



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106536486 B

(45)授权公告日 2019.11.01

(21)申请号 201580038716.3

T·J·C·奥里奥尔丹

(22)申请日 2015.07.10

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106536486 A

利商标事务所 11038

代理人 张敏

(43)申请公布日 2017.03.22

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

1412735.1 2014.07.17 GB

C07D 237/16(2006.01)

A01N 43/58(2006.01)

A01P 13/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.01.17

(56)对比文件

US 2012028988 A1,2012.02.02,

CN 101443317 A,2009.05.27,

CN 101945856 A,2011.01.12,

WO 2014119770 A1,2014.08.07,

CN 102325756 A,2012.01.18,

CN 101861306 A,2010.10.13,

CN 101443317 A,2009.05.27,

US 2011118118 A1,2011.05.19,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/065827 2015.07.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/008816 EN 2016.01.21

(73)专利权人 先正达参股股份有限公司

地址 瑞士巴塞尔

审查员 唐建刚

(72)发明人 S·E·沙纳翰 P·M·伯顿

B·A·伊根

权利要求书1页 说明书25页

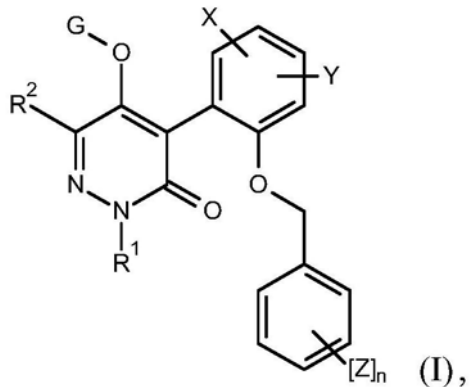
(54)发明名称

除草哒嗪酮衍生物

(57)摘要

本发明涉及具有化学式(I)的除草苯氧基-取代的苯基-二酮和苯氧基取代的苯基-二氧化-噻嗪酮衍生物,连同用于制备此类衍生物的方法和中间体。本发明进一步延伸到包括此类衍生物的除草组合物,连同此类化合物和组合物在有用植物的作物中控制不希望的植物生长中的用途,特别是在控制杂草例如阔叶双子叶杂草中的用途。

1. 一种具有化学式 (I) 的化合物



或其盐, 其中

R¹选自甲基、乙基、丙基、炔丙基、或C₁卤代烷基;

R²选自甲基、乙基、环丙基、三氟甲基和甲氧基甲基;

G是氢、或C(O)R³;

R³选自异丙基、叔丁基、甲基、乙基、炔丙基或甲氧基;

X是氢、卤素、或C₁卤代烷基;

Y是氢、C₁-C₃烷基、C₁-C₃卤代烷基、或卤素;

n是0、1、或2中的一个整数;

每个Z独立地是C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃卤代烷基、C₁-C₃卤代烷氧基、或卤素。

2. 根据权利要求1所述的化合物, 其中X是相对于哒嗪酮/哒嗪二酮部分的邻位。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的化合物, 其中Y是相对于苯氧基部分的邻位。

4. 根据权利要求1或权利要求2所述的化合物, 其中R²是环丙基或甲基。

5. 根据权利要求3所述的化合物, 其中R²是环丙基或甲基。

6. 根据权利要求1或权利要求2所述的化合物, 其中每个Z独立地选自卤素、甲基、甲氧基、以及三氟甲基。

7. 根据权利要求3所述的化合物, 其中每个Z独立地选自卤素、甲基、甲氧基、以及三氟甲基。

8. 一种除草组合物, 包括根据权利要求1-7中任一项所述的化合物和农业上可接受的配制佐剂。

9. 根据权利要求8所述的除草组合物, 进一步包括至少一种另外的杀有害生物剂。

10. 一种控制不想要的植物生长的方法, 该方法包括将如在权利要求1至7中任一项所定义的具有化学式 (I) 的化合物或根据权利要求8或权利要求9所述的除草组合物施用至不想要的植物或施用至其所在场所。

11. 如在权利要求1至7中任一项所定义的具有化学式 (I) 的化合物作为除草剂的用途。

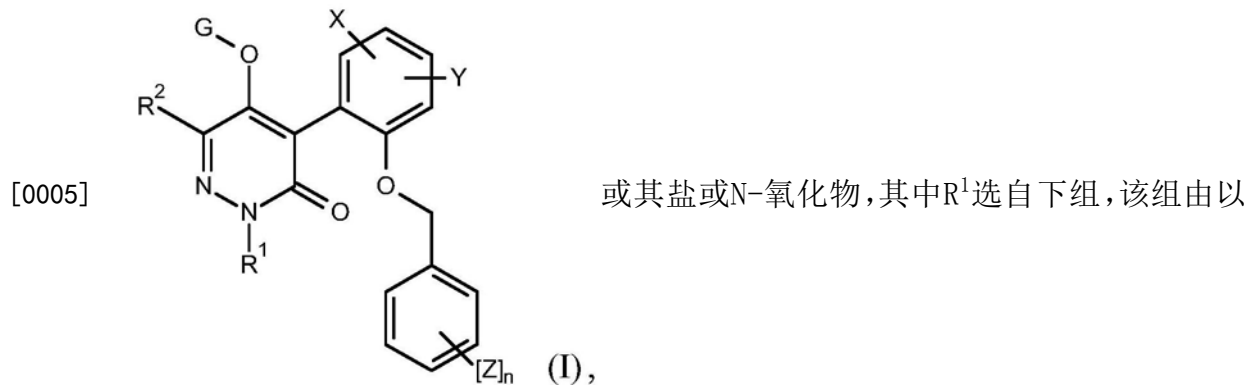
除草哒嗪酮衍生物

[0001] 本发明涉及具有化学式 (I) 的除草苄氧基-取代的苯基-哒嗪-二酮和苄氧基取代的苯基-哒嗪酮衍生物, 连同用于制备此类衍生物的方法和中间体。本发明进一步延伸到包括此类衍生物的除草组合物, 连同此类化合物和组合物在有用植物的作物中控制不希望的植物生长中的用途, 特别是在控制杂草例如阔叶双子叶杂草中的用途。

[0002] 除草哒嗪酮是从 WO 2009/086041 已知的。此外, 除草 5/6 元杂环基取代的哒嗪酮是从 WO 2011/045271 已知的。同时 WO 2013/160126 描述了吡啶基-哒嗪酮衍生物, 这些衍生物展示出了除草活性。

[0003] 本发明是基于以下发现, 即具有化学式 (I) 的苄氧基-取代的苯基-哒嗪-二酮和苄氧基取代的苯基-哒嗪酮衍生物展示了出人意料良好的除草活性。

[0004] 因此, 在第一方面, 提供了一种具有化学式 (I) 的化合物

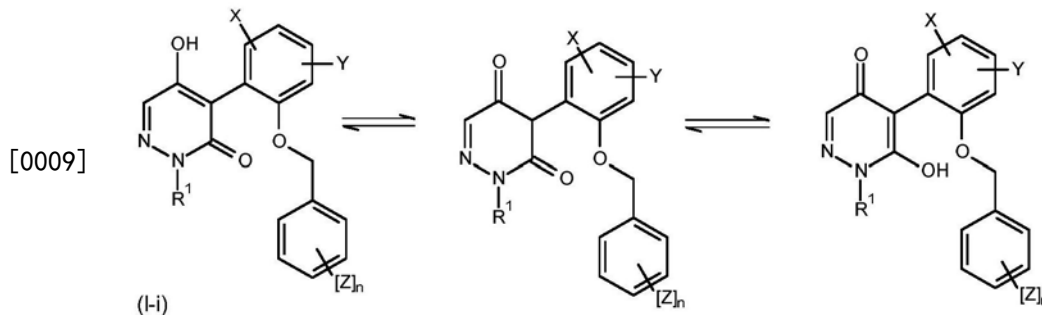


下各项组成: C₁-C₄烷基、C₃-C₆环烷基、C₃-C₆烷氧基、C₁-C₂烷氧基-C₁-C₂烷基、C₂-C₄烯基、C₁-C₄卤代烷基、氰基-C₁-C₄烷基、C₂-C₄卤代烯基、C₂-C₄炔基和C₂-C₄卤代炔基; R²选自下组, 该组由以下各项组成: 氢、卤素、氰基、C₁-C₆烷基、C₁-C₆卤代烷基、C₁-C₆卤代烷氧基、C₁-C₃卤代烷氧基-C₁-C₃烷基、C₁-C₆烷氧基、C₁-C₃烷氧基-C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基-C₁-C₃烷氧基-C₁-C₃烷基、C₃-C₆环烷基、C₂-C₆烯基、C₂-C₆卤代烯基、C₂-C₆炔基、C₁-C₆羟烷基、C₁-C₆烷基羰基、-S(O)_mC₁-C₆烷基、氨基、C₁-C₆烷基氨基、C₁-C₆二烷基氨基、-C(C₁-C₃烷基)=N-O-C₁-C₃烷基和C₂-C₆卤代炔基; G是氢、或C(O)R³; X和Y各自独立地是氢、C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃卤代烷基、C₁-C₃卤代烷氧基、或卤素; Z是C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃卤代烷基、C₁-C₃卤代烷氧基、或卤素; m是0、1或2中的一个整数; n是0、1、2、3、4、或5中的一个整数; R³选自下组, 该组由以下各项组成: C₁-C₆烷基、C₁-C₆烯基、C₁-C₆炔基、C₁-C₆烷基-S-、-NR⁴R⁵以及任选地被一个或多个R⁶取代的苯基; R⁴和R⁵独立地选自下组, 该组由以下各项组成: C₁-C₆烷基和C₁-C₆烷氧基, 或R⁴和R⁵一起可以形成吗啉基环; 并且, R⁶选自下组, 该组由以下各项组成: 卤素、氰基、硝基、C₁-C₃烷基、C₁-C₃卤代烷基、C₁-C₃烷氧基以及C₁-C₃卤代烷氧基。

[0006] 具有化学式 (I) 的化合物可以包含不对称中心并且可以作为单一对映异构体、以任何比例的对映异构体对而存在, 或其中存在多于一个不对称中心, 包含所有可能比率的非对映异构体。与其他可能性相比, 典型地这些对映异构体之一具有增强的生物活性。

[0007] 类似地, 在存在双取代烯烃的地方, 这些可以E或Z形式或作为任何比例下的二者的混合物而存在。

[0008] 此外,具有化学式(I)的化合物可以与替代的互变异构形式处于平衡。例如,具有化学式(I-i)的化合物,即具有化学式(I),其中R²是氢并且G是氢的化合物可以被绘为至少三种互变异构形式:



[0010] 应当理解的是,所有互变异构形式(单一互变异构体或其混合物)、外消旋混合物和单一异构体被包括在本发明的范围内。

[0011] 每个烷基部分单独或者作为一个较大基团(如烷氧基、烷硫基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷氨基羰基或二烷氨基羰基等)的一部分可以是直链或支链的。典型地,该烷基是例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、或正己基。烷基基团通常是C₁-C₆烷基基团(除了在已经更狭窄地定义时),但优选地是C₁-C₄烷基或C₁-C₃烷基基团,并且更优选地是C₁-C₂烷基基团(如甲基)。

[0012] 烯基与炔基部分可以处于直链或支链的形式,并且这些烯基部分适当时可以是具有(E)-或(Z)-构型。烯基或炔基部分典型地是C₂-C₄烯基或C₂-C₄炔基,更确切地说是乙烯基、烯丙基、乙炔基、炔丙基或丙-1-炔基。烯基与炔基部分能以任何组合包含一个或多个双和/或三键;但是优选地仅包含一个双键(对于烯基)或仅包含一个三键(对于炔基)。

[0013] 优选地,术语环烷基是指环丙基、环丁基、环戊基或环己基。

[0014] 在本说明书的背景下,术语“芳基”优选地意指苯基。如在此所用,术语“杂芳基”意指一种含有至少一个环杂原子并且由单环组成的芳香族环系统。优选地,单环将包含独立地选自氮、氧以及硫的1、2或3个杂原子。典型地,“杂芳基”是呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡啶基、咪唑基、1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、1,2,4-噁二唑基、1,3,4-噁二唑基、1,2,5-噁二唑基、1,2,3-噻二唑基、1,2,4-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基、1,2,5-噻二唑基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、1,2,3-三嗪基、1,2,4-三嗪基、或1,3,5-三嗪基。

[0015] 杂环基基团以及杂环(单独的或作为更大基团(例如杂环基-烷基-)的部分)是包含至少一个杂原子的环系统并且可以是处于单环或双环形式。优选地,杂环基基团将包含多达两个杂原子,这些杂原子将优选地选自氮、氧以及硫。杂环基基团的实例包括氧杂环丁基、硫杂环丁烷基、氮杂环丁烷基以及7-氧杂-双环[2.2.1]庚-2-基。包含单个氧原子作为杂原子的杂环基基团是最优选的。杂环基基团优选地是3元至8元环,更优选地3元至6元环。

[0016] 卤素(或卤基)涵盖氟、氯、溴或碘。同样对应地应用于其他定义背景下的卤素,如卤代烷基或卤代苯基。

[0017] 具有从1至6个碳原子链长的卤代烷基基团是,例如氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、2,2,2-三氟乙基、2-氟乙基、2-氯乙基、五氟乙基、1,1-二氟-2,2,2-三氯乙基、2,2,3,3-四氟乙基和2,2,2-三氯乙基、七氟正丙基以及全氟正己基。

[0018] 烷氧基基团优选地具有从1至6个碳原子的链长。烷氧基是,例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基或叔丁氧基或一个戊氧基或己氧基异构体,优选地甲氧基和乙氧基。还应当领会的是,两个烷氧基取代基可以存在于相同碳原子上。

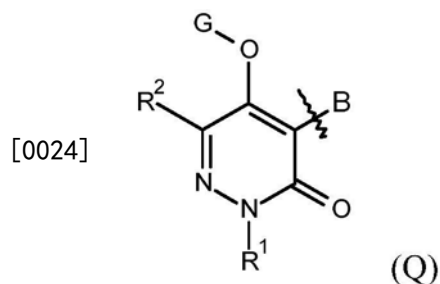
[0019] 卤代烷氧基是,例如氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、2,2,2-三氟乙氧基、1,1,2,2-四氟乙氧基、2-氟乙氧基、2-氯乙氧基、2,2-二氟乙氧基或2,2,2-三氯乙氧基,优选地二氟甲氧基、2-氯乙氧基或三氟甲氧基。

[0020] C_1-C_6 烷基-S- (烷基硫基) 是,例如甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基或叔丁硫基,优选地甲硫基或乙硫基。

[0021] C_1-C_6 烷基-S(O)- (烷基亚磺酰基) 是,例如甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、丙基亚磺酰基、异丙基亚磺酰基、正丁基亚磺酰基、异丁基亚磺酰基、仲丁基亚磺酰基或叔丁基亚磺酰基,优选地甲基亚磺酰基或乙基亚磺酰基。

[0022] C_1-C_6 烷基-S(O)₂- (烷基磺酰基) 是,例如甲基磺酰基、乙基磺酰基、丙基磺酰基、异丙基磺酰基、正丁基磺酰基、异丁基磺酰基、仲丁基磺酰基或叔丁基磺酰基,优选地甲基磺酰基或乙基磺酰基。

[0023] 该基团Q



在本文中被称作哒嗪二酮/哒嗪酮部分,其中B表示附接至

分子的剩余部分(即,至该任选地取代的苄氧基-苯基部分)的点。

[0025] 本发明还包括农学上可接受的盐,具有化学式(I)的化合物可以与胺类(例如氨、二甲胺和三乙胺)、碱金属和碱土金属碱类或季铵盐碱类形成这些农学上可接受的盐。在用作成盐物的碱金属和碱土金属氢氧化物、氧化物、醇盐以及碳酸氢盐和碳酸盐之中,给予强调的是锂、钠、钾、镁和钙的氢氧化物、醇盐、氧化物以及碳酸盐,但尤其是钠、镁和钙的那些。还可以使用对应的三甲基铊盐。根据本发明的具有化学式(I)的化合物还包括在盐形成期间可以形成的水合物。

[0026] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、G、X、Y、Z、m以及n的优选值是如以下列出的,并且根据本发明的具有化学式(I)的化合物可以包括所述值的任何组合。熟练的技术人员将意识到,用于任何指定组的实施例的值可以与用于任何其他组的实施例的值组合,其中此类组合不相互排斥。

[0027] 优选地, R^1 选自下组,该组由以下各项组成:甲基、乙基、丙基(具体地是正丙基或环丙基)、炔丙基或 C_1 卤代烷基。更优选地, R^1 是甲基、乙基、环丙基、炔丙基或 C_1 氟烷基。还更优选地, R^1 是甲基、乙基、环丙基或炔丙基。

[0028] 优选地, R^2 选自下组,该组由以下各项组成:氢、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_3 烷氧基- C_1-C_3 烷基、 C_3-C_6 环烷基、 C_2-C_6 烯基、 C_2-C_6 卤代烯基、 C_2-C_6 炔基和 C_2-C_6 卤代炔基。更优选地, R^2 选自下组,该组由以下各项组成:甲基、乙基、环丙基、三氟甲基和甲氧

基甲基；还更优选地，选自环丙基、三氟甲基或甲基；最优选地，选自环丙基或甲基。在本发明的一组实施例中， R^2 是氢。在另外一组实施例中， R^2 是环丙基；在第三组实施例中， R^2 是甲基，并且在第四组实施例中， R^2 是三氟甲基。

[0029] 如在此所述，G可以是氢或 $-C(O)-R^3$ ，并且 R^3 选自下组，该组由以下各项组成： C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 烯基、 C_2-C_6 炔基、 C_1-C_6 烷基-S-、 C_1-C_6 烷氧基、 $-NR^4R^5$ 以及任选地被一个或多个 R^6 取代的苯基。如在此所定义的， R^4 和 R^5 独立地选自下组，该组由以下各项组成： C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基-；或它们可以一起形成吗啉基环。优选地， R^4 和 R^5 各自独立地选自下组，该组由以下各项组成：甲基、乙基、丙基、甲氧基、乙氧基以及丙氧基。 R^6 选自下组，该组由以下各项组成：卤素、氰基、硝基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 烷氧基以及 C_1-C_3 卤代烷氧基。

[0030] 优选地， R^3 是 C_1-C_4 烷基、 C_2-C_3 烯基、 C_2-C_3 炔基、 $-C_1-C_3$ 烷氧基、或 $-NR^4R^5$ ，其中 R^4 和 R^5 一起形成吗啉基环。更优选地， R^3 是异丙基、叔丁基、甲基、乙基、炔丙基或甲氧基。

[0031] 在一组实施例中，G是氢或 $-C(O)-R^3$ ，其中 R^3 是 C_1-C_4 烷基、 C_2-C_3 烯基、 C_2-C_3 炔基或 $-C_1-C_3$ 烷氧基。在另外一组实施例中，G是氢或 $-C(O)-R^3$ ，其中 R^3 是异丙基、叔丁基、甲基、乙基、炔丙基或甲氧基。然而，特别优选地G是氢。

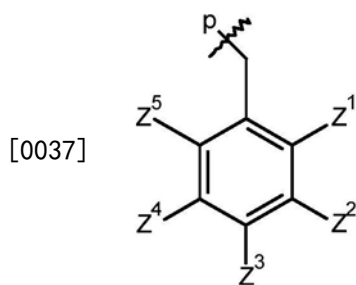
[0032] X优选地是氢、卤素、或 C_1 卤代烷基，更优选地是氢、氟、氯、溴、或 C_1 氟烷基并且还更优选地是氢、氟、氯或三氟甲基。在一组实施例中，优选的是，X是相对于哒嗪酮/哒嗪二酮部分(基团Q)的邻位。特别优选的是，X是氟、氯或 C_1 -卤代烷基(具体地是 C_1 氟烷基)并且是相对于哒嗪酮/哒嗪二酮部分(基团Q)的邻位。

[0033] Y优选地是氢、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、或卤素。更优选地，Y是氢、氯、氟、或溴。

[0034] 在一组实施例中，优选的是，Y是相对于苯氧基部分的邻位。在另外一组实施例中，Y是相对于哒嗪酮/哒嗪二酮部分(基团Q)的对位。

[0035] 特别优选的是，Y是相对于苯氧基部分的邻位，并且是卤素，特别是氯或氟，更优选地是氯。

[0036] 如在此所述，Z可以是 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 卤代烷氧基、或卤素，并且n是0、1、2、3、4、或5中的一个整数。因此，具有化学式(I)的苯基部分可以如下表示，其中p指示经由醚键与分子的其余部分的附接点：



[0038] 优选地，每个Z基团独立地选自卤素(特别是氯)、甲基、甲氧基、以及三氟甲基。更优选地，每个Z基团独立地是卤素(特别是氯)或甲氧基。

[0039] 优选的是，n是0、1、或2。在n是1的情况下，优选的是，Z是相对于该甲氧基接头的对位(即，Z是在位置 Z^3 处)。在n是2的情况下，优选的是，相对于该甲氧基接头，一个取代将是邻位并且另一个将是间位(即，一个Z基团将是在位置 Z^2 或 Z^4 处，并且另一个Z基团将是在位置 Z^3 处)。

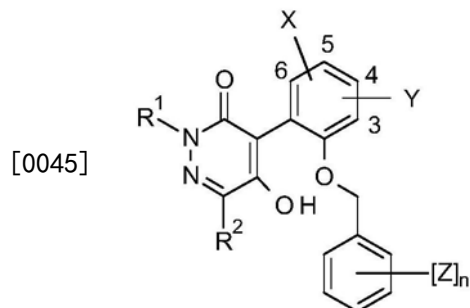
[0040] 在实施例的一个特别优选组中，n是0(即，位置 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 和 Z^5 全部都携带氢)。

[0041] 在另外特别优选的一组实施例中,n是2,并且每个Z独立地是卤素,优选地每个Z是氯。

[0042] 在另外特别优选的一组实施例中,n是1,Z是相对于该甲氧基接头的对位并且是甲氧基(即,Z³是甲氧基,Z¹、Z²、Z⁴、和Z⁵全部都携带氢)。

[0043] 下表1提供了本发明的具有化学式(I)的化合物的87个具体实例。

[0044] 表1本发明的除草化合物



[0046] 在如上所述的结构中,用于表示X和Y的位置的编号系统仅为清楚起见而示出。

[0047]

化合物	R ¹	R ²	X	Y	[Z] _n	NMR 数据
1.001	Me	Me	6-Cl	3-Cl	-	(CDCl ₃) 2.22 (3H, s), 3.66 (3H, s), 4.70 (1H, d), 5.08 (1H, d), 7.13-7.17 (2H, m), 7.24-7.30 (4H, m), 7.41 (1H, d)。
1.002	Me	Me	-	-	-	(CDCl ₃) 7.58 (dd, 1H), 7.47-7.28 (m, 6H), 7.18-7.09 (m, 2H), 6.75 (br. s., 1H), 5.13 (s, 2H), 3.76 (s, 3H), 2.29 (s, 3H)。
1.003	Me	Me	-	3-Cl	-	(CDCl ₃) 7.59 (br. s., 1H), 7.51 (dd, 1H), .46 (dd, 1H), 7.30-7.21 (m, 2H), 7.22-7.11 (m, 3H), 5.17-4.62 (m, 2H), 3.67 (s, 3H), 2.19 (s, 3H)。

[0048]

化合物	R ¹	R ²	X	Y	[Z] _n	NMR 数据
1.004	Me	Me	6-F	3-Cl	-	(CDCl ₃) 7.50 (dd, 1H), 7.30 (dd, 3H), 7.22-7.13 (m, 2H), 7.01 (t, 1H), 6.47 (br. s., 1H), 5.18 (d, 1H), 4.68 (d, 1H), 3.72 (s, 3H), 2.23 (s, 3H)。
1.005	Me	Me	6-Cl	3-Cl	3,4-二 Cl	(CDCl ₃) 7.38 (d, 1H), 7.33 (d, 1H), 7.24-7.18 (m, 2H), 6.97 (dd, 1H), 5.00 (d, 1H), 4.64 (d, 1H), 3.61 (s, 3H), 2.23 (s, 3H)。
1.006	Me	Me	6-Cl	4-Cl	-	(CDCl ₃) 7.36-7.24 (m, 5H), 7.15 (d, 1H), 6.92 (d, 1H), 5.99 (br. s., 1H), 6.05-5.87 (m, 1H), 5.00 (s, 2H), 3.70 (s, 3H), 2.29 (s, 3H)。
1.007	Me	Et	6-Cl	3-Cl	-	(CDCl ₃) 7.36 (d, 1H), 7.27-7.24 (m, 3H), 7.18 (d, 1H), 7.13 (dd, 2H), 5.03 (d, 1H), 4.66 (d, 1H), 3.63 (s, 3H), 2.58 (q, 2H), 1.16 (t, 3H)。
1.008	CF ₃	Me	6-Cl	3-Cl	-	
1.009	Me	环丙基	6-Cl	3-Cl	-	(400 MHz, DMSO-d ₆): 10.8 (bs, 1H), 7.61 (d, J=8.8, 1H), 7.41 (d, J=8.8, 1H), 7.30-7.29 (m, 3H), 7.1 (s, 2H), 4.86 (d, J=10.96, 1H), 4.74 (d, J=10.92, 1H), 3.48 (s, 3H), 2.12 (t, 1H), 0.89-0.68 (m, 4H)。

[0049]

化合物	R ¹	R ²	X	Y	[Z] _n	NMR 数据
1.010	Me	Et	6-F	3-Cl	-	(400 MHz, DMSO-d ₆): 10.75 (s, 1H), 7.63-7.60 (m, 1H), 7.29-7.28 (m, 3H), 7.18-7.13 (m, 3H), 4.89 (d, J=11, 1H), 4.71 (d, J=10.9, 1H), 3.53 (s, 3H), 2.59-2.50 (m, 2H), 1.11 (t, J=7.4, 3H)。
1.011	CF ₃	Me	6-F	3-Cl	-	
1.012	Me	环丙基	6-F	3-Cl	-	(400 MHz, DMSO-d ₆): 10.86 (s, 1H), 7.64-7.60 (m, 1H), 7.30-7.29 (m, 3H), 7.19-7.14 (m, 3H), 4.89 (d, J=10.9, 1H), 4.72 (d, J=11, 1H), 3.48 (s, 3H), 2.12 (t, J=5.1, 1H), 0.89-0.71 (m, 4H)。
1.013	Me	Me	6-Cl	3-Cl	4-Cl	
1.014	Me	Me	6-Cl	3-F	-	(400MHz, CDCl ₃) δ = 7.36 - 7.27 (m, 3H), 7.25 - 7.15 (m, 4H), 5.51 (br. s., 1H), 5.18 - 5.14 (m, 1H), 4.98 (d, J=11.1 Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 2.27 (s, 3H)。
1.015	Me	Me	-	3-F	-	
1.016	Me	Me	6-F	3-F	-	(400 MHz, CDCl ₃) δ = 7.31 - 7.27 (m, 3H), 7.23 - 7.16 (m, 3H), 6.92 (dt, J=3.8, 8.8 Hz, 1H), 6.19 (br. s., 1H), 5.21 (d, J=11.0 Hz, 1H), 4.93 (d, J=11.1 Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 2.25 (s, 3H)。

[0050]

化合物	R ¹	R ²	X	Y	[Z] _n	NMR 数据
1.017	Me	Me	6-Cl	3-F	3,4- 二 Cl	
1.018	Me	Me	6-Cl	4-F	-	
1.019	Me	Et	6-Cl	3-F	-	
1.020	CF ₃	Me	6-Cl	3-F	-	
1.021	Me	环丙基	6-Cl	3-F	-	
1.022	Me	Et	6-F	3-F	-	
1.023	CF ₃	Me	6-F	3-F	-	
1.024	Me	环丙基	6-F	3-F	-	
1.025	Me	Me	6-Cl	3-F	4-Cl	
1.026	Me	Me	6-Cl	3-Br	-	
1.027	Me	Me	6-Br	3-Br	-	
1.028	Me	Me	-	3-Br	-	
1.029	Me	Me	6-F	3-Br	-	
1.030	Me	Me	6-Cl	3-Br	3,4- 二 Cl	
1.031	Me	Me	6-Cl	4-Br	-	
1.032	Me	Et	6-Cl	3-Br	-	
1.033	Me	Me	6-Cl	3-Br	4-Cl	
1.034	Et	Me	6-Cl	3-Cl	-	
1.035	Et	Me	-	-	-	
1.036	Et	Me	-	3-Cl	-	
1.037	Et	Me	6-F	3-Cl	-	(400 MHz, CDCl ₃) δ ppm: 1.01 - 1.16 (m, 1 H) 1.30 (t, J=7.15 Hz, 3 H) 2.18 (s, 3 H) 4.02 - 4.17 (m, 2 H) 4.59 - 4.69 (m, 1 H) 5.06 - 5.16 (m, 1 H) 6.89 (s, 1 H) 7.11 - 7.17 (m, 2 H) 7.23 - 7.29 (m, 3 H) 7.36 - 7.43 (m, 1 H)
1.038	Et	Me	6-Cl	3-Cl	3,4- 二 Cl	
1.039	Et	Me	6-Cl	4-Cl	-	
1.040	Et	Et	6-Cl	3-Cl	-	

[0051]

化合物	R ¹	R ²	X	Y	[Z] _n	NMR 数据
1.041	环丙基	Me	6-Cl	3-Cl	-	(400 MHz, CDCl ₃) δ = 7.41 (d, 1H), 7.22-7.29 (m, 4H), 7.11-7.17 (m, 2H), 5.06 (d, 1H), 4.71 (d, 1H), 3.97 (m, 1H), 2.18 (s, 3H), 0.91-1.12 (m, 4H)。
1.042	Et	环丙基	6-Cl	3-Cl	-	
1.043	Et	Et	6-F	3-Cl	-	
1.044	环丙基	Me	6-F	3-Cl	-	(400 MHz, CDCl ₃) δ = 7.42 (dd, 1H), 7.30-7.22 (m, 3H), 7.19-7.13 (m, 2H), 6.93 (t, 1H), 5.10 (d, 1H), 4.68 (d, 1H), 3.95 (m, 1H), 2.16 (s, 3H), 1.11-0.89 (m, 4H)。
1.045	Et	环丙基	6-F	3-Cl	-	
1.046	Et	Me	6-Cl	3-Cl	4-Cl	
1.047	Et	Me	6-Cl	3-F	-	
1.048	Et	Me	-	3-F	-	
1.049	Et	Me	6-F	3-F	-	
1.050	Et	Me	6-Cl	3-F	3,4- 二 Cl	
1.051	Et	Me	6-Cl	4-F	-	
1.052	Et	Et	6-Cl	3-F	-	
1.053	环丙基	Me	6-Cl	3-F	-	
1.054	Et	环丙基	6-Cl	3-F	-	
1.055	Et	Et	6-F	3-F	-	
1.056	环丙基	Me	6-F	3-F	-	
1.057	Et	环丙基	6-F	3-F	-	
1.058	Et	Me	6-Cl	3-F	4-Cl	
1.059	Et	Me	6-Cl	3-Br	-	
1.060	Et	Me	6-Br	3-Br	-	
1.061	Et	Me	-	3-Br	-	
1.062	Et	Me	6-F	3-Br	-	
1.063	Et	Me	6-Cl	3-Br	3,4- 二 Cl	

[0052]

化合物	R ¹	R ²	X	Y	[Z] _n	NMR 数据
1.064	Et	Me	6-Cl	4-Br	-	
1.065	Et	Et	6-Cl	3-Br	-	
1.066	Et	Me	6-Cl	3-Br	4-Cl	
1.067	Me	Me	6-Cl	3-Cl	4-OMe	(400 MHz, CDCl ₃) : δH : 7.44 (d, J = 8.7, 1H) , 7.26 (d, J = 8.7, 1H) , 7.10-7.03 (m, 2H) , 6.82-6.76 (m, 2H), 6.02 (br. s., 1H), 5.03 (d, J = 10.6, 1H), 4.66 (d, J = 10.6, 1H), 3.80 (s, 3H) , 3.72 (s, 3H), 2.25 (s, 3H)。
1.068	Me	Me	6-Cl	-	-	(400 MHz, DMSO-d ₆): δH: 7.44-7.24 (m, 5H), 7.22-6.96 (m, 2H), 5.15-5.02 (m, 2H) , 3.56 (s, 3H), 2.21 (s, 3H)。
1.069	Me	Me	6-CF ₃	3-F	-	(400 MHz, CDCl ₃) δ = 7.51 (dd, J=4.5, 8.8 Hz, 1H) , 7.35 - 7.27 (m, 4H) , 7.20 - 7.14 (m, 2H), 5.37 - 5.30 (br. s., 1H) , 5.18 - 5.12 (m, 1H), 5.00 (d, J=11.1 Hz, 1H), 3.67 (s, 3H), 2.24 (s, 3H)。
1.070	Me	环丙基	6-CF ₃	3-Cl	-	(400 MHz, DMSO-d ₆): 10.83 (s, 1H) , 7.83 (d, J=8.5, 1H) , 7.65 (d, J=8.5, 1H) , 7.30-7.29 (m, 3H), 7.09 (s, 2H), 4.9 (d, J=10.8, 1H), 4.81 (d, J=10.9, 1H), 3.44 (s, 3H), 2.11 (t, J=6, 1H), 0.88-0.63 (m, 4H)。

[0053]

化合物	R ¹	R ²	X	Y	[Z] _n	NMR 数据
1.071	Me	CF ₃	6-CF ₃	3-Cl	-	(400 MHz, DMSO-d ₆): 12.1 (bs, 1H), 7.87 (d, J=8.4, 1H), 7.67 (d, J=8.6, 1H), 7.3-7.29 (m, 3H), 7.13-7.12 (m, 2H), 4.99 (d, J=11.4, 1H), 4.79 (d, J=11.4, 1H), 3.54 (s, 3H)。
1.072	Me	Et	6-CF ₃	3-Cl	-	(400 MHz, DMSO-d ₆): 10.72 (s, 1H), 7.82 (d, J=8.48, 1H), 7.64 (d, J=8.6, 1H), 7.3-7.29 (m, 3H), 7.1-7.09 (m, 2H), 4.9 (d, J=11.04, 1H), 4.82 (d, J=11.04, 1H), 3.49 (s, 3H), 2.57-2.5 (m, 2H), 1.08 (t, J=7.4, 3H)。
1.073	Me	Me	6-CF ₃	3-Cl	-	(400 MHz, CDCl ₃): 10.73 (s, 1H), 7.82 (d, J=8.5, 1H), 7.64 (d, J=8.5, 1H), 7.32-7.3 (m, 3H), 7.13-7.11 (m, 2H), 4.91-4.82 (m, 2H), 3.49 (s, 3H), 2.14 (s, 3H)。
1.074	Me	CF ₃	6-F	3-Cl	-	(400 MHz, DMSO-d ₆): 12.1 (bs, 1H), 7.69-7.65 (m, 1H), 7.28-7.27 (m, 3H), 7.21-7.15 (m, 3H), 4.97 (d, J=11.3, 1H), 4.7 (d, J=11.3, 1H), 3.58 (s, 3H)。

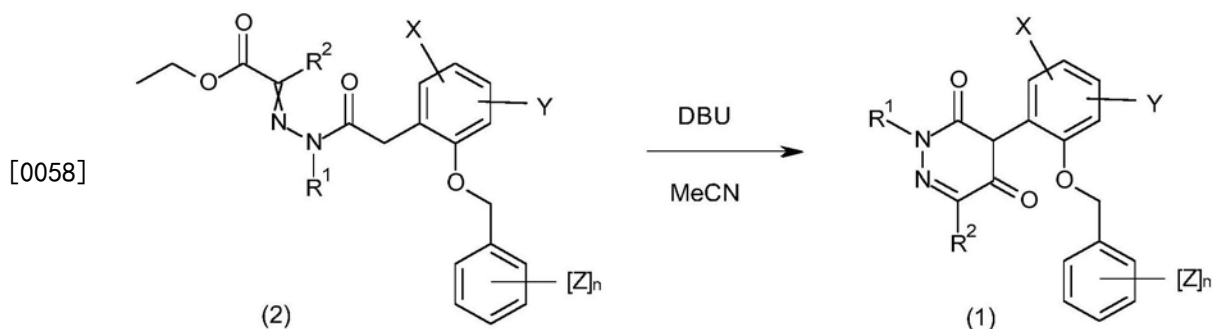
[0054]

化合物	R ¹	R ²	X	Y	[Z] _n	NMR 数据
1.075	Me	CF ₃	6-Cl	3-Cl	-	(400 MHz, CDCl ₃) : 7.65 (d, J=8.72, 1H) , 7.43 (d, J=8.72, 1H) , 7.29-7.27 (m, 3H), 7.14- 7.13 (m, 2H), 4.92-4.73 (m, 2H), 3.58 (s, 3H)。
1.076	Me	Me	6- Me	3-Cl	-	(400 MHz, CDCl ₃) δ = 7.41 (d, J=8.3 Hz, 1H), 7.30 - 7.27 (m, 3H), 7.18 - 7.13 (m, 2H), 7.09 (d, J=8.7 Hz, 1H), 5.70 (br. s., 1H), 5.09 (d, J=11.0 Hz, 1H), 4.62 (d, J=11.0 Hz, 1H), 3.70 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 2.13 (s, 3H)。
1.077	- CH ₂ C≡C H	Me	6-F	3-Cl	-	(400 MHz, MeCN-d ₃) δ ppm: 7.38 - 7.48 (m, 1 H), 7.24 - 7.36 (m, 5 H), 6.87 (s, 1 H), 4.80 (s, 2 H), 4.70 (dd, J=12.04, 2.38 Hz, 2 H), 3.91 - 4.18 (m, 1 H), 2.45 - 2.46 (m, 1 H), 2.04 (s, 3 H)。
1.078	Me	NH ₂	6-F	3-Cl	-	
1.079	Me	-SO ₂ Me	6-F	3-Cl	-	
1.080	Me	-S(O)Me	6-F	3-Cl	-	
1.081	Me	NH ₂	6-Cl	3-Cl	-	
1.082	Me	-SO ₂ Me	6-Cl	3-Cl	-	
1.083	Me	-S(O)Me	6-Cl	3-Cl	-	
1.084	Me	-SMe	6-F	3-Cl	-	
1.085	Me	NMe ₂	6-F	3-Cl	-	
1.086	Me	-SMe	6-Cl	3-Cl	-	
1.087	Me	NMe ₂	6-Cl	3-Cl	-	

[0055] 本发明的这些化合物可以根据以下方案制备,其中取代基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、G、X、Y、Z、m和n具有(除非另行明确说明)在上文中所述的定义。

[0056] 如在反应方案1中所示,可以由具有化学式(2)的化合物制备本发明的某些化合物(1)。

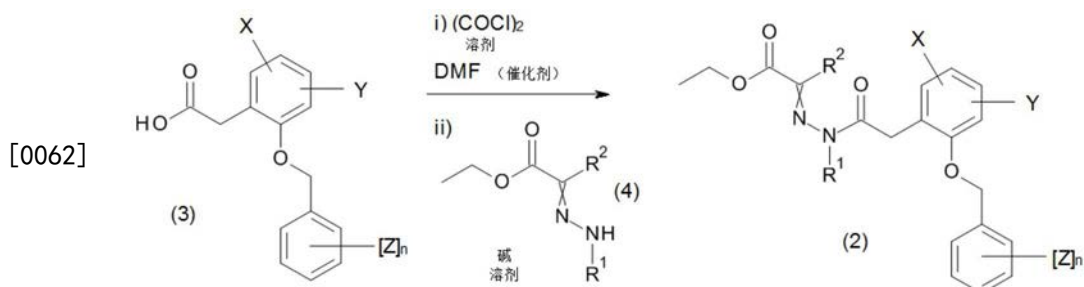
[0057] 反应方案1



[0059] 具有化学式 (1) 的化合物可以通过在 100℃ 和 150℃ 之间的温度下, 在乙腈溶液中用 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一-7-烯 (DBU) 处理酯化合物 (2) 来制备。可以使用微波加热或常规加热。

[0060] 如在反应方案 2 中所示, 可以由具有化学式 (3) 和 (4) 的化合物制备具有化学式 (2) 的化合物。

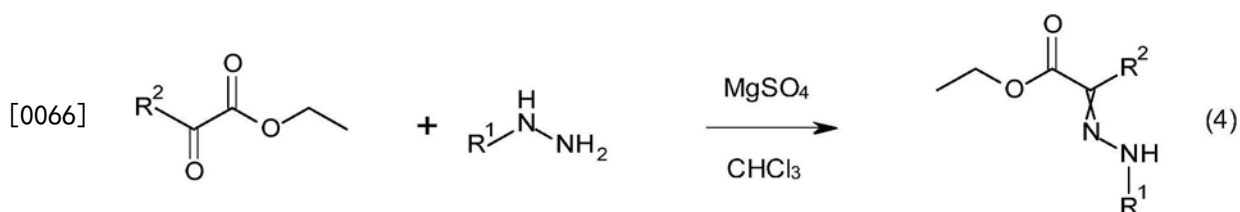
[0061] 反应方案 2



[0063] 具有化学式 (2) 的化合物可以通过将脒 (4) 用化合物 (3) 的酰氯衍生物, 在适合的碱和溶剂存在下, 在 0℃ 与 25℃ 之间的温度下进行 N-酰化来制备。酰氯是通过用草酰氯在适合的溶剂中, 任选地包含 N,N-二甲基甲酰胺作为催化剂, 在 0℃ 和 50℃ 之间的温度下处理酸 (3) 预形成的。适合的碱的实例是三乙胺或二异丙基乙胺。适合的溶剂的实例是二氯甲烷和氯仿。

[0064] 如在反应方案 3 中所示, 可以通过用脒来缩合 α -酮酸酯来制备具有化学式 (4) 的化合物。

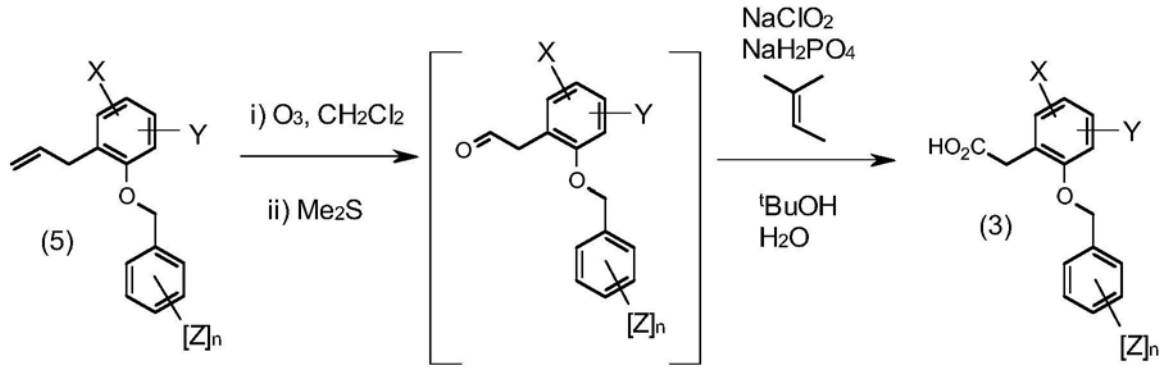
[0065] 反应方案 3



[0067] 具有化学式 (3) 的化合物可以根据反应方案 4 通过烯烃 (5) 的氧化来制备。

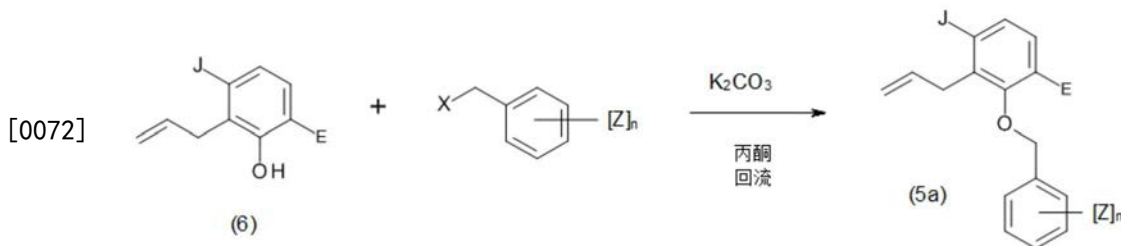
[0068] 反应方案 4

[0069]



[0070] 某些烯烃化合物 (5), 尤其是子集 (5a), 可以通过将 2-烯丙基-苯酚 (6) 用一种苄基卤化物化合物进行 O-烷基化来制备, 如在反应方案 5 中所示。

[0071] 反应方案 5

[0072] J=H、卤素或C₁-C₂卤代烷基

[0073] E=卤素

[0074] X=卤素

[0075] 关于反应方案 5, 许多苄基卤化物是可商购的。一个实例是苄基溴。2-烯丙基-苯酚 (6) 可以如在反应方案 6 中所示的来制备。

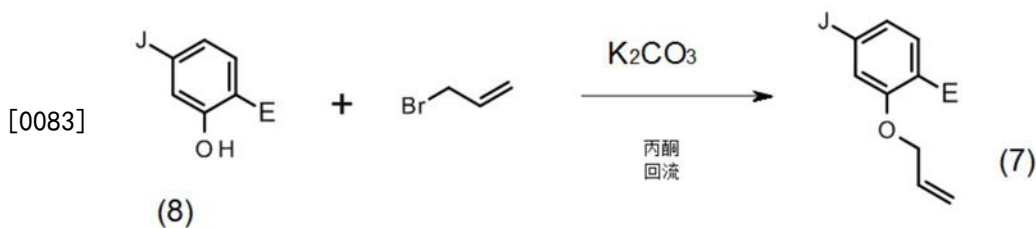
[0076] 反应方案 6

[0077] J=H、卤素或C₁-C₂卤代烷基

[0078] E=卤素

[0079] 关于反应方案 6, 化合物 (7) 的实例是 2-烯丙氧基-1,4-二氯-苯, 其可以根据化学会志柏尔金汇刊第 2 辑 (J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2), 2001, 1824 来制备。其他化合物 (7) 可以根据反应方案 7, 用相似的方法来合成。

[0080] 反应方案 7



[0084] J=H、卤素或C₁-C₂卤代烷基

[0085] E=卤素

[0086] 关于反应方案7,许多酚类化合物(8)是可商购的。实例包括2,5-二氯苯酚和2-氯-5-氟苯酚。

[0087] 根据本发明的具有化学式(I)的化合物可以自身被用作除草剂,但是通常使用配制佐剂(如载体、溶剂和表面活性剂(SFA))将它们配制成除草组合物。因此,本发明进一步提供了一种除草组合物,该除草组合物包含根据以上权利要求中任一项所述的一种除草化合物和一种农业上可接受的配制佐剂。该组合物能以使用前稀释的浓缩物的形式存在,虽然还可以制成即用的组合物。通常用水进行最终稀释,但是可以替代水或除了水之外使用例如液体肥料、微量营养素、生物有机体、油或溶剂。

[0088] 这些除草组合物总体上包括按重量计从0.1%到99%,尤其是按重量计从0.1%到95%的具有化学式I的化合物以及按重量计从1%到99.9%的一种配制佐剂,该配制佐剂优选地包括按重量计从0到25%的一种表面活性物质。

[0089] 这些组合物可以选自多种配制品类型,这些配制品类型中的很多从关于植物保护产物的FAO标准的发展和使用的手册(Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products),第5版,1999年中得知。这些包括可尘化粉剂(DP)、可溶性粉剂(SP)、水溶性颗粒剂(SG)、水可分散性颗粒剂(WG)、可湿性粉剂(WP)、颗粒剂(GR)(缓释或快释的)、可溶的浓缩物(SL)、油易混合的液体(OL)、超低体积液体(UL)、可乳化的浓缩物(EC)、可分散的浓缩物(DC)、乳液(水包油(EW)和油包水(EO)两者)、微乳液(ME)、悬浮液浓缩物(SC)、气溶胶、胶囊悬浮液(CS)以及种子处理配制品。在任何情况下,所选择的配制品类型将取决于所设想的具体目的以及具有化学式(I)的化合物的物理、化学和生物特性。

[0090] 可尘化粉剂(DP)可以通过将具有化学式(I)的化合物与一种或多种固体稀释剂(例如,天然粘土、高岭土、叶蜡石、膨润土、氧化铝、蒙脱石、硅藻土(kieselguhr)、白垩土、硅藻土(diatomaceous earth)、磷酸钙、碳酸钙和碳酸镁、硫、石灰、面粉、滑石和其他有机和无机的固体载体)混合并将该混合物机械地碾磨成细粉末来制备。

[0091] 可溶性粉剂(SP)可以通过将具有化学式(I)的化合物与一种或多种水-溶性无机盐(如碳酸氢钠、碳酸钠或硫酸镁)或一种或多种水溶性有机固体(如多糖)以及任选地一种或多种湿润剂、一种或多种分散剂或所述试剂的混合物进行混合来制备以改进水分散性/水溶性。然后将该混合物研磨成细粉末。也可以将类似的组合物颗粒化以形成水溶性颗粒(SG)。

[0092] 可湿性粉剂(WP)可以通过将具有化学式(I)的化合物与一种或多种固体稀释剂或载体、一种或多种湿润剂以及优选地,一种或多种分散剂,以及优选地,一种或多种的悬浮剂混合来制备以促进在液体中的分散。然后将混合物研磨成细粉末。也可以将类似的组合物颗粒化以形成水可分散性颗粒剂(WG)。

[0093] 可以这样形成颗粒剂(GR):通过将具有化学式(I)的化合物与一种或多种粉状固体稀释剂或载体的混合物造粒来形成,或者通过将具有化学式(I)的化合物(或其一种适宜试剂中的溶液)吸收进多孔颗粒材料(例如浮石、凹凸棒石粘土、漂白土、硅藻土(kieselguhr)、硅藻土(diatomaceous earths)或玉米芯粉),或通过将具有化学式(I)的化

合物(或其在适宜试剂中的溶液)吸附到硬芯材料(例如沙、硅酸盐、矿物碳酸盐、硫酸盐或磷酸盐)上并且如果必要的话,进行干燥来由预成型的空白颗粒形成。普遍用来帮助吸收或吸附的试剂包括溶剂(诸如脂肪族和芳香族的石油溶剂、醇、醚、酮和酯)以及粘着剂(诸如聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、糊精、糖和植物油)。也可以在颗粒中包括一种或多种其他添加剂(例如乳化剂、湿润剂或分散剂)。

[0094] 可分散的浓缩物(DC)可以通过将具有化学式(I)的化合物溶于水或一种有机溶剂(如酮、醇或乙二醇醚)中来制备。这些溶液可以包含表面活性剂(例如用来在喷雾槽中改进水稀释性或防止结晶)。

[0095] 可乳化的浓缩物(EC)或水包油乳液(EW)可以通过将具有化学式(I)的化合物溶于一种有机溶剂(任选地包含一种或多种湿润剂、一种或多种乳化剂或者所述试剂的混合物)中来制备。在EC中使用的适合的有机溶剂包括芳族烃(例如烷基苯或烷基萘,例如SOLVESSO 100、SOLVESSO 150和SOLVESSO 200;SOLVESSO是注册商标)、酮(例如环己酮或甲基环己酮)和醇(例如苯甲醇、糠醇或丁醇)、N-烷基吡咯烷酮(例如N-甲基吡咯烷酮或N-辛基吡咯烷酮)、脂肪酸的二甲基酰胺(例如C₈-C₁₀脂肪酸二甲基酰胺)以及氯化烃。EC产品可以在添加到水中时自发地乳化,从而产生一种具有足够稳定性的乳液,以允许通过适当设备进行喷洒施用。

[0096] EW的制备涉及获得作为一种液体(如果它在室温下不是液体,则它可以在典型地低于70°C的合理温度下融化)或处于溶液中(通过将它溶于适当的溶剂中)的具有化学式(I)的化合物,然后在高剪切下将所得液体或溶液乳化进包含一种或多种SFA的水中,以产生乳液。在EW中使用的适合的溶剂包括植物油、氯化烃(诸如氯苯)、芳香族溶剂(诸如烷基苯或烷基萘)以及其他在水中具有低溶解度的适当的有机溶剂。

[0097] 微乳液(ME)可以通过将水与一种或多种溶剂和一种或多种SFA的掺合物混合来制备,以自发地产生一种热力学稳定的各向同性的液体配制品。具有化学式(I)的化合物一开始就存在于水中或溶剂/SFA掺合物中。在ME中使用的适合的溶剂包括此前描述的在EC或EW中使用的那些。ME可以是水包油体系或油包水体系(存在哪种体系可以通过电导率测量来确定)并且可以适合用于在相同配制品中混合水溶性的和油溶性的杀有害生物剂。ME适合用于稀释进入水中,保持为微乳液或形成常规的水包油乳液。

[0098] 悬浮浓缩物(SC)可以包含具有化学式(I)的化合物的精细分散的不溶固体颗粒的水性或非水性悬浮液。SC可以任选地使用一种或多种分散剂通过在适合的介质中球磨或珠磨具有化学式(I)的固体化合物来制备,以产生该化合物的精细颗粒悬浮液。在该组合物中可以包括一种或多种湿润剂,并且可以包括悬浮剂以降低颗粒的沉降速度。可替代地,可以干磨具有化学式(I)的化合物并且将其添加到包含此前描述的试剂的水中,以产生希望的最终产物。

[0099] 气溶胶配制品包含具有化学式(I)的化合物和适合的推进剂(例如,正丁烷)。也可将具有化学式(I)的化合物溶于或分散于适宜的介质(例如水或可与水混溶的液体,如正丙醇)中以提供在不加压的手动喷雾泵中使用的组合物。

[0100] 胶囊悬浮液(CS)可以通过与制备EW配制品类似的方式来制备,除了附加的聚合步骤之外,这样使得获得油滴的水分散体,其中每个油滴都被聚合物外壳包裹并且含具有化学式(I)的一种化合物以及其可任选的一种载体或稀释剂。该聚合物壳可以通过界面缩

聚反应或通过凝聚程序来生产。这些组合物可以提供具有化学式(I)的化合物的受控释放并且它们可以用于种子处理。具有化学式(I)的化合物也可以被配制在可生物降解的聚合物基质中,以提供该化合物的缓慢的受控释放。

[0101] 组合物可以包括一或多种添加剂以改善组合物的生物学特性,例如通过改善在表面上的湿润性,保留或分布;被处理表面上的防雨;或具有化学式(I)的化合物的吸收或流动。这样的添加剂包括表面活性剂(SFA)、基于油的喷雾添加剂,例如某些矿物油或天然植物油(例如大豆和油菜籽油),以及这些与其他生物增强佐剂(可帮助或修饰具有化学式(I)的化合物的作用的成分)的掺合物。

[0102] 湿润剂、分散剂和乳化剂可以是阳离子类型、阴离子类型、两性类型或非-离子类型的SFA。

[0103] 适合的该阳离子类型的SFA包括季铵化合物(例如十六烷基三甲基溴化铵)、咪唑啉以及胺盐。

[0104] 适合的阴离子型SFA包括脂肪酸的碱金属盐、脂肪族硫酸单酯的盐(例如月桂硫酸钠)、磺化的芳香族化合物的盐(例如十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钙、丁基萘磺酸盐以及二-异丙基-萘磺酸钠和三-异丙基-萘磺酸钠的混合物)、醚硫酸盐、醇醚硫酸盐(例如月桂醇聚醚-3-硫酸钠)、醚羧酸盐(例如月桂醇聚醚-3-羧酸钠)、磷酸酯类(来自一种或多种脂肪醇与磷酸(主要是单酯)或与五氧化二磷(主要是二酯)之间反应的产物,例如月桂醇与四磷酸之间的反应;另外这些产物可以被乙氧基化)、硫代琥珀酰胺酸盐、石蜡或烯烃磺酸盐、牛磺酸盐以及木质磺酸盐。

[0105] 适合的两性型的SFA包括甜菜碱、丙酸盐和甘氨酸盐。

[0106] 适合的非-离子型SFA包括环氧烷类(如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其混合物)与脂肪醇类(如油醇或鲸蜡醇)或与烷基酚类(如辛基酚、壬基酚或辛基甲酚)的缩合产物;衍生自长链脂肪酸或己糖醇酐的偏酯;所述偏酯与环氧乙烷的缩合产物;嵌段聚合物(包含环氧乙烷和环氧丙烷);烷醇酰胺;单酯(例如脂肪酸聚乙二醇酯);氧化胺(例如月桂基二甲基氧化胺);以及卵磷脂。

[0107] 适合的悬浮剂包括亲水性胶体(诸如多糖、聚乙烯吡咯烷酮或羧甲基纤维素钠)和膨胀性粘土(诸如膨润土或凹凸棒石)。

[0108] 本发明的组合物可以进一步包括至少一种另外的杀有害生物剂。例如,根据本发明的这些化合物也可以与其他除草剂或植物生长调节剂组合使用。在一个优选的实施例中,该另外的杀有害生物剂是一种除草剂和/或除草剂安全剂。此类混合物的实例是(其中‘I’代表具有化学式(I)的化合物):I+乙草胺、I+氟羧草醚、I+氟羧草醚钠、I+苯草醚、I+丙烯醛、I+甲草胺、I+禾草灭、I+莠灭净、I+胺唑草酮、I+酰嘧磺隆、I+氯氨吡啶酸、I+杀草强、I+莎稗磷、I+磺草灵、I+莠去津、I+唑啶草酮、I+四唑嘧磺隆、I+BCPC、I+氟丁酰草胺、I+草除灵、I+酰苯草酮、I+氟草胺、I+吡草黄、I+苄嘧磺隆、I+甲基苄嘧磺隆、I+地散磷、I+灭草松、I+双苄嘧草酮、I+苯并双环酮、I+吡草酮、I+二环吡草酮、I+甲羧除草醚、I+双丙氨磷、I+双草醚、I+双草醚钠、I+硼砂、I+除草定、I+溴丁酰草胺、I+伴地农、I+丁草胺、I+抑草磷、I+仲丁灵、I+丁氧环酮、I+丁草敌、I+二甲胂酸、I+氯酸钙、I+唑草胺、I+卡草胺、I+唑草酮、I+乙基唑草酮、I+整形醇、I+甲基整形醇、I+杀草敏、I+氯嘧磺隆、I+乙基氯嘧磺隆、I+氯乙酸、I+绿麦隆、I+氯普芬、I+氯磺隆、I+敌草索、I+二甲基敌草索、I+吲哚酮草酯、I+环庚草醚、I+醚磺

隆、I+咯草隆、I+烯草酮、I+炔草酸、I+炔草酯、I+异噁草酮、I+稗草胺、I+二氯吡啶酸、I+氯酯磺草胺酸、I+甲基氯酯磺草胺酸、I+氰草津、I+环草敌、I+环丙嘧磺隆、I+噻草酮、I+氰氟草酯、I+氰氟草酯-丁基、I+2,4-D、I+杀草隆、I+茅草枯、I+棉隆、I+2,4-DB、I+I+敌菜安、I+麦草畏、I+敌草腈、I+滴丙酸、I+滴丙酸-P、I+禾草灵、I+甲基禾草灵、I+双氯磺草胺、I+野燕枯、I+野燕枯甲硫酸盐、I+吡氟草胺、I+氟吡草胺、I+恶唑隆、I+哌草丹、I+二甲草胺、I+异戊乙净、I+二甲吩草胺、I+二甲吩草胺-P、I+噻节因、I+二甲基次肿酸、I+氨氟灵、I+特乐酚、I+草乃敌、I+异丙净、I+敌草快、I+敌草快二溴化物、I+氟硫草定、I+敌草隆、I+茵多酸、I+EPTC、I+戊草丹、I+乙丁烯氟灵、I+胺苯磺隆、I+胺苯磺隆-甲基、I+乙烯利、I+乙氧呋草黄、I+氯氟草醚、I+乙氧嘧磺隆、I+乙氧苯草胺、I+精恶唑禾草灵、I+精恶唑禾草灵-乙基、I+四唑酰草胺、I+硫酸亚铁、I+麦草伏-M、I+啶嘧磺隆、I+双氟磺草胺、I+吡氟乐草灵、I+吡氟乐草灵-丁基、I+精吡氟乐草灵、I+精吡氟乐草灵-丁基、I+异丙吡草酯、I+氟酮磺隆、I+氟酮磺隆-钠、I+氟吡磺隆、I+氟消草、I+氟噻草胺、I+氟吡啶 (flufenpyr)、I+氟吡啶-乙基、I+氟节胺、I+唑嘧磺草胺、I+氟烯草酸、I+氟烯草酸-戊基、I+灭炔氟草胺、I+炔草胺 (flumipropin)、I+伏草隆、I+乙羧氟草醚、I+乙羧氟草醚-乙基、I+氟普 (fluoxaprop)、I+氟胺草唑、I+丙嘧草酯 (flupropacil)、I+氟丙酸 (flupropanate)、I+氟啶嘧磺隆、I+氟啶嘧磺隆-甲基-钠、I+抑草丁、I+氟啶草酮、I+氟咯草酮、I+氟草烟、I+呋草酮、I+嗪草酸、I+嗪草酸-甲基、I+氟磺胺草醚、I+甲酰胺磺隆、I+调节膦、I+草丁膦、I+草丁膦-铵、I+草甘膦、I+氟氯吡啶酯 (halauxifen)、I+氯吡嘧磺隆、I+氯吡嘧磺隆-甲基、I+吡氟氯禾灵、I+精吡氟氯禾灵、I+环嗪酮、I+咪草酸、I+咪草酸-甲基、I+甲氧咪草烟、I+甲基咪草烟、I+灭草烟、I+灭草啞、I+咪草烟、I+唑吡嘧磺隆、I+茛草酮、I+三嗪茛草胺、I+碘甲烷、I+碘甲磺隆、I+碘甲磺隆-甲基-钠、I+碘苯腈、I+异丙隆、I+异恶隆、I+异恶草胺、I+异恶氯草酮、I+异恶唑草酮、I+异恶草醚、I+卡灵草、I+乳氟禾草灵、I+环草定、I+利谷隆、I+氯苯氧丙酸 (mecoprop)、I+氯苯氧丙酸-P、I+苯噻草胺、I+氟磺酰草胺、I+二磺隆 (mesosulfuron)、I+二磺隆-甲基、I+硝草酮、I+威百亩、I+恶唑酰草胺、I+苯嗪草酮、I+吡唑草胺、I+甲苯噻隆、I+灭草唑、I+甲基肿酸、I+甲基杀草隆、I+异硫氰酸甲酯、I+异丙甲草胺、I+S-异丙甲草胺、I+磺草唑胺、I+甲氧隆、I+嗪草酮、I+甲磺隆 (metsulfuron)、I+甲磺隆-甲基 (metsulfuron-methyl)、I+禾草特、I+绿谷隆、I+萘丙胺、I+敌草胺、I+萘草胺、I+草不隆、I+烟嘧磺隆、I+正甲基草甘膦、I+壬酸、I+氟草敏、I+油酸 (脂肪酸类)、I+坪草丹、I+嘧苯胺磺隆、I+氨磺乐灵、I+丙炔恶草酮、I+恶草酮、I+环氧嘧磺隆、I+氯恶嗪草、I+乙氧氟草醚、I+百草枯、I+百草枯二盐酸盐、I+克草敌、I+二甲戊乐灵、I+五氟磺草胺、I+五氯苯酚、I+甲氯酰草胺、I+环戊恶草酮、I+烯草胺、I+甜菜宁、I+毒莠定、I+氟吡酰草胺、I+唑啉草酯、I+哌草磷、I+丙草胺、I+氟嘧磺隆、I+氟嘧磺隆-甲基、I+氨氟乐灵、I+环苯草酮、I+调环酸钙盐、I+扑灭通、I+扑草净、I+毒草胺、I+敌稗、I+啞草酯、I+扑灭津、I+苯胺灵、I+异丙草胺、I+丙苯磺隆、I+丙苯磺隆-钠、I+炔苯酰草胺、I+苄草丹、I+氟磺隆、I+双唑草腈、I+吡草醚、I+吡草醚-乙基、I+二氯喹啉酸 (pyrasulfutole)、I+吡啶特、I+吡嘧磺隆、I+吡嘧磺隆-乙基、I+苄草唑、I+嘧啶肟草醚、I+稗草丹、I+氯苯吡啶醇 (pyridafol)、I+吡草特、I+环酯草醚、I+嘧草醚、I+嘧草醚-甲基、I+吡丙醚 (pyrimisulfan)、I+嘧草硫醚、I+嘧草硫醚-钠、I+吡咯磺隆 (pyroxasulfone)、I+嘧吡草胺 (pyroxulam)、I+二氯喹啉酸、I+氯甲喹啉酸、I+灭藻醌、I+喹禾灵 (quizalofop)、I+精喹禾灵、I+玉嘧磺隆、I+苯嘧磺草胺、I+稀禾定、I+环草隆、I+西玛津、I+西草净、I+氯化钠、I

+磺草酮、I+甲磺草胺、I+噻磺隆、I+噻磺隆-甲基、I+草硫磷、I+磺酰磺隆、I+硫酸、I+丁噻隆、I+双环磺草酮、I+环磺酮 (tembotrione)、I+得杀草、I+特草定、I+特丁通、I+特丁津、I+去草净、I+甲氧噻草胺、I+噻草啶、I+噻吩磺隆、I+二噻酮磺隆 (thiencarbazone)、I+噻吩磺隆-甲基、I+杀草丹、I+苯吡唑草酮、I+三甲苯草酮、I+野麦畏、I+醚苯磺隆、I+三嗪氟草胺、I+苯磺隆 (tribenuron)、I+苯磺隆-甲基、I+绿草定、I+草达津、I+三氟啶磺隆、I+三氟啶磺隆-钠、I+氟乐灵、I+氟胺磺隆、I+氟胺磺隆-甲基、I+三羟基三嗪、I+抗倒酯、I+三氟甲磺隆、I+[3-[2-氯-4-氟-2-(1-甲基-6-三氟甲基-2,4-二氧化-1,2,3,4-四氢嘧啶-3-基)苯氧基]-5-吡啶基氧基]乙酸乙酯 (CAS RN353292-31-6)。本发明的这些化合物还可以与W0 06/024820和/或W0 07/096576中披露的除草化合物组合。

[0109] 具有化学式(I)的化合物的混合配伍物还可以呈酯或盐的形式,例如在杀有害生物剂手册(The Pesticide Manual),第十四版,英国作物保护委员会(British Crop Protection Council),2006中所提到。

[0110] 具有化学式(I)的化合物还可以在与其它农用化学品(如杀真菌剂、杀线虫剂或杀昆虫剂)的混合物中使用,这些农用化学品的实例在杀有害生物剂手册中给出。

[0111] 具有化学式(I)的化合物与混合配伍物的混合比优选地是从1:100至1000:1。

[0112] 这些混合物可以有利地用于以上提到的这些配制品中(在这种情况下“活性成分”涉及具有化学式I的化合物与混合配伍物的对应混合物)。

[0113] 根据本发明的具有化学式(I)的这些化合物还可以与一种或多种安全剂组合使用。同样,根据本发明的一种具有化学式I的化合物与一种或多种另外的除草剂的混合物也可以与一种或多种安全剂组合使用。这些安全剂可以是AD 67 (MON 4660)、解草啶、解毒啶、环丙磺酰胺 (CAS RN 221667-31-8)、二氯丙烯胺、解草啶乙酯、解草啶、氟草肟、解草恶啶和对应的R异构体、双苯恶啶酸乙酯、吡啶解草酸二乙酯、解草腈、N-异丙基-4-(2-甲氧基-苯甲酰基氨基磺酰基)-苯甲酰胺 (CAS RN 221668-34-4)。其他可能性包括例如在EP 0365484中披露的安全剂化合物,例如N-(2-甲氧基苯甲酰基)-4-[(甲基氨基羰基)氨基]苯磺酰胺。特别优选的是具有化学式I的化合物与环丙磺酰胺、双苯噁啶酸乙酯、啉氧乙酸异庚酯和/或N-(2-甲氧基苯甲酰基)-4-[(甲基-氨基羰基)氨基]苯磺酰胺的混合物。

[0114] 具有化学式I的化合物的这些安全剂还可以处于酯或盐的形式,例如像在杀有害生物剂手册,第14版(BCPC),2006中所提及的。提及解毒啶还适用于一种锂、钠、钾、钙、镁、铝、铁、铵、季铵、铈或其磷盐(如在W0 02/34048中披露的),并且对解草啶乙酯 (fenchlorazole-ethyl)的提及还适用于解草啶 (fenchlorazole),等等。

[0115] 优选地,具有化学式(I)的化合物与安全剂的混合比是从100:1至1:10,尤其是从20:1至1:1。

[0116] 这些混合物可有利地用于以上提到的这些配制品中(在这种情况下“活性成分”涉及具有化学式I的化合物与安全剂的对应混合物)。

[0117] 本发明仍进一步提供了一种在包括作物和杂草的场所处选择性地控制杂草的方法,其中该方法包括向该场所施用杂草控制量的根据本发明的组合物。‘控制’意指杀死、减少或延迟生长或防止或减少发芽。通常有待控制的植物是不想要的植物(杂草)。“场所”意指其中植物正生长或将生长的区域。

[0118] 具有化学式(I)的化合物的施用率可以在宽范围之内变化并且取决于土壤的性

质、施用方法(出苗前或出苗后;拌种;施用至种子垄沟;免耕施用等)、作物植物、有待控制的杂草、主要气候条件、以及受施用方法支配的其他因素、施用时间以及目标作物。根据本发明的具有化学式I的化合物通常以从10g/ha至2000g/ha,尤其是从50g/ha到1000g/ha的比率施用。

[0119] 通常通过喷洒该组合物进行施用,典型地是通过用于大面积的装在拖拉机上的喷洒机,但是还可以使用其他方法如撒粉(针对粉末)、滴加或浸湿。

[0120] 可以使用根据本发明的组合物的有用植物,包括作物如谷物类,例如大麦和小麦、棉花、油菜籽油菜、向日葵、玉米、稻、大豆、甜菜、甘蔗以及草皮。

[0121] 作物植物还可以包括树,如果树、棕榈树、椰子树或其他坚果。还包括藤本植物(如葡萄)、灌木果树、果实植物和蔬菜。

[0122] 作物应被理解为还包括通过常规的育种方法或通过基因工程已经赋予对除草剂或多种类别的除草剂(例如ALS-抑制剂、GS-抑制剂、EPSPS-抑制剂、PPO-抑制剂、ACC酶-抑制剂以及HPPD-抑制剂)的耐受性的那些作物。通过常规的育种方法已经赋予其对咪唑啉酮类(例如,甲氧咪草烟)的耐受性的作物的一个实例是Clearfield®夏季油菜(卡罗拉(canola))。通过基因工程方法而赋予对除草剂的耐受性的作物的实例包括例如草甘膦和草丁膦抗性的玉米品种,这些玉米品种在RoundupReady®和LibertyLink®商标名下是可商购的。在一个具体优选方面,该作物植物已经如在例如W02010/029311中所传授的被工程化,以过表达尿黑酸茄呢基转移酶。

[0123] 作物还应理解为是已经通过基因工程方法赋予对有害昆虫的抗性的那些,例如Bt玉米(抗欧洲玉米螟)、Bt棉花(抗棉铃象虫甲)以及还有Bt马铃薯(抗科罗拉多甲虫)。Bt玉米的实例是NK®的Bt 176玉米杂交体(先正达种子(Syngenta Seeds))。Bt毒素是由苏芸金芽孢杆菌土壤细菌天然形成的一种蛋白质。毒素或能够合成此类毒素的转基因植物的实例描述于EP-A-451 878、EP-A-374 753、WO 93/07278、WO 95/34656、WO 03/052073以及EP-A-427 529中。包含一个或多个编码杀昆虫剂抗性和表达一种或多种毒素的基因的转基因植物的实例是KnockOut®(玉米)、YieldGard®(玉米)、NuCOTIN33B®(棉花)、Bollgard®(棉花)、NewLeaf®(马铃薯)、NatureGard®以及Protexcta®。其植物作物或种子材料均可以是抗除草剂的并且同时是抗昆虫摄食的(“叠加的”转基因结果)。例如,种子可以在具有表达杀昆虫的Cry3蛋白的能力的同时是耐草甘膦的。

[0124] 作物还应被理解为包括通过常规的育种或基因工程的方法获得并且包含所谓的输出型(output)性状(例如改进的储存能力、更高的营养价值以及改进的香味)的那些。

[0125] 其他有用的植物包括例如在高尔夫球场、草地、公园以及路旁的或者商业上种植用于草地的草皮草,以及观赏植物,如花卉或者灌木。

[0126] 可以使用这些组合物来控制不想要的植物(统称为‘杂草’)。有待控制的杂草包括单子叶的物种,例如剪股颖属、看麦娘属、燕麦属、臂形草属、雀麦属、蒺藜草属、莎草属、马唐属、稗属、稗属、黑麦草属、雨久花属、筒轴茅属、慈姑属、蔗草属、狗尾草属以及高粱属;和双子叶的物种,例如苘麻属、苋属、豚草属、藜属、菊属、白酒草属、拉拉藤属、番薯属、旱金莲属、黄花稔属、白芥属、茄属、繁缕属、婆婆纳属、堇菜属以及苍耳属。杂草还可以包括可被认为是作物植物但是在作物区外生长的植物(‘逃逸者(escapes)’),或从先前栽培的不同作

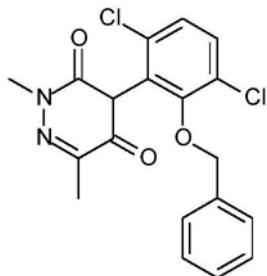
物留下的种子生长的植物(‘志愿者(volunteers)’)。此类志愿者或逃逸者可以是对某些其他除草剂耐受的。

[0127] 现在通过举例更详细地说明本发明的不同方面和实施例。应当理解的是,在不偏离本发明范围的情况下,可以对细节做出修改。

[0128] 制备实例

[0129] 实例1 4-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)-2,6-二甲基-哒嗪-3,5-二酮的制备

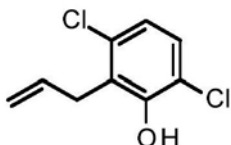
[0130]



[0131] 1.1 2-烯丙基-3,6-二氯-苯酚

[0132] 将2-烯丙氧基-1,4-二氯-苯(1.0g,4.9mmol,1.0当量)和DMF(0.1mL)的混合物在220℃的外部温度下加热1小时。允许将该混合物冷却至室温并且在真空中浓缩,以提供呈棕色油的2-烯丙基-3,6-二氯-苯酚(0.99g,99%)。

[0133]



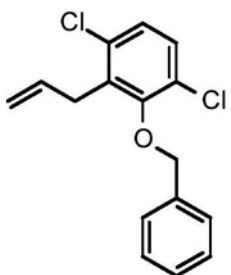
$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ_{H} : 7.18-7.08 (1H, m) 6.95-6.85 (1H, m)

6.02-5.84 (1H, m) 5.71 (1H, s) 5.14-4.99 (2H, m) 3.59 (2H, dt)。

[0134] 1.2 2-烯丙基-3-苄氧基-1,4-二氯-苯

[0135] 将苄基溴(3.2mL,27mmol,1.1当量)添加至2-烯丙基-3,6-二氯-苯酚(5.0g,25mmol,1.0当量)和碳酸钾(3.7g,27mmol,1.1当量)于丙酮(49mL)中的悬浮液中,并且将该混合物在回流下加热6小时。允许将该混合物冷却至室温并过滤。将滤液在真空中浓缩并且将粗产物通过快速柱色谱法进行纯化,以提供呈无色油的2-烯丙基-3-苄氧基-1,4-二氯-苯(4.031g,56%)。

[0136]



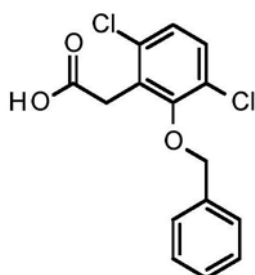
$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ_{H} : 7.54-7.49 (2H, m), 7.45-7.35 (3H, m),

7.27-7.24 (1H, m), 7.15 (1H, d), 6.01-5.90 (1H, m), 5.10-4.97 (4H, m), 3.59 (2H, dt)。

[0137] 1.3 2-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)乙酸

[0138] 将2-烯丙基-3-苄氧基-1,4-二氯-苯(38.1g,130mmol,1.00当量)于二氯甲烷(650mL)中的溶液在三颈烧瓶中冷却至-78℃。将一侧颈连接到含有KI的水性溶液(100mL,15%w/w)的Dreschel瓶上。将臭氧鼓泡通过该溶液,直至2-烯丙基-3-苄氧基-1,4-二氯-苯已经完全被消耗(4小时)。将空气鼓泡通过该溶液持续10分钟,以去除过量的臭氧。停止气

体通过该溶液的鼓泡并且添加二甲基硫醚 (95.4mL, 1300mmol, 10.0当量)。允许将该混合物加温至室温并搅拌12小时。将该混合物用盐水 (2x 200mL) 洗涤, 并且使有机萃取物通过疏水性玻璃料。将该混合物在真空中浓缩, 以提供一种黄色油 (43g)。将该残余物溶解于叔丁醇 (260mL) 和水 (130mL) 的混合物中并且然后冷却至0°C。添加2-甲基丁-2-烯 (135mL, 1300mmol, 10.0当量)、磷酸二氢钠 (62.4g, 520mmol, 4.00当量) 和亚氯酸钠 (44.1g, 390mmol, 3.00当量)。将该混合物搅拌2小时, 然后用盐水 (300mL) 和2.0M盐酸 (300mL) 稀释。将该混合物用EtOAc (3x 200mL) 萃取。将合并的有机萃取物用焦亚硫酸钠的饱和水溶液 (200mL) 洗涤, 然后使其通过疏水玻璃料并在真空中浓缩, 以提供一种淡黄色固体 (41.4g)。将残余物悬浮于H₂O (200mL) 中并且添加NaOH的水溶液 (30mL, 2.0M), 得到一种澄清溶液。将该混合物用Et₂O (100mL) 洗涤并且通过添加浓HCl (20mL) 将水层酸化, 导致沉淀的形成。将该混合物过滤并且将滤渣 (filtrand) 在真空中干燥, 以提供呈白色固体的2-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基) 乙酸 (29.2g, 72%)。

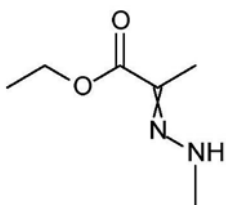


[0139] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ_H: 7.48-7.44 (2H, m), 7.42-7.31 (4H, m), 7.17 (1H, d), 5.04 (2H, s), 3.85 (2H, s)。

[0140] 1.4 (2E/Z)-2-(甲基胍叉) 丙酸乙酯

[0141] 将一个500mL的配备有搅拌器棒、滴液漏斗和温度计的三颈烧瓶放置在N₂气氛下。将氯仿 (60mL)、2-氧基丙酸乙酯 (12.9g, 111mmol) 和硫酸镁 (13.3g, 111mmol) 伴随搅拌填装至该容器中。将所得浆体冷却至0°C (冰浴)。然后用氯仿 (20mL) 和甲基胍 (5.00g, 109mmol) 填装滴液漏斗。然后将甲基胍溶液滴加至搅拌的反应混合物中, 设定添加速率以使温度保持在<10°C。添加完成后, 将反应加温至环境温度下然后并搅拌另外的16h。

[0142] 将该反应过滤并用氯仿洗涤。将滤液在减压下浓缩以给出所希望的腈乙基-2-(甲基胍叉) 丙酸酯 (15.1g, 105mmol, 96.5%产率), 黄色油状物, 作为E/Z异构体混合物。



[0143] 主要异构体的¹H NMR数据: (400MHz, CDCl₃): δ_H: 5.58 (1H, brs), 4.30 (2H, q), 3.24 (3H, s), 1.92 (3H, s), 1.34 (3H, t)。

[0144] 1.5 2-[[2-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)乙酰基]-甲基-胍叉] 丙酸乙酯

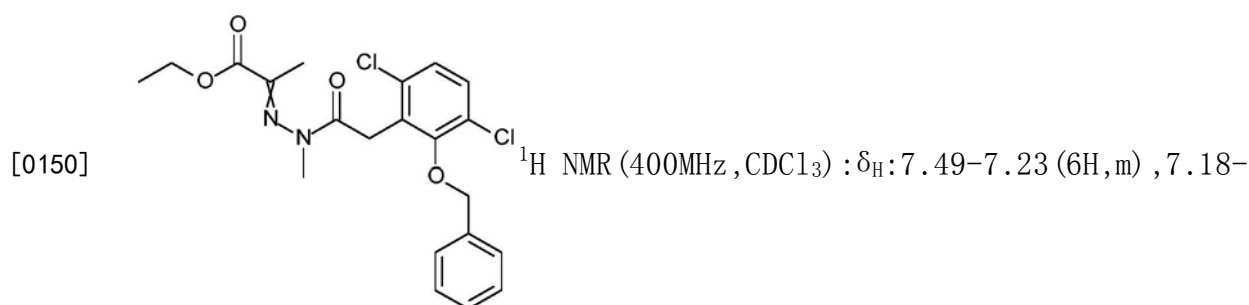
[0145] 在N₂气氛下, 伴随搅拌, 将2-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基) 乙酸 (1.32mmol, 0.41g) 溶解在二氯甲烷 (10mL) 中。添加草酰氯 (3.95mmol, 0.50g, 0.34mL)。在2min后, 滴加N,N-二甲基甲酰胺 (0.13mmol, 0.01mL)。观察到起泡。在环境温度下搅拌1h后, 对加入MeOH中淬灭的等份样品的LC/MS分析显示酸起始原料完全转化为甲酯 (证明了酰氯形成)。

[0146] 将该反应混合物在真空中浓缩, 以给出橙色胶状物。

[0147] 然后在N₂气氛下,将粗酰氯重新溶解在二氯甲烷(10mL)中并冷却至0℃。伴随搅拌,添加2-(甲基胍叉)丙酸乙酯(1.34mmol,0.194g)。经10min滴加在二氯甲烷(0.5mL)中的三乙胺(2.64mmol,0.37mL)。将反应混合物在0℃下搅拌另外15min,然后加温至室温并继续另外4h。

[0148] 将溶剂在真空中蒸发并将残余物再次溶解在乙酸乙酯(30mL)中。将有机物用稀释的水性HCl溶液(2x 10mL)、饱和水性NaHCO₃溶液(2x10mL)和盐水(2x 10mL)洗涤,然后通过相分离筒柱并在真空中浓缩。

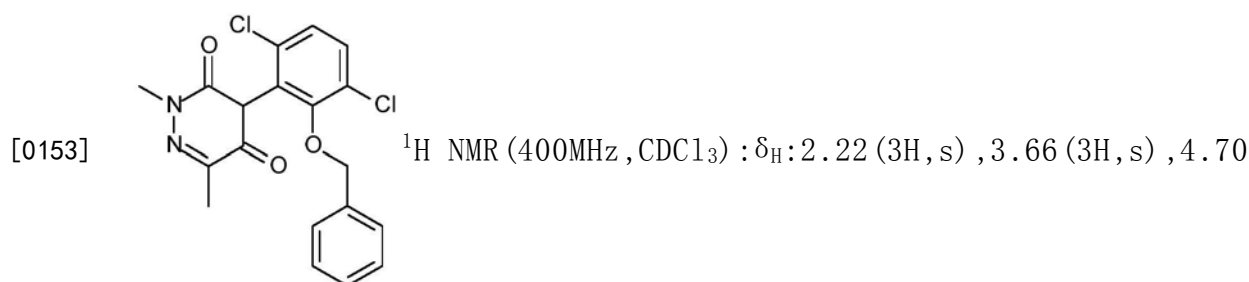
[0149] 快速柱色谱法(硅,洗脱液:在己烷中的0-5%乙酸乙酯洗脱)提供了所希望的产物,呈黄色胶状物的2-[[2-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)乙酰基]-甲基-胍叉]丙酸乙酯(0.21g,36.5%)。



7.11 (1H, m), 5.05-4.97 (2H, m), 4.31 (2H, q), 4.20 (2H, s), 3.31 (3H, s), 2.21 (3H, s), 1.34 (3H, t)。

[0151] 1.6 4-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)-2,6-二甲基-哒嗪-3,5-二酮

[0152] 用2-[[2-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)乙酰基]-甲基-胍叉]丙酸乙酯(0.46mmol, 0.20g)、乙腈(4mL)和1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一-7-烯(0.98mmol,0.15g,0.15mL)填装微波小瓶。在微波辐射下,在125℃下加热混合物50min,接着LC/MS分析显示完全反应。将反应混合物用乙酸乙酯(20mL)和水(10mL)稀释并且用稀释的盐酸酸化至pH 4-5。将有机物分离并且用饱和水性氯化铵溶液(2x 10mL)进一步洗涤,然后用盐水(10mL)洗涤。然后将有机物通过相分离筒柱并且在真空中浓缩,以给出黄色粗胶状物。快速柱色谱法(硅,洗脱液:在己烷中的0-25%乙酸乙酯洗脱)提供了所希望的产物,呈浅黄色胶状的4-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)-2,6-二甲基-哒嗪-3,5-二酮(0.11g,61%)。



(1H, d), 5.08 (1H, d), 7.13-7.17 (2H, m), 7.24-7.30 (4H, m), 7.41 (1H, d)。

[0154] 生物学实例

[0155] B1出苗后功效

[0156] 在多个罐中,将如下各种测试物种的种子播种在标准土壤里:龙葵(Solanum nigrum) (SOLNI)、反枝苋(Amaranthus retroflexus) (AMARE)、大狗尾草(Setaria faberi)

(SETFA)、大穗看麦娘 (*Alopecurus myosuroides*) (ALOMY)、稗草 (*Echinochloa crus-galli*) (ECHCG)、碗仔花 (*Ipomoea hederacea*) (IPOHE)、多年生黑麦草 (*Lolium perenne*) (LOLPE)。在受控条件下、在一个温室 (24°C/16°C, 白天/夜晚; 14个小时光照; 65%湿度) 培养8天之后 (出苗后), 用一种水性喷雾溶液来喷洒这些植物, 该水性喷洒溶液源自含有 0.5%吐温20 (聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯, CAS RN 9005-64-5) 的工业级活性成分的丙酮/水 (50:50) 溶液的配制品。以1000g/ha施用化合物。然后使这些测试植物在受控条件下、在一个温室 (24°C/16°C, 白天/夜晚; 14个小时光照; 65%湿度) 中生长, 并且每日浇水两次。在13天之后, 对该测试给植物造成的损害百分数进行评价。以五分制形式测定生物活性 (5=80%-100%; 4=60%-79%; 3=40%-59%; 2=20%-39%; 1=0%-19%)。在表中的空白值表明那个化合物未在那个植物上进行测试。

[0157] 表2通过以1000g/Ha的比率出苗后施用具有化学式 (I) 的化合物对杂草物种的控制

化合物	LOLPE	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	IPOHE
1.001		5	5	5	4	5	5
1.002	1	5	4	1		1	1
1.003	5	5	4	3		5	5
1.004	5	5	5	5		5	5
1.005	5	5	5	5		5	5
1.006	2	5	5	3		3	5
1.007	4	5	5	5		5	5
1.009	5	5	5	5		5	5
1.010	4	5	5	3		4	5
1.012	5	5	5	5		5	5
1.014	3	5	4	5		4	5
1.016	4	5	5	5		5	5
1.037	5	5	5	4		5	5
1.041	4	5	5	5		5	5
1.044	5	5	5	5		5	5
[0158] 1.067	5	5	2	5		5	5
1.068	2	5	3	4		4	4
1.069	3	5	3	5		5	5
1.070	5	5	5	5		5	5
1.071	3	5	3	5		4	5
1.072	2	5	2	5		4	5
1.073	3	5	3	5		5	5
1.074	5	5	5	5		5	5
1.075	4	5	4	5		5	5
1.076	4	5	2	5		5	5
1.077	5	5	5	5		5	5
1.078	1	5	3	3		2	4
1.079	1	5	1	1		1	5
1.080	2	5	2	1		1	5
1.081	2	5	3	4		2	4
1.082	1	5	1	2		1	3
1.083	2	5	1	3		1	5
1.084	4	5	3	2		1	5

	化合物	LOLPE	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	IPOHE
[0159]	1.085	5	5	5	3		4	5
	1.086	4	5	3	4		2	5
	1.087	5	5	5	5		5	5