



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕申请号 90104763.5

〔51〕Int.Cl^b
C07D239 / 10

〔43〕公开日 1991年1月30日

〔22〕申请日 90.7.18

〔30〕优先权 〔32〕89.7.19 〔33〕DE 〔31〕P3924259.5

〔32〕90.3.22 〔33〕DE 〔31〕P4009481.2

〔71〕申请人 舍林股份公司

地址 联邦德国柏林

〔72〕发明人 克里斯托弗·哈德 埃哈德·诺尔多夫
阿尼塔·科卢格 加布里埃尔·科卢格
杰哈德·格拉雷 皮特·威格诺
尼克劳斯·海因里希 克莱门斯·库特
杰哈德·约翰 理查德·里斯

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

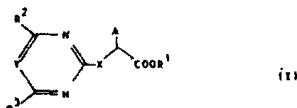
代理人 黄泽雄

C07D401 / 12 C07D403 / 12

C07D407 / 12 C07D409 / 12

A01N 43 / 54 A01N 43 / 66

说明书页数: 36 附图页数:

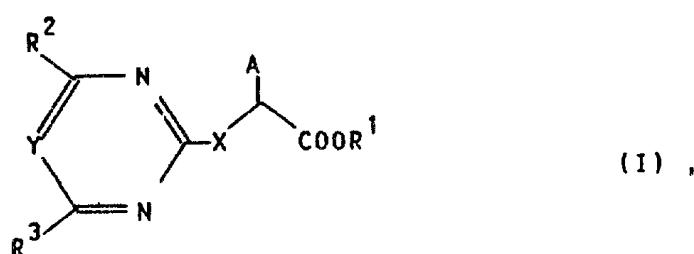
〔54〕发明名称 新的取代的 α -嘧啶氧(硫)基-和 α -
三嗪氧(硫)基羧酸衍生物,它们的制备
方法,以及它们作为除草剂,杀菌剂和植
物生长调节剂的应用

〔57〕摘要

本发明涉及新的取代的 α -嘧啶氧(硫)基-和 α -
三嗪氧(硫)基羧酸衍生物,它们如通式 I 所示。其中各基团的意义详见说明书,涉及它们的制备
方法以及它们作为除草剂、杀菌剂和植物生长调节剂
的应用。>
<

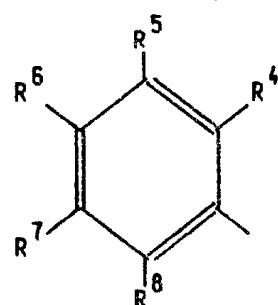
权 利 要 求 书

1. 通式 I 所示的取代的 α - 嘧啶氧(硫)基 - 和 α - 三嗪氧(硫)基羧酸衍生物以及它们的碱金属盐、碱土金属盐、有机铵盐以及它们的旋光异构体

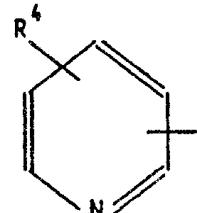


其中

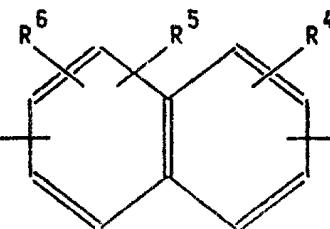
A 代表下列通示所示 A - 1 至 A - 6 基团之一。



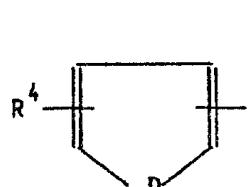
A - 1



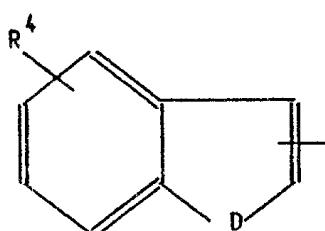
A - 2



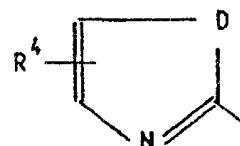
A - 3



A - 4



A - 5



A - 6

或者一个被 1 - 4 碳烷氧基或卤素取代的 1 - 6 碳烷基、直链 2 - 6 碳链烯基、环丙基、一个被 1 - 4 碳烷氧基或卤素取代的 3 - 6 碳环烷基或一个苄基，其苄基上的脂肪族碳原子被卤素或甲基和 1 - 4 碳烷氧基或卤素所取代，

D 代表一个氧原子、硫原子或一个 $-NR^y-$ 基团，

R^1 代表一个氢原子、1 - 4 碳烷基或苄基，

R^2 代表一个 1 - 4 碳烷基、1 - 4 碳烷氧基、1 - 4 碳烷硫基、1 - 4 碳烷氨基、双 1 - 4 碳烷基氨基或卤原子，

R^3 代表一个 1 - 4 碳烷基、1 - 4 碳烷氧基、1 - 4 碳烷硫基、1 - 4 碳烷氨基、双 1 - 4 碳烷基氨基或卤原子，其条件是，当 A 代表未取代的苯基、X 代表硫和 Y 代表甲川基时， R^2 和 R^3 不同为甲基，以及不是一个为甲基而另一个为叔丁基，

R^4 代表一个氢原子、1 - 4 碳烷基、1 - 4 碳烷氧基、氨基、双 1 - 4 碳烷基氨基、硝基、卤原子、三氟甲基或苯基，

R^5 代表一个氢原子、1 - 4 碳烷基、1 - 4 碳烷氧基、氨基、双 1 - 4 碳烷基氨基、硝基、卤原子、三氟甲基或苯基，

R^6 代表一个氢原子、1 - 4 碳烷基、1 - 4 碳烷氧基、氨基、双 1 - 4 碳烷基氨基、硝基、卤原子、三氟甲基或苯基，

R^7 代表一个氢原子、1 - 4 碳烷基、1 - 4 碳烷氧基、氨基、双 1 - 4 碳烷基氨基、硝基、卤原子、三氟甲基或苯基，

R^8 代表一个氢原子、1 - 4 碳烷基、1 - 4 碳烷氧基、氨基、双 1 - 4 碳烷基氨基、硝基、卤原子、三氟甲基或苯基，

R^9 代表一个氢原子或 1 - 4 碳烷基，

X 代表一个氧原子或硫原子，其条件是，当 A 为烯丙基时，X

不为氧，

Y 代表一个甲川基或氮原子，其条件是，当 A 为 1 - 氯乙基或
1 - 甲基 - 2, 2, 2 - 三氟乙基时，Y 不为甲川基。

2. 通式 I 化合物的制备方法，包括：

A) 在一种适宜的溶剂中且在一种适宜的碱存在下，使通式 II 化合物



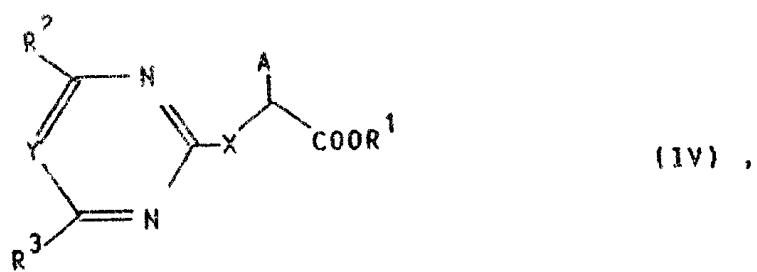
其中 R^2 、 R^3 和 Y 的定义同式 I 中所述， R^{10} 为一个卤原
子。烷基磺酰基或苯磺酰基，

与通式 III 化合物反应

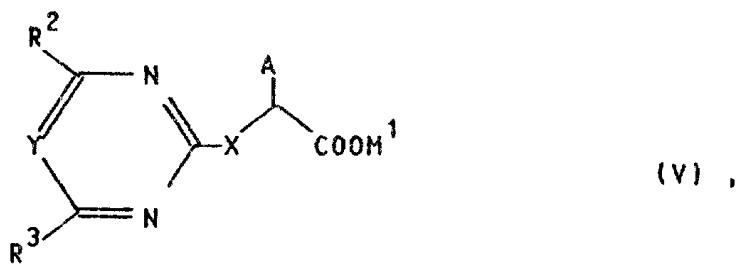


或

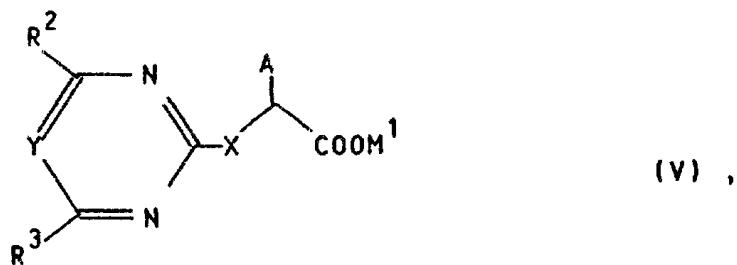
B) 在一种适宜的极性溶剂中，使通式 IV 化合物



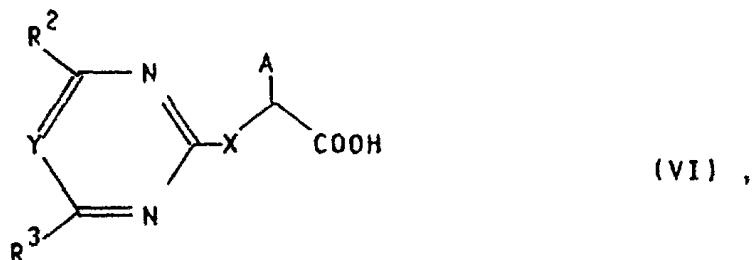
其中 A 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 和 Y 的定义同通式 I 中所给定，与一种碱金属碱或碱土金属碱反应，生成通式 V 化合物



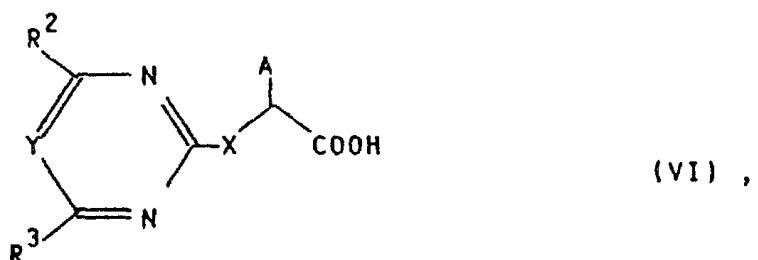
其中 A 、 R^2 、 R^3 、 X 和 Y 的定义同通式 I 中所给定， M^1 为一个碱金属原子或一当量的碱土金属原子，或
C) 在一种适宜的溶剂中，使通式 V 化合物



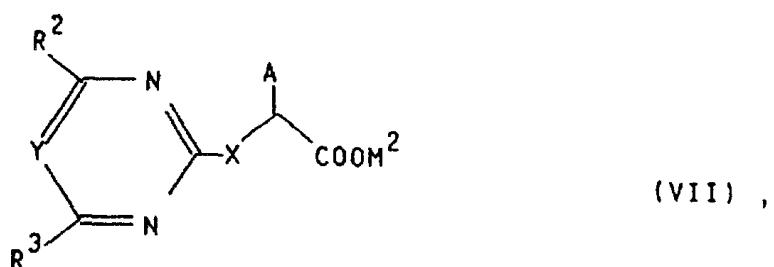
其中 A、R²、R³、M¹、X 和 Y 的定义同通式 V 中所给定，与一种酸反应，生成通式 VI 化合物



其中 A、R²、R³、X 和 Y 的定义同通式 I 中所给定，或
D) 在一种适宜的溶剂中，使通式 VI 化合物



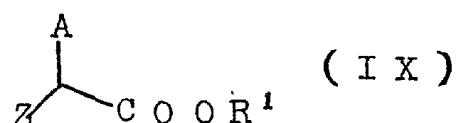
其中 A、R²、R³、X 和 Y 的定义同通式 I 中所给定义，与一种适宜的碱反应，生成一种通式 VII 化合物



其中 A、R²、R³、X 和 Y 的定义同通式 I 中所给定，M² 为一个碱金属原子、一个当量的碱土金属原子或一个有机铵基，或
 E) 在一种适宜的溶剂中且一种适宜的碱存在下，使通式 V III 化合物

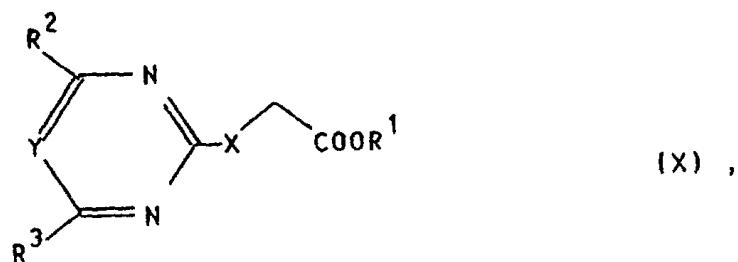


其中 R²、R³、X 和 Y 的定义同通式 I 中所给定，与通式 IX 化合物反应



其中 A 和 R¹ 的定义同通式 I 中所给定，Z 为一个卤原子或烷基磺酰基，或

F) 在一种适宜的溶剂中且在一种适宜的碱存在下，使一种通式 X 化合物



其中 R¹、R²、R³、X 和 Y 的定义同通式 I 中所给定，与一种通式 X I 化合物反应



其中 A¹ 的定义同通式 I 中所给定，但不包括基团 A - 1 至 A - 6，R^{1 ∘} 代表一个卤素原子、烷基磺酰氧基或苯磺酰氧基。

3。除草剂、杀菌剂和植物生长调节剂，其特征在于，它们含有至少一种依权利要求 1 的化合物。

4。依权利要求 3 的药剂的应用，用于驱除农作物中的单子叶和双子叶杂草。

5。依权利要求 3 的药剂的应用，用于驱除农作物中的真菌感染。

6。依权利要求 3 的药剂的应用，用于调节人工培植的植物的生长。

7。除草剂、杀菌剂和植物生长调节剂的制备方法，其特征在于，使依权利要求 1 的通式 I 化合物与载体和／或助剂混合。

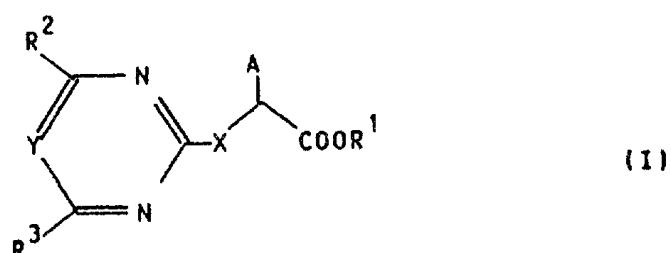
说 明 书

新的取代的 α - 嘧啶氧(硫)基-和
 α - 三嗪氧(硫)基羧酸衍生物、它们
们的制备方法，以及它们作为除草剂、
杀菌剂和植物生长调节剂的应用

已知嘧啶衍生物和三嗪衍生物具有除草作用 (E P - 02 23406;
0, 249, 707; 0, 249, 708; 0, 287, 072;
0, 287, 079及0, 347, 811)。通常已知化合物的除
草药效是不令人满意的，或者它们具有满意的除草药效，但对主要农
作物存在选择性的问题。

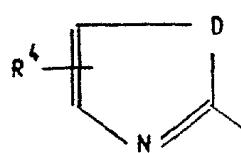
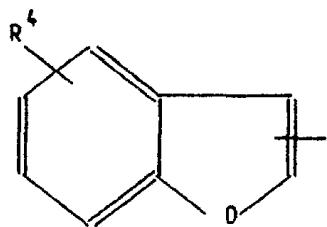
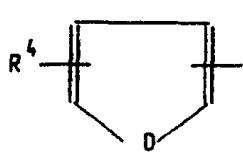
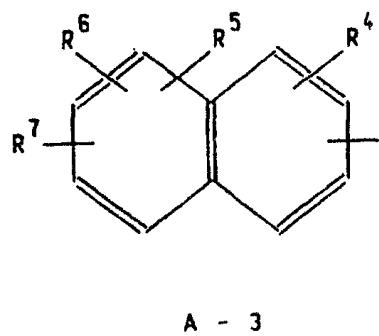
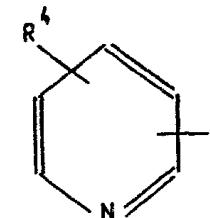
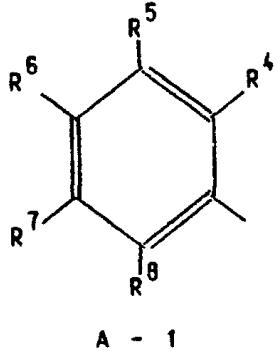
本发明的任务是提供新的化合物，它们不具有上述缺点，且其生
物学性能超过至今已知的化合物。

现已发现，通式 I 的取代的 α - 嘧啶氧(硫)基-和 α - 三嗪氧
(硫)基羧酸衍生物以及它们的碱金属盐、碱土金属盐、有机铵盐及
其它们的旋光异构体具有令人感兴趣的除草、杀菌和调节植物生长的
药效，



其中

A 代表下列通示所示 A - 1 至 A - 6 基团之一。



或者 一个被 1 - 4 碳烷氧基或卤素取代的 1 - 6 碳烷基，直链 2 - 6 碳链烯基、环丙基、一个被 1 - 4 碳烷氧基或卤素取代的 3 - 6 碳环烷基或一个苄基，其苄基上的脂肪族碳原子被卤素或甲基和 1 - 4 碳烷氧基或卤素所取代，

D 代表一个氧原子、硫原子或一个 $-NR^y-$ 基团，

R^1 代表一个氢原子、1 - 4 碳烷基或苄基，

R^2 代表一个 1 - 4 碳烷基、1 - 4 碳烷氧基、1 - 4 碳烷硫基、1 - 4 碳烷氨基、双 1 - 4 碳烷基氨基或卤原子，

R^3 代表一个 1 - 4 碳烷基、1 - 4 碳烷氧基、1 - 4 碳烷硫基、1 - 4 碳烷氨基、双 1 - 4 碳烷基氨基或卤原子，其条件是，当 A 代表未取代的苯基、X 代表硫和 Y 代表甲川基时， R^2 和 R^3 不同为甲基，以及不是一个为甲基而另一个为叔丁基，

R^4 代表一个氢原子、1 - 4 碳烷基、1 - 4 碳烷氧基、氨基、双1 - 4 碳烷基氨基、硝基、卤原子、三氟甲基或苯基，

R^5 代表一个氢原子、1 - 4 碳烷基、1 - 4 碳烷氧基、氨基、双1 - 4 碳烷基氨基、硝基、卤原子、三氟甲基或苯基，

R^6 代表一个氢原子、1 - 4 碳烷基、1 - 4 碳烷氧基、氨基、双1 - 4 碳烷基氨基、硝基、卤原子、三氟甲基或苯基，

R^7 代表一个氢原子、1 - 4 碳烷基、1 - 4 碳烷氧基、氨基、双1 - 4 碳烷基氨基、硝基、卤原子、三氟甲基或苯基，

R^8 代表一个氢原子、1 - 4 碳烷基、1 - 4 碳烷氧基、氨基、双1 - 4 碳烷基氨基、硝基、卤原子、三氟甲基或苯基，

R^9 代表一个氢原子或1 - 4 碳烷基，

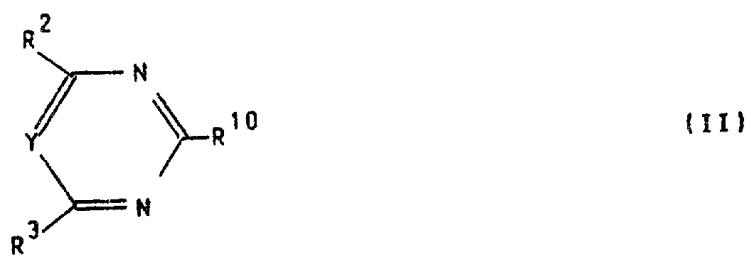
X 代表一个氧原子或硫原子，其条件是，当A为烯丙基时， X 不为氧，

Y 代表一个甲川基或氮原子，其条件是，当A为1 - 氯乙基或1 - 甲基 - 2, 2, 2 - 三氟乙基时， Y 不为甲川基。

名称“卤素”包括氟、氯、溴和碘。名称“碱金属”代表锂、钠和钾，“碱土金属”则包括钙、锶和钡。

通式I的发明化合物可按如下过程制备，

A) 在一种适宜的溶剂中且在一种适宜的碱存在下，使通式II化合物

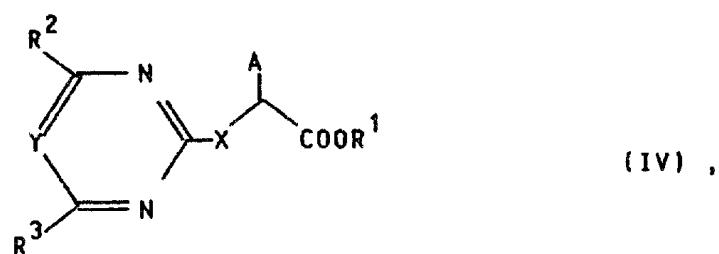


其中 R^2 、 R^3 和 Y 的定义同式 I 中所述， R^{10} 为一个卤原
子、烷基磺酰基或苯磺酰基，
与通式 III 化合物反应

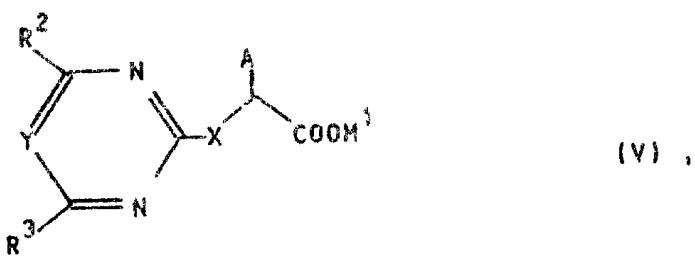


或

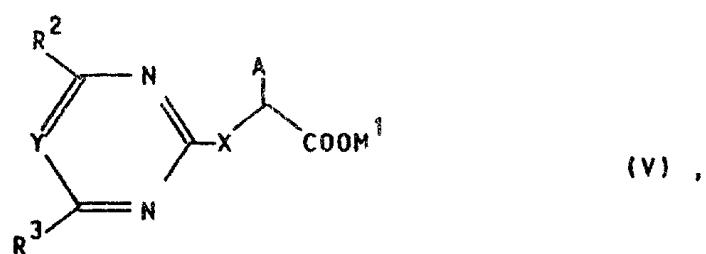
B) 在一种适宜的极性溶剂中，使通式 IV 化合物



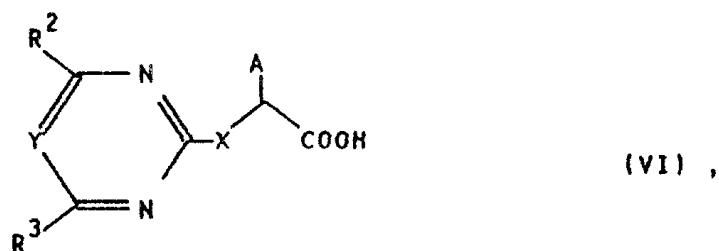
其中 A 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 和 Y 的定义同通式 I 中所给定，
与一种碱金属碱或碱土金属碱反应，生成通式 V 化合物



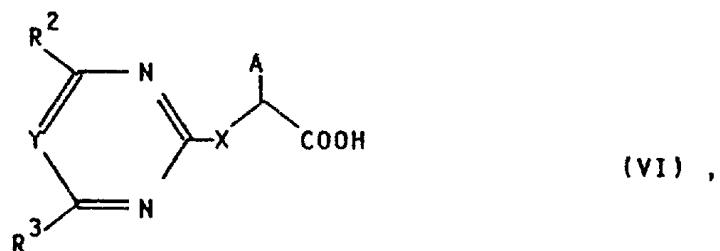
其中 A 、 R^2 、 R^3 、 X 和 Y 的定义同通式 I 中所给定， M^1 为一个碱金属原子或一当量的碱土金属原子，或
 C) 在一种适宜的溶剂中，使通式 V 化合物



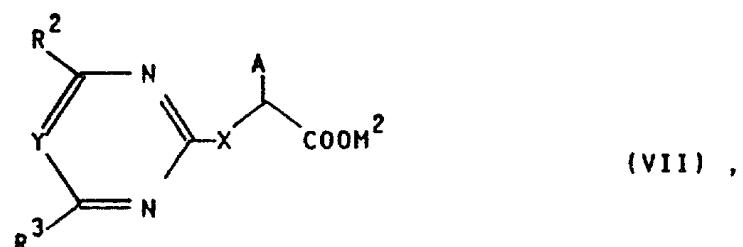
其中 A 、 R^2 、 R^3 、 M^1 、 X 和 Y 的定义同通式 V 中所给定，与一种酸反应，生成通式 VI 化合物



其中 A、R²、R³、X 和 Y 的定义同通式 I 中所给定，或
D) 在一种适宜的溶剂中，使通式 VI 化合物



其中 A、R²、R³、X 和 Y 的定义同通式 I 中所给定义，与一
种适宜的碱反应，生成一种通式 VII 化合物



其中 A、R²、R³、X 和 Y 的定义同通式 I 中所给定，M² 为
一个碱金属原子、一个当量的碱土金属原子或一个有机铵基，或
E) 在一种适宜的溶剂中且一种适宜的碱存在下，使通式 VIII 化
合物

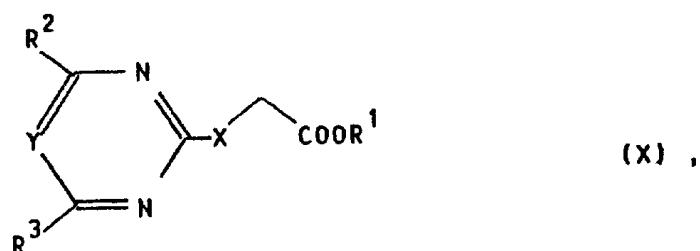


其中 R^2 、 R^3 、X 和 Y 的定义同通式 I 中所给定，与通式 I X 化合物反应



其中 A 和 R^1 的定义同通式 I 中所给定，Z 为一个卤原子或烷基碘酰基，或

F) 在一种适宜的溶剂中且在一种适宜的碱存在下，使一种通式 X 化合物



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、X 和 Y 的定义同通式 I 中所给定，与一种通式 X I 化合物反应



其中 A^1 的定义同通式 I 中所给定，但不包括基团 A - 1 至 A - 6， $R^{1 \circ}$ 代表一个卤素原子、烷基碘酰基或苯碘酰基。

上述的各变通方法在一种稀释剂存在下较为有利。为此目的，采用一种对反应物呈惰性的溶剂。

这种溶剂或稀释剂的例子有水；脂肪族、脂环族和芳香族烃类，

它们必要时可以是氯代的，例如己烷、环己烷、石油醚、高石油醚、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷和三氯乙烷；醚类例如二异丙基醚、二丁基醚、环氧丙烷、二噁烷和四氢呋喃；酮类如丙酮、甲乙酮、甲基异丙基酮和甲基异丁基酮；腈类如乙腈和丙腈；醇类如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇和乙二醇；酯类如乙酸乙酯和乙酸戊酯；酰胺类例如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺；亚砜和砜例如二甲亚砜和环丁砜；以及碱类例如吡啶。

反应催化剂的存在是有利的。碘化钾和锍化合物作为催化剂是合适的，例如季式的铵、𬭸和锍化合物以及锍化合物。同样适宜的是聚乙二醇醚，尤其是环状的如 18-冠醚-6，还有叔胺例如三丁胺，优选化合物是叔式铵化合物例如苄基三乙铵氯化物和四丁基铵溴化物。

该类反应在常压下进行，也可在加压或减压下进行。

方法 A) 最好是在以下溶剂中进行，它们是：芳烃如苯、甲苯或二甲苯；卤代烃如二氯甲烷或氯仿；醇如甲醇、乙醇或异丙醇；醚如乙醚、异丙醚、四氢呋喃或 1, 4-二噁烷；酮类如丙酮或甲乙酮；酯如乙酸甲酯或乙酸乙酯；极性芳烃溶剂如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或二甲亚砜；以及其它溶剂如乙腈或水。

以下物质可用作碱。它们是：一种碱金属如钠或钾；一种碱金属的或碱土金属的氢化物，如氢化钾或氢化钙；一种碳酸盐如碳酸钠或碳酸钾，或一种金属氢氧化物如氢氧化钠和氢氧化钾。

该反应在室温到溶剂或混合溶剂的沸点之间的温度范围内进行较有利。反应时间持续 1 - 24 小时。

该反应也可不用溶剂，在 120 - 160 °C 范围内，采用一种碱

金属的碳酸盐如无水碳酸钾来进行。

为了制备在以上各个方法中需要的 α -羟基-或 α -巯基羧酸衍生物，可采用如下文献方法：J. Org. Chem. 33, 2565 [1968]; J. Amer. Chem. Soc. 95, 7146 [1973]; J. Chem. Soc. 1957, 3262; J. Org. Chem. 33, 1831 [1968]; Can. J. Chem. 60 [1982] 2707; Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 2721。

方法B)和C)较有利的是在醇如甲醇，乙醇或异丙醇；酮如丙酮或甲基酮；水或一种由水和一种极性溶剂形成的混合物中进行。

可用作碱的有碳酸盐如碳酸钠、碳酸钾或碳酸钙，以及一种金属的氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾。

反应的温度范围在室温至溶剂或混合溶剂的沸点之间。反应时间持续0.5至36小时。

若通式IV中的R¹代表一个苄基，则也可通过催化还原反应（加氢）来制得通式VI的一种化合物。

可用于方法D)中的溶剂有烃类如苯、甲苯或二甲苯；卤代烃如二氯甲烷或氯仿；醇如甲醇、乙醇或异丙醇；醚如乙醚，异丙醚、四氢呋喃或1,4-二恶烷；酮如丙酮或甲乙酮；酯如乙酸甲酯或乙酸乙酯；或腈类如乙腈。

可用作碱的有碱金属如钠或钾，碱金属的或碱土金属的氢化物如氢化钠、氢化钾或氢化钙；碳酸盐如碳酸钠、碳酸钾或碳酸钙；或者金属的氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾。可作为有机碱的有氨、烷基胺（伯胺）、二烷基胺（仲胺）、三烷基胺（叔胺）。

反应的温度范围是在室温到通常溶剂或混合溶剂的沸点之间。反应时间持续5分钟至10小时。

可用作方法E)中的溶剂有烃类如苯、甲苯或二甲苯；卤代烃如二氯甲烷或氯仿；醚如乙醚、异丙醚、四氢呋喃或1，4-二噁烷；酮如丙酮或甲乙酮；酯如乙酸甲酯或乙酸乙酯；非质子偶极溶剂如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或二甲亚砜；以及其它溶剂如乙腈。

可用作碱的有碱金属如钠或钾；碱金属的或碱土金属的氢化物如氢化钠、氢化钾或氢化钙；碳酸盐如碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠或碳酸氢钾；或者金属的氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾。

反应的温度范围在室温到通常溶剂或混合溶剂的沸点之间。反应时间持续5分钟到24小时。

方法F)较有利的是在非质子传递溶剂如苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、二乙基醚、己烷、二甲基甲酰胺或二甲亚砜中进行。为了使通式X化合物进行去质子化，可采用的碱有氢化钠、叔丁醇钾或二异丙基胺(化)锂。

反应温度介于-78℃到通常溶剂或混合溶剂的沸点之间，反应时间持续0.5-24小时。

通式V化合物已见于文献描述，或可根据文献中给出的方法制备(*Khim.-Farm. zh.* 16(8), 931-4 [1982]; *Ukr. Khim. zh. (Russ. Ed.)* 49(11), 1205-8 [1983]; *Fiziol. Akt. Veshchestva*, 18, 75-9 [1986]; USSR-PS 791746)。

根据以上提到的方法制得的本发明化合物可按照通常的方法从反应混合产物中分离出来，例出通过在常减压下蒸去所采用的溶剂，通

过用水沉淀或通过萃取。

通过柱层析提纯以及通过分馏或结晶分离，可得到较高纯度等级的产品。

本发明化合物通常是无色无嗅的，可溶于水，不易溶于脂肪烃如石油醚、己烷、戊烷和环乙烷，易溶卤代烃如氯仿、二氯甲烷和四氯化碳；芳香烃如苯、甲苯和二甲苯；醚如二乙醚、四氢呋喃和二噁烷；羧酸腈如乙腈；醇如甲醇和乙醇；酰胺如二甲基甲酰胺；以及亚砜类如二甲亚砜。

本发明化合物对阔叶杂草和其它一些杂草具有很好的除草药效。对不同作物例如油菜、甜菜、大豆、棉花、稻、谷物、小麦和其它谷类，可以选择使用本发明的有效成分。其中有几种有效成分尤其适宜于作为甜菜、棉花、大豆和谷物的选择性除草剂。这些化合物同样可用来驱除多年生作物中的杂草，例于森林、观赏植物、水果树、葡萄园、柑桔树、坚果树、香蕉园、咖啡园、茶园、橡胶园、油棕树、可可园、浆果园和蛇麻草园中的杂草，同时也可用来选择性地控制、驱除一年生作物中的杂草。

举例来说，本发明化合物可用于下列植物种属：

以下属的双子叶杂草：欧白芥、独行菜、猪殃殃、繁缕、母菊、春黄菊、牛膝菊、藜、芸苔、算麻、千里光、苋、马齿苋、苍耳、旋花、番薯、蕷、田菁、豚草、薊、飞廉、苦苣菜、茄、蔊菜、野芝麻、婆婆纳、苘麻、曼陀罗、堇菜、鲉瓣花、罂粟、矢车菊和苘蒿。

以下属的单子叶杂草：燕麦、看麦娘、稗、狗尾草、黍、马唐、早熟禾、蟋蟀草、臂形草、黑麦草、雀麦、莎草、冰草、慈姑、雨久花、飘拂草、荸荠、鸭嘴草和 Apera。

按芽前或芽后处理的不同施用形式，有效成分的用量范围在 0.001 - 5 kg / ha 之间。

本发明有效成分亦可用作脱叶剂、干燥剂以及落果剂。它们也影响到植物生长，因此也可用来调节作物的生长。一些有效成分也具有杀菌功效。

本发明化合物可单独地、互混地使用，或者与其它有效成分混用。必要时，根据预定目的可加入其它植物保护剂或杀虫剂。一旦确定了制剂的作用谱，也可加入其它除草剂。例如，这些有效成分适宜于用作在“杂草文摘，38卷，第3期，1989，题为 List of common names and abbreviations employed for currently used herbicides and plant growth regulators in weed Abstracts”的文章中所列举物质的除草活性混合成分。

例如通过添加增效添加剂如有溶剂、润湿剂和油，可满足作用强度和速度方面的要求。这些添加剂有可能降低有效成分的用量。

按应用目的，通过添加液体和／或固体载体或稀释剂以及必要时加入粘结剂、润湿剂、乳化剂和／或分散剂，上述的有效成分或它们的混合物被制成剂形式使用，如粉剂、撒播剂、粒剂、药溶液、乳剂或悬浮剂。

适宜的液体载体有（例如）脂肪烃和芳香烃，例如苯、甲苯、二甲苯、环己酮、异佛尔酮、二甲亚砜、二甲基甲酰胺，此外还有矿物油馏分和植物油。

适宜的固体载体有矿物质，例如膨润土、硅胶、滑石、高岭土、凹凸棒石、石灰石，还有植物产品例如面粉。

提及作为表面活性物质的例子有木素磺酸钙、聚乙烯烷基苯基醚、萘磺酸及其盐、苯磺酸及其盐、缩甲醛、硫酸脂肪醇酯以及取代的苯磺酸及其盐。

在各种制剂中，有效成分的含量可在宽限内变化。例如，制剂中含约 10 - 90% (重量，以下同) 有效成分，约 90 - 10% 液体或固体载体以及必要时多至 20% 的表面活性物质。

这些制剂可以按常规方式施用，例如用水作载体，施药液量为约 100 - 1000 l/h。也可以采用所谓低容量法和超低容量法，按所谓微粒剂的形式的施用方式来施用。

这些制剂的制备可按已知方式和方法来进行，例如研磨或混合法。需要时还可在施用的近前把各制剂成分混合起来，例如采用实际应用中的所谓桶混法。

为了制备各种制剂，例如可用下列组成：

A) 喷粉剂

- 1) 25% 有效成分
60% 高岭土
10% 硅酸
5% 一种由木素磺酸的钙盐和 N - 甲基 - N - 油基牛磺酸的钠盐形成的混合物
- 2) 40% 有效成分
25% 粘土矿物质
25% 硅酸
10% 一种由木素磺酸的钙盐和烷基苯基聚乙二醇醚形成的混合物

B) 糊剂

4 5 % 有效成分

5 % 硅酸钠铝

1 5 % 具有 8 摩尔乙氧单元的聚乙二醇十六烷基醚

2 % 锌子油

1 0 % 聚乙二醇

2 3 % 水

C) 乳油

2 5 % 有效成分

1 5 % 环己酮

5 5 % 二甲苯

5 % 一种由十二烷基苯磺酸和壬基苯基聚氧乙烯形成的混合物

以下实施例解释本发明化合物的制备：

实施例 1

2 - (3 - 甲氧苯基) - 2 - (4 , 6 - 二甲氧基 - 2 - 噻啶氧基) - 乙酸甲酯

将 8 g (40.7 mmol) 2 - (3 - 甲氧苯基) - 乙醇酸甲酯溶于 100 ml 二甲基甲酰胺中，并加入 2.8 g (20.4 mmol) 碳酸钾。搅拌 20 分钟后向其中加入 8.8 g (40.7 mmol) 4 , 6 - 二甲氧基 - 2 - 甲磺酰噻啶，并在 90 °C 温热 1 小时。向该混合物加入 100 ml 水，并用 100 ml 乙酸乙酯萃取三次。分离出的乙酸乙酯相用水洗涤，用硫酸镁干燥并蒸发。剩余物用二异丙基醚重结晶。

产量：9.8g；产率：73%

熔点：97—100℃

实施例2

2-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶氧基)-2-苯基乙酸

将5g(16mmol)2-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶氧基)-2-苯基乙酸甲酯溶于50ml水/乙醇(1:1)中，并加入0.9g氢氧化钾。在室温下搅拌16小时后，用乙酸乙酯萃取。水相用10%盐酸酸化至pH为2，再用乙酸乙酯萃取。用硫酸镁干燥后，浓缩乙酸乙酯相，并用一种二异丙基醚/乙酸乙酯混合物重结晶所得的固体物质。

产量：2.45g；产率51%

熔点：158—161℃

实施例3

2-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶硫基)-4-戊烯酸甲酯

在氮气中将1.22g(12.2mmol)二异丙胺放到10ml四氢呋喃中，再用温度为-78至50℃，溶于己烷中的1.6M正丁基锂7.8ml(12.2mmol)处理，搅拌20分钟后，向反应溶液中慢慢加入溶于30ml四氢呋喃中的3g(12.2mmol)2-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶硫基)-乙酸甲酯，并再搅拌30分钟。此后，向该溶液慢慢滴加1.45g(12.2mmol)3-溴丙烯。搅拌下让该反应溶液慢慢到达室温，并再搅拌20小时。再把100ml冰/水加入该混合物中，并

用乙酸乙酯萃取。在用硫酸镁干燥后，蒸去乙酸乙酯相并用中压层析法提纯，其中使用己烷／乙酸乙酯作为洗脱剂。

产量：0.9 g；产率25.9%

n_D^{20} : 1.5342

实施例3的起始物料的制备

2-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶硫基)-乙酸甲酯

把25 g (230 mmol) 硫基乙酸甲酯加到250 mL 二甲基甲酰胺中，并用16.3 g (115 mmol) 碳酸钾处理。室温下搅拌20分钟后，加入50 g (2.3 mmol) 4,6-二甲氧基-2-甲磺酰嘧啶，并使该混合物在90°C加热3小时。然后把该反应混合物倾入水中，并用乙酸乙酯萃取。用水洗涤有机相并用硫酸镁使之干燥。蒸去溶剂并从二异丙基醚中重结晶出粗产量。

产量：44.6 g；产率79.4%

熔点：67-69°C

实施例4

2-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶氨基)-3-氟-3-甲基丁酸甲酯

把4 g (26.6 mmol) 3-氟-2-羟基-3-甲基丁酸甲酯和5.81 g (26.6 mmol) 4,6-二甲氧基-2-甲磺酰嘧啶溶解于22°C的75 mL 二甲基甲酰胺中，并用1.84 g (13.3 mmol) 碳酸钾处理。得到的悬浮液在20°C搅拌5小时，并在60°C加热1小时。然后把该反应混合物倾入150 mL 冰

-水中，并用75 ml乙酸乙酯萃取三次。汇集的乙酸乙酯相用水洗涤，用硫酸镁干燥，再过滤并蒸发。固体剩余物用硅胶柱层析法提纯，其中用己烷/乙酸乙酯作为洗脱剂。

产量：2.9 g；产率37.7%

熔点：73-74℃

实施例5

2-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶氧基)-3-氟-3-甲基丁酸

把2 g (6.9 mmol) 2-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶氧基)-3-氟-3-甲基丁酸甲酯溶于由20 ml水和10 ml甲醇形成的混合物中，并用387 mg (6.9 mmol) 氢氧化钾处理。在50℃搅拌4小时后，该混合物被加到50 ml水中，并用50 ml乙酸乙酯萃取。水相用盐酸酸化至pH为2，并用100 ml乙酸乙酯萃取三次。汇集的乙酸乙酯相水用洗涤，用硫酸镁干燥，过滤并蒸发。

产量：1.0 g；产率54.5%

熔点：107-108℃

按相似方法，以下通式I所示本发明化合物可以制得：

实施例序号	A	R ¹	R ²	R ³	X	Y	物理常数
6	3—吡啶基 2—(N—甲基) 苯基	H CH ₃ C(CH ₃) ₃	OCH ₃ " " " "	OCH ₃ " " " "	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	CH CH CH CH CH CH CH CH CH CH CH CH CH CH CH CH	熔点: 191-193°C " : 148-149°C " : 126-127°C " : 141-144°C " : 91-92°C " : 132-133°C (S—异构体) " : 153-154°C (S—异构体) " : 83-84°C (R—异构体)
7							
8							
9	3—甲氧苯基	H	"	"	"		
10	4—甲氧苯基	CH ₃	"	"	"		
11	"	H	"	"	"		
12	苯基	CH ₃	"	"	"		
13	"	CH ₃	"	"	"		
14			H	"	"		
15				CH ₃	"	0	

实施例序号	A	R ¹	R ²	R ³	X	Y	物理常数
16	苯基	H	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	熔点：148-149°C (R—异构体)
17	2-噻吩基	CH ₂ CH ₃	H	"	0	CH	" 87-88°C
18	"	H	CH ₂ CH ₃	"	0	CH	" 136-137°C
19	苯基	CH ₂ CH ₃	H	"	0	CH	82-84°C
20	4-氯苯基	CH ₃	H	"	0	CH	" 92-95°C
21	"	H	CH ₂ CH ₃	"	0	CH	" 134-138°C
22	3-吡啶基	CH ₂ CH ₃	H	SCH ₃	0	CH	" 66-67°C
23	苯基	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	N	" 79-81°C
24	2, 6-二氯苯基	H	"	"	0	CH	" 78-80°C
25	"	CH ₃	H	"	0	CH	" 189-192°C
26	4-三氟甲基苯基	"	H	"	0	CH	117-119°C
27	"	CH ₂ CH ₃	H	"	0	CH	" 152-155°C
28	3-噻吩基				"	CH	" 94-95°C

实施例序号	A	R ¹	R ²	R ³	X	Y	物理常数
29	3—噻吩基	H	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	熔点: 147-148°C (分解)
30	4—溴苯基	CH ₃	H	"	0	CH	" 104-105°C
31	"	H	CH ₃	"	0	CH	" 168-178°C
32	3,5-二氟苯基	CH ₃	H	"	0	CH	" 125-126°C
33	"	"	H	"	0	CH	" 128-131°C
34	CH=CH ₂	CH ₃	H	"	0	CH	R f — 值: 0.92 (在乙酸乙酯中)
35	"	H	"	"	0	CH	R f — 值: 0.26 (在乙酸乙酯中)
36	苯基	CH ₃	"	NHCH ₃	0	N	泡沫
37	苯基	"	CH ₃	"	0	N	熔点: 从 59°C 起
38	苯基	"	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	0	N	" : 125-130°C " 94-98°C

实施例序号	A	R ¹	R ²	R ³	X	Y	物理常数
39	CH ₂ -CH=CH ₂	H	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	熔点 : 91-94°C
40	苯基	苯基	"	"	0	CH	" 123-124°C
41	2-萘基	CH ₃	"	"	0	CH	" 129-130°C
42	"	H	"	"	0	CH	" 170-171°C
43	1-萘基	CH ₃	"	"	0	CH	" 126-127°C
44	"	H	"	"	0	CH	" 169-171°C
45	苯基	H	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	0	CH	" 135-137°C
46	"	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	" 94-95°C
47	"	H	"	"	S	CH	" 158-160°C
48	2-噻吩基	CH ₃	"	"	0	CH	" 101-103°C
49	CH=CH-CH ₃	"	"	"	0	CH	" 60-61°C
50	"	H	"	"	0	CH	" 126-128°C
51	2-硝基苯基	CH ₃	"	"	0	CH	" 103°C
52	"	H	"	"	0	CH	" 162°C

实施例序号	A	R ¹	R ²	R ³	X	Y	物理常数
53	2—氯苯基	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	熔点：118°C
54	"	H	"	"	0	CH	" 180°C
55	苯基	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	0	CH	" 59-61°C
56	"	H	SCH ₃	SCH ₃	0	CH ²⁰ _D	1,5745
57	"	H	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	0	CH	熔点：158-160°C
58	环丙基	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	" 83-84°C
59	"	H	"	"	0	CH	" 147-148°C
60	CF(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃	"	"	0	CH	" 73-74°C
61	CF(CH ₃) ₂ -苯基	"	"	"	0	CH	" 106°C
62	C(CH ₃) ₂ -(OCH ₃) ₂	CH ₃	"	"	0	CH	102-103°C
63	CCl(CH ₃) ₂	"	H	"	0	CH	" 109 °C
64	C(CH ₃) ₂ -(OCH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃	"	"	0	N ²⁰ _D	139-141°C
65	CF(CH ₃) ₂	"	"	"	0	CH	1,4754
66	CCl(CH ₃) ₂	"	"	"	0	CH	熔点：95-96°C

实施例序号	A	R ¹	R ²	R ³	X	Y	物理常数
67	1-氯环己基	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	熔点： 99-100°C
68	CF(CH ₃)-苯基	CH ₂ CH ₃	"	"	0	N	" 79-80°C
69	1-甲氧环戊基	CH ₃	"	"	0	CH	" 72-75°C
70	1-甲氧环己基	"	"	"	0	CH	" 128-130°C
71	CF(CH ₃)-苯基	H	"	"	0	CH	" 135-136°C
72	1-氯环戊基	CH ₃	"	"	0	CH	" 89-90°C
73	C(CH ₂ CH ₃)-(CH ₃)(OCH ₃)	"	"	"	0	CH	" 72-74°C
74	C(OCH ₂ CH ₃)-(CH ₃) (苯基)	CH ₂ CH ₃	"	"	0	H	" 71-72°C
75	1-氯环乙基	H	"	"	0	CH	" 140-141°C
76	CHF-苯基	H	"	"	0	CH	
77	CHF-苯基	CH ₂ CH ₃	"	"	0	CH	
78	CHF-苯基	H	"	"	0	N	
79	CHF-苯基	CH ₂ CH ₃	"	"	0	N	

实施例序号	A	R ¹	R ²	R ³	X	Y	物理常数
80	CF(CH ₃)-苯基	H	OCH ₃	OCH ₃	0	N	
81	C(OCH ₂ CH ₃)-(CH ₃)(苯基)	H	"	"	0	CH	熔点：128-130°C
82	"	H	"	"	0	N	
83	"	CH ₂ CH ₃	"	"	0	N	
84	CCl(CH ₃)-苯基	H	"	"	0	CH	
85	"	CH ₂ CH ₃	"	"	0	CH	
86	"	H	"	"	0	N	
87	"	CH ₂ CH ₃	"	"	0	CH	
88	CHF-苯基	H	"	"	S	CH	
89	CHF-苯基	CH ₂ CH ₃	"	"	S	CH	
90	CHF-苯基	H	"	"	S	N	
91	CHF-苯基	CH ₂ CH ₃	"	"	S	N	

实施例序号	A	R ¹	R ²	R ³	X	Y	物理常数
92	CF(CH ₃)—苯基	H	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	
93	CF(CH ₃)—苯基	CH ₂ CH ₃	"	"	S	CH	
94	CF(CH ₃)—苯基	H	"	"	S	N	
95	CF(CH ₃)—苯基	CH ₂ CH ₃	"	"	S	N	
96	1—氟环戊基	H	"	"	O	CH	熔点：138-140°C
97	"	CH ₃	"	"	O	N	
98	1—氟环己基	H	CH ₃	"	O	N	
99	"	H	"	"	O	N	
100					O	N	
101	CF(CH ₃) ₂	H	"	"	O	N	
102	C(CH ₂ CH ₃)—(CH ₃) (OCH ₃)	H	"	"	O	CH	熔点：137-140°C

以下实施例解释本发明化合物的应用前景：

实施例 A

在温室中，以下种属植物在芽后用举出的化合物以 1。0 千克有效成分／公顷的用量处理。为达此目的，这些化合物以乳剂或悬浮剂型、以每公顷 500 升水的液量均匀喷洒在植物上。处理两周后，本发明化合物对向日葵显示了高的作物选择性，而对杂草具有优异的药效。对比剂没有显示出同样高的选择性。

下表中各数字表示：

0 = 无药效或药害

1 = 1 - 24 % 的药效或药害

2 = 25 - 74 % 的药效或药害

3 = 75 - 89 % 的药效或药害

4 = 90 - 100 % 的药效或药害

本发明化合物

向日葵 酵 猪殃殃 高杆田菁¹ 旋花茄² 阿拉伯婆婆拉
麻 殤 田菁

实施例 1 2	1	3	3	3	3	3
实施例 4 9	0	3	3	2	3	3
实施例 5 0	1	3	3	3	3	3
未作处理	0	0	0	0	0	0

对照药剂

2-(4-异丙基-4-甲基-5-氧化-2-咪唑啉-2-基)-4(5)-
-甲基苯甲酸甲酯

注：

1. 高杆田菁 (*Sesbania exaltata*)
2. 旋花茄 (*Solanum sp.*)

实施例 B

在温室中，所列出的植物品种在芽前用所列出的化合物以 1。0 千克有效成分／公顷的用量处理。为此目的，这些化合物以乳剂或悬浮剂的形式，用每公顷 500 升水的用量均匀喷洒在土表上。处理三周后，本发明化合物对大豆、棉花、向日葵、小麦和玉米显出高的作物选择性，但对杂草显示了优异的药效。对比剂没显出同样高的选择性。

在下表中

0 = 无药效或药害

1 = 1 - 24 % 的药效或药害

2 = 25 - 74 % 的药效或药害

3 = 75 - 89 % 的药效或药害

4 = 90 - 100 % 的药效或药害

本发明化合物	大豆	陆地棉	向日葵	小麦	玉米	大葱	猪殃殃	旋花茄 ¹	阿拉伯	婆婆纳
实施例 1 2	1	0	1	0	1	3	3	4	3	
实施例 4 8	1	0	0	0	-	-	3	3	4	
未作处理	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

对比剂

2 - (4 - 异丙基 - 4 - 甲基 - 5 - 氧代 -
 2 - 吡唑啉 - 2 - 基)
 4 (5) - 甲基苯甲
 酸甲酯

注

1. 旋花茄 (Solanum sp.)

实施例 C

在温室中，在表中提到的化合物用同时提及的用量施用。为此，把制剂形式的有效成分放入盛有 1500 ml 水的容器中。供试植物处于 2 - 5 叶期。施药三周后，记录对植物的药效或药害。本发明化合物对重要的稻田杂草显示了强药效，同时对水稻有选择性。

下表中各数字表示：

0 = 无药效或药害

1 = 弱药效或药害

2 = 中等药效或药害

3 = 强药效或药害

4 = 全部灭除

本发明 化合物	用 药 量 成 分 / 公 顷	稻 稗	矮 慈 姑	萤 莖	鸭 舌 草	1 迟 花 莎 草
------------	--------------------	-----	-------	-----	-------	--------------

实施例 12	1.0	0	3	4	4	4
--------	-----	---	---	---	---	---

注：

1. 迟花莎草 (*cyperus serotinus*)

实施例 D

在温室中，列举的植物品种在芽前用所列举的化合物以 1.0 千克有效成分 / 公顷的剂量处理。为此目的，这些化合物用每公顷 500 升水配成乳剂或悬浮剂，均匀地喷洒在土表上。处理三周后，本发明化合物对杂草显示了优异的药效。

下表中的数字表示：

0 = 无药效或药害

1 = 1 - 2 4 % 药效或药害

2 = 2 5 - 7 4 % 药效或药害

3 = 7 5 - 8 9 % 药效或药害

4 = 9 0 - 1 0 0 % 药效或药害

本发明化合物	野燕麦	狗尾草	1 七叶莎草	苘麻	2 春黄菊	3 圆叶牵牛	4 蓼	5 旋花茄	阿拉伯婆婆纳	堇菜
实施例 4	3	4	4	3	3	3	—	—	—	—
实施例 5	3	4	4	3	3	4	—	—	—	—
实施例 15	3	4	3	3	3	4	3	3	4	4
实施例 28	3	3	3	—	3	—	3	3	3	4
实施例 58	—	3	3	3	3	3	—	—	—	—
实施例 59	—	4	3	3	3	3	—	—	—	—
未作处理	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

注：

1. 七叶莎草 (*Cyperus esculentus*)

2. 春黄菊 (*Matricaria chamomilla*)

3. 蓼 (*Polygonum sp.*)

4. 旋花茄 (*Solanum sp.*)

5. 堇菜 (*Viola sp.*)

实施例四

在温室中，所列举的植物品种在芽后用所列举的化合物以每公顷 0.1 千克有效成分的用量处理。为此目的，这些化合物以每公顷 500 升水配成乳剂或悬浮剂，均匀喷洒在供试植物上。处理两周后，本发明化合物对棉花显出了高选择性，而对杂草具有优异的药效。对比剂没有显出同样高的药效。

下表中的数字表示：

0 = 无药效或药害

1 = 1 - 24% 的药效或药害

2 = 25 - 74% 的药效或药害

3 = 75 - 89% 的药效或药害

4 = 90 - 100% 的药效或药害

本发明
化合物
陆地棉
看麦娘
大黍
苘麻
圆叶牵牛
旋花茄
阿拉伯婆婆纳
堇菜

	实施例 4	1	3	3	4	3	3	3	3	3	3
未处理	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
243号化合物	0	1	1	1	0	1	2	1	1	0	0

对比剂

(按EP一申请号0, 347, 811)

注:

1. 看麦娘 (*Alopecurus myosuroides*)
2. 蓼 (*Polygonum* sp.)
3. 旋花茄 (*Solanum* sp.)
4. 堇菜 (*Viola* sp.)

实施例F

在温室中，列举的植物品种在芽后用所提到的化合物以每公顷0。1千克有效成分的用量处理。

为此目的，这些化合物用每公顷500升水配成乳剂，均匀地喷洒在供试植物上。处理二周后，本发明化合物对棉花显示了高选择性，而对杂草具有优异的药效。对比药剂没有同样高的药效。

下表中的数字表示：

0 = 无药效或药害

1 = 1 - 24% 的药效或药害

2 = 25 - 74% 的药效或药害

3 = 75 - 89% 的药效或药害

4 = 90 - 100% 的药效或药害

本发明化合物

1 陆地棉	2 爬野麦	3 旱雀麦	4 狗尾草	5 大麦	6 高粱	7 苘麻	8 苘麻	9 猪殃殃	10 园叶牵牛	11 春黄菊	12 3 4 5 阿 拉 伯 婆 婆 纳 田菁
----------	----------	----------	----------	---------	---------	---------	---------	----------	------------	-----------	---

实施例 5

1 3 3 3 3 3 3 3 3 4 4 3

未处理

0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

对比剂

(按 E P - 申请号

0 , 3 7 4 , 8 1 1)

4 号化合物 0 1 0 2 2 2 0 2 0 0 1 2 2

注, 1. 爬野麦 (*Elymus repens*)

2. 高粱 (*Sorghum halepense*)

3. 春黄母菊 (*Matricaria chamomilla*)

4. 蓼 (*Polygonum s.p.*)

5. 高杆田菁 (*Sesbania exaltata*)