[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02806411.9

[51] Int. Cl[7]
C07D251/16
C07D251/22
C07D251/46
C07D239/42
C07D239/46
A01N 47/36

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1229355C

[22] 申请日 2002.2.27 [21] 申请号 02806411.9

[30] 优先权

[32] 2001. 3.12 [33] DE [31] 10111649.7

[86] 国际申请 PCT/EP2002/002064 2002.2.27

[87] 国际公布 WO2002/072560 德 2002.9.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.12

[71] 专利权人 拜尔农作物科学股份公司

地址 德国蒙海姆

[72] 发明人 K·-H·米勒 E·-R·格辛
J·克卢斯 M·W·德鲁斯
P·达门 D·福伊希特 R·庞岑
U·瓦亨多夫-纽曼

审查员 王勤耕

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

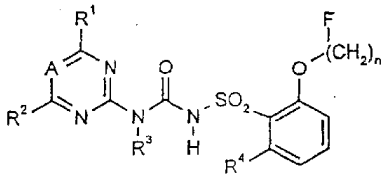
代理人 谭明胜 徐雁漪

权利要求书 4 页 说明书 43 页

[54] 发明名称 取代的氟烷氧基苯基磺酰基脲类化合物

[57] 摘要

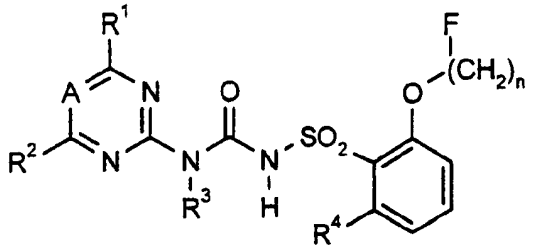
本发明涉及通式(I)取代的氟烷氧基苯基磺酰基脲类化合物，其中 A、R^1、R^2、R^3和 R^4具有在说明书中描述的含义，其作为植物处理剂、特别是作为除草剂和杀真菌剂的应用，及其制备方法和中间体。



(I)

ISSN1008-4274

1．通式(I)化合物或式(I)化合物的盐：



(I)

其中

n 代表数字2、3或4，

A 代表氮或基团C-X，其中

X 代表氢、卤素或具有1－4个碳原子的烷基，或者与 R^2 一起代表基团$-CH_2CH_2CH_2-$，

R^1 代表氢，代表卤素，或代表分别未取代或被卤素取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基或二烷基氨基，其中所述基团分别在烷基中具有1－4个碳原子，

R^2 代表氰基，代表卤素，或代表烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基或二烷基氨基，其中所述基团分别在烷基中具有1－4个碳原子，或代表具有3－6个碳原子的环烷基，

R^3 代表氢或代表具有1－4个碳原子的烷基，且

R^4 代表卤素、或代表未取代或被卤素取代的具有1－4个碳原子的烷基。

2．权利要求1的化合物，其特征在于

n 代表数字2、3或4，

A 代表氮或基团C-X，其中

X 代表氢、氟、氯、溴、甲基或乙基，或者与 R^2 一起代表基团$-CH_2CH_2CH_2-$，

R^1 代表氢、氟、氯、溴，或代表分别未取代或被氟或氯取代的下列基团：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、甲基氨基、

乙基氨基、正丙基氨基、异丙基氨基、正丁基氨基、异丁基氨基、仲丁基氨基、叔丁基氨基、二甲基氨基或二乙基氨基，

R^2 代表氰基、氟、氯、溴，或代表甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、甲基氨基、乙基氨基、正丙基氨基、异丙基氨基、正丁基氨基、异丁基氨基、仲丁基氨基、叔丁基氨基、二甲基氨基或二乙基氨基，或代表环丙基、环丁基、环戊基或环己基，

R^3 代表氢，或代表甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基，且

R^4 代表氟、氯、溴，或代表分别未取代或被氟、氯或溴取代的下列基团：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

3．权利要求1的化合物，其特征在于，

n 代表数字2、3或4，

A 代表氮或基团C-X，其中

X 代表氢、氟、氯、甲基，或者与 R^2 一起代表基团 $-CH_2CH_2CH_2-$，

R^1 代表氢、氟、氯、溴，或代表分别未取代或被氟或氯取代的下列基团：甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、甲基氨基、乙基氨基、正丙基氨基、异丙基氨基、二甲基氨基或二乙基氨基，

R^2 代表氰基、氟、氯、溴，或代表甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、甲基氨基、乙基氨基、正丙基氨基、异丙基氨基、二甲基氨基或二乙基氨基，或代表环丙基，

R^3 代表氢，或代表甲基、乙基、正丙基或异丙基，且

R^4 代表氟、氯、溴，或代表分别未取代或被氟或氯取代的下列基团：甲基、乙基、正丙基、异丙基。

4．权利要求1的化合物，其特征在于，

n 代表数字2或3，

A 代表氮或 CH 基团，

R^1 代表氯、甲基、三氟甲基、乙基、甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、氟乙氧基、二氟乙氧基、三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基氨基、乙基氨基或二甲基氨基，

R^2 代表氯、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基氨基、乙基氨基或二甲基氨基，

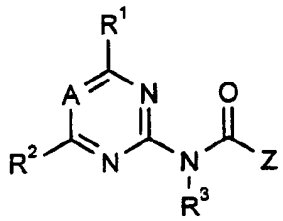
R^3 代表氢或甲基，且

R^4 代表氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、乙基、正丙基或异丙基。

5．权利要求 1 的化合物，其特征在于，n 代表 3 或 4。

6．制备权利要求 1 的化合物的方法，其特征在于，

将通式(II)取代的氨基吖嗪化合物



(II)

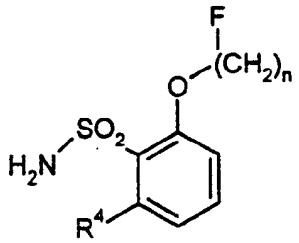
其中

A、R^1 和 R^2 如权利要求 1 所定义，

Z 代表卤素、烷氧基或芳氧基，且

R^3 如权利要求 1 所定义，或者代表基团 -C(O)-Z，

与通式(III)氟烷氧基苯磺酰胺化合物反应



(III)

其中

n 和 R^4 如权利要求 1 所定义，

在一种或多种反应辅助剂的存在下或在无反应辅助剂的情况下，以及在一种或多种稀释剂的存在下或在无稀释剂的情况下进行该反应，

如果需要的话，使用常规方法将所得通式(I)化合物转化成其盐。

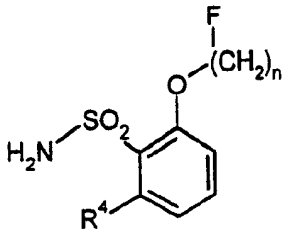
7．防治不需要的植物或微生物的方法，其特征在于，将至少一

种权利要求 1 的化合物作用于不需要的植物、微生物和/或它们的栖息地。

8. 至少一种权利要求 1 的化合物在防治不需要的植物或微生物中的应用。

9. 除草或杀真菌组合物，其特征在于，所述组合物包含权利要求 1 的化合物和常规增容剂和/或表面活性剂。

10. 通式(III)化合物



(III)

其中

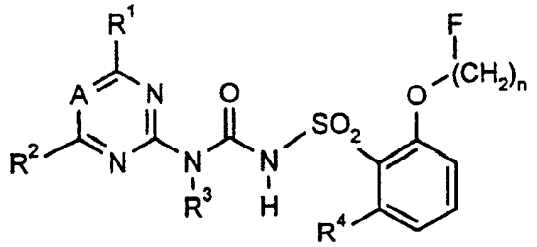
n 和 R^4 如权利要求 1 所定义。

取代的氟烷氧基苯基磺酰基脲类化合物

本发明涉及新的取代的氟烷氧基苯基磺酰基脲类化合物、其制备方法及其作为农作物处理剂、特别是作为除草剂和杀真菌剂的应用。

已知有一些取代的磺酰基脲类化合物具有除草活性(参见 EP-A-1514、EP-A-23422、EP-A-44807、EP-A-44808、WO-A-97/32861)。然而，这些化合物的除草活性以及对农作物的相容性不能令人完全满意。迄今为止没有公开过这些化合物的杀真菌活性。

本发明提供了新的通式(I)取代的氟烷氧基苯基磺酰基脲化合物和式(I)化合物的盐:



(I)

其中

n 代表数字 2、3 或 4，

A 代表氮或基团 C-X，其中

X 代表氢、卤素或分别任选被卤素取代的分别具有 1－4 个碳原子的烷基或烷氧基，或者与 R^1 或 R^2 一起代表一个下列基团：$-CH_2CH_2O-$、$-CH_2CH_2S-$、$-CH_2CH_2CH_2-$，

R^1 代表氢，代表卤素，或代表分别任选被卤素或 C_1-C_4-烷氧基取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基或二烷基氨基，其中所述基团分别在烷基中具有 1－4 个碳原子，

R^2 代表氢，代表氰基，代表卤素，或代表分别任选被卤素或 C_1-C_4-烷氧基取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基或二烷基氨基，其中所述基团分别在烷基中具有 1－4 个碳原子，或代表具有 3－6 个碳原子的环烷基

R^3 代表氢或代表任选被氰基、卤素、C_1-C_4-烷氧基或 C_1-C_4-烷氧基羰

基取代的具有 1－4 个碳原子的烷基，且

R^4 代表卤素、代表分别任选被氰基、卤素或 C_1-C_4-烷氧基取代的分别具有 1－4 个碳原子的烷基或烷氧基，代表分别任选被氰基或卤素取代的分别具有 2－4 个碳原子的链烯基、炔基、链烯氧基或炔氧基，或代表任选被氰基、卤素或 C_1-C_4-烷基取代的具有 3－6 个碳原子的环烷基。

在上文和下文所示的式中存在的优选取代基或基团范围如下所述：

n 优选代表数字 2、3 或 4。

A 优选代表氮或基团 C-X，其中

X 代表氢、氟、氯、溴或分别任选被氟和/或氯取代的甲基、乙基、甲氧基或乙氧基，或者与 R^1 或 R^2 一起代表一个下列基团：$-CH_2CH_2O-$、$-CH_2CH_2S-$、$-CH_2CH_2CH_2-$。

R^1 优选代表氢、氟、氯、溴，或代表分别任选被氟、氯、甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基取代的下列基团：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、甲基氨基、乙基氨基、正丙基氨基、异丙基氨基、正丁基氨基、异丁基氨基、仲丁基氨基、叔丁基氨基、二甲基氨基或二乙基氨基。

R^2 优选代表氢、氰基、氟、氯、溴，代表分别任选被氟、氯、甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基取代的下列基团：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、甲基氨基、乙基氨基、正丙基氨基、异丙基氨基、正丁基氨基、异丁基氨基、仲丁基氨基、叔丁基氨基、二甲基氨基或二乙基氨基，或代表环丙基、环丁基、环戊基或环己基。

R^3 优选代表氢，或代表分别任选被氰基、氟、氯、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基

或异丙氧基羰基取代的下列基团：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

R^4 优选代表氟、氯、溴，或代表分别任选被氟、氯、溴、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基或叔丁氧基取代的下列基团：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基或叔丁氧基，代表分别任选被氟、氯和/或溴取代的乙烯基、丙烯基、丁烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、丙烯氧基、丁烯氧基、丙炔氧基或丁炔氧基，或代表分别任选被氟、氯或甲基取代的环丙基、环丁基或环戊基。

n 特别优选代表数字 2、3 或 4。

A 特别优选代表氮或基团 C-X，其中

X 代表氢、氟、氯、甲基或甲氧基，或者与 R^1 或 R^2 一起代表一个下列基团：$-CH_2CH_2O-$、$-CH_2CH_2S-$、$-CH_2CH_2CH_2-$。

R^1 特别优选代表氢、氟、氯、溴，或代表分别任选被氟、氯、甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基取代的下列基团：甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、甲基氨基、乙基氨基、正丙基氨基、异丙基氨基、二甲基氨基或二乙基氨基。

R^2 特别优选代表氢、氰基、氟、氯、溴，代表分别任选被氟、氯、甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基取代的下列基团：甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、甲基氨基、乙基氨基、正丙基氨基、异丙基氨基、二甲基氨基或二乙基氨基，或代表环丙基。

R^3 特别优选代表氢，或代表分别任选被氰基、氟、氯、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基或异丙氧基羰基取代的甲基、乙基、正丙基或异丙基。

R^4 特别优选代表氟、氯、溴，或代表分别任选被氟、氯、甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基取代的下列基团：甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基，代表分别任选被氟、氯和/或溴取代的丙烯基、丁烯基、丙炔基、丁炔基、

丙烯氧基、丁烯氧基、丙炔氧基或丁炔氧基，或代表分别任选被氟、氯或甲基取代的环丙基。

n 非常特别优选代表数字 2 或 3。

A 非常特别优选代表氮或 CH 基团。

R^1 非常特别优选代表氰基、氯、甲基、三氟甲基、乙基、甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、氟乙氧基、二氟乙氧基、三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基氨基、乙基氨基、二甲基氨基或环丙基。

R^2 非常特别优选代表氯、甲基、三氟甲基、乙基、甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、氟乙氧基、二氟乙氧基、三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基氨基、乙基氨基或二甲基氨基。

R^3 非常特别优选代表氢或甲基。

R^4 非常特别优选代表氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基，或代表环丙基。

一组非常特别优选的化合物是定义如下的式(I)化合物，其中

n 代表数字 2 或 3，

A 代表氮，

R^1 代表氯、甲基、三氟甲基、乙基、甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、氟乙氧基、二氟乙氧基、三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基氨基、乙基氨基或二甲基氨基，

R^2 代表氯、甲基、三氟甲基、乙基、甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、氟乙氧基、二氟乙氧基、三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基氨基、乙基氨基或二甲基氨基，

R^3 代表氢或甲基，且

R^4 代表氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基。

另一组非常特别优选的化合物是定义如下的式(I)化合物，其中

n 代表数字 2 或 3，

A 代表 CH 基团，

R^1 代表甲基、三氟甲基、乙基、甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、氟乙氧基、二氟乙氧基、三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基氨基、乙基氨基或二甲基氨基，

R^2 代表甲基、三氟甲基、乙基、甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、氟乙氧基、二氟乙氧基、三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基氨基、乙基氨基或二甲基氨基，

R^3 代表氢或甲基，且

R^4 代表氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基。

其中 n 代表 3 或 4 的化合物是另一组优选的本发明化合物。

本发明还优选提供了式(I)化合物的钠盐、钾盐、镁盐、钙盐、铵盐、C_1-C_4-烷基铵盐、二-(C_1-C_4-烷基)-铵盐、三-(C_1-C_4-烷基)-铵盐、四-(C_1-C_4-烷基)-铵盐、三-(C_1-C_4-烷基)-锍盐、C_5-或 C_6-环烷基-铵盐和二-(C_1-C_2-烷基)-苄基-铵盐，其中 n、A、R^1、R^2、R^3和 R^4具有上文作为优选给出的含义。

上文列出的一般或优选的基团定义既适用于式(I)终产物，也相应地适用于在各种情况下制备终产物所分别需要的原料或中间体化合物。这些基团定义可按照需要彼此任意组合，即也包括在给出的优选范围之间的组合。

依据本发明，包含上述优选含义的组合的式(I)化合物是优选的。

依据本发明，包含上述特别优选含义的组合的式(I)化合物是特别优选的。

依据本发明，包含上述非常特别优选含义的组合的式(I)化合物是非常特别优选的。

依据本发明，包含上述最优选含义的组合的式(I)化合物是最优选的。

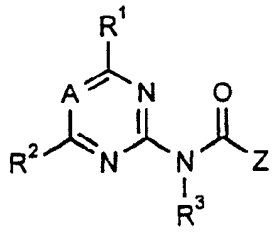
饱和或不饱和烃基例如烷基或链烯基分别是直链或支链的，只要是可能的即可，包括与杂原子的组合形式，例如烷氧基。

任选取代的基团可以是单取代或多取代的，当多取代时，取代基可相同或不同。

新的通式(I)取代的氟烷氧基苯基磺酰基脲化合物具有令人感兴趣的生物性质。特别是，它们具有强的除草和杀真菌活性。

新的通式(I)取代的氟烷氧基苯基磺酰基脲化合物可这样制得：

将通式(II)取代的氨基吖嗪化合物



(II)

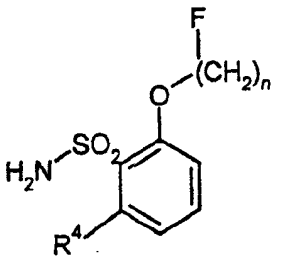
其中

A、R^1和R^2如上所定义，

Z代表卤素、烷氧基或芳氧基，且

R^3如上所定义，或者代表基团-C(O)-Z，

与通式(III)氟烷氧基苯磺酰胺化合物反应



(III)

其中

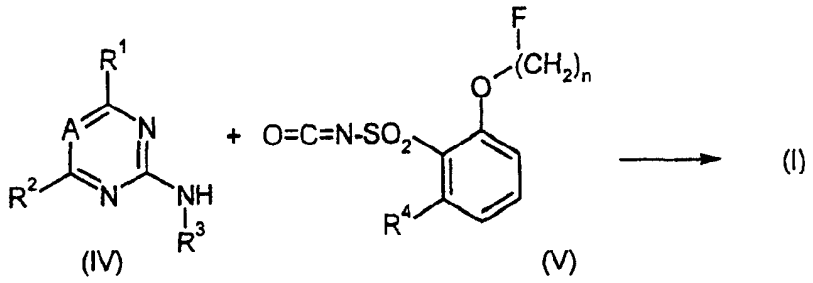
n和R^4如上所定义，

如果适当的话在一种或多种反应辅助剂存在下，以及如果适当的话在一种或多种稀释剂存在下进行该反应，

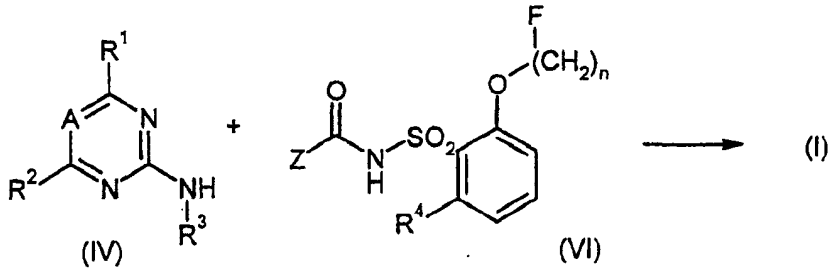
如果需要的话，通过常规方法将所得通式(I)化合物转化成其盐。

新的通式(I)取代的氟烷氧基苯基磺酰基脲化合物也可以如下述反应方案所示来获得：

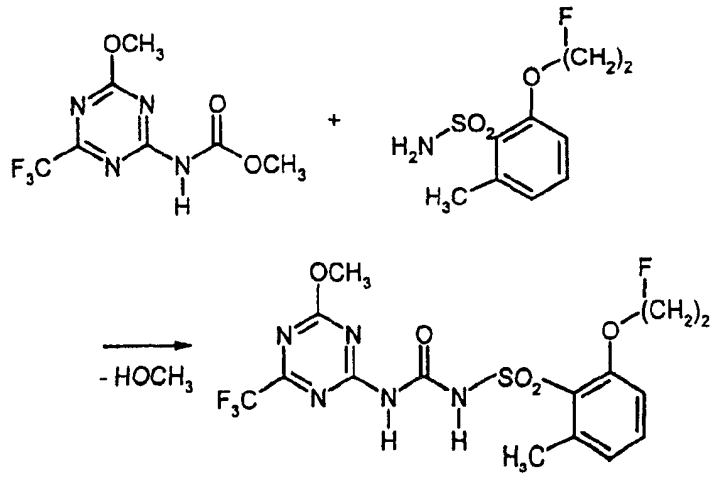
b) 将通式(IV)氨基吖嗪化合物与通式(V)氟烷氧基苯基磺酰基异氰酸酯反应；n、R^1、R^2、R^3和R^4如上所定义(参见WO-A-97/32861)：



c) 将通式(IV)氨基吖嗪化合物与通式(VI)氟烷氧基苯磺酰胺化合物反应；n、R^1、R^2、R^3和R^4如上所定义，Z代表卤素、C_1-C_4-烷氧基或苯氧基(参见WO-A-97/32861)：



如果使用例如2-甲氧基羰基氨基-4-甲氧基-6-三氟甲基-1,3,5-三嗪和2-(2-氟-乙氧基)-6-甲基苯磺酰胺作为原料，该本发明方法中的反应进程可通过下述反应方案说明：



式(II)提供了在制备通式(I)化合物的本发明方法中用作原料的

氨基吖嗪化合物的一般定义。在通式(II)中，A、R^1 和 R^2 优选或特别具有上文在描述本发明通式(I)化合物时作为优选或特别优选的 A、R^1 和 R^2 所提及过的含义；Z 优选代表氟、氯、溴、C_1-C_4-烷氧基或苯氧基，特别是氯、甲氧基、乙氧基或苯氧基。

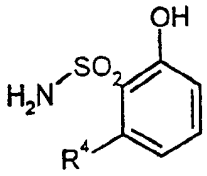
通式(II)原料是已知的和/或可通过自身已知的方法制得(参见 DE-A-19501174、US-A-4690707)。

式(III)提供了在制备通式(I)化合物的本发明方法中用作原料的氟烷氧基苯磺酰胺化合物的一般定义。在通式(III)中，n 和 R^4 优选或特别优选具有上文在描述本发明通式(I)化合物时作为优选或特别优选的 n 和 R^4 所提及过的含义。

某些通式(III)原料以通式的形式公开过(参见 WO 97/03056)。然而，对于从现有技术化合物当中的选择，式(III)原料是新的选择，并且因此也是本申请的主题。作为一组优选的式(III)原料，可提及其中 n 和 R^4 不同时分别代表 2 和未取代烷基的那些化合物。

新的通式(III)氟烷氧基苯磺酰胺化合物可这样制得：

将通式(VII)羟基苯磺酰胺化合物

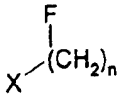


(VII)

其中

R^4 如上所定义，

与通式(VIII) ω-氟-α-卤代烷反应



(VIII)

其中

n 如上所定义，且

X 代表卤素，优选氯、溴或碘，特别是溴，或代表甲基磺酰氧基、苯

基磺酰氧基或甲苯基磺酰氧基，

如果适当的话在稀释剂例如丙酮、丁酮、乙腈、丙腈、N,N-二甲基甲酰胺或 N,N-二甲基乙酰胺存在下，以及如果适当的话在酸受体例如碳酸钾存在下，于 0℃ - 150℃的温度下进行该反应(参见制备实施例)。

作为前体所需的通式(VII)羟基苯磺酰胺化合物是已知的和/或可通过自身已知的方法制得(参见 EP-A-44807、WO-A-97/03056)。

另外用作前体需要的通式(VIII) ω-氟-α-卤代烷是已知的用于合成的试剂。

用于制备新的通式(I)取代的氟烷氧基苯基磺酰基脲化合物的本发明方法优选在一种或多种反应辅助剂存在下进行。适用于本发明方法的反应辅助剂一般是常规无机或有机碱或酸受体。它们优选包括碱金属或碱土金属乙酸盐、氨基化物、碳酸盐、碳酸氢盐、氢化物、氢氧化物或醇化物，例如乙酸钠、乙酸钾或乙酸钙，氨化锂、氨化钠、氨化钾或氨化钙，碳酸钠、碳酸钾或碳酸钙，碳酸氢钠、碳酸氢钾或碳酸氢钙，氢化锂、氢化钠、氢化钾或氢化钙，氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钙，甲醇钠、乙醇钠、正丙醇钠、异丙醇钠、正丁醇钠、异丁醇钠、仲丁醇钠或叔丁醇钠，甲醇钾、乙醇钾、正丙醇钾、异丙醇钾、正丁醇钾、异丁醇钾、仲丁醇钾或叔丁醇钾；此外还有碱性有机氮化合物，例如三甲胺、三乙胺、三丙基胺、三丁基胺、乙基二异丙基胺、N,N-二甲基环己基胺、二环己基胺、乙基二环己基胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基苄基胺、吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、3,4-二甲基吡啶和 3,5-二甲基吡啶、5-乙基-2-甲基吡啶、4-二甲基氨基吡啶、N-甲基哌啶、1,4-二氮杂二环[2,2,2]辛烷(DABCO)、1,5-二氮杂二环[4,3,0]壬-5-烯(DBN)或 1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯(DBU)。

适用于本发明方法的其它合适的反应辅助剂是相转移催化剂。可提及的这样的催化剂的实例有:

溴化四丁基铵、氯化四丁基铵、氯化四辛基铵、硫酸氢四丁基铵、氯化甲基三辛基铵、氯化十六烷基三甲基铵、溴化十六烷基三甲基铵、氯化苄基三甲基铵、氯化苄基三乙基铵、氢氧化苄基三甲基铵、氢氧化苄基三乙基铵、氯化苄基三丁基铵、溴化苄基三丁基铵、溴化四丁

基鏻、氯化四丁基鏻、溴化三丁基十六烷基鏻、氯化丁基三苯基鏻、溴化乙基三辛基鏻、溴化四苯基鏻。

制备通式(I)化合物的本发明方法优选使用一种或多种稀释剂来进行。除了水以外，适于进行本发明方法的稀释剂尤其是惰性有机溶剂。它们特别包括脂族、脂环族或芳族任选卤代的烃，例如汽油、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、石油醚、己烷、环己烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳；醚，例如乙醚、二异丙基醚、二氧杂环己烷、四氢呋喃或乙二醇二甲醚或乙二醇二乙醚；酮，例如丙酮、丁酮或甲基异丁基酮；腈，例如乙腈、丙腈或丁腈；酰胺，例如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基N-甲酰苯胺、N-甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺；酯，例如乙酸甲酯或乙酸乙酯；亚砜，例如二甲亚砜；醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、二甘醇一甲醚、二甘醇一乙醚，它们与水或纯化水的混合物。

当进行本发明方法时，反应温度可以在较宽的范围内变化。本发明方法一般在0℃－150℃、优选10℃－120℃温度下进行。

本发明方法一般在常压下进行。然而，也可以在高压或减压条件下 — 一般是0.1巴－10巴压力下进行本发明方法。

为了进行本发明方法，原料一般以大约等摩尔量使用。然而，也可以以较大过量使用一种成分。反应一般在合适的稀释剂中在反应辅助剂存在下进行，并且一般将反应混合物在所需温度搅拌数小时。通过常规方法进行后处理(参见制备实施例)。

如果适当的话，可由本发明通式(I)化合物制备盐。这样的盐是以简单的方式，通过常规成盐方法获得的，例如通过将通式(I)化合物溶解或分散在合适的溶剂例如二氯甲烷、丙酮、叔丁基甲基醚或甲苯中，并加入合适的碱，例如氢氧化钠。然后，如果需要的话经过长时间搅拌之后，可通过浓缩或抽滤来分离出盐(参见制备实施例)。

本发明活性化合物可用作脱叶剂、干燥剂、稻草杀死剂、和尤其是除草剂。所谓杂草，从最广义上来讲，应理解为在不需要它们的地方生长的所有植物。本发明化合物是起广谱除草剂的作用还是起选择性除草剂的作用主要取决于其用量。

本发明活性化合物可用于杀灭例如下述植物：

以下各属的双子叶杂草：苘麻属、苋属、豚草属、单花葵属、春

黄菊属、Aphanes、滨藜属、雏菊属、鬼针草属、荞属、飞廉属、决明属、矢车菊属、藜属、蓟属、旋花属、曼陀罗属、金钱草属、刺酸模属、糖芥属、大戟属、鼬瓣花属、牛膝菊属、猪殃殃属、木槿属、番薯属、地肤属、夜芝麻属、独行菜属、母草属、母菊属、薄荷属、山靛属、羊鱼属(Mullugo)、勿忘草属、罂粟属、牵牛属、车前属、蓼属、马齿苋属、毛茛属、萝卜属、焊菜属、水松叶属、酸模属、猪毛菜属、千里光属、田菁属、黄花稔属、芸苔属、茄属、苦苣菜属、尖瓣花属、繁缕属、蒲公英属、遏蓝菜属、三叶草属、荨麻属、婆婆纳属、堇菜属、苍耳属。

以下各属的双子叶农作物：落花生属、甜菜属、芥属、黄瓜属、南瓜属、向日葵属、胡萝卜属、大豆属、棉属、番薯属、莴苣属、亚麻属、番茄属、烟草属、菜豆属、豌豆属、茄属、野豌豆属。

以下各属的单子叶杂草：山羊草属、冰草属、蔪股颖属、看麦娘属、假蔪股颖属、燕麦属、臂形草属、雀麦属、蒺藜草属、鸭跖草属、狗牙根属、莎草属、龙爪茅属、马唐属、稗属、荸荠属、蟑螂草属、画眉草属、野黍属、羊茅属、飘拂草属、异燕花属、白茅属、鸭嘴草属、千斤子属、毒麦属、雨久花属、黍属、雀稗属、鹅草属、梯牧草属、早熟禾属、筒轴茅属、慈菇属、厂草属、狗尾草属、蜀黍属。

以下各属的单子叶农作物：葱属、菠罗属、天门冬属、燕麦属、大麦属、稻属、黍属、甘蔗属、黑麦属、高粱属、黑小麦属、小麦属、玉蜀黍属。

然而，本发明活性化合物的应用决不限于这些属的植物，还可以以相同方式延伸到其它植物。

根据浓度，本发明活性化合物适于控制例如工业场地和铁路轨道，以及有和没有树木生长的道路和场院的所有杂草。同样，本发明活性化合物可用于控制多年生农作物例如森林、观赏林、果园、葡萄园、柑桔园、坚果园、香蕉林、咖啡园、茶叶种植园、橡胶种植园、油棕榈种植园、可可种植园、浆果种植园和蛇麻草田中的杂草，以及控制草坪和草地以及牧场中的杂草，和用于选择性地控制一年生长农作物中的杂草。

当用于土壤和上述植物地上部分时，本发明式(I)活性化合物具有强的除草活性和广的活性作用谱。在一定程度上，它们还适于在单

子叶农作物和双子叶农作物中通过芽前和芽后法选择性地控制单子叶和双子叶杂草。

本发明活性化合物还可以以一定浓度或施用比例用于控制动物害虫和真菌或细菌植物疾病。在一定程度上，它们还引起抗性。如果适当的话，本发明活性化合物还可以用作合成其它活性化合物的中间体或前体化合物。

本发明化合物可用于处理所有植物和植物的部分。在本文中，应当理解植物是指所有植物和植物群体，例如需要和不需要的野生植物或农作物（包括天然农作物）。农作物可以是可通过下述方法获得的植物：常规繁殖法和优化方法，或生物技术和基因工程法，或这些方法的组合，包括转基因植物，和可以或不可以受植物繁殖证书保护的植物品种。应当理解，植物部分是指所有上述植物的土壤下面和土壤上面的部分以及植物器官，例如茎、叶、花和根，可提及的实例有叶、针叶、叶柄、树干、花、果实体、果实、种子、根、块茎和根茎。植物部分还包括收获的植物以及生长性和生殖性繁殖材料，例如秧苗、块茎、根茎、切块和种子。

用本发明活性化合物处理植物和植物部分可直接进行，或通过依据常规处理法作用于其环境、习生地或贮藏区域来进行，例如通过浸泡、喷雾、蒸发、雾化、洒、刷来施加活性化合物，对于繁殖材料、特别是对于种子，还通过单层或多层包衣来施加活性化合物。

可将本发明活性化合物转化成常规制剂，例如溶液、乳剂、可润湿粉剂、悬浮剂、粉剂、撒粉剂、糊剂、可溶性粉剂、粒剂、悬浮剂-乳剂浓缩物、浸渗着活性化合物的天然或合成物质、和在聚合物中的微囊。

这些制剂可通过已知方法制得，例如通过将活性化合物与增容剂即液体溶剂和/或固体载体混合，并任选使用表面活性剂，即乳化剂和/或分散剂和/或泡沫形成剂来制得。

如果所用的增容剂是水，还可以使用有机溶剂作为辅助溶剂。基本合适的液体溶剂有：芳族溶剂例如二甲苯、甲苯或烷基萘，氯代芳族烃和氯代脂族烃例如氯苯、氯乙烯或二氯甲烷，脂族烃例如环己烷或石蜡如石油馏分，矿物油和植物油，醇例如丁醇或二醇，及其醚和酯，酮例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮或环己酮，强极性溶剂

例如二甲基甲酰胺和二甲亚砜，或水。

合适的固体载体有：例如铵盐和天然矿物，例如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、绿坡缕石、蒙脱石或硅藻土，和合成矿物例如高度分散的二氧化硅、矾土和硅酸盐；适用于粒剂的固体载体有：例如粉碎或分馏的天然岩石，例如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石，和合成的无机和有机粗粉颗粒例如锯屑、椰壳、玉米棒碎块和烟草茎；合适的乳化剂和/或泡沫形成剂有：例如非离子和阴离子乳化剂，例如聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇例如烷基芳基聚二醇醚、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、芳基磺酸盐和蛋白水解产物；合适的分散剂有：例如木素亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

可在制剂中使用增粘剂例如羧甲基纤维素、天然及合成粉末、颗粒或胶乳形式的聚合物例如阿拉伯胶、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯，以及天然磷脂例如脑磷脂和卵磷脂，与合成磷脂。其它合适的添加剂是矿物油和植物油。

还可以使用染料，例如无机色素如氧化铁、氧化钛、普鲁士蓝，和有机染料例如茜素染料、偶氮染料和金属酞菁染料，和微量营养素例如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌的盐。

制剂一般含有 0.1－95％重量的活性化合物、优选 0.5－90％重量的活性化合物。

为了控制杂草，本发明活性化合物(自身或在其制剂中)可以作为与已知除草剂和/或改善农作物相容性的物质(“安全剂”)的混合物使用，其中成品制剂或罐装混合物都是可行的。与包含一种或多种已知除草剂和安全剂的杂草杀灭剂的混合物也是可行的。

所述混合物的可能组分是已知的除草剂，例如：

乙草胺、氟草醚、苯草醚、甲草胺、枯杀达、莠灭净、Amicarbazone、先甲草胺、磺氨黄隆、杀草强、莎稗磷、黄草灵、莠去津、唑啶炔草、四唑黄隆、Beflubutamid、草除灵(-乙酯)、呋草黄、苄嘧磺隆、灭草松、Benzfendizone、Benzobicyclon、吡草酮、新燕灵、双丙氨酰膦、治草醚、双嘧苯甲酸(钠)、除草定、溴丁酰草胺、杀草全、溴苯腈、丁草胺、Butafenacil (-allyl)、丁烯草胺、地乐胺、丁氧环酮、苏达灭、Cafenstrole、长杀草、氟酮唑草(-乙酯)、氯硝醚、灭草平、杀草敏、氯嘧磺隆(-乙酯)、

草枯醚、氯磺隆、草克乐、氯麦隆、Cinidon (-ethyl)、环庚草醚、醚磺隆、Clefoxydim、烯草酮、炔草酯、异恶草酮、稗草胺、二氯吡啶酸、唑嘧磺胺盐、Cumyluron、草净津、Cybutryne、草灭特、环丙磺隆、噻草酮、氰氟草酯、2,4-D、2,4-DB、异苯敌草、燕麦敌、麦草畏、敌草腈、精 2,4-滴丙酸、禾草灵、唑嘧磺胺、安塔(-乙酯)、氟苯戊烯酸(-乙酯)、野燕枯、吡氟草胺、二氟吡隆、敌草克(-钠盐)、丁噁隆、哌草丹、克草胺、戊草津、噻吩草胺(-P)、Dimexyflam、敌乐胺、草乃敌、敌草快(二溴盐)、氟硫草定、敌草隆、香草隆、Epropodan、EPTC、禾草畏、丁氟消草、胺苯磺隆(-甲酯)、乙嗪草酮、乙呋草黄、Ethoxyfen、乙氧嘧磺隆、Etobenzanid、(高)噁唑禾草灵、Fentrazamide、氟燕灵(强氟燕灵、甲氟燕灵)、啶嘧磺隆、氟鼠灵、(精)吡氟禾草灵、Fluazolate、Flucarbazone(-sodium)、氟消草、Flufenacet、氟唑啶草、酰亚胺苯氧乙酸(戊酯)、氟噁嗪酮、Flumipropyn、氟草隆、氟咯草酮、乙羧氟草隆(-乙酯)、胺草唑、Flupropacil、Flurpyrsulfuron(-methyl, -sodium)、抑草丁、氟草同、氟草烟(丁氧异丙酯、氟氯胺啶)、调嘧醇、呋草酮、达草氟、氟磺胺草醚、Foramsulfuron、草铵膦(-铵盐)、草甘膦(-铵盐、-异丙基铵)、氟硝磺酰胺、吡氟黄隆(-甲酯)、吡氟氯禾灵(乙氧基乙酯、-P-甲酯)、六嗪同、咪草酸(-甲酯)、Imazamethapyr、咪草啶酸、Imazapic、灭草烟、灭草喹、咪草烟、啶咪磺隆、Iodosulfuron (-甲基、-钠)、碘苯腈、异乐灵、异丙隆、异恶隆、异恶草胺、Isoxachlortole、Isoxadifen (-乙酯)、异恶氟草、恶草醚、乳氟禾草灵、Ketospiradox、环草啶、利谷隆、2 甲 4 氯、(高)2 甲 4 氯丙酸、苯噻草胺、Mesotrione、苯嗪草、吡草胺、噻唑隆、苯丙隆、色满隆、秀谷隆、(S-)异丙甲草胺、唑草磺胺、甲氧隆、赛可津、甲磺隆(甲酯)、草达灭、绿谷隆、萘丙胺、草萘胺、草不隆、烟嘧磺隆、达草灭、坪草丹、黄草消、炔丙恶唑草、恶草灵、环丙氧磺隆、氯恶嗪草、乙氧氟草醚、百草枯、壬酸、胺硝草、Pendralin、Pentoxazone、Pethoxamid、甜菜宁、Picolinafen、哌草磷、丙草胺、氟嘧磺隆(甲酯)、Profluazol、Profoxydim、扑草净、毒草胺、敌稗、喔草酸、异丙草胺、Procarbazone(-

sodium)、拿草特、苄草丹、氟丙磺隆、氟唑草酯(-乙酯)、Pyrazogyl、吡唑特、吡嘧磺隆(-乙酯)、苄草唑、嘧苯草肟、稗草畏、Pyridafol、达草止、Pyridatol、Pyriftalid、肟啶草(-甲酯)、嘧硫苯甲酸(钠)、二氯喹啉酸、喹草酸、灭藻醌、喹禾灵(精喹禾灵、精喹禾灵四氢糠基酯)、玉嘧磺隆、稀禾啶、西玛津、西草净、磺草酮、磺胺草唑、甲嘧磺隆(-甲酯)、草硫膦、乙黄磺隆、丙戊草胺、丁唑隆、Tepraloxydim、特丁津、去草净、噻醚草胺、噻氟啶草、噻二唑胺、噻磺隆、杀草丹、丁草威、肟草酮、野麦畏、醚苯磺隆、苯磺隆(甲酯)、定草、灭草环、氟乐灵、Trifloxysulfuron、氟胺磺隆(甲酯)、Tritosulfuron。

其它适于混合物的是已知的安全剂，例如

AD-67、BAS-145138、解草酮、喹氧乙酸(异庚酯)、抑害腈、2,4-D、DKA-24、抑害胺、香草隆、解草啶、解草唑(乙酯)、解草安、肟草安、解草呋、isoxadifen (-ethyl)、MCPA、(高)2 甲 4 氯丙酸盐、吡咯二酸(二乙酯)、MG-191、解草腈、PPG-1292、R-29148。

与其它已知活性化合物例如杀真菌剂、杀虫剂、杀螨剂、杀线虫剂、驱鸟剂、植物营养素、和改善土壤结构的活性剂的混合物也是可行的。

活性化合物可以以自身的形式使用，在其制剂中使用，或者在通过进一步稀释由其制得的使用剂型例如即用溶液、悬浮剂、乳剂、粉剂、糊剂和粒剂中使用。它们可通过常规方式例如通过灌溉、喷雾、雾化、或撒播来使用。

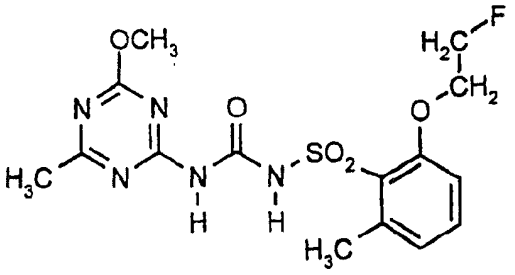
本发明活性化合物可在植物发芽之前和之后施用。可在播种前将本发明活性化合物掺入到土壤中。

活性化合物的用量可在较宽的范围内变化。其用量基本上取决于所需效果的性质。其用量一般为 1 g－10 kg 活性化合物/公顷土壤面积、优选为 5 g－5 kg/公顷。

本发明活性化合物的制备和应用如下面的实施例所示。

制备实施例:

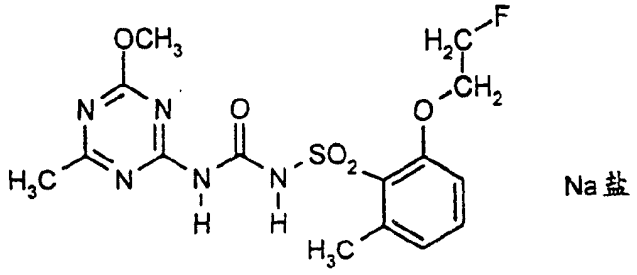
实施例 1



在室温(约 20℃)、搅拌下，将 23.4 g (154 mmol) 1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯(DBU)在 50 ml 乙腈中的溶液滴加到 32.7 g (140 mmol) 2-(2-氟-乙氧基)-6-甲基苯磺酰胺、53.2 g (140 mmol) 2-(N,N-二苯氧基羰基氨基)-4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪和 300 ml 乙腈的混合物中。将该反应混合物在室温搅拌 1 小时，然后减压浓缩。将残余物置于 300 ml 二氯甲烷中，与 1N 盐酸振摇，然后与水振摇，最后与饱和氯化钠水溶液振摇。用硫酸钠干燥有机相，并过滤。将滤液浓缩，用 100 ml 乙醚蒸煮残余物。通过抽滤分离出所得结晶产物。

获得了 36.9 g (产率为 60%) N-[2-(2-氟乙氧基)-6-甲基苯基磺酰基]-N'-(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)脲，熔点为 161℃。

实施例 2

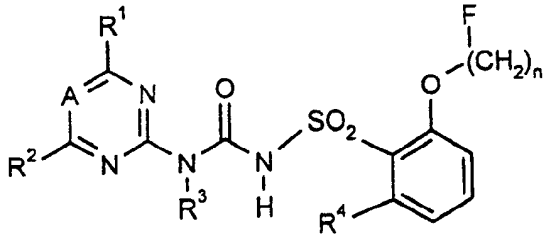


在室温、搅拌下，将 3.3 g (82 mmol)氢氧化钠(微丸)加到 36.0 g (82 mmol) N-[2-(2-氟乙氧基)-6-甲基苯基磺酰基]-N'-(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)脲和 250 ml 二氯甲烷的混合物中。将该混合

物在室温搅拌约 20 小时；然后通过抽滤分离出所得结晶产物。

获得了 36.9 g（产率为 100%）N-[2-(2-氟乙氧基)-6-甲基苯基磺酰基]-N'-(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)脲钠盐，熔点为 185 ℃。

按照类似于实施例 1 和 2 的方法，并依据本发明制备方法的一般描述，还能够制得例如下表 1 中所列出的通式(I)化合物。



(I)

表1：式(I)化合物的实施例

实施例序号	n	A	R^1	R^2	R^3	R^4	物理数据
3	2	N	CH_3	OCH_3	H	CF_3	m.p.: 124°C
4	2	CH	OCH_3	OCH_3	H	CF_3	m.p.: 183°C
5	2	N	CH_3	OCH_3	H	CF_3	m.p.: 187°C (Na 盐)
6	3	CH	CH_3	CH_3	H	C_2H_5	m.p.: 213°C
7	3	N	CH_3	OCH_3	H	C_3H_7-n	m.p.: 109°C
8	3	N	OCH_3	OCH_3	H	C_3H_7-n	m.p.: 139°C
9	3	N	OCH_2CF_3	$N(CH_3)_2$	H	CH_3	m.p.: 180°C
10	3	N	OCH_2CF_3	$N(CH_3)_2$	H	C_2H_5	m.p.: 113°C
11	3	N	OCH_2CF_3	$N(CH_3)_2$	H	C_3H_7-n	m.p.: 172°C
12	3	CH	OCH_3	OCH_3	H	CH_3	m.p.: 142°C
13	3	N	CH_3	OCH_3	H	CH_3	m.p.: 170°C
14	3	CH	Cl	OCH_3	H	CH_3	m.p.: 163°C
15	3	N	OCH_3	OCH_3	H	CH_3	m.p.: 155°C
16	3	CH	OCH_3	OCH_3	H	C_2H_5	m.p.: 154°C
17	3	N	CH_3	OCH_3	H	C_2H_5	m.p.: 121°C
18	3	CH	Cl	OCH_3	H	C_2H_5	m.p.: 139°C
19	3	N	OCH_3	OCH_3	H	C_2H_5	m.p.: 130°C
20	2	CH	Cl	OCH_3	H	CF_3	m.p.: 123°C
21	2	N	OCH_3	OCH_3	H	CF_3	m.p.: 169°C
22	2	N	OCH_2CF_3	$N(CH_3)_2$	H	CF_3	m.p.: 162°C
23	2	N	OCH_3	OCH_3	CH_3	CF_3	m.p.: 176°C
24	2	CH	OCH_3	OCH_3	H	CH_3	m.p.: 169°C
25	3	CH	OCH_3	OCH_3	H	C_3H_7-n	m.p.: 114°C
26	2	CH	OCH_3	OCH_3	H	C_3H_7-n	m.p.: 166°C
27	2	N	CH_3	OCH_3	CH_3	CF_3	m.p.: 177°C
28	3	N	CH_3	OCH_3	CH_3	C_2H_5	m.p.: 124°C

实施例序号	n	A	R^1	R^2	R^3	R^4	物理数据
29	3	N	CH_3	OCH_3	CH_3	CH_3	m.p.: 146°C
30	3	N	OCH_3	OCH_3	CH_3	C_2H_5	m.p.: 168°C
31	3	N	OCH_3	OCH_3	CH_3	C_3H_7-n	m.p.: 150°C
32	3	N	OCH_3	OCH_3	CH_3	CH_3	m.p.: 165°C
33	2	CH	CH_3	CH_3	H	CH_3	
34	2	N	CH_3	CH_3	H	CH_3	
35	2	CH	CH_3	OCH_3	H	CH_3	
36	2	N	OCH_3	OCH_3	H	CH_3	
37	2	N	OCH_2CF_3	$N(CH_3)_2$	H	CH_3	
38	2	CH	Cl	OCH_3	H	CH_3	
39	2	CH	CH_3	CH_3	H	C_2H_5	
40	2	N	CH_3	CH_3	H	C_2H_5	
41	2	CH	CH_3	OCH_3	H	C_2H_5	
42	2	N	CH_3	OCH_3	H	C_2H_5	
43	2	CH	OCH_3	OCH_3	H	C_2H_5	
44	2	N	OCH_3	OCH_3	H	C_2H_5	
45	2	N	OCH_2CF_3	$N(CH_3)_2$	H	C_2H_5	
46	2	CH	Cl	OCH_3	H	C_2H_5	
47	2	CH	CH_3	CH_3	H	C_3H_7-n	
48	2	N	CH_3	CH_3	H	C_3H_7-n	
49	2	CH	CH_3	OCH_3	H	C_3H_7-n	
50	2	N	CH_3	OCH_3	H	C_3H_7-n	
51	2	N	OCH_3	OCH_3	H	C_3H_7-n	
52	2	N	OCH_2CF_3	$N(CH_3)_2$	H	C_3H_7-n	
53	2	CH	Cl	OCH_3	H	C_3H_7-n	
54	2	CH	CH_3	CH_3	H	C_3H_7-i	
55	2	N	CH_3	CH_3	H	C_3H_7-i	
56	2	CH	CH_3	OCH_3	H	C_3H_7-i	

实施例序号	n	A	R^1	R^2	R^3	R^4	物理数据
57	2	N	CH_3	OCH_3	H	C_3H_7-i	
58	2	CH	OCH_3	OCH_3	H	C_3H_7-i	
59	2	N	OCH_3	OCH_3	H	C_3H_7-i	
60	2	N	OCH_2CF_3	$N(CH_3)_2$	H	C_3H_7-i	
61	2	CH	Cl	OCH_3	H	C_3H_7-i	
62	2	CH	CH_3	CH_3	H	CF_3	m.p.: 168°C
63	2	N	CH_3	CH_3	H	CF_3	
64	2	CH	CH_3	OCH_3	H	CF_3	m.p.: 176°C
65	2	CH	CH_3	CH_3	H	Br	
66	2	N	CH_3	CH_3	H	Br	
67	2	CH	CH_3	OCH_3	H	Br	
68	2	N	CH_3	OCH_3	H	Br	
69	2	CH	OCH_3	OCH_3	H	Br	
70	2	N	OCH_3	OCH_3	H	Br	
71	2	N	OCH_2CF_3	$N(CH_3)_2$	H	Br	
72	2	CH	Cl	OCH_3	H	Br	
73	2	CH	CH_3	CH_3	H	OCH_3	
74	2	N	CH_3	CH_3	H	OCH_3	
75	2	CH	CH_3	OCH_3	H	OCH_3	
76	2	N	CH_3	OCH_3	H	OCH_3	
77	2	CH	OCH_3	OCH_3	H	OCH_3	
78	2	N	OCH_3	OCH_3	H	OCH_3	
79	2	N	OCH_2CF_3	$N(CH_3)_2$	H	OCH_3	
80	2	CH	Cl	OCH_3	H	OCH_3	
81	2	CH	CH_3	CH_3	H	OC_2H_5	
82	2	N	CH_3	CH_3	H	OC_2H_5	
83	2	CH	CH_3	OCH_3	H	OC_2H_5	
84	2	N	CH_3	OCH_3	H	OC_2H_5	

实施例序号	n	A	R^1	R^2	R^3	R^4	物理数据
85	2	CH	OCH_3	OCH_3	H	OC_2H_5	
86	2	N	OCH_3	OCH_3	H	OC_2H_5	
87	2	N	OCH_2CF_3	$N(CH_3)_2$	H	OC_2H_5	
88	2	CH	Cl	OCH_3	H	OC_2H_5	
89	3	CH	CH_3	CH_3	H	CH_3	
90	3	N	CH_3	CH_3	H	CH_3	
91	3	CH	CH_3	OCH_3	H	CH_3	
92	3	N	CH_3	CH_3	H	C_2H_5	
93	3	CH	CH_3	OCH_3	H	C_2H_5	
94	3	CH	CH_3	CH_3	H	C_3H_7-n	
95	3	N	CH_3	CH_3	H	C_3H_7-n	
96	3	CH	CH_3	OCH_3	H	C_3H_7-n	
97	3	CH	Cl	OCH_3	H	C_3H_7-n	
98	3	CH	CH_3	CH_3	H	C_3H_7-i	
99	3	N	CH_3	CH_3	H	C_3H_7-i	
100	3	CH	CH_3	OCH_3	H	C_3H_7-i	
101	3	N	CH_3	OCH_3	H	C_3H_7-i	
102	3	N	CH_3	OCH_3	CH_3	C_3H_7-i	
103	3	CH	OCH_3	OCH_3	H	C_3H_7-i	
104	3	N	OCH_3	OCH_3	H	C_3H_7-i	
105	3	N	OCH_2CF_3	$N(CH_3)_2$	H	C_3H_7-i	
106	3	CH	Cl	OCH_3	H	C_3H_7-i	
107	3	CH	CH_3	CH_3	H	CF_3	
108	3	N	CH_3	CH_3	H	CF_3	
109	3	CH	CH_3	OCH_3	H	CF_3	
110	3	N	CH_3	OCH_3	H	CF_3	m.p.: 68°C
111	3	N	CH_3	OCH_3	CH_3	CF_3	m.p.: 113°C
112	3	CH	OCH_3	OCH_3	H	CF_3	m.p.: 189°C

实施例序号	n	A	R^1	R^2	R^3	R^4	物理数据
113	3	N	OCH_3	OCH_3	H	CF_3	m.p.: 138°C
114	3	N	OCH_2CF_3	$N(CH_3)_2$	H	CF_3	
115	3	CH	Cl	OCH_3	H	CF_3	
116	3	CH	CH_3	CH_3	H	Br	
117	3	N	CH_3	CH_3	H	Br	
118	3	N	CH_3	OCH_3	H	Br	
119	3	CH	CH_3	OCH_3	H	Br	
120	3	N	CH_3	OCH_3	CH_3	Br	
121	3	CH	OCH_3	OCH_3	H	Br	
122	3	N	OCH_3	OCH_3	H	Br	
123	3	N	OCH_2CF_3	$N(CH_3)_2$	H	Br	
124	3	CH	Cl	OCH_3	H	Br	
125	3	CH	CH_3	CH_3	H	OCH_3	
126	3	N	CH_3	CH_3	H	OCH_3	
127	3	CH	CH_3	OCH_3	H	OCH_3	
128	3	N	CH_3	OCH_3	H	OCH_3	
129	3	N	CH_3	OCH_3	CH_3	OCH_3	
130	3	CH	OCH_3	OCH_3	H	OCH_3	
131	3	N	OCH_3	OCH_3	H	OCH_3	
132	3	N	OCH_2CF_3	$N(CH_3)_2$	H	OCH_3	
133	3	CH	Cl	OCH_3	H	OC_2H_5	
134	3	CH	CH_3	CH_3	H	OC_2H_5	
135	3	N	CH_3	CH_3	H	OC_2H_5	
136	3	N	CH_3	OCH_3	H	OC_2H_5	
137	3	N	CH_3	OCH_3	CH_3	OC_2H_5	
138	3	CH	CH_3	OCH_3	H	OC_2H_5	
139	3	CH	OCH_3	OCH_3	H	OC_2H_5	
140	3	N	OCH_3	OCH_3	H	OC_2H_5	

实施例序号	n	A	R^1	R^2	R^3	R^4	物理数据
141	3	N	OCH_2CF_3	$N(CH_3)_2$	H	OC_2H_5	
142	3	CH	Cl	OCH_3	H	OC_2H_5	
143	4	N	CH_3	OCH_3	H	CH_3	
144	4	CH	CH_3	OCH_3	H	CH_3	
145	4	N	CH_3	OCH_3	CH_3	CH_3	
146	4	CH	OCH_3	OCH_3	H	CH_3	
147	4	N	OCH_3	OCH_3	H	CH_3	
148	4	CH	Cl	OCH_3	H	CH_3	
149	4	CH	CH_3	OCH_3	H	C_2H_5	
150	4	N	CH_3	OCH_3	H	C_2H_5	
151	4	N	CH_3	OCH_3	CH_3	C_2H_5	
152	4	CH	CH_3	OCH_3	H	C_2H_5	
153	4	CH	Cl	OCH_3	H	C_2H_5	
154	4	CH	CH_3	OCH_3	H	C_3H_7-n	
155	4	N	CH_3	OCH_3	H	C_3H_7-n	
156	4	N	CH_3	OCH_3	CH_3	C_3H_7-n	
157	4	CH	OCH_3	OCH_3	H	C_3H_7-n	
158	4	N	OCH_3	OCH_3	H	C_3H_7-n	
159	4	CH	OCH_3	OCH_3	H	C_2H_5	
160	4	N	OCH_3	OCH_3	H	C_2H_5	
161	4	CH	CH_3	CH_3	H	CH_3	
162	4	CH	CH_3	CH_3	H	C_2H_5	
163	4	CH	CH_3	CH_3	H	C_3H_7-n	
164	4	CH	CH_3	CH_3	H	C_3H_7-i	
165	4	N	CH_3	OCH_3	H	C_3H_7-i	
166	4	N	CH_3	OCH_3	CH_3	C_3H_7-i	
167	4	CH	CH_3	OCH_3	H	C_3H_7-i	
168	4	CH	OCH_3	OCH_3	H	C_3H_7-i	

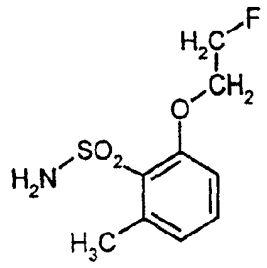
实施例序号	n	A	R^1	R^2	R^3	R^4	物理数据
169	4	N	OCH_3	OCH_3	H	C_3H_7-i	
170	4	CH	Cl	OCH_3	H	C_3H_7-i	
171	4	CH	CH_3	CH_3	H	CF_3	
172	4	N	CH_3	CH_3	H	CF_3	
173	4	CH	CH_3	OCH_3	H	CF_3	
174	4	N	CH_3	OCH_3	H	CF_3	
175	4	N	CH_3	OCH_3	CH_3	CF_3	
176	4	CH	OCH_3	OCH_3	H	CF_3	
177	4	N	OCH_3	OCH_3	H	CF_3	
178	4	CH	Cl	OCH_3	H	CF_3	
179	2	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	CH_3	
180	2	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	C_2H_5	
181	2	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	C_3H_7-n	
182	2	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	C_3H_7-i	
183	2	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	CF_3	
184	2	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	Br	
185	2	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	OCH_3	
186	2	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	OC_2H_5	
187	3	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	CH_3	
188	3	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	C_2H_5	
189	3	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	C_3H_7-n	
190	3	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	C_3H_7-i	
191	3	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	CF_3	
192	3	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	Br	
193	3	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	OCH_3	
194	3	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	OC_2H_5	
195	4	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	CH_3	
196	4	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	C_2H_5	

实施例序号	n	A	R^1	R^2	R^3	R^4	物理数据
197	4	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	C_3H_7-n	
198	4	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	C_3H_7-i	
199	4	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	CF_3	
200	4	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	Br	
201	4	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	OCH_3	
202	4	CH	$OCHF_2$	$OCHF_2$	H	OC_2H_5	
203	2	N	C_2H_5	OCH_3	H	CF_3	m.p.: 168°C
204	2	N	CH_3	OC_2H_5	H	CF_3	m.p.: 137°C
205	2	N	CH_3	$N(CH_3)_2$	H	CF_3	m.p.: 93°C
206	2	N	SCH_3	$N(CH_3)_2$	H	CF_3	m.p.: 249°C
207	2	N	$NHCH_3$	CN	H	CF_3	m.p.: 220°C
208	2	N	CH_3	SCH_3	H	CF_3	m.p.: 75°C
209	2	N	OCH_3		H	CF_3	m.p.: 189°C
210	2	N	SCH_3		H	CF_3	m.p.: 184°C
211	2	N	SCH_3	C_3H_7-i	H	CF_3	m.p.: 86°C
212	2	N	SCH_3	C_4H_9-t	H	CF_3	m.p.: 95°C
213	2	CH	Cl	Cl	H	CF_3	m.p.: 84°C
214	2	C-Cl	H	CH_3	H	CF_3	m.p.: 178°C
215	2	C-Br	CH_3	SCH_3	H	CF_3	m.p.: 219°C
216	2	C-Br	CH_3	OCH_3	H	CF_3	m.p.: 215°C
217	2	C-Cl	CH_3	CH_3	H	CF_3	m.p.: 191°C
218	2	C-Cl	CH_3	OCH_3	H	CF_3	m.p.: 229°C
219	2	CH	OC_2H_5	OC_2H_5	H	CF_3	m.p.: 153°C
220	2	C-X	OCH_3	R^2+X: -$(CH_2)_3$	H	CF_3	m.p.: 209°C
221	2	C-X	Cl	R^2+X:	H	CF_3	m.p.: 212°C

实施例序号	n	A	R^1	R^2	R^3	R^4	物理数据
				$-(CH_2)_3$			
222	2	C-CH_3	CH_3	OCH_3	H	CF_3	m.p.: 215°C
223	2	C-CH_3	H	C_2H_5	H	CF_3	m.p.: 220°C
224	2	C-CH_3	CH_3	CH_3	H	CF_3	m.p.: 212°C
225	2	N	CH_3	OCH_3	H	CF_3	m.p.: 208°C Na 盐)
226	3	N	OCH_3	OCH_3	CH_3	CF_3	m.p.: 174°C

式(III)原料:

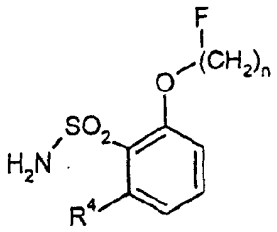
实施例(III-1)



将 11.2 g (60 mmol) 2-羟基-6-甲基苯磺酰胺、10 g (78 mmol) 1-溴-2-氟乙烷、16.6 g (120 mmol)碳酸钾和 350 ml 丙酮的混合物加热回流 48 小时，并趁热过滤。将滤液减压浓缩，把残余物置于二氯甲烷中，用水洗涤，用硫酸钠干燥并过滤。将滤液浓缩，用乙醚蒸煮残余物，通过抽滤分离出所得结晶产物。

获得了 7.9 g (产率为 56%) 2-(2-氟乙氧基)-6-甲基苯磺酰胺，熔点为 103℃。

按照类似于实施例(III-1)的方法，还能够制得例如在下表 2 中所列出的通式(III)化合物。



(III)

表 2：式(III)化合物的实施例

实施例序号	n	R^4	熔点 (°C)
III-2	2	C_2H_5	108
III-3	2	CF_3	
III-4	2	C_3H_7-i	114
III-5	2	OC_2H_5	140
III-6	2	C_3H_7-n	117
III-7	3	C_3H_7-n	108
III-8	2	Br	
III-9	3	C_2H_5	92
III-10	3	CH_3	118
III-11	3	C_3H_7-i	
III-12	3	CF_3	
III-13	3	Br	
III-14	3	OCH_3	
III-15	2	OCH_3	
III-16	2	OC_3H_7-n	
III-17	2	OC_3H_7-i	
III-18	3	OC_2H_5	
III-19	3	OC_3H_7-n	
III-20	3	OC_3H_7-i	
III-21	2	CH_2CF_3	
III-22	3	CH_2CF_3	
III-23	2	Cl	
III-24	3	Cl	
III-25	2	Br	
III-26	3	Br	
III-27	2	I	
III-28	3	I	

应用实施例

实施例 A

芽前测试

溶剂: 5 重量份的丙酮

乳化剂: 1 重量份的烷基芳基聚二醇醚

为了制备活性化合物的合适制剂，将 1 重量份的活性化合物与上述量的溶剂混合，加入上述量的乳化剂，并用水将该浓缩物稀释至所需浓度。

将测试植物的种子播种在标准土壤中。约 24 小时后，用上述活性化合物的制剂喷雾该土壤，以使得每单位面积上施加特定量的活性化合物。选择喷雾液体的浓度，以使得每公顷施加上在 1000 升水中的特定量的活性化合物。

3 周后，通过与未处理对照比较来评估以％损害表示的植物的受损程度。

数据表示:

0％ = 没有效果(与未处理的对照一样)

100％ = 完全破坏

在该测试中，例如制备实施例 1、2、3、4、5、6、7、8、14、15、17、20、21、24、25 和 26 的化合物表现出非常强的抗杂草活性，并且它们当中有部分化合物被农作物例如小麦和大豆良好地耐受。

表 A1: 芽前测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	莎草属	稗属	苘麻属	猪殃殃属	茄属	繁缕属	婆婆纳属
(3)	8	100	100	100	100	100	100	100

表 A2: 芽前测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	小麦	大豆	看麦娘属	蜀黍属	藜属	母菊属	堇菜属
(4)	15	0	0	80	80	100	100	100

表 A3: 芽前测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	稗属	苋属	曼陀罗属	猪殃殃属	母菊属	堇菜属
(5)	15	100	100	100	100	100	100

表 A4: 芽前测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	小麦	稗属	藜属	猪殃殃属	繁缕属	堇菜属
(7)	30	0	90	90	90	100	100
(8)	30	0	-	90	90	100	100

表 A5: 芽前测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	小麦	稗属	藜属	曼陀罗属	繁缕属	堇菜属
(25)	125	0	90	90	90	90	100

表 A6: 芽前测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	看麦娘属	稗属	苘麻属	苋属	猪殃殃属	芸苔属
(14)	60	100	100	95	95	90	95
(15)	60	95	95	95	100	95	95
(17)	60	95	95	95	95	95	90

表 A7: 芽前测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	看麦娘属	狗尾草属	苘麻属	苋属	猪殃殃属	芸苔属
(20)	60	90	100	90	95	95	95
(21)	60	90	100	90	95	95	100
(6)	60	80	95	90	90	90	90

表 A8: 芽前测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	看麦娘属	野燕麦属	狗尾草属	苋属	猪殃殃属	苍耳属
(24)	250	100	95	95	100	100	95
(1)	250	100	100	100	100	100	100
(25)	250	95	90	100	100	95	100
(26)	250	100	90	100	100	95	95
(2)	250	100	95	100	100	100	95

实施例 B

芽后测试

溶剂: 5 重量份的丙酮

乳化剂: 1 重量份的烷基芳基聚二醇醚

为了制备活性化合物的合适制剂，将 1 重量份的活性化合物与上述量的溶剂混合，加入上述量的乳化剂，并用水将该浓缩物稀释至所需浓度。

用上述活性化合物的制剂喷雾高 5－15 cm 的测试植物，以使得每单位面积上施加特定量的活性化合物。选择喷雾液体的浓度，以使得每公顷施加上在 1000 升水中的特定量的活性化合物。

3 周后，通过与未处理对照比较来评估以％损害表示的植物的受损程度。

数据表示:

0％ = 没有效果(与未处理的对照一样)

100％ = 完全破坏

在该测试中，例如制备实施例 1、2、3、4、5、6、7、8、12、13、14、15、17、18、20、21、22、24、25 和 26 的化合物表现出非常强的抗杂草活性，并且它们当中有部分化合物被农作物例如玉米、小麦和甜菜良好地耐受。

表 B1: 芽后测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	看麦娘属	野燕麦属	狗尾草属	苘麻属	苋属	猪殃殃属	芸苔属
(24)	250	100	90	95	100	100	90	100
(1)	250	95	95	100	100	100	100	100
(25)	250	90	90	100	100	100	100	100
(26)	250	95	90	90	100	100	90	95
(2)	250	100	100	100	100	100	100	100

表 B2: 芽后测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	小麦	看麦娘属	苘麻属	苋属	曼陀罗属	茄属
(25)	125	10	90	95	100	100	100
(7)	30	0	90	100	100	100	100

表 B3: 芽后测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	小麦	毒麦属	苘麻属	番薯属	母菊属	茄属	繁缕属
(17)	8	10	90	100	100	100	100	100

表 B4: 芽后测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	小麦	苘麻属	苋属	母菊属	苍耳属
(18)	15	15	90	95	95	90

表 B5: 芽后测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	小麦	甜菜	苋属	番薯属	母菊属
(14)	30	0	0	100	95	90

表 B6: 芽后测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	小麦	玉米	曼陀罗属	番薯属	母菊属	茄属	繁缕属
(8)	8	0	10	90	100	95	100	95

表 B7: 芽后测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	看麦娘属	苘麻属	苋属	番薯属	母菊属	堇菜属
(4)	30	90	95	100	95	100	95

表 B8: 芽后测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	看麦娘属	毒麦属	苘麻属	苋属	母菊属	堇菜属	苍耳属
(3)	30	95	95	100	100	100	100	100

表 B9: 芽后测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	看麦娘属	苘麻属	苋属	番薯属	苍耳属
(6)	30	90	90	90	100	95

表 B10: 芽后测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	看麦娘属	毒麦属	苘麻属	苋属	番薯属	母菊属	繁缕属
(5)	30	95	95	100	100	100	100	100
(13)	30	90	90	100	100	90	100	100
(15)	30	90	90	95	100	100	100	100

表 B11: 芽后测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	稗属	苘麻属	苋属	曼陀罗属
(12)	30	90	95	95	95

表 B12: 芽后测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	稗属	番薯属	母菊属	蓼属	苍耳属
(20)	30	90	100	95	95	100

表 B13: 芽后测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	Avena fatua	毒麦属	曼陀罗属	母菊属	茄属
(21)	30	100	100	100	100	100

表 B14: 芽后测试温室

制备实施例的活性化合物	施用比例 (g/ha)	看麦娘属	狗尾草属	苋属	猪殃殃属	番薯属	芸苔属
(22)	60	90	95	100	95	100	95

实施例 C

柄球菌属(Podosphaera)测试(苹果)/保护

溶剂: 49 重量份的丙酮

乳化剂: 1 重量份的烷基芳基聚二醇醚

为了制备活性化合物的合适制剂，将 1 重量份的活性化合物与上述量的溶剂和乳化剂混合，并用水将该浓缩物稀释至所需浓度。

为了测试保护活性，用活性化合物的制剂以所述比例喷雾幼小植物。在喷雾层干燥后，用苹果霉病病原体苹果白粉病柄球菌(Podosphaera leucotricha)的孢子水悬浮液给植物接种。然后将植物置于约 23℃和约 70%相对湿度的温室中。

接种 10 天后进行评价。%表示相当于对照的效力，而 100%表示没有观察到任何感染。

在该测试中，在以 100 g/ha 的施用比例使用时，例如制备实施例 1、24、25 和 26 的化合物表现出 100%的抗苹果霉病(苹果白粉病柄球菌)的效力。

表 C

柄球菌属测试(苹果)/保护

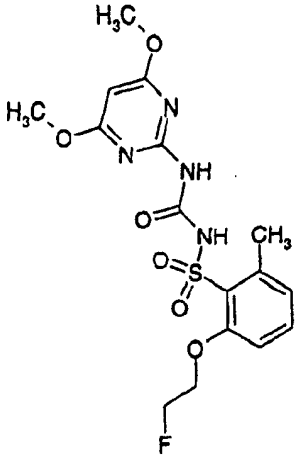
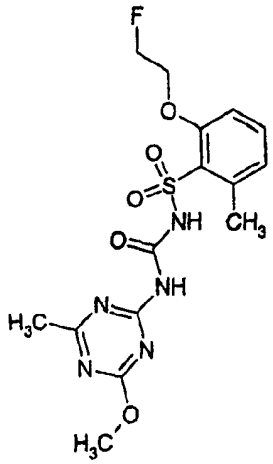
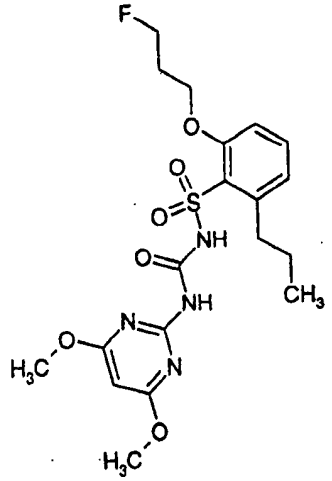
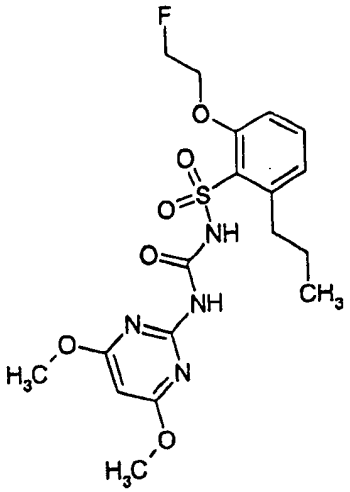
制备实施例的活性化合物	活性化合物的施用比例(g/ha)	%效力
		
(24)	100	100
		
(1)	100	100

表 C

（续）

柄球菌属测试(苹果)/保护

制备实施例的活性化合物	活性化合物的施用比例(g/ha)	%效力
		
(25)	100	100
		
(26)	100	100