



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108689924 B

(45) 授权公告日 2022.04.12

(21) 申请号 201810419595.2

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2014.03.12

C07D 213/79 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C07D 239/42 (2006.01)

申请公布号 CN 108689924 A

C07D 239/47 (2006.01)

(43) 申请公布日 2018.10.23

A01N 43/40 (2006.01)

(30) 优先权数据

A01N 43/54 (2006.01)

13/840,233 2013.03.15 US

A01P 13/00 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

(56) 对比文件

201480025045.2 2014.03.12

CN 102153516 A, 2011.08.17

(73) 专利权人 美国陶氏益农公司

CN 101171237 A, 2008.04.30

地址 美国印第安纳州

WO 2013003740 A1, 2013.01.03

(72) 发明人 J·D· 埃克尔巴杰 J·B· 埃普

US 2008045734 A1, 2008.02.21

L·G· 费希尔 N·C· 詹彼得罗

CN 1551876 A, 2004.12.01

N·M· 欧文 J· 基斯特

CN 102227165 A, 2011.10.26

W·C· 罗 C·T· 洛

CN 102395568 A, 2012.03.28

J· 佩特库斯 J· 罗思

CN 102458118 A, 2012.05.16

N·M· 萨奇维 P·R· 施米策

CN 1894220 A, 2007.01.10

T·L· 西多尔 C·N· 耶基斯

WO 2010099279 A1, 2010.09.02

审查员 府莹

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

权利要求书1页 说明书230页

代理人 封新琴

(54) 发明名称

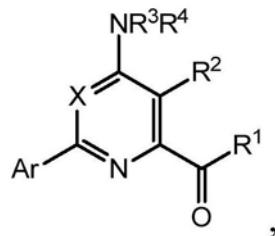
4-氨基-6-(4-取代的苯基)-吡啶-2-甲酸酯

及其作为除草剂的用途

(57) 摘要

本文提供了4-氨基-6-(4-取代的苯基)-吡啶-2-甲酸及其衍生物和6-氨基-2-(4-取代的苯基)-嘧啶-4-甲酸及其衍生物,包含这些酸及其衍生物的组合物,以及它们用作除草剂的方法。

1. 化合物或其农用盐, 所述化合物具有下式:



其中

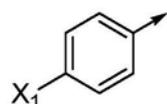
X为CH、CF、CCl或CCH₃;

R¹为OR^{1'}, 其中R^{1'}为H、C₁-C₈烷基或C₇-C₁₀芳基烷基;

R²为Cl;

R³和R⁴各自独立地为氢、C₁-C₆烷基、C₁-C₆卤代烷基、C₃-C₆烯基、C₃-C₆卤代烯基、C₃-C₆炔基、羟基、C₁-C₆烷氧基、C₁-C₆卤代烷氧基、甲酰基、(C₁-C₃烷基)羧基、(C₁-C₃卤代烷基)羧基或(C₁-C₆烷氧基)羧基;

Ar为:



其中

X₁为Br、I、乙炔基、CF₂H、OCF₂H、CN或NO₂;

条件是当X为CH或CCl时, X₁不为CN。

2. 权利要求1的化合物, 其中X为CF。

3. 权利要求1或权利要求2的化合物, 其中X₁为I、乙炔基或CN。

4. 权利要求1或权利要求2的化合物, 其中X₁为I。

5. 权利要求1或权利要求2的化合物, 其中X₁为乙炔基。

6. 权利要求1或权利要求2的化合物, 其中X₁为CN。

7. 权利要求1或权利要求2的化合物, 其中R³和R⁴各自为氢。

8. 权利要求1的化合物, 其中X为CF, R¹为OH, R²为Cl, R³和R⁴各自为H, X₁为I。

9. 权利要求1的化合物, 其中X为CF, R¹为OCH₃, R²为Cl, R³和R⁴各自为H, X₁为CN。

10. 权利要求1的化合物, 其中X为CF, R¹为OH, R²为Cl, R³和R⁴各自为H, X₁为乙炔基。

4-氨基-6-(4-取代的苯基)-吡啶-2-甲酸酯及其作为除草剂的用途

[0001] 本发明申请是基于申请日为2014年3月12日,申请号为201480025045.2(国际申请号为PCT/US2014/024388),发明名称为“4-氨基-6-(4-取代的苯基)-吡啶-2-甲酸酯和6-氨基-2-(4-取代的苯基)-嘧啶-4-甲酸酯及其作为除草剂的用途”的专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉参考

[0003] 本申请要求2013年3月15日提交的美国专利申请US No.13/840,233的优先权,其全部内容引用在此作为参考。

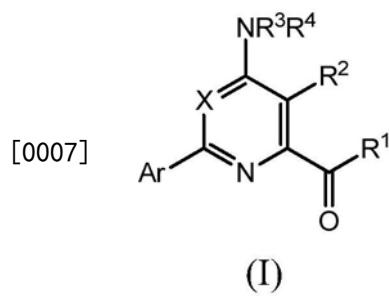
背景技术

[0004] 不期望的植被例如杂草的产生是农场主在作物、牧场和其他场所中一直遇到的问题。杂草与作物竞争并且不利地影响着作物的收率。使用化学除草剂在防治不期望的植被中是重要的工具。

[0005] 对于新的化学除草剂仍存在需求,该新的化学除草剂提供更加广谱的杂草防治、选择性、最小作物伤害、储藏稳定性、易于处理、更高的对杂草的活性和/或解决与当前使用的除草剂相关的除草剂耐受性的手段。

发明内容

[0006] 本文提供了式(I)化合物或其N-氧化物或农用盐:



[0008] 其中

[0009] X为N或CY,其中Y为氢、卤素、C₁-C₃烷基、C₁-C₃卤代烷基、C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃卤代烷氧基、C₁-C₃烷基硫基或C₁-C₃卤代烷基硫基;

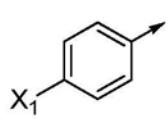
[0010] R¹为OR^{1'},其中R^{1'}为H、C₁-C₈烷基或C₇-C₁₀芳基烷基;

[0011] R²为卤素、C₁-C₄烷基、C₁-C₄卤代烷基、C₂-C₄烯基、C₂-C₄卤代烯基、C₂-C₄炔基、C₂-C₄卤代炔基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄卤代烷氧基、C₁-C₄烷基硫基、C₁-C₄卤代烷基硫基、氨基、C₁-C₄烷基氨基、C₂-C₄卤代烷基氨基、甲酰基、(C₁-C₃烷基)羧基、(C₁-C₃卤代烷基)羧基、氰基或式-CR¹⁷=CR¹⁸-SiR¹⁹R²⁰R²¹的基团,其中R¹⁷为氢、F或Cl;R¹⁸为氢、F、Cl、C₁-C₄烷基或C₁-C₄卤代烷基;R¹⁹、R²⁰和R²¹各自独立地为C₁-C₁₀烷基、C₃-C₆环烷基、C₁-C₁₀卤代烷基、C₃-C₆卤代环烷基、苯基、取代的苯基、C₁-C₁₀烷氧基或OH;

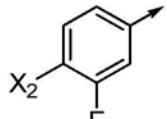
[0012] R³和R⁴各自独立地为氢、C₁-C₆烷基、C₁-C₆卤代烷基、C₃-C₆烯基、C₃-C₆卤代烯基、C₃-

C_6 炔基、羟基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧基、甲酰基、(C_1-C_3 烷基)羧基、(C_1-C_3 卤代烷基)羧基、(C_1-C_6 烷氧基)羧基、(C_1-C_6 烷基)氨基甲酰基、 C_1-C_6 烷基磺酰基、三(C_1-C_6 烷基)甲硅烷基、二(C_1-C_6 烷基)膦酰基，或者R³和R⁴与它们所连接的氮原子一起形成5-或6-元饱和环，或者R³和R⁴一起表示=CR^{3'}R^{4'}，其中R^{3'}和R^{4'}各自独立地为氢、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 烯基、 C_3-C_6 炔基、 C_1-C_6 烷氧基或 C_1-C_6 烷基氨基，或R^{3'}和R^{4'}与它们所连接的碳原子一起形成5-或6-元饱和环；

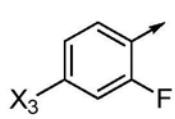
[0013] Ar为Ar1、Ar2、Ar3、Ar4、Ar5或Ar6：



Ar1

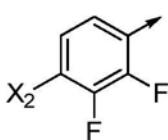


Ar2

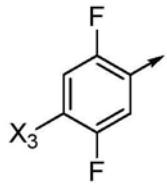


Ar3

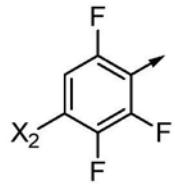
[0014]



Ar4



Ar5



Ar6

[0015] 其中

[0016] X₁为H、F、Br、I、乙炔基、卤代乙炔基、CF₂H、OCF₂H、OCF₃、CN、CONH₂、CO₂H、CO₂CH₃或NO₂；

[0017] X₂为H、F、Cl、Br、I、乙炔基、卤代乙炔基、CH₃、CFH₂、CF₂H、CF₃、OCF₂H、OCF₃、CN、CONH₂、CO₂H或NO₂；

[0018] X₃为H、F、Br、I、乙炔基、卤代乙炔基、CH₃、CFH₂、CF₂H、CF₃、OCF₂H、OCF₃、CN、CONH₂、CO₂H或NO₂；

[0019] 其中

[0020] a) 当Ar为时，

[0021] 则X为N、CH、CF、CCl或CCH₃；

[0022] 条件是：

[0023] i) 当X为N时，R²不为Cl和乙烯基；

[0024] ii) 当R²为Cl且X为CH时，X₁不为H、F、OCF₃和CN；

[0025] iii) 当R²为OCH₃且X为CF时，X₁不为F、I、CN和乙炔基；

[0026] iv) 当X为CCl时，X₁不为H；和

[0027] b) 当Ar为时，

[0028] 则X为N、CH、CF、CCl或CCH₃；

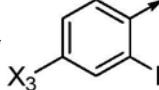
[0029] 条件是：

[0030] i) 当X为N时，R²不为Cl；

[0031] ii) 当R²为OCH₃或乙烯基且X为N时,X₂不为Cl;

[0032] iii) 当R²为Cl且X为CH时,X₂不为Cl;

[0033] iv) 当R²为OCH₃且X为CF时,X₂不为Cl、Br、I和CF₃; 和

[0034] c) 当Ar为时,

[0035] 则X为N、CH或CF;

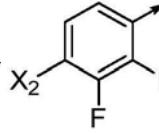
[0036] 条件是:

[0037] i) 当X为N时,R²不为Cl;

[0038] ii) 当R²为OCH₃且X为N时,X₃不为CH₃;

[0039] iii) 当R²为Cl且X为CH时,X₃不为H、F和CH₃;

[0040] iv) 当R²为OCH₃且X为CF时,X₃不为Br和I; 和

[0041] d) 当Ar为,

[0042] 则X为N、CH或CF;

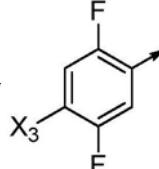
[0043] 条件是:

[0044] i) 当X为N时,R²不为Cl;

[0045] ii) 当R²为OCH₃或乙烯基且X为N时,X₂不为Cl;

[0046] iii) 当R²为Cl且X为CH时,X₂不为F;

[0047] iv) 当R²为OCH₃且X为CF时,X₂不为Cl、Br、I和CF₃;

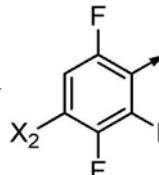
[0048] e) 当Ar为,

[0049] 则X为N、CH或CF;

[0050] 条件是:

[0051] i) 当R²为Cl且X为N时,X₃不为CH₃;

[0052] ii) 当X为CF且R²为OCH₃时,X₃不为Br和I; 和

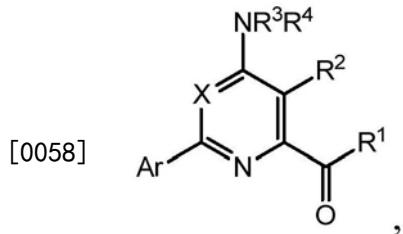
[0053] f) 当Ar为,

[0054] 则X为N、CH或CF。

[0055] 还提供了防治不期望的植被的方法,包括(a)使不期望的植被或邻近不期望的植被的区域接触或(b)发芽前使土壤或水接触除草有效量的至少一种式(I)化合物或其农用衍生物(例如,农用盐、溶剂化物、水合物、酯、酰胺、N-氧化物或其他衍生物)。

[0056] 本申请涉及以下实施方式:

[0057] 1. 式(I)化合物或其N-氧化物或农用盐:



(I)

[0059] 其中

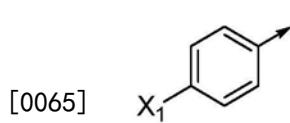
[0060] X为N或CY;其中Y为氢、卤素、C₁-C₃烷基、C₁-C₃卤代烷基、C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃卤代烷氧基、C₁-C₃烷基硫基或C₁-C₃卤代烷基硫基;

[0061] R¹为OR^{1'},其中R^{1'}为H、C₁-C₈烷基或C₇-C₁₀芳基烷基;

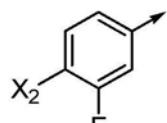
[0062] R²为卤素、C₁-C₄烷基、C₁-C₄卤代烷基、C₂-C₄烯基、C₂-C₄卤代烯基、C₂-C₄炔基、C₁-C₄卤代炔基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄卤代烷氧基、C₁-C₄烷基硫基、C₁-C₄卤代烷基硫基、氨基、C₁-C₄烷基氨基、C₂-C₄卤代烷基氨基、甲酰基、(C₁-C₃烷基)羰基、(C₁-C₃卤代烷基)羰基、氰基或式-CR¹⁷=CR¹⁸-SiR¹⁹R²⁰R²¹的基团,其中R¹⁷为氢、F或Cl;R¹⁸为氢、F、Cl、C₁-C₄烷基或C₁-C₄卤代烷基;且R¹⁹、R²⁰和R²¹各自独立地为C₁-C₁₀烷基、C₃-C₆环烷基、C₁-C₁₀卤代烷基、C₃-C₆卤代环烷基、苯基、取代的苯基、C₁-C₁₀烷氧基或OH;

[0063] R³和R⁴各自独立地为氢、C₁-C₆烷基、C₁-C₆卤代烷基、C₃-C₆烯基、C₃-C₆卤代烯基、C₃-C₆炔基、羟基、C₁-C₆烷氧基、C₁-C₆卤代烷氧基、甲酰基、(C₁-C₃烷基)羰基、(C₁-C₃卤代烷基)羰基、(C₁-C₆烷氧基)羰基、(C₁-C₆烷基)氨基甲酰基、C₁-C₆烷基磺酰基、三(C₁-C₆烷基)甲硅烷基、二(C₁-C₆烷基)膦酰基,或者R³和R⁴与它们所连接的氮原子一起形成5-或6-元饱和环,或者R³和R⁴一起表示=CR^{3'}R^{4'},其中R^{3'}和R^{4'}各自独立地为氢、C₁-C₆烷基、C₃-C₆烯基、C₃-C₆炔基、C₁-C₆烷氧基或C₁-C₆烷基氨基,或R^{3'}和R^{4'}与它们所连接的碳原子一起形成5-或6-元饱和环;

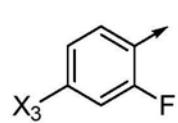
[0064] Ar为Ar1、Ar2、Ar3、Ar4、Ar5或Ar6:



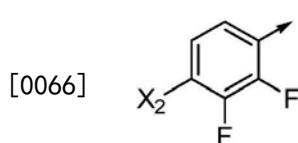
Ar1



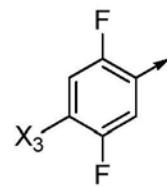
Ar2



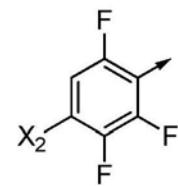
Ar3



Ar4



Ar5



Ar6

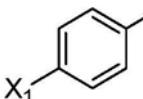
[0067] 其中

[0068] X₁为H、F、Br、I、乙炔基、卤代乙炔基、CF₂H、OCF₂H、OCF₃、CN、CONH₂、CO₂H、CO₂CH₃或NO₂;

[0069] X_2 为H、F、Cl、Br、I、乙炔基、卤代乙炔基、 CH_3 、 CFH_2 、 CF_2H 、 CF_3 、 OCF_2H 、 OCF_3 、CN、 CONH_2 、 CO_2H 或 NO_2 ；

[0070] X_3 为H、F、Br、I、乙炔基、卤代乙炔基、 CH_3 、 CFH_2 、 CF_2H 、 CF_3 、 OCF_2H 、 OCF_3 、CN、 CONH_2 、 CO_2H 或 NO_2 ；

[0071] 其中

[0072] a) 当Ar为时，

[0073] 则X为N、CH、CF、CCl或CCH₃；

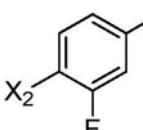
[0074] 条件是：

[0075] v) 当X为N时，R²不为Cl和乙烯基；

[0076] vi) 当R²为Cl且X为CH时，X₁不为H、F、OCF₃和CN；

[0077] vii) 当R²为OCH₃且X为CF时，X₁不为F、I、CN和乙炔基；

[0078] viii) 当X为CCl时，X₁不为H；且

[0079] b) 当Ar为时，

[0080] 则X为N、CH、CF、CCl或CCH₃；

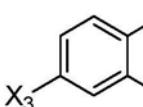
[0081] 条件是：

[0082] v) 当X为N时，R²不为Cl；

[0083] vi) 当R²为OCH₃或乙烯基且X为N时，X₂不为Cl；

[0084] vii) 当R²为Cl且X为CH时，X₂不为Cl；

[0085] viii) 当R²为OCH₃且X为CF时，X₂不为Cl、Br、I和CF₃；且

[0086] c) 当Ar为，

[0087] 则X为N、CH或CF；

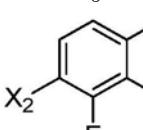
[0088] 条件是：

[0089] v) 当X为N时，R²不为Cl；

[0090] vi) 当R²为OCH₃且X为N时，X₃不为CH₃；

[0091] vii) 当R²为Cl且X为CH时，X₃不为H、F和CH₃；

[0092] viii) 当R²为OCH₃且X为CF时，X₃不为Br和I；以及

[0093] d) 当Ar为时，

[0094] 则X为N、CH或CF；

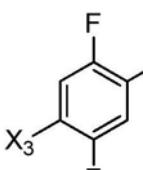
[0095] 条件是：

[0096] v) 当X为N时，R²不为Cl；

[0097] vi) 当R²为OCH₃或乙烯基且X为N时，X₂不为Cl；

[0098] vii) 当R²为Cl且X为CH时,X₂不为F;

[0099] viii) 当R²为OCH₃且X为CF时,X₂不为Cl、Br、I和CF₃;

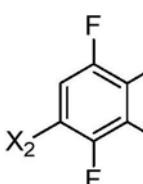
[0100] e) 当Ar为时,

[0101] 则X为N、CH或CF;

[0102] 条件是:

[0103] iii) 当R²为Cl且X为N时,X₃不为CH₃;

[0104] iv) 当X为CF且R²为OCH₃时,X₃不为Br和I;以及

[0105] f) 当Ar为时,

[0106] 则X为N、CH或CF。

[0107] 2. 项1的化合物,其中Ar为Ar1。

[0108] 3. 项1的化合物,其中Ar为Ar2。

[0109] 4. 项1的化合物,其中Ar为Ar3。

[0110] 5. 项1的化合物,其中Ar为Ar4。

[0111] 6. 项1的化合物,其中Ar为Ar5。

[0112] 7. 项1的化合物,其中Ar为Ar6。

[0113] 8. 项1的化合物,其中R¹为OR¹。

[0114] 9. 项8的化合物,其中R¹为H或C₁-C₈烷基。

[0115] 10. 项9的化合物,其中R¹为H或甲基。

[0116] 11. 项1的化合物,其中X为N。

[0117] 12. 项1的化合物,其中X为CY。

[0118] 13. 项12的化合物,其中Y为氢、卤素、C₁-C₃烷基、C₁-C₃卤代烷基、C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃卤代烷氧基、C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃烷基硫基或C₁-C₃卤代烷基硫基。

[0119] 14. 项13的化合物,其中Y为H、F、Cl或CH₃。

[0120] 15. 项1的化合物,其中R²为卤素、C₂-C₄烯基、C₂-C₄卤代烯基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄卤代烷氧基、C₁-C₄烷基硫基或C₁-C₄卤代烷基硫基。

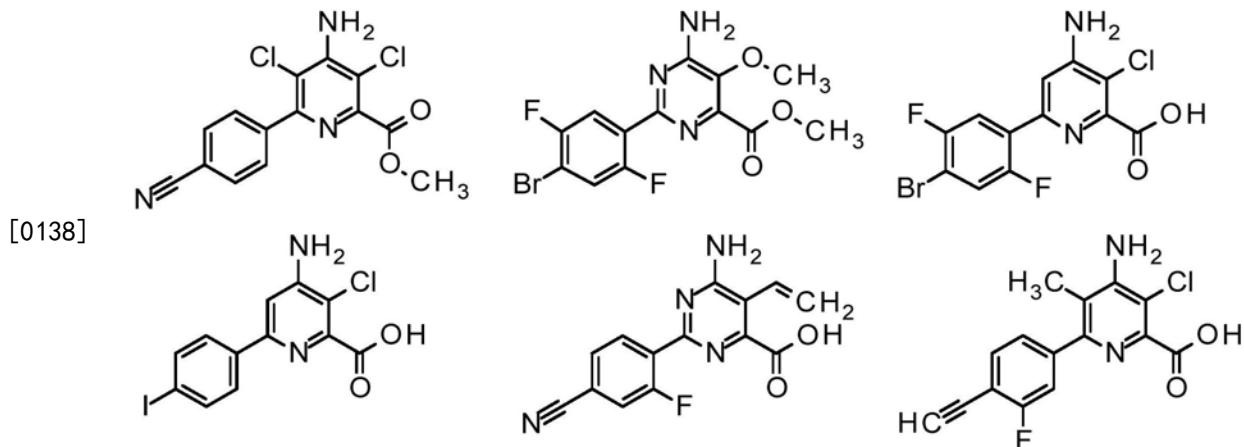
[0121] 16. 项15的化合物,其中R²为卤素、C₂-C₄烯基、C₂-C₄卤代烯基或 C₁-C₄烷氧基。

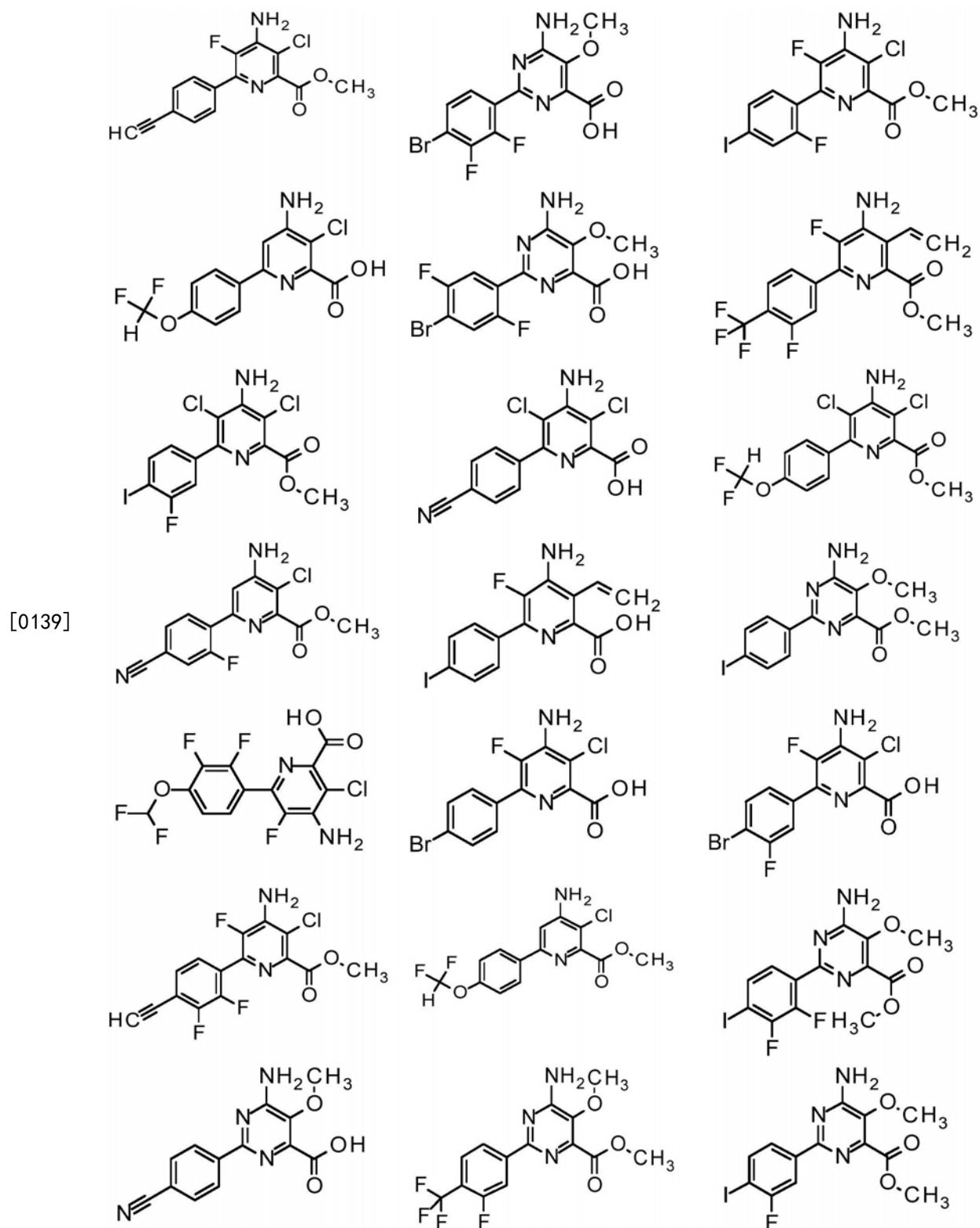
[0122] 17. 项16的化合物,其中R²为Cl、OCH₃或乙烯基。

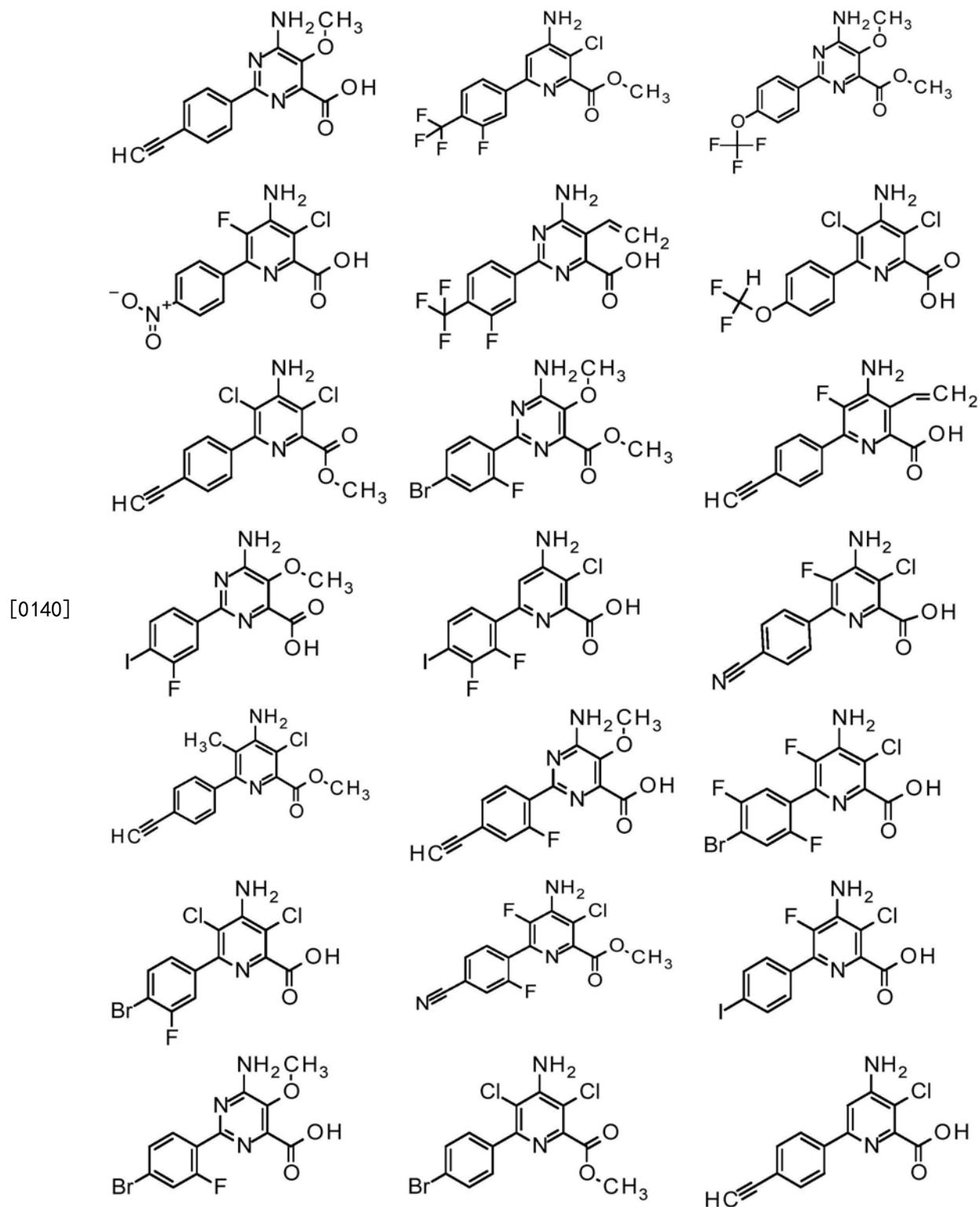
[0123] 18. 项1的化合物,其中R³和R⁴各自独立地为氢、C₁-C₆烷基、C₁-C₆卤代烷基、C₃-C₆烯基、C₃-C₆卤代烯基、C₃-C₆炔基、甲酰基、(C₁-C₃烷基) 羰基、(C₁-C₃卤代烷基) 羰基、(C₁-C₆烷氧基) 羰基、(C₁-C₆烷基) 氨基甲酰基、三(C₁-C₆烷基) 甲硅烷基,或者R³和R⁴一起表示=CR^{3'}R^{4'},其中R^{3'}和R^{4'}各自独立地为氢、C₁-C₆烷基、C₃-C₆烯基、C₃-C₆炔基、C₁-C₆烷氧基或C₁-C₆烷基氨基。

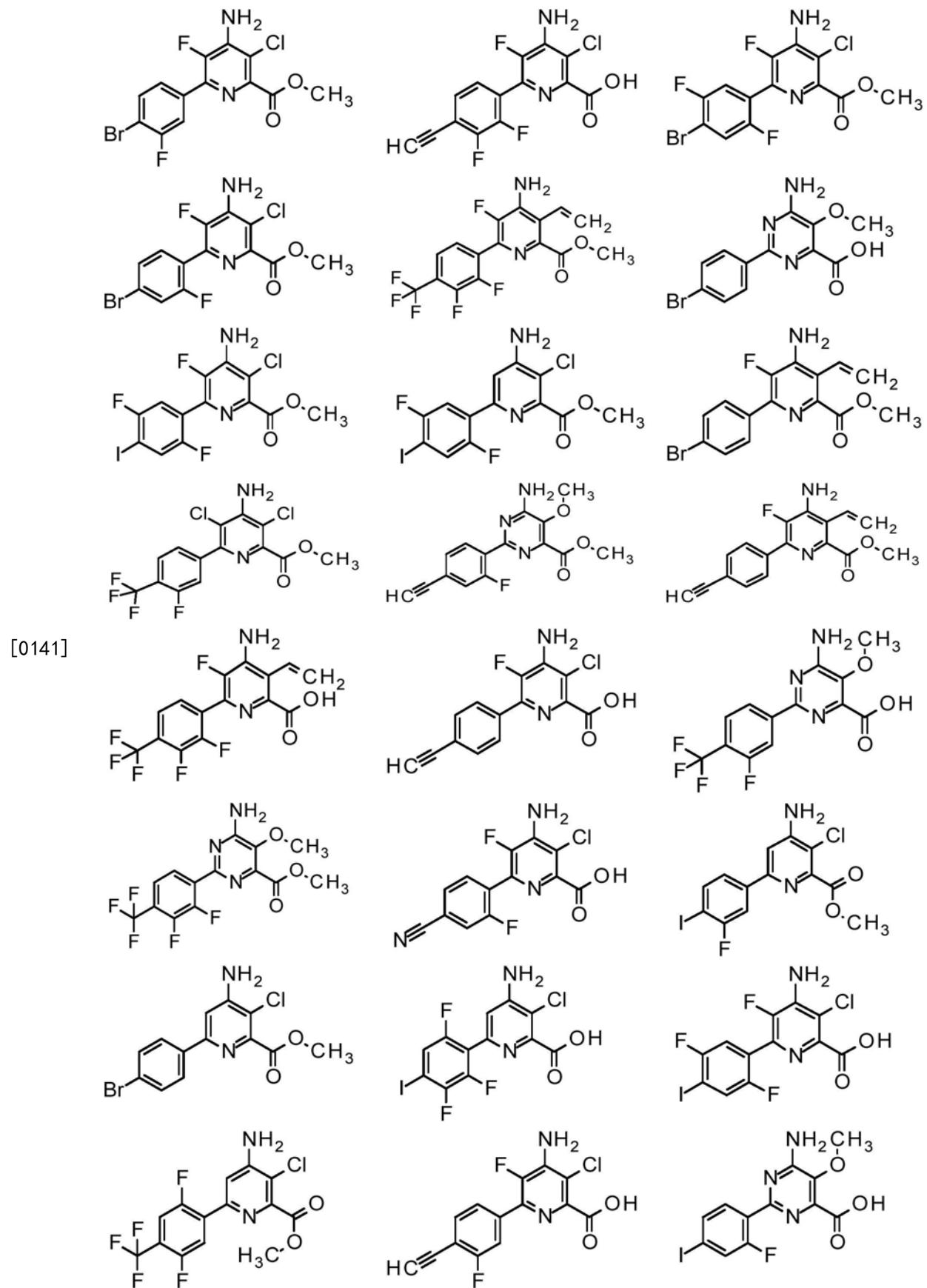
[0124] 19. 项18的化合物,其中R³和R⁴为氢。

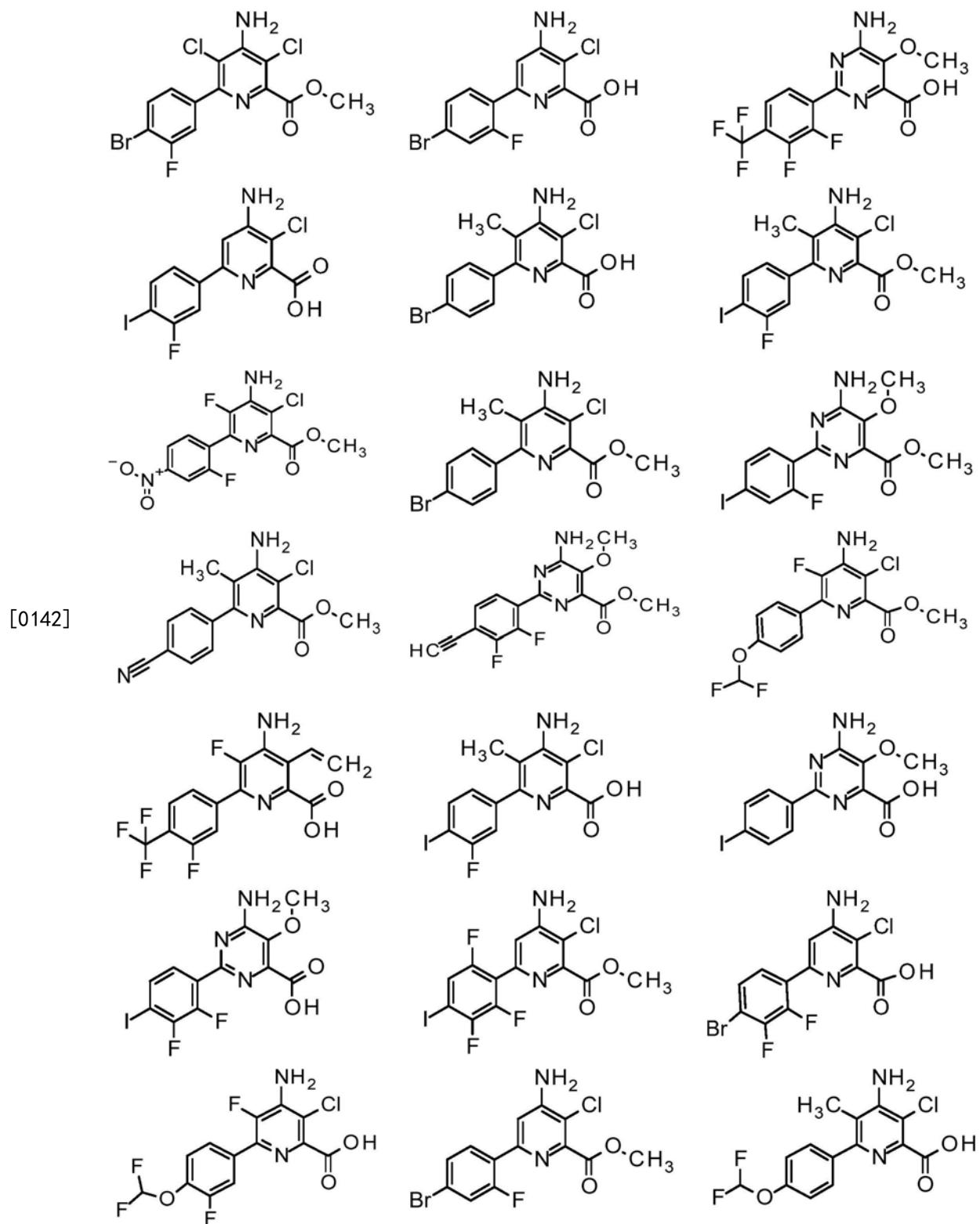
- [0125] 20. 项1的化合物,其中X₁为H、F、Br、I、乙炔基、CF₂H、OCF₂H、OCF₃、CN、CONH₂、CO₂CH₃或NO₂。
- [0126] 21. 项2的化合物,其中X₁为H、F、Br、I、乙炔基、CF₂H、OCF₂H、OCF₃、CN、CONH₂、CO₂CH₃或NO₂。
- [0127] 22. 项1的化合物,其中X₂为H、Cl、Br、I、乙炔基、CH₃、CF₂H、CF₃、OCF₂H或CN。
- [0128] 23. 项3的化合物,其中X₂为H、Cl、Br、I、乙炔基、CH₃、CF₂H、CF₃、OCF₂H或CN。
- [0129] 24. 项1的化合物,其中X₃为H、Br、I、乙炔基、OCF₂H、CN或NO₂。
- [0130] 25. 项4的化合物,其中X₃为H、Br、I、乙炔基、OCF₂H、CN或NO₂。
- [0131] 26. 项1的化合物,其中X₂为H、F、Br、I、乙炔基、CH₃、CF₃、OCF₂H或CN。
- [0132] 27. 项5的化合物,其中X₂为H、F、Br、I、乙炔基、CH₃、CF₃、OCF₂H或CN。
- [0133] 28. 项1的化合物,其中X₃为H、F、Br、I、CH₃、CF₂H、CF₃、OCF₂H或CN。
- [0134] 29. 项6的化合物,其中X₃为H、F、Br、I、CH₃、CF₂H、CF₃、OCF₂H或CN。
- [0135] 30. 项1的化合物,其中X₂为Br或I。
- [0136] 31. 项7的化合物,其中X₂为Br或I。
- [0137] 32. 项1的化合物或其N-氧化物或农用盐,其中所述化合物为:

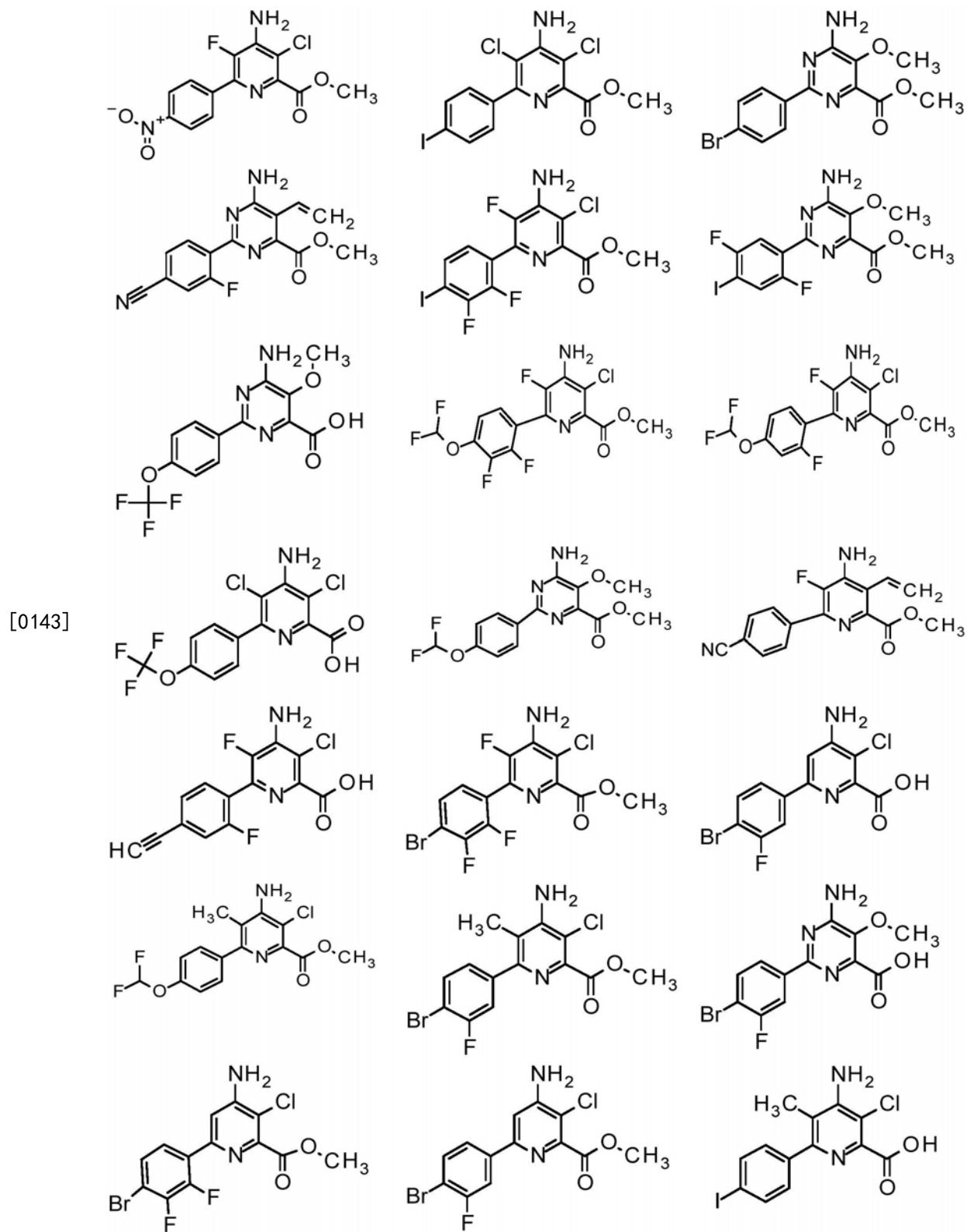


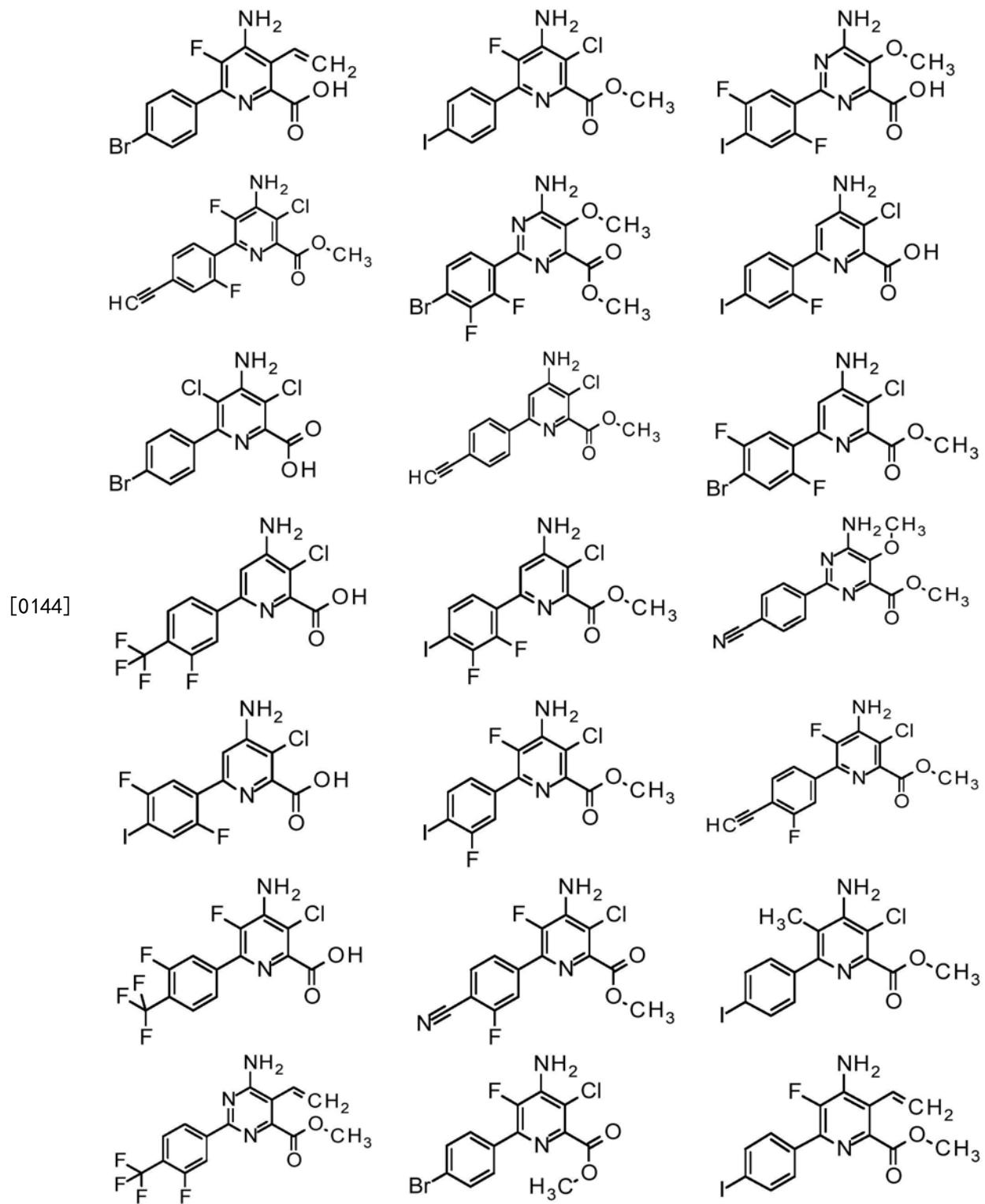


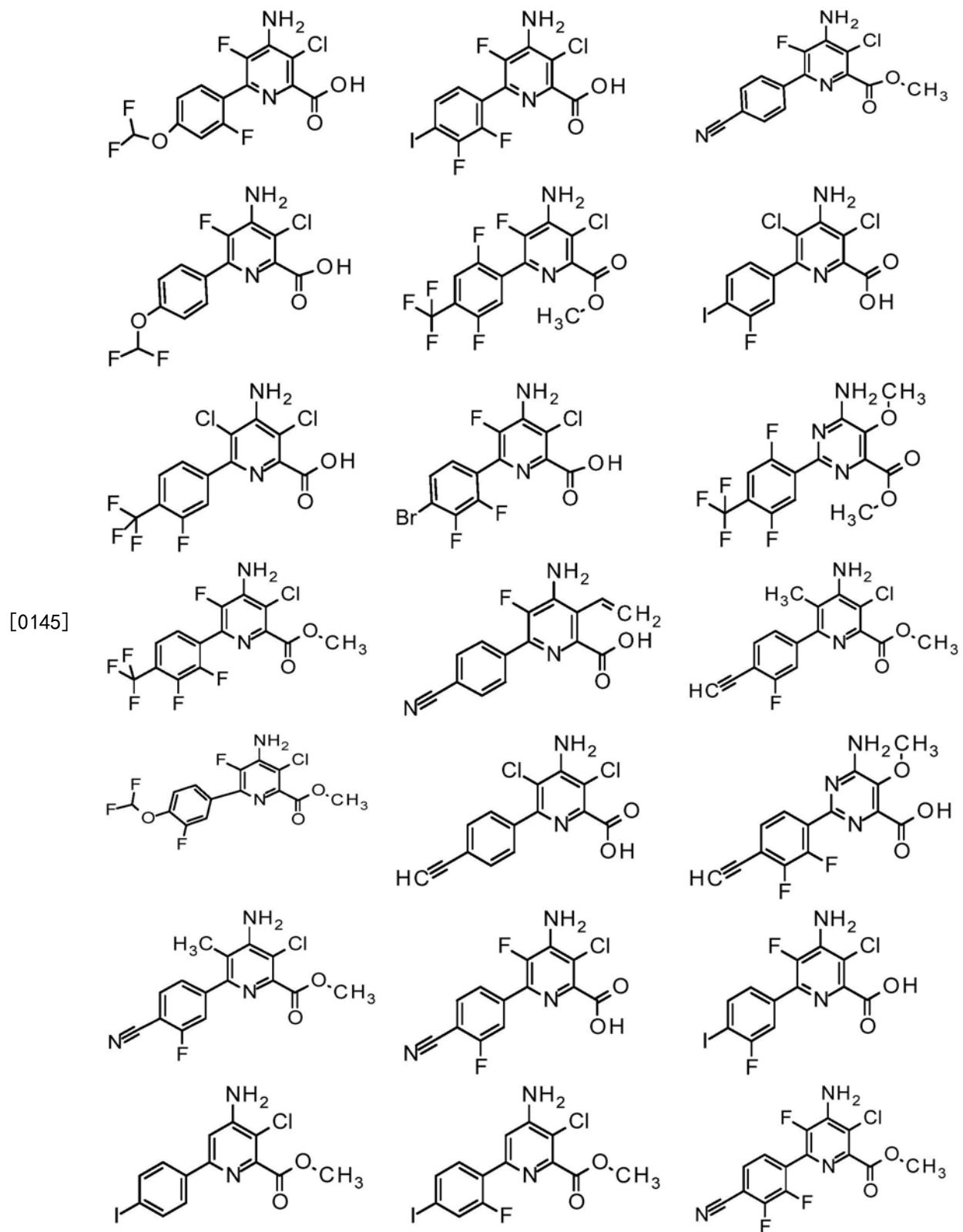


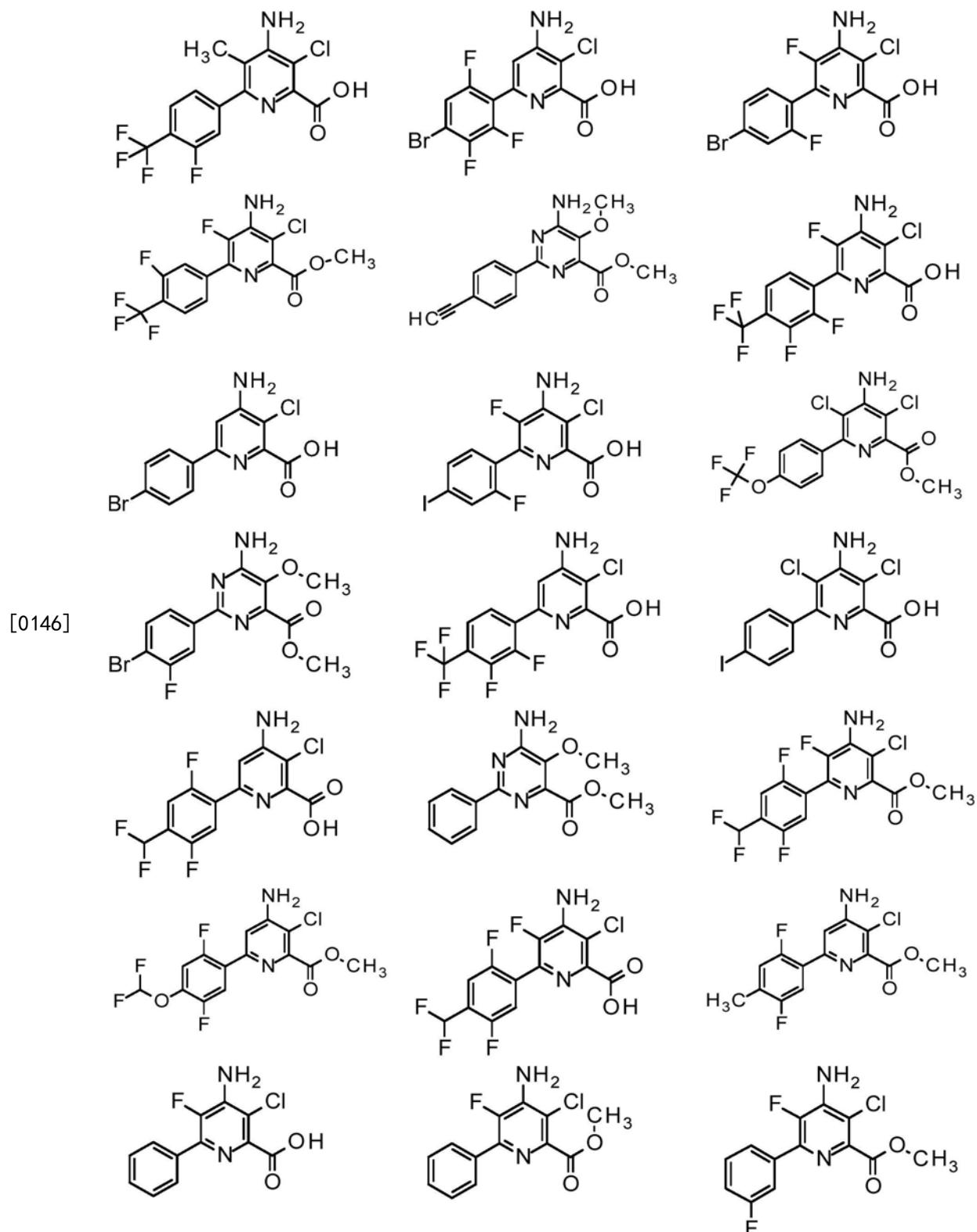


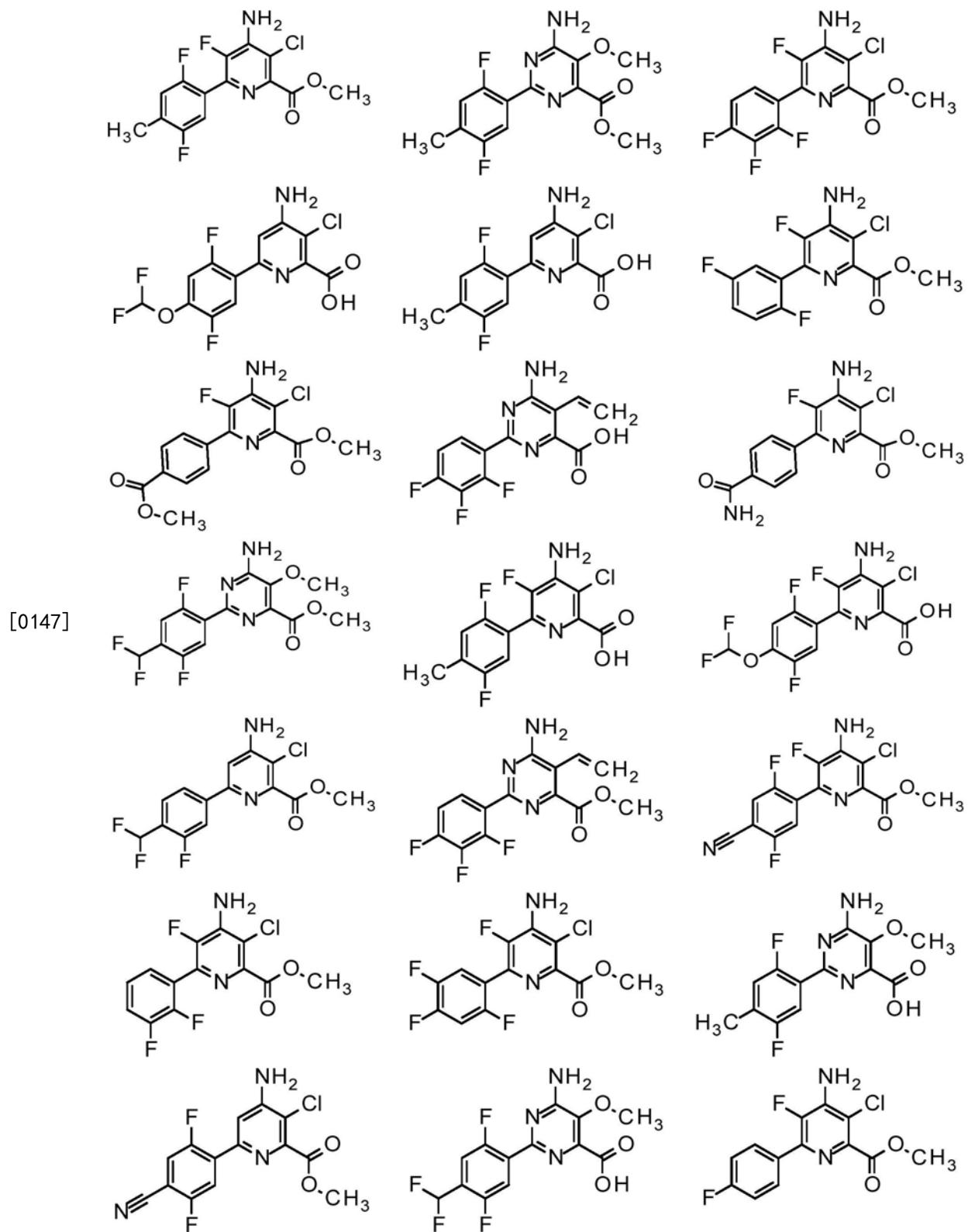


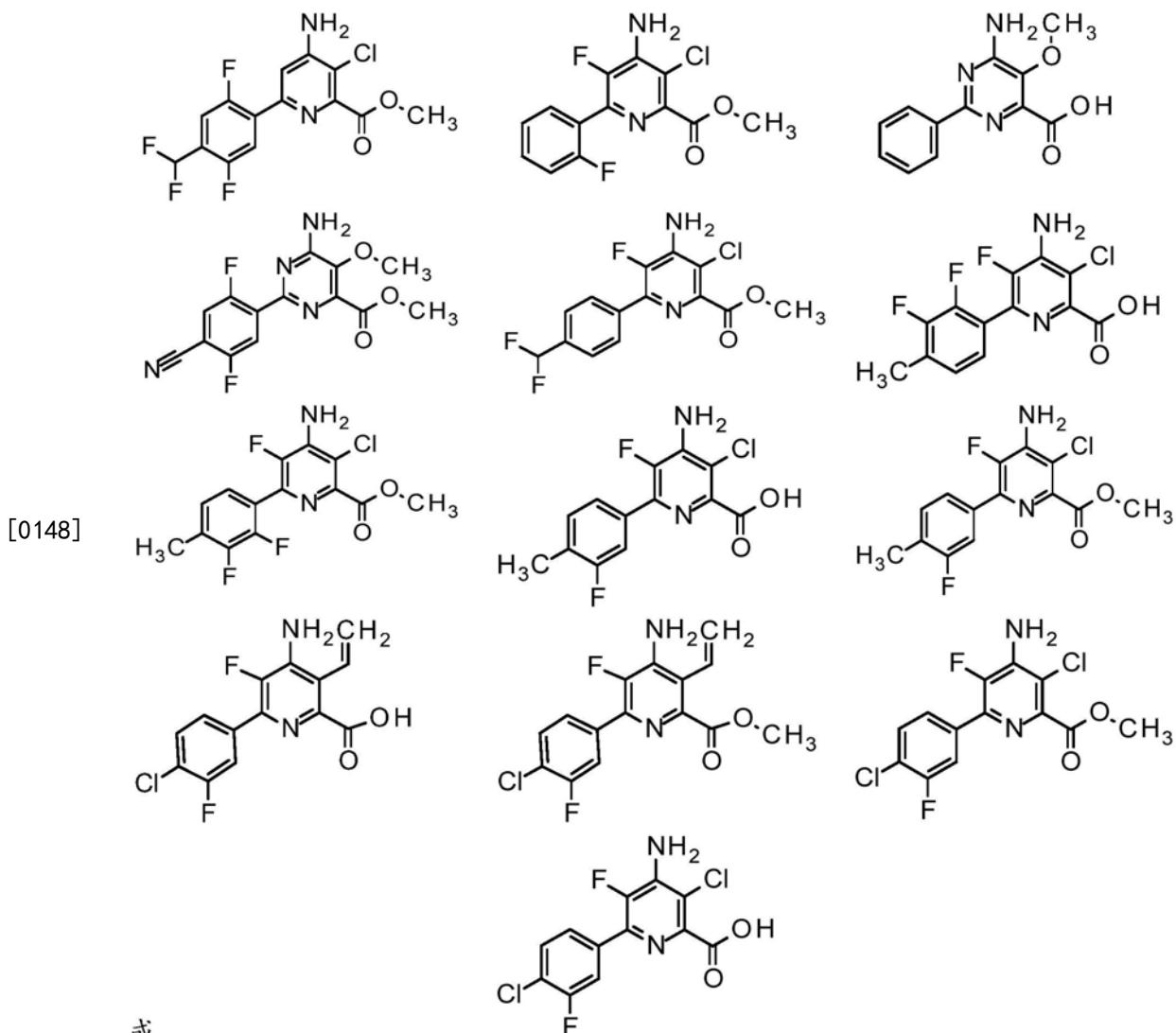












- [0149] 33.除草组合物,包含项1的化合物或其N-氧化物或农用盐和农用辅料或载体。
- [0150] 34.项33的组合物,进一步包含至少一种其它除草剂化合物。
- [0151] 35.项33或34的组合物,进一步包含安全剂。
- [0152] 36.不期望的植被的防治方法,包括施用项1的化合物或项33的组合物。
- [0153] 发明详述
- [0154] 如本文使用的,除草剂和除草活性成分表示当以合适的量施用时防治不期望的植被的化合物。
- [0155] 如本文使用的,防治不期望的植被表示杀死或预防植被、或导致这些植被的一些其他不利改变作用(例如,导致偏离自然生长或发育、影响调节、导致干燥、导致迟滞等)。
- [0156] 如本文使用的,除草有效量或植被控制量是施用以防治相关不期望植被的除草活性成分的量。
- [0157] 如本文使用的,施用除草剂或除草组合物表示将其直接递送至目标植被或其所在地或需要防治不期望植被的区域。施用方法包括但不限于出芽前接触土壤或水、或出芽后接触不期望的植被或邻近不期望植被的区域。
- [0158] 如本申请使用,植物和植被包括但不限于,休眠的种子,发芽的种子,新出现的幼

苗,从无性繁殖体发芽的植物,不成熟的植物,和长成的植物。

[0159] 如本文使用的,农用盐和酯是指表现出除草活性、或者在植物、水、或土壤中转化为或可以转化为提及的除草剂的盐和酯。示例性的农用酯是已经或可以例如在植物、水、或土壤中水解、氧化、代谢、或以其它方式转化为相应羧酸的那些,其根据pH可以呈现为解离或未解离的形式。

[0160] 合适的盐包括源自碱金属或碱土金属的那些以及源自氨和胺的那些。优选的阳离子包括钠,钾,镁,以及具有下式的铵𬭩阳离子:



[0162] 其中 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地表示氢或 C_1-C_{12} 烷基, C_3-C_{12} 烯基或 C_3-C_{12} 炔基,其各自任选取代有一个或多个羟基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基硫基或苯基,条件是 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 是空间相容的。另外, R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的任何两个可以共同表示包含一个至十二个碳原子和至多两个氧或硫原子的脂族二官能部分。式(I)化合物的盐可以通过用以下物质处理式(I)化合物来制备:金属氢氧化物,例如氢氧化钠;胺,例如氨,三甲胺,二乙醇胺,2-甲基-硫代丙胺,二烯丙基胺,2-丁氧基-乙胺,吗啉,环十二烷基胺,或苄胺;或四烷基氢氧化铵,例如四甲基氢氧化铵或氢氧化胆碱。式(I)化合物的胺盐为式(I)化合物的可用形式或衍生物,因为它们为水溶性的,并且使得它们本身可用来制备所期望的基于水溶液的除草组合物。

[0163] 式(I)化合物的其他形式或衍生物包括式(I)化合物的N-氧化物。吡啶N-氧化物可以通过氧化相应的吡啶得到。合适的氧化方法记载于例如 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods in organic chemistry], 第4版的增补卷, 卷E 7b, p. 565f 中。

[0164] 如本文使用的“酰基”包括甲酰基、(C_1-C_3 烷基)羧基和(C_1-C_3 卤代烷基)羧基。

[0165] 如本文使用的,“烷基”是指饱和的、直链的或支链的烃基团。除非另有说明,意指 C_1-C_{10} 烷基。实例包括但不限于,甲基、乙基、丙基、1-甲基-乙基、丁基、1-甲基-丙基、2-甲基-丙基、1,1-二甲基-乙基、戊基、1-甲基-丁基、2-甲基-丁基、3-甲基-丁基、2,2-二甲基-丙基、1-乙基-丙基、己基、1,1-二甲基-丙基、1,2-二甲基-丙基、1-甲基-戊基、2-甲基-戊基、3-甲基-戊基、4-甲基-戊基、1,1-二甲基-丁基、1,2-二甲基-丁基、1,3-二甲基-丁基、2,2-二甲基-丁基、2,3-二甲基-丁基、3,3-二甲基-丁基、1-乙基-丁基、2-乙基-丁基、1,1,2-三甲基-丙基、1,2,2-三甲基-丙基、1-乙基-1-甲基-丙基和1-乙基-2-甲基-丙基。

[0166] 如本文使用的,“卤代烷基”是指支链的或直链的烷基基团,其中在这些基团中氢原子可以部分或全部地被一个或多个卤素原子取代。除非另有说明,意指 C_1-C_8 基团。实例包括但不限于,氯甲基、溴甲基、二氯甲基、三氯甲基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯氟甲基、二氯氟甲基、氯二氟甲基、1-氯乙基、1-溴乙基、1-氟乙基、2-氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、2-氯-2-氟乙基、2-氯-2-二氟乙基、2,2-二氯-2-氟乙基、2,2,2-三氯乙基、五氯乙基和1,1,1-三氟丙-2-基。

[0167] 如本文使用的,“烯基”是指含有一个或多个双键的不饱和的、直链的或支链的烃基。除非另有说明,意指 C_2-C_8 烯基。烯基基团可以含有多个不饱和键。实例包括但不限于,乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-

戊烯基、4-戊烯基、1-甲基-1-丁烯基、2-甲基-1-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-丙烯基、1-乙基-2-丙烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、2-甲基-1-戊烯基、3-甲基-1-戊烯基、4-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、3,3-二甲基-2-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-甲基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基和1-乙基-2-甲基-2-丙烯基。

[0168] 如本文使用的，“炔基”代表含有一个或多个叁键的直链的或支链的烃基团。除非另有说明，意指C₂-C₈炔基。炔基可以含有多于一种不饱和键。实例包括但不限于，C₂-C₆-炔基，如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基(或炔丙基)、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、3-甲基-1-丁炔基、1-甲基-2-丁炔基、1-甲基-3-丁炔基、2-甲基-3-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基、1-乙基-2-丙炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基、3-甲基-1-戊炔基、4-甲基-1-戊炔基、1-甲基-2-戊炔基、4-甲基-2-戊炔基、1-甲基-3-戊炔基、2-甲基-3-戊炔基、1,1-二甲基-2-丁炔基、1,1-二甲基-3-丁炔基、1,2-二甲基-3-丁炔基、2,2-二甲基-3-丁炔基、3,3-二甲基-1-丁炔基、2,3-二甲基-2-丁炔基、2,3-二甲基-3-丁炔基、3,3-二甲基-1-丁炔基、3,3-二甲基-2-丁炔基、1-乙基-1-丁炔基、1-乙基-2-丁炔基、1-乙基-3-丁炔基、2-乙基-1-丁炔基、2-乙基-2-丁炔基、2-乙基-3-丁炔基、1,1,2-三甲基-2-丙炔基、1-乙基-1-甲基-2-丙炔基、1-乙基-2-甲基-1-丙炔基和1-乙基-2-丙炔基。

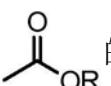
[0169] 如本文使用的，“烷氧基”是指式R-O-的基团，其中R为如上定义的烷基。除非另有说明，意指其中R为C₁-C₈烷基的烷氧基。实例包括但不限于，甲氧基、乙氧基、丙氧基、1-甲基-乙氧基、丁氧基、1-甲基-丙氧基、2-甲基-丙氧基、1,1-二甲基-乙氧基、戊氧基、1-甲基-丁氧基、2-甲基-丁氧基、3-甲基-丁氧基、2,2-二甲基-丙氧基、1-乙基-丙氧基、己氧基、1,1-二甲基-丙氧基、1,2-二甲基-丙氧基、1-甲基-戊氧基、2-甲基-戊氧基、3-甲基-戊氧基、4-甲基-戊氧基、1,1-二甲基-丁氧基、1,2-二甲基-丁氧基、1,3-二甲基-丁氧基、2,2-二甲基-丁氧基、2,3-二甲基-丁氧基、3,3-二甲基-丁氧基、1-乙基-丁氧基、2-乙基丁氧基、1,1,2-三甲基-丙氧基、1,2,2-三甲基-丙氧基、1-乙基-1-甲基-丙氧基和1-乙基-2-甲基-丙氧基。

[0170] 如本文使用的，“卤代烷氧基”是指式R-O-的基团，其中R为如上定义的卤代烷基。除非另有说明，意指其中R²为C₁-C₈烷基的卤代烷氧基。实例包括但不限于，氯甲氧基、溴甲氧基、二氯甲氧基、三氯甲氧基、氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、氯氟甲氧基、二氯氟甲氧基、氯二氟甲氧基、1-氯乙氧基、1-溴乙氧基、1-氟乙氧基、2-氟乙氧基、2,2-二氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、2-氯-2-氟乙氧基、2-氯、2-二氟乙氧基、2,2-二氯-2-氟乙氧基、2,2,2-三氯乙氧基、五氯乙氧基和1,1,1-三氟丙-2-氧基。

[0171] 如本文使用的，“烷基硫基”是指式R-S-基团，其中R为如上定义的烷基。除非另有说明，意指其中R为C₁-C₈烷基的烷基硫基基团。实例包括但不限于，甲基硫基、乙基硫基、丙基硫基、1-甲基乙基硫基、丁基硫基、1-甲基-丙基硫基、2-甲基丙基硫基、1,1-二甲基乙基硫基、戊基硫基、1-甲基丁基硫基、2-甲基丁基硫基、3-甲基丁基硫基、2,2-二甲基丙基硫基、1-乙基丙基硫基、己基硫基、1,1-二甲基丙基硫基、1,2-二甲基丙基硫基、1-甲基戊基硫基、2-甲基戊基硫基、3-甲基-戊基硫基、4-甲基-戊基硫基、1,1-二甲基丁基硫基、1,2-二甲基-丁基硫基、1,3-二甲基-丁基硫基、2,2-二甲基丁基硫基、2,3-二甲基丁基硫基、3,3-二甲基丁基硫基、1-乙基丁基硫基、2-乙基丁基硫基、1,1,2-三甲基丙基硫基、1,2,2-三甲基丙基硫基、1-乙基-1-甲基丙基硫基和1-乙基-2-甲基丙基硫基。

[0172] 如本文使用的，“卤代烷基硫基”是指如上定义的烷基硫基，其中碳原子部分或全部被一个或多个卤素原子取代。除非另有说明，意指其中R为C₁-C₈烷基的卤代烷基硫基。实例包括但不限于，氯甲基硫基、溴甲基硫基、二氯甲基硫基、三氯甲基硫基、氟甲基硫基、二氟甲基硫基、三氟甲基硫基、氯氟甲基硫基、二氯氟甲基硫基、氯二氟甲基硫基、1-氯乙基硫基、1-溴乙基硫基、1-氟乙基硫基、2-氟乙基硫基、2,2-二氟乙基硫基、2,2,2-三氟乙基硫基、2-氯-2-氟乙基硫基、2-氯-2-二氟乙基硫基、2,2-二氯-2-氟乙基硫基、2,2,2-三氯乙基硫基、五氯乙基硫基和1,1,1-三氟丙-2-基硫基。

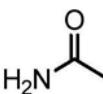
[0173] 如本文使用的，“芳基”以及衍生术语如“芳基氧基”是指苯基、茚满基或萘基。在一些实施方案中，优选苯基。术语“杂芳基”以及衍生术语如“杂芳基氧基”是指含有一个或多个杂原子的5-或6-元芳香环，杂原子例如N、O 或S；这些杂芳香环可以稠合至其他芳香族体系。芳族或杂芳基取代基可以是未经取代的或者经一或多个选自以下的取代基取代，例如：卤素、羟基、硝基、氰基、甲酰基、C₁-C₆烷基、C₂-C₆烯基、C₂-C₆炔基、C₁-C₆烷氧基、C₁-C₆卤代烷基、C₁-C₆卤代烷氧基、C₁-C₆酰基、C₁-C₆烷基硫基、C₁-C₆烷基亚磺酰基、C₁-C₆烷基磺酰基、(C₁-C₆烷氧基) 羰基、C₁-C₆氨基甲酰基、羟基羰基、(C₁-C₆烷基) 羰基、氨基羰基、(C₁-C₆烷基氨基) 羰基、(二(C₁-C₆烷基) 氨基) 羰基，条件是取代基在立体上式相容的并且满足化学键合和应变能的规则。在一些实施方案中，优选的取代基包括，例如，卤素、C₁-C₂烷基和C₁-C₂卤代烷基。

[0174] 如本文使用的，“烷氧基羰基”是指其中R为烷基的式  的基团。

[0175] 如本文使用的，“烷基氨基”或“二烷基氨基”是指经一或两个烷基取代的氨基，所述烷基可以相同或不同。

[0176] 如本文使用的，“烷基氨基甲酰基”是指在氮上被烷基取代的氨基甲酰基。

[0177] 如本文使用的，“烷基磺酰基”是指-SO₂R，其中R为烷基(例如，C₁-C₁₀烷基)。

[0178] 如本文使用的，“氨基甲酰基”(也称为氨基甲酰基或氨基羰基)是指式  的基团。

[0179] 如本文使用的，“卤代烷基氨基”是其中烷基碳原子部分或全部被一个或多个卤素原子取代的烷基氨基。

[0180] 如本文使用的，“Me”是指甲基。

[0181] 如本文使用的,术语“卤素”包括其衍生术语如“卤基”是指氟、氯、溴或碘(或氟、氯、溴或碘)。

[0182] 如本文使用的,植物和植被包括但不限于,发芽的种子、新出现的幼苗、从无性繁殖体发芽的植物、不成熟的植被以及长成的植被。

[0183] 化合物

[0184] 本文提供如本文定义的式(I)化合物(例如,在上文发明内容部分的)及其N-氧化物和农用盐。

[0185] 在一些实施方案中,该化合物为羧酸或其农用酯或盐。在一些实施方案中,该化合物为羧酸或其甲基酯。

[0186] 在一些实施方案中:

[0187] Ar选自Ar1、Ar2、Ar3、Ar4、Ar5和Ar6;

[0188] R¹为OR^{1'},其中R^{1'}为H或C₁-C₈烷基;

[0189] R²为卤素、C₂-C₄烯基、C₂-C₄卤代烯基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄卤代烷氧基、C₁-C₄烷基硫基或C₁-C₄卤代烷基硫基;

[0190] R³和R⁴各自独立地为氢、C₁-C₆烷基、C₁-C₆卤代烷基、C₃-C₆烯基、C₃-C₆卤代烯基、C₃-C₆炔基、甲酰基、(C₁-C₃烷基)羰基、(C₁-C₃卤代烷基)羰基、(C₁-C₆烷氧基)羰基、(C₁-C₆烷基)氨基甲酰基、三(C₁-C₆烷基)甲硅烷基,或者R³和R⁴一起表示=CR^{3'}R^{4'},其中R^{3'}和R^{4'}各自独立地为氢、C₁-C₆烷基、C₃-C₆烯基、C₃-C₆炔基、C₁-C₆烷氧基或C₁-C₆烷基氨基;和

[0191] X为N或CY,其中Y为氢、卤素、C₁-C₃烷基、C₁-C₃卤代烷基、C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃卤代烷氧基、C₁-C₃烷基硫基或C₁-C₃卤代烷基硫基。

[0192] 在一个实施方案中,X为N。在一个实施方案中,X为CY。

[0193] 在一个实施方案中,Y为氢。在一个实施方案中,Y为卤素(例如,F、Cl、Br、I)。在一个实施方案中,Y为C₁-C₃烷基(例如,甲基、乙基、n-丙基、i-丙基)。在一个实施方案中,Y为C₁-C₃卤代烷基(例如,CFH₂、CF₂H、CF₃、CF₂CF₃)。在一个实施方案中,Y为C₁-C₃烷氧基(例如,0CH₃、0CH₂CH₃)。在一个实施方案中,Y为C₁-C₃卤代烷氧基(例如,OCFH₂、OCF₂H、OCF₃、OCF₂CF₃)。在一个实施方案中,Y为C₁-C₃烷基硫基(例如,SCH₃、SCH₂CH₃)。在一个实施方案中,Y为C₁-C₃卤代烷基硫基(例如,SCFH₂、SCF₂H、SCF₃、SCF₂CF₃)。

[0194] 在一些实施方案中,X为N或CY,其中Y为氢、卤素、C₁-C₃烷基、C₁-C₃卤代烷基、C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃卤代烷氧基、C₁-C₃烷基硫基或C₁-C₃卤代烷基硫基。

[0195] 在一些实施方案中,X为N或CY,其中Y为H、卤素或C₁-C₃烷基。在一些实施方案中,X为N或CY,其中Y为H或卤素。在一些实施方案中,X为N或CY,其中Y为H、F、Cl或Br。在一些实施方案中,X为N或CY,其中Y为H、F或Cl。在一些实施方案中,X为N或CY,其中Y为H或C₁-C₃烷基。在一些实施方案中,X为N或CY,其中Y为H或CH₃。在一些实施方案中,X为N或CY,其中Y为H。在一些实施方案中,X为N或CY,其中Y为H、F、Cl或CH₃。在一些实施方案中,X为N或CY,其中Y为H、F、Cl或CH₃。在一些实施方案中,X为N或CY,其中Y为H或F。在一些实施方案中,X为N或CY,其中Y为Br。在一些实施方案中,X为N或CY,其中Y为H。在一些实施方案中,Y为Cl。在一些实施方案中,Y为Br。在一些实施方案中,Y为CH₃。在一些实施方案中,Y为H、卤素或C₁-C₃烷基。在一些实施方案中,Y为H或卤素。在一些实施方案中,Y为H、F、Cl或Br。在一些实施方案中,Y为H、F或Cl。在一些实施

方案中，Y为H或C₁-C₃烷基。在一些实施方案中，Y为H或CH₃。在一些实施方案中，Y为H、Cl、Br或CH₃。在一些实施方案中，Y为H、F、Cl 或CH₃。在一些实施方案中，Y为H或F。在一些实施方案中，Y为卤素。

[0196] 在一个实施方案中，R¹为OR^{1'}。

[0197] 在一个实施方案中，R^{1'}为H。在一个实施方案中，R^{1'}为C₁-C₈烷基(例如，甲基、乙基、n-丙基、i-丙基)。在一个实施方案中，R^{1'}为C₇-C₁₀芳基烷基(例如，苄基)。

[0198] 在一些实施方案中，R¹为OR^{1'}，其中R^{1'}为H或C₁-C₈烷基。在一些实施方案中，R¹为OR^{1'}，其中R^{1'}为H或C₇-C₁₀芳基烷基。

[0199] 在一些实施方案中，R¹为OR^{1'}，其中R^{1'}为H、甲基、乙基或苄基。在一些实施方案中，R¹为OR^{1'}，其中R^{1'}为H、甲基或乙基。在一些实施方案中，R¹为OR^{1'}，其中R^{1'}为H或甲基。在一些实施方案中，R¹为OR^{1'}，其中 R^{1'}为H或苄基。

[0200] 在一个实施方案中，R²为卤素(例如，F、Cl、Br、I)。在一个实施方案中，R²为C₁-C₄烷基(例如，甲基、乙基、丙基、丁基)。在一个实施方案中，R²为C₁-C₄卤代烷基(例如，CFH₂、CF₂H、CF₃、CF₂CF₃)。在一个实施方案中，R²为C₂-C₄烯基(例如，乙烯基或次乙基、丙烯基、丁烯基)。在一个实施方案中，R²为C₂-C₄卤代烯基。在一个实施方案中，R²为C₂-C₄炔基。在一个实施方案中，R²为C₂-C₄卤代炔基。在一个实施方案中，R²为C₁-C₄烷氧基(例如，OCH₃、OCH₂CH₃)。在一个实施方案中，R²为C₁-C₄卤代烷氧基(例如，OCFH₂、OCF₂H、OCF₃、OCF₂CF₃)。在一个实施方案中，R²为C₁-C₄烷基硫基(例如，SCH₃、SCH₂CH₃)。在一个实施方案中，R²为C₁-C₄卤代烷基硫基(例如，SCFH₂、SCF₂H、SCF₃、SCF₂CF₃)。在一个实施方案中，R²为氨基。在一个实施方案中，R²为C₁-C₄烷基氨基。在一个实施方案中，R²为C₂-C₄卤代烷基氨基。在一个实施方案中，R²为甲酰基。在一个实施方案中，R²为(C₁-C₃烷基)羧基。在一个实施方案中，R²为(C₁-C₃卤代烷基)羧基。在一个实施方案中，R²为氰基。

[0201] 在一个实施方案中，R²为-CR¹⁷=CR¹⁸-SiR¹⁹R²⁰R²¹。

[0202] 在一个实施方案中，R¹⁷为氢。在一个实施方案中，R¹⁷为F。在一个实施方案中，R¹⁷为Cl。

[0203] 在一个实施方案中，R¹⁸为氢。在一个实施方案中，R¹⁸为F。在一个实施方案中，R¹⁸为Cl。在一个实施方案中，R¹⁸为C₁-C₄烷基。在一个实施方案中，R¹⁸为C₁-C₄卤代烷基。

[0204] 在一个实施方案中，R¹⁹为C₁-C₁₀烷基。在一个实施方案中，R¹⁹为C₃-C₆环烷基。在一个实施方案中，R¹⁹为C₁-C₁₀卤代烷基。在一个实施方案中，R¹⁹为C₃-C₆卤代环烷基。在一个实施方案中，R¹⁹为苯基。在一个实施方案中，R¹⁹为取代的苯基。在一个实施方案中，R¹⁹为C₁-C₁₀烷氧基。在一个实施方案中，R¹⁹为OH。

[0205] 在一个实施方案中，R²⁰为C₁-C₁₀烷基。在一个实施方案中，R²⁰为C₃-C₆环烷基。在一个实施方案中，R²⁰为C₁-C₁₀卤代烷基。在一个实施方案中，R²⁰为C₃-C₆卤代环烷基。在一个实施方案中，R²⁰为苯基。在一个实施方案中，R²⁰为取代的苯基。在一个实施方案中，R²⁰为C₁-C₁₀烷氧基。在一个实施方案中，R²⁰为OH。

[0206] 在一个实施方案中，R²¹为C₁-C₁₀烷基。在一个实施方案中，R²¹为C₃-C₆环烷基。在一个实施方案中，R²¹为C₁-C₁₀卤代烷基。在一个实施方案中，R²¹为C₃-C₆卤代环烷基。在一个实施方案中，R²¹为苯基。在一个实施方案中，R²¹为取代的苯基。在一个实施方案中，R²¹为C₁-C₁₀烷氧基。在一个实施方案中，R²¹为OH。

[0207] 在一些实施方案中, R^2 为卤素、 C_2-C_4 烯基、 C_2-C_4 卤代烯基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 卤代烷氧基、 C_1-C_4 烷基硫基或 C_1-C_4 卤代烷基硫基。在一些实施方案中, R^2 为卤素、 C_2-C_4 烯基、 C_2-C_4 卤代烯基或 C_1-C_4 烷氧基。

[0208] 在一些实施方案中, R^2 为卤素、 C_2-C_4 烯基或 C_1-C_4 烷氧基。在一些实施方案中, R^2 为 C_1 、乙烯基或 OCH_3 。在一些实施方案中, R^2 为 C_1 。在一些实施方案中, R^2 为乙烯基。在一些实施方案中, R^2 为 OCH_3 。

[0209] 在一个实施方案中, R^3 为氢。在一个实施方案中, R^3 为 C_1-C_6 烷基。在一个实施方案中, R^3 为 C_1-C_6 卤代烷基。在一个实施方案中, R^3 为 C_3-C_6 烯基。在一个实施方案中, R^3 为 C_3-C_6 卤代烯基。在一个实施方案中, R^3 为 C_3-C_6 炔基。在一个实施方案中, R^3 为羟基。在一个实施方案中, R^3 为 C_1-C_6 烷氧基。在一个实施方案中, R^3 为 C_1-C_6 卤代烷氧基。在一个实施方案中, R^3 为甲酰基。在一个实施方案中, R^3 为 $(C_1-C_3$ 烷基) 羰基。在一个实施方案中, R^3 为 $(C_1-C_3$ 卤代烷基) 羰基。在一个实施方案中, R^3 为 $(C_1-C_6$ 烷氧基) 羰基。在一个实施方案中, R^3 为 $(C_1-C_6$ 烷基) 氨基甲酰基。在一个实施方案中, R^3 为 C_1-C_6 烷基磺酰基。在一个实施方案中, R^3 为三(C_1-C_6 烷基) 甲硅烷基。在一个实施方案中, R^3 为二(C_1-C_6 烷基) 脲酰基。

[0210] 在一个实施方案中, R^4 为氢。在一个实施方案中, R^4 为 C_1-C_6 烷基。在一个实施方案中, R^4 为 C_1-C_6 卤代烷基。在一个实施方案中, R^4 为 C_3-C_6 烯基。在一个实施方案中, R^4 为 C_3-C_6 卤代烯基。在一个实施方案中, R^4 为 C_3-C_6 炔基。在一个实施方案中, R^4 为羟基。在一个实施方案中, R^4 为 C_1-C_6 烷氧基。在一个实施方案中, R^4 为 C_1-C_6 卤代烷氧基。在一个实施方案中, R^4 为甲酰基。在一个实施方案中, R^4 为 $(C_1-C_3$ 烷基) 羰基。在一个实施方案中, R^4 为 $(C_1-C_3$ 卤代烷基) 羰基。在一个实施方案中, R^4 为 $(C_1-C_6$ 烷氧基) 羰基。在一个实施方案中, R^4 为 $(C_1-C_6$ 烷基) 氨基甲酰基。在一个实施方案中, R^4 为 C_1-C_6 烷基磺酰基。在一个实施方案中, R^4 为三(C_1-C_6 烷基) 甲硅烷基。在一个实施方案中, R^4 为二(C_1-C_6 烷基) 脲酰基。

[0211] 在一个实施方案中, R^3 和 R^4 与它们所连接的氮原子一起形成5元饱和环。在一个实施方案中, R^3 和 R^4 与它们所连接的氮原子一起形成6元饱和环。

[0212] 在一个实施方案中, R^3 和 R^4 一起表示 $=CR^{3'}R^{4'}$ 。

[0213] 在一个实施方案中, $R^{3'}$ 为氢。在一个实施方案中, $R^{3'}$ 为 C_1-C_6 烷基。在一个实施方案中, $R^{3'}$ 为 C_3-C_6 烯基。在一个实施方案中, $R^{3'}$ 为 C_3-C_6 炔基。在一个实施方案中, $R^{3'}$ 为 C_1-C_6 烷氧基。在一个实施方案中, $R^{3'}$ 为 C_1-C_6 烷基氨基。

[0214] 在一个实施方案中, $R^{4'}$ 为氢。在一个实施方案中, $R^{4'}$ 为 C_1-C_6 烷基。在一个实施方案中, $R^{4'}$ 为 C_3-C_6 烯基。在一个实施方案中, $R^{4'}$ 为 C_3-C_6 炔基。在一个实施方案中, $R^{4'}$ 为 C_1-C_6 烷氧基。在一个实施方案中, $R^{4'}$ 为 C_1-C_6 烷基氨基。

[0215] 在一个实施方案中, $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 与它们所连接的碳原子一起形成5元饱和环。在一个实施方案中, $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 与它们所连接的碳原子一起形成6元饱和环。

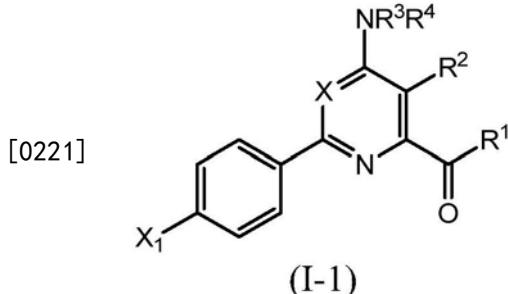
[0216] 在一些实施方案中, R^3 和 R^4 各自独立地为氢、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、 C_3-C_6 烯基、 C_3-C_6 卤代烯基、 C_3-C_6 炔基、甲酰基、(C_1-C_3 烷基) 羰基、(C_1-C_3 卤代烷基) 羰基、(C_1-C_6 烷氧基) 羰基、(C_1-C_6 烷基) 氨基甲酰基、三(C_1-C_6 烷基) 甲硅烷基。在一些实施方案中, R^3 和 R^4 一起表示 $=CR^{3'}R^{4'}$, 其中 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 各自独立地为氢、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 烯基、 C_3-C_6 炔基、 C_1-C_6 烷氧基或 C_1-C_6 烷基氨基。

[0217] 在一些实施方案中, R^3 为 H。

[0218] 在一些实施方案中, R⁴为H。

[0219] 在一个实施方案中, Ar为Ar1。

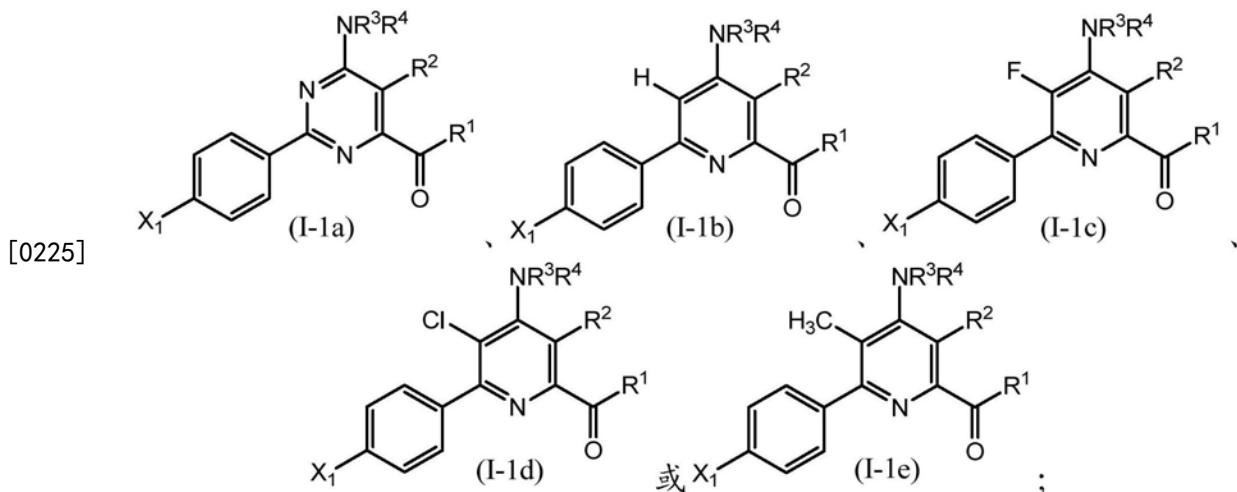
[0220] 在一个实施方案中, 本文提供了式(I-1)化合物或其N-氧化物或农用盐:



[0222] 其中X,R¹、R²、R³、R⁴和X₁如在本文的别处所定义的。

[0223] 在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为OH且R²为C1。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为OH且R²为0CH₃。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为OH且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C1。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为0CH₃。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为0CH₃且R²为卤素。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为0CH₃且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为0CH₃且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为0CH₃且R²为C1。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为0CH₃且R²为0CH₃。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为0CH₃且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中, 在式(I-1)的化合物中, R¹为0CH₃且R²为1-丙烯基。

[0224] 在一个实施方案中, 本文提供了式(I-1a)、(I-1b)、(I-1c)、(I-1d)或(I-1e)的化合物或其N-氧化物或农用盐:



[0226] 其中R¹、R²、R³、R⁴和X₁如在本文的别处所定义的。

[0227] 在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为OH且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为OCH₃且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为OCH₃且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为OCH₃且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为OCH₃且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-1a)化合物中,R¹为OCH₃且R²为1-丙烯基。

[0228] 在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中,R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中,R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中,R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中,R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中,R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中,R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中,R¹为OH且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。

中,在式(I-1b)的化合物中, R^1 为 $-O-(C_1-C_4\text{烷基})$ 且 R^2 为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中, R^1 为 $-O-(C_1-C_4\text{烷基})$ 且 R^2 为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为卤素。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 $C_2-C_4\text{烯基}$ 。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 $C_1-C_4\text{烷氧基}$ 。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为Cl。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-1b)的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为1-丙烯基。

[0229] 在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为OH且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-1c)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为1-丙烯基。

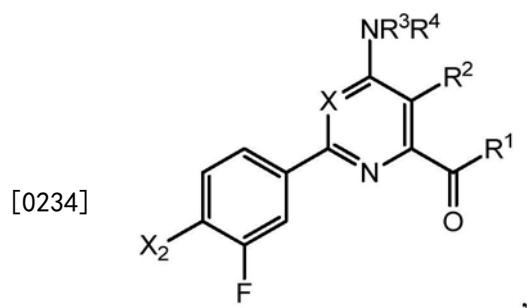
[0230] 在一个实施方案中，在式(I-1d)的化合物中，R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-1d)的化合物中，R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中，在式(I-1d)的化合物中，R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-1d)的化合物中，R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中，在式(I-1d)的化合物中，R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中，在式(I-1d)的化合物中，R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-1d)的化合物中，R¹为OH且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-1d)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-1d)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中，在式(I-1d)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-1d)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中，在式(I-1d)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中，在式(I-1d)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-1d)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-1d)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为卤素。

中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 C_2-C_4 烯基。在一个实施方案中, 在式 (I-1d) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 C_1-C_4 烷氧基。在一个实施方案中, 在式 (I-1d) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 Cl。在一个实施方案中, 在式 (I-1d) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中, 在式 (I-1d) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中, 在式 (I-1d) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 1-丙烯基。

[0231] 在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 OH 且 R^2 为 卤素。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 OH 且 R^2 为 C_2-C_4 烯基。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 OH 且 R^2 为 C_1-C_4 烷氧基。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 OH 且 R^2 为 Cl。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 OH 且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 OH 且 R^2 为 乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 OH 且 R^2 为 1-丙烯基。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 -O- (C_1-C_4 烷基) 且 R^2 为 卤素。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 -O- (C_1-C_4 烷基) 且 R^2 为 C_2-C_4 烯基。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 -O- (C_1-C_4 烷基) 且 R^2 为 C_1-C_4 烷氧基。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 -O- (C_1-C_4 烷基) 且 R^2 为 Cl。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 -O- (C_1-C_4 烷基) 且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 -O- (C_1-C_4 烷基) 且 R^2 为 乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 -O- (C_1-C_4 烷基) 且 R^2 为 1-丙烯基。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 卤素。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 C_2-C_4 烯基。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 C_1-C_4 烷氧基。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 Cl。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中, 在式 (I-1e) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 1-丙烯基。

[0232] 在一个实施方案中, Ar 为 Ar2。

[0233] 在一个实施方案中, 本文提供了式 (I-2) 的化合物或其 N-氧化物或农用盐:



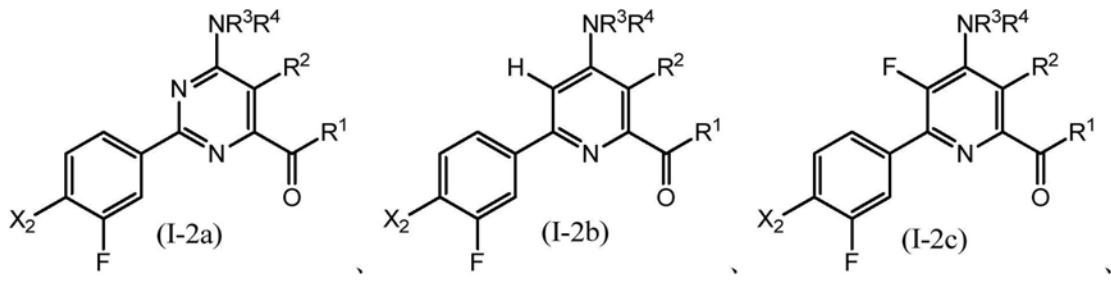
(I-2)

[0235] 其中 X、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 X_2 如在本文的别处所定义的。

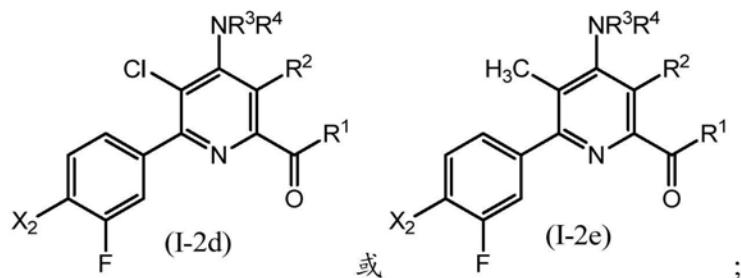
[0236] 在一个实施方案中, 在式 (I-2) 的化合物中, R^1 为 OH 且 R^2 为 卤素。在一个实施方案中, 在式 (I-2) 的化合物中, R^1 为 OH 且 R^2 为 C_2-C_4 烯基。在一个实施方案中, 在式 (I-2) 的化合物中, R^1 为 OH 且 R^2 为 C_1-C_4 烷氧基。在一个实施方案中, 在式 (I-2) 的化合物中, R^1 为 OH 且 R^2 为 Cl。在一个实施方案中, 在式 (I-2) 的化合物中, R^1 为 OH 且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中, 在式 (I-2) 的化合物中, R^1 为 OH 且 R^2 为 乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中, 在式 (I-2) 的化合

物中, R¹为OH且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中, 在式(I-2)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中, 在式(I-2)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中, 在式(I-2)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中, 在式(I-2)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中, 在式(I-2)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中, 在式(I-2)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中, 在式(I-2)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中, 在式(I-2)的化合物中, R¹为OCH₃且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中, 在式(I-2)的化合物中, R¹为OCH₃且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中, 在式(I-2)的化合物中, R¹为OCH₃且R²为Cl。在一个实施方案中, 在式(I-2)的化合物中, R¹为OCH₃且R²为OCH₃。在一个实施方案中, 在式(I-2)的化合物中, R¹为OCH₃且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中, 在式(I-2)的化合物中, R¹为OCH₃且R²为1-丙烯基。

[0237] 在一个实施方案中, 本文提供了式(I-2a)、(I-2b)、(I-2c)、(I-2d)或(I-2e)的化合物或其N-氧化物或农用盐:



[0238]



[0239] 其中R¹、R²、R³、R⁴和X₂如在本文的别处所定义的。

[0240] 在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R¹为OH且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。

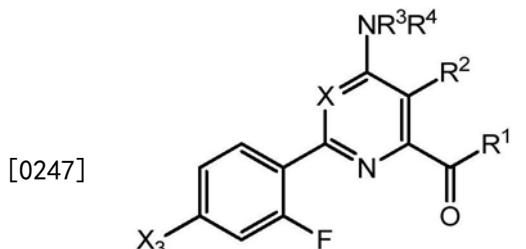
在式(I-2a)的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为卤素。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 C_2-C_4 烯基。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 C_1-C_4 烷氧基。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为C1。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中, 在式(I-2a)的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为1-丙烯基。

[0241] 在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为OH且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-2b)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为1-丙烯基。

[0242] 在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为OH且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-2c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为Cl。

[0245] 在一个实施方案中,Ar为Ar3。

[0246] 在一个实施方案中,本文提供了式(I-3)的化合物或其N-氧化物或农用盐:

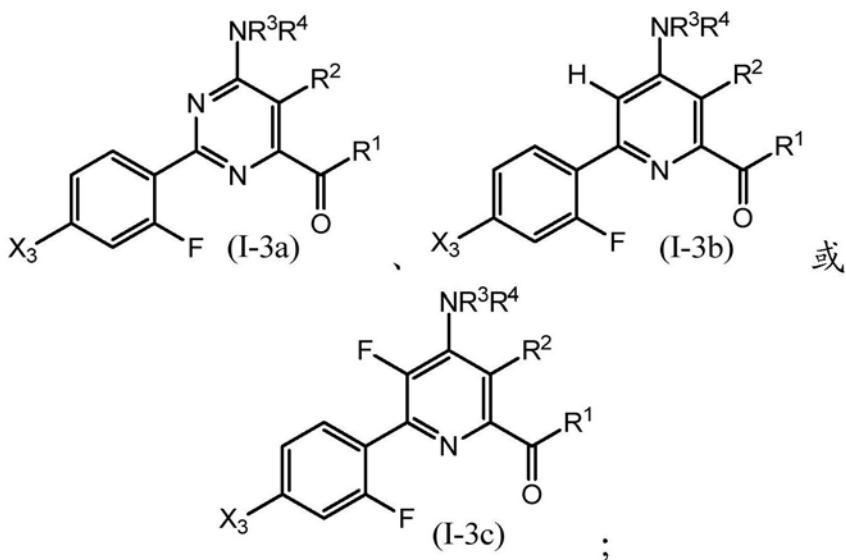


(I-3)

[0248] 其中X、R¹、R²、R³、R⁴和X₃如在本文的别处所定义的。

[0249] 在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为OH且R²为C1。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为-0-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为-0-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为-0-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为-0-(C₁-C₄烷基)且R²为C1。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为-0-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为-0-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为-0-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为0CH₃且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为0CH₃且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为0CH₃且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为0CH₃且R²为C1。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为0CH₃且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为0CH₃且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-3)的化合物中,R¹为0CH₃且R²为1-丙烯基。

[0250] 在一个实施方案中,本文提供了式(I-3a)、(I-3b)或(I-3c)的化合物或其N-氧化物或农用盐:



[0251] [0252] 其中R¹、R²、R³、R⁴和X₃如在本文的别处所定义的。

[0253] 在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-3a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为1-丙烯基。

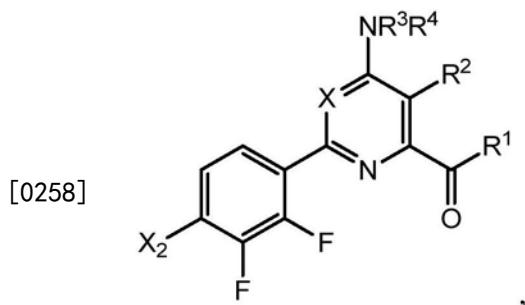
[0254] 在一个实施方案中,在式(I-3b)的化合物中,R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-3b)的化合物中,R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-3b)的化合物中,R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-3b)的化合物中,R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-3b)的化合物中,R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-3b)的化合物中,R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-3b)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-3b)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-3b)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。

C_1-C_4 烷氧基。在一个实施方案中，在式 (I-3b) 的化合物中， R^1 为 $-O-(C_1-C_4\text{ 烷基})$ 且 R^2 为 $C1$ 。在一个实施方案中，在式 (I-3b) 的化合物中， R^1 为 $-O-(C_1-C_4\text{ 烷基})$ 且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中，在式 (I-3b) 的化合物中， R^1 为 $-O-(C_1-C_4\text{ 烷基})$ 且 R^2 为 乙烯基 (或次乙基)。在一个实施方案中，在式 (I-3b) 的化合物中， R^1 为 $-O-(C_1-C_4\text{ 烷基})$ 且 R^2 为 1-丙烯基。在一个实施方案中，在式 (I-3b) 的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 卤素。在一个实施方案中，在式 (I-3b) 的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 C_2-C_4 烯基。在一个实施方案中，在式 (I-3b) 的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 C_1-C_4 烷氧基。在一个实施方案中，在式 (I-3b) 的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 $C1$ 。在一个实施方案中，在式 (I-3b) 的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中，在式 (I-3b) 的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 乙烯基 (或次乙基)。在一个实施方案中，在式 (I-3b) 的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 1-丙烯基。

[0255] 在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为OH且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为Cl。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为OCH₃。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-3c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为1-丙烯基。

[0256] 在一个实施方案中,Ar为Ar4。

[0257] 在一个实施方案中，本文提供了式(I-4)的化合物或其N-氧化物或农用盐：

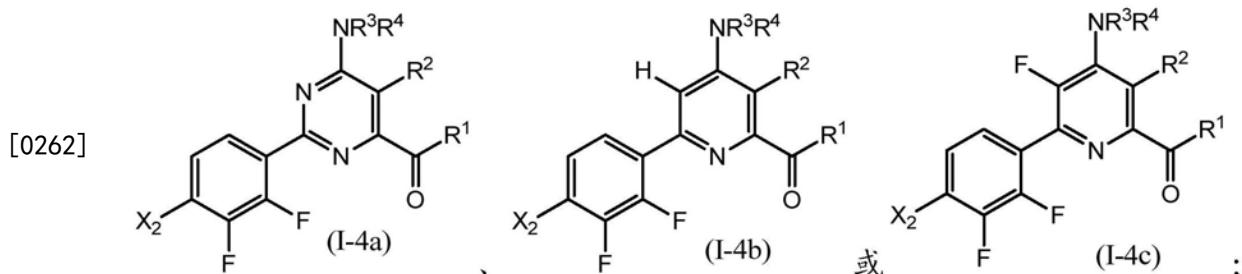


(I-4)

[0259] 其中 X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 X_2 如在本文的别处所定义的。

[0260] 在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-4)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为1-丙烯基。

[0261] 在一个实施方案中,本文提供了式(I-4a)、(I-4b)、或(I-4c)的化合物或其N-氧化物或农用盐:



[0263] 其中R¹、R²、R³、R⁴和X₂如在本文的别处所定义的。

[0264] 在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为OH且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-4a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为1-丙烯基。

中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 C_2-C_4 烯基。在一个实施方案中, 在式 (I-4a) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 C_1-C_4 烷氧基。在一个实施方案中, 在式 (I-4a) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 Cl。在一个实施方案中, 在式 (I-4a) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中, 在式 (I-4a) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中, 在式 (I-4a) 的化合物中, R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 1-丙烯基。

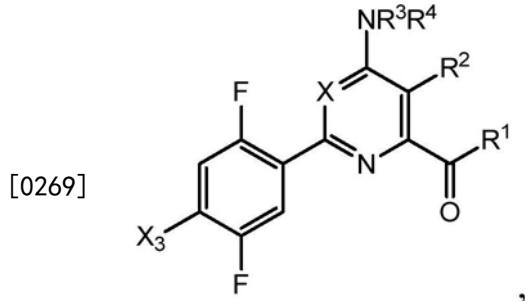
[0265] 在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为OH且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为Cl。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为OCH₃。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-4b)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为1-丙烯基。

[0266] 在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为OH且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为OCH₃。

合物中, R¹为OCH₃且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-4c)的化合物中, R¹为OCH₃且R²为1-丙烯基。

[0267] 在一个实施方案中,Ar为Ar5。

[0268] 在一个实施方案中,本文提供了式(I-5)的化合物或其N-氧化物或农用盐:

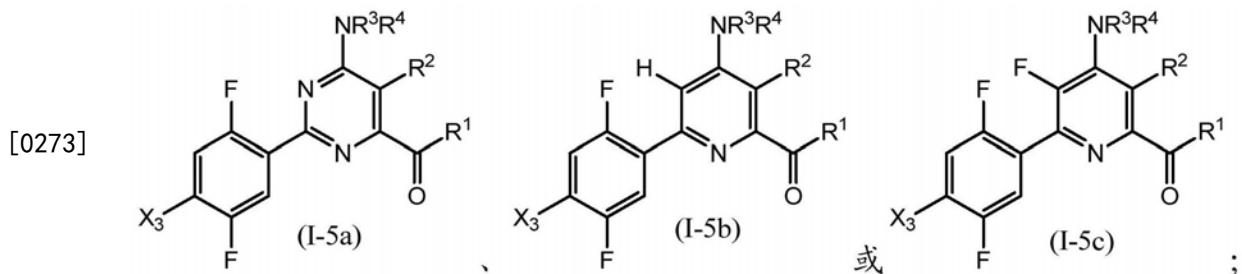


(I-5)

[0270] 其中X,R¹、R²、R³、R⁴和X₃如在本文的别处所定义的。

[0271] 在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为-0-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为-0-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为-0-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为-0-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为-0-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为-0-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为-0-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-5)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为1-丙烯基。

[0272] 在一个实施方案中,本文提供了式(I-5a)、(I-5b)或(I-5c)的化合物或其N-氧化物或农用盐:

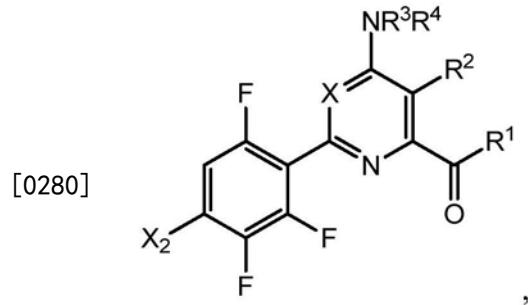


[0274] 其中R¹、R²、R³、R⁴和X₃如在本文的别处所定义的。

为C1。在一个实施方案中，在式(I-5c)的化合物中，R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中，在式(I-5c)的化合物中，R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-5c)的化合物中，R¹为OH且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-5c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-5c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中，在式(I-5c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-5c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中，在式(I-5c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中，在式(I-5c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-5c)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-5c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-5c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-5c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为Cl。在一个实施方案中，在式(I-5c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为OCH₃。在一个实施方案中，在式(I-5c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-5c)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为1-丙烯基。

[0278] 在一个实施方案中，Ar为Ar6。

[0279] 在一个实施方案中，本文提供了式(I-6)的化合物或其N-氧化物或农用盐：



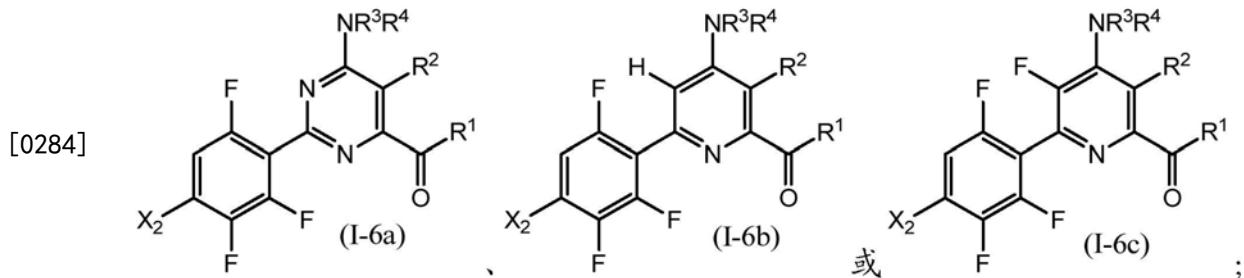
(I-6)

[0281] 其中X、R¹、R²、R³、R⁴和X₂如在本文的别处所定义的。

[0282] 在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中，R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中，R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中，R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中，R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中，R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中，R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中，R¹为OCH₃且R²为Cl。

C_2-C_4 烯基。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 C_1-C_4 烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为Cl。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-6)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为1-丙烯基。

[0283] 在一个实施方案中,本文提供了式(I-6a)、(I-6b)或(I-6c)的化合物或其N-氧化物或农用盐:



[0285] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 X_2 如在本文的别处所定义的。

[0286] 在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为OH且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为卤素。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为Cl。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为OCH₃。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中,在式(I-6a)的化合物中,R¹为OCH₃且R²为1-丙烯基。

[0287] 在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中，R¹为OH且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中，R¹为OH且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中，R¹为OH且R²为C₁-C₄烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中，R¹为OH且R²为Cl。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中，R¹为OH且R²为OCH₃。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中，R¹为OH且R²为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中，R¹为OH且R²为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为卤素。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为C₂-C₄烯基。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中，R¹为-O-(C₁-C₄烷基)且R²为

C_1-C_4 烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中， R^1 为-0-(C_1-C_4 烷基)且 R^2 为Cl。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中， R^1 为-0-(C_1-C_4 烷基)且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中， R^1 为-0-(C_1-C_4 烷基)且 R^2 为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中， R^1 为-0-(C_1-C_4 烷基)且 R^2 为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为卤素。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 C_1-C_4 烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-6b)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为1-丙烯基。

[0288] 在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为OH且 R^2 为卤素。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为OH且 R^2 为 C_2-C_4 烯基。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为OH且 R^2 为 C_1-C_4 烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为OH且 R^2 为Cl。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为OH且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为OH且 R^2 为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为OH且 R^2 为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为-0-(C_1-C_4 烷基)且 R^2 为卤素。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为-0-(C_1-C_4 烷基)且 R^2 为 C_2-C_4 烯基。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为-0-(C_1-C_4 烷基)且 R^2 为 C_1-C_4 烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为-0-(C_1-C_4 烷基)且 R^2 为Cl。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为-0-(C_1-C_4 烷基)且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为-0-(C_1-C_4 烷基)且 R^2 为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为-0-(C_1-C_4 烷基)且 R^2 为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为-0-(C_1-C_4 烷基)且 R^2 为卤素。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 C_2-C_4 烯基。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 C_1-C_4 烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为Cl。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为1-丙烯基。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为卤素。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 C_2-C_4 烯基。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 C_1-C_4 烷氧基。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为Cl。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为 OCH_3 。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为乙烯基(或次乙基)。在一个实施方案中，在式(I-6c)的化合物中， R^1 为 OCH_3 且 R^2 为1-丙烯基。

[0289] 在一个实施方案中， X_1 为H。在一个实施方案中， X_1 为F。在一个实施方案中， X_1 为Br。在一个实施方案中， X_1 为I。在一个实施方案中， X_1 为乙炔基。在一个实施方案中， X_1 为 CF_2H 。在一个实施方案中， X_1 为 OCF_2H 。在一个实施方案中， X_1 为 OCF_3 。在一个实施方案中， X_1 为CN。在一个实施方案中， X_1 为CONH₂。在一个实施方案中， X_1 为CO₂H。在一个实施方案中， X_1 为CO₂CH₃。在一个实施方案中， X_1 为NO₂。

[0290] 在一些实施方案中， X_1 为H、F、Br、I、乙炔基、 CF_2H 、 OCF_2H 、 OCF_3 、CN、CONH₂、CO₂CH₃或NO₂。

[0291] 在一些实施方案中， X_1 为F。在一些实施方案中， X_1 为Br或I。

[0292] 在一个实施方案中， X_2 为H。在一个实施方案中， X_2 为F。在一个实施方案中， X_2 为Cl。在一个实施方案中， X_2 为Br。在一个实施方案中， X_2 为I。在一个实施方案中， X_2 为乙炔基。在一个实施方案中， X_2 为CH₃。在一个实施方案中， X_2 为CFH₂。在一个实施方案中， X_2 为CF₂H。在一

个实施方案中, X_2 为 CF_3 。在一个实施方案中, X_2 为 OCF_2H 。在一个实施方案中, X_2 为 OCF_3 。在一个实施方案中, X_2 为 CN 。在一个实施方案中, X_2 为 $CONH_2$ 。在一个实施方案中, X_2 为 CO_2H 。在一个实施方案中, X_2 为 NO_2 。

[0293] 在一些实施方案中, X_2 为 H 、 Cl 、 Br 、 I 、乙炔基、 CH_3 、 CF_2H 、 CF_3 、 OCF_2H 或 CN 。

[0294] 在一些实施方案中, X_2 为 H 、 F 、 Br 、 I 、乙炔基、 CH_3 、 CF_3 、 OCF_2H 或 CN 。

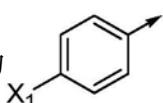
[0295] 在一些实施方案中, X_2 为 F 或 Cl 。在一些实施方案中, X_2 为 Br 或 I 。

[0296] 在一个实施方案中, X_3 为 H 。在一个实施方案中, X_3 为 F 。在一个实施方案中, X_3 为 Br 。在一个实施方案中, X_3 为 I 。在一个实施方案中, X_3 为乙炔基。在一个实施方案中, X_3 为 CH_3 。在一个实施方案中, X_3 为 CFH_2 。在一个实施方案中, X_3 为 CF_2H 。在一个实施方案中, X_3 为 CF_3 。在一个实施方案中, X_3 为 OCF_2H 。在一个实施方案中, X_3 为 OCF_3 。在一个实施方案中, X_3 为 CN 。在一个实施方案中, X_3 为 $CONH_2$ 。在一个实施方案中, X_3 为 CO_2H 。在一个实施方案中, X_3 为 NO_2 。

[0297] 在一些实施方案中, X_3 为 H 、 Br 、 I 、乙炔基、 OCF_2H 、 CN 或 NO_2 。

[0298] 在一些实施方案中, X_3 为 H 、 F 、 Br 、 I 、 CH_3 、 CF_2H 、 CF_3 、 OCF_2H 或 CN 。

[0299] 在一些实施方案中, X_3 为 F 或 Cl 。在一些实施方案中, X_3 为 Br 或 I 。

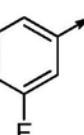
[0300] 在一个实施方案中, 当 Ar 为  时, 则 X 为 N 、 CH 、 CF 、 CCl 或 CCH_3 , 条件是:

[0301] i) 当 X 为 N 时, R^2 不为 Cl 和 乙烯基;

[0302] ii) 当 R^2 为 Cl 且 X 为 CH 时, X_1 不为 H 、 F 、 OCF_3 和 CN ;

[0303] iii) 当 R^2 为 OCH_3 且 X 为 CF 时, X_1 不为 F 、 I 、 CN 和 乙炔基; 和

[0304] iv) 当 X 为 CCl 时, X_1 不为 H 。

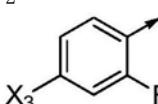
[0305] 在一个实施方案中, 当 Ar 为  时, 则 X 为 N 、 CH 、 CF 、 CCl 或 CCH_3 , 条件是:

[0306] i) 当 X 为 N 时, R^2 不为 Cl ;

[0307] ii) 当 R^2 为 OCH_3 或 乙烯基且 X 为 N 时, X_2 不为 Cl ;

[0308] iii) 当 R^2 为 Cl 且 X 为 CH 时, X_2 不为 Cl ; 和

[0309] iv) 当 R^2 为 OCH_3 且 X 为 CF 时, X_2 不为 Cl 、 Br 、 I 和 CF_3 。

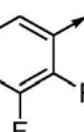
[0310] 在一个实施方案中, 当 Ar 为  时, 则 X 为 N 、 CH 或 CF , 条件是:

[0311] i) 当 X 为 N 时, R^2 不为 Cl ;

[0312] ii) 当 R^2 为 OCH_3 且 X 为 N 时, X_3 不为 CH_3 ;

[0313] iii) 当 R^2 为 Cl 且 X 为 CH 时, X_3 不为 H 、 F 和 CH_3 ; 和

[0314] iv) 当 R^2 为 OCH_3 且 X 为 CF 时, X_3 不为 Br 和 I 。

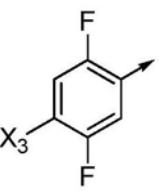
[0315] 在一个实施方案中, 当 Ar 为  时, 则 X 为 N 、 CH 或 CF , 条件是:

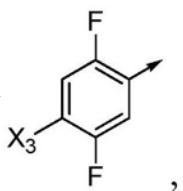
[0316] i) 当 X 为 N 时, R^2 不为 Cl ;

[0317] ii) 当 R^2 为 OCH_3 或 乙烯基且 X 为 N 时, X_2 不为 Cl ;

[0318] iii) 当R²为C1且X为CH时,X₂不为F;且

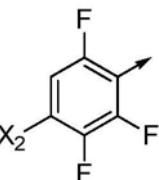
[0319] iv) 当R²为OCH₃且X为CF时,X₂不为Cl、Br、I和CF₃。

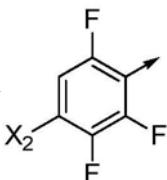
[0320] 在一个实施方案中,当Ar为,则X为N、CH或CF,条件是:



[0321] i) 当R²为C1且X为N时,X₃不为CH₃;且

[0322] ii) 当X为CF且R²为OCH₃时,X₃不为Br和I。

[0323] 在一个实施方案中,当Ar为时,则X为N、CH或CF。



[0324] Ar、X、Y、R¹、R²、R³、R⁴、R^{1'}、R^{1''}、R^{2''}、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R^{3'}、R^{4'}、Ar1、Ar2、Ar3、Ar4、Ar5、Ar6、X₁、X₂和/或X₃,和/或本文描述的其他取代基的任何组合都包括在本公开范围内,并且特别在本文中提供。

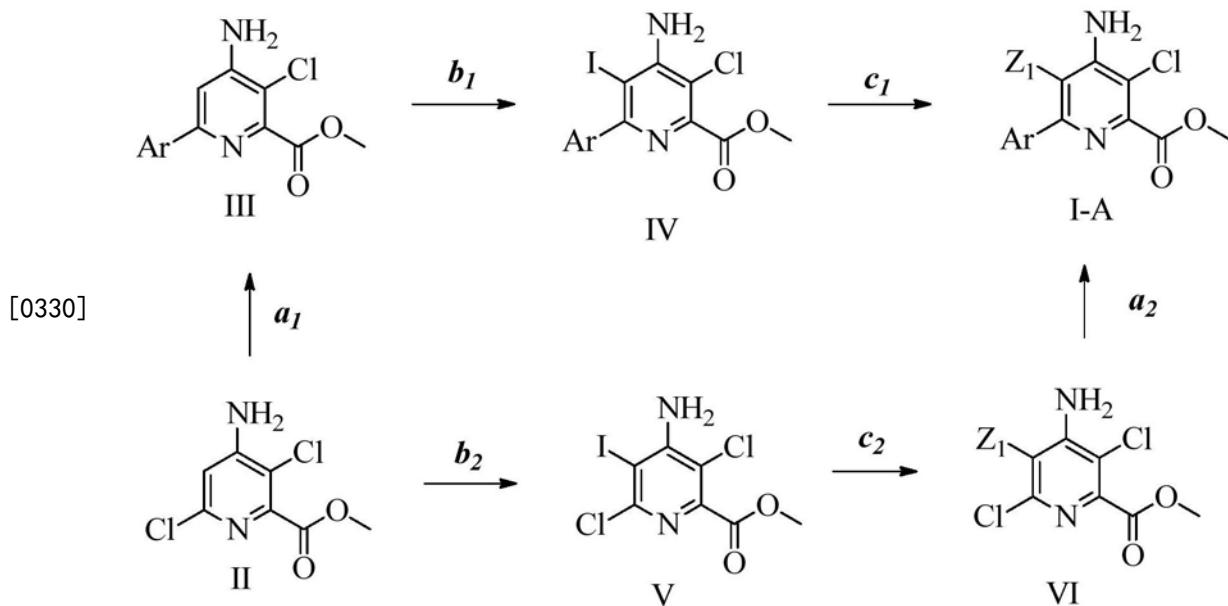
[0325] 化合物的制备方法

[0326] 合成式(I)化合物的示例性方法在下文中提供。

[0327] 式(I)的3,5-二取代的-4-氨基-6-(任选取代的苯基)吡啶-2-甲酸可以多种方式制备。如方案I中所示的,式(II)的4-氨基-6-氯-吡啶-2-甲酸酯可以经由与硼酸或酯的Suzuki偶联在碱如氟化钾和催化剂如双(三苯基膦)-二氯化钯(II)的存在下在极性质子溶剂混合物如乙腈-水中于例如110℃的温度,例如,在微波反应器中转化成式(III)的4-氨基-6-取代的-吡啶-2-甲酸酯,其中Ar如本文所定义(反应a₁)。式(III)的4-氨基-6-取代的-吡啶-2-甲酸酯可以经由在极性质子溶剂如甲醇中与碘化试剂如高碘酸和碘的反应转化成式(IV)的5-碘-4-氨基-6-取代的-吡啶-2-甲酸酯(反应b₁)。式(IV)的5-碘-4-氨基-6-取代的-吡啶-2-甲酸酯与锡烷如四甲基锡在催化剂如双(三苯基膦)-二氯化钯(II)的存在下在非反应性溶剂如1,2-二氯乙烷中于如120-130℃的温度,例如,在微波反应器中的Stille偶联得到式(I-A)的5-(取代的)-4-氨基-6-取代的-吡啶-2-甲酸酯,其中Z₁为烷基、烯基、炔基、卤代烯基和烷基硫基(反应c₁)。

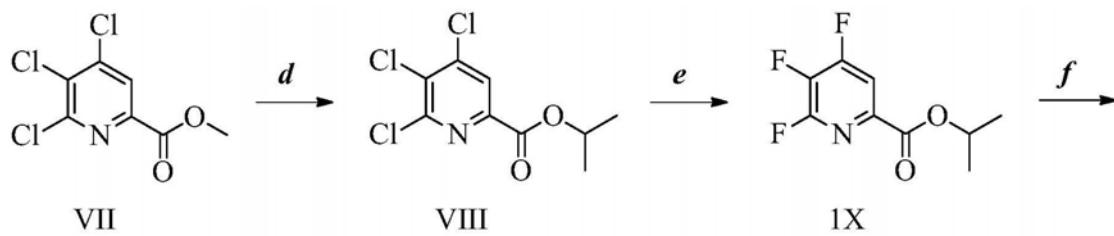
[0328] 备选地,式(II)的4-氨基-6-氯-吡啶-2-甲酸酯可以经由与碘化试剂如高碘酸或碘在极性质子溶剂如甲醇中反应转化成式(V)的5-碘-4-氨基-6-氯-吡啶-2-甲酸酯(反应b₂)。式(V)的5-碘-4-氨基-6-氯-吡啶-2-甲酸酯与锡烷如四甲基锡在催化剂如双(三苯基膦)-二氯化钯(II)的存在下在非反应性溶剂如1,2-二氯乙烷中于如120-130℃的温度,例如,在微波反应器中的Stille偶联得到式(VI)的5-(取代的)-4-氨基-6-氯-吡啶-2-甲酸酯,其中Z₁为烷基、烯基、炔基、卤代烯基和烷基硫基(反应c₂)。式(VI)的5-取代的-4-氨基-6-氯-吡啶-2-甲酸酯在碱如氟化钾和催化剂如双(三苯基膦)-二氯化钯(II)的存在下在极性质子溶剂混合物如乙腈-水中于如110℃的温度,例如,在微波反应器中经由与硼酸或酯的Suzuki偶联可以转化为式(I-A)的5-取代的-4-氨基-6-取代的-吡啶-2-甲酸酯,其中Ar如本文所定义(反应a₂)。

[0329] 方案I

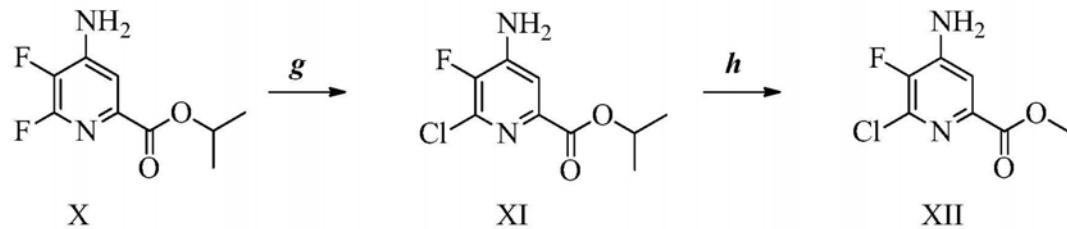


[0331] 如方案II中所描绘的,式(VII)的4,5,6-三氯-吡啶-2-甲酸酯可以,例如,于回流温度在Dean-Stark条件经由与异丙基醇和浓硫酸的反应转化为相应的式(VIII)的异丙基酯(反应d)。式(VIII)的异丙基酯可以与氟离子源例如氟化铯在极性非质子溶剂如二甲基亚砜(DMSO)于如80°C的温度在Dean-Stark条件下反应,得到式(IX)的4,5,6-三氟-吡啶-2-甲酸异丙基酯(反应e)。式(IX)的4,5,6-三氟-吡啶-2-甲酸异丙基酯可以在极性非质子溶剂如DMSO中以氮源如氨气化来制备式(X)的4-氨基-5,6-二氟-吡啶-2-甲酸酯(反应f)。式(X)的4-氨基-5,6-二氟-吡啶-2-甲酸酯的6-位的氟取代基可以通过,例如,在二噁烷中在Parr反应器中于如100°C的温度以氯源如氯化氢处理与氯取代基进行交换制备式(XI)的4-氨基-5-氟-6-氯-吡啶-2-甲酸酯(反应g)。式(XI)的4-氨基-5-氟-6-氯-吡啶-2-甲酸酯可以通过在甲醇中于回流温度与异丙醇钛(IV)反应酯交换成相应的式(XII)的甲基酯(反应h)。

[0332] 方案II



[0333]

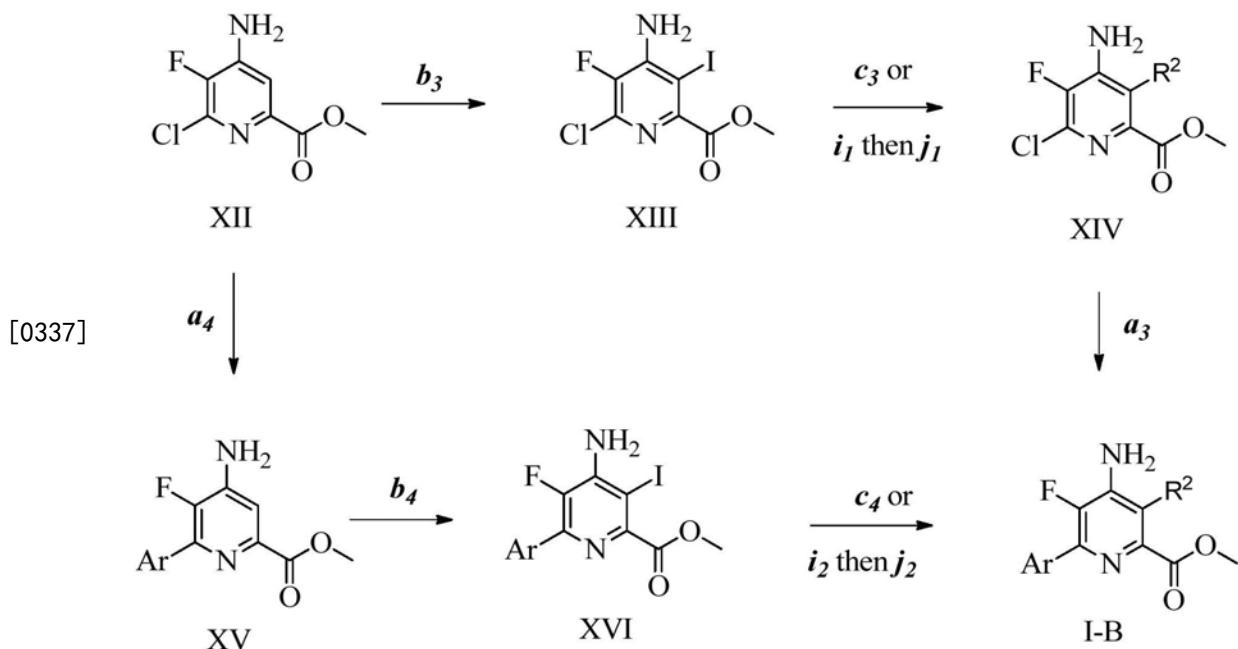


[0334] 如方案III中所描绘的,式(XII)的4-氨基-5-氟-6-氯-吡啶-2-甲酸酯可以在极性

质子溶剂如甲醇中经由与碘化试剂如高碘酸和碘的反应转化成式(XIII)的3-碘-4-氨基-5-氟-6-氯-吡啶-2-甲酸酯(反应b₃)。式(XIII)的3-碘-4-氨基-5-氟-6-氯-吡啶-2-甲酸酯与锡烷如三丁基(乙烯基)锡烷在催化剂如双(三苯基膦)-二氯化钯(II)的存在下在非反应性溶剂如1,2-二氯乙烷中于如120-130℃的温度,例如,在微波反应器中的Stille偶联得到式(XIV)的3-(取代的)-4-氨基-5-氟-6-氯-吡啶-2-甲酸酯,其中R²为烷基、烯基、炔基、卤代烯基和烷基硫基(反应c₃)。备选地,式(XIII)的3-碘-4-氨基-5-氟-6-氯-吡啶-2-甲酸酯可以碳酸铯和催化量的碘化铜(I)和1,10-菲咯啉两者在极性质子溶剂如甲醇中于如65℃的温度进行处理得到式(XIV)的3-(取代的)-4-氨基-5-氟-6-氯-吡啶-2-甲酸,其中R²为烷氧基或卤代烷氧基(反应i₁),其可以酯化成甲基酯,例如,通过以氯化氢(气体)和甲醇于50℃处理(反应j₁)。式(XIV)的3-(取代的)-4-氨基-5-氟-6-氯-吡啶-2-甲酸酯可以经由在碱如氟化钾和催化剂如双(三苯基膦)-二氯化钯(II)的存在下在极性质子溶剂混合物如乙腈-水中于如110℃的温度,例如,在微波反应器中,与硼酸或酯的Suzuki偶联而转化成式(I-B)的4-氨基-6-取代的-吡啶-2-甲酸酯,其中Ar如本文所定义(反应a₃)。

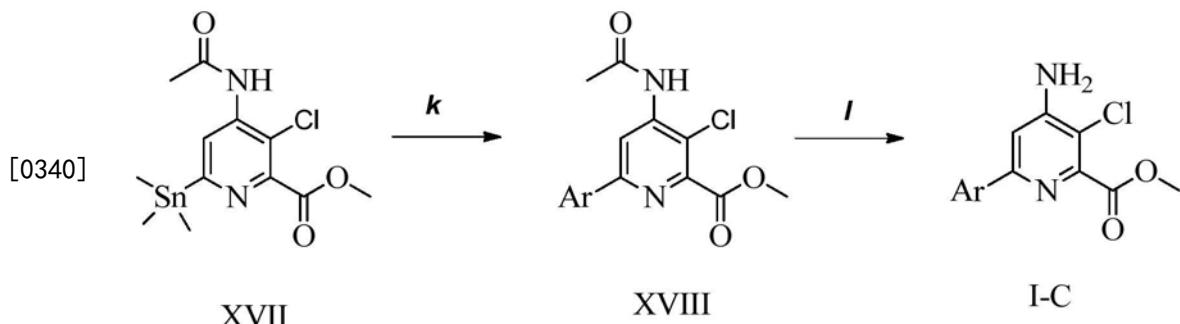
[0335] 备选地,式(XII)的4-氨基-5-氟-6-氯-吡啶-2-甲酸酯可以经由在碱如氟化钾和催化剂如双(三苯基膦)-二氯化钯(II)的存在下在极性质子溶剂混合物如乙腈-水中于如110℃的温度,例如,在微波反应器中与硼酸或酯的Suzuki偶联转化成式(XV)的4-氨基-5-氟-6-取代的-吡啶-2-甲酸酯,其中Ar如本文所定义(反应a₄)。式(XV)的4-氨基-5-氟-6-取代的-吡啶-2-甲酸酯可以经由在极性质子溶剂如甲醇中与碘化试剂如高碘酸和碘的反应转化成式(XVI)的3-碘-4-氨基-5-氟-6-取代的-吡啶-2-甲酸酯(反应b₄)。式(XVI)的3-碘-4-氨基-5-氟-6-取代的-吡啶-2-甲酸酯与锡烷如三丁基(乙烯基)锡烷在催化剂如双(三苯基膦)-二氯化钯(II)的存在下在非反应性溶剂如1,2-二氯乙烷中于如120-130℃的温度,例如,在微波反应器中的Stille偶联得到式(I-B)的3-(取代的)-4-氨基-5-氟-6-取代的-吡啶-2-甲酸酯,其中R²为烷基、烯基、炔基、卤代烯基和烷基硫基(反应c₄)。备选地,式(XVI)的3-碘-4-氨基-5-氟-6-取代的-吡啶-2-甲酸酯可以碳酸铯和催化量的碘化铜(I)和1,10-菲咯啉两者在极性质子溶剂如甲醇的存在下于例如65℃的温度处理得到式(I-B)的3-(取代的)-4-氨基-5-氟-6-取代的-吡啶-2-甲酸,其中R²为烷氧基或卤代烷氧基(反应i₂),其可以酯化成甲基酯,例如,通过以氯化氢(气体)和甲醇在如50℃的温度进行处理(反应j₂)。

[0336] 方案III



[0338] 如方案IV所描绘的，式(XVII)的4-乙酰氨基-6-(三甲基甲锡烷基)-吡啶-2-甲酸酯可以经由与芳基溴或芳基碘在催化剂如双(三苯基膦)-二氯化钯(II)的存在下在溶剂如1,2-二氯乙烷中，例如，于回流温度(反应k)的Stille偶联转化成式(XVIII)的4-乙酰氨基-6-取代的-吡啶-2-甲酸酯，其中Ar如本文所定义。式(I-C)的4-氨基-6-取代的-吡啶-2-甲酸酯，其中Ar如本文所定义，可以经由标准脱保护方法例如氢氯酸气体/甲醇由式(XVIII)的4-乙酰氨基-6-取代的-吡啶-2-甲酸酯合成(反应l)。

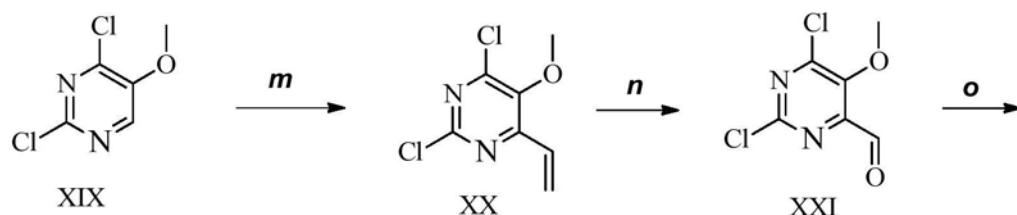
[0339] 方案IV



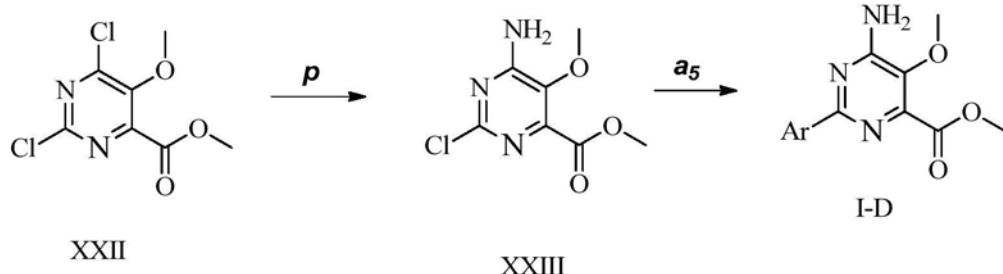
[0341] 如方案V所描绘的，2,4-二氯-5-甲氧基嘧啶(XIX)可以经由在极性非质子溶剂如四氢呋喃中与乙烯基溴化镁的反应转化成2,4-二氯-5-甲氧基-6-乙烯基嘧啶(XX)(反应m)。2,4-二氯-5-甲氧基-6-乙烯基嘧啶(XX)可以经由以臭氧，例如，在二氯甲烷:甲醇溶剂混合物中进行处理转化成2,6-二氯-5-甲氧基嘧啶-4-甲醛(XXI)(反应n)。2,6-二氯-5-甲氧基嘧啶-4-甲醛(XXI)可以经由，例如，在甲醇:水溶剂混合物中以溴处理转化成2,6-二氯-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(XXII)(反应o)。2,6-二氯-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(XXII)可以经由在溶剂如DMSO中以氨(例如，2当量)处理转化成6-氨基-2-氯-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(XXIII)(反应p)。最终，式(I-D)的6-氨基-2-取代的5-甲氧基嘧啶-4-甲酸酯，其中Ar如本文所定义，可以经由硼酸或酯与6-氨基-2-氯-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸酯(XXIII)在碱如氟化钾和催化剂如双(三苯基膦)-二氯化钯(II)的存在下在极性质子溶剂混合物如乙腈-水中于如110℃的温度，例如，在微波反应器中的Suzuki偶联来制备(反应

a₅)。

[0342] 方案V



[0343]



[0344] 通过任何这些方法得到的式I-A、I-B、I-C和I-D的化合物可以通过常规方式回收并通过标准方法如重结晶或色谱纯化。式(I)化合物可以从式I-A、I-B、I-C和I-D的化合物使用本领域公知的标准方法制备。

[0345] 组合物和方法

[0346] 在一些实施方案中,本申请提供的化合物应用于含有除草有效量的化合物以及至少一种农用辅料或载体的混合物中。示例性的辅料或载体包括对有价值的作物不产生植物性毒素或显著性毒性的那些,例如,在作物存在时施用杂草控制选择性组合物所使用的浓度下,和/或不与本文提供的化合物或其它组合物成分发生化学反应或发生显著的化学反应。可以设计这样的混合物以便于直接施用于杂草或它们的所在地,或者可以是在施用前用另外的载体和辅料稀释的浓缩物或制剂。它们可以是固体,例如,粉剂、颗粒、可水分散的细粒、或可润湿的粉末、或液体,例如,可乳化的浓缩物、溶液、乳液或悬浮液。也可以将它们作为预混物提供或将它们罐混合。

[0347] 本领域技术人员公知用于制备本公开的除草混合物的适宜农用辅料和载体。这些辅料包括但不限于,作物油浓缩物(矿物油(85%)+乳化剂(15%));壬基酚乙氧基化物;苯基椰油烷基二甲基季铵盐;石油烃、烷基酯、有机酸、和阴离子表面活性剂的共混物;C₉-C₁₁烷基聚糖苷;磷酸化的醇乙氧基化物;天然伯醇(C₁₂-C₁₆)乙氧基化物;二-仲-丁基苯酚EO-PO嵌段共聚物;聚硅氧烷-甲基封端物;壬基酚乙氧基化物+脲硝酸铵;乳化的甲基化的种子油;十三烷基醇(合成)乙氧基化物(8EO);牛油胺乙氧基化物(15EO);PEG(400)二油酸酯-99。

[0348] 可采用的液体载体包括水和有机溶剂。通常使用的有机溶剂包括但不限于石油级分或者烃例如矿物油,芳族溶剂,石蜡油,等;植物油例如大豆油,葡萄籽油,橄榄油,蓖麻油,葵花籽油,椰子油,玉米油,棉花子油,亚麻子油,棕榈油,花生油,红花油,芝麻油,桐油等;以及以上植物油的酯;一元醇或者二元醇、三元醇或者其它较低级的多元醇(含有4-6个羟基)的酯,例如硬脂酸2-乙基己基酯,油酸正丁酯,豆蔻酸异丙基酯,丙二醇二油酸酯,丁二酸二辛基酯,己二酸二丁酯,邻苯二甲酸二辛酯等;单、二和多羧酸的酯等。具体的有机溶

剂包括甲苯,二甲苯,石脑油,作物油(crop oil),丙酮,甲基乙基酮,环己酮,三氯乙烯,全氯代乙烯,乙酸乙酯,乙酸戊基酯,乙酸丁基酯,丙二醇单甲基醚和乙二醇单甲基醚,甲醇,乙基醇,异丙基醇,戊基醇,乙二醇,丙二醇,甘油,N-甲基-2-吡咯烷酮,N,N-二甲基烷基酰胺,二甲亚砜,液体肥料等。在一些实施方案中,水是用于稀释浓缩物的载体。

[0349] 适宜的固体载体包括滑石、叶蜡石粘土、二氧化硅、凹凸棒石粘土(attapulgus clay)、高岭土、硅藻土、白垩、硅藻土、石灰、碳酸钙、膨润土、漂白土、棉籽壳、小麦粉、大豆粉、浮石、木粉、核桃壳粉、木质素等。

[0350] 在一些实施方案中,在本公开的组合物中使用一种或多种表面活性剂。在一些实施方案中,这类表面活性剂同时在固体和液体组合物中使用,例如,被设计成在施用之前用载体稀释。表面活性剂性质上可以是阴离子的、阳离子的或非离子的,并可用作乳化剂、润湿剂、悬浮剂、或针对其它目的的试剂。常规用于制剂领域且还可用于本申请制剂中的表面活性剂尤其描述在“McCutcheon’s Detergents and Emulsifiers Annual,”MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1998以及“Encyclopedia of Surfactants,” Vol.I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81中。典型的表面活性剂包括烷基硫酸酯的盐,例如月桂基硫酸二乙醇铵;烷基芳基磺酸盐,例如十二烷基苯磺酸钙;烷基酚-环氧烷烃加成产物,例如壬基酚-C18乙氧基化物;醇-环氧烷烃加成产物,例如十三烷基醇-C16乙氧基化物;皂,例如硬脂酸钠;烷基萘-磺酸盐,例如二丁基萘磺酸钠;磺基琥珀酸盐的二烷基酯,例如二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠;山梨糖醇酯,例如油酸山梨糖醇酯;季胺,例如月桂基三甲基氯化铵;脂肪酸的聚乙二醇酯,例如聚乙二醇硬脂酸酯;环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物;和磷酸一烷基酯和磷酸二烷基酯的盐;植物油或种子油,例如大豆油、油菜籽/菜籽油、橄榄油、蓖麻油、葵花籽油、椰油、玉米油、棉籽油、亚麻子油、棕榈油、花生油、红花油、芝麻油、桐油等;以及以上植物油的酯,例如甲酯。

[0351] 有时,这些物质中的一些,例如植物或种子油和它们的酯,可以互换地用作农用辅料,用作液体载体或用作表面活性剂。

[0352] 通常用于农用组合物中的其它辅料包括增容剂、消泡剂、螯合剂(sequestering agent)、中和剂和缓冲液、防腐蚀剂、染料、增香剂、铺展剂、渗透助剂、粘着剂、分散剂、增稠剂、防冻剂、抗菌剂等。组合物还可含有其它相容组分,例如,其它除草剂、植物生长调节剂(plant growth regulants)、杀真菌剂、杀昆虫剂等,并且可以与液体肥料或固体配制,特别是肥料载体例如硝酸铵、脲等。

[0353] 活性成分在本公开的除草组合物中的浓度一般为约0.001至约98重量%。通常使用约0.01至约90重量%的浓度。在设计用作浓缩物的组合物中,活性成分的存在浓度一般为约5至约98重量%,优选约10至约90重量%。这类组合物通常在施用前用惰性载体例如水稀释。通常施用于杂草或杂草所在地的经稀释组合物一般含有约0.0001至约1重量%的活性成分并优选含有约0.001至约0.05重量%。

[0354] 本申请组合物可以通过使用常规地面或高空喷粉机、喷雾器、和粒料施用器,通过添加到灌溉水或稻田水(flood water),和通过本领域技术人员已知的其它常规方法施用于杂草或它们的所在地。

[0355] 在一些实施方案中,本文描述的化合物和组合物以芽后施用、芽前施用、水中施用方式施用至淹没的稻田稻子或水体(例如,池塘、湖或溪流)中,或焚毁施用。

[0356] 在一些实施方案中,本文提供的化合物和组合物用来防治作物以及非作物场所中的杂草,所述作物包括但不限于柑橘属、苹果、橡胶、油类、棕榈、林业、直播稻、水播稻和移植稻、谷物、小麦、大麦、燕麦、黑麦、高粱、玉米/玉米、牧地、牧草地、牧场、休耕地、草皮、乔木和藤本果园、水生植物、或中耕作物(row-crops),以及所述非作物场所例如工业植被管理(IVM)或道路周围。在一些实施方案中,化合物和组合物用来防治木质植物、阔叶和禾本科杂草或莎草。

[0357] 在一些实施方案中,本申请提供的化合物和组合物用于控制稻子中的不期望的植被。在某些实施方案中,不期望的植被是臂形草(*Brachiaria platyphylla* (Groseb.) Nash (阔叶信号草(broadleaf signalgrass),BRAPP),马唐(*Digitaria sanguinalis* (L.) Scop.) (红色马唐(large crabgrass),DIGSA),稗(*Echinochloa crus-galli* (L.) P. Beauv.) (稗(barnyardgrass),ECHCG),光头稗(*Echinochloa colonum* (L.) LINK) (光头稗(junglerice),ECHCO),水田稗(*Echinochloa oryzoides* (Ard.) Fritsch) (early water grass,ECHOR),水稗(*Echinochloa oryzicola*) (Vasinger)Vasinger(晚水草(late water grass),ECHPH),田间鸭嘴草(*Ischaemum rugosum* Salisb.) (鸭嘴草(saramollagrass),ISCRU),千金子(*Leptochloa chinensis* (L.) Nees) (中国千金子(Chinese sprangletop),LEFCH),丛生千金子(*Leptochloa fascicularis* (Lam.) Gray) (有芒千金子(bearded sprangletop),LEFFA),类黍千金子(*Leptochloa panicoides* (Presl.) Hitchc.) (亚马逊千金子(Amazon sprangletop),LEFPA),洋野黍(*Panicum dichotomiflorum* (L.) Michx.) (秋黍(fall panicum),PANDI),毛花雀稗(*Paspalum dilatatum* Poir.) (雀稗草(dallisgrass),PASDI),异型莎草(*Cyperus difformis* L.) (小花莎草(smallflower flatsedge),CYPDI),油莎草(*Cyperus esculentus* L.) (黄莎草(yellow nutsedge),CYPES),碎米莎草(*Cyperus iria* L.) (米莎草(rice flatsedge),CYPIR),香附子(*Cyperus rotundus* L.) (紫莎草(purple nutsedge),CYPRO),荸荠属物种(*Eleocharis* species)(ELOSS),水虱草(*Fimbristylis miliacea* (L.) Vahl) (globe fringerush,FIMMI),萤蔺(*Schoenoplectus juncoides* Roxb.) (日本纸草(Japanese bulrush),SPCJU),*Schoenoplectus maritimus* L. (sea clubrush,SCPMA),水毛花(*Schoenoplectus mucronatus* L.) (稻田芦苇(ricefield bulrush),SCPMU),合萌属物种(*Aeschynomene* species) (合萌(jointvetch),AESSS),喜旱莲子草(*Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb.) (空心莲子草(alligatorweed),ALRPH),泽泻水生车前草属(*Alisma plantago-aquatica* L.) (普通水生车前草(common water plantain),ALSPA),苋属物种(*Amaranthus* species) (藜(pigweeds)和苋(amaranths),AMASS),红水苋(*Ammannia coccinea* Rottb.) (红茎(redstem),AMMCO),旱莲草(*Eclipta alba* (L.) Hassk.) (美国假菊(American false daisy),ECLAL),沼生异蕊花(*Heteranthera limosa* (SW.) Willd./Vahl) (鸭沙拉(ducksalad),HETLI),肾形异蕊花(*Heteranthera reniformis* R.&P.) (圆叶异蕊花属(roundleaf mudplantain),HETRE),碗仔花(*Ipomoea hederacea* (L.) Jacq.) (裂叶牵牛(ivyleaf morning glory),IPOHE),美洲母草(*Lindernia dubia* (L.) Pennell) (low false pimpernel,LIDDU),雨久花(*Monochoria korsakowii* Regel&Maack) (雨久花属(monochoria),MOOKA),鸭舌草(*Monochoria vaginalis* (Burm.F.) C.Presl ex Kuhth) (雨久花属(monochoria),MOOVA),裸花水竹叶(*Murdannia nudiflora* (L.) Brenan) (鸽草)

(doveweed), MUDNU), 宾夕法尼亚蓼属 (*Polygonum pensylvanicum* L.) (宾夕法尼亚蓼麻 (*Pennsylvania smartweed*), POLPY), 春蓼 (*Polygonum persicaria* L.) (ladysthumb, POLPE), 杠板归 (*Polygonum hydropiperoides* Michx.) (软蓼 (mild smartweed), POLHP), 节节菜 (*Rotala indica* (Willd.) Koehne) (印度紫水苋菜 (Indian toothcup), ROTIN), 慈姑属物种 (*Sagittaria* species) (慈姑 (arrowhead), SAGSS), 田菁 (*Sesbania exaltata* (Raf.) Cory/Rydb.Ex Hill) (大麻田菁属 (hemp sesbania), SEBEX), 或尖瓣花 (*Sphenoclea zeylanica* Gaertn.) (鹅草 (gooseweed), SPDZE)。

[0358] 在一些实施方案中,本申请提供的化合物和组合物用于控制谷类中的不期望的植被。在某些实施方案中,不期望的植被是大穗看麦娘 (*Alopecurus myosuroides* Huds.) (blackgrass, ALOMY), 阿披拉草 (*Apera spica-venti* (L.) Beauv.) (风之草 (windgrass), APESV), 野燕麦 (*Avena fatua* L.) (野燕麦 (wild oat), AVEFA), 旱雀麦 (*Bromus tectorum* L.) (丘原雀麦草 (downy brome), BROTE), 多花黑麦草 (*Lolium multiflorum* Lam.) (意大利黑麦草 (Italian ryegrass), LOLMU), 小子薺草 (*Phalaris minor* Retz.) (小种金丝雀草 (littleseed canarygrass), PHAMI), 早熟禾 (*Poa annua* L.) (年生蓝草 (annual bluegrass), POAAN), 金狗尾草 (*Setaria pumila* (Poir.) Roemer&J.A. Schultes) (黄色狗尾草 (yellow foxtail), SETLU), 狗尾草 (*Setaria viridis* (L.) Beauv.) (绿色狗尾草 (green foxtail), SETVI), 丝路薺 (*Cirsium arvense* (L.) Scop.) (加拿大薺 (Canada thistle), CIRAR), 猪殃殃 (*Galium aparine* L.) (八仙草 (catchweed bedstraw), GALAP), 地肤 (*Kochia scoparia* (L.) Schrad.) (地肤属 (kochia), KCHSC), 紫花野芝麻 (*Lamium purpureum* L.) (紫色枯蓼麻 (purple deadnettle), LAMPU), 母菊 (*Matricaria matricarioides* (Less.) Porter) (香甘菊 (pineappleweed), MATMT), 虞美人 (*Papaver rhoeas* L.) (普通罂粟 (common poppy), PAPRH), 卷茎蓼 (*Polygonum convolvulus* L.) (野生荞麦 (wild buckwheat), POLCO), 刺沙蓬 (*Salsola tragus* L.) (俄罗斯薺 (Russian thistle), SASKR), 繁缕 (*Stellaria media* (L.) Vill.) (普通繁缕 (common chickweed), STEME), 阿拉伯婆婆纳 (*Veronica persica* Poir.) (波斯婆婆纳 (Persian speedwell), VERPE), 野生堇菜 (*Viola arvensis* Murr.) (田地紫罗兰 (field violet), VIOAR), 或三色堇 (*Viola tricolor* L.) (野生紫罗兰 (wild violet), VIOTR)。

[0359] 在一些实施方案中,本申请提供的化合物和组合物用于控制牧场和牧地中的不期望的植被。在某些实施方案中,不期望的植被是豚草 (*Ambrosia artemisiifolia* L.) (普通豚草 (common ragweed), AMBEL), 钝叶决明 (*Cassia obtusifolia*) (sickle pod, CASOB), 斑点矢车菊 (*Centaurea maculosa* auct.non Lam.) (spotted knapweed, CENMA), 丝路薺 (*Cirsium arvense* (L.) Scop.) (加拿大薺 (Canada thistle), CIRAR), 田旋花 (*Convolvulus arvensis* L.) (野生旋花 (field bindweed), CONAR), 乳浆大戟 (*Euphorbia esula* L.) (乳浆大戟 (leafy spurge), EPHES), 刺莴苣 (*Lactuca serriola* L./Torn.) (多刺莴苣 (prickly lettuce), LACSE), 长叶车前 (*Plantago lanceolata* L.) (鹿角车前 (buckhorn plantain), PLALA), 钝叶酸模 (*Rumex obtusifolius* L.) (阔叶羊蹄 (broadleaf dock), RUMOB), 刺金午时花 (*Sida spinosa* L.) (刺黄花稔 (prickly sida), SIDSP), 野欧白芥 (*Sinapis arvensis* L.) (野生芥菜 (wild mustard), SINAR), 莛菜 (Sonchus arvensis

L.) (多年生苣荬菜 (perennial sowthistle) , SONAR) , 一枝黄花属物种 (Solidago species) (秋麒麟草属 (goldenrod) , SOOSS) , 药用蒲公英 (Taraxacum officinale G.H.Weber ex Wiggers) (蒲公英 (dandelion) , TAROF) , 白车轴草 (Trifolium repens L.) (白三叶草 (white clover) , TRFRE) , 或异株荨麻 (Urtica dioica L.) (普通荨麻 (common nettle) , URTDI) 。

[0360] 在一些实施方案中,本申请提供的化合物和组合物用于控制中耕作物中发现的不期望的植被。在某些实施方案中,不期望的植被是大穗看麦娘 (Alopecurus myosuroides Huds.) (黑草 (blackgrass) , ALOMY) , 野燕麦 (Avena fatua L.) (野燕麦 (wild oat) , AVEFA) , 臂形草 (Brachiaria platyphylla (Groeseb.) Nash) (阔叶信号草 (broadleaf signalgrass) , BRAPP) , 马唐 (Digitaria sanguinalis (L.) Scop.) (大马唐草 (large crabgrass) , DIGSA) , 稗 (Echinochloa crus-galli (L.) P. Beauv.) (稗草 (barnyardgrass) , ECHCG) , 光头稗 (Echinochloa colonum (L.) Link) (光头稗 (junglerice) , ECHCO) , 多花黑麦草 (Lolium multiflorum Lam.) (意大利黑麦草 (Italian ryegrass) , LOLMU) , 洋野黍 (Panicum dichotomiflorum Michx.) (秋黍 (fall panicum) , PANDI) , 稷 (Panicum miliaceum L.) (野生小米黍 (wild-proso millet) , PANMI) , 大狗尾草 (Setaria faberi Herrm.) (大狗尾草 (giant foxtail) , SETFA) , 狗尾草 (Setaria viridis (L.) Beauv.) (绿色狗尾草 (green foxtail) , SETVI) , 詹森草 (Sorghum halepense (L.) Pers.) (詹森草 (Johnsongrass) , SORHA) , 蜀黍 (Sorghum bicolor (L.) Moench ssp. Arundinaceum) (shattercane, SORVU) , 油莎草 (Cyperus esculentus L.) (黄莎草 (yellow nutsedge) , CYPES) , 香附子 (Cyperus rotundus L.) (紫莎草 (purple nutsedge) , CYPRO) , 苘麻 (Abutilon theophrasti Medik.) (绒毛叶 (velvetleaf) , ABUTH) , 荨属物种 (Amaranthus species) (藜 (pigweeds) 和苋 (amaranths) , AMASS) , 豚草 (Ambrosia artemisiifolia L.) (普通豚草 (common ragweed) , AMBEL) , 多年生豚草 (Ambrosia psilostachya DC.) (西方豚草 (western ragweed) , AMBPS) , 三裂叶豚草 (Ambrosia trifida L.) (大豚草 (giant ragweed) , AMBTR) , 叙利亚马利筋 (Asclepias syriaca L.) (普通乳草 (common milkweed) , ASCSY) , 黎草 (Chenopodium album L.) (普通灰菜 (common lambsquarters) , CHEAL) , 丝路薊 (Cirsium arvense (L.) Scop.) (加拿大薊 (Canada thistle) , CIRAR) , 圆叶鸭跖草 (Commelina benghalensis L.) (饭包草 (Benghal dayflower) , COMBE) , 曼陀罗 (Datura stramonium L.) (曼陀罗 (jimsonweed) , DATST) , 胡萝卜 (Daucus carota L.) (野生胡萝卜 (wild carrot) , DAUCA) , 白苞猩猩草 (Euphorbia heterophylla L.) (野生一品红 (wild poinsettia) , EPHHL) , 野塘蒿 (Erigeron bonariensis L. 或 Conyza bonariensis (L.) Cronq.) (毛飞蓬 (hairy fleabane) , ERIBO) , 加拿大蓬 (Erigeron canadensis L.) (加拿大飞蓬 (Canadian fleabane) , ERICA) , 向日葵 (Helianthus annuus L.) (普通向日葵 (common sunflower) , HELAN) , 小花假牵牛 (Jacquemontia tamnifolia (L.) Griseb.) (小花牵牛花 (smallflower morningglory) , IAQTA) , 碗仔花 (Ipomoea hederacea (L.) Jacq.) (裂叶牵牛 (ivyleaf morningglory) , IPOHE) , 小白花牵牛 (Ipomoea lacunosa L.) (白牵牛 (white morningglory) , IPOLA) , 刺莴苣 (Lactuca serriola L./Torn.) (多刺莴苣 (prickly lettuce) , LACSE) , 马齿苋 (Portulaca oleracea L.) (普通马齿苋 (common purslane) , POROL) , 刺金午时花 (Sida

spinosa L.) (刺黄花稔 (prickly sida), SIDSP), 野欧白芥 (Sinapis arvensis L.) (野生芥菜 (wild mustard), SINAR), 东方龙葵 (Solanum ptychanthum Dunal) (东方龙葵 (eastern black nightshade), SOLPT) 或 苍耳 (Xanthium strumarium L.) (普通苍耳 (common cocklebur), XANST)。

[0361] 在一些实施方案中，在芽后操作中使用约1至约4,000克/公顷 (g/ha) 的施用率。在一些实施方案中，在芽前操作中使用约1至约4,000g/ha的施用率。

[0362] 在一些实施方案中，本文提供的化合物、组合物和方法与一种或多种其他除草剂联用防治更广泛范围的不期望的植被。当与其他除草剂联用时，本申请的化合物可以与一种或多种其他除草剂配制、与一种或多种其他除草剂罐混合或者与一种或多种其他除草剂相继使用。可以与本申请描述的组合物和方法联合使用的一些除草剂包括但不限于：4-CPA, 4-CPB, 4-CPP, 2,4-D, 2,4-D胆碱盐, 2,4-D酯和胺, 2,4-DB, 3,4-DA, 3,4-DB, 2,4-DEB, 2,4-DEP, 3,4-DP, 2,3,6-TBA, 2,4,5-T, 2,4,5-TB, 乙草胺 (acetochlor), 三氟羧草醚 (acifluorfen), 苯草醚 (aclonifen), 丙烯醛 (acrolein), 甲草胺 (alachlor), 草毒死 (allidochlor), 禾草灭 (alloxydim), 烯丙醇 (allyl alcohol), 五氯戊酮酸 (alorac), 特津酮 (ametridione), 莖灭净 (ametryn), 特草嗪酮 (amibuzin), 氨唑草酮 (amicarbazone), 磷噁草隆 (amidosulfuron), 环丙噁啶酸 (aminocyclopyrachlor), 氯氨吡啶酸 (aminopyralid), 甲基胺草磷 (amiprofos-methyl), 杀草强 (amitrole), 氨基磺酸铵 (ammonium sulfamate), 莎稗磷 (anilofos), 疏草隆 (anisuron), 磺草灵 (asulam), 莖去通 (atraton), 莖去津 (atrazine), 哒啶草酮 (azafenidin), 四唑嘧草隆 (azimsulfuron), 叠氮净 (aziprotryne), 燕麦灵 (barban), BCPC, 氟丁酰草胺 (beflubutamid), 草除灵 (benazolin), bencarbazone, 氟草胺 (benfluralin), 呋草磺 (benfuresate), 苄噁草隆 (bensulfuron-methyl), 地散磷 (bensulide), 杀草丹 (benthiocarb), 嘉草平 (bentazon-sodium), 腺酸杀 (benzadox), 双苯噁草酮 (benzfendizone), 苄草胺 (benzipram), 双环磺草酮 (benzobicyclon), 吡草酮 (benzofenap), 氟草黄 (benzofluor), 新燕灵 (benzoylprop), 嘉草隆 (benzthiazuron), 氟吡草酮 (bicyclopyrone), 治草醚 (bifenox), 双丙氨基酰膦 (bilanafos), 双草醚 (bispyribac-sodium), 硼砂 (borax), 除草定 (bromacil), 糜草腈 (bromobonil), 溴丁酰草胺 (bromobutide), 杀草全 (bromofenoxim), 溴苯腈 (bromoxynil), 溴莠敏 (brompyrazon), 丁草胺 (butachlor), 氟丙噁草酯 (butafenacil), 抑草膦 (butamifos), 丁烯草胺 (butenachlor), 丁噁咪草酮 (buthidazole), 丁噁隆 (buthiuron), 地乐胺 (butralin), 丁苯草酮 (butroxydim), 烤草隆 (buturon), 丁草特 (butylate), 二甲胂酸 (cacodylic acid), 苯酮唑 (cafenstrole), 氯酸钙 (calcium chlorate), 氰氨化钙 (calcium cyanamide), 克草胺酯 (cambendichlor), 卡巴草灵 (carbasulam), 长杀草 (carbetamide), 特噁唑威 (carboxazole), 草败死 (chloroprocarb), 氟酮唑草 (carfentrazone-ethyl), CDEA, CEPC, 氯硝醚 (chlomethoxyfen), 草灭平 (chloramben), 丁酰草胺 (chloranocryl), 烤禾灵 (chlorazifop), 可乐津 (chlorazine), 氯溴隆 (chlorbromuron), 氯炔灵 (chlorbufam), 乙氧苯隆 (chloreeturon), 伐草克 (chlorfenac), 燕麦酯 (chlorféniprop), 氟咪杀 (chlorflurazole), 氯芴素 (chlorflurenol), 氯草敏 (chloridazon), 氯噁草隆 (chlorimuron), 草枯醚 (chlornitrofen), 三氯丙酸 (chloropon), 氯麦隆 (chlorotoluron), 枯草隆 (chloroxuron), 羟敌草腈 (chloroxynil),

氯苯胺灵 (chlorpropham), 绿磺隆 (chlorsulfuron), 氯酞酸 (chlorthal), 草克乐 (chlorthiamid), 哌嗪酮草酯 (cinidon-ethyl), 环庚草醚 (cinmethylin), 醚磺隆 (cinosulfuron), 咯草隆 (cisanilide), 烯草酮 (clethodim), 碘氯啶酯 (cliionate), 炔草酯 (clodinafop-propargyl), 氯丁草 (clofop), 异噁草酮 (clomazone), 稗草胺 (clomeprop), 调果酸 (cloprop), 环丁烯草酮 (cloproxydim), 二氯吡啶酸 (clopyralid), 氯酯磺草胺 (cloransulam-methyl), CMA, 硫酸铜 (copper sulfate), CPMF, CPPC, 醚草敏 (credazine), 甲酚 (cresol), 苣草隆 (cumyluron), 氰草净 (cyanatrym), 氰草津 (cyanazine), 草灭特 (cycloate), 环丙嘧磺隆 (cyclosulfamuron), 噻草酮 (cycloxydim), 环莠隆 (cycluron), 氰氟草酯 (cyhalofop-butyl), 牧草快 (cyperquat), 环丙津 (cyprazine), 三环塞草胺 (cyprazole), 环酰草胺 (cypromid), 香草隆 (daimuron), 茅草枯 (dalapon), 棉隆 (dazomet), 敌草乐 (delachlor), 甜菜安 (desmedipham), 敌草净 (desmetryn), 燕麦敌 (di-allate), 麦草畏 (dicamba), 敌草腈 (dichlobenil), 氯全隆 (dichloralurea), 苄胺灵 (dichlormate), 2,4-滴丙酸 (dichlorprop), 精2,4-滴丙酸 (dichlorprop-P), 禾草灵 (diclofop), (diclosulam), 二乙除草双 (diethamquat), 乙酰甲草胺 (diethatyl), 氟苯戊烯酸 (difenopenten), 枯莠隆 (difenoxyuron), 野燕枯 (difenoquat), 吡氟酰草胺 (diflufenican), 二氟吡隆 (diflufenopyr), 噻唑隆 (dimefuron), 味草丹 (dimepiperate), 克草胺 (dimethachlor), 异戊净 (dimethametryn), 二甲吩草胺 (dimethenamid), 二甲吩草胺 (dimethenamid-P), 敌灭生 (dimexano), 敌米达松 (dimidazon), 敌乐胺 (dinitramine), 地乐特 (dinofenate), 丙硝酚 (dinoprop), 戊硝酚 (dinosam), 地乐酚 (dinoceb), 特乐酚 (dinoterb), 草乃敌 (diphenamid), 杀草净 (dipropetryn), 敌草快 (diquat), disul, dithiopyr, diuron, DMPA, DNOC, DSMA, EBEP, 甘草津 (eglinazine), 草藻灭 (endothal), 磺唑草 (epronaz), EPTC, 抑草蓬 (erbon), 禾草畏 (esprocarb), 丁氟消草 (ethalfluralin), ethbenzamide, 胺苯磺隆 (ethametsulfuron), 噻二唑隆 (ethidimuron), 抑草威 (ethiolate), ethobenzamid, 乙氧苯草胺 (etobenzamid), 乙呋草磺 (ethofumesate), 氯氟草醚 (ethoxyfen), 乙氧嘧磺隆 (ethoxysulfuron), 硝草酚 (etinofen), 乙胺草醚 (etnipromid), 乙氧苯酰草 (etobenzanid), EXD, 酰苯磺威 (fenasulam), 涕丙酸 (fenoprop), 噻唑禾草灵 (fenoxaprop), 精噁唑禾草灵 (fenoxaprop-P-ethyl), 精噁唑禾草灵 (fenoxaprop-P-ethyl) + 双苯恶唑酸 (isoxadifen-ethyl), fenoxasulfone, 氯苯氧乙醇 (fenteracol), 噻唑禾草灵 (fenthiaprop), 四唑草胺 (fentrazamide), 非草隆 (fenuron), 硫酸亚铁 (ferrous sulfate), 麦草氟酯 (flamprop), 强氟燕灵 (flamprop-M), 喹嘧磺隆 (flazasulfuron), 双氟磺草胺 (florasulam), 吡氟禾草灵 (fluazifop), 精吡氟禾草灵 (fluazifop-P-butyl), 异丙吡草酯 (fluazolate), 氟酮磺隆 (flucarbazone), 氟吡磺隆 (flucetosulfuron), 氟消草 (fluchloralin), 氟噻草胺 (flufenacet), 氟苯吡草 (flufenican), 氟哒嗪草酯 (flufenpyr-ethyl), 噻嘧磺草胺 (flumetsulam), 三氟噁嗪 (flumezin), 氟亚胺草酯 (flumiclorac-pentyl), 丙炔氟草胺 (flumioxazin), 炔草胺 (flumipropyn), 伏草隆 (fluometuron), 消草醚 (fluorodifen), 乙羧氟草醚 (fluoroglycofen), 噻啶草 (fluoromidine), 氟除草醚 (fluoronitrofen), 氟苯隆 (fluothiuron), 氟胺草唑 (flupoxam), flupropacil, 四氟丙酸 (flupropanate), 氟啶磺隆 (flupyrsulfuron), 氟草同 (fluridone), 氟咯草酮 (flurochloridone), 氯氟吡氧乙酸

(fluroxypyrr), 呋草酮 (flurtamone), 达草氟 (fluthiacet), 氟磺胺草醚 (fomesafen), 甲酰胺磺隆 (foramsulfuron), 腺铵素 (fosamine), 氟呋草醚 (furyloxyfen), 草丁膦 (glufosinate), 草铵膦 (glufosinate-ammonium), 草甘膦 (glyphosate), 氟硝磺酰胺 (halosafen), 氯吡嘧磺隆 (halosulfuron-methyl), 卤草定 (haloxydine), 氟吡甲禾灵 (haloxyfop-methyl), 精吡氟氯禾灵 (haloxyfop-P-methyl), 氟氯吡啶酯 (halauxifen-methyl), 六氯丙酮 (hexachloroacetone), 六氟盐 (hexaflurate), 六嗪酮 (hexazinone), 吡草酸 (imazamethabenz), 吡草啶酸 (imazamox), 甲咪唑烟酸 (imazapic), 灭草烟 (imazapyr), 灭草喹 (imazaquin), 吡唑乙烟酸 (imazethapyr), 喹吡嘧磺隆 (imazosulfuron), 苷草酮 (indanofan), 三嗪茚草胺 (indaziflam), 碘草腈 (iodobonil), 碘甲烷 (iodomethane), 碘磺隆 (iodosulfuron), iofensulfuron, 碘苯腈 (ioxynil), 抑草津 (ipazine), ipfencarbazone, 丙草定 (iprymidam), 丁咪胺 (isocarbamid), 异草定 (isocil), 丁嗪草酮 (isomethiozin), 异草完隆 (isonoruron), 氮革草 (isopolinate), 异丙乐灵 (isopropalin), 异丙隆 (isoproturon), 异恶隆 (isouron), 异噁酰草胺 (isoxaben), 异噁氯草酮 (isoxachlortole), 异噁氟草酮 (isoxaflutole), 异噁草醚 (isoxapryifop), 特安灵 (karbutilate), ketospiradox, 乳氟禾草灵 (lactofen), 环草定 (lenacil), 利谷隆 (linuron), MAA, MAMA, MCPA 酯和胺, 酚硫杀 (MCPA-thioethyl), MCPB, 2甲4氯丙酸 (mecoprop), 精2 甲4氯丙酸 (mecoprop-P), 丁硝酚 (medinoterb), 苯噁酰草胺 (mefenacet), 氟磺酰草胺 (mefluidide), 灭莠津 (mesoprazine), 甲基二磺隆 (mesosulfuron), 甲基磺草酮 (mesotrione), 威百亩 (metam), 噁唑酰草胺 (metamifop), 苯嗪草酮 (metamitron), 吡草胺 (metazachlor), 双醚氯吡嘧磺隆 (metazosulfuron), 氟哒草 (metflurazon), 嘧唑隆 (methabenzthiazuron), 氟烯硝草 (methalpropalin), 灭草定 (methazole), 甲硫苯威 (methiobencarb), methiozolin, 灭草恒 (methiuron), 醤草通 (methometon), 盖草津 (methoprottryne), 溴甲烷 (methyl bromide), 异硫氰酸甲酯 (methyl isothiocyanate), 苯丙隆 (methyldymron), 色满隆 (metobenzuron), 溴谷隆 (metobromuron), 异丙甲草胺 (metolachlor), 磺草唑胺 (metosulam), 甲氧隆 (metoxuron), 噻草酮 (metribuzin), 甲磺隆 (metsulfuron), 草达灭 (molinate), 庚酰草胺 (monalide), 特噁唑隆 (monisouron), 单氯代乙酸 (monochloroacetic acid), 绿谷隆 (monolinuron), 灭草隆 (monuron), 伐草快 (morfamquat), MSMA, 萍丙胺 (naproanilide), 敌草胺 (napropamide), napropamide-M, 萍草胺 (naptalam), 草不隆 (neburon), 烟嘧磺隆 (nicosulfuron), 吡氯草胺 (nipyraclofen), 甲磺乐灵 (nitralin), 除草醚 (nitrofen), 三氟甲草醚 (nitrofluorfen), 达草灭 (norflurazon), 草完隆 (noruron), 八氯酮 (OCH), 坪草丹 (orbencarb), 邻-二氯苯 (ortho-dichloro苯), 噻苯胺磺隆 (orthosulfamuron), 烷丙噁唑草 (oxadiargyl), 噁草灵 (oxadiaxon), 噎杀草敏 (oxapyrazon), 环丙氧磺隆 (oxasulfuron), 氯噁嗪草 (oxaziclofone), 乙氧氟草醚 (oxyfluorfen), 吡草醚 (paraflufen-ethyl), 对伏隆 (parafluron), 百草枯 (paraquat), 克草猛 (pebulate), 壬酸 (pelargonic acid), 二甲戊乐灵 (pendimethalin), 五氟磺草胺 (penoxsulam), 五氯酚 (pentachlorophenol), 甲氯酰草胺 (pentanochlor), 环戊恶草酮 (pentoxazone), 黄草伏 (perfluidone), 烯草胺 (pethoxamid), 棉胺宁 (phenisopham), 甜菜宁 (phenmedipham), 乙基甜菜宁 (phenmedipharm-ethyl), 稀草隆 (phenobenzuron), 乙酸苯汞 (phenylmercury)

acetate), 氨氯吡啶酸(picloram), 氟吡草胺(picolinafen), 哒啉草酯(pinoxaden), 呲草磷(piperophos), 亚砷酸钾(potassium arsenite), 叠氮化钾(potassium azide), 氰酸钾(potassium cyanate), 丙草胺(pretilachlor), 甲基氟嘧磺隆(primsulfuron-methyl), 环丙腈津(procyclazine), 氨氟乐灵(prodiame), 氟唑草胺(profluazol), 环丙氟灵(profluralin), 环苯草酮(profoxydim), 甘扑津(proglazine), 调环酸钙(prohexadione-calcium), 扑灭通(prometon), 扑草净(prometryn), 毒草安(propachlor), 敌稗(propanil), 喹草酯(propaquizafop), 扑灭津(propazine), 苯胺灵(propaham), 异丙草胺(propisochlor), 丙苯磺隆(propoxycarbazone), 嘴咪唑嘧磺隆(propyrisulfuron), 烷苯酰草胺(propyzamide), 甲硫磺乐灵(prosulfalin), 苯草丹(prosulfocarb), 氟丙磺隆(prosulfuron), 扑灭生(proxan), 广草胺(prynachlor), 比达农(pydanon), 双唑草腈(pyraclonil), 吡草醚(pyraflufen-ethyl), 磺酰草吡唑(pyrasulfotole), pyrazogyl, 吡唑特(pyrazolynate), 吡嘧磺隆(pyrazosulfuron-ethyl), 苯草唑(pyrazoxyfen), 噻啶肟草醚(pyribenzoxim), 碓草丹(pyributicarb), 氯草定(pyriclor), 6-氯-3-苯基-4-哒嗪醇(pyridafol), 哒草特(pyridate), 环酯草醚(pyriftalid), 脲啶草(pyriminobac), 吡丙醚(pyrimisulfan), 噻硫草醚(pyrithiobac-methyl), 罗克杀草砜(pyroxasulfone), 哒磺草胺(pyroxysulam), 二氯喹啉酸(quinclorac), 氯甲喹啉酸(quinmerac), 灭藻醌(quinoclamine), 氯藻胺(quinonamid), 喹禾灵(quinalofop), 精喹禾灵(quinalofop-P-ethyl), 硫氰苯胺(rhodethanil), 玉嘧磺隆(rimsulfuron), 苯嘧磺草胺(safufenacil), S-异丙甲草胺(S-metolachlor), 另丁津(sebuthylazine), 密草通(secbumeton), 稀禾定(sethoxydim), 环草隆(siduron), 西玛津(simazine), 西玛通(simeton), 西草净(simetryn), SMA, 亚砷酸钠(sodium arsenite), 叠氮化钠(sodium azide), 氯酸钠(sodium chlorate), 磺草酮(sulcotrione), 草克死(sulfallate), 甲磺草胺(sulfentrazone), 甲嘧磺隆(sulfometuron), 草硫膦(sulfosate), 磺酰磺隆(sulfosulfuron), 硫酸(sulfuric acid), 吡庚磺酯(sulglycapin), 灭草灵(swep), 三氯醋酸(TCA), 牧草胺(tebutam), 丁唑隆(tebuthiuron), 特呋三酮(tefuryltrione), 环磺酮(tembotrione), 吡喃草酮(tepraloxydim), 特草定(terbacil), 特草灵(terbucarb), 特丁草胺(terbuchlor), 甲氧去草净(terbumeton), 特丁津(terbutylazine), 去草净(terbutryn), 四氟隆(tetrafluron), 甲氧噻草胺(thenylchlor), 赛氟隆(thiazafluron), 嘧唑烟酸(thiazopyr), 嘧二唑草胺(thidiazimin), 赛苯隆(thidiazuron), 嘧酮磺隆(thiencarbazone-methyl), 嘧吩磺隆(thifensulfuron), 禾草丹(thiobencarb), 仲草丹(tiocabazil), 噻草胺(tioclorm), 苯吡唑草酮(topramezone), 苯草酮(tralkoxydim), triafamone, 野麦畏(tri-allate), 醚苯磺隆(triasulfuron), 三嗪氟草胺(triaziflam), 苯磺隆(tribenuron), 杀草畏(tricamba), 绿草定(triclopyr)酯和胺, 灭草环(tridiphane), 草达津(trietazine), 三氟啶磺隆(trifloxysulfuron), 氟乐灵(trifluralin), 氟胺磺隆(triflusulfuron), 三氟苯氧丙酸(trifop), 三氟禾草肟(trifopsime), 三羟基三嗪(trihydroxytriazine), 三甲隆(trimeturon), 茴草酮(propindan), 草达克(tritac), 三氟甲磺隆(tritosulfuron), 灭草猛(vernalate)和二甲苯草胺(xylachlor)。

[0363] 本公开的化合物和组合物一般与已知除草剂安全剂组合使用以增强它们的选择

性，除草剂安全剂例如解草嗪 (benoxacor)、禾草丹 (benthiocarb)、云薹素内酯 (brassinolide)、解毒喹 (cloquintocet, 例如, mexyl)、解草胺腈 (cyometrinil)、香草隆 (daimuron)、烯丙酰草胺 (dichlormid)、二环酮 (dicyclonon)、哌草丹 (dimepiperate)、乙拌磷 (disulfoton)、解草唑 (fenchlorazole-ethyl)、解草啶 (fenclorim)、解草胺 (flurazole)、氟草肟 (fluxofenim)、解草噁唑 (furilazole)、超敏蛋白 (harpin proteins)、双苯噁唑酸 (isoxadifen-ethyl)、吡唑解草酯 (mefenpyr-diethyl)、MG 191、MON 4660、萘二甲酸酐 (NA)、解草腈 (oxabetrinil)、R29148 和 N-苯基磺酰基苯甲酸酰胺。

[0364] 本文描述的化合物、组合物和方法用于在以下作物中防治不期望的植被：草甘膦-耐受性-、草铵膦-耐受性-、麦草畏-耐受性-、苯氧基生长素-耐受性-、吡啶基氧基苗长素-耐受性-、芳氧苯氧丙酸酯-耐受性-、乙酰辅酶A羧化酶 (ACCase) 抑制剂-耐受性-、咪唑啉酮-耐受性-、乙酰乳酸合成酶 (ALS) 抑制剂-耐受性-、4-羟基苯基-丙酮酸二氧酶 (HPPD) 抑制剂-耐受性-、原卟啉原氧化酶 (PPO) 抑制剂-耐受性-、三嗪-耐受性-和溴草腈-耐受性-作物 (例如, 但不限于, 大豆, 棉花, 油菜/油菜籽, 稻子, 谷类, 玉米, 草皮, 等), 例如, 结合草甘膦, 草铵膦, 麦草畏, 苯氧基苗长素, 吡啶基氧基苗长素, 芳氧苯氧丙酸酯, ACCase抑制剂, 咪唑啉酮, ALS抑制剂, HPPD抑制剂, PPO抑制剂, 三嗪和溴草腈。组合物和方法可以用于在如下的作物中防治不期望植被, 该作物具有赋予对多种化学性质和/或多种模式作用的抑制剂的耐受性的多重或叠加性质。

[0365] 本申请提供的化合物和组合物还可用于防治除草剂抗性或耐受性的杂草。示例性的抗性或耐受性杂草包括但不限于对以下呈抗性或耐受性的生物类型：乙酰乳酸合成酶 (ALS) 抑制剂、光合系统II抑制剂、乙酰辅酶A羧化酶 (ACCase) 抑制剂、合成苗长素、光合系统I抑制剂、5-烯醇丙酮莽草酸-3-磷酸合酶 (EPSP) 合成酶抑制剂、微管组装抑制剂抑制剂、脂质合成抑制剂、原卟啉原氧化酶 (PPO) 抑制剂、类胡萝卜素生物合成抑制剂、极长链脂肪酸 (VLCFA) 抑制剂、八氢番茄红素脱氢酶 (PDS) 抑制剂、谷氨酰氨合成酶抑制剂、4-羟基苯基-丙酮酸二氧酶 (HPPD) 抑制剂、有丝分裂抑制剂、纤维素生物合成抑制剂, 具多重作用模式的除草剂例如快杀稗, 以及未经分类的除草剂例如芳基氨基丙酸类、野燕桔、草多索以及有机砷类。具有抗性或耐受性的示例性杂草包括但不限于, 对于多种除草剂具有抗性或耐受性的生物型, 对于多种化合物类别具有抗性或耐受性的生物型, 对于多种除草剂作用模式具有抗性或耐受性的生物型

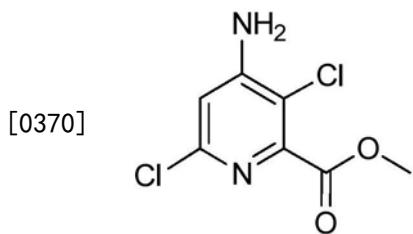
[0366] 所述实施方案以及以下实施例是用于示例目的, 且无意于限制请求保护的范围。有关本文所述组合物的其它修饰、用途或组合对于本领域普通技术人员而言将是显而易见的, 而不脱离请求保护的主题的精神和范围。

实施例

[0367] 合成前体

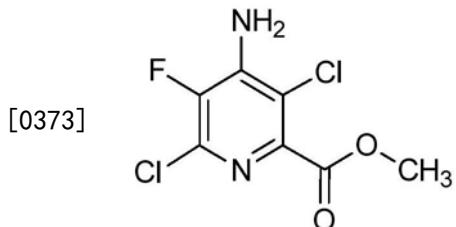
[0368] 一般考虑：氟谱以 376MHz 在 Bruker DRX400 谱仪上采集。光谱以三氯氟甲烷 (CFC_1_3) 作为外部标准进行参照并且通常以质子去耦进行。

[0369] 实施例1：制备4-氨基-3,6-二氯-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部A)



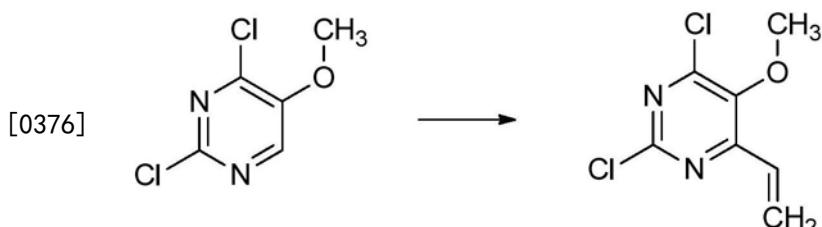
[0371] 如Fields等人,WO 2001051468 A1中的记载制备。

[0372] 实施例2:制备4-氨基-3,6-二氯-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部B)



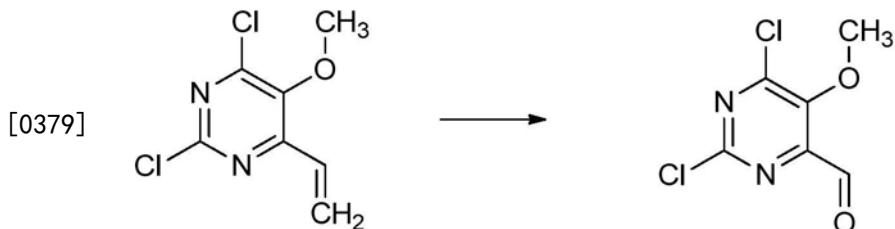
[0374] 如Fields等人,Tetrahedron Letters 2010,51,79-81中的记载制备。

[0375] 实施例3:制备2,6-二氯-5-甲氧基-4-乙烯基嘧啶



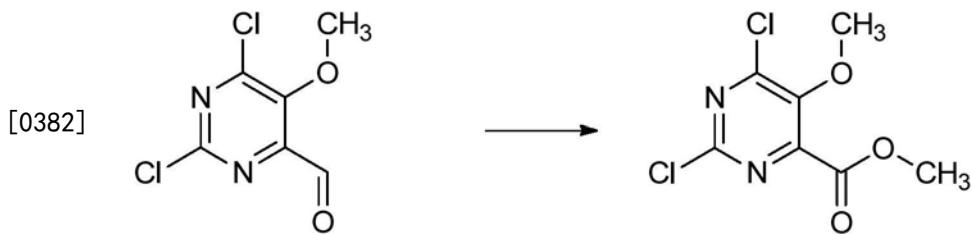
[0377] 于室温经1小时(h)向市售可得的2,6-二氯-5-甲氧基嘧啶(100克(g),0.55摩尔(mol)在无水四氢呋喃中的溶液滴加1M乙烯基溴化镁(在四氢呋喃溶剂中)(124g,0.94mol)。混合物然后于室温搅拌4h。过量的格式试剂通过添加丙酮(200毫升(mL))淬灭,同时将混合物的温度保持在低于20℃的温度。之后,立即添加2,3-二氯-5,6-二氯基-p-苯醌(DDQ;151g,0.67mol)并搅拌过夜。黄色固体沉淀出来。固体经过滤并以乙酸乙酯洗涤(500mL)。滤液经减压浓缩并且所得粗化合物以乙酸乙酯稀释(2升(L))。所得未溶解的深色半固体通过使用乙酸乙酯过滤来分离。其进一步经减压浓缩得到粗化合物,其通过柱色谱纯化。化合物以5%至10%乙酸乙酯/己烷混合物洗脱得到标题化合物(70g,60%):mp 60-61℃;¹H NMR (CDCl₃) δ 3.99 (s, 3H), 5.85 (d, 1H), 6.75 (d, 1H), 6.95 (dd, 1H)。

[0378] 实施例4:制备2,6-二氯-5-甲氧基-嘧啶-4-甲醛



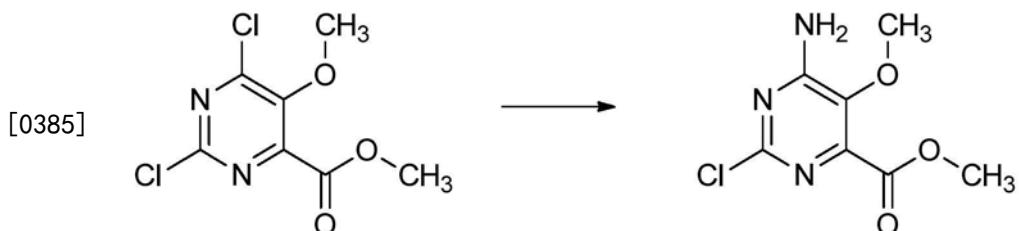
[0380] 2,6-二氯-5-甲氧基-4-乙烯基嘧啶(50g,0.24mol)在二氯甲烷:甲醇(4:1, 2L)中的溶液冷却至-78℃。充分鼓泡臭氧气体5h。反应以二甲基硫醚淬灭(50mL)。将混合物缓慢地温热至室温并于40℃减压浓缩得到标题化合物(50.5g,100%)。

[0381] 实施例5:制备2,6-二氯-5-甲氧基-嘧啶-4-甲酸甲基酯



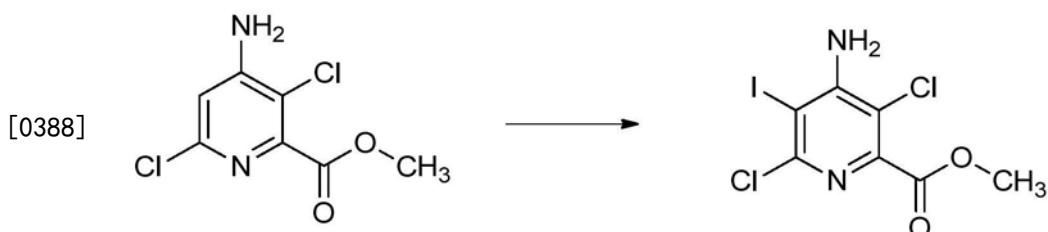
[0383] 制备2,6-二氯-5-甲氧基-嘧啶-4-甲醛(50g, 0.24mol)在甲醇(1L)和水(60 mL)中的溶液。向该溶液中,添加碳酸氢钠(400g)。于0℃经45分钟(min) 将2M的溴(192g, 1.2mol)在甲醇/水(600mL, 9:1v/v)中的溶液滴加至嘧啶溶液,同时搅拌该混合物。在相同温度持续搅拌1h。稍后,混合物于室温搅拌4h。搅拌后,然后将反应混合物倒入碎冰(2L)、亚硫酸氢钠(50g)和氯化钠(NaCl; 200g)的混合物上。产物以乙酸乙酯萃取(1L × 2),并且合并的有机层经硫酸钠(Na₂SO₄)干燥并过滤。减压蒸发溶剂得到浓稠的物质,其长时间静置时固化得到标题化合物(50.8g, 87%):ESIMS m/z 238 ([M+H]⁺)。

[0384] 实施例6:制备6-氨基-2-氯-5-甲氧基-嘧啶-4-甲酸甲酯(头部C)



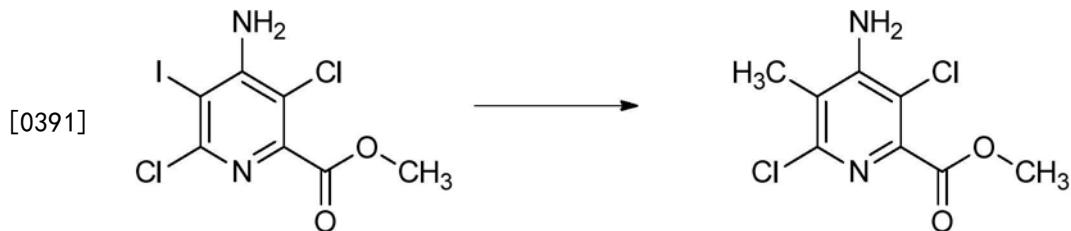
[0386] 制备了2,6-二氯-5-甲氧基-嘧啶-4-甲酸甲酯(25g, 0.1mol)和二甲基亚砜(DMSO)的溶液。于0-5℃向该溶液添加氨(2当量(equiv))在DMSO中的溶液。该混合物于同样的0-5℃温度搅拌10至15min。稍后,混合物以乙酸乙酯稀释,并且滤去所得固体。乙酸乙酯滤液以盐溶液洗涤并经Na₂SO₄干燥。浓缩后得到粗产物。粗产物在最小量的乙酸乙酯中搅拌并过滤得到纯的化合物。滤液浓缩后通过快速色谱纯化,得到额外的纯化合物。这得到了标题化合物(11g, 50%):mp 158°C; ¹H NMR (DMSO-d₆) δ 3.71 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 7.65 (br s, 1H), 8.01 (br s, 1H)。

[0387] 实施例7:制备4-氨基-3,6-二氯-5-碘-吡啶-2-甲酸甲基酯



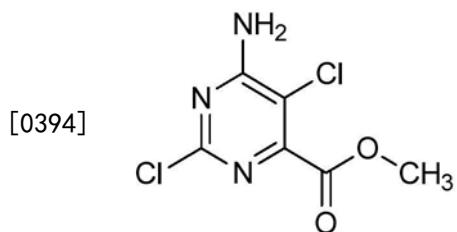
[0389] 4-氨基-3,6-二氯-吡啶-2-甲酸甲基酯(10.0g, 45.2mmol)、高碘酸(3.93g, 17.2毫摩尔(mmol))和碘(11.44g, 45.1mmol)溶解于甲醇(30mL)中并于60℃回流搅拌27h。反应混合物经浓缩,并以二乙醚稀释并以饱和亚硫酸氢钠水溶液洗涤两次。水层以二乙醚萃取一次,并且合并的有机层经无水Na₂SO₄干燥。产物经浓缩并通过快速色谱纯化(硅胶;0-50%乙酸乙酯/己烷)得到标题化合物,为淡黄色固体(12.44g, 79%):mp 130.0-131.5°C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.56 (s, 2H), 3.97 (s, 3H); ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 163.80, 153.00, 152.75, 145.63, 112.12, 83.91, 53.21; EIMS m/z 346.

[0390] 实施例8:制备4-氨基-3,6-二氯-5-甲基-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部D)



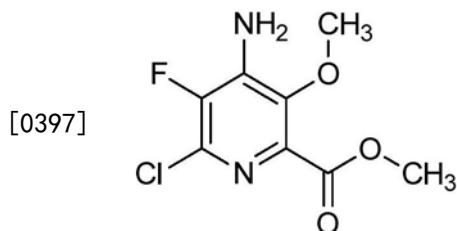
[0392] 4-氨基-3,6-二氯-5-碘-吡啶-2-甲酸甲基酯(8.1g,23.4mmol)、四甲基锡烷(8.35g,46.7mmol)和双(三苯基膦)氯化钯(II)(2.5g,3.5mmol)在1,2-二氯乙烷(40mL)中的混合物在Biotage InitiatorTM微波中于120℃辐照30min,从侧面使用外部红外(IR)-传感器温度监控。将反应混合物直接装载至硅胶筒上并通过快速色谱纯化(硅胶;0-50%乙酸乙酯/己烷)得到标题化合物,为橙色固体(4.53g,83%):mp 133-136℃;¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ 4.92(s,2H), 3.96(s,3H), 2.29(s,3H);¹³C NMR(101MHz, CDCl₃) δ 164.34, 150.24, 148.69, 143.94, 117.01, 114.60, 53.02, 14.40;ESIMS m/z 236([M+H]⁺), 234([M-H]⁻)。

[0393] 实施例9:制备6-氨基-2,5-二氯嘧啶-4-甲酸甲基酯(头部E)



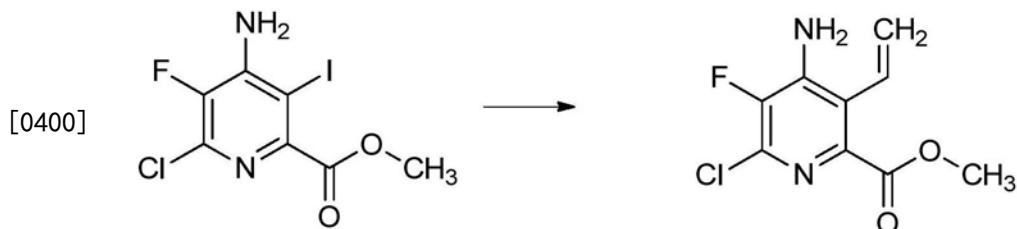
[0395] 如Epp等人,WO 2007082076 A1中记载制备。

[0396] 实施例10:制备4-氨基-6-氯-5-氟-3-甲氧基-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部F)



[0398] 如Epp等人,WO 2013003740 A1中记载制备。

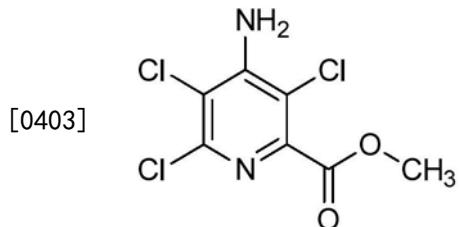
[0399] 实施例11:制备4-氨基-6-氯-5-氟-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部G)



[0401] 4-氨基-6-氯-5-氟-3-碘-吡啶-2-甲酸甲基酯(7.05g,21.33mmol,如Epp等人,WO 2013003740 A1中记载制备)和乙烯基三-n-丁基锡(7.52mL,25.6 mmol)悬浮于二氯乙烷(71.1mL)中并且混合物以氩气脱气10min。然后添加双(三苯基膦)氯化钯(II)(1.497g,2.133mmol),并且反应混合物于70℃搅拌过夜(澄清的橙色溶液)。反应通过气体色谱-质谱(GC-MS)监控。20h后,反应混合物经浓缩,吸附至 Celite[®]上,并且通过柱色谱纯化(硅胶

(SiO₂) ;己烷 /乙酸乙酯梯度)得到标题化合物,为浅棕色固体(3.23g,65.7%) :mp 99-100 °C; ¹H NMR (400MHz,CDCl₃) δ 86.87 (dd,J=18.1,11.6Hz,1H), 5.72 (dd,J=11.5, 1.3Hz,1H), 5.52 (dd,J=18.2,1.3Hz,1H), 4.79 (s,2H), 3.91 (s,3H); ¹⁹F NMR (376MHz,CDCl₃) δ-138.79 (s); EIMS m/z 230.

[0402] 实施例12:制备4-氨基-3,5,6-三氯-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部H)



[0404] 如Finkelstein等人,W0 2006062979 A1中记载制备。

[0405] 实施例13:制备4-氨基-6-溴-3-氯-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部I)



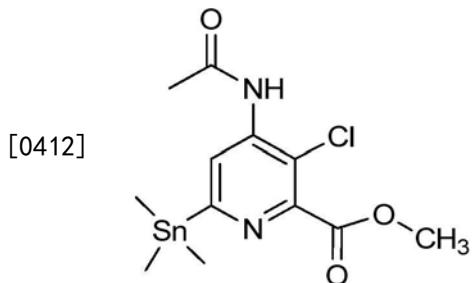
[0407] 如Arndt等人,US 20120190857 A1中记载制备。

[0408] 实施例14:制备4-氨基-3-氯-5-氟-6-(三甲基甲锡烷基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部J)



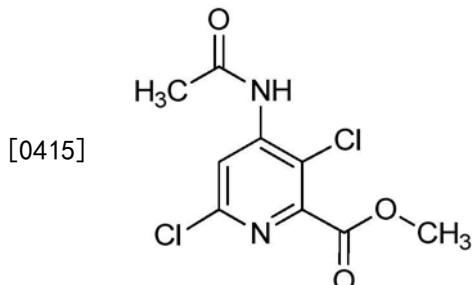
[0410] 4-氨基-6-溴-3-氯-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(500毫摩尔(mg),1.8mmol)、1,1,1,2,2,2-六甲基二锡烷(580mg,1.8mmol)和双(三苯基膦)-氯化钯(II)(120 mg,0.18mmol)在无水二噁烷(6mL)中合并,以氮气流鼓泡10min并且然后加热至80°C保持2h。冷却的混合物以乙酸乙酯(25mL)和饱和NaCl(25mL)搅拌15min。有机相经分离,通过硅藻土过滤,干燥(Na₂SO₄)并蒸发。剩余物吸收在乙酸乙酯(4mL)中,搅拌并以己烷(15mL)分份处理。乳状白色溶液从所有生成的固体倾析出来,通过玻璃丝过滤并蒸发得到标题化合物,为灰白色固体(660mg,100%):¹H NMR (400MHz,CDCl₃) δ 84.63 (d,J=29.1Hz, 2H), 3.97 (s,3H), 0.39 (s,9H); ¹⁹F NMR (376MHz,CDCl₃) δ-130.28; EIMS m/z 366.

[0411] 实施例15:制备4-乙酰氨基-3-氯-6-(三甲基甲锡烷基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部K)



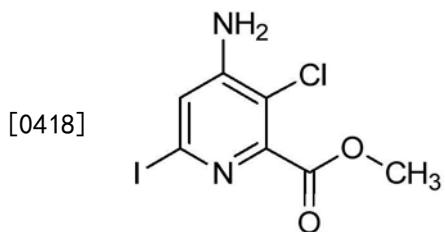
[0413] 如Baliko等人,WO 2003011853 A1中记载制备。

[0414] 实施例16:制备4-乙酰氨基-3,6-二氯-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部L)



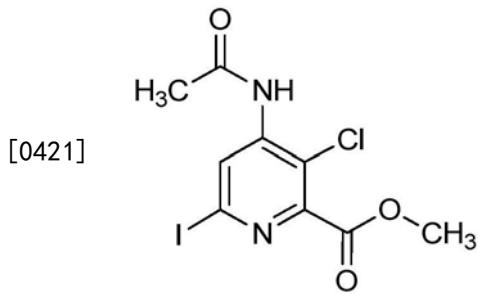
[0416] 如Fields等人,WO 2001051468 A1中记载制备。

[0417] 实施例17:制备4-氨基-3-氯-6-碘-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部M)



[0419] 如Baliko等人,WO 2007082098 A2中记载制备。

[0420] 实施例18:制备4-乙酰氨基-3-氯-6-碘-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部N)



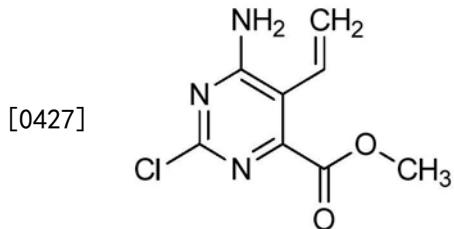
[0422] 如Baliko等人,WO 2007082098 A2中记载制备。

[0423] 实施例19:制备4-氨基-6-溴-3,5-二氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部O)



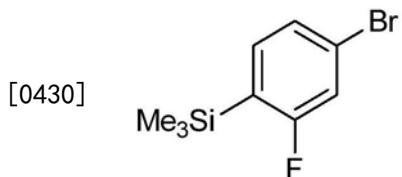
[0425] 如Fields等人,WO 2001051468 A1中记载制备。

[0426] 实施例20:制备6-氨基-2-氯-5-乙烯基嘧啶-4-甲酸甲基酯(头部P)



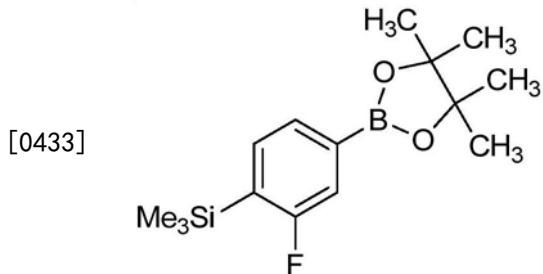
[0428] 如Epp等人,US 20090088322中记载制备。

[0429] 实施例22:制备4-溴-2-氟苯基)三甲基硅烷



[0431] 于-78℃将2.5M n-丁基锂在己烷中的溶液(n-BuLi;900微升(μL),2.2 mmol,1.1equiv)添加至1,4-二溴-2-氟苯(500mg,2.0mmol,1.0equiv)在二乙醚(10mL)中的搅拌溶液。所得淡黄色溶液于-78℃搅拌2h。添加氯三甲基硅烷(300μL,2.4mmol,1.2equiv)并且通过干冰/丙酮浴熔融,所得淡黄色溶液缓慢升温至23℃,并搅拌72h。反应混合物以水稀释(50mL)并以二氯甲烷萃取(3x 50mL)。合并的有机层经干燥(硫酸镁(MgSO₄)),重力过滤,并通过旋转蒸发浓缩得到标题化合物,为浅黄色油状物(350mg,71%):IR(薄膜) 3068 (w), 2955 (m), 2927 (m), 2855 (w), 1598 (w), 1567 (w) cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz,DMSO-d₆) δ7.38-7.49 (m,3H), 0.30 (s,9H)。

[0432] 实施例23:制备(2-氟-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)苯基)三甲基硅烷

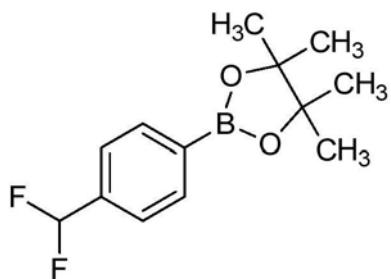


[0434] 于-78℃将2.5M n-BuLi的溶液(8.5mL,21mmol,1.1equiv)添加至(4-溴-2-氟苯基)三甲基硅烷(4.8g,19mmol,1.0equiv)在四氢呋喃(80mL)中的搅拌溶液中。所得橙色溶液于-78℃搅拌15min。添加2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(4.4mL,21mmol,1.1equiv),并且通过干冰/丙酮浴融化浑浊橙色溶液缓慢地升温至23℃,并搅拌20h。反应混合物以水稀释(200mL),使用1M盐酸(HCl)调节至大致pH 4,并以二氯甲烷萃取(3x 100 mL)。合并的有机层经干燥(MgSO₄),重力过滤,并通过旋转蒸发浓缩得到标题化合物,为淡黄色半固体(6.0g,99%):¹H NMR (400MHz,CDCl₃) δ7.55 (dt,J=7.5,1Hz,1H), 7.38-7.42 (m,2H), 1.34 (s,12H), 0.29 (d,J=1Hz,9H)。

[0435] 以下化合物根据实施例23中记载的方法制备:

[0436] 2-(4-(二氟甲基)苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷

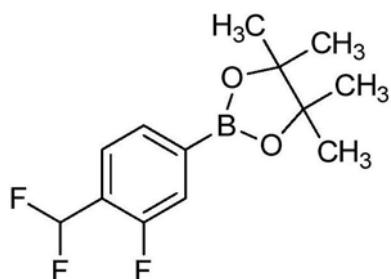
[0437]



[0438] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.89 (br d, $J=8\text{Hz}$, 2H), 7.50 (br d, $J=8\text{Hz}$, 2H), 6.65 (t, $J=56\text{Hz}$, 1H), 1.35 (s, 12H)。

[0439] 2- (4- (二氟甲基) -3- 氟苯基) -4,4,5,5- 四甲基-1,3,2- 二氧杂硼杂环戊烷

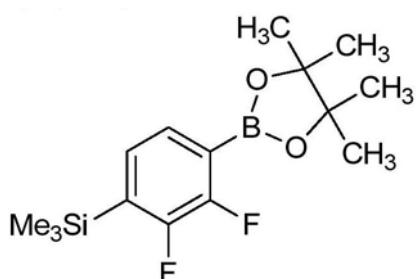
[0440]



[0441] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.51-7.68 (m, 3H), 6.90 (t, $J=55\text{Hz}$, 1H), 1.35 (s, 12H)。

[0442] 实施例24: 制备 (2,3-二氟-4- (4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基) 苯基) 三甲基硅烷

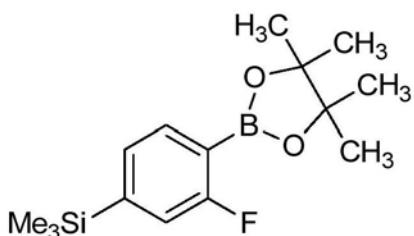
[0443]



[0444] 于-78°C将2.5M n-BuLi的溶液(9.5mL, 24mmol, 1.1equiv)添加至(2,3-二氟苯基)三甲基硅烷(4.0g, 21mmol, 1.0equiv)在四氢呋喃(86mL)中的搅拌溶液。所得非常淡的黄色溶液于-78°C搅拌1h。添加2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(4.8mL, 24mmol, 1.1equiv), 并且通过干冰/丙酮浴融化淡黄色溶液缓慢地升温至23°C, 并搅拌20h。反应混合物以水稀释(200mL), 使用1M HCl调节至大致pH 4, 并以二氯甲烷萃取(3x 100mL)。合并的有机层经干燥(MgSO_4), 重力过滤, 并通过旋转蒸发浓缩得到标题化合物, 为白色粉末(6.4g, 96%): ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.42 (ddd, $J=7.5, 4.5, 0.5\text{Hz}$, 1H), 7.09 (ddd, $J=7.5, 4, 1\text{Hz}$, 1H), 1.34 (s, 12H), 0.29 (d, $J=1\text{Hz}$, 9H)。

[0445] 实施例25: 制备 (3-氟-4- (4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基) 苯基) 三甲基硅烷

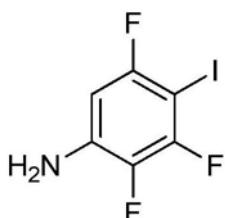
[0446]



[0447] 于-78℃将2.5M n-BuLi的溶液(3.5mL, 8.5mmol, 1.1equiv)添加至1,4-二溴-2-氟苯(2.0g, 7.9mmol, 1.0equiv)在四氢呋喃(THF; 26mL)中的搅拌溶液。所得亮黄色溶液于-78℃搅拌15min。添加2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(1.8mL, 8.7mmol, 1.1equiv)并且所得浅黄色溶液于-78℃搅拌30min。添加2.5M n-BuLi的溶液(3.5mL, 8.5mmol, 1.1equiv)并且所得黄/棕色于-78℃搅拌15min。添加氯三甲基硅烷(2.2mL, 17mmol, 2.2equiv), 并且所得淡黄色溶液通过干冰/丙酮浴融化缓慢地升温至23℃, 并搅拌18h。反应混合物以水稀释(150mL)并以二氯甲烷萃取(2x 100mL)。合并的有机层经干燥(MgSO₄), 重力过滤, 并通过旋转蒸发浓缩得到标题化合物, 为淡黄色粉末(2.3g, 99%): IR(薄膜) 3058(w), 2981(s), 2932(m), 1615 (m) cm⁻¹; ¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ 7.72 (dd, J=7.5, 6Hz, 1H), 7.26 (m, 1H), 7.16 (d, J=7.5Hz, 1H), 1.34 (s, 12H), 0.23 (s, 9H)。

[0448] 实施例26: 制备2,3,5-三氟-4-碘苯胺

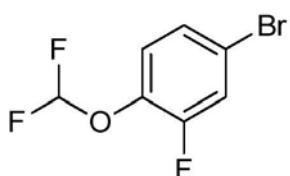
[0449]



[0450] 经30min于-78℃向2,3,5-三氟苯胺(2.0g, 13.605mmol, 1.0equiv)在无水THF(40mL)中的搅拌溶液添加仲-丁基锂(10.88mL, 13.6mmol, 1.0equiv)。于-78℃持续搅拌2h。滴加碘的溶液(4.14g, 16.32mmol, 1.2equiv), 并且反应混合物经1h缓慢地升温至20℃。反应以10%硫代硫酸钠水溶液(aq) (Na₂S₂O₃)淬灭并且以甲基叔丁基醚(MTBE; 3x 50mL)萃取。合并的有机萃取物以饱和盐水溶液洗涤, 经无水Na₂SO₄干燥, 过滤并减压蒸发至干燥。粗产物经二氧化硅使用0-10%乙酸乙酯(EtOAc)/己烷作为洗脱剂纯化得到2,3,5-三氟-4-碘苯胺(1.3g, 35%), 为粉色固体: ¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ 6.43-6.39 (m, 1H), 3.99 (br s, 2H); ESIMS m/z 274 ([M+H]⁺)。

[0451] 实施例27: 制备4-溴-1-(二氟甲氧基)-2-氟苯

[0452]

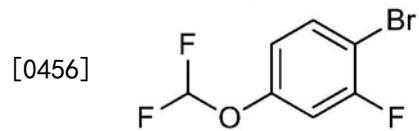


[0453] 向装有N,N-二甲基甲酰胺(DMF; 23mL)的100mL烧瓶中添加2-氯-2,2-二氟乙酸钠(4.79g, 31.4mmol)、碳酸钾(2.60g, 18.85mmol)、4-溴-2-氟苯酚(3g, 15.71mmol)。添加水(5.75mL)并且将反应混合物加热至100℃保持3h。在冷却到室温后, 反应混合物以二乙醚(Et₂O; 100mL)和2当量浓度(N)氢氧化钠(NaOH)溶液(100mL)稀释。有机层移除并经无水Na₂SO₄干燥。过滤后, 有机溶液在具有4℃水浴的旋转蒸发器上浓缩, 得到标题化合物, 为澄

清油状物(1g,13%) :¹H NMR (400MHz,CDCl₃) δ 7.35 (dd,J=9.7,2.3Hz,1H), 7.27 (ddd,J=8.7,2.3,1.5Hz,1H), 7.19-7.04 (m,1H), 6.53 (t,J=73.0Hz,1H); ESIMS m/z 242 ([M+H]⁺)。

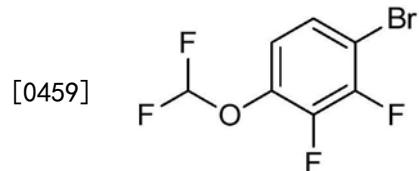
[0454] 以下化合物根据实施例27中记载的方法制备。

[0455] 1-溴-4-(二氟甲氧基)-2-氟苯



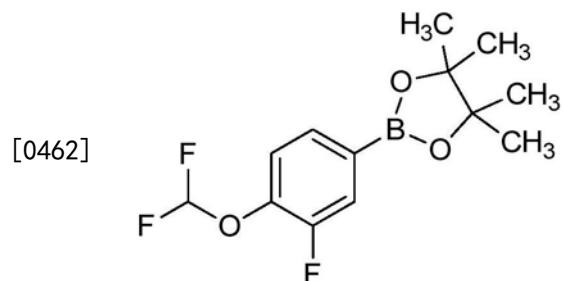
[0457] ¹H NMR (400MHz,CDCl₃) δ 7.53 (dd,J=8.8,7.7Hz,1H), 6.95 (dd,J=9.1,2.7Hz,1H), 6.90-6.79 (m,1H), 6.50 (t,J=72.8Hz,1H); IR (薄膜) 781.76, 811.23, 856.78, 945.20, 1043.80, 977.35, 1141.65, 1113.50, 1174.18, 1260.90, 1285.55, 1382.78, 1423.39, 1487.03, 1593.17, 2847.53, 2927.91, 2992.21, 3112.78cm⁻¹; ESIMS m/z 242 ([M+H]⁺)。

[0458] 1-溴-4-(二氟甲氧基)-2,3-二氟苯



[0460] ¹H NMR (400MHz,CDCl₃) δ 7.31 (ddd,J=9.2,6.9,2.5Hz,1H), 7.02-6.93 (m,1H), 6.56 (t,J=72.4Hz,1H); IR (薄膜) 776.30, 811.66, 884.39, 986.70, 1100.95, 1144.65, 1211.05, 1241.96, 1266.36, 1297.59, 1383.98, 1494.35, 1474.47, 1600.40, 1679.63, 3038.31, 3103.90cm⁻¹; ESIMS m/z 260 ([M+H]⁺)。

[0461] 实施例28:制备2-(4-(二氟甲氧基)-3-氟苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷

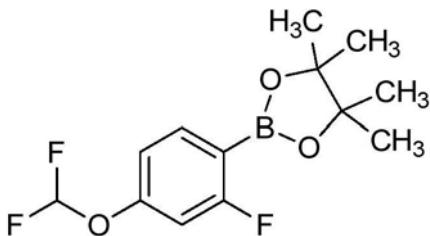


[0463] 向DMSO (10mL) 添加4,4,4',4',5,5,5',5'-八甲基-2,2'-二(1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷) (1.264g, 4.98mmol)、PdCl₂ (dppf) (0.304g, 0.415mmol)、乙酸钾 (1.222 g, 12.45mmol), 和4-溴-1-(二氟甲氧基)-2-氟苯 (1g, 4.15mmol)。将反应加热至外部温度为80 °C保持18h。冷却后, 将反应混合物倒入冰水 (50mL) 中。将冰水混合物转移至分液漏斗中并且以EtOAc (50mL) 完成两次萃取。合并有机层, 经Na₂SO₄干燥, 并过滤。将溶液浓缩至Celite® (5g) 上, 使用EtOAc 作为溶剂。浸润的Celite® 通过硅胶色谱纯化, 使用0-30% EtOAc:己烷, 得到标题化合物, 为黄色油状物 (773mg, 64%): ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.61-7.53 (m, 2H), 7.25-7.16 (m, 1H), 6.58 (t, J=73.5Hz, 1H), 1.34 (s, 12H); ESIMS m/z 289 ([M+H]⁺)。

[0464] 以下化合物根据实施例28记载的方法制备:

[0465] 2-(4-(二氟甲氧基)-2-氟苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷

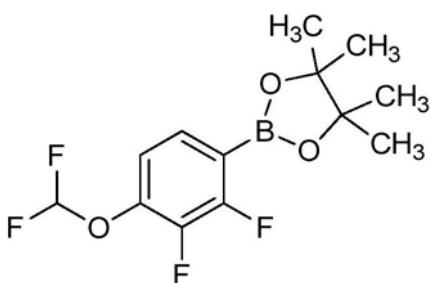
[0466]



[0467] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.74 (dd, $J=8.3, 6.8\text{Hz}$, 1H), 6.89 (dd, $J=8.3, 2.2\text{Hz}$, 1H), 6.81 (dd, $J=9.9, 2.2\text{Hz}$, 1H), 6.54 (t, $J=73.2\text{Hz}$, 1H), 1.26 (s, 12H); IR (薄膜) 848.53, 961.04, 1066.43, 1125.19, 1172.02, 1238.3, 1212.77, 1330.51, 1281.58, 1357.05, 1372.85, 1380.73, 1425.32, 1469.05, 1579.31, 1621.00, 2933.42, 2982.31 cm^{-1} ; ESIMS m/z 289 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)。

[0468] 2-(4-(二氟甲氧基)-2,3-二氟苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷

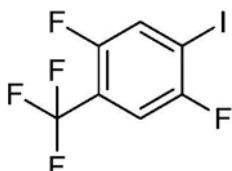
[0469]



[0470] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.46 (ddd, $J=8.3, 5.8, 2.3\text{Hz}$, 1H), 7.05-6.95 (m, 1H), 6.59 (t, $J=72.8\text{Hz}$, 1H), 1.35 (s, 12H); IR (薄膜) 673.35, 851.08, 916.78, 965.07, 1123.87, 1142.58, 1210.42, 1331.14, 1280.13, 1362.56, 1392.44, 1467.32, 1507.77, 1589.62, 1629.61, 2935.00, 2982.70 cm^{-1} ; ESIMS m/z 307 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)。

[0471] 实施例29:制备1,4-二氟-2-碘-5-(三氟甲基)苯

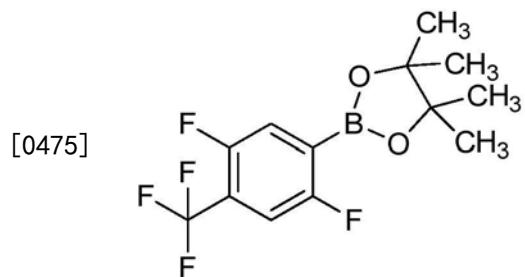
[0472]



[0473] N-(2,5-二氟-4-(三氟甲基)苯基)乙酰胺(950mg, 4.0mmol; 根据Y.Tanabe et al, J.Org.Chem.1988, 53, 4585-4587制备)于甲醇(25mL)中搅拌,以乙酰氯(3mL)处理并且于回流加热2h。挥发物通过蒸发除去,并且固体剩余物溶解在6N HCl(50mL)中,冷却至5℃并且分份以亚硝酸钠(410mg, 6.0mmol)在水(5mL)中的溶液处理。30min后,该混合物倒入碘化钠(2.4g, 16mmol)在水(50mL)中的溶液并以二氯甲烷(50mL)快速搅拌。30min后,添加固体亚硫酸氢钠以破坏碘着色,并且分开的有机相以饱和NaCl洗涤,干燥(Na_2SO_4),并蒸发。物质通过快速色谱纯化(SiO_2 ;以己烷洗脱)得到标题化合物,为挥发性澄清液体(250mg, 20%): ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.64 (ddd, $J=8.8, 4.8, 0.4\text{Hz}$, 1H), 7.28 (dd, $J=11.1, 4.7\text{Hz}$, 1H); ^{19}F NMR (376MHz, CDCl_3) δ -61.92, -97.64, -97.68, -118.59, -118.63, -118.64, -118.67; EIMS m/z 308.

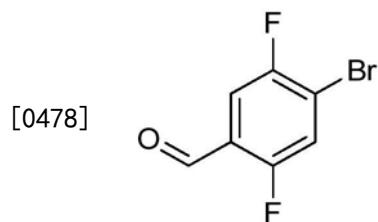
[0474] 实施例30:制备2-(2,5-二氟-4-(三氟甲基)苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧

杂硼杂环戊烷



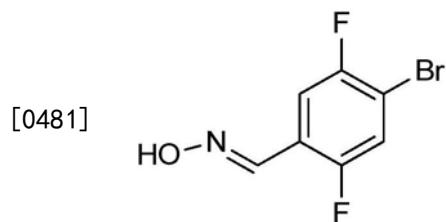
[0476] 1,4-二氟-2-碘-5- (三氟甲基) 苯 (500mg, 1.6mmol) 溶解于无水THF (7mL) 中, 冷却至0℃并分份以异丙基氯化镁-氯化锂复合物 (1.3M; 1.4mL, 1.8 mmol) 处理并于5℃搅拌40min。添加2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷 (360μL, 330mg, 1.8mmol) 并且持续搅拌1h。在以饱和氯化铵 (NH_4Cl) 处理后, 混合物与乙酸乙酯振动。有机相以饱和 NaCl 洗涤, 干燥 (Na_2SO_4), 并蒸发得到标题化合物, 为淡棕色油状物 (500mg, 100%)。物质不经进一步纯化使用: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.54 (dd, $J=9.9, 4.3\text{Hz}$, 1H), 7.27 (dd, $J=8.0, 5.2\text{Hz}$, 2H), 1.37 (s, 12H); ^{19}F NMR (376MHz, CDCl_3) δ -62.10, -62.13, -106.85, -106.90, -121.81, -121.87, -121.90。

[0477] 实施例31: 制备4-溴-2,5-二氟苯甲醛



[0479] 于-78℃向2,5-二溴-1,4-二氟苯 (10.0g, 36.77mmol) 在二乙醚 (150mL) 中的溶液在氮气下滴加n-丁基锂 (2.5M在己烷中, 14.86mL, 37.15mmol)。反应混合物于-78℃搅拌30min。滴加无水DMF (3.13mL, 40.46mmol) (在二乙醚 (10mL) 中) 并且反应经2h缓慢地升温至室温。反应以饱和 NH_4Cl 水溶液 (25mL) 泼灭并以二乙醚萃取。有机相用饱和盐水溶液洗涤, 干燥 (Na_2SO_4), 过滤, 并减压浓缩 (注: 产物为高度挥发性的)。粗产物通过快速色谱纯化 (SiO_2 , 以2-20%乙酸乙酯/己烷洗脱) 得到标题化合物, 为淡黄色固体 (7.0g, 86%): ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.50 (dd, $J=5.08, 8.92\text{Hz}$, 1H), 7.62 (dd, $J=5.80, 7.68\text{Hz}$, 1H), 10.30 (d, $J=2.76\text{Hz}$, 1H)。

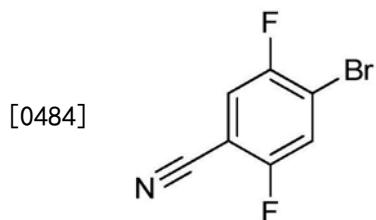
[0480] 实施例32: 制备 (E)-4-溴-2,5-二氟苯甲醛肟



[0482] 4-溴-2,5-二氟苯甲醛 (7.0g, 31.67mmol)、羟胺盐酸盐 (2.42g, 34.84mmol) 在吡啶 (35mL) 和乙醇 (35mL) 中的溶液于室温搅拌30min。反应混合物以饱和 NH_4Cl 溶液稀释并以乙酸乙酯萃取。有机相以饱和盐水溶液洗涤, 干燥 (Na_2SO_4), 过滤, 并减压浓缩。粗产物通过快速色谱纯化 (SiO_2 ; 以5-100%乙酸乙酯/己烷洗脱) 得到标题化合物, 为黄色固体 (4.0g,

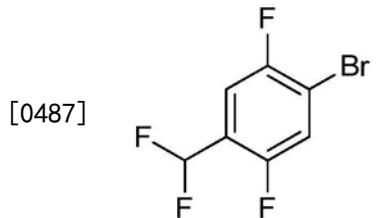
53%):ESIMS m/z 238 ([M+2H]⁺)。

[0483] 实施例33:制备4-溴-2,5-二氟苯腈



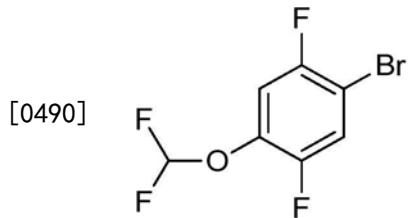
[0485] 氧尿酰氯 (3.12g, 16.94mmol) 和无水DMF (8.5mL) 的溶液搅拌30min或者直到形成白色固体。氧尿酰氯的消失通过薄层色谱 (TLC) 证实。将 (E)-4- 溴-2,5-二氟苯甲醛肟 (4.0g, 16.94mmol) (在DMF (26mL) 中) 滴加至悬浮液并搅拌1h。反应混合物以水稀释并以己烷萃取。有机萃取物以水洗涤, 并以饱和盐水溶液洗涤, 干燥 (Na_2SO_4), 过滤, 并减压蒸发至干燥。粗产物通过快速色谱纯化 (SiO_2 ; 以2-20%乙酸乙酯/己烷洗脱) 得到标题化合物, 为白色固体 (2.5g, 68%): ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.40 (dd, $J=5.36, 7.10\text{Hz}$, 1H), 7.52 (dd, $J=5.40, 7.66\text{Hz}$, 1H); EIMS m/z 218.

[0486] 实施例34:制备1-溴-4-(二氟甲基)-2,5-二氟苯



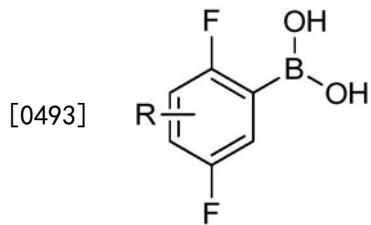
[0488] 于0℃向4-溴-2,5-二氟苯甲醛 (11.0g, 49.77mmol) 在二氯甲烷 (55mL) 中的溶液滴加(二乙基氨基)三氟化硫 (DAST; 24.06g, 0.15mol)。滴加完成后, 冷却溶除去并室温 (rt) 持续搅拌2h。反应混合物以二氯甲烷稀释, 以水洗涤, 以饱和盐水溶液洗涤, 干燥 (Na_2SO_4), 并减压蒸发。粗产物通过快速色谱纯化 (SiO_2 ; 以0-10%乙酸乙酯/己烷洗脱) 得到标题化合物, 为淡棕色液体 (8.39 g, 69%): ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 6.58 (t, $J=72.32\text{Hz}$, 1H), 7.12 (t, $J=7.92\text{Hz}$, 1H), 7.44 (dd, $J=6.32, 9.18\text{Hz}$, 1H); EIMS m/z 244.

[0489] 实施例35:制备1-溴-4-(二氟甲氧基)-2,5-二氟苯



[0491] 在密封的试管中, 4-溴-2,5-二氟苯酚 (5.0g, 23.9mmol) 和氢氧化钾 (26.8 g, 479mmol) 在乙腈和水的1:1混合物 (110mL) 中的溶液于-78℃以一份溴- 二乙基膦酸二氟甲基酯 (12.8g, 47.9mmol) 处理。密封的试管于室温搅拌过夜。反应混合物以二乙醚稀释并分离有机相。水相以二乙醚萃取两次。合并的有机萃取物以饱和盐水溶液洗涤, 干燥 (Na_2SO_4), 过滤, 并减压蒸发至干燥。粗产物通过快速色谱纯化 (SiO_2 ; 以0-10%乙酸乙酯/己烷洗脱) 得到标题化合物, 为澄清的液体 (4.2g, 67.8%): ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 6.56 (t, $J=72.36\text{Hz}$, 1H), 7.11 (t, $J=7.32\text{Hz}$, 1H), 7.40-7.45 (m, 1H); EIMS m/z 259.

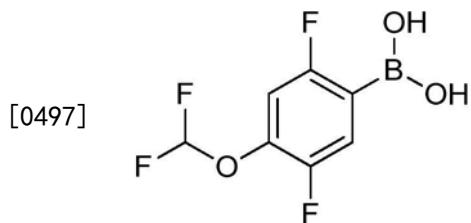
[0492] 实施例36:合成硼酸的一般方法



[0494] 在密封试管中将氩气鼓泡通过溴苯基基质(1.0equiv)、乙酸钾(3.0equiv) 和双-(频哪醇合)二硼(1.1equiv)在DMSO中的溶液(足够体积在基质中得到 0.1-0.2M) 15min。添加Pd(dppf)Cl₂(0.1equiv) 并且给密封的试管换盖子。反应混合物于80℃加热18h。冷却的反应混合物以水稀释并以甲基叔丁基醚萃取。有机萃取物以水洗涤,以饱和盐水溶液洗涤,干燥(Na₂SO₄) ,过滤,并减压蒸发至干燥。将粗的硼酸酯(1.0equiv)溶解于二乙醚(10vol) 中并添加二乙醇胺(1.1equiv)。反应混合物于室温搅拌30-45min. 45min后,白色固体沉淀出来。停止搅拌并且溶剂倾析出来。将新制的乙醚添加至固体中,接着添加过量的1.5N HCl。所得两相溶液搅拌30min。有机相以饱和盐水溶液洗涤,干燥(Na₂SO₄) ,过滤,并减压蒸发至干燥。由此得到的硼酸不经纯化用于后续步骤中。

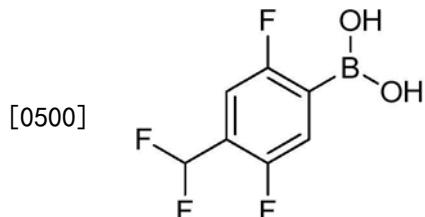
[0495] 以下化合物根据实施例36中记载的方法制备:

[0496] (4- (二氟甲氧基) -2,5-二氟苯基) 硼酸



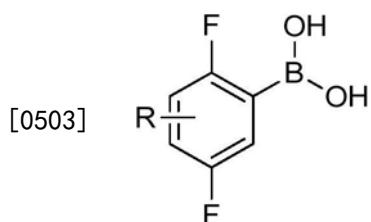
[0498] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ 6.59 (t, J=72.78Hz, 1H) , 6.97 (dd, J=2.70, 9.14Hz, 1H) , 7.52 (dd, J=5.19, 10.29Hz, 1H) 。

[0499] (4- (二氟甲基) -2,5-二氟苯基) 硼酸



[0501] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 6.87 (dt, J=8.48, 54.64Hz, 1H) , 7.25-7.32 (m, 1H) , 7.49 (dd, J=4.08, 9.48Hz, 1H) , 7.59-7.60 (m, 1H) 。

[0502] 实施例37:合成硼酸的一般方法(方法A)

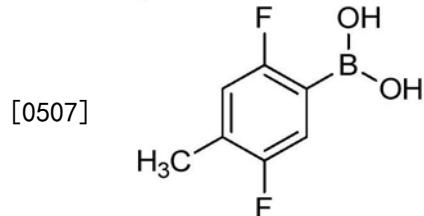


[0504] 向合适的溴苯基基质(1.0equiv) 在无水THF(10vol) 中的溶液于-78℃ ,滴加n-

BuLi (2.5M在己烷中; 1.2equiv)。添加完成后, 持续搅拌30min。以一份添加硼酸三甲基酯 (1.5equiv) 并于-78℃持续搅拌1h。反应混合物缓慢地升温至室温, 以1.5N HCl淬灭并以乙酸乙酯萃取。有机萃取物以水洗涤, 以饱和盐水溶液洗涤, 干燥(Na_2SO_4), 过滤, 并减压蒸发至干燥。由此得到的硼酸不经纯化用于后续步骤。

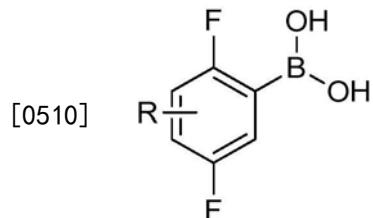
[0505] 以下化合物根据实施例37中记载的方法制备:

[0506] (2,5-二氟-4-甲基苯基) 硼酸



[0508] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 2.30 (s, 3H), 5.03 (br s, 2H), 6.89 (dd, $J = 5.67, 10.25\text{Hz}$, 1H), 7.42 (dd, $J = 5.40, 9.19\text{Hz}$, 1H)。

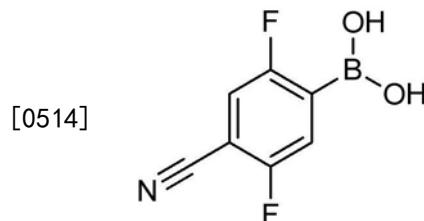
[0509] 实施例38: 合成硼酸的一般方法(方法B)



[0511] 向合适的溴苯基基质 (1.0equiv) 在无水THF (10vol) 中的溶液于-40℃滴加异丙基氯化镁氯化锂复合物溶液 (1.3M在THF中的溶液; 1.05equiv)。完成添加后, 反应混合物于-40℃搅拌45min, 然后缓慢地升温至0℃。滴加异丙氧基硼酸频哪醇酯 (1.07equiv) 并于0℃持续搅拌2h。反应混合物升温至室温, 以饱和 NH_4Cl 水溶液淬灭, 并以乙酸乙酯萃取, 有机萃取物以饱和盐水溶液洗涤, 干燥(Na_2SO_4), 过滤, 并减压蒸发。由此得到的硼酸不经纯化用于后续步骤。

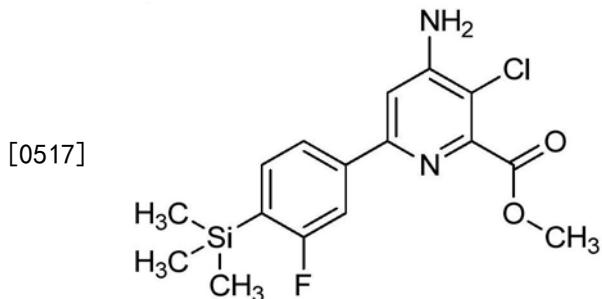
[0512] 以下化合物根据实施例38中记载的方法制备:

[0513] (4-氰基-2,5-二氟苯基) 硼酸



[0515] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 5.15 (br s, 2H), 7.29-7.36 (m, 1H), 7.69 (dd, $J = 4.80, 8.28\text{Hz}$, 1H)。

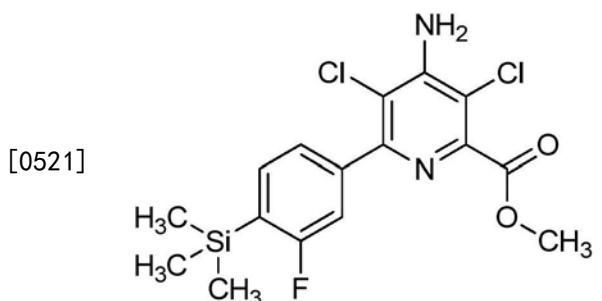
[0516] 实施例39: 制备4-氨基-3-氯-6-(3-氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯



[0518] 向配有搅拌棒的20-mL微波小瓶中装填头部A(500mg, 2.262mmol)、(2-氟-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)苯基)三甲基硅烷(997mg, 3.39mmol)、双(三苯基膦)二氯化钯(II)(203mg, 3.39mmol)和氟化铯(741mg, 4.88mmol)。小瓶置于氮气(N_2)气氛下并添加乙腈(4.0mL)和 H_2O (1.0mL)。小瓶置于Biotage InitiatorTM微波反应器上于120℃保持30min, 从小瓶侧面以外部IR传感器温度监控。将反应倒入盐水溶液中并以乙酸乙酯萃取(3x 75 mL)。合并的有机层经无水 $MgSO_4$ 干燥, 过滤并浓缩。所得剩余物经由快速色谱纯化(硅胶; 0-30% EtOAc/己烷)得到标题化合物, 为黄色固体(0.328g, 41%) : 1H NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ 7.68 (dd, J=7.5, 1.4Hz, 1H), 7.61- 7.47 (m, 2H), 7.30 (s, 1H), 6.78 (s, 2H), 3.88 (s, 3H), 0.30 (d, J=0.8Hz, 9H); ^{19}F NMR (376MHz, DMSO-d₆) δ -101.12; ESIMS m/z 353 ([M+H]⁺)。

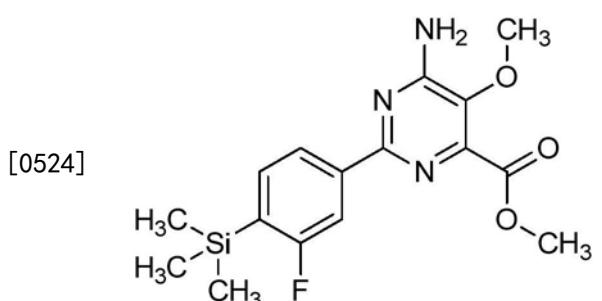
[0519] 以下化合物根据实施例39中记载的方法制备:

[0520] 4-氨基-3,5-二氯-6-(3-氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯



[0522] 标题化合物如实施例39中记载以头部H(500mg, 1.96mmol)制备并分离, 为白色固体(0.381g, 50%) : 1H NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ 7.52 (dd, J= 7.6, 5.9Hz, 1H), 7.41 (dd, J= 7.5, 1.3Hz, 1H), 7.30 (dd, J= 9.6, 1.4Hz, 1H), 7.11 (s, 2H), 3.87 (s, 3H), 0.33 (d, J= 0.9Hz, 9H); ^{19}F NMR (376MHz, DMSO-d₆) δ -101.38; ESIMS m/z 387 ([M+H]⁺)。

[0523] 6-氨基-2-(3-氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯

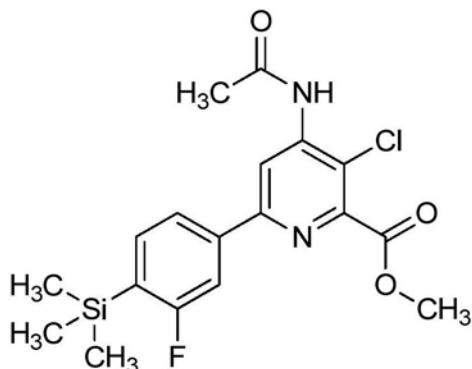


[0525] 标题化合物如实施例39中记载以头部C(0.510g, 2.34mmol)制备并分离, 为黄色固体(0.307g, 38%) : 1H NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ 8.08-7.99 (m, 1H), 7.82 (dd, J=10.3, 1.4Hz,

1H) , 7.60-7.27 (m, 3H) , 3.91 (s, 3H) , 3.74 (s, 3H) , 0.32 (d, $J=0.9\text{Hz}$, 9H) ; ^{19}F NMR (376MHz, DMSO- d_6) δ -101.73; ESIMS m/z 350 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)。

[0526] 4-乙酰氨基-3-氯-6-(3-氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯

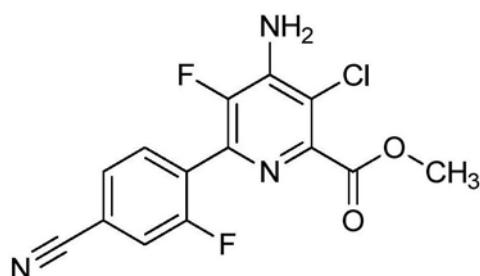
[0527]



[0528] 标题化合物如实施例39中记载以头部L (0.500g, 1.90mmol) 在二噁烷 (7.0mL) 和 H_2O (2.0mL) 中制备并分离, 为黄色固体 (0.433g, 58%) : ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6) 89.99 (s, 1H) , 8.71 (s, 1H) , 7.75 (dd, $J=7.6, 1.5\text{Hz}$, 1H) , 7.63 (dd, $J=10.1, 1.5\text{Hz}$, 1H) , 7.56 (dd, $J=7.7, 5.9\text{Hz}$, 1H) , 3.94 (s, 3H) , 2.24 (s, 3H) , 0.30 (d, $J=0.8\text{Hz}$, 9H) ; ^{19}F NMR (376MHz, DMSO- d_6) δ -100.78; ESIMS m/z 396 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)。

[0529] 4-氨基-3-氯-6-(4-氰基-2-氟苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物44)

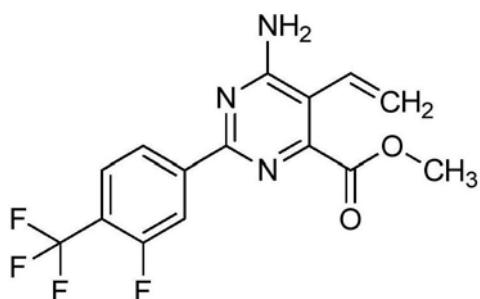
[0530]



[0531] 标题化合物如实施例39中记载以头部B (400mg, 1.673mmol) 和 (4-氰基-2-氟苯基) 硼酸 (400mg, 2.425mmol) 在二噁烷 (4.5mL) 和 H_2O (1.2mL) 中制备并分离, 为灰白色固体 (0.451g, 83%)。

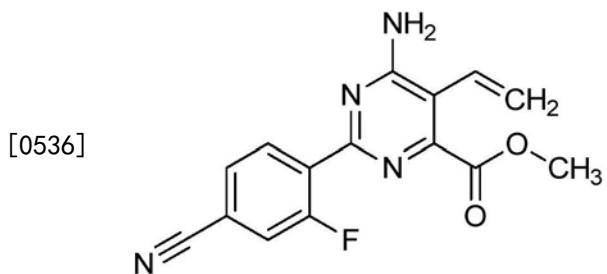
[0532] 6-氨基-2-(3-氟-4-(三氟甲基)苯基)-5-乙烯基嘧啶-4-甲酸甲基酯(化合物137)

[0533]



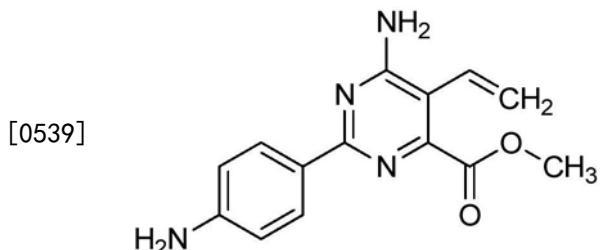
[0534] 标题化合物如实施例39中记载以头部P (350mg, 1.64mmol) 和 (3-氟-4-(三氟甲基)苯基) 硼酸 (445mg, 2.14mmol) 在二噁烷 (5.0mL) 和 H_2O (1.0mL) 中制备并分离, 为浅褐色固体 (0.291g, 52%)。

[0535] 6-氨基-2-(4-氰基-2-氟苯基)-5-乙烯基嘧啶-4-甲酸甲基酯(化合物98)



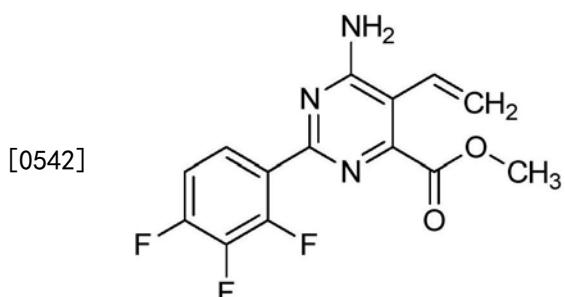
[0537] 标题化合物如实施例39中记载以头部P(350mg, 1.638mmol)和(4-氟基 -2-氟苯基)硼酸(375mg, 2.27mmol)在二噁烷(4.5mL)和H₂O(1.2mL)中制备并分离,为黄色固体(0.291g, 60%)。

[0538] 6-氨基-2-(4-氨基苯基)-5-乙烯基嘧啶-4-甲酸甲基酯



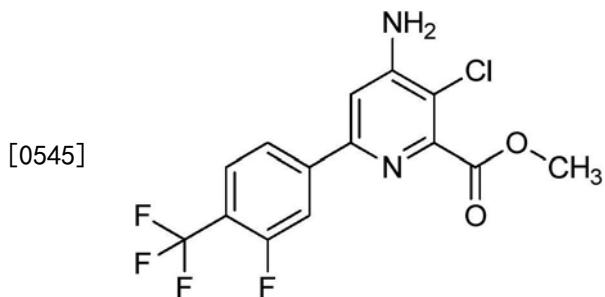
[0540] 标题化合物如实施例39中记载以头部P(0.800g, 3.74mmol)和 4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)苯胺(0.985g, 4.49mmol)在二噁烷(15.6mL)和H₂O(3.12mL)中制备并分离,为黄色固体(0.400g, 40%): ¹H NMR(400MHz, DMSO-d₆) δ 8.08-7.86(m, 2H), 6.99(s, 2H), 6.76-6.51(m, 3H), 5.61(s, 2H), 5.49-5.30(m, 2H), 3.81(s, 3H); ESIMS m/z 271 ([M+H]⁺)。

[0541] 6-氨基-2-(2,3,4-三氟苯基)-5-乙烯基嘧啶-4-甲酸甲基酯(化合物197)



[0543] 标题化合物如实施例39中记载以头部P(0.350g, 1.64mmol)和(2,3,4-三氟苯基)硼酸(0.346g, 1.97mmol)在二噁烷(5.0mL)和H₂O(1.0mL)中制备并分离,为黄色固体(0.414g, 82%)。

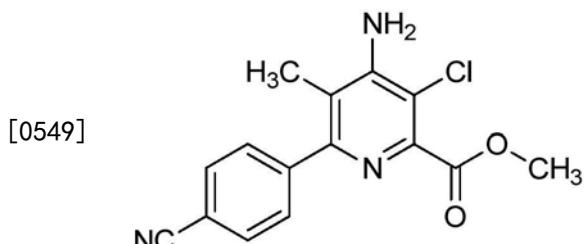
[0544] 实施例40. 制备4-氨基-3-氯-6-(3-氟-4-(三氟甲基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物29)



[0546] 4-氨基-3,6-二氯-吡啶-2-甲酸甲基酯(630mg, 2.85mmol)、2-(3-氟-4-(三氟甲基)苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(1.06g, 3.65mmol, 1.3 equiv)、双(三苯基膦)氯化钯(II)(209mg, 0.30mmol, 0.1equiv)和氟化钾(510 mg, 8.8mmol, 3equiv)在乙腈/水(8mL, 3:1)中(封盖在25-mL小瓶中)在 Biotage InitiatorTM微波反应器上于115 °C辐照20min, 从小瓶侧面以外部 IR传感器温度监控。反应混合物以乙酸乙酯稀释并以水洗涤。水层以乙酸乙酯萃取并且合并的有机层经无水Na₂SO₄干燥, 过滤, 并浓缩。粗化合物装载至Celite[®]筒上并在真空炉中干燥。通过反相快速色谱纯化(0-60, 60, 60-100%乙腈/水)得到标题化合物, 为白色固体(0.57g, 57%)。

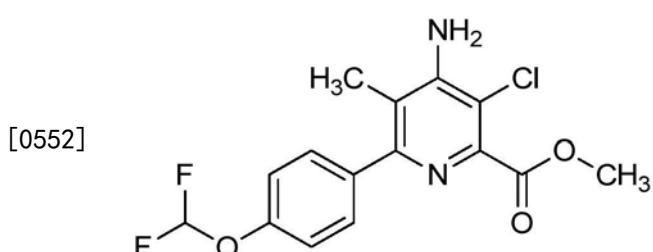
[0547] 以下化合物根据实施例40中记载的方法制备:

[0548] 4-氨基-3-氯-6-(4-氰基苯基)-5-甲基-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物83)



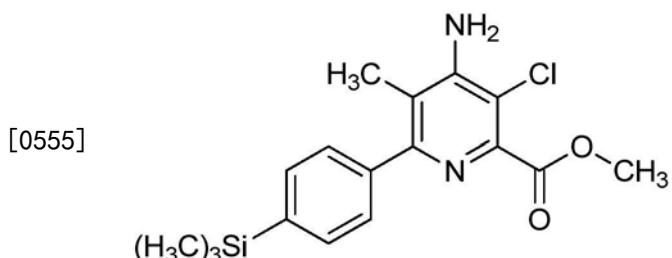
[0550] 标题化合物如实施例40中以头部D制备并分离, 为橙色固体(180mg, 55%)。

[0551] 4-氨基-3-氯-6-(4-(二氟甲氧基)苯基)-5-甲基-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物111)



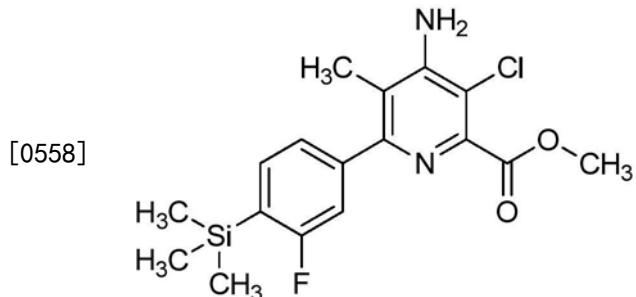
[0553] 标题化合物如实施例40中所制备并分离, 为蜡状黄色固体(120mg, 32%)。

[0554] 4-氨基-3-氯-5-甲基-6-(4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯



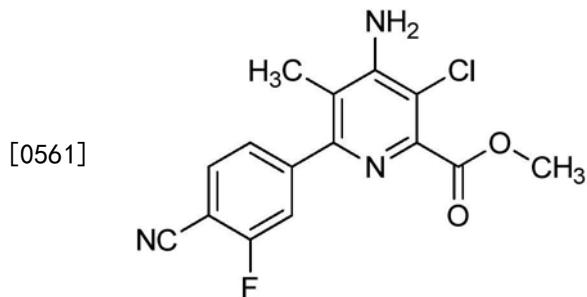
[0556] 标题化合物如实施例40中以头部D制备并分离,为黄色固体(1.11g, 45%):mp 160-163°C; ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.57 (d, J=8.2Hz, 2H), 7.42 (d, J=8.2Hz, 2H), 4.80 (s, 2H), 3.94 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 0.28 (s, 9H); ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 167.01, 157.65, 150.16, 146.19, 141.69, 141.24, 134.39, 129.61, 117.96, 114.49, 53.95, 15.86, 1.16; ESIMS m/z 348 ([M]⁺)。

[0557] 4-氨基-3-氯-6-(3-氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-5-甲基-吡啶-2-甲酸甲基酯



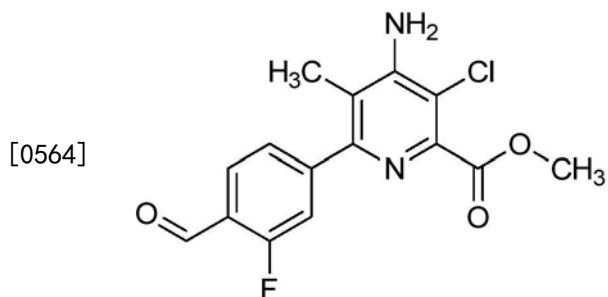
[0559] 标题化合物如实施例40中以头部D制备并分离,为黄色固体(346mg, 27%):mp 167°C (dec); ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.43 (dd, J=7.4, 5.8Hz, 1H), 7.20 (dd, J=7.4, 0.9Hz, 1H), 7.10 (dd, J=9.2, 1.3Hz, 1H), 4.83 (s, 2H), 3.95 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 0.33 (d, J=0.8Hz, 9H); ¹⁹F NMR (376MHz, CDCl₃) δ -100.73; ESIMS m/z 367 ([M+H]⁺)。

[0560] 4-氨基-3-氯-6-(4-氰基-3-氟苯基)-5-甲基-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物 155)



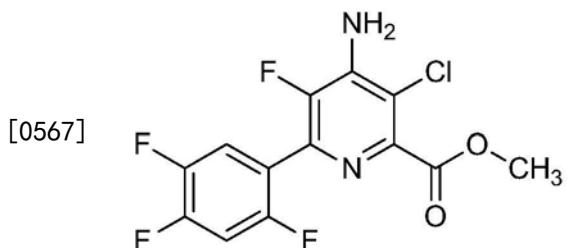
[0562] 标题化合物如实施例40中以头部D制备并分离,为白色絮状固体(200 mg, 49%)。

[0563] 4-氨基-3-氯-6-(3-氟-4-甲酰基苯基)-5-甲基-吡啶-2-甲酸甲基酯



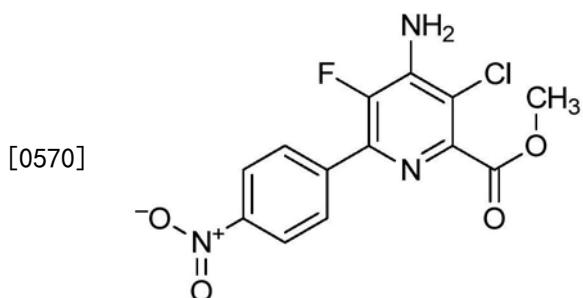
[0565] 标题化合物如实施例40中以头部D制备并分离,为橙色固体(747mg, 65%):mp 114-120°C; ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 10.40 (s, 1H), 7.92 (t, J= 7.5Hz, 1H), 7.38-7.29 (m, 2H), 4.97 (s, 2H), 3.97 (s, 3H), 2.18 (s, 3H); ¹⁹F NMR (376MHz, CDCl₃) δ -121.53; ESIMS m/z 323 ([M+H]⁺)。

[0566] 4-氨基-3-氯-5-氟-6-(2,4,5-三氟苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物200)



[0568] 标题化合物如实施例40中以头部B制备并分离,为白色粉末(370mg, 73%)。

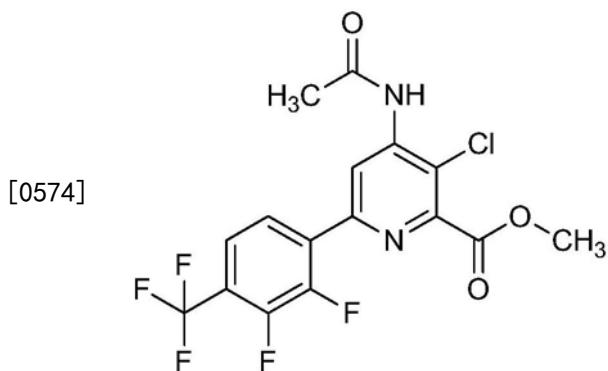
[0569] 实施例41:制备4-氨基-3-氯-5-氟-6-(4-硝基苯基)-吡啶-2-甲酸甲酯(化合物95)



[0571] 向头部B(250mg, 1.05mmol)、(4-硝基苯基)硼酸(192mg, 1.15mmol)、氟化铯(CsF; 315mg, 2.09mmol)和三(3-磺酸根合苯基)膦水合物钠盐(TPPTS, 60mg, 0.11mmol)在水/乙腈混合物(2.8/0.7mL)中的悬浮液添加乙酸钯(12 mg, 0.05mmol)。在BiotageTM工作台微波中,混合物150℃加热5min。反应混合物然后过滤经过Celite[®],以EtOAc稀释,以水和盐水洗涤。有机物然后经干燥(Na₂SO₄),过滤,真空浓缩,并且然后通过硅胶色谱纯化(以0-100% EtOAc/己烷洗脱)得到黄色固体(150mg, 44%)。

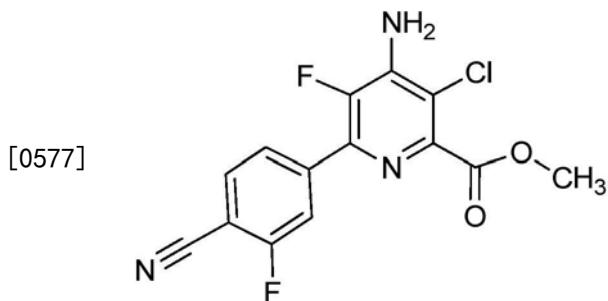
[0572] 以下化合物根据实施例41中记载的方法制备:

[0573] 4-乙酰氨基-3-氯-6-(2,3-二氟-4-(三氟甲基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲酯



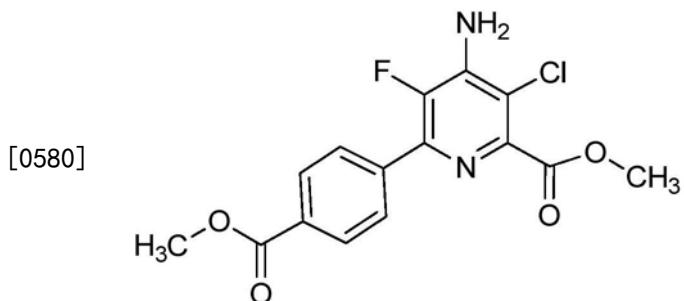
[0575] ¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ 10.03 (s, 1H), 8.79 (d, J=1.0Hz, 1H), 7.93-7.84 (m, 1H), 7.75 (dd, J=8.3, 6.3Hz, 1H), 3.96 (s, 3H), 2.26 (s, 3H); ESIMS m/z 409 ([M+H]⁺)。

[0576] 实施例42:制备4-氨基-3-氯-6-(4-氰基-3-氟苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物135)



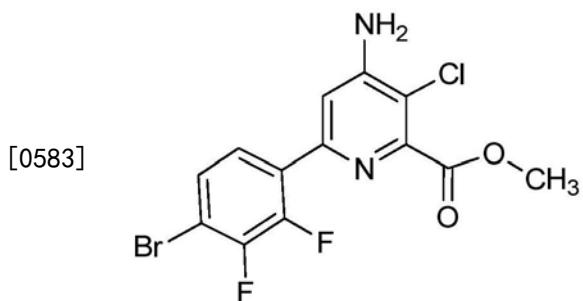
[0578] 头部B(0.300g,1.255mmol)、4-氰基-3-氟苯基硼酸(0.248g,1.506mmol)、双(三苯基膦)氯化钯(II)(0.088g,0.126mmol)和氟化铯(0.381g,2.51mmol)合并在1,2-二甲氧基乙烷(2mL)和水(2mL)中，并在微波反应器中于110℃加热20min。冷却的反应混合物在乙酸乙酯和水之间分配。有机相经干燥并浓缩。产物通过快速色谱纯化(SiO₂;以5-60%乙酸乙酯/己烷洗脱)得到标题化合物，为白色固体(0.189g,46.5%)。

[0579] 实施例43:制备4-氨基-3-氯-5-氟-6-(4-(甲氧基羰基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲酯(化合物190)



[0581] 头部B(0.4g,1.673mmol)、4-(甲氧基羰基)苯基硼酸(0.392g,2.175 mmol)、氟化钾(0.253g,4.35mmol)和双(三苯基膦)氯化钯(II)(0.059g,0.084 mmol)合并于乙腈(3mL)和水(1mL)中。反应混合物然后在微波中于110℃在密封小瓶中辐照20min。冷却的反应混合物在乙酸乙酯和水之间分配。有机相经干燥并浓缩至硅胶上。该混合物应用至硅胶柱的顶部且产物以5-60%乙酸乙酯/己烷梯度溶剂体系洗脱。该方法得到标题化合物，为白色固体(0.230g,40.6%)。

[0582] 实施例44:制备4-氨基-6-(4-溴-2,3-二氟苯基)-3-氯-吡啶-2-甲酸甲酯(化合物114)

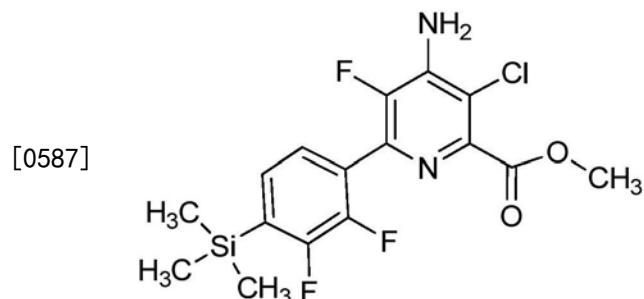


[0584] 步骤1:头部N(0.600g,1.692mmol)、4-溴-2,3-二氟苯基硼酸(0.481g,2.031mmol)、氟化铯(0.617g,4.06mmol)和双(三苯基膦)氯化钯(II)(0.119g, 0.169mmol)合并于1,2-二甲氧基乙烷(4mL)和水(4mL)中并在微波反应器中于110℃加热20min。冷却的反应混合物在乙酸乙酯和水之间分配。有机相经分离并浓缩至硅胶上。产物以乙酸乙酯/己

烷梯度洗脱得到4-乙酰氨基-6-(4-溴-2,3-二氟苯基)-3-氯-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.515g,72.5%)，为白色固体。

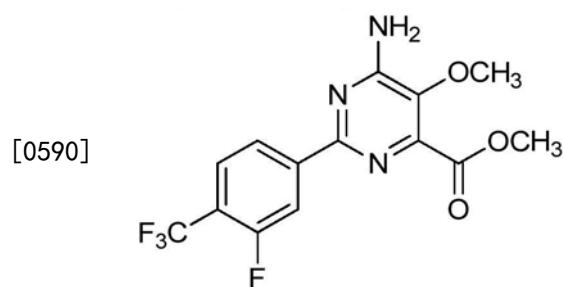
[0585] 步骤2:4-乙酰氨基-6-(4-溴-2,3-二氟苯基)-3-氯-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.515g,1.227mmol)悬浮于甲醇(20mL)中并滴加乙酰氯(1.559mL,21.93 mmol)。反应混合物于室温搅拌过夜并真空浓缩。剩余物在乙酸乙酯和5%碳酸氢钠水溶液之间分配。有机相浓缩至硅胶上并通过快速色谱纯化(SiO₂;以5-60%乙酸乙酯/己烷洗脱)得到标题化合物，为白色固体(0.231g,55.8%)。

[0586] 实施例45:制备4-氨基-3-氯-6-(2,3-二氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯



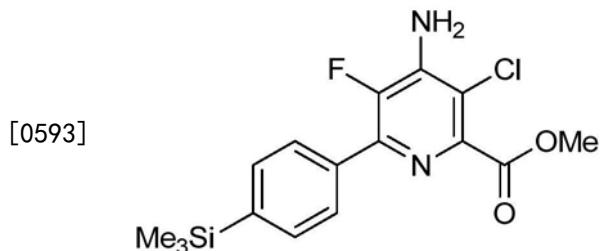
[0588] 头部B(2.0g,8.37mmol)、(2,3-二氟-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)苯基)三甲基硅烷(3.40g,10.88mmol)、碳酸钠(0.887g,8.37 mmol)和双(三苯基膦)氯化钯(II)(0.587g,0.837mmol)合并于乙腈(25mL)和水(8mL)中。反应混合物然后回流加热4h。冷却的反应混合物在乙酸乙酯和水之间分配。有机相以水洗涤两次然后浓缩至硅胶上。该混合物通过硅胶色谱纯化并且产物以7-60%乙酸乙酯/己烷溶剂体系洗脱。该方法得到标题化合物，为白色固体(2.7g,83%)：mp 160-162°C; ¹H NMR(300MHz,CDCl₃) δ 7.37-7.28(m,1H), 7.21(ddd,J=7.7,4.4,1.3Hz,1H), 4.96(br s,2H), 3.97(s, 3H), 0.35(s, 9H)。

[0589] 实施例46:制备6-氨基-2-(3-氟-4-(三氟甲基)苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(化合物26)



[0591] 向微波小瓶添加头部C(184mg,0.846mmol)、2-(3-氟-4-(三氟甲基)苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(270mg,0.930mmol)、氟化钾(128 mg,2.198mmol)和双(三苯基膦)氯化钯(II)(59.3mg,0.085mmol)。接下来，添加乙腈(2.789mL)和水(2.79mL)。反应小瓶然后封盖并置于BiotageTM Initiator 微波反应器中于115°C保持20min,从小瓶侧面以外部IR传感器温度监控。反应混合物冷却至室温，以EtOAc稀释，并以H₂O洗涤。有机物经Na₂SO₄干燥，过滤，并真空浓缩。粗产物经由快速色谱纯化(二氧化硅；己烷/EtOAc)。这得到了标题化合物(172mg,58.9%)，为白色固体。

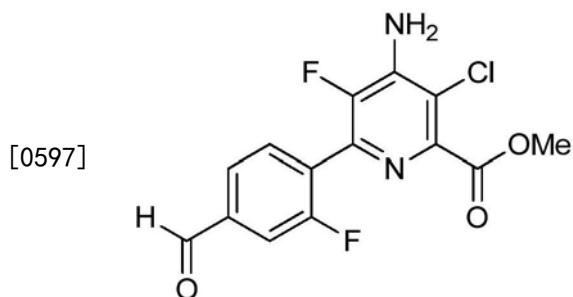
[0592] 实施例47:制备4-氨基-3-氯-5-氟-6- (4- (三甲基甲硅烷基) 苯基) -吡啶-2- 甲酸甲基酯



[0594] 头部B (600mg, 2.5mmol, 1.0equiv) 和 (4- (三甲基甲硅烷基) 苯基) 硼酸 (540mg, 2.8mmol, 1.1equiv) 合并于20mL小瓶中, 接着添加氟化铯 (420mg, 2.8mmol, 1.1equiv) 、乙酸钯 (28mg, 0.13mmol, 0.05equiv) 和3,3',3"-三基三苯磺酸钠 (140mg, 0.25mmol, 0.10equiv)。添加水:乙腈 (7.2mL) 的3:1混合物并且将所得棕色混合物封盖并置于Biotage InitiatorTM微波反应器中于150 °C保持5min, 从小瓶侧面以外部IR传感器温度监控。冷却的反应混合物以水稀释 (150mL) 并以二氯甲烷萃取 (5x 60mL)。合并的有机层经干燥 (MgSO_4) , 重力过滤, 并通过旋转蒸发浓缩。剩余物通过硅胶柱色谱纯化 (33%乙酸乙酯/己烷) 得到标题化合物, 为淡黄色粉末 (700mg, 79%) :mp 148-150°C; ¹H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 7.86 (m, 2H) , 7.62 (m, 2H) , 4.88 (br s, 2H) , 3.98 (s, 3H) , 0.29 (s, 9H) ;ESIMS m/z 353 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)。

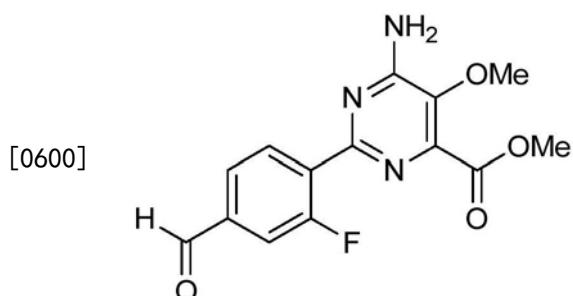
[0595] 以下化合物根据实施例47中记载的方法制备:

[0596] 4-氨基-3-氯-5-氟-6- (2-氟-4-甲酰基苯基) -吡啶-2-甲酸甲基酯



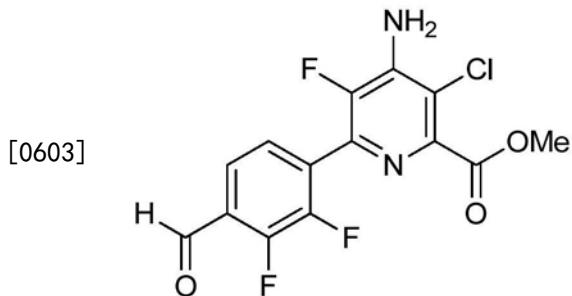
[0598] mp151-154°C; ¹H NMR (400MHz, CDCl_3) δ10.06 (d, $J=2\text{Hz}$, 1H) , 7.79-7.84 (m, 2H) , 7.67 (dd, $J=10, 1\text{Hz}$, 1H) , 5.00 (br s, 2H) , 3.99 (s, 3H) ; ESIMS m/z 327 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)。

[0599] 6-氨基-2- (2-氟-4-甲酰基苯基) -5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯



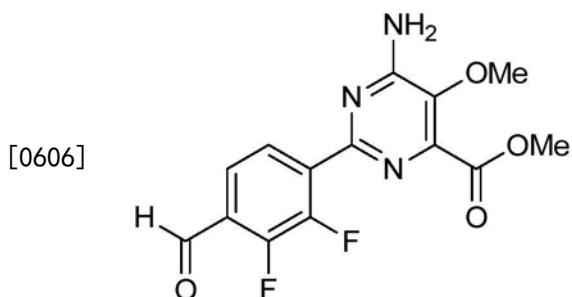
[0601] mp 176-178°C; ¹H NMR (400MHz, CDCl_3) δ10.03 (d, $J=2\text{Hz}$, 1H) , 8.10 (t, $J=8\text{Hz}$, 1H) , 7.73 (dd, $J=8, 1.5\text{Hz}$, 1H) , 7.65 (dd, $J=8, 1.5\text{Hz}$, 1H) , 5.45 (br s, 2H) , 4.00 (s, 3H) , 3.96 (s, 3H) ;ESIMS m/z 306 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)。

[0602] 4-氨基-3-氯-6- (2,3-二氟-4-甲酰基苯基) -5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯



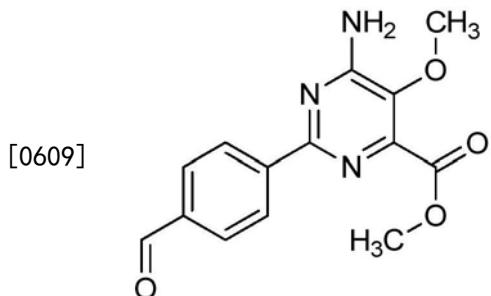
[0604] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 10.40 (d, $J=1\text{Hz}$, 1H) , 7.74 (m, 1H) , 7.52 (m, 1H) , 5.01 (br s, 2H) , 3.97 (s, 3H) 。

[0605] 6-氨基-2- (2,3-二氟-4-甲酰基苯基) -5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯



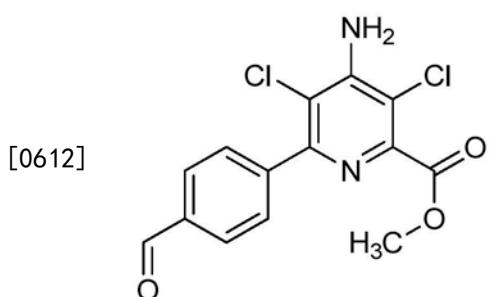
[0607] mp 184-186°C; ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 10.38 (d, $J=0.5\text{Hz}$, 1H) , 7.84 (m, 1H) , 7.67 (ddd, $J=8, 6, 2\text{Hz}$, 1H) , 5.47 (br s, 2H) , 4.01 (s, 3H) , 3.96 (s, 3H) ;ESIMS m/z 324 ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 。

[0608] 6-氨基-2- (4-甲酰基苯基) -5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯



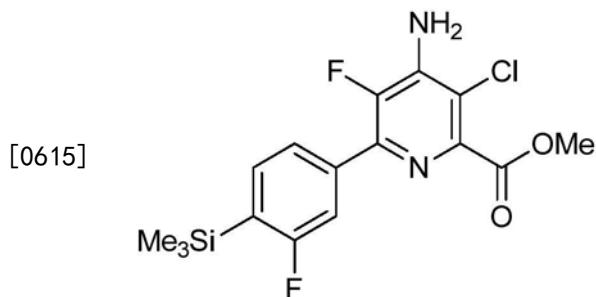
[0610] mp 155-156°C; ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 10.1 (s, 1H) , 8.54 (d, 2H) , 7.99 (d, 2H) , 5.56 (s, 2H) , 4.08 (s, 3H) , 3.99 (s, 3H) ;ESIMS m/z 288 ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 。

[0611] 4-氨基-3,5-二氯-6- (4-甲酰基苯基) -吡啶-2-甲酸甲基酯



[0613] mp 131-133°C; ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 10.08 (s, 1H) , 7.96 (d, 2H) , 7.83 (d, 2H) , 5.36 (s, 2H) , 3.98 (s, 3H) ;ESIMS m/z 325 ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 。

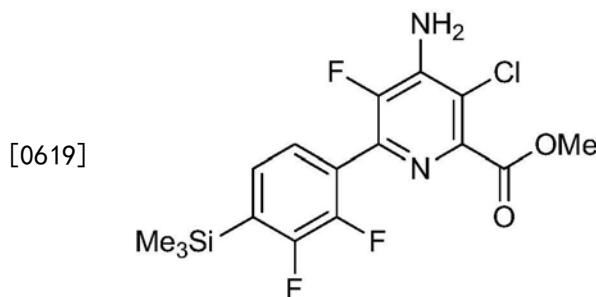
[0614] 实施例48:制备4-氨基-3-氯-5-氟-6- (3-氟-4- (三甲基甲硅烷基) 苯基) -吡啶-2-甲酸甲基酯



[0616] 于23℃将二氯[二(三苯基膦基)]-钯(II) (150mg, 0.21mmol, 0.10equiv) 和碳酸钠(270mg, 2.5mmol, 1.2equiv) 依序添加至粗(2-氟-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基) 苯基) 三甲基硅烷(990mg, 2.5mmol, 1.2equiv) 和头部B(500mg, 2.1mmol, 1.0equiv) 在水:乙腈(7.0mL) 的1:1混合物中的搅拌混合物中。将所得深橙色混合物加热至85℃并搅拌4h。冷却的反应混合物以水稀释(150mL) 并以二氯甲烷萃取(3x 80mL)。合并的有机层经干燥(MgSO_4)，重力过滤，并通过旋转蒸发浓缩。剩余物通过硅胶柱色谱纯化(25%乙酸乙酯/己烷) 得到标题化合物，为淡黄色粉末(500mg, 65%) :mp 125-127℃; IR(薄膜) 3481 (m) , 3350 (s) , 2952 (w) , 1728 (m) , 1610 (m) cm^{-1} ; ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.71 (dt, $J = 6.5, 1\text{Hz}$, 1H) , 7.59 (dt, $J = 10, 1\text{Hz}$, 1H) , 7.50 (dd, $J = 8, 6.5\text{Hz}$, 1H) , 4.91 (br s, 2H) , 3.99 (s, 3H) , 0.33 (d, 9H); ESIMS m/z 371 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)。

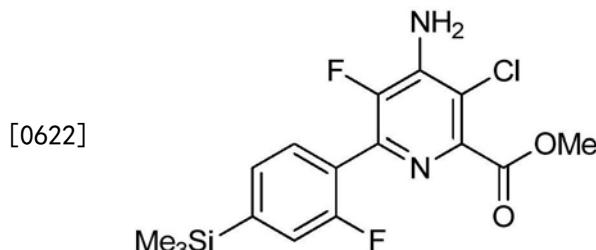
[0617] 以下化合物根据实施例48中记载的方法制备:

[0618] 4-氨基-3-氯-6- (2,3-二氟-4- (三甲基甲硅烷基) 苯基) -5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯



[0620] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.33 (ddd, $J = 8, 4.5, 1\text{Hz}$, 1H) , 7.21 (ddd, $J = 8, 5, 1.5\text{Hz}$, 1H) , 4.94 (br s, 2H) , 3.96 (s, 3H) , 0.33 (d, $J = 1\text{Hz}$, 9H); ESIMS m/z 389 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)。

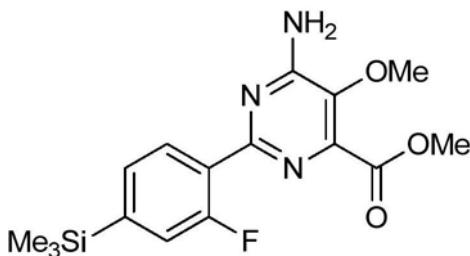
[0621] 4-氨基-3-氯-5-氟-6- (2-氟-4- (三甲基甲硅烷基) 苯基) -吡啶-2-甲酸甲基酯



[0623] mp 175-177℃; ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.58 (t, $J = 8\text{Hz}$, 1H) , 7.39 (dd, $J = 8, 1\text{Hz}$, 1H) , 7.27 (m, 1H) , 4.91 (br s, 2H) , 3.96 (s, 3H) , 0.26 (s, 9H); ESIMS m/z 371 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)。

[0624] 6-氨基-2-(2-氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯

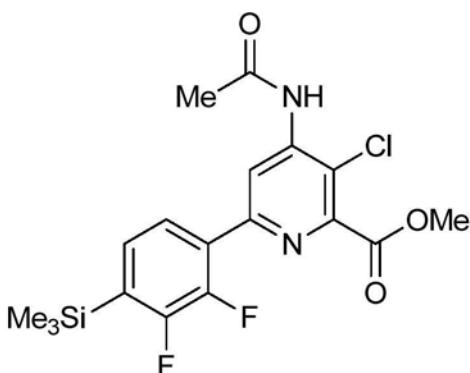
[0625]



[0626] mp 140-142°C; ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.85 (t, $J=8\text{Hz}$, 1H), 7.32 (dd, $J=8, 1\text{Hz}$, 1H), 7.26 (m, 1H), 5.38 (br s, 2H), 3.99 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 0.26 (s, 9H); ESIMS m/z 348 ($[\text{M}-\text{H}]^-$).

[0627] 4-乙酰氨基-3-氯-6-(2,3-二氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯

[0628]



[0629] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 9.04 (d, $J=1\text{Hz}$, 1H), 7.99 (br s, 1H), 7.65 (m, 1H), 7.18 (m, 1H), 4.00 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 0.33 (d, $J=1\text{Hz}$, 9H); ESIMS m/z 413 ($[\text{M}-\text{H}]^-$).

[0630] 6-氨基-5-甲氧基-2-(4-(三甲基甲硅烷基)苯基)嘧啶-4-甲酸甲基酯

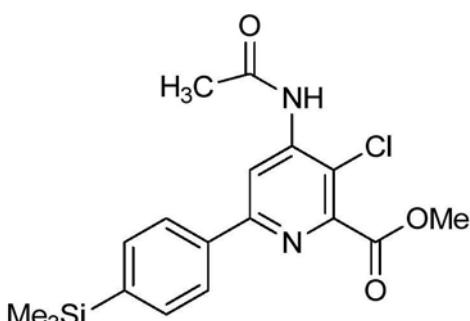
[0631]



[0632] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 8.25 (m, 2H), 7.58 (m, 2H), 5.35 (br s, 2H), 4.01 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 0.30 (s, 9H); ESIMS m/z 330 ($[\text{M}-\text{H}]^-$).

[0633] 4-乙酰氨基-3-氯-6-(4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯

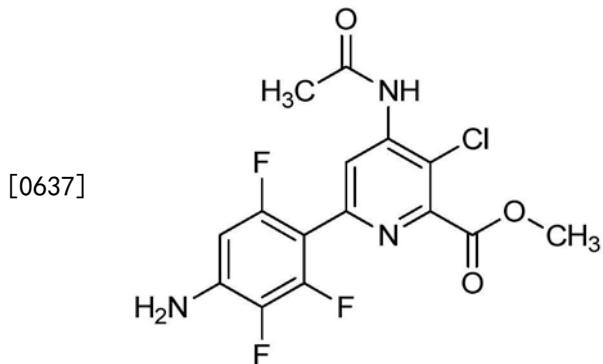
[0634]



[0635] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 9.00 (s, 1H), 7.98 (m, 2H), 7.61 (m, 2H), 7.25 (s, 1H), 4.01

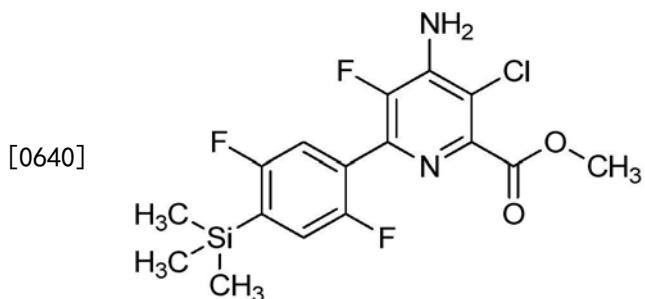
(s, 3H), 2.32 (s, 3H), 0.29 (s, 9H); ESIMS m/z 375 ([M-H]⁻)。

[0636] 实施例49: 制备4-乙酰氨基-6-(4-氨基-2,3,6-三氟苯基)-3-氯-吡啶-2-甲酸甲基酯



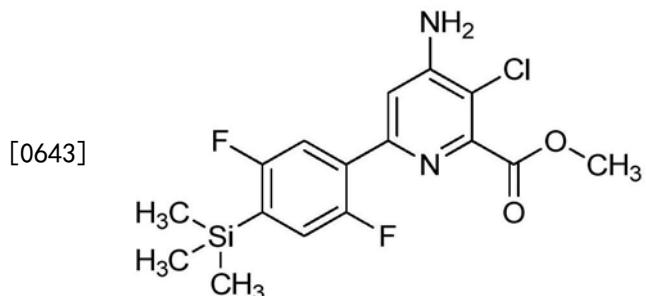
[0638] 4-乙酰氨基-3-氯-6-(三甲基甲锡烷基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部K; 0.502 g, 1.409mmol, 1.0equiv)、2,3,5-三氟-4-碘苯胺(0.5g, 1.831mmol, 1.3equiv)、双(三苯基膦)氯化钯(II)(0.098g, 0.1401mmol, 0.1equiv)和CuI(26mg, 0.1401 mmol, 0.1equiv)在无水DMF(3mL)中的悬浮液以微波于120℃辐照1h。反应混合物冷却至20℃并与氟化钾(KF)水溶液(20mL)一起搅拌15min并且然后以乙酸乙酯(3x100mL)萃取。合并的有机层经无水Na₂SO₄干燥,过滤并减压蒸发至干燥。粗产物在硅胶(60-120筛目)上使用0-30%EtOAc/己烷的梯度纯化得到标题化合物,为棕色固体(280mg, 44.8%): ¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ 89.96 (s, 1H), 8.32 (s, 1H), 6.51-6.46 (m, 1H), 6.22 (br s, 2H), 3.92 (s, 3H), 2.23 (s, 3H); ESIMS m/z 376 ([M+3H]⁺)。

[0639] 实施例50: 制备4-氨基-3-氯-6-(2,5-二氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯



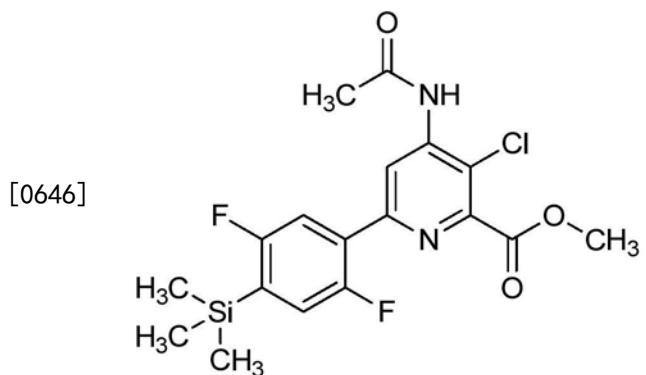
[0641] 在微波小瓶中,(2,5-二氟-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)苯基)三甲基硅烷(参见,例如,WO 2013003740 A1; 0.6g, 1.922mmol)、4-氨基-3,6-二氯-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部B; 0.383g, 1.601mmol)、双(三苯基膦)氯化钯(II)(0.112g, 0.160mmol)和碳酸钠(0.204g, 1.922mmol)在乙腈(4.00mL)和水(1.334mL)的3:1混合物中的悬浮液在微波辐照(120℃, 20min)下辐照。反应混合物倒入半饱和的盐水溶液中并以EtOAc(3x)萃取。合并的有机层经Na₂SO₄干燥,过滤并浓缩。剩余物通过制备性反相HPLC纯化(水/乙腈梯度)得到标题化合物,为白色固体(0.271g, 43.5%): ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 87.23 (dd, J=7.8, 5.1Hz, 1H), 7.13 (dd, J=9.3, 4.0Hz, 1H), 4.95 (s, 2H), 3.98 (s, 3H), 0.33 (d, J=0.8Hz, 9H); ¹⁹F NMR (376MHz, CDCl₃) δ -106.81, -106.87, -121.20, -121.25, -121.29, -121.35, -137.32, -137.41; ESIMS m/z 389 ([M+H]⁺)。

[0642] 实施例51:制备4-氨基-3-氯-6- (2,5-二氟-4- (三甲基甲硅烷基) 苯基) -吡啶 -2- 甲酸甲基酯



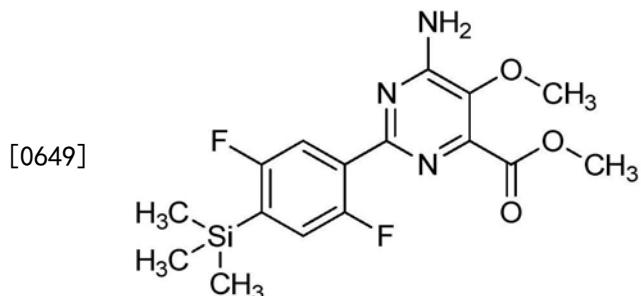
[0644] 在微波小瓶中, (2,5-二氟-4- (4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基) 苯基) 三甲基硅烷 (参见, 例如, WO 2013003740A1) (0.6g, 1.922mmol) 、4-氨基-3,6-二氯-吡啶-2-甲酸甲基酯 (头部A) (0.354g, 1.601mmol) 、双 (三苯基膦) 氯化钯 (II) (0.112g, 0.160mmol) 和碳酸钠 (0.204g, 1.922mmol) 在乙腈 (4.00mL) 和水 (1.334mL) 的3:1混合物中的悬浮液在微波辐照下搅拌 (120℃, 20min) 。反应混合物倒入半饱和盐水溶液中并以 EtOAc (3x) 萃取。合并的有机层经Na₂SO₄干燥, 过滤并浓缩。剩余物通过制备性反相HPLC纯化 (水 / 乙腈梯度) 得到标题化合物, 为白色固体 (0.234g, 0.631mmol, 39.4%) : ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.66 (dd, J=8.7, 5.8Hz, 1H), 7.25 (d, J=1.2Hz, 1H), 7.09 (dd, J=10.8, 4.1Hz, 1H), 4.84 (s, 2H), 4.00 (s, 3H), 0.32 (d, J=0.7 Hz, 9H); ¹⁹F NMR (376MHz, CDCl₃) δ-106.56, -106.61, -124.00, -124.06; ESIMS m/z 371 ([M+H]⁺)。

[0645] 实施例52:制备4-乙酰氨基-3-氯-6- (2,5-二氟-4- (三甲基甲硅烷基) 苯基) - 吡啶-2-甲酸甲基酯



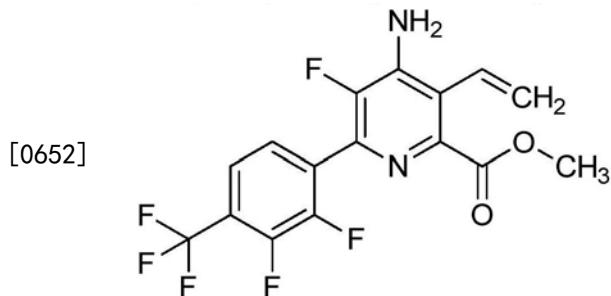
[0647] 在微波小瓶中, (2,5-二氟-4- (4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基) 苯基) 三甲基硅烷 (参见, 例如, WO 2013003740 A1; 1g, 2.56mmol) 、4- 乙酰氨基-3,6-二氯-吡啶-2-甲酸甲基酯 (头部L; 0.562g, 2.135mmol) 、双 (三苯基膦) 氯化钯 (II) (0.150g, 0.214mmol) 和碳酸钠 (0.272g, 2.56mmol) 在乙腈 (5.34mL) 和水 (1.779mL) 的3:1混合物中的悬浮液在微波辐照下搅拌 (120℃, 20min) 。反应混合物倒入半饱和盐水溶液中并以 EtOAc (3x) 萃取。合并的有机层经Na₂SO₄干燥, 过滤并浓缩。剩余物通过制备性反相HPLC纯化 (水 / 乙腈梯度) 得到标题化合物, 为白色固体 (0.481g, 54.6%): mp 135-137℃; ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 9.07 (d, J=0.8Hz, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.62 (dd, J= 8.5, 5.7Hz, 1H), 7.13 (dd, J=10.5, 4.1Hz, 1H), 4.02 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 0.33 (d, J=0.8Hz, 9H); ¹⁹F NMR (376MHz, CDCl₃) δ-106.66, -106.72, -123.42, -123.48; ESIMS m/z 411 ([M-H]⁻)。

[0648] 实施例53:制备6-氨基-2-(2,5-二氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯



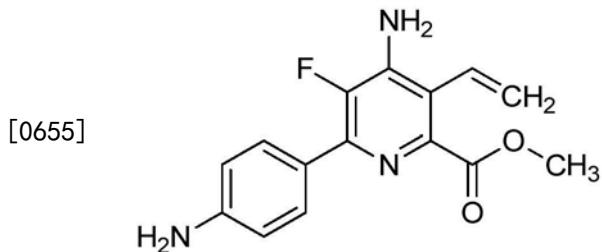
[0650] 在微波小瓶中, (2,5-二氟-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)苯基)三甲基硅烷(例如, WO 2013003740 A1; 1.925g, 5.05mmol)、6-氨基-2-氯-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(头部C; 1g, 4.60mmol)、双(三苯基膦)氯化钯 (II) (0.323g, 0.460mmol) 和碳酸钠 (0.584g, 5.51mmol) 在乙腈 (8.62mL) 和水 (2.87mL) 的3:1混合物中的悬浮液在微波辐照下搅拌 (120°C, 20min)。反应混合物倒入半饱和盐水溶液中并以EtOAc (3x) 萃取。合并的有机层经 Na_2SO_4 干燥, 过滤并浓缩。剩余物通过制备性反相HPLC纯化(水/乙腈梯度) 得到标题化合物, 为白色固体 (0.994g, 58.9%) : mp 130-131°C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.53 (dd, $J=8.4, 5.6\text{Hz}$, 1H), 7.10 (dd, $J=10.2, 4.1\text{Hz}$, 1H), 5.44 (s, 2H), 4.00 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 0.32 (d, $J=0.9\text{Hz}$, 9H); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -107.45, -107.51, -122.32, -122.37; ESIMS m/z 367 ($[\text{M}]^+$)。

[0651] 实施例54:制备4-氨基-6-(2,3-二氟-4-(三氟甲基)苯基)-5-氟-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物53)



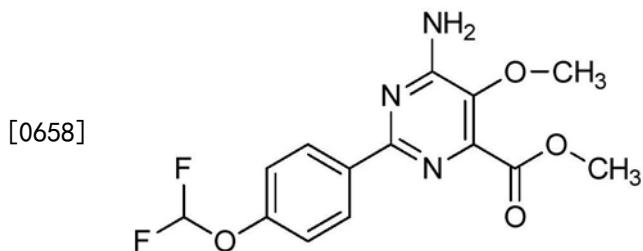
[0653] 在微波小瓶中, 2-(2,3-二氟-4-(三氟甲基)苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(市售可得的; 0.641g, 2.081mmol)、4-氨基-6-氯-5-氟-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部G; 0.4g, 1.734mmol)、双(三苯基膦)氯化钯 (II) (0.122g, 0.173mmol) 和碳酸钠 (0.368g, 3.47mmol) 在乙腈 (3.25mL) 和水 (1.084mL) 的3:1混合物中的悬浮液在微波辐照下搅拌 (120°C, 20min)。反应混合物倒入半饱和盐水溶液中并以EtOAc (3x) 萃取。合并的有机层经 Na_2SO_4 干燥, 过滤并浓缩。剩余物通过制备性反相HPLC纯化(水/乙腈梯度) 得到标题化合物, 为棕色固体 (0.163g, 24.98%)。

[0654] 实施例55:制备4-氨基-6-(4-氨基苯基)-5-氟-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯



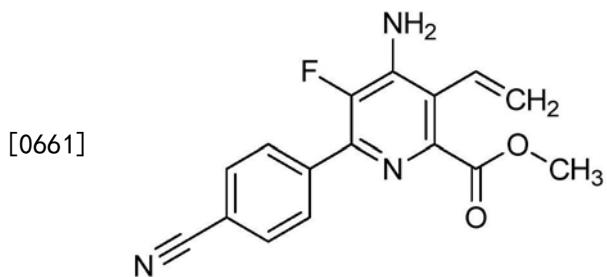
[0656] 在微波小瓶中,4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)苯胺(市售可得的;0.617g,2.82mmol)、4-氨基-6-氯-5-氟-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯(头部G;0.5g,2.168mmol)、双(三苯基膦)氯化钯(II)(0.152g,0.217mmol)和氟化钾(0.327g,5.64mmol)在乙腈(3.61mL)和水(3.61mL)的1:1混合物中的悬浮液于微波辐照下搅拌(120℃,20min)。将反应混合物倒入半饱和盐水溶液中并以EtOAc(3x)萃取。合并的有机层经Na₂SO₄干燥,过滤并浓缩。剩余物通过快速柱色谱纯化(SiO₂,24g;己烷/EtOAc梯度)得到标题化合物,为黄色固体(0.552g,89%):¹H NMR(400MHz,DMSO-d₆)δ7.60-7.58(m,2H),6.72(dd,J=17.7,11.5Hz,1H),6.65-6.58(m,2H),6.24(s,2H),5.47(s,2H),5.45(dd,J=11.5,1.2Hz,1H),5.38(dd,J=17.7,1.2Hz,1H),3.77(s,3H);¹⁹F NMR(376MHz,DMSO-d₆)δ-146.62;ESIMS m/z 286([M-H]⁻)。

[0657] 实施例56:制备6-氨基-2-(4-(二氟甲氧基)苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(化合物106)



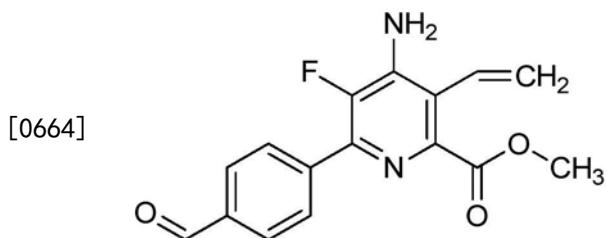
[0659] 向5-mL微波安全小瓶添加氟化钾(0.151g,2.59mmol)、醋酸钯(II)(0.012 g,0.052mmol)、2-(4-(二氟甲氧基)苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(0.28g,1.037mmol)、6-氨基-2-氯-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(0.226g,1.037mmol)和3,3',3''-三苯基三氟甲磺酸酯(0.052g,0.104mmol)。添加水(1mL)和乙腈(2mL)的混合物,对反应进行封盖并置于Biotage InitiatorTM微波反应器中于160℃保持6min,从小瓶侧面以外部IR传感器温度监控。在冷却到室温后,反应混合物以EtOAc(50mL)和水(50mL)稀释。使用CH₂Cl₂(50mL)的额外的萃取物与EtOAc合并并CH₂Cl₂层过滤通过棉塞后经Na₂SO₄(50g)干燥。合并的有机物在旋转蒸发器上浓缩并且剩余物使用Teledyne ISCO纯化体系以CH₂Cl₂和EtOAc的梯度洗脱体系进行纯化得到标题化合物,为白色固体(134.4mg,39.8%)。

[0660] 实施例57:制备4-氨基-6-(4-氟苯基)-5-氟-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物107)



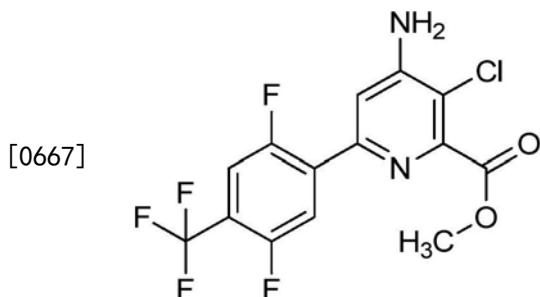
[0662] 向5-mL微波安全小瓶添加氟化钾(0.227g, 3.90mmol)、4-氨基-6-氯-5-氟-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.3g, 1.301mmol)、双-(三苯基膦)氯化钯(II)(0.091g, 0.130mmol)和4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)苯腈(0.313g, 1.366mmol)。添加水(1mL)和乙腈(2mL)的混合物，并且将反应封盖并置于Biotage InitiatorTM微波反应器中于115℃保持20min，从小瓶侧面以外部IR传感器温度监控。在冷却到室温后，反应混合物以CH₂Cl₂(25mL)和水(25mL)稀释，并且有机层通过棉花塞过滤。使用EtOAc(25mL)的额外萃取物与CH₂Cl₂合并并经Na₂SO₄(50g)干燥。在合并的有机物过滤通过棉花塞并在旋转蒸发器上浓缩之后，剩余物使用Teledyne ISCO纯化体系以CH₂Cl₂和EtOAc的梯度洗脱体系纯化得到标题化合物，为褐色固体(297mg, 76%)。

[0663] 实施例58：制备4-氨基-5-氟-6-(4-甲酰基苯基)-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯



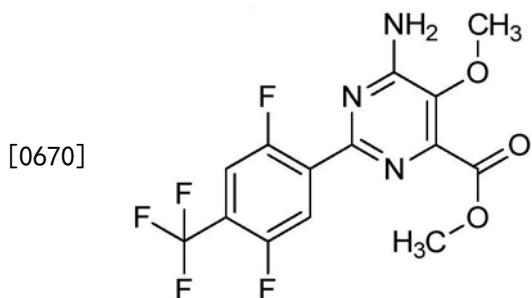
[0665] 向5-mL微波安全小瓶添加氟化钾(0.378g, 6.50mmol)、4-氨基-6-氯-5-氟-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.5g, 2.168mmol)、双(三苯基膦)氯化钯(II)(0.152g, 0.217mmol)和4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)苯甲醛(0.528g, 2.276mmol)。添加水(1mL)和乙腈(2mL)的混合物并且将反应封盖并置于Biotage InitiatorTM微波反应器中于115℃保持20min，从小瓶侧面进行外部IR-传感器温度监控。在冷却到室温后，反应混合物以CH₂Cl₂(25mL)和水(25mL)稀释，并且有机层通过棉塞过滤。使用EtOAc(25mL)的额外萃取物与CH₂Cl₂合并并经Na₂SO₄(50g)干燥。在合并的有机物通过棉花塞过滤并在旋转蒸发器上浓缩之后，剩余物使用Teledyne ISCO纯化体系以CH₂Cl₂和EtOAc的梯度洗脱体系纯化得到标题化合物，为白色固体(635mg, 98%)：¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ 10.08(s, 1H), 8.13(dd, J=8.3, 1.6Hz, 2H), 8.03 - 7.93(m, 2H), 6.91(ddd, J=18.1, 11.6, 0.5Hz, 1H), 5.73(dd, J=11.5, 1.4Hz, 1H), 5.60(dd, J=18.1, 1.4Hz, 1H), 4.77(s, 2H), 3.94(s, 3H); ¹⁹F NMR(376 MHz, CDCl₃) δ -143.49; ESIMS m/z 301([M+H]⁺)。

[0666] 实施例59：制备4-氨基-3-氯-6-(2,5-二氟-4-(三氟甲基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物70)



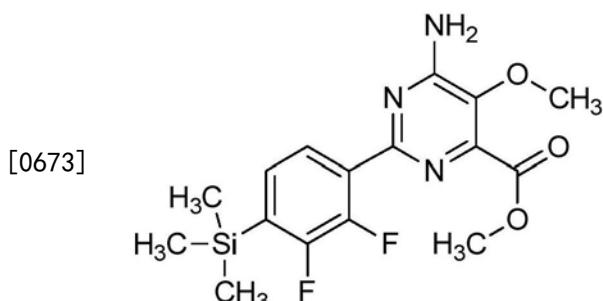
[0668] 1,4-二氟-2-碘-5-(三氟甲基)苯(250mg,0.81mmol)、头部K(318mg,0.81 mmol)、碘化铜(I)(0.08mmol)和双(三苯基膦)氯化钯(II)(57mg,0.08mmol)合并于无水DMF(5mL)中,以氮气流排气10min并加热至75℃。在2h后,混合物经冷却并在乙酸乙酯和水之间分配。有机相以饱和NaCl洗涤,干燥(Na_2SO_4),并蒸发。粗产物通过快速色谱纯化(SiO_2 ;以0-30%乙酸乙酯/己烷洗脱)得到100mg的所述乙酰胺中间体。该物质吸收在甲醇(20mL)中,以乙酰氯(3mL)处理并于20℃搅拌3天。在真空除去挥发物后,混合物以饱和 NaHCO_3 和乙酸乙酯搅拌。有机相以饱和NaCl洗涤,干燥(Na_2SO_4),并蒸发得到标题化合物,为白色固体(77mg,24%)。

[0669] 实施例60:制备6-氨基-2-(2,5-二氟-4-(三氟甲基)苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(化合物148)



[0671] 2-(2,5-二氟-4-(三氟甲基)苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(400mg,1.2mmol)、头部C(250mg 1.2mmol)、氟化铯(360mg,2.3mmol) 和双(三苯基膦)氯化钯(II)(82mg,0.12mmol)合并于1:1体积/体积(v/v)的乙腈-水(4mL)中并在微波反应器中于115℃加热30min。混合物然后在水和乙酸乙酯之间分配。有机相以饱和NaCl洗涤,干燥(Na_2SO_4),并蒸发。物质通过快速色谱纯化(SiO_2 ;以0-30%乙酸乙酯/己烷洗脱)得到棕色油状物,其以己烷-二氯甲烷研磨得到标题化合物,为白色固体(40mg,8.8%)。

[0672] 实施例61:制备6-氨基-2-(2,3-二氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯

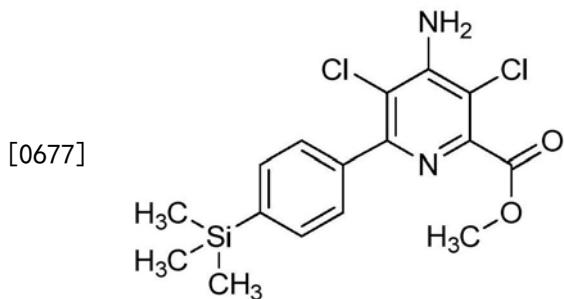


[0674] (2,3-二氟-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)苯基)三甲基硅

烷(1.3g, 4.2mmol) (例如, WO 2013003740 A1), 头部C(750mg, 3.5mmol) 和双(三苯基膦)氯化钯(II)(240mg, 0.34mmol) 合并于1:1v/v乙腈-水(10mL) 中并经由微波加热至115°C保持30min。冷却的混合物在饱和NaCl和乙酸乙酯之间分配。有机相以饱和NaCl洗涤, 干燥(Na₂SO₄), 并蒸发。物质通过快速色谱纯化(SiO₂; 以0-20%乙酸乙酯/己烷洗脱) 得到标题化合物, 为白色固体(330mg, 26%): mp 157-159°C; ¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ 7.60 (ddd, J=7.5, 6.0, 1.2Hz, 1H), 7.14 (ddd, J=7.7, 4.5, 1.5Hz, 1H), 5.48 (s, 2H), 4.00 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 0.34 (d, J=0.7Hz, 9H); ¹⁹F NMR(376MHz, CDCl₃) δ -127.10 to -127.25 (m), -142.40 (dd, J=22.6, 3.6Hz); ESIMS m/z 368 ([M+H]⁺)。

[0675] 以下化合物根据实施例61记载的方法从市售可得的(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)苯基)三甲基硅烷制备:

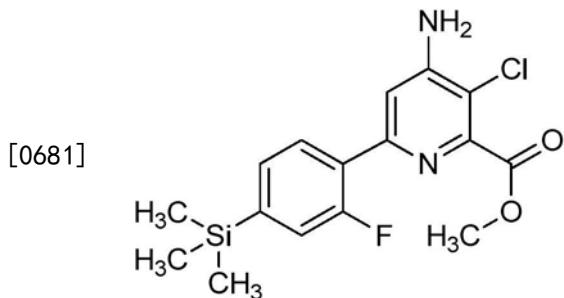
[0676] 4-氨基-3,5-二氯-6-(4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(使用头部H制备)



[0678] mp 171-174°C; ¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ 6.36 (m, 4H), 5.33 (2, 2H), 3.99 (s, 3H), 0.307 (s, 9H); ESIMS m/z 369 ([M+H]⁺)。

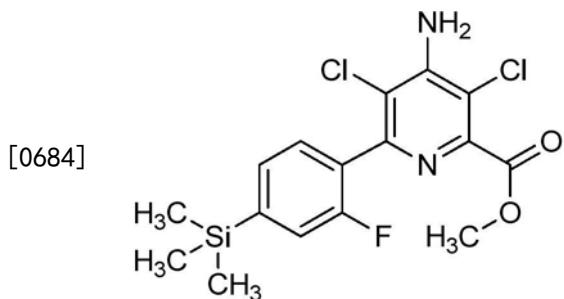
[0679] 以下化合物根据实施例61中记载的方法从市售可得的2-氟-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)苯基)三甲基硅烷(根据WO 2013003740 A1制备)制备:

[0680] 4-氨基-3-氯-6-(2-氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(使用头部A制备)



[0682] mp 154-156°C; ¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ 7.97 (m, 1H), 7.30 (m, 3H), 4.84 (s, 2H), 4.01 (s, 3H), 0.293 (s, 9H); ESIMS m/z 353 ([M+H]⁺)。

[0683] 4-氨基-3,5-二氯-6-(2-氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(使用头部H制备)



[0685] mp 184-185 °C; ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.35 (m, 3H), 5.33 (s, 2H), 3.96 (s, 3H), 0.290 (s, 9H); ESIMS m/z 387 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)。

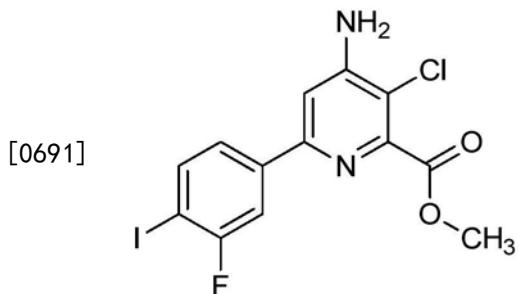
[0686] 实施例62:Suzuki偶联的一般方法(方法A)

[0687] 将氩气鼓泡通过于密封试管中的在1:1甲苯:乙醇(20vol)中的头部A、头部B或头部C(1.0equiv)、硼酸(1.0equiv)、 Na_2CO_3 (2.0equiv)和Pd(PPh_3)₄(0.1 equiv)15min。反应混合物然后于密封试管中于110°C加热18h。冷却的反应混合物以水稀释并以乙酸乙酯萃取。(注:如上所述经分离的含羧酸产物的水层)。有机萃取物以水洗涤,以饱和盐水溶液洗涤,干燥(Na_2SO_4),过滤,并减压蒸发至干燥。粗产物通过制备性TLC纯化得到纯的酯。水层使用1.5 N HCl酸化至pH 2并以乙酸乙酯萃取。有机萃取物以饱和盐水溶液洗涤,干燥(Na_2SO_4),过滤,并减压蒸发至干燥。粗产物通过制备性TLC纯化得到纯的羧酸衍生物。

[0688] 实施例63:Suzuki偶联的一般方法(方法B)

[0689] 将氩气鼓泡通过在密封试管中的头部A、头部B或头部C(0.8equiv)、硼酸(1.0equiv)、 NaHCO_3 (2M溶液,1.0equiv)和Pd(PPh_3)₄(0.1equiv)在无水二噁烷(20vol)中的溶液15min。密封试管于80°C加热18h。冷却的反应混合物以水稀释并以乙酸乙酯萃取。有机萃取物以水洗涤,以饱和盐水溶液洗涤,干燥(Na_2SO_4),过滤,并减压蒸发至干燥。粗产物通过快速色谱纯化(SiO_2 ;以5-40%乙酸乙酯/己烷洗脱)得到纯的化合物。

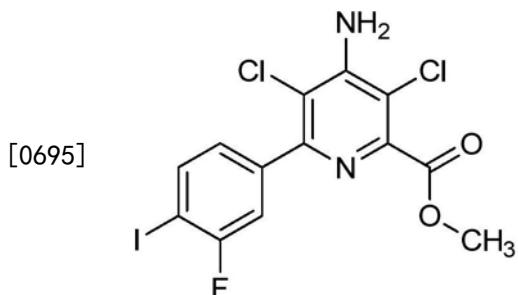
[0690] 实施例64:制备4-氨基-3-氯-6-(3-氟-4-碘苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物66)



[0692] 向配有搅拌棒的250-mL圆底烧瓶添加4-氨基-3-氯-6-(3-氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.328g, 0.930mmol)和二氯甲烷(5.0mL)。向该溶液添加一氯化碘(0.141mL, 2.79mmol)。反应混合物于室温搅拌18h。添加另一份的一氯化碘(0.141mL, 2.79mmol),并且反应于室温再搅拌4.5h。将反应混合物倒入1M Na_2SO_3 中并且各层经分配。水相以额外的乙酸乙酯(2x 100mL)萃取。合并的有机层经无水 MgSO_4 干燥,过滤并浓缩得到标题化合物,为棕色固体(0.375g, 99%):

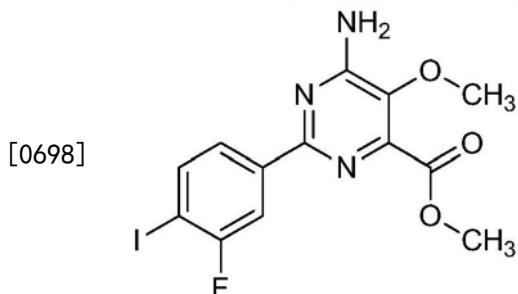
[0693] 以下化合物根据实施例64中记载的方法制备:

[0694] 4-氨基-3,5-二氯-6-(3-氟-4-碘苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物13)



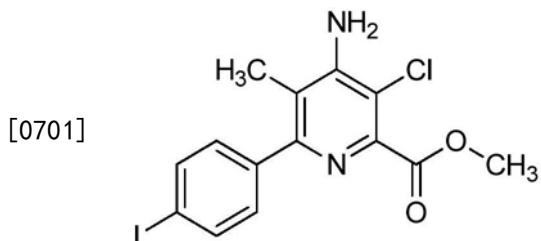
[0696] 标题化合物如实施例64中记载以4-氨基-3,5-二氯-6-(3-氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.381g, 0.984mmol)制备并分离, 为黄色固体(0.360g, 83%)。

[0697] 6-氨基-2-(3-氟-4-碘苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(化合物27)



[0699] 标题化合物如实施例64中记载以6-氨基-2-(3-氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(0.307g, 0.879mmol)制备并分离, 为黄色固体(0.368g)。

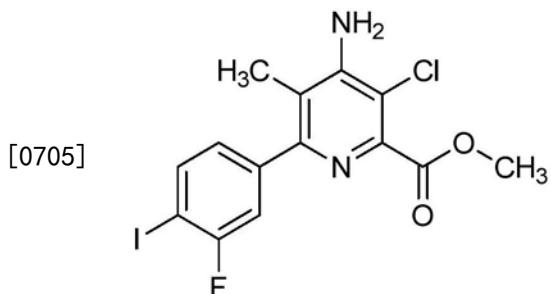
[0700] 实施例65: 制备4-氨基-3-氯-6-(4-碘苯基)-5-甲基-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物136)



[0702] 向在二氯甲烷(9mL)中的4-氨基-3-氯-5-甲基-6-(4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.95g, 2.72mmol)滴加在二氯甲烷(4.5mL)中的一氯化碘(920mg, 5.67mmol)。反应于室温搅拌4h, 然后以饱和硫代硫酸钠水溶液淬灭, 以水稀释, 并以二氯甲烷萃取(3x)。有机层经无水Na2SO4干燥, 过滤并浓缩。通过快速色谱(0-30%乙酸乙酯/己烷)纯化得到标题化合物, 为红-橙色固体(618mg, 56%)。

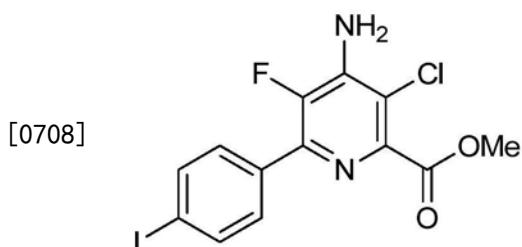
[0703] 以下化合物根据实施例65中记载的方法制备:

[0704] 4-氨基-3-氯-6-(3-氟-4-碘苯基)-5-甲基-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物79)



[0706] 标题化合物如实施例65中所制备并分离,为灰白色固体(54mg,59%)。

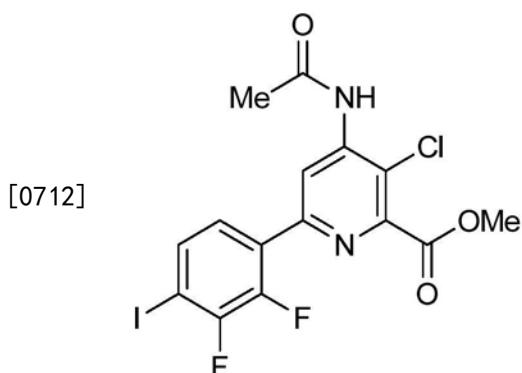
[0707] 实施例66:制备4-氨基-6-(4-碘苯基)-3-氯-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物118)



[0709] 于23℃将一氯化碘(280mg,1.7mmol,2.0equiv)添加至4-氨基-3-氯-5-氟-6-(4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(300mg,0.85mmol,1.0 equiv)在1,2-二氯乙烷(5.7mL)中的搅拌溶液。所得棕色溶液于23℃搅拌17 h。反应混合物以饱和硫代硫酸钠溶液(100mL)稀释并以二氯甲烷萃取(4x 40 mL)。合并的有机层经干燥(MgSO₄)，重力过滤，并通过旋转蒸发浓缩。剩余物通过硅胶柱色谱纯化(33%乙酸乙酯/己烷)得到标题化合物,为浅紫色粉末(250mg,71%)。

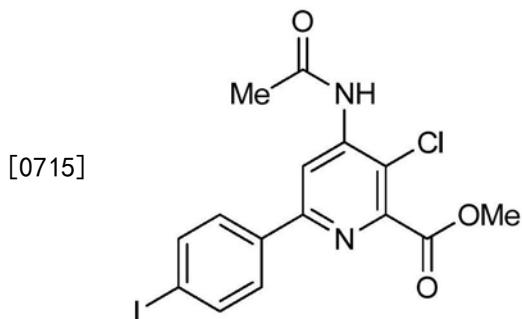
[0710] 以下化合物根据实施例66中记载的方法制备:

[0711] 4-乙酰氨基-3-氯-6-(2,3-二氟-4-碘苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯



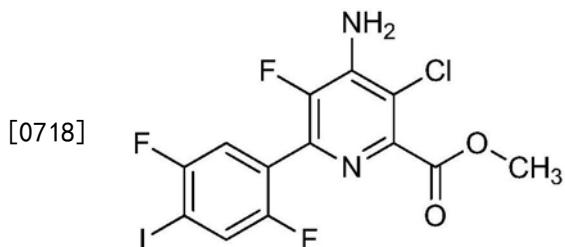
[0713] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 9.06 (d, J=1.5Hz, 1H), 7.98 (br s, 1H), 7.60 (ddd, J=9, 5, 2Hz, 1H), 7.53 (ddd, J=9, 7, 2Hz, 1H), 4.03 (s, 3H), 2.34 (s, 3H); ESIMS m/z 467 ([M+H]⁺)。

[0714] 4-乙酰氨基-3-氯-6-(4-碘苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯



[0716] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 9.00 (s, 1H), 7.77 (m, 4H), 7.25 (s, 1H), 4.03 (s, 3H), 2.33 (s, 3H); ESIMS m/z 431 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)。

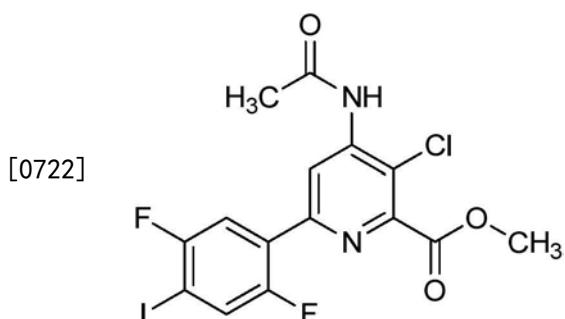
[0717] 实施例67: 制备4-氨基-3-氯-6-(2,5-二氟-4-碘苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物55)



[0719] 向4-氨基-3-氯-6-(2,5-二氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.280g, 0.720mmol)在 CH_2Cl_2 (2.88mL)中的溶液于20℃添加一氯化碘(0.144mL, 2.880mmol)。反应混合物于20℃搅拌过夜。然后将混合物倒入10% Na_2SO_3 水溶液, 以EtOAc(3x)萃取, 经 Na_2SO_4 干燥, 过滤并浓缩。剩余物通过快速柱色谱纯化(SiO_2 ;己烷/EtOAc梯度)得到标题化合物, 为白色固体(0.237g, 74.4%)。

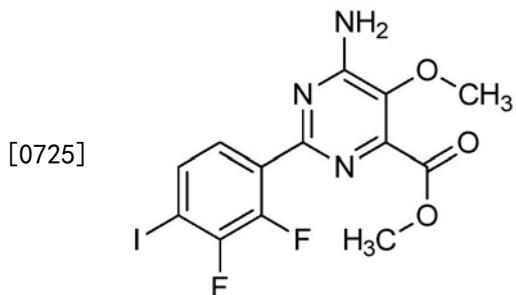
[0720] 以下化合物根据实施例67中记载的方法制备:

[0721] 4-乙酰氨基-3-氯-6-(2,5-二氟-4-碘苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯



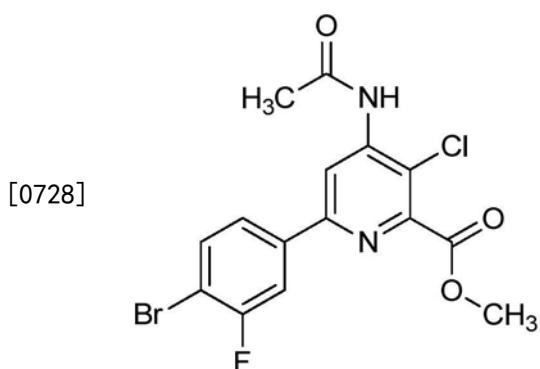
[0723] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 9.10 (d, $J=0.7\text{Hz}$, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.76 (dd, $J=8.4$, 6.4Hz, 1H), 7.57 (dd, $J=9.8$, 5.0Hz, 1H), 4.03 (s, 3H), 2.33 (s, 3H); ^{19}F NMR (376MHz, CDCl_3) δ -99.95, -100.00, -119.90, -119.95; ESIMS m/z 465 ($[\text{M}-\text{H}]^-$)。

[0724] 实施例68: 制备6-氨基-2-(2,3-二氟-4-碘苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(化合物24)



[0726] 6-氨基-2-(2,3-二氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(330mg, 0.90mmol)在1,2-二氯乙烷(5mL)中搅拌,以一氯化碘(1.0g, 6.9 mmol)处理,并加热至70℃保持21h。冷却后混合物以乙酸乙酯稀释,以15%亚硫酸氢钠洗涤,以饱和NaCl洗涤,干燥(Na_2SO_4),并蒸发。物质通过RP-HPLC纯化使用70%乙腈得到标题化合物,为白色固体(250mg, 66%)。

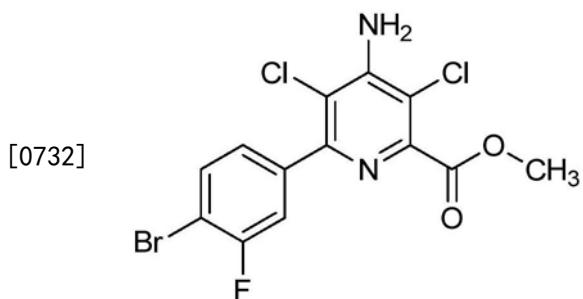
[0727] 实施例69:制备4-乙酰氨基-6-(4-溴-3-氟苯基)-3-氯-吡啶-2-甲酸甲基酯



[0729] 向配有搅拌棒的100mL圆底烧瓶中添加4-乙酰氨基-3-氯-6-(3-氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(433mg, 1.11mmol)、二氯甲烷(10 mL)和溴(0.225mL, 4.39mmol)。反应混合物于室温搅拌18h。反应混合物然后倒入1N Na_2SO_3 中并且以乙酸乙酯萃取(3x 50mL)。合并的有机层经无水 MgSO_4 干燥,过滤并浓缩。所得剩余物通过快速色谱纯化(0-50% EtOAc/己烷)得到标题化合物,为浅褐色固体(0.440g, 100%):¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ 10.02 (s, 1H), 8.71 (s, 1H), 7.98-7.81 (m, 2H), 7.74 (dd, J=8.4, 2.1Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 2.23 (s, 3H); ¹⁹F NMR (376MHz, DMSO-d₆) δ -107.44; ESIMS m/z 402 ([M+H]⁺)。

[0730] 以下化合物根据实施例69中记载的方法制备:

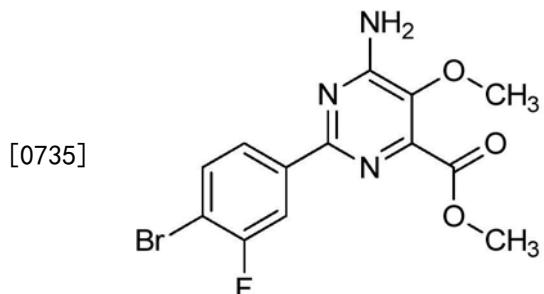
[0731] 4-氨基-6-(4-溴-3-氟苯基)-3,5-二氯-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物73)



[0733] 标题化合物如实施例69中记载以4-氨基-3,5-二氯-6-(3-氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.290g, 0.749mmol)制备并分离,为白色固体(0.250g,

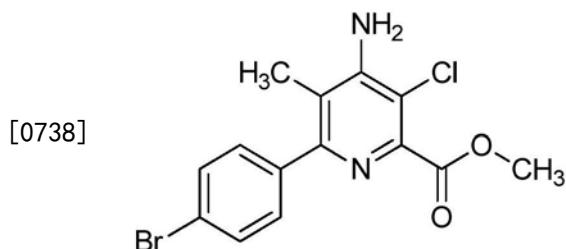
85%)。

[0734] 6-氨基-2-(4-溴-3-氟苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(化合物171)



[0736] 标题化合物如实施例69中记载以6-氨基-2-(3-氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(0.250g, 0.715mmol)制备并分离,为白色固体(0.200g, 78%)。

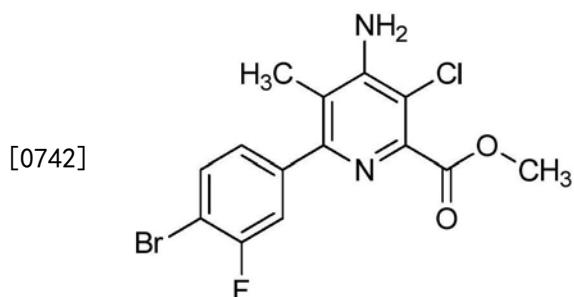
[0737] 实施例70:制备4-氨基-6-(4-溴苯基)-3-氯-5-甲基-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物81)



[0739] 向在1,2-二氯乙烷(DCE, 2.9mL)中的4-氨基-3-氯-5-甲基-6-(4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(150mg, 0.43mmol)和碳酸钾(215mg, 1.56 mmol)添加溴(0.03mL, 0.58mmol)并于室温搅拌18h。DCE真空浓缩除去并且粗物质在乙酸乙酯与水性碳酸钾之间分配。水层以乙酸乙酯(3x)萃取,以水洗涤,经无水MgSO₄干燥,过滤,并吸附至硅胶上。通过快速色谱纯化(0-40%乙酸乙酯/己烷)得到标题化合物,为淡橙色粉末(68mg, 45%)。

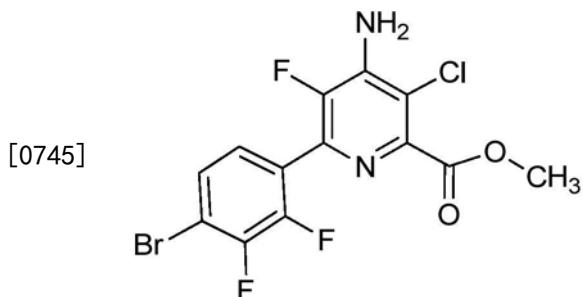
[0740] 以下化合物根据实施例70中记载的方法制备:

[0741] 4-氨基-6-(4-溴-3-氟苯基)-3-氯-5-甲基-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物112)



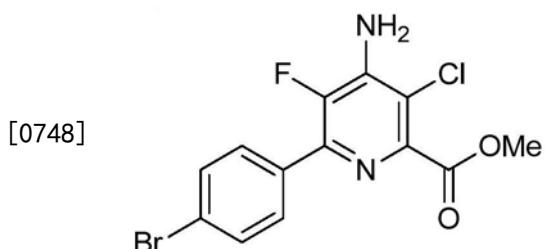
[0743] 标题化合物如实施例70中所制备并分离,为灰白色固体(96mg, 52%)。

[0744] 实施例71:制备4-氨基-6-(4-溴-2,3-二氟苯基)-3-氯-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物109)



[0746] 4-氨基-3-氯-6-(2,3-二氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(2.5g, 6.43mmol)溶解于乙腈(32mL)中并添加溴(3.31mL, 64.3mmol)。反应混合物于室温搅拌4h, 此时, 液相色谱-质谱(LC-MS)表明反应几乎完全。反应混合物在二氯甲烷和水之间分配并添加硫代理酸钠(10.17g, 64.3 mmol)。水相以二氯甲烷萃取并且有机萃取物经合并并真空浓缩。产物通过快速色谱纯化(SiO₂; 以5-40%乙酸乙酯/己烷洗脱)得到标题化合物, 为浅黄色固体(1.62g, 63.7%)。

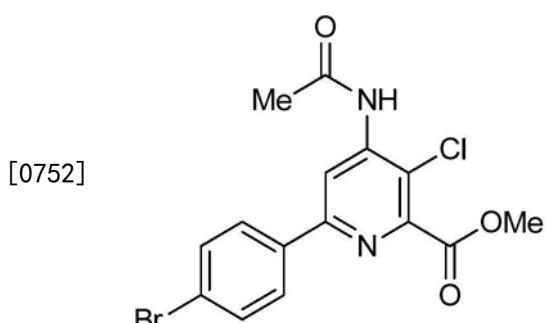
[0747] 实施例72: 制备4-氨基-6-(4-溴苯基)-3-氯-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物138)



[0749] 于23℃将溴(47μL, 0.92mmol, 1.2equiv)添加至4-氨基-3-氯-5-氟-6-(4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(270mg, 0.77mmol, 1.0 equiv)在1,2-二氯乙烷(5.1mL)中的搅拌溶液中。所得深橙色溶液于23℃搅拌24h。反应混合物以饱和硫代硫酸钠溶液(5mL)淬灭并且然后使用2M氢氧化钠调节至pH 10。反应混合物以水稀释(50mL)并以二氯甲烷萃取(3x 30 mL)。合并的有机层经干燥(MgSO₄), 重力过滤, 并通过旋转蒸发浓缩。剩余物通过反相柱色谱纯化(5%乙腈至100%乙腈梯度)得到标题化合物, 为褐色粉末(160mg, 57%)。

[0750] 以下化合物根据实施例72中记载的方法制备。

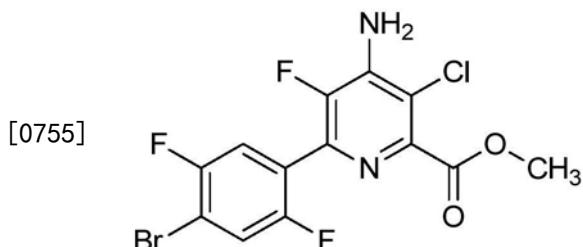
[0751] 4-乙酰氨基-6-(4-溴苯基)-3-氯-吡啶-2-甲酸甲基酯



[0753] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 9.01 (s, 1H), 7.90 (m, 2H), 7.49 (m, 2H), 7.25 (s, 1H), 4.03 (s, 3H), 2.34 (s, 3H); ESIMS m/z 385 ([M+H]⁺)。

[0754] 实施例73: 制备4-氨基-6-(4-溴-2,5-二氟苯基)-3-氯-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯

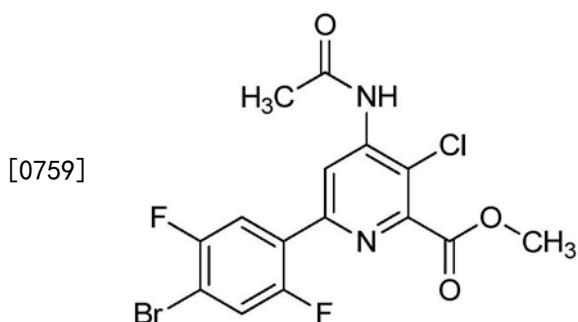
(化合物51)



[0756] 于20℃向4-氨基-3-氯-6-(2,5-二氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.240g, 0.617mmol)在CH₂Cl₂(2.469mL)中的溶液添加溴(0.127mL, 2.469mmol)。24h后,反应混合物倒入Na₂S₂O₃的饱和水溶液中并以EtOAc(3x)萃取。合并的有机层经Na₂SO₄干燥,过滤并浓缩。剩余物通过快速柱色谱(SiO₂;己烷/EtOAc梯度)纯化得到标题化合物,为白色固体(0.187g, 77%)。

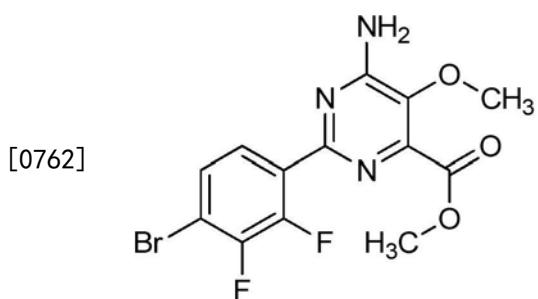
[0757] 以下化合物根据实施例73中记载的方法制备:

[0758] 4-乙酰氨基-6-(4-溴-2,5-二氟苯基)-3-氯-吡啶-2-甲酸甲基酯



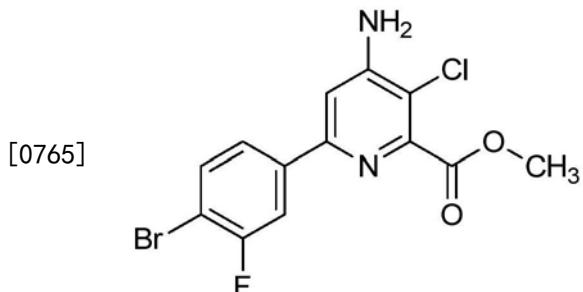
[0760] mp 177-179°C; ¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ 9.10(d, J=0.7Hz, 1H), 7.97(s, 1H), 7.85(dd, J=9.1, 6.6Hz, 1H), 7.40(dd, J=9.9, 5.5Hz, 1H), 4.03(s, 3H), 2.33(s, 3H); ¹⁹F NMR(376MHz, CDCl₃) δ -112.76, -112.80, -119.21, -119.26; ESIMS m/z 418([M-H]⁻)。

[0761] 实施例74:制备6-氨基-2-(4-溴-2,3-二氟苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯
(化合物122)



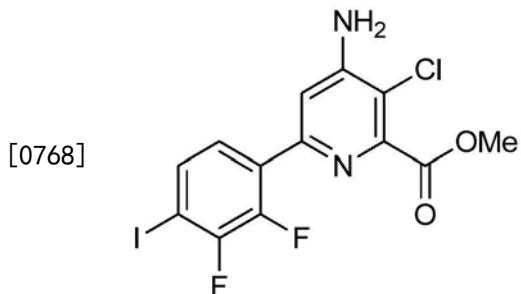
[0763] 6-氨基-2-(2,3-二氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(350mg, 0.95mmol)在1,2-二氯乙烷(4mL)搅拌,以溴(1.0g, 6.3mmol)处理并加热至60℃保持6h。冷却后,混合物以15%亚硫酸氢钠溶液搅拌直到对淀粉-碘纸呈阴性。混合物以乙酸乙酯稀释,以饱和NaCl洗涤,干燥(Na₂SO₄),并蒸发。通过快速色谱(SiO₂;以0-30%乙酸乙酯/己烷洗脱)纯化提供标题化合物,为白色固体(75mg, 23%)。

[0764] 实施例75:制备4-氨基-6-(4-溴-3-氟苯基)-3-氯-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物115)



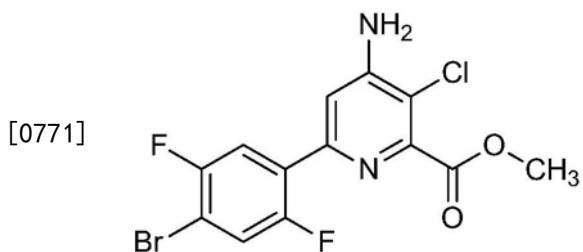
[0766] 向配有搅拌棒的100mL圆底烧瓶中添加4-乙酰氨基-6-(4-溴-3-氟苯基)-3-氯-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.411g, 1.023mmol)、甲醇(5.12mL)和乙酰氯(1.45mL, 20.5mmol)。反应混合物于室温搅拌18h。溶剂以旋转蒸发器除去。所得固体溶解于1N NaHCO₃中并以乙酸乙酯(3x 75mL)萃取。合并的有机层经无水MgSO₄干燥,过滤并浓缩得到标题化合物,为白色固体(0.324g, 88%)。

[0767] 实施例76:制备4-氨基-3-氯-6-(2,3-二氟-4-碘苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物129)



[0769] 将乙酰氯(1.3mL, 18mmol, 10equiv)缓慢地添加至甲醇(12mL)并于23℃搅拌30min。添加4-乙酰氨基-3-氯-6-(2,3-二氟-4-碘苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(830mg, 1.8mmol, 1.0equiv)和不均匀的白色混合物于23℃搅拌18h。反应混合物通过旋转蒸发浓缩。剩余物以饱和碳酸氢钠(200mL)稀释并以二氯甲烷萃取(3x 75mL)。有机层经干燥(MgSO₄)，重力过滤，并通过旋转蒸发浓缩得到标题化合物，为白色粉末(720mg, 95%)。

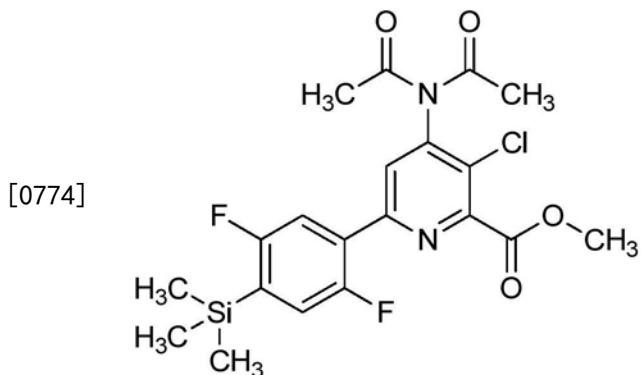
[0770] 实施例77:制备4-氨基-6-(4-溴-2,5-二氟苯基)-3-氯-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物127)



[0772] 向4-乙酰氨基-6-(4-溴-2,5-二氟苯基)-3-氯-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.300g, 0.715mmol)在甲醇(3.57mL)和THF(3.57mL)的混合物中的溶液缓慢地添加乙酰氯(1.017mL, 14.30mmol)。反应混合物于20℃搅拌2h。然后将混合物倾倒至NaHCO₃的饱和水溶液中并以EtOAc(3x)萃取。合并的有机层经Na₂SO₄干燥,过滤,浓缩并真空干燥得到4-氨基-6-(4-溴-2,5-二氟苯基)-3-氯-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.257g, 95%)，为白色固体。

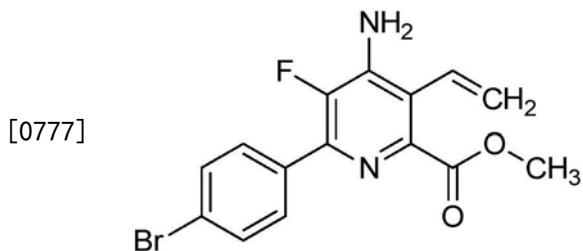
[0773] 实施例78:制备4-(N-乙酰基乙酰氨基)-3-氯-6-(2,5-二氟-4-(三甲基甲硅烷基)

苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯



[0775] 向4-氨基-3-氯-6-(2,5-二氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.280g, 0.755mmol)在二氯乙烷(3.02mL)中的溶液添加N,N-二异丙基乙基胺(0.396mL, 2.265mmol)和乙酰氯(0.107mL, 1.510mmol)。反应混合物于20℃搅拌4h并且然后于60℃搅拌2h。将混合物倒入NH₄Cl的饱和水溶液中并以EtOAc萃取(3x)。合并的有机层以盐水洗涤，经Na₂SO₄干燥，过滤并浓缩。剩余物通过快速柱色谱纯化(SiO₂;己烷/EtOAc梯度)得到标题化合物，为浅黄色固体(104mg, 30.3%):mp 121-123℃; ¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ 7.88(d, J=0.7Hz, 1H), 7.79(dd, J=8.5, 5.8Hz, 1H), 7.15(dd, J=10.9, 4.1Hz, 1H), 4.05(s, 3H), 2.35(s, 6H), 0.35(d, J=0.8Hz, 9H); ESIMS m/z 455([M+H]⁺)。

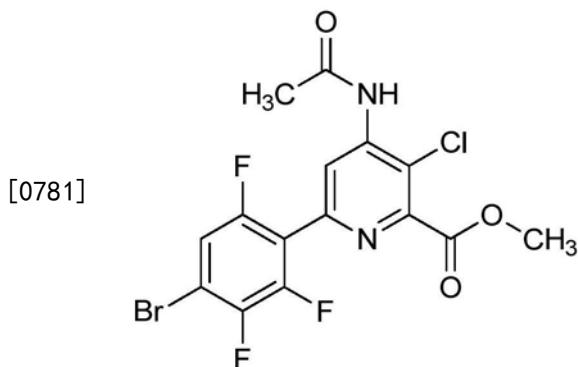
[0776] 实施例79:制备4-氨基-6-(4-溴苯基)-5-氟-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物57)



[0778] 向四氟硼酸亚硝(0.122g, 1.044mmol)在CH₂Cl₂(2mL)中的0℃悬浮液添加4-氨基-6-(4-氨基苯基)-5-氟-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.3g, 1.044 mmol)在CH₂Cl₂和CH₃CN(10mL)的1:1混合物中的溶液。反应混合物于0℃搅拌30min, 然后滴加至溴化钾(0.497g, 4.18mmol)、18-冠醚-6(0.028g, 0.104mmol)、溴化铜(II)(0.023g, 0.104mmol)、溴化铜(I)(0.015g, 0.104mmol)和1,10-菲咯啉(0.019g, 0.104mmol)的悬浮液。混合物于20℃搅拌1h。添加额外的溴化铜(I)(0.749g, 5equiv)并且反应混合物于20℃再搅拌1h。反应混合物以Et₂O稀释并且在Celite®短垫上过滤。上清液经浓缩并且通过快速柱色谱纯化(SiO₂;己烷/EtOAc梯度)，接着通过制备性反相HPLC(水/乙腈梯度)纯化得到标题化合物，为浅棕色固体(130mg, 35.5%)。

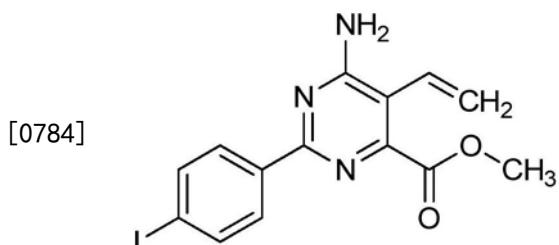
[0779] 以下化合物根据实施例79中记载的方法制备:

[0780] 4-乙酰氨基-6-(4-溴-2,3,6-三氟苯基)-3-氯-吡啶-2-甲酸甲基酯



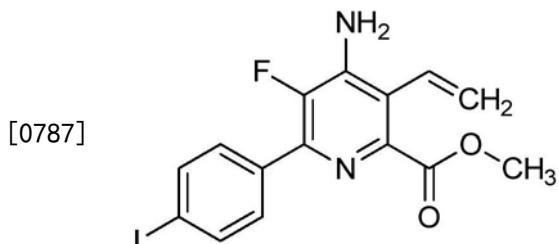
[0782] ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6) δ 10.08 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 7.87-7.84 (m, 1H), 3.93 (s, 3H), 2.25 (s, 3H); ESIMS m/z 437 ($[\text{M}+2\text{H}]^+$)。

[0783] 实施例80:制备6-氨基-2-(4-碘苯基)-5-乙烯基嘧啶-4-甲酸甲基酯(化合物164)



[0785] 向配有搅拌棒的50mL圆底烧瓶中添加四氟硼酸亚硝(78mg, 0.67mmol) 和二氯甲烷(2.0mL)。烧瓶冷却于冰水浴中并置于 N_2 气氛下。然后滴加二氯甲烷(2.5mL)中的6-氨基-2-(4-氨基苯基)-5-乙烯基嘧啶-4-甲酸甲基酯(180 mg, 0.666mmol)。反应混合物搅拌60min。然后添加在最小量的 H_2O 中的碘化钠(499mg, 3.33mmol), 接着添加二噁烷(1.0mL)。反应在室温搅拌18h。将反应混合物倒入 Na_2SO_3 饱和溶液中并且以乙酸乙酯(3x 50mL)萃取。合并的有机层经无水 MgSO_4 干燥, 过滤并浓缩。所得剩余物通过快速色谱和反相色谱纯化(硅胶; 0-30% EtOAc/己烷)得到标题化合物, 为浅黄色固体 (0.068g, 27%)。

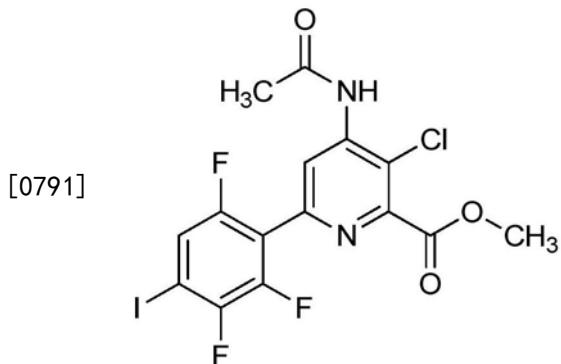
[0786] 实施例81:制备4-氨基-5-氟-6-(4-碘苯基)-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物139)



[0788] 向四氟硼酸亚硝(0.041g, 0.348mmol)在 CH_2Cl_2 (1mL)中的0℃悬浮液中添加4-氨基-6-(4-氨基苯基)-5-氟-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.1g, 0.348 mmol)在 CH_2Cl_2 和 CH_3CN (4mL)的1:1混合物中的溶液。反应混合物于0℃搅拌30min, 然后添加溶解于最小量水中的碘化钠溶液(0.261g, 1.740mmol) 并且反应混合物于20℃搅拌30min。然后将混合物倒入10%亚硫酸钠水溶液中并以EtOAc(3x)萃取。合并的有机层经 Na_2SO_4 干燥, 过滤并浓缩。剩余物通过快速柱色谱纯化(SiO_2 ; 己烷/EtOAc梯度), 接着通过制备性反相 HPLC(水/乙腈梯度)纯化得到标题化合物, 为白色固体(32mg, 23.09%)。

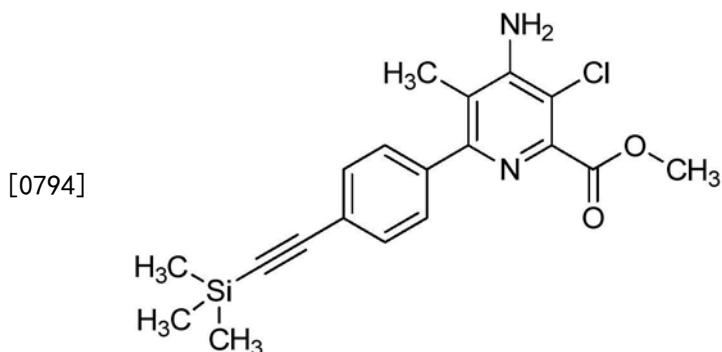
[0789] 以下化合物根据实施例81中记载的方法制备:

[0790] 4-乙酰氨基-3-氯-6-(2,3,6-三氟-4-碘苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯



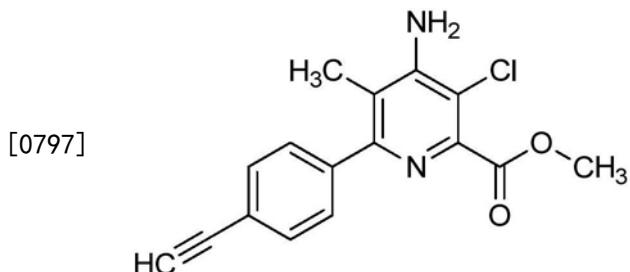
[0792] ^1H NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ 10.07 (s, 1H), 8.46 (s, 1H), 7.89-7.85 (m, 1H), 3.93 (s, 3H), 2.25 (s, 3H); ESIMS m/z 487 ([M+3H]⁺)。

[0793] 实施例82. 制备4-氨基-3-氯-5-甲基-6-(4-((三甲基甲硅烷基)乙炔基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯



[0795] 4-氨基-3-氯-6-(4-碘苯基)-5-甲基-吡啶-2-甲酸甲基酯(264mg, 0.66 mmol)、三甲基((三丁基甲锡烷基)乙炔基)硅烷(280mg, 0.72mmol), 四(三苯基膦)钯(0) (75mg, 0.065mmol)在无水DMF(1.3mL)中的混合物于90℃加热16h。反应混合物冷却, 以水稀释, 并以乙酸乙酯萃取(2x)。有机层经无水MgSO₄干燥, 过滤, 并吸附至硅胶上。通过快速色谱纯化(0-100%乙酸乙酯/己烷)得到标题化合物, 为棕色固体(52mg, 21%): mp 158-164℃; ^1H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.52 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.40 (d, J=8.5Hz, 2H), 4.83 (s, 2H), 3.96 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 0.26 (s, 9H); IR (纯净膜) 3325, 3227, 2955, 2157, 1729, 1629, 1246cm⁻¹; ESIMS m/z 372 ([M]⁺)。

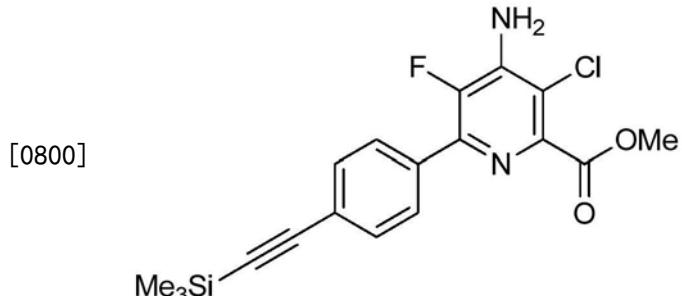
[0796] 实施例83: 制备4-氨基-3-氯-6-(4-乙炔基苯基)-5-甲基-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物40)



[0798] 向在甲醇(0.7mL)中的4-氨基-3-氯-5-甲基-6-(4-((三甲基甲硅烷基)乙炔基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(50mg, 0.13mmol)添加碳酸钾(24mg, 0.17 mmol)。反应混合物于室

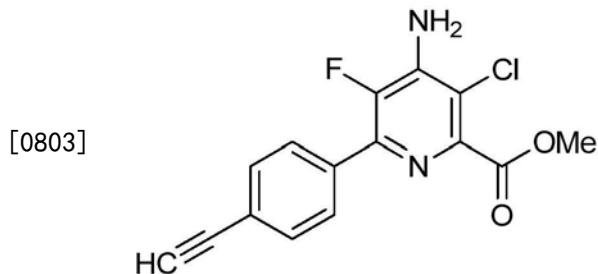
温搅拌40min,然后以水稀释并以二氯甲烷萃取(4x)。有机层经无水MgSO₄干燥,过滤并浓缩得到标题化合物,为棕色油状物(34 mg,84%)。

[0799] 实施例84:制备4-氨基-3-氯-5-氟-6-(4-((三甲基甲硅烷基)乙炔基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲酯



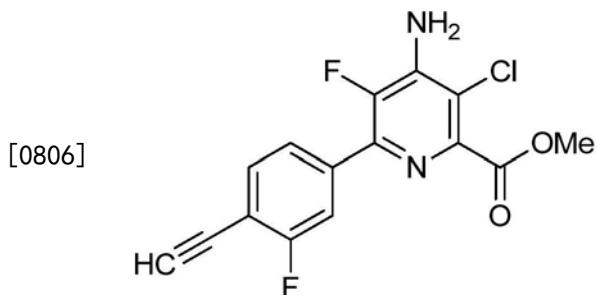
[0801] 于23℃将三甲基((三丁基甲锡烷基)乙炔基)硅烷(510mg,1.3mmol,1.1 equiv)添加至4-氨基-3-氯-5-氟-6-(4-碘苯基)-吡啶-2-甲酸甲酯(490mg,1.2 mmol,1.0equiv)和四(三苯基膦)钯(0)(140mg,0.12mmol,0.10equiv)在DMF(2.4mL)中的搅拌混合物。反应混合物加热至90℃,导致均匀的黄色溶液,并搅拌20h。冷却的反应混合物以水稀释(200mL)并以二乙醚(4x 100mL)萃取。将己烷(100mL)添加至合并的有机层并且浑浊的溶液以水(200mL)洗涤。有机层经干燥(MgSO₄),重力过滤,并通过旋转蒸发浓缩。剩余物通过硅胶柱色谱纯化(25%乙酸乙酯/己烷)得到标题化合物,为褐色粉末(330mg, 73%):mp 83-86℃; IR(薄膜)3487(m),3375(s),2958(s),2159(m),1739(s), 1618(s) cm⁻¹; ¹H NMR(300MHz, CDCl₃) δ 7.89(m,2H), 7.55(m,2H), 4.89(br s,2H), 3.99(s,3H), 0.26(s,9H); ESIMS m/z 377([M+H]⁺)。

[0802] 实施例85:制备4-氨基-3-氯-6-(4-乙炔基苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲酯(化合物7)



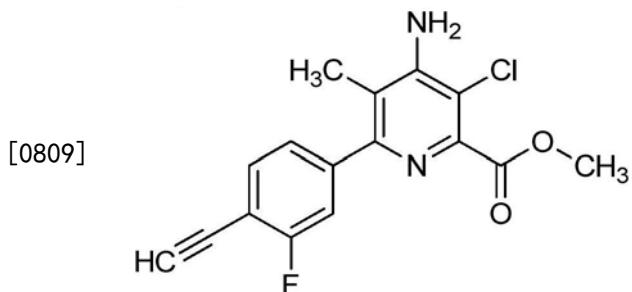
[0804] 于23℃将碳酸钾(100mg,0.74mmol,1.0equiv)添加至4-氨基-3-氯-5-氟-6-(4-((三甲基甲硅烷基)乙炔基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲酯(280mg,0.74 mmol,0.10equiv)在甲醇(3.7mL)中的搅拌混合物中。不均匀的淡黄色混合物于23℃搅拌30min。反应混合物以水稀释(200mL)并以二氯甲烷萃取(5x 50 mL)。有机层经干燥(MgSO₄),重力过滤,并通过旋转蒸发浓缩得到标题化合物,为褐色粉末(220mg,96%)。

[0805] 实施例86:制备4-氨基-3-氯-6-(4-乙炔基-3-氟苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物133)



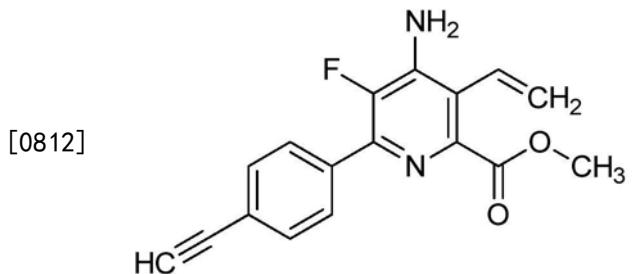
[0807] 于23℃向(1-重氨基-2-氧代丙基)膦酸二甲基酯(290mg,1.5mmol,1.2 equiv)添加4-氨基-3-氯-5-氟-6-(3-氟-4-甲酰基苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(410 mg,1.3mmol,1.0equiv)和固体碳酸钾(350mg,2.5mmol,2.0equiv)在甲醇(12 mL)中的搅拌混合物。所得浑浊淡黄色混合物于23℃搅拌2h。反应混合物以水稀释(150mL)并以二氯甲烷萃取(4x 60mL)。有机层经干燥($MgSO_4$)，重力过滤，并通过旋转蒸发浓缩。剩余物通过硅胶柱色谱纯化(33%乙酸乙酯/己烷)得到标题化合物，为白色粉末(150mg,38%)。

[0808] 实施例87.制备4-氨基-3-氯-6-(4-乙炔基-3-氟苯基)-5-甲基-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物151)



[0810] 向4-氨基-3-氯-6-(3-氟-4-甲酰基苯基)-5-甲基-吡啶-2-甲酸甲基酯(358 mg, 1.1mmol)和碳酸钾(537mg,3.9mmol)在甲醇(11mL)中的溶液于室温添加(1-重氨基-2-氧代丙基)膦酸二甲基酯(Bestmann-Ohira试剂,粗试剂;1mL)，并且混合物搅拌3h。反应以饱和碳酸氢钠水溶液淬灭并以乙酸乙酯(3x)萃取。合并的有机层经无水 Na_2SO_4 干燥，过滤，并吸附至硅胶上。快速色谱法纯化(0-50%乙酸乙酯/己烷)得到标题化合物，为黄色固体(245mg,69%)。

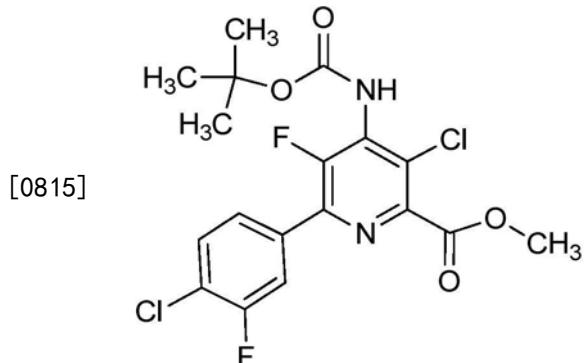
[0811] 实施例88:制备4-氨基-6-(4-乙炔基苯基)-5-氟-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物60)



[0813] 向20mL反应小瓶中添加4-氨基-5-氟-6-(4-甲酰基苯基)-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.41g,1.365mmol)、碳酸钾(0.377g,2.73mmol)和甲醇(10 mL)。以一份添加(1-重氨基-2-氧代丙基)膦酸二甲基酯(0.315g,1.638mmol)。搅拌4h后，反应混合物以Et₂O(50mL)稀释并以5%NaHCO₃的溶液(25mL)洗涤。有机层经MgSO₄(5g)干燥，过滤，并在旋转蒸

发器上浓缩。所得剩余物使用Teledyne ISCO纯化体系以CH₂Cl₂和EtOAc的梯度洗脱体系纯化得到标题化合物,为白色固体(250mg,61%)。

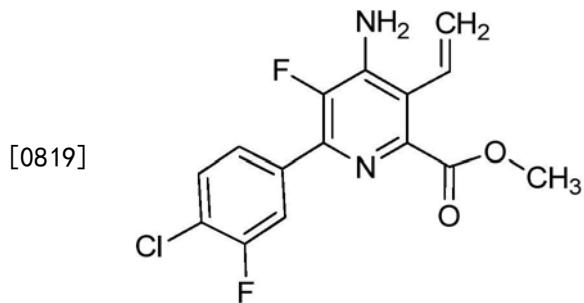
[0814] 实施例89:制备4-((叔丁氧基羰基)氨基)-3-氯-6-(4-氯-3-氟苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯



[0816] 步骤1:4-氨基-3-氯-6-(4-氯-3-氟苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(1.43g,4.29mmol)与二碳酸二叔丁基酯(2.99mL,12.88mmol)和N,N-二甲基吡啶-4-胺(0.079g,0.644mmol)在二氯甲烷(30mL)中合并。反应混合物于室温搅拌过夜。反应混合物在氮气流下浓缩并且直接施用至硅胶柱。化合物以2-20%乙酸乙酯/己烷梯度溶解体系洗脱得到4-(双(叔丁氧基羰基)氨基)-3-氯-6-(4-氯-3-氟苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(2.1g,92%),为白色固体。

[0817] 步骤2:4-(双(叔丁氧基羰基)氨基)-3-氯-6-(4-氯-3-氟苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(2.1g,3.94mmol)溶解于二氯乙烷(20mL)中并于室温添加三氟乙酸(0.598mL,7.76mmol)。反应混合物于室温搅拌过夜,然后真空浓缩。产物通过快速色谱纯化(SiO₂;以2-20%乙酸乙酯/二氯甲烷洗脱)得到标题化合物,为白色固体(1.64g,98%):¹H NMR(300MHz,CDCl₃)δ7.80(dd,J=22.0,8.5Hz,2H),7.50(dd,J=8.3,7.6Hz,1H),6.51(s,1H),4.02(s,3H),1.56(s,9H);ESIMS m/z 431([M-H]⁻)。

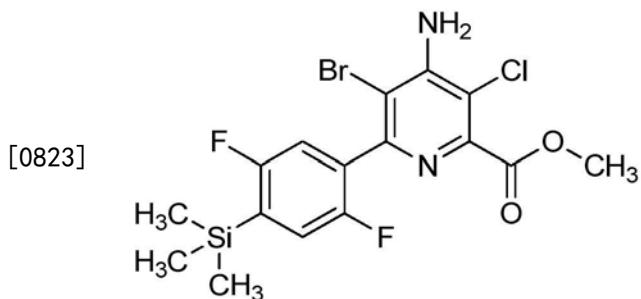
[0818] 实施例90:制备4-氨基-6-(4-氯-3-氟苯基)-5-氟-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯(化合物215)



[0820] 步骤1:4-(叔丁氧基羰基氨基)-3-氯-6-(4-氯-3-氟苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(1.5g,3.46mmol)、三丁基(乙烯基)锡烷(2.196g,6.92mmol)和双(三苯基膦)氯化钯(II)(0.365g,0.519mmol)合并在1,2-二氯乙烷(4.62mL)中并且在微波中于130℃在密封小瓶中辐照30min。冷却的反应混合物直接施用至硅胶柱并以5-40%乙酸乙酯/己烷梯度洗脱得到4-(叔丁氧基羰基氨基)-6-(4-氯-3-氟苯基)-5-氟-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.966g,65.7%),为白色固体。

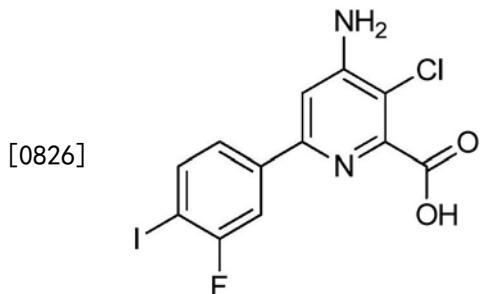
[0821] 步骤2:4-(叔丁氧基羰基氨基)-6-(4-氯-3-氟苯基)-5-氟-3-乙烯基-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.966g, 2.274mmol)溶解于二氯乙烷(11mL)中并添加三氟乙酸(3.50mL, 45.5mmol)。室温4h后,反应混合物经真空浓缩,然后与额外的二氯乙烷共蒸发两次以上。剩余物通过快速色谱纯化(SiO₂;以7-60%乙酸乙酯/己烷洗脱)得到标题化合物,为白色固体(0.705g, 95%)。

[0822] 实施例91:制备4-氨基-5-溴-3-氯-6-(2,5-二氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯



[0824] 于20℃向4-氨基-3-氯-6-(2,5-二氟-4-(三甲基甲硅烷基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.210g, 0.566mmol)在CH₂Cl₂(2.265mL)中的溶液添加溴(0.117 mL, 2.265mmol)。反应混合物于20℃搅拌过夜。然后将混合物倒入Na₂S₂O₃的饱和水溶液中并以EtOAc(3x)萃取。合并的有机层经Na₂SO₄干燥,过滤并浓缩。剩余物通过快速柱色谱纯化(SiO₂;己烷/EtOAc梯度)得到标题化合物,为白色固体(0.125g, 49.1%):mp 165-166°C; ¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ 7.10 (dd, J=8.9, 4.0Hz, 1H), 7.03 (dd, J=7.6, 5.1Hz, 1H), 5.43 (s, 2H), 3.96 (s, 3H), 0.33 (d, J=0.7Hz, 9H); ESIMS m/z 450 ([M+H]⁺)。

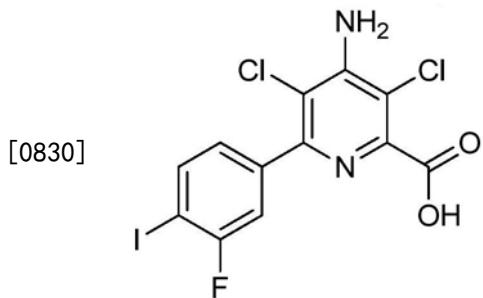
[0825] 实施例92:制备4-氨基-3-氯-6-(3-氟-4-碘苯基)吡啶-2-甲酸(化合物77)



[0827] 向配有搅拌棒的100mL圆底烧瓶中添加4-氨基-3-氯-6-(3-氟-4-碘苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.284g, 0.699mmol)、1.0N氢氧化钠(2.79mL, 2.79mmol)和甲醇(5.0mL)。反应混合物于室温搅拌18h。溶剂然后以旋转蒸发器除去。所得固体以H₂O稀释,然后以1N HCl调节至pH~3.0,并以乙酸乙酯萃取(3 x 50mL)。合并的有机层经无水MgSO₄干燥,过滤并浓缩得到标题化合物,为白色固体(0.056g, 21%)。

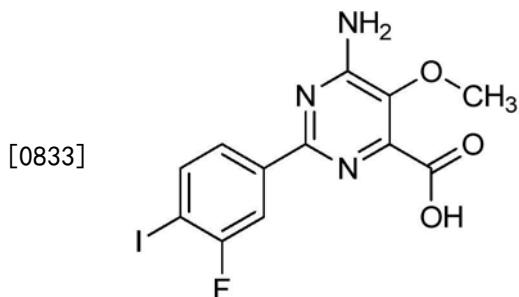
[0828] 以下化合物根据实施例92中记载的方法制备:

[0829] 4-氨基-3,5-二氯-6-(3-氟-4-碘苯基)吡啶-2-甲酸(化合物145)



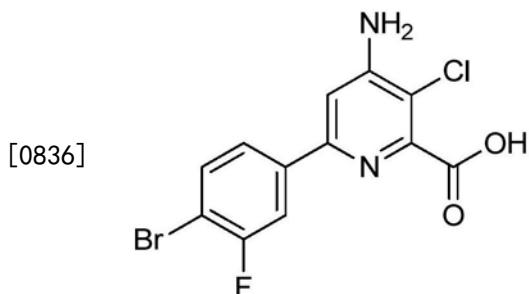
[0831] 标题化合物如实施例92中记载以4-氨基-3,5-二氯-6-(3-氟-4-碘苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.197g, 0.447mmol)制备并分离,为白色固体(0.133g, 70%)。

[0832] 6-氨基-2-(3-氟-4-碘苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸(化合物37)



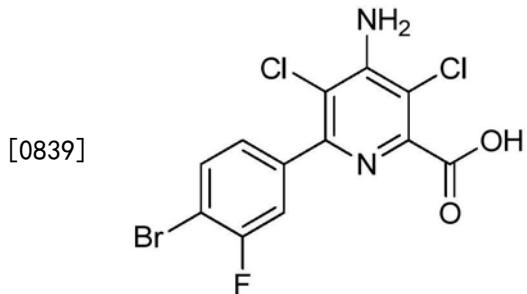
[0834] 标题化合物如实施例92中记载以6-氨基-2-(3-氟-4-碘苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(0.309g, 0.766mmol)制备并分离,为白色固体(0.065g, 22%)。

[0835] 4-氨基-6-(4-溴-3-氟苯基)-3-氯吡啶-2-甲酸(化合物110)



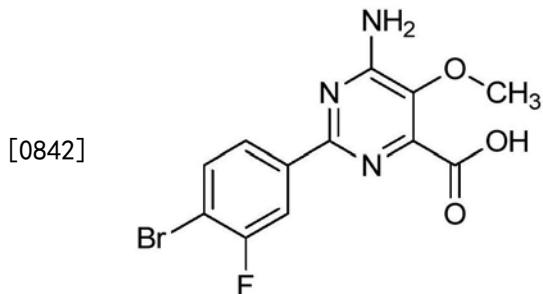
[0837] 标题化合物如实施例92中记载以4-氨基-6-(4-溴-3-氟苯基)-3-氯-吡啶-2-甲酸甲基酯(291mg, 0.809mmol)制备并分离,为灰白色固体(0.247g, 88%)。

[0838] 4-氨基-6-(4-溴-3-氟苯基)-3,5-二氯吡啶-2-甲酸(化合物43)



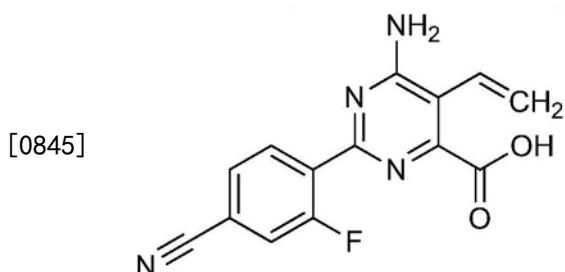
[0840] 标题化合物如实施例92中记载以4-氨基-6-(4-溴-3-氟苯基)-3,5-二氯-吡啶-2-甲酸甲基酯(225mg, 0.571mmol)制备并分离,为白色固体(0.219g, 100%)。

[0841] 6-氨基-2-(4-溴-3-氟苯基)-5-甲氧基嘧啶-4-甲酸(化合物113)



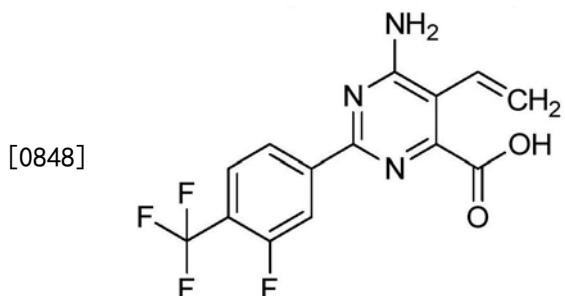
[0843] 标题化合物如实施例92中记载以6-氨基-2- (4-溴-3-氟苯基) -5-甲氧基嘧啶-4-甲酸甲基酯(166mg ,0.466mmol) 制备并分离,为白色固体(0.056g,35%)。

[0844] 6-氨基-2- (4-氰基-2-氟苯基) -5-乙烯基嘧啶-4-甲酸(化合物5)



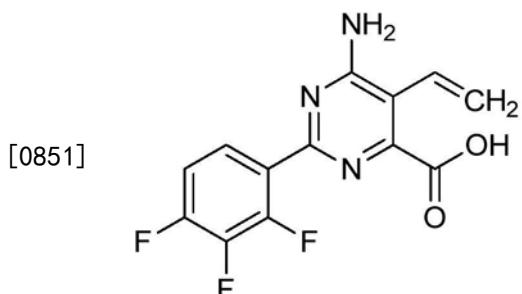
[0846] 标题化合物如实施例92中记载以6-氨基-2- (4-氰基-2-氟苯基) -5-乙烯基嘧啶-4-甲酸甲基酯(294mg ,0.986mmol) 制备并分离,为橙色固体(0.202g, 72%)。

[0847] 6-氨基-2- (3-氟-4- (三氟甲基) 苯基) -5-乙烯基嘧啶-4-甲酸(化合物32)



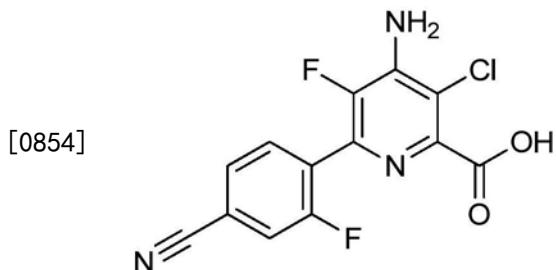
[0849] 标题化合物如实施例92中记载以6-氨基-2- (3-氟-4- (三氟甲基) 苯基) -5- 乙烯基嘧啶-4-甲酸甲基酯(265mg ,0.777mmol) 制备并分离,为浅黄色固体 (0.234g,92%)。

[0850] 6-氨基-2- (2,3,4-三氟苯基) -5-乙烯基嘧啶-4-甲酸(化合物191)



[0852] 标题化合物如实施例92中记载以6-氨基-2- (2,3,4-三氟苯基) -5-乙烯基嘧啶-4-甲酸甲基酯(335mg ,1.08mmol) 制备并分离,为黄色固体(0.275g,86%)。

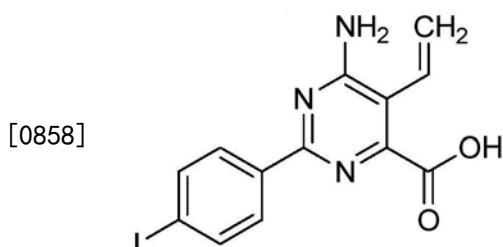
[0853] 实施例93:制备4-氨基-3-氯-6- (4-氰基-2-氟苯基) -5-氟吡啶-2-甲酸(化合物65)



[0855] 在配有搅拌棒的50-mL圆底烧瓶中,4-氨基-3-氯-6-(4-氰基-2-氟苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲酯(351mg,1.084mmol)和氢氧化锂水合物(100mg,2.383 mmol)溶解在四氢呋喃(2.0mL)、甲醇(2.0mL)和H₂O(1.0mL)中。反应于室温搅拌2h。溶剂然后通过旋转蒸发器除去。所得固体以水H₂O处理,然后以1N HCl调节至pH~3.0,并以乙酸乙酯(3x 50mL)萃取。合并的有机层经无水MgSO₄干燥,过滤并浓缩。所得剩余物通过反相色谱纯化(150g C₁₈, 0-100%乙腈/H₂O),根据需要,得到标题化合物,为棕色固体(0.058g,20%)。

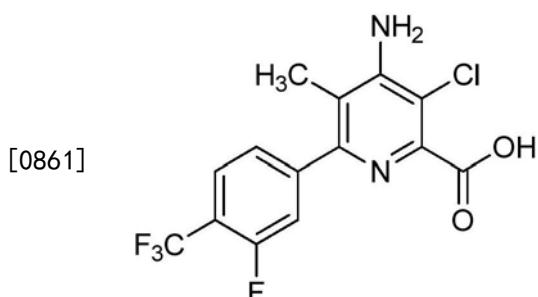
[0856] 所得化合物根据实施例93中记载的方法制备:

[0857] 6-氨基-2-(4-碘苯基)-5-乙烯基嘧啶-4-甲酸(化合物123)



[0859] 标题化合物如实施例93中记载以6-氨基-2-(4-碘苯基)-5-乙烯基嘧啶-4-甲酸甲酯(65mg,0.177mmol)制备并分离,为灰白色固体(60mg,92%)。

[0860] 实施例94. 制备4-氨基-3-氯-6-(3-氟-4-(三氟甲基)苯基)-5-甲基吡啶-2-甲酸(化合物161)

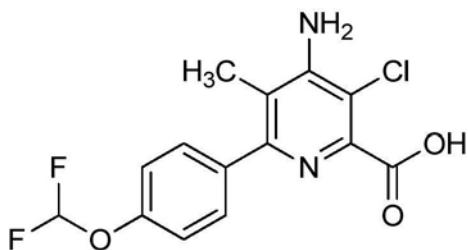


[0862] 向甲醇(6.4mL)中的4-氨基-3-氯-6-(3-氟-4-(三氟甲基)苯基)-5-甲基-吡啶-2-甲酸甲酯(0.35g,0.96mmol)添加2N NaOH(1.93mL,3.9mmol),并且反应混合物在室温搅拌18h。溶液以2N HCl酸化并且沉淀经真空过滤得到标题化合物,为白色粉末(199mg,59%)。

[0863] 以下化合物根据实施例94中描述的方法制备:

[0864] 4-氨基-3-氯-6-(4-(二氟甲氧基)苯基)-5-甲基吡啶-2-甲酸(化合物94)

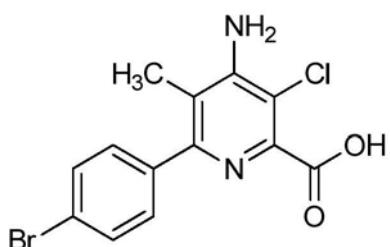
[0865]



[0866] 标题化合物如实施例94中所制备并分离,为黄色固体(36mg,68%)。

[0867] 4-氨基-6-(4-溴苯基)-3-氯-5-甲基吡啶-2-甲酸(化合物78)

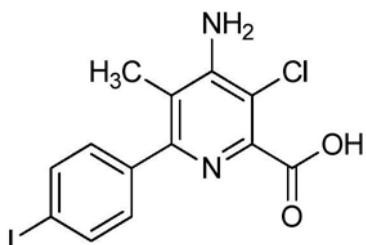
[0868]



[0869] 标题化合物如实施例94中所制备并分离,为白色固体(24mg,71%)。

[0870] 4-氨基-3-氯-6-(4-碘苯基)-5-甲基吡啶-2-甲酸(化合物116)

[0871]

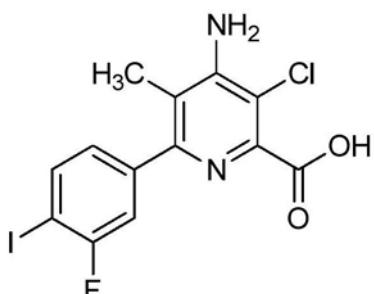


[0872]

标题化合物如实施例94中所制备并分离,为橙色粉末(86mg,83%)。

[0873] 4-氨基-3-氯-6-(3-氟-4-碘苯基)-5-甲基吡啶-2-甲酸(化合物87)

[0874]

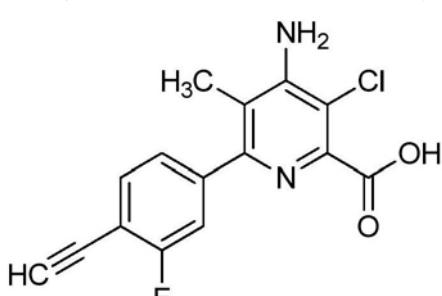


[0875]

标题化合物如实施例94中所制备并分离,为白色粉末(120.5mg,88%)。

[0876] 4-氨基-3-氯-6-(4-乙炔基-3-氟苯基)-5-甲基吡啶-2-甲酸(化合物6)

[0877]

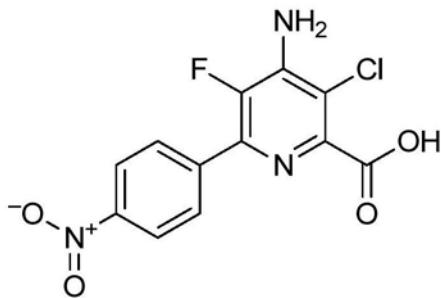


[0878]

标题化合物如实施例94中所制备并分离,为黄色粉末(147mg,82%)。

[0879] 实施例95:制备4-氨基-3-氯-5-氟-6-(4-硝基苯基)吡啶-2-甲酸(化合物31)

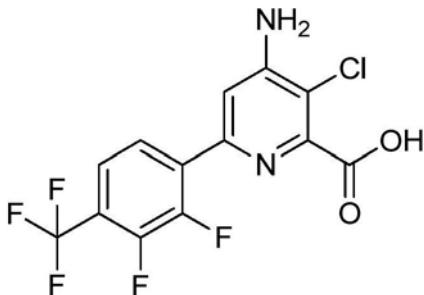
[0880]



[0881] 向4-氨基-3-氯-5-氟-6-(4-硝基苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(88mg, 0.27 mmol)在甲醇(MeOH; 3mL)中的溶液添加1当量浓度(N)氢氧化钠水溶液(NaOH; 3mL, 3mmol)。反应混合物在环境温度搅拌24h。溶液然后经浓缩并以2N HCl水溶液酸化。所期望的产物从溶液沉淀出来,收集在布氏漏斗中,并干燥过夜得到褐色固体(84mg, 100%)。

[0882] 实施例96:制备4-氨基-3-氯-6-(2,3-二氟-4-(三氟甲基)苯基)吡啶-2-甲酸(化合物172)

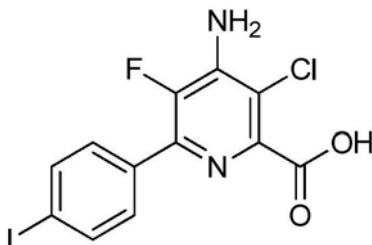
[0883]



[0884] 向4-乙酰氨基-3-氯-6-(2,3-二氟-4-(三氟甲基)苯基)-吡啶-2-甲酸甲基酯(115mg, 0.28mmol)在甲醇(1mL)中的溶液添加2当量浓度(N)氢氧化钠水溶液(NaOH; 1.4mL, 2.81mmol)。反应溶液于环境温度搅拌15h。溶液然后经浓缩,并且然后以2N HCl水溶液酸化。所期望的产物从溶液中沉淀出来。该混合物以二氯甲烷萃取(3x),有机物经合并,干燥(Na2SO4),过滤并真空浓缩得到白色固体(94mg, 90%)。

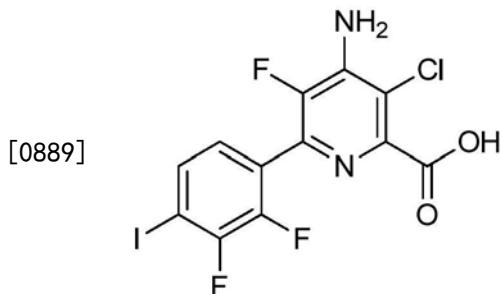
[0885] 实施例97:制备4-氨基-3-氯-5-氟-6-(4-碘苯基)吡啶-2-甲酸(化合物45)

[0886]



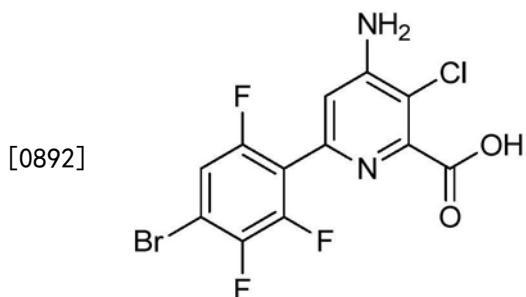
[0887] 于23℃将2M氢氧化钠溶液(740μL, 1.5mmol, 4.0equiv)添加至4-氨基-6-(4-碘苯基)-3-氯-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(150mg, 0.37mmol, 1.0equiv)在甲醇(3.7mL)中的搅拌溶液。所得粉色溶液于23℃搅拌3h。使用浓HCl将反应混合物调节至pH 3,并通过旋转蒸发浓缩。剩余物在水中浆化并真空过滤得到标题化合物,为淡粉色粉末(110mg, 79%)。

[0888] 实施例98:制备4-氨基-3-氯-6-(2,3-二氟-4-碘苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸(化合物141)



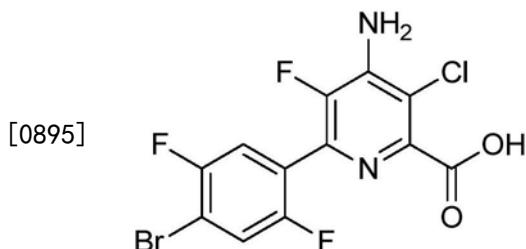
[0890] 于23℃将2M氢氧化钠水溶液(270μL, 0.54mmol, 2.0equiv)添加至4-氨基-3-氯-6-(2,3-二氟-4-碘苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(120mg, 0.27mmol, 1.0equiv)在甲醇(2.7mL)中的搅拌悬浮液中。不均匀的白色混合物于23℃搅拌18h。反应混合物经由滴加浓HCl调节至大致pH 4并经由旋转蒸发浓缩。剩余物溶解在二氯甲烷(250mL)中,流过疏水膜相分离器,干燥(MgSO₄),重力过滤,并通过旋转蒸发浓缩得到标题化合物,为白色粉末(110mg, 92%)。

[0891] 实施例99:制备4-氨基-6-(4-溴-2,3,6-三氟苯基)-3-氯吡啶-2-甲酸(化合物162)



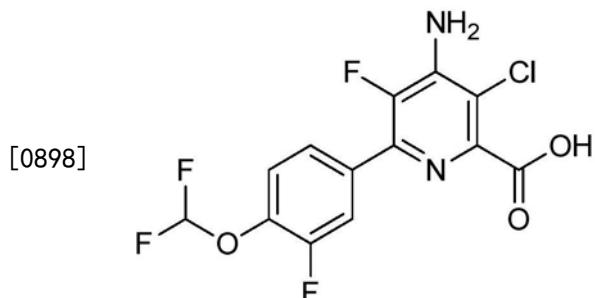
[0893] 4-乙酰氨基-6-(4-溴-2,3,6-三氟苯基)-3-氯-吡啶-2-甲酸甲基酯(50mg, 0.122mmol, 1.0equiv)和氢氧化钠(14mg, 0.366mmol, 3.0equiv)在THF:MeOH:H₂O(1:1:0.5; 2.5mL)中的溶液于20℃搅拌2h。反应混合物使用1.5N HCl酸化至pH 4-5并以EtOAc(2x)萃取。合并的有机萃取物经无水Na₂SO₄干燥并减压蒸发至干燥得到标题化合物,为棕色固体(30mg, 65%)。

[0894] 实施例100:制备4-氨基-6-(4-溴-2,5-二氟苯基)-3-氯-5-氟吡啶-2-甲酸(化合物42)



[0896] 向4-氨基-6-(4-溴-2,5-二氟苯基)-3-氯-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(0.160g, 0.404mmol)在MeOH(0.674mL)和丙酮(0.674mL)中的1:1混合物中添加2N 氢氧化钠水溶液(0.607mL, 1.213mmol)。反应混合物于20℃搅拌过夜。反应混合物经浓缩,倒入2N HCl水溶液中,并以EtOAc(3x)萃取。合并的有机层经Na₂SO₄干燥,过滤,浓缩并真空干燥得到标题化合物,为浅棕色固体(126mg, 82%)。

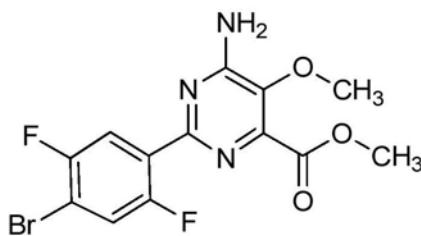
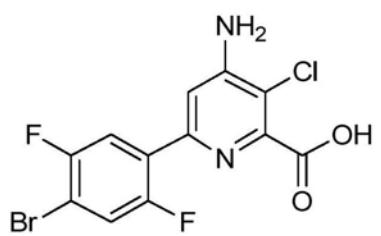
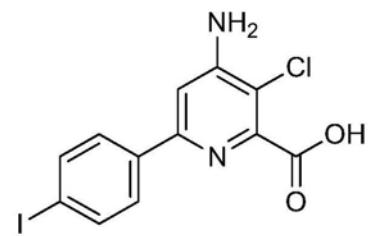
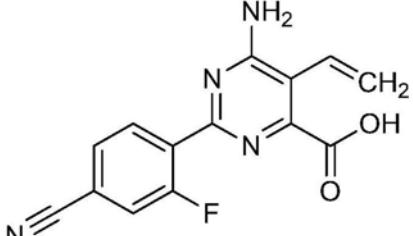
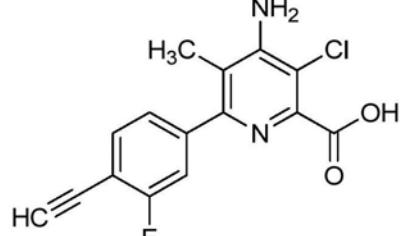
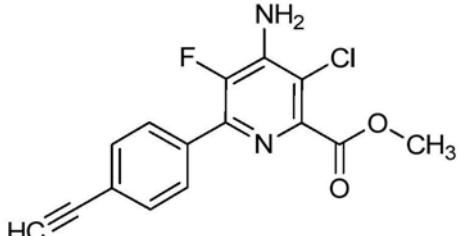
[0897] 实施例101:制备4-氨基-3-氯-6-(4-(二氟甲氧基)-3-氟苯基)-5-氟吡啶-2-甲酸(化合物92)



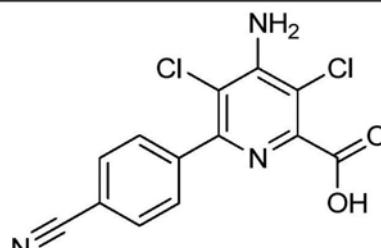
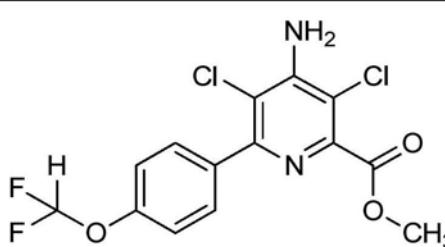
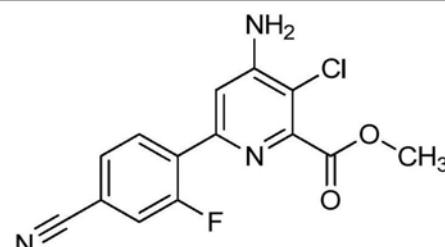
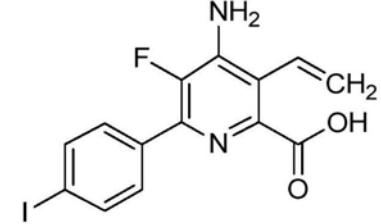
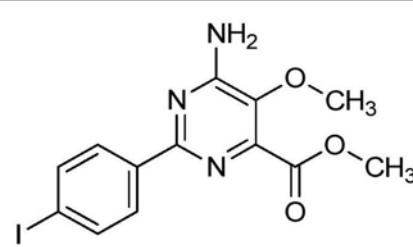
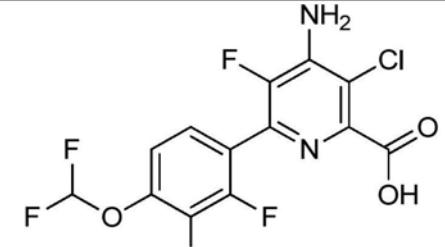
[0899] 向装有MeOH(2mL)的烧瓶中添加4-氨基-3-氯-6-(4-(二氟甲氧基)-3-氟苯基)-5-氟-吡啶-2-甲酸甲基酯(190mg, 0.52mmol)和2M氢氧化钠溶液(1 mL, 1mmol)。在12h的机械搅拌后,反应混合物以40℃的水浴温度使用旋转蒸发器浓缩。将水添加至所得油状物中,并且溶液通过添加浓HCl缓慢酸化直到形成褐色沉淀。使用滤纸和布氏漏斗过滤得到标题化合物,为褐色固体(108mg, 59%)。

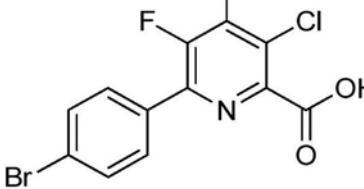
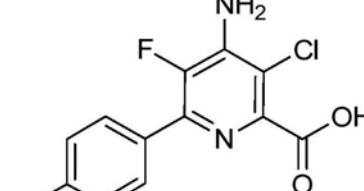
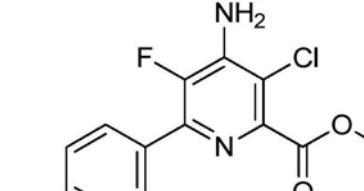
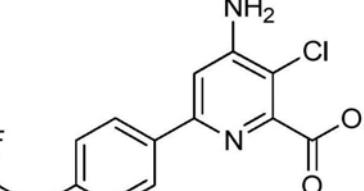
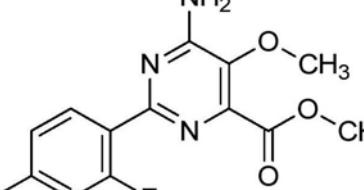
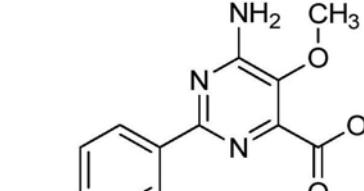
[0900] 表1.化合物编号、结构、制备和外观

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
[0901]	<p>1</p>	白色固体	42

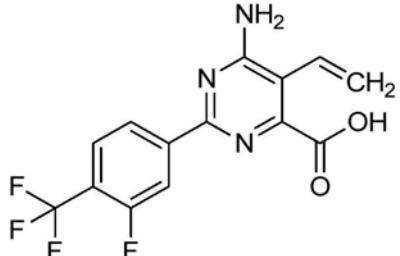
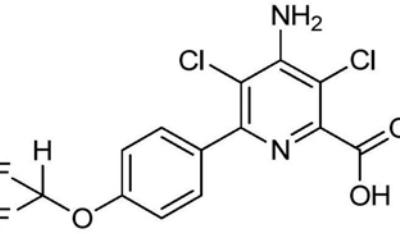
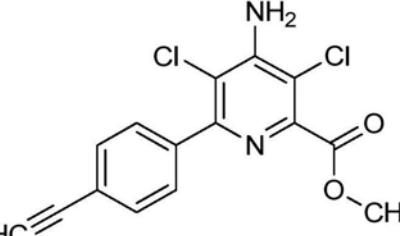
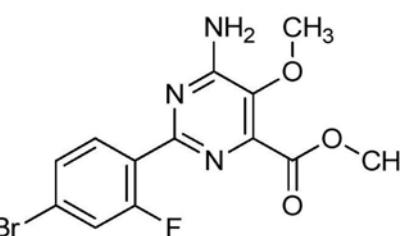
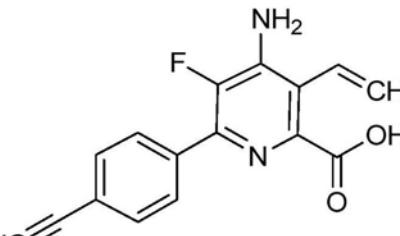
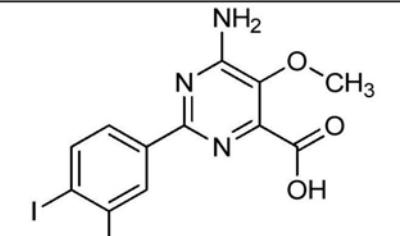
化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
2		白色固体	73
3		白色固体	100
4		棕色固体	97
[0902]			
5		橙色固体	92
6		黄色粉末	94
7		褐色粉末	85

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
8		白色固体	98
9		灰白色粉 末	66
10 [0903]		白色固体	98
11		白色固体	100
12		褐色固体	42
13		黄色固体	64

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
14		白色固体	98
15		黄色固体	42
16 [0904]		灰白色固 体	42
17		黄色固体	100
18		浅黄色油 状物	66
19		白色固体	101

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
20		橙色色调 的白色固 体	97
21		灰白色粉 末	97
22		白色粉末	86
23		黄色固体	42
24		白色固体	68
25		黄色固体	98

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
26		白色固体	46
27		黄色固体	64
28 [0906]		白色固体	98
29		白色固体	46
30		黄色固体	42
31		褐色固体	95

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
32		浅黄色固 体	92
33		白色固体	98
34		黄色固体	86
[0907]			
35		灰白色粉 末	72
36		灰白色固 体	101
37		白色固体	92

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
38		白色粉末	97
39		白色固体	98
40 [0908]		棕色油状 物	83
41		褐色粉末	98
42		浅棕色固 体	100
43		白色固体	92

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
44		灰白色固 体	39
45		淡粉色粉 末	97
[0909]		灰白色粉 末	98
47		白色固体	74
48		白色固体	98
49		灰白色粉 末	72

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
50		灰白色粉 末	98
51		白色固体	73
52		白色粉末	72
[0910]			
53		棕色固体	54
54		白色固体	97
55		白色固体	67

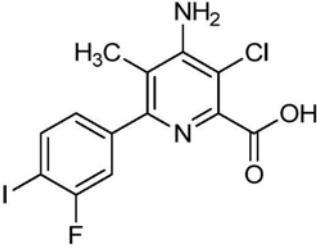
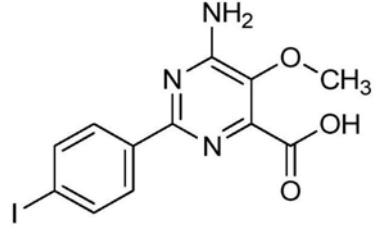
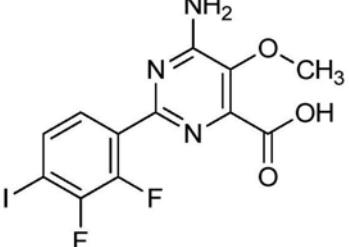
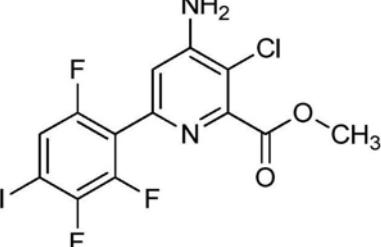
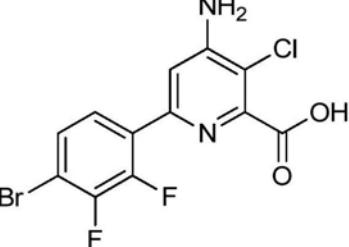
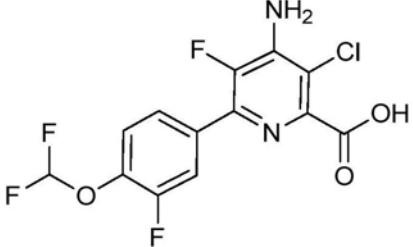
化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
56		橙色固体	77
57		浅棕色固 体	79
58 [0911]		灰白色固 体	46
59		白色粉末	86
60		白色固体	88
61		棕色粘性 油状物	100

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
62		褐色粉末	97
63		白色固体	96
64 [0912]		白色固体	41
65		棕色固体	93
66		棕色固体	64
67		深棕色粘 性油状物	76

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
68		灰白色固 体	100
69		白色固体	100
70 [0913]		白色固体	59
71		灰白色粉 末	98
72		黄色粉末	98
73		白色固体	69

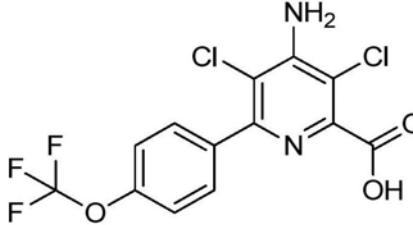
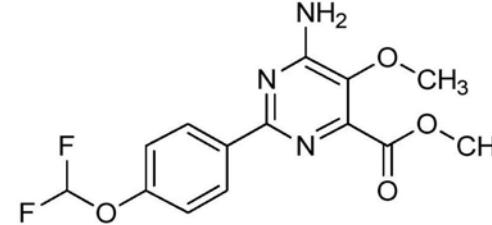
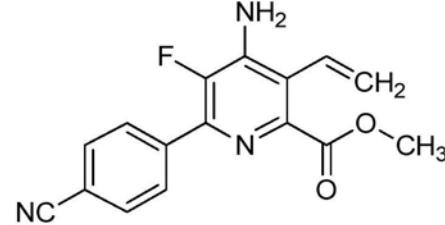
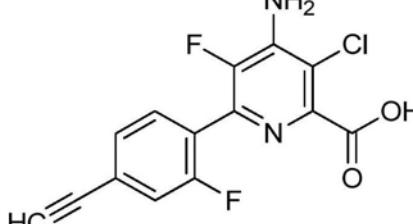
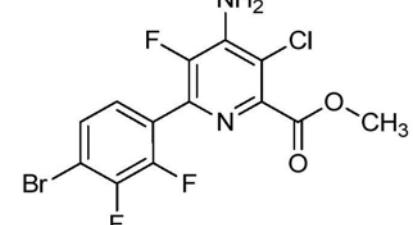
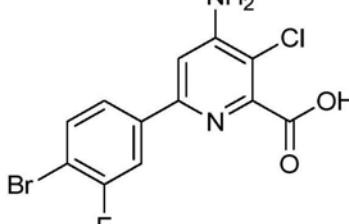
化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
74		白色固体	98
76		白色固体	95
77 [0914]		白色固体	92
78		白色固体	94
79		灰白色固 体	65
80		黄色固体	41

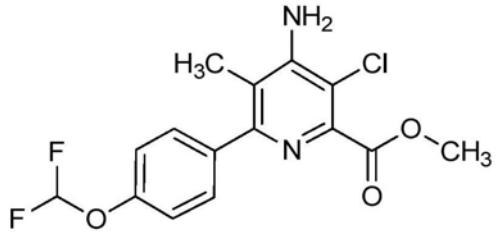
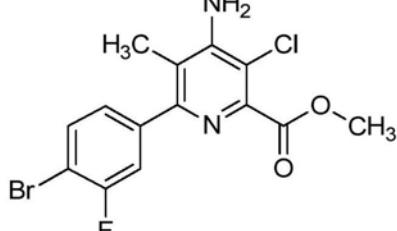
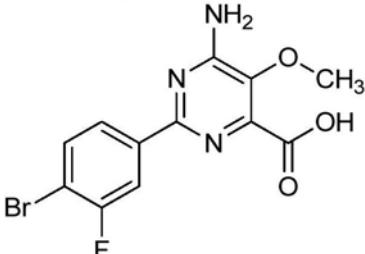
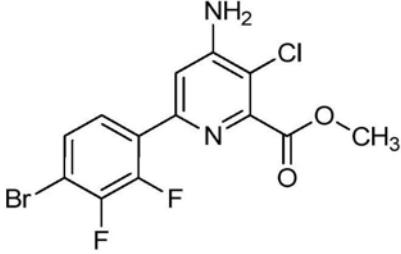
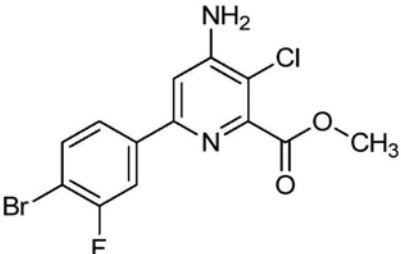
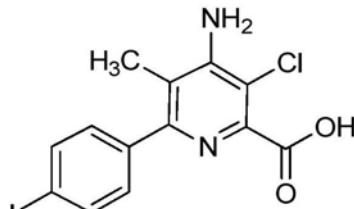
化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
81		浅橙色粉 末	70
82		黄色粉末	66
83 [0915]		橙色固体	40
84		白色粉末	86
85		白色固体	42
86		白色固体	98

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
87		白色粉末	94
88		白色固体	97
89 [0916]		白色固体	98
90		白色固体	77
91		白色固体	97
92		褐色固体	101

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
93		白色固体	74
94		黄色固体	94
95 [0917]		黄色固体	41
96		灰色固体	68
97		灰白色固 体	72
98		黄色固体	39

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
99		白色粉末	66
100		浅棕色固 体	67
101 [0918]		白色固体	67
102		黄色固体	98
103		褐色固体	56
104		黄色固体	56

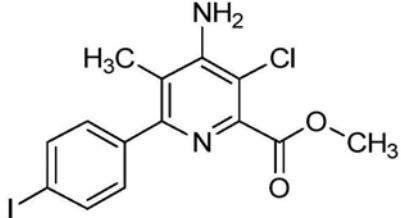
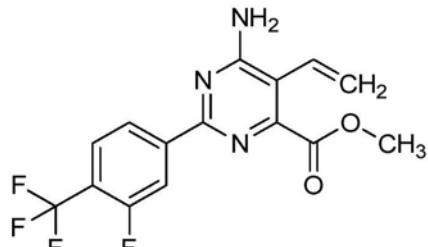
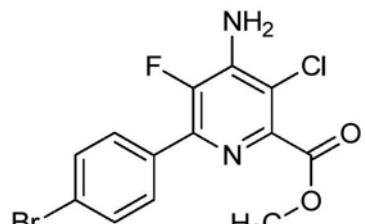
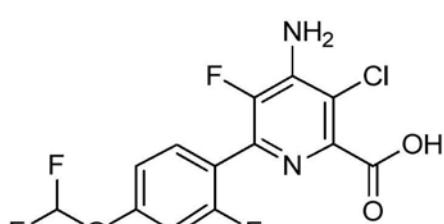
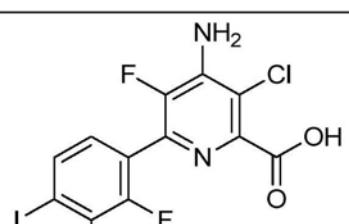
化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
105		白色固体	98
106		白色固体	56
107		褐色固体	57
[0919]			
108		淡橙色粉 末	98
109		浅黄色固 体	71
110		灰白色固 体	92

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
111		蜡状黄色 固体	40
112		灰白色固 体	70
113 [0920]		白色固体	92
114		白色固体	44
115		白色固体	75
116		橙色粉末	94

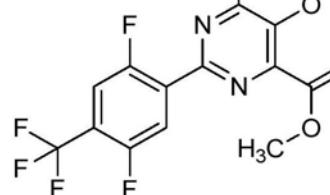
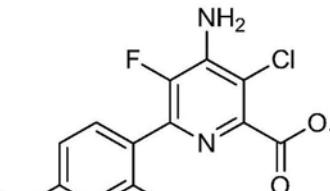
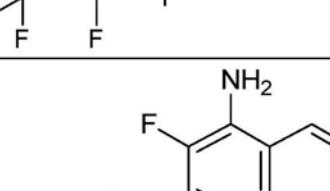
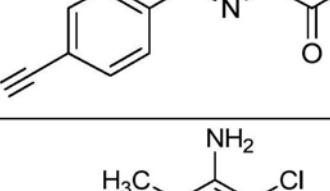
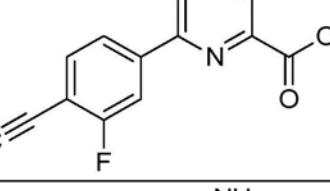
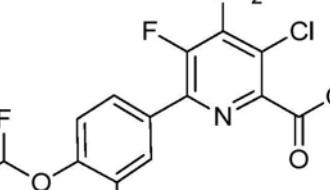
化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
117		浅棕色固 体	100
118		紫色粉末	66
119 [0921]		黄色固体	100
121		白色粉末	86
122		白色固体	74
123		灰白色固 体	93

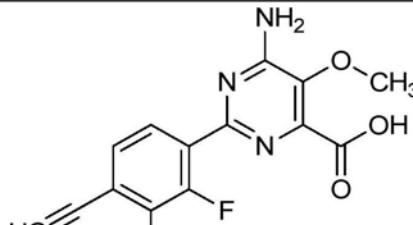
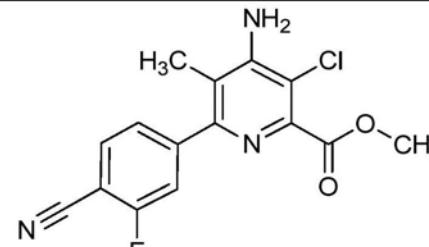
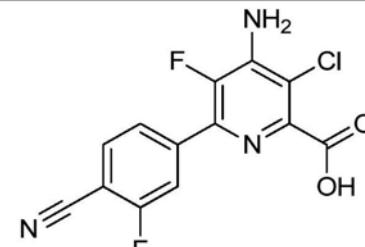
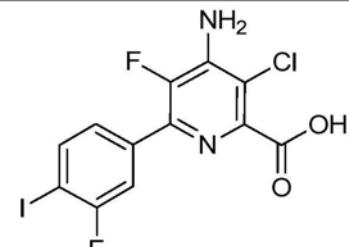
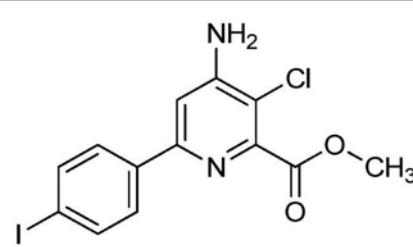
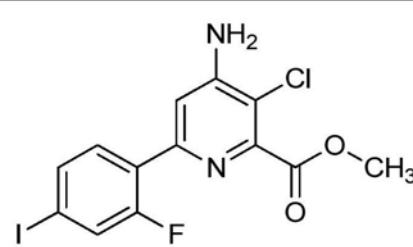
化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
124		黄色固体	98
125		白色固体	98
126 [0922]		黄色固体	86
127		白色固体	77
128		白色固体	96
129		白色粉末	76

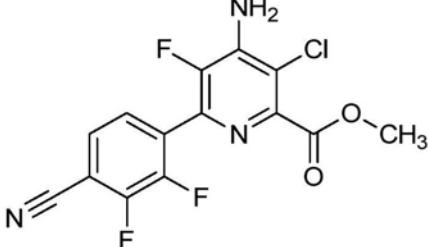
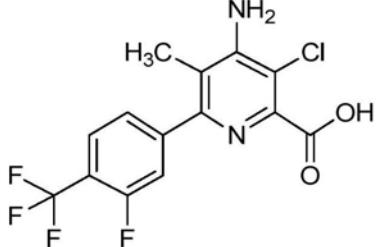
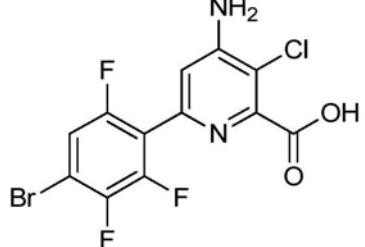
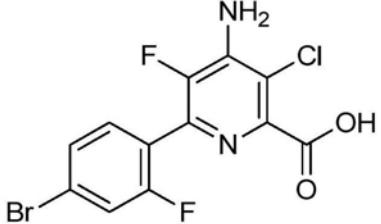
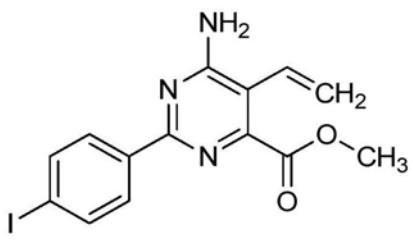
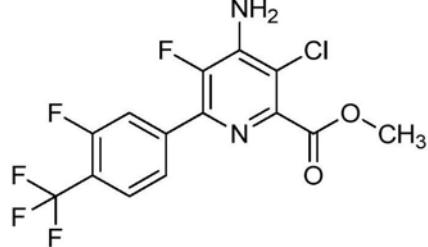
化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
130		白色固体	42
131		浅棕色固 体	100
132		褐色粉末	66
[0923]			
133		白色粉末	86
134		白色固体	95
135		白色固体	42

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
136		红橙色固 体	65
137		浅褐色固 体	39
138		褐色粉末	72
[0924]			
139		白色固体	81
140		灰白色固 体	101
141		白色粉末	98

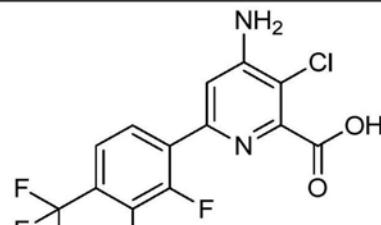
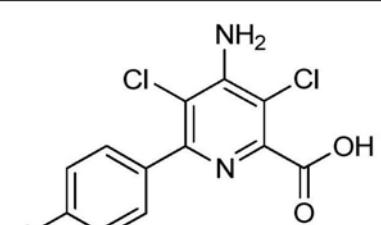
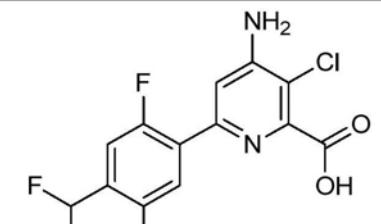
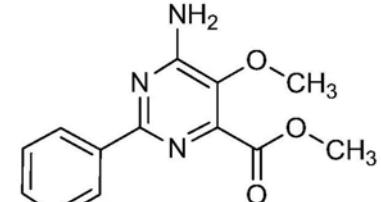
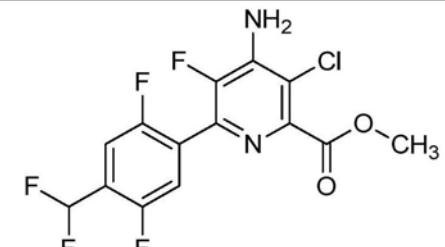
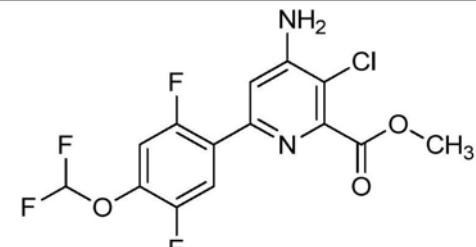
化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
142		固体	42
143		白色固体	98
144 [0925]		白色固体	60
145		白色固体	92
146		白色固体	96
147		褐色固体	98

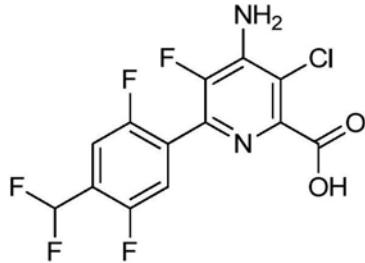
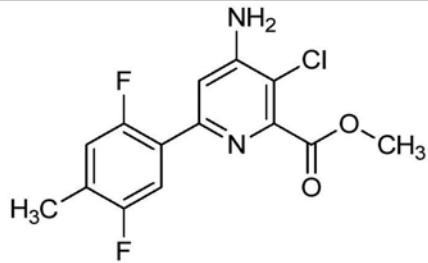
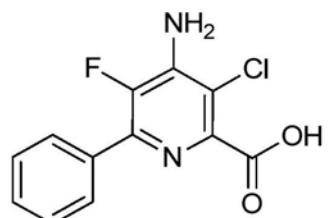
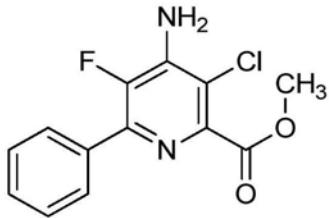
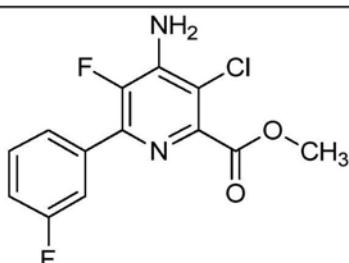
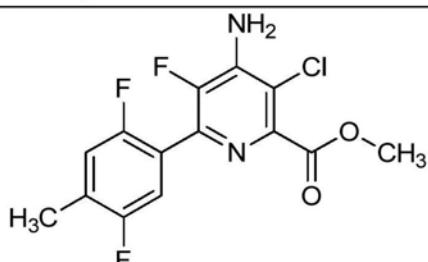
化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
148		白色固体	60
149		白色固体	41
150		褐色固体	101
151		黄色固体	87
152		白色固体	56
153		黄色固体	98

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
154		褐色粉末	98
155		白色片状 固体	40
156		白色固体	98
[0927]			
157		褐色粉末	97
158		深棕色半 固体	76
159		白色固体	68

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
160		白色固体	41
161		白色粉末	94
162 [0928]		棕色固体	99
163		灰白色粉 末	98
164		浅黄色固 体	80
165		白色固体	41

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
166		黄色固体	86
167		白色固体	95
168		棕色固体	97
[0929]			
169		灰白色粉 末	98
170		白色固体	42
171		白色固体	69

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
172		白色固体	96
173		黄色固体	98
174		灰白色固 体	62
[0930]			
175		褐色固体	57
176		白色固体	63
177		白色固体	63

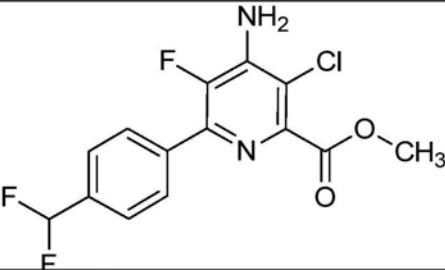
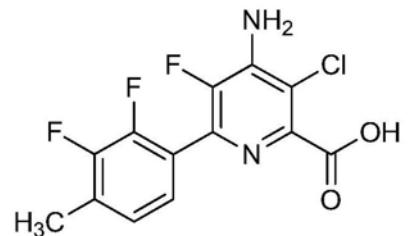
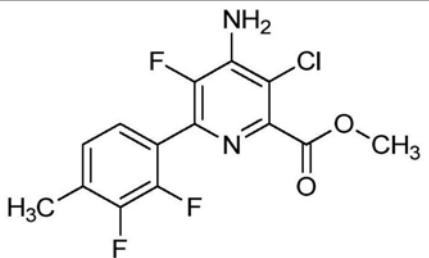
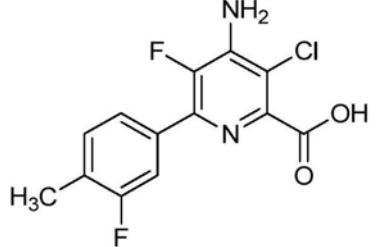
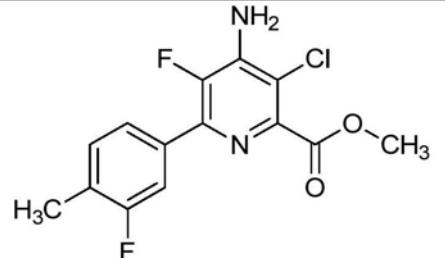
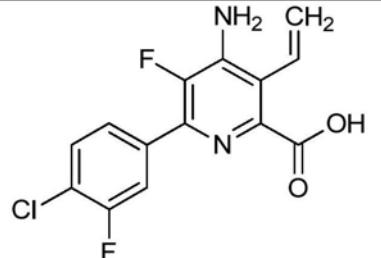
化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
178		灰白色固 体	62
179		白色固体	63
180 [0931]		白色固体	101
181		灰白色固 体	57
183		淡黄色油 状物	46
184		白色固体	63

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
185		白色固体	63
186		白色固体	41
187 [0932]		白色固体	98
188		白色固体	62
189		白色固体	46
190		白色固体	43

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
191		黄色固体	92
192		白色固体	43
193 [0933]		白色固体	63
194		白色固体	62
195		白色固体	98
196		白色粉末	47

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
197		黄色固体	39
198		白色固体	63
199 [0934]		褐色固体	57
200		白色粉末	40
201		白色固体	62
202		白色固体	63

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
203		白色固体	62
204		白色固体	41
205		白色固体	62
[0935]			
206		褐色固体	57
207		褐色固体	101
208		白色固体	63

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
209		白色粉末	47
210			95
211		白色固体	41
[0936]			
212			95
213		白色固体	41
214		白色固体	98

化合物 编号	结构	外观	在以下实 施例制备:
215		白色固体	90
[0937]		白色固体	42
217		灰白色固 体	97

[0938] 表2.表1中化合物的分析数据

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
[0939]	1	133.4–134.8	ESIMS <i>m/z</i> 322 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.81 (m, 4H), 5.42 (s, 2H), 4.02 (s, 3H)	
	2	186–187	ESIMS <i>m/z</i> 373 ([M-H] ⁻)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.78 (dd, <i>J</i> = 9.0, 6.5 Hz, 1H), 7.37 (dd, <i>J</i> = 9.6, 5.6 Hz, 1H), 5.43 (s, 2H), 4.01 (s, 3H), 3.95 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -113.66, -113.70, -117.53, -117.58
	3	172–174	ESIMS <i>m/z</i> 364 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.89–7.84 (m, 2H), 7.26 (d, <i>J</i> = 1.2 Hz, 1H), 6.85 (s, 2H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -108.94, -108.99, -114.18, -114.22
	4		ESIMS <i>m/z</i> 375 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.85 (m, 2H), 7.69 (m, 2H), 7.24 (s, 1H), 6.73 (br s, 2H)	
	5	164–168		¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.65 (s, 1H), 8.12 – 7.89 (m, 2H), 7.80 (dd, <i>J</i> = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.32 (d, <i>J</i> = 4.8 Hz, 2H), 6.66 (dd, <i>J</i> = 17.7, 11.4 Hz, 1H), 5.75 – 5.41 (m, 2H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -111.46

[0940]

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
6	175.0–176.5		ESIMS <i>m/z</i> 303 ([M-H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.38 (s, 1H), 7.62 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 1H), 7.40 (dd, <i>J</i> = 10.4, 1.5 Hz, 1H), 7.31 (dd, <i>J</i> = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 6.51 (s, 2H), 4.59 (s, 1H), 2.09 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -111.32
7	127–130	IR (薄膜) 3478 (s), 3374 (s), 3239 (s), 2955 (w), 1731 (m), 1624 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 305 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.91 (m, 2H), 7.58 (m, 2H), 4.90 (br s, 2H), 3.99 (s, 3H), 3.16 (s, 1H)	
8	126–128 (dec)		ESIMS <i>m/z</i> 360 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.64 (s, 1H), 7.74 – 7.56 (m, 2H), 7.45 (s, 2H), 3.76 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -131.53, -131.58, -136.08, -136.14
9	136–138	IR (薄膜) 3489 (s), 3381 (s), 3233 (m), 3199 (m), 3083 (w), 3000 (w), 2954 (m), 2853 (w), 1737 (s), 1622 (s) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 425 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.88 (dd, <i>J</i> = 8, 1.5 Hz, 1H), 7.55 (dd, <i>J</i> = 10, 1.5 Hz, 1H), 7.33 (dd, <i>J</i> = 8.5, 8 Hz, 1H), 4.94 (br s, 2H), 3.96 (s, 3H)	
10	170.4–172.1		ESIMS <i>m/z</i> 315 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.97(d, 2H), 7.30(m, 5H), 6.72(s, 2H)	
11	132–133		ESIMS <i>m/z</i> 359 ([M-H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.86 – 7.73 (m, 2H), 7.43 (s, 2H), 3.75 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -114.36, -114.40, -116.52, -116.57

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
12	77–78		ESIMS <i>m/z</i> 359 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.86 (dd, <i>J</i> = 9.0, 6.9 Hz, 2H), 7.69 (t, <i>J</i> = 7.8 Hz, 1H), 6.90 (dd, <i>J</i> = 18.1, 11.6 Hz, 1H), 5.74 (dd, <i>J</i> = 11.6, 1.3 Hz, 1H), 5.60 (dd, <i>J</i> = 18.1, 1.3 Hz, 1H), 4.78 (s, 2H), 3.94 (s, 3H)	
13			ESIMS <i>m/z</i> 442 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.95 (dd, <i>J</i> = 8.1, 6.7 Hz, 1H), 7.47 (dd, <i>J</i> = 9.1, 1.9 Hz, 1H), 7.22 (dd, <i>J</i> = 8.1, 1.9 Hz, 1H), 7.14 (s, 2H), 3.87 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -95.18
14	178.0–179.7		ESIMS <i>m/z</i> 308 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.95 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 7.09 (s, 2H)	
15	102.4–103.6		ESIMS <i>m/z</i> 363 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.72 (d, 2H), 7.24 (d, 2H), 5.42 (s, 2H), 4.02 (s, 3H)	
16			ESIMS <i>m/z</i> 306 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 8.01 (m, 2H), 7.79 (dd, <i>J</i> = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 7.30 (d, <i>J</i> = 1.5 Hz, 1H), 6.96 (s, 2H), 3.89 (s, 3H)	

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
17			ESIMS <i>m/z</i> 385 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.12 (s, 1H), 7.87 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H), 7.66 (d, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 6.75 (dd, <i>J</i> = 17.8, 11.5 Hz, 1H), 6.41 (s, 2H), 5.55 (dd, <i>J</i> = 14.2, 1.1 Hz, 1H), 5.52 (dd, <i>J</i> = 7.8, 1.1 Hz, 1H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -145.75
18			ESIMS <i>m/z</i> 387 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 8.04 (m, 2H), 7.77 (m, 2H), 5.36 (br s, 2H), 4.01 (s, 3H), 3.91 (s, 3H)	
[0942]		IR (薄膜) 1025.80, 1047.25, 1126.02, 1225.15, 1266.03, 1299.98, 1386.12, 1481.90, 1515.13, 1585.75, 1633.93, 1721.56, 2536.01, 3199.39, 3331.39, 3471.03 cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 369 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.70 (s, 1H), 7.47 (ddd, <i>J</i> = 9.2, 7.2, 2.0 Hz, 1H), 7.40 (d, <i>J</i> = 3.0 Hz, 1H), 7.37 (t, <i>J</i> = 72.3 Hz, 1H), 7.07 (s, 2H)	
19	113–115		ESIMS <i>m/z</i> 347 ([M+H] ⁺)	NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.85 – 7.77 (m, 2H), 7.75 – 7.68 (m, 2H), 6.94 (s, 2H)	
20	149–152		ESIMS <i>m/z</i> 347 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.88 (dd, <i>J</i> = 9, 8 Hz, 1H), 7.82 (dd, <i>J</i> = 9, 1.5 Hz, 1H), 7.70 (d, <i>J</i> = 9 Hz, 1H), 6.73 (br s, 2H)	
21	117–120	IR (薄膜) 3468 (s), 3334 (s), 3198 (s), 1717 (w), 1629 (m), 1573 (w) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 365 ([M+H] ⁺)		

[0943]

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
22	190–192	IR (薄膜) 3512 (m), 3411 (s), 3248 (s), 2954 (w), 1730 (m), 1616 (m) cm ⁻¹	ESIMS m/z 341 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.33 – 7.35 (m, 2H), 4.98 (br s, 2H), 3.98 (s, 3H), 3.43 (s, 1H)	
23	166.4–169.0		ESIMS m/z 329 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.95 (d, 2H), 7.31 (m, 3H), 6.85 (s, 2H), 3.92 (s, 3H)	
24	169–170		ESIMS m/z 422 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.58 – 7.43 (m, 2H), 5.53 (s, 2H), 4.00 (s, 3H), 3.95 (s, 3H)	
25	185.2–186.1		ESIMS m/z 271 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 13.6 (s, 1H), 8.40 (d, 2H), 7.96 (d, 2H), 7.46 (s, 2H), 3.79 (s, 3H)	
26		IR (薄膜) 3401, 1739, 1638 cm ⁻¹	ESIMS m/z 346 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 8.19 (t, J = 16.1 Hz, 1H), 8.11 (d, J = 12.3 Hz, 1H), 7.92 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.74 – 7.46 (m, 2H), 3.92 (s, 3H), 3.76 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO-d ₆) δ -59.9, -115.7, -116.0
27			ESIMS m/z 403 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 8.00 – 7.87 (m, 2H), 7.82 (dd, J = 8.3, 1.8 Hz, 1H), 7.49 (s, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.74 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO-d ₆) δ -95.51
28	170.7–171.3		ESIMS m/z 270 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 13.6 (s, 1H), 8.25 (d, 2H), 7.59 (d, 2H), 7.36 (s, 2H), 4.35 (s, 1H), 3.77 (s, 3H)	

[0944]

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
29	145–146		ESIMS <i>m/z</i> 349 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.79 (dd, <i>J</i> = 15.8, 9.9 Hz, 2H), 7.66 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 1H), 7.12 (s, 1H), 4.90 (s, 2H), 4.02 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -61.3, -113.9
30	122.0–123.6		ESIMS <i>m/z</i> 343 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 8.33 (d, 2H), 7.27 (d, 2H), 5.84 (s, 2H), 4.03 (s, 3H), 3.95 (s, 3H)	
31	180–181			¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.71 (s, 1H), 8.40 – 8.33 (m, 2H), 8.13 (d, <i>J</i> = 8.3, 2H), 7.07 (s, 2H)	
32	168–171		ESIMS <i>m/z</i> 328 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.68 (s, 1H), 8.28 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 8.20 (d, <i>J</i> = 12.2 Hz, 1H), 7.94 (t, <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H), 7.35 (d, <i>J</i> = 27.9 Hz, 2H), 6.68 (dd, <i>J</i> = 17.7, 11.5 Hz, 1H), 5.75 – 5.46 (m, 2H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -59.97 (d, <i>J</i> = 12.2 Hz), -115.77 (q, <i>J</i> = 12.2 Hz)
33	146.3–147.6		ESIMS <i>m/z</i> 349 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.7 (s, 1H), 7.68 (d, 2H), 7.32 (d, 2H), 6.96 (s, 2H)	
34	164.2–166.8		ESIMS <i>m/z</i> 321 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 6.30 (m, 5H), 5.35 (s, 2H), 3.98 (s, 3H)	

[0945]

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
35	163–165	IR (薄膜) 3416 (s), 3355 (w), 3300 (m), 3162(s), 2957 (w), 1730 (s), 1637 (s) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 358 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.84 (t, <i>J</i> = 9 Hz, 1H), 7.31 – 7.37 (m, 2H), 5.41 (br s, 2H), 3.99 (s, 3H), 3.93 (s, 3H)	
36			ESIMS <i>m/z</i> 282 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.93 – 7.84 (m, 2H), 7.64 – 7.54 (m, 2H), 6.75 (dd, <i>J</i> = 17.8, 11.5 Hz, 1H), 6.36 (s, 2H), 5.57 (dd, <i>J</i> = 17.8, 1.4 Hz, 1H), 5.50 (dd, <i>J</i> = 11.5, 1.4 Hz, 1H), 4.31 (s, 1H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -141.43
37			ESIMS <i>m/z</i> 390 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.57 (s, 1H), 8.02 – 7.92 (m, 2H), 7.85 (dd, <i>J</i> = 8.2, 1.8 Hz, 1H), 7.41 (s, 2H), 3.75 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -95.59.
38	288–293 (dec)	IR (薄膜) 3473 (s), 1588 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 411 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.74 (m, 1H), 7.55 (m, 1H), 7.02 (d, <i>J</i> = 1.5 Hz, 1H), 6.30 (br s, 2H)	
39			ESIMS <i>m/z</i> 292 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 8.08 – 7.92 (m, 4H), 7.03 (s, 2H)	

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR	
40			ESIMS <i>m/z</i> 301 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.55 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H), 7.42 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H), 4.83 (s, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.12 (s, 1H), 2.16 (s, 3H)	¹³ C NMR (101 MHz, CDCl ₃) δ 165.71, 155.51, 149.15, 145.10, 140.11, 132.02, 129.34, 122.02, 116.77, 113.59, 83.42, 77.90, 52.87, 14.65	
[0946]	41	155–165 (dec)	IR (薄膜) 3297 (s), 3218 (s), 2938 (w), 1618 (s), 1576 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 288 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.80 (t, <i>J</i> = 8 Hz, 1H), 7.35 – 7.40 (m, 2H), 6.66 (br s, 2H), 4.41 (s, 1H), 3.76 (s, 3H)	
42	156–157		ESIMS <i>m/z</i> 382 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.63 (s, 1H), 7.92 (dd, <i>J</i> = 9.0, 5.7 Hz, 1H), 7.61 (dd, <i>J</i> = 8.4, 6.3 Hz, 1H), 7.06 (s, 2H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -113.46, -113.50, -117.37, -117.41, -117.45, -117.49, -138.28, -138.36	
43			ESIMS <i>m/z</i> 381 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.72 (s, 1H), 7.82 (dd, <i>J</i> = 8.3, 7.3 Hz, 1H), 7.60 (dd, <i>J</i> = 9.8, 2.0 Hz, 1H), 7.40 (dd, <i>J</i> = 8.3, 2.0 Hz, 1H), 7.06 (s, 2H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -108.25	

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
44			ESIMS <i>m/z</i> 324 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 8.05 (dd, <i>J</i> = 10.0, 1.5 Hz, 1H), 7.85 (dd, <i>J</i> = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 7.73 – 7.81 (m, 1H), 7.18 (s, 2H), 3.87 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -112.13 (d, <i>J</i> = 28.4 Hz), -137.43 (d, <i>J</i> = 28.4 Hz)
45	148–150		ESIMS <i>m/z</i> 393 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.87 (m, 2H), 7.62 (m, 2H), 6.91 (br s, 2H)	
46	133–135	IR (薄膜) 3490 (s), 3350 (s), 1753 (w), 1634 (m), 1607 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 344 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.60 (br s, 1H), 7.81 (t, <i>J</i> = 9 Hz, 1H), 7.63 (dd, <i>J</i> = 11, 2 Hz, 1H), 7.52 (dd, <i>J</i> = 9, 2 Hz, 1H), 7.38 (br s, 2H), 3.76 (s, 3H)	
47	159.6–161.1		ESIMS <i>m/z</i> 377 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.58 (m, 4H), 5.36 (s, 2H), 3.99 (s, 3H)	
48	204.2–205.9		ESIMS <i>m/z</i> 273 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.5 (s, 1H), 7.94 (d, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.30 (s, 1H), 6.69 (s, 2H)	
49	114–116	IR (薄膜) 3492 (s), 3378 (s), 3235 (w), 2955 (w), 2927 (w), 1736 (s), 1621 (s) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 379 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.76 (m, 1H), 7.60 – 7.68 (m, 2H), 4.94 (br s, 2H), 3.99 (s, 3H)	

[0947]

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
50	174–176	IR (薄膜) 3305 (s), 1720 (w), 1634 (m), 1586 (w) cm ⁻¹	ESIMS m/z 327 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 7.53 (dd, <i>J</i> = 8, 7 Hz, 1H), 7.41 (m, 1H), 6.93 (br s, 2H), 4.81 (s, 1H)	
51	153–154		ESIMS m/z 394 ([M-H] ⁻)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.42 – 7.38 (m, 2H), 4.98 (s, 2H), 3.99 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -112.74, -112.78, -116.99, -117.03, -117.09, -117.13, -137.28, -137.38
[0948]	52	IR (neat film) 3519 (m), 3473 (m), 3420 (s), 3379 (s), 3196 (w), 3075 (w), 2955 (w), 2852 (w), 1736 (s), 1616 (s) cm ⁻¹	ESIMS m/z 379 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.50 (dd, <i>J</i> = 8, 7 Hz, 1H), 7.42 (dd, <i>J</i> = 8, 2 Hz, 1H), 7.36 (dd, <i>J</i> = 10, 2 Hz, 1H), 4.93 (br s, 2H), 3.96 (s, 3H)	
	53		ESIMS m/z 377 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.53 – 7.45 (m, 2H), 6.91 (dd, <i>J</i> = 18.1, 11.6 Hz, 1H), 5.76 (dd, <i>J</i> = 11.6, 1.3 Hz, 1H), 5.61 (dd, <i>J</i> = 18.1, 1.3 Hz, 1H), 4.81 (s, 2H), 3.92 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -61.16, -61.20, -135.77, -135.83, -135.86, -135.92, -138.61, -138.65, -138.67, -138.68, -138.70, -138.72, -138.74, -138.77, -140.73, -140.82.

[0949]

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
54			ESIMS <i>m/z</i> 326.07 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 8.15 (m, 2H), 7.67 (m, 2H), 7.45 (br s, 2H), 3.75 (s, 3H)	
55	142–144		ESIMS <i>m/z</i> 443 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.56 (dd, <i>J</i> = 8.5, 4.9 Hz, 1H), 7.32 (dd, <i>J</i> = 7.6, 5.8 Hz, 1H), 4.97 (s, 2H), 3.98 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -99.87, -99.91, -117.70, -117.74, -117.80, -117.84, -137.25, -137.35.
56	142–144		ESIMS <i>m/z</i> 425 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.80 (dd, <i>J</i> = 8.5, 6.5 Hz, 1H), 7.53 (dd, <i>J</i> = 10.0, 5.0 Hz, 1H), 7.25 (d, <i>J</i> = 1.2 Hz, 1H), 4.86 (s, 2H), 4.01 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -100.00, -100.05, -120.62, -120.66.
57	93–94		ESIMS <i>m/z</i> 352 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.86 – 7.79 (m, 2H), 7.62 – 7.56 (m, 2H), 6.89 (dd, <i>J</i> = 18.1, 11.5 Hz, 1H), 5.71 (dd, <i>J</i> = 11.6, 1.4 Hz, 1H), 5.58 (dd, <i>J</i> = 18.1, 1.4 Hz, 1H), 4.71 (s, 2H), 3.93 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -144.04
58		IR (薄膜) 3367, 1735, 1608 cm ⁻¹ .	ESIMS <i>m/z</i> 381 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.91 (t, <i>J</i> = 7.8 Hz, 1H), 7.74 (d, <i>J</i> = 11.6 Hz, 1H), 7.62 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 7.20 (d, <i>J</i> = 21.4 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -59.9, -115.6, -116.3

化合物 编 号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
59	203–205	IR (薄膜) 3425 (m), 3297 (m), 3245 (s), 3158 (m), 3008 (w), 2956 (w), 1729 (m), 1637 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 302 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.91 (t, <i>J</i> = 8 Hz, 1H), 7.32 (dd, <i>J</i> = 8, 1.5 Hz, 1H), 7.26 (dd, <i>J</i> = 12, 1.5 Hz, 1H), 5.40 (br s, 2H), 3.99 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 3.15 (s, 1H)	
60			ESIMS <i>m/z</i> 297 ([M+H]+1)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.93 (ddd, <i>J</i> = 8.2, 1.6, 0.7 Hz, 2H), 7.65 – 7.54 (m, 2H), 6.90 (ddd, <i>J</i> = 18.1, 11.6, 0.5 Hz, 1H), 5.71 (dd, <i>J</i> = 11.5, 1.4 Hz, 1H), 5.58 (dd, <i>J</i> = 18.1, 1.4 Hz, 1H), 4.71 (s, 2H), 3.93 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -143.86
[0950]					¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -61.22, -61.25, -135.48, -135.54, -135.57, -135.62, -137.62, -137.66, -137.68, -137.69, -137.71, -137.73, -137.75, -137.78, -137.87, -137.95
61			ESIMS <i>m/z</i> 361 ([M-H] ⁻)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.55 – 7.45 (m, 2H), 7.25 (dd, <i>J</i> = 18.3, 11.6 Hz, 1H), 5.85 (dd, <i>J</i> = 11.7, 1.2 Hz, 1H), 5.64 (dd, <i>J</i> = 18.4, 1.2 Hz, 1H), 5.11 (s, 2H)	
62	142–147 (dec)	IR (薄膜) 3317 (s), 3199 (s), 2955 (w), 2924 (w), 2870 (w), 2256 (w), 1721 (m), 1634 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 291 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (300 MHz, DMSO-d ₆) δ 7.86 (m, 2H), 7.61 (m, 2H), 6.93 (br s, 2H), 4.33 (s, 1H)	

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
		IR (薄膜) 2979, 1715 cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 332 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 8.22 (t, <i>J</i> = 10.7 Hz, 1H), 8.17 (d, <i>J</i> = 12.3 Hz, 1H), 7.90 (dd, <i>J</i> = 21.3, 13.4 Hz, 1H), 7.56 (d, <i>J</i> = 44.0 Hz, 3H), 3.77 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -59.9, -115.3, -116.7
63			ESIMS <i>m/z</i> 364 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.87 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 1H), 7.72 – 7.66 (m, 1H), 7.58 (s, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.78 (s, 3H)	
[0951]	64	140–141			
	65		ESIMS <i>m/z</i> 310 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.71 (s, 1H), 8.05 (dd, <i>J</i> = 9.9, 1.4 Hz, 1H), 7.86 (dd, <i>J</i> = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 7.75 – 7.81 (m, 1H), 7.09 (s, 2H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -112.04 (d, <i>J</i> = 29.9 Hz), -138.35 (d, <i>J</i> = 29.6 Hz)
	66	141–143	ESIMS <i>m/z</i> 407 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.95 (dd, 1H), 7.77 (dd, 1H), 7.52 (dd, 1H), 7.32 (s, 1H), 6.81 (s, 2H), 3.89 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -95.03
	67		ESIMS <i>m/z</i> 341 ([M-H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.77 (m, 2H), 7.55 (m, 2H), 7.1 (s, 1H), 4.84 (br s, 2H), 4.00 (s, 3H)	
	68	170.1–172.6	ESIMS <i>m/z</i> 431 ([M+3H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 6.85 –6.77 (m, 3H), 7.79 (m, 1H)	

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR	
69	159–161		ESIMS <i>m/z</i> 429 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 11.14 (s, 1H), 7.63 (dd, <i>J</i> = 8.6, 4.9 Hz, 1H), 7.27 (dd, <i>J</i> = 7.5, 5.7 Hz, 1H), 5.21 (s, 2H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -99.15, -99.20, -117.70, -117.74, -117.79, -117.83, -134.64, -134.71	
70	114–116		ESIMS <i>m/z</i> 367 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.97 (dd, <i>J</i> = 10.6, 6.3 Hz, 1H), 7.39 (dd, <i>J</i> = 10.5, 5.6 Hz, 1H), 7.30 (d, <i>J</i> = 1.2 Hz, 1H), 4.91 (s, 2H), 4.02 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -61.69, -61.73, -119.19, -119.22, -119.24, -119.27, -120.01, -120.06	
[0952]	71	157–160 (dec)	IR (薄膜) 3400 (s), 3300 (s), 3200 (m), 1711 (w), 1630 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 309 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.68 – 7.78 (m, 3H), 6.76 (br s, 2H), 4.66 (s, 1H)	
	72	95–98	IR (薄膜) 3327 (s), 2941 (w), 1718 (w), 1629 (m), 1603 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 390 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.67 (br s, 1H), 7.73 (dd, <i>J</i> = 11, 1.5 Hz, 1H), 7.68 (dd, <i>J</i> = 8.5, 1.5 Hz, 1H), 7.63 (t, <i>J</i> = 8.5 Hz, 1H), 7.33 (br s, 2H), 3.76 (s, 3H)	
	73			ESIMS <i>m/z</i> 395 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.82 (dd, <i>J</i> = 8.3, 7.3 Hz, 1H), 7.60 (dd, <i>J</i> = 9.8, 2.0 Hz, 1H), 7.40 (dd, <i>J</i> = 8.3, 2.0 Hz, 1H), 7.16 (s, 2H), 3.87 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 108.20

[0953]

化合物 编 号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
74	186.0–187.3		ESIMS <i>m/z</i> 345 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.6 (s, 1H), 7.87 (m, 1H), 7.72 (m, 1H), 7.57 (m, 1H), 7.23 (s, 1H), 6.18 (s, 2H)	
76	169–170		ESIMS <i>m/z</i> 350 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.63 (s, 1H), 7.89 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 1H), 7.69 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 1H), 7.48 (s, 2H), 3.79 (s, 3H)	
77			ESIMS <i>m/z</i> 393 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.57 (s, 1H), 7.95 (dd, <i>J</i> = 8.2, 6.8 Hz, 1H), 7.74 (dd, <i>J</i> = 9.8, 2.0 Hz, 1H), 7.53 (dd, <i>J</i> = 8.3, 2.0 Hz, 1H), 7.28 (s, 1H), 6.71 (s, 2H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -95.12
78	185.5–187.0		ESIMS <i>m/z</i> 342 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.64 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H), 7.40 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H), 6.47 (s, 2H), 2.07 (s, 3H)	¹³ C NMR (101 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 166.57, 153.45, 150.28, 138.92, 131.35, 130.86, 121.35, 115.84, 109.91, 99.49, 14.91
79	121–124		ESIMS <i>m/z</i> 421 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.80 (dd, <i>J</i> = 8.1, 6.5 Hz, 1H), 7.19 (dd, <i>J</i> = 8.6, 1.9 Hz, 1H), 7.00 (dd, <i>J</i> = 8.1, 1.9 Hz, 1H), 4.86 (s, 2H), 3.96 (s, 3H), 2.17 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -93.62

[0954]

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
80	170–171		ESIMS <i>m/z</i> 344 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 8.30 (dd, <i>J</i> = 9.8, 2.1 Hz, 1H), 8.22 (dd, <i>J</i> = 8.5, 2.2 Hz, 1H), 7.87 (m, 1H), 7.22 (s, 2H), 3.88 (s, 3H)	
81	128–130		ESIMS <i>m/z</i> 354 ([M-H] ⁻)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.56 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H), 7.33 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H), 4.84 (s, 2H), 3.96 (s, 3H), 2.15 (s, 3H)	¹³ C NMR (101 MHz, CDCl ₃) δ 165.68, 155.19, 149.18, 145.09, 138.57, 131.42, 131.00, 122.60, 116.69, 113.59, 52.88, 14.65
82	159–162	IR (薄膜) 3493 (s), 3352 (s), 2943 (w), 2853 (w), 1725 (m), 1602 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 404 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.68 (t, <i>J</i> = 8 Hz, 1H), 7.50 – 7.58 (m, 2H), 5.40 (br s, 2H), 4.00 (s, 3H), 3.94 (s, 3H)	
83	145–148, 220		ESIMS <i>m/z</i> 302 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.73 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H), 7.58 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H), 4.90 (s, 2H), 3.96 (s, 3H), 2.16 (s, 3H)	¹³ C NMR (101 MHz, CDCl ₃) δ 165.50, 154.25, 149.37, 145.36, 144.19, 132.09, 130.18, 118.67, 116.71, 114.01, 112.06, 52.95, 14.58

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
84	214–217	IR (薄膜) 3453 (m), 3302 (m), 3242 (s), 3170 (m), 2963 (w), 2852 (w), 2112 (w), 1732 (m), 1631 (m) cm ⁻¹	ESIMS m/z 320 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.69 (ddd, J = 9, 7, 2 Hz, 1H), 7.27 (m, 1H), 5.42 (br s, 2H), 4.00 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 3.42 (s, 1H)	
85	126–125		ESIMS m/z 347 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 7.88 (dd, J = 8.8, 1.3, 2H), 7.34 (t, J = 73.8, 1H), 7.31 (d, J = 8.9, 2H), 7.01 (br s, 2H), 3.88 (s, 1H)	
[0955]	86	120–122		¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 13.22 (s, 1H), 8.02 – 7.94 (m, 3H), 6.78 (dd, J = 17.7, 11.6 Hz, 1H), 6.56 (s, 2H), 5.65 – 5.52 (m, 2H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -61.37, -61.41, -114.17, -114.20, -114.24, -114.27, -143.61
	87	171–172		¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 13.36 (s, 1H), 7.91 (dd, J = 8.0, 6.8 Hz, 1H), 7.35 (dd, J = 9.1, 1.9 Hz, 1H), 7.10 (dd, J = 8.1, 1.9 Hz, 1H), 6.49 (s, 2H), 2.09 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO-d ₆) δ -95.45
88			ESIMS m/z 372 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 8.00 (m, 2H), 7.84 (m, 2H), 7.35 (br s, 2H), 3.11 (s, 3H)	

化合物 编 号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
89	119–121			¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.63 (s, 1H), 7.72 (ddd, <i>J</i> = 8.3, 5.7, 1.8 Hz, 1H), 7.51 (ddd, <i>J</i> = 8.6, 7.0, 1.8 Hz, 1H), 7.43 (s, 2H), 3.76 (s, 3H)	
90	176.2–178.7		ESIMS <i>m/z</i> 445 ([M+2H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 3.86 (s, 3H), 6.98 – 6.94 (m, 3H), 7.89 – 7.85 (m, 1H)	
91	173–175		ESIMS <i>m/z</i> 363 ([M-H] ⁻)	¹ H NMR (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.76 – 7.56 (m, 2H), 7.22 (d, <i>J</i> = 1.7, 1H), 6.84 (s, 2H)	
[0956]		IR (薄膜)778.80, 822.34, 879.66, 973.14, 1006.40, 1026.12, 1056.64, 1120.85, 1214.80, 1276.30, 1389.19, 1409.98, 1459.47, 1496.89, 1519.03, 1592.79, 1627.42, 1720.12, 1769.38, 2535.30, 3199.10, 3386.23, 3501.86 cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 351 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.63 (s, 1H), 7.83 (dd, <i>J</i> = 11.8, 2.1 Hz, 1H), 7.75 (t, <i>J</i> = 72.0 Hz, 1H), 7.52 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.50 – 7.14 (m, 1H), 6.99 (s, 2H)	
92	147–149				

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
[0957]	93	98.9–101.6	ESIMS <i>m/z</i> 359 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.93 (m, 1H), 7.34 (m, 2H), 7.22 (s, 1H), 4.85 (s, 2H), 4.00 (s, 3H)	
	94	158.5–159.5	ESIMS <i>m/z</i> 329 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.51 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H), 7.33 – 7.14 (m, 3H), 6.61 (s, 2H), 2.09 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -82.20
	95		ESIMS <i>m/z</i> 326 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 8.32 (d, <i>J</i> = 9.0, 2H), 8.13 (dd, <i>J</i> = 9.0, 1.4, 2H), 5.02 (s, 2H), 4.01 (s, 3H)	
	96	187.2–189.9	ESIMS <i>m/z</i> 423 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.80 (d, 2H), 7.42 (d, 2H), 5.35 (s, 2H), 3.98 (s, 3H)	
	97		ESIMS <i>m/z</i> 340 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 8.19 (m, 2H), 7.55 (m, 2H), 5.35 (br s, 2H), 4.01 (s, 3H), 3.92 (s, 3H)	
	98		ESIMS <i>m/z</i> 299 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 8.13 – 7.90 (m, 2H), 7.80 (dd, <i>J</i> = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.46 (s, 2H), 6.66 (dd, <i>J</i> = 17.6, 11.5 Hz, 1H), 5.63 – 5.43 (m, 2H), 3.82 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -111.51
	99	168–170	IR (薄膜) 3502 (m), 3378 (s), 2953 (w), 1739 (m), 1726 (m), 1617 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 443 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.62 (ddd, <i>J</i> = 9, 6, 2 Hz, 1H), 7.16 (ddd, <i>J</i> = 9, 6.5, 2 Hz, 1H), 4.97 (br s, 2H), 3.96 (s, 3H)

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
100	145–147		ESIMS <i>m/z</i> 502 ([M-H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.54 (dd, <i>J</i> = 8.2, 4.9 Hz, 1H), 7.12 (dd, <i>J</i> = 7.4, 5.8 Hz, 1H), 5.44 (s, 2H), 3.97 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -99.80, -99.84, -116.84, -116.89
101	193–194		ESIMS <i>m/z</i> 422 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.69 (dd, <i>J</i> = 8.3, 6.3 Hz, 1H), 7.54 (dd, <i>J</i> = 9.5, 5.0 Hz, 1H), 5.43 (s, 2H), 4.00 (s, 3H), 3.94 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -100.82, -100.86, -118.25, -118.29
102	171.0–172.1		ESIMS <i>m/z</i> 330 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.35 (d, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.39 (s, 2H), 3.78 (s, 3H)	
[0958]		IR (薄膜) 708.67, 786.89, 824.69, 939.95, 1032.81, 1120.09, 1153.46, 1204.33, 1225.97, 1263.98, 1424.87, 1375.02, 1445.12, 1481.84, 1518.14, 1615.72, 1739.13, 2959.84, 3195.90, 3378.30, 3486.20 cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 383 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.37 (ddd, <i>J</i> = 8.7, 7.0, 2.3 Hz, 1H), 7.19 – 7.11 (m, 1H), 6.61 (t, <i>J</i> = 72.5 Hz, 1H), 4.99 (s, 2H), 3.98 (s, 3H)	
103					

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR	
[0959]	104	127–129	IR (薄膜) 758.08, 793.58, 824.98, 856.60, 919.36, 972.37, 1014.89, 1053.05, 1122.86, 1162.89, 1203.20, 1241.89, 1276.59, 1369.66, 1439.27, 1480.39, 1512.36 1611.65, 1732.10, 2957.77, 3021.70, 3389.26, 3506.76 cm ⁻¹	ESIMS m/z 366 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.61 (t, <i>J</i> = 8.3 Hz, 1H), 7.04 (ddd, <i>J</i> = 8.6, 2.3, 0.8 Hz, 1H), 6.96 (dd, <i>J</i> = 10.5, 2.3 Hz, 1H), 6.55 (t, <i>J</i> = 73.0 Hz, 1H), 4.96 (s, 2H), 3.97 (s, 3H)	¹³ C NMR (101 MHz, CDCl ₃) δ 164.70, 161.50, 158.98, 152.94, 152.84, 147.17, 144.60, 143.59, 143.54, 140.22, 140.08, 137.91, 137.78, 132.54, 132.53, 132.49, 119.75, 119.71, 119.60, 119.56, 118.02, 115.77, 115.75, 115.42, 115.40, 115.37, 112.81, 107.69, 107.43, 53.07
	105	141.9–143.1		ESIMS m/z 367 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.7 (s, 1H), 7.75 (d, 2H), 7.49 (d, 2H), 7.01 (s, 2H)	

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR	
[0960]	106	183–184	IR (薄膜) 861.93, 886.37, 962.21, 984.56, 1035.97, 1010.25, 1113.86, 1143.26, 1173.58, 1222.01, 1251.67, 1294.93, 1438.95, 1397.88, 1514.76, 1486.42, 1595.67, 1568.01, 1608.88, 1645.71, 1735.15, 2693.18, 2860.72, 2960.57, 3179.92, 3320.20, 3406.42 cm ⁻¹	ESIMS m/z 326 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 8.35 – 8.29 (m, 2H), 7.19 – 7.10 (m, 2H), 6.56 (t, J = 72 Hz, 1H), 5.33 (s, 3H), 4.02 (s, 3H), 3.92 (s, 3H)	
107			ESIMS m/z 298 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 8.08 (dd, J = 8.6, 1.5 Hz, 2H), 7.78 – 7.71 (m, 2H), 6.89 (dd, J = 18.1, 11.6 Hz, 1H), 5.73 (dd, J = 11.6, 1.4 Hz, 1H), 5.59 (dd, J = 18.1, 1.4 Hz, 1H), 4.78 (s, 2H), 3.93 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -143.64	
108	165–175 (dec)	IR (薄膜) 3468 (s), 1621 (m) cm ⁻¹	ESIMS m/z 309 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 7.55 (t, J = 8 Hz, 1H), 7.50 (dd, J = 11, 1.5 Hz, 1H), 7.46 (dd, J = 8, 1.5 Hz, 1H), 6.47 (br s, 2H), 4.45 (s, 1H)		

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
[0961]	109	184–186	ESIMS <i>m/z</i> 393 ([M-H] ⁺)	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.48 – 7.40 (m, 1H), 7.33 – 7.26 (m, 1H), 4.99 (br s, 2H), 3.98 (s, 3H)	
	110		ESIMS <i>m/z</i> 345 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 13.33 (s, 1H), 7.70 – 7.52 (m, 2H), 7.45 (dd, <i>J</i> = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.06 (s, 1H), 6.52 (s, 2H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO-d ₆) δ -107.95.
	111		ESIMS <i>m/z</i> 341 ([M-H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.46 (d, <i>J</i> = 8.7 Hz, 2H), 7.18 (d, <i>J</i> = 8.7 Hz, 2H), 6.53 (t, <i>J</i> = 73.8 Hz, 1H), 4.84 (s, 2H), 3.95 (s, 3H), 2.16 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -80.81
	112	134–137	ESIMS <i>m/z</i> 375 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.61 (dd, <i>J</i> = 8.2, 7.1 Hz, 1H), 7.27 – 7.25 (m, 1H), 7.13 (ddd, <i>J</i> = 8.2, 1.9, 0.6 Hz, 1H), 4.86 (s, 2H), 3.96 (s, 3H), 2.17 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -107.04
	113		ESIMS <i>m/z</i> 344 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 13.63 (s, 1H), 8.07 (dd, <i>J</i> = 10.3, 1.9 Hz, 1H), 8.01 (dd, <i>J</i> = 8.5, 2.0 Hz, 1H), 7.81 (dd, <i>J</i> = 8.4, 7.2 Hz, 1H), 7.40 (s, 2H), 3.76 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO-d ₆) δ -108.44

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
[0962]	114	178–180	ESIMS <i>m/z</i> 379 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.78 – 7.58 (m, 2H), 7.26 (d, <i>J</i> = 1.6, 1H), 6.95 (s, 2H), 3.89 (s, 3H)	
	115		ESIMS <i>m/z</i> 359 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.91 – 7.80 (m, 2H), 7.75 – 7.67 (m, 1H), 7.35 (s, 1H), 6.86 (s, 2H), 3.93 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -107.88
	116	179.5–181.0	ESIMS <i>m/z</i> 389 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.81 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 2H), 7.25 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 2H), 6.46 (s, 2H), 2.07 (s, 3H)	¹³ C NMR (101 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 166.56, 153.62, 150.28, 139.23, 136.72, 131.38, 115.78, 109.86, 94.48, 48.57, 14.90
	117	149–151	ESIMS <i>m/z</i> 336 ([M-H] ⁻)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.13 (s, 1H), 7.82 (dd, <i>J</i> = 8.5, 0.9 Hz, 2H), 7.74 – 7.66 (m, 2H), 6.75 (dd, <i>J</i> = 17.8, 11.5 Hz, 1H), 6.42 (s, 2H), 5.56 (dd, <i>J</i> = 12.8, 1.3 Hz, 1H), 5.52 (dd, <i>J</i> = 6.5, 1.3 Hz, 1H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -145.77
	118	133–135	ESIMS <i>m/z</i> 407 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.81 (m, 2H), 7.67 (m, 2H), 4.91 (br s, 2H), 3.99 (s, 3H)	

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
119	131–132		ESIMS <i>m/z</i> 408 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.83 (dd, <i>J</i> = 9.6, 5.1 Hz, 1H), 7.66 (dd, <i>J</i> = 8.5, 6.3 Hz, 1H), 7.42 (s, 2H), 3.75 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -101.95, -102.00, -117.68, -117.72
121	186–188	IR (薄膜) 3500 (w), 3472 (m), 3370 (s), 3229 (m), 2955 (w), 2921 (w), 2850 (w), 1728 (m), 1622 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 323 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.58 (t, <i>J</i> = 8 Hz, 1H), 7.39 (dd, <i>J</i> = 8, 1.5 Hz, 1H), 7.28 (m, 1H), 4.94 (br s, 2H), 3.97 (s, 3H), 3.17 (s, 1H)	
122 [0963]	171–172		ESIMS <i>m/z</i> 374 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.65 (ddd, <i>J</i> = 9.0, 7.1, 2.1 Hz, 1H), 7.40 – 7.31 (m, 1H), 5.45 (s, 2H), 4.01 (s, 3H), 3.95 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -129.82 (s), -129.88 (s), -135.73 (s), -135.79 (s)
123	187–190		ESIMS <i>m/z</i> 368 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 8.01 – 8.09 (m, 2H), 7.82 – 7.90 (m, 2H), 7.16 (s, 1H), 6.65 (dd, <i>J</i> = 17.7, 11.5 Hz, 1H), 5.61 (dd, <i>J</i> = 17.7, 1.3 Hz, 1H), 5.49 (dd, <i>J</i> = 11.4, 1.3 Hz, 1H)	
124	208.4–210.2		ESIMS <i>m/z</i> 393 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.7 (s, 1H), 7.78 (m, 3H), 7.23 (s, 1H), 6.83 (s, 2H)	
125	164.9–166.1		ESIMS <i>m/z</i> 363 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.69 (s, 1H), 7.67 (d, 2H) 7.55 (d, 2H), 6.99 (s, 2H)	

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
126	158.9–161.2		ESIMS <i>m/z</i> 287 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.93 (d, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.16 (s, 1H), 4.89 (s, 2H), 4.05 (s, 3H)	
127	174–176		ESIMS <i>m/z</i> 376 ([M-H] ⁻)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.89 (dd, <i>J</i> = 9.2, 6.7 Hz, 1H), 7.36 (dd, <i>J</i> = 10.2, 5.5 Hz, 1H), 7.25 (d, <i>J</i> = 1.2 Hz, 1H), 4.86 (s, 2H), 4.01 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -112.80, -112.84, -119.98, -120.02
128		IR (薄膜) 3334, 1722 cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 336 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 8.25 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 2H), 8.17 (d, <i>J</i> = 11.9 Hz, 2H), 7.95 (t, <i>J</i> = 7.9 Hz, 2H), 7.66 (s, 1H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO) δ -60.0, -114.7, -116.5
129	172–174	IR (薄膜) 3481 (m), 3338 (s), 3185 (w), 3096 (w), 2963 (w), 1727 (m), 1608 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 425 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.55 –7.62 (m, 2H), 7.21 (d, <i>J</i> = 2 Hz, 1H), 4.86 (br s, 2H), 3.99 (s, 3H)	
130	185.1–186.9		ESIMS <i>m/z</i> 285 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 8.45 (d, 2H), 7.75 (s, 2H), 5.84 (s, 2H), 4.03 (s, 3H), 3.96 (s, 3H)	
131	173–175		ESIMS <i>m/z</i> 411 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.90 (dd, <i>J</i> = 10.2, 5.1 Hz, 1H), 7.73 (dd, <i>J</i> = 8.6, 6.6 Hz, 1H), 7.26 (s, 1H), 6.83 (s, 2H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -96.56, -96.61, -115.34, -115.38

[0964]

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
132	138–140	IR (薄膜) 3437 (w), 3352 (s), 3197 (w), 2949 (w), 1737 (m), 1614 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 425 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.88 (dd, <i>J</i> = 9, 7 Hz, 1H), 7.73 (ddd, <i>J</i> = 9, 2, 1 Hz, 1H), 7.55 (dt, <i>J</i> = 8.5, 2 Hz, 1H), 4.94 (br s, 2H), 4.00 (s, 3H)	
133	141–143	IR (薄膜) 3385 (s), 3242 (m), 2955 (w), 2918 (w), 2856 (w), 1734 (m), 1622 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 323 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.75 (d, <i>J</i> = 9.5 Hz, 2H), 7.57 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 1H), 4.93 (br s, 2H), 3.98 (s, 3H), 3.37 (s, 1H)	
[0965]	134	124–126	ESIMS <i>m/z</i> 353 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.92 (d, <i>J</i> = 12.8 Hz, 3H), 7.01 (s, 2H)	
	135		ESIMS <i>m/z</i> 324 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.98 – 7.83 (m, 1H), 7.72 (dd, <i>J</i> = 8.4, 6.6, 1H), 5.01 (s, 1H), 4.01 (s, 2H)	
	136	115–118	ESIMS <i>m/z</i> 403 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.77 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H), 7.20 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H), 4.83 (s, 2H), 3.95 (s, 3H), 2.15 (s, 3H)	¹³ C NMR (101 MHz, CDCl ₃) δ 165.69, 155.29, 149.17, 145.12, 139.19, 137.39, 131.16, 116.65, 113.57, 94.30, 52.86, 14.64

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
137			ESIMS <i>m/z</i> 342 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 8.26 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 8.17 (d, <i>J</i> = 12.2 Hz, 1H), 7.94 (t, <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H), 7.35 (s, 2H), 6.67 (dd, <i>J</i> = 17.7, 11.5 Hz, 1H), 5.52 (m, 2H), 3.85 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -59.99 (d, <i>J</i> = 12.2 Hz), -115.72 (d, <i>J</i> = 12.2 Hz)
[0966]	138		ESIMS <i>m/z</i> 361 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.81 (m, 2H), 7.60 (m, 2H), 7.40 (d, <i>J</i> = 2 Hz, 2H), 4.91 (br s, 2H), 3.99 (s, 3H)	
	139	95–96	ESIMS <i>m/z</i> 399 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.84 – 7.75 (m, 2H), 7.73 – 7.66 (m, 2H), 6.89 (dd, <i>J</i> = 18.1, 11.6 Hz, 1H), 5.71 (dd, <i>J</i> = 11.6, 1.4 Hz, 1H), 5.58 (dd, <i>J</i> = 18.1, 1.4 Hz, 1H), 4.71 (s, 2H), 3.92 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -143.98

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
[0967]	140	149–151 IR (薄膜) 698.09, 825.26, 869.29, 998.15, 1025.59, 1050.34, 1098.57, 1129.54, 1167.58, 1246.97, 1386.17, 1435.44, 1481.70, 1515.78, 1590.42, 1628.74, 1720.93, 2535.45, 3198.03, 3327.36, 3469.29 cm ⁻¹	ESIMS m/z 351 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 18.40 (s, 1H), 12.39 (t, J = 8.4 Hz, 1H), 12.16 (t, J = 72.0 Hz, 1H), 12.05 (dd, J = 11.1, 2.4 Hz, 1H), 11.94 (dd, J = 8.5, 2.4 Hz, 1H), 11.75 (s, 2H)	
141	155–157	IR (薄膜) 3325 (s), 3193 (s), 1625 (m) cm ⁻¹	ESIMS m/z 429 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 7.81 (br t, J = 7 Hz, 1H), 7.20 (br t, J = 7 Hz, 1H), 6.64 (br s, 2H)	
142	164–167		ESIMS m/z 306 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 8.06 – 7.94 (m, 4H), 7.12 (br s, 2H), 3.89 (s, 3H)	
143	137–139		ESIMS m/z 333 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (300 MHz, DMSO-d ₆) δ 7.90 (dd, J = 8.8, 1.3, 2H), 7.34 (t, J = 73.8, 1H), 7.30 (d, J = 8.8, 2H), 6.90 (s, 2H)	

[0968]

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
144	124–126		ESIMS <i>m/z</i> 385 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.50 (dd, <i>J</i> = 9.8, 5.3 Hz, 1H), 7.42 (dd, <i>J</i> = 8.9, 5.6 Hz, 1H), 5.03 (s, 2H), 3.99 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -61.82, -61.85, -116.72, -116.76, -116.81, -116.86, -119.30, -119.33, -119.35, -119.38, -137.15, -137.24
145			ESIMS <i>m/z</i> 427 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.75 (s, 1H), 7.95 (dd, <i>J</i> = 8.1, 6.7 Hz, 1H), 7.48 (dd, <i>J</i> = 9.1, 1.9 Hz, 1H), 7.25 (dd, <i>J</i> = 8.1, 1.9 Hz, 1H), 7.04 (s, 2H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -95.25
146		IR (薄膜) 3359, 1719, 1619 cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 369 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.90 (t, <i>J</i> = 7.9 Hz, 2H), 7.75 (d, <i>J</i> = 11.8 Hz, 2H), 7.64 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 2H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -59.9, -115.3, -116.6
147	168–170		ESIMS <i>m/z</i> 381 ([M-H] ⁻)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.74 – 7.65 (m, 1H), 7.43 – 7.32 (m, 1H), 7.00 (br s, 2H)	
148	96–98		ESIMS <i>m/z</i> 364 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.84 (dd, <i>J</i> = 10.6, 5.9 Hz, 1H), 7.39 (dd, <i>J</i> = 9.8, 5.6 Hz, 1H), 5.46 (s, 2H), 4.01 (s, 3H), 3.96 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -61.73, -61.76, -117.59, -117.64, -120.18, -120.21, -120.23, -120.26

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR	
			ESIMS <i>m/z</i> 385 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.77 (t, <i>J</i> = 7.2, 1H), 7.63 (t, <i>J</i> = 7.0, 1H), 7.25 (s, 2H), 3.88 (s, 3H)		
	131–132		ESIMS <i>m/z</i> 284 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 11.46 (s, 1H), 8.05 – 7.98 (m, 2H), 7.84 – 7.75 (m, 2H), 7.26 (ddd, <i>J</i> = 18.4, 11.7, 1.4 Hz, 1H), 5.85 (dd, <i>J</i> = 11.7, 1.4 Hz, 1H), 5.63 (dd, <i>J</i> = 18.4, 1.4 Hz, 1H), 5.06 (s, 2H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -140.74	
[0969]	150		ESIMS <i>m/z</i> 319 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.53 (dd, <i>J</i> = 7.9, 7.3 Hz, 1H), 7.22 (ddd, <i>J</i> = 7.3, 6.7, 1.5 Hz, 2H), 4.87 (s, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.35 (s, 1H), 2.17 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -110.01	
	151	130–132	IR (薄膜) 751.85, 792.16, 879.37, 933.73, 1013.05, 1094.15, 1058.41, 1117.03, 1200.23, 1247.75, 1267.53, 1375.51, 1432.34, 1476.69, 1516.02, 1611.65, 1725.02, 2961.33, 3378.00, 3505.09 cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 366 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.86 – 7.68 (m, 2H), 7.36 – 7.29 (m, 1H), 6.60 (t, <i>J</i> = 73.3 Hz, 1H), 4.95 (s, 2H), 4.00 (s, 3H)	
	152	112–114				

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
153	160.9–162.6		ESIMS <i>m/z</i> 307 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.72 (s, 1H), 7.61 (m, 5H), 7.04 (s, 2H)	
154	142–144	IR (薄膜) 3486 (m), 3378 (s), 3225 (s), 2940 (w), 1768 (w), 1719 (w), 1625 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 306 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.72 (m, 1H), 7.46 (m, 1H), 7.11 (br s, 2H), 4.80 (s, 1H), 3.79 (m, 3H)	
[0970]	155	177–180			¹³ C NMR (101 MHz, CDCl ₃) δ 165.33, 164.23, 161.59, 152.85, 149.49, 145.46, 133.27, 125.88, 117.79, 117.58, 116.64, 114.32, 113.80, 53.01, 14.55; ¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -105.97
	156		ESIMS <i>m/z</i> 310 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 8.07 (dd, <i>J</i> = 8.1, 7.0, 1H), 7.96 – 7.85 (m, 2H), 7.08 (s, 2H)	
	157	140–150 (dec)	IR (薄膜) 3462 (s), 3194 (s), 1610 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 411 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.99 (dd, <i>J</i> = 8, 7 Hz, 1H), 7.68 (dd, <i>J</i> = 10, 1 Hz, 1H), 7.53 (dt, <i>J</i> = 9, 1.5 Hz, 1H), 6.39 (br s, 2H)

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
158			ESIMS <i>m/z</i> 387 ([M-H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.75 (m, 2H), 7.63 (m, 2H), 7.08 (s, 1H), 4.87 (br s, 2H), 4.00 (s, 3H)	
159	139.8–141.2		ESIMS <i>m/z</i> 407 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.60 (m, 3H), 7.39 (s, 1H), 5.53 (s, 2H), 4.04 (s, 3H)	
160	163–164		ESIMS <i>m/z</i> 342 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.90 (m, 1H), 7.59 (t, <i>J</i> = 6.8 Hz, 1H), 7.25 (s, 2H), 3.87 (s, 3H)	
161	170.0–171.5		ESIMS <i>m/z</i> 349 ([M] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.73 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 1H), 7.32 (t, <i>J</i> = 8.9 Hz, 2H), 5.15 (s, 2H), 2.23 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ -61.4, -113.3
162			ESIMS <i>m/z</i> 383 ([M+2H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 6.90 – 6.70 (br s, 3H), 7.88 (d, <i>J</i> = 8.96 Hz, 1H)	
163	162–164	IR (薄膜) 3467 (s), 1609 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 365 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.75 (dd, <i>J</i> = 10, 2 Hz, 1H), 7.60 (dd, <i>J</i> = 8, 2Hz, 1H), 7.52 (t, <i>J</i> = 8 Hz, 1H), 6.55 (br s, 2H)	
164	142–144		ESIMS <i>m/z</i> 382 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 3.83 (s, 3H), 5.38 – 5.58 (m, 2H), 6.65 (dd, <i>J</i> = 17.6, 11.5 Hz, 1H), 6.98 – 7.65 (m, 2H), 7.86 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H), 8.03 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H)	

[0971]

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
165	133–135		ESIMS <i>m/z</i> 368 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.92 (m, 3H), 7.17 (s, 2H), 3.90 (s, 3H)	
166	148.2–150.9		ESIMS <i>m/z</i> 284 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.29(d, 2H), 7.56 (d, 2H), 5.37 (s, 2H), 4.02 (s, 3H), 3.93 (s, 3H) 3.18 (s, 1H)	
167	69–70		ESIMS <i>m/z</i> 369 ([M-H] ⁻)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.75 (s, 1H), 7.77 (m, 1H), 7.64 (m, 1H), 7.16 (s, 2H)	
[0972]	168		ESIMS <i>m/z</i> 329 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.84 (m, 2H), 7.68 (m, 2H), 7.25 (s, 1H), 6.72 (br s, 2H)	
169	152–155	IR (薄膜) 3470 (s), 1716 (w), 1629 (m), 1606 (m) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 411 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.84 (dd, <i>J</i> = 10, 1.5 Hz, 1H), 7.76 (dd, <i>J</i> = 8, 1.5 Hz, 1H), 7.33 (t, <i>J</i> = 8 Hz, 1H), 6.61 (br s, 2H)	
170	178.9–180.2		ESIMS <i>m/z</i> 381 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.75 (d, 2H), 7.32 (d, 2H), 5.40 (s, 2H), 4.02 (s, 3H)	
171			ESIMS <i>m/z</i> 356 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 8.11 – 7.90 (m, 2H), 7.82 (dd, <i>J</i> = 8.3, 7.2 Hz, 1H), 7.67 – 7.39 (m, 2H), 3.91 (s, 3H), 3.75 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -108.34

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
			ESIMS <i>m/z</i> 353 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.69 (s, 1H), 7.91 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 1H), 7.71 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 1H), 7.30 (d, <i>J</i> = 1.7 Hz, 1H), 6.93 (s, 2H)	
172	161				
173	188.7–190.3		ESIMS <i>m/z</i> 409 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.79 (s, 1H), 7.87 (d, 2H), 7.42 (d, 2H), 7.01 (s, 2H)	
[0973]	171.8–173.9		ESIMS <i>m/z</i> 337 [(M+3H) ⁺]	¹ H-NMR(400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 6.91 (br s, 2H), 7.26 (t, <i>J</i> = 53.88 Hz, 1H), 7.45 – 7.47 (m, 1H), 7.68 (dd, <i>J</i> = 5.60, 10.64 Hz, 1H), 7.87 (dd, <i>J</i> = 5.88, 10.74 Hz, 1H), 13.68 (br s, 1H)	
175	123–124		ESIMS <i>m/z</i> 260 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 8.34 – 8.24 (m, 2H), 7.49 – 7.38 (m, 3H), 5.33 (s, 2H), 4.02 (s, 3H), 3.92 (s, 3H)	
176	135.2–136.9		ESIMS <i>m/z</i> 367 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.41 (m, 2H), 6.91 (t, 1H), 5.02 (s, 2H), 4.00 (s, 3H)	
177	107.5–110.3		ESIMS <i>m/z</i> 365 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.95 (m, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.08 (m, 1H), 6.61 (t, 1H), 4.91 (s, 2H), 4.02 (s, 3H)	

[0974]

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
178	86.1–88.4		ESIMS <i>m/z</i> 354 ([M+2H] ⁺)	¹ H NMR(400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 6.99 (br s, 2H), 7.28 (t, <i>J</i> = 54.00 Hz, 1H), 7.60–7.70 (m, 2H)	
179	137.2–138.8		ESIMS <i>m/z</i> 313 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.73 (m, 1H), 7.76 (s, 1H), 6.95 (m, 1H), 4.85 (s, 2H), 4.01 (s, 3H), 2.30 (s, 3H)	
180			ESIMS <i>m/z</i> 267 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.82 (m, 2H), 7.55 – 7.44 (m, 3H), 6.88 (s, 2H)	
181	105–108		ESIMS <i>m/z</i> 281 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.82 (m, 2H), 7.55 – 7.44 (m, 3H), 6.88 (s, 2H), 3.98 (s, 3H)	
183			ESIMS <i>m/z</i> 299 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.68 (dq, <i>J</i> = 7.9, 1.3 Hz, 1H), 7.58 (m, 2H), 7.33 (m, 1H), 7.06 (s, 2H), 3.89 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -112.86, -140.06
184	116.5–118.8		ESIMS <i>m/z</i> 331 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.26 (m, 1H), 6.99 (m, 1H), 4.95 (s, 2H), 3.99 (s, 3H), 2.32 (s, 3H)	
185	163.4–164.8		ESIMS <i>m/z</i> 310 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.62 (m, 1H), 6.97 (m, 1H), 5.45 (s, 2H), 4.01 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 2.30 (s, 3H)	
186	147–148			¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.46 (m, 2H), 7.17 (s, 2H), 3.87 (s, 3H)	

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
[0975]	187	167.4–170.2	ESIMS <i>m/z</i> 351 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR(400 MHz, CD ₃ OD) δ 4.89 (s, 2H), 7.02 (t, <i>J</i> = 72.80 Hz, 1H), 7.33 (dd, <i>J</i> = 6.40, 10.80 Hz, 1H), 7.80 (dd, <i>J</i> = 7.20, 11.00 Hz, 1H)	
	188	172.9–175.0	ESIMS <i>m/z</i> 301 ([M+2H] ⁺)	¹ H NMR(400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 2.28 (s, 3H), 6.80 (br s, 2H), 7.25 (s, 1H), 7.31 (dd, <i>J</i> = 6.32, 11.58 Hz, 1H), 7.65 (dd, <i>J</i> = 6.60, 10.36 Hz, 1H), 13.54 (br s, 1H)	
	189	IR (薄膜) 3376, 1737, 1615 cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 317 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.50 – 7.32 (m, 3H), 7.13 (s, 2H), 3.87 (d, <i>J</i> = 2.3 Hz, 3H)	
	190	163–165	ESIMS <i>m/z</i> 339 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 8.13 – 8.04 (m, 2H), 8.02 – 7.92 (m, 2H), 7.08 (s, 2H), 3.89 (s, 6H)	
	191	154–157	ESIMS <i>m/z</i> 296 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.86 – 7.70 (m, 1H), 7.41 (tdd, <i>J</i> = 9.5, 7.3, 2.1 Hz, 3H), 6.66 (dd, <i>J</i> = 17.6, 11.5 Hz, 1H), 5.63 – 5.38 (m, 2H), 3.82 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ -132.72 (dd, <i>J</i> = 21.4, 8.8 Hz), -135.29 (dd, <i>J</i> = 21.0, 8.7 Hz), -161.04 (t, <i>J</i> = 21.3 Hz)
	192	192–195	ESIMS <i>m/z</i> 324 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 8.08 (br s, 1H), 7.99 (m, 2H), 7.87 (m, 2H), 7.47 (br s, 1H), 7.03 (br s, 2H), 3.89 (s, 3H)	

[0976]

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
193	127.9–129.2		ESIMS <i>m/z</i> 346 [(M+H) ⁺]	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.77 (m, 1H), 7.39 (m, 1H), 6.89 (t, 1H), 5.49 (s, 2H), 4.02 (s, 3H), 3.97 (s, 3H)	
194	167.4–170.2		ESIMS <i>m/z</i> 317 [(M+H) ⁺]	¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 2.30 (s, 3H), 6.41 (br s, 2H), 7.28–7.45 (m, 2H)	
195	162.0–165.0		ESIMS <i>m/z</i> 369 [(M+H) ⁺]	1H-NMR(400 MHz, CD ₃ OD) δ 4.90 (s, 2H), 7.01 (t, <i>J</i> = 72.72 Hz, 1H), 7.29 (dd, <i>J</i> = 6.52, 9.76 Hz, 1H), 7.55 (dd, <i>J</i> = 6.36, 10.52 Hz, 1H)	
196	127–129	IR (薄膜) 3480 (s), 3345 (s), 3186 (w), 2961 (w), 1717 (s), 1614 (s) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 331 [(M+H) ⁺]	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.75 – 7.81 (m, 2H), 7.67 (t, <i>J</i> = 8 Hz, 1H), 7.14 (s, 1H), 6.94 (t, <i>J</i> = 55 Hz, 1H), 4.90 (br s, 2H), 4.04 (s, 3H)	
197	156–158		ESIMS <i>m/z</i> 309 [(M+H) ⁺]	¹ H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ 7.86 – 7.70 (m, 1H), 7.41 (tdd, <i>J</i> = 9.5, 7.3, 2.1 Hz, 3H), 6.66 (dd, <i>J</i> = 17.6, 11.5 Hz, 1H), 5.63 – 5.38 (m, 2H), 3.82 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, DMSO-d ₆) δ -132.72 (dd, <i>J</i> = 21.4, 8.8 Hz), -135.29 (dd, <i>J</i> = 21.0, 8.7 Hz), -161.04 (t, <i>J</i> = 21.3 Hz)

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR	
[0977]	198		ESIMS <i>m/z</i> 342 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.54(m, 1H), 7.44(m, 1H), 5.06(s, 2H), 4.00(s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -111.33, -111.38, -115.73, -115.77, -115.83, -115.89, -136.82, -136.92	
	199	145–147	ESIMS <i>m/z</i> 317 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.36 (tt, <i>J</i> = 5.8, 1.7 Hz, 1H), 7.29 – 7.15 (m, 2H), 4.97 (s, 2H), 3.98 (s, 3H)		
	200	143.5–144.5	IR (薄膜) 3498, 3374, 1731, 1621, 1520, 1232 cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 335 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.57 – 7.39 (m, 1H), 7.09 – 6.96 (m, 1H), 4.96 (s, 2H), 4.00 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ -114.6, -131.0, -137.5, -142.0
	201	135.9–137.7		ESIMS <i>m/z</i> 297 ([M+H] ⁺)	1H-NMR(400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 2.28 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 7.24 (dd, <i>J</i> = 6.24, 10.98 Hz, 1H), 7.36 (br s, 2H), 7.58 (dd, <i>J</i> = 6.32, 10.20 Hz, 1H), 13.5(s,1H)	
	202	209.7–211.9		ESIMS <i>m/z</i> 324 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 8.03 (m, 1H), 7.42 (m, 1H), 7.32 (s, 1H), 4.96 (s, 2H), 4.03 (s, 3H)	¹⁹ F NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ -111.15, -119.08

[0978]

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
203	143.7–145.5		ESIMS <i>m/z</i> 332 ([M+H] ⁺)	¹ H-NMR(400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 3.76 (s, 3H), 7.24 (t, <i>J</i> = 54.00 Hz, 1H), 7.43 (br s, 2H), 7.59 (dd, <i>J</i> = 5.60, 10.00 Hz, 1H), 7.78 (dd, <i>J</i> = 5.60, 10.40 Hz, 1H)	
204	131			¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.87 (m, 2H), 7.35 (m, 2H), 7.01 (s, 2H), 3.89 (s, 3H)	
205	141.8–145		ESIMS <i>m/z</i> 349 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.91(m, 1H), 7.38 (m, 1H), 7.35 (s, 1H), 6.90 (t, 1H), 4.90(s, 2H), 4.03(s, 3H)	
206	159–161		ESIMS <i>m/z</i> 299 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.55 (m, 2H), 7.39 – 7.30 (m, 2H), 7.05 (s, 2H), 3.86 (s, 3H)	
207	130–132		ESIMS <i>m/z</i> 246 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 8.29 – 8.21 (m, 2H), 7.48 (m, 3H), 5.66 (s, 2H), 4.06 (s, 3H)	
208	165.0–166.5		ESIMS <i>m/z</i> 321 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.88 (m, 1H), 7.42 (m, 1H), 5.51 (s, 2H), 4.03 (s, 3H), 3.98 (s, 3H)	
209	113–115	IR (薄膜) 3496 (s), 3377 (s), 2954 (w), 1726 (s), 1611 (s) cm ⁻¹	ESIMS <i>m/z</i> 331 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 8.01 (br d, <i>J</i> = 8 Hz, 2H), 7.61 (br d, <i>J</i> = 8 Hz, 2H), 6.70 (t, <i>J</i> = 56 Hz, 1H), 4.93 (br s, 2H), 3.99 (s, 3H)	

[0979]

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
210	159 decomp		ESIMS <i>m/z</i> 317 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.26 (m, 2H), 7.02 (s, 2H), 2.35 (d, <i>J</i> = 1.7 Hz, 3H)	
211	167–168		ESIMS <i>m/z</i> 329 ([M-H] ⁻)	¹ H NMR (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.23 (m, 2H), 7.08 (s, 2H), 3.85 (s, 3H), 2.33 (d, <i>J</i> = 2.1 Hz, 3H)	
212	145–146		ESIMS <i>m/z</i> 299 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 13.59 (s, 1H), 7.60 (m, 2H), 7.42 (m, 1H), 6.94 (s, 2H), 2.30 (s, 3H)	
213	127		ESIMS <i>m/z</i> 313 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.57 (dd, <i>J</i> = 14.6, 9.7 Hz, 2H), 7.42 (t, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 7.02 (s, 2H), 3.89 (s, 3H), 2.30 (s, 3H)	
214	151–154		ESIMS <i>m/z</i> 311 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ 7.87 (dd, <i>J</i> = 11.2, 1.6 Hz, 1H), 7.80 – 7.68 (m, 2H), 6.76 (dd, <i>J</i> = 17.6, 11.7 Hz, 1H), 6.50 (br s, 2H), 5.57 (dd, <i>J</i> = 7.3, 0.9 Hz, 1H), 5.53 (s, 1H)	

化合物 编号	mp (°C)	IR (cm ⁻¹)	质谱 ^a	¹ H NMR ^b	¹³ C 或 ¹⁹ F NMR
[0980]	215	97–101	ESIMS <i>m/z</i> 325 ([M+H] ⁺)	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.83 – 7.77 (m, 1H), 7.76 – 7.69 (m, 1H), 7.48 (dd, <i>J</i> = 8.4, 7.6 Hz, 1H), 6.89 (dd, <i>J</i> = 18.0, 11.7 Hz, 1H), 5.73 (dd, <i>J</i> = 11.5, 1.4 Hz, 1H), 5.59 (dd, <i>J</i> = 18.1, 1.4 Hz, 1H), 4.78 (br s, 2H), 3.93 (s, 3H)	
	216	111–114			
	217	159–161		¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.80 (d, <i>J</i> = 10.4 Hz, 1H), 7.72 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 1H), 7.48 (m, 1H), 4.93 (s, 2H), 4.00 (s, 3H)	

[0981] ^a质谱数据为电喷雾离子化质谱 (ESIMS) ,除非另有说明。

[0982] ^b所有的¹H NMR数据在CDCl₃中以400MHz测量,除非另有说明。

[0983] 除草活性的实施例

[0984] 除草性评估以0至100的尺度在视觉上进行,其中0表示没有活性且100 表示全部植物死亡。数据如表A中所示。

[0985] 表A:百分比防治评价转换表

等级	%防治
A	95-100
B	85-94
C	75-84
D	60-74
E	45-59
F	30-44

[0987]	G	0-29
--------	---	------

[0988] 实施例A. 评价芽后除草活性

[0989] 芽后试验I: 测试品种的种子从商业供应商处获得并种植至13厘米(cm) 直径的圆盆(含无土媒介混合物(Metro-Mix 360[®], Sun Gro Horticulture))。在施用前的8-12天(d), 种植植芽后处理物, 然后培养于温室中, 温室配有补充光源, 产生16小时(h)光周期, 24-29°C。所有的盆都表面灌溉。

[0990] 由待测试的最高施用率确定的称重量的各个化合物溶于1.3mL丙酮-二甲基亚砜(DMSO; 97:3, 体积/体积(v/v))并以4.1mL水-异丙醇-作物油浓缩物(78:20:2, v/v/v) (含0.02% Triton X-155)稀释得到浓缩的贮备液。通过将高施用率溶液连续稀释成含有合适体积的丙酮和DMSO的97:3v/v混合物以及和合适体积的水、异丙基醇、作物油浓缩物(78:20:2, v/v/v) (含0.02% Triton X-155)的水性混合物而得到另外的施用率。

[0991] 使用DeVilbiss[®]压缩空气喷雾器以2-4磅每平方英寸(psi)施用配制的化合物。处理后, 将各盆放回温室, 在整个实验期间都放置在温室中。所有盆都根据需要地下灌溉, 从而提供最佳的生长条件。所有的盆通过地下灌溉 Peters Peat-Lite Special[®]肥料(20-10-20)每周施肥一次。

[0992] 在处理物芽后施用后10天得到植物毒性评分。所有的评估以0至100 的尺度在视觉上进行, 其中0表示没有活性且100表示全部植物死亡, 并如表A中所示。

[0993] 一些测试化合物、使用的施用量、测试的植物品种、和结果在表3中给出。

[0994] 表3. 在主要的阔叶和禾本科杂草以及作物品种上的芽后试验I除草活性

化合物 编号	施用率(kg ai/ha)	施用后 14 天的视觉生长减少(%)					
		AMARE	AVEFA	ECHCG	HELAN	IPOHE	SETFA
138	4	A	C	A	A	A	A
20	4	n/t	C	A	A	B	A
135	4.04	A	D	A	A	B	C
156	4.04	A	C	A	A	A	B
16	3.84	A	G	E	A	A	D
114	3.92	A	G	A	A	B	C
85	3.76	A	F	A	A	F	B
142	3.84	A	E	A	A	A	D
118	2.32	A	A	A	A	A	A
45	3.96	A	A	A	A	B	A
143	4	A	n/t	A	A	E	A
39	2	A	C	B	A	D	n/t
209	4	A	B	A	A	B	A
199	4	A	n/t	D	A	C	B
206	4.04	A	n/t	G	A	C	G
196	3.84	A	D	A	A	B	A
181	1.76	A	G	G	A	C	G
109	4	n/t	C	A	A	B	A
147	3.96	A	C	A	A	A	A
215	3.96	n/t	F	B	A	A	G
214	4.04	n/t	D	A	A	A	B

[0996] AMARE: 红根苋(反枝苋(Amaranthus retroflexus))

[0997] AVEFA: 野燕麦(野燕麦(Avena fatua))

- [0998] ECHCG: 稗草 (barnyardgrass) (稗 (Echinochloa crus-galli))
- [0999] HELAN: 向日葵 (sunflower) (向日葵 (Helianthus annuus))
- [1000] IPOHE: 裂叶牵牛 (ivyleaf morningglory) (碗仔花 (Ipomoea hederecea))
- [1001] SETFA: 大狗尾草 (giant foxtail) (大狗尾草 (Setaria faberi))
- [1002] kg ai/ha: 千克活性成分每公顷
- [1003] n/t: 未测试
- [1004] 实施例B. 芽前除草活性的评估
- [1005] 芽前试验I: 测试品种的种子种植入含有砂壤土的圆形塑料盆 (5英寸直径)。种植后,所有的盆地下灌溉16h,然后施用化合物。
- [1006] 化合物溶解于丙酮和DMSO的97:3v/v混合物中并在最终的施用溶液中稀释成合适的浓度,最终的施用溶液含水、丙酮、异丙醇、DMSO和Agri-dex (作物油浓缩物),比例为59:23:15:1.0:1.5v/v,且含有0.02%w/v(重量/体积)的Triton X-155,从而得到含有最高施用率的喷雾溶液。另外的施用率通过以上述施用溶液连续稀释该高施用率溶液而得到。
- [1007] 配制的化合物 (2.7mL) 均匀地移液至整个土壤表面并接着结合水 (15 mL)。处理后,将各盆放回温室,在整个实验期间都放置在温室中。对温室程控以大约15h的光周期,其在白天保持为约23-29°C并且在夜间保持为约22-28°C。通过表面灌溉有规律地添加营养剂和水,并且如有需要以顶部金属卤化物1000瓦灯提供补充光照。
- [1008] 处理后14天得到除草作用评分。所有的评估以0至100的尺度相对于合适的对照进行,其中0表示没有除草效果且100表示植物死亡或者没有从土壤出芽,并如表A中所示。一些测试化合物、使用的施用量、测试的植物品种、和结果在表4中给出。
- [1009] 表4. 在主要的阔叶和禾本科杂草以及作物品种上的芽前试验I除草活性

化合物编号	施用率(kg ai/ha)	施用后 14 天的视觉生长减少(%)					
		AMARE	AVEFA	ECHCG	HELAN	IPOHE	SETFA
[1010]	138	4	A	A	A	A	A
	20	4	n/t	A	A	A	A
	135	4.04	A	F	F	A	F
	156	4.04	A	C	A	A	A
	16	3.84	A	F	F	A	G
	114	3.92	A	A	C	A	B
	85	3.76	A	C	A	F	n/t
	142	3.84	A	A	F	A	n/t
	118	2.32	A	A	A	A	n/t
	45	3.96	A	A	A	A	A
	143	4	B	D	B	A	B
	39	2	A	B	A	A	n/t
	209	4	A	A	A	A	A
	199	4	n/t	n/t	G	D	E
	206	4.04	n/t	n/t	G	A	C
	196	3.84	A	n/t	B	A	A
	181	1.76	A	G	n/t	B	C
[1011]	109	4	n/t	B	A	C	A
	147	3.96	n/t	A	A	A	A
[1012]	215	3.96	A	B	A	A	B
	214	4.04	n/t	B	A	A	A

[1012] AMARE: 红根苋(反枝苋(*Amaranthus retroflexus*))

[1013] AVEFA: 野燕麦(wild oats) (野燕麦(*Avena fatua*))

[1014] ECHCG: 稗草(barnyardgrass) (稗(*Echinochloa crus-galli*))

[1015] HELAN: 向日葵(sunflower) (向日葵(*Helianthus annuus*))

[1016] IPOHE: 裂叶牵牛(ivyleaf morningglory) (碗仔花(*Ipomoea hederecea*))

[1017] SETFA: 大狗尾草(giant foxtail) (大狗尾草(*Setaria faberi*))

[1018] kg ai/ha: 千克活性成分每公顷

[1019] n/t: 未测试

[1020] 实施例C. 评价芽后除草活性

[1021] 芽后试验II: 将所需测试植物品种的种子或果仁种植入在表面积为64 平方厘米的塑料盆中的Sun Gro Metro-Mix®360种植混合物中, 该混合物的 pH通常为6.0至6.8和有机物质含量为约30%。当需要确保良好的萌芽和健康的植物时, 施用杀真菌剂处理剂和/或其他的化学或物理处理剂。该植物在温室中生长7-21, 约15h的光照周期, 白天期间保持在约23-29°C, 夜间约22-28°C。有规律地添加营养剂和水, 并且如有需要以顶部金属卤化物1000瓦灯提供补充光照。当它们达到第一或第二真叶阶段时, 对植物进行测试。

[1022] 由待测试的最高施用率确定的称重量的各测试化合物置于25mL玻璃小瓶中并溶于4mL的丙酮和DMSO的97:3v/v混合物中, 得到浓缩的储备液。如果测试化合物不容易溶解, 将混合物加热和/或超声。得到的浓缩的储备液以20mL的水性混合物稀释, 该水性混合物含

有丙酮、水、异丙醇、DMSO、Atplus 411F作物油浓缩物和Triton®X-155表面活性剂,比例为 48.5:39:10:1.5:1.0:0.02v/v,得到含有最高施用率的喷雾溶液。另外的施用率通过将12mL的高施用率溶液连续稀释成含2mL的丙酮和DMSO的97:3 v/v混合物和10mL的丙酮、水、异丙醇、DMSO、Atplus 411F作物油浓缩物和Triton X-155表面活性剂的水性混合物(比率48.5:39:10:1.5:1.0:0.02 v/v)的溶液,从而得到高施用率的1/2X、1/4X、1/8X和1/16X。化合物要求基于12mL施用体积,施用率为187升每公顷(L/ha)。以配有8002E喷嘴的顶部Mandel轨道喷雾器将配制的化合物施用至植物材料,该喷雾器校准为以高出平均植物株冠高度18英寸(43cm)的喷雾高度向0.503平方米的施用面积上递送187L/ha。对照植物以相同的方法用溶剂空白喷雾。

[1023] 经处理的植物和对照植物置于上述的温室中并且通过地下灌溉浇水以防止冲刷掉测试化合物。14d后,测试植物的条件与未处理的植物的状况的比较在视觉上确定,并且以0-100百分比的尺度评分,其中0对应于无损伤, 100对应于完全杀死,并且如表A中所指示。一些测试化合物、使用的施用率、测试的植物品种和结果在表5中给出。

[1024] 表5.在主要的阔叶杂草以及作物品种上的芽后试验II除草活性

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 14 天的视觉生长减少(%)						
		ABUTH	AMARE	BRSNN	CHEAL	EPHLIL	HELAN	VIOTR
20	70	A	A	A	A	A	A	A
	140	A	A	A	A	A	A	A
216	70	A	A	C	A	A	A	B
	140	A	A	B	A	A	A	A
217	70	A	A	B	A	A	A	A
	140	A	A	A	A	A	A	A
135	70	A	A	D	A	A	A	D
	140	A	A	D	A	A	A	D
156	70	D	A	C	A	B	A	D
	140	C	A	B	A	B	A	D
16	70	B	n/t	G	A	A	A	F
	140	A	A	G	A	A	A	F
95	70	D	A	G	A	A	A	G
	140	C	A	F	A	A	A	G
31	70	G	A	F	D	G	A	G
	140	G	A	E	B	G	A	G
149	70	A	A	B	A	A	A	B
	140	A	A	A	A	A	A	B
114	70	A	A	B	A	A	A	A
	140	A	A	A	A	A	A	A
85	70	A	A	E	B	A	B	G
	140	A	A	D	A	A	A	G
142	70	A	A	G	A	A	A	C
	140	A	A	G	A	A	A	B
118	70	A	A	A	A	A	A	B
	140	A	A	A	A	A	A	A
45	70	A	A	A	A	A	A	B
	140	A	A	A	A	A	A	A
91	70	B	A	C	B	A	B	A
	140	A	A	B	B	A	B	A
143	70	B	D	D	B	A	D	F
	140	B	B	B	B	A	B	F

[1026]

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 14 天的视觉生长减少(%)						
		ABUTH	AMARE	BRSNN	CHEAL	EPHIL	HELAN	VIOTR
190	70	G	G	G	D	G	G	G
	140	G	F	G	F	G	G	G
39	70	F	G	G	B	B	A	F
	140	D	G	F	A	A	A	F
165	70	B	B	C	A	A	A	E
	140	A	B	B	A	A	A	A
160	70	F	B	G	D	E	B	G
	140	E	A	G	C	D	A	G
204	70	A	A	B	A	A	A	C
	140	A	A	A	A	A	A	A
186	70	A	A	B	A	A	B	B
	140	A	A	A	A	A	A	A
209	70	A	A	B	A	A	A	G
	140	A	A	B	A	A	A	G
134	70	B	B	A	A	A	A	A
	140	B	A	A	A	A	A	A
80	70	G	D	G	A	C	D	G
	140	G	B	G	A	C	C	G
199	70	A	A	B	B	D	C	G
	140	A	A	A	A	B	A	F
206	70	A	A	C	B	A	D	E
	140	A	A	B	B	A	B	D
180	70	B	E	B	A	D	B	G
	140	A	C	A	A	C	B	G
213	66	A	A	B	A	A	A	G
	132	A	A	B	A	A	A	G
196	70	A	A	F	A	A	A	G
	140	A	A	F	A	A	A	G
181	70	A	B	B	A	B	A	G
	140	A	A	A	A	A	A	G
212	70	A	A	A	A	A	A	G
	140	A	A	A	A	A	A	G
211	70	A	A	D	A	A	A	G
	140	A	A	B	A	A	A	G
109	70	A	A	A	A	A	G	A
	140	A	A	A	A	A	A	A
147	70	A	A	A	A	A	A	A
	140	G	A	A	A	A	A	A
210	70	B	A	C	A	A	A	G
	140	A	A	C	A	A	A	G
167	70	B	A	A	A	A	A	A
	140	A	A	A	A	A	A	B

[1027]

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 14 天的视觉生长减少(%)						
		ABUTH	AMARE	BRSNN	CHEAL	EPHIL	HELAN	VIOTR
215	70	A	A	A	A	A	A	G
	140	A	A	A	A	A	A	n/t
214	70	A	A	A	A	A	A	C
	140	A	A	A	A	A	A	C
175	70	E	E	G	G	B	E	G
	140	E	A	G	F	B	D	G
7	70	A	A	B	A	B	B	G
	140	A	A	B	A	A	A	G
62	70	C	A	A	B	A	B	G
	140	C	n/t	A	B	A	A	G
64	70	A	E	C	A	A	A	D
	140	A	C	B	A	A	A	D
76	70	A	A	B	B	A	B	E
	140	A	A	A	A	n/t	A	D
172	70	A	A	C	B	A	A	E
	140	A	A	C	B	A	A	D
106	70	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G
49	70	A	A	A	A	n/t	A	A
	140	A	A	A	A	n/t	A	A
21	70	A	A	A	A	A	A	A
	140	A	A	A	A	A	A	A
132	70	A	A	A	A	A	A	A
	140	A	A	A	A	A	A	A
157	70	B	A	A	A	A	A	A
	140	B	A	A	A	A	A	A
152	70	B	B	B	B	A	C	G
	140	B	B	B	B	A	B	G
103	70	E	G	G	G	G	C	G
	140	E	G	F	B	G	C	G
99	70	A	A	A	A	A	A	A
	140	A	A	A	A	A	A	A
67	70	A	A	G	A	A	B	G
	140	A	A	D	A	A	A	G
158	70	A	A	D	A	A	C	G
	140	A	A	C	A	A	C	G
141	70	B	A	A	B	A	A	A
	140	B	A	A	B	A	A	A
104	70	E	G	G	G	C	C	G
	140	E	G	G	G	B	C	G
133	70	B	C	C	A	B	A	G
	140	A	C	A	A	A	A	F

[1028]

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 14 天的视觉生长减少(%)						
		ABUTH	AMARE	BRSNN	CHEAL	EPHIL	HELAN	VIOTR
71	70	G	D	E	B	A	D	G
	140	E	C	E	B	A	C	G
121	70	B	G	B	C	E	B	G
	140	B	G	A	A	A	A	G
168	70	A	A	A	A	A	A	G
	140	A	A	A	A	A	A	F
4	70	A	B	A	A	A	C	G
	140	A	B	A	A	A	B	G
97	70	B	A	B	B	A	C	D
	140	A	A	A	A	A	A	A
18	70	C	G	C	B	A	A	G
	140	C	G	A	A	A	A	E
54	70	B	A	A	A	A	B	F
	140	B	A	A	A	A	A	E
88	70	C	B	A	n/t	A	B	E
	140	A	B	A	A	A	B	D
59	70	G	G	F	G	G	D	G
	140	G	G	E	D	G	D	G
41	70	G	G	G	G	G	D	G
	140	G	G	E	D	G	C	G
108	70	E	C	B	D	B	B	G
	140	C	A	B	C	A	A	E
122	70	A	A	A	A	A	B	A
	140	A	A	A	A	A	A	B
24	70	A	C	A	A	A	B	E
	140	A	B	A	A	A	A	A
52	70	A	A	A	A	A	A	A
	140	A	A	A	A	A	A	A
9	70	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G
163	70	B	A	A	A	A	A	A
	140	B	A	A	A	A	A	A
169	70	B	A	A	A	A	A	A
	140	B	A	A	A	A	A	A
22	70	G	G	G	E	G	E	G
	140	G	G	D	C	A	C	G
50	70	D	G	G	G	E	E	G
	140	D	G	G	G	A	D	G
82	70	A	A	B	B	A	A	D
	140	A	A	B	A	A	A	C
72	70	B	A	B	A	A	A	D
	140	B	A	B	A	A	A	D

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 14 天的视觉生长减少(%)						
		ABUTH	AMARE	BRSNN	CHEAL	EPHIL	HELAN	VIOTR
35	70	A	C	A	A	A	A	B
	140	A	A	A	A	A	A	A
46	70	A	B	A	A	A	B	E
	140	A	A	A	A	A	A	A
89	70	B	B	A	A	A	A	A
	140	A	A	A	A	A	A	A
84	70	G	G	G	G	G	n/t	G
	140	G	G	G	G	G	D	G
154	70	G	G	G	G	A	C	G
	140	E	G	D	E	A	C	G
129	70	A	A	B	A	A	C	A
	140	A	A	A	A	A	B	A
38	70	A	B	A	B	A	C	A
	140	A	A	A	A	A	B	A
183	70	C	A	D	A	A	B	G
	140	A	A	B	A	A	B	G
92	70	G	E	F	B	A	D	G
	140	G	D	E	B	A	C	G
140	70	G	G	G	G	B	D	G
	140	G	G	G	G	B	C	G
19	70	G	G	G	G	G	C	G
	140	G	G	D	G	F	C	G
8	70	A	A	A	A	A	A	A
	140	A	A	A	A	A	A	A
26	70	B	D	F	G	A	B	G
	140	B	C	F	G	A	B	G
29	70	B	D	E	A	A	B	G
	140	B	D	D	A	A	B	G
63	70	D	D	C	B	A	B	C
	140	B	C	B	A	A	B	A
128	70	G	E	F	E	E	E	G
	140	F	E	E	E	E	E	G
58	70	B	B	D	A	G	A	G
	140	A	A	C	A	G	A	G
146	70	C	C	B	B	G	A	G
	140	B	B	B	B	G	A	G
47	70	A	A	A	A	B	A	G
	140	A	A	A	A	A	A	G
125	70	A	A	A	A	F	A	G
	140	A	A	A	A	E	A	G
189	70	C	A	E	B	G	B	n/t
	140	C	A	D	B	G	B	G

[1029]

[1030]

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 14 天的视觉生长减少(%)						
		ABUTH	AMARE	BRSNN	CHEAL	EPHIL	HELAN	VIOTR
200	70	A	A	A	A	A	B	C
	140	A	A	A	A	A	A	A
12	70	C	G	G	G	E	G	G
	140	B	E	G	G	A	G	G
126	70	A	A	C	A	A	B	G
	140	A	A	B	A	A	A	F
48	140	A	A	B	B	A	A	G
23	70	A	A	G	B	A	G	G
	140	A	A	G	A	A	B	G
10	140	A	A	D	C	A	B	G
34	70	A	A	B	A	C	A	G
	140	A	A	A	A	B	A	G
153	140	A	A	A	A	G	A	G
15	140	B	G	G	F	G	A	G
33	140	D	G	F	G	G	A	G
170	140	G	G	G	D	G	B	G
105	140	G	G	G	G	G	A	G
1	140	D	D	G	B	G	A	G
14	140	G	G	G	A	G	A	G
51	70	A	A	A	A	A	A	A
	140	A	A	A	A	A	A	A
42	70	B	A	A	A	A	A	A
	140	A	A	A	A	A	A	A
55	70	A	A	A	A	A	A	A
	140	A	A	A	A	A	A	A
69	70	B	A	A	A	A	A	A
	140	B	A	A	A	A	A	A
86	70	A	n/t	C	A	A	A	A
	140	A	n/t	A	A	A	A	A
100	70	B	B	D	A	E	B	G
	140	B	A	D	A	E	B	G
166	140	G	A	G	D	A	B	G
30	140	E	G	G	G	A	G	G
102	140	G	G	G	G	A	D	G
25	140	G	G	G	G	G	G	G
127	70	A	A	B	A	A	B	A
	140	A	A	A	A	A	A	A
56	70	A	A	B	A	A	C	A
	140	A	A	B	A	A	B	A
3	70	A	A	B	A	A	B	A
	140	A	A	A	A	A	B	A
131	70	A	A	A	A	A	B	A

[1031]

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 14 天的视觉生长减少(%)						
		ABUTH	AMARE	BRSNN	CHEAL	EPHIL	HELAN	VIOTR
	140	A	A	A	A	A	A	A
159	70	A	A	B	A	A	C	G
	140	A	A	B	A	A	A	E
124	70	B	A	A	A	A	B	A
	140	B	A	A	A	A	B	A
96	70	A	B	C	A	C	A	G
	140	A	A	B	A	E	A	G
173	70	D	B	B	B	G	A	G
	140	B	A	B	B	E	A	G
28	140	G	A	G	A	A	B	G
130	140	G	G	G	G	A	B	G
161	70	C	E	A	A	G	A	G
	140	B	A	A	A	G	A	G
53	70	G	G	G	G	A	G	G
	140	G	G	G	G	A	G	G
93	70	A	A	G	B	A	B	F
	140	A	A	D	A	A	B	n/t
74	70	A	A	B	A	A	A	A
	140	A	A	B	A	A	A	A
61	70	B	A	G	C	A	A	G
	140	A	A	G	B	A	A	G
81	140	A	A	D	A	C	A	G
136	70	A	B	B	A	G	A	G
	140	A	B	B	A	G	A	G
78	70	A	B	B	B	G	A	G
	140	A	A	A	B	G	A	G
116	70	A	C	B	B	G	A	G
	140	A	B	A	B	G	A	G
2	70	A	B	A	A	A	A	F
	140	A	B	A	A	A	A	A
101	70	B	B	A	B	A	B	G
	140	B	B	A	B	A	B	G
11	70	A	A	A	A	A	A	G
	140	A	A	A	A	A	A	E
119	70	C	B	A	A	A	B	G
	140	B	A	A	A	A	B	G
107	70	C	G	G	A	A	C	G
	140	C	G	G	A	A	B	G
40	66	C	G	E	E	G	B	G
	132	A	E	E	D	G	A	G
150	70	E	A	E	B	A	A	G
	140	D	A	D	B	A	A	G

[1032]

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 14 天的视觉生长减少(%)						
		ABUTH	AMARE	BRSNN	CHEAL	EPHIL	HELAN	VIOTR
60	70	G	G	G	G	G	E	G
	140	G	G	G	G	G	C	G
36	70	G	A	G	B	A	B	G
	140	G	A	G	B	A	B	G
57	70	B	B	D	B	B	B	G
	140	B	A	C	B	B	B	G
17	70	A	A	A	B	A	B	G
	140	A	A	A	A	A	A	G
117	70	A	A	C	A	A	B	G
	140	A	A	C	A	A	B	G
83	70	G	G	G	G	G	B	G
	140	F	G	G	G	G	B	G
111	70	F	G	G	F	G	C	G
	140	D	G	G	D	G	B	G
94	70	G	G	G	B	G	B	G
	140	G	E	G	B	G	B	G
192	70	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G
112	70	A	A	B	B	G	A	G
	140	A	A	B	B	G	A	G
79	66	B	D	B	A	G	A	G
	132	A	C	B	A	G	A	G
155	70	G	G	E	B	G	B	G
	140	G	G	D	A	G	B	G
66	70	B	A	E	B	A	B	G
	140	B	A	E	B	A	B	G
13	70	B	B	B	A	G	A	G
	140	A	A	B	A	F	A	G
27	70	D	D	D	B	A	B	A
	140	C	C	D	B	A	B	A
77	70	B	A	C	A	A	B	G
	140	A	A	B	A	A	B	G
145	70	E	C	A	A	D	A	G
	140	D	A	A	A	D	A	G
37	70	E	B	A	A	A	B	A
	140	D	B	A	A	A	B	A
73	70	B	A	A	B	E	A	E
	140	B	A	A	B	D	A	E
171	70	C	B	B	B	A	B	A
	140	B	A	B	B	A	B	A
43	70	B	A	A	C	D	A	A
	140	B	A	A	C	D	A	A

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 14 天的视觉生长减少(%)						
		ABUTH	AMARE	BRSNN	CHEAL	EPHIL	HELAN	VIOTR
113	70	B	A	A	A	A	A	A
	140	B	A	A	A	A	A	A
115	70	B	A	D	A	A	B	A
	140	B	A	C	A	A	A	A
110	70	A	A	A	A	A	A	E
	140	A	A	A	A	A	A	E
197	70	A	A	A	A	A	B	D
	140	A	A	B	A	A	B	C
191	70	D	A	A	A	A	A	E
	140	A	A	A	A	A	A	E
137	70	C	G	G	G	G	E	G
	140	B	G	G	E	D	D	G
98	70	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G
32	70	D	C	G	A	A	B	G
	140	D	A	E	A	A	B	G
5	70	G	G	G	G	G	B	G
	140	G	G	G	G	G	B	G
151	70	A	n/t	C	A	G	B	G
	140	A	n/t	B	A	G	B	G
87	70	B	n/t	A	B	G	B	D
	140	B	n/t	A	B	G	B	B
123	70	G	A	G	G	A	C	G
	140	G	A	D	G	A	C	E
70	70	A	A	C	A	A	B	D
	140	A	A	B	A	A	A	C
44	70	F	C	G	C	B	B	G
	140	D	A	G	B	A	A	G
65	70	G	A	G	D	A	B	G
	140	G	A	F	C	A	A	F
144	70	B	A	B	B	C	B	C
	140	A	A	A	A	B	A	B
148	70	C	G	E	B	B	E	E
	140	C	G	D	A	C	D	D
90	70	B	A	A	A	A	F	A
	140	B	A	A	A	A	C	A
162	70	B	A	A	A	A	B	A
	140	B	A	A	A	A	B	A
68	70	B	A	A	A	A	D	A
	140	B	A	A	A	A	G	A
202	70	A	A	C	A	A	A	D
	140	A	A	B	A	A	A	D

[1033]

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 14 天的视觉生长减少(%)						
		ABUTH	AMARE	BRSNN	CHEAL	EPHIL	HELAN	VIOTR
[1034]	198	70	D	D	C	B	E	F
		140	C	A	C	A	D	D
	208	70	G	G	G	G	F	G
		140	G	G	G	E	E	G
	205	70	A	A	D	A	A	E
		140	A	A	B	A	A	D
	176	70	A	A	A	B	A	F
		140	A	A	A	B	A	E
	193	70	D	C	D	B	B	G
		140	C	A	D	A	A	F
	177	70	B	C	F	C	A	G
		140	B	B	C	B	A	G
	179	70	A	A	F	A	A	G
		140	A	A	E	A	A	G
	184	70	A	B	B	B	A	G
		140	A	A	A	A	A	G
	185	70	F	G	F	D	C	G
		140	E	G	E	A	B	G
	174	70	C	A	A	A	A	E
		140	C	A	A	A	A	D
	178	70	C	A	A	A	B	F
		140	C	A	A	A	A	E
	203	70	F	E	F	B	A	G
		140	F	A	E	A	A	F
	187	70	E	A	C	C	A	G
		140	D	A	C	A	A	G
	195	70	G	G	E	E	F	G
		140	G	E	D	C	F	G
	188	70	C	A	D	A	A	G
		140	A	A	D	B	A	G
	194	70	D	A	D	C	B	G
		140	C	A	C	B	B	G
	201	70	F	F	A	B	E	G
		140	D	D	A	C	B	G

[1035] ABUTH: 绒毛叶 (velvetleaf) (苘麻 (Abutilon theophrasti))

[1036] AMARE: 红根苋 (反枝苋 (Amaranthus retroflexus))

[1037] BRSNN: 加拿大油菜 (oilseed rape, canola) (欧洲油菜 (Brassica napus))

[1038] CHEAL: 灰草 (lambsquarters) (藜 (Chenopodium album))

[1039] EPHHL: 野生猩猩木 (wild poinsettia) (白苞猩猩草 (Euphorbia heterophylla))

[1040] HELAN: 向日葵 (sunflower) (向日葵 (Helianthus annuus))

[1041] VIOTR: 野生三色堇 (wild pansy) (三色堇 (Viola tricolor))

[1042] g ai/ha: 克活性成分每公顷

[1043] n/t: 未测试

[1044] 表6. 在主要的禾本科杂草和莎草杂草以及禾本科作物上的芽后试验II 除草活性

说 明 书

CN 108689924 B

203/230 页

[1045]

化合物编号	施用率 (g ai/ha)	施用 14 天后的视觉生长减少(%)							
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVU	ORYSA	TRZSS	ZEAMX
20	70	A	A	A	A	A	D	C	A
	140	A	A	A	A	A	D	C	A
216	70	B	F	A	F	B	G	G	B
	140	A	C	A	E	B	G	F	B
217	70	B	B	A	A	B	D	C	B
	140	B	B	A	A	B	C	C	A
135	70	B	D	A	D	C	G	F	C
	140	A	C	A	C	B	G	F	C
156	70	D	D	C	B	D	G	E	C
	140	B	C	B	A	D	G	D	C
16	70	A	D	C	E	D	G	F	B
	140	A	C	A	D	D	G	E	B
95	70	E	G	B	G	D	G	G	G
	140	C	G	A	G	D	G	G	G
31	70	G	D	C	G	G	G	G	G
	140	G	D	B	G	G	G	G	G
149	70	A	F	A	F	A	G	F	C
	140	A	F	A	F	A	G	E	B
114	70	A	D	A	D	A	G	F	B
	140	A	D	A	C	A	G	E	B
85	70	B	F	A	E	C	G	F	C
	140	B	F	A	C	B	G	F	C
142	70	C	D	C	G	E	G	G	E
	140	B	D	B	G	E	G	F	D
118	70	A	C	A	E	A	F	C	D
	140	A	B	A	D	A	E	C	B
45	70	B	B	A	B	D	E	D	B
	140	A	B	A	B	A	D	C	A
91	70	A	B	A	C	C	G	E	B

化合物编号	施用率 (g ai/ha)	施用 14 天后的视觉生长减少(%)							
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVU	ORYSA	TRZSS	ZEAMX
	140	A	B	A	B	C	G	E	B
143	70	B	C	A	C	B	G	E	B
	140	B	C	A	C	B	F	D	B
190	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
39	70	D	F	B	G	F	G	F	D
	140	C	E	B	F	D	G	E	D
165	70	A	D	B	D	D	G	E	C
	140	A	D	A	B	D	G	E	A
160	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
204	70	B	D	A	G	C	G	E	C
	140	B	D	A	E	B	G	D	C
186	70	B	E	B	G	D	G	D	C
	140	B	D	A	D	C	F	D	B
209	70	B	E	A	E	A	G	G	C
	140	B	D	A	C	A	G	G	B
134	70	A	C	A	A	B	E	D	E
	140	A	B	A	A	B	E	C	D
80	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
199	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
206	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
180	70	F	G	G	G	G	G	G	G
	140	E	G	G	G	F	G	G	G
213	66	G	G	B	G	C	G	G	D
	132	E	G	B	G	A	G	G	C
196	70	B	E	A	G	C	G	G	G
	140	B	E	A	G	C	G	G	C
181	70	A	G	G	G	G	G	G	G
	140	A	G	G	G	F	G	G	F
212	70	G	G	C	E	D	D	D	C
	140	F	F	B	C	C	D	D	B
211	70	E	G	E	E	G	G	G	F
	140	D	G	B	D	F	G	G	E
109	70	A	B	A	A	B	E	E	B
	140	A	A	A	A	A	E	D	B
147	70	A	B	A	G	A	D	D	A
	140	A	A	A	A	A	C	D	A
210	70	G	G	D	C	G	G	G	G

[1046]

化合物编号	施用率 (g ai/ha)	施用 14 天后的视觉生长减少(%)							
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVU	ORYSA	TRZSS	ZEAMX
	140	G	G	C	B	G	F	G	E
167	70	B	C	A	B	B	G	D	C
	140	A	C	A	A	B	G	D	B
215	70	A	G	G	G	E	G	G	F
	140	A	G	A	G	D	G	G	E
214	70	A	G	A	G	C	G	G	B
	140	A	G	A	F	B	E	G	B
175	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
7	70	C	C	C	D	B	G	F	A
	140	B	B	A	A	B	G	E	A
62	70	A	B	A	A	C	G	E	C
	140	A	B	A	A	C	G	E	B
64	70	E	D	E	F	F	G	F	A
	140	D	B	B	D	E	G	E	A
76	70	G	C	B	E	E	G	E	G
	140	F	B	A	D	E	F	E	A
172	70	A	C	A	A	C	G	E	A
	140	A	C	A	A	C	G	D	A
106	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
49	70	A	D	B	D	A	G	E	A
	140	B	C	A	A	A	G	D	A
21	70	A	C	A	A	A	G	D	A
	140	A	C	A	A	A	G	D	A
132	70	E	B	B	G	B	G	G	A
	140	B	B	C	D	A	G	F	A
157	70	E	C	A	A	B	G	E	A
	140	E	B	A	A	A	G	E	A
152	70	D	E	n/t	G	E	G	G	A
	140	A	C	B	E	E	G	G	A
103	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	E	G	G	G	G	G	G	G
99	70	n/t	C	A	A	A	G	E	A
	140	A	B	A	A	A	G	D	A
67	70	A	D	B	G	B	G	G	G
	140	A	C	A	G	B	G	G	E
158	70	E	D	D	G	B	G	G	G
	140	E	D	C	G	B	G	E	G
141	70	G	C	B	C	B	G	D	A
	140	A	C	A	A	B	G	D	A
104	70	G	G	G	G	G	G	G	E

[1047]

[1048]

化合物编号	施用率 (g ai/ha)	施用 14 天后的视觉生长减少(%)							
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVU	ORYSA	TRZSS	ZEAMX
	140	E	G	G	G	E	G	G	A
133	70	F	G	G	E	D	G	F	A
	140	E	D	D	C	C	G	F	A
71	70	G	D	B	D	F	G	F	A
	140	G	E	B	D	E	G	E	A
121	70	E	G	G	G	E	G	G	A
	140	E	G	G	G	D	G	G	A
168	70	A	C	A	A	A	G	D	A
	140	A	C	A	A	A	G	D	A
4	70	E	D	C	D	C	G	C	G
	140	A	C	B	D	C	G	C	G
97	70	A	E	G	G	G	G	F	A
	140	A	E	D	F	F	G	D	A
18	70	A	G	G	G	F	G	F	A
	140	A	F	E	G	G	G	F	A
54	70	E	G	A	C	D	G	E	A
	140	A	D	A	C	C	G	E	A
88	70	B	G	C	D	C	G	D	E
	140	A	G	C	B	B	G	D	E
59	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
41	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
108	70	E	D	E	E	G	G	F	G
	140	F	D	C	F	F	G	F	E
122	70	A	E	B	n/t	A	G	E	A
	140	A	E	A	A	B	G	E	A
24	70	A	E	A	D	B	G	G	A
	140	A	D	A	B	B	G	F	A
52	70	A	B	D	n/t	A	G	F	A
	140	A	B	C	B	A	G	F	A
9	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
163	70	A	C	B	B	B	G	D	E
	140	A	B	B	A	B	G	D	D
169	70	A	C	C	A	A	F	F	A
	140	A	B	C	A	A	F	E	A
22	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	E	G	G	G	G	E
50	70	G	G	E	F	G	G	G	A
	140	G	E	C	E	G	G	G	A
82	70	A	G	E	G	G	G	F	A

[1049]

化合物编号	施用率 (g ai/ha)	施用 14 天后的视觉生长减少(%)							
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVU	ORYSA	TRZSS	ZEAMX
	140	A	G	B	G	E	G	F	A
72	70	G	E	A	E	B	G	D	D
	140	A	D	A	C	A	G	D	D
35	70	A	E	F	G	E	G	F	A
	140	A	B	B	E	D	G	E	A
46	70	A	E	B	C	E	G	E	E
	140	A	D	B	B	D	G	D	E
89	70	E	E	B	B	B	G	G	E
	140	A	D	B	B	A	D	E	A
84	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
154	70	G	G	E	G	G	G	G	G
	140	G	G	E	G	G	G	G	G
129	70	A	D	C	n/t	A	G	E	D
	140	n/t	D	C	n/t	A	G	E	C
38	70	A	C	A	A	B	G	D	B
	140	A	C	A	A	B	G	D	A
183	70	G	G	n/t	G	F	G	G	G
	140	G	G	n/t	G	E	G	G	G
92	70	G	D	n/t	n/t	F	G	F	D
	140	G	D	n/t	n/t	E	G	E	D
140	70	G	G	n/t	n/t	G	G	G	G
	140	G	G	n/t	n/t	G	G	G	G
19	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
8	70	A	C	B	C	A	F	D	D
	140	A	B	B	A	A	E	C	B
26	70	n/t	G	G	G	G	G	E	G
	140	n/t	G	G	G	G	G	E	E
29	70	F	F	G	G	E	G	G	G
	140	E	D	G	G	E	G	G	G
63	70	n/t	D	C	n/t	G	G	D	D
	140	n/t	D	A	A	F	G	D	D
128	70	G	F	E	C	G	G	G	G
	140	G	F	E	C	G	G	G	G
58	70	A	D	G	n/t	E	G	E	D
	140	A	C	C	n/t	E	G	D	D
146	70	A	D	C	n/t	F	G	D	D
	140	A	D	B	n/t	F	G	C	D
47	70	B	C	B	B	B	G	E	B
	140	A	C	B	A	B	G	E	B
125	70	A	D	n/t	B	D	G	D	D

[1050]

化合物编号	施用率 (g ai/ha)	施用 14 天后的视觉生长减少(%)							
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVU	ORYSA	TRZSS	ZEAMX
	140	A	D	n/t	A	B	G	D	D
189	70	G	G	n/t	G	G	G	G	G
	140	G	G	n/t	G	G	G	G	G
200	70	G	C	C	E	G	G	F	E
	140	E	C	C	C	G	G	F	D
12	70	F	G	G	G	G	G	G	G
	140	E	G	G	G	G	G	G	G
126	70	D	C	A	G	C	G	G	G
	140	F	B	A	C	B	G	G	D
48	140	G	D	C	G	G	G	F	G
23	70	E	C	B	G	B	G	G	G
	140	C	C	A	E	A	G	G	G
10	140	G	C	B	A	C	G	D	D
34	70	D	G	G	C	F	G	D	D
	140	D	E	G	B	E	G	D	D
153	140	E	E	G	C	G	G	D	D
15	140	G	G	G	G	G	G	G	G
33	140	G	G	G	G	G	G	G	G
170	140	G	G	G	G	G	G	G	G
105	140	G	G	G	G	G	G	G	G
1	140	F	G	G	G	G	G	G	G
14	140	G	G	G	G	G	G	G	G
51	70	A	A	A	A	A	G	D	B
	140	A	n/t	A	A	A	G	B	B
42	70	A	C	A	A	A	F	D	C
	140	A	B	A	A	A	F	C	D
55	70	A	B	A	A	B	G	n/t	D
	140	A	B	A	A	A	G	A	B
69	70	E	A	A	A	A	G	D	C
	140	A	A	A	A	A	G	B	C
86	70	A	G	C	G	C	F	G	D
	140	A	G	B	G	n/t	E	G	D
100	70	G	E	G	G	G	G	F	G
	140	G	D	G	G	G	G	D	E
166	140	E	G	G	G	G	G	G	E
30	140	G	G	G	G	G	G	G	G
102	140	G	G	G	G	G	G	G	G
25	140	G	G	G	G	G	G	G	G
127	70	A	B	A	A	A	G	D	B
	140	A	A	A	A	A	G	C	B
56	70	A	C	A	A	C	G	D	B
	140	A	B	A	A	B	G	D	B

[1051]

化合物编号	施用率 (g ai/ha)	施用 14 天后的视觉生长减少(%)							
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVU	ORYSA	TRZSS	ZEAMX
3	70	A	C	B	A	B	F	D	B
	140	A	B	B	A	B	E	D	B
131	70	B	C	A	A	D	G	D	B
	140	B	C	A	A	C	F	C	B
159	70	A	B	B	C	A	G	D	D
	140	A	B	A	A	A	G	D	C
124	70	A	C	B	D	A	F	E	C
	140	A	B	B	A	A	F	D	C
96	70	A	D	G	D	B	G	D	C
	140	A	C	D	C	B	G	C	C
173	70	A	D	C	C	C	G	D	D
	140	A	C	C	B	B	G	D	C
28	140	G	D	G	E	G	G	G	D
130	140	G	G	G	G	G	G	G	G
161	70	A	F	E	B	G	G	D	D
	140	n/t	E	D	B	G	G	D	D
53	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
93	70	A	C	B	C	B	G	E	D
	140	A	A	B	C	A	G	E	C
74	70	A	B	B	C	B	G	E	C
	140	A	B	B	B	B	F	D	C
61	70	E	G	E	G	E	G	F	D
	140	E	G	D	G	D	G	F	D
81	140	G	E	G	D	C	G	E	C
136	70	A	D	G	F	D	G	E	D
	140	A	D	G	E	D	G	E	C
78	70	G	G	G	E	G	G	E	G
	140	A	G	G	D	G	G	E	F
116	70	G	E	E	E	F	G	E	E
	140	G	D	D	D	E	G	E	D
2	70	D	n/t	D	E	F	G	E	C
	140	D	D	D	D	D	G	E	C
101	70	E	E	G	G	F	G	F	D
	140	E	D	B	D	E	G	F	D
11	70	E	D	B	D	D	G	E	D
	140	E	D	B	D	C	G	D	D
119	70	E	E	B	D	D	G	E	D
	140	E	D	B	D	D	G	D	D
107	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	D	G	G	G	G	G	G	G
40	66	G	G	G	G	G	G	G	G

[1052]

化合物编号	施用率 (g ai/ha)	施用 14 天后的视觉生长减少(%)							
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVU	ORYSA	TRZSS	ZEAMX
	132	G	G	G	G	G	G	G	G
150	70	G	G	G	G	E	G	F	E
	140	E	G	G	D	E	G	E	D
60	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
36	70	G	G	D	G	D	G	E	F
	140	A	G	C	G	D	G	E	E
57	70	A	G	G	G	C	G	G	G
	140	A	G	G	G	A	G	G	G
17	70	A	G	C	G	B	D	F	D
	140	A	G	B	E	A	B	E	C
117	70	A	G	C	G	B	E	G	E
	140	A	G	C	E	B	E	G	D
83	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
111	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
94	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
192	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
112	70	A	D	D	B	B	G	E	D
	140	A	D	D	A	B	G	D	D
79	66	A	D	D	C	D	G	G	D
	132	A	D	D	C	C	G	F	D
155	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
66	70	E	D	G	G	C	G	G	G
	140	A	D	D	G	B	G	G	G
13	70	C	D	D	E	B	G	E	D
	140	C	C	C	C	B	G	D	D
27	70	G	G	G	G	G	G	E	G
	140	A	G	G	G	F	G	E	G
77	70	G	C	D	G	E	G	E	G
	140	E	B	D	G	E	G	E	G
145	70	E	B	C	C	B	G	D	C
	140	E	B	C	C	B	G	D	C
37	70	G	E	C	G	C	G	E	G
	140	G	D	C	D	B	G	D	E
73	70	A	G	G	D	B	G	D	D
	140	A	E	D	D	B	G	D	D
171	70	E	G	F	G	G	G	F	D

[1053]

化合物编号	施用率 (g ai/ha)	施用 14 天后的视觉生长减少(%)							
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVU	ORYSA	TRZSS	ZEAMX
	140	E	D	D	G	E	G	F	C
43	70	A	C	C	D	A	G	D	C
	140	A	C	D	D	A	F	D	C
113	70	A	C	B	C	B	F	D	B
	140	A	C	B	C	B	D	C	B
115	70	A	B	B	G	B	G	G	G
	140	A	B	B	G	A	G	G	G
110	70	E	C	D	D	B	G	E	E
	140	E	C	C	D	B	G	E	D
197	70	D	E	G	G	D	G	G	D
	140	D	D	C	G	D	G	G	D
191	70	G	D	B	C	E	G	G	E
	140	D	C	C	C	E	G	F	D
137	70	E	G	G	G	G	G	G	G
	140	E	G	G	G	G	G	G	G
98	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
32	70	G	G	C	G	D	G	G	E
	140	E	G	C	G	D	G	G	D
5	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
151	70	G	G	G	G	D	G	G	D
	140	C	G	E	D	D	G	G	C
87	70	G	D	C	D	D	G	D	D
	140	E	D	C	C	D	G	D	D
123	70	G	G	C	G	F	G	G	E
	140	E	G	B	G	F	G	G	D
70	70	A	B	B	F	B	G	C	A
	140	A	A	A	D	A	G	B	A
44	70	F	G	G	G	G	G	F	G
	140	E	G	G	G	G	G	F	G
65	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
144	70	B	D	E	D	C	G	D	D
	140	A	C	C	C	B	G	C	C
148	70	D	G	G	G	G	F	F	G
	140	C	G	G	G	G	F	D	F
90	70	A	B	B	B	A	F	F	D
	140	A	C	B	B	A	G	E	D
162	70	A	C	B	B	B	E	E	D
	140	E	C	C	C	A	E	E	C
68	70	A	C	B	B	A	E	F	G

化合物编号	施用率 (g ai/ha)	施用 14 天后的视觉生长减少(%)							
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVU	ORYSA	TRZSS	ZEAMX
	140	A	C	C	C	A	E	E	C
202	70	B	F	D	D	D	G	D	F
	140	B	D	A	D	B	G	C	E
198	70	D	G	G	G	G	G	F	G
	140	D	G	G	G	G	G	E	G
208	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
205	70	B	F	B	E	D	G	G	F
	140	A	E	B	C	C	G	F	D
176	70	B	E	B	B	D	G	F	G
	140	A	D	B	B	B	G	E	B
193	70	F	G	G	G	G	G	G	G
	140	E	G	G	E	E	G	F	G
177	70	E	G	G	F	G	G	F	G
	140	E	G	D	E	E	G	F	G
179	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	F	G	E	G	G	G
[1054]	184	70	G	G	E	G	G	G	G
	140	G	G	D	G	F	G	G	G
185	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
174	70	D	G	D	G	G	G	G	G
	140	B	E	B	E	G	G	G	G
178	70	B	G	D	B	E	G	F	G
	140	B	E	B	B	D	G	E	F
203	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	C	G	G	C	G	G	G	G
187	70	G	G	D	D	G	G	G	G
	140	F	G	D	C	G	G	E	G
195	70	G	G	G	G	G	G	G	G
	140	G	G	G	G	G	G	G	G
188	70	G	G	C	G	E	G	G	G
	140	G	G	D	F	G	G	G	G
194	70	G	G	G	E	G	G	G	G
	140	G	G	G	D	G	G	G	G
201	70	G	G	D	G	G	G	G	G
	140	G	G	E	F	E	G	G	G

[1055] ECHCG: 稗草 (barnyardgrass) (稗 (Echinochloa crus-galli))

[1056] CYPES: 黄莎草 (yellow nutsedge) (油莎草 (Cyperus esculentus))

[1057] DIGSA: 马唐 (crabgrass) (马唐 (Digitaria sanguinalis))

[1058] ORYSA: 稻 (rice) (稻 (Oryza sativa))

[1059] SETFA: 狗尾巴草 (giant foxtail) (大狗尾草 (Setaria faberi))

[1060] SORVU: 约翰逊草 (johnsongrass) (高粱 (Sorghum vulgare))

[1061] TRZAS: 春小麦 (wheat, spring) (小麦 (Triticum aestivum))

[1062] ZEAMX: 玉米 (maize, corn) (玉米 (Zea mays))

[1063] g ai/ha: 克活性成分每公顷

[1064] n/t: 未测试

[1065] 实施例D. 评价芽后在小麦和大麦中的除草活性

[1066] 芽后试验III. 将所需测试植物品种的种子种植入在表面积为103.2平方厘米 (cm^2) 的塑料盆中的Sun Gro MetroMix® 306种植混合物中, 该混合物的 pH通常为6.0至6.8和有机物质含量为约30%。当需要确保良好的萌芽和健康的植物时, 施用杀真菌剂处理物和/或其他的化学或物理处理物。该植物在温室中生长7-36d, 约14h的光照周期, 白天期间保持在约18°C, 夜间17°C。有规律地添加营养剂和水, 并且如有需要以顶部金属卤化物1000瓦灯提供补充光照。当它们达到第二或第三真叶阶段时, 对植物进行测试。

[1067] 由待测试的最高施用率确定的称重量的各测试化合物置于25mL玻璃小瓶中并溶于4mL的丙酮和DMSO的97:3v/v混合物中, 得到浓缩的储备液。如果测试化合物不容易溶解, 将混合物加热和/或超声。得到的浓缩的储备液以20mL的水性混合物稀释, 该水性混合物含有丙酮、水、异丙醇、DMSO、Agri-Dex作物油浓缩物和X-77表面活性剂, 比例为 48:39:10:1.5:1.5:0.02v/v, 得到含有最高施用率的喷雾溶液。另外的施用率通过将12mL的高施用率溶液连续稀释成含2mL的丙酮和DMSO的97:3v/v 混合物和10mL的丙酮、水、异丙醇、DMSO、Agri-Dex作物油浓缩物和 X-77表面活性剂的水性混合物(比率为48:39:10:1.5:1.5:0.02v/v)的溶液, 从而得到高施用率的1/2X、1/4X、1/8X和1/16X。化合物要求基于12mL施用体积, 施用率为187升每公顷 (L/ha)。以配有8002E喷嘴的顶部Mandel 轨道喷雾器将配制的化合物施用至植物材料, 该喷雾器校准为以高出平均植物株冠高度18英寸 (43cm) 的喷雾高度向0.503平方米的施用面上递送187 L/ha。对照植物以相同的方法用溶剂空白喷雾。

[1068] 经处理的植物和对照植物置于上述的温室中并且通过地下灌溉浇水以防止冲刷掉测试化合物。21d后, 测试植物的状况与未处理的植物的状况的比较在视觉上确定, 并且以0-100百分比的尺度评分, 其中0对应于无损伤, 100对应于完全杀死, 并且如表A中所指示。

[1069] 通过应用在如下文献中描述的广泛接受的概率分析: J.Berkson, Journal of the American Statistical Society, 48, 565 (1953) 和 D.Finney, "Probit Analysis" Cambridge University Press (1952), 特定化合物在各个施用率的除草损伤可以用来计算 GR₂₀、GR₅₀、GR₈₀ 和 GR₉₀ 数值, 其定义为生长减少因子, 对应于分别得到20%、50%、80% 和 90% 的植物生长减少 (GR) 所需的除草剂的有效剂量。使用下列实施例中解释的方法将概率分析应用至从多剂量施用率的各个化合物所采集的数据。一些剂量施用率的数据和所有剂量施用率的分析示于下表中。

[1070] 一些测试化合物、使用的施用率、测试的植物品种、和结果在表7至11 中给出。

[1071] 表7:除草性化合物在小麦和大麦中的活性

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)															
		ALOM Y	APE SV	BROTE	KCHSC	LAMSS	LOLSS	MATSS	PAPRH	PHAMI	SETVI	STEME	VERPE	HORSS	TRZSS		
138	35	C	B	C	A	A	D	D	A	E	B	F	D	B	B		
	70	B	B	B	A	A	C	B	A	C	B	F	B	B	B		
	140	A	A	B	A	A	B	B	A	B	A	E	B	A	B		
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1	1		
	GR ₅₀	11	2	12	1	1	20	16	1	31	8	125	15	--	--		
	GR ₈₀	30	12	42	4	1	66	51	1	78	32	>140	49	--	--		
[1072]	20	35	C	B	C	A	A	E	A	A	B	A	C	D	B	B	
		70	C	B	B	A	A	D	A	A	B	A	A	D	A	B	
		140	C	B	B	A	A	D	A	A	B	A	A	C	A	B	
		GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1	1		
		GR ₅₀	21	2	3	2	1	25	1	1	5	4	8	33	--	--	
		GR ₈₀	72	12	87	5	1	>140	1	1	25	10	25	>140	--	--	
		216	35	E	B	F	A	A	G	C	A	G	D	F	E	C	
			70	D	B	E	A	A	F	C	A	F	C	F	D	B	
			140	C	A	E	A	A	E	B	A	C	B	C	C	B	
			GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1	1	
			GR ₅₀	54	6	136	1	1	137	10	1	>140	20	52	32	--	--
			GR ₈₀	>140	20	>140	2	1	>140	62	1	>140	64	>140	>140	--	--
			217	35	C	B	C	B	A	E	B	A	B	C	D	C	C

化合物 编 号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)													
		ALOM Y	APE SV	BROTE	KCHSC	LAMSS	LOLSS	MATSS	PAPRH	PHAMI	SETVI	STEME	VERPE	HORSS	TRZSS
	70	B	B	B	A	A	D	B	A	B	C	C	D	C	C
	140	B	A	B	A	A	D	B	A	B	C	C	D	C	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	7	2
	GR ₅₀	12	6	15	2	1	32	34	1	11	46	28	19	--	--
	GR ₈₀	31	15	33	6	2	>140	>140	1	30	>140	88	73	--	--
114	35	G	G	G	D	B	G	G	A	G	G	G	F	G	F
	70	G	G	G	D	B	G	G	A	G	G	G	F	F	E
	140	G	G	G	C	A	G	G	A	G	G	G	F	F	E
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	42	16
	GR ₅₀	>140	>140	>140	3	1	>140	>140	1	>140	>140	>140	>140	--	--
	GR ₈₀	>140	>140	>140	>140	4	>140	>140	4	>140	>140	>140	>140	--	--
85	35	G	G	G	B	G	G	B	G	G	G	G	F	G	D
	70	G	G	G	G	B	G	G	A	G	G	G	E	F	D
	140	G	G	G	G	B	G	G	A	G	G	G	D	D	D
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	33	1
	GR ₅₀	>140	>140	>140	>140	0.014	>140	88	1	>140	>140	57	90	--	--
	GR ₈₀	>140	>140	>140	>140	6	>140	>140	3	>140	>140	123	>140	--	--
142	35	G	G	E	B	G	G	B	G	G	G	C	G	G	
	70	G	G	G	D	B	G	G	A	G	G	B	G	G	
	140	G	G	G	D	B	G	F	A	G	G	B	G	E	
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	57	>140	
	GR ₅₀	>140	>140	>140	17	0.15	>140	>140	1	>140	>140	5	--	--	
	GR ₈₀	>140	>140	>140	>140	5	>140	>140	4	>140	>140	40	--	--	
118	35	D	D	D	B	A	F	D	A	G	G	F	B	B	C
	70	C	C	B	B	A	D	C	A	D	F	F	B	B	B
	140	B	B	B	A	A	C	B	A	C	D	F	A	B	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1	0.29
	GR ₅₀	25	22	31	3	1	49	14	1	68	91	1	5	--	--
	GR ₈₀	60	60	64	17	1	121	60	1	126	184	1	17	--	--
45	35	C	B	B	B	B	D	B	A	C	D	F	C	B	B
	70	B	B	B	A	A	C	A	A	B	B	F	B	B	B
	140	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	F	B	A	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1	1	
	GR ₅₀	9	8	13	2	1	20	2	1	15	18	75	7	--	--
	GR ₈₀	27	25	36	9	6	69	29	1	32	52	>140	30	--	--
91	35	E	E	E	C	A	G	D	A	F	D	G	F	C	C
	70	E	E	E	B	A	G	C	A	F	C	F	F	C	B
	140	E	D	F	B	A	G	B	A	F	C	E	E	B	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	98	67	29	2	1	>140	11	1	>140	6	>140	123	--	--
	GR ₈₀	>140	>140	>140	47	3	>140	75	1	>140	105	>140	>140	--	--
143	35	G	D	G	F	B	G	G	B	G	E	G	F	D	D
	70	D	D	E	F	B	F	D	B	F	E	G	E	C	C

化合物 编 号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)													
		ALOM Y	APE SV	BROTE	KCHSC	LAMSS	LOLSS	MATSS	PAPRH	PHAMI	SETVI	STEME	VERPE	HORSS	TRZSS
	140	D	C	E	E	B	E	D	B	D	D	G	E	B	C
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2	0.09
	GR ₅₀	71	31	95	>140	1	116	67	1	112	S2	>140	97	--	--
	GR ₈₀	>140	129	>140	>140	1	>140	>140	8	>140	>140	>140	>140	--	--
39	35	G	F	G	C	A	F	A	A	G	F	G	B	F	C
	70	E	E	G	B	A	E	A	A	F	E	F	B	E	C
	140	E	D	G	B	A	D	A	A	E	D	E	A	D	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	18	1
	GR ₅₀	111	70	>140	3	1	82	1	1	118	68	111	1	--	--
	GR ₈₀	>140	>140	>140	40	1	>140	1	1	>140	>140	>140	12	--	--
204	35	G	G	G	B	B	G	G	B	G	G	C	D	F	D
	70	E	F	G	A	A	G	G	B	E	F	C	D	D	C
	140	E	D	F	A	A	G	G	A	D	F	B	D	D	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	16	7
	GR ₅₀	105	106	>140	2	1	>140	>140	3	100	>140	7	20	--	--
	GR ₈₀	>140	>140	>140	9	8	>140	>140	19	>140	>140	61	>140	--	--
186	35	G	G	G	D	C	G	G	D	G	G	F	F	G	G
	70	G	G	G	D	B	G	G	D	G	G	F	E	G	G
	140	G	G	G	D	B	G	G	C	G	G	F	D	G	G
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	115	>140
	GR ₅₀	>140	>140	>140	1	1	>140	>140	1	>140	>140	82	--	--	--
	GR ₈₀	>140	>140	>140	>140	25	>140	>140	>140	>140	>140	>140	>140	--	--
209	35	G	G	G	D	B	G	G	A	G	F	G	D	E	F
	70	G	G	F	B	B	F	G	A	G	E	F	C	D	D
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	16	25
	GR ₅₀	>140	>140	88	12	7	93	>140	2	>140	65	>140	20	--	--
	GR ₈₀	>140	>140	>140	42	29	>140	>140	5	>140	>140	>140	86	--	--
109	35	D	B	C	B	A	E	F	A	A	C	D	B	C	D
	70	C	B	B	B	A	E	E	A	A	C	D	A	B	C
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2	4
	GR ₅₀	22	1	14	3	1	34	72	1	6	15	11	2	--	--
	GR ₈₀	88	6	41	19	1	>140	>140	1	14	42	>140	13	--	--
147	35	D	B	C	B	B	F	A	A	A	D	F	E	B	C
	70	B	B	B	A	B	E	A	A	A	B	D	C	B	B
	140	B	B	B	B	B	D	A	A	A	B	D	D	B	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.07	0.07
	GR ₅₀	20	5	6	4	1	71	6	1	4	16	61	43	--	--
	GR ₈₀	47	16	28	19	8	>140	14	1	14	49	>140	>140	--	--
167	35	F	C	F	D	A	G	C	A	C	F	F	A	E	E
	70	D	B	C	C	A	G	B	A	B	C	F	A	C	D
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	13	14
	GR ₅₀	57	20	43	23	1	>140	24	1	22	40	>140	1	--	--
	GR ₈₀	119	46	81	52	1	>140	48	1	44	90	>140	2	--	--

[1074]

[1075]

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)													
		ALOM Y	APE SV	BROTE	KCHSC	LAMSS	LOLSS	MATSS	PAPRH	PHAMI	SETVI	STEME	VERPE	HORSS	TRZSS
214	35	F	G	G	C	C	F	C	A	G	G	G	F	G	F
	70	E	F	G	B	C	E	B	A	G	F	F	D	F	E
	140	F	E	G	A	B	B	B	A	G	E	C	C	D	D
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	24	8
	GR ₅₀	95	110	>140	7	12	59	4	4	>140	>140	71	62	--	--
	GR ₈₀	>140	>140	>140	52	33	>140	41	9	>140	>140	>140	>140	--	--

[1076]

表8:除草性化合物在小麦和大麦中的活性

[1077]

化合物 编号	施用率(g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)											
		CIRAR	GALAP	KCHSC	LAMSS	MATSS	PAPRH	SASKR	VERPE	VI OSS	HORSS	TRZSS	
135	35	B	D	C	C	F	B	D	D	D	G	F	
	70	B	A	C	B	F	B	D	C	D	F	F	
	140	B	A	C	B	E	A	C	B	C	D	E	
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	37	16	
	GR ₅₀	1	12	3	1	125	1	3	24	23	--	--	
	GR ₈₀	13	38	130	19	>140	1	>140	78	>140	>140	>140	
3	35	D	A	A	A	A	A	C	E	A	B	B	
	70	C	A	A	A	A	A	B	D	A	A	B	
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1	1	
	GR ₅₀	18	5	2	1	4	1	2	34	4	--	--	
	GR ₈₀	53	7	8	1	11	1	28	126	7	--	--	
124	35	D	B	B	A	C	A	D	C	D	B	B	
	70	C	A	B	A	B	A	B	B	A	A	B	
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1	1	
	GR ₅₀	24	6	3	1	9	1	12	20	24	--	--	
	GR ₈₀	91	21	29	1	32	1	53	39	49	--	--	
79	35	A	A	D	D	C	A	C	C	G	B	C	
	70	A	A	C	D	B	A	B	B	G	B	B	
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1	2	
	GR ₅₀	1	4	24	27	13	1	11	2	>140	--	--	
	GR ₈₀	5	6	70	72	46	1	43	37	>140	--	--	
27	35	C	B	C	B	F	A	D	C	C	F	D	
	70	C	B	C	B	F	A	D	B	A	E	C	
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	11	11	
	GR ₅₀	18	5	18	1	109	1	22	5	8	--	--	
	GR ₈₀	70	25	61	14	>140	1	116	42	27	--	--	
145	35	A	E	D	A	A	A	D	B	G	B	B	
	70	B	C	D	A	A	A	C	B	G	A	B	
	140	A	A	C	A	A	A	B	A	F	A	B	
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1	1	
	GR ₅₀	2	18	37	4	3	1	9	1	>140	--	--	
	GR ₈₀	7	54	112	13	10	1	79	10	>140	--	--	

化合物 编号	施用率(g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)										
		CIRAR	GALAP	KCHSC	LAMSS	MATSS	PAPRH	SASKR	VERPE	VI OSS	HORSS	TRZSS
37	35	E	B	E	B	D	A	E	D	C	D	C
	70	C	A	D	A	D	A	D	C	B	C	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	5	3
	GR ₅₀	23	14	34	1	21	1	33	15	12	--	--
	GR ₈₀	103	31	119	11	77	1	104	66	35	--	--
171	35	D	B	B	B	F	A	D	B	A	E	C
	70	D	A	A	A	F	A	C	B	A	D	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	20	11
	GR ₅₀	17	9	9	2	>140	1	21	4	5	--	--
	GR ₈₀	80	23	23	11	>140	1	67	27	10	--	--
43	35	B	A	D	B	B	A	C	F	E	A	B
	70	B	A	B	B	A	A	C	C	D	A	A
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	0.18	2	11	1	3	1	3	33	37	--	--
	GR ₈₀	13	6	41	10	7	1	61	>140	>140	--	--
113	35	C	A	A	A	B	A	C	B	A	B	B
	70	B	A	A	A	A	A	B	B	A	A	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	7	5	3	1	4	1	5	3	4	--	--
	GR ₈₀	33	12	10	4	15	1	36	18	11	--	--
110	35	C	A	A	A	D	A	C	G	F	B	B
	70	C	A	A	A	B	A	B	G	D	A	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	19	1	1	1	10	1	1	>140	51	--	--
	GR ₈₀	52	1	1	1	37	1	30	>140	144	--	--

[1078] 表9:除草性化合物在小麦和大麦中的活性

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)					
		APESV	KCHSC	LOLSS	SETVI	HORSS	TRZSS
76	35	C	G	F	E	D	C
	70	B	E	E	D	D	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	6	4
	GR ₅₀	27	74	53	42	--	--
	GR ₈₀	52	132	133	87	--	--
172	35	F	D	G	D	D	C
	70	D	D	G	C	D	C
	GR ₂₀	--	--	--	--	3	1
	GR ₅₀	53	38	>140	25	--	--
	GR ₈₀	124	73	>140	56	--	--
168	35	C	A	G	E	B	B
	70	B	A	E	D	A	A
	GR ₂₀	--	--	--	--	1	1

[1080]

[1081]

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)					
		APESV	KCHSC	LOLSS	SETVI	HORSS	TRZSS
35	GR ₅₀	21	5	108	28	--	--
	GR ₈₀	57	15	>140	70	--	--
	35	G	C	G	G	D	C
	70	F	B	F	F	D	C
	GR ₂₀	--	--	--	--	8	2
	GR ₅₀	113	8	126	79	--	--
46	GR ₈₀	>140	37	>140	>140	--	--
	35	G	C	G	G	D	C
	70	G	B	F	F	D	C
	140	E	B	E	F	B	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	8	1
	GR ₅₀	>140	10	118	>140	--	--
154	GR ₈₀	>140	45	>140	>140	--	--
	35	G	G	G	F	G	G
	70	G	G	G	D	G	F
	140	G	G	G	C	E	E
	GR ₂₀	--	--	--	--	81	49
	GR ₅₀	>140	57	>140	56	--	--
146	GR ₈₀	>140	93	>140	109	--	--
	35	A	G	G	E	C	C
	70	A	G	G	C	B	B
	140	A	G	G	A	A	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	23	>140	>140	41	--	--
47	GR ₈₀	34	>140	>140	76	--	--
	35	A	B	G	G	A	B
	70	A	C	E	C	A	A
	140	A	A	D	B	A	A
	GR ₂₀	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	10	20	80	51	--	--
125	GR ₈₀	14	45	>140	104	--	--
	35	C	D	G	B	B	C
	70	B	B	G	B	A	C
	140	A	A	E	B	A	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	10	8	>140	2	--	--
51	GR ₈₀	41	34	>140	16	--	--
	35	B	B	C	C	B	B
	70	A	A	C	B	A	A
	GR ₂₀	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	3	4	3	24	--	--
	GR ₈₀	11	14	61	49	--	--
42	35	B	B	F	B	B	B
	70	B	D	E	B	B	B

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)					
		APESV	KCHSC	LOLSS	SETVI	HORSS	TRZSS
	140	A	A	C	A	A	A
	GR ₂₀	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	7	1	76	1	--	--
	GR ₈₀	22	1	>140	19	--	--
55	35	C	B	D	C	B	B
	70	A	B	C	B	A	A
	GR ₂₀	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	4	4	21	29	--	--
	GR ₈₀	18	21	50	46	--	--
159	35	B	B	E	E	B	B
	70	A	A	D	D	A	A
	GR ₂₀	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	11	4	36	43	--	--
	GR ₈₀	25	19	89	113	--	--
96	35	F	G	E	G	B	B
	70	F	D	D	D	A	B
	140	E	D	D	C	A	A
	GR ₂₀	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	125	79	48	72	--	--
	GR ₈₀	>140	>140	>140	128	--	--
[1082]	173	35	D	F	F	B	C
	70	C	E	E	E	A	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	27	60	119	54	--	--
	GR ₈₀	59	131	>140	104	--	--
28	35	G	G	G	G	G	F
	70	G	F	G	G	F	D
	GR ₂₀	--	--	--	--	43	17
	GR ₅₀	>140	88	>140	>140	--	--
	GR ₈₀	>140	>140	>140	>140	--	--
161	35	D	G	G	F	B	C
	70	C	G	G	D	B	C
	GR ₂₀	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	30	>140	38	53	--	--
	GR ₈₀	57	>140	82	128	--	--
74	35	B	B	F	C	B	C
	70	B	A	E	B	B	C
	GR ₂₀	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	10	3	>140	3	--	--
	GR ₈₀	25	11	>140	49	--	--
150	35	G	D	G	G	F	D
	70	G	D	G	F	E	D
	GR ₂₀	--	--	--	--	8	1
	GR ₅₀	>140	7	>140	79	--	--

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)					
		APESV	KCHSC	LOLSS	SETVI	HORSS	TRZSS
[1083]	GR ₈₀	>140	>140	>140	>140	--	--
	36	35	G	G	G	F	C
		70	G	G	F	D	C
		GR ₂₀	--	--	--	16	1
		GR ₅₀	>140	>140	>140	126	--
		GR ₈₀	>140	>140	>140	>140	--
	117	35	E	D	E	G	G
		70	D	C	D	G	F
		GR ₂₀	--	--	--	73	32
		GR ₅₀	41	20	41	59	--
		GR ₈₀	>140	67	>140	99	--

[1084] 表10:除草性化合物在小麦和大麦中的活性

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)						
		KCHSC	MATSS	SASKR	VERPE	VI OSS	HORSS	TRZSS
[1085]	49	35	B	D	C	E	A	C
		70	B	C	B	D	A	B
		GR ₂₀	--	--	--	--	1	1
		GR ₅₀	4	15	1	37	5	--
		GR ₈₀	18	93	30	>140	8	--
	21	35	A	B	C	F	A	B
		70	A	B	B	G	A	A
		GR ₂₀	--	--	--	--	1	1
		GR ₅₀	1	5	1	130	4	--
		GR ₈₀	1	31	25	>140	6	--
[1085]	132	35	B	G	C	G	A	D
		70	B	F	C	C	A	D
		140	A	F	C	B	A	C
		GR ₂₀	--	--	--	--	9	10
		GR ₅₀	4	>140	1	58	9	--
		GR ₈₀	20	>140	66	99	17	--
	157	35	B	D	C	F	A	C
		70	B	C	B	D	A	C
		GR ₂₀	--	--	--	--	1	1
		GR ₅₀	6	21	11	50	1	--
		GR ₈₀	18	64	34	>140	4	--
99	35	C	F	C	A	A	B	B
		70	B	E	C	A	A	B
		GR ₂₀	--	--	--	--	1	1
		GR ₅₀	9	63	10	8	9	--
		GR ₈₀	27	>140	48	17	19	--
141	35	C	C	C	C	A	B	C
	70	B	A	B	B	A	A	B

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)						
		KCHSC	MATSS	SASKR	VERPE	VI OSS	HORSS	TRZSS
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	7	15	4	14	7	--	--
	GR ₈₀	28	33	40	43	11	--	--
108	35	G	F	G	D	F	F	C
	70	G	D	F	C	F	E	C
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	16	6
	GR ₅₀	>140	58	136	22	85	--	--
	GR ₈₀	>140	>140	>140	67	>140	--	--
122	35	B	G	A	A	A	D	C
	70	A	F	A	A	A	B	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	3	1
	GR ₅₀	5	>140	<17.5	1	10	--	--
	GR ₈₀	14	>140	<17.5	2	21	--	--
52	35	C	G	D	C	A	B	B
	70	B	D	C	A	A	A	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	5	62	4	20	12	--	--
	GR ₈₀	38	91	84	37	19	--	--
163	35	C	C	C	C	C	B	C
	70	B	A	B	A	A	A	C
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	8	5	3	13	14	--	--
	GR ₈₀	36	24	27	30	29	--	--
169	37.1	D	C	D	B	C	A	C
	74.3	B	A	C	A	A	A	B
	149	B	A	B	A	A	A	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	8	15	5	19	21	--	--
	GR ₈₀	72	35	83	37	36	--	--
72	35	D	G	F	B	F	E	C
	70	D	F	D	A	E	D	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	5	1
	GR ₅₀	27	126	48	1	67	--	--
	GR ₈₀	105	>140	106	8	>140	--	--
89	35	B	C	B	A	A	D	C
	70	B	B	B	A	A	D	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	3	1
	GR ₅₀	12	14	9	3	11	--	--
	GR ₈₀	25	36	21	6	19	--	--
129	35	B	G	C	F	C	B	C
	70	A	F	B	E	A	B	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	1	1
	GR ₅₀	7	89	6	92	17	--	--
	GR ₈₀	21	131	41	>140	34	--	--

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)						
		KCHSC	MATSS	SASKR	VERPE	VIOSS	HORSS	TRZSS
[1087]	38	35	B	D	D	F	A	B
		70	B	B	D	D	A	B
		GR ₂₀	--	--	--	--	--	1
		GR ₅₀	1	21	17	42	13	--
		GR ₈₀	24	56	68	112	26	--
	8	35	A	D	B	A	B	D
		70	A	C	B	A	B	C
		GR ₂₀	--	--	--	--	--	1
		GR ₅₀	3	26	1	1	13	--
		GR ₈₀	6	73	16	1	28	--
	69	35	B	C	B	B	B	B
		70	B	B	B	A	A	B
		GR ₂₀	--	--	--	--	--	1
		GR ₅₀	5	5	7	1	3	--
		GR ₈₀	19	29	29	4	8	--
[1088]	86	35	C	D	D	B	D	F
		70	C	D	C	B	D	F
		GR ₂₀	--	--	--	--	--	14
		GR ₅₀	12	22	18	15	21	--
		GR ₈₀	55	85	66	34	77	--
								--

[1088] 表11:除草性化合物在小麦和大麦中的活性

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)					
		KCHSC	MATSS	SASKR	VIOSS	HORSS	TRZSS
[1089]	149	35	F	E	D	F	D
		70	D	D	D	C	C
		GR ₂₀	18	9	6	11	21
		GR ₅₀	56	38	24	44	--
		GR ₈₀	>140	>140	100	>140	--
	165	35	B	G	C	F	C
		70	B	E	B	D	B
		GR ₂₀	--	--	--	--	9
		GR ₅₀	9	81	4	55	--
		GR ₈₀	30	>140	46	>140	--

[1090] ALOMY:黑草 (blackgrass) (大穗看麦娘 (*Alopecurus myosuroides*))[1091] APESV:常绿草 (bentgrass) (阿披拉草 (*Apera spica-venti*)))[1092] BROTE:丘原雀麦草 (downy brome) (旱雀麦 *Bromus tectorum*))[1093] HORSS:大麦 (barley), 包括春大麦和冬大麦 (大麦 (*Hordeum vulgare*))[1094] TRZSS:小麦 (wheat), 包括春小麦和冬小麦 (小麦 (*Triticum aestivum*))[1095] LOLSS:黑麦草, 包括意大利黑麦草 (Italian ryegrass) (多花黑麦草 (*Lolium multiflorum*)), 硬质黑麦草 (rigid ryegrass) (硬直黑麦草 (*Lolium rigidum*))、一年生黑麦草 (annual ryegrass) (*Lolium multiflorum* subsp. *Gaudini*)

- [1096] PHAMI: 小种金丝雀草 (lesser canary grass) (小子薙草 (*Phalaris minor*))
- [1097] SETVI: 绿色狗尾草 (green foxtail) (狗尾草 (*Setaria viridis*))
- [1098] KCHSC: 地肤属 (kochia) (地肤 (*chia scoparia*))
- [1099] LAMSS: 包括紫色枯萎麻 (purple deadnettle) (紫花野芝麻 (*Lamium purpureum*)) 和宝盖草 (henbit) (野芝麻 (*Lamium amplexicaule*))
- [1100] GALAP: 猪殃殃 (cleavers) (猪殃殃 (*Galium aparine*))
- [1101] VERPE: 波斯婆婆纳 (bird's-eye speedwell) (阿拉伯婆婆纳 (*veronica persica*))
- [1102] PAPRH: 普通罂粟 (common poppy) (虞美人 (*Papaver rhoeas*))
- [1103] SASKR: 俄罗斯薙 (Russian thistle) (俄罗斯薙 (*Salsola iberica*))
- [1104] CIRAR: 加拿大薙 (Canada thistle) (丝路薙 (*Cirsium arvense*))
- [1105] VIOSS: 野生三色堇 (wild pansy) (三色堇 (*Viola tricolor*))、田地紫罗兰 (field violet) (野生堇菜 (*Viola arvensis*))
- [1106] MATSS: 有香味的小白菊 (scented mayweed) (洋甘菊 (*Matricaria chamomilla*))，香甘菊 (pineappleweed) (同花母菊 (*Matricaria matricarioides*))
- [1107] STEME: 普通繁缕 (common chickweed) (繁缕 (*Stellaria media*))。
- [1108] g ai/ha: 克活性成分每公顷
- [1109] nt: 未测试
- [1110] GR₂₀: 植物生长的20%生长减少
- [1111] GR₅₀: 植物生长的50%生长减少
- [1112] GR₈₀: 植物生长的80%生长减少
- [1113] GR₉₀: 植物生长的90%生长减少
- [1114] 实施例E. 评价芽前除草活性
- [1115] 芽前试验III. 将测试品种的种子种植入含有砂壤土的方形塑料盆 (10cm 宽) 中。种植后, 所有的盆地下灌溉16h, 然后施用化合物。
- [1116] 由待测试的最高施用率确定的称重量的各测试化合物置于25mL玻璃小瓶中并溶于4mL的丙酮和DMSO的97:3v/v混合物中, 得到浓缩的储备液。如果测试化合物不容易溶解, 将混合物加热和/或超声。得到的浓缩的储备液以20mL的水性混合物稀释, 该水性混合物含有水和0.02%w/v(重量/体积)的Triton X-155, 得到含有最高施用率的喷雾溶液。另外的施用率通过将12mL的高施用率溶液连续稀释成含2mL的丙酮和DMSO的97:3v/v混合物和10mL的水和0.02%w/v(重量/体积)的Triton X-155的水性混合物的溶液, 从而得到高施用率的1/2X、1/4X、1/8X和1/16X。化合物要求基于 12mL施用体积, 施用率为187升每公顷 (L/ha)。以配有8002E喷嘴的顶部 Mandel轨道喷雾器将配制的化合物施用至植物材料, 该喷雾器校准为以高出平均植物株冠高度18英寸 (43cm) 的喷雾高度向0.503平方米的施用面积上递送187L/ha。对照植物以相同的方法用溶剂空白喷雾。
- [1117] 经处理的植物和对照植物置于上述的温室内并且通过地下灌溉浇水以防止冲刷掉测试化合物。21d后, 测试植物的状况与未处理的植物的状况的比较在视觉上确定, 并且以0-100百分比的尺度评分, 其中0对应于没有除草效果, 100对应于植物死亡或或者没有从土壤出芽, 并如表A中所示。

[1118] 通过应用在如下文献中描述的广泛接受的概率分析: J.Berkson, Journal of the American Statistical Society, 48, 565 (1953) 和 D.Finney, "Probit Analysis" Cambridge University Press (1952), 特定化合物在各个施用率的除草损伤可以用来计算 GR₂₀、GR₅₀、GR₈₀ 和 GR₉₀ 数值, 其定义为生长减少因子, 对应于分别得到 20%、50%、80% 和 90% 的植物生长减少 (GR) 所需的除草剂的有效剂量。使用下列实施例中解释的方法将概率分析应用至从多剂量施用率的各个化合物所采集的数据。一些剂量施用率的数据和所有剂量施用率的分析捕捉在下表中。

[1119] 一些测试化合物、使用的施用率、测试的植物品种、和结果在表12中给出。

[1120] 表12: 芽前除草性化合物在小麦和大麦中的活性

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)					
		APESV	LAMSS	LOLSS	SETVI	HORSS	TRZSS
20	35	A	A	G	F	F	E
	70	A	A	E	B	E	E
	GR ₂₀	--	--	--	--	17	10
	GR ₅₀	6	6	>70	32	--	--
	GR ₈₀	16	9	>70	71	--	--
147	35	C	A	G	E	G	F
	70	B	A	G	C	G	F
	GR ₂₀	--	--	--	--	70	23
	GR ₅₀	19	1	52	17	--	--
	GR ₈₀	33	5	>70	>70	--	--
214	35	C	A	G	G	G	G
	70	A	A	E	G	G	F
	GR ₂₀	--	--	--	--	93	28
	GR ₅₀	13	1	>70	>70	--	--
	GR ₈₀	28	2	>70	>70	--	--
49	35	F	A	G	F	G	G
	70	E	A	G	F	G	G
	GR ₂₀	--	--	--	--	>70	>70
	GR ₅₀	>70	1	>70	>70	--	--
	GR ₈₀	>70	3	>70	>70	--	--

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)					
		APESV	LAMSS	LOLSS	SETVI	HORSS	TRZSS
42	35	B	A	G	E	F	E
	70	A	A	G	D	E	E
	GR ₂₀	--	--	--	--	11	5
	GR ₅₀	12	1	>70	36	--	--
	GR ₈₀	27	1	>70	>70	--	--

[1123] APESV: 常绿草 (bentgrass) (阿披拉草 (*Apera spica-venti*))

[1124] LAMPU: 紫色枯萎麻 (purple deadnettle) (紫花野芝麻 (*Lamium purpureum*))

[1125] LOLSS: 黑麦草, 包括意大利黑麦草 (Italian ryegrass) (多花黑麦草 (*Lolium multiflorum*)), 硬质黑麦草 (rigid ryegrass) (硬直黑麦草 (*Lolium rigidum*))、一年生黑麦草 (annual ryegrass) (*Lolium multiflorum* subsp. *Gaudini*)

[1126] SETVI: 绿色狗尾草 (green foxtail) (狗尾草 (*Setaria viridis*)))

- [1127] HORSS:大麦 (barley) ,包括春大麦和冬大麦 (大麦 (*Hordeum vulgare*))
- [1128] TRZSS:小麦 (wheat) ,包括春小麦和冬小麦 (小麦 (*Triticum aestivum*))
- [1129] g ai/ha:克活性成分每公顷
- [1130] nt:未测试
- [1131] GR₂₀:植物生长的20%生长减少
- [1132] GR₅₀:植物生长的50%生长减少
- [1133] GR₈₀:植物生长的80%生长减少
- [1134] GR₉₀:植物生长的90%生长减少
- [1135] 实施例F. 评价在直播稻中的芽后除草活性
- [1136] 将所需测试植物品种的种子或果仁种植入土壤基质中,该土壤基质通过以80至20的比例混合壤土 (43% 泥浆, 19% 粘土和38% 的沙子, pH值约8.1, 并且有机物质含量为约1.5%) 和河沙制备。该土壤基质容纳在表面积为139.7 cm²的塑料盆中。当需要确保良好的萌芽和健康的植物时,施用杀真菌剂处理物和/或其他的化学或物理处理物。该植物在温室中生长10-17d, 约14h 的光照周期, 白天期间保持在约29°C, 夜间约26°C。有规律地添加营养剂和水, 并且如有需要以顶部金属卤化物1000瓦灯提供补充光照。当它们达到第二或第三真叶阶段时, 施用植物进行测试。
- [1137] 由待测试的最高施用率确定的称重量的各测试化合物置于25mL玻璃小瓶中并溶于4mL的丙酮和DMSO的97:3v/v混合物中, 得到12X储备液。如果测试化合物不容易溶解, 将混合物加热和/或超声。将该浓缩的储备液添加至喷雾溶液中, 使得最终的丙酮和DMSO浓度分别为16.2% 和0.5%。喷雾溶液通过添加10mL的1.5% (v/v) Agri-dex作物油浓缩物的水性混合物稀释至合适的最终浓度。最终的喷雾溶液含有1.25% (v/v) Agri-dex作物油浓缩物。化合物要求基于12mL施用体积, 施用率为187升每公顷 (L/ha)。以配有8002E喷嘴的顶部Mandel轨道喷雾器将配制的化合物施用至植物材料, 该喷雾器校准为以高出平均植物株冠高度18英寸 (43cm) 的喷雾高度向0.503 平方米的施用面积上递送187L/ha。对照植物以相同的方法用溶剂空白喷雾。
- [1138] 经处理的植物和对照植物置于上述的温室内并且通过地下灌溉浇水以防止冲刷掉测试化合物。20-22d后, 测试植物的状况与未处理的植物的状况的比较在视觉上确定, 并且以0-100百分比的尺度评分, 其中0对应于无损伤, 100对应于完全杀死, 并且如表A中所指示。
- [1139] 通过应用在如下文献中描述的广泛接受的概率分析: J.Berkson, *Journal of the American Statistical Society*, 48, 565 (1953) 和 D.Finney, "Probit Analysis" Cambridge University Press (1952), 特定化合物在各个施用率的除草损伤可以用来计算GR₂₀、GR₅₀、GR₈₀ 和GR₉₀数值, 其定义为生长减少因子, 对应于分别得到20%、50%、80% 和90% 的植物生长减少 (GR) 所需的除草剂的有效剂量。使用下列实施例中解释的方法将概率分析应用至从多剂量施用率的各个化合物所采集的数据。一些剂量施用率的数据和所有剂量施用率的分析捕捉在下表中。
- [1140] 一些施用的施用率和施用比例、测试的植物品种、和结果在表13中给出。
- [1141] 表13:除草性化合物在直播稻中的活性

[1142]

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)						
		BRAPP	CYPSS	ECHSS	LEFSS	SCPJU	SEBEX	ORYSS
216	35	B	B	B	B	A	A	G
	70	B	B	A	A	A	A	G
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	>70
	GR ₅₀	8	10	4	8	1	1	--
	GR ₈₀	27	70	15	23	1	1	--
	217	35	A	A	A	A	A	E
217	70	A	A	A	A	A	A	C
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	10
	GR ₅₀	3	5	1	1	1	1	--
	GR ₈₀	5	11	1	3	1	1	--
135	35	B	C	C	G	B	A	G
	70	B	B	C	D	A	A	G
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	>70
	GR ₅₀	4	5	17	57	2	1	--
	GR ₈₀	11	49	70	114	5	1	--

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)						
		BRAPP	CYPSS	ECHSS	LEFSS	SCPJU	SEBEX	ORYSS
165	35	B	C	B	G	nt	A	G
	70	A	C	A	A	nt	A	F
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	44
	GR ₅₀	12	19	10	24	--	1	--
	GR ₈₀	27	67	24	56	--	1	--
134	35	A	A	A	A	nt	A	D
	70	A	A	A	A	A	A	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	5
	GR ₅₀	3	6	1	6	1	1	--
	GR ₈₀	12	13	1	15	1	1	--
122	35	C	A	C	G	A	A	G
	70	B	A	B	G	A	A	G
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	70
	GR ₅₀	5	1	6	>70	1	1	--
	GR ₈₀	42	1	47	>70	1	1	--
8	35	A	A	A	G	A	A	C
	70	A	A	A	F	A	A	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	2
	GR ₅₀	4	1	2	>70	1	3	--
	GR ₈₀	9	1	6	>70	1	5	--
58	35	G	A	G	G	A	A	G
	70	G	A	G	E	A	A	G
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	>70
	GR ₅₀	>70	4	>70	>70	5	2	--
	GR ₈₀	>70	8	>70	>70	8	4	--
146	35	D	A	B	G	A	A	F
	70	A	A	B	C	A	A	D
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	18
	GR ₅₀	8	1	17	44	1	3	--
	GR ₈₀	29	1	32	87	1	4	--
47	35	F	A	F	C	A	A	G
	70	F	A	G	G	A	A	G
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	>70
	GR ₅₀	>70	1	>70	>70	1	1	--
	GR ₈₀	>70	3	>70	>70	1	1	--
125	35	E	A	E	E	A	A	G
	70	D	A	D	D	A	A	G
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	0
	GR ₅₀	46	4	40	43	1	1	--
	GR ₈₀	>70	10	>70	>70	1	1	--
159	35	A	A	A	A	A	A	E
	70	A	A	A	A	A	A	D

[1143]

化合物 编号	施用率 (g ai/ha)	施用后 21 天的视觉生长减少(%)						
		BRAPP	CYPSS	ECHSS	LEFSS	SCPJU	SEBEX	ORYSS
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	12
	GR ₅₀	3	2	2	12	1	1	--
	GR ₈₀	8	5	4	19	1	1	--
124	35	A	A	A	A	A	A	D
	70	A	A	A	A	A	A	B
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	1
	GR ₅₀	4	1	2	7	1	1	--
	GR ₈₀	8	1	6	16	1	1	--
96	35	D	A	E	B	A	A	G
	70	B	A	B	C	A	A	G
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	130
	GR ₅₀	19	3	29	27	1	1	--
	GR ₈₀	58	6	84	58	1	1	--
173	35	C	A	C	E	A	A	E
	70	A	A	A	A	A	A	D
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	16
	GR ₅₀	8	2	12	24	1	1	--
	GR ₈₀	26	4	33	47	1	1	--
93	35	A	A	A	A	A	A	E
	70	A	A	A	A	A	A	D
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	13
	GR ₅₀	1	1	1	6	1	1	--
	GR ₈₀	1	2	1	11	1	1	--
74	35	A	A	A	A	A	A	D
	70	A	A	A	A	A	A	D
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	4
	GR ₅₀	1	5	1	6	1	1	--
	GR ₈₀	5	10	1	13	1	1	--
11	35	D	A	B	G	A	A	F
	70	B	A	A	G	A	A	E
	GR ₂₀	--	--	--	--	--	--	25
	GR ₅₀	13	1	11	175	1	3	--
	GR ₈₀	44	1	25	463	1	7	--

[1145] BRAPP: 阔叶信号草 (broadleaf signalgrass) (臂形草 (Brachiaria platyphylla))

[1146] CYPSS: 莎草, 包括小花具节莎草根 (small-flower flatsedge) (异型莎草 (Cyperus difformis)), 黄莎草 (yellow nutsedge) (油莎草 (Cyperus esculentus)), 米莎草 (rice flatsedge) (碎米莎草 (Cyperus iria))

[1147] ECHSS: 包括稗草 (barnyardgrass), (稗 (Echinochloa crus-galli)), 光头稗 (junglerice), (光头稗 (Echinochloa colonum))

[1148] LEFSS: 千金子 (sprangletop), 包括中国千金子 (Chinese sprangletop) (千金子 (Leptochloa chinensis)), 绿千金子 (green sprangletop) (Leptochloa dubia)

[1149] SCPJU: 日本纸草 (Japanese bulrush), 萤蔺 (Schoenoplectus juncoides)

- [1150] SEBEX: 大麻田菁属 (hemp sesbania) (田菁 (*esbania exaltata*))
- [1151] ORYSS: 稻 (*Oryza sativa*)
- [1152] nt: 未测试
- [1153] g ai/ha: 克活性成分每公顷。