

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

C07D401/04

C07D403/04 A01N 43/54



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97180710.8

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1101390C

[22] 申请日 1997.12.5 [21] 申请号 97180710.8

[30] 优先权

[32] 1996.12.17 [33] DE [31] 19652431.8

[86] 国际申请 PCT/EP97/06820 1997.12.5

[87] 国际公布 WO98/27083 德 1998.6.25

[85] 进入国家阶段日期 1999.6.17

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 R·安德雷 M·W·德鲁斯

M·多林格

[56] 参考文献

JP3-287585 1991.12.18 C07D417/04

JP5-202031 1993.08.10 C07D401/04

审查员 吴顺华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

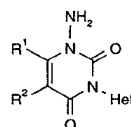
代理人 王景朝 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 29 页

[54] 发明名称 杂环基尿嘧啶

[57] 摘要

本发明涉及式(I)新的杂环基尿嘧啶,其中,  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>和 Het 各自如说明书中定义。本发明还涉及  
制备它们的方法和它们作为除草剂的用途。



(I)

ISSN 1008-4274

1. 式(I)的杂环基尿嘧啶:



其中

5  $R^1$  代表被卤素取代的  $C_1-C_4$ -烷基,

$R^2$  代表氢,

Het 代表吡啶基和吡嗪基, 任选被氰基, 卤素, 或烷基部分中具有 1-6 个碳原子的 N, N-双-烷基磺酰基氨基取代。

2. 制备权利要求 1 的式(I)的杂环基尿嘧啶的方法, 特征在于

10 (a) 第一步中, 各种情况下, 如果适当在酸结合剂存在下和如果适当在稀释剂存在下, 式(II)的氨基链烯酸酯



其中

$R^1$  和  $R^2$  各自如上定义, 和

R 代表烷基, 芳基或芳基烷基,

15 进行下面的反应之一:

$\alpha$ ) 与式(III)的杂环基异氰酸酯反应



其中

Het 如上定义,

20 或者

$\beta$ ) 与式(IV)的杂环基氨基甲酸酯反应

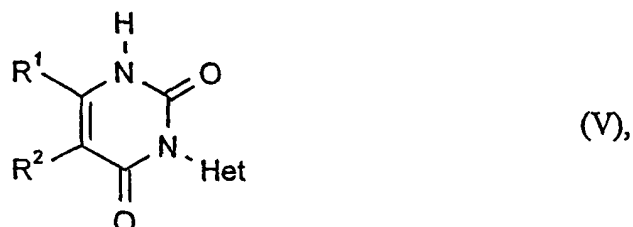


其中

Het 如上定义,

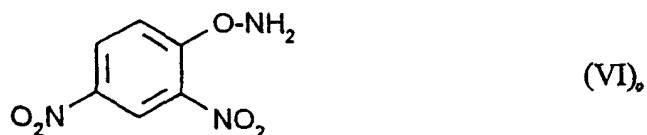
R<sup>3</sup> 代表烷基, 芳基或芳基烷基,

- 5 (b) 在第二步中, 如果适当在酸结合剂存在下和如果适当在稀释剂存在下, 通式(V)的杂环基尿嘧啶与式(VI)的 1-氨基氧基-2, 4-二硝基苯反应,



其中

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 和 Het 各自如上定义,



- 10 3. 除草组合物, 其特征在于, 含有至少一种权利要求 1 的式(I)的杂环基尿嘧啶。

4. 权利要求 1 的式(I)的杂环基尿嘧啶防治杂草的用途。

5. 防治杂草的方法, 特征在于, 使权利要求 1 的式(I)的杂环基尿嘧啶作用于杂草和/或其生长地域。

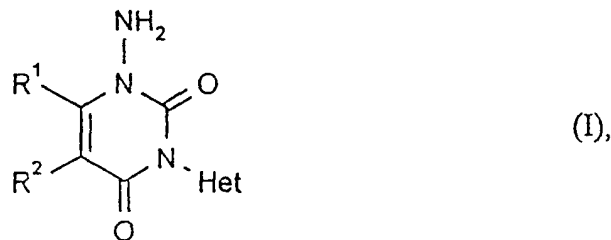
- 15 6. 制备除草组合物的方法, 特征在于, 将权利要求 1 的式(I)的杂环基尿嘧啶与扩充剂和/或表面活性剂混合。

## 杂环基脲嘧啶

本发明涉及新的杂环基脲嘧啶，它们的制备方法以及它们作为除  
5 草剂的用途。

已知多种杂环基脲嘧啶具有除草和/或杀昆虫性能(参见 JP-  
A91-287585, JP-A93202031, Chem. Abstr. 116, 235650 和  
Chem. Abstr. 120, 107048)。因此例如 1-(3-氯-5-三氟甲基吡啶-2-  
10 基)-3, 6-二氢-2, 6-二氧代-4-三氟甲基-1(2H)-嘧啶能用于防治  
杂草。但是，以低比例施用，该物质的活性不总是令人满意。

因此，本发明提供通式(I)的新的杂环基脲嘧啶：



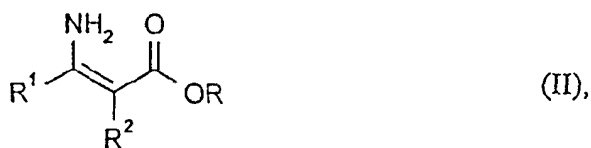
其中

15  $R^1$  代表甲酰基，脞基甲基，氰基，羧基，烷氧羰基，氨基甲酰基，  
硫代氨基甲酰基或代表任选被卤素取代的  $C_1-C_4$ -烷基，  
 $R^2$  代表氢，氰基，卤素或代表任选被卤素取代的  $C_1-C_4$ -烷基，和  
Het 代表吡啶基，嘧啶基，吡嗪基，哒嗪基，三嗪基，吡唑基，噁  
20 唑基，异噁唑基或噻唑基，其中这些基团任选被相同或不同的选自下  
面的取代基一至三取代：羟基，巯基，氨基，氰基，硝基，羧基，氨  
基甲酰基，硫代氨基甲酰基，卤素，具有 1-6 个碳原子的烷基，烷氧  
基部分中具有 1-4 个碳原子和在烷基部分中具有 1-6 个碳原子的烷氧  
基烷基，具有 1-6 个碳原子的烷氧基，具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤  
原子的卤代烷氧基，各烷氧基部分中具有 1-6 个碳原子的烷氧基烷氧  
25 基，具有 1-6 个碳原子的烷硫基，具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的  
卤代烷硫基，具有 1-6 个碳原子的烷基亚磺酰基，具有 1-6 个碳原

子和 1-5 个卤原子的卤代烷基亚磺酰基, 具有 1-6 个碳原子的烷基磺酰基, 具有 1-6 个碳原子和 1-5 个卤原子的卤代烷基磺酰基, 烷基部分中具有 1-6 个碳原子的烷基羰基, 卤代烷基部分中具有 1-5 个卤原子和 1-6 个碳原子的卤代烷基羰基, 烷氧基部分中具有 1-6 个碳原子的烷氧羰基, 卤代烷氧基部分中具有 1-5 个卤原子和 1-6 个碳原子的卤代烷氧羰基, 具有 1-6 个碳原子的烷基氨基, 各烷基部分中具有 1-6 个碳原子的二烷基氨基, 具有 1-5 个卤原子和 1-6 个碳原子的卤代烷基氨基, 烷基部分中具有 1-6 个碳原子的烷基氨基羰基, 各烷基部分中具有 1-6 个碳原子的二烷基氨基羰基, 烷基部分中具有 1-6 个碳原子的烷基磺酰基氨基, 卤代烷基部分中具有 1-5 个卤原子和 1-6 个碳原子的卤代烷基磺酰基氨基, 各烷基部分中具有 1-6 个碳原子的 N, N-双-烷基磺酰基氨基, 各卤代烷基部分中具有 1-5 个卤原子和 1-6 个碳原子的 N, N-双-卤代烷基磺酰基-氨基, 烷基部分中具有 1-6 个碳原子和在烷基磺酰基部分中具有 1-6 个碳原子的 N-烷基-N-烷基磺酰基-氨基, 卤代烷基部分中具有 1-5 个卤原子和 1-6 个碳原子和在卤代烷基磺酰基部分中具有 1-5 个卤原子和 1-6 个碳原子的 N-卤代烷基-N-卤代烷基磺酰基-氨基, 烷基羰基的烷基部分中具有 1-6 个碳原子和在烷基磺酰基部分中具有 1-6 个碳原子的 N-烷基羰基-N-烷基磺酰基-氨基, 卤代烷基部分中具有 1-5 个卤原子和 1-6 个碳原子和在卤代烷基磺酰基部分中具有 1-5 个卤原子和 1-6 个碳原子的 N-卤代烷基羰基-N-卤代烷基磺酰基-氨基和任选被相同或不同的选自卤素, 具有 1-4 个碳原子的烷基, 各烷基部分中具有 1-4 个碳原子的二烷基氨基和具有 1-4 个碳原子的烷氧基的取代基一至三取代的在烷基磺酰基部分中具有 1-6 个碳原子的 N-烷基磺酰基-N-苯基羰基-氨基。

此外发现, 当进行下面的反应时得到式(I)的杂环基尿嘧啶:

(a) 第一步中, 各种情况下, 如果适当在酸结合剂存在下和如果适当在稀释剂存在下, 式(II)的氨基链烯酸酯



其中

$\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  各自如上定义, 和

- 5  $\text{R}$  代表烷基, 芳基或芳基烷基, 进行下面的反应之一:

$\alpha$ ) 与式(III)的杂环基异氰酸酯反应



- 10 其中

$\text{Het}$  如上定义,

或者

$\beta$ ) 与式(IV)的杂环基氨基甲酸酯反应



- 15

其中

$\text{Het}$  如上定义,

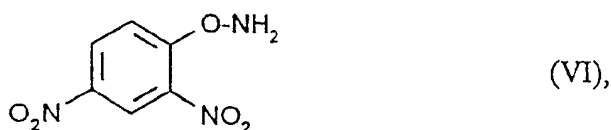
$\text{R}^3$  代表烷基, 芳基或芳基烷基,

- 20 (b) 在第二步中, 如果适当在酸结合剂存在下和如果适当在稀释剂存在下, 得到的式(V)的杂环基尿嘧啶与式(VI)的 1-氨基氧基-2,4-二硝基苯反应,



其中  
 $R^1$ ,  $R^2$  和 Het 各自如上定义。

5



最后发现，式(I)的新的杂环基尿嘧啶具有非常好的除草性能。

出人意料地，本发明式(I)的杂环基尿嘧啶具有比现有技术中具有相同的作用结构最相近的活性化合物好得多的除草活性。

10 在本发明中，烷基，烷氧基，烷硫基，烷基氨基，二烷基氨基，卤代烷基，卤代烷氧基和卤代烷硫基在各种情况下应理解为直链或支链的基团。

除非另有说明，本发明中卤素代表氟，氯，溴或碘。

15 式(I)提供本发明杂环基尿嘧啶的一般定义，优选的是下列式(I)的化合物，其中

$R^1$  代表甲酰基，肟基甲基，氰基，羧基，烷氧基部分中具有 1-4 个碳原子的烷氧羰基，氨基甲酰基，硫代氨基甲酰基或代表任选被相同或不同的选自氟和氯的取代基一至三取代的具有 1-3 个碳原子的烷基，

20  $R^2$  代表氢，氟基，氟，氯，溴或代表任选被相同或不同的选自氟和氯的取代基一至三取代的具有 1-3 个碳原子的烷基，和

Het 代表吡啶基，嘧啶基，吡嗪基，哒嗪基，三嗪基，吡唑基，噁唑基，异噁唑基或噻唑基，其中这些基团任选被相同或不同的选自下面的取代基一至三取代：羟基，巯基，氨基，氰基，硝基，羧基，氨

基甲酰基, 硫代氨基甲酰基, 氟, 氯, 溴, 碘, 具有 1-4 个碳原子的烷基, 烷氧基部分中具有 1 或 2 个碳原子和在烷基部分中具有 1-4 个碳原子的烷氧基烷基, 具有 1-4 个碳原子的烷氧基, 具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子的卤代烷氧基, 各烷氧基部分中具有 1-4 个碳原子的烷氧基烷氧基, 具有 1-4 个碳原子的烷硫基, 具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子的卤代烷硫基, 具有 1-4 个碳原子的烷基亚磺酰基, 具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子的卤代烷基亚磺酰基, 具有 1-4 个碳原子的烷基磺酰基, 具有 1-4 个碳原子和 1-3 个氟和/或氯原子的卤代烷基磺酰基, 烷基部分中具有 1-4 个碳原子的烷基羰基, 卤代烷基部分中具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子的卤代烷基羰基, 烷氧基部分中具有 1-4 个碳原子的烷氧羰基, 卤代烷氧基部分中具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子的卤代烷氧羰基, 具有 1-4 个碳原子的烷基氨基, 各烷基部分中具有 1-4 个碳原子的二烷基氨基, 具有 1-3 个卤原子和 1-4 个碳原子的卤代烷基氨基, 烷基部分中具有 1-4 个碳原子的烷基氨基羰基, 各烷基部分中具有 1-4 个碳原子的二烷基氨基羰基, 具有 1-4 个碳原子的烷基磺酰基氨基, 具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子的卤代烷基磺酰基氨基, 各烷基部分中具有 1-4 个碳原子的 N, N-双-烷基磺酰基氨基, 各卤代烷基部分中具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子的 N, N-双-卤代烷基磺酰基-氨基, 烷基部分中具有 1-4 个碳原子和在烷基磺酰基部分中具有 1-4 个碳原子的 N-烷基-N-烷基磺酰基-氨基, 卤代烷基部分中具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子和在卤代烷基磺酰基部分中具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子的 N-卤代烷基-N-卤代烷基磺酰基-氨基, 烷基羰基的烷基部分中具有 1-4 个碳原子和在烷基磺酰基部分中具有 1-4 个碳原子的 N-烷基羰基-N-烷基磺酰基-氨基, 卤代烷基羰基的卤代烷基部分中具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子和在卤代烷基磺酰基部分中具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子的 N-卤代烷基羰基-N-卤代烷基磺酰基-氨基和任选被相同或不同的选自氟, 氯, 溴, 甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 二甲基氨基, 二乙基氨基, 甲氧基, 乙氧基, 正丙氧基和异-丙氧基的取代基一至三取代的在烷基磺酰基部分具有 1-4 个碳原子的 N-烷基磺酰基



-N-苯基羰基-氨基。

特别优选的是下列的式(I)杂环基脲嘧啶, 其中

$R^1$  代表羧基, 甲氧羰基, 氰基, 氨基甲酰基, 硫代氨基甲酰基或代表被相同或不同的选自氟和氯的取代基一至三取代的乙基或甲基,

5  $R^2$  代表氢, 氟, 氯, 溴或甲基, 和

Het 代表吡啶基, 嘧啶基, 吡嗪基, 哒嗪基, 三嗪基, 吡唑基, 噁唑基, 异噁唑基或噻唑基, 其中这些基团任选被相同或不同的选自下

面的取代基一至三取代: 羟基, 巯基, 氨基, 氰基, 硝基, 羧基, 氨基甲酰基, 硫代氨基甲酰基, 氟, 氯, 溴, 碘, 具有 1-4 个碳原子的

10 烷基, 在烷基部分中具有 1 或 2 个碳原子和烷氧基部分中具有 1 或 2 个碳原子的烷氧基烷基, 具有 1-4 个碳原子的烷氧基, 具有 1-3 个氟

和/或氯原子和 1 或 2 个碳原子的卤代烷氧基, 各烷氧基部分中具有 1 或 2 个碳原子的烷氧基烷氧基, 具有 1 或 2 个碳原子的烷硫基, 具有

15 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子的卤代烷硫基, 具有 1-4 个碳原子的烷基亚磺酰基, 具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子的

卤代烷基亚磺酰基, 具有 1-4 个碳原子的烷基磺酰基, 具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子的卤代烷基磺酰基, 烷基部分中具有 1-4

个碳原子的烷基羰基, 卤代烷基部分中具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子的卤代烷基羰基, 烷氧基部分中具有 1-4 个碳原子的烷

20 氧羰基, 卤代烷氧基部分中具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子的卤代烷氧羰基, 具有 1-3 个碳原子的烷基氨基, 各烷基部分中具有

1-3 个碳原子的二烷基氨基, 具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-3 个碳原子的卤代烷基氨基, 烷基部分中具有 1-4 个碳原子的烷基氨基羰基,

各烷基部分中具有 1-4 个碳原子的二烷基氨基羰基, 具有 1-4

25 个碳原子的烷基磺酰基氨基, 具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子的卤代烷基磺酰基氨基, 各烷基部分中具有 1-4 个碳原子的 N,

N-双-烷基磺酰基氨基, 各卤代烷基部分中具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子的 N, N-双-卤代烷基磺酰基-氨基, 烷基部分中具有

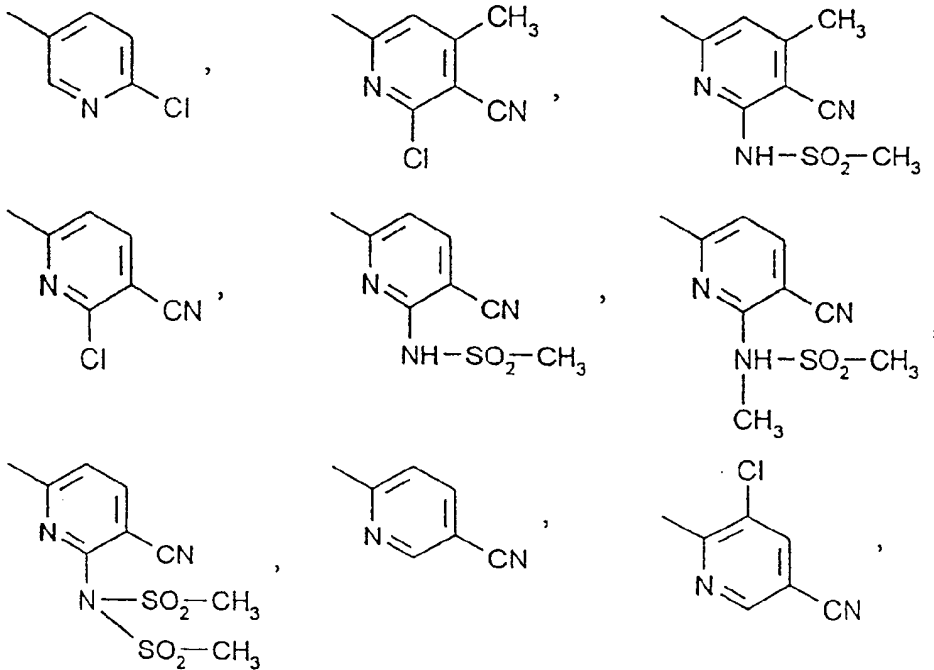
1-4 个碳原子和在烷基磺酰基部分中具有 1-4 个碳原子的 N-烷基

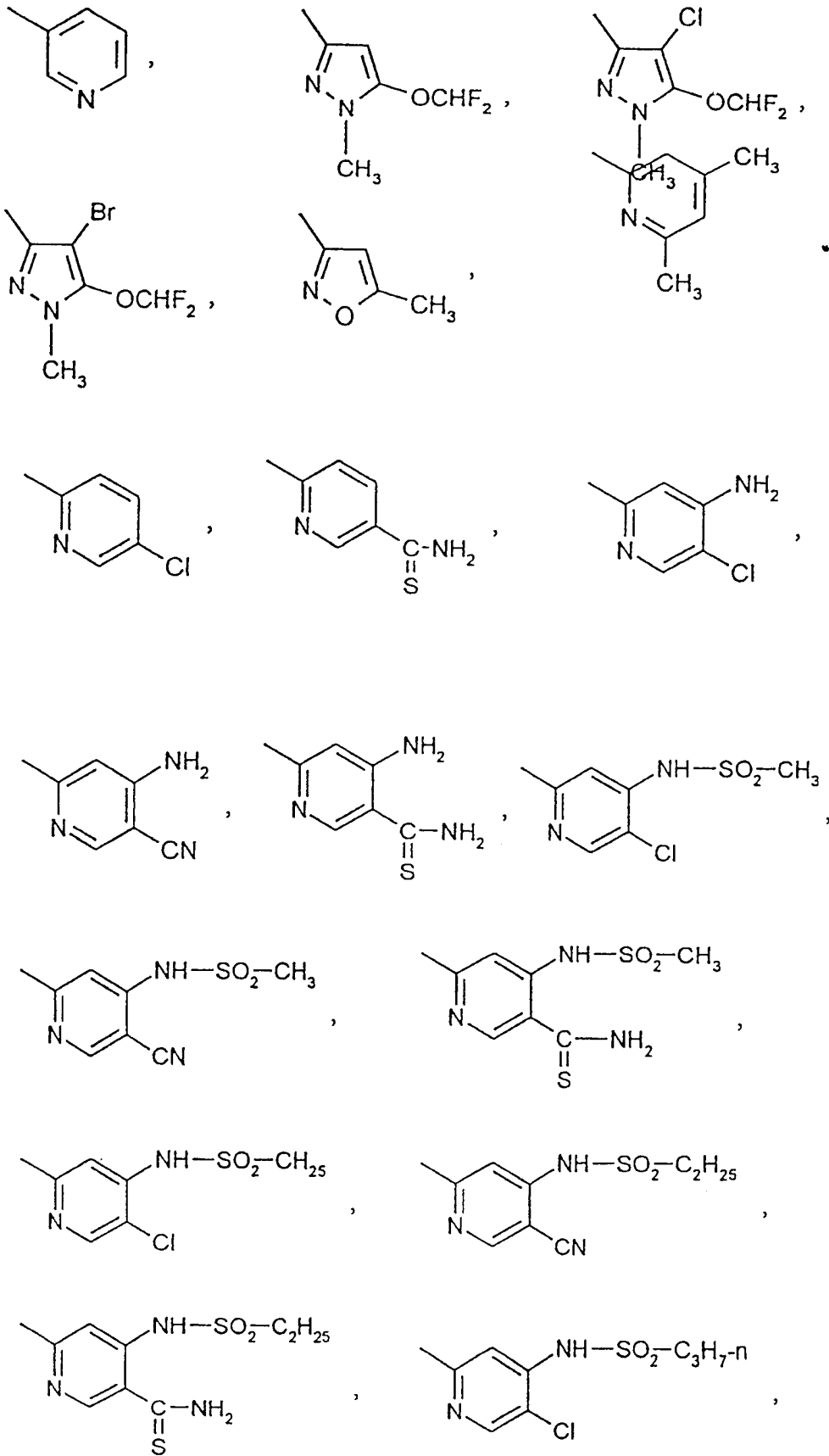
30 -N-烷基磺酰基-氨基, 卤代烷基部分中具有 1-3 个氟和/或氯原子和 1-4 个碳原子和在卤代烷基磺酰基部分中具有 1-3 个氟和/或氯原子

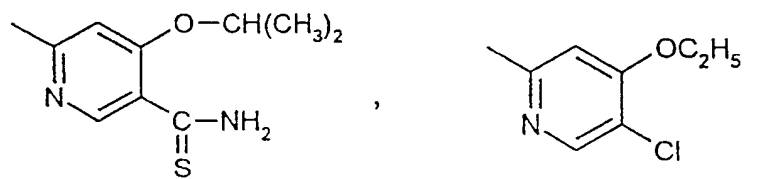
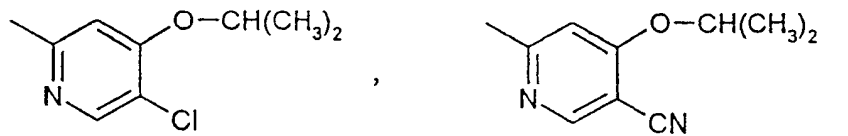
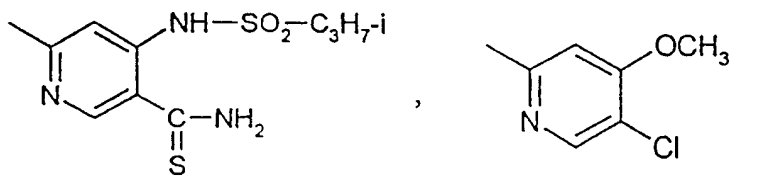
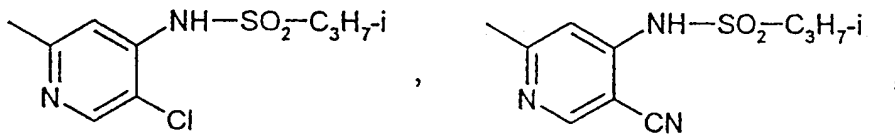
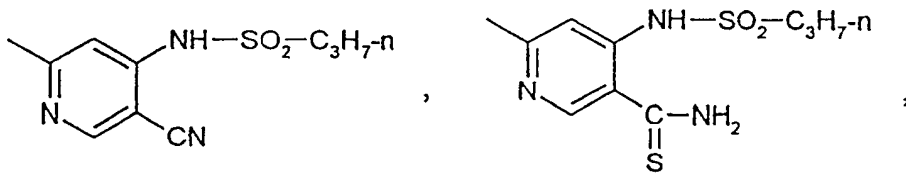
和 1-4 个碳原子的 N-卤代烷基-N-卤代烷基磺酰基-氨基, 烷基羰基

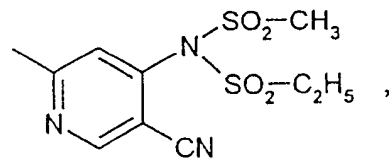
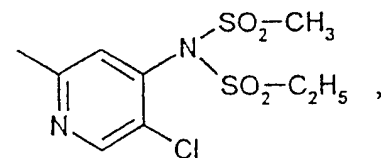
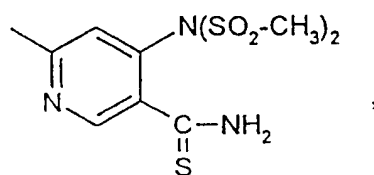
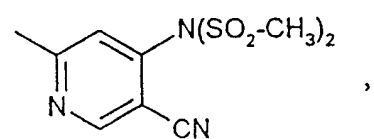
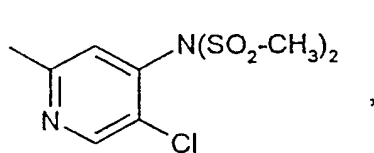
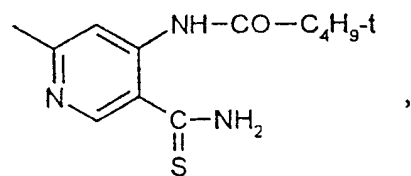
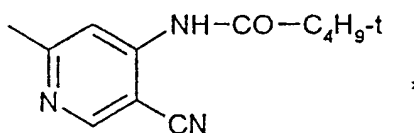
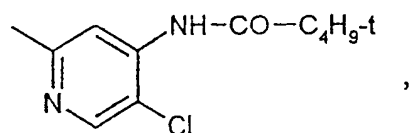
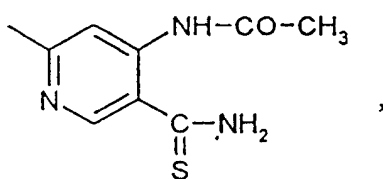
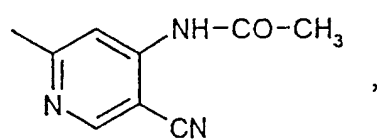
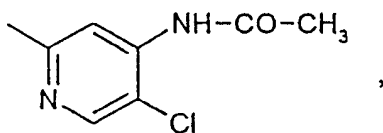
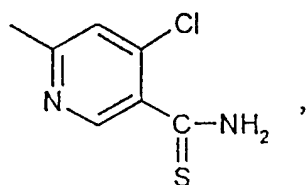
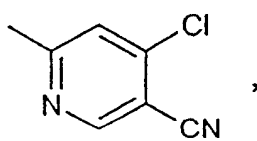
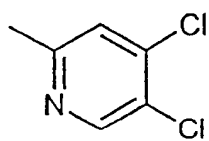
- 的烷基部分中具有1-4个碳原子和在烷基磺酰基部分中具有1-4个碳原子的 N-烷基羰基-N-烷基磺酰基-氨基, 卤代烷基羰基的卤代烷基部分中具有1-3个氟和/或氯原子和1-4个碳原子和在卤代烷基磺酰基部分中具有1-3个氟和/或氯原子和1-4个碳原子的 N-卤代烷基羰基-N-卤代烷基磺酰基-氨基和任选被相同或不同的选自氟, 氯, 溴, 甲基乙基, 二甲基氨基, 二乙基氨基, 甲氧基和乙氧基的取代基一至三取代的在烷基磺酰基部分中具有1-4个碳原子的 N-烷基磺酰基-N-苯基羰基-氨基。

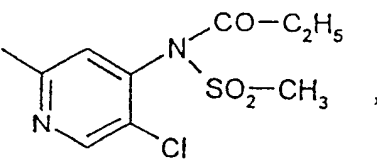
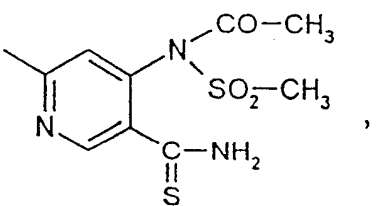
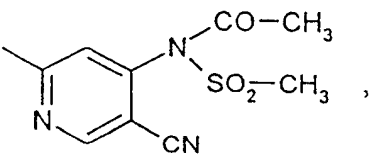
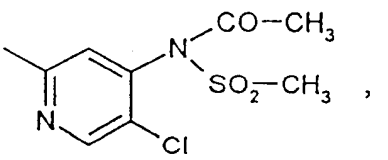
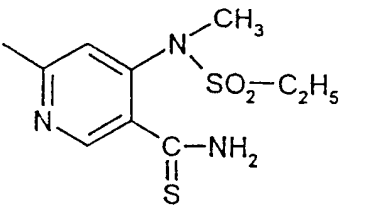
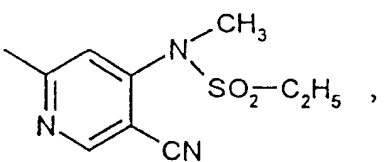
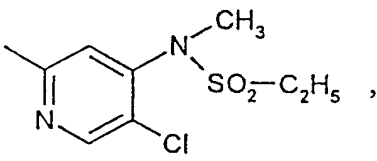
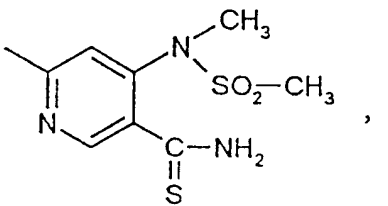
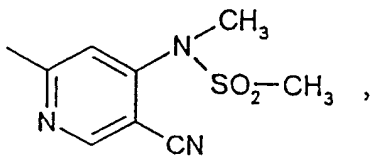
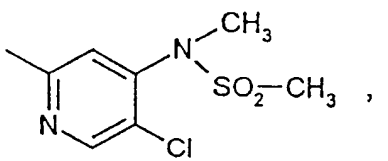
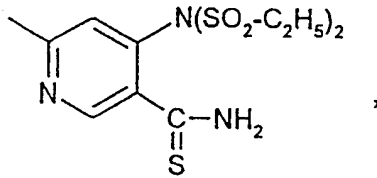
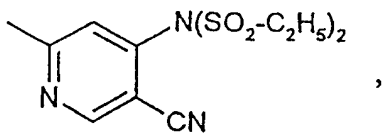
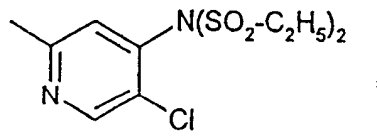
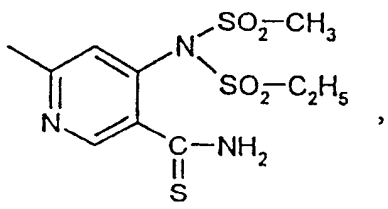
- 非常特别优选的是下列的式(I)杂环基尿酸嘧啶, 其中
- 10  $R^1$  代表羧基, 甲氧羰基, 氰基, 氨基甲酰基, 硫代氨基甲酰基, 甲基或三氟甲基,
- $R^2$  代表氢, 和
- Het 代表下面结构式的杂环残基:

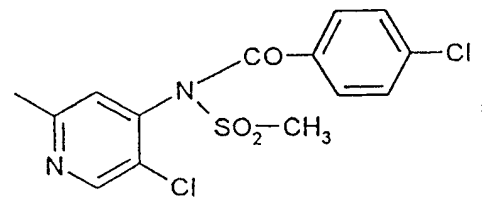
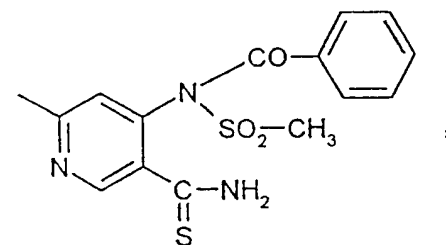
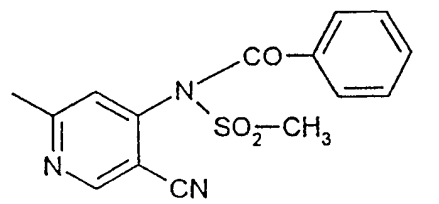
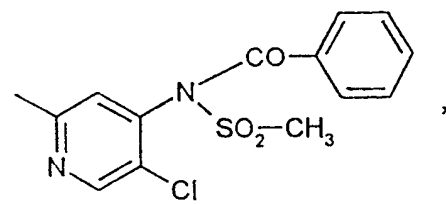
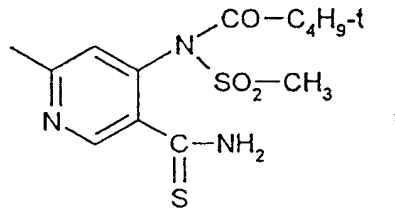
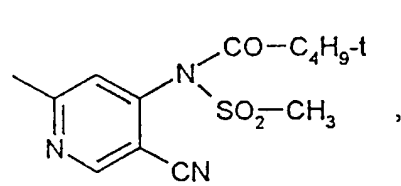
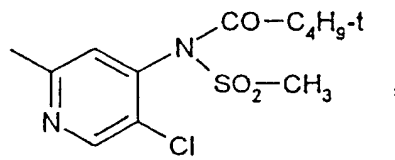
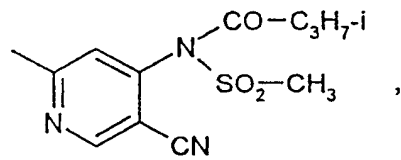
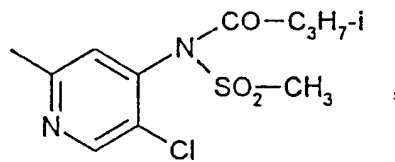
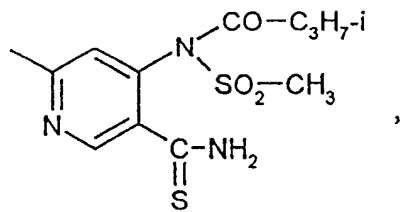
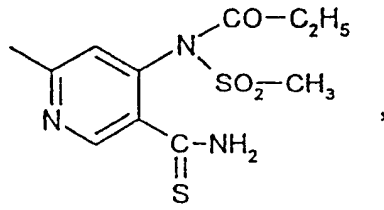
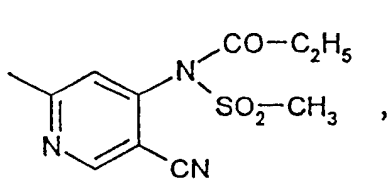


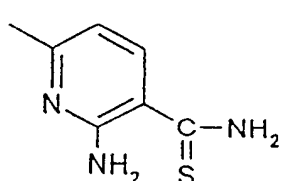
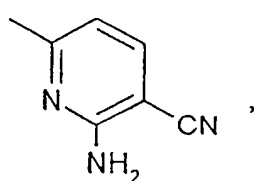
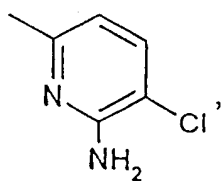
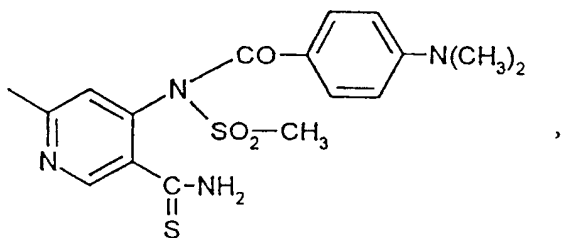
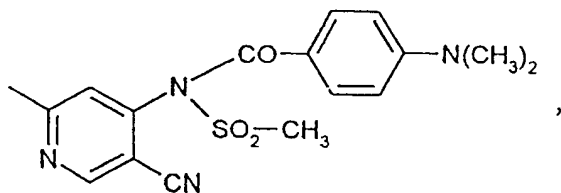
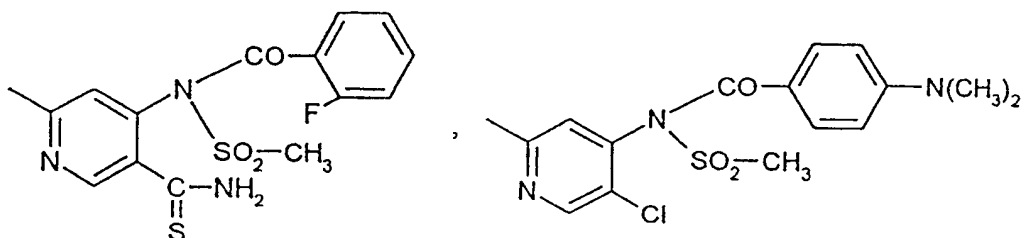
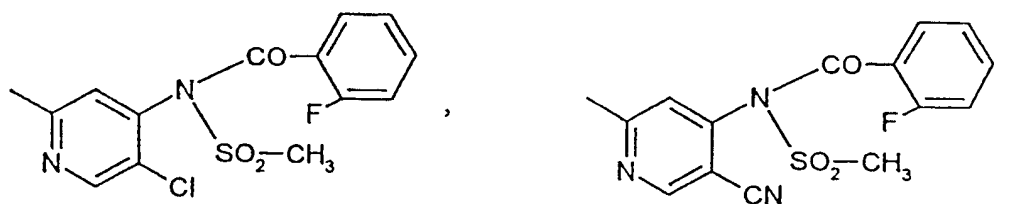
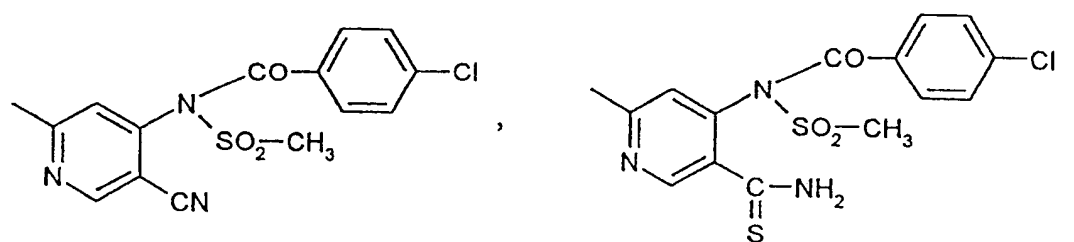




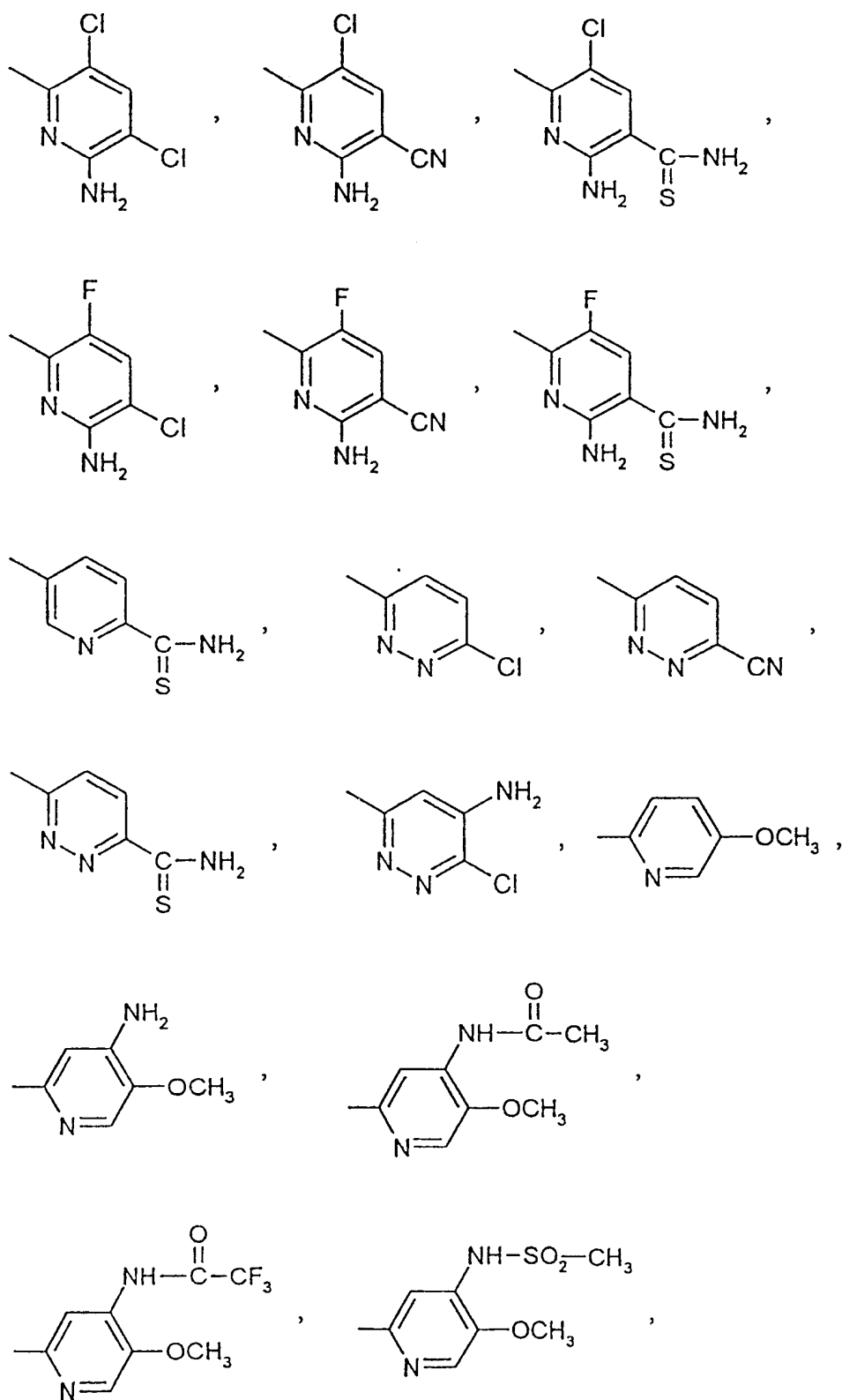


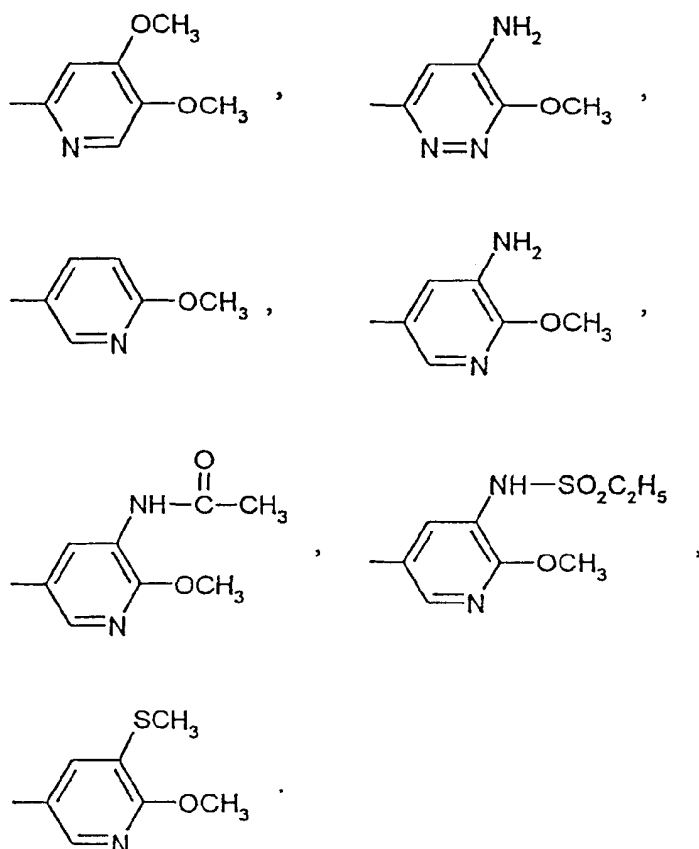






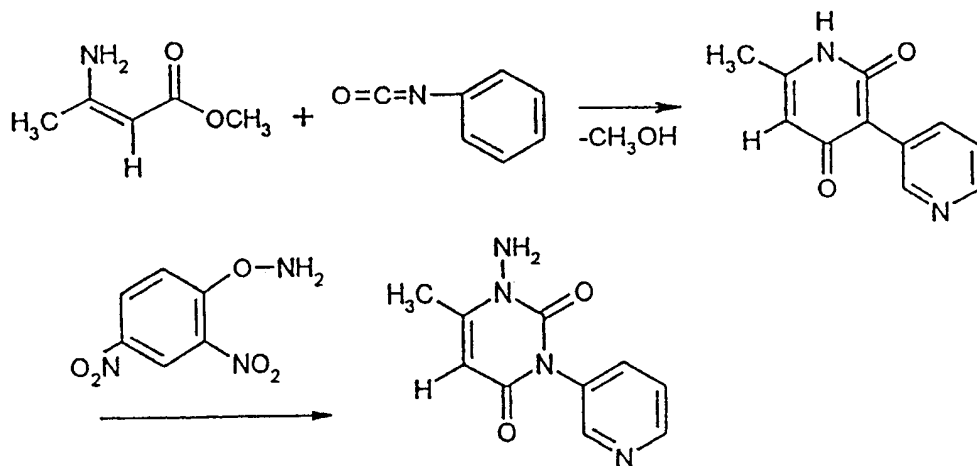




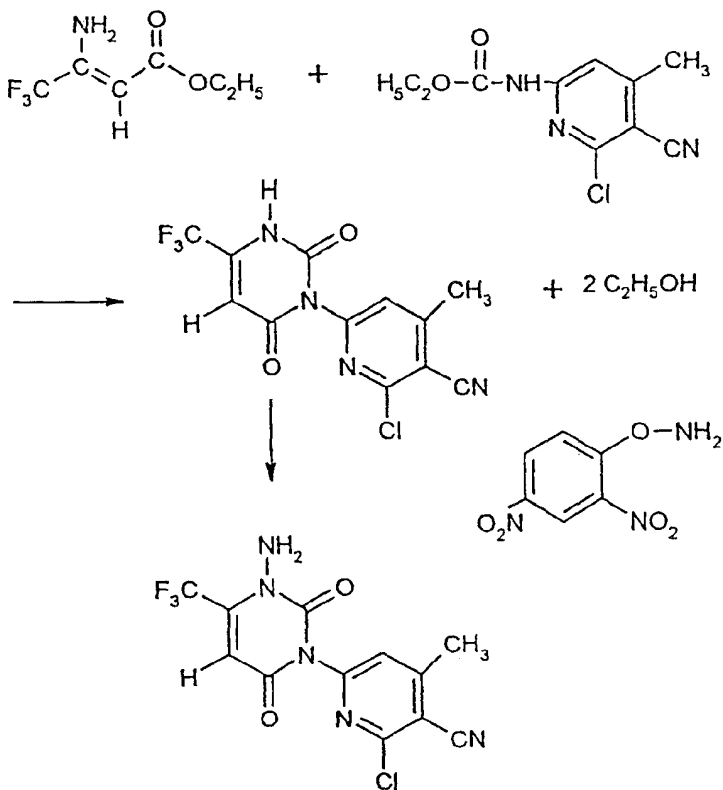


5 上面基团的定义适用于式(I)的终产物, 还相应地适用于各种情况下用于制备所需要的起始物或中间体。这些基团定义可以根据需要相互组合, 即包括各给定范围之间的组合。

10 使用 3-氨基丁烯酸甲酯和吡啶-3-基异氰酸酯为起始物, 并且使得到的 1-(吡啶-3-基)-3, 6-二氢-2, 6-二氧代-4-甲基-1(2H)-嘧啶与 1-氨基氧基-2, 4-二硝基-苯反应, 则本发明方法的过程可以通过下面的反应式来详细说明:



使用 3-氨基-4, 4, 4-三氟丁烯酸乙酯和 N-(2-氯-3-氟基-4-甲基-吡啶-6-基)-氨基甲酸酯为起始物，并且使得到的 1-(2-氯-3-氟基-4-甲基-吡啶-6-基)-3, 6-二氢-2, 6-二氧代-4-三氟甲基-1(2H)-嘧啶与 1-氨基氧基-2, 4-二硝基-苯反应，则本发明方法的过程可以通过下面的反应式来详细说明：



式(II)提供了进行本发明方法第一步需要用作起始物的氨基链烯酸酯的一般定义。在式(II)中, R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自优选地或特别地具有上文已经指出的、与描述本发明式(I)的化合物相关的、作为优选的  
5 或作为特别优选的 R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>的那些定义。R优选代表具有1-4个碳原子的烷基, 苯基和苄基, 特别优选地代表甲基, 乙基, 苯基或苄基。

式(II)的氨基链烯酸酯是已知的或可以通过本身已知的方法制备(参见杂环化学杂志(J. Heterocycl. Chem.)9(1972), 513-522)。

式(III)提供了进行本发明方法第一步变化方法(α)需要用作反  
10 应组分的杂环基异氰酸酯的一般定义。在式(III)中, Het 优选地或特别地具有上文已经指出的、与描述本发明式(I)的化合物相关的、作为优选的或作为特别优选的 Het 的那些定义。

式(III)的杂环基异氰酸酯是已知的或者可以通过原则上已知的方法来制备(参见 EP-A0555770 和 EP-A0600836)。因此, 式(III)的  
15 杂环基异氰酸酯可以通过在稀释剂例如氯苯存在下, 在-20℃和+150℃之间的温度下, 使式(VII)的杂环基胺与光气反应来制备



其中

5 Het 如上定义。

式 (VII) 的杂环基胺是已知的或者可以通过原则上已知的方法来制备。

式 (IV) 提供了进行本发明方法第一步变化方法 ( $\beta$ ) 需要用作反应组分的杂环基氨基甲酸酯的一般定义。在式 (IV) 中, Het 优选地或特别地具有上文已经指出的、与描述本发明式 (I) 的化合物相关的、作为优选的或作为特别优选的 Het 的那些定义。R<sup>3</sup> 优选代表 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基, 苯基或苄基, 特别代表甲基, 乙基或苯基。

式 (IV) 的杂环基氨基甲酸酯是已知的或者可以通过原则上已知的方法来制备 (参见 EP-A0555770 和 EP-A0600836)。因此, 当如果适当在酸受体例如吡啶存在下, 和如果适当在稀释剂例如二氯甲烷存在下, 在 -20°C 和 +100°C 之间的温度下, 式 (VII) 的杂环基胺与式 (VIII) 的氯羰基化合物反应时, 获得式 (IV) 的杂环基氨基甲酸酯



20

其中

Het 如上定义,



25

其中

R<sup>3</sup> 如上定义。

式 (V) 提供了进行本发明方法第二步需要用作起始物的杂环基尿嘧啶的一般定义。有关物质可以通过本发明方法第一步来制备。

30 进行本发明方法第二步需要用作反应组分的式 (VI) 的 1-氨基氧基-2, 4-二硝基-苯也是已知的 (参见 EP-A0476697)。

进行本发明方法第一步变化方法 ( $\alpha$ ) 和变化方法 ( $\beta$ ) 的合适的酸

受体是所有常规的无机或有机碱。优选使用碱金属或碱土金属的乙酸盐，氯化物，碳酸盐，碳酸氢盐，氢化物，氢氧化物或烷氧化物，例如乙酸钠，乙酸钾或乙酸钙，氯化锂，氯化钠，氯化钾或氯化钙，碳酸钠，碳酸钾或碳酸钙，碳酸氢钠，碳酸氢钾或碳酸氢钙，氯化锂，  
5 氯化钠，氯化钾或氯化钙，氢氧化锂，氢氧化钠，氢氧化钾或氢氧化钙，甲醇钠，乙醇钠，正-或异-丙醇钠，正-、异-、仲-或叔丁醇钠，甲醇钾，乙醇钾，正-或异-丙醇钾，正-、异-、仲-或叔丁醇钾；还有碱性有机氮化合物，例如三甲基胺，三乙基胺，三丙基胺，三丁基胺，乙基-二异丙基胺，N，N-二甲基-环己基胺，二环己基胺，乙基-二环  
10 己基胺，N，N-二甲基苯胺，N，N-二甲基苄基胺，吡啶，2-甲基-、3-甲基-、4-甲基-、2，4-二甲基-、2，6-二甲基-、3，4-二甲基-和3，5-二甲基-吡啶，5-乙基-2-甲基-吡啶，4-二甲基氨基-吡啶，N-甲基-哌啶，1，4-二氮杂双环[2.2.2]-辛烷(DABCO)，1，5-二氮杂双环[4，3，0]-壬-5-烯(DBN)或1，8-二氮杂双环[5.4.0]-十一-  
15 7-烯(DBU)。

进行本发明方法第一步变化方法( $\alpha$ )和变化方法( $\beta$ )的合适的稀释剂是所有惰性有机溶剂，还有水。优选使用脂肪族、脂环族或芳香族的，任选卤化的烃，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，四氯化碳；醚类，例如乙  
20 醚，二异丙基醚，二噁烷，四氢呋喃或乙二醇二甲基醚或乙二醇二乙基醚；酮类，例如丙酮，丁酮或甲基异丁基酮；腈类，例如乙腈，丙腈或丁腈；酰胺类，例如N，N-二甲基甲酰胺，N，N-二甲基乙酰胺，N-甲基-N-甲酰苯胺，N-甲基-吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺；酯类，例如乙酸甲酯或乙酸乙酯；亚砷类，例如二甲亚砷。

25 进行本发明方法第一步时，反应温度可以在相当宽的范围内变化。一般情况下，变化方法( $\alpha$ )和变化方法( $\beta$ )在0℃和200℃之间的温度下进行，优选在10℃和150℃之间的温度下进行。

本发明方法第一步变化方法( $\alpha$ )和变化方法( $\beta$ )一般在大气压下进行。但是各种情况下也可以在高压或低压下操作-例如在0.1至10  
30 巴之间。

在进行本发明方法第一步时，在变化方法( $\alpha$ )的情况下，对于每摩尔式(II)的氨基链烯酸酯使用大约等摩尔量的式(III)的杂环基异

氰酸酯，在变化方法(β)的情况下，对于每摩尔式(II)的氨基链烯酸酯使用大约等摩尔量的式(IV)的杂环基氨基甲酸酯。但是，各种情况下也可以以相对大的过量使用其中之一反应组分。反应一般在合适的稀释剂中在酸结合剂存在下进行。反应混合物在需要的温度下搅拌需要的时间，然后通过常规方法进行后处理。

进行本发明方法第二步的合适的酸受体是所有常规的无机或有机碱。优选使用已经提到的与描述本发明方法第一步相关的作为优选的那些酸受体。

进行本发明方法第二步的合适的稀释剂是常规用于该类反应的所有惰性有机溶剂。优选使用腈类，例如乙腈和丁腈，酮类，例如丙酮，还有酰胺类，例如二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮。

进行本发明方法第二步时，反应温度同样可以在相当宽的范围内变化。一般情况下，第二步在0℃和80℃之间的温度下进行，优选在10℃和60℃之间的温度下进行。

本发明方法第二步同样一般在大气压下进行。但是也可以在高压下操作，或者如果没有挥发性成分参与反应，则也可以在低压下进行。

在进行本发明方法第二步时，对于每摩尔式(V)的杂环基尿嘧啶一般使用大约等摩尔量的式(VI)的1-氨基氧基-2,4-二硝基苯。但是，也可以以相对大的过量使用其中之一反应组分。通过常规方法进行后处理。

本发明活性化合物具有非常好的除草活性，可以用作脱叶剂，完全干燥剂，杀稻草剂，特别是作为杀杂草剂。从广义上说，所谓杂草被理解是在其所不期望的地点生长的所有植物。本发明物质是作为灭生除草剂还是选择性除草剂主要取决于使用的量。与例如下面的植物相关，可以使用本发明活性化合物：

双子叶杂草种类：芥属(Sinapis)，独行菜属(Lepidium)，猪殃殃属(Galium)，繁缕属(Stellaria)，母菊属(Matricaria)，春黄菊属(Anthemis)，辣子草(Galinsoga)，藜属(Chenopodium)，荨麻属(Urtica)，千里光属(Senecio)，苋属(Amaranthus)，马齿苋属(Portulaca)，苍耳属(Xanthium)，旋花属(Convolvulus)，甘薯属(Ipomoea)，蓼属(Polygonum)，田菁(Sesbania)，豚草属

(Ambrosia), 蓟属 (Cirsium), 飞廉属 (Carduus), 苦苣菜属 (Sonchus), 茄属 (Solanum), 焊菜属 (Rorippa), 水松叶属 (Rotala), 母草属 (Lindernia), 野苘麻属 (Lamium), 婆婆纳属 (Veronica), 苘麻属 (Abutilon), 刺果 (Emex), 曼陀罗属 (Datura), 堇菜属 (Viola),  
5 鼬瓣花属 (Galeopsis), 罂粟属 (Papaver), 矢车菊属 (Centaurea), 车轴草属 (Trifolium), 毛茛属 (Ranunculus) 和蒲公英属 (Taraxacum).

双子叶作物种类: 棉属 (Gossypium), 大豆属 (Glycine), Beta, 胡萝卜属 (Daucus), 菜豆属 (Phaseolus), 豌豆属 (Pisum), 茄属  
10 (Solanum), 亚麻属 (Linum), 甘薯属 (Ipomoea), 巢菜属 (Vicia), 烟草属 (Nicotiana), 番茄属 (Lycopersicon), 花生 (Arachis), 芥属 (Brassica), 莴苣属 (Lactuca), 香瓜属 (Cucumis), 和臭瓜 (Cucurbita).

单子叶杂草种类: 稗属 (Echinochloa), 狗尾草属 (Setaria), 黍属  
15 (Panicum), 马唐属 (Digitaria), 梯牧属 (Phleum), 早熟禾属 (Poa), 羊茅属 (Festuca), 蟋蟀菜属 (Eleusine), 臂形草属 (Brachiaria), 黑麦草属 (Lolium), 雀麦属 (Bromus), 燕麦属 (Avena), 莎草属 (Cyperus), 蜀黍属 (Sorghum), 冰草属 (Agropyron), Cynodon, 雨久花属 (Monchoria), 飘拂草属 (Fimbristylis), 慈姑  
20 (Sagittaria), 荸荠属 (Eleocharis), 镰草 (Scirpus), 雀稗草 (Paspalum), Ischaemum, 尖瓣花属 (Sphenoclea), 龙爪茅属 (Dactyloctenium), 剪股颖属 (Agrostis), 看麦娘属 (Alopecurus), Apera.

单子叶作物种类: 稻属 (Oryza), 玉米属 (Zea), 小麦属 (Triticum),  
25 大麦属 (Hordeum), 燕麦属 (Avena), 黑麦属 (Secale), 蜀黍属 (Sorghum), 黍属 (Panicum), 甘蔗 (Saccharum), 菠萝 (Ananas), 天门冬属 (Asparagus) 和葱属 (Allium).

但是, 本发明活性化合物的用途不受这些种类的限制, 而是以相同的方式扩展到其它植物。

30 根据浓度, 本发明化合物适于例如在工业场所和铁道, 有或没有树木的路或广场上全部控制杂草。这些化合物同样被用来在多年生种植植物场所, 草坪, 运动场和牧场控制杂草, 所述多年生种植植物场



所例如树林, 装饰性种植的树, 果园, 葡萄园, 柠檬园, 坚果园, 香蕉种植园, 咖啡种植园, 茶种植园, 橡胶种植园, 油棕种植园, 可可种植园, 软果种植植物和蛇麻草田, 以及用来在年生种植植物场所选择性控制杂草。

- 5 本发明式(I)的化合物特别适用于在芽前和芽后在单子叶农作物中选择性控制单子叶和双子叶杂草。它们也为重要农作物例如玉米和小麦很好地耐受。

10 活性化合物可以配制成常规制剂, 例如溶液、乳剂、可湿性粉末、悬浮剂、粉剂、细粉剂、糊剂、可溶性粉末、颗粒剂、混悬乳油、和浸有活性化合物的天然和合成材料, 以及包裹在聚合物中的细微胶囊。

这些型剂是用已知的方式生产的, 例如, 通过将活性化合物与扩充剂即液体溶剂和/或固体载体混合, 并任选使用表面活性剂, 即乳化剂和/或分散剂和/或起泡剂。

- 15 如果使用的扩充剂是水, 则也可以用例如有机溶剂作助溶剂。合适的液体溶剂主要有: 芳族化合物, 如二甲苯, 甲苯或烷基苯, 氯代芳族化合物和氯代脂肪烃, 如氯代苯类、氯乙烯类或二氯甲烷, 脂肪烃, 如环己烷或石蜡, 例如矿物油馏份, 矿物油和植物油, 醇类, 如丁醇或乙二醇以及其醚和酯, 酮类, 如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮  
20 或环己酮, 强极性溶剂, 如二甲基甲酰胺和二甲亚砷, 以及水。

合适的固体载体是: 例如铵盐和磨碎的天然矿物质如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、硅镁土、蒙脱石或硅藻土, 和磨碎的合成矿物质, 如高分散二氧化硅、矾土和硅酸盐; 用于颗粒剂的适合的固体载体有: 例如压碎和破碎的天然矿物质如方解石、大理石、浮石、海  
25 泡石和白云石, 以及有机和无机粉的合成颗粒, 和如下有机物的颗粒: 例如锯木屑、椰壳、玉米穗轴和烟茎; 适合的乳化剂和/或起泡剂有: 例如非离子和阴离子乳化剂, 如聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚, 例如, 烷基芳基聚乙二醇醚, 烷基磺酸盐, 烷基硫酸盐, 芳基磺酸盐以及蛋白水解产物; 适合的分散剂有: 例如, 木素亚硫酸  
30 废液和甲基纤维素。

制剂中可以使用粘合剂如羧甲基纤维素和粉状、颗粒或乳胶形式的天然和合成聚合物, 如阿拉伯胶、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯, 以及

天然磷脂，如脑磷脂和卵磷脂，和合成磷脂。其它可能的添加剂是矿物油和植物油。

也可以使用染料，如无机颜料，例如氧化铁、氧化钛和普鲁士蓝，和有机染料，如茜素染料、偶氮染料和金属酞菁染料，和微量营养素如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌的盐。

一般情况下，制剂含有 0.1 - 95% 重量的活性化合物，优选 0.5-90%。

对于控制杂草，本发明活性化合物，其本身或其制剂形式，也可以作为与已知除草剂的混合物使用，可以是最终制剂或容器混合物。一些情况下，也存在增效作用。

适用于所述混合物的可能的成分下面的除草剂，例如乙草胺，三氟羧草醚(-钠盐)，苯草醚，甲草胺，禾草灭(钠盐)，莠灭净，amidochlor, amidosulfuron, 磺草灵，莠去津，azimsulfuron, 除草灵，吡草黄，苄嘧草隆(-甲酯)，灭草松，吡草酮，新燕灵(-乙酯)，双丙氨酰膦，甲羧除草醚，溴丁酰草胺，溴酚脞，溴苯腈，丁草胺，丁草特，cafenstrole, 卡草胺，甲氧除草醚，灭草平，杀草敏，氯嘧黄隆(-乙酯)，草枯醚，氯黄隆，氯麦隆，环庚草醚，醚草隆，烯草酮，clodinafop(-propargyl), 异噁草酮，二氯吡啶酸，clopyrasulfuron, cloransulam(-methyl), cumyluron, 氯草津，灭草特，cyclosulfamuron, 噻草酮，cyhalofop(-butyl), 2, 4-滴，2, 4-滴丁酸，2, 4-滴丙酸，甜菜安，燕麦敌，麦草畏，禾草灵(-甲酯)，双苯唑快，吡氟草胺，丁噁隆，啶草丹，二甲草胺，二甲丙乙净，dimethenamid, 氨基乙氟灵，双苯酰草胺，敌草快，氯硫草定，敌草隆，杀草隆，EPTC, 禾草畏，乙丁烯氟灵，ethametsulfuron(-methyl), 乙吡草黄，ethoxyfen, etobenzanid, 噁唑禾草灵(-乙酯)，麦草伏(-异丙酯)，麦草伏(-异丙酯-L), 麦草伏(-甲酯)，啶嘧黄隆，吡氟禾草灵(-丁酯)，flumetsulam, flumiclorac(-pentyl), flumioxazin, flumipropyn, 伏草隆，氟咯草酮，乙羧氟草醚(-乙酯)，胺草唑，flupropacil, 苄丁酸，氯定酮，氟草烟，调嘧醇，吡草酮，氟黄胺草醚，草铵膦(-铵盐)，草甘膦(-异丙基铵盐)，halosafen, 吡氟氯禾灵(-乙氧基乙酯)，环嗪酮，咪草酯(-甲酯)，imazamethapyr, imazamox, 灭草烟，

灭草啞, 咪草烟, imazosulfuron, 碘苯腈, 异丙乐灵, 异丙隆,  
 isoxaben, isoxaflutole, 噁草醚, 乳氟禾草灵, 环草定, 利谷隆,  
 MCPA, MCPP, 苯噻草胺, 苯噻草酮, 吡草安, 甲基苯噻隆,  
 metobenzuron, 秀谷隆, 丙草安, metosulam, 甲氧隆, 噻草酮, 甲  
 5 黄隆(-甲酯), 噻草酮, 草达灭, 绿谷隆, 萘丙胺, 萘氧丙草胺,  
 草不隆, 烟嘧黄隆, 哒草伏, 坪草丹, 安磺灵, 噁草酮, 乙氧氟草醚,  
 百草枯, 二甲戊乐灵, 甜菜宁, 啶草磷, 丙草安, 氟噻黄隆(-甲酯),  
 扑草净, 毒草安, 敌稗, 啶草酯, 戊炔草胺, 苜草丹, prosulfuron,  
 吡啶特, 吡啶黄隆(-乙酯), 苜草啞, 稗草畏, 哒草特,  
 10 pyriithiobac(-sodium), 二氯喹啉酸, 啞草酸, 啞禾灵(-乙酯),  
 啞禾灵(-四氢糠基酯), rimsulfuron, 稀禾定, 西玛津, 西草净,  
 sulcotrione, sulfentrazone, 噻黄隆(-甲酯), 草甘膦, 牧草  
 胺, 特丁噻草隆, 特丁津, 特丁净, thenylchlor, thiafluamide,  
 thiazopyr, thidiazimin, 噻黄隆(-甲酯), 杀草丹, 仲草丹,  
 15 脞草酮, 野燕畏, 醚苯黄隆, 苯黄隆(-甲酯), 绿草定, 灭草环,  
 氟乐灵和 triflusaluron.

也可能是与其它已知活性化合物的混合物, 所述其它活性化合物  
 是例如杀真菌剂, 杀昆虫剂, 杀螨剂, 杀线虫剂, 鸟驱避剂, 植物营  
 养剂和改善土壤结构的试剂。

20 这些活性化合物可以使用其本身, 以其制剂形式使用, 或者以通  
 过进一步稀释而从中制备的使用形式使用, 例如即用型溶液, 混悬  
 剂, 乳剂, 粉剂, 糊剂和颗粒剂。它们可以以常规方式使用, 例如通  
 过浇灌, 喷雾, 弥雾或播撒。

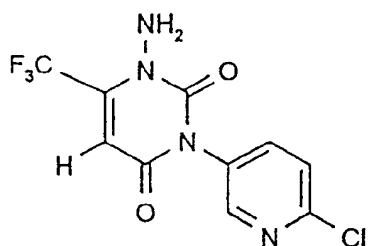
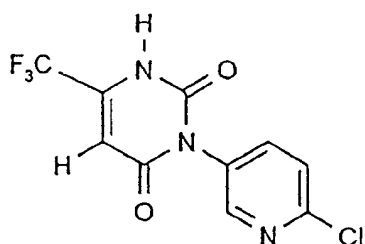
25 本发明活性化合物可以在植物芽前或芽后施用。其也可以在播种  
 前掺合到土壤中。

使用的活性化合物的量可以在一个宽的范围变化。这主要取  
 决于期望的效果的性质。一般情况下, 使用的量是每公顷土壤面积使用  
 1g-10kg 活性化合物, 优选每公顷土壤面积使用 5g-5kg 活性化合物。

根据下面的实施例可以说明本发明活性化合物的制备和应用。

### 30 制备实施例

#### 实施例 1

a) 第一步

(V-1)

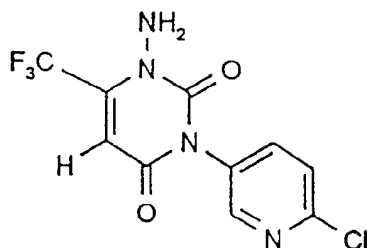
5

100℃，氮气下，将 14.9g (50mmol) 3-氨基-4,4,4-三氟丁烯酸乙酯，13.8g 碳酸钾和 100ml N-甲基-吡咯烷酮的混合物搅拌 1 小时。然后加入 10.0g (50mmol) O-乙基 N-(2-氯-吡啶-5-基) 氨基甲酸酯，反应混合物在大约 130℃ 在脱水器上加热 4 小时。氮气下，使混合物冷却到室温后倒入 1 升水中，每次用 100ml 二氯甲烷萃取，萃取三次。

10 混合物用浓盐酸酸化(至 pH3)，然后静置 1 小时，抽滤分离结晶产物。得到 10.6g (理论量的 75%) 1-(2-氯-吡啶-5-基)-3,6-二氢-2,6-二氧代-4-三氟甲基-1(2H)-嘧啶，熔点 158℃。

b) 第二步

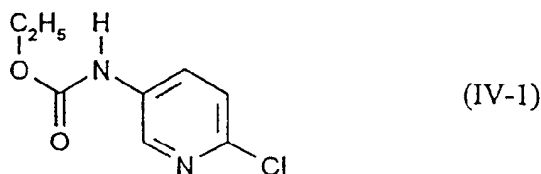
15



室温下，搅拌下，经 60 分钟，向 2.9g(10mmol) 1-(2-氯-吡啶-5-基)-3, 6-二氢-2, 6-二氧化-4-三氟甲基-1(2H)-嘧啶，0.9g 碳酸氢钠和 50ml N,N-二甲基甲酰胺的混合物中分批加入共 3g(13mmol) 1-氨基氧基-2, 4-二硝基-苯。反应混合物在室温下搅拌 48 小时。然后将混合物倒入饱和的氯化钠水溶液中并反复用乙酸乙酯萃取。合并的有机相用水洗涤，硫酸钠干燥和通过硅胶过滤。水泵真空下浓缩滤液，残余物溶解于乙酸乙酯，抽滤分离结晶产物。

得到 1.7g(理论量的 55%) 3-氨基-1-(2-氯-吡啶-5-基)-3, 6-二氢-2, 6-二氧化-4-三氟甲基-1(2H)-嘧啶，熔点 235℃。

#### 10 式(IV-1)的起始物的制备

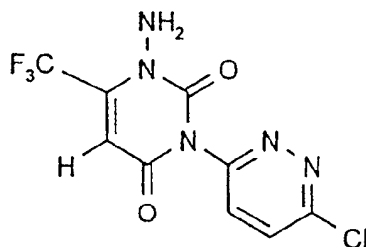


搅拌下，向 12.8g(0.1mol) 2-氯-5-氨基-吡啶，15.8g 吡啶和 200ml 二氯甲烷的混合物中滴加 11g(0.1mol) 氯甲酸乙酯，反应混合物在室温下搅拌 3 小时。然后用 1N 盐酸洗涤混合物，用硫酸钠干燥并通过硅胶过滤。水泵真空下小心从滤液中蒸馏出溶剂。

得到 18.6g(理论量的 93%) O-乙基 N-(2-氯-吡啶-5-基)-氨基甲酸酯，为结晶产物，熔点 110℃。

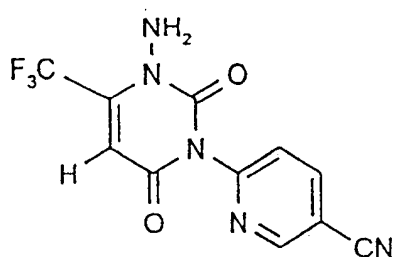
通过上面给出的方法类似制备下面实施例中列出的式(I)的化合物。

#### 20 实施例 2



mp. = 223℃

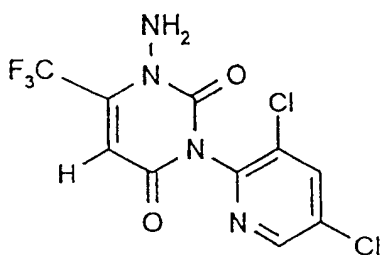
### 实施例 3



mp. >216°C

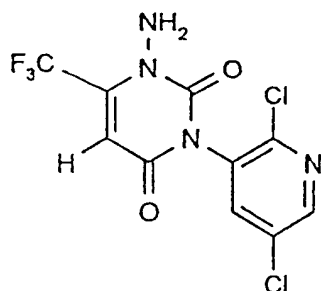
### 实施例 4

5

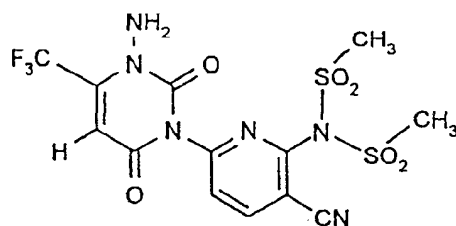


mp. >193°C

### 实施例 5



mp. 190°C

实施例 6

mp. 270°C

应用实施例5 实施例 A

## 芽前试验

溶剂: 5 份重量丙酮

乳化剂: 1 份重量烷基芳基聚乙二醇醚

10 为了制备活性化合物合适的制剂, 将 1 份重量活性化合物与所述量溶剂混合, 加入所述量乳化剂, 用水将乳油稀释到需要的浓度。

在正常土壤中播种试验植物的种子。大约 24 小时后, 用活性化合物制剂喷雾土壤, 使得单位面积施用特定量的期望的活性化合物。选择喷雾液的浓度, 使得以 1000L 水/公顷施用特定量的期望的活性

15 化合物。

三星期后, 以与未处理对照物相比较的伤害百分率目测评分对植物伤害的程度。

数据说明:

0%=没有效果(象未处理对照物一样)

20 100%=完全破坏

在该项试验中, 制备实施例 1 和 2 的化合物显示出非常强的除杂草活性, 并且在一些情况下农作物例如玉米和大豆对它们有好的耐受性。

实施例 B

25 芽后试验

溶剂:5份重量丙酮

乳化剂: 1份重量烷基芳基聚乙二醇醚

为了制备活性化合物合适的制剂,将1份重量活性化合物与所述量溶剂混合,加入所述量乳化剂,用水将乳油稀释到需要的浓度。

- 5 用活性化合物制剂对高5-15cm的试验植物喷雾,使对每单位面积施用特定量的期望的活性化合物。选择喷雾液的浓度,使以1000L水/公顷施用特定量的期望的活性化合物。

三星期后,以与未处理对照物相比较的伤害百分率目测评分对植物的伤害程度。

- 10 数据说明:

0%=没有效果(象未处理对照物一样)

100%=完全破坏

在该项试验中,制备实施例1和2的化合物显示出非常强的除杂草活性,并且在一些情况下,农作物例如小麦对它们有好的耐受性。

15