



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92115306.6

[51] Int.Cl⁵

C07D249 / 10

[43] 公开日 1993年8月25日

[22] 申请日 92.12.4

[30] 优先权

[32]91.12.4 [33]GB [31]9125791.5

[71] 申请人 先灵农业化学用品公司

地址 英国英格兰

[72] 发明人 P·J·韦斯特 C·L·科内尔

G·G·布里格斯

U·比曼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌

A01N 43 / 653

说明书页数: 17

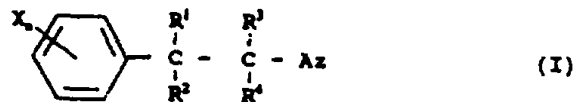
附图页数:

[54] 发明名称 唑类衍生物除草剂和杀菌剂

[57] 摘要

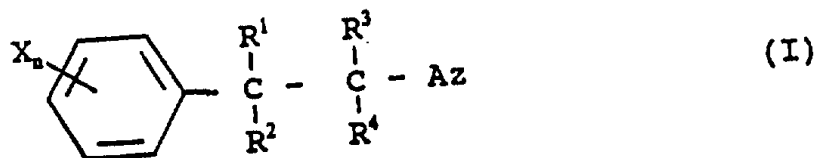
具有下式的除草化合物:

其中: A₂、X、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、n 和 p 的定义如说明书中所述。



<20 ^

1、下式的化合物:



其中:

Az 是咪唑-1-基或1, 2, 4-三唑-1-基;

每个X代表卤素、羧基、硝基、氰基、 COR^5 、 COOR^5 或 $\text{S}(\text{O})_p\text{R}^5$ 基, 或一种任意取代的烷基、烷氧基、芳基或杂环芳基; 或者是两个相邻的X基团连接在一起形成的稠合苯并基团;

R^1 代表一种 CN 、 COR^5 、 COOR^5 或 $\text{S}(\text{O})_p\text{R}^5$ 基团;

R^2 代表一种 CN 、 COR^5 、 COOR^5 、 $\text{S}(\text{O})_p\text{R}^5$ 、 $\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^5)_2$ 、 $\text{P}(\text{O})(\text{OR}^5)_2$ 、硝基、芳基、杂环芳基或芳烷基;

R^3 和 R^4 可以是相同的或不同的, 每一个代表氢, 或任意取代的烷基、芳基或杂环芳基;

R^5 代表一种任意取代的烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基或杂环芳基; 或氢(但仅 $\text{P}=0$ 时);

n 为0~4;

P 为0~2。

2、根据权利要求1的化合物, 其中 R^1 为 COOR^5 (R^5 是1~8个碳原子的烷基、烯丙基、苯基、苯硫基、苄基或氰基)。

3、根据权利要求2的化合物, 其中 R^5 是甲基、乙基、正丙基、异丙基和正丁基。

4、根据权利要求1至3任一项的化合物，其中R²是氰基、任意取代的苯基，苯甲酰基、任意取代的苯硫基、COOR^{5a} (R^{5a}为1~8碳原子的烷基、甲氧基乙基、环戊基、烯丙基或苄基)或SO₂R^{5b} (其中R^{5b}为1~4个碳原子的烷基、苯基、吡啶基、或苄基)。

5、根据权利要求4的化合物，其中R²是COOR^{5a} (R^{5a}为甲基、乙基、正丙基、异丙基或正丁基)或SO₂R^{5b} (R^{5b}为苯基)。

6、根据权利要求1至5任一项的化合物，其中R³和R⁴都是氢。

7、根据权利要求1至6任一项的化合物，其中每个X基代表氯、溴、甲氧基、甲氧羰基或硝基。

8、根据权利要求1至7任一项的化合物，其中X_n代表在苯环上的2-位-1-取代，或在2，4-位或2，5-位上的二取代。

9、一种化合物，该化合物选自：

(2，4-二氯苯基) [(1H-1，2，4-三唑-1-基) 甲基] 丙二酸二-正丙酯；

2-(2，4-二氯苯基)-2-(苯磺酰)-3-(1H-1，2，4-三唑-1-基) 丙酸乙酯；

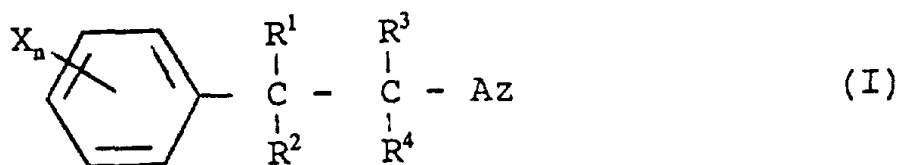
2-(2，4-二氯苯基)-2-(苯磺酰)-3-(1H-1，2，4-三唑-1-基) 丙酸正丙酯。

10、一种除草和/或杀菌组合物，该组合物包含一种或多种按权利要求1至9任一项所述的化合物，和与该化合物相混的合适的载体和/或表面活性剂。

唑类衍生物除草剂和杀菌剂

本发明涉及具有除草/杀菌活性的新颖的唑类衍生物、制备它们的方法以及含它们的组合物。

一方面，本发明提供了具有下式的化合物：



其中Az是咪唑-1-基或1, 2, 4-三唑-1-基；每一个X表示卤素、羧基、硝基、氰基、基团COR⁵、COOR⁵、S(O)_pR⁵或任意取代的烷基、烷氧基、芳基或杂环芳基；或者是两个相邻的X基团一起形成的稠合苯并基团；R¹表示CN、COR⁵、COOR⁵或S(O)_pR⁵；R²表示CN、COR⁵、COOR⁵、S(O)_pR⁵、SO₂N(R⁵)₂、P(O)(OR⁵)₂、硝基、芳基、杂环芳基或芳烷基；R³和R⁴可以是相同的或不同的，每个表示卤素或任意取代的烷基、芳基、或杂环芳基基团；R⁵表示任意取代的烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂环芳基；或氢原子(但仅P为0时)；n为0~4；p为0~2。

上述分子式表示的任何烷基优选有1~8、尤其优选有1~4个碳原子，如甲基、乙基、正丙基、异丙基或叔丁基。当该基团被取代时，那些取代基例如可以包括卤素、1~4个碳原子的烷氧基(如甲氧基或乙氧基)或芳基(如苯基)。

此分子式表示的任何烯基或炔基基团优选有2~6个碳原子，如

乙烯基、烯丙基或炔丙基。

此分子式中所表示的任何环烷基优选有3~7个碳原子，如环戊基或环己基。

此分子式中所表示的任何芳基部分优选为苯基。当该基团被取代时，取代基例如可以包括卤素、1~4个碳原子的烷基(如甲基)、1~4个碳原子的烷氧基(如甲氧基或乙氧基)、硝基、或另一个苯基。

此分子式中所表示的任何杂环芳基优选为噻吩基、呋喃基或吡啶基。

R^1 优选的基团是 $-COOR^{5a}$ 基(特别是当 R^{5a} 为1~8个碳原子的烷基、烯丙基、苯基或苄基时)，尤其优选基团中的 R^{5a} 为甲基、乙基、正丙基、异丙基或正丁基。

R^2 优选为氰基，任意取代的苯基、苯甲酰基、任意取代的苯硫基、 $-COOR^{5a}$ 基(特别是当 R^{5a} 为1~8个碳原子的烷基，甲氧基乙基、环戊基、烯丙基或苄基，尤其是甲基、乙基、正丙基、异丙基或正丁基时)或 $-SO_2R^{5b}$ 基(当 R^{5b} 为1~4个碳原子的烷基、苯基、吡啶基或苄基，尤其是苯基时)。

在式I化合物特别优选的基团中， R^1 和 R^2 是相同的，它们每个均代表 $-COOR^5$ 或苯硫基；或者一个表示 $-COOR^5$ ，另一个表示苯磺酰基。

R^3 的 R^4 都优选为氢原子。

A_2 优选为1, 2, 4-三唑-1-基。

n 优选1和2。

X_n 优选在苯环的2-位取代，或在2, 4-位或2, 5-位双取代。

X可以表示的优选取代基包括氯、溴、甲氧基、甲氧基羰基和硝基。特别优选的取代基结构是2-甲氧基、2-羧甲基、2-氯、2, 4-二氯、2, 4-二甲氧基、2-硝基-4-氯、2-甲氧基-5-氯、和2-甲氧基-5-溴。

本文以后实施例中提到的化合物是特别优选的。但是应尤其注意(2, 4-二氯苯基) [(1H-1, 2, 4-三唑-1-基) 甲基] 丙二酸二正丙酯; 2-(2, 4, 二氯苯基)-2-(苯磺酰基)-3-(1H-1, 2, 4-三唑-1-基) 丙酸乙酯和2-(2, 4-二氯苯基)-2(苯磺酰基)-3-(1H-1, 2, 4-三唑-1-基) 丙酸正丙酯。

本发明的化合物可以通过两个具有下式的化合物在强碱存在下(如氢化钠)进行反应的方法来制备:



其中R¹、R²、x和n定义如上文，R³和R⁴也见上文，Z表示一种离去基团(特别是氯)。

此反应优选在适当的情性溶剂介质中进行，如二甲基甲酰胺。

式II和III的化合物既可以是已知的化合物也可以通过类似于用作制备相似已知化合物的方法来制备它们。

本发明的化合物具有除草剂活性，在灾害前后施用这些化合物，对抑制大量杂草表现出活性。这些化合物对一些庄稼也比较安全，因此可作为选择性除草剂，特别是在谷物或别的庄稼中控制杂草的生长范围，所述的谷物或别的庄稼如小麦、大麦、玉米、大豆、油

菜、棉花、甜菜；尤其是对稻子，控制稗的生长特别有用。

本发明的化合物也具有杀菌剂活性，此活性特别表现为能抵制作物的霉病害，如大麦白粉病(Erysiphe graminis)。它们也对葡萄霜霉病(Plasmopara viticola)以及稻瘟病(Pyricularia oryzae)、小麦叶锈病(Puccinia recondita)和土豆凋萎病(Phytophthora infestans)有活性。

因此，本发明也提供了一种在蔓延或可能蔓延杂草和/或其菌的地方阻止它们产生的方法。此方法包括施用有效量的一种或多种式I的化合物。

另外，本发明也提供了一种包含一种或多种式I化合物且含有一种适当载体和/或表面活性剂的除草和/或杀菌组合物。

本发明组合物通常含有0.01~99%(重量)的本发明化合物，通常，首先将该组合物制成一种浓缩物，该浓缩物含有0.5~99%，优选0.5~85%，尤其是10~50%(重量)的本发明化合物。然后，如果需要用于待处理的田地前，就对这些浓缩物进行稀释，使活性组分占所用制剂的0.01%~5%(重量)。

载体可为水，在载体为水时其中也可以含有有机溶剂，尽管这并不常用。一种流动的悬浮浓缩液可以通过将水、湿润剂和悬浮剂如黄原胶与化合物一起研磨来形成。

载体也可以是能溶解或悬浮上述化合物的与水不混溶的有机溶剂，例如沸点为130~270°C的烃，如二甲苯。浓缩物与一种表面活性剂一起可以形成含有一种与水不混溶剂的可乳化的浓缩物，这样该浓缩液在和水的混合物中作为一种自乳化油。

载体也可以是一种能与水混溶的有机溶剂，如2-甲氧基乙醇、

甲醇、丙二醇、二甘醇、二甘醇一乙基醚、甲基甲酰胺或二甲基甲酰胺。

载体也可以是一种固体，它可以是细粉或颗粒状的。固体合适的例子为石灰石、粘土、沙子、云母、白垩、硅镁土、硅藻土、珍珠岩、海泡石、硅石、硅酸盐、木素磺酸盐和固体肥料。载体可以是天然的或合成的，或者是经改性的天然材料。

能在水中溶解或分散的可润湿的粉末可以通过把颗粒状的化合物和颗粒状的载体相混合或把熔化的化合物喷在载体上，进而混入润湿剂和分散剂且对全部粉末混合物进行细磨而形成。

通过把化合物和推进剂及适当地也可以和一种溶剂混合可形成一种气溶胶组合物，推进剂的实例多卤代烷烃如二氯氟代甲烷。

术语“表面活性剂”意义广泛，包括各种被称为乳化剂、分散剂和润湿剂的物质，这些试剂在现有技术中是公知的。

所用的表面活性剂包括阴离子表面活性剂，例如具有酯肪醇乙氧基化物的磷酸的一或二酯，或这些酯的盐，脂肪醇的硫酸盐如十二烷基硫酸钠、乙氧基化的脂肪醇的硫酸盐、乙氧基化的烷基酚的硫酸盐、木素硫酸盐、石油磺酸盐、烷芳基磺酸盐如烷基苯磺酸盐或低级烷基萘磺酸盐，磺化萘甲醛缩合物的盐、磺化酚醛缩合物的盐、或更复杂的磺酸盐如酰胺磺酸盐，例如油酸和N-甲基牛磺酸的磺化缩合产物，或磺基琥珀酸二烷酯的磺酸盐如琥珀酸二辛酯的磺酸钠。

表面活性剂也可包括非离子试剂，例如脂肪酸酯、脂肪醇、脂肪酸酰胺或烷基取代酚与环氧乙烷的缩合物，多元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物如聚氧乙烯脱

水山梨醇脂肪酸酯，环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物，炔二醇如 2, 4, 7, 9-四甲基-5-癸炔-4, 7-二醇，或乙氧基化的炔二醇。

表面活性剂也可以包含阳离子试剂，例如烷基和/或芳基取代的季铵化合物如鲸蜡基三甲基溴化铵，或乙氧基化脂肪族叔胺。

优选的表面活性剂包括乙氧基化脂肪醇硫酸盐、木素磺酸盐、烷芳基磺酸盐、磺化萘甲醛缩合物的盐、磺化酚醛缩合物的盐、N-甲基牛磺酰胺油酸钠(sodium oleoyl N-methyltauride)、磺基琥珀酸二烷酯、烷基苯酚乙氧基化物和脂肪烷基乙氧基化物。

本发明的活性化合物也可以和另外的农药相混合，如除草剂、杀菌剂、杀虫剂、或植物生长调节剂，尤其是另一种除草剂。合适的除草剂包括草达津、利各隆、2甲4氯、2, 4-滴丙酸、isoxaben、diflufenican、甲氧毒草安、伏草隆、乙氧氟甲草醚、氟磺胺草醚、苯达松、扑草净、达草灭、广灭灵、丙草丹、imazaquin, 尤其是异丙隆、噻唑隆、氟乐灵、碘苯腈、溴苯腈、草除灵、2甲四氯丙酸、氟草定、草不绿、三氟羧草醚、克阔乐、赛克津、二甲戊乐灵、甜菜味、benfuresate、苯敌草、benzophenap、去草胺、chlomethoxyfen、哌草丹、mefenacet、草达灭、naproanilide、恶草灵、哌草磷、扑草净、pyrazoxyfen、吡嘧磺隆、苄嘧磺隆、西草净、Pyrazolate、丙草胺、禾草丹、Pyributicarb。

合适的杀菌剂包括丁苯吗啉、丙环唑，三唑酮、三唑醇、diclobutrazol、丙氯灵、(和其金属配合物如二氯化锰配合物)和双胍辛胺。

本发明的化合物可以施加至植物、土壤、田地或水生地区，特别是长庄稼的地方。

实施例

本发明由下面实施例进行阐述。其中Me=甲基，Et=乙基，Pr=丙基，Bu=丁基，Ph=苯基，Cypent=环戊基，Bz=苄基，Im=咪唑-1-基，Py=嘧啶-2-基，Tr=1,2,4-三唑-1-基。

实施例1

(2,4-二氯苯基)[(1H-1,2,4-三唑-1-基)甲基]丙二酸二丙酯

(a) (2,4-二氯苯基)乙酸丙酯

对(2,4-二氯苯基)乙酸(50g)，丙醇(300ml)和浓硫酸(20滴)组成的溶液进行回流加热7小时。溶液冷却后进行真空浓缩，往残留物中加入乙酸乙酯(500ml)和碳酸氢钠水溶液(200ml)。分离有机层，用硫酸镁干燥并蒸发。对制得的液体进行蒸馏，得到47.7g在0.1mmHg下，沸点为112°C的(2,4-二氯苯基)乙酸丙酯。

(b) (2,4-二氯苯基)丙二酸二丙酯

在-78°C下，在干燥的四氢呋喃(25ml)中，向搅拌的二异丙酰胺锂(0.1M)溶液中加入(2,4-二氯苯基)乙酸丙酯(24.7g)。90分钟后，滴加氯甲酸丙酯(12.3g)，进一步搅拌该溶液60分钟，再在室温下搅拌16小时。加入5%盐酸(30ml)，此混合物在真空中部分蒸发以去除大部分四氢呋喃。残留液用乙醚(3×100ml)萃取，用硫酸镁干燥并在真空中浓缩。对残留液进行分馏得到10.4g的(2,4-二氯苯基)丙二酸二丙酯。为一种无色液体，0.4mmHg下沸点142°C。

(c) (2,4-二氯苯基)[(1H-1,2,4-三唑-1-基)甲基]丙二酸二丙酯

把氢化钠(0.9g，80%在矿物油中)边搅拌边分批加入到(2,4-

二氯苯基)丙二酸二丙酯(9.9g)在1,2-二甲氧基乙烷(120ml)的溶液中。室温搅拌此混合物30分钟,加入碘化钠(0.4g)和1-氯甲基-1H-1,2,4-三唑(3.6g)。混合物回流加热30分钟,用冰冷却,再加水(100ml)。真空浓缩去除溶剂,往剩余物中加入二氯甲烷(100ml)。分离有机层,进一步以二氯甲烷(2×100ml)萃取水层。混合有机萃取物,用水洗涤(50ml)并用硫酸镁干燥。真空浓缩有机萃取物,得到呈凝固态的油。再用己烷/二异丙醚混合物进行重结晶得到3.7g所需的化合物,为一种白色固体,熔点62-4℃。

实施例2

2-(2,4-二氯苯基)-2-(苯磺酰)-3-(1H-1,2,4-三唑-1-基)丙酸乙酯

(a) (2,4-二氯苯基)(苯磺基)乙酸乙酯

把苯硫醇(3.86g)加入到氢氧化钾(1.9g)在乙醇(100ml)的溶液中搅拌混合物30分钟。滴加(2,4-二氯苯基)溴乙酸乙酯(9.4g),混合物回流加热4小时。冷却后,进行真空浓缩,剩余物在二氯甲烷(100ml)和水(100ml)之间进行分层。分离有机层,进而用二氯甲烷(2×100ml)萃取水溶液。混合有机萃取物,用硫酸镁干燥并进行真空浓缩。对所得液体进行蒸馏,从而得到8.5g所需的化合物,其沸点在0.1mmHg时为128-45℃。

(b) (2,4-二氯苯基)(苯磺酰)乙酸乙酯

对氯仿(30ml)中的(2,4-二氯苯基)(苯磺基)乙酸乙酯(3.4g)和间氯过苯甲酸(4.97g,90%)的混合物进行回流加热16小时。冷却后,加入二氯甲烷(30ml),此混合物进行过滤。用碳酸氢钠溶液(25ml)洗涤滤液,用硫酸镁干燥并真空浓缩。所得固体由二异丙醚重结

晶得到1.8g需要的化合物，为白色固体，熔点86—8°C。

(c) 2-(2,4-二氯苯基)-2-(苯磺酰)-3-(1H-1,2,4-三唑-1-基)丙酸乙酯

把氢氧化钠(0.81g, 80% 在矿物油中)边搅拌边分批加入到1,2-二甲氧基乙烷(80ml)和二甲基甲酰胺(20ml)里含(2,4-二氯苯基)(苯磺酰)乙酸乙酯(10g)的溶液中。在室温下搅拌上述混合物30分钟，再加入碘化钠(0.1g)，随后加入1-氯甲基-1H-1,2,4-三唑(3.15g)。此混合物回流加热1小时，用冰冷却，加水(100ml)。真空去除溶剂，加入乙酸乙酯(100ml)和水(100ml)，分离有机层，用乙酸乙酯(2×100ml)萃取水溶液。混合有机萃取物，用硫酸镁对其干燥并真空浓缩。在硅石上以3%的二氯甲烷甲醇溶液作洗脱液对上述所得油进行快速色谱处理，结果获得2.3g所需的化合物，该化合物为一种黄色固体，熔点74°C。

实施例3-116

下列式I中化合物由类似于例1和例2的方法来制备，其中除了另外指明，式I中的R³和R⁴都是氢，A₂是1,2,4-三唑-1-基：

实施例 X	R ¹	R ²	熔点(°C)	Az
3	H	COOnPr	油	
4	4-Cl	COOEt	油	
5	H	COOBz	油	
6	H	COOEt	55-6	Im
7	4-Cl	COOBz	油	
8	4-Cl	COO 烯丙基	油	
9	H	COOnPr	油	Im
10	H	COO 烯丙基	油	
11	H	COOnBu	油	
12	2,4-二氯	COOEt	71-3	
13	2,4-二氯	COOMe	115-6	
14	2,4-二氯	COOEt	COO 异丙基	81-2
15	2,4-二氯	COOEt	COOnBu	58-9
16	2,4-二氯	COOMe	COOEt	油
17	2,4-二氯	COOEt	COOPh	油
18	2,4-二氯	COOEt	COOCypent	油
19	2,4-二氯	COOnBu	COOnBu	油
20	3,4-二氯	COOEt	COOEt	油
21	2,4-二氯	COOMe	COOMe	油
22	2,4-二氯	COO 异丙基	COO 异丙基	104-5
23	4-Ph	COOEt	COOEt	油
24	2-Cl	COOEt	COOEt	67-8
25	2,4-二氯	COOEt	COOtBu	84-85
26	2,4-二氯	COOEt	SO ₂ Et	131-2
27	2,4-二氯	COOEt	COOEt	油
28	2,4-二氯	COO 烯丙基	COOa 烯丙基	油
29	4-Cl	COOEt	4-ClPh	油
30	2,4-二氯	COOEt	SPh	123-5
31	4-tBu	COOEt	COOEt	油
32	4-Cl	COO 异丙基	4-ClPh	102-3
33	4-Cl	COOMe	4-ClPh	油
34	4-F	COOEt	4-FPh	100-2

35	2,3-苯并	COOEt	COOEt	72-4	
36	2,4-二氯	COOEt	COOCH ₂ CH ₂ OMe	56-8	
37	2,4-二氯	COOiBu	Ph	油	
38	4-Cl	COOEt	4-FPh	86-7	
39	2,4-二氯	COOEt	Ph	油	
40	2,4-二甲基	COOEt	COOEt	油	
41	4-Cl	COOEt	2-ClPh	油	
42	2,4-二氯	COOEt	COOn已基	油	
43	2,4-二氯	COOEt	COOCH ₂ tBu	油	
44	2,4-二氯	COOEt	COOn戊基	油	
45	2,4-二氯	COO正辛基	COO正辛基	油	
46	2,4-二氯	COOEt	COO正辛基	油	
47	2,4-二氯	COOEt	COOn庚基	油	
48	2-OMe	COOnPr	COOnPr	油	
49	2-NO ₂	COOnPr	COOnPr	82-84	
50	2-Me	COOnPr	COOnPr	油	
51	3-Cl	COOnPr	COOnPr	油	
52	2-CF ₃	COOnPr	COOnPr	油	
53	2-OMe	COOnPr	COOnPr	油	Im
54	2,4-二氯	COOEt	SO ₂ Ph	138-9	Im
55	3-OMe	COOnPr	COOnPr	油	
56	2,4-二氯	COOnPr	COOnPr	油	Im
57	2-COOMe	COOnPr	COOnPr	79-83	
58	2,4-二氯	COOnPr	SO ₂ Ph	103-5	
59	2,6-二氯	COOEt	COOEt	150-2	
60	2,4-二氯	COOEt	SO ₂ pMePh	154-5	
61	2,4-二氯	COOMe	SO ₂ Ph	154-5	
62	2,4-二氯	COOEt	SO ₂ pClPh	171-2	
63	2,4-二氯	COOnPr	COOnPr	71-3	
64	2,4-二甲氧基	COOnPr	COOnPr	油	
65	2,4-二氯	COOnPr	SO ₂ pMePh	112-3	
66	2,4-二氯	COOnPr	SO ₂ Ph	126-9	Im
67	2-SMe	COOnPr	COOnPr	油	
68	2-OEt	COOnPr	COOnPr	油	

69	2,4-二氯	COOEt	SO ₂ -(3-Me, 2-OMePh)	222-3
70	2,4-二溴	COOnPr	COOnPr	82-4
71	2,4-二氯	COOEt	SO ₂ 环己基	114-5
72	2,4-diOMe	COOnPr	COOnPr	油
73	2-OMe	COOnPr	SO ₂ Ph	油
74	2-OnBu	COOnPr	COOnPr	油
75	2-CN	COOnPr	COOnPr	油
76	2,4-二氯	COOEt	SO ₂ Bz	125-6
77	2-OMe	COOEt	SO ₂ Ph	109-10
78	2-OMe, 5-Br	COOEt	SO ₂ Ph	154-5
79	2,4-二氯	COOEt	P=O(OEt) ₂	油
80	2,4-二氯	COOEt	SO ₂ (4-NO ₂ Ph)	219-20
81	2,4-二氯	SPh	SPh	油
82	4-OMe, 2-COOMe	COOnPr	COOnPr	油
83	2-NO ₂ , 4-Cl	COOnPr	COOnPr	油
84	2-OBz	COOEt	COOEt	油
85	2-COOBz	COOnPr	COOnPr	67-9
86	2-OMe, 5-Br	COOnPr	COOnPr	87-8
87	2-COOnPr	COOnPr	SO ₂ Ph	88-92
88	2,4-二氯	COOiPr	SO ₂ Ph	53-6
89	2-OMe, 5-Cl	COOnPr	COOnPr	88-9
90	2-COO烯丙基	COOnPr	COOnPr	油
91	2-Cl, 4-NO ₂	COOnPr	COOnPr	94-6
92	2,3-benzo	COOnPr	SO ₂ Ph	95-98
93	2,4-二氯	CN	SO ₂ Ph	138-149
94	2,4-二氯	COOnPr	SO ₂ (2-COOMePh)	143.5-145
95	2-OMe	SPh	SPh	oil
96	2,4-二氯	COOnPr	SO ₂ (2-吡啶)	62-65
97	5-Cl, 2-NO ₂	COOnPr	COOnPr	92-95
98	2,4-二氯	COOnPr	SO ₂ (4,6-diMePy)	208-210
99	2-OCH ₂ (4-OMePh)	COOEt	COOEt	油
100	2-OMe, 5-Me	COOnPr	COOnPr	油
101	2-OCOMe	COOEt	COOEt	油
102	2-Cl, 4-F	COOnPr	COOnPr	油

103	2,4-二氯	COOnPr	SO ₂ (4-吡啶基)	72-75
104	2,6-二氯	COOnPr	COOnPr	65.5-68
105	H	Ph	SO ₂ Ph	200
106	H	Ph	SPh	91-92
107	4-Cl, 2-NO ₂	COOMe	SO ₂ Ph	175-177
108	2,4-二氯	Ph	SO ₂ Ph	145-147
109	2,4-二氯	COOtBu	SO ₂ Ph	66-68
110	2,4-二氯	COOnBu	SO ₂ Ph	53-62
111	2,4-二氯	COOCH ₂ - CH ₂ OMe	SO ₂ Ph	65-68
112	2,4-diCl	COPh	SO ₂ Ph	145-147
113	5-Cl, 2-OMe	SPh	SPh	胶
114	2,4-二氯	S(4-MePh)	S(4-MePh)	油
115	2-OMe	S(4-ClPh)	S(4-ClPh)	油

用类似实施例1和2的方法制备下面式I中的化合物，其中A₂是1, 2, 4-三唑-1-基，R⁴是氢，R³是甲基：

116 2, 4-二氯 COOEt COOEt 油

除草实施例A(芽前)

下面所列的试验草种分别播散在已装有距盆顶2cm的无菌壤土的8.5cm见方的盆中，在草种上再盖上2-5mm厚的壤土。往盆中浇水，然后用含下列实施例化合物经喷箱施加于土壤表面进行处理，所述的化合物以丙酮和润湿剂聚氧乙烯(20mols)单月桂酸酯溶液(每升10g)体积比为3:1的溶液/悬浮液形式进行使用。计算每种试验化合物的浓度和使用的体积以得到每公顷土地200升所需使用化合物的量。

在室温中(温性草种最低温度为16°C，非温性草种最低温度为

21℃，每天光照周期16小时)，生长3—4星期后，除草性能的反应可用肉眼对植物进行目测来评定。

和未用化合物处理对照实验的所有不同点由符号进行记录，其中0=无效，1~24%有效，2=25—69%有效，3=70~89%有效，4=90~100%有效。在下表中，所用的字母表示植物品种：

下面表示所得的结果：

- a - Triticum aestivum (小麦)
- b - Hordeum vulgare (大麦)
- c - Beta vulgaris (甜菜)
- d - Brassica napus (油菜)
- e - Alopecurus myosuroides (鼠尾看麦娘)
- f - Avena fatua (野燕麦)
- g - Elymus repens (麦斛)
- h - Bromus sterilis (不结果的雀麦)
- i - Viola arvensis (田堇菜)
- j - Stellaria media (繁缕)
- k - Galium aparine (猪殃殃)
- l - Matricaria inodora (淡甘菊)
- m - Polygonum lapathifolium (大马蓼)
- n - Veronica persicae (婆婆纳)

下面表示所得的结果：

实例	Kg/ha	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
1	1.0	0	1	2	2	1	0	0	2	1	2	2	0	4	
2	2.0	1	2	3	3	2	1	1	0	3	2	3	4	3	4
14	0.25	0	0	2	1	2	0	0	0	1	2	2		2	
36	0.25	0	1	2	1	1	0	2	0	0	0	3		2	
48	2.0	2	2	2	2	4	2	4	3	2	2	2	4	2	4
49	2.0	0	1	2	1	1	1	0	1	2	1	0	3	1	3
50	1.0	1	1	2	2	2	1		2	2	2	0	3	2	3
51	2.0	1	1	2	2	2	0	0	0	2	0	2	0	1	2
52	2.0	0	1	2	2	1	0	0	0	2	2	0	2	1	2
55	2.0	0	1	2	2	1	0	0	0	2	2	2	2	1	3
57	2.0	3	3	3	3	4	3	4	4	3	3	3	4	3	4
58	0.5	1	0	2	1	1	0	1	1	2	0	1	2	1	4
60	1.0	1	1	3	2	3	0	2	1	3	2	2	3	2	4
61	2.0	2	2	2	1	1	0	0	1	4	2	1	3	1	4
63	2.0	1	2	2	2	2	2	2	1	3	2	2	3	2	4
64	1.0	2	2	2	0	2	0	0	0	2	3	0	4	2	4
65	1.0	0	1	2	2	2	0	2	0	3	2	0	2	2	4
67	1.0	1	1	2	1	0	0	0	1	1	2	0	2	1	3
68	1.0	2	1	2	2	2	0	3	2	2	1	0	3	2	3
70	1.0	0	0	3	2	0	0	0	0	3	1	0	2	2	3
71	1.0	2	0	2	0	0	0	2	1	2	2	0	2	2	2
72	1.0	2	2	2	2	4	1	4	3	3	2	0	4	2	4
73	1.0	0	1	2	1	2	0	2	2	1	0	1	3	1	3

77	1.0	0	1	2	1	2	0	1	2	1	2	0	3	1	3
78	1.0	2	1	2	2	3	0	2	2	3	0	2	3	2	4
79	0.5	1	0	2	0	0	0	3	0	3	1	0	3	0	1
82	1.0	2	2	2	2	2	1	3	3	3	2	2	4	2	4
83	2.0	1	1	2	2	1	0	1	1	3	1	2	3	2	4
86	0.5	1	2	2	2	2	0	1	2	2	2	0	3	2	4
88	1.0	0	0	2	2	2	1	2	1	2	2	1	3	2	4
89	1.0	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2	2	4	2	4
91	1.5	1	0	2	2	2	1	1	1	2	2	1	2	1	4
96	1.0	1	1	2	1	3	0	0	2	2	1	1	4	2	4
100	1.0	3	3	2	3	2	2	3	3	2	2	4	2	4	
102	1.0	2	2	3	2	2	1	2	2	2	1	2	4	2	4
109	1.0	0	0	2	2	1	0	2	0	3	0	0	3	1	4

除草实施例B(芽后)

下面所列的植物品种于在温室中(温性品种最低温度为16℃,非温性品种的最低温度为21℃,每日光照周期16小时)生长于盛有无菌壤土8.5cm见方盆中。在2—3片叶期经喷箱用下列实例的化合物对植物进行处理,所述化合物作为溶液/悬浮液以丙酮和润湿剂聚氧乙烯(20mols)单月桂酸酯溶液(每升10g)的体积比为3:1的形式构成。计算每种试验化合物的浓度和所用的体积以给出中每公顷土地200升溶液所需使用化合物的量。

3—4周后,植物除草性能响应可用肉眼对植物进行目测来评定。和未处理过的所有区别以符号的形式进行记录,其中0=无效,1=1—24%有效,2=25~69%有效,3=70~89%有效,4=90~100%有效。

在下表中，所用字母表示与除草实施例A中相同的植物品种：

下面是所得的结果：

实例	Kg/ha	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
2	0.25	1	0	2	2	1	0	0	0			2	2	2	3
48	2.0	3	2	2	2	3	2	3	2	3	2	3	3	2	4
49	2.0	1	0	2	2	1	0	0	0	2	2	3	2	1	3
50	1.0	2	2	2	2	1	0	1	0	2	0	3	2	1	3
57	2.0	3	3	2	2	3	2	3	4	3	2	3	3	3	4
58	1.0	0	1	2	3	1	1	0	2	3	2	3	2	2	4
60	1.0	1	2	2	2	2	1	2	2	3	2	3	2	2	3
61	2.0	0	1	2	2	0	1	0	0	3	1	3	2	0	4
63	2.0	0	1	2	2	1	1	0	0	2	1	3	0	0	4
64	1.0	1	1	2	2	2	1	2	1	3	1	2	2	2	4
68	1.0	0	1	1	2	0	0	0	2	2	0	2	2	0	4
70	1.0	0	0	2	2	1	0	0	0	3	1	3	3	2	4
72	1.0	2	2	2	2	2	0	1	2	2	0	2	3	0	4
73	2.0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	2	2	4
78	2.0	1	1	2	2	2	1	1	2	3	1	3	2	2	4
88	1.0	1	1	3	2	2	1	2	1	3	2	3	2	4	4
89	1.0	2	2	2	2	2	2	3	2	2	1	3	2	2	4
96	1.0	2	2	2	2	2	1	1	2	3	2	3	2	2	4
100	1.0	3	3	2	2	2	2	2	2	3	2	3	3	2	4
102	1.0	2	2	2	2	2	1	1	2	2	0	3	2	2	4
109	1.0	1	1	2	2	0	0	1	0	3	2	3	3	2	4