

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07D231/54

A01N 43/56

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93104054. X

[45]授权公告日 2000 年 9 月 27 日

[11]授权公告号 CN 1056834C

[22]申请日 1993.3.9 [24]颁证日 2000.7.14

[21]申请号 93104054. X

[30]优先权

[32]1992.3.9 [33]US[31]07/848,622

[32]1993.3.2 [33]US[31]08/018,871

[73]专利权人 泽尼卡有限公司

地址 英国伦敦

[72]发明人 D·R·詹姆斯 D·R·巴克
S·D·米里西 W·J·米凯利
S·菲茨姜 C·G·克努森
C·马修斯 J·M·格迪斯

[56]参考文献

EP105721 1984. 4. 18 C07D231/56

CA: V. 7897612XV 1973. 1. 1 TSUGE, O.
PLLYAZAPENTALENES. IIPREPARATION OF
1,3A,6A - AZAPENTALENES

CA: V. 8837692V 1978. 1. 1 ARYA, V. P.
SYNTHESIS OF NITROHETEROCYCLES: PART
IV

J. ORG. CHEN. 1984. 1. 1 PEHINA ZIBUCK
THERMOLYSIS OF 3 - BROMO - 1 - NITRO -
1H - INDAZOLES IN BENAENE AND TOLUEWE
FORMATION OFI - PHENY

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 侯天军

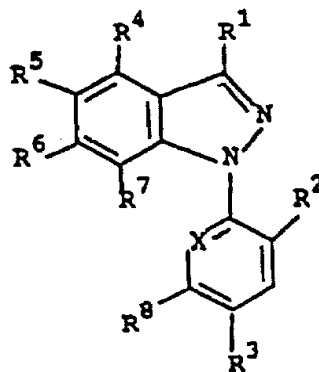
审查员 耿文军

权利要求书 4 页 说明书 70 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 新的芳基吡唑及它们作为除草剂的用途

[57]摘要

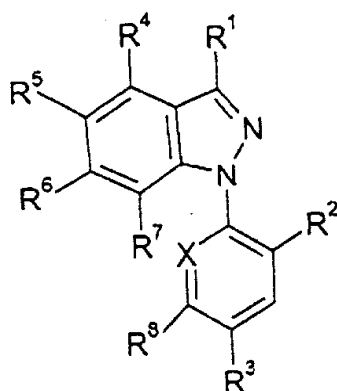
本发明涉及取代的芳基吡唑、它们的制备方法及它们作为除草剂的用途。更具体地是本发明涉及下面通式的取代的芳基吡唑及其农业上可接受的盐;式中各取代基定义详见说明书。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 下列通式化合物及其农业上可接受的盐:



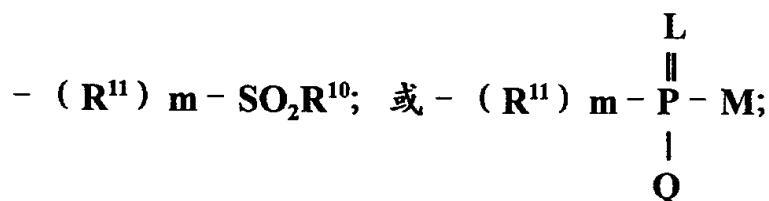
其中:

R^1 是氢或卤素;

R^2 是氢; 卤素; 烷基或烷氧基;

R^3 是氢; 卤素; 卤烷基; 或 $SO_Y R^{13}$, 其中 R^{13} 是烷基或卤烷基, 及 Y 是 0、1 或 2;

R^4 、 R^5 及 R^6 独立地为氢; 卤素; 氨基; 氰基; 烷基; 烷氧基; 卤代烷基; 羧基及其盐; COO 烷基; 甲酰氨基; 取代的甲酰氨基, 其中氮上取代基选自氢、烷基、卤代烷基磺酰基, 以及烷基磺酰基; 磺酰氨基; 取代的磺酰氨基, 其中氮上的取代基可选自氢及烷基; 或 YR^9 , 其中 Y 为 O 、 NR^{12} 或 $S(O)_n$; R^9 为烷基; 卤烷基; 氰烷基; 烷氧烷基; 链烯基或链炔基; 或为 $-(R^{11})_m - COR^{10}$;



R^{10} 为烷基; 卤烷基; 氢; 羟基; 烷氧基; 烷氧烷基; 烷氧烷氧基; 烷氧烷基氨基; 二烷氧烷基氨基; 苯氧基; 苯烷基; 烷氧羰基; 羟基羰基; 烷氧羰基烷基; 羟基羰基烷基; (烷基) n 氨基烷基氨基; (烷基) n 氨基羰基烷基氨基; 羟基羰基烷基氨基; 烷基磺酰基氨基; 苯基磺酰基氨基; 乙酰基氨基烷基氨基; N-烷氧基-N-(烷基) m 氨基; N-羟基-N-(烷基) m 氨基; 氰基烷基氨基; (链烯基) n 氨基; 烷氧烷基氨基; (链炔基) n 氨基; 链烯氧基; 链炔氧基; 脲氨基; 或由 CH、CH₂、N、O 或 S 组成的 5 或 6 元杂环;

R^{11} 为 C₁₋₄-亚烷基;

R^{12} 为氢; 烷基; 链烯基、链炔基或烷基羰基;

M 或 Q 为烷氧基; 烷基; (烷基) n 氨基; 羟基; 氢; 链烯氧基; (链烯基) n 氨基; 链炔氧基或 (链炔基) n 氨基;

L 为氧或硫;

P 为磷;

m 为 0、1;

n 为 0、1、2;

z 为 1、2;

且 R^4 及 R^6 也可独立地为硝基;

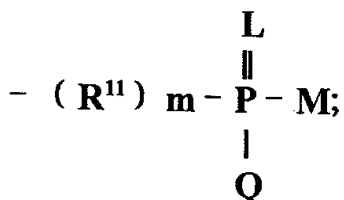
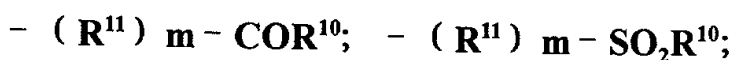
R^7 为氢或卤素;

R^8 为氢或卤素;

X 为氮或 CR^{14} , 其中 R^{14} 为卤素;

其中, 任一烷基片断含有 1 至 6 个碳原子, 任一链烯基或炔基片断含有 2 至 8 个碳原子.

2. 权利要求 1 的化合物, 其中 R^4 、 R^5 及 R^6 独立地为氢、卤素、烷基及 YR^9 , 其中 Y 为 O; R^9 为烷基; 卤烷基; 氰基烷基; 烷氧烷基; 链烯基或链炔基; 或为



而 R^{11} 为 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CH(CH_3)-$.

3. 权利要求 2 的化合物, 其中 X 为 N.

4. 权利要求 2 的化合物, 其中 X 为 C-卤素.

5. 权利要求 1 的化合物, 其中 R^2 为氢或卤素; R^3 为卤烷基; R^4 为氢; R^5 为氢; R^6 为 YR^9 ; R^7 为氢; R^8 为氢及 X 为 N 或 C-卤素.

6. 权利要求 1 的化合物, 其中 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^7 及 R^8 为氢; R^2 为氢或卤素; R^3 为 CF_3 ; X 为 N 或 C-氯及 R^6 为 OR^9 .

7. 权利要求 6 的化合物, 其中 R^9 为 $-(R^{11})_m \overset{\overset{O}{||}}{C} - R^{10}$ 、烷基

及烷氧烷基

8. 控制不需要的植物的方法, 包括向这样的植物或位点施用

除草有效量的权利要求 1 化合物。

9. 除草组合物，包括

- a) 除草有效量的权利要求 1 化合物，及；
- b) 适于除草剂使用的稀释剂或载体。

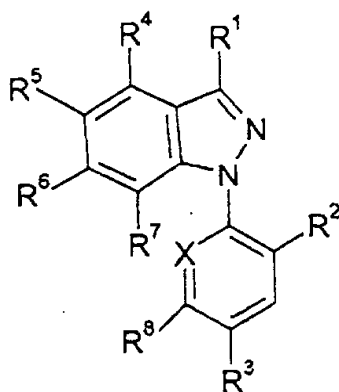
说明书

新的芳基吡唑及它们作为除草剂的用途

本发明涉及取代的芳基吡唑、它们的制备方法及它们作为除草剂的用途。

Arya, V. P.; et al (Ciba-Geigy Res. Cent., Bombay, India) 于 Indian J. Chem., Sect. B 1977 15B(7), 625-8(Eng)中发表了一篇文章 “Synthesis of nitroheterocycles: Part IV. Synthesis of 1-substituted 4-nitroiso-quinolines, 5-and 6-nitroindazoles and 6-nitrobenzimidazoles”, 其中提及了 5-和 6-硝基吡唑的制备, 但没涉及其它取代的吡唑及其制备, 它也未涉及这些化合物作为除草剂的用途。

因此本发明涉及下面通式的取代的芳基吡唑及其农业上可接受的盐:



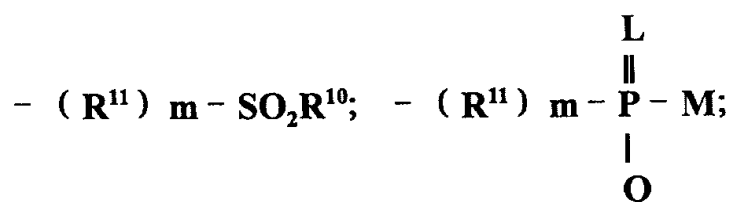
其中:

R^1 是氢或卤素;

R^2 是氢; 卤素; 烷基; 或烷氧基;

R^3 是氢; 卤素; 卤烷基; 或 $SO_Y R^{13}$, 其中 R^{13} 是烷基或卤烷基, 及 Y 是 0、1 或 2;

R^4 、 R^5 及 R^6 独立地为氢; 卤素; 氨基; 氰基; 烷基; 烷氧基; 卤代烷基; 羧基及其盐; COO 烷基; 甲酰氨基; 取代的甲酰氨基, 其中氮上取代基选自氢、烷基、卤代烷基磺酰基, 以及烷基磺酰基; 磺酰氨基; 取代的磺酰氨基, 其中氮上的取代基可选自氢及烷基; 或 YR^9 , 其中 Y 为 O 、 NR^{12} 或 $S(O)_n$; R^9 为烷基; 卤烷基; 氰烷基; 烷氧烷基; 链烯基或链炔基; 或为 $(R^{11})_m - COR^{10}$;



R^{10} 为烷基; 卤烷基; 氢; 羟基; 烷氧基; 烷氧烷基; 烷氧烷氧基; 烷氧烷基氨基; 二烷氧烷基氨基; 苯氧基; 苯烷基; 烷氧羰基; 羟基羰基; 烷氧羰基烷基; 羟基羰基烷基; (烷基) n 氨基烷基氨基; (烷基) n 氨基羰基烷基氨基; 羟基羰基烷基氨基; 烷基磺酰基氨基; 苯基磺酰基氨基; 乙酰基氨基烷基氨基; N -烷氧

基-N-(烷基)m 氨基; N-羟基-N-(烷基)m 氨基; 氰基
 烷基氨基; (链烯基)n 氨基; 烷氧烷基氨基; (链炔基)n 氨基;
 链烯氧基; 链炔氧基; 脲氨基; 或由 CH、CH₂、N、O 或 S 组成
 的 5 或 6 元杂环;

R¹¹ 为 C₁₋₄-亚烷基

R¹² 为氢; 烷基; 链烯基、链炔基或烷基羰基;

M 或 Q 为烷氧基; 烷基; (烷基)n 氨基; 羟基; 氢; 链烯氧
 基; (链烯基)n 氨基; 链炔氧基或(链炔基)n 氨基;

L 为氧或硫;

P 为磷;

m 为 0、1;

n 为 0、1、2;

z 为 1、2;

且 R⁴ 及 R⁶ 也可独立地为硝基;

R⁷ 为氢或卤素;

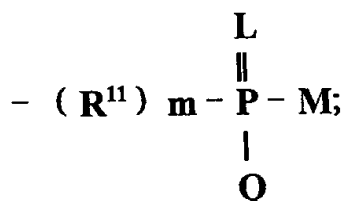
R⁸ 为氢或卤素;

X 为氮或 CR¹⁴, 其中 R¹⁴ 为卤素;

其中, 任一烷基片断含有 1 至 6 个碳原子, 任一链烯基或炔
 基片断含有 2 至 8 个碳原子。

在上面通式范围之中, 优选的特定范围如下:

R^4 、 R^5 及 R^6 独立地为氢、卤素、烷基及 YR^9 ，其中Y为O、 R^9 为烷基；卤烷基；氰基烷基；烷氧烷基；链烯基；或链炔基；
或为 $-(R^{11})_m-COR^{10}$ ； $-(R^{11})_m-SO_2R^{10}$ ；



R^{11} 为 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 及 $-CH(CH_3)-$ 。

特别优选的是这些化合物，其中X为N或 CR^{14} ，其中 R^{14} 为卤素。

本发明另外优选的化合物中， R^2 为氢或卤素； R^3 为卤烷基； R^4 为氢； R^5 为氢； R^6 为 YR^9 ； R^7 为氢； R^8 为氢及X为N或C-卤素。

另外优选的本发明化合物中， R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^7 及 R^8 为氢， R^2 为氢或卤素； R^3 为 CF_3 ；X为N或C-氯， R^6 为 OR^9 。其中还特别优选 R^9 为 $(R^{11})_m\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R^{10}$ 、烷基或烷氧烷基的本发明化合物。

另一方面， R^5 及 R^6 可与所连接的碳原子一起形成一可被任意取代的饱和或不饱和的杂环，其为可由C、N、O及S组成的多至6元环，而X为N或C-卤素。

这些方面都是举例性的，并不意味着在任何方面限制本发明。

术语“烷基”及所有含有烷基部分的基团，如烷氧烷基、烷

基羰基氧、卤烷基等，是指包括直链、支链及环状基团。举例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基及叔丁基。各非环烷基部分可含 1-6 个碳原子。类似的链烯基及链炔基指含有 2-8 个碳原子的、不饱和链或支链。亚烷基链或链的组成部分可含 1-4 个碳原子。

术语“芳基”指苯基及其它杂环化合物，优选为吡啶基。

杂环指的是含至少一个 N、O、S 或 P 原子的、饱和或不饱和环。举例如吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、咪唑基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、三唑基、噁唑基等。

在上面的定义中，术语“卤素”包括氟、氯、溴及碘基团。在多卤化基团中卤素可相同或不同。术语：“卤烷基”是指被一个或多个卤原子取代的烷基。

本发明还包括所要求化合物的立体及光学异构体及它们各种比例的混合物。

本发明化合物已发现是活性除草剂，具有出苗前及出苗后除草效果并用于杀灭大范围植物种类包括阔叶及草种。该化合物于出苗前施用是特别有效的。正如下文所示，一些化合物在特定的作物如大豆、玉米、稻及棉花中，可以选择性地控制植物种类的生长。

本发明因此也涉及控制不需要的植物的方法，该方法包括在这种植物的出苗前或出苗后向需要控制这种植物的位点，与适于除草用的惰性稀释剂或载体一起施加除草有效量的所述化合物。

这里使用的术语“除草剂”或“除草的”指的是对不需要的植物生长的抑制性控制或调节。抑制性控制和调节包括对于正常生长的所有离差，例如完全杀灭、生长迟滞、脱叶、干化、调整、发育不良、生新芽、刺激、叶焦、及变矮。术语“除草有效量”指的是当施用于不需要植物本身或它们的生长地点时，能够起到这样的控制或调节作用的任意数量。术语“植物”包括发芽的种籽，出现的实生苗及移植生长的植物，包括根及地上部分。术语“农业上可接受的盐”指在水介质中很容易离子化的盐如钠、钾、钙、铵、镁盐及酸的盐如盐酸盐、硫酸盐及硝酸盐。

本发明的化合物可以按下面的方法制备。

本发明非芳化的吡啶起始物可通过下面的两个方法制备：

方法A：通过常规的重氮化—环化途径将邻甲基苯胺转化成吡啶是本领域已知的，在Organic Synthesis, Collective Volume III, P 660已有叙述。

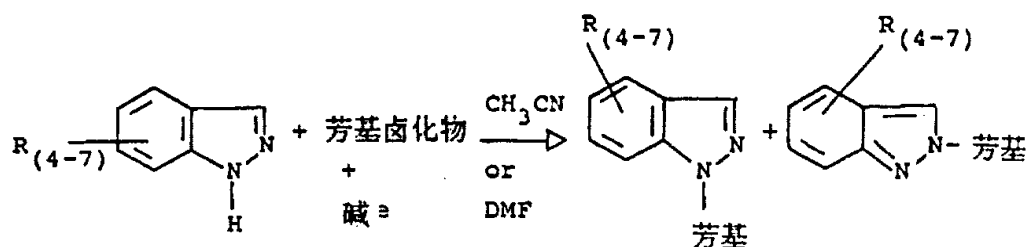
总的来说，溶在冰醋酸中的苯胺的重氮化是通过加入亚硝酸钠水溶液或有机亚硝酸酯如溶在有机溶剂中的亚硝酸异戊酯而完成的。环化反应可静置几天缓慢发生或在有机溶剂回流温度下几小时内发生。

这个方法对 $R_4 - R_7$ 是吸电子性基团时是特别有效的。

方法 B：升温下取代的环己酮与酰胺乙缩醛 (amide acetal) 反应，得到 2 - (取代的) 氨基亚甲基酮，该酮与水合肼在醇溶剂中在回流下缩合产生四氢吡唑。该饱和环在含的钨 / 碳作为脱水催化剂的苯烷中加热芳基化。这个方法对 $R_4 - R_7$ 是烷基基团时是特别有效的。

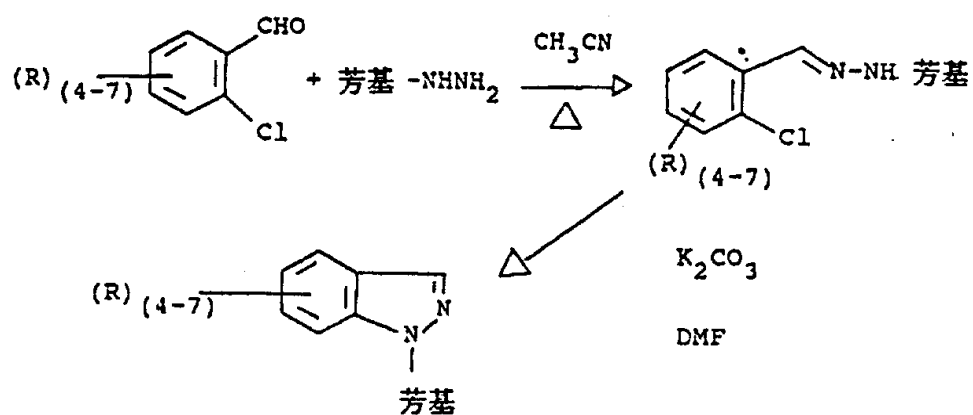
非芳化吡唑可通过多种已知的常规有机反应如硝化来进一步修饰或取代，这可在普通课本如 “Advanced Organic Chemistry”，第 4 版，Jerrh, March, Copyright, 1992 Wiley - Interscience 中找到。

取代的吡唑采用适当的芳基卤化物芳化，得到标题芳基吡唑及其少量异构体的混合物。该异构体可采用多种技术包括重结晶及柱色谱而除去。



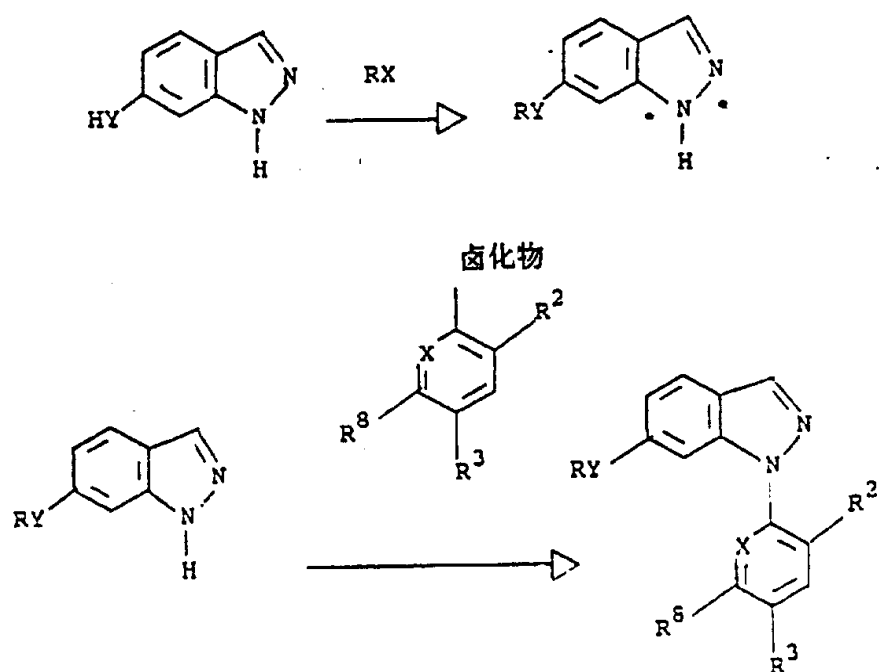
另外，标题吡唑也可采用合适的芳基肼通过环缩合反应由邻卤苯甲醛制备。制得的腙通过在乙腈中加热几分钟然后冷却来分离。产物在含碱的惰性溶剂中加热环化。为避免热环裂解，最后步骤中温度控

制是重要的。

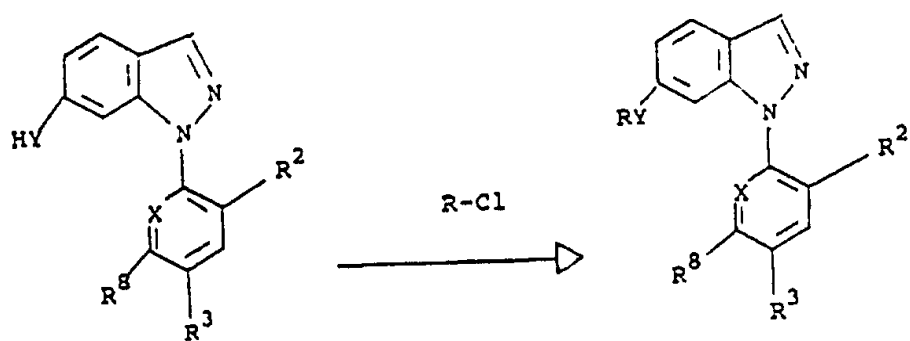
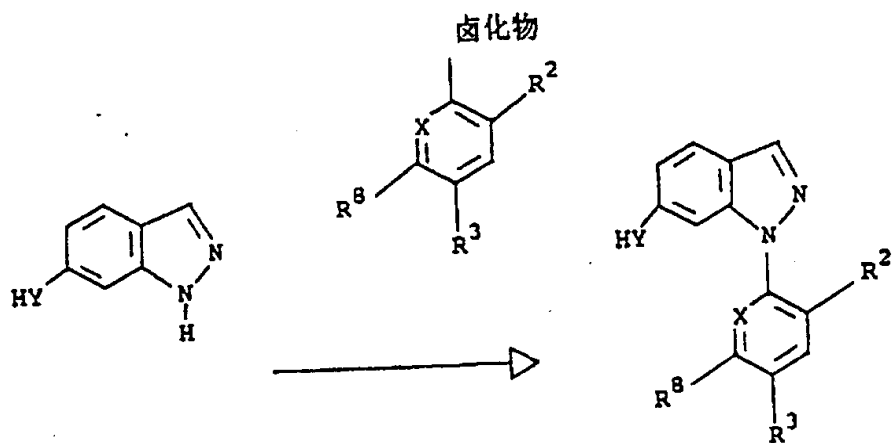


芳基肼可通过常规的取代苯胺的重氮化-还原反应或通过用肼 (Hy) 取代芳基卤化物制备。

取代基 R^4 、 R^5 和 / 或 R^6 可为 OH (它可由甲基醚或氨基制备), SH (可由硫醇盐取代合适的卤化物或重氮离子制备) 和 / 或 NH_2 (它可由催化氢化硝基基团制备)。这里 R^4 、 R^5 和 / 或 R^6 为 OH、SH 和 / 或 NH_2 , 母体为 N-1-芳基吡唑时可通过两个常规方法制备。在第一个方法中, 使合适的去芳基羟基-、巯基-或氨基吡唑与合适的取代的酰化或烷基化试剂反应, 该反应是在弱碱如碳酸钾的存在下进行。产物分离后在碱的存在下采用合适的卤代芳基中间体芳化。该方法在下面路线中举例说明:



制备这种物质的第二种常用方法是上述反应的逆反应。这里是使得芳基卤化物首先与合适的取代吡唑反应，然后该中间体在合适的碱的存在下或者在异氰酸酯等的情况下，在没有碱存在下与烷基化或酰化试剂反应，如下所示：



咪唑环上的 SH 、 OH 及 NH_2 可被烷基化、酰化及磺化或者也可使之与异氰酸芳基酯、异氰酸烷基酯、异氰酸酰基酯或异氰酸磺酰基酯反应得到所需要的产物或新中间体。

这些中间体可采用常规的方法进一步修饰以产生新的 (活性) 中间体。例如, 酯 (化合物 41) 可以很容易地水解成酸 (化合物 55)

并制备成它的酰氯（如草酰氯/DMF）。酰氯与胺、肼、氨基脒及醇反应得到新的酰胺（如化合物 91），酰肼（如化合物 133），氨基脒（如化合物 140）及酯（如化合物 154）。对于取代基 R^1 、 R^2 和/或 R^3 的这些或其它的常规的修饰方法可在课本如“Advanced Organic Chemistry”，第4版Jerry March, Copyright, 1992 Willey-Interscience中找到。

下面的实施例给出了本发明代表性化合物的合成方法，所有的结构与其 ^1H 核磁共振谱（NMR）、 ^{13}C NMR、红外及质谱数据是一致的。

实施例 1

1 - (2, 6 - 二氯 - 4 - 三氟甲基苯基) - 6 - 甲氧基 - 5 - 硝基 - 1H - 吡唑（表 I 中化合物 20）

制备中间体 6 - 甲氧基 - 5 - 硝基 - 吡唑：5 - 甲氧基 - 2 - 甲基 - 4 - 硝基苯胺（6.9 g, 36.0 mmol）与 2.5 L 冰乙酸混合搅拌，并在冰水浴上冷到约 15℃。混合物冷却后，将溶在 60 ml 水中的 2.5 g（36.0 mmol）亚硝酸钠一次加入，所得的混合物搅拌并令其升温到室温。使得重氮盐环化完成后，溶液在室温静置 2 天。在约 45℃真空除去溶剂得到黑色、焦油状残留物。残留物通过硅胶色谱法纯化，用二氯甲烷的乙酸乙酯溶液洗脱，从 5 g 残留物中得到约 1 g 黄色结晶（m. p. 192 - 194℃）。

制备 1 - (2, 6 - 二氯 - 4 - 三氟甲基苯基) - 6 - 甲氧基 - 5 - 硝基 - 1H - 吡唑：3, 5 - 二氯 - 4 - 氟 - 三氟甲苯（1.2 g, 5 mmol）与含 0.05 g 18 - 冠 - 6 催化剂及 6 - 甲氧基 - 5 - 硝基吡唑（0.9 g, 5 mmol）的 1.0 g（8 mmol）无水粉状碳酸钾的

25 ml无水乙腈的悬浮液混合，回流加热3小时。冷却后，混合物抽滤，滤液真空蒸发。残留物通过硅胶色谱分离成两个纯产物组份，用乙酸乙酯的己烷溶液洗脱。洗脱液中得到1.0 g 1-芳基吡唑（化合物20）及0.2 g 2-芳基吡唑付产品。

实施例2

5-硝基-1-(2,4,6-三氯苯基)-1H-吡唑（表I中化合物3）

制备中间体2-氯-5-硝基苯甲醛2,4,6-三氯苯胺：2,4,6-三氯苯胺（21.0 g, 100 mmol）溶于400 ml沸腾乙腈中。向该溶液中加入2-氯-5-硝基苯甲醛（18.6 g, 100 mmol）的100 ml沸腾乙腈的溶液，所得的混合物产生鲜黄色膏状物，使之冷却到室温。抽滤收集固体，用200 ml异丙醇再用200 ml己烷洗涤，然后风干。该方法得到37.2 g所需的中间体胺为粉状固体。

制备（化合物3）：2-氯-5-硝基苯甲醛2,4,6-三氯苯胺（1.5 g, 4 mmol）溶在含有0.8 g（6 mmol）无水粉状碳酸钾及0.05 g 18-冠-6催化剂的25 ml无水二甲基甲酰胺中，在干燥气氛中热油浴（80-90℃）搅拌过夜。所得溶液倾入250 ml冷水中，然后用盐饱和使之分离。混合物用乙酸乙酯萃取、分离并用硫酸钠干燥。真空蒸发得到红紫色油，经硅胶色谱法纯化。此方法得到1.2 g红色结晶固体（93%产率），m.p.为113-116℃，为所需产品。

实施例3

1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-6-甲氧基-1H-吡

唑（表 I 中化合物 1 8）

制备中间体 6-甲氧基吡唑：6-吡唑醇（4.8 g, 36 mmol）溶于 25 ml 二甲基甲酰胺（DMF）中并于氮气气氛下加入无水碳酸钾（9.95 g, 72 mmol）。加入碘甲烷（5.6 g, 39 mmol），于室温下搅拌 1 小时后，反应混合物倾入 350 ml 水中，所得的固体与用乙酸乙酯/乙醚（1：1）二次萃取的水相合并。粗品干燥，浓缩并于硅胶上进行色谱分离（乙醚/二氯甲烷），得到 6-甲氧基的纯样品 2.51 g（47% 产率）。

制备化合物 1 8：氮气气氛中，将 6-甲氧基吡唑（3.83 g, 26 mmol）溶于 50 ml DMF 中。向这个溶液中加入 3,5-二氯-4-氟三氟甲苯（6.1 g, 2.6 mmol）及无水碳酸钾（7.2 g, 52 mmol）。在室温搅拌 2 小时并在 80-95℃ 搅拌 2 小时后，冷却的反应混合物倾入 500 ml 冷水中，水相用氯化钠饱和并用乙酸乙酯萃取。有机萃取物用水洗涤、干燥并浓缩得到 8.3 g 粗品，通过硅胶色谱法（乙醚/二氯甲烷）纯化得到 4.45 g 化合物 1 8。

实施例 4

1-(3-氯-5-三氟甲基-2-吡啶基)-6-吡唑胺（表 I 中化合物 2 2）

制备化合物 2 2：6-吡唑胺（2.7 g, 20 mmol）、2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶（4.3 g, 20 mmol）及无水碳酸钾（5.5 g, 40 mmol）于 50 ml DMF 中的混合物，在 80-95℃ 加热 4.5 小时。如前面实施例 3 那样处理，经过硅胶色谱（乙醚/二氯甲烷）后得到 2.76 g 化合物 2 2（44% 产率）。

实施例 5

1 - (3 - 氯 - 5 - 三氟甲基 - 2 - 吡啶基) - 6 - 吡啶醇 (表 I 中化合物 100)

制备化合物 100 : 叔丁醇钾 (22.4 g, 200 mmol) 加到搅拌中冷却下的 6 - 吡啶醇 (13.4 g, 100 mmol) 的 100 ml 无水 DMF 的混合物中, 在 4 - 7 °C, 40 分钟内向其中再加入 2, 3 - 二氯 - 5 - 三氟甲基吡啶 (12.0 ml, 86 mmol)。反应在室温下搅拌 2 小时再用 150 ml 乙醚及 200 ml 水稀释。在醚相中形成晶体, 过滤得到 11.0 g 确定为 2 - 芳基的少部分异构体。上面的水相用浓盐酸酸化后, 用 150 ml 乙醚萃取两次, 萃取液用无水硫酸镁干燥, 除去溶剂后得到油状固体。残留物溶解于二氯甲烷中, 该溶液用 5 % 碳酸钠溶液萃取 (两次每次 100 ml)。碳酸钠萃取液如前酸化, 用二氯甲烷萃取, 如前经过干燥和蒸发后可得到固体。该固体用己烷洗涤并过滤得到 3.7 g 化合物 100。

实施例 6

R / S - 2 - [1 - (2, 6 - 二氯 - 4 - 三氟甲基苯基) - 1 H - 吡啶 - 6 - 基氧] 丙酸乙酯 (表 I 中化合物 41)

制备 R / S - 2 - (1 H - 吡啶 - 6 - 基氧) 丙酸乙酯 : 2 - 溴丙酸乙酯 (5.5 ml, 42 mmol) 在 10 °C 加到搅拌中的 6 - 吡啶醇 (5.7 g, 42 mmol) 及无水碳酸钾 (5.8 g, 42 mmol) 的 50 ml 无水 DMF 的混合物中。反应在室温下搅拌 6 小时后加入约同样量无水碳酸钾, 混合物继续搅拌 20 小时, 反应混合物用 200 ml 乙醚稀释后用 150 ml 水, 5 % 碳酸钠溶液 (100 ml) 洗涤并用无水硫酸镁干燥。过滤溶液除去干燥剂, 真空蒸发得到 8.7 g, 所需的中

中间体酯为油状物。

制备化合物 41：上述酯（8.7g, 3.7mmol）溶于100ml 无水DMF中，并于搅拌和冷却下一次加入叔丁醇钾（4.2g, 3.7mmol），保持温度低于15℃。然后，加入冷到15℃的3,5-二氯-4-氟三氟甲苯（8.6g, 3.7mmol），添加过程中同时出现放热。反应混合物在室温下搅拌5小时，然后用200ml乙醚稀释，用150ml水、100ml5%盐酸及75ml5%碳酸氢钠溶液洗涤。有机相用无水硫酸镁干燥并真空蒸发。残留物于Florisil上通过闪式层析，用乙醚洗脱，得到12.7g油状物，用戊烷结晶，得11.6g 结晶化合物41。

实施例 7

R/S-2-[1-(2-氟-6-甲硫基-4-三氟甲基苯基)-1H-吡啶-6-基氧]丙酸乙酯和R/S-2-[1-(2,6-双-(二甲硫基)-4-三氟甲基苯基)-1H-吡啶-6-基氧]丙酸乙酯

（表 I 化合物 57 和 58）

化合物 57 和 58 的制备：室温下将 R/S-2-[1-(2-氟-6-氟-4-三氟甲基苯基)-1H-吡啶-6-基氧]丙酸乙酯（除使用3-氟-4,5-二氟三氟甲苯外，按与上述化合物41相同的方法制备）的无水二甲亚砜（DMSO）溶液用甲硫醇钠（0.15g, 2.1mmol）处理3小时。随后，再加入甲硫醇钠（0.15g, 2.1mmol）并继续搅拌2小时。将混合物于乙醚和水之间配分，醚层用盐水洗涤，硫酸镁干燥，过滤并真空蒸发。然后将残余物通过闪式色谱法于硅胶上纯化（乙醚/己烷），依次得

0.17g化合物57和0.13g化合物58。

实施例8

5-溴-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-6-甲氧基-1H-吡唑

(表1化合物181)

1-溴-2-甲氧基-5-甲基-4-硝基苯的制备：将2-甲氧基-5-甲基-4-硝基苯胺(20g, 110mmol)于140ml水中的混合物回流加热并滴加48%氢溴酸，将混合物加热20分钟。将所得悬浮液冷却至0℃并在保持0℃温度下滴加40ml亚硝酸钠水溶液(7.6g, 110mmol)处理，将悬浮液小心地滴加到0℃溴化亚铜(18.1g, 126mmol)的96ml水和38ml48% HBr 的溶液中。将混合物于0℃搅拌30分钟，室温下搅拌1小时，最后于蒸汽浴中搅拌20分钟以完成反应。将固体沉淀吸滤并溶于二氯甲烷，用400ml10%氢氧化钠、5%亚硫酸氢钠和水洗涤，将有机层干燥，过滤并真空蒸发得24.9g深褐色固体。将其于己烷中重结晶得13.4g溴代化合物。

4-溴-5-甲氧基-2-甲苯胺的制备：将铁粉(2.4g, 43mmol)、9ml乙醇、7ml水和0.2ml浓盐酸的混合物加热至80℃并将上述制备的硝基化合物(2g, 8.1mmol)分批加到除去热源后刚好维持回流状态的混合物中。快速回流平息后，令混合物冷却至约70℃并通过硅藻土过滤，然后将其用二氯甲烷洗涤，分出水层并用二氯甲烷洗涤，将合并的有机相干燥，过滤并真空蒸发得1.55g褐色固体。将其通过闪式色谱法于硅胶上纯化(二氯甲烷)得1.18g(产率67%)白色固体状苯胺。

5-溴-6-甲氧基-1H-吡啶的制备：将上述苯胺（4.93g 23 mmol）的50 ml苯溶液用乙酸钠（1.94 g, 24 mmol）和乙酸酐（6.98 g, 68 mmol）处理。将混合物加热回流，此时于烧瓶中有白色沉淀生成，于20分钟内向此热的溶液中滴加于10 ml苯中的亚硝酸异戊酯（4.00 g, 34 mmol）并将此微红色混合物加热过夜。加热20小时后，将反应混合物冷却并用乙醚稀释，用水、碳酸氢钠洗涤，干燥并过滤，真空蒸发溶剂得5.91 g不纯产物。将其通过闪式色谱法于硅胶上纯化（二氯甲烷）得3.75 g乙酰化的吡啶中间体。将其溶于含有1 ml浓盐酸的乙醇（30 ml）中并将溶液于回流下加热4小时。然后真空下蒸除溶剂并向残余物中加入饱和碳酸氢钠水溶液。将固体过滤并溶于乙酸乙酯/乙醚中，干燥，过滤并蒸发得3.10 g所需的吡啶中间体。

化合物181的制备：室温下将吡啶（1.2 g, 5 mmol）和3,5-二氯-4-氟三氟甲苯（1.15 g, 5 mmol）的10 ml含有无水碳酸钾（1.70 g, 12.3 mmol）的无水DMF溶液搅拌2天。将混合物倾入水中并将沉淀过滤，溶于二氯甲烷中，干燥，过滤并真空蒸发。固体残余物重1.96 g，将其通过硅胶柱色谱纯化（己烷/二氯甲烷）得0.26 g纯化合物181和1.45 g不纯的产物。

实施例9

5-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-1H-吡啶-6-醇

（表I化合物253）

化合物253的制备：将5-氯-1-(2,6-二氯-4-三

氟甲基苯基)-6-甲氧基-1H-吡啶(1.0g, 3mmol, 如上述实施例8中化合物181制备)的10ml无水二氯甲烷溶液冷至-78℃并加入三溴化硼(1.57g, 6mmol), 低温下搅拌1.5小时。随后, 令溶液热至室温并搅拌2天。再加入三溴化硼(0.63g, 2.5mmol)并于室温搅拌过夜, 将混合物冷至-78℃同时加入10ml甲醇令反应骤冷, 真空蒸去挥发性溶剂及过量试剂并将残留的固体用水洗涤, 过滤。将固体溶于乙酸乙酯, 干燥, 过滤并蒸发得粗产物。将其通过闪式色谱法于硅胶上纯化, 除回收的原料外, 得化合物253(0.41g, 产率43%)。

实施例10

6-乙酰氧甲基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-1H-吡啶

(表1化合物66)

6-溴甲基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-1H-吡啶的制备: 将于50ml四氯化碳中的6-甲基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-1H-吡啶(10mmol)和N-溴代琥珀酰亚胺(12mmol)回流下加热并用275瓦日光灯照射。4小时后, 将反应混合物冷却, 滤除琥珀酰亚胺, 真空蒸发溶剂得3.12g溴甲基吡啶粗品。

化合物66的制备: 将粗品溴代衍生物加到乙酸钾(5g)的50ml乙酸中并于蒸汽浴上将溶液加热2小时。将混合物倾入冰中, 冰融化后, 将固体过滤并干燥得粗产物。将其通过硅胶柱色谱纯化(戊烷/二氯甲烷)得1.6g化合物66。

实施例 1 1

1 - (2 , 6 - 二氯 - 4 - 三氟甲基苯基) - 1 H - 吡唑 - 6 - 甲醛
和 6 - 双 (乙酰氧基) 甲基 - 1 - (2 , 6 - 二氯 - 4 - 三氟甲基苯基) - 1 H - 吡唑

(表 I 化合物 8 1 和 8 4)

化合物 8 1 和 8 4 的制备: 将 1 - (2 , 6 - 二氯 - 4 - 三氟甲基苯基) - 6 - 甲基 - 1 H - 吡唑 (6 . 4 g) 与于 5 0 ml 四氯化碳中稍过量的 (2 . 2 当量) N - 溴代琥珀酰亚胺混合。混合物于回流下加热并于 2 7 5 瓦日光灯下照射 4 小时, 滤除琥珀酰亚胺并将溶剂真空蒸发, 得 6 - 二溴甲基吡唑粗品, 将其加到于乙酸钾 (7 . 0 g) 的 7 0 ml 乙酸中并将混合物回流加热 4 小时, 将溶液倾入冰中并于冰融化后, 过滤分出产物。将粗品混合物通过硅胶色谱法 (戊烷 / 乙醚 / 二氯甲烷) 分出各组分, 得 4 . 2 2 g 化合物 8 1 , 1 . 2 1 g 化合物 6 6 和 0 . 8 1 g 化合物 8 4 。

实施例 1 2

3 - [1 - (2 , 6 - 二氯 - 4 - 三氟甲基苯基) - 1 H - 吡唑 - 6 - 基] 丙酸甲酯

(表 I 化合物 8 5)

化合物 8 5 的制备, 将三苯基磷乙酸甲酯溴化物盐 (1 . 9 8 g) 悬浮于 2 0 ml 无水四氢呋喃中, 同时加入过量的 9 7 % 氢氧化钠 (0 . 1 2 g) 。室温搅拌 1 小时后。加入醛化合物 8 1 (1 . 1 2 g) , 随即加入三滴乙醇。将反应混合物搅拌过夜并滤除固体沉淀, 真空蒸除滤液中的溶剂得粗产物。将其通过硅胶色谱纯化 (二氯甲烷) 得 1 . 0 7 g 化合物 8 5 。

实施例 1 3

1 - (2, 6 - 二氯 - 4 - 三氟甲基苯基) - N, N - 二乙基 - 1 H - 吡啶 - 6 - 胺

(表 I 化合物 2 3 0)

化合物 2 3 0 的制备：将于 1 0 ml 含有碳酸钾 (0 . 8 3 g, 6 mmol) 和乙基碘 (1 . 8 g, 1 0 mmol) 和无水 DMF 中的 6 - 吡啶胺 (1 . 0 g, 3 mmol) 加热至 6 0 °C 过夜，随后，向烧瓶中再加入乙基碘 (1 . 8 g, 1 0 mmol) 并继续加热 8 小时。溶液用 2 0 0 ml 盐水稀释并用每份 1 0 0 ml 乙酸乙酯萃取两次，将合并的有机层通过一短的硅胶垫干燥并蒸发，残余物通过闪式色谱法于硅胶上纯化 (1 0 % 乙酸乙酯 / 己烷)，得 1 . 5 g 浅黄色固体化合物 2 3 0。

实施例 1 4

N - [1 - (2, 6 - 二氯 - 4 - 三氟甲基苯基) - 1 H - 吡啶 - 6 - 基] 甲磺酰胺

(表 I 化合物 4 0)

化合物 4 0 的制备：将 1 - (2, 6 - 二氯 - 4 - 三氟甲基苯基) - 1 H - 吡啶 - 6 - 胺 (2 g, 5 mmol; 化合物 2 1) 和三乙胺 (0 . 5 9 g, 5 mmol) 溶于二氯甲烷。然后于室温滴加蒸馏过的甲磺酰氯 (0 . 6 7 g, 5 mmol) 并将溶液搅拌 1 5 - 2 0 分钟，吸滤收集黄色固体沉淀，将其溶于乙酸乙酯，溶液通过一小的硅胶垫干燥。蒸发溶剂并将残余物通过硅胶色谱纯化 (2 0 % 乙酸乙酯 / 己烷)，得 0 . 9 6 g 化合物 4 0。

实施例 1 5

1 - (2, 6 - 二氯 - 4 - 三氟甲基苯基) - 6 - 甲硫基 - 1 H - 吡

唑

(表 I 化合物 7 9)

6-甲硫基-1H-吡唑的制备：将6-吡唑胺(4g, 30 mmol)溶于30 ml含有5.4 ml浓硫酸的冷水中。于冰上冷却，溶液变成糊状物，在不断搅拌下分批将亚硝酸钠(2.2g)的10 ml冷水溶液加到糊状物中，通过调节加入亚硝酸盐溶液的速度维持温度低于约4℃，固体糊状物逐渐溶解成粉红-褐色溶液，于4℃将此溶液小心地分批加到搅拌着的新制备的甲硫醇亚铜(35g)的200 ml水的悬浮液中，此时立刻有气体生成并调节加入的速度以阻止泡沫溢出容器，随后，搅拌棕黄色悬浮液直至没有气体生成。将溶液吸滤并将棕黄色固体用水洗涤，干燥，得0.9g中间体。

化合物 7 9 的制备：将上述6-甲硫基-1H-吡唑(0.9g, 6 mmol)溶于含有无水碳酸钾(1.52g, 11 mmol)和3,5-二氯-4-氟三氟甲苯(1.3g, 6 mmol)的无水DMF中并于60℃搅拌过夜。将混合物倾入冰水中，产物用乙酸乙酯萃取，将其用硫酸钠干燥并蒸发，得油状残余物。通过硅胶色谱将其分离成两个组份(5%乙酸乙酯/己烷)，得1.1g化合物79和0.1g2-芳基异构体。

实施例 1 6

4-氯-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-甲基-1H-吡唑

(表 I 化合物 2 1 1)

4-氯-5-甲基-1H-吡唑的制备：将于250 ml无水苯中已知的3-氯-2,4-二甲苯胺(14.9g, 96 mmol)用乙酸

钾 (9.4 g, 96 mmol) 和乙酸酐 (29.4 g, 288 mmol) 处理。将此混合物慢慢热至回流, 同时有沉淀生成。随后, 向回流状态下的悬浮液中迅速加入亚硝酸异戊基酯 (17 g, 144 mmol) 并继续加热 18 小时。将冷却的悬浮液过滤, 用苯漂洗固体。将合并的滤液蒸发并将固体残余物溶于 200 ml 含有 1 ml 浓盐酸的乙醇中, 将此混合物回流下加热 5 小时, 真空除去溶剂。将固体残余物用 5% 碳酸氢钠洗涤并溶于乙酸乙酯, 硫酸钠干燥并蒸发, 得 9.3 g 中间体固体。

化合物 211 的制备: 如上述实施例 15, 将上述中间体芳基化得 1.4 g 化合物 211 和 0.23 g 2-芳基异构体。

实施例 17

1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-1H-吡唑-5-基磷酸二乙酯

(表 1 化合物 161)

1H-吡唑-5-基磷酸二乙酯的制备: 将三乙胺 (3.6 g, 36 mmol) 和亚磷酸二乙酯 (5.0 g, 36 mmol) 用钨四-三苯膦 (1.5 g, 13 mmol) 处理。搅拌下向此混合物中分批加入 1-乙酰基-5-溴吡唑 (8.0 g, 33 mmol), 加入约 4 g 上述吡唑后, 加入 15 ml 甲苯以稀释反应混合物, 随后再加入剩余的吡唑。之后, 将反应混合物热至 105 °C 并继续加热 5 小时。将此混合物冷却, 用二乙醚稀释并滤除沉淀, 滤液用水洗涤, 干燥, 过滤并蒸发, 得深褐色固体, 重 11.8 g。将其通过硅胶色谱纯化得 5.82 g 中间体 1-乙酰基磷酸酯。将此中间体与 100 ml 10% 盐酸混合, 然后于蒸汽浴上加热 30 分钟。将冷却的混合物用氯仿萃取, 然后干燥, 过滤并蒸发, 得重 4.83 g 油状固体状所需中间体。

化合物 161 的制备：如上述实施例 15，将上述吡啶-5-基磷酸二乙酯（1.0 g, 4 mmol）芳基化得 1.74 g 化合物 161（产率 94%）。

实施例 18

1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-1H-吡啶-5-基磷酸

（表 I 化合物 163）

化合物 163 的制备：将 10 ml 二氯甲烷中的化合物 161（0.98 g, 2.1 mmol）冷却至 0℃并一次加入三甲基甲硅烷基溴化物（1.6 g, 10.3 mmol）。于 0℃搅拌 1.5 小时并于室温搅拌过夜后，再加入三甲基甲硅烷基溴化物（0.3 g）并于室温继续搅拌 2 小时。真空下将过量的试剂和溶剂蒸发得橙色油状物，将其用水研制得白色固体。吸滤收集固体并溶于 1 N 氢氧化钠，然后将其用二氯甲烷洗涤。碱层用 1 M 磷酸酸化并将白色固体沉淀过滤，溶于氯仿/甲醇，干燥，过滤并蒸发，得 0.78 g 化合物 163。

实施例 19

1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-5-硝基-1H-吡啶-6-基羧酸甲酯

（表 I 化合物 242）

5-乙酰氨基-4-甲基-2-硝基苯甲酸甲酯的制备：将发烟硝酸（8.4 g）和浓硫酸（260 g）的混合物冷却至 0-10℃并于搅拌下分批加入已知的 3-乙酰氨基-4-甲基苯甲酸甲酯（26.3 g, 127 mmol），搅拌几小时后，将混合物倾入冰中，随即冰融化，吸滤收集产物，用水洗涤并干燥，固体于异丙醇中重结

晶得 2.7 g 黄色粉末。

5-硝基-1H-吡唑-6-基羧酸甲酯的制备：按照上述实施例 16 中的方法，将上述中间体 N-某酰基甲苯胺环合，得 4.9 g 橙色固体状所需酯中间体。

化合物 242 的制备：按照上述实施例 16 中的方法，将上述中间体吡唑芳基化，由 1.5 g 吡唑原料得 1.8 g 化合物 242。

实施例 20

1-(2,6-硝基-4-三氟甲基苯基)-5-硝基-1H-吡唑
(表 I 化合物 108)

化合物 108 的制备：将 5-硝基吡唑 (2.0 g, 10 mmol) 的 40 ml 无水 DMF 溶液用 4-氯-3,5-二硝基三氟甲苯 (3.32 g, 10 mmol) 和无水碳酸钾 (1.7 g, 10 mmol) 处理。向此混合物中加入少量 18-冠(醚)-6 催化剂晶体并将溶液热至 40°C 4 小时，将溶液冷却，用二氯甲烷稀释，用水、1 N 盐酸、碳酸钾水溶液、氢氧化钠水溶液洗涤，然后用硫酸镁干燥。蒸发并将残余物用乙醚研制得 2.75 g 黄色固体 (产率 57%)。

实施例 21

3-[1-(3-氯-5-三氟甲基-2-吡啶基)-1H-吡唑-6-基氨基]-3-氧丙酸乙酯

(表 I 化合物 52)

化合物 52 的制备：将如实施例 4 制备的中间体氨基吡唑 (3.2 g, 10 mmol) 溶于 50 ml 含有 1 ml 吡啶的二氯甲烷中。冷却下向其中加入乙基丙二酰氯 (1.40 ml, 11 mmol)，反应放热并令其静置 1 小时，然后用 5% 盐酸 (50 ml)，50% 碳酸氢钠溶液 (50 ml)

洗涤，并用无水硫酸镁干燥。真空下将干燥的溶液蒸发得 4.0 g 油状物，将其由乙醚-戊烷中静置结晶，首先得到 2.7 g 白色固体状化合物 52。

实施例 22

6-(2-乙酰氧乙氧基)-1-(3-氯-5-三氟甲基-2-吡啶基)-1H-吡啶

(表 I 化合物 209)

6-(2-乙酰氧乙氧基)-1H-吡啶的制备：制备 6-羟基吡啶 (13.4 g, 100 mmol)、二甲基甲酰胺 (100 ml)、活化无水碳酸钾 (13.8 g, 100 mmol) 和 18-冠(醚)-6 (10 mg) 的混合物。于氮气气氛 5℃ 搅拌下向此混合物中滴加乙酸 2-溴乙基酯 (11.0 ml, 100 mmol)，将反应搅拌过夜，然后用 300 乙醚稀释，用水 (150 ml)、5% 碳酸氢钠溶液 (每次 100 ml, 两次)、5% 碳酸钠溶液 (100 ml) 洗涤，并用无水硫酸镁干燥。高真空下将干燥的溶液蒸发，得 3.2 g 6-乙酰氧乙氧基吡啶的油状物。

化合物 209 的制备：将上述中间体 (3.2 g, 15 mmol) 溶于 50 ml DMF 中并向其中加入叔丁醇钾 (1.63 g, 15 mmol)。5℃ 冰浴冷却下向其中一次加入 2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶 (2.1 ml, 15 mmol)，令反应温度升至室温并静置 1 小时。反应应用乙醚 (150 ml) 稀释并用水 (100 ml)，5% 碳酸氢钠溶液 (每次 100 ml, 两次) 洗涤，用无水硫酸镁干燥，真空蒸发后得 4.15 g 所需产物 (化合物 209) 的油状物。

实施例 2 3

1 - (3 - 氯 - 5 - 三氟甲基 - 2 - 吡啶基) - 6 - (2 - 羟基乙氧基) - 1 H - 吡唑

(表 I 化合物 2 1 0)

化合物 2 1 0 的制备：将表 I 的化合物 2 0 9 (3 . 0 2 g, 7 . 6 mmol) 与乙醇 (1 0 ml)、水 (1 . 0 ml) 和 8 5 % 氢氧化钾颗粒 (0 . 5 5 g, 8 . 3 mmol) 混合。将反应混合物于室温搅拌 2 0 小时，然后真空蒸发得一油状物，将其溶于二氯甲烷 (1 0 0 ml) 中并用水洗涤，无水硫酸镁干燥，蒸发得 2 . 1 4 g 油状物，将其于乙醚 - 己烷中结晶，得 0 . 7 8 g 所需产物 (化合物 2 1 0) 固体。

实施例 2 4

R / S 2 - [1 - (2 , 6 - 二氯 - 4 - 三氟甲基苯基) - 1 H - 吡唑 - 6 - 基氧] 丙酸

(表 I 化合物 5 5)

化合物 5 5 的制备：将表 I 化合物 4 1 (4 . 5 g, 1 0 mmol) 与甲醇 (1 0 0 ml)、水 (1 0 ml) 和 8 5 % 氢氧化钾颗粒 (0.73g, 1 1 mmol) 混合。将此混合物搅拌 1 周，然后蒸发成一玻璃状物，将其溶于水 (1 0 0 ml) 并用乙醚 (8 0 ml) 洗涤，用浓盐酸 (0.91ml) 酸化，酸化的混合物用二氯甲烷萃取 (每次 7 5 ml, 两次)，并将合并的萃取液用硅酸镁载体上的无水硫酸镁干燥。将此干燥的萃取液真空蒸发得一玻璃状物，将其于乙醚 - 乙烷中结晶，首先得第一部分 2 . 7 g 所需产物。

实施例 2 5

2 - [1 - (2 , 6 - 二氯 - 4 - 三氟甲基苯基) - 1 H - 吡唑 - 6

—基氧]丙酰基氨基乙酸乙酯

(表 I 化合物 1 5 3)

化合物 1 5 3 的制备：将表 I 化合物 5 5 (1.2 g, 3 mmol) 悬浮于二氯甲烷 (10 ml) 中并将其一次加到羧基—二—咪唑 (0.65 g, 4 mmol) 中，产生气体，45 分钟后，快速制备甘氨酸乙酯盐酸化物 (1.4 g, 10 mmol)、二氯甲烷 (20 ml) 和三乙胺 (1.4 ml, 10 mmol) 的混合物并一次加到咪唑反应物中。反应轻度放热，15 分钟后，用乙醚 (150 ml) 稀释并用水 (100 ml)、5% 碳酸氢钠 (每次 75 ml, 两次) 洗涤，用无水硫酸镁干燥，真空干燥得一玻璃体。将其于乙醚—己烷中结晶，得 1.25 g 所需产物固体。

实施例 2 6

R-2-[1-(3-氯-5-三氟甲基-2-吡啶基)-1H-咪唑-6-基氧]丙酸乙酯

(表 I 化合物 2 5 5)

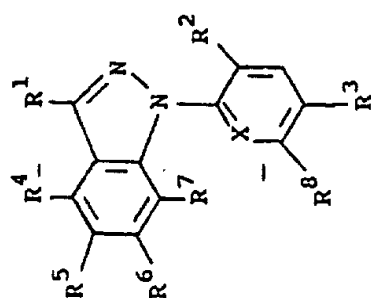
R-2-(1H-咪唑-6-基氧)丙酸乙酯的制备：制备 6-羟基咪唑 (6.7 g, 50 mmol)、无水 DMF (100 ml)、S-2-(甲磺酰基)-氧-丙酸乙酯，90% (9.0 ml, 50 mmol) 和无水活化的碳酸钾 (6.9 g, 50 mmol) 的混合物，氮气氛搅拌下将反应热至 80-90℃ 90 分钟并冷却至室温，令其静置过周末。反应用乙醚 (200 ml) 稀释，然后用水 (一份 400 ml，随后用 100 ml)、饱和碳酸氢钠水溶液 (100 ml) 和水 (100 ml) 洗涤，用硫酸镁干燥，随后，于硅酸镁载体上用乙醚通过闪式色谱得 6.3 g 经核磁共振 (NMR)、红外光谱、旋光率和质谱检测确定

是 R-2-(1H-吡啶-6-基氧)丙酸乙酯的油状物。

化合物 255 的制备：制备含有上述吡啶化合物 (2.3 g, 10 mmol)、50 ml 无水 DMF 和无水活化碳酸钾 (1.1 g, 10 mmol) 和混合物。冰浴冷却下向其中加入 2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶 (1.4 ml, 10 mmol)，于冰浴温度下将其搅拌 1 小时并于室温搅拌 1 小时，用乙醚 (200 ml) 稀释。混合物用水 (每次 1000 ml, 三次) 洗涤，无水硫酸镁干燥并于高真空下蒸发得 2.8 g 经核磁共振 (NMR)、红外光谱、旋光率和质谱检测确定是所需产物油状物。

下列表 I 描述了本发明有代表性的化合物。

表 I



化合物号	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8	X	物理常数	
										M.P., °C. 或	n_D^{25}
1	H	Cl	Cl	H	NO ₂	Cl	H	H	C-Cl	61.0 - 62.0	
2	H	Cl	CF ₃	H	NO ₂	H	H	H	C-Cl	102.0 - 104.0	
3	H	Cl	Cl	H	NO ₂	H	H	H	C-Cl	113.0 - 116.0	
4	H	H	Cl	H	NO ₂	H	H	Cl	C-Cl	145.0 - 148.0	
5	H	H	Cl	H	NO ₂	Cl	H	Cl	C-Cl	166.0 - 168.0	
6	H	Cl	CF ₃	H	NO ₂	NO ₂	H	H	C-Cl	141.0 - 142.0	
7	H	Cl	CF ₃	H	NO ₂	H	H	H	(N)	131.0 - 133.0	
8	H	Cl	CF ₃	H	H	H	H	H	C-Cl	--	

9	H	Cl	CF ₃	H	H	H	H	H	60.0 - 65.0
10	H	H	Cl	H	H	H	H	Cl	--
11	H	H	Cl	H	NO ₂	H	H	H	80.0 - 81.0
12	H	Cl	CF ₃	NO ₂	H	H	H	H	--
13	Cl	Cl	CF ₃	H	H	H	H	H	--
14	Cl	Cl	CF ₃	H	NO ₂	H	H	H	93.0 - 98.0
15	H	Cl	CF ₃	NO ₂	H	H	H	H	100.0 - 101.0
16	H	Cl	CF ₃	H	H	NO ₂	H	H	126.0 - 127.0
17	H	Cl	CF ₃	H	NO ₂	Cl	H	H	162.0 - 164.0
18	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₃	H	H	93.0 - 94.0
19	H	H	CF ₃	NO ₂	NO ₂	H	H	H	149.0 - 151.0
20	H	Cl	CF ₃	H	NO ₂	OCH ₃	H	H	215.0 - 216.0
21	H	Cl	CF ₃	H	H	NH ₂	H	H	61.0 - 63.0
22	H	Cl	CF ₃	H	H	NH ₂	H	H	222.0 - 223.0
23	H	Cl	CF ₃	H	NH ₂	H	H	H	143.0 - 144.0
24	H	Cl	CF ₃	H	NH ₂	H	H	H	126.0 - 127.0
25	H	H	CF ₃	H	NO ₂	H	H	H	112.0 - 113.0
26	H	H	CF ₃	H	H	NO ₂	H	H	142.0 - 144.0
27	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H	86.0 - 87.0
28	H	Cl	CF ₃	H	NO ₂	NO ₂	H	H	154.0 - 155.0
29	H	H	CF ₃	H	H	CH ₃ COCH ₃	H	H	183.0 - 184.0
30	H	H	CF ₃	H	H	NH ₂	H	H	199.0 - 200.0
31	H	Cl	CF ₃	H	H	H	NO ₂	H	143.0 - 144.0
32	H	Cl	CF ₃	H	H	H	NO ₂	H	225.0 - 227.0

33	H	Cl	CF ₃	H	H	CH ₃	H	(N)	58.0 - 60.0
34	H	Cl	CF ₃	CH ₃	H	H	H	(N)	41.0 - 45.0
35	H	Cl	CF ₃	H	H	H	CH ₃	(N)	91.0 - 92.0
36	H	Cl	CF ₃	CH ₃	H	H	H	C-Cl	89.0 - 91.0
37	H	Cl	CF ₃	H	H	CH ₃	H	C-Cl	90.0 - 92.0
38	H	Cl	CF ₃	H	H	H	CH ₃	C-Cl	135.0 - 137.0
39	H	NO ₂	CF ₃	H	H	NH ₂	H	C-Cl	183.0 - 185.0
40	H	Cl	CF ₃	H	H	NHSO ₂ CH ₃	H	C-Cl	170.0 - 172.0
41	H	Cl	CF ₃	H	H	OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	H	C-Cl	67.0 - 71.0
42	H	F	CF ₃	H	NO ₂	H	H	C-Cl	143.0 - 144.0
43	H	Cl	CF ₃	H	H	OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	H	(N)	81.0 - 82.0
44	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ C≡H	H	C-Cl	130.0 - 131.0
45	H	F	CF ₃	H	H	OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	H	C-Cl	--
46	H	Cl	CF ₃	H	F	H	H	C-Cl	71.0 - 72.0
47	H	Cl	CF ₃	Cl	H	H	H	C-Cl	110.0 - 112.0
48	H	Cl	CF ₃	Cl	H	H	H	(N)	69.0 - 72.0
49	H	Cl	CF ₃	OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	H	H	H	C-Cl	87.0 - 89.0
50	H	Cl	CF ₃	H	Br	H	H	(N)	--
51	H	Cl	CF ₃	H	H	O NHC(CF ₃) ₃	H	(N)	125.0 - 127.0

52	H	Cl	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NHCCH}_2\text{C-OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	H	(N)	112.0 - 115.0
53	H	Cl	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH}_2\text{C-OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	H	C-Cl	90.0 - 92.0
54	H	Cl	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH}_2\text{C-OH} \end{array}$	H	C-Cl	163.0 - 164.0
55	H	Cl	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH-C-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	C-Cl	180.0 - 181.0
56	H	H	H	H	NO ₂	H	H	(N)	--
57	H	SCH ₃	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{OCH-C-OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	C-Cl	123.0 - 124.0
58	H	SCH ₃	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{OCH-C-OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	H	C-CH ₃	108.0 - 110.0
59	H	Cl	CF ₃	H	H	NIISO ₂ CF ₃	H	(N)	206.0 - 207.0
60	H	Cl	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RHC} \end{array}$ 	H	(N)	207.0 - 208.0
61	H	Cl	CF ₃	H	H	NHC-NICH ₃	H	(N)	238.0 - 240.0
62	H	Cl	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{RHC-NICH}_2\text{C-OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	H	(N)	185.0 - 195.0
63	H	Cl	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RHC-NHSO}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	H	(N)	168.0 - 170.0

64	H	Cl	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NHC}-(\text{CH}_2)_2\text{C}-\text{OCH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	H	H	(N)	111.0 - 114.0
65	H	Cl	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NHC}-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	H	H	(N)	164.0 - 166.0
66	H	Cl	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{OC}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	H	H	C-Cl	101.0 - 102.0
67	H	Cl	CF ₃	H	C≡N	H	H	H	(N)	92.0 - 93.0
68	H	Cl	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NHC}-\text{CH}_2\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	H	H	(N)	150.0 - 151.0
69	H	Cl	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O}^- \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NHC}-\text{CH}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	H	H	C-Cl	145.0 - 146.0
70	H	Cl	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NHC}-\text{CH}_2\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	H	H	C-Cl	165.0 (dec.)
71	H	Cl	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NHC}-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	H	H	C-Cl	169.0 - 171.0
72	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{NH}\text{SO}_2-\text{CF}_3$	H	H	C-Cl	190.0 - 194.0
73	H	Cl	CF ₃	H	C≡N	H	H	H	C-Cl	88.0 - 90.0
74	H	Cl	CF ₃	H	CH ₃	H	H	H	C-Cl	--
75	H	Cl	CF ₃	H	CH ₃	H	H	H	(N)	108.0 - 111.0
76	H	F	CF ₃	H	CH ₃	H	H	H	C-Cl	--
77	H	Cl	CF ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{COC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	H	H	C-Cl	108.0 - 110.0
78	H	Cl	CF ₃	H	H	Cl	H	H	C-Cl	86.0 - 88.0
79	H	Cl	CF ₃	H	H	SCH ₃	H	H	C-Cl	92.0 - 94.0
80	H	Cl	CF ₃	H	H	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	C-Cl	165.0 - 167.0

81	H	Cl	CF ₃	H	H	CHO	H	H	C-Cl	110.0 - 111.0
82	H	H	NO ₂	H	NO ₂	H	H	H	(N)	--
83	H	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	H	H	(N)	--
84	H	Cl	CF ₃	H	H	CH-(OCHCH ₃) ₂	H	H	C-Cl	144.0 - 146.0
85	H	Cl	CF ₃	H	H	CH-CH(OCH ₃) ₂	H	H	C-Cl	136.0 - 137.0
86	H	Cl	CF ₃	H	H	COH	H	H	C-Cl	198.0 - 200.0
87	H	Cl	CF ₃	H	H	Cl-NOCH ₃	H	H	C-Cl	109.0 - 111.0
88	H	Cl	CF ₃	H	H	CH ₂ OH	H	H	C-Cl	111.0 - 112.0
89	H	Cl	CF ₃	H	H	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ClCH}_2\text{C-OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C-C-OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} $	H	H	C-Cl	101.0 - 108.0
90	H	Cl	CF ₃	H	H	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NHC-OC}_2\text{H}_5 \end{array} $	H	H	C-Cl	170.0 - 172.0
91	H	Cl	CF ₃	H	H	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCHC-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	H	H	C-Cl	178.0 - 179.0
92	H	Cl	CF ₃	H	Cl	H	H	H	C-Cl	83.0 - 89.0
93	H	Cl	CF ₃	H	Cl	H	H	H	(N)	130.0 - 132.0
94	H	F	CF ₃	H	Cl	H	H	H	C-Cl	75.0 - 76.0
95	H	Cl	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	(N)	101.0 - 102.0

96	H	Cl	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	123.0 - 124.0
97	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ CH-CH ₂	H	--
98	H	Cl	CF ₃	H	H	NIISO ₂ CH ₂ COOCH ₃	H	56.0 (dec.)
99	H	Cl	CF ₃	H	H	NIISO ₂ CH ₂ CO ₂ H	H	74.0 - 81.0
100	H	Cl	CF ₃	H	H	OH	H	153.0 - 155.0
101	H	Cl	CF ₃	H	H	I	H	112.0 - 114.0
102	H	Cl	CF ₃	H	H	CH ₂ NH ₂	H	--
103	H	Cl	CF ₃	H	H	CH ₂ NIISO ₂ CF ₃	H	144.0 - 147.0
104	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ OC ₂ H ₅	H	--
105	H	NO ₂	CF ₃	H	H	OCHCOOC ₂ H ₅	H	85.0 - 88.0
106	H	Cl	CF ₃	H	H	OCHCONHCH ₃	H	188.0 - 190.0
107	H	NO ₂	CF ₃	H	NO ₂	H	Cl	--
108	H	NO ₂	CF ₃	H	NO ₂	H	H	--
109	H	NO ₂	CN	H	NO ₂	H	H	--
110	H	Cl	CF ₃	H	Cl	NO ₂	H	158.0 - 160.0
111	H	Cl	CF ₃	H	H	CH ₂ OCH ₃	H	65.0 - 66.0
112	H	Cl	NH ₂	H	H	NHC-NHCH ₃	H	--
113	H	H	CF ₃	H	NO ₂	H	H	--
114	H	Cl	CF ₃	H	H	O	H	282.0 - 283.0
115	H	Cl	CF ₃	H	H	NHC-CH ₃	H	--

116	I	Cl	CF ₃	H	H	I	H	H	C-Cl	90.0 - 92.0
117	H	Cl	CF ₃	H	H	F	H	H	C-Cl	78.0 - 80.0
118	H	Cl	CF ₃	H	NHC-CH_3	H	H	H	C-Cl	245.0 - 247.0
119	H	Cl	CF ₃	Br	H	H	H	H	(N)	84.0 - 85.0
120	H	Cl	CF ₃	Br	H	H	H	H	C-Cl	112.0 - 113.0
121	H	NO ₂	CF ₃	Br	H	H	H	H	C-Cl	135.0 - 136.0
122	H	H	CF ₃	H	NO ₂	H	H	H	C-CN	--
123	H	Cl	CF ₃	H	H	F	H	H	(N)	54.0 - 55.0
124	H	Cl	CF ₃	H	$\text{O} \parallel \text{-C-OCH}_3$	H	H	H	C-Cl	136.0 - 137.0
125	H	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	H	C-Cl	65.0 - 67.0
126	H	Cl	CF ₃	H	H	Br	H	H	(N)	93.0 - 94.0
127	H	Cl	CF ₃	H	$\text{OCHC-OC}_2\text{H}_5$ $\parallel$ $\text{CH}_3 \text{O}$	H	H	H	C-Cl	--
128	H	Cl	CF ₃	CN	H	H	H	H	(N)	120.0 - 121.0
129	H	Cl	CF ₃	CN	H	H	H	H	C-Cl	144.50
130	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{O} \parallel \text{OCHC-OC}_2\text{H}_5$ $\parallel$ CH_3	H	H	C-NHAc	94.0 - 98.0
131	H	Cl	CF ₃	H	H	NHCOCH_3	H	H	(N)	115.0 - 118.0
132	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{NHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ $\parallel$ CH_3	H	H	(N)	150.0 (dec.)
133	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCHC} \parallel \text{N(CH}_3)_2$ $\parallel$ $\text{CH}_3 \text{O}$	H	H	C-Cl	140.0 - 142.0

134	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCHC-N(CH}_3)_2$ CH_3O	H	C-Cl	141.0 - 142.0
135	H	Cl	CF ₃	H	H	OCHCO_2K CH_3	H	C-Cl	--
136	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCHC-NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ CH_3O	H	C-Cl	105.0 - 107.0
137	H	Cl	CF ₃	H	H	OCHC-NHNH_2 CH_3O	H	C-Cl	174.0 - 175.0
138	H	Cl	CF ₃	H	H	OCHC-N-OCH_3 CH_3O	H	C-Cl	120.0 - 122.0
139	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCHC-NH-N-C(CH}_3)_2$ CH_3O	H	C-Cl	162.0 - 165.0
140	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCHC-NH-NH-C(CH}_3)_2$ CH_3O	H	C-Cl	202.0 - 204.0
141	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCHC-NH-NH-C(CH}_3)_2$ CH_3O	H	C-Cl	157.0 - 159.0
142	H	F	CF ₃	H	H	$\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	H	C-Cl	43.0 - 45.0
143	H	F	CF ₃	H	H	Br	H	C-Cl	57.0 - 59.0
144	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{NH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$	H	C-Cl	180.0 - 181.0
145	H	Cl	CF ₃	H	H	NHCOCH_3	H	C-Cl	--
146	H	Cl	CF ₃	H	H	NO_2	H	(N)	--
147	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{PO(OC}_2\text{H}_5)_2$	H	(N)	--
148	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{NH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$	H	C-Cl	193.0 - 196.0

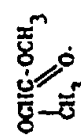
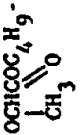
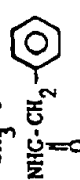
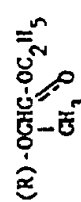
149	H	Cl	CF ₃	N(COCH ₃) ₂	H	H	H	C-Cl	151.0 - 153.0
150	H	NH ₂	CF ₃	H	H	OCH ₂ C(=O)C(=O)C ₂ H ₅	H	C-Cl	153.0 - 155.0
151	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ C(=O)C(=O)C ₂ H ₅	H	C-Cl	149.0 - 151.0
152	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ C(=O)C(=O)C ₂ H ₅	H	C-Cl	135.0 - 140.0
153	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ C(=O)C(=O)C ₂ H ₅	H	C-Cl	95.0 - 110.0
154	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ C(=O)C(=O)C ₂ H ₅	H	C-Cl	66.0 - 68.0
155	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ C(=O)C(=O)C ₂ H ₅	H	C-Cl	182.0 - 184.0
156	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ C(=O)C(=O)C ₂ H ₅	H	C-Cl	159.0 - 161.0
157	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ C(=O)C(=O)C ₂ H ₅	H	C-Cl	75.0 - 76.0
158	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ C(=O)C(=O)C ₂ H ₅	H	C-Cl	104.0 - 105.0
159	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ C(=O)C(=O)C ₂ H ₅	H	C-Cl	202.0 - 205.0
160	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ C(=O)C(=O)C ₂ H ₅	H	(N)	75.0 - 76.0
161	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ C(=O)C(=O)C ₂ H ₅	H	C-Cl	--
162	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ C(=O)C(=O)C ₂ H ₅	H	(N)	158.0 - 162.0
163	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ C(=O)C(=O)C ₂ H ₅	H	C-Cl	187.0 - 192.0

164	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	H	H	C-Cl	88.0 - 89.0
165	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	H	H	C-Cl	97.0 - 102.0
166	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	H	H	C-Cl	90.0 - 91.0
167	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	H	H	(N)	58.0 - 60.0
168	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	H	H	C-Cl	82.0 - 85.0
169	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	H	H	(N)	70.0 - 72.0
170	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	H	H	(N)	240.0 - 243.0
171	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	H	H	(N)	134.0 - 136.0
172	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	H	H	C-Cl	--
173	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	H	H	C-Cl	125.0 - 126.0
174	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	H	H	C-Cl	147.0 - 149.0
175	H	Cl	CF ₃	H	H	$\text{OCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	H	H	C-Cl	138.0 - 139.0

190	H	Cl	CF ₃	H	-	H	OC(=O)N(C(=O)N)C(=O)N	H	(N)	170.0 - 175.0
191	H	Cl	CF ₃	H	H	H	OC(=O)N(C(=O)N)C(=O)N	H	(N)	96.0 - 98.0
192	H	Cl	CF ₃	H	H	H	OC(=O)N(C(=O)N)C(=O)N	H	(N)	139.0 - 143.0
193	H	Cl	CF ₃	H	H	H	OC(=O)N(C(=O)N)C(=O)N	H	(N)	123.0 - 127.0
194	H	Cl	CF ₃	H	H	H	OC(=O)N(C(=O)N)C(=O)N	H	(N)	157.0 - 160.0
195	H	Cl	CF ₃	H	H	H	OC(=O)N(C(=O)N)C(=O)N	H	(N)	220.0 - 222.0
196	H	Cl	CF ₃	H	H	H	OC(=O)N(C(=O)N)C(=O)N	H	(N)	155.0 - 156.0
197	H	Cl	CF ₃	H	H	H	OC(=O)N(C(=O)N)C(=O)N	H	(N)	105.0 - 109.9
198	H	Cl	CF ₃	H	H	H	OC(=O)N(C(=O)N)C(=O)N	H	(N)	115.0 - 118.0
199	H	Cl	CF ₃	H	H	H	OC(=O)N(C(=O)N)C(=O)N	H	(N)	130.0 - 131.0
200	H	Cl	CF ₃	H	H	H	OC(=O)N(C(=O)N)C(=O)N	H	(N)	192.0 - 195.0
201	H	Cl	CF ₃	H	H	H	OC(=O)N(C(=O)N)C(=O)N	H	(N)	101.0 - 103.0
202	H	Cl	CF ₃	H	H	H	OC(=O)N(C(=O)N)C(=O)N	H	(N)	151.0 - 152.0

203	H	Cl	CF ₃	H	H	OC(=O)NH-(4-aminocarbonyl-5-imidazolyl)		
204	H	Cl	CF ₃	CF ₃	H	H	(N)	123.0 - 126.0
205	H	Cl	CF ₃	CF ₃	H	H	(N)	88.0 - 90.0
206	H	Cl	CF ₃	H	H	H	(N)	67.0 - 69.0
207	H	Cl	CF ₃	H	H	OC(=O)NHNH ₂	(N)	75.0 - 80.0
208	H	Cl	CF ₃	H	H	OC(=O)NH-5-tetrazolyl	(N)	210.0 (dec.)
209	H	Cl	CF ₃	H	H	OC(=O)NH-OC(CH ₃) ₃	(N)	--
210	H	Cl	CF ₃	H	H	OC(=O)CH ₂ OC(=O)CH ₃	(N)	--
211	H	Cl	CF ₃	Cl	H	OC(=O)CH ₂ OH	(N)	115.0 - 123.0
212	H	Cl	CF ₃	Cl	CH ₃	H	(N)	86.0 - 88.0
213	H	Cl	CF ₃	H	Cl	OC(=O)CH ₃	(N)	152.0 - 153.0
214	H	Cl	CF ₃	H	H	OC(=O)CH ₃ -C-NOCH ₃	(N)	169.0 - 171.0
215	H	Cl	CF ₃	H	CHO	OC(=O)CH ₃	(N)	--
216	H	Cl	CF ₃	H	Br	OC(=O)CH ₃	(N)	--
217	H	Cl	CF ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	(N)	177.0 - 178.0
218	H	Cl	CF ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	(N)	142.0 - 143.0
219	H	Cl	CF ₃	H	H	OC(=O)CH ₃ -C(CH ₃) ₃	(N)	129.0 - 131.0
220	H	Cl	CF ₃	H	H	OC(=O)CH ₃ -C(CH ₃) ₃	(N)	--

221	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH ₂ CN	H	(N)	90.0 - 92.0
222	H	Cl	CF ₃	H	Cl	OCH ₃	H	C-Cl	196.0 - 198.0
223	H	Cl	CF ₃	H	Cl	OCH ₃	Cl	C-Cl	--
224	H	H	CF ₃	H	H	OCH ₂ C-OC ₂ H ₅ CH ₃ O	H	C-Cl	--
225	H	H	CF ₃	H	H	NO ₂	H	C-Cl	--
226	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH(CH ₃) ₂	H	C-Cl	--
227	H	Cl	CF ₃	H	H	OCH(CH ₃) ₂	H	(N)	--
228	H	H	CF ₃	Cl	H	H	H	C-Cl	73.0 - 75.0
229	H	Cl	CF ₃	OCH ₃	H	H	H	C-Cl	97.0 - 99.0
230	H	Cl	CF ₃	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	H	C-Cl	105.0 - 107.0
231	H	Cl	CF ₃	H	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	C-Cl	73.0 - 75.0
232	H	Cl	CF ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	C-Cl	--
233	H	Cl	CF ₃	H	Cl	MSO ₂ CF ₃	H	(N)	--
234	H	Cl	CF ₃	H	CHO	H	H	C-Cl	--
235	H	Cl	CF ₃	H	H	OCHCN CH ₃	H	(N)	92.0 - 99.0
236	H	Cl	CF ₃	H	H	OCHCN CH ₃	H	C-Cl	85.0 - 91.0
237	H	H	CF ₃	H	H	CH(CH ₃) ₂	H	C-Cl	70.0 - 82.0
238	H	Cl	CF ₃	H	H	CH(CH ₃) ₂	H	C-Cl	98.0 - 100.0
239	H	H	CF ₃	H	H	H	H	C-Cl	149.0 - 150.0
240	H	Cl	CF ₃	H	H	CH(CH ₃) ₂	H	C-Cl	149.0 - 150.0
241	H	Cl	CF ₃	H	NO ₂	CO ₂ CH ₃	H	C-Cl	149.0 - 150.0
242	H	Cl	CF ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	H	C-Cl	149.0 - 150.0

243	H	Cl	CF ₃	H	F	OCH ₃	H	C-Cl	128.0 - 130.0
244	H	Cl	CF ₃	H	CHF ₂	H	H	C-Cl	92.0 - 95.0
245	H	H	CF ₃	H	H	OGHC-OCH ₃ 	H	C-Cl	99.0 - 101.0
246	H	Cl	CF ₃	H	H	OGHCOC ₄ H ₉ -n 	H	(N)	--
247	H	Cl	CF ₃	H	H	OGHC-OC ₅ H ₁₁ -n 	H	(N)	--
248	H	Cl	CF ₃	H	H	NHC-CH ₂ - 	H	(N)	161.0 - 167.0
249	H	Cl	CF ₃	H	NO ₂	COCH ₃ 	H	(N)	138.0 - 139.0
250	H	H	CF ₃	H	NO ₂	COCH ₃ 	H	C-Cl	164.0 - 165.0
251	H	H	CF ₃	H	Cl	H	H	C-Cl	--
252	H	H	CF ₃	H	H	Cl	H	C-Cl	--
253	H	Cl	CF ₃	H	Cl	OH	H	C-Cl	--
254	H	Cl	CF ₃	H	H	NHC-O- 	H	(N)	132.0 - 135.0
255	H	Cl	CF ₃	H	H	(R)-OGHC-OC ₂ H ₅ 	H	(N)	80.0 - 82.0

除草剂的筛选试验

如下所述将上述表中所列举的化合物进行除草活性试验：除草剂的筛选试验所得结果受到许多不易控制的因素影响，这是本专业技术人员公知的。这种因素的实例可以是环境条件，例如日照和水量、土壤类型、土壤 pH、温度和湿度，影响试验结果的其它因素也可以是种植深度和施用的除草剂比率，以及所试作物的性质。作物与作物之间以及在作物本品种内试验结果也会各不相同。

出苗前除草剂的筛选试验

处理前一天，将几种不同杂草的种子种植于砂壤上，每种草子一行，单独成行，间距一平板距离。种植的草子有狗尾草 (SETVI) (*Setaria viridis*)、野燕麦 (AVEFA) (*Avena fatua*)、稗子 (ECHCG) (*Echinochlea crusgalli*)、野芥菜 (SINAR) (*Brassica kaber*)、苘麻 (ABUTH) (*Abutilon theophrasti*)、圆叶牵牛 (PHBPU) (*Ipomoea phrpurea*) [或Morningglory (IPOSS) (*Ipomoea* sp.)] 和油沙草 (CYPES) (*Cyperus esculentus*)。出苗后，依据植物大小，种植足够的种子得到每行约 20 - 40 株籽苗。

称重 400 或 100 毫克 (mg) 试验化合物装入 60 ml 广口瓶，然后将化合物溶于 25 ml 含有 1% Tween 20[®] (聚氧乙烯脱水山梨醇单月桂酸酯乳化剂) 的丙酮中制成试验化合物溶液。如果需要溶解化合物，可再加入溶剂，但不得超过 5 ml。然后由溶液中取 20.5 ml 并用 25 ml 含有 1% Tween 20[®] 的丙酮：水混合液 (19 : 1) 稀释形成可雾化的溶液。

将此平板置于 21 - 29.5 °C 的温室中并用撒水器撒水。种植

一天后，施用 400 L / h a 标定的溶液将平板喷药。施用率为 4.0 或 1.0 Kg / ha。

将平片再置于温室中并用撒水器每天撒水。处理 3 周后，评估并记录控制杂草的程度，是以与同龄未处理检测板中相同草种的生长情况相比较的控制百分比的形式表示的。

控制百分比是由于所有因素，包括抑制发芽、出苗后杀死植物组织、阻碍发育、畸形、缺绿病和其它类型的伤害，对植物的整体伤害。控制率各不相同，由 0 - 100 %，其中 0 表示对生长没影响，相当于未处理对照，而 100 表示完全杀死，波折号表示在此水平上未进行试验。

出苗前的试验结果如表 II 和 III 所示。波折线 (— —) 表示对特殊草种未进行化合物的除草活性试验。

表 II
出苗前的除草活性
利用率 - 4.0 kg/ha

化合物号	SETVI	AVEFA	ECHCG	SINAR	ABUTH	PHBPU	IPOSS	CYPES
1	100	0	0	80	50	100	--	0
2	100	90	100	100	100	100	--	0
3	100	0	50	0	0	0	--	0
4	0	0	0	0	0	0	--	0
5	0	0	0	0	0	0	--	0
6	100	100	100	100	100	100	--	5
7	100	100	100	100	100	100	--	40
8	100	30	60	100	100	98	--	0
9	100	75	100	100	100	100	--	5
10	0	0	0	0	0	0	--	0
11	100	10	0	0	30	0	--	0
12	100	10	25	90	85	80	--	0
13	0	0	0	0	0	0	--	0
14	100	0	0	0	0	0	--	0
15	60	50	50	100	100	100	--	0
16	60	0	0	60	30	10	--	0
17	90	0	10	100	30	30	--	0
18	100	95	100	100	100	100	--	0
19	100	10	50	60	75	75	--	0
20	100	10	100	100	100	20	--	0
21	0	0	0	10	50	10	--	0
22	10	0	0	30	100	70	--	0
23	50	0	0	0	0	0	--	0
24	.	0	0	0	0	0	--	0
25	0	0	0	0	0	0	--	0
26	10	0	0	0	5	0	--	0
27	0	0	0	0	0	0	--	0
28	100	10	25	95	100	60	--	5
29	100	10	30	100	95	65	--	0
30	50	0	0	100	20	30	--	0
31	10	0	0	0	0	0	--	0
32	10	5	0	10	0	0	--	0

33	100	85	100	100	100	95	--	0
34	100	80	100	100	100	70	--	5
35	15	10	100	80	90	15	--	0
36	100	10	100	100	100	95	--	5
37	100	15	100	100	100	100	--	5
38	10	0	0	20	60	0	--	0
40	100	80	85	100	100	100	--	5
41	100	100	100	100	100	100	--	95
42	100	90	100	100	100	100	--	20
43	100	100	100	100	100	--	100	100
44	100	70	100	100	100	--	90	20
45	100	100	100	100	100	--	100	100
46	100	80	100	100	100	--	100	25
47	100	80	100	100	100	--	100	5
48	100	100	100	100	100	--	100	30
49	75	5	10	90	40	--	25	0
50	100	5	80	0	0	--	5	0
51	100	25	85	0	100	--	30	10
52	100	75	100	100	100	--	100	65
55	100	100	100	100	100	--	100	100
56	0	0	0	0	0	--	0	0
59	100	100	100	100	100	--	100	100
60	50	5	25	10	80	--	0	0
61	30	0	0	30	40	--	5	0
62	100	60	85	90	95	--	75	5
63	100	70	20	100	100	--	100	0
64	100	90	100	100	100	--	100	60
65	100	90	100	100	100	--	100	50
66	100	85	100	100	100	--	98	0
67	100	50	100	100	95	--	90	20
73	100	40	100	100	100	--	100	10
74	100	40	100	100	100	--	50	0
75	100	50	100	0	100	--	50	0
76	100	50	100	100	100	--	60	0
78	100	0	30	75	100	--	40	0
80	100	0	50	100	100	--	85	0
81	100	85	100	100	100	--	100	15
82	0	0	0	0	0	--	0	0
83	0	0	0	0	0	--	0	0

85	100	10	5	100	100	--	80	0
87	100	15	15	100	100	--	60	0
92	100	60	100	100	100	--	95	0
93	100	65	100	0	50	--	10	5
94	100	90	100	100	100	--	100	5
101	100	5	15	100	100	--	30	5
102	50	40	15	10	100	--	100	0
107	0	0	0	0	0	--	0	0
108	0	0	0	0	0	--	0	0
109	0	0	0	0	0	--	0	0
110	100	5	10	75	100	--	75	5
112	0	0	0	0	0	--	0	0
113	0	0	0	0	0	--	0	0
114	0	0	0	60	20	--	5	5
115	100	50	98	100	100	--	75	30
116	0	0	0	0	0	--	0	0
117	100	5	85	50	100	--	90	5
118	0	0	0	25	10	--	5	0
122	100	5	95	100	100	--	100	10
123	100	5	60	0	80	--	40	0
125	100	10	20	100	100	--	85	0
126	100	10	5	100	100	--	85	0
127	70	0	5	100	100	--	60	0
143	100	20	100	100	100	--	70	0
144	60	5	30	100	95	--	30	0
145	30	5	5	60	50	--	25	0
146	100	0	0	0	20	--	60	0
147	60	0	15	60	95	--	60	0
148	5	0	0	0	0	--	5	0
158	0	0	0	100	30	--	30	0
159	75	15	0	100	100	--	30	0
161	10	0	5	85	40	--	0	0
162	100	98	100	100	100	--	100	40
163	0	0	0	0	0	--	0	0
168	100	0	10	15	30	--	0	0
169	5	0	0	5	70	--	0	0
170	0	0	0	15	80	--	5	0
181	100	20	60	100	100	--	100	0
184	10	0	0	60	10	--	0	0

204	100	10	60	100	100	--	60	0
205	100	80	100	100	100	--	100	5
211	100	90	100	100	100	--	100	5
212	100	90	100	100	100	--	100	10
213	100	95	100	10	98	--	20	5
215	100	85	100	100	60	--	25	0
216	100	10	15	10	5	--	10	0
217	100	50	100	100	100	--	100	75
218	100	90	100	100	100	--	100	85
223	100	0	0	30	60	--	5	0
224	100	100	100	100	100	--	100	85
225	0	0	0	0	0	--	0	0
228	100	50	100	100	100	--	100	5
229	100	10	100	100	100	--	100	15
230	100	0	5	10	0	--	0	0
231	10	0	0	0	0	--	100	0
232	0	0	0	0	0	--	0	0
233	100	100	100	100	100	--	100	90
234	30	0	5	100	100	--	85	0
238	100	40	100	100	100	--	100	0
239	100	30	85	100	100	--	90	0
240	100	20	60	100	100	--	100	0
241	100	60	100	15	30	--	20	0
244	100	60	100	100	100	--	95	5
251	100	50	100	95	100	--	60	5
252	100	5	15	10	100	--	0	0

表 Ⅲ
出苗前的除草活性
利用率 - 1.0 kg/ha

化合物号	SETVI	AVEFA	ECHCG	SINAR	ABUTH	PHBPU	IPOSS	CYPES
1	100	0	0	0	0	0	--	0
2	100	80	100	100	100	100	--	0
3	100	0	30	0	0	0	--	0
4	0	0	0	0	0	0	--	0
5	0	0	0	0	0	0	--	0
59	100	100	100	100	100	--	100	25
68	100	50	100	100	85	--	70	15
69	95	10	5	100	100	--	95	10
70	95	75	70	100	100	--	100	25
71	20	0	0	100	75	--	80	0
72	100	80	70	100	100	--	100	5
77	100	40	20	100	100	--	70	0
79	100	40	100	100	100	--	100	60
84	80	30	10	100	100	--	75	5
86	100	90	15	100	100	--	90	5
88	85	40	20	100	100	--	60	5
89	30	0	0	30	30	--	0	0
90	90	0	0	60	20	--	5	0
91	100	75	100	100	100	--	100	5
95	100	25	100	70	100	--	20	0
96	100	15	70	100	100	--	10	0
97	100	60	100	100	100	--	100	10
98	100	5	20	100	100	--	100	5
99	100	10	40	100	100	--	100	5
100	70	5	30	5	40	--	15	0
103	20	5	0	100	100	--	65	0
104	100	30	100	0	10	--	10	0
105	70	25	10	100	100	--	100	0
106	100	20	5	100	100	--	65	0
111	100	60	100	100	100	--	98	5
119	100	95	100	100	100	--	100	5
120	100	40	100	100	100	--	100	0

121	30	0	0	70	60	--	15	0
124	100	5	20	100	100	--	100	0
128	100	85	100	100	100	--	100	15
129	100	15	85	100	100	--	100	0
130	10	0	0	15	50	--	50	0
131	100	10	95	15	100	--	80	0
132	90	95	80	100	100	--	70	20
133	100	95	80	100	100	--	100	25
134	100	5	10	100	100	--	100	0
135	100	100	90	100	100	--	100	60
136	100	25	100	100	100	--	100	0
137	100	95	100	100	100	--	100	15
138	100	5	100	100	100	--	100	0
139	100	100	100	100	100	--	100	30
140	100	95	100	100	100	--	100	25
141	100	100	100	100	100	--	100	20
142	100	75	100	100	100	--	100	5
150	10	0	0	20	40	--	5	0
151	85	5	5	100	100	--	40	0
152	100	10	5	100	100	--	30	0
153	100	100	100	100	100	--	100	60
154	100	100	100	100	100	--	100	90
155	100	25	50	100	100	--	40	0
156	60	0	5	98	100	--	40	0
157	100	100	100	100	100	--	100	70
160	100	85	100	20	85	--	40	10
164	100	100	100	100	100	--	100	90
165	100	100	100	100	100	--	100	75
166	100	100	100	100	100	--	100	80
167	100	100	100	100	100	--	85	15
171	100	100	100	100	100	--	100	95
172	10	0	0	5	10	--	5	0
173	5	0	0	10	50	--	10	0
174	100	98	100	100	100	--	100	80
175	95	20	5	100	100	--	100	0
176	100	100	100	100	100	--	100	60
177	100	100	100	100	100	--	60	30
178	100	100	100	100	100	--	100	80
179	100	100	100	100	100	--	100	60

180	100	100	100	100	100	--	100	80
182	100	80	100	100	100	--	60	0
183	100	75	100	98	100	--	40	40
185	100	100	100	100	100	--	100	95
186	100	50	100	100	100	--	70	10
187	100	60	60	100	100	--	40	15
188	100	100	100	100	100	--	100	95
189	100	100	100	100	100	--	100	98
190	100	100	100	100	100	--	100	85
191	100	100	100	100	100	--	90	75
192	100	100	100	100	100	--	100	75
193	100	100	100	100	100	--	100	98
194	100	80	98	100	100	--	100	50
195	100	85	100	100	100	--	100	40
196	100	15	10	100	98	--	10	5
197	100	100	25	90	100	--	60	5
198	10	0	0	5	30	--	10	0
199	100	50	15	100	100	--	5	5
200	100	15	5	5	100	--	15	0
201	100	80	100	100	100	--	70	50
202	100	90	100	100	100	--	80	40
203	100	70	95	20	100	--	60	25
206	100	100	100	100	100	--	100	75
207	100	95	100	100	90	--	100	70
208	100	100	100	100	100	--	100	80
209	100	90	100	100	100	--	95	70
210	100	100	100	100	100	--	100	90
214	100	15	60	90	100	--	60	15
219	100	5	80	0	60	--	0	0
220	0	0	0	0	0	--	0	0
221	100	90	100	100	100	--	65	50
222	100	20	100	100	100	--	30	0
226	100	10	90	100	100	--	50	0
227	100	85	100	98	100	--	100	0
235	100	95	100	100	100	--	100	15
236	100	10	100	100	100	--	100	5
237	100	25	100	85	100	--	60	0
242	100	70	100	100	100	--	85	5
243	100	100	100	100	100	--	100	40

245	100	95	100	100	100	--	70	60
246	100	100	100	100	100	--	100	95
247	100	100	100	100	100	--	100	90
248	10	0	5	15	20	--	0	0
249	100	70	100	100	100	--	95	10
250	100	0	5	70	40	--	10	5
255	100	100	100	100	100	--	100	98

出苗后除草剂的评价

如出苗前试验所述，整地并用相同物种播种。将平板置于 21 - 29 °C 温室中并用撒水器撒水。处理前将草子种植 10 - 12 天。控制向处理平板的土壤表面撒水并不要向出芽植物的叶子上撒水。

出苗后除草剂试验结果示于表 VI 和 V。

表 IV
出苗后的除草活性
利用率 -- 4.0 kg/ha

化合物号	SETVI	AVEFA	ECHCG	SINAR	ABUTH	PHRFU	IPOSS	CYPES
1	100	0	0	90	100	100	--	0
2	100	80	100	100	100	100	--	5
3	100	0	50	50	100	100	--	0
4	100	0	0	20	0	0	--	0
5	10	0	10	10	0	0	--	0
6	100	60	30	100	100	100	--	5
7	95	60	100	100	100	100	--	25
8	30	0	0	70	100	100	--	0
9	100	30	60	40	100	100	--	0
10	0	0	0	50	25	0	--	0
11	70	10	10	50	80	90	--	0
12	80	10	10	100	100	100	--	0
13	0	0	0	10	20	10	--	0
14	0	0	0	30	40	60	--	0
15	10	10	10	20	100	90	--	0
16	10	10	0	40	100	80	--	0
17	40	10	10	60	100	100	--	0
18	100	98	100	100	100	100	--	5
19	30	20	20	10	80	60	--	0
20	100	20	30	100	100	90	--	0
21	10	0	0	100	60	100	--	0
22	40	0	0	90	90	100	--	0
23	10	0	10	10	20	40	--	0
24	30	10	10	10	40	60	--	0
25	0	0	0	0	0	10	--	0
26	10	5	0	10	10	20	--	0
27	0	0	0	0	0	10	--	0
28	50	30	5	100	100	100	--	5
29	30	10	10	75	90	60	--	0
30	10	5	10	20	40	100	--	0
31	5	5	0	0	0	0	--	0
32	0	0	0	10	0	5	--	0

33	85	25	85	80	100	100	--	5
34	100	20	95	85	100	100	--	5
35	15	0	0	5	95	80	--	0
36	100	20	60	100	100	100	--	5
37	90	15	85	100	100	100	--	5
38	15	10	5	20	70	50	--	0
40	80	60	40	100	100	100	--	15
41	100	100	100	100	100	100	--	100
42	100	25	100	100	100	100	--	20
43	100	100	100	100	100	--	100	100
44	100	25	100	100	100	--	100	15
45	100	100	100	100	100	--	100	100
46	100	60	100	100	100	--	100	20
47	100	60	100	100	100	--	100	10
48	100	100	100	100	100	--	100	40
49	20	0	10	80	98	--	95	0
50	85	5	70	0	90	--	100	0
51	85	10	85	0	100	--	100	5
52	100	80	100	100	100	--	100	85
55	100	100	100	100	100	--	100	100
56	0	0	0	0	0	--	0	0
59	100	100	100	100	100	--	100	100
60	10	5	5	20	10	--	100	0
61	15	10	0	10	20	--	70	0
62	85	40	80	80	90	--	100	5
63	100	50	40	100	100	--	100	40
64	100	80	100	100	100	--	100	65
65	100	80	100	100	100	--	100	50
66	85	60	85	100	100	--	100	15
67	100	5	100	40	100	--	100	5
73	100	25	100	100	100	--	100	5
74	100	15	100	100	100	--	100	5
75	100	5	100	0	100	--	100	0
76	100	5	70	60	100	--	100	5
78	100	10	25	100	100	--	100	5
80	40	15	5	100	100	--	100	5
81	80	75	90	100	100	--	100	10
82	0	0	0	10	0	--	0	0
83	0	0	0	0	0	--	0	0

				100	100	--	100	5
85	20	10	15	100	100	--	100	10
87	60	5	10	100	100	--	100	5
92	100	50	100	100	100	--	100	0
93	100	5	98	0	98	--	100	10
94	100	60	100	100	100	--	100	0
101	60	5	5	60	100	--	100	0
102	85	10	10	100	100	--	0	0
107	0	0	0	0	0	--	0	0
108	0	0	0	0	0	--	0	0
109	0	0	0	0	0	--	100	0
110	10	5	5	40	80	--	0	--
112	0	0	0	0	0	--	0	0
113	0	0	0	0	0	--	5	0
114	10	0	0	15	10	--	30	20
115	50	20	30	100	90	--	5	0
116	0	0	0	0	5	--	90	5
117	50	5	10	25	100	--	15	0
118	10	0	5	30	15	--	20	10
122	75	10	85	15	100	--	100	5
123	85	5	10	0	100	--	100	5
125	95	5	20	90	100	--	75	0
126	75	5	10	25	85	--	100	0
127	30	5	10	100	100	--	100	5
143	60	5	15	85	100	--	60	0
144	10	5	5	60	5	--	50	0
145	15	0	0	80	10	--	100	0
146	50	10	5	5	95	--	100	5
147	70	20	25	98	95	--	5	0
148	10	0	0	60	15	--	70	0
158	10	0	0	70	100	--	100	5
159	40	5	5	100	100	--	60	5
161	10	5	5	90	75	--	100	40
162	90	100	100	98	100	--	5	0
163	0	0	0	10	0	--	40	0
168	5	5	0	40	60	--	25	0
169	10	0	0	5	30	--	5	0
170	0	0	0	10	5	--	100	5
181	95	10	25	100	100	--	10	0
184	25	5	10	25	5	--		

204	60	0	0	50	100	--	100	5
205	98	5	60	60	100	--	100	5
211		30	80	100	100	--	100	5
212		98	100	100	100	--	100	50
213		70	70	5	100	--	100	5
215	80	80	50	100	100	--	100	5
216	50	15	20	5	100	--	100	5
217	100	60	100	100	100	--	100	75
218	100	75	100	100	100	--	100	80
223	15	0	0	40	100	--	100	0
224	100	90	100	100	100	--	100	100
225	20	0	5	0	30	--	10	0
228	100	15	100	100	100	--	100	15
229	100	10	100	100	100	--	100	5
230	50	5	5	50	100	--	100	5
231	5	0	0	5	50	--	50	0
232	10	0	0	25	25	--	15	0
233	100	95	60	100	100	--	100	100
234	10	5	5	100	100	--	100	0
238	100	10	90	100	100	--	100	5
239	90	10	30	70	100	--	100	0
240	80	10	30	30	100	--	100	10
241	80	10	25	10	100	--	100	10
244	100	25	98	95	100	--	100	20
251	100	10	100	25	100	--	100	5
252	50	5	5	25	100	--	100	0

表 V

出苗后的除草活性

利用率 - 1.0 kg/ha

化合物号	SETVI	AVEFA	ECHCG	SINAR	ABUTH	PHBFU	IPOSS	CYPES
1	100	0	0	80	100	100	--	0
2	100	60	100	100	100	100	--	0
3	100	0	0	0	0	0	--	0
4	100	0	0	0	0	0	--	0

5	0	0	0	0	0	0	--	0
59	100	100	100	100	100	--	100	95
68	100	5	100	100	100	--	100	30
69	80	10	20	100	100	--	100	5
70	70	15	40	100	100	--	100	15
71	60	10	10	100	100	--	100	10
72	40	10	20	100	100	--	100	20
77	95	60	95	100	100	--	100	15
79	100	20	75	100	100	--	100	40
84	10	5	5	100	100	--	100	15
86	90	60	90	100	100	--	100	30
88	60	60	20	100	100	--	100	20
89	25	10	20	100	100	--	100	10
90	15	10	5	100	100	--	100	5
91	100	70	95	100	100	--	100	30
95	85	5	75	15	100	--	100	0
96	85	10	30	100	100	--	100	5
97	100	0	95	30	100	--	100	15
98	100	0	30	100	100	--	100	15
99	80	10	10	100	90	--	100	10
100	75	5	15	0	70	--	100	5
103	80	5	10	85	100	--	100	10
104	90	5	20	5	100	--	100	10
105	40	5	5	15	100	--	100	5
106	60	5	5	90	100	--	85	5
111	60	10	30	100	100	--	100	5
119	100	50	100	100	100	--	100	5
120	100	10	85	100	100	--	100	5
121	10	5	5	60	100	--	100	0
124	85	10	15	100	100	--	100	5
128	100	25	100	100	100	--	100	5
129	75	15	75	100	100	--	100	5
130	10	0	5	60	50	--	60	0
131	90	20	25	30	75	--	100	5
132	100	98	100	100	100	--	100	25
133	60	80	60	100	100	--	100	65
134	50	15	40	100	100	--	100	25
135	100	100	100	100	100	--	100	80
136	95	50	75	100	100	--	100	10

137	30	85	20	100	100	--	100	20
138	85	80	30	100	100	--	100	25
139	95	50	100	100	100	--	100	35
140	60	75	95	100	100	--	100	25
141	100	100	100	100	100	--	100	75
142	100	10	90	100	100	--	100	5
150	10	0	5	60	100	--	85	5
151	70	5	5	100	100	--	100	20
152	100	10	5	100	100	--	100	15
153	100	100	100	100	100	--	100	85
154	100	100	100	100	100	--	100	98
155	100	50	30	100	100	--	100	5
156	60	10	10	100	100	--	100	10
157	100	100	100	100	100	--	100	70
160	100	15	95	5	100	--	100	10
164	100	100	100	100	100	--	100	98
165	85	100	30	100	100	--	100	60
166	100	100	100	100	100	--	100	80
167	98	30	90	80	100	--	100	5
171	100	100	100	100	100	--	100	60
172	30	10	10	100	100	--	100	5
173	10	5	5	90	95	--	100	5
174	100	100	100	100	100	--	100	60
175	90	25	60	100	100	--	100	10
176	95	100	100	100	100	--	100	40
177	100	70	50	100	100	--	95	25
178	100	100	100	100	100	--	100	30
179	100	100	100	100	100	--	100	60
180	100	100	100	100	100	--	100	70
182	70	10	30	15	100	--	90	0
183	95	5	20	70	100	--	98	5
185	100	100	100	100	100	--	100	95
186	75	20	20	100	100	--	100	20
187	85	20	15	70	90	--	100	5
188	100	100	100	100	100	--	100	70
189	100	100	100	100	100	--	100	75
190	100	75	100	90	100	--	100	30
191	100	100	100	100	100	--	100	40
192	100	100	100	100	100	--	100	40

193	100	80	100	100	100	--	100	60
194	70	30	70	100	100	--	100	20
195	90	30	60	50	100	--	100	15
196	60	10	15	90	100	--	100	10
197	100	60	60	100	100	--	100	5
198	30	5	15	100	100	--	100	5
199	30	10	15	85	100	--	100	5
200	30	5	5	80	100	--	100	5
201	100	80	75	100	100	--	100	50
202	100	75	100	95	100	--	100	15
203	70	60	70	100	100	--	100	5
206	98	100	100	100	100	--	100	30
207	100	95	100	100	100	--	100	25
208	100	98	85	50	40	--	100	50
209	100	85	75	75	100	--	100	85
210	100	75	100	100	100	--	100	85
214		85	85	100	100	--	100	20
219	95	10	40	0	100	--	100	10
220	10	0	0	10	30	--	15	0
221	100	100	100	100	100	--	100	40
222	100	15	100	100	100	--	100	5
226	100	15	80	100	100	--	100	0
227	100	10	100	5	100	--	100	10
235	100	90	100	100	100	--	100	30
236	100	15	15	100	100	--	100	10
237	90	5	5	5	100	--	100	10
242	100	20	70	100	100	--	100	30
243	100	100	100	100	100	--	100	60
245	100	95	100	100	100	--	100	60
246	100	100	100	100	100	--	100	70
247	100	98	100	100	100	--	100	75
248	10	5	5	20	50	--	50	5
249	100	75	100	100	100	--	100	40
250	75	5	10	100	100	--	100	10
255	100	100	100	100	100	--	100	100

本发明化合物可用作除草剂可以以本专业技术人员公知的各种浓度施用。实际上，化合物是以含有已知的和工业上使用的易于分散的佐剂和载体的配剂形式施用，对于所给化合物，配剂的选择以及施用方式可以影响其活性，因此应该做出选择。这样，本发明化合物可以配制成粒剂、湿粉剂、浓乳剂、粉剂（powder或dust）、流动剂（flowables）、溶液、悬浮液和乳剂，或控释形式如微胶囊。这些配剂可至少含有约0.5%至至多含有95%或更高重量比的活性成分。所给化合物的极限量依赖于受控种子或植物的种类。施用率通常是在每英亩约0.01—约10磅，优选地是每英亩约0.02—4磅之间变化。

湿粉剂是在水或其它液体载体中易于分散的精细的颗粒，颗粒中含有固体基质中保留的活性成分。典型的固体基质包括漂白土、高岭土、硅石和其它易湿的有机或无机固体。湿粉剂通常含有约5%—约95%的活性成分加上少量的湿润剂、分散剂或乳化剂。

浓乳剂是组分分散于水或其它液体中的均匀流体，可以全部由活性化合物和液体或固体乳化剂组成，或者也可以含有液体载体，如二甲苯、重芳烃挥发油、异佛尔酮和其它非挥发性有机溶剂。在使用时，这些浓缩物可分散于水或其它液体中并通常以喷撒的形式施用于欲处理的区域。活性成分的量可以在约0.5%—约95%的浓度范围内。

粒剂包括挤出物和相对较大的颗粒两种，通常无需稀释直接用于需要抑制植物生长的区域。粒剂典型的载体包括沙子，漂白土、美国活性白土、膨润土、蒙脱土、蛭石、珍珠石和其它吸附性或可被活性化合物包衣的有机或无机材料。粒剂通常含有约5%—约25%的活性成分，其可以包括表面活性剂如重芳烃挥发油、煤油和其它石油醚

成分或植物油；和／或粘着剂如糊精、胶液或合成树脂。

粉剂是活性成分与作为分散剂和载体的细分固体如滑石、粘土、面粉和其它有机和无机固体的可随意流动的混合物。

微胶囊典型地是包容于惰性多孔外壳中的活性物质的液滴或颗粒，此多孔外壳可使包容物以可控制的比率避开外界。包封的液滴典型地是直径约1—50微米，包封的液体构成胶囊的约50—95%的重量，并且可以包括除活性成分之外的溶剂。包封的颗粒通常是具有多孔膜的多孔颗粒，此多孔膜可以将颗粒孔隙口密封，将活性成分以液体形式贮存在颗粒孔隙内，颗粒的直径典型地是在1毫米—1厘米，优选地是在1—2毫米之间。颗粒可以通过挤压，附聚或造粒形成，或者是自然生成的。此材料的实例是蛭石、烧结石、高岭土、美国活性白土、锯屑和粒状炭。外壳或膜的材料包括天然和合成橡胶、纤维素质、苯乙烯—丁二烯共聚物，聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚氨基甲酸乙酯和淀粉黄原酸酯。

除草剂使用中其它可用的配剂包括活性成分于溶剂中的简单溶液，此溶剂在所需浓度下能将活性成分完全溶解，例如丙酮、烷基化苯二甲苯和其它有机溶剂。也可以使用加压喷雾器，其中低沸点分散剂溶剂载体例如氟利昂的蒸发导致活性成分以精细粉的形式分散开。

除活性化合物之外，此配剂可以含有各种载体或稀释剂；湿润剂分散剂或乳化剂、溶剂（水或有机溶剂如芳香族溶剂或氯化脂肪族溶剂）；粘合剂；增稠剂和其它物质。表面活性剂的实例是烷基和烷芳基磺酸酯和硫酸酯以及它们的盐；多元醇；乙氧基多元醇

（Polyethoxylate alcohols）；酯和脂肪胺。在通常使用中这些试剂构成配剂的0.1%—1.5%重量比。

本发明化合物也可以与其它除草剂和/或脱叶剂、干燥剂 (dessicant)、生长抑制剂、杀虫剂、杀菌剂、杀线虫剂等结合使用。配剂中这些其它物料可以占活性成分的约 5% - 约 95%。这些结合形式的配剂通常可以在控制杂草方面得到较好的效果并且经常能够达到单一除草剂配剂单独使用未曾达到的结果。组合物也可以含有其它农药, 也可以是化肥, 所有的设计和配制都是在相同地点上使用。

可以与本发明化合物结合使用的其它除草剂、脱叶剂、干燥剂、植物生长抑制剂的实例是:

可用互补的除草剂的实例包括:

A. 苯并-2, 1, 3-噻二嗪-4-酮-2, 2-二氧化物如噻草平;

B. 激素除草剂, 特别是苯氧基链烷酸如 2 甲 4 氯、2 甲 4 氯-硫乙酯、2, 4-滴丙酸、2, 4, 5-涕、二甲四氯丁酸、2, 4-滴、2, 4-滴丁酸、2 甲 4 氯丙酸、trichlopyr、flurqxypr、clopyralid 以及它们的衍生物 (例如盐、酯和酰胺);

C. 1, 3-二甲基吡唑衍生物例如 pyrazoxyfen pyrazolate 和 berzofenap;

D. 二硝基苯酚及其衍生物 (例如乙酸酯如二硝甲酚、地乐硝、地乐酚和其酯、地乐酯;

E. 二硝基苯胺除草剂如敌乐胺、氟乐灵、丁氟消草、胺硝草; 和 oryzalin;

F. 芳基脲除草剂如敌草隆、伏草隆、metoxuron、草不隆、异丙隆、绿麦隆、枯草隆、剩谷隆、绿谷隆、氯溴隆、daimuron 和 噻唑隆;

- G. 苯基氨基甲酸酯苯基氨基甲酸酯如苯敌草和异苯敌草；
- H. 2-苯基吡嗪三酮如chloridazon 和达草灭；
- I. 尿嘧啶除草剂如环草定、除草定和特草定；
- J. 三嗪除草剂如阿特拉津、西玛津、叠氮津、草净津、扑草津、戊草津、西草净和去草净；
- K. 磷酸硫酯除草剂如嘧草磷、地散磷和草胺磷；
- L. 硫代氨基甲酸酯除草剂如草灭特、灭草猛、草达灭、杀草丹、苏达灭、扑草灭、野草畏、燕麦敌、ethyl esprocarb、丁草威、pyridate和dimeperate；
- M. 1, 2, 4-三嗪-5-酮除草剂如苯嗪草和赛克津；
- N. 苯甲酸除草剂如草芽平、麦草畏和草灭平；
- O. N-(某)酰苯胺除草剂如pretilachlor、去草胺、草不绿、毒草安、敌稗、metazachlor、丙草安、刈草胺和克草胺；
- P. 二卤代苯腈除草剂如敌草腈、溴苯腈和碘苯腈；
- Q. 卤代链烷酸除草剂如茅草枯、三氯醋酸及其盐；
- R. 二苯基酯除草剂如lactofen、fluroglycofen或其盐或酯、除草醚、治草醚、氟唑草醚及其盐和酯、氟硝草醚、和fomesafen、草枯醚、和Chlome thoxyfen；
- S. 苯氧苯氧基丙酸酯除草剂如氟甲草及其酯如甲酯、fluazifop 及其酯、haloxyfop 及其酯、quizalzfop及其酯以及fenoxaprop及其酯如乙酯；
- T. 环己烷二酮除草剂如枯杀达及其盐、sethoxydim、cycloxydim tralkoxydim 和 clethodim；
- U. 磺酰脲除草剂如chlorosulfuron、sulfometuron、

metsulfuron 及其酯；benzsulfuron及其酯如其甲酯、DPX-M 6313、chlorimuron及其酯如其乙酯、pirmisulfuron及其酯如其甲酯、PPX-LS300及pyrazosulfuron；

V. 咪唑啉酮除草剂如imazaquin、imazamethabenz、imazapyr及其异丙铵盐、imazethapyr；

W. 芳基N-(某)酰苯胺如氟燕灵(flamprop)及其酯、新燕灵、diflufenican；

X. 氨基酸除草剂如草甘膦、glufosinate及它们的盐和酯、Sulphosate和bilanafos；

Y. 有机砷除草剂如甲肿一钠；

Z. 除草剂酰胺衍生物如草萘胺、拿草特、草长灭、tebutam bromebutide、isoxaben、naproanilide 草乃敌和抑草生；

AA. 混杂的除草剂包括来草呋喃、cinmethylin、苯敌快及其盐如甲基硫酸盐、clomazone、恶草灵、杀草全、燕麦灵、tridiphane flurochloridore(以3:1比率)、quinchlorac和mefanenet；

BB. 可以使用的有关的除草剂的实例包括二吡啶鎓除草剂如活性体是对草快的除草剂及活性体是杀草快的除草剂。

通过常规方法，这些配剂可以施用于所需控制的领域，例如，粉剂和液体组合物可以利用动力喷雾器、水栅和手动喷雾器及洒粉器施用。作为粉剂或液剂也可以由飞机撒药或通过绳蕊喷撒器(rope wick application)施用。为了减缓或控制发芽种子或现出的幼苗的生长，可以将粉剂或液体配剂撒在较土表至少半英寸的土中或者通过喷雾或喷撒仅施用于土表，配剂也可以通过加到灌溉中施用，使得配剂与灌溉水一起渗入土壤中。施用于土表的粉剂组合物、粒剂组合

物或液体配剂可以通过常规方法如耙、搅或混合处理 (mixing operations) 撒布于土表以下。

下列是典型的配剂实施例。

- 5 % 粉剂： 5 份活性化合物
 9 5 份滑石
- 2 % 粉剂： 2 份活性化合物
 1 份高分散性硅酸
 9 7 份滑石

将组分混合，将混合物研磨成所需颗粒规格从而制成粉剂。

- 5 % 粒剂： 5 份活性化合物
 0 . 2 5 份表氯醇
 0 . 2 5 份十六烷基聚乙二醇醚
 3.5 份聚乙二醇
 9 1 份高岭土 (颗粒规格 0 . 3 - 0 . 8 mm)

将活性化合物与表氯醇混合并将混合物溶于 6 份丙醇中，然后加入聚乙二醇和十六烷基聚乙二醇醚，将所得溶液喷撒在高岭土上并真空蒸发丙醇制成粒剂。

湿粉剂：

- 7 0 %： 7 0 份活性化合物
 5 份二丁基萘磺酸钠
 3 份萘磺酸 / 苯酚磺酸 / 甲醛缩合物 (3 : 2 : 1)
 1 0 份高岭土
 1 2 份香槟酒白垩
- 4 0 %： 4 0 份活性化合物

5 份木质素磺酸钠

1 份二丁基萘磺酸钠

5.4 份硅酸

2.5%: 2.5 份活性化合物

4.5 份木质素硫酸钙

1.9 份香槟酒白垩 / 羟乙基纤维素 (1:1)

1.5 份二丁基萘磺酸钠

19.5 份硅酸

19.5 份香槟酒白垩

28.1 份高岭土

2.5%: 2.5 份活性化合物

2.5 份异辛基苯氧基 - 聚乙二醇

1.7 份香槟酒白垩 / 羟乙基纤维素 (1:1)

8.3 份硅酸铝钠

16.5 份硅藻土

4.6 份高岭土

1.0%: 1.0 份活性化合物

3 份饱和脂肪醇硫酸钠盐混合物

5 份萘磺酸 / 甲醛缩合物

8.2 份高岭土

首先将活性化合物与添加剂于合适的混合器中混合，然后将获得的混合物在磨机或碾子是研磨制成湿粉剂。

浓乳剂:

2.5%: 2.5 份活性化合物

2 . 5 份环氧化植物油
 1 0 份烷基芳基磺酸酯 / 脂肪醇聚乙二醇醚混合物
 5 份二甲基甲酰胺
 5 7 . 5 份二甲苯
 5 0 % : 5 0 份活性化合物
 4 5 份煤油
 5 份乳化剂 (长链estroxylated polyetheis 与
 长链磺酸酯的混合物)