

· 研究论文 ·

吡唑酰胺基脲类化合物的合成及除草活性

谭成侠*, 李永曙, 翁建全

(浙江工业大学 化学工程与材料科学学院 杭州 310014)

摘要: 根据活性结构拼接原理, 以 1-甲基-3-乙基-5-吡唑甲酰肼为起始原料, 设计合成了 19 个新吡唑酰胺基脲类衍生物, 其结构均经过核磁共振氢谱、红外光谱、质谱和元素分析确证。生物活性测试结果表明: 大部分化合物对双子叶杂草苘麻 *Abutilon theophrasti*、反枝苋 *Amaranthus retroflexus* 以及凹头苋 *A. ascedense* 显示出较好的除草活性及选择性, 如在 2 250 g/hm² 的剂量下, 3i 在苗后和苗前处理时, 对苘麻和反枝苋的抑制率都达到了 100%。复筛的结果表明, 在 375 g/hm² 下, 3i 对双子叶杂草表现出中等除草活性。

关键词: 吡唑; 脲; 酰氨基脲; 除草活性

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.02.03

中图分类号: O626.21

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2011)02-0115-06

Synthesis and herbicidal activity of some new pyrazolyl amido urea derivatives

TAN Cheng-xia*, LI Yong-shu, WENG Jian-quan

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: A new series of amido ureas were synthesized from the 3-ethyl-1-methyl-5-hydrazinocarbonylpyrazole and substituted phenyl isocyanate. Their structures were confirmed by ¹H NMR, FTIR, MS and elemental analysis. The herbicidal activity of these compounds was evaluated. The results showed that most of them exhibited higher herbicidal activity against dicotyledonous weeds than that of monocotyledonous weeds. For example, compound 3i had 100% inhibitory effect against *Abutilon theophrasti* and *Amaranthus retroflexus* at 2 250 g/ha in post-emergence and pre-emergence condition. Compound 3i had also moderate inhibitory effect against dicotyledonous weeds at the dose of 375 g/ha.

Key words: pyrazole; urea; amido urea; herbicidal activity

含氮杂环在农药研究中占有重要地位, 其中吡唑类化合物因具有除草^[1]、杀菌^[2]、杀虫^[3]等生物活性而受到广泛关注; 脲类和双酰肼类化合物也具有广泛的生物活性^[4-10], 许多化合物已经成功商品化。为了寻找新的除草先导化合物, 笔者利用活性

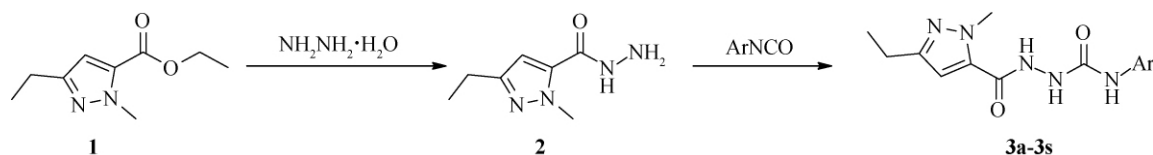
结构拼接原理, 将吡唑环引入脲类结构中, 设计合成了一系列新的 1-甲基-3-乙基-5-吡唑甲酰氨基脲类化合物, 其结构均经过核磁共振(¹H NMR)、红外光谱(FTIR)、质谱(MS)和元素分析确证。

目标化合物的合成路线见 Scheme 1。

收稿日期: 2010-09-02; 修回日期: 2010-09-18.

作者简介: * 谭成侠(1972-), 男, 陕西大荔人, 通讯作者(Author for correspondence), 副研究员, 主要从事农药化学的研究, 电话: 0571-88225634, E-mail: tanchengxia@zjut.edu.cn

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y307008)资助.



Scheme 1

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Carlo-erba EA1110 元素分析仪; Bruker vector 22 红外光谱仪; HP 5989B 型质谱仪; Bruker Avance 400 DMX 核磁共振仪(以 TMS 为内标, DMSO-*d*₆ 为溶剂); X-4 型数字显示熔点测定仪(温度计未校正)。所用试剂均为分析纯。

1.2 化合物的合成

1.2.1 1-甲基-3-乙基-5-吡啶甲酰肼(2)的合成

参照文献方法^[11]制备,收率 96.4%,熔点: 164 ~ 165 °C。

1.2.2 取代苯基异氰酸酯的合成 将 5.8 g (20 mmol) 三光气和 50 mL 甲苯混合,待三光气溶解后,用冰水浴冷却反应液至 5 °C 以下,缓慢滴加含有 20 mmol 取代苯胺的甲苯溶液,有大量白色固体产生,滴毕,先在 5 °C 以下反应 1 h,再在 70 °C 下保温 1 h,最后再回流反应 2 h。减压脱溶,得到取代苯基异氰酸酯,不经提纯,待用。

1.2.3 目标化合物的合成 参照文献[1]的方法制备。以目标化合物 3a 的合成例。将 0.84 g (5 mmol) 化合物 2 和 30 mL 三氯甲烷混合,在冰水浴下滴加含 5.5 mmol 3-甲基苯基异氰酸酯的 10 mL 三氯甲烷溶液,滴毕,保温反应 10 h。过滤,得到白色粉末状固体,用三氯甲烷和乙酸乙酯混合溶剂 ($V_{\text{三氯甲烷}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=2:3$) 重结晶,得到 0.48 g 白色固体 3a。以不同的取代苯基异氰酸酯代替 3-甲基苯基异氰酸酯,采用同样的方法合成了化合物 3b ~ 3s。

1.3 除草活性测定

1.3.1 供试靶标 单子叶杂草马唐 *Digitaria sanguinalis*、稗草 *Echinochloa crus-galli*、狗尾草 *Setaria viridis*; 双子叶杂草苘麻 *Abutilon theophrasti*、凹头苋 *Amaranthus ascedense*、反枝苋 *Amaranthus retroflexus* 均由湖南化工研究院保存并提供。

1.3.2 靶标的培养 在截面积 64 cm² 的塑料盆钵中定量装土压平,置于不锈钢盆中。选取籽粒饱满、大小一致的杂草种子,分单、双子叶植物分钵播种,各占钵面积的 1/3 覆 1 cm 厚细土。从塑料盆钵底部加水至上层土壤浸润,置于(28 ± 1) °C 温室培养,待其长至所需叶龄进行处理。

1.3.3 处理剂量 采用单一有效成分剂量 2 250 或 750 g/hm² 根据化合物种类作适当调整。

1.3.4 处理方式 采用苗前土壤处理和苗后茎叶处理。于试材播种次日进行苗前土壤处理,待单子叶试材长至 1 叶 1 心期、双子叶试材长至 2 片真叶期时进行苗后茎叶处理。各样品重复 3 次。以清水为空白对照。

1.3.5 结果统计 根据调查结果,按公式(1)计算各化合物对杂草的抑制率。

$$\text{抑制率}/\% = \frac{\text{对照株高} - \text{处理株高}}{\text{对照株高}} \times 100 \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 化合物的合成及结构鉴定

目标化合物 3 的物化性质及元素分析数据见表 1; ¹H NMR、IR 和 MS 数据见表 2。

表 1 化合物 3a ~ 3s 的元素分析及物理性质数据

Table 1 Physical data of compounds 3a-3s

No.	Ar	分子式 Formula	熔点 m. p. /°C	产率 Yield/%	元素分析 Elemental analysis(Calcd. /%)		
					C	H	N
3a	3-CH ₃ Ph	C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₂	172 ~ 174	81	59.72(59.79)	6.37(6.36)	23.28(23.24)
3b	4-ClPh	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₅ O ₂	174 ~ 176	82	52.19(52.26)	5.10(5.01)	21.58(21.77)
3c	Ph	C ₁₄ H ₁₇ N ₅ O ₂	171 ~ 172	80	58.46(58.52)	5.94(5.96)	24.50(24.37)
3d	2-NO ₂ Ph	C ₁₄ H ₁₆ N ₆ O ₄	210 ~ 212	81	50.79(50.60)	4.77(4.85)	25.24(25.29)
3e	4-NO ₂ Ph	C ₁₄ H ₁₆ N ₆ O ₄	204 ~ 206	82	50.42(50.60)	4.90(4.85)	25.20(25.29)

续表(Continued)

No.	Ar	分子式 Formula	熔点 m. p. /°C	产率 Yield/%	元素分析 Elemental analysis(Calcd. /%)		
					C	H	N
3f	3-NO ₂ Ph	C ₁₄ H ₁₆ N ₆ O ₄	207 ~ 209	80	50.56(50.60)	4.81(4.85)	25.18(25.29)
3g	2-CH ₃ Ph	C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₂	196 ~ 198	83	59.55(59.79)	6.33(6.36)	23.30(23.24)
3h	4-CH ₃ Ph	C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₂	180 ~ 182	82	59.60(59.79)	6.43(6.36)	23.21(23.24)
3i	2-ClPh	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₅ O ₂	176 ~ 178	80	52.46(52.26)	5.07(5.01)	21.83(21.77)
3j	3-ClPh	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₅ O ₂	179 ~ 181	80	52.36(52.26)	5.05(5.01)	21.69(21.77)
3k	2,4-(CH ₃) ₂ Ph	C ₁₆ H ₂₁ N ₅ O ₂	195 ~ 197	80	60.82(60.94)	6.72(6.71)	22.16(22.21)
3l	3,4-(CH ₃) ₂ Ph	C ₁₆ H ₂₁ N ₅ O ₂	190 ~ 192	81	60.87(60.94)	6.63(6.71)	22.10(22.21)
3m	2,4-F ₂ Ph	C ₁₄ H ₁₅ F ₂ N ₅ O ₂	175 ~ 177	83	52.42(52.51)	4.69(4.68)	21.47(21.66)
3n	2,6-(CH ₃) ₂ Ph	C ₁₆ H ₂₁ N ₅ O ₂	204 ~ 206	82	60.78(60.94)	6.68(6.71)	22.14(22.21)
3o	2,5-(CH ₃) ₂ Ph	C ₁₆ H ₂₁ N ₅ O ₂	201 ~ 203	81	60.81(60.94)	6.63(6.71)	22.20(22.21)
3p	3,5-(CH ₃) ₂ Ph	C ₁₆ H ₂₁ N ₅ O ₂	207 ~ 209	80	60.88(60.94)	6.66(6.71)	22.17(22.21)
3q	2,3-F ₂ Ph	C ₁₄ H ₁₅ F ₂ N ₅ O ₂	171 ~ 172	82	52.42(52.51)	4.69(4.68)	21.47(21.66)
3r	2,5-F ₂ Ph	C ₁₄ H ₁₅ F ₂ N ₅ O ₂	170 ~ 172	84	52.42(52.51)	4.69(4.68)	21.47(21.66)
3s	2,6-F ₂ Ph	C ₁₄ H ₁₅ F ₂ N ₅ O ₂	173 ~ 175	79	52.42(52.51)	4.69(4.68)	21.47(21.66)

表2 化合物3a~3s的MS, IR和¹H NMR分析数据Table 2 MS, IR and ¹H NMR data of compounds 3a-3s

No.	¹ H NMR δ	IR ν(C=O) /cm ⁻¹	MS m/z(%)
3a	1.18(t, J = 8.0 Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 2.26(s, 3H, Ph - CH ₃), 2.57(q, J = 8.0 Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 3.90(s, 3H, NCH ₃), 6.54(s, 1H, Pyrazole - H), 6.78 ~ 7.31(m, 4H, Ph - H), 8.40(s, 1H, PyCONHNH), 8.80(s, 1H, PyCONHNH), 10.24(s, 1H, CONH - Ph)	1705, 1660	301(M ⁺ , 0.79)
3b	1.18(t, J = 8.0 Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 2.53(q, J = 8.0 Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 3.89(s, 3H, NCH ₃), 6.55(s, 1H, Pyrazole - H), 7.30 ~ 7.42(m, 2H, Ph - 3, 5 - H), 7.52 ~ 7.64(m, 2H, Ph - 2, 6 - H), 8.54(s, 1H, PyCONHNH), 9.07(s, 1H, PyCONHNH), 10.20(s, 1H, CONH - Ph)	1710, 1663	320(M ⁺ - 1, 0.44)
3c	1.19(t, J = 8.0 Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 2.50(q, J = 8.0 Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 3.89(s, 3H, NCH ₃), 6.50(s, 1H, Pyrazole - H), 7.30 ~ 7.52(m, 5H, Ph - H), 8.54(s, 1H, PyCONHNH), 9.13(s, 1H, PyCONHNH), 10.20(s, 1H, CONH - Ph)	1703, 1677	287(M ⁺ , 0.82)
3d	1.18(t, J = 8.0 Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 2.56(q, J = 8.0 Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 3.87(s, 3H, NCH ₃), 6.57(s, 1H, Pyrazole - H), 7.20 ~ 8.30(m, 4H, Ph - H), 9.70(2s, 2H, PyCONHNH), 10.40(s, 1H, CONH - Ph)	1740, 1675	332(M ⁺ , 2.06)
3e	1.17(t, J = 8.0 Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 2.53(q, J = 8.0 Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 3.95(s, 3H, NCH ₃), 6.54(s, 1H, Pyrazole - H), 7.54 ~ 7.66(m, 2H, Ph - 3, 5 - H), 8.65 ~ 8.74(m, 2H, Ph - 2, 6 - H), 8.80(s, 1H, PyCONHNH), 9.42(s, 1H, PyCONHNH), 10.28(s, 1H, CONH - Ph)	1743, 1677	332(M ⁺ , 2.41)
3f	1.19(t, 3H, J = 8.0 Hz, CH ₂ CH ₃), 2.58(q, J = 8.0 Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 3.91(s, 3H, NCH ₃), 6.54(s, 1H, Pyrazole - H), 7.54 ~ 8.54(m, 4H, Ph - H), 8.76(s, 1H, PyCONHNH), 9.48(s, 1H, PyCONHNH), 10.23(s, 1H, CONH - Ph)	1741, 1670	332(M ⁺ , 1.13)
3g	1.18(t, 3H, J = 8.0 Hz, CH ₂ CH ₃), 2.22(s, 3H, Ph - CH ₃), 2.57(q, J = 8.0 Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 3.90(s, 3H, NCH ₃), 6.53(s, 1H, Pyrazole - H), 6.86 ~ 7.60(m, 4H, Ph - H), 8.06(s, 1H, PyCONHNH), 8.68(s, 1H, PyCONHNH), 10.27(s, 1H, CONH - Ph)	1707, 1664	301(M ⁺ , 0.82)
3h	1.18(t, J = 8.0 Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 2.23(s, 3H, Ph - CH ₃), 2.57(q, J = 8.0 Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 3.89(s, 3H, NCH ₃), 6.53(s, 1H, Pyrazole - H), 7.04 ~ 7.25(m, 2H, Ph - 3, 5 - H), 7.32 ~ 7.54(m, 2H, Ph - 2, 6 - H), 8.35(s, 1H, PyCONHNH), 8.73(s, 1H, PyCONHNH), 10.14(s, 1H, CONH - Ph)	1706, 1665	301(M ⁺ , 0.76)

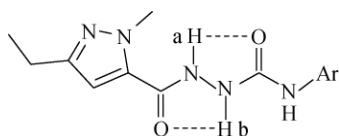
续表(Continued)

No.	¹ H NMR δ	IR $\nu_{(C=O)}$ /cm ⁻¹	MS m/z (%)
3i	1.18(t, $J=8.0$ Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 2.57(q, $J=8.0$ Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 3.88(3H, s, NCH ₃), 6.61(s, 1H, Pyrazole-H) 7.03~8.02(m, 4H, Ph-H) 8.31(s, 1H, PyCONHNH) 9.10(s, 1H, PyCONHNH) 10.30(s, 1H, CONH-Ph)	1 712, 1 672	321(M ⁺ , 1.00)
3j	1.18(t, $J=8.0$ Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 2.57(q, $J=8.0$ Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 3.89(s, 3H, NCH ₃) 6.50(s, 1H, Pyrazole-H) 7.00~7.71(m, 4H, Ph-H) 8.61(s, 1H, PyCONHNH) 9.14(s, 1H, PyCONHNH) 10.21(s, 1H, CONH-Ph)	1 711, 1 668	321(M ⁺ , 1.03)
3k	1.17(t, $J=8.0$ Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 2.18(s, 3H, Ph-CH ₃) 2.23(s, 3H, Ph-CH ₃) 2.56(q, $J=8.0$ Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 3.90(s, 3H, NCH ₃) 6.56(s, 1H, Pyrazole-H) 6.93(s, 1H, Ph-6-H) 7.44(d, $J=2.3$ Hz, 1H, Ph-5-H) 7.48(s, 1H, Ph-3-H) 7.98(s, 1H, PyCONHNH) 8.57(s, 1H, PyCONHNH) 10.22(s, 1H, CONH-Ph)	1 693, 1 662	315(M ⁺ , 0.69)
3l	1.18(t, $J=8.0$ Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 2.15(s, 3H, Ph-CH ₃) 2.18(s, 3H, Ph-CH ₃) 2.57(q, $J=8.0$ Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 3.90(s, 3H, NCH ₃) 6.60(s, 1H, Pyrazole-H) 7.00(s, 1H, Ph-2-H) 7.10(d, $J=8.0$ Hz, 1H, Ph-5-H) 7.24(d, $J=8.0$ Hz, 1H, Ph-6-H) 8.33(s, 1H, PyCONHNH) 8.67(s, 1H, PyCONHNH) 10.25(s, 1H, CONH-Ph)	1 704, 1 664	315(M ⁺ , 1.07)
3m	1.16(t, 3H, $J=8.0$ Hz, CH ₂ CH ₃) 2.54(q, $J=8.0$ Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 3.89(s, 3H, NCH ₃) 6.61(s, 1H, Pyrazole-H) 7.04~7.61(m, 3H, Ph-H) 8.51(s, 1H, PyCONHNH) 8.64(s, 1H, PyCONHNH) 10.30(s, 1H, CONH-Ph)	1 730, 1 693	323(M ⁺ , 1.57)
3n	1.17(t, $J=8.0$ Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 2.17(s, 6H, 2Ph-CH ₃) 2.54(q, $J=8.0$ Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 3.87(s, 3H, NCH ₃) 6.62(s, 1H, Pyrazole-H) 7.27~7.29(m, 1H, Ph-4-H) 7.30(m, 2H, Ph-3, 5-H) 7.93(s, 1H, PyCONHNH) 8.22(s, 1H, PyCONHNH) 10.10(s, 1H, CONH-Ph)	1 705, 1 655	316(M ⁺ +1, 2.86)
3o	1.16(t, $J=8.0$ Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 2.13(s, 3H, Ph-CH ₃) 2.19(s, 3H, Ph-CH ₃) 2.54(q, $J=8.0$ Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 3.90(s, 3H, NCH ₃) 6.60(s, 1H, Pyrazole-H) 6.69(d, 1H, $J=7.6$ Hz, Ph-4-H) 6.92(d, $J=7.6$ Hz, 1H, Ph-3-H) 7.33(s, 1H, Ph-6-H) 8.36(s, 1H, PyCONHNH) 8.64(s, 1H, PyCONHNH) 10.13(s, 1H, CONH-Ph)	1 703, 1 662	315(M ⁺ , 1.07)
3p	1.17(t, $J=8.0$ Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 2.15(s, 3H, Ph-CH ₃) 2.16(s, 3H, Ph-CH ₃) 2.56(q, $J=8.0$ Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 3.91(s, 3H, NCH ₃) 6.59(s, 1H, Pyrazole-H) 7.05(s, 1H, Ph-4-H) 7.25(s, $J=8.0$ Hz, 2H, Ph-2, 6-H) 8.30(s, 1H, PyCONHNH) 8.65(s, 1H, PyCONHNH) 10.10(s, 1H, CONH-Ph)	1 706, 1 669	315(M ⁺ , 1.07)
3q	1.17(t, 3H, $J=8.0$ Hz, CH ₂ CH ₃) 2.53(q, $J=8.0$ Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 3.86(s, 3H, NCH ₃) 6.60(s, 1H, Pyrazole-H) 7.09~7.84(m, 3H, Ph-H) 8.61(s, 1H, PyCONHNH) 8.67(s, 1H, PyCONHNH) 10.33(s, 1H, CONH-Ph)	1 736, 1 693	323(M ⁺ , 1.57)
3r	1.18(t, 3H, $J=8.0$ Hz, CH ₂ CH ₃) 2.52(q, $J=8.0$ Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 3.87(s, 3H, NCH ₃) 6.59(s, 1H, Pyrazole-H) 7.08~7.81(m, 3H, Ph-H) 8.61(s, 1H, PyCONHNH) 8.67(s, 1H, PyCONHNH) 10.33(s, 1H, CONH-Ph)	1 740, 1 679	323(M ⁺ , 0.87)
3s	1.17(t, 3H, $J=8.0$ Hz, CH ₂ CH ₃) 2.54(q, $J=8.0$ Hz, 2H, CH ₂ CH ₃) 3.84(s, 3H, NCH ₃) 6.54(s, 1H, Pyrazole-H) 7.12~7.76(m, 3H, Ph-H) 8.63(s, 1H, PyCONHNH) 8.64(s, 1H, PyCONHNH) 10.36(s, 1H, CONH-Ph)	1 735, 1 673	323(M ⁺ , 0.94)

在目标化合物 3a~3s 中存在 3 个 NH 基团, Py-CO-N^aH-N^bH-CO-N^cH-Ar。从核磁共振谱图知,三类活泼氢的化学位移均在低场,大小顺序为: δ Ha (10.10~10.36) > δ Hb (8.57~9.70) > δ Hc (7.93~9.70) 这可能是由于两个相连氮上的氢与两个羧

基形成了氢键所致,如 Scheme 2 所示,其中 Hb 和 Hc 的位置比较难归属,但 Ha 的化学位移变化要比 Hb 的变化大,所以 3 个氢的化学位移大小有如上的关系。

2.2 生物活性



Scheme 2

由表 3 可知: 所有供试化合物在有效成分 2 250 g/hm² 的剂量下对双子叶杂草苘麻、反枝苋和

凹头苋均表现出较好的除草活性, 在土壤和茎叶处理条件下, 抑制率均达 70% 以上, 部分化合物抑制率达 100%; 但对单子叶杂草如稗草、马唐和狗尾草的抑制率均在 50% 以下。从化合物的结构-活性关系来看, 取代基的电负性和体积对活性的影响均不大。对化合物 3i 进行复筛发现: 其在有效成分 1 500 和 750 g/hm² 的剂量下, 对双子叶杂草苘麻、反枝苋和凹头苋仍表现出较高的抑制率, 但在 375 g/hm² 下只具有中等活性(见表 4)。

表 3 目标化合物 3a~3s 在有效成分 2 250 g/hm² 剂量下的除草活性(抑制率/%)

Table 3 The herbicidal activity of title compounds under 2 250 g a. i. /ha(Inhibition rate /%)

化合物 Compound	处理 Treatment	马唐 <i>D. sanguinalis</i>	狗尾草 <i>S. viridis</i>	稗草 <i>E. crus-galli</i>	苘麻 <i>A. theophrasti</i>	反枝苋 <i>A. retroflexus</i>	凹头苋 <i>A. ascedense</i>
3a	苗后(post-emergence)	20	10	20	90	80	95
	苗前(pre-emergence)	10	15	25	80	85	90
3b	苗后(post-emergence)	20	25	40	90	80	100
	苗前(pre-emergence)	30	25	30	80	85	90
3c	苗后(post-emergence)	50	45	50	90	95	90
	苗前(pre-emergence)	45	55	40	100	95	95
3d	苗后(post-emergence)	20	10	20	90	80	95
	苗前(pre-emergence)	10	15	20	80	85	90
3e	苗后(post-emergence)	40	30	40	70	80	75
	苗前(pre-emergence)	30	25	30	80	85	90
3f	苗后(post-emergence)	40	45	50	90	95	90
	苗前(pre-emergence)	45	55	60	95	100	95
3g	苗后(post-emergence)	30	45	55	100	80	85
	苗前(pre-emergence)	35	55	50	80	85	90
3h	苗后(post-emergence)	40	25	40	70	80	75
	苗前(pre-emergence)	30	25	30	80	85	90
3i	苗后(post-emergence)	50	45	50	100	100	100
	苗前(pre-emergence)	45	55	50	100	100	100
3j	苗后(post-emergence)	50	45	50	70	80	75
	苗前(pre-emergence)	35	55	50	80	85	90
3k	苗后(post-emergence)	40	30	40	80	100	95
	苗前(pre-emergence)	30	25	30	80	85	90
3l	苗后(post-emergence)	50	45	50	90	95	90
	苗前(pre-emergence)	45	55	40	95	100	95
3r	苗后(post-emergence)	50	45	50	85	90	95
	苗前(pre-emergence)	35	55	40	80	85	90
3s	苗后(post-emergence)	50	45	50	70	80	75
	苗前(pre-emergence)	45	55	40	80	85	90

表 4 目标化合物 3i 的除草活性复筛结果(抑制率/%)

Table 4 The herbicidal activity of compound 3i(Inhibition rate /%)

有效成分施用剂量/(g/hm ²) Dosage μ . i/(g/ha)	处理 Treatment	马唐 <i>D. sanguinalis</i>	狗尾 <i>S. viridis</i>	稗 <i>E. crus-galli</i>	苘麻 <i>A. theophrasti</i>	反枝苋 <i>A. retroflexus</i>	凹头苋 <i>A. ascedense</i>
375	苗后(post-emergence)	10	15	25	40	40	50
	苗前(pre-emergence)	10	15	20	50	50	50
750	苗后(post-emergence)	45	30	45	70	80	75
	苗前(pre-emergence)	30	25	30	80	85	90
1 500	苗后(post-emergence)	55	45	50	90	95	90
	苗前(pre-emergence)	55	55	60	95	95	100

3 结论

采用多步反应合成了 19 个新吡唑酰胺基脲类衍生物,大部分化合物对双子叶杂草苘麻、反枝苋以及凹头苋显示出较好的除草活性及选择性,尤其是化合物 3i 在苗后和苗前用 2 250 g/hm² 处理时,对苘麻和反枝苋的抑制率均达到了 100%,即使在 375 g/hm² 下,其对双子叶杂草也表现出中等除草活性。

参考文献:

- [1] TAN Cheng-xia(谭成侠), SHEN De-long(沈德隆), WENG Jian-quan(翁建全) *et al.* 1-吡唑酰基-4-芳基氨基脲类化合物的合成及除草活性[J]. *Chin J Org Chem(有机化学)*, 2005, 25(11): 1454-1458.
- [2] TAN Cheng-xia(谭成侠), FU Yin-yi(傅寅翼), WENG Jian-quan(翁建全) *et al.* 1-吡唑酰基-4-芳基氨基脲类化合物的合成及杀菌活性[J]. *J Zhejiang Univ Techn(浙江工业大学学报)*, 2009, 37(3): 237-241.
- [3] SHIGA Y, OKADA I, IKEDA Y, *et al.* Insecticidal activity of *N*-acyl-*N*-(4-aryloxybenzyl) pyrazole-5-carboxamides [J]. *J Pestic Sci* 2003, 28: 313-314.
- [4] SUN R F, ZHANG Y L, CHEN L, *et al.* Design, synthesis, and insecticidal activities of new *N*-benzoyl-*N'*-phenyl-*N'*-sulfenylureas [J]. *J Agric Food Chem* 2009, 57: 3661-3668.
- [5] LIU X H, SHI Y X, MA Y, *et al.* Synthesis of some *N, N'*-diacylhydrazine derivatives with radical scavenging and antifungal activity [J]. *Chem Biol Drug Des* 2009, 73: 320-327.
- [6] WING K D. RH-5849, a nonsteroidal ecdysone agonist: effects on a *Drosophila* cell line [J]. *Science(Washington, DC)*, 1988, 241: 467-469.
- [7] JIN Gui-yu(金桂玉), HOU Zhen(侯震), REN Jun(任军), *et al.* 1-芳酰基-4-菊酰氨基脲类化合物的合成及生物活性[J]. *Chin J Org Chem(有机化学)*, 1997, 57(4): 3492-3531.
- [8] LI Lai-zhong(李来仲), GUO Dian-shun(郭佃顺), LIU Qing-jian(刘庆俭) *et al.* 1-芳酰基-4-芳基氨基脲类化合物的合成及表征[J]. *Chin J Org Chem(有机化学)*, 2002, 22(10): 785-871.
- [9] LIU Guang-fei(刘广飞), LIU Lang(刘浪), JIA Dian-zeng(贾殿赠) *et al.* 含吡唑啉酮氨基脲类化合物的合成及结构[J]. *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2004, 62(7): 697-702.
- [10] CHAO B, DECKWERTH T L, FURTH P S, *et al.* Tetrapeptide analogs: WO 2006017295 [P]. 2005-06-12.
- [11] TAN Cheng-xia(谭成侠), SHEN De-long(沈德隆), WENG Jian-quan(翁建全) *et al.* 1-甲基-3-乙基-5-吡唑酸乙酯的合成研究[J]. *J Zhejiang Univ Techn(浙江工业大学学报)*, 2005, 33(3): 331-333.

(责任编辑: 金淑惠)

· 会 讯 ·

第 32 届国际食品法典分析方法和采样委员会召开

第 32 届国际食品法典分析方法和采样委员会(CCMAS)于 2011 年 3 月 7 日-11 日在匈牙利首都布达佩斯召开。大会主席由匈牙利食品安全办公室 Arpad Ambrus 教授担任,共有来自世界 46 个国家及 10 个国际组织的 142 名代表参会,中国派出了由国家标准化委员会、卫生部、农业部和香港食品安全署共 5 名成员组成的代表团,本刊编委潘灿平教授作为代表团成员之一参加了大会。

大会议题主要包括国际食品法典 CAC GL 54-2004 不确定度评估指南附件“Draft revised guidelines on measurement uncertainty explanatory notes”的修订、法典产品标准中分析方法(涉及食品中污染物、加工蔬菜水果、营养物、矿泉水、牛奶及其制品、糖类和蜂蜜、油类产品中污染物和营养等指标分析方法)的讨论和修订、考虑建立一致性评估原则和解决食品贸易争端的指南以及专有分析方法的定义与采用等。