

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07D335/06

C07D409/12 A01N 43/18

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97181970.X

[43]公开日 2000年3月15日

[11]公开号 CN 1247536A

[22]申请日 1997.12.24 [21]申请号 97181970.X

[30]优先权

[32]1996.12.27 [33]JP [31]349866/96

[86]国际申请 PCT/JP97/04785 1997.12.24

[87]国际公布 WO98/29406 日 1998.7.9

[85]进入国家阶段日期 1999.8.27

[71]申请人 出光兴产株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 鎌野秀树 那须野一郎 山本弘志

小池和好

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 杨丽琴

权利要求书 7 页 说明书 94 页 附图页数 0 页

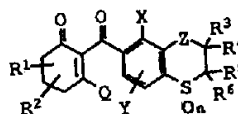
[54]发明名称 环己二酮衍生物和应用其的除草剂

[57]摘要

通式(I)

代表的环己二酮衍生物及其盐,以及含有其作为有效成分的除草剂。

本发明提供的上述除草剂及其盐,在如玉米的旱地栽培作物中进行土壤处理或茎叶处理不会产生药害,并能够在低剂量下选择性地防治广谱的旱地杂草。

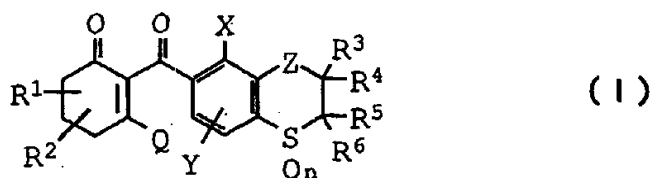


(I)

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 通式(I)所示环己二酮衍生物或其盐,

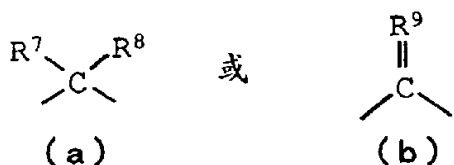


5 其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子或 C_1-C_6 烷基,
 R^3-R^6 各自独立地为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基或卤原子,
 n 为 0、1 或 2,

X 为 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧基、 C_2-C_6 烷氧基烷基、 C_1-C_6 烷硫基、 C_1-C_6 卤代烷硫基、 C_1-C_6 烷基亚磺酰基或 C_1-C_6 烷基磺酰基,

10 Y 为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧基、 C_2-C_6 烷氧基烷基,

Z 为下式的基团



15 其中 R^7 和 R^8 各自独立地为氢原子、卤素原子、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 烷硫基或基团 $-NR^{10}R^{11}$, 当 R^7 或 R^8 或者两者为 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 烷硫基时, 其上的氢原子可被 1-13 个卤素原子或 C_1-C_6 烷氧基取代, 当碳原子数是 C_2-C_6 时, 基团中可含有不饱和键, 而且, 当碳原子数是 C_3-C_6 时, 基团中可含有环结构, R^{10} 和 R^{11} 为氢原子,

20 当 R^7 和 R^8 均为 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 烷硫基时, R^7 和 R^8 中的碳原子彼此可结合形成 3-7 元环,

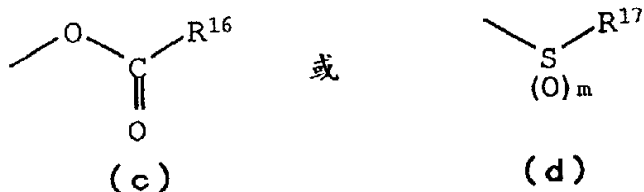
25 当 R^7 和 R^8 均为烷基, 排除通式(I)化合物中 X 为 C_1-C_6 烷基、卤原子或卤代烷基, R^3, R^4, R^5 和 R^6 全为氢原子的情况,

当 R^7 和 R^8 之一是烷氧基, 另外一个为氢原子, 烷氧基中的氢原子

不被卤原子和烷氧基取代，或烷氧基中不含不饱和键或环状结构时，排除 X 为 C₁-C₆ 烷基，R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 全为氢原子的情况，

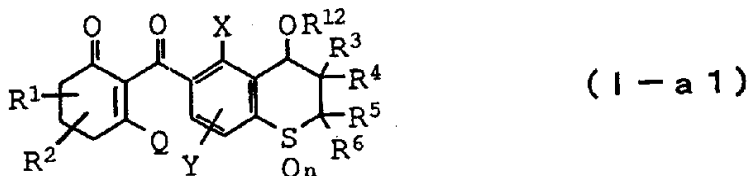
R⁹ 为氧原子，硫原子或 C₁-C₆ 烷氧基亚胺基、当 R⁹ 为 C₁-C₆ 烷氧基亚胺基时，其上的氢原子可被 1-13 个卤素取代，当 R⁹ 碳原子数是 C₂-C₆ 时，可含有不饱和键，但是当 R⁹ 为 C₁-C₆ 烷氧基亚胺基，其中的氢原子不被卤原子取代，或未形成不饱和键时，排除 X 为 C₁-C₆ 烷基，R³、R⁴、R₅ 和 R⁶ 全为氢原子的情况，

Q 为羟基或基团：



10 其中 R¹⁶ 和 R¹⁷ 为 C₁-C₆ 烷基，C₁-C₆ 卤代烷基，或可被 C₁-C₆ 烷基，C₁-C₆ 卤代烷基，卤原子，氰基或硝基取代的苯基，m 为 0、1 或 2。

2. 通式 (I-a1) 代表的环己二酮衍生物或其盐，



15 其中 R¹ 和 R² 各自独立地为氢原子或 C₁-C₆ 烷基，
 R³-R⁶ 各自独立地为氢原子、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 卤代烷基或卤原子，
 n 为 0、1 或 2，
 X 为 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 卤代烷基、卤原子、C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 卤
 20 代烷氧基、C₂-C₆ 烷氧基烷基、C₁-C₆ 烷硫基、C₁-C₆ 卤代烷硫基、C₁-C₆
 烷基亚磺酰基或 C₁-C₆ 烷基磺酰基，

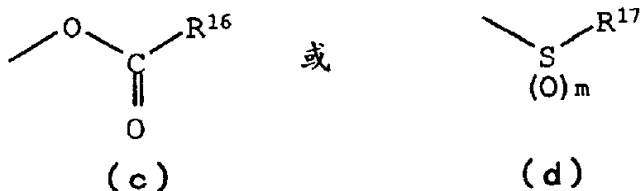
Y 为氢原子、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 卤代烷基、卤原子、C₁-C₆ 烷氧基、
 C₁-C₆ 卤代烷氧基、C₂-C₆ 烷氧基烷基，

25 R¹² 为 C₁-C₆ 烷基或 C₁-C₆ 卤代烷基，或者 R¹² 可被 C₁-C₆ 烷氧基取代，
 当 R¹² 碳原子数是 C₂-C₆ 时，基团中可含有不饱和键，当 R¹² 碳原子数是



C_3-C_6 时, 基团中可含有环结构, 但是当 R^{12} 为 C_1-C_6 烷基时, 排除 X 为 C_1-C_6 烷基, R^3, R^4, R^5 和 R^6 全为氢原子的情况,

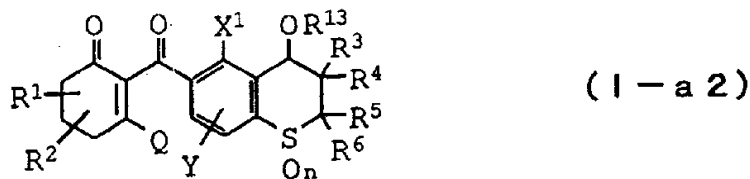
Q 为羟基或基团:



5

其中 R^{16} 和 R^{17} 为 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基, 或可被 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子、氰基或硝基取代的苯基, m 为 0、1 或 2.

3. 通式 (I-a2) 代表的环己二酮衍生物或其盐,



10

其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子或 C_1-C_6 烷基,

R^3-R^6 各自独立地为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基或卤原子,
 n 为 0、1 或 2,

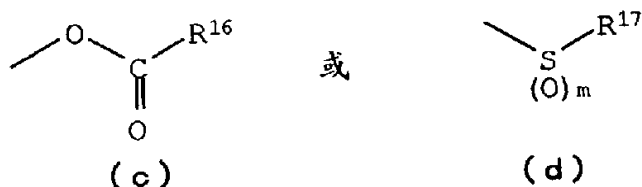
X^1 为 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧基、

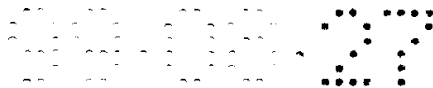
15 C_2-C_6 烷氧基烷基, C_1-C_6 烷硫基、 C_1-C_6 卤代烷硫基、 C_1-C_6 烷基亚磺酰基或 C_1-C_6 烷基磺酰基,

Y 为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧基, C_2-C_6 烷氧基烷基,

Q 为羟基或基团:

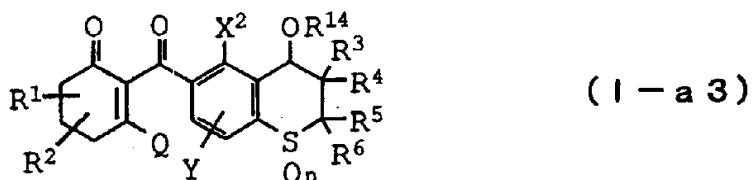
20





其中 R^{16} 和 R^{17} 为 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基, 或可被 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子, 氰基或硝基取代的苯基, m 为 0、1 或 2。

4. 通式 (I-a3) 代表的环己二酮衍生物或其盐,



5

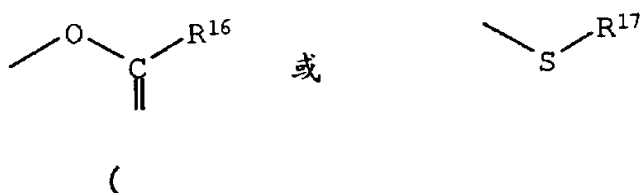
其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子或 C_1-C_6 烷基,

R^3-R^6 各自独立地为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基或卤原子, R^{14} 为 C_1-C_6 卤代烷基、烷氧基烷基、烯基、卤代烯基烷基或炔基烷基, n 为 0、1 或 2,

10 X^2 为 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧基、 C_2-C_6 烷氧基烷基、 C_1-C_6 烷硫基、 C_1-C_6 卤代烷硫基、 C_1-C_6 烷基亚磺酰基或 C_1-C_6 烷基磺酰基,

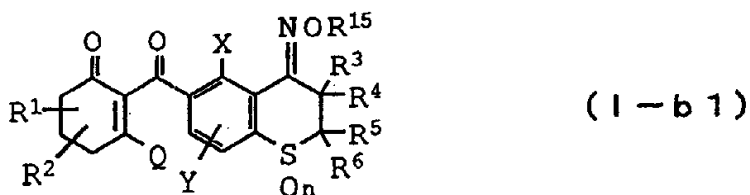
Y 为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧基, C_2-C_6 烷氧基烷基,

15 Q 为羟基或基团:



其中 R^{16} 和 R^{17} 为 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基, 或可被 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子, 氰基或硝基取代的苯基, m 为 0、1 或 2。

20 5. 通式 (I-b1) 代表的环己二酮衍生物或其盐,



其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子或 C_1-C_6 烷基,

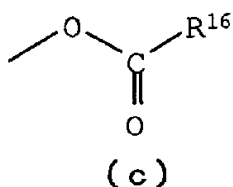
R^3-R^6 各自独立地为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基或卤原子,
n 为 0、1 或 2,

5 X 为 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧基、 C_2-C_6 烷氧基烷基、 C_1-C_6 烷基硫基、 C_1-C_6 卤代烷基硫基、 C_1-C_6 烷基亚磺酰基或 C_1-C_6 烷基磺酰基,

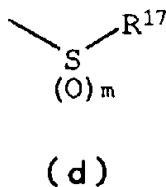
Y 为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧基、 C_2-C_6 烷氧基烷基,

10 R^{15} 为 C_1-C_6 烷基或 C_2-C_6 烯基, 当 R^{15} 为 C_1-C_6 烷基时, 排除 X 为 C_1-C_6 烷基, 而且 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 全为氢原子的情况,

Q 为羟基或基团:

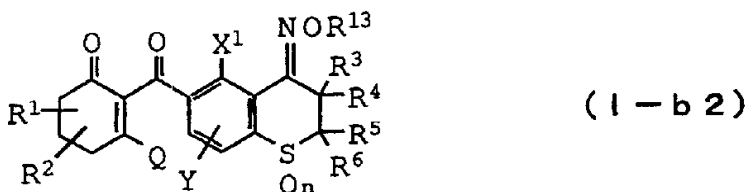


或



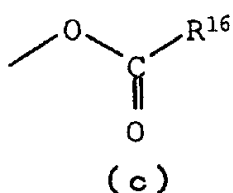
15 其中 R^{16} 和 R^{17} 为 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基, 或可被 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子、氰基或硝基取代的苯基, m 为 0、1 或 2.

6. 通式 (I-b2) 代表的环己二酮衍生物或其盐,

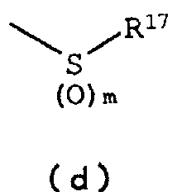


20 其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子或 C_1-C_6 烷基,

R^3-R^6 各自独立地为氢原子、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基或卤原子, R^{13}



或



其中 R^{16} 和 R^{17} 为 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基，或可被 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子，氰基或硝基取代的苯基， m 为 0、1 或 2。

5 8. 根据权利要求 1-7 任一项记载的环己二酮衍生物或其盐，其中 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为氢原子或甲基。

9. 根据权利要求 1-7 任一项记载的环己二酮衍生物或其盐，其中 Y 在二氢苯并噻喃环的 8 位取代。

10 10. 根据权利要求 1-7 任一项记载的环己二酮衍生物或其盐，其中 n 为 0 或 2。

11. 一种除草剂，其至少含有从权利要求 1-10 中任一项记载环己二酮衍生物及其盐中选出的一种作为活性成分。



说明书

环己二酮衍生物和应用其的除草剂

技术领域

5 本发明涉及环己二酮衍生物和含有其的除草剂,更具体的涉及对玉米等作物没有药害、在低剂量下能够防治广谱的旱地杂草的环己二酮衍生物和含有其的除草剂。

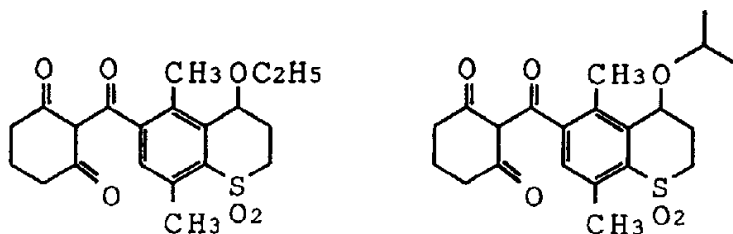
背景技术

10 对于节省劳动力的防治杂草和改善农作物的生长性状,除草剂是非常重要的药剂,因此长期以来广泛地研究和开发除草剂,现在在实际中大量使用除草剂。可是,目前仍需要开发具有优异除草特性的新除草剂,特别是需要开发对栽培作物无药害,能在低剂量下选择性地防除杂草的除草剂。

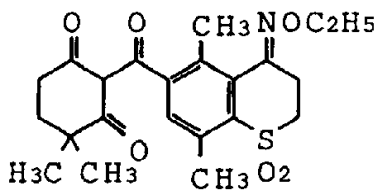
15 长期以来,在玉米栽培过程中,常规地使用如莠去津的三嗪类,和如甲草胺和异丙甲草胺的酰胺类除草剂,可是三嗪类对禾本科杂草活性低,甲草胺和异丙甲草胺对阔叶杂草活性低。因此目前用单一的除草剂同时防除禾本科和阔叶杂草是困难的。这样,就需要使用对环境有问题的高剂量的除草剂。

20 基于上述情况,本发明者开发了新的含有二氢苯并噻喃的环己二酮衍生物,并申请了专利(W094/04524 和 W094/08988)。以下例示了上述化合物的代表化合物。

W094/04524 中公开的化合物

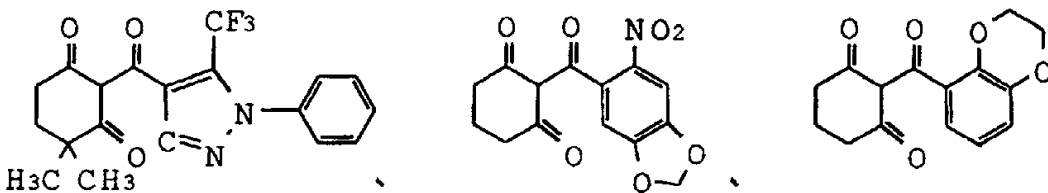


25 W094/08988 中记载的化合物



下述公开的化合物是具有二环活性的环己二酮衍生物 (EP 94/283261)。

5



可是上述化合物对甜高粱和甜菜存在药害, 茎叶处理和土壤处理的活性不能令人满意。

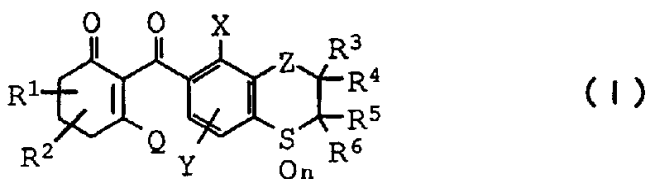
发明详述

10 因此, 本发明的目的是提供对玉米等作物无药害, 在低剂量下防除广谱旱田杂草的新的环己二酮衍生物和应用其的除草剂。

本发明者为了完成上述目的进行了广泛研究, 结果发现了具有特定结构的环己二酮衍生物, 它们对玉米等作物无药害, 在低剂量下能够防治广谱的阔叶杂草, 据此完成了本发明。

15 即, 本发明的第一个目的是提供下述任一的环己二酮衍生物及其盐,

(1) 通式 (I) 环己二酮衍生物及其盐



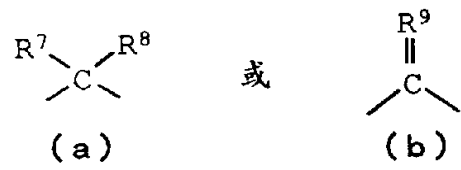
20 其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子或 C_1-C_6 烷基,
 R^3-R^6 各自独立地为氢原子, C_1-C_6 烷基, C_1-C_6 卤代烷基或卤原子,
 n 为 0, 1 或 2,



X 为 C₁-C₆ 烷基, C₁-C₆ 卤代烷基, 卤原子, C₁-C₆ 烷氧基, C₁-C₆ 卤代烷氧基, C₂-C₆ 烷氧基烷基, C₁-C₆ 烷硫基, C₁-C₆ 卤代烷硫基, C₁-C₆ 烷基亚磺酰基或 C₁-C₆ 烷基磺酰基,

Y 为氢原子、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 卤代烷基、卤原子、C₁-C₆ 烷氧基、
5 C₁-C₆ 卤代烷氧基, C₂-C₆ 烷氧基烷基,

Z 为下式的基团

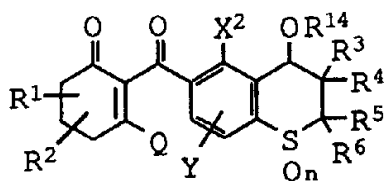
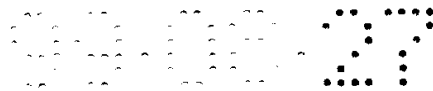


其中 R⁷ 和 R⁸ 各自独立地为氢原子、卤素原子、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆
10 烷氧基、C₁-C₆ 烷硫基或基团-NR¹⁰R¹¹; 当 R⁷ 或 R⁸ 或两者为 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 烷硫基时, 其上的氢原子可被 1~13 个卤原子或 C₁-C₆ 烷氧基取代, 当碳原子数是 C₂-C₆ 时, 基团中可含有不饱和键。而且, 当碳原子数是 C₃-C₆ 时, 基团中可含有环结构。R¹⁰ 和 R¹¹ 为氢原子, C₁-C₆ 烷基, C₁-C₆ 烷基羰基。当 R⁷ 和 R⁸ 均为 C₁-C₆ 烷基, C₁-C₆ 烷氧基或 C₁-C₆ 烷硫基时, R⁷ 和 R⁸ 中的碳原子彼此可结合形成 3-7 元环。
15 当 R⁷ 和 R⁸ 都为烷基时, 排除通式 (I) 化合物中 X 为 C₁-C₆ 烷基、卤原子或卤代烷基, 且 R³, R⁴, R⁵ 和 R⁶ 全为氢原子的情况。

当 R⁷ 和 R⁸ 之一是烷氧基, 另外一个为氢原子, 烷氧基中的氢原子不被卤原子或烷氧基取代, 或烷氧基中不含不饱和键或环状结构时,
20 排除 X 为 C₁-C₆ 烷基, R³, R⁴, R⁵ 和 R⁶ 为氢原子的情况。

R⁹ 为氧原子, 硫原子或 C₁-C₆ 烷氧基亚胺基, 当 R⁹ 为 C₁-C₆ 烷氧基亚胺基时, 其上的氢原子可被 1-13 个卤素取代, 当 R⁹ 碳原子数是 C₂-C₆ 时, 可含有不饱和键。但是当 R⁹ 为 C₁-C₆ 烷氧基亚胺基, 其中的氢原子不被卤原子取代, 或未形成不饱和键时, 排除 X 为 C₁-C₆ 烷基, R³,
25 R⁴, R⁵ 和 R⁶ 全为氢原子的情况。

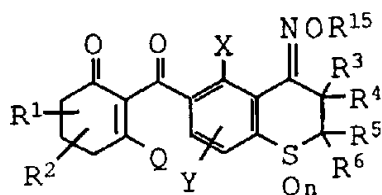
Q 为羟基或基团:



(I-a3)

其中 $R^1 - R^6$ 、 n 、 Y 和 Q 如上述定义, R^{14} 为 $C_1 - C_6$ 卤代烷基、烷氧基烷基、烯基、卤代烯基烷基或炔基烷基。 X^2 为 $C_1 - C_6$ 烷基、 $C_1 - C_6$ 卤代烷基、
5 烷基、卤原子、 $C_1 - C_6$ 烷氧基、 $C_1 - C_6$ 卤代烷氧基、 $C_2 - C_6$ 烷氧基烷基、 $C_1 - C_6$ 烷硫基、 $C_1 - C_6$ 卤代烷硫基、 $C_1 - C_6$ 烷基亚磺酰基或 $C_1 - C_6$ 烷基磺酰基。

(5) 通式 (I-b1) 代表的环己二酮衍生物及其盐



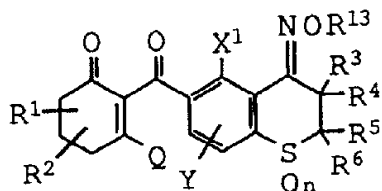
(I-b1)

10

其中 $R^1 - R^6$ 、 n 、 X 、 Y 和 Q 如上述定义, R^{15} 为 $C_1 - C_6$ 烷基或 $C_2 - C_6$ 烯基。当 R^{15} 为 $C_1 - C_6$ 烷基时, 排除 X 为 $C_1 - C_6$ 烷基, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 全为氢原子的情况。

(6) 通式 (I-b2) 代表的环己二酮衍生物及其盐

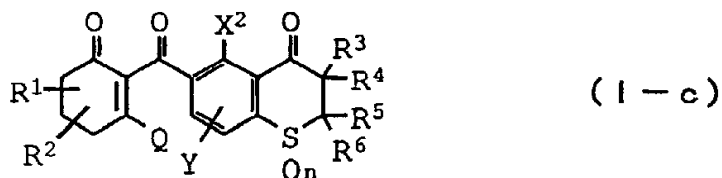
15



(I-b2)

其中 $R^1 - R^6$ 、 R^{13} 、 n 、 X^1 、 Y 和 Q 如上述定义。

(7) 通式 (I-c) 代表的环己二酮衍生物及其盐



其中 $R^1 - R^6$ 、 n 、 X^2 、 Y 和 Q 如上述定义。

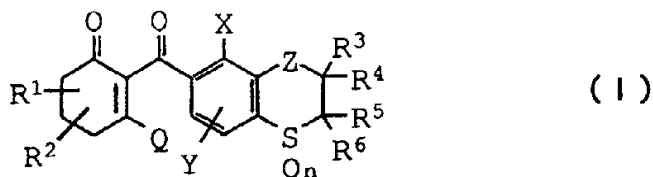
本发明达到的第二个目的是提供含有至少一种选自上述通式 (I)、(I-a1)、(I-a2)、(I-a3)、(I-b1)、(I-b2)、(I-c) 代表的环己二酮或其盐为有效成分的除草剂 (本文下述称作“本发明除草剂”)。

实施本发明的最佳方式

首先先说明本发明的环己二酮衍生物。

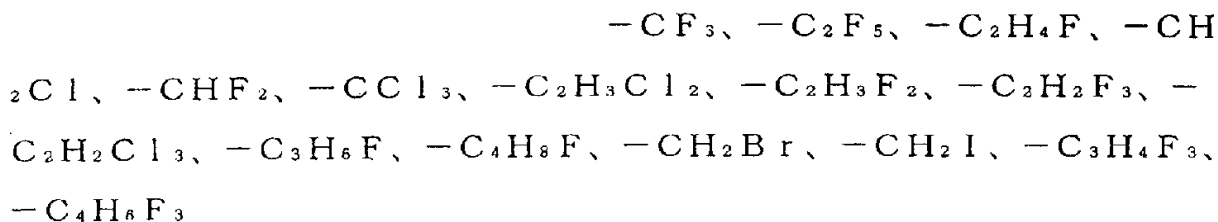
本发明环己二酮衍生物是通式 (I) 代表的化合物

10



通式 (I) 中, X 为 $C_1 - C_6$ 烷基、 $C_1 - C_6$ 卤代烷基、卤原子、 $C_1 - C_6$ 烷氧基、 $C_1 - C_6$ 卤代烷氧基、 $C_2 - C_6$ 烷氧基烷基、 $C_1 - C_6$ 烷硫基、 $C_1 - C_6$ 卤代烷硫基、 $C_1 - C_6$ 烷基亚磺酰基或 $C_1 - C_6$ 烷基磺酰基。

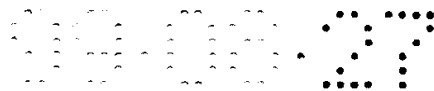
15 上述 $C_1 - C_6$ 烷基例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基, 且丙基、丁基、戊基和己基可以是直链状、环状或支链的。 $C_1 - C_6$ 卤代烷基是用卤原子 (例如氯, 氟, 溴, 碘) 取代上述 $C_1 - C_6$ 烷基中的 1-13 个氢原子形成的, 上述具体的例子为



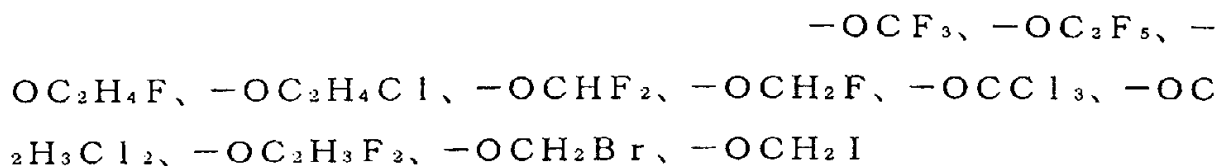
20

卤原子例如包括氯, 氟, 溴和碘。

$C_1 - C_6$ 烷氧基的具体实例包括: 甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、



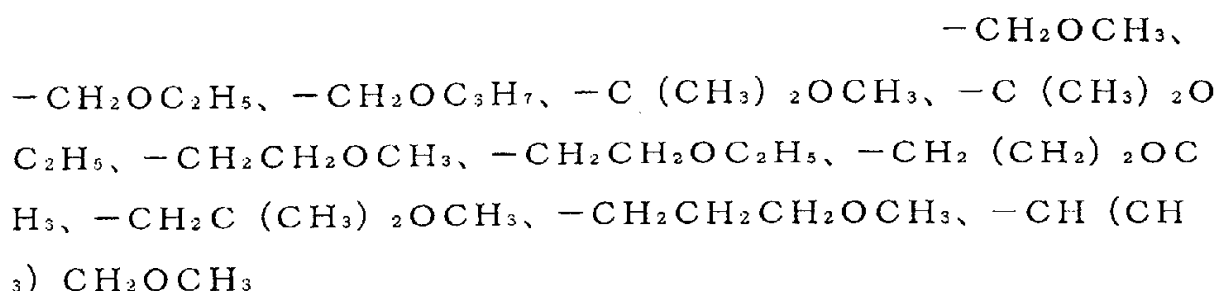
戊氧基和己氧基,而丙氧基、丁氧基、戊氧基和己氧基可以是直链、环或支链的。 C_1-C_6 卤代烷氧基是用卤原子(例如氯,氟,溴,碘)取代上述 C_1-C_6 烷氧基中的 1-13 个氢原子形成的,上述具体的例子为



5

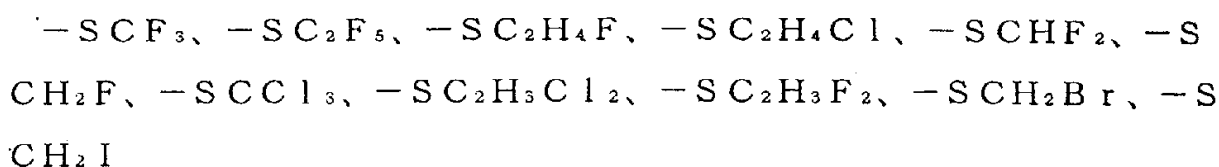
C_2-C_6 烷氧基烷基是用 C_1-C_6 烷氧基(甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正己氧基、异己氧基、仲己氧基、叔己氧基之一)取代上述烷基中的一个氢原子形成的,上述具体的实例为

10



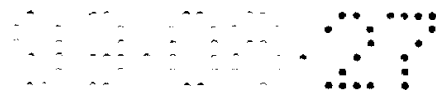
C_1-C_6 烷硫基的具体实例包括:甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基和己硫基,而丙硫基、丁硫基、戊硫基和己硫基可以是直链、环状或支链的。 C_1-C_6 卤代烷硫基是用卤原子(例如氯,氟,溴,碘)取代上述 C_1-C_6 烷硫基中的 1-13 个氢原子形成的,上述具体的例子为

15



C_1-C_6 烷基亚磺酰基的具体实例包括:甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、丙基亚磺酰基、丁基亚磺酰基、戊基亚磺酰基和己基亚磺酰基,而丙基亚磺酰基、丁基亚磺酰基、戊基亚磺酰基和己基亚磺酰基可以是直链、环或支链的。 C_1-C_6 烷基磺酰基的具体实例包括:甲基磺酰基、

20



乙基磺酰基、丙基磺酰基、丁基磺酰基、戊基磺酰基和己基磺酰基，而丙基磺酰基、丁基磺酰基、戊基磺酰基和己基磺酰基可以是直链、环或支链的。

5 X 优选 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基和卤原子；更优选甲基、氯或 CF_3 。

Y 为 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧或 C_2-C_6 烷氧基烷基。

10 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷氧基和 C_2-C_6 烷氧基烷基的具体例与上述 X 中例示的相同。Y 取代基的位置在二氢苯并噻喃的 7 位或 8 位，优选 8 位。Y 优选氢原子、 C_1-C_6 烷基、卤原子，特别优选氢原子、甲基或氯原子。

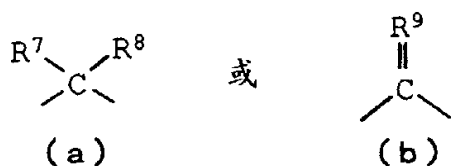
R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子或 C_1-C_6 烷基， R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 分别独立地为氢原子， C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基或卤原子。 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子的具体实例，与 X 中例示的相同。

15 优选的 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为氢原子或如甲基的 C_1-C_6 烷基，特别优选氢原子或甲基。

n 表示结合在二氢苯并噻喃的硫原子上的氧原子数，0 为硫化物，1 为亚砷和 2 为砷，优选 0 为硫化物或 2 为砷。

Z 为下式表示的基团

20



25 在 Z 定义的 (a) 中，每个 R^7 和 R^8 各自独立地为氢原子，卤素原子， C_1-C_6 烷基， C_1-C_6 烷氧基， C_1-C_6 烷硫基或基团 $-NR^{10}R^{11}$ ，当 R^7 或 R^8 或两者为 C_1-C_6 烷基， C_1-C_6 烷氧基， C_1-C_6 烷硫基时，其上的氢原子可被 1-13 个卤原子或 C_1-C_6 烷氧基取代，当碳原子数是 C_2-C_6 时，基团中可含有不饱和键。而且，当碳原子数是 C_3-C_6 时，基团中可含有环结构。 R^{10} 和 R^{11} 为氢原子， C_1-C_6 烷基， C_1-C_6 烷基羰基。而且，当 R^7 和 R^8 均为 C_1-C_6 烷基， C_1-C_6 烷氧基或 C_1-C_6 烷硫基时， R^7 和 R^8 中的碳原子可以彼此结合形成 3-7 元环。



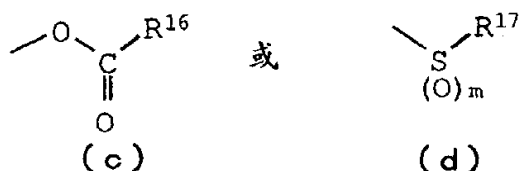
当 R^7 和 R^8 均为烷基, 排除 X 为 C_1-C_6 烷基, 卤原子或卤代烷基时, R^3, R^4, R^5 和 R^6 全为氢原子的情况。

5 当 R^7 和 R^8 之一是烷氧基, 另外一个为氢原子, 烷氧基中的氢原子不被卤原子和烷氧基取代, 或烷氧基中不含不饱和键或环状结构时, 排除 X 为 C_1-C_6 烷基, R^3, R^4, R^5 和 R^6 均为氢原子的情况。

上述 R^7, R^8, R^{10} 和 R^{11} 为卤原子、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基和 C_1-C_6 烷硫基的具体实例与上述 X 中例示的相同。在 R^{10} 和 R^{11} 的定义中 C_1-C_6 烷基羰基的实例包括乙酰基、丙酰基、丁酰基和戊酰基, 而丁酰基和戊酰基等可以是直链、环状和支链的。

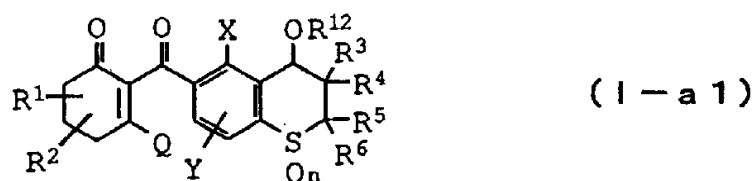
10 在 Z 定义的 (b) 中, R^9 为氢原子, 硫原子或 C_1-C_6 烷氧基亚胺基, 当 R^9 为 C_1-C_6 烷氧基亚胺基时, 其上的氢原子可被 1-13 个卤素取代, 当碳原子数是 C_2-C_6 时, 可形成不饱和键。当 R^9 为 C_1-C_6 烷氧基亚胺基, 其中的氢原子不被卤原子取代, 或未形成不饱和键时, 排除 X 为 C_1-C_6 烷基, R^3, R^4, R^5 和 R^6 全为氢原子的情况。烷氧基亚胺基优选为甲氧基亚胺基或乙氧基亚胺基。

Q 为羟基或基团:



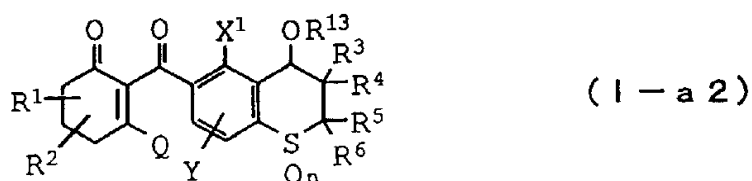
20 Q 定义中的基团 (c) 和 (d) 中, R^{16} 和 R^{17} 为 C_1-C_6 烷基, C_1-C_6 卤代烷基, 或可被 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子、氰基或硝基取代的苯基。 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基的具体实例与上述 X 中例示的相同。而且 0-5 个 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤原子、氰基和硝基可引入苯环中, 取代基可在苯环的 2 位-6 位取代。 m 为 0, 1 或 2, 且 0 为硫化物, 1 为亚砷和 2 为砷。

25 通式 (I) 代表的环己二酮衍生物, 优选通式 (I-a1) 的环己二酮衍生物



其中 $R^1 - R^6$, n , X , Y 和 Q 如上述定义, R^{12} 为 $C_1 - C_6$ 烷基或 $C_1 - C_6$ 卤代烷基。 R^{12} 可被 $C_1 - C_6$ 烷氧基取代, 当 R^{12} 的碳原子数是 $C_2 - C_6$ 时, 基团中可含有不饱和键, 当碳原子数是 $C_3 - C_6$ 时, 基团中可含有环结构。而且当 R^{12} 为 $C_1 - C_6$ 烷基时, 在通式 (I-a1) 中, 排除 X 为 $C_1 - C_6$ 烷基, 而且 R^3, R^4, R^5 和 R^6 全为氢原子的情况。

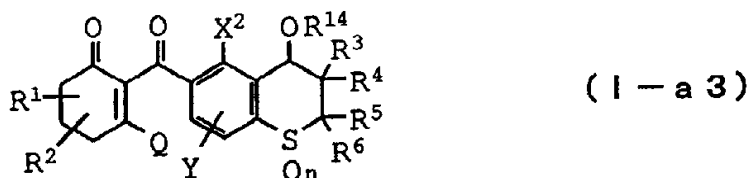
特别优选通式 (I-a2) 代表的环己二酮衍生物



10

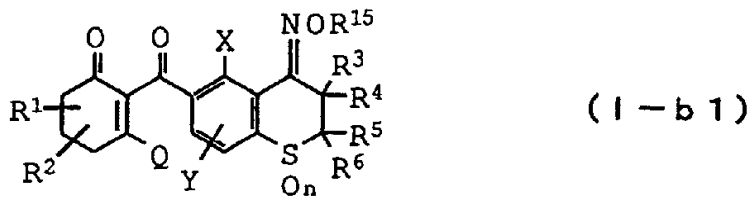
其中 $R^1 - R^6$, n , Y 和 Q 如上述定义, R^{13} 为 $C_1 - C_6$ 烷基。 X^1 为 $C_1 - C_6$ 卤代烷基, 卤原子, $C_1 - C_6$ 烷氧基, $C_1 - C_6$ 卤代烷氧基, $C_2 - C_6$ 烷氧基烷基, $C_1 - C_6$ 烷基, $C_1 - C_6$ 烷硫基, $C_1 - C_6$ 卤代烷硫基, $C_1 - C_6$ 烷基亚磺酰基或 $C_1 - C_6$ 烷基磺酰基。

15 及通式 (I-a3) 代表的环己二酮衍生物



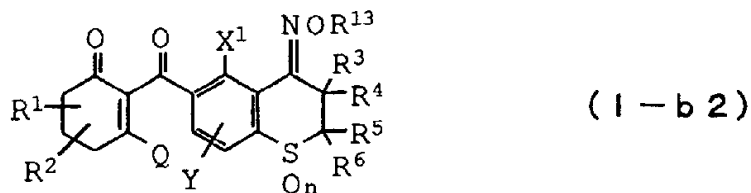
20 其中 $R^1 - R^6$, n , Y 和 Q 如上述定义, R^{14} 为 $C_1 - C_6$ 卤代烷基, 烷氧基烷基, 烯基, 卤代烯基烷基或炔基烷基。 X^2 为 $C_1 - C_6$ 烷基, $C_1 - C_6$ 卤代烷基, 卤原子, $C_1 - C_6$ 烷氧基, $C_1 - C_6$ 卤代烷氧基, $C_2 - C_6$ 烷氧基烷基, $C_1 - C_6$ 烷基, $C_1 - C_6$ 烷硫基, $C_1 - C_6$ 卤代烷硫基, $C_1 - C_6$ 烷基亚磺酰基或 $C_1 - C_6$ 烷基磺酰基。

进一步, 优选通式 (I-b1) 的环己二酮衍生物

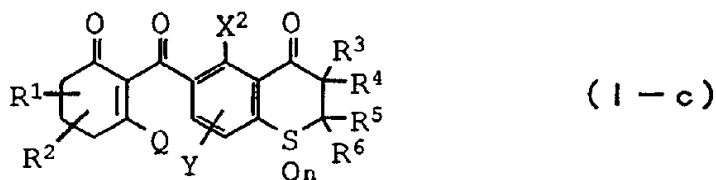


其中 $R^1 - R^6$, n , X , Y 和 Q 如上述定义, R^{15} 为 $C_1 - C_6$ 烷基或 $C_2 - C_6$ 烯基。
 当 R^{15} 为 $C_1 - C_6$ 烷基时, 排除 X 为 $C_1 - C_6$ 烷基, R^3, R^4, R^5 和 R^6 全为氢原子
 5 的情况。

在上述环己二酮衍生物中, 特别优选通式 (I-b2) 环己二酮衍生物

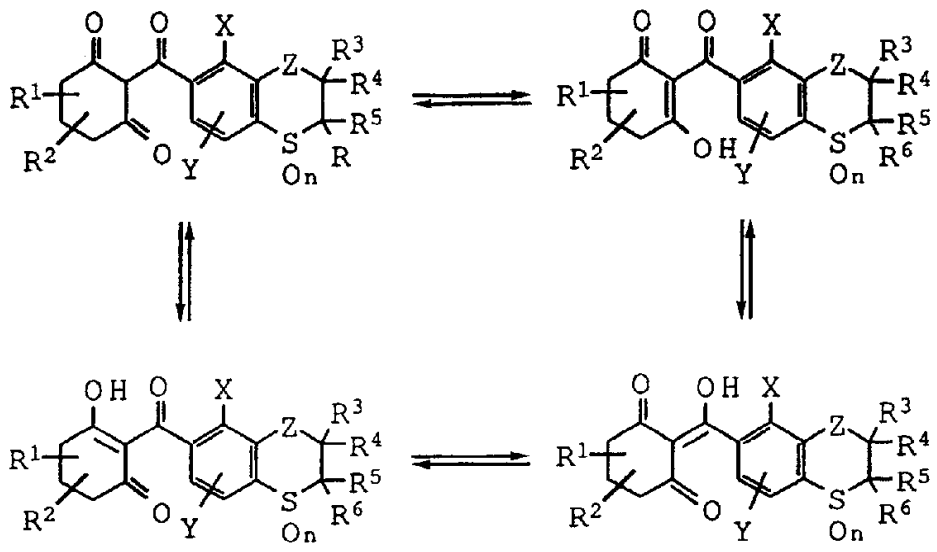


其中 $R^1 - R^6, R^{13}, n, X^1, Y$ 和 Q 如上述定义。
 而且还优选通式 (I-c) 的环己二酮衍生物
 10



其中 $R^1 - R^6, n, X^2, Y$ 和 Q 如上述定义。

当 Q 为羟基时, 通式 (I) 的环己二酮衍生物具有下述的互变异构体
 15 结构, 本发明环己二酮衍生物包括下述结构的化合物及其混合物。



其中 X、Y、Z、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 和 n 为上述定义。

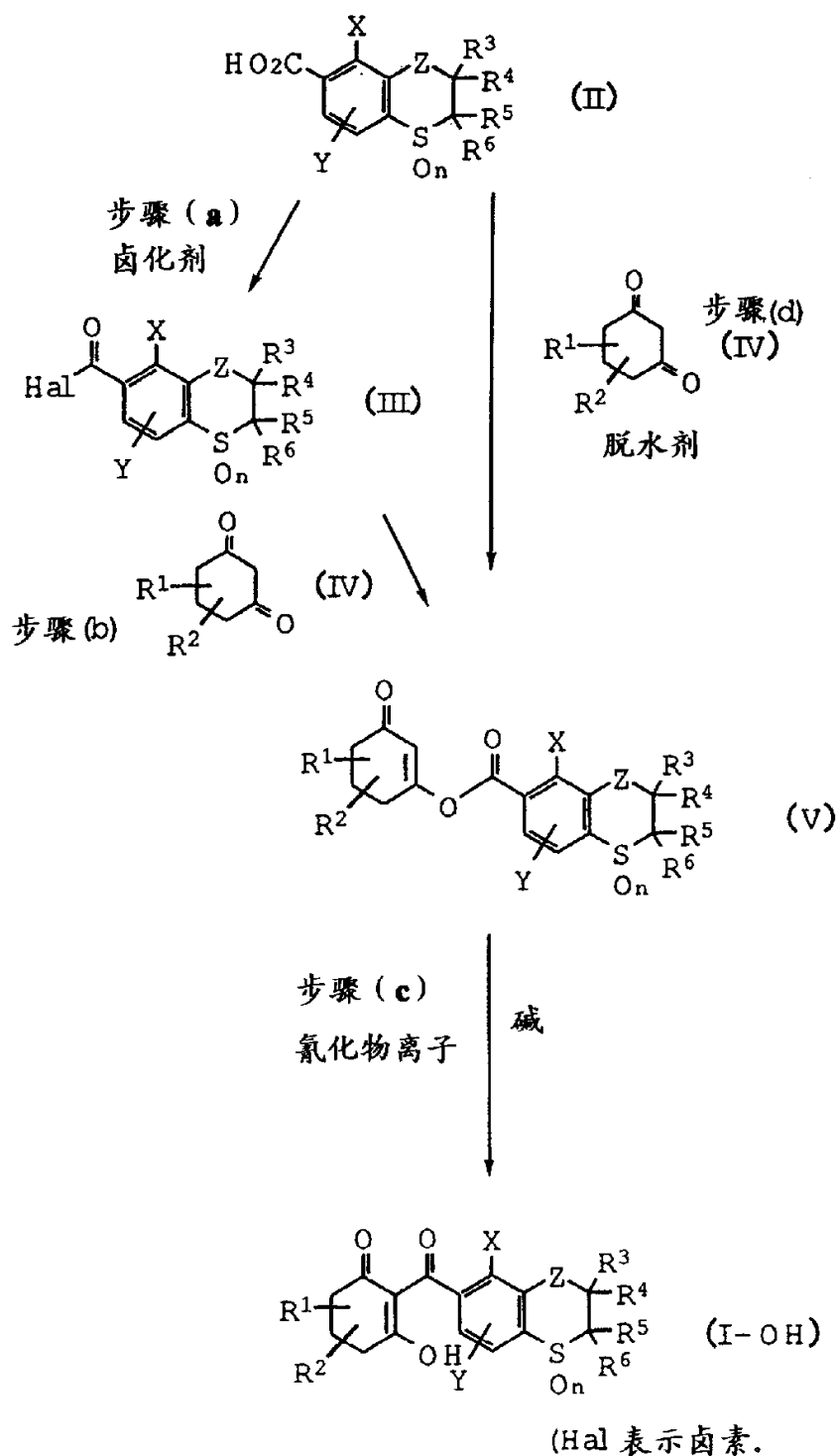
而且，通式 (I) 代表的环己二酮衍生物是酸性物质，用碱处理可以容易地转化成盐。本发明的环己二酮衍生物包括上述盐。

- 5 上述碱是已知的无任何限制的碱，上述碱的实例包括有机碱如胺、苯胺等，无机碱如氨、钠化合物和钾化合物等。胺类的实例包括烷基胺如单烷基胺、二烷基胺和三烷基胺等。烷基胺中的烷基通常是 C₁-C₄ 烷基。苯胺的实例包括苯胺和烷基苯胺如单烷基苯胺和二烷基苯胺等。烷基苯胺中的烷基通常是 C₁-C₄ 烷基。钠化合物的实例包括
- 10 氢氧化钠、碳酸钠等，钾化合物的实例包括氢氧化钾、碳酸钾等。

例如，当 Q 为 OH (通式 (I-OH)) 时，通过下述方法可制备通式 (I) 的环己二酮衍生物。

15

20



(式中、X、Y、Z、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和n为上述定义。)

即，通式(II)化合物与卤化剂反应，获得通式(III)化合物，然后通式(III)化合物与通式(IV)化合物反应，得到通式(V)化合物，然后通式(V)化合物进行重排反应，得到通式(I-OH)表示的环己二酮衍生物。



另外, 通式(V)表示的化合物也可通过在如二环己基碳化二亚胺(以下称作 DCC)的脱水剂存在下, 通式(II)化合物与通式(IV)化合物反应而制备。

本文下述将说明各个步骤。

5 步骤(a)

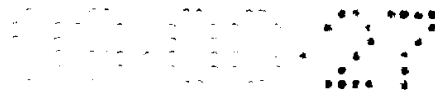
在步骤(a)中, 通式(II)化合物与卤化剂(亚硫酸氯和氧氯化磷)反应获得通式(III)化合物。在步骤(a)中, 对通式(II)化合物优选使用等摩尔或更多的卤化剂。反应在惰性溶剂(二氯甲烷或氯仿)稀释状态下, 或无溶剂下进行。而且作为卤化剂的亚硫酸氯也可用作溶剂过量使用。对反应温度尽管没有特别的限制, 优选 0℃ - 溶剂沸点温度, 特别优选 60℃ 左右。

10 步骤(b)

在步骤(b)中, 步骤(a)获得的通式(III)化合物与通式(IV)化合物反应得到通式(V)化合物。在步骤(b)中, 通式(III)的化合物与通式(IV)的化合物的摩尔比为大约 1:1 - 1:3, 反应优选在惰性溶剂如二噁烷、乙腈、苯、甲苯、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷中进行。或者反应也可在水-苯、水-甲苯、水-氯仿的两相溶剂中进行。在等摩尔或更多的碱如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、三乙胺或吡啶存在下, 反应可顺利地进行。优选反应温度为 0℃ 至 60℃, 特别优选为 0℃ 至室温。

20 步骤(c)

在步骤(c)中, 步骤(b)中得到的通式(V)化合物进行重排反应得到通式(I-OH)的环己二酮衍生物。在步骤(c)中, 优选反应在惰性溶剂中进行反应, 反应惰性溶剂例如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺和乙酸乙酯等。特别优选的溶剂是乙腈。在步骤(c)中, 对通式(V)化合物通常以 1-4 倍当量, 优选 1-2 倍当量的使用适当的碱(碳酸钠, 碳酸钾, 三乙胺, 吡啶等)进行反应。在这种情况下, 在催化的氢氰酸或在反应系统内能产生氰化物阴离子的化合物, 所谓“氰化物源”存在下, 反应能够顺利进行。氰化物源例如选自氰化钠、氰化钾的金属氰化物和低级烷基(C₃-C₅)酮的氰醇化合物如丙酮氰醇和甲基异丙基酮氰醇, 当使用金属氰化物时, 在反应中加入例如冠醚的相转移催化剂, 可以使反应顺利的进行。对每摩尔的通



式(V)化合物, 在反应中氰化物源的使用量为通常使用 0.01-0.5 摩尔当量, 优选 0.05-0.2 摩尔当量。反应温度优选 0-80℃, 特别优选 20-40℃ 范围内。

步骤(d)

5 步骤(d)说明了一种制备通式(V)化合物的方法, 该方法与上述所示的方法不同。即, 化合物(II)和化合物(IV)在如 DCC 的脱水剂存在下进行缩合反应而制备化合物(V)的方法。上述缩合反应中实际使用的反应溶剂, 无特别限定地为对反应惰性的溶剂, 优选乙腈、叔胺或醇。反应温度, 非特别限定地为 0℃-溶剂沸点范围内, 通常优选室
10 温。脱水剂可选用上述 DCC 或其它试剂如 1,1-羰基二咪唑(CDI)、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺(EDC)。对化合物的脱水剂的使用量通常为 1.0-3.0 当量, 优选 1.0-1.5 当量。化合物(II)与化合物(IV)的摩尔比例通常为 1:1-1:3 的范围内, 优选为 1:1-1:1.5。化合物(II)和化合物(IV)的缩合反应的足够时间在 1-48 小
15 时的范围内, 通常缩合反应的完成时间是 8 小时。

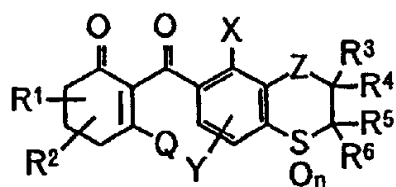
表 1-表 23 说明了上述制备的通式(I-OH)的本发明环己二酮衍生物的优选实例。

20

25

30

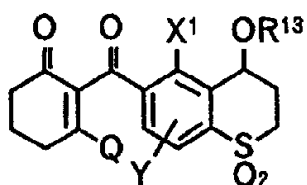
表1



[通式 (I) 中, $Q=OH$ 、 $R^1=R^2=R^5=R^6=H$ 、 $n=2$]

化合物号	R^3	R^4	X	Y	Z
1	H	H	Cl	8-F	
2	H	H	Cl	8-F	
3	H	H	Cl	8-CH3	
4	CH3	CH3	CF3	8-CH3	
5	CH3	CH3	CH3	8-CH3	

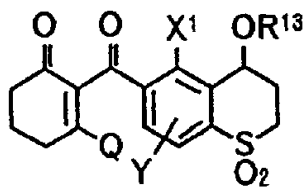
表 2



[通式 (I-a 2) 中、 Q=OH、
 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=H$
 $n=2$]

化合物号	X ¹	Y	R ¹³
6	Cl	H	-CH ₃
7	Cl	H	-C ₂ H ₅
8	Cl	H	-n-C ₃ H ₇
9	Cl	H	-i-C ₃ H ₇
10	Cl	H	-s-C ₄ H ₉
11	Cl	H	-i-C ₄ H ₉
12	Cl	H	-t-C ₄ H ₉
13	Cl	8-CH ₃	-C ₂ H ₅
14	Cl	8-CH ₃	-n-C ₃ H ₇
15	Cl	8-CH ₃	-i-C ₃ H ₇
16	Cl	8-CH ₃	-s-C ₄ H ₉
17	Cl	8-CH ₃	-i-C ₄ H ₉
18	Cl	8-CH ₃	-t-C ₄ H ₉

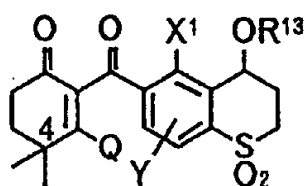
表 3



[通式 (1-a 2) 中、 $Q=OH$ 、
 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=H$
 $n=2$]

化合物号	X ¹	Y	R ¹³
19	Cl	8-F	-CH ₃
20	Cl	8-F	-C ₂ H ₅
21	Cl	8-F	-n-C ₃ H ₇
22	Cl	8-F	-i-C ₃ H ₇
23	Cl	8-F	-s-C ₄ H ₉
24	Cl	8-F	-i-C ₄ H ₉
25	Cl	8-F	-t-C ₄ H ₉
26	Cl	8-Cl	-CH ₃
27	Cl	8-Cl	-C ₂ H ₅
28	Cl	8-Cl	-n-C ₃ H ₇
29	Cl	8-Cl	-i-C ₃ H ₇
30	Cl	8-Cl	-s-C ₄ H ₉
31	Cl	8-Cl	-i-C ₄ H ₉
32	Cl	8-Cl	-t-C ₄ H ₉

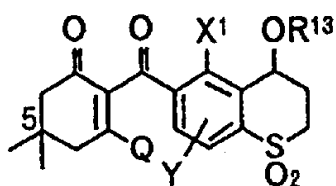
表4



[通式 (I-a 2) 中, $Q=OH$ 、 R^1 和 R^2 各自为甲基, 并键连到环己二酮环的4-位,
 $R^3=R^4=R^5=R^6=H$ $n=2$]

化合物号	X^1	Y	$R^{1,3}$
33	Cl	H	-CH ₃
34	Cl	H	-C ₂ H ₅
35	Cl	H	-n-C ₃ H ₇
36	Cl	H	-i-C ₃ H ₇
37	Cl	H	-s-C ₄ H ₉
38	Cl	H	-i-C ₄ H ₉
39	Cl	H	-t-C ₄ H ₉
40	Cl	8-CH ₃	-CH ₃
41	Cl	8-CH ₃	-C ₂ H ₅
42	Cl	8-CH ₃	-n-C ₃ H ₇
43	Cl	8-CH ₃	-i-C ₃ H ₇
44	Cl	8-CH ₃	-s-C ₄ H ₉
45	Cl	8-CH ₃	-i-C ₄ H ₉
46	Cl	8-CH ₃	-t-C ₄ H ₉

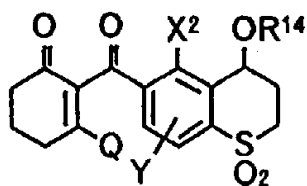
表6



[通式 (I-a 2) 中, $Q=OH$ 、 R^1 和 R^2 各自为甲基并键连到环己二酮环的5位
 $R^3=R^4=R^5=R^6=H$ $n=2$]

化合物号	X^1	Y	R^{13}
61	Cl	H	-CH ₃
62	Cl	H	-C ₂ H ₅
63	Cl	H	-n-C ₃ H ₇
64	Cl	H	-i-C ₃ H ₇
65	Cl	H	-s-C ₄ H ₉
66	Cl	H	-i-C ₄ H ₉
67	Cl	H	-t-C ₄ H ₉
68	Cl	8-CH ₃	-CH ₃
69	Cl	8-CH ₃	-C ₂ H ₅
70	Cl	8-CH ₃	-n-C ₃ H ₇
71	Cl	8-CH ₃	-i-C ₃ H ₇
72	Cl	8-CH ₃	-s-C ₄ H ₉
73	Cl	8-CH ₃	-i-C ₄ H ₉
74	Cl	8-CH ₃	-t-C ₄ H ₉

表 8

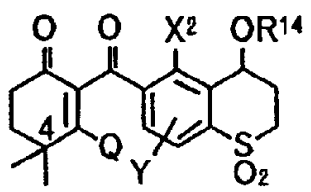


[通式 (I-a 3) 中、 Q=OH、
R¹=R²=R³=R⁴=R⁵=R⁶=H
n=2]

化合物号	X ²	Y	R ¹⁴
89	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ F
90	CH ₃	H	-CH ₂ CHF ₂
91	CH ₃	H	-CH ₂ CF ₃
92	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
93	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ Cl
94	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F
95	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CHF ₂
96	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CF ₃
97	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
98	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl
99	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ F
100	Cl	H	-CH ₂ CHF ₂
101	Cl	H	-CH ₂ CF ₃
102	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
103	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ Cl



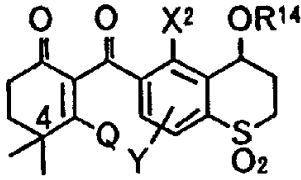
表 10



[通式 (I-a 3) 中、 Q=OH、
 R^1 和 R^2 各自为甲基, 并键连于环己
 二酮环的4位
 $R^3=R^4=R^5=R^6=H$ $n=2$]

化合物号	X ²	Y	R ¹⁴
114	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ F
115	CH ₃	H	-CH ₂ CHF ₂
116	CH ₃	H	-CH ₂ CF ₃
117	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
118	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ Cl
119	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F
120	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CHF ₂
121	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CF ₃
122	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
123	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl
124	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ F
125	Cl	H	-CH ₂ CHF ₂
126	Cl	H	-CH ₂ CF ₃
127	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
128	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ Cl

表 1 1

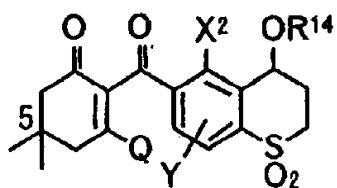


[通式 (I-a 3) 中, Q=OH、
R¹和R²各自为甲基, 并键连于环己
二酮环的4位
R³=R⁴=R⁵=R⁶=H n=2]

化合物号	X ²	Y	R ¹⁴
129	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F
130	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CHF ₂
131	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CF ₃
132	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
133	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl
134	Cl	8-Cl	-CH ₂ CH ₂ F
135	Cl	8-Cl	-CH ₂ CHF ₂
136	Cl	8-Cl	-CH ₂ CF ₃
137	Cl	8-Cl	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
138	Cl	8-Cl	-CH ₂ CH ₂ Cl



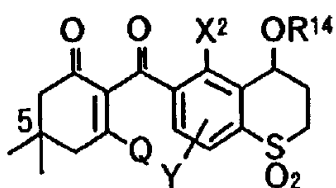
表 1 2



[通式 (I-a 3) 中, $Q=OH$ 、 R^1 和 R^2 各自为甲基, 并键连于环己二酮环的5位
 $R^3=R^4=R^5=R^6=H$ $n=2$]

化合物号	X^2	Y	R^{14}
139	CH_3	H	$-CH_2CH_2F$
140	CH_3	H	$-CH_2CHF_2$
141	CH_3	H	$-CH_2CF_3$
142	CH_3	H	$-CH_2CH_2CH_2F$
143	CH_3	H	$-CH_2CH_2Cl$
145	CH_3	8- CH_3	$-CH_2CH_2F$
146	CH_3	8- CH_3	$-CH_2CHF_2$
147	CH_3	8- CH_3	$-CH_2CF_3$
148	CH_3	8- CH_3	$-CH_2CH_2CH_2F$
149	CH_3	8- CH_3	$-CH_2CH_2Cl$
150	Cl	H	$-CH_2CH_2F$
151	Cl	H	$-CH_2CHF_2$
152	Cl	H	$-CH_2CF_3$
153	Cl	H	$-CH_2CH_2CH_2F$
154	Cl	H	$-CH_2CH_2Cl$

表 1 3

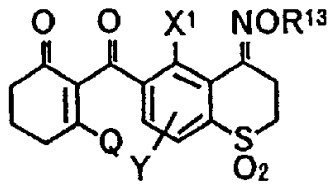


[通式 (I-a 3) 中, $Q=OH$ 、
 R^1 和 R^2 各自为甲基, 并键连于环己
 二酮环的 5 位
 $R^3=R^4=R^5=R^6=H$ $n=2$]

化合物号	X^2	Y	R^{14}
155	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F
156	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CHF ₂
157	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CF ₃
158	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
159	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl
160	Cl	8-Cl	-CH ₂ CH ₂ F
161	Cl	8-Cl	-CH ₂ CHF ₂
162	Cl	8-Cl	-CH ₂ CF ₃
163	Cl	8-Cl	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
164	Cl	8-Cl	-CH ₂ CH ₂ Cl



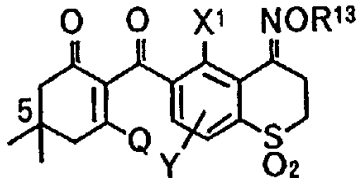
表 1 4



[通式 (I-b2) 中、 $Q=OH$ 、 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=H$ $n=2$]

化合物号	X ¹	Y	R ¹³
165	Cl	H	-CH ₃
166	Cl	H	-C ₂ H ₅
167	Cl	H	-i-C ₃ H ₇
168	Cl	8-CH ₃	-CH ₃
169	Cl	8-CH ₃	-C ₂ H ₅
170	Cl	8-CH ₃	-i-C ₃ H ₇
171	Cl	8-F	-C ₂ H ₅
172	Cl	8-F	-i-C ₃ H ₇
173	Cl	8-Cl	-CH ₃
174	Cl	8-Cl	-C ₂ H ₅
175	Cl	8-Cl	-i-C ₃ H ₇

表 1 6

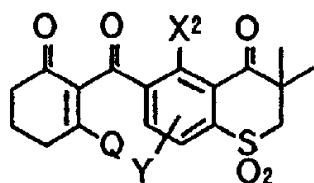


[通式 (I-b2) 中, Q=OH、
R¹ 和 R² 各自为甲基并键连于环己二
酮环的5位,

R³=R⁴=R⁵=R⁶=H, n=2]

化合物号	X ¹	Y	R ¹³
190	Cl	H	-CH ₃
191	Cl	H	-C ₂ H ₅
192	Cl	H	-i-C ₃ H ₇
193	Cl	8-CH ₃	-CH ₃
194	Cl	8-CH ₃	-C ₂ H ₅
195	Cl	8-CH ₃	-i-C ₃ H ₇
196	Cl	8-F	-CH ₃
197	Cl	8-F	-C ₂ H ₅
198	Cl	8-F	-i-C ₃ H ₇
199	Cl	8-Cl	-CH ₃
200	Cl	8-Cl	-C ₂ H ₅
201	Cl	8-Cl	-i-C ₃ H ₇

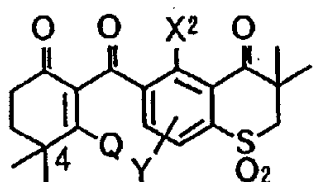
表 17



[通式 (I-c) 中、 Q=OH、
R³=R⁴=CH₃、R¹=R²=R⁵=R⁶=H n=2]

化合物号	X ²	Y
202	CH ₃	H
203	Cl	H
204	Cl	8-CH ₃
205	Cl	8-Cl

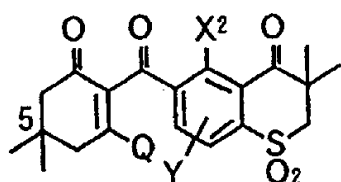
表18



[通式 (I-c) 中, Q=OH,
R¹ 和 R² 各自为甲基并键连于环己二
酮环的4位,
R³=R⁴=CH₃, R⁵=R⁶=H n=2]

化合物号	X ²	Y
206	CH ₃	H
207	CH ₃	8-CH ₃
208	Cl	H
209	Cl	8-CH ₃
210	Cl	8-Cl

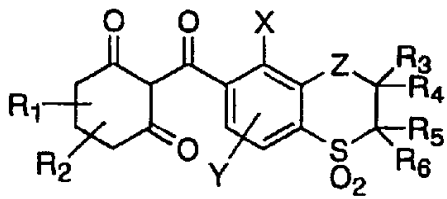
表 19



[通式 (I-c) 中, $Q=OH$ 、 R^1 和 R^2 各自为甲基并键连于环己二酮环的 5 位, $R^3=R^4=CH_3$ 、 $R^5=R^6=H$ $n=2$]

化合物号	X^2	Y
211	CH_3	H
212	CH_3	8- CH_3
213	Cl	H
214	Cl	8- CH_3
215	Cl	8-Cl

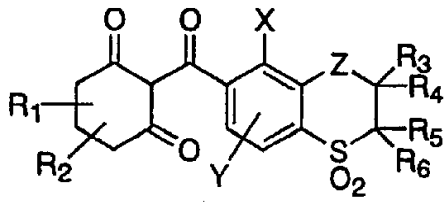
表 20



通式 (I) 中 $Q=OH,$
 $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=H, n=2$

化合物号	X	Y	Z
216	-CH ₃	8-CH ₃	
217	-CH ₃	8-CH ₃	
218	-CH ₃	8-CH ₃	
219	-CH ₃	8-CH ₃	
220	-CH ₃	8-CH ₃	
221	-CH ₃	8-CH ₃	
222	-CH ₃	8-CH ₃	
223	-CH ₃	8-CH ₃	
224	-CH ₃	8-CH ₃	

表 23

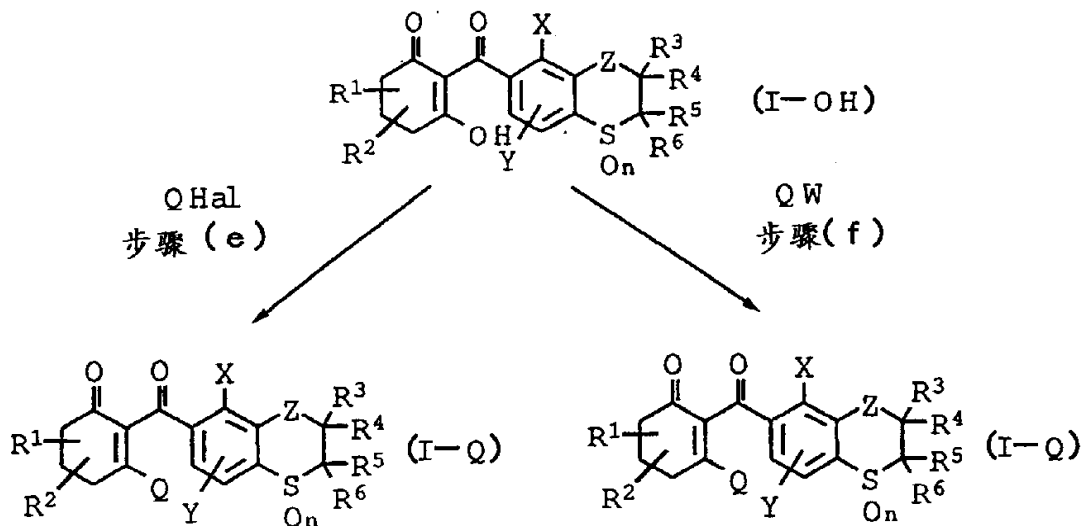


通式 (I) 中 $Q=OH$,
 $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=H$, $n=2$

化合物号	X	Y	Z
241	-CH ₃	H	
242	-Cl	8-CH ₃	
243	-Cl	8-CH ₃	
244	-Cl	8-CH ₃	
245	-Cl	H	
246	-Cl	8-Cl	



通式(I)所示的环己二酮衍生物中, Q 不为 OH 的(通式(I-Q))的情况下, 采用下述所示的方法制备。



5

(Hal 表示卤素)

(W 表示卤素、羟基或氢原子)

其中 X、Y、Z、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 和 n 为上述定义。

即, 通式(I-OH)代表的化合物与 QHal 代表的化合物反应得到通式(I-Q)代表的化合物。

10

通过与碱基 Q 反应制备盐衍生物。

下述将说明每个步骤。

步骤(e)

15

在步骤(e)中, 通式(I-OH)的化合物与 QHal 代表的化合物反应得到(I-Q)的化合物。在步骤(e)中, 优选通式(I-OH)的化合物与等摩尔或过量的 QHal 代表的化合物, 在有机碱或无机碱存在下进行反应。优选反应在惰性的溶剂中进行反应, 反应惰性溶剂例如二噁烷、苯、甲苯、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷或四氢呋喃等。而且反应也可在水-苯、水-氯仿等的两相系统中进行。在大于等摩尔的碱存在下, 反应能够顺利进行, 碱例如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、三乙胺或吡啶等。优选反应温度为 0℃ 至 60℃, 特别优选为 0℃ 至室温。

20

步骤(f)

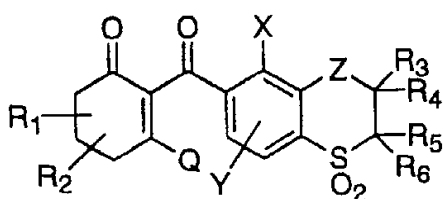
在步骤(f)中, 通式(I-OH)的化合物与 QW 代表的化合物反应得到



(I-Q)的化合物。在步骤(f)中,优选通式(I-OH)的化合物与等摩尔的QX代表的化合物反应。反应优选在惰性溶剂如二噁烷、苯、甲苯、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氢呋喃等溶剂中进行。反应能够顺利进行。优选反应温度为0℃至60℃,特别优选为0℃至室温。

5 表 24 说明了上述制备的通式(I-Q)表示的环己二酮衍生物的优选实例。

表 24



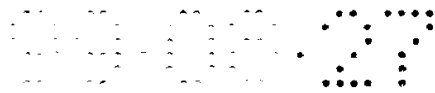
10 通式 (I) 中
 $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=H, n=2$

化合物号	X	Y	Z	Q
15 250	-Cl	8-CH ₃		
20 251	-Cl	8-CH ₃		Et ₃ NH ⁺

在表 1-表 24 中,例如在 Y 栏中的 8-F,意为氟原子在二氢苯并噻喃的 8 位上取代。

25 本发 明的除草剂中,含有作为必须成分的上述通式(I)代表的环己二酮衍生物,上述化合物与如溶剂等的液体载体或如矿物粉的固体载体混合,制备成可湿性粉剂、乳剂、粉剂、颗粒剂等便于使用的形态的制剂。为了获得制剂的乳化、分散、展着性能,可添加表面活性剂。

30 本发 明除草剂以可湿性粉剂形式使用时,通常组合物是通过混合 10-55%重量本发明环己二酮衍生物、40-88%重量固体载体和 2-5%重量表面活性剂而制备。且,以乳剂形式使用时,通常组合物是通过混合 20-50%重量本发明环己二酮衍生物、35-75%重量溶剂和 5-15%重量表面活性剂而制备。



另一方面，当以粉剂形式使用时，通常组合物是通过混合 1-15% 重量本发明环己二酮衍生物、80-97% 重量固体载体和 2-5% 重量表面活性剂而制备。而且，以颗粒剂形式使用时，通常组合物是通过混合 1-15% 重量本发明环己二酮衍生物、80-97% 重量固体载体和 2-5% 重量表面活性剂而制备。上述固体载体选自矿物粉，矿物粉例如硅藻土、消石灰等的氧化物、如磷石灰的磷酸盐、如石膏的硫酸盐、如滑石、叶腊石、粘土、高岭土、膨润土、酸性粘土、白碳黑、石英粉、硅石粉等的硅酸盐。

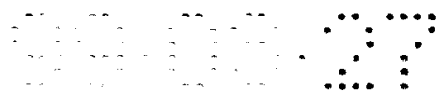
溶剂选自有机溶剂，具体实例包括：苯、甲苯、和二甲苯等芳香烃，邻氯甲苯、三氯乙烷、二氯乙烷等卤代烃，环己醇、戊醇、乙二醇等醇类，异佛尔酮、环己酮、环己烯基环己酮等酮类，丁基乙二醇醚、乙醚、甲基乙基醚等醚类，乙酸异丙酯、乙酸苄酯、邻苯二甲酸甲酯等酯类，如二甲基甲酰胺的酰胺类，及其混合物。

而且，表面活性剂可选自阴离子型、非离子型、阳离子型和两性型(氨基酸，甜菜碱)任一种表面活性剂。

本发明除草剂可含有上述通式(I)代表的环己二酮衍生物和必要时与其混用的其它除草活性成分作为有效成分。上述其它种活性成分包括已知除草剂，例如苯氧基类、二苯醚类、三嗪类、脲类、氨基甲酸酯类、硫代氨基甲酸酯类、酰苯胺、吡唑类、磷酸类、磺酰脲类和氧杂二唑酮类除草剂，需要时可适当地选择使用上述除草剂。

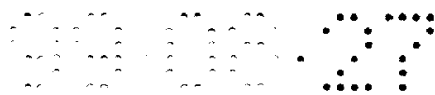
而且，本发明除草剂必要时可与杀虫剂、杀菌剂、植物生长调节剂、肥料等混用。

本发明除草剂可用作旱地除草剂，通过土壤处理、土壤混合处理、茎叶处理等处理方法使用。可使用本发明化合物防治的旱地杂草(Cropland weeds)例如：龙葵(*Solanum nigrum*)、曼陀罗(*Datura stramonium*)等代表的茄科(*Solanaceae*)杂草，苘麻(*Abutilon theophrasti*)、刺黄花稔(*Sida spinosa*)等代表的锦葵科(*Malvaceae*)杂草，圆叶牵牛(*Ipomoea purpurea*)等甘薯属(*Ipomoea* spp.)和打碗花属(*Calystegia* spp.)代表的旋花科(*Convolvulaceae*)杂草，野苋(*Amaranthus lividus*)代表的苋科(*Amaranthaceae*)杂草，苍耳(*Xanthium strumarium*)、豚草(*Ambrosia artemisiaefolia*)、向日葵(*Helianthus annuus*)、茸毛辣子草(*Galinsoga ciliata*)、田薊



(*Cirsium arvense*)、欧洲千里光 (*Senecio vulgaris*)、一年蓬 (*Erigeron annuus*) 等代表的菊科 (*Compositae*) 杂草, 印度蔊菜 (*Rorippa indica*)、白芥 (*Sinapis arvensis*)、芥菜 (*Capsella bursa-pastoris*) 等代表的十字花科 (*Cruciferae*) 杂草, 马蓼 (*Polygonum blumei*)、荞麦蓼 (*Polygonum convolvulus*) 等代表的蓼科 (*Polygonaceae*) 杂草, 马齿苋 (*Portulaca oleracea*) 等代表的马齿苋科 (*Portulacaceae*) 杂草, 红心藜 (*Chenopodium album*)、榕叶藜 (*Chenopodium ficifolium*)、地肤 (*Kochia scoparia*) 等代表的藜科 (*Chenopodiaceae*) 杂草, 繁缕 (*Stellaria media*) 等代表的石竹科 (*Caryophyllaceae*) 杂草, 波斯水苦蕒 (*Veronica persica*) 等代表的玄参科 (*Scrophulariaceae*) 杂草, 鸭跖草 (*Commelina communis*) 等代表的鸭跖草科 (*Commelinaceae*) 杂草, 宝盖草 (*Lamium amplexicaule*)、小野芝麻 (*Lamium purpureum*) 等代表的野芝麻科 (*Labiatae*) 的杂草, 仰卧大戟 (*Euphorbia supina*)、美洲地锦草 (*Euphorbia maculata*) 等代表的 (*Euphorbiaceae*) 大戟科杂草, 无刺猪殃殃 (*Galium spurium*)、猪殃殃 (*Galium aparine*)、茜草 (*Rubia akane*) 等代表的茜草科 (*Rubiaceae*) 杂草, 田堇菜 (*Viola arvensis*) 等代表的堇菜科 (*Violaceae*) 杂草, 大果田菁 (*Sesbania exaltata*)、钝叶决明 (*Cassia obtusifolia*) 等代表的豆科 (*Leguminosae*) 杂草等的大叶杂草 (Broad-leaved weeds), 二色蜀黍 (*Sorghum bicolor*)、秋稷 (*Panicum dichotomiflorum*)、阿刺伯高粱 (*Sorghum halepense*)、稗 (*Echinochloa crus-galli*)、马唐 (*Digitaria adscendens*)、野燕麦 (*Avena fatua*)、牛筋草 (*Eleusine indica*)、狗尾草 (*Setaria viridis*)、看麦娘 (*Alopecurus aequalis*) 等代表的禾本科杂草 (*Graminaceous weed*), 莎草属 (*Cyperus rotundus*, *Cyperus esculentus*) 代表的莎草科 (*Cyperaceous weed*) 杂草。

本发明除草剂可用作水田除草剂, 通过漫灌田土壤处理和茎叶处理等处理方法使用。水田杂草 (Paddy weeds) 例如 泽泻 (*Alisma canaliculatum*)、慈菇 (*Sagittaria trifolia*)、矮慈菇 (*Sagittaria pygmaea*) 等代表的泽泻科 (*Alisms ataceae*) 杂草, 异型莎草 (*Cyperus difformis*)、水莎草 (*Cyperus serotinus*)、萤蔺 (*Scirpus*



juncooides)、针蔺 (*Eleocharis kuroguwa*) 等代表的莎草科 (Cyperaceae) 杂草, 母草 (*Lindenia pyxidaria*) 的等代表的玄参科 (Scrothuslariaceae)、鸭跖草 (*Monochoria Vaginalis*) 等代表的雨久花科 (Potenderiaceae) 杂草, 分离眼子菜 (*Potamogeton distinctus*) 等代表的眼子菜科 (Potamogetonaceae) 杂草, 印度水叶松 (*Rotala indica*) 等代表的千屈菜科 (Lythraceae) 杂草, 稗 (*Echinochloa crus-galli*) 等代表的禾本科 (Gramineae) 杂草。

以下详细说明了本发明除草剂的制备实施例和除草药效实施例, 本发明不限制在下述实施例中。

10 制备实施例 1

5-氯-8-氟-6-(1', 3'-二氧环己烷-2-基羰基)-4-甲氧亚氨基二氢苯并噻喃-1, 1-二氧化物 (化合物 1)

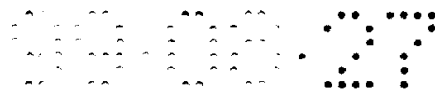
1-1) 制备 5-氯-8-氟-6-羰基-4-甲氧亚氨基二氢苯并噻喃-1, 1-二氧化物

15 根据 W096/30368 中所述的方法制备 5-氯-8-氟-6-羰基-4-甲氧亚氨基二氢苯并噻喃-1, 1-二氧化物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : δ 3.35-3.45 (m, 2H), 3.63-3.69 (m, 2H), 4.08 (s, 3H), 7.69 (d, 1H)

20 1-2) 制备 5-氯-8-氟-6-(3'-氧环己烯基)氧羰基-4-甲氧亚氨基二氢苯并噻喃-1, 1-二氧化物

将 5-氯-8-氟-6-羰基-4-甲氧亚氨基二氢苯并噻喃-1, 1-二氧化物 0.5g (1.6mmol) 溶于二氯乙烷 3ml 中, 加入亚硫酸氯 0.34ml (3.0eq., 4.7mmol), 在加热条件下回流混合物 3 小时。然后蒸馏掉溶剂, 得到酰氯。将获得的酰氯的四氢呋喃溶液加入到 0.18g (1.0eq. 1.6mmol) 的 1, 3-环己二酮中的四氢呋喃溶液中, 接着滴加 0.2ml (1.0eq., 1.6mmol) 的三乙胺。室温下搅拌 2 小时后, 蒸馏掉溶剂, 所得剩余物溶解在乙酸乙酯中, 依次用 0.2N 盐酸水溶液、饱和碳酸氢钠溶液、饱和氯化钠溶液冲洗后, 用无水硫酸钠充分干燥, 蒸馏掉溶剂。剩余物进行柱色谱分离 (乙酸乙酯: 正己烷 = 1:1), 得到 0.21g 的 5-氯-8-氟-6-(3'-氧环己烯基)氧羰基-4-甲氧亚氨基



二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物(收率 58%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 2.0-2.7(m, 6H), 3.4-3.5(m, 4H), 4.11(s, 3H), 6.06(bs, 1H), 7.54(d, 1H)

5 1-3) 制备 5-氯-8-氟-6-(1',3'-二氧环己烷-2-基羧基)-4-甲氧亚氨基二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物

10 将 5-氯-8-氟-6-(3'-氧环己烯基)氧羧基-4-甲氧亚氨基二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物 0.22g (0.53mmol) 溶于 4ml 乙腈中, 加入三乙胺 0.1ml (1.0eq., 0.53mmol) 和 三滴丙酮氰醇, 在室温下搅拌混合物 1 天。反应完成后, 用饱和碳酸氢钠水溶液提取反应混合物, 水层用二氯甲烷洗净。水层用 2% 盐酸中和, 乙酸乙酯提取。有机层用饱和氯化钠溶液洗净后, 用无水硫酸钠干燥, 蒸馏掉溶剂, 得到 0.22g 的 5-氯-8-氟-6-(1',3'-二氧环己烷-2-基羧基)-4-甲氧亚氨基二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物(收率 100%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 2.0-2.8(m, 7H), 3.3-3.4(m, 2H), 3.6-3.7(m, 2H), 4.05(s, 3H), 7.32(d, 1H)

IR (KBr) : 2950, 1710, 1680, 1250, 1150 cm^{-1}

15

制备实施例 2

5-氯-8-氟-6-(1',3'-二氧环己烷-2-基羧基)-4-(2'-氟乙氧基)二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物(化合物 2)

20 2-1) 制备 5-氯-8-氟-6-羧基-4-(2'-氟乙氧基)二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物

根据 W096/31507 中所述的方法制备 5-氯-8-氟-6-羧基-4-(2'-氟乙氧基)二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物。

$^1\text{H-NMR}$ (丙酮- d_6) : δ 2.3-3.2(m, 2H), 3.3-4.5(m, 5H), 4.88(t, 1H), 5.07(m, 1H), 7.79(d, 1H)

mp. 163 - 165°C



2-2) 制备 5-氯-8-氟-6-(3'-氧环己烯基)氧羰基-4-(2'-氟乙氧基)二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物

将 5-氯-8-氟-6-羧基-4-(2'-氟乙氧基)二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物 0.47g (1.4mmol) 溶于二氯乙烷 3ml 中, 加入亚硫酸氯 5 0.20ml (2.0eq., 2.8mmol), 在 40-50℃ 下搅拌混合物 3 小时, 然后蒸馏掉溶剂, 得到酰氯。将获得的酰氯的四氢呋喃溶液加入到 0.17g (1.0eq. 1.4mmol) 的 1,3-环己二酮中的四氢呋喃溶液中, 接着滴加 0.2ml (1.0eq., 1.6mmol) 的三乙胺。室温下搅拌 2 小时后, 蒸 10 馏掉溶剂, 所得剩余物溶解在乙酸乙酯中, 依次用 0.2N 盐酸水溶液、饱和碳酸氢钠溶液、饱和氯化钠溶液洗净后, 用无水硫酸钠干燥, 蒸馏掉溶剂。剩余物进行柱色谱分离 (乙酸乙酯: 正己烷 = 1:1), 得到 0.50g 的 5-氯-8-氟-6-(3'-氧环己烯基)氧羰基-4-(2'-氟乙氧基)二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物 (收率 81%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : δ 2.0-2.8(m, 8H), 3.0-4.3(m, 4H), 4.85(t, 1H), 4.96(bs, 1H), 6.06(bs, 1H), 7.54(d, 1H)

15

2-3) 制备 5-氯-8-氟-6-(1',3'-二氧环己烷-2-基羰基)-4-(2'-氟乙氧基)二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物

将 5-氯-8-氟-6-(3'-氧环己烯基)氧羰基-4-(2'-氟乙氧基)二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物 0.50g (1.1mmol) 溶于 3ml 乙腈中, 加入三乙 20 胺 0.15ml (1.0eq., 1.1mmol) 和三滴丙酮氰醇, 在室温下搅拌混合物 1 天。反应完成后, 用饱和碳酸氢钠水溶液提取反应混合物, 水层用二氯甲烷洗净。水层用 2% 盐酸中和, 乙酸乙酯提取。有机层用饱和氯化钠溶液洗净后, 用无水硫酸钠干燥, 蒸馏掉溶剂, 得到 0.50g 的 5- 25 氯-8-氟-6-(1',3'-二氧环己烷-2-基羰基)-4-(2'-氟乙氧基)二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物 (收率 100%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : δ 1.8-3.4(m, 8H), 3.6-4.4(m, 5H), 4.85(t, 1H), 4.98(bs, 1H), 7.36(d, 1H)

IR (KBr) : 2975, 1690, 1320, 1170 cm⁻¹



制备实施例 3

5-氯-8-甲基-6-(1',3'-二氧环己烷-2-基羰基)-4-甲氧基二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物(化合物 3)

3-1) 制备 5-氯-8-甲基-6-羧基-4-甲氧基二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物

根据 W093/18031 中所述的方法制备 5-氯-8-甲基-6-羧基-4-甲氧基二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物。

$^1\text{H-NMR}$ (丙酮 - d_6) : δ 2.4-4.0(m, 4H), 2.73(s, 3H), 3.52(s, 3H), 4.85(t, 1H), 7.72(s, 1H)

10 3-2) 制备 5-氯-8-甲基-6-(3'-氧环己烯基)氧羰基-4-甲氧基二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物

将 5-氯-8-甲基-6-羧基-4-甲氧基二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物 0.84g (2.8mmol) 溶于叔戊醇 6.7ml 中, 加入 1,3-环己二酮 0.34g(1.1eq., 3.0mmol) 和 N,N-二环己基碳化二亚胺 15 0.63g(1.1eq., 3.0mmol), 在室温下搅拌混合物 3 小时。然后蒸馏掉溶剂, 加入乙酸乙酯和水, 过滤除去不溶物。有机层用饱和碳酸氢钠溶液、饱和氯化钠溶液冲洗后, 用无水硫酸钠充分干燥, 蒸馏掉溶剂。20 剩余物进行柱色谱分离(乙酸乙酯:正己烷 = 1:1), 得到 0.40g 的 5-氯-8-甲基-6-(3'-氧环己烯基)氧羰基-4-甲氧基二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物(收率 36%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : δ 2.0-2.8(m, 9H), 2.78(s, 3H), 3.0-3.4(m, 1H), 3.49(s, 3H), 3.6-4.2(m, 1H), 4.81(t, 1H), 6.07(bs, 1H), 7.69(s, 1H)

3-3) 制备 5-氯-8-甲基-6-(1',3'-二氧环己烷-2-基羰基)-4-甲氧基二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物

25 将 5-氯-8-甲基-6-(3'-氧环己烯基)氧羰基-4-甲氧基二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物 0.40g (1.0mmol) 溶于 2.4ml 乙腈中, 加入三乙胺 0.14ml(1.0eq., 1.0mmol) 和三滴丙酮氰醇, 在室温下搅拌混合物 8 小时。反应完成后, 用碳酸钠水溶液提取反应混合物, 水层用乙酸乙酯洗

净。水层用 5% 盐酸调节 pH 值为 1, 然后乙酸乙酯提取。有机层用饱和氯化钠溶液洗净后, 用无水硫酸钠干燥, 蒸馏掉溶剂, 得到 0.26g 的 5-氯-8-甲基-6-(1', 3'-二氧环己烷-2-基羰基)-4-甲氧基二氢苯并噻喃-1, 1-二氧化物(收率 65%)。

5

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 2.0-2.8(m, 9H), 2.80(s, 3H), 3.0-3.4(m, 1H), 3.46(s, 3H), 3.6-4.1(m, 1H), 4.72(t, 1H), 7.06(s, 1H)

IR (KBr) : 2950, 1690, 1300, 1145 cm^{-1}

制备实施例 4

5-三氟甲基-3, 3, 8-三甲基-6-(1', 3'-二氧环己烷-2-基羰基)-二氢苯并噻喃-4-酮-1, 1-二氧化物(化合物 4)

10 4-1) 合成 5-三氟甲基-3, 3, 8-三甲基-6-羰基二氢苯并噻喃-4-酮-1, 1-二氧化物

根据 W096/25413 中所述的合成 3, 3, 5, 8-四甲基-6-羰基-二氢苯并噻喃-4-酮-1, 1-二氧化物的方法合成 5-三氟甲基-3, 3, 8-三甲基-6-羰基二氢苯并噻喃-4-酮-1, 1-二氧化物。

15

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 1.51(s, 6H), 2.82(s, 3H), 3.61(s, 2H), 7.75(s, 1H)

4-2) 合成 5-三氟甲基-3, 3, 8-三甲基-6-(3'-氧环己烯基)氧羰基二氢苯并噻喃-4-酮-1, 1-二氧化物

20 将 5-三氟甲基-3, 3, 8-三甲基-6-羰基-二氢苯并噻喃-4-酮-1, 1-二氧化物 0.40g (1.1mmol) 溶于二氯乙烷 3ml 中, 加入亚硫酸氯 0.28g (2.0eq., 2.4mmol), 加热回流混合物 1.5 小时, 然后蒸馏掉溶剂, 得到酰氯。将获得的酰氯的四氢呋喃溶液加入到 0.14g (1.1eq. 1.3mmol) 的 1, 3-环己二酮中的四氢呋喃溶液中, 接着滴加 0.13g (1.1eq., 1.3mmol) 的三乙胺。室温下搅拌 2 小时后, 蒸
25 馏掉溶剂, 所得剩余物溶解在乙酸乙酯中, 依次用 0.2N 盐酸水溶液、饱和碳酸氢钠溶液、饱和氯化钠溶液洗净后, 用无水硫酸钠干燥, 蒸馏掉溶剂, 得到 0.29g 的 5-三氟甲基-3, 3, 8-三甲基-6-(3'-氧环己烯

基) 羧基二氢苯并噻喃-4-酮-1, 1-二氧化物 (收率 58%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 1.52(s, 6H), 2.0-2.8(m, 6H), 2.85(s, 3H), 3.61(s, 2H), 6.09(bs, 1H), 7.73(s, 1H)

5 4-3) 制备 5-三氟甲基-3, 3, 8-三甲基-6-(1', 3'-二氧环己烷-2-基羧基)二氢苯并噻喃-4-酮-1, 1-二氧化物

10 将 5-三氟甲基-3, 3, 8-三甲基-6-(3'-氧环己烯基)羧基-二氢苯并噻喃-4-酮-1, 1-二氧化物 0.29g (0.65mmol) 溶于 1.5ml 乙腈中, 加入三乙胺 0.07g (1.1eq., 0.69mmol) 和三滴丙酮氰醇, 在室温下搅拌混合物 1 天。反应完成后, 用饱和碳酸氢钠水溶液提取反应混合物, 水层用二氯甲烷洗净。水层用 2% 盐酸中和, 乙酸乙酯提取。有机层用饱和氯化钠溶液洗净后, 用无水硫酸钠干燥, 蒸馏掉溶剂, 得到 0.15g 的 5-三氟甲基-3, 3, 8-三甲基-6-(1', 3'-二氧环己烷-2-基羧基)二氢苯并噻喃-4-酮-1, 1-二氧化物 (收率 30%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 1.51(s, 6H), 2.0-2.8(m, 7H), 2.82(s, 3H), 2.70(s, 3H), 3.58(s, 2H), 7.16(s, 1H)

IR (KBr) : 3000, 1730, 1690, 1300, 1195, 1150 cm^{-1}

15

制备实施例 5

3, 3, 5, 8-四甲基-6-(1', 3'-二氧环己烷-2-基羧基)-二氢苯并噻喃-4-酮-1, 1-二氧化物 (化合物 5)

20 5-1) 合成 3, 3, 5, 8-四甲基-6-羧基二氢苯并噻喃-4-酮-1, 1-二氧化物

根据 W096/25413 中所述的方法合成 3, 3, 5, 8-四甲基-6-羧基二氢苯并噻喃-4-酮-1, 1-二氧化物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 1.47(s, 6H), 2.58(s, 3H), 2.76(s, 3H), 3.53(s, 2H), 7.93(s, 1H)

25 5-2) 合成 3, 3, 5, 8-四甲基-6-(3'-氧环己烯基)羧基二氢苯并



噻喃-4-酮-1,1-二氧化物

将 3,3,5,8-四甲基-6-羧基-二氢苯并噻喃-4-酮-1,1-二氧化物 0.70g (2.4mmol) 溶于二氯乙烷 4ml 中, 加入亚硫酸酐 0.56g (2.0eq., 4.7mmol), 在 55℃ 搅拌混合物 1.5 小时。然后蒸馏掉溶剂, 得到酐。将获得的酐的四氢呋喃溶液加入到 0.29g (2.6mmol) 的 1,3-环己二酮中的四氢呋喃溶液中, 接着滴加 0.27g (1.1eq., 2.7mmol) 的三乙胺。室温下搅拌 2 小时后, 蒸馏掉溶剂, 所得剩余物溶解在乙酸乙酯中, 依次用 0.2N 盐酸水溶液、饱和碳酸氢钠溶液、饱和氯化钠溶液洗净后, 用无水硫酸钠干燥, 蒸馏掉溶剂, 得到 0.67g 的 3,3,5,8-四甲基-6-(3'-氧环己烯基)氧羰基二氢苯并噻喃-4-酮-1,1-二氧化物 (收率 68%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : δ 1.46(s, 6H), 2.0-2.8(m, 6H), 2.54(s, 3H), 2.76(s, 3H), 3.52(s, 2H), 6.04(bs, 1H), 7.85(s, 1H)

5-3) 制备 3,3,5,8-四甲基-6-(1',3'-二氧环己烷-2-基羰基)-二氢苯并噻喃-4-酮-1,1-二氧化物

将 3,3,5,8-四甲基-6-(3'-氧环己烯基)氧羰基-二氢苯并噻喃-4-酮-1,1-二氧化物 0.63g (1.6mmol) 溶于 3ml 乙腈中, 加入三乙胺 0.17g (1.1eq., 1.7mmol) 和三滴丙酮氰醇, 在室温下搅拌混合物 1 天。反应完成后, 用饱和碳酸氢钠水溶液提取反应混合物, 水层用二氯甲烷洗净。水层用 2% 盐酸中和, 乙酸乙酯提取。有机层用饱和氯化钠溶液洗净后, 用无水硫酸钠干燥, 蒸馏掉溶剂, 得到 0.51g 的 3,3,5,8-四甲基-6-(1',3'-二氧环己烷-2-基羰基)二氢苯并噻喃-4-酮-1,1-二氧化物 (收率 81%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : δ 1.45(s, 6H), 2.0-3.0(m, 7H), 2.05(s, 3H), 2.70(s, 3H), 3.51(s, 2H), 7.07(s, 1H)

IR (KBr) : 2975, 1700, 1680, 1260, 1195, 1125 cm⁻¹

25

表 25 说明了在上述制备实施例 1-5 中使用的起始原料的结构和 NMR 图谱, 表 37 和 49 说明了所得化合物的结构和物理性质。



制备实施例 6~55

以表 26~表 36 记载的化合物为起始原料, 与制备实施例 5 相同的方法合成表 38~表 48 记载的化合物。表 50~60 记载了得到的化合物物理性质数据。

5 制备实施例 56

合成 5-氯-8-甲基-6-(1-乙酰氧基-3-氧环己烯-2-基)-4-(2-丙氧基)二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物

将在制备实施例 6 中制备的 0.5g 的 5-氯-8-甲基-6-(1,3-二氧环己烷-2-基羰基)-4-(2-丙氧基)二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物(表 38 中的化合物 15)溶于 5ml 的 1,2-二氯乙烷中, 加入 0.10g 三乙胺。向所得溶液中加入 0.13g 乙酰氯, 在室温下搅拌混合物 8 小时。用乙酸乙酯稀释反应混合物, 用 5% 盐酸水溶液冲洗两次, 用饱和碳酸氢钠溶液冲洗两次, 用饱和氯化钠溶液洗净并用无水硫酸钠干燥。过滤掉干燥剂, 浓缩剩余物。然后, 所得油用柱色谱纯化, 得到 0.30g 的表 38 中所示的化合物 250(产率 54%)。表 60 中说明了所得化合物的物理性质。

制备实施例 57

合成 5-氯-8-甲基-6-(3-氧环己烯-2-基)-4-(2-丙氧基)二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物三乙胺盐

20 将在制备实施例 6 中制备的 0.5g 的 5-氯-8-甲基-6-(1,3-二氧环己烷-2-基)-4-(2-丙氧基)二氢苯并噻喃-1,1-二氧化物(表 38 中的化合物 15)溶于 5ml 的 1,2-二氯乙烷中, 加入 0.12g 三乙胺。在室温下搅拌混合物 1 小时, 过滤收集形成的结晶, 得到终产物 0.3g 的表 48 中所示的化合物 251(产率 65%)。表 60 中说明了所得化合物的物理性质。

表 25

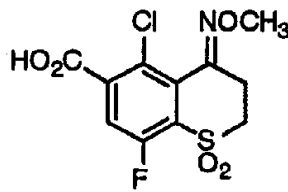
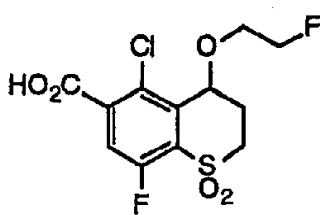
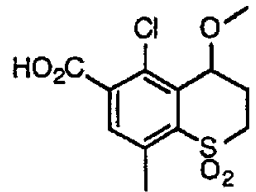
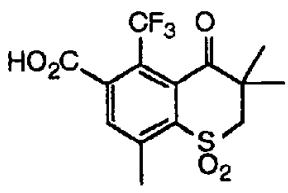
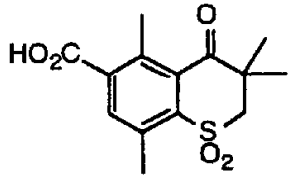
制备实施例号	式 (II) 化合物起始原料	NMR (ppm 内部标准:TMS)
1		3.35-3.45(2H,m) 3.63-3.69(2H,m) 4.08(3H,s) 7.69(1H,d) CDCl ₃
2		2.3-3.2(2H,m) 3.3-4.5(5H,m) 4.88(1H,t) 5.07(1H,m) 7.79(1H,d) 含氟丙酮
3		2.4-4.0(4H,m) 2.73(3H,s) 3.52(3H,s) 4.85(1H,t) 7.72(1H,s) 含氟丙酮
4		1.51(6H,s) 2.82(3H,s) 3.61(2H,s) 7.75(1H,s) CDCl ₃
5		1.47(6H,s) 2.58(3H,s) 2.76(3H,s) 3.53(2H,s) 7.93(1H,s) CDCl ₃

表 26

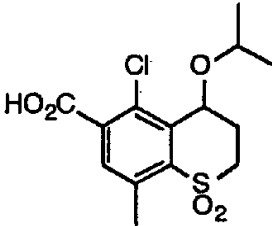
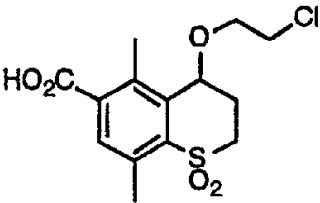
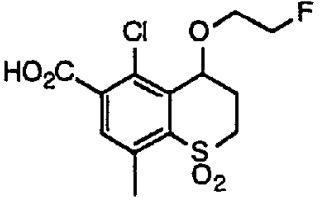
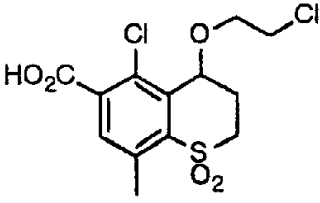
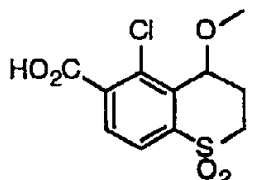
制备实施例号	式 (II) 化合物起始原料	NMR (ppm 内部标准: TMS)
6		1.27(6H,d) 2.4-2.8(2H,m) 2.78(3H,s) 3.1-3.4(1H,m) 3.7-4.2(2H,m) 5.15(1H,m) 6.2-6.7(1H,宽峰) 7.76(1H,s) CDCl ₃
7		2.3-2.8(2H,m) 2.62(3H,s) 2.78(3H,s) 3.1-3.5(2H,m) 3.5-4.3(5H,m) 5.9-6.4(1H,宽峰) 7.81(1H,s) CDCl ₃
8		2.5-4.3(6H,m) 2.73(3H,s) 4.60(2H,dt) 5.06(1H,m) 7.74(1H,s) 含氘丙酮
9		2.5-2.8(2H,m) 2.79(3H,s) 3.1-3.5(1H,m) 3.5-3.8(2H,m) 3.8-4.2(3H,m) 5.00(1H,m) 6.4-7.1(1H,宽峰) 7.80(1H,s) CDCl ₃
10		2.3-3.9(4H,m) 3.54(3H,s) 4.86(1H,m) 7.96(2H,ABq) CDCl ₃

表 27

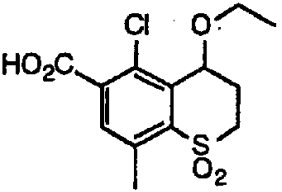
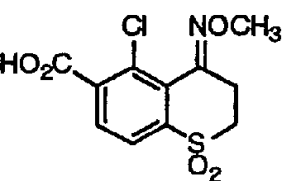
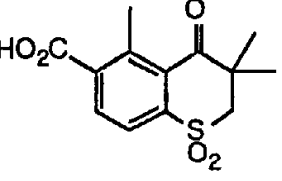
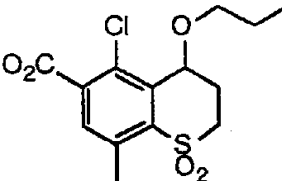
制备实施例号	式 (II) 化合物起始原料	NMR (ppm 内部标准: TMS)
11		1.26(3H,t) 2.4-4.3(6H,m) 2.78(3H,s) 4.93(1H,s) 7.3-7.8(1H,宽峰) 7.70(1H,s) CDCl ₃
12		3.1-3.6(4H,m) 3.89(3H,s) 7.78(2H,ABq) 含氘丙酮
13		1.50(6H,s) 2.68(3H,s) 3.49(2H,s) 7.90(1H,d) 8.22(1H,d) CDCl ₃
14		0.93(3H,t) 1.4-1.8(2H,m) 2.3-4.0(6H,m) 2.73(3H,s) 4.96(1H,m) 7.71(1H,s) 含氘丙酮

表 28

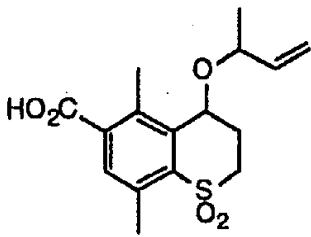
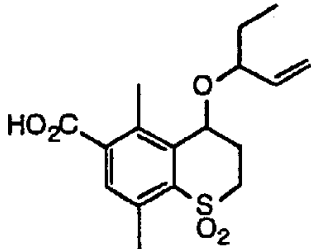
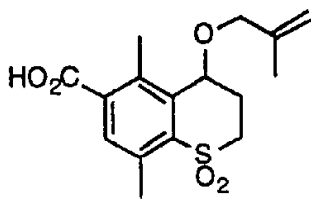
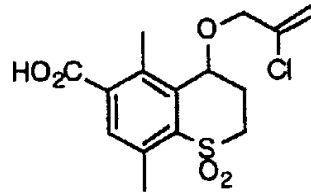
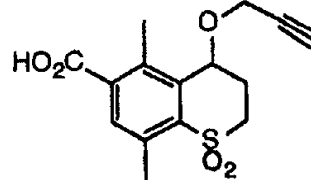
制备实施例号	式 (II) 化合物起始原料	NMR (ppm 内部标准: TMS)
15		1.31(3H,d) 2.43-2.90(2H,m) 2.57(3H,s) 2.77(3H,s) 3.10-3.40(1H,m) 3.70-4.30(2H,m) 4.77-4.97(1H,m) 5.10-5.45(2H,m) 5.66-6.15(1H,m) 7.78(1H,s) CDCl ₃
16		0.48-1.80(5H,m) 2.20-2.70(1H,m) 2.51(3H,s) 2.70(3H,s) 2.90-4.40(4H,m) 4.60-4.80(1H,m) 4.90-6.20(3H,m) 7.72(1H,s) CDCl ₃
17		1.67(3H,s) 2.20-2.90(1H,m) 2.49(3H,s) 2.67(3H,s) 3.00-3.36(1H,m) 3.37-4.02(4H,m) 4.52-4.72(1H,m) 4.82(1H,s) 4.90(1H,s) 7.66(1H,s) CDCl ₃
18		2.60-2.74(1H,m) 2.61(3H,s) 2.77(3H,s) 3.10-3.40(1H,m) 3.70-4.15(2H,m) 4.19(2H,s) 4.70-4.90(1H,m) 5.40(1H,s) 5.50(1H,s) 7.80(1H,s) CDCl ₃
19		2.57(1H,t) 2.41-3.10(1H,m) 2.65(3H,s) 2.77(3H,s) 3.18-3.35(1H,m) 3.70-4.18(2H,m) 4.33(2H,d) 4.91-5.11(1H,m) 7.81(1H,s) CDCl ₃

表 29

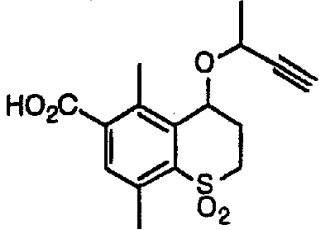
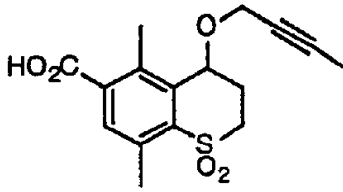
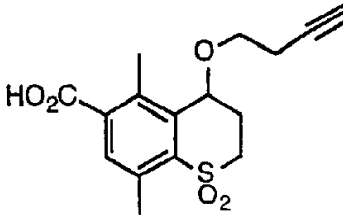
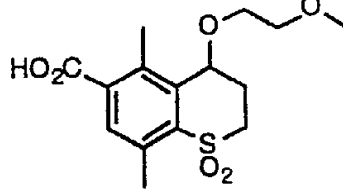
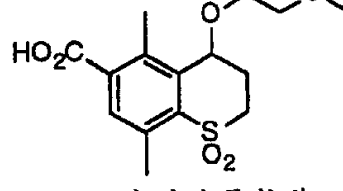
制备实施例号	式 (II) 化合物起始原料	NMR (ppm 内部标准: TMS)
20	 <p>7:3 非对映异构体 混合物</p>	1.49(3H,d) 2.30-2.95(2H,m) 2.55(1H,d) 2.59(0.9H,s) 2.68(2.1H,s) 2.76(3H,s) 3.05-3.40(1H,m) 3.55-4.55(2H,m) 4.80-4.95(0.3H,m) 5.15-5.25(0.7H,m) 7.78(1H,s) CDCl₃
21		1.87(3H,t) 2.25-3.48(2H,m) 2.60(3H,s) 2.70(3H,s) 3.60-4.20(2H,m) 4.38(2H,d) 4.96-5.16(1H,m) 7.69(1H,s) 含氘丙酮
22		1.90-3.10(4H,m) 2.59(3H,s) 2.71(3H,s) 3.17-3.32(1H,m) 3.67-4.23(4H,m) 4.77-4.97(1H,m) 7.70(1H,s) 含氘丙酮
23		2.03-4.14(4H,m) 2.61(3H,s) 2.76(3H,s) 3.38(3H,s) 3.43-3.78(4H,m) 4.61-4.81(1H,m) 7.76(1H,s) 含氘丙酮
24	 <p>1:1 非对映异构体 混合物</p>	1.18(1.5H,d) 1.25(1.5H,d) 2.35-2.90(2H,m) 2.61(1.5H,s) 2.65(1.5H,s) 2.71(3H,s) 2.95-3.70(3H,m) 3.32(1.5H,s) 3.33(1.5H,s) 3.80-4.20(2H,m) 5.00-5.12(0.5H,m) 5.15-5.26(0.5H,m) 7.68(1H,s) 含氘丙酮

表 30

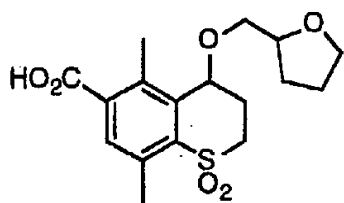
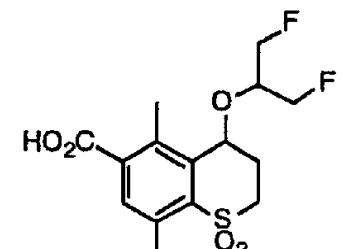
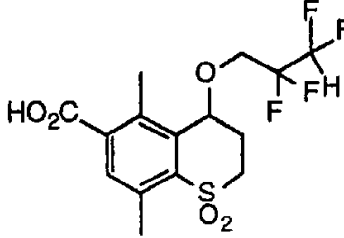
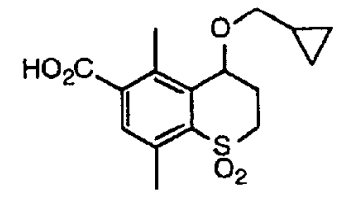
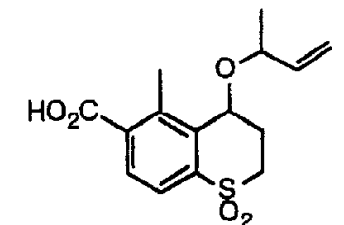
制备实施例号	式 (II) 化合物起始原料	NMR (ppm 内部标准: TMS)
25		1.50-2.20(4H,m) 2.25-2.95(2H,m) 2.59(3H,s) 2.74(3H,s) 3.10-3.35(1H,m) 3.40-4.20(6H,m) 4.60-4.88(1H,m) 7.73(1H,s) CDCl ₃
26		2.5-2.9(2H,m) 2.65(3H,s) 2.78(3H,s) 3.1-3.4(1H,m) 3.8-4.5(4H,m) 4.7-4.9(2H,m) 5.0-5.2(1H,m) 7.81(1H,s) CDCl ₃
27		2.58(3H,s) 2.78(3H,S) 2.5-2.9(2H,m) 3.1-3.4(1H,m) 3.6-4.2(3H,m) 4.75-4.98(1H,m) 5.88(1H,tt) 7.85(1H,s) CDCl ₃
28		0.15-0.35(2H,m) 0.45-0.70(2H,m) 0.85-1.25(1H,m) 2.30-2.80(2H,m) 2.60(3H,s) 2.76(3H,s) 3.10-3.55(3H,m) 3.70-3.95(1H,m) 4.58-4.78(1H,m) 7.78(1H,s) CDCl ₃
29	 1:1 非对映异构体 混合物	1.30(1.5H,d) 1.73(1.5H,d) 2.63(1.5H,s) 2.65(1.5H,s) 2.77-3.00(1H,m) 3.10-3.30(1H,m) 3.63-4.32(3H,m) 4.74-4.82(0.5H,m) 4.86-4.96(0.5H,m) 5.10-5.36(2H,m) 5.60-6.05(1H,m) 7.85(1H,d) 8.08(1H,d) CDCl ₃

表 31

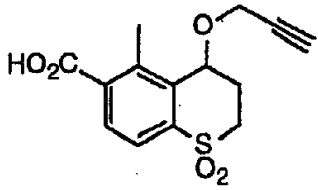
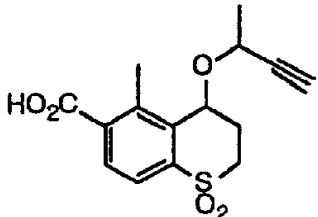
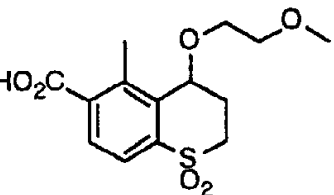
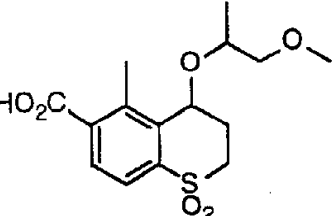
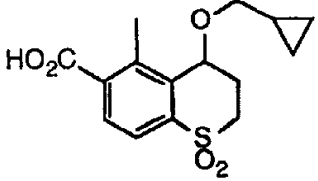
制备实施例号	式 (II) 化合物起始原料	NMR (ppm 内部标准: TMS)
30		2.53-3.10(2H,m) 2.74(3H,s) 3.15-3.50(1H,m) 3.60-4.30(2H,m) 4.36(2H,d) 4.94-5.12(1H,m) 7.94(1H,d) 8.05(1H,d) CDCl ₃
31		1.49(3H,d) 2.31-4.52(9H,m) 4.78-5.32(1H,m) 7.86(1H,d) 8.55(1H,d) CDCl ₃
32		2.74(3H,s) 2.80-3.15(2H,m) 3.32(3H,s) 3.25-4.20(6H,m) 4.81-5.00(1H,m) 7.78(1H,d) 7.97(1H,d) CDCl ₃
33	 1:1 非对映异构体 混合物	1.05(1.5H,d) 1.17(1.5H,d) 2.25-2.70(1H,m) 2.66(1.5H,s) 2.70(1.5H,s) 2.85-4.21(6H,m) 3.31(1.5H,s) 3.40(1.5H,s) 5.00-5.10(0.5H,m) 5.13-5.23(0.5H,m) 7.78(1H,d) 7.94(1H,d) CDCl ₃
34		0.15-0.32(3H,m) 0.44-0.68(2H,m) 1.10-1.34(1H,m) 1.90-2.75(3H,m) 2.32(3H,m) 3.10-4.30(3H,m) 4.60-4.80(1H,m) 7.20(1H,d) 7.82(1H,d) CDCl ₃

表 32

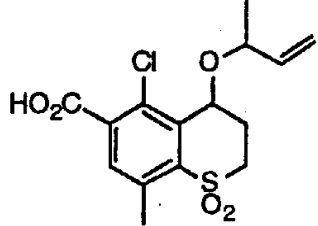
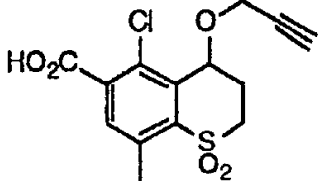
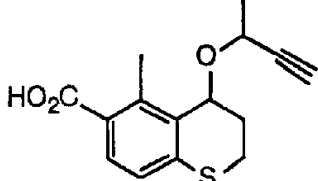
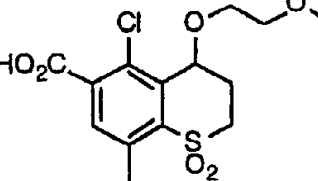
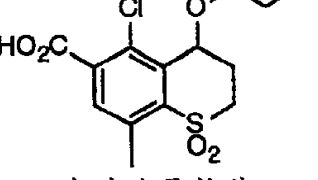
制备实施例号	式 (II) 化合物起始原料	NMR (ppm 内部标准: TMS)
35	 <p>1:1 非对映异构体 混合物</p>	1.27(1.5H,d) 1.34(1.5H,d) 2.35-2.74(2H,m) 2.77(3H,s) 3.18-3.42(1H,m) 3.85-4.40(2H,m) 5.12-6.10(4H,m) 7.75(1H,s) CDCl ₃
36		2.32-2.96(1H,m) 3.08(1H,t) 3.26-4.24(3H,m) 4.48(2H,d) 5.16-5.36(1H,m) 7.74(1H,s) 含氘丙酮
37		1.49(3H,t) 2.31-4.52(9H,m) 4.78-5.32(1H,m) 8.86(1H,d) 8.55(1H,d) 含氘丙酮
38		2.40-2.80(2H,m) 2.75(3H,s) 3.10-3.35(1H,m) 3.39(3H,s) 3.55-4.20(5H,m) 4.86-5.06(1H,m) 7.71(1H,s) CDCl ₃
39	 <p>1:1 非对映异构体 混合物</p>	1.22(1.5H,d) 1.29(1.5H,d) 2.45-2.90(1H,m) 2.78(3H,s) 3.10-3.73(4H,m) 3.36(3H,s) 3.80-4.35(2H,m) 5.04-5.22(0.5H,m) 5.25-5.43(0.5H,m) 7.74(1H,s) CDCl ₃

表 33

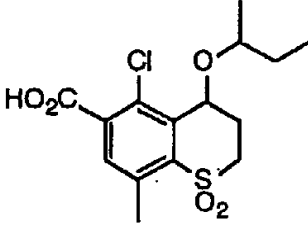
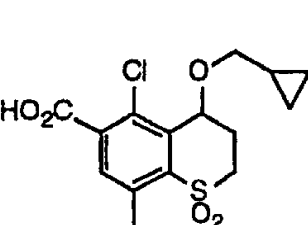
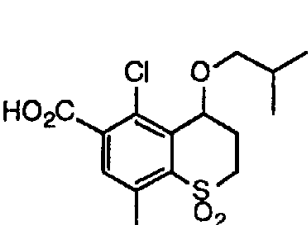
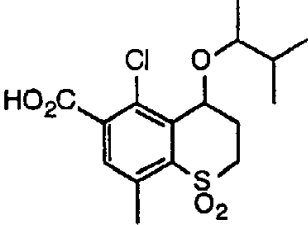
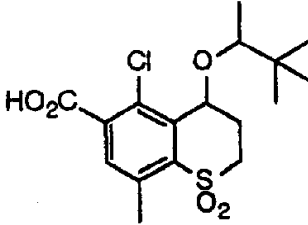
制备实施例号	式 (II) 化合物起始原料	NMR (ppm 内部标准: TMS)
40		0.86(3H,t) 1.28(3H,d) 1.37-1.66(2H,m) 2.35-2.90(2H,m) 2.78(3H,s) 3.12-3.47(1H,m) 3.53-3.94(1H,m) 3.98-4.26(1H,m) 5.09-5.27(1H,m) 7.76(1H,s) CDCl ₃
41		0.14-0.41(2H,m) 0.42-0.73(2H,m) 0.90-1.30(1H,m) 2.43-3.90(2H,m) 2.77(3H,s) 3.11-3.40(1H,m) 3.49(2H,d) 3.75-4.08(1H,m) 4.81-5.00(1H,m) 7.75(1H,s) CDCl ₃
42		0.92(6H,d) 1.66-2.15(1H,m) 2.42-2.97(2H,m) 2.78(3H,s) 3.14-3.69(1H,m) 3.41(2H,d) 3.75-4.17(1H,m) 4.79-5.00(1H,m) 7.76(1H,s) CDCl ₃
43	 1:1 非对映异构体 混合物	0.79(3H,d) 0.90(3H,d) 1.16(1.5H,d) 1.18(1.5H,d) 1.63-2.06(1H,m) 2.43-2.98(2H,m) 2.78(3H,s) 3.19-3.78(2H,m) 3.82-4.30(1H,m) 5.11-5.21(1H,m) 7.76(1H,s) CDCl ₃
44	 2:1 非对映异构体 混合物	0.73(6H,s) 0.89(3H,s) 1.36(3H,d) 2.40-2.60(2H,m) 2.78(3H,s) 3.20-3.60(1H,m) 3.46(1H,d) 3.70-4.40(1H,m) 5.20-5.40(1H,m) 7.76(1H,s) CDCl ₃

表 34

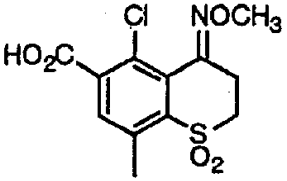
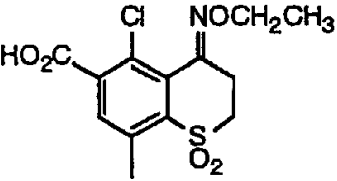
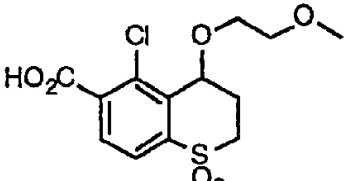
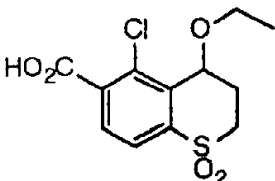
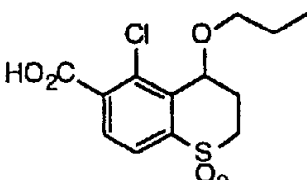
制备实施例号	式 (II) 化合物起始原料	NMR (ppm 内部标准: TMS)
45		2.70(3H,s) 3.15-3.40(2H,m) 3.54-3.86(2H,m) 4.10(3H,s) 7.65(1H,s) 含氘丙酮
46		1.35(3H,t) 2.74(3H,s) 3.10-3.75(4H,m) 4.32(2H,q) 7.66(1H,s) CDCl ₃
47		2.30-4.15(8H,m) 3.32(3H,s) 4.92-5.12(1H,m) 7.90(1H,d) 8.01(1H,d) 含氘丙酮
48		1.19(3H,t) 2.5-2.9(2H,m) 3.4-3.9(4H,m) 4.88-5.08(1H,m) 7.94 (1H,d) 7.96(1H,d) 含氘丙酮
49		0.91(3H,t) 1.4-1.8(2H,m) 2.3-3.1(2H,m) 3.2-3.9(4H,m) 4.85-5.05(1H,m) 7.95(1H,d) 7.97(1H,d) 含氘丙酮

表 35

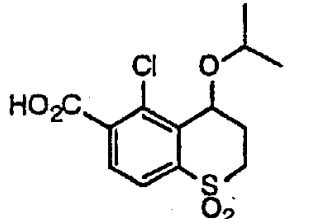
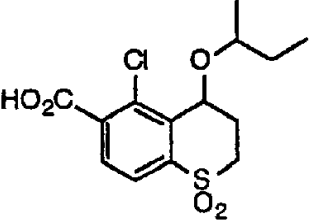
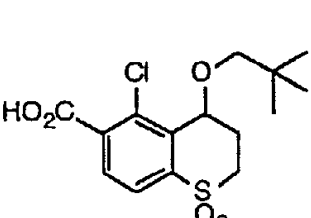
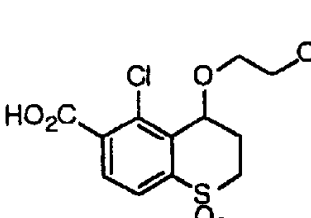
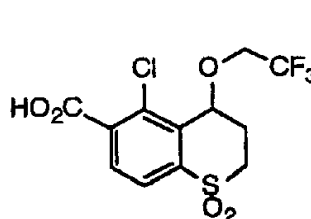
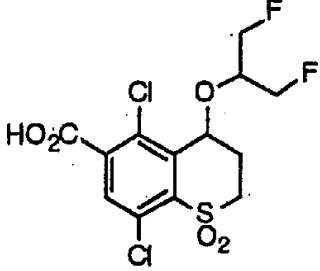
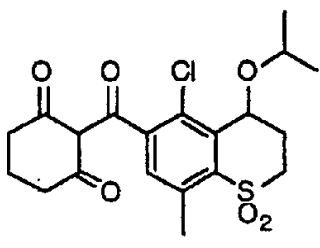
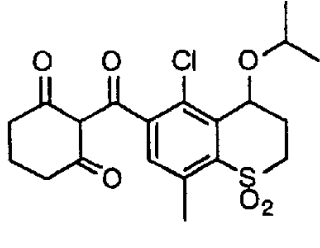
制备实施例号	式 (II) 化合物起始原料	NMR (ppm 内部标准: TMS)
50	 <p>1:1 非对映异构体 混合物</p>	1.21(3H,d) 1.27(3H,d) 2.3-3.6(3H,m) 3.73(1H,dd) 4.06(1H,dq) 5.09-5.26(1H,m) 7.87(1H,d) 8.12(1H,d) 含氘丙酮
51		0.87(3H,t) 1.27(3H,d) 1.47-1.75(2H,m) 2.36-3.55(4H,m) 3.62-4.07(1H,m) 5.13-5.33(1H,m) 7.91(1H,d) 7.99(1H,d) CDCl ₃
52		0.92(9H,s) 2.50-2.90(2H,m) 3.10-3.80(4H,m) 4.85-5.05(1H,m) 7.97(2H,s) 含氘丙酮
53		2.42-2.87(2H,m) 3.16-3.47(1H,m) 3.53-3.74(2H,m) 3.82-4.22(3H,m) 4.88-5.08(1H,m) 7.94(1H,d) 8.08(1H,d) CDCl ₃
54		2.5-2.9(2H,m) 3.0-3.9(2H,m) 4.0-4.6(2H,m) 5.16-5.36(1H,m) 8.02(2H,s) 含氘丙酮

表 36

制备实施例号	式 (II) 化合物起始原料	NMR (ppm 内部标准: TMS)
55		2.4-3.1(2H,m) 3.1-4.0(2H,m) 4.0-4.7(3H,m) 4.8-5.2(2H,m) 5.26-5.46(1H,m) 7.26(1H,s)
56		1.22(6H,d) 1.9-2.2(2H,m) 2.3-2.9(6H,m) 2.73(3H,s) 3.1-3.4(1H,m) 3.7-4.3(2H,m) 5.02(1H,m) 7.05(1H,s)
57		1.22(6H,d) 1.9-2.2(2H,m) 2.3-2.9(6H,m) 2.73(3H,s) 3.1-3.4(1H,m) 3.7-4.3(2H,m) 5.02(1H,m) 7.05(1H,s)

含氣丙酮

CDCl₃

CDCl₃

表 38

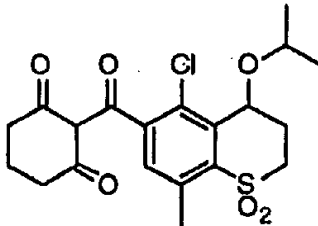
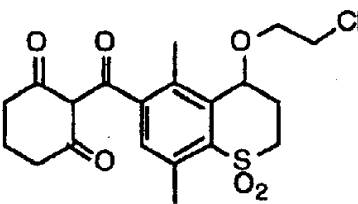
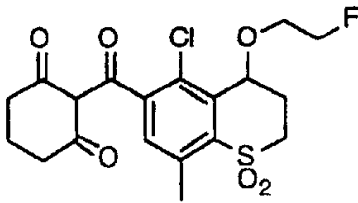
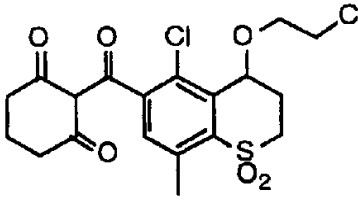
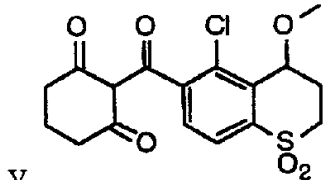
制备实施 例号	化合物号	所得化合物	收率 (%)
6	15		62
7	98		86
8	104		98
9	108		60
10	6	 <p>V</p>	64

表 39

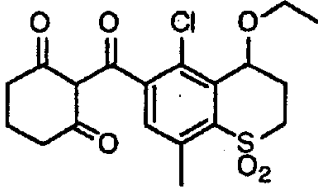
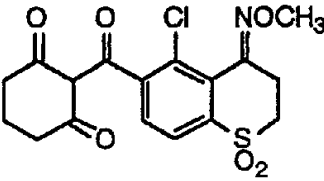
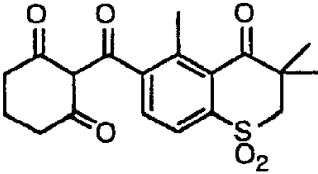
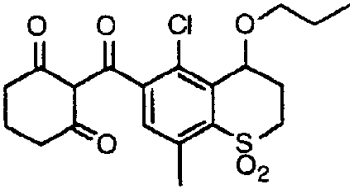
制备实施 例号	化合物号	所得化合物	收率 (%)
11	13		63
12	165		42
13	202		83
14	14		62

表 40

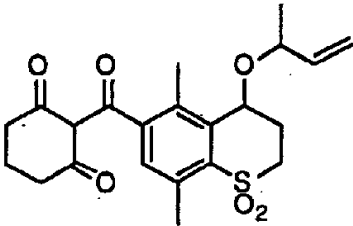
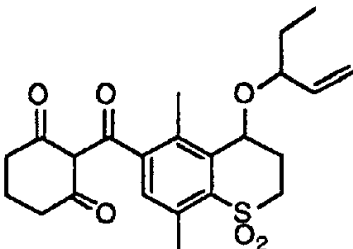
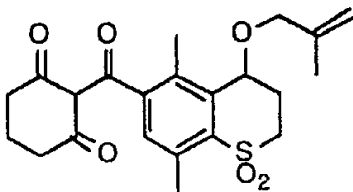
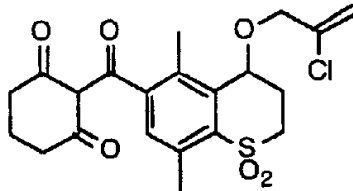
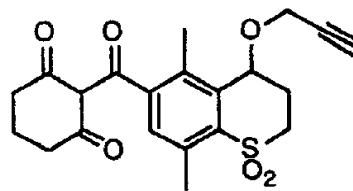
制备实施 例号	化合物号	所得化合物	收率 (%)
15	216		72
16	238		61
17	217		43
18	218		73
19	219		53

表 41

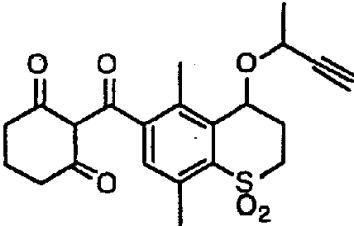
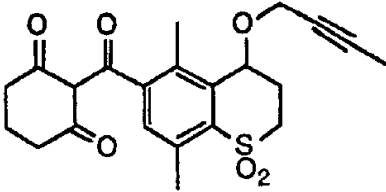
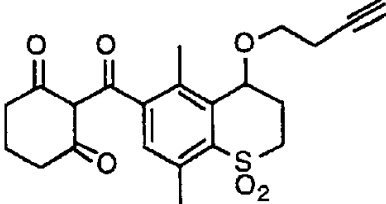
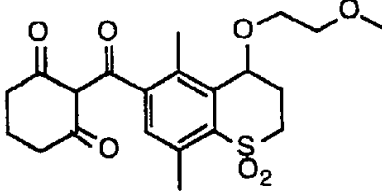
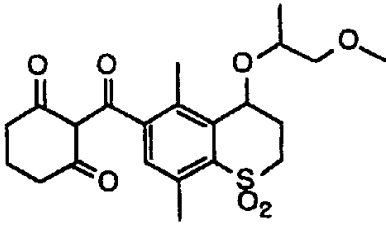
制备实施 例号	化合物号	所得化合物	收率 (%)
20	220		85
21	221		52
22	222		60
23	223		25
24	224		83

表 43

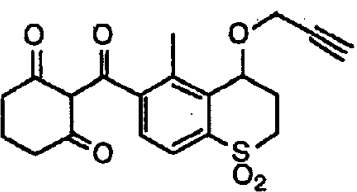
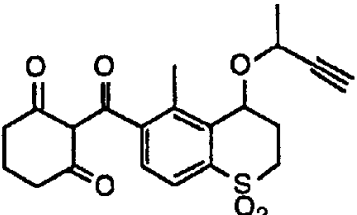
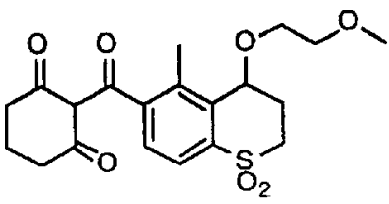
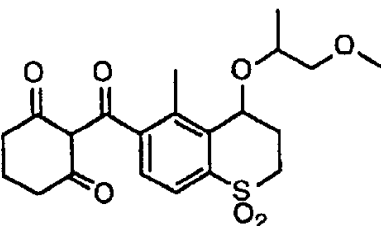
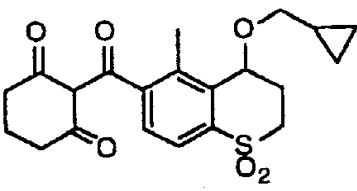
制备实施 例号	化合物号	所得化合物	收率 (%)
30	228		78
31	229		36
32	230		56
33	231		93
34	241		75

表 44

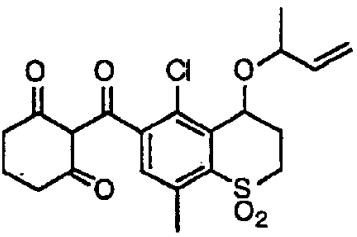
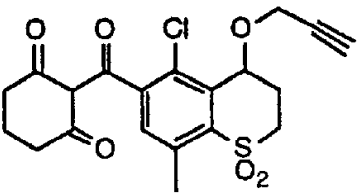
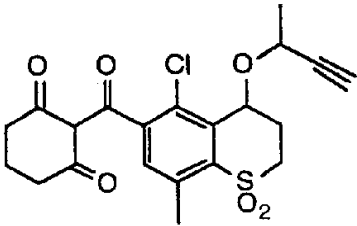
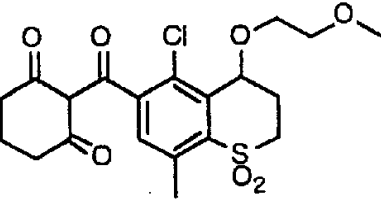
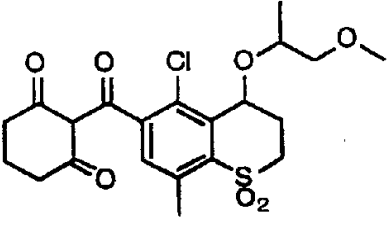
制备实施 例号	化合物号	所得化合物	收率 (%)
35	232		91
36	233		90
37	234		7
38	235		49
39	236		92

表 45

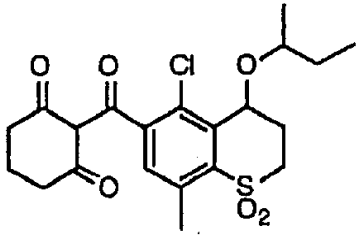
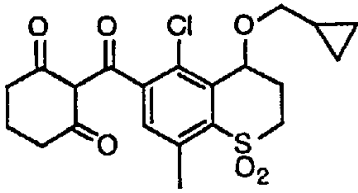
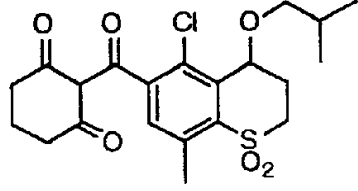
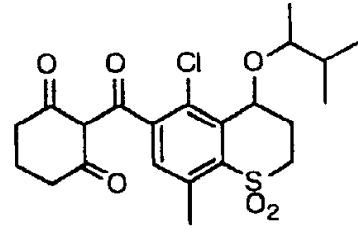
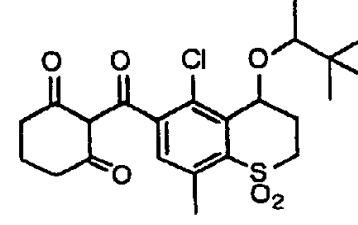
制备实施 例号	化合物号	所得化合物	收率 (%)
40	16		38
41	242		6
42	17		95
43	243		94
44	244		84

表 46

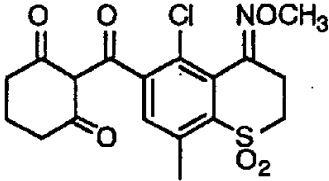
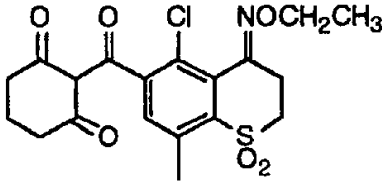
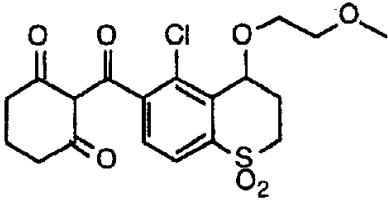
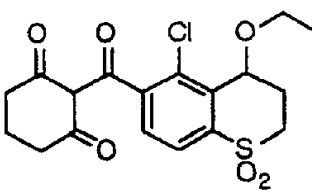
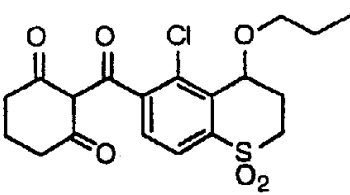
化合物号 例号	制备实施	所得化合物	收率 (%)
45	168		58
46	169		66
47	237		9
48	7		58
49	8		64

表 47

化合物号 例号	制备实施 No.	所得化合物	收率 (%)
50	9		70
51	10		43
52	245		39
53	154		20
54	152		30

表 48

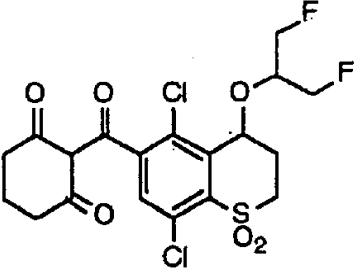
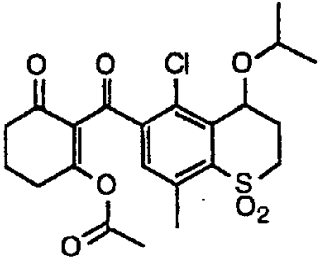
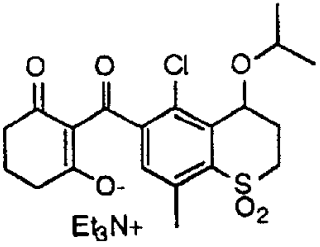
化合物号 例号	制备实施	所得化合物	收率 (%)
55	246		30
56	250		54
57	251		65



表 49

制备实施 例号	化合物号	N.M.R (ppm 内部标准: TMS)	IR (KBr) (cm ⁻¹)
1	1	2.0-2.7(6H,m) 3.4-3.5(4H,m) 4.11(3H,s) 6.06(1H,broad) 7.54(1H,d) CDCl ₃	2950,1710,1680 1250,1150
2	2	1.8-3.4(8H,m) 3.6-4.4(5H,m) 4.85(1H,t) 4.98(1H,broad) 7.36(1H,d) CDCl ₃	2975,1690,1320 1170
3	3	2.0-2.8(9H,m) 2.80(3H,s) 3.0-3.4(1H,m) 3.46(3H,s) 3.6-4.1(1H,m) 4.72(1H,t) 7.06(1H,s) CDCl ₃	2950,1690,1300 1145
4	4	1.51(6H,s) 2.0-2.8(7H,m) 2.82(3H,s) 2.70(3H,s) 3.58(2H,s) 7.16(1H,s) CDCl ₃	3000,1730,1690 1300,1195,1150
5	5	1.45(6H,s) 2.0-3.0(7H,m) 2.05(3H,s) 2.70(3H,s) 3.51(2H,s) 7.07(1H,s) CDCl ₃	2975,1700,1680 1260,1195,1125

表 50

制备实施 例号	化合物号	N.M.R (ppm 内部标准: TMS)	IR (KBr) (cm^{-1})
6	15	1.22(6H,d) 1.9-2.2(2H,m) 2.3-2.9(6H,m) 2.73(3H,s) 3.1-3.4(1H,m) 3.7-4.3(2H,m) 5.02(1H,m) 7.05(1H,s) CDCl ₃	1740,1690,1310, 1130
7	98	1.9-2.2(2H,m) 2.23(3H,s) 2.3-4.1(12H,m) 2.71(3H,s) 4.67(1H,m) 6.96(1H,s) CDCl ₃	1750,1690,1300 1140
8	104	1.9-2.2(2H,m) 2.3-4.2(10H,m) 4.55(2H,m) 4.91(1H,m) 7.07(1H,s) CDCl ₃	1680,1330,1290 1140
9	108	1.9-2.2(2H,m) 2.3-4.3(12H,m) 2.74(3H,s) 4.90(1H,s) 7.07(1H,s) CDCl ₃	1680,1290,1120
10	6	1.9-2.2(2H,m) 2.3-3.9(8H,m) 3.49(3H,s) 4.79(1H,m) 7.48(1H,d) 7.87(1H,d) 含氘丙酮	1680,1300,1140



表 51

制备实施 例号	化合物号	N.M.R (ppm 内部标准: TMS)	IR (KBr) (cm^{-1})
11	13	1.22(3H,t) 1.9-2.3(2H,m) 2.3-4.2(10H,m) 2.73(3H,s) 4.82(1H,m) 7.05(1H,s) CDCl ₃	1680,1310,1130
12	165	1.9-2.2(2H,m) 2.3-2.6(2H,m) 2.7-3.1(2H,m) 3.3-3.7(4H,m) 4.05(3H,s) 7.46(1H,d) 7.93(1H,d) 含氘丙酮	1740,1690,1310 1160
13	202	1.48(6H,s) 1.9-2.2(2H,m) 2.35(3H,s) 2.3-2.5(2H,m) 2.7-2.9(2H,m) 3.48(2H,s) 7.32(1H,d) 7.85(1H,d) CDCl ₃	1750,1690,1310, 1140
14	14	0.91(3H,t) 1.4-1.8(2H,m) 1.9-4.2(12H,m) 2.72(3H,s) 4.80(1H,s) 7.05(1H,s) CDCl ₃	1690,1300,1140

表 52

制备实施 例号	化合物号	N.M.R (ppm 内部标准: TMS)	IR (KBr) (cm^{-1})
15	216	1.27(3H,d) 1.90-2.90(8H,m) 2.20(3H,s) 2.75(3H,s) 3.10-3.35(1H,m) 3.70-4.20(2H,m) 4.68-4.88(1H,m) 5.10-5.36(2H,m) 5.60-6.10(1H,m) 6.93(1H,s) CDCl_3	3450,2980,1680 1550,1440,1300 1280,1120,1060 920,750,590
16	238	0.89(3H,t) 1.40-1.80(2H,m) 1.90-3.08(8H,m) 2.21(3H,s) 2.65(3H,s) 3.10-3.40(1H,m) 3.58-4.18(2H,m) 4.80-5.00(1H,m) 5.10-6.10(3H,m) 7.05(1H,s) CDCl_3	3550,3100,2950 1680,1600,1400 1300,1130
17	217	1.75(3H,s) 2.20(3H,s) 2.61(3H,s) 2.80-3.48(8H,m) 3.51-4.33(4H,m) 4.70-4.95(2H,m) 4.89-5.15(1H,m) 6.94(1H,s) 含氘丙酮	3500,3190,2950 1580,1400,1280, 1120
18	218	2.11-2.87(7H,m) 2.22(3H,s) 2.77(3H,s) 3.10-3.40(1H,s) 3.70-4.10(2H,m) 4.14(2H,s) 4.62-4.82(1H,m) 5.37(1H,s) 5.51(1H,s) 6.97(1H,s) CDCl_3	2950,1680,1550 1410,1310,1280 1190,1120,920 750,590,550
19	219	1.90-2.90(8H,m) 2.27(3H,s) 2.71(3H,s) 3.05-3.45(1H,m) 3.65-4.34(2H,m) 4.29(2H,d) 4.86-5.05(1H,m) 6.96(1H,s) CDCl_3	3450,3290,2950 1680,1550,1440 1310,1120,1060 920,790,750,590

表 53

制备实施 例号	化合物号	N.M.R (ppm 内部标准: TMS)	IR (KBr) (cm ⁻¹)
20	220	1.48(3H,d) 1.90-2.95(6H,m) 2.04(2H,t) 2.22(0.9H,s) 2.31(2.1H,s) 2.53(1H,d) 2.71(3H,s) 3.10-3.35(1H,m) 3.55-4.50(2H,m) 4.75-4.95(0.3H,m) 5.05-5.20(0.7H,m) 6.95(1H,s) 7:3 非对映异构体混合物 CDCl ₃	3300,3275,3000 2945,2900,1680 1590,1440,1410 1300,1280,1190 1120,1090,1050
21	221	1.87(3H,t) 1.90-2.90(7H,m) 2.26(3H,s) 2.70(3H,s) 3.05-3.35(1H,m) 3.65-4.35(2H,m) 4.35(2H,d) 4.82-5.00(1H,m) 6.93(1H,s) CDCl ₃	3460,2960,1740 1690,1595,1450 1390,1310,1290 1250,1195,1130 1060,920,760
22	222	1.90-2.95(10H,m) 2.23(3H,s) 2.71(3H,s) 3.05-3.35(1H,m) 3.40-4.25(4H,m) 4.54-4.74(1H,m) 6.95(1H,s) CDCl ₃	3390,2950,1730 1680,1565,1440 1310,1290,1120 1080,920,750
23	223	1.53(8H,m) 2.24(3H,s) 2.71(3H,s) 3.10-3.30(1H,m) 3.36(3H,s) 3.51-3.93(5H,m) 4.54-4.74(1H,m) 6.94(1H,s) CDCl ₃	2940,1670,1540 1440,1410,1300 1280,1180,1120 1070,910,740
24	224	1.18(1.5H,d) 1.21(1.5H,d) 1.70-2.20(3H,m) 2.25-2.55(2H,m) 2.26(1.5H,s) 2.31(1.5H,s) 2.60-2.90(3H,m) 2.72(3H,s) 3.00-3.60(3H,m) 3.31(1.5H,s) 3.34(1.5H,s) 3.70-4.30(2H,m) 4.70-4.90(0.5H,m) 5.00-5.15(0.5H,m) 6.93(1H,s) 1:1 非对映异构体混合物 CDCl ₃	2950,1680,1570 1560,1300,1280 1120,1045,920 750

表 54

制备实施 例号	化合物号	N.M.R (ppm 内部标准: TMS)	IR (KBr) (cm ⁻¹)
25	239	1.50-2.90(12H,m) 2.23(3H,s) 2.71(3H,s) 3.05-3.30(1H,m) 3.40-4.20(6H,m) 4.50-4.70(1H,m) 6.94(1H,s) CDCl ₃	2950,2880,1785 1560,1310,1290 1190,1125,1075 920,760,600,550
26	225	1.9-2.9(8H,m) 2.28(3H,s) 3.1-3.4(1H,m) 3.8-4.4(4H,m) 3.5-4.2(3H,m) 4.7-4.9(1H,m) 5.93(1H,t) 6.99(1H,s) CDCl ₃ , 760	2980,1740,4680 1560,1420,1310 1290,1190,1130 1050,920,790
27	226	1.9-2.9(8H,m) 2.19(3H,s) 2.72(3H,s) 3.1-3.4(1H,m) 3.5-4.2(3H,m) 4.7-4.9(1H,m) 5.93(1H,t) 6.99(1H,s) CDCl ₃ , 840,790,760	2950,1730,1680 1560,1410,1310 1290,1240,1190 1120,1100,920
28	240	0.10-0.30(2H,m) 0.45-0.65(2H,m) 0.90-1.25(1H,m) 1.90-2.90(8H,m) 2.23(3H,s) 2.70(3H,s) 3.05-3.60(3H,m) 3.65-4.05(1H,m) 4.50-4.67(1H,m) 6.93(1H,s) CDCl ₃ , 560	2980,1690,1560 1420,1320,1300 1200,1140,1080 935,765,600
29	227	1.2-1.4(3H,d) 1.8-2.9(10H,m) 3.1-3.4(1H,m) 3.6-4.2(3H,m) 4.6-4.9(1H,m) 5.0-5.9(3H,m) 7.16(1H,d) 7.80(1H,d) CDCl ₃	2970,1590,1400, 1315,1295,1200, 1130

表 55

制备实施 例号	化合物号	N.M.R (ppm 内部标准: TMS)	IR (KBr) (cm^{-1})
30	228	1.90-2.90(8H,m) 2.32(3H,s) 3.10-3.40(1H,m) 3.60-4.20(2H,m) 4.31(2H,d) 4.88-5.08(1H,m) 7.21(1H,d) 7.81(1H,d) CDCl ₃	3370,2950,1680 1550,1410,1310 1280,1180,1120 1060,750
31	229	1.47(3H,d) 1.85-2.90(8H,m) 2.25(3H,s) 3.05-4.40(4H,m) 4.80-5.00(0.5H,m) 5.10-5.30(0.5H,m) 7.21(1H,d) 7.83(1H,d) CDCl ₃	3280,2950,1680 1550,1420,1300 1290,1190,1120 1090,1050,910 750,590
32	230	2.00-3.10(8H,m) 2.30(3H,s) 3.10-3.30(1H,m) 3.30(3H,s) 3.42-3.95(5H,m) 4.73-4.93(1H,m) 7.31(1H,d) 7.70(1H,d) CDCl ₃	3450,2900,1680 1550,1430,1280 1130,1080
33	231	1.14-1.26(3H,m) 1.90-3.65(14H,m) 3.32(3H,s) 3.72-4.10(2H,m) 4.75-4.95(0.5H,m) 5.00-5.20(0.5H,m) 7.19(1H,d) 7.80(1H,d) 1:1 非对映异构体混合物 CDCl ₃	3480,2950,1730 1670,1410,1300 1190,1120,1040 970,910,750 600,550
34	241	0.15-0.32(2H,m) 0.44-0.68(2H,m) 1.10-1.34(1H,m) 1.90-2.80(9H,m) 2.30(3H,s) 3.10-4.30(3H,m) 4.55-4.75(1H,m) 7.20(1H,d) 7.82(1H,d) CDCl ₃	2960,1730,1610 1410,1290,1190 1120,1050,910 800,750

表 56

制备实施 例号	化合物号	N.M.R (ppm 内部标准: TMS)	IR (KBr) (cm^{-1})
35	232	1.24(1.5H,d) 1.28(1.5H,d) 1.90-2.90(8H,m) 2.79(3H,s) 3.10-3.40(1H,m) 3.70-4.35(2H,m) 4.95-5.40(3H,m) 5.60-6.15(1H,m) 7.05(1H,s) 1:1 非对映异构体混合物 CDCl ₃	3020,2980,1690 1580,1320,1300 1150,1080,930 760
36	233	2.00-2.95(8H,m) 2.73(3H,s) 3.15-3.35(1H,m) 3.83-4.40(2H,m) 4.34(2H,d) 5.00-5.20(1H,m) 7.07(1H,s) CDCl ₃	3380,2960,1740 1680,1570,1420 1310,1290,1130 1060,910,740 590
37	234	1.43(1.5H,d) 1.48(1.5H,d) 1.8-2.2(4H,m) 2.3-2.8(6H,m) 2.71(3H,s) 3.0-3.4(1H,m) 3.6-4.1(1H,m) 5.02-5.15(0.5H,m) 5.35-5.45(0.5H,m) 7.07(1H,s) CDCl ₃	2980,1600,1400 1320,1300,1145 1110,1070,920 750
38	235	1.95-2.70(8H,m) 2.73(3H,s) 3.00-4.20(6H,m) 3.35(3H,s) 4.77-4.97(1H,m) 7.05(1H,s) CDCl ₃	3460,2940,1680 1410,1290,1130 1070,910,740 590,550
39	236	1.20(1.5H,d) 1.23(1.5H,d) 1.80-2.86(7H,m) 2.73(3H,s) 2.90-3.68(4H,m) 3.34(3H,s) 3.76-4.42(2H,m) 5.00-5.15(0.5H,m) 5.15-5.35(0.5H,m) 7.05(1H,s) 1:1 非对映异构体混合物 CDCl ₃	3540,2940,1680 1560,1410,1310 1290,1130,1050 980,910,740 590

表 57

制备实施 例号	化合物号	N.M.R (ppm 内部标准: TMS)	IR (KBr) (cm^{-1})
40	16	0.84(3H,t) 1.19(3H,d) 1.34-1.68(2H,m) 1.96-2.10(2H,m) 2.27-2.93(6H,m) 2.73(3H,s) 3.85-4.26(1H,m) 3.06-3.40(1H,m) 3.45-3.78(1H,m) 3.85-4.26(1H,m) 5.00-5.10(1H,m) 7.04(1H,s) 1:1 非对映异构体混合物 CDCl_3	3000,2970,2900 1740,1690,1570 1420,1390,1310 1290,1160,1140 1060,1000,920
41	242	0.2-0.4(2H,m) 0.5-0.7(2H,m) 1.2-1.6(1H,m) 1.8-2.2(2H,m) 2.3-2.8(6H,m) 2.71(3H,s) 2.92(2H,d) 3.0-3.6(2H,m) 4.7-4.9(1H,m) 7.03(1H,s) CDCl_3	2980,1625,1400 1320,1300,1190 1140,1080,760
42	17	0.90(6H,d) 1.70-1.93(1H,m) 1.97-2.19(2H,m) 2.37-2.87(6H,m) 2.73(3H,s) 3.06-3.26(1H,m) 3.35(2H,d) 3.75-4.08(1H,m) 4.68-4.88(1H,m) 7.05(1H,s) CDCl_3	2980,2900,1680 1580,1420,1310 1140,1080,920 750,590
43	243	0.79(3H,d) 0.89(3H,d) 1.13(3H,d) 1.65-2.19(3H,m) 2.28-2.94(6H,m) 2.74(3H,s) 3.16-3.65(2H,m) 3.82-4.29(1H,m) 5.00-5.15(1H,m) 7.05(1H,s) CDCl_3	2980,2900,1680 1580,1420,1310 1140,1080,920 750,590
44	244	0.73(6H,s) 0.88(3H,s) 1.15(3H,d) 1.90-2.90(8H,m) 2.78(3H,s) 3.10-3.55(2H,m) 3.75-4.45(1H,m) 5.13(1H,broad) 7.05(1H,s) CDCl_3 , 850	3000,2900,1690 1580,1430,1390 1320,1300,1140 1100,1060,920

表 58

制备实施 例号	化合物号	N.M.R (ppm 内部标准: TMS)	IR (KBr) (cm^{-1})
45	168	2.20-3.15(6H,m) 2.64(3H,s) 3.20-3.39(2H,m) 3.51-3.70(2H,m) 4.01(3H,s) 7.19(1H,s) 含氘丙酮	2950,1665,1550 1410,1315,1280 1160,1040, 935 740,590,550
46	169	1.32(3H,t) 1.90-2.95(6H,m) 2.70(3H,s) 3.20-3.51(4H,m) 4.29(2H,q) 7.00(1H,s) CDCl ₃	3550,2980,2950 1730,1680,1560 1410,1320,1150 1040
47	237	1.90-4.15(14H,m) 3.29(3H,s) 4.82-5.00(1H,m) 7.50(1H,d) 7.85(1H,d) CDCl ₃	3450,2950,1680 1560,1400,1310 1130
48	7	1.8-2.3(2H,m) 2.4-3.0(4H,m) 3.2-4.1(6H,m) 4.8-5.0(1H,m) 7.31(1H,d) 7.90(1H,d) CDCl ₃	2920,1660,1590 1470,1395,1140 880,750
49	8	0.91(3H,t) 1.8-2.2(2H,m) 2.3-2.9(6H,m) 3.1-4.0(6H,m) 4.70-4.92(1H,m) 7.31(1H,d) 7.89(1H,d) CDCl ₃	3000,1660,1600 1350,1330,1150 1100,920,880

表 59

制备实施 例号	化合物号	N.M.R (ppm 内部标准: TMS)	IR (KBr) (cm^{-1})
50	9	1.22(6H,d) 1.86-2.25(2H,m) 2.30-2.90(6H,m) 3.10-3.40(1H,m) 3.70-4.20(2H,m) 4.99(1H,m) 7.30(1H,d) 7.89(1H,d) CDCl ₃	3500,3000,1680 1600,1420,1320, 1150,1060
51	10	0.85(3H,t) 1.21(3H,d) 1.42-1.72(2H,m) 1.94-2.22(2H,m) 2.37-2.98(6H,m) 3.07-3.42(1H,m) 3.54-4.06(2H,m) 4.92-5.12(1H,m) 7.30(1H,d) 7.91(1H,d) CDCl ₃	3470,3000,2960 2900,1690,1570 1420,1320,1300 1160,1140,1060 1000,950,750
52	245	0.90(9H,s) 2.2-2.9(8H,m) 3.1-3.9(4H,m) 4.70-4.90(1H,m) 7.33(1H,d) 7.89(1H,d) CDCl ₃	3400,2995,2990 1695,1580,1330 1150,1095,1020
53	154	1.92-2.22(2H,m) 2.30-3.04(6H,m) 3.13-3.42(1H,m) 3.56-3.73(2H,m) 3.77-4.18(3H,m) 4.78-4.95(1H,m) 7.32(1H,d) 7.92(1H,d) CDCl ₃	3460,2960,1740 1680,1590,1570 1420,1340,1320 1300,1160,1140, 1110,760
54	152	2.2-3.0(8H,m) 3.2-3.4(1H,m) 3.7-4.1(3H,m) 4.93-5.08(1H,m) 7.93(1H,d) 7.36(1H,d) CDCl ₃	3360,2975,1690 1420,1300,1150 1020,980,920 840,750



表 60

制备实施 例号	化合物号	N.M.R (ppm 内部标准: TMS)	IR (KBr) (cm ⁻¹)
55	246	2.2-3.0(8H,m) 3.2-3.5(1H,m) 3.8-4.5(4H,m) 4.6-5.0(2H,m) 5.1-5.3(1H,m) 7.31(1H,s) CDCl ₃	3400,2975,2900 1690,1580,1345 1320,1300,1200 1140,1100,1080 920,750
56	250	1.98-2.20(2H,m) 2.29-2.95(6H,m) 2.74(3H,s) 3.06-3.42(1H,m) 3.51-3.77(2H,m) 3.80-4.26(3H,m) 4.80-5.00(1H,m) 7.07(1H,s) CDCl ₃	2950,1740,1680 1570,1310,1290 1150,1130,1070 910,750,590,550
57	251	0.91(3H,t) 1.48-1.81(2H,m) 1.97-2.18(8H,m) 2.26-2.87(6H,m) 2.72(3H,s) 3.09-3.35(1H,m) 3.46-3.61(2H,m) 3.77-4.17(1H,m) 4.70-4.90(1H,m) 7.05(1H,s) CDCl ₃	2970,2950,2880 1680,1580,1560 1410,1310,1290 1150,1130,1070 910,740,590,540



除草剂实施例

(1) 除草剂的配制

将 97 重量份的载体滑石(商品名:ジークライト、ジークライト工业公司供应), 1.5 重量份烷基芳基磺酸盐表面活性剂(商品名:Neoplex, 花王アトラス公司供应), 1.5 重量份非离子和阴离子表面活性剂(商品名:Sorpol 800A, 东邦化学工业公司供应)均匀粉碎混合制备可湿性粉剂载体。

将 90 重量份上述可湿性粉剂载体和 10 重量份本发明化合物之一均匀粉碎并混合获得除草剂。而且, 在对比除草剂实施例中, 对比除草剂也是以相同方法从下述化合物(A)至(G)制备。

化合物(A)和(B)公开在 W094/08988 中, 化合物(C), (D)和(E)公开在 EP 94/283261 中, 化合物(F)和(G)公开在 W094/04524 中。

(2) 除草效果、作物药害的评价标准

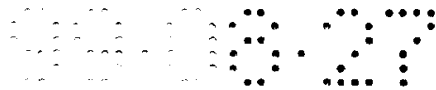
残留杂草重量与未处理对照比 = (处理区的残留杂草重量/未处理区的残留杂草重量) × 100, 以下生物试验适用本标准。

标准

	除草效果	残留杂草与未处理比(%)
	0	81 - 100
	1	61 - 80
20	2	41 - 60
	3	21 - 40
	4	1 - 20
	5	0
25	作物药害	残留杂草与未处理比(%)
	-	100
	+	95 - 99
	++	90 - 94
	+++	80 - 89
30	+++	0 - 79

(3) 生物试验

(a) 旱地土壤处理试验 1



使用化合物 1-5(实施例)和化合物(A)-(E)(对比例),采用下述方法进行旱地土壤试验。

用旱地土壤填充 1/5,000 公亩瓦格纳小盆,向其中播种苘麻、蔓陀罗、龙葵、稗和马唐等杂草种子和玉米、甜高粱和棉花的种子,用旱地土壤覆盖,用上述(1)所得的预定量的除草剂水悬浮液在土壤表面均匀喷布。此后,在温室内培养,处理 20 日后,根据(2)中的标准目测评价除草效果和作物药害。结果示于表 61。

表 6 1

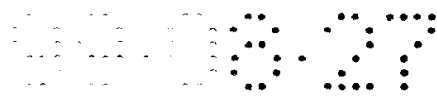
化合物号	药量 g/ha	除草效果					作物药害		
		苘麻	蔓陀罗	龙葵	稗	马唐	玉米	甜高粱	棉花
1	300	5	5	5	3	0	-	-	-
2	300	5	5	5	4	3	-	-	-
3	300	5	5	5	5	5	-	-	-
4	100	5	5	5	0	0	-	-	-
5	300	5	5	5	0	3	-	-	-
A	300	5	5	5	3	1	-	++	++
B	300	1	0	0	0	0	-	-	-
C	300	0	1	1	0	0	-	-	-
D	300	1	0	1	0	0	-	-	-
E	300	0	0	0	0	0	-	-	-

从表 61 的结果可知,本发明除草剂对玉米、甜高粱和棉花没有产生药害,在低的使用剂量下能够选择性地防治广谱的旱地杂草。与之对照,化合物 A 对甜高粱、棉花安全性差,化合物 B-E 对所有的供试杂草效果差。

(b) 旱地茎叶处理试验 1

使用化合物 1-5(实施例)和化合物(A)、(C)、(D)、(E)(对比例),采用下述方法进行旱地茎叶处理试验。

用旱地土壤填充 1/5,000 公亩瓦格纳小盆,向其中播种苍耳、苘麻、蔓陀罗、稗和马唐等杂草种子和玉米、甜高粱和甜菜的种子,用



旱地土壤覆盖，将种子在温室培养，在上述植物的3至4叶期，用上述(1)所得的预定量的除草剂水悬浮液，以2,000L/ha的剂量，在茎叶部均匀喷布。此后，在温室内培养，处理30日后，根据(2)中的标准目测评价除草效果和作物药害。结果示于表62。

5

表62

10

化合物号	药量 g/ha	除草效果					作物药害		
		苍耳	苘麻	曼陀罗	稗	马唐	玉米	甜高粱	甜菜
1	300	5	5	4	0	0	-	-	-
2	300	5	5	5	4	4	-	-	±
3	300	5	5	3	3	3	-	-	±
4	100	4	5	5	4	3	-	-	±
5	300	5	4	2	4	3	-	-	-
A	300	5	5	5	4	0	-	++	+++
C	300	5	0	5	0	1	-	++	+++
D	300	5	4	5	0	1	-	++	+++
E	300	0	0	0	0	0	-	-	-

15

20 从表62的结果可知，本发明除草剂对玉米和甜高粱没有产生药害，对甜菜具有选择性，在低的使用剂量下能够选择性地防治广谱的旱地杂草。与之对照，化合物A、C和D对甜高粱和甜菜安全性差，化合物E对所有的供试杂草效果差。

(c) 旱地土壤处理试验2

25 使用化合物6、15、104、165(实施例)和化合物(F)(对比例)，采用下述方法进行旱地土壤试验。

30 用旱地土壤填充1/5,000公顷瓦格纳小盆，向其中播种苘麻、龙葵、稗、马唐和大狗尾草等杂草种子和玉米和棉花的种子，用旱地土壤覆盖，用上述(1)所得的预定量的除草剂水悬浮液在土壤表面均匀喷布。此后，在温室内培养，处理20日后，根据(2)中的标准目测评价除草效果和作物药害。结果示于表63。

表 6 3

化合物号	药量 g/ha	除草效果					作物药害	
		苘麻	龙葵	稗	马唐	大狗尾草	玉米	棉花
6	100	5	5	3	5	3	—	—
15	100	5	5	5	4	4	—	—
104	100	5	5	4	5	4	—	—
165	100	5	5	5	5	3	—	—
F	100	5	5	0	1	0	—	—

从表 62 的结果可知, 本发明除草剂对玉米和棉花没有产生药害, 在低的使用剂量下能够选择性地防治广谱的旱地杂草。与之对照, 化合物 F 对禾本科杂草药效差。

(d) 旱地茎叶处理试验 2

使用化合物 15、104、165、202(实施例)和化合物(F)(对比例), 采用下述方法进行旱地茎叶处理试验。

用旱地土壤填充 1/5,000 公亩瓦格纳小盆, 向其中播种苍耳、苘麻、龙葵、稗、马唐和大狗尾草等杂草种子和玉米、甜高粱的种子, 用旱地土壤覆盖, 将种子在温室培养, 在上述植物的 3 至 4 叶期, 用上述(1)所得的预定量的除草剂水悬浮液, 以 2,000L/ha 的剂量, 在茎叶部均匀喷布。此后, 在温室内培养, 处理 30 日后, 根据(2)中的标准目测评价除草效果和作物药害。结果示于表 64。

表 6 4

化合物号	药量 g/ha	除草效果						作物药害	
		苍耳	苘麻	龙葵	稗	马唐	大狗尾草	玉米	棉花
15	100	5	5	5	5	4	5	—	—
104	100	5	5	5	4	4	3	—	—
165	100	5	5	5	5	4	4	—	—
202	100	5	5	5	4	4	3	—	—
F	100	5	5	5	0	0	0	—	—

从表 64 的结果可知, 本发明除草剂对玉米和甜高粱没有产生药害, 在低的使用剂量下能够选择性地防治广谱的旱地杂草。与之对照, 化合物 F 对禾本科杂草效果差。

(e) 旱地茎叶处理试验 3

使用化合物 15(实施例)和化合物(G)(对比例), 采用下述方法进行旱地茎叶处理试验。

用旱地土壤填充 1/5,000 公亩瓦格纳小盆, 向其中播种苘麻、豚草、稗、大狗尾草等杂草种子和玉米、甜高粱的种子, 用旱地土壤覆盖, 将种子在温室培养, 在上述植物的 3 至 4 叶期, 用上述(1)所得的预定量的除草剂水悬浮液, 以 2,000L/ha 的剂量, 在茎叶部均匀喷布。此后, 在温室内培养, 处理 30 日后, 根据(2)中的标准目测评价除草效果和作物药害。结果示于表 65。

表 6 5

化合物号	药量 g/ha	除草效果				作物药害	
		苘麻	豚草	稗	大狗尾草	玉米	甜高粱
15	50	5	5	5	5	-	-
G	50	5	2	1	0	-	-

从表 65 的结果可知, 本发明除草剂对玉米和甜高粱没有产生药害, 在低的使用剂量下能够选择性地防治主要的旱地杂草。与之对照, 化合物 G 对旱地中主要防治的杂草豚草、稗和大狗尾草效果差。

(f) 旱地茎叶处理试验 4

使用化合物 7-9、16、17、154、168、169、216-244、250、251(实施例)和化合物(F)(对比例), 采用下述方法进行旱地茎叶处理试验。

用旱地土壤填充 1/5,000 公亩瓦格纳小盆, 向其中播种苍耳、苘麻、藜、豚草、马唐和狗尾草等杂草种子和玉米的种子, 用旱地土壤覆盖, 将种子在温室培养, 在上述植物的 3 至 4 叶期, 用上述(1)所得的预定量的除草剂水悬浮液, 以 2,000L/ha 的剂量, 在茎叶部均匀喷布。此后, 在温室内培养, 处理 30 日后, 根据(2)中的标准目测评价除草效果和作物药害。结果示于表 66。

表 6 6

化合物号	药量 g/ha	除草效果						作物药害
		苍耳	苘麻	藜	豚草	马唐	狗尾草	玉米
7	300	5	5	5	5	5	4	—
8	300	5	5	5	5	4	4	—
9	300	5	5	5	5	4	4	—
16	300	5	5	5	5	5	5	—
17	300	5	5	5	5	5	5	—
154	300	4	5	5	5	5	4	—
168	300	5	5	5	5	5	5	±
169	300	5	5	5	5	5	5	±
216	300	5	5	5	5	5	5	—
217	300	5	5	5	5	4	4	—
218	300	5	5	5	5	5	5	—
219	300	5	5	5	5	5	5	—
220	300	5	5	5	5	5	5	—
221	300	5	5	4	5	5	4	—
222	300	5	5	5	4	4	5	—
223	300	5	5	5	5	5	5	—
224	300	5	5	5	5	5	5	—
225	300	4	5	5	5	5	5	—
226	300	4	5	5	5	5	5	—
227	300	5	5	4	4	5	5	—
228	300	5	5	5	5	5	5	—
229	300	5	5	5	5	5	5	—
230	300	5	5	5	5	5	5	—
231	300	5	5	5	5	4	4	—
232	300	5	5	5	5	5	5	—
233	300	5	5	5	5	5	5	—
234	300	5	5	5	5	5	5	—
235	300	5	5	5	5	5	5	—
236	300	5	5	5	5	5	5	—
237	300	5	5	5	5	5	5	—
238	300	5	5	5	5	5	5	—
239	300	5	5	5	5	5	5	—
240	300	5	5	5	5	5	5	—
241	300	5	5	5	5	5	5	—
242	300	5	5	5	5	5	4	—
243	300	5	5	5	5	4	4	—
244	300	5	5	5	5	4	4	—
250	300	5	5	5	5	4	4	—
251	300	5	5	5	5	5	5	±
F	300	5	5	5	5	2	1	++



从表 66 的结果可知，本发明除草剂对玉米没有产生药害，在低的使用剂量下能够选择性地防治旱地杂草。与之对照，化合物 F 对玉米的安全性和对旱地杂草效果差。

工业实用性

- 5 本发明环己二酮衍生物进行土壤处理和茎叶处理对例如玉米的旱地作物不产生药害，在低的使用剂量下能够选择性地防治广谱的旱地杂草，可以用作旱地杂草用除草剂的有效成分。