[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号

CN 1023222C

[12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 87102976

[51]Int.Cl[5]

C07D 249/10

[45]授权公告日 1993 年 12 月 22 日

[24]颁证日 93.10.17

[21]申请号 87102976.6

[22]申请日 87.4.24

[30]优先权

[32]87.3.18 [33]JP [31]63443/87

[32]87.3.18 [33]JP [31]63444/87

[32]87.3.18 [33]JP [31]63445/87

[32]87.3.18 [33]JP [31]63446/87

[73]专利权人 吴羽化学工业株式会社 地 址 日本福岛县

[72]发明人 志田隆文 久保田芳和 一濑功
山崎词朗 新川博惠

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 穆德俊 樊卫民

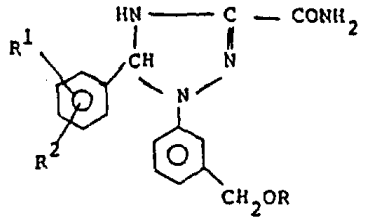
A01N 43/653

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 制备 4,5-二氢-1H-1,2,4-三唑-3-甲酰胺衍生物的方法

[57]摘要

本发明公开了制备以式(Ⅰ)表示的 4,5 一二氢-1H-1,2,4 一三唑-3-甲酰胺衍生物的方法

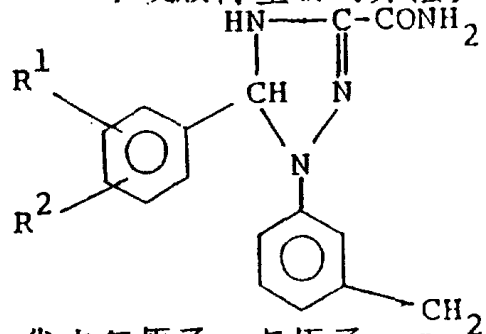


(Ⅰ)

式中各项定义详见说明书.

权　利　要　求　书

1　．制备以式（Ⅰ）表示的4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物的方法，



(I)

其中R^1代表氢原子、卤原子、1～3个碳原子的烷基、或1～3个碳原子的烷氧基，R^2代表氢原子或卤原子，R代表1～8个碳原子的直链烷基、3～8个碳原子带支链的烷基、3～8个碳原子的环烷基、4～8个碳原子的（环烷基）烷基、3～8个碳原子的链烯基、3～8个碳原子烷氧基烷基、苯基、7～9个碳原子的芳烷基、由1个或多个卤原子取代的苯基、或由1个或多个氟原子取代的2～8个碳原子的烷基，

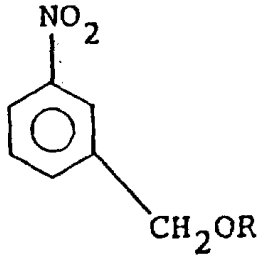
该方法包括：

（1）使3－硝基苄基氯于－10～150℃，在生成的氯化氢的接受体的存在下，与以式（Ⅴ）表示的化合物进行反应，

ROH (V)

其中R的定义同上，

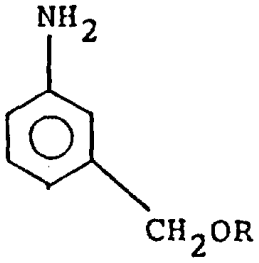
（2）将得到的硝基苄基醚（Ⅵ）还原，



(VI)

其中R的定义同上，

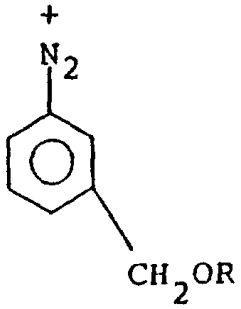
（3）将得到的苯胺衍生物（Ⅶ）重氮化，



(VII)

其中R的定义同上，

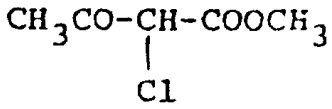
（4）使得到的重氮盐（Ⅷ），



(VIII)

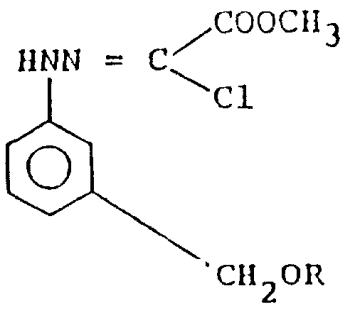
其中R的定义同上，

在－10～50℃，在碱存在下与2－氯乙酰乙酸甲酯进行反应，



(IX)

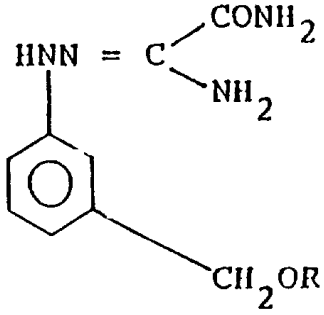
（５）使得到的氯代（苯基亚肼基）乙酸甲酯（Ⅱ）在醇中，于－１０～５０℃与氨进行反应，



(II)

其中R的定义同上，

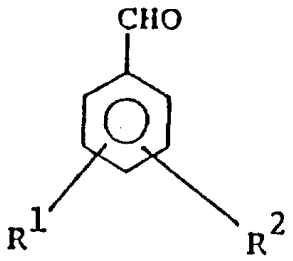
（６）使得到的草酰胺的苯腙衍生物（Ⅲ）



(III)

其中R的定义同上，

与未取代的或取代的苯甲醛（Ｘ），

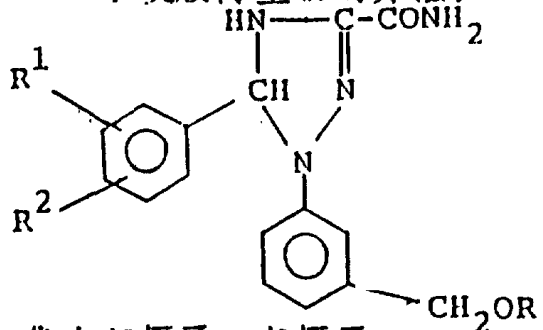


(X)

其中R^1 和R^2 的定义分别同上，

于－１０～１５０℃，在酸催化剂存在下进行脱水反应。

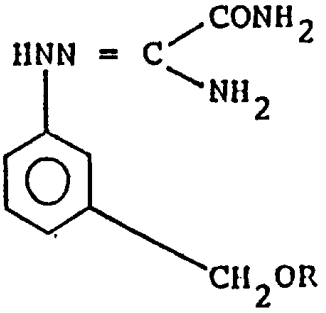
2．制备以式（Ⅰ）表示的4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物的方法，



(I)

其中R^1代表氢原子、卤原子、1～3个碳原子的烷基、或1～3个碳原子的烷氧基，R^2代表氢原子或卤原子，R代表1～8个碳原子的直链烷基、3～8个碳原子带支链的烷基、3～8个碳原子的环烷基、4～8个碳原子的（环烷基）烷基、3～8个碳原子的链烯基、3～8个碳原子烷氧基烷基、苯基、7～9个碳原子的芳烷基、由1个或多个卤原子取代的苯基、或由1个或多个氟原子取代的2～8个碳原子的烷基，

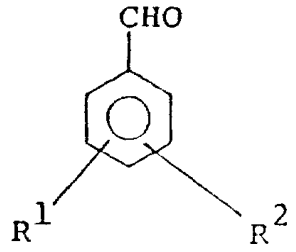
该方法包括使：　　草酰胺的苯脒衍生物（Ⅲ）



(III)

其中R的定义同上，

与未取代的或取代的苯甲醛（X），



(X)

其中R^1 和R^2 的定义分别同上，

于－１０～１５０℃，在酸催化剂存在下进行脱水反应。

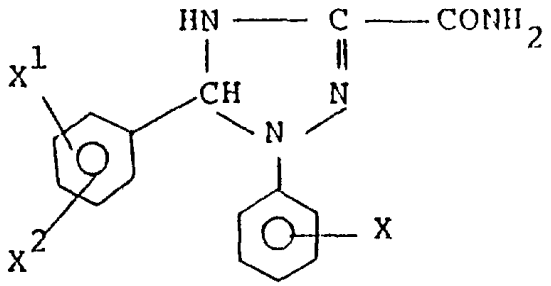
说　　明　　书

制备4，5－二氢－1 H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物的方法

本发明是关于用作除草剂有效成分的4，5－二氢－1 H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物、制备该衍生物的中间体和含有该衍生物作为有效成分的除草剂组合物。

稻子、小麦和玉米是重要的农作物，为了保护农作物免受杂草危害和获得好的收成，应用除草剂是必不可少的。

迄今，很少有关于4，5－二氢－1 H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物的报道，例如，以式（I'）表示的该类衍生物仅有几个在日本专利申请（公开）NO. 61－171475（1986）和NO. 61－210075（1986）中公开，

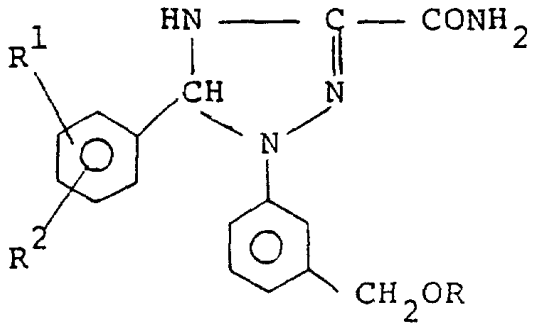


(I')

其中X代表氢原子、3－甲基或4－氯原子，X^1 代表氢原子，X^2 代表氢原子、4－氯原子、4－羟基、2－羟基、2－羧基、3－甲基或3－羟基。

虽然在日本专利申请（公开）61－210075（1986）叙述了以式（I'）表示的化合物具有除草作用，但是该化合物的除草效果不能令人满意，并且该化合物的选择性也不能认为是很好的，因此研究仅对杂草具有很好的选择性作用而对有用农作物（如稻、小麦、玉米等）没有损害的化合物是非常必要的。

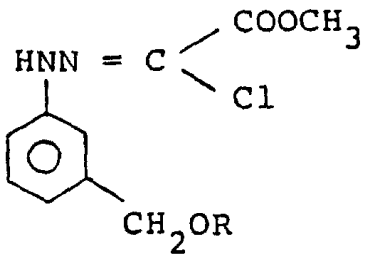
由于本发明人对具有良好选择性除草作用而对有用农作物（如稻、小麦、玉米等）没有损害的化合物的研究结果，本发明人发现，以式（I）表示的4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物具有很好的选择性除草作用，



(I)

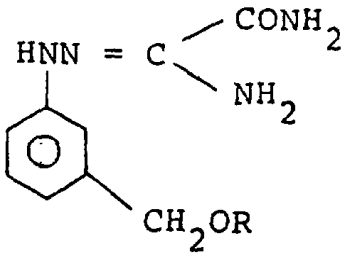
其中R^1代表氢原子、卤原子、1～3个碳原子的烷基或1～3个碳原子的烷氧基，R^2代表氢原子或卤原子，R代表1～8个碳原子的直链烷基、3～8个碳原子带支链的烷基、3～8个碳原子的环烷基、4～8个碳原子的（环烷基）烷基、3～8个碳原子的链烯基、3～8个碳原子的炔基、3～8个碳原子的烷氧基烷基、苯基、7～9个碳原子的芳烷基、由1个或多个卤原子取代的苯基、或由1个或多个氟原子取代的2～8个碳原子的烷基，并且本发明人还进一步发现，以式（II）表示的氯代（苯基亚肼基）乙酸甲酯的衍生物和以式

（Ⅲ）表示的草酰胺的苯脲衍生物可用作制备4，5－二氢－1 H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物的中间体，在上述发现的基础上，本发明人完成了本发明，



(II)

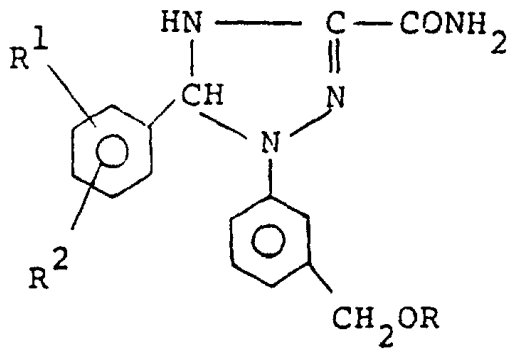
式（Ⅱ）中，R的定义同上，



(III)

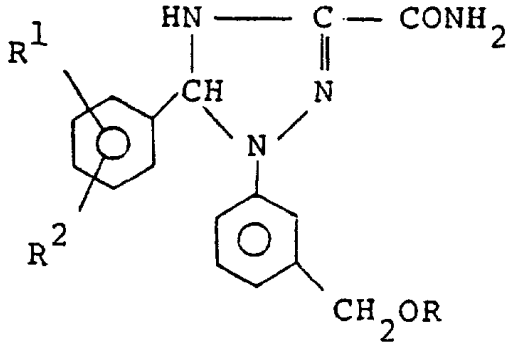
式（Ⅲ）中，R的定义同上。

本发明的第一方面是提供以式（Ⅰ）代表的4，5－二氢－1 H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物，



其中 R^1 代表氢原子、卤原子、1～3个碳原子的烷基或1～3个碳原子的烷氧基，R^2 代表氢原子或卤原子，R代表1～8个碳原子的直链烷基、3～8个碳原子带支链的烷基、3～8个碳原子的环烷基、4～8个碳原子的（环烷基）烷基、3～8个碳原子的链烯基、3～8个碳原子的炔基、3～8个碳原子的烷氧基烷基、苯基、7～9个碳原子的芳烷基、由1个或多个卤原子取代的苯基、或由1个或多个氟原子取代的2～8个碳原子的烷基。

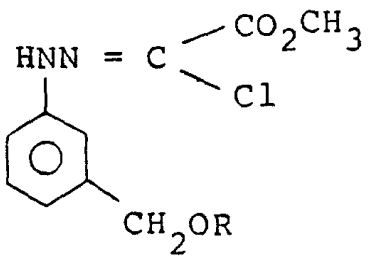
本发明的第二方面是提供除草剂组合物，该组合物含有除杂草有效量的以式（Ⅰ）表示的4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物和除草剂上可以接受的载体及辅助剂：



(I)

其中 R^1 代表氢原子、卤原子、1～3个碳原子的烷基或1～3个碳原子的烷氧基，R^2 代表氢原子或卤原子，R代表1～8个碳原子的直链烷基、3～8个碳原子带支链的烷基、3～6个碳原子的环烷基、4～8碳原子的（环烷基）烷基、3～8个碳原子的链烯基、3～8个碳原子的炔基、3～8个碳原子的烷氧基烷基、苯基、7～9个碳原子的芳烷基、由1个或多个卤原子取代的苯基、或由1个或多个氟原子取代的2～8个碳原子的烷基。

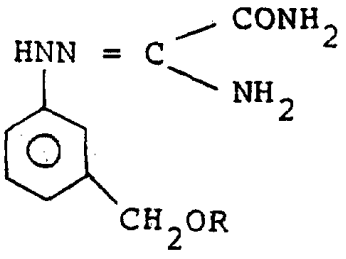
本发明的第三方面是提供以式（Ⅱ）代表的氯代（苯基肼基）乙酸甲酯衍生物，



(II)

其中R代表1～8个碳原子烷基、3～8个碳原子带支链的烷基、3～8个碳原子的环烷基、4～8个碳原子的（环烷基）烷基、3～8碳原子的链烯基、3～8个碳原子的炔基、3～8个碳原子的烷氧基烷基、苯基、7～9个碳原子的芳烷基。由1个或多个卤原子取代的苯基、或由1个或多个氟原子取代的2～8个碳原子的烷基。

本发明的第四方面是提供以式（Ⅲ）表示的草酰胺的苯腙衍生物：

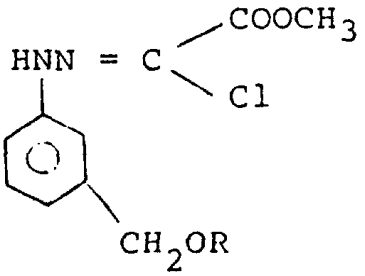


(III)

其中R代表1～8个碳原子的直链烷基、3～8个碳原子带支链的烷基、3～8个碳原子的环烷基、4～8个碳原子的（环烷基）烷基、3～8个碳原子的链烯基、3～8个碳原子的炔基、3～8个碳原子

的烷氧基烷基、苯基、7～9个碳原子的芳烷基、由1个或多个卤原子取代的苯基、或由1个或多个氟原子取代的2～8个碳原子的烷基。

本发明的第五方面是提供以式（Ⅱ）表示的氯代（苯基亚肼基）乙酸甲酯衍生物的制备方法：



(II)

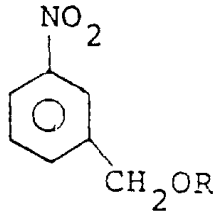
其中R代表1～8个碳原子的直链烷基、3～8个碳原子带支链的烷基、3～8个碳原子的环烷基、4～8个碳原子的（环烷基）烷基、3～8个碳原子的链烯基、3～8个碳原子的炔基、3～8个碳原子的烷氧基烷基、苯基、7～9个碳原子的芳烷基、由1个或多个卤原子取代的苯基、由1个或多个氟原子取代的2～8个碳原子的烷基，该方法包括：

(1)使3－硝基苄基氯与以式（Ⅴ）表示的化合物于－10℃－150℃在生成的氯化氢的接受体存在下进行反应，

ROH　　（Ⅴ）

其中R的定义同上，

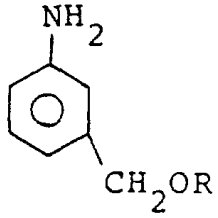
(2)使得到的以式（Ⅵ）表示的硝基苄基醚还原，



(VI)

其中R的定义同上，

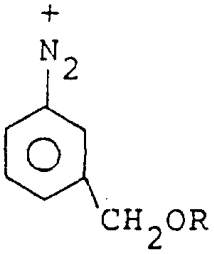
(3)将得到的以式（Ⅶ）表示的苯胺衍生物重氮化，



(VII)

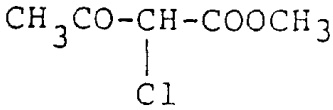
其中R的定义同上，

(4)使得到的以式（Ⅷ）表示的重氮盐与以式（Ⅸ）表示的2－氯代乙酰乙酸甲酯于－10℃～50℃在碱存在下进行反应，



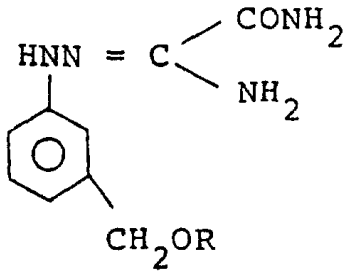
(VIII)

式（Ⅷ）中，R的定义同上，



(IX)

本发明的第六方面是提供以式（Ⅲ）表示的草酰胺的苯腙衍生物的制备方法，



(III)

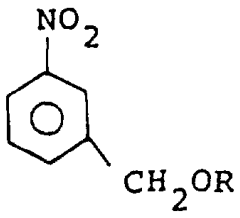
其中R代表1～8个碳原子的直链烷基、3～8个碳原子带支链的烷基、3～8个碳原子的环烷基、4～8个碳原子的（环烷基）烷基、3～8个碳原子的链烯基、3～8个碳原子炔基、3～8个碳原子的烷氧基烷基、苯基、7～9个碳原子的芳烷基、由1个或多个卤原子取代的苯基、或由1个或多个氟原子取代的2～8个碳原子的烷基，该方法包括：

(1)使3－硝基苄基氯与以式（Ⅴ）表示的化合物于－10℃～150℃在生成的氯化氢的接受体存在下进行反应，

ROH　　（Ⅴ）

其中R的定义同上，

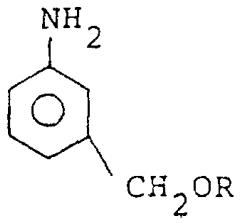
(2)使得到的以式（Ⅵ）表示的硝基苄基醚还原，



(VI)

其中R的定义同上，

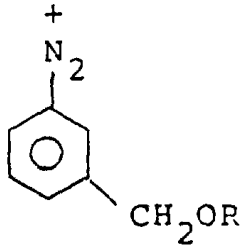
(3)使得到的以式（Ⅶ）表示的苯胺衍生物重氮化，



(VII)

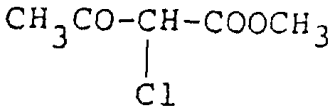
其中R的定义同上，

(4)使得到的重氮盐（Ⅷ）与以式（Ⅸ）表示的氯代乙酰乙酸甲酯于－10℃～50℃在碱存在下进行反应，



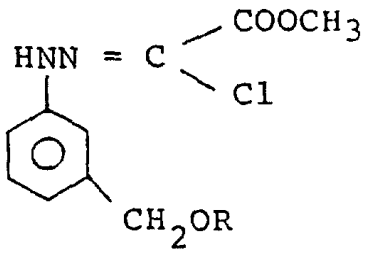
(VIII)

式（Ⅷ）中，R的定义同上，



(IX)

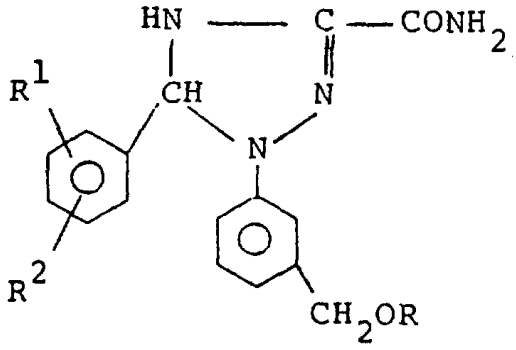
(5)使得到的氯代（苯基亚肼基）乙酸甲酯（Ⅱ）在溶中于－10℃～50℃与氨进行反应，



(II)

其中 R的定义同上。

本发明的第七方面是提供以式（Ⅰ）表示的 4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物的制备方法，



(I)

其中 R^1 代表氢原子、卤原子、1～3个碳原子的烷基，或1～3个碳原子的烷氧基，R^2 代表氢原子或卤原子，R代表1～8个碳原子的直链烷基、3～8个碳原子带支链的烷基、3～8个碳原子的环烷基、4～8个碳原子的（环烷基）烷基、3～8个碳原子的链烯基、3～8个碳原子的炔基、3～8个碳原子的烷氧基烷基、苯基、7～9个碳原子的芳烷基、由1个或多个卤原子取代的苯基、或由1个或多个氟原子取代的2～8个碳原子的烷基，

该方法包括：

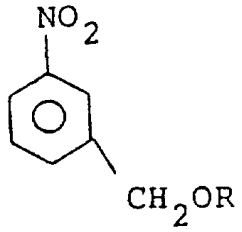
(1)使5－硝基苄基氯与以式（Ⅴ）表示的化合物于－10℃～

１５０℃在生成的氯化氢的接受体存在下进行反应，

ＲＯＨ　　（Ｖ）

其中Ｒ的定义同上，

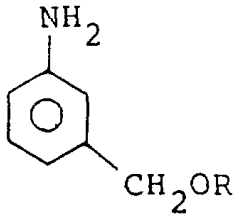
(2)使得到的硝基苄基醚（Ⅵ）还原，



(VI)

其中Ｒ的定义同上，

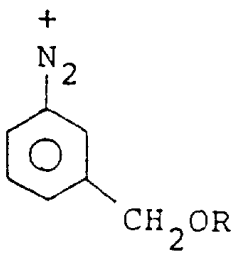
(3)使得到的苯胺衍生物（Ⅶ）进行重氮化，



(VII)

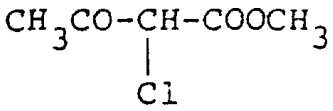
其中Ｒ的定义同上，

(4)使得到的重氮盐（Ⅷ）与以式（Ⅸ）表示的２－氯乙酰乙酸甲酯于－１０℃～５０℃在碱存在下进行反应，



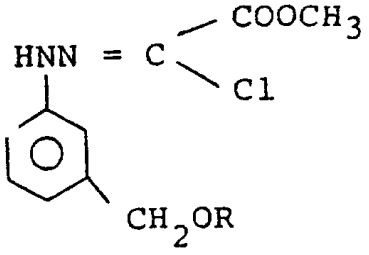
(VIII)

式（Ⅷ）中，R的定义同上，



(IX)

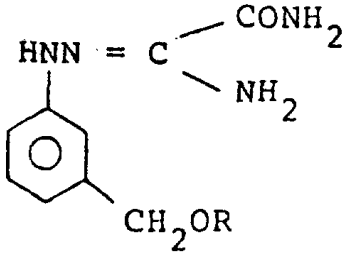
(5)使得到的氯代（苯基亚肼基）乙酸甲酯衍生物（Ⅱ）在醇中于－10～50℃与氨反应，



(II)

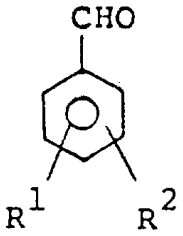
其中R的定义同上，

(6)使得到的草酰胺的苯腙衍生物（Ⅲ）和未取代的或取代的苯甲醛（X）于－10～150℃在酸催化剂存在下进行脱水反应，



(III)

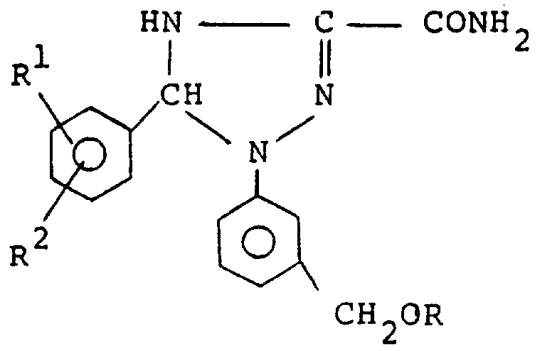
式（Ⅲ）中，R的定义同上，



(X)

式（X）中，R^1 和 R^2 的定义分别同上。

按照本发明，以式（I）表示的4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物具有很好选择性的除草作用，



(I)

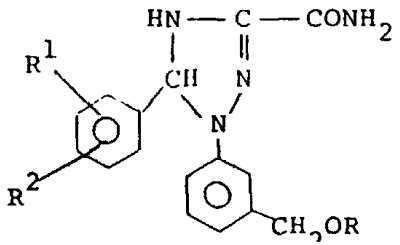
其中 R^1 代表氢原子、卤原子、1～3个碳原子的烷基，或1～3个碳原子的烷氧基；R^2 代表氢原子或卤原子；R代表1～8个碳原子、最好为3～6个碳原子的直链烷基，3～8个碳原子、最好为3～6个碳原子带支链的烷基，3～8个碳原子、最好为4～7个碳原子的环烷基，4～8个碳原子的（环烷基）烷基，最好为1～3个碳原子的烷基，并带有3～7个碳原子的环状脂肪族结构，3～8个碳原子、最好为3～6个碳原子的链烯基，3～8个碳原子、最好为

3～6个碳原子的炔基，3～8个碳原子的烷氧基烷基，最好为2～4碳原子的烷基，并带有1～4个碳原子的烷氧基，苯基，7～9个碳原子的芳烷基，最好为1～3个卤原子取代的苯基，或2～8个碳原子、最好为2～7个碳原子的烷基、该烷基最好由1～15个氟原子取代。

本发明以式（Ⅰ）表示的4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物和它们的物化性质列举在表1中，衍生物元素分析结果列于表2。

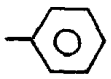
此外，用作制备4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺（Ⅰ）有用中间体的化合物（Ⅱ）和（Ⅲ）的物化性质及元素分析结果分别列于表3～表6。

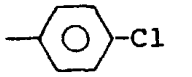
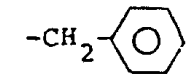
表　1



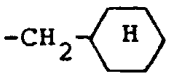
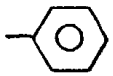
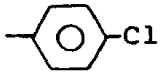
(I)

No	R^1	R^2	R	产率(%)	熔点(℃)	NMR 光谱 ($CDCl_3$, δ, ppm, 60MHz)
1	H	H	$-(CH_2)_2CH_3$	81.7	158～159	0.87(3H,t,6Hz), 1.43(2H,6-plet, 6Hz), 3.30(2H,t,6Hz), 4.30(2H,s), 6.30(1H,s), 6.5～7.8(12H,m)*
2	H	H	$-(CH_2)_3CH_3$	60.0	155～156	0.87(3H,t,6Hz), 1.1～1.7(4H,m), 3.37(2H,t,6Hz), 4.33(2H,s), 6.30(1H,d,2Hz), 6.6～7.7(12H,m)*
3	H	H	$-(CH_2)_4CH_3$	78.1	146～149	0.87(3H,t,6Hz), 1.1～1.9(6H,m), 3.30(2H,t,6Hz), 4.27(2H,s), 6.33(1H,s), 6.6～7.6(12H,m)**
4	H	H	$-(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	84.4	144～146	0.90(6H,d,6Hz), 1.0～2.2(3H,m), 3.40(2H,t,6.5Hz), 4.36(2H,s), 6.33(1H,s), 6.6～7.3(10H,m), 5.7(2H,bs)
5	H	H	$-CH_2C(CH_3)_3$	87.1	125～127	0.87(9H,s), 3.00(2H,s), 4.33(2H,s), 6.40(1H,d,2Hz), 6.6～7.8(12H,m)**

No.	R^1	R^2	R	产率（%）	熔点（℃）	NMR 光谱 ($CDCl_3$, δ, ppm 60MHz)
6	H	H	$-(CH_2)_5CH_3$	80.7	146～148	0.87(3H,t,6Hz), 1.1～1.9(8H,m), 3.33(2H,t,6Hz), 4.30(2H,s), 6.40(1H, d,2Hz), 6.5～7.7(12H,m)**
7	H	H	$-CH_2-C_6H_5$	95.2	165～167	0.8～1.0(2H,m), 1.11～1.3(3H,m), 1.5～1.8(6H,m), 3.18(2H,d,6.4Hz), 4.39(2H,s), 5.39(2H,bs), 6.40(1H, d,1.95Hz), 6.65(1H,bs), 6.77(2H,m), 6.93(1H,bs), 7.13(1H,t,7.8Hz), 7.3～7.5(5H,m)***
8	H	H	$-CH_2CH=CH_2$	95.8	147～148	3.94(2H,dt,5.4,1.5Hz), 4.43(2H,s), 5.17(1H,dq,10.7,1.5Hz), 5.24(1H,dq, 17.1,1.5Hz), 5.90(1H,ddt,17.1,10.7, 5.4Hz), 6.40(1H,s), 6.72(1H,dd,7.8, 1.5Hz), 6.80(1H,d,7.8Hz), 6.99(1H,s) 7.13(1H,t,7.8Hz), 7.27～7.5(5H,m), 5.41(2H,bs), 6.65(1H,bs)***
9	H	H	$-(CH_2)_2O(CH_2)_3CH_3$	86.5	126～128	0.91(3H,t,7.1Hz), 1.36(2H,6-plet, 7.1Hz), 1.57(2H,tt,7.1,6.6Hz), 3.44(2H,t,6.6Hz), 3.53(4H,s), 4.48(2H,s), 5.39(2H,bs), 6.40(1H,s) 6.60(1H,bs), 6.71(1H,dd,7.8,1.5Hz), 6.80(1H,d,7.8Hz), 6.99(1H,bs), 7.12(1H,t,7.8Hz), 7.3～7.5(5H,m)***
10	H	H		85.5	177～178	4.90(2H,s), 6.23(1H,s), 6.4～7.5 (17H,m)*

No.	R^1	R^2	R	产率（%）	熔点（℃）	NMR 光谱 ($CDCl_3$, δ, ppm, 60MHz)
11	H	H		96.3	214～215	4.93(2H,s), 6.27(1H,d,2Hz), 6.86(2H,d,8Hz), 7.20(2H,d,8Hz), 6.7～7.7(12H,m)*
12	H	H		87.6	162～163	4.40(2H,s), 4.43(2H,s), 6.6～7.6(18H,m)**
13	H	H	$-CH_2CF_3$	92.9	180～181	3.67(2H,q,8Hz), 4.57(2H,s), 6.40(1H,s), 6.6～7.6(12H,m)*
14	H	H	$-CH_2CF_2CHF_2$	91.0	160～161	3.67(2H,tt,12.5,2Hz), 4.47(2H,s), 5.90(1H,tt,54,5Hz), 6.33(1H,s), 6.6～7.6(12H,m)*
15	H	H	$-CH_2CF_2CF_3$	92.7	146～148	3.73(2H,tt,13,2Hz), 4.53(2H,s), 5.6(2H,bs), 6.34(1H,s), 6.7～7.7(10H,m)
16	H	H	$-CH_2CF_2CHFCF_3$	84.1	129～131	3.3～4.0(2H,m), 4.40(2H,s), 5.03(1H,d,6-plet,50,6Hz), 6.20(1H,s), 6.5～7.5(12H,m)
17	H	H	$-CH_2(CF_2)_2CF_3$	91.1	128～130	3.80(2H,tt,13.5,1.5Hz), 4.56(2H,s), 5.70(1H,s), 5.8(2H,bs), 6.36(1H,d,2Hz), 6.7～7.6(9H,m)
18	H	H	$-CH_2(CF_2)_3CHF_2$	86.9	120～122	3.87(2H,tt,14,1.5Hz), 4.50(2H,s), 6.37(1H,s), 6.40(1H,tt,52,5.5Hz), 6.5～7.6(12H,m)**

No	R^1	R^2	R	产率(%)	熔点(℃)	NMR 光谱 ($CDCl_3$, δ, ppm, 60MHz)
19	H	H	$-CH_2(CF_2)_5CHF_2$	70.5	132∿134	3.87(2H,t,14Hz), 4.50(2H,s), 6.50(1H,tt,50,5Hz), 6.33(1H,s), 6.5∿7.7(12H,m)**
20	2-F	H	$-(CH_2)_3CH_3$	89.8	128∿130	0.90(3H,t,6Hz), 1.1∿1.6(4H,m), 3.40(2H,t,6Hz), 4.37(2H,s), 6.73 (1H,d,2Hz), 6.6∿7.6(11H,m)*
21	2-F	H	$-(CH_2)_4CH_3$	62.4	120∿121	0.87(3H,t,6Hz), 1.0∿1.91(6H,m), 3.33(2H,t,6Hz), 4.33(2H,s), 6.5∿7.6(12H,m)**
22	2-F	H	$-(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	78.9	120∿122	0.90(6H,d,6Hz), 1.0∿2.2(4H,m), 3.40(2H,t,6.5Hz), 4.37(2H,s), 5.8(2H,bs), 6.5∿7.6(10H,m)
23	3-F	H	$-(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	83.1	129∿130	0.90(6H,d,6Hz), 1.0∿2.0(4H,m), 3.37(2H,t,6.5Hz), 4.37(2H,s), 5.8(2H,bs), 6.30(1H,s), 6.5∿7.7 (9H,m)
24	4-F	H	$-(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	87.3	136∿138	0.90(6H,d,6Hz), 1.2∿2.0(4H,m), 3.37(2H,t,6.5Hz), 4.33(2H,s), 5.7(2H,bs), 6.27(1H,s), 6.5∿7.5 (9H,m)
25	2-F	H	$-CH_2C(CH_3)_3$	75.4	119∿120	0.87(9H,s), 3.03(2H,s), 4.40(2H,s), 6.5∿7.5(12H,m)**
26	2-F	H	$-(CH_2)_5CH_3$	82.4	134∿135	0.87(3H,t,6Hz), 1.1∿1.9(8H,m), 3.30(2H,t,6Hz), 4.30(2H,s), 6.5∿7.6(12H,m)**

No	R^1	R^2	R	产率(%)	熔点(℃)	NMR 光谱 ($CDCl_3$, δ, ppm, 60MHz)
27	2-F	H		95.8	148∿149	0.8∿1.0(2H,m), 1.0∿1.3(3H,m), 1.5∿1.8(6H,m), 3.20(2H,d,6.4Hz), 4.41(2H,s), 6.77(1H,d,1.5Hz), 6.79(1H,d,7.8Hz), 6.81(1H,d,7.8Hz), 6.98(1H,s), 7.71(1H,t,7.8Hz), 7.07∿7.15(2H,m), 7.28∿7.40(2H,m), 5.41(1H,bs), 5.51(1H,s), 6.64(1H, bs)***
28	2-F	H		86.7	176∿178	4.90(2H,s), 6.63(1H,s), 6.6∿7.5 (16H,m)*
29	2-F	H		88.7	206∿207	4.90(2H,s), 6.60(1H,d,2Hz), 6.86 (2H,d,8Hz), 7.20(2H,d,8Hz), 6.6∿ 7.7(11H,m)*
30	2-F	H	$-CH_2CH=CH_2$	79.7	133∿135	3.97(2H,dt,5.4,1.5Hz), 4.45(2H,s), 5.17(1H,dq,10.3,1.5Hz), 5.25(1H, dq,17.1,1.5Hz), 5.91(1H,ddt,17.1, 10.3,1.5Hz), 6.74(1H,dd,7.8,1.5Hz), 6.77(1H,d,1.5Hz), 6.83(1H,d,7.8Hz), 7.00(1H,s), 7.16(1H,t,7.8Hz), 7.05∿7.25(2H,m), 7.27∿7.5(2H,m)*** 5.42(1H,bs), 5.52(1H,bs), 6.65(1H, bs)***
31	2-F	H	$-CH_2CF_3$	90.2	175∿176	3.73(2H,q,8Hz), 4.53(2H,s), 6.6∿7.6(12H,m)

No	R^1	R^2	R	产率（%）	熔点（℃）	NMR 光谱 ($CDCl_3$, δ, ppm, 60MHz)
32	2-F	H	$-CH_2CF_2CHF_2$	84.4	159～160	3.70(2H,tt,12.5,1.5Hz), 4.47(2H,s), 5.97(1H,tt,54,5Hz), 6.6～7.7(12H, m)*
33	2-F	H	$-CH_2CF_2CF_3$	80.7	151～153	3.80(2H,tq,13,2Hz), 4.53(2H,s), 6.70(1H,s), 6.6～7.7(11H,m)*
34	3-F	H	$-CH_2CF_2CF_3$	83.8	152～154	3.76(2H,tq,13,2Hz), 4.50(2H,s), 6.30(1H,s), 6.6～7.6(11H,m)*
35	4-F	H	$-CH_2CF_2CF_3$	64.6	165～167	3.80(2H,tq,13,2Hz), 4.47(2H,s), 6.27(1H,s), 6.6～7.5(11H,m)*
36	2-F	H	$-CH_2CF_2CHFCF_3$	89.6	140～141	3.5～4.0(2H,m), 4.50(2H,s), 5.17 (1H,d,6-plet,50,6Hz), 6.6～7.6 (12H,m)*
37	2-F	H	$-CH_2(CF_2)_2CF_3$	80.9	136～137	3.80(2H,tt,13.5,1.5Hz), 4.53(2H,s), 5.73(2H,bs), 6.10(1H,d,2Hz), 6.6～7.5(9H,m)
38	3-F	H	$-CH_2(CF_2)_2CF_3$	78.0	125～127	3.80(2H,tt,13.5,1.5Hz), 4.46(2H,s), 6.26(1H,d,2Hz), 6.5～7.4(11H,m)*
39	4-F	H	$-CH_2(CF_2)_2CF_3$	88.3	133～136	3.83(2H,tt,13.5,1.5Hz), 4.53(2H,s), 6.33(1H,d,2Hz), 6.6～7.6(11H,m)*

No.	R^1	R^2	R	产率(%)	熔点(℃)	NMR 光谱 ($CDCl_3$, δ, ppm, 60MHz)
40	2-F	H	$-CH_2(CF_2)_3CHF_2$	69.3	128∿130	3.87(2H,tt,14,2Hz), 4.50(2H,s), 6.37(1H,tt,52,6Hz), 6.5∿7.6(12H,m)
41	4-CH_3	H	$-(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	80.4	135∿136	0.92(6H,d,6Hz), 1.1∿2.1(3H,m), 2.33(3H,s), 3.40(2H,t,6.5Hz), 4.37(2H,s), 5.6(2H,bs), 6.32(1H,s), 6.6∿7.5(9H,m)
42	4-CH_3	H	$-CH_2(CF_2)_2CF_3$	79.9	130∿132	2.30(3H,s), 2.83(2H,tt,13.5,1.5Hz), 4.50(2H,s), 6.30(1H,s), 7.12(2H,d,8Hz), 7.34(2H,d,8Hz), 6.6∿7.4(7H,m)*
43	4-Cl	H	$-(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	88.7	143∿145	0.87(6H,d,6Hz), 1.2∿2.0(3H,m), 3.38(2H,t,6.5Hz), 4.37(2H,s), 5.67(2H,bs), 6.30(1H,d,2Hz), 6.5∿7.4(9H,m)
44	4-Cl	H	$-CH_2CF_2CF_3$	95.6	168∿170	3.83(2H,tq,13,2Hz), 4.53(2H,s), 6.30(1H,d,2Hz), 6.5∿7.5(11H,m)*
45	4-Cl	H	$-CH_2(CF_2)_2CF_3$	82.7	145∿148	3.83(2H,tt,13.5,1.5Hz), 4.53(2H,s), 6.30(1H,d,2Hz), 6.6∿7.5(11H,m)*
46	4-OCH_3	H	$-(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	84.5	150∿151	0.87(6H,d,6Hz), 1.2∿2.1(3H,m), 3.38(2H,t,6.5Hz), 3.72(3H,s), 4.37(2H,s), 5.63(2H,bs), 6.27(1H,s), 6.82(2H,d,8Hz), 7.28(2H,d,8Hz), 6.5∿7.2(5H,m)

No	R^1	R^2	R	产率（%）	熔点（℃）	NMR 光谱 ($CDCl_3$, δ, ppm, 60MHz)
47	4-OCH_3	H	$-CH_2(CF_2)_2CF_3$	75.2	110 ∿ 113	3.73(3H,s), 3.80(2H,tt,13.5,1.5Hz), 4.50(2H,s), 6.27(1H,d,2Hz), 6.84(2H,d,8Hz), 7.36(2H,d,8Hz), 6.6 ∿ 7.6(7H,m)*
48	2-F	H	$-CH_2$-	80.7	162 ∿ 163	4.40(2H,s), 4.43(2H,s), 6.6 ∿ 7.6 (17H,m)**
49	2-F	H	$-(CH_2)_2O(CH_2)_3CH_3$	94.9	112 ∿ 113	0.91(3H,t,7.1Hz), 1.36(2H,6-plet, 7.1Hz), 1.57(2H,tt,7.1,6.8Hz), 3.45(2H,t,6.8Hz), 3.55(4H,s), 4.49(2H,s), 6.71(1H,dd,7.8,1.5Hz), 6.76(1H,d,2Hz), 6.83(1H,d,7.8Hz), 7.01(1H,s), 7.15(1H,t,7.8Hz), 7.05 ∿ 7.25(2H,m), 7.27 ∿ 7.45(2H, m), 5.43(1H,bs), 5.52(1H,s), 6.67(1H,bs)***
50	2-F	H	$-CH_2(CF_2)_5CHF_2$	87.7	128 ∿ 129	3.77(2H,t,14Hz), 4.43(2H,s), 6.20(1H,tt,50,5Hz), 6.5 ∿ 7.5 (12H,m)*
51	2-F	H	$-(CH_2)_2CH_3$	92.6	149 ∿ 150	0.87(3H,t,6Hz), 1.57(2H,6-plet, 6Hz), 3.33(2H,t,6Hz), 4.47(2H,s), 5.80(1H,bd,2Hz), 6.0(1H,bs), 6.6 ∿ 7.5(10H,m)
52	4-CH_3	H	$-CH_2CF_2CF_3$	85.9	132 ∿ 134	2.30(3H,s), 3.80(2H,tq,13,2Hz), 4.50(2H,s), 6.30(1H,s), 6.6 ∿ 7.5 (11H,m)*

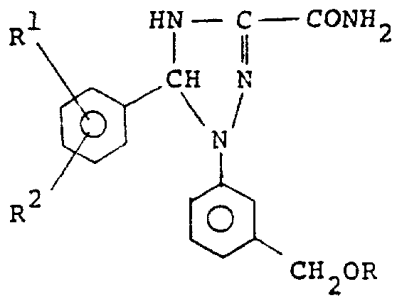
No.	R^1	R^2	R	产率(%)	熔点(℃)	NMR 光谱 ($CDCl_3$, δ, ppm, 60MHz)
53	2-F	6-F	$-CH_2CF_2CF_3$	86.2	180～182	3.80(2H,tq,13,2Hz), 4.47(2H,s), 6.5～7.4(11H,m)

注 ： 在 $CDCl_3$+DMSO—d_6 混合溶剂中测定

在 $CDCl_3$ + 丙酮－d_6 混合溶剂中测定

用 250MHz 的核磁共振仪测定

表 2



(I)

No.	分子式	C(%)	H(%)	N(%)
		测定值		
		计算值		
1	$C_{19}H_{22}N_4O_2$	67.61 67.44	6.64 6.55	16.72 16.56
2	$C_{20}H_{24}N_4O_2$	68.18 68.16	6.77 6.86	16.09 15.90
3	$C_{21}H_{26}N_4O_2$	68.77 68.83	7.29 7.15	15.46 15.29
4	$C_{21}H_{26}N_4O_2$	68.63 68.83	6.98 7.15	15.17 15.29
5	$C_{21}H_{26}N_4O_2$	68.65 68.83	7.09 7.15	15.09 15.29
6	$C_{22}H_{28}N_4O_2$	69.41 69.45	7.23 7.42	14.80 14.72
7	$C_{23}H_{28}N_4O_2$	70.41 70.38	7.26 7.19	14.08 14.27
8	$C_{19}H_{20}N_4O_2$	67.81 67.84	5.95 5.99	16.65 16.65

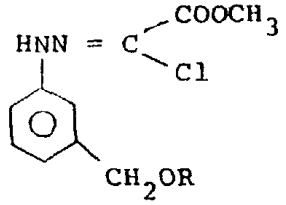
No.	分子式	C(%)	H(%)	N(%)
		测定值		
		计算值		
9	$C_{22}H_{28}N_4O_3$	66.73	7.29	14.14
		66.65	7.12	14.13
10	$C_{22}H_{20}N_4O_2$	70.86	5.28	14.97
		70.95	5.41	15.04
11	$C_{22}H_{19}ClN_4O_2$	65.10	4.72	13.67
		64.95	4.71	13.77
12	$C_{23}H_{22}N_4O_2$	71.29	5.89	14.59
		71.48	5.74	14.50
13	$C_{18}H_{17}F_3N_4O_2$	57.08	4.72	14.73
		57.14	4.53	14.81
14	$C_{19}H_{18}F_4N_4O_2$	55.60	4.47	13.45
		55.61	4.42	13.65
15	$C_{19}H_{17}F_5N_4O_2$	53.08	4.15	12.90
		53.28	4.00	13.08
16	$C_{20}H_{18}F_6N_4O_2$	52.24	4.14	12.32
		52.18	3.94	12.17
17	$C_{20}H_{17}F_7N_4O_2$	50.12	3.39	11.56
		50.22	3.58	11.71
18	$C_{21}H_{18}F_8N_4O_2$	49.25	3.39	11.01
		49.42	3.55	10.98
19	$C_{23}H_{18}F_{12}N_4O_2$	45.30	2.77	9.05
		45.26	2.97	9.18
20	$C_{20}H_{23}FN_4O_2$	65.04	6.21	15.21
		64.85	6.26	15.12

No	分子式	C(%)	H(%)	N(%)
		测定值		
		计算值		
21	$C_{21}H_{25}FN_4O_2$	65.71	6.64	14.76
		65.61	6.55	14.57
22	$C_{21}H_{25}FN_4O_2$	65.45	6.75	14.47
		65.61	6.55	14.57
23	$C_{21}H_{25}FN_4O_2$	65.69	6.37	14.70
		65.61	6.55	14.57
24	$C_{21}H_{25}FN_4O_2$	65.72	6.74	14.77
		65.61	6.55	14.57
25	$C_{21}H_{25}FN_4O_2$	65.41	6.73	14.77
		65.61	6.55	14.57
26	$C_{22}H_{27}FN_4O_2$	66.26	6.68	14.20
		66.31	6.83	14.06
27	$C_{23}H_{27}FN_4O_2$	67.43	6.57	13.45
		67.30	6.63	13.65
28	$C_{22}H_{19}FN_4O_2$	67.49	4.72	14.18
		67.68	4.91	14.35
29	$C_{22}H_{18}FClN_4O_2$	62.18	4.08	13.17
		62.20	4.27	13.19
30	$C_{19}H_{19}FN_4O_2$	64.41	5.29	15.98
		64.40	5.40	15.81
31	$C_{18}H_{16}F_4N_4O_2$	54.37	4.10	14.14
		54.55	4.07	14.14
32	$C_{19}H_{17}F_5N_4O_2$	53.08	4.15	12.90
		53.28	4.00	13.08

No.	分子式	C(%)	H(%)	N(%)
		测定值		
		计算值		
33	$C_{19}H_{16}F_6N_4O_2$	51.27	3.41	12.52
		51.13	3.61	12.55
34	$C_{19}H_{16}F_6N_4O_2$	50.93	3.61	12.49
		51.13	3.61	12.55
35	$C_{19}H_{16}F_6N_4O_2$	51.11	3.79	12.52
		51.13	3.61	12.55
36	$C_{20}H_{17}F_7N_4O_2$	50.12	3.39	11.56
		50.22	3.58	11.71
37	$C_{20}H_{16}F_8N_4O_2$	48.43	3.43	11.24
		48.40	3.25	11.29
38	$C_{20}H_{16}F_8N_4O_2$	48.46	3.42	11.20
		48.40	3.25	11.29
39	$C_{20}H_{16}F_8N_4O_2$	48.20	3.06	11.09
		48.40	3.25	11.29
40	$C_{21}H_{17}F_9N_4O_2$	47.71	3.41	10.46
		47.74	3.24	10.60
41	$C_{22}H_{28}N_4O_2$	69.63	7.52	14.80
		69.45	7.42	14.72
42	$C_{21}H_{19}F_7N_4O_2$	51.19	4.08	11.50
		51.23	3.89	11.38
43	$C_{21}H_{25}ClN_4O_2$	63.01	6.29	14.14
		62.92	6.29	13.97
44	$C_{19}H_{16}F_5ClN_4O_2$	49.34	3.43	12.30
		49.31	3.48	12.11

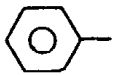
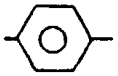
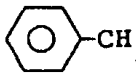
No.	分子式	C(%)	H(%)	N(%)
		测定值		
		计算值		
45	$C_{20}H_{16}F_7ClN_4O_2$	46.78 46.84	3.15 3.14	11.05 10.93
46	$C_{22}H_{28}N_4O_3$	66.45 66.65	7.26 7.12	14.11 14.13
47	$C_{21}H_{19}F_7N_4O_3$	49.53 49.61	3.76 3.77	11.11 11.02
48	$C_{23}H_{21}FN_4O_2$	68.11 68.31	5.41 5.23	13.91 13.85
49	$C_{22}H_{27}FN_4O_3$	63.79 63.75	6.63 6.57	13.50 13.52
50	$C_{23}H_{17}F_{13}N_4O_2$	43.92 43.96	2.90 2.73	9.10 8.92
51	$C_{19}H_{21}FN_4O_2$	63.93 64.03	6.00 5.94	15.74 15.72
52	$C_{20}H_{19}F_5N_4O_2$	54.39 54.30	4.20 4.33	12.83 12.66
53	$C_{19}H_{15}F_7N_4O_2$	49.34 49.15	3.44 3.26	12.26 12.07

表　3



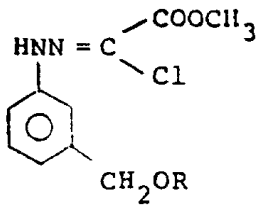
(II)

No	R	产率(%)₃	熔点(℃)	NMR 光谱 (CDCl$_3$, δ, ppm, 60MHz)
1'	$CH_3(CH_2)_2$-	75.5	Oil	0.93(3H,t,7Hz), 1.67(2H,6-plet,7Hz), 3.40(2H,t,7Hz), 3.87(3H,s), 4.45(2H,s), 6.8∿7.4(4H,m), 8.37(1H,bs)
2'	$CH_3(CH_2)_3$-	98.2	Oil	0.90(3H,t,6Hz), 1.1∿1.9(4H,m), 3.47(2H, t,6Hz), 3.88(3H,s), 4.45(2H,s), 6.8∿7.4 (4H,m), 8.37(1H,bs)
3'	$CH_3(CH_2)_4$-	96.6	Oil	0.90(3H,t,6Hz), 1.3∿1.6(6H,m), 3.47(2H, t,6Hz), 3.90(3H,s), 4.47(2H,s), 6.8∿7.6 (4H,m), 8.37(1H,bs)
4'	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2$-	93.8	Oil	0.90(6H,d,6Hz), 1.2∿2.1(3H,m), 3.47(2H, t,6Hz), 3.87(3H,s), 4.43(2H,s), 6.8∿7.4 (4H,m), 8.40(1H,bs)
5'	$(CH_3)_3CCH_2$-	74.3	67 ∿ 69	0.93(9H,s), 3.10(2H,s), 3.90(3H,s), 4.50 (2H,s), 6.8∿7.8(4H,m), 8.35(1H,bs)

No.	R	产率（%）	熔点（℃）	NMR 光谱 ($CDCl_3$, δ, ppm, 60MHz)
6'	$CH_3(CH_2)_5$-	90.2	Oil	0.87(3H,t,6Hz), 1.1∿2.1(8H,m), 3.45(2H, t,6Hz), 3.90(3H,s), 4.47(2H,s), 6.8∿7.5 (4H,m), 8.37(1H,bs)
7'		91.2	115∿117	3.90(3H,s), 5.03(2H,s), 6.8∿7.7(9H,m), 8.43(1H,bs)
8'	Cl-	87.8	127∿129	3.90(3H,s), 5.00(2H,s), 6.8∿7.6(8H,m), 8.43(1H,bs)
9'	-CH_2-	80.1	86 ∿ 88	3.90(3H,s), 4.53(4H,s), 6.9∿7.6(9H,m), 8.37(1H,bs)
10'	CF_3CH_2-	80.8	81 ∿ 83	3.83(2H,q,9Hz), 3.90(3H,s), 4.63(2H,s), 6.9∿7.7(4H,m), 8.43(1H,bs)
11'	$CHF_2CF_2CH_2$-	85.7	Oil	3.83(2H,tt,12.5,2Hz), 3.92(3H,s), 4.60 (2H,s), 5.93(1H,tt,53,5Hz), 6.7∿7.5(4H, m), 8.40(1H,bs)
12'	$C_3CF_2CH_2$-	86.8	55 ∿ 58	3.88(2H,tt,13,2Hz), 3.90(3H,s), 4.62(2H, s), 6.9∿7.5(4H,m), 8.40(1H,bs)
13'	$CF_3CHFCF_2CH_2$-	82.5	67 ∿ 69	3.6∿4.2(2H,m), 3.92(3H,s), 4.63(2H,s), 5.02(1H,d,6-plet,50,6Hz), 6.9∿7.6(4H,m), 8.40(1H,bs)

No.	R	产率(%)	熔点(℃)	NMR 光谱 ($CDCl_3$, δ, ppm, 60MHz)
14'	$CF_3(CF_2)_2CH_2-$	97.5	Oil	3.87(2H,tt,13.5,2Hz), 3.90(3H,s), 4.67(2H,s), 6.8∿7.5(4H,m), 8.37(1H,bs)
15'	$CHF_2(CF_2)_3CH_2-$	86.3	53 ∿ 55	3.90(3H,s), 3.93(2H,tt,14,2Hz), 4.63(2H,s), 6.03(1H,tt,52,5Hz), 6.8∿7.5(4H,m), 8.40(1H,bs)
16'	$CHF_2(CF_2)_5CH_2-$	87.7	Oil	3.86(3H,s), 3.90(2H,t,13.5Hz), 4.63(2H,s), 6.02(1H,tt,52,5Hz), 6.8∿7.5(4H,m), 8.38(1H,bs)

表 4

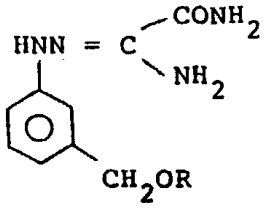


(II)

No.	分子式	C(%)	H(%)	N(%)
		测定值		
		计算值		
1'	$C_{13}H_{17}ClN_2O_3$	55.03	5.92	9.67
		54.84	6.02	9.84
2'	$C_{14}H_{19}ClN_2O_3$	56.09	6.60	9.28
		56.28	6.41	9.38
3'	$C_{15}H_{21}ClN_2O_3$	57.39	6.57	9.16
		57.60	6.77	8.96
4'	$C_{15}H_{21}ClN_2O_3$	57.82	6.98	8.89
		57.60	6.77	8.96
5'	$C_{15}H_{21}ClN_2O_3$	57.42	6.95	8.76
		57.60	6.77	8.96
6'	$C_{16}H_{23}ClN_2O_3$	58.53	7.31	8.42
		58.80	7.09	8.57
7'	$C_{16}H_{15}ClN_2O_3$	60.23	4.68	8.77
		60.29	4.74	8.79
8'	$C_{16}H_{14}Cl_2N_2O_3$	54.30	4.15	7.79
		54.41	4.00	7.93
9'	$C_{17}H_{17}ClN_2O_3$	61.19	5.34	8.54
		61.36	5.15	8.42
10'	$C_{12}H_{12}ClF_3N_2O_3$	44.23	3.64	8.43
		44.39	3.73	8.63

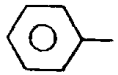
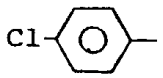
No.	分子式	C(%)	H(%)	N(%)
		测定值		
		计算值		
11'	$C_{13}H_{13}ClF_4N_2O_3$	43.98	3.81	7.85
		43.77	3.67	7.85
12'	$C_{13}H_{12}ClF_5N_2O_3$	41.85	3.38	7.36
		41.67	3.23	7.48
13'	$C_{14}H_{13}ClF_6N_2O_3$	41.16	3.37	6.84
		41.35	3.22	6.89
14'	$C_{14}H_{12}ClF_7N_2O_3$	39.81	3.01	6.40
		39.59	2.85	6.60
15'	$C_{15}H_{13}ClF_8N_2O_3$	39.25	2.79	5.93
		39.45	2.87	6.13
16'	$C_{17}H_{13}ClF_{12}N_2O_3$	36.92	2.75	5.04
		36.68	2.35	5.03

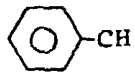
表 5



(III)

No.	R	产率(%)	熔点(℃)	NMR 光谱 ($CDCl_3$, δ, ppm, 60MHz)
1"	$CH_3(CH_2)_2-$	79.2	Oil	0.92(3H,t,7Hz), 1.63(2H,6-plet,7Hz), 3.45(2H,t,7Hz), 4.49(2H,s), 4.98(2H,bs), 5.80(1H,bs), 6.7∿7.5(6H,m)
2"	$CH_3(CH_2)_3-$	83.5	Oil	0.90(3H,t,6Hz), 1.0∿2.0(4H,m), 3.47(2H,t,6Hz), 4.43(2H,s), 5.00(2H,bs), 5.93(1H,bs), 6.6∿7.7(6H,m)
3"	$CH_3(CH_2)_4-$	84.0	Oil	0.88(3H,t,6Hz), 1.0∿1.8(6H,m), 3.48(2H,t,6Hz), 4.48(2H,s), 4.87(2H,bs), 5.65(1H,bs), 6.6∿7.5(6H,m)
4"	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2-$	80.6	Oil	0.90(6H,d,6Hz), 1.1∿2.2(3H,m), 3.50(2H,t,6Hz), 4.47(2H,s), 4.93(2H,bs), 5.77(1H,bs), 6.5∿7.6(6H,m)
5"	$(CH_3)_3CCH_2-$	76.3	140∿142	0.93(9H,s), 3.33(2H,s), 4.45(2H,s), 5.33(2H,bs), 6.16(1H,bs), 6.6∿7.6(6H,m)

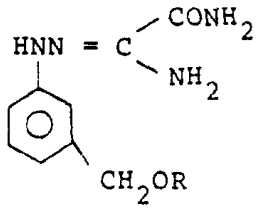
No.	R	产率（%）	熔点（℃）	NMR 光谱 ($CDCl_3$, δ, ppm, 60MHz)
6"	$CH_3(CH_2)_5-$	80.5	55 ∿ 58	0.90(3H,t,6Hz), 1.0∿1.9(8H,m), 3.48(2H, t,6Hz), 4.80(2H,bs), 5.50(1H,bs), 6.2∿7.7(6H,m)
7"		78.5	106∿108	0.8∿1.05(2H,m), 1.05∿1.3(3H,m), 1.5∿1.8(6H,m), 3.27(2H,d,6.34Hz), 4.47(2H,s), 5.44(1H,bs), 6.50(1H,s), 6.86(1H,d,7.8Hz), 6.96(1H,dd,7.8,1.9Hz), 7.06(1H,bs), 7.23(1H,t,7.8Hz)**
8"	$CH_2 = CHCH_2 -$	75.6	70 ∿ 72	4.04(2H,dt,5.4,1.5Hz), 4.51(2H,s), 5.21(1H,dq,10.3,1.5Hz), 5.31(1H,dq,17.1, 1.5Hz), 5.96(1H,ddt,17.1,10.3,5.4Hz), 6.88(1H,d,7.8Hz), 6.98(1H,dd,7.8,1.9Hz), 7.08(1H,bs), 7.24(1H,t,7.8Hz), 4.71(2H, bs), 5.32(1H,bs)**
9"	$CH_3(CH_2)_3O(CH_2)_2-$	78.0	133∿134	0.85(3H,t,7.3Hz), 1.30(2H,6-plet,7.3Hz), 1.52(2H,tt,7.3,6.8Hz), 3.01(5H,s), 3.41(2H,t,6.8Hz), 3.56(4H,s), 4.48(2H, s), 6.74(1H,d,7.8Hz), 6.94(1H,dd,7.8, 1.5Hz), 7.01(1H,bs), 7.15(1H,t,7.8Hz)**
10"		84.8	135∿138	5.00(2H,s), 5.4(2H,bs), 6.2(1H,bs), 6.7∿7.5(10H,m), 7.67(1H,bs)*
11"		92.5	145∿148	4.98(2H,s), 5.4(2H,bs), 6.3(1H,bs), 6.7∿7.5(9H,m), 7.73(1H,bs)

No.	R	产率（%）	熔点（℃）	NMR 光谱 ($CDCl_3$, δ, ppm, 60MHz)
12"		73.5	63 ∿ 65	4.59(4H,s), 4.80(2H,bs), 5.50(1H,bs), 6.6(2H,bs), 6.7∿7.6(10H,m)
13"	CF_3CH_2-	87.2	80 ∿ 82	3.78(2H,q,9Hz), 4.60(2H,s), 5.20(2H,bs), 5.93(1H,bs), 6.6∿7.5(6H,m)*
14"	$CHF_2CF_2CH_2$-	78.3	73 ∿ 74	3.80(2H,tt,13,1.5Hz), 4.57(2H,s), 4.9(2H,bs), 5.8(1H,bs), 5.93(1H,tt, 53,6.5Hz), 6.7∿7.6(6H,m)
15"	$CF_3CF_2CH_2$-	88.7	95 ∿ 97	3.85(2H,tt,13.2Hz), 4.60(2H,bs), 4.85 (2H,bs), 5.6(1H,bs), 6.6∿7.4(6H,m)
16"	$CF_3CHFCF_2CH_2$-	80.3	Oil	3.53∿4.10(2H,m), 4.53(2H,s), 4.93(2H, bs), 5.6(1H,bs), 5.0(1H,d,6-plet,50,6Hz), 6.7∿7.6(6H,m)
17"	$CF_3(CF_2)_2CH_2$-	87.5	85 ∿ 87	3.90(2H,tt,13.5,2Hz), 4.62(2H,s), 4.9 (2H,bs), 5.7(1H,bs), 6.7∿7.5(6H,m)
18"	$CHF_2(CF_2)_3CH_2$-	73.2	Oil	3.90(2H,tt,13,2Hz), 4.63(2H,s), 4.9(2H, bs), 5.67(1H,bs), 6.03(1H,tt,52,6Hz), 6.6∿7.5(6H,m)
19"	$CHF_2(CF_2)_5CH_2$-	79.6	94 ∿ 96	3.92(2H,tt,13,2Hz), 4.62(2H,s), 5.2(2H, bs), 5.83(1H,bs), 6.15(1H,tt,52,5Hz), 6.6∿7.5(6H,m)*

在 $CDCl_3$ + d_6— 丙酮混合溶剂中测定

用 250MHz 的核磁共振仪测定

表6



(III)

No.	分子式	C(%)	H(%)	N(%)
		测定值		
		计算值		
1"	$C_{12}H_{18}N_4O_2$	57.32	7.01	22.24
		57.58	7.25	22.38
2"	$C_{13}H_{20}N_4O_2$	59.29	7.83	21.00
		59.07	7.63	21.20
3"	$C_{14}H_{22}N_4O_2$	60.72	7.68	20.30
		60.41	7.97	20.13
4"	$C_{14}H_{22}N_4O_2$	60.23	7.84	20.42
		60.41	7.97	20.13
5"	$C_{14}H_{22}N_4O_2$	60.46	8.05	19.94
		60.41	7.97	20.13
6"	$C_{15}H_{24}N_4O_2$	61.71	8.45	19.17
		61.62	8.27	19.16
7"	$C_{16}H_{24}N_4O_2$	63.16	7.79	18.60
		63.14	7.95	18.41
8"	$C_{12}H_{16}N_4O_2$	58.18	6.67	22.46
		58.05	6.50	22.56
9"	$C_{15}H_{24}N_4O_3$	58.40	7.86	18.07
		58.42	7.84	18.17

No.	分子式	C(%)	H(%)	N(%)
		测定值		
		计算值		
10"	$C_{15}H_{16}N_4O_2$	63.21	5.71	19.86
		63.37	5.67	19.71
11"	$C_{15}H_{15}ClN_4O_2$	56.47	4.68	17.54
		56.52	4.74	17.58
12"	$C_{16}H_{18}N_3O_2$	64.39	5.90	18.65
		64.41	6.08	18.78
13"	$C_{11}H_{13}F_3N_4O_2$	45.58	4.70	19.11
		45.52	4.51	19.30
14"	$C_{12}H_{14}F_4N_4O_2$	44.91	4.34	17.21
		44.73	4.38	17.39
15"	$C_{12}H_{13}F_5N_4O_2$	42.46	4.00	16.66
		42.36	3.85	16.47
16"	$C_{13}H_{14}F_6N_4O_2$	41.74	3.83	14.80
		41.94	3.79	15.05
17"	$C_{13}H_{13}F_7N_4O_2$	39.83	3.52	14.19
		40.01	3.36	14.36
18"	$C_{14}H_{14}F_8N_4O_2$	39.96	3.52	13.40
		39.82	3.34	13.27
19"	$C_{16}H_{14}F_{12}N_4O_2$	36.72	2.89	10.81
		36.80	2.70	10.73

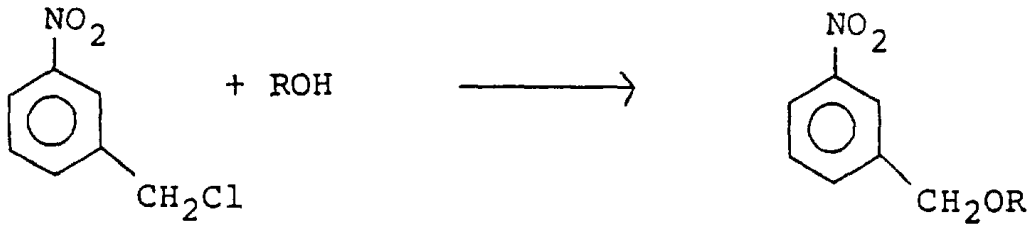
本发明的4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物可以用3－硝基苄基氯（Ⅳ）作起始原料，经过化合物（Ⅱ）与（Ⅲ）制得。

就是使3－硝基苄基氯（Ⅳ）与以（Ⅴ）表示的化合物，

ROH　　（Ⅴ）

其中R的定义同上，

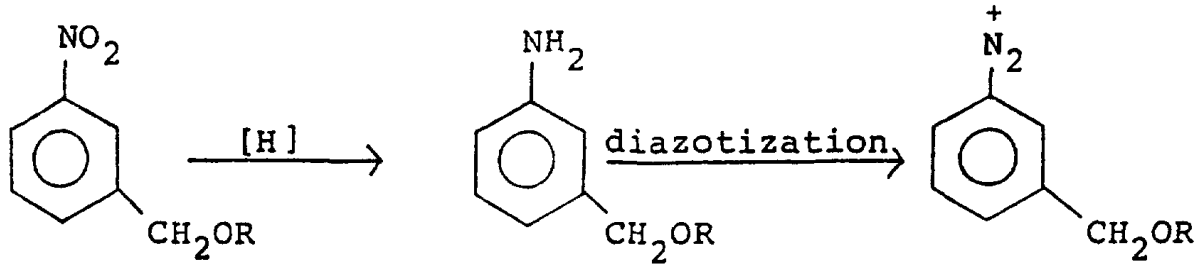
在溶剂（例如二甲基甲酰胺、六甲基磷酰胺等）中，在生成的氯化氢的接受体（例如KOH、NaH等）存在下，于－10～150℃（最好为0～80℃），反应0.1～20小时（最好为0.5～10小时），得到硝基苄基醚（Ⅵ）



(IV)　　(V)　　(VI)

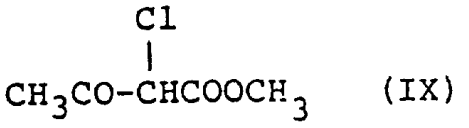
可用各种已知的方法使得到的硝基苄基醚（Ⅵ）还原。例如，在加入水合肼至醇溶液中之后，在钯—炭存在下，使化合物（Ⅵ）加热回流1～10小时，可以将（Ⅵ）转变成苯胺衍生物（Ⅶ）。

然后，用普通的方法，例如将亚硝酸钠加入盐酸溶液中，在－10～15℃使得到的苯胺衍生物（Ⅶ）重氮化，得到重氮盐（Ⅷ）：



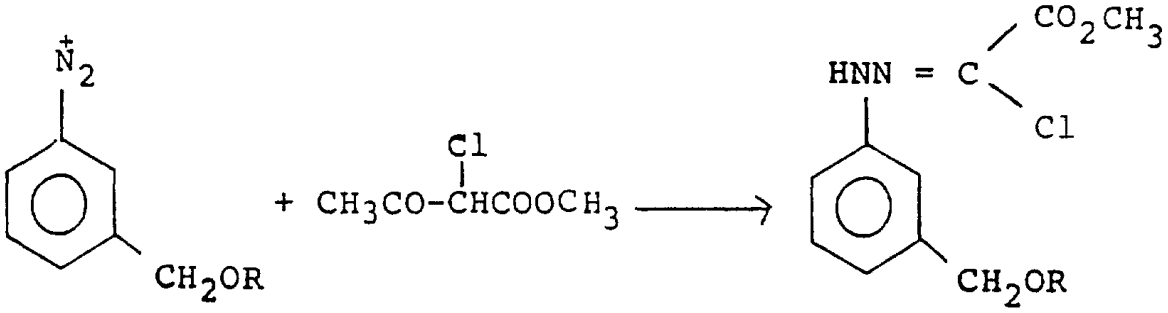
(VI) (VII) (VIII)

在－１０～５０℃，最好在０～３０℃，在溶剂（例如甲醇水溶液等）中，在碱（例如乙酸钠、碳酸氢钠等）存在下，将得到的重氮盐（Ⅷ）与２－氯乙酰乙酸甲酯（Ⅸ）反应，



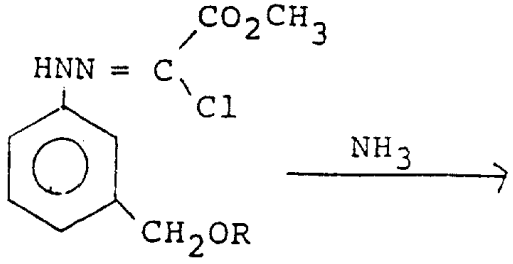
(IX)

得到氯代（苯基亚肼基）乙酸甲酯衍生物（Ⅱ）：

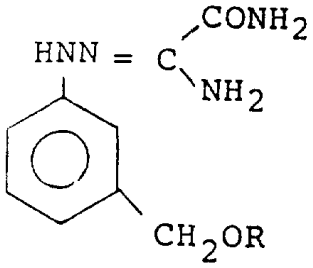


(VIII) (IX) (II)

在醇（例如甲醇、乙醇等）中，在－１０～５０℃，最好在０－３０℃，使氯代（苯基亚肼基）乙酸甲酯衍生物与氨反应１～５０小时，得到草酰胺的苯腙衍生物（Ⅲ）：

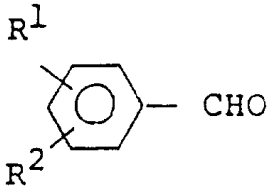


(II)



(III)

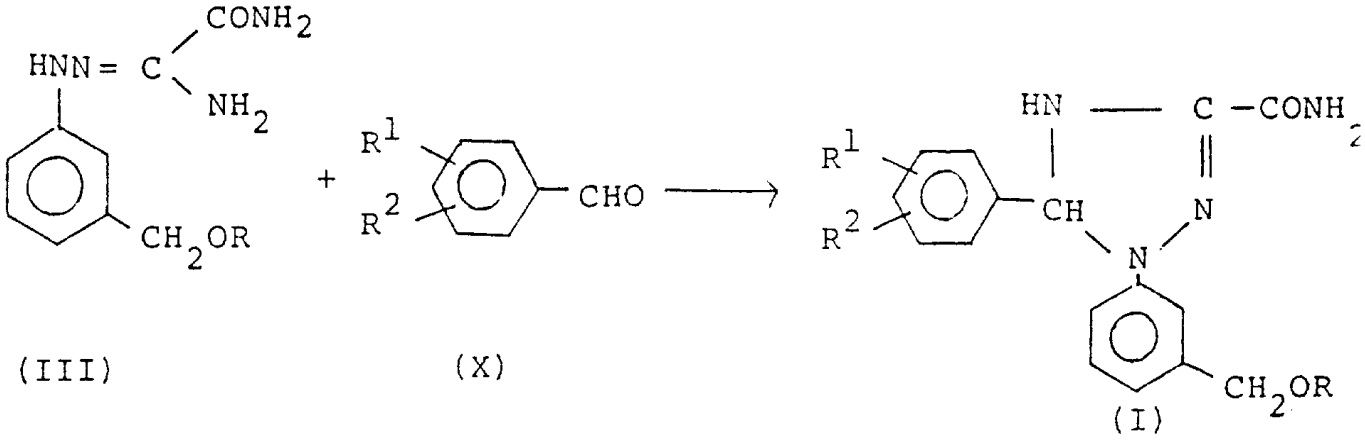
最后，在－10～150℃，最好在10～100℃，在酸催化剂（例如乙酸，对－甲苯磺酸等）存在下，使草酰胺的苯腙衍生物（Ⅲ）与未取代的或取代的苯甲醛（X）进行脱水反应0。1～40小时，最好为1～20小时，



(X)

其中 R^1 和 R^2 的定义分别同上，

得到本发明的4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物：



(III)　　(X)　　(I)

在上述反应中，当反应在惰性气体中进行时，以较高的产率得到4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物。

本发明的4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物可以单独应用，或者可以与迄今农药组合物常用的载体（稀释剂）和／或辅助剂制成除草剂组合物（如可湿性粉剂、乳剂、颗粒剂、粉剂）应用。

在除草剂组合物中，本发明的4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物的含量最好为0．1～50%（按重量计）。

本发明的4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物和含有该衍生物作为有效成分的除草剂组合物可以应用于稻田和农作物的土壤，和／或生长杂草的土壤，每10公亩的表面面积，施用本发明的衍生物0．1～500克。

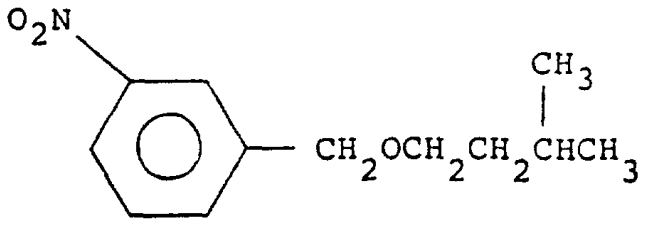
本发明的4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺（Ⅰ）衍生物（较好的化合物为4、5、7、13～19、22、25～27、31～33、36、37、40、50和53）具有很好的除草作用，且对于农作物（如稻、小麦、玉米等）没有损害。氯代（苯基亚肼基）乙酸甲酯衍生物（Ⅱ）和草酰胺的苯基腙衍生物（Ⅲ）是制备4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺衍生物有用的中间体。

以下述非限制性的实例，进一步详细地叙述本发明。

合成实例1：

1－〔（3－甲基丁氧基）甲基〕－1－（3－甲基丁氧基）甲基－3－硝基苯〔以式（Ⅵ）表示的化合物，其中R代表3－甲基丁

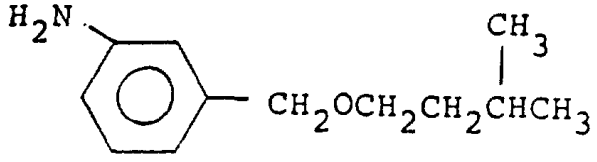
基】的合成



将158.1克（0.92摩尔）3－硝基苄基氯溶于500毫升（4.59摩尔）3－甲基－1－丁醇和140毫升二甲基甲酰胺的混合液中。一面在水浴冷却下剧烈搅拌形成的溶液，一面加入78克（1.39摩尔）粒状氢氧化钾。溶液温度上升到43℃，然后缓慢地降至室温。反应混合物于室温下再搅拌7小时使反应完成。滤去反应混合物中的固体物质后，用盐酸将滤液的PH调至2，过量的醇和二甲基甲酰胺从滤液中蒸馏除去。残余物溶于450毫升正己烷和50毫升乙酸乙酯的混合溶剂中，生成的溶液依次用1N盐酸和氯化钠饱和水溶液洗涤，以无水硫酸镁干燥。从干燥的溶液中蒸去溶剂后，残余物经分馏，得到185.2克的馏分，沸点116～117℃（0.08毫米汞柱），产率为90.1%。

合成实例2：

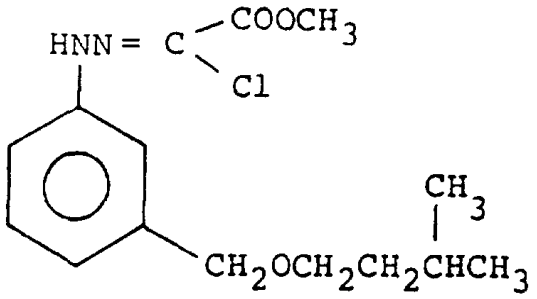
3－【（3－甲基丁氧基）甲基】苯胺【以式（Ⅶ）表示的化合物，其中R代表3－甲基丁基】的合成



将１３０克（０．５８摩尔）由合成实例1得到的硝基苄基醚溶于１５０毫升乙醇中，向生成的溶液中加入０．６克１０％钯—炭。一面搅拌形成的混合物，一面将８９毫升（１．８４摩尔）水合肼滴入混合物中，滴加的速度以不产生激烈的泡沫为宜。滴加完毕，在回流下加热反应混合物3小时，以使反应完成。使反应混合物静置冷却后，过滤除去反应混合物中的催化剂，用乙醇洗涤催化剂。滤液与洗液合并、浓缩，并将残余物溶于３００毫升二氯甲烷中，用１０％碳酸钠水溶液洗涤，然后用氯化钠饱和水溶液洗涤，以无水碳酸钾干燥。从干燥的溶液中蒸出溶剂后，残余物分级蒸馏，得１０９．２克馏分，沸台１０５～１０６℃（０．１９毫米汞柱），产率97.1%。

合成实例３

氯代〔３〔（３－甲基丁氧基）甲基〕苯基亚肼基〕乙酸甲酯（化合物ＮＯ．４'）的合成



将１９．３克（０．１摩尔）由合成实例２得到的３－〔（３－甲基丁氧基）甲基〕苯胺溶于３０毫升乙酸中，加入２６毫升浓盐酸到形成的溶液中之后，使混合物冷到０℃。向该冷却的混合物中滴入由６．９克（０．１摩尔）亚硝酸钠和１２毫升水所组成的溶液，使混合物的温度保持不高于５℃，制得重氮盐的水溶液。

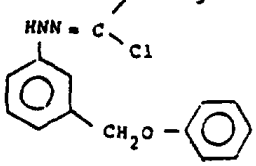
另外，将１５．１克（０．１摩尔）２－氯乙酰乙酸甲酯加到由

７０毫升甲醇、５０毫升水和４０．８克（０．３摩尔）乙酸钠三水合物组成的混合物中，使形成的混合物冷却到０℃。在１５分钟内，向该冷却的混合物中加入以上制得的重氮盐水溶液，于０℃将混合物搅拌１小时，再于室温搅拌３小时。然后向混合物中加入１００毫升水，用苯萃取二次，每次１５０毫升。依次用水、碳酸氢钠饱和水溶液和氯化钠饱和水溶液洗涤有机层之后，有机层以无水硫酸钠干燥。

从干燥的有机层中蒸去溶剂后得到的油状物质用硅胶层析纯化，用二氯甲烷作洗脱剂，得２９．３克淡黄色油状物，产率９３．８％。

合成实例４

氯代［３－（苯氧基甲基）苯基亚肼基］乙酸甲酯（化合物ＮＯ．７′）的合成。



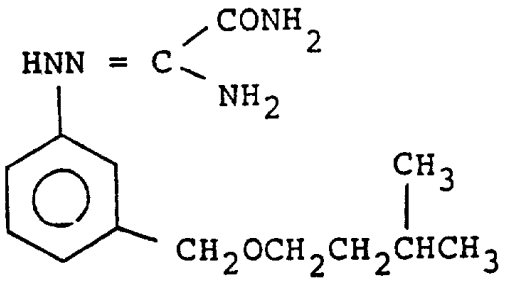
按合成实例１和２相同方法得到的１０．０克（０．０５摩尔）３－（苯氧基甲基）苯胺溶于１５毫升乙酸，将１３毫升浓盐酸加到形成的溶液中后，使混合物冷到０℃。将３．５克（０．０５摩尔）亚硝酸钠溶于６毫升水中所得到的溶液滴入冷却的混合物中，同时保持混合物的温度不高于５℃，制得重氮盐的水溶液。

另外，将７．５克（０．０５摩尔）２－氯乙酰乙酸甲酯加到由３５毫升甲醇、２５毫升水和２０．４克（０．１５摩尔）乙酸钠三水合物组成的混合物中，并使混合物冷到０℃。

将上面制得的重氮盐水溶液滴入形成的混合物中，并将混合物在０℃搅拌１小时，然后再于室温搅拌３小时，过滤收集析出的结晶，用水洗涤并干燥。将收集的结晶用二氯甲烷和四氯化碳组成的混合溶剂重结晶，得１４．６克结晶，熔点１１５～１１７℃，产率９１．２％。

合成实例　５

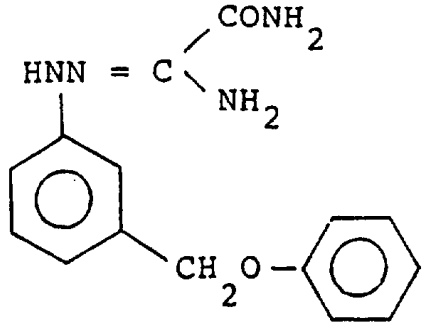
草酰胺3－〔（3－甲基丁氧基）甲基〕苯腙（化合物NO。4[11]）的合成



由合成实例3得到的15。9克（0。05摩尔）氯代（苯基亚肼基）乙酸甲酯衍生物在20毫升二氯甲烷中的溶液小心地加到冰冷却的100毫升20%氨的甲醇溶液中，在搅拌混合物30分钟之后，形成的混合物加塞子密闭并放置过夜。从混合物中蒸去溶剂后得到的残余物用乙酸乙酯和水的混合物萃取，分出有机层。依次用水、氯化钠饱和水溶液洗涤，有机层以无水硫酸钠干燥，蒸去溶剂。得到的棕色油状物质用硅胶层析纯化，用4：1（体积）的二氯甲烷和乙酸乙酯为洗脱剂，得11。4克淡黄色油状物，产率80。6%。

合成实例6

草酰胺3－（苯氧基甲基）苯腙（化合物NO。10[11]）的合成



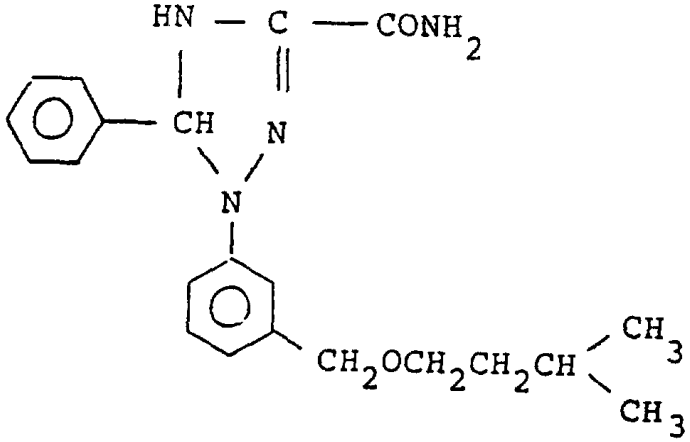
由合成实例4得到的12。7克（0。04摩尔）氯代（苯基亚肼基）乙酸甲酯衍生物在30毫升二氯甲烷中的溶液小心地加到100

毫升２０％氨的甲醇溶液中，在搅拌形成的混合物３０分钟后，混合物加塞子密闭并放置过夜。从混合物中蒸去溶剂后得到的残余物分散在乙酸乙酯和水中，收集有机层。有机层依次用水和氯化钠饱和水溶液洗涤，有机层以无水硫酸钠干燥，从干燥的有机层中蒸去溶剂。

得到的粗产品用乙酸乙酯重结晶，得9。６克淡黄色结晶，产率８４。８％。

实例1

４，５－二氢－１－〔３－〔（３－甲基丁氧基）甲基〕苯基〕－５－苯基－１Ｈ－１，２，４－三唑－３－甲酰胺（化合物ＮＯ。４）的合成



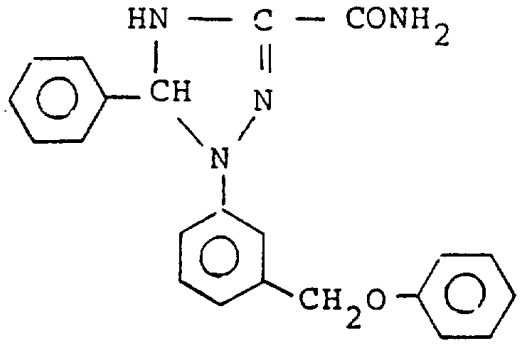
将２。７８克（０。０１摩尔）由合成实例５得到的草酰胺衍生物溶于用氮气饱和的１２毫升乙酸中，在氮气流下向该溶液中加入１。１７克（０。０１摩尔）苯甲醛，于室温搅拌混合物１６小时。然后，向该混合物中加入用氮气饱和的水，过滤收集析出的结晶，并真空干燥。

用氮气饱和的混合溶剂（乙酸乙酯和正－己烷）重结晶，得３。１１克４，５－二氢－１－〔３－〔（３－甲基丁氧基）甲基〕苯基〕－５－苯基－１Ｈ－１，２，４－三唑－３－３甲酰胺，为黄

色针状结晶，熔点144～146℃，产率84.4%。

实例2

4，5-二氢-1-〔3-（苯氧基甲基）苯基〕-5-苯基-1H-1，2，4-三唑-3-甲酰胺（化合物NO.10）的合成

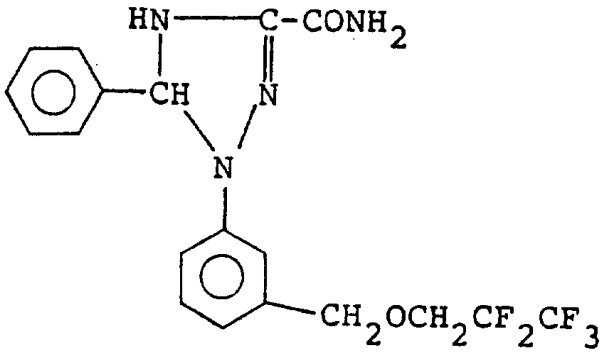


将2.84克（0.01摩尔）由合成实例6得到的草酰胺3-（苯氧基甲基）苯脒溶于用氮气饱和的15毫升乙酸中，在氮气流下向该制得的溶液中加入1.17克（0.011摩尔）苯甲醛，于室温下将混合物搅拌16小时。向该混合物中加入用氮气饱和的水，过滤收集析出的结晶，并真空干燥。

用氮气饱和的混合溶剂（乙酸乙酯和正-己烷）重结晶，得3.18克4，5-二氢-1-〔3-（苯氧基甲基）苯基〕-5-苯基-1H-1，2，4-三唑-3-甲酰胺，熔点177～178℃，产率85.5%。

实例3

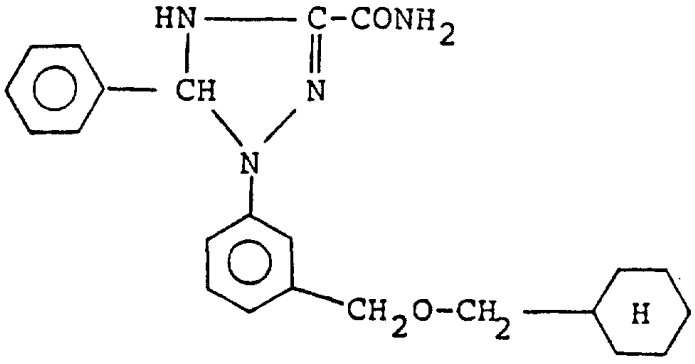
1-〔3-〔（2，2，3，3，3-五氟丙氧基）甲基〕苯基〕-4，5-二氢-5-苯基-1H-1，2，4-三唑-3-甲酰胺（化合物NO.15）的合成



将1。02克（3。0毫摩尔）由合成实例1～6相同方法得到的草酰胺3－〔（2，2，3，3，3－五氟丙氧基）甲基〕苯脲溶于用氮气饱和的6毫升乙酸中，在氮气下向该形成的溶液中加入0。35克（3。3毫摩尔）苯甲醛，于室温下搅拌16小时。向该混合物中加入用氮气饱和的水，过滤收集析出的结晶，并真空干燥。用氮气饱和的混合溶剂（乙酸乙酯和正一己烷）重结晶，得1。19克1－〔3－〔（2，2，3，3，3－五氟丙氧基）甲基〕苯基〕－4，5－二氢－5－苯基－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺，熔点146～148℃，产率92。7%。

实例4

1－〔3－（环己基甲氧基）甲基苯基〕－4，5－二氢－5－苯基－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺（化合物NO。7）的合成

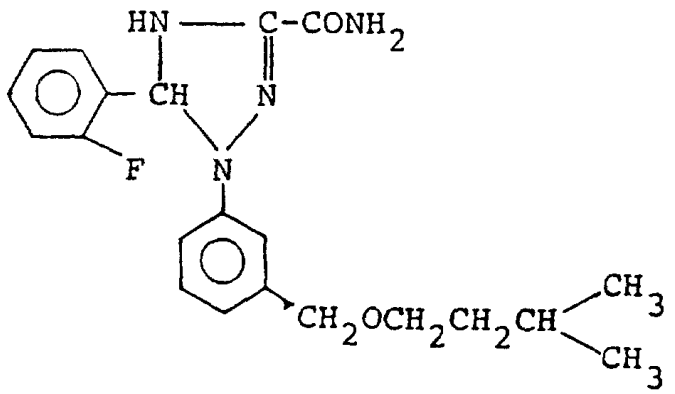


将５０２毫克（１。６５毫摩尔）草酰胺３－（环己基甲氧基甲基）苯脲溶于用氮气饱和的３。３毫升乙酸中，向该溶液中加入193毫克（１。８１毫摩尔）苯甲醛，于室温下搅拌混合物２０小时。

向该混合物中加入用氮气饱和的水之后，过滤收集析出的结晶，并真空干燥。干燥的结晶溶于４０～５０毫升用氮气饱和的二氯甲烷中，将约４０毫升正－己烷一点一点地加入该溶液中，析出616。3毫克１－〔３－（环己基甲氧基）甲基苯基〕－４，５－二氢－５－苯基－１Ｈ－１，２，４－三唑－３－甲酰胺结晶，熔点１６５～１６７℃，产率９５。２％。

实例５

５－（２－氟苯基）－４，５－二氢－１－〔３－〔（３－甲基丁氧基）甲基〕苯基〕－１Ｈ－１，２，４－三唑－３－甲酰胺（化合物ＮＯ。２２）的合成

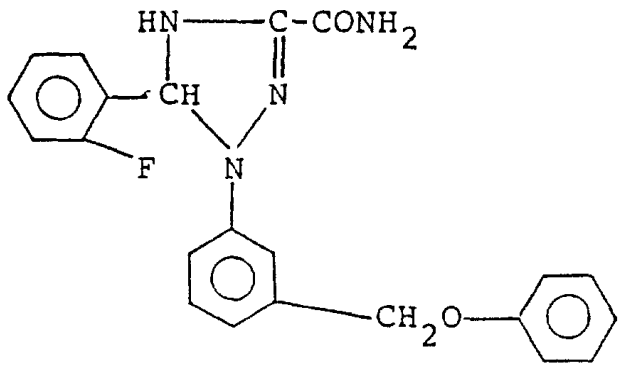


将２。７８克（０。０１摩尔）由合成实例５得到的草酰胺衍生物溶于用氮气饱和的１２毫升乙酸中，在氮气流下向该形成的溶液中加入１。３６克（０。０１１摩尔）２－氟苯甲醛，于室温下搅拌混合物１６小时。向该混合物中加入用氮气饱和的水之后，过滤收集析出的结晶，并真空干燥。干燥的结晶用氮气饱和的混合溶剂（乙酸乙

酯和正－己烷）重结晶，得3。０3克5－（２－氟苯基）－4，5－二氢－1－〔３－〔（３－甲基丁氧基）甲基〕苯基〕－１Ｈ－1，２，４－三唑－３－甲酰胺，熔点１２０～１２２℃，产率７８。９%。

实例６

5－（２－氟苯基）－４，５－二氢－１－〔３－苯氧基甲基）苯基〕－１Ｈ－１，２，４－三唑－３－甲酰胺（化合物ＮＯ。２８）的合成

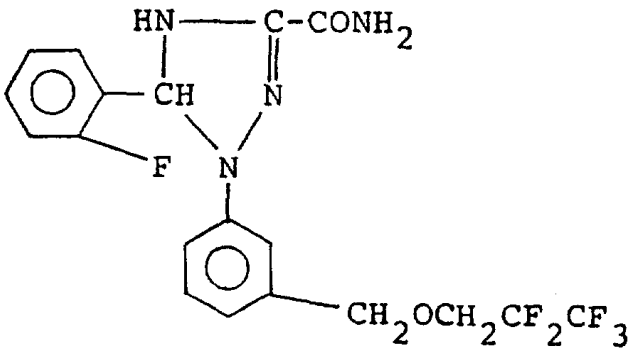


将2。８４克（０。０１摩尔）草酰胺3－（苯氧基甲基）苯腙溶于用氮气饱和的１５毫升乙酸中，在氮气流下向该形成的溶液中加入1。３６克（０。０１１摩尔）2－氟苯甲醛，于室温下搅拌该混合物１６小时。在加入用氮气饱和的水之后，过滤收集析出的结晶，并真空干燥。干燥的结晶用氮气饱和的混合溶剂（乙酸乙酯和正－己烷）重结晶，得3。３８克5－（２－氟苯基）－４，５－二氢－1－〔３－（苯氧基甲基）苯基〕－１Ｈ－１，２，４－三唑－３－甲酰胺，熔点１７６～１７８℃，产率８６。７%。

实例７

5－（２－氟苯基）－1－〔３－〔（２，２，３，３，３－五

氟丙氧基）甲基］苯基］－4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺（化合物NO。33）的合成

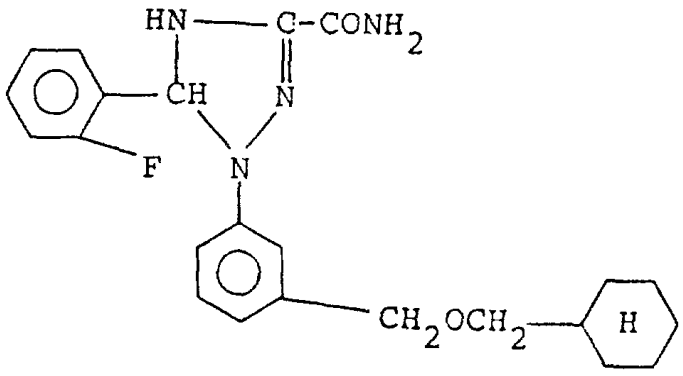


将1。02克（3。0毫摩尔）由合成实例1～6相同方法得到的草酰胺3－［（2，2，3，3，3－五氟丙氧基）甲基］苯腙溶于用氮气饱和的6毫升乙酸中，在氮气流下向该形成的溶液中加入0。41克（3。3毫摩尔）2－氟苯甲醛，于室温下搅拌该混合物16小时。

向混合物中加入用氮气饱和的水，过滤收集析出的结晶，并真空干燥。干燥的结晶用氮气饱和的混合溶剂（乙酸乙酯和正－己烷）重结晶，得1。08克5－（2－氟苯基）－1－［3－［（2，2，3，3，3－五氟丙氧基）甲基］苯基］－4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺，熔点151～153℃，产率80。7%。

实例8

1－［3－［（环己基甲氧基）甲基］苯基］－5－（2－氟苯基）－4，5－二氢－1H－1，2，4－三唑－3－甲酰胺（化合物NO。27）的合成



将５０８毫克（１。６７毫摩尔）草酰胺３－〔（环已基甲氧基）甲基〕苯腺溶于用氮气饱和的３。３毫升乙酸中，向该溶液中加入２２８毫克（１。８４毫摩尔）２－氟苯甲醛之后，于室温下搅拌混合物２０小时。

向混合物中加入用氮气饱和的水之后，过滤收集析出的结晶，并真空干燥。干燥的结晶溶于用氮气饱和的４０毫升二氯甲烷中，并将４０毫升正－己烷一点一点地加到该溶液中，得６５６毫克１－〔３－〔（环已基甲氧基）甲基〕苯基〕－５－（２－氟苯基）－４，５－二氢－１Ｈ－１，２，４－三唑－３－甲酰胺结晶，熔点１４８～１４９℃，产率９５。８％。

实例9

除草剂组合物可湿性粉剂的配制

５０份重量的表１化合物ＮＯ。４

５份重量的木素磺酸

３份重量的烷基磺酸盐

４２份重量的硅藻土

将上述物质的混合物粉碎，得到可湿性粉剂形式的除草剂组合物。

在用水稀释后，所得除草剂组合物可以施用。

实例１０

除草剂组合物乳剂的配制

２５份重量的表１化合物ＮＯ。４

６５份重量的二甲苯

１０份重量的聚氧乙烯烷基烯丙基醚

将上述物质混合均匀，得乳剂形式的除草剂组合物。

在用水稀释后，制得的除草剂组合物可以施用。

实例１１

除草剂组合物颗粒剂的配制

８份重量的表１化合物ＮＯ。１７

４０份重量的膨润土

４５份重量的粘土

７份重量的木素磺酸盐

将上述物质混合均匀，在将水加到形成的混合物中之后，将混合物搅成团，并应用挤压制粒机制颗粒。

将挤出的颗粒干燥，得颗粒剂形式的除草剂组合物。

以实例９～１１相同的方法，应用表１中４，５－二氢－１Ｈ－１，２，４－三唑－３－甲酰胺的各个衍生物，可以分别制得可湿性粉剂形式、乳剂形式和颗粒剂形式的除草剂组合物。

实例１２

除农田杂草的效果（芽前施药）

在容积为６５０×２１０×２２０毫米的种植容器中，装填农田土壤，在播种予定量的反枝苋（Amaranthus retroflexus），三叶鬼针草（Bidens Pilosa Vaγ Pilosa）Brassica

arvensis、繁缕（stellaria media）、龙葵（solanum nigrum）、苘麻（Abutilon theophrasti）、湖南稷子（Echinochloa Crus－galli Var。frumentacea）、马唐（Digitaria Sanguinalis）种子之后，在土壤上播种小麦和玉米，并用土壤覆盖种植的种子，将稀释液（按实例9相同的方法，用水稀释可湿性粉剂至予定的浓度而制得）均匀地施到种植容器中的土壤上，每10公亩种植容器中的土壤表面积施药量相当于可湿性粉剂的200克有效成分，然后将施药的种植容器在规定的温度下保持在温室中，观察播种种子的生长情况。

施药后第21天，观察可湿性粉剂对各种杂草的除草效果和对各种农作物的药害，按下述等级评价除杂草效果和药害，得到表7的结果。

评价等级：

(1)除杂草效果：

0……没有除杂草作用

1……除杂草作用不超过30%

2……除杂草作用为31～50%

3……除杂草作用为51～70%

4……除杂草作用为71～90%

5……除杂草作用为91～100%

(2)药害：

－……没有损害，±……有轻微的损害

＋……有中等程度的损害

＋＋……有严重的损害

卌……有广泛的损害。

实例13

除农田杂草的效果（芽后施药）

按实例12相同的方式，在种植容器的土壤上播种与实例12相同的植物种子，在各种植物长到1～2叶阶段时，按实例9制得的可湿性粉剂按实例12相同的方法稀释，以与实例12相同的量，将稀释剂均匀地施到种植容器中的植物和土壤表面上，施药的种植容器保持在温室中。施药后第21天，观察除杂草效果和药害，并按实例12相同的等级进行评价。

结果见表8

实例14

除稻田中杂草的效果

将水引入装填了普通稻田土壤的瓦格花盆（Wager Pot）中，用水覆盖花盆中的土壤，将旱稗（Echinochloa Crus-galli Var hispidula）、Scirpus Juncoides Sufsp。Hotarui、狭叶泽泻（Alisma Canaliculatum）、鸭舌草（Monochoria VaginaliS）和异型莎草（Cyperus difformis）的种子播种在土壤中，并将矮慈姑（Sagitteria Pygmaea）和水莎草（Cyperus Serotinus）的块茎种植在土壤中。将两株二叶阶段的稻子幼苗（Sasanishiki品种）移植到花盆中以后，花盆保持在温室中3天，然后将乳剂稀释液（按实例10相同的方式将乳剂稀释到予定的浓度而制得）均匀地喷洒到花盆中水的表面，其用量与实例12相同（每10公亩用200克有效成分）。在施药后第21天，观察对杂草的除草效果和对稻子的药害，并按实例12相同的等级进行评价。结果见表9。

表 7

化合物号	反枝苋	三叶鬼针草	Brassica arvensis	繁缕	龙葵	苘麻	Echinochloa Crus-galli var. frumentacea	马唐	小麦	玉米
1	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-
2	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
3	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-
4	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
5	5	5	5	5	5	5	4	5	-	-
6	5	5	5	5	5	5	4	5	-	-
7	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-
8	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-
9	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-
10	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-
11	5	5	5	5	5	5	4	5	-	-
12	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-
13	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
14	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
15	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
16	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
17	5	5	5	5	5	5	5	5	±	+
18	5	5	5	5	5	5	5	5	±	±
19	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±

化合物号	反枝苋	三叶鬼针草	Brassica arvensis	繁缕	龙葵	苘麻	Echinochloa Crus-galli var. frumentacea	马唐	小麦	玉米
20	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
21	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
22	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
23	4	5	5	5	5	5	5	5	-	-
24	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-
25	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
26	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
27	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-
28	5	5	5	5	5	5	4	5	-	-
29	5	5	5	5	5	5	4	5	-	-
30	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-
31	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
32	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
33	5	5	5	5	5	5	5	5	±	+
34	5	5	5	5	5	5	5	5	±	±
35	5	5	5	5	5	5	5	5	±	±
36	5	5	5	5	5	5	5	5	±	±

化合物号	反枝苋	三叶草针草	Brassica arvensis	繁缕	龙葵	苘麻	Echinochloa Crus-galli var. frumentacea	马唐	小麦	玉米
37	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
38	5	5	5	5	5	5	5	5	±	±
39	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
40	5	5	5	5	5	5	5	5	±	+
41	5	5	5	5	4	5	4	5	-	-
42	4	5	5	5	5	5	5	5	-	+
43	5	5	5	5	4	5	4	5	-	-
44	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
45	5	5	5	5	5	5	4	5	-	-
46	3	5	5	5	2	2	2	3	-	-
47	5	5	5	5	3	4	4	4	-	-
48	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
49	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
50	5	5	5	5	5	5	5	5	-	+
51	5	5	5	5	5	5	5	5	-	±
52	5	5	5	5	5	5	4	5	±	+
53	5	5	5	5	5	5	5	5	+	+

表 8

化合物号	反枝苋	三叶鬼针草	Brassica arvensis	繁缕	龙葵	苘麻	Echinochloa crus-galli var frumentacea	马唐	小麦	玉米
1	5	5	5	5	5	5	2	2	-	-
2	5	5	5	5	5	5	2	2	±	±
3	5	5	5	5	5	5	3	4	-	-
4	5	5	5	5	5	5	4	4	±	+
5	5	5	5	5	5	5	3	3	-	-
6	5	5	5	5	5	5	3	3	±	±
7	5	5	5	5	5	5	2	2	-	-
8	5	5	5	5	5	4	2	2	-	-
9	5	5	5	5	5	5	2	3	-	-
10	5	5	5	5	5	5	2	2	-	-
11	5	5	5	5	5	5	2	3	-	-
12	5	5	5	5	5	5	2	2	-	-
13	5	5	5	5	5	5	2	2	-	-
14	5	5	5	5	5	5	2	2	-	-
15	5	5	5	5	5	5	5	5	±	+
16	5	5	5	5	5	5	3	3	±	+
17	5	5	5	5	5	5	5	5	+	+
18	5	5	5	5	5	5	3	4	+	+
19	5	5	5	5	5	5	4	4	±	+

化合物号	反枝苋	三叶鬼针草	Brassica arvensis	繁缕	龙葵	苘麻	Echinochloa Crus-galli var. frumentacea	马唐	小麦	玉米
20	5	5	5	5	5	5	3	3	-	±
21	5	5	5	5	5	5	2	3	-	±
22	5	5	5	5	5	5	2	2	-	±
23	5	5	5	5	5	5	3	4	-	-
24	5	5	5	5	5	5	2	3	-	-
25	3	5	5	5	5	5	2	2	-	±
26	5	5	5	5	5	5	4	3	-	±
27	5	5	5	5	5	5	2	3	-	-
28	5	5	5	5	5	5	3	3	-	-
29	5	5	5	5	5	5	3	4	-	-
30	5	5	5	5	3	4	3	3	-	-
31	5	5	5	5	5	5	3	4	±	+
32	5	5	5	5	5	5	3	4	±	+
33	5	5	5	5	5	5	4	5	+	+
34	5	5	5	5	5	5	4	4	±	±
35	5	5	5	5	5	5	3	4	±	±
36	5	5	5	5	5	5	4	4	±	+

化合物号	反枝苋	三叶鬼针草	Brassica arvensis	繁缕	龙葵	苘麻	Echinochloa Crus-galli var. frumentacea	马唐	小麦	玉米
37	5	5	5	5	5	5	5	4	±	+
38	5	5	5	5	5	5	4	4	+	±
39	5	5	5	5	5	5	4	4	±	±
40	5	5	5	5	5	5	4	4	±	+
41	3	5	5	5	2	5	3	3	-	-
42	5	5	5	5	2	5	3	4	-	±
43	3	5	5	5	2	5	2	2	-	-
44	5	5	5	5	5	5	2	3	-	±
45	5	5	5	5	4	5	3	3	-	±
46	3	5	5	5	2	3	2	2	-	-
47	5	5	5	5	2	5	2	3	-	-
48	5	5	5	5	5	5	3	3	-	±
49	5	5	5	5	4	3	3	3	-	±
50	5	5	5	5	5	5	4	4	±	+
51	5	5	5	5	5	5	3	4	-	±
52	5	5	5	5	3	5	2	3	±	+
53	5	5	5	5	5	5	4	4	+	++

表 9

化合物号	旱稗	Scirpus juncoides subsp. Hotarui	狭叶泽藨	鸭舌草	异型莎草	矮慈菇	水莎草	稻
1	5	5	5	5	5	5	5	-
2	5	5	5	5	5	5	5	-
3	5	5	5	5	5	5	5	-
4	5	5	5	5	5	5	5	-
5	5	5	5	5	5	5	5	-
6	5	5	5	5	5	5	5	-
7	5	5	5	5	5	5	5	-
8	5	4	5	5	4	5	5	-
9	5	3	5	5	5	4	5	-
10	5	5	5	5	5	5	5	-
11	5	4	5	5	5	5	5	-
12	5	5	5	5	5	5	5	-
13	5	5	5	5	5	5	5	-
14	5	5	5	5	5	5	5	-
15	5	5	5	5	5	5	5	-
16	5	5	5	5	5	5	5	-
17	5	5	5	5	5	5	5	-
18	5	5	5	5	5	5	5	-
19	5	5	5	5	5	5	5	-

化合物号	昂稗	Scirpus juncoides subsp. Hotarui	狭叶泽藨	Monochoria vaginalis	异型莎草	矮慈菇	水莎草	稻
20	5	5	5	5	5	5	5	-
21	5	5	5	5	5	5	5	-
22	5	5	5	5	5	5	5	-
23	5	5	5	5	5	5	5	-
24	5	5	5	5	5	5	5	-
25	5	5	5	5	5	5	5	-
26	5	5	5	5	5	5	5	-
27	5	5	5	5	5	5	5	-
28	5	5	5	5	5	5	5	-
29	5	5	5	5	5	5	5	-
30	5	4	5	5	5	5	4	-
31	5	5	5	5	5	5	5	-
32	5	5	5	5	5	5	5	-
33	5	5	5	5	5	5	5	-
34	5	5	5	5	5	5	5	-
35	5	5	5	5	5	5	5	-
36	5	5	5	5	5	5	5	-

化合物号	旱稗	Scirpus juncoides subsp. Hotarui	狭叶泽寥	鸭舌草	异型莎草	矮慈菇	水莎草	稻
37	5	5	5	5	5	5	5	-
38	5	5	5	5	5	5	5	-
39	5	5	5	5	5	5	5	-
40	5	5	5	5	5	5	5	-
41	5	4	5	5	5	5	5	-
42	5	5	5	5	5	5	5	-
43	5	3	4	5	5	4	4	-
44	5	5	5	5	5	5	5	-
45	5	5	5	5	5	5	5	-
46	4	3	3	4	4	3	3	-
47	5	4	5	5	5	5	5	-
48	5	5	5	5	5	5	5	-
49	5	4	5	5	5	5	5	-
50	5	5	5	5	5	5	5	-
51	5	5	5	5	5	5	5	-
52	5	5	5	5	5	5	5	-
53	5	5	5	5	5	5	5	-