[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C07D401/12
A01N 43/56

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93119145.9

[45]授权公告日 1999 年 12 月 1 日

[11]授权公告号 CN 1046941C

[22]申请日 93.10.21 [24]颁证日 99.9.11
[21]申请号 93119145.9
[30]优先权
[32]92.10.22 [33]EP [31]92118039.4
[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙
[72]发明人 A·克利曼 R·J·G·希尔
[56]参考文献
EP0488474 1992. 6. 3 C07D213/86
审查员 穆森昌

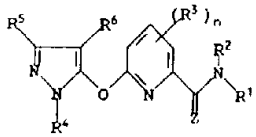
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 张元忠

权利要求书 3 页 说明书 54 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 吡啶酰胺衍生物,其制法组合物及作为除草剂的用途

[57]摘要

新型除草剂吡啶酰胺衍生物用通式Ⅰ表示:



(Ⅰ)

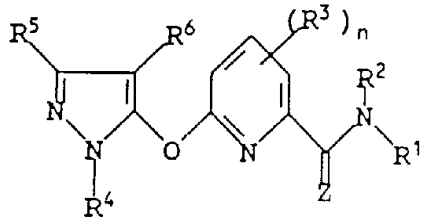
其中式(Ⅰ)中各取代基定义详见说明书。

本发明还涉及上述的吡啶酰胺的制备,和制备这些化合物的中间体,含有这些 化合物的组合物,及其用作除草剂控制不希望的植物生长的用途。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1.通式 I 的化合物:



(I)

其中

Z 代表氧原子;

R^1 和 R^2

各自独立地代表氢原子或 C_{1-8} 烷基、C_{1-8} 烯基、C_{1-8} 炔基、C_{3-6} 环烷基、(C_{3-6} 环烷基)C_{1-8} 烷基、C_{1-6} 烷氧基或苯基,每一基团可选择性地被下列基团取代:一个或多个卤原子、C_{1-4} 烷基、C_{1-4} 卤代烷基、C_{1-4} 烷氧基或氰基,或者 R_1 和 R_2 共同代表 C_{2-6} 亚烷基链;

R^3 代表甲基;

n 为 0 或 1;

R^4、R^5 和 R^6

各自独立地代表氢原子、C_{1-4} 烷基、C_{3-6} 环烷基或苯基,每个基团可选择性地被下列基团取代:一个或多个卤原子、C_{1-4} 烷基、C_{1-4} 卤代烷基、C_{1-4} 烷氧基。

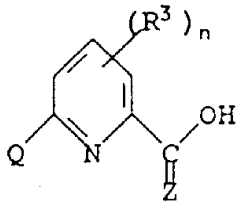
2.根据权利要求 1 的式 I 化合物,其中 R^1 代表 C_{1-6} 烷基、C_{1-4} 烯基、C_{1-6} 炔基、C_{3-6} 环烷基或苯基,每个取代基可选

择性地被下列基团取代：一个或多个氟或氯原子、氰基、C_{1-4}烷基或C_{1-4}烷氧基；R^2代表氢原子或C_{1-4}烷基。

3.根据权利要求1的式I化合物，其中R^3是在吡啶环的4位上。

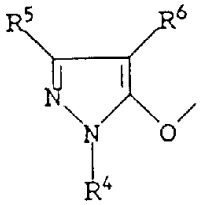
4.根据权利要求1的式I化合物，其中R^4代表氢原子、C_{1-4}烷基或被卤原子选择性取代的苯基；R^5代表氢原子、C_{1-4}烷基、C_{3-6}环烷基或苯基，每个基团可选择性地被一个或多个卤原子取代；R^6代表氢原子或C_{1-4}烷基，此烷基可被一个或多个卤原子取代。

5.制备权利要求1中定义的通式I化合物的方法，其包括将通式II的化合物，或者其活化的衍生物与通式III的化合物反应



II

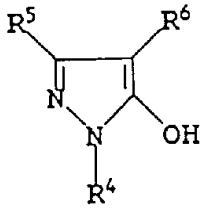
其中R^3和n及Z与权利要求1中定义的相同，Q代表一个离去基团或者基团



其中的取代基与权利要求1中的定义相同，

HNR^1R^2 III

其中的取代基与权利要求1中的定义相同，如果Q为一离去基团，反应得到的产物要接着与通式为



的化合物反应，此通式中的取代基与权利要求 1 中的定义相同，同时如果 R^1 和/或 R^2 代表氢原子，这个氢原子可通过与合适的试剂，例如烷基化试剂反应被 R^1 和/或 R^2 定义中的另一取代基置换。

6. 一种除草剂组合物，其包括作为活性组分的权利要求 1 中要求保护的化合物，和至少一种载体，当至少含有两种载体时，至少其中的一种是表面活性剂。

7. 在一区域抑制不希望的植物生长的方法，其包括施用权利要求 1 中要求保护的化合物。

说　明　书

吡啶酰胺衍生物，其制法、组合物　及作为除草剂的用途

本发明涉及一些吡唑基氧基取代的吡啶酰胺衍生物及其制备方法、含有这些化合物的组合物，以及其作为除草剂抑制不希望的植物生长的用途。

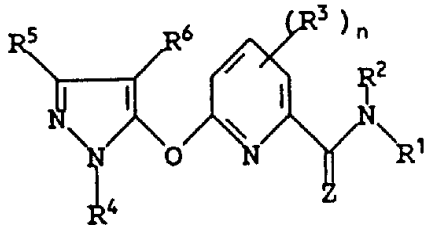
众所周知，2—苯氧基—3—吡啶甲酰胺化合物具有除草活性。1981 年和 1982 年，三篇美国公开专利说明书，专利号为 4251263、4270946 和 4327218，即是 *A. D. Gutman* 关于 2—苯氧基烟酰胺除草剂的成果。他后来在美国化学会出版的“*Synthesis and Chemistny of Agrochemicals*”(1987)第五章中发表的综述文章表明：他的研究工作从 2—苯氧基烟酸（发现无除草活性）开始，发展到 *N*—烷基酰胺衍生物（有低的除草活性），然后把 *N*—苯基和 *N*—苄基酰胺作为活性最高的化合物类型集中研究。事实上，*diflufenican*〔*N*—(2,4—二氟—苯基)—2—(3—三氟甲基苯氧基)—3—吡啶甲酰胺〕后来被另一研究小组开发为商品化的除草剂，用以除去冬麦和大麦之类的冬季谷类植物中的阔叶杂草。

美国专利说明书 4251263 是关于 *Gutman* 的 *N*—烷基酰胺和相应的 *N*—烯基和 *N*—炔基酰胺。其中证实制备和试验的脂肪族酰胺中活性最高的化合物是 *N*—(1,1—二甲基—2—丙炔基)—2—(3

—三氟甲基苯氧基)—3—吡啶甲酰胺，对规定的窄叶和阔叶杂草，在杂草出现前使用这种除草剂，其抑制率为85%，在杂草出现后使用，其抑制率仅为57%。

现已发现一种新的吡唑基氧基吡啶酰胺化合物，在典型的窄叶和宽叶试验杂草出现前和/或出现后使用，它呈现出极好的除草活性。一些例子显示出在试验的杂草出现前和出现后，它的有效率都是90—100%。

本发明因此涉及通式 I 的化合物：



(I)

其中：

Z 代表氧或硫原子，

R^1 和 R^2

各自独立代表一个氢原子或一个选择性取代的烷基、烯基、炔基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、羟基、烷氧基、烯氧

基、炔氧基、烷基羰基、氨基、单或双烷基氨基、烷氧基羰基氨基、芳基氨基、芳基烷基氨基或双烷基氨基甲酰基，或 R^1，R^2 共同代表一个亚烷基链，此链可选择性地被一氧或硫原子或基团—NR—间断，其中 R 代表一个氢原子或一个烷基，

R^3 或每个 R^3

独立代表一个卤原子或一个烷基、烷氧基、烷基巯基、双烷基氨基或卤烷基，

R^4，R^5 和 R^6

各自独立代表一个氢或卤原子，一个选择性取代的烷基、烯基、炔基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、烷氧基、氨基、单或双烷基氨基、烷氧基羰基氨基、芳氨基、双烷基氨基甲酰基、酰基或酰基酰氨基或氰基、但须 R^5 和 R^6 不代表一个酰基、酰基酰氨基或氰基，且

n 代表 0，1，2，或 3

本发明尤其涉及通式 I 的化合物，其中 R^1 到 R^6 任一取代基中的任一烷基，烯基、炔基部分含有的碳原子数不超过 12，最好不超过 10，R^1 到 R^6 任一取代基中的环烷基含 3 到 10 个碳原子，更可取的是 3—8 个碳原子。任何亚烷基链含有 2—8 个链节，最好是 2—6 个链节，此烷基链可选择性地被一个氧或硫原子或—NR—基 间断，其中的 R 代表一个氢原子或一个烷基。R^1 到 R^6 任何取代基中的任一芳基部分含有 6、10 或 14 个碳原子，最好是 6 或 10 个碳原子，并

且每个取代基可单独由下列原子或基团取代：一个或多个卤原子或硝基、氰基、烷基，最好是 C_1—$_6$ 的烷基，或卤烷基，C_{1-6} 卤烷基最好，或烷氧基，最好是 C_{1-6} 的烷氧基，或卤代烷氧基，C_{1-6} 的卤代烷氧基最好，或选择取代氨基、甲酰基、烷氧基羰基，最好是 C_{1-6} 的烷氧基羰基，羧基、苯基或卤代或二卤代苯基。选择取代的氨基包括由一个或两个下列基团取代的氨基：烷基、芳基、环烷基、环烷基烷基、芳基烷基和芳烷基。特别是烷基氨基，双烷基氨基，芳基甲基氨基和芳基氨基。酰基包括甲酰基、选择性取代的烷基羰基和选择取代的芳基羰基。烷基、烯基或炔基可以是直链的或支链的。较好的烷基取代基至少是甲基、乙基、丙基、丁基和戊基。苯基是较好的芳基取代基。合适的卤原子是氟、氯或溴原子。

本发明特别是涉及通式 I 中 Z 为一个氧原子的化合物。

本发明尤其涉及通式 I 中 R^1 和 R^2 各自独立代表下列基团的化合物：一个氢原子或一个 C_{1-8} 的烷基、C_{1-8} 的烯基、C_{1-8} 的炔基、C_{3-6} 的环烷基、(C_{3-6} 的 环烷基)C_{1-8} 烷基、C_{1-6} 的烷氧基、苯基、萘基、苯基取代的 C_{1-6} 烷基、C_{1-8} 的烷基氨基、C_{1-6} 的双烷基氨基或苯基氨基。每个基团可由下列基团选择性取代：一个或多个卤原子或 C_{1-4} 的烷基、C_{1-4} 的卤代烷基、C_{1-4} 的烷氧基、C_{1-4} 的烷基氨基、C_{1-4} 的双烷基氨基、氰基或苯基氨基，或同时代表 C_{2-6} 的亚烷基链。R^1 最好代表一个 C_{1-6} 的烷基、C_{1-4} 的烯基、C_{1-6} 的炔基、C_{3-6} 的环烷基、苯基、苄基、C_{1-4} 的烷基氨基、C_{1-4} 的双烷基氨基或苯基氨基，

每个取代基选择性地由下列基团取代：一个或多个氟，氯或溴原子，特别是氟或氯原子，或一个氰基、C_{1-4} 的烷基或 C_{1-4} 的烷氧基。R^2 最好代表一个氢原子或一个 C_{1-4} 的烷基。

本发明通式 I 中 R^3 代表下列基团的化合物：一个甲基、甲氧基、甲巯基或二甲基氨基，最好是甲基。取代基 R^3（一个或几个）可以在吡啶 环在一空位或结合位置，4 位最好。

本发明进一步通式 I 中 R^4、R^5 和 R^6 各自独立代表以下基团的化合物：一个氢原子、一个氟基或一个 C_{1-4} 的烷基、C_{3-6} 的环烷基、C_{1-4} 的酰基、C_{1-4} 的烯基、苯基或萘基，每个基团可选择性地由下列其团取代：一个或多个卤原子，特别是氟原子，或 C_{1-4} 的烷基，C_{1-4} 的卤代烷基、C_{1-4} 的烷氧基、C_{1-4} 的烷基氨基、C_{1-4} 的双烷基氨基或芳基氨基。

本发明又涉及通式 I 中的化合物：其中 R^4 代表一个氢原子、一个 C_{1-4} 的烷基或一个被卤原子选择性取代的苯基，R^5 代表一个氢原子或一个 C_{1-6} 的烷基或苯基，每个基团可选择性地由一个或多个卤原子取代，特别是氟原子，或 R^5 代表一个 C_{3-6} 的环烷基，R^6 代表一个氢原子或一个 C_{1-4} 的烷基，此烷基可由一个或多个卤原子取代。

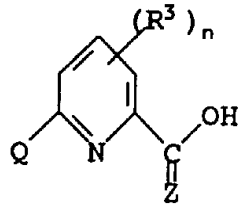
本发明主要是涉及通式 I 中 n 代表 0 或 1 的化合物。

通式 I 中的化合物特别优选的下位基团是：其中的 R^1 代表一个甲基、乙基、丙基、烯丙基、丁基、戊基，包括新戊基、甲基烯丙基、丙炔

基、二甲基丙炔基、甲氧基乙基、氰基甲基、环丙基、环丁基、环戊基、氯乙基、三氟乙基、环丙基甲基、二氟环丙基甲基、叔丁氧基、苯基、氟苯基、二氟苯基、三氟乙基氨基、丁基氨基、二甲基氨基、苯基氨基或氟苯基氨基。通式I的化合物特别优选的下位基团是：其中的R^2代表氢、甲基、乙基、丙基、丁基、苯基或环丙基甲基，或R^1和R^2共同代表一个亚乙基链。

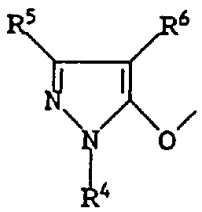
通式I的化合物进一步优选的下位基团是：其中的R^4代表甲基、乙基或苯基，R^5代表氢、甲基、三氟甲基、乙基、丙基、丁基、苯基或环丙基，R^6代表氢或甲基。

本发明也提供了一种制备前述定义通式I的化合物的方法，其包括通式Ⅱ的一种化合物或其活性衍生物与通式Ⅲ的一种化合物反应。通式Ⅱ中的R^3和 HNR^1R^2 III

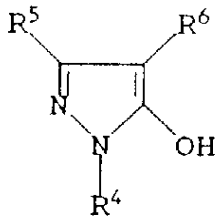


II

n如前所述，Q为一个离去基团或基团



其中的取代基如前所述。若通式Ⅲ中的取代基如前所述，且Q为一个离去基团时，Ⅱ与Ⅲ反应的产物与一种通式为



的化合物反应得到*I*，此通式中的取代基如前所述，同时，当通式Ⅲ中的R^1和/或R^2为一个氢原子时，此氢原子可以通过与合适的试剂反应，被R^1和/或R^2定义中的另一取代基置换，合适的试剂如烷基化试剂。

离去基团是在反应条件下，能从原料中裂开，使取代发生在特定位置上的任何基团。合适的离去基团Q可是一卤原子，例如溴原子，或特别是氯原子，烷氧基，适宜的C_{1-4}的烷氧基，特别是甲氧基、烷基锍基或芳基锍基，尤其是C_{1-6}的烷基锍基、苯基锍基或甲苯基锍基，或烷基磺酸基或芳基磺酸基，尤其是C_{1-6}的烷基磺酸基、苯基磺酸基或甲苯基磺酸基。

通式Ⅱ的化合物的活性衍生物是这样一些化合物：其中酸官能团中的羟基已被合适的离去基团取代，例如：离去基团为卤原子，如溴原子，或尤其是氯原子、烷氧基，合适的C_{1-4}的烷氧基，尤其是甲氧基、或咪唑基。

制备过程适宜在有机溶剂中进行。例如：二甲基甲酰胺或二甲亚砜，或一种芳香烃，例如苯或甲苯，或卤代烃，如二氯甲烷，或醚，如乙醚，或酯，如乙酸乙酯。

制备过程适宜在0—100℃的温度范围内进行，最好在反应混合物的回流温度下。并且此过程适宜在碱的存在下进行，如氢氧化钾，以及在铜催化剂的存在下进行，如氯化亚铜。

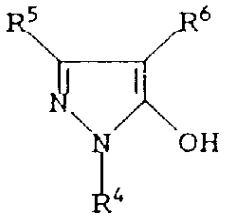
基本上适当的制备反应用等摩尔量反应物进行。但最好一种反应物过量。

通式 I 中 Z 代表硫原子的化合物适宜通过下述反应制备：在常规反应条件下，如加热，合适的回流情况下在一种惰性有机溶剂中，合适的有机溶剂如苯、甲苯、吡啶 或喹啉，一种通式 I 中 Z 代表氧原子的化合物或其前体与五硫化二磷反应。若用前体反应，还要进行一步或多步附加反应。

本发明中的化合物可用一些常规方法进行分离和纯化，如：溶剂萃取，蒸发后重结晶，或用硅胶或氧化铝柱色谱法。

把得到的通式 I 的产物转批成通式 I 的进一步化合物可通过前者与卤代烷反应进行。合适的卤代烷是烷基碘、烷基溴或烷基氯。

通式为



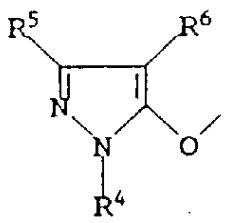
的化合物的取代基如前所述，可以买到此商品，或者按列举的文献方法制备得到，如 *J. Het. Chem.* 28(1991), *P.* 1971*ff*，笔 *J. Het. Chem.* 27(1990)，*P.* 243*ff*。氯代吡啶甲酸的合成参考 *J. Pharm. Belg.* 35(1980),5—11。

用通式Ⅱ中 Q 为一离去基团的化合物反应得到的化合物与取代的羟基吡唑反应适宜在有机溶剂中时行。例如，二甲基甲酰胺或二甲亚砜，或苯、甲苯之样的芳香烃，或二氯甲烷之类的卤代烃，或醚，例如乙醚，或酯，例如乙酸乙酯。此反应适于在 0—100℃的温度范围内进行，最好在反应混合物的回流温度下进行，及适于在碱，例如氢氧化钾的存在下和氯化亚铜之类的铜催化剂存在下进行。

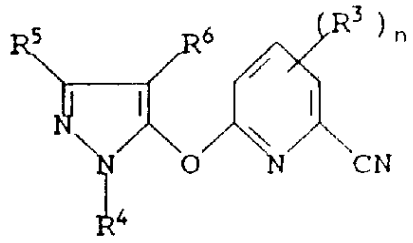
通式Ⅱ化合物的活性衍生物可用常规方法由相应的酸制得。例如，酯衍生物用相应的酸与醇和酸催化剂或亚硫酰氯反应制得，酰基氯和酰基溴衍生物用相应的酸与亚硫酰氯或亚硫酰溴反应制得，咪唑衍生物用相应的酸与二咪唑酮反应制得。酸化合物本身可用常规方法由氯代吡啶 甲酸或其酯制得。

通式Ⅲ的取代胺用或是已知的或通过常规方法制得。

通式Ⅱ中 Z 代表一氧原子和 Q 表示基团



(下面用通式 *VI* 表示)化合物适于通过水解通式 *V* 的化合物而制得，

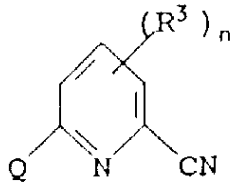


(V)

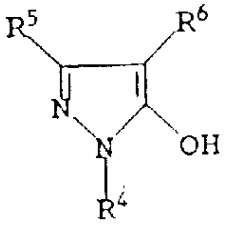
通式 *V* 中的 R^3 到 R^6 和 n 如上所述。此反应适于在水或乙二醇之类的溶剂中，用盐酸、硫酸之类的酸或氢氧化钾或氢氧化钠之类的碱作反应物，在 0—150℃的温度范围内进行。

我们发现通式 *V* 化合物具有除草活性，这构成本发明的另一方面。

通式 *V* 化合的可通过一种通式为



的化合物与一种通式为



的化合物反应而制得。通式中的Q和其它取代基如上所述。

此反应适于在下列条件下进行，在二甲基甲酰胺之类的有机溶剂中，最好在反应混合物的回流温度下及在碳酸钾之类的碱存在下。

我们发现本发明中的化合物对草具有令人吃惊的高效广谱除草活性，尤其对阔叶杂草。实例表明本发明化合物对玉米。小麦、大麦和稻谷等谷类作物以及大豆、向日葵和棉花之类的阔叶作物具有选择性。这说明本发明中的化合物可用于抑制这些物中的杂草生长。

本发明还提供了一种前述的通式I的化合物或通式V的化合物与载体结合的除草剂组合物，以及配制这样一个组合物的方法，其包括使通式I或V的化合物与载体结合的方法。

本发明也给出了本发明中的化合物或组合物作为除草剂的用途。而且本发明也提供了在一地区施用本发明中的化合物或组合物来抑制该地区不希望的植物生长的方法。可以在该地区的杂草出现前或出现后施用除草剂。所用活性组分的剂量范围是0.01—10千克/公顷，0.05—4千克/公顷合适。该地区可以是作物区的土壤，或植物。典型的作物是小麦和大麦之类的谷类及大豆。向日葵和棉花之类的阔叶作物。

本发明组合物中的载体是便于在所施用地区与活性组分进行配制的任何材料，例如，可以是作物、种子或土壤，或者便于贮存，运输或处理。载体可以是固体或液体，包括常态下为气体，但经压缩成为液体的材料，通常用于配制除草剂组合物的任何载体都可应用。按

本发明组合物中最好含有重量百分比为0.5—95%的活性组分。

合适的固体载体包括天然的和人造的粘土和硅酸盐。例如，硅藻土之类的天然硅石；硅酸镁，如滑石；镁铝硅酸盐，如硅镁土和蛭石；硅酸铝，如高岭土、蒙脱土和六母类；碳酸钙；硫酸钙，硫酸铵；人造的水合硅氧化物和人造的硅酸钙或硅酸铝；单质，如碳和硫；天然的和合成树脂，如苯并呋喃树脂，聚氯乙烯和聚苯乙烯及其共聚物；固体多氯酚；沥青；腊；固体肥料，如过磷酸钙。

合适的液体载体包括水；醇，如异丙醇和乙二醇；酮，如丙酮，甲乙酮，甲基异丁基酮和环己酮；醚；芳香烃或芳代脂肪烃，如苯、甲苯和二甲苯；石油馏分，如煤油和轻质矿物油；氯代烃，如四化碳，全氯乙烯和三氯乙烷。通常，各种液体的混合物也适合作载体。

农用制品通常以浓缩形式配制和运输，用户在使用前进行稀释。少量的表面活性剂载体的存在有利于此稀释过程的进行。本发明组合物中最好至少有一种载体是表面活性剂，例如，组合物中可至少含有两种载体，至少其中的一种是表面活性剂。

表面活性剂可以是乳化剂、分散剂或润湿剂；可以是非离子型的或离子型的。合适的表面活性剂包括聚丙烯酸和木质素磺酸的钠盐或钙盐；分子中至少含有12个碳原子的脂肪酸或脂肪胺或酰胺与环氧乙烷和/或环氧丙烷的缩合物；脂肪酸某油酯、山梨醇酯、蔗糖酯或季戊四醇酯；及其与环氧乙烷和/或环氧丙烷的缩合物；指肪醇或烷基苯酚，如对—辛基苯酚或对—辛基甲酚，与环氧乙烷和/和环

氧丙烷的缩合物；这些缩合产物的硫酸酯或磺酸酯；分子中至少有10个碳原子的硫酸酯或磺酸酯的碱金属或碱土金属盐，最好是钠盐，如十二烷基硫酸钠、仲烷基硫酸钠、磺化蓖麻油钠盐和十二烷基苯磺酸钠之类的烷基芳香磺酸钠；环氧乙烷聚合物以及环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物。

本发明制品可制成可湿性粉、尘粒、溶液、可乳化的浓缩物、乳液、悬浮体浓缩物和烟雾剂。可湿性粉通常含有重量百分数为25、50或75%的活性组分，并且除常含有固体惰性载体以外，还含有3—10%重量的分散剂，如必要的话，还含有0—10%重量的稳定剂和/或渗透剂或粘着剂之类的其它添加剂。尘状制品通常制成与可湿性粉状制品类似组成的尘状浓缩物，但不含分散剂。使用进在另一固体载体里稀释，得到通常含1/2—1%重量的活性组分的制品。粒状制品可用附聚或浸渍方法制成大小为10—100目（1.676—0.152*mm*）的颗粒。一般地说，粒状制品将含有1/2—75%重量的活性组分和0—10%重量的稳定剂、表面活性剂、缓释调节剂和粘着剂之类的添加剂。所谓有"可流动性干粉"含有较少量的粒状制品，此粒状制品，含有较高浓度活性组分。除了溶剂、有时须为共熔剂之外，可乳的浓缩物通常含有10—50%重量/体积的活性组分，2—20%重量/体积的乳化剂和0—20%重量/体积的其它添加剂，如稳定剂、渗透剂和防腐剂。为了得到稳定的、不沉降的流动产品，悬浮体浓缩物通常是混合物，它通常含有10—75%重量的活性组分，0.5—15%重量

的分散剂，0.1—10%重量的悬浮剂，如胶体保护剂和触变剂，0—10%重量的其它添加剂，如消泡剂、防腐剂、稳定剂、渗透剂和粘着剂，以及活性组分基本不能在其中溶解的水或一种有机液体；某些有机固体或无机盐溶解在制品中有助于防止沉降，或作为水的防冻剂。

水分散体系和乳状液也属本发明的范围，例如，用水稀释本发明的可湿性粉末或浓缩物而改剂的制品。该乳状液可以是油包水型的或是水包油型的，并且具有象粘蛋黄酱一样的稠度。

本发明的组合物中也可含有其它组分，如具有杀虫性或杀真菌性的化合物或其它的除草剂。

以下举例用以说明本发明，例1—9说明通式*IV*中间体的制备；例41—52说明通式*V*中间体的制备；例53—59说明通式*VI*中间体的制备；例10—40和例60—117说明通式*I*的化合物的制备。所有结构用质谱和/或300兆*NMR*验证。

实施例1

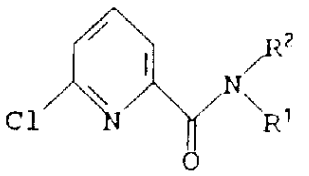
N—(4—氟苯基)—2—氯—6—吡啶甲酰胺的制备

在 50ml 亚硫酰氯中加入 6—氯吡啶甲酸（25g），搅拌，加热回流两小时。减压蒸出过量的亚硫酰氯，向残余的 6—氯吡啶甲酰氯中加入 200ml 乙醚。边搅拌边加入含 18.5g 4—氟苯胺的 20ml 乙醚溶液，保持温度低于 20℃。加完后，室温下搅拌反应混合物过夜，向反应混合物中加入 100ml 水并分离出有机层。进一步水洗后，用无水硫酸镁干燥后，减压蒸去溶剂，得到熔点为 98℃的淡棕色固体主题化合物（30g，75%）。

实施例 2—9：

用类似于实施例 1 的方法，通过通式 III 的化合物与 6—氯吡啶甲酸反应制得另一些通式 IV 的化合物。详见表 I。

表 I



(IV)

实施例序号	R^1	R^2	熔点（℃）	收率（%）
2	苯基	氢	90	87
3	2—氟—苯基	氢	88	91
4	2,2,2—三氟乙基	氢	82	95
5	异丙基	氢	油	82
6	环丙基	氢	77	71
7	乙基	氢	油	88
8	2,4—二氟苯基	氢	102	69
9	苯基	乙基	油	52

实施例 10

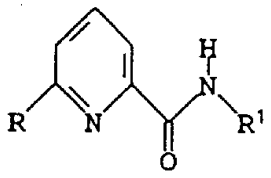
N－(4－氟苯基)－2－(1',3'－二甲基吡唑－5'－基氧基)－6－吡啶甲酰胺的制备

向1.1g氢氧化钾的40ml甲醇溶液中加入2.2g 1,3－二甲基－5－羟基吡唑。加入甲苯后减压蒸出溶剂，得到无水钾盐。将其重新溶于15ml无水N，N－二甲基甲酰胺中，加入5g N－(4－氟苯基)－2－氯－6－吡啶甲酰胺和0.2g氯化亚铜后，加热混合物使其回流6小时。冷却后，将反应混合物倒入200ml水和200ml乙酸乙酯中，分离出有机层，水相再用乙酸乙酯萃取一次。合并萃取液，用无水硫酸镁干燥后，减压蒸去溶剂。用闪式硅胶柱色谱、己烷/乙酸乙酯(7/3)作洗脱剂纯化粗产品，得到白色的、熔点为114℃的固体目的化合物(2g，31%)。

实施例11－40

用类似于实施例10的方法，通过通式IV的化合物与取代的5－羟基吡唑反应而制的另一些通式I的化合物。详见表II。

表II



例子序号	R	R^1	R^2	熔点(℃)	收率(%)
11	1，3－二甲基－吡唑－5－基氧基	苯基	氢	115	62
12	1，3－二甲基－吡唑－5－基氧基	2－氟苯基	氢	119	28
13	1，3－二甲基－吡唑－5－基氧基	2,2,2－三氟乙基	氢	105	34
14	1－甲基－3－正丙基吡唑－5－基氧基	异丙基	氢	油	83
15	1－甲基－3－正丙基－吡唑－5－基氧基	环丙基	氢	56	80

16	1—甲基—3—正丙基吡唑—5—基氧基	乙基	氢	油	41
17	1—甲基—3—正丙基—吡唑—5—基氧基	2,4—二氟苯基	氢	100	78
18	1—甲基—3—正丙基—吡唑—5—基氧基	苯基	氢	115	80
19	1—甲基—3—正丙基—吡唑—5—基氧基	2,2,2—三氟乙基	氢	84	74
20	1—甲基—3—乙基—吡唑—5—基氧基	2,4—二氟苯基	氢	95	67
21	1—甲基—3—乙基—吡唑—5—基氧基	2,2,2—三氟乙基	氢	81	61
22	1—甲基—3—乙基—吡唑—5—基氧基	苯基	氢	109	78
23	1—甲基—3—乙基—吡唑—5—基氧基	环丙基	氢	95	35
24	1—甲基—3—乙基—吡唑—5—基氧基	4—氟苯基	氢	104	92
25	1—甲基—3—乙基—吡唑—5—基氧基	异丙基	氢	油	59
26	1—甲基—3—乙基—吡唑—5—基氧基	乙基	氢	油	30
27	1—甲基—3—乙基—吡唑—5—基氧基	2—甲基烯丙基	氢	51	43
28	1—甲基—3—异丙基—吡唑—5—基氧基	4—氟苯基	氢	105	88
29	1—甲基—3—异丙基—吡唑—5—基氧基	2,4—二氟苯基	氢	97	81
30	1—甲基—3—异丙基—吡唑—5—基氧基	苯基	氢	112	80
31	1—甲基—3—异丙基—吡唑—5—基氧基	环丙基	氢	64	30
32	1—甲基—3—异丙基—吡唑—5—基氧基	异丙基	氢	油	82
33	1—甲基—3—异丙基—吡唑—5—基氧基	乙基	氢	57	56
34	1—甲基—3—异丙基—吡唑—5—基氧基	2,2,2—三氟乙基	氢	78	47

35	1—甲基—3—异丙基吡唑—5—基氧基	2—甲基烯丙基	氢	油 76
36	1—甲基—3—异丙基—吡唑—5—基氧基	2—用基烯丙基	氢	38 32
37	1—甲基—3—环丙基—吡唑—5—基氧基	4—氟苯基	氢	139 45
38	1—甲基—3—正丙基—吡唑—5—基氧基	乙基	氢	69 77
39	1—甲基—3—乙基—吡唑—5 基氧基	乙基	氢	83 40
40	1—甲基—3—异丙基—吡唑—5—基氧基	乙基	氢	62 44

实施例 41

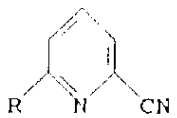
2—(1',3'—二甲基吡唑—5—基氧基)吡啶—6—腈的制备

向 7.7g 2—氟—6—氰基吡啶(55mmol)和 7.6g K_2CO_3 (55mmol)的 50ml N,N—二甲基甲酰胺悬浮液中加入 5.6g 1,3—二甲基—5—羟基吡唑(50mmol)。加热回流并剧烈搅拌 5 小时。冷却后,将混合物倒入水中(100ml),每次用 100ml 乙酸乙酯萃取水层三次。合并萃取液,用无水硫酸镁干燥后,减压蒸去溶剂。残余物用闪式硅胶柱色谱法。用己烷/乙酸乙酯 7/3 作洗脱剂进行纯化。用异丙醇重结晶后得到 5.9g、熔点为 95℃的白色晶状目标化合物。

实施例 42—52

用类似于实施例 41 的方法,通过取代的 5—羟基吡唑与 2—氟—6—氰基吡啶反应制得另一些通式 V 的化合物。详见表 III。

表 III



例子序号	R	熔点(℃)	收率(%)
42	1—甲基—3—三氟甲基—吡唑—5—基氧基	112	72
43	1—甲基—3—苯基—吡唑—5—基氧基	109	66
44	1—(3—氟—苯基)—3—甲基—吡唑—5—基氧基	95	24
45	1—甲基—3—正丙基—吡唑—5—基氧基	80	64
46	1—甲基—3—叔丁基—吡唑—5—基氧基	81	82
47	1—苯基—3—甲基—吡唑—5—基氧基	109	58
48	1,3—二苯基—吡唑—5—基氧基	124	18
49	1—苯基—3—三氟甲基—吡唑—5—基氧基	165	62
50	1—苯基—3,4—二甲基—吡唑—5—基氧基	82	34
51	1,3,4—三甲基—吡唑—5—基氧基	92	64
52	1—乙基—3—三氟甲基—吡唑—5—基氧基	95	83

实施例 53

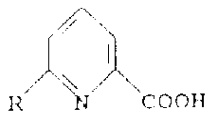
2—(1',3'—二甲基—吡唑—5—基氧基)—吡啶—6—羧酸的制备。

将 2—(1',3'—二甲基—吡唑—5—基氧基)—吡啶—6—腈(25g，0.11mol)(从实施例 41 中得到的)悬浮于浓盐酸(100ml)中，加热回流 30 分钟，冷却后，用 400ml 水稀释混合物，沉淀得到目的化合物的白色固体(14.1g，52%)，熔点为 182℃。

实施例 54—59

用类似于实施例 53 的方法，通过水解通式 V 的化合物而制得另一些通式 VI 的化合物。详见表 IV。

表 IV



VI

例子序号	R	熔点(℃)	收率(%)
54	1—甲基—3—三氟甲基—吡唑—5—基氧基	161	40
55	1—甲基—3—苯基—吡唑—5—基氧基	161	50
56	1—苯基—3—甲基—吡唑—5—基氧基	156	50
57	1—苯基—3,4—二甲基—吡唑—5—基氧基	165	50
58	1—甲基—3—叔丁基—吡唑—5—基氧基	145	25
59	1—乙基—3—三氟甲基—吡唑—5—基氧基	163	67

实施例 60

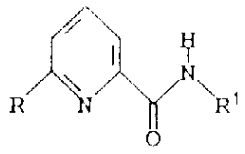
N—(4—氟苯基)—2—(1'—甲基—3'—三氟甲基—吡唑—5—基氧基)—6—吡啶甲酰胺的制备(方法 A)

将亚硫酰氟中的 2—(1'—甲基—3'—三氟甲基吡唑—5—基氧基)—吡啶—6—羧酸(2.9g，10mmol)(从实施例 54 中得到的)加热回流 30 分钟。减压蒸去过量的亚硫酰氟，向残余物中加入乙腈(30ml)，室温下边搅拌边加入 4—氟苯胺(1.1ml，11mmol)和三乙胺(3ml)的溶液，混合物放置过夜。减压蒸去溶剂，将残余物重新溶于乙酸乙酯中(50ml)，用稀氢氧化钠水溶液萃取，用无水硫酸镁干燥有机层，减压蒸去溶剂。粗产品用闪式硅胶柱色谱法、用己烷/乙酸乙酯 1/1 作洗脱剂进行纯化，得到目的化合物的白色固体(2.9g，76%)，熔点为 136℃。

实施例 61—109

用类似实施例 60 的方法，通过把通式 VI 的化合物转变成其活性衍生物，然后与通式 III 的化合物反应，得到通式 I 中 R^2 为氢的另一些化合物。详见表 V。

表 V



例子序号	R	R^1	熔点(℃)	收率(%)
61	1—甲基—3—苯基吡唑—5—基氧基	3—氟苯基	140	16
62	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	苯基	127	55
63	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	3—氟苯基	153	71
64	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	烯丙基	油	64
65	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	2,2,2—三氟乙基	油	69
66	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	2,4—二氟苯基	150	75
67	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	正丙基	86	83
68	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	异丙基	83	84
69	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	异丁基	84	83
70	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	仲丁基	57	56
71	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	2—氟乙基	103	34
72	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	氟乙基	151	36
73	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	环戊基	119	45
74	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	2—甲氧基乙基	60	58
75	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	1,1—二甲基炔丙基	64	68
76	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	甲基	92	35
77	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	2',2'—二氟环丙基甲基	109	69
78	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	炔丙基	86	62

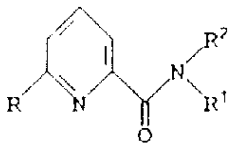
79	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	乙基	89	54
80	1—甲基—3—苯基吡唑—5—基氧基	苯基	199	12
81	1—甲基—3—苯基吡唑—5—基氧基	2,4—二氟苯基	135	63
82	1—甲基—3—苯基吡唑—5—基氧基	环丙基	112	14
83	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	正丁基	67	56
84	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	正戊基	62	51
85	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	3,4—二氟苯基	140	60
86	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	叔丁氧基	108	12
87	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	新戊基	89	43
88	1—甲基—3—叔丁基吡唑—5—基氧基	2,2,2—三氟乙基	93	39
89	1—甲基—3—苯基吡唑—5—基氧基	仲丁基	68	9
90	1—甲基—3—苯基吡唑—5—基氧基	异丙基	82	6
91	1—甲基—3—苯基吡唑—5—基氧基	2,2,2—三氟乙基	147	50
92	1—甲基—3—叔丁基吡唑—5—基氧基	4—氟苯基	104	58
93	1—甲基—3—正丙基吡唑—5—基氧基	4—氟苯基	120	39
94	1,3,4—三甲基吡唑—5—基氧基	4—氟苯基	125	46
95	1,3,4—三甲基吡唑—5—基氧基	环丙基	油	14
96	1,4—二甲基吡唑—5—基氧基	4—氟苯基	132	41
97	1—乙基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	4—氟苯基	116	65
98	1—乙基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	苯基	126	41
99	1—乙基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	环丙基	80	52
100	1—乙基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	仲丁基	油	63

101	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	环丙基甲基	78	71
102	1—乙基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	环丁基	45	27
103	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	环丁基	93	40
104	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	2—甲基烯丙基	油	67
105	1—甲基—3—叔丁基吡唑—5—基氧基	环丙基	油	73
106	1—甲基—3—叔丁基吡唑—5—基氧基	异丙基	油	76
107	1—甲基—3—叔丁基吡唑—5—基氧基	乙基	油	26
108	1—甲基—3—叔丁基吡唑—5—基氧基	苯基	104	40
109	1—甲基—3—叔丁基吡唑—5—基氧基	2,4—二氟苯基	133	54

实施例 110—114

用类似于实施例 60 的方法，通过把通式 VI 的化合物转变成它的活性衍生物，然后与通式 III 的化合物反应，得到另一些通式 I 的化合物。详见表 VI。

表 VI



例子序号	R	R^1/R^2	熔点(℃)	收率(%)
110	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	甲基/甲基	油	57
111	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	乙基/乙基	74	44
112	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	1,2—亚乙基(环)	71	21

(环)

113	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5 基氧基	正丙基/环丙基甲基	油	64
114	1—甲基—3—叔丁基吡唑—5—基氧基	乙基/苯基	85	24

实施例 115

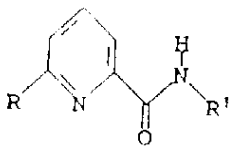
N—(3—氟苯基)—2—(1',3'—二甲基吡唑—5—基氧基)—6—吡啶甲酰胺的制备(方法 B)

向 2—(1',3'—二甲基吡唑—5—基氧基)—吡啶—6—羧酸(2.2g，9.6mmol)(从实施例 53 中得到的)的无水四氢呋喃(20ml)溶液中加入二咪唑酮(1.6g，10.6mmol)，搅拌 30 分钟，保持温度不高于 40℃。加入 3—氟苯胺(1.1ml、10.6mmol)，反应混合物加热到 50℃。2 小时后，将混合物清液倒入水中(100ml)，用乙酸乙酯萃取三次(每次用 50ml)，合并萃取液，用无水硫酸镁干燥后，减压蒸去溶剂。粗产品用闪式硅胶柱色谱法、用己烷/乙酸乙酯 1/1 作洗脱剂进行纯化，得到目的化合物的白色固体(1.7g，54%)，熔点为 110℃。

实施例 116—126

用类似于实施例 115 的方法，通过把通式 VI 的化合物转变成其活性衍生物，然后与通式为 NH_2R^1 的化合物反应，制得另一些通式 I 中的 R^2 为氢的化合物。详见表 VII。

表 VII



例子序号	R	R^1	熔点(℃)	收率(%)
116	1—甲基—3—三氟甲基—吡唑—5—基氧基	环丙基	117	76
117	1,3—二甲基吡唑—5—基氧基	环丙基	106	46
118	1,3—二甲基吡唑—5—基氧基	2,4—二氟苯基	114	54
119	1—甲基—3—苯基吡唑—5—基氧基	4—氟苯基	131	44
120	1—苯基—3—甲基吡唑—5—基氧基	3—氟苯基	134	70
121	1,3—二甲基吡唑—5—基氧基	烯丙基	76	22
122	1—甲基—3—甲基吡唑—5—基氧基	异丁基	93	26
123	1—甲基—3—苯基吡唑—5—基氧基	正丙基	油	21
124	1—苯基—3，4—二甲基吡唑—5—基氧基	苯基	76	48
125	1—苯基—3，4—二甲基吡唑—5—基氧基	4—氟苯基	147	77
126	1—甲基—3—苯基吡唑—5—基氧基	烯丙基	油	25

实施例 127

N—(4—氟苯基)—N—甲基—2—(1'—甲基—3'—三氟甲基吡唑—5—基氧基)—6—吡啶甲酰胺的制备

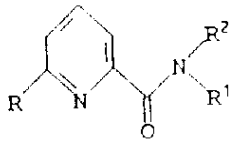
将氢化钠(0.12g，3mmol)加到搅拌着的N—(4—氟苯基)—2—(1'—甲基—3'—三氟甲基吡唑—5—基氧基)—6—吡啶甲酰胺(1.14g，3mmol)(从实施例60中得到的)的无水四氢呋喃溶液中(10ml)，当不再放出气体时，加入碘甲烷(0.37ml，6mmol)。将混合物加热回流10分钟。冷却后，把混合物倒入水(50ml)和乙酸乙酯(50ml)中，分离出有机层，水相加入乙酸乙酯(50ml)萃取。合并萃取液，用无水硫酸镁干燥后，减压蒸去溶剂。粗产品用闪式硅胶柱色谱法、用己烷/乙酸乙酯1/1作洗脱剂进行纯化，得到黄色透明的油状目的化合物(0.8g，68%)。

实施例 128—169

用类似于实施例127的方法，把通式I中R^2为氢的化合物转烃

成通式 I 中另外的化合物。详见表 VIII。

表 VIII



例子序号	R	R^1/R^2	熔点(℃)	收率(%)
128	1—甲基—3—三氟甲基—吡唑—5—基氧基	环丙基/甲基	油	73
129	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	环丙基/乙基	油	38
130	1,3—二甲吡唑—5—基氧基	苯基/甲基	油	45
131	1,3—二甲吡唑—5—基氧基	3—氟苯基/甲基	油	75
132	1,3—二甲吡唑—5—基氧基	4—氟苯基/甲基	油	75
133	1,3—二甲吡唑—5—基氧基	环丙基/甲基	油	48
134	1,3—二甲吡唑—5—基氧基	2,4—二氟苯基/甲基	油	48
135	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	2,4—二氟苯基/乙基	78	56
136	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	4—氟苯基/乙基	87	69
137	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	苯基/甲基	71	74
138	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	苯基/乙基	92	77
139	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	3—氟苯基/甲基	油	61
140	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	烯丙基/甲基	油	71

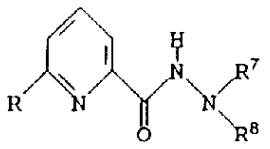
141	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	2,2,2—三氟乙基/甲基	油	90
142	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	2,2,2—三氟乙基/乙基	油	70
143	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	2,4—二氟苯基/甲基	108	82
144	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	正丙基/甲基	油	68
145	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	正丙基/乙基	油	49
146	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	异丙基/甲基	油	76
147	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	异丙基/乙基	油	36
148	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	异丁基/甲基	油	73
149	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	异丁基/乙基	油	40
150	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	仲丁基/甲基	油	47
151	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	仲丁基/乙基	油	39
152	1—苯基—3—甲基吡唑—5—基氧基	4—氟苯基/乙基	100	46
153	1—苯基—3—甲基吡唑—5—基氧基	2,4—二氟苯基/乙基	油	27
154	1—苯基—3—甲基吡唑—5—基氧基	3—氟苯基/乙基	105	26
155	1—苯基—3—甲基吡唑—5—基氧基	苯基/甲基	油	34
156	1,3—二甲基吡唑—5—基氧基	异丁基/甲基	油	44
157	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	正丙基/正丙基	73	65
158	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	乙基/甲基	油	30
159	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	2',2'—三氟环丙基/甲基	109	57
160	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	环戊基/甲基	油	68
161	1—甲基—3—苯基吡唑—5—基氧基吡唑	2,2,2—三氟乙基/甲基	油	69
162	1—甲基—3—苯基吡唑—5—基氧基	苯基/甲基	142	70
163	1—甲基—3—苯基吡唑—5—基氧基	苯基/乙基	115	51

164	1—甲基—3—叔丁基吡唑—5—基氧基	4—氟苯基/甲基	油	75
165	1—甲基—3—正丙基吡唑—5—基氧基	4—氟苯基/甲基	油	79
166	1,3,4—三甲基吡唑—5—基氧基	4—氟苯基/甲基	116	40
167	1,3,4—三甲基吡唑—5—基氧基	4—氟苯基/乙基	油	41
168	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	甲基/叔丁基	81	32
169	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	烯丙基/苯基	77	42

实施例 170—175

用类似于实施例 60 的方法，通过通式为 $H_2NNR^7R^8$ 的化合物与通式 VI 的化合物反应，制得另一些通式 I 中 R^2 为氢的化合物。详见表 IX。

表 IX



例子序号	R	R^7/R^8	熔点(℃)	收率(%)
170	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	氢/苯基	151	48
171	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	甲基/甲基	101	18
172	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	氢/2,2,2—三氟乙基	146	42

173	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	氢/3—氟苯基	141	46
174	1—甲基—3—苯基吡唑—5—基氧基	甲基/甲基	72	20
175	1—甲基—3—苯基吡唑—5—基氧基	氢/叔丁基	110	5

实施例 176

N—(4—氟苯基)—2—(1'—甲基—3'—三氟甲基吡唑—5—基氧基)—4—甲基—6—吡啶甲酰胺的制备

(a)6—氨基—2—溴—4—甲基吡啶的制备：

在冰浴温度下，向 50g 2—甲基—2—氟甲基环氧乙烷的 23ml 浓盐酸溶液中加入 27.4g 氟化钠的 23ml 盐酸溶液，在上述温度下搅拌 10 小时后，将反应混合物加热到 40℃，加入 33.8g 氟化钾的 50ml 水溶液，将得到的混合物加热到 50℃，并搅拌 4 小时。冷却后，中和溶液，并每次用 150ml 乙酸乙酯萃取三次。合并有机层，用无水硫酸镁干燥，除去溶剂，得到 56.4g(96%)1,3—二氯基—2—甲基—2—羟基丙烷。此粗原料很纯净，可直接用于下面的闭环反应中。

在冰浴温度下，将 56.4g 1,3—二氯基—2—甲基—2—羟基丙烷小心加到 33%的溴化氢冰醋酸溶液中，然后在室温下将反应混合物搅拌 3 天，减压蒸去溶剂，用 10 摩尔浓度的氢氧化钠水溶液将剩余油的 pH 调到 12。每次用 100ml 乙酸乙酯将碱液萃取三次，合并有机层，用硫酸镁干燥后减压蒸去溶剂，得到 56g(66%)6—氨基—2—溴—4—甲基吡啶的无色固体，其熔点为 99℃。

分析：　碳　计算值：38.5　　实测值 38.3

　　氢　计算值：3.8　　实测值 3.6

　　氮　计算值：15.0　　实测值 14.7

(b)2—溴—6—氟—4—甲基吡啶的制备：

将 56g 6—氨基—2—溴—4—甲基吡啶的 500ml 浓盐酸溶液冷却到—50℃，并用导气管通入氟化氢气体至溶液饱和。在继续冷却下，慢慢加入 25g 硝酸钠的 60ml 水溶液。在—50℃下，再搅拌反应混合物 2 小时。使混合物热至室温，用 50%的氢氧化钠水溶液调至碱性，每次用 200ml 二氯甲烷萃取水相三次，合并萃取液，用氯化钙干燥后，减压蒸去溶剂，得到 22.5g(40%)2—溴—6—氟—4—甲基吡啶的淡棕色固体，其熔点为 76℃。

分析：　碳　计算值：34.9　　实测值 34.6

　　氢　计算值：2.4　　实测值 2.2

　　氮　计算值：6.8　　实测值 6.9

(c)2—氟—6—氰基—4—甲基吡啶的制备：

向 20.7g 2—溴—6—氟—4—甲基吡啶的 100ml 无水 N，N—二甲基甲酰胺溶液中加入 9.9g 氰化铜，将反应混合物加热回流 7 小时，冷却后，混合物经过硅胶柱，用 500ml 乙酸乙酯洗脱。洗脱液用饱和的氯化钠水溶液洗涤，减压蒸去溶剂，剩余物用硅胶柱色谱法、以己环/乙酸乙酯 1:1 作洗脱剂进行纯化，得到 7.6g(54%)目的化合物的白色固体，其熔点为 133℃。

分析：　碳　计算值：51.3　　实测值 50.9

　　氢　计算值：3.6　　实测值 3.5

　　氮　计算值：19.9　　实测值 19.7

(d) 2—(1'—甲基—3'—三氟甲基吡唑—5—基氧基)—6—氰基—4—甲基吡啶的制备

将 7.6g 2—溴—6—氰基—4—甲基吡啶、9g 1—甲基—3—三氟甲基—5—羟基吡唑和 9.7g 碳酸钾混合于 30ml N，N—二甲基甲酰胺中，加热回流 5 小时。冷却后，将反应混合物倒入 300ml 水中，每次用 100ml 乙酸乙酯萃取水层，共萃取三次。合并萃取液，用无

水硫酸镁干燥后，减压蒸去溶剂，用硅胶柱色谱法、以己烷/乙酸乙酯7:3作洗脱剂纯化粗产品，得到8.1g(50%)目的化合物淡棕色固体，其熔点为88℃。

分析：　碳　计算值：51.1　实测值：51.0

氢　计算值：3.2　实测值：3.0

氮　计算值：19.8　实测值：19.7

(e)2—(1'—甲基—3'—三氟甲基吡唑—5'—基氧基)—4—甲基吡啶—6—羧酸的制备

将100ml浓盐酸与7.6g 2—(1'—甲基—3'—三氟甲基吡唑—5'—基氧基)—6—氰基—4—甲基吡啶混合后，加热回流6小时。冷却后，用100ml二氯甲烷萃取反应混合物水溶液三次。合并萃取液，用无水氯化钙干燥后，减压蒸去溶剂，得到6.3g(77%)目的化合物，其熔点为168℃。

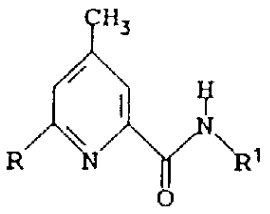
分析：　碳　计算值：47.8　实测值：47.6

氢　计算值：3.3　实测值：3.3

氮　计算值：14.0　实测值：14.2

然后将上述(e)的产品用实施例60的方法转变成最终产品。该最终产品用类似方法得到另一化合物的情况详见表X。

表X



例子序号	R	R^1
176	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	4—氟苯基
177	1—甲基—3—三氟甲基吡唑—5—基氧基	环丙基

以上化合物的元素分析数据列在下表 XI 中。

表 XI

表 XI

分析 (%)

实施例号	C		H		N	
	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值
1	57.5	57.6	3.2	3.4	11.2	11.2
2	62.0	62.1	3.9	4.1	12.0	12.1
3	57.5	57.3	3.2	3.5	11.2	11.1
4	40.3	40.6	2.5	2.8	11.7	11.6
5	64.1	64.0	6.6	6.4	8.3	8.3
6	55.0	54.5	4.6	5.0	14.3	14.1
7	62.1	62.2	5.9	5.8	9.1	9.1
8	53.6	53.6	2.6	2.9	10.4	10.4
9	72.9	72.5	5.7	5.4	6.1	5.8
10	62.6	62.2	4.6	4.5	17.2	17.2
11	66.3	66.1	5.2	5.2	18.2	17.9
12	62.6	62.3	4.6	4.7	17.2	16.8
13	49.7	50.0	4.2	4.0	17.8	17.7
14	63.8	64.0	7.0	6.9	18.6	18.4
15	70.0	69.7	6.7	6.7	18.6	18.5
16	62.7	62.6	6.7	6.9	18.8	18.9
17	61.3	61.2	4.9	4.5	15.1	15.0
18	67.8	67.7	6.0	6.0	16.7	16.5
19	52.6	53.1	5.0	5.4	16.4	16.0
20	60.3	60.3	4.5	4.6	15.6	15.6
21	51.2	51.0	4.6	4.9	17.0	16.6
22	67.1	66.6	5.6	5.5	17.4	16.9
23	62.9	62.9	6.3	6.4	19.6	19.4
24	63.5	63.6	5.0	5.0	16.5	16.3
25	62.5	62.4	7.0	7.1	19.4	19.1
26	61.3	61.3	6.6	6.6	20.4	19.8
27	64.0	63.8	6.7	6.6	18.6	18.2
28	64.4	64.4	5.4	5.4	15.8	15.8

29	61.3	61.4	4.9	4.8	15.0	15.0
30	67.8	67.9	6.0	6.1	16.7	16.6
31	64.0	63.7	6.7	6.6	18.6	18.5
32	63.6	63.0	7.3	7.2	18.5	18.6
33	62.5	62.2	7.0	6.6	19.4	18.9
34	52.6	53.0	5.0	5.6	16.4	16.7
35	64.9	64.8	7.0	7.1	17.8	17.5
36	64.9	64.9	7.0	6.9	17.8	17.6
37	64.8	64.4	4.9	4.8	15.9	15.5
38	69.2	69.7	6.6	6.7	15.4	15.4
39	68.4	68.4	6.6	6.3	15.9	15.9
40	69.2	68.9	6.6	6.2	15.4	15.3
41	61.7	62.0	4.7	4.9	26.1	26.5
42	49.3	49.0	2.6	2.6	20.9	20.8
43	69.6	70.0	4.4	4.5	20.3	20.3
44	61.8	62.3	3.6	3.3	18.0	18.1
45	64.4	64.0	5.8	5.6	23.1	23.2
46	65.6	65.5	6.3	6.2	21.9	21.9
47	69.6	69.4	4.4	4.4	20.3	20.0
48	74.5	74.2	4.2	4.2	16.6	16.4
49	58.2	58.2	2.7	2.8	17.0	16.7
50	70.2	70.3	5.0	4.9	19.0	19.3
51	63.2	63.0	5.3	5.6	25.5	25.4
52	51.1	50.9	3.2	3.6	19.8	19.4
53	56.6	56.1	4.7	4.4	18.0	17.8
54	46.0	46.2	2.8	2.7	14.6	14.6
55	65.1	64.7	4.5	5.0	14.2	14.4
56	65.1	64.7	4.4	4.6	14.2	13.9
57	66.0	66.0	4.9	4.9	13.6	13.6
58	61.1	61.0	6.2	6.2	15.3	15.4
59	48.0	47.6	3.4	3.2	14.0	13.8
60	53.7	53.4	3.2	3.0	14.7	14.8
61	76.3	76.0	5.1	5.2	11.8	11.7
62	56.4	56.2	3.6	3.9	15.5	15.6
63	53.7	54.0	3.2	3.4	14.7	14.8

64	51.5	52.0	4.0	4.2	17.2	17.1
65	42.4	42.8	2.7	2.9	15.2	15.3
66	51.3	50.9	2.8	2.9	14.1	14.0
67	51.2	50.8	4.6	4.7	17.1	17.0
68	51.2	51.0	4.6	4.8	17.1	17.2
69	52.6	52.6	5.0	5.1	16.4	16.2
70	52.6	52.7	5.0	5.1	16.4	16.3
71	44.8	44.8	3.5	3.5	16.1	15.8
72	48.1	47.2	3.1	3.3	21.5	21.0
73	54.2	54.0	4.8	4.8	15.8	15.6
74	48.8	48.8	4.4	4.3	16.3	16.1
75	54.5	54.1	4.3	4.3	15.9	15.2
76	48.1	48.1	3.7	3.7	18.7	18.5
77	44.1	43.9	3.0	3.3	13.8	13.6
78	51.9	51.8	3.4	3.5	17.3	17.1
79	48.7	48.9	4.2	4.1	17.8	17.8
80	66.4	66.8	4.9	4.6	15.1	14.0
81	65.0	64.8	4.0	4.1	13.8	13.7
82	68.3	68.3	5.4	5.3	16.8	16.4
83	52.6	52.6	5.0	5.1	16.4	16.2
84	53.9	53.5	5.4	5.4	15.7	15.1
85	51.3	51.2	2.8	2.9	14.1	13.9
86	49.1	49.4	5.0	5.0	16.3	16.6
87	53.9	54.1	5.4	5.4	15.7	15.5
88	56.9	57.3	5.4	5.5	15.7	15.8
89	67.5	67.7	6.3	6.4	16.0	15.9
90	67.8	67.9	6.0	6.1	16.7	16.6
91	57.4	57.3	4.0	4.0	14.9	15.0
92	65.2	65.4	5.7	5.8	15.2	15.4
93	64.4	64.8	5.4	5.8	15.8	15.9
94	63.5	63.2	5.0	5.1	16.5	16.3
95	62.9	62.7	6.3	6.1	19.6	19.5
96	62.6	62.8	4.6	4.7	17.2	17.1
97	54.8	54.8	3.6	3.9	14.2	13.9
98	57.4	57.4	4.0	4.2	14.9	14.7

99	52.9	52.9	4.4	4.9	16.5	16.1
100	53.9	53.7	5.4	5.1	15.7	15.6
101	52.9	52.5	4.4	5.0	16.5	16.4
102	54.2	54.2	4.8	4.7	15.8	15.8
103	52.9	52.6	4.4	4.4	16.5	16.3
104	52.9	52.8	4.4	4.3	16.5	16.5
105	64.9	64.5	7.0	7.2	17.8	17.6
106	64.7	64.6	7.4	7.6	17.8	17.6
107	63.8	63.8	7.0	6.7	18.6	18.4
108	68.5	68.9	6.3	6.3	16.0	16.4
109	62.2	61.8	5.2	5.1	14.5	14.4
110	49.7	49.4	4.2	4.1	17.8	17.3
111	52.3	52.7	5.0	5.1	16.3	16.3
112	51.0	51.0	3.6	4.2	15.9	16.0
113	56.5	56.2	5.5	5.4	14.6	14.5
114	69.8	69.6	6.9	6.8	14.8	14.7
115	62.5	62.1	4.6	4.4	17.2	17.1
116	51.5	51.4	4.0	4.1	17.2	17.0
117	61.8	61.9	5.9	5.9	20.6	20.7
118	59.3	59.1	4.1	4.0	16.3	16.0
119	68.0	68.3	4.4	4.6	14.4	14.3
120	68.0	68.0	4.4	4.5	14.4	14.4
121	61.7	61.5	5.9	5.9	20.6	20.4
122	62.5	62.0	7.0	7.2	19.4	19.3
123	67.8	67.4	6.0	6.1	16.7	16.2
124	71.8	71.8	5.2	5.3	14.6	14.5
125	68.6	68.2	4.8	4.9	13.9	13.5
126	68.2	68.0	5.4	5.7	15.8	15.9
127	54.8	54.9	3.6	3.4	14.2	14.2
128	52.9	52.5	4.4	4.1	16.5	16.4
129	54.2	54.0	4.8	5.0	15.8	15.6
130	67.1	66.7	5.6	5.4	17.4	17.1
131	63.5	63.5	5.0	4.9	16.5	16.6
132	63.5	63.3	5.0	4.8	16.5	16.0
133	62.9	62.8	6.3	6.2	19.6	19.3

134	60.3	59.9	4.5	4.7	15.6	15.5
135	52.5	52.2	4.5	4.8	13.1	13.2
136	55.9	56.5	4.0	4.3	13.7	13.8
137	57.5	58.0	4.0	4.2	14.9	14.9
138	58.6	59.2	4.4	4.6	14.4	14.5
139	54.8	54.9	3.6	3.7	14.2	14.2
140	52.9	52.6	4.4	4.4	16.5	16.4
141	44.0	44.1	3.2	3.2	14.7	14.6
142	45.5	45.2	3.6	3.5	14.1	14.2
143	52.4	52.6	3.2	3.4	13.6	13.3
144	52.6	52.5	5.0	5.4	16.4	16.7
145	53.9	53.7	5.4	5.3	15.7	15.7
146	52.6	52.2	5.0	5.5	16.4	16.1
147	53.9	54.3	5.4	5.6	15.7	15.4
148	54.0	53.7	5.4	5.8	15.7	15.4
149	55.1	55.4	5.7	6.2	15.1	15.1
150	53.9	54.2	5.4	5.5	15.7	15.6
151	55.1	55.5	5.7	5.7	15.1	15.2
152	69.2	68.8	5.1	5.2	13.4	13.0
153	66.3	65.9	4.6	4.9	12.9	12.8
154	69.2	68.7	5.1	5.2	13.4	13.3
155	71.9	71.7	5.2	5.6	14.6	14.3
156	63.5	63.4	7.3	7.2	18.5	18.1
157	55.1	55.1	5.7	5.6	15.1	15.0
158	50.8	51.0	4.6	4.8	16.9	16.7
159	45.5	45.0	3.3	3.5	13.3	13.3
160	53.4	53.3	5.0	5.5	14.6	14.7
161	58.5	58.7	4.4	4.4	14.3	14.4
162	71.9	72.2	5.2	5.4	14.6	14.4
163	72.3	72.5	5.6	5.6	14.1	13.9
164	65.8	65.4	6.3	6.6	14.6	14.3
165	65.2	65.0	5.7	6.0	15.2	14.9
166	64.4	64.0	5.4	5.3	15.8	15.9
167	65.2	65.5	5.7	6.0	15.2	15.0
168	53.9	53.7	4.3	4.0	13.9	13.8

169	59.7	59.4	4.3	4.2	13.9	13.6
170	54.1	54.1	3.7	3.8	18.6	18.2
171	47.4	47.0	4.3	4.6	21.3	21.4
172	40.7	40.3	2.9	2.9	18.3	18.2
173	51.6	51.0	3.3	3.3	17.7	17.4
174	64.1	64.1	5.7	5.8	20.8	21.0
175	65.7	65.5	6.3	6.4	19.1	18.7
176	54.8	54.8	3.6	3.5	14.2	14.0
177	52.9	52.6	4.4	4.2	16.5	16.6

实施例 178

除草活性

为了评价本发明化合物的除草活性，用下列范围的代表性植物进行了试验：玉米，Zea mays (Mz)；稻，Oryza sativa (R)；稗，Echinochloa crusgalli (BG)；燕麦，Avena sativa (O)；亚麻子，linum usitatissimum (L)；芥末，Sinapsis alba (M)；甜菜，Beta vulgaris (SB)；和大豆，Glycine max (S)。

试验分为杂草出现前和出现后两种。杂草出现前试验包括播种上述作物种子后不久，在土壤上喷洒化合物的液体制品。杂草出现后试验包括两种，即土壤浸液试验和叶子喷洒试验。土壤浸液试验是用本发明化合物的液体制品，浸湿生长着上述种类植物秧苗的土壤。叶子喷洒试验是向植物秧苗上喷洒这种制品。

试验所用的土壤是特别处理过的园艺沃土。

试验所用制品是用测试化合物的丙酮溶液制备的，其中含 0.4%重量的烷基苯酚/环氧乙烷缩合物，其通用商标为 TRITON X—155。用水稀释这些丙酮溶液得到制品，在土壤喷洒和叶子喷洒试验中，所用剂量为每公顷 5 千克—1 千克活性物质，即每公顷喷洒 600 升液体制品。在土壤浸液试验中，所用剂量为每公顷 10 千克活性物质，即每公顷施用约 3000 升液体制品。

在杂草出现前试验中，用未施除草剂的播种土壤和在杂草出现后试验中，用未施除草剂、生长着作物秧苗的土壤作为对照。

喷洒叶子和土壤后 12 天和浸湿土壤后 13 天，通过观察来评价被测试化合物的除草作用，此除草效果分 0—9 级。级别 0 代表未施除草剂的杂草生长情况，级别 9 表明杂草全死，在线性范围上级别每增加一个单位，除草效果近似增高一个 10%。

试验结合列在下表 XII 中。表中的化合物与前述实施例中的化

合物一致。表中无数字表明除草效应为0级，*表明没得到实验结果。

表 XII

表 XII

实施例中化合物号	土壤浸润 10 kg/ha								剂量	向叶子喷洒								出现前							
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	kg/ha	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
10	7	7	6	6	5	6	9	3	5	7	5	9	4	8	8	9	7	5	4	9	7	8	9	8	4
									1	5	2	7	3	7	7	9	6	2	3	8	5	6	9	7	2
11	7	6	5	4	4	6	3	2	5	7	5	7	5	7	9	9	8	7	7	6	4	3	7	7	2
									1	4	3	5	3	7	8	9	7	6	6	6	2	2	5	3	
12	5	2	5	4	2	3	7		5	7	5	7	4	6	8	9	7					1	2		
									1	5	3	5	3	6	8	9	6					1	1		
13	7	4	7	3	6	7	9	7	5	3	2	7	3	7	9	8	7	9	3	9	3	6	9	9	7
									1	2		2		5	8	8	6	2		6		4	8	8	6
23	7	7	7	6	7	8	9	8	5	4		8	5	6	9	9	7	8	7	8	7	8	7	9	8
									1	2		7	4	5	8	9	6	8	4	8	4	5	4	5	4
24	6	5	7	6	4	8	9	2	5	6		7	5	9	9	9	7	5	2	9	6	7	9	9	6
									1	2		7	2	8	8	9	6	4		8	2	5	9	8	2
25	8	7	5	4	6	9	8	8	5	5	2	8	3	5	9	8	8	7	4	8	4	5	8	9	7
									1	2		6		4	7	7	8	5		5		3	2	8	2
26	8	4	8	5	6	8	8	8	5	3	2	8	4	5	8	8	8	8	6	8	8	4	6	8	4
									1	1		5		3	6	6	7	5	2	8	7	2	5	8	2
27	6	4	5	4	3	6	7	6	5	4		8	2	5	8	7	7	8	2	8	4		3	5	2
									1	3		3	2	4	6	7	6	2		6					

表 XII（续）

实施例中	土壤浸润 10 kg/ha								剂量	向叶子喷洒								出现前							
化合物号	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	kg/ha	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
28	5	2	7	4	4	7	8	1	5	6	4	9	6	8	9	9	8	5	2	9	7	7	9	8	2
									1	5	4	8	5	8	9	9	8	4		8	6	5	9	8	
29	4	4	7	5	2	5	6	1	5	7	5	9	6	7	9	9	7	4		8	7	4	9	9	2
									1	6	3	8	5	7	9	9	7	4		8	6	4	9	9	
30	5	5	7	7	3	7	7	1	5	6	1	8	5	8	9	9	7	4		9	6	8	9	9	2
									1	5		7	5	7	9	9	7	4		8	5	4	9	8	
31	8	6	8	5	8	9	8	8	5	7	4	9	3	8	8	9	8	8	4	8	7	5	8	9	4
									1	5		8	3	7	8	9	8	7	2	7	6	4	6	8	2
32	8	5	8	7	6	8	8	7	5	6	4	9	4	7	9	9	8	7	4	8	3	2	7	9	2
									1	5	4	7	3	5	9	8	8	6		6			2	5	
33	8	7	8	7	5	8	9	8	5	7		9	5	8	9	8	8	7	5	9	4				
									1	2		5	2	6	7	7	8	6	4	8					
34	8	7	8	8	4	8	9	8	5	7	2	9	5	8	9	9	8	8	6	9	7	8	9	8	6
									1	5		8	3	6	8	9	7	7	5	8	5	2	8	8	2
35	6	3	7	2	3	7	4	5	5	6	2	9	4	6	9	8	7	7	2	8	1		8	2	1
									1	4		6	2	5	8	7	6	2		5			2		
36	4		5			2		3	5	5		8	3	5	8	7	7	4		8		2	5	2	1
									1	3		4	3	2	4	6	5			2					

表 XII（续）

实施例中化合物号	土壤浸润								剂量	向叶子喷洒								出现前							
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	kg/ha	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
37	6	5	8	7	3	5	6	2	5	5		8	6	8	9	9	7	5		7	4	6	9	9	4
									1	4		7	5	8	8	9	6	2		5	2	5	9	8	2
39	6	2	8	6	7	8	8	5	5	5	3	9	6	8	9	9	8	6	2	8	7	6	9	8	3
									1	4		6	3	7	8	8	8	4		6	5	6	7	6	
41									5	3		6		2	6	6	6								
									1			5			6	5	4								
42	4		3	2	4	3	5	6	5	4		6	4	5	7	8	8	6		8	4	5	8	9	4
									1	2		5	2	4	6	8	7	5		7		2	7	6	
43	3	2	3			2	3		5	3		5	4	5	7	9	6			2		3	2	2	
									1	2		2		4	5	7	5								
44									5					2	7	5	4								
									1					1	6	2	2								
45									5	2		3	2	4	5	6	7								
									1			2		2	4	2	5								
46	4		5		4	5	4	3	5	3		6	3	6	7	8	8	4		6		4	7	9	6
									1			2		5	6	7	7			2			5	4	2
47									5	3		2	4	6	7	9	4								
									1				2	5	5	7	2								

表 XII （续）

实施例中化合物号	土壤浸润 10 kg/ha								剂量	向叶子喷洒								出现前							
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	kg/ha	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
48									5	4		4	3	5	7	8	5						2	2	
									1	3		2	2	4	7	6	4								
49									5	2		2		3	8	4	3								
									1						7	2										
60	5	4	5	6	2	5	5		5	5	4	8	7	6	8	9	8	5		7	5	3	8	9	3
									1	3	1	8	5	5	8	9	7	2		6	5	2	7	9	2
61	1	1	3	4		2	7	1	5	5	4	8	6	5	8	9	8	2		3	1	2	8	8	4
									1	4	4	6	5	5	8	9	7	2		1	1	2	8	8	
62	4	3	7	6	2	5	6		5	6	5	9	8	9	9	9	8	4	3	8	6	5	9	9	4
									1	5	2	9	7	8	9	9	7	2	2	7	4	5	8	8	2
63	4	2	7	7	3	3	6	2	5	7	4	9	6	8	9	9	7	4	3	6	4	7	9	9	6
									1	5		8	5	7	9	9	6	2		5	2	6	9	8	5
64	*	*	*	*	*	*	*	*	5	8	6	9	8	8	9	9	8	8	8	9	9	9	9	9	9
									1	8	2	9	6	8	9	9	8	7	7	9	8	7	9	9	5
65	7	6	8	7	5	8	9	7	5	8	7	9	9	9	9	9	8	8	9	9	9	9	9	9	8
									1	7	6	9	8	9	9	9	8	7	8	9	8	9	9	9	8
66	6		4	3		2	6	2	5	6	4	7	8	8	9	9	8	5	3	7	4	4	8	8	4
									1	4	2	7	8	8	9	9	7	2		6	2	2	7	8	2

表 XII（续）

实施例中	土壤浸润 10 kg/ha								剂量	向叶子喷洒								出现前							
化合物号	Mz	k	BG	O	L	M	SB	S	kg/na	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
67	7	6	8	7	4	6	9	7	5	9	8	8	8	8	9	9	8	9	9	9	9	9	9	9	9
									1	7	8	8	8	7	9	9	8	8	8	9	8	9	9	9	8
68	7	7	8	7	4	6	4	6	5	8	8	8	8	8	9	9	8	9	9	9	9	9	9	9	9
									1	7	7	7	8	8	9	9	8	8	8	9	9	8	9	9	9
69	7	6	7	6	5	8	7	2	5	8	7	7	8	8	9	9	8	8	7	9	8	8	9	9	9
									1	7	6	7	8	8	9	9	8	8	7	8	8	8	9	9	8
70	7	2	7	6	5	7	5	6	5	8	8	9	9	8	9	9	8	9	8	9	8	9	9	9	9
									1	6	7	7	8	8	9	9	8	8	8	9	8	8	9	9	8
71	7	6	7	8	6	8	9	6	5	8	6	7	6	7	9	9	9	8	8	9	8	6	9	9	9
									1	6	5	6	5	6	8	9	8	7	7	9	7	2	8	9	4
72	6	5	7	6	2	7	6	7	5	4	4	6	2	6	8	8	9	8	4	6	4	5	6	9	7
									1	2		5		5	7	7	8	6		5	3	4	5	8	2
73	8	4	6	7	6	7	9	5	5	8	6	8	5	7	8	8	9	8	8	9	8	7	9	9	9
									1	6	5	7	4	6	8	8	9	7	4	9	8	7	9	9	7
74	8	7	8	7	5	7	8	8	5	8	4	8	4	7	8	9	9	9	9	9	9	5	9	9	6
									1	5	2	7	2	7	8	8	9	8	8	8	7	4	9	9	5
75	7	6	8	7	6	7	8	6	5	7	6	8	7	8	9	9	9	8	6	9	8	6	9	9	7
									1	6	5	7	7	8	9	9	9	7	5	8	7	5	8	9	6

表 XII（续）

实施例中化合物号	土壤浸润 10 kg/ha								剂量	向叶子喷洒								出现前							
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	kg/ha	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
76	9	8	8	8	7	9	8	8	5	7	6	8	7	8	9	9	9	9	9	9	8	9	9	9	9
									1	4	5	7	6	7	9	9	8	9	8	9	8	7	9	9	8
77	6	6	7	7	6	6	4	2	5	8	6	8	8	9	9	9	9	6	4	8	7	6	9	9	5
									1	7	5	8	7	9	9	9	8	5	2	7	6	5	9	9	4
78	7	6	8	7	6	9	9	7	5	7	4	9	8	8	9	9	9	9	8	9	9	6	9	9	8
									1	6	2	8	7	8	9	9	8	7	6	8	7	5	8	8	7
79	8	8	9	8	7	9	9	8	5	9	7	9	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
									1	8	6	8	8	9	9	9	8	9	8	9	8	7	9	9	9
80									5	2		3		2	4	4	4								
									1						2	2	2								
81									5	6	4	7	4	6	8	9	7						2	4	7
			3	2	2	3	4		1	5	2	6	2	5	8	9	7							2	6	
82	7	6	7	6	4	7	6	4	5	4	2	7	5	6	9	9	8	4		6	4	3	2	4	
									1	3		7	4	6	8	9	8	2		2	2			2	
83	7	7	6	5	6	9	8	2	5	8	8	9	8	7	9	9	9	7	8	9	9	9	9	9	9
									1	7	7	8	8	7	8	9	9	7	7	9	8	4	9	9	8
84	7	6	7	6	4	6	5	3	5	6	6	8	6	7	9	9	9	7	4	9	8	4	9	9	4
									1	5	4	7	6	7	9	9	9	6	2	8	7	2	7	8	2

表 XII（续）

实施例中化合物号	土壤浸润 10 kg/ha								剂量	向叶子喷洒								出现前							
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	kg/ha	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
85	6	3	5	7	2	4	7	2	5	7	4	7	6	4	9	9	9	3		7	4	4	7	9	2
									1	2	2	7	5	4	9	9	8	2		7	3	2	6	8	
86	*	*	*	*	*	*	*	*	5	8	6	8	8	8	9	9	8	9	8	9	9	9	9	9	9
									1	7	5	7	8	8	9	9	8	8	7	9	7	8	9	9	7
87	6	6	7	6	5	7	6	3	5	8	6	8	6	8	9	9	8	6	4	9	8	6	9	9	7
									1	4	2	7	5	8	9	9	8	2	2	9	7	5	9	9	4
88	7	6	7	6	4	3	7	4	5	6	4	9	6	4	9	9	8	7	4	9	4	3	3	9	4
									1	5	2	6	5	2	8	8	7	2	2	8	2		2	8	2
89	6		4	3		2			5	5		8	6	5	8	9	7			4		3	8	7	
									1	4		2	5	5	8	9	7			2			7	7	
90	6		5	6	4		2		5	6		7	4	6	8	7	6	3		4			6	4	
									1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
91	4	6	7	6		4	2		5	4		6	4	7	7	9	9	4	2	6			8	8	2
									1	2		2	2	6	6	8	8	2		5			7	8	
92	6	4	5	2	2	6	5		5	5	5	8	4	9	9	9	6	4	2	8	6	5	9	9	4
									1	4	2	8	2	7	9	9	5	2		4	2	4	9	8	2
93	7	6	7	3	2	6	5		5	7	2	8	6	9	9	9	7	5	2	7	6	7	9	9	2
									1	5	2	7	5	7	9	9	6	4		5	5	6	8	8	

表 XII（续）

实施例中化合物号	土壤浸润 kg/ha								剂量 kg/ha	向叶子喷洒								出现前							
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
94									5			7			7	8	4								
									1			2			5	2										
95									5	2		3		2	7	8	5									
									1						2	2	2									
110	7	6	8	8	6	8	7	9	5	5		8	4	6	9	9	9	9	8	9	9	5	9	9	9
									1	4		6	3	5	9	8	8	8	6	2	8	4	6	8	2
111	7	6	8	8	6	9	9	9	5	7	7	8	6	7	9	9	9	9	9	9	9	6	9	9	8
									1	2	3	6	5	6	9	8	8	8	6	7	8	5	9	9	8
112			2		3	5	4	3	5	4		3	3	4	9	8	7	3		4	3	2	4	9	3
									1	3		1		3	7	6	5			2			2	2	
115	5	6	6	5	5	6	7	4	5	7	4	8	6	7	9	9	7	4	5	7	4	3	9	7	4
									1	6	2	7	5	6	8	9	7	3	2	5	2	2	7	6	2
116	8	8	8	8	7	9	9	8	5	7	5	7	7	7	9	9	8	7	8	9	9	9	9	9	9
									1	6	4	7	6	7	8	8	8	7	7	9	8	8	9	9	8
117	7	4	6	3	5	6	8	7	5	7		8	5	7	8	9	8	7	4	7	5	4	8	9	7
									1	2		2	1	5	8	9	8			2			5	8	4
118	6	4	6	4	2	3	4		5	6	5	8	6	5	9	9	4	2		6	4	5	8	7	
									1	5	2	7	5	5	9	8	3			2		4	8	6	

表 XII（续）

实施例中化合物号	土壤浸润 10 kg/ha								剂量	向叶子喷洒								出现前							
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	kg/ha	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
119	2		7	5		6	9	2	5 1	5 4		8 8	6 5	6 5	9 9	9 9	6 5	4 1	6 6	4 4	6 3	7 7	9 9	4 2	
120									5 1						2		2			5 2		2	4		
121					3	4	3	2	5 1	3 2		5 4	2	5 5	7 5	6 5	7 6	1		3	2	1	3 2	4 2	1
122	4	2	3	2	3	6	4	5	5 1	4 2	3	8 2	4 2	5 4	6 5	7 6	6 5	5	4	6 2		4	7 2	9 2	6 2
123	4		6	5	4	6	5		5 1	6 5	4 2	9 7	4 2	7 7	8 8	9 8	8 7	5 4	2	7 2	2	3 2	6 5	6 2	4 2
124	6		6	3		2	2		5 1	2	1	6 5	4 2	6 5	8 7	7 6	6 5						4 2	7 6	
125									5 1	2 1		6 5	4 2	4 2	8 7	9 6	6 6						6 5	4 2	
126	4		6			2	3		5 1	6 5		5 4	4 2	7 5	8 7	8 7	7 6	3		4 2		2	6 6	8 7	
127	*	*	*	*	*	*	*	*	5 1	5 2	6 2	7 7	8 8	7 7	9 8	9 7	8 8	7 5	4 2	9 8	7 5	9 8	9 8	9 9	8 4

表 XII（续）

实施例中化合物号	土壤浸润 10 kg/ha								剂量	向叶子喷洒								出现前							
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	kg/ha	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
128	8	8	7	7	4	9	9	8	5	5	4	9	7	7	7	9	8	7	7	9	9	9	9	9	9
									1	2	2	7	2	6	7	8	8	6	4	6	8	6	9	9	8
129	8	7	7	8	7	8	9	8	5	7	6	9	8	7	9	9	8	8	8	9	9	9	9	9	8
									1	5	2	8	7	7	9	9	8	7	7	9	9	8	9	9	8
130	5	4	2	6	6	7	5	6	5	4		4	5	6	8	9	8	7	4	6	7	4	9	8	6
									1			2		4	7	7	8	2		2	5	2	8	7	4
131	5		6	7	5	7	4	6	5	4	3	8	6	7	9	9	8	7	5	7	7	5	9	8	7
									1	2		2	5	5	9	8	7	6	2	2	6	2	9	2	2
132	6	4	7	5	6	7	7	6	5	4		7	5	7	8	9	8	7	5	7	8	5	9	9	6
									1	2		2	4	6	8	7	7	6		2	2	2	9	8	2
133					2	5	6	4	5	6		4	3	2	7	9	8						6	7	5
									1					1	6	6	6						2	4	2
134	5		4	3	2	7	2	5	5	5		9	6	5	9	9	8	5		7	2	1	9	8	5
									1	2		7	2	4	9	8	6	2		2			8	6	2
135	3		5	4	6	4	6		5	6	3	9	8	8	9	9	6	4	2	6	4	7	9	9	6
									1	4		8	6	7	9	9	6	1		5	2	6	8	9	2
136	5	6	7	5	3	6	7	4	5	6	5	9	7	7	9	9	8	5	4	6	4	6	9	9	6
									1	4	2	9	6	7	9	9	7	4	2	5	2	2	7	9	2

表 XII（续）

实施例中化合物号	土壤浸润 10 kg/ha								剂量	向叶子喷洒								出现前							
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	kg/ha	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
137	6	5	7	6	5	7	6	5	5	7	6	9	9	9	9	9	8	7	6	9	9	9	9	9	7
									1	6	5	8	8	9	9	9	8	6	5	8	8	8	9	9	7
138	4	3	4	6	5	6	7	5	5	7	6	9	8	9	9	9	7	6	6	8	8	9	9	9	6
									1	5	2	8	7	8	9	9	7	5	2	7	7	8	9	9	6
139	6	5	7	5	6	4	9	6	5	7	6	9	8	9	9	9	8	7	6	9	8	9	9	9	8
									1	5	2	9	7	8	9	9	7	6	4	9	7	8	9	9	6
140	5	4	6	8	4	6	7	8	5	5	3	9	5	8	9	9	8	8	7	9	9	7	9	9	7
									1	4		6	4	7	9	9	8	6	4	8	6	4	8	9	6
141	4	6	7	7	4	7	9	6	5	5	4	7	6	7	9	9	8	7	5	9	8	6	9	9	7
									1	2	2	3	5	5	8	9	8	6	4	9	8	5	9	9	6
142	7	4	8	4	6	7	8	8	5	6	4	7	9	8	9	9	8	7	6	9	9	9	9	9	7
									1	4	2	7	8	8	9	9	8	5	5	8	7	6	9	9	6
143	4		6	4	6	5	9	6	5	6	4	8	8	8	9	9	8	6	5	7	7	7	9	9	7
									1	5	3	7	7	8	9	9	7	6	4	7	6	7	9	9	6
144	4		6	5		4	8	6	5	5	3	9	7	8	9	9	8	9	8	9	8	6	9	9	8
									1	4		7	7	7	9	9	8	8	6	7	8	5	9	9	7
145	7	5	7	7	5	6	9	6	5	7	8	9	8	8	9	9	8	9	8	9	9	8	9	9	9
									1	6	7	7	8	8	9	9	8	8	8	9	8	6	9	9	8

表 XII（续）

实施例中化合物号	土壤浸润 10 kg/ha								剂量	向叶子喷洒								出现前							
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	kg/ha	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
146	7		6	8	4	7	7	8	5	5		8	5	6	9	9	8	9	5	8	9	4	9	9	8
									1	2		7	4	5	9	9	8	8	1	5	8	2	8	9	7
147	7	4	7	7	7	7	9	8	5	7	4	8	9	7	9	9	8	8	8	9	9	9	9	9	8
									1	2		7	7	6	9	9	8	7	7	8	8	8	9	9	8
148	6	2	7	6	4	6	8	7	5	6	4	8	7	7	9	9	8	8	7	9	9	7	9	9	8
									1	2		7	7	6	9	9	7	7	6	8	7	5	9	9	7
149	7	4	8	7	6	5	9	7	5	7	4	8	8	7	9	9	8	8	7	9	9	9	9	9	8
									1	6	2	7	8	7	9	9	8	7	6	9	8	7	9	9	6
150	4		3		2	5	7	6	5	5	3	9	6	5	9	9	8	5	2	3	8	4	9	9	6
									1	3		2	2	2	7	8	8	2		2	6	2	7	9	5
151	7	3	7	5	7	6	9	7	5	6	5	8	7	7	9	9	8	7	6	9	7	9	9	9	8
									1	4	1	6	3	7	9	9	8	6	2	7	6	8	9	9	7
152									5	3		2	1	2	4	1	2								
									1			1		1	2										
153						2			5	4		5		4	8	6	6			2		1	6		
									1	2		2		2	4	4	2						2		
154	*	*	*	*	*	*	*	*	5					3	2	3	2								
									1						2										

表 XII（续）

实施例中化合物号	土壤浸润 10 kg/ha								剂量	向叶子喷洒								出现前							
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	kg/ha	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
155									5						4		2									
									1						2											
156									5	2		6		5	8	6	8							3	2	1
									1			5		2	6	6	7									
157	8	6	7	7	6	8	9	8	5	7	4	8	7	7	9	9	9	8	6	9	8	8	8	9	9
									1	2		7	6	7	8	9	8	7	5	9	7	6	8	9	8
158	7	4	6	7	5	9	9	6	5	6	4	9	6	8	9	9	9	9	6	8	8	6	8	9	9
									1	5	2	8	5	4	9	8	7	8	5	8	7	5	8	8	8
159	6	5	6	7	2	6	7	5	5	6		8	7	9	9	9	9	7	6	8	7	4	9	9	8
									1	5		8	6	8	9	9	9	6	2	8	7	3	9	9	6
160	8		6	6	4	6	8	8	5	7		7	5	6	9	9	9	8	8	8	7	4	9	9	6
									1	6		5	4	5	8	9	9	8	4	3	2	2	9	9	2
162	6	6	7	4	3	7	6	1	5	5		7	5	7	9	8	7	4	1	7	4	2	9	9	4
									1	4		2	2	7	9	8	6			6	2	1	9	8	2
163	2	2	5	2	4	5	6	2	5	6		7	5	8	9	9	5	2		5	2	4	9	9	
									1	2		2	4	7	9	8	4			2	1	2	8	8	
164	7	6	7	4	6	7	6	5	5	6		7	7	6	8	9	8	4		7	6	5	9	9	5
									1	5		6	3	5	7	9	7	2		5	2	4	8	9	

表 XII（续）

实施例中化合物号	土壤浸润 10 kg/ha								剂量 kg/ha	向叶子喷洒								出现前							
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
165	5	4	6	5	3	7	7	6	5 1	6 5		9 4	5 2	6 4	8 8	9 9	8 6	5	6 2	7	5 2	4	8 4	9 2	
166									5 1	4 2		5 2	1	2	7 5	6 2	5 2	4		5 2	1		6 2	7 5	
170			2			3	2	3	5 1	5 4		6 5	5 3	6 5	9 8	8 7	7 6			3	2	3 1	8 6	9 8	2
171	6		4	3	5	8	7	6	5 1	3 *	*	4 *	3 *	6 *	8 *	9 *	9 *	6 *	*	2 *	*	4 *	3 *	8 *	6 *
172	7	6	6	7	3	8	8	6	5 1	4 2	3	6 5	4 3	6 5	9 9	9 9	9 8	4 3	5 4	6 4	5 5	3 3	9 9	9 8	5 4
173	3		2	1	1	2	3		5 1	4 2		3	2	4 3	8 8	9 8	7 6						4 2	3 2	2
174	2		4	2	3	4	2	2	5 1	5 4	3	7 4	5 4	9 7	8 8	9 9	8 7	1		2		2	4 2	4	4 2
175	5		2	2	4	5	4		5 1	4 *	1 *	2 *	4 *	4 *	8 *	7 *	5 *	*	*	*	*	*	*	*	*