



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107108654 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(21)申请号 201580070145.1

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

(22)申请日 2015.12.15

代理人 张敏

(30)优先权数据

1422895.1 2014.12.22 GB

(51)Int.Cl.

G07D 513/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

A01N 43/90(2006.01)

2017.06.22

A01P 13/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/079879 2015.12.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/102253 EN 2016.06.30

(71)申请人 先正达参股股份有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72)发明人 S·E·沙纳翰 J·S·维尔斯

J·W·P·达利摩尔

J·N·斯卡特

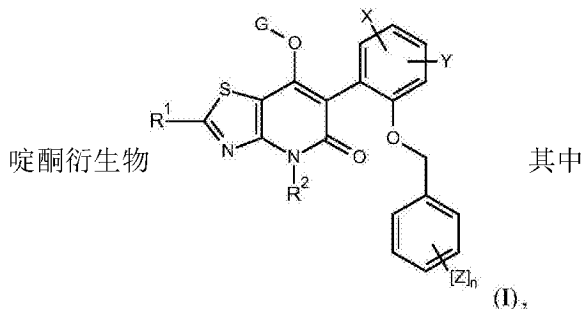
权利要求书3页 说明书21页

(54)发明名称

作为除草剂的噻唑并吡啶酮

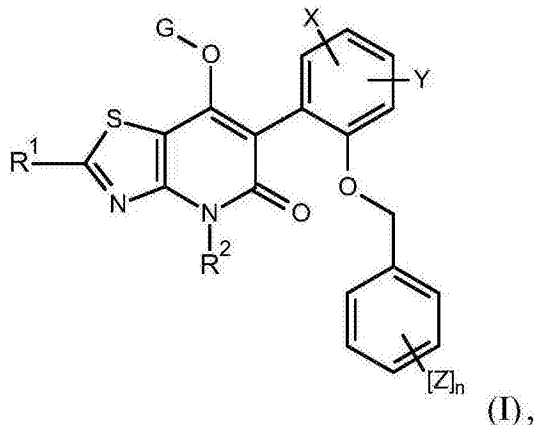
(57)摘要

本发明涉及具有化学式(I)的除草活性噻唑并吡啶酮,特别是苯氧基取代的苯基-噻唑并吡啶酮,特别是



R¹、R²、G、X、Y、Z和n是如在此所定义的。本发明还提供了其制备方法和包括这些衍生物的组合物。本发明还延伸到这些化合物和组合物作为除草剂,即用于控制不期望的植物生长的用途。特别地,这些化合物和组合物可用于控制有用植物的作物中的杂草,如阔叶双子叶杂草。

1. 一种具有化学式 (I) 的化合物



或其盐或N-氧化物,

其中:

R^1 是氢、卤素、硝基、氰基, 或选自下组, 该组由以下各项组成: C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷硫基、 C_1 - C_6 烷基亚磺酰基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 烷氧基- C_1 - C_6 烷基-、 C_1 - C_6 烷氧基- C_1 - C_6 烷氧基-、二- C_1 - C_6 烷氧基- C_1 - C_6 烷基-、和 C_1 - C_6 烷硫基- C_1 - C_6 烷基-, 它们各自任选地被1-3个卤素原子取代;

R^2 是氢; 或 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_3 - C_6 炔基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 烷氧基- C_1 - C_6 烷基-、 C_1 - C_6 烷氧基- C_1 - C_6 烷氧基-、二- C_1 - C_6 烷氧基- C_1 - C_6 烷基-、 C_1 - C_6 烷硫基- C_1 - C_6 烷基-、 C_1 - C_6 烷基亚磺酰基- C_1 - C_6 烷基-、 C_1 - C_6 烷基磺酰基- C_1 - C_6 烷基-、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_6 烷基-、或氰基- C_1 - C_6 烷基-, 它们各自任选地被1-3个卤素原子取代; 或任选地被1-3个独立地选自卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基的取代基取代的苯基; 或任选地被1-3个独立地选自卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基的取代基取代的苄基;

G 是氢、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基或芳基- C_1 - C_4 烷基-或其中芳基部分被一至五个独立地选自卤素、氰基、硝基、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基或 C_1 - C_6 烷氧基或 C(O) R^3 的取代基取代的芳基- C_1 - C_4 烷基-;

R^3 是 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基- C_1 - C_{10} 烷基-、 C_1 - C_{10} 卤代烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_4 烷氧基- C_1 - C_{10} 烷基-、 C_1 - C_4 烷硫基- C_1 - C_4 烷基-、 C_1 - C_{10} 烷氧基、 C_2 - C_{10} 烯氧基、 C_2 - C_{10} 炔氧基、 C_1 - C_{10} 烷硫基-、 NR^5R^6 、N- C_1 - C_4 烷基-氨基-、N,N-二-(C_1 - C_4 烷基)-氨基-、芳基或被1-3个可以相同或不同的 R^4 取代的芳基、杂芳基或被1-3个可以是相同或不同的 R^4 取代的杂芳基、芳基- C_1 - C_4 烷基-或其中芳基部分被1-3至三个可以是相同或不同的 R^4 取代的芳基- C_1 - C_4 烷基-、杂芳基- C_1 - C_4 烷基-或其中杂芳基部分被1-3个可以是相同或不同的 R^4 取代的杂芳基- C_1 - C_4 烷基-、芳氧基或被1-3个可以是相同或不同的 R^4 取代的芳氧基-、杂芳氧基或被1-3个可以是相同或不同的 R^4 取代的杂芳氧基、芳硫基或被1-3个可以是相同或不同的 R^4 取代的芳硫基、或杂芳硫基或被一至三个可以是相同或不同的 R^4 取代的杂芳硫基;

每个 R^4 独立地是卤素、氰基、硝基、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、 C_1 - C_4 烷氧基羰基-、 C_1 - C_4 卤代烷氧基、 C_1 - C_{10} 烷硫基-、 C_1 - C_4 卤代烷硫基-、 C_1 - C_{10} 烷基亚磺酰基-、 C_1 - C_4 卤代烷基亚磺酰基-、 C_1 - C_{10} 烷基磺酰基-、 C_1 - C_4 卤代烷基磺酰基-、芳基或被1-5个独立地选自卤素、氰基、硝基、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基或 C_1 - C_6 烷氧基的取代基取代的芳基、或杂芳

基或被1-4个独立地选自卤素、氰基、硝基、C₁-C₆烷基、C₁-C₆卤代烷基或C₁-C₆烷氧基的取代基取代的杂芳基；

R⁵和R⁶独立地选自下组，该组由以下各项组成：C₁-C₆烷基和C₁-C₆烷氧基，或者R⁵和R⁶一起可以形成吗啉基环；

X和Y各自独立地是氢、C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃卤代烷基、C₁-C₃卤代烷氧基、或卤素，

Z是C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃卤代烷基、C₁-C₃卤代烷氧基、或卤素；并且

n是0、1、2、3、4、或5中的一个整数。

2. 根据权利要求1所述的化合物，其中R¹是氢，或选自下组，该组由以下各项组成：C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基、C₁-C₆烷氧基-C₁-C₆烷氧基-、C₁-C₆-烷硫基、C₁-C₆-烷基磺酰基、C₃-C₆-环烷基、C₁-C₆-烷氧基-C₁-C₆-烷基和C₁-C₆-烷硫基-C₁-C₆-烷基，它们各自任选地被1-3个卤素原子取代。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的化合物，其中R¹选自氢、C₁-C₆-烷基、C₁-C₃-烷氧基、C₁-C₃烷氧基-C₁-C₃烷氧基-、C₁-C₃-烷硫基、C₁-C₃-烷基磺酰基、C₃-C₄-环烷基、C₁-C₃烷氧基-C₁-C₃-烷基和C₁-C₃-烷硫基-C₁-C₃-烷基。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物，其中R¹选自氢、甲基、环丙基、甲氧基、乙氧基、-S-甲基、甲基磺酰基和甲氧基乙氧基-。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物，其中R¹是氢。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物，其中R²是氢或选自下组，该组由以下各项组成：C₁-C₆-烷基、C₂-C₆-烯基、C₃-C₆-炔基、C₁-C₆-烷氧基-C₁-C₆-烷基、C₁-C₆烷氧基-C₁-C₆烷氧基、C₁-C₆-烷硫基-C₁-C₆-烷基、C₃-C₆-环烷基-C₁-C₆-烷基和氰基-C₁-C₆-烷基，它们各自任选地被1-3个卤素原子取代；或是任选取代的苯基或任选取代的苄基，其中所述任选的取代基是1-3个独立地选自卤素、C₁-C₆烷基和C₁-C₆烷氧基的取代基。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物，其中R²选自C₁-C₃-烷基、包括不超过3个卤素原子的C₁-C₃-卤代烷基、C₂-C₄-烯基、C₃-C₄-炔基、氰基-C₁-C₃-烷基、C₁-C₃-烷硫基-C₁-C₃-烷基。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物，其中R²是甲基、乙基、异丙基、烯丙基、炔丙基、二氟乙基、三氟乙基、氰基甲基、甲氧基乙基或甲硫基乙基。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物，其中R²是甲基、二氟乙基、三氟乙基或炔丙基。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物，其中X是氢、卤素、或C₁-C₃卤代烷基。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物，其中X是氢、氟、氯、溴或C₁-C₂卤代烷基。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物，其中Y是氢、C₁-C₃烷基、C₁-C₃卤代烷基、或卤素。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物，其中n是0、1或2。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物，其中每个Z独立地选自卤素、甲基、甲氧基、以及三氟甲氧基。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物，其中G是C(O)R³，且R³选自下组，该组由以下各项组成：C₁-C₆烷基、C₁-C₆烯基、C₁-C₆炔基、C₁-C₆烷基-S-、-NR⁴R⁵和任选地被一个或多

个R⁷取代的苯基。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物,其中G是C(O)NR⁴R⁵,并且R⁴和R⁵独立地选自下组,该组由以下各项组成:C₁-C₆烷基和C₁-C₆烷氧基,或者R⁴和R⁵一起可以形成吗啉基环。

17. 根据权利要求1-16中任一项所述的化合物,其中每个R⁷独立地选自下组,该组由以下各项组成:卤素、氰基、硝基、C₁-C₃烷基、C₁-C₃卤代烷基、C₁-C₃烷氧基和C₁-C₃卤代烷氧基。

18. 根据权利要求1-14中任一项所述的化合物,其中G是氢。

19. 一种除草组合物,包括根据权利要求1-18中任一项所述的除草化合物和农业上可接受的配制佐剂。

20. 根据权利要求19所述的除草组合物,进一步包括至少一种另外的杀有害生物剂。

21. 根据权利要求20所述的除草组合物,其中该另外的杀有害生物剂是除草剂或除草剂安全剂。

22. 一种控制不想要的植物生长的方法,该方法包括将如在权利要求1至18中任一项所定义的具有化学式(I)的化合物或根据权利要求19至21中任一项所述的除草组合物施用至不想要的植物或施用至其所在场所。

23. 如在权利要求1至18中任一项所定义的具有化学式(I)的化合物作为除草剂的用途。

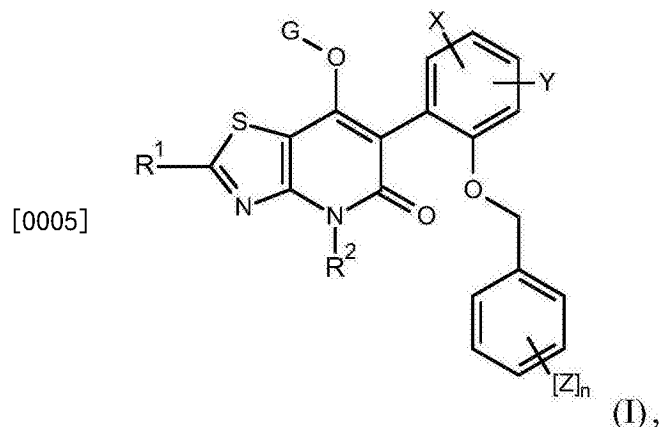
作为除草剂的噻唑并吡啶酮

[0001] 本发明涉及除草活性噻唑并吡啶酮,特别是经苄氧基-取代的-苯基-噻唑并吡啶酮衍生物,其制备方法和包括这些衍生物的组合物。本发明还延伸到这些化合物和组合物作为除草剂,即用于控制不期望的植物生长的用途。特别地,这些化合物和组合物可用于控制有用植物的作物中的杂草,如阔叶双子叶杂草。

[0002] 现有技术描述了形成具有五元或六元杂环的稠环系统的各种除草活性吡啶酮。例如,WO 2011/051212披露了与选定的五元杂环稠合并且在吡啶环的3位置处被芳基和杂芳基基团取代的吡啶酮。WO 2012/028582披露了与选定的五元和六元杂环稠合并且在吡啶环的3位置处被芳基基团取代的吡啶酮。WO 2013/144096描述了在吡啶环的3位置处被芳基或杂芳基基团取代的除草和杀虫活性的噻唑并吡啶酮。

[0003] 本发明基于如下发现:如下所示具有通式(I)的噻唑并吡啶酮(其中噻唑并吡啶酮部分在吡啶环的3位置处被经苄氧基取代的芳基部分取代)是特别有效的,并且是选择性的除草剂。

[0004] 因此,在第一方面,提供了一种具有化学式(I)的化合物



[0006] 或其盐或N-氧化物,其中: R^1 是氢、卤素、硝基、氰基,或选自下组,该组由以下各项组成: C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷基亚磺酰基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 烷氧基- C_1 - C_6 烷基-、 C_1 - C_6 烷氧基- C_1 - C_6 烷氧基-、二- C_1 - C_6 烷氧基- C_1 - C_6 烷基、和 C_1 - C_6 烷基- C_1 - C_6 烷基-,它们各自任选地被1-3个卤素原子取代;

[0007] R^2 是氢;或 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_3 - C_6 炔基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_6 烷氧基- C_1 - C_6 烷基-、 C_1 - C_6 烷氧基- C_1 - C_6 烷氧基-、二- C_1 - C_6 烷氧基- C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷基亚磺酰基- C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷基磺酰基- C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_6 烷基、或氰基- C_1 - C_6 烷基,它们各自任选地被1-3个卤素原子取代;或任选地被1-3个独立地选自卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基的取代基取代的苯基;或任选地被1-3个独立地选自卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基的取代基取代的苄基;G是氢、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基或芳基- C_1 - C_4 烷基-或其中芳基部分被一至五个独立地选自卤素、氰基、硝基、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基或C(O) R^3 的取代基取代的芳基- C_1 - C_4 烷基-;

[0008] R^3 是 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基- C_1 - C_{10} 烷基-、 C_1 - C_{10} 烷氧基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_4 烷氧基- C_1 - C_{10} 烷基-、 C_1 - C_4 烷基- C_1 - C_{10} 烷基-、 C_1 - C_{10} 烷氧基、 C_2 - C_{10}

烯氧基、C₂-C₁₀炔氧基、C₁-C₁₀烷硫基-、NR⁵R⁶、N-C₁-C₄烷基-氨基-、N,N-二-(C₁-C₄烷基)-氨基-、芳基或被1-3个可以相同或不同的R⁴取代的芳基、杂芳基或被1-3个可以是相同或不同的R⁴取代的杂芳基、芳基-C₁-C₄烷基-或其中芳基部分被1-3至三个可以是相同或不同的R⁴取代的芳基-C₁-C₄烷基-、杂芳基-C₁-C₄烷基-或其中杂芳基部分被1-3个可以是相同或不同的R⁴取代的杂芳基-C₁-C₄烷基-、芳氧基或被1-3个可以是相同或不同的R⁴取代的芳氧基-、杂芳氧基或被1-3个可以是相同或不同的R⁴取代的杂芳氧基、芳硫基或被1-3个可以是相同或不同的R⁴取代的芳硫基-、或杂芳硫基或被一至三个可以是相同或不同的R⁴取代的杂芳硫基；

[0009] 每个R⁴独立地是卤素、氰基、硝基、C₁-C₁₀烷基、C₁-C₄卤代烷基、C₁-C₁₀烷氧基、C₁-C₄烷氧基羰基-、C₁-C₄卤代烷氧基、C₁-C₁₀烷硫基-、C₁-C₄卤代烷硫基-、C₁-C₁₀烷基亚磺酰基-、C₁-C₄卤代烷基亚磺酰基-、C₁-C₁₀烷基磺酰基-、C₁-C₄卤代烷基磺酰基-、芳基或被1-5个独立地选自卤素、氰基、硝基、C₁-C₆烷基、C₁-C₆卤代烷基或C₁-C₆烷氧基的取代基取代的芳基-、或杂芳基或被1-4个独立地选自卤素、氰基、硝基、C₁-C₆烷基、C₁-C₆卤代烷基或C₁-C₆烷氧基的取代基取代的杂芳基；

[0010] R⁵和R⁶独立地选自下组，该组由以下各项组成：C₁-C₆烷基和C₁-C₆烷氧基，或者R⁵和R⁶一起可以形成吗啉基环；

[0011] X和Y各自独立地是氢、C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃卤代烷基、C₁-C₃卤代烷氧基、或卤素；

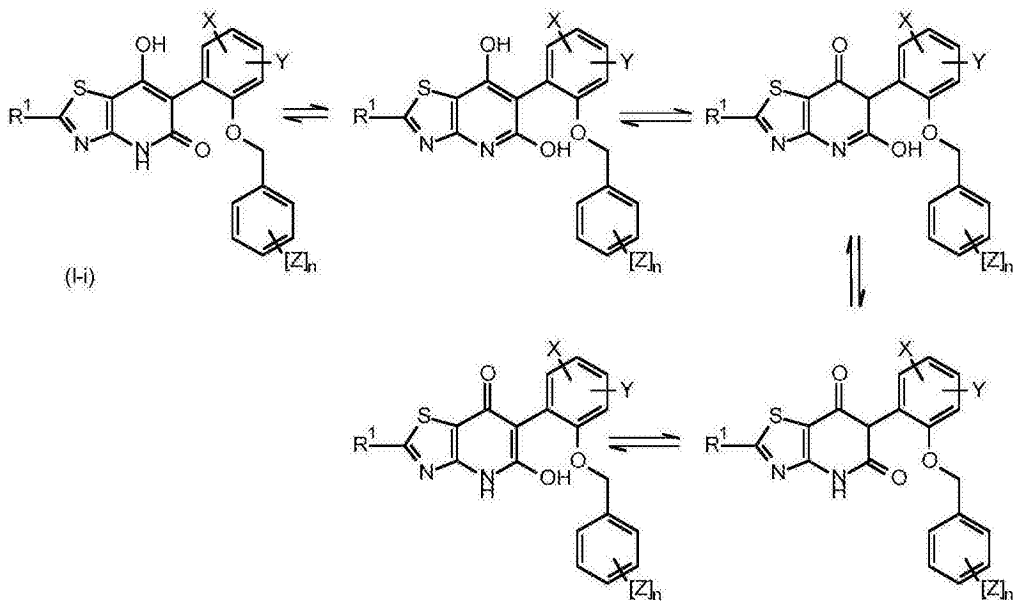
[0012] Z是C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃卤代烷基、C₁-C₃卤代烷氧基、或卤素；

[0013] 并且n是0、1、2、3、4、或5中的一个整数。

[0014] 具有化学式(I)的化合物可以包含不对称中心并且可以作为单一对映异构体、以任何比例的对映异构体对而存在，或在存在多于一个不对称中心的情况下，包含所有可能比率的非对映异构体。通常，与其他可能性相比，这些对映异构体之一具有增强的生物活性。

[0015] 类似地，在存在双取代烯烃的情况下，这些可以E或Z形式或作为任何比例的二者的混合物而存在。

[0016] 此外，具有化学式(I)的化合物可以与替代性互变异构形式处于平衡。例如，具有化学式(I-i)的化合物，即具有化学式(I)的化合物(其中R²是氢并且G是氢)可以被绘为至少五种互变异构形式：



[0017]

[0018] 应当领会的是,所有互变异构形式(单一互变异构体或其混合物)、外消旋混合物和单一异构体被包括在本发明的范围内。

[0019] 每个烷基部分单独或者作为一个较大基团(如烷氧基、烷硫基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷氨基羰基或二烷氨基羰基等)的一部分可以是直链或支链的。典型地,该烷基是例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、或正己基。烷基基团通常是 C_1 - C_6 烷基基团(除了在已经更狭窄地定义的情况下),但优选地是 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_3 烷基基团(除了在已经更狭窄地定义的情况下),并且更优选地是 C_1 - C_2 烷基基团(如甲基)。

[0020] 烯基和炔基部分可以处于直链或支链的形式,并且这些烯基部分在适当的情况下可以是具有(E)-或(Z)-构型。烯基或炔基典型地是 C_2 - C_4 烯基或 C_2 - C_4 炔基,更确切地说是乙烯基、烯丙基、乙炔基、炔丙基或丙-1-炔基。烯基与炔基部分能以任何组合包含一个或多个双和/或三键;但是优选地仅包含一个双键(对于烯基)或仅包含一个三键(对于炔基)。

[0021] 优选地,术语环烷基是指环丙基、环丁基、环戊基或环己基。

[0022] 在本说明书的背景下,术语“芳基”优选地意指苯基。如在此所用,术语“杂芳基”意指一种包含至少一个环杂原子并且由单环组成的芳香族环系统。优选地,单环将包含独立地选自氮、氧以及硫的1,2或3个杂原子。典型地,“杂芳基”是呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡唑基、咪唑基、1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、1,2,4-噁二唑基、1,3,4-噁二唑基、1,2,5-噁二唑基、1,2,3-噻二唑基、1,2,4-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基、1,2,5-噻二唑基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、1,2,3-三嗪基、1,2,4-三嗪基、或1,3,5-三嗪基。

[0023] 杂环基基团以及杂环(单独的或作为更大基团(例如杂环基-烷基-)的部分)是包含至少一个杂原子的环系统并且可以是处于单环或双环形式。优选地,杂环基基团将包含多达两个杂原子,这些杂原子将优选地选自氮、氧以及硫。杂环基基团的实例包括氧杂环丁烷基、硫杂环丁烷基、氮杂环丁烷基以及7-氧杂-双环[2.2.1]庚-2-基。包含单个氧原子作为杂原子的杂环基基团是最优选的。杂环基基团优选地是3元至8元环,更优选地3元至6元环。

[0024] 卤素(Halogen或halo)涵盖了氟、氯、溴或碘。该卤素对应地应用于其他定义背景

下的卤素,如卤代烷基或卤代苯基。

[0025] 具有从1至6个碳原子链长的卤代烷基基团是,例如氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、2,2,2-三氟乙基、2-氟乙基、2-氯乙基、五氟乙基、1,1-二氟-2,2,2-三氯乙基、2,2,3,3-四氟乙基和2,2,2-三氯乙基、七氟正丙基以及全氟正己基。

[0026] 烷氧基基团优选地具有从1至6个碳原子的链长。烷氧基是,例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基或叔丁氧基或戊氧基或己氧基异构体,优选地是甲氧基和乙氧基。还应当领会的是,两个烷氧基取代基存在于相同碳原子上。

[0027] 卤代烷氧基是,例如氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、2,2,2-三氟乙氧基、1,1,2,2-四氟乙氧基、2-氟乙氧基、2-氯乙氧基、2,2-二氟乙氧基或2,2,2-三氯乙氧基,优选地是二氟甲氧基、2-氯乙氧基、或三氟甲氧基。

[0028] C_1-C_6 -烷硫基(C_1-C_6 烷基-S-)是,例如甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基或叔丁硫基,优选地是甲硫基或乙硫基。

[0029] C_1-C_6 -烷基亚磺酰基(C_1-C_6 烷基-S(O)-)是,例如甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、丙基亚磺酰基、异丙基亚磺酰基、正丁基亚磺酰基、异丁基亚磺酰基、仲丁基亚磺酰基或叔丁基亚磺酰基,优选地是甲基亚磺酰基或乙基亚磺酰基。

[0030] C_1-C_6 -烷基磺酰基(C_1-C_6 烷基-S(O)₂-)是,例如,甲基磺酰基、乙基磺酰基、丙基磺酰基、异丙基磺酰基、正丁基磺酰基、异丁基磺酰基、仲丁基磺酰基或叔丁基磺酰基,优选地是甲基磺酰基或乙基磺酰基。

[0031] 本发明还包括农学上可接受的盐,具有化学式(I)的化合物可以与胺(例如氨、二甲胺和三乙胺)、碱金属和碱土金属碱或季铵盐碱形成这些农学上可接受的盐。在用作成盐物的碱金属和碱土金属氢氧化物、氧化物、醇化物以及碳酸氢盐和碳酸盐之中,要强调的是锂、钠、钾、镁和钙的氢氧化物、醇化物、氧化物以及碳酸盐,但尤其是钠、镁和钙的那些。还可以使用对应的三甲基铊盐。根据本发明的具有化学式(I)的化合物还包括在盐形成期间可以形成的水合物。

[0032] R^1 、 R^2 、G、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、X、Y、Z、以及n的优选值是如以下列出的,并且根据本发明的具有化学式(I)的化合物可以包括所述值的任何组合。熟练的技术人员将意识到,用于任何指定组的实施例的值可以与用于任何其他组的实施例的值组合,其中此类组合不相互排斥。

[0033] 优选地, R^1 是氢,或选自下组,该组由以下各项组成: C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 烷氧基- C_1-C_6 烷氧基-、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_1-C_6 -烷基磺酰基、 C_3-C_6 -环烷基、 C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基和 C_1-C_6 -烷硫基- C_1-C_6 -烷基,它们各自任选地被1-3个卤素原子取代;更优选地, R^1 选自氢 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_3 -烷氧基、 C_1-C_3 烷氧基- C_1-C_3 烷氧基-、 C_1-C_3 -烷硫基、 C_1-C_3 -烷基磺酰基、 C_3-C_4 -环烷基、 C_1-C_3 烷氧基- C_1-C_3 -烷基和 C_1-C_3 -烷硫基- C_1-C_3 -烷基。仍更优选地, R^1 是氢、甲基、环丙基、甲氧基、乙氧基、-S-甲基、甲基磺酰基和甲氧基乙氧基-。最优选地, R^1 是氢。

[0034] 优选地, R^2 是氢或选自下组,该组由以下各项组成: C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_6 -烯基、 C_3-C_6 -炔基、 C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 烷氧基- C_1-C_6 烷氧基-、 C_1-C_6 -烷硫基- C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_6 -环烷基- C_1-C_6 -烷基和氰基- C_1-C_6 -烷基,它们各自任选地被1-3个卤素原子取代;或是任选取代的苯基或任选取代的苄基,其中所述任选的取代基是1-3个独立地选自卤素、 C_1-C_6 烷

基和C₁-C₆烷氧基的取代基。更优选地, R²选自C₁-C₃-烷基、包括不超过3个卤素原子的C₁-C₃-卤代烷基、C₂-C₄-烯基、C₃-C₄-炔基、氰基-C₁-C₃-烷基、C₁-C₃-烷硫基-C₁-C₃-烷基。仍更优选地, R²是甲基、乙基、异丙基、烯丙基、炔丙基、二氟乙基、三氟乙基、氰基甲基、甲氧基乙基或甲硫基乙基。甚至更优选地, R²是甲基、二氟乙基、三氟乙基或炔丙基, 再更优选地, R²是甲基、二氟乙基或炔丙基, 并且最优选地, R²是2, 2-二氟乙基或炔丙基。

[0035] 优选地, G是氢或-C(O)-R³, 并且R³选自下组, 该组由以下各项组成: C₁-C₆烷基、C₂-C₆烯基、C₂-C₆炔基、C₁-C₆烷基-S-、C₁-C₆烷氧基、-NR⁵R⁶以及任选地被一个或多个R⁷取代的苯基。

[0036] 如在此所定义的, R⁵和R⁶独立地选自下组, 该组由以下各项组成: C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基-; 或它们可以一起形成吗啉基环。优选地, R⁵和R⁶独立地选自下组, 该组由以下各项组成: C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷氧基-; 或它们可以一起形成吗啉基环。更优选地, R⁵和R⁶各自独立地选自下组, 该组由以下各项组成: 甲基、乙基、丙基、甲氧基、乙氧基以及丙氧基。

[0037] 优选地, 每个R⁷独立地选自下组, 该组由以下各项组成: 卤素、氰基、硝基、C₁-C₃烷基、C₁-C₃卤代烷基、C₁-C₃烷氧基和C₁-C₃卤代烷氧基。

[0038] 优选地, R³是C₁-C₄烷基、C₂-C₃烯基、C₂-C₃炔基、-C₁-C₃烷氧基、或-NR⁵R⁶, 其中R⁵和R⁶一起形成吗啉基环。更优选地, R³是异丙基、叔丁基、甲基、乙基、炔丙基或甲氧基。

[0039] 在一组实施例中, G是氢或-C(O)-R³, 其中R³是C₁-C₄烷基、C₂-C₃烯基、C₂-C₃炔基或-C₁-C₃烷氧基。在另外一组实施例中, G是氢或-C(O)-R³, 其中R³是异丙基、叔丁基、甲基、乙基、炔丙基或甲氧基。然而, 特别优选地G是氢。

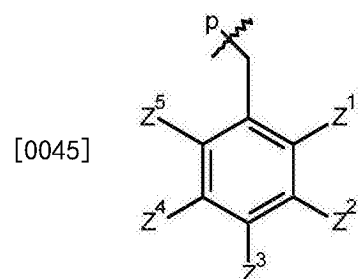
[0040] X优选地是氢、卤素或C₁-C₃卤代烷基; 更优选地氢、氟、氯、溴或C₁-C₂卤代烷基。仍更优选地氢、氟、氯、溴或C₁卤代烷基(如三氟甲基)。

[0041] 在一组实施例中, 优选的是, 相对于双环部分, X是邻位。特别优选的是, X是氟或氯, 并且相对于噻唑并吡啶酮部分, 是邻位。

[0042] Y优选地是氢、C₁-C₃烷基、C₁-C₃卤代烷基、或卤素。在某些实施方案中, Y优选地为溴或氯。

[0043] 在一组实施例中, 优选的是, 相对于苯氧基部分, Y是邻位。特别优选的是, 相对于苯氧基部分, Y是邻位, 并且是卤素, 特别是氯。

[0044] 如在此所述, Z可以是C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基、C₁-C₃卤代烷基、C₁-C₃卤代烷氧基、或卤素, 并且n是0、1、2、3、4、或5中的一个整数。因此, 具有化学式(I)的苯基部分可以如下表示, 其中p指示经由醚键与分子的其余部分的附接点:



[0046] 优选地, 每个Z基团独立地选自卤素(特别是氯)、甲基、甲氧基以及三氟甲氧基。

[0047] 优选的是, n是0、1、或2。在n是1的情况下, 优选的是, 相对于甲氧基接头, Z是对位(即, Z是在位置Z³处)。在n是2的情况下, 优选的是, 相对于该甲氧基接头, 一个取代将是对

位并且另一个将是间位(即,一个Z基团将是在位置Z²或Z⁴处,并且另一个Z基团将是在位置Z³处)。

[0048] 根据本发明的具有化学式(I)的化合物本身可以被用作除草剂,但是通常使用配制佐剂(如载体、溶剂和表面活性剂(SFA))将它们配制成除草组合物。因此,本发明进一步提供了一种除草组合物,该除草组合物包括根据以上权利要求中任一项所述的除草化合物和农业上可接受的配制佐剂。该组合物可以处于浓缩物的形式,在使用前稀释这些浓缩物,尽管也可以制成即用型组合物。通常用水进行最终稀释,但是可以替代水或除了水之外使用例如液体肥料、微量营养素、生物有机体、油或溶剂来进行。

[0049] 这些除草组合物总体上包括按重量计从0.1%到99%,尤其是按重量计从0.1%到95%的具有化学式I的化合物以及按重量计从1%到99.9%的一种配制佐剂,该配制佐剂优选地包括按重量计从0到25%的一种表面活性物质。

[0050] 这些组合物可以选自多种配制品类型,这些配制品类型中的很多从关于植物保护产物的FAO标准的发展和使用的手册(Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products),第5版,1999年中得知。这些包括可尘化粉剂(DP)、可溶性粉剂(SP)、水溶性颗粒剂(SG)、水可分散性颗粒剂(WG)、可湿性粉剂(WP)、颗粒剂(GR)(缓释或快释的)、可溶的浓缩物(SL)、油易混合的液体(OL)、超低体积液体(UL)、可乳化的浓缩物(EC)、可分散性浓缩物(DC)、乳液(水包油(EW)和油包水(EO)两者)、微乳液(ME)、悬浮液浓缩物(SC)、气溶胶、胶囊悬浮液(CS)以及种子处理配制品。在任何情况下,所选择的配制品类型将取决于所设想的具体目的以及具有化学式(I)的化合物的物理、化学和生物特性。

[0051] 可尘化粉剂(DP)可以通过将具有化学式(I)的化合物与一种或多种固体稀释剂(例如,天然粘土、高岭土、叶蜡石、膨润土、氧化铝、蒙脱石、硅藻土(kieselguhr)、白垩土、矽藻土(diatomaceous earths)、磷酸钙、碳酸钙和碳酸镁、硫、石灰、面粉、滑石以及其他有机和无机的固体载体)混合并将该混合物机械地研磨成精细粉末来制备。

[0052] 可溶性粉剂(SP)可以通过将具有化学式(I)的化合物与一种或多种水-溶性无机盐(如碳酸氢钠、碳酸钠或硫酸镁)或一种或多种水溶性有机固体(如多糖)以及任选地一种或多种湿润剂、一种或多种分散剂或所述试剂的混合物进行混合来制备以改进水分散性/水溶性。然后将该混合物研磨成细粉末。也可以将类似的组合物颗粒化以形成水溶性颗粒剂(SG)。

[0053] 可湿性粉剂(WP)可以通过将具有化学式(I)的化合物与一种或多种固体稀释剂或载体、一种或多种湿润剂以及优选地,一种或多种分散剂,以及任选地,一种或多种的悬浮剂混合来制备以促进在液体中的分散。然后将该混合物研磨成细粉末。也可以将类似的组合物颗粒化以形成水可分散性颗粒剂(WG)。

[0054] 可以如下形成颗粒剂(GR):通过将具有化学式(I)的化合物与一种或多种粉状固体稀释剂或载体的混合物造粒来形成,或者从预成型的空白颗粒通过将具有化学式(I)的化合物(或其在一适合的试剂中的溶液)吸收进多孔颗粒材料(如浮石、凹凸棒石粘土、漂白土、硅藻土、矽藻土或玉米芯粉),或通过将具有化学式(I)的化合物(或其在一适合的试剂中的溶液)吸附到硬芯材料(如沙、硅酸盐、矿物碳酸盐、硫酸盐或磷酸盐)上并且如果必要的话进行干燥。通常用于帮助吸收或吸附的试剂包括溶剂(如脂肪族和芳香族石油溶剂、

醇、醚、酮以及酯)和粘着剂(如聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、糊精、糖以及植物油)。一种或多种其他添加剂还可以包括在颗粒(例如乳化剂、湿润剂或分散剂)。

[0055] 可分散的浓缩物(DC)可以通过将具有化学式(I)的化合物溶于水或一种有机溶剂(如酮、醇或乙二醇醚)中来制备。这些溶液可以包含表面活性剂(例如以改进水稀释或防止喷雾罐中的结晶)。

[0056] 可乳化的浓缩物(EC)或水包油乳液(EW)可以通过将具有化学式(I)的化合物溶于一种有机溶剂(任选地包含一种或多种湿润剂、一种或多种乳化剂或者所述试剂的混合物)中来制备。在EC中使用的适合的有机溶剂包括芳香族烃(如烷基苯或烷基萘,以SOLVLESSO 100, SOLVLESSO 150和SOLVLESSO 200为例;SOLVLESSO是注册商标)、酮(如环己酮或甲基环己酮)和醇(如苯甲醇、糠醇或丁醇)、N-烷基吡咯烷酮(如N-甲基吡咯烷酮或N-辛基吡咯烷酮)、脂肪酸的二甲基酰胺(如C₈-C₁₀脂肪酸二甲基酰胺)和氯化烃。EC产品可以在添加到水中时自发地乳化,从而产生一种具有足够稳定性的乳液,以允许通过适当设备进行喷洒施用。

[0057] EW的制备涉及获得作为一种液体(如果它在室温下不是液体,则它可以在典型地低于70°C的合理温度下熔化)或处于溶液中(通过将它溶于适当的溶剂中)的具有化学式(I)的化合物,然后在高剪切下将所得液体或溶液乳化进包含一种或多种SFA的水中,以产生乳液。在EW中使用的适合的溶剂包括植物油、氯化烃(如氯苯)、芳香族溶剂(如烷基苯或烷基萘)以及其他在水中具有低溶解度的适当的有机溶剂。

[0058] 微乳液(ME)可以通过将水与一种或多种溶剂和一种或多种SFA的掺合物混合来制备,以自发地产生一种热力学稳定的各向同性的液体配制品。具有化学式(I)的化合物一开始就存在于水中或溶剂/SFA掺合物中。在ME中使用的适合的溶剂包括此前描述的在EC或EW中使用的那些。ME可以是水包油系统或油包水系统(存在哪种系统可以通过电导率测量来确定)并且可以适合用于在相同配制品中混合水溶性的和油溶性的杀有害生物剂。ME适合于稀释到水中,同时保持为微乳液或者形成常规的水包油乳液。

[0059] 悬浮液浓缩物(SC)可以包括具有化学式(I)的化合物的精细分开的不溶固体颗粒的水性或非水性悬浮液。SC可以任选地使用一种或多种分散剂通过在适合的介质中球磨或珠磨具有化学式(I)的固体化合物来制备,以产生该化合物的精细颗粒悬浮液。在该组合物中可以包括一种或多种湿润剂,并且可以包括悬浮剂以降低颗粒的沉降速率。可替代地,可以干磨具有化学式(I)的化合物并且将其添加到包含此前描述的试剂的水中,以产生希望的最终产物。

[0060] 气溶胶配制品包括具有化学式(I)的化合物和适合的推进剂(例如,正丁烷)。还可将具有化学式(I)的化合物溶于或分散于适合的介质(例如水或可与水混溶的液体,如正丙醇)中以提供在不加压的手动喷雾泵中使用的组合物。

[0061] 胶囊悬浮液(CS)可以通过与制备EW配制品类似的方式来制备,但具有额外的聚合阶段这样使得获得油滴的水性分散体,其中每个油滴都被聚合物壳包裹并且包含具有化学式(I)的化合物以及任选地其一种载体或稀释剂。该聚合物壳可以通过界面缩聚反应或通过凝聚程序来制备。这些组合物可以提供具有化学式(I)的化合物的控制释放并且它们可以用于种子处理。具有化学式(I)的化合物也可以被配制在可生物降解的聚合物基质中,以提供该化合物的缓慢的控制释放。

[0062] 组合物可以包括一或多种添加剂以改进组合物的生物学性能,例如通过改进在表面上的湿润性,保持力或分布;被处理表面上的防雨;或具有化学式(I)的化合物的吸收或流动。这样的添加剂包括表面活性剂(SFA)、基于油的喷雾添加剂,例如某些矿物油或天然植物油(如大豆和油菜籽油),以及这些与其他生物增强佐剂(可帮助或修饰具有化学式(I)的化合物的作用的成分)的掺合物。

[0063] 湿润剂、分散剂和乳化剂可以是阳离子类型、阴离子类型、两性类型或非-离子类型的SFA。

[0064] 适合的阳离子类型的SFA包括季铵化合物(例如鲸蜡三甲基溴化铵)、咪唑啉以及胺盐。

[0065] 适合的阴离子SFA包括脂肪酸的碱金属盐、硫酸的脂肪族单酯的盐(例如月桂硫酸钠)、磺化的芳香族化合物的盐(例如十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钙、丁基萘磺酸盐以及二-异丙基-萘磺酸钠和三-异丙基-萘磺酸钠的混合物)、醚硫酸盐、醇醚硫酸盐(例如月桂醇聚醚-3-硫酸钠)、醚羧酸盐(例如月桂醇聚醚-3-羧酸钠)、磷酸酯(来自一种或多种脂肪醇与磷酸(主要是单酯)或与五氧化二磷(主要是二酯)之间反应的产物,例如月桂醇与四磷酸之间的反应;另外这些产物可以被乙氧基化)、硫代琥珀酰胺酸盐、石蜡或烯烴磺酸盐、牛磺酸盐以及木质磺酸盐。

[0066] 适合的两性型的SFA包括甜菜碱、丙酸盐和甘氨酸盐。

[0067] 适合的非-离子类型的SFA包括环氧烷,如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其混合物,与脂肪醇(如油醇或鲸蜡醇)或与烷基苯酚(如辛基苯酚、壬基苯酚或辛基甲酚)的缩合产物;来自长链脂肪酸或己糖醇酐的偏酯;所述的偏酯与乙烯氧化物的缩合产物;嵌段聚合物(包括环氧乙烷和环氧丙烷);烷醇酰胺;单酯(例如脂肪酸聚乙炔乙二醇酯);氧化胺(例如月桂基二甲基氧化胺);和卵磷脂。

[0068] 适合的悬浮剂包括亲水性胶体(如多糖、聚乙烯吡咯烷酮或羧甲基纤维素钠)和膨胀性粘土(如膨润土或凹凸棒石)。

[0069] 本发明的组合物可以进一步包括至少一种另外的杀有害生物剂。例如,根据本发明的这些化合物也可以与其他除草剂或植物生长调节剂组合使用。在一个优选的实施例中,该额外的杀有害生物剂是一种除草剂和/或除草剂安全剂。此类混合物的实例是(其中‘I’代表具有化学式(I)的化合物)。I+乙草胺、I+三氟羧草醚、I+三氟羧草醚钠、I+苯草醚、I+丙烯醛、I+甲草胺、I+禾草灭、I+莠灭净、I+氨唑草酮、I+酰嘧磺隆、I+氯氨吡啶酸、I+杀草强、I+莎稗磷、I+黄草灵、I+莠去津、I+唑啶草酮、I+四唑嘧磺隆、I+BCPC、I+氟丁酰草胺、I+草除灵、I+苯唑磺隆(bencarbazon)、I+乙丁氟灵、I+吡草黄、I+苄嘧磺隆(bensulfuron)、I+苄嘧磺隆甲基(bensulfuron-methyl)、I+地散磷、I+灭草松、I+双苯嘧草酮、I+苯并双环酮、I+吡草酮、I+双环吡喃酮、I+治草醚、I+双丙氨膦、I+双草醚、I+双草醚钠、I+硼砂、I+丁溴啶、I+溴丁酰草胺、I+溴草腈、I+丁草胺、I+丁胺磷、I+地乐胺、I+丁苯草酮、I+丁草敌、I+卡可基酸、I+氯酸钙、I+唑草胺、I+长杀草、I+唑草酮、I+唑草酮乙基、I+整形醇(chlorflurenol)、I+整形醇甲基(chlorflurenol-methyl)、I+杀草敏、I+氯嘧磺隆(chlorimuron)、I+氯嘧磺隆乙基(chlorimuron-ethyl)、I+氯乙酸、I+绿麦隆、I+氯普芬、I+氯磺隆、I+敌草索(chlorthal)、I+敌草索二甲基(chlorthal-dimethyl)、I+吡啶酮草-乙基、I+环庚草醚、I+醚磺隆、I+咯草隆、I+烯草酮、I+炔草酸(clodinafop)、I+炔草酸炔丙基

(clodinafop-propargyl)、I+异噁草酮、I+稗草胺、I+二氯吡啶酸、I+氯酯磺草胺 (cloransulam)、I+氯酯磺草胺甲基 (cloransulam-methyl)、I+氰草津、I+环草敌、I+环丙嘧磺隆、I+噁草酮、I+氰氟草酯、I+氰氟草酯-丁基、I+2,4-D、I+杀草隆、I+茅草枯、I+棉隆、I+2,4-DB、I+甜菜安、I+麦草畏、I+敌草腈、I+2,4-滴丙酸、I+精2,4-滴丙酸、I+禾草灵、I+禾草灵甲基、I+双氯磺草胺、I+野燕枯、I+野燕枯甲基磺酸盐、I+吡氟酰草胺、I+氟吡草胺、I+噁唑隆、I+哌草丹、I+二甲草胺、I+异戊净、I+二甲吩草胺、I+精二甲吩草胺、I+噁节因、I+二甲腠酸、I+敌乐胺、I+特乐酚、I+草乃敌、I+异丙净、I+敌草快、I+敌草快二溴化物、I+氟硫草定、I+敌草隆、I+草多索、I+EPTC、I+禾草畏、I+乙丁烯氟灵、I+胺苯磺隆、I+胺苯磺隆甲基、I+乙炔利、I+甜菜味、I+氟乳醚、I+乙氧嘧磺隆、I+乙氧苯草胺、I+精噁唑禾草灵、I+精噁唑禾草灵-乙基、I+四唑酰草胺、I+硫酸亚铁、I+麦草伏-M、I+啶嘧磺隆、I+双氟磺草胺、I+吡氟禾草灵、I+吡氟禾草灵丁基、I+精吡氟禾草灵、I+精吡氟禾草灵-丁基、I+异丙吡草酯、I+氟酮磺隆、I+氟酮磺隆钠、I+氟吡磺隆、I+氟消草、I+氟噁草胺、I+氟哒嗪草酮、I+氟哒嗪草酮-乙基、I+氟节胺、I+唑嘧磺草胺、I+氟烯草酸、I+氟烯草酸-戊基、I+丙炔氟草胺、I+氟炔草胺 (flumipropin)、I+伏草隆、I+乙羧氟草醚、I+乙羧氟草醚-乙基、I+fluoxaprop、I+氟胺草唑、I+flupropacil、I+四氟丙酸、I+氟啶嘧磺隆、I+氟啶嘧磺隆-甲基-钠、I+抑草丁、I+氟啶草酮、I+氟咯草酮、I+使它隆、I+呋草酮、I+嗪草酸、I+嗪草酸-甲基、I+氟磺胺草醚、I+甲酰胺磺隆、I+调节膦、I+草铵膦、I+草铵膦铵、I+草甘膦、I+氟氯吡啶酯、I+氯吡嘧磺隆、I+氯吡嘧磺隆-甲基、I+吡氟氯禾灵、I+精吡氟氯禾灵、I+环嗪酮、I+咪草酯、I+咪草酯-甲基、I+甲氧咪草烟、I+甲咪唑烟酸、I+灭草烟、I+灭草啞、I+咪草烟、I+唑吡嘧磺隆、I+茛草酮、I+茛嗪氟草胺 (indaziflam)、I+碘甲烷、I+碘甲磺隆 (iodosulfuron)、I+碘甲磺隆-甲基-钠 (iodosulfuron-methyl-sodium)、I+碘苯腈、I+异丙隆、I+异噁隆、I+异噁酰草胺、I+异噁氯草酮、I+异噁唑草酮、I+异噁草醚、I+卡灵草、I+乳氟禾草灵、I+环草定、I+利谷隆、I+2-甲-4-氯丙酸、I+精2-甲-4-氯丙酸、I+苯噁草胺、I+氟磺酰草胺、I+甲基二磺隆、I+甲基二磺隆-甲基、I+硝磺草酮、I+威百亩、I+噁唑酰草胺、I+苯嗪草酮、I+吡唑草胺、I+甲苯噁隆、I+灭草唑、I+甲基腠酸、I+甲基杀草隆、I+异硫氰酸-甲基、I+异丙甲草胺、I+高效异丙甲草胺、I+磺草唑胺、I+甲氧隆、I+嗪草酮、I+甲磺隆、I+甲磺隆甲酯、I+草达灭、I+绿谷隆、I+萘丙胺、I+敌草胺、I+抑草生、I+草不隆、I+烟嘧磺隆、I+正甲基草甘膦、I+壬酸、I+达草灭、I+油酸 (脂肪酸)、I+坪草丹、I+嘧苯胺磺隆、I+氨磺乐灵、I+丙炔噁草酮、I+噁草酮、I+环氧嘧磺隆、I+噁嗪草酮、I+乙氧氟草醚、I+百草枯、I+百草枯二氯化物、I+克草猛、I+二甲戊乐灵、I+五氟磺草胺、I+五氯苯酚、I+甲氯酰草胺、I+环戊噁草酮、I+烯草胺、I+甜菜宁、I+毒莠定、I+氟吡酰草胺 (picolinafen)、I+唑啉草酯、I+哌草磷、I+丙草胺、I+氟嘧磺隆、I+氟嘧磺隆-甲基、I+氨氟乐灵、I+环苯草酮、I+调环酸钙、I+扑灭通、I+扑草净、I+扑草胺、I+敌稗、I+啞草酯、I+扑灭津、I+苯胺灵、I+异丙草胺、I+丙苯磺隆、I+丙苯磺隆钠、I+拿草特、I+苜草丹、I+氟磺隆、I+双唑草腈、I+吡草醚、I+吡草醚-乙基、I+磺酰草吡啶 (pyrasulfotole)、I+吡啶特、I+吡嘧磺隆、I+吡嘧磺隆-乙基、I+苜草唑 (pyrazoxyfen)、I+嘧啶肟草醚、I+稗草畏、I+氯苯哒醇 (pyridafol)、I+哒草特、I+环酯草醚、I+嘧草醚、I+嘧草醚-甲基、I+pyrimisulfan、I+嘧硫草醚、I+嘧硫草醚钠、I+派罗克杀草砒 (pyroxasulfone)、I+甲氧磺草胺、I+快杀稗、I+氯甲喹啉酸、I+灭藻醌、I+喹禾灵、I+精喹禾灵、I+砒嘧磺隆、I+苯嘧磺草胺、I+稀禾定、I+环草隆、I+西玛津、I+西草净、I+氯酸钠、I+磺草酮、I+甲磺草胺、I+甲嘧磺隆、I+甲嘧磺隆-甲基、

I+草硫膦 (sulfosate)、I+磺酰磺隆、I+硫酸、I+丁噻隆、I+特呋三酮、I+环磺酮、I+吡喃草酮、I+特草定、I+甲氧去草净、I+特丁津、I+去草净、I+甲氧噻草胺、I+噻草啉、I+噻吩磺隆、I+噻酮磺隆 (thiencarbazone)、I+噻吩磺隆-甲基、I+禾草丹、I+苯吡唑草酮、I+肟草酮、I+野麦畏、I+醚苯磺隆、I+三嗪氟草胺、I+苯磺隆、I+苯磺隆-甲基、I+绿草定、I+草达津、I+三氟啉磺隆、I+三氟啉磺隆钠、I+氟乐灵、I+氟胺磺隆、I+氟胺磺隆-甲基、I+三羟基三嗪、I+抗倒酯 (trinexapac-ethyl)、I+三氟甲磺隆、I+[3-[2-氯-4-氟-5-(1-甲基-6-三氟甲基-2,4-二氧代-1,2,3,4-四氢嘧啶-3-基)苯氧基]-2-吡啶基氧基]乙酸乙酯 (CAS RN 353292-31-6)。本发明的这些化合物还可以与W0 06/024820和/或W0 07/096576中披露的除草化合物组合。

[0070] 具有化学式(I)的化合物的混合配伍物还可以处于酯或盐的形式,例如在杀有害生物剂手册(The Pesticide Manual),第十四版,英国作物保护委员会(British Crop Protection Council),2006中所提到。

[0071] 具有化学式(I)的化合物还可以在具有其他农用化学品(如杀真菌剂、杀线虫剂或杀昆虫剂)的混合物中使用,这些农用化学品的实例在杀有害生物剂手册中给出。

[0072] 具有化学式(I)的化合物与混合配伍物的混合比优选地是从1:100至1000:1。

[0073] 这些混合物可以有利地用于以上提到的这些配制品中(在这种情况下“活性成分”涉及具有化学式I的化合物与混合配伍物的对应混合物)。

[0074] 根据本发明的具有化学式(I)的这些化合物还可以与一种或多种安全剂组合使用。同样,根据本发明的一种具有化学式(I)的化合物与一种或多种另外的除草剂的混合物也可以与一种或多种安全剂组合使用。这些安全剂可以是AD 67(MON 4660)、解草啉、解毒啉、环丙磺酰胺(CAS RN 221667-31-8)、二氯丙烯胺、解草啉-乙基、解草啉、氟草肟、解草恶啉和对应的R异构体、双苯恶啉酸-乙基、吡啶解草酸-二乙基、解草腈、N-异丙基-4-(2-甲氧基-苯甲酰基氨基磺酰基)-苯甲酰胺(CAS RN 221668-34-4)。其他可能性包括例如在EP 0365484中披露的安全剂化合物,例如N-(2-甲氧基苯甲酰基)-4-[(甲基氨基羰基)氨基]苯磺酰胺。特别优选的是具有化学式I的化合物与环丙磺酰胺、双苯恶啉酸-乙基、解毒啉和/或N-(2-甲氧基苯甲酰基)-4-[(甲基-氨基羰基)氨基]苯磺酰胺的混合物。

[0075] 具有化学式I的化合物的这些安全剂还可以处于酯或盐的形式,例如像在杀有害生物剂手册,第14版(BCPC),2006中所提及的。提及解毒啉还适用于其锂、钠、钾、钙、镁、铝、铁、铵、季铵、铈或磷盐(如在W0 02/34048中披露的),并且对解草啉乙酯(fenclorazole-ethyl)的提及还适用于解草啉(fenclorazole),等等。

[0076] 优选地,具有化学式(I)的化合物与安全剂的混合比是从100:1至1:10,尤其是从20:1至1:1。

[0077] 这些混合物可有利地用于以上提到的配制品中(在这种情况下“活性成分”涉及具有化学式I的化合物与安全剂的对应混合物)。

[0078] 本发明仍进一步提供了一种在包括作物植物和杂草的场所处选择性地控制杂草的方法,其中该方法包括向该场所施用杂草控制量的根据本发明的组合物。‘控制’意指杀死、减少或延迟生长或防止或减少发芽。通常有待控制的植物是不想要的植物(杂草)。“场所”意指植物正生长或将生长的区域。

[0079] 具有化学式(I)的化合物的施用比率可以在宽的限度内变化并且取决于土壤的性

质、施用的方法(出苗前或出苗后;拌种;施用至种子沟;免耕法施用等)、作物植物、待控制的杂草、盛行的气候条件以及其他受施用方法、施用时间以及目标作物支配的因素。根据本发明的具有化学式I的化合物通常以从10g/ha至2000g/ha,尤其是从50g/ha到1000g/ha的比率施用。

[0080] 通常通过喷洒该组合物进行施用,典型地是通过用于大面积的装在拖拉机上的喷洒机,但是还可以使用其他方法如撒粉(针对粉末)、滴加或浸湿。

[0081] 可以使用根据本发明的组合物的有用植物,包括作物如谷物,例如大麦和小麦、棉花、油菜籽油菜、向日葵、玉米、稻、大豆、甜菜、甘蔗以及草皮。

[0082] 作物植物还可以包括树,如果树、棕榈树、椰子树或其他坚果。还包括藤本植物(如葡萄)、灌木果树、果实植物和蔬菜。

[0083] 作物应被理解为还包括通过常规的育种方法或通过基因工程已经赋予对除草剂或多种类别的除草剂(例如ALS-抑制剂、GS-抑制剂、EPSPS-抑制剂、PPO-抑制剂、ACC酶-抑制剂以及HPPD-抑制剂)的耐受性的那些作物。通过常规的育种方法已经赋予其对咪唑啉酮(例如,甲氧咪草烟)的耐受性的作物的一个实例是Clearfield®夏季油菜(卡罗拉(canola))。通过基因工程方法而赋予对除草剂的耐受性的作物的实例包括例如草甘膦和草丁膦抗性的玉米品种,这些玉米品种在RoundupReady®和LibertyLink®商标名下是可商购的。在一个具体优选方面,该作物植物已经如在例如WO 2010/029311中所传授的被工程化,以过表达尿黑酸茄呢基转移酶。

[0084] 农作物还应理解为通过基因工程方法已经赋予其对有害昆虫有抗性的那些农作物,例如Bt玉米(对欧洲玉米螟有抗性)、Bt棉花(对棉铃象鼻虫有抗性)以及还有Bt马铃薯(对科罗拉多甲虫有抗性)。Bt玉米的实例是NK®的Bt 176玉米杂合体(先正达种子(Syngenta Seeds))。Bt毒素是由苏芸金芽孢杆菌土壤细菌天然形成的一种蛋白质。毒素或能够合成此类毒素的转基因植物的实例描述于EP-A-451 878、EP-A-374 753、WO 93/07278、WO 95/34656、WO 03/052073以及EP-A-427 529中。包括一个或多个编码杀昆虫剂抗性和表达一种或多种毒素的基因的转基因植物的实例是KnockOut®(玉米)、YieldGard®(玉米)、NuCOTIN33B®(棉花)、Bollgard®(棉花)、NewLeaf®(马铃薯)、NatureGard®以及Protexcta®。其植物作物或种子材料均可以是抗除草剂的并且同时是抗昆虫摄食的(“叠加的”转基因结果)。例如,种子可以在具有表达杀虫的Cry3蛋白的能力的同时是耐草甘膦的。

[0085] 作物还应被理解为包括通过常规的育种或基因工程的方法获得并且包含所谓的输出性状(例如改进的储存稳定性、更高的营养价值以及改进的香味)的那些。

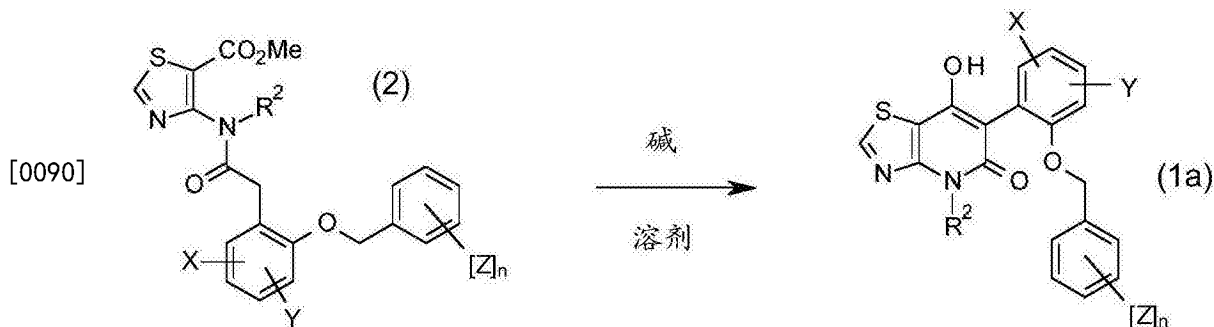
[0086] 其他有用的植物包括例如在高尔夫球场、草地、公园以及路旁的或者商业上种植用于草地的草皮草,以及观赏植物,如花卉或者灌木。

[0087] 可以使用这些组合物来控制不想要的植物(统称为‘杂草’)。有待控制的杂草包括单子叶的物种,例如剪股颖属、看麦娘属、燕麦属、臂形草属、雀麦属、蒺藜草属、莎草属、马唐属、稗属、稗属、黑麦草属、雨久花属、筒轴茅属、慈姑属、蔗草属、狗尾草属以及高粱属;和双子叶的物种,例如苘麻属、苋属、豚草属、藜属、菊属、白酒草属、拉拉藤属、番薯属、旱金莲属、黄花稔属、白芥属、茄属、繁缕属、婆婆纳属、堇菜属以及苍耳属。杂草还可以包括可被认为是作物植物但是在作物区外生长的植物(‘逃逸者(escapes)’),或从先前栽培的不同作

物留下的种子生长的植物(‘志愿者(volunteers)’)。此类志愿者或逃逸者可以是对某些其他除草剂耐受的。

[0088] 本发明的这些化合物可以根据以下方案制备,其中取代基 R^1 、 R^2 、 G 、 R^3 、 X 、 Y 、 Z 和 n 具有(除非另行明确说明)此前所述的定义。如在反应方案1中所示,可以由具有化学式(2)的化合物制备本发明的某些化合物(1a)。

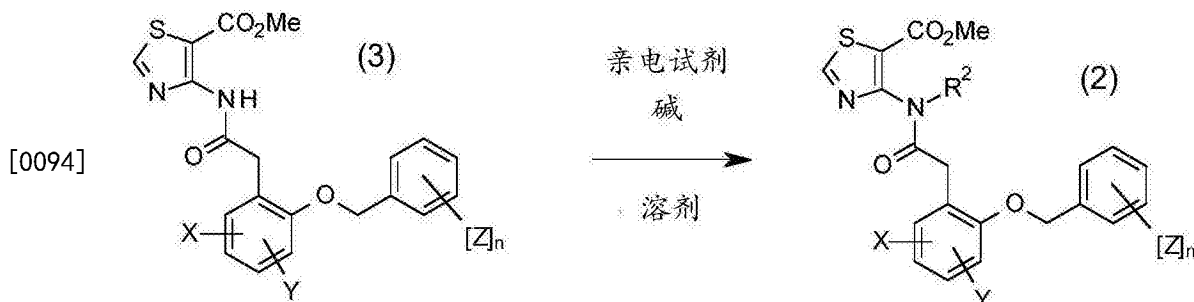
[0089] 反应方案1



[0091] 具有化学式(1a)的化合物可以通过在 -10°C 和 50°C 之间的温度下,在合适的溶液用合适的碱处理酰胺化合物(2)来制备。合适的碱的实例是NaH或LiHMDS,并且合适的溶剂的实例是四氢呋喃[THF]或N,N-二甲基甲酰胺[DMF]。

[0092] 如在反应方案2中所示,可以由具有化学式(3)的化合物制备具有化学式(2)的化合物。

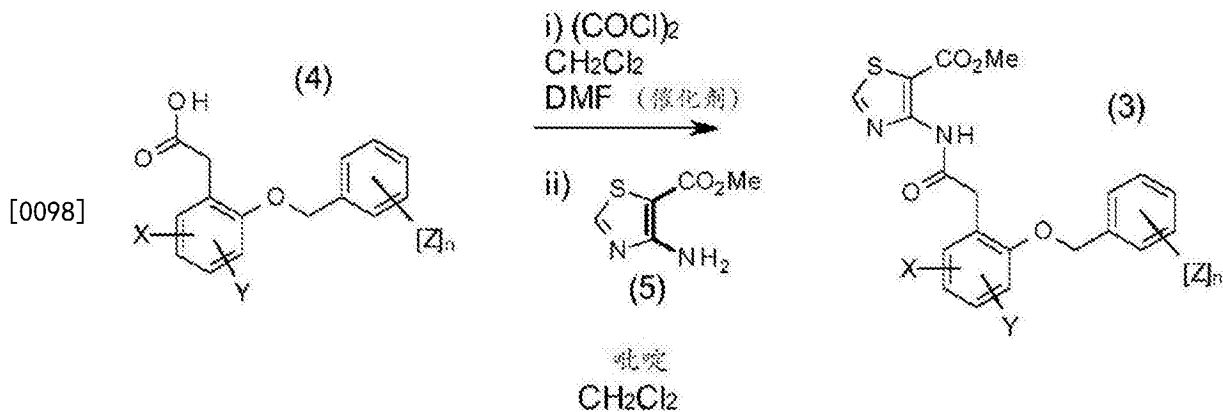
[0093] 反应方案2



[0095] 具有化学式(2)的化合物可以通过将化合物(3)用一种亲电烷化剂在适合的碱和溶剂存在下、在 0°C 与 100°C 之间的温度下进行N-烷基化来制备。适合的亲电试剂的实例是炔丙基溴、甲基碘、硫酸二甲酯或2,2-二氟乙基三氟甲磺酸酯。合适的碱的实例是NaH、二异丙基乙胺或碳酸钾,合适的溶剂的实例是THF或乙腈。

[0096] 具有化学式(3)的化合物可以通过将氨基-噻唑(5)用苯基乙酸(4)进行酰胺偶联来制备,如在反应方案3中所示。

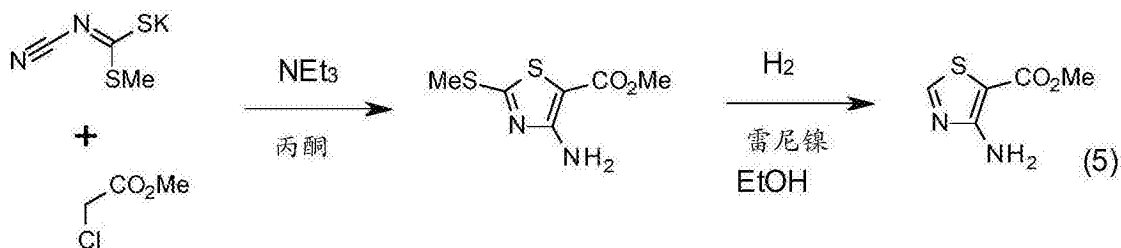
[0097] 反应方案3



[0099] 根据反应方案4(从PCT专利申请W0 2012/087976中已知的方法)制备氨基-噻唑(5)。氰基亚胺基二硫代甲酸甲酯单钾盐易于商购获得。

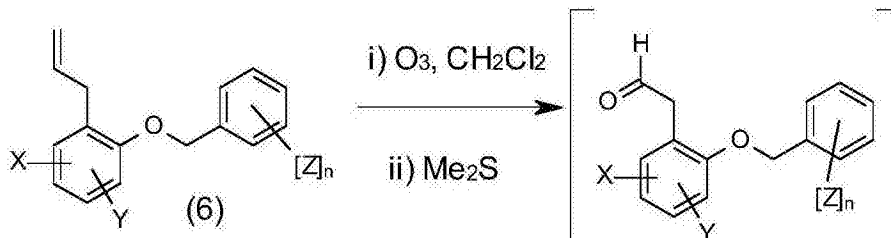
[0100] 反应方案4

[0101]

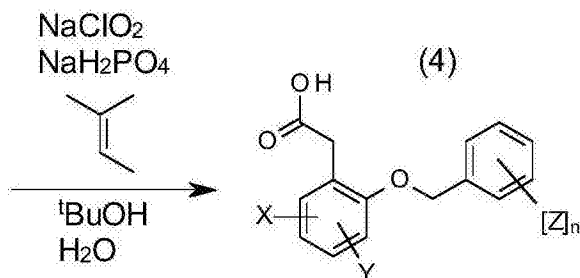


[0102] 具有化学式(4)的化合物可以根据反应方案5通过烯烃(6)的氧化来制备。

[0103] 反应方案5

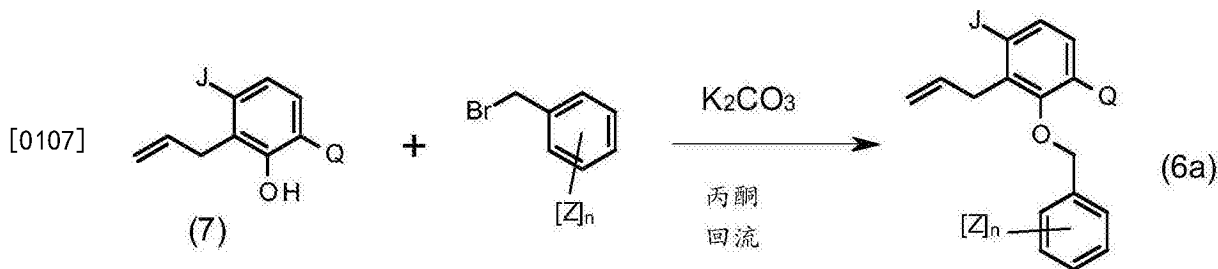


[0104]



[0105] 某些烯烃化合物(6),尤其是子集(6a),可以通过将2-烯丙基-苯酚(7)用一种苄基卤化物化合物进行O-烷基化来制备,如在反应方案6中所示。

[0106] 反应方案6

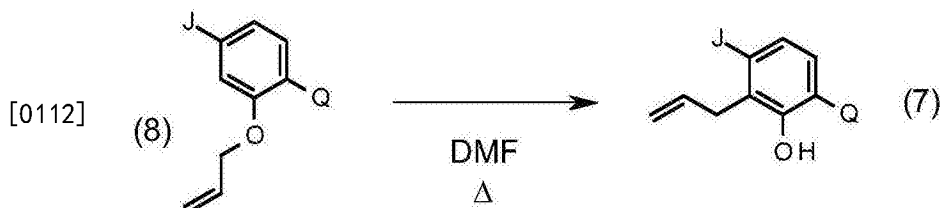


[0108] J=H、卤素或卤代烷基

[0109] Q=卤素

[0110] 关于反应方案6,许多苄基卤化物是可商购的。一个实例是苄基溴。2-烯丙基-苯酚(7)可以如在反应方案7中所示的来制备。

[0111] 反应方案7

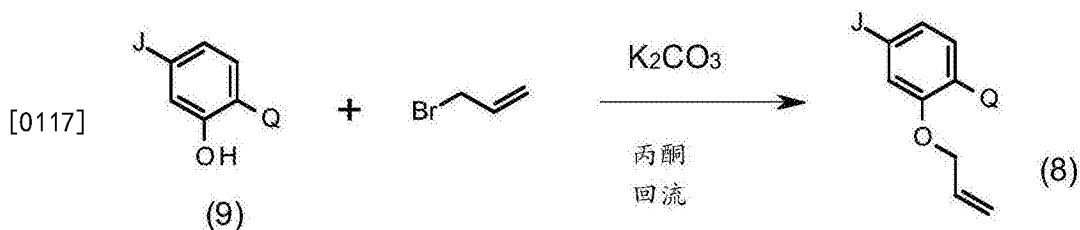


[0113] J=H、卤素或卤代烷基

[0114] Q=卤素

[0115] 关于反应方案7,化合物(8)的实例是2-烯丙氧基-1,4-二氯-苯,其可以根据化学会志柏尔金汇刊第2辑(J.Chem.Soc.,Perkin Trans.2),2001,1824来制备。其他化合物(8)可以根据反应方案8,用相似的方法来合成。

[0116] 反应方案8



[0118] J=H、卤素或卤代烷基

[0119] Q=卤素

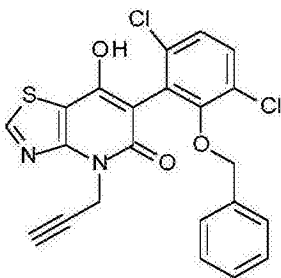
[0120] 关于反应方案8,许多酚化合物(9)是可商购的。一个实例是2,5-二氯苯酚。

[0121] 现在通过举例更详细地说明本发明的不同方面和实施例。应当理解的是,在不偏离本发明范围的情况下,可以对细节做出修改。

[0122] 制备实例

[0123] 实例1:6-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)-7-羟基-4-丙-2-炔基-噻唑并[4,5-b]吡啶-5-酮的制备

[0124]



[0125] 1.1 2-烯丙基-3,6-二氯-苯酚

[0126] 将2-烯丙氧基-1,4-二氯-苯(1.0g, 4.9mmol, 1.0当量)和DMF(0.1mL)的混合物在220℃的外部温度下加热1小时。允许将该混合物冷却至室温并且在真空中浓缩,以提供呈棕色油的2-烯丙基-3,6-二氯-苯酚(0.99g, 99%)。

[0127]

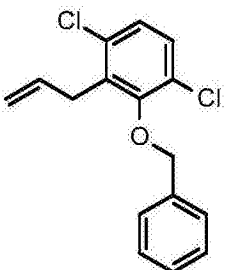


[0128] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ_{H} : 7.18-7.08 (1H, m) 6.95-6.85 (1H, m) 6.02-5.84 (1H, m) 5.71 (1H, s) 5.14-4.99 (2H, m) 3.59 (2H, dt)。

[0129] 1.2 2-烯丙基-3-苄氧基-1,4-二氯-苯

[0130] 将苄基溴(3.2mL, 27mmol, 1.1当量)添加至2-烯丙基-3,6-二氯-苯酚(5.0g, 25mmol, 1.0当量)和碳酸钾(3.7g, 27mmol, 1.1当量)于丙酮(49mL)中的悬浮液中,并且将该混合物在回流下加热6小时。允许将该混合物冷却至室温并过滤。将滤液在真空中浓缩并且将粗产物通过快速柱色谱进行纯化,以提供呈无色油的2-烯丙基-3-苄氧基-1,4-二氯-苯(4.031g, 56%)。

[0131]

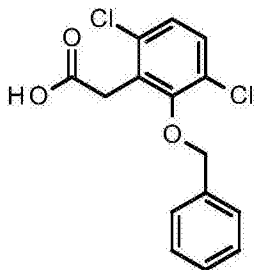


[0132] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ_{H} : 7.54-7.49 (2H, m), 7.45-7.35 (3H, m), 7.27-7.24 (1H, m), 7.15 (1H, d), 6.01-5.90 (1H, m), 5.10-4.97 (4H, m), 3.59 (2H, dt)。

[0133] 1.3 2-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)乙酸

[0134] 将2-烯丙基-3-苄氧基-1,4-二氯-苯(38.1g, 130mmol, 1.00当量)于二氯甲烷(650mL)中的溶液在三颈烧瓶中冷却至-78℃。将一侧颈连接到包含KI的水性溶液(100mL, 15%w/w)的Dreschel瓶上。将臭氧鼓泡通过该溶液,直至2-烯丙基-3-苄氧基-1,4-二氯-苯已经完全被消耗(4小时)。将空气鼓泡通过该溶液持续10分钟,以去除过量的臭氧。停止气体通过该溶液的鼓泡并且添加二甲基硫醚(95.4mL, 1300mmol, 10.0当量)。允许将该混合物加温至室温并搅拌12小时。将该混合物用盐水(2x 200mL)洗涤,并且使有机萃取物通过疏水性玻璃料。将该混合物在真空中浓缩,以提供一种黄色油(43g)。将该残余物溶于叔丁醇(260mL)和水(130mL)的混合物中并且然后冷却至0℃。添加2-甲基丁-2-烯(135mL, 1300mmol, 10.0当量)、磷酸二氢钠(62.4g, 520mmol, 4.00当量)和亚氯酸钠(44.1g,

390mmol, 3.00当量)。将该混合物搅拌2小时,然后用盐水(300mL)和2.0M盐酸(300mL)稀释。将该混合物用EtOAc (3x 200mL)萃取。将合并的有机萃取物用焦亚硫酸钠的饱和水性溶液(200mL)洗涤,然后使其通过疏水玻璃料并在真空中浓缩,以提供一种淡黄色固体(41.4g)。将残余物悬浮于H₂O (200mL)中并且添加NaOH的水性溶液(30mL, 2.0M),得到一种澄清溶液。将该混合物用Et₂O (100mL)洗涤并且通过添加浓HCl (20mL)将水层酸化,导致沉淀的形成。将该混合物过滤并且将滤渣(filtrand)在真空中干燥,以提供呈白色固体的2-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)乙酸(29.2g, 72%)。



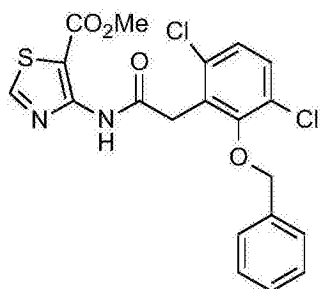
[0135]

[0136] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ_H: 7.48-7.44 (2H, m), 7.42-7.31 (4H, m), 7.17 (1H, d), 5.04 (2H, s), 3.85 (2H, s)。

[0137] 1.4-甲基-4-[[2-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)乙酰基]氨基]噁唑-5-甲酸

[0138] 向2-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)乙酸(1.50g, 4.82mmol)在二氯甲烷(15mL)中的搅拌溶液中添加DMF (0.05mL)。将混合物在冰/水浴中冷却。逐滴添加乙二酰氯(0.83mL, 9.64mmol),并且然后将反应混合物在环境温度下搅拌1.5小时。GC/MS分析(将等分试样淬灭到甲醇中之后)显示所消耗的起始原料,并形成酰氯(检测为甲酯衍生物)。将反应混合物蒸发至干,并溶于二氯甲烷(7.5mL)中。

[0139] 分别地,将甲基-4-氨基噁唑-5-甲酸(572mg, 3.62mmol)溶于二氯甲烷(15mL)和吡啶(0.97mL, 12.05mmol)的混合物中并冷却至0°C。将酰氯溶液逐滴添加到氨基噁唑中,保持反应在0°C下。添加完成之后,将反应混合物在环境温度下再搅拌2小时。然后用二氯甲烷稀释,并且依次用1NHCl、饱和NaHCO₃溶液、水和盐水洗涤。将有机物用Na₂SO₄干燥,过滤并蒸发至干。通过快速柱色谱纯化,得到粗目标化合物,将其用20% v/v乙醚在己烷中溶液的研磨,得到呈灰白色固体的甲基-4-[[2-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)乙酰基]氨基]噁唑-5-甲酸(1.1g, 51%)。



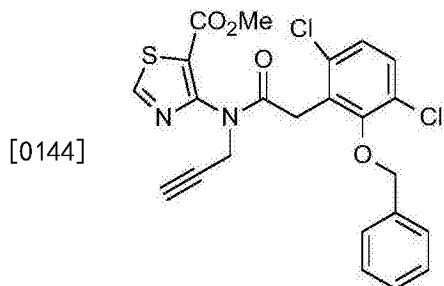
[0140]

[0141] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ_H: 9.8 (bs, 1H), 8.8 (s, 1H), 7.45 (d, J=6.8, 2H), 7.35-7.28 (m, 4H), 7.19 (d, J=8.4, 1H), 5.09 (s, 2H), 4.11 (s, 2H), 3.85 (s, 3H)。

[0142] 1.5-甲基-4-[[2-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)乙酰基]-丙-2-炔基-氨基]噁唑-5-甲酸

[0143] 在环境温度下向甲基-4-[[2-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)乙酰基]氨基]噁唑-5-甲

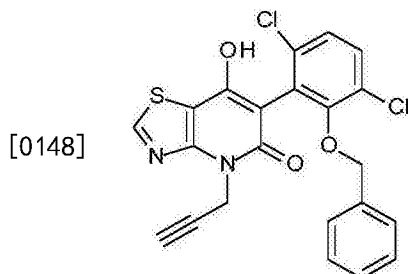
酸(1.1g, 2.44mmol)在乙腈(25mL)中的搅拌溶液中添加 K_2CO_3 (842mg, 6.1mmol), 然后添加炔丙基溴(0.46mL, 6.1mmol)。将反应混合物回流10小时, 然后允许冷却。将混合物用水和乙酸乙酯稀释, 分离并保持有机层, 并且再用乙酸乙酯再萃取水层。将合并的有机层用盐水洗涤, 用 Na_2SO_4 干燥, 过滤并蒸发, 得到粗残余物。快速柱色谱得到呈黄色油的甲基4-[[2-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)乙酰基]-丙-2-炔基-氨基]噻唑-5-甲酸(650mg, 54%)。



[0145] 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ_H : 8.80 (s, 1H), 7.51 (d, $J=7.0$, 2H), 7.40-7.33 (m, 3H), 7.22 (s, 1H), 7.09 (d, $J=8.6$, 1H), 4.96 (s, 2H), 4.64 (s, $J=2.3$, 2H), 3.74 (s, 3H), 3.70 (s, 2H)。

[0146] 1.6 6-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)-7-羟基-4-丙-2-炔基-噻唑并[4,5-b]吡啶-5-酮

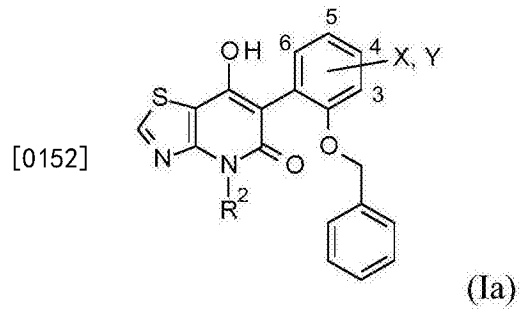
[0147] 在 $0^\circ C$ 下, 向甲基4-[[2-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)乙酰基]-丙-2-炔基-氨基]噻唑-5-甲酸(550mg, 1.12mmol)在 N,N -二甲基甲酰胺(5mL)中的搅拌溶液中添加氢氧化钠(60%分散在油中, 50mg, 1.4mmol)。然后将反应混合物在环境温度下搅拌1小时。TLC分析显示起始原料消耗。将混合物用2NHC1淬灭并用乙酸乙酯萃取。将有机层用 Na_2SO_4 干燥, 蒸发至干, 并且粗产物通过快速柱色谱纯化, 以给出呈灰白色固体的6-(2-苄氧基-3,6-二氯-苯基)-7-羟基-4-丙-2-炔基-噻唑[4,5-b]吡啶-5-酮(300mg, 58%)。



[0149] 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ_H : 11.46 (s, 1H), 9.40 (s, 1H), 7.58 (d, $J=8.8$, 1H), 7.39 (d, $J=8.8$, 1H), 7.14-7.09 (m, 5H), 5.01 (s, 2H), 4.84-4.76 (m, 2H), 3.16 (s, 1H)。

[0150] 下表1提供本发明的具有化学式(I)的化合物的30个具体实例, 其中 R^1 是H, G是H, 且n是0, 且 R^2 、X和Y如表所示。使用如上述的一般方法制备化合物1.001、1.007、1.009、1.011、1.017、1.019、1.021、1.027和1.029。

[0151] 表1本发明的除草化合物的实例。



[0153] 在化学式 (Ia) 中, 所述化学式 (Ia) 代表具有化学式 (I) 化合物, 其中 R^1 为 H, G 为 H, 且 n 为 0, 为了清楚起见, 示出了用于表示 X 和 Y 位置的编号系统。

[0154]

化合物	R ²	X	Y	NMR
1.001	-CH ₂ C≡ CH	6-Cl	3-Cl	¹ H NMR (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ _H : 11.46 (1H, bs), 9.40 (1H, s), 7.58 (1H, d), 7.40 (1H, d), 7.17-7.05 (5H, m), 5.07-4.95 (2H, m), 4.86-4.74 (2H, m), 3.17 (1H, s)。
1.002	-CH ₂ C≡ CH	6-Cl	3-Br	
1.003	-CH ₂ C≡ CH	6-Br	3-Cl	
1.004	-CH ₂ C≡ CH	6-Br	3-Br	
1.005	-CH ₂ C≡ CH	H	3-Cl	
1.006	-CH ₂ C≡ CH	H	3-Br	
1.007	-CH ₂ C≡ CH	6-F	3-Cl	¹ H NMR (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ _H : 11.53 (1H, bs), 9.41 (1H, s), 7.62-7.56 (1H, m), 7.18-7.07 (5H, m), 5.10-4.90 (2H, m), 4.90-4.75 (2H, m), 3.18 (1H, s)。
1.008	-CH ₂ C≡ CH	6-F	3-Br	
1.009	-CH ₂ C≡ CH	6-CF ₃	3-Cl	
1.010	-CH ₂ C≡ CH	6-CF ₃	3-Br	
1.011	-Me	6-Cl	3-Cl	¹ H NMR (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ _H : 11.25 (1H, s), 9.36 (1H, s), 7.57 (1H, d), 7.39 (1H, d), 7.17-6.99 (5H, m), 4.89-4.73 (2H, m), 3.62 (3H, s)。
1.012	-Me	6-Cl	3-Br	
1.013	-Me	6-Br	3-Cl	
1.014	-Me	6-Br	3-Br	
1.015	-Me	H	3-Cl	
1.016	-Me	H	3-Br	
1.017	-Me	6-F	3-Cl	¹ H NMR (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ _H : 11.32 (1H, bs), 9.36 (1H, s), 7.60-7.54

[0155]

化合物	R ²	X	Y	NMR
				(1H, m), 7.17-7.04 (6H, m), 4.90-4.72 (2H, m), 3.62 (3H, s)。
1.018	-Me	6-F	3-Br	
1.019	-Me	6-CF ₃	3-Cl	¹ H NMR (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ _H : 11.25 (1H, s), 9.35 (1H, s), 7.79 (1H, d), 7.63 (1H, d), 7.15-7.06 (3H, m), 7.03-6.98 (2H, m), 4.94-4.82 (2H, m), 3.58 (3H, s)。
1.020	-Me	6-CF ₃	3-Br	
1.021	-CH ₂ CHF ₂	6-Cl	3-Cl	¹ H NMR (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ _H : 11.58 (1H, bs), 9.39 (1H, s), 7.58 (1H, d), 7.39 (1H, d), 7.19-7.03 (5H, m), 6.27 (1H, tt), 4.85-4.73 (2H, m), 4.73-4.61 (2H, m)。
1.022	-CH ₂ CHF ₂	6-Cl	3-Br	
1.023	-CH ₂ CHF ₂	6-Br	3-Cl	
1.024	-CH ₂ CHF ₂	6-Br	3-Br	
1.025	-CH ₂ CHF ₂	H	3-Cl	
1.026	-CH ₂ CHF ₂	H	3-Br	
1.027	-CH ₂ CHF ₂	6-F	3-Cl	¹ H NMR (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ _H : 11.65 (1H, bs), 9.40 (1H, s), 7.63-7.56 (1H, m), 7.19-7.04 (6H, m), 6.28 (1H, tt), 4.88-4.73 (2H, m), 4.73-4.62 (2H, m)。
1.028	-CH ₂ CHF ₂	6-F	3-Br	
1.029	-CH ₂ CHF ₂	6-CF ₃	3-Cl	¹ H NMR (400 MHz, <i>d6</i> -DMSO) δ _H : 11.59 (1H, bs), 9.38 (1H, s), 7.80 (1H, d), 7.64 (1H, d), 7.17-6.99 (5H, m), 6.23 (1H, tt), 4.86 (2H, s), 4.70-4.58 (2H, m)。
1.030	-CH ₂ CHF ₂	6-CF ₃	3-Br	

[0156] 生物学实例

[0157] B1出苗后功效

[0158] 将多种测试物种的种子(例如像龙葵(*Solanum nigrum*) (SOLNI)、反枝苋(*Amaranthus retroflexus*) (AMARE)、大狗尾草(*Setaria faberi*) (SETFA)、稗草(*Echinochloa crus-galli*) (ECHCG)、牵牛花(*Ipomoea hederacea*) (IPOHE)和多年生黑麦草(*Lolium perenne*) (LOLPE))播种在盆中的标准土壤中。在受控条件下、在一个温室中(在24°C/16°C下,白天/夜晚;14个小时光照;65%湿度)培养8天之后(出苗后),用一种水性喷雾溶液来喷洒这些植物,该水性喷雾溶液源自技术活性成分在包含0.5%吐温20(聚氧乙烯

脱水山梨糖醇单月桂酸酯, CAS RN 9005-64-5) 的丙酮/水 (50:50) 溶液中的配制品。以 1000 和 62.5g/ha 施用化合物。然后使这些测试植物在受控条件下、在一个温室只能种 (在 24°C/16°C 下, 白天/夜晚; 14 个小时光照; 65% 湿度) 中生长, 并且每日浇水两次。在 13 天之后, 对该测试给植物造成的损害百分数进行评价。以五分制形式测定生物活性 (5=80%-100%; 4=60%-79%; 3=40%-59%; 2=20%-39%; 1=0%-19%)。

[0159] 表 2 通过出苗后施用具有化学式 (I) 的化合物对杂草物种的控制

[0160]

化合物	施用比率 (g/ha)	LOLPE	SOLNI	AMARE	SETFA	ECHCG	IPOHE
1.001	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	5	5	5	5	5	5
1.007	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	5	5	5	5	5	5
1.009	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	5	5	5	5	5	5
1.011	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	2	5	4	2	3	5
1.017	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	4	5	4	1	2	5
1.019	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	3	5	4	3	3	5
1.021	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	4	5	5	4	4	5
1.027	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	4	5	5	3	3	5
1.029	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	2	5	4	2	3	4