



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89103624.5

[51]Int.Cl⁶

C07D487/04

[45]授权公告日 1996年1月3日

[24]颁证日 95.9.24

[21]申请号 89103624.5

[22]申请日 89.5.24

[30]优先权

[32]88.5.25 [33]US[31]198,278

[32]89.5.3 [33]US[31]347,601

[73]专利权人 唐化学原料公司

地址 美国密歇根州

[72]发明人 约翰·C·范希尔图姆

本·克利福德·杰维克

威廉·A·克莱希克

(C07D487/04,249:00,239:00)

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌

权利要求书 0.5 页 说明书 16.5 页 附图 0 页

[54]发明名称 烷氧基-1,2,3-三唑并[1,5-C]嘧啶-2-氨基磺酰化合物的制备方法

[57]摘要

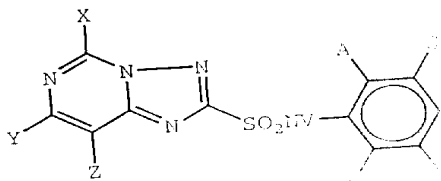
烷氧基取代的 1, 2, 4-三唑并[1, 5-c]嘧啶-2-氨基磺酰是通用和选择性的出苗前和出苗后除草剂。这些化合物由烷氧基取代的 1, 2, 4-三唑并[1, 5-c]嘧啶-2-磺酰卤与取代的 N-三烷基甲硅烷基苯胺缩合或其它方法制得。

1

权利要求书

2

1. 制备下式的 1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰化合物的方法:



式中

X 表示 OCH_3 或 OC_2H_5 ;

Y 和 Z 各自独立地表示 OCH_3 , OC_2H_5 , H, CH_3 , CF_3 , 或卤素;

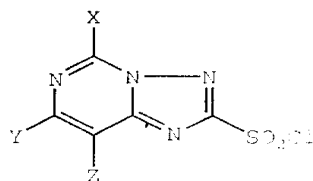
A 表示 F, Cl, Br, $\text{CO}_2(\text{C}_1\text{-C}_3 \text{ 烷基})$, $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, CF_3 或 NO_2 ;

B 表示 H, F, Cl, Br, CH_3 或 OCH_3 ;

D 表示 H 或 CH_3 ; 和

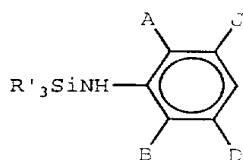
J 和 V 各自表示 H

其特征在于, 将下式化合物



式中

X, Y 和 Z 的定义如上所述, 与下式化合物,



式中

A, B, J 和 D 的定义如上所述,

R' 表示 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或苄基,

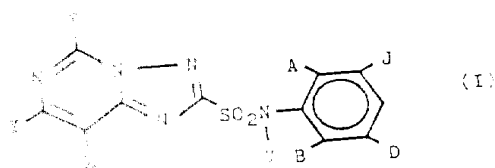
在乙腈溶剂中, 在有催化有效量的二甲亚砜的存在下, 和在环境温度中进行反应。

本发明涉及新的烷氧基取代的-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰化合物, 它们的制备方法, 它们用于除草剂组合物中来控制不需要的植物, 以及用作新的中间体。

使用化学剂, 即除草剂, 控制不需要的植物已成为现代农业和土地管理的一个重要方面。虽然已知许多化学品能用于控制不需要的植物, 但人们仍期望一类新的化合物, 它们通常更有效或对某些植物品更有效, 对所需植物几乎没危害, 对人体或环境无害, 价格便宜或具有其它优点。

已经知道某些-1, 2, 4-三唑并[1,5-a]嘧啶-2-氨磺酰具有除草活性 (19855 月 22 日公布的欧洲申请 0142152 号)。将这些化合物施于植物上或其出苗前或出苗后的土壤里, 能有效控制不需要植物。对于这些除草剂的必需的中间体的制备方法也已有报道, 具有除草性质的 1, 2, 4-三唑并[1,5-a]-1, 3, 5-三唑-2-氨磺酰 (美国专利 4, 605, 433), 咪唑并[1,2-a]嘧啶-2-氨磺酰 (美国专利 4, 731, 446) 和吡唑并[1,5-a]嘧啶-2-氨磺酰都为人们所已知。

业已发现具有下式 (I) 的烷氧基取代的 1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰和其农业上可接受的盐能用于控制不需要植物和用于禾木科作物和大豆中控制不需要植物, 式 (I) 化合物为:



式中

X 表示 OR, H, CH_3 , SCH_3 或 CF_3 ;

Y 表示 OR, H, CH_3 , Cl, Br, F 或 CF_3 ; 和

Z 表示 OR, H, CH_3 , CF_3 , Cl, Br 或 F, 但是要求 X, Y 和 Z 中至少一个为 OR; 和

A 表示 F, Cl, Br, $\text{C}(\text{O})\text{E}$, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 卤代烷基, NO_2 , CN, SOR^3 , 或 SO_2R^3 ;

B 表示 H, R, F, Cl, Br, CN, OR^3 , SR^3 , NR^1R^2 , 苯基, 苯氧基, 苯硫基, 取代苯基, 取代苯氧基, 取代苯硫基, 其中取

3

4

代基的数目可各自为 1 至 3 个并各自选自 F, Cl, B, CN, CF₃, NO₂ 或 CH₃;

D 和 J 各表示 H 或 CH₃, 但要求 D 和 J 中的至少一个为 H;

V 表示 H 或 C(O)R³;

R 表示 C₁-C₃ 烷基;

R¹ 和 R² 各自表示 H 或 C₁-C₄ 烷基;

R³ 表示 C₁-C₄ 烷基或 C₁-C₄ 卤代烷基;

E 表示 OR¹ 或 NR¹R²; 和当 V 为 H 时, 式 (I) 化合物可制成其农业上可接受的盐。

通常在含有式 (I) 化合物以及农业上可接受的辅助剂或载体的除草剂组合物中, 式 (I) 化合物显示出除草活性, 当直接施用于不需要的植物上或它们出苗前或出苗后的土壤中。

式 (I) 化合物包括烷氧基取代的 1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰, 其中 A, B, D, J, V, X, Y 和 Z 定义如前。这些化合物中的每一个, 在它的嘧啶环上至少含有一个烷氧基取代基, 以及在苯胺环的 2 和 6 位或其中的一个位上含有一个吸电子取代基。本发明还包括和式 (I) 相关的化合物, 其中 X 表示 Cl, Br 或 F, 它们可用作制备其中 X 为 OR 或 SCH₃ 化合物的中间体。

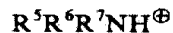
虽然每一个由式 I 表示的 1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰化合物是属于本发明的范围, 但是除草活性的程度和所获得防止杂草的范围是随存在的取代基而变化, 因此某些式 I 化合物是优选的。通常来说, X, Y 和 Z 中至少一个为甲氧基或乙氧基 (OR 中的 R 表示甲基或乙基) 的式 I 化合物较佳。其中 X 和 Y 中的一个或二个都为甲氧基或乙氧基时, 式 (I) 化合物更佳, 而且当 X 为甲氧基或乙氧基时, 则最佳。有些情况下, 其中 X 和 Y 都为甲氧基或乙氧基的化合物也较优选。此外, 有时当 Y 和 / 或 Z 为氢、氯、溴或氟时, 式 I 化合物也较优选。其中在苯胺环的邻位至少具有一个吸电子取代基, 并为选自上面用于定义 A 和 B 的基团时, 该类式 I 的化合物是属于本发明的范围。通常, 其中 A 表示氟, 氯, 溴, 硝基, CO₂R¹, CONR¹R² 或三氟甲基的那些化合物较佳。另外, 对于式 I 中 B 为氢, 氟, 氯, 溴, 甲基, 甲氧基或甲硫基的化合物来说, 它们也是较佳的, 同样 J 为氢的情况也一样。其中 V 表示 H

的化合物和其衍生的农业上可接受盐通常也是较佳的。

本文中术语烷基包括直链和支链部分。因此典型的烷基为甲基, 乙基, 1-甲基乙基, 1, 1-二甲基乙基, 丙基, 2-甲基丙基, 1-甲基丙基和丁基。术语卤代烷基包括有一个或多个选自氟, 氯和溴的卤素取代基的烷基, 较佳卤素为氟和较佳 C₁-C₄ 卤代烷基为三氟甲基。

本发明的一些典型化合物列于下表 1 中。(表 1、表 1 续见文后)

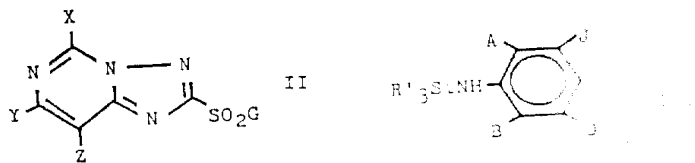
本文中术语“农业上可接受的盐”是指这样一些化合物, 其中式 I 化合物的酸性氨磺酰质子 (V) 由一种阳离子的置换, 这阳离子本身即不对被处理的种植植物有除草作用, 也不对施用者, 环境或任何被处理的作物的最终使用者带来显著的毒害。合适的阳离子包括, 例如那些由碱或碱土金属衍生的和由氨和胺衍生的阳离子。优选的阳离子包括钠、钾、镁和下式的铵阳离子。



式中 R⁵, R⁶ 和 R⁷ 分别表示氢或 C₁-C₁₂ 烷基, C₃-C₁₂ 环烷基或 C₃-C₁₂ 链烯基, 其中每一个可以由一个或几个氢, C₁-C₈ 烷氧基, C₁-C₈ 烷硫基或苯基所取代; 但要求 R⁵, R⁶ 和 R⁷ 是空间可相容的。另外, R⁵, R⁶ 和 R⁷ 中的任何二个可一起表示含有 1 至 12 个碳原子和多达二个氢原子或硫原子的脂族二官能基团。式 I 化合物的盐类可由下列物质制得, 即用金属氢氧化物, 例如氢氧化钠, 氢氧化钾或氢氧化镁或胺如氨, 三甲胺, 羟乙胺, 双烯丙基胺, 2-丁氧基乙胺, 吗啉, 环十二烷基胺或苯胺来处理其中 V 为氢的式 I 的化合物。在用金属氢氧化物的情况下, 不要采用太过量的碱是非常重要的, 因为式 I 化合物在高碱性介质中不稳定。较好的是用近似于化学计算的用量。

通常能按如下进行其中 V 为氢的式 I 化合物的制备, 在有吡啶化合物的胺类, 叔胺或二甲亚砜催化剂存在下, 由式 II 的 1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-磺酰卤与式 III 的适当取代的 N-三烷基甲硅烷基苯胺进行反应。可使过量的胺与作为副产生的氢卤酸反应。或 II 中取代基 X, Y 和 Z, 以及或 III 中的 A, B 和 D 的定义如同式 I 中所定义的一样。或 II 中取代基 G 为氯或溴, 式 III 中的取代基 R¹ 为 C₁-C₄ 烷基或苯基, 优先为甲基, 式

II和III化合物分别如下:



通常情况下,是将式II的1,2,4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-磷酰卤,式III的N-三烷基甲硅烷基苯胺,催化剂和所用的任何其它溶剂放入容器中,然后加热后来完成制备。当形成明显数量的式I化合物或已消耗了明显数量的式II磷酰卤以后,令反应物冷却并将所得的混合物与含水剂接触;即水或含有水和其它组分例如溶剂,酸或碱的溶液,只要其它不引起式I化合物降解。当使用作为催化剂的碱类时,有时会沉淀出作为副产物形成的胺氢卤酸,并且能在加入含水试剂前过滤除去。此外,通常可通过减压蒸发来除去溶剂和其它挥发性组分,和通过用水萃取除去副产物的盐或氢卤盐。用常规的回收方法纯化所得的粗制式I化合物,例用液相色谱,纸色谱,溶剂萃取和溶剂结晶方法。

通常使用近似等摩尔量的式II和式III化合物,但也可以来用其中一个或另外一个为明显过量。一般采用过量的N-三烷基甲硅烷基苯胺较为有利。

大部分的叔胺例如三烷基胺,芳基二烷基胺和吡啶碱如吡啶,甲基吡啶和二甲基吡啶都能作为反应中的催化剂,其中吡啶较好。对于式II化合物来说,能采用约等摩尔量或过量的胺类碱。有时采用大比例过量较好。二甲亚砷通常为最佳的催化剂,然而其用量通常要低于等摩尔量,当超过约0.5摩尔当量时就不利于反应。如需要,可使用一种不与反应剂起反应的溶剂,例如惰性溶剂,同时又能溶解反应剂。合适的溶剂包括乙腈,二甲基甲酰胺,甲苯等,其中乙腈较优选。

将反应混合物在足够高的温度下加热足够长的时间来完成反应。通常来说,使用10-150℃,而30-100℃较佳。时间可长达72小时,而12-48小时较佳。更好的是在搅拌下和在装有除去体系中的水份的装置的容器中进行反应。

一般较方便的做法是,由合适的苯胺和三烷基甲硅烷基氯得到所需要的式III的N-三烷基甲硅烷基苯胺,并将这新鲜制得的产物直接用于反应中。

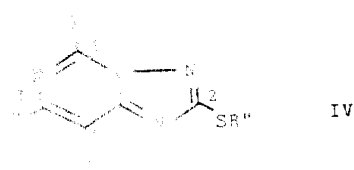
通常将过量的三烷基甲硅烷基氯加到碘化钠的乙腈淤浆中,然后加入合适的苯胺和三乙胺,经搅拌数小时后,加入醚。过滤混合物,减压蒸发除去挥发组分,得到能直接使用的N-三烷基甲硅烷基苯胺。

能用更简单的方法来制备本化合物,即通过在温和的温度下,将式II的磷酰卤在吡啶溶液中同相应取代的苯胺反应来制备。但是这样得到的收率常常不令人满意。

能通过用适当的亲核反应剂,例如于甲醇中的甲醇钠或甲硫醇钠处理其中X和/或Y为Cl的相应的式I化合物,得到其中V为氢,X和/或Y为SCH₃或OR的式I化合物。其反应条件同用于2-和4-氯嘧啶转换反应的条件相类似。较好为非水介质,能容易地达到选择性置换X位的氯,因为在X位的氯较Y位的氯的活性大得多。

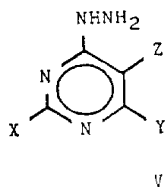
使用磷酰胺化的常规先有已知方法,用式R³C(O)Cl化合物酰化其中V为氢的式I化合物,能制得V为C(O)R³的式I化合物。

式II的1,2,4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-磷酰卤能由其中Rⁿ为氢,苄基或C₂-C₄烷基,X,Y和Z定义如同式I(但X可以不是SCH₃)的式IV化合物用含水氯仿或含水乙酸的氯处理制得。所用操作是本领域已知,在英国专利915,652中已用于制备其中取代基不同的式II化合物的制备。式IV为下式:



在制备式II化合物中用作为中间体的大多数式IV的1,2,4-三唑并[1,5-c]嘧啶化合物为已知的,并且其制备方法也是已知的。例如,将在2,5和6位任意取代的4-胍基嘧啶与二硫化碳和碱金属氢氧化物在醇溶剂中反应制得Rⁿ为氢的式IV化合物是已知的方法,见Australian Journal of chemistry, 32, 2713-2726 (1979)和其它报导。也能用三烷基胺替代硷金属烷氧基物。该反应涉及一种例外的重排反应,但可以通过对式V的取代基和式IV的相同符号命名的取代基比较,能预计出式

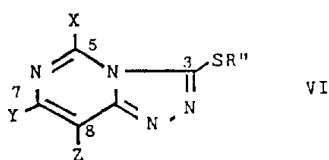
IV化合物的取代基位置，式V为下式化合物。



通过用合适的烷基化剂例如苄基氯，乙基溴丙基甲磺酸盐等对其中 R'' 为氢的相应化合物烷基化能制得其中 R'' 为苄基或 C₂-C₄ 烷基的式IV化合物。通过可以按已有技术中硫酸烷基化的标准条件进行反应。通常使用碱例如碱金属烷氧化物或叔胺。对由上面得到但未经回收的其中 R'' 为 H 的或IV化合物进行烷基比较好。

然而，在 2-位由烷氧基取代基的 4-胍基嘧啶按上面方法得不到 5-烷氧基取代的式IV化合物 (X 为烷氧基)，而形成 5-羟基化合物。为能得到式IV的 5-烷氧基化合物，可以用三氯化磷处理把 5-羟基化合物转换成 5-氯化物，然后用烷醇钠在相同的醇中处理上面所得的 5-氯化物，从而制得所需的 5-烷氧基化合物。

在式V化合物与二硫化碳和苄基氯的反应中，当使用三烷基胺如三乙胺为碱时，就会渐渐发出上面所提的例外重排，通常能回收到的产品为未重排的式VI的 1, 2, 4-三唑并[4,3-c]嘧啶，式VI为：



通常得到的是式IV和VI化合物的混合物。通过用烷醇碱金属处理，可将式VI化合物转化为式IV化合物。通常于醇溶剂中加热混合物来进行反应。通过它们在 200-280 毫微米范围内的紫外光谱来鉴别式IV和VI化合物，式IV化合物在低于 250 毫微米处有一个强吸收峰 (见 J. chem. soc. 1963, 5642-5659)。式VI化合物在反相高压液相色谱上还具有一个相对短的保留时间。

在许多优选的例子中，能进一步制备其中 X 表示 OR 和 R'' 除表示 H 外还表示一个允许基团的式IV化合物，首先由其中 X 表示 C₁-C₄ 烷基基

的式V化合物制得其中 X 为 C₁-C₄ 烷基基，而较好为甲磺基的式IV或式VI化合物，接着用 OR 基团置换烷基基，如为式VI化合物时，则进行杂环的重排。所需反应能在下面情况下完成，在有能与 C₁-C₄ 烷基基醇反应的羰基或氰基取代的乙烯基化合物存在下，在含有相应醇的介质中用 C₁-C₃ 烷基基醇碱金属处理其中 X 为 C₁-C₄ 烷基基的式IV或VI化合物。这最后提到的试剂包括马来酸二烷基酯，甲基乙烯基酮和丙烯腈一类化合物，它是用来同作为副产物形成的烷基基反应并且从溶液中除去。

采用有利于所需反应的条件。一般采用大约为等摩尔量的式VI起始化合物和羰基或氰基取代的乙烯基化合物。而另一方面，通常采用相对于式VI或VI化合物的 5 至 30 摩尔百分比的催化量的烷基基醇碱金属。采用约 0℃ 至醇溶剂沸点范围温度进行反应最好，10 分钟至 4 小时便能完成反应。通过用酸例如乙酸中和催化剂，蒸发除去溶剂和任何挥发物或加入水和收集不溶物的操作，能达到回收其中 X 为 OR 的所需要的式VI的产物，还能用常规手段进一步纯化，例如溶于二氯甲烷或一种水不混溶的溶剂，用水萃取和蒸发除去溶剂。所得固体为最终产物，通常可用溶剂如己烷和乙醇重结晶。

其中 R'' 为苄基或 C₂-C₄ 烷基，X 为 OR (R 定义如前)，Y 和 Z 各自为 OR, H, CH₃, CF₃, Cl, Br 或 F 的式IV化合物为新和有用的中间体。

制备式 I, II 和IV化合物的其它方法对本技术领域人员来说是很显然的。

式III的 N-三烷基甲硅基胺是本领域的已知物。

用作为起始物的取代的 6- (或 4-) 胍基嘧啶或制备这些化合物和用于这些方法中所需起始物的合适方法都属于已知技术。通常来说，由取代的 6- (或 4-) 卤代嘧啶同过量胍或大约为等摩尔的胍和碱如碳酸钾或碳酸钠反应制得胍基嘧啶。该反应方法与皆知的有相胺化合物是相类似的。由 D. J. Brown, 主编的嘧啶专提报告中，和由 Weisskerger 和 Taylor 编辑的 The Chemistry of Heterocyclic Compounds 中汇总了许多这方面技术报道。

虽然将式 I 的 1, 2, 4-三唑并[4,3-c]嘧啶-2-氮磺酰化合物直接用作除草剂是可能的，但最好使用混合物形式，其中含有除草有效量的本

化合物和至少一种农业上可接受的辅助剂或载体。适合的辅助剂或载体必须对有价值作物是植物无毒性的，尤其在有作物存在下，用于选择性防止杂草时，组合物中所用的浓度是植物无毒性的，并且要求不与式 I 化合物或其它组合成分发生化学反应。这种混合物可设计成直接施用于杂草或杂草的土壤中，或成浓缩物或配方，它们在施用前，通常用另外的载体和辅助剂稀释。可将混合物制成固体例如粉剂，粒剂，水分散粒剂，可湿性粉剂或液体例如可乳化浓缩液，溶液，乳剂或悬浮液。

对于本领域的技术人员来说，用于制备本发明除草混合物的合适农业辅助剂和载体是已知的。

能使用的液体载体包括水，甲苯，二甲苯，石脑油，玉米油，丙酮，甲乙酮，环己酮，三氯乙烯，全氯乙烯，乙酸乙酯，乙酸戊酯，乙酸丁酯，丙二醇单乙基醚和二乙二醇单乙基醚，甲醇，乙醇，异内醇，戊醇，乙二醇，丙二醇，和丙三醇等。在浓缩液稀释时，通常选用水作载体。

适合固体载体包括滑石粉，叶蜡石粘土，硅石，美国活性粘土，硅藻土，白垩，硅藻土，石灰，碳酸钙，膨润土，漂白土，棉子壳，麦粉，大豆粉，浮石，木粉，核桃壳粉和木素等。

时常需要在本发明的组合物中掺入一或几种表面活性剂。这类表面活性剂可有利地用于固体和液体的组合物中，尤其那些设计成在施用前用载体稀释的组合物。表面活性剂能够是适当的阴离子，阳离子或非离子，并且能用作乳化剂，湿润剂，悬浮剂或用于其他用途，典型的表面活性剂包括烷基硫酸盐类，例如乙二醇月桂基硫酸盐；烷基芳基磺酸盐例如十二烷基苯磺酸钠；烷基苯酚-亚烷基氧化加成产物，例如壬基苯酚-C₁₈乙氧基化物；醇-亚烷基氧化加成产物，例如三癸基醇-C₁₆乙氧基化物；皂类例如硬脂酸钠；烷基萘磺酸盐，例如二丁基萘磺酸钠；硫代丁二酸盐的二烷基酯，例如二(2-乙基己基)硫代丁二酸钠；山梨醇酯，例如山梨醇油酸酯；季胺，例如氯化月桂基三甲基铵；脂肪酸的聚乙二醇酯，例如聚硬脂酸乙二醇酯；环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物；和碳酸单和二烷基酯的盐类。

农业组合物中常用的其至辅助剂包括防沫剂，相溶剂，螯合剂，中和剂和缓冲剂，缓蚀剂，颜料，增味剂，渗透助剂，铺展剂，粘着剂，分散

剂，增稠剂，冰点抑制剂和抗微生物剂等。本组合物还能含有其他相容组分，例如其它除草剂，植物生长调节剂，杀真菌剂，杀虫剂等，并能同液体肥料或固体粒子肥料载体例如硝酸铵，脲素等一起配制。

本发明除草组合物中式 I 的活性组分的浓度通常为 0.001 至 98% (重量)。一般采用的浓度为 0.01 至 90% (重量)。在设计用作浓缩物的组合物中，通常活性组合的浓度为 5 至 98% (重量)，较好为 10 至 90% (重量)。这类组合物在施用前通常用惰性载体如水稀释。通常施于杂草或杂草土壤的经过稀释的组合物含有 0.001 至 5% (重量) 活性组分，而较好也是含 0.01 至 0.5%。

通过使用常规的地面或空中喷粉器和喷雾器，加入灌溉水和本领域技术人员已知的其它常规方法将本发明组合物施用于杂草或它们的土壤。

我们发现式 I 化合物是有效的出苗前和出苗后的除草剂。其中某些化合物能用于选择性控制禾本科农作物，例如玉米，小麦，大麦和稻田里的阔叶植物和坚果莎草科植物 (nutedge)，并尤其能有效用于小麦和玉米田里的选择性控制阔叶杂草。其它化合物能用于控制大豆田里的阔叶杂草。所控制的阔叶杂草种类的例子包括各类多刺 sida，牵牛花，苍耳，曼陀罗杂草，苘麻，藜和龙葵。某些禾本科杂草例如蟋蟀草的黄狐尾也经常可予以控制。对于本领域技术人员来说，都知道并非全部化合物都能控制所有杂草或对全部作物有选择性。

本文所用术语除草剂是指一种活性组分，此种组分能控制或不利地改进植物生长。除草有效量或植被控制量是指这样活性组分量能引起不利地改进效应的量，并它括偏离自然生长，枯死，调节，干燥，迟滞等。术语植物和植被是包括萌芽种子，出苗籽苗和生长植被。

在植物生长或出苗阶段，将本发明化合物直接施用于植物或其土壤时，它们显示出除草活性。根据所要控制的植物品种，植物的生长阶段，稀释度和喷雾液滴的施用参数，固体成分的颗粒大小，施用时的环境条件，采用的具体化合物，具体所用的辅助剂和载体以及土壤类型决定施用效果。按本领域已知方法调节这些和另外因素，来促进选择性的除草作用。通常来说，较好的是在出苗后将式 I 化合物施于相对未成熟的植物来获得最大程度的控制

阔叶杂草。在下列条件下施用本化合物也是较优选的，即在小麦作物田里控制阔叶杂草。

在出苗后的施用时，通常采用的施用速率为 0.001 至 10Kg/Ha，而出苗前施用时，则通常采用速率为 0.01 至 10Kg/Ha。

下列实施例用来描述本发明的各个方面。

所制备的每个化合物的质子核磁共振谱和红外光谱同设定结构相一致。使用装有 μ BondapacTMC-18 柱的 Waters Associates 公司的色谱进行高压液相色谱，水和含有 0.5% 乙酸的乙腈的混合物 (60:40) 为洗脱液。采用 254nm 的紫外检测器定组分。用装有热导检测器和充填有 5%DC-410 的直径为 175 至 250 微米 Gas Chrom Q 玻璃柱的 Hewlett-PackardTM5830-A 色谱进行气相色谱 (GLC)。用 Thomas-HooverTM 的毛细管熔点仪器测定熔点。

实施例 1

4, 5-二氯-6-甲氧基-2-甲基嘧啶的制备

用冰浴将 38g (0.17mol) 2-甲基-4, 5, 6-三氯嘧啶的 200ml 甲醇溶液冷却至 10-15℃，在搅拌下慢慢加入 25% 甲醇钠的甲醇溶液，直至 GLC 检测不出起始原料嘧啶为止。然后加入水，所得混合物用二氯甲烷萃取。减压蒸发除去萃取液中的溶剂和其它挥发物，得到白色粉状的本标题化合物，熔点 77-78℃。

实施例 2

4, 6-二氟-2-甲硫基嘧啶的制备

在反应烧瓶中制备 21.9g (0.377mol) 氟化钾的 200mlN-甲基吡咯烷酮的淤浆，并且加热蒸馏除去任何水份，当温度达到 200℃ 时，将混合物冷却至约 85℃ 并搅拌加入 24.5g (0.126mol) 4, 6-二氯-2-甲硫基嘧啶。然后在约 150mmHg 的减压下，于约 144℃ 搅拌加热混合物，直至在烧瓶中几乎不存有液体为止。将蒸馏物和剩余物合并并用醚稀释，所得混合物用水萃取数次，将剩下的醚溶液经硫酸镁干燥和减压浓缩到剩余物，进行蒸馏，收集沸点约 127℃ (150mmHg) 的馏份，得到 16.1g 白色晶体的本标题化合物，熔点 31-32℃。

实施例 3

4, 6-二溴-2-甲硫基嘧啶的制备

将 20.0g (0.126mol) 4, 6-二羟基-2-甲硫基嘧啶，150g (0.523mol) 之溴氧化磷和 600ml 乙

腈的混合物在搅拌下加热回流 3 小时。固体物趋于溶介，但是后来开始形成更多的固体物。减压蒸发除去挥发物，剩余物用二氯甲烷稀释然后再小心用水稀释。移去水相，有机相用水萃取数次，硫酸镁干燥和减压浓缩。将剩余物溶于己烷，所得溶液经硫酸镁干燥和减压浓缩得到 26.8g 白色粉末的本标题化合物，熔点 82-84℃。

实施例 4

5-氯-4-甲氧基-2-甲基-6-胍基嘧啶的制备

合并 4, 5-二氯-6-甲氧基-2-甲基嘧啶 (21g, 0.11mol)，25ml 水合胍和 25ml 水和加热回流 25 分钟。然后冷却混合物和二氯甲烷萃取。萃取物用水洗，硫酸镁干燥和减压浓缩。固体剩物经己烷萃取和干取和干燥得 12.8g (62% 理论量) 松软的白色固体的本标题化合物，熔点 158-159℃。

下列化合物按上面相似的方法制备，并相应地调节反应温度。

4-溴-2-甲硫基-6-胍基嘧啶，灰白色粉，熔点为 153-154℃；

4-甲基-2-甲硫基-6-胍基嘧啶，白色粉，熔点为 136-137℃；

5-氯-2-甲硫基-4-胍基嘧啶，白色粉，熔点为 154-155℃；

2-甲硫基-4-胍基嘧啶，棕黄色粉，熔点为 138-139℃。

实施例 5

4-氯-2-甲硫基-6-胍基嘧啶的制备

在搅拌下，将 15.8g (0.097mol) 4, 6-二氯-2-甲硫基嘧啶的 50ml 乙醇溶液慢慢加入到 11.6ml (12.0g, 0.214mol) 单水合胍的 100ml 乙醇溶液，通过外部冷却保持温度在低于 0℃。再将混合物反应 30 分钟，然后减压蒸去挥发物。剩余物用乙酸乙酯稀释，所得溶液经水萃取，硫酸镁干燥和减压浓缩得 16.0g 白色粉末的本标题化合物，熔点为 153-154℃。

元素分析 $C_5H_7FN_4S$:

计算值: %C,34.5;%H,4.05;%N,32.2

实测值: %C,34.5;%H,3.94;%N,32.2

实例 6

4-氯-2-甲硫基-5-甲氧基-6-胍基嘧啶的制备

在搅拌下，将 48.1g (0.21mol) 4, 6-二氯

13

-2-甲硫基-5-甲氧基嘧啶, 29.5g(0.21mol) 碳酸钾, 80ml 单水合肼和 80ml 水加热回流 30 分钟, 由高压液相色谱跟踪至反应完全, 冷却反应混合物和二氯甲烷萃取, 萃取物用硫酸镁干燥和减压浓缩。剩余物与己烷混合, 过滤除去固体物, 并且干燥得到 34.7g 棕黄色固体的本标题化合物, 熔点为 118-119℃。

实施例 7

2-苯硫基-8-氯-7-甲氧基-5-甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶的制备

将 5-氯-4-甲氧基-2-甲基-6-胍基嘧啶 (11.3g,0.060mol), 13.7g(0.18mol) 二硫化碳, 15.6g(0.072mol), 25% 甲醇钠的甲醇溶液和 250ml 乙醇合并, 环境温度搅拌约 1 小时, 然后加热回流 2 小时, 由 HPLC 分析跟踪反应至完全。然后在持续搅拌和回流下加入苯氯 (9.1g,0.72mol), 立即分离出固体物, 加入少量的甲醇钠和苯氯, 直至由 HPLC 分析观察环已完全苯化为止。接着冷却反应混合物并加入 10ml 乙酸。用水稀释混合物至 1 升后, 用二氯甲烷萃取, 萃取物用水洗, 硫酸镁干燥和减压浓缩。剩余物用己烷研制, 过滤和干燥, 经甲醇重结晶至 16.3g(85%理论量) 灰白色粉末的本标题化合物, 熔点为 115-116℃。

元素分析: $C_{14}H_{13}ClN_4OS$:

计算值: %C,52.4;%H,4.08;%N,17.47

重测值: %C,52.3;5H,4.04,%N,17.14

实施例 8

3-苯硫基-7-氟-5-甲硫基-1, 2, 4-三唑并[4,3-c]嘧啶的制备

将 4-氟-2-甲硫基-6-胍基嘧啶 (15.0g,0.086mol), 15.5ml(19.7g,0.258mol) 二硫化碳, 48ml(34.8g,0.344mol) 三乙胺和 400ml 乙醇合并和搅拌, 15 分钟后再在搅拌下加热回流 2.5 小时。冷却反应混合物至环境温度, 并且搅拌下加入 16.4g(0.129mol) 苯氯和反应 3 小时。减压蒸发除去挥发物, 将剩余物溶于二氯甲烷。所得溶液用水萃取, 硫酸镁干燥和减压浓缩。剩余物用己烷研制并过滤得 20.9g 黄棕色粉末的本标题化合物, 熔点为 74-77℃。其中存在着少量的 2-苯硫基-7-氟-5-甲硫基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶。核磁共振和紫外线光谱与设计结构相一致并存在有杂质。

下列化合物按相似方法制备, 所得产物的

14

nmr 和 UV 光谱与设定的结构相一致:

3-苯硫基-7-氯-5-甲硫基-1, 2, 4-三唑并[4,3-c]嘧啶, 浅黄色粉末, 熔点为 131-132℃;

3-苯硫基-7-甲基-5-甲硫基-1, 2, 4-三唑并[4,3-c]嘧啶, 浅黄色粉末, 熔点为 138-139℃;

3-苯硫基-7-溴-5-甲硫基-1, 2, 4-三唑并[4,3-c]嘧啶, 黄棕色粉末, 熔点为 125-127℃;

3-苯硫基-5-甲硫基-1, 2, 4-三唑并[4,3-c]嘧啶, 灰白色粉末, 熔点为 108-109℃; 和

3-苯硫基-8-氯-5-甲硫基-1, 2, 4-三唑并[4,3-c]嘧啶, 含有大量 1, 5-c 异构体的粘性红色油, 熔点为 103-106℃ (独立分离)。

实施例 9

2-苯硫基-7-氟-5-甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶的制备

在环境温度和搅拌下, 将 25% 甲醇钠的甲醇溶液 (1.9ml,0.0085mol) 加入到 19.9g(0.065mol) 3-苯硫基-7-氟-5-甲硫基-1, 2, 4-三唑并[4,3-c]嘧啶 (含有少量的 2-苯硫基-7-氟-5-甲硫基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶和 11.2g(0.065mol) 顺丁烯二酸二乙酯的 250ml 乙醇溶液中, 并反应 1 小时。然后加入乙酸 (4ml) 和减压蒸去挥发物。将剩余物溶解于二氯甲烷, 所得溶液用水萃取, 硫酸镁干燥和减压蒸发浓缩。剩余物经乙烷研制, 过滤和干燥到 10.7g 白色粉末的本标题化合物, 熔点为 121-122℃。nmr 和 μN 光谱与设定结构相一致。

按相似方法制得下列化合物, 产物的 nmr 和 UV 光谱与设定结构相一致:

2-苯硫基-7-氯-5-甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 灰白色粉末, 熔点为 121-122℃, 有相一致的 CHN 分析值;

2-苯硫基-7-氯-5-乙氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 白色粉末, 熔点为 85-86℃;

2-苯硫基-7-甲基-5-甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 白色粉末, 熔点为 93-94℃;

2-苯硫基-7-甲基-5-乙氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 白色粉末, 熔点为 77-78℃;

2-苯硫基-5-甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 浅黄棕色粉末, 熔点为 96-97℃;

2-苯硫基-8-氯-5-甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 浅黄色粉末, 熔点为 109-110℃ (二个异构体得到); 和

15

2-苄硫基-7-氯-5, 8-二甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 浅黄棕色粉末, 熔点为 94-95℃;

实施例 10

5-氯-7-甲氧基-2-苄硫基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶的制备

搅拌下, 将 2, 4-二甲氧基-6-胍基嘧啶 (48.4g, 0.28mol), 121.6g (1.6mol) 二硫化碳, 145.2g (1.44mol) 三乙胺和 2l 乙醇合并, 30 分钟后, 加热回流 2 小时。加入苄氯 (40.4g, 0.32mol) 和继续回流 1 小时。减压浓缩混合物, 将剩余物与 800ml 乙腈和 250ml 三氯化磷混合。搅拌下加热回流混合物 3 小时。然后减压浓缩, 将剩余物注入到冰和二氯甲烷的混合物中。分离有机相, 硅胶过滤和减压浓缩。用热乙烷萃取剩余物后, 蒸发移去己烷。所得馏份经制备性高压液相色谱纯化得约 5g 标题化合物。将不溶于己烷物溶于热的四氯化碳中。过滤和蒸发四氯化碳得一油状物, 当加入少量丙酮它便固化, 将此与先前分离所得产物合并和再用己烷萃取, 干燥剩余物得 31.2g (36% 理论收率), 纯度约 95% 的浅黄色粉末的本标题化合物。样品经 HPLC 进一步纯化后, 熔点为 140-141℃。

元素分析: $C_{13}H_{11}ClN_4OS$:

计算值: %C, 50.89; %H, 3.61; %N, 18.26

实测值: %C, 50.00; %H, 3.62; %N, 18.44

按相似方法制得 8-溴-5-氯-7-甲氧基-2-苄硫基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 有满意的元素分析结果, 熔点为 124-125℃。

实施例 11

8-氯-2-氯磺酰基-7-甲氧基-5-甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶的制备

将 2-苄硫基-8-氯-7-甲氧基-5-甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶 (2.0g, 0.0060mol), 50ml 氯仿和 50ml 水合并, 并且冰浴冷却。在温度控制低于约 10℃ 下, 搅拌下慢慢通入氯气 (4.4g, 0.060mol)。再搅拌混合物 30 分钟后, 移去含水相, 有机相经硫酸镁干燥和减压浓缩。己烷研制剩余物, 经过滤和干燥得 1.6g (90% 理论收率) 白色粉末的本标题化合物, 熔点为 100-101℃。

按相的方法制备下列化合物, 所得产物的

16

nmr 光谱同设定结构相一致:

8-氯-2-氯磺酰基-5-甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 白色粉末, 熔点为 122-124℃;

2-氯磺酰基-7-氯-5-甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 白色粉末, 熔点为 106-107℃;

7-氯-2-氯磺酰基-5, 8-二甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 浅黄色粉末, 熔点为 132-133℃

2-氯磺酰基-5-甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 白色粉末, 熔点为 128-129℃;

7-氯-2-氯磺酰基-5-甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 浅黄色粉末, 熔点为 136-137℃;

7-氯-2-氯磺酰基-5-乙氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 白色粉末, 熔点为 99-101℃;

2-氯磺酰基-5-甲氧基-7-甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 白色粉末; 和

2-氯磺酰基-5-乙氧基-7-甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 白色粉末, 熔点为 104-106℃。

实施例 12

5-氯-7-甲氧基-2-氯磺酰基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶的制备

将 5-氯-7-甲氧基-2-苄硫基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶 (10.0g, 0.033mol), 200ml 氯仿和 200ml 水合并并且冰浴冷却。搅拌下慢慢通入氯气 (10.2g, 0.143mol), 以便温度控制在约 3℃ 以下, 然后继续搅拌 30 分钟。分离出有机相, 硫酸镁干燥和经减压浓缩得 9.1g (97% 理论收率) 黄色半固体的本标题化合物。取少量用醚研制得白色粉末, 熔点为 79-80℃。

按相同方法制得 8-溴-5-氯-7-甲氧基-2-氯磺酰基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶, 熔点为 164-166℃。

实施例 13

N-(2, 6-二氯苯基)-8-氯-7-甲氧基-5-甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氯磺酰

将无水碘化钠 (11.7g, 0.078mol) 放入到 50ml 干燥乙腈中, 然后搅拌加入 8.5g (0.078mol) 氯化三甲基硅, 再加入 6.3g (0.039mol) 2, 6-二氯苯胺和 7.9g (0.078mol) 三乙胺。环境温度搅拌混合物 30 分钟, 接着减压小心蒸去挥发物, 醚稀释剩余物和进行过滤。经 GLC 分析, 溶液中的组分为 N-三乙基甲硅烷基-2, 6-二氯苯胺 (纯度约 97%), 不

溶性的醚沉淀物重复操作，减压蒸去醚。剩余物同 50ml 干燥乙腈，3.9g(0.013mol)8-氯-2-氯磺酰基-7-甲氧基-5-甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶和 0.2ml(0.003mol)二甲亚砜进行混合，搅拌混合物过夜。减压浓缩所得混合物，将固体剩余物同己烷和水混合，并且过滤。然后将剩余物溶于 400ml 二氯甲烷，所得溶液用水萃取二次，硫酸镁干燥和过滤。然后减压浓缩，剩余物与己烷混合，过滤收集，经干燥得 3.3g(60%理论收率)浅黄色粉末的本标题化合物，熔点为 255-256℃ (分解)。

元素分析: $C_{17}H_{10}Cl_2N_5O_3S$:

元素分析: %C,36.94;%H,2.38;%N,16.57

测值: %C,36.98;%H,2.41;%N,16.30

按相同的方法制备性质给出的下列化合物和表 1 中的其它化合物，得到满意的元素分析 (CHN) 结果和具有与设定结构相一致 nmr 光谱:

N- (2, 6-二氯苯基) -5-氯-7-甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰，灰白色粉末;

N- (2, 6-二氯苯基-3-甲基) -5-氯-7-甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰，熔点为 204-205℃;

N- (2, 6-二氯苯基) -8-溴-5-氯-7-甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰，粉末;

N- (2, 6-二氯-3-甲基苯基) -8-溴-5-氯-7-甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰，黄棕色粉末; 和

N- (2, 6-二氯-3-甲基苯基) -8-氯-7-甲氧基-5-甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰，熔点为 231-232℃。

实施例 14

N- (2, 6-二氯苯基) -5, 7-二甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰的制备

将 N- (2, 6-二氯苯基) -5-氯-7-甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰 (0.8g,0.002mol)同 25ml 甲醇混合，搅拌下加入 25% 的 1.34ml 甲醇钠的甲醇 (0.006mol)。10 分钟后，加入 2ml 乙酸，减压浓缩混合物。将剩余物溶于二氯甲烷中，用水萃取溶液，并且硫酸镁干燥和减压浓缩。剩余物与四氯化碳混合，过滤收集并

干燥得 0.5g 灰白色粉末的本标题化合物，熔点为 211-212℃。

元素分析: $C_{13}H_{11}Cl_2N_5O_4S$

计算值: %C,38.62;%H,2.74;%N,17.33

实测值: %C,38.09;%H,2.82;%N,17.18

按类似方法制得下列化合物，它们具有满意的元素分析和 nmr 光谱数据:

N- (2, 6-二氯-3-甲基苯基) -5, 7-二甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰，熔点为 212-213℃;

N- (2, 6-二氯苯基) -8-溴-5, 7-二甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰，熔点为 212-213℃ (分解); 和

N- (2, 6-二氯-3-甲基苯基) -8-溴-5, 7-二甲氧基-1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰，熔点为 228-229℃ (分解)。

实施例 15

出苗后除草活性的评价

式 I 代表性化合物对各种植物在出苗后控制的评价。在这些评价中，用常规的喷雾装置，将含已知浓度的化合物的含水组合物经喷雾流到生长高度为约 4 英寸 (10 厘米) 的试验植物上。喷雾组合物如下制备，将所需量的活性组分和乳化剂或分散剂在一种含水丙酮载体中混合，得到乳状液或悬液，对照植物按相同的方法喷雾上不含活性组分的类似组合物。然后，植物放置于具有利于植物生长条件的温室中。处理二个星期后，测定植物的生长和以 0 至 100 范围进行评价，这里 0 表示无作用，100 表示完全杀死。在这试验中，100ppm 表示约 0.25Kg / Ha. 试验用化合物 (选自表 1) 和植物种类，所用的施用量和所得结果列于表 2 中。(表 2、表 2 续、表 3 见文后)

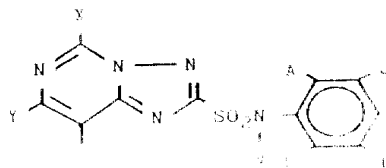
出苗前除草活性的评价

式 I 代表性化合物对各种植物在出苗前控制的评价。在这些评价中，将种子种于装有农业用泥土的盒中，然后马上将以含水乳状液或悬液形式的计量的试验化学试剂浸湿泥土表面并容许浸透入泥中，含水乳状液或悬液如下制备，将所需量的活性组分在含有 0.1% (重量) 表面活性剂的含水丙酮载体中混合制得。对照盒用不含活性组分的相似混合物浸湿。将盒放置于具有利于发芽和生长条件下的温室中，处理二个星期后，对试验在 0-100 范

围内进行分级，这里 0 表示没有作用，100 表示完全杀死。试验用植物种类和化合物（选自表 1），所用施用量和所得结果列于表 3 中。（表 3 见文后）

表 1

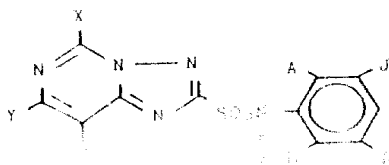
1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨基磺酰



号	X	Y	Z	V	A	B	D	J	熔点℃	元素分析
1	OCH ₃	OCH ₃	H	H	Cl	Cl	H	H	211-212	CHN
2	OCH ₃	OCH ₃	H	H	Cl	Cl	CH ₃	H	212-213	CHN
3	OCH ₃	OCH ₃	Br	H	Cl	Cl	H	H	225-226(d)	CHN
4	OCH ₃	OCH ₃	Br	H	Cl	Cl	CH ₃	H	228-229(d)	CHN
5	OCH ₃	OCH ₃	OC ₃ H ₇	H	CF ₃	SCH ₃	H	CH ₃		
6	OCH ₃	OCH ₃	F	H	CON(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H		
7	OCH ₃	OCH ₃	CF ₃	COC ₃ H ₇	F	F	H	CH ₃		
8	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₃	SO ₂ CH ₃	NHCH ₃	H	H		
9	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	SOC ₄ H ₉	Cl	CH ₃	H		
10	OCH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	H	CN	OC ₆ H ₄ Cl	H	H		
11	OC ₂ H ₅	OCH ₃	CH ₃	H	Br	SC ₆ H ₃ F ₂	H	H		
12	OCH ₃	H	CF ₃	H	CF ₃	OCH ₃	H	H		
13	OCH ₃	H	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₄	H	H		
14	OC ₂ H ₅	H	CH ₃	H	CF ₃	OCH ₃	H	H		
15	OCH ₃	CH ₃	H	H	Cl	Cl	H	H	208-209	CHN
16	OCH ₃	CH ₃	H	H	Cl	Cl	CH ₃	H	221-222	CHN
17	OCH ₃	CH ₃	H	H	F	F	H	H	187-188	CHN
18	OC ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	Cl	H	CH ₃		
19	SCH ₃	OCH ₃	H	H	CN	C ₆ H ₅	H	H		
20	SCH ₃	H	CN	COC ₂ H ₅	Cl	Cl	H	H		
21	H	OCH ₃	H	H	Br	Cl	CH ₃	H		
22	H	OC ₃ H ₇	CH ₃	COC ₄ H ₉	CONHC ₃ H ₇	CH ₃	H	H		
23	CF ₃	OCH ₃	F	H	Br	F	H	H		
24	CF ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	CO ₂ C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃		
25	CH ₃	OCH ₃	CF ₃	H	CF ₃	F	H	H		
26	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	F	F	H	H		
27	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	NO ₂	OC ₃ H ₇	H	CH ₃		

表 1(续)

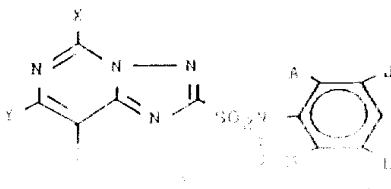
1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰



号	X	Y	Z	V	A	B	D	J	熔点℃	元素分析
28	CH ₃	OC ₂ H ₅	F	H	NO ₂	H	CH ₃	H		
29	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	Cl	Cl	H	H	234-236(d)	CHN
30	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	Cl	Cl	CH ₃	H	231-232	CHN
31	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	F	F	H	H	219-220	CHN
32	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	NO ₂	CH ₃	H	H	216-218	CHN
33	OCH ₃	OCH ₃	Cl	H	Cl	Cl	H	H	234-235(d)	CHN
34	OCH ₃	OCH ₃	Cl	H	Cl	Cl	CH ₃	H	214-215(d)	CHN
35	OCH ₃	OCH ₃	Cl	H	F	F	H	H	245-246(d)	CHN
36	H	H	OC ₂ H ₅	COCF ₃	Cl	Cl	H	H		
37	CH ₃	CH ₃	OC ₃ H ₇	COCHCl ₂	Cl	Cl	H	H		
38	CH ₃	CF ₃	OCH ₃	COC ₂ F ₄ H	Br	F	CH ₃	H		
39	CF ₃	CF ₃	OCH ₃	H	CN	OCH ₃	H	CH ₃		
40	OC ₂ H ₅	CF ₃	OCH ₃	H	CF ₃	OC ₂ H ₅	H	H		
41	OCH ₃	H	H	H	F	F	H	H	198-199(d)	CHN
42	OCH ₃	H	H	H	Cl	Cl	H	H	206-207(d)	CHN
43	OCH ₃	H	H	H	Cl	Cl	CH ₃	H	215-216(d)	CHN
44	OCH ₃	CH ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	F	H	H	175-177	CHN
45	OCH ₃	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	H	H	185-235	CHN
46	OC ₂ H ₅	CH ₃	H	H	Cl	Cl	H	H	234-235	CHN
47	OC ₂ H ₅	CH ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	F	H	H	180-185	CHN
48	OC ₂ H ₅	CH ₃	H	H	F	F	H	H	201-205	CHN
49	OCH ₃	CH ₃	Cl	H	Cl	Cl	CH ₃	H	210-211	CHN
50	OCH ₃	CH ₃	Cl	H	F	F	H	H	205-206	CHN
51	OCH ₃	CH ₃	Cl	H	Cl	Cl	H	H	240-241	CHN
52	OCH ₃	CF ₃	H	H	Cl	Cl	H	H	221-222	CHN
53	OCH ₃	CF ₃	H	H	F	F	H	H	188-189	CHN
54	OCH ₃	CF ₃	H	H	Cl	Cl	CH ₃	H	233-234	CHN

表 1(续)

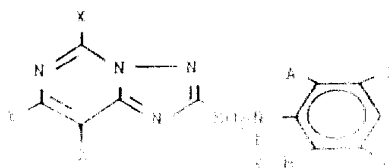
1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰



号	X	Y	Z	V	A	B	D	J	熔点℃	元素分析
55	OCH ₃	OCH ₃	Cl	H	CO ₂ CH ₃	F	H	H	208-209(d)	CHN
56	OCH ₃	OCH ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	F	H	H	166-167(d)	CHN
57	CH ₃	OCH ₃	H	H	F	F	H	H	208-209	CHN
58	CH ₃	OCH ₃	H	H	Cl	Cl	CH ₃	H	150-152	CHN
59	CH ₃	OCH ₃	H	H	Cl	Cl	H	H	169-171	CHN
60	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	Br	H	H	H	165-166	CHN
61	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	CF ₃	H	H	H	128-130	CHN
62	OCH ₃	Cl	OCH ₃	H	Cl	Cl	H	H	229-230(d)	CHN
63	OCH ₃	Cl	OCH ₃	H	Cl	Cl	CH ₃	H	211-212	CHN
64	OCH ₃	Cl	OCH ₃	H	F	F	H	H	193-194	CHN
65	OC ₂ H ₅	Cl	H	H	Cl	Cl	H	H	125-126(d)	CHN
66	OC ₂ H ₅	Cl	H	H	Cl	Cl	CH ₃	H	212-213(d)	CHN
67	OC ₂ H ₅	Cl	H	H	F	F	H	H	219-220(d)	CHN
68	OC ₂ H ₅	Cl	H	H	CO ₂ CH ₃	F	H	H	166-167(d)	CHN
69	OC ₂ H ₅	Cl	H	H	CF ₃	H	H	H	156-157(d)	CHN
70	OC ₂ H ₅	Cl	H	H	F	H	CH ₃	H	159-160	CHN
71	OC ₂ H ₅	Cl	H	H	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	237-238(d)	CHN
72	OC ₂ H ₅	F	H	H	Cl	Cl	H	H		
73	OC ₂ H ₅	F	H	H	CO ₂ CH ₃	F	H	H		
74	OCH ₃	Cl	H	H	Cl	Cl	H	H	205-206(d)	CHN
75	OCH ₃	Cl	H	H	Cl	Cl	CH ₃	H	225-226(d)	CHN
76	OCH ₃	Cl	H	H	F	F	H	H	179-180(d)	CHN
77	OCH ₃	Cl	H	H	CO ₂ CH ₃	F	H	H	185-186(d)	CHN
78	OCH ₃	Cl	H	H	CF ₃	H	H	H	189-190(d)	CHN
79	OCH ₃	Cl	H	H	F	H	CH ₃	H	164-165(d)	CHN
80	OCH ₃	Cl	H	H	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	113-114(d)	CHN
81	OCH ₃	Cl	H	H	CO ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	148-149(d)	CHN

表 1(续)

1, 2, 4-三唑并[1,5-c]嘧啶-2-氨磺酰



号	X	Y	Z	V	A	B	D	J	熔点℃	元素分析
82	OCH ₃	Cl	H	H	Br	Br	H	H	194-195(d)	CHN
83	OCH ₃	Cl	H	H	NO ₂	H	H	H	195-196(d)	CHN
84	OCH ₃	Cl	H	H	CO ₂ N(CH ₃) ₂	F	H	H	165-166(d)	CHN
85	OCH ₃	Cl	H	H	Cl	CH ₃	H	H	175-176(d)	CHN
86	OCH ₃	Cl	H	H	Br	H	H	H	172-174(d)	CHN
87	OCH ₃	Cl	H	H	CO ₂ -i-C ₃ H ₇	F	H	H	147-150(d)	CHN
88	OCH ₃	Cl	H	H	CO ₂ CH ₃	Cl	H	H	217-218(d)	CHN
89	OCH ₃	Cl	H	H	CO ₂ CH ₃	OCH ₃	H	H	178-179(d)	CHN
90	OCH ₃	Cl	H	H	CF ₃	OCH ₃	H	H	177-178(d)	CHN
91	OCH ₃	Cl	H	H	Cl	OCH ₃	H	H	162-164	CHN
92	OCH ₃	Cl	H	H	NO ₂	CH ₃	H	H	205-206(d)	CHN
93	OCH ₃	Cl	H	H	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl	H	H	191-192(d)	CHN
94	OCH ₃	Cl	H	H	F	F	CH ₃	H	178-179(d)	CHN
95	OCH ₃	Cl	H	H	F	H	H	H	179-180(d)	CHN
96	OCH ₃	F	H	H	Cl	Cl	H	H	201-202(d)	CHN
97	OCH ₃	F	H	H	F	F	H	H	179-180(d)	CHN
98	OCH ₃	F	H	H	CO ₂ CH ₃	F	H	H	180-182	CHN
99	OCH ₃	H	Cl	H	Cl	Cl	H	H	229-230	CHN
100	OCH ₃	H	Cl	H	Cl	Cl	CH ₃	H	203-205	CHN
101	OCH ₃	H	Cl	H	F	F	H	H	216-217	CHN
102	OCH ₃	H	Cl	H	CO ₂ CH ₃	F	H	H	185-187	CHN
103	OCH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	H	H	152-156	CHN
104	OCH ₃	H	Cl	H	CO ₂ CH ₃	F	H	CH ₃	175-176(d)	CHN
105	OCH ₃	H	F	H	Cl	Cl	CH ₃	H		
106	OC ₂ H ₅	H	F	H	CO ₂ CH ₃	F	H	H		

表 2
出苗后控制活性,%

号	用量 ppm	咖啡 杂草	麦仙翁 刺果皮	曼陀罗 杂草	牵牛 花	藜	苘麻	玉米	稻	小麦	大豆	黄坚果 类苔草
1	7.8	95	100	100	10	90	70	60	90	70	100	90
2	31	100	100	60	75	90	80	0	0	0	90	0
3	250	100	85	80	80	100	80	70	50	20	60	80
4	250	100	80	80	75	100	70	0	0	0	50	0
29	500	100	100	100	70	20	95	0	50	0	0	95
30	500	100	100	70	90	85	95	0	0	0	85	85
31	1000	85	80	60	70	75	75	0	-	0	10	30
32	500	100	80	90	75	0	50	50	-	-	-	-
41	7.8	95	90	90	100	89	90	20	75	0	90	100
42	31	95	90	90	90	90	98	80	85	50	90	95
52	250	100	100	100	90	100	100	90	40	70	70	70
53	125	100	90	100	90	100	80	60	20	50	70	50
54	125	95	100	90	80	90	80	50	30	50	80	0
55	31	90	90	85	85	75	80	20	70	40	90	-
56	16	88	90	88	100	75	65	35	80	50	90	-
57	500	70	40	70	30	30	70	0	0	0	35	0
58	250	98	100	30	70	0	70	0	0	0	80	0
59	500	95	100	80	70	0	75	0	0	0	25	70
62	16	95	95	95	90	20	80	25	0	0	0	0
63	500	95	100	95	90	95	90	0	0	15	80	20
64	125	90	85	95	80	80	85	0	50	0	70	20
65	7.8	88	88	95	100	85	90	55	50	75	88	70
66	16	85	88	75	100	75	90	10	0	20	86	0
67	31	90	100	88	100	90	95	65	35	20	88	70
68	7.8	85	100	98	100	85	90	0	50	20	88	60
69	3.9	88	90	45	90	45	85	0	0	0	70	0
70	16	88	88	85	90	55	88	0	0	0	85	40
71	7.8	88	100	60	90	85	85	0	10	0	88	0
74	1.0	88	90	75	85	30	70	30	0	40	40	40

表 2(续)
出苗后控制活性,%

号	用量 ppm	咖啡 杂草	麦仙翁 刺果皮	曼陀罗 杂草	牵牛 花	藜	苘麻	玉米	稻	小麦	大豆	黄坚果 类苔草
75	7.8	90	95	80	100	75	70	0	0	0	65	0
76	16	100	90	85	100	90	80	65	75	45	90	88
77	7.8	85	100	90	100	90	90	5	70	35	75	—
78	63	70	100	80	80	85	80	0	40	10	70	85
79	16	80	80	80	0	80	80	0	20	50	50	75
80	63	90	90	80	90	80	80	0	0	0	75	70
81	7.8	90	85	90	80	95	80	0	80	90	60	60
82	16	100	100	100	80	100	90	70	40	60	70	80
83	3.9	100	90	65	75	65	70	0	0	0	60	65
84	500	50	70	60	50	70	30	40	25	40	80	20
85	7.8	75	100	80	85	75	80	30	0	30	50	70
86	31	90	100	85	85	15	45	25	20	0	75	80
87	16	80	90	80	80	75	80	0	20	0	35	75
88	125	100	90	90	80	100	100	50	85	60	80	85
89	250	100	100	80	80	95	100	75	45	70	70	85
90	31	90	90	80	90	85	85	60	40	40	75	85
91	3.9	88	90	70	90	80	90	70	75	85	85	90
92	16	88	95	70	100	70	90	0	15	30	88	70
93	63	88	85	98	100	80	98	0	90	85	88	100
94	16	80	100	80	50	85	88	75	20	40	88	50
95	31	90	95	88	100	0	70	28	40	0	88	90
96	3.9	80	100	85	85	70	80	40	40	15	20	85
97	2.0	80	90	70	85	70	80	20	60	10	35	70
98	7.8	75	85	90	90	80	88	40	70	40	0	95
99	31	75	90	95	100	99	100	75	95	60	90	—
100	16	95	100	70	90	50	85	0	0	0	90	70
101	3.9	100	90	100	85	65	90	0	60	0	90	100
102	125	90	95	90	100	100	95	100	90	98	90	100
103	63	90	95	75	90	85	90	45	95	100	90	95

表 3
出苗后控制活性, %

号	用量 Kg / Ha	Black Night-shade	牵牛花	藜	苘麻
1	11	100	90	95	100
2	11	100	100	0	0
29	11	65	90	100	0
30	11	90	90	100	100
31	11	90	80	90	80
32	11	60	80	100	100
41	11	100	100	100	100
42	11	100	100	100	100
44	0.14	80	85	95	85
46	0.28	—	90	97	65
48	0.14	85	80	95	85
49	0.56	—	90	99	80
51	0.28	—	95	100	90
53	0.07	—	10	100	90
56	0.14	100	80	80	70
59	11	70	90	20	80
62	0.14	—	80	99	80
64	11	100	98	100	100
66	0.14	65	80	75	90
67	0.14	85	80	95	85
68	0.14	85	80	85	80
70	0.28	50	90	75	50
74	0.07	—	100	95	100
75	0.14	—	85	90	85
76	0.14	—	90	99	95
77	0.14	85	80	95	85
78	0.07	—	95	99	95
80	0.56	—	80	70	90
81	0.14	—	100	100	80
82	0.07	—	97	90	99
84	11	90	90	95	75
88	11	90	100	100	98
89	0.28	—	90	99	85
90	11	98	100	100	100
91	0.02	85	70	85	95
93	0.28	90	75	90	70
94	0.14	90	75	75	85
96	0.14	85	80	95	85
97	0.14	100	75	100	85
98	0.07	80	80	80	85
99	0.14	95	85	100	85
101	0.14	80	80	100	95
102	11	100	95	100	95