

[19] 中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1058395A



# (12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91105157.0

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

C07D211/70

[43] 公开日 1992 年 2 月 5 日

[22] 申请日 91.7.26

[30] 优先权

[32] 90.7.27 [33] GB [31] 9016476

[71] 申请人 山道士有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 K·塞金杰

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 姜建成 罗才希

C07D401/02 A01N 43/40

说明书页数: 45

附图页数:

[54] 发明名称 芳氨基羰基化合物

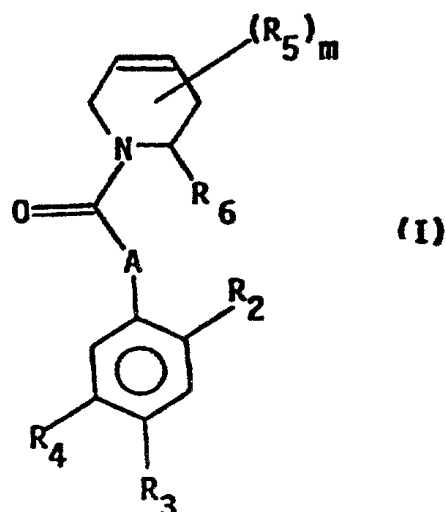
[57] 摘要

本发明公开了新的芳氨基羰基化合物、它们的中间体、它们的合成方法和所述化合物在控制杂草方面的应用。

<20>

# 权 利 要 求 书

1. 式 ( I ) 的化合物,



式中

$R_2$  是卤素或氢;

$R_3$  是卤素、氰基或  $C_{1-4}$  烷基;

$R_4$  是氢; 卤素; 硝基; 氨基; 氰基; 可被氰基取代的  $C_{1-8}$  烷基; 可被氰基取代的  $C_{2-8}$  链烯基;  $C_{2-5}$  烷氧羰基  $C_{1-4}$  烷基, 其中烷基中相对于烷氧羰基为  $\alpha$  位的碳原子可被另一个  $C_{2-5}$  烷氧羰基或一个氰基取代;  $C_{2-5}$  烷氧羰基  $C_{1-4}$  烷氧基  $C_{1-4}$  烷基;  $C_{2-5}$  烷氧羰基氧基;  $C_{2-5}$  烷氧羰基  $C_{2-5}$  链烯氧基;  $C_{2-5}$  炔氧基;  $C_{3-6}$  环烷氧基; 可被卤素取代的  $C_{2-5}$  链烯氧基;  $C_{2-5}$  烷氧羰基  $C_{2-5}$  链烯基, 其中链烯基可被卤素取代;  $C_{1-4}$  烷硫基  $C_{1-4}$  烷基;  $C_{1-4}$  烷磺酰基  $C_{1-4}$  烷基;  $C_{1-4}$  烷磺酰基;  $C_{1-4}$  烷磺酰氧基;  $C_{1-4}$  烷氧基  $C_{1-4}$  烷氧基;  $O(C_{1-4} \text{ 亚烷基})_n R_7$ ;

$S(C_{1-4} \text{ 亚烷基})_n R_7$ ;  $OCH(SR_8)COOR_9$ ;  
 $NR_{10}R_{11}$ ;  $COOR_{12}$ ;  $C(O)NR_{13}R_{13}'$ ;  $C(O)R_{14}$ ;  
 或  $R_{15}$ ;

或  $R_3$  和  $R_4$  同苯环连在一起形成含有 9 至 10 个环原子的双环, 所述环原子中的 1 至 3 个原子可选自氧、氮和硫原子, 并且可被一个或多个下述基团取代, 所述基团选自  $C_{2-8}$  炔基、卤素、氧、 $C_{1-4}$  亚烷基  $R_{16}$ 、 $C_{2-8}$  链烯基和  $C_{1-8}$  烷基, 所述基团本身可被  $C_{2-8}$  烷氧羰基、 $C_{1-4}$  烷氧基或氰基取代;

$R_5$  是氢;  $C_{1-4}$  烷基; 卤素; 或  $C_{2-4}$  链烯基;

$R_6$  是  $COOH$ ;  $COOW$ ;  $COOSW$ ;  $COON=CWW'$ ;  
 $CONHSO_2W$ ;  $CONHOCH_2COOW$ ;  $COOCH_2OCOW$ ; 或  
 $CONHOCH_2COOH$ ;

A 是  $NH$ ; 或

A 和  $R_6$  连在一起形成  $N-C(X)$ , 并使 N 与式 (I) 的  $C=O$  部分相连接;

$R_7$  是氢;  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{2-5}$  链烯基、 $C_{2-5}$  炔基或  $C_{3-8}$  环烷基, 所述烃基未经取代或被一个或多个卤素取代或被氰基取代; 环戊酮基; 可被  $O-C_{1-4}$  亚烷基- $COOR_8$  取代的苯基;  $C_{2-5}$  烷酰基;  $C_{2-5}$  烷氧羰基, 其中烷氧基可被  $C_{1-4}$  烷硫基取代;  
 $C(O)NR_8R_{8}'$ ;  $C(=NOR_8)COOR_{8}'$ ;  
 $P(O)(OR_8)-OR_{8}'$ ;  $R_{15}$ ;  $C(O)R_{15}$ ; 或环戊氧羰基;

$R_8$  和  $R_{8}'$  分别是  $C_{1-4}$  烷基;

$R_9$  是可被一个或多个卤素取代的  $C_{1-4}$  烷基;

$R_{10}$  是氢或  $C_{1-4}$  烷基；

$R_{11}$  是氢，可被  $P(O)(OR_8)R_8'$  取代的  $C_{1-4}$  烷基； $C_{2-5}$  烷酰基； $C_{2-5}$  烷氧羰基；或  $C_{2-5}$  烷氧羰基  $C_{1-4}$  烷基；

$R_{12}$  是  $N=C_{2-5}$  亚烷基；或可被一个或多个下述基团取代的  $C_{1-4}$  烷基，所述基团选自卤素、 $C_{1-4}$  烷氧基、三( $C_{1-4}$  烷基)甲硅烷氧基、三( $C_{1-4}$  烷基)甲硅烷基、 $C_{2-5}$  烷氧羰基、 $P(O)(OR_8)-OR_8'$ 、 $C_{2-5}$  烷酰氧基、和二( $C_{1-4}$  烷基)氨基羰氧基，其中两个烷基和  $N$  一起可形成饱和的五至六元杂环，所述杂环可含有另外一个选自  $O$ 、 $S$  和  $N$  的杂原子，而且环中存在的另一个  $N$  杂原子可带有氢也可带有  $C_{1-4}$  烷基，这取决于该杂环的氢化程度；

$R_{13}$  是氢或  $C_{1-4}$  烷基；

$R_{13}'$  是氢、 $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、苯基、 $CHO$ 、 $C_{2-5}$  烷酰基、 $C_{1-4}$  烷磺酰基、 $C_{2-5}$  烷氧羰基  $C_{1-4}$  烷基或  $C_{2-5}$  烷氧羰基  $C_{1-4}$  烷氧基；

或  $R_{13}$  和  $R_{13}'$  与  $N$  一起形成五至六元杂环，该杂环可含有另外一或二个选自  $O$ 、 $S$  和  $N$  的杂原子，其中，取决于该杂环的氢化程度，环中的另外的  $N$  杂原子可带有氢，也可被  $C_{1-4}$  烷基取代；

$R_{14}$  是氢或  $C_{1-4}$  烷基；

$R_{15}$  是具有 5 或 6 个环原子的杂环，所述环原子中的 1 至 3 个选自氧、硫和氮，所述杂环可被一个或多个选自  $C_{1-4}$  烷基和  $C_{2-5}$  烷氧羰基的基团取代；

$R_{16}$  是四氢吡喃基、5, 6-二氢-2H-噻吩基、吡啶基、吡嗪基、噁唑基、或噁二唑基，上述基团均可被  $C_{1-4}$  烷基取代；

$W$  和  $W'$  彼此独立地是  $C_{1-5}$  烷基、 $C_{2-5}$  链烯基、 $C_{2-5}$  炔基、或苯

基，所述基团均可被氰基、 $C_{1-4}$  烷氧基、或一个或多个卤素取代；  
 $n$  是 0 或 1；  
 $m$  是 0 - 4。

2. 权利要求 1 的式 (I) 化合物，其中 A 是  $N-C(O)$ 。

3. 权利要求 1 - 2 的式 (I) 化合物，其中  $R_2$  是 Cl 或 F， $R_3$  是 Cl 或 CN， $R_5$  是 H 或卤素。

4. 权利要求 1 - 3 的式 (I) 化合物，其中  $R_4$  是氢；可被 CN 取代的  $C_{1-5}$  烷氧基；OH； $C_{1-4}$  烷氧羰基  $C_{1-4}$  烷氧基；卤素；CN； $C_{1-4}$  烷磺酰氧基； $C_{2-5}$  炔氧基； $C_{3-6}$  环烷氧基； $C_{2-5}$  烷氧羰氧基；可被卤素取代的  $C_{2-5}$  链烯氧基； $C_{2-5}$  烷氧羰基； $C_{2-5}$  链烯氧基； $C_{1-4}$  烷磺酰基； $NO_2$ ； $C_{1-4}$  烷硫基； $C_{2-5}$  烷氧羰基；或  $R_3$  和  $R_4$  与苯环连在一起形成 5-F-2, 3-二氢-1-茚酮-6-基或 4-( $C_2H_5OCCOCH_2$ )-7-F-2, 4-二氢苯并 [b]-1, 4-噁嗪-3-酮-6-基。

5. 权利要求 4 的式 (I) 化合物，其中  $R_2$  是 F， $R_3$  是 Cl， $R_4$  是  $C_{1-4}$  烷氧基、 $C_{2-5}$  炔氧基、 $C_{2-5}$  链烯氧基或  $C_{2-5}$  烷氧羰基。

6. 权利要求 1 的式 (I) 化合物，其中 A 是 NH。

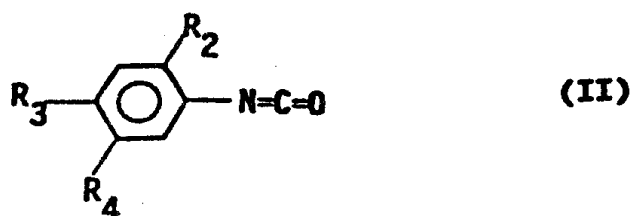
7. 权利要求 6 的式 (I) 化合物，其中  $R_2$  是 F， $R_3$  是 Cl， $R_5$  是氢或卤素， $R_6$  是  $C_{2-8}$  烷氧羰基。

8. 权利要求 7 的式 (I) 化合物，其中  $R_4$  是  $C_{1-4}$  烷氧基、 $C_{2-5}$  烷氧羰基、 $C_{2-5}$  烷氧羰氧基、 $C_{1-4}$  烷磺酰氧基、氢、卤素、氰基、 $C_{2-5}$  炔氧基、 $C_{3-6}$  环烷氧基、 $NO_2$  或  $C_{1-5}$  烷硫基；或  $R_3$  和  $R_4$  与苯环连在一起形成 5-F-2, 3-二氢-1-茚酮-6

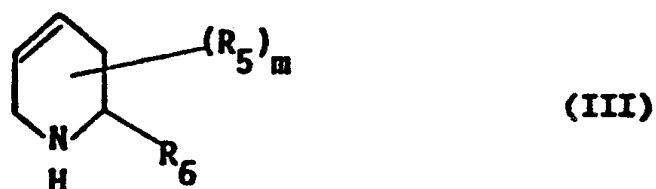
—基或 4-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCOCH<sub>2</sub>)-7-F-2,4-二氢苯并  
[b]-1,4-噁嗪-3-酮-6-基。

9. 权利要求 8 的式 (I) 化合物, 其中 R<sub>2</sub> 是 F, R<sub>3</sub> 是 C1,  
R<sub>4</sub> 是 C<sub>2-5</sub> 烷氧基或 C<sub>1-4</sub> 炔氧基, R<sub>5</sub> 是氢或 F, R<sub>6</sub> 是 C<sub>2-5</sub> 烷  
氧羰基。

10. 制备权利要求 1 的式 (I) 化合物的方法, 其中 A 是 NH,  
该方法包括将式 (II) 化合物与式 (III) 化合物反应,



式中 R<sub>2-4</sub> 的定义同权利要求 1;



式中 R<sub>5-6</sub> 和 n 的定义同权利要求 1。

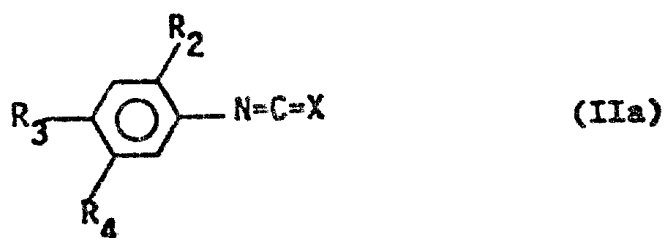
11. 制备权利要求 1 的式 (I) 化合物的方法, 其中 A 和 R<sub>6</sub> 连  
在一起形成 N-C(X), R<sub>2-5</sub> 和 m 的定义同权利要求 1, 该方法包  
括

(a) 当 X 是氧时, 使式 (I) 化合物的酰胺基和酯基之间发生缩合  
反应, 其中 A 是 NH, R<sub>6</sub> 是 COOH、COOW、COOSW、  
CON=CWW、CONHSO<sub>2</sub>W、CONHOCH<sub>2</sub>COOW、

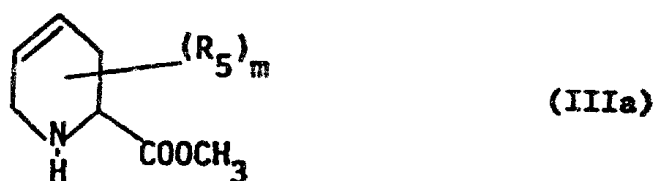
$\text{COOCH}_2\text{OCOW}$ 、 $\text{COOCHWOCOW}'$  或  $\text{CONHOCH}_2\text{COOH}$ ,

W和W' 的定义同权利要求 1 ;

(b) 当X是氧或硫时, 将式(IIa)化合物与式(IIIa)化合物反应,



式中  $R_{2-4}$  的定义同权利要求 1 , X是O或S,



式中  $R_5$  和 m 的定义同权利要求 1 。

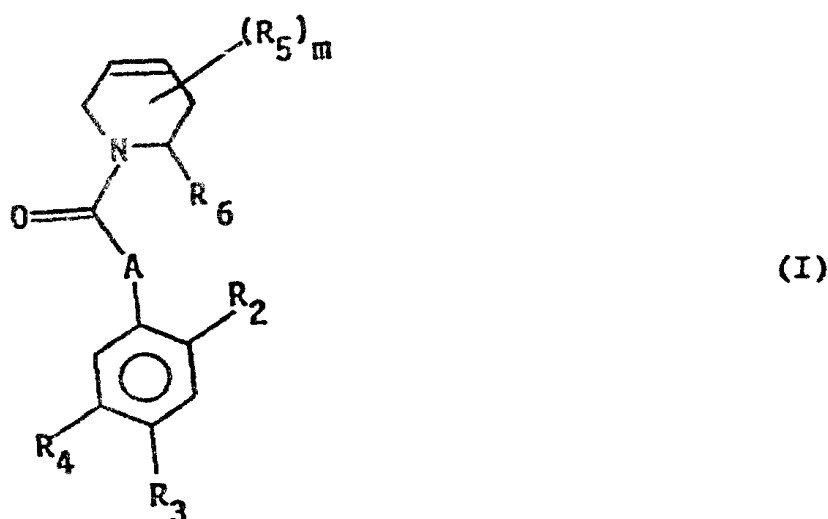
12. 除莠组合物, 该组合物含有权利要求 1 - 9 所限定的式(I)化合物和农业上可接受的载体。

13. 防治杂草的方法, 该方法包括将除莠有效量的权利要求 1 - 9 限定的式(I)化合物施用于杂草或杂草所在地。

芳氨基羧基化合物

本发明涉及新的芳氨基羧基化合物及其中间体；涉及所述化合物的合成及在控制杂草方面的应用。

更具体地讲，本发明的一个方面涉及式 (I) 的化合物，



式中

$R_2$  是卤素或氢；

$R_3$  是卤素、氰基或  $C_{1-4}$  烷基；

$R_4$  是氢；卤素；硝基；氨基；氰基；可被氰基取代的  $C_{1-8}$  烷基；可被氰基取代的  $C_{2-8}$  链烯基； $C_{2-5}$  烷氧羰基  $C_{1-4}$  烷基，其中烷基中相对于烷氧羰基为  $\alpha$  位的碳原子可被另一个  $C_{2-5}$  烷氧羰基或一个氰基取代； $C_{2-5}$  烷氧羰基  $C_{1-4}$  烷氧基  $C_{1-4}$  烷基； $C_{2-5}$

烷氧羰基氧基； $C_{2-5}$  烷氧羰基  $C_{2-5}$  链烯氧基； $C_{2-5}$  炔氧基；  
 $C_{3-6}$  环烷氧基；可被卤素取代的  $C_{2-5}$  链烯氧基； $C_{2-5}$  烷氧羰基  
 $C_{2-5}$  链烯基，其中链烯基可被卤素取代； $C_{1-4}$  烷硫基  $C_{1-4}$   
 烷基； $C_{1-4}$  烷磺酰基  $C_{1-4}$  烷基； $C_{1-4}$  烷磺酰基； $C_{1-4}$  烷磺  
 酰氧基； $C_{1-4}$  烷氧基  $C_{1-4}$  烷氧基； $O(C_{1-4} \text{ 亚烷基})_n R_7$ ；  
 $S(C_{1-4} \text{ 亚烷基})_n R_7$ ； $OCH(SR_8)COOR_9$ ；  
 $NR_{10}R_{11}$ ； $COOR_{12}$ ； $C(O)NR_{13}R_{13}'$ ； $C(O)R_{14}$ ；  
 或  $R_{15}$ ；

或  $R_3$  和  $R_4$  同苯环连在一起形成含有 9 至 10 个环原子的双环，所述  
 环原子中的 1 至 3 个原子可选自氧、氮和硫原子，并且可被一个或  
 多个下述基团取代，所述基团选自  $C_{2-8}$  炔基、卤素、氧、 $C_{1-4}$   
 亚烷基  $R_{16}$ 、 $C_{2-5}$  链烯基和  $C_{1-8}$  烷基，所述基团本身可被  $C_{2-5}$   
 烷氧羰基、 $C_{1-4}$  烷氧基或氟基取代；

$R_5$  是氢； $C_{1-4}$  烷基；卤素；或  $C_{2-4}$  链烯基；

$R_6$  是  $COOH$ ； $COOW$ ； $COOSW$ ； $COON=CWW'$ ；

$CONHSO_2W$ ； $CONHOCH_2COOW$ ； $COOCH_2OCOW$ ；或  
 $CONHOCH_2COOH$ ；

$A$  是  $NH$ ；或

$A$  和  $R_6$  连在一起形成  $N-C(X)$ ，并使  $N$  与式 (I) 的  $C=O$  部分  
 相连接；

$R_7$  是氢； $C_{1-4}$  烷基、 $C_{2-5}$  链烯基、 $C_{2-5}$  炔基或  $C_{3-6}$  环烷基，  
 所述烃基未经取代或被一个或多个卤素取代或被氟基取代；环戊酮  
 基；可被  $O-C_{1-4}$  亚烷基- $COOR_8$  取代的苯基； $C_{2-5}$  烷酰  
 基； $C_{2-5}$  烷氧羰基，其中烷氧基可被  $C_{1-4}$  烷硫基取代；

$C(O)NR_8R_8'$  ;  $C(=NOR_8)COOR_8'$  ;  
 $P(O)(OR_8)-OR_8'$  ;  $R_{15}$  ;  $C(O)R_{15}$  ; 或环戊氧  
 羰基 ;

$R_8$  和  $R_8'$  分别是  $C_{1-4}$  烷基 ;

$R_9$  是可被一个或多个卤素取代的  $C_{1-4}$  烷基 ;

$R_{10}$  是氢或  $C_{1-4}$  烷基 ;

$R_{11}$  是氢 ; 可被  $P(O)(OR_8)R_8'$  取代的  $C_{1-4}$  烷基 ;  $C_{2-5}$   
 烷酰基 ;  $C_{2-5}$  烷氧羰基 ; 或  $C_{2-5}$  烷氧羰基  $C_{1-4}$  烷基 ;

$R_{12}$  是  $N=C_{2-5}$  亚烷基 ; 或可被一个或多个下述基团取代的  $C_{1-4}$  烷  
 基, 所述基团选自卤素、 $C_{1-4}$  烷氧基、三( $C_{1-4}$  烷基)甲硅烷氧基、  
 三( $C_{1-4}$  烷基)甲硅烷基、 $C_{2-5}$  烷氧羰基、 $P(O)(OR_8)-OR_8'$ 、  
 $C_{2-5}$  烷酰氧基、和二( $C_{1-4}$  烷基)氨基羰氧基, 其中两个烷基  
 和  $N$  一起可形成饱和的五至六元杂环, 所述杂环可含有另外一个选  
 自  $O$ 、 $S$  和  $N$  的杂原子, 而且环中存在的另一个  $N$  杂原子可带有氢  
 也可带有  $C_{1-4}$  烷基, 这取决于该杂环的氢化程度 ;

$R_{13}$  是氢或  $C_{1-4}$  烷基 ;

$R_{13}'$  是氢、 $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、苯基、 $CHO$ 、 $C_{2-5}$  烷酰基、  
 $C_{1-4}$  烷磺酰基、 $C_{2-5}$  烷氧羰基  $C_{1-4}$  烷基或  $C_{2-5}$  烷氧羰基  
 $C_{1-4}$  烷氧基 ;

或  $R_{13}$  和  $R_{13}'$  与  $N$  一起形成五至六元杂环, 该杂环可含有另外一或二  
 个选自  $O$ 、 $S$  和  $N$  的杂原子, 其中, 取决于该杂环的氢化程度, 环  
 中的另外的  $N$  杂原子可带有氢, 也可被  $C_{1-4}$  烷基取代 ;

$R_{14}$  是氢或  $C_{1-4}$  烷基 ;

$R_{15}$  是具有 5 或 6 个环原子的杂环, 所述环原子中的 1 至 3 个选自氧、

硫和氮，所述杂环可被一个或多个选自  $C_{1-4}$  烷基和  $C_{2-5}$  烷氧羰基的基团取代；

$R_{16}$  是四氢吡喃基、5, 6-二氢-2H-噻吩基、吡啶基、吡嗪基、噁唑基、或噁二唑基，上述基团均可被  $C_{1-4}$  烷基取代；

W 和 W' 彼此独立地是  $C_{1-8}$  烷基、 $C_{2-8}$  链烯基、 $C_{2-8}$  炔基、或苯基，所述基团均可被氟基、 $C_{1-4}$  烷氧基、或一个或多个卤素取代；

n 是 0 或 1；

m 是 0 - 4。

A 和  $R_6$  连在一起形成  $N-C(X)$  的式 (I) 化合物下文称为乙内酰脲；A 和  $R_6$  没有连在一起的式 (I) 化合物下文称为脲。

式 (I) 化合物中的任何烷基都可以是带支链的或直链的烷基，而且最好具有 1 - 4 个主链碳原子。

任何链烯基或炔基都可以是支链或直链，最好具有 3 - 5 个主链碳原子。

任何环烯基都最好有 5 至 6 个环碳原子。

任何环烷基都最好有 3 至 5 个环碳原子。

当式 (I) 化合物被卤素取代时，该卤素优选氟或氯，更优选的是氟。

当  $R_3$  和  $R_4$  同苯环连在一起形成双环时，该双环优选 2, 3-二氢-1-茚酮；苯并噻酮，特别是噻啉酮；苯并噁噻酮；苯并二噻酮，特别是二氢噻啉酮；苯并噻噻酮；苯并二噁烷；苯并吡喃；苯并吡喃酮，特别是香豆素；氮茚，特别是吲哚、吲哚酮、吲唑、苯并三唑、酞红或苯并咪唑酮；苯并噻唑酮；苯并噻唑酮；苯并咪唑；或苯并二氧戊环。

当  $m$  是  $2-4$  时，每一个  $R_4$  取代基可相同或不同。

当式 (I) 化合物是乙内酰脲类化合物时，优选取代基如下：

$A$  是  $N-C(O)$ ；

$R_2$  是  $Cl$  或  $F$ ；

$R_3$  是  $Cl$  或  $CN$ ；

$R_4$  是氢；可被氰基取代的  $C_{1-5}$  烷氧基；羟基； $C_{1-4}$  烷氧羰基  
 $C_{1-4}$  烷氧基；卤素；氰基； $C_{1-4}$  烷磺酰氧基； $C_{2-5}$  炔氧基； $C_{3-6}$   
环烷氧基； $C_{2-5}$  烷氧羰氧基；可被卤素取代的  $C_{2-5}$  链烯氧基； $C_{2-5}$   
烷氧羰基； $C_{2-5}$  链烯氧基； $C_{1-4}$  烷磺酰基；硝基； $C_{1-4}$  烷硫基；  
 $C_{2-5}$  烷氧羰基；或

$R_3$  和  $R_4$  与苯环连在一起形成  $5-氟-2,3-二氢-1-茚酮$   
 $-6-基$  或  $4-(C_2H_5OCOCH_2)-7-氟-2,4-二氢苯$   
并  $[b]-1,4-噁嗪-3-酮-6-基$ ；

$R_5$  是氢或卤素。

当式 (I) 化合物是乙内酰脲类化合物时，特别优选的取代基如下：

$A$  是  $N-(CO)$ ；

$R_2$  是  $F$ ；

$R_3$  是  $Cl$ ；

$R_4$  是  $C_{1-4}$  烷氧基、 $C_{2-5}$  炔氧基、 $C_{2-5}$  链烯氧基或  $C_{2-5}$  烷  
氧羰基；

$R_5$  是  $H$  或  $F$ 。

当式 (I) 化合物是脲类化合物时，优选的取代基如下：

$R_2$  是  $F$ ；

$R_3$  是  $Cl$ ；

$R_4$  是  $C_{1-4}$  烷氧基、 $C_{2-5}$  烷氧羰基、 $C_{2-5}$  烷氧羰氧基、 $C_{1-4}$  烷磺酰氧基、氢、卤素、氰基、 $C_{2-5}$  炔氧基、 $C_{3-6}$  环烷氧基、硝基或  $C_{1-5}$  烷基硫基；或

$R_3$  和  $R_4$  与苯环连在一起形成 5-氟-2,3-二氢-1-茚酮-6-基或 4-( $C_2H_5OCOCH_2$ )-7-氟-2,4-二氢-苯并[b]-1,4-噁嗪-3-酮-6-基；

$R_5$  是氢或卤素；

$R_6$  是  $C_{2-5}$  烷氧羰基。

当式 (I) 化合物是脲类化合物时，特别优选的取代基如下：

$R_2$  是 F；

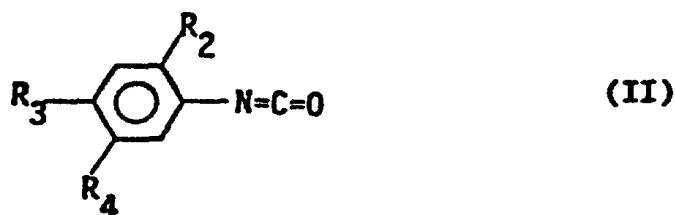
$R_3$  是 Cl；

$R_4$  是  $C_{2-5}$  烷氧基或  $C_{1-4}$  炔氧基；

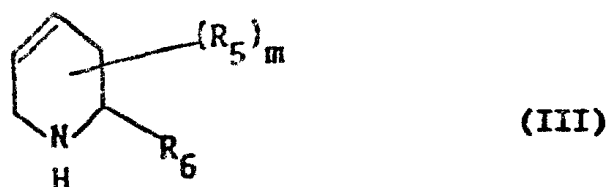
$R_5$  是 H 或 F；

$R_6$  是  $C_{2-5}$  烷氧羰基。

将式 (II) 化合物与式 (III) 化合物反应，可制备式 (I) 的脲类化合物。



式中  $R_{2-4}$  的定义同前；



式中  $R_{5-6}$  和  $m$  的定义同前。

本反应可在各种条件下于各种溶剂中进行。一个具体方案是在碱存在下于水溶液中进行本反应。优选的碱是碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾。反应在低温，即低于室温下，最好是在约  $0^{\circ} - 20^{\circ}\text{C}$  下进行。所要的终产物可用已知的技术如酸化、过滤和提取进行后处理。

第二个具体方案是在惰性溶剂如甲苯、乙醚或二氯甲烷中，于  $0 - 100^{\circ}\text{C}$ ，最好在室温或接近室温下进行本反应。所要的终产物仍可用已知技术如蒸发溶剂、层析和提取进行后处理。

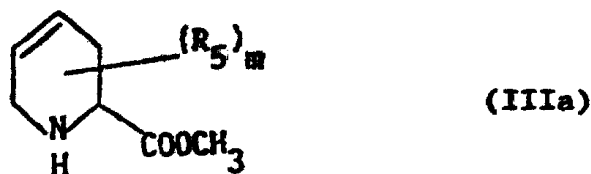
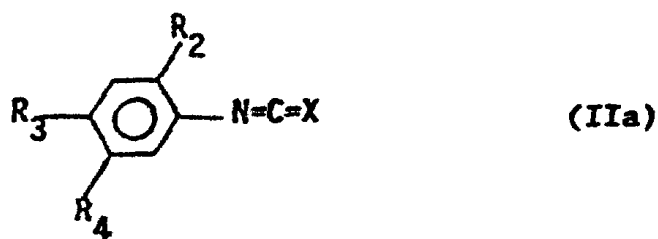
式 (II) 和 (III) 化合物是已知的，可通过已知方法制得。

当  $X$  是氧时，式 (I) 的乙内酰脲类化合物可由式 (I) 的脲类化合物制得。该反应是通过式 (I) 脲类化合物的酰胺和酯基间的缩合反应完成的，酸或亲核试剂的存在可加速反应。一个具体方案是在酸（如  $\text{HCl}$ ）存在下于醇类介质（如乙醇）中进行上述反应。尽管反应最好在回流下进行，但适宜的温度范围是约室温至回流温度。所要的终产物可用已知技术如蒸发和结晶进行后处理。

第二个具体方案是在亲核试剂如  $\text{K}_2\text{CO}_3$  存在下于醇类介质如甲醇中进行反应。适宜的反应温度是约室温至  $60^{\circ}\text{C}$ ，最好在约  $50^{\circ}\text{C}$ 。生成的产物用氯化铵处理后得终产物，该产物可用已知技术如从溶液中提取和结晶进行后处理。

此外，式 (I) 的乙内酰脲类化合物，即  $X$  是氧或硫的乙内酰脲类

化合物，通常可按下法制得：将式（IIa）化合物与式（IIIa）化合物反应，



式中  $R_{2-5}$  和  $m$  的定义同前， $X$  是  $O$  或  $S$ 。

本缩合反应最好在惰性溶剂如甲苯中进行。亲核试剂例如叔胺（如三烷基胺例如三乙胺）的存在可促进缩合反应。适宜的反应温度范围是室温至回流温度。最好是室温或接近室温。所要的终产物仍可用已知技术例如蒸发溶剂、过滤和结晶进行后处理。

式（IIa）和（IIIa）化合物是已知的，可按已知方法制得。

式（I）化合物因为能有效控制植物生长而具有实用价值。所谓植物，是指发芽的种子、出土籽苗及长成的植物（包括地下部分）。特别是本发明化合物在各种标准评价测试中能损伤单子叶和双子叶植物，这表明它们可用作除莠剂。在植物发芽前和发芽后均显示除莠作用。上述除莠作用表明式（I）化合物在防治杂草（不良植物）方面具有重要意义。

实验主要表明式（I）化合物对双子叶植物比单子叶植物的作用更

强，另外还表明它们对作物的毒性低于对杂草的毒性。因此，本发明化合物作为选择性除莠剂来防治作物所在地的杂草，特别是作为诸如甜菜、向日葵、棉花、大豆、玉米和小麦等作物所在地的除莠剂具有重要意义。

本发明还提供在某地点控制杂草的方法。该方法包括将除莠有效量的本发明化合物施用于杂草或杂草所在地。当希望选择性地作用于作物所在地时，施用量应足以控制杂草而基本不损害作物。

就本发明化合物的一般性除莠和选择性除莠应用而言，所施用的具体量取决于公认的因素如所用的化合物、所在地的主要植物、时间、施用方式及剂型、各种处理条件如土壤、气候等。然而，通常以 0.01—5 千克/公顷，更常见的是 0.01—1 千克/公顷，最好是 0.01—0.5 千克/公顷的比率施用本发明化合物时，一般能获得满意的控制杂草效果，必要时可重复施用。当用于作物时，施用量通常不超过约 1 千克/公顷，通常是 0.01—1 千克/公顷。

就作为除莠剂实际应用而言，式 (I) 化合物可以而且最好以除莠组合物形式应用，所述组合物包括除莠有效量的本发明化合物和农业上可接受的惰性载体。农业上可接受的惰性载体是指不会由于该载体的存在而毒化农业环境，包括直接施用的土壤或土壤中存在的任何作物，否则其应用是不安全的。所述组合物或制剂可含有 0.01—99% (重量，下同) 的活性成分、0—20% 的农业上可接受的表面活性剂和 1—99.99% 的惰性载体。表面活性剂与活性成分的较高比率有时是必要的，通过将它们掺入制剂中或进行桶混可得到所述的较高比率。组合物的施用形式一般含有 0.01—25% 活性成分，当然，活性成分的浓度也可更低或更高，它取决于使用目的和化合物的物理性质。打算在使用前稀释的组合物的浓缩形式一般含有 2—90%，最好为 10—

80%的活性成分。

本发明化合物的实用组合物或制剂包括：粉尘剂、粒剂、小丸剂、混悬浓缩液、可湿性粉剂、可乳化浓缩物等。它们可按常规方法制得，如将本发明化合物与惰性载体混合。更具体地讲，混合各成分可制得液体组合物；混匀并碾磨可制得细粉固体组合物；湿磨可制得混悬液；用活性成分浸渍或涂布预制的粒状载体或通过凝聚技术可制得粒剂和小丸剂。

例如，将活性化合物与固体惰性载体如滑石、粘土、硅石等一起研磨和混合可制得粉尘剂。将本发明化合物（通常溶于适当溶剂中）浸渍在粒状载体（如白土或蛭石，粒径通常为约0.3—1.5 mm）表面上和浸渍入粒状载体中，可制得粒剂。能分散于水或油中得到活性化合物的任意理想浓度的可湿性粉剂可按如下法制备：将润湿剂掺入浓缩的粉状组合物中。

此外，本发明化合物可以以微囊形式应用。

农业上可接受的添加剂可用于除莠组合物以改善活性成分的性能和减少起泡、结块和腐蚀。

这里所用的表面活性剂指的是农业上可接受的物质，该物质具有乳化、扩散、润湿、分散能力或其它表面改性性质。表面活性剂的实例是木素磺酸钠和月桂基硫酸钠。

这里所用的载体指的是用来将浓缩物稀释成可用或理想浓度的液体或固体物质。就粉尘剂或粒剂而言，载体可以是：例如滑石、高岭土或硅藻土；就液体浓缩物形式而言，载体可以是烃类（如二甲苯）或醇类（如异丙醇）；就液体施用形式而言，载体可以是例如水或柴油。

本申请的组合物也可含有具有生物活性的其它化合物，例如具有相

似或互补除莠活性的化合物，或具有解毒、杀真菌或杀昆虫活性的化合物。

下述实施例 A、B 和 C 解释本发明的典型除莠组合物，其中的量是重量份数。

#### 实施例 A

##### 粉尘剂的制备

将 10 份式 (1) 化合物和 90 份滑石粉于机械研磨搅拌器中混合并研磨，直至得到理想粒径的均匀而自由流动的粉尘为止。此粉尘适合于直接施用于杂草侵扰地点。

#### 实施例 B

##### 可湿性粉剂的制备

将 25 份式 (1) 化合物与 25 份合成细硅石、2 份月桂基硫酸钠、3 份木素磺酸钠和 45 份细分散高岭土一起混合并碾磨至平均粒径为约  $5\ \mu$  为止。制得的可湿性粉剂在使用前用水稀释至具有理想浓度的喷洒液体。

#### 实施例 C

##### 可乳化浓缩物 (EC) 的制备

将 13 份式 (1) 化合物于烧杯中与 7 份 Toximul 360A (阴离子和非离子表面活性剂混合物，其中含大量非离子表面活性剂)、24 份二甲基甲酰胺和 56 份 Tenneco 500-100 (主要是烷化芳烃如二甲苯和乙苯的混合物) 混合至形成溶液，得到的 EC 使用时用水稀释。

#### 最终化合物

除另有说明外，本文所述温度均为摄氏温度。

#### 实施例 A：

1 - [ [ ( 4 - 氯 - 2 - 氟 - 5 - 异丙氧基苯基 ) 氨基 ] 羧基 ] - 1 ,  
2 , 3 , 6 - 四氢 - 2 - 吡啶羧酸 ( 化合物 1 . 1 )

搅拌下将 4 . 6 g ( 0 . 0 2 mol ) 异氰酸 4 - 氯 - 2 - 氟 - 5 - 异丙氧基苯基酯的细粉分几次加入 3 . 2 8 g ( 0 . 0 2 mol ) 1 , 2 , 3 , 6 - 四氢 - 2 - 吡啶羧酸盐酸盐的 1 N NaOH ( 4 0 ml ) 溶液中。加料期间用冰浴保持温度在 5 °C。加完后在室温下搅拌反应液 4 . 5 小时, 然后抽滤。

用 1 5 % 盐酸小心地酸化滤液。

抽滤出沉淀, 用水洗, 然后将其溶于 1 5 0 ml 二氯甲烷中。

溶液用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥后蒸发至粘稠液, 所得粘稠液于 2 0 0 ml 乙醚/己烷 ( 5 : 1 ) 中研磨, 得到纯的标题化合物, 为几乎无色的结晶, m . p . 1 1 5 - 1 1 6 °C。

实施例 B :

1 - [ [ ( 4 - 氯 - 2 - 氟 - 5 - 异丙氧基苯基 ) 氨基 ] 羧基 ] - 1 ,  
2 , 3 , 6 - 四氢 - 2 - 吡啶羧酸甲酯 ( 化合物 1 . 2 ) 。

将 5 . 6 5 g ( 0 . 0 4 mol ) 1 , 2 , 3 , 6 - 四氢 - 2 - 吡啶羧酸甲酯溶于 7 5 ml 无水甲苯中, 搅拌下不加冷却将 9 . 2 g ( 0 . 0 4 mol ) 异氰酸 4 - 氯 - 2 - 氟 - 5 - 异丙氧基苯基酯的无水甲苯 ( 2 0 0 ml ) 溶液滴入其中。

放热反应 ( 2 9 °C ) 平息后, 于室温下将反应混合物再搅拌 5 小时, 然后蒸干。

残余物用硅胶柱层析, 用己烷/乙醚 ( 3 : 2 ) 洗脱, 得标题化合物, 开始为黄色浆状物, 然后固化, m . p . 8 8 - 8 9 °C。

按类似于实施例 A 和 B 的方法, 制得了表 1 化合物。

实施例 C：

2-(4-氯-2-氟-5-异丙氧基苯基)-8, 8a-二氢咪唑并[1, 5-a]吡啶-1, 3-(2H, 5H)-二酮(化合物 2.3)

将 1.43 g (0.004 mol) 1-[[ (4-氯-2-氟-5-异丙氧基苯基)氨基]羧基]-1, 2, 3, 6-四氢-2-吡啶羧酸溶于 20 ml 乙醇和 20 ml 2N HCl 中, 回流下沸腾 4 小时后经旋转蒸发得标题化合物, 为微黄色浆液, 通过薄层层析(硅胶, 用乙酸乙酯/己烷=1:1 展开,  $R_f=0.35$ ), 用 1%  $KMnO_4$  溶液显色, 表明为单一物质。

在 -15℃ 冷却过夜后完全固化成结晶物, m. p. 90-92℃ (用己烷研磨)。

实施例 D：

2-(2, 4-二氯-5-异丙氧基苯基)-8, 8a-二氢咪唑并[1, 5-a]吡啶-1, 3-(2H, 5H)-二酮(化合物 2.1)。

将 1.36 g (0.0035 mol) 1-[[ (2, 4-二氯-5-异丙氧基苯基)氨基]羧基]-1, 2, 3, 6-四氢-2-吡啶羧酸甲酯混悬于 18 ml 乙醇和 18 ml 2N 盐酸中, 回流 4 小时, 然后真空蒸发。

将残余物溶于二氯甲烷中, 用 75 ml 水洗, 用  $Na_2SO_4$  干燥, 过滤。

将蒸发滤液留下的糖浆状残余物溶于 20 ml 乙醚中。于 -18℃ 冷却过夜, 得标题化合物, 为无色结晶, m. p. 125-126℃。

实施例 E：

2-(4-氟-2-氟-5-羟基苯基)-8, 8a-二氢咪唑并[1,

5-a]吡啶-1,3-(2H,5H)-二酮(化合物2.2)。

将8.4g(0.0217mol)1-[[ (4-氯-2-氟-5-甲氧羰氧基苯基)氨基]羰基]-2-吡啶羧酸甲酯、3g(0.0217mol)  $K_2CO_3$  和175ml甲醇的混合物于50℃搅拌2小时。

真空蒸发得到的黄色反应液,用饱和氯化铵溶液(200ml)处理残余物。

生成的标题化合物用乙醚提取3次,每次120ml,用无水 $Na_2SO_4$ 干燥醚提液。

旋转蒸发溶剂后留下的结晶物用己烷/乙醚(5:1)研磨,得无色结晶, m. p. 195-197℃。

实施例F:

2-(4-氯-2-氟-5-异丙氧基苯基)-8,8a-二氢咪唑并[1,5-a]吡啶-1,3-(2H,5H)-二酮(化合物2.3)

将2.82g(0.02mol)1,2,3,6-四氢-2-吡啶羧酸甲酯溶于40ml无水甲苯(其中含有0.8ml三乙胺)中,搅拌下不加冷却加入4.6g(0.02mol)异氰酸4-氯-2-氟-5-异丙氧基苯基酯的无水甲苯(100ml)溶液。所有异氰酸酯都加完后,于室温下将所得反应液搅拌18小时,然后减压蒸发。

将残留的粘稠液溶于50ml己烷/乙醚(1:1)混合物中,过滤。

滤液于-15℃放置过夜,得无色结晶, m. p. 90-92℃。

按实施例F的方法,将1,2,3,6-四氢-2-吡啶羧酸甲酯与相应的异氰酸芳基酯或异硫氰酸芳基酯反应,制备了表2的最终化合物。

表1 - 式I的腺类化合物 (A=NH)

A

| 实施例  | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                        | R <sub>6</sub>     | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> | m.p. 或 Rf (硅胶) |
|------|----------------|----------------|---------------------------------------|--------------------|--------------------------------|----------------|
| 1.1  | P              | Cl             | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i     | COOH               | H                              | 115-116°       |
| 1.2  | P              | Cl             | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i     | COOCH <sub>3</sub> | H                              | 88-89°         |
| 1.3  | P              | Cl             | OCOOCH <sub>3</sub>                   | COOCH <sub>3</sub> | H                              | 109-111°       |
| 1.4  | P              | Cl             | OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>      | COOCH <sub>3</sub> | H                              | 136-138°       |
| 1.5  | Cl             | Cl             | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i     | COOCH <sub>3</sub> | H                              | 86- 87°        |
| 1.6  | H              | Cl             | H                                     | COOH               | H                              | 117-118°       |
| 1.7  | P              | Cl             | Br                                    | COOCH <sub>3</sub> | H                              | 103-105°       |
| 1.8  | P              | Cl             | I                                     | "                  | H                              | 112°           |
| 1.9  | P              | Cl             | Cl                                    | "                  | H                              | 118°           |
| 1.10 | P              | Cl             | CN                                    | "                  | H                              | 149-150°       |
| 1.11 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> C≡CH                 | "                  | H                              | 104-106°       |
| 1.12 | P              | Cl             | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n     | "                  | H                              | 91°            |
| 1.13 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>      | "                  | H                              | 63°            |
| 1.14 | P              | Cl             | OCH <sub>3</sub>                      | "                  | H                              | 102°           |
| 1.15 | P              | Cl             | O- 环戊基                                | "                  | H                              | 105°           |
| 1.16 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> | "                  | H                              |                |

| 实施例  | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                                       | R <sub>6</sub>                            | (R <sub>5</sub> ) <sup>m</sup> | m.p.或Rf (硅胶) |
|------|----------------|----------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------|--------------|
| 1.17 | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub> | COOCH <sub>3</sub>                        | H                              |              |
| 1.18 | F              | Cl             | OCH(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>              | "                                         | H                              |              |
| 1.19 | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | "                                         | H                              |              |
| 1.20 | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> C(Br)=CH <sub>2</sub>               | "                                         | H                              |              |
| 1.21 | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH=CH-Br                            | "                                         | H                              |              |
| 1.22 | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH=CH-COOCH <sub>3</sub>            | "                                         | H                              |              |
| 1.23 | F              | Cl             | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i                    | COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i       | H                              |              |
| 1.24 | F              | Cl             | "                                                    | COOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>     | H                              |              |
| 1.25 | F              | Cl             | "                                                    | COOCH <sub>2</sub> C≡CH                   | H                              |              |
| 1.26 | F              | Cl             | "                                                    | COOC(CH <sub>3</sub> )HOCOCH <sub>3</sub> | H                              |              |
| 1.27 | F              | Cl             | "                                                    | COOCH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>     | H                              |              |

| 实施例  | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub>  | R <sub>4</sub>                                   | R <sub>6</sub>                                                       | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>           | m.p. 或 Rf (硅胶) |
|------|----------------|-----------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------|
| 1.28 | F              | Cl              | "                                                | COON=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                | H                                        |                |
| 1.29 | F              | Cl              | "                                                | CONHCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>                               | "                                        |                |
| 1.30 | F              | Cl              | "                                                | CONHSO <sub>2</sub> -苯基                                              | "                                        |                |
| 1.31 | F              | Cl              | "                                                | COSCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                   | "                                        |                |
| 1.32 | F              | CH <sub>3</sub> | "                                                | COOCH <sub>3</sub>                                                   | "                                        |                |
| 1.33 | F              | CN              | "                                                | "                                                                    | "                                        |                |
| 1.34 | F              | CN              | COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -S              | "                                                                    | "                                        |                |
| 1.35 | F              | Cl              | CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                 | "                                                                    | "                                        |                |
| 1.36 | F              | Cl              | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | "                                                                    | "                                        |                |
| 1.37 | F              | Cl              | SO <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i | "                                                                    | "                                        |                |
| 1.38 | F              | Cl              | NO <sub>2</sub>                                  | "                                                                    | "                                        | 101°           |
| 1.39 | F              | Cl              | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i                | COOCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> | "                                        |                |
| 1.40 | F              | Cl              | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i                | COOCH <sub>3</sub>                                                   | 2-CH <sub>3</sub>                        |                |
| 1.41 | F              | Cl              | "                                                | "                                                                    | 6-CH <sub>3</sub>                        |                |
| 1.42 | F              | Cl              | "                                                | "                                                                    | 4(5)-CH <sub>3</sub> (1)                 |                |
| 1.43 | F              | Cl              | "                                                | "                                                                    | 4(5)-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (1) |                |
| 1.44 | F              | Cl              | "                                                | "                                                                    | 4(5)Cl(1)                                |                |
| 1.45 | F              | Cl              | "                                                | "                                                                    | 8-F                                      |                |
| 1.46 | F              | Cl              | "                                                | "                                                                    | 3,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>      |                |
| 1.47 | F              | Cl              | "                                                | "                                                                    | 4,6,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>    |                |

| 实施例  | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                                        | R <sub>6</sub>     | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> | m.p. 或 Rf (硅胶) |
|------|----------------|----------------|-------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------|----------------|
| 1.48 | F              | Cl             | OC(CH <sub>3</sub> )C≡CH                              | COOCH <sub>3</sub> | H                              | 103-105°       |
| 1.49 | F              | Cl             | OCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | COOCH <sub>3</sub> | H                              | 66°            |
| 1.50 | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -苯基                                  | "                  | H                              |                |
| 1.51 | F              | Cl             | OCH(CH <sub>3</sub> )苯基                               | "                  | H                              |                |
| 1.52 | F              | Cl             | OCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> | "                  | H                              |                |
| 1.53 | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub>                  | "                  | H                              |                |
| 1.54 | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                   | "                  | H                              |                |
| 1.55 | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH=CHCl                              | "                  | H                              |                |
| 1.56 | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH(Cl)=CH <sub>2</sub>               | "                  | H                              |                |
| 1.57 | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -(2,2-二-Cl-环丙基)                      | "                  | H                              |                |
| 1.58 | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> (2-Cl-环丙基)                           | "                  | H                              |                |

| 实施例  | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                                                           | R <sub>6</sub>     | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> | m.p. 或 Rf (硅胶) |
|------|----------------|----------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------|----------------|
| 1.59 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -环丙基                                                    | COOCH <sub>3</sub> | H                              |                |
| 1.60 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>        | "                  | H                              |                |
| 1.61 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -(四氢呋喃-2-基)                                             | "                  | H                              |                |
| 1.62 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -(四氢呋喃-2-基)                                             | "                  | H                              |                |
| 1.63 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -(5,6-二氢-2-H-噻吩-3-基)                                    | "                  | H                              |                |
| 1.64 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -C(=NOCH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | "                  | H                              |                |
| 1.65 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> (1,3-二氧戊环-2-基)                                          | "                  | H                              |                |
| 1.66 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -(1,3-二硫戊环-2-基)                                         | "                  | H                              |                |
| 1.67 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -CO-(1,4-噁嗪-4-基)                                        | "                  | H                              |                |
| 1.68 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n                     | "                  | H                              |                |
| 1.69 | P              | Cl             | O-(2-氧代-环戊基-1)                                                           | "                  | H                              |                |

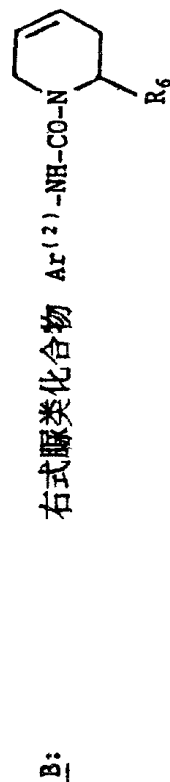
| 实施例  | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                                                        | R <sub>6</sub>     | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> | m.p. 或 Rf (硅胶) |
|------|----------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------|----------------|
| 1.70 | P              | Cl             | OP(O)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                 | COOCH <sub>3</sub> | H                              |                |
| 1.71 | P              | Cl             | OCH(SCH <sub>3</sub> )-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl          | "                  | H                              |                |
| 1.72 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> P(O)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | "                  | H                              |                |
| 1.73 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                                      | "                  | "                              |                |
| 1.74 | P              | Cl             | OCHF <sub>2</sub>                                                     | "                  | H                              |                |
| 1.75 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> COO 环戊基                                              | "                  | H                              |                |
| 1.76 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -(1-吡唑基)                                             | "                  | H                              |                |
| 1.77 | P              | Cl             | 4-[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOC-CH(CH <sub>3</sub> )-O] 苯氧基      | "                  | H                              |                |
| 1.78 | P              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -(噻吩-2-基)                                            | "                  | H                              |                |
| 1.79 | P              | Cl             | OCH(CH <sub>3</sub> )-(3-CH <sub>3</sub> -1,2,4-噁二唑-5-基)              | "                  | H                              |                |
| 1.80 | P              | Cl             | SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1                                     | "                  | H                              | 90-91°         |
| 1.81 | P              | Cl             | SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH                                    | COOCH <sub>3</sub> | H                              |                |

| 实施例  | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                                                                                             | R <sub>6</sub> | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> | m.p. 或Rf (硅胶)       |
|------|----------------|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------|
| 1.82 | F              | Cl             | SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                            | "              | H                              |                     |
| 1.83 | F              | Cl             | SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | "              | H                              |                     |
| 1.84 | F              | Cl             | SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - 苯基                                                                        | "              | H                              |                     |
| 1.85 | F              | Cl             | S-( 四氢吡喃-2-基)                                                                                              | "              | H                              |                     |
| 1.86 | F              | Cl             | NCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                                          | "              | H                              |                     |
| 1.87 | F              | Cl             | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                                           | "              | H                              |                     |
| 1.88 | F              | Cl             | N-(CH <sub>3</sub> )-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                                    | "              | H                              |                     |
| 1.89 | F              | Cl             | NECOCH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                                   | "              | H                              |                     |
| 1.90 | F              | Cl             | NECH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-P(O)(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | "              | H                              |                     |
| 1.91 | F              | Cl             | COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1                                                                        | "              | H                              | 0.43 ( 乙酸乙酯/己烷 1:1) |
| 1.92 | F              | Cl             | COOCH(CH <sub>2</sub> F) <sub>2</sub>                                                                      | "              | H                              |                     |
| 1.93 | F              | Cl             | COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>                                                        | "              | H                              |                     |
| 1.94 | F              | Cl             | COON=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                                      | "              | H                              |                     |
| 1.95 | F              | Cl             | COOCH <sub>2</sub> F                                                                                       | "              | H                              |                     |

| 实施例   | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                                                            | R <sub>6</sub>     | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> | m.p. 或Rf (硅胶) |
|-------|----------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------|---------------|
| 1.96  | F              | Cl             | COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>     | COOCH <sub>3</sub> | H                              |               |
| 1.97  | F              | Cl             | COOCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                      | "                  | H                              |               |
| 1.98  | F              | Cl             | COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P(O)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | "                  | H                              |               |
| 1.99  | F              | Cl             | COOCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | "                  | H                              |               |
| 1.100 | F              | Cl             | COOCH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )P(O)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | "                  | H                              |               |
| 1.101 | F              | Cl             | COOCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                       | "                  | H                              |               |
| 1.102 | F              | Cl             | COOCH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>                                     | "                  | H                              |               |
| 1.103 | F              | Cl             | COOCH(CH <sub>3</sub> )OCO- 顺旋-1-基                                        | "                  | H                              |               |
| 1.104 | P              | Cl             | CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                        | "                  | H                              |               |
| 1.105 | F              | Cl             | CON(CH <sub>3</sub> )OCH <sub>3</sub>                                     | "                  | H                              |               |
| 1.106 | F              | Cl             | CONHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                       | "                  | H                              |               |
| 1.107 | F              | Cl             | CONHOCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                     | "                  | H                              |               |

| 实施例   | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                                                                       | R                  | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> | m.p. 或Rf (硅胶) |
|-------|----------------|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------|---------------|
| 1.108 | P              | Cl             | CONCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                  | COOCH <sub>3</sub> | H                              |               |
| 1.109 | P              | Cl             | CHO                                                                                  | "                  | H                              |               |
| 1.110 | P              | Cl             | COOCH <sub>3</sub>                                                                   | "                  | H                              |               |
| 1.111 | P              | Cl             | 4-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO)-1,3-二氧戊环-2-基                                   | "                  | H                              |               |
| 1.112 | P              | Cl             | 2-CH <sub>3</sub> -1,3-二氧戊环-2-基                                                      | "                  | H                              |               |
| 1.113 | P              | Cl             | 4,4-二-CH <sub>3</sub> -(4,5-二氢噁唑-2-基)                                                | "                  | H                              |               |
| 1.114 | P              | Cl             | CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                    | "                  | H                              |               |
| 1.116 | P              | Cl             | CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                     | "                  | H                              |               |
| 1.117 | P              | Cl             | CH <sub>2</sub> C(CN)(CH <sub>3</sub> )-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | "                  | H                              |               |
| 1.118 | P              | Cl             | CH <sub>2</sub> C-(CH <sub>3</sub> )(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | "                  | H                              |               |
| 1.119 | P              | Cl             | CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>                                                     | "                  | H                              |               |
| 1.120 | P              | Cl             | CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                    | "                  | H                              |               |

| 实施例   | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                                                        | R <sub>6</sub>     | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> | m.p. 或Rf (硅胶) |
|-------|----------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------|---------------|
| 1.121 | F              | Cl             | CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | COOCH <sub>3</sub> | H                              |               |
| 1.122 | F              | Cl             | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN                                    | "                  | H                              |               |
| 1.123 | F              | Cl             | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | "                  | H                              |               |
| 1.124 | F              | Cl             | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | "                  | H                              |               |
| 1.125 | F              | Cl             | CH=CH-CN                                                              | "                  | H                              |               |
| 1.126 | F              | Cl             | CH=CH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                | "                  | H                              |               |
| 1.127 | F              | Cl             | CH=C(Br)-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                             | "                  | H                              |               |
| 1.164 | F              | Cl             | COOCH <sub>3</sub>                                                    | "                  | H 0.47 (                       | 乙酸乙酯:己烷 1:1)  |
| 1.165 | F              | Cl             | CCl-CH <sub>2</sub>                                                   | "                  | H 150-151°                     |               |
| 1.166 | F              | Cl             | C≡CH                                                                  | "                  | H 92-94°                       |               |



| 实施例<br>编号 | $\text{Ar}^{(2)}$                                                   | $\text{R}_6$     | m.p. 或Rf (硅胶)     |
|-----------|---------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|
| 1.128     | 5-F-2,3-二氢-1-茚酮-6-基                                                 | $\text{COOCH}_3$ | 129°; 0,42 (乙酸乙酯) |
| 1.129     | 4-( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_2$ )-7-F- $\text{Ar}_1^{(3)}$ | "                | 123-125°          |
| 1.130     | ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ )-7-F- $\text{Ar}_1$                    | "                |                   |
| 1.131     | 4-( $\text{CNCH}_2$ )-7-F- $\text{Ar}_1$                            | "                |                   |
| 1.132     | 4- $\text{CH}_3$ -7-F- $\text{Ar}_1$                                | "                |                   |
| 1.133     | 4-烯丙基-7-F- $\text{Ar}_1$                                            | "                |                   |
| 1.134     | 4- $\text{CH}_2$ -(四氢吡喃-4-基)-7-F- $\text{Ar}_1$                     | "                |                   |
| 1.135     | 4- $\text{CH}_2$ -(5,6-二氢-2-H-噻吩-3-基)-7-F- $\text{Ar}_1$            | "                |                   |
| 1.137     | 4- $\text{CH}_2$ -(2-吡嗪基)-7-F- $\text{Ar}_1$                        | "                |                   |

| 实施例<br>编 号 | Ar                                                  | R <sub>6</sub>     | m.p. 或Rf (硅胶) |
|------------|-----------------------------------------------------|--------------------|---------------|
| 1.138      | 2,2,5-三-F-苯并[d]-间二氧杂环戊烯-6-基                         | COOCH <sub>3</sub> |               |
| 1.139      | 4-CH <sub>3</sub> -7-F-苯并[e]-1,3-二噁二烯-6-基           | "                  |               |
| 1.140      | 4-(2-丙炔基)-7-F-苯并[b]-1,4-噻嗪-3-酮-6-基                  | "                  |               |
| 1.141      | 4-(2-丙炔基)-7-F-Ar <sub>1</sub>                       | "                  |               |
| 1.142      | 1-(2-丙炔基)-6-F-Ar <sub>2</sub> <sup>(4)</sup>        | "                  |               |
| 1.143      | 1-烯丙基-6-F-Ar <sub>2</sub>                           | "                  |               |
| 1.144      | 1-(2-丙炔基)-6-F-Ar <sub>3</sub> <sup>(5)</sup>        | "                  |               |
| 1.145      | 1-烯丙基-6-F-Ar <sub>3</sub>                           | "                  |               |
| 1.146      | 1-烯丙基-6-F-噻啉-2(1H)-酮-7-基                            | "                  |               |
| 1.147      | 3-(2-丙炔基)-6-F-苯并[d]-1,3-噁唑-2-(3H)-酮-5-基             | "                  |               |
| 1.148      | 4-(1,2-噁唑-3-基-CH <sub>2</sub> )-7-F-Ar <sub>1</sub> | "                  |               |

| 实施例<br>编号 | Ar                                                                        | R <sub>6</sub>     | m.p. 或Rf (硅胶) |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------|
| 1.149     | 4-(5-CH <sub>3</sub> -1,2,4-噁二唑-3-基-CH <sub>2</sub> )-7-F-Ar <sub>1</sub> | COOCH <sub>3</sub> |               |
| 1.150     | 3-(1,2-噁唑-3-基-CH <sub>2</sub> )-6-F-Ar <sub>4</sub> (a)                   | "                  |               |
| 1.151     | 3-(2-吡啶基-CH <sub>2</sub> )-6-F-Ar <sub>4</sub>                            | "                  |               |
| 1.152     | 5-F-2,3-二氢-苯并[b]呋喃-6-基                                                    | "                  |               |
| 1.153     | 5-F-1-CH <sub>3</sub> -吡啶-6-基                                             | "                  |               |
| 1.154     | 1-(2-丙炔基)-5-F-苯并[d]吡啶-6-基                                                 | "                  |               |
| 1.155     | 1-(2-丙炔基)-5-F-苯并[d]-1,2,3-三唑-6-基                                          | "                  |               |
| 1.156     | 1-烯丙基-5-F-1,3-二氢-吡啶-2-酮-6-基                                               | "                  |               |
| 1.157     | 5-F-1,3-二甲基-1,3-二氢-吡啶-2-酮-6-基                                             | "                  |               |

| 实施例<br>编号 | Ar                                 | R <sub>6</sub>     | m.p. 或Rf (硅胶) |
|-----------|------------------------------------|--------------------|---------------|
| 1.158     | 5-P-苯并[d]咪唑-2(1H,3H)-酮-6-基         | "                  | "             |
| 1.159     | 5-P-1-(2-丙炔基)-1H-咪唑-2,3-二酮-6-基     | "                  | "             |
| 1.160     | 6-P-苯并二氢吡喃-7-基                     | COOCH <sub>3</sub> |               |
| 1.161     | 6-P-2,3-二氢苯并[b]-1,4-二噁二烯-7-基       | "                  | "             |
| 1.162     | 6-P-1-(2-丙炔基)-3,4-二氢喹啉-2(1H)-酮-7-基 | "                  | "             |
| 1.163     | 7-P-4-异丙基-色烯-2-酮-6-基               | COOCH <sub>3</sub> |               |

表2 - 式I的乙内酰脲类化合物 (A和R<sub>6</sub>连在一起形成-N-C(X),  
其中N与式(I)的C=O部分相连)

A

| 实施例<br>编号 | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                          | X | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> | m.p. 或Rf (硅胶)     |
|-----------|----------------|----------------|-----------------------------------------|---|--------------------------------|-------------------|
| 2.1       | Cl             | Cl             | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i       | O | H                              | 125-126°          |
| 2.2       | F              | Cl             | OH                                      | O | H                              | 195-196°          |
| 2.3       | F              | Cl             | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i       | O | H                              | 90- 92°           |
| 2.4       | F              | Cl             | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i       | S | H                              | 0,44(己烷/乙酸乙酯 1:1) |
| 2.5       | F              | Cl             | OCH <sub>3</sub>                        | O | H                              | 130-131°          |
| 2.6       | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CN                     | O | H                              | 0,25(己烷/乙酸乙酯 1:2) |
| 2.7       | F              | Cl             | OCH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub> | O | H                              | 138-139°          |
| 2.8       | F              | Cl             | Br                                      | O | H                              | 115-116°          |
| 2.9       | F              | Cl             | I                                       | O | H                              | 135°              |
| 2.10      | F              | Cl             | Cl                                      | O | H                              | 116°              |
| 2.11      | F              | Cl             | CN                                      | O | H                              | 191°              |

| 实施例<br>编号 | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                                       | X | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> | m.p. 或Rf (硅胶)     |
|-----------|----------------|----------------|------------------------------------------------------|---|--------------------------------|-------------------|
| 2.12      | F              | Cl             | OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                     | O | H                              | 143-144°          |
| 2.13      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> C≡CH                                | O | H                              | 129-131°          |
| 2.14      | F              | Cl             | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n                    | O | H                              | 126°              |
| 2.15      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                     | O | H                              | 127°              |
| 2.16      | F              | Cl             | 0- 环戊基                                               | O | H                              | 113°              |
| 2.17      | F              | Cl             | OCOOCH <sub>3</sub>                                  | O | H                              | 117-118°          |
| 2.18      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>                | O | H                              | 90°               |
| 2.19      | F              | Cl             | OCH(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>              | O | H                              | 0.4 (己烷/乙酸乙酯 1:1) |
| 2.20      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub> | O | H                              | 127°              |
| 2.21      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | O | H                              |                   |
| 2.22      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> C(Br)=CH <sub>2</sub>               | O | H                              | 109-110°          |
| 2.23      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH=CH-Br                            | O | H                              | 60-62°            |
| 2.24      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH=CH-COOCH <sub>3</sub>            | O | H                              | 135-136°          |
| 2.25      | F              | CN             | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i                    | O | H                              | 144°              |
| 2.26      | F              | CN             | COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -sec                | O | H                              |                   |

| 实施例<br>编号 | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub>  | R <sub>4</sub>                                        | X | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>        | m.p. 或Rf (硅胶)      |
|-----------|----------------|-----------------|-------------------------------------------------------|---|---------------------------------------|--------------------|
| 2.27      | P              | CH <sub>3</sub> | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -I                     | 0 | H                                     |                    |
| 2.28      | P              | Cl              | CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>        | 0 | H                                     |                    |
| 2.29      | P              | Cl              | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>       | 0 | H                                     |                    |
| 2.30      | P              | Cl              | SO <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -I      | 0 | H                                     | 153°               |
| 2.31      | P              | Cl              | NO <sub>2</sub>                                       | 0 | H                                     | 108°               |
| 2.32      | P              | Cl              | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -I                     | 0 | 8a-CH <sub>3</sub>                    |                    |
| 2.33      | P              | Cl              | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -I                     | 0 | 5-CH <sub>3</sub>                     |                    |
| 2.34      | P              | Cl              | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -I                     | 0 | 6(7)-CH <sub>3</sub>                  |                    |
| 2.35      | P              | Cl              | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -I                     | 0 | 6(7)-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |                    |
| 2.36      | P              | Cl              | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -I                     | 0 | 6(7)-Cl                               |                    |
| 2.37      | P              | Cl              | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -I                     | 0 | 8-F                                   |                    |
| 2.38      | P              | Cl              | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -I                     | 0 | 5,8-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |                    |
| 2.39      | P              | Cl              | OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -I                     | 0 | 5,5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |                    |
| 2.40      | P              | Cl              | OCH(CH <sub>3</sub> )-C≡CH                            | 0 | H                                     | 0.32 (己烷/乙酸乙酯 1:1) |
| 2.41      | P              | Cl              | OCH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 0 | H                                     | 0.41 (己烷/乙醚 1:2)   |
| 2.42      | P              | Cl              | OCH <sub>2</sub> -苯基                                  | 0 | H                                     |                    |
| 2.43      | P              | Cl              | OCH(CH <sub>3</sub> )-苯基                              | 0 | H                                     |                    |

| 实施例<br>编号 | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                                                    | X | (R <sub>5</sub> )= m.p. 或Rf(硅胶) |
|-----------|----------------|----------------|-------------------------------------------------------------------|---|---------------------------------|
| 2.44      | F              | Cl             | OC(CH <sub>3</sub> )H-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>            | O | H                               |
| 2.45      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub>                              | O | H                               |
| 2.46      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                               | O | H 127°                          |
| 2.47      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH=CHCl                                          | O | H 49-51°                        |
| 2.48      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH(Cl)=CH <sub>2</sub>                           | O | H 101-102°                      |
| 2.49      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -(2,2-二Cl-环丙基)                                   | O | H                               |
| 2.50      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -(2-Cl-环丙基)                                      | O | H                               |
| 2.51      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -环丙基                                             | O | H                               |
| 2.52      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | O | H                               |
| 2.53      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -(2-四氢呋喃基)                                       | O | H                               |
| 2.54      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -(2-四氢呋喃基)                                       | O | H                               |

| 实施例<br>编号 | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                                                            | X | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> | m.p. 或Rf(硅胶) |
|-----------|----------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------|---|--------------------------------|--------------|
| 2.55      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -(2H-5,6-二氢噻吩-3-基)                                       | 0 | H                              |              |
| 2.56      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -C(=NOCH <sub>3</sub> )-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 0 | H                              |              |
| 2.57      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -(1,3-二氧戊环-2-基)                                          | 0 | H                              |              |
| 2.58      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -(1,3-二硫戊环-2-基)                                          | 0 | H                              |              |
| 2.59      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -CO-(1,4-噁嗪-4-基)                                         | 0 | H                              |              |
| 2.60      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> COOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -n                     | 0 | H                              |              |
| 2.61      | F              | Cl             | 0-(2-氧代-环戊基)                                                              | 0 | H                              |              |
| 2.62      | F              | Cl             | OP(O)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                     | 0 | H                              |              |

| 实施例<br>编号 | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                                                        | X | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> | m.p. 或Rf(硅胶) |
|-----------|----------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------|---|--------------------------------|--------------|
| 2.63      | F              | Cl             | OCH(SCH <sub>3</sub> )-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl          | O | H                              |              |
| 2.64      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> P(O)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | O | H                              |              |
| 2.65      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                                      | O | H                              |              |
| 2.66      | F              | Cl             | OCHF <sub>2</sub>                                                     | O | H                              |              |
| 2.67      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> COO(环戊基)                                             | O | H                              |              |
| 2.68      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -(1-吡唑基)                                             | O | H                              |              |
| 2.69      | F              | Cl             | 4-[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOC-CH(CH <sub>3</sub> )-O]苯氧基       | O | H                              |              |
| 2.70      | F              | Cl             | OCH <sub>2</sub> -(2-噻吩基)                                             | O | H                              |              |

| 实施例<br>编号 | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                                           | X | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> |
|-----------|----------------|----------------|----------------------------------------------------------|---|--------------------------------|
| 2.71      | F              | Cl             | OCH(CH <sub>3</sub> )-(3-CH <sub>3</sub> -1,2,4-噁二唑-5-基) | O | H                              |
| 2.72      | F              | Cl             | SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1                        | O | H 110-111°                     |
| 2.73      | F              | Cl             | SCH <sub>2</sub> C≡CH                                    | O | H                              |
| 2.74      | F              | Cl             | SCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>        | O | H                              |
| 2.75      | F              | Cl             | SCH(CH <sub>3</sub> )-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | O | H                              |
| 2.76      | F              | Cl             | SCH <sub>2</sub> -苯基                                     | O | H                              |
| 2.77      | F              | Cl             | S-(四氢-2-吡喃基)                                             | O | H                              |
| 2.78      | F              | Cl             | NCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>        | O | H                              |
| 2.79      | F              | Cl             | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                         | O | H                              |

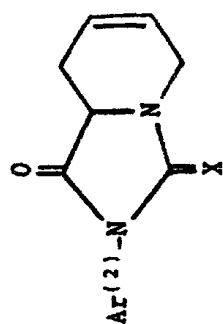
| 实施例<br>编号 | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                                                                                             | X | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> | m.p. 或Rf (硅胶)      |
|-----------|----------------|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|--------------------------------|--------------------|
| 2.80      | F              | Cl             | N-(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                                     | O | H                              |                    |
| 2.81      | F              | Cl             | NHCOCH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                                   | O | H                              |                    |
| 2.82      | F              | Cl             | NHCH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-P(O)(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | O | H                              |                    |
| 2.83      | F              | Cl             | COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i                                                                        | O | H                              | 0.38 (己烷/乙酸乙酯 1:1) |
| 2.84      | F              | Cl             | COOCH(CH <sub>2</sub> F) <sub>2</sub>                                                                      | O | H                              |                    |
| 2.85      | F              | Cl             | COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>                                                        | O | H                              |                    |
| 2.86      | F              | Cl             | COON-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                                      | O | H                              |                    |
| 2.87      | F              | Cl             | COOCH <sub>2</sub> F                                                                                       | O | H                              |                    |
| 2.88      | F              | Cl             | COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                      | O | H                              |                    |
| 2.89      | F              | Cl             | COOCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                                       | O | H                              |                    |
| 2.90      | F              | Cl             | COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P(O)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                    | O | H                              |                    |
| 2.91      | F              | Cl             | COOCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                   | O | H                              |                    |

| 实施例<br>编号 | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                                                            | X | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> | m.p. 或Rf(硅胶) |
|-----------|----------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------|---|--------------------------------|--------------|
| 2.92      | F              | Cl             | COOCH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )P(O)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | O | H                              |              |
| 2.93      | F              | Cl             | COOCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                       | O | H                              |              |
| 2.94      | F              | Cl             | COOCH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>                                     | O | H                              |              |
| 2.95      | F              | Cl             | COOCH(CH <sub>3</sub> )OCO-哌啶-1-基                                         | O | H                              |              |
| 2.96      | F              | Cl             | CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                        | O | H                              |              |
| 2.97      | F              | Cl             | CON(CH <sub>3</sub> )(OCH <sub>3</sub> )                                  | O | H                              |              |
| 2.98      | F              | Cl             | CONHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                       | O | H                              |              |
| 2.99      | F              | Cl             | CONHOCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                     | O | H                              |              |
| 2.100     | F              | Cl             | CONHCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | O | H                              |              |
| 2.101     | F              | Cl             | CHO                                                                       | O | H                              |              |
| 2.102     | F              | Cl             | COCH <sub>3</sub>                                                         | O | H                              |              |

| 实施例<br>编号 | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                                                                      | X | (R <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> | m.p. 或Rf (硅胶) |
|-----------|----------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---|--------------------------------|---------------|
| 2.103     | F              | Cl             | 4-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -1,3-二氧戊环-2-基                                    | O | H                              |               |
| 2.104     | F              | Cl             | 2-CH <sub>3</sub> -1,3-二氧戊环-2-基                                                     | O | H                              |               |
| 2.106     | F              | Cl             | CH <sub>3</sub>                                                                     | O | H                              |               |
| 2.107     | F              | Cl             | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                   | O | H                              |               |
| 2.108     | F              | Cl             | CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                    | O | H                              |               |
| 2.109     | F              | Cl             | CH <sub>2</sub> C(CN)(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | O | H                              |               |
| 2.110     | F              | Cl             | CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | O | H                              |               |
| 2.111     | F              | Cl             | CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>                                                    | O | H                              |               |
| 2.112     | F              | Cl             | CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                   | O | H                              |               |

| 实施例<br>编号 | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub>                                                        | R <sub>4</sub> | X | R <sub>5</sub> | m.p. 或Rf (硅胶)      |
|-----------|----------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------|---|----------------|--------------------|
| 2.113 P   | Cl             | CH <sub>2</sub> NECH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |                | O | H              |                    |
| 2.114 P   | Cl             | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN                                    |                | O | H              |                    |
| 2.115 P   | Cl             | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      |                | O | H              |                    |
| 2.116 P   | Cl             | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                | O | H              |                    |
| 2.117 P   | Cl             | CH=CH-CN                                                              |                | O | H              |                    |
| 2.118 P   | Cl             | CH=CH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                |                | O | H              |                    |
| 2.119 F   | Cl             | CH=C(Br)-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                             |                | O | H              |                    |
| 2.156 P   | Cl             | C≡CH                                                                  |                | O | H              | 133°               |
| 2.157 P   | Cl             | COOCH <sub>3</sub>                                                    | 2.157 P 5-查    | O | H              | 158°               |
| 2.158 P   | Cl             | CCl-CH <sub>2</sub>                                                   |                | O | H              | 0.29 (乙酸乙酯:己烷 1:1) |

**B: 右式的乙内酰脲类化合物**



| 实施例<br>编号 | Ar(2)                                                                      | X | m.p. 或Rf(硅胶) |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------|---|--------------|
| 2.120     | 5-F-2,3-二氢-1-茚酮-6-基                                                        | 0 | 198-199°     |
| 2.121     | 4-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOC-CH <sub>2</sub> )-7-F-Ar <sub>1</sub> | 0 | 138-139°     |
| 2.122     | 4-(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> )-7-F-Ar <sub>1</sub>                  | 0 |              |
| 2.123     | 4-(CNCH <sub>2</sub> )-7-F-Ar <sub>1</sub>                                 | 0 |              |
| 1.124     | 4-CH <sub>3</sub> -7-F-Ar <sub>1</sub>                                     | 0 |              |
| 1.125     | 4-烯丙基-7-F-Ar <sub>1</sub>                                                  | 0 |              |
| 2.126     | 4-CH <sub>2</sub> -(四氢吡喃-4-基)-7-F-Ar <sub>1</sub>                          | 0 |              |
| 2.127     | 4-CH <sub>2</sub> -(5,6-二氢-2-H-噻吩-3-基)                                     | 0 |              |
| 2.128     | 4-CH <sub>2</sub> -(2-吡啶基)-7-F-Ar <sub>1</sub>                             | 0 |              |

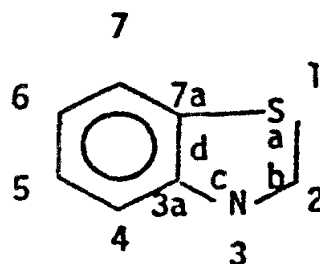
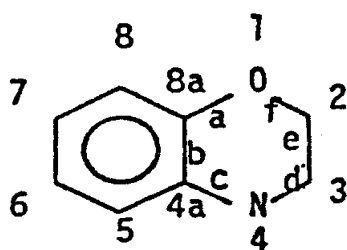
| 实施例<br>编 号 | Ar                                        | X | m.p. 或Rf (硅胶) |
|------------|-------------------------------------------|---|---------------|
| 2.129      | 4-(吡啶-2-基-甲基)-7-F-Ar <sub>1</sub>         | 0 |               |
| 2.130      | 2,2,5-三-F-苯并[d]-间二氧杂环戊烯-6-基               | 0 |               |
| 2.131      | 4-CH <sub>3</sub> -7-F-苯并[e]-1,3-二噁二烯-6-基 | 0 |               |
| 2.132      | 4-(2-丙炔基)-7-F-苯并[b]-1,4-噻嗪-3-酮-6-基        | 0 |               |
| 2.133      | 4-(2-丙炔基)-7-F-Ar <sub>1</sub>             | 0 |               |
| 2.134      | 1-(2-丙炔基)-6-F-Ar <sub>2</sub>             | 0 |               |
| 2.135      | 1-烯丙基-6-F-Ar <sub>2</sub>                 | 0 |               |
| 2.136      | 1-(2-丙炔基)-6-F-Ar <sub>3</sub>             | 0 |               |
| 2.137      | 1-烯丙基-6-F-Ar <sub>3</sub>                 | 0 |               |
| 2.138      | 1-烯丙基-6-F-噻啉-2(1H)-酮-7-基                  | 0 |               |

| 实施例<br>编号 | Ar                                                                        | X | m.p. 或Rf (硅胶) |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------|---|---------------|
| 2.139     | 3-(2-丙炔基)-6-F-苯并[d]-1,3-噁唑-2(3H)-酮-5-基                                    | 0 |               |
| 2.140     | 4-(1,2-噁唑-3-yl-CH <sub>2</sub> )-7-F-Ar <sub>1</sub>                      | 0 |               |
| 2.141     | 4-(5-CH <sub>3</sub> -1,2,4-噁二唑-3-基-CH <sub>2</sub> )-7-F-Ar <sub>1</sub> | 0 |               |
| 2.142     | 3-(1,2-噁唑-3-基-CH <sub>2</sub> )-6-F-Ar <sub>4</sub>                       | 0 |               |
| 2.143     | 3-(2-吡啶基-CH <sub>2</sub> )-6-F-Ar <sub>4</sub>                            | 0 |               |
| 2.144     | 5-F-2,3-二氢-苯并[b]呋喃-6-基                                                    | 0 |               |
| 2.145     | 5-F-1-CH <sub>3</sub> -吡啶-6-基                                             | 0 |               |
| 2.146     | 1-(2-丙炔基)-5-F-苯并[d]吡唑-6-基                                                 | 0 |               |
| 2.147     | 1-(2-丙炔基)-5-F-苯并[d]-1,2,3-三唑-6-基                                          | 0 |               |
| 2.148     | 1-烯丙基-5-F-1,3-二氢-吡啶-2-酮-6-基                                               | 0 |               |

| 实施例<br>编号 | Ar                                 | X | m.p. 或Rf (硅胶) |
|-----------|------------------------------------|---|---------------|
| 2.149     | 5-P-1,3-二甲基-1,3-二氢-吡啶-2-酮-6-基      | 0 |               |
| 2.150     | 5-P-苯并[d]咪唑-2(1H,3H)-酮-6基          | 0 |               |
| 2.151     | 5-P-1-(2-丙炔基)-1H-吡啶-2,3-二酮-6-基     | 0 |               |
| 2.152     | 6-P-苯并二氢吡喃-7-基                     | 0 |               |
| 2.153     | 6-P-2,3-二氢苯并[b]-1,4-二噁二烯-7-基       | 0 |               |
| 2.154     | 6-P-1-(2-丙炔基)-3,4-二氢喹啉-2(1H)-酮-7-基 | 0 |               |
| 2.155     | 7-P-4-异丙基-色烯-2-酮-6-基               | 0 |               |

## 缩写符号

- (1) 4-和5-取代的化合物的异构体混合物
- (2)  $Ar = 2-R_2-4-R_3-5-R_4$  - 苯基
- (3)  $Ar_1 = 2, 4$  - 二氢苯并[b]-1, 4-噁嗪-3-酮-6-基
- (4)  $Ar_2 = 3, 4$  - 二氢-2H-喹喔啉-2-酮-7-基
- (5)  $Ar_3 = 1H$  - 喹喔啉-2-酮-7-基
- (6)  $Ar_4$  - 苯并[d]-1, 3-噻唑-2(3H)-酮-5-基
- (7) 编号顺序



## 生物学实验

通过对各种杂草的芽前和芽后控制进行实验，证明了本发明化合物的除莠活性。所述杂草包括苘麻、反枝苋、欧白芥、龙葵、旱雀麦、狗尾草、野燕麦、锡兰稗。

在芽前试验中，将各种杂草种子播种于装有干土的塑料温室小花盆中。播种后24小时或更短时间，给花盆喷水至土壤湿润，将试验化合物配制成含有乳化剂的丙酮溶液的水乳化液，并以指定的浓度喷洒于土壤表面。喷洒之后，将花盆置于温室中，必要时可补充热量，每天浇水或更频繁地浇水。植物在上述条件下保持14至21天，评价此时植物的状况和损害程度。

在芽后试验中，将待试验化合物配制成水乳化液，并喷洒于已达到规定大小的各种杂草的叶面上。喷洒后，将植物置于温室中，每天浇水或更频繁地浇水，已处理植物的叶面不浇水。处理后 21 天测定损害的严重程度，并进行评价。

通常，本申请的化合物对上述的大多数杂草品种都显示出良好的活性。在芽前和芽后试验中，它们对苘麻、反枝苋和龙葵具有特别强的活性。