I396682

公告本

双面影印

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：96101289

※ 申請日期：96.1.12

※IPC 分類：C07D 215/79 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)
A01P 13/00 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

6-(經多重取代之芳基)-4-胺基吡啶甲酸酯及其作為除草劑之用途

6-(POLY-SUBSTITUTED ARYL)-4-AMINOPICOLINATES AND THEIR USE AS HERBICIDES

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

陶氏農業科學公司 / DOW AGROSCIENCES LLC

代表人：（中文/英文）

羅特史屈爾　肯尼斯 L. / LOERTSCHER, KENNETH L.

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國印地安納州印地安納波立斯．茲艾斯維爾路 9330 號

9330 Zionsville Road, Indianapolis, IN 46268, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）

美國 / U.S.A.

三、發明人：（共 5 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 巴克　泰瑞 W. / BALKO, TERRY WILLIAM
2. 史密茲　保羅 R. / SCHMITZER, PAUL RICHARD
3. 戴伍布利　約翰 F. / DAEUBLE, JOHN FILSON
4. 耶基斯　卡拉 N. / YERKES, CARLA NANETTE
5. 席達爾　湯瑪斯 L. / SIDDALL, THOMAS LYMAN

國　籍：（中文/英文）

1.-5. 美國 / U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、　2006/01/13、　60/758,701

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係有關於具有雜草控制之廣效性之有效力的除草劑，其係為在第6位置處具有經三重及四重取代之芳基取代基的4-胺基吡啶甲酸，及其胺與酸衍生物。

六、英文發明摘要：

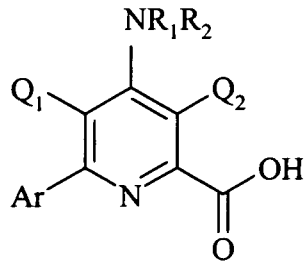
4-Aminopicolinic acids having tri- and tetra-substituted aryl substituents in the 6-position, and their amine and acid derivatives, are potent herbicides demonstrating a broad spectrum of weed control.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　　）圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



I

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明背景

本申請案係主張2006年1月13日申請之美國臨時專利申請案系號第60/758,701號及2006年10月6日申請之美國臨時專利申請案系號第60/850,145號的權利。

本發明係有關於新穎6-(經多重取代之芳基)-4-胺基吡啶甲酸酯及其衍生物與這些化合物作為除草劑之用途。

【先前技術】

許多吡啶甲酸及其除草性質業經描述在本項技藝中。美國專利6,784,137 B2揭示一群6-芳基-4-胺基吡啶甲酸及其衍生物與其作為除草劑之用途。現在已發現美國專利6,784,137 B2中所揭示該種類之特定亞種具有大改良之除草活性及選擇性。

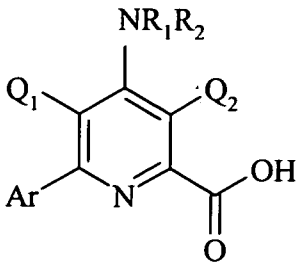
【發明內容】

發明概要

現在已發現特定6-(經多重取代之芳基)-4-胺基吡啶甲酸及其衍生物為具有可對抗樹林植物、禾本科植物及莎草科植物與闊菸葉之雜草控制廣效性及優異農作物選擇性的優異除草劑。該等化合物進一步具有優異毒理學或環境保護的特性。

本發明包括式I化合物：

99. 1. 08 修正補充
年 月 日



I

其中

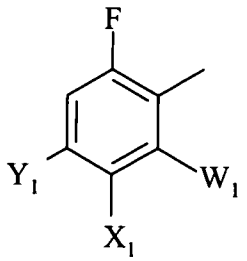
Q_1代表H或F；

Q_2代表鹵素，其附帶條件為當Q_1為H，則Q_2為Cl或Br；

R_1及R_2獨立代表H、C_1-C_6烷基、C_3-C_6烯基、C_3-C_6炔基、羥基、C_1-C_6烷氧基、胺基、C_1-C_6醯基、C_1-C_6烷氧羰基、C_1-C_6烷基胺甲醯基、C_1-C_6烷基磺醯基、C_1-C_6三烷基甲矽烷基或C_1-C_6二烷基膦基，或R_1及R_2與N一起代表5-或6-員飽和環；且

Ar代表選自以下所組成之群組之經多重取代之芳基：

a)



其中

W_1代表鹵素；

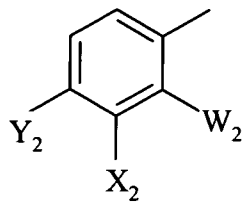
X_1代表F、Cl、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4鹵烷氧基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷基、經C_1-C_4烷氧

基取代之C_1-C_4烷氧基、-CN、氟化乙醯基或丙醯基，或-NR_3R_4；

Y_1代表C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基、鹵素或-CN，或，當X_1及Y_1一起時，代表-$O(CH_2)_nO$-，其中n=1或2；且

R_3及R_4獨立代表H或C_1-C_4烷基；

b)



其中

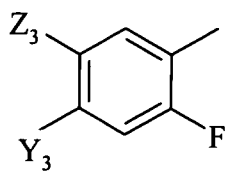
W_2代表F或Cl；

X_2代表-CN、F、Cl、-NO_2、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4鹵烷氧基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷氧基、氟化乙醯基或丙醯基，或-NR_3R_4；

Y_2代表鹵素、C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基或-CN，或，當W_2代表F時，X_2及Y_2一起代表-$O(CH_2)_nO$-，其中n=1或2；且

R_3及R_4獨立代表H或C_1-C_6烷基；及

c)



其中

，Y_3代表鹵素、-CN或-CF_3；

Z_3代表-CN、F、Cl、-NO_2、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4鹵烷氧基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷氧基、氟化乙醯基或丙醯基，或-NR_3R_4；且

R_3及R_4獨立代表H或C_1-C_6烷基；

及該羧酸基團之農業上可接受衍生物。

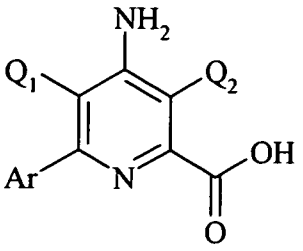
獨立較佳為式Ⅰ化合物，其中Y_1、Y_2或Y_3代表Cl、Br或CF_3，其中W_1或W_2代表Cl或F，其中X_1或X_2代表C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4硫烷氧基、C_1-C_4鹵烷基或NR_3R_4，及其中Z代表C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4硫烷氧基、C_1-C_4鹵烷基或NR_3R_4。

本發明包括含除草有效量之式Ⅰ化合物及與農業上可接受佐劑或載劑混合之該羧酸基的農業上可接受衍生物的除草組成物。本發明亦包括本發明該等化合物及組成物用以殺死或控制非所欲植物之方法，其係藉施撒除草量之該化合物至該草木或至該草木之地點為至該草木萌發前之土壤。本發明進一步包括用於製備該等化合物之中間物。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

本發明該等除草化合物為式Ⅱ4-胺基吡啶甲酸之衍生物：



II

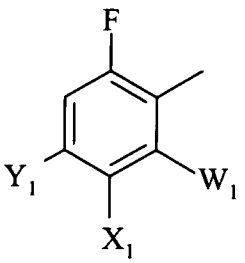
其中

Q_1代表H或F；

Q_2代表鹵素，其附帶條件為當Q_1為H，則Q_2為Cl或Br；

Ar代表選自以下所組成之群組之經多重取代之芳基：

a)



其中

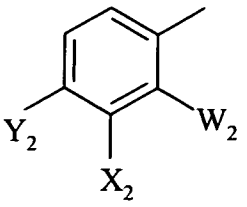
W_1代表鹵素；

X_1代表F、Cl、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4鹵烷氧基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷氧基、-CN、氟化乙醯基或丙醯基，或$-NR_3R_4$；

Y_1代表C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基、鹵素或-CN，或，當X_1及Y_1一起時，代表$-O(CH_2)_nO-$，其中n=1或2；且

R_3及R_4獨立代表H或C_1-C_4烷基；

b)



其中

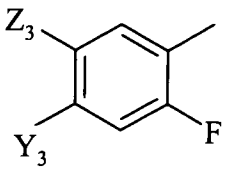
W_2代表F或Cl；

X_2代表F、Cl、-CN、$-NO_2$、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4鹵烷氧基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷氧基、氟化乙醯基或丙醯基，或$-NR_3R_4$；

Y_2代表鹵素、C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基或-CN，或，當W_2代表F時，X_2及Y_2一起代表$-O(CH_2)_nO-$，其中n=1或2；且

R_3及R_4獨立代表H或C_1-C_6烷基；及

c)



其中

Y_3代表鹵素、-CN或$-CF_3$；

Z_3代表F、Cl、-CN、$-NO_2$、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4鹵烷氧基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷氧基、氟化乙醯基或丙醯基，或$-NR_3R_4$；且

R_3及R_4獨立代表H或C_1-C_6烷基。

這些化合物之特徵為在該吡啶環之第3位置處具有Cl或F，在第5位置處具有H或F，及在第6位置處具有經三重或四重取代之芳基。一般較佳為其中Cl在第3位置且H在第5位置之化合物。較佳之經取代芳基包括2,3,4-三基取代之苯基、2-氟-4,5-三基取代之苯基及2-氟-4,5,6-四基取代之苯基。更特佳之經取代芳基包括其中Y_1、Y_2或Y_3代表Cl、Br或CF_3之芳基，其中W_1或W_2代表Cl或F之芳基，其中X_1或X_2代表C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4硫烷氧基、C_1-C_4鹵烷基或NR_3R_4之芳基，及其中Z代表C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4硫烷氧基、C_1-C_4鹵烷基或NR_3R_4之芳基。

於該吡啶環之第4位置處的胺基可以未經取代或經C_1-C_6烷基、C_3-C_6烯基、C_3-C_6炔基、羥基、C_1-C_6烷氧基或胺基取代基中之一或多種取代。該胺基可進一步衍生為醯胺、胺基甲酸酯、尿素、磺醯胺、甲矽烷基胺或磷醯胺酸酯。此等衍生物可分裂成胺。較佳為未經取代之胺基。

咸信式I羧酸為實際上可殺死或控制非所欲草木且係為典型上較佳之化合物。這些化合物之類似物，其中該吡啶甲酸之酸基係經衍化成可以在植物或環境內轉換成本質上具有相同除草效果之酸基的相關取代基，在本發明之範圍內。因此，“農業上可接受衍生物”，當用以描述位於第2位置處之羧酸官能性時，係被定義為(a)不會實質上影響該活性成份，亦即該6-芳基-4-胺基吡啶甲酸，之除草活性，及(b)其係為或可在植物或土壤內被水解、氧化或代謝成該

式 I 吡啶甲酸(其根據pH，係以經解離或未經解離形式)之任何鹽、酯、醯基醯肼、醯亞胺酯、硫醯亞胺酯、脒、醯胺、原酸酯、氰化醯、鹵化醯、硫酯、硫代羰基酯、二硫醇酯、腈或本項技藝熟知之任何其它酸衍生物。該羧酸之較佳農業上可接受衍生物為農業上可接受鹽、酯及醯胺。同樣，“農業上可接受衍生物”，當用以描述位於第4位置處之胺官能性時，係被定義為(a)不會實質上影響該活性成份，亦即該6-芳基-4-胺基吡啶甲酸，之除草活性，及(b)其係為或可在植物或土壤內被水解成式 II 游離態胺之任何鹽、甲矽基胺、磷醯基胺、膦亞胺、磷醯胺酸酯、磺醯胺、硫亞胺(sulfilimine)、亞碸醯亞胺(sufoximine)、胺醛(aminal)、半胺醛、醯胺、硫醯胺、胺基甲酸酯、硫胺基甲酸酯、脒、尿素、亞胺、硝基、亞硝基、疊氮化物或本項技藝熟知之任何其它含氮衍生物。本發明亦涵蓋亦可分解成式 II 母甲基吡啶之N-氧化物。

合適的鹽類包括衍生自鹼或鹼土金屬之鹽類及衍生自氨及胺之鹽類。較佳陽離子包括下式之鈉、鉀、鎂，及銨自由基陽離子：

$$R_5R_6R_7NH^+$$

其中R_5、R_6，及R_7各獨立代表氫或C_1-C_{12}烷基、C_3-C_{12}烯基或C_3-C_{12}炔基，其各可選擇性經羥基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基或苯基中之一或多種取代，其限制條件為R_5、R_6，及R_7具立體相容性。另外，R_5、R_6，及R_7中任何兩種一起可代表含有1至12個碳原子及至高2個氧或硫原子之脂

肪族二官能性分子團。可藉以金屬氫氧化物(諸如氫氧化鈉)或胺(諸如氨、三甲胺、二乙醇胺、2-甲基硫丙胺、雙烯丙胺、2-丁氧基乙胺、嗎啉、環十二烷基胺或苄胺)處理式I化合物而製成式I化合物之鹽。胺鹽通常為式I化合物之較佳形式，因為其具水可溶性且適用於製備所欲以水為基劑之除草組成物。

合適的酯類包括衍生自C_1-C_{12}烷基、C_3-C_{12}烯基或C_3-C_{12}炔基醇，諸如甲醇、異丙醇、丁醇、2-乙基己醇、丁氧基乙醇、甲氧基丙醇、烯丙基醇、丙炔醇或環己醇，之酯類。可藉以下方法而製成酯：使用任何數量之合適活化劑，諸如用於肽偶合之活化劑，諸如二環己基碳化二醯亞胺(DCC)或羰基二咪唑(CDI)，使該吡啶甲酸與該醇進行偶合反應；使式I吡啶甲酸之對應氯化醯進行反應；在酸觸媒存在下，使式I該對應吡啶甲酸與合適醇進行反應。合適的醯胺類包括衍生自以下之醯胺：氨或C_1-C_{12}烷基、C_3-C_{12}烯基或C_3-C_{12}炔基單-或二-經取代胺，諸如但不限於：二甲胺、二乙醇胺、2-甲基硫丙胺、雙烯丙胺、2-丁氧基乙胺、環十二烷基胺、苄胺或具有或未具有另外雜原子之環系或芳香族胺，諸如但不限於：吖丙啶(aziridine)、吖呾(azetidine)、吡咯啶、吡咯、咪唑、四唑或嗎啉。可藉使式I之對應吡啶甲酸氯、混合酸酐或羧酸酯與氨或合適的胺進行反應而製成醯胺。

如文中使用，該等名詞"烷基"、"烯基"及"炔基"與衍生物名詞，諸如"烷氧基"、"醯基"、"烷硫基"及"烷基磺醯基"，

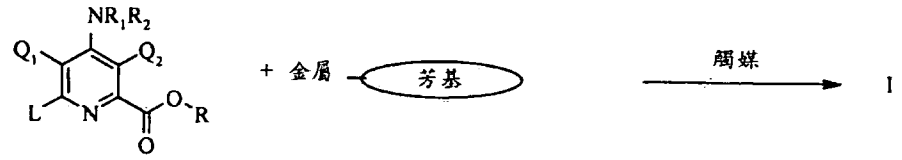
包括直鏈、分支鏈及環系分子團。該等名詞“烯基”及“炔基”意欲包括一或多種不飽和化學鍵。

該名詞“芳基”以及衍生物名詞，諸如“芳氧基”，係指苯基。

除非另有特別限制，該名詞“鹵素”，其包括衍生物名詞，諸如“鹵”，係指氟、氯、溴，及碘。該等名詞“鹵烷基”及“鹵烷氧基”係指經自1至最大可能鹵原子數取代之烷基及烷氧基。

可使用已為吾人所熟知之化學程序製備式Ⅰ化合物。所需起始物質係市售或很容易使用標準程序合成。

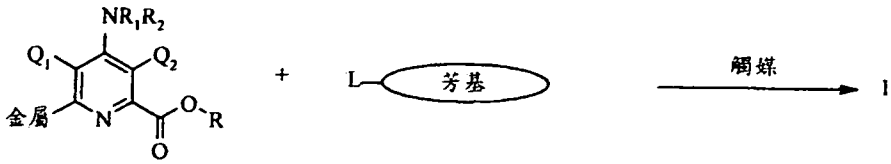
可以自本項技藝中皆已熟知之許多方法製成式Ⅰ6-經取代之芳基甲基吡啶，其係藉在過渡金屬觸媒存在下，在惰性溶劑中使在第6位置處具有易得到的脫離基之經合適取代之吡啶(Ⅲ)與(Ⅳ)類型之有機金屬化合物進行反應。



(III)　　(IV)

在該情況下，“L”可以是氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯，“金屬”可以是Mg-鹵化物、Zn-鹵化物、三-(C_1-C_4烷基)錫、鋰、銅或$B(OR_8)(OR_9)$，其中R_8及R_9互相獨立為氫、C_1-C_4烷基，或當一起時可形成伸乙基或伸丙基，且“觸媒”為過渡金屬觸媒，特別為鈀觸媒，諸如二乙酸鈀、雙(三苯基膦)二氯化鈀(Ⅱ)，或鎳觸媒，諸如乙醯基丙酮酸鎳(Ⅱ)、雙(三苯基膦)氯化鎳(Ⅱ)。

或者，可藉在過渡金屬觸媒存在下，在惰性溶劑中使經合適取代之6-金屬取代之吡啶(V)與(VI)類型之芳基化合物進行反應而製成式 I 化合物。



(V)　　(VI)

在該情況下，"L"可以是氯、溴、碘或三氟甲磺酸酯，"金屬"可以是Mg-鹵化物、Zn-鹵化物、三-(C_1-C_4烷基)錫、鋰、銅或$B(OR_8)(OR_9)$，其中R_8及R_9互相獨立為氫、C_1-C_4烷基，或當一起時可形成伸乙基或伸丙基，且"觸媒"為過渡金屬觸媒，特別為鈀觸媒，諸如二乙酸鈀、雙(三苯基膦)二氯化鈀(Ⅱ)，或鎳觸媒，諸如乙醯基丙酮酸鎳(Ⅱ)、雙(三苯基膦)氯化鎳(Ⅱ)。

如藉以下參考資料所例示，與二羥基硼酸(boronic acid)或酯進行之反應已為吾人所熟知：

(1) W.J. Thompson and J. Gaudino, J. Org. Chem., 49, 5223 (1984)；

(2) S. Gronowitz and K. Lawitz, Chem. Scr., 24, 5 (1984)；

(3) S. Gronowitz et al., Chem. Scr., 26, 305 (1986)；

(4) J. Stavenuiter et al., Heterocycles, 26, 2711 (1987)；

(5) V. Snieckus et al., Tetrahedron Letters, 28, 5093 (1987)；

(6) V. Snieckus et al., Tetrahedron Letters, 29, 2135 (1988)；

(7) M.B. Mitchell et al., Tetrahedron Letters, 32, 2273 (1991); Tetrahedron, 48, 8117 (1992)；

(8) JP-A 93/301870。

與格林納(Grignard)化合物(金屬＝Mg-Hal)進行之反應：

(9) L.N. Pridgen, J. Heterocyclic Chem., 12, 443 (1975)；

(10) M. Kumada et al., Tetrahedron Letters, 21, 845 (1980)；

(11) A. Minato et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 5319 (1984)。

與有機鋅化合物(金屬＝Zn-Hal)進行之反應：

(12) A.S. Bell et al., Synthesis, 843 (1987)；

(13) A.S. Bell et al., Tetrahedron Letters, 29, 5013 (1988)；

(14) J.W. Tilley and S. Zawoiski, J. Org. Chem., 53, 386(1988)；亦見ref.(9)。

與有機錫化合物(金屬＝C_1-C_4(烷基)$_3$)進行之反應：

(15) T.R. Bailey et al., Tetrahedron Letters, 27, 4407 (1986)；

(16) Y. Yamanoto et al., Synthesis, 564(1986); see also ref. (6)

若必要，可以在各環上進行反應後進行Ⅲ+Ⅳ或Ⅴ+Ⅵ之偶合反應以獲得式Ⅰ化合物之另外衍生物。

可藉熟知方法(見WO 0151468)而輕易地獲得式Ⅲ之經合適取代吡啶，其中L為氯、溴、碘或三氟甲磺酸根。例如可藉幾種主要中間物，例如對應之6-溴-4-疊氮基、6-溴-4-硝基，及6-溴-4-硝基吡啶N-氧化物類似物，之還原反應而製成6-溴類似物。接著可藉6-溴-4-鹵類似物與NaN_3進行之親核置換反應或藉對應之6-溴吡啶-N-氧化物的親電子硝化反應而製成這些中間物。或者，可藉對應4,6-二溴類似物之直接胺化反應而製成此等類似物。

可藉該游離態胺基化合物與，例如合適醯鹵、氯甲酸酯、胺基甲醯氯、磺醯氯、甲矽烷基氯或氯磷酸酯進行反應而製成4-N-醯胺、胺基甲酸酯、尿素、磺醯胺、甲矽烷基胺及磷醯胺酸酯胺基衍生物。

可藉使對應之4-鹵吡啶-2-羧酸酯或任何其它可置換之4-取代基與該經取代之胺進行反應而製成經取代之4-胺基類似物。

可藉習知方法回收藉這些方法中之任一種所獲得之式Ⅰ化合物。典型上，該反應混合物係經水性酸，諸如鹽酸，酸化並經有機溶劑，諸如乙酸乙酯或二氯甲烷，萃取。可藉蒸餾或蒸發而移除該有機溶劑或其它揮發物以獲得所欲式Ⅰ化合物，其可藉標準程序，諸如藉再結得或層析法，而純化。

已發現式Ⅰ化合物可作為萌發前及萌發後用之除草

劑。其可以以非選擇性(較高)施撒率使用以控制一區域之廣範圍草木，或以較低施撒率使用以選擇性控制非所欲草木。施撒區域包括牧場及放牧地、路邊及道路、輸電線及較佳控制非所欲草木之任何工業區域。另一用途為控制農作物，諸如玉米、稻及穀類，之非所欲草木。其亦可用以控制樹木作物，諸如柑橘類、蘋果、橡膠、油棕、林業等，之非所欲草木。通常較佳使用萌發後用之化合物。又通常較佳使用該等化合物以控制多種木本植物、濶葉與牧草之雜草、及莎草。特別表示使用可控制已移植生長之作物之非所欲草木的化合物。雖然由式Ⅰ涵蓋之各該6-芳基-4-胺基吡啶甲酸酯化合物皆屬於本發明範圍，但是所獲得之除草活性程度、作物選擇性，及雜草控制之範圍係根據所含之取代基而不同。可藉使用文中提供之資訊及例行測試法而確認用於任何特定除草用途之合適化合物。

文中該名詞“除草劑”係用以表示可殺滅、控制或不利地修飾植物之生長的活性成份。除草有效或草木生長控制量為可導致不利地修飾效應(其包括背離自然發育、殺滅、調節、乾燥、阻滯等)之活性成份的含量。該等名詞“植物”及“草木”包括發芽的種子、萌發的籽苗及已移植生長的草木。

可以於植物生長之任何階段或在種植或萌發前，藉直接施撒本發明該等化合物至該植物或該植物之地點而顯示除草活性。所發現之效果係取決於欲控制之植物種類、該植物之成長階段、稀釋及噴灑滴液大小之施撒參數、固體

組份之粒度、使用時之環境條件、所使用特定化合物、所使用特定佐劑及載劑、土壤類型等以及化學品施加量。如本項技藝所知，可調整這些及其它因素以促進非選擇性或選擇性除草作用。一般而言，較佳在萌發後施加式I化合物至相當未成熟的非所欲草木上以達成最大的雜草控制效果。

在萌發後之操作中，通常使用約1至約1,000克／公頃之施撒率；就萌發前之施撒而言，通常使用約10至約2,000克／公頃之施撒率。所指定之較高施撒率通常可提供多種非所欲草木之非選擇性控制。較低施撒率典型上可提供選擇性控制且可使用在種植作物之地點中。

本發明該等除草化合物通常與一或多種其它除草劑一起施撒以控制多種非所欲草木。常與其它除草劑併用時，目前申請專利之化合物可以使用另一除草劑或除草劑群調製，與另一除草劑或除草劑群在槽內混合或與另一除草劑或除草劑群相繼施撒。可以併用本發明化合物之一些除草劑包括：醯胺除草劑，諸如草毒死(allidochlor)、氟丁草胺(beflubutamid)、胺酸殺(benzadox)、苄草胺(benzipram)、溴芬諾(bromobutide)、唑草胺(cafenstrole)、CDEA、草克樂(chlorthiamid)、三環塞草胺(cyprazole)、汰草滅(dimethenamid)、汰草滅-P、太芬滅(diphenamid)、依普納(epronaz)、依泥撲(etnipromid)、四唑草胺(fentrazamide)、氟波森(flupoxam)、氟磺胺草醚(fomesafen)、哈殺芬(halosafen)、草特靈(isocarbamid)、異噁醯草胺(isoxaben)、

滅落脫(napropamide)、鈉得爛(naptalam)、烯草胺(pethoxamide)、戊炔草胺(propyzamide)、喹諾醯胺(quinonamide)及牧草胺(tebutam)；醯基苯胺除草劑，諸如丁醯草胺(chloranocryl)、咯草隆(cisanilide)、克普草(clomeprop)、環草胺(cypromid)、吡氟草胺(diflufenican)、乙氧苯草胺(etobenzanid)、芬速爛(fenasulam)、氟噻草胺(flufenacet)、氟泥肯(flufenican)、滅芬草(mefenacet)、氟磺草胺(mefluidide)、噁唑草胺(metamifop)、庚醯草胺(monalide)、奈普(naproanilide)、蔬草滅(pentanochlor)、普草克(picolinafen)及敵稗(propanil)；芳基丙胺酸除草劑，諸如新燕靈(benzoylprop)、麥草伏(flamprop)及麥草伏-M；氯乙醯苯胺除草劑，諸如乙草胺(acetochlor)、拉草(alachlor)、丁基拉草(butachlor)、丁烯草胺(butenachlor)、地拉草(delachlor)、乙醯甲草胺(diethatyl)、二甲草胺(dimethachlor)、滅草胺(metazachlor)、莫多草淨(metolachlor)、S-莫多草淨、普拉草(pretilachlor)、毒草胺(propachlor)、異丙草胺(propisochlor)、丙炔草胺(prynachlor)、特丁草胺(terbuchlor)、欣克(thenylchlor)及二甲苯草胺(xylachlor)；磺基醯基苯胺除草劑，諸如苯并福(benzofluor)、佈福松(perfluidone)、畢速爛(pyrimisulfan)及氟唑草胺(profluazol)；磺醯胺除草劑，諸如亞速爛(asulam)、加保速爛(carbasulam)、芬速爛及消草磺靈(oryzalin)；抗生素除草劑，諸如雙丙氨膦(bilanafos)；苯甲酸除草劑，諸如克爛本(chloramben)、汰克草(dicamba)、

2,3,6-TBA及殺草畏(tricamba)；嘧啶基氧苯甲酸除草劑，諸如比派克(bispyribac)及嘧草醚(pyriminobac)；嘧啶基硫苯甲酸除草劑，諸如嘧硫草醚(pyrithiobac)；酞酸除草劑，諸如大克草(chlorthal)；2-吡啶甲酸除草劑，諸如氯胺基吡啶酸(aminopyralid)、畢克草(clopyralid)及毒莠定(picloram)；喹啉羧酸除草劑，諸如快克草(quinclorac)及氯甲喹啉酸(quinmerac)；含砷除草劑，諸如卡可酸(cacodylic acid)、CMA、DSMA、六氟鹽(hexaflurate)、MAA、MAMA、MSMA、亞砷酸鉀及亞砷酸鈉；苯甲醯基環己烷二酮除草劑，諸如甲基磺草酮(mesotrione)、磺草酮(sulcotrione)、特福酮(tefuryltrione)及田佈酮(tembotrione)；苯并呋喃基烷基磺酸酯除草劑，諸如草磺(benfuresate)及益覆滅(ethofumesate)；胺基甲酸酯除草劑，諸如亞速爛(asulam)、碳噁唑(carboxazole)、氯普卡(chlorprocarb)、胺靈(dichlormate)、芬速爛(fenasulam)、卡靈草(karbutilate)及特草靈(terbucarb)；苯胺甲酸酯除草劑，諸如燕麥靈(barban)、BCPC、卡速爛(carbasulam)、草長滅(carbetamide)、CEPC、氯草靈(chlorbufam)、克普芬(chlorpropham)、CPPC、甜菜安(desmedipham)、棉胺靈(phenisopham)、甜菜寧(phenmedipham)、甜菜寧-乙基、苯胺靈(propham)及斯咸撲(swep)；環己烯肟除草劑，諸如亞汰草(alloxydim)、丁苯草酮(butroxydim)、尅草同(clethodim)、烯草酮(cloproxydim)、環殺草(cycloxydim)、環苯草酮(profoxydim)、西殺草(sethoxydim)、得殺草(tepraloxydim)及肟草酮

(tralkoxydim)；環丙基異噁唑除草劑，諸如異噁氯草酮(isoxachlortole)及異噁氟草(isoxaflutole)；二羧基醯亞胺除草劑，諸如雙苯噻草酮(benzfendizone)、西泥東(cinidon)-乙基、氟美吉(flumezin)、氟烯草酸(flumiclorac)、丙炔氟草胺(flumioxazin)及炔草胺(flumipropyn)；二硝基苯胺除草劑，諸如倍尼芬(benfluralin)、比達寧(butralin)、撻乃安(dinitramine)、乙丁烯氟靈(ethalfluralin)、貝殺靈(fluchloralin)、異丙樂靈(isopropalin)、美丙樂靈(methalpropalin)、滅殺草(nitralin)、歐拉林(oryzalin)、施得圃(pendimethalin)、胺氟樂靈(prodiamine)、丙福林(profluralin)及三福林(trifluralin)；二硝基酚除草劑，諸如地芬特(dinofenate)、地諾普(dinoprop)、戊硝酚(dinosam)、達諾殺(dinoseb)、地樂消(dinoterb)、DNOC、硝草酚(etinofen)及地樂施(medinoterb)；二苯基醚除草劑，諸如依索芬(ethoxyfen)；硝基苯醚除草劑，諸如亞喜芬(acifluorfen)、苯草醚(aclonifen)、必芬諾(bifenox)、甲氧基護谷(chlomethoxyfen)、全滅草(chlornitrofen)、依普密(etnipromid)、氟消草醚(fluorodifen)、乙羧氟草醚(fluoroglycofen)、氟除草醚(fluoronitrofen)、氟磺胺草醚(fomesafen)、氧草醚(furyloxyfen)、哈莎芬(halosafen)、乳氟禾草靈(lactofen)、護谷(nitrofen)、泥福芬(nitrofluorfen)及復祿芬(oxyfluorfen)；二硫胺基甲酸酯除草劑，諸如邁隆(dazomat)及滅田(metam)；鹵化脂肪族除草劑，諸如阿羅拉(alorac)、三氯茴香酸(chloropon)、芋草枯(dalapon)、四氟

丙酸(flupropanate)、六氯丙酮(hexachloroacetone)、碘甲烷、溴甲烷、單氯乙酸、SMA及TCA；咪唑啉酮除草劑，諸如依美併(imazamethabenz)、甲氧咪草煙(imazamox)、甲基咪草煙(imazapic)、依滅草(imazapyr)、滅草喹(imazaquin)及咪草煙(imazethapyr)；無機除草劑，諸如胺基磺酸銨、硼砂(borax)、氯酸鈣、硫酸銅、硫酸亞鐵、疊氮化鉀、氰酸鉀、疊氮化鈉、氯酸鈉及硫酸；腈除草劑，諸如溴波尼(bromobonil)、溴西尼(bromoxynil)、羥敵草腈(chloroxynil)、二氯達隆(dichlobenil)、碘波尼(iodobonil)、碘苯腈(ioxynil)及雙唑草腈(pyraclonil)；有機磷除草劑，諸如胺草磷(amiprofos)-甲基、莎稗磷(anilofos)、地散磷(bensulide)、雙丙胺膦(bilanafos)、抑草磷(butamifos)、2,4-DEP、DMPA、EBEP、殺木磷(fosamine)、固殺草(glufosinate)、嘉磷塞(glyphosate)及愛落殺(piperophos)；苯氧基除草劑，諸如殺草全(bromofenoxim)、克普草(clomeprop)、2,4-DEB、2,4-DEP、敵芬本(difenopenten)、敵蘇(disul)、抑草蓬(erbon)、依尼普(etnipromid)、芬特可(fenteracol)及精禾草克(trifopsime)；苯氧基乙酸除草劑，諸如4-CPA、2,4-D、3,4-DA、MCPA、MCPA-硫乙基及2,4,5-T；苯氧基丁酸除草劑，諸如4-CPB、2,4-DB、3,4-DB、MCPB及2,4,5-TB；；苯氧基丙酸除草劑，諸如調果酸(cloprop)、4-CPP、二氯撲(dichlorprop)、二氯撲-P、3,4-DP、芬諾撲(fenoprop)、美可撲(mecoprop)及美可撲-P；芳基氧苯氧基丙酸除草劑，諸如氯吉福(chlorazifop)、克敵福(clodinafop)、克福(clofop)、丁

基塞伏草(cyhalofop)、禾草靈(diclofop)、芬殺草(fenoxaprop)、芬殺草-P、唑禾草靈(fenthiaprop)、伏寄普(fluazifop)、伏寄普-P、合氯氟(haloxyfop)、合氯氟-P、異噁草醚(isoxapyrifop)、噁唑草胺(metamifop)、普拔草(propaquizafop)、快伏草(quizalofop)、快伏草-P及氟樂草靈(trifop)；苯二胺除草劑，諸如撻乃安(dinitramine)及普二胺(prodiamine)；吡唑基除草劑，諸如貝芬那(benzofenap)、苄草唑(pyrazolynate)、百速托(pyrasulfotole)、普芬草(pyrazoxyfen)、百速封(pyroxasulfone)及托米終(topramezone)；吡唑基苯基除草劑，諸如苯草醚(fluazolate)及霸草靈(pyraflufen)；噠咁除草劑，諸如必滅草(credazine)、畢達福(pyridafol)及必汰草(pyridate)；噠咁酮除草劑，諸如溴莠敏(brompyrazon)、氯草敏(chloridazon)、敵米敏(dimidazon)、氟芬比(flufenpyr)、美氟敏(metflurazon)、氟草敏(norflurazon)、噁百敏(oxapyrazon)及百達諾(pydanon)；吡啶除草劑，諸如氯胺基吡啶酸、克地靈(cliodinate)、畢克草(clopyralid)、汰滅草(dithiopyr)、氟氯比(fluroxypyr)、氟啶草(haloxydine)、畢克攔(picloram)、普草克(picolinafen)、氯草定(pyriclor)、噻草定(thiazopyr)及三氯比(triclopyr)；嘧啶二胺除草劑，諸如異嘧丹(iprymidam)及替克靈(tioclorim)；四級銨除草劑，諸如賽伯刈(cyperquat)、地深刈(diethamquat)、野燕枯(difenzoquat)、大刈特(diquat)、伐草快(morfamquat)及巴拉刈(paraquat)；硫胺基甲酸酯除草劑，諸如丁酸酯(butylate)、

賽克能(cycloate)、二醛酯(di-allate)、EPTC、戊草丹(esprocarb)、抑草威(ethiolate)、艾波里(isopolinate)、美本卡(methiobencarb)、稻得壯(molinate)、坪草丹(orbencarb)、克草猛(pebulate)、草丹(prosulfocarb)、稗草丹(pyributicarb)、萊草畏(sulfallate)、殺丹(thiobencarb)、西卡吉(thiocarbazil)、野燕畏(tri-allate)及滅草猛(vernolate)；硫碳酸酯除草劑，諸如敵滅生(dimexano)、EXD及捕滅生(proxan)；硫脲除草劑，諸如滅草恆(methiuron)；三咔除草劑，諸如異丙淨(dipropetryn)、三氟草胺(triaziflam)及三羥基三咔；氯三咔除草劑，諸如草脫淨(atrazine)、氯阿淨(chlorazine)、氰乃淨(cyanazine)、環丙淨(cyprazine)、甘草淨(eglinazine)、抑草淨(ipazine)、美撲淨(mesoprazine)、丙環淨(procyazine)、甘撲淨(proglinazine)、普拔根(propazine)、西殺淨(sebuthylazine)、草滅淨(simazine)、特丁淨(terbuthylazine)及草達淨(trietazine)；甲氧基三咔除草劑，諸如莠去通(atraton)、醚草通(methometon)、撲滅通(prometon)、密草通(secbumeton)、西美東(simeton)及甲氧去草淨(terbumeton)；甲基硫三咔除草劑，諸如草殺淨(ametryn)、滅蘇尼(aziprotryne)、氰草淨(cyanatryn)、敵草淨(desmetryn)、愛落殺(dimethametryn)、格草淨(methoprotryne)、撲草淨(prometryn)、西草淨(simetryn)及特丁淨(terbutryn)；三咔酮除草劑，諸如美摧酮(ametridione)、米佈淨(amibuzin)、菲殺淨(hexazinone)、丁草酮(isomethiozin)、苯草酮(metamitron)及滅必淨

(metribuzin)；三唑除草劑，諸如胺基三唑(amitrole)、卡芬索(cafenstrole)、艾普納(epronaz)及氟草唑(flupoxam)；三唑酮除草劑，諸如胺咪草酮(amicarbazone)、本卡終(bencarbazone)、克繁草(carfentrazone)、氟酮磺隆(flucarbazone)、丙苯磺隆(propoxycarbazone)、沙芬終(sulfentrazone)及思卡終(thiencarbazone)-甲基；三唑嘧啶除草劑，諸如氯磺速爛(cloransulam)、地速爛(disclosulam)、氟速爛(florasulam)、闊草清(flumetsulam)、滅多速爛(metosulam)、平速爛(penoxsulam)及邁速爛(pyroxsulam)；尿嘧啶除草劑，諸如佈芬西(butabenacil)、克草(bromacil)、氟丙定(flupropacil)、異草定(isocil)、環草定(lenacil)及特草定(terbacil)；3-苯基尿嘧啶；尿素除草劑，諸如苯噻隆(benzthiazuron)、克百威(cumyluron)、環莠隆(cycluron)、氯雙脲(dichloralurea)、二氟吡隆(diflufenzopyr)、異草完隆(isonoruron)、愛速隆(isouron)、甲苯隆(methabenzthiazuron)、瑪泥隆(monisouron)及草完隆(noruron)；苯基脲除草劑，諸如泥蘇隆(anisuron)、炔草隆(buturon)、氯溴隆(chlorbromuron)、氯雷隆(chloreturon)、氯麥隆(chlorotoluron)、枯草隆(chloroxuron)、殺草隆(daimuron)、枯莠隆(difenoxuron)、噁唑隆(dimefuron)、達有隆(diuron)、非草隆(fenuron)、可套草(fluometuron)、殺克丹(fluothiuron)、異丙隆(isoproturon)、理有隆(linuron)、滅修隆(methiuron)、甲基汰草隆(methyldymron)、莫多隆(metobenzuron)、莫多溴隆(metobromuron)、莫多西隆

(metoxuron)、綠谷隆(monolinuron)、滅草隆(monuron)、草不隆(neburon)、貝氟隆(parafluron)、稀草隆(phenobenzuron)、環草隆(siduron)、四氟隆(tetrafluron)及賽苯隆(thidiazuron)；嘧啶基磺醯基脲除草劑，諸如醯嘧磺隆(amidosulfuron)、莠去淨(azimsulfuron)、免速隆(bensulfuron)、氯里隆(chlorimuron)、環磺隆(cyclosulfamuron)、亞速隆(ethoxysulfuron)、伏速隆(flazasulfuron)、韓樂盛(flucetosulfuron)、氟芬隆(flupyrsulfuron)、甲胺磺隆(foramsulfuron)、氯嘧磺隆(halosulfuron)、依速隆(imazosulfuron)、美速隆(mesosulfuron)、尼速隆(nicosulfuron)、歐殺隆(orthosulfamuron)、歐速隆(oxasulfuron)、普速隆(primisulfuron)、百速隆(pyrazosulfuron)、靈速隆(rimsulfuron)、嘧黃隆(sulfometuron)、磺醯磺隆(sulfosulfuron)及三氟速隆(trifloxysulfuron)；三吡基磺醯基脲除草劑，諸如科速隆(chlorsulfuron)、西速隆(cinosulfuron)、胺苯黃隆(ethametsulfuron)、艾速隆(iodosulfuron)、滅速隆(metsulfuron)、波速隆(prosulfuron)、賽速隆(thifensulfuron)、醚苯磺隆(triasulfuron)、三速隆(tribenuron)、摧速隆(triflusulfuron)及採速隆(tritosulfuron)；噻二唑基脲除草劑，諸如佈西隆(buthiuron)、磺噻隆(ethidimuron)、得鄧隆(tebuthiuron)、噻氟隆(thiazafluron)及噻地隆(thidiazuron)；及未分類之除草劑，諸如丙烯醛、烯丙醇、草芬定(azafenidin)、草除靈

(benazolin)、本達隆(bentazone)、苯并雙環酮(benzobicyclon)、布噻唑(buthidazole)、氰胺化鈣、肯本克(cambendichlor)、科凡克(chlorfenac)、麥草散(chlorfenprop)、氯氟唑(chlorflurazole)、氯甲酚(chlorflurenol)、環庚草醚(cinmethylin)、可滅蹤(clomazone)、CPMF、甲酚、鄰-二氯苯、呱草丹(dimepiperate)、菌多酸(endothal)、唑啶草(fluoromidine)、氟啶草酮(fluridone)、氟咯草酮(flurochloridone)、呋草酮(flurtamone)、護萊西(fluthiacet)、茚草酮(indanofan)、滅草唑(methazole)、異硫氰酸甲酯、泥白芬(nipyraclofen)、OCH、噁稻思(oxadiargyl)、樂滅草(oxadiazon)、去稗安(oxaziclomefone)、五氯酚、本多終(pentoxazone)、苯基乙酸汞、皮噁登(pinoxaden)、普殺林(prosulfalin)、吡苯辛(pyribenzoxin)、環酯草醚(pyriftalid)、滅藻醌(quinoclamine)、硫氰苯胺(rhodethanil)、沙革平(sulglycapin)、西敵吉(thidiazimin)、滅草環(tridiphane)、三甲隆(trimeturon)、三普丹(tripropindan)及草達克(tritac)。本發明該等除草化合物可進一步在具嘉磷塞(glyphosate)耐受性、固殺草(glufosinate)耐受性或2,4-D-耐受性作物上併用嘉磷塞、固殺草或2,4-D。較佳使用本發明該等化合物及對欲處理作物具選擇性且於所使用施撒率下可配合藉這些化合物而控制之雜草範圍的除草劑。又通常較佳同時以組合配方或槽混合物形式施加本發明該等化合物及其它互補性除草劑。

本發明該等化合物通常可併用下述已知除草劑安全劑以增加其選擇性：諸如解草酮(benoxacor)、殺丹(benthiocarb)、芸苔素(brassinolide)、解毒喹(cloquintocet)(mexyl)、解草胺腈(cyometrinil)、殺草隆(daimuron)、二氯密(dichlormid)、敵賽諾(dicyclonon)、呱草丹(dimepiperate)、二硫松(disulfoton)、解草唑(fenchlorazole)-乙基、解草啶(fenclorim)、解草安(flurazole)、氟草安(fluxofenim)、解草喃唑(furilazole)、異噁芬(isoxadifen)-乙基、滅芬比(mefenpyr)-二乙基、MG 191、MON 4660、萘二甲酸酐(NA)、解草腈(oxabetrinil)、R 29148及N-苯基-磺醯基苯甲酸醯胺。其可另外用以控制許多作物(其由於基因操作或突變及選擇而對該等除草劑安全劑或其它除草劑具耐受性或抗藥性)之非所欲草木。例如可以處理對用於敏感性植物之乙醯乳酸合成酶抑制劑化合物具耐受性或抗性之玉米、小麥、稻、大豆、甜菜、棉、油菜花，及其它作物。亦可以單獨或併用這些除草劑以處理許多具草甘膦及固殺草耐受性之作物。一些作用(例如棉)已對植物生長素的除草劑，諸如2,4-二氯苯氧基乙酸，具耐受性。可使用這些除草劑以處理此等抗藥性作用或其它具植物生長素耐受性植物。

雖然可直接使用式I該等6-芳基-4-胺基-吡啶甲酸酯化合物作為除草劑，但是較佳以含除草有效量之該化合物及至少一種農業上可接受佐劑或載劑之混合物形式使用。合適的佐劑或載劑應該對重要的作物不具植物毒性，特別

於在作物存在下施加用於選擇性雜草控制之該等化合物所使用之濃度下，且不應該與式 I 化合物或其它組成物成份進行化學性反應。此等混合物可經設計直接施撒至雜草或其所在地或可以是在施撒前可經另外載劑及佐劑正常稀釋之濃縮物或配方。其可以是固體，諸如粉劑、顆粒、水可分散顆粒或可濕潤粉劑或液體，諸如可乳化濃縮物、溶液、乳液或懸浮液。

可用以製備本發明該等除草混合物之合適農業佐劑及載劑為熟悉本項技藝者所熟知。

可使用之液體載劑包括水、甲苯、二甲苯、石油腦、作物油、丙酮、甲基乙基酮、環己酮、三氯乙烯、全氯乙烯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸丁酯、丙二醇單甲基醚及二乙二醇單甲基醚、甲醇、乙醇、異丙醇、戊醇、乙二醇、丙二醇、甘油等。就濃縮物之稀釋而言，水通常為所選用之載劑。

合適的固體載劑包括滑石、葉蠟石黏土、矽石、阿塔波格斯(attapulgus)黏土、高嶺土、矽藻土(kieselguhr)或(diatomaceous earth)、白堊、石灰、碳酸鈣、膨潤土黏土、漂白土、棉子殼、小麥粉、大豆粉、浮石、木粉、胡桃殼粉、木質素等。

通常較佳將一或多種表面活化劑併入本發明該等組成物內。此等表面活化劑最好用於固體及液體組成物中，特別為在施撒前可經載劑稀釋之組成物。該等表面活化劑可具陰離子性、陽離子性或非離子性，且可作為乳化劑、濕

潤劑、懸浮劑或其它目的使用。典型表面活化劑包括硫酸烷酯之鹽類，諸如二乙醇-月桂月硫酸銨；烷基芳基磺酸鹽、諸如十二烷基苯磺酸鈣；烷基酚-環氧烯加成產物，諸如壬酚-C_{18}乙氧化物；醇-環氧烯加成產物，諸如十三烷基醇-C_{16}乙氧化物；皂類，諸如硬脂酸鈉；烷基萘-磺酸鹽，諸如二丁基萘磺酸鈉；磺基琥珀酸鹽之二烷酯，諸如二(2-乙基己基)磺基琥珀酸鈉；山梨糖醇酯，諸如山梨糖醇油酸酯；四級銨，諸如月桂基三甲基氯化銨；脂肪酸之聚乙二醇酯，諸如聚乙二醇硬脂酸酯；環氧乙烷及環氧丙烷之嵌段共聚物；及單與二烷磷酸酯之鹽類。

常用於農業組成物之其它佐劑包括相容劑、消泡劑、螯合隔離劑、中和劑及緩衝劑、抑蝕劑、染劑、氣味劑、展布劑、滲透助劑、黏著劑、分散劑、增稠劑、冰點降低劑、抗微生物劑等。該等組成物亦可含有其它可相容組份，例如其它除草劑、植物生長調節劑、殺真菌劑、殺蟲劑等，且可使用液體肥料或固體微粒狀肥料載劑(諸如硝酸銨、尿素等)調製。

本發明該等除草組成物中之活性成份含量通常自約0.001至約98重量%。通常使用自約0.01至約90重量%之濃度。在作為濃縮物使用之組成物中，該活性成份通常以自約5至約98重量%，較佳約10至約90重量%之濃度存在。在施撒前，典型上使用惰性載劑，諸如水，稀釋此等組成物。經常施撒至雜草或雜草生長之地點的該等經稀釋組成物通常含有約0.0001至約1重量%活性成份且較佳含有約0.001

至約0.05重量%。

可施撒本發明組成物至雜草或其所在地，其係藉使用習知磨機或架高撒粉器、噴霧器，及顆粒塗佈器，藉添加至灌溉水，及藉熟悉本項技藝者已知之其它習用方法。

以下實例係提供以闡明本發明各方面，且不應被視為對申請專利範圍之限制。用於製備本發明該等化合物之許多起始物質，例如4-胺基-3,6-二氯吡啶-2-羧酸、4-胺基-3,5,6-三氟-2-氰基吡啶、4-胺基-6-溴-3,5-二氟吡啶-2-羧酸甲酯及4-胺基-6-溴-3-氯吡啶-2-羧酸甲酯，係描述在美國專利6,297,197 B1中。

實例：

1. 3-溴-6-氯-2-氟酚之製法

於-50℃下緩慢添加1-溴-4-氯-2-氟苯(20.4克，0.100莫耳)在四氫呋喃(THF；50毫升)中之溶液至二異丙基胺化鋰(LDA；0.125莫耳)在THF(600毫升)中之溶液內。添加後，將該溶液溫熱至-20℃，然後冷卻至-50℃。緩慢添加硼酸三甲酯(13.5克，0.130莫耳)在THF(20毫升)中之溶液，並使溫度溫熱至-20℃。然後將該混合物冷卻至-70℃並緩慢添加過乙酸溶液(在乙酸中32%，0.150莫耳)，並將該混合物溫熱至環境溫度。添加水(250毫升)並以乙酸乙酯(2×200毫升)萃取該溶液。乾燥並濃縮該等合併有機相。藉柱式層析法(在己烷中20%乙酸乙酯)而純化該黑色油以得到3-溴-6-氯-2-氟酚(14.1克，0.063莫耳)。^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.05(m, 2H)、5.5(brs, 1H)。

以下化合物係根據實例1之程序而製成：

3-溴-2,6-二氯酚：熔點69-70℃。

3-溴-2-氟-6-三氟甲基酚：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.20(m, 2H)、5.85(br, 1H)。

3-溴-2-氯-6-氟酚：LC/MS(m/z=225)。

2. 1-溴-4-氯-2-氟-3-甲氧基苯之製法

於回流下，加熱3-溴-6-氯-2-氟酚(14.4克，0.064莫耳)、碘甲烷(13.5克，0.096莫耳)及碳酸鉀(8.8克，0.064莫耳)在乙腈(100毫升)中之異質混合物，費時2小時。冷卻該混合物，經水(100毫升)稀釋並經二乙醚(2×150毫升)萃取。乾燥並濃縮該等合併萃取物。藉層析法(在己烷中5%乙酸乙酯)而純化該暗色油以得到1-溴-4-氯-2-氟-3-甲氧基苯(14.8克，0.062莫耳)。^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.20(m, 1H)、7.10(dd, 1H)、4.0(s, 3H)。

以下化合物係根據實例2之程序而製成：

1-溴-4-氯-3-乙氧基-2-氟苯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.20(m, 1H)、7.10(dd, 1H)、4.20(q, 2H)、1.50(t, 3H)。

1-溴-4-氯-2-氟-3-異丙氧基苯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.20(m, 1H)、7.10(dd, 1H)、4.5(m, 1H)、1.40(d, 6H)。

1-溴-4-氯-2-氟-3-(2-甲氧基乙氧基)苯：^{1}H NMR ($CDCl_3$)：δ 7.25(m, 1H)、7.15(dd, 1H)、4.25(t, 2H)、3.75(t, 2H)、3.5(s, 3H)。

1-溴-2-氟-3-甲氧基-4-三氟甲基苯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.39(d, 1H)、7.21(d, 1H)、6.18(tt, 1H)、4.24(td, 2H)。

1-溴-2,4-二氯-3-乙氧基苯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.32(d, 1H)、7.17(d, 1H)、4.10(q, 2H)、1.47(t, 3H)。

1-溴-2,4-二氯-3-甲氧基苯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.35(d, 1H)、7.15(d, 1H)、3.95(s, 3H)。

1-氯-3,5-二氟-2-甲氧基苯：GC-MS(m/z=178)。

1-氯-3,5-二氟-2-乙氧基苯：GC-MS(m/z=192)，沸點80-85℃／30毫米。

1,3-二氯-5-氟-2-甲氧基苯：GC-MS(m/z=194)。

1-溴-3-丁氧基-4-氯-2-氟苯：GC-PCI(m/z=180)。

1-溴-4-氯-2-氟-3-甲氧基甲氧基苯：GC-MS(m/z=269)。

1-溴-2-氯-4-氟-3-甲氧基苯：GC-MS(m/z=239)。

3-氯-5-氟-2-甲氧基苯甲醛：GC-MS(m/z=188)。

1,3-二氟-3-乙氧基苯：GC-MS(m/z=158)。

3. 1-溴-4-氯-2-氟-5-甲氧基苯之製法

將4-氯-2-氟-5-甲氧基苯胺(25.0克，0.143莫耳)在10% HBr(250毫升)中之溶液冷卻至0℃並緩慢添加亞硝酸鈉(15.0克，0.218莫耳)在水(20毫升)中之溶液。緩慢添加二氯甲烷(50毫升)及溴化銅(30.0克，0.244莫耳)，然後將該反應混合物溫熱至環境溫度，攪拌一小時，經由賽力特矽藻土(celite)床過濾，並經二氯甲烷(2×100毫升)萃取。乾燥並濃縮該等合併有機相。該暗色油之層析(在己烷中5%乙酸乙酯)可得到1-溴-4-氯-2-氟-5-甲氧基苯(16.6克，0.070莫耳)：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.20(m, 1H)、7.05(dd, 1H)、4.00(s, 3H)。

4. 1-溴-4-氯-2-氟-3-二氟甲氧基苯之製法

添加碳酸鉀(1.22克，5.32毫莫耳)及水(1.77毫升)至3-溴-6-氯-2-氟苯基(1.00克，4.44毫莫耳)及氯二氟乙酸鈉在二甲基甲醯胺(DMF；9毫升)中之溶液內，並將所形成混合物加熱至100℃，費時4小時。將該溶液冷卻至環境溫度並添加濃鹽酸(2.5毫升)及水(4毫升)，然後於環境溫度下攪拌一夜。使該溶液在冰浴內冷卻並經2N氫氧化鈉中和，然後經乙醚(2×25毫升)萃取。以鹽液清洗該等合併萃取物，乾燥(硫酸鈉)，並濃縮以得到1-溴-4-氯-2-氟-3-二氟-3-二氟甲氧基苯(1.20克，4.2毫莫耳)。不需進一步純化即可使用該物質。

5. 1-溴-4-氯-3-(2,2-二氟乙氧基)-2-氟苯之製法

緩慢添加3-溴-6-氯-2-氟酚(15.4克，0.068莫耳)在DMF(25毫升)中之溶液至氫化鈉(在礦物油中60%分散液)(4.0克，0.10莫耳)在DMF(100毫升)中之懸浮液內，並攪拌混合物，費時一小時。緩慢添加甲磺酸2,2-二氟乙基酯(17.5克，0.109莫耳)在DMF(10毫升)中之溶液。將所形成溶液加熱至70℃，費時18小時。以水(200毫升)稀釋該溶液並經乙醚萃取。在硫酸鈉上乾燥並濃縮該等合併有機相。藉層析法(在己烷中)而純化該殘餘油以得到1-溴-4-氯-3-(2,2-二氟乙氧基)-2-氟苯(9.0克，0.031莫耳)：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.3(m, 1H)、7.10(dd, 1H)、6.15(dt, 1H)、4.35(m, 2H)。

根據實例5之程序而製成以下化合物。

1-溴-2,4-二氯-3-(2,2-二氟乙氧基)苯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.35(m, 1H)、7.15(dd, 1H)、6.15(tt, 1H)、4.35(dt, 2H)。

6. 1-溴-4-氯-2-氟-3-(甲基硫)苯之製法

於-50℃下緩慢添加1-溴-4-氯-2-氟苯(20.4克，0.100莫耳)在THF(50毫升)中之溶液至LDA(0.125莫耳)在THF(600毫升)中之溶液內。添加後，將該溶液溫熱至-20℃，然後冷卻至-50℃，並緩慢添加二甲基二硫化物(18.8克，0.20莫耳)在THF(50毫升)中之溶液並將該混合物溫熱至環境溫度。以水(200毫升)中止該反應並經乙酸乙酯(2×150毫升)萃取，然後在硫酸鈉上乾燥該等合併有機相並濃縮。藉層析法(5%乙酸乙酯在己烷中之溶液)而純化該殘留紅色油以得到1-溴-4-氯-2-氟-3-(甲基硫)苯(23.9克，0.094莫耳)：^{1}H NMR ($CDCl_3$)：δ 7.40(m, 1H)、7.15(dd, 1H)、2.50(s, 3H)。

根據實例6之程序而製成以下化合物。

1-溴-2,4-二氯-3-(甲基硫)苯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.52(d, 1H)、7.25(d, 1H)、2.46(s, 3H)。

7. 3-溴-6-氯-2-氟苯甲醛之製法

於-50℃下緩慢添加1-溴-4-氯-2-氟苯(20.4克，0.100莫耳)在THF(50毫升)中之溶液至LDA(0.125莫耳)在THF(600毫升)中之溶液內。添加後，將所形成溶液溫熱至-20℃，然後冷卻至-50℃並緩慢添加DMF(14.6克，0.20莫耳)在THF(50毫升)中之溶液並將該反應混合物溫熱至室溫。以水(250毫升)中止該反應並經乙酸乙酯(2×150毫升)萃取然後在硫酸鈉上乾燥並濃縮該等合併有機相。自己烷再晶化該固體殘留物以得到3-溴-6-氯-2-氟苯甲醛(40.0克，0.169莫耳)：烷點92-93℃。

根據實例7之程序，藉以合適親電子劑，例如醛、酯或酮，中止反應而製成以下化合物。

1-(3-溴-6-氯-2-氟苯基)-1-乙醇：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.40(m, 1H)、7.15(m, 1H)、5.40(m, 1H)、2.50(m, 1H)、1.85(d, 3H)。

3-溴-2,4-二氯苯甲醛：熔點96-97℃。

1-(3-溴-2,6-二氯苯基)-1-乙醇：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.60(d, 1H)、7.15(d, 1H)、5.45(m, 1H)、3.0(d, 1H)、1.85(d, 3H)。

1-溴-4-氯-3-乙基-2-氟苯：GC/PCI(m/z=236)。

1-(3-溴-6-氯-2-氟苯基)-2,2,2-三氟乙酮：GC/PCI (m/z=304)。

1-(3-溴-6-氯-2-氟苯基)-1-丙醇：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.40(m, 1H)、7.15(m, 1H)、5.40(m, 1H)、2.50(m, 1H)、1.90(m, 4H)、1.00(t, 3H)。

2-(3-溴-6-氯-2-氟苯基)-2-丙醇：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.40(m, 1H)、7.15(m, 1H)、3.45(s, 1H)、1.80(m, 6H)。

8. 3-氯-5-氟-2-羥基苯甲醛之製法

於回流下加熱2-氯-4-氟酚(15.0克，102毫莫耳)在150克50%氫氧化鈉、水(30毫升)及氯仿(45毫升)內之溶液，費時8小時，每隔2小時添加額外氯仿(45毫升)。然後冷卻該混合物並使其靜置18小時，且收集該經沉澱鈉鹽。在水(200毫升)中將該固體漿化，並以6N鹽酸將pH調整至1.5，然後經乙酸乙酯(2×100毫升)萃取。以鹽液清洗該等合併萃取

物，乾燥並濃縮。藉層析法(二氯甲烷：己烷(1:1))而純化該殘留物以得到3-氯-5-氟-2-羥基苯甲醛(5.0克，29毫莫耳)：LC/MS(m/z=174)。

9. 1-溴-4-氯-2-氟-3-二氟甲基苯之製法

於0℃下緩慢添加二乙胺基三氟化硫(15.3克，0.096莫耳)至3-溴-6-氯-2-氟苯甲醛(7.50克，0.032莫耳)在二氯甲烷中之溶液內並使其溫熱至環境溫度後攪拌該混合物，費時一小時。以碳酸氫鈉在水(100毫升)中之飽和溶液小心地中止該反應，並經二氯甲烷(2×75毫升)萃取。在硫酸鈉上乾燥並濃縮該等合併有機萃取物以得到1-溴-4-氯-2-氟-3-二氟-甲基苯(7.20克，0.028莫耳)：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.60(m, 1H)、7.05(m, 1H)、7.00(d, 1H)。

根據實例9之程序而製成以下化合物。

1-溴-2,4-二氯-3-二氟甲基苯：LC/MS ESI(m/z=271)。

1-二氟甲基-3-氟-4-碘-2-甲氧基苯：LC/MS(m/z=302)。

2-氯-4-二氟甲基-3-甲氧基-1-硝基苯：LC/MS(m/z=237)(不必完全純化即可使用)。

3-氯-1-二氟甲基-2-甲氧基苯：LC/MS(m/z=210)。

10. 2-氯-4-二氟甲基-3-甲氧基苯胺之製法

將粗2-氯-4-二氟甲基-3-甲氧基-1-硝基苯在含有木炭(250毫克)載5%鈀之乙醇(50毫升)內的溶液氫化(50 psi)，費時5小時。過濾該溶液並濃縮以得到2-氯-4-二氟甲基-3-甲氧基苯胺(1.3克，48毫莫耳)：LC/MS(m/z=207).

11. N-三甲基乙醯基-2-溴-4-氯-3-甲氧基苯胺之製法

於-60℃下添加正-丁基鋰(2.5M，44毫莫耳)至N-三甲基乙醯基-4-氯-3-甲氧基苯胺(5.0克，21毫莫耳)在四氫呋喃(60毫升)中之溶液內。使該溶液溫熱至0℃並攪拌3小時。添加二溴化乙烯(9.9克，53毫莫耳)並攪拌該溶液，費時18小時，然後以氯化銨(飽和溶液，20毫升)中止反應並經乙醚(2×50毫升)萃取。以鹽液清洗該等合併萃取物，在硫酸鈉上乾燥，並濃縮。藉層析法(10%乙酸乙酯／己烷)而純化該殘留物以得到N-三甲基乙醯基-2-溴-4-氯-3-甲氧基苯胺(3.7克，1.2毫莫耳)：LC/MS(m/z=320)。

12. 2-溴-4-氯-1-碘-3-甲氧基苯之製法

以濃鹽酸(35毫升)處理N-三甲基乙醯基-2-溴-4-氯-3-甲氧基苯胺(3.7克，1.2毫莫耳)在二噁烷(35毫升)中之溶液並於回流下加熱該溶液，費時2小時。該溶液冷卻後，藉添加氫氧化鈉(50%溶液)而將pH調整至10，並經乙醚(2×50毫升)萃取。以鹽液清洗該等合併萃取物，在硫酸鈉上乾燥，並濃縮。使該粗苯胺溶解在2N鹽酸內並添加亞硝酸鈉(750毫克，11毫莫耳)，然後攪拌該溶液，費時20分鐘。將該溶液倒入碘化鈉(3.3克，22毫莫耳)在水(20毫升)及二氯甲烷(30毫升)中之激烈攪拌溶液內並攪拌20分鐘。然後以二氯甲烷(2×25毫升)萃取該溶液並以鹽液清洗該等合併萃取物，在硫酸鈉上乾燥，並濃縮。藉層析法(己烷)而純化該殘留物以得到2-溴-4-氯-1-碘-3-甲氧基苯(1.5克，0.6毫莫耳)：LC/MS(m/z=267)。

根據實例12之程序而製成以下化合物。

4-氯-2,6-二氟-5-甲基-1-碘苯：沸點60-70℃／0.75毫米。

2-氯-4-二氟甲基-3-甲氧基-1-碘苯：LC/MS(m/z=318)。

1-氯-2-二氟甲基-3,5-二氟-4-碘苯：LC/MS(m/z=324)。

13. 3-氯-2-甲氧基-4-硝基甲苯之製法

於回流下加熱4-硝基-2-羥基甲苯(5.0克，33毫莫耳)在氯仿(40毫升)中之溶液並經氯物料流處理，費時一小時。一旦冷卻時，以碳酸氫鈉(飽和溶液)、鹽液清洗該溶液，在硫酸鈉上乾燥，並濃縮。使該殘留物溶解在乙腈(75毫升)中，經碳酸鉀(9.1克，66毫莫耳)及碘甲烷(2.5毫升，5.7克，40毫莫耳)處理並於回流下加熱2小時。一旦冷卻時，濃縮該溶液並使殘留物溶解在乙醚(75毫升)中，經水(50毫升)、鹽液清洗，在硫酸鈉上乾燥，並濃縮。藉層析法在矽石上使用1-5%乙酸乙酯／己烷純化該粗產物以得到3-氯-2-甲氧基-4-硝基甲苯(3.0克，15毫莫耳)：LC/MS(m/z=201)。

14. 3-氯-2-甲氧基-4-硝基苯甲醛之製法

將3-氯-2-甲氧基-4-硝基甲苯(1.0克，5.0毫莫耳)在乙酸(10毫升)及乙酸酐(10毫升)中之溶液冷卻至5℃並經1毫升濃H_2SO_4處理。以10分鐘一份一份地添加三氧化鉻(1.4克，14毫莫耳)並將該反應溫度維持於0-5℃下。於該溫度下30分鐘後，將該混合物倒入冰水(20克)內並以乙酸乙酯(2×25毫升)萃取該混合物。以鹽液清洗該等合併有機相，在硫酸鈉上乾燥，並濃縮。使該粗雙-乙酸酯與水(10毫升)、乙醇(10毫升)及濃硫酸(1毫升)合併並加熱至回流，費時40分

鐘。一旦冷卻時，以水(20毫升)稀釋該混合物並經乙酸乙酯(2×50毫升)萃取。以鹽液清洗該等合併萃取物，在硫酸鈉上乾燥，並濃縮。層析(10%乙酸乙酯／己烷)該粗混合物以得到3-氯-2-甲氧基-4-硝基苯甲醛(400毫克，1.9毫莫耳)：LC/MS(m/z=215)。

15. (3-溴-6-氯-2-氟苯基)甲醇之製法

添加硼氫化鈉(6.4克，0.168莫耳)至3-溴-6-氯-2-氟苯甲醛(20.0克，0.084莫耳)在乙醇(250毫升)中之溶液內，並於環境溫度下攪拌該反應混合物，費時一小時。以水(300毫升)稀釋該混合物並經乙酸乙酯(2×200毫升)萃取，在硫酸鈉上乾燥，然後濃縮。自己烷再晶化該粗固體以得到(3-溴-6-氯-2-氟苯基)甲醇(10.4克，0.043莫耳)：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.50(m, 1H)、7.15(dt, 1H)、4.90(s, 2H)、2.10(bs, 1H).

根據實例15之程序而製成以下化合物。

1-(3-溴-6-氯-2-氟苯基)-2,2,2-三氟乙醇：GC/PCI (m/z=306)。

(3-氟-4-碘-2-甲氧基苯基)甲醇：LC/MS(m/z=282)。

16. 1-溴-4-氯-3-氟甲基-2-氟苯之製法

於0℃下緩慢添加二乙胺基三氟化硫(7.6克，0.047莫耳)在二氯甲烷(25毫升)中之溶液至(3-溴-6-氯-2-氟苯基)甲醇(10.3克，0.043莫耳)在二氯甲烷(150毫升)中之溶液內。於環境溫度下攪拌該溶液，費時一小時。小心添加碳酸氫鈉飽和溶液(100毫升)並以二氯甲烷(2×100毫升)萃取該混合物。在硫酸鈉上乾燥該等合併有機相，並濃縮。藉層析法

(5%乙酸乙酯在己烷中之溶液)而純化該暗色殘餘油以得到1-溴-4-氯-3-氟甲基-2-氟苯(6.20克，0.024莫耳)：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.55(m, 1H)、7.18(dd, 1H)、5.6(d, 2H)。

根據實例16之程序而製成以下化合物。

1-溴-4-氯-2-氟-3-(1-氟-1-甲基乙基)苯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.42(m, 1H)、7.10(m, 1H)、6.05(dq, 1H)、1.95(dd, 6H)。

1-溴-2,4-二氯-3-(1-氟乙基)苯：GC/PCI(m/z=270)。

1-溴-4-氯-2-氟-3-(1-氟乙基)苯：GC/PCI(m/z=255)。

1-溴-4-氯-2-氟-3-(1,2,2,2-四氟乙基)苯：GC/EI(m/z=308)。

1-溴-4-氯-2-氟-3-(1-氟丙基)苯：GC/EI(m/z=267)。

2-氟-4-氟甲基-1-碘-3-甲氧基苯：LC/MS(m/z=284)。

17. 1-溴-4-氯-2-氟-3-甲氧基苯之製法

於-50℃下緩慢添加1-溴-4-氯-2-氟苯(20.4克，0.100莫耳)在THF(50毫升)中之溶液至LDA(0.125莫耳)在THF(600毫升)中之溶液內。添加後，將該溶液溫熱至-20℃，然後冷卻至-50℃，緩慢添加溴甲氧基甲烷(25克，0.200莫耳)在THF(25毫升)中之溶液，並將該反應混合物溫熱至環境溫度。以水(400毫升)中止該反應並經二乙醚(2×150毫升)萃取。在硫酸鈉上乾燥該等合併有機相，並濃縮。蒸餾(70°-75℃／0.5毫米)該殘留油以得到1-溴-4-氯-2-氟-3-甲氧基甲基苯(18.0克，0.071莫耳)：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.50(m, 1H)、7.15(dd, 1H)、4.65(s, 1H)、3.40(s, 1H)、

根據實例17之程序而製成以下化合物。

1-溴-4-氯-2-氟-3-甲基苯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.30(m, 1H)、7.05(dd, 1H)、2.35(s, 3H)。

18. 2-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烷之製法

於-78℃下緩慢添加正-丁基鋰(2.5M，19.0毫升，0.0475莫耳)至1-溴-4-氯-2-氟-3-甲氧基苯(10.4克，0.043莫耳)在二乙醚(150毫升)中之溶液內，並攪拌該溶液，費時30分鐘。緩慢添加硼酸三異丙酯(12.0克，0.064毫升)在THF(25毫升)中之溶液並將該溶液溫熱至0℃。添加乙醯氯(10.0克，0.13莫耳)。攪拌一小時後，濃縮該溶液，並將該固體殘留物分溶在乙酸乙酯(150毫升)與1N氫氧化鈉(50毫升)之間。添加冰至該水性相，接著使其經充份的濃鹽酸酸化以獲得pH 2。以乙酸乙酯(2×150毫升)萃取該異質混合物，並在硫酸鈉上乾燥且濃縮該等合併有機相。在甲苯內漿化所形成固體，添加丙-1,3-二醇(6.6克，0.09莫耳)，並於回流下加熱該混合物以藉迪安-斯塔克(Dean-Stark)收集器移除水。2小時後，使該混合物冷卻並濃縮。使所形成油溶解在二氯甲烷(50毫升)中，經水(25毫升)清洗，然後在硫酸鈉上乾燥並濃縮以得到2-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烷(6.4克，0.062莫耳)：δ 7.15(m, 1H)、6.95(dd, 1H)、4.05(t, 4H)、3.8(s, 3H)、1.95(t, 2H)。

根據實例18之程序而製成以下化合物。

2-(4-氯-2-氟-5-甲氧基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烷：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.25(d, 1H)、7.05(d, 1H)、4.20(t, 4H)、4.15(s,

3H)、2.10(t, 2H)。

2-(4-氯-2-氟-3-乙氧基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.30(m, 1H)、7.05(dd, 1H)、4.20(m, 7H)、2.05(t, 3H)、1.50(t, 3H)。

2-(4-氯-2-氟-3-(甲基硫)苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.50(m, 1H)、7.18(dd, 1H)、4.20(t, 4H)、2.50(s, 3H)、2.05(t, 2H)。

2-(4-氯-2-氟-3-甲氧基甲基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.6(dt, 1H)、7.25(dd, 1H)、4.76(s, 2H)、4.20(t, 4H)、3.40(s, 3H)、2.05(t, 2H)。

2-(4-氯-2-氟-3-異丙氧基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.25(m, 1H)、7.15(dd, 1H)、4.5(q, 1H)、4.20(t, 4H)、2.05(t, 2H)、1.50(d, 6H)。

2-(4-氯-2-氟-3-二氟甲基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.75(m, 1H)、7.15(dd, 1H)、6.90-7.15(t, 1H)、4.20(t, 4H)、2.05(t, 2H)。

2-(4-氯-2-氟-3-氟甲基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.70(m, 1H)、7.25(dd, 1H)、5.8(d, 2H)、4.20(t, 4H)、2.05(t, 2H)。

4-[1,3,2]-二氧雜硼烯-2-基-3-氟-2-甲氧基苯甲腈：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.40(m, 1H)、7.3(dd, 1H)、4.25(t, 4H)、4.15(s, 3H)、2.10(t, 3H)。

2-(4-氯-2-氟-3-甲氧基乙氧基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.35(m, 1H)、7.15(dd, 1H)、4.25(m,

6H)、3.75(d, 2H)、3.48(s, 3H)、2.15(t, 3H)。

2-(2,4-二氯-3-乙氧基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烏：^{1}H NMR(DMSO-d_6)：δ 7.40(d, 1H)、7.29(d, 1H)、4.08(m, 4H)、4.00(q, 2H)、1.99(m, 2H)、1.34(t, 3H)。

2-[4-氯-2-氟-3-(2,2-二氟乙氧基)苯基]-[1,3,2]-二氧雜硼烏：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.45(m, 1H)、7.15(dd, 1H)、6.15(tt, 1H)、4.38(t, 4H)、4.20(t, 2H)、2.10(t, 2H)。

2-(4-氯-2-氟-5-乙氧基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烏：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.25(d, 1H)、7.05(d, 1H)、4.20(t, 4H)、4.15(t, 2H)、2.10(t, 2H)、1.45(t, 3H)。

2-(2,4-二氯-3-(甲基硫)苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烏：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.45-7.28(m, 2H)、3.86(m, 4H)、2.42(s, 3H)、1.80(m, 2H)。

6-氯-3-[1,3,2]-二氧雜硼烏-2-基-2-氟苯甲腈：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.85(m, 1H)、6.25(m, 1H)、4.20(m, 4H)、2.10(m, 2H)。

19. 1-氟-2,3-亞甲基二氧苯之製法

將Alliquat 336(甲基三辛基氯化銨)(0.63克，1.6莫耳)、二溴甲烷(40.7克，234.2毫莫耳)，及水(31毫升)放在500毫升配備添加漏斗、冷凝器及攪拌棒之3頸燒瓶內。將3-氟兒茶酚(20.0克，160毫莫耳)在5M氫氧化鈉(80毫升)中之溶液加入該添加漏斗內。將燒瓶內之混合物加熱至回流，並在良好地攪拌下以2小時一滴滴添加該兒茶酚溶液，然後於回流下再加熱所形成暗混合物，費時2小時。冷卻至室溫後，

以二氯甲烷稀釋該反應並分離各層。以二氯甲烷萃取該水性層，並在具有木炭之Na_2SO_4上乾燥該等合併有機層。過濾並在旋轉蒸發器上濃縮至恆重以得到如暗黃色油之1-氟-2,3-亞甲基二氧基苯(14.6克，104.2毫莫耳)：^{1}H NMR ($CDCl_3$)：δ 6.80(m, 1H)、6.68(m, 2H)、6.04(s, 2H)。

20. 2-氟-3,4-亞甲基二氧苯基二羥基硼酸之製法

使1-氟-2,3-亞甲基二氧基苯(5.0克，35.7毫莫耳)溶解在THF(70毫升)中，並在乾冰丙酮浴內使該溶液冷卻至-65℃。在攪拌下藉注射器而添加正-丁基鋰(2.5克，15.7毫升，39.3毫莫耳)至該溶液內。以一小時使該反應溫熱至-35℃，然後再冷卻至-65℃，並藉注射器經硼酸三甲酯(4.1克，39.3毫莫耳)處理。使該反應緩慢溫熱至室溫，經1N HCl(50毫升)中止反應，攪拌15分鐘，然後經醚稀釋並分離各層。以1N氫氧化鈉萃取有機相並自該醚分離萃取物，然後經1N鹽酸酸化。以兩份醚萃取該酸性水溶液並在硫酸鈉上乾燥這些合併醚萃取物，過濾並濃縮以得到可經二氯甲烷濕磨之油狀固體。藉過濾而收集所形成固體，經二氯甲烷清洗並乾燥以得到如黃褐色固體之1-氟-2,3-亞甲基二氧基苯基二羥基硼酸(1.4克，7.6毫莫耳)：^{1}H NMR(DMSO-d_6)：δ 8.05 (brs, 2H)、7.08(dd, 1H)、6.76(d, 1H)、6.8(s, 2H)。

根據實例20之程序而製成以下化合物。

2-氟-3-甲氧基-4-甲基苯基二羥基硼酸：^{1}H NMR(300 MHz, d_6-DMSO+H_2O)：δ 7.32(bs, 2H)、7.11(dd, 1H, J=7.2, 5.7 Hz)、6.92(d, 1H, J=7.2 Hz)、3.74(s, 3H)、2.19(s, 3H)。

4-溴-2-氟-3-甲氧基苯基二羥基硼酸：^{1}H NMR(300 MHz, DMSOd_6+D_2O)：δ 8.36(bs, 2H)、7.38(dd, 1H, J=8.4)、7.17(dd, 1H)、3.82(d, 3H)。

21. 2-(2-氟-3,4-亞甲基二氧苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烷之製法

在甲苯及丙-1,3-二醇(0.6克，7.9毫莫耳)內漿化2-氟-3,4-亞甲基二氧苯基二羥基硼酸(1.4克，7.6毫莫耳)，並於回流下加熱該混合物，費時0.5小時。冷卻該混合物，經由玻璃棉過濾，並濃縮以得到2-(2-氟-3,4-亞甲基二氧苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烷(1.6克，7.1毫莫耳)：^{1}H NMR (DMSO-d_6)：δ 7.12(dd, 1H, J=7.8, 5.7Hz)、6.75(d, 1H)、6.09(s, 2H)、4.06(t, 4H)、1.98(m, 2H)。

22. 3-溴-6-氯-2-氟苯甲腈之製法

於50℃下加熱3-溴-6-氯-2-氟苯甲醛(9.0克，0.04莫耳)及羥基胺-O-磺酸(7.50克，0.07莫耳)在水(300毫升)中之懸浮液，費時18小時。冷卻該懸浮液，並收集該固體以得到3-溴-6-氯-2-氟苯甲腈(8.8克，0.04莫耳)：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.75(m, 1H)、7.25(m, 1H)。

23. 3-溴-2-氟-6-氯苯甲醯胺之製法

將濃硫酸(15毫升)放入100毫升配備內溫度計之3頸燒瓶內然後加熱至55℃。在攪拌下一份一份地添加3-溴-2-氟-6-氯苯甲腈(11.0克，47毫莫耳)至該酸內，並維持該溫在50℃以上。於65℃下加熱該暗溶液，費時24小時，然後冷卻至室溫，倒在冰上，並經濃氫氧化銨小心地中和。以兩份乙酸乙酯萃取該混合物並再Na_2SO_4(具有木炭)上乾燥該等

合併有機層。過濾並濃縮以得到如淺橘色固體之3-溴-2-氟-6-氯苯甲醯胺(11.5克，45.5毫莫耳)：熔點157-158℃，^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.54(t, 1H)、7.14(dd, 1H)、6.03(brs, 1H)、5.81(brs, 1H)。

24. 3-溴-2,6-二氯苯甲醯胺之製法

在250毫升圓底燒瓶內以亞硫醯氯(30毫升，400.0毫莫耳)處理3-溴-2,6-二氯苯甲酸(7.2克，26.7毫莫耳)並將該混合物加熱至回流，費時一小時，然後冷卻至室溫。移除約三分之一該淺黃色溶液並真空濃縮。使殘留物溶解在THF(16毫升)中並在充份攪拌下經濃氫氧化銨(6毫升)處理。使該混合物分溶在乙酸乙酯與飽和$NaHCO_3$之間，並分離各層，然後在Na_2SO_4上乾燥。過濾並濃縮以得到如發泡體之3-溴-2,6-二氯苯甲醯胺(2.19克)：熔點117-119℃，^{1}H NMR(300 MHz, d_6-DMSO)：δ 8.10(bs, 1H)、7.88(bs, 1H)、7.79(d, 1H, J=8)、7.44(d, 1H)。

25. 3-溴-6-氯-2-氟苯胺之製法

使氫氧化鈉(4.0克，100.0毫莫耳)溶解在250毫升圓底燒瓶內之水(70毫升)中，並在冰浴內冷卻所形成溶液，且經溴(4.7克，29.7毫莫耳)處理以得到黃色溶液。在良好攪拌下，緩慢添加固體3-溴-2-氟-6-氯苯羧基醯胺(5.0克，19.9毫莫耳)，並將該橘色混合物加熱至回流，費時2小時。以二氯甲烷稀釋並分離各層，且在Na_2SO_4上乾燥二氯甲烷。自冷己烷再晶化該濃縮濾液以得到如近純白色固體之3-溴-6-氯-2-氟苯胺(2.8克，12.6毫莫耳)：熔點61-62℃：^{1}H

NMR($CDCl_3$)：δ 6.94(dd, 1H)、6.83(dd, 1H)、4.16(brs, 2H)。

根據實例25之程序而製成以下化合物。

3-溴-2,6-二氯苯胺：熔點71-72℃。

26. N-(3-溴-6-氯-2-氟苯基)-N,N-二甲胺之製法

使3-溴-6-氯-2-氟苯胺(2.5克，11.1毫莫耳)溶解在經氮沖洗之250毫升圓底燒瓶內之THF(25毫升)中並經37%甲醛(0.84克，2.1毫升，27.8毫莫耳)、二丁基二氯化錫(0.07克，0.22毫莫耳)，及苯基矽烷(1.33克，12.3毫莫耳)處理。並於室溫在氮下攪拌48小時。於真空下濃縮該反應混合物，並藉矽凝膠層析法(己烷)而純化以得到如油之N-(3-溴-6-氯-2-氟苯基)-N,N-二甲胺(2.0克，7.9毫莫耳)：^{1}H NMR ($CDCl_3$)：δ 7.19(dd, 1H)、7.04(dd, 1H)、2.88(s, 3H)、2.87(s, 3H)。

根據實例26之程序而製成以下化合物。

N-(3-溴-6-氯-2-氟苯基)-N,N-二乙胺：^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$)：δ 7.24(dd, 1H)、7.07(dd, 1H)、3.16(dd, 4H)、1.01(t, 6H)。

N-(3-溴-2,6-二氯苯基)-N,N-二甲胺：^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$)：δ 7.33(d, 1H)、7.13(d, 1H)、2.88(s, 6H)。

N-(2-氯-4,6-二氟苯基)-N,N-二甲胺：無色油。^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$)：δ 6.93(ddd, 1H)、6.73(m, 1H)、2.82(d, 6H)。

27. N-(3-溴-6-氯-2-氟苯基)-N-甲胺之製法

使3-溴-6-氯-2-氟苯胺(1.2克，5.2毫莫耳)溶解在100毫

升圓底燒瓶內之THF(12毫升)中並在攪拌下經四-N-丁基溴化銨(0.015克，0.05毫莫耳)及粉末狀氫氧化鈉(0.83克，20.9毫莫耳)處理。5分鐘後，以硫酸二甲酯(1.3克，10.4毫莫耳)處理該暗色混合物並於60℃下加熱該混合物，費時2小時。藉TLC(己烷：乙酸乙酯／20:1)而分析顯示殘留一些起始物質。添加另外硫酸二甲酯(0.66克，5.2毫莫耳)並持續加熱1.5小時，然後於室溫下攪拌一夜。使該反應物分溶在二乙醚與水之間並分離各層，且以醚萃取水性相。以水清洗該等合併醚層並在$MgSO_4$上乾燥。過濾，濃縮並藉矽凝膠驟層析法(己烷)而純化以得到如無色油之N-(3-溴-6-氯-2-氟苯基)-N-甲胺(0.81克)：^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$)：δ 6.93(dd, 1H, J=8.4)、6.83(dd, 1H)、4.00(bs, 1H)、3.09(d, 3H)。

28. <u>1,3-二氟-2-碘-4-甲氧基-5-甲基苯之製法</u>

於-55℃下添加1.5-二氟-2-甲氧基-3-甲基苯(0.65克，4.1毫莫耳)在THF(1毫升)中之溶液至LDA(4.3毫莫耳)在THF(10毫升)中之溶液內，並攪拌該溶液，費時45分鐘。添加固體碘(1.15克，4.5毫莫耳)並使該溶液溫熱至環境溫度。以乙酸乙酯稀釋該溶液並經碳酸氫鈉(飽和溶液15毫升)及硫代硫酸鈉(飽和溶液，15毫升)清洗，在硫酸鈉上乾燥，並濃縮以得到1,3-二氟-2-碘-4-甲氧基-5-甲基苯：^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$)：δ 6.72(dd, 1H)、3.84(d, 3H)、2.26(s, 3H)。

根據實例28之程序而製成以下化合物。

3,5-二氟-4-碘-2-甲氧基苯甲腈：熔點106-110℃。

N-(6-氯-2,4-二氟-3-碘苯基)-N,N-二甲胺：^{1}H NMR(300

MHz, $CDCl_3$)：δ 6.98(dd, 1H)、2.82(d, 6H)。

1,3-二氯-5-氟-4-碘-2-甲氧基苯：GC-MS(m/z=320)。

1,3-二氟-2-碘-4-甲氧基-5-甲基苯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 6.72(dd, 1H)、3.84(d, 3H)、2.26(s, 3H)。

2,3-二氟-4-碘-苯甲腈：LC/MS(m/z=265)。

3-氯-1-二氟甲基-5-氟-4-碘-2-甲氧基苯：LC/MS(m/z=336)。

2-乙氧基-1,3-二氟-4-碘苯：GC-MS(m/z=284)。

1,3-二氟-2-碘-4-甲氧基-5-甲基苯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 6.72(dd, 1H)、3.84(d, 3H)、2.26(s, 3H)。

3,5-二氟-4-碘-2-甲氧基苯甲腈：熔點106-110℃。

(6-氯-2,4-二氟-3-碘苯基)二甲胺：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 6.98(dd, 1H)、2.82(d, 6H)。

2,4,6-三氟-3-碘苯甲腈：LC/MS(m/z=283)。

1-溴-3,5-二氟-4-碘-2-甲氧基苯：LC/MS(m/z=349)。

1,3-二氯-5-氟-4-碘-2-甲氧基苯：GC-MS(m/z=320)。

29. 1-氯-3,5-二氟-4-碘-2-甲氧基苯之製法

於-75℃下添加正-丁基鋰(在己烷中2.5M，6.7毫升)至1-氯-3,5-二氟-2-甲氧基苯(2.0克，0.01莫耳)在THF中之溶液內，並於-75℃下攪拌所形成溶液，費時一小時。添加碘(5.1克，0.02莫耳)在THF(10毫升)中之溶液，並使該反應混合物溫熱至環境溫度。以乙醚(50毫升)稀釋該反應混合物並添加水性硫代硫酸鈉(10%，50毫升)，攪拌一小時。分離各相後，在Na_2SO_4上乾燥有機相，並濃縮以得到如白色固體之1-氯

-3,5-4-碘-2-甲氧基苯：熔點62-64℃。

根據實例29之程序而製成以下化合物。

1-氯-2-乙氧基-3,5-二氟-4-碘苯：GC-MS(m/z=178)。

30. 3-氟-4-碘-2-甲氧基苯甲腈之製法

在DMF(15毫升)內漿化氫化鈉(60毫克，2.5毫莫耳)並經無水甲醇(120微升，96毫克，3.0毫莫耳)處理。於25℃下攪拌10分鐘後，將該溶液冷卻至-25℃並經2,3-二氟-4-碘苯甲腈(500毫克，1.9毫莫耳)處理。25分鐘後，藉添加10%檸檬酸溶液(5毫升)而中止該混合物之反應並溫熱至25℃。以乙醚(2×15毫升)萃取該混合物，以水(5毫升)及鹽液清洗該等合併醚相，在硫酸鈉上乾燥，並蒸發以得到3-氟-4-碘-2-甲氧基苯甲腈(500毫克，1.8毫莫耳)：LC/MS(m/z=277)。

31. 3-氟-4-碘-2-甲氧基苯甲醛之製法

使3-氟-4-碘-2-甲氧基苯甲腈(1.0克，3.6毫莫耳)溶解在甲苯(7毫升)中，冷卻至0℃並經25重量%二異丁基氫化鋁(DIBAL)在甲苯(3.1毫升，4.7毫莫耳)中之溶液一份一份地處理。30分鐘後，藉添加甲醇(5毫升)而中止該反應，倒入1M硫酸(15毫升)內並經乙酸乙酯(2×15毫升)萃取。以水(5毫升)及鹽液清洗該等合併萃取物，在硫酸鈉上乾燥，並蒸發以得到3-氟-4-碘-2-甲氧基苯甲醛(450毫克，1.6毫莫耳)：LC/MS(m/z=260)。

32. 3-氟-4-碘-2-甲氧基苯胺之製法

使3-氟-2-甲氧基苯胺(1克，6.4毫莫耳)溶解在250毫升圓底燒瓶內之二氯甲烷(10毫升)中並經水(10毫升)、

$NaHCO_3$(1.1克，12.7毫莫耳)及碘(1.61克，6.4毫莫耳)處理，且將所形成混合物加熱至回流，費時2小時，於此時TLC(己烷：乙酸乙酯／4:1)顯示幾乎完全轉化。以乙酸乙酯稀釋該反應混合物並經飽和$Na_2S_2O_3$清洗。分離有機層並在Na_2SO_4上乾燥。過濾，濃縮並藉矽凝膠驟層析法(己烷：乙酸乙酯／8:1)而純化以得到0.71克紅色油，其經鑑定為該3-氯-4-碘-2-甲氧基苯胺及起始物質之2.5：1混合物：^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$)：δ 7.36(d, 1H, J=8.4Hz)、6.45(d, 1H, J=8.4Hz)、4.10(bs, 2H)、3.82(s, 3H)。使用過量碘進行之其它操作可產生類似結果。使該混合物與先前之產物合併且不需要進一步純化即可照原樣使用。

33. 4-氯-2,6-二氟-3-甲基苯胺之製法

將2,6-二氟-3-甲基苯胺(15克，105毫莫耳)在乙酸(80毫升)中之溶液加熱至70℃並以20分鐘一滴滴添加二氯化硫醯(16.0克，115毫莫耳)在乙酸(40毫升)中之溶液。維持該溫度，費時3小時，然後冷卻並濃縮。使該殘留物溶解在水(100毫升)中並以2N氫氧化鈉將pH調整至9，然後經二氯甲烷(2×75毫升)萃取，並以鹽液清洗該等合併萃取物，在硫酸鈉上乾燥，並濃縮。蒸餾該殘餘物以得到4-氯-2,6-二氟-3-甲基苯胺(12.2克，69毫莫耳)：沸點55°-65℃／55毫米。

34. 1-溴-3-氯-4-碘-2-甲氧基苯之製法

使3-氯-2-甲氧基苯胺及3-氯-4-碘-2-甲氧基苯胺之混合物(2.8克，2.5:1)溶解在二噁烷(20毫升)內，在冰浴上冷卻所形成溶液，並經48% HBr (20毫升)處理。然後在充份攪拌

下以$NaNO_2$(1.4克，19.5毫莫耳)在水(6毫升)中之溶液處理該暗紫色混合物。10分鐘後，添加CuBr (5.1克，35.5毫莫耳)並自該冰浴移除混合物，使其溫熱至室溫並攪拌0.5小時。以乙酸乙酯及水稀釋該暗紫色混合物，然後使用乙酸乙酯經由賽力特矽藻土過濾。分離各層並以飽和亞硫酸鈉及飽和氯化銨清洗有機層，並在Na_2SO_4上乾燥。過濾，濃縮並藉矽凝膠驟層分析法(己烷)而純化以得到2.95克無色油，其經測定為1-溴-3-氯-2-甲氧基苯及1-溴-3-氯-4-碘-2-甲氧基苯之2.3:1混合物，且不需要進一步純化即可照原樣使用：^1H NMR(300 MHz, $CDCl_3$)：δ 7.49(d, 1H)、7.19(d, 1H)、3.90(s, 3H)。

35. 1-氯-3,5-二氟-4-三甲基甲矽烷基苯之製法

於-75℃下添加正-丁基鋰(2.5M，68毫莫耳)至3,5-二氟-1-氯苯(10.0克，67毫莫耳)及四甲基乙二胺(TMEDA；7.8克，67毫莫耳)在THF(75毫升)中之溶液內，並攪拌所形成溶液，費時30分鐘。添加三甲基甲矽烷基氯(7.6克，70毫莫耳)在THF(15毫升)中之溶液並使該溶液溫熱至環境溫度，然後攪拌25小時。添加氯化銨(飽和溶液15毫升)並以乙醚(2×100毫升)萃取該混合物，然後以鹽液清洗該等合併萃取物，在硫酸鈉上乾燥，並濃縮。蒸餾該殘餘油以得到1-氯-3,5-二氟-4-三甲基甲矽烷基苯(13.0克，60毫莫耳)：沸點70-75℃。

36. 6-氯-2,4-二氟-3-三甲基甲矽烷基苯甲醛之製法

於-75℃下添加1-氯-3,5-二氟-4-三甲基甲矽烷基苯(1.5

克，6.8毫莫耳)在THF(10毫升)中之溶液至四甲基哌啶鋰(14毫莫耳)在THF(15毫升)中之溶液內。攪拌該溶液，費時2小時，然後添加DMF(1.5克，20毫莫耳)並使該溶液溫熱至環境溫度。以氯化銨飽和溶液(25毫升)中止該反應並經乙醚(2×25毫升)萃取，然後在硫酸鈉上乾燥該等合併萃取物，並濃縮。藉層析法(己烷)而純化該殘餘物以得到6-氯-2,4-二氟-3-三甲基甲矽烷基苯甲醛(1.4克，5.6毫莫耳)：LC/MS (m/z=248)。

37. 6-氯-2,4-二氟-3-碘苯甲醛之製法

將6-氯-2,4-二氟-3-三甲基甲矽烷基苯甲醛(600毫克，2.4毫莫耳)在二氯甲烷(7毫升)中之溶液冷卻至0℃並經氯化碘(780毫克，4.8毫莫耳)在二氯甲烷(10毫升)中之溶液處理，並於環境溫度下攪拌2小時。添加另外的氯化碘(900毫克)並於回流下加熱該溶液，費時40分鐘。使該溶液冷卻並經亞硫酸氫鈉(15毫升，5%溶液)、水(10毫升)，及碳酸氫鈉飽和溶液(10毫升)清洗。在硫酸鈉上乾燥有機相，並濃縮以得到6-氯-2,4-二氟-3-碘苯甲醛(620毫克，3.9毫莫耳)：LC/MS(m/z=302)。

38. 1-溴-2,4-二氟-5-甲氧基苯之製法

於-20℃下添加異丙基氯化鎂(在THF中2M，42毫莫耳)至1,3-二溴-4,6-二氟苯(10.0克，37毫莫耳)在THF(50毫升)中之溶液內，並將所形成溶液溫熱至0℃，並攪拌30分鐘。添加硼酸三甲酯(4.7克，45毫莫耳)並於環境溫度下攪拌該混合物，費時一小時。再使該溶液冷卻至-20℃並添加過乙

酸(32%，50毫莫耳)，且於環境溫度下攪拌該溶液，費時30分鐘。然後以亞硫酸氫鈉(5%溶液，75毫升)中止該溶液之反應，接著經6N鹽酸酸化並經乙醚(2×75毫升)萃取。在硫酸鈉上乾燥合併萃取物，並濃縮。使該粗酚溶解在乙腈(40毫升)中並添加碳酸鉀(10克，74毫莫耳)及碘甲烷(5.7克，40毫莫耳)，並於環境溫度下攪拌20小時。濃縮該溶液並使殘留物溶解在水(50毫升)中，然後經乙醚(2×75毫升)萃取並以鹽液清洗該等合併萃取物，在硫酸鈉上乾燥，並濃縮。藉層析法(己烷)而純化該殘餘物以得到1-溴-2,4-二氟-5-甲氧基苯(2.0克，8.6毫莫耳)：LC/MS(m/z=223)。

39. 2-氯-4,6-二氟-1-碘-3-甲氧基苯之製法

於-55℃下添加4-氯-2,6-二氟-1-碘-3-甲氧基苯(2.0克，6.6毫莫耳)在THF(7毫升)中之溶液至LDA(8.0毫莫耳)在THF(15毫升)中之溶液內，並攪拌該反應，費時2小時。以乙醚(50毫升)稀釋該溶液並經氯化銨(飽和溶液25毫升)、鹽液清洗，然後在硫酸鈉上乾燥，並濃縮。藉逆相層析法(70%乙腈在水中之溶液)而純化該殘餘油以得到2-氯-4,6-二氟-1-碘-3-甲氧基苯(500毫克，1.7毫莫耳)：LC/MS(m/z=304)。

40. 4-氯-3-(二甲胺基)-2-氟苯基二羥基硼酸之製法

使N-(3-溴-6-氯-2-氟苯基)-N,N-二甲基苯胺(0.88克，3.5毫莫耳)溶解在經烘箱乾燥、經氮滌洗之50毫升配備溫度計的3頸燒瓶內之醚(10毫升)中。於氮下將該溶液冷卻至-60℃。經由注射器一滴滴添加正-丁基鋰(0.23克，3.6毫莫耳，1.45毫升之2.5M溶液)，並保持該溫度在-55℃以下。0.5小

時後，經由注射器添加硼酸三甲酯(0.40克，0.38毫莫耳)並使該反應溫熱至室溫。添加1N HCl(3.5毫升)並攪拌該混合物，費時0.5小時。以水及醚稀釋該混合物，並分離該醚層，然後在Na_2SO_4上乾燥。過濾並濃縮以留下0.753克發泡體，使其經己烷濕磨。藉過濾而收集所形成固體，並乾燥以得到如近純白色固體之4-氯-3-(二甲胺基)-2-氟苯基二羥基硼酸(0.5克，2.3毫莫耳)：^{1}H NMR(DMSO-d_6)顯示該固體似乎是該二羥基硼酸及酸酐之混合物。不需要進一步純化或特性分析，該固體可照原樣使用。

根據實例40之程序而製成以下化合物。

4-氯-3-(二乙胺基)-2-氟苯基二羥基硼酸：^{1}H NMR(300 MHz, DMSOd_6+D_2O)：δ 8.26(bs, 2H)、7.26(m, 2H)、3.05(q, 4H)、0.91(t, 6H)。

2,4-二氯-3-二甲胺基苯基二羥基硼酸。可將該物質離析成為二羥基硼酸及酸酐之油狀混合物且不需要進一步純化或特性分析即可使用。

2-氯-4-氟-3-甲氧基苯基二羥基硼酸(不需要純化即可使用)。

41. 3-氯-2-氟-3-(4,4,5,5-四甲基-{1,3,2}二氧雜硼咪(dioxaborolan)-2-基)-苯基甲胺之製法

使N-(3-溴-6-氯-2-氟苯基)-N-甲胺(0.84克，3.5毫莫耳)溶解在經氮沖洗之50毫升3頸燒瓶內之DMF(10毫升)中，並以氮滌洗所形成溶液，費時0.5小時。急速地添加雙(皮哪醇酸基(pinacolato))二硼(0.98克，3.9毫莫耳)、乙酸鉀(1.04克，

10.6毫莫耳)及[1,1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵]二氯鈀(Ⅱ)·CH_2Cl_2複合物(0.14克，0.18毫莫耳)並在上部空間經由60℃之氮滌洗下將該混合物加熱至110℃，然後於溫和的氮氣壓下加熱1.5小時。將該反應混合物冷卻至室溫，並分溶在乙酸乙酯與鹽液之間，然後分離各層。以乙酸乙酯萃取水性相，並以鹽液清洗合併有機化合物，並在Na_2SO_4上乾燥。過濾，濃縮並藉矽凝膠驟層分析法(己烷：乙酸乙酯／5:1)而純化以得到3-氯-2-氟-3-(4,4,5,5-四甲基-{1,3,2}二氧雜硼喃-2-基)-苯基甲胺(0.85克)：淺綠色固體：^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$)：δ 7.05(m, 2H)、3.96(bs, 1H)、3.06(d, 3H)、1.35(s, 12H)。

42. <u>4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-硫甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物1)之製法</u>

使4-胺基-3,6-二氯吡啶-2-羧酸甲酯(2.6克，0.012莫耳)、2-(4-氯-2-氟-3-硫甲基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烷(4.1克，0.016莫耳)、1,4-雙(二苯基膦基)丁烷(0.610克，0.0015莫耳)及氟化銫(6.7克，0.045莫耳)在乙腈(75毫升)中之溶液經氮除氣，費時15分鐘。添加乙酸鈀(0.30克，0.0015莫耳)並將該混合物加熱至回流，費時4小時。以水中止該反應混合物之反應並經乙酸乙酯(2×100毫升)萃取，且在硫酸鈉上乾燥該等合併萃取物，並濃縮。藉層析法(25%-40%乙酸乙酯在己烷中之溶液)而純化殘留固體以得到4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-硫甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(2.0克，0.005莫耳)：^{1}H NMR(DMSO-d_6)：δ 7.78(t, 1H)、7.50(d, 1H)、7.25(s,

1H)、3.95(s, 3H)、2.50(s, 3H)。

根據實例42之程序(在某些情況下，係使用該粗二羥基硼酸以取代該酯)而製成以下化合物。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-氰基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物2)：熔點189-190℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物3)：熔點116-117℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-二氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物4)：熔點145-146℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物5)：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 8.05(dt, 1H)、7.25(d, 1H)、7.15(s, 1H)、5.65(dd, 2H)、4.95(bs, 2H)、4.00(s, 3H)。

4-胺基-3-氯-6-(4-氰基-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物6)：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.70(m, 1H)、7.20(dd, 1H)、7.10(d, 1H)、4.95(bs, 2H)、4.00(s, 3H)。

4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物7)：熔點132-133℃。

4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(2,2-二氟乙氧基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物8)：熔點134-136℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-5-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物9)：熔點115-116℃。

4-胺基-3-氯-6-[2,4-二氯-3-(2,2-二氟乙氧基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物10)：熔點113-115℃。

4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(甲氧基乙氧基)苯基]吡啶

-2-羧酸甲酯(化合物11)：熔點89-90℃。

4-胺基-3-氯-5-氟-6-(2-氟-3,4-亞甲基二氧苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物12)：熔點151-152℃。

4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-甲基硫苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物13)：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ ^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.45(d, 1H)、7.40(d, 1H)、6.98(s, 1H)、4.97(bs, 2H)、3.98(s, 3H)、2.44(s, 3H)。

4-胺基-3-氯-5-氟-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物14)：熔點172-173℃。

4-胺基-3-氯-5-氟-6-(4-氯-2-氟-5-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物15)：熔點168-169。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-二甲胺基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物16)：熔點104-106℃。

4-胺基-3-氯-6-[4-氯-3-(二乙胺基)-2-氟苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物17)：熔點120-121℃。

43. 4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-5-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物18)之製法

使4-乙醯基胺基-3,6-二氯吡啶羧酸甲酯(4.3克，0.016莫耳)、2-(4-氯-2-氟-5-甲氧基苯基)-[1,3,2]二氧雜硼烷(4.5克，0.018莫耳)、氟化銫(3.5克，0.025莫耳)，及1,4-雙(二苯基膦基)丁烷(0.360克，0.0016莫耳)在乙腈(100毫升)中之溶液經氮除氣，費時15分鐘，然後添加乙酸鈀(0.180克，0.0016莫耳)，並於回流下加熱該溶液，費時18小時。添加水(150毫升)並收集所形成固體，並乾燥以得到4-乙醯基胺

基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-5-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(4.5克，0.012莫耳)：熔點180-182℃。

根據實例43之程序而製成以下化合物。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物19)：熔點151-152℃。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物20)：熔點159-160℃。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物21)。^{1}NMR($CDCl_3$)：δ 9.0(bs, 1H)、8.00(m, 1H)、7.60(m, 1H)、7.25(s, 1H)、4.25(q, 2H)、4.00(s, 3H)、2.35(s, 3H)、1.50(t, 3H)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物22)：^{1}NMR($CDCl_3$)：δ 8.90(s, 1H)、8.05(s, 1H)、7.40(d, 1H)、7.30(d, 1H)、4.05(s, 3H)、3.95(s, 3H)、2.35(s, 3H)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2-氟-3,4-亞甲基二氧苯基)吡啶-2-羧酸甲酯：熔點132-134℃。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-乙氧基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 8.86(s, 1H)、8.00(bs, 1H)、7.37(d, 1H)、7.26(d, 1H)、4.11(q, 2H)、4.00(s, 3H)、2.32(s, 3H)、1.47(t, 3H)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-[2,4-二氯-3-(2,2-二氟乙氧基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 8.81(s, 1H)、8.10(bs, 1H)、7.32(d, 1H)、7.29(d, 1H)、6.16(tt, 1H)、4.22(td,

2H)、3.95(s, 3H)、2.28(s, 3H)。

44. 4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2,4-二氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物23)之製法

使用氮將1-溴-2,4-二氟-3-甲基苯(2.10克，0.09莫耳)、4-乙醯基胺基-3-氯-6-三甲基錫烷基吡啶-2-羧酸甲酯(4.00克，0.01莫耳)、1,4-雙(二苯基膦基)丁烷(0.140克，0.0003莫耳)及氟化銫(4.5克，0.03莫耳)在乙腈(100毫升)中之溶液除氣。添加乙酸鈀(0.70克，0.0003莫耳)並將該溶液加熱至回流，費時2小時。使該反應混合物經由賽力特矽藻土過濾且以水(200毫升)稀釋濾液，然後經乙酸乙酯(2×150毫升)萃取。乾燥該等合併有機相，並濃縮，然後藉層析法(50%乙酸乙酯在己烷中之溶液)而純化殘留固體以得到4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2,4-二氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(0.800克，0.002莫耳)：熔點152-153℃。

根據實例44之程序而製成以下化合物。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2,4-二氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物24)：熔點172-174℃。

45. (2-氟-3-甲氧基-4-三氟甲基苯基)三甲基錫烷之製法

添加二噁烷(28毫升)至經烘箱乾燥、氮清掃之100毫升配備冷凝器及磁性攪拌棒的3頸燒瓶內，並經氮滌洗而除氣，費時15分鐘。添加六甲基二錫(5.0克，15.3毫莫耳)，及1-溴-2-氟-3-甲氧基-4-(三氟甲基)苯(3.8克，13.9毫莫耳)，並持續滌洗5分鐘。添加1,4-雙(二苯基膦)丁烷(0.6克，1.4毫莫耳)及乙酸鈀(0.3克，1.4毫莫耳)，並以氮滌洗該反應容

器之上部空間，且在攪拌下加熱至回流。然後於回流在溫和氮氣壓下攪拌該反應，費時6小時。TLC(己烷)顯示起始物質完全消耗。濃縮該經冷卻反應混合物，並藉矽凝膠驟層分析法(己烷)而純化以得到如油之(2-氟-3-甲氧基-4-三氟甲基苯基)三甲基錫烷(3.93克，11.0毫莫耳)：^{1}H NMR ($CDCl_3$)：δ 7.31(d, 1H)、7.11(dd, 1H)、3.98(d, 3H)、0.38(s, 9H)。所有信號具有合適錫隨體。

根據實例45之程序而製成以下化合物。

(3-丁氧基-4-氯-2-氟苯基)-三甲基錫烷(不需純化即可使用)。

4-氯-2-氟-3-(1-氟-1-甲基乙基)-三甲基錫烷(不需純化即可使用)。

46. 4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2-氟-3-甲氧基-4-三氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯之製法

使4-乙醯胺基-3,6-二氯吡啶-2-羧酸甲酯(1.2克，4.6毫莫耳)及(2-氟-3-甲氧基-4-三氟甲基苯基)三甲基錫烷(1.7克，4.6毫莫耳)溶解在經烘箱乾燥、氮沖洗之100毫升配備冷凝器及磁性攪拌棒的3頸燒瓶內之乙腈(15毫升)中，並經氮滌洗而將所形成溶液除氣，費時15分鐘。添加氟化銫(2.1克，13.9毫莫耳)、1,4-雙(二苯基膦基)丁烷(0.2克，0.46毫莫耳)及乙酸鈀(0.1克，0.46毫莫耳)，並在攪拌下將該反應加熱至回流時以氮滌洗該反應之上部空間。然後於溫和氮氣壓下攪拌該反應，費時5小時，於此時TLC(己烷：乙酸乙酯／1:2)顯示起始物質完全消耗。使用乙酸乙酯使該經冷卻

反應經由賽力特矽藻土而過濾，且濃縮濾液並藉矽凝膠驟層分析法(己烷：乙酸乙酯／2:1)而純化以得到如油之4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2-氟-3-甲氧基-4-三氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(0.19克，0.46毫莫耳)：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 9.03(d, 1H)、8.02(bs, 1H)、7.68(bt, 1H)、7.42(bd, 1H)、4.03(d, 3H)、4.01(s, 3H)、2.33(s, 3H)。

根據實例46之程序而製成以下化合物。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-3-丁氧基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯：LC/MS ESI(m/z=428)。

4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1-氟-1-甲基乙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物25)：熔點122-123℃。

47. 4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-5-硝基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯之製法

於0℃下添加固體之4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(1.0克，3.2毫莫耳)至充份攪拌之濃硫酸(16毫升)內。添加硝酸鈉(0.29克，3.5毫莫耳)至該混合物內並於0℃下攪拌所形成黃色溶液，費時1.5小時，然後經大量冰稀釋並使其溫熱至室溫。過濾該溶液以移除部份固體，然後以3份乙酸乙酯萃取濾液，並以飽和水性$NaHCO_3$清洗該等合併乙酸乙酯層，並在Na_2SO_4上乾燥。過濾並濃縮得到如黃色固體之4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-5-硝基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(0.96克，2.7毫莫耳)：熔點161-163℃：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 8.73(d, 1H)、7.36(d, 1H)、7.24(d, 1H)、4.93(bs, 2H)、4.02(s, 3H)。

48. 4-胺基-3-氯-6-(5-胺基-4-氯-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯之製法

添加鐵粉(0.78克，13.9毫莫耳)至100毫升圓底燒瓶內之4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-5-硝基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(0.5克，1.39毫莫耳)在乙酸(20毫升)中之漿體內。將該混合物加熱至85℃，費時15分鐘，然後冷卻至室溫並使用乙醇經由賽力特矽藻土過濾，並真空濃縮濾液。使殘留物分溶在乙酸乙酯與飽和$NaHCO_3$之間，分離各層，並以乙酸乙酯萃取水性相，在Na_2SO_4上乾燥該等合併有機化合物。過濾並濃縮以得到如淺褐色固體之4-胺基-3-氯-6-(5-胺基-4-氯-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(0.44克，1.33毫莫耳)：熔點99-101℃。

49. 4-胺基-3-氯-6-(4-氯-5-二甲胺基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物26)之製法

使4-胺基-3-氯-6-(5-胺基-4-氯-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(0.38克，1.13毫莫耳)溶解在經氮沖洗之250毫升圓底燒瓶內之THF(10毫升)中並經37%甲醛(0.068克，0.17毫升，2.27毫莫耳)、二丁基二氯化錫(0.007克，0.023毫莫耳)及苯基矽烷(0.135克，1.25毫莫耳)處理，然後於室溫下攪拌72小時。真空濃縮該反應混合物並藉矽凝膠驟層分析法(己烷：乙酸乙酯／2:1)而純化以得到如柔白色固體4-胺基-3-氯-6-(4-氯-5-二甲胺基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(0.283克，0.8毫莫耳)：熔點113-115℃，^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.66(d, 1H)、7.14(d, 1H)、7.14(d, 1H)、4.91(bs, 2H)、3.99(s, 3H)、

2.79(s, 6H)。

50. 4-乙醯基胺基-3-氯-6-碘吡啶-2-羧酸甲酯之製法

添加碘(13.7克，108毫莫耳)至4-乙醯基胺基-3-氯-6-三甲基錫烷基吡啶-2-羧酸甲酯(21.0克，54毫莫耳)在二氯甲烷(200毫升)中之溶液內，並於環境溫度下攪拌該溶液，費時一小時。經由賽力特矽藻土床而過濾該溶液，然後經硫代硫酸鈉(50毫升，10%溶液)清洗，在硫酸鈉上乾燥，並濃縮。藉層析法(10%乙酸乙酯在己烷中之溶液)而純化殘留物以得到4-乙醯基胺基-3-氯-6-碘吡啶-2-羧酸甲酯(5.6克，18毫莫耳)：GC-MS(m/z=354)。

51. 4-胺基-3-氯-6-碘吡啶-2-羧酸甲酯之製法

添加乙醯氯(1毫升)至4-乙醯基胺基-3-氯-6-碘吡啶-2-羧酸甲酯(5.0克，14毫莫耳)在甲醇(25毫升)中之溶液內，並於回流下加熱該溶液，費時一小時。冷卻該溶液並添加水(25毫升)，接著收集沉澱物。自甲醇再結晶得到4-胺基-3-氯-6-碘吡啶-2-羧酸甲酯(3.5克，11毫莫耳)：熔點152-153℃。

52. 4-胺基-6-(4-溴-2-氟-3-甲氧基苯基)-3-氯吡啶-2-羧酸甲酯(化合物27)之製法

以氮物料流將4-胺基-3-氯-6-碘吡啶-2-羧酸甲酯(1.1克，3.0毫莫耳)、4-溴-2-氟-3-甲氧基苯基二羥基硼酸(1.3克，4.5毫莫耳)及氟化銫(0.60克，4.0毫莫耳)在二甲氧基乙烷(2毫升)及水(2毫升)中之溶液除氣，費時15分鐘，然後添加二氯雙(三苯基膦)鈀(0.25克，0.4毫莫耳)，接著加熱至85

℃，費時2小時。以水(15毫升)稀釋該反應混合物並經乙酸乙酯(2×15毫升)萃取。以鹽液清洗該等合併萃取物，在硫酸鈉上乾燥，並濃縮。藉層析法(33%乙酸乙酯在己烷中之溶液)而純化該殘留物以得到4-乙醯基胺基-6-(4-溴-2-氟-3-甲氧基苯基)-3-氯吡啶-2-羧酸甲酯(1.2克，2.8毫莫耳)：熔點164-165℃。

根據實例52之程序而製成以下化合物。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2,4,6-三氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(不需要進一步純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-3-氯-(2,4-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物28)：熔點114-115℃。

4-乙醯基胺基-3-氯-(2-氯-4-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物29)：熔點153-154.5℃。

53. 4-乙醯基胺基-3-氯-6-[2,4-二氟-3-(1-氟乙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯之製法

將2,4-二氟-3-(1-氟乙基)-溴苯(3.4克，12.5毫莫耳)、4-乙醯基胺基-3-氯-6-三甲基錫烷基吡啶-2-羧酸甲酯(4.7克，12.5毫莫耳)、碘化銅(0.4克，2.1毫莫耳)、氟化銫(3.6克，25毫莫耳)及二氯雙(三苯基膦)鈀(0.14克，2毫莫耳)在DMF(50毫升)中之溶液加熱至70℃，費時2小時。添加水(100毫升)，並以乙酸乙酯(2×100毫升)萃取該混合物。以鹽液清洗該等合併萃取物，在硫酸鈉上乾燥，並濃縮。藉層析法(15%-30%乙酸乙酯在己烷中之溶液)而純化殘留物以得到不需要進一步純化即可使用之4-乙醯基胺基-3-氯-6-[2,4-二

氯-3-(1-氟乙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯。

根據實例53之程序而製成以下化合物。

4-乙醯基胺基-3-氯-(2,6-二氟-3-甲氧基-4-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯：熔點134-136℃。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氰基-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯：熔點146-147℃。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-3-二甲胺基-2,6-二氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(不需要進一步純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(不需要進一步純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-6-氟-3-甲氧基苯)吡啶-2-羧酸甲酯(不需進一步純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(不需進一步純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1-氟乙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(不需進一步純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-[2,4-二氯-3-(二氟甲基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物30)：熔點152-153℃。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-3-乙基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯：GC/PCI(m/z=236)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1,2,2,2-四氟乙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物31)：LC/MS ESI(m/z=456)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1-氟丙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物32)：LC/MS ESI(m/z=416)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2,3,4-三氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物33)：熔點169-171℃。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物34)：熔點122-123℃。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-二氟甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物35)：熔點146℃。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-二氟甲基-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(不需要純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2-氟-4-氟甲基-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(不需純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(不需純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-6-(2-溴-4-氯-3-甲氧基苯基)-3-氯吡啶-2-羧酸甲酯(不需純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-6-(4-溴-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)-3-氯吡啶-2-羧酸甲酯(不需純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(3-二氟甲基-2,4,6-三氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(不需純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2-氯-4-二氟甲基-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(不需純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-二氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(不需純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2-氯-4,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(不需純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2,4-二氟-3-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(不需純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-3-環丙基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(不需純化即可使用)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(2,2,2-三氟乙醯基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(不需純化即可使用)。

54. 4-胺基-3-氯-6-(2-氟-3-甲氧基-4-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物36)之製法

以氮物料流滌件4-胺基-3,6-二氯吡啶-2-羧酸甲酯(0.24克，1.1毫莫耳)、2-氟-3-甲氧基-4-甲基苯基二羥基硼酸(0.30克，1.63毫莫耳)及氟化銫(3.0克，3.26毫莫耳)在二甲氧基乙烷(2毫升)及水(2毫升)中之溶液，費時15分鐘，然後添加二氯雙(三苯基膦)鈀(0.07克，0.1毫莫耳)並加熱至85℃，費時2小時。以水(15毫升)稀釋該反應混合物並經乙酸乙酯(2×15毫升)萃取。以鹽液清洗該等合併萃取物，在硫酸鈉上乾燥，並濃縮。藉層析法(33%乙酸乙酯在己烷中之溶液)而純化殘留物以得到4-胺基-3-氯-6-(2-氟-3-甲氧基-4-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(0.08克，0.2毫莫耳)：熔點95-96℃。

根據實例52之程序而製成以下化合物。

4-胺基-3-氯-6-[2,4-二氟-3-(二甲胺基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物37)：^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$)：δ 7.30(d, 1H)、7.19(d, 1H)、6.93(s, 1H)、4.88(bs, 2H)、3.96(s, 3H)、2.88(s, 6H)。

4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(甲胺基)苯基]吡啶-2-羧酸

甲酯(化合物38)：熔點148-149℃。

4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(甲氧基羰基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物39)：^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$)：δ 7.53(d, 1H)、7.37(d, 1H)、6.94(s, 1H)、4.97(bs, 2H)、3.97(s, 3H)、3.96(s, 3H)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氰基-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯：熔點146-147℃。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-[4-氯-3-(二甲胺基)-2,6-二氟苯基]吡啶-2-羧酸甲酯：^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$)：δ 8.70(s, 1H)、8.03(bs, 1H)、7.03(dd, 1H)、4.00(s, 3H)、2.83(d, 6H)、2.32(s, 3H)。

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2,6-二氟-3-甲氧基-4-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯：熔點134-136℃。

4-乙醯基胺基-6-(4-溴-2-氯-3-甲氧基苯基)-3-氯吡啶-2-羧酸甲酯：熔點129-130℃

4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物40)：熔點144-144.5℃。

55. 4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物41)之製法

添加乙醯氯(1毫升)至4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(0.5克，0.0013莫耳)在甲醇(10毫升)中之溶液內，並於回流下加熱該溶液，費時一小時。添加水(2毫升)，並收集所形成固體，然後乾燥以得到4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲

酯：熔點154-156℃。

根據實例55之程序而製成以下化合物。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物42)：熔點141-142℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-5-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物43)：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.60(d, 1H)、7.25(s, 1H)、7.20(m, 1H)、4.95(bs, 2H)、4.05(s, 3H)、3.95(s, 3H)。

4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物44)：熔點168-170℃。

4-胺基-3-氯-6-(2-氟-3-甲氧基-4-三氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物45)：熔點144-146℃。

4-胺基-3-氯-6-(2-氟-3,4-亞甲基二氧苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物46)：熔點139-141℃。

4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物47)：熔點129-130℃。

4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物48)：^{1}NMR($CDCl_3$)：7.30(d, 1H)、7.25(d, 1H)、6.95(s, 1H)。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物49)：熔點116-118℃。

4-胺基-3-氯-6-[4-氯-3-(二甲胺基)-2,6-二氟苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物50)：^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$)：δ 7.00(dd, 1H)、6.81(s, 1H)、4.93(bs, 2H)、3.96(s, 3H)、2.81(d, 6H)。

4-胺基-3-氯-6-(2,6-二氟-3-甲氧基-4-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物51)：近純白色發泡體，^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$)：δ 6.83(s, 1H)、6.74(dd, 1H)、4.88(bs, 2H)、3.97(s, 3H)、3.84(d, 3H)、2.28(s, 3H)。

4-胺基-6-(4-溴-2-氯-3-甲氧基苯基)-3-氯吡啶-2-羧酸甲酯(化合物52)：熔點154-155℃。

4-胺基-3-氯-(2-氯-4-二氟甲基-6-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物53)：LC/MS(m/z=380)。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-二氟甲基-2,6-二氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物54)：LC/MS(m/z=383)。

4-胺基-3-氯-(2-氯-4,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物55)：LC/MS(m/z=348)。

4-胺基-3-氯-6-(2,4,6-三氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物56)：HPLC-MS(m/z=346)。

4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-6-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物57)：HPLC-MS(m/z=378)。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物58)：HPLC-MS(m/z=362)。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物59)：HPLC-MS(m/z=376)。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-丁氧基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物60)：LC/MS ESI(m/z=386)。

4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1-氟乙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物61)：LC/MS ESI(m/z=360)。

4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-二氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物62)：LC/MS ESI(m/z=380)。

4-胺基-3-氯-6-[2,4-二氯-3-(1-氟-1-乙基苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物63)：LC/MS ESI(m/z=362)。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-乙基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物64)：熔點120-122℃。

4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1,2,2,2-四氟乙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物65)：LC/MS ESI(m/z=414)。

4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1-氟丙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物66)：^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$)：δ 7.90(m, 1H)、7.25(m, 1H)、7.10(s, 1H)、5.96(dq, 1H)、4.90(bs, 2H)、4.05(s, 3H)、2.30(m, 1H)、2.05(m, 1H)、1.05(t, 3H)。

4-胺基-3-氯-6-(2,3,4-三氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物67)：熔點163-164℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物68)：熔點99℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-二氟甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物69)：熔點164℃。

4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物70)：LC/MS(m/z=328)。

4-胺基-3-氯-6-(4-二氟甲基-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物71)：熔點145-147℃。

4-胺基-3-氯-6-(2-氟-4-氟甲基-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物72)：LC/MS(m/z=342)。

4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氟-5-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物73)：熔點128-130℃。

4-胺基-3-氯-6-(2-氯-4-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物74)：熔點145-146℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物75)：LC/MS(m/z=346)。

4-胺基-6-(2-溴-4-氯-3-甲氧基苯基)-3-氯吡啶-2-羧酸甲酯(化合物76)：LC/MS(m/z=405)。

4-胺基-6-(4-溴-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)-3-氯吡啶-2-羧酸甲酯(化合物77)：LC/MS(m/z=407)。

4-胺基-3-氯-6-(3-二氟甲基-2,4,6-三氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物78)：LC/MS(m/z=366)。

4-胺基-3-氯-6-(2-氯-4-二氟甲基-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酸甲酯(化合物79)：熔點134-136℃。

4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氟-3-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物80)：熔點158-159℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-環丙基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物81)：熔點135-136.5℃。

4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(2,2,2-三氟乙醯基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物82)：LC/MS(m/z=410)。

56. 4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲亞磺醯基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物83)及4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲磺醯基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物84)之製法

緩慢添加過乙酸(在乙酸中32%，0.004莫耳)至4-胺基

-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲基硫苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(0.800克，2毫莫耳)在二氯甲烷(20毫升)中之溶液內。以亞硫酸氫鈉(在水中10%，20毫升)中止該反應混合物之反應並經二氯甲烷(20毫升)萃取。在硫酸鈉上乾燥有機相，並濃縮。藉層析法(15%-50%乙酸乙酯在己烷中之溶液)而純化固體殘留物。第一種溶離份為4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲磺醯基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(0.250克，0.7毫莫耳)：熔點108-110℃。第二種溶離份為4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲亞磺醯基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(0.100克，0.03毫莫耳)：熔點122-124℃。

57. 4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-氟甲基硫苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物85)之製法

添加1-氯甲基-4-氟-1,4-重氮化雙環[2.2.2]辛烷-雙(四氟硼酸酯)(F-TEDA；SELECTFLUOR™氟化劑；1.48克，8.2毫莫耳)至4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲基硫苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(1.50克，4.1毫莫耳)在乙腈(40毫升)中之溶液內，並於環境溫度下攪拌該溶液，費時2小時。添加碳酸氫鈉飽和溶液(25毫升)並以二氯甲烷(2×50毫升)萃取該溶液。在硫酸鈉上乾燥該等合併萃取物，並濃縮，然後藉層析法(20%-50%乙酸乙酯在己烷中之溶液)而純化殘留物以得到4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-氟甲基硫苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(0.09克，0.2毫莫耳)：熔點104-105℃。

58. 4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸乙酯(化合物86)之製法

添加催化量之四異丙氧化鈦至4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(200毫克，0.9毫莫耳)在乙醇(5毫升)中之溶液內並於回流下加熱該溶液，費時2小時。冷卻該溶液並分溶在乙酸乙酯(10毫升)與水(10毫升)之間，且在硫酸鈉上乾燥有機相，並濃縮。使該殘留物通過矽凝膠柱(1:1乙酸乙酯：己烷)以得到4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸乙酯(150毫克，0.6毫莫耳)：熔點74-75℃。

根據實例58之程序而製成以下化合物。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸2-丁氧基乙酯(化合物87)：LC/MS(m/z=430)。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸丁酯(化合物88)：LC/MS(m/z=404)。

4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸丁酯(化合物89)：LC/MS ESI(m/z=402)。

4-胺基-3-氯-6-(4-溴-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸丁酯(化合物90)：LC/MS ESI(m/z=430)。

4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1-氟乙基)苯基]吡啶-2-羧酸丁酯(化合物91)：LC/MS ESI(m/z=402)。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸2-丁氧基乙酯(化合物92)：熔點72-74℃。

59. 4-胺基-3-氯-6-(4-氰基-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸之製法

以1N氫氧化鈉(1.7毫升)處理4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-

氰基-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶(0.13克，0.33毫莫耳)在甲醇(5毫升)中之漿體並於環境溫度下攪拌一小時。以水(15毫升)稀釋該溶液並經1N鹽酸(1.7毫升)酸化，然後收集該固體(0.095克)。藉^{1}H NMR分析顯示該4-胺基-3-氯-6-(4-氰基-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸及一種雜質。不需要進一步使用即可使用該物質。

根據實例59之程序而製成以下化合物。

4-胺基-3-氯-6-(2,6-二氟-3-甲氧基-4-甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物93)：熔點167-168℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-二甲胺基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物94)：熔點171-172℃。

60. 4-胺基-3-氯-6-(4-氰基-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物95)之製法

於環境溫度下以三甲基甲矽烷基重氮甲烷(0.64克，0.28毫升在己烷中之2M溶液)處理4-胺基-3-氯-6-(4-氰基-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸在四氫呋喃(10毫升)及甲醇(3毫升)中之漿體。一小時後，以乙酸(2毫升)及水(10毫升)中止該反應混合物之反應。以乙酸乙酯(2×20毫升)萃取該混合物並在Na_2SO_4上乾燥該等合併萃取物，並濃縮。藉層析法(30-100%乙酸乙酯在己烷中之溶液)而純化殘留物以得到4-胺基-3-氯-6-(4-氰基-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(0.83克，0.24毫莫耳)：^{1}H NMR($CDCl_3$)：δ 7.15(dd, 1H)、6.85(s, 1H)、4.98(bs, 2H)、4.08(d, 3H)、3.98(s, 3H)。

61. 4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-(2,2-二氟乙氧基)苯基)吡啶-2-羧酸(化合物96)之製法

將4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-(2,2-二氟乙氧基)苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(0.300克，0.0008莫耳)在甲醇(5毫升)及氫氧化鈉(1N，2毫升)中之溶液加熱至回流，費時一小時，然後經濃鹽酸酸化至pH3並使其冷卻。收集所形成固體並乾燥以得到4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-(2,2-二氟乙氧基)苯基)吡啶-2-羧酸(0.270克，0.0007莫耳)：熔點183-184℃。

根據實例61之程序而製成以下化合物。

4-胺基-3-氯-(2,4-二氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物97)：熔點189-190℃。

4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物98)：熔點170-172℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物99)：熔點179-181℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物100)：熔點174-175℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-5-甲氧基)吡啶-2-羧酸(化合物101)：^{1}NMR(DMSO-d_6)：δ 13.80(bs, 1H)、7.55(m, 2H)、7.25(s, 1H)、3.95(s, 3H)。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物102)：熔點177-178℃。

4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物103)：熔點179-180℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲基硫苯基)吡啶-2-羧酸(化合物104)：^{1}NMR(DMSO-d_6)：δ 13.80(bs, 1H)、7.90(t, 1H)、7.55(d, 1H)、7.10(s, 1H)、6.95(bs, 2H)、2.50(s, 3H)。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物105)：熔點187-188℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-二氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物106)：熔點182-183℃。

4-胺基-3-氯-6-(2-氟-3-甲氧基-4-三氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物107)：熔點177-178℃。

4-胺基-3-氯-6-(2-氟-3,4-亞甲基二氧苯基)吡啶-2-羧酸(化合物108)：熔點202-203℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-5-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物109)：熔點178-179℃。

4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物110)：熔點187-188℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-5-二甲胺基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸(化合物111)：熔點180-181℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-二甲胺基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸(化合物112)：熔點185-186℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物113)：熔點169-170℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物114)：^{1}NMR(DMSO-d_6)：8.00(dt, 1H)、7.50(dd, 1H)、6.90(bs, 2H)、5.60(dd, 1H)。

4-胺基-3-氯-5-氟-6-(2-氟-3,4-亞甲基二氧苯基)吡啶-2-羧酸(化合物115)：熔點179-180℃。

4-胺基-3-氯-6-[4-氯-3-(二乙胺基)-2-氟苯基]吡啶-2-羧酸(化合物116)：熔點174-175℃。

4-胺基-3-氯-6-[2,4-二氯-3-(二甲胺基)苯基]吡啶-2-羧酸(化合物117)：熔點177-178℃。

4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(甲胺基)苯基]吡啶-2-羧酸(化合物118)：熔點185-186℃。

4-胺基-3-氯-6-(2-氟-3-甲氧基-4-甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物119)：熔點178-179℃。

4-胺基-6-(4-溴-2-氟-3-甲氧基苯基)-3-氯吡啶-2-羧酸(化合物120)：熔點176-177℃。

4-胺基-6-(4-溴-2-氯-3-甲氧基苯基)-3-氯吡啶-2-羧酸(化合物121)：熔點192-193℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-5-甲氧基苯基)-5-氟吡啶-2-羧酸(化合物122)：熔點180-181℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)-5-氟吡啶-2-羧酸(化合物123)：熔點178-179℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-丁氧基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸(化合物124)：熔點157-158℃。

4-胺基-6-[2,4-二氯-3-(1-氟乙基)苯基]吡啶-2-羧酸(化合物125)：熔點169-170℃。

4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-二氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物126):熔點182-183℃。

4-胺基-3-氯-6-[2,4-二氯-3-(1-氟-1-甲基乙基)苯基]吡啶-3-羧酸(化合物127)：熔點＞250℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-甲基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸(化合物128)：熔點192-193℃。

4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1,2,2,2-四氟乙基)苯基]吡啶-2-羧酸(化合物129)：熔點175-176℃。

4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1-氟丙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物130)：熔點165-167℃。

4-胺基-3-氯-6-(2,3,4-三氟苯基)吡啶-2-羧酸(化合物131)：熔點178-179℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物132)：熔點159℃。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物133)：LC/MS(m/z=293)。

4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-二氟甲氧基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸(化合物134)：熔點179℃。

62. 4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸三乙胺鹽(化合物135)之製法

添加三乙胺(10毫升)至4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸(1.0克，3.1毫莫耳)在甲醇(30毫升)中之溶液內並於環境溫度下攪拌該溶液，費時一小時，然後濃縮以得到4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸三乙胺鹽(1.1克，2.6毫莫耳)：^{1}NMR(DMSO-d_6)：δ 7.60(m, 1H)、7.45(m, 1H)、7.00(s, 1H)、4.00(s, 3H)、3.00(t,

6H)、1.15(q, 9H)。

根據實例62之程序而製成以下化合物。

4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸三乙胺鹽(化合物136)：^{1}NMR(DMSO-d_6)：δ 7.55(d, 1H)、7.435(d, 1H)、7.00(s, 1H)、4.00(s, 3H)、3.00(t, 6H)、1.15(q, 9H)。

63. 除草組成物之製法

在以下說明性組成物中，份數及百分比為重量%。

可乳化濃縮物

配方A

	WT%
化合物1	26.2
Polyglycol 26-3	5.2
非離子乳化劑-(二-第二-丁基)-苯基-聚(氧化丙烯)與(氧化乙烯)之嵌段聚合物。該聚氧化乙烯含量為約12莫耳。	
Witconate P12-20 (陰離子乳化劑-十二烷烷基苯磺酸鈣-60重量%活性)	5.2
Aromatic 100 (二甲苯級芳香族溶劑)	63.4

配方B

	WT%
化合物12	3.5
Sunspray 11N(石蠟油)	40.0
Polyglycol 26-3	19.0

油酸	1.0
二甲苯級芳香族溶劑	36.5

配方C

	WT%
化合物14	13.2
Stepon C-65	25.7
Ethomeen T/25	7.7
Ethomeen T/15	18.0
二甲苯級芳香族溶劑	35.4

配方D

	WT%
化合物18	30.0
Agrimer Al-10LC (乳化劑)	3.0
N-甲基-2-吡咯啶酮	67.0

配方E

	WT%
化合物41	10.0
Agrimul 70-A (分散劑)	2.0
Amsul DMAP 60 (增稠劑)	2.0
Emulsogen M (乳化劑)	8.0
Attagel 50 (懸浮液佐劑)	2.0
作物油	76.0

這些濃縮物可經水稀釋以得到適用於控制雜草之合適濃縮物之乳液。

可濕性散劑

配方F

	WT%
化合物95	26.0
Polyglycol 26-3	2.0
Polyfon H	4.0
Zeosyl 100(沉澱之水合SiO_2)	17.0
Barden黏土＋惰性物質	51.0

配方G

	WT%
化合物101	62.4
Polyfon H (磺酸木質素之鈉鹽)	6.0
Sellogen HR(萘磺酸鈉)	4.0
Zeosyl 100	27.6

配方H

	WT%
化合物109	1.4
Kunigel V1(載劑)	30.0
Stepanol ME Dry (增濕劑)	2.0
Tosnanon GR 31A (結合劑)	2.0
高嶺石族NK-300黏土(填料)	64.6

施加該活性成份至對應載劑，然後進行混合並磨碎以得到具有優異可濕潤性及懸浮性之可濕性散劑。藉以水稀釋這些可濕性散劑，可獲得具有用於控制雜草之合適濃度的懸浮液。

水可分散顆粒

配方I

	WT%
化合物63	26.0
Sellogen HR	4.0
Polyfon H	5.0
Zeosyl 100	17.0
高嶺石黏土	48.0

添加該活性成份至該水合矽石，然後使其與其它成份混合並磨成散劑。以水黏聚該散劑並篩分以得到在-10至+60網目之範圍內的顆粒。藉將這些顆粒分散在水中，可獲得具有用於控制雜草之合適濃度的懸浮液。

顆粒

配方J

	WT%
化合物114	5.0
Celeton MP-88	95.0

施加該活性成份在極性溶劑，諸如N-甲基吡咯啶酮、環己酮、γ-丁內酯等，中之溶劑至該Celeton MP 88載劑或其它合適載劑內。可藉手工、顆粒塗佈器、飛機等施加所形成顆粒以控制雜草。

配方J

	WT%
化合物117	1.0
Polyfon H	8.0
NeKal BA 77	2.0
硬脂酸鋅	2.0
Barden黏土	87.0

摻合所有材料並磨成散劑，然後添加水並攪拌該黏土混合，直到形成糊狀物為止。經由模具擠製該混合物以得到具有合適尺寸之顆粒。

水可溶性液體

配方L

	WT%
化合物136	3.67
單乙醇胺pH緩衝劑	0.5
水	95.83

使該活性成份溶解在合適量之水中並添加作為緩衝劑之另外單乙醇胺。可添加水可溶性表面活化劑。可併入其它佐劑以改良物理、化學及／或配方性質。

64. 萌發後之除草活性的評估

在表面積為64平方厘米之塑膠盆栽的Sun Gro MetroMix® 306栽植混合物(其典型上具有6.0至6.8之pH及約30%之有機物質含量)中種植所欲試驗植物物種的種子或果核。若需要確保良好發芽及健壯的植物時，必需使用殺真菌劑處理法及／或其它化學或物理處理法。在溫室內使該等植物生長7至21天，其光周期為約15小時，於白天期間該光週期係維持於約23-29℃下，而於夜間係維持於22-28℃下。在定期的基礎上添加營養物及水，且若必要提供配備高架金屬1000瓦鹵燈之補助照明。當該等植物達到第一或第二真葉發育階段時即可用以進行測試。

將已稱重量(其係藉欲測試之最高施撒率而測定)之各試驗化合物放在25毫升小玻瓶內，並使其溶解在4毫升之丙酮及二甲基亞碸(DMSO)的97:3 v/v (體積／體積)混合物內以獲得濃縮儲備溶液。若該濃儲備溶液並不容易溶解，則溫熱及／或以超音波處理該混合物。使所獲得該濃儲備溶液經20毫升含丙酮、水、異丙醇、DMSO、Atplus 411F作物油濃縮物，及Triton® X-155表面活化劑(呈48.5:39:10:1.5:0.02 v/v比)之水性混合物稀釋以獲得含最高施撒率之噴霧溶液。可獲得另外施撒率，其係藉將12毫升該最高施撒率溶液連續稀釋成含有2毫升之丙酮與二甲基

亞碸(DMSO)的97:3 v/v(體積／體積)混合物與10毫升含丙酮、水、異丙醇、DMSO、Atplus 411F作物油濃縮物，及Triton X-155表面活化劑(呈48.5:39:10:1.5:1.0:0.02 v/v比)的水性混合物之溶液而獲得該高施撒率之1/2X、1/4X、1/8X及1/16X施撒率。化合物需求量係根據於187升／公頃(L/ha)之施撒率下的12毫升撒藥量。以配備經校準可以以在平均植物樹冠上18吋(43厘米)之噴酒高度在0.503平方米之施撒面積內遞送187升／公頃的8002E噴嘴之高架Mandel軌道式噴霧器將經調製化合物施撒至該植物。在不含溶劑下以相同方式向對照組植物施撒。

如上述將欲處理植物及對照組植物放在溫室內，並藉地下灌溉澆水以防止該等試驗化合物被沖洗掉。14天後，以目視法測定該等試驗植物及未經處理植物之狀況並以0至100%之等級記分，其中0代表無傷害，而100代表完死殺滅。

藉使用如藉J. Berkson在Journal of the American Statistical Society, **48**, 565(1953)中所述及D. Finney在"Probit Analysis" Cambridge University Press(1952)中所述之廣被接受的變積分析(probit anlysis)，可使用上述數據以計算GR_{50}及GR_{80}值，其被定義為相當於分別殺滅或控制50%或80%目標植物所需之除草劑之有效劑量的生長減少因素。

所測試之部份該等化合物、所使用之施撒率、所測試之植物物種，及結果係示於表1中。

表1. 雜草之萌發後的控制

化合物#	施撒率 (g ai/ha)	%對照組 ABUTH	AMARE	CHEAL
1	140	85	100	100
2	140	85	90	80
3	140	100	100	80
4	140	100	100	85
5	140	100	35	90
6	140	90	100	95
7	140	100	90	95
8	140	80	100	95
9	140	85	100	100
10	140	90	100	100
11	140	90	95	80
12	140	100	100	100
13	140	100	100	90
14	140	100	100	100
15	140	100	100	100
16	140	100	100	100
17	140	100	100	100
25	140	100	100	100
26	140	100	100	100
27	140	100	90	100
28	140	100	100	95
29	140	95	40	98
30	140	100	90	95
32	140	60	80	50
33	140	95	95	90
36	140	100	100	100
37	140	100	100	100
38	140	100	100	100

39	140	90	75	95
40	140	95	95	100
41	140	95	85	98
42	140	100	100	100
43	140	100	100	100
44	140	100	100	100
45	140	100	80	95
46	140	100	100	95
47	140	100	100	100
48	101	98	80	85
49	140	100	80	90
50	140	100	100	100
51	140	100	100	100
52	140	100	100	95
53	140	70	80	95
54	140	100	100	100
55	140	100	100	90
56	140	100	100	100
57	140	100	100	100
58	140	100	100	100
59	140	100	90	90
60	140	55	90	90
61	140	100	100	100
62	140	100	100	100
63	140	100	100	100
64	140	95	100	100
65	140	95	100	90
66	140	90	100	95
67	140	100	100	100
68	140	95	100	100
69	140	100	100	100

70	140	100	100	100
71	140	100	80	85
72	140	100	20	80
73	140	90	100	100
74	140	100	90	100
75	140	100	95	95
76	140	100	100	100
77	140	100	100	100
78	140	90	100	100
79	140	95	90	100
80	140	100	100	95
81	140	100	100	95
82	140	100	100	95
83	140	90	85	85
84	140	80	75	70
85	140	100	95	100
86	140	100	100	100
87	140	100	100	100
90	140	100	85	100
91	140	95	100	100
92	140	100	100	100
93	140	100	100	100
94	140	100	100	100
95	140	100	85	90
96	140	50	100	90
97	140	65	85	80
98	140	90	70	80
99	140	80	90	90
100	140	100	100	100
101	140	100	100	100
102	140	80	85	95

103	140	95	100	100
104	140	85	80	80
105	140	95	98	85
106	140	90	100	90
107	140	100	80	90
108	140	100	100	95
110	140	80	90	85
112	140	100	100	100
114	140	95	85	95
115	140	100	100	100
116	140	80	90	100
117	140	100	100	100
118	140	100	100	100
119	140	100	100	95
120	140	100	90	95
121	140	100	95	90
123	140	100	100	100
126	140	90	100	100
127	140	90	100	100
129	140	85	95	90
130	140	80	95	95
131	140	100	100	100
134	140	95	100	90

ABUTH = 絨葉(Abutilon theophrasti)

AMARE = 紅根豬草(Amaranthus retroflexus)

CHEAL = 藜(Chenopodium album)

5

65. 萌發前之除草活性的評估

將所欲試驗植物物種之種子種植在土壤基質內，該土壤基質係藉以70對30之比率混合壤土(43%泥砂、19%黏土，及38%砂；其pH為約8.1且有機物質之含量為約1.5%)及砂而製成。將該土壤基質裝在表面積為113平方厘米之塑膠盆栽內。若需要確保良好發芽及健壯的植物時，必需使用殺真菌劑處理法及／或其它化學或物理處理法。

將已稱重量(其係藉欲測試之最高施撒率而測定)之各試驗化合物放在25毫升小玻瓶內，並使其溶解在6毫升之丙酮及DMSO的97:3 v/v (體積／體積)混合物內以獲得濃縮儲備溶液。若該濃儲備溶液並不容易溶解，則溫熱及／或以超音波處理該混合物。使所獲得該濃儲備溶液經該濃儲備溶液經18毫升Tween® 20表面活化劑的0.1%v/v水溶液稀釋以獲得含有最高施撒率之噴霧溶液。可獲得另外施撒率，其係藉將12毫升該高施撒率溶液連續稀釋成含有3毫升丙酮與DMSO之97:3 v/v混合物及9毫升Tween® 20表面活化劑之0.1% v/v水溶液的溶液而獲得該高施撒率之1/2X、1/4X、1/8X及1/16X施撒率。化合物需求量係根據於187升／公頃之施撒率下的12毫升撒藥量。以配備經校準可以以在土壤表面上18吋(43厘米)之噴酒高度在0.503平方米之施撒面積內遞送187升／公頃的8002E噴嘴之高架Mandel軌道式噴霧器將經調製化合物施撒至該植物。在不含溶劑下以相同方式向對照組植物施撒。

將該等經處理盆栽及對照組盆栽放入溫室內，並維持約15小時光周期，且於白天期間維持約23-29℃之溫度，而

於夜間維持22-28℃之溫度，在定期之基礎上添加營養物及水，且若必要提供配備高架1000瓦金屬鹵燈之補助照明。藉地上灌溉而添加水。20至22天後，以目視法測定已發芽並生長之該等試驗植物及已發芽及生長之未經處理植物的狀況並以0至100%之等級記分，其中0代表無損傷，而100代表完全殺滅或無萌發。

所測試之部份該等化合物、所使用之施撒率、所測試之植物物種，及結果係示於表2中。

表2. 雜草之萌發前的控制

化合物#	施撒率 (g ai/ha)	%對照組 ABUTH	AMARE	CHEAL
1	140	80	100	90
3	140	98	100	95
10	280	40	50	80
12	140	100	100	100
14	140	100	100	100
15	140	60	100	100
16	140	90	100	100
26	140	10	10	90
27	140	100	100	90
41	140	80	50	90
42	140	100	100	100
43	140	98	100	100
44	140	95	30	95
49	140	100	100	99
50	140	100	100	100
52	140	100	100	90
58	140	100	100	100
59	140	90	100	60
62	140	100	100	100

63	140	100	100	100
64	140	80	100	100
70	140	100	100	100
74	140	100	95	95
77	140	100	100	100
82	140	90	100	100
93	140	100	100	100
94	140	100	100	100
95	140	90	90	90
96	140	20	70	40
99	140	100	100	95
100	140	100	100	100
101	140	100	100	100
102	140	85	95	0
103	123	90	100	100
104	140	100	100	80
105	140	100	100	95
108	140	90	100	90
110	140	100	40	40
111	140	35	100	100
112	140	100	100	100
113	140	0	0	55
115	140	100	100	100
116	140	100	100	75
121	140	100	100	100
122	140	100	100	100
123	140	100	100	100
125	140	100	100	100
131	140	90	100	100

ABUTH＝絨葉(Abutilon theophrasti)

AMARE＝紅根豬草(Amaranthus retroflexus)

CHEAL＝藜(Chenopodium album)

66. 經栽植之水稻之除草活性的評估

將所欲試驗植物物種之雜草種子或果核種植在淤泥土(淤泥)中，該淤泥上係藉以100公斤土壤對19升水之比率混合未經殺菌之土壤(28%泥沙、18%黏土，及54%砂；其pH為約7.3至7.8且其有機物質含量為約1.0%)及水而製成。將所製成淤泥以250毫升整份分配入480毫升具有表面積為91.6平方厘米之無孔塑膠盆栽內，並在各盆栽內留下3厘米之上部空間。將福米種子種植在塑膠分格苗盆內之Sun Gro MetroMix® 306栽植混合物(其典型上具有6.0至6.8之pH及約30%之有機物質含量)中。在除草劑施撒前4天，將於第二或第三葉生長階段下之籽苗移植在表面積為91.6平方米之無孔塑膠盆栽內的650毫升淤泥中。藉孔水填滿該等盆栽之3厘米上部空間而產生水稻田。若需要確保良好發芽及健壯的植物時，必需使用殺真菌劑處理法及／或其它化學或物理處理法。在溫室內使該等植物生長4至14天，其光周期為約14小時，於白天期間該光週期係維持於約29℃下，而於夜間係維持於26℃下。以每杯2克(g)之速率添加作為營養物之Osmocote (17:6:10, N:P:K+微量營養物)。在定期的基礎上添加水以維持該水稻田之溢水，且若必要提供配備高架1000瓦金屬鹵燈之輔助照明。當該等植物達第二或第三真葉發育階段時即可用以進行測試。

將已稱重量(其係藉欲測試之最高施撒率而測定)之各試驗化合物放在120毫升小玻瓶內，並使其溶解在20毫升之丙酮內以獲得濃縮儲備溶液。若該濃儲備溶液並不容易溶

解，則溫熱及／或以超音波處理該混合物。使所獲得該濃儲備溶液經20毫升含0.01% Tween 20(v/v)之水性混合物稀釋。藉將合適量該儲備溶液注入水稻田之水性層內而獲得最高施撒率之1/2X、1/4X、1/8X及1/16X施撒率。在不含溶劑下，以相同方式處理對照組植物。

如上述，將該等經處理植物及對照組植物放在溫室內，並添加水以維持水稻田之漲水。3週後，以目視法測定該等試驗植物及對照組植物的狀況並以0至100%之等級記分，其中0代表無損傷，而100代表完全殺滅。

所測試之部份該等化合物、所使用之施撒率、所測試之植物物種，及結果係示於表3中。

表3. 栽種稻之除草活性

化合物#	施撒率 (g ai/ha)	ORYSA	ECHCG	%對照組 MOOVA	CYPDI	SCPJU
4	17.5	0	0	100	95	70
5	70	0	20	100	100	90
7	70	10	100	100	100	85
17	35	0	70	100	100	90
27	17.5	0	45	100	100	99
38	70	0	50	100	100	95
41	17.5	10	50	100	100	90
42	17.5	5	40	100	100	90
44	70	0	50	90	100	95
46	35	0	20	100	100	100
52	70	0	60	99	100	95
58	17.5	0	30	100	100	50
61	35	0	80	100	100	100

70	70	0	45	100	95	95
77	35	0	70	100	100	99
86	70	10	25	100	100	95
88	70	10	100	100	100	100
89	70	0	85	100	100	90
90	17.5	0	30	100	100	90
91	35	0	99	100	100	99
92	17.5	0	40	100	99	90
100	17.5	10	30	100	100	80
103	70	10	40	100	100	95
120	35	0	40	100	100	95
125	70	5	100	100	100	100
135	17.5	10	30	100	100	85
136	35	0	15	100	100	80

ORYSA = 稻(Orysa sativa var. Japonica)
CYPDI = 異花莎草(Cyperus difformis)
ECHCG = 稗草(Echinochloa crus-galli)
MOOVA = 鴨舌草(Monochoria vaginalis)
SCPJU = 螢蘭(Scirpus juncoides)

67. 穀類作物之萌發後除草活性的評估

在表面積為64平方厘米之塑膠盆栽的Sun Gro MetroMix® 306栽植混合物(其典型上具有6.0至6.8之pH及約30%之有機物質含量)中種植所欲試驗植物物種的種子或果核。若需要確保良好發芽及健壯的植物時，必需使用殺真菌劑處理法及／或其它化學或物理處理法。在溫室內使該等植物生長7至36天，其光周期為約14小時，於白天期間該光週期係維持於約18℃下，而於夜間係維持於17℃下。在定期的基礎上添加營養物及水，且若必要提供配備高架

金屬1000瓦鹵燈之補助照明。當該等植物達到第二或第三真葉發育階段時即可用以進行測試。

將已稱重量(其係藉欲測試之最高施撒率而測定)之各試驗化合物放在25毫升小玻瓶內，並使其溶解在8毫升之丙酮及DMSO的97:3 v/v混合物內以獲得濃縮儲備溶液。若該濃儲備溶液並不容易溶解，則溫熱及／或以超音波處理該混合物。使所獲得該濃儲備溶液經16毫升含丙酮、水、異丙醇、DMSO、Agri-dex作物油濃縮物，及Triton® X-77表面活化劑(呈64.7:26.0:6.7:2.0:0.7:0.01 v/v比)之水性混合物稀釋以獲得含最高施撒率之噴霧溶液。可獲得另外施撒率，其係藉將12毫升該最高施撒率溶液連續稀釋成含有4毫升之丙酮與DMSO的97:3 v/v混合物與8毫升含丙酮、水、異丙醇、DMSO、Agri-dex作物油濃縮物，及Triton X-77表面活化劑(呈48.5:39.0:10.0:1.5:1.0:0.02 v/v比)的水性混合物之溶液而獲得該高施撒率之1/2X、1/4X、1/8X及1/16X施撒率。化合物需求量係根據於187升／公頃(L/ha)之施撒率下的12毫升撒藥量。以配備經校準可以以在平均植物樹冠上18吋(43厘米)之噴酒高度在0.503平方米之施撒面積內遞送187升／公頃的8002E噴嘴之高架Mandel軌道式噴霧器將經調製化合物施撒至該植物。在不含溶劑下以相同方式向對照組植物施撒。

如上述將欲處理植物及對照組植物放在溫室內，並藉地下灌溉澆水以防止該等試驗化合物被沖洗掉。20至22天後，以目視法測定該等試驗植物及對照組植物之狀況並以0

至100%之等級記分，其中0代表無傷害，而100代表完死殺滅。

所測試之部份該等化合物、所使用之施撒率、所測試之植物物種，及結果係示於表4中。

表4. 穀類作物之幾種主要雜草的萌發後控制

化合物#	施撒率 (g ai/ha)	TRZAS	HORVS	%對照組 GALAP	LAMPU	PAPRH	VERPE
1	35	5	10	85	80	80	50
14	35	0	0	90	95	95	65
16	17.5	10	10	95	100	95	95
17	17.5	0	0	80	100	100	99
26	70	0	10	80	95	95	40
27	17.5	5	5	99	100	100	50
36	70	5	0	95	99	99	50
38	17.5	5	0	85	95	100	99
42	17.5	5	5	99	100	99	60
43	70	0	5	65	99	85	30
44	35	10	5	65	99	90	60
45	17.5	0	0	90	100	90	80
50	70	0	0	95	100	95	60
51	35	0	0	95	70	100	30
56	70	0	10	100	99	100	95
58	17.5	0	0	100	100	99	60
61	17.5	10	0	85	99	90	75
65	35	15	5	85	95	90	40
70	17.5	0	0	99	100	99	60
71	17.5	0	0	95	95	95	50
73	70	0	0	95	99	95	60
77	17.5	0	0	99	100	99	65

87	17.5	0	0	100	100	100	50
90	17.5	0	10	99	100	95	25
91	17.5	20	10	90	100	60	45
92	17.5	0	0	99	100	95	30
100	17.5	10	5	90	100	95	65
101	70	10	5	60	99	100	60
103	35	0	0	60	95	100	75
120	17.5	0	0	80	95	95	50
133	17.5	0	0	100	99	100	70
135	17.5	0	0	90	100	100	60

TRZAS＝小麥(Triticum aestivum)
LAMPU＝小野芝麻(Lamium purpureum)
HORVS＝大麥(Hordeum vulare)
PAPRH＝虞美人(Papaver rhoeas)
GALAP＝八仙草(Galium aparine)
VERPE＝波斯婆婆納(Veronica persica)

68. 穀類作物之萌發後的除草安全性評估

在表面積為103.2平方厘米之塑膠盆栽的Sun Gro MetroMix® 306栽植混合物(其典型上具有6.0至6.8之pH及約30%之有機物質含量)中種植所欲試驗植物物種的種子或果核。若需要確保良好發芽及健壯的植物時，必需使用殺真菌劑處理法及／或其它化學或物理處理法。在溫室內使該等植物生長7至36天，其光周期為約14小時，於白天期間該光週期係維持於約18℃下，而於夜間係維持於17℃下。在定期的基礎上添加營養物及水，且若必要提供配備高架金屬1000瓦鹵燈之補助照明。當該等植物達到第二或第三真葉發育階段時即可用以進行測試。

由化合物42及解毒喹(cloquintocet-mexyl)單獨及一起所組成之處理法。將已稱重之數量放在25毫升小玻瓶內並溶解在體積為97:3 v/v丙酮／DMSO中以獲得9毫克ai(有效成份)／毫升之儲備溶液。若該試驗化合物並不容易溶解，則溫熱及／或超音波處理該混合物。藉添加2體積之含丙酮、水、異丙醇、DMSO、Agri-dex作物油濃縮物，及Triton® X-77表面活化劑(其v/v比為64.7:26.0:6.7:2.0:0.7:0.01)的水性混合物而將該等濃儲備溶液稀釋至3毫克ai／毫升。藉混合1體積之97:3 v/v丙酮／DMSO與2體積之含丙酮、水、異丙醇、DMSO、Agri-dex作物油濃縮物，及Triton® X-77表面活化劑(其v/v比為64.7:26.0:6.7:2.0:0.7:0.01)的水性混合物而製成稀釋溶液。化合物需求量係根據於187升／公頃之施撒率下的施撒量。製備解毒喹及化合物42混合物之噴霧溶液，其係藉添加該等儲備溶液至合適量之稀釋溶液以形成具有活性成份之比率為1:1、1:2及1:4(除草劑：安全劑)的12毫升噴霧溶液。以配備經校準可以以在平均植物樹冠上18吋(43厘米)之噴酒高度在0.503平方米之施撒面積內遞送187升／公頃的8002E噴嘴之高架Mandel軌道式噴霧器將經調製化合物施撒至該植物。在不含溶劑下以相同方式向對照組植物施撒。

如上述將欲處理植物及對照組植物放在溫室內，並藉地下灌溉澆水以防止該等試驗化合物被沖洗掉。3週後，以目視法測定該等試驗植物及未經處理植物之狀況並以0至100%之等級記分，其中0代表無傷害，而100代表完死殺滅。

使用科比方程式(Colby's equation)以測定得自該等混合物之預測除草效果(Colby, S.R. 1967. Calculation of the synergistic and antagonistic response of herbicide combinations. Weeds 15:20-22)。

使用下述方式式以計算含兩種活性成份，A及B，之混合物的預測活性：

$$\text{預測活性} = A + B - (A \times B / 100)$$

A＝於如該混合物中所使用之相同濃度下，活性A之實測效力。

B＝於如該混合物中所使用之相同濃度下，活性B之實測效力。

所測試之部份該等化合物、所使用之施撒率、所測試之植物物種，及結果係示於表5中。

表5. 除草劑對於穀類作物之損害的安全性評估

施撒率 (g ai/ha)		%對照組							
		TRZAS		HORVW		GALAP		PAPRH	
化合物 #42	解毒喹	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex
35	0	35	--	0	--	99	--	100	--
70	0	40	--	15	--	100	--	100	--
0	35	0	--	0	--	0	--	0	--
0	70	0	--	0	--	0	--	0	--
0	140	0	--	0	--	0	--	0	--
0	280	0	--	0	--	0	--	0	--
35	35	0	35	0	0	100	99	100	100
35	70	0	35	0	0	100	99	100	100
35	140	0	35	0	0	100	99	100	100
70	70	0	40	0	15	100	100	100	100
70	140	0	40	0	15	100	100	100	100
70	280	0	40	0	15	100	100	100	100

TRZAS＝Triticum aestivum(春小麥)
Ob＝實測值
HORVW＝Hordeum vulgare(冬大麥)
Ex＝預測、計算值
GALAP＝八仙草
PAPRH＝虞美人

69. 穀類作物之混合物的萌發後除草活性之評估

如"Evaluation of Postemergence Herbicidal Safening in Cereal Crops"(第37節)中所述，種植並栽培所欲試驗植物物種之種子。

由化合物(如表6及7中所列示)、氟氯比甲基庚基酯(MHE)，及畢克草單乙醇胺(MEA)鹽單獨或一起所組成之處

理。將已稱重之數量放在25毫升小玻瓶內並溶解在體積為97:3 v/v丙酮／DMSO中以獲得9毫克ai／毫升之儲備溶液。若該試驗化合物並不容易溶解，則溫熱及／或超音波處理該混合物。藉添加2體積之含丙酮、水、異丙醇、DMSO、Agri-dex作物油濃縮物，及Triton® X-77表面活化劑(其v/v比為64.7:26.0:6.7:2.0:0.7:0.01)的水性混合物而將該等濃儲備溶液稀釋至1.5毫克ai／毫升。藉混合1體積之97:3 v/v丙酮／DMSO與2體積之含丙酮、水、異丙醇、DMSO、Agri-dex作物油濃縮物，及Triton® X-77表面活化劑(其v/v比為64.7:26.0:6.7:2.0:0.7:0.01)的水性混合物而製成稀釋溶液。化合物需求量係根據於187升／公頃之施撒率下的施撒量。製備氟氯比MHE、畢克草MEA、及試驗化合物混合物之噴霧溶液，其係以2-及3-向組合藉添加該等儲備溶液至合適量之稀釋溶液以形成具有活性成份之12毫升噴霧溶液。以配備經校準可以以在平均植物樹冠上18吋(43厘米)之噴酒高度在0.503平方米之施撒面積內遞送187升／公頃的8002E噴嘴之高架Mandel軌道式噴霧器將經調製化合物施撒至該植物。在不含溶劑下以相同方式向對照組植物施撒。

如上述將欲處理植物及對照組植物放在溫室內，並藉地下灌溉澆水以防止該等試驗化合物被沖洗掉。3週後，以目視法測定該等試驗植物及未經處理植物之狀況並以0至100%之等級記分，其中0代表無傷害，而100代表完死殺滅。

使用科比方程式(Colby's equation)以測定得自該等混

合物之預測除草效果(Colby, S.R. 1967. Calculation of the synergistic and antagonistic response of herbicide combinations. Weeds 15:20-22)。

使用下述方式式以計算含兩種活性成份，A及B，之混合物的預測活性：

$$預測活性 = A + B - (A \times B / 100)$$

A＝於如該混合物中所使用之相同濃度下，活性A之實測效力。

B＝於如該混合物中所使用之相同濃度下，活性B之實測效力。

使用下述方程式以計算含3種活性成份，A、B，及C，之混合物的預測活性：

預測活性＝

$$A+B+C-(A\times B+B\times C+A\times C)/100+(A\times B\times C)/10000$$

A＝於如該混合物中所使用之相同濃度下，活性成份A之實測效力。

B＝於如該混合物中所使用之相同濃度下，活性成份B之實測效力。

C＝於如該混合物中所使用之相同濃度下，活性成份C之實測效力。

所測試之部份該等化合物、所使用之施撒率、所測試之植物物種，及結果係示於表6及表7中。

表6. 除草組合之安全及增效活性

施撒率(g ai/ha)					%對照組 TRZAS		HORVW		MATCH	
化合物 #93	化合物 #74	化合物 #58	氟氯比 MHE	舉克草 MEA	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex
0	0	0	0	35	0	--	0	--	20	--
0	0	0	35	0	0	--	0	--	0	--
0	0	0	35	35	0	0	0	0	25	20
35	-	-	0	0	15	--	10	--	45	--
35	-	-	35	35	0	15	0	10	85	56
-	35	-	0	0	25	--	0	--	10	--
-	35	-	35	35	10	25	0	0	80	28
-	-	35	0	0	35	--	15	--	0	--
-	-	35	35	35	30	35	10	15	70	20

TRZAS = Triticum aestivum (春小麥)
Ob = 實測值
HORVW = Hordeum vulgare (冬大麥)
Ex = 預測、計算值
MATCH = 甘菊藍(Matricaria chamonilla)
MHE = 甲基庚基酯
MEA = 單乙醇胺鹽

表7. 除草組合之安全及增效活性

施撒率 (g ai/ha)			%對照組					
			TRZAS		HORVW		MATCH	
化合物 #42	畢克草 MEA	氟氯比 MHE	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex
35	0	0	30	--	25	--	50	--
70	0	0	45	--	30	--	60	--
0	35	0	0	--	0	--	5	--
0	70	0	0	--	0	--	40	--
0	0	35	0	--	0	--	0	--
0	0	70	0	--	0	--	0	--
0	35	35	0	0	0	0	20	5
0	70	70	0	0	0	0	20	40
35	35	0	25	30	15	30	99	52
70	70	0	40	45	25	30	100	76
35	0	35	30	30	15	25	0	50
70	0	70	35	45	20	30	90	60
35	35	35	30	30	15	25	70	52
70	70	70	30	45	25	30	99	76
35	70	35	20	30	15	25	99	70
35	35	70	10	30	15	25	99	52
70	35	35	30	45	25	30	70	62

TRZAS = Triticum aestivum (春小麥)
Ob = 實測值
HORVW = Hordeum vulgare (冬大麥)
Ex = 預測、計算值
MATCH = 甘菊藍(Matricaria chamonilla)
MHE = 甲基庚基酯
MEA = 單乙醇胺鹽

【圖式簡單說明】

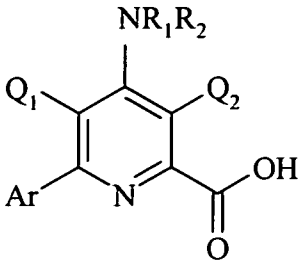
(無)

【主要元件符號說明】

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種式I化合物



I

其中

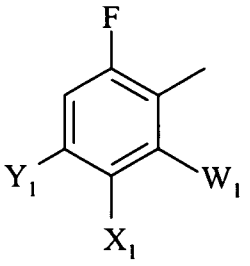
Q_1代表H或F；

Q_2代表鹵素，其附帶條件為當Q_1為H，則Q_2為Cl或Br；

R_1及R_2獨立代表H、C_1-C_6烷基、C_3-C_6烯基、C_3-C_6炔基、羥基、C_1-C_6烷氧基、胺基、C_1-C_6醯基、C_1-C_6烷氧羰基、C_1-C_6烷基胺甲醯基、C_1-C_6烷基磺醯基、C_1-C_6三烷基甲矽烷基或C_1-C_6二烷基膦基，或R_1及R_2與N一起代表5-或6-員飽和環；且

Ar代表選自於由以下所組成之群組之經多重取代之芳基：

a)



其中

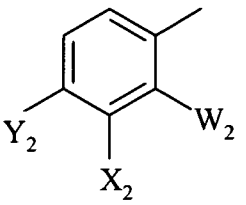
W_1代表鹵素；

X_1代表F、Cl、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4鹵烷氧基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷氧基、-CN、-NR_3R_4或氟化乙醯基或丙醯基；

Y_1代表C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基、鹵素或-CN，或，當X_1及Y_1一起時，代表-$O(CH_2)_nO$-，其中n=1或2；且

R_3及R_4獨立代表H或C_1-C_4烷基；

b)



其中

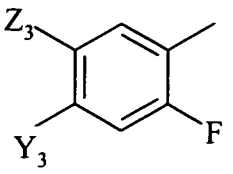
W_2代表F或Cl；

X_2代表F、Cl、-CN、-NO_2、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4鹵烷氧基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷氧基、-NR_3R_4或氟化乙醯基或丙醯基；

Y_2代表鹵素、C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基或-CN，或，當W_2代表F時，X_2及Y_2一起代表-$O(CH_2)_nO$-，其中n=1或2；且

R_3及R_4獨立代表H或C_1-C_6烷基；及

c)



其中

Y_3代表鹵素、-CN或-CF_3；

Z_3代表F、Cl、-CN、-NO_2、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4鹵烷氧基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷氧基、-NR_3R_4或氟化乙醯基或丙醯基；且

R_3及R_4獨立代表H或C_1-C_6烷基；

及該羧酸基團之農業上可接受衍生物。

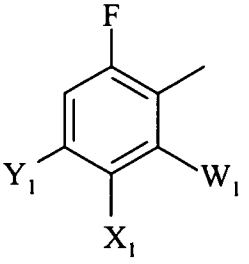
2. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中R_1及R_2代表H。

3. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中Q_1代表H。

4. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中Q_2代表Cl。

5. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中Q_1代表H且Q_2代表Cl。

6. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中Ar代表



其中

W_1代表鹵素；

X_1代表F、Cl、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4鹵烷氧基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷氧基、-CN、$-NR_3R_4$或氟化乙醯基或丙醯基；

Y_1代表C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基、鹵素或-CN，或，當X_1及Y_1一起時，代表$-O(CH_2)_nO-$，其中n=1或2；且

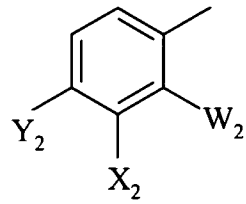
R_3及R_4獨立代表H或C_1-C_4烷基。

7. 如申請專利範圍第6項之化合物，其中W_1代表Cl或F。

8. 如申請專利範圍第6項之化合物，其中X_1代表C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4鹵烷基或$-NR_3R_4$。

9. 如申請專利範圍第6項之化合物，其中Y_1代表Cl、Br或$-CF_3$。

10. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中Ar代表



其中

W_2代表F或Cl；

X_2代表F、Cl、-CN、$-NO_2$、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4鹵烷氧基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷氧基、

-NR_3R_4或氟化乙醯基或丙醯基；

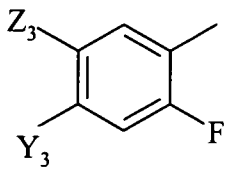
Y_2代表鹵素、C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基或-CN，或，當W_2代表F時，X_2及Y_2一起代表-$O(CH_2)_nO$-，其中n=1或2；且

R_3及R_4獨立代表H或C_1-C_6烷基。

11. 如申請專利範圍第10項之化合物，其中X_2代表C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4鹵烷基或-NR_3R_4。

12. 如申請專利範圍第10項之化合物，其中Y_2代表Cl、Br或-CF_3。

13. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中Ar代表



其中

Y_3代表鹵素、-CN或-CF_3；

Z_3代表F、Cl、-CN、-NO_2、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4鹵烷氧基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷氧基、-NR_3R_4或氟化乙醯基或丙醯基；且

R_3及R_4獨立代表H或C_1-C_6烷基。

14. 如申請專利範圍第13之化合物，其中Y_3代表Cl、Br或-CF_3。

15. 如申請專利範圍第13項之化合物，其中Z_3代表C_1-C_4烷氧

基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4鹵烷基或-NR_3R_4。

16. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-硫甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物1)。

17. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-氰基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物2)。

18. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物3)。

19. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-二氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物4)。

20. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物5)。

21. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氰基-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物6)。

22. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物7)。

23. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(2,2-二氟乙氧基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物8)。

24. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-5-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物9)。

25. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[2,4-二氯-3-(2,2-二氟乙氧基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物10)。

26. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[4-

氯-2-氟-3-(甲氧基乙氧基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物11)。

27. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-5-氟-6-(2-氟-3,4-亞甲基二氧苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物12)。

28. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-甲基硫苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物13)。

29. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-5-氟-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物14)。

30. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-5-氟-6-(4-氯-2-氟-5-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物15)。

31. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-二甲胺基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物16)。

32. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[4-氯-3-(二乙胺基)-2-氟苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物17)。

33. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-5-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物18)。

34. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物

19)。

35. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物20)。

36. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物21)。

37. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物22)。

38. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2,4-二氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物23)。

39. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物24)。

40. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1-氟-1-甲基乙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物25)。

41. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-5-二甲胺基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物26)。

42. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-6-(4-溴-2-氟-3-甲氧基苯基)-3-氯吡啶-2-羧酸甲酯(化合物27)。

43. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-乙醯基胺基-3-

氯-(2,4-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物28)。

44. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-乙醯基胺基-3-氯-(2-氯-4-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物29)。

45. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-乙醯基胺基-3-氯-6-[2,4-二氯-3-(二氟甲基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物30)。

46. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-乙醯基胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1,2,2,2-四氟乙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物31)。

47. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-乙醯基胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1-氟丙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物32)。

48. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-乙醯基胺基-3-氯-6-(2,3,4-三氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物33)。

49. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物34)。

50. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-二氟甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物35)。

51. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2-氟-3-甲氧基-4-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物36)。

52. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[2,4-二氯-3-(二甲胺基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物37)。

53. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(甲胺基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物38)。

54. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(甲氧基羰基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物39)。

55. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-乙醯基胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物40)。

56. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物41)。

57. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物42)。

58. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-5-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物43)。

59. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物44)。

60. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2-氟-3-甲氧基-4-三氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物45)。

61. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2-

氟-3,4-亞甲基二氧苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物46)。

62. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物47)。

63. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物48)。

64. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物49)。

65. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[4-氯-3-(二甲胺基)-2,6-二氟苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物50)。

66. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,6-二氟-3-甲氧基-4-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物51)。

67. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-6-(4-溴-2-氟-3-甲氧基苯基)-3-氯吡啶-2-羧酸甲酯(化合物52)。

68. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-(2-氯-4-二氟甲基-6-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物53)。

69. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-二氟甲基-2,6-二氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物54)。

70. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-(2-氯-4,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物55)。

71. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4,6-三氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物56)。

72. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-6-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物57)。

73. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物58)。

74. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物59)。

75. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-丁氧基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物60)。

76. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1-氟乙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物61)。

77. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-二氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物62)。

78. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[2,4-二氯-3-(1-氟-1-乙基苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物63)。

79. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-乙基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物64)。

80. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1,2,2,2-四氟乙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物65)。

81. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1-氟丙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物66)。

82. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,3,4-三氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物67)。

83. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物68)。

84. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-二氟甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物69)。

85. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物70)。

86. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-二氟甲基-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物71)。

87. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2-氟-4-氟甲基-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物72)。

88. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氟-5-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物

73)。

89. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2-氯-4-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物74)。

90. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物75)。

91. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-6-(2-溴-4-氯-3-甲氧基苯基)-3-氯吡啶-2-羧酸甲酯(化合物76)。

92. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-6-(4-溴-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)-3-氯吡啶-2-羧酸甲酯(化合物77)。

93. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(3-二氟甲基-2,4,6-三氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物78)。

94. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2-氯-4-二氟甲基-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酸甲酯(化合物79)。

95. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氟-3-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物80)。

96. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-環丙基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物81)。

97. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(2,2,2-三氟乙醯基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物82)。

98. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-

氯-2-氟-3-甲亞磺醯基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物83)。

99. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲磺醯基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物84)。

100. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-氟甲基硫苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物85)。

101. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸乙酯(化合物86)。

102. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸2-丁氧基乙酯(化合物87)。

103. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸丁酯(化合物88)。

104. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸丁酯(化合物89)。

105. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-溴-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸丁酯(化合物90)。

106. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1-氟乙基)苯基]吡啶-2-羧酸丁酯(化合

物91)。

107. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸2-丁氧基乙酯(化合物92)。

108. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,6-二氟-3-甲氧基-4-甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物93)。

109. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-二甲胺基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物94)。

110. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氰基-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸甲酯(化合物95)。

111. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-(2,2-二氟乙氧基)苯基)吡啶-2-羧酸(化合物96)。

112. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-(2,4-二氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物97)。

113. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物98)。

114. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物99)。

115. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物100)。

116. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-5-甲氧基)吡啶-2-羧酸(化合物101)。

117. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物102)。

118. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物103)。

119. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲基硫苯基)吡啶-2-羧酸(化合物104)。

120. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物105)。

121. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-二氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物106)。

122. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2-氟-3-甲氧基-4-三氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物107)。

123. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2-氟-3,4-亞甲基二氧苯基)吡啶-2-羧酸(化合物108)。

124. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-5-乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物109)。

125. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物110)。

126. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯

-6-(4-氯-5-二甲胺基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸(化合物111)。

127. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-二甲胺基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸(化合物112)。

128. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基乙氧基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物113)。

129. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物114)。

130. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-5-氟-6-(2-氟-3,4-亞甲基二氧苯基)吡啶-2-羧酸(化合物115)。

131. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[4-氯-3-(二乙胺基)-2-氟苯基]吡啶-2-羧酸(化合物116)。

132. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[2,4-二氯-3-(二甲胺基)苯基]吡啶-2-羧酸(化合物117)。

133. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(甲胺基)苯基]吡啶-2-羧酸(化合物118)。

134. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2-氟-3-甲氧基-4-甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物119)。

135. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-6-(4-溴-2-氟-3-甲氧基苯基)-3-氯吡啶-2-羧酸(化合物120)。

136. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-6-(4-溴-2-氯-3-甲氧基苯基)-3-氯吡啶-2-羧酸(化合物121)。

137. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-5-甲氧基苯基)-5-氟吡啶-2-羧酸(化合物122)。

138. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)-5-氟吡啶-2-羧酸(化合物123)。

139. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-丁氧基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸(化合物124)。

140. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-6-[2,4-二氯-3-(1-氟乙基)苯基]吡啶-2-羧酸(化合物125)。

141. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-二氟甲基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物126)。

142. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[2,4-二氯-3-(1-氟-1-甲基乙基)苯基]吡啶-3-羧酸(化合物127)。

143. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-甲基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸(化合物128)。

144. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1,2,2,2-四氟乙基)苯基]吡啶-2-羧酸(化合物129)。

145. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-[4-氯-2-氟-3-(1-氟丙基)苯基]吡啶-2-羧酸甲酯(化合物130)。

146. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,3,4-三氟苯基)吡啶-2-羧酸(化合物131)。

147. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物132)。

148. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2,6-二氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸(化合物133)。

149. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-3-二氟甲氧基-2-氟苯基)吡啶-2-羧酸(化合物134)。

150. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸三乙胺鹽(化合物135)。

151. 如申請專利範圍第1項之化合物，其係4-胺基-3-氯-6-(2,4-二氯-3-甲氧基苯基)吡啶-2-羧酸三乙胺鹽(化合物136)。

152. 一種除草組成物，其包含與農業上可接受佐劑或載劑混合之除草上有效量之如申請專利範圍第1項之式I化合物。

153. 一種控制非所欲草木之方法，其包括以除草上有效

量之如申請專利範圍第1項之式 I 化合物接觸該草木或其所在地或是施加該化合物至土壤，以防止該草木萌發。

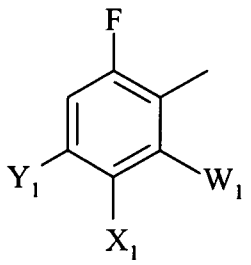
154. 一種下式化合物

ArMetal

其中

Ar代表選自於由以下所組成之群組之經多重取代之芳基：

a)



其中

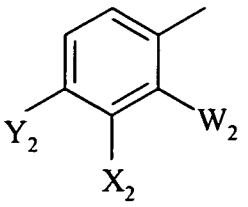
W_1代表鹵素；

X_1代表F、Cl、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4鹵烷氧基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷氧基、-CN、-NR_3R_4或氟化乙醯基或丙醯基；

Y_1代表C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基、鹵素或-CN，或，當X_1及Y_1一起時，代表-$O(CH_2)_nO$-，其中n=1或2；且

R_3及R_4獨立代表H或C_1-C_4烷基；

b)



其中

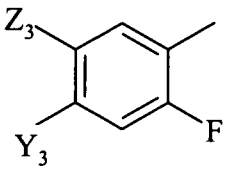
W_2代表F或Cl；

X_2代表F、Cl、-CN、$-NO_2$、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4鹵烷氧基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷氧基、$-NR_3R_4$或氟化乙醯基或丙醯基；

Y_2代表鹵素、C_1-C_4烷基、C_1-C_4鹵烷基或-CN，或，當W_2代表F時，X_2及Y_2一起代表$-O(CH_2)_nO-$，其中n=1或2；且

R_3及R_4獨立代表H或C_1-C_6烷基；及

c)



其中

Y_3代表鹵素、-CN或$-CF_3$；

Z_3代表F、Cl、-CN、$-NO_2$、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基、C_1-C_4烷硫基、C_1-C_4烷基亞磺醯基、C_1-C_4烷基磺醯基、C_1-C_4鹵烷基、C_1-C_4鹵烷氧基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷基、經C_1-C_4烷氧基取代之C_1-C_4烷氧基、

-NR_3R_4或氟化乙醯基或丙醯基；

R_3及R_4獨立代表H或C_1-C_6烷基；且

Metal代表Mg-鹵化物、Zn-鹵化物、三-(C_1-C_4烷基)錫、鋰、銅或$B(OR_8)(OR_9)$，其中R_8及R_9互相獨立為氫、C_1-C_4烷基，或當一起時可形成伸乙基或伸丙基。

155. 如申請專利範圍第154項之化合物，其係選自於由以下所組成之群組：

2-(4-氯-2-氟-3-甲氧基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼吔(dioxaborinane)；

2-(4-氯-2-氟-5-甲氧基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼吔；

2-(4-氯-2-氟-3-乙氧基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼吔；

2-(4-氯-2-氟-3-(甲基硫)苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼吔；

2-(4-氯-2-氟-3-甲氧基甲基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼吔；

2-(4-氯-2-氟-3-異丙氧基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼吔；

2-(4-氯-2-氟-3-二氟甲基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼吔；

2-(4-氯-2-氟-3-氟甲基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼吔；

4-[1,3,2]-二氧雜硼吔-2-基-3-氟-2-甲氧基苯甲腈；

2-(4-氯-2-氟-3-甲氧基乙氧基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼吔；

2-(2,4-二氯-3-乙氧基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼吔；

2-[4-氯-2-氟-3-(2,2-二氟乙氧基苯基]-[1,3,2]-二氧雜硼吔；

2-(4-氯-2-氟-5-乙氧基苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼吔；

2-(2,4-二氯-3-(甲基硫)苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烏；

2-氟-3,4-亞甲基二氧苯基二羥基硼酸(2-fluoro-3,4-methylenedioxyphenylboronic acid)；

2-氟-3-甲氧基-4-甲基苯基二羥基硼酸；

4-溴-2-氟-3-甲氧基苯基二羥基硼酸；

2-(2-氟-3,4-亞甲基二氧苯基)-[1,3,2]-二氧雜硼烏；

4-氯-3-(二乙胺基)-2-氟苯基二羥基硼酸；

2,4-二氯-3-二甲胺基苯基二羥基硼酸；

2-氯-4-氟-3-甲氧基苯基二羥基硼酸；

3-氯-2-氟-3-(4,4,5,5-四甲基-{1,3,2}二氧雜硼喃-2-基(dixoborolan-2-yl))-苯基甲基；

(2-氟-3-甲氧基-4-三氟甲基苯基)三甲基錫烷；

(3-丁氧基-4-氯-2-氟苯基)-三甲基錫烷；及

4-氯-2-氟-3-(1-氟-1-甲基-乙基)-三甲基錫烷。