

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97180368.4

[45]授权公告日 2002年8月7日

[11]授权公告号 CN 1088705C

[22]申请日 1997.11.24

[21]申请号 97180368.4

[30]优先权

[32]1996.12.4 [33]DE [31]19650196.2

[86]国际申请 PCT/EP97/06560 1997.11.24

[87]国际公布 WO98/24787 德 1998.6.11

[85]进入国家阶段日期 1999.6.4

[73]专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 K·H·米勒 E·R·F·格辛

M·W·德鲁斯 J·R·杨森

R·基尔斯滕 J·克鲁斯 K·科尼格

U·菲利普 M·多林格

[56]参考文献

US4668281 1987.5.26 C07D251/42

US4877440 1989.10.31 A01N43/66

US540970 1995.4.11 C07D249/12

审查员 曾武宗

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

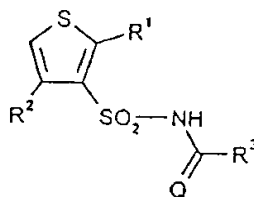
代理人 罗宏 温宏艳

权利要求书 6 页 说明书 38 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 噻吩磺酰氨基(硫代)羰基化合物

[57]摘要

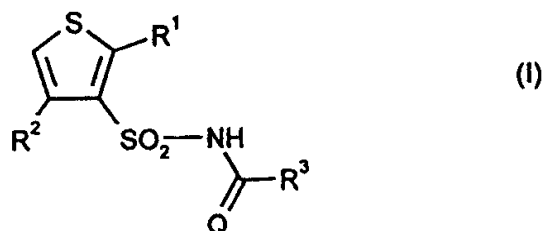
本发明涉及新的通式(I)的噻吩磺酰氨基(硫代)羰基化合物,其中 Q 代表氧或硫, R¹代表氰基,卤素或由氰基-,卤素-或 C₁-C₄-烷氧基-可选择地取代的各自至多具有 6 个碳原子的烷基,链烯基,链炔基,烷氧基,链烯氧基或链炔氧基, R²代表氰基,卤素或由氰基-,卤素-或 C₁-C₄-烷氧基-可选择地取代的各自至多具有 6 个碳原子的烷基,链烯基,链炔基,烷氧基,链烯氧基或链炔氧基, R³代表各自可选择地取代的 5 元杂环,其中至少一个代表氧,硫或氮和其它 1-3 个原子可以是氮,和通式(I)化合物的盐,它的几种制备方法和制备上述化合物时的新的中间体、以及上述化合物作为除草剂的用途。



(I)

权 利 要 求 书

1. 通式(I)的噻吩磺酰氨(硫代)羧基化合物及其盐



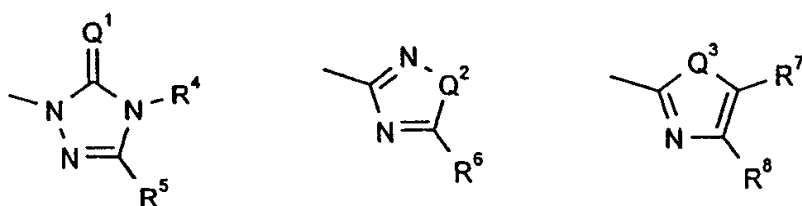
5 其中

Q 代表氧或硫,

R¹ 代表氟基, 卤素或由氟基-, 卤素-或 C₁-C₄-烷氧基-可选择地取代的各自至多具有 6 个碳原子的烷基, 链烯基, 链炔基, 烷氧基, 链烯氧基或链炔氧基,

10 R² 代表氟基, 卤素或由氟基-, 卤素-或 C₁-C₄-烷氧基-可选择地取代的各自至多具有 6 个碳原子的烷基, 链烯基, 链炔基, 烷氧基, 链烯氧基或链炔氧基,

R³ 代表结构式如下的各自被可选择地取代的杂环化合物,

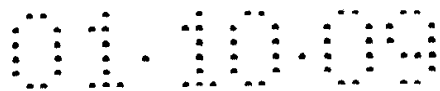


15

其中

Q¹, Q² 和 Q³ 每一个代表氧或硫和

R⁴ 代表氢, 羟基, 氨基, 氟基, 代表 C₂-C₁₀-亚烷基氨基, 代表氟-, 氯-, 溴-, 氟基-, C₁-C₄-烷氧基-, C₁-C₄-烷基-羧基-或 C₁-C₄-烷氧基-羧基-可选择地取代的 C₁-C₆-烷基, 代表各自被氟-, 氯-和/或溴-可选择地取代的 C₂-C₆-链烯基或 C₂-C₆-链炔基, 代表各自被氟-, 氯-, 溴-, 氟基-, C₁-C₄-烷氧基-或 C₁-C₄-烷氧基-羧基-可选择地取代的 C₁-C₆-烷氧基,



C_1-C_6 -烷基氨基或 C_1-C_6 -烷基-羰基氨基, 代表 C_3-C_6 -链烯氧基, 代表二-(C_1-C_4 -烷基)-氨基, 代表各自被氟-, 氯-, 溴-, 氰基-和/或 C_1-C_4 -烷基-可选择地取代的 C_3-C_6 -环烷基, C_3-C_6 -环烷基氨基或 C_3-C_6 -环烷基- C_1-C_4 -烷基, 或代表各自被氟-, 氯-, 溴-, 氰基-, 硝基-, C_1-C_4 -烷基-, 三氟甲基和/或 C_1-C_4 -烷氧基-可选择地取代的苯基或苯基- C_1-C_4 -烷基,

R^5 代表氢, 羟基, 巯基, 氨基, 氰基, 氟, 氯, 溴, 碘, 代表由氟-, 氯-, 溴-, 氰基-, C_1-C_4 -烷氧基-, C_1-C_4 -烷基-羰基-或 C_1-C_4 -烷氧基-羰基-可选择地取代的 C_1-C_6 -烷基, 代表各自被氟-, 氯-和/或溴-可选择地取代的 C_2-C_6 -链烯基或 C_2-C_6 -链炔基, 代表各自被氟-, 氯-, 氰基-, C_1-C_4 -烷氧基-或 C_1-C_4 -烷氧基-羰基-可选择地取代的 C_1-C_6 -烷氧基, C_1-C_6 -硫代烷基, C_1-C_6 -烷基氨基或 C_1-C_6 -烷基-羰基氨基, 代表 C_3-C_6 -链烯氧基, C_3-C_6 -链炔氧基, C_3-C_6 -硫代链烯基, C_3-C_6 -硫代链炔基, C_3-C_6 -链烯基氨基或 C_3-C_6 -链炔基氨基, 代表二-(C_1-C_4 -烷基)-氨基, 代表各自被甲基-和/或乙基-可选择地取代的 1-氮杂环丙烷基, 吡咯烷基, 哌啶子基或吗啉代基, 代表各自被氟-, 氯-, 溴-, 氰基-和/或 C_1-C_4 -烷基-可选择地取代的 C_3-C_6 -环烷基, C_5-C_6 -环链烯基, C_3-C_6 -环烷氧基, C_3-C_6 -环硫代烷基, C_3-C_6 -环烷基氨基, C_3-C_6 -环烷基- C_1-C_4 -烷基, C_3-C_6 -环烷基- C_1-C_4 -烷氧基, C_3-C_6 -环烷基- C_1-C_4 -硫代烷基或 C_3-C_6 -环烷基- C_1-C_4 -烷基氨基, 或代表各自被氟-, 氯-, 溴-, 氰基-, 硝基-, C_1-C_4 -烷基-, 三氟甲基-, C_1-C_4 -烷氧基-和/或 C_1-C_4 -烷氧基-羰基-可选择地取代的苯基, 苯基- C_1-C_4 -烷基-, 苯氧基, 苯基- C_1-C_4 -烷氧基, 硫代苯基, 苯基- C_1-C_4 -硫代烷基, 苯基氨基或苯基- C_1-C_4 -烷基氨基, 或

R^4 和 R^5 一起代表 3-11 个碳原子的可选择地的带有支链的烷基二基, 而且

R^6 , R^7 和 R^8 相同或不同以及每一个代表氢, 氰基, 氟, 氯, 溴, 或代表各自被氟-, 氯-, 溴-或 C_1-C_4 -烷氧基-可选择地取代的各自至多具有 6 个碳原子的烷基, 链烯基, 链炔基, 烷氧基, 链烯氧基, 链炔氧基, 硫代烷基, 硫代链烯基, 硫代链炔基, 烷基亚磺酰基

或烷基磺酰基或代表由氰基-, 氟-, 氯-, 溴-或 C₁-C₄-烷基-可选择地取代的 3-6 个碳原子的环烷基。

2. 根据权利要求 1 的通式 (I) 化合物, 其特征在于

Q 代表氧或硫,

5 R¹ 代表氰基, 卤素, 代表各自被氰基-, 卤素-或 C₁-C₄-烷氧基-可选择地取代的 C₁-C₄-烷基, 代表各自被氰基-或卤素-可选择地取代的 C₂-C₄-链烯基或 C₂-C₄-链炔基, 代表由氰基-, 卤素-或 C₁-C₄-烷氧基-可选择地取代的 C₁-C₄-烷氧基, 或代表各自被由氰基-或卤素-可选择地取代的 C₂-C₄-链烯氧基或 C₂-C₄-链炔氧基,

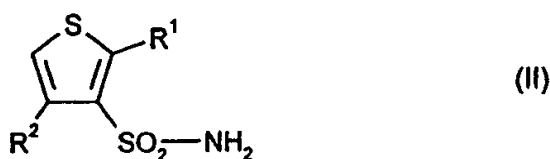
10 R² 代表氰基, 卤素, 代表氰基-, 卤素-或 C₁-C₄-烷氧基-可选择地取代的 C₁-C₄-烷基, 代表各自被氰基-或卤素-可选择地取代的 C₂-C₄-链烯基或 C₂-C₄-链炔基, 代表由氰基-, 卤素-或 C₁-C₄-烷氧基-可选择地取代的 C₁-C₄-烷氧基, 或代表各自由氰基-或卤素-可选择地取代的 C₂-C₄-链烯氧基或 C₂-C₄-链炔氧基,

以及通式 (I) 化合物的钠, 钾, 镁, 钙, 铵, C₁-C₄-烷基-铵-, 二-(C₁-C₄-烷基)-铵-, 三-(C₁-C₄-烷基)-铵-, 四-(C₁-C₄-烷基)-铵-, 三-(C₁-C₄-烷基)-铈-, C₅或 C₆-环烷基-铵-和二-(C₁-C₂烷基)-苄基-铵盐。

3. 制备根据权利要求 1 通式 (I) 噻吩磺酰氨(硫代)羧基化合物的方法, 其特征在于

(a) 必要时在酸性接受剂和稀释剂存在下, 通过通式 (II) 的磺酰胺

25

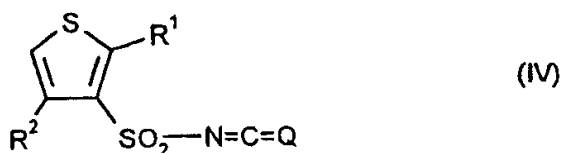


其中 R¹ 和 R² 的定义同权利要求 1, 与通式 (III) 的(硫代)羧酸衍生物反应

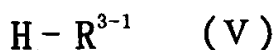


其中 Q 和 R³ 的定义同权利要求 1, 和
Z 代表卤素, 烷氧基, 芳氧基或芳烷氧基,
或

(b) 必要时在反应助剂和稀释剂存在下, 通过通式 (IV) 的磺酰异
(硫) 氰酸酯



10 其中 Q, R¹ 和 R² 的定义同上,
与通式 (V) 的杂环化合物反应

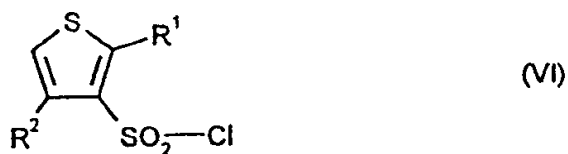


15 其中 R³⁻¹ 代表可选择地取代的 5 元杂环, 其中至少一个取代代表
> N-H,

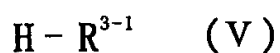
或

(c) 必要时在反应助剂和稀释剂存在下, 通式 (VI) 的磺酰氯化合
物

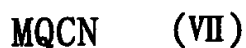
20



其中 R¹ 和 R² 的定义同上,
与通式 (V) 的杂环化合物

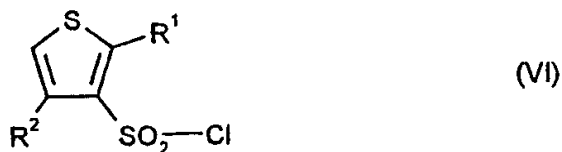


5 其中 R^{3-1} 的定义同上 (b),
以及通式 (VII) 的金属(硫)氰酸盐反应



10 其中 Q 的定义同上和
M 代表金属等同物,
或

(d) 必要时在酸性接受剂和稀释剂存在下, 通过通式 (VI) 的磺酰氯化物



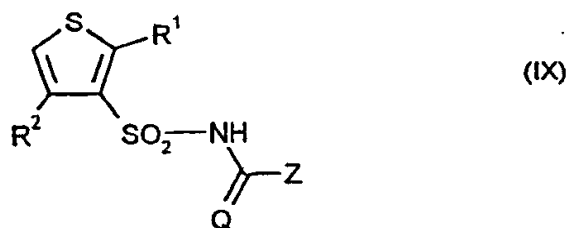
15 其中 R^1 和 R^2 的定义同上,
与通式 (VIII) 的(硫代)羰基酰胺反应



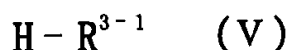
20 其中 Q 和 R^3 的定义同权利要求 1 中结构式 (I),
或

(e) 必要时在酸性接受剂和稀释剂存在下, 通式 (IX) 的磺酰胺(硫代)羰基化合物

25



5 其中 Q, R¹ 和 R² 的定义同上和
Z 代表卤素, 烷氧基, 芳氧基或芳烷氧基,
与通式 (V) 的杂环化合物反应,



10 其中 R³⁻¹ 的定义同 (b),
以及必要时以 (a) (b) (c) (d) 或 (e) 制备方法获得的通式 (I) 化
合物可通过常规方法转化成盐。

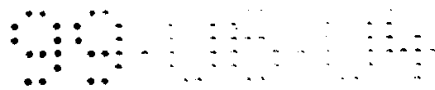
4. 一种除草组合物, 其特征在于它们含有至少一种权利要求 1
的通式 (I) 化合物或其盐。

15 5. 权利要求 1 的通式 (I) 化合物或其盐控制不需要生长的植物
的应用。

6. 控制杂草的方法, 其特征在于权利要求 1 的通式 (I) 化合物
或其盐施用在杂草或它们的生长区域。

7. 制备除草组合物的方法, 其特征在于权利要求 1 的通式 (I)
化合物或其盐与填充剂和/或表面活性剂混合。

20

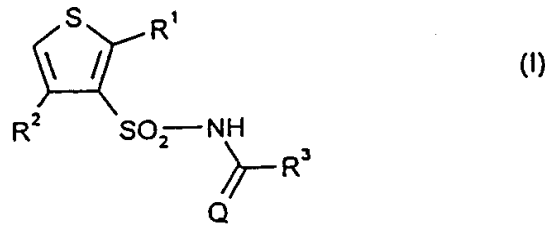


说明书

噻吩磺酰氨基(硫代)羰基化合物

本发明涉及新的噻吩磺酰氨基(硫代)羰基化合物,它的几种制备方法和制备上述化合物时的新的中间体、以及上述化合物作为除草剂的用途。

某些磺酰氨基羰基化合物具有杀草特性业已公开(参见 EP 341489, EP 422469, EP 425948, EP 431291, EP 507171, EP 534266, DE 4029753)。但是,这些已知化合物的杀草活性并非总是完全令人满意的。现在发现了通式(I)的新的噻吩磺酰氨基(硫代)羰基化合物,及其盐



15

其中

Q 代表氧或硫,

R¹ 代表氰基, 卤素或由氰基-, 卤素-或 C₁-C₄-烷氧基-可选择地取代的各自至多具有 6 个碳原子的烷基, 链烯基, 链炔基, 烷氧基, 链烯氧基或链炔氧基,

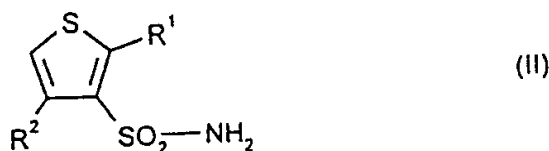
R² 代表氰基, 卤素或由氰基-, 卤素-或 C₁-C₄-烷氧基-可选择地取代的各自至多具有 6 个碳原子的烷基, 链烯基, 链炔基, 烷氧基, 链烯氧基或链炔氧基,

R³ 代表各自可选择地取代的 5 元杂环, 其中至少一个代表氧, 硫或氮和其它 1-3 个原子可以是氮。

通式(I)所示的新的噻吩磺酰氨基(硫代)羰基化合物可以通过以下方式获得

(a) 必要时在酸性接受剂和稀释剂存在下, 通过通式(II)的磺酰胺

30



其中 R^1 和 R^2 的定义同上，
与通式(III)的(硫代)羧酸衍生物反应



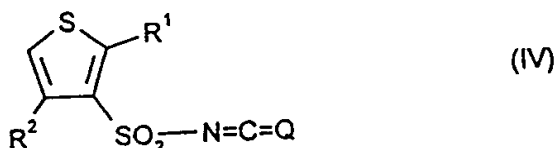
5

其中 Q 和 R^3 的定义同上， Z 代表卤素，烷氧基，芳氧基或芳烷氧基，

或

(b) 必要时在反应助剂和稀释剂存在下，通过通式(IV)的磺酰异(硫)

10 氰酸酯



15

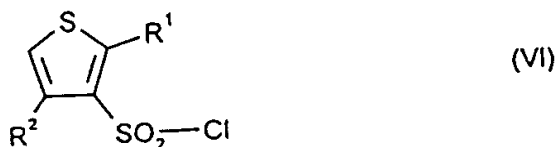
其中 Q ， R^1 和 R^2 的定义同上，
与通式(V)的杂环化合物反应



20

其中 R^{3-1} 代表任意取代的 5 元杂环，其中至少一个代表 $> \text{N} - \text{H}$ ，
或

(c) 必要时在反应助剂和稀释剂存在下，通式(VI)的磺酰氯化物



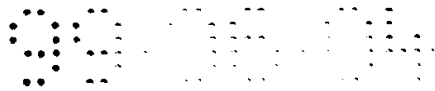
25

其中 R^1 和 R^2 的定义同上，
与通式(V)的杂环化合物

30



其中 R^{3-1} 的定义同上(b)，

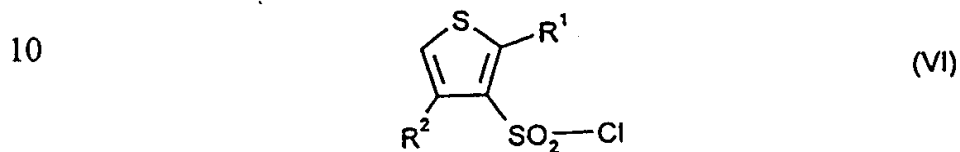


以及通式(VII)的金属(硫)氰酸盐反应

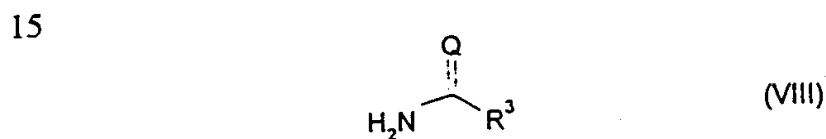


5 其中 Q 的定义同上和 M 代表金属等同物，
或

(d) 必要时在酸性接受剂和稀释剂存在下，通过通式(VI)的磺酰氯化
合物

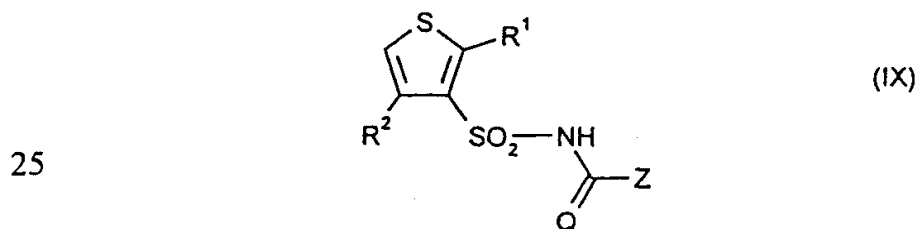


其中 R¹ 和 R² 的定义同上，
与通式(VIII)的(硫代)羰基酰胺反应



其中 Q 和 R³ 的定义同式(I)，
或

20 (e) 必要时在酸性接受剂和稀释剂存在下，通式(IX)的磺酰氨基(硫代)
羰基化合物



其中 Q, R¹ 和 R² 的定义同上和 Z 代表卤素, 烷氧基, 芳氧基或芳
烷氧基,

30 与通式(V)的杂环化合物反应,



其中 R^{3-1} 的定义同(b),

以及必要时以(a)(b)(c)(d)或(e)制备方法获得的通式(I)化合物的可通过常规方法转化成盐。

5 根据它们的特性,制备方法(b)(c)和(e)仅适合于制备那些 R^3 代表 R^{3-1} 的通式(I)化合物。

通式(I)的新的噻吩磺酰氨基(硫代)羰基化合物有强的杀草活性。

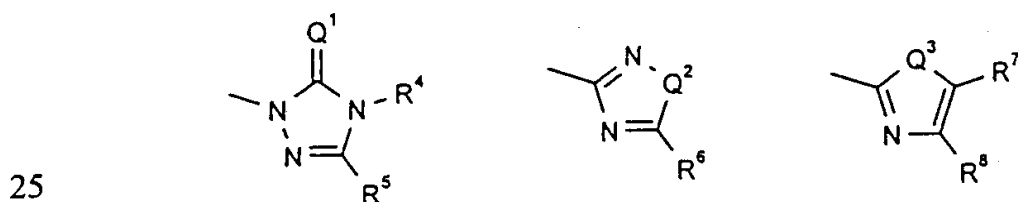
本发明优选的提供通式(I)化合物其中

Q 代表氧或硫,

10 R^1 代表氰基, 卤素, 代表各自被氰基-, 卤素-或 $C_1 - C_4$ -烷氧基-可选择地取代的 $C_1 - C_4$ -烷基, 代表各自被氰基-或卤素-可选择地取代的 $C_2 - C_4$ -链烯基或 $C_2 - C_4$ -链炔基, 代表由氰基-, 卤素-或 $C_1 - C_4$ -烷氧基-可选择地取代的 $C_1 - C_4$ -烷氧基, 或代表各自被氰基-或卤素-可选择地取代的 $C_2 - C_4$ -链烯氧基或 $C_2 - C_4$ -链炔氧基,

15 R^2 代表氰基, 卤素, 代表氰基-, 卤素-或 $C_1 - C_4$ -烷氧基-可选择地取代的 $C_1 - C_4$ -烷基, 代表各自被氰基-或卤素-可选择地取代的 $C_2 - C_4$ -链烯基或 $C_2 - C_4$ -链炔基, 代表由氰基-, 卤素-或 $C_1 - C_4$ -烷氧基-可选择地取代的 $C_1 - C_4$ -烷氧基, 或代表各自由氰基-或卤素-可选择地取代的 $C_2 - C_4$ -链烯氧基或 $C_2 - C_4$ -链炔氧基,
20 和

R^3 代表结构式如下的各自被可选择地取代的杂环化合物,



其中

Q¹, Q²和 Q³每一个代表氧或硫和

30 R^4 代表氢, 羟基, 氨基, 氰基, 代表 $C_2 - C_{10}$ -亚烷基氨基, 代表氟-, 氯-, 溴-, 氰基-, $C_1 - C_4$ -烷氧基-, $C_1 - C_4$ -烷基-羰基-或 $C_1 - C_4$ -烷氧基-羰基-可选择地取代的 $C_1 - C_6$ -烷基, 代表各自被氟-, 氯-和/或溴-可选择地取代的 $C_2 - C_6$ -链烯基或 $C_2 - C_6$

- 链炔基, 代表各自被氟-, 氯-, 溴-, 氰基-, C_1-C_4 -烷氧基-或 C_1-C_4 -烷氧基-羰基-可选择地取代的 C_1-C_6 -烷氧基, C_1-C_6 -烷基氨基或 C_1-C_6 -烷基-羰基氨基, 代表 C_3-C_6 -链烯氧基, 代表二-(C_1-C_4 -烷基)-氨基, 代表各自被氟-, 氯-, 溴-, 氰基-和/或 C_1-C_4 -烷基-可选择地取代的 C_3-C_6 -环烷基, C_3-C_6 -环烷基氨基或 C_3-C_6 -环烷基- C_1-C_4 -烷基, 或代表各自被氟-, 氯-, 溴-, 氰基-, 硝基-, C_1-C_4 -烷基-, 三氟甲基和/或 C_1-C_4 -烷氧基-可选择地取代的苯基或苯基- C_1-C_4 -烷基,

R^5 代表氢, 羟基, 巯基, 氨基, 氰基, 氟, 氯, 溴, 碘, 代表氟-, 氯-, 溴-, 氰基-, C_1-C_4 -烷氧基-, C_1-C_4 -烷基-羰基-或 C_1-C_4 -烷氧基-羰基-可选择地取代的 C_1-C_6 -烷基, 代表各自被氟-, 氯-和/或溴-可选择地取代的 C_2-C_6 -链烯基或 C_2-C_6 -链炔基, 代表各自被氟-, 氯-, 氰基-, C_1-C_4 -烷氧基-或 C_1-C_4 -烷氧基-羰基-可选择地取代的 C_1-C_6 -烷氧基, C_1-C_6 -硫代烷基, C_1-C_6 -烷基氨基或 C_1-C_6 -烷基-羰基氨基, 代表 C_3-C_6 -链烯氧基, C_3-C_6 -链炔氧基, C_3-C_6 -硫代链烯基, C_3-C_6 -硫代链炔基, C_3-C_6 -链烯基氨基或 C_3-C_6 -链炔基氨基, 代表二-(C_1-C_4 -烷基)-氨基, 代表各自被甲基-和/或乙基-可选择地取代的 1-氮杂环丙烷基 (Aziridino), 吡咯烷基(pyrrolidino), 哌啶子基(piperidino)或吗啉代基, 代表各自被氟-, 氯-, 溴-, 氰基-和/或 C_1-C_4 -烷基-可选择地取代的 C_3-C_6 -环烷基, C_5-C_6 -环链烯基, C_3-C_6 -环烷氧基, C_3-C_6 -环硫代烷基, C_3-C_6 -环烷基氨基, C_3-C_6 -环烷基- C_1-C_4 -烷基, C_3-C_6 -环烷基- C_1-C_4 -烷氧基, C_3-C_6 -环烷基- C_1-C_4 -硫代烷基或 C_3-C_6 -环烷基- C_1-C_4 -烷基氨基, 或代表各自被氟-, 氯-, 溴-, 氰基-, 硝基-, C_1-C_4 -烷基-, 三氟甲基-, C_1-C_4 -烷氧基-和/或 C_1-C_4 -烷氧基-羰基-可选择地取代的苯基, 苯基- C_1-C_4 -烷基-, 苯氧基, 苯基- C_1-C_4 -烷氧基, 硫代苯基, 苯基- C_1-C_4 -硫代烷基, 苯基氨基或苯基- C_1-C_4 -烷基氨基, 或

R^4 和 R^5 一起代表可选择地的 3-11 个碳原子的支链的链烷二基, 而且

R^6 , R^7 和 R^8 相同或不同以及每一个代表氢, 氰基, 氟, 氯, 溴, 或代表各自被氟-, 氯-, 溴-或 C_1-C_4 -烷氧基-可选择地取代的

各自至多具有 6 个碳原子的烷基，链烯基，链炔基，烷氧基，链烯氧基，链炔氧基，硫代烷基，硫代链烯基，硫代链炔基，烷基亚磺酸基或烷基磺酰基或代表由氟基-，氟-，氯-，溴-或 C₁-C₄-烷基-可选择地取代的 3-6 个碳原子的环烷基。

5 本发明进一步优选通式(I)化合物的钠，钾，镁，钙，铵，C₁-C₄-烷基-铵，二-(C₁-C₄-烷基)-铵，三-(C₁-C₄-烷基)-铵，四-(C₁-C₄-烷基)-铵，三-(C₁-C₄-烷基)-铈，C₅或C₆-环烷基-铵和二-(C₁-C₂烷基)-苄基-铵盐其中 Q，R¹，R²和R³的定义为上述的优选范围。

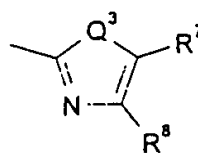
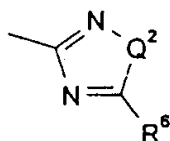
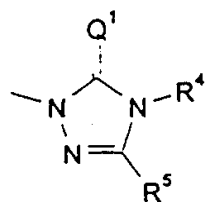
10 本发明特别提供通式(I)化合物其中

Q 代表氧或硫，

R¹ 代表氟基，氟，氯，溴，代表各自被氟基-，氟-，氯-，甲氧基-或乙氧基-可选择地取代的甲基，乙基，正-或异丙基，正-，异-或仲丁基，代表各自被氟基-，氟-或氯-可选择地取代的丙烯基，
15 丁烯基，丙炔基或丁炔基，代表各自被氟基-，氟-，氯-，甲氧基-或乙氧基-可选择地取代的甲氧基，乙氧基，正-或异丙氧基，正-，异-，仲-或叔丁氧基，或代表各自被氟基-，氟-或氯-可选择地取代的丙烯氧基，丁烯氧基，丙炔氧基或丁炔氧基，

R² 代表氟基，氟，氯，溴，代表各自被氟基-，氟-，氯-，甲氧基-或乙氧基-可选择地取代的甲基，乙基，正-或异丙基，正-，异-或仲丁基，代表各自被氟基-，氟-或氯-可选择地取代的丙烯基，
20 丁烯基，丙炔基或丁炔基，代表各自被氟基-，氟-，氯-，甲氧基-或乙氧基-可选择地取代的甲氧基，乙氧基，正-或异丙氧基，正-，异-，仲-或叔丁氧基，或代表各自被氟基-，氟-或氯-可选择地取代的丙烯氧基，丁烯氧基，丙炔氧基或丁炔氧基，和

25 R³ 代表结构式如下的各自可被可选择地取代的杂环



30

其中

Q^1 , Q^2 和 Q^3 代表氧或硫以及

R^4 代表氢, 羟基, 氨基, 代表各自被氟-, 氯-, 氟基-, 甲氧基-或乙氧基-可选择地取代的甲基, 乙基, 正-或异丙基, 正-, 异-, 仲-或叔丁基, 代表各自被氟-, 氯-或溴-可选择地取代的丙烯基, 丁烯基, 丙炔基或丁炔基, 代表各自被氟-, 氯-, 氟基-, 甲氧基-或乙氧基-可选择地取代的甲氧基, 乙氧基, 正-或异丙氧基, 正-, 异-, 仲-或叔丁氧基, 甲基氨基, 乙基氨基, 正-或异丙基氨基, 正-, 异-, 仲-或叔丁基氨基, 代表丙烯氧基或丁烯氧基, 代表二甲基氨基或二乙基氨基, 代表各自被氟-, 氯-, 甲基-和/或乙基-可选择地取代的环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 环丙基氨基, 环丁基氨基, 环戊基氨基, 环己基氨基, 环丙基甲基, 环丁基甲基, 环戊基甲基或环己基甲基, 或代表各自被氟-, 氯-, 甲基-, 三氟甲基-和/或甲氧基-可选择地取代的苯基或苄基

R^5 代表氢, 羟基, 巯基, 氨基, 氟, 氯, 溴, 代表各自被氟-, 氯-, 氟基-, 甲氧基-或乙氧基-可选择地取代的甲基, 乙基, 正-或异丙基, 正-, 异-, 仲-或叔丁基, 代表各自被氟-, 氯-或溴-可选择地取代的乙烯基, 丙烯基, 丁烯基, 丙炔基或丁炔基, 代表各自被氟-, 氯-, 氟基-, 甲氧基-或乙氧基-可选择地取代的甲氧基, 乙氧基, 正-或异丙氧基, 正-, 异-, 仲-或叔丁氧基, 硫代甲基, 硫代乙基, 正-或异硫代丙基, 正-, 异-, 仲-或叔硫代丁基, 甲基氨基, 乙基氨基, 正-或异丙基氨基, 正-, 异-, 仲-或叔丁基氨基, 代表丙烯氧基, 丁烯氧基, 丙炔氧基, 丁炔氧基, 硫代丙烯基, 硫代丙二烯基, 硫代丁烯基, 硫代丙炔基, 硫代丁炔基, 丙烯基氨基, 丁烯基氨基, 丙炔基氨基或丁炔基氨基, 代表二甲基氨基, 二乙基氨基或二丙基氨基, 代表各自被氟-, 氯-, 甲基-和/或乙基-可选择地取代的环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 环戊烯基, 环己烯基, 环丙氧基, 环丁氧基, 环戊氧基, 环己氧基, 硫代环丙基, 硫代环丁基, 硫代环戊基, 硫代环己基, 环丙基氨基, 环丁基氨基, 环戊基氨基, 环己基氨基, 环丙基甲基, 环丁基甲基, 环戊基甲基, 环己基甲基, 环丙基甲氧基, 环丁基甲氧基, 环戊基甲氧基, 环己基甲氧基, 环丙基硫代甲基, 环丁基硫代甲基, 环戊基硫代甲基, 环己基硫代甲基, 环丙基甲基氨基, 环丁基甲基氨基, 环戊基甲基氨基或环己基甲基氨基, 或代表各自被氟-,

氯-，甲基-，三氟甲基-，甲氧基-和/或甲氧基羰基-可选择地取代的苯基，苄基，苯氧基，苄氧基，硫代苯基，硫代苄基，苯基氨基或苄基氨基，或

5 R^4 和 R^5 一起代表可选择地的 3 - 11 个碳原子的支链的烷基二基，而且

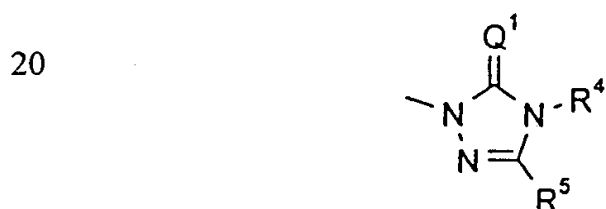
R^6 ， R^7 和 R^8 相同或不同以及各自代表氢，氟基，氟，氯，溴，或代表各自被氟-，氯-，甲氧基-或乙氧基-可选择地取代的甲基，乙基，正-或异丙基，正-，异-，仲-或叔丁基，丙烯基，丁烯基，丙炔基，丁炔基，甲氧基，乙氧基，正-或异丙氧基，正-，异-，仲-或叔丁氧基，丙烯氧基，丁烯氧基，丙炔氧基，丁炔氧基，硫代甲基，硫代乙基，正-或异硫代丙基，正-，异-，仲-或叔硫代丁基，硫代丙烯基，硫代丁烯基，硫代丙炔基，硫代丁炔基，甲基亚磺酰基，乙基亚磺酰基，甲基磺酰基或乙基磺酰基，或代表环丙基。

15 根据本发明特别优选的一组化合物是那些通式(I)化合物其中 Q 代表氧或硫，

R^1 代表甲基，乙基，正-或异丙基，

R^2 代表甲基，乙基，正-或异丙基和

R^3 代表通式如下的可选择地取代的三唑啉基

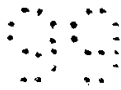


其中

25 Q^1 代表氧或硫和，

R^4 代表各自被氟-，氯-，甲氧基-，或乙氧基-可选择地取代的甲基，乙基，正-或异丙基，代表各自被氟-或氯-可选择地取代的丙烯基或丙炔基，代表甲氧基，乙氧基，正-或异丙氧基，甲基氨基，乙基氨基，正-或异丙基氨基，代表丙烯氧基，代表二甲基氨基或代表环丙基，

30 R^5 代表氯或溴，代表各自被氟-，氯-，氟基-，甲氧基-或乙氧基-可选择地取代的甲基，乙基，正-或异丙基，正-，异-，仲-或

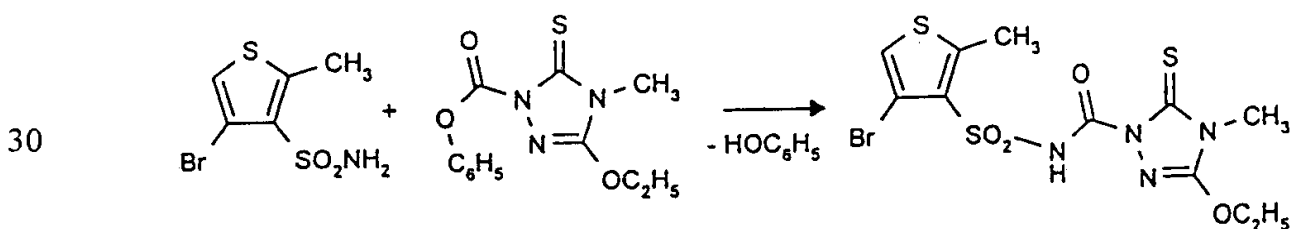


叔丁基，代表各自被氟-，氯-或溴-可选择地取代的乙烯基，丙烯基，丁烯基，丙炔基或丁炔基，代表各自被氟-，氯-，氨基-，甲氧基-或乙氧基-可选择地取代的甲氧基，乙氧基，正-或异丙氧基，正-，异-，仲-或叔丁氧基，硫代甲基，硫代乙基，正-或异硫代丙基，正-，异-，仲-或叔硫代丁基，甲基氨基，乙基氨基，正-或异丙基氨基，正-，异-，仲-或叔丁基氨基，代表丙烯氧基，丁烯氧基，丙炔氧基，丁炔氧基，硫代丙烯基，硫代丙二烯基，硫代丁烯基，硫代丙炔基，硫代丁炔基，丙烯基氨基，丁烯基氨基，丙炔基氨基或丁炔基氨基，代表二甲基氨基，二乙基氨基或二丙基氨基，代表各自被氟-，氯-，甲基-和/或乙基-可选择地取代的环丙基，环丁基，环戊基，环己基，环戊烯基，环己烯基，环丙氧基，环丁氧基，环戊氧基，环己氧基，硫代环丙基，硫代环丁基，硫代环戊基，硫代环己基，环丙基氨基，环丁基氨基，环戊基氨基，环己基氨基，环丙基甲基，环丁基甲基，环戊基甲基，环己基甲基，环丙基甲氧基，环丁基甲氧基，环戊基甲氧基，环己基甲氧基，环丙基硫代甲基，环丁基硫代甲基，环戊基硫代甲基，环己基硫代甲基，环丙基甲基氨基，环丁基甲基氨基，环戊基甲基氨基或环己基甲基氨基，或代表各自被氟-，氯-，甲基-，三氟甲基-，甲氧基-和/或甲氧基羰基-可选择地取代的苯基，苄基，苯氧基，苄氧基，硫代苯基，硫代苄基，苯基氨基或苄基氨基，或

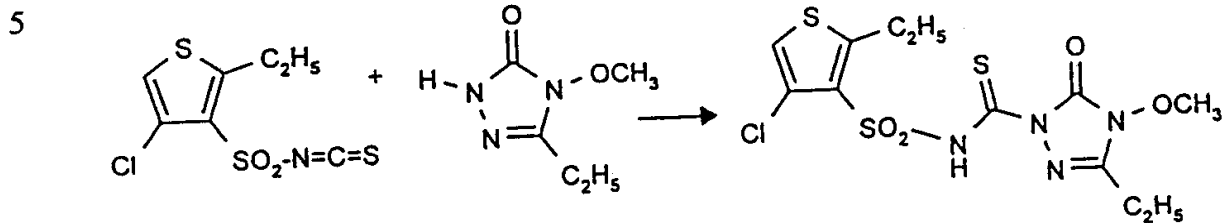
20 R^4 和 R^5 都代表可选择地的 3 - 11 个碳原子的支链的烷基二基。

上述对各基团的一般或优选范围的定义相应地也适应于通式(I)最终产物和起始原料及制备中间体。这些基团的定义可以以希望的任何方式互相结合，即也可将不同的优选范围的定义结合在一起。

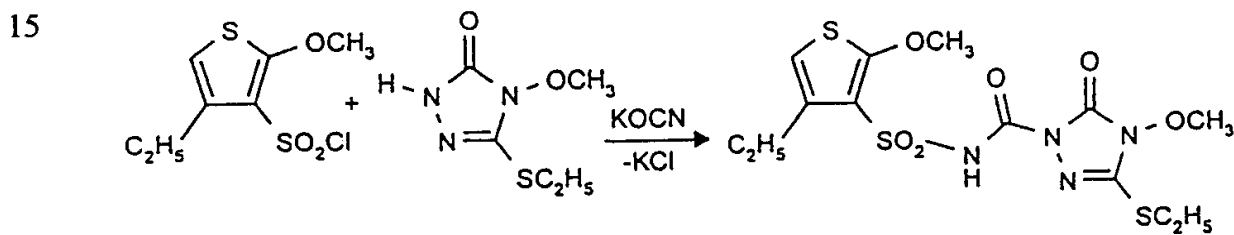
25 例如使用 4 - 溴 - 2 - 甲基 - 噻吩 - 3 - 磺酰胺和 5 - 乙氧基 - 4 - 甲基 - 2 - 苯氧基羰基 - 2, 4 - 二氢 - 3H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 硫酮作为起始反应物，本发明的制备方法(a)的反应过程可用下面的反应式表示：



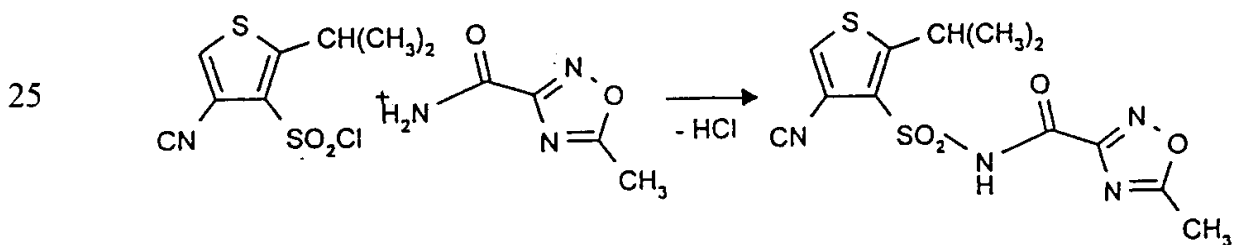
例如使用 4 - 氯 - 2 - 乙基 - 3 - 噻吩磺酰基异硫氰酸酯和 5 - 乙基 - 4 - 甲氧基 - 2, 4 - 二氢 - 3H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 酮作为起始反应物, 本发明的制备方法(b)的反应过程可用下面的反应式表示:



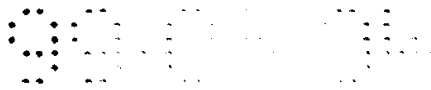
10 例如使用 4 - 乙基 - 2 - 甲氧基 - 噻吩 - 3 - 磺酰氯, 5 - 乙基 - 硫代 - 4 - 甲氧基 - 2,4 - 二氢 - 3H - 1,2,4 - 三唑 - 3 - 酮和氰酸钾作为起始反应物, 本发明的制备方法(c)的反应过程可用下面的反应式表示:



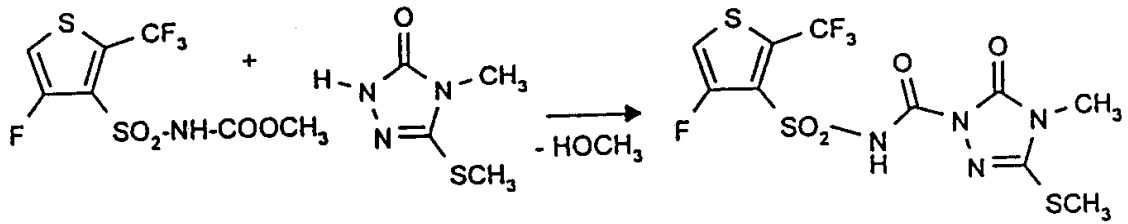
20 例如使用 4 - 氟基 - 2 - 异丙基 - 噻吩 - 3 - 磺酰氯和 5 - 甲基 - 1,2,4 - 噁二唑 - 3 - 甲酰胺作为起始反应物, 本发明的制备方法(d)的反应过程可用下面的反应式表示:



30 例如使用 N - (4 - 氟 - 2 - 三氟甲基 - 噻吩 - 3 - 基 - 磺酰) - O - 甲基 - 尿烷和 4 - 甲基 - 5 - 硫代甲基 - 2,4 - 二氢 - 3H - 1,2,4 - 三唑 - 3 - 酮作为起始反应物, 本发明的制备方法(e)的反应过程可用下面的反应式表示:



5



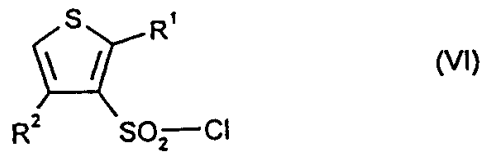
10

用于制备本发明通式(I)化合物制备方法(a)中的起始反应物磺酰胺, 其一般定义如通式(II)所示。式(II)中, R^1 和 R^2 各自优选或特别优选代表的基团是本发明对式(I)化合物的描述中 R^1 和 R^2 所优选代表的或特别优选代表的那些基团。

迄今文献中还未见有其它的式(II)起始反应物; 式(II)的作为新的起始反应物, 也是本发明的一个主题。

式(II)的新的磺酰胺可通过下面的反应获得: 将通式(VI)的磺酰氯

15



其中

R^1 和 R^2 定义同上,

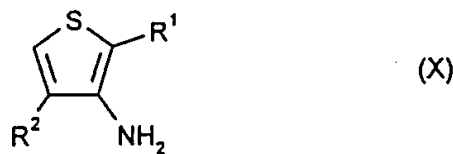
20

必要时在稀释剂, 例如水存在下, 在 $0\text{ }^\circ\text{C} - 50\text{ }^\circ\text{C}$ 与氨反应(参见制备实施例)。

迄今文献中还未见有其它的式(VI)的磺酰氯; 作为新物质, 它们也是本发明的一个主题。

25

式(VI)的新的磺酰氯可通过下面的反应获得: 以下通式(X)的氨基化合物



30

其中

R^1 和 R^2 定义同上,

在盐酸存在下, 在 $-10\text{ }^\circ\text{C} - +10\text{ }^\circ\text{C}$ 与碱金属亚硝酸盐如亚硝酸钠反

应如此获得的重氮盐溶液在稀释剂如二氯甲烷，1,2 - 二氯乙烷或乙酸和催化剂如氯化亚铜(I)和/或氯化铜(II)存在下，在-10 °C - +50 °C，与二氧化硫反应(参见制备实施例)。

5 通式(X)的氨基化合物作为前体是已知的和/或可按已知的方法直接制备(见 DE 3303388)。

10 用于制备本发明通式(I)化合物制备方法(a)中的起始反应物(硫代)羧酸衍生物，其一般定义如通式(III)所示。式(III)中，Q和R³各自优选或特别优选代表的基团是本发明对式(I)化合物的描述中Q和R³所优选代表的或特别优选代表的那些基团；Z优选代表氟，氯，溴，C₁ - C₄ - 烷氧基，苯氧基或苄氧基，特别是代表氯，甲氧基，乙氧基或苯氧基。

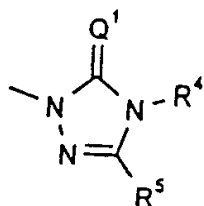
起始反应物通式(III)是已知的和/或可按已知的方法直接制备(见 EP 459244，EP 341489，EP 422469，EP 425948，EP 431291，EP 507171，EP 534266)。

15 用于制备本发明通式(I)化合物制备方法(b)中的起始反应物磺酰基异(硫)氰酸盐，其一般定义如通式(IV)所示。式(IV)中，Q，R¹和R²各自优选或特别优选代表的基团是本发明对式(I)化合物的描述中Q，R¹和R²所优选代表的或特别优选代表的那些基团。

迄今文献中还未见有其它的通式(IV)的磺酰基异(硫)氰酸盐；作为新物质，它们也是本发明的一个主题。

20 通式(IV)的新的磺酰基异(硫)氰酸盐可通过下面的反应获得：必要时在烷基异氰酸酯如异氰酸丁酯存在下以及必要时在反应辅助剂如二氮二环[2.2.2]辛烷，和稀释剂如甲苯，二甲苯或氯苯存在下，在80 °C - 150 °C下使上述通式(II)的磺酰胺分别与光气和硫光气反应，并且反应结束后减压蒸馏掉挥发性成分(参见制备实施例)。

25 本发明制备方法(b)，(c)和(e)中的起始反应物的杂环化合物，其一般定义如通式(V)所示。式(V)中，R³⁻¹优选代表可选择地取代的三唑啉，通式如下



30

其中 Q^1 代表氧或硫以及基团 R^4 和 R^5 各自优选或特别优选代表的基团是本发明对式(I)化合物的描述中 R^4 和 R^5 所优选代表的或特别优选代表的那些基团。

5 起始反应物通式(V)是已知的和/或可按已知的方法直接制备(见 EP 341489, EP 422469, EP 425948, EP 431291, EP 507171, EP 534266)。

10 用于制备本发明通式(I)化合物制备方法(c)和(d)中的起始反应物磺酰氯, 其一般定义如通式(VI)所示。式(VI)中, R^1 和 R^2 各自优选或特别优选代表的基团是本发明对式(I)化合物的描述中 R^1 和 R^2 所优选代表的或特别优选代表的那些基团。

迄今文献中还未见有其它的通式(VI)的磺酰氯;作为新物质, 它们也是本发明的一个主题以及可由上述方法制备。

15 用于制备本发明通式(I)化合物制备方法(d)中的起始反应物(硫代)羰基酰胺, 其一般定义如通式(VIII)所示。式(VIII)中, Q 和 R^3 各自优选或特别优选代表的基团是本发明对式(I)化合物的描述中 Q 和 R^3 所优选代表的或特别优选代表的那些基团。

起始反应物通式(VIII)是已知的和/或可按已知的方法直接制备的(见 EP 459244)。

20 用于制备本发明通式(I)化合物制备方法(e)中的起始反应物磺酰氨基-(硫代)羰基化合物, 其一般定义如通式(IX)所示。式(IX)中, Q , R^1 和 R^2 各自优选或特别优选代表的基团是本发明对式(I)化合物的描述中 Q , R^1 和 R^2 所优选代表的或特别优选代表的那些基团;Z 优选代表氟, 氯, 溴, $C_1 - C_4$ -烷氧基, 苯氧基或苄氧基, 特别是代表氯, 甲氧基, 乙氧基或苯氧基。

25 起始反应物通式(IX)是已知的和/或可按已知的方法直接制备。

30 按照本发明, 制备通式(I)的新化合物的制备方法(a)(b)(c)(d)和(e)优选使用稀释剂进行。实际上所有的惰性有机溶剂都是适合的稀释剂。优选的稀释剂包括:脂族的和芳族的化合物, 可选择卤代的烃如戊烷, 己烷, 庚烷, 环己烷, 石油醚, 汽油, 轻石油, 苯, 甲苯, 二甲苯, 二氯甲烷, 二氯乙烷, 氯仿, 四氯化碳, 氯苯和对二氯苯;醚类如乙醚和丁醚, 乙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚, 四氢呋喃和二氧丁烷;酮类如丙酮, 甲基乙基酮, 甲基异丙基酮和甲基异丁基酮;酯类如乙酸甲酯和乙酸乙酯;腈类

如乙腈和丙腈;酰胺类如二甲基甲酰胺,二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮和二甲基亚砷,四氢噻吩砷和六甲基磷三酰胺。

根据本发明在制备方法(a)(b)(c)(d)和(e)中使用的适合的反应辅助剂或酸接受剂是通常用于这类反应的所有酸性接受剂。优选使用的是碱金属氢氧化物类如氢氧化钠和氢氧化钾,碱土金属氢氧化物类如氢氧化钙,碱金属碳酸盐和醇盐如碳酸钠和碳酸钾,叔丁醇钠和叔丁醇钾,以及碱性氮化合物,如三甲基胺,三乙基胺,三丙基胺,三丁基胺,二异丁基胺,二环己基胺,乙基二异丙基胺,乙基二环己基胺,N,N-二甲基-苄基胺,N,N-二甲基-苯胺,吡啶,2-甲基-,3-甲基-,4-甲基-,2,4-二甲基-,2,6-二甲基-,2-乙基-,4-乙基-和5-乙基-2-甲基-吡啶,1,5-二氮双杂环[4,3,0]-壬-5-烯(DBN),1,8-二氮二环[5,4,0]-十一碳-7-烯(DBU)和1,4-二氮二环[2,2,2]-辛烷(DABCO)。

本发明制备方法(a)(b)(c)(d)和(e)中的反应温度的范围相当宽。一般说来,反应可在-20℃至+150℃进行,优选温度为0℃至+100℃。

本发明制备方法(a)(b)(c)(d)和(e)一般在常压下进行,但也可在加压或减压下进行。

本发明的制备方法(a)(b)(c)(d)和(e)中,在每种方法中使用的起始反应物一般要求接近等摩尔。但也可以使用相对过量的一种组分。反应一般在酸接受剂存在下在适合的稀释剂中进行,并将反应混合物以各自所需的温度搅拌数小时。在各种情况下本发明制备方法(a)(b)(c)(d)和(e)中反应混合物均按常规方法处理(参见制备实施例)。

如需要,本发明通式(I)化合物可制成盐。这些盐可以通过常规的成盐方法以简便的方式获得,如在适合的溶剂中溶解或分散通式(I)化合物,这些溶剂如二氯甲烷,丙酮,叔丁基甲基醚或甲苯,并加入合适的碱。必要时延长搅拌,通过浓缩或吸滤分离盐。

本发明的活性化合物可被用作脱叶剂、干燥剂、杀阔叶植物剂和,特别是可用作杀杂草剂。所谓杂草,从最广泛的意义上说,所有的植物,只要生长在人们所不希望它生长的地方,都可以称之为杂草。本发明的化合物作为灭生性或者是选择性除草剂,主要取决于所用的量。

本发明的活性化合物可用于杀灭下列植物:

以下各属的双子叶杂草:

欧白芥属，独行菜属，猪殃殃属，繁缕属，母菊属，春黄菊属，牛膝菊属，藜属，苧麻属，千里光属，苋属，马齿苋属，苍耳属，旋花属，番薯属，蓼属，田菁属，豚草属，蓟属，飞廉属，苦苣菜属，茄属，蕁菜属，水松叶属，母草属，野芝麻属，婆婆纳属，苘麻属，刺酸模属，
5 曼陀罗属，堇菜属，鼬瓣花属，罌粟属，矢车菊属，车轴草属，毛茛属和蒲公英属。

以下各属的双子叶栽培作物：

棉属，大豆属，甜菜属，胡萝卜属，菜豆属，豌豆属，茄属，亚麻属，番薯属，巢菜属，烟草属，番茄属，落花生属，芸苔属，莴苣属，
10 甜瓜属和南瓜属。

以下各属的单子叶杂草：

稗属，狗尾草属，黍属，马唐属，梯牧草属，早熟禾属，羊茅属，稭属，臂形草属，毒麦属，雀麦属，燕麦属，莎草属，蜀黍属，冰草属，
15 狗牙根属，雨久花属，飘拂草属，慈姑属，荸荠属，莞草属，雀稗属，鸭嘴草属，尖瓣花属，龙爪茅属，翦股颖属，看麦娘属和豚鼠草属。

以下各属的单子叶栽培作物：

稻属，玉蜀黍属，小麦属，大麦属，燕麦属，黑麦属，高粱属，黍属，甘蔗属，凤梨属，天门冬属和葱属。

但本发明的活性化合物决不局限于用于上述各属的植物，它们也可
20 同样方式用于其它植物。

本发明的化合物，按照使用的浓度不同，适合于清除工业场地、铁路轨道、有树或无树的小路和场院的所有杂草。同样，这些化合物也可以用于清除多年生栽培作物如人工林，装饰林带、果园、葡萄园、柑橘园、坚果林、香蕉林、咖啡园、茶园、橡胶林、油棕榈林、可可林、浆
25 果园和蛇麻草田中的杂草，以及林间空地、草皮地和牧场中的杂草，和选择性地清除一年生栽培作物中的杂草。

本发明通式(I)化合物特别适合于选择性地清除单子叶栽培作物中的单子叶和双子叶杂草，在植物出土前和出土后使用均可。

本发明的活性化合物可制成各种常用的制剂，如液剂、乳剂、可湿
30 性粉剂、悬浮剂、粉剂、微粉剂、膏剂、可溶性粉剂、颗粒剂、浓悬浮乳剂、用活性化合物浸泡的天然的和合成的材料，以及用聚合物制成的微细胶囊。

这些制剂可用已知方法制备，例如将活性化合物与填充剂液态溶剂和/或固体载体混合，并可选择地加入表面活性剂即乳化剂和/或分散剂和/或发泡剂。

5 若用水作为填充剂时，也可用有机溶剂作为助溶剂。适用的液态溶剂主要有：芳烃，如二甲苯、甲苯或烷基萘；氯代芳烃和氯代脂族烃，如氯苯、氯乙烯或二氯甲烷；脂族烃，如环己烷或链烷烃例如石油裂解物；矿物油和植物油；醇类，如丁醇或乙二醇，以及它们的醚类和酯类；酮类，如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮或环己酮；强极性溶剂，如二甲基甲酰胺和二甲基亚砷，以及水。

10 适用的固态载体例如为铵盐和研磨的天然矿粉，如高岭土、陶土、滑石、白垩、石英、白粘土、蒙脱石或硅藻土；研磨的合成矿粉，如高分散性的二氧化硅、氧化铝和硅酸盐；作为颗粒剂的固体载体，适用的有：粉碎和裂解的天然矿物，如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石，以及合成的无机和有机粉的颗粒，有机物颗粒如锯末、坚果壳、玉米芯
15 和烟草杆；适用的乳化剂和/或发泡剂有：非离子和阴离子乳化剂，如聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚例如烷芳基聚乙二醇醚、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、芳基磺酸盐以及蛋白的水解产物；适用的分散剂有：木质素亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

20 粘合剂如羧甲基纤维素和天然的及合成的粉状、颗粒状或胶乳状聚合物例如阿拉伯树胶，聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯以及天然的磷脂如脑磷脂和卵磷脂，和合成的磷脂等均可用于本发明各种制剂中。另外还可用矿物油和植物油作为添加剂。

可以使用着色剂，如无机色素如氧化铁、氧化钛和普鲁士兰和有机染料如茜素染料、偶氮染料和金属酞菁染料，以及微量的营养物如铁盐、
25 锰盐、硼盐、铜盐、钴盐、钼盐和锌盐。

各种制剂一般含有 0.1% - 95%(W/W)活性化合物，优选的含量为 0.5% - 90%(W/W)。

为了清除杂草，本发明的活性化合物以其本身，或以制剂的形式可与已知的除草剂混合使用，以形成更好的制剂或桶混合物。

30 适于与本发明的化合物混合使用的除草剂均为已知的除草剂，例如：

杀草胺，三氟羧草醚，苯草醚，甲草胺，枯杀达，莠灭净，amidochlor，氨基磺酸，黄草灵，莠去津，azimsulfuron，草除灵，吡草

黄，苜蓿黄隆，灭草松，吡草酮，新燕灵，双丙氨酰磷，甲羧除草醚，
溴丁酰草胺，杀草全，溴苯腈，丁草胺，丁草特，cafenstrole，卡草胺，
chlomethoxyfen，草灭平，杀草敏，氟嘧黄隆，草枯醚，绿黄隆，绿麦
隆，环庚草醚，醚黄隆，烯草酮，clodinafop(- propargyl)，异恶草酮，
5 二氯吡啶酸，clopyrasulfuron，cloransulam(- methyl)，cumyluron，氟
草津，环草特，cyclosulfamuron，噻草酮，cyhalofop(- butyl)，2,4 -
滴，2,4 - 滴丁酸，2,4 - 滴丙酸，异苯敌草，燕麦敌，麦草畏，禾草灵，
燕麦枯，吡氟草胺，丁噁隆，哌草丹，克草胺，戊草津，dimethenamid，
敌乐胺，双苯酰草胺，敌草快，氟硫草定，杀草强，香草隆，扑草灭，
10 禾草畏，丁氟消草，ethametsulfuron(- methyl)，灭草呋喃，醚菊酯，
etobenzanid，噁唑禾草灵，氟燕灵，强氟燕灵，甲氟燕灵，啶嘧黄隆，
吡氟禾草灵，flumetsulam，flumiclorac(- pentyl)，flumioxazin，
flumipropyn，伏草隆，氟咯草隆，乙羧氟草醚，胺草唑，flupropacil，
抑草丁，氟草同，氟草定，调嘧醇，呋草酮，氟黄胺草醚，草铵磷，草
15 甘磷，halosafen，吡氟氟禾灵，环嗪酮，咪草酯，imazamethapyr，
imazamox，灭草烟，灭草嗪，咪草烟，imazosulfuron，碘苯腈，异乐灵，
异丙隆，异恶草胺，isoxaflutole，恶草醚，乳氟禾草灵，环草定，利谷
隆，2 - 甲基 - 4 - 氟苯氧乙酸，2 甲 4 氟丙酸，苯噻草胺，苯嗪草，
吡草胺，噻唑隆，metobenzuron，秀谷隆，异丙甲草胺，metosulam，
20 甲氧隆，嗪草酮，甲黄隆，禾草特，绿谷隆，萘丙胺，萘丙酰草胺，草
不隆，烟嘧黄隆，达草灭，坪草丹，黄草消，噁草酮，乙氧氟草醚，百
草枯，二甲戊乐灵，甜菜宁，哌草磷，丙草胺，氟嘧黄隆，扑草净，毒
草胺，敌稗，喔草酯，拿草特，苜草丹，prosulfuron，吡唑特，吡嘧黄
隆，苜草唑，稗草畏，啞草特，pyrithiobac(- sodium)，二氟喹啉酸，喹
25 草酸，乙基喹禾灵，喹禾灵，rimsulfuron，稀禾定，西玛津，西草净，
sulcotrione，sulfentrazone，嘧黄隆，草硫磷，牧草胺，丁唑隆，特丁津，
去草净，thenylchlor，thiafluamide，thiazopyr，thidiazimin，甲基噻
黄隆，禾草丹，丁草威，肟草酮，野麦畏，醚苯黄隆，苯黄隆，绿草定，
草达津，氟乐灵和 triflurosulfuron。

30 也可以和其它已知的活性化合物如杀真菌剂，杀虫剂，杀螨剂，杀
线虫剂，驱鸟剂，植物营养剂和改良土壤结构的药剂混配。

活性化合物可以直接使用，也可以以制剂的形式使用或进一步稀释

成现用形式使用，如现用形溶液、悬浮液、乳剂、粉剂、膏剂和颗粒剂。这些制剂按惯用的方法使用，如掺水灌溉、喷雾、弥雾或撒播等。

本发明的活性化合物可在植物出土前或出土后使用，也可以在播种前施到土壤中。

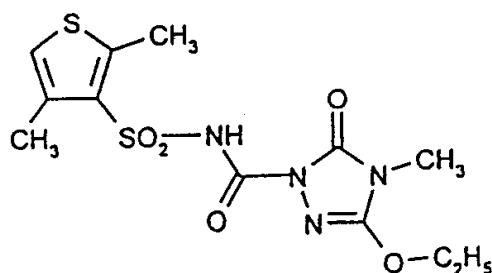
5 所用的活性化合物的用量可在很大范围内变动，基本上取决于所要求的效果性质。一般的用量为每公顷 1g - 10kg 活性化合物，优选的用量为每公顷 5g - 5kg。

下述实施例说明本发明的活性化合物的制备和应用。

10 制备实施例：

实施例 1

15



(制备方法(a))

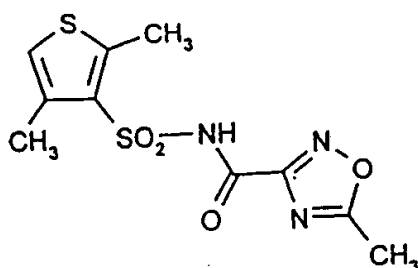
20 将 1.3g(6.8mmol)的 2,4 - 二甲基 - 噻吩 - 3 - 磺酰胺和 1.1g(7mmol)的 1,8 - 二氮杂二环[5,4,0] - 十一碳 - 7 - 烯(DBU)顺序加入到含 1.6g(6.4mmol)的 5 - 乙氧基 - 4 - 甲基 - 2 - 苯氧基羰基 - 2,4 - 二氢 - 3H - 1,2,4 - 三唑 - 3 - 酮的 30ml 乙腈溶液中。反应混合物在室温下(约 20 °C)搅拌约 15 小时，然后水泵真空抽滤浓缩。残余物再用二氯甲烷提
25 取和用 1N 盐酸以及水洗涤。有机相用硫酸镁干燥，过滤。将滤液用水泵真空抽滤浓缩，残余物用异丙醇再结晶。

得到 1.1g(理论值的 50%)的 5 - 乙氧基 - 4 - 甲基 - 2 - (2,4 - 二甲基 - 噻吩 - 3 - 基 - 磺酰基氨基羰基) - 2,4 - 二氢 - 3H - 1,2,4 - 三唑 - 3 - 酮，熔点 158 °C。

30

实施例 2

5



(制备方法(d))

10

在 20 °C 至最高 35 °C 下，向含 1.52g(12.0mmol)5 - 甲基 - 1,2,4 - 噁二唑 - 3 - 羧基酰胺的 150ml 二噁烷溶液中加入 2.0g(36mmol)的氢氧化钾粉。30 分钟后，在 30 °C - 35 °C 下通过水泵抽真空将约 50ml 的二噁烷蒸馏掉。然后边搅拌边加入 2.65g(12.6mmol)的 2,4 - 二甲基 - 噻吩 - 3 - 磺酰氯，将反应混合物在室温(约 20 °C)下搅拌 12 小时。然后将混合物用水泵抽真空浓缩，并用水提取残余物和用 2N 盐酸酸化。每次用 100ml 二氯甲烷抽提混合物，抽提两次。将有机相合并，用水洗涤，用硫酸镁干燥，过滤。水泵抽真空将滤液浓缩，残余物乙醇再结晶。

15

得到 0.7g(理论值的 19%)N - (2,4 - 二甲基 - 噻吩 - 3 - 基 - 磺酰基) - 5 - 甲基 - 1,2,4 - 噁二唑 - 3 - 甲基酰胺，熔点 164 °C。

20

用与实施例 1 和 2 相类似且与本发明的制备方法的一般描述相一致的方法制备了下面表 1 所示的式(I)化合物。

25

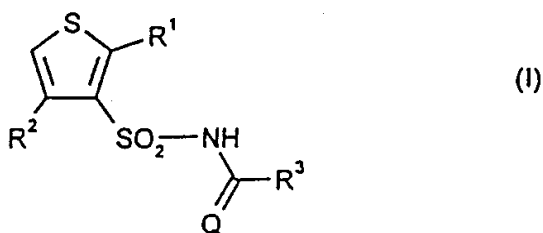


表 1: 通式 (I) 化合物的实施例

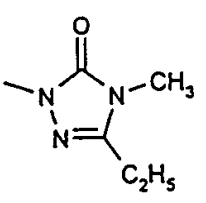
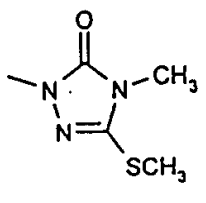
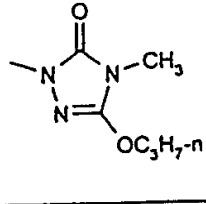
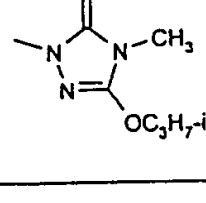
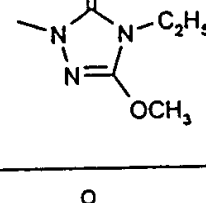
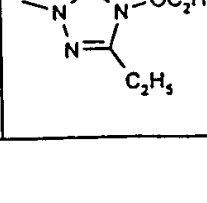
实施例号	Q	R ¹	R ²	R ³	熔点(°C)
3	O	CH ₃	CH ₃		152
4	O	CH ₃	CH ₃		179
5	O	CH ₃	CH ₃		120
6	O	CH ₃	CH ₃		137
7	O	CH ₃	CH ₃		122
8	O	CH ₃	CH ₃		107

表 1(续)

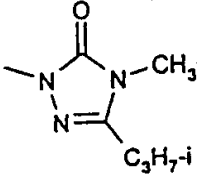
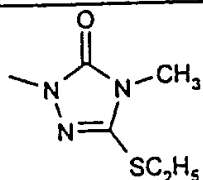
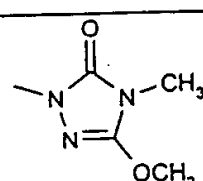
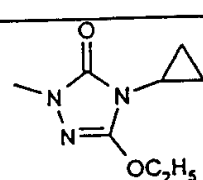
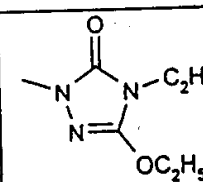
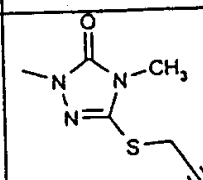
实施 例号	Q	R ¹	R ²	R ³	熔点(°C)
9	O	CH ₃	CH ₃		63
10	O	CH ₃	CH ₃		130
11	O	CH ₃	CH ₃		96
12	O	CH ₃	CH ₃		82
13	O	CH ₃	CH ₃		129
14	O	CH ₃	CH ₃		117

表 1(续)

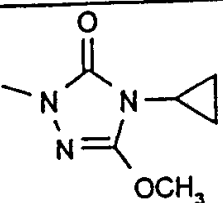
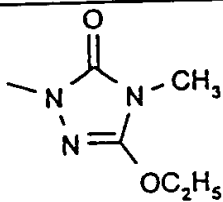
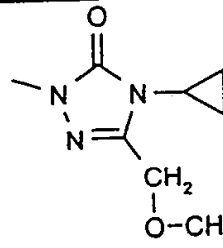
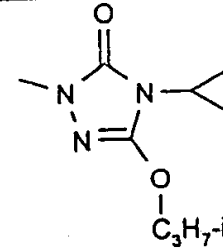
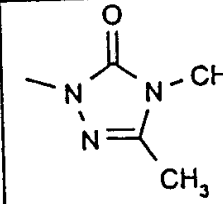
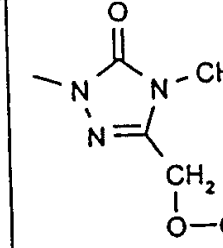
实施 例号	Q	R ¹	R ²	R ³	熔点(°C)
15	O	CH ₃	CH ₃		159
16	S	CH ₃	CH ₃		124
17	O	CH ₃	CH ₃		91
18	O	CH ₃	CH ₃		128
19	O	CH ₃	CH ₃		70
20	O	CH ₃	CH ₃		55

表 1(续)

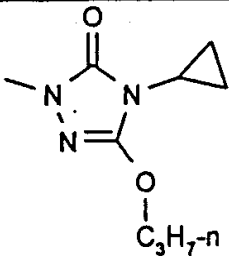
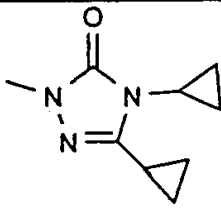
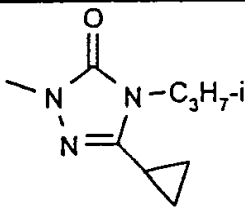
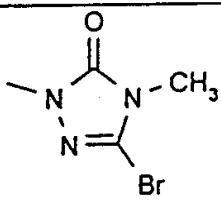
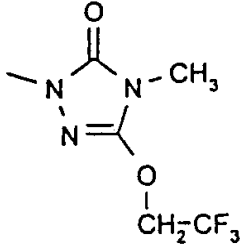
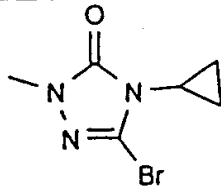
实施 例号	Q	R ¹	R ²	R ³	熔点(°C)
21	O	CH ₃	CH ₃		114
22	O	CH ₃	CH ₃		163
23	O	CH ₃	CH ₃		95
24	O	CH ₃	CH ₃		129
25	O	CH ₃	CH ₃		177
26	O	CH ₃	CH ₃		165

表 1(续)

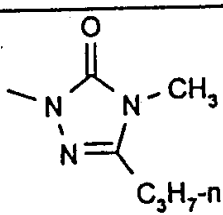
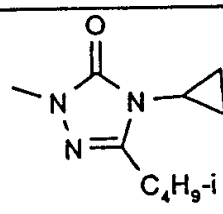
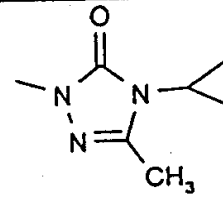
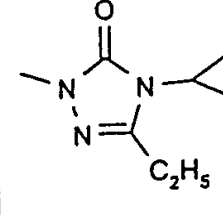
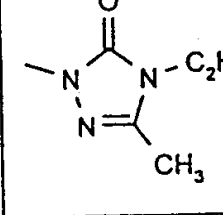
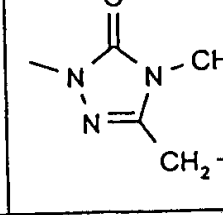
实施 例号	Q	R ¹	R ²	R ³	熔点(°C)
27	O	CH ₃	CH ₃		160
28	O	CH ₃	CH ₃		62
29	O	CH ₃	CH ₃		164
30	O	CH ₃	CH ₃		125
31	O	CH ₃	CH ₃		74
32	O	CH ₃	CH ₃		158

表 1(续)

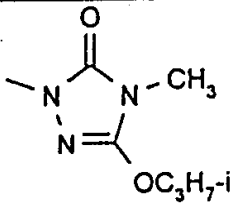
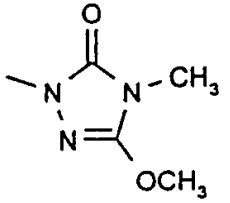
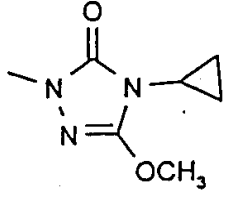
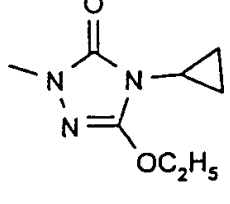
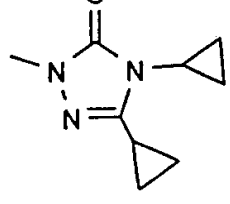
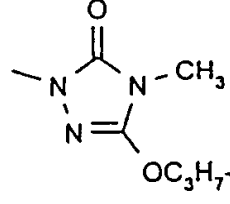
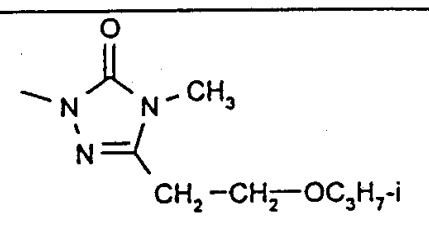
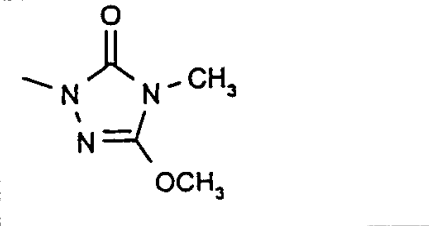
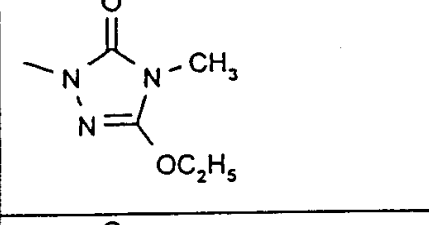
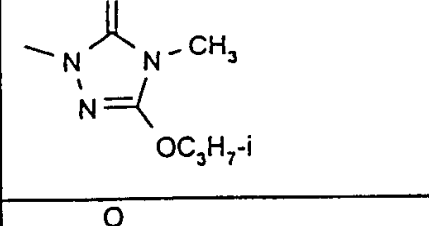
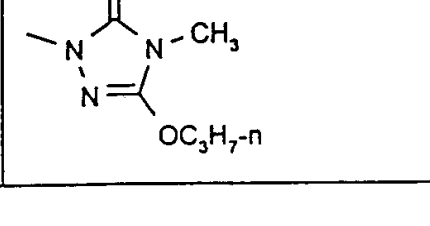
实施 例号	Q	R ¹	R ²	R ³	熔点(°C)
33	S	CH ₃	CH ₃		112
34	S	CH ₃	CH ₃		147
35	S	CH ₃	CH ₃		139
36	S	CH ₃	CH ₃		136
37	S	CH ₃	CH ₃		78
38	S	CH ₃	CH ₃		97

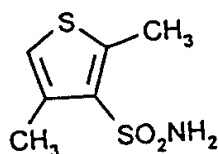
表 1(续)

实施 例号	Q	R ¹	R ²	R ³	熔点(°C)
39	O	CH ₃	CH ₃	 <p>Chemical structure: 1,3-dimethyl-5-(2-iodooxyethyl)isoxazol-2(1H)-one. The structure shows a five-membered isoxazolone ring with a carbonyl group at position 2, methyl groups at positions 1 and 3, and a 2-iodooxyethyl group at position 5.</p>	66
40	O	CH ₃	OCH ₃	 <p>Chemical structure: 1,3-dimethyl-5-methoxyisoxazol-2(1H)-one. The structure shows a five-membered isoxazolone ring with a carbonyl group at position 2, methyl groups at positions 1 and 3, and a methoxy group at position 5.</p>	
41	O	CH ₃	OCH ₃	 <p>Chemical structure: 1,3-dimethyl-5-ethoxyisoxazol-2(1H)-one. The structure shows a five-membered isoxazolone ring with a carbonyl group at position 2, methyl groups at positions 1 and 3, and an ethoxy group at position 5.</p>	
42	O	CH ₃	OCH ₃	 <p>Chemical structure: 1,3-dimethyl-5-(2-iodooxypropyl)isoxazol-2(1H)-one. The structure shows a five-membered isoxazolone ring with a carbonyl group at position 2, methyl groups at positions 1 and 3, and a 2-iodooxypropyl group at position 5.</p>	
43	O	CH ₃	OCH ₃	 <p>Chemical structure: 1,3-dimethyl-5-(2-iodooxyheptyl)isoxazol-2(1H)-one. The structure shows a five-membered isoxazolone ring with a carbonyl group at position 2, methyl groups at positions 1 and 3, and a 2-iodooxyheptyl group at position 5.</p>	

式(II)的起始物:

实施例(II - 1)

5



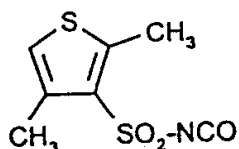
将 6.0g(29mmol) 2,4 - 二甲基 - 噻吩 - 3 - 磺酰氯和 30ml 25% 的浓氨水溶液的混合物在室温(约 20 °C)搅拌 12 小时。所得结晶产物通过抽滤分离。

10 得到 4.3g(理论值的 80%) 2,4 - 二甲基 - 噻吩 - 3 - 磺酰胺, 熔点是 135 °C。

式(IV)的起始原料:

实施例(IV - 1)

15

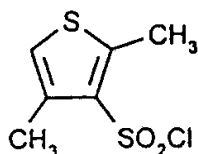


20 将 19.1g(100mmol) 2,4 - 二甲基 - 噻吩 - 3 - 磺酰胺和 10.0g(100mmol) 的异氰酸丁酯以及 100ml 的氯仿混合物加热至沸腾, 向混合物中倒入光气加热回流 4 小时。水泵抽真空将混合物浓缩, 残余物油泵抽真空蒸馏。

得到 10.3g(理论值的 47%) 沸腾温度范围 135 °C - 140 °C(1mbar) 的 2,4 - 二甲基 - 噻吩 - 3 - 基 - 磺酰基异氰酸酯。

式(VI)的起始原料:

25 实施例(VI - 1)



30 将 13.9g(109mmol) 3 - 氨基 - 2,4 - 二甲基 - 噻吩的 30ml 10% 浓盐酸溶液冷却到 0 °C, 边搅拌边加入 50ml 浓盐酸。将其从 0 °C 冷却到 - 5 °C, 然后边搅拌边逐滴加入 8.6g(125mmol) 亚硝酸钠的 22ml 水溶液。反应混

合物在 0 °C 至 - 5 °C 搅拌约 1 小时。过量的亚硝酸钠会破坏使用的氨基磺酸。在约 15 °C 将所得重氮盐溶液逐滴加入到 12g 二氧化硫的 100ml 1, 2 - 二氯 - 乙烷溶液中。然后加入 600mg 氯化亚铜(I)和 600mg 十二烷基 - 三甲基铵溴化物, 反应混合物在约 40 °C 搅拌 1 小时而后再在室温(约 20 °C)进一步搅拌 12 小时。然后向混合物中加入 6g 30% 浓过氧化氢溶液, 再搅拌 30 分钟。将分离有机相水洗两次, 硫酸镁干燥, 过滤。滤液用水泵抽真空浓缩, 残余物用石油醚消化, 所得结晶产物吸滤分离。

得到 9.6g(理论值的 42%)的 2,4 - 二甲基 - 噻吩 - 3 - 磺酰氯, 熔点为 79 °C。

10 用与实施例(II - 1)(IV - 1)和(VI - 1)的方法也可以制备例如列于表 2 中的以下通式(II)(IV)和(VI)化合物。

15

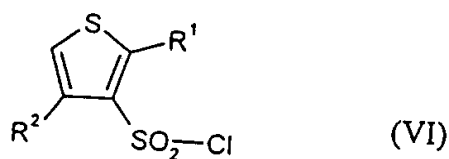
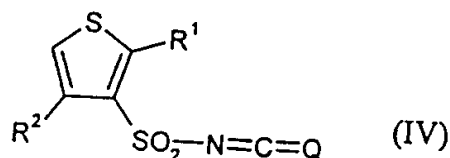
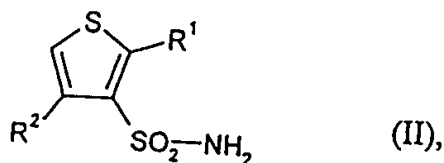


表 2:式(II)(IV)和(VI)化合物的实施例[即基团 R^1 和 R^2 适用于上述 3 个通式的任何一个];Q 代表 O 或 S。

实施例号 II- IV- VI-	R^1	R^2
2	CH ₃	C ₂ H ₅
3	CH ₃	C ₃ H _{7-n}
4	CH ₃	C ₃ H _{7-i}
5	CH ₃	CF ₃
6	CH ₃	Cl
7	CH ₃	OCH ₃
8	CH ₃	OC ₂ H ₅
9	CH ₃	OC ₃ H _{7-n}
10	CH ₃	OC ₃ H _{7-i}
11	C ₂ H ₅	CH ₃
12	C ₃ H _{7-n}	CH ₃
13	C ₃ H _{7-i}	CH ₃

应用实施例:

实施例 A

苗前处理

溶剂: 5 重量份丙酮

5 乳化剂: 1 重量份烷芳基聚乙二醇醚

为了制备适用的活性化合物制剂, 将 1 重量份活性化合物与规定量的溶剂混合, 加入规定量的乳化剂, 然后用水稀释成所需浓度。

10 将测试植物种子播种于正常土壤中。24 小时后用配好的活性化合物制剂浇灌。最好使每单位面积土壤的浇水量保持恒定。制剂中活性化合物的浓度并不重要, 决定性的是每单位面积土壤中所施用的活性化合物的量。

三周后, 通过与未经处理的对照样植物生长情况的比较来评估活性化合物对所试植物的损害程度, 以损害率%表示。

数字表示含义:

15 0% = 没有作用(像未经处理的对照一样)

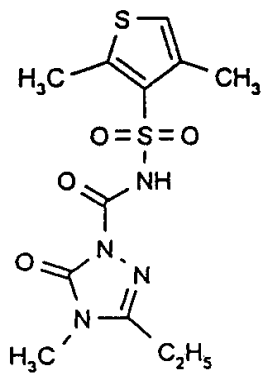
100% = 完全消灭

在这个试验中, 制备实施例 1, 3, 4, 5, 11 和 12 的化合物表现出很强的除草活性, 而农作物如玉米和小麦则对其有很好的耐受性(参见表 A)。

20 “ai”(活性成分)=活性化合物

表 A 出苗前测试/温室

制备实施例 化合物 编号	施用比例 (g of ai./ha)	玉米	雀麦	莎草	毒麦	狗尾 草属	藜属	母菊 属	茄属
--------------------	--------------------------	----	----	----	----	----------	----	---------	----



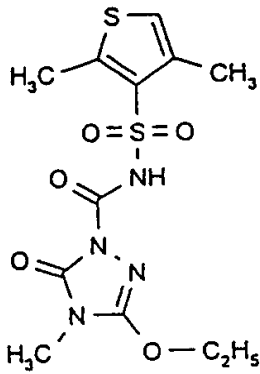
125 5 100 100 100 100 100 100 100

(3)

表 A: (continued)

出苗前测试/温室

制备实施例的 化合物 编号	施用 比例 (g of ai./ha)	小麦	雀 麦属	莎草 属	毒 麦属	狗尾 草属	藜属	母菊 属	茄属
---------------------	------------------------------	----	---------	---------	---------	----------	----	---------	----



125	0	100	95	100	100	100	100	100
-----	---	-----	----	-----	-----	-----	-----	-----

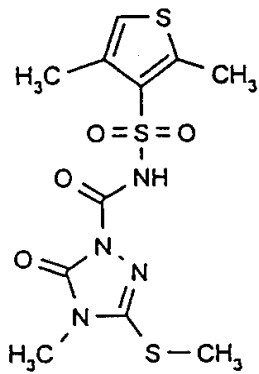
(1)

表 A : (continued)

出苗前测试/温室

5

制备实施例的 化合物 编号	施用 比例 (g of ai./ha)	小麦	玉米	雀麦 属	莎草 属	毒 麦属	狗尾 草属	藜属	母菊 属	茄属
---------------------	------------------------------	----	----	---------	---------	---------	----------	----	---------	----



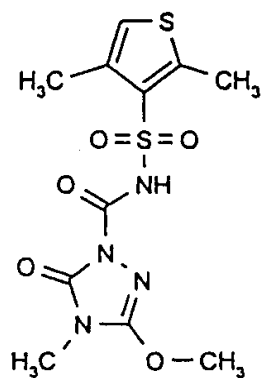
125 0 0 95 95 100 100 90 90 80

(4)

表 A: (continued)

出苗前测试/温室

制备实施例的 化合物 编号	施用 比例 (g of ai./ha)	雀 麦属	莎草 属	毒 麦属	狗尾 草属	藜属	母菊 属	茄属
---------------------	------------------------------	---------	---------	---------	----------	----	---------	----



125	100	100	100	100	95	100	95
-----	-----	-----	-----	-----	----	-----	----

(11)

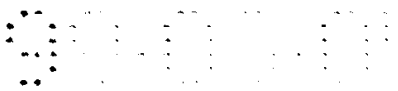
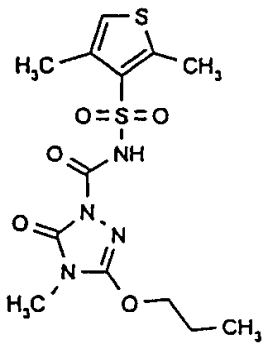


表 A: (continued)

出苗前测试/温室

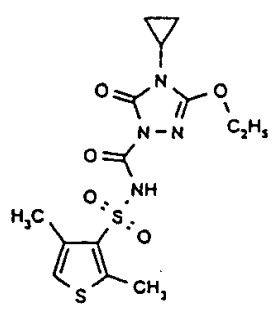
5

制备实施例的 活性化合物 编号	施用率 (g of ai./ha)	看麦 娘属	苘麻	苋属	芥属	苍耳属
-----------------------	-------------------------	----------	----	----	----	-----



250	70	90	90	95	90
-----	----	----	----	----	----

(5)



250	70	90	90	95	-
-----	----	----	----	----	---

(12)

实施例 B

苗后处理

溶剂:5 重量份丙酮

乳化剂:1 重量份烷芳基聚乙二醇醚

- 5 为了制备适用的活性化合物制剂，将 1 重量份活性化合物与规定量的溶剂混合，加入规定量的乳化剂，然后用水稀释成所需浓度。

用活性化合物制剂喷洒 5 - 15cm 高的测试植物，以此方式使每单位面积达到所要求的活性化合物的特定使用量。选择喷洒液的浓度使每一种情况下活性化合物的使用量为 1000 l 水/公顷。

- 10 三周后，通过与未经处理的对照样植物生长情况的比较来评估活性化合物对供试植物的损害程度，以损害 % 表示。

百分数表示含义:

0% = 没有作用(像未经处理的对照一样)

100% = 完全消灭

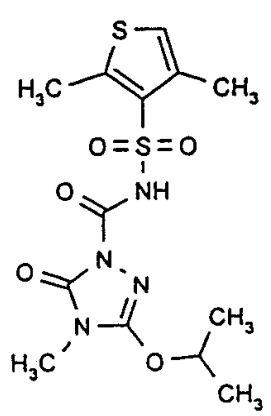
- 15 在这个试验中，制备实施例 6，13 和 14 的化合物表现出很强的除草活性，而农作物如玉米则对其有很好的耐受性(参见表 B)。

ai (活性成分) = 活性化合物

表 B:

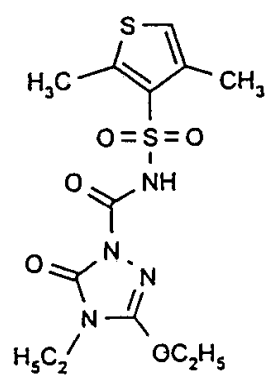
出苗前测试/温室

制备实施例的 活性化合物 编号	施用率 (g of ai/ha)	玉米	狗尾 草属	苘麻属	苋属	芥属
-----------------------	---------------------	----	----------	-----	----	----



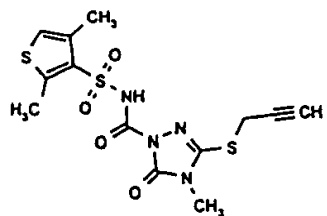
(6)

250	10	80	-	90	100
-----	----	----	---	----	-----



(13)

250	-	80	80	100	100
-----	---	----	----	-----	-----



250 10 90 - 95 95

(14)