

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2007 年 12 月 27 日 (27.12.2007)

(10) 国际公布号
WO 2007/147311 A1

(51) 国际专利分类号:

C07D 249/12 (2006.01) *A01N 43/653* (2006.01)
C07D 417/04 (2006.01) *A01N 43/78* (2006.01)
C07D 417/02 (2006.01) *A01P 13/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2007/001134

(22) 国际申请日: 2007 年 4 月 9 日 (09.04.2007)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
200610019345.7
2006 年 6 月 13 日 (13.06.2006) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 华中师范大学
(HUAZHONG NORMAL UNIVERSITY) [CN/CN];
中国湖北省武汉市珞瑜路 152 号, Hubei 430079
(CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 杨光富(YANG,
Guangfu) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市珞瑜路 152
号华中师范大学化学学院, Hubei 430079 (CN)。 骆
焱平(LUO, Yanping) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市
珞瑜路 152 号华中师范大学化学学院, Hubei 430079
(CN)。 刘祖明(LIU, Zuming) [CN/CN]; 中国湖北省
武汉市珞瑜路 152 号华中师范大学化学学院, Hubei
430079 (CN)。

(74) 代理人: 武汉开元专利代理有限公司(WUHAN
KAIYUAN PATENT AGENT LTD.); 中国湖北省武
汉市解放大道 1757 号附 1 号, Hubei 430016 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

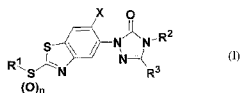
本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码及其它缩写符号, 请参考刊登在每
期 PCT 公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: 2-SUBSTITUTED BENZOTHIAZO-1,2,4-TRIAZOLINONE DERIVATIVES, THE PREPARATION METHODS AND HERBICIDAL EFFECTS THEREOF

(54) 发明名称: 一类 2-取代苯并噻唑-1,2,4-三唑啉酮衍生物的合成及除草活性



methyl or difluoromethyl; and R^3 is methyl or trifluoromethyl. The present compounds have obviously weed-clearing activity on *Echinochloa crusgalli*, *Digitaria sanguinalis*, *Setaria viridis*, *Brassica juncea*, *Amaranthus retroflexus*, and *Cheopodium serotinum* in the dose of 300g active ingredient/ ha., and can be used as herbicide.

(57) Abstract: The present application discloses a kind of 2-substituted benzothiazolo-1,2,4-triazolinone derivatives of general formula I, the preparation methods and herbicidal effects thereof. In general formula I, X is F, Cl or Br; n is 0, 1 or 2; R^1 is alkyl, substituted alkyl, alkenyl, α -carboxylates, substituted benzyl or substituted aromatic azo-ring methylene; R^2 is

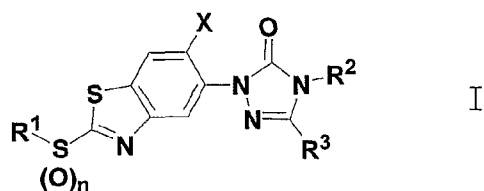
[见续页]

WO 2007/147311 A1



(57) 摘要:

本发明涉及一类通式为 I 的 2-取代苯并噻唑-1,2,4-三唑啉酮衍生物的合成及除草活性, 式中 X 表示 F、Cl 或 Br; n 等于 0、1 或 2; R¹ 表示烷基、取代烷基、烯基、 α -羧酸酯、取代苄基或取代的芳杂环亚甲基; R² 表示甲基或二氟甲基, R³ 表示甲基或三氟甲基。本发明的化合物在 300 克有效成分/公顷的剂量下对稗草、马唐、狗尾草、芥菜、反枝苋和小藜具有显著的除草活性, 可用作除草剂。



一类 2-取代苯并噻唑-1, 2, 4-三唑啉酮衍生物的合成及除草活性

技术领域:

本发明涉及一类 2-取代苯并噻唑-1, 2, 4-三唑啉酮衍生物的合成及除草活性。

背景技术:

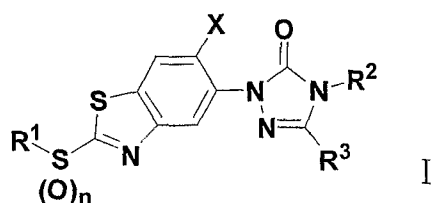
近十年来, 以原卟啉原氧化酶 (Protox) 为作用靶标的除草剂专利呈上升趋势。Protox 抑制剂抑制叶绿素合成中从原卟啉原 IX 至原卟啉 IX 反应过程中起催化作用的原卟啉原氧化酶, 引起原卟啉 IX 在细胞质内的大量积累并在光和氧的作用下产生单态氧, 作用于细胞膜脂, 从而导致细胞膜结构的解离, 细胞内源物的渗漏, 最终导致细胞的死亡。

1, 2, 4-三唑啉酮类衍生物具有广泛的除草活性, 它属于原卟啉原氧化酶抑制剂, 因而受到各大农药公司和科研机构的关注。近年来在国际上申请了很多相关专利, 并且出现了几个商品化品种, 如 FMC 公司开发的磺酰三唑啉酮 (sulfentrazone) 和三唑啉酮草酯 (carfentrazone-ethyl), 杜邦公司开发的唑啉草酮 (azafenidin) 等。苯并噻唑类衍生物具有广泛的生物活性, 如杀虫、除草、杀菌、消炎、抗肿瘤等。本发明利用活性亚结构拼接的方法, 把具有生物活性的苯并噻唑基团拼接在三唑啉酮上, 采用类同合成法对三唑啉酮结构进行修饰, 设计、合成了一类新型的三唑啉酮衍生物。

发明内容:

本发明的目的在于探索除草活性较好的化合物, 提供一类具有除草活性的新型 2-取代苯并噻唑-1, 2, 4-三唑啉酮衍生物及其制备方法。

本发明提出的一类三唑啉酮衍生物, 其结构通式如下 I



式中 X 表示 F、Cl 或 Br;

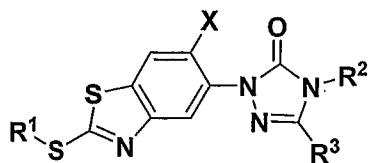
n 等于 0、1 或 2;

R¹ 表示烷基、取代烷基、烯基、 α -羧酸酯、取代苄基或取代的芳杂环亚甲基;

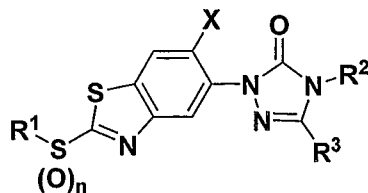
R² 表示甲基或二氟甲基;

R³ 表示甲基或三氟甲基。

以通式 I 表示的三唑啉酮衍生物依据 n 的不同而分为以下两种, 当 n 等于 0 时, 通式 I 表示的 I-1 化合物, n 等于 1 或 2 时, 通式 I 表示的 I-2 化合物,



I-1

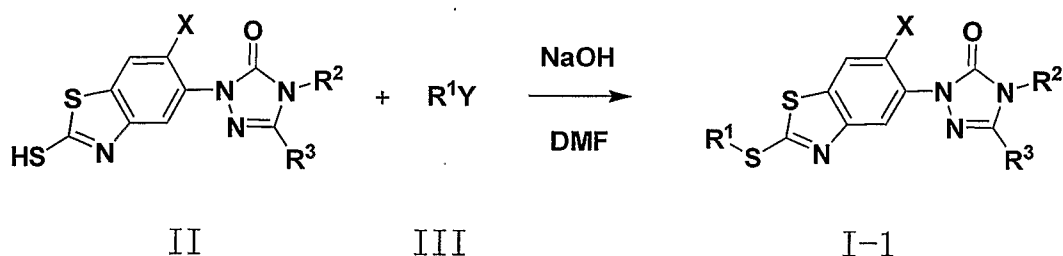


I-2

式 I-1 和 I-2 中, X、R¹、R² 和 R³ 的定义与通式 I 中的定义相同。

以通式 I 表示的三唑啉酮衍生物的制备依据 n 的不同而分为以下两种方法:

方法 A: 通式 I 表示的 I-1 化合物的制备方法是使通式 II 与通式 III 所表示的化合物进行反应,



式 II、III 和 I-1 中, X 表示 F、Cl 或 Br;

Y 表示 Cl 或 Br;

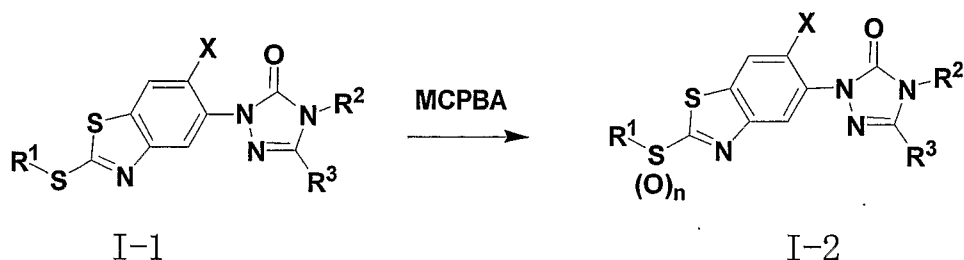
R¹ 表示烷基、取代烷基、烯基、 α -羧酸酯、取代苄基或取代的芳杂环亚甲基;

R² 表示甲基或二氟甲基;

R³ 表示甲基或三氟甲基。

上述反应中, 2-巯基苯并噻唑-1,2,4-三唑啉酮, 卤代烷基、 α -卤代羧酸酯、酰卤、取代苄基卤或卤甲基芳杂环, 氢氧化钠反应的物质的量的比为 1:1.1:1.2, 反应采用水和 N,N-二甲基甲酰胺的混合溶液为溶剂, 水和 N,N-二甲基甲酰胺的体积比为 5:1, 反应温度为 25℃, 反应时间为 2~6 小时, 即可获得很好的收率。

方法 B: 通式 I 表示的 I-2 化合物的制备方法是使通式 I-1 所表示的化合物与间氯过氧苯甲酸 (MCPBA) 进行氧化反应,



式 I-1、I-2 中 X 表示 F、Cl 或 Br;

n 等于 0、1 或 2;

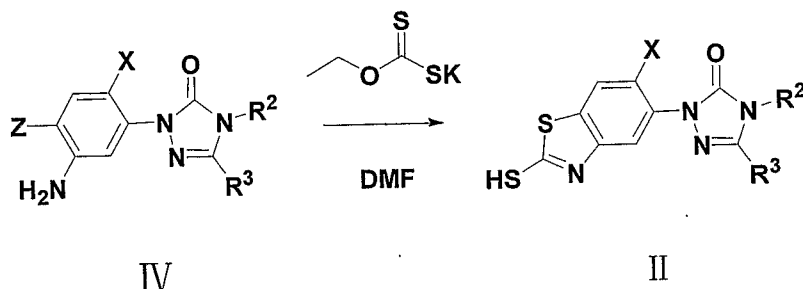
R¹ 表示烷基、取代烷基、烯基、 α -羧酸酯、取代苄基或取代的芳杂环亚甲基;

R^2 表示甲基或二氟甲基;

R^3 表示甲基或三氟甲基。

上述化合物 I-2 的制备中, 三唑啉酮的苯并噻唑硫醚与间氯过氧苯甲酸反应的物质的量的比为 1: 1 或 1: 2, 反应溶剂采用二氯甲烷, 反应温度为 0~25℃, 反应时间为 2~4 小时, 即可获得很好的收率。三唑啉酮的苯并噻唑硫醚与间氯过氧苯甲酸反应的物质的量的比为 1: 1 时, 得 n 等于 1 的化合物; 三唑啉酮的苯并噻唑硫醚与间氯过氧苯甲酸反应的物质的量的比为 1: 2 时, 得 n 等于 2 的化合物。

通式 II 表示的化合物是制备通式 I 表示的三唑啉酮衍生物的中间原料。通式 II 表示的化合物的制备方法是使通式 IV 所表示的化合物在 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中与乙基黄原酸钾进行反应,



式 II、IV 中, X 表示 F、Cl、Br;

Z 表示 F、Cl、Br;

R^2 表示甲基、二氟甲基;

R^3 表示甲基、三氟甲基。

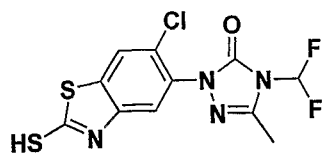
上述化合物 II 的制备中, 2, 4-二卤代-5-氨基苯基-1, 2, 4-三唑啉酮与乙基黄原酸钾的物质的量的比为 1: 2, 反应采用 N, N-二甲基甲酰胺为溶剂, 反应温度为 140℃, 反应时间为 5~7 小时, 即可获得较好的收率。

本发明提供的式 I 化合物对稗草、马唐、狗尾草、芥菜、反枝苋和小藜具有显著的除草活性, 因而可作为除草剂的有效成分。

具体实施方式:

下面通过实施实例来具体地说明本发明的化合物的制备方法。

实施例 1



的制备:

将 0.01 摩尔的 2- (2, 4-二氯-5-氨基苯基) -4-二氟甲基-5-甲基-1, 2, 4-三唑啉-3-酮加入到 30 毫升 N, N-二甲基甲酰胺溶液中, 搅拌至澄清, 然后分两次加入 0.02 摩尔 乙基黄原酸钾, 在 140℃回流反应 5 小时, 冷却, 加入到 100 毫升冰水中, 用 6 当

量盐酸中和,析出大量固体,抽滤,得白色固体,收率 68%, m. p. 201~203℃。

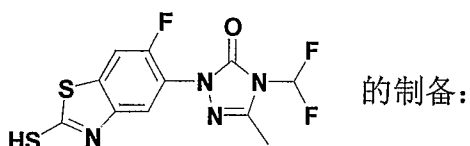
元素分析: 计算值 C% 37.88 H% 2.02 N% 16.06

实测值 C% 37.57 H% 1.96 N% 16.30

^1H NMR (δ /ppm): 2.515(s, 3H, CH_3), 6.962-7.252(t, 1H, CH, $J=58\text{Hz}$), 7.263-7.535(m, 2H, ArH), 11.033(s, 1H, SH);

MS (m/z): 354.1(M^+ , 100), 355.8(M^+2 , 25.16), 291.5(48.58), 172.2(35.66), 145.8(58.61), 124.7(57.77), 89.2(55.89)。

实施例 2



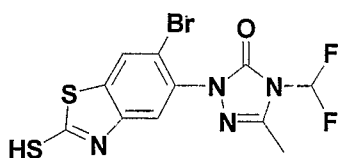
将 0.01 摩尔的 2-(2-氟-4-溴-5-氨基苯基)-4-二氟甲基-5-甲基-1,2,4-三唑啉-3-酮加入到 30 毫升 N,N-二甲基甲酰胺溶液中,搅拌至澄清,然后分两次加入 0.02 摩尔 乙基黄原酸钾,在 140℃回流反应 5 小时,冷却,加入到 100 毫升冰水中,用 6 当量盐酸中和,析出大量固体,抽滤,得白色固体,收率 73%, m. p. 248~250℃。

元素分析: 计算值 C% 39.76 H% 2.12 N% 16.86

实测值 C% 39.56 H% 2.16 N% 17.00

^1H NMR (δ /ppm): 2.508(s, 3H, CH_3), 4.581(s, 2H, CH_2), 7.377-7.662(t, 1H, CH, $J=58\text{Hz}$), 7.442-7.912(m, 2H, ArH), 13.990(s, 1H, SH)。

实施例 3



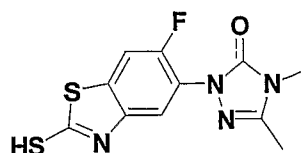
将 0.01 摩尔的 2-(2-溴-4-氟-5-氨基苯基)-4-二氟甲基-5-甲基-1,2,4-三唑啉-3-酮加入到 30 毫升 N,N-二甲基甲酰胺溶液中,搅拌至澄清,然后分两次加入 0.02 摩尔 乙基黄原酸钾,在 140℃回流反应 7 小时,冷却,加入到 100 毫升冰水中,用 6 当量盐酸中和,析出大量固体,抽滤,得白色固体,收率 48%, m. p. 254~256℃。

元素分析: 计算值 C% 33.60 H% 1.79 N% 14.25

实测值 C% 33.94 H% 2.11 N% 13.92

^1H NMR (δ /ppm): 2.527(s, 3H, CH_3), 6.972-7.262(t, 1H, CH, $J=58\text{Hz}$), 7.152(s, 1H, 5-ArH), 7.691(s, 1H, 2-ArH), 11.045(s, 1H, SH)。

实施例 4



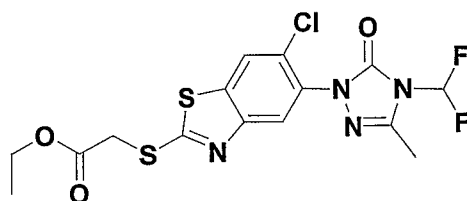
的制备:

将 0.01 摩尔的 2-(2-氟-4-溴-5-氨基苯基)-4,5-二甲基-1,2,4-三唑啉-3-酮加入到 30 毫升 N,N-二甲基甲酰胺溶液中,搅拌至澄清,然后分两次加入 0.02 摩尔 乙基黄原酸钾,在 140℃回流反应 6 小时,冷却,加入到 100 毫升冰水中,用 6 当量盐酸中和,析出大量固体,抽滤,得白色固体,收率 75%, m. p. 299~301℃。

元素分析:	计算值	C%	44.58	H%	3.03	N%	18.91
	实测值	C%	44.62	H%	2.83	N%	18.67

^1H NMR (δ /ppm) : 2.357(s,3H,CH₃), 3.400(s,3H,NCH₃), 7.301-7.470(m,2H,Ar), 11.215(s,1H,SH)。

实施例 5



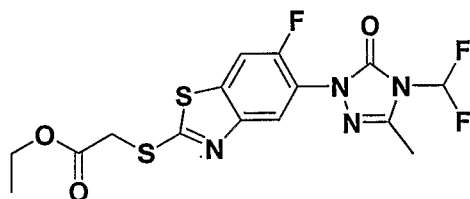
的制备:

将 0.001 摩尔的 2-(6-氯-2-巯基苯并噻唑-5-基)-4-二氟甲基-5-甲基-1,2,4-三唑啉-3-酮加入到 0.0012 摩尔氢氧化钠的水 (5 毫升) 溶液中,搅拌至澄清,滴加 0.0011 摩尔 α -溴乙酸乙酯的 N,N-二甲基甲酰胺 (1 毫升) 溶液,室温搅拌反应 6 小时,加水 10 毫升,抽滤,得白色固体,收率 69%, m. p. 86~87℃。

元素分析:	计算值	C%	41.43	H%	3.01	N%	12.88
	实测值	C%	41.25	H%	2.89	N%	12.74

^1H NMR (δ /ppm) : 1.274-1.310(t,3H,CH₃, J=7.2 Hz), 2.501(s,3H,CH₃), 4.161(s,2H,CH₂), 4.218-4.272(q,2H,CH₂,J=7.2 Hz), 6.936-7.227(t,1H,CH,J=58Hz), 7.905(s,2H,ArH)

实施例 6



的制备:

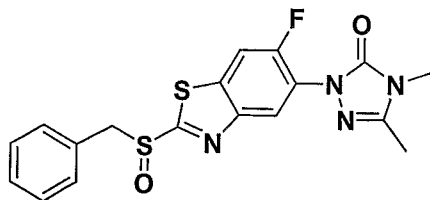
将 0.001 摩尔的 2-(6-氟-2-巯基苯并噻唑-5-基)-4-二氟甲基-5-甲基-1,2,4-三唑啉-3-酮加入到 0.0012 摩尔氢氧化钠的水 (5 毫升) 溶液中,搅拌至澄清,滴加 0.0011 摩尔 α -溴乙酸乙酯的 N,N-二甲基甲酰胺 (1 毫升) 溶液,室温搅拌反应 6 小时,加水 10 毫升,抽滤,得白色固体,收率 84%, m. p. 91~93℃。

元素分析:	计算值	C%	43.06	H%	3.13	N%	13.39
-------	-----	----	-------	----	------	----	-------

实测值 C% 43.10 H% 3.19 N% 13.38

^1H NMR (δ /ppm): 1.065-1.101(t, 3H, CH_3 , $J=7.2$ Hz), 1.831-1.886(m, 2H, CH_2), 2.497(s, 3H, CH_3), 3.308-3.345(t, 2H, CH_2 , $J=7.2$ Hz), 6.937-7.228(t, 1H, CH, $J=58\text{Hz}$), 7.584-7.946(m, 2H, ArH)。

实施例 7



的制备:

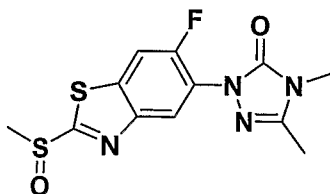
将 0.001 摩尔的 2-(6-氟-2-苄硫基苯并噻唑-5-基)-4,5-二甲基-1,2,4-三唑啉-3-酮加入到 10 毫升二氯甲烷中, 搅拌 10 分钟, 再一次性加入 0.001 摩尔 MCPBA (间氯过氧苯甲酸), 室温反应 2 小时, 倾入 30 毫升水中, 二氯甲烷萃取 2 次, 每次 15 毫升, 无水硫酸钠干燥, 减压脱去溶剂, 得白色固体, 收率 91%, m. p. 162~164°C。

元素分析: 计算值 C% 53.72 H% 3.76 N% 13.92

实测值 C% 53.47 H% 3.53 N% 13.57

^1H NMR (δ /ppm): 2.365(s, 3H, CH_3), 3.366(s, 3H, NCH_3), 4.313-4.539(m, 2H, CH_2 , $J=13.2$ Hz), 7.101-7.319(m, 5H, ArH), 7.740-7.762(d, 1H, ArH, $J=8.8\text{Hz}$), 7.225-8.241(d, 1H, ArH, $J=6.4$ Hz)。

实施例 8



的制备:

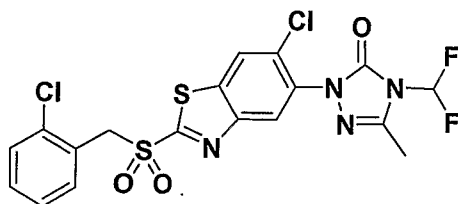
将 0.001 摩尔的 2-(6-氟-2-甲硫基苯并噻唑-5-基)-4,5-二甲基-1,2,4-三唑啉-3-酮加入到 10 毫升二氯甲烷中, 搅拌 10 分钟, 再一次性加入 0.001 摩尔 MCPBA (间氯过氧苯甲酸), 室温反应 2 小时, 倾入 30 毫升水中, 二氯甲烷萃取 2 次, 每次 15 毫升, 无水硫酸钠干燥, 减压脱去溶剂, 得白色固体, 收率 93%, m. p. 199~201°C。

元素分析: 计算值 C% 44.16 H% 3.40 N% 17.17

实测值 C% 44.06 H% 3.06 N% 16.82

^1H NMR (δ /ppm): 2.351(s, 3H, CH_3), 3.090(s, 3H, SCH_3), 3.353(s, 3H, NCH_3), 7.838-7.861(d, 1H, ArH, $J=9.2$ Hz), 8.204-8.222(d, 1H, ArH, $J=7.2$ Hz)。

实施例 9



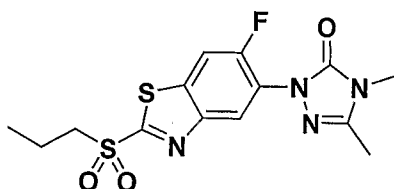
的制备:

将 0.001 摩尔的 2- (6-氯-2- (2-氯苄硫基苯并噻唑) -5-基) -4-二氟甲基-5-甲基-1, 2, 4-三唑啉-3-酮加入到 10 毫升二氯甲烷中, 搅拌 10 分钟, 再一次性加入 0.002 摩尔 MCPBA (间氯过氧苯甲酸), 室温反应 4 小时, 倾入 30 毫升水中, 二氯甲烷萃取 2 次, 每次 15 毫升, 无水硫酸钠干燥, 减压脱去溶剂, 得白色固体, 收率 90%, m. p. 196~198°C。

元素分析: 计算值 C% 42.87 H% 2.39 N% 11.09
实测值 C% 42.53 H% 2.43 N% 10.82

^1H NMR (δ /ppm): 2.534(s, 3H, CH₃), 4.985(s, 2H, CH₂), 6.959-7.250(t, 1H, CHF₂), 7.267-7.413(m, 4H, ArH), 8.146-8.330(d, 2H, ArH)。

实施例 10



的制备:

将 0.001 摩尔的 2- (6-氟-2-正丙硫基苯并噻唑) -5-基) -4, 5-二甲基-1, 2, 4-三唑啉-3-酮加入到 10 毫升二氯甲烷中, 搅拌 10 分钟, 再一次性加入 0.002 摩尔 MCPBA (间氯过氧苯甲酸), 室温反应 4 小时, 倾入 30 毫升水中, 二氯甲烷萃取 2 次, 每次 15 毫升, 无水硫酸钠干燥, 减压脱去溶剂, 得白色固体, 收率 95%, m. p. 196~198°C。

元素分析: 计算值 C% 45.39 H% 4.08 N% 15.13
实测值 C% 45.44 H% 3.93 N% 14.91

^1H NMR (δ /ppm): 1.062-1.100(s, 3H, CH₂CH₃), 1.879-1.937(s, 2H, CH₂CH₃), 2.357(s, 3H, CH₃), 3.357(s, 3H, NCH₃), 3.475-3.515(m, 2H, SCH₂), 7.839-7.862(d, 1H, ArH, J=9.2 Hz), 8.366-8.383(d, 1H, ArH, J=6.8)。

采用上述类似方法同样可以制备其它的化合物。表 1 中所列的为本发明合成的部分化合物。

表 1 中省略符号的含义如下:

Het1		Het2	
Het3		Het4	
Het5		Het6	

表 1 2-取代苯并噻唑-1, 2, 4-三唑啉酮衍生物

No.	X	R ¹	R ²	R ³	n
1	Cl	Het1	CHF ₂	CH ₃	0
2	Cl	C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
3	Cl	2-Cl-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
4	Cl	3-Cl-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
5	Cl	4-Cl-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
6	Cl	4-Br-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
7	Cl	3-F-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
8	Cl	2,4-2F-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
9	Cl	2,6-2F-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
10	F	Het2	CHF ₂	CH ₃	0
11	F	C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
12	F	2,4-2F-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
13	F	3-NO ₂ -C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
14	F	2-CH ₃ -C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
15	F	4-CH ₃ -C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
16	F	2-NO ₂ -5-CH ₃ -C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
17	F	3-OCH ₃ -C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
18	F	2-F-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
19	F	3-F-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
20	F	4-F-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
21	F	3-Br-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
22	F	2-F-4-Br-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
23	F	3-Cl-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
24	F	2-Cl-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
25	Br	4-Cl-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
26	Br	4-Br-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0

27	Br	4-F-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
28	Br	Het3	CHF ₂	CH ₃	0
29	F	Het4	CHF ₂	CH ₃	0
30	F	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₃	0
31	F	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0
32	F	3-Cl-C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₃	0
33	F	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	0
34	F	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₃	2
35	F	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2
36	F	3-Cl-C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₃	2
37	Cl	C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
38	Cl	2,6-2F-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
39	Cl	2-Cl-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
40	Cl	3-Cl-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
41	Cl	4-Cl-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
42	Cl	4-Br-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
43	F	2-CH ₃ -C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
44	Cl	3-F-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
45	Cl	2,4-2F-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
46	F	2-NO ₂ -5-CH ₃ -C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
47	F	4-CH ₃ -C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
48	F	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	2
49	F	2,4-2F-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
50	F	3-NO ₂ -C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
51	F	C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
52	F	2-F-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
53	F	3-Cl-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
54	Br	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	2

55	F	C ₆ H ₁₃	CHF ₂	CH ₃	2
56	F	C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	2
57	Cl	C ₆ H ₁₃	CHF ₂	CH ₃	2
58	Cl	C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	2
59	Br	CH ₃ CHCO ₂ C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	2
60	Br	CH ₂ =CHCH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
61	F	CH ₃ CHCO ₂ C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	2
62	F	CH ₃	CHF ₂	CH ₃	2
63	F	C ₄ H ₉	CHF ₂	CH ₃	2
64	F	n-C ₃ H ₇	CHF ₂	CH ₃	2
65	F	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	2
66	F	CH ₂ =CHCH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
67	Cl	CH ₃ CHCO ₂ C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	2
68	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH ₃	2
69	Cl	C ₄ H ₉	CHF ₂	CH ₃	2
70	Cl	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	2
71	Cl	CH ₂ =CHCH ₂	CHF ₂	CH ₃	2
72	Cl	n-C ₃ H ₇	CHF ₂	CH ₃	2
73	F	Het5	CHF ₂	CH ₃	0
74	F	Het6	CHF ₂	CH ₃	0
75	F	Het7	CHF ₂	CH ₃	0
76	Cl	C ₂ H ₄ OCH ₃	CHF ₂	CH ₃	0
77	Cl	C ₂ H ₄ Cl	CHF ₂	CH ₃	0
78	Cl	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	0
79	Br	CH ₃	CHF ₂	CH ₃	0
80	Br	C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	0
81	Br	n-C ₃ H ₇	CHF ₂	CH ₃	0
82	Br	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	0

83	F	C ₆ H ₁₃	CHF ₂	CH ₃	0
84	F	C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	0
85	Cl	C ₆ H ₁₃	CHF ₂	CH ₃	0
86	Cl	C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	0
87	Br	CH ₃ CHCO ₂ C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	0
88	Br	CH ₂ =CHCH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
89	F	CH ₃ CHCO ₂ C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	0
90	F	CH ₃	CHF ₂	CH ₃	0
91	F	C ₄ H ₉	CHF ₂	CH ₃	0
92	F	C ₃ H ₇	CHF ₂	CH ₃	0
93	F	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	0
94	F	CH ₂ =CHCH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
95	Cl	CH ₃ CHCO ₂ C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	0
96	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH ₃	0
97	Cl	C ₄ H ₉	CHF ₂	CH ₃	0
98	Cl	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	0
99	Cl	CH ₂ =CHCH ₂	CHF ₂	CH ₃	0
100	Cl	C ₃ H ₇	CHF ₂	CH ₃	0
101	F	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₃	1
102	F	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1
103	F	3-Cl-C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₃	1
104	F	2-CH ₃ -C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	1
105	F	4-CH ₃ -C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	1
106	F	2-NO ₂ -5-CH ₃ -C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	1
107	Cl	3-Cl-C ₆ H ₅ CH ₂	CHF ₂	CH ₃	1
108	Br	CH ₃	CHF ₂	CH ₃	1
109	Br	C ₂ H ₅	CHF ₂	CH ₃	1
110	Br	n-C ₃ H ₇	CHF ₂	CH ₃	1

111	Br	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CHF_2	CH_3	1
112	F	C_6H_{13}	CHF_2	CH_3	1
113	F	C_2H_5	CHF_2	CH_3	1
114	Cl	C_6H_{13}	CHF_2	CH_3	1
115	Cl	C_2H_5	CHF_2	CH_3	1
116	Br	$\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CHF_2	CH_3	1
117	Br	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	CHF_2	CH_3	1
118	F	$\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CHF_2	CH_3	1
119	F	CH_3	CHF_2	CH_3	1
120	F	C_4H_9	CHF_2	CH_3	1
121	F	C_3H_7	CHF_2	CH_3	1
122	F	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CHF_2	CF_3	0
123	F	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	CHF_2	CF_3	0
124	Cl	$\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CHF_2	CF_3	0
125	Cl	CH_3	CHF_2	CF_3	0
126	Cl	C_4H_9	CHF_2	CF_3	0
127	Br	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CHF_2	CF_3	0
128	Br	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	CHF_2	CF_3	0
129	Br	C_3H_7	CHF_2	CF_3	0
130	F	$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	CHF_2	CH_3	0

从下面的除草活性试验可以看出, 本发明的式 I 化合物对稗草、马唐、狗尾草、芥菜、反枝苋和小藜具有显著的除草活性。

实施例 11

除草活性试验 (温室盆栽法)

试材培养;

试验用土为未使用农药地带收集的田园土、山土和购买的已腐熟有机土, 按体积比 1:1:1 配制, 混合搅拌均匀后作为试验专用土。分别取口径 9.5 厘米、深 8 厘米花盆, 将土壤装满花盆的 3/4。加水待土壤完全湿润后, 分别将三种阔叶草和三种禾本科杂草

种子播入盆内，每种杂草保证 10~15 粒种子，播种后，覆 1~3 厘米厚混沙细土，待花盆内土壤吸水饱和后，放掉花盆底部积水，然后置于温室内培养生长。每天补水，使土壤湿度保持 80%（相对湿度）左右，生长温度 15~30℃，空气湿度 50% 以上。待禾本科杂草长至 2 叶期、阔叶杂草真叶期时，进行芽后茎叶喷雾处理。芽前处理在喷药前 2 天种植，在杂草出苗前进行土壤处理。

试验方法：

采用温室盆栽法，单剂量下对 6 种靶标杂草进行芽前、芽后处理，靶标杂草为 3 种禾本科杂草：稗草 (*Echinochloa crusgalli*)、马唐 (*Digitaria sanguinalis*)、狗尾草 (*Setaria viridis*)，3 种阔叶杂草：芥菜 (*Brassica juncea*)、反枝苋 (*Amaranthus retroflexus*) 和小藜 (*Chenopodium album*)。处理剂量设置为 300 克有效成分/公顷。每处理 3 次重复，设空白对照。

喷雾装置为 3WPSHZ-500 自动喷雾塔，喷药面积 0.132 米²，药液量 10 毫升，工作压力 0.2 兆帕，着液量 40%。处理后置入温室中生长，生长温度 15~30℃；定时观察植株反应症状，并于药后 15 天药效完全发挥时，按照抑制率分为 5 个等级：90≤A≤100%；80≤B<90%，60≤C<80%；50≤D<60%，E<50%。

表 2 各化合物的除草活性测定结果

No.	稗草	马唐	狗尾草	芥菜	反枝苋	小藜
1	B	B	D	B	A	C
2	C	C	B	B	A	E
3	E	C	E	C	B	E
4	C	E	C	E	B	C
5	C	B	E	B	A	E
6	B	E	C	C	B	B
7	E	B	B	C	B	E
8	E	B	C	C	C	C
9	B	B	E	A	B	C
10	B	C	C	A	B	C
11	E	B	C	A	B	C
12	E	B	B	C	A	E
13	C	B	C	B	A	C
14	B	C	C	A	B	C
15	B	C	B	A	A	B

16	C	C	B	B	C	C
17	C	E	B	A	A	B
18	C	A	B	B	A	C
19	E	B	C	B	A	A
20	C	C	B	B	A	B
21	C	B	E	B	A	B
22	C	C	C	D	B	D
23	C	C	D	E	A	D
24	C	B	D	C	A	B
25	D	C	B	C	E	E
26	D	C	C	B	B	A
27	B	D	B	A	D	C
28	B	B	D	A	C	C
29	C	B	B	C	C	B
30	E	B	B	D	A	C
31	B	A	B	B	A	C
32	B	A	C	B	A	A
33	B	A	B	A	A	B
34	B	A	A	D	B	C
35	C	A	A	D	B	C
36	C	C	D	C	D	D
37	D	C	E	D	C	A
38	C	D	B	D	C	C
39	E	C	C	B	B	C
40	E	C	C	B	B	D
41	D	B	C	C	C	D
42	E	A	B	C	A	D
43	D	D	C	C	A	C
44	C	C	B	C	B	C
45	E	A	C	B	A	B
46	D	B	B	E	A	C
47	B	A	C	A	A	C
48	B	B	C	B	B	D
49	A	C	D	A	A	B

50	B	A	B	C	B	D
51	C	A	A	B	A	B
52	E	A	B	B	C	B
53	C	B	D	A	B	B
54	B	C	D	A	B	C
55	E	B	B	C	C	A
56	B	D	D	A	A	C
57	D	A	D	B	A	C
58	B	A	C	B	A	A
59	D	C	C	A	A	B
60	B	A	C	A	A	B
61	C	A	C	A	A	B
62	A	B	A	D	C	D
63	B	A	C	B	A	A
64	B	A	B	D	B	B
65	C	B	B	A	A	A
66	A	B	A	B	B	B
67	C	A	B	B	C	B
68	A	B	B	B	A	C
69	A	B	B	B	A	C
70	B	B	B	B	B	B
71	C	C	B	B	C	B
72	A	B	C	B	A	B
73	B	A	B	B	A	A
74	A	B	A	B	B	C
75	C	B	A	C	A	B
76	A	A	B	C	A	C
77	A	B	A	B	A	A
78	C	A	A	D	A	B
79	B	A	B	B	B	C
80	A	B	A	A	A	E
81	B	D	B	A	A	B
82	A	A	A	B	A	C
83	B	D	A	C	A	A

84	A	A	B	C	B	A
85	B	A	A	B	B	B
86	A	A	A	A	A	B
87	B	B	A	A	B	B
88	B	A	D	A	A	B
89	A	A	A	B	B	C
90	B	A	A	A	A	A
91	A	A	A	A	A	C
92	B	B	C	A	A	E
93	A	A	B	A	A	A
94	A	A	A	B	B	B
95	A	A	A	D	A	B
96	B	B	C	B	B	B
97	B	C	C	B	B	B
98	A	A	A	A	A	B
99	A	B	B	B	B	C
100	B	B	C	A	A	A
101	B	C	C	D	C	B
102	E	D	C	C	B	A
103	E	B	B	D	A	A
104	C	C	C	A	A	A
105	D	C	B	B	B	B
106	D	D	B	B	D	A
107	B	B	D	A	A	B
108	A	B	B	A	B	E
109	A	B	B	A	B	A
110	A	B	C	B	B	B
111	A	C	C	B	A	E
112	B	A	B	C	B	B
113	B	C	C	A	B	D
114	B	A	B	A	A	A
115	C	B	B	A	B	D
116	D	C	B	A	B	B
117	C	B	E	C	C	B

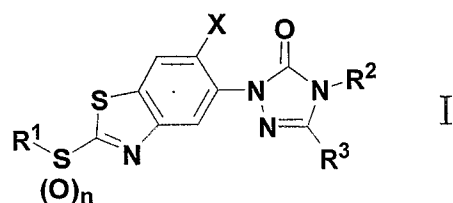
118	D	C	C	D	A	B
119	E	C	C	E	B	B
120	D	B	B	A	C	B
121	E	C	D	C	D	A
122	C	E	E	E	E	E
123	D	B	B	D	A	A
124	D	E	A	B	B	B
125	B	B	C	C	A	B
126	B	A	C	A	B	B
127	C	B	D	B	B	B
128	A	C	D	A	A	B
129	A	A	C	C	A	A
130	B	C	A	D	A	B

注：90≤A≤100%；80≤B<90%，60≤C<80%；50≤D<60%，E<50%

本发明的化合物作为除草剂使用时，可将本发明的化合物与其它植保上允许的载体或稀释剂混合，借此将其调成通常使用的各种剂型，如粉剂、可湿性粉剂、颗粒剂、悬浮剂、水乳剂等来使用，也可以与其它的除草剂混合使用或同时并用。

权 利 要 求 书

1. 一类 2-取代苯并噻唑-1,2,4-三唑啉酮衍生物, 其特征在于具有如下通式 I 表示的结构:



式中 X 表示 F、Cl 或 Br;

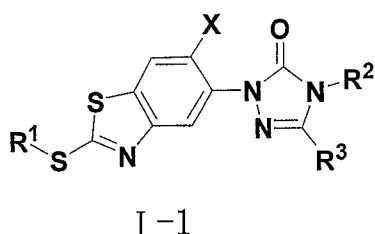
n 等于 0、1 或 2;

R¹ 表示烷基、取代烷基、烯基、 α -羧酸酯、取代苄基或取代的芳杂环亚甲基;

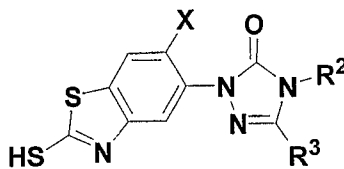
R² 表示甲基或二氟甲基;

R³ 表示甲基或三氟甲基。

2. 权利要求 1 所述的由通式 I 表示的 I-1 化合物的制备方法, 其特征在于, 使通式 II 所表示的化合物与通式 III 所表示的化合物进行反应,



I-1



II

R¹Y

III

式 II、III 和 I-1 中, X 表示 F、Cl 或 Br;

Y 表示 Cl 或 Br;

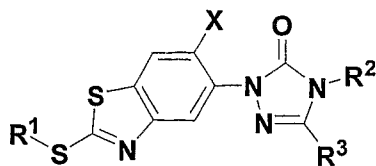
R¹ 表示烷基、取代烷基、烯基、 α -羧酸酯、取代苄基或取代的芳杂环亚甲基;

R² 表示甲基或二氟甲基;

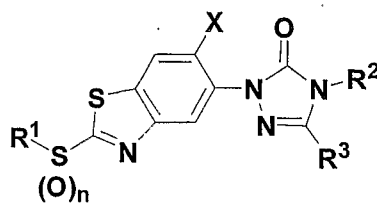
R³ 表示甲基或三氟甲基。

3. 根据权利要求 2 所述的由通式 I 表示的 I-1 化合物的制备方法, 其特征在于, 2-巯基苯并噻唑-1,2,4-三唑啉酮、卤代烷基或取代的卤代烷基或卤代烯基或 α -卤代羧酸酯、取代的卤代苄基和取代的卤代芳杂环亚甲基与氢氧化钠反应的物质的量的比为 1:1.1:1.2, 反应采用水和 N,N-二甲基甲酰胺的混合溶液为溶剂, 水和 N,N-二甲基甲酰胺的体积比为 5:1, 反应温度为 25°C, 反应时间为 2~6 小时。

4. 权利要求 1 所述的由通式 I 表示的 I-2 化合物的制备方法, 其特征在于使通式 I-1 所表示的化合物与间氯过氧苯甲酸进行氧化反应,



I-1



I-2

式 I-1、I-2 中 X 表示 F、Cl 或 Br;

n 等于 1 或 2;

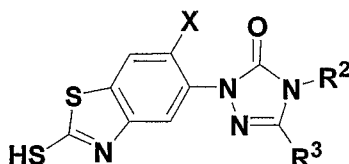
R¹ 表示烷基、取代烷基、烯基、 α -羧酸酯、取代苄基或取代的芳杂环亚甲基;

R² 表示甲基或二氟甲基;

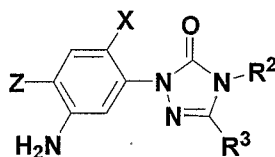
R³ 表示甲基或三氟甲基。

5. 根据权利要求 4 所述的由通式 I 表示的 I-2 化合物的制备方法,其特征在于,三唑啉酮的苯并噻唑硫醚与间氯过氧苯甲酸反应的物质的量的比为 1:1 或 1:2,反应溶剂采用二氯甲烷,反应温度为 0~25℃,反应时间为 2~4 小时,三唑啉酮的苯并噻唑硫醚与间氯过氧苯甲酸反应的物质的量的比为 1:1 时,得 n 等于 1 的化合物;三唑啉酮的苯并噻唑硫醚与间氯过氧苯甲酸反应的物质的量的比为 1:2 时,得 n 等于 2 的化合物。

6. 权利要求 2 中所述的由通式 II 表示的化合物的制备方法,其特征在于,使通式 IV 所表示的化合物在 N,N-二甲基甲酰胺中与乙基黄原酸钾进行反应,



II



IV

式 II、IV 中, X 表示 F、Cl 或 Br;

Z 表示 F、Cl 或 Br;

R² 表示甲基或二氟甲基;

R³ 表示甲基或三氟甲基。

7. 根据权利要求 6 所述的由通式 II 表示的化合物的制备方法,其特征在于,2,4-卤代-5-氨基苯基-1,2,4-三唑啉酮、乙基黄原酸钾的物质的量的比为 1:2,反应采用 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂,反应温度为 140℃,反应时间为 5~7 小时。

8. 权利要求 1 所述的由通式 I 表示的化合物的应用,其特征在于,用作对稗草除草剂的有效成分,应用剂量为 300 克有效成分/公顷。

9. 权利要求 1 所述的由通式 I 表示的化合物的应用,其特征在于,用作对马唐除草剂的有效成分,应用剂量为 300 克有效成分/公顷。

10. 权利要求 1 所述的由通式 I 表示的化合物的应用, 其特征在于, 用作对狗尾草除草剂的有效成分, 应用剂量为 300 克有效成分/公顷。

11. 权利要求 1 所述的由通式 I 表示的化合物的应用, 其特征在于, 用作对芥菜除草剂的有效成分, 应用剂量为 300 克有效成分/公顷。

12. 权利要求 1 所述的由通式 I 表示的化合物的应用, 其特征在于, 用作对反枝苋除草剂的有效成分, 应用剂量为 300 克有效成分/公顷。

13. 权利要求 1 所述的由通式 I 表示的化合物的应用, 其特征在于, 用作对小藜除草剂的有效成分, 应用剂量为 300 克有效成分/公顷。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/001134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC C07D A01N A01P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRS, STN,WPI,PAJ,EPODOC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO9832746A1(BAYER AG), 30 Jul. 1998 (30.07.1998) , the whole document	1-13
A	EP0609734A1(BAYER AG), 10 Aug.1994 (10.08.1994) , the whole document	1-13
A	WO9708171A1(BASF AG), 06 Mar.1997 (06.03.1997) , the whole document	1-13
A	WO2004024724A1(HUNAN RES INST OF CHEMICAL IND), 25 Mar.2004	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 01 Jun.2007 (01.06.2007)	Date of mailing of the international search report 14 Jun. 2007 (14.06.2007)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer LI Jie Telephone No. (86-10)62085623

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/001134

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D249/12(2006.01) i

C07D417/04(2006.01) i

C07D417/02(2006.01) i

A01N43/653(2006.01) i

A01N43/78(2006.01) i

A01P13/00(2006.01) i

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2007/001134

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO9832746A1	30.07.1998	CA2278584A	30.07.1998
		DE19702786A	30.07.1998
		AU6093898A	18.07.1998
		EP0956283A	17.11.1999
		CN1244861A	16.02.2000
		CN1121396C	17.09.2003
		BR9807517A	21.03.2000
		AU718605B	20.04.2000
		JP2001508778T	03.07.2001
		US2001009887A	26.07.2001
		US635072B	26.02.2002
		DE59808693D	17.07.2003
		DK956283T	06.10.2003
		ES2196541T	16.12.2003
EP0609734A	10.08.1994	CA2114746A	06.08.1994
		DE4303376A	11.08.1994
		BR9400432A	23.08.1994
		MX9400879A	31.08.1994
		CN1091738A	07.09.1994
		CN1038129C	22.04.1998
		JP6293744A	21.10.1994
		JP3621125B2	16.02.2005
		US5464810A	07.11.1995
		HU72173A	28.03.1996
		HU218342B	28.07.2000
		US5663362A	02.09.1997
		DE59403814D	02.10.1997
		ES2105360T	16.10.1997
		DK609734T	30.03.1998
WO9708171A	06.03.1997	CA2228563A	06.03.1997
		DE19532048A	06.03.1997
		AU6928796A	19.03.1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2007/001134

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		ZA9607359A	02.03.1998
		PL325247A	06.07.1998
		CZ9800603A	12.08.1998
		EP0862569A	09.09.1998
		SK22598A	02.12.1998
		BG102268A	30.12.1998
		HU9802373A	28.01.1999
		US5888940A	30.03.1999
		BR9609988A	06.07.1999
		NZ316934A	29.07.1999
		JP11514343T	07.12.1999
		EA623B	29.12.1999
		AU716701B	02.03.2000
WO2004024724A	25.03.2004	CN1401648A	12.03.2003
		CN1216885C	31.08.2005
		AU2003297067A	30.04.2004

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2007/001134

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC C07D A01N A01P

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CPRS, STN, WPI, PAJ, EPODOC

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	WO9832746A1(拜尔公司), 30.7 月 1998 (30.07.1998), 全文	1-13
A	EP0609734A1(拜尔公司), 10.8 月 1994 (10.08.1994), 全文	1-13
A	WO9708171A1(巴斯福股份有限公司), 06.3 月 1997 (06.03.1997), 全	1-13
A	WO2004024724A1(湖南化工研究院), 25.3 月 2004 (25.03.2004), 全文	1-13

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

01.6 月 2007 (01.06.2007)

国际检索报告邮寄日期

14.6 月 2007 (14.06.2007)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

李捷

电话号码: (86-10) 62085623

主题的分类

C07D249/12(2006.01) i

C07D417/04(2006.01) i

C07D417/02(2006.01) i

A01N43/653(2006.01) i

A01N43/78(2006.01) i

A01P13/00(2006.01) i

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2007/001134

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
WO9832746A1	30.07.1998	CA2278584A	30.07.1998
		DE19702786A	30.07.1998
		AU6093898A	18.07.1998
		EP0956283A	17.11.1999
		CN1244861A	16.02.2000
		CN1121396C	17.09.2003
		BR9807517A	21.03.2000
		AU718605B	20.04.2000
		JP2001508778T	03.07.2001
		US2001009887A	26.07.2001
		US635072B	26.02.2002
		DE59808693D	17.07.2003
		DK956283T	06.10.2003
		ES2196541T	16.12.2003
EP0609734A	10.08.1994	CA2114746A	06.08.1994
		DE4303376A	11.08.1994
		BR9400432A	23.08.1994
		MX9400879A	31.08.1994
		CN1091738A	07.09.1994
		CN1038129C	22.04.1998
		JP6293744A	21.10.1994
		JP3621125B2	16.02.2005
		US5464810A	07.11.1995
		HU72173A	28.03.1996
		HU218342B	28.07.2000
		US5663362A	02.09.1997
		DE59403814D	02.10.1997
		ES2105360T	16.10.1997
		DK609734T	30.03.1998
WO9708171A	06.03.1997	CA2228563A	06.03.1997
		DE19532048A	06.03.1997
		AU6928796A	19.03.1997
		ZA9607359A	02.03.1998
		PL325247A	06.07.1998
		CZ9800603A	12.08.1998
		EP0862569A	09.09.1998

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2007/001134

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
		SK22598A	02.12.1998
		BG102268A	30.12.1998
		HU9802373A	28.01.1999
		US5888940A	30.03.1999
		BR9609988A	06.07.1999
		NZ316934A	29.07.1999
		JP11514343T	07.12.1999
		EA623B	29.12.1999
		AU716701B	02.03.2000
WO2004024724A	25.03.2004	CN1401648A	12.03.2003
		CN1216885C	31.08.2005
		AU2003297067A	30.04.2004