



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102369203 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201080015443. 8

(22) 申请日 2010. 03. 31

(30) 优先权数据

0905963. 5 2009. 04. 06 GB

0917407. 9 2009. 10. 05 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 09. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2010/000638 2010. 03. 31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/116122 EN 2010. 10. 14

(73) 专利权人 辛根塔有限公司

地址 英国萨里郡

(72) 发明人 R·萨蒙 G·米特舍尔

J·A·莫里斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李华英

(51) Int. Cl.

C07D 471/04 (2006. 01)

C07D 215/227 (2006. 01)

A01N 43/90 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5258356 A, 1993. 11. 02, 说明书第 1 - 6 栏.

US 5723413 A, 1998. 03. 03, 权利要求 1 - 16.

CN 101052628 A, 2007. 10. 10, 说明书第 1 - 210 页.

审查员 李敏

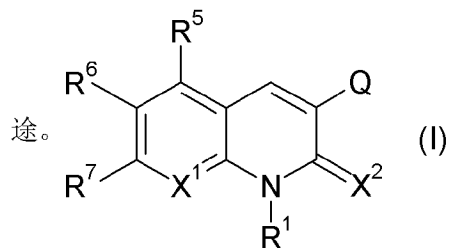
权利要求书2页 说明书37页

(54) 发明名称

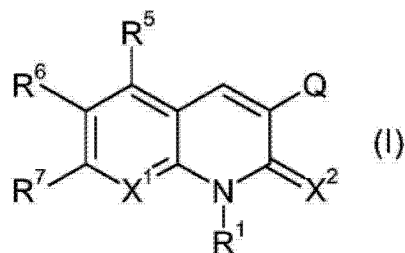
除草化合物

(57) 摘要

本发明涉及新的除草用式 (I) 氧代吡啶和硫羰吡啶衍生物, 或所述化合物的农学上可接受的盐, 其中 R¹, R⁵, R⁶, R⁷, X¹, X² 和 Q 如本文所定义。本发明还涉及制备所述氧代吡啶衍生物的方法和中间体, 涉及包含所述除草化合物的组合物, 并且涉及它们尤其是在有用植物的作物中防治杂草的用途。



1. 除草的式 (I) 化合物：



或所述化合物的农学上可接受的盐,其中：

R¹ 选自 C₁-C₆ 烷基, C₁-C₃- 烷氧基 -C₁-C₃- 烷基, C₁-C₆- 卤代烷基, C₂-C₆- 卤代烯基, C₂-C₆- 烯基, 噻吩基, 苄基, 苄基可被卤素、C₁-C₃- 烷氧基取代, 苯基, 苯基可被卤素、C₁-C₃- 烷氧基、C₁-C₃- 烷基、C₁-C₃- 卤代烷基取代, 和吡啶基, 吡啶基可被 C₁-C₃- 烷氧基取代；

R⁵ 是氢或甲基；

R⁶ 是氟；

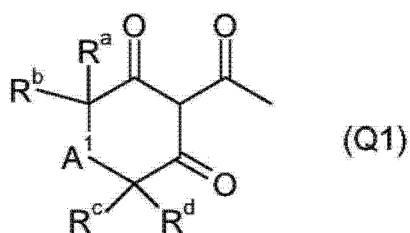
R⁷ 氢或甲基；

X¹=N 或 C-R⁸；

X²=O；

R⁸ 是氢；

Q 是：



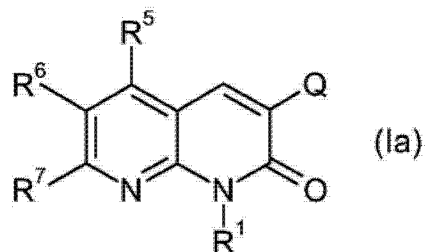
其中

A¹ 是 (CR^eR^f)_q；

q=1；

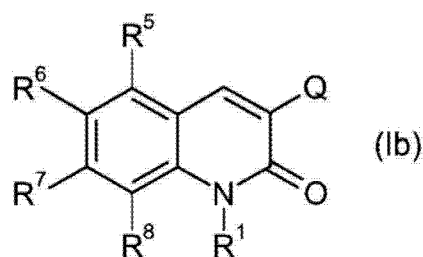
R^a、R^b、R^c、R^d、R^e 和 R^f 是氢。

2. 根据权利要求 1 的除草化合物,具有式 (Ia)



其中 R¹, R⁵, R⁶, R⁷ 和 Q 如权利要求 1 中所定义。

3. 根据权利要求 1 的除草化合物,具有式 (Ib)



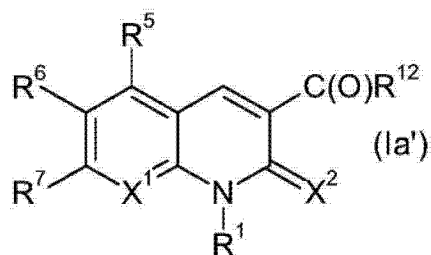
其中 R^1 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 和 Q 如权利要求 1 中所定义。

4. 根据前述权利要求中任一项的化合物的农业上可接受的盐, 其中所述盐选自 Na^+ , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 。

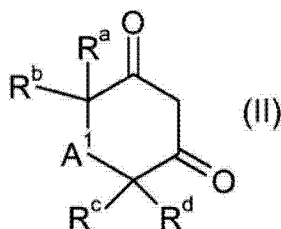
5. 一种除草组合物, 包含根据前述权利要求中任一项的除草化合物和农业上可接受的配制助剂。

6. 一种在含有作物植物和杂草的处所选择性防治杂草的方法, 其中该方法包括向杂草的处所施用防治量的根据权利要求 5 的组合物。

7. 制备其中 $Q=Q1$ 的式 (I) 化合物的方法, 其包括在惰性有机溶剂和碱存在下将式 (Ia') 化合物



其中各个取代基如权利要求 1 中所定义, 而其中 R^{12} 是卤素, 与式 (II) 化合物反应



其中各个取代基如权利要求 1 中所定义。

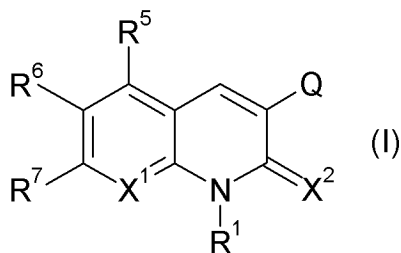
8. 如权利要求 1 所定义的式 (I) 化合物作为除草剂的用途。

除草化合物

[0001] 本发明涉及新的除草氧代吡啶和硫羰吡啶衍生物,涉及它们的制备方法,涉及包含所述除草化合物的组合物,并且涉及它们尤其是在有用植物的作物中防治杂草的用途,或者抑制植物生长的用途。

[0002] 根据本发明提供除草的式 (I) 化合物:

[0003]



[0004] 或所述化合物的农学上可接受的盐,其中:-

[0005] R^1 选自氢, C_1-C_6 烷基, C_1-C_6 卤代烷基, C_1-C_3 烷氧基- C_1-C_3 烷基, C_1-C_3 烷氧基- C_1-C_3 烷氧基- C_1-C_3 烷基, C_1-C_3 烷氧基- C_1-C_3 - 卤代烷基, C_1-C_3 - 烷氧基- C_1-C_3 - 烷氧基- C_1-C_3 - 卤代烷基, C_4-C_6 - 氧杂取代的环烷氧基- C_1-C_3 - 烷基, C_4-C_6 - 氧杂取代的环烷基- C_1-C_3 - 烷氧基- C_1-C_3 - 烷基, C_4-C_6 - 氧杂取代的环烷氧基- C_1-C_3 - 卤代烷基, C_4-C_6 - 氧杂取代的环烷基- C_1-C_3 - 烷氧基- C_1-C_3 - 烷氧基- C_1-C_3 - 卤代烷基, (C_1-C_3 烷磺酰基- C_1-C_3 烷基氨基)- C_1-C_3 烷基, (C_1-C_3 烷磺酰基- C_3-C_4 环烷基氨基)- C_1-C_3 烷基, C_1-C_6 烷基羰基- C_1-C_3 烷基, C_3-C_6 环烷基- C_2-C_6 烯基, C_3-C_6 炔基, C_2-C_6 - 烯基, C_2-C_6 - 卤代烯基, 氰基- C_1-C_6 - 烷基, 芳基羰基- C_1-C_3 - 烷基 (其中所述芳基可以任选用一个或多个选自下述的取代基取代: 卤代, C_1-C_3 - 烷氧基, C_1-C_3 - 烷基, C_1-C_3 卤代烷基), 芳基- C_1-C_6 烷基, 芳氧基- C_1-C_6 烷基 (其中在两种情况下, 所述芳基可以任选用一个或多个选自下述的取代基取代: 卤代, C_1-C_3 - 烷氧基, C_1-C_3 - 烷基, C_1-C_3 卤代烷基), 和 3 至 10 元单环或双环环系, 其可以是芳族、饱和或部分饱和的并且能够含有 1 至 4 个各独立选自氮、氧和硫的杂原子, 所述环系任选由一个或多个选自下述的取代基取代: C_1-C_3 烷基, C_1-C_3 卤代烷基, C_1-C_3 烯基, C_1-C_3 炔基, C_1-C_3 烷氧基, C_1-C_3 卤代烷氧基, C_1-C_6 烷基-S(O)_p-, C_1-C_6 卤代烷基-S(O)_p-, 芳基, 芳基-S(O)_p, 杂芳基-S(O)_p, 芳氧基, 杂芳氧基, C_1-C_3 烷氧羰基, C_1-C_3 烷基氨基-S(O)_p-, C_1-C_3 烷基氨基-S(O)_p- C_1-C_3 烷基, C_1-C_3 二烷基氨基-S(O)_p-, C_1-C_3 二烷基氨基-S(O)_p- C_1-C_3 烷基, C_1-C_3 烷基氨基羰基-, C_1-C_3 烷基氨基羰基- C_1-C_3 烷基, C_1-C_3 二烷基氨基羰基, C_1-C_3 二烷基氨基羰基- C_1-C_3 烷基, C_1-C_3 烷基羰基氨基, C_1-C_3 烷基-S(O)_p-氨基, 氰基和硝基; 所述杂芳基取代基含有一至三个各独立选自氧、氮和硫的杂原子, 并且其中所述芳基或杂芳基部分可以任选由一个或多个选自下述的取代基取代: 卤代, C_1-C_3 烷基, C_1-C_3 卤代烷基, C_1-C_3 烷氧基, C_1-C_3 卤代烷氧基, 苯基, 氰基和硝基;

[0006] R^5 选自氢, 氯, 氟和甲基;

[0007] R^6 选自氢, 氟, 氯, 羟基和甲基;

[0008] R^7 选自氢, 氰基, 硝基, 卤素, 羟基, 氢硫基, C_1-C_6 烷基, C_3-C_6 环烷基, C_1-C_6 卤代烷基, C_2-C_6 卤代烯基, C_2-C_6 烯基, 芳基- C_2-C_6 烯基, C_3-C_6 炔基, C_1-C_6 烷氧基, C_4-C_7 环烷氧基,

C_1-C_6 卤代烷氧基, C_1-C_6 烷基 $-S(O)_p$, C_3-C_6 环烷基 $-S(O)_p$, C_1-C_6 卤代烷基 $-S(O)_p$, C_3-C_6 卤代环烷基 $-S(O)_p$, C_1-C_6 烷基羰基氨基, (C_1-C_6 烷基羰基) C_1-C_3 烷基氨基, (C_3-C_6 环烷基羰基) 氨基, (C_3-C_6 环烷基羰基) C_1-C_3 烷基氨基, 芳基羰基氨基, (芳基羰基) $-C_{1-3}$ 烷基氨基, (杂芳基羰基) 氨基, (杂芳基羰基) C_1-C_3 烷基氨基, 氨基, C_1-C_6 烷基氨基, C_2-C_6 二烷基氨基, C_2-C_6 烯基氨基, C_1-C_6 烷氧基 $-C_2-C_6-$ 烷基氨基, (C_1-C_6 烷氧基 $-C_2-C_4-$ 烷基) $-C_1-C_6-$ 烷基氨基, C_3-C_6 环烷基氨基, C_3-C_6 环卤代烷基氨基, C_1-C_3 烷氧基 $-C_3-C_6$ 环烷基氨基, C_3-C_6 炔基氨基, 二烷基氨基, 其中所述取代基联接形成任选含有氧 (例如吗啉基) 和 / 或任选由 C_1-C_3- 烷氧基和 / 或卤素 (特别是氟) 取代的 4-6 元环 (例如吡咯烷基, 哌啶基), C_2-C_6 二烷基氨基磺酰基, C_1-C_6 烷基氨基磺酰基, C_1-C_6 烷氧基 $-C_1-C_6$ 烷基, C_1-C_6 烷氧基 $-C_2-C_6$ 烷氧基, C_1-C_6 烷氧基 $-C_2-C_6$ 烷氧基 $-C_1-C_6-$ 烷基, C_3-C_6 烯基 $-C_2-C_6$ 烷氧基, C_3-C_6 炔基 $-C_1-C_6$ 烷氧基, C_1-C_6 烷氧羰基, C_1-C_6 烷基羰基, C_1-C_4 烷基烯基 $-S(O)_p-R'$, C_1-C_4 烷基烯基 $-CO_2-R'$, C_1-C_4 烷基烯基 $-(CO)N-R'R'$, 芳基 (例如苯基), 芳基 C_1-C_3 烷基, 芳基 $-S(O)_p$, 杂芳基 $-S(O)_p$, 芳氧基 (例如苯氧基), 5 或 6- 元杂芳基, 杂芳基 C_1-C_3 烷基和杂芳氧基, 所述杂芳基含有一至三个各独立选自氧、氮和硫的杂原子, 其中所述芳基或杂芳基部分可以任选由一个或多个选自下述的取代基取代: C_1-C_3 烷基, C_1-C_3 卤代烷基, C_1-C_3 烷氧基, C_1-C_3 卤代烷氧基, 卤代, 氰基和硝基;

[0009] $X^1 = N-(O)_n$ 或 $C-R^8$;

[0010] $X^2 = O$ 或 S ;

[0011] $n = 0$ 或 1 ;

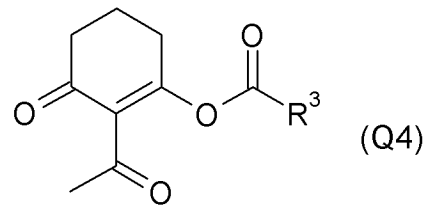
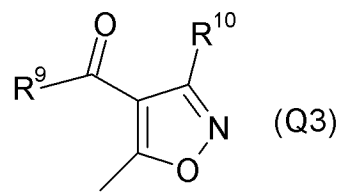
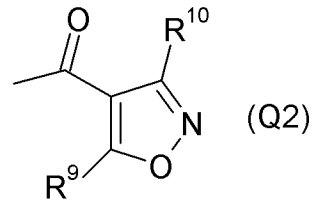
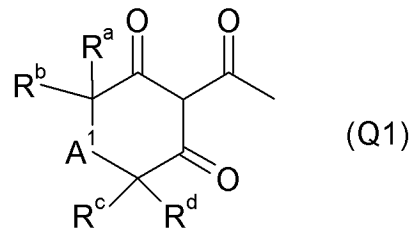
[0012] $p = 0, 1$ 或 2 ;

[0013] R' 独立地选自氢和 C_1-C_6 烷基;

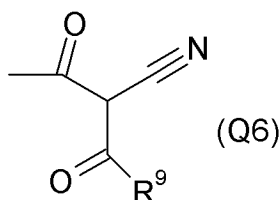
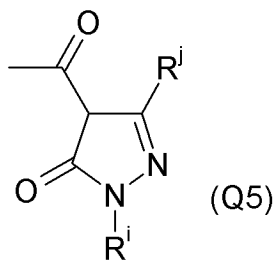
[0014] R^8 选自氢, 卤素, C_1-C_6 烷基, C_1-C_6 卤代烷基, C_1-C_6 烷基羰基 $-C_1-C_3$ 烷基, C_3-C_6 环烷基 $-C_2-C_6$ 烯基例如环己基次甲基 (cyclohexylmethylene), C_3-C_6 炔基 (例如炔丙基), C_2-C_6- 烯基 (例如烯丙基), C_1-C_6 烷氧基 C_1-C_6 烷基, 氰基 $-C_1-C_6-$ 烷基, 芳基羰基 $-C_1-C_3-$ 烷基 (其中所述芳基可以任选用一个或多个选自下述的取代基取代: 卤代, C_1-C_3- 烷氧基, C_1-C_3- 烷基, C_1-C_3 卤代烷基), 芳基 $-C_1-C_6$ 烷基 (其中所述芳基可以任选用一个或多个选自下述的取代基取代: 卤代, C_1-C_3- 烷氧基, C_1-C_3- 烷基, C_1-C_3 卤代烷基), C_1-C_6 烷氧基 C_1-C_6 烷氧基 C_1-C_6 烷基, 芳基, 5 或 6- 元杂芳基, 5 或 6- 元杂芳基 $-C_1-C_3-$ 烷基和杂环基 $-C_1-C_3-$ 烷基, 所述杂芳基或杂环基含有一至三个各独立选自氧、氮和硫的杂原子, 并且其中所述芳基、杂环基或杂芳基部分可以任选由一个或多个选自下述的取代基取代: 卤素, C_1-C_3 烷基, C_1-C_3 卤代烷基和 C_1-C_3 烷氧基, 氰基和硝基;

[0015] Q 选自:

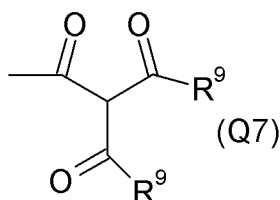
[0016]



[0017]



和



[0018] 其中

[0019] A^1 选自 O , $C(O)$, S , SO , SO_2 和 $(CR^eR_f)_q$;

[0020] $q = 0, 1$ 或 2 ;

[0021] R^a , R^b , R^c , R^d , R^e 和 R^f 各自独立选自 C_1 - C_4 烷基, 其可以被选自下述基团的取代基单-、二-或三-取代: C_1 - C_4 烷氧基, 卤素, 羟基, 氰基, 羟基羰基, C_1 - C_4 烷氧羰基, C_1 - C_4 烷硫基, C_1 - C_4 烷基亚磺酰基, C_1 - C_4 烷基磺酰基, C_1 - C_4 烷基羰基, 苯基和杂芳基, 而所述苯基和杂芳基又可以被选自下述基团的取代基单-、二-或三-取代: C_1 - C_4 烷氧基, 卤素, 羟基, 氰基, 羟基羰基, C_1 - C_4 烷氧羰基, C_1 - C_4 烷基磺酰基和 C_1 - C_4 卤代烷基, 杂环中氮上的取代基不是卤素; 或者

[0022] R^a , R^b , R^c , R^d , R^e 和 R^f 各自独立选自氢, C_1 - C_4 烷氧基, 卤素, 羟基, 氰基, 羟基羰基, C_1 - C_4 烷氧羰基, C_1 - C_4 烷硫基, C_1 - C_4 烷基亚磺酰基, C_1 - C_4 烷基磺酰基, C_1 - C_4 烷基羰基, 苯基或杂芳基, 所述苯基和杂芳基又可以被选自下述基团的取代基单-、二-或三-取代: C_1 - C_4 烷氧基, 卤素, 羟基, 氰基, 羟基羰基, C_1 - C_4 烷氧羰基, C_1 - C_4 烷基磺酰基和 C_1 - C_4 卤代烷基, 杂环中氮上的取代基不是卤素; 或者

[0023] R^a 和 R^b 一起形成 3- 至 5- 元碳环, 其可以被 C_1 - C_4 烷基取代并且可以被氧, 硫, $S(O)$, SO_2 , $OC(O)$, NR^g 或 $C(O)$ 间断; 或者

[0024] R^a 和 R^c 一起形成 C_1 - C_3 亚烷基链, 其可以被氧, 硫, SO , SO_2 , $OC(O)$, NR^h 或 $C(O)$ 间断; 该 C_1 - C_3 亚烷基链又可以被 C_1 - C_4 烷基取代;

[0025] R^g 和 R^h 相互独立是 C_1 - C_4 烷基, C_1 - C_4 卤代烷基, C_1 - C_4 烷基磺酰基, C_1 - C_4 烷基羰基

或 C_1-C_4 烷氧羰基；

[0026] R^i 是 C_1-C_4 烷基；

[0027] R^j 选自氢, C_1-C_4 烷基和 C_3-C_6 环烷基；

[0028] R^3 选自 C_1-C_6 烷基, 任选用卤素和 / 或 C_1-C_3 烷氧基取代; 以及 C_3-C_6 环烷基, 任选用卤素和 / 或 C_1-C_3 烷氧基取代。

[0029] R^9 选自环丙基, CF_3 和异丙基；

[0030] R^{10} 选自氢, I, Br, SR^{11} , $S(O)R^{11}$, $S(O)_2R^{11}$ 和 CO_2R^{11} ; 并且

[0031] R^{11} 是 C_{1-4} 烷基。

[0032] 卤素涵盖氟, 氯, 溴或碘。其它定义比如卤代烷基或卤代苯基中的卤素与此同理。

[0033] 具有 1 至 6 个碳原子链长的卤代烷基是, 例如, 氟甲基, 二氟甲基, 三氟甲基, 氯甲基, 二氯甲基, 三氯甲基, 2,2,2-三氟乙基, 2-氟乙基, 2-氯乙基, 五氟乙基, 1,1-二氟-2,2,2-三氯乙基, 2,2,3,3-四氟乙基和 2,2,2-三氯乙基, 七氟-正-丙基和全氟-正己基。

[0034] 适宜的亚烷基残基包括, 例如 CH_2 , $CHCH_3$, $C(CH_3)_2$, CH_2CHCH_3 , $CH_2CH(C_2H_5)$ 。

[0035] 适宜的卤代烯基残基包括被卤素一次或多次取代的烯基, 卤素是氟, 氯, 溴或碘而特别是氟或氯, 例如 2,2-二氟-1-甲基乙烯基, 3-氟丙烯基, 3-氯丙烯基, 3-溴丙烯基, 2,3,3-三氟丙烯基, 2,3,3-三氯丙烯基和 4,4,4-三氟丁-2-烯-1-基。优选的被卤素一次、两次或三次取代的 C_2-C_6 烯基残基是具有 2 至 5 个碳原子链长的那些。适宜的卤代烷基炔基残基包括, 例如, 被卤素一次或多次取代的烷基炔基, 卤素是溴或碘而特别是氟或氯, 例如 3-氟丙炔基, 5-氯戊-2-炔-1-基, 5-溴戊-2-炔-1-基, 3,3,3-三氟丙炔基和 4,4,4-三氟-丁-2-炔-1-基。优选的被卤素一次或多次取代的烷基炔基是具有 3 至 5 个碳原子链长的那些。

[0036] 烷氧基优选具有 1 至 6 个碳原子链长。烷氧基是例如甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 异丁氧基, 仲-丁氧基或叔-丁氧基或者戊氧基或己氧基的各异构体, 优选甲氧基和乙氧基。烷基羰基优选乙酰基或丙酰基。烷氧羰基是例如甲氧基羰基, 乙氧基羰基, 丙氧基羰基, 异丙氧基羰基, 正丁氧基羰基, 异丁氧基羰基, 仲-丁氧基羰基或叔-丁氧基羰基, 优选甲氧基羰基, 乙氧基羰基或叔-丁氧基羰基。

[0037] 卤代烷氧基是例如氟甲氧基, 二氟甲氧基, 三氟甲氧基, 2,2,2-三氟乙氧基, 1,1,2,2-四氟乙氧基, 2-氟乙氧基, 2-氯乙氧基, 2,2-二氟乙氧基或 2,2,2-三氯乙氧基, 优选二氟甲氧基, 2-氯乙氧基或三氟甲氧基。

[0038] 烷硫基优选具有 1 至 6 个碳原子链长。

[0039] 烷硫基是例如甲硫基, 乙硫基, 丙硫基, 异丙硫基, 正丁硫基, 异丁硫基, 仲-丁硫基或叔-丁硫基, 优选甲硫基或乙硫基。烷基亚磺酰基是例如甲基亚磺酰基, 乙基亚磺酰基, 丙基亚磺酰基, 异丙基亚磺酰基, 正-丁基亚磺酰基, 异丁基亚磺酰基, 仲-丁基亚磺酰基或叔-丁基亚磺酰基, 优选甲基亚磺酰基或乙基亚磺酰基。

[0040] 烷基磺酰基是例如甲基磺酰基, 乙基磺酰基, 丙基磺酰基, 异丙基磺酰基, 正-丁基磺酰基, 异丁基磺酰基, 仲-丁基磺酰基或叔-丁基磺酰基, 优选甲基磺酰基或乙基磺酰基。

[0041] 烷基氨基是例如甲基氨基, 乙基氨基, 正丙基氨基, 异丙基氨基或丁基氨基的各异构体。二烷基氨基是例如二甲基氨基, 甲基乙基氨基, 二乙基氨基, 正丙基甲基氨基, 二丁基

氨基或二异丙基氨基。优选具有 1 至 4 个碳原子链长的烷基氨基。

[0042] 环烷基氨基或二环烷基氨基是例如环己基氨基或二环丙基氨基。

[0043] 烷氧基烷基优选具有 1 至 6 个碳原子。烷氧基烷基是例如甲氧基甲基, 甲氧基乙基, 乙氧基甲基, 乙氧基乙基, 正-丙氧基甲基, 正-丙氧基乙基, 异丙氧基甲基或异丙氧基乙基。

[0044] 烷硫基烷基优选具有 1 至 6 个碳原子。烷硫基烷基是例如甲硫基甲基, 甲硫基乙基, 乙硫基甲基, 乙硫基乙基, 正丙硫基甲基, 正丙硫基乙基, 异丙硫基甲基, 异丙硫基乙基, 丁硫基甲基, 丁硫基乙基或丁硫基丁基。

[0045] 3 至 10 元单环或双环环系可以是芳族、饱和或部分饱和的并且能够含有 1 至 4 个各独立选自氮、氧和硫的杂原子, 所述环系任选由一个或多个独立选自下述的取代基取代: C_1-C_3 烷基, C_1-C_3 卤代烷基, C_1-C_3 烯基, C_1-C_3 炔基, C_1-C_3 烷氧基, C_1-C_3 卤代烷氧基, C_1-C_6 烷基-S(0)p-, C_1-C_6 卤代烷基-S(0)p-, 芳基, 芳基-S(0)p, 杂芳基-S(0)p, 芳氧基, 杂芳氧基, C_1-C_3 烷氧羰基, C_1-C_3 烷基氨基-S(0)p-, C_1-C_3 烷基氨基-S(0)p- C_1-C_3 烷基, C_1-C_3 二烷基氨基-S(0)p-, C_1-C_3 二烷基氨基-S(0)p- C_1-C_3 烷基, C_1-C_3 烷基氨基羰基-, C_1-C_3 烷基氨基羰基- C_1-C_3 烷基, C_1-C_3 二烷基氨基羰基-, C_1-C_3 二烷基氨基羰基- C_1-C_3 烷基, C_1-C_3 烷基羰基氨基, C_1-C_3 烷基-S(0)p-氨基, 氰基和硝基。从而, 所述环系包括例如环烷基, 苯基, 杂环基和杂芳基。" 部分饱和的" 环的实例包括, 例如, 1,4 苯并二氧杂环己二烯和 1,3 苯并二氧杂环戊烯。

[0046] 环烷基优选具有 3 至 6 环碳原子并且可以被一个或多个甲基取代; 它们是优选未取代的, 例如环丙基, 环丁基, 环戊基或环己基。

[0047] 芳基包括苄基、苯基, 而苯基包括作为取代基比如苯氧基、苄基、苄氧基、苯甲酰基、苯硫基、苯基烷基、苯氧基烷基或甲苯磺酰基一部分的苯基, 可以是单-或多-取代的形式, 在此情况下所述取代基可以按照希望位于邻位、间位和/或对位。

[0048] 杂环基, 例如, 包括吗啉基, 四氢呋喃基。

[0049] 杂芳基, 包括作为取代基比如杂芳氧基一部分的杂芳基, 意指例如含有 1 至 3 个各自独立选自氧、氮和硫的杂原子的 5 或 6 元杂芳基。应理解所述杂芳基组分可以任选被单或多取代。术语杂芳基因此包括, 例如, 呋喃基, 噻吩基, 噻唑基, 噁唑基, 异噁唑基, 噻唑基, 吡唑基, 异噻唑基, 吡啶基, 哒嗪基, 吡嗪基, 嘧啶基, 三唑基。

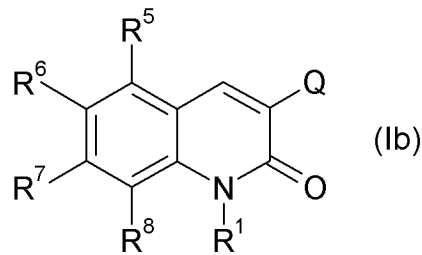
[0050] 式 I 化合物可以含有不对称中心并且可以作为单个对映异构体、任意比例的对映异构体对存在, 或者多于一个不对称中心存在时, 含有全部可能比例的非对映异构体。典型地, 所述对映异构体之一具有与其它可能异构体相比更高的生物活性。

[0051] 类似地, 存在二取代烯烃时, 它们可以以 E 或 Z 形式或任意比例的 E 或 Z 形式混合物存在。

[0052] 另外, 式 I 化合物包含 Q1, Q5, Q6 或 Q7, 或者在 R^1 是氢的情况下, 可以与另选的羟基互变异构体形式相互平衡。应认识到所有互变异构体形式(单一互变异构体或其混合物)、外消旋混合物和单一异构体都属于本发明范围内。

[0053] 技术人员也应理解如果式 I 中 n 是 1 以形成 N-氧化物, 那么氮和氧将相应地带电(N^+O^-)。

[0054] 在本发明的优选实施方式中, X^2 是氧。



[0066] 在本发明的又一优选实施方式中,除草化合物是式 (Ib),其中 Q 是 Q1,尤其是其中 A¹ 是 CR^aR^f 而其中 R^a, R^b, R^c, R^d, R^e 和 R^f 是氢,并且其中 q = 1。在本发明的又一优选实施方式中, Q 是 Q1,其中 A¹ 是 CR^aR^f 而其中 R^b, R^d, R^e 和 R^f 是氢, R^a 和 R^c 一起形成亚乙基链并且其中 q = 1。

[0067] 在又一优选的实施方式中,除草化合物是式 (Ib) 并且其中 R⁷ 选自氢,氰基,卤素,硝基, C₁-C₆ 卤代烷基, C₁-C₃ 烷氧基 C₁-C₃ 卤代烷基, C₁-C₃ 烷氧基 C₂-C₆- 烷氧基 C₁-C₃ 卤代烷基, C₁-C₆ 卤代烷氧基, C₁-C₆ 烷基 S(O)_p, C₃₋₆ 环烷基 S(O)_p C₁-C₆ 卤代烷基 -S(O)_p, C₃-C₆ 卤代环烷基 -S(O)_p, 芳基 -S(O)_p 和杂芳基 -S(O)_p。在甚至更优选的实施方式中, R⁷ 选自氯,氟,氰基,硝基,氟甲基,二氟甲基,三氟甲基,1-氟乙基,1,1-二氟乙基,1-氟-1-甲基乙基,二氟氯甲基,二氟甲氧基,三氟甲氧基,1,1-二氟乙氧基,甲基亚磺酰基,甲磺酰基,乙基亚磺酰基,乙基磺酰基,苯基亚磺酰基和苯基磺酰基。

[0068] 本发明还包括式 I 化合物可以与胺(例如氨、二甲胺和三乙胺)、碱金属和碱土金属碱或季铵碱形成的农业上可接受的盐。在用作成盐物的碱金属和碱土金属氢氧化物、氧化物、醇盐以及碳酸氢盐和碳酸盐中,尤其优选锂、钠、钾、镁和钙的氢氧化物、醇盐、氧化物和碳酸盐,但特别是钠、镁和钙的那些盐。还可以使用相应的三甲基铊盐还可以。

[0069] 根据本发明的式 (I) 化合物能够自身用作除草剂,但是通常用配制助剂如载体、溶剂和表面活性剂 (SFA) 将其配制为除草组合物。因此,本发明还提供除草组合物,其包含根据前述任一要求中的除草化合物和农业上可接受的配制助剂。组合物可以是在使用之前稀释的浓缩物形式,尽管也能制备即用组合物。通常用水进行最终稀释,但是也能够用下述物质代替或辅助水:例如液态肥料、微营养素、生物体、油或溶剂。

[0070] 除草组合物一般包含 0.1 到 99% 重量,特别是 0.1 到 95% 重量的式 I 化合物以及 1 到 99.9% 重量的配制助剂,该配制助剂优选包括 0 到 25% 重量的表面活性剂。

[0071] 组合物能够选自许多配制剂类型,其中许多已知于 the Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 第五版,1999。它们包括粉剂 (DP),可溶性粉剂 (SP),可溶粒剂 (SG),水分散粒剂 (WG),可湿性粉剂 (WP),颗粒剂 (GR) (缓慢或快速释放),可溶液剂 (SL),油剂 (OL),超低容量液剂 (UL),乳油 (EC),可分散液剂 (DC),乳液 (水包油 (EW) 和油包水 (EO)),微乳剂 (ME),浓悬浮剂 (SC),气雾剂,微囊悬浮剂 (CS) 和种子处理配制剂。任何情况下选择的制剂类型将取决于希望的具体目的和所述式 (I) 化合物的物理、化学和生物学性质。

[0072] 粉剂 (DP) 可以这样制备:将式 (I) 化合物与一种或多种固体稀释剂(例如天然粘土、高岭土、叶蜡石、斑脱土、矾土、蒙脱石、硅藻土 (kieselguhr)、白垩、硅藻土 (diatomaceous earths)、磷酸钙、碳酸钙和碳酸镁、硫、石灰、粉状物、滑石以及其它有机和无机固体载体) 混合并将该混合物机械研磨成细粉。

[0073] 可溶性粉剂 (SP) 可以这样制备:将式 (I) 化合物与一种或多种水溶性无机盐(比

如碳酸氢钠、碳酸钠或硫酸镁) 或者一种或多种水溶性有机固体(比如多糖), 以及任选地, 一种或多种润湿剂、一种或多种分散剂或者用来改善水分散度/溶解度的所述试剂的混合物混合。然后将该混合物磨成细粉。也可以使类似的组合物颗粒化以形成可溶粒剂(SG)。

[0074] 可湿性粉剂(WP) 可以这样制备: 将式(I) 化合物与一种或多种固体稀释剂或载体, 一种或多种润湿剂, 以及优选地, 一种或多种分散剂, 以及任选地, 一种或多种用来促进在液体中分散的助悬剂混合。然后将该混合物磨成细粉。也可以使类似的组合物颗粒化以形成水分散粒剂(WG)。

[0075] 颗粒剂(GR) 可以这样制备: 使式(I) 化合物与一种或多种粉状固体稀释剂或载体的混合物颗粒化; 或者自预形成的坯料颗粒: 使式(I) 的化合物(或其在适宜试剂中的溶液) 吸收于多孔颗粒材料(比如浮石、凹凸棒石粘土、漂白土、硅藻土(kieselguhr)、硅藻土(diatomaceous earths) 或玉米芯粉) 中或使式(I) 的化合物(或其在适宜试剂中的溶液) 吸附至硬核材料(比如沙、硅酸盐、碳酸矿物质盐、硫酸盐或磷酸盐) 上并视需要干燥。通常用来帮助吸收或吸附的试剂包括溶剂(比如脂族和芳族石油溶剂、醇类、醚类、酮类和酯类) 和粘着剂(比如聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、糊精、糖类和植物油)。一种或多种其它添加剂也可以包括在颗粒剂(例如乳化剂、润湿剂或分散剂) 中。

[0076] 可分散液剂(DC) 可以这样制备: 将式(I) 化合物溶于水或如酮、醇或二醇醚的有机溶剂中。这些溶剂可以包含表面活性试剂(例如用来在喷雾槽中防止结晶或改善水稀释性)。

[0077] 乳油(EC) 或水乳剂(EW) 可以这样制备: 将式(I) 的化合物溶于有机溶剂(任选地含有一种或多种润湿剂、一种或多种乳化剂或者所述试剂的混合物) 中。适宜用于EC的有机溶剂包括芳族烃(比如烷基苯或烷基萘, 例如 SOLVESSO 100、SOLVESSO 150 和 SOLVESSO 200; SOLVESSO 是注册商标)、酮(比如环己酮或甲基环己酮) 和醇(比如苄醇、糠醇或丁醇)、N-烷基吡咯烷酮(比如 N-甲基吡咯烷酮或 N-辛基吡咯烷酮)、脂肪酸的二甲基酰胺(比如 C₈-C₁₀ 脂肪酸二甲基酰胺) 和氯化烃。EC 产品可以在加入水中时自发乳化, 产生具有足够稳定性以允许通过合适设备喷雾施用的乳液。

[0078] EW 的制备牵涉以液体(如果其在环境温度下不是液体, 则可以在通常低于 70°C 的合理温度下融化) 形式或以溶液(通过将其溶于合适的溶剂) 形式得到式(I) 化合物, 然后在高剪切下将所得液体或溶液在含有一种或多种 SFA 的水中乳化, 产生乳剂。适宜用于EW的溶剂包括植物油、氯化烃(比如氯苯)、芳族溶剂(比如烷基苯或烷基萘) 以及其它在水中具有低溶解度的合适有机溶剂。

[0079] 微乳剂(ME) 可以这样制备: 将水与一种或多种溶剂和一种或多种 SFA 的共混物混合以自发产生热力学稳定的各向同性的液体配制剂。式(I) 的化合物一开始就存在于所述水中或所述溶剂/SFA 共混物中。适宜用于ME的溶剂包括前述用于EC或EW中的那些。ME 可以是水包油体系或油包水体系(可以通过电导率测试测定该体系的存在), 因此可以适用于在同一配制剂中混合水溶性的和油溶性的农药。ME 适于在水中稀释, 此时其仍是微乳剂或者形成常规水包油乳液。

[0080] 浓悬浮剂(SC) 可以包含式(I) 化合物的细分不溶固体颗粒的水性或非水性悬浮液。SC 可以这样制备: 在适宜介质中球磨或珠磨固体式(I) 化合物, 任选地使用一种或多种分散剂, 以产生所述化合物的细颗粒悬浮液。组合物中可以包括一种或多种润湿剂, 还可

以包括助悬剂以降低颗粒沉降速率。另选地,可以干磨式(I)的化合物并将其加入包含本文前述试剂的水中,产生希望的最终产品。

[0081] 气雾配制剂包含式(I)的化合物和适宜的推进剂(例如正丁烷)。可以将式(I)的化合物溶于或分散于适宜介质(例如水或可与水混溶的液体,如正丙醇)中以提供在不加压的、手动的喷雾泵中使用的组合物。

[0082] 微囊悬浮剂(CS)可以按与制备EW配制剂类似但有一个增加的聚合阶段的方式制备,如此得到油滴的含水分散体,其中每个油滴被聚合物壳层包裹并且包含式(I)化合物以及任选的对此的载体或稀释剂。可以通过界面缩聚反应或通过凝聚过程产生上述聚合物壳层。该组合物可以提供式(I)化合物的控制释放,并且其可以被用于种子处理。式(I)化合物可以被制剂于生物可降解的聚合物基质中以提供所述化合物的缓慢的、受控的释放。

[0083] 组合物可以包括一种或多种添加剂以改善该组合物的生物学性能(例如通过改善表面上的湿润、保持或分布;在经处理表面上对雨水的抗性;式(I)化合物的吸收和移动)。这样的添加剂包括表面活性试剂(SFAs),基于油的喷雾添加剂,例如某些矿物质油或天然植物油(比如大豆或油菜籽油),以及这些试剂与其它生物-增强助剂(可以辅助或改变式(I)化合物的作用的成分)的共混物。

[0084] 湿润剂,分散剂和乳化剂可以是阳离子、阴离子、两性或非离子型的SFA。

[0085] 适宜的阳离子型SFA包括季铵化合物(例如十六烷基三甲基溴化铵)、咪唑啉类和胺的盐。

[0086] 适宜的阴离子SFA包括脂肪酸的碱金属盐、硫酸脂族单酯的盐(例如十二烷基硫酸钠)、磺化芳族化合物的盐(例如十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钙、丁基萘磺酸盐和二异丙基萘磺酸钠和三异丙基萘磺酸钠的混合物)、醚硫酸盐、醇醚硫酸盐(例如月桂基醚-3-硫酸钠)、醚羧酸盐(例如月桂基醚-3-羧酸钠)、磷酸酯(一种或多种脂肪醇与磷酸反应的产物(主要是单酯)或者与五氧化二磷反应的产物(主要是二酯),例如十二烷醇和四磷酸反应;此外这些产物可以被乙氧基化)、磺基琥珀酰胺酸酯、烷烃或烯烃磺酸盐、牛磺酸盐和木质素磺酸盐。

[0087] 适宜的两性型SFA包括甜菜碱、丙酸类和甘氨酸类。

[0088] 适宜的非离子型SFA包括如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其混合物的环氧烷烃与脂肪醇(比如油醇或辛醇)或与烷基酚(比如辛基苯酚、壬基苯酚或辛基甲苯酚)的缩合产物;衍生自长链脂肪酸或己糖醇酐混合物的偏酯;所述偏酯与环氧乙烷的缩合产物;嵌段聚合物(包含环氧乙烷和环氧丙烷);烷醇酰胺;简单酯(例如脂肪酸聚乙二醇酯);胺氧化物(例如十二烷基二甲基胺氧化物);和卵磷脂。

[0089] 适宜的助悬剂包括亲水胶体(如多糖类、聚乙烯基吡咯烷酮或羧甲基纤维素钠)和膨胀性粘土(如斑脱土或凹凸棒石)。

[0090] 本发明的组合物还可以包含至少一种其它农药。例如,根据本发明的化合物还能够与其它除草剂或植物生长调节剂组合使用。在优选实施方式中所述其它农药是除草剂和/或除草安全剂。所述混合物的实例是(其中‘I’代表式I化合物)。I+乙草胺,I+三氟羧草醚,I+三氟羧草醚-钠盐,I+苯草醚,I+丙烯醛,I+甲草胺,I+禾草灭,I+莠灭净,I+氨唑草酮,I+酰嘧磺隆,I+氯氨吡啶酸(aminopyralid),I+杀草强,I+莎稗磷,I+磺草灵,I+莠去津,I+唑啉草酮,I+四唑嘧磺隆,I+BCPC,I+氟丁酰草胺,I+草除灵,I+bencarbazone,I+

隆, I+ 氟嘧磺隆 - 甲酯, I+ 氨基乐灵, I+ 环苯草酮, I+ 调环酸钙, I+ 扑灭通, I+ 扑草净, I+ 毒草胺, I+ 敌稗, I+ 噁草酸, I+ 扑灭津, I+ 苯胺灵, I+ 异丙草胺, I+ 丙氧基缩二氨基脒, I+ 丙氧基缩二氨基脒 - 钠盐, I+ 炔苯酰草胺, I+ 苄草丹, I+ 氟磺隆, I+ pyraclonil, I+ 吡草醚 (pyraflufen), I+ 吡草醚 - 乙酯, I+ 氟苯唑草酮 (pyrasulfotole), I+ 吡啶特, I+ 吡嘧磺隆, I+ 吡嘧磺隆 - 乙酯, I+ 苄草唑, I+ 嘧啶肟草醚, I+ 稗草丹, I+ pyridafol, I+ 吡草特, I+ 环酯草醚, I+ 嘧草醚, I+ 嘧草醚 - 甲酯, I+ pyrimisulfan, I+ 嘧草硫醚 (pyrithiobac), I+ 嘧草硫醚 - 钠盐, I+ pyroxasulfone, I+ 啶磺草胺, I+ 二氯喹啉酸, I+ 氯甲喹啉酸, I+ 灭藻醌, I+ 喹禾灵, I+ 精喹禾灵, I+ 砒嘧磺隆, I+ 苯嘧磺草胺, I+ 烯禾啉, I+ 环草隆, I+ 西玛津, I+ 西草净, I+ 氯酸钠, I+ 磺草酮, I+ 甲磺草胺, I+ 甲嘧磺隆, I+ 甲嘧磺隆 - 甲酯, I+ sulfosate, I+ 磺酰磺隆, I+ 硫酸, I+ 丁噻隆, I+ 糠氧磺草酮 (tefuryltrione), I+ 乙氧磺草酮 (tembotrione), I+ 吡喃草酮, I+ 特草定, I+ 特丁通, I+ 特丁津, I+ 特丁净, I+ 噻吩草胺, I+ 噻唑烟酸, I+ 噻吩磺隆, I+ thien carbazole, I+ 噻吩磺隆 - 甲酯, I+ 禾草丹, I+ 苯唑草酮 (topramezone), I+ 三甲苯草酮, I+ 野麦畏, I+ 醚苯磺隆, I+ 三嗪氟草胺, I+ 苯磺隆, I+ 苯磺隆 - 甲酯, I+ 三氯吡氧乙酸, I+ 草达津, I+ 三氟啶磺隆 (trifloxysulfuron), I+ 三氟啶磺隆钠盐, I+ 氟乐灵, I+ 氟胺磺隆, I+ 氟胺磺隆 - 甲酯, I+ 三羟基三嗪, I+ 抗倒酯, I+ 三氟甲磺隆, I+ [3-[2-氯-4-氟-5-(1-甲基-6-三氟甲基-2,4-二氧代-1,2,3,4-四氢嘧啶-3-基)苯氧基]-2-吡啶基氧基]乙酸乙基酯 (CAS RN 353292-31-6), I+ 4-羟基-3-[[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲基]-6-(三氟甲基)-3-吡啶基]羰基]-二环[3.2.1]辛-3-烯-2-酮 (CAS RN 352010-68-5), 和 I+ 4-羟基-3-[[2-(3-甲氧基丙基)-6-(二氟甲基)-3-吡啶基]羰基]-二环[3.2.1]辛-3-烯-2-酮。本发明的化合物还可以与 W006/024820 和 / 或 W007/096576 中公开的除草化合物组合。

[0091] 式 I 化合物的混合伴侣还可以是酯或盐形式, 例如 The Pesticide Manual, 第十四版, British Crop Protection Council, 2006 中所描述。

[0092] 式 I 化合物还能够与其它农业化学品比如杀真菌剂、杀线虫剂或杀昆虫剂混合使用, The Pesticide Manual 中提供有相关实例。

[0093] 所述式 I 化合物与所述混合伴侣的混合比例优选是 1 : 100 至 1000 : 1。

[0094] 该混合物能够有利地用于上述配制剂中 (在此情况下“活性成分”涉及式 I 化合物与所述混合伴侣的各混合物)。

[0095] 根据本发明的式 I 化合物还能够与一种或多种安全剂组合使用。类似地, 根据本发明的式 I 化合物与一种或多种其它除草剂的混合物也能够与一种或多种安全剂组合使用。安全剂可以是 AD 67 (MON 4660), 解草啉, 解草酯, cyprosulfamide (CAS RN 221667-31-8), 烯丙酰草胺, 解草唑 - 乙酯, 解草啉, 氟草肟, 解草噁唑和相应 R 异构体, 双苯噁唑酸 - 乙酯, 吡啶解草酯, 解草脞, 和 N- 异丙基-4-(2-甲氧基-苯甲酰基氨基磺酰基)-苯甲酰胺 (CAS RN 221668-34-4)。其它可能性包括公开于例如 EP0365484 的安全剂化合物。尤其优选的是式 I 化合物与 cyprosulfamide、双苯噁唑酸 - 乙酯和 / 或解草酯的混合物。

[0096] 式 I 化合物的安全剂还可以是酯或盐形式, 例如 The Pesticide Manual, 第十四版 (BCPC), 2006 中所描述。提及解草酯之处还适用于其锂、钠、钾、钙、镁、铝、铁、铵、季铵、铈或磷盐, 如 WO 02/34048 所公开, 而提及解草唑 - 乙酯之处还适用于解草唑, 类似的情况同理。

[0097] 式 I 化合物与安全剂的混合比例优选是 100 : 1 至 1 : 10, 特别是 20 : 1 至 1 : 1。

[0098] 上述混合物能够有利地用于上文所提及的配制剂中 (在此情况下“活性成分”涉及式 I 化合物与所述安全剂的各混合物)。

[0099] 本发明还提供在包含作物植物和杂草的处所选择性防治杂草的方法, 其中该方法包括向所述处所施用杂草防治量的本发明组合物。‘防治’意指灭除、减少或阻滞生长或者预防或减少发芽。待防治的植物一般是不希望的植物 (杂草)。‘处所’意指其中正生长或将生长植物的区域。

[0100] 式 I 化合物的施用率可以在宽界限内变化并且取决于土壤性质、施用方法 (出苗前或出苗后; 拌种; 向种畦中施用; 免耕施用等)、作物植物、待防治的草或杂草、盛行的气候条件和受施用方法、施用时间和靶标作物控制的其它因素。本发明式 I 化合物一般以 10 到 2000g/ha, 特别是 50 到 1000g/ha 的比率施用。

[0101] 普遍通过喷雾组合物来进行施用, 一般通过用于大范围区域的载有喷雾器的拖拉机进行, 但是也能使用其它方法比如喷粉 (对于粉剂)、滴灌或浇灌。

[0102] 其中可以使用本发明组合物的有用植物包括作物比如谷物, 例如大麦和小麦, 棉花, 油籽油菜, 向日葵, 玉米, 稻, 大豆, 糖用甜菜, 甘蔗和草坪。尤其优选玉米。

[0103] 作物植物还可以包括树木, 比如果树、棕榈树、椰树或其它坚果树。还包括藤本植物比如葡萄、结果灌木 (fruit bushes)、果树和蔬菜。

[0104] 作物还被理解为包括通过常规育种方法或通过基因工程使其耐受除草剂或多类除草剂 (例如 ALS-、GS-、EPSPS-、PPO-、ACC 酶 -- 和 HPPD- 抑制剂) 的那些作物。已通过常规育种方法使其耐受咪唑啉酮类如甲氧咪草烟的作物的实例是 **Clearfield®** 夏季油菜 (canola)。通过基因工程方法使之耐受除草剂的作物实例包括抗草甘膦和抗草铵膦的玉米品种, 该品种可根据商品名 **RoundupReady®** 和 **LibertyLink®** 购得。

[0105] 在优选实施方式中经由基因工程使得作物植物耐受 HPPD- 抑制剂。使得作物植物耐受 HPPD- 抑制剂的方法已知于例如 W00246387。因此, 在甚至更优选的实施方式中作物植物是用多核苷酸转基因的, 该多核苷酸包含编码 HPPD- 抑制剂抗性的 HPPD 酶的 DNA 序列, 该酶源自细菌, 更具体地源自荧光假单胞杆菌 (*Pseudomonas fluorescens*) 或考氏希瓦氏菌 (*Shewanella colwellianas*), 或源自植物, 更具体地源自单子叶植物, 或者还更具体地源自大麦, 玉米, 小麦, 稻, 臂形草属 (*Brachiaria*), 蒺藜草属 (*Chenchrus*), 黑麦草属 (*Lolium*), 羊茅属 (*Festuca*), 狗尾草属 (*Setaria*), 属 (*Eleusine*), 蜀黍属 (*Sorghum*) 或燕麦属 (*Avena*) 的种。

[0106] 作物还被理解为通过基因工程方法使其对有害昆虫有抗性的那些, 例如 Bt 玉米 (对欧洲玉米螟有抗性)、Bt 棉花 (对棉铃象有抗性) 以及 Bt 马铃薯 (对马铃薯叶甲有抗性)。Bt 玉米的实例是 **NK®** (Syngenta Seeds) 的 Bt 176 玉米杂交种。该 Bt 毒素是由苏云金杆菌 (*Bacillus thuringiensis*) 土壤细菌天然形成的蛋白。毒素或能合成这种毒素的转基因植物的实例描述于 EP-A-451878、EP-A-374753、WO 93/07278、WO 95/34656、WO 03/052073 和 EP-A-427529 中。含有一种或多种编码杀虫抗性和表达一种或多种毒素的基因的转基因植物实例是 **KnockOut®** (玉米)、**Yield Gard®** (玉米)、**NuCOTIN33B®** (棉花)、**Bollgard®** (棉花)、**NewLeaf®** (马铃薯)、**NatureGard®** 和 **Protexcta®**。植物作物或其种子材料两者都可以对除草剂有抗性, 而

且同时对昆虫取食有抗性（“叠加的”转基因事件）。例如，种子可以具有在表达杀虫 Cry3 蛋白的同时还耐受草甘膦的能力。

[0107] 作物还被理解为是通过常规育种方法或基因工程方法得到并包含所谓的输出特性（例如改善的贮藏稳定性、更高的营养价值和改善的味道）的那些。

[0108] 其他有用植物包括草坪草例如高尔夫球场、草坪、公园和路边的那些，或商业生长用于草皮的那些，和观赏植物比如花卉或灌木。

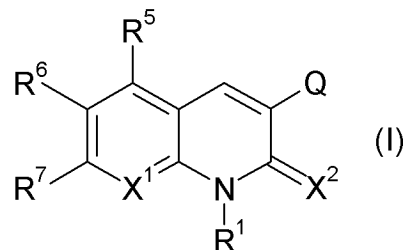
[0109] 组合物能够用来防治不希望的植物（总称‘杂草’）。待防治的杂草可以是单子叶种类，例如剪股颖属 (Agrostis)，看麦娘属 (Alopecurus)，燕麦属 (Avena)，臂形草属 (Brachiaria)，雀麦属 (Bromus)，蒺藜草属 (Cenchrus)，莎草属 (Cyperus)，马唐属 (Digitaria)，稗属 (Echinochloa)，属 (Eleusine)，黑麦草属 (Lolium)，雨久花属 (Monochoria)，筒轴茅属 (Rottboellia)，慈姑属 (Sagittaria)，蔗草属 (Scirpus)，狗尾草属 (Setaria) 和高粱，以及双子叶种类，例如苘麻属 (Abutilon)，苋属 (Amaranthus)，豚草属 (Ambrosia)，藜属 (Chenopodium)，茼蒿属 (Chrysanthemum)，白酒草属 (Conyza)，猪殃殃属 (Galium)，番薯属 (Ipomoea)，豆瓣菜属 (Nasturtium)，黄花稔属 (Sida)，白芥属 (Sinapis)，茄属 (Solanum)，繁缕属 (Stellaria)，婆婆纳属 (Veronica)，堇菜属 (Viola) 和苍耳属 (Xanthium)。杂草还可以包括那些，其可以视为作物植物但在栽培区域之外生长（‘逸出’），或生长自先前种植不同作物所余留的种子（‘自生’）。上述自生或逸出可以耐受某些其它除草剂。

[0110] 本发明化合物能够用下述方法制备。

[0111] 下述方案描述本发明化合物的制备。

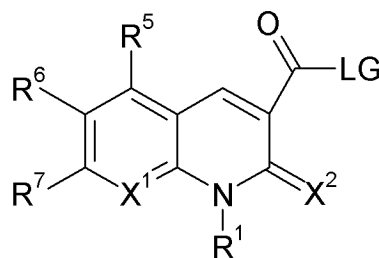
[0112] 制备式 (I) 化合物

[0113]



[0114] 其中 Q 选自 Q1 和 Q5，其与已知过程（例如那些描述于 W097/46530, EP0353187 和 US 6, 498, 125）类似地进行并且包括在惰性有机溶剂比如二氯甲烷或乙腈中，在碱比如三乙胺存在下，将下式化合物：

[0115]



[0116] 其中定义 R^1, R^5, R^6, R^7, X^1 和 X^2 如式 (I) 所定义并且 LG 是适宜的离去基团，例如卤素原子比如氯，或烷氧基或芳氧基，比如 4-硝基苯氧基，与下述化合物反应

[0117]

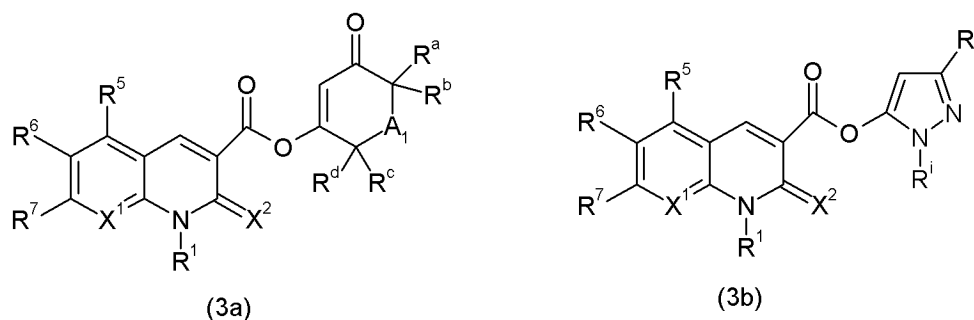


[0118] 其中

[0119] A^1 和 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 和 R^i 、 R^j 如上文所定义；

[0120] 提供下述酯 (3a) 或 (3b)：

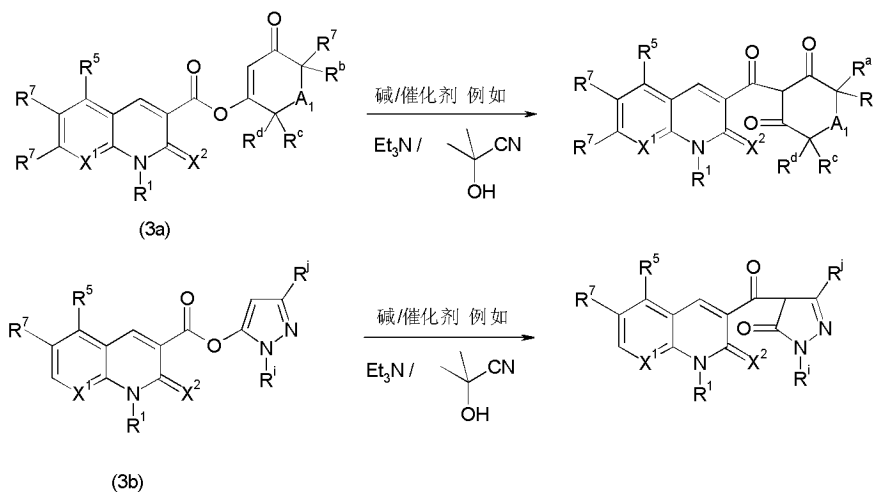
[0121]



[0122] 其可以在适宜的碱比如三乙胺存在下,用催化剂进行重排,所述催化剂比如 4-二甲基氨基吡啶,或丙酮羟腈,或金属氰化物盐,比如氰化钠,提供式 (I) 化合物。在反应介质中存在脱水剂比如分子筛是有利的,这确保避免任意初始存在于溶剂中的水或者与反应混合物的其它组分结合的水导致中间体的任何不希望水解。

[0123] 方案 1

[0124]



[0125] 式 3a 和 3b 的 2-氧代或 2-硫羰吡啶 -3-羧酸衍生物可以制备自相应 3-羧酸,例如在适宜的惰性溶剂比如二氯甲烷中与适宜卤化试剂比如草酰氯反应,以产生相应 3-羧酸氯化物。这些衍生物又可以在惰性溶剂比如二氯甲烷中与例如 4-硝基苯酚和适宜的碱比如三乙胺反应以产生相应 4-硝基苯基酯。

[0126] 示例性地,如方案 2 中所示,式 4a 或式 4b 的 2-氧代 - 吡啶 -3-羧酸酯或 2-硫羰 - 吡啶 -3-羧酸酯可以类似于文献中描述的方法得自 2-氨基 - 苯甲醛和 2-氨基 -3-甲

酰基吡啶。

[0127] 方案 2

[0128]



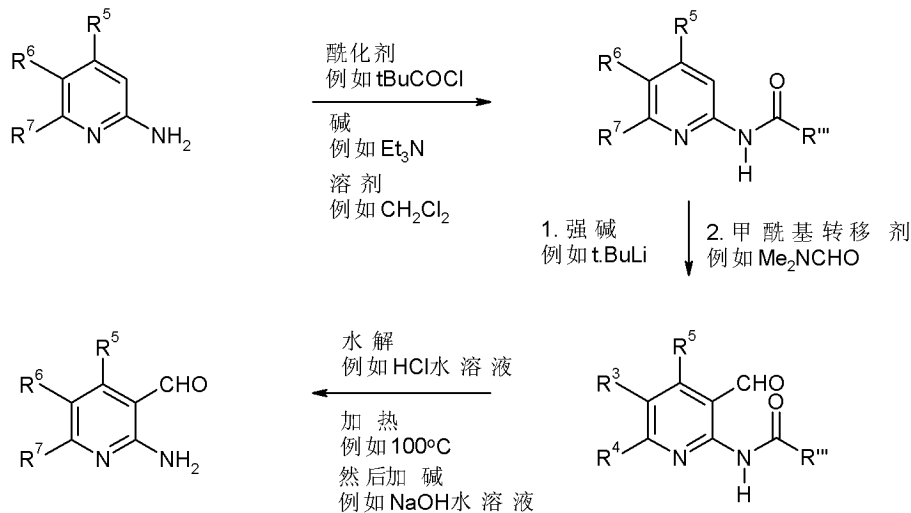
[0129] 需要的丙二酸酯是可商购的或可以与文献例如 *Can. J. Chem.* (1968), 46, 2251 中描述的方法类似地制备。

[0130] 需要的 2-氨基苯甲醛和 2-氨基-3-甲酰基吡啶是可商购的或可以通过描述于文献例如 *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques* (1975), 280(6), 381-3, *J. Org. Chem.* (1983), 48, 3401-3408, *J. Org. Chem.* (1990), 55, 4744-4750 和 *Org. Letts.*, (2002), 4, (20) 3481-3484, *Synthesis* (2008) 2674-2770 中的方法或类似方法制备。

[0131] 如方案 3 中举例所示, 任选经取代的 2-氨基吡啶可以例如在惰性溶剂比如二氯甲烷中用适宜的酰基化试剂比如乙酰氯或新戊酰氯, 和适宜的碱比如三乙胺, 任选地用适宜的酰基作用催化剂比如 4-二甲基氨基吡啶, 进行 N-酰基化以提供相应的 N-(吡啶-2-基) 酰胺。与文献中所描述的方法类似, 这些酰胺又可以与强碱比如正丁基锂或叔丁基锂反应, 然后与甲酰基转移试剂比如 N, N-二甲基甲酰胺或 N-甲酰基-N-甲基苯胺反应, 提供相应的 N-(3-甲酰基吡啶-2-基) 酰胺。所需的 2-氨基-3-甲酰基吡啶能够通过使用例如盐酸水溶液在回流下加热 1 至 24 小时水解上述酰胺来获得。

[0132] 方案 3

[0133]

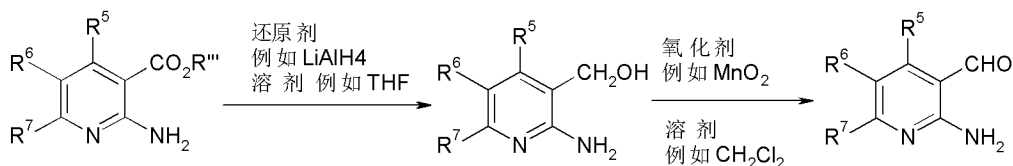


[0134] 方案 3 中 R''' 是例如 C₁-C₆ 烷基。

[0135] 另选地, 如方案 4 中所示, 可以在适宜的溶剂比如四氢呋喃中将 2-氨基吡啶-3-羧酸酯用适宜还原剂比如氢化铝锂还原至 2-氨基-3-羟基甲基吡啶, 随后在适宜溶剂比如二氯甲烷中用适宜氧化试剂比如二氧化锰氧化至所需的 2-氨基-3-甲酰基吡啶。

[0136] 方案 4

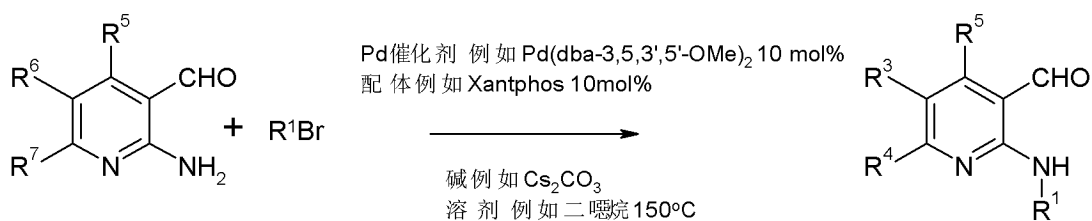
[0137]



[0138] 另选地, 如方案 4a 中所示, 在氨基 (R¹ 不是 H) 上被取代的吡啶醛可以这样制备自吡啶醛 (R¹ = H): 在适宜的钯催化剂和配体例如 Pd₂(dba)₃ 和 Xantphos 存在下, 在适宜溶剂比如二噁烷中, 在碱比如碳酸铯存在下, 用芳基溴或杂芳基溴进行 N-取代。

[0139] 方案 4a

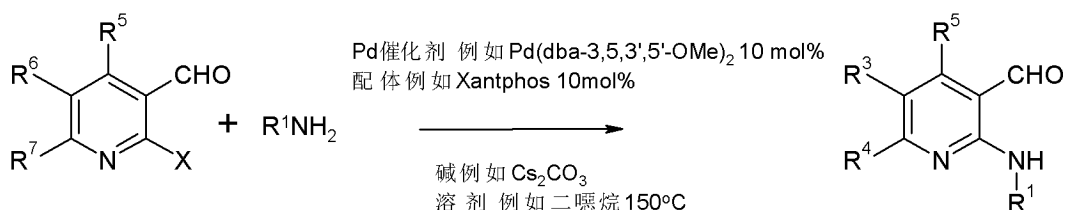
[0140]



[0141] 另选地如方案 4b 中所示, 在氨基 (R¹ 不是 H) 上被取代的吡啶醛可以这样制备自 2-氯-吡啶醛: 例如在适宜的钯催化剂和配体例如 Pd₂(dba)₃ 和 Xantphos 存在下, 在适宜的溶剂比如二噁烷中, 在碱比如碳酸铯存在下, 与胺反应。

[0142] 方案 4b

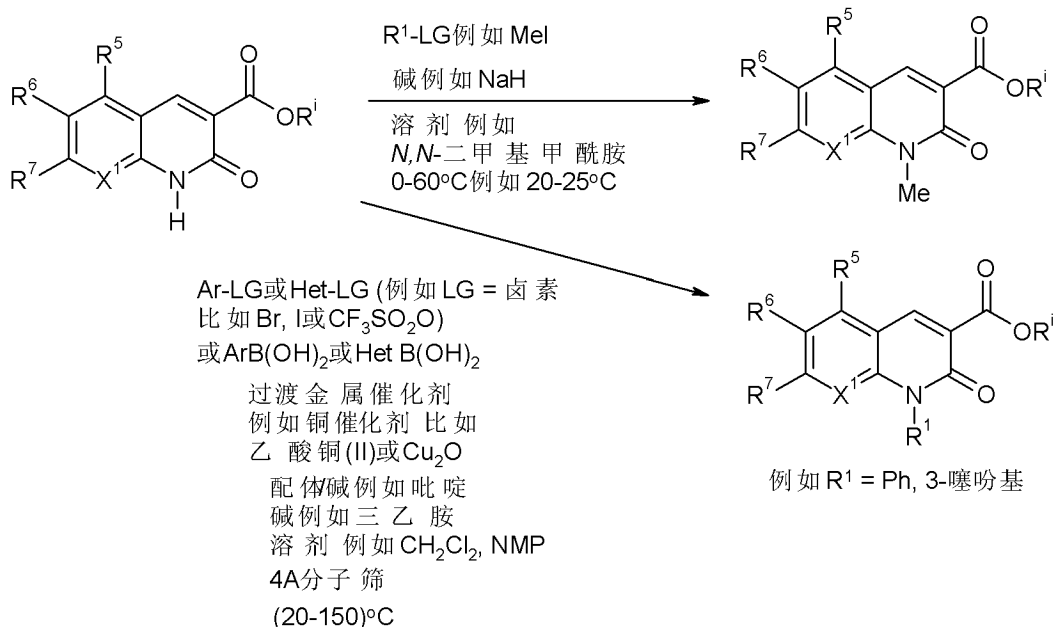
[0143]



[0144] 如方案 5 中所示,用描述于文献中(例如 Tetrahedron, (1999), 55, 12757-12770 的程序或类似程序), 2- 氧代吡啶酯衍生物, 其中 R^1 是氢, 可以进一步与烷基化剂或芳基化剂或杂芳基化剂反应。

[0145] 方案 5

[0146]



[0147] 如方案 6 中所示, 式 6 的吡啶基 -3- 羧酸酯衍生物可以用标准程序方便地水解为相应羧酸 (7), 例如用含水氢氧化钠和共溶剂比如乙醇, 或含水四氢呋喃中的氢氧化锂。

[0148] 方案 6

[0149]

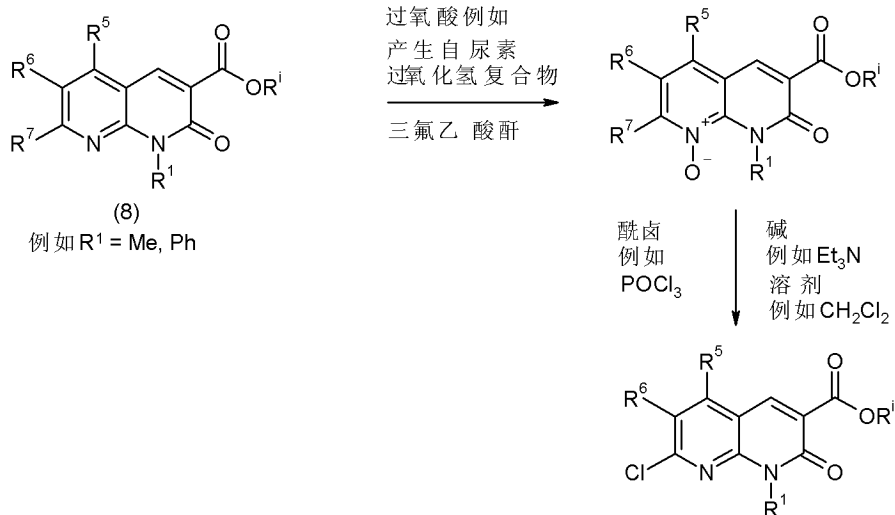


[0150] 如方案 7 中所示, 式 8 的 2- 氧代吡啶基 -3- 羧酸酯可以用适宜的氧化剂比如过氧酸方便地转化为相应 N- 氧化物, 所述过氧酸是例如自脲过氧化氢复合物和三氟乙酸酐产生的过氧三氟乙酸。

[0151] 产生的 N- 氧化物可以在 20°C 至 100°C, 在适宜的溶剂比如二氯甲烷或 1,2- 二氯乙烷中, 进一步与适宜的酰卤试剂比如磷酰氯反应, 任选与适宜碱比如三乙胺反应, 提供 7- 卤代衍生物。

[0152] 方案 7

[0153]



[0154] 关于方案 7, R¹ 是例如 C₁-C₄ 烷基。

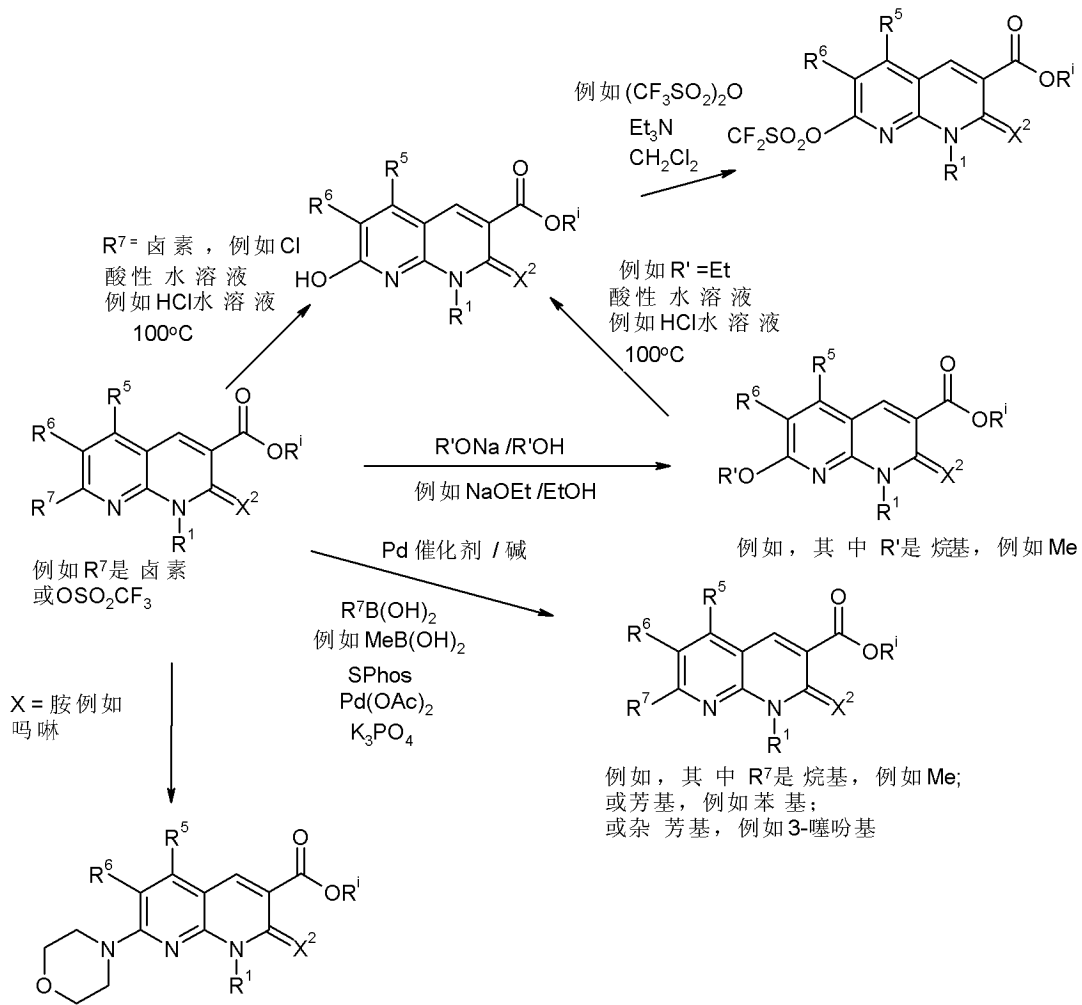
[0155] 如方案 8 中所示, 7- 卤代 -2- 氧代或 7- 卤代 -2- 硫羰 -[1,8]- 萘啶可以进一步转化为用于制备式 (I) 化合物的额外 7- 取代的 -2- 氧代或 2- 硫羰 -[1,8]- 萘啶。例如, 在 R⁵ 是氢或甲基而 R⁷ 是氯原子的情况下, 在适宜溶剂比如四氢呋喃或 N,N- 二甲基甲酰胺或醇比如乙醇中, 所述氯可以被醇盐试剂比如乙醇钠替代, 产生相应 7- 烷氧基 -2- 氧代或 7- 烷氧基 -2- 硫羰 -[1,8]- 萘啶衍生物。类似地, 在适宜的溶剂比如四氢呋喃中, 7- 卤代 -2- 氧代 - 或 7- 卤代 -2- 硫羰 -[1,8]- 萘啶可以与胺比如吗啉反应, 产生相应 7- 烷基氨基 -2- 氧代 - 或 7- 烷基氨基 -2- 硫羰 -[1,8]- 萘啶或者 7- 二烷基氨基 -2- 氧代 - 或 7- 二烷基氨基 -2- 硫羰 -[1,8]- 萘啶。额外地, 例如在酸性条件下水解, 比如与盐酸水溶液一起加热, 7- 卤代 -2- 氧代或 7- 卤代 -2- 硫羰 -[1,8]- 萘啶, 比如 7- 氯 -2- 氧代或 7- 氯 -2- 硫羰 -[1,8]- 萘啶, 7- 烷氧基 -2- 氧代或 7- 烷氧基 -2- 硫羰 -[1,8]- 萘啶, 比如 7- 甲氧基 -2- 氧代或 7- 甲氧基 -2- 硫羰 -[1,8]- 萘啶, 可以转化为 7- 羟基 -2- 氧代或 7- 羟基 -2- 硫羰 -[1,8]- 萘啶。该反应可以在 20°C 至 150°C 的温度下例如于微波炉中进行。

[0156] 额外地, 7- 羟基 -2- 氧代或 7- 羟基 -2- 硫羰 -[1,8]- 萘啶可以在适宜溶剂比如二氯甲烷中, 用适宜的酰化剂比如三氟甲烷磺酸酐, 和适宜的碱比如三乙胺, 转化为相应的 [1,8] 萘啶的 7- 卤代烷烃磺酸酯, 比如 2- 氧代或 2- 硫羰 -7- 三氟甲磺酰基氧基 [1,8] 萘啶。

[0157] 在另一方面, 7- 卤代 -2- 氧代或 7- 卤代 -2- 硫羰 -[1,8]- 萘啶, 比如 7- 氯 -2- 氧代或 7- 氯 -2- 硫羰 -[1,8]- 萘啶, 或 [1,8] 萘啶的 7- 卤代烷烃磺酸酯, 比如 2- 氧代或 2- 硫羰 -7- 三氟甲磺酰基氧基 [1,8] 萘啶, 可以在钨催化剂比如乙酸钨, 和适宜的碱比如磷酸钾和适宜的钨配体比如二环己基 -(2',6'- 二甲氧基联苯 -2- 基) 膦存在下, 与烷基或芳基或杂芳基取代硼酸试剂, 比如甲基取代硼酸或苯基取代硼酸或 3- 噻吩基取代硼酸进行反应, 产生 7- 甲基或 7- 苯基或 7-(噻吩基 -3- 基) 2- 氧代 - 或 2- 硫羰 [1,7] 萘啶衍生物。

[0158] 方案 8

[0159]



实施例

[0160] 下述实施例中所用的缩写如下:s = 单峰,d = 二重峰,t = 三重峰,m = 多重峰,bs = 宽信号,bm = 宽多重峰,dd = 双二重峰,dt = 双三重峰,td = 三二重峰和 dq = 双四重峰。

[0161] 实施例 1

[0162] 制备 2-(6-氟-2-氧代-1,2-二氢[1,8]-萘啶-3-羰基)-环己烷-1,3-二酮

[0163] 阶段 1

[0164] 制备 N-(5-氟-吡啶-2-基)-2,2-二甲基丙酰胺

[0165] 在环境温度向搅拌中的 2-氨基-5-氟吡啶 (50.0g, 可商购) 和三乙胺 (93ml) 的二氯甲烷 (600ml) 溶液加入新戊酰氯 (56ml)。搅拌形成的浆料 3 小时, 储存 18 小时, 然后用水 (200ml)、盐水 (100ml) 洗涤, 然后在硫酸镁上干燥, 过滤并减压蒸发, 提供所需产物, 是褐色油状物, 86g。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$: 8.30 (1H, dd), 8.10 (1H, d), 8.00 (1H, bs), 7.42 (1H, m), 1.30 (9H, s)。

[0166] 在相似的程序中, 自 2-氨基-6-甲基吡啶制备 N-(6-甲基吡啶-2-基)-2,2-二甲基丙酰胺。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$: 8.02-8.04 (1H, d), 7.95 (1H, 宽 s), 7.54-7.60 (1H, t), 6.86-6.88 (1H, d), 2.44 (3H, s), 1.31 (9H, s)。

[0167] 类似地, 自 2-氨基-5-氟-6-甲基吡啶制备 N-(5-氟-6-甲基吡啶-2-基)-2,2-二甲基丙酰胺。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$

[0168] δ :8.02 (1H, dd), 7.95 (1H, 宽 s), 7.35 (1H, t), 2.44 (3H, d), 1.32 (9H, s)。

[0169] 阶段 2

[0170] 制备 N-(5-氟-3-甲酰基-吡啶-2-基)-2,2-二甲基丙酰胺

[0171] 在 -78°C 于氮气氛下向搅拌中的 N-(5-氟-吡啶-2-基)-2,2-二甲基丙酰胺 (39.2g) 的无水乙醚 (1200ml) 溶液滴加叔丁基锂的己烷溶液 (1.7M, 300ml)。在 -78°C 下搅拌混合物 2 小时, 然后加入无水 N,N-二甲基甲酰胺 (160ml), 在 -78°C 下搅拌浆料 1 小时, 然后让其缓慢温热至环境温度, 再搅拌 1 小时。混合物用 2M 盐酸水溶液淬灭直到形成透明的两相溶液, 分离有机相。水相再用乙醚萃取。合并萃取物, 用盐水 (300ml) 洗涤, 在硫酸镁上干燥, 过滤并减压蒸发, 提供所需产物, 是淡黄色固体, 40g。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ :11.20 (1H, s), 9.94 (1H, s), 8.59 (1H, d), 7.84 (1H, dd), 1.42 (9H, s)。

[0172] 在相似的程序中, 自 N-(6-甲基吡啶-2-基)-2,2-二甲基丙酰胺制备 N-(3-甲酰基-6-甲基吡啶-2-基)-2,2-二甲基丙酰胺 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ :10.9 (1H, 宽 s), 9.88 (1H, s), 7.89-7.91 (1H, d), 7.03-7.05 (1H, d), 2.64 (3H, s), 1.38 (9H, s)。

[0173] 类似地, 自 N-(5-氟-6-甲基吡啶-2-基)-2,2-二甲基丙酰胺制备 N-(5-氟-3-甲酰基-6-甲基吡啶-2-基)-2,2-二甲基丙酰胺 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ :10.15 (1H, s), 9.82 (1H, s), 7.68 (1H, d), 2.60 (3H, d), 1.38 (9H, s),

[0174] 类似地, 自 N-(6-甲氧基甲基吡啶-2-基)-2,2-二甲基丙酰胺制备 N-(3-甲酰基-6-甲氧基甲基吡啶-2-基)-2,2-二甲基丙酰胺, 是褐色油状物, $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ :9.91 (1H, s), 8.04 (1H, d), 7.36 (1H, d), 4.66 (2H, s), 3.51 (3H, s), 1.37 (9H, s)。

[0175] 阶段 3

[0176] 制备 2-氨基-5-氟吡啶基-3-甲醛

[0177] 在 100°C 下将 N-(5-氟-3-甲酰基-吡啶-2-基)-2,2-二甲基丙酰胺 (14.2g) 在 2M 盐酸水溶液 (200ml) 中的混合物搅拌 45 分钟, 冷却至环境温度, 用碳酸氢钠处理直到混合物 pH 为 5, 然后用二氯甲烷 (2x100ml) 萃取。合并萃取物, 用碳酸氢钠水溶液 (50ml), 然后水 (50ml) 洗涤, 在硫酸镁上干燥, 过滤并减压蒸发, 提供所需产物, 是黄色固体, 6.5g。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ :9.82 (1H, s), 8.18 (1H, d), 7.54 (1H, dd), 6.62 (2H, bs)。

[0178] 在相似的程序中, 自 N-(3-甲酰基-6-甲基吡啶-2-基)-2,2-二甲基丙酰胺制备 2-氨基-6-甲基吡啶基-3-甲醛, $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ :9.80 (1H, s), 7.68-7.70 (1H, d), 6.56-6.58 (1H, d), 2.42 (3H, s)。

[0179] 类似地, 自 N-(5-氟-3-甲酰基-6-甲基吡啶-2-基)-2,2-二甲基丙酰胺制备 2-氨基-5-氟-6-甲基吡啶基-3-甲醛, $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ :9.78 (1H, s), 7.43 (1H, d), 2.42 (3H, d)。

[0180] 能够例如以下述方式制备用于本发明的其它甲醛。

[0181] 制备 5-氟-2-(2-三氟甲基-苯基氨基)-吡啶-3-甲醛

[0182] 在 150°C 于微波中, 将 2-氨基-5-氟-吡啶-3-甲醛 (680mg), 2-溴-三氟甲基苯 (1.02ml), $\text{Pd}(\text{dba}-3,5,3',5'-\text{OMe})_2$ (407mg), Xantphos (290mg) 和碳酸铯 (2.28g) 在二噁烷 (10ml) 中的混合物加热 30 分钟。让反应混合物冷却至室温, 过滤, 然后减压蒸发。残余物通过柱色谱法 (二氧化硅; 乙酸乙酯/己烷) 纯化, 提供需要的产品, 是黄色固体 (1.05g)。

[0183] 制备 2-(5-三氟甲基-异噁唑-3-基氨基)-吡啶-3-甲醛

[0184] 在 150℃于微波中,将 2-溴-吡啶-3-甲醛 (280mg), 5-三氟甲基-异噁唑-3-基胺 (152mg), Pd(dba-3,5,3',5'-OMe)₂ (85mg), Xantphos (58mg) 和碳酸铯 (455mg) 在甲苯 (3ml) 中的混合物加热 35 分钟。让反应混合物冷却至室温,过滤,然后减压蒸发。残余物通过柱色谱法 (二氧化硅;乙酸乙酯/己烷) 纯化,提供需要的产品,是黄色固体 (120mg)。

[0185] 阶段 4

[0186] 制备 6-氟-2-氧代-1,2-二氢 [1,8]-萘啶-3-羧酸乙酯

[0187] 在搅拌下,将 2-氨基-5-氟吡啶-3-甲醛 (2.80g), 丙二酸二乙酯 (6.40g) 和哌啶 (0.85g) 在乙醇 (50ml) 中的混合物加热至回流 18 小时,让其冷却至环境温度,然后减压蒸发。获得的残余固体用二乙醚洗涤,然后自溶液过滤,抽吸至干,提供需要的产品,是淡褐色固体,3.97g。¹H NMR(CDCl₃) δ :约 11.0 (1H, bs), 9.33 (1H, m), 8.66 (1H, d), 8.42 (1H, s), 7.74 (1H, m), 4.45 (2H, q), 1.44 (3H, t)。

[0188] 用相似程序制备下述化合物:

[0189] 自 2-氨基-6-甲基吡啶-3-甲醛,制备 7-甲基-2-氧代-1,2-二氢 [1,8]-萘啶-3-羧酸乙酯,橙色固体,熔点 153-156℃,¹H NMR(CDCl₃) δ :8.46 (1H, s), 7.87 (1H, d), 7.10 (1H, d), 4.43 (2H, q), 2.68 (3H, s), 1.42 (3H, t)。

[0190] 自 2-氨基-5-氟-6-甲基吡啶-3-甲醛,制备 6-氟-7-甲基-2-氧代-1,2-二氢 [1,8]-萘啶-3-羧酸乙酯,橙色褐色固体,¹H NMR(CDCl₃) δ :8.40 (1H, s), 7.59 (1H, d), 4.43 (2H, q), 2.62 (3H, d), 1.42 (3H, t)。

[0191] 阶段 5

[0192] 制备 6-氟-1-甲基-2-氧代-1,2-二氢 [1,8]-萘啶-3-羧酸乙酯

[0193] 在环境温度于氮气氛下,向搅拌中的氢化钠 (0.11g, 60%分散液,矿物质油中) 无水 N,N-二甲基甲酰胺 (2ml) 悬浮液在 10 分钟内加入 6-氟-2-氧代-1,2-二氢 [1,8]-萘啶-3-羧酸乙酯 (0.61g) 的无水 N,N-二甲基甲酰胺 (20ml) 溶液。将混合物搅拌 30 分钟,然后将碘甲烷 (0.55g) 的无水 N,N-二甲基甲酰胺 (2ml) 溶液在 5 分钟内加入。将混合物搅拌 2 小时,然后在环境温度储存 18 小时。将该深橙色溶液倾至水中,用乙酸乙酯萃取 (三次)。合并萃取物,用水 (3 次) 然后盐水洗涤,在硫酸镁上干燥,过滤并减压蒸发。残余固体用异己烷洗涤,然后自溶液过滤,抽吸至干,提供需要的产品,是更浅黄色的固体,0.47g。¹H NMR(CDCl₃) δ :8.58 (1H, d), 8.28 (1H, s), 7.70 (1H, d), 4.45 (2H, q), 3.86 (3H, s), 1.42 (3H, t)。

[0194] 用相似程序制备下述化合物:

[0195] 自 7-甲基-2-氧代-1,2-二氢 [1,8]-萘啶-3-羧酸乙酯,制备 1,7-甲基-2-氧代-1,2-二氢 [1,8]-萘啶-3-羧酸乙酯,黄色固体,¹H NMR(CDCl₃) δ :8.34 (1H, s), 7.83 (1H, d), 7.10 (1H, d), 4.43 (2H, q), 3.86 (3H, s), 2.68 (3H, s), 1.42 (3H, t)。

[0196] 自 6-氟-7-甲基-2-氧代-1,2-二氢 [1,8]-萘啶-3-羧酸乙酯,制备 6-氟-1,7-二甲基-2-氧代-1,2-二氢 [1,8]-萘啶-3-羧酸乙酯,橙色固体,¹H NMR(CDCl₃) δ :8.26 (1H, s), 7.57 (1H, d), 4.43 (2H, q), 3.84 (3H, s), 2.64 (3H, d), 1.42 (3H, t)。

[0197] 阶段 6

[0198] 制备 6-氟-1-甲基-2-氧代-1,2-二氢 [1,8]-萘啶-3-羧酸

[0199] 在环境温度,向搅拌中的 6-氟-1-甲基-2-氧代-1,2-二氢 [1,8]-萘啶-3-羧

酸乙酯 (0.46g) 的乙醇 (15ml) 悬浮液加入氢氧化锂一水合物 (0.10g) 的水 (5ml) 溶液。将混合物搅拌 2 小时, 减压蒸发至小体积, 用水稀释, 然后用 2M 盐酸水溶液酸化。自溶液过滤形成的固体, 抽吸至干, 提供需要的产品, 是无色固体, 0.39g。¹H NMR(CDCl₃+d₆-DMSO) δ : 14.4(1H, s), 8.92(1H, s), 8.72(1H, d), 7.94(1H, m), 3.98(3H, s)。

[0200] 用相似程序自相应羧酸酯制备下述化合物:

[0201] 1,7-甲基-2-氧代-1,2-二氢[1,8]-萘啶-3-羧酸, 黄色固体,¹H NMR(CDCl₃+d₆-DMSO) δ :14.5(1H, s), 8.88(1H, s), 8.05(1H, d), 7.27(1H, d), 3.98(3H, s), 2.74(3H, s)。

[0202] 6-氟-1,7-二甲基-2-氧代-1,2-二氢[1,8]-萘啶-3-羧酸, 橙色固体,¹H NMR(CDCl₃) δ :14.4(1H, s), 8.84(1H, s), 7.75(1H, d), 3.98(3H, s), 2.72(3H, d)。

[0203] 阶段 7

[0204] 向搅拌中的 6-氟-1-甲基-2-氧代-1,2-二氢[1,8]-萘啶-3-羧酸 (0.38g) 在含有无水 N,N-二甲基甲酰胺 (0.05ml) 的无水二氯甲烷 (20ml) 中的悬浮液加入草酰氯 (0.26g)。将混合物搅拌 1.5 小时, 然后减压蒸发。搅拌下, 将残余物悬浮于无水乙腈 (15ml), 加入粉化的 3A 分子筛, 随后是 1,3-环己烷二酮 (0.22g) 和无水三乙胺 (0.24ml)。在环境温度搅拌混合物 2 小时, 然后进一步加入无水三乙胺 (0.47ml), 随后是丙酮羟腈 (0.05ml)。将混合物搅拌 18 小时, 用盐酸水溶液酸化, 然后用乙酸乙酯萃取 (三次)。合并萃取物, 用水洗涤, 在硫酸镁上干燥, 过滤, 减压蒸发至胶状物。胶状物通过色谱法 (二氧化硅; 甲苯 / 二噁烷 / 三乙胺 / 乙醇 / 水, 100 : 40 : 20 : 20 : 5 体积比) 纯化, 在酸化所分离的三乙胺盐之后, 提供需要的产品, 是黄色沫状固体 (0.18g)。

[0205] ¹H NMR(CDCl₃) δ :16.4(1H, s), 8.50(1H, d), 7.63(1H, s), 7.62(1H, m), 3.80(3H, s), 2.78(2H, t), 2.49(2H, t), 2.08(2H, m)。

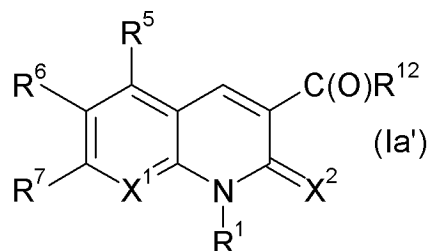
[0206] 用相似程序自相应羧酸制备下述化合物:

[0207] 2-(6-氟-7-甲基-2-氧代-1,2-二氢[1,8]-萘啶-3-羰基)-环己烷-1,3-二酮, 黄色固体, 熔点 191-193°C, ¹H NMR(CDCl₃) δ :16.4(1H, s), 7.62(1H, s), 7.51(1H, d), 3.80(3H, s), 2.76(2H, t), 2.63(3H, s), 2.49(2H, t), 2.07(2H, m)。

[0208] 2-(1,7-二甲基-2-氧代-1,2-二氢[1,8]-萘啶-3-羰基)-环己烷-1,3-二酮, 黄色固体, ¹H NMR(CDCl₃) δ :16.5(1H, s), 7.78(1H, d), 7.70(1H, s), 7.04(1H, d), 3.80(3H, s), 2.75(2H, t), 2.65(3H, s), 2.49(2H, t), 2.07(2H, m)。

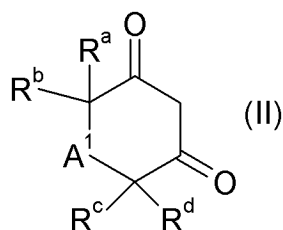
[0209] 从而, 根据本发明还提供制备其中 Q = Q1 的式 (I) 化合物的方法, 其包括在惰性有机溶剂和碱存在下将式 (Ia') 化合物

[0210]



[0211] 其中各个取代基如前文所定义, 而其中 R¹² 是卤素或芳氧基与式 (II) 化合物一起反应

[0212]

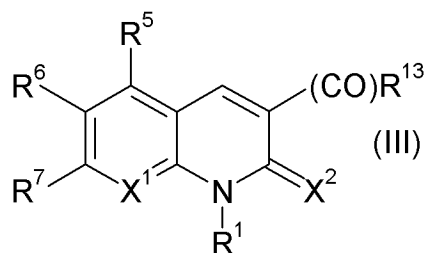


[0213] 其中各个取代基如前文所定义。该方法还可以包括本领域技术人员已知的后续重排步骤,该步骤使用例如适宜的催化剂,例如丙酮氰醇。

[0214] 优选 R^{12} 选自氟,氯,溴,和 4-硝基苯氧基。在特别优选的实施方式中 R^{12} 是氯。

[0215] 本发明还提供式 (III) 化合物

[0216]



[0217] 其中

[0218] $R^1, R^5, R^6, R^7, X^1, X^2$ 如本文所定义;并且

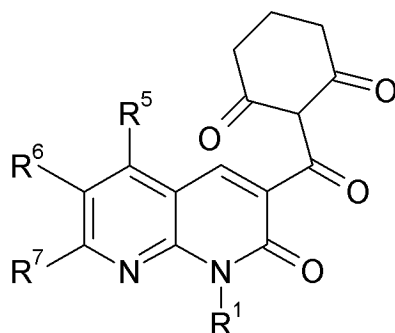
[0219] R^{13} 选自卤素, C_1-C_6 -烷氧基, OH, OM^+ , 其中 M^+ 是碱金属阳离子或铵阳离子, 排除 1, 6, 7-三甲基-2-氧代-1,2-二氢-喹啉-3-羧酸, 1,6,7-三甲基-2-氧代-1,2-二氢-喹啉-3-羧酸甲基酯, 1,2-二氢-2-氧代-1-[3-(三氟甲基)苯基]-1,8-萘啉-3-羧酸和 1, 2-二氢-2-氧代-1-[3-(三氟甲基)苯基]-1,8-萘啉-3-羧酸乙基酯。

[0220] 本发明还提供式 (I) 化合物作为除草剂的用途。

[0221] 本发明具体化合物的实例。

[0222] 表 1

[0223]



[0224]

化合物	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ⁷	NMR
1.1	CH ₃	H	H	H	
1.2	CH ₃	H	H	CH ₃	
1.3	CH ₃	H	H	Et	
1.4	CH ₃	H	H	正-丙基	
1.5	CH ₃	H	H	异-丙基	
1.6	CH ₃	H	H	环-丙基	
1.7	CH ₃	H	H	正-丁基	
1.8	CH ₃	H	H	异-丁基	
1.9	CH ₃	H	H	仲-丁基	
1.10	CH ₃	H	H	环-丁基	
1.11	CH ₃	H	H	CH ₂ F	
1.12	CH ₃	H	H	CF ₂ H	
1.13	CH ₃	H	H	CF ₃	
1.14	CH ₃	H	H	C ₂ F ₅	
1.15	CH ₃	H	H	CH ₂ OCH ₃	
1.16	CH ₃	H	H	O-环戊基	
1.17	CH ₃	H	H	O-Ph	
1.18	CH ₃	H	H	OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	
1.19	CH ₃	H	F	CH ₃	
1.20	CH ₃	H	H	SO ₂ Me	
1.21	CH ₃	H	H	OH	
1.22	CH ₃	H	H	OCH(CH ₃) ₂	
1.23	CH ₃	H	H	OCH ₃	
1.24	CH ₃	H	H	CF ₃	
1.25	CH ₃	H	CH ₃	H	
1.26	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅	
1.27	CH ₃	H	H	Cl	
1.28	CH ₃	H	F	H	
1.29	CH ₃	H	H	H	2.04-2.10(2H,m); 2.48-2.52(2H, t); 2.74-2.80(2H, t); 3.82(3H,s); 7.18-7.22(1H,m); 7.70(1H,s); 7.90-7.92(1H,dd); 8.63-8.65(1H,dd); 16.5(1H,s)。
1.30	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅	
1.31	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅	
1.32	CH ₃	H	Cl	H	
1.33	CH ₃	H	H	H	
1.34	CH ₃	H	H	H	
1.35	CH ₃	H	H	CHFCH ₃	
1.36	CH ₃	H	H	CF ₂ CH ₃	
1.37	CH ₃	H	H	CF(CH ₃) ₂	
1.38	CH ₃	H	F	CHFCH ₃	
1.39	CH ₃	H	F	CF ₂ CH ₃	
1.40	CH ₃	H	F	CF(CH ₃) ₂	
1.41	CH ₃	H	F	CH ₃	

[0225]

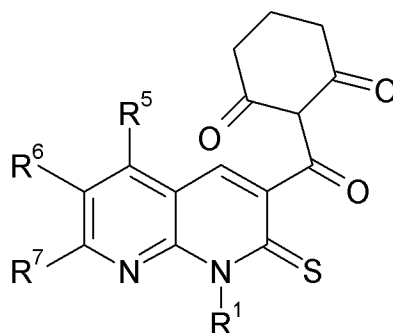
1.42	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	2.05-2.11(2H,m); 2.48-2.52(2H, t); 2.53(3H,s); 2.59(3H,s); 2.72-2.76(2H, t); 3.80(3H,s); 6.99(1H,s); 7.94(1H,s); 16.5(1H,s)。
1.43	甲氧基甲基	H	F	H	2.05-2.11(2H,m); 2.46-2.50(2H, t); 2.76-2.80(2H, t); 3.50(3H,s); 5.92(2H,s); 7.60-7.64(1H,m); 7.63(1H,s); 8.53-8.55(1H,d); 16.4(1H,s)。
1.44	甲氧基乙基	H	F	H	2.04-2.12(2H,m); 2.46-2.50(2H, br t); 2.74-2.78(2H, br t); 3.36(3H,s); 3.68-3.72(2H,t); 4.72-4.76(2H,t); 7.60-7.64(1H, m); 7.64(1H, s); 8.50(1H,d); 16.4(1H,s)。
1.45	2,2-二氟乙基	H	F	H	2.04-2.12(2H,m); 2.42-2.52(2H, br s); 2.70-2.80(2H, br s); 4.90-4.98(2H,dt); 6.02-6.34(1H, tt); 7.64-7.68(2H, s & dd)); 8.49-8.50(1H, d); 16.3(1H,s)。
1.46	甲氧基甲基	H	F	CH ₃	2.04-2.10(2H,m); 2.44-2.50(2H,br t); 2.63(3H,d); 2.72-2.78(2H,br t); 3.50(3H,s); 5.94(2H,s); 7.50-7.52(1H,d); 7.63(1H,s); 16.4(1H,s)。
1.47	甲氧基乙基	H	F	CH ₃	1.98-2.04(2H,m); 2.38-2.42(2H,t); 2.54(3H,d); 2.66-2.70(2H,t); 3.32(3H,s); 3.61-3.65(2H,t); 4.65-4.69(2H,t); 7.43-7.45(1H,d); 7.55(1H,s); 16.3(1H,s)。
1.48	1,1-二氟-丁-1-烯基	H	F	H	2.04-2.12(2H,m); 2.40-2.50(4H, m); 2.74-2.78(2H, t); 4.22-4.32(1H, 2 x t); 4.50-4.54(2H,t); 7.62-7.64(2H,m); 8.50(1H,d); 16.3(1H,s)。

[0226]

1.49	乙基	H	F	H	1.28-1.34(3H,t); 2.06-2.12(2H,m); 2.46-2.50(2H,t); 2.74-2.78(2H,t); 4.52-4.56(2H,q); 7.60-7.62(2H,m); 8.50-8.51(1H,d); 16.4(1H,s)。
1.50	丙基	H	F	H	0.98-1.02(3H,t); 1.70-1.78(2H,m); 2.06-2.12(2H,m); 2.46-2.52(2H,br s); 2.72-2.78(2H,br s); 4.40-4.46(2H,t); 7.60-7.64(2H,m); 8.49-8.50(1H,d); 16.4(1H,s)。
1.51	异-丁基	H	F	H	0.92-0.94(6H,d); 2.06-2.12(2H,m); 2.26-2.34(1H,m); 2.46-2.50(2H,t); 2.74-2.78(2H,t); 4.44-4.46(1H,d); 7.58-7.62(2H,m); 8.48-8.49(1H,d); 无烯醇 H
1.52	1-丙烯基	H	F	H	2.04-2.10(2H,m); 2.42-2.54(2H,br s); 2.70-2.80(2H,br s); 5.00-5.22(4H,m); 5.92-6.02(1H,m); 7.62-7.66(2H,m); 8.49-8.50(1H,d); 16.4(1H,s)。

[0227] 表 2

[0228]



[0229]

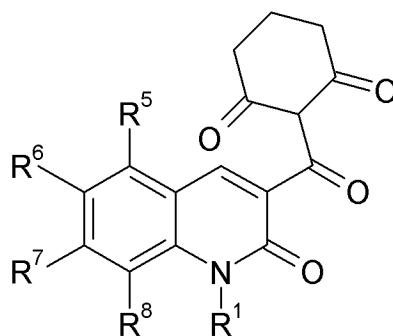
化合物	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ⁷
2.1	CH ₃	H	H	H
2.2	CH ₃	H	H	CH ₃

2.3	CH ₃	H	H	Et.
2.4	CH ₃	H	H	正-丙基
2.5	CH ₃	H	H	异-丙基
2.6	CH ₃	H	H	环-丙基
2.7	CH ₃	H	H	正-丁基
2.8	CH ₃	H	H	异-丁基
2.9	CH ₃	H	H	仲-丁基
2.10	CH ₃	H	H	环-丁基
2.11	CH ₃	H	H	CH ₂ F
2.12	CH ₃	H	H	CF ₂ H
2.13	CH ₃	H	H	CF ₃
2.14	CH ₃	H	H	C ₂ F ₅
2.15	CH ₃	H	H	CH ₂ OCH ₃
2.16	CH ₃	H	H	O-环戊基
2.17	CH ₃	H	H	O-Ph
2.18	CH ₃	H	H	OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
2.19	CH ₃	H	F	CH ₃
2.20	CH ₃	H	H	SO ₂ Me
2.21	CH ₃	H	H	OH
2.22	CH ₃	H	H	OCH(CH ₃) ₂
2.23	CH ₃	H	H	OCH ₃
2.24	CH ₃	H	H	CF ₃
2.25	CH ₃	H	CH ₃	H
2.26	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅

2.27	CH ₃	H	H	Cl
2.28	CH ₃	H	F	H
2.29	CH ₃	H	H	H
2.30	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅
2.31	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅
2.32	CH ₃	H	Cl	H
2.33	CH ₃	H	H	H
2.34	CH ₃	H	H	H
2.35	CH ₃	H	H	CHFCH ₃
2.36	CH ₃	H	H	CF ₂ CH ₃
2.37	CH ₃	H	H	CF(CH ₃) ₂
2.38	CH ₃	H	F	CHFCH ₃
2.39	CH ₃	H	F	CF ₂ CH ₃
2.40	CH ₃	H	F	CF(CH ₃) ₂
2.41	CH ₃	H	F	CH ₃

[0230] 表 3

[0231]



[0232]

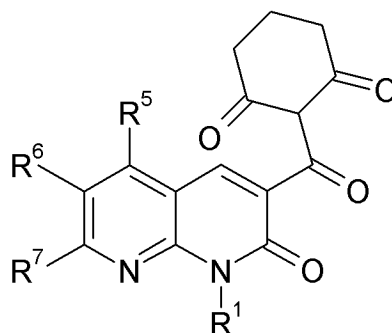
化合物	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	NMR
3.1	CH ₃	H	H	H	CH ₃	
3.2	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
3.3	CH ₃	H	H	Et	CH ₃	
3.4	CH ₃	H	H	正-丙基	CH ₃	
3.5	CH ₃	H	H	异-丙基	CH ₃	
3.6	CH ₃	H	H	环-丙基	CH ₃	
3.7	CH ₃	H	H	正-丁基	CH ₃	
3.8	CH ₃	H	H	异-丁基	CH ₃	
3.9	CH ₃	H	H	仲-丁基	CH ₃	
3.10	CH ₃	H	H	环-丁基	CH ₃	
3.11	CH ₃	H	H	CH ₂ F	CH ₃	
3.12	CH ₃	H	H	CF ₂ H	CH ₃	
3.13	CH ₃	H	H	CF ₃	CH ₃	
3.14	CH ₃	H	H	C ₂ F ₅	CH ₃	
3.15	CH ₃	H	H	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	
3.16	CH ₃	H	H	O-环戊基	CH ₃	
3.17	CH ₃	H	H	O-Ph	CH ₃	
3.18	CH ₃	H	H	OCH(CH ₃)C H ₂ CH ₂ CH ₂ C H ₃	CH ₃	
3.19	CH ₃	H	F	CH ₃	CH ₃	
3.20	CH ₃	H	H	SO ₂ Me	CH ₃	
3.21	CH ₃	H	H	OH	CH ₃	
3.22	CH ₃	H	H	OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	
3.23	CH ₃	H	H	OCH ₃	CH ₃	
3.24	CH ₃	H	H	CF ₃	CH ₃	
3.25	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	
3.26	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅	CH ₃	
3.27	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	
3.28	CH ₃	H	F	H	CH ₃	
3.29	CH ₃	H	H	H	CH ₃	

[0233]

3.30	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅	CH ₃	
3.31	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅	CH ₃	
3.32	CH ₃	H	Cl	H	CH ₃	
3.33	CH ₃	H	H	H	CH ₃	
3.34	CH ₃	H	H	H	CH ₃	
3.35	CH ₃	H	H	CHFCH ₃	CH ₃	
3.36	CH ₃	H	H	CF ₂ CH ₃	CH ₃	
3.37	CH ₃	H	H	CF(CH ₃) ₂	CH ₃	
3.38	CH ₃	H	F	CHFCH ₃	CH ₃	
3.39	CH ₃	H	F	CF ₂ CH ₃	CH ₃	
3.40	CH ₃	H	F	CF(CH ₃) ₂	CH ₃	
3.41	CH ₃	H	F	CH ₃	CH ₃	
3.42	CH ₃	H	H	Br	H	2.04-2.10(2H,m); 2.46-2.50(2H, t); 2.72-2.76(2H, t); 3.67(3H,s); 7.34-7.38(1H,dd); 7.44-7.48(1H,d); 7.52(1H,s); 7.69(1H,s); 16.5(1H,s)。

[0234] 表 4

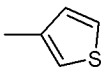
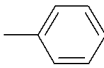
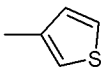
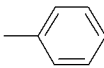
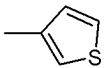
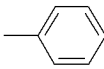
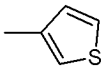
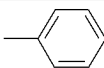
[0235]



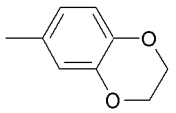
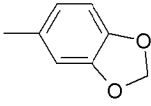
[0236]

化合物	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ⁷	NMR
4.1		H	H	H	
4.2		H	H	H,	(1H, dd), 7.96 (1H, dd), 7.82 (1H, s), 7.56 (2H, t), 7.48 (1H, t), 7.32 (2H, d), 7.18 1H, dd), 2.70 (2H, bs), 2.46 (bs), 2.20 (2H, 五重峰)

[0237]

4.3		H	F	H	2.00-2.06(2H,m); 2.42-2.48(2H,br t); 2.70-2.74(2H,t); 7.05-7.07(1H,dd); 7.36-7.37(1H,d); 7.46-7.50(1H,m); 7.64-7.68(1H,dd); 7.70(1H,s); 8.39-8.40(1H,d); 16.3(1H,s)。
4.4		H	F	H	2.00-2.06(2H,m); 2.40-2.58(2H,br s); 2.58-2.78(2H,br t); 7.29-7.31(2H,d); 7.46-7.50(1H,m); 7.54-7.58(2H,m); 7.66-7.70(1H,dd); 7.74(1H,s); 8.34(1H,d); 16.3(1H,s)。
4.5		H	F	CF ₃	
4.6		H	F	CF ₃	
4.7		H	H	CH ₃	
4.8		H	H	CH ₃	
4.9		H	F	CH ₃	2.00-2.06(2H,m); 2.44-2.46(3H, d); 2.50-2.64(4H, br s); 7.04-7.06(1H,d); 7.34(1H, d); 7.40-7.44(1H, m); 7.53-7.55(1H, d); 7.70(1H,s); 16.3(1H,丘峰 (hump))。
4.10		H	F	CH ₃	2.00-2.06(2H,m); 2.40-2.42(3H,d); 2.44-2.48(2H, br t); 2.70-2.74(2H, br t); 7.26-7.28(2H, d); 7.43-7.47(1H,m); 7.50-7.58(3H,m); 7.74(1H,s); 16.4(1H,s)。
4.11	3-CF ₃ -苯基-	H	F	H	2.00-2.08(2H,m); 2.40-2.50(2H,br s); 2.70-2.78(2H,br s); 7.50-7.54(1H,m); 7.58(1H,s); 7.64-7.74(4H,m); 8.30(1H,d); 16.3(1H,s)。

[0238]

4.12		H	F	H	2.00-2.06(2H,m); 2.40-2.55(2H, br s); 2.55-2.75(2H, br s); 4.30(4H,s); 6.74-6.78(1H,dd); 6.84(1H,s); 7.00-7.02(1H, d); 7.64-7.68(1H,dd); 7.72(1H, s); 8.39(1H,d); 16.3(1H,s)。
4.13		H	F	H	2.00-2.08(2H,m); 2.40-2.50(2H, br s); 2.68-2.76(2H, br s); 6.04-6.08(2H, d); 6.74-6.78(1H,d); 6.76(1H,s); 6.94-6.96(1H, d); 7.65-7.69(1H,dd); 7.72(1H, s); 8.39(1H,d); 16.3(1H,s)。
4.14	-苄基	H	F	H	2.04-2.10(2H,m); 2.46-2.54(2H,br s); 2.72-2.80(2H,br s); 5.69(2H,s); 7.18-7.28(3H,m); 7.42-7.46(2H,d); 7.60-7.64(2H,m); 8.47-8.48(1H,d); 16.4(1H,s)。
4.15	2-氟苄基	H	F	H	2.02-2.10(2H,m); 2.44-2.48(2H,t); 2.72-2.76(2H,t); 5.76(2H,s); 6.96-7.08(3H,m); 7.14-7.20(1H,m); 7.62-7.66(1H,dd); 7.68(1H,s); 8.42-8.43(1H,d); 16.3(1H,s)。
4.16	苯氧基乙基-	H	F	H	2.04-2.12(2H,m); 2.46-2.50(2H,t); 2.74-2.78(2H,t); 4.26-4.30(2H,t); 4.90-4.94(2H,t); 6.90-6.92(3H,m); 7.23-7.25(2H,d); 7.61-7.65(2H,m); 8.49-8.50(1H,d); 16.4(1H,s)。
4.17	4-甲氧基苄基	H	F	H	2.04-2.12(2H,m); 2.48-2.52(2H,br t); 2.74-2.78(2H,t); 3.74(3H,s); 5.62(2H,s); 6.78-6.80(2H,d); 7.42-7.44(2H,d); 7.58-7.62(2H,m); 8.59-8.60(1H,d); 16.4(1H,s)。
4.18	4-甲氧基苯基	H	F	H	2.00-2.06(2H,m); 2.42-2.48(2H, br t); 2.70-2.74(2H,t); 3.86(3H,s); 7.04-7.06(2H,m); 7.20-7.22(2H,m); 7.65-7.69(1H,dd); 7.73(1H,s); 8.37-8.38(1H,d); 16.3(1H,s)。

[0239]

4.19	3-乙氧基苯基	H	F	H	1.38-1.42(3H,t); 2.00-2.08(2H,m); 2.42-2.46(2H,br t); 2.70-2.74(2H,t); 4.00-4.08(2H,br q); 6.80-7.24 (3H,m); 7.42-7.46(1H,t); 7.66-7.70(1H,dd); 7.74(1H,s); 8.36-8.37(1H,m); 16.3(1H,s)。
4.20	2-甲氧基-吡啶-5-基	H	F	H	2.00-2.06(2H, m); 2.42-2.46(2H, br t); 2.71-2.75(2H,t); 4.00(3H,s); 6.90-6.92(1H,d); 7.50-7.54(1H,dd); 7.66-7.70(1H,dd); 7.74(1H,s); 8.12-8.13(1H,d); 8.34-8.35(1H,d); 16.3(1H,s)。
4.21	苯基	H	H	甲氧基	16.41 (1H, brs), 7.89 (1H, s), 7.82 (1H, d), 7.53 - 7.49 (2H, m), 7.44 - 7.40 (1H, m), 7.31 - 7.28 (2H, m), 6.62 (1H, d), 3.55 (3H, s), 2.69 (2H, t), 2.47 (2H, t), 2.02 (2H, qn)。
4.22	2-甲基苯基	H	F	H	16.22 (1H, s), 8.36 (1H, d), 7.78 (1H, 1), 7.68 (1H, dd), 7.33-7.42 (3H, m), 7.14 (1H, d), 2.71 (2H, t), 2.40-2.48 (2H, m), 2.09 (3H, s), 2.00-2.06 (2H, m)
4.23	3,5-二氯苯基	H	F	H	2.00-2.08(2H,m); 2.44-2.48(2H, br t); 2.72-2.76(2H,t); 7.24(2H,s); 7.47-7.48(1H,t); 7.66-7.70(1H,dd); 7.72(1H,s); 8.34-8.35(1H,d); 16.3(1H,s)。
4.24	4-甲基苯基	H	F	H	1.98-2.06(2H,br m); 2.42-2.46(5H, s+t); 2.70-2.74(2H,t); 7.16-7.18(2H,d); 7.34-7.36(2H,d); 7.65-7.69(1H,dd); 7.74(1H,s); 8.37-8.38(1H,d); 16.3(1H,s)。
4.25	3-氯苯基	H	F	H	2.00-2.08(2H,m); 2.44-2.48(2H, br t); 2.72-2.76(2H,t); 7.20-7.22(1H,d); 7.32(1H,s); 7.44-7.50(2H,m); 7.66-7.70(1H,dd); 7.74(1H,s); 8.32-8.33(1H,d); 16.3(1H,s)。

[0240]

4.26	2,4-二氯苯基	H	F	H	16.22 (1H, s), 8.34 (1H, d), 7.78 (1H, t), 7.71 (1H, dd), 7.62 (1H, d), 7.44 (1H, dd), 7.32 (1H, d), 2.70-2.75 (2H, m), 2.36-2.53 (2H, m), 2.09 (3H, s), 1.98-2.12 (2H, m)
4.27	2-甲基-吡啶-6-基	H	F	H	8.30 (1H, d), 7.88 (1H, t), 7.77 (1H, t), 7.68 (1H, dd), 7.34 (1H, d), 7.24 (1H, d), 2.72 (2H, bs), 2.65 (3H, s), 2.45 (2H, bs), 2.00-2.06 (2H, m)
4.28	2-氯苯基	H	F	H	16.22 (1H, s), 8.34(1H, d), 7.78 (1H, t), 7.68 (1H, dd), 7.56-7.62 (1H, m), 7.43-7.48 (2H, m), 7.36-7.40 (1H, m), 2.68-2.74 (2H, m), 2.35-2.45(2H, m), 2.09 (3H, s), 2.00-2.08 (2H, m)
4.29	3,5-二甲基苯基	H	F	H	16.29(1 H, s), 8.38(1 H, d), 7.73(1 H, s), 7.65(1 H, dd), 7.10(1 H, s), 6.90(2 H, s), 2.71(2 H, t), 2.45(2 H, t), 2.37(6 H, s), 2.03(2 H, t)
4.30	4-氯苯基	H	F	H	16.29(1 H, s), 8.34(1 H, d), 7.74(1 H, s), 7.68(1 H, dd), 7.52(2 H, d), 7.25(2 H, d), 2.72(2 H, t), 2.44(2 H, br t), 2.03(2 H, m)
4.31	4-苯基苯基	H	F	H	16.33(1 H, s), 8.38(1 H, d), 7.76(3 H, m),7.70 (1 H, dd), 7.64(2 H, m), 7.46(2 H, t), 7.37(3 H, m), 2.72(2 H, t), 2.46(2 H, br t), 2.03(2 H, m)
4.32	3,4-二氯苯基	H	F	H	16.28(1 H, s), 8.34(1 H, d), 7.73(1 H, s), 7.68(1 H, dd), 7.61(1 H, d), 7.43(1 H, d), 7.17(1 H, m), 2.73(2 H, t), 2.45(2 H, br t), 2.04(2 H, m)
4.33	2-甲氧基苯基	H	F	H	16.25 (1H, s),8.33 (1H, d), 7.78 (1H, s), 7.67 (1H, dd), 7.47 (1H, td), 7.27 (dd), 7.12 (1H, td), 7.08 (1H, dd)
4.34	2-三氟甲基苯基	H	F	H	8.30 (1H, d), 7.86 (1H, d), 7.78 (1H, s), 7.76 (1H, t), 7.68 (1H, dd), 7.63 (1H, t), 7.39 (1H, d), 2.65-2.76 (2H, m), 2.33-2.53(2H, m), 2.09 (3H, s), 1.96-2.10 (2H, m).

[0241]

4.35	2,4-二氟苯基	H	F	H	16.25 (1H, s), 8.34 (1H, d), 7.75 (1H, s), 7.70 (1H, dd), 7.38-7.30 (1H, m), 7.08-7.00 (2H, m), 2.68-2.75 (2H, m), 2.36-2.53(2H, m), 2.09 (3H, s), 1.98-2.10 (2H, m)
4.36	2-硝基苯基	H	F	H	16.30 (1H, s), 8.30-8.25 (2H, m), 7.84-7.79(2H, m), 7.71-6.65 (2H, m), 7.52 (1H, dd), 2.70-2.75 (2H, m), 2.33-2.53(2H, m), 2.09 (3H, s), 1.96-2.10 (2H, m)
4.37	2,5-二甲基苯基	H	F	H	16.10 (1H, s), 8.36 (1H, d), 7.83(1H, s), 7.72(1H, dd), 7.30 (1H, t), 7.21(1H, s), 2.71 (2H, t), 2.42 (2H, t), 2.10 (2H, 五重峰)

[0242] 生物实施例

[0243] 将各种试验种类的种子播入罐内的标准土壤中（大穗看麦娘 (*Alopecurus myosuroides*) (ALOMY), 法式狗毛草 (*Setaria faberi*) (SETFA), 稗 (*Echinochloa crus-galli*) (ECHCG), 苘麻 (*Abutilon theophrasti*) (ABUTH) 和反枝苋 (*Amaranthus retroflexus*) (AMARE))。在玻璃房中, 在受控条件下 (24/16°C (白天/夜晚); 14 小时光照; 65%湿度) 栽培 1 天后 (苗前) 或栽培 8 天后 (苗后), 用喷雾水溶液来喷雾植物, 该喷雾水溶液源自原药活性成分在含 0.5%吐温 20 (聚氧乙烯失水山梨糖醇单月桂酸酯, CAS RN 9005-64-5) 的丙酮/水溶液 (50 : 50) 中的配制剂。化合物以 250g/ha 施用。然后将测试植物在玻璃房中于受控条件下生长 (24/16°C, 日间/夜间; 14 小时光照; 65%湿度), 每天浇水两次。13 天之后, 对于出苗前和出苗后评价测试 (100 = 植物完全损伤; 0 = 没有植物损伤)。

[0244]

化合物	苗后施用					苗前施用				
	ABU TH	AMA RE	SET FA	ALO MY	ECH CG	ABU TH	AMA RE	SET FA	ALO MY	ECH CG
1.2	80	80	80	40	80	70	40	70	20	90
1.19	80	80	80	40	80	80	100	90	30	90
1.28	80	80	80	60	80	70	100	60	20	100
1.29	90	90	90	30	80	90	100	10	30	100
1.42	50	70	60	0	70	0	0	0	0	0
1.43	80	80	80	60	80	100	100	100	40	100
1.44	90	80	80	80	80	90	100	100	90	100
1.45	80	80	80	60	80	100	100	80	70	100
1.46	100	70	70	70	80	80	100	80	60	100
1.47	70	70	80	80	90	90	100	90	50	90
1.48	80	40	80	70	80	90	100	90	80	100
1.49	80	70	70	70	80	90	100	90	60	100
1.50	80	70	80	70	80	90	90	100	80	100
3.42	90	80	70	20	80	50	80	0	10	70
4.3	90	90	90	80	90	100	100	100	70	100
4.4	90	80	90	90	90	100	100	100	90	100
4.9	80	80	80	90	80	100	100	100	90	100
4.11	100	90	90	90	90	90	100	80	70	90
4.15	80	50	70	30	80	70	50	0	0	80
4.16	80	50	60	40	80	50	30	20	20	50
4.17	70	50	60	0	80	70	90	20	0	70
4.18	80	80	80	80	80	90	90	70	70	100
4.20	80	60	80	80	80	100	100	70	90	100
4.22	80	70	80	80	70	90	100	100	90	100
4.23	80	80	70	70	80	80	70	90	90	100
4.24	90	80	80	70	80	100	100	90	80	100
4.25	80	70	80	80	80	90	50	100	90	100
4.28	80	80	80	70	80	100	50	100	90	100
4.33	80	80	90	100	90	100	100	100	100	100
4.34	80	80	80	90	90	100	100	100	100	100
4.35	80	90	80	90	90	100	100	100	90	100
4.36	80	80	80	90	90	100	100	100	90	100