

新型 1,2,4-三唑啉酮类化合物的合成及生物活性

王雷, 唐蜜, 李文明, 李永红, 王素华, 李正名

(南开大学元素有机化学国家重点实验室, 农药国家工程研究中心, 天津 300071)

摘要 以碳酸二甲酯为起始原料, 设计并合成了一系列新颖的 1,2,4-三唑啉酮类化合物. 通过¹H NMR, MS 和元素分析确证了其结构. 初步生物活性测定结果表明, 部分化合物具有一定的除草活性.

关键词 1,2,4-三唑啉酮; 嘧啶基; 苯磺酰基; 除草活性

中图分类号 O626.41

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)07-1371-05

三唑啉酮类化合物是一类重要的除草剂, 其对环境友好并且具有非常广阔的应用前景. 近年来, 有许多以 1,2,4-三唑啉酮为母体的衍生物作为除草剂的专利. 胺唑草酮 (Amicarbazone)^[1]、丙苯磺隆 (Propoxycarbazone)^[2]、甲磺草胺 (Sulfentrazone)^[3]、啶唑草酮 (Azafenidin)^[4] 及啶唑草酯 (Carfentrazone-ethyl)^[5] 等已经商品化. 这类化合物的主要特点是用量少、除草快、杀草谱广且不易产生抗性. 因此对这一类除草剂进行结构衍生和优化具有重要的意义.

本文采用生物等排方法对先导化合物进行优化, 将苯环用它的非经典等排体嘧啶环取代, 设计并合成了一系列的 2-嘧啶基-5-甲基-2*H*-1,2,4-三唑-3(4*H*)-酮类化合物. 另外根据丙苯磺隆结构, 设计并合成了一系列的 1-(3-氧-2*H*-1,2,4-三唑-3(4*H*)-基)-3-(2-取代苯磺酰基)脲类化合物. 初步生物活性测定结果表明, 部分化合物具有一定的除草活性.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Yanaco Chncorder MT-3 型元素分析仪; Bruker Avance 300 型核磁共振仪 (TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂); X-4 数字显示显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司).

柱层析硅胶为 H 型 (青岛海洋化工厂); 所用试剂均为分析纯.

1.2 中间产物的合成

4-氨基-5-甲基-2*H*-1,2,4-三唑-3(4*H*)-酮(1)按照文献[6,7]的方法合成, m. p. 220 ~ 224 °C (文献值 225 ~ 226 °C); 4-异丙基氨基-5-甲基-2*H*-1,2,4-三唑-3(4*H*)-酮(2)按照文献[8]的方法合成, m. p. 139 ~ 142 °C (文献值 140 ~ 144 °C).

1.2.1 2-(4,6-二甲基嘧啶-2-基)-4-异丙基氨基-5-甲基-2*H*-1,2,4-三唑-3(4*H*)-酮(4)的合成 参照文献[9]的方法, 将 4-异丙基氨基-5-甲基-2*H*-1,2,4-三唑-3(4*H*)-酮(2) (3.08 g, 0.02 mol) 和 2-甲磺酰基-4,6-二甲基嘧啶(3) (3.72 g, 0.02 mol) 溶解于 100 mL 乙腈中, 加入无水碳酸钾 (8.3 g, 0.06 mol), 回流 6 h. 过滤除去碳酸钾, 蒸除乙腈得到白色固体, 重结晶后得到白色晶体 4.16 g, 产率 80%.

1.2.2 2-(4,6-二甲基嘧啶-2-基)-4-氨基-5-甲基-2*H*-1,2,4-三唑-3(4*H*)-酮(5)的合成 参照文献[9]中的方法, 将化合物 4 (4.16 g, 0.016 mol) 溶解于 100 mL V(乙醇):V(水) = 1:1 的溶液中, 加入 2 mL 浓盐酸, 于 60 °C 下反应 3 h. 蒸除乙醇和水, 得到黄色粘稠状液体, 经重结晶后得到白色固体 2.86 g, 收率 81%.

1.2.3 2-(2,4-二氯苄基)-4-异丙基氨基-5-甲基-2*H*-1,2,4-三唑-3(4*H*)-酮(6e)的合成 在 100 mL 圆底烧瓶中将化合物 2 (0.90 g, 7.9 mmol) 溶于 40 mL 乙腈中, 加入无水碳酸钾 (2.72 g, 19.7 mmol),

收稿日期: 2007-10-24.

基金项目: 国家自然科学基金重点基金 (批准号: 20432010) 资助.

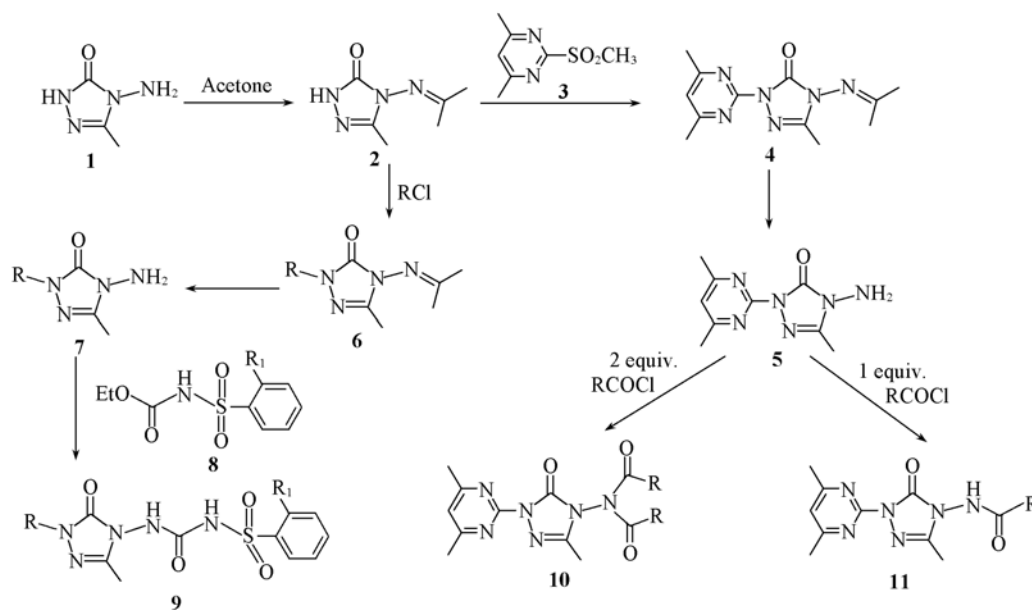
联系人简介: 李正名, 男, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士, 主要从事有机化学和农药化学研究. E-mail: nkzml@nk.sina.net

滴加 2,4-二氯苄氯 (1.53 g, 7.9 mmol) 的 10 mL 乙腈溶液. 滴加完毕后, 加热至回流, 反应 4 h. 反应完毕后, 过滤除去碳酸钾, 蒸除乙腈, 剩余物经柱层析 [$V(\text{石油醚}): V(\text{乙酸乙酯}) = 2:1$] 分离, 得到白色固体 1.6 g. 用类似的方法合成化合物 **6a** ~ **6e**.

1.2.4 2-(2,4-二氯苄基)-4-氨基-5-甲基-2*H*-1,2,4-三唑-3(4*H*)-酮 (**7e**) 的合成 参照文献[9]的方法, 将化合物 **6e** (1.5 g, 4.8 mmol) 溶解于 50 mL $V(\text{乙醇}): V(\text{水}) = 1:1$ 的溶液中, 加入 1 mL 浓盐酸, 于 60 °C 下反应 3 h. 反应完毕后, 蒸除乙醇和水, 得到黄色油状液体, 经柱层析 [$V(\text{石油醚}): V(\text{乙酸乙酯}) = 2:1$] 分离后, 得到白色固体 0.98 g. 用类似的方法合成化合物 **7a** ~ **7e**.

1.3 目标化合物的合成

目标化合物的合成路线见 Scheme 1.



Scheme 1 Synthetic routes of target compounds 9–11

1.3.1 1-(2,5-二甲基-3-氧-2*H*-1,2,4-三唑-3(4*H*)-基)-3-(2-甲氧羰基苯磺酰基)脲 (**9c**) 的合成 参照文献[10]中的方法, 在 100 mL 圆底烧瓶中加入 4-氨基-2,5-二甲基-2*H*-1,2,4-三唑-3(4*H*)-酮 (**7a**) (0.5 g, 3.9 mmol) 和 50 mL 甲苯, 再加入 2-甲氧羰基-苯磺酰胺基甲酸乙酯 (**8**) (1.12 g, 3.9 mmol), 回流 8 h. 在回流期间, 每隔 2 h 补加一次 10 mL 甲苯, 再蒸出 10 mL 甲苯, 以便能够将反应产物中的乙醇带出. 反应开始时反应物逐渐溶解, 随着反应的进行, 生成许多白色固体. 反应完毕后, 冷却, 滤出固体, 用乙腈重结晶, 得白色晶体 1.04 g. 用类似的方法合成化合物 **9a** ~ **9j**.

1.3.2 2-(4,6-二甲基嘧啶-2-基)-4-(二(2-氟-苯甲酰基)-氨基)-5-甲基-2*H*-1,2,4-三唑-3(4*H*)-酮 (**10c**) 的合成 将化合物 **5** (0.5 g, 2.27 mmol) 溶于 15 mL 氯仿中, 再加入吡啶 (0.4 g, 5.0 mmol), 在 25 °C 下缓慢滴加 2-氟苯甲酰氯 (0.72 g, 4.54 mmol) 的 10 mL 氯仿溶液, 反应 4 h. 用稀盐酸溶液洗涤有机相, 除去吡啶, 蒸除氯仿, 柱层析分离得到白色固体 0.83 g. 用类似方法合成化合物 **10a** ~ **10h**.

1.3.3 2-(4,6-二甲基嘧啶-2-基)-4-苯甲酰基氨基-5-甲基-2*H*-1,2,4-三唑-3(4*H*)-酮 (**11a**) 的合成 将化合物 **5** (0.5 g, 2.27 mmol) 溶解于 15 mL 氯仿中, 再加入吡啶 (0.2 g, 2.50 mmol), 将反应液冷却至 0 °C, 缓慢滴加苯甲酰氯 (0.31 g, 2.27 mmol) 的 5 mL 氯仿溶液, 反应 4 h. 反应完毕后, 用酸洗涤有机相除去吡啶, 蒸除氯仿, 柱层析分离得到白色固体 0.62 g. 用类似的方法合成化合物 **11a** ~ **11c**.

2 结果与讨论

2.1 目标化合物的合成

所有合成化合物的物理化学数据列于表 1, ^1H NMR 数据列于表 2.

在合成目标化合物 **11a** 的反应中, 控制反应温度和滴加速度很重要. 由于中间体 **5** 的氨基在常温下容易与过量的苯甲酰氯发生反应生成 2-(4,6-二甲基嘧啶-2-基)-4-(*N,N*-二苯甲酰基氨基)-5-甲基-

2H-1,2,4-三唑-3(4H)-酮(**10b**), 为了能够得到较高收率的化合物 **11a**, 应该控制反应温度为 0 °C, 并且缓慢滴加苯甲酰氯以避免由于局部的苯甲酰氯浓度过高生成化合物 **10b**.

Table 1 Physical data of compounds **6,7,9—11**



Compd.	R	R ₁	m. p./°C	Yield(%)	Appearance	Elemental analysis(% , Calcd.)		
						C	H	N
6a	CH ₃		80—81	75.1	White solid	50.24(49.99)	7.38(7.19)	33.60(33.31)
6b	PhCH ₂		53—55	77.2	White solid	63.68(63.91)	6.89(6.60)	22.62(22.93)
6c	CH ₃ OCOCH ₂		—	72.2	Colorless liquid	47.41(47.78)	6.41(6.24)	24.71(24.77)
6d	2-FC ₆ H ₄ CH ₂		65—66	80.5	White solid	59.67(59.53)	5.91(5.76)	21.10(21.36)
6e	2,4-2ClC ₆ H ₃ CH ₂		83—84	81.5	White solid	49.71(49.86)	4.41(4.51)	14.65(17.89)
7a	CH ₃		166—167	80.1	White solid	37.24(37.49)	6.38(6.29)	43.60(43.73)
7b	PhCH ₂		133—134	77.2	White solid	58.68(58.81)	5.89(5.92)	27.62(27.43)
7c	CH ₃ OCOCH ₂		—	65.2	Colorless liquid	38.75(38.71)	5.40(5.41)	30.11(30.09)
7d	2-FC ₆ H ₄ CH ₂		130—131	74.5	White solid	54.27(54.05)	4.91(4.99)	25.10(25.21)
7e	2,4-2ClC ₆ H ₃ CH ₂		144—145	75.5	White solid	43.71(43.98)	3.41(3.69)	20.65(20.51)
9a		CO ₂ CH ₃	170—171	76.0	White solid	47.11(46.85)	4.43(4.15)	21.08(21.25)
9b		NO ₂	210—212	77.1	White solid	42.98(42.86)	3.86(3.60)	24.90(24.99)
9c	CH ₃	CO ₂ CH ₃	182—184	78.2	White solid	42.06(42.27)	4.21(4.09)	18.67(18.96)
9d	PhCH ₂	CO ₂ CH ₃	190—192	76.7	White solid	51.32(51.23)	4.49(4.30)	15.82(15.72)
9e	PhCH ₂	NO ₂	208—210	73.1	White solid	47.02(47.22)	4.01(3.73)	19.21(19.44)
9f	C ₅ H ₁₁	CO ₂ CH ₃	160—161	75.6	White solid	47.71(47.99)	5.28(5.45)	16.23(16.46)
9g	2-FC ₆ H ₄ CH ₂	CO ₂ CH ₃	258(dec.)	83.7	White solid	49.35(49.24)	3.97(3.91)	15.14(15.11)
9h	2-FC ₆ H ₄ CH ₂	NO ₂	210—212	80.8	White solid	45.59(45.33)	3.57(3.36)	18.49(18.66)
9i	2,4-2ClC ₆ H ₃ CH ₂	CO ₂ CH ₃	255(dec.)	80.2	White solid	44.41(44.37)	3.41(3.33)	13.88(13.62)
9j	2,4-2ClC ₆ H ₃ CH ₂	NO ₂	196—197	79.0	White solid	40.46(40.73)	2.83(2.81)	16.43(16.76)
10a	PhO		192—193	75.1	White solid	60.24(60.00)	4.18(4.38)	18.30(18.25)
10b	Ph		186—188	77.2	White solid	64.58(64.48)	4.89(4.71)	19.62(19.62)
10c	2-FC ₆ H ₄		200—202	80.2	White solid	59.67(59.48)	3.91(3.91)	18.30(18.10)
10d	2-ClC ₆ H ₄		222—224	81.5	White solid	55.71(55.55)	3.41(3.65)	16.65(16.90)
10e	4-FC ₆ H ₄		191—193	80.5	White solid	59.67(59.48)	3.91(3.91)	18.18(18.10)
10f	4-ClC ₆ H ₄		210—212	82.4	White solid	55.79(55.55)	3.46(3.65)	18.77(16.90)
10g	2-NO ₂ C ₆ H ₄		206—208	79.3	White solid	53.01(53.28)	3.31(3.50)	21.90(21.61)
10h	2-CH ₃ C ₆ H ₄		172—173	80.2	White solid	65.57(65.78)	5.49(5.30)	18.39(18.41)
11a	Ph		151—153	66.3	White solid	59.31(59.25)	4.71(4.97)	25.71(25.91)
11b	2,4-2ClC ₆ H ₃ OCH ₂		186—188	65.2	White solid	48.55(48.24)	3.61(3.81)	19.71(19.86)
11c	PhO		158—160	64.5	White solid	56.48(56.47)	4.77(4.74)	24.65(24.69)

Table 2 ¹H NMR data of compounds **8,9,11—13**

Compd.	¹ H NMR(300 MHz), δ
6a	CDCl ₃ : 3.44(s, CH ₃ , 3H), 2.43(s, CH ₃ , 3H), 2.16(s, CH ₃ , 3H), 2.03(s, CH ₃ , 3H)
6b	CDCl ₃ : 7.26—7.37(m, PhH, 5H), 4.92(s, CH ₂ , 2H), 2.33(s, CH ₃ , 3H), 2.14(s, CH ₃ , 3H), 2.04(s, CH ₃ , 3H)
6c	CDCl ₃ : 4.55(s, CH ₂ , 2H), 3.76(s, CH ₃ , 3H), 2.25(s, CH ₃ , 3H), 2.18(s, CH ₃ , 3H), 2.04(s, CH ₃ , 3H)
6d	CDCl ₃ : 7.02—7.31(m, PhH, 4H), 5.01(s, CH ₂ , 2H), 2.24(s, CH ₃ , 3H), 2.15(s, CH ₃ , 3H), 2.04(s, CH ₃ , 3H)
6e	CDCl ₃ : 7.40(m, PhH, 1H), 7.15—7.23(m, PhH, 2H), 5.02(s, CH ₂ , 2H), 2.25(s, CH ₃ , 3H), 2.16(s, CH ₃ , 3H), 2.05(s, CH ₃ , 3H)
7a	D ₂ O: 3.29(s, CH ₃ , 3H), 2.16(s, CH ₃ , 3H)
7b	CDCl ₃ : 7.33(m, PhH, 5H), 4.90(s, CH ₂ , 2H), 4.24(br, NH ₂ , 2H), 2.23(s, CH ₃ , 3H)
7c	CDCl ₃ : 4.53(br, NH ₂ , 2H), 3.77(s, CH ₃ , 3H), 3.49(s, CH ₂ , 2H), 2.27(s, CH ₃ , 3H)
7d	CDCl ₃ : 7.02—7.30(m, PhH, 4H), 4.99(s, CH ₂ , 2H), 4.26(br, NH ₂ , 2H), 2.24(s, CH ₃ , 3H)
7e	CDCl ₃ : 7.39(m, PhH, 1H), 7.14—7.23(m, PhH, 2H), 5.00(s, CH ₂ , 2H), 4.25(br, NH ₂ , 2H), 2.25(s, CH ₃ , 3H)
9a	CDCl ₃ : 9.77(br, NH, 1H), 9.55(br, NH, 1H), 8.26(m, PhH, 1H), 7.61—7.71(m, PhH, 3H), 6.95(s, PyH, 1H), 3.71(s, CH ₃ , 3H), 2.58(s, CH ₃ , 6H), 2.41(s, CH ₃ , 3H)
9b	CDCl ₃ : 9.91(br, NH, 1H), 8.31(m, PhH, 1H), 7.67—7.71(m, PhH, 3H), 6.95(s, PyH, 1H), 2.61(s, CH ₃ , 6H), 2.42(s, CH ₃ , 3H)

Continued

Compd.	¹ H NMR(300 MHz), δ
9c	CDCl ₃ : 9.56(br, NH, 1H), 9.20(br, NH, 1H), 8.28—8.32(m, PhH, 1H), 7.78—7.82(m, PhH, 1H), 7.66—7.72(m, PhH, 2H), 3.84(s, CH ₃ , 3H), 3.45(s, CH ₃ , 3H), 2.18(s, CH ₃ , 3H)
9d	CDCl ₃ : 9.48(br, NH, 1H), 9.13(br, NH, 1H), 8.38—8.30(m, PhH, 1H), 7.87—7.90(m, PhH, 1H), 7.72—7.75(m, PhH, 2H), 7.32(m, PhH, 5H), 4.95(s, CH ₂ , 2H), 3.87(s, CH ₃ , 3H), 2.15(s, CH ₃ , 3H)
9e	CDCl ₃ : 8.98(br, NH, 1H), 8.33—8.36(m, PhH, 1H), 7.79(m, PhH, 3H), 7.33(m, PhH, 5H), 4.98(s, CH ₂ , 2H), 2.23(s, CH ₃ , 3H)
9f	CDCl ₃ : 9.48(br, NH, 1H), 9.14(br, NH, 1H), 8.27—8.32(m, PhH, 1H), 7.82—7.86(m, PhH, 1H), 7.68—7.72(m, PhH, 2H), 3.88(s, CH ₃ , 3H), 3.73(t, <i>J</i> =7.2 Hz, CH ₂ , 2H), 2.15(s, CH ₃ , 3H), 1.72(m, CH ₂ , 2H), 1.31(m, CH ₂ , 4H), 0.87(t, <i>J</i> =6.6 Hz, CH ₃ , 3H)
9g	CDCl ₃ : 9.07(br, NH, 1H), 8.27—8.31(m, PhH, 1H), 7.92—7.92(m, PhH, 1H), 7.71—7.75(m, PhH, 2H), 7.00—7.25(m, PhH, 4H), 4.98(s, CH ₂ , 2H), 3.92(s, CH ₃ , 3H), 2.14(s, CH ₃ , 3H)
9h	CDCl ₃ : 8.95(br, NH, 1H), 8.32—8.35(m, PhH, 1H), 7.77(m, PhH, 3H), 7.00—7.32(m, PhH, 4H), 5.02(s, CH ₂ , 2H), 2.21(s, CH ₃ , 3H)
9i	DMSO: 9.49(br, NH, 1H), 8.05—8.08(m, PhH, 1H), 7.70—7.79(m, PhH, 3H), 7.64(m, PhH, 1H), 7.42—7.45(m, PhH, 1H), 7.27—7.29(m, PhH, 1H), 4.88(s, CH ₂ , 2H), 3.88(s, CH ₃ , 3H), 1.91(s, CH ₃ , 3H)
9j	DMSO: 9.50(br, NH, 1H), 8.11—8.13(m, PhH, 1H), 7.86—7.95(m, PhH, 3H), 7.63(m, PhH, 1H), 7.41—7.44(m, PhH, 1H), 7.20—7.22(m, PhH, 1H), 4.87(s, CH ₂ , 2H), 1.93(s, CH ₃ , 3H)
10a	CDCl ₃ : 7.20—7.43(m, PhH, 10H), 6.95(s, PyH, 1H), 2.58(s, CH ₃ , 6H), 2.49(s, CH ₃ , 3H)
10b	CDCl ₃ : 7.87(d, <i>J</i> =6.9 Hz, PhH, 4H), 7.37—7.51(m, PhH, 6H), 6.94(s, PyH, 1H), 2.57(s, CH ₃ , 6H), 2.31(s, CH ₃ , 3H)
10c	CDCl ₃ : 7.77(m, PhH, 2H), 7.44(m, PhH, 2H), 7.17(m, PhH, 2H), 6.99(m, PhH, 2H), 6.92(s, PyH, 1H), 2.55(s, CH ₃ , 6H), 2.40(s, CH ₃ , 3H)
10d	CDCl ₃ : 7.78—7.80(m, PhH, 4H), 7.08—7.14(m, PhH, 4H), 6.95(s, PyH, 1H), 2.58(s, CH ₃ , 6H), 2.47(s, CH ₃ , 3H)
10e	CDCl ₃ : 7.89—7.95(m, PhH, 4H), 7.27—7.34(m, PhH, 4H), 6.96(s, PyH, 1H), 2.57(s, CH ₃ , 6H), 2.28(s, CH ₃ , 3H)
10f	CDCl ₃ : 7.82—7.85(m, PhH, 4H), 7.39—7.43(m, PhH, 4H), 6.96(s, PyH, 1H), 2.57(s, CH ₃ , 6H), 2.27(s, CH ₃ , 3H)
10g	CDCl ₃ : 8.25(d, <i>J</i> =8.1 Hz, PhH, 2H), 7.61—7.82(m, PhH, 6H), 6.93(s, PyH, 1H), 2.56(s, CH ₃ , 6H), 2.54(s, CH ₃ , 3H)
10h	CDCl ₃ : 7.78(d, <i>J</i> =6.6 Hz, PhH, 2H), 7.12—7.24(m, PhH, 4H), 7.01(d, <i>J</i> =7.5 Hz, PhH, 2H), 6.94(s, PyH, 1H), 2.58(s, CH ₃ , 6H), 2.44(s, CH ₃ , 3H), 2.34(s, CH ₃ , 3H)
11a	CDCl ₃ : 10.07(br, NH, 1H), 7.85(d, <i>J</i> =7.5 Hz, PhH, 2H), 7.31—7.51(m, PhH, 3H), 6.95(s, PyH, 1H), 2.55(s, CH ₃ , 6H), 2.30(s, CH ₃ , 3H)
11b	CDCl ₃ : 8.79(br, NH, 1H), 7.44(d, <i>J</i> =4.5 Hz, PhH, 1H), 7.29(m, PhH, 1H), 6.95(d, <i>J</i> =4.5 Hz, PhH, 1H), 6.93(s, PyH, 1H), 4.80(s, CH ₂ , 2H), 2.57(s, CH ₃ , 6H), 2.33(s, CH ₃ , 3H)
11c	CDCl ₃ : 9.32(br, NH, 1H), 7.16—7.34(m, PhH, 3H), 7.03(d, <i>J</i> =7.5 Hz, PhH, 2H), 6.93(s, PyH, 1H), 2.60(s, CH ₃ , 6H), 2.45(s, CH ₃ , 3H)

2.2 标题化合物的除草活性

采用盆栽法, 在直径为 8 cm 的塑料小杯中放入一定量的土, 加入一定量的水, 播种后覆盖一定厚度的土壤, 于花房中培养, 幼苗出土前以塑料覆盖. 每天加以定量的清水以保持正常生长. 测试试材: 稗草[*Echinochloa Crusgalli*(L.) Beauv.]、马唐(*Digitaria sanguinalis Scop.*)、油菜(*Brassicanapus*)和反枝苋(*Amaranthus retroflexus L.*). 处理 19 d 后, 测定地上部鲜重, 以鲜重抑制百分数来表示药效. 实验结果(表 3)表明, 多数化合物表现出一定的除草活性. 化合物 11b 对稗草和马唐的茎叶的抑制率分别为 100% 和 75.3%.

Table 3 Inhibitory rate(%) of compounds 9—11 against herbs at 1.5 kg/ha

Compd.	<i>Echinochloa Crusgalli</i>		<i>Digitaria sanguinalis Scop</i>		<i>Brassicanapus.</i>		<i>Amaranthus retroflexus L.</i>	
	Soil	Foliage	Soil	Foliage	Soil	Foliage	Soil	Foliage
9a	25.9	6.2	8.5	0	15.1	15.5	12.9	12.1
9b	19.7	9.0	30.4	0	6.3	2.2	0	0.2
9c	36.3	17.4	33.3	0	0	0	0	6.3
9d	5.5	7.2	0	1.1	34.0	28.0	24.4	17.8
9e	7.3	0	20.9	0	0	0	18.7	17.8
9f	12.0	13.9	0	0	28.8	43.3	18.7	23.3
9g	3.1	0	0	1.6	36.2	45.2	26.3	26.0
9h	20.2	9.7	0	0	20.4	54.2	1.7	17.8
9i	0	0	0	30.3	37.6	48.0	41.4	20.5

Continued

Compd.	<i>Echinochloa Crusgalli</i>		<i>Digitaria sanguinalis Scop</i>		<i>Brassicanapus.</i>		<i>Amaranthus retroflexus L.</i>	
	Soil	Foliage	Soil	Foliage	Soil	Foliage	Soil	Foliage
9j	14.1	17.3	0	0	37.4	33.9	3.6	28.8
10a	0	0	17.2	6.3	17.6	7.7	0	4.3
10b	12.1	22.8	0	0	33.1	33.5	12.4	0
10c	0	17.9	25.9	0	25.9	10.0	29.0	14.7
10d	0	0	0	0	9.3	8.8	10.4	0
10e	0	25.6	0	0	37.0	11.7	43.5	0
10f	0	11.0	6.9	0	19.7	8.8	3.0	0
10g	2.5	14.3	2.9	1.7	18.5	0	0	1.6
10h	0	3.4	14.9	8.8	36.1	29.5	8.5	0
11a	8.4	0	9.3	0	32.0	4.6	19.6	0
11b	100	1.8	75.2	0	28.0	33.2	17.3	0
11c	20.9	17.5	0	0	23.9	6.8	10.4	0

参 考 文 献

- [1] LIU Chang-Ling(刘长令). Fine and Speciality Chemicals(精细与专用化学品)[J], 2003, (14): 21—24
- [2] LIU Dong-Qing(刘冬青), GUAN Ai-Ying(关爱莹). Pesticides(农药)[J], 2003, 42(8): 38—41
- [3] Lester L. Maravetz. Herbicidal Aryl Triazolinones. CN 85108193[P], 1986
- [4] George Theodoridis. Herbicidal Compositions Containing and a Process for Producing, 1-Aryl- Δ^2 -1,2,4-triazolin 5-Ones. CN 85106905 [P], 1987
- [5] Link K. H., Findeisen K., Haas W., et al.. Substituted 1-Aryltriazolinones. CN 1092770[P], 1997
- [6] Paul H. Lange Jr., New Haven Conn. Process for Making Carbohydrazide. US 4496761[P], 1985
- [7] LIANG Fang-Zhen(梁芳珍), HUANG Ru-Ji(黄汝骥). Chemistry(化学通报)[J], 1996, (10): 38—39
- [8] Markus Lindig, Kurt Findeisen, Klaus-Helmut Müller, et al.. Herbicidal Substituted Triazolinones. US 5625073[P], 1997
- [9] Müller K. H., Kirsten Rolf, Kluth Joachim, et al.. Substituierts 4-Sulfonylamino-2-azinyl-1,2,4-triazol-3-one, Verfahren Sowie Zwischenprodukte Zu Ihrer Herstellung Und Ihre Verwendung Als Herbizide. DE 3901084[P], 1988
- [10] MA Ning(马宁). Study on Synthesis, Bioactivity and Structure-activity Relationship of New Sulfonylurea Compounds[D], Tianjin: College of Chemistry, Nankai University, 2004

Synthesis and Herbicidal Activities of Novel 1,2,4-Triazolinone Derivatives

WANG Lei, TANG Mi, LI Wen-Ming, LI Yong-Hong, WANG Su-Hua, LI Zheng-Ming*
(State Key Laboratory of Elemento-organic Chemistry, National Pesticide Engineering Research Center,
Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract Several triazolinone compounds such as amicarbazone, azafenidin, sulfentrazone and carfentrazone-ethyl have been developed as herbicides. They are considered to be environment-benign and have a broader application. In order to search for novel 1,2,4-triazolinone derivatives with high herbicidal activities, pyrimidinyl and phenylsulfonyl were introduced to the leading structure. On the basis of the principle of molecular design and structure-activity relationship, twenty-one new 1,2,4-triazolinone derivatives bearing either pyrimidinyl or phenylsulfonyl were designed and synthesized. Their structures were identified by ^1H NMR, MS and elemental analysis. The results of preliminary biological activity tests show that some compounds displayed a herbicidal activity at 1.5 kg/ha.

Keywords 1,2,4-Triazolinone; Pyrimidinyl; Phenylsulfonyl; Herbicidal activity

(Ed.: H, J, Z)