(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2024 年 8 月 22 日 (22.08.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/169666 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 239/42 (2006.01) *A01P 13/00* (2006.01)
A01N 43/54 (2006.01) *C07F 5/02* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/075642

(22) 国际申请日: 2024 年 2 月 3 日 (03.02.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310127334.4 2023年2月17日 (17.02.2023) CN
202310384995.5 2023年4月11日 (11.04.2023) CN
202311586870.7 2023年11月24日 (24.11.2023) CN

(71) 申请人: 青岛清原化合物有限公司 (**QINGDAO KINGAGROOT CHEMICAL COMPOUND CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国山东省青岛市黄岛区青龙河路53号, Shandong 266000 (CN)。

(72) 发明人: 连磊 (**LIAN, Lei**); 中国山东省青岛市黄岛区青龙河路53号, Shandong 266000 (CN)。彭学岗 (**PENG, Xuegang**); 中国山东省青岛市黄岛区青龙河路53号, Shandong 266000 (CN)。华荣保 (**HUA, Rongbao**); 中国山东省青岛市黄岛区青龙河路53号, Shandong 266000 (CN)。

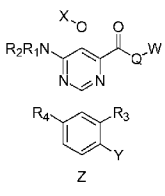
(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** BENZENE RING-SUBSTITUTED PYRIMIDINE CARBOXYLIC ACID COMPOUND, AND PREPARATION METHOD THEREFOR, HERBICIDAL COMPOSITION COMPRISING SAME, AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种苯环取代的嘧啶羧酸类化合物及其制备方法、除草组合物和应用



(I)

(57) **Abstract:** The present invention relates to the technical field of pesticides, and specifically to a benzene ring-substituted pyrimidine carboxylic acid compound, and a preparation method therefor, a herbicidal composition comprising same, and a use thereof. The benzene ring-substituted pyrimidine carboxylic acid compound is as shown in general formula (I), wherein X represents unsubstituted or halogen-substituted alkyl; Y represents OR_5; Z represents bromine, haloalkyl or cycloalkyl; Q represents O or S; R_1 and R_2 respectively independently represent hydrogen; R_3 represents halogen or amino; R_4 represents hydrogen or halogen; R_5 represents unsubstituted or halogen-substituted alkyl; and W represents hydrogen or a salt thereof, alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, and the like. The compound has excellent herbicidal activity on grassy weeds, broadleaf weeds and the like, is safe for crops/vegetables such as corn, wheat, rice, rape, Chinese cabbage, and radish, and has high selectivity.

(57) 摘要: 本发明属于农药技术领域，具体涉及一种苯环取代的嘧啶羧酸类化合物及其制备方法、除草组合物和应用。所述苯环取代的嘧啶羧酸类化合物，如通式(I)所示。其中，X代表未取代或被卤素取代的烷基；Y代表OR_5；Z代表溴、卤代烷基或环烷基；Q代表O或S；R_1、R_2分别独立地代表氢；R_3代表卤素或氨基；R_4代表氢或卤素；R_5代表未取代或被卤素取代的烷基；W代表氢或其盐、烷基、烯基、炔基、环烷基等。所述化合物对禾本科杂草、阔叶杂草等具有优异的除草活性，并对玉米、小麦、水稻、油菜、白菜、萝卜等作物/蔬菜安全，具有高选择性。

WO 2024/169666 A1

一种苯环取代的嘧啶羧酸类化合物及其制备方法、除草组合物和应用

技术领域

本发明属于农药技术领域，具体涉及一种苯环取代的嘧啶羧酸类化合物及其制备方法、除草组合物和应用。

背景技术

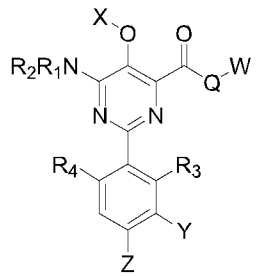
杂草的防治是实现高效农业过程中一个至关重要的环节，尽管市场上的除草剂种类多样，然而，这些已知化合物对有害植物的除草性能和对作物的选择性并不完全令人满意。且由于市场的不断扩大、杂草的抗性、药物的使用寿命以及药物的经济性等问题以及人们对环境的日益重视，需要科学家们不断研究进而开发出新的高效、安全、经济以及具有不同作用方式的除草剂品种。

发明内容

本发明提供了一种苯环取代的嘧啶羧酸类化合物及其制备方法、除草组合物和应用，所述化合物对禾本科杂草、阔叶杂草等具有优异的除草活性，并对玉米、小麦、水稻、油菜、白菜、萝卜等作物/蔬菜安全，具有高选择性。

本发明采用的技术方案如下：

一种苯环取代的嘧啶羧酸类化合物，如通式 I 所示：



I

其中，

X 代表未取代或被卤素取代的烷基；

Y 代表 OR_5；

Z 代表溴、卤代烷基或环烷基；

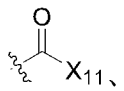
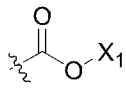
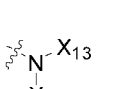
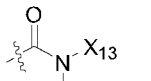
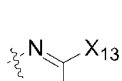
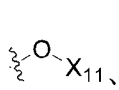
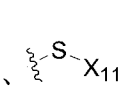
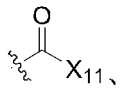
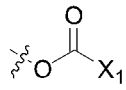
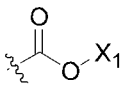
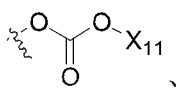
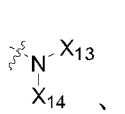
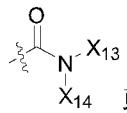
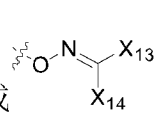
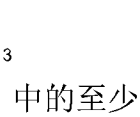
Q 代表 O 或 S；

R_1、R_2 分别独立地代表氢；

R_3 代表卤素或氨基；

R_4 代表氢或卤素；

R_5 代表未取代或被卤素取代的烷基；

W 代表氢或其盐、烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、杂环基、芳基、、、、或，其中，所述“烷基”、“烯基”或“炔基”任选地被选自卤素、氰基、硝基、环烷基、三烷基硅烷基、环烯基、杂环基、芳基、、、、、、、、、或中的至少一个基团所取代，所述“环烷基”、“环烯基”、“杂环基”或“芳基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、烷基、烯基、炔基、环烷基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代环烷基、被烷基取代的环烷基、-OR_{10}、-SR_{10}、-$(CO)OR_{10}$、-$(SO_2)R_{10}$、-$N(R_{10})_2$或-O-亚烷基-$(CO)OR_{10}$中的至少一个基团所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的-OCH_2CH_2-或-OCH_2O-形成稠环；

X_{11}分别独立地代表氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、环烷基烷基、环烯基、环烯基烷基、杂环基、杂环基烷基、芳基或芳基烷基，其中，所述“烷基”、“烯基”或“炔基”任选地被选自卤素、烷氧基中的至少一个基团所取代，所述“环烷基”、“环烷基烷基”、“环烯基”、“环烯基烷基”、“杂环基”、“杂环基烷基”、“芳基”或“芳基烷基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、烷基、烯基、炔基、环烷基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代环烷基、被烷基取代的环烷基、-OR_{10}、-SR_{10}、-$(CO)OR_{10}$、-$(SO_2)R_{10}$、-$N(R_{10})_2$或-O-亚烷基-$(CO)OR_{10}$中的至少一个基团所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的-OCH_2CH_2-或-OCH_2O-形成稠环；

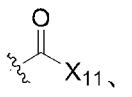
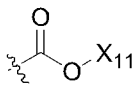
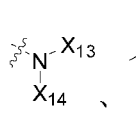
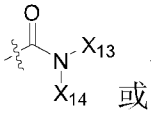
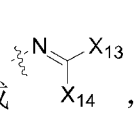
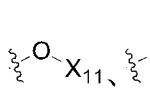
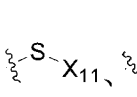
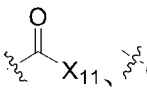
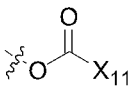
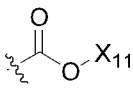
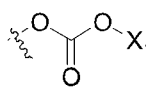
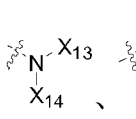
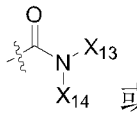
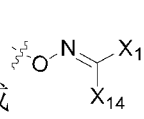
X_{13}、X_{14}分别独立地代表氢、卤素、氰基、烷氧基、烷氧基烷基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基磺酰基、烷基、烯基、炔基、环烷基、环烷基烷基、环烯基、环烯基烷基、芳基、芳基烷基、杂环基或杂环基烷基，或者基团$CX_{13}X_{14}$一起形成未取代或取代的环状结构，或者基团$NX_{13}X_{14}$一起形成未取代或取代的 1-位为氮原子的杂环基，其中，所述“烷基”、“烯基”或“炔基”任选地被卤素取代，所述“环烷基”、“环烷基烷基”、“环烯基”、“环烯基烷基”、“芳基”、“芳基烷基”、“杂环基”或“杂环基烷基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、烷基、烯基、炔基、环烷基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代环烷基、被烷基取代的环烷基、-OR_{10}、-SR_{10}、-$(CO)OR_{10}$、-$(SO_2)R_{10}$、-$N(R_{10})_2$或-O-亚烷基-$(CO)OR_{10}$中的至少一个基团所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的-OCH_2CH_2-或-OCH_2O-形成稠环；

R_{10}分别独立地代表氢，烷基，卤代烷基，苯基，或被选自卤素、氰基、硝基、烷基、卤代烷基、烷氧基羰基、烷硫基、烷基磺酰基、烷氧基或卤代烷氧基中的至少一个基团所取代的苯基。

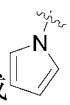
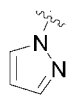
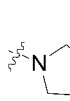
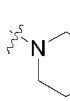
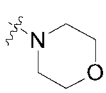
优选地，X 代表未取代或被卤素取代的 C1-C8 烷基；

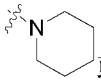
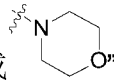
Z 代表溴、卤代 C1-C8 烷基或 C3-C8 环烷基；

R_5代表未取代或被卤素取代的 C1-C8 烷基；

W 代表氢或其金属盐、胺盐、C1-C8 烷基、C2-C8 烯基、C2-C8 炔基、C3-C8 环烷基、C3-C8 环烯基、杂环基、芳基、、、、、或，其中，所述“C1-C8 烷基”、“C2-C8 烯基”或“C2-C8 炔基”任选地被选自卤素、氰基、硝基、C3-C8 环烷基、三 C1-C8 烷基硅烷基、C3-C8 环烯基、杂环基、芳基、、、、、、、、、或中的至少一个基团所取代，所述“C3-C8 环烷基”、“C3-C8 环烯基”、“杂环基”或“芳基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、C1-C8 烷基、C2-C8 烯基、C2-C8 炔基、C3-C8 环烷基、卤代 C1-C8 烷基、卤代 C2-C8 烯基、卤代 C2-C8 炔基、卤代 C3-C8 环烷基、被 C1-C8 烷基取代的 C3-C8 环烷基、$-OR_{10}$、$-SR_{10}$、$-(CO)OR_{10}$、$-(SO_2)R_{10}$、$-N(R_{10})_2$或-O-(C1-C8 亚烷基)-$(CO)OR_{10}$中的至少一个基团所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的$-OCH_2CH_2-$或$-OCH_2O-$形成稠环；

X_{11}分别独立地代表氢、C1-C8 烷基、C2-C8 烯基、C2-C8 炔基、C3-C8 环烷基、C3-C8 环烷基 C1-C8 烷基、C3-C8 环烯基、C3-C8 环烯基 C1-C8 烷基、杂环基、杂环基 C1-C8 烷基、芳基或芳基 C1-C8 烷基，其中，所述“C1-C8 烷基”、“C2-C8 烯基”或“C2-C8 炔基”任选地被选自卤素、C1-C8 烷氧基中的至少一个基团所取代，所述“C3-C8 环烷基”、“C3-C8 环烷基 C1-C8 烷基”、“C3-C8 环烯基”、“C3-C8 环烯基 C1-C8 烷基”、“杂环基”、“杂环基 C1-C8 烷基”、“芳基”或“芳基 C1-C8 烷基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、C1-C8 烷基、C2-C8 烯基、C2-C8 炔基、C3-C8 环烷基、卤代 C1-C8 烷基、卤代 C2-C8 烯基、卤代 C2-C8 炔基、卤代 C3-C8 环烷基、被 C1-C8 烷基取代的 C3-C8 环烷基、$-OR_{10}$、$-SR_{10}$、$-(CO)OR_{10}$、$-(SO_2)R_{10}$、$-N(R_{10})_2$或-O-(C1-C8 亚烷基)-$(CO)OR_{10}$中的至少一个基团所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的$-OCH_2CH_2-$或$-OCH_2O-$形成稠环；

X_{13}、X_{14}分别独立地代表氢、卤素、氰基、C1-C8 烷氧基、C1-C8 烷氧基 C1-C8 烷基、C1-C8 烷基羰基、C1-C8 烷氧基羰基、C1-C8 烷基磺酰基、C1-C8 烷基、C2-C8 烯基、C2-C8 炔基、C3-C8 环烷基、C3-C8 环烷基 C1-C8 烷基、C3-C8 环烯基、C3-C8 环烯基 C1-C8 烷基、芳基、芳基 C1-C8 烷基、杂环基或杂环基 C1-C8 烷基，或者基团$CX_{13}X_{14}$一起形成 5~8 元碳环或含氧、硫或氮的杂环，或者基团$NX_{13}X_{14}$一起形成、、、或，其中，所述“C1-C8 烷基”、“C2-C8 烯基”或“C2-C8 炔基”任选地被卤素取代，所述“C3-C8 环烷基”、“C3-C8 环烷基 C1-C8 烷基”、“C3-C8 环烯基”、“C3-C8 环烯基 C1-C8 烷基”、“芳基”、“芳基 C1-C8 烷基”、“杂环基”或“杂环基 C1-C8 烷基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、C1-C8 烷基、C2-C8 烯基、C2-C8 炔基、C3-C8 环烷基、卤代 C1-C8 烷基、卤代 C2-C8 烯基、卤代 C2-C8 炔基、卤代 C3-C8 环烷基、被 C1-C8 烷基取代的 C3-C8 环

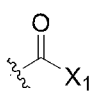
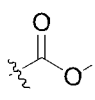
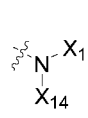
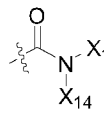
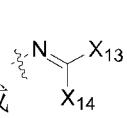
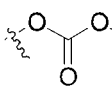
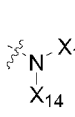
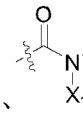
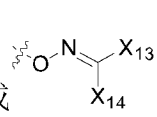
烷基、-OR_{10}、-SR_{10}、-(CO)OR_{10}、-(SO_2)R_{10}、-N(R_{10})$_2$或-O-(C1-C8 亚烷基)-(CO)OR_{10}中的至少一个基团所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的-OCH_2CH_2-或-OCH_2O-形成稠环，所述“5~8 元碳环或含氧、硫或氮的杂环”任选地被选自 C1-C8 烷基、C1-C8 烷氧羰基或苄基中的至少一个基团所取代，或者与芳基或杂环基形成稠环结构；所述“、、、或”任选地被选自氧代、C1-C8 烷基或 C1-C8 烷氧羰基中的至少一个基团所取代；

R_{10}分别独立地代表氢，C1-C8 烷基，卤代 C1-C8 烷基，苯基，或被选自卤素、氰基、硝基、C1-C8 烷基、卤代 C1-C8 烷基、C1-C8 烷氧基羰基、C1-C8 烷硫基、C1-C8 烷基磺酰基、C1-C8 烷氧基或卤代 C1-C8 烷氧基中的至少一个基团所取代的苯基。

更优选的，X 代表未取代或被卤素取代的 C1-C6 烷基；

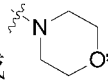
Z 代表溴、卤代 C1-C6 烷基或 C3-C8 环烷基；

R_5代表未取代或被卤素取代的 C1-C6 烷基；

W 代表氢或其钠盐、钾盐、C1-C6 烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、C3-C6 环烷基、C3-C6 环烯基、杂环基、芳基、、、、或，其中，所述“C1-C6 烷基”、“C2-C6 烯基”或“C2-C6 炔基”任选地被选自卤素、氰基、硝基、C3-C6 环烷基、三 C1-C6 烷基硅烷基、C3-C6 环烯基、杂环基、芳基、、、、、、、、或中的 1、2 或 3 个基团所取代，所述“C3-C6 环烷基”、“C3-C6 环烯基”、“杂环基”或“芳基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、C1-C6 烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、C3-C6 环烷基、卤代 C1-C6 烷基、卤代 C2-C6 烯基、卤代 C2-C6 炔基、卤代 C3-C6 环烷基、被 C1-C6 烷基取代的 C3-C6 环烷基、-OR_{10}、-SR_{10}、-(CO)OR_{10}、-(SO_2)R_{10}、-N(R_{10})$_2$或-O-(C1-C6 亚烷基)-(CO)OR_{10}中的 1、2 或 3 个基团所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的-OCH_2CH_2-或-OCH_2O-形成稠环；

X_{11}分别独立地代表氢、C1-C6 烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、C3-C6 环烷基、C3-C6 环烷基 C1-C6 烷基、C3-C6 环烯基、C3-C6 环烯基 C1-C6 烷基、杂环基、杂环基 C1-C6 烷基、芳基或芳基 C1-C6 烷基，其中，所述“C1-C6 烷基”、“C2-C6 烯基”或“C2-C6 炔基”任选地被选自卤素、C1-C6 烷氧基中的至少一个基团所取代，所述“C3-C6 环烷基”、“C3-C6 环烷基 C1-C6 烷基”、“C3-C6 环烯基”、“C3-C6 环烯基 C1-C6 烷基”、“杂环基”、“杂环基 C1-C6 烷基”、“芳基”或“芳基 C1-C6 烷基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、C1-C6 烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、C3-C6 环烷基、卤代 C1-C6 烷基、卤代 C2-C6 烯基、卤代 C2-C6 炔基、卤代 C3-C6 环烷基、被 C1-C6 烷基取代的 C3-C6 环烷基、-OR_{10}、-SR_{10}、-(CO)OR_{10}、-(SO_2)R_{10}、-N(R_{10})$_2$或-O-(C1-C6 亚烷基)-(CO)OR_{10}中的 1、2 或 3 个基团所取代，或者环

上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的-OCH_2CH_2-或-OCH_2O-形成稠环；

X_{13}、X_{14}分别独立地代表氢、卤素、氰基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 烷氧基 C1-C6 烷基、C1-C6 烷基羰基、C1-C6 烷氧基羰基、C1-C6 烷基磺酰基、C1-C6 烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、C3-C6 环烷基、C3-C6 环烷基 C1-C6 烷基、C3-C6 环烯基、C3-C6 环烯基 C1-C6 烷基、芳基、芳基 C1-C6 烷基、杂环基或杂环基 C1-C6 烷基，或者基团 $CX_{13}X_{14}$一起形成 5~8 元饱和碳环、或，或者基团 $NX_{13}X_{14}$一起形成、、、或，其中，所述“C1-C6 烷基”、“C2-C6 烯基”或“C2-C6 炔基”任选地被卤素取代，所述“C3-C6 环烷基”、“C3-C6 环烷基 C1-C6 烷基”、“C3-C6 环烯基”、“C3-C6 环烯基 C1-C6 烷基”、“芳基”、“芳基 C1-C6 烷基”、“杂环基”或“杂环基 C1-C6 烷基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、C1-C6 烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、C3-C6 环烷基、卤代 C1-C6 烷基、卤代 C2-C6 烯基、卤代 C2-C6 炔基、卤代 C3-C6 环烷基、被 C1-C6 烷基取代的 C3-C6 环烷基、-OR_{10}、-SR_{10}、-$(CO)OR_{10}$、-$(SO_2)R_{10}$、-$N(R_{10})_2$或-O-(C1-C6 亚烷基)-$(CO)OR_{10}$中的 1、2 或 3 个基团所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的-OCH_2CH_2-或-OCH_2O-形成稠环，所述“5~8 元饱和碳环、或”任选地被选自 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧羰基或苄基中的 1、2 或 3 个基团所取代，或者与芳基或杂环基形成稠环结构，所述“、、、或”任选地被选自氧代、C1-C6 烷基或 C1-C6 烷氧羰基中的 1、2 或 3 个基团所取代；

R_{10}分别独立地代表氢，C1-C6 烷基，卤代 C1-C6 烷基，苯基，或被选自卤素、氰基、硝基、C1-C6 烷基、卤代 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基羰基、C1-C6 烷硫基、C1-C6 烷基磺酰基、C1-C6 烷氧基或卤代 C1-C6 烷氧基中的 1、2 或 3 个基团所取代的苯基。

进一步优选地，X 代表甲基、CHF_2、CH_2F 或 CF_3；

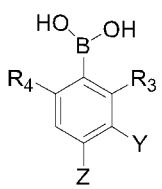
Z 代表溴、CF_3或环丙基；

R_3代表氟、氯或氨基；

R_4代表氢或氟；

R_5代表甲基、CHF_2、CH_2F 或 CF_3。

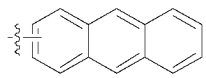
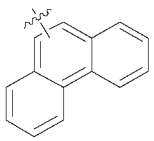
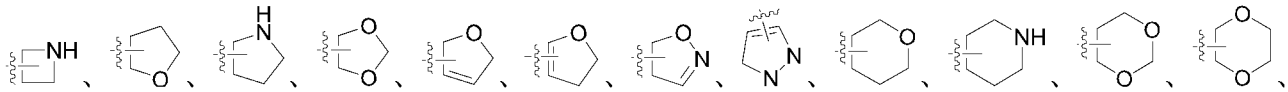
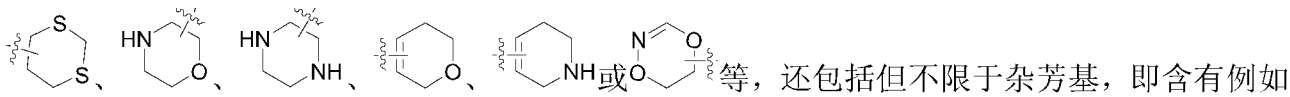
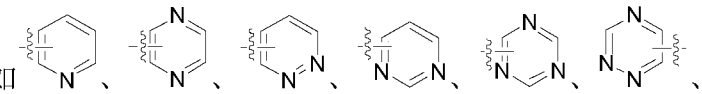
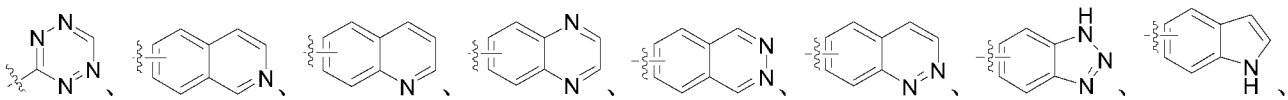
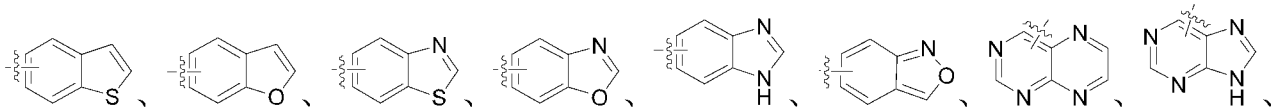
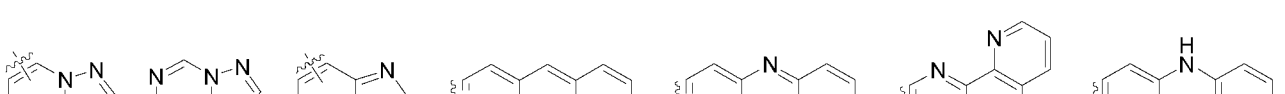
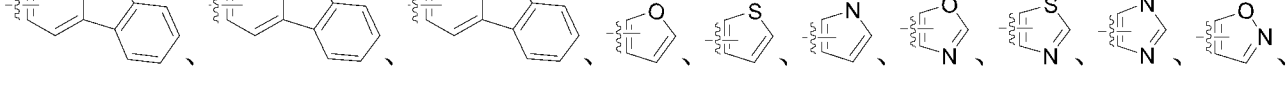
本发明还提供了一种中间体化合物，如通式 II 所示：

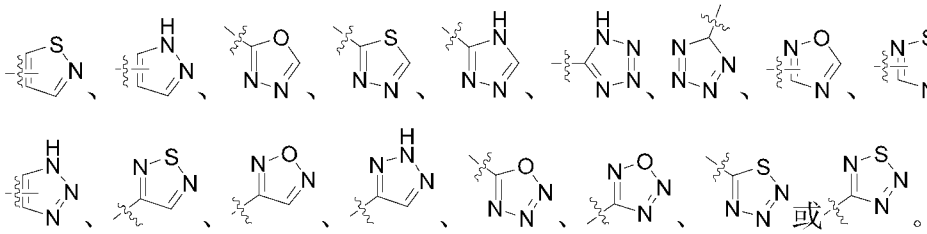


II

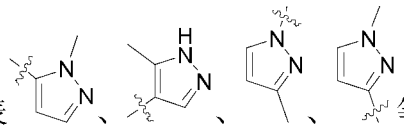
其中，取代基 R_3、R_4、Y 和 Z 的定义如前所述。

在上述通式所示化合物的定义和以下所有结构式中，所用专业术语不论单独使用或者使用在复合词中，代表如下取代基：具有多于两个碳原子的烷基基团可为直链或支链的。如复合词“-O-亚烷基-(CO)OR_{10}”中亚烷基可为-CH_2-、-CH_2CH_2-、-$CH(CH_3)$-、-$C(CH_3)_2$-等。烷基基团为，例如，C1 烷基-甲基；C2 烷基-乙基；C3 烷基-丙基如正丙基或异丙基；C4 烷基-丁基如正丁基、异丁基、叔丁基或 2-丁基；C5 烷基-戊基如正戊基；C6 烷基-己基如正己基、异己基和 1,3-二甲基丁基。类似地，烯基是例如乙烯基、烯丙基、1-甲基丙-2-烯-1-基、2-甲基丙-2-烯-1-基、丁-2-烯-1-基、丁-3-烯-1-基、1-甲基丁-3-烯-1-基和 1-甲基丁-2-烯-1-基。炔基是例如乙炔基、炔丙基、丁-2-炔-1-基、丁-3-炔-1-基、1-甲基丁-3-炔-1-基。多重键可以在每个不饱和基团的任何位置。环烷基是具有例如三至六个碳原子的碳环饱和环体系，例如环丙基、环丁基、环戊基或环己基。类似地，环烯基是具有例如三至六个碳环成员的单环烯基，例如环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基和环己烯基，其中双键可以在任何位置。卤素为氟、氯、溴或碘。

除非有特别说明的，本发明所述“芳基”包括但不限于苯基、萘基、、；所述“杂环基”不仅包括但不限于饱和或不饱和的非芳族环状基团、、、等，还包括但不限于杂芳基，即含有例如 3 至 6 个环原子且还任选地有苯并环稠合的芳族环状基团，所述环原子中的 1 至 4 个(例如 1、2、3 或 4 个)杂原子选自氧、氮和硫，例如、、、、、、。



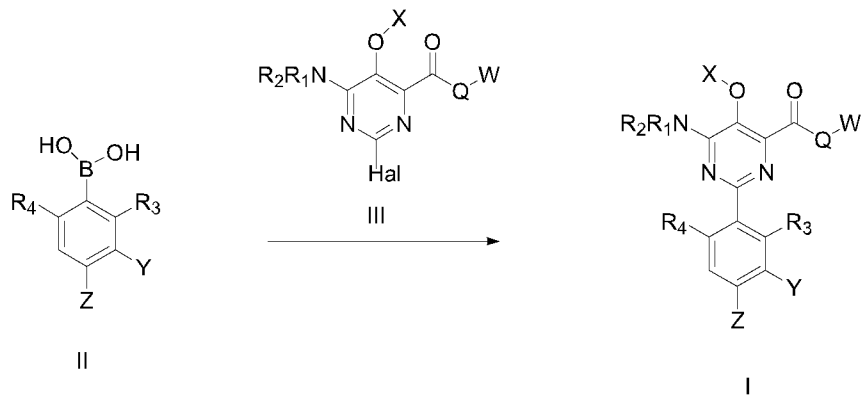
如果一个基团被基团所取代，则这应理解为意指该基团被一个或多个相同或不同的选自所提及的那些基团的基团取代。另外，相同或不同取代基中含有的相同或不同的取代字符均独立地选择，可相同也可不同。这同样适用于由不同原子和单元形成的环体系。同时，权利要求的范围将排除那些为本领域技术人员知晓的在标准条件下化学不稳定的化合物。

另外，除非特别限定地，本发明所述“至少一个基团所取代的”是指被如 1、2、3、4 或 5 个基团所取代；未标注具体连接位置的基团(包括杂环基、芳基等)，可在任意位置连接，包括与 C 或 N 相连接的位置；如果其是被取代的，取代基同样可在任何位置取代，只要符合化合键连接规则。如被 1 个甲基所取代的杂芳基，可代表等。

根据取代基的性质和其被连接的方式，通式 I 的化合物及其衍生物可作为立体异构体存在。例如，如果存在一个或多个不对称碳原子，则可出现对映异构体和非对映异构体。立体异构体可通过常规分离方法、例如通过色谱分离法从在制备中获得的混合物中获得。同样可通过使用立体选择性反应且使用光学活性的起始原料和/或助剂来选择性地制备立体异构体。本发明还涉及包含在通式 I 中但没有具体定义的所有立体异构体及其混合物。

所述的苯环取代的嘧啶羧酸类化合物的制备方法，包括以下步骤：

将通式 II 所示的化合物与通式 III 所示的化合物进行反应制得如通式 I 所示的化合物，其反应方程式如下：



其中，Hal 代表卤素，优选 Cl；取代基 R_1、R_2、R_3、R_4、X、Y、Z、Q 和 W 的定义如前所述。

优选地，所述反应在催化剂、碱和溶剂的存在下进行。

在一个具体实施方式中，所述催化剂为钯催化剂[如 $Pd(dppf)Cl_2·CH_2Cl_2$、$Pd(dppf)Cl_2$、$Pd(PPh_3)_4$、甲烷磺酸(2-二环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯)(2'-甲胺基-1,1'-联苯-2-基)钯

(II)(CAS No:1599466-87-1)或甲磺酸(三叔丁基膦基)(2'-甲氨基-1,1'-联苯-2-基)钯(II)(CAS 号1621274-11-0)等]或镍催化剂。

在另一个具体实施方式中，所述碱选自无机碱(如 K_2CO_3、Na_2CO_3、Cs_2CO_3、$NaHCO_3$、$KHCO_3$、KF、CsF、K_3PO_4、K_2HPO_4、NaOH、KOH 等)或有机碱(如吡唑、三乙胺、DIEA、三甲基硅烷醇钾、AcOK、AcONa、MeONa、EtONa、t-BuONa 等)中的至少一种。

在另一个具体实施方式中，所述溶剂为有机溶剂/水，二者体积比优选为 20/1-1/1，所述有机溶剂优选为二氧六环、甲苯、DMF、DMSO、DMA、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙腈、二氯乙烷、二氯甲烷或乙酸乙酯。

如通式 I 所示的化合物可参照 WO2009029735 等所示方法制得。

一种除草剂组合物，其包括除草有效量的所述的苯环取代的嘧啶羧酸类化合物中的至少一种，优选地，还包括制剂助剂。

一种控制杂草的方法，其包括将除草有效量的所述的苯环取代的嘧啶羧酸类化合物中的至少一种或所述的除草剂组合物使用在植物上或者杂草区域。

所述的苯环取代的嘧啶羧酸类化合物中的至少一种或所述的除草剂组合物在控制杂草上的用途，优选地，将所述的苯环取代的嘧啶羧酸类化合物用于防除有用作物中的杂草，所述有用作物为转基因作物或者基因组编辑技术处理过的作物。

对于许多经济上重要的单子叶和双子叶有害植物，本发明的式 I 化合物具有突出的除莠活性。本发明的活性物质也对于多年生杂草有效，这些杂草从根茎、根状茎、或其它的多年生的器官上生长出来，很难控制。关于这点，是否在播种前、萌发前或萌发后使用该物质一般不重要。特别提及本发明化合物可以控制的单子叶和双子叶杂草群的代表例子，没有限制到的确定的物种。活性物质有效作用的杂草物种的例子包括单子叶植物：一年生燕麦属、黑麦草属、看麦娘属、法拉里斯、稗、马唐属、狗尾草属和莎草属，和多年生的冰草属、狗牙根属、白茅属和高粱属、以及多年生的莎草属。

关于双子叶杂草物种，其作用可以扩展到的物种例如一年生的猪殃殃属、堇菜属、婆婆纳属、野芝麻属、繁缕属、苋属、白芥属、番薯属、黄花稔属、母菊属和苘麻属，和多年生杂草旋花属、蓟属、酸模属和艾属。本发明活性物质在水稻播种这种待定条件下有效控制有害植物，例如稗、慈姑属、泽泻属、荸荠属、蔗草和莎草属。如果将本发明化合物在萌芽前施用于土壤表面，可以在杂草长出前完全预防杂草的秧苗，或在杂草长出子叶时就停止生长，最后在三到四星期之后完全死亡。本发明化合物特别抗下述植物的活性优良，阿皮拉草、小野芝麻、卷茎蓼、繁缕、长春藤叶婆婆纳、阿拉伯婆婆纳、三色堇和苋、猪殃殃属和地肤。

虽然本发明化合物对于单子叶和双子叶的杂草具有优良的除莠活性，但对于重要的经济类作物植物，例如小麦、大麦、黑麦、稻子、玉米、甜菜、棉花和大豆却根本没有损害，或者是损害是微不足道的。特别是和谷类作物相容得很好，例如小麦、大麦和玉米，特别是小麦。因此，本发明化合物非常适于有选择地控制在农用作物或观赏植物中的无用植物。

由于它们的除莠性质，在已知或将要出现的遗传工程的植物耕种中，这些活性物质可以用于控制有害植物。转基因植物通常具有优越的性状，例如对特定农药特别是特定除草剂的抵抗力，对植物病害或植物病害的致病微生物的抵抗力，例如特定的昆虫或真菌、细菌或病

毒的微生物。其它的特别性状与产品的下述条件有关，例如，数量、质量、贮存稳定性、组分和特殊的成分。如此，已经知道获得的转基因植物产品具有增加的淀粉含量或改进的淀粉质量或不同的脂肪酸成份。

本发明的式 I 化合物或其盐优选用于，经济上重要的转基因的作物和观赏植物，例如谷类，例如小麦、大麦、黑麦、燕麦、粟、稻子、木薯和玉米、或用于甜菜、棉花、大豆、油菜籽、马铃薯、番茄、豌豆及其他蔬菜类植物的耕种。式 I 化合物优选用于有用植物耕种的除草剂，这些植物具有抗药性或通过遗传工程对除草剂的毒害作用具有抗药性。

传统的繁育具有比已知植物具有改进性状植物的方法包括，例如传统的交配方法和突变株繁育。换句话说，可以借助于遗传工程的方法(参见，例如 EP-0221044 A，EP-0131624 A)来得到具有改进性状的新植物。例如，已经描述了几个方法：

-为了改进植物中的淀粉合成，利用遗传工程改变作物植物(例如 WO 92/11376，WO 92/14827，WO 91/19806)；

-对特定的除草剂具有抗性的转基因作物植物，对草丁膦除草剂(例如 EP-0242236 A，EP-0242246 A)或对草甘膦类除草剂(WO 92/00377)，或对磺酰脲类除草剂(EP-0257993 A，US-5013659 A)；

-例如棉花的转基因作物植物，它能够产生苏芸金杆菌毒素(Bt 毒素)，这种毒素可以防御特定害虫对植物的侵害(EP-0142924 A，EP-0193259 A)；

-具有改进的脂肪酸成份的转基因作物植物(WO91/13972)。

已经知道许多能够制备具有改进性状转基因植物分子生物技术(参见，例如 Sambrook 等，1989，分子扩增，实验手册第二版，美国冷泉港实验室出版，冷泉港，纽约；或 Winnacker “Gene und Klone” [基因和克隆]，VCH Weinheim，第二版 1996 或 Christou，“植物科学的趋势” 1 (1996)423 - 431))。为了实现遗传工程的操作，可能将核酸分子引入质粒，通过 DNA 序列的重组，发生突变或序列改变。利用上述的标准方法，例如可以替换碱基、除去部分序列或增加自然的或合成的序列。为了将 DNA 片段互相连接，有可能在片段上附带有结合体或连接体。

可以用下述方法制备降低活性的基因产品的植物细胞，例如通过表达至少一种适当的反义-RNA、正义-RNA 来达到共抑制的效果，或通过表达至少一种适当构造的核糖酶，它特定裂解上述基因产品的转录产物。

为此目的，有可能使用包含基因产物全部编码序列的 DNA 分子，包括有可能存在的任何旁侧序列，和使用包含仅仅一部分编码序列的 DNA 分子，这些部分必须足够长以达到在细胞中反义的效果。也可以使用与基因产物编码序列具有高度同源性但不完全相同的序列。

当在植物中表达核酸分子时，合成的蛋白质可以在任何期望的植物细胞室中定位。然而为了在特定的室定位，有可能例如将编码区和 DNA 序列连接，以确保在特定位置定位。这些序列为本领域所属技术人员已知的(参见，例如 Braun 等，EMBO J. 11 (1992)3219 - 3227；Wolter 等，Proc . Natl.Acad. Sci. USA 85 (1988)，846 - 850；Sonnewald 等 Plant J. 1 (1991)，95 - 106)。

利用已知的技术可以将转基因植物细胞重组到整个植物上。转基因植物可以为任何期望的植物品种，即单子叶和双子叶植物。用这样的方式，通过超表达、禁止或抑制同源(=自然的)基因或基因序列，或通过异种的(=外部的)基因或者基因序列的表达，有可能获得改进性状的转基因植物。

当在转基因的作物上使用本发明的活性物质时，除了具有在其它作物上可观察到的抑制有害植物的效果外，经常在相应的转基因作物上会有特殊的效果，例如可以改进或扩大控制杂草的范围，改进应用时的施用量，优选转基因作物的抗药性和除草剂的性能很好的结合，并且转基因的作物植物的生长和产率的影响。因此本发明也提供了所述化合物的用途，作为除草剂控制转基因作物植物中的有害植物。

另外本发明化合物可以明显调节作物植物的生长。通过调节参与植物代谢，使用这些化合物定向控制植物的组分和促进收获，例如使植物干化和矮化生长。而且它们也适于调节和抑制不希望的植物生长，而不破坏作物的生长。抑制植物的生长在许多单子叶植物和双子叶植物作物中起着非常重要的作用，因为这样可以减少或完全预防倒伏。

可以使用一般的制剂来应用本发明的化合物，可使用可湿性粉剂、浓缩乳剂、可喷洒的溶液、粉末或颗粒。这样本发明也提供了包括式 I 化合物的除草剂组合物。根据通常的生物学和/或化学的物理参数，可以用多种方式配制式 I 化合物。适合的制剂选择实例为：可湿性粉剂(WP)、水溶性的粉末(SP)、水溶性的浓缩物、浓缩乳剂(EC)、例如油在水中分散和水在油中分散的乳剂(EW)、可喷洒溶液、悬浮剂浓缩物(SC)、可分散油悬浮剂(OD)、以油或水为稀释剂的悬浮液、可混溶油的溶液、粉末(DP)、胶囊悬浮液(CS)、包核(seeddressing)组合物、用于撒播和土壤施药的颗粒、喷射颗粒、涂覆颗粒和吸收颗粒，水中可分散的颗粒(WG)、水溶性的颗粒(SG)、ULV(超低容量)配方、微囊和蜡制品。这些单个的制剂类型为已知的，在下述文献中有描述，例如 Winnacker - Küchler，“Chemische Techonologie”[化学工艺]，第 7 卷，C.Hauser Verlag Munich，第 4 版 1986；Wade van Valkenburg，“Pesticide Formulations”，Marcel Dekker，N.Y.，1973； K.Martens，“Spray Drying”手册，第 3 版 1979，G.Goodwin Ltd.London。

必要的制剂助剂，例如惰性物质、表面活性剂、溶剂及其它添加剂同样为已知的，并在下述文件中描述，例如 Watkins 的“粉末稀释剂杀虫剂和载体手册”，第二版，Darland 书 Caldwell N.J.；H.v.01phen“粘土胶体化学的入门”，第二版，J. Wiley 和 Sons，N.Y.；C. Marsden 的“溶剂指南”第二版，Interscience ，N.Y. 1963；McCutcheon 的“洗涤剂和乳化剂年报”，MC 发行公司，Ridgewood N.J.；Sisley 和 Wood，“表面活性剂百科全书”，化学出版公司，N.Y. 1964；Schönfeldt 的“Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddkte ”[环氧乙烷加成物表面活性剂]，Wiss. Verlagagesell. Stuttgart 1976；Winnacker - Küchler 的“Chemische Technologie”[化学工艺]，第 7 卷，C. Hauser Verlag Munich，第 4 版 1986。

可湿性粉剂能均匀地可分散在水中，除了活性物质，还包括稀释剂或惰性物质、离子和非离子型表面活性剂(润湿剂、分散剂)，例如聚乙氧基烷基酚、聚乙氧基脂肪醇、聚氧乙基脂肪族胺、脂肪醇聚二醇醚硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基苯基磺酸盐、木质磺酸钠、2,2’-二萘甲烷-6,6’-二磺酸钠、二丁基萘磺酸钠或油酰甲基牛磺酸钠。为了制备可湿性粉剂，将除草剂

的活性物质细磨，例如使用常用的仪器，如用锤磨机、风扇磨碎机和喷气式磨碎机，同时或顺序混入助剂。

将活性物质溶解在有机溶剂中制备浓缩乳剂，溶剂例如丁醇、环己酮、二甲基甲酰胺、二甲苯或较高沸点的芳族化合物或碳氢化合物或溶剂的混合物，并再加入一种或多种离子的和/或非离子型表面活性剂(乳化剂)。可以使用的乳化剂的例子为例如十二烷基苯磺酸钙的烷基芳基磺酸钙，或非离子乳化剂，例如脂肪酸聚二醇酯、烷基芳香基聚二醇醚、脂肪醇聚二醇醚、氧化丙烯-环氧乙烷缩合产物、烷基聚醚、例如山梨糖醇酐脂肪酸酯的山梨聚糖酯，或例如聚氧化乙烯山梨糖醇酐脂肪酯的聚氧化乙烯山梨聚糖酯。

将活性物质和细碎的固态物质研磨得到粉末，固态物质例如滑石、如高岭土、皂土和叶蜡石的天然粘土、或硅藻土。以水或油为基底的悬浮液可以通过下述方法制备，例如利用商业上通用的玻珠研磨机进行湿磨，加入或不加入上述另一个制剂类型的表面活性剂。

制备例如水包油乳化剂(EW)的乳剂，可以使用含水的有机溶剂，使用搅拌器、胶体研磨器和/或静态混合器，如果需要，加入如上所述另一个制剂类型的表面活性剂。

用下述方法制备颗粒剂，将活性物质喷到吸附物上，使用惰性物料颗粒化，或将活性物质浓缩到例如沙、高岭石载体的表面，通过粘合剂将惰性物料粒化，粘合剂例如聚乙烯醇、聚丙烯酸钠或矿物油。可以用制备肥料颗粒剂的方法将合适的活性物质粒化，如果需要可以混有肥料。使用通常的方法制备水悬浮颗粒剂，例如喷洒-干燥，流化床造粒、磨盘造粒、使用高速混合机混合，并在无固体惰性物料的情况下挤压。

关于使用磨盘、流化床、挤压机和喷涂颗粒剂的制备方法，参见下述工艺，例如“Spray Drying 手册”第三版 1979，G. Goodwin 有限公司，伦敦；J.E. Browning，“Agglomeration ”，化学和工程 1967，147ff 页；“Perry’s 化学的工程师手册”，第五版，McGraw - Hill，纽约 1973，8 - 57 页。如果要知道关于作物保护产品的制剂，参见例如，G.C. Klingman ,“Weed Control as a Science”，John Wiley 和 Sons 公司，纽约，1961 81 - 96 页和 J.D. Freyer，S.A. Evans“杂草防除手册”，第五版，Blackwell Scientific Rublications，牛津大学 1968，101 - 103 页。

农用化学品制剂通常包含按重量计 0.1 到 99%，特别是 0.1 到 95%的活性物质式 I。可湿性粉剂中活性物质的浓度为，按重量计例如从大约 10 到 99%，通常的制剂组分构成按重量计剩余量到 100%。活性物质在浓缩乳剂中的浓度按重量计可以为大约 1 到 90%，优选 5 到 80%。粉末制剂包含按重量计 1 到 30%的活性物质，通常优选按重量计 5 到 20%的活性物质，然而可喷洒的溶液包含按重量计大约 0.05 到 80%，优选 2 到 50%的活性物质。关于水悬浮颗粒剂中活性物质的含量，主要根据活性物质为液体还是固态，和造粒时使用的助剂、填料等等。水悬浮颗粒剂中活性物质的含量例如按重量计在 1 到 95%之间，优选按重量计在 10 到 80%之间。

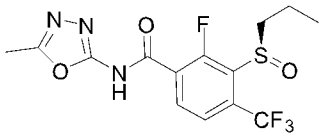
另外所述的活性物质的制剂可以包括增粘剂、润湿剂、分散剂、乳化剂、渗透剂、防腐剂、防冻剂、溶剂、填料、载体、着色剂、消泡剂、蒸发抑制剂和通常在所有情况下都常用的 pH 和粘度调节剂。

以这些制剂为基础，也可能和其他杀虫剂活性物质例如杀虫剂、杀螨剂、除草剂和杀菌剂混合，也可以和安全剂、肥料和/或植物生长调节剂混合，混合方式可以为预先混合好的或灌装混合。

在混配制剂或桶混制剂中，可以和本发明的活性物质混合的合适的活性物质为，例如《世界农药新品种技术大全》，中国农业科学技术出版社，2010.9 和这里引用的文献中的已知物质。例如以下提到的除草剂活性物质可以和式 I 化合物混合，(备注：化合物的名称，或者为根据国际标准化组织(ISO)的普通名称，或者为化学名称，适当的时候有代号)：乙草胺、丁草胺、甲草胺、异丙草胺、异丙甲草胺、精异丙甲草胺、丙草胺、毒草胺、克草胺、萘丙酰草胺、R-左旋萘丙酰草胺、敌稗、苯噻酰草胺、双苯酰草胺、吡氟酰草胺、杀草胺、氟丁酰草胺、溴丁酰草胺、二甲噻草胺、高效二甲噻草胺、乙氧苯草胺、氟噻草胺、甲氧噻草胺、吡草胺、异恶草胺、高效麦草伏甲酯、高效麦草伏丙酯、二丙烯草胺、烯草胺、丁酰草胺、环丙草胺、氟磺酰草胺、庚酰草胺、异丁草胺、丙炔草胺、特丁草胺、二甲苯草胺、二甲草胺、落草胺、三甲环草胺、氯甲酰草胺、炔苯酰草胺、戊酰苯草胺、卡草胺、新燕灵、三环赛草胺、丁烯草胺、牧草胺、苄草胺、醌萍胺、苯氟磺胺、萘丙胺、乙酰甲草胺、萘草胺、噻草胺、吡氰草胺、苯草多克死、草克乐、氯酞亚胺、丁脒胺、氟吡草胺、莠去津、西玛津、扑草净、氰草净、西草净、莠灭净、扑灭津、异丙净、氟草净、特丁净、特丁津、三嗪氟草胺、环丙津、甘扑津、草达津、扑灭通、西玛通、叠氮净、敌草净、异戊乙净、环丙青津、灭莠津、另丁津、仲丁通、特丁通、甲氧丙净、氰草净、抑草津、可乐津、莠去通、灭草通、甘草津、三聚氰酸、Indaziflam、绿磺隆、甲磺隆、苄嘧磺隆、氯嘧黄隆、苯磺隆、噻磺隆、吡嘧黄隆、甲基二磺隆、甲基碘磺隆钠盐、甲酰氨基嘧磺隆、醚磺隆、醚苯磺隆、甲嘧磺隆、烟嘧磺隆、胺苯磺隆、酰嘧磺隆、乙氧嘧磺隆、环丙嘧磺隆、砜嘧磺隆、四唑嘧磺隆、啶嘧黄隆、单嘧磺隆、单嘧磺酯、氟唑磺隆、氟啶嘧磺隆、氟吡嘧磺隆、环氧嘧磺隆、唑吡嘧磺隆、氟嘧磺隆、丙苯磺隆、三氟丙磺隆、磺酰磺隆、三氟啶磺隆、氟胺磺隆、三氟甲磺隆、甲磺隆钠盐、氟吡磺隆、甲硫嘧磺隆、嘧苯胺磺隆、Propyrisulfuron(丙嗪嘧磺隆)、嗪吡嘧磺隆、三氟羧草醚、氟磺胺草醚、乳氟禾草灵、乙羧氟草醚、乙氧氟草醚、草枯醚、苯草醚、氯氟草醚乙酯、甲羧除草醚、三氟甲草醚、甲氧除草醚、三氟硝草醚、氟化除草醚、氟呋草醚、除草醚、甲草醚、二甲草醚、氟酯肟草醚、氟草醚酯、Halosafen、绿麦隆、异丙隆、利谷隆、敌草隆、莎扑隆、氟草隆、苯噻隆、甲基苯噻隆、苄草隆、磺噻隆、异恶隆、特丁噻草隆、炔草隆、氯溴隆、甲基杀草隆、酰草隆、甲氧杀草隆、溴谷隆、甲氧隆、绿谷隆、灭草隆、环草隆、非草隆、氟硫隆、草不隆、枯草隆、草完隆、异草完隆、环莠隆、噻氟隆、丁噻隆、枯莠隆、对氟隆、甲胺噻唑隆、隆草特、三甲异脲、恶唑隆、Monisouron、Anisuron、Methiuron、Chloreturon、四氟隆、甜菜宁、甜菜宁-乙酯、甜菜安、磺草灵、特草灵、燕麦灵、苯胺灵、氯苯胺灵、二氯苄草酯、灭草灵、氯炔灵、Carboxazole、Chlorprocarb、Fenasulam、BCPC、CPPC、Carbasulam、丁草特、禾草丹、灭草猛、禾草特、野麦畏、哌草丹、禾草畏、稗草丹、环草敌、燕麦敌、菌达灭、乙硫草特、坪草丹、克草猛、苄草丹、仲草丹、硫烯草丹、草灭散、Isopolinate、Methiobencarb、2,4-滴丁酯、2 甲 4 氯钠、2,4-滴异辛酯、2 甲 4 氯异辛酯、2,4-滴钠盐、2,4-滴二甲胺盐、2 甲 4 氯乙硫酯、2 甲 4 氯、2,4-滴丙酸、高

2,4-滴丙酸盐、2,4-滴丁酸、2 甲 4 氯丙酸、2 甲 4 氯丙酸盐、2 甲 4 氯丁酸、2,4,5-涕、2,4,5-涕丙酸、2,4,5-涕丁酸、2 甲 4 氯胺盐、麦草畏、抑草蓬、伐草克、赛松、三氯苯酸、氨二氯苯酸、甲氧三氯苯酸、禾草灵、吡氟禾草灵、精吡氟禾草灵、氟吡甲禾灵、高效吡氟氯禾灵、喹禾灵、精喹禾灵、恶唑禾草灵、精恶唑禾草灵、喔草酯、氰氟草酯、恶唑酰草胺、炔草酯、噻唑禾草灵、炔禾灵、羟戊禾灵、三氟禾草肟、异恶草醚、百草枯、敌草快、安磺灵、乙丁烯氟灵、异丙乐灵、甲磺乐灵、环丙氟灵、氨基丙氟灵、乙丁氟灵、氯乙氟灵、氨基乙氟灵、地乐灵、氯乙地乐灵、Methalpropalin、丙硝酚、草甘膦、莎稗膦、草铵膦、甲基胺草磷、草硫膦、哌草膦、双丙氨膦、地散磷、抑草磷、蔓草磷、伐垅磷、双甲胺草磷、草特磷、咪唑烟酸、咪唑乙烟酸、咪唑喹啉酸、甲氧咪草烟、甲氧咪草烟铵盐、甲咪唑烟酸、咪草酯、氯氟吡氧乙酸、氯氟吡氧乙酸异辛酯、二氯吡啶酸、氨氯吡啶酸、三氯吡氧乙酸、氟硫草定、卤草定、三氯吡啶酚、噻草啶、氟啶草酮、氯氨吡啶酸、氟吡草腙、三氯吡氧乙酸丁氧基乙酯、Cliodinate、稀禾啶、烯草酮、噻草酮、禾草灭、环苯草酮、丁苯草酮、肟草酮、吡喃草酮、Buthidazole、嗪草酮、环嗪酮、苯嗪草酮、乙嗪草酮、Ametridione、Amibuzin、溴苯腈、辛酰溴苯腈、辛酰碘苯腈、碘苯腈、敌草腈、二苯乙腈、双唑草腈、羟敌草腈、Iodobonil、唑嘧磺草胺、双氟磺草胺、五氟磺草胺、磺草唑胺、氯酯磺草胺、双氯磺草胺、啶磺草胺、氟草黄、双草醚、嘧啶肟草醚、环酯草醚、嘧草醚、嘧硫草醚、双环磺草酮、硝磺草酮、磺草酮、Tembotrione、Tefuryltrione、Bicyclopyrone、Ketodpiradox、异恶唑草酮、异恶氯草酮、Fenoxasulfone、Methiozolin、异丙吡草酯、吡草醚、吡唑特、野燕枯、苄草唑、吡草酮、吡氯草胺、Pyrasulfotole、苯唑草酮、Pyroxasulfone、唑草胺、氟胺草唑、杀草强、胺唑草酮、唑啶草酮、氟唑草酮、甲磺草胺、Bencarbazone、双苯嘧草酮、氟丙嘧草酯、除草定、异草定、环草啶、特草定、Flupropacil、吲哚酮草酯、氟烯草酸、丙炔氟草胺、炔草胺、酞苄醚、Flumezin、五氯酚(钠)、地乐酚、特乐酚、特乐酯、戊硝酚、二硝酚、氯硝酚、地乐施、地乐特、丙炔恶草酮、恶草酮、环戊恶草酮、氟唑草胺、嗪草酸甲酯、四唑酰草胺、氟哒嗪草酯、杀草敏、溴莠敏、二甲达草伏、哒草醚、草哒酮、草哒松、哒草伏、Pyridafol、二氯喹啉酸、氯甲喹啉酸、苯达松、哒草特、恶嗪草酮、草除灵、异恶草酮、环庚草醚、异丙酯草醚、丙酯草醚、茚草酮、氯酸钠、茅草枯、三氯醋酸、一氯醋酸、六氯丙酮、四氟丙酸、牧草快、溴酚肟、三唑磺、灭杀唑、呋草酮、呋草磺、乙呋草磺、嘧草胺、氯酞酸、氟咯草酮、稗草稀、丙烯醛、苯草灭、灭草环、燕麦酯、噻二唑草胺、棉胺宁、羟草酮、甲氧苯酮、苯嘧磺草胺、氯酰草膦、三氯丙酸、Alorac、Diethamquat、Etnipromid、Iprymidam、Ipfencarbazone、Thiencarbazone-methyl、Pyrimisulfan、Chlorflurazole、Tripropindan、Sulglycapin、甲硫磺乐灵、Cambendichlor、环丙嘧啶酸、硫氰苯胺、解草酮、解草啶、解草安、解草唑、解草喹、解草腈、解草烷、解草胺腈、解草烯、吡唑解草酯、呋喃解草唑、肟草安、双苯噁唑酸、二氯丙烯胺、氟氯吡啶酯、DOW 氯氟吡啶酯、UBH-509、D489，LS 82-556、KPP-300、NC-324、NC-330、KH-218、DPX-N8189、SC-0744、DOWCO535、DK-8910、V-53482、PP-600、MBH-001、KIH-9201、ET-751、KIH-6127 和 KIH-2023。

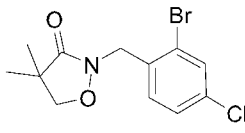
在一个具体实施方式中，所述活性物质选自以下化合物中的一种或两种以上：

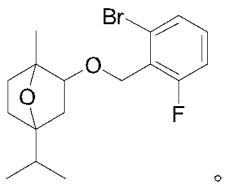
(1)HPPD 抑制剂： (CAS: 2421252-30-2)、双唑草酮(CAS: 1622908-18-2)、苯唑氟草酮(CAS: 1992017-55-6)、环吡氟草酮(CAS: 1855929-45-1)、三唑磺草酮(CAS: 1911613-97-2)；

(2)ALS 抑制剂：双氟磺草胺(CAS: 145701-23-1)；

(3)合成激素类：氟氯吡啶酯(CAS: CAS: 943831-98-9)、氯氟吡啶酯(CAS: 1390661-72-9)、氯氟吡氧乙酸异辛酯(CAS: 81406-37-3)、草除灵(CAS: 25059-80-7)、二氯吡啶酸(CAS: 1702-17-6)、氯氨吡啶酸(CAS: 150114-71-9)、氨氯吡啶酸(CAS: 1918-02-1)、2 甲 4 氯异辛酯(CAS: 26544-20-7)；

(4)PSII 抑制剂：敌稗(CAS: 709-98-8)、灭草松(CAS: 25057-89-0)；

(5)DOXP 抑制剂：(CAS: 2766607-82-1)；

(6)FAT 抑制剂：。

在另一个具体实施方式中，所述组合物中如式 I 所示的苯环取代的嘧啶羧酸类化合物与前述活性物质的重量比为 1:500~20:1、1:400~10:1、1:300~5:1、1:200~2:1、1:100~2:1、1:50~2:1、1:30~2:1、1:20~2:1、1:10~2:1 或 1:5~1:1。

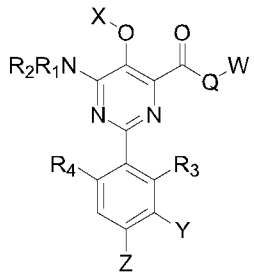
当使用时，如果需要，将市售的制剂以常见的方式稀释，例如在可湿性粉剂、浓缩乳剂、悬浮液和在水中悬浮的颗粒时，使用水稀释。粉末、土壤施药所用的颗粒剂或撒播和喷洒的溶液，一般在使用前不需要进一步用惰性物质稀释。随着外部条件的变化，要求的式 I 化合物的使用量也不同，外部条件为，例如温度、湿度、使用的除草剂的性质等等。它可以有大的变化幅度，例如在 0.001 到 1.0kg a.i./ha 之间，或更多的活性物质，但优选在 0.005 到 750g a.i./ha 之间，特别是在 0.005 到 250g a.i./ha 之间。

具体实施方式

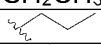
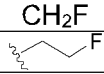
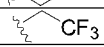
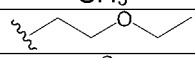
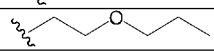
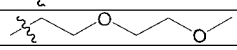
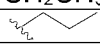
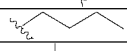
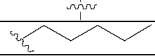
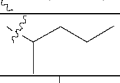
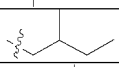
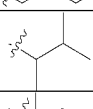
以下实施例用于举例说明本发明，不应当视其为以任何方式限制本发明。本发明要求保护的权利范围通过权利要求书进行说明。

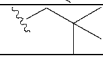
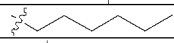
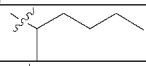
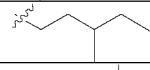
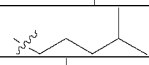
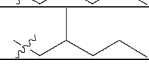
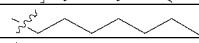
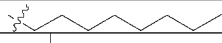
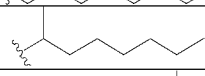
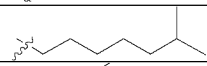
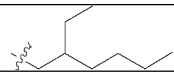
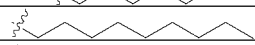
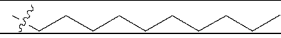
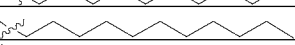
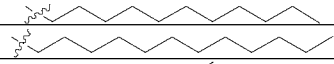
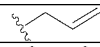
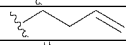
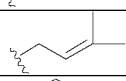
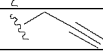
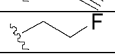
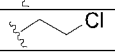
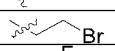
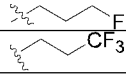
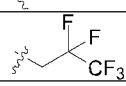
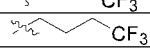
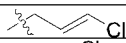
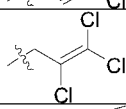
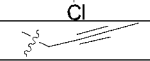
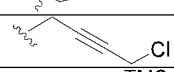
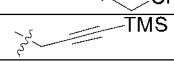
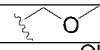
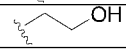
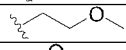
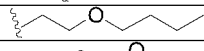
鉴于化合物的经济性与多样性，我们优选合成了一些化合物，在合成的诸多化合物中，选取部分列于下表 1 中。具体的化合物结构及相应的化合物信息如表 1-2 所示。表 1 中的化合物只是为了更好的说明本发明，但并不限定本发明，对于本领域的技术人员而言，不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下化合物。

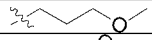
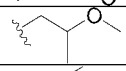
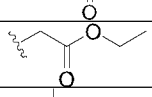
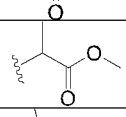
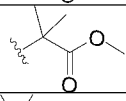
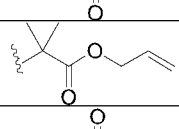
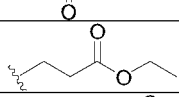
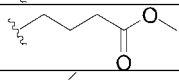
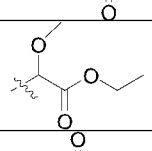
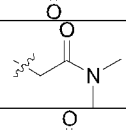
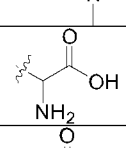
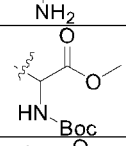
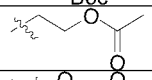
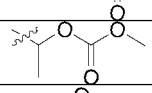
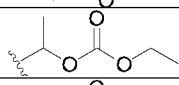
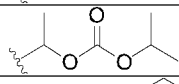
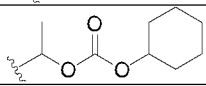
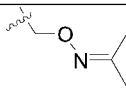
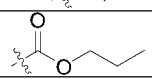
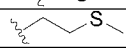
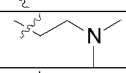
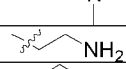
表 1 化合物结构

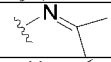
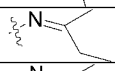
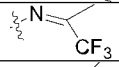
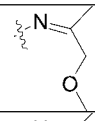
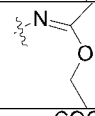
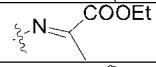
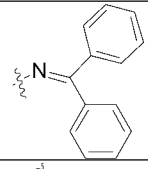
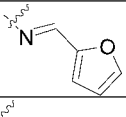
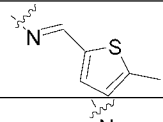
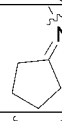
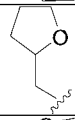
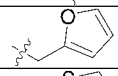
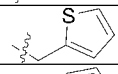
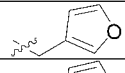
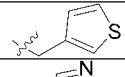
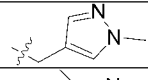
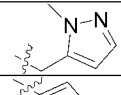
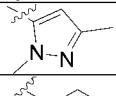
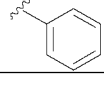


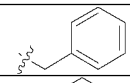
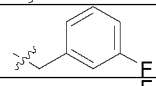
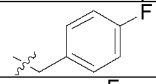
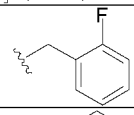
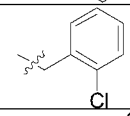
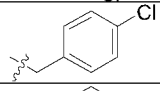
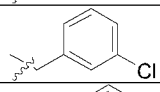
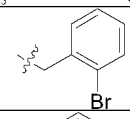
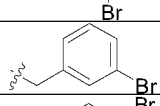
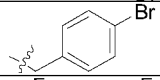
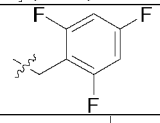
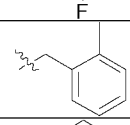
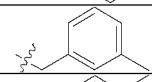
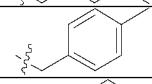
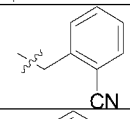
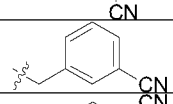
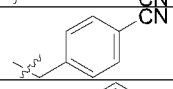
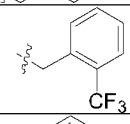
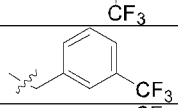
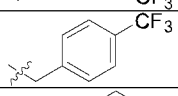
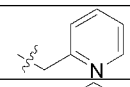
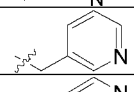
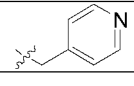
I

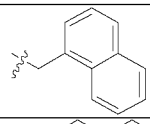
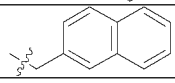
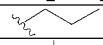
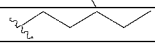
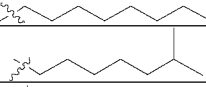
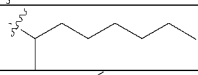
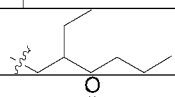
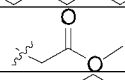
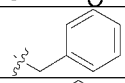
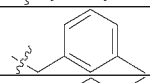
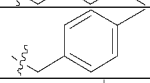
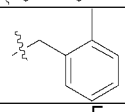
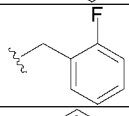
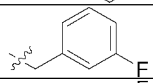
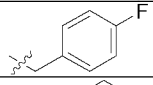
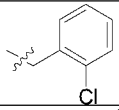
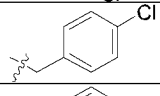
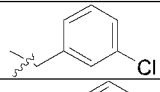
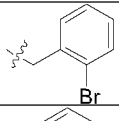
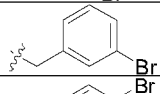
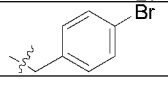
序号	R_1	R_2	R_3	R_4	X	Y	Z	Q	W
1	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	H
2	H	H	Cl	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	CH_3
3	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	CH_3
4	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CHF_2	O	CH_3
5	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CH_2F	O	CH_3
6	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_2CF_3	O	CH_3
7	H	H	NH_2	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	CH_3
8	H	H	F	F	CH_3	OCH_3	CF_3	O	CH_3
9	H	H	F	Cl	CH_3	OCH_3	CF_3	O	CH_3
10	H	H	F	Br	CH_3	OCH_3	CF_3	O	CH_3
11	H	H	F	H	CH_2CH_3	OCH_3	CF_3	O	CH_3
12	H	H	F	H		OCH_3	CF_3	O	CH_3
13	H	H	F	H		OCH_3	CF_3	O	CH_3
14	H	H	F	H	CF_3	OCH_3	CF_3	O	CH_3
15	H	H	F	H	CHF_2	OCH_3	CF_3	O	CH_3
16	H	H	F	H	CH_2F	OCH_3	CF_3	O	CH_3
17	H	H	F	H		OCH_3	CF_3	O	CH_3
18	H	H	F	H		OCH_3	CF_3	O	CH_3
19	H	H	F	H		OCH_3	CF_3	O	CH_3
20	H	H	F	H	CH_3	OCH_2CH_3	CF_3	O	CH_3
21	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
22	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
23	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
24	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	CH_2CH_3
25	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
26	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
27	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
28	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
29	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
30	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
31	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
32	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
33	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
34	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
35	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	

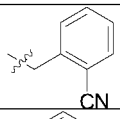
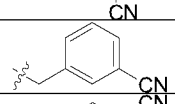
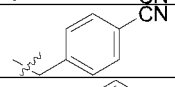
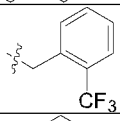
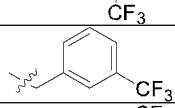
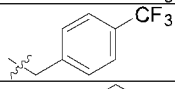
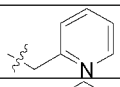
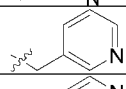
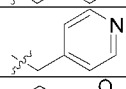
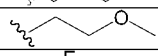
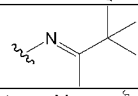
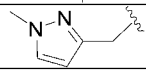
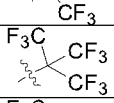
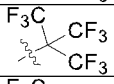
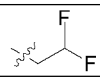
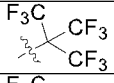
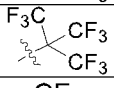
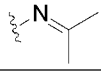
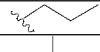
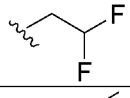
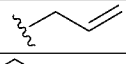
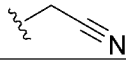
36	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
37	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
38	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
39	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
40	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
41	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
42	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
43	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
44	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
45	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
46	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
47	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
48	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
49	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
50	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
51	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
52	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
53	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
54	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
55	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
56	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
57	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
58	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
59	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
60	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
61	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
62	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
63	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
64	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
65	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
66	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
67	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
68	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
69	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
70	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
71	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
72	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
73	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
74	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
75	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
76	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	

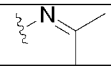
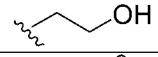
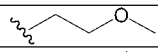
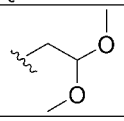
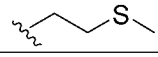
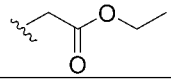
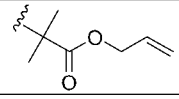
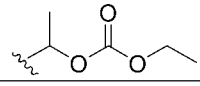
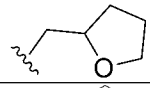
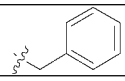
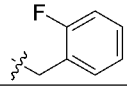
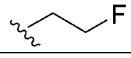
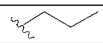
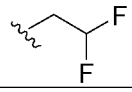
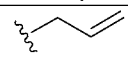
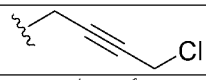
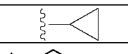
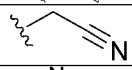
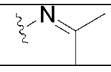
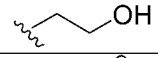
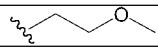
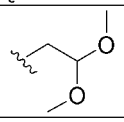
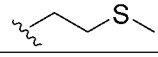
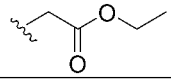
77	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
78	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
79	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
80	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
81	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
82	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
83	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
84	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
85	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
86	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
87	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
88	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
89	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
90	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
91	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
92	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
93	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
94	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
95	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
96	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
97	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
98	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
99	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
100	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
101	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
102	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
103	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
104	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	

105	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
106	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
107	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
108	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
109	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
110	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
111	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
112	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
113	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
114	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
115	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
116	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
117	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
118	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
119	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
120	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
121	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
122	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
123	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
124	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
125	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
126	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
127	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
128	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
129	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	

130	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
131	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
132	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
133	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
134	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
135	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
136	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
137	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
138	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
139	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
140	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
141	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
142	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
143	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
144	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
145	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
146	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
147	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
148	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
149	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
150	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
151	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
152	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	

153	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
154	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
155	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	CH_3
156	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	CH_2CH_3
157	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
158	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
159	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
160	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
161	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
162	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
163	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
164	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
165	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
166	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
167	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
168	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
169	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
170	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
171	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
172	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
173	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
174	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
175	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
176	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
177	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
178	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
179	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
180	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	

181	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
182	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
183	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
184	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
185	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
186	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
187	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
188	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
189	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
190	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	S	
191	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
192	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
193	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	
194	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	CH_3
195	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	CH_2CH_3
196	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
197	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
198	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
199	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	K
200	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	CF_3	O	Na
201	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	CH_3
202	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	CH_2CH_3
203	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
204	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
205	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
206	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
207	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
208	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
209	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	

210	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
211	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
212	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
213	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
214	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
215	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
216	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
217	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
218	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
219	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
220	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	O	
221	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	S	CH_3
222	H	H	F	H	CH_3	OCH_3	Br	S	CH_2CH_3
223	H	H	F	H		OCH_3	Br	O	CH_3
224	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	CH_3
225	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	CH_2CH_3
226	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
227	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
228	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
229	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
230	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
231	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
232	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
233	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
234	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
235	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
236	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
237	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
238	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	

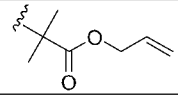
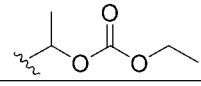
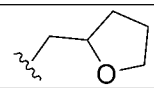
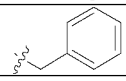
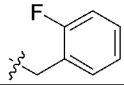
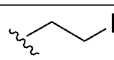
239	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
240	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
241	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
242	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
243	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		O	
244	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		S	CH_3
245	H	H	F	H	CH_3	OCH_3		S	CH_2CH_3
246	H	H	F	H		OCH_3		O	CH_3
247	H	H	F	H	CH_3	$OCHF_2$	CF_3	O	CH_3

表 2 化合物 ^{1}H NMR

序号	^{1}H NMR
1	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.81-7.76 (m, 1H), 7.41 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.83 (s, 2H), 4.22 – 3.90 (m, 6H).
2	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.53 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.41 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 5.66 (s, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 3.94 (s, 3H).
3	^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 7.64-7.51 (m, 4H), 3.95 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 3.74 (s, 3H).
4	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.74-7.66 (m, 1H), 7.42 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.96 (t, *J* = 54.0 Hz, 1H), 5.51 (s, 2H), 4.08-4.06 – 3.96 (m, 9H).
21	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.67-7.65 (m, 1H), 7.37 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.57 (s, 2H), 4.55 (t, J = 5.0 Hz, 2H), 4.02 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 3.78 (t, J = 5.0 Hz, 2H), 3.57 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 1.21 (t, J = 7.2 Hz, 3H).
22	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.68-7.66 (m, 1H), 7.37 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.48 (s, 2H), 4.62 – 4.48 (m, 2H), 4.08 – 3.98 (m, 3H), 3.99 – 3.90 (m, 3H), 3.84-3.72 (m, 2H), 3.52-3.40 (m, 2H), 1.66-1.52 (m, 2H), 0.99 – 0.85 (m, 3H).
23	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.70-7.60 (m, 1H), 7.39-7.36 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 5.47 (s, 2H), 3.95 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 4.59-4.56 (m, 2H), 3.87-3.84 (t, *J* = 4.8 Hz, 2H), 3.71-3.68 (t, *J* = 4.8 Hz, 2H), 3.56-3.53 (t, *J* = 4.5 Hz, 2H), 3.37(s, 3H),
24	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.71 – 7.65 (m, 1H), 7.38 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 5.43 (s, 2H), 4.48 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H), 4.05 – 4.01 (m, 3H) , 3.95 – 3.94 (m, 3H) , 1.44 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H).
25	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.72-7.62 (m, 1H), 7.37 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.44 (s, 2H), 4.37 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 4.03 (d, J = 1.8 Hz, 3H), 3.94 (d, J = 1.8 Hz, 3H), 1.89-1.74 (m, 2H), 1.03 (t, J = 7.5 Hz, 3H).
26	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.73-7.63 (m, 1H), 7.37 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.53 (s, 2H), 5.41 – 5.26 (m, 1H), 4.08 – 3.99 (m, 3H), 3.96-3.87 (m, 3H), 1.42 (d, J = 6.3 Hz, 6H).
52	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.67 – 7.65 (m, 1H), 7.37 (d, J = 8.4Hz, 1H), 6.02 – 6.01 (m, 1H), 5.48 – 5.33 (m, 4H), 4.90 – 4.88 (m, 2H), 4.03 – 4.01 (m, 3H), 3.98 (s, 3H).
57	^{1}H NMR(300 MHz, Chloroform-d) δ 7.69 – 7.64 (m, 1H), 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.47 (s, 2H), 4.98 – 4.95 (m, 2H), 4.03 – 4.01 (m, 3H), 3.97 (s, 3H), 2.55 – 2.54 (m, 1H)
58	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.70-7.67 (m, 1H), 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.47 (s, 2H), 4.86 – 4.67 (m, 4H), 4.04 (s, 3H), 3.96 (s, 3H).
59	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.73-7.63 (m, 1H), 7.40 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.47 (s, 2H), 4.67(t, J = 5.7 Hz, 2H), 4.07 – 3.94 (m, 6H), 3.85 (t, J = 5.7 Hz, 2H).
60	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.69-7.58 (m, 1H), 7.36 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.76 (s, 2H), 4.70 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 4.00 (d, J = 1.8 Hz, 3H), 3.97 – 3.87 (m, 3H), 3.65 (dd, J = 6.9 Hz, 2H).
61	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.76-7.66 (m, 1H), 7.38 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 6.34 – 5.90 (m, 1H), 5.59 (s, 2H), 4.60 (d, J = 3.9 Hz, 2H), 4.03 (s, 3H), 3.93 (s, 3H).
62	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.74 – 7.66 (m, 1H), 7.38 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 5.50 (s, 2H), 4.79 – 4.75 (m, 2H), 4.05 – 4.01 (m, 3H) , 3.95 – 3.94 (m, 3H) .

63	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.72-7.67 (m, 1H), 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.52 (s, 2H), 4.77-4.47 (m, 4H), 4.03 (d, J = 1.8 Hz, 3H), 3.94 (s, 3H), 2.33-2.10 (m, 2H).
64	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.76-7.66 (m, 1H), 7.37 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.47 (s, 2H), 4.66 – 4.55 (m, 2H), 4.02 (t, J = 1.2 Hz, 3H), 3.93 (d, J = 1.2 Hz, 3H), 2.74 – 2.56 (m, 2H).
72	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.76-7.68 (m, 1H),7.38 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.58 – 5.43 (m, 4H), 4.07 – 3.94 (m, 6H), 3.63-3.56 (m, 3H).
73	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.62-7.52 (m, 1H), 7.35 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.74 (s, 2H), 4.49-4.38 (m, 2H), 4.03 – 3.96 (m, 3H), 3.92-3.88 (m, 3H), 3.87-3.80 (m, 2H), 2.85-2.57 (m, 1H).
74	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.76-7.60 (m, 1H), 7.37 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 5.48 (s, 2H), 4.64 – 4.47 (m, 2H), 4.07-3.89 (m, 6H), 3.82 – 3.69 (m, 2H), 3.42 (s, 3H).
76	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.70 – 7.61 (m, 1H), 7.36 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.57 (s, 2H), 4.77 – 4.69 (m, 1H), 4.42 (dd, J = 5.4, 0.8 Hz, 2H), 4.04-3.99 (m, 3H), 3.93 (d, J = 0.8 Hz, 3H), 3.44-3.40 (m, 6H).
81	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.76-7.59 (m, 1H), 7.39 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.51 (s, 2H), 4.92 (s, 2H), 4.27 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 4.07 – 3.98 (m, 6H), 1.29 (t, J = 7.2 Hz, 3H).
82	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.76-7.65 (m, 1H),7.40 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.52-5.27 (m, 3H), 4.07 – 3.96 (m, 9H), 3.80 (d, J = 3.6 Hz, 3H).
93	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) 7.71 – 7.65 (m, 1H), 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.05 (q, J = 5.7 Hz, 1H), 5.46 (s, 2H), 4.25 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 4.07 – 4.02 (m, 3H), 3.96 (s, 3H), 1.69 (d, J = 5.7 Hz, 3H), 1.31 (d, J = 7.2 Hz, 3H).
100	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.74-7.60 (m, 1H), 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.44 (s, 2H), 4.58 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 4.08 – 4.00 (m, 3H), 3.97 (s, 3H), 2.88 (q, J = 6.6 Hz, 2H), 2.27-2.17 (m, 3H).
103	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.69 – 7.57 (m, 1H), 7.39 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.68 (s, 2H), 5.07 – 4.84 (m, 2H), 4.03 (d, J = 1.2 Hz, 3H), 3.98 – 3.93 (m, 3H).
106	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.74 – 7.66 (m, 1H), 7.38 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 5.50 (s, 2H), 4.08 – 4.01 (m, 3H), 4.01 – 3.90 (m, 3H), 2.13 (s, 6H).
116	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) 7.71 – 7.65 (m, 1H), 7.38 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 5.42 (s, 2H), 4.50 – 4.41 (m, 1H), 4.05 – 4.01 (m, 3H), 3.98 – 3.92 (m, 3H), 0.92 – 0.85 (m, 4H).
117	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.72 – 7.63 (m, 1H), 7.37 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.49 (s, 2H), 4.25 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 4.02 (d, J = 1.8 Hz, 3H), 3.96 (q, J = 0.6 Hz, 3H), 1.36-1.24 (m, 1H), 0.70 – 0.57 (m, 2H), 0.46 – 0.36 (m, 2H).
118	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.70-7.67 (m, 1H), 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.44 (s, 2H), 5.31 – 5.26 (m, 1H), 4.03 (d, J = 1.8 Hz, 3H), 3.95 (s, 3H), 2.52 – 2.45 (m, 2H), 2.34 – 2.21 (m, 2H), 1.94 – 1.83 (m, 1H), 1.76 – 1.67 (m, 1H).
119	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.73 – 7.64 (m, 1H), 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.52 – 5.42 (m, 3H), 4.05-4.01 (m, 3H), 3.94 – 3.90 (m, 3H), 2.05 – 1.89 (m, 4H), 1.84 – 1.73 (m, 2H), 1.70 – 1.58 (m, 2H).
121	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.70-7.67 (m, 1H), 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.45 (s, 2H), 4.48 – 4.27 (m, 3H), 4.03 (s, 3H), 4.01 – 3.80 (m, 5H), 2.05 – 1.94 (m, 3H) , 1.80 – 1.74 (m, 1H).
129	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.74 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.52-7.38 (m, 3H), 7.35-7.28 (m, 3H), 5.50 (s, 2H), 4.12 – 3.94 (m, 6H).
130	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.72-7.62 (m, 1H), 7.40 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.41-7.32 (m, 5H), 5.45-5.42 (m, 4H), 4.03 (d, J = 1.8 Hz, 3H), 3.81 (s, 3H).
133	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.68 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.55 (t, J = 6.6 Hz, 1H), 7.39 – 7.36 (m, 2H), 7.19 – 7.07 (m, 2H), 5.52 (s, 2H), 5.44 (s, 2H), 4.03 – 4.01 (m, 3H), 3.86 (s, 3H).
150	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 8.61 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 7.76-7.68 (m, 2H), 7.56 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.39 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.29-7.27 (m, 1H), 5.56 (s, 2H), 5.45 (s, 2H), 4.04 (d, J = 1.8 Hz, 3H), 3.94 (s, 3H).
151	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 8.74 (s, 1H), 8.66 – 8.54 (m, 1H), 7.83 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.66 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.42-7.28 (m, 2H), 5.57-5.40 (m, 4H), 4.02 (d, J = 1.8 Hz, 3H), 3.87-3.49 (m, 3H).
152	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 8.65-8.63 (m, 2H), 7.73-7.70 (m, 1H), 7.46-7.35 (m, 3H), 5.60-5.33 (m, 4H), 4.05 (d, J = 1.8 Hz, 3H), 3.90 (s, 3H).
155	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.87-7.73 (m, 1H), 7.41 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 5.64 (s, 2H), 4.04 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 2.41 (s, 3H).
156	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.82-7.77 (m, 1H),7.39 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.53 (s, 2H), 4.05 (d, J = 1.5 Hz, 3H), 3.96 (s, 3H), 3.01 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 1.37 (d, J = 7.5 Hz, 3H).
157	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.82-7.79 (m, 1H), 7.41 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.53 (s, 2H), 4.05 – 4.03 (m, 3H), 3.95 (s, 3H), 2.98 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.75 – 1.67 (m, 2H), 1.04 (t, J = 7.5 Hz, 3H).

190	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.86-7.74 (m, 1H), 7.40 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.70 (s, 2H), 4.10 – 3.98 (m, 3H), 3.94 (s, 3H), 3.61 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 3.44-3.32 (m, 3H), 3.21 (t, J = 6.5 Hz, 2H).
191	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.76-7.60 (m, 1H), 7.37 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.59 (s, 2H), 5.18 – 4.84 (m, 1H), 4.60 – 4.36 (m, 2H), 4.09 – 3.97 (m, 3H), 3.94 (s, 3H), 1.54 – 1.34 (m, 3H).
192	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.78-7.61 (m, 1H), 7.37 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.61 (s, 2H), 4.04 – 3.93 (m, 6H), 2.07-2.02 (m, 3H), 1.22 (s, 9H).
193	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.65-7.54 (m, 1H), 7.31 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.39-6.27 (m, 1H), 5.79 (s, 2H), 5.39 (d, J = 4.8 Hz, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.87-3.76 (m, 6H).
194	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.68-7.54 (m, 1H), 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.44 (s, 2H), 4.04 – 3.93 (m, 9H).
195	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.63 (dd, *J* = 8.4, 6.9 Hz, 1H), 7.41-7.35 (m, 1H), 5.44 (s, 2H), 4.55 – 4.41 (m, 2H), 4.00 (d, *J* = 1.2 Hz, 3H), 3.95 (s, 3H), 1.47-1.40 (m, 3H).
196	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.69 – 7.59 (m, 1H), 7.44-7.33 (m, 1H), 6.34 – 5.90 (m, 1H), 5.50 (s, 2H), 4.68-4.52 (m, 2H), 4.01 (d, *J* = 3.0 Hz, 3H), 3.96 (s, 3H).
197	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.62 (dd, *J* = 8.4, 6.9 Hz, 1H), 7.43-7.37 (m, 1H), 5.56 (s, 2H), 5.01 (s, 2H), 4.01 (d, *J* = 1.2 Hz, 3H), 3.99 (s, 3H).
198	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.68 (dd, *J* = 8.4, 6.9 Hz, 1H), 7.42-7.35 (m, 1H), 5.48 (s, 2H), 4.05 – 3.96 (m, 6H), 2.15-2.11 (m, 6H).
199	^{1}H NMR (300 MHz,DMSO-d_6) δ 7.62-7.58 (m, 1H), 7.51-7.48 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.73 (s, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.76 (s, 3H).
200	^{1}H NMR (300 MHz,DMSO-d_6) δ 7.64-7.59 (m, 1H), 7.50-7.48 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.73 (s, 2H), 3.95 (s, 3H), 3.75 (s, 3H).
201	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.55-7.48 (m, 1H), 7.37 (d, *J* = 8.7Hz, 1H), 5.60 (s, 2H), 4.00 (s, 3H), 3.99-3.94 (m, 3H), 3.96-3.94 (m, 3H).
202	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.53 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.35-7.30 (m, 1H), 5.54 (s, 2H), 4.46 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.97 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 1.43 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H).
203	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.54 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.43-7.31 (m, 1H), 5.50 (s, 2H), 4.36 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.97 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 1.90-1.76 (m, 2H), 1.03 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H).
204	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.57 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.41-7.31 (m, 1H), 5.48 – 5.20 (m, 3H), 3.97 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 1.42 (d, *J* = 6.3 Hz, 6H).
205	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.52 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.41-7.31 (m, 1H), 6.33 – 5.88 (m, 1H), 5.65 (s, 2H), 4.63-4.53 (m, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.90 (s, 3H).
209	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.52 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.42-7.33 (m, 1H), 5.58 (s, 2H), 5.00 (s, 2H), 3.98 (s, 3H), 3.96 (s, 3H).
210	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.54 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.46-7.30 (m, 1H), 5.63 (s, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 2.11 (s, 6H).
212	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.51 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.41-7.30 (m, 1H), 5.64 (s, 2H), 4.62 – 4.45 (m, 2H), 3.95 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 3.80 – 3.68 (m, 2H), 3.40 (s, 3H).
214	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.51-7.47 (m, 1H), 7.38-7.31 (m, 1H), 5.64 (s, 2H), 4.55 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 3.95(s, 3H), 3.92 (s, 3H), 2.87 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.19 (s, 3H).
218	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.59-7.47 (m, 1H), 7.39-7.30 (m, 1H), 5.62 (s, 2H), 4.49 – 4.17 (m, 3H), 3.96 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 3.85 – 3.74 (m, 1H), 2.17 – 1.62 (m, 5H).
219	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.51 – 7.37 (m, 3H), 7.35 – 7.23 (m, 4H), 5.44 (s, 2H), 5.37 (s, 2H), 3.90 (d, *J* = 0.9 Hz, 3H), 3.71 (d, *J* = 0.9 Hz, 3H).
221	^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 7.67 – 7.48 (m, 4H), 3.88 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 2.31 (s, 3H).
222	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.71-7.62 (m, 1H), 7.38 (dd, *J* = 8.4, 1.6 Hz, 1H), 5.59 (s, 2H), 3.99 (d, *J* = 0.9Hz, 3H), 3.93 (d, *J* = 0.9 Hz, 3H), 3.00 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.34 (t, *J* = 7.2Hz, 3H)
224	^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.58 – 7.42 (m, 1H), 6.58 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 5.41 (s, 2H), 3.98 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 2.30 – 2.18 (m, 1H), 1.05 – 0.98 (m, 2H), 0.76 – 0.67 (m, 2H).
247	^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.91 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.86-6.36 (t, *J* = 74.1 Hz,1H), 5.50 (s, 2H), 4.01 (s, 3H), 3.96 (s 3H)

制备本发明化合物的数种方法详解说明于以下方案和实施例中。原料可以经市场购买到或者可以通过文献中已知的方法或者如详解所示进行制备。本领域技术人员应当理解，也可以利用其它合成路线合成本发明的化合物。尽管在下文中已经对合成路线中的具体原料和条件进行了说明，但是，可以很容易地将其替换为其它类似的原料及条件，这些对本发明制备

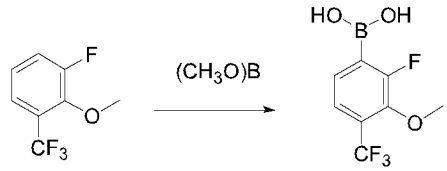
方法的变型或者变体而产生的诸如化合物的各种异构等都包括在本发明范围内。另外，如下所述制备方法可以按照本发明公开内容、使用本领域技术人员熟知的常规化学方法进行进一步修饰。例如，在反应过程中对适当的基团进行保护等等。

以下提供的方法实施例用于促进对本发明的制备方法的进一步了解，使用的具体物质、种类和条件确定为是对本发明的进一步说明，并不是对其合理范围的限制。在下表中表明的合成化合物中使用的试剂或者可以市场购买到，或者可以由本领域普通技术人员轻易制备得到。

代表性化合物的实施例如下，其他化合物的合成方法类似，此处不再详细说明。

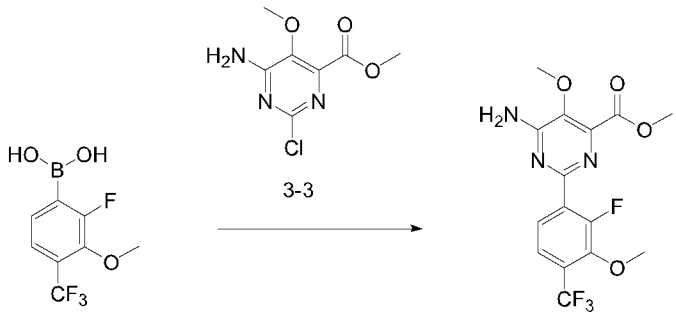
1、化合物 3 的合成

(1)在 200 毫升的 THF 中加入 3-1，在氮气保护条件下，-78℃下逐滴向反应液中加入 n-BuLi (28ml，2.5mol/L，2.5eq)，滴加完毕后在此温度下搅拌 1 小时，继续在-78℃下滴加硼酸三甲酯(5.8g，2eq)，滴完室温搅拌过夜，LCMS 检测显示原料几乎消耗完毕，有一个主要的新峰生成，MS 信号正确，将反应液用稀盐酸淬灭，减压浓缩除去 THF 后，将反应液用乙酸乙酯萃取，饱和食盐水洗涤(100ml*3)，无水硫酸钠干燥后经硅胶柱分离纯化，得到 3-2(白色固体，4.2g，54.4%收率)。



3-1 3-2

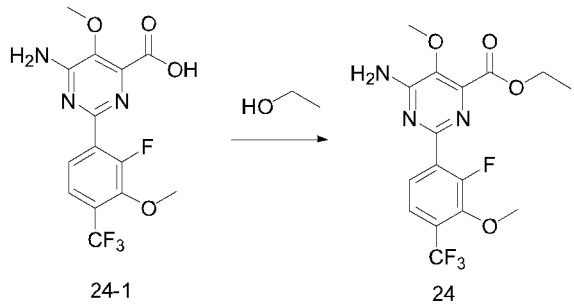
(2)25℃下，将化合物 3-2(240 mg，1 mmol，1.5 eq)溶于 10 mL 1, 4-Dioxane：H_2O=10:1 的混合溶剂中，加入氟化铯(315 mg，3.0 eq)，6-氨基-2-氯-5-甲氧基嘧啶-4-羧酸甲酯(3-3，150 mg，0.69 mmol，1.0 eq)，Pd(dppf)Cl_2(28mg，0.05eq)，氮气条件下升温至 100℃搅拌 12 小时，LCMS 监测至反应完全。浓缩除掉溶剂，拌硅胶正相纯化得到化合物 3(白色固体，60 mg，25.5%产率)。



3-2 3-3 3

2、化合物 24 的合成

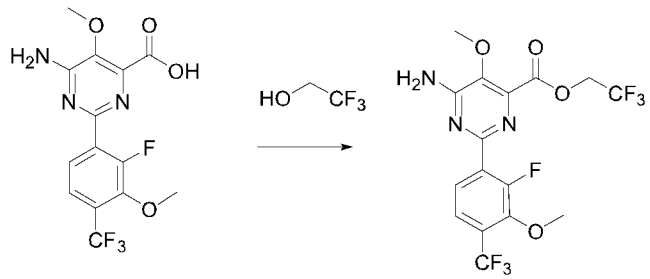
25 ℃，向化合物 24-1(100mg，0.28mol，1.0eq)的 DCM 溶液中加入三乙胺(3.0eq)，在缓慢滴加乙醇(20mg，1.5eq)，最后加入 pybop(215mg，1.5eq)，反应 1h。反应完全，将反应液倒入水中淬灭反应，使用 DCM 萃取三次，合并有机相，饱和食盐水洗涤一次，无水硫酸钠干燥，浓缩后拌样过硅胶柱分离纯化，得到化合物 24(52mg，白色固体)。



24-1 24

3、化合物 62 的合成

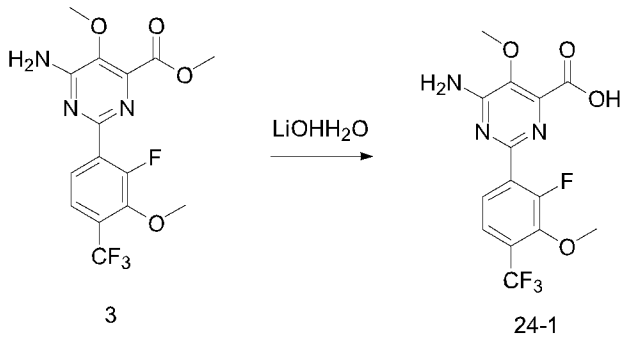
25 ℃，向化合物 24-1(100mg，0.28mol，1.0eq)的 DCM 溶液中加入三乙胺(3.0eq)，在缓慢滴加三氟乙醇(42mg，1.5eq)，最后加入 pybop(215mg，1.5eq)，反应 1h。反应完全，将反应液倒入水中淬灭反应，使用 DCM 萃取三次，合并有机相，饱和食盐水洗涤一次，无水硫酸钠干燥，浓缩后拌样过硅胶柱分离纯化，得到化合物 62(30mg，白色固体)。



24-1 62

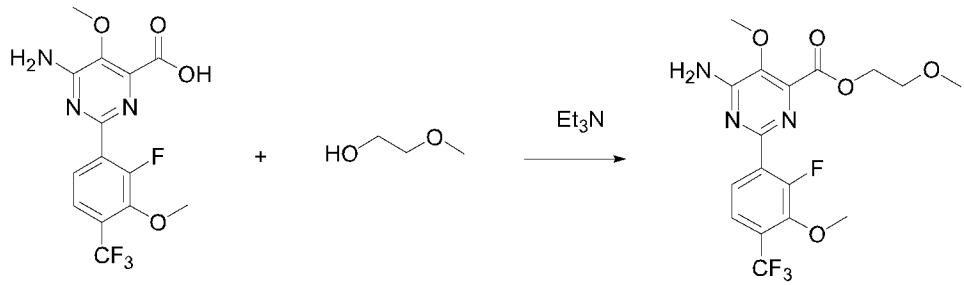
4、化合物 74 的合成

(1)将化合物 3(50 g, 1.0 eq)溶于 500 ml 的 THF/H_2O(v/v=4:1)中，0℃下加入 LiOH • H_2O(14 g，2.5 eq)，反应液在 0℃下反应 2 小时，LCMS 检测原料消失，产物主峰，浓缩除去 THF 之后，用 4N 盐酸调 pH=2-3，冷却有固体析出，过滤，干燥之后得到白色固体 24-1(43 g，89%收率)。



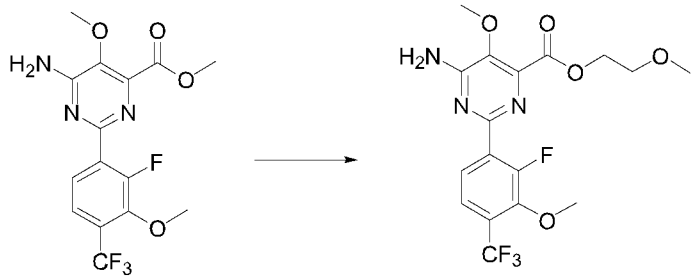
3 24-1

(2)将 24-1(23 g, 1.0 eq)溶解于 250ml DCM 中，溶液中加入三乙胺(12.9 g, 2.0 eq)和乙二醇甲醚(9.7 g, 2.0 eq)，0℃下分批加入 PyBOP(39.7 g,1.2eq)后升到室温反应 1 小时。LCMS 检测产品主峰，将反应液倒入水中淬灭反应，DCM 萃取三次，合并有机相，饱和食盐水洗涤一次，浓缩后柱层析分离纯化得到白色固体 74(22 g, 82%收率)。



24-1 74

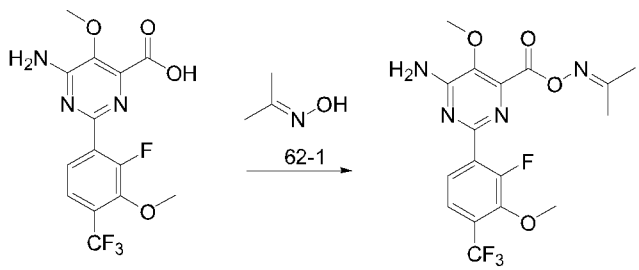
或者，常温下将 3(5g，13.3mmol)加入到盛有乙二醇甲醚(20.0g)的三口瓶中，加入钛酸四异丙酯(0.1g，0.35mmol)，升温至 120~125℃，反应 1.5~2h，液相检测反应完毕，减压浓缩除去乙二醇单甲醚，经硅胶柱分离纯化，得白色的化合物 74 固体 5.0g(11.9mmol，89.5%产率)。



3 74

5、化合物 106 的合成

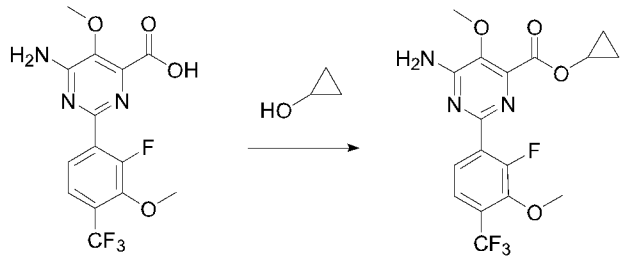
25 ℃，向化合物 24-1(100mg，0.28mol，1.0eq)的 DCM 溶液中加入三乙胺(3.0eq)，在缓慢滴加三氟乙醇(30mg，1.5eq)，最后加入 pybop(215mg，1.5eq)，反应 1h。反应完全，将反应液倒入水中淬灭反应，使用 DCM 萃取三次，合并有机相，饱和食盐水洗涤一次，无水硫酸钠干燥，浓缩后拌样过硅胶柱分离纯化，得到化合物 106(50mg，白色固体)。



24-1 106

6、化合物 116 的合成

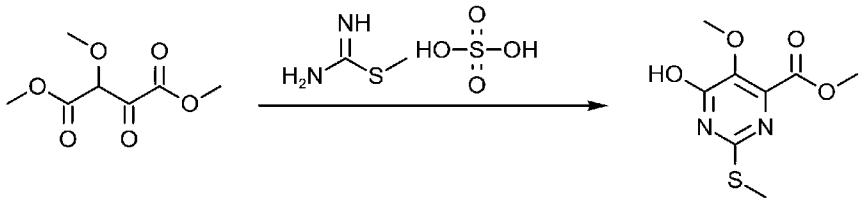
25 ℃，向化合物 24-1(100mg，0.2mol，1.0eq)的 DCM 溶液中加入三乙胺(3.0eq)，在缓慢滴加环丙醇(25mg，1.5eq)，最后加入 pybop(215mg，1.5eq)，反应 1h。反应完全，将反应液倒入水中淬灭反应，使用 DCM 萃取三次，合并有机相，饱和食盐水洗涤一次，无水硫酸钠干燥，浓缩后拌样过柱得到化合物 116(31mg，白色固体)。



24-1 116

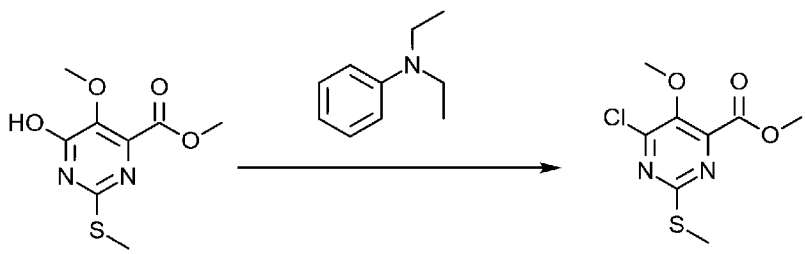
7、化合物 201 和 221 的合成

将 201-1(19g，0.1mol，1eq)、Et_3N(30.6 g,0.3 mol, 3eq)和 S-甲基异硫脲硫酸盐(18.8g，0.1mol，1eq)溶解在甲醇(200ml)中加入到 500ml 单口瓶，80℃加热回流反应 12h。监测反应完成，旋干反应液，加水和乙酸乙酯萃取分液，有机相用饱和食盐水洗涤两次、再用无水硫酸钠干燥，拌样，过正相分离得到 201-2(17g，收率：73.9%)。



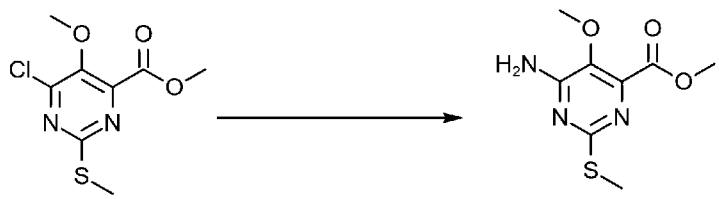
201-1 201-2

将上述得到的 201-2 粗品(17g，73mmol，1eq)和 N,N-二乙基苯胺(5.5g，36.9mmol，0.5eq)溶解在三氯氧磷(200ml)中加入到 500 ml 单口瓶，80℃加热回流反应 12h。监测反应完成，旋干反应液，加水和乙酸乙酯萃取分液，有机相用饱和食盐水洗涤两次、再用无水硫酸钠干燥，拌样，过正相分离得到 201-3(14g，收率：77.8%)。



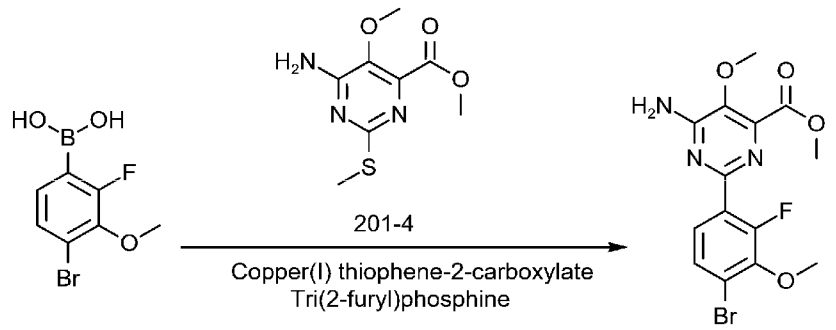
201-2 201-3

将上述得到的 201-3 粗品(14g，5.6mmol，1eq)和碳酸铵(27g，282mmol，5eq)溶解在 DMSO(200ml)中加入到 500 ml 单口瓶，50℃加热回流反应 12h。监测反应完成，加水和乙酸乙酯萃取分液，有机相用饱和食盐水洗涤两次、再用无水硫酸钠干燥，拌样，过正相分离得到 201-4(9.6g，收率：74.4%)。



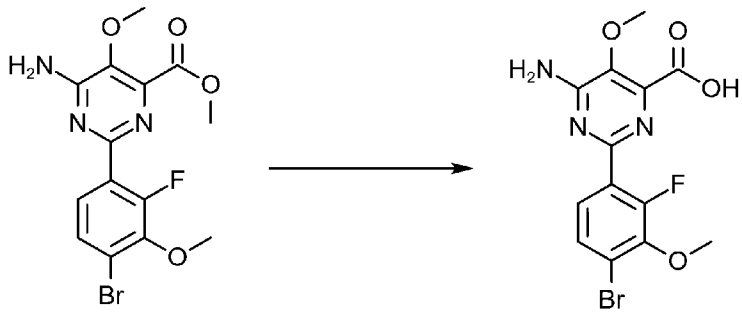
201-3 201-4

将 201-5(2.1g，8.5mmol，1eq)、201-4(2.14g，9.35mmol，1.1eq)、噻吩酸铜(4.8g，25.5mmol，3eq)、三呋喃膦(0.39g，1.7mmol，0.2eq)溶解在 DMF(40ml)中加入到 250 ml 单口瓶，氮气抽换气一次，加入 $Pd(dba)_3$(80.8mg，0.085mmol，0.01eq)，再抽换气三次，100℃加热回流反应 12h。监测反应完成，加水和乙酸乙酯萃取分液，有机相用饱和食盐水洗涤两次，再用无水硫酸钠干燥，拌样，过正相分离(EA/PE=1/8)，得到 201(691mg，收率：21.6%)。



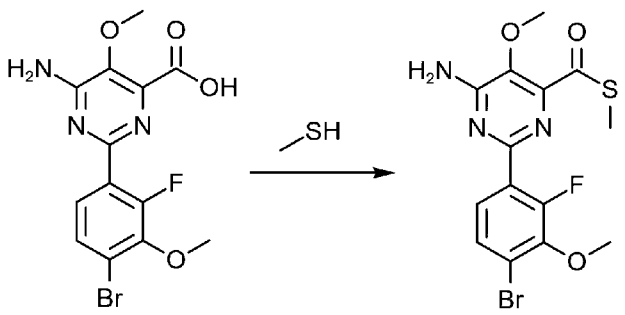
201-5 201

将 201(691mg，1.8mmol，1eq)溶解在四氢呋喃(16ml)和水(4ml)的混合液中加入到 100ml 单口瓶中，室温搅拌加入氢氧化锂(0.22g，8.9 mmol，5eq)，室温反应 4h。监测反应完成，旋干四氢呋喃，加稀盐酸调成酸性，产物酸析出，抽滤得 221-1(589 mg，收率：88.7%)。



201 221-1

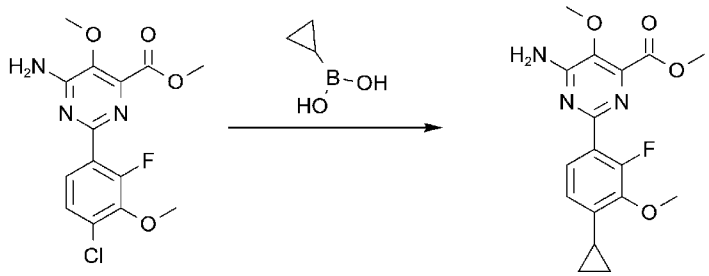
将 221-1(0.1g，0.27mmol，1eq)、甲硫醇(25.9mg，0.54mmol，2eq)、三乙胺(81.8 mg，0.81mmol，3eq)溶解在 20ml 二氯甲烷加入到 50ml 单口瓶中，室温搅拌下加入 Pybop(168.8mg，0.32mmol，1.2eq)，反应 1h。监测反应完成，直接加硅胶拌样，过正相分离(EA/PE=1/10)，得到化合物 221(79 mg，收率: 73.2%)。



221-1 221

8、化合物 224 的合成

将 224-1(0.341g，1mmol，1eq)溶解在 20ml 甲苯和 1ml 水中，加入环丙基硼酸(0.103g，1.2mmol，1.2eq)、磷酸钾(0.742g，3.5mmol，3.5eq)，N_2 置换，加入醋酸钯(8.3mg，0.05mmol，0.05eq)和三环己基磷(28.1mg，0.1mmol，0.1eq)，N_2 置换 3 次，升温至 80℃，反应 12h，监测反应直到起始原料消失。旋干后，加水用乙酸乙酯萃取三次，饱和食盐水洗涤三次。无水硫酸钠干燥后过柱纯化，馏分旋干得到 224(139mg，产率 40.1%)。



224-1 224

生物活性评价：

植物破坏(即生长控制率)的活性级别标准如下：

9 级：完全死亡；

8 级：生长控制率大于等于 90%且小于 100%；

7 级：生长控制率大于等于 80%且小于 90%；

6 级：生长控制率大于等于 70%且小于 80%；

5 级：生长控制率大于等于 50%且小于 70%；

4 级：生长控制率大于等于 30%且小于 50%；

3 级：生长控制率大于等于 20%且小于 30%；

2 级：生长控制率大于等于 10%且小于 20%；

1 级：生长控制率小于 10%；

0 级：无效果。

以上生长控制率为鲜重控制率。

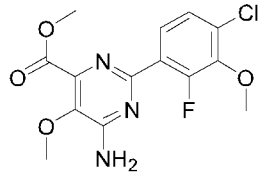
苗后测试实验：

将单子叶和双子叶杂草种子(播娘蒿、荠菜、苘麻、猪殃殃、繁缕、麦家公、藜菜、看麦娘、日本看麦娘、牛筋草、茵草、硬草、小飞蓬、蜡烛草、婆婆纳、雀麦、节节麦、蘸草、反枝苋、藜、鸭跖草、苣荬菜、田旋花、刺儿菜、龙葵、铁苋菜、马唐、稗草、绿狗尾草、金狗尾草、千金子、鸭舌草、野慈姑、莲藕、香附子、碎米莎草、异型莎草、飘拂草、马齿苋、苍耳、牵牛、白酒草等)以及主要作物种子(小麦、玉米、水稻、大豆、棉花、油菜、谷子、高粱、马铃薯、芝麻、蓖麻、白菜、萝卜等)放置在装有土壤的塑料盆中，然后覆盖 0.5-2 厘米土壤，使其在良好的温室环境中生长，播种 2 周后在 2-3 叶期处理测试植物，分别将供试的本发明化合物用丙酮溶解，然后加入吐温 80，以 1.5 升/公顷油酸甲酯的乳油作为增效剂，用一定的水稀释成一定浓度的溶液，用喷雾塔喷施到植物上。施药后在温室中培养 3 周后统计杂草的实验效果，所用化合物计量为 120, 60, 30,15 g a.i./ha，重复三次，取平均值。代表性数据列于表 3。

表 3 苗后杂草试验结果

序号	婆婆纳	玉米	小麦	水稻	油菜	白菜	萝卜	剂量 (g a.i./ha)
1	9	0	0	0	0	0	0	30
2	9	0	0	0	0	0	0	30
3	9	0	0	0	0	0	0	30
4	9	0	0	0	0	0	0	30
21	9	0	0	0	0	0	0	30
22	9	0	0	0	0	0	0	30
23	9	0	0	0	0	0	0	30
24	9	0	0	0	0	0	0	30
25	9	0	0	0	0	0	0	30
26	9	0	0	0	0	0	0	30
52	9	0	0	0	0	0	0	30
57	9	0	0	0	0	0	0	30
58	9	0	0	0	0	0	0	30
59	9	0	0	0	0	0	0	30
60	9	0	0	0	0	0	0	30
61	9	0	0	0	0	0	0	30
62	9	0	0	0	0	0	0	30
63	9	0	0	0	0	0	0	30
64	9	0	0	0	0	0	0	30
72	9	0	0	0	0	0	0	30
73	9	0	0	0	0	0	0	30
74	9	0	0	0	0	0	0	30
76	9	0	0	0	0	0	0	30
81	9	0	0	0	0	0	0	30
82	9	0	0	0	0	0	0	30
93	9	0	0	0	0	0	0	30
100	9	0	0	0	0	0	0	30
103	9	0	0	0	0	0	0	30
106	9	0	0	0	0	0	0	30
116	9	0	0	0	0	0	0	30
117	9	0	0	0	0	0	0	30
119	9	0	0	0	0	0	0	30
121	9	0	0	0	0	0	0	30
129	9	0	0	0	0	0	0	30
130	9	0	0	0	0	0	0	30
133	9	0	0	0	0	0	0	30
150	9	0	0	0	0	0	0	30
151	9	0	0	0	0	0	0	30
152	9	0	0	0	0	0	0	30
155	9	0	0	0	0	0	0	30
156	9	0	0	0	0	0	0	30
157	9	0	0	0	0	0	0	30
190	9	0	0	0	0	0	0	30
191	9	0	0	0	0	0	0	30
192	9	0	0	0	0	0	0	30
193	9	0	0	0	0	0	0	30
199	9	N	1	1	N	N	N	30
200	9	N	1	1	N	N	N	30
201	9	N	1	1	N	N	N	30
202	9	N	1	1	N	N	N	30
203	9	N	1	1	N	N	N	30
204	9	N	1	1	N	N	N	30
205	9	N	1	1	N	N	N	30
209	9	N	0	1	N	N	N	30
210	9	N	1	1	N	N	N	30

212	9	N	1	1	N	N	N	30
214	9	N	1	1	N	N	N	30
218	9	2	0	0	N	N	N	30
219	9	2	0	0	N	N	N	30
221	9	1	0	0	1	1	1	30
222	9	2	0	0	1	1	2	30
247	9	0	0	0	0	0	0	30
对照化合物 A	N	4	3	3	5	5	5	30

注：N 代表未测试，对照化合物 A ：

苗前测试实验：

将单子叶和双子叶杂草种子以及主要作物种子(小麦、玉米、水稻、大豆、棉花、油菜、谷子、高粱)放置在装有土壤的塑料盆中，然后覆盖 0.5-2 厘米土壤，分别将供试的本发明化合物用丙酮溶解，然后加入吐温 80，用一定的水稀释成一定浓度的溶液，播种后立即喷施。施药后在温室中培养 4 周后观察实验结果，发现本发明的药剂多数在 250 g a.i./ha 计量下效果出众，尤其对稗草、马唐、苘麻等杂草，且很多化合物对玉米、小麦、水稻、大豆、有良好的选择性。

同时，我们经过小麦田和水稻田主要杂草测试发现，本发明所述化合物普遍具有较好的杂草防效，尤其是我们注意到对于 ALS 抑制剂有抗性的野慈姑、莎草、异型莎草、播娘蒿、荠菜、麦家公、猪殃殃、香附子等阔叶杂草和莎草有极高的活性，具有非常好的商业价值。

移栽水稻安全性评价与水田杂草防效评价：

在 1/1,000,000 公顷罐中装入水田土壤后，播种鸭舌草、雨久花、狼把草的种子，在其上轻轻地覆盖土。其后以蓄水深 0.5-1 厘米的状态静置于温室内，第二天或者 2 天后植入野慈姑的块茎。其后保持蓄水深 3-4 厘米，在鸭舌草、雨久花、狼把草达到 0.5 叶，野慈姑达到初生叶期的时间点，将按照通常的制剂方法调制本发明化合物而成的可湿性粉剂或者悬浮剂的水稀释液，用吸液管进行均匀的滴下处理以达到规定的有效成分量。

另外，在 1/1,000,000 公顷罐中装入水田土壤后，进行平整，使蓄水深 3-4 厘米，第二天以移栽深度 3 厘米来移植 3 叶期的水稻(粳稻)。移植后第 5 天与上述同样地处理本发明化合物。

分别用肉眼观察药剂处理后第 14 天鸭舌草、雨久花、狼把草及野慈姑的生育状态，药剂处理后第 21 天水稻的生育状态，以上述活性标准级别评价效果，很多化合物表现出了优异的活性和选择性，代表性数据如表 4 所示。

表 4 移栽水稻安全性评价与水田杂草防效评价结果

序号	鸭舌草	雨久花	狼把草	水稻	剂量(g a.i./ha)
2	9	9	9	0	75
3	9	9	9	0	75
4	9	9	9	0	75
24	9	9	9	0	75
62	9	9	9	0	75
106	9	9	9	0	75

116	9	9	9	0	75
吡嘧磺隆	1	2	4	1	30

注：鸭舌草、雨久花、狼把草种子均采集自中国黑龙江，经过检测对常规剂量的吡嘧磺隆有抗药性。

组合物活性测试：

所需活性成分 B 由试剂公司或原药生产企业购买或通过常规方法合成，活性成分 A 为表 1 中化合物 74，原药均采用丙酮作溶剂，用含量 0.1%乳化剂吐温-80 水溶液稀释，现用现稀释。

(A)苗后茎叶喷雾处理：

杂草采用盆栽法培养，用 180×140mm 塑料营养钵，摆放于搪瓷盘中，内装从农田采回经风干过筛的表层土壤(4 / 5 处)，土壤湿度初期均控制在 20%，挑选籽粒饱满均一的杂草种子，用 25℃温水浸泡 6 小时，在 28℃生化培养箱(黑暗)中催芽，将刚刚露白的杂草种子均匀摆放在土壤表面，根据种子粒径大小然后覆土 0.5-1cm。

在可控日光温室内进行培养，温度 20～30℃，自然光照，相对湿度 57%～72%。土壤类型为壤土，有机质含量为 1.63%，pH=7.1，碱解氮 84.3 mg/kg，速效磷 38.5 mg/kg，速效钾 82.1 mg/kg。

每处理重复 4 次，每次处理 3 盆，每盆播种杂草种子 20 粒。

试验共用药 1 次。待杂草 1.5-2 叶期，间苗，保持每盆内杂草 10 株，每处理保留 30 株，然后继续培养至小飞蓬株高 10 厘米，其他杂草 3-4 叶进行处理。

将培养好的试材均匀摆放在面积 0.5m^2 的平台上，用 3WP-2000 型行走式喷雾塔茎叶喷雾，喷液量按 450 公斤/公顷计，喷雾压力 0.3MPa。待全部药液喷完后，关闭气阀，30 秒后，打开喷雾塔门，取出营养钵。然后打开气阀，喷清水 50mL，清洗喷液管。试材处理后移入温室常规培养。

(B)数据调查与统计分析

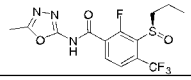
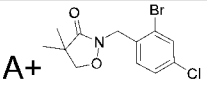
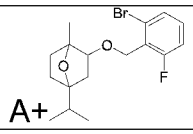
采用绝对数调查法，用刀片沿土壤表面切断存活杂草整株幼苗，用分析天平称量杂草鲜重。对于已经死亡的杂草，按鲜重为零计。

处理后 21 天调查，共调查 1 次。

用 Gowing 法计算各处理混合组合的理论鲜重抑制率(E0=X+Y-X*Y/100)，然后与实测抑制率(E)相比较，评价二者混用对杂草的联合作用类型，当 E-E0 值大于 10%为增效作用、小于-10%为拮抗作用、在-10%～10%之间为加成作用。并根据实际防效和除草剂特点、配方的平衡性等因素确定最佳配比。式中 X 为活性成分 A 用量为 P 时的鲜重抑制率；Y 为活性成分 B 用量为 Q 时的鲜重抑制率。统计结果见下表 5。

表 5　A 混配 B 对杂草的实际防效与联合作用评价

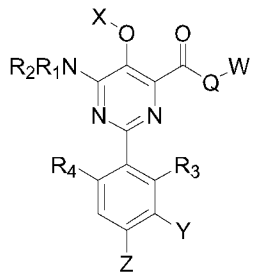
组分(A+B)	杂草	A+B 剂量 (g a.i./ha)	A:B	A 对应剂量单用防效(%)	B 对应剂量单用防效(%)	A+B 防效(%)，E	E0 (%)	E-E0 (%)
A+双唑草酮	泽漆	3+7.5	2:5	58.0	37.1	85.2	73.6	11.6
		3+15	1:5	58.0	55.8	94.7	81.4	13.3

A+苯唑氟草酮	泽漆	3+15	1:5	58.0	34.3	91.4	72.4	19.0
		3+30	1:10	58.0	60.0	100.0	83.2	16.8
A+	泽漆	3+15	1:5	58.0	34.3	86.6	72.4	14.2
		3+30	1:10	58.0	55.4	97.7	81.3	16.4
A+三唑磺草酮	泽漆	3+15	1:5	58.0	20.0	77.5	66.4	11.1
		3+30	1:10	58.0	36.9	87.4	73.5	13.9
A+环吡氟草酮	泽漆	3+15	1:5	58.0	34.7	83.3	72.6	10.7
		3+30	1:10	58.0	55.2	94.0	81.2	12.8
A+氯氟吡氧乙酸异辛酯	婆婆纳	3+60	1:20	62.3	20.3	82.5	70.0	12.5
		3+120	1:40	62.3	40.6	90.6	77.6	13.0
A+氟氯吡啶酯	婆婆纳	3+1.5	2:1	62.3	22.8	82.3	70.9	11.4
		3+3	1:1	62.3	43.1	93.4	78.5	14.9
A+氯氟吡啶酯	婆婆纳	3+3	1:1	62.3	20.1	81.7	69.9	11.8
		3+6	1:2	62.3	45.8	95.0	79.6	15.4
A+草除灵	婆婆纳	3+75	1:25	62.3	24.0	82.6	71.3	11.3
		3+150	1:50	62.3	35.2	90.0	75.6	14.4
A+二氯吡啶酸	婆婆纳	3+45	1:15	62.3	12.4	79.0	67.0	12.0
		3+90	1:30	62.3	33.3	88.4	74.9	13.5
A+氯氨吡啶酸	婆婆纳	3+30	1:10	62.3	18.0	83.7	69.1	14.6
		3+60	1:20	62.3	39.7	96.5	77.3	19.2
A+氨氯吡啶酸	婆婆纳	3+15	1:5	62.3	15.7	80.5	68.2	12.3
		3+30	1:10	62.3	30.8	86.0	73.9	12.1
A+2 甲 4 氯异辛酯	婆婆纳	3+150	1:50	62.3	23.5	86.0	71.2	14.8
		3+300	1:100	62.3	40.8	94.8	77.7	17.1
A+双氟磺草胺	婆婆纳	3+3	1:1	62.3	15.7	80.0	68.2	11.8
		3+6	1:2	62.3	28.1	85.9	72.9	13.0
A+灭草松	鸭舌草	3+150	1:50	66.4	45.2	94.3	81.6	12.7
		3+300	1:100	66.4	60.5	99.7	86.7	13.0
A+敌稗	鸭舌草	3+600	1:200	66.4	22.1	85.0	73.8	11.2
		3+1200	1:400	66.4	37.4	90.4	79.0	11.4
A+	泽漆	3+60	1:20	58.0	25.7	82.3	68.8	13.5
		3+120	1:40	58.0	44.6	90.5	76.7	13.8
A+	陌上菜	3+7.5	2:5	37.7	42.8	76.4	64.4	12.0
		3+15	1:5	37.7	60.7	88.4	75.5	12.9

同时经过很多测试发现，本发明所述化合物及其组合物很多对结缕草、狗牙根、高羊茅、早熟禾、黑麦草、海滨雀稗等禾本科草坪有很好的选择性，能防除很多关键禾本科杂草以及阔叶杂草。对不同施药方式下的甘蔗、大豆、棉花、油葵、马铃薯、果树、蔬菜等测试也显示出极好的选择性和商业价值。

权 利 要 求 书

1、一种苯环取代的嘧啶羧酸类化合物，如通式 I 所示：



I

其中，

X 代表未取代或被卤素取代的烷基；

Y 代表 OR_5；

Z 代表溴、卤代烷基或环烷基；

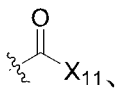
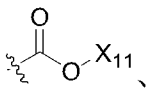
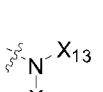
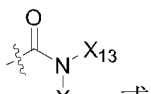
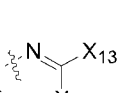
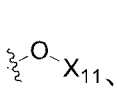
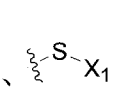
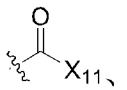
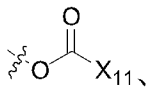
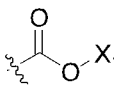
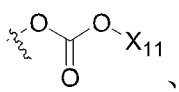
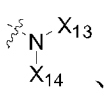
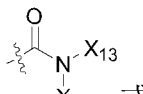
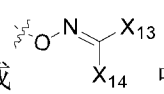
Q 代表 O 或 S；

R_1、R_2 分别独立地代表氢；

R_3 代表卤素或氨基；

R_4 代表氢或卤素；

R_5 代表未取代或被卤素取代的烷基；

W 代表氢或其盐、烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、杂环基、芳基、、、、或，其中，所述“烷基”、“烯基”或“炔基”任选地被选自卤素、氰基、硝基、环烷基、三烷基硅烷基、环烯基、杂环基、芳基、、、、、、、、或中的至少一个基团所取代，所述“环烷基”、“环烯基”、“杂环基”或“芳基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、烷基、烯基、炔基、环烷基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代环烷基、被烷基取代的环烷基、$-OR_{10}$、$-SR_{10}$、$-(CO)OR_{10}$、$-(SO_2)R_{10}$、$-N(R_{10})_2$ 或-O-亚烷基-$(CO)OR_{10}$ 中的至少一个基团所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的$-OCH_2CH_2-$或$-OCH_2O-$形成稠环；

X_{11} 分别独立地代表氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、环烷基烷基、环烯基、环烯基烷基、杂环基、杂环基烷基、芳基或芳基烷基，其中，所述“烷基”、“烯基”或“炔基”任选地被选自卤素、烷氧基中的至少一个基团所取代，所述“环烷基”、“环烷基烷基”、“环烯基”、“环烯基烷基”、“杂环基”、“杂环基烷基”、“芳基”或“芳基烷基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、烷基、烯基、炔基、环烷基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代环烷基、被烷基取代的环烷基、$-OR_{10}$、$-SR_{10}$、$-(CO)OR_{10}$、$-(SO_2)R_{10}$、$-N(R_{10})_2$ 或-O-亚烷基-$(CO)OR_{10}$ 中的至少一个基团

所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的-OCH_2CH_2-或-OCH_2O-形成稠环；

X_{13}、X_{14} 分别独立地代表氢、卤素、氰基、烷氧基、烷氧基烷基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基磺酰基、烷基、烯基、炔基、环烷基、环烷基烷基、环烯基、环烯基烷基、芳基、芳基烷基、杂环基或杂环基烷基，或者基团 $CX_{13}X_{14}$ 一起形成未取代或取代的环状结构，或者基团 $NX_{13}X_{14}$ 一起形成未取代或取代的 1-位为氮原子的杂环基，其中，所述“烷基”、“烯基”或“炔基”任选地被卤素取代，所述“环烷基”、“环烷基烷基”、“环烯基”、“环烯基烷基”、“芳基”、“芳基烷基”、“杂环基”或“杂环基烷基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、烷基、烯基、炔基、环烷基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代环烷基、被烷基取代的环烷基、-OR_{10}、-SR_{10}、-(CO)OR_{10}、-(SO_2)R_{10}、-N(R_{10})$_2$ 或-O-亚烷基-(CO)OR_{10} 中的至少一个基团所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的-OCH_2CH_2-或-OCH_2O-形成稠环；

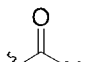
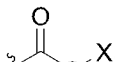
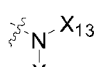
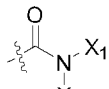
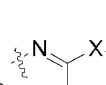
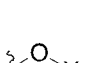
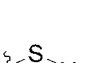
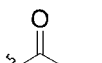
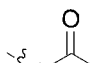
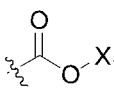
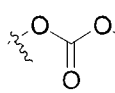
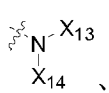
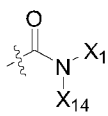
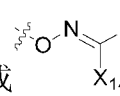
R_{10} 分别独立地代表氢，烷基，卤代烷基，苯基，或被选自卤素、氰基、硝基、烷基、卤代烷基、烷氧基羰基、烷硫基、烷基磺酰基、烷氧基或卤代烷氧基中的至少一个基团所取代的苯基。

2、根据权利要求 1 所述的一种苯环取代的嘧啶羧酸类化合物，其特征在于，

X 代表未取代或被卤素取代的 C1-C8 烷基；

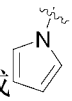
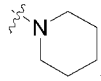
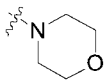
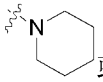
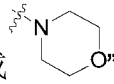
Z 代表溴、卤代 C1-C8 烷基或 C3-C8 环烷基；

R_5 代表未取代或被卤素取代的 C1-C8 烷基；

W 代表氢或其金属盐、胺盐、C1-C8 烷基、C2-C8 烯基、C2-C8 炔基、C3-C8 环烷基、C3-C8 环烯基、杂环基、芳基、、、、、或，其中，所述“C1-C8 烷基”、“C2-C8 烯基”或“C2-C8 炔基”任选地被选自卤素、氰基、硝基、C3-C8 环烷基、三 C1-C8 烷基硅烷基、C3-C8 环烯基、杂环基、芳基、、、、、、、、或中的至少一个基团所取代，所述“C3-C8 环烷基”、“C3-C8 环烯基”、“杂环基”或“芳基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、C1-C8 烷基、C2-C8 烯基、C2-C8 炔基、C3-C8 环烷基、卤代 C1-C8 烷基、卤代 C2-C8 烯基、卤代 C2-C8 炔基、卤代 C3-C8 环烷基、被 C1-C8 烷基取代的 C3-C8 环烷基、-OR_{10}、-SR_{10}、-(CO)OR_{10}、-(SO_2)R_{10}、-N(R_{10})$_2$ 或-O-(C1-C8 亚烷基)-(CO)OR_{10} 中的至少一个基团所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的-OCH_2CH_2-或-OCH_2O-形成稠环；

X_{11} 分别独立地代表氢、C1-C8 烷基、C2-C8 烯基、C2-C8 炔基、C3-C8 环烷基、C3-C8 环烷基 C1-C8 烷基、C3-C8 环烯基、C3-C8 环烯基 C1-C8 烷基、杂环基、杂环基 C1-C8 烷基、芳基或芳基 C1-C8 烷基，其中，所述“C1-C8 烷基”、“C2-C8 烯基”或“C2-C8 炔基”任选地被选自卤素、C1-C8 烷氧基中的至少一个基团所取代，所述“C3-C8 环烷基”、“C3-C8 环烷基 C1-C8 烷基”、“C3-C8 环烯基”、“C3-C8 环烯基 C1-C8 烷基”、“杂环基”、“杂环基 C1-C8

烷基”、“芳基”或“芳基 C1-C8 烷基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、C1-C8 烷基、C2-C8 烯基、C2-C8 炔基、C3-C8 环烷基、卤代 C1-C8 烷基、卤代 C2-C8 烯基、卤代 C2-C8 炔基、卤代 C3-C8 环烷基、被 C1-C8 烷基取代的 C3-C8 环烷基、$-OR_{10}$、$-SR_{10}$、$-(CO)OR_{10}$、$-(SO_2)R_{10}$、$-N(R_{10})_2$或-O-(C1-C8 亚烷基)-$(CO)OR_{10}$中的至少一个基团所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的$-OCH_2CH_2-$或$-OCH_2O-$形成稠环；

X_{13}、X_{14}分别独立地代表氢、卤素、氰基、C1-C8 烷氧基、C1-C8 烷氧基 C1-C8 烷基、C1-C8 烷基羰基、C1-C8 烷氧基羰基、C1-C8 烷基磺酰基、C1-C8 烷基、C2-C8 烯基、C2-C8 炔基、C3-C8 环烷基、C3-C8 环烷基 C1-C8 烷基、C3-C8 环烯基、C3-C8 环烯基 C1-C8 烷基、芳基、芳基 C1-C8 烷基、杂环基或杂环基 C1-C8 烷基，或者基团$CX_{13}X_{14}$一起形成 5~8 元碳环或含氧、硫或氮的杂环，或者基团$NX_{13}X_{14}$一起形成、、、或，其中，所述“C1-C8 烷基”、“C2-C8 烯基”或“C2-C8 炔基”任选地被卤素取代，所述“C3-C8 环烷基”、“C3-C8 环烷基 C1-C8 烷基”、“C3-C8 环烯基”、“C3-C8 环烯基 C1-C8 烷基”、“芳基”、“芳基 C1-C8 烷基”、“杂环基”或“杂环基 C1-C8 烷基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、C1-C8 烷基、C2-C8 烯基、C2-C8 炔基、C3-C8 环烷基、卤代 C1-C8 烷基、卤代 C2-C8 烯基、卤代 C2-C8 炔基、卤代 C3-C8 环烷基、被 C1-C8 烷基取代的 C3-C8 环烷基、$-OR_{10}$、$-SR_{10}$、$-(CO)OR_{10}$、$-(SO_2)R_{10}$、$-N(R_{10})_2$或-O-(C1-C8 亚烷基)-$(CO)OR_{10}$中的至少一个基团所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的$-OCH_2CH_2-$或$-OCH_2O-$形成稠环，所述“5~8 元碳环或含氧、硫或氮的杂环”任选地被选自 C1-C8 烷基、C1-C8 烷氧羰基或苄基中的至少一个基团所取代，或者与芳基或杂环基形成稠环结构；所述“、、、或”任选地被选自氧代、C1-C8 烷基或 C1-C8 烷氧羰基中的至少一个基团所取代；

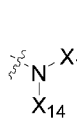
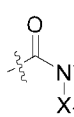
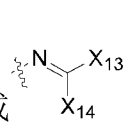
R_{10}分别独立地代表氢，C1-C8 烷基，卤代 C1-C8 烷基，苯基，或被选自卤素、氰基、硝基、C1-C8 烷基、卤代 C1-C8 烷基、C1-C8 烷氧基羰基、C1-C8 烷硫基、C1-C8 烷基磺酰基、C1-C8 烷氧基或卤代 C1-C8 烷氧基中的至少一个基团所取代的苯基。

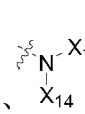
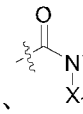
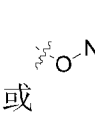
3、根据权利要求 1 或 2 所述的一种苯环取代的嘧啶羧酸类化合物，其特征在于，

X 代表未取代或被卤素取代的 C1-C6 烷基；

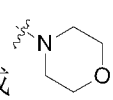
Z 代表溴、卤代 C1-C6 烷基或 C3-C8 环烷基；

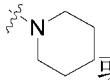
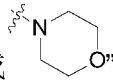
R_5代表未取代或被卤素取代的 C1-C6 烷基；

W 代表氢或其钠盐、钾盐、C1-C6 烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、C3-C6 环烷基、C3-C6 环烯基、杂环基、芳基、、、、或，其中，所述“C1-C6 烷基”、“C2-C6 烯基”或“C2-C6 炔基”任选地被选自卤素、氰基、硝基、C3-C6 环烷

基、三 C1-C6 烷基硅烷基、C3-C6 环烯基、杂环基、芳基、、、、、、、、、或中的 1、2 或 3 个基团所取代，所述“C3-C6 环烷基”、“C3-C6 环烯基”、“杂环基”或“芳基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、C1-C6 烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、C3-C6 环烷基、卤代 C1-C6 烷基、卤代 C2-C6 烯基、卤代 C2-C6 炔基、卤代 C3-C6 环烷基、被 C1-C6 烷基取代的 C3-C6 环烷基、$-OR_{10}$、$-SR_{10}$、$-(CO)OR_{10}$、$-(SO_2)R_{10}$、$-N(R_{10})_2$ 或 -O-(C1-C6 亚烷基)-$(CO)OR_{10}$ 中的 1、2 或 3 个基团所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的$-OCH_2CH_2-$或$-OCH_2O-$形成稠环；

X_{11} 分别独立地代表氢、C1-C6 烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、C3-C6 环烷基、C3-C6 环烷基 C1-C6 烷基、C3-C6 环烯基、C3-C6 环烯基 C1-C6 烷基、杂环基、杂环基 C1-C6 烷基、芳基或芳基 C1-C6 烷基，其中，所述“C1-C6 烷基”、“C2-C6 烯基”或“C2-C6 炔基”任选地被选自卤素、C1-C6 烷氧基中的至少一个基团所取代，所述“C3-C6 环烷基”、“C3-C6 环烷基 C1-C6 烷基”、“C3-C6 环烯基”、“C3-C6 环烯基 C1-C6 烷基”、“杂环基”、“杂环基 C1-C6 烷基”、“芳基”或“芳基 C1-C6 烷基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、C1-C6 烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、C3-C6 环烷基、卤代 C1-C6 烷基、卤代 C2-C6 烯基、卤代 C2-C6 炔基、卤代 C3-C6 环烷基、被 C1-C6 烷基取代的 C3-C6 环烷基、$-OR_{10}$、$-SR_{10}$、$-(CO)OR_{10}$、$-(SO_2)R_{10}$、$-N(R_{10})_2$ 或 -O-(C1-C6 亚烷基)-$(CO)OR_{10}$ 中的 1、2 或 3 个基团所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的$-OCH_2CH_2-$或$-OCH_2O-$形成稠环；

X_{13}、X_{14} 分别独立地代表氢、卤素、氰基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 烷氧基 C1-C6 烷基、C1-C6 烷基羰基、C1-C6 烷氧基羰基、C1-C6 烷基磺酰基、C1-C6 烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、C3-C6 环烷基、C3-C6 环烷基 C1-C6 烷基、C3-C6 环烯基、C3-C6 环烯基 C1-C6 烷基、芳基、芳基 C1-C6 烷基、杂环基或杂环基 C1-C6 烷基，或者基团 $CX_{13}X_{14}$ 一起形成 5~8 元饱和碳环、或，或者基团 $NX_{13}X_{14}$ 一起形成、、、或，其中，所述“C1-C6 烷基”、“C2-C6 烯基”或“C2-C6 炔基”任选地被卤素取代，所述“C3-C6 环烷基”、“C3-C6 环烷基 C1-C6 烷基”、“C3-C6 环烯基”、“C3-C6 环烯基 C1-C6 烷基”、“芳基”、“芳基 C1-C6 烷基”、“杂环基”或“杂环基 C1-C6 烷基”任选地被选自氧代、卤素、氰基、硝基、C1-C6 烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、C3-C6 环烷基、卤代 C1-C6 烷基、卤代 C2-C6 烯基、卤代 C2-C6 炔基、卤代 C3-C6 环烷基、被 C1-C6 烷基取代的 C3-C6 环烷基、$-OR_{10}$、$-SR_{10}$、$-(CO)OR_{10}$、$-(SO_2)R_{10}$、$-N(R_{10})_2$ 或 -O-(C1-C6 亚烷基)-$(CO)OR_{10}$ 中的 1、2 或 3 个基团所取代，或者环上相邻两个碳原子与未取代的或被卤素所取代的$-OCH_2CH_2-$或$-OCH_2O-$形成稠环，所述“5~8 元饱和碳环、或”任选地被选自 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧羰

基或苄基中的 1、2 或 3 个基团所取代，或者与芳基或杂环基形成稠环结构，所述“、、、或”任选地被选自氧代、C1-C6 烷基或 C1-C6 烷氧羰基中的 1、2 或 3 个基团所取代；

R_{10} 分别独立地代表氢，C1-C6 烷基，卤代 C1-C6 烷基，苯基，或被选自卤素、氰基、硝基、C1-C6 烷基、卤代 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基羰基、C1-C6 烷硫基、C1-C6 烷基磺酰基、C1-C6 烷氧基或卤代 C1-C6 烷氧基中的 1、2 或 3 个基团所取代的苯基。

4、根据权利要求 1-3 任意一项所述的一种苯环取代的嘧啶羧酸类化合物，其特征在于，

X 代表甲基、CHF_2、CH_2F 或 CF_3；

Z 代表溴、CF_3 或环丙基；

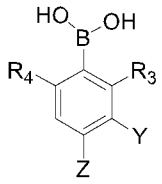
R_3 代表氟、氯或氨基；

R_4 代表氢或氟；

R_5 代表甲基、CHF_2、CH_2F 或 CF_3；

优选地，所述化合物选自说明书表 1 中的任意一个。

5、一种中间体化合物，如通式 II 所示：

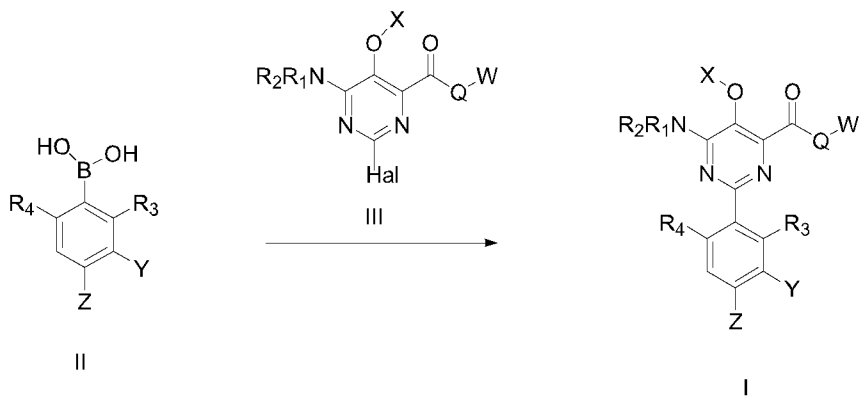


II

其中，取代基 R_3、R_4、Y 和 Z 的定义如权利要求 1-4 任意一项所述。

6、一种如权利要求 1-5 任意一项所述的苯环取代的嘧啶羧酸类化合物的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

将通式 II 所示的化合物与通式 III 所示的化合物进行反应制得如通式 I 所示的化合物，其反应方程式如下：

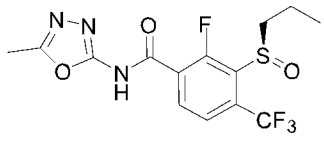


II　　III　　I

其中，Hal 代表卤素，优选 Cl；取代基 R_1、R_2、R_3、R_4、X、Y、Z、Q 和 W 的定义如权利要求 1-4 任意一项所述。

7、根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述反应在催化剂、碱和溶剂的存在下进行；优选地，所述催化剂为钯催化剂[如 $Pd(dppf)Cl_2·CH_2Cl_2$、$Pd(dppf)Cl_2$、$Pd(PPh_3)_4$、甲烷磺酸(2-二环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯)(2'-甲胺基-1,1'-联苯-2-基)钯(II)或甲磺酸(三叔丁基膦基)(2'-甲氨基-1,1'-联苯-2-基)钯(II)等]或镍催化剂；优选地，所述碱选自无机碱(如 K_2CO_3、Na_2CO_3、Cs_2CO_3、$NaHCO_3$、$KHCO_3$、KF、CsF、K_3PO_4、K_2HPO_4、NaOH、KOH 等)或有机碱(如吡唑、三乙胺、DIEA、三甲基硅烷醇钾、AcOK、AcONa、MeONa、EtONa、t-BuONa 等)中的至少一种；优选地，所述溶剂为有机溶剂/水，二者体积比优选为 20/1-1/1，所述有机溶剂优选为二氧六环、甲苯、DMF、DMSO、DMA、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙腈、二氯乙烷、二氯甲烷或乙酸乙酯。

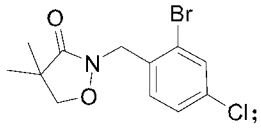
8.一种除草剂组合物，其特征在于，包括除草有效量的权利要求 1-4 任意一项所述的苯环取代的嘧啶羧酸类化合物中的至少一种，优选地，还包括制剂助剂，更优选地，还包括其他活性物质，所述活性物质优选以下化合物中的一种或两种以上：

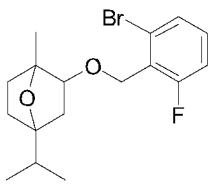
(1)HPPD 抑制剂：、双唑草酮、苯唑氟草酮、环吡氟草酮、三唑磺草酮；

(2)ALS 抑制剂：双氟磺草胺；

(3)合成激素类：氟氯吡啶酯、氯氟吡啶酯、氯氟吡氧乙酸异辛酯、草除灵、二氯吡啶酸、氯氨吡啶酸、氨氯吡啶酸、2 甲 4 氯异辛酯；

(4)PSII 抑制剂：敌稗、灭草松；

(5)DOXP 抑制剂：；

(6)FAT 抑制剂：；

进一步优选地，所述组合物中权利要求 1-4 任意一项所述的苯环取代的嘧啶羧酸类化合物与其他前述活性物质的重量比为 1:500~20:1、1:400~10:1、1:300~5:1、1:200~2:1、1:100~2:1、1:50~2:1、1:30~2:1、1:20~2:1、1:10~2:1 或 1:5~1:1。

9.一种控制杂草的方法，其特征在于，包括将除草有效量的权利要求 1-4 任意一项所述的苯环取代的嘧啶羧酸类化合物中的至少一种或权利要求 8 所述的除草剂组合物使用在植物上或者杂草区域。

10.如权利要求 1-4 任意一项所述的苯环取代的嘧啶羧酸类化合物中的至少一种或权利要求 8 所述的除草剂组合物在控制杂草上的用途，优选地，将所述的苯环取代的嘧啶羧酸类化合物用于防除有用作物中的杂草，所述有用作物为转基因作物或者基因组编辑技术处理过的作物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2024/075642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D239/42(2006.01)i; A01N43/54(2006.01)i; A01P13/00(2006.01)i; C07F5/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07D239/42, A01N43/54, A01P13/-, C07F5/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, VEN, DWPI, CNKI, REGISTRY, CAPLUS, MARPAT: 嘧啶, 苯, 氨, 胺, 酸, 酰胺, 酯, 氧, 硼酸, pyrimidine, phenyl, Ammonia, amine, acid, amide, ester, oxygen, boronic, acid, 根据通式I和II进行的结构式检索, search according to structural formulae I and II

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109721546 A (QINGDAO QINGYUAN COMPOUND CO., LTD.) 07 May 2019 (2019-05-07) claims 1-2 and 8-10, description, table 1, and abstract	1-4, 8-10
Y	CN 109721546 A (QINGDAO QINGYUAN COMPOUND CO., LTD.) 07 May 2019 (2019-05-07) claims 1-2 and 7-10, description, table 1, and abstract	6-7
X	CN 108586357 A (QINGDAO QINGYUAN COMPOUND CO., LTD.) 28 September 2018 (2018-09-28) claims 1-2 and 8-10, abstract, and description, table 1	1-4, 8-10
Y	CN 108586357 A (QINGDAO QINGYUAN COMPOUND CO., LTD.) 28 September 2018 (2018-09-28) claims 1-2 and 8-10, abstract, and description, table 1	6-7
X	CN 105073742 A (JANSSEN PHARMACEUTICA NV) 18 November 2015 (2015-11-18) description, paragraphs [0260] and [1161]	5

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 May 2024	**23 May 2024**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105073742 A (JANSSEN PHARMACEUTICA NV) 18 November 2015 (2015-11-18) description, paragraphs [0260], [1161] and [1164]	6-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2024/075642

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

This International Authority considers that the claims comprise two inventions as follows:

I: Claims 1-4 and 6-10 relate to a compound of formula I, a preparation method therefor, a herbicide composition, and a method for controlling weeds.

II: Claim 5 relates to an intermediate compound of formula II.

An intermediate and a final product comply with the requirement of unity of invention only when they have a same basic structural unit and when the final product is manufactured directly from the intermediate. The basic chemical structure of the compound of formula I involved in claims 1-4 and 6-10 is different from that of the intermediate compound of formula II of claim 5, and the chemical structures of the two compounds are also not technically closely related. Therefore, claims 1-4 and 6-10 and claim 5 lack unity, and do not comply with the requirement of unity of invention (PCT Rule 13).

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☑ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/075642

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109721546	A	07 May 2019	WO	2020133403	A1	02 July 2020
				CN	109721546	B	20 November 2020
CN	108586357	A	28 September 2018	WO	2020006869	A1	09 January 2020
				AU	2018430945	A1	04 March 2021
				AU	2018430945	B2	13 July 2023
CN	105073742	A	18 November 2015	CA	2899904	A1	07 August 2014
				US	2017327514	A1	16 November 2017
				US	10047101	B2	14 August 2018
				TW	201444799	A	01 December 2014
				TWI	644899	B	21 December 2018
				US	2015368270	A1	24 December 2015
				US	9732093	B2	15 August 2017
				UY	35305	A	29 August 2014
				US	2015252008	A1	10 September 2015
				US	9926333	B2	27 March 2018
				KR	20160004258	A	12 January 2016
				EA	201591451	A1	30 December 2015
				EA	030404	B1	31 July 2018
				MX	2015010106	A	14 January 2016
				MX	364069	B	10 April 2019
				AU	2014212193	A1	30 July 2015
				AU	2014212193	B2	15 June 2017
				HK	1217489	A1	13 January 2017
				JP	2016514089	A	19 May 2016
				JP	6328145	B2	23 May 2018
				US	2014221310	A1	07 August 2014
				US	9073876	B2	07 July 2015
				AU	2017213500	A1	31 August 2017
				AU	2017213500	B2	28 February 2019
				BR	112015018504	A2	18 July 2017
				EP	2951169	A1	09 December 2015
				EP	2951169	B1	28 August 2019
				WO	2014121040	A1	07 August 2014
				WO	2014121040	A8	12 February 2015

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2024/075642

A. 主题的分类

C07D239/42(2006.01)i；A01N43/54(2006.01)i；A01P13/00(2006.01)i；C07F5/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC：C07D239/42, A01N43/54, A01P13/−，C07F5/02

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNTXT，VEN，DWPI，CNKI，REGISTRY，CAPLUS，MARPAT：嘧啶，苯， 氨，胺，酸，酰胺，酯，氧，硼酸，pyrimidine ，phenyl，Ammonia, amine, acid, amide, ester, oxygen, boronic，acid,根据通式I和II进行的结构式检索

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 109721546 A (青岛清原化合物有限公司) 2019年5月7日 (2019 - 05 - 07) 权利要求1−2、8−10，说明书表1和摘要	1−4,8−10
Y	CN 109721546 A (青岛清原化合物有限公司) 2019年5月7日 (2019 - 05 - 07) 权利要求1−2、7−10，说明书表1和摘要	6−7
X	CN 108586357 A (青岛清原化合物有限公司) 2018年9月28日 (2018 - 09 - 28) 权利要求1−2、8−10，摘要和说明书表1	1−4,8−10
Y	CN 108586357 A (青岛清原化合物有限公司) 2018年9月28日 (2018 - 09 - 28) 权利要求1−2、8−10，摘要和说明书表1	6−7
X	CN 105073742 A (詹森药业有限公司) 2015年11月18日 (2015 - 11 - 18) 说明书第[0260]、[1161]段	5
Y	CN 105073742 A (詹森药业有限公司) 2015年11月18日 (2015 - 11 - 18) 说明书第[0260]、[1161]、[1164]段	6−7

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2024年5月22日	2024年5月23日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 陈俊霞 电话号码 (+86) 010−62086343

第III栏　　缺乏发明单一性的意见(续第1页第3项)

本国际检索单位在该国际申请中发现多项发明，即：

本国际单位认为权利要求书包括2项发明，如下所示：

Ⅰ：权利要求1-4、6-10涉及式I化合物、其制备方法、除草剂组合物及控制杂草的方法。

Ⅱ：权利要求5涉及式II的中间体化合物。

中间体与最终产品只有在具有相同的基本结构单元、且最终产品直接由该中间体制造时，二者才具有单一性。权利要求1-4、6-10所涉及的式I化合物与权利要求5请求保护的式II的中间体化合物之间的基本化学结构不同，且二者的化学结构在技术上也非密切相关，因此，权利要求1-4、6-10与权利要求5之间不具备单一性，不满足PCT细则第13条关于发明单一性的要求。

1. ☐ 由于申请人按时缴纳了被要求缴纳的全部附加检索费，本国际检索报告涉及全部可作检索的权利要求。

2. ☑ 由于无需付出有理由要求附加费的劳动即能对全部可检索的权利要求进行检索，本单位未通知缴纳任何加费。

3. ☐ 由于申请人仅按时缴纳了部分被要求缴纳的附加检索费，本国际检索报告仅涉及已缴费的那些权利要求，具体地说，是权利要求：

4. ☐ 申请人未按时缴纳被要求缴纳的附加检索费。因此，本国际检索报告仅涉及权利要求书中首先提及的发明；包含该发明的权利要求是：

对异议的意见

☐ 申请人缴纳了附加检索费，同时提交了异议书，适用时，缴纳了异议费。

☐ 申请人缴纳了附加检索费，同时提交了异议书，但未在通知书规定的时间期限内缴纳异议费。

☐ 缴纳附加检索费时未提交异议书。

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/075642

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109721546	A	2019年5月7日	WO	2020133403	A1	2020年7月2日
				CN	109721546	B	2020年11月20日
CN	108586357	A	2018年9月28日	WO	2020006869	A1	2020年1月9日
				AU	2018430945	A1	2021年3月4日
				AU	2018430945	B2	2023年7月13日
CN	105073742	A	2015年11月18日	CA	2899904	A1	2014年8月7日
				US	2017327514	A1	2017年11月16日
				US	10047101	B2	2018年8月14日
				TW	201444799	A	2014年12月1日
				TWI	644899	B	2018年12月21日
				US	2015368270	A1	2015年12月24日
				US	9732093	B2	2017年8月15日
				UY	35305	A	2014年8月29日
				US	2015252008	A1	2015年9月10日
				US	9926333	B2	2018年3月27日
				KR	20160004258	A	2016年1月12日
				EA	201591451	A1	2015年12月30日
				EA	030404	B1	2018年7月31日
				MX	2015010106	A	2016年1月14日
				MX	364069	B	2019年4月10日
				AU	2014212193	A1	2015年7月30日
				AU	2014212193	B2	2017年6月15日
				HK	1217489	A1	2017年1月13日
				JP	2016514089	A	2016年5月19日
				JP	6328145	B2	2018年5月23日
				US	2014221310	A1	2014年8月7日
				US	9073876	B2	2015年7月7日
				AU	2017213500	A1	2017年8月31日
				AU	2017213500	B2	2019年2月28日
				BR	112015018504	A2	2017年7月18日
				EP	2951169	A1	2015年12月9日
				EP	2951169	B1	2019年8月28日
				WO	2014121040	A1	2014年8月7日
				WO	2014121040	A8	2015年2月12日