺、式 I 化合物 + 氟磺酰草胺、式 I 化合物 + 甲磺胺磺隆、式 I 化合物 + 甲磺胺磺隆 - 甲酯、式 I 化合物 + 甲基磺草酮、式 I 化合物 + 百草、式 I 化合物 + 噁唑酰草胺、式 I 化合物 + 苯嗪草酮、式 I 化合物 + 吡草胺、式 I 化合物 + 甲基苯噻隆、式 I + 灭草唑、式 I 化合物 + 甲基肿酸、式 I 化合物 + 甲基杀草隆、式 I 化合物 + 异硫氰酸甲酯、式 I 化合物 + 吡喃隆、式 I + 溴谷隆、式 I 化合物 + 异丙甲草胺、式 I 化合物 + 高效异丙甲草胺、式 I 化合物 + 磺草唑胺、式 I 化合物 + 甲氧隆、式 I 化合物 + 嗪草酮、式 I 化合物 + 甲磺隆、式 I 化合物 + 甲磺隆 - 甲酯、式 I 化合物 + MK-616、式 I 化合物 + 禾草敌、式 I 化合物 + 绿谷隆、式 I 化合物 + MSMA、式 I 化合物 + 萘丙胺、式 I 化合物 + 萘氧丙草胺、式 I 化合物 + 萘草胺、式 I + NDA-402989、式 I 化合物 + 草不隆、式 I 化合物 + 烟嘧磺隆、式 I + 氟氯草胺、式 I + n- 甲基草甘膦、式 I 化合物 + 壬酸、式 I 化合物 + 氟草敏、式 I 化合物 + 油酸 (脂肪酸)、式 I 化合物 + 坪草丹、式 I 化合物 + 嘧苯胺磺隆、式 I 化合物 + 安磺灵、式 I 化合物 + 丙炔噁草酮、式 I 化合物 + 噁草酮、式 I 化合物 + 环氧嘧磺隆、式 I 化合物 + 噁嗪草酮、式 I 化合物 + 乙氧氟草醚、式 I 化合物 + 百草枯、式 I 化合物 + 二氯化百草枯、式 I 化合物 + 克草敌、式 I 化合物 + 二甲戊乐灵、式 I 化合物 + 五氟磺草胺、式 I 化合物 + 五氯酚、式 I 化合物 + 甲氯酰草胺、式 I 化合物 + 环戊噁草酮、式 I 化合物 + 烯草胺、式 I 化合物 + 石油、式 I 化合物 + 甜菜宁、式 I 化合物 + 甜菜宁 - 乙酯、式 I 化合物 + 胺氯吡啶酸、式 I 化合物 + 氟吡草胺、式 I 化合物 + 唑啞草酯 (pinoxaden)、式 I 化合物 + 嘧草磷、式 I 化合物 + 亚砷酸钾、式 I 化合物 + 叠氮化钾、式 I 化合物 + 丙草胺、式 I 化合物 + 氟嘧磺隆、式 I 化合物 + 氟嘧磺隆、式 I 化合物 + 氨氟乐灵、式 I 化合物 + 氟唑草胺、式 I 化合物 + 环苯草酮 (profoxydim)、式 I + 调环酸钙、式 I 化合物 + 扑灭通、式 I 化合物 + 扑草净、式 I 化合物 + 毒草胺、式 I 化合物 + 敌稗、式 I 化合物 + 喔草酯、式 I 化合物 + 扑灭津、式 I 化合物 + 苯胺灵、式 I 化合物 + 异丙草胺、式 I 化合物 + 丙苯磺隆、式 I 化合物 + 丙苯磺隆 - 钠盐、式 I 化合物 + 炔苯酰草胺、式 I 化合物 + 苄草丹、式 I 化合物 + 氟磺隆、式 I 化合物 + 双唑草腈、式 I 化合物 + 氯吡草酸 (pyraflufen)、式 I 化合物 + 吡草醚、式 I + 吡砒氟酮 (pyrasulfotole)、式 I 化合物 + 吡唑特、式 I 化合物 + 吡嘧磺隆、式 I 化合物 + 吡嘧磺隆 - 乙酯、式 I 化合物 + 苄草唑、式 I 化合物 + 嘧啶肟草醚、式 I 化合物 + 稗草畏、式 I 化合物 + 吡草酚 (pyridafol)、式 I 化合物 + 吡草特、式 I 化合物 + 环酯草醚、式 I 化合物 + 嘧草醚 (pyriminobac)、式 I 化合物 + 嘧草醚、式 I 化合物 + 嘧氟磺草胺 (pyrimisulfan)、式 I 化合物 + 嘧草硫醚、式 I 化合物 + 嘧草硫醚钠盐、式 I + 吡异噁砒 (pyroxasulfone) (KIH-485)、式 I + 嘧吡草胺 (pyroxulam)、式 I 化合物 + 二氯喹啉酸、式 I 化合物 + 喹草酸、式 I 化合物 + 灭藻醌、式 I 化合物 + 喹禾灵、式 I 化合物 + 精喹禾灵、式 I 化合物 + 砒嘧磺隆、式 I 化合物 + 稀禾定、式 I 化合物 + 环草隆、式 I 化合物 + 西玛津、式 I 化合物 + 西草净、式 I 化合物 + SMA、式 I 化合物 + 亚砷酸钠、式 I 化合物 + 叠氮化钠、式 I 化合物 + 氯酸钠、式 I 化合物 + 磺草酮、式 I 化合物 + 甲磺草胺、式 I 化合物 + 甲嘧磺隆、式 I 化合物 + 甲嘧磺隆 - 甲酯、式 I 化合物 + 草硫膦、式 I 化合物 + 磺酰磺隆、式 I 化合物 + 硫酸、式 I 化合物 + 焦油、式 I 化合物 + 草芽畏、式 I 化合物 +

三 氯乙酸、式 I 化合物 + 三氯乙酸钠、式 I + 牧草胺、式 I 化合物 + 丁噻隆、式 I + 特呋磺草酮 (tefuryltrione)、化合物式 I + 氟磺草酮 (tembotrione)、式 I 化合物 + 吡喃草酮、式 I 化合物 + 特草定、式 I 化合物 + 特丁通、式 I 化合物 + 特丁津、式 I 化合物 + 特丁净、式 I 化合物 + 甲氧噻草胺、式 I 化合物 + 噻氟隆、式 I 化合物 + 噻唑烟酸、式 I 化合物 + 噻吩磺隆、式 I 化合物 + 噻磺草胺 (thiencarbazone)、式 I 化合物 + 噻吩磺隆 - 甲酯、式 I 化合物 + 杀草丹、式 I 化合物 + 仲草丹、式 I 化合物 + 异噁磺酮 (topramezone)、式 I 化合物 + 苯草酮、式 I 化合物 + 野燕畏、式 I 化合物 + 醚苯磺隆、式 I 化合物 + 三嗪氟草胺、式 I 化合物 + 苯磺隆、式 I 化合物 + 苯磺隆 - 甲酯、式 I 化合物 + 杀草畏、式 I 化合物 + 三氯吡氧乙酸、式 I 化合物 + 草达津、式 I 化合物 + 三氟啶磺隆、式 I 化合物 + 三氟啶磺隆 - 钠盐、式 I 化合物 + 氟乐灵、式 I 化合物 + 氟胺磺隆、式 I 化合物 + 氟胺磺隆 - 甲酯、式 I 化合物 + 三羟基三嗪、式 I 化合物 + 抗倒酯、式 I 化合物 + 三氟甲磺隆、式 I 化合物 + [3-[2- 氯 -4- 氟 -5-(1- 甲基 -6- 三氟甲基 -2,4- 二氧化 -1,2,3,4- 四氢嘧啶 -3- 基) 苯氧基]-2- 吡啶基氧基] 乙酸乙酯 (CAS RN 353292-31-6)、式 I 化合物 + 4- 羟基 -3-[[2-[(2- 甲氧基乙氧基) 甲基]-6-(三氟甲基)-3- 吡啶] 羰基]- 二环 [3.2.1] 辛 -3- 烯 -2- 酮 (CAS RN 352010-68-5) 和式 I 化合物 + 4- 羟基 -3-[[2-(3- 甲氧基丙基)-6-(二氟甲基)-3- 吡啶基] 羰基] 二环 [3.2.1] 辛 -3- 烯 -2- 酮。

[0192] 参照例如 The Pesticide Manual, 第 12 版, 英国作物保护委员会 (British Crop Protection Council), 2000 中的内容, 式 I 化合物的混配物还可以是酯或盐的形式。

[0193] 式 I 化合物与混配物的混合比优选为 1 : 100 到 1000 : 1。

[0194] 所述混合物可以有利地用于上面提及的制剂中 (在此情况下“活性成分”涉及式 I 化合物与混配物的相应混合物)。

[0195] 本发明式 I 化合物还可以与安全剂组合使用。优选地, 在这些混合物中, 式 I 化合物是后文表 1-204 列出的那些化合物之一; 特别考虑与安全剂的下述混合物:

[0196] 式 I 化合物 + 解毒唑, 式 I 化合物 + 解毒唑酸及其盐, 式 I 化合物 + 解草唑, 式 I 化合物 + 解草唑酸及其盐, 式 I 化合物 + 吡唑解草酯, 式 I 化合物 + 吡唑解草酯 (mefenpyr diacid), 式 I 化合物 + 双苯噁唑酸 - 乙酯, 式 I 化合物 + 双苯噁唑酸, 式 I 化合物 + 呋喃解草唑, 式 I 化合物 + 呋喃解草唑 R 异构体, 式 I 化合物 + 解草酮, 式 I 化合物 + 烯丙酰草胺, 式 I 化合物 + AD-67, 式 I 化合物 + 解草腈, 式 I 化合物 + 解草胺腈, 式 I 化合物 + 解草胺腈 Z- 异构体, 式 I 化合物 + 解草啶, 式 I 化合物 + 环酰磺草胺 (cyprosulfamide), 式 I 化合物 + 酞酐, 式 I 化合物 + 解草安, 式 I 化合物 + CL 304, 415, 式 I 化合物 + 吡啶草酮 (dicyclonon), 式 I 化合物 + 肟草安, 式 I 化合物 + 解草烯, 式 I 化合物 + R-29148 和式 I 化合物 + PPG-1292。还可以观察到式 I 化合物 + 杀草隆, 式 I 化合物 + 2 甲 4 氯, 式 I 化合物 + 2 甲 4 氯丙酸和式 I 化合物 + 高 2 甲 4 氯丙酸的安全效果。

[0197] 上述提及的安全剂和除草剂描述于, 例如 the Pesticide Manual, 第 12 版, British Crop Protection Council, 2000。R-29148 例如由 P. B. Goldsbrough 等人, Plant Physiology, (2002), 第 130 卷 第 1497-1505 页及其中的参考文献所描述, PPG-1292 已知于 W009211761。

[0198] 相对除草剂的安全剂施用率通常取决于施用模式。在田间处理的情况下, 施用通常 0.001 至 5.0kg 安全剂 /ha, 优选 0.001 至 0.5kg 安全剂 /ha, 和通常 0.001 至 2kg 除草

剂 /ha, 但优选 0.005 至 1kg/ha。

[0199] 本发明的除草组合物适用于农业中典型的全部施用方法, 比如出苗前施用、出苗后施用和拌种。根据预期用途, 安全剂可以用来预先处理作物植物的种子材料 (拌种种子或幼苗) 或在播种之前或之后引入土壤, 随后施用 (未安全化的) 式 I 化合物, 任选地与除草剂组合。然而, 这还可以单独施用或与除草剂一起在植物出苗之前或之后施用。用安全剂处理植物或种子材料因此可以原则上独立于除草剂的施用时间。通过同时施用除草剂和安全剂来处理植物 (例如桶混形式) 通常是优选的。相对除草剂的安全剂施用率通常取决于施用模式。在田间处理的情况下, 施用通常 0.001-5.0kg 安全剂 /ha, 优选 0.001-0.5kg 安全剂 /ha。在拌种情况下, 施用通常 0.001-10g 安全剂 /kg 种子, 优选 0.05-2g 安全剂 /kg 种子。当安全剂在播种前不久用浸种以液体形式施用时, 有利地使用安全剂溶液, 其包含浓度为 1-10 000ppm、优选 100-1000ppm 的活性成分。

[0200] 所述混合物可以有利地用于上面提及的制剂中 (在此情况下“活性成分”涉及式 I 化合物与混配物的相应混合物)。

[0201] 下述实施例进一步举例说明本发明但并不限制本发明。

[0202] 制备实施例:

[0203] 实施例 1

[0204] 制备 3-[2-(4-氯苯基)-5-甲基硒唑-4-基] 二环 [3.2.1] 辛烷-2,4-二酮

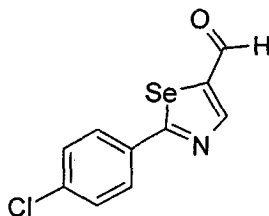
[0205]



[0206] 步骤 1

[0207] 制备 2-(4-氯苯基) 硒唑-5-甲醛

[0208]

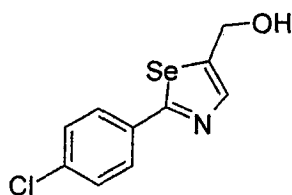


[0209] 向 4-氯硒代苯甲酰胺 (219mg, 1mmol) 和 2-氯丙二醛 (160mg, 1.5mmol) 的 1, 2-二甲氧基乙烷 (1.5ml) 悬浮液中加入碳酸镁 (42mg, 0.5mmol), 所得混合物在氮气氛下于 60℃ 下搅拌 3 小时。粗反应混合物随后过滤通过二氧化硅塞, 用乙酸乙酯洗涤, 浓缩滤液, 提供褐色固体。粗产物通过快速色谱法在硅胶上纯化, 提供 2-(4-氯苯基) 硒唑-5-甲醛 (162mg)。

[0210] 步骤 2

[0211] 制备 [2-(4-氯苯基)硒唑-5-基] 甲醇

[0212]

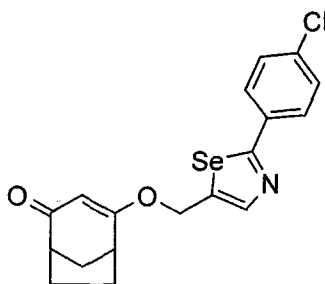


[0213] 在 0℃下,向 2-(4-氯苯基)硒唑-5-甲醛 (130mg, 0.48mmol) 的 甲醇 (5ml) 悬浮液中加入硼氢化钠 (19mg, 0.5mmol)。反应混合物在 0℃下搅拌 0.5 小时。反应混合物用饱和的氯化铵水溶液 (10ml) 淬灭,和用二氯甲烷 (3x25ml) 萃取。经合并的有机萃取物在无水硫酸镁上干燥,过滤,蒸发滤液至干,提供 [2-(4-氯苯基)硒唑-5-基] 甲醇 (127mg)。

[0214] 步骤 3

[0215] 制备 4-[2-(4-氯苯基)硒唑-5-基甲氧基] 二环 [3.2.1] 辛-3-烯-2-酮

[0216]

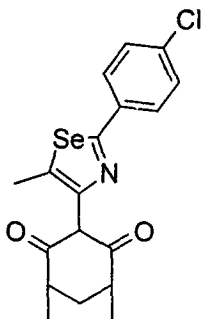


[0217] 向 [2-(4-氯苯基)硒唑-5-基] 甲醇 (300mg, 1.1mmol) 的无水四氢呋喃 (5ml) 溶液,一批加入氢化钠 (60%矿物油分散液, 44mg, 1.1mmol)。反应混合物在室温下搅拌 5 分钟,一批加入 4-氯二环 [3.2.1] 辛-3-烯-2-酮 (172mg, 1.1mmol)。反应混合物在室温下搅拌过夜。将硅胶加入粗反应混合物,减压蒸发溶剂,残余物通过快速色谱法在硅胶上纯化,提供 4-[2-(4-氯苯基)硒唑-5-基甲氧基] 二环 [3.2.1] 辛-3-烯-2-酮 (275mg)。

[0218] 步骤 4

[0219] 制备 3-[2-(4-氯苯基)-5-甲基硒唑-4-基] 二环 [3.2.1] 辛烷-2,4-二酮

[0220]



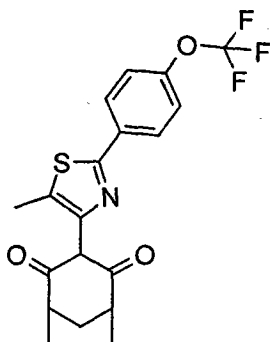
[0221] 将 4-[2-(4-氯苯基)硒唑-5-基甲氧基] 二环 [3.2.1] 辛-3-烯-2-酮 (260mg, 0.66mmol) 置于微波瓶中,溶于二乙二醇二甲醚 (8ml)。加入二(三氟甲基磺酰基)亚胺化 1-丁基-3-甲基咪唑鎓 (0.1ml), 反应混合物在 210℃下于微波辐射下加热 30 分钟。将硅胶加入粗反应混合物,减压蒸发溶剂,残余物通过快速色谱法在硅胶上纯化,提供

3-[2-(4-氯苯基)-5-甲基噻唑-4-基]二环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(108mg)。

[0222] 实施例 2

[0223] 制备 3-[5-甲基-2-(4-三氟甲氧基苯基)噻唑-4-基]二环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮

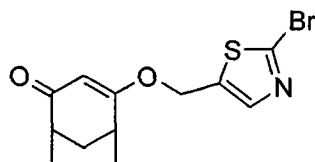
[0224]



[0225] 步骤 1

[0226] 制备 4-(2-溴噻唑-5-基甲氧基)二环[3.2.1]辛-3-烯-2-酮

[0227]

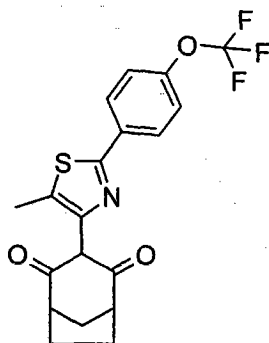


[0228] 在 0℃下,向 (2-溴噻唑-5-基) 甲醇 (4.85g, 25mmol) 和 4-氯-二环[3.2.1]辛-3-烯-2-酮 (3.92g, 25mmol) 的无水四氢呋喃 (100ml) 溶液中分小批加入氢化钠 (60% 油分散液, 1.00g, 25mmol)。反应混合物搅拌过夜,使之温热至室温。将硅胶加入粗反应混合物,减压蒸发溶剂,残余物通过快速色谱法在硅胶上纯化,提供 4-(2-溴噻唑-5-基甲氧基)二环[3.2.1]辛-3-烯-2-酮 (6.43g)。

[0229] 步骤 2

[0230] 制备 3-[5-甲基-2-(4-三氟甲氧基苯基)噻唑-4-基]-二环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮

[0231]



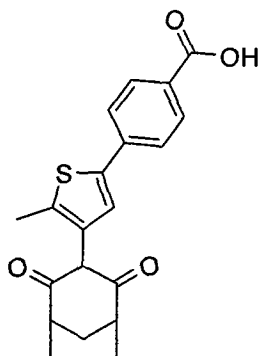
[0232] 将 4-(2-溴噻唑-5-基甲氧基)二环[3.2.1]辛-3-烯-2-酮 (157, 0.5mmol)、4-三氟甲氧基苯基硼酸 (206mg, 1mmol)、甲苯 (2ml)、碳酸铯 (183mg, 0.6mmol) 和 PEPPSI™

催化剂 (51mg, 0.15mmol) 一起在微波瓶中混合, 在微波辐射下加热至 150℃, 持续 30 分钟。过滤粗产物, 减压蒸发滤液。残余物溶于二甘醇二甲醚 (5ml), 加入二 (三氟甲基磺酰基) 亚胺化 1-丁基-3-甲基咪唑鎓 (0.1ml), 反应混合物在 230℃ 下于微波辐射下加热 30 分钟。将硅胶加入至粗反应混合物, 减压蒸发溶剂, 残余物通过快速色谱法在硅胶上纯化, 提供 3-[5-甲基-2-(4-三氟甲氧基苯基)噻唑-4-基]-二环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮 (84mg)。

[0233] 实施例 3

[0234] 制备 4-[4-(2,4-二氧代二环[3.2.1]辛-3-基)-5-甲基噻吩-2-基]苯甲酸

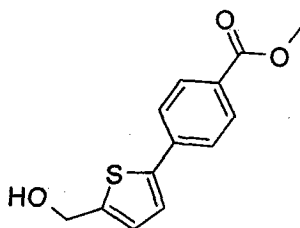
[0235]



[0236] 步骤 1

[0237] 制备 4-(5-羟甲基噻吩-2-基)苯甲酸甲酯

[0238]

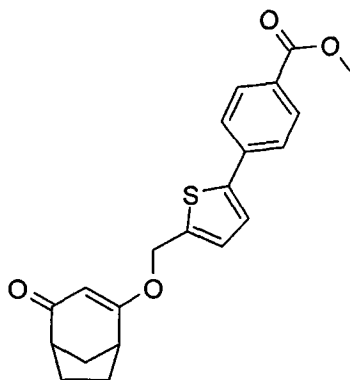


[0239] 将硼氢化钠 (155mg, 4.1mmol) 加至 4-(5-甲酰基噻吩-2-基)苯甲酸甲酯 (1.01g, 4.1mmol) 的甲醇/二氯甲烷 (16ml/4ml) 溶液, 所得溶液在室温下搅拌 90 分钟。反应通过加入饱和的氯化铵水溶液 (100ml) 淬灭, 用二氯甲烷 (100ml) 萃取。有机层用盐水洗涤, 在硫酸镁上干燥, 过滤和真空浓缩, 提供 4-(5-羟甲基-噻吩-2-基)苯甲酸甲酯 (800mg)。

[0240] 步骤 2

[0241] 制备 4-[5-(4-氧代二环[3.2.1]辛-2-烯-2-基氧基甲基)噻吩-2-基]苯甲酸甲酯

[0242]

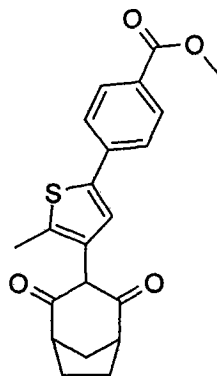


[0243] 向 4-(5-羟甲基噻吩-2-基)苯甲酸甲酯 (223mg, 0.9mmol) 的无水四氢呋喃 (5ml) 溶液中一批加入氢化钠 (60% 矿物油分散液, 36mg, 0.9mmol)。反应混合物在室温下搅拌 5 分钟, 一批加入 4-氯二环 [3.2.1] 辛-3-烯-2-酮 (157mg, 1.0mmol)。反应混合物在室温下搅拌过夜。将硅胶加入的粗反应混合物, 减压蒸发溶剂, 残余物通过快速色谱法在硅胶上纯化, 提供 4-[5-(4-氧代二环 [3.2.1] 辛-2-烯-2-基氧基甲基)噻吩-2-基]苯甲酸甲酯 (264mg)。

[0244] 步骤 3

[0245] 制备 4-[4-(2,4-二氧代二环 [3.2.1] 辛-3-基)-5-甲基噻吩-2-基]苯甲酸甲酯

[0246]

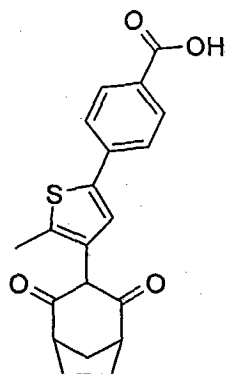


[0247] 将 4-[5-(4-氧代-二环 [3.2.1] 辛-2-烯-2-基氧基甲基)噻吩-2-基]苯甲酸甲酯 (264mg, 0.71mmol) 置于微波瓶中, 并溶于二乙二醇二甲醚 (3ml)。加入二(三氟甲基磺酰基)亚胺化 1-丁基-3-甲基咪唑鎓 (0.1ml), 反应混合物在 190°C 下于微波辐射下加热 30 分钟。将硅胶加入的粗反应混合物, 减压蒸发溶剂, 残余物通过快速色谱法在硅胶上纯化, 提供 4-[4-(2,4-二氧代二环 [3.2.1] 辛-3-基)-5-甲基噻吩-2-基]苯甲酸甲酯 (213mg)。

[0248] 步骤 4

[0249] 制备 4-[4-(2,4-二氧代-二环 [3.2.1] 辛-3-基)-5-甲基噻吩-2-基]苯甲酸

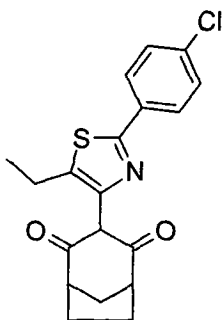
[0250]



[0251] 向 4-[4-(2,4-二氧代二环 [3.2.1] 辛-3-基)-5-甲基噻吩-2-基] 苯甲酸甲酯 (60mg, 0.16mmol) 的甲醇 (2ml) 溶液中加入 1N 氢氧化锂水溶液 (2ml), 反应在室温下搅拌 72 小时。反应用 2N 盐酸水溶液 (25ml) 酸化, 用二氯甲烷 (25ml) 萃取。有机层用盐水洗涤, 在硫酸镁上干燥, 过滤和真空浓缩滤液, 提供 4-[4-(2,4-二氧代二环 [3.2.1] 辛-3-基)-5-甲基噻吩-2-基] 苯甲酸 (44mg)。

[0252] 实施例 4

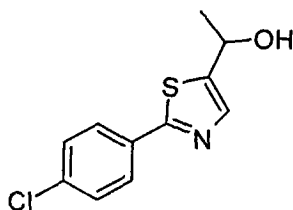
[0253] 制备 3-[2-(4-氯苯基)-5-乙基噻唑-4-基] 二环 [3.2.1] 辛烷-2,4-二酮



[0254] 步骤 1

[0255] 制备 1-[2-(4-氯苯基) 噻唑-5-基] 乙醇

[0256]

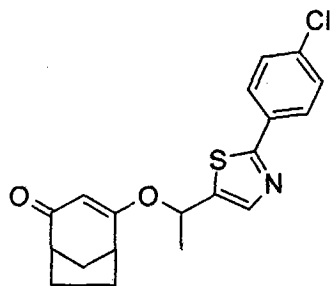


[0257] 向 1-[2-(4-氯苯基) 噻唑-5-基] 乙烷酮 (5g, 21mmol) 的甲醇 (100ml) 悬浮液, 在室温下加入硼氢化钠 (832mg, 22mmol)。反应混合物在室温下搅拌 1 小时。反应混合物饱和的氯化铵水溶液 (100ml) 淬灭, 用二氯甲烷 (2x150ml) 萃取。经合并的有机萃取物用无水硫酸镁干燥, 过滤, 蒸发至干, 提供 1-[2-(4-氯苯基) 噻唑-5-基] 乙醇 (4.88g)。

[0258] 步骤 2

[0259] 制备 4-{1-[2-(4-氯苯基) 噻唑-5-基] 乙氧基}-二环 [3.2.1] 辛-3-烯-2-酮

[0260]

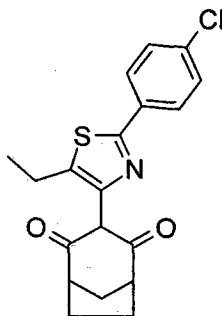


[0261] 向 1-[2-(4-氯苯基)噻唑-5-基]乙醇 (1.1g, 4.6mmol) 的无水四氢呋喃 (20ml) 溶液中一批加入氢化钠 (60%矿物油分散液, 184mg, 4.6mmol)。反应混合物在室温下搅拌 5 分钟, 一批加入 4-氯二环 [3.2.1] 辛-3-烯-2-酮 (720mg, 4.6mmol)。反应混合物在室温下搅拌过夜。将硅胶加入粗反应混合物, 减压蒸发溶剂, 残余物通过快速色谱法在硅胶上纯化, 提供 4-{1-[2-(4-氯苯基)噻唑-5-基]乙氧基}-二环 [3.2.1] 辛-3-烯-2-酮 (1.24g)。

[0262] 步骤 3

[0263] 制备 3-[2-(4-氯苯基)-5-乙基噻唑-4-基]二环 [3.2.1] 辛烷-2,4-二酮

[0264]

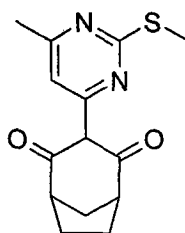


[0265] 将 4-{1-[2-(4-氯苯基)噻唑-5-基]乙氧基}-二环 [3.2.1] 辛-3-烯-2-酮 (1.25g, 3.47mmol) 置于微波瓶中, 溶于二乙二醇二甲醚 (15ml)。加入二(三氟甲基磺酰基)亚胺化 1-丁基-3-甲基咪唑鎓 (0.1ml), 反应混合物在 230℃ 下于微波辐射下加热 30 分钟。将硅胶加入至粗反应混合物, 减压蒸发溶剂, 残余物通过快速色谱法在硅胶上纯化, 提供 3-[2-(4-氯苯基)-5-乙基噻唑-4-基]二环 [3.2.1] 辛烷-2,4-二酮 (660mg)。

[0266] 实施例 5

[0267] 制备 3-(6-甲基-2-甲硫基-嘧啶-4-基)-二环 [3.2.1] 辛烷-2,4-二酮

[0268]



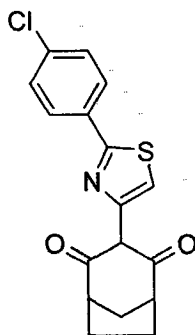
[0269] 向微波瓶中加入 4-氯-2-甲基-6-甲硫基嘧啶 (174mg, 1mmol)、2,2,6,6-四甲基-吡喃-3,5-二酮 (170mg, 1mmol)、乙酸钡 (12mg, 0.05mmol)、X-Phos (48mg, 0.1mmol) 和磷酸钾 (424mg, 2mmol)。加入 1,2-二甲氧基乙烷 (3ml), 反应加热至 140℃, 同时搅拌, 持

续 30 分钟。将硅胶加至粗反应混合物,减压蒸发溶剂,残余物通过快速色谱法在硅胶上纯化,提供 4-[2-(4-氯苯基)-5-甲基-噻唑-4-基]-2,2,6,6-四甲基-吡喃-3,5-二酮 (191mg)。

[0270] 实施例 6

[0271] 制备 3-[2-(4-氯苯基)噻唑-4-基]二环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮

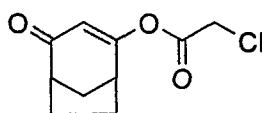
[0272]



[0273] 步骤 1

[0274] 制备氯-乙酸 4-氧代-二环[3.2.1]辛-2-烯-2-基酯

[0275]

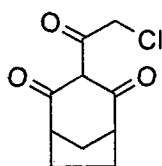


[0276] 向含有二环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮 (10g, 72mmol) 的 250ml 圆底烧瓶中加入无水二氯甲烷 (100ml) 和吡啶 (6.28g, 87mmol)。向该搅拌的混合物在 15 分钟内滴加稀释于二氯甲烷 (100ml) 中的氯乙酰氯 (9.82g, 72mmol)。反应混合物随后在室温下搅拌 2 小时。反应混合物随后倾入 100ml 的 2N HCl 水溶液中,用乙酸乙酯 (2x100ml) 萃取。经合并的有机萃取物在硫酸镁上干燥,过滤和减压蒸发,提供橙色油状物。粗产物减压蒸馏,提供氯乙酸 4-氧代-二环[3.2.1]辛-2-烯-2-基酯 (13.4g)。

[0277] 步骤 2

[0278] 制备 3-(2-氯-乙酰基)二环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮

[0279]

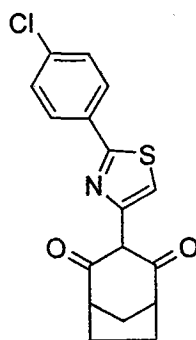


[0280] 向含有无水氯化铝 (10g, 75mmol) 的 1,2-二氯乙烷 (80ml) 悬浮液的 250ml 圆底烧瓶中在 20 分钟内滴加稀释于 1,2-二氯乙烷 (20ml) 中的氯乙酸 4-氧代-二环[3.2.1]辛-2-烯-2-基酯 (6g, 28mmol), 所得反应混合物在室温下搅拌过夜。反应随后倾入冰和 2N HCl 水溶液 (100ml) 的混合物中,用二氯甲烷 (3x50ml) 萃取。经合并的有机层在硫酸镁上干燥,过滤和减压蒸发,提供粗混合物 3-(2-氯-乙酰基)二环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮 (4.2g)。

[0281] 步骤 3

[0282] 制备 3-[2-(4-氯苯基)噻唑-4-基]二环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮

[0283]



[0284] 将 3-(2-氯乙酰基)二环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮 (3.16g, 14.7mmol) 和 4-氯-硫代苯甲酰胺 (2.53g, 14.7mmol) 在甲苯 (50ml) 中一起混合, 在回流下加热过夜。随后, 反应混合物蒸发至黑色胶状物, 所述胶状物吸附至硅胶上, 通过快速色谱法用己烷/乙酸乙酯梯度洗脱, 提供 3-[2-(4-氯-苯基)噻唑-4-基]二环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮 (2.6g)。

[0285] 下面表 T1 中的其它化合物使用合适的原料通过类似方法制得。

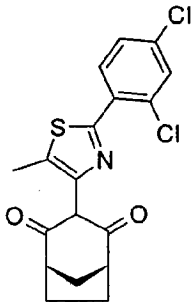
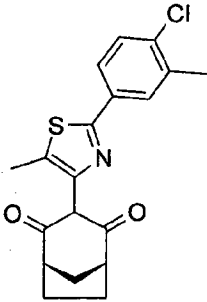
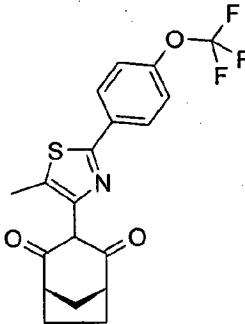
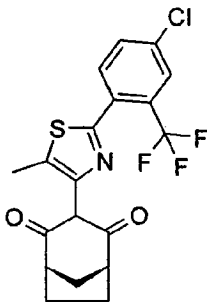
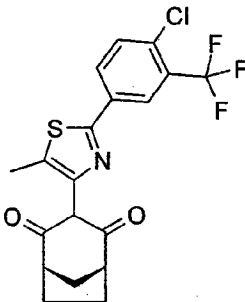
[0286] 在质子 NMR 谱中观察到多于一个互变异构体或旋转构象异构体的情况下, 下述数据针对的是异构体和构象异构体的混合物。

[0287] 表 T1

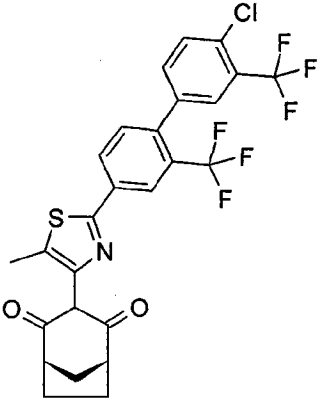
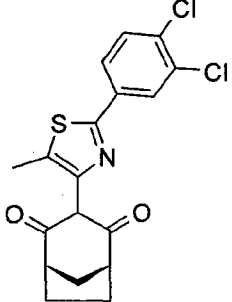
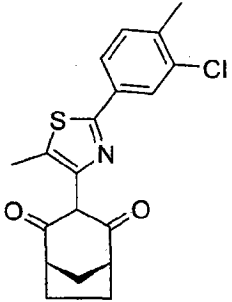
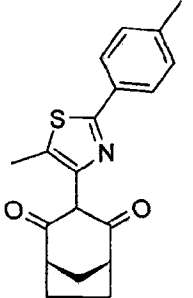
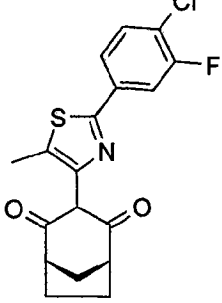
[0288]

化合物编号	结构	¹ H nmr (CDCl ₃ , 除非另有说明) 或其它物理数据
T1		δ ppm 1.59 (m, 1H), 1.84 (m, 2H), 2.11–2.18 (m, 3H), 2.49 (t, 3H), 3.06 (m, 2H), 7.39 (d, 2H), 7.69 (d, 2H)
T2		δ ppm 1.59 (m, 1H), 1.80 – 1.91 (m, 2H), 2.08 – 2.20 (m, 3H), 2.42 (s, 3H), 3.01 – 3.08 (m, 2H), 7.07 (t, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.43 (d, 1H)

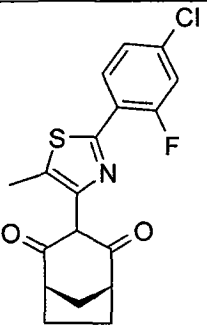
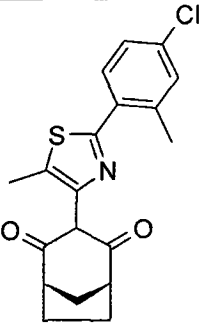
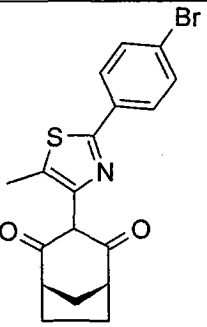
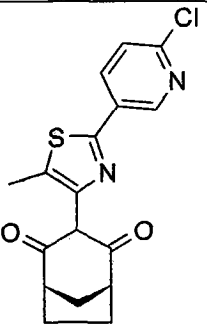
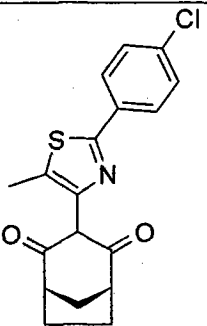
[0289]

T3		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.45 (s, 3H), 3.05 (m, 2H), 7.23 (d, 1H), 7.28 (d, 1H), 7.89 (s, 1H)
T4		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.89 (m, 2H), 2.14 (m, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 3.06 (s, 2H), 7.39 (d, 1H), 7.57 (d, 1H), 7.67 (s, 1H)
T5		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.46 (s, 3H), 3.06 (s, 2H), 7.28 (d, 2H), 7.84 (d, 2H)
T6		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.82 (m, 2H), 2.11–2.19 (m, 3H), 2.47 (s, 3H), 3.09 (m, 2H), 7.52 (d, 1H), 7.60 (dd, 1H), 7.81 (d, 1H)
T7		δ ppm 1.61 (m, 1H), 1.86 (m, 2H), 2.11–2.19 (m, 3H), 2.46 (s, 3H), 3.06 (m, 2H), 7.57 (d, 1H), 7.90 (dd, 1H), 8.09 (d, 1H)

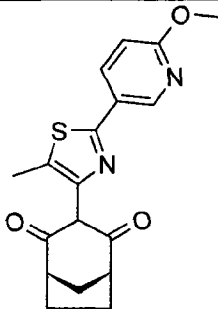
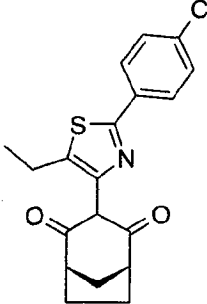
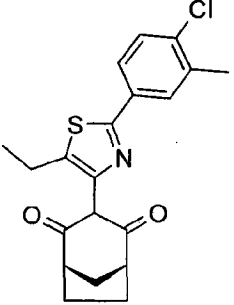
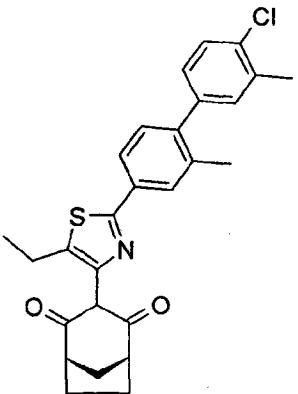
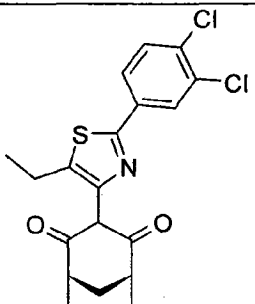
[0290]

T8		δ ppm 1.63 (m, 1H), 1.87 (m, 2H), 2.17–2.24 (m, 3H), 2.49 (s, 3H), 3.19 (m, 2H), 7.42 (d, 1H), 7.47 (dd, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.68 (d, 1H), 8.03 (dd, 1H), 8.18 (d, 1H)
T9		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.79 – 1.92 (m, 2H), 2.06 – 2.23 (m, 3H), 2.45 (s, 3H), 2.97 – 3.13 (m, 2H), 7.50 (d, 1H), 7.62 (dd, 1H), 7.89 (d, 1H)
T10		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.4 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 3.05 (m, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.58 (d, 2H), 7.8 (d, 1H)
T11		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.40 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 3.05 (m, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.68 (d, 2H)
T12		δ ppm 1.61 (m, 1H), 1.79 – 1.92 (m, 2H), 2.10 – 2.24 (m, 3H), 2.45 (s, 3H), 3.03 – 3.11 (m, 2H), 7.41 – 7.49 (m, 1H), 7.53 (dd, 1H), 7.60 (dd, 1H)

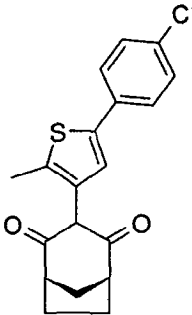
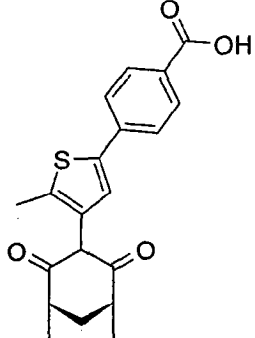
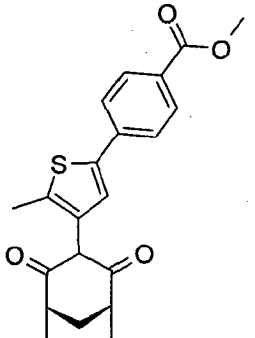
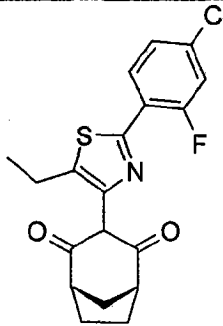
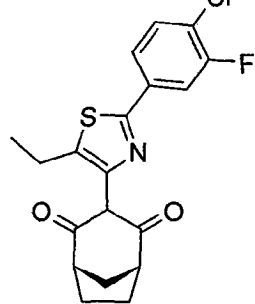
[0291]

T13		δ ppm 1.61 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.07 – 2.22 (m, 3H), 2.47 (s, 3H), 3.02 – 3.12 (m, 2H), 7.20 – 7.29 (m, 2H), 7.91 – 7.99 (m, 1H)
T14		δ ppm 1.64 (m, 1H), 1.87 (m, 2H), 2.14–2.21 (m, 3H), 2.52 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 3.10 (m, 2H), 7.29 (dd, 1H), 7.35 (d, 1H), 7.61 (d, 1H)
T15		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.81 – 1.90 (m, 2H), 2.08 – 2.22 (m, 3H), 2.45 (s, 3H), 3.02 – 3.14 (m, 2H), 7.53 – 7.62 (m, 2H), 7.65 – 7.73 (m, 2H)
T16		δ ppm 1.56 – 1.67 (m, 3H), 2.08 – 2.23 (m, 3H), 2.47 (s, 3H), 3.03 – 3.13 (m, 2H), 7.42 (dd, 1H), 8.06 (dd, 1H), 8.82 (dd, 1H)
T17		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.79 – 1.90 (m, 2H), 2.07 – 2.21 (m, 3H), 2.45 (s, 3H), 3.02 – 3.11 (m, 2H), 7.41 (d, 2H), 7.75 (d, 2H)

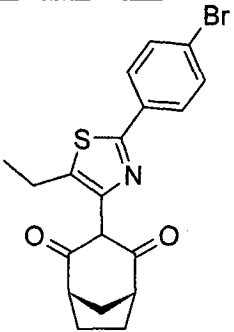
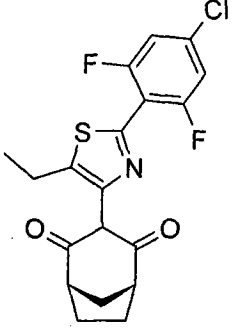
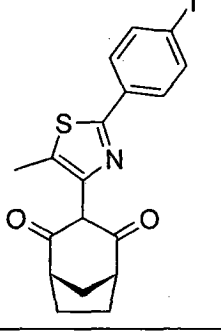
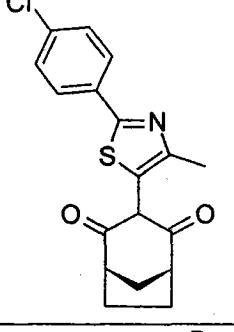
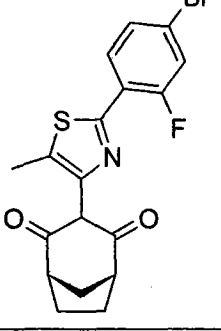
[0292]

T18		δ ppm 1.61 (m, 1H), 1.84 (m, 2H), 2.12–2.19 (m, 3H), 2.42 (s, 3H), 3.11 (m, 2H), 4.01 (s, 3H), 6.85 (d, 1H), 8.03 (dd, 1H), 8.64 (d, 1H)
T19		δ ppm 1.31 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.84 (m, 2H), 2.07 – 2.21 (m, 3H), 2.88 (q, 2H), 3.06 (m, br, 2H), 7.41 (d, 2H), 7.76 (d, 2H)
T20		δ ppm 1.3 (t, 3H), 1.58 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.4 (s, 3H), 2.88 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 7.38 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.7 (s, 1H)
T21		δ ppm 1.3 (t, 3H), 1.6 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.18 (m, 3H), 2.3 (s, 3H), 2.4 (s, 3H), 2.84 (q, 2H), 3.10 (m, 2H), 7.1 (d, 2H), 7.20 (d, 1H), 7.30 (d, 1H), 7.4 (d, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.7 (s, 1H)
T22		δ ppm 1.3 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.88 (m, 2H), 3.05 (m, 2H), 7.50 (d, 1H), 7.65 (d, 1H), 7.9 (s, 1H).

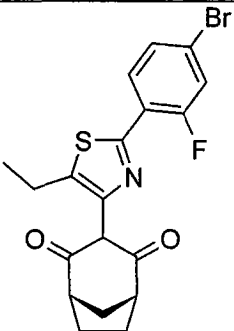
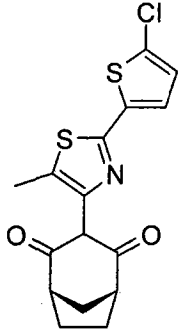
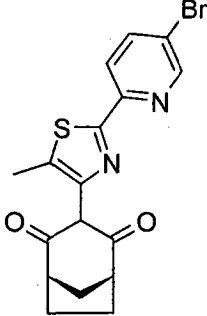
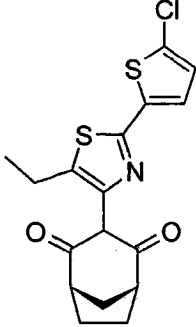
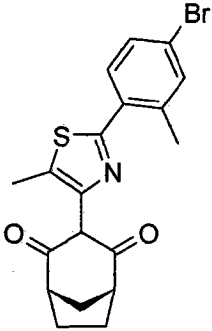
[0293]

T23		$(CD_3OD) \quad \delta \text{ ppm } 1.71 \text{ (m, 1H)}, 1.84 \text{ (d, 2H)}, 2.20 \text{ (s, 3H)}, 2.15 - 2.30 \text{ (m, 3H)}, 2.98 - 3.07 \text{ (m, 2H)}, 7.01 \text{ (s, 1H)}, 7.35 \text{ (d, 2H)}, 7.55 \text{ (d, 2H)}$
T24		$(CD_3OD) \quad \delta \text{ ppm } 1.70 \text{ (m, 1H)}, 1.85 \text{ (m, 2H)}, 2.23 \text{ (m, 6H)}, 3.03 \text{ (m, 2H)}, 7.16 \text{ (s, 1H)}, 7.67 \text{ (d, 2H)}, 8.00 \text{ (d, 2H)}$
T25		$\delta \text{ ppm } 1.40 - 1.70 \text{ (m, 8H)}, 2.31 \text{ (s, 3H)}, 3.92 \text{ (s, 3H)}, 7.15 \text{ (s, 1H)}, 7.59 \text{ (d, 2H)}, 8.01 \text{ (d, 2H)}$
T26		$\delta \text{ ppm } 1.32 \text{ (t, 3H)}, 1.61 \text{ (m, 1H)}, 1.80 \text{ (m, 2H)}, 2.14 \text{ (m, 3H)}, 2.92 \text{ (q, 2H)}, 3.06 \text{ (m, 2H)}, 7.23 \text{ (m, 2H)}, 7.96 \text{ (t, 1H)}$
T27		$\delta \text{ ppm } 1.31 \text{ (t, 3H)}, 1.60 \text{ (m, 1H)}, 1.81 \text{ (m, 2H)}, 2.16 \text{ (m, 3H)}, 2.89 \text{ (q, 2H)}, 3.06 \text{ (m, 2H)}, 7.46 \text{ (m, 1H)}, 7.55 \text{ (m, 1H)}, 7.62 \text{ (dd, 1H)}$

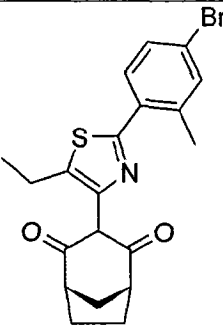
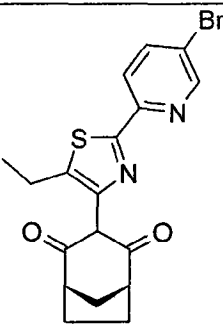
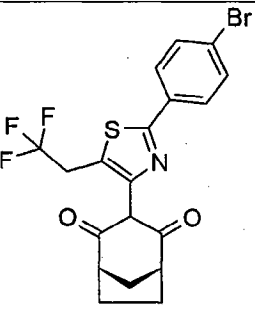
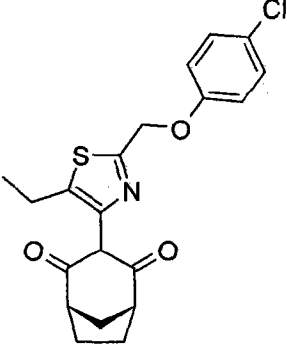
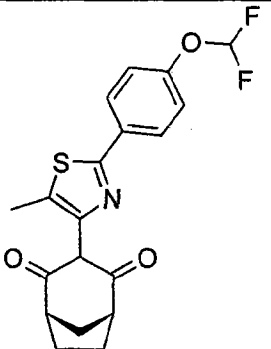
[0294]

T28		δ ppm 1.31 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.81 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.88 (q, 2H), 3.06 (m, 2H), 7.57 (m, 2H) 7.69 (m, 2H)
T29		δ ppm 1.32 (t, 3H), 1.59 (dt, 1H), 1.83 (m, 2H), 2.14 (m, 3H), 2.97 (q, 2H), 3.06 (m, 2H), 7.11 (m, 2 H)
T30		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.84 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.45 (s, 3H), 3.05 (m, 2H), 7.53 (d, 2H), 7.77 (d, 2H)
T31		δ ppm 1.70 (m, 1H), 1.8 (d, 2H), 2.1 (s, 3H), 2.20 (m, 3H), 3.00 (m, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.85 (m 2H)
T32		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.87 (m, 2H), 2.16 (m, 3H), 2.47 (s, 3H), 3.07 (m, 2H), 7.39 (m, 1H), 7.42 (m, 1H), 7.88 (m, 1H)

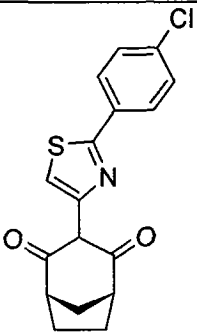
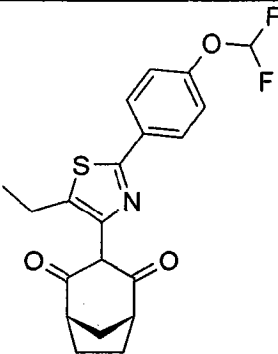
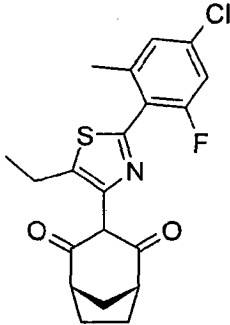
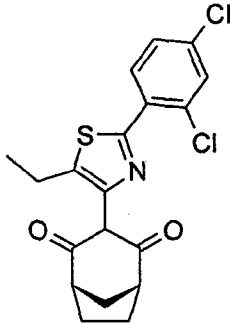
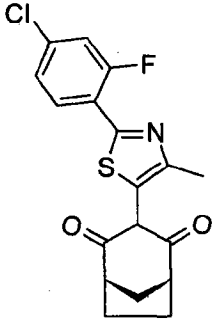
[0295]

T33		δ ppm 1.36 (t, 3H), 1.64 (m, 1H), 1.89 (m, 2H), 2.18 (m, 3H), 2.96 (q, 2H), 3.11 (m, 2H), 7.42 (m, 1H), 7.45 (m, 1H), 7.93 (t, 1 H)
T34		δ ppm 1.59 (dt, 1H), 1.83 (m, 2H), 2.13 (m, 3H), 2.41 (s, 3H), 3.04 (m, 2H), 6.89 (d, 1H), 7.19 (d, 1H)
T35		δ ppm 1.61 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.46 (s, 3H), 3.05 (m, 2H), 7.89 (m, 2H), 8.63 (s, 1H)
T36		δ ppm 1.28 (t, 3H), 1.58 (dt, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.14 (m, 3H), 2.84 (m, 2H), 3.05 (m, 2H), 6.89 (d, 1H), 7.20 (d, 1H)
T37		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.83 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.47 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 3.09 (m, 2H), 7.40 (dd, 1H), 7.49 (m, 2H)

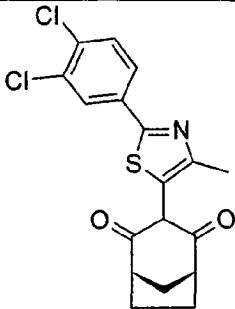
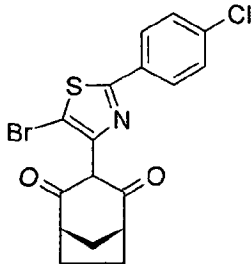
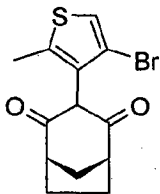
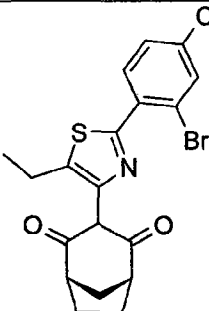
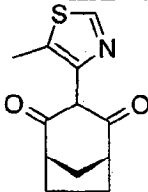
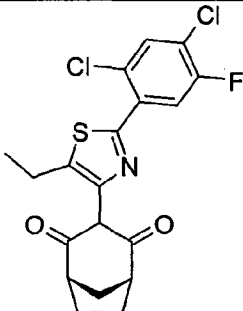
[0296]

T38		δ ppm 1.32 (t, 3H), 1.59 (m, 1H), 1.84 (m, 2H), 2.13 (m, 3H), 2.54 (s, 3H), 2.91 (q, 2H), 3.09 (m, 2H), 7.40 (dd, 1H), 7.50 (m, 2H)
T39		δ ppm 1.32 (t, 3H), 1.59 (m, 1H), 1.84 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.87 (q, 2H), 3.06 (m, 2H), 7.89 (m, 2H), 8.64 (s, 1H)
T40		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.84 (m, 2H), 2.16 (m, 3H), 3.08 (m, 2H), 4.01 (q, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.72 (d, 2H)
T41		δ ppm 1.27 (t, 3H), 1.58 (dt, 1H), 1.81 (m, 2H), 2.12 (m, 3H), 2.84 (q, 2H), 3.03 (m, 2H), 5.25 (s, 2H), 6.91 (m, 2H), 7.27 (m, 2H)
T42		δ ppm 1.60 (dt, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.45 (s, 3H), 3.06 (m, 2H), 6.56 (t, 1H), 7.18 (m, 2H), 7.82 (m, 2H)

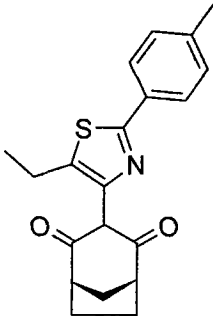
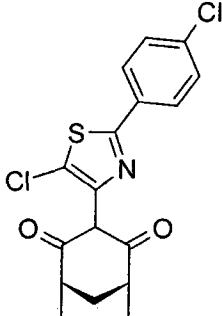
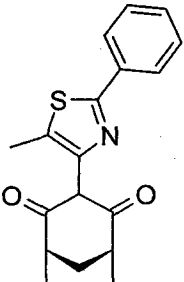
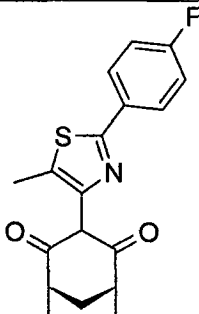
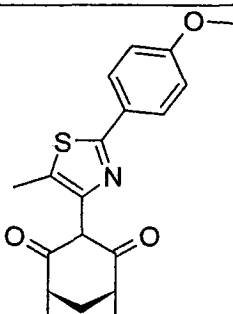
[0297]

T43		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.8 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 3.05 (m, 2H), 7.42 (d 2H), 7.80 (m, 2H), 8.3 (s, 1H), 14.4 (s, 1H)
T44		δ ppm 1.31 (t, 3H), 1.60 (dt, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.14 (m, 3H), 2.89 (m, 2H), 3.06 (m, 2H), 6.57 (t, 1H), 7.18 (m, 2H), 7.83 (m, 2H)
T45		δ ppm 1.31 (t, 3H), 1.57 (dt, 1H), 1.80 (m, 2H), 2.12 (m, 3H), 2.37 (s, 3H), 2.91 (m, 2H), 3.03 (m, 2H), 7.05 (m, 1H), 7.10 (m, 1H)
T46		δ ppm 1.31 (t, 3H), 1.61 (dt, 1H), 1.81 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.85 (q, 2H), 3.06 (m, 2H), 7.51 (d, 1H), 7.65 (dd, 1H), 7.92 (d, 1H)
T47		δ ppm 1.70 (m, 1H), 1.80 (d, 2H), 2.10 (s, 3H), 2.20 (m, 3H), 3.1 (m, 2H), 7.18 (s, 1H), 7.20 (m, 1H), 7.95 (m, 1H)

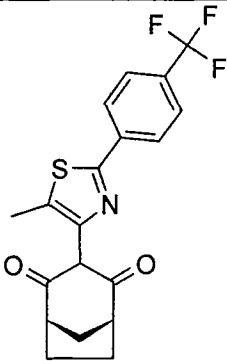
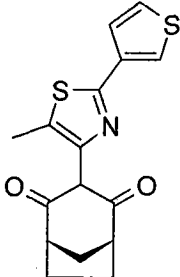
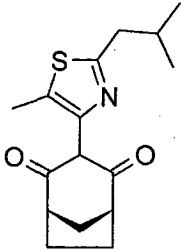
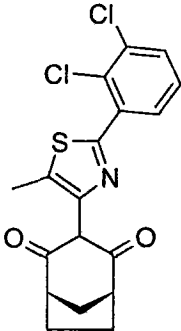
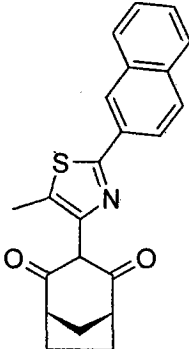
[0298]

T48		δ ppm 1.72 (m, 1H), 1.85 (d, 2H), 2.1 (s, 3H), 2.20 (m, 3H), 3.1 (m, 2H), 7.20 (d, 1H), 7.20 (m, 1H), 7.95 (m, 1H)
T49		δ ppm 1.55 (m, 1H), 1.60 (m, 1H), 1.75 (m, 1H), 2.00 (m, 1H), 2.15 (m, 2H), 3.05 (m, 2H), 7.40 (d, 2H), 7.70 (d, 2H), 11.0 (s, 1H)
T50		δ ppm 1.71 (m, 1H), 1.93 (m, 2H), 2.16 (m, 3H), 2.28 (d, 3H), 3.06 (m, 2H), 5.77 (d, 1H), 7.16 (d, 1H)
T51		δ ppm 1.33 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.83 (m, 2H), 2.14 (m, 3H), 2.91 (q, 2H), 3.06 (m, 2H), 7.38 (dd, 1H), 7.73 (m, 2H)
T52		δ ppm 1.56 (m, 1H), 1.79 (m, 2H), 2.11 (m, 3H), 2.44 (s, 3H), 3.03 (q, 2H), 8.63 (s, 1H)
T53		δ ppm 1.33 (t, 3H), 1.61 (m, 1H), 1.97 (m, 2H), 2.14 (m, 3H), 2.91 (q, 2H), 3.07 (m, 2H), 7.58 (d, 1H), 7.80 (d, 1H)

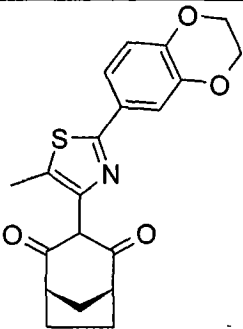
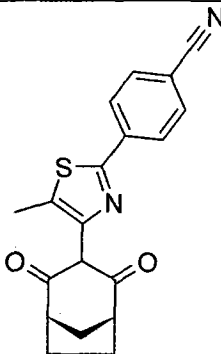
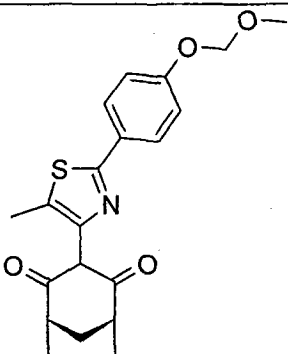
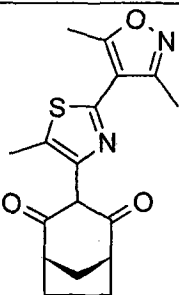
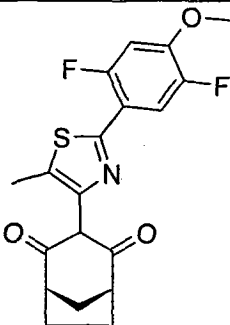
[0299]

T54		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.50 (m, 1H), 1.80 (d, 2H), 2.10 (m 3H), 2.40 (s, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.00 (m, 2H), 7.20 (d, 2H), 7.70 (d, 2H)
T55		δ ppm 1.55 (m, 1H), 1.60 (m, 2H), 2.80 (m, 1H), 2.15 (m, 2H), 3.10 (m, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.70 (d, 2H), 11.2 (s, 1H)
T56		δ ppm 1.61 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.16 (m, 3H), 2.44 (s, 3H), 3.07 (m, 2H), 7.44 (m, 3H), 7.82 (m, 2H)
T57		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.84 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.44 (s, 3H), 3.07 (m, 2H), 7.13 (m, 2H), 7.80 (m, 2H)
T58		δ ppm 1.59 (m, 1H), 1.84 (m, 2H), 2.14 (m, 3H), 2.41 (s, 3H), 3.06 (m, 2H), 6.95 (d, 2H), 7.75 (d, 2H)

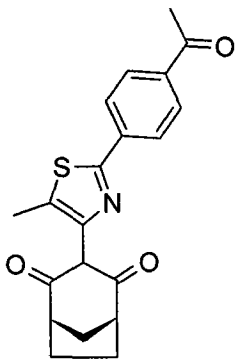
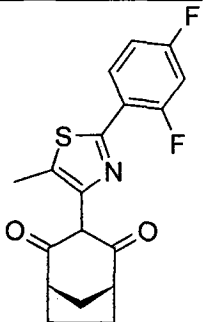
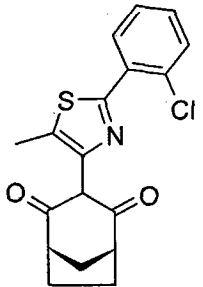
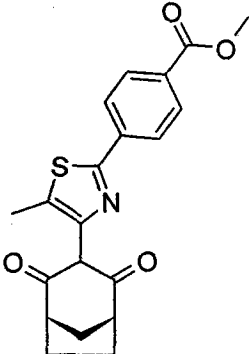
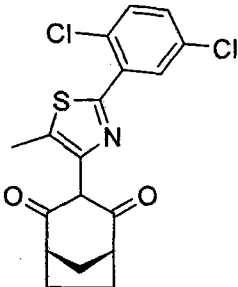
[0300]

T59		δ ppm 1.61 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.16 (m, 3H), 2.47 (s, 3H), 3.07 (m, 2H), 7.69 (d, 2H), 7.92 (d, 2H)
T60		δ ppm 1.58 (m, 1H), 1.83 (m, 2H), 2.13 (m, 3H), 2.42 (s, 3H), 3.05 (m, 2H), 7.39 (m, 1H), 7.45 (m, 1H), 7.76 (m, 1H)
T61		δ ppm 1.01 (d, 6H), 1.57 (m, 1H), 1.81 (m, 2H), 2.04–2.13 (m, 4H), 2.33 (s, 3H), 2.92 (d, 2H), 3.07 (m, 2H), 6.93 (s (br), 1H)
T62		δ ppm 1.61 (m, 1H), 1.86 (m, 2H), 2.16 (m, 3H), 2.52 (s, 3H), 3.08 (m, 2H), 7.29 (m, 1H), 7.56 (m, 1H), 7.81 (m, 1H)
T63		δ ppm 1.62 (m, 1H), 1.87 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.48 (s, 3H), 3.08 (m, 2H), 6.40 (s (br), 1H), 7.53 (m, 2H), 7.83–7.92 (m, 4H), 8.28 (s, 1H)

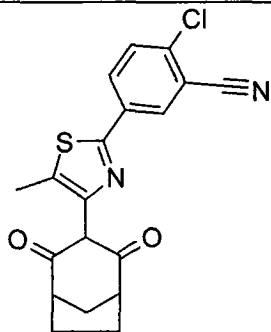
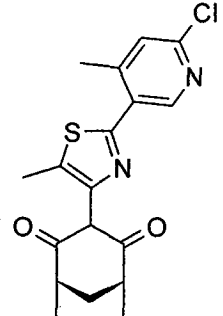
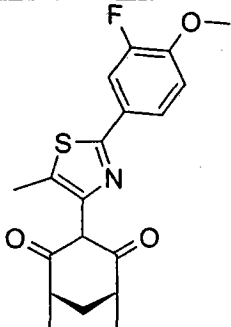
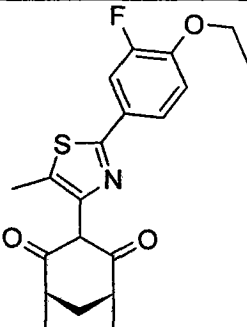
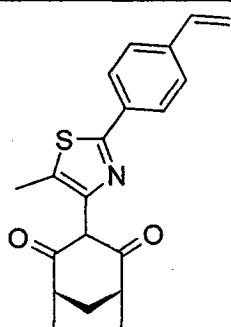
[0301]

T64		δ ppm 1.62 (m, 1H), 1.87 (m, 2H), 2.17 (m, 3H), 2.47 (s, 3H), 3.09 (m, 2H), 4.34 (s, 4H), 6.94 (d, 1H) 7.36 (m, 2H)
T65		δ ppm 1.61 (m, 1H), 1.86 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.48 (s, 3H), 3.07 (m, 2H), 7.72 (d, 2H), 7.92 (d, 2H)
T66		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.84 (m, 2H), 2.14 (m, 3H), 2.41 (s, 3H), 3.07 (m, 2H), 3.49 (s, 3H), 5.22 (s, 2H), 7.09 (d, 2H), 7.74 (d, 2H)
T67		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.83 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.46 (s, 3H), 2.50 (s, 3H), 2.65 (s, 3H), 3.06 (m, 2H)
T68		δ ppm 1.65 (m, 1H), 1.89 (m, 2H), 2.19 (m, 3H), 2.49 (s, 3H), 3.10 (m, 2H), 3.97 (s, 3H), 6.84 (m, 1H), 7.76 (m, 1H)

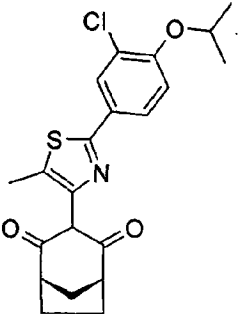
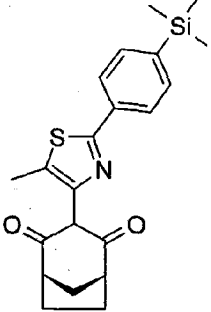
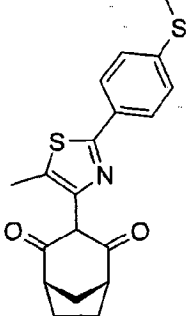
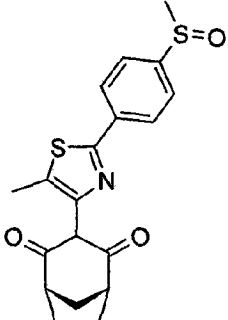
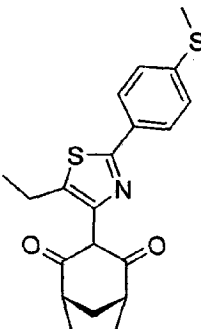
[0302]

T69		δ ppm 1.61 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.64 (s, 3H), 3.07 (m, 2H), 7.90 (d, 2H), 8.02 (d, 2H)
T70		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.84 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.47 (s, 3H), 3.06 (m, 2H), 6.97 (m, 2H), 7.99 (m, 1H)
T71		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.83 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.49 (s, 3H), 3.05 (m, 2H), 7.35 (m, 2H), 7.50 (m, 1H), 7.89 (m, 1H)
T72		δ ppm 1.61 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.16 (m, 3H), 2.48 (s, 3H), 3.06 (m, 2H), 3.95 (s, 3H), 7.88 (d, 2H), 8.10 (d, 2H)
T73		δ ppm 1.61 (m, 1H), 1.86 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.49 (s, 3H), 3.07 (m, 2H), 7.31 (dd, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.92 (d, 1H)

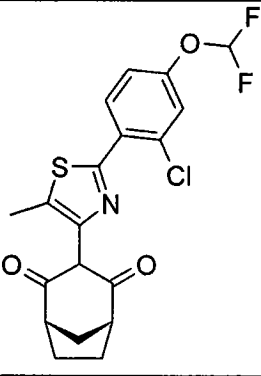
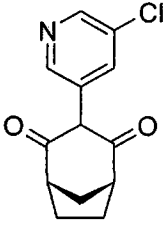
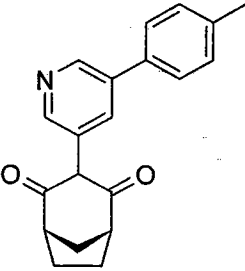
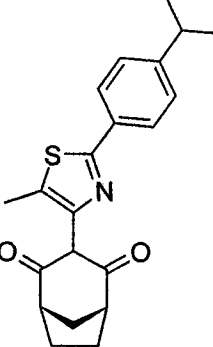
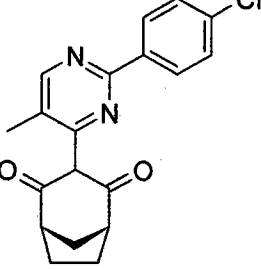
[0303]

T74		δ ppm 1.62 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.16 (m, 3H), 2.46 (s, 3H), 3.07 (m, 2H), 7.59 (d, 1H), 7.96 (dd, 1H), 8.11 (d, 1H)
T75		δ ppm 1.62 (m, 1H), 1.83 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 3.07 (m, 2H), 7.30 (s, 1H), 8.60 (s, 1H)
T76		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.42 (s, 3H), 3.07 (m, 2H), 3.94 (s, 3H), 7.00 (t, 1H), 7.54 (m, 2H)
T77		δ ppm 1.48 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.84 (m, 2H), 2.14 (m, 3H), 2.43 (s, 3H), 3.05 (m, 2H), 4.16 (q, 3H), 6.98 (t, 1H), 7.53 (m, 2H)
T78		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.84 (m, 2H), 2.14 (m, 3H), 2.45 (s, 3H), 3.06 (m, 2H), 5.35 (d, 1H), 5.83 (d, 1H), 6.74 (dd, 1H), 7.47 (d, 2H), 7.78 (d, 2H)

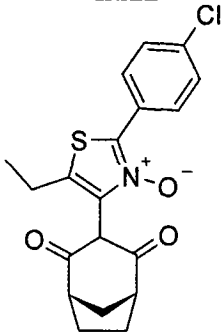
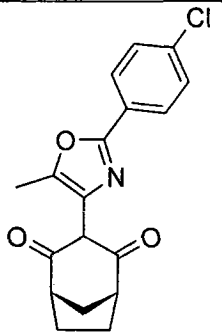
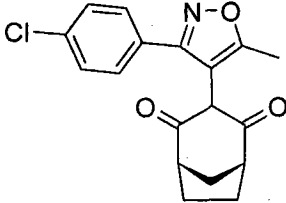
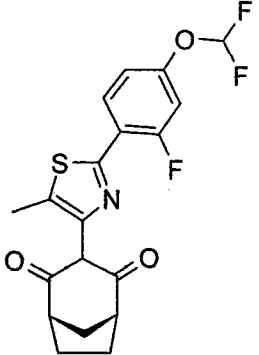
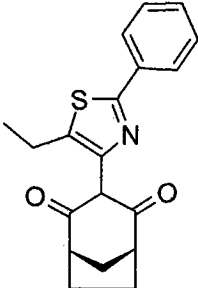
[0304]

T79		δ ppm 1.41 (d, 6H), 1.61 (m, 1H), 1.86 (m, 2H), 2.14 (m, 3H), 2.43 (s, 3H), 3.09 (m, 2H), 4.63 (七重峰, 1H), 6.97 (d, 1H), 7.63 (dd, 1H) 7.82 (d, 1H)
T80		δ ppm 0.30 (s, 9H), 1.61 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.46 (s, 3H), 3.06 (m, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.77 (d, 2H)
T81		δ ppm 1.59 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.14 (m, 3H), 2.45 (s, 3H), 2.52 (s, 3H), 3.05 (m, 2H), 7.27 (m, 2H), 7.72 (m, 2H)
T82		δ ppm 1.62 (m, 1 H), 1.86 (m, 2H), 2.14 (m, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.77 (s, 3H), 3.08 (m, 2H), 7.72 (m, 2H), 7.97 (m, 2H)
T83		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.59 (dt, 1H), 1.84 (m, 2H), 2.14 (m, 3H), 2.52 (s, 3H), 2.88 (q, 2H), 3.06 (m, 2H), 7.27 (m, 2H), 7.74 (m, 2H)

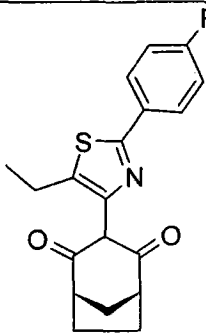
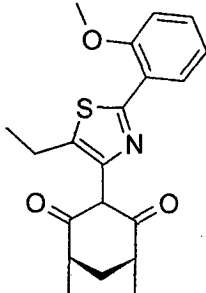
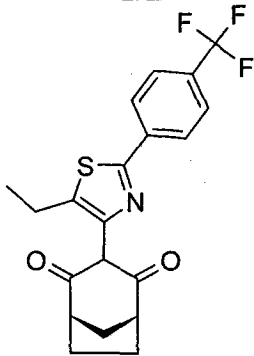
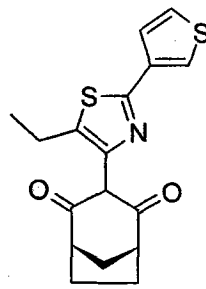
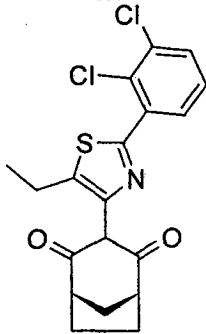
[0305]

T84		δ ppm 1.60 (dt, 1H), 1.86 (m, 1H), 2.15 (m, 3H), 2.49 (s, 3H), 3.06 – 3.09 (m, 2H), 6.57 (t, 1H), 7.14 (dd, 1H), 7.30 (d, 1H), 7.93 (d, 1H)
T85		δ ppm 1.66 (m, 1H), 1.89 (m, 2H), 2.19 (m, 3H), 3.09 (m, 2H), 7.84 (m, 1H), 8.13 (m, 1H), 8.37 (m, 1H)
T86		δ ppm 1.61 (m, 1H), 1.90 (m, 2H), 2.17 (m, 3H), 2.37 (s, 3H), 3.07 (m, 2H), 7.19 (m, 2H), 7.35 (m, 2H), 8.15 (m, 1H), 8.31 (m, 1H), 8.59 (m, 1H)
T87		δ ppm 1.27 (d, 6H), 1.58 (m, 1H), 1.84 (m, 2H), 2.14 (m, 3H), 2.45 (s, 3H), 2.95 (七重峰, 1H), 3.05 (q, 2H), 7.29 (d, 2H), 7.73 (d, 2H)
T88		δ ppm 1.66 (dt, 1H), 1.87 (m, 2H), 2.19 (m, 3H), 2.24 (s, 3H), 3.05 (m, 2H), 7.51 (m, 2H), 8.20 (m, 2H), 8.57 (s, 1H)

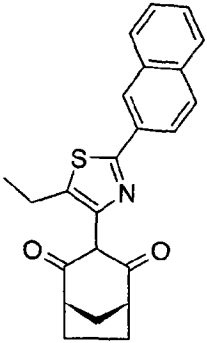
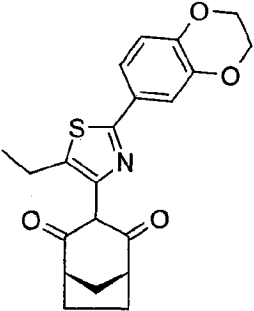
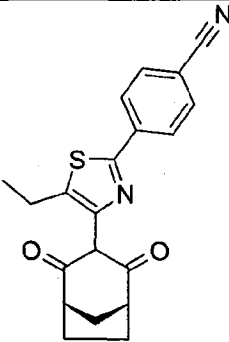
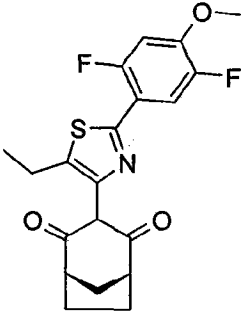
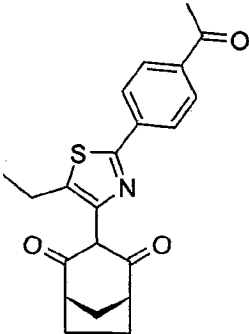
[0306]

T89		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.90 (m, 3H), 2.05 (m, 3H), 3.00 (q, 2H), 3.30 (m 2H), 7.40 (d, 2H), 7.70 (d, 2H)
T90		δ ppm 1.57 (m, 1H), 1.82 (m, 2H), 2.10–2.30 (m, 3H), 2.94 (t, 1H), 3.30 (s, 3H), 3.42 (t, 1H), 7.54 (d, 2H), 7.94 (d, 2H)
T91		δ ppm 1.90 (d, 2H), 2.20 (s, 3H), 3.00 (s, 2H), 3.56 (d, 2H), 3.63 (d, 2H), 7.30 (d, 2H), 7.40 (d, 2H)
T92		δ ppm 1.60 (m, 1H), 1.89 (m, 1H), 2.15 (m, 3H), 2.47 (s, 3H), 3.06 (m, 2H), 6.51 (t, 1H), 7.01 (m, 2H), 8.00 (t, 1H)
T93		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.9 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 7.40 (m, 3H), 7.80 (m, 2H)

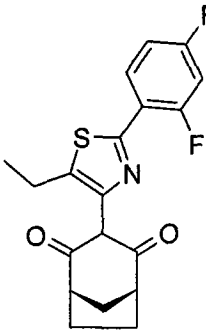
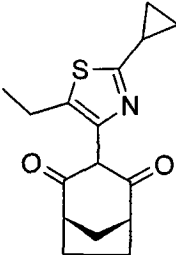
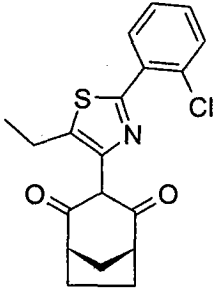
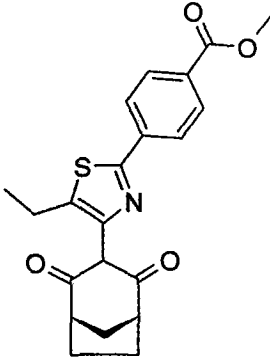
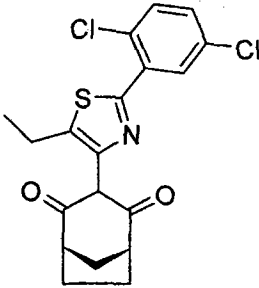
[0307]

T94		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.89 (m, 2H), 2.20 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 7.20 (m, 2H), 7.80 (m, 2H)
T95		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 4.00 (s, 3H), 7.10 (m, 2H), 7.45 (m, 1H), 8.00 (m, 1H)
T96		δ ppm 1.32 (t, 3H), 1.62 (m, 1H), 1.90 (m, 2H), 2.20 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.10 (m, 2H), 7.7 (d, 2H), 7.95 (d, 2H)
T97		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 7.40 (m, 1H), 7.5 (m, 1H), 7.80 (m, 1H)
T98		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 7.30 (m, 1H), 7.50 (m, 1H), 7.80 (m, 1H)

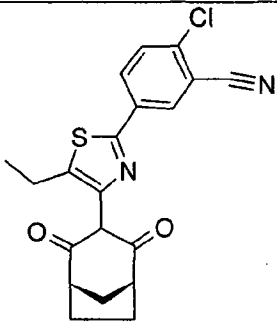
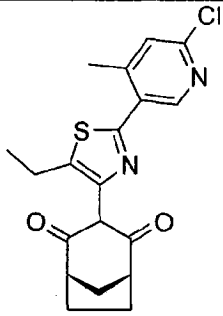
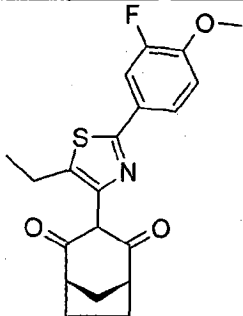
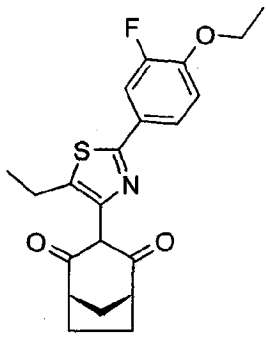
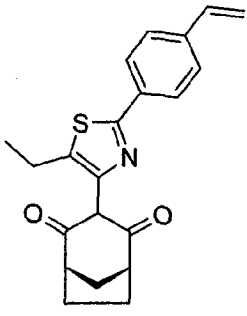
[0308]

T99		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 7.50 (m, 2H), 7.80 (m, 4H), 8.30 (s, 1H)
T100		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 4.30 (m, 4H), 6.90 (m, 1H), 7.30 (m, 2H)
T101		δ ppm 1.40 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.20 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 7.80 (d, 2H), 8.00 (d, 2H)
T102		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.20 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 3.95 (s, 3H), 6.80 (m, 1H), 7.70 (m, 1H)
T103		δ ppm 1.40 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.20 (m, 3H), 2.60 (s, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 7.90 (d, 2H), 8.10 (d, 2H)

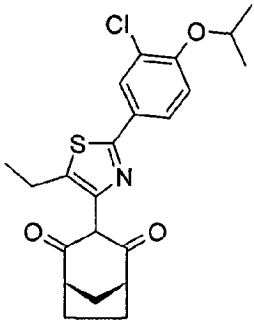
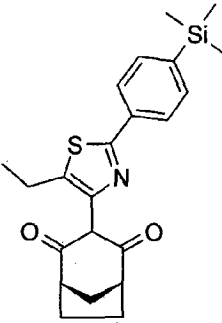
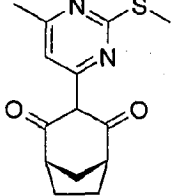
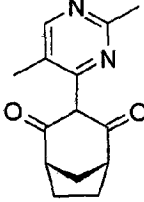
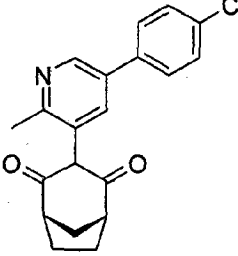
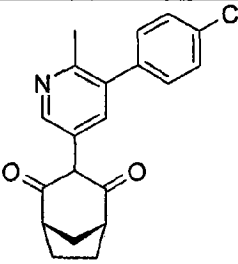
[0309]

T104		δ ppm 1.35 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.90 (m, 2H), 2.20 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.10 (m, 2H), 7.00 (m, 2H), 8.0 (m, 1H)
T105		δ ppm 1.10 (m, 2H), 1.20 (d, 2H), 1.30 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.20 (m, 3H), 2.40 (m, 1H), 2.80 (q, 2H), 3.05 (m, 2H)
T106		δ ppm 1.40 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.80 (m, 2H), 2.20 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 7.40 (m, 2H), 7.55 (m, 1H), 7.95 (m, 1H)
T107		δ ppm 1.35 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.80 (m, 2H), 2.20 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 4.00 (s, 3H), 7.90 (d, 2H), 8.10 (d, 2H)
T108		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.20 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.10 (m, 2H), 7.30 (d, 1H), 7.4 (d, 1H), 7.90 (d, 1H)

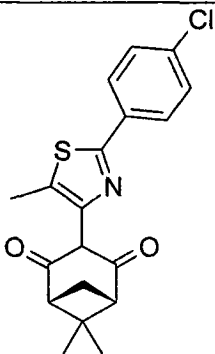
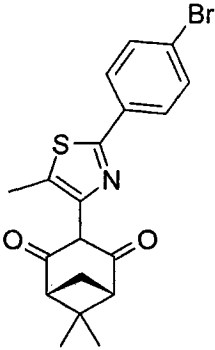
[0310]

T109		δ ppm 1.40 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.20 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 7.60 (m, 1H), 7.90 (m, 1H), 8.10 (m, 1H)
T110		δ ppm 1.40 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.80 (m, 2H), 2.20 (m, 3H), 2.70 (s 3H), 2.90 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 7.30 (s, 1H), 8.60 (s, 1H)
T111		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.85 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 3.90 (s 3H), 7.00 (m, 1H), 7.6 (m, 2H)
T112		δ ppm 1.35 (t, 3H), 1.50 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.20 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.10 (m, 2H), 4.20 (q, 2H), 7.00 (t, 1H), 7.70 (m, 2H)
T113		δ ppm 1.35 (t, 3H), 1.65 (m, 1H) 1.80 (m, 2H), 2.20 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.10 (m, 2H), 5.40 (d, 1H), 5.90 (d, 1H), 6.80 (m, 1H), 7.50 (d, 2H), 7.80 (d, 2H)

[0311]

T114		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.40 (s, 6H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.10 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 4.60 (m, 1H), 6.90 (d, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.80 (s, 1H)
T115		δ ppm 0.30 (s, 9H), 1.30 (t, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.10 (m, 3H), 2.90 (q, 2H), 3.05 (m, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.80 (d, 2H)
T116		(CD ₃ OD) δ ppm 1.66 (dt, 1H), 1.76 (ddd, 2H), 2.13 (m, 3H), 2.45 (s, 3H), 2.68 (s, 3H), 2.92 (dd, 2H), 8.34 (s, 1H)
T117		δ ppm 1.63 (dt, 1H), 1.73 (m, 2H), 2.14 (m, 6H), 2.68 (s, 3H), 2.99 (dd, 2H), 8.46 (s, 1H)
T118		δ ppm 1.68 (dt, 1H), 1.89 (m, 2H), 2.20 (m, 3H), 2.79 (s, 3H), 3.11 (m, 2H), 7.35 (d, 2H), 7.53 (d, 2H), 8.13 (d, 1H), 8.62 (s, 1H)
T119		δ ppm 1.70 (m, 1H), 1.90 (m, 2H), 2.14 (m, 3H), 2.63 (s, 3H), 3.10 (m, 2H), 7.37 (m, 2H), 7.80 (d, 1H), 8.68 (d, 1H)

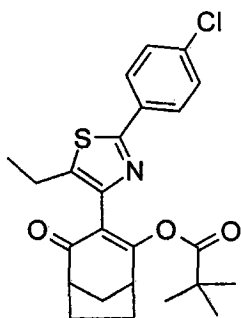
[0312]

T120		δ ppm 1.15 (s, 3H), 1.55 (s, 3H), 2.30 (d, 1H), 2.55 (s, 3H), 2.72 (d, 1H), 2.88 (m, 1H), 2.92 (m, 1H), 7.40 (d, 2H), 7.70 (d, 2H)
T121		δ ppm 1.18 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 2.30 (d, 1H), 2.55 (s, 3H), 2.72 (d, 1H), 2.88 (m, 1H), 2.92 (m, 1H), 7.58 (d, 2H), 7.68 (d, 2H)

[0313] 实施例 7

[0314] 制备 2,2-二甲基丙酸 3-[2-(4-氯-苯基)-5-乙基噻唑-4-基]-4-氧代二环 [3.2.1] 辛-2-烯-2-基酯

[0315]



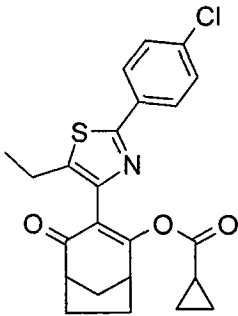
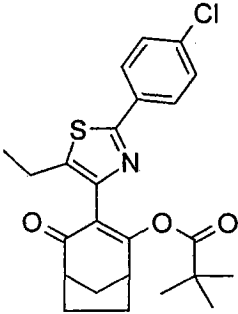
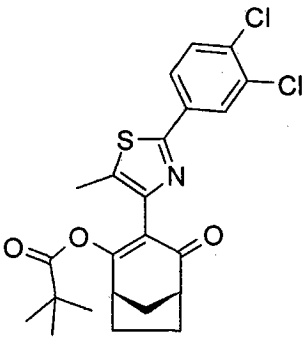
[0316] 在室温下,向 3-[2-(4-氯苯基)-5-乙基噻唑-4-基]二环 [3.2.1] 辛烷-2,4-二酮 (100mg, 0.28mmol) 的二氯甲烷 (5ml)/三乙胺 (140 μ l, 1mmol) 溶液中加入新戊酰氯 (123 μ l, 1mmol)。反应混合物在室温下搅拌过夜。将硅胶加入至粗反应混合物,减压蒸发溶剂,残余物通过快速色谱法在硅胶上纯化,提供 2,2-二甲基丙酸 3-[2-(4-氯-苯基)-5-乙基噻唑-4-基]-4-氧代二环 [3.2.1] 辛-2-烯-2-基酯 (101mg)。

[0317] 下面表 P1 中的其它化合物使用合适的原料通过类似方法制得。

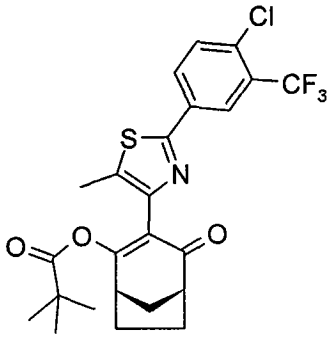
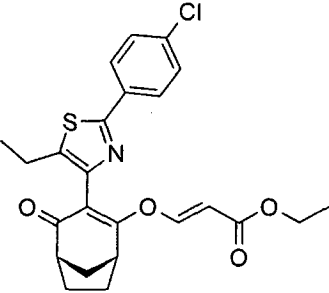
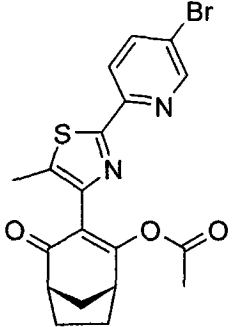
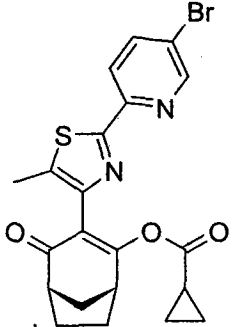
[0318] 在质子 NMR 谱中观察到多于一个互变异构体或旋转构象异构体的情况下,下述数据针对的是异构体和构象异构体的混合物。

[0319] 表 P1

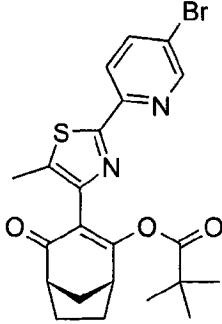
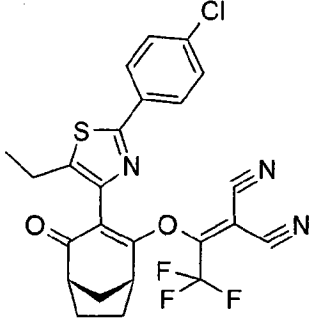
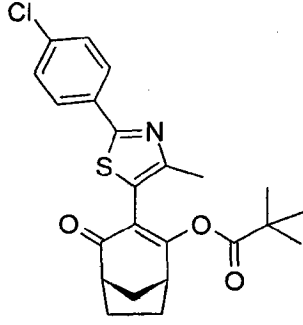
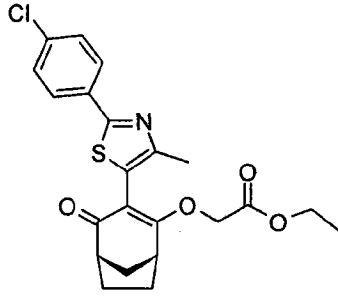
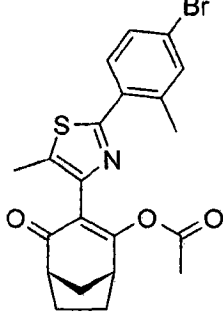
[0320]

化合物编号	结构	^1H nmr (CDCl_3 , 除非另有说明) 或其它物理数据
P1		δ ppm 0.81 (m, 3H), 0.94 (m, 1H), 1.25 (t, 3H), 1.56 (m, 1H), 1.73 (m, 1H), 1.81 (m, 1H), 2.07 (m, 1H), 2.21 (m, 2H), 2.42 (d, 1H), 2.56 (m, 2H), 3.15–3.08 (m, 2H), 7.35 (m, 2H), 7.81 (m, 2H)
P2		δ ppm 1.02 (s, 9H), 1.24 (t, 3H), 1.73 (m, 1H), 1.82 (m, 1H), 2.07 (m, 1H), 2.24 (m, 2H), 2.45 (m, 1H), 2.57 (q, 2H), 3.03 (m, 1H), 3.14 (m, 1H), 7.36 (m, 2H), 7.77 (m, 2H)
P3		δ ppm 1.05 (s, 9H), 1.60 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.45 (s, 3H), 3.05 (m, 2H), 7.50 (d, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.89 (s, 1H)

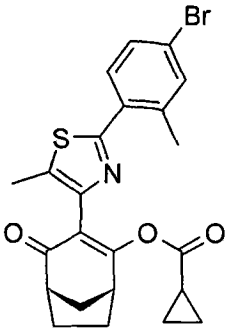
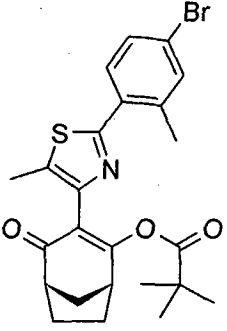
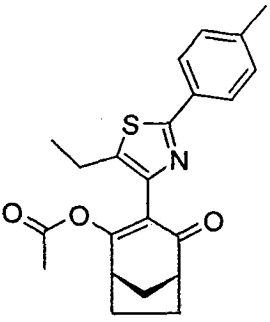
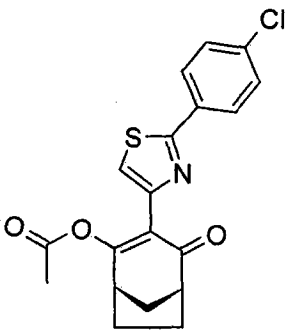
[0321]

P4		δ ppm 1.05 (s, 9H), 1.72 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.30 (s, 3H), 3.05 (m, 2H), 7.50 (d, 1H), 7.90 (d, 1H), 8.15 (s, 1H)
P5		δ ppm 1.10 (t, 3H), 1.30 (t, 3H), 1.80 (dt, 1H), 1.91 (m, 1H), 2.07 (m, 1H), 2.18-2.38 (m, 3H), 2.59 (q, 2H), 3.20 (m, 2H), 4.01 (m, 2H), 5.47 (d, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.40 (d, 2H), 7.83 (d, 2H)
P6		δ ppm 1.74 (m, 1H), 1.82 (m, 1H), 2.01 (s, 3H), 2.08 (m, 1H), 2.15-2.30 (m, 5H), 2.43 (d, 1H), 3.09 (t, 1H), 3.15 (t, 1H), 7.84 (dd, 1H), 7.98 (d, 1H), 8.60 (d, 1H)
P7		δ ppm 0.77-1.00 (m, 4H), 1.43 (m, 1H), 1.73 (dt, 1H), 1.82 (m, 1H), 2.08 (m, 1H), 2.15-2.30 (m, 5H), 2.41 (d, 1H), 3.10 (t, 1H), 3.15 (t, 1H), 7.84 (dd, 1H), 8.01 (d, 1H), 8.60 (d, 1H)

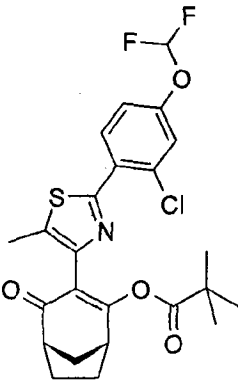
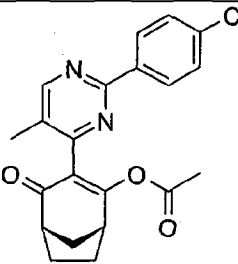
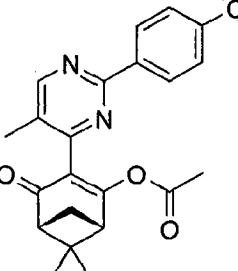
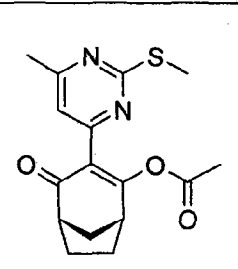
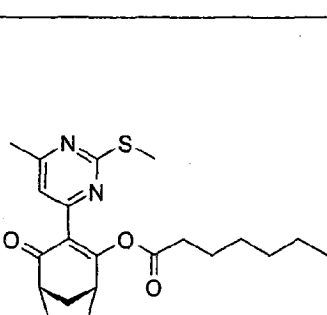
[0322]

P8		δ ppm 1.03 (m, 9H), 1.74 (m, 1H), 1.82 (m, 1H), 2.08 (m, 1H), 2.15–2.30 (m, 5H), 2.43 (d, 1H), 3.09 (t, 1H), 3.15 (t, 1H), 7.84 (dd, 1H), 7.98 (d, 1H), 8.60 (d, 1H)
P9		δ ppm 1.33 (t, 3H), 1.63 (m, 1H), 1.86 (m, 2H), 2.17 (m, 2H), 2.45 (m, 1H), 2.84 (q, 2H), 3.08 (m, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.77 (d, 2H)
P10		δ ppm 1.10 (s, 9H), 1.72 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.30 (s, 3H), 3.05 (m, 2H), 7.40 (d, 2H), 7.80 (d, 2H)
P11		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.72 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.30 (s, 3H), 3.05 (m, 2H), 4.20 (q, 2H), 4.60 (s, 2H), 7.38 (d, 2H), 7.80 (d, 2H)
P12		δ ppm 1.72 (m, 1H), 1.81 (m, 1H), 2.02 (s, 3H), 2.07 (m, 1H), 2.15–2.30 (m, 5H), 2.42 (d, 1H), 2.51 (s, 3H), 3.07 (t, 1H), 3.14 (t, 1H), 7.34 (dd, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.51 (d, 1H)

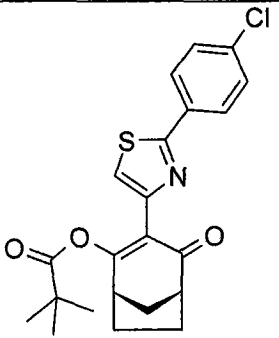
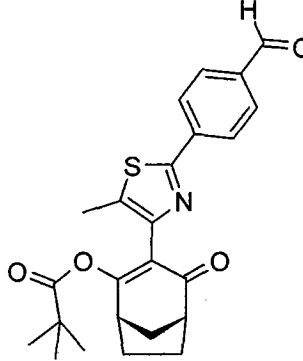
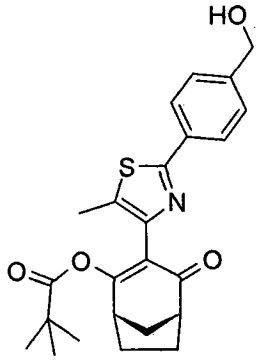
[0323]

P13		δ ppm 0.8–1.0 (m, 4H), 1.59 (m, 1H), 1.73 (m, 1H), 1.82 (m, 1H), 2.07 (m, 1H), 2.15–2.30 (m, 5H), 2.40 (d, 1H), 2.53 (s, 3H), 3.09 (t, 1H), 3.14 (t, 1H), 7.34 (dd, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.51 (d, 1H)
P14		δ ppm 1.05 (s, 9H), 1.74 (m, 1H), 1.84 (m, 1H), 2.08 (m, 1H), 2.15–2.30 (m, 5H), 2.44 (d, 1H), 2.51 (s, 3H), 3.03 (t, 1H), 3.14 (t, 1H), 7.34 (dd, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.52 (d, 1H)
P15		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.82 (m, 1H), 2.20 (m, 1H), 2.24 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.45 (m, 1H), 2.9 (q, 2H), 3.05 (m, 1H), 3.14 (m, 1H), 7.20 (m, 2H), 7.70 (m, 2H)
P16		δ ppm 1.30 (t, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.82 (m, 1H), 2.20 (m, 1H), 2.24 (m, 2H), 2.45 (m, 1H), 2.90 (q, 2H), 3.05 (m, 1H), 3.14 (m, 1H), 7.40 (m, 2H), 7.80 (m, 2H), 8.3 (s, 1H)

[0324]

P17		δ ppm 1.03 (s, 9H), 1.57 (m, 1H), 1.74 (m, 1H), 1.84 (m, 1H), 2.08 (m, 1H), 2.21–2.31 (m, 1H), 2.45 (m, 1H), 3.02 (m, 1H), 3.16 (m, 1H), 6.54 (t, 1H), 7.07 (dd, 1H), 7.23 (d, 1H), 8.18 (d, 1H)
P18		δ ppm 1.75–1.96 (m, 5H), 2.05–2.56 (m, 7H), 3.15 (m, 2H), 7.42 (d, 2H), 8.33 (d, 2H), 8.58 (s, 1H)
P19		δ ppm 1.56 (s, 3H), 1.62 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 2.17–2.30 (m, 4H), 2.84 (dt, 2H), 3.04 (m, 1H), 7.42 (d, 2H), 8.33 (d, 2H), 8.58 (s, 1H)
P20		δ ppm 1.57 (s, 3H), 1.62 (m, 1H), 1.77 (m, 1H), 1.87 (m, 1H), 2.46 (s, 3H), 2.66 (s, 3H), 2.98 (m, 2H), 8.40 (s, 1H)
P21		δ ppm 0.88 (t, 3H), 1.25 (m, 4H), 1.52–1.63 (m, 5H), 1.17 (m, 1H), 1.79 (m, 1H), 2.03–2.23 (m, 3H), 2.36 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 3.03 (m, 1H), 3.14 (m, 1H), 6.81 (s, 1H)

[0325]

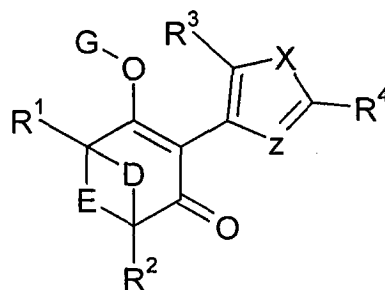
P22		δ ppm 1.10 (s, 9H), 1.72 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 3.05 (m, 2H), 7.40 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 8.4 (s, 1H)
P23		δ ppm 1.10 (s, 9H), 1.72 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.30 (s, 3H), 3.05 (m, 1H), 3.15 (m, 1H), 7.90 (d, 2H), 8.0 (d, 2H), 10.0 (s, 1H)
P24		δ ppm 1.10 (s, 9H), 1.72 (m, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.00 (m, 2H), 2.15 (m, 3H), 2.30 (s, 3H), 3.05 (m, 2H), 7.40 (d, 2H), 7.80 (d, 2H)

[0326] 本发明化合物的具体实例包括表 1 至 204 中详细描述的那些化合物。

[0327] 表 1:

[0328] 该表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物:

[0329]



T-1

[0330] 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH₂, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如下所定义:

[0331]

化合物编号	R ³	R ⁴
1.001	CH ₃	H
1.002	CH ₃	CH ₃
1.003	CH ₃	CH ₃ CH ₂
1.004	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH
1.005	CH ₃	(CH ₃) ₃ C
1.006	CH ₃ CH ₂	H
1.007	CH ₃ CH ₂	CH ₃
1.008	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂
1.009	CH ₃ CH ₂	(CH ₃) ₂ CH
1.010	CH ₃ CH ₂	(CH ₃) ₃ C
1.011	CH ₃	苯基
1.012	CH ₃	2- 氟苯基
1.013	CH ₃	3- 氟苯基
1.014	CH ₃	4- 氟苯基
1.015	CH ₃	2- 氯苯基
1.016	CH ₃	3- 氯苯基
1.017	CH ₃	4- 氯苯基
1.018	CH ₃	2- 溴苯基
1.019	CH ₃	3- 溴苯基
1.020	CH ₃	4- 溴苯基

[0332] [0332]

化合物编号	R ³	R ⁴
1.021	CH ₃	2- 碘苯基
1.022	CH ₃	3- 碘苯基
1.023	CH ₃	4- 碘苯基
1.024	CH ₃	2- 甲基苯基
1.025	CH ₃	3- 甲基苯基
1.026	CH ₃	4- 甲基苯基
1.027	CH ₃	2- 氰基苯基
1.028	CH ₃	3- 氰基苯基
1.029	CH ₃	4- 氰基苯基
1.030	CH ₃	2- 甲氧基苯基
1.031	CH ₃	3- 甲氧基苯基
1.032	CH ₃	4- 甲氧基苯基
1.033	CH ₃	2- 三氟甲基苯基
1.034	CH ₃	3- 三氟甲基苯基
1.035	CH ₃	4- 三氟甲基苯基
1.036	CH ₃	4- 三氟甲氧基苯基
1.037	CH ₃	4- 二氟甲氧基苯基
1.038	CH ₃	4- 甲硫基苯基
1.039	CH ₃	4- 甲基亚磺酰基苯基
1.040	CH ₃	4- 甲基磺酰基苯基
1.041	CH ₃	4- 三氟甲硫基苯基
1.042	CH ₃	4- 三氟甲基亚磺酰基苯基
1.043	CH ₃	4- 三氟甲基磺酰基苯基
1.044	CH ₃	2,3- 二氟苯基
1.045	CH ₃	2,4- 二氟苯基
1.046	CH ₃	2,5- 二氟苯基
1.047	CH ₃	2,6- 二氟苯基
1.048	CH ₃	3,4- 二氟苯基

[0333] [0333]

化合物编号	R ³	R ⁴
1.049	CH ₃	3,5- 二氟苯基
1.050	CH ₃	2,3- 二氯苯基
1.051	CH ₃	2,4- 二氯苯基
1.052	CH ₃	2,5- 二氯苯基
1.053	CH ₃	2,6- 二氯苯基
1.054	CH ₃	3,4- 二氯苯基
1.055	CH ₃	3,5- 二氯苯基
1.056	CH ₃	4- 溴 -2- 氟苯基
1.057	CH ₃	4- 溴 -3- 氟苯基
1.058	CH ₃	4- 溴 -2- 氯苯基
1.059	CH ₃	4- 溴 -3- 氯苯基
1.060	CH ₃	4- 氯 -2- 氰基苯基
1.061	CH ₃	4- 氯 -3- 氰基苯基
1.062	CH ₃	4- 氯 -2- 氟苯基
1.063	CH ₃	4- 氯 -3- 氟苯基
1.064	CH ₃	4- 氯 -2- 甲氧基苯基
1.065	CH ₃	4- 氯 -3- 甲氧基苯基
1.066	CH ₃	4- 氯 -2- 甲基苯基
1.067	CH ₃	4- 氯 -3- 甲基苯基
1.068	CH ₃	4- 氯 -2- 三氟甲基苯基
1.069	CH ₃	4- 氯 -3- 三氟甲基苯基
1.070	CH ₃	2- 氯 -4- 甲氧基苯基
1.071	CH ₃	3- 氯 -4- 甲氧基苯基
1.072	CH ₃	2- 氯 -4- 甲基苯基
1.073	CH ₃	3- 氯 -4- 甲基苯基
1.074	CH ₃	2- 氟 -4- 甲氧基苯基
1.075	CH ₃	3- 氟 -4- 甲氧基苯基
1.076	CH ₃	2- 氟 -4- 甲基苯基

[0334] [0334]

化合物编号	R ³	R ⁴
1.077	CH ₃	2- 氟 -4- 甲基苯基
1.078	CH ₃	2- 氟 -4- 三氟甲基苯基
1.079	CH ₃	3- 氟 -4- 三氟甲基苯基
1.080	CH ₃	2- 氯吡啶 -5- 基
1.081	CH ₃	3- 氯吡啶 -5- 基
1.082	CH ₃	2- 甲氧基吡啶 -5- 基
1.083	CH ₃	3- 甲氧基吡啶 -5- 基
1.084	CH ₃	2- 甲基吡啶 -5- 基
1.085	CH ₃	3- 甲基吡啶 -5- 基
1.086	CH ₃	2- 三氟甲基吡啶 -5- 基
1.087	CH ₃	3- 三氟甲基吡啶 -5- 基
1.088	CH ₃	2,6- 二氯吡啶 -3- 基
1.089	CH ₃	4- 氯吡啶 -1- 基
1.090	CH ₃	2- 噻吩基
1.091	CH ₃	5- 氯噻吩 -2- 基
1.092	CH ₃	5- 溴噻吩 -2- 基
1.093	CH ₃	3- 噻吩基
1.094	CH ₃	5- 氯噻吩 -3- 基
1.095	CH ₃	5- 溴噻吩 -3- 基
1.096	CH ₃ CH ₂	苯基
1.097	CH ₃ CH ₂	2- 氟苯基

1. 098	CH ₃ CH ₂	3- 氟苯基
1. 099	CH ₃ CH ₂	4- 氟苯基
1. 100	CH ₃ CH ₂	2- 氯苯基
1. 101	CH ₃ CH ₂	3- 氯苯基
1. 102	CH ₃ CH ₂	4- 氯苯基
1. 103	CH ₃ CH ₂	2- 溴苯基
1. 104	CH ₃ CH ₂	3- 溴苯基

[0335] [0335]

化合物编号	R ³	R ⁴
1. 105	CH ₃ CH ₂	4- 溴苯基
1. 106	CH ₃ CH ₂	2- 碘苯基
1. 107	CH ₃ CH ₂	3- 碘苯基
1. 108	CH ₃ CH ₂	4- 碘苯基
1. 109	CH ₃ CH ₂	2- 甲基苯基
1. 110	CH ₃ CH ₂	3- 甲基苯基
1. 111	CH ₃ CH ₂	4- 甲基苯基
1. 112	CH ₃ CH ₂	2- 氰基苯基
1. 113	CH ₃ CH ₂	3- 氰基苯基
1. 114	CH ₃ CH ₂	4- 氰基苯基
1. 115	CH ₃ CH ₂	2- 甲氧基苯基
1. 116	CH ₃ CH ₂	3- 甲氧基苯基
1. 117	CH ₃ CH ₂	4- 甲氧基苯基
1. 118	CH ₃ CH ₂	2- 三氟甲基苯基
1. 119	CH ₃ CH ₂	3- 三氟甲基苯基
1. 120	CH ₃ CH ₂	4- 三氟甲基苯基
1. 121	CH ₃ CH ₂	4- 三氟甲氧基苯基
1. 122	CH ₃ CH ₂	4- 二氟甲氧基苯基
1. 123	CH ₃ CH ₂	4- 甲硫基苯基
1. 124	CH ₃ CH ₂	4- 甲基亚磺酰基苯基
1. 125	CH ₃ CH ₂	4- 甲基磺酰基苯基
1. 126	CH ₃ CH ₂	4- 三氟甲硫基苯基
1. 127	CH ₃ CH ₂	4- 三氟甲基亚磺酰基苯基
1. 128	CH ₃ CH ₂	4- 三氟甲基磺酰基苯基
1. 129	CH ₃ CH ₂	2,3- 二氟苯基
1. 130	CH ₃ CH ₂	2,4- 二氟苯基
1. 131	CH ₃ CH ₂	2,5- 二氟苯基
1. 132	CH ₃ CH ₂	2,6- 二氟苯基

[0336] [0336]

化合物编号	R ³	R ⁴
1. 133	CH ₃ CH ₂	3,4- 二氟苯基
1. 134	CH ₃ CH ₂	3,5- 二氟苯基
1. 135	CH ₃ CH ₂	2,3- 二氯苯基
1. 136	CH ₃ CH ₂	2,4- 二氯苯基
1. 137	CH ₃ CH ₂	2,5- 二氯苯基
1. 138	CH ₃ CH ₂	2,6- 二氯苯基
1. 139	CH ₃ CH ₂	3,4- 二氯苯基
1. 140	CH ₃ CH ₂	3,5- 二氯苯基
1. 141	CH ₃ CH ₂	4- 溴-2- 氟苯基
1. 142	CH ₃ CH ₂	4- 溴-3- 氟苯基
1. 143	CH ₃ CH ₂	4- 溴-2- 氯苯基
1. 144	CH ₃ CH ₂	4- 溴-3- 氯苯基
1. 145	CH ₃ CH ₂	4- 氯-2- 氰基苯基

1. 146	CH ₃ CH ₂	4- 氯 -3- 氟苯基
1. 147	CH ₃ CH ₂	4- 氯 -2- 氟苯基
1. 148	CH ₃ CH ₂	4- 氯 -3- 氟苯基
1. 149	CH ₃ CH ₂	4- 氯 -2- 甲氧基苯基
1. 150	CH ₃ CH ₂	4- 氯 -3- 甲氧基苯基
1. 151	CH ₃ CH ₂	4- 氯 -2- 甲基苯基
1. 152	CH ₃ CH ₂	4- 氯 -3- 甲基苯基
1. 153	CH ₃ CH ₂	4- 氯 -2- 三氟甲基苯基
1. 154	CH ₃ CH ₂	4- 氯 -3- 三氟甲基苯基
1. 155	CH ₃ CH ₂	2- 氯 -4- 甲氧基苯基
1. 156	CH ₃ CH ₂	3- 氯 -4- 甲氧基苯基
1. 157	CH ₃ CH ₂	2- 氯 -4- 甲基苯基
1. 158	CH ₃ CH ₂	3- 氯 -4- 甲基苯基
1. 159	CH ₃ CH ₂	2- 氟 -4- 甲氧基苯基
1. 160	CH ₃ CH ₂	3- 氟 -4- 甲氧基苯基

[0337] [0337]

化合物编号	R ³	R ⁴
1. 161	CH ₃ CH ₂	2- 氟 -4- 甲基苯基
1. 162	CH ₃ CH ₂	3- 氟 -4- 甲基苯基
1. 163	CH ₃ CH ₂	2- 氟 -4- 三氟甲基苯基
1. 164	CH ₃ CH ₂	3- 氟 -4- 三氟甲基苯基
1. 165	CH ₃ CH ₂	2- 氯吡啶 -5- 基
1. 166	CH ₃ CH ₂	3- 氯吡啶 -5- 基
1. 167	CH ₃ CH ₂	2- 甲氧基吡啶 -5- 基
1. 168	CH ₃ CH ₂	3- 甲氧基吡啶 -5- 基
1. 169	CH ₃ CH ₂	2- 甲基吡啶 -5- 基
1. 170	CH ₃ CH ₂	3- 甲基吡啶 -5- 基
1. 171	CH ₃ CH ₂	2- 三氟甲基吡啶 -5- 基
1. 172	CH ₃ CH ₂	3- 三氟甲基吡啶 -5- 基
1. 173	CH ₃ CH ₂	2,6- 二氯吡啶 -3- 基
1. 174	CH ₃ CH ₂	4- 氯吡啶 -1- 基
1. 175	CH ₃ CH ₂	2- 噻吩基
1. 176	CH ₃ CH ₂	5- 氯噻吩 -2- 基
1. 177	CH ₃ CH ₂	5- 溴噻吩 -2- 基
1. 178	CH ₃ CH ₂	3- 噻吩基
1. 179	CH ₃ CH ₂	5- 氯噻吩 -3- 基
1. 180	CH ₃ CH ₂	5- 溴噻吩 -3- 基

[0338] 表 2:

[0339] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 S,Z 是 C-H,D 是 CH₂,E 是 CH(CH₃),G 是氢,R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0340] 表 3:

[0341] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 S,Z 是 C-H,D 是 CH₂,E 是 C(CH₃)₂,G 是氢,R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0342] 表 4:

[0343] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 S,Z 是 C-H,D 是 CH₂,E 是 CH₂,G 是氢,R¹ 是氢,R² 是甲基以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0344] 表 5:

[0345] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 S,Z 是 C-H,D 是 CH₂,E 是 CH₂,G

是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0346] 表 6:

[0347] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0348] 表 7:

[0349] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0350] 表 8:

[0351] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0352] 表 9:

[0353] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0354] 表 10:

[0355] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0356] 表 11:

[0357] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0358] 表 12:

[0359] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0360] 表 13:

[0361] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0362] 表 14:

[0363] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0364] 表 15:

[0365] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0366] 表 16:

[0367] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 $-CH_2CH_2-$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0368] 表 17:

[0369] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 $-CH_2-CH_2-$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0370] 表 18:

[0371] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是

氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0372] 表 19:

[0373] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $CH(CH_3)$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0374] 表 20:

[0375] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $C(CH_3)_2$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0376] 表 21:

[0377] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0378] 表 22:

[0379] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0380] 表 23:

[0381] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0382] 表 24:

[0383] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0384] 表 25:

[0385] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0386] 表 26:

[0387] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0388] 表 27:

[0389] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0390] 表 28:

[0391] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0392] 表 29:

[0393] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0394] 表 30:

[0395] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0396] 表 31:

[0397] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH$

= CH-, G 是氢, R¹ 是甲基, R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0398] 表 32:

[0399] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 C(CH₃)₂, E 是 -CH₂-CH₂-, G 是氢, R¹ 是甲基, R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0400] 表 33:

[0401] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 -CH₂CH₂-, E 是 -CH = CH-, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

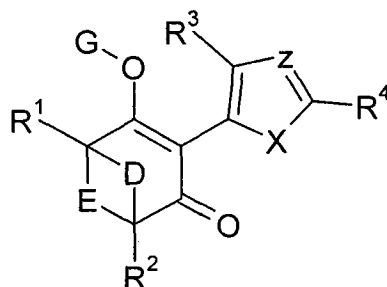
[0402] 表 34:

[0403] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 -CH₂-CH₂-, E 是 -CH₂-CH₂-, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0404] 表 35:

[0405] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物:

[0406]



T-2

[0407] 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH₂, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0408] 表 36:

[0409] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH(CH₃), G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0410] 表 37:

[0411] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 C(CH₃)₂, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0412] 表 38:

[0413] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH₂, G 是氢, R¹ 是氢, R² 是甲基以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0414] 表 39:

[0415] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH₂, G 是氢, R¹ 和 R² 是甲基以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0416] 表 40:

[0417] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 -CH = CH-, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0418] 表 41:

[0419] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0420] 表 42:

[0421] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0422] 表 43:

[0423] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0424] 表 44:

[0425] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0426] 表 45:

[0427] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0428] 表 46:

[0429] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0430] 表 47:

[0431] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0432] 表 48:

[0433] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0434] 表 49:

[0435] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0436] 表 50:

[0437] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0438] 表 51:

[0439] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 C-H, D 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0440] 表 52:

[0441] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0442] 表 53:

[0443] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $\text{CH}(\text{CH}_3)$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0444] 表 54:

[0445] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0446] 表 55:

[0447] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0448] 表 56:

[0449] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0450] 表 57:

[0451] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0452] 表 58:

[0453] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0454] 表 59:

[0455] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0456] 表 60:

[0457] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0458] 表 61:

[0459] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0460] 表 62:

[0461] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0462] 表 63:

[0463] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0464] 表 64:

[0465] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0466] 表 65:

[0467] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0468] 表 66:

[0469] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物,其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0470] 表 67:

[0471] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

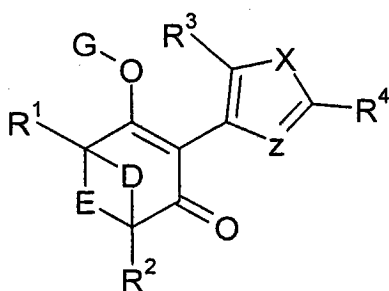
[0472] 表 68:

[0473] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 S, Z 是 N, D 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0474] 表 69:

[0475] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物:

[0476]



T-1

[0477] 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0478] 表 70:

[0479] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $\text{CH}(\text{CH}_3)$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0480] 表 71:

[0481] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0482] 表 72:

[0483] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0484] 表 73:

[0485] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0486] 表 74:

[0487] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0488] 表 75:

[0489] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0490] 表 76:

[0491] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0492] 表 77:

[0493] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0494] 表 78:

[0495] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0496] 表 79:

[0497] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0498] 表 80:

[0499] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0500] 表 81:

[0501] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0502] 表 82:

[0503] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0504] 表 83:

[0505] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0506] 表 84:

[0507] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 $-CH_2CH_2-$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0508] 表 85:

[0509] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 $-CH_2-CH_2-$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0510] 表 86:

[0511] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0512] 表 87:

[0513] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $CH(CH_3)$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0514] 表 88:

[0515] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $C(CH_3)_2$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0516] 表 89:

[0517] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0518] 表 90:

[0519] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0520] 表 91:

[0521] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0522] 表 92:

[0523] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0524] 表 93:

[0525] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0526] 表 94:

[0527] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0528] 表 95:

[0529] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0530] 表 96:

[0531] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0532] 表 97:

[0533] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0534] 表 98:

[0535] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0536] 表 99:

[0537] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0538] 表 100:

[0539] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0540] 表 101:

[0541] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

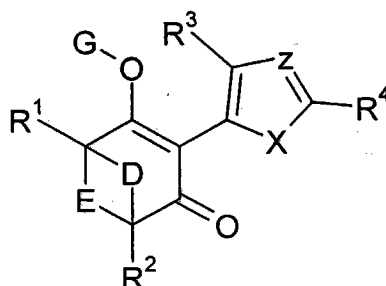
[0542] 表 102:

[0543] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物,其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0544] 表 103:

[0545] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物:

[0546]



T-2

[0547] 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH₂, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0548] 表 104:

[0549] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH(CH₃), G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0550] 表 105:

[0551] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 C(CH₃)₂, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0552] 表 106:

[0553] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH₂, G 是氢, R¹ 是氢, R² 是甲基以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0554] 表 107:

[0555] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH₂, G 是氢, R¹ 和 R² 是甲基以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0556] 表 108:

[0557] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 -CH=CH-, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0558] 表 109:

[0559] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 -CH₂-CH₂-, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0560] 表 110:

[0561] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 C(CH₃)₂, E 是 -CH=CH-, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0562] 表 111:

[0563] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 C(CH₃)₂, E 是 -CH₂-CH₂-, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0564] 表 112:

[0565] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 -CH=

CH-, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0566] 表 113:

[0567] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0568] 表 114:

[0569] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0570] 表 115:

[0571] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0572] 表 116:

[0573] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0574] 表 117:

[0575] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0576] 表 118:

[0577] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 $-CH_2CH_2-$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0578] 表 119:

[0579] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 C-H, D 是 $-CH_2-CH_2-$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0580] 表 120:

[0581] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0582] 表 121:

[0583] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $CH(CH_3)$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0584] 表 122:

[0585] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $C(CH_3)_2$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0586] 表 123:

[0587] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0588] 表 124:

[0589] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0590] 表 125:

[0591] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=$

CH-, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0592] 表 126:

[0593] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0594] 表 127:

[0595] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0596] 表 128:

[0597] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0598] 表 129:

[0599] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0600] 表 130:

[0601] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0602] 表 131:

[0603] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0604] 表 132:

[0605] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0606] 表 133:

[0607] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0608] 表 134:

[0609] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0610] 表 135:

[0611] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 $-CH_2CH_2-$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

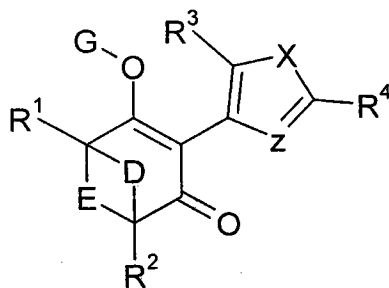
[0612] 表 136:

[0613] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 Se, Z 是 N, D 是 $-CH_2-CH_2-$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0614] 表 137:

[0615] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物:

[0616]



T-1 ,

[0617] 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH₂, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0618] 表 138:

[0619] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH(CH₃), G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0620] 表 139:

[0621] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 C(CH₃)₂, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0622] 表 140:

[0623] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH₂, G 是氢, R¹ 是氢, R² 是甲基以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0624] 表 141:

[0625] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH₂, G 是氢, R¹ 和 R² 是甲基以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0626] 表 142:

[0627] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 -CH=CH-, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0628] 表 143:

[0629] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 -CH₂-CH₂-, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0630] 表 144:

[0631] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 C(CH₃)₂, E 是 -CH=CH-, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0632] 表 145:

[0633] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 C(CH₃)₂, E 是 -CH₂-CH₂-, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0634] 表 146:

[0635] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 -CH=CH-, G 是氢, R¹ 是氢, R² 是甲基以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0636] 表 147:

[0637] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E

是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0638] 表 148:

[0639] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0640] 表 149:

[0641] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0642] 表 150:

[0643] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0644] 表 151:

[0645] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0646] 表 152:

[0647] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0648] 表 153:

[0649] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0650] 表 154:

[0651] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0652] 表 155:

[0653] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $\text{CH}(\text{CH}_3)$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0654] 表 156:

[0655] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0656] 表 157:

[0657] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0658] 表 158:

[0659] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0660] 表 159:

[0661] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0662] 表 160:

[0663] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,

G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0664] 表 161:

[0665] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0666] 表 162:

[0667] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0668] 表 163:

[0669] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0670] 表 164:

[0671] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0672] 表 165:

[0673] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0674] 表 166:

[0675] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0676] 表 167:

[0677] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0678] 表 168:

[0679] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0680] 表 169:

[0681] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 $-CH_2CH_2-$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

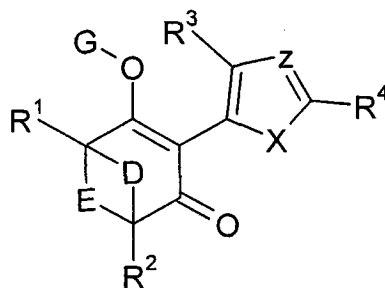
[0682] 表 170:

[0683] 本表涵盖结构式 T-1 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 $-CH_2-CH_2-$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0684] 表 171:

[0685] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物:

[0686]



T-2

[0687] 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH₂, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0688] 表 172:

[0689] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH(CH₃), G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0690] 表 173:

[0691] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 C(CH₃)₂, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0692] 表 174:

[0693] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH₂, G 是氢, R¹ 是氢, R² 是甲基以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0694] 表 175:

[0695] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 CH₂, G 是氢, R¹ 和 R² 是甲基以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0696] 表 176:

[0697] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 -CH=CH-, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0698] 表 177:

[0699] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 -CH₂-CH₂-, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0700] 表 178:

[0701] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 C(CH₃)₂, E 是 -CH=CH-, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0702] 表 179:

[0703] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 C(CH₃)₂, E 是 -CH₂-CH₂-, G 是氢, R¹ 和 R² 是氢以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0704] 表 180:

[0705] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 -CH=CH-, G 是氢, R¹ 是氢, R² 是甲基以及 R³ 和 R⁴ 如表 1 中所定义。

[0706] 表 181:

[0707] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH₂, E 是 -CH₂-CH₂-,

G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0708] 表 182:

[0709] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0710] 表 183:

[0711] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0712] 表 184:

[0713] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0714] 表 185:

[0715] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0716] 表 186:

[0717] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 $-CH_2CH_2-$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0718] 表 187:

[0719] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 C-H, D 是 $-CH_2-CH_2-$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0720] 表 188:

[0721] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0722] 表 189:

[0723] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $CH(CH_3)$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0724] 表 190:

[0725] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $C(CH_3)_2$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0726] 表 191:

[0727] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0728] 表 192:

[0729] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 CH_2 , G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0730] 表 193:

[0731] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0732] 表 194:

[0733] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$,

G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0734] 表 195:

[0735] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0736] 表 196:

[0737] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0738] 表 197:

[0739] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0740] 表 198:

[0741] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 是氢, R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0742] 表 199:

[0743] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0744] 表 200:

[0745] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 CH_2 , E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是甲基以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0746] 表 201:

[0747] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0748] 表 202:

[0749] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 $C(CH_3)_2$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 是甲基, R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0750] 表 203:

[0751] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 $-CH_2CH_2-$, E 是 $-CH=CH-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0752] 表 204:

[0753] 本表涵盖结构式 T-2 的 180 种化合物, 其中 X 是 O, Z 是 N, D 是 $-CH_2-CH_2-$, E 是 $-CH_2-CH_2-$, G 是氢, R^1 和 R^2 是氢以及 R^3 和 R^4 如表 1 中所定义。

[0754] 生物实施例

[0755] 实施例 A

[0756] 将多种测试物种的种子播种于盆中的标准土壤中。栽培 1 天后 (苗前) 或栽培 10 天后 (苗后), 在温室中于受控条件下, 用含水喷雾溶液来喷雾植株, 所述喷雾溶液得自工业级活性成分在 0.6ml 丙酮和 45ml 含 10.6% Emulsogen EL (登录号 61791-12-6)、42.2% N-甲基吡咯烷酮、42.2% 二丙二醇单甲醚 (登录号 34590-94-8) 和 0.2% X-77 (登录号 11097-66-8) 的制剂溶液中的制剂。然后在温室中于最佳条件下生长供测试植物, 直到 14 或 15 天后 (苗后) 和 19 或 20 天后 (苗前), 评价供测试植物 (100 = 损伤全部植物; 0 =

未损伤植物)。

[0757] 测试植物：

[0758] 大穗看麦娘 (*Alopecurus myosuroides*) (ALOMY)、野燕麦 (*Avenafatua*) (AVEFA)、黑麦草属 (*Lolium perenne*) (LOLPE)、法式狗毛草 (*Setaria faberi*) (SETFA)、马唐 (*Digitaria sanguinalis*) (DIGSA)、西来稗 (*Echinochloa crus-galli*) (ECHCG)

[0759] 苗前活性

[0760]

化合物编号	用量 g/ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T1	250	60	20	80	70	60	60
T15	250	90	—	100	100	100	100
T16	250	10	20	20	80	80	70
T17	250	100	100	100	100	100	100
T18	250	0	0	0	20	30	20
T19	250	100	100	100	100	100	100
T23	250	30	50	0	0	0	0

[0761] 苗后活性

[0762]

化合物编号	用量 g/ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T1	125	70	70	30	90	80	100
T15	125	90	90	50	100	100	70
T16	125	20	40	20	60	70	50
T17	125	70	50	40	80	80	90
T18	125	40	30	20	60	60	50
T19	125	100	100	80	100	100	100
T23	125	80	70	70	100	90	90

[0763] [0763] 实施例 B

[0764] 将多种测试物种的种子播种于盆中的标准土壤中。在玻璃房中,在受控条件下(24/16℃(白天/夜晚);14小时光照;65%湿度)栽培1天后(苗前)或栽培8天后(苗后),用得自含有0.5%吐温20(聚氧乙烯失水山梨糖醇单月桂酸酯,CAS RN 9005-64-5)的活性成分丙酮/水(50:50)溶液制剂的喷雾水溶液来喷雾植物。

[0765] 然后将测试植物生长在温室中,在温室中于受控条件下(24/16℃,白天/黑夜;14小时光照;65%湿度),每天浇水两次。13天后(苗前和苗后),评价测试(100=损伤全部植物;0=未损伤植物)。

[0766] 测试植物：

[0767] 大穗看麦娘 (*Alopecurus myosuroides*) (ALOMY)、野燕麦 (*Avenafatua*) (AVEFA)、法式狗毛草 (*Setaria faberi*) (SETFA)、西来稗 (*Echinochloa crus-galli*) (ECHCG)、龙葵 (*Solanum nigrum*) (SOLNI) 和反枝苋 (*Amaranthus retroflexus*) (AMARE)

[0768] 苗前活性

[0769]

化合物编号	用量 g/ha	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
T2	250	0	50	0	0	0
T3	250	0	90	60	80	0
T4	250	0	30	50	60	0
T5	250	0	90	50	80	0

T9	250	0	50	30	50	0
T10	250	0	20	20	60	0
T11	250	0	0	40	70	0
T13	250	0	100	90	100	40
T14	1000	0	70	30	90	80

[0770] [0770]

化合物编号	用量 g/ha	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
T20	250	0	40	50	70	0
T22	250	20	100	70	80	20
T26	250	0	100	90	100	60
T27	250	0	100	90	100	90
T28	250	0	100	80	100	90
T29	250	20	100	90	100	90
T30	250	20	100	90	100	100
T32	250	0	100	90	100	80
T33	250	0	100	90	100	50
T34	250	0	20	20	20	0
T 35	250	0	100	30	90	0
T36	250	0	70	60	60	20
T37	250	0	90	30	60	30
T38	250	0	100	60	70	50
T39	250	0	90	90	100	0
T40	250	0	100	100	100	100
T41	250	0	40	80	100	0
T42	250	0	100	100	100	0
T44	250	0	100	90	100	60
T45	250	0	100	90	100	30
T46	250	0	90	60	100	30
T49	250	0	100	100	100	100
T51	250	0	100	80	100	20
T53	250	0	100	90	100	80
T54	250	0	60	90	100	70
T55	250	0	100	100	100	100
T56	250	0	0	0	40	0

[0771] [0771]

化合物编号	用量 g/ha	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
T57	250	0	90	60	90	20
T58	250	0	60	60	100	60
T59	250	0	100	80	90	70
T63	250	0	90	90	100	90
T64	250	0	0	20	0	0
T65	250	20	100	50	100	20
T66	250	0	30	10	30	0
T68	250	0	80	60	0	70
T70	250	100	100	70	60	30
T73	250	0	0	0	0	50
T74	250	100	40	30	20	0
T75	250	0	90	0	40	20
T76	250	0	70	0	50	0
T77	250	50	0	0	0	0
T78	250	0	0	0	0	90
T81	250	0	100	50	100	40

T82	250	0	80	0	40	0
T83	250	0	90	50	100	0
T84	250	0	100	70	100	40
T85	250	30	0	0	0	0
T87	250	20	60	20	60	50
T88	250	0	80	0	60	0
T92	250	0	100	70	100	90
T93	250	0	20	20	40	0
T96	250	0	100	80	100	100
T99	250	20	60	50	60	30
T102	250	0	50	50	70	30

[0772] [0772]

化合物编号	用量 g/ha	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
T104	250	0	50	70	100	20
T106	250	0	20	0	10	0
T110	250	20	100	30	60	30
T111	250	0	80	50	100	90
P1	250	0	100	80	100	0
P2	250	0	100	80	100	40
P3	250	0	100	20	80	0
P4	250	40	90	0	0	0
P5	250	0	100	100	40	30
P6	250	0	100	20	20	0
P7	250	0	90	30	20	0
P8	250	0	100	20	50	0
P9	250	0	100	90	90	100
P11	250	0	80	0	0	0
P12	250	0	100	30	20	20
P13	250	0	100	70	50	100
P14	250	0	100	70	100	100
P15	250	0	90	90	100	60
P17	250	0	100	80	100	50
P18	250	0	60	20	70	0
P19	250	0	90	10	20	0
P22	250	0	30	0	0	0

[0773] 苗后活性

[0774]

化合物编号	用量 g/ha	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
T2	250	0	70	0	30	0

[0775] [0775]

化合物编号	用量 g/ha	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
T3	250	0	100	90	100	60
T4	250	0	80	60	100	0
T5	250	0	100	70	100	0
T6	250	0	50	0	40	0
T9	250	0	100	60	70	0
T10	250	0	70	20	70	0
T11	250	0	80	90	100	40
T13	250	0	100	100	100	90
T14	1000	20	100	90	100	90
T20	250	0	90	90	100	90

T22	250	0	90	90	90	90
T24	250	0	30	0	0	0
T25	1000	0	30	20	10	0
T26	250	40	100	100	100	100
T27	250	0	100	100	100	100
T28	250	0	100	100	100	100
T29	250	0	100	100	100	100
T30	250	0	100	100	100	100
T31	250	0	80	0	60	0
T32	250	0	100	100	100	90
T33	250	0	100	100	100	100
T34	250	0	90	70	80	0
T35	250	0	100	100	100	80
T 36	250	0	100	90	100	20
T 37	250	0	100	100	100	90
T38	250	0	100	100	100	100
T39	250	0	100	100	100	100

[0776] [0776]

化合物编号	用量 g/ha	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
T40	250	0	100	100	100	100
T41	250	0	100	100	100	70
T42	250	0	100	100	100	70
T43	250	0	60	20	20	0
T44	250	0	100	100	100	100
T45	250	0	100	100	100	100
T46	250	0	100	100	100	90
T47	250	0	90	30	80	0
T48	250	0	80	20	80	0
T49	250	0	100	90	100	90
T51	250	0	100	100	100	100
T52	250	0	0	0	0	0
T53	250	0	100	100	100	100
T54	250	30	100	100	100	90
T55	250	0	100	100	100	100
T56	250	0	70	0	60	0
T57	250	0	100	70	100	60
T58	250	0	100	90	100	80
T59	250	0	100	100	100	80
T60	250	0	60	0	50	0
T61	250	0	20	0	0	0
T62	250	0	60	0	0	0
T63	250	0	100	60	100	70
T64	250	0	70	0	50	0
T65	250	70	100	50	100	70
T66	250	0	70	10	70	0
T68	250	0	100	70	100	90

[0777] [0777]

化合物编号	用量 g/ha	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
T70	250	40	100	90	100	50
T71	250	0	50	0	20	0
T73	250	0	30	0	20	0
T74	250	0	90	50	70	0

T75	250	0	90	20	70	0
T76	250	0	80	70	90	50
T77	250	0	70	0	60	0
T78	250	0	80	60	70	0
T79	250	0	10	0	0	0
T81	250	0	100	50	100	50
T82	250	30	100	20	100	0
T83	250	0	100	60	100	100
T84	250	40	100	90	100	70
T87	250	0	90	50	90	60
T88	250	0	70	10	90	0
T89	250	0	80	0	30	0
T90	250	0	40	0	30	0
T92	250	10	100	100	100	100
T93	250	0	70	30	70	0
T95	250	0	80	80	70	30
T96	250	30	100	100	100	100
T97	250	0	70	0	70	0
T98	250	0	70	20	70	0
T99	250	0	100	100	100	100
T102	250	0	100	100	100	100
T104	250	0	100	100	100	90
T106	250	0	70	10	30	0

[0778] [0778]

化合物编号	用量 g/ha	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
T107	250	0	0	0	60	0
T110	250	0	100	60	90	70
T111	250	0	100	100	100	100
T112	250	0	100	70	100	80
T113	250	0	90	90	100	100
T114	250	0	90	10	60	0
T118	250	0	80	60	60	80
T120	250	0	90	40	100	60
T121	250	0	90	70	100	80
P1	250	0	100	100	100	100
P2	250	0	100	100	100	100
P3	250	0	100	60	80	0
P4	250	0	80	20	80	0
P5	250	0	100	100	100	90
P6	250	0	100	90	100	80
P7	250	0	100	90	100	90
P8	250	0	100	70	0	80
P9	250	0	100	100	100	100
P11	250	0	80	20	80	20
P12	250	0	100	100	100	90
P13	250	0	100	90	100	90
P14	250	0	100	100	100	90
P15	250	0	100	100	100	90
P17	250	0	100	90	100	80
P18	250	40	90	10	80	0
P19	250	0	90	20	90	0
P22	250	0	70	0	20	0

[0779] [0779]

化合物编号	用量 g/ha	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
P23	250	0	30	0	20	0