

· 研究论文 ·

doi: 10.16801/j.issn.1008-7303.2021.0071

# 含大体积取代基的吡唑并三嗪酮类化合物的合成及除草活性

古 建<sup>#</sup>, 李晓涵<sup>#</sup>, 王桢学, 陈烨烨, 陈汐玥, 李华斌<sup>\*</sup>

(南开大学 化学学院, 天津 300071)

**摘要:** 以 1-(取代) 苯基-5-氨基-1*H*-吡唑-4-甲酸乙酯或 1-叔丁基-5-氨基-1*H*-吡唑-4-甲酰氯和 2-甲基-4-炔丙基-6-氨基-7-氟-2*H*-苯并 [*b*][1,4]-噁嗪-3(4*H*)-酮为初始原料, 分别通过不同的合成路线, 得到 22 个未见文献报道的含大体积取代基的吡唑并三嗪酮类化合物, 所有化合物的结构均通过核磁共振氢谱 (<sup>1</sup>H NMR) 和高分辨质谱 (HRMS) 确证。初步生物活性测定结果表明: 在 375 g/hm<sup>2</sup> 处理剂量下, 大部分目标化合物表现出一定的除草活性, 其中化合物 **4h**、**4i** 和 **4j** 对反枝苋 *Amaranthus retroflexus* 生长的抑制率接近 100%。

**关键词:** 丙炔氟草胺; 吡唑并三嗪酮; 大体积取代基; 合成; 除草活性; 抑制率

中图分类号: O626.21

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2021)04-0680-08

## Synthesis and herbicidal activities of 4*H*-pyrazolo[3,4-*d*][1,2,3]triazine-4-one with bulky substituents

GU Jian<sup>#</sup>, LI Xiaohan<sup>#</sup>, WANG Zhenxue, CHEN Yeye, CHEN Xiyue, LI Huabin<sup>\*</sup>

(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** Through different synthetic routes, 22 novel 4*H*-pyrazolo[3,4-*d*][1,2,3] triazine-4-ones with bulky substituents were synthesized using 1-(substituted) phenyl-5-amino-1*H*-pyrazole-4-formate or 1-*tert*-butyl-5-amino-1*H*-pyrazole-4-carbonyl chloride and 2-methyl-4-propargyl-6-amino-7-fluoro-2*H*-benzo[*b*][1,4]-oxazine-3(4*H*)-one as starting materials. Their structures were confirmed by <sup>1</sup>H NMR and HRMS. Preliminary results showed that most of the target compounds displayed herbicidal activities at the dosage of 375 g/hm<sup>2</sup>. The inhibition rates of **4h**, **4i** and **4j** against *Amaranthus retroflexus* were nearly 100%.

**Keywords:** flumioxazin; 4*H*-pyrazolo[3,4-*d*][1,2,3]triazine-4-one; bulky substituents; synthesis; herbicidal activity; inhibition rate

研究表明, 吡唑衍生物具有杀虫<sup>[1-2]</sup>、抑菌<sup>[3-7]</sup>和除草<sup>[8-14]</sup>等多种生物活性。目前, 已商品化的含

吡唑的除草剂超过 10 种, 如属于原卟啉原 IX 氧化酶抑制剂的吡草醚和异丙吡草醚, 主要用于谷

收稿日期: 2020-11-22; 录用日期: 2021-03-07.

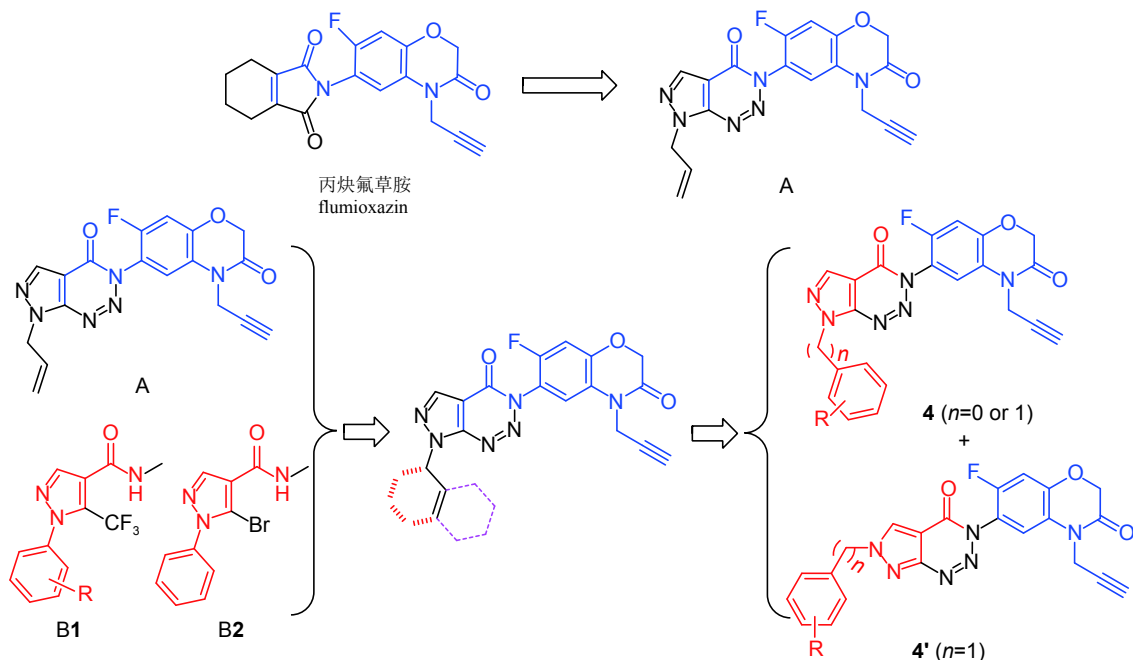
基金项目: 国家自然科学基金 (21102078); “国家级大学生创新创业训练计划”创新训练项目 (201810055101; 201910055090); 南开大学沧州渤海新区绿色化工研究院基金项目 (NCC2020PY06).

作者简介: <sup>#</sup>古建, 男, 本科生, E-mail: 1610384@mail.nankai.edu.cn; <sup>#</sup>李晓涵, 并列第一作者, 女, 本科生, E-mail: xiaohanli@ucsb.edu; <sup>\*</sup>李华斌, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 助理研究员, 主要从事新农药研究与开发工作, E-mail: lihuabinnk@163.com

物田除草<sup>[15-16]</sup>; 同属于芳酰基吡唑类除草剂的吡唑特、苄草唑和吡草酮, 为对羟苯基丙酮酸酯双氧化酶抑制剂, 具有内吸性, 对哺乳动物的毒性极低<sup>[17-19]</sup>; 同为磺酰胺类除草剂的吡啶磺隆、氯吡啶磺隆和四唑吡啶磺隆<sup>[20-22]</sup>等, 其结构虽然相近, 但具有不同的适用作物和杂草防除范围。

丙炔氟草胺 (flumioxazin) 是日本住友工业株式会社创制并开发的 *N*-苯基邻氨甲酰亚胺类除草剂, 于播后苗前按有效成分 60~90 g/hm<sup>2</sup> 施用, 对花生安全, 对马齿苋、反枝苋和藜等花生田等常见阔叶杂草均有显著防治效果<sup>[23]</sup>。结合近年来吡

唑类除草剂获得广泛应用的情况并参考其结构<sup>[24]</sup>, 本课题组曾设计并合成了吡唑并三嗪酮类化合物 (**A**, 见图式 1), 该类化合物表现出很好的除草活性<sup>[25-26]</sup>。为了得到活性更高、性能更独特的新化合物, 笔者参考吡唑酰胺类除草剂 (**B1** 和 **B2**, 图式 1) 的结构<sup>[27-28]</sup>, 通过活性亚结构拼接法, 设计了一类含大体积取代基的吡唑并三嗪酮类化合物 (**4** 和 **4'**, 图式 1), 并对其进行了结构表征和初步的除草活性测试, 以考察大体积取代基如取代苯基或取代苄基的引入能否提高化合物的除草活性, 或者能否使化合物具备一些独特的性能。



图式 1 目标化合物的设计思路

Scheme 1 Design strategy of target compounds

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

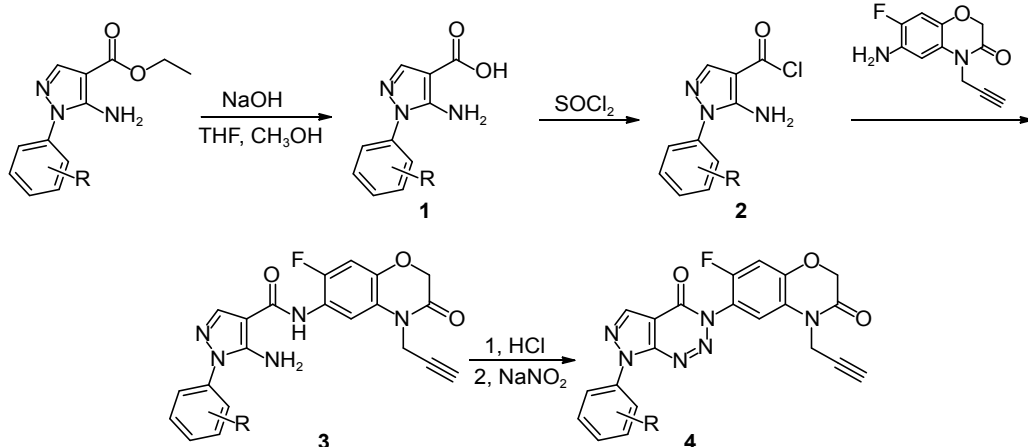
X-4 数字显示显微熔点测定仪 (巩义市科瑞仪器有限公司), 温度计未校正; BRUKER AVANCE-400 MHz 型核磁共振仪 (BRUKER 公司), 以 CDCl<sub>3</sub> 或 DMSO-*d*<sub>6</sub> 为溶剂, TMS 为内标; Varion 7.0T FTICR-MS, ESI-FTICR 型质谱仪 (美国 IONSPEC 公司); 柱层析硅胶为 H 型 (200~300 目)。4-炔丙基-6-氨基-7-氟-2*H*-苯并 [b][1,4]噁嗪-3(4*H*)-酮, 纯度 95%, 购自南京天尊泽众化学有限公司; 其余试剂均为国产分析纯, 使用前未经处理。

### 1.2 化合物的合成

1.2.1 目标化合物 **4a**~**4f** 的合成 合成路线如图式 2 所示。

#### 1.2.1.1 1-苯基-5-氨基-1*H*-吡唑-4-甲酸 (**1**) 的合成

按照文献方法<sup>[29]</sup>制备 1-取代苯基-5-氨基-1*H*-吡唑-4-甲酸。以 R = H 的化合物 **1a** 的制备方法为例: 在 500 mL 圆底烧瓶中, 加入 9.25 g (40 mmol) 1-苯基-5-氨基-1*H*-吡唑-4-甲酸乙酯、15 mL 四氢呋喃、45 mL 无水甲醇和 25 mL 3 mol/L 的氢氧化钠水溶液, 加热回流 4 h。减压脱去大部分溶剂, 残留液用 6 mol/L 的盐酸酸化至 pH = 1, 出现乳白色沉淀。过滤, 先用 20 mL 水洗涤, 再用 20 mL 二氯甲烷洗涤, 干燥得到白色固体 8.10 g, 收率 99%, m.p. 243~244 °C。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ : 11.95 (s, 1H, COOH), 7.90 (s, 1H, Pyrazole-H), 6.62-6.45 (m, 5H, Ar-H), 6.40 (br, 2H, NH<sub>2</sub>)。



图式 2 化合物 4a~4f 的合成路线

Scheme 2 Synthetic route of compounds 4a~4f

采用同样的方法合成了 **1b~1f**，收率分别为：

82%、91%、95%、87% 和 90%。

**1.2.1.2 1-苯基-5-氨基-1*H*-吡唑-4-甲酰氯 (2) 的合成** 在 50 mL 圆底烧瓶中，加入 1.02 g (5 mmol) 化合物 **1**，冰盐浴冷却至 0 °C 下，滴加 10 mL 二氯亚砷，滴毕，自然升温至室温，搅拌 3 h。减压抽掉二氯亚砷，得黄色固体 1.11 g，产物未经进一步纯化直接用于下一步反应。

**1.2.1.3 1-苯基-5-氨基-*N*-(3-氧-4-炔丙基-7-氟-3,4-二氢-2*H*-苯并 [b][1,4] 咪唑基-6-)-1*H*-吡唑-4-甲酰胺 (3) 的合成** 在 50 mL 圆底烧瓶中，加入 0.24 g (1.1 mmol) 4-炔丙基-6-氨基-7-氟-2*H*-苯并 [b][1,4] 咪唑-3(4*H*)-酮、6 mL 二氯甲烷和 1 mL 吡啶，冰盐浴冷却至 0 °C 以下，加入 0.22 g (1 mmol) 化合物 **2**，自然升温至室温，薄层色谱 [TLC,  $V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 2 : 1$ ] 监测至反应终点。减压脱去溶剂，残留液用 20 mL 1 mol/L 的盐酸洗涤，过滤，固体再用 20 mL 饱和碳酸氢钠溶液洗涤，过滤，干燥得到灰白色固体 0.31 g，收率为 75%，m.p. 188~189 °C。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.25 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>F-H</sub> = 7.2 Hz, Ar-H), 7.99 (br, 1H, NH), 7.74 (s, 1H, pyrazole-H), 7.55-7.36 (m, 5H, Ar-H), 6.85 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>F-H</sub> = 10.6 Hz, Ar-H), 5.59 (br, 2H, NH<sub>2</sub>), 4.73 (d, 2H,  $J = 1.7$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 4.63 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.29 (t, 1H,  $J = 1.8$  Hz,  $\equiv$ CH)。

采用同样的方法合成了 **3b~3f**，收率分别为：55%、68%、73%、65% 和 77%。

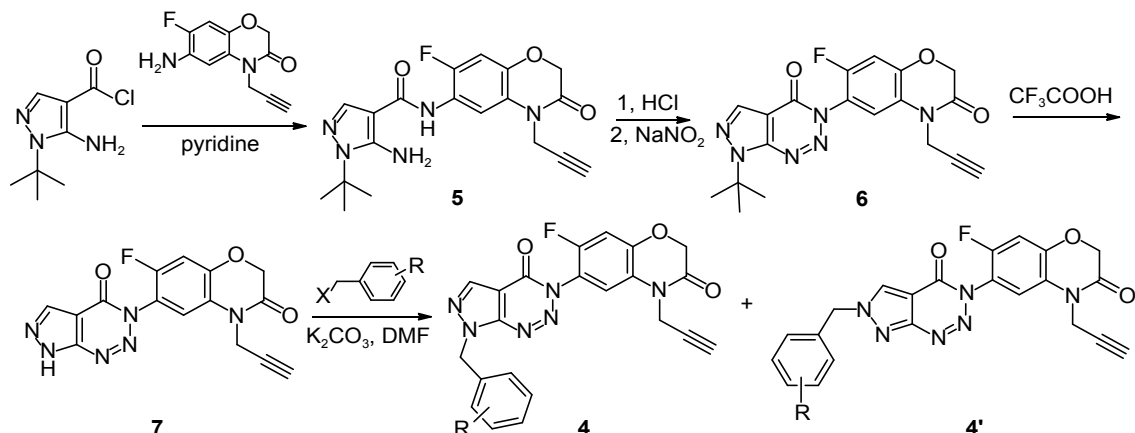
**1.2.1.4 3-(7-氟-4-炔丙基-3,4-二氢-2*H*-苯并 [b][1,4] 咪唑基-6-)-7-苯基-3*H*-吡唑并 [3,4-*d*] [1,2,3] 三嗪-4(7*H*)-酮 (4a) 的合成** 参考文献方法

制备<sup>[30]</sup>。在装有机械搅拌的四口瓶中，加入 0.40 g (1 mmol) 化合物 **3**、1.2 mL 甲醇和 10 mL 6 mol/L 的盐酸，搅拌 10 h，冰盐浴冷却至 0 °C 以下，滴加 0.22 g (3 mmol) 亚硝酸钠水溶液，控温在 0 °C 以下，搅拌 1.5 h。反应液用乙酸乙酯 (15 mL  $\times$  3) 萃取，有机相用 15 mL 饱和食盐水洗涤，收集有机相，无水硫酸钠干燥。过滤，减压脱去溶剂后，经柱层析 [ $V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 3 : 1$ ] 分离，得到淡黄色固体 0.29 g，收率为 70%。

采用同样的方法合成了目标化合物 **4b~4f**。

**1.2.2 目标化合物 4g~4n 及 4'g~4'n 的合成** 合成路线如图式 3 所示。

**1.2.2.1 1-叔丁基-5-氨基-*N*-(7-氟-3-羰基-4-炔丙基-3,4-二氢-2*H*-苯并 [b][1,4] 咪唑基-6-)-1*H*-吡唑-4-甲酰胺 (5) 的合成** 参照文献方法制备 1-叔丁基-5-氨基-1*H*-吡唑-4-甲酰胺<sup>[31]</sup>；然后，由 1-叔丁基-5-氨基-1*H*-吡唑-4-甲酰胺 (0.92 g) 制得酰氯，直接进行下一步取代反应。将 2-甲基-4-炔丙基-6-氨基-7-氟-2*H*-苯并 [b][1,4] 咪唑-3(4*H*)-酮 (1.10 g, 5 mmol) 溶于 30 mL 二氯甲烷并置于 100 mL 圆底烧瓶中，冰浴下滴加 2 mL 吡啶。将制得的酰氯用 20 mL 二氯甲烷溶解，分批滴加到该圆底烧瓶里。自然升温至室温，搅拌过夜。TLC [ $V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 1 : 2$ ] 监测至反应终点。旋转蒸发除去溶剂，加入 20 mL 1 mol/L 的盐酸除去吡啶。用乙酸乙酯 (15 mL  $\times$  3) 萃取，有机相经无水硫酸镁干燥后，过滤，旋转蒸发除去溶剂。固体经柱层析 [ $V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 1 : 2$ ] 分离，得褐色粉末 1.35 g，两步反应总产率 70%，m.p. 170~172 °C。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.15 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>F-H</sub> =



图式 3 化合物 4g-4n 和 4'g-4'n 的合成路线

Scheme 3 Synthetic route of compounds 4g-4n and 4'g-4'n

7.5 Hz, Ar-H), 7.51 (s, 1H, pyrazole-H), 7.33 (br, 1H, NH), 6.81 (d, 1H,  $^3J_{F-H} = 10.7$  Hz, Ar-H), 5.54 (br, 2H, NH<sub>2</sub>), 4.70 (d, 2H,  $J = 1.7$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 4.60 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.27 (t, 1H,  $J = 1.8$  Hz,  $\equiv$ CH), 1.64 (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

1.2.2.2 4-炔丙基-6-(7-叔丁基-4-羰基-4,7-二氢-3H-吡唑并[3,4-d][1,2,3]三嗪-3-基)-7-氟-2H-苯并[b][1,4]噁嗪-3(4H)-酮 (6) 的合成 在 50 mL 圆底烧瓶中加入化合物 5 (1.35 g, 3.52 mmol)、4 mL 无水甲醇和 17 mL 6 mol/L 的盐酸, 搅拌过夜。取 0.73 g 亚硝酸钠配制成饱和水溶液, 采用冰盐浴将反应体系冷却至 0 °C 以下, 缓慢滴入亚硝酸钠溶液, 滴加完成后继续搅拌约 2 h。TLC[V(石油醚): V(乙酸乙酯) = 1 : 2] 监测至反应终点。二氯甲烷 (15 mL  $\times$  3) 萃取, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋转蒸发除去溶剂。用 V(乙酸乙酯): V(石油醚) = 1 : 4 重结晶, 得浅褐色固体粉末 1.20 g, 产率 86%, m.p. 232~233 °C。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.20 (s, 1H, pyrazole-H), 7.29 (d, 1H,  $^4J_{F-H} = 6.7$  Hz, Ar-H), 6.98 (d, 1H,  $^3J_{F-H} = 9.7$  Hz, Ar-H), 4.73 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.68 (d, 2H,  $J = 2.2$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 2.28 (t, 1H,  $J = 2.1$  Hz,  $\equiv$ CH), 1.90 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

1.2.2.3 4-炔丙基-6-(4-羰基-4,7-二氢-3H-吡唑并[3,4-d][1,2,3]三嗪-3-基)-7-氟-2H-苯并[b][1,4]噁嗪-3(4H)-酮 (7) 的合成 参考文献方法制备<sup>[32]</sup>。将化合物 6 (0.37 g, 0.93 mmol) 溶于 10 mL 三氟乙酸中, 68 °C 水浴下进行反应, TLC[V(石油醚): V(乙酸乙酯) = 1 : 1] 监测至反应终点。加入 20 mL 饱和碳酸氢钠溶液中和, 抽滤得固体。经柱层析 [V(二氯甲烷): V(甲醇) = 10 : 1] 分离, 得到 0.24 g

白色固体, 产率 76%, m.p. 196 °C(分解)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.42 (s, 1H, pyrazole-H), 7.31 (d, 1H,  $^4J_{F-H} = 6.7$  Hz, Ar-H), 6.99 (d, 1H,  $^3J_{F-H} = 9.7$  Hz, Ar-H), 4.75 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.70 (d, 2H,  $J = 2.1$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 2.28 (t, 1H,  $J = 2.4$  Hz,  $\equiv$ CH).

1.2.2.4 4-炔丙基-6-(7-(3-氟苄基)-4-羰基-4,7-二氢-3H-吡唑并[3,4-d][1,2,3]三嗪-3-基)-7-氟-2H-苯并[b][1,4]噁嗪-3(4H)-酮 (4g) 及其同分异构体 (4'g) 的合成 将化合物 7 (0.26 g, 0.75 mmol) 溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 加入碳酸钾 (0.08 g, 0.58 mmol), 然后在搅拌下滴加 0.75 mmol 3-氟苄溴, 常温搅拌过夜。TLC[V(石油醚): V(乙酸乙酯) = 2 : 1] 监测至反应终点。搅拌下将反应体系滴加到冰水中, 用乙酸乙酯 (15 mL  $\times$  3) 萃取。有机相经无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋转蒸发除去溶剂。经柱层析 [V(石油醚): V(乙酸乙酯) = 2 : 1] 分离, 得到 4g 固体 28 mg, 产率 8%; 4'g 固体 192 mg, 产率 57%。

采用同样的方法合成了目标化合物 4h~4n 和 4'h~4'n。

### 1.3 除草活性测试方法

采用盆栽法测定目标化合物的除草活性<sup>[33]</sup>。将一定量目标化合物溶解在适量的 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 用含 1% 吐温 80 的水溶液稀释至所需浓度, 按照 375 g/hm<sup>2</sup> 剂量进行处理。分别选用油菜 *Brassica campestris* 和苋菜 *Amaranthus retroflexus* L. 代表双子叶杂草, 稗草 *Echinochloa crus-galli* 和马唐 *Digitaria sanguinalis* (L.) Scop 代表单子叶杂草, 采用盆栽苗前土壤处理和苗后茎叶处理两种方式, 评价目标化合物在温室中的除

草效果。每个处理重复两次，取平均值。

土壤处理：在直径 8 cm 的塑料小杯中加入一定量的土和水，播种后覆盖一定厚度的土壤，立即进行土壤喷雾处理，置于花房中培养，在幼苗出土前以塑料膜覆盖。于 30 d 后调查结果，测定地上部鲜重，计算鲜重抑制率。

茎叶处理：在直径 8 cm 的塑料小杯中加入一定量的土和水，播种后覆土壤，置于花房中培

养，在幼苗出土前以塑料膜覆盖。当幼苗长到一叶一心期进行茎叶喷雾处理。于处理 30 d 后调查结果，测定地上部鲜重，计算鲜重抑制率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化合物合成

目标化合物的理化性质和高分辨质谱数据见表 1。

表 1 目标化合物 4a~4n 和 4'g~4'n 的理化性质及高分辨质谱数据

Table 1 The physicochemical property and HRMS data of the title compounds 4a-4n and 4'g-4'n

化合物 Compd.	R	外观 Appearance	产率 Yield/%	熔点 m.p./°C	高分辨质谱 HRMS [M+Na] <sup>+</sup> 测定值 Found (计算值 Calcd.)
4a	H	黄色固体 Yellow solid	70	204~205	439.0928 (439.0925)
4b	3-CH <sub>3</sub>	黄色固体 Yellow solid	18	203~204	453.1085 (453.1082)
4c	3-F	白色固体 White solid	99	207~208	457.0835 (457.0831)
4d	3-Cl	黄色固体 Yellow solid	48	202~204	473.0541 (473.0536)
4e	2,4-Cl <sub>2</sub>	黄色固体 Yellow solid	40	266~268	507.0145 (507.0146)
4f	3,4-Cl <sub>2</sub>	黄色固体 Yellow solid	94	174~175	507.0148 (507.0146)
4g	3-F	黄色固体 Yellow solid	8	126~127	471.0993 (471.0988)
4h	4-Cl	黄色固体 Yellow solid	7	143~145	487.0695 (487.0692)
4i	2,4-F <sub>2</sub>	白色固体 White solid	14	140~142	489.0896 (489.0893)
4j	3,4-F <sub>2</sub>	白色固体 White solid	11	142~143	489.0898 (489.0893)
4k	2,6-F <sub>2</sub>	白色固体 White solid	14	201~203	489.0897 (489.0893)
4l	3,5-F <sub>2</sub>	黄色固体 Yellow solid	10	219~220	489.0896 (489.0893)
4m	2-F-4-Br	白色固体 White solid	10	141~142	549.0096 (549.0093)
4n	4-CF <sub>3</sub>	黄色固体 Yellow solid	9	130~132	521.0960 (521.0956)
4'g	3-F	白色固体 White solid	57	281~283	471.0992 (471.0988)
4'h	4-Cl	白色固体 White solid	47	275~277	487.0696 (487.0692)
4'i	2,4-F <sub>2</sub>	黄色固体 Yellow solid	53	208~209	489.0897 (489.0893)
4'j	3,4-F <sub>2</sub>	白色固体 White solid	52	289~291	489.0897 (489.0893)
4'k	2,6-F <sub>2</sub>	白色固体 White solid	53	241~242	489.0898 (489.0893)
4'l	3,5-F <sub>2</sub>	黄色固体 Yellow solid	57	285~286	489.0898 (489.0893)
4'm	2-F-4-Br	白色固体 White solid	49	278~279	549.0095 (549.0093)
4'n	4-CF <sub>3</sub>	黄色固体 Yellow solid	46	302~304	521.0960 (521.0956)

化合物 4a~4f 可通过 1-(取代) 苄基-5-氨基-1*H*-吡唑-4-甲酸乙酯碱解、酰化和关环方法制备 (图式 2)，而其他化合物所对应的 1-(取代) 苄基-5-氨基-1*H*-吡唑-4-甲酸乙酯难以用该方法制备，因而选择了不同的合成路线 (图式 3)。以 1-叔丁基-5-氨基-1*H*-吡唑-4-甲酰氯和 2-甲基-4-炔丙基-6-氨基-7-氟-2*H*-苯并 [b][1,4]-噁嗪-3(4*H*)-酮作为初始底物进行反应，经过关环、脱叔丁基后再与各种苄卤进行反应，得到同分异构体，分离后得到所需的一对目标化合物 (4 和 4')。该路线应用叔丁基对吡唑 1 位氮进行保护，得到吡唑并三嗪酮后再脱

去叔丁基保护基团，最后再进行衍生化，即可得到一系列目标化合物，异构体比列为  $n(4) : n(4') \approx 1 : 4 \sim 1 : 7$ 。该路线可节省反应时间，并且即使吡唑 1 位氮上取代基含有对酸碱敏感的基团，合成也不会受到影响，但由于对该路线的研究不够深入，故产率不高，尤其是脱叔丁基保护一步，对温度要求苛刻，即在 68 °C 以下几乎不反应，而 70 °C 以上又会生成几种副产物，且副产物的量远高于产物。

### 2.2 目标化合物图谱解析

根据核磁共振氢谱 (数据见表 2) 区分异构

体。化合物 **4g** ~ **4n** 的苜基亚甲基氢的化学位移 ( $\delta$ ) 在 5.90~5.74 之间, 而其异构体 **4'g** ~ **4'n** 的苜基亚甲基氢的  $\delta$  在 5.70~5.54 之间, 相差 0.20 左右, 正是因为化合物 **4** 的苜基连接在吡唑的 1 位

氮上, 更接近吡唑并三嗪酮大共轭体系, 受到的去屏蔽作用更强, 因而化学位移向低场移动, 即化学位移数值更高。

表 2 目标化合物的核磁共振氢谱数据

Table 2 The  $^1\text{H}$  NMR of the title compounds

化合物 Compd.	$^1\text{H}$ NMR(400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$
<b>4a</b>	8.44 (s, 1H, pyrazole), 8.14-8.12 (m, 2H, Ar-H), 7.61-7.57 (m, 2H, Ar-H), 7.50-7.46 (m, 1H, Ar-H), 7.31 (d, 1H, $^4J_{\text{F-H}} = 6.7$ Hz, Ar-H), 6.99 (d, 1H, $^3J_{\text{F-H}} = 9.7$ Hz, Ar-H), 4.74 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.69 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz, $\text{NCH}_2$ ), 2.27 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4b</b>	8.43 (s, 1H, pyrazole), 7.95-7.89 (m, 2H, Ar-H), 7.47 (dd, $J = 10.0, 6.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.31 (dd, $J = 9.9, 7.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.00 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.7$ Hz, 1H, Ar-H), 4.75 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.70 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.50 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 2.28 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4c</b>	8.44 (s, 1H, pyrazole), 8.06 (dt, $J = 8.3, 1.3$ Hz, 1H, Ar-H), 8.00 (dt, $J = 9.8, 2.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.57 (td, $J = 8.3, 6.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.23-7.14 (m, 1H, Ar-H), 7.01 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.7$ Hz, 1H, Ar-H), 4.75 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.71 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.29 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4d</b>	8.44 (s, 1H, pyrazole), 8.25 (t, $J = 2.1$ Hz, 1H, Ar-H), 8.14 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.53 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.45 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.00 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.7$ Hz, 1H, Ar-H), 4.75 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.70 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.29 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4e</b>	8.48 (s, 1H, pyrazole), 7.69 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.56 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.50 (dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.31 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.99 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.7$ Hz, 1H, Ar-H), 4.74 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.70 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.28 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4f</b>	8.44 (s, 1H, pyrazole), 8.40 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, Ar-H), 8.15 (dd, $J = 8.8, 2.6$ Hz, 1H, Ar-H), 7.66 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.01 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.7$ Hz, 1H, Ar-H), 4.76 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.70 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.29 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4g</b>	8.29 (s, 1H, pyrazole), 7.39-7.33 (m, 1H, Ar-H), 7.29 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.25 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.06 (td, $J = 8.4, 2.2$ Hz, 1H, Ar-H), 6.99 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.6$ Hz, 1H, Ar-H), 5.78 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 4.74 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.69 (d, $J = 2.37$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.28 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4h</b>	8.26 (s, 1H, pyrazole), 7.43 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.9$ Hz, 1H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.7$ Hz, 1H, Ar-H), 5.76 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 4.74 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.69 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.28 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4i</b>	8.27 (s, 1H, pyrazole), 7.43 (td, $J = 8.6, 6.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.29 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.99 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.6$ Hz, 1H, Ar-H), 6.94-6.85 (m, 2H, Ar-H), 5.83 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 4.74 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.69 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.28 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4j</b>	8.27 (s, 1H, pyrazole), 7.35-7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.28 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.24-7.12 (m, 2H, Ar-H), 6.99 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.7$ Hz, 1H, Ar-H), 5.74 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 4.74 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.69 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.28 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4k</b>	8.25 (s, 1H, pyrazole), 7.38 (tt, $J = 8.4, 6.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.30 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.00 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.99-6.96 (m, 2H, Ar-H), 5.90 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 4.74 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.70 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.28 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4l</b>	8.29 (s, 1H, pyrazole), 7.29 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.00 (s, 1H, Ar-H), 6.98 (dt, $J = 5.0, 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 6.80 (tt, $J = 9.0, 2.3$ Hz, 1H, Ar-H), 5.76 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 4.74 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.69 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.28 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4m</b>	8.27 (s, 1H, pyrazole), 7.34 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.32-7.27 (m, 3H, Ar-H), 6.99 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.7$ Hz, 1H, Ar-H), 5.82 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 4.74 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.69 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.28 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4n</b>	8.28 (s, 1H, pyrazole), 7.65 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.59 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.29 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.99 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.7$ Hz, 1H, Ar-H), 5.85 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 4.74 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.69 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.28 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4'g</b>	8.22 (s, 1H, pyrazole), 7.44-7.38 (m, 1H, Ar-H), 7.30 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.14-7.06 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.5$ Hz, 1H, Ar-H), 5.59 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 4.73 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.69 (d, $J = 0.8$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.27 (t, $J = 2.3$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4'h</b>	8.19 (s, 1H, pyrazole), 7.41 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.29 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.8$ Hz, 1H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.7$ Hz, 1H, Ar-H), 5.56 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 4.72 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.68 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.26 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4'i</b>	8.28 (s, 1H, pyrazole), 7.49 (td, $J = 8.5, 6.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.28 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.8$ Hz, 1H, Ar-H), 6.99-6.89 (m, 3H, Ar-H), 5.61 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 4.72 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.68 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.26 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4'j</b>	8.23 (s, 1H, pyrazole), 7.29 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.22 (dd, $J = 9.9, 7.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.7$ Hz, 1H, Ar-H), 5.54 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 4.72 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.69 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.26 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4'k</b>	8.29 (s, 1H, pyrazole), 7.43 (tt, $J = 8.4, 6.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.28 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.02 (dd, $J = 8.5, 7.4$ Hz, 2H, Ar-H), 6.95 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.7$ Hz, 1H, Ar-H), 5.70 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 4.71 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.68 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.25 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4'l</b>	8.26 (s, 1H, pyrazole), 7.30 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.92-6.80 (m, 3H, Ar-H), 5.57 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 4.72 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.69 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.27 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4'm</b>	8.28 (s, 1H, pyrazole), 7.40-7.31 (m, 3H, Ar-H), 7.28 (d, $^4J_{\text{F-H}} = 6.8$ Hz, 1H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.7$ Hz, 1H, Ar-H), 5.60 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 4.71 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.68 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.26 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )
<b>4'n</b>	8.24 (s, 1H, pyrazole), 7.69 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.30 (s, 1H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J_{\text{F-H}} = 9.5$ Hz, 1H, Ar-H), 5.66 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 4.72 (s, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.69 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 2.26 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$ )

### 3 除草活性

结果(表3)表明:在 375 g/hm<sup>2</sup> 的处理剂量下,大部分目标化合物对供试杂草均有一定的除草活性。如:在土壤处理条件下,化合物 **4h**、**4i**

和 **4j** 对苋菜的抑制率均达 100%;在茎叶处理条件下,化合物 **4g** 和 **4h** 对苋菜的抑制率也达 100%,同时化合物 **4c**、**4d**、**4i** 和 **4j** 对苋菜的抑制率也达 90% 以上。

表 3 目标化合物的除草活性(抑制率/%，剂量 375 g/hm<sup>2</sup>)

Table 3 The herbicidal activities of the title compounds (Inhibition rate/%, dosage 375 g/hm<sup>2</sup>)

化合物 Compd.	苗前(土壤处理) Pre-emergence (soil treatment)				苗后(茎叶处理) Post-emergence (foliar-treatment)			
	油菜 <i>Brassica campestris</i>	苋菜 <i>Amaranthus retroflexus</i> L.	稗草 <i>Echinochloa crus-galli</i>	马唐 <i>Digitaria sanguinalis</i> (L.) Scop	油菜 <i>Brassica campestris</i>	苋菜 <i>Amaranthus retroflexus</i> L.	稗草 <i>Echinochloa crus-galli</i>	马唐 <i>Digitaria sanguinalis</i> (L.) Scop
<b>4a</b>	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>4b</b>	0	0	0	3.2	0	88.0	0	0
<b>4c</b>	28.4	29.3	0	0	0	93.0	0	33.8
<b>4d</b>	25.4	25.8	0	4.3	15.3	90.0	0	17.6
<b>4e</b>	1.9	0	0	0	0	70.0	0	0
<b>4f</b>	12.2	0	11.2	17.4	18.8	80.0	0	0
<b>4g</b>	0	0	0	0	0	100	17.5	0
<b>4h</b>	8.6	100	23.4	55.0	48.7	100	24.1	6.3
<b>4i</b>	2.5	100	30.5	33.3	5.2	92.0	26.6	0
<b>4j</b>	34.8	100	30.0	37.1	30.9	95.5	16.5	0.8
<b>4k</b>	39.4	27.0	30.6	30.4	23.7	18.0	40.5	0
<b>4l</b>	6.3	90.7	32.1	43.8	5.4	82.7	21.6	1.1
<b>4m</b>	11.0	78.9	40.3	15.8	6.0	5.0	23.5	0
<b>4n</b>	20.4	94.7	24.6	36.3	13.9	0	24.6	5.7
<b>4'g</b>	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>4'h</b>	32.7	0	21.5	30.4	37.5	28.1	26.5	19.6
<b>4'i</b>	31.7	14.1	26.9	12.7	8.3	13.4	1.5	0
<b>4'j</b>	32.1	0	26.2	28.6	32.2	7.4	37.3	0
<b>4'k</b>	30.7	0	0	37.7	0.7	0	0	0
<b>4'l</b>	7.2	2.7	21.6	22.8	0	0	10.9	0
<b>4'm</b>	34.6	11.3	31.8	21.7	19.5	0	22.4	2.9
<b>4'n</b>	24.2	7.2	26.5	23.9	32.0	15.2	0	7.6
<b>A</b>	100	100	97.3	100	100	83.5	43.5	4.2

吡啶环上取代基的变化会影响化合物的除草活性。由表 3 数据可以看出,对于该类吡啶上带有大体积取代基的吡啶并三嗪酮类化合物来说,取代基为苄基时除草活性高于取代基为苯基的化合物,而且苄基取代在吡啶 1 位 (**4g~4n**) 的除草活性高于取代基在 2 位 (**4'g~4'n**) 的,后续可以对合成条件进行优化,根据反应动力学和热力学控制产物的区域选择性这一原则,调节溶剂的极性、碱的强弱以及反应温度,找到合适的反应条件以提高 **4g~4n** 的收率。此外,在苯环上引入卤原子也会提高化合物的除草活性。

总体来看,该系列化合物与本课题组曾设计合成的含烯丙基的吡啶并三嗪酮 (**A**) 相比,除草活性还有一定差距,但该类化合物表现出了一些独特的性能,比如其对苋菜的茎叶处理除草活性非常高,有 7 个目标化合物高于对照化合物 **A**,因而对该类化合物的结构进行进一步的优化,具有一定的研究价值。

### 参考文献 (References):

- [1] 李康明,李延赛,易阳杰,等. 5-吡啶甲酰胺类衍生物的设计、合成与生物活性[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(4): 716-725.  
LI K M, LI Y S, YI Y J, et al. Design, synthesis and biological

- activity of 5-pyrazole carboxamides[J]. Chem J Chin Univ, 2020, 41(4): 716-725.
- [2] 张敏, 郑丹丹, 倪亚丹, 等. 新型含噁唑单元的吡唑酰胺衍生物的合成及其生物活性[J]. 有机化学, 2020, 40(6): 1772-1778. ZHANG M, ZHENG D D, NI Y D, et al. Synthesis and bioactivities of novel pyrazole amides carrying oxazole moiety[J]. Chinese J Org Chem, 2020, 40(6): 1772-1778.
- [3] 王子剑, 孙晓红, 刘源发, 等. 含吡唑环的1,2,4-三唑希夫碱类衍生物的合成及生物活性[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(7): 1315-1320. WANG Z J, SUN X H, LIU Y F, et al. Synthesis and biological activities of 1,2,4-triazole Schiff bases containing pyrazole rings[J]. Chem J Chin Univ, 2015, 36(7): 1315-1320.
- [4] 沈安泽, 胡恩畅, 刘函如, 等. 含脂肪的吡唑衍生物的合成及其抑菌活性[J]. 农药学报, 2021, 23(1): 69-75. SHEN A J, HU E C, LIU H R, et al. Synthesis and antifungal activity of pyrazole derivatives containing oxime esters[J]. Chin J Pestic Sci, 2021, 23(1): 69-75.
- [5] 李安邦, 李中珊, 赵洋, 等. 新型吡唑联噁吩甲酰胺类衍生物的设计、合成及其抑菌活性研究[J]. 有机化学, 2020, 40(9): 2836-2844. LI A B, LI Z S, ZHAO Y, et al. Design, synthesis and antifungal activity of novel pyrazole-thiophene carboxamide derivatives[J]. Chinese J Org Chem, 2020, 40(9): 2836-2844.
- [6] 耿瑞, 赵宇, 李益豪, 等. 含叔醇结构的新型吡唑-4-甲酰胺类化合物的合成及杀菌活性[J]. 有机化学, 2019, 39(12): 3574-3582. GENG R, ZHAO Y, LI Y H, et al. Synthesis and fungicidal activity of novel pyrazole-4-carbox-amide compounds containing tertiary alcohol moiety[J]. Chinese J Org Chem, 2019, 39(12): 3574-3582.
- [7] 董心睿, 夏喆, 王桢学, 等. 含1,2,4,5-四取代苯基的吡唑-4-甲酰胺类化合物的设计、合成及生物活性[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(12): 2759-2765. DONG X R, XIA Z, WANG Z X, et al. Design, synthesis and biological activity of pyrazole-4-carboxamides compounds containing 1,2,4,5-tetrasubstituted phenyl[J]. Chem J Chin Univ, 2020, 41(12): 2759-2765.
- [8] 谭成侠, 李永曙, 翁建全. 吡唑酰胺基脲类化合物的合成及除草活性[J]. 农药学报, 2011, 13(2): 115-120. TAN C X, LI Y S, WENG J Q. Synthesis and herbicidal activity of some new pyrazolyl amido urea derivatives[J]. Chin J Pestic Sci, 2011, 13(2): 115-120.
- [9] 彭雪琴, 史建俊, 彭伟立, 等. 噁啉联吡唑甲酰胺类化合物的合成及除草活性[J]. 农药学报, 2015, 17(2): 220-224. PENG X Q, SHI J J, PENG W L, et al. Synthesis and herbicidal activity of novel pyrimidine substituted pyrazolecarboxamides[J]. Chin J Pestic Sci, 2015, 17(2): 220-224.
- [10] 何海琴, 戴志猛, 谢旭峰, 等. 新型吡唑双酰胺类化合物的合成及除草活性[J]. 农药学报, 2016, 18(1): 113-118. HE H Q, DAI Z M, XIE X F, et al. Synthesis and herbicidal activity evaluation of novel diacylhydrazine derivatives containing pyrazolyl moiety[J]. Chin J Pestic Sci, 2016, 18(1): 113-118.
- [11] 胡燕红, 何海琴, 刘幸海, 等. 含1,3,4-噁二唑的吡啉吡唑乙酰胺类化合物的合成及除草活性[J]. 农药学报, 2017, 19(1): 114-118. HU Y H, HE H Q, LIU X H, et al. Synthesis and herbicidal activity of substituted 2-(1-(3-chloropyridin-2-yl)-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl) acetic acid derivatives containing 1,3,4-thiadiazole[J]. Chin J Pestic Sci, 2017, 19(1): 114-118.
- [12] 徐玉玲, 林红艳, 吴丰旭, 等. 含咪唑啉酮结构的吡唑类对羟基苯基丙酮酸双加氧酶抑制剂的除草活性及选择性研究[J]. 农药学报, 2017, 19(4): 418-427. XU Y L, LIN H Y, WU F X, et al. Herbicidal activity and selectivity profiles of imidazole ketone-containing *p*-hydroxyphenylpyruvate dehydrogenase inhibitors[J]. Chin J Pestic Sci, 2017, 19(4): 418-427.
- [13] 徐小燕, 许天明, 彭伟立, 等. 新化合物 ZJ10361 的除草活性研究[J]. 农药学报, 2017, 19(4): 428-433. XU X Y, XU T M, PENG W L, et al. Study on herbicidal activity of innovative compound ZJ10361[J]. Chin J Pestic Sci, 2017, 19(4): 428-433.
- [14] 翟志文, 汪乔, 沈钟华, 等. 新型含吡唑的三唑硫醚类化合物的合成与生物活性研究[J]. 有机化学, 2017, 37: 232-236. ZHAI Z W, WANG Q, SHEN Z H, et al. Synthesis and biological activity of 1,2,4-triazole thioether derivatives containing pyrazole moiety[J]. Chinese J Org Chem, 2017, 37: 232-236.
- [15] YUZO M, TSUTOMU M, MITSURU K, et al. 3-(substituted phenyl) pyrazole derivatives, salts thereof, herbicides therefrom, and process for producing said derivatives or salts: EP0361114B1[P]. 1998-06-03[1989-08-29].
- [16] PAUL C J, CAMERON H B, HAROLD W R. Heterocyclic and carbocyclic-substituted benzoic acids and synthesis thereof: WO9602515A1[P]. 1996-02-01[1995-07-14].
- [17] MARKUS D, DIETER F, HELMUT F. Herbicide for use in rice cultivation: DE19720367A1[P]. 1997-11-27[1997-05-15].
- [18] HOECHST A G. Synergistic herbicidal compsns-contg, sulphonylurea deriv. and other herbicide: DE4241629A1[P]. 1994-06-16[1992-12-10].
- [19] TAKASHI I, KOISHI S, TSUTOMU N, et al. Herbicide composition: JPS63112501A[P]. 1988-05-17[1986-10-28].
- [20] HARTZELL S L. Herbicidal pyrazolesulfonamdes: EP0176304A1[P]. 1986-04-02[1985-09-17].
- [21] SUSUMU Y, TOSHIKI S, TAKASHI I, et al. Pyrazolesulfonylurea derivative, preparation thereof and herbicide containing said derivative: JP60208977A[P]. 1985-10-21[1984-03-22].
- [22] GEORGE L. Herbicidal sulfonamides: US4746353A[P]. 1988-05-24[1986-11-24].
- [23] BERGER S, FERRELL F, BRECKE B. Influence of flumioxazin application timing and rate on cotton emergence and yield[J]. Weed Technol, 2012, 26(4): 622-626.
- [24] JEANMART S, EDMUNDS A J F, LAMBERTH C, et al. Synthetic approaches to the 2010-2014 new agrochemicals[J]. Bioorg Med Chem, 2016, 24: 317-341.
- [25] 李华斌, 朱有全, 宋晓薇, 等. 3-(2-氟-4-氯-5-取代基苯基)-7-甲基-3H-吡唑并[3,4-*d*][1,2,3]三嗪-4(7H)-酮化合物的合成及其对原叶啉原氧化酶的抑制活性[J]. 有机化学, 2009, 29(6): 909-915. LI H B, ZHU Y Q, SONG X W, et al. Synthesis and protoporphyrinogen oxidase activity inhibition of 3-(4-chloro-2-fluoro-5-substituent-phenyl)-7-methyl-3H-pyrazolo[3,4-*d*][1,2,3] triazin-4(7H)-ones[J]. Chinese J Org Chem, 2009, 29(6): 909-915.
- [26] LI H B, ZHU Y Q, SONG X W, et al. Novel protoporphyrinogen oxidase inhibitors: 3H-phyrazolo[3,4-*d*][1,2,3]triazin-4-one derivatives[J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(20): 9535-9542.
- [27] UEDA A, SUGA S, YAMAGISHI H, et al. Preparation of pyrazolopyridine derivatives as herbicide: JPH05172625A[P]. 1993-07-09[1991-12-20].
- [28] RICHARD B J, PATRICK L M. 1, 5-disubstituted-1H-pyrazole-4-carboxamide derivatives useful as herbicides and aquatic algicides: GB2149402A[P]. 1985-06-12[1984-11-05].
- [29] ALARIC J D, JAGABANDHU D, KATERINA L, et al. Aryl-substituted pyrazole-amide compounds useful as kinase inhibitors: WO2004099156A1[P]. 2004-11-18[2004-05-03].
- [30] SRIVASTAVA P C, ALLRED J F. Synthesis and biodistribution of para-iodophenyl analogues of a naturally occurring imidazole ribonucleoside[J]. J Labelled Compd Radiopharm, 1989, 26(1-12): 113-115.
- [31] LI J F, ZHU Y Q, WANG X, et al. Synthesis and herbicidal activities of a series of di(aminopyrazolyl) ketone derivatives[J]. J Heterocyclic Chem, 2007, 44(4): 749-755.
- [32] LI H B, YANG H Z. Preparation of pyrazo[3,4-*d*]-1,2,3-triazin-4-one derivatives as agrochemical herbicides: CN104529900A[P]. 2015-04-22[2014-12-31].
- [33] WANG B L, DUGGLEBY R G, LI Z M, et al. Synthesis, crystal structure and herbicidal activity of mimics of intermediates of the KARI reaction[J]. Pest Manag Sci, 2005, 61(4): 407-412.