

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94101501.7

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C07D249 / 12

[43]公开日 1994年9月7日

[22]申请日 94.2.5

[30]优先权

[32]93.2.5 [33]DE[31]P4303376.8

[71]申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 W·哈斯 K·H·林克 O·沙尔纳

K·芬代逊 H·J·桑特尔

M·多灵格

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗宏 姜建成

A01N 43 / 647

说明书页数:

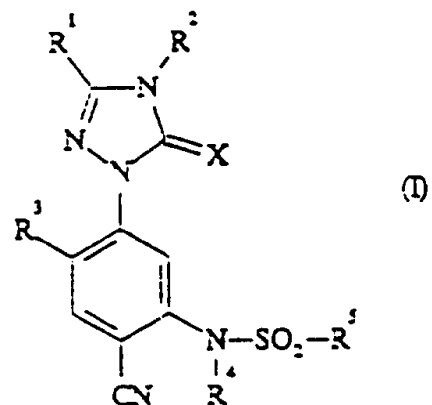
附图页数:

[54]发明名称 取代的三唑啉酮

[57]摘要

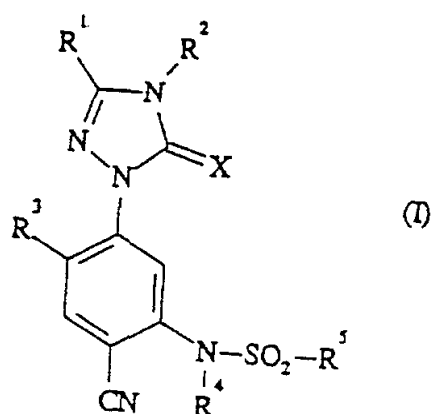
本发明涉及具有通式 (I) 的新型取代的三唑啉酮及其制备方法, 新型中间体及作为除草剂的用途。

其中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 和 X 的意义详见说明书。



# 权 利 要 求 书

1、具有通式(I)的新型取代的三唑啉酮，其特征在于：



$R^1$ 表示H、卤素、-CN、-OH或一个下述基团：- $R^6$ 、-O- $R^6$ 、-O-N $R^6R^7$ 、-S- $R^6$ 、-S(O)- $R^6$  或-SO<sub>2</sub>- $R^6$ ；

$R^2$ 表示H、-OH、-NH<sub>2</sub>、-CN或基团：- $R^6$ 、-O- $R^6$ 、-N=CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>之一；

$R^3$ 表示H、卤素、烷基或卤代烷基；

$R^4$ 表示H，或基团：- $R^6$ 、-O- $R^6$ 或-SO<sub>2</sub>- $R^6$ 之一；或一个有机或无机阳离子；

$R^5$ 表示-OH、-NH<sub>2</sub>或基团- $R^6$ 、-NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>之一；或

$R^4$ 和 $R^5$ 一起表示一个两处连接的烷二基；

X表示O或S，其中

$R^6$ 表示烷基、链烯基、炔基、芳基、环烷基或杂环基，这些基团可任选被取代；

$R^7$ 表示 H, 或表示烷基、链烯基、炔基、环烷基、芳基或杂环基, 这些基团可任选被取代。

2、根据权力要求1的通式(I)的新型取代的三唑啉酮, 其特征在于:

$R^1$ 表示H、F、Cl、Br、I、-CN、-OH或下述基团之一:  $-R^6$ 、 $-O-R^6$ 、 $-O-NR^6R^7$ 、 $-S-R^6$ 、 $-S(O)-R^6$ 或 $-SO_2-R^6$ ;

$R^2$ 表示H、-OH、 $-NH_2$ 、-CN或下述基团之一:  $-R^6$ 、 $-O-R^6$ 或 $-N=CR^6R^7$ ;

$R^3$ 表示H、F、Cl、Br、I; 或具有1~8个碳原子的直链或支链烷基、或具有1~8个碳原子、1~17个相同或不不同的卤素原子(特别是F、Cl、Br或I)的直链或支链卤代烷基;

$R^4$ 表示H、或基团:  $-R^6$ 、 $-O-R^6$ 之一, 或 $-SO_2-R^6$ ; 或一当量的碱金属阳离子或碱土金属阳离子或铵离子, 铵离子可任选被相同或不不同 $C_{1-16}$ 烷基单取代或多取代;

$R^5$ 表示-OH、 $-NH_2$ 或基团 $-R^6$ 、 $-NR^6R^7$ 之一; 或

$R^4$ 和 $R^5$ 一起表示一个二价的含有2~7个碳原子的烷二基;

X表示O或S, 其中

$R^6$ 表示具有1~14个碳原子的直链或支链烷基, 所述烷基又可任选被相同或不同的取代基单取代或多取代; 可能的取代基有

卤素——尤其是F、Cl、Br、I; CN; 羧基; 氨基甲酰基; 烷氧基; 烷氧基烷氧基; 烷硫基; 烷基亚磺酰基; 烷基磺酰基; 烷氧基羰基; N-烷基氨基羰基; N,N-二烷基氨基羰基; 三烷基甲硅烷基或烷基磺酰基氨基羰基(烷基部分可以有1~8个碳原子, 可以是直链也可以是支链的)或杂环基团(其中杂环可以是5~7元环, 杂环也可任选

苯稠合，可以是饱和环也可以是非饱和环，杂环中可以有1~3个相同或不同的杂原子，特别是氮、氧和/或硫)。

$R^6$ 也表示链烯基或炔基，各自含有2~8个碳原子，并任选被卤素原子单取代或多取代，卤素原子可以相同也可以不同，特别是F、Cl、Br和/或I；

$R^6$ 也表示环烷基，基团中含有3~7个碳原子。并任选被卤素原子单取代或多取代，卤素原子可以相同也可以不同，特别是F、Cl、Br和/或I；也可任选被含有1~4个碳原子的直链或支链烷基单取代或多取代。

$R^6$ 也表示芳烷基和芳基，芳基部分含有6~10个碳原子，直链或支链烷基部分任选含有1~4个碳原子；芳基部分又可任选被相同或不同的取代基单取代或多取代；或表示饱和的或非饱和的，含有1~3个杂原子的5~7元杂环，杂原子可以相同也可以不同，特别是氮，氧和/或硫，杂环也可任选被相同的或不同的取代基单取代或多取代，也可以是苯稠合的，芳基或杂环基团上的取代基可为：卤素、-CN、-NO<sub>2</sub>、-NH<sub>2</sub>、N-乙酰基氨基或烷基、烷氧基、烷硫基、烷基亚磺酰基；烷基磺酰基(烷基中可以有1~6个碳原子，可以是直链也可以是支链)；卤代烷基，卤代烷氧基，卤代烷硫基，卤代烷亚磺酰基或卤代烷磺酰基(烷基中可以有1~6个碳原子，可以是直链也可以是支链，链上可有1~13个取代卤素原子，卤素原子可以相同也可以不同)、烷氧基羰基或烷氧基亚氨基烷基(烷基部分可有1~6个碳原子，为直链或支链)以及取代芳基(芳基本身又可以单取代或多取代，取代基可以相同也可以不同，并可以是卤素，也可以是1~6个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基，也可以是具有1~6个碳原子并具有

1~13个相同或不同的卤素原子的直链或支链卤代烷基或卤代烷氧基)。

$R^7$ 表示H或具有1~8个碳原子的直链或支链烷基，烷基可任选被相同或不同的取代基单取代或多取代，可能的取代基有

卤素——尤其是F、Cl、Br、I；-CN；羧基；氨基甲酰基；烷氧基；烷氧基烷氧基；烷硫基；烷基亚磺酰基；烷基磺酰基；烷氧基羰基；N-烷基氨基羰基；N,N-二烷基氨基羰基；三烷基甲硅烷基或烷磺酰氨基羰基(烷基部分含有1~8个碳原子，可以是直链也可以是支链)；或杂环基(杂环可以是5~7元环，杂环也可以是苯稠合的，可以是饱和环也可以是非饱和环，杂环中可以有1~3个相同或不同的杂原子，特别是氮、氧和/或硫)。

$R^7$ 也表示含有2~8个碳原子的链烯基和炔基，这些基团可任选被卤素单取代或多取代，卤素原子可以相同也可以不同，特别是F、Cl、Br、I；

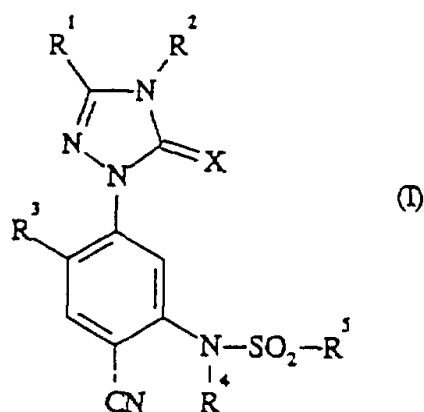
$R^7$ 也表示环烷基，基团中含有3~7个碳原子，这些环烷基团可任选被卤素单取代或多取代，卤素原子可以相同也可以不同，特别是F、Cl、Br和/或I；也可被含有1~4个碳原子的直链或支链烷基单取代或多取代。

$R^7$ 也可以表示芳烷基或芳基，芳基部分含有6~10个碳原子，直链或支链烷基任选含有1~4个碳原子；芳基部分任选被单取代或多取代，取代基可以相同也可以不同，可能的取代基有：

卤素；-CN；硝基；烷基；烷氧基；烷硫基；烷基亚磺酰基或烷基磺酰基(烷基部分有1~6个碳原子，为直链或支链)；卤代烷基；卤代烷氧基；卤代烷硫基；卤代烷亚磺酰基；卤代烷磺酰基(具有

1~13个相同或不同的卤素原子的1~6个碳原子的直链或支链)；烷氧基羰基或烷氧基亚氨基烷基(烷基部分为1~6个碳原子的直链或支链)；取代苯基(取代基可相同或不同，一个或多个，包括卤素和/或具有1~6个碳原子的直链的或支链的烷基或烷氧基和/或含1~6个碳原子和1~13个相同或不同的卤素原子的卤代烷基或卤代烷氧基)。

3、通式(I)的取代的三唑啉酮的制备方法，其中



$R^1$ 表示H、卤素、-CN、-OH或一种下述基团：- $R^6$ 、-O- $R^6$ 、-O-N $R^6R^7$ 、-S- $R^6$ 、-S(O)- $R^6$ 或-SO<sub>2</sub>- $R^6$ ；

$R^2$ 表示H、-OH、-NH<sub>2</sub>、-CN或基团- $R^6$ 、-O- $R^6$ 或-N=CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>之一；

$R^3$ 表示H、卤素、烷基或卤代烷基；

$R^4$ 表示H、或基团- $R^6$ 、-O- $R^6$ 或-SO<sub>2</sub>- $R^6$ 之一；或一个有机或无机阳离子；

$R^5$ 表示-OH、-NH<sub>2</sub>或基团- $R^6$ 、-NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>之一；或

$R^4$ 和 $R^5$ 一起表示一个二价烷二基团；

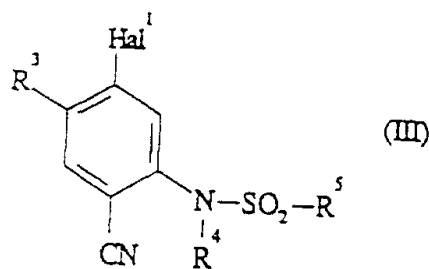
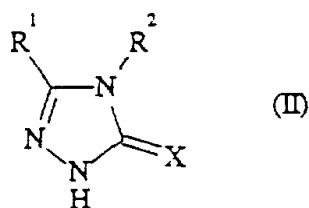
X表示O或S。

$R^6$ 表示烷基、链烯基、炔基、芳基、环烷基或杂环基，这些基团可任选被取代；

$R^7$ 表示H或表示烷基、链烯基、炔基、环烷基或芳基，  
这些基团可任选被取代。

所述方法的特征在于：

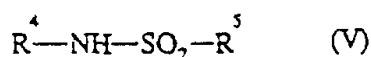
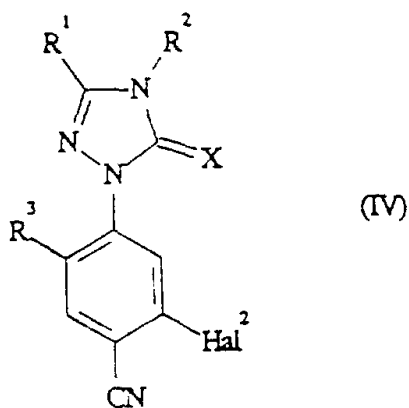
a) 式(II)的1H-三唑啉酮任选在稀释剂存在下，并任选在反应  
助剂存在下，与式(III)的卤代苯衍生物反应。



式(II)、(III)中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和X的意义同前， $Hal^1$ 表示卤素，  
尤其是F、Cl、Br和I；

或在于：

b) 式(IV)的取代的三唑啉酮任选在稀释剂存在下并任选在反应  
助剂存在下和式(V)的磺酰胺反应。

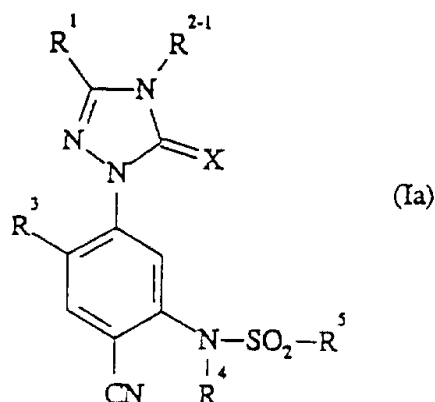


式(IV)、(V)中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 意义同前， $Hal^2$ 表示卤素；

或在于：

c) 式(1a)的取代的三唑啉酮在酸存在下并任选在稀释剂存在下

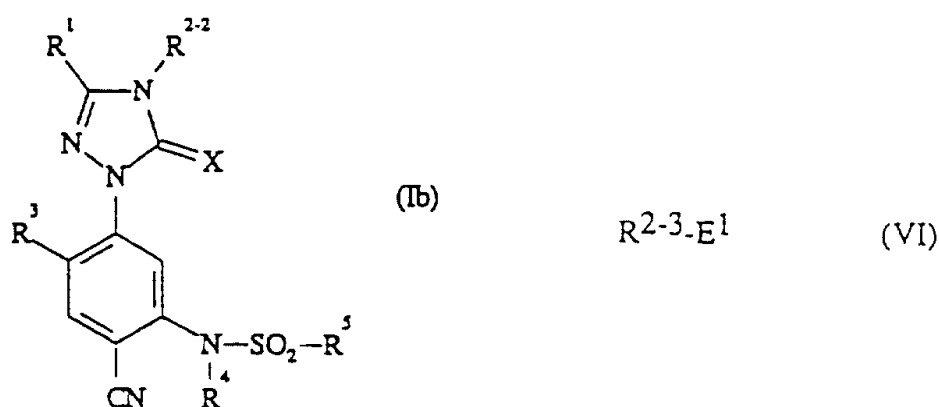
和亚硝酸钠反应。



式(Ia)中R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和X的意义同前，且R<sup>2-1</sup>表示-NH<sub>2</sub>；

或在于：

d) 式(Ib)的取代的三唑啉酮任选在稀释剂存在下并任选在反应助剂存在下和式(VI)的烷基化试剂反应。



式(Ib)和(VI)中R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和X的意义同前，R<sup>2-2</sup>代表H。

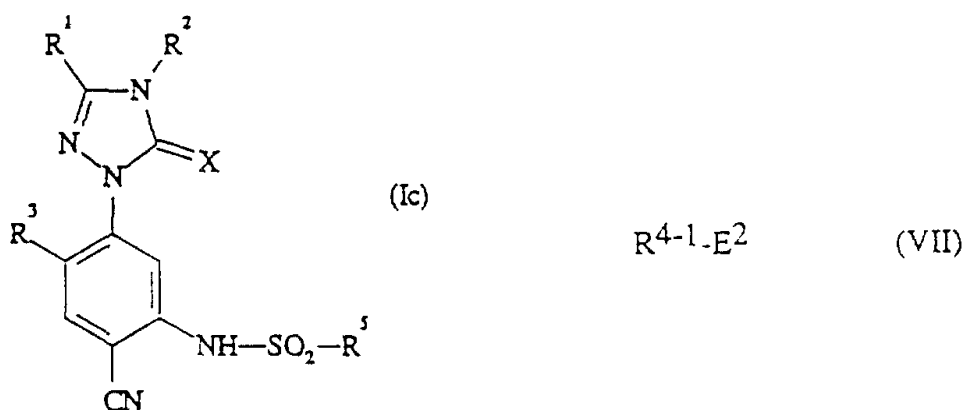
R<sup>2-3</sup>表示烷基、链烯基、炔基或环烷基，这些基团任选被取代；

E<sup>1</sup>表示一个吸电子的离去基团；

或在于：

e) 式(Ic)的取代的三唑啉酮任选在稀释剂存在下并任选在反应助剂存在下和式(VII)的烷基化试剂反应。





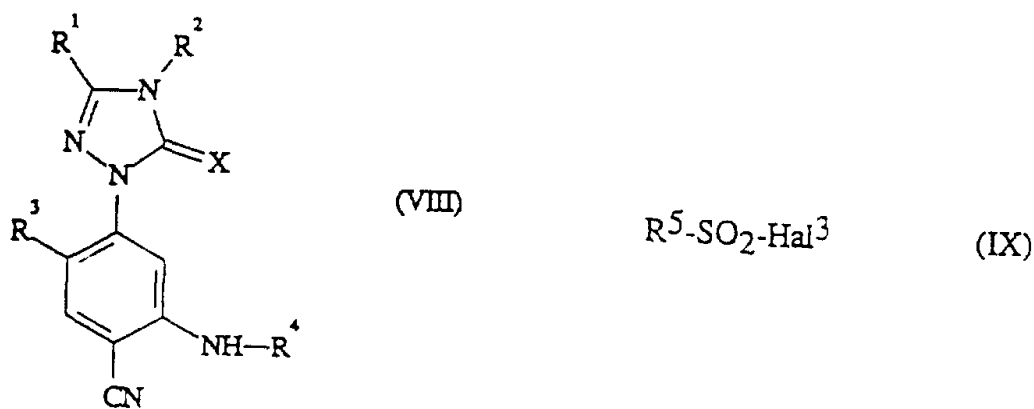
式(Ic)和(VII)中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>和X的意义同前,

R<sup>4-1</sup>表示烷基、链烯基、炔基、卤代烷基、卤代链烯基、卤代炔基、烷氧基烷基或任选取代的环烷基; 和

E<sup>2</sup>表示一个吸电子的离去基团;

或在于:

f) 式(VIII)的取代的三唑啉酮任选在稀释剂存在下并任选在反应助剂存在下和式(IX)的磺酰卤反应。



式(VIII)和(IX)中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和X的意义同前, Hal<sup>3</sup>表示卤素。

4、除草剂类, 其特征在于至少含有一种按权利要求1至3的式(I)的取代的三唑啉酮。

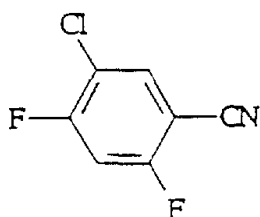
5、对付不需要的植物的方法, 其特征在于使按权利要求1至3的

式(I)的三唑啉酮作用于植物和/或植物生长地上。

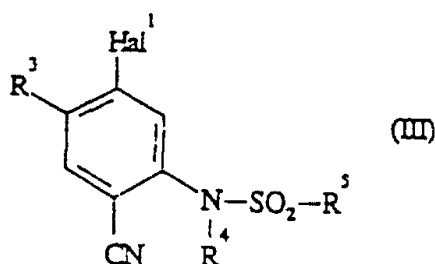
6、按权力要求1至3的式(I)的取代的三唑啉酮用于对付不需要的植物的用途。

7、制备除草剂的方法，其特征在于按权利要求1至3的式(I)的取代的三唑啉酮与稀释剂和/或表面活性剂混合。

8、化合物5-氯-2,4-二氟-苄腈。



9、式(III)的卤代苯衍生物，其中：



$R^3$ 表示H、卤素、烷基或卤代烷基；

$R^4$ 表示H、或基团 $-R^6$ 、 $-O-R^6$ 或 $-SO_2-R^6$ 之一；或一个有机或无机阳离子；和

$R^5$ 表示 $-OH$ 、 $-NH_2$ 或基团 $-R^6$ 、 $-NR^6R^7$ 之一；或

$R^4$ 和 $R^5$ 一起表示一个二价烷二基；

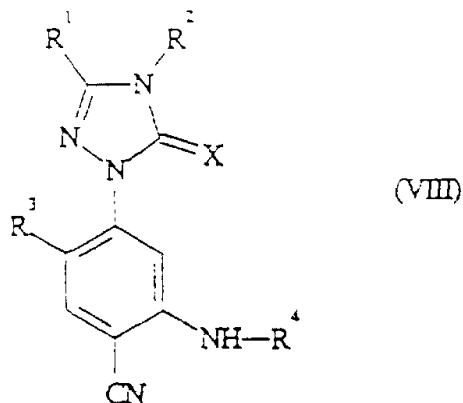
$R^6$ 表示烷基、链烯基、炔基、芳基、环烷基或杂环基，这些基团可任选被取代；

$R^7$ 表示 $-H$ ，或可以表示烷基、链烯基、炔基、环烷基或芳基，

这些基团可任选被取代；

Hal<sup>1</sup>表示卤素。

10、式(VIII)的取代的三唑啉酮，其中：



R<sup>1</sup>表示H、卤素、-CN、-OH或一种下述基团：-R<sup>6</sup>、-O-R<sup>6</sup>、-O-NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>、-S-R<sup>6</sup>、-S(O)-R<sup>6</sup>或-SO<sub>2</sub>-R<sup>6</sup>；

R<sup>2</sup>表示H、-OH、-NH<sub>2</sub>、-CN或基团：-R<sup>6</sup>、-O-R<sup>6</sup>或-N=CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>之一；

R<sup>3</sup>表示H、卤素、烷基或卤代烷基；

R<sup>4</sup>表示H，或基团-R<sup>6</sup>、-O-R<sup>6</sup>或-SO<sub>2</sub>-R<sup>6</sup>之一；或一种有机或无机阳离子；

X表示氧或硫；

R<sup>6</sup>表示烷基、链烯基、炔基、环烷基、芳基或杂环基，这些基团可任选被取代；

R<sup>7</sup>表示H，或可以表示烷基、链烯基、炔基、环烷基或芳基，这些基团又可任选被取代。

# 说 明 书

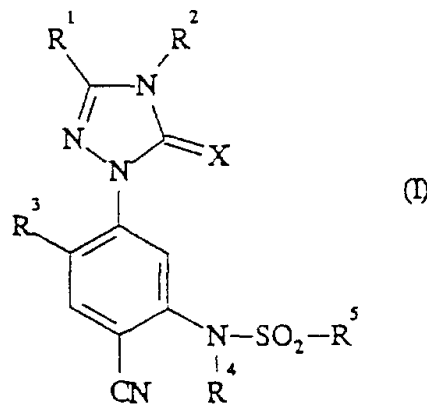
## 取 代 的 三 唑 啉 酮

本发明涉及新型取代的三唑啉酮类、它们的制备方法及其作为除草剂的用途。

众所周知，某些取代的三唑啉酮如3-甲基-4-炔丙基-1-(2,5-二氟-4-氰基-苯基)-1,2,4-三唑啉-5-酮具有除草特性(见DE3839480)。

但是现有化合物对付杂草的活性和主要的耕作植物对它们的忍耐量一样并不是在所有使用田地都能令人满意。

现已发现一种具有通式(I)的新型取代的三唑啉酮，其中



$R^1$ 表示H、卤素、-CN、-OH或一种下述基团： $-R^6$ 、 $-O-R^6$ 、 $-O-NR^6R^6$ 、 $-S-R^6$ 、 $-S(O)-R^6$  或 $-SO_2-R^6$ ；

$R^2$  表示 H、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$  或一种下述基团： $-R^6$ 、 $-O-R^6$  或  $-N=CR^6R^7$ ；

$R^3$  表示 H、卤素、烷基或卤代烷基；

$R^4$  表示 H、一种下述基团： $-R^6$ 、 $-O-R^6$  或  $-SO_2-R^6$  或一种无机或有机阳离子；

$R^5$  表示  $-OH$ 、 $-NH_2$  或一种下述基团： $-R^6$  或  $-NR^6R^7$ ；或

$R^4$  和  $R^5$  一起表示一个二价烷二基；

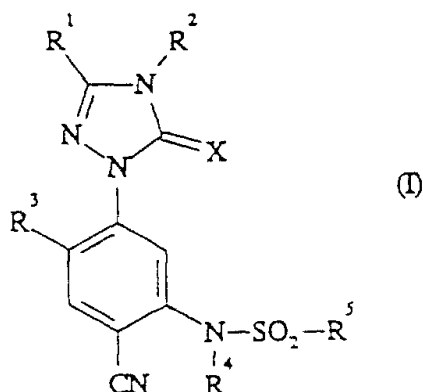
$X$  表示 O 或 S。

$R^6$  表示烷基、链烯基、炔基、环烷基、芳基或杂环基，这些基团可任选被取代；

$R^7$  表示 H，或表示烷基、链烯基、炔基、环烷基或芳基，这些基团可任选被取代。

随着取代基种类不同，式 (I) 化合物既可以以几何异构体，又可以以旋光异构体或以不同组成的异构体的混合物的形式存在。本发明对纯净的异构体和异构体的混合物都要求专利权利。

还进一步发现通式 (I) 的新型取代的三唑啉酮以下述方法制得，其中：



$R^1$ 表示H、卤素、 $-CN$ 、 $-OH$ 或一种下述基团： $-R^6$ 、 $-O-R^6$ 、 $-O-NR^6R^7$ 、 $-S-R^6$ 、 $-S(O)-R^6$  或 $-SO_2-R^6$ ；

$R^2$ 表示H、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 或下述基团之一： $-R^6$ 、 $-O-R^6$ 或 $-N=CR^6R^7$ ；

$R^3$ 表示H、卤素、烷基或卤代烷基；

$R^4$ 表示H、或一种下述基团： $-R^6$ 、 $-O-R^6$ 或 $-SO_2-R^6$ 或一个无机或有机阳离子；

$R^5$ 表示 $-OH$ 、 $-NH_2$ 或一种下述基团： $-R^6$ 、 $-NR^6R^7$ ；或

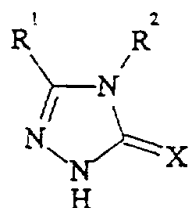
$R^4$ 和 $R^5$ 一起表示一个二价烷二基；

$X$ 表示O或S。

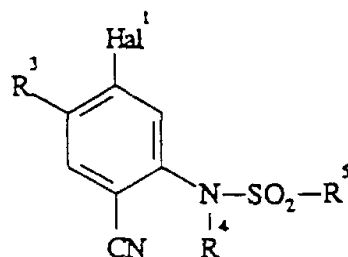
$R^6$ 表示烷基、链烯基、炔基、环烷基、芳基或杂环基，这些基团可任选被取代；

$R^7$ 表示H或表示烷基、链烯基、炔基、环烷基或芳基，这些基团可任选被取代。

a) 式(II)的1H-三唑啉酮任选在稀释剂存在下并任选在反应助剂存在下，与式(III)的卤代苯衍生物反应。



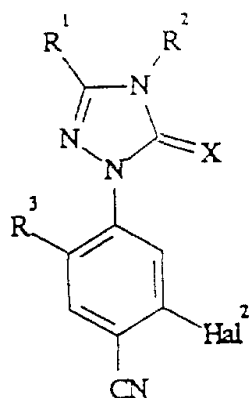
(II)



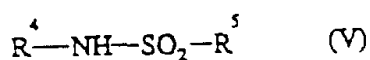
(III)

其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $X$ 的意义同前， $Hal^1$ 表示卤素，尤其是F、Cl、Br和I；或

b) 式(IV)的取代的三唑啉酮任选在稀释剂存在下并任选在反应助剂存在下，与式(V)的磺酰胺反应。

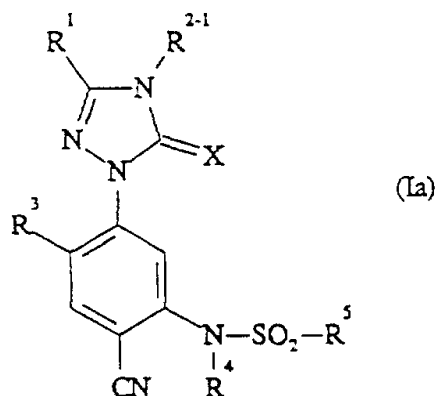


(IV)



其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和X意义同前，Hal<sup>2</sup>表示卤素；或

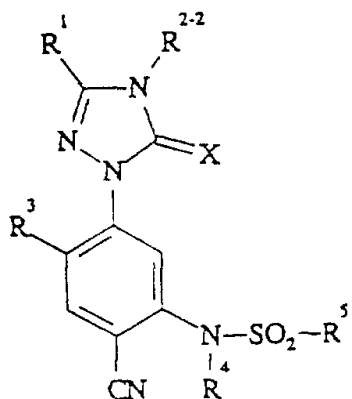
c) 式(Ia)的取代的三唑啉酮在酸存在下并任选在稀释剂存在下和亚硝酸钠反应。



(Ia)

其中R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和X的意义同前，且R<sup>2-1</sup>表示-NH<sub>2</sub>；或

d) 式(Ib)的取代的三唑啉酮任选在稀释剂存在下并任选在反应助剂存在下和式(VI)的烷基化试剂反应。



(Ib)

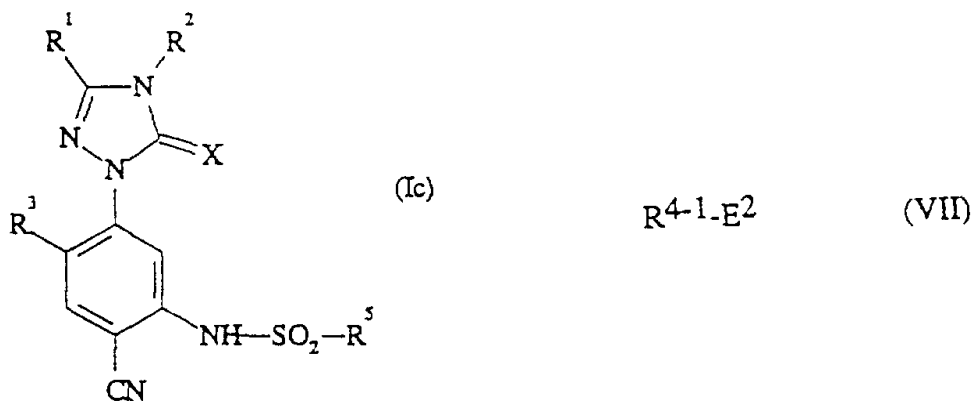


其中R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和X的意义同前，且R<sup>2-2</sup>代表H；

R<sup>2-3</sup>表示烷基、链烯基、炔基或环烷基，这些基团任选被取代；

E<sup>1</sup>表示吸电子的离去基团；或

e) 式(Ic)的取代的三唑啉酮任选在稀释剂存在下并任选在反应助剂存在下和式(VII)的烷基化试剂反应。

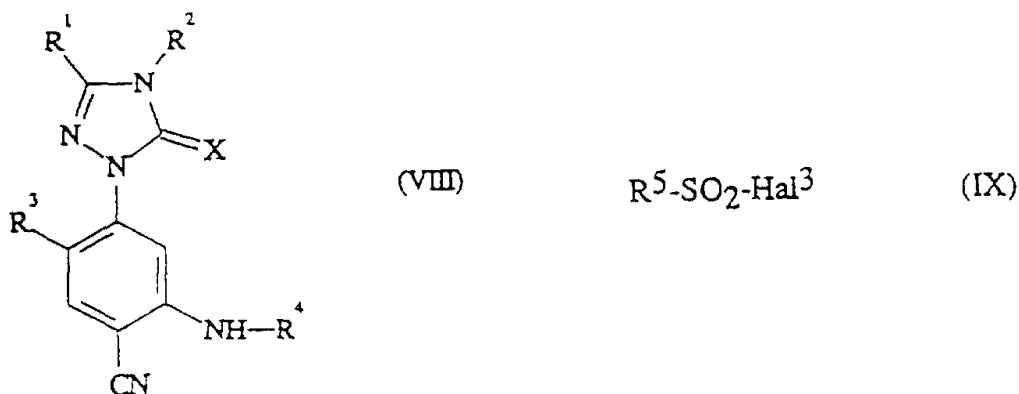


其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>和X的意义同前，

R<sup>4-1</sup>表示烷基、链烯基、炔基、卤代烷基、卤代链烯基、卤代炔基、烷氧基烷基或任选取代的环烷基；

E<sup>2</sup>表示吸电子的离去基团；或

f) 式(VIII)的取代的三唑啉酮任选在稀释剂存在下并任选在反应助剂存在下和式(IX)的磺酰卤反应。





其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $X$ 的意义同前， $Hal^3$ 表示卤素。

最后发现，式(I)的新型的取代的三唑啉酮具有除草特性。

令人惊奇的是：与现有技术中的取代的三唑啉酮例如3-甲基-4-炔丙基-1-(2,5-二氟-4-氰基-苯基)-1,2,4-三唑啉-5-酮(该化合物在化学上和活性方面与新型取代的三唑啉酮相关)比较，本发明的通式(I)的取代的三唑啉酮表现出明显改善了的对杂草类的除草活性，同时又提高了有用植物的耐药量。

本发明的新型取代的三唑啉酮一般用通式(I)定义。通式(I)优选下述化合物，其中：

$R^1$ 表示H、F、Cl、Br、I、-CN、-OH或下述基团之一：- $R^6$ 、-O- $R^6$ 、-O-N $R^6R^7$ 、-S- $R^6$ 、-S(O)- $R^6$ 或-SO<sub>2</sub>- $R^6$ ；

$R^2$ 表示H、-OH、-NH<sub>2</sub>、-CN或下述基团之一：- $R^6$ 、-O- $R^6$ 或-N=CR $R^6R^7$ ；

$R^3$ 表示H、F、Cl、Br、I；或具有1~8个碳原子的直链或支链烷基、或具有1~8个碳原子、1~17个卤素原子的直链或支链卤代烷基，卤素原子可以相同也可以不同，特别是F、Cl、Br或I；

$R^4$ 表示H、或一种下述基团：- $R^6$ 、-O- $R^6$ 或-SO<sub>2</sub>- $R^6$ ；或一当量的碱金属阳离子或碱土金属阳离子或铵阳离子，铵阳离子可任选被相同的或不不同1~16个碳原子的烷基单取代或多取代；和

$R^5$ 表示-OH、-NH<sub>2</sub>或基团- $R^6$ 、-N $R^6R^7$ 之一；或

$R^4$ 和 $R^5$ 一起表示一个二价的含有2~7个碳原子的烷二基；

$X$ 表示O或S。

$R^6$ 表示具有1~14个碳原子的直链或支链烷基，烷基可任选被相同或不同的取代基单取代或多取代，可能的取代基有

卤素——尤其是F、Cl、Br和/或I；-CN；羧基；氨基甲酰基或烷氧基；烷氧基烷氧基；烷硫基；烷基亚磺酰基；烷基磺酰基；烷氧基羰基；N-烷基氨基羰基；N,N-二烷基氨基羰基；三烷基甲硅烷基或烷基磺酰基氨基羰基(可以是直链也可以是支链；烷基部分有1~8个碳原子)或杂环基(杂环可以是5~7元环，并任选为苯稠合的，可以是饱和环也可以是非饱和环，杂环中可以有1~3个相同或不同的杂原子，特别是氮、氧和/或硫)；

R<sup>6</sup>也表示链烯基或炔基，这些基团中含有2~8个碳原子，并可任选被卤素单取代或多取代，卤素可以相同也可以不同，特别是F、Cl、Br和/或I；

R<sup>6</sup>也表示环烷基，这些基团中含有3~7个碳原子，并可任选被卤素单取代或多取代，卤素可以相同也可以不同，特别是F、Cl、Br和/或I；和/或含有1~4个碳原子的直链或支链烷基；

R<sup>6</sup>也表示芳烷基和芳基，芳基部分含有6~10个碳原子，直链或支链烷基部分任选含有1~4个碳原子；芳基部分又可任选被相同或不同的取代基单取代或多取代；或表示饱和的或非饱和的，含有1~3个杂原子的5~7元杂环基，杂原子可以相同也可以不同，特别是N、O和/或S，杂环可任选被相同的或不同的取代基单取代或多取代和/或为苯稠合的，可能的芳基取代基和杂环取代基为：卤素、氰基、硝基、氨基、N-乙酰基氨基或烷基、烷氧基、烷硫基、烷基亚磺酰基；烷基磺酰基(可以有1~6个碳原子，可以是直链也可以是支链)；卤代烷基，卤代烷氧基，卤代烷硫基，卤代烷亚磺酰基或卤代烷磺酰基(可以有1~6个碳原子，可以是直链也可以是支链，可有1~13个卤素原子，卤素原子可以相同也可以不同)、烷氧基羰基或

烷氧基亚氨基烷基(直链或支链烷基部分可有1~6个碳原子)以及取代芳基(芳基本身又可以单取代或多取代,取代基可以相同也可以不同,包括卤素和/或1~6个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基和/或有1~6个碳原子和1~13个相同或不同的卤素原子的直链或支链卤代烷基或卤代烷氧基);

$R^7$ 表示H或具有1~8个碳原子的直链或支链烷基,烷基可任选被取代基单取代或多取代,可能的取代基有

卤素——尤其是F、Cl、Br和/或I; -CN; 羧基; 氨基甲酰基或烷氧基; 烷氧基烷氧基; 烷硫基; 烷基亚磺酰基; 烷基磺酰基; 烷氧基羰基; N-烷基氨基羰基; N,N-二烷基氨基羰基; 三烷基甲硅烷基或烷基磺酰氨基羰基(可以是直链也可以是支链,烷基部分可以有1~8个碳原子); 或杂环基,其中杂环基可以是5~7元环,可任选苯稠合,可以是饱和环也可以是非饱和环,杂环中可以有1~3个相同或不同的杂原子,特别是氮、氧和/或硫。

$R^7$ 也表示含有2~8个碳原子的链烯基和炔基,这些基团又可任选被卤素单取代或多取代,卤素可以相同也可以不同,特别是F、Cl、Br和/或I;

$R^7$ 也表示环烷基,基团中含有3~7个碳原子,这些环烷基团又可任选被卤素单取代或多取代,卤素可以相同也可以不同,特别是F、Cl、Br和/或I; 或代表含有1~4个碳原子的直链或支链烷基。

$R^7$ 表示芳烷基或芳基,各自的芳基部分含有6~10个碳原子,直链或支链烷基任选含有1~4个碳原子; 芳基部分又可任选被单取代或多取代,取代基可以相同也可以不同,可能的芳基取代基有卤素; CN; 硝基或烷基; 烷氧基; 烷硫基; 烷基亚磺酰基或烷基磺酰

基(可为直链或支链、烷基部分可以有1~6个碳原子); 卤代烷基; 卤代烷氧基; 卤代烷硫基; 卤代烷亚磺酰基或卤代烷基磺酰基(可为直链或支链, 各自含有1~6个碳原子和1~13个相同或不同的卤素原子); 烷氧基羰基或烷氧基亚氨基烷基(可为直链或支链, 各自烷基部分含有1~6个碳原子)和取代苯基(可任选被单取代或多取代, 取代基可相同或不同, 并包括卤素和/或1~6个碳原子的直链的或支链的烷基或烷氧基和/或含1至6个碳原子和1~13个相同或不同的卤素原子的直链或支链的卤代烷基或卤代烷氧基。

特别优选的式(I)化合物为下述化合物, 其中:

$R^1$ 表示H、F、Cl、Br、-CN、-OH或下述基团之一:  $-R^6$ 、 $-O-R^6$ 、 $-O-NR^6R^7$ 、 $-S-R^6$ 、 $-S(O)-R^6$ 或 $-SO_2-R^6$ ;

$R^2$ 表示H、-OH、-NH<sub>2</sub>、-CN或基团 $-R^6$ 、 $-O-R^6$ 或 $-N=CR^6R^7$ 之一;

$R^3$ 表示H、F、Cl、Br; 或具有1~6个碳原子的直链或支链烷基、含1~6个碳原子和含有1~13个卤素原子的直链或支链卤代烷基, 卤素原子可以相同也可以不同, 特别是F、Cl或Br;

$R^4$ 表示H或基团 $-R^6$ 、 $-O-R^6$ 或 $-SO_2-R^6$ 之一; 或一当量的碱金属阳离子或碱土金属阳离子或铵阳离子, 铵阳离子可任选被含1~12个碳原子的相同的或不不同的烷基单取代或多取代, 和

$R^5$ 表示-NH<sub>2</sub>、-OH或基团 $-R^6$ 或 $-NR^6R^7$ 之一; 或

$R^4$ 和 $R^5$ 一起表示 一个二价的含有2~6个碳原子的烷二基;

X表示O或S。

$R^6$ 表示具有1~12个碳原子的直链或支链烷基, 烷基任选被单取代, 可能的取代基有:

-CN; 羧基; 氨基甲酰基或烷氧基; 烷氧基烷氧基; 烷硫基; 烷

基亚磺酰基；烷基磺酰基；烷氧基羰基；N-烷基氨基羰基；N,N-二烷基氨基羰基；三烷基甲硅烷基或烷基磺酰基氨基羰基(可为直链或支链，各自烷基部分有1~6个碳原子)或杂环基，杂环可以是5~6元环，可以是饱和环也可以是非饱和环，杂环中有1~3个相同或不同的杂原子，特别氮、氧和/或硫；

$R^6$ 也表示含有1~4个碳原子和1~9个卤素原子的直链或支链烷基，卤素原子可以相同也可以不同，特别是F、Cl 或Br；

$R^6$ 也表示链烯基和炔基，各自含有2~6个碳原子，这些基团可任选被卤素单取代至三取代，卤素可以相同也可以不同，特别是F、Cl或Br；

$R^6$ 也表示环烷基、基团中含有3~6个碳原子，这些环烷基团可任选被卤素单取代至四取代，卤素可以相同也可以不同，特别是F、Cl或Br和/或含有1~3个碳原子的直链或支链烷基；

$R^6$ 也表示芳烷基或芳基，直链或支链烷基部分任选含有1~3碳原子；芳基部分可任选被取代基单取代至三取代，取代基可以相同也可以不同；或表示杂环基，杂环可以是饱和的也可以是非饱和的、含有1~3杂原子的5~6元杂环，杂原子可以相同也可以不同，特别是N，O和/或S，杂环上可任选被相同的或不同的取代基单取代至三取代和/或任选苯稠合，芳基或杂环基团上可能的取代基有：卤素、-CN、-NO<sub>2</sub>、-NH<sub>2</sub>、N-乙酰基氨基或烷基、烷氧基、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基(可为直链或支链，烷基中可以有1~4个碳原子)、卤代烷基、卤代烷氧基、卤代烷硫基、卤代烷亚磺酰基或卤代烷基磺酰基(可为直链或支链，并可有1~4个碳原子和1~9个卤素原子，卤素原子可以相同也可以不同)；烷氧基羰基或烷氧基亚氨

基烷基(可为直链或支链,各自烷基部分含1~4个碳原子);以及取代的芳基(芳基任选被单取代或多取代,取代基可以相同也可以不同,并包括卤素和/或1~4个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基和/或有1~4个碳原子和1~9个相同或不同的卤素原子的直链或支链卤代烷基或卤代烷氧基)。

$R^7$ 表示H或具有1~6个碳原子的直链或支链烷基,烷基任选被单取代,可能的取代基有:

-CN、羧基、氨基甲酰基或烷氧基、烷氧基烷氧基、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、烷氧基羰基、N-烷基氨基羰基、N,N-二烷基氨基羰基、三烷基甲硅烷基或烷基磺酰基氨基羰基(可为直链或支链,烷基部分可有1~6个碳原子)或杂环基(其中杂环基为5至6元的饱和或不饱和杂环,含有1至3个相同或不同的杂原子,特别是N、O和/或S)。

$R^7$ 也表示含有1~4个碳原子和1~9个卤素原子的直链或支链卤代烷基,卤素原子可以相同也可以不同,特别是F、Cl或Br;

$R^7$ 也可以表示含有2~6个碳原子的链烯基和炔基,这些基团可任选被卤素原子单取代至三取代,卤素原子可以相同也可以不同,特别是是F、Cl或Br;

$R^7$ 也表示环烷基,基团中含有3~6个碳原子,这些环烷基团可任选被卤素单取代至四取代,卤素可相同也可不同,特别是F、Cl或Br和/或有1~3个碳原子的直链或支链烷基;或

$R^7$ 也表示苯烷基和苯基,直链或支链烷基部分任选含有1~3个碳原子;苯基部分又可任选被取代基单取代至三取代,取代基可以相同也可以不同,可能的苯基取代基有:

F、Cl、Br、I、-CN、硝基或烷基、烷氧基、烷硫基、烷基亚磺酰基；烷基磺酰基(可为直链或支链，烷基部分有1~4个碳原子)、卤代烷基、卤代烷氧基、卤代烷硫基、卤代烷亚磺酰基、卤代烷基磺酰基(可为直链或支链，并各自含1~4个碳原子和1~9个相同或不同的卤素原子)；烷氧基羰基、烷氧基亚氨基烷基(可为直链或支链，各自烷基部分有1~4个碳原子)和取代的苯基(可任选被相同或不同的取代基单取代或多取代，取代基包括卤素和/或具有1~4个碳原子的直链的或支链的烷基、烷氧基和/或有1~4个碳原子和1~9个相同或不同卤素原子的卤代烷基、卤代烷氧基)。

最优选的式(I)化合物为下述化合物，其中：

$R^1$ 表示H、F、Cl、Br、-CN、-OH或下述基团之一：- $R^6$ 、-O- $R^6$ 、-O-N $R^6R^7$ 、-S- $R^6$ 、-S(O)- $R^6$ 或-SO<sub>2</sub>- $R^6$ ；

$R^2$ 表示H、-OH、-NH<sub>2</sub>、-CN或基团- $R^6$ 、-O- $R^6$ 或-N=CR $R^6R^7$ 之一；

$R^3$ 表示H、F、Cl、Br、1~4个碳原子的直链或支链烷基或具有1~2个碳原子和1~5个卤素原子的卤代烷基，卤素原子可以相同也可以不同，特别是F、Cl或Br；

$R^4$ 表示H或一种下述基团：- $R^6$ 、-O- $R^6$ 或-SO<sub>2</sub>- $R^6$ 或一当量的Na、K阳离子或铵阳离子，铵阳离子可任选被1~8个碳原子的相同或不同取代基单取代至四取代；

$R^5$ 表示-NH<sub>2</sub>、-OH或基团- $R^6$ 、-NR $R^6R^7$ 之一；或

$R^4$ 和 $R^5$ 一起表示一个二价的含有2~5个碳原子的烷二基；

X表示O或S；

$R^6$ 表示具有1~10个碳原子的直链或支链烷基，烷基可任选被单取代，可能的取代基有：

-CN、羧基、氨基甲酰基或烷氧基、烷氧基烷氧基、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、烷氧基羰基、N-烷基氨基羰基、N,N-二烷基氨基羰基、三烷基甲硅烷基或烷基磺酰基氨基羰基(可以是直链也可以是支链, 烷基部分可以有1~4个碳原子)或杂环基(杂环可以是5~6元环, 可以是饱和环也可以是非饱和环, 杂环中可以有1~3个相同或不同的杂原子, 特别是N、O和/或S);

R<sup>6</sup>也表示含有1~2个碳原子和1~5个卤素原子的卤代烷基, 卤素原子可以相同也可以不同, 特别是F或Cl;

R<sup>6</sup>也表示链烯基和炔基, 基团中含有2~5个碳原子, 这些基团可任选被卤素原子, 特别是F或Cl单取代;

R<sup>6</sup>也表示环丙基, 环丙基可任选被相同的或不同的取代基, 包括F、Cl、甲基和/或乙基单取代或双取代, 或代表环己基;

R<sup>6</sup>也表示苯烷基和苯基, 烷基部分任选含有1~2个碳原子; 芳基部分可任选被单取代、双取代或三取代, 取代基可以相同也可以不同; 或含有1~3个杂原子的5~6元杂环基, 杂原子可以相同也可以不同, 特别是N, O和/或S, 杂环可任选被相同的或不同的取代基单取代或双取代, 和/或苯稠合, 可能的苯基或杂环基取代基有:

F、Cl、Br、-CN、-NO<sub>2</sub>、-NH<sub>2</sub>、N-乙酰基氨基、甲基、乙基、正-或异-丙基、正-或异-、仲-或叔-丁基、甲氧基、乙氧基、正-或异-丙氧基、正-或异-、仲-或叔-丁氧基、甲硫基、乙硫基、甲基亚磺酰基、甲基磺酰基、三氟甲基、二氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲硫基、三氟甲基亚磺酰基、三氟甲基磺酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲氧基亚氨基甲基、甲氨基亚氨基乙基、乙氧基亚氨基甲基、乙氧基亚氨基乙基或苯基(苯基可任选被单取代或双取



代，取代基可以相同也可以不同并包括F、Cl、Br、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基和/或三氟甲氧基)，和

$R^7$ 表示H或具有1~4个碳原子的直链或支链烷基，烷基可任选被单取代，可能的取代基有：

-CN、羧基、氨基甲酰基或烷氧基、烷氧基烷氧基、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基、烷氧基羰基、N-烷基氨基羰基、N,N-二烷基氨基羰基、三烷基甲硅烷基或烷基磺酰基氨基羰基(可以是直链也可以是支链，烷基部分可以有1~4个碳原子)或杂环基，杂环可以是5~6元环，杂环可以是饱和环也可以是非饱和环，杂环中可以有1~3个相同或不同的杂原子，特别是氮、氧和/或硫。

$R^7$ 也表示含有1~2个碳原子和1~5个卤素原子的卤代烷基，卤素原子可以相同也可以不同，特别是F或Cl；

$R^7$ 也表示含有2~5个碳原子的链烯基和炔基，这些基团可任选被卤素单取代，特别是F或Cl；

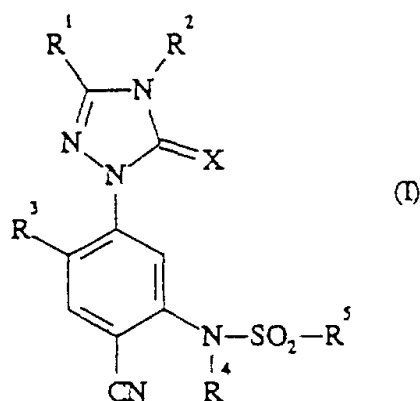
$R^7$ 也表示环丙基，环丙基可任选被单取代或双取代，取代基可相同或不同并包括F、Cl、甲基和/或乙基；或表示环己基，或

$R^7$ 也表示苯烷基或苯基，烷基部分任选含有1~2个碳原子；苯基部分可任选被相同或不同的取代基单取代或双取代，可能的苯基取代基有：

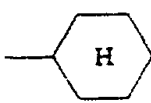
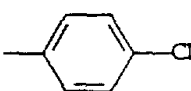
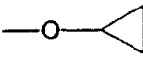
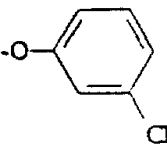
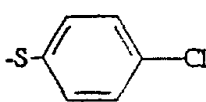
F、Cl、Br、-CN、硝基、甲基、乙基、正-或异-丙基、正-或异-、仲-或叔-丁基、甲氧基、乙氧基、正-或异-丙氧基、正-或异-、仲-或叔-丁氧基、甲硫基、乙硫基、甲基亚磺酰基、甲基磺酰基、三氟甲基、二氟甲基、三氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲硫基、三氟甲基亚磺酰基、三氟甲基磺酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲

氧基亚氨基甲基、甲氧基亚氨基乙基、乙氧基亚氨基甲基、乙氧基亚氨基乙基或苯基(苯基可任选被单取代或双取代,取代基可以相同也可以不同,包括F、Cl、Br、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基和/或三氟甲氧基)。

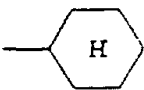
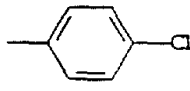
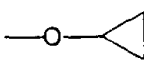
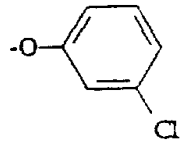
除在制备实施例中给出的化合物外,还可逐一给出下列通式(I)的取代的三唑啉酮。

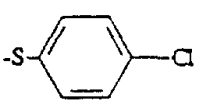


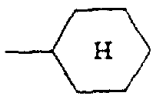
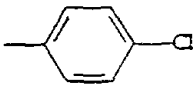
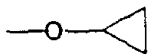
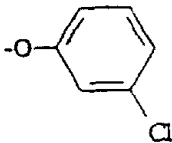
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
H	H	F	H	CH <sub>3</sub>	O
Cl	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
Br	H	F	H	CH <sub>3</sub>	O
CN	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	H	F	H	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH=CH <sub>2</sub>	H	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH <sub>2</sub> -C≡CH	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O

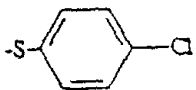
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
	H	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	H	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	F	H	CH <sub>3</sub>	O
	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	H	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-NH-CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-S-CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	F	H	CH <sub>3</sub>	O
	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
-S(O)-CH <sub>3</sub>	H	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-S(O)-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-SO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
H	CN	F	H	CH <sub>3</sub>	O
Cl	CN	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
Br	CN	F	H	CH <sub>3</sub>	O
CN	CN	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	CN	F	H	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CN	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH=CH <sub>2</sub>	CN	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH <sub>2</sub> -C≡CH	CN	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O

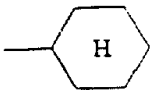
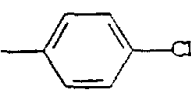
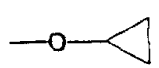
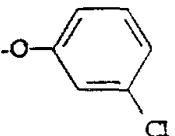
$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	$R^5$	X
	CN	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	CN	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-CH <sub>3</sub>	CN	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	F	H	CH <sub>3</sub>	O
	CN	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	CN	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-NH-CH <sub>3</sub>	CN	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-S-CH <sub>3</sub>	CN	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	F	H	CH <sub>3</sub>	O

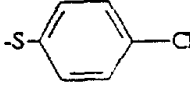
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
	CN	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-S(O)-CH <sub>3</sub>	CN	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-S(O)-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CN	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-SO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
H	NH <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
Cl	NH <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
Br	NH <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
CN	NH <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O

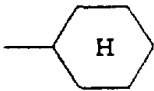
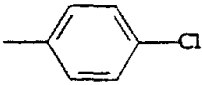
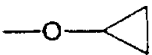
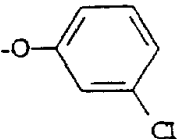
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CClF <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH=CH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH <sub>2</sub> -C≡CH	NH <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	NH <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	NH <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
	NH <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	NH <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O

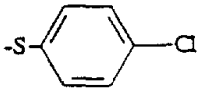
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
-O-NH-CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-S-CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
	NH <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-S(O)-CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-S(O)-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-SO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
H	OH	F	H	CH <sub>3</sub>	O
Cl	OH	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
Br	OH	F	H	CH <sub>3</sub>	O
CN	OH	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O

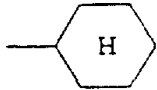
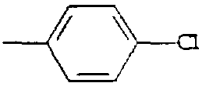
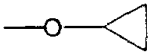
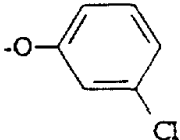


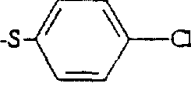
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CH <sub>3</sub>	OH	F	H	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	OH	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH=CH <sub>2</sub>	OH	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH <sub>2</sub> -C≡CH	OH	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	OH	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OH	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	OH	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-CH <sub>3</sub>	OH	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	F	H	CH <sub>3</sub>	O
	OH	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	OH	F	H	CH <sub>3</sub>	O

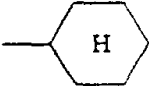
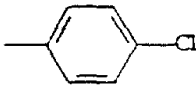
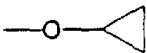
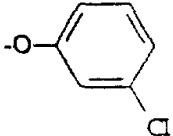
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
-O-NH-CH <sub>3</sub>	OH	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OH	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-S-CH <sub>3</sub>	OH	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	F	H	CH <sub>3</sub>	O
	OH	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-S(O)-CH <sub>3</sub>	OH	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-S(O)-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	OH	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-SO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O

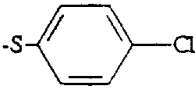
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
CClF <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH <sub>2</sub> -C≡CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
-O-NH-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-S-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-s-  -Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-S(O)-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-S(O)-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-SO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
Cl	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
Br	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
CN	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CF <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH=CH <sub>2</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH <sub>2</sub> -C≡CH	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-O-CHF <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
	-O-CHF <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	-O-CHF <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
-O-NH-CH <sub>3</sub>	-O-CHF <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-O-CHF <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-S-CH <sub>3</sub>	-O-CHF <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-O-CHF <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
	-O-CHF <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-S(O)-CH <sub>3</sub>	-O-CHF <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-S(O)-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-O-CHF <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-O-CHF <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-SO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-O-CHF <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
H	-N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
Cl	-N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
Br	-N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
CN	-N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CF <sub>3</sub>	-N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH=CH <sub>2</sub>	-N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH <sub>2</sub> -C≡CH	-N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	-N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	-N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-CH <sub>3</sub>	-N=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-N=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
	-N=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
	-N=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
-O-NH-CH <sub>3</sub>	-N=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-O-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-N=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-S-CH <sub>3</sub>	-N=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-N=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
	-N=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-S(O)-CH <sub>3</sub>	-N=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-S(O)-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-N=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-N=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
-SO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-N=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O

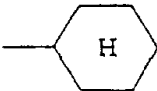
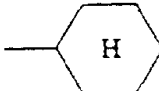
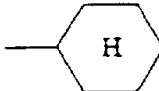
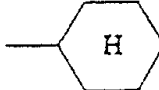
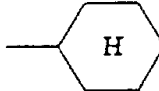


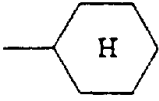
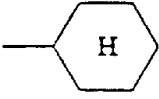
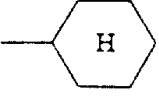
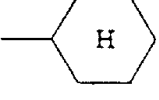
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O

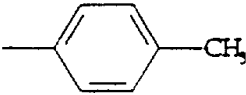
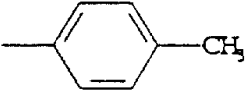
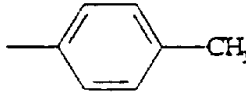
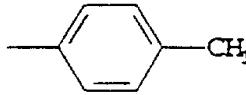
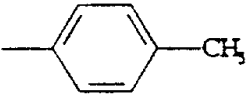
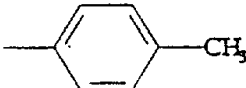
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O

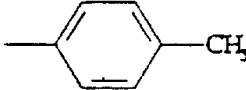
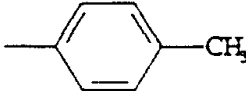
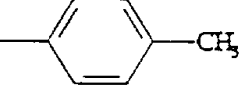
$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	$R^5$	X
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
CF <sub>3</sub> .	-CHF <sub>2</sub>	F	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	H	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	H	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	H	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H	CF <sub>3</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H	CF <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	H	CF <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CF <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	CF <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	CF <sub>3</sub>	O

$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	$R^5$	X
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	H	CF <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	H	CF <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CF <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H		O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H		O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	H		O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H		O
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H		O

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H		O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	H		O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	H		O
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H		O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	Cl	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O

$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	$R^5$	X
$CF_3$	$-CHF_2$	F	H	$C_6H_5$	O
$CF_3$	$C_2H_5$	Cl	H	$C_6H_5$	O
$CF_3$	$CH_3$	F	H		O
$-CHF_2$	$CH_3$	Cl	H		O
$CH_3$	$-O-CH_3$	F	H		O
$CH_3$	$-O-C_2H_5$	Cl	H		O
$CH_3$	$NH_2$	F	H		O
$CF_3$	$NH_2$	Cl	H		O

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	H		O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	H		O
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H		O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	O

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>	O

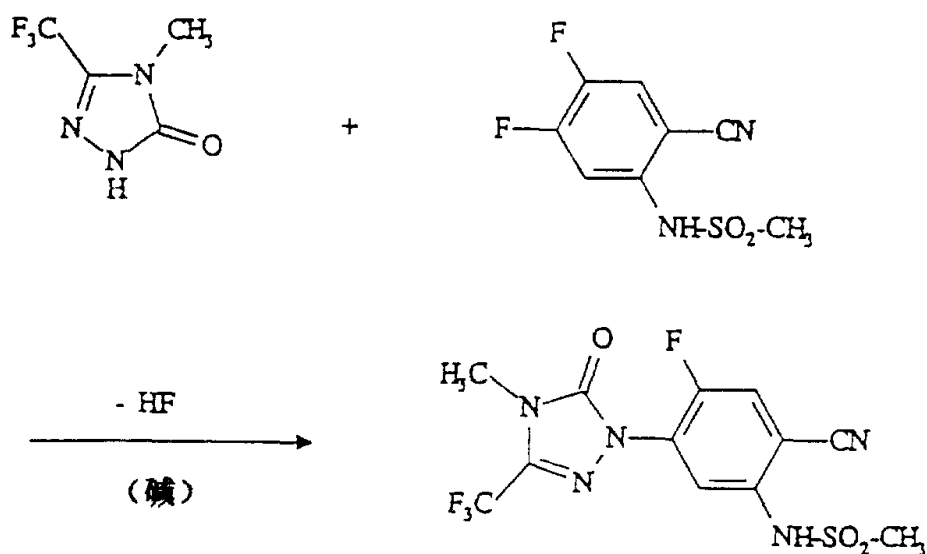
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	H	CH <sub>3</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	H	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	Br	H	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	H	CH <sub>3</sub>	O

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Br	H	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Br	H	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Br	H	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Br	H	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	H	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	O
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	O
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	O

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	S
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	S
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	S
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	S
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	S
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	S
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	H	CH <sub>3</sub>	S
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	S
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	S
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S
-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S
CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S
CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S

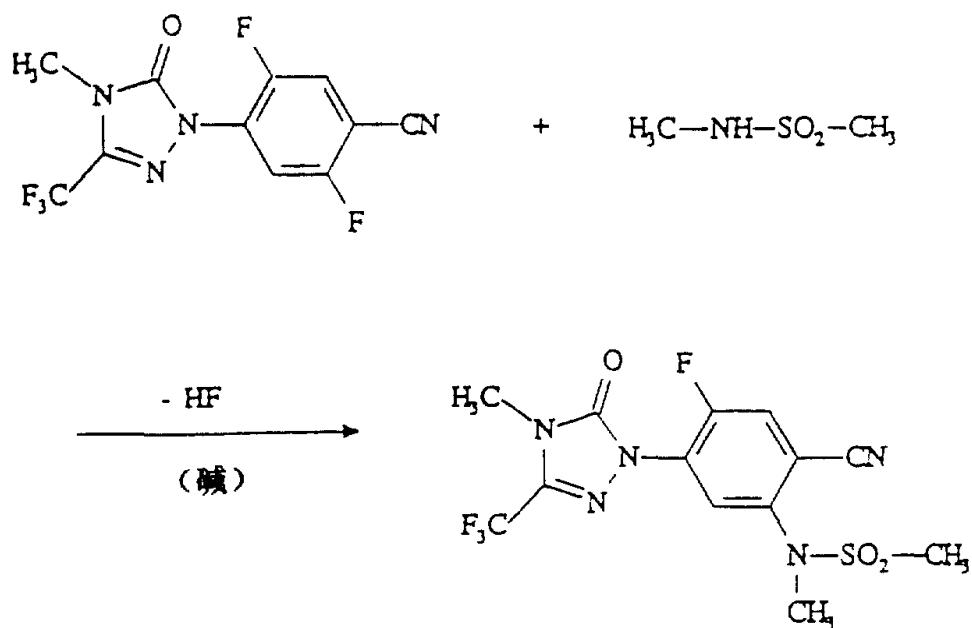
$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	$R^5$	X
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S
CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S
CH <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S
CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S
CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S

例如，如果以4-甲基-3-三氟甲基-1,2,4-三唑啉-5-酮和2-甲基磺酰胺基-4,5-二氟苄腈为起始原料，则本发明的方法(a)的反应过程可以用下述反应式表示：

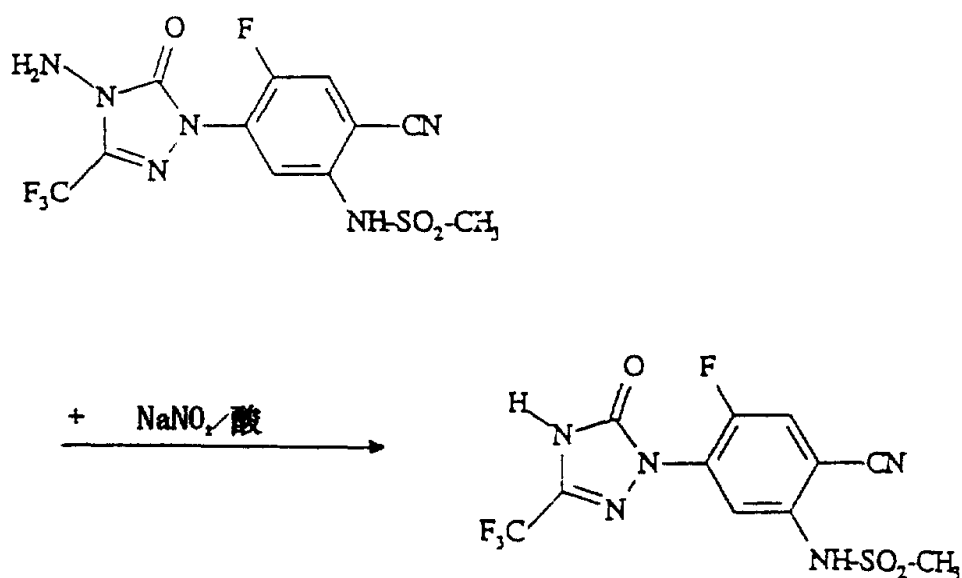


例如，如果以1-(4-氰基-2,5-二氟苯基)-4-甲基-3-三氟甲基-1,2,4-三唑啉-5-酮和N-甲基甲磺酰胺为起始原料，则本发明的方法(b)的反应过程可以用下述反应式表示：



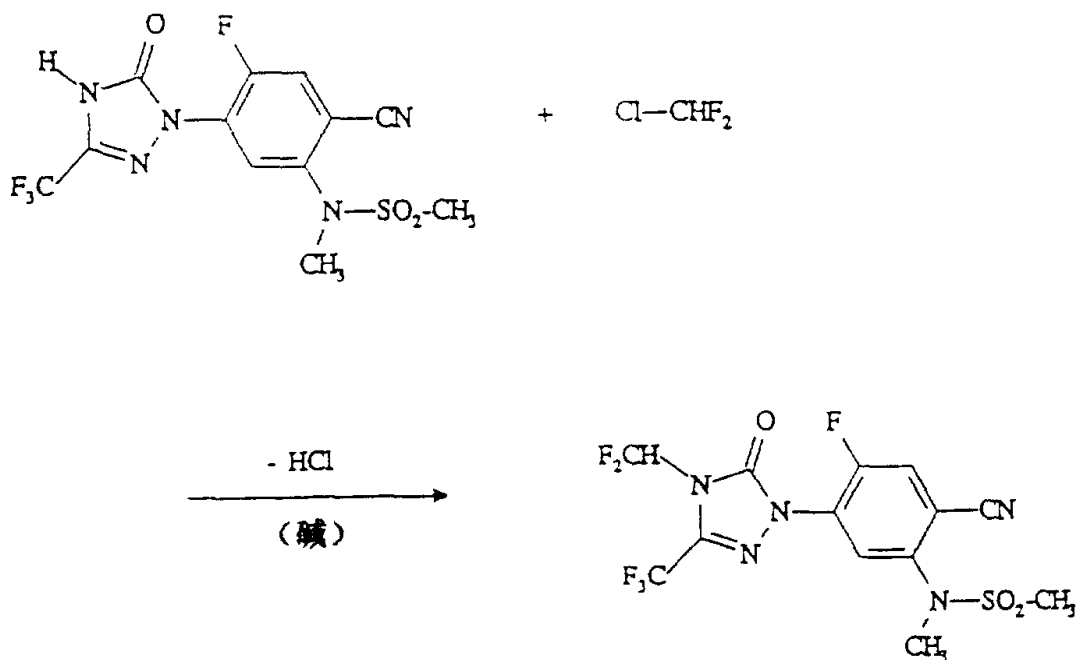


例如，如果以1-(4-氰基-2-氟-甲磺酰胺基苯基)-4-氨基-3-三氟甲基-1,2,4-三唑啉-5-酮和 $\text{NaNO}_2$ 为起始原料，则本发明的方法(c)的反应过程可以用下述反应式表示：

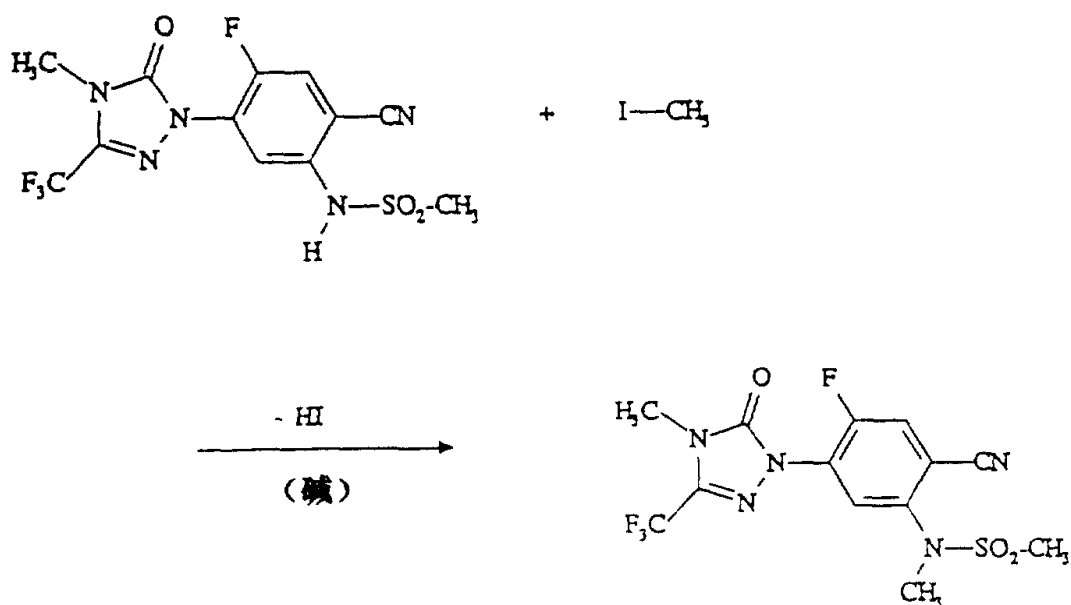


例如，如果以1-[4-氰基-2-氟-5-(N-甲基甲磺酰胺基)-苯基]-3-三氟甲基(4H)-1,2,4-三唑啉-5-酮和一氯二氟甲烷为起始原料，

则本发明的方法(d)的反应过程可以用下述反应式表示:

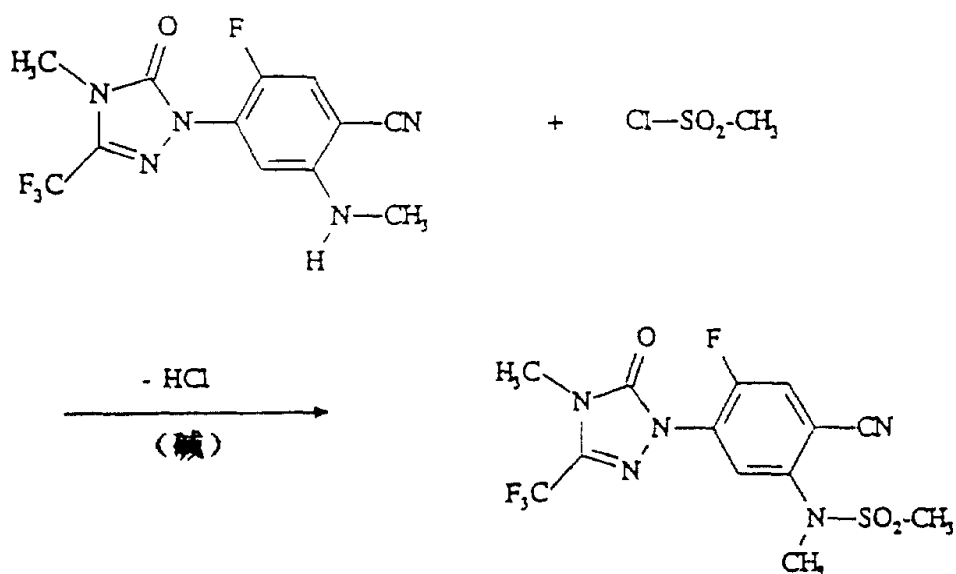


例如, 如果以1-[4-氰基-2-氟-5-甲磺酰胺基-苯基]-4-甲基-3-三氟甲基-1,2,4-三唑啉-5-酮和一碘甲烷为起始原料, 则本发明的方法(e)的反应过程可以用下述反应式表示:



例如, 如果以1-[4-氰基-2-氟-5-甲氨基-苯基]-4-甲基-3-三氟甲基-1,2,4-三唑啉-5-酮和甲基磺酰氯为起始原料, 则本发明的方

法(f)的反应过程可以用下述反应式表示:



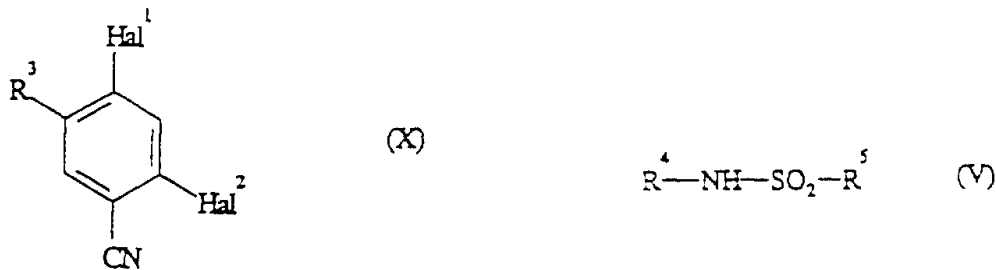
用于本发明方法(a)的起始原料的1H-三唑啉酮, 一般用通式(II)表示, 其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和X优选并特别优选代表本发明的式(I)化合物描述中的那些已提及的优选和特别优选的基团。

式(II)的1H-三唑啉酮是已知的化合物, 或用现有的类似的合成方法得到(参考实例: EP399294、US4, 477, 459、DE2716707、US3, 780, 052、J. Med. Chem. 14, 335-338 [1971]、DE2029375)。化合物4-氨基-3-三氟甲基-1H-1, 2, 4-三唑啉酮尚未为人熟知, 它的合成方法是: 在-20°C~200°C的温度范围内水合肼首先和二苯基碳酸酯反应, 然后和三氟乙酸反应。(参考制备实施例)

本发明方法(a)还需要的起始原料卤代苯衍生物一般用式(III)表示。其中R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>优选并特别优选表示在本发明的式(I)化合物描述中的那些已提及的优选和特别优选的基团。Hal<sup>1</sup>优选代表F、Cl或Br, 特别是F或Cl。

式(III)的卤代苯衍生物未为人们熟知并为本发明的主题物质的

组成部分。合成方法类似于本发明的方法(b): 式(X)的2-卤代苄腈在-20°C至+120°C温度下, 任选在稀释剂(如乙腈)存在下, 并任选在反应助剂(如K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)存在下, 与式(V)的磺酰胺反应。

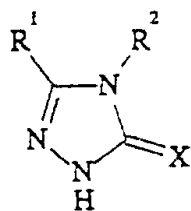


其中Hal<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>意义同前, Hal<sup>2</sup>表示卤素。

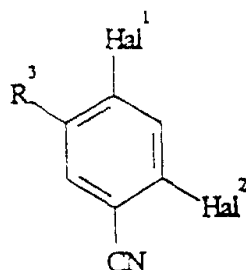
式(X)的2-卤代苄腈是已知的化合物, 或用已现有的类似的合成方法得到(参考实例: EP191181、EP441004、EP431373)。化合物5-氯-2,4-二氟苄腈是未知的, 它的合成方法是: 化合物2,4,5-三氯苄腈(例EP441004)在100°C~200°C的温度范围内任选在稀释剂(如环丁砜)存在下, 和氟化钾反应。(参考制备实施例)

本发明的方法(b)所需的起始原料取代的三唑啉酮一般用式(IV)表示, 其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和X优选并特别优选表示那些在本发明的式(I)物质的描述中已提及的优选和特别优选的基团。Hal<sup>2</sup>优选代表F、Cl或Br, 特别是F或Cl。

式(IV)的取代的三唑啉酮是未知的, 是我们未公开的专利申请的主题, 其中描述了其合成方法, 例如类似于本发明的方法(a): 式(II)的1H-三唑啉酮在-20°C~120°C的温度范围内, 任选在稀释剂(如乙腈)存在下, 并任选在反应助剂(如K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)存在下, 和式(X)的2-卤代苄腈反应。



(II)



(X)

其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $Hal^1$ 和 $X$ 意义同前， $Hal^2$ 表示卤素。

本发明的方法(b)还需要的起始原料磺酰胺一般用式(V)表示，其中 $R^4$ 和 $R^5$ 优选代表那些在本发明的式(I)物质的描述中已提及的优选和特别优选的基团。

式(V)磺酰胺是有机化学中的公知化合物。

本发明的方法(c)所需的起始原料取代的三唑啉酮一般用式(Ia)表示，其中 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $X$ 优选并特别优选代表在本发明的式(I)物质描述中已提及的优选和特别优选的那些基团。 $R^{2-1}$ 优选代表氨基。

式(Ia)的取代的三唑啉酮是本发明的化合物并可用本发明的方法(a)、(b)、(e)和/或(f)获得。

本发明的方法(d)所需的起始原料取代的三唑啉酮一般用式(Ib)表示，其中 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $X$ 优选并特别优选那些在本发明式(I)化合物描述中那些已提及的优选的特别优选的基团。 $R^{2-2}$ 优选代表氢。

式(Ib)的取代的三唑啉酮是本发明的化合物，并可用本发明的方法(a)、(b)、(c)、(e)和/或(f)获得。

本发明的方法(d)还需要的起始原料烷基化试剂一般用式(VI)表示，其中 $R^{2-3}$ 优选并特别优选表示那些在本发明的式(I)物质描述中已提及的优选和特别优选的 $R^6$ 取代基，只是任选取代的芳基除外， $E^1$ 优选表示烷基化试剂中的离去基团，例如，卤素，特别是Cl、Br或

I, 或烷基磺酰氧基、烷氧基磺酰氧基、芳基磺酰氧基, 特别是甲基磺酰氧基、三氟甲基磺酰氧基、甲氧基磺酰氧基、乙氧基磺酰氧基或对甲苯磺酰氧基, 其中每一个还可任选被取代。

式(VI)的烷基化试剂是有机化学中的公知化合物。

本发明的方法(e)所需的起始原料取代的三唑啉酮一般用式(Ic)表示, 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 和X优选并特别优选代表那些在本发明的式(I)物质描述中已提及的优选和特别优选的基团。

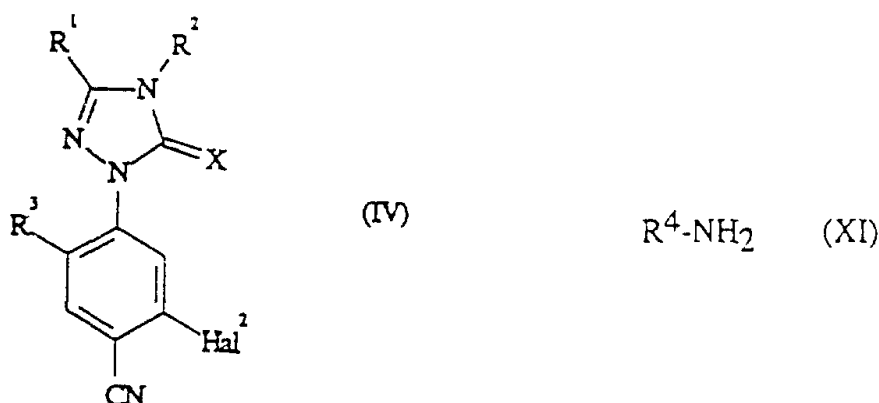
式(Ic)的取代的三唑啉酮是本发明的化合物并可以用本发明的方法(a)、(b)、(c)、(d)和/或(f)获得。

本发明的方法(e)所需的起始原料烷基化试剂一般用式(VII)表示, 其中 $R^{4-1}$ 优选并特别优选表示那些在本发明的式(I)化合物的描述中提及的优选和特别优选的 $R^6$ 取代基, 只是任选取代的苯基除外,  $E^2$ 优选表示烷基化试剂中的常见离去基团, 例如, 卤素, 特别是Cl、Br或I, 或烷基磺酰氧基、烷氧基磺酰氧基、芳基磺酰氧基, 特别是甲基磺酰氧基、三氟甲基磺酰氧基、甲氧基磺酰氧基、乙氧基磺酰氧基、对甲苯磺酰氧基, 其中每一个还可任选被取代。

式(VII)的烷基化试剂是有机化学中的公知化合物。

本发明的方法(f)所需的起始原料取代的三唑啉酮一般用式(VIII)表示, 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和X优选并特别优选表示在本发明的式(I)化合物的描述中提及的那些优选的特别优选的基团。

式(VIII)的取代的三唑啉酮是未知的, 是申请人未公开专利申请的主题, 并可用其中所述方法获得。例如在 $-20^{\circ}\text{C}$ 至 $+120^{\circ}\text{C}$ 温度, 任选在稀释剂(如乙腈)存在下并任选在反应助剂(如 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 存在下)使式(IV)的取代的三唑啉酮和式(XI)胺反应。



其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和X意义同前，Hal<sup>2</sup>表示卤素。

式(XI)的胺类是有机化学中的公知化合物。

本发明的方法(f)所需的起始原料磺酰卤一般用式(IX)表示，其中R<sup>5</sup>优选并特别优选表示在本发明的式(I)物质的描述中提及的优选和特别优选的那些基团。Hal<sup>3</sup>优选表示F、Cl或Br，特别是Cl或Br。

式(IX)的磺酰卤是有机化学中的公知化合物。

用于本发明方法(a)的可能稀释剂为惰性有机溶剂，具体的例子是脂肪烃、脂环烃、芳烃及任选卤代的烃例如：汽油、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、石油醚、己烷、环己烷、二氯甲烷、氯仿或四氯化碳；醚类，例如二乙醚、二异丙醚、二氧六环、四氢呋喃或乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚；酮类，例如：丙酮、丁酮和甲基异丁基酮；腈类，例如：乙腈、丙腈和苯基腈；酰胺类，例如：N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺，N-甲基甲酰苯胺、N-甲基吡咯烷酮和六甲基磷酰胺或酯类，例如：乙酸甲酯和乙酸乙酯。

本发明的方法(a)优选在合适的反应助剂存在下进行，所有常见的有机或无机碱均适用，例如碱金属和碱土金属氢氧化物，如NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、KOH甚至NH<sub>4</sub>OH；碱金属碳酸盐，如Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、

$\text{KHCO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ；碱金属和碱土金属乙酸盐，如 $\text{NaAc}$ 、 $\text{KAc}$ 、 $\text{CaAc}_2$ 和 $\text{NH}_4\text{Ac}$ 和叔胺，如三甲胺、三乙胺、三丁胺、 $\text{N,N}$ -二甲基苯胺、吡啶、哌啶、 $\text{N}$ -甲基哌啶、 $\text{N,N}$ -二甲基氨基吡啶、二氮杂双环辛烷(DABCO)、二氮杂双环壬烯(DBN)或二氮杂双环十一碳烯(DBU)。

本发明方法(a)的反应温度则可以在相当宽的范围，一般在 $0^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ 之间，优选 $20^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 之间。

本发明方法(a)一般在大气压下进行，也可能在高压或减压下进行。

实施本发明方法(a)时，一般每摩尔的式(II)的1H-三唑啉酮使用1.0~3.0摩尔，优选1.0~1.5摩尔的式(III)的卤代苯衍生物，并任选采用1.0~3.0摩尔，优选1.0~1.5摩尔的碱作反应助剂。反应过程，反应产物的加工和离析都可以用现有的常见的方法进行。

惰性有机溶剂是用于本发明方法(b)的合适稀释剂，优选的溶剂为本发明方法(a)描述中列举的溶剂。

本发明的方法(b)优选在合适的反应助剂存在下进行，所有常见的有机或无机碱均适用。例如碱金属和碱土金属的氢化物、氢氧化物、氮化物、烷氧化物、乙酸盐、碳酸盐和碳酸氢盐，例如： $\text{NaH}$ 、 $\text{NaNH}_2$ 、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $(\text{NH}_4)\text{OH}$ 、 $\text{NaAc}$ 、 $\text{KAc}$ 、 $\text{CaAc}_2$ 和 $\text{NH}_4\text{Ac}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{KHCO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ；或叔胺，如三甲胺、三乙胺、三丁胺、 $\text{N,N}$ -二甲基苯胺、吡啶、 $\text{N}$ -甲基哌啶、 $\text{N,N}$ -二甲基氨基吡啶、二氮杂双环辛烷(DABCO)，二氮杂双环壬烯(DBN)或二氮杂双环十一碳烯(DBU)。

实施本发明方法(b)时，反应温度可以在相当宽的范围，一般在



-20°C ~ +150°C 之间，优选 0°C ~ +120°C 之间。

本发明的方法 (b) 一般在大气压下进行，也可以在高压或减压下进行。

实施本发明的方法 (b) 时，一般每摩尔的式 (IV) 的取代的三唑啉酮采用 1.0 ~ 3.0 摩尔，优选 1.0 ~ 1.5 摩尔的式 (V) 的磺酰胺并任选 1.0 ~ 3.0 摩尔，优选 1.0 至 1.5 摩尔的碱作反应助剂。

反应过程，反应产物的加工和离析都可以用现有的常见的方法进行。(参考制备实施例)

本发明的方法 (c) 一般在合适的酸存在下进行，特别是无机酸，特别优选使用稀盐酸。

适用于本发明方法 (c) 的稀释剂为所有用于这种重氮化反应的常见的稀释剂，特别优选采用也用作试剂的无机酸水溶液，例如相应过量作为稀释剂的盐酸。

本发明的方法 (c) 的反应温度可以在相当宽的范围，一般在 -20°C ~ +100°C 之间，优选 -10°C ~ +80°C 之间。

本发明的方法 (c) 一般在大气压下进行，也可以在高压或减压下进行。

实施本发明的方法 (c) 时，一般每摩尔式 (Ia) 的取代的三唑啉酮使用 1.0 ~ 3.0 摩尔，优选 1.0 ~ 2.0 摩尔的亚硝酸钠和 1.0 ~ 10.0 摩尔，优选 1.0 ~ 5.0 摩尔的酸。

反应过程，反应产物的加工和离析都可以用现有的常见的方法进行。

惰性有机溶剂是适用于本发明方法 (d) 和 (e) 的可能稀释剂，例如脂肪烃、脂环烃、芳烃及任选卤代的烃类，例如：汽油，苯、甲

苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、石油醚、己烷、环己烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳，醚类，如乙醚、二异丙醚、二氧六环、四氢呋喃或乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚；酮类，例如：丙酮、丁酮和甲基异丁基酮；腈类，例如：乙腈、丙腈和苯基腈；酰胺类，例如：N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺，N-甲基甲酰苯胺、N-甲基吡咯烷酮和六甲基磷酰胺；酯类，例如：乙酸甲酯和乙酸乙酯；或砜类；例如，二甲基亚砜。

本发明方法(d)和(e)可任选在两相体系进行，例如：水/甲苯、水/二氯甲烷、也可任选在相转移催化剂存在下进行，相转移催化剂有：四丁基碘化铵、四丁基溴化铵、四丁基氯化铵、三丁基甲基溴化磷、三甲基-C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-烷基氯化铵、三甲基-C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-烷基溴化铵、二苯基二甲基甲基磺酸铵、二甲基-C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-烷基-苄基氯化铵、二甲基-C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-烷基-苄基溴化铵、四丁基氢氧化铵、三乙基苄基氯化铵、甲基三辛基氯化铵、三甲基苄基氯化铵、15-冠-5、18-冠-6或三-[2-(2-甲氧基乙氧基)-乙基]胺。

本发明的方法(d)和(e)优选在合适的反应助剂存在下进行，所有常规的有机或无机碱均适用。例如碱金属和碱土金属的氢化物、氢氧化物、氮化物、醇盐、乙酸盐、碳酸盐和碳酸氢盐，例如：NaH、NaNH<sub>2</sub>、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、NaOH、KOH、(NH<sub>4</sub>)OH、NaAc、KAc、Ca(Ac)<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>Ac、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KHCO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和叔胺，如三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶、N-甲基吡啶，N,N-二甲基氨基吡啶、二氮杂双环辛烷(DABCO)、二氮杂双环壬烯(DBN)或二氮杂双环十一碳烯(DBU)。

实施本发明的方法(d)和(e)时，反应温度可以在相当宽的范

围，一般在 $-20^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ 之间，优选在 $0^{\circ}\text{C} \sim +120^{\circ}\text{C}$ 。

本发明方法(d)和(e)一般在大气压下进行，也可以在高压或减压下进行。

实施本发明方法(d)时，一般每摩尔的式(Ib)的取代的三唑啉酮使用1.0~3.0摩尔，优选1.0~2.0摩尔的式(VI)的烷基化试剂并任选1.0~3.0摩尔，优选1.0~2.0摩尔的碱作反应助剂。

实施本发明方法(e)时，一般每摩尔的式(Ic)的取代的三唑啉酮使用1.0~3.0摩尔，优先1.0~2.0摩尔的式(VII)的烷基化试剂并任选1.0~3.0摩尔，优选1.0~2.0摩尔的碱作反应助剂。

反应过程，反应产物的加工和离析都可以用现有的常见的方法进行。

惰性有机溶剂是用于本发明方法(f)的可能稀释剂，特别是脂肪烃、脂环烃、芳烃及任选卤代的烃，例如：汽油，苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、石油醚、己烷、环己烷、二氯甲烷、氯仿和 $\text{CCl}_4$ ；醚类，例如乙醚、二异丙醚、二氧六环、四氢呋喃或乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚；酮类，例如：丙酮、丁酮和甲基异丁基酮；腈类，例如，乙腈、丙腈和苯基腈；酰胺类，例如：N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺，N-甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰胺；酯类，例如：乙酸甲酯和乙酸乙酯。

本发明的方法(f)优选在合适的反应助剂存在下进行，所有常规的有机或无机碱均适用。例如碱金属和碱土金属氢氧化物，如 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{KOH}$ 甚至 $(\text{NH}_4)\text{OH}$ ；碱金属碳酸盐，如 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{KHCO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ；碱金属和碱土金属乙酸盐，如 $\text{NaAc}$ 、 $\text{KAc}$ 、 $\text{CaAc}_2$ 或 $\text{NH}_4\text{Ac}$ 和叔胺，如三甲胺、三乙胺、三丁胺和

N,N-二甲基苯胺、吡啶、哌啶、N-甲基哌啶、N,N-二甲基氨基吡啶、二氮杂双环辛烷(DABCO)、二氮杂双环壬烯(DBN)或二氮杂双环十一碳烯(DBU)。

实施本发明方法(f)时,反应温度可以在相当宽的范围,一般在 $0^{\circ}\text{C}\sim+180^{\circ}\text{C}$ 之间,优选 $+20^{\circ}\text{C}\sim+120^{\circ}\text{C}$ 之间。

本发明方法(f)一般在大气压下进行,也可以在高压或减压下进行。

实施本发明方法(f)时,一般每摩尔的式(VIII)的取代的三唑啉酮使用1.0~3.0摩尔,优选1.0~1.5摩尔的式(IX)的磺酰卤并任选1.0~3.0摩尔,优选1.0~1.5摩尔的碱作反应助剂。

可以用现有的常见的方法提纯式(I)的最终产品,例如柱层析或重结晶。

通过测定熔点来检测化合物,如果化合物结晶不好,则用质子核磁共振光谱。

本发明的活性化物可用作脱叶剂、枯死剂和阔叶植物的破坏剂,特别是除草剂。广义的杂草可以理解是一种长在该不该长的地方的所有植物。根据用量的不同,本发明物可以作为选择性除草剂,也可作为全部植物杀死剂。

按照本发明的活性化物的使用可涉及诸如下列植物:

以下各属双子叶杂草:芸苔属,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,齿苋属,苍耳属,旋花属,番诸属,蓼属,田菁属,豚草属,蓟属,飞廉属,苦苣菜属,茄属,焊菜属,水松叶属,母草属,野芝麻属,婆婆纳属,苘麻属,刺酸模属,曼陀罗属,莛菜

属， 黼瓣花属、 罌粟属， 矢车菊属， 三叶草属， 毛茛属和蒲公英属。

以下各属双子叶栽培作物：棉属， 大豆属， 菠菜属， 胡萝卜属， 菜豆属， 豌豆属， 茄属， 亚麻属， 番薯属， 巢菜属， 菸草属， 番茄属， 花生属， 莴菜属， 莴苣属， 黄瓜属和南瓜属。

以下各属单子叶杂草：稗属， 狗尾草属， 黍属， 马唐属， 梯牧草属， 早熟禾属， 羊茅属， 蟋蟀草属， 臂形草属， 黑麦草属， 雀麦属， 燕麦属， 莎草属， 蜀黍属， 冰草属， 狗牙根属， 雨久花属， 飘拂草属， 慈姑属， 荸荠属， 蔗草属， 雀稗属， 鸭嘴草属， 尖瓣花属， 龙爪茅属， 翦股颖属， 看麦娘属和野豚鼠草属(Apera)。

以下各属单子叶栽培作物：稻属， 玉蜀黍属， 小麦属， 大麦属， 燕麦属， 黑麦属， 蜀黍属， 黍属， 甘蔗属， 凤梨属， 天门冬属和葱属。

然而， 按照本发明的活性化合物的用途绝不仅限于以上各属， 而且也以同样的方式扩展到其它植物。

因浓度而异， 这类化合物适合于诸如工业场地和铁路线上以及有或无树林的道路和广场上的灭生性除草。同样， 这类化合物也可用于多年生栽培植物如造林、装饰性园林、果树园、葡萄园、桔园、坚果园、香蕉园、咖啡园、茶园、橡胶园、油棕园、可可园、软果园和酒花田除草， 草坪、草地和牧场除草， 以及一年生栽培植物的选择性除草。

本发明物尤其适用于去除双子叶杂草。

根据其特殊的物理或化学性质， 本活性化合物可以转化为常规剂类， 例如， 溶液、乳状液、悬浊液， 粉剂， 泡沫， 膏， 颗粒， 气

溶胶，活性化合物的天然或合成材料浸渍物，细小聚合物或种子皮层胶囊，甚至制成用于燃烧设备的制剂，薰蒸筒、薰蒸罐，薰蒸管等类似物，ULV冷雾或温雾制剂。

这些制剂用已知方式制备，例如用稀释剂与活性物混合，即液体溶剂、压力下的液化气和或固体载体，任选使用表面活性剂，即乳化剂、分散剂和/或起泡剂。以水作稀释剂时，有机溶剂可用作辅助溶剂。合适的液体溶剂主要有：芳烃，如二甲苯、甲苯或烷基苯；氯化芳烃或氯化脂肪烃，如氯苯、氯乙烯或二氯甲烷；脂肪烃，如环己烷或链烷烃如石油馏分；醇类，如丁醇、乙二醇及其醚类和酯类；酮类，如丙酮、丁酮、甲基异丁基酮和环己酮；强极性溶剂，如二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和水。液化气稀释剂或载体是指常温常压下的液体，如气溶胶抛射剂，如卤代烃和丁烷、丙烷、氮气或二氧化碳，固体载体有：研磨的天然矿物质类，如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、白土、蒙脱土或硅藻土和研磨的合成矿物类，如高分散的硅胶、氧化铝、硅酸盐类，合适的颗粒固相载体有：粉碎筛分的天然岩石，如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石，以及由无机或有机粉末合成的颗粒，如锯末、花生壳、玉米芯和烟茎。合适的乳化剂或起泡剂有：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、如烷基芳基聚乙二醇醚、烷基磺酸盐、烷基硫酸酯、苯基磺酸盐和白朮水解物。合适的分散剂有：木质素-亚硫酸盐废液和甲基纤维素。

配方中可用的粘合剂有羧甲基纤维素，天然或合成的粉状的、粒状的和网格状的聚合物，如阿拉伯胶、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯和天然磷脂(如脑磷脂、卵磷脂和合成磷脂)。其它添加剂可以是植

物和矿物油。

可以使用着色剂，如无机颜料(氧化铁、钛白粉和普鲁士兰)和有机颜料(茜素染料、偶氮染料、酞花青染料)和微量营养离子，如铁、镁、硼、铜、钴、钼和锡的盐。

配方中一般含有0.1~95%(重量)的活性化合物，优选0.5~90%(重量)。

为控制杂草类，本发明的活性化合物本身或其成剂可以和已知除草剂配成混合物、成剂或罐装混合物。

用于这类混合物的适合除草剂是已知的除草剂，例如酰替苯胺类，如二氟酚(diflufenican)和敌稗；芳基羧酸类，如二氯吡啶甲酸、麦草畏和毒莠定；芳氧基链烷酸类，如2,4-D(2,4-滴)、2,4-DB(2,4-滴丁酸)、2,4-DP(2,4-滴丙酸)、氟氧吡啶(fluroxypyr)、MCPA(2甲4氯)、MCP(2甲4氯丙酸)和木草畏(triclopyr)；芳氧基-苯氧基链烷酸酯，如禾草灵(diclofop-methyl)，乙基酚丙酸(fenoxaprop-ethyl)，禾草枯(fulazifop-buryl)，甲基海酚丙(haloxyfop-methyl)和2-[4-[(6-氯-2-喹啉基)氧]苯氧基]丙酸乙酯(quizalofop-ethyl)，azinone类，例如5-氨基-4-氯-2-苯基哒嗪-3(2H)-酮(Chloridazon)和吡草灭；氨基甲酸酯类，例如氯苯胺灵、异苯敌、苯敌草和苯胺灵，氯乙酰替苯胺类，例如草不绿、灭草胺、去草胺、甲吡啶安(metazachlor)，甲代隆、氯苯胺和毒草胺；二硝基苯胺类，例如黄草消、芽草平和氟乐灵；二苯醚类，例如氟草灭，治草醚，氟糖酚(fluoroglycofen)，虎威，halosafen，乳酚(lactofen)和氟草胺；脲类，例如绿麦隆，敌草隆，伏草隆，异丙隆，利谷隆和噻唑隆；羟胺类，例如枯杀达，乙氧定

(clethodim) 环氧定 (cycloxydim), 禾莠净和烷氧定 (tralkoxydim); 咪唑啉酮类, 例如咪唑乙畏 (imazethapyr), 咪唑甲苯 (imazamethabenz), 咪唑吡啶 (imazapyr) 和咪唑啉 (imazaquin); 腈类, 例如溴苯腈, 敌草腈和碘苯腈; 氧乙酰胺类, 例如 mefenacet; 磺酰脲类, 例如 amidosulfuron, 甲基苯磺隆 (bensulfuron-methyl), 乙基氯默隆 (chlorimuron-ethyl), 阔草脲, cinosulfuron, 甲基甲磺隆 (metosulfuron-methyl), nicosulfuron, primisulfuron, 乙基吡唑杀隆 (pyrazosulfuron-ethyl), 甲基西酚杀隆 (thifensulfuron-methyl), 三硫隆 (triasulfuron) 和甲三苯隆 (tribenuron-methyl); 硫代氨基甲酸酯类, 例如苏达灭, 草灭特, 燕麦敌, 扑草灭, seprocarb, 草达灭, 扑硫威 (prosulphocarb), 杀草丹和野麦畏; 三嗪类, 例如阿特拉津, 草净津, 西玛津, 西草净, 去草净和特丁津 (terbuthylazine); 三嗪酮类, 例如敌草灵 (hexazinone), 灭它通 (metamitron) 和赛克津; 及其它除草剂, 例如氨基三唑, benfuresate, 噻草平, 辛甲灵 (cinmethylin), 氯马踪 (clomazone), 氯吡啶 (clopyralid), 燕麦清 (difenzoquat), dithiopyr, 草定完, 卤吡咯酮 (fluorochloridone), glufosinate, 草甘膦, 异恶苯 (isoxaben), 草利达 (pyridate), quinchlorac, quinmerac, sulphosate 和 2-(3,5-二氯(苯基)-2-(2,2,2-三氯乙基)环氧乙烷 (tridiphane)。

也可能与其它已知活性化合物如杀真菌剂、杀虫剂、杀螨剂、杀线虫剂、驱鸟剂植物营养剂及土壤结构改良剂组成混合物。

这些活性化合物可以原药形式, 其制药形式、或通过进一步稀



释而从其制备的使用形式例如可直接使用的溶液、悬浮液、乳液、粉剂、膏剂和颗粒剂加以使用。它们是以浇水、喷雾、雾化或喷洒等习用方式使用的。

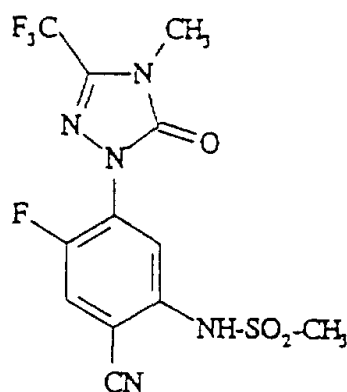
本发明活性化合物在植物出现前后均可使用，也可以在播种前植入土壤。

所用活性物的量范围甚宽，基本上由所期望效果的性质决定。一般在一公顷土壤表面使用0.01~10kg活性物，优选每公顷0.05~5kg。

本发明活性物的制备和用途可见下述实施例：

### 制备实施例

#### 实施例1



#### (方法b)

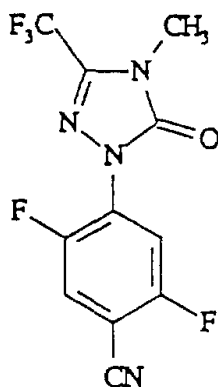
室温下将0.83g(0.006mol)碳酸钾加入含有1.52g(0.005mol)1-(4-氰基-2,5-二氟苯基)-4-甲基-3-三氟甲基-1,2,4-三唑啉-5-酮, 0.48g(0.005mol)甲基磺酰胺和50ml二甲亚砜的溶液中, 然后在120°C下加热12小时, 接着将反应物冷却并加入水中, 用稀盐酸调其pH值为2, 再用二氯甲烷萃取数次。合并有机相用硫酸钠干燥后进行真空浓缩, 残留物用硅胶层析法进行分离。(冲洗剂: 二氯甲烷/甲醇

=20/1)。

得到0.55g(理论量的28%)，熔点为67°C的1-(4-氰基-2-氟-5-甲基磺酰基胺基-苯基)-4-甲基-3-三氟甲基-1,2,4-三唑啉-5-酮。

起始物的制备

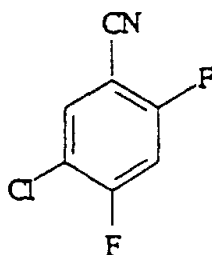
实施例IV-1



室温下将5.8g(0.042mol)碳酸钾加入含有6.3g(0.034mol)4-甲基-3-三氟甲基-1,2,4-三唑啉-5-酮(参考US 3 780 052),5.4g(0.034mol)2,4,5-三氟苯基腈(参考EP 1911 81)和150ml二甲亚砜的溶液中,然后在100°C下加热14小时,接着将反应物冷却并加入水中,用稀盐酸调其pH值为2,再用二氯甲烷萃取数次。合并有机相用硫酸钠干燥,进行真空浓缩,残留物用硅胶层析法进行分离。(冲洗剂:二氯甲烷)。

得到6.2g(理论量的60%),熔点为74°C的1-(4-氰基-2,5-二氟苯基)-4-甲基-3-三氟甲基-1,2,4-三唑啉-5-酮。

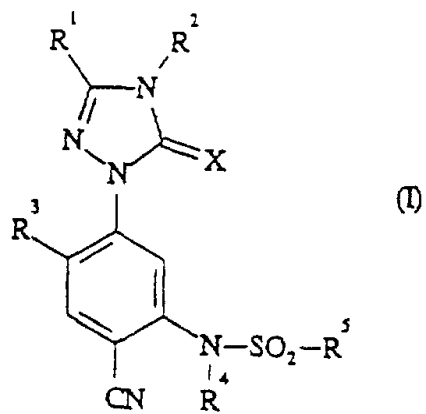
实施例X-1



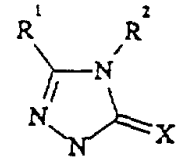
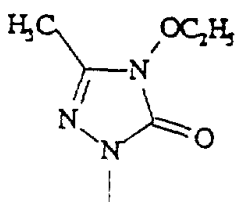
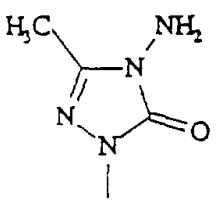
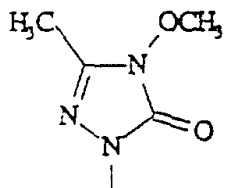
室温下220g (1.06mol) 2,4,5-三氯苯基脒(参考EP 441004)加入含有250g (4.31mol) 氟化钾和400ml蒸馏过的环丁砜的溶液中,边加边搅拌,然后在195°C~200°C将混合物连续搅拌10小时。冷却过后加入500ml水并进行水蒸汽蒸馏。有机相用二氯甲烷萃取出来后,用硫酸钠干燥、真空浓缩和蒸馏。

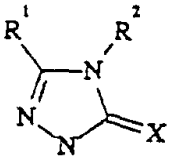
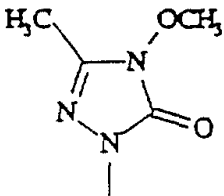
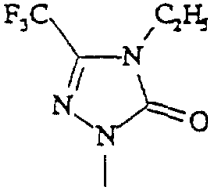
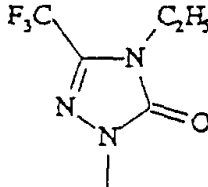
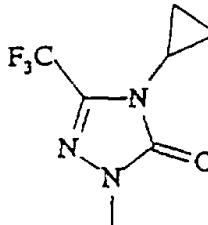
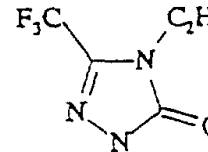
得到108g(理论量的58%) 在30mbar下沸点为105~107°C, 熔点为48~50°C的2,4-二氟-5-氯苯基脒。

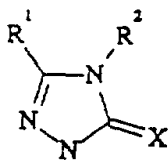
下述式(I)的取代的三唑啉酮类可以按一般的制备方法,以相应方式获得。

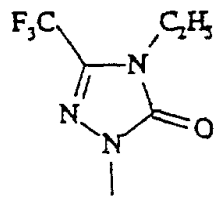


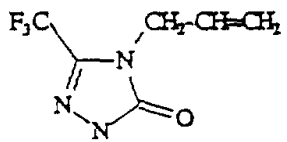
实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
2		F	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	m.p. 128°C
3		Cl	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 81°C

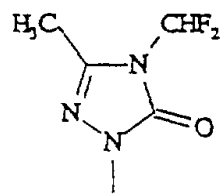
实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
4		Cl	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 155°C
5		F	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	m.p. 69°C
6		F	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	m.p. 193°C

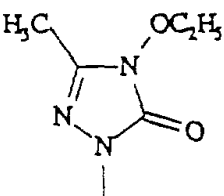
实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
7		F	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 178°C
8		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR*): 1.4-1.48; 3.2-3.2; 3.9-3.98
9		F	H	CH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR*): 3.15; 3.9-3.98; 7.5-7.55
10		F	H	CH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR*): 1.15-1.25; 2.95-3.05; 3.17; 7.6
11		F	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	m.p. 128°C

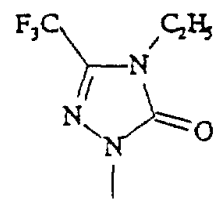
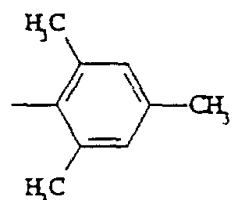
实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
------	---	----------------	----------------	----------------	------

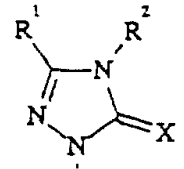
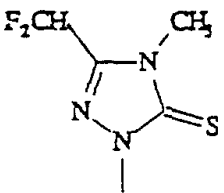
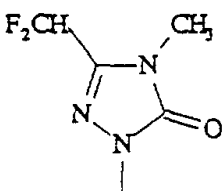
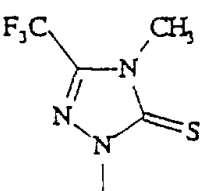
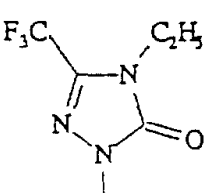
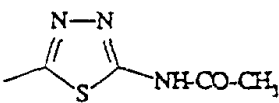
12		Cl	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 111°C
----	---	----	---	-----------------	------------

13		F	H	CH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR*): 3.19; 4.47-4.5; 7.52-7.55
----	---	---	---	-----------------	---

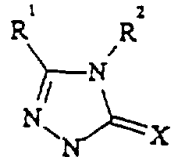
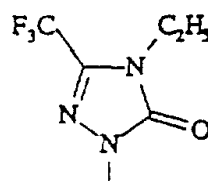
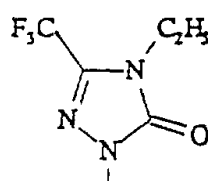
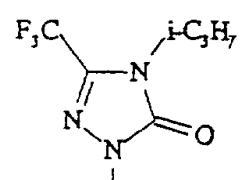
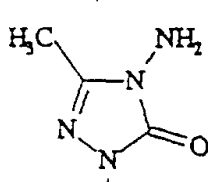
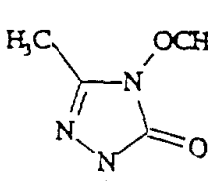
14		F	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 87°C
----	--	---	---	-----------------	-----------

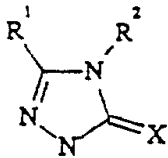
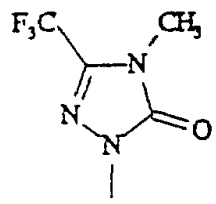
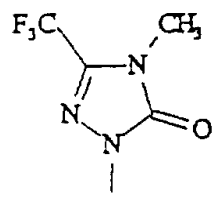
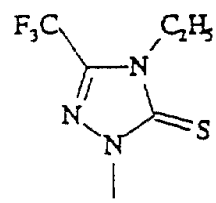
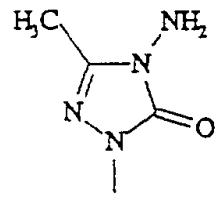
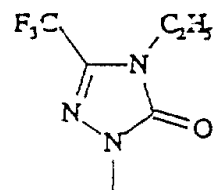
15		F	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 180°C
----	---	---	---	-----------------	------------

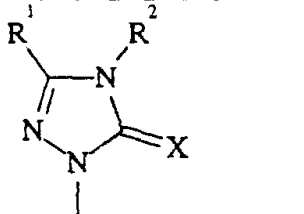
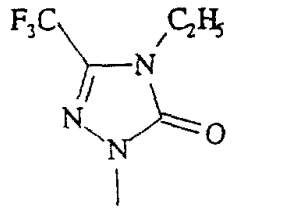
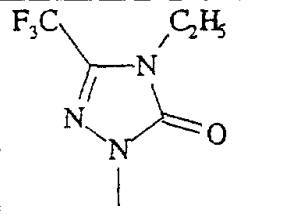
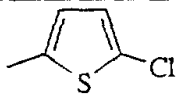
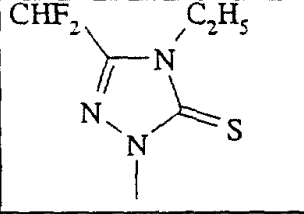
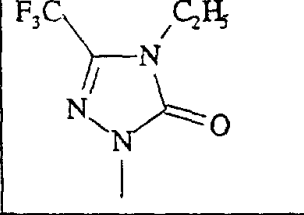
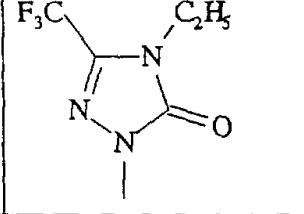
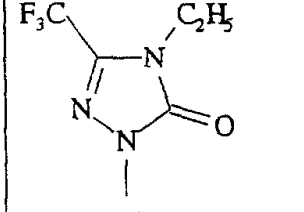
16		F	H		m.p. 162-163°C
----	---	---	---	--	----------------

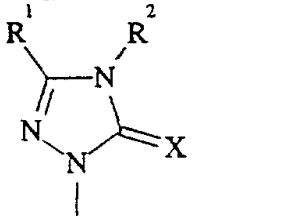
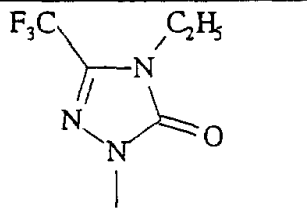
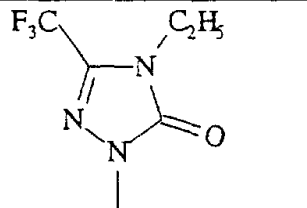
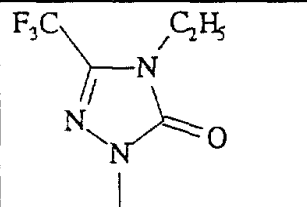
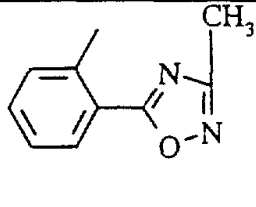
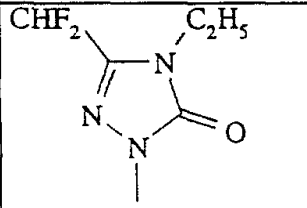
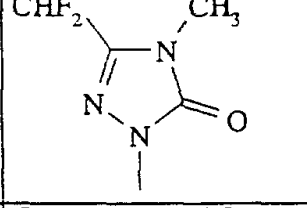
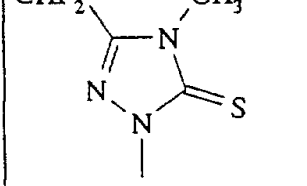
实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
17		F	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 169-170°C
18		F	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 203-204°C
19		F	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 159°C
20		F	H		m.p. >250°C

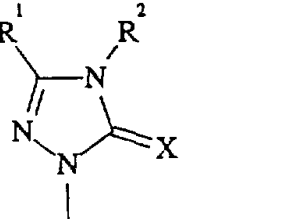
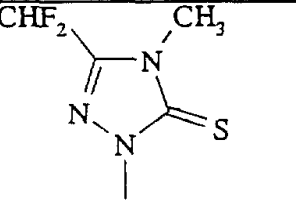
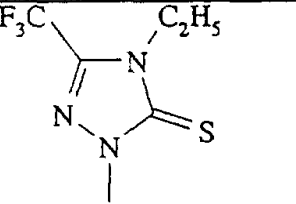
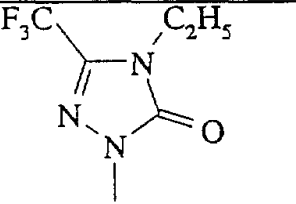
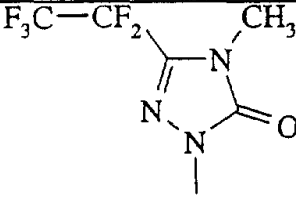
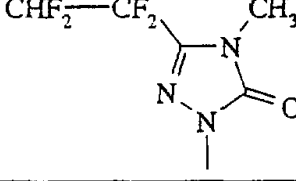
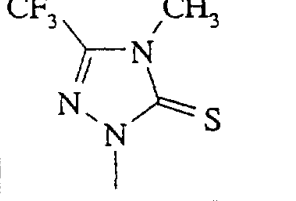


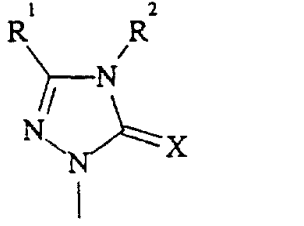
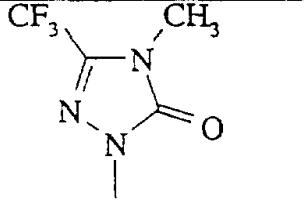
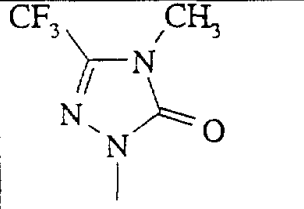
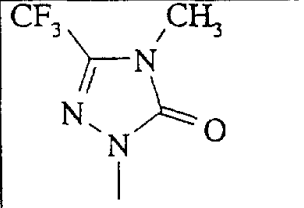
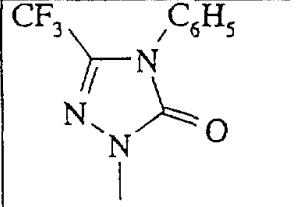
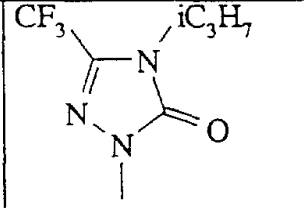
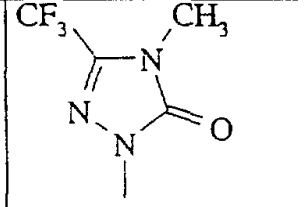
实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
21		F	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>25</sub>	m.p. 78-79°C
22		F	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	m.p. 111-112°C
23		F	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 149°C
24		F	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 117-119°C
25		H	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 210°C

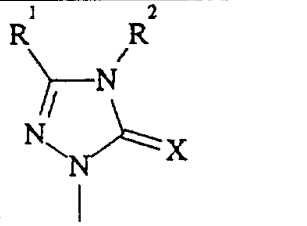
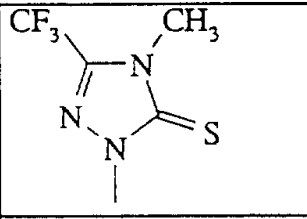
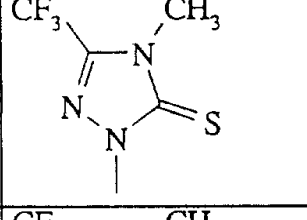
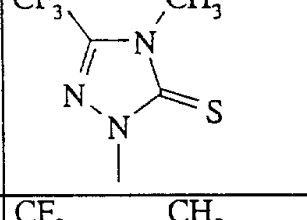
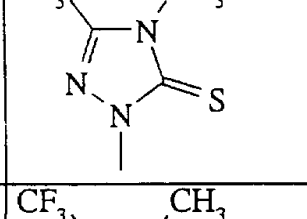
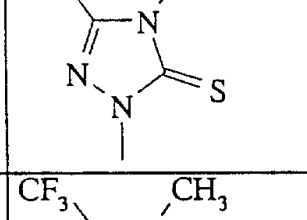
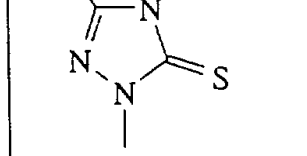
实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
26		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR*): 1.45; 2.18; 3.25; 3.5; 7.23; 7.52; 8.01
27		F	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	m.p. 79°C
28		F	H	CH <sub>3</sub>	m.p. >250°C
29		Cl	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 97°C
30		F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	m.p. 131-133°C

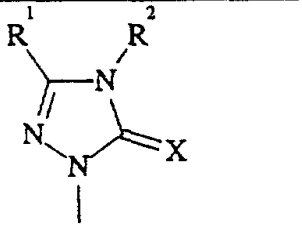
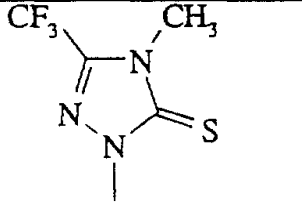
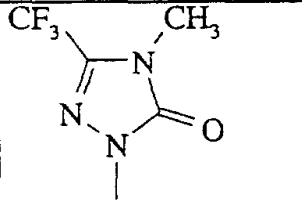
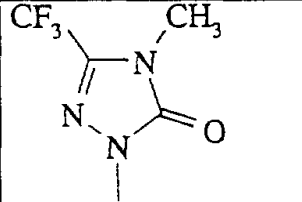
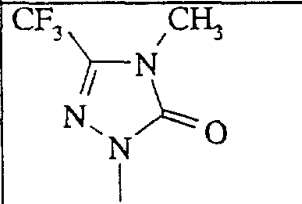
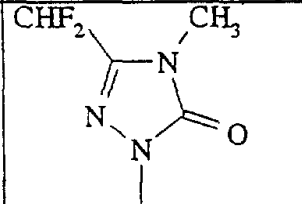
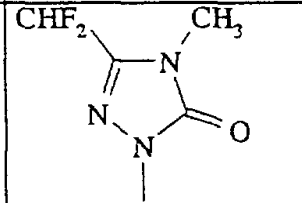
实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
31		F	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>*)</sup> : 1,38-1,45; 3,9-3,97; 7,38-7,42
32		F	H		<sup>1</sup> H-NMR <sup>*)</sup> : 3,90-3,98; 6,95; 7,45-7,50
33		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p. 104-106°C
34		F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	浆状
35		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>*)</sup> : 2,95-3,05 3,15-3,25; 7,92-7,95
36		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p. >260°C

实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
37		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p. 58-60°C
38		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p. 63-64°C
39		F	H		m.p.137-139°C
40		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p.131-133°C
41		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p.157-159°C
42		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p.178-180°C

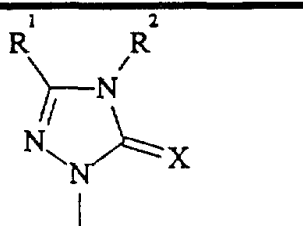
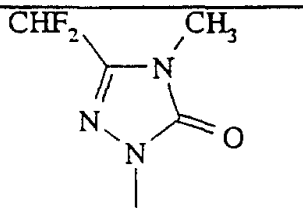
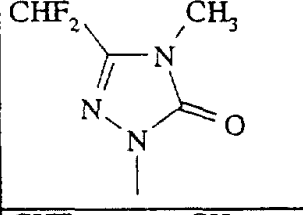
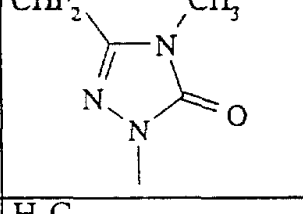
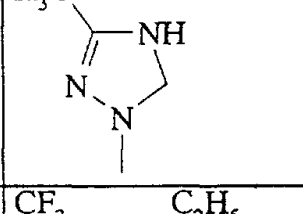
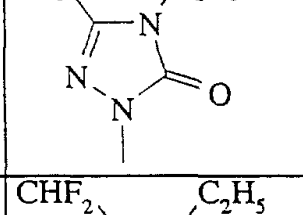
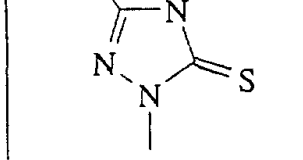
实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
43		F	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	m.p.184-185°C
44		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p.126-128°C
45		F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p.166-168°C
46		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p.151-153°C
47		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p.170-172°C
48		H	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 165°C

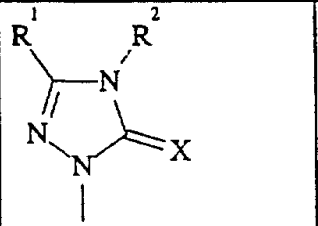
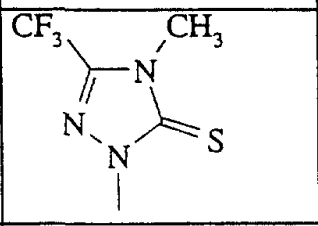
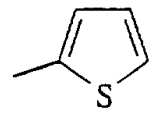
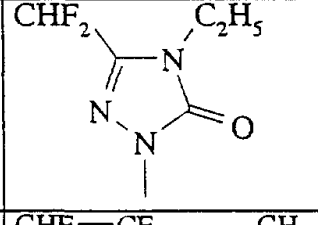
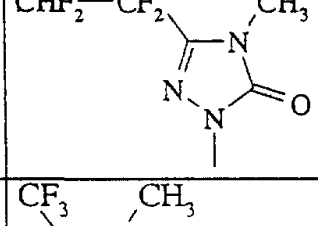
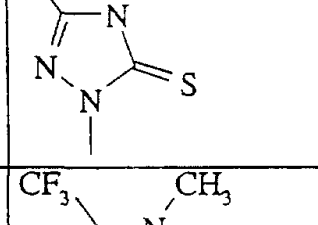
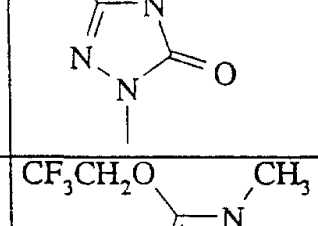
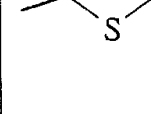
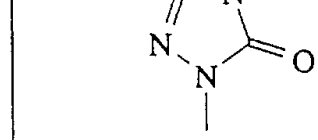
实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
49		Cl	H	CH <sub>3</sub>	蜡状
50		F	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	m.p. 34°C
51		F	H	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	m.p. 108°C
52		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p. 52°C
53		H	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 190°C
54		H	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 173°C

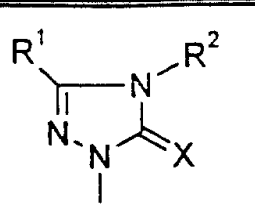
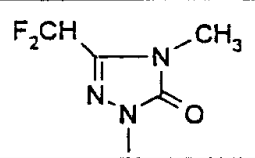
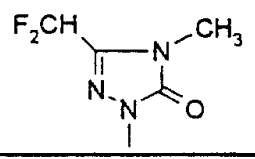
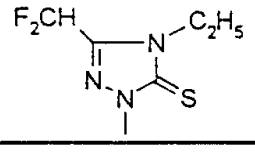
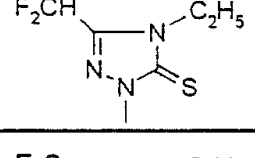
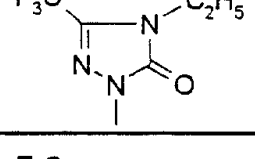
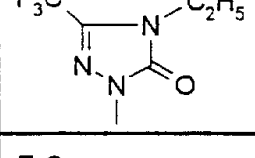
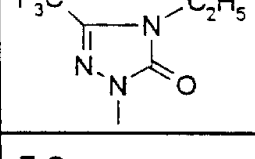
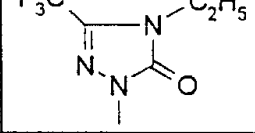
实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
55		Cl	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 158°C
56		F	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	蜡状
57		F	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	m.p. 27°C
58		F	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	m.p. 29°C
59		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p. 176°C
60		F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p. 144°C

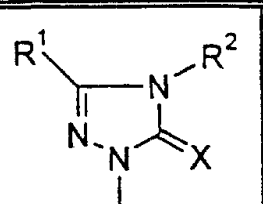
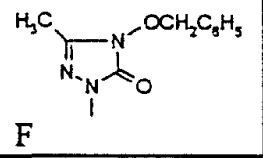
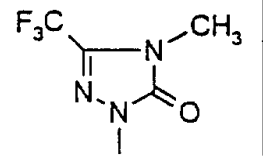
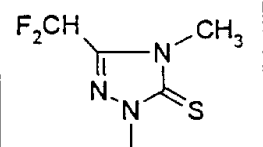
实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
61		F	H	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	m.p. 111°C
62		F	H	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	m.p. 103°C
63		F	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	m.p. 34°C
64		F	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p. 43°C
65		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p. 100°C
66		Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p. 63°C



实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
67		Cl	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	油状
68		Cl	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	油状
69		Cl	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 96-98°C
70		F	H	CH <sub>3</sub>	蜡状
71		F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR*): 3,20-3,28; 3,80-3,88; 3,90-3,98
72		F	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 192-194°C

实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
73		F	H		m.p. 47°C
74		F	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 211-213°C
75		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Smp. 129-131°C
76		F	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Smp. 131°C
77		F	H		m.p. 48°C
78		F	H	CH <sub>3</sub>	m.p. 144°C

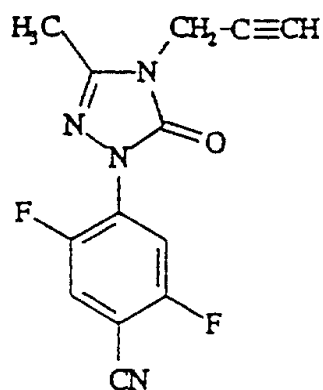
实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
79		F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	m.p.261-263°C
80		F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p. 196-198°C
81		F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	m.p. 195-197°C
82		F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p. 202-204°C
83		F	SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p.132-134°C
84		F	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p.109-111°C
85		F	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p.137-139°C
86		F	CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p.122-124°C

实施例号		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物理性质
87		F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p.160-162°C
88		F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	m.p.168°C
89		F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m.p.171-173°C

\*) <sup>1</sup>H-NMR谱在氘氯仿中，用四甲基硅烷作内标记录，所示数据为以ppm计的化学位移δ。

#### 应用实施例

在下述应用实施例中，下述化合物A作为参比物；A为3-甲基-4-炔丙基-1-(2,5-二氟-4-氰基苯基)-1,2,4-三唑啉-5-酮见DE 3839480)。



(A)

## 实施例A

### 出苗前试验

溶剂: 5份(重量) 丙酮

乳化剂: 1份(重量) 烷基芳基聚乙二醇醚

配制活性物的合适制剂时, 1份重量的活性物与上述份额的溶剂混合并加入所述量乳化剂, 配成浓溶液后, 再用水稀释到所需浓度。

试验植物种子植入普通土壤24小时后, 以活性物制剂浇灌, 最好保持单位面积用水量恒定。制剂中的活性物浓度并不重要, 具有决定意义的是单位面积施用活性物的量。三周后, 与未经处理的对照样的生长比较, 对植物的破坏程度以%破坏率表示。

数字表示:

0%=无作用(如未处理的对照样)

100%=全部破坏

试验发现, 与现有技术相比, 制备实施例3和8的化合物呈现出更高的活性。用量为250~500g/公顷时, 这些化合物对于杂草苘麻属、Cassia属、藜属、牛漆藤属、母菊属和马齿苋属呈现出80~100%的活性, 而现有技术以化合物A(DE 3839480), 在用量为500g/公顷时几乎无活性, 仅对牛漆藤属和母菊属分别呈现70%和20%的活性。