

[19] 中华人民共和国专利局

[51] Int.Cl.⁴



[12] 发明专利申请公开说明书

C07D 249 / 12,
C07D 403 / 12
A01N 43 / 707
// (C07D 403 / 12,
249 : 12, 249 : 12)

[11] CN 87 1 03145 A

CN 87 1 03145 A

[43] 公开日 1988 年 5 月 11 日

[21] 申请号 87 1 03145

[22] 申请日 87.4.30

[30] 优先权

[32]86. 4.30 [33]GB [31]8610532

[32]86.10.3 [33]GB [31]8623846

[71] 申请人 先灵农业化学公司

地址 英国英格兰

[72] 发明人 戴维·埃里克·格林

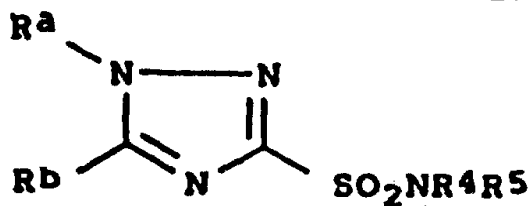
[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 罗 宏

[54] 发明名称 除草剂

[57] 摘要

本发明提供一类可除草的三唑磺酰胺, 它们的制



备方法和含有该类化合物的组合物以及该类化合物的盐, 可用式(I)表示该类化合物, 其中 R^a、R^b、R⁴和 R⁵在说明书中分别已有定义。

881A02642 / 20-218

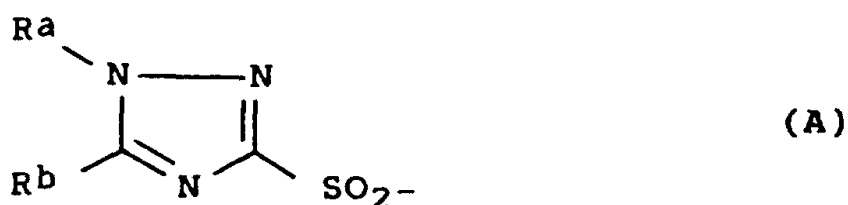
(BJ) 第1456号

权 利 要 求 书

1. 式 (I) 三唑磺酰胺或其盐的制备方法,

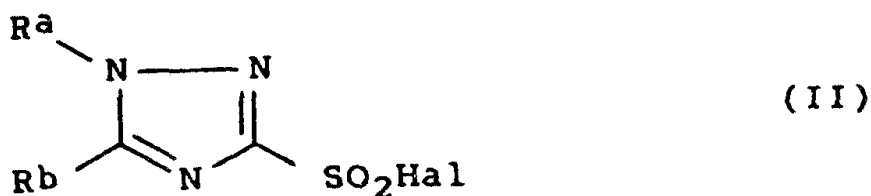


其中 Ra 表示氢, R^b 表示基团 $\text{R}^3\text{CONHCR}^2 = \text{CR}^1 -$, 或者 Ra 和 R^b 一起表示 $-\text{C}(\text{R}^3) = \text{N} - \text{C}(\text{R}^2) = \text{C}(\text{R}^1) -$ 链或 $-\text{C}(=\text{Y}) - \text{N}(\text{R}^6) - \text{C}(\text{R}^2) = \text{C}(\text{R}^1) -$ 链, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同或不同, 各自表示氢, 羟基, 巯基, 卤素, 氰基, 氨基, 烷基氨基, 二烷基氨基, 或者带取代基或不带取代基的烷基, 芳基, 芳烷基, 烷氧基或烷硫基, Y 是氧或硫, R^6 是氢或者带取代基或不带取代基的烷基或芳基; 或者 R^1 和 R^2 一起表示 $-\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} -$ 或 $-(\text{CH}_2)_n -$, 其中 n 是 3, 4 或 5; R^4 表示带取代基的苯基或者带取代基或不带取代基的芳烷基或杂芳基; R^5 表示氢, 酰基, 羧基, 烷氧羰基, 烷磺酰基, 或者带取代基或不带取代基的烷基, 链烯基, 炔基, 芳基或芳烷基, 或者具有式 (A) 的基团:



其中 Ra 和 R^b 的规定同前, 该方法中:

(a) 在碱存在下, 使式 (II) 的磺酰卤与式 $\text{R}^4\text{R}^5\text{NH}$ 的胺反应, 得到所期望的化合物,



啉作溶剂进行反应。

5. 根据权利要求 1 (a), 2, 3 和 4 中的任一种方法, 其中反应在三级有机碱催化剂存在下进行。

6. 根据权利要求 1 (b) 的方法, 其中的碱是碱金属氢氧化物。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其中在 0—50℃ 温度下进行反应。

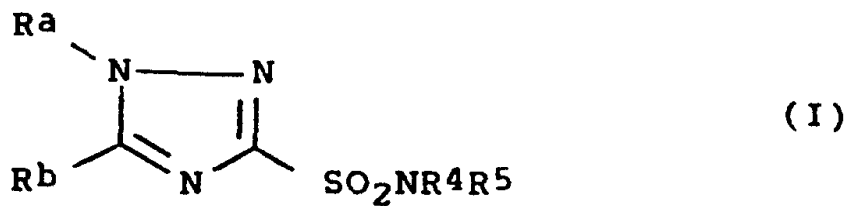
8. 根据权利要求 1 (c) 或 1 (d) 的方法, 其中将反应物混合物加热到 50—200℃ 进行反应。

说 明 书

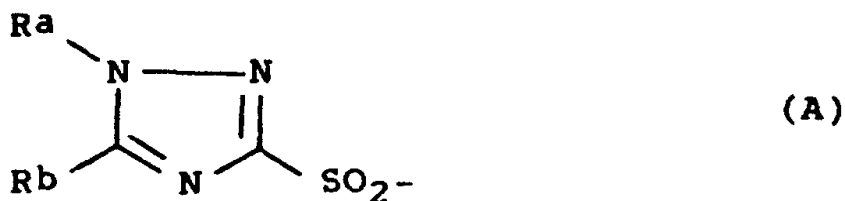
除 草 剂

本发明涉及除草的三唑磺酰胺类，它们的制备方法和含该类化合物的组合物。

一方面，本发明提供式(I)三唑磺酰胺及其盐类：



其中 R^a 表示氢， R^b 表示 $\text{R}^3\text{CONHCR}^2=\text{CR}^1$ -基团，或者 R^a 和 R^b 一起表示 $-\text{C}(\text{R}^3)=\text{N}-\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^1)-$ 链或 $-\text{C}(=\text{Y})-\text{N}(\text{R}^6)-\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^1)-$ 链，其中 R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同或不同，各自表示氢，羟基，巯基，卤素，氰基，氨基，烷氨基，二烷氨基，或者带取代基或不带取代基的烷基，芳基，芳烷基，烷氧基或烷硫基， Y 是氧或硫， R^6 是氢或者带取代基或不带取代基的烷基或芳基；或 R^1 和 R^2 一起表示 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-(\text{CH}_2)_n-$ ，其中 n 是 3，4 或 5； R^4 表示带取代基的苯基或带取代基或不带取代基的芳烷基或杂芳基； R^5 表示氢，酰基，羧基，烷氧羰基，烷磺酰基，或者带取代基或不带取代基的烷基，链烯基，炔基，芳基或芳烷基，或式(A)表示的基团：



其中 R^a 和 R^b 的规定如前。

最好是 R^a 和 R^b 一起表示一个 $-C(R^3)=N-C(R^2)=C(R^1)-$ 链。

若 R^1 、 R^2 或 R^3 表示卤素时，它最好是氯或溴。

若 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 或 R^6 表示或含有烷基时，这些基团最好含 1 至 6 个碳原子，特别是 1 至 4 个碳原子为好。特别优选的含不带取代基的烷基的基团包括甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，叔丁基，甲氧基，乙氧基，正丙氧基，甲基氨基，二甲氨基，甲硫基和乙硫基。如果需要，该烷基可以带取代基，例如可被一个或多个卤原子取代，如氟、氯或溴，或者被含 1 至 4 个碳原子的烷氧基取代，如甲氧基或乙氧基。特别优选的含带取代基的烷基的基团包括氯甲基，溴甲基，二氯甲基，三氟甲基，甲氧基乙基和乙氧基乙基。

若 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 或 R^6 表示一个芳基或芳烷基时，这些基团最好是苯基或含 7 至 10 个碳原子的芳烷基，特别是苯甲基，它可带取代基，例如一个或多个卤原子，如氟、氯或溴，硝基，氰基，或者含 1 至 4 个碳原子的烷基或烷氧基，如甲基、乙基、甲氧基或乙氧基。

R^1 、 R^2 和 R^3 最好独立表示氢，甲基，乙基苯基，三氟甲基，氯或溴。

可喜的是，当 R^3 表示羟基或巯基时，可以鉴别出该化合物既可以酮式或烯醇式也可以二者的平衡混合物形式存在。

当 R^4 或 R^5 表示芳烷基时，它最好是苯甲基，并且可以被一个或多个含 1 至 4 个碳原子的烷基或烷氧基，卤原子或硝基取代。

当 R^4 表示杂芳基时，它最好是含一个或多个氮、氧或硫原子的

5或6员杂环。较好的这类基团包括吡啶基，吡咯基，咪唑基和噻吩基。

R^4 最好表示被一个或多个卤素（如氯、溴或氟）原子，含1至4个碳原子的烷基（如甲基或乙基），含1至4个碳原子的烷氧基或烷硫基（如甲氧基、乙氧基或甲硫基），三氟甲基，含2至5个碳原子的烷氧羰基（如甲氧羰基或乙氧羰基）或硝基取代的苯基。

当 R^5 表示烷基时，它最好是甲基或乙基。但是当它表示链烯基或炔基时，这一基团最好是不带取代基并且最好是含2至6个碳原子的，例如乙烯基，烯丙基或炔丙基。 R^5 可以表示的最好的酰基，烷氧羰基和烷磺酰基是其烷基部分含1至4个碳原子的相应基团，包括甲酰基，乙酰基，丙酰基，甲氧羰基，乙氧羰基和甲磺酰基。

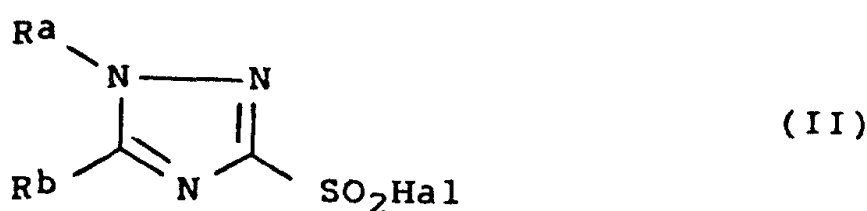
R^6 最好表示氢。

式(1)化合物最好的盐类是碱金属盐，如钠或钾盐，铵盐，三烷基铵盐，和与杂环碱形成的盐，如吡啶盐。

在特别优选的一组式(1)化合物中， R^a 和 R^b 一起表示 $-C(R^3)=N-C(R^2)=C(R^1)-$ 链， R^1 、 R^2 和 R^3 各自表示氢，甲基，乙基，苯基，三氟甲基或氟， R^4 是被一个或多个卤原子，烷基，含1至4个碳原子的烷氧基或烷硫基，三氟甲基，含2至5个碳原子的烷氧羰基，或硝基取代的苯基， R^5 是氢。

本发明最优选的化合物是后面提供的实例中的那些化合物。不过应特别提出的是N-(2,6-二氟苯基)-5,7-二甲基[1,2,4]三唑并[1,5-c]嘧啶-2-磺酰胺和5-(2-乙酰氨基-1-丙烯基)-N-(2,6-二氟苯基)-1H-1,2,4-三唑-3-磺酰胺。

另一方面，本发明提供了式(I)三唑磺酰胺的制备方法，式(I)中 R^a 和 R^b 一起表示 $-C(R^3)=N-C(R^2)=C(R^1)-$ 链或 $-C(=Y)-N(R^6)-C(R^2)=C(R^1)-$ 链，其中 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^6 和 Y 的规定如前，该方法是在碱存在下使式(II)磺酰卤与式 R^4R^5NH 的胺反应，得到所期望的化合物，其中 R^4 和 R^5 的规定同前，

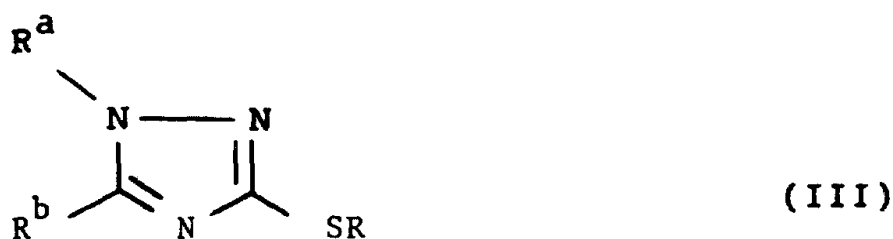


式中 R^a 和 R^b 规定同前，Hal 表示卤素。

在 $0-100^\circ\text{C}$ ，如 $0-50^\circ\text{C}$ ，特别是在室温可以方便地进行这一反应。最好在适当的溶剂介质中进行反应，尤其是吡啶，它也可以用作碱。

该反应可用强的有机碱催化，特别是三级有机碱，如 4-二甲氨基吡啶。

式(II)化合物本身可通过式(III)化合物与适当的卤素或磺酰卤在合适的溶剂介质中反应制得，



其中 R^a 和 R^b 一起表示 $-C(R^3)=N-C(R^2)=C(R^1)-$ 链或 $-C(=Y)-N(R^6)-C(R^2)=C(R^1)-$ 链，其中 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^6 和 Y 规定如前，R 表示氢，烷基，芳基或芳烷基。

可冷却到室温以下，如 -10°C 至 5°C ，进行反应较为理想。

使用卤素时，可以方便地将其通入所用原料与含水介质形成的溶液或悬浮液中，如醋酸水溶液或盐酸可作介质。

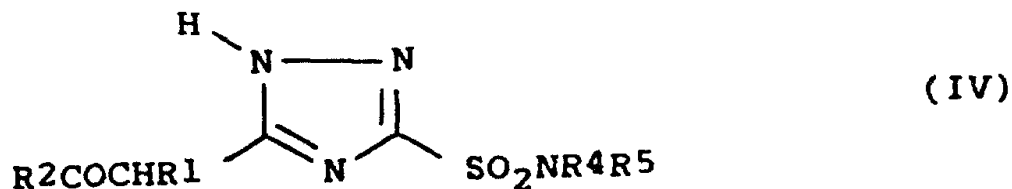
使用磺酰卤时，最好在有湿的硅胶存在下，在适当的溶剂介质，如二氯甲烷中进行反应。

其中 R^a 为氢而 R^b 为 $R^3\text{CONHCR}^2=\text{CR}^1-$ 的式 (I) 化合物的制备方法包括：在温和条件下，使其中 R^a 和 R^b 一起表示 $-\text{C}(\text{R}^3)=\text{N}-\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^1)-$ 的相应的式 (I) 化合物与碱作用即可得到所期望的化合物。

无机碱较理想，特别是碱金属氢氧化物，如钠或钾的氢氧化物并且用其水溶液较为理想。

该反应最好在 $0-50^{\circ}\text{C}$ ，特别是室温下进行。在较高的温度或在更强烈的条件下，反应将更进一步地进行，下面将予叙述。

其中 R^a 和 R^b 一起表示 $-\text{C}(\text{R}^3)=\text{N}-\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^1)-$ 链（其中 R^3 不是羟基、巯基或氨基）的式 (I) 化合物也可以这样制得：使式 (IV) 化合物与酰胺 $R^3\text{CONH}_2$ （其中 R^3 规定同前）反应，得到所期望的化合物，



其中 R^1 ， R^2 ， R^4 和 R^5 规定同前。

将反应物的混合物加热，如到 $50-200^{\circ}\text{C}$ ，可很方便地进行反应。

其中 R^a 和 R^b 一起表示 $-\text{C}(\text{R}^3)=\text{N}-\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^1)-$ 链

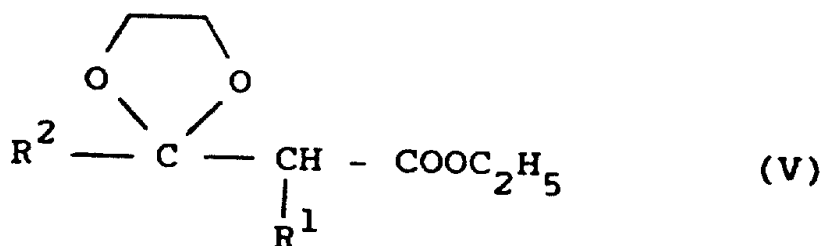
(R³ 是羟基、巯基或氨基) 的式 (I) 化合物可以这样制得: 使前述的式 (IV) 化合物分别与脛、硫脛或胍反应, 得到所期望的化合物。

将反应物的混合物加热, 如到 50—200℃, 可很方便地进行反应。

式 (IV) 化合物可以用这样的方法制备: 使其中 R^a 为氢和 R^b 为 R³CONHCR²=CR¹-基团的式 (I) 化合物在适当条件下与合适的碱作用, 得到所期望的化合物。

所用的碱以碱金属碱更为合适, 如碱金属氢氧化物, 并且最好在适当的溶剂介质 (如水) 中和加热到 60—100℃ 下进行反应。

其中 R^a 和 R^b 一起表示 -C(=Y)-N(R⁶)-C(R²)=C(R¹)-链 (Y, R¹, R² 和 R⁶ 的规定同前) 的式 (III) 化合物本身是新化合物, 它可以由相应的化合物 (R^a 是氢, R^b 是 R²COCHR¹-) 与式 R⁶NCY (R⁶ 和 Y 的规定同前) 表示的异氰酸酯或异硫氰酸酯反应制得。依次, 这些原料可以通过硫代氨基脛与式 (V) 化合物反应制得:



其中 R¹ 和 R² 的规定同前,

需要时, 使产品与式 RHal (R 的规定同前) 化合物反应, 用酸除去保护基。

使式 (I) 化合物与含有所需阳离子的适当的碱 (如三烷基胺) 反应, 可制得式 (I) 化合物的盐类。

式 (I) 化合物自身也可通过已知的方法相互转化。例如, 其中

R^3 不是氢的式 (I) 化合物可由其 R^3 是氢的相应式 (I) 化合物在强碱存在下 (如氢氧化钠) 与式为 $R^3\text{Hal}$ 的卤化物反应制得。

式 (I) 化合物中的羧基可以被酯化, 酯基可被水解得到相应的酸, 氰基和酯基可转化成酰氨基或带取代基的酰氨基。熟悉本领域的人通过熟知的技术可以进行上述及许多其它的转换反应, 后面提供了这类转换反应的各种实例。

要特别提出, 要将其 R^2 或 R^3 是羟基的式 (I) 化合物转化成其 R^3 是氯的相应化合物, 可使前者与三氯氧化磷反应, 接着, 在碱存在下, 使该含氯化合物与适当的醇、链烷硫醇、胺或氰化物反应, 得到其 R^3 分别为烷氧基、烷硫基、氨基或氰基的相应的式 (I) 化合物。

式 (I) 化合物对种类范围很广的阔叶和禾草类杂草都有除草活性, 但对某些作物种类却是相对安全的, 因此它们可用作选择性的除草性, 特别是用以抑制谷类或其它作物, 如小麦, 大麦, 玉米, 大豆, 种子含油的油菜, 棉花或糖用甜菜中的杂草类。

另一方面, 本发明提供了除草的组合物, 其中包括一种或多种本发明的化合物, 并配有适当的载体和 (或) 表面活性剂。

这些组合物通常含有 0.01~99% (重量) 的本发明的化合物, 并且通常是先制成浓缩物, 其中含有所述的化合物 0.5~99% (重量), 较好的是 0.5~85%, 更好的是 10—50%。需要时, 将该浓缩物稀释后施用于要处理的地区, 这样, 所含活性组分为施用制剂的 0.01~5% (重量)。

水可作载体, 这种情况时也可存在有机溶剂, 一般不这么使用。将化合物与水、润湿剂和悬浮剂 (如黄原胶) 一起研磨, 可以形成可流动的悬浮浓缩物。

载体也可以是与水不混溶的有机溶剂，如沸程为 130 ~ 270 ℃ 的烃类，如二甲苯，化合物则溶解或悬浮于其中。用表面活性剂可以形成含有与水不相混溶的溶剂的乳化浓缩物，该浓缩物可作为自乳化油与水混合。

载体也可以是可与水混溶的有机溶剂，如 2 - 甲氧基乙醇，甲醇，丙二醇，二甘醇，二甘醇单乙醚，N - 甲基甲酰胺或 N, N - 二甲基甲酰胺。

载体也可以是固体，可以是粉末或成颗粒。合适固体的例子有石灰石，粘土，沙，云母，白垩，硅镁土，硅澡土，珍珠岩，海泡石，二氧化硅，硅酸盐，木素磺酸盐和固体肥料。载体可以是天然的或由合成而来，或者是改性的天然材料。

将颗粒形的化合物与颗粒形的载体混合，或将熔化的化合物喷在颗粒状载体上，掺入润湿剂和分散剂并仔细研磨整个粉状混合物，便可制得可溶于或分散于水中的可湿性粉剂。

将化合物与推进剂，如多卤烷烃，象二氯氟甲烷混合，也适当混入溶剂，便可制得烟雾剂组合物。

术语“表面活性剂”是广义的，包括乳化剂，分散剂和润湿剂等各种材料，这些试剂在本技术领域是熟知的。

所用表面活性剂包括：阴离子表面活性剂，例如磷酸与脂肪醇乙氧基化物所成的单或二酯，或这些酯的盐类，脂肪醇硫酸酯盐如十二烷基硫酸钠，乙氧基脂肪醇硫酸酯盐，乙氧化烷基酚硫酸酯盐，木素硫酸盐，石油磺酸盐，烷芳基磺酸盐如烷基苯磺酸盐或较低级烷基萘磺酸盐，磺化萘甲醛缩合物的盐类，磺化酚甲醛缩合物盐类，或更复杂的磺酸盐如酰胺磺酸盐，象油酸与 N - 甲基氨基乙磺酸的磺化缩合

物或磺基琥珀酸二烷基酯如琥珀酸二辛酯 磺酸钠。

表面活性剂也可包括非离子型的，例如脂肪酸酯、脂肪醇、脂肪酰胺或烷基取代的酚与环氧乙烷的缩合产物，多羟基醇醚的脂肪酸酯如脱水山梨醇脂肪酸酯，这些酯与环氧乙烷的缩合产物如聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯，环氧乙烷与环氧丙烷、炔二醇如 2, 4, 7, 9 - 四甲基 - 5 - 癸炔 - 4, 7 - 二醇、或乙氧化的炔二醇的嵌段共聚物。

表面活性剂也可包括阳离子型的，例如烷基和（或）芳基取代的季铵化合物如十六烷基三甲基溴化铵，或乙氧化的三级脂肪胺。

优选的表面活性剂包括乙氧基脂肪醇硫酸酯盐，木素磺酸盐，烷芳基磺酸盐，磺化的萘甲醛缩合物的盐类，磺化的酚甲醛缩合物的盐类，N - 甲基油酰氨基乙磺酸钠，磺基琥珀酸二烷基酯，烷基酚乙氧化物，和脂烷基乙氧化物。

本发明的活性化合物，尤其是后面提供的实例中的那些化合物，以及特别是 N - (2, 6 - 二氟苯基) - 5, 7 - 二甲基 [1, 2, 4] 三唑并 [1, 5 - c] 嘧啶 - 2 - 磺酰胺和 5 - (2 - 乙酰氨基 - 1 - 丙烯基) - N - (2, 6 - 二氟苯基) - 1H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 磺酰胺，可以和另一农药如一种除草剂，杀真菌剂或杀虫剂，或植物生长调节剂，特别是另一种除草剂混合。合适的另一些除草剂包括草达津，利谷隆，2甲 - 4氯 - ，2, 4 - 滴丙酸，isoxaben, diflufenican, metolachlor, 伏草隆, oxyfluorfen, fomesafen, 噻草平 (苯达松), 扑草净, 达草灭, chlomazone, 扑草灭, imazaquin, 特别是 isoproturon, 噻唑隆 (冬播宁), 氟乐灵 (茄科宁), 碘苯腈, 溴苯腈, 草除灵, 2 - 甲

- 4 - 氯丙酸, fluroxypyr, 草不绿, acifluorfen, lactofen, 赛克津和 pendimethalin。

本发明的化合物可以施用于植物, 土壤, 田地或水田, 特别是在有作物生长或即将种植的地区。该类化合物在芽前和芽后使用都是有活性的。

通过下列实例说明本发明, 其中 Me = 甲基, Et = 乙基, Ph = 苯基。

制备例 A

N - (2 - 氯苯基) - 5, 7 - 二甲基 [1, 2, 4] 三唑并 [1, 5 - C] - 嘧啶 - 2 - 磺酰胺 (化合物 A1)

(a) 5, 7 - 二甲基 [1, 2, 4] 三唑并 [1, 5 - C] 嘧啶 - 2 - 磺酰氯: 在 5—10℃ 和剧烈搅拌下, 往 5.4 克 5, 7 - 二甲基 [1, 2, 4] 三唑并 [1, 5 - C] 嘧啶 - 2 - 硫醇 在 50 毫升水中的悬浮液中通氯气 30 分钟。滤出固体并将其溶在 80 毫升二氯甲烷中。将有机溶液用 10 毫升水洗涤, 硫酸镁干燥并真空浓缩, 得黄色胶状固体 2.7 克, 光谱证明为所期望的产品。

(b) N - (2 - 氯苯基) - 5, 7 - 二甲基 [1, 2, 4] 三唑并 [1, 5 - C] - 嘧啶 - 2 - 磺酰胺:

在 10—15℃ 将在 10 毫升二氯甲烷中有 2.7 克磺酰氯的溶液慢慢加入到在 20 毫升吡啶中有 1.54 克 2 - 氯苯胺的搅拌着的溶液中。温度维持在 15℃ 以下。加完后, 使混合物回升到室温并搅拌过夜。然后真空浓缩, 于残余物中加入 15 毫升 5% 的盐酸和 10 毫升乙醚。过滤所得固体并在硅胶上进行快速色谱分离, 以石油醚 (沸点 60—80℃) / 乙酸乙酯 1:1 为洗脱剂。得到期望的磺酰胺膏状固体,

熔点 190—192℃，产量 1 克。

例 A2—A49

用类似于例 A 的方法，制得了下列式 (I) 化合物，其中 R' 表示氢 (表中 di = 二，tetra = 四，下同)：

<u>编号</u>	<u>R1</u>	<u>R2</u>	<u>R3</u>	<u>R4 (Ph 取代基)</u>	<u>熔点 (°C)</u>
A2	H	Me	Me	2,6-diCl	279-282
A3	H	Me	Me	2-Cl,6-Me	238-239
A4	H	Me	Me	2,6-diF	229-231
A5	H	Me	Me	2-NO ₂	189-192
A6	H	Me	Me	2-CF ₃	193-195
A7	H	Me	Me	2-COOMe	180-182
A8	H	Me	Me	2,6-diCl,3-Me	242-244
A9	H	Me	Me	2,3-diCl	176-178
A10	Me	Me	Me	2,6-diCl	241-243
A11	Me	Me	Me	2-Cl-6-Me	212-214
A12	Me	Me	Me	2,6-diCl,3-Me	232-234
A13	Cl	Me	Me	2,6-diF	214-216
A14	H	Me	Me	2-Cl,6-F	253-255
A15	H	Me	Me	2-Me,6-NO ₂	248-250
A16	Cl	Me	H	2,6-diF	235-238
A17	H	Me	Ph	2,6-diF	266-269
A18	H	Me	Me	2,3,5,6-tetraF	236-239
A19	H	Ph	Me	2,6-diF	269-275
A20	H	Ph	Me	2-Cl,6-Me	272-275

编号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄ (Ph 取代基)	熔点 (°C)
A21	H	Me	Ph	2-Cl, 6-Me	275-276
A22	H	CF ₃	Me	2,6-diF	165-167
A23	Me	Me	Me	2,6-diF	220-223
A24	H	Me	Me	2-Cl, 6-SMe	233-235
A25	H	Et	Me	2,6-diF	190-192
A26	H	Me	OH	2,6-diF	>350
A27	H	Me	Me	2-Me, 6-COOMe	195-197
A28	H	Me	Me	2,6-diBr	276-278
A29	H	H	Me	2,6-diF	203-205
A30	Br	Me	H	2,6-diF	219-221
A31	H	Me	Me	2,3-diMe, 6-NO ₂	177-179
A32	H	H	Me	2,6-diCl	222-224
A33	H	Me	Me	2-F, 6-COOMe	213-215
A34	H	H	Me	2-Cl, 6-Me	218-219
A35	H	Me	Me	2,5-diMe, 6-COOMe	207-209
A36	H	Me	H	2,6-diF	202-204
A37	H	Me	Me	2-F, 6-COOEt	160-163
A38	H	Me	Me	2-OCHF ₂	160-162
A39	H	Me	Me	2,3-diCl-6-NO ₂	229-234
A40	H	Me	Me	2-OMe	178-180
A41	H	Me	Me	2-CN	235-236
A42	H	Me	Me	3,5-diCl	267-269
A43	H	Me	Me	2-SO ₂ NH ₂	208-210

编号	<u>R1</u>	<u>R2</u>	<u>R3</u>	<u>R4 (Ph 取代基)</u>	<u>熔点 (°C)</u>
A44	H	Me	Me	2,6-diMe	235-237
A45	H	Me	Me	2,5-diCOOMe	176-179
A46	H	Me	Me	2,5-diCl	198-201

用类似于例 A 的方法也制得下述式 (I) 化合物:

编号	<u>R1</u>	<u>R2</u>	<u>R3</u>	<u>R4 (ph 取代基)</u>	<u>R5</u>	<u>熔点 (°C)</u>
A47	H	Me	Me	2,6-diF	Me	168-170

用类似于例 A 的方法也制得了下述式 (I) 化合物, 其中 R⁴ 表示 2-吡啶基:

编号	<u>R1</u>	<u>R2</u>	<u>R3</u>	<u>R5</u>	<u>熔点 (°C)</u>
A48	H	Me	Me	H	246-247

例 49—52

用类似于例 A 的方法制得了下述式 (I) 化合物, 其中 R⁵ 表示式 A 基团, 式 A 中的 R¹、R² 和 R³ 与分子中其余部分的相应基团相同:

编号	<u>R1</u>	<u>R2</u>	<u>R3</u>	<u>R4 (Ph 取代基)</u>	<u>熔点 (°C)</u>
A49	H	Me	Me	2,6-diCl,3-Me	278-282
A50	H	Me	Me	2-Me,6-NO ₂	244-246
A51	H	Me	Me	2-F,6-COOMe	255-257
A52	H	Me	Me	2-F,6-COOEt	259-261

制备实例 B

5-(2-乙酰氨基-1-丙烯基-N-(2,6-二氟苯基)-1H-1,2,4-三唑-3-磺酰胺 (化合物 B1))

将在 20 毫升 5% 氢氧化钠水溶液中有 2.4 克例 4 产品的溶液在室温搅拌 1.5 小时并再令其静置 18 小时。然后用浓盐酸将溶液

酸化到 $\text{pH} = 2$ ，沉淀出固体。将固体滤出，用水 (2×10 毫升) 和乙醚 (2×10 毫升) 洗涤，得到 2.1 克所期望的产品，为白色固体，熔点 $226 - 228^\circ\text{C}$ 。

例 B2—B7

用类似于例 B 的方法制得了下述式 (I) 化合物，其中 R^a 和 R^b 为氢， R^b 表示基团 $\text{R}^b\text{CONHCR}^2 = \text{CR}^1 -$ ：

编号	<u>R1</u>	<u>R2</u>	<u>R3</u>	<u>R4 (Ph 取代基)</u>	<u>熔点 ($^\circ\text{C}$)</u>
B2	H	Me	Me	2-Cl, 6-Me	234-236
B3	H	CF_3	Me	2,6-diF	141-145
B4	H	Me	Me	2-Cl	162-164
B5	H	Me	Me	2,6-diCl, 3-Me	234-235
B6	H	Me	Me	2,6-diCl	282-283
B7	H	Me	Me	2-Me, 6- NO_2	242-245

制备例 C

N - (2, 6 - 二氟苯基) - 5, 6 - 二氢 - 7 - 甲基 - 5 - 氧代 [1, 2, 4] 三唑并 [1, 5 - c] 嘧啶 - 2 - 磺酰胺

将 25 毫升 5% 的氢氧化钠中含有 15 克例 4 产品的水溶液回流加热 4 小时。然后将溶液冷却，用浓盐酸酸化到 $\text{pH} = 4$ ，产生膏状固体沉淀。将固体滤出并用水和乙醚洗涤，得到 11 克 N - (2, 6 - 二氟苯基) - 5 - (2 - 氧代丙基) - 1H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 磺酰胺，熔点 $182 - 184^\circ\text{C}$ 。

将生成的磺酰胺 (2 克) 与尿素 (10 克) 的均匀混合物在 150°C 搅拌 3 小时，然后将该混合物冷至 70°C ，加入 40 毫升水。加入浓盐酸将溶液酸化到 $\text{pH} = 1$ ，沉淀出固体并将其滤出，用煮沸的乙腈

提取固体，热过滤后令其冷却，得固体沉淀。滤出沉淀，得0.48克所期望的产品，为白色固体，熔点 $>350^{\circ}\text{C}$ ，它和例26的产品相同。

制备实例D

(a) 5-(2-甲基-1,3-二氧戊环-2-基甲基)-1H-1,2,4-三唑-3-硫醇:

在室温下，于乙醇钠溶液中(500毫升绝对乙醇，6.04克钠)含22.8克氨基硫脲的悬浮液中滴加43.5克(2-甲基-1,3-二氧戊环-2-基甲基)乙酸乙酯。将悬浮液回流加热18小时。冷却后，滤出固体，将滤液真空浓缩。将油状残余物溶于60毫升水中，用醋酸酸化到 $\text{pH}=5$ ，再真空浓缩。用50毫升异丙醇研磨残余物过滤后得到11.6克所期望的产品，熔点 $168-173^{\circ}\text{C}$ ，为白色固体。

(b) 3-苯甲硫基-5-(2-甲基-1,3-二氧戊环-2-基甲基)-1H-1,2,4-三唑:

在室温下，于乙醇钠溶液中(100毫升绝对乙醇，1.4克钠)含有11.6克(a)段产品的溶液中，滴加8.07克苯甲基氯，将混合物搅拌18小时。滤除沉淀的固体，将滤液真空浓缩。将所产生的油在60毫升水和50毫升石油醚(沸点 $60-80$)之间分配，滤出固体。得到13.9克所期望的产品，熔点 $96-98^{\circ}\text{C}$ ，为白色固体。

(c) 1-(5-苯甲硫基-1H-1,2,4-三唑-3-基)丙酮

将在110毫升1%盐酸中含9.9克(b)段产品的悬浮液加热回流30分钟。然后将混合物冷却，滤出固体，经鉴定，该固体即所

期望的产品，7.6克，熔点125—127℃。

制备实例E

N-乙酰基-N-(2,6-二氟苯基)-5,7-二甲基〔1,2,4〕三唑并〔1,5-c〕嘧啶-2-磺酰胺：

将2克例4产品与12毫升乙酸酐加热回流2小时，然后令反应混合物冷却。滤出沉淀的固体得1.2克期望的产品，熔点171—173℃。

制备实例F

在22℃下，于2.5克例A4产品和13毫升吡啶形成的悬浮液中，滴加1.3克氯甲酸乙酯，将混合物在室温下搅拌2天。滤出固体后，用盐酸酸化滤液，滤出得到的固体，用20毫升稀氨水洗涤，用乙酸乙酯重结晶后得1.9克期望的产品，熔点155—157℃。

制剂实例

由下述成分制得10%的悬浮浓缩物制剂：

成分	克/升
例A4化合物	100
环氧乙烷-环氧丙烷 的嵌段共聚物 P ₇₅	30
木质磺酸钠盐 H	20
丙二醇	105
抗泡剂 1520	0.5
铝硅酸镁盐 R	7.5
kelzan	1.0
甲醛 (40%)	1.0

成分	克/升
水	至1升

还制得含 5, 10, 25, 50, 200 和 500 克/升的例 A1—A53, B1—B7, C, D 和 E 化合物的相应的制剂。

除草实例 A (芽前处理)

将下面列出的杂草种类的种子播种在阳极化处理过的 19 厘米长 × 9.5 厘米宽 × 6 厘米深的铝盘中，其中含有消毒过的沙质肥土。浇水后将加工成制剂的下列实例的化合物喷在铝盘中，化合物配制成在丙酮和润湿剂聚氧乙烯 (20 摩尔) 单月桂酸酯溶液 (2 克/升) (体积比为 1:1) 中的溶液或悬浮液。

每种试验化合物的浓度和施用体积都经过计算，以便按每公顷施 450 升药液能得到期望的化合物施用比率。在控制环境的室内生长 3 到 4 周后 (20 °C; 75—95% 相对湿度; 每天人工照明 14 小时)，对植物进行直观地评价，定出各种除草响应值。

与未经处理的对照样本间的各种差别都相应地评定为一个指数 0=无效, 1=1—24% 有效, 2=25—69% 有效, 3=70—89% 有效, 4=90—100% 有效。下表中, 用下述字母表示植物种类:

- a — 酸模叶蓼 (*Pale persicaria*)
- b — 猪殃殃 (*Cleavers*)
- c — 南苘蒿 (*corn marigold*)
- d — *Alopecurus myosuroides* (*blackgrass*)
- e — *Elymus repens* (*Couchgrass*)
- f — 野燕麦

g — 苘麻

h — 香附子 (purple nutsedge)

i — 圆叶牵牛 (牵牛花)

j — 锡兰稗

k — 狗尾草

l — 龙葵

所得结果如下:

实例	千克/ 公顷	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
1	2.5	4	4	4	3	2	2	4		3	2	2	3
2	2.5	4	4	4	3	0	0	4	4	4	4	4	4
3	2.5	4	4	4	4	4	2	4	4	4	4	4	4
4	1.0		4	4	4	4	2	4	4	4	3	4	4
5	1.0		4	4	1	0	1	4	4	3	2	2	3
6	1.0	4	4	4	3	2	1	4	4	4	3	3	4
7	1.0	3	3	2	2	2	2	2	0	0	2	2	4
8	1.0	4	4	4	3	3	0	4	4	3	3	3	
10	1.0	2	3	4	2	0	0	2	0	1	0	0	3
11	1.0	2	4	2	0	0	0	2	0	1	2	0	4
12	1.0	2	4	3	0	0	2	2	0	0	0	0	4
13	1.0	4	4	4	2	2	1	4	0	3	2	1	4
14	1.0	4	4	4	3	3	3	4	4	4	2	2	
15	1.0	4	4	4	3	3	0	4		4	4	4	
16	1.0	3	4	4	2	2	0	3	0	2	0	0	4

实例	千克/公顷	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
17	1.0	2	3	4	2	2	0	2	0	0	0	0	
18	1.0	4	3	2	2	0	0	0	0	0	0	0	
22	1.0	4	4	4	2	0	0	2	0	0	0	4	
23	1.0	4	3	2	0	0	0	2	0	0	0	2	
24	1.0	4	4	4	0	2	0	0	3	0	2	3	3
25	0.5	3	3	4	0	0	0	1	0	0	0	0	2
29	0.5	3	4	4	2	2	2	4	4	4	2	0	4
30	0.5	2	4	2	2	2	0	2	0	3	0	0	3
31	0.5	2	4	4	2	2	0	4	4	4	3	2	4
40	1.0	3	4	4	0	0	0	2	2	0	0	0	4
41	0.5	4	4	4	2	0	0	4	4	2	3	0	4
B1	1.0	4	4	4	4	3	2	4	4	4	3	4	
B2	1.0	4	4	4	0	0	4	3	4	2	4	3	0
B3	1.0	4	4	4	2	0	0	0	0	2	0	0	
B5	0.5	4	4	4	3	0	3	2	0	0	2	4	4
B6	0.5	4	4	4	2	3	0	2	4	2	2	0	4
B7	0.5	4	4	4	2	2	2	0	3	0	2	2	4

除草实例 B (芽后处理)

将下面列出的植物种类的种子播种在阳极化处理过的 19 厘米长 × 9.5 厘米宽 × 6 厘米深的铝盘中，其中含有消毒过的沙质肥土。然后浇水并放置在控制环境的室内 (20℃; 75—95% 相对湿度; 每天人工照明 14 小时)。播种后 14 或 21 天后 (取决于植物种类，

但要在绝大多数植物已有2至3个真叶时)，用下列实例的化合物对籽苗进行叶面喷雾，化合物加工成在丙酮和润湿剂聚氧乙烯（20摩尔）单月桂酸酯溶液（2克/升）（体积比为1：1）中的溶液或悬浮液。

各种试验化合物的浓度都经过计算，以便按每公顷施450升药液能得到所期望的化合物施用率。在控制环境的室内生长2至3周后，便可对植物进行直观评价，定出各种除草响应值。

与未经处理的对照样本的各种差别都按照一种指数评定，0=无效，1=1—24%有效，2=25—69%有效，3=70—89%有效，4=90—100%有效。下表中，用下述字母表示植物种类：

- a — 酸模叶蓼 (*Pale persicaria*)
- b — 猪殃殃 (*cleavers*)
- c — 南苘蒿 (*corn marigold*)
- d — *Alopecurus myosuroides* (*blackgrass*)
- e — *Elymus repens* (*Couchgrass*)
- f — 野燕麦
- g — 苘麻
- h — 香附子
- i — 圆叶牵牛 (牵牛花)
- j — 锡兰稗
- k — 狗尾草
- l — 龙葵

所得结果如下：

实例	千克/公顷	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
1	2.5	4	3	4	2	0	0	1		1	1	2	4
2	2.5	4	4	4	3	1	2	4	3	4	4	3	4
3	2.5	3	4	3	3	2	2	4	2	3	4	4	3
4	1.0	3	3	3	3	2	2	4	1	2	2	2	3
5	1.0	3	3	2	0	0	1	1	0	1	1	2	0
6	1.0	4	3	2	2	0	1	1	1	1	1	1	2
8	1.0		4	3	2	2	1	4	1	2	1	1	3
10	1.0	1	4	2	0	0	0	1	1	1	1	1	2
12	1.0	2	4	3	0	0	2	2	0	0	0	0	4
13	1.0	1	4	4	2	0	2	2	0	1	1	2	2
14	1.0	2	4	3	2	1	2	3	0	2	2	2	2
15	1.0	3	4	4	2	0	2	4	0	2	2	2	2
16	1.0	2	3	3	2	0	0	4	0	2	1	0	2
22	0.5	3	4	3	0	0	0	0	0	1	0	0	0
24	1.0	4	4	4	0	2	0	0	3	0	2	3	3
27	0.5	2	4	4	3	3	3	2	1	1	2	0	0
40	1.0	1	4	3	0	0	0	1	0	0	1	0	2
41	0.5	2	4	2	1	0	0	2	2	1	1	0	2
B1	1.0	2	4	4	2	0	2	3	1	2	3	2	3
B2	1.0	4	4	4	0	0	4	3	4	2	4	3	0
B5	0.5	1	4	3	0	0	2	2	0	2	0	0	3
B6	0.5	2	4	2	2	2	0	0	2	0	2	0	2
B7	0.5	2	3	4	0	0	0	0	3	0	0	0	0

勘 误 表

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说 明 书	2	7	乙基苯基	乙基，苯基，
	17	13	相对温度	相对湿度
权 利 要 求 书	1	6—7	氨基烷氨基	氨基，烷氨基，