[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 96199494.0

[51] Int. Cl[7]
C07C251/42
C07C239/20
C07C323/47
A01N 43/14
A01N 43/10

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1211352C

[22] 申请日 1996.11.28 [21] 申请号 96199494.0

[30] 优先权

[32] 1995.12.5 [33] DE [31] 19545212.7

[86] 国际申请 PCT/EP1996/005255 1996.11.28

[87] 国际公布 WO1997/020807 德 1997.6.12

[85] 进入国家阶段日期 1998.7.2

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 M·布拉兹 K·F·扎格
R·比诺特 H·朗格
U·密斯利兹 K·O·维斯特法兰

审查员 刘桂明

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

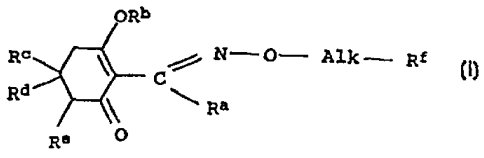
代理人 黄泽雄

权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图 4 页

[54] 发明名称 环己烯酮肟醚金属盐

[57] 摘要

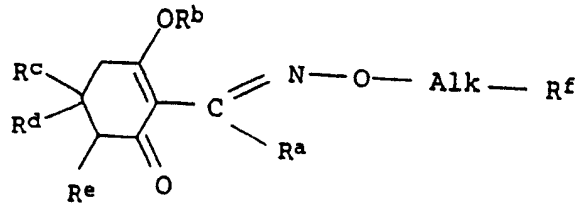
本发明涉及式 I 的除草活性环己烯酮肟醚金属盐，其中 $R^n = C_1 - C_n$烷基；R^b = 碱金属、碱土金属或过渡金属的等价物。该盐 I 的特征是具有改善的货架寿命和热稳定性以及降低的水蒸气吸收或好的生物活性。



(I)

ISSN1008-4274

1. 式 I 环己烯酮肟醚金属盐



I

其中可变项具有下列含义:

R^a 是 C_1-C_6-烷基;

R^b 是锂离子;

R^c 是 6 或 7 元饱和或单或二不饱和杂环，除了碳原子外，它们还含有一或二个氧或硫原子或一个氧和一个硫原子作为环成员，且如果需要，它还可以具有一至三个各选自下组的取代基：羟基、卤素、C_1-C_4-烷基、C_1-C_4-卤代烷基、C_1-C_4-烷氧基和 C_1-C_4-烷硫基;

R^d 是氢;

R^e 是氢;

Alk 是 3 至 6 元亚烷基链，如果需要，它可以有 C_1-C_3-烷基取代基，且除了亚甲基或次甲基单元外，它还含有氧或硫原子作为桥成员;

R^f 是卤代苯基。

2. 权利要求 1 中所要求的式 I 环己烯酮肟醚金属盐，其中

R^a 是乙基或正丙基，

R^c 是四氢吡喃-3-基、四氢吡喃-4-基或四氢噻喃-3-基。

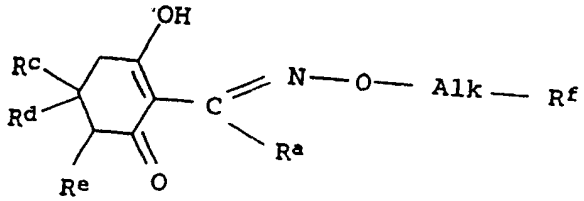
3. 权利要求 1 或 2 中所要求的式 I 环己烯酮肟醚金属盐作为除草剂的应用。

4. 一种除草组合物，它包含除草活性量的至少一种权利要求 1 或 2 中所要求的式 I 环己烯酮肟醚金属盐和至少一种惰性液体和/或固体载体，和如果需要，至少一种表面活性剂。

5. 一种制备除草活性组合物的方法，它包含将除草活性量的至少一种权利要求 1 或 2 中所要求的式 I 环己烯酮肟醚金属盐与至少一种惰性液体和/或固体载体，和如果需要，至少一种表面活性剂混合。

6. 一种防治莠草的方法，它包含使除草活性量的至少一种权利要求 1 或 2 中所要求的式 I 环己烯酮肟醚金属盐作用于植物、其环境或种子。

7. 一种制备权利要求 1 中所要求的式 I 环己烯酮肟醚金属盐的方法，它包含使相应的游离化合物 II 与锂氢氧化物、锂氢化物、锂(C_1-C_5)醇盐或锂碳酸盐反应

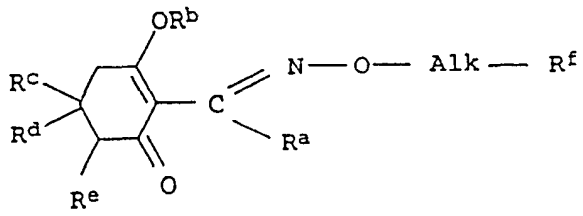


II

其中 R^a、R^c 至 R^f 和 Alk 与式 I 中的含义相同。

环己烯酮肟醚金属盐

本发明涉及新颖的式I的环己烯酮肟醚金属盐



I

其中可变项具有下列含义:

R^a 是C1-C6-烷基;

R^b 是碱金属、碱土金属或过渡金属的等价物;

R^c 是氢、氰基、甲酰基、C1-C6-烷基、C1-C4-烷氧基-C1-C6-烷基、C1-C4-烷硫基-C1-C6-烷基,苯氧基-C1-C6-烷基、苯硫基-C1-C6-烷基、吡啶氧基-C1-C6-烷基或吡啶硫基-C1-C6-烷基基团,如果需要,后四种基团中的苯基和吡啶基环可以具有一至三个各选自下组的取代基:硝基、氰基、卤素、C1-C4-烷基、C1-C4-卤代烷基、C1-C4-烷氧基、C1-C4-卤代烷氧基、C1-C4-烷硫基、C3-C6-链烯基、C3-C6-链烯氧基、C3-C6-炔基、C3-C6-炔氧基和$-NR^gR^h$,其中

R^g 是氢、C1-C4-烷基、C3-C6-链烯基、C3-C6-炔基、C1-C6-酰基或苯甲酰基,如果需要,后者本身可以另有一至三个各选自下组的基团:硝基、氰基、卤素、C1-C4-烷基、C1-C4-卤代烷基、

C1-C4-烷氧基和 C1-C4-烷硫基，和

R^h 是氢、C1-C4-烷基、C3-C6-链烯基或 C3-C6-炔基；

C3-C7-环烷基基团或 C5-C7-环烯基基团，如果需要，这些基团具有一至三个各选自下列的取代基：羟基、卤素、C1-C4-烷基、C1-C4-卤代烷基、C1-C4-烷氧基、C1-C4-烷硫基、苄硫基、C1-C4-烷基磺酰基和 C1-C4-烷基亚磺酰基；

5 元饱和的杂环，除了碳原子外，它含有一或两个氧或硫原子或一个氧和一个硫原子作为环成员，且如果需要，它还可以含有一至三个各选自下组的取代基：C1-C4-烷基、C1-C4-卤代烷基、C1-C4-烷氧基和 C1-C4-烷硫基；

6 或 7 元饱和或单或二不饱和杂环，除了碳原子外，它们还含有一或二个氧或硫原子或一个氧和一个硫原子作为环成员，且如果需要，它还可以具有一至三个各选自下组的取代基：羟基、卤素、C1-C4-烷基、C1-C4-卤代烷基、C1-C4-烷氧基和 C1-C4-烷硫基；

5 元杂芳环，除了碳原子外，它含有一或二个氮原子和一个氧或硫原子，或一至三个氮原子，或一个氧或一个硫原子作为环成员，且如果需要，它还具有一至三个各选自下组的取代基：氰基、卤素、C1-C4-烷基、C1-C4-卤代烷基、C1-C4-烷氧基、C1-C4-卤代烷氧基、C1-C4-烷硫基、C2-C6-链烯基、C2-C6-链烯氧基、C3-C6-炔氧基和 C1-C4-烷氧基-C1-C4-烷基；

苯基或吡啶基，如果需要，这二者可以具有一至三个各选自下组的取代基：硝基、氰基、甲酰基、卤素、C1-C4-烷基、C1-C4-卤代烷基、C1-C4-烷氧基、C1-C4-卤代烷氧基、C1-C4-烷硫基、C3-

C6-链烯基、 C3-C6-链烯氧基、 C3-C6-炔基、 C3-C6-炔氧基和-NR^kR^l，其中

R^k 是氢、C1-C4-烷基、C3-C6-链烯基或C3-C6-炔基，和

R^l 是氢、C1-C4-烷基、C3-C6-链烯基、C3-C6-炔基、C1-C4-酰基、或苯甲酰基，如果需要，后者本身还可以有一至三个各选自下组的取代基：硝基、氰基、卤素、C1-C4-烷基、C1-C4-卤代烷基、C1-C4-烷氧基和C1-C4-烷硫基；

R^d 是氢、羟基或，如果R^c是C1-C6-烷基时，也可以是C1-C6-烷基；

R^e 是氢、氰基、卤素、(C1-C4-烷基)羰基或(C1-C4-烷基)酮肟；

Alk 是 C1-C6-亚烷基链、 C3-C6-亚链烯基链或 C3-C6-亚炔基链，它们各可以具有一个亚甲基基团(=CH_2)和/或一至三个各选自卤素和C1-C3-烷基的取代基；

3至6元亚烷基或4至6元亚链烯基链，如果需要，它可以有一至三个C1-C3-烷基取代基，且除了亚甲基或次甲基单元外，它还含有下列桥成员之一：氧、硫、-SO-、-SO_2-或-N(R^i)-，其中R^i是氢、C1-C4-烷基、C3-C6-链烯基或C3-C6-炔基；

R^f 是苯基基团、卤代苯基或二卤代苯基基团，如果需要，各苯环具有一至三个各选自下组的取代基：硝基、氰基、甲酰基、卤素、C1-C4-烷基、C1-C4-卤代烷基、C1-C4-烷氧基、C1-C4-卤代烷氧基、C3-C6-链烯基、C3-C6-链烯氧基、C3-C6-炔基、C3-C6-

炔氧基和-NR^kR^l，其中

R^k 是氢、C1-C4-烷基、C3-C6-链烯基或C3-C6-炔基，和

R^l 是氢、C1-C4-烷基、C3-C6-链烯基、C3-C6-炔基、C1-C6-酰基或苯甲酰基，如果需要，后者本身还可以具有一至三个各选自下组的基团：硝基、氰基、卤素、C1-C4-烷基、C1-C4-卤代烷基、C1-C4-烷氧基和C1-C4-烷硫基。

本发明还涉及

- 化合物I作为除草剂的应用，
- 包含化合物I作为活性成分的除草组合物，
- 制备化合物I和使用化合物I制备除草组合物的方法，和
- 使用化合物I防治莠草的方法。

对于作物保护产品而言，通常希望改善特定(此处为除草)活性以及其作用的可靠性。活性成分的化学稳定性和最终作物保护制剂的货架寿命是必须的。此外，活性成分本身在施用之后在环境中有一段时间的稳定性也是人们所希望的。

EP-A 266 068揭示，属于环己烯酮肟醚类的除草剂趋向于分解。其直接可用制剂在增高的温度下能贮存较长一段时间是特别关键的。

除了此长期稳定性之外，同样关键的是，对化合物在其制备和作为作物保护产品期间，例如在纯化或干燥操作中的热应力的短期抗性。

在环己烯酮肟醚类中，不仅是游离化合物，而且包括其盐，通常被揭示出有除草活性(参见，例如，JP-A 59/163363：钠盐、钾盐、钙盐、镁盐、钡盐、镍盐、锰盐、钴盐、锌盐和铁盐)。

JP-A 78/034753 涉及特定的 2-烷氧基-、2-链烯氧基-、2-炔氧基-和 2-苄氧基亚氨基烷基-环己烯酮的钠盐、钾盐、钙盐、镁盐、钡盐、镍盐、锰盐、钴盐、铜盐、锌盐、铁盐和银盐的制备。

JP-A 62/089653 公开了特定的环己二酮衍生物的锂盐，据报道，它们形成稳定的晶体。

US 4,741,768 公开了某些 2-[1-(3-氯烯丙氧基亚氨基)亚烷基]环己-1,3-二酮的铜、锂和镁盐，对温度和空气湿度，它们具有改善的贮存稳定性。然而，一种特定的锂盐被认为是高度吸湿的。

EP-A 085 530 和 US 4,952,722 除了列出大量的环己烯酮肟醚外，还列出了一些盐，在此 EP 专利公开中，阳离子是锂、钠、钾或 1/2 铜，在此 US 专利公开中，阳离子是锂、钠、1/2 铜或 1/2 镍。然而，未述说这些盐具有任何特定的优点。

DE-A 39 41 160 公开了用作除草剂和植物生长调节剂的贮存稳定的酰基环己二酮肟醚盐，且据报道，与游离化合物相比，它们在土壤中具有改善的稳定性。其中明确提到具有锂、钠、钾、1/2 镁、1/2 钙、1/2 钡、1/2 铜(II)或 1/2 锌阳离子的盐。而且，其中还提到这样一种事实，这些盐在其制备期间常常与溶剂一起结晶出来。这点对于其后用于作物保护产品中是不利的。

最后，活性成分 2-(1-烯丙氧基亚氨基丁基)-4-甲氧基羰基-5,5-二甲基-3-氧代-环己烯醇(通用名:禾草灭)商品化的是其钠盐形式(参见，Meded.FAC. Landbouwwet. 1977, 42(2, Pt. 2), 1597-1614; The Pesticide Manual[农药手册]第 9 版, 1991, 第 21 页)。

因此，尽管先前已描述过具有各种不同阳离子的环己烯酮肟醚盐，

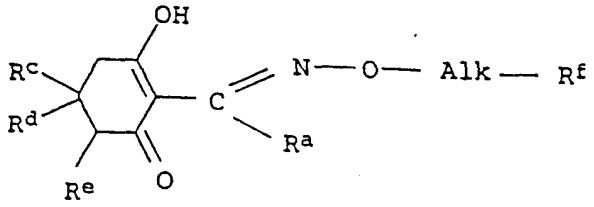
但由此推论出 I 以之为基础的游离化合物(II； R^b 为 H)的盐在货架寿命、热稳定性、对湿度的敏感性或是生物作用方面会具有特别好的性能是不可能的。

因此，本发明的目的是提供以环己烯酮肟醚(II)为起始原料的、具有更好的物理性能的除草活性成分。

我们发现，此目的通过本发明的式 I 环己烯酮肟醚金属盐实现。我们还发现包含式 I 化合物且有很好的除草作用的除草组合物。我们还发现，盐 I 具有突出的货架寿命。而且，这些盐是非吸湿性的，且与游离酸(II)相比，对热应力有更强的抵抗力，这点通过 DSC 测定确认， DSC 测定显示，热分解高于 100 ℃时才开始。

我们还发现制备化合物 I 以及制备包含之的组合物的方法，以及使用化合物 I 防治莠草的方法。

盐 I 以之为基础的游离的式 II 环己烯酮肟醚



II

其中 R^a 、 R^c 至 R^f 和 Alk 与式 I 中的含义相同，
公开于例如 EP-A 368 227 、 DE-A 40 14 983 、 DE-A 40 14 984 、 DE 40 14 986 、 DE 40 14 988 和 US 5,228,896 中。

适合的活性成分不仅是纯的对映体 I，而且还可以是其外消旋体或非对映体混合物。

针对 R^a 和 R^c 至 R^l 的和“Alk”上的或在(杂)环上的取代基提到的有机部分是单独基团成员的单独列举的集合名词。所有的烃链，即，所有的烷基、卤代烷基、烷基磺酰基、烷基亚磺酰基、烷氧基、卤代烷氧基、烷硫基、链烯基、链烯氧基、炔基、炔氧基和酰基部分可以是直链或支链。卤代的取代基优选具有一至五个相同或不同的卤原子。卤素在每一种情况下是氟、溴、氯或碘，特别是氟或氯。

特别优选的式I的环己烯酮肟醚金属盐是那些其中取代基具有下列含义的(各可是单独或是组合)盐:

R^a 是乙基-或正丙基;

R^b 是碱金属离子或是碱土金属阳离子的等价物，特别是锂离子、钠离子、钾离子或是镁离子的等价物；特别优选的是锂;

R^c 是6或7元饱和或单或二不饱和杂环，除了碳原子外，它们含有一或二个氧或硫原子或一个氧和一个硫原子作为环成员，且如果需要，它们还可以具有一至三个各选自下列的取代基:羟基、卤素、C1-C4-烷基、C1-C4-卤代烷基、C1-C4-烷氧基和C1-C4-烷硫基，
特别是四氢吡喃-3-基、四氢吡喃-4-基和四氢噻喃-2-基;

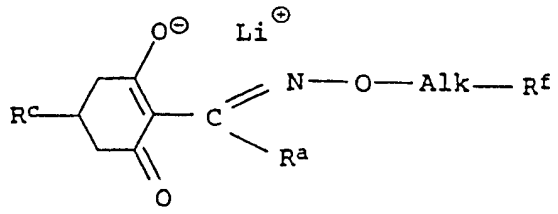
R^d 和 R^e 各是氢;

Alk 是3至6元亚烷基链，如果需要，它们可以具有C1-C3-烷基取代基，且除了亚甲基或次甲基单元外，它们含有一个氧或硫原子为桥成员，特别是亚乙基氧基或1,2-亚丙基氧基;

R^f 是卤代苯基，特别是4-氟苯基或4-氯苯基。

环己烯酮肟醚金属盐Ia(=I其中R^b=Li； R^d 、 R^e=H)，特别是列于表1中的化合物，已证实特别适合：

表1

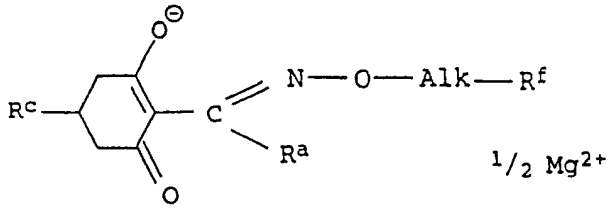


Ia

Nr.	R^a	R^c	Alk	R^f
Ia.01	C_2H_5	四氢噻喃－3－基	$-(CH_2)_2-O-$	4-Cl-苯基
Ia.02	n-C_3H_7	四氢噻喃－3－基	$-(CH_2)_2-O-$	4-Cl-苯基
Ia.03	C_2H_5	四氢吡喃－3－基	$-(CH_2)_2-O-$	4-Cl-苯基

Nr.	R^a	R^c	Alk	R^f
Ia.04	n-C_3H_7	四氢吡喃-3-基	-$(CH_2)_2$-O-	4-Cl-苯基
Ia.05	C_2H_5	四氢噻喃-3-基	-$(CH_2)_2$-O-	4-F-苯基
Ia.06	n-C_3H_7	四氢噻喃-3-基	-$(CH_2)_2$-O-	4-F-苯基
Ia.07	C_2H_5	四氢吡喃-3-基	-$(CH_2)_2$-O-	4-F-苯基
Ia.08	n-C_3H_7	四氢吡喃-3-基	-$(CH_2)_2$-O-	4-F-苯基
Ia.09	C_2H_5	四氢噻喃-4-基	-$(CH_2)_2$-O-	4-Cl-苯基
Ia.10	n-C_3H_7	四氢噻喃-4-基	-$(CH_2)_2$-O-	4-Cl-苯基
Ia.11	C_2H_5	四氢吡喃-4-基	-$(CH_2)_2$-O-	4-Cl-苯基
Ia.12	n-C_3H_7	四氢吡喃-4-基	-$(CH_2)_2$-O-	4-Cl-苯基
Ia.13	C_2H_5	四氢噻喃-4-基	-$(CH_2)_2$-O-	4-F-苯基
Ia.14	n-C_3H_7	四氢噻喃-4-基	-$(CH_2)_2$-O-	4-F-苯基
Ia.15	C_2H_5	四氢吡喃-4-基	-$(CH_2)_2$-O-	4-F-苯基
Ia.16	n-C_3H_7	四氢吡喃-4-基	-$(CH_2)_2$-O-	4-F-苯基
Ia.17	C_2H_5	四氢噻喃-3-基	-$CH_2CH(CH_3)$-O-	4-Cl-苯基
Ia.18	n-C_3H_7	四氢噻喃-3-基	-$CH_2CH(CH_3)$-O-	4-Cl-苯基
Ia.19	C_2H_5	四氢吡喃-3-基	-$CH_2CH(CH_3)$-O-	4-Cl-苯基
Ia.20	n-C_3H_7	四氢吡喃-3-基	-$CH_2CH(CH_3)$-O-	4-Cl-苯基
Ia.21	C_2H_5	四氢噻喃-3-基	-$CH_2CH(CH_3)$-O-	4-F-苯基
Ia.22	n-C_3H_7	四氢噻喃-3-基	-$CH_2CH(CH_3)$-O-	4-F-苯基
Ia.23	C_2H_5	四氢吡喃-3-基	-$CH_2CH(CH_3)$-O-	4-F-苯基
Ia.24	n-C_3H_7	四氢吡喃-3-基	-$CH_2CH(CH_3)$-O-	4-F-苯基
Ia.25	C_2H_5	四氢噻喃-4-基	-$CH_2CH(CH_3)$-O-	4-Cl-苯基
Ia.26	n-C_3H_7	四氢噻喃-4-基	-$CH_2CH(CH_3)$-O-	4-Cl-苯基
Ia.27	C_2H_5	四氢吡喃-4-基	-$CH_2CH(CH_3)$-O-	4-Cl-苯基
Ia.28	n-C_3H_7	四氢吡喃-4-基	-$CH_2CH(CH_3)$-O-	4-Cl-苯基
Ia.29	C_2H_5	四氢噻喃-4-基	-$CH_2CH(CH_3)$-O-	4-F-苯基
Ia.30	n-C_3H_7	四氢噻喃-4-基	-$CH_2CH(CH_3)$-O-	4-F-苯基
Ia.31	C_2H_5	四氢吡喃-4-基	-$CH_2CH(CH_3)$-O-	4-F-苯基
Ia.32	n-C_3H_7	四氢吡喃-4-基	-$CH_2CH(CH_3)$-O-	4-F-苯基

其它特别优选的环己烯酮肟醚金属盐是那些式 Ib 的盐，特别是化合物 Ib.01 至 Ib.32 化合物，它们与化合物 Ia.01-Ia.032 的不同仅在于 R^b 是镁离子的等价物：

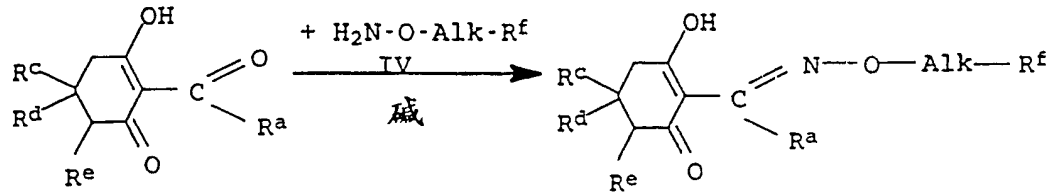


Ib

根据已有的知识，已证实化合物 No.Ia.18 和 Ib.18 是非常特别优选的。

通常，环己烯酮肟醚金属盐 I 可以通过使相应的游离化合物(II)与所需金属离子的氢化物、氢氧化物、醇盐或碳酸盐反应而获得。

特别有利的是，以(II)的溶液为起始原料，这样做不需要事先分离出 II，而 II 是由 III 和 IV 制备的(参见，例如，EP-A 456 112)：



III II

适合于 II 的溶剂特别是水或与水可互混的溶剂，例如醚类如四氢呋喃和二噁烷，或低级醇类，如甲醇和乙醇。

金属氢化物、氢氧化物、醇盐或碳酸盐通常采用其固体形式或溶解于或悬浮于上述溶剂之一。

II 一般在(-100 ℃)至 200 ℃下，优选在(-40)℃至 120 ℃，特别是(-10)℃至 80 ℃下中和。

反应中形成的水优选是用共沸蒸馏的方式去除。在低沸点的组分被去除后，获得晶体或非晶形形式的无水环己烯酮肟醚金属 I 。

一种变异方法是，将游离化合物 II 溶解于一种惰性溶剂中，惰性溶剂为与水不可互混的，例如醚如乙醚、二异丙醚，甲基叔丁醚，酮如丙酮，芳烃如甲苯和二甲苯，卤代烃如二氯甲烷、氯仿和 1,2-二氯乙烷，或高级醇如 2-乙基己醇，并用固体形式的或溶解或悬浮于水或低级醇中的金属氢化物、氢氧化物、醇盐或碳酸盐中和。

已形成的环己烯酮肟醚金属盐 I 或是作为固体由反应混合物沉淀出来，或是在去除溶剂后，以非晶形或晶体形式获得。

另一种变异方法是，使 II 与大约等摩尔量的所需金属离子的醇盐反应，所讨论的醇作为溶剂。醇盐可以直接采用或由金属和醇原位制备。

在此情况下，I 通常通过浓缩反应溶液或通过加入一种非极性沉淀剂分离，非极性沉淀剂例如芳烃如苯、甲苯和二甲苯，烃如正戊烷、正己烷、石油醚和正己烷，或是醚如乙醚、二异丙醚和甲基叔丁基醚，并分离出感兴趣的晶体或非晶形产物。

而且，其它的盐可以由环己烯酮肟醚金属盐 I（其中 R^b=碱金属离子）通过复分解的方式制备。为此目的，易于溶解于水中的盐 I(例如钠盐)的水溶液，通过用金属卤化物或金属硫酸盐的溶液(通常是水溶液)处理。如果需要，复分解反应可以在一种溶液存在下进行，溶剂可以是与水可互混的，例如，环醚如四氢呋喃和二噁烷或低级醇，或是与水不可互混的，例如，芳烃如甲苯和二甲苯，醚如乙醚、二异丙醚和甲基叔丁基醚，酮如丙酮，卤代烃如二氯甲烷和氯仿或高级醇如 2-乙基己醇。

如果所需的盐I在水中的溶解性适当的低，则该盐开始从反应混合物中沉淀出来。

如果在与水不可互混的有机溶剂中的溶解性足够的高，则所需的盐I也可用此溶剂萃取。溶解的卤化物通常留在水相中。

环己烯酮肟醚金属盐 I 可以以异构体混合物的形式由其制备获得，而且，如果需要，异构体混合物可以使用常用于此目的的方法如结晶或色谱，或用光学活性吸附剂分离，给出纯的异构体。纯的光学活性异构体可以方便地由适合的光学活性起始原料(II)制备。

环己烯酮肟醚金属 I，其异构体混合物形式和纯异构体形式二者，适合作为除草剂。通常，它们能被阔叶作物和不属于禾本科的单子叶植物耐受，且因此有选择性。一些本发明的盐I也适合于选择性地防治禾本科植物中的莠草。此作用在低施用量下特别突出。

取决于所讨论的施用方法，本发明的组合物也可以用于许多其它作物以消灭莠草。适合的作物是例如下列:

洋葱、凤梨、花生、芦笋、甜菜(Beta vulgaris spec. altissima)、芜菁甜菜(Beta vulgaris spec. rapa)、 Brassica rapa var. napus 、Brassica rapa var. napobrassica 、蔓菁(Brassica rapa var. silvestris)、茶、红花、美洲山核桃、柠檬、甜橙、小果咖啡(中果咖啡、大果咖啡)、黄瓜、狗牙根、胡萝卜、油棕、欧洲草莓、大豆、陆地棉、(鸡脚棉、草棉、 Gossypium vitifolium)、向日葵、巴西橡胶、大麦、啤酒花、甘蓝、核桃、兵豆、亚麻、蕃茄、苹果属、木薯、紫花苜蓿、芭蕉属、烟草(黄花烟草)、油橄榄、稻、雪豆、菜豆、欧洲云杉、松属、豌豆、欧洲甜樱桃、桃、西洋梨、红醋栗、蓖麻、甘蔗、黑麦、马铃薯、芦黍(蜀黍)、可可、红车轴草、普通小麦、硬粒小麦、

蚕豆、葡萄、玉米。

而且，环己烯酮肟醚金属盐 I 也可以用于育种包括基因工程方法育种得到对除草剂作用有耐受性的作物。

环己烯酮肟醚金属盐 I 或含有它的除草剂可以以可直接喷雾水溶液、粉末和悬浮液，或高浓度水悬剂、油悬剂或其它悬浮剂、或分散液、乳剂、油分散液、膏剂、喷粉组合物、撒施组合物或颗粒剂的形式，通过喷雾、弥雾、喷粉、撒施或浇泼使用。施用形式取决于使用的目的；在每一种情况下，应确保本发明的新颖活性成分的分散尽可能的细微和均匀。

适合惰性辅助剂是中至高沸点的矿物油馏份如煤油或柴油，煤焦油和动植物油，脂族烃、环烃和芳烃，例如，石蜡、四氢化萘、烷基化萘或其衍生物、烷基化苯及其衍生物，醇类如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、环己醇，酮类如环己烯酮或强极性溶剂，例如胺如 N-甲基吡咯烷酮，或水。

含水的施用形式可以通过加水，由浓乳剂、悬浮剂、膏剂、可湿性粉剂或水可分散颗粒剂制备。制备乳剂、膏剂或油分散剂时，通过加入润湿剂、粘合剂、分散剂或乳化剂，将物质于水中均化或溶于油或溶剂中。另外，也可以制备由活性物质、润湿剂、粘合剂、分散剂或乳化剂和可能的适合用水稀释的溶剂或油组成的浓缩物。

适合的表面活性物质(辅助剂)是芳族磺酸例如木素磺酸、苯酚磺酸、萘磺酸和二丁基萘磺酸碱金属、碱土金属、铵盐，和脂肪酸、烷基磺酸和烷基芳基磺酸、烷基醚硫酸、月桂基醚硫酸和脂肪醇硫酸的碱金属、碱土金属、铵盐，以及硫酸化的十六-、十七-和十八醇或脂肪二醇醚的盐，磺化萘和其与甲醛的衍生物的缩合产物，萘或萘磺酸与苯酚和甲醛的缩合产物，聚氧乙烯辛基酚醚、乙氧基化的异辛基-、

辛基-或壬基酚、烷基苯基或三丁基苯基聚乙二醇醚，烷基芳基聚醚醇、异十三烷基醇、脂肪醇环氧乙烷缩合物，乙氧基化蓖麻油，聚氧乙烯-或聚氧丙烯烷基醚，月桂醇聚乙二醇醚乙酸酯、失水山梨醇酯，木素亚硫酸盐废液或甲基纤维素。

粉末剂、用于撒施的材料和粉尘剂可以通过将活性物质与固体载体混合或一起研磨而生产。

颗粒剂(例如，涂敷、浸渍或均质颗粒剂)可以通过将活性化合物粘合到固体载体上而制备。固体载体是矿石土如二氧化硅、硅胶、硅酸盐、滑石、高岭土、石灰石、石灰、白垩、红玄武土、黄土、陶土、白云石、硅藻土、硫酸钙和硫酸镁、氧化镁、塑料粉、化肥如硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵和尿素和植物产物如面粉、树皮粉、木粉和坚果壳粉、纤维素粉和其它固体载体。

在直接可施用制剂中的活性化合物 I 的浓度可以在相当宽的范围内变化。制剂中通常含有按重量计 0.001 至 98 %、优选按重量计 0.01 至 95 %的活性化合物。在此情况下，所采用的活性成分纯度为 90 % 至 100 %，优选 95 %至 100 %(根据 NMR 谱)。

本发明盐 I 或其制剂可以在苗前或苗后施用，主要是经叶片喷洒。如果某些作物对活性化合物的耐受性差，则可采用这样的施用技术，在该技术中，除草组合物借助喷雾器喷雾，使敏感作物的叶片尽可能不受影响，而与之同时，使活性化合物达到生长在作物下面的莠草的叶片上或覆盖土壤的表面(苗后直接处理(post-directed)、铺施(lay-by))。

根据防治目的、季节、靶体植物和生长期的不同，活性成分 I 的施用剂量是 0.001 至 3.0，优选 0.01 至 1kg 活性成分(a.i.)/ha 。施用可以用常规喷雾技术来实施，例如用水作载体，以大约 100 至 1000

升喷雾混合物/公顷。除草组合物以所谓的“低体积”或“超低体积”法施用同样如以颗粒剂的形式施用。

为扩大作用谱和获得增效作用，环己烯酮肟醚金属盐I可以与许多有代表性的其它除草剂或生长调节活性化合物种类混合或联合施用。例如，适合的混合组分是1,2,4-噻二唑类、1,3,4-噻二唑类、酰胺类、氨基磷酸及其衍生物、氨基三唑类、N-酰苯胺类、芳氧基/杂芳氧基链烷酸及其衍生物、苯甲酸及其衍生物、苯并噻二嗪酮类、2-(杂酰基/芳酰基)-1,3-环己二酮、杂芳基芳基酮类、苄基异噁唑啉酮类、间CF3-苯基衍生物、氨基甲酸酯类、喹啉酮羧基及其衍生物、氯乙酰苯胺类、环己烷-1,3-二酮衍生物、二嗪类、二氯丙酸及其衍生物、二氢苯并呋喃类、二氢呋喃-3-酮类、二硝基苯胺类、二硝基苯酚类、二苯醚、联吡啶类、卤代羧酸及其衍生物、脲类、3-苯基尿嘧啶类、咪唑类、咪唑啉酮类、N-苯基-3,4,5,6-四氢邻苯二甲酰亚胺类、噁唑类、环氧乙烷类、苯酚类、芳氧基和杂芳氧基苯氧基丙酸酯类、苯基乙酸及其衍生物、2-苯基丙酸及其衍生物、吡唑类、苯基吡唑类、哒嗪类、吡啶羧酸类及其衍生物、嘧啶基醚类、磺酰胺类、磺酰脲类、三嗪类、三嗪酮类、三唑啉酮类、三唑羧酰胺类和尿嘧啶类。

下列是特别适合的:

N-(丁氧基甲基)-2-氯-N-(2,6-二乙基苯基)-乙酰胺(通用名：丁草胺)、2-(1,3-苯并噻唑-2-基氧基)-N-甲基-乙酰苯胺(苯噻草胺)、3,7-二氯喹啉-8-羧酸(通用名：喹禾灵)、§-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氨基甲酰基氨磺酰基)-O-甲苯甲酸甲酯(通用名：苄嘧黄隆)、

3-异丙基-1H-2,1,3-苯并噻二嗪-4-(3H)-酮 2,2-二氧化物(通用名：灭草松)、N-(乙硫基羰基)-氨杂莕(通用名：草达灭)、N,N-二乙基氨基甲酸-4-氯苄硫基酯(通用名：杀草丹)、N-(2-丙氧基乙基)-2-氯-N-(2,6-二乙基苯基)乙酰胺(通用名：丙草胺)、3,5-双(甲硫基-羰基)-2-二氟甲基-4-(2-甲基丙基)-6-三氟甲基吡啶(通用名：氟硫草定)、2-[4-(6-氯苯并噁唑-2-基氧基)苯氧基]丙酸乙酯(通用名：噁唑禾草灵乙酯)、N-(2-苯基丙-

2-基硫代羰基)哌啶(通用名：哌草丹)、 4-(2,4-二氯苯甲酰基)-1,3-二甲基吡唑-5-基对甲苯磺酸酯(通用名：吡唑特)、 2-[4-(2,4-二氯苯甲酰基)-1,3-二甲基-吡唑-5-基氧基]-乙酰苯(通用名：苄草唑)、 2-[4-(2,4-二氯间甲苯基)-1,3-二甲基吡唑-5-基氧基-4'-甲基乙酰苯(通用名：吡草酮)、 2-(2-萘基氧基)丙酰苯胺(通用名：萘丙胺)、 5-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氨基甲酰基氨磺酰基)-1-甲基吡唑-4-羧酸甲酯(通用名：吡嘧黄隆)、 1-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-3-[2-(2-甲氧基乙氧基)苯基磺酰基]脲(通用名：醚黄隆)、 2-溴-3,3-二甲基-N-(1-甲基-1-苯乙基)丁酰胺(通用名：溴丁酰草胺)、 1-(1-甲基-1-苯乙基)-3-对甲苯基脲(通用名：杀草隆)、 N^2-(1,2-二甲基丙基)-N^4-乙基-6-甲硫基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺(通用名：二甲异丙净)、 S-苄基-1,2-二甲基丙基(乙基)硫代氨基甲酸酯(通用名：禾草畏)、(Z)-N-丁-2-烯基氧基甲基-2-氯-2',6'-二乙基乙酰苯胺(通用名：丁烯草胺)、 S-2-甲基嘧啶子基羰基甲基-O,O-二丙基 二硫代磷酸酯(通用名：哌草磷)、(1RS,2SR,4SR)-1,4-桥氧-对-孟-2-基 2-甲基苄基醚(通用名：环庚草醚)、 N-(3,4-二氯苯基)丙酰胺(通用名：敌稗)、α-氯-N-(3-甲氧基-2-噻吩基)甲基-2',6'-二甲基乙酰苯胺、 4-乙氧基苯-2',3'-二氢氯代酰苯胺、 1-二乙基氨基甲酰基-3-(2,4,6-三甲基苯基磺酰基)-1,2,4-三唑、 3-(2-氯苯基甲基)-1-(1-甲基-1-苯基乙基)脲、 2-(2-氯-4-甲磺酰基苯甲酰基)环己烷-1,3-二酮、 2,4-二氯苯氧乙酸(通用名： 2,4-滴)、 N-(2-氯咪唑[1,2-a]吡啶-3-基磺酰基)-N'-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲(通用名： Imazosulfuron)、 1-{[2-(环丙基羰基)苯基]氨基磺酰基}-3-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)脲、 1-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)-3-[1-甲基-4-(2-甲基-2H-四唑-5-基)吡唑-5-基磺酰基]脲、 4-(4-氯-2-甲基苯氧基)丁酸(通用名： 2 甲 4 氯丁酸)、 2,4-双(乙氨基)-6-甲硫基-1,3,5-三嗪(通用名：西玛净)、[[(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)氨基]羰基]-2-乙氧基苯基酯(通用名： ethoxysulfuron)。

此外，还可以单独将环己烯酮肟醚金属盐 I 以其本身或其与其它除草剂的组合与其它的作物保护剂组合物混合，且将之一同施用，例如

与防治病原真菌或细菌的农药、组合物一起使用。感兴趣的还有与矿物盐溶液互混，采用这种方法来消除营养元素或痕量元素的缺乏。也可以加入无药害的油和油浓缩物。

制备实施例

实施例 1

2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮钠盐的制备

在剧烈搅拌下，将氢氧化钠(1.04 克)溶于 13.4 毫升水的溶液加入到 2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮(12.4 克)溶于 10 毫升甲苯的溶液中。20 分钟后，将水相分离出，并真空浓缩。产量: 11.5 克所需的钠盐。

在另一实验中，所感兴趣的产物用冷冻干燥的方式将水份去除。

实施例 2

2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮钾盐的制备

用 1.81 克氢氧化钾代替氢氧化钠，重复实施例 1 。真空浓缩水相，给出 12.0 克所需的钾盐。

实施例 3

2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮镁盐的制备

在 20-30 ℃下，将乙醇镁(90 克)溶于 0.5 升甲醇中的溶液滴加入 2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二

酮(698 克)溶于 1.5 升甲醇的溶液中。滴加完毕后，将反应混合物加热回流 2 个多小时。之后蒸馏掉甲醇。残留的甲醇通过加入甲苯来替代，之后完全浓缩此混合物。纯化时，将残留物于甲基叔丁基醚中搅拌，之后再分离开。干燥，给出 556 克所需的镁盐。

实施例 4

2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮钙盐的制备

在剧烈搅拌下，将氢氧化钙（0.2 克）于 30 毫升甲醇中的悬浮液加入到 2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮（2.5 克）溶于 80 毫升甲醇的溶液中。随后将混合物在室温下再搅拌 5 小时，之后真空去除溶剂。产量：2.6 克钙盐。

实施例 5

2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮锂盐的制备

在剧烈搅拌下，将 2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮(300 克)溶于 900 毫升甲基叔丁基醚的溶液加入到氢氧化锂（16.8 克）溶于 500 毫升水的溶液中。之后分离出所得量的固体，并在真空干燥箱中干燥。产量：285 克锂盐，纯度 97%。

实施例 6

2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮锂盐的制备

在剧烈搅拌下，将氢氧化锂（1.85 克）溶于 60 毫升水的溶液加入到 2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮(43.5 克)溶于 100 毫升甲苯的溶液中，之后将混合物在室温下

搅拌过夜。分离出所得量的固体，并在真空干燥箱中干燥。产量： 28克锂盐。

实施例 7

2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮锂盐的制备

在剧烈搅拌下，将氢氧化锂（ 1.85 克）溶于 60 毫升水的溶液加入到 2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮的粗制产物(纯度 56.7%， 43.5 克)溶于 100 毫升甲基叔丁基醚的溶液中。在将混合物在室温下搅拌 2 小时后，分离出所得固体物，并在真空干燥箱中干燥。产量： 27.1 克锂盐，纯度 86.8%（收率：理论值的 94.3%）。

实施例 8

2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮钠盐的制备

将氢氧化钠（ 2.64 克）溶于 90 毫升水的溶液加入到 2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮(纯度 90.5%， 32.4 克)溶于 100 毫升甲苯的溶液中。在室温下搅拌 1/4 小时后，将二相分离。产量： 142.4 克感兴趣产物的水溶液。

实施例 9

通过钠/锂交换制备 2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮锂盐

将实施例 8 中获得的一半钠盐溶液冷却到 10 ℃，并滴加入氯化锂(1.4 克)溶于 110 毫升水的冷溶液（ 10 ℃）中。将混合物在室温下搅拌过夜，之后分离出固体物，并干燥。获得 13.4 克锂盐，纯度 97.8%（收

率：理论值的88%）。

实施例10

通过钠/锂交换制备2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮锂盐

将实施例8中获得的另一半钠盐溶液冷却至10℃，并滴加入100毫升甲基叔丁基醚与氯化锂（1.4克）溶于110毫升水的溶液的冷混合物（10℃）中。随后将混合物在室温下搅拌过夜，之后分离出固体物，并干燥。获得12.5克锂盐，纯度99.5%（收率：理论值的84%）。

物理性能试验：

1) 水蒸汽吸收（吸湿性）

测定水蒸汽吸收时，先将活性成分的试验样品真空于50℃下干燥48小时，随后将之暴露于20℃室温和相对空气湿度为32%、52%或66%的条件下。过14天后，测定活性成分样品增加的重量。

表2显示不同种类的2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮盐的水蒸汽吸收（以相对于起始重量的百分率计）：

表2

	相对空气湿度		
盐	32%	52%	66%
锂盐	0%	0.3%	0.5%
镁盐	0%	1%	2%
钠盐	3%	8%	11%
钾盐	4%	8%	12%

2) DSC[1)]绘图:

测定是在 20 至 400 ℃的温度范围内进行，加热速度为 5K/分钟。在测定前，将活性成分样品干燥。测定使用 Netzsch 生产的 DSC 200 仪进行。

2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮的锂、钠、镁和钙盐 DSC 绘图[图 1 至 4]显示，在高于大约 140 ℃时才开始发生分解。

1) 差示分扫描量热计

3) 货架寿命:

为此目的，将各种活性成分样品于密封好的玻璃容器中贮存于各种温度下一定的时间。随后测定活性成分的含量，并与开始贮存时的值（零值）相比较。表 3 显示出相对于零值的活性成分含量。

表 3

在贮存 3 个月后，比较各种 2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮（II）盐的稳定性:

	货架寿命			
盐	20 ℃	30 ℃	40 ℃	50 ℃
钠盐	100%	87%	43%	-
镁盐	100%	98%	93%	81%
锂盐	100%	100%	100%	100%

在游离化合物(II)的情况下{以纯度为 87%的工业级活性成分的形

式}，与此相反，在20℃下贮存3个月后，相对活性成分含量只有69%。

制剂实施例：

实施例11： 乳油浓缩物

将10份重量的2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮锂盐溶解于由80份重量的烷基化苯和20份重量的8摩尔环氧乙烷在一摩尔壬基苯基上的加成物组成的组合物中。获得稳定的乳油浓缩物。

实施例12： 5%颗粒剂

按重量计5%的	2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮镁盐
按重量计3%的	苯酚磺酸/甲醛缩合物
按重量计3%的	苯酚/甲醛/亚硫酸酯缩合物
按重量计20%的	偏硅酸钠，和
加至100%	白垩

将上述成份彻底混合，并用高速电动磨研磨。随后将混合物用水湿润，用桶式挤出机挤出。将所得的颗粒干燥。在54℃下热贮14天后，活性成分含量仍为零值的88%。

实施例13： 水可分散粉剂

按重量计12.5%的	2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮

	锂盐
按重量计 7%的	萘磺酸/甲醛缩合物
按重量计 14%的	木素磺酸钠
按重量计 3%的	苯酚磺酸/甲醛缩合物，和
加至 100%	白垩

将上述成份彻底混合，并用高速电动磨研磨。获得水可分散粉剂。

实施例 14： 水可分散粒剂

按重量计 70%的	2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮锂盐，和
加至按重量计 100%的	萘磺酸/甲醛缩合物

将上述成份彻底混合，并用高速电动磨研磨，湿润，并用筒式挤出机挤出。将所得的颗粒干燥。在 54 ℃下热贮 14 天后，活性成分含量仍为零值的 99%。

应用实施例:

由下列温室试验可以证实环己烯酮肟醚金属盐 I 的除草活性:

所用的栽培容器是塑料花盆,盆中装有腐殖质含量约为 3.0 %的壤砂土作为基质。根据不同的种类，分别播种不同试验植物的种子。

在苗前处理的情况下，在播种后，将悬浮或乳化于水中的活性化合物用分布性能良好的喷嘴直接施用。花盆稍微浇些水，以促使萌发

和生长，然后，覆盖上透明塑料地膜，直到植物生根。如果不是受活性化合物影响的话，覆盖应会使试验植物均匀地萌发。

进行苗后处理时，先让试验植物长出，根据不同的生长形式，让其长到3至15cm高，此时方用悬浮或乳化于水中的活性化合物处理。对于这种目的，试验植物或是直接播种并在同一花盆中生长，或是先以秧苗分别生长，再在处理前几天，将它们移栽到试验花盆中。苗后处理的施用量是0.025kg 活性物质/ha.。

根据种类的不同，将植物放置在10-25℃或20-35℃下。试验期历经2至4周。在此期间，悉心照料植物，并评价它们对各处理的反应。

以0至100的等级进行评分。在此情况下，100是指没有植物出苗或至少完全毁灭其上部分，而0是指无伤害或生长正常。

用于温室试验的植物属于下列种类：

学名	俗名
Echinochloa crus-galli	稗草
Leptochloa filiformis	细千斤子
Setaria viridis	狗尾草

在施用量为0.25kg a.i./ha的条件下，苗后施用时，2-{1-[2-(4-氯苯氧基)丙基羟亚氨基]丁基}-5-四氢噻喃-3-基环己烷-1,3-二酮锂盐对上述禾本科杂草非常有效。

图 1

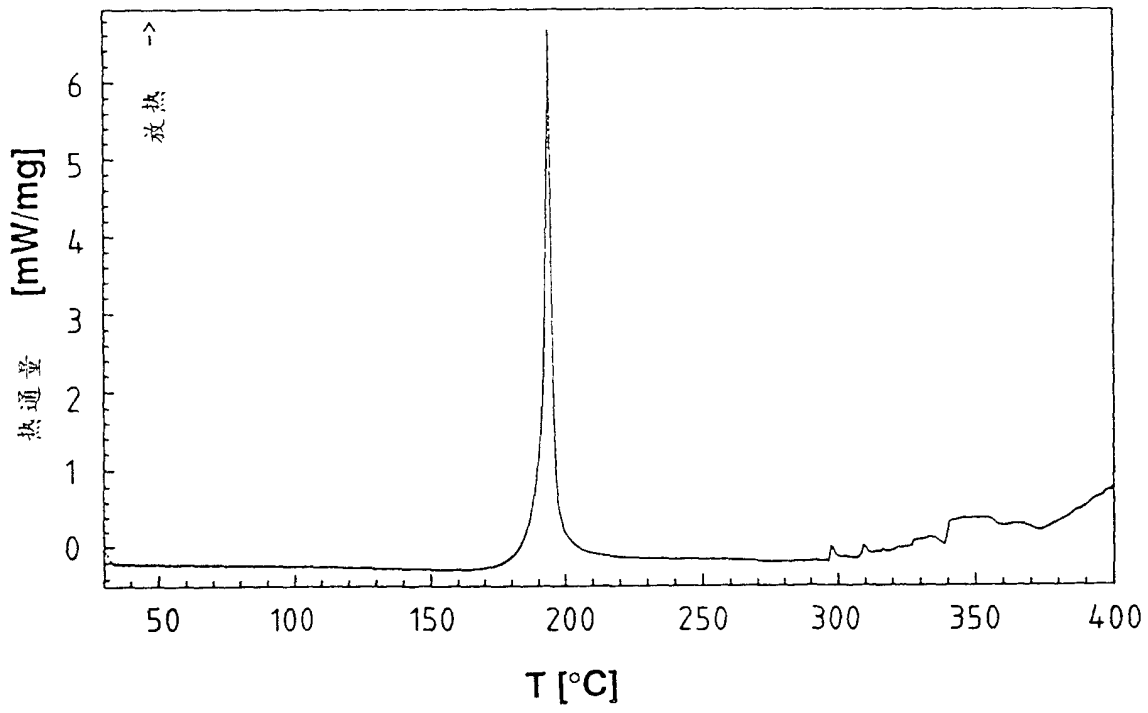


图 2

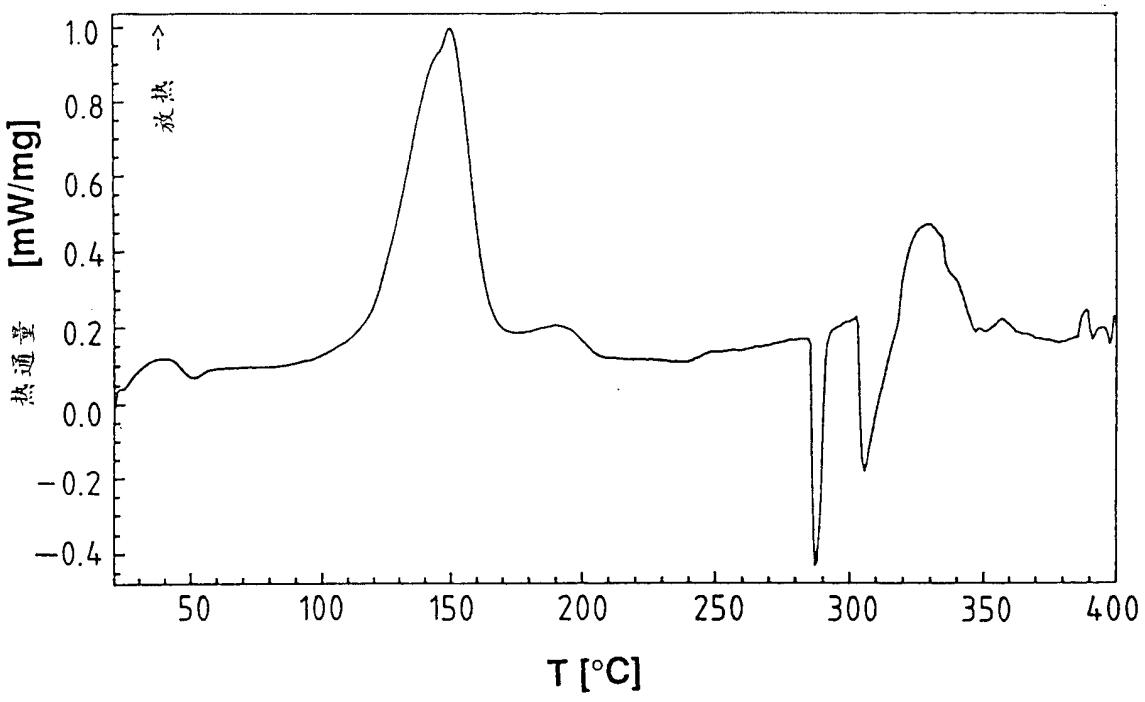

1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
−0.2
−0.4
热通量 [mW/mg]
放热 ->
50
100
150
200
250
300
350
400
T [°C]

图 3

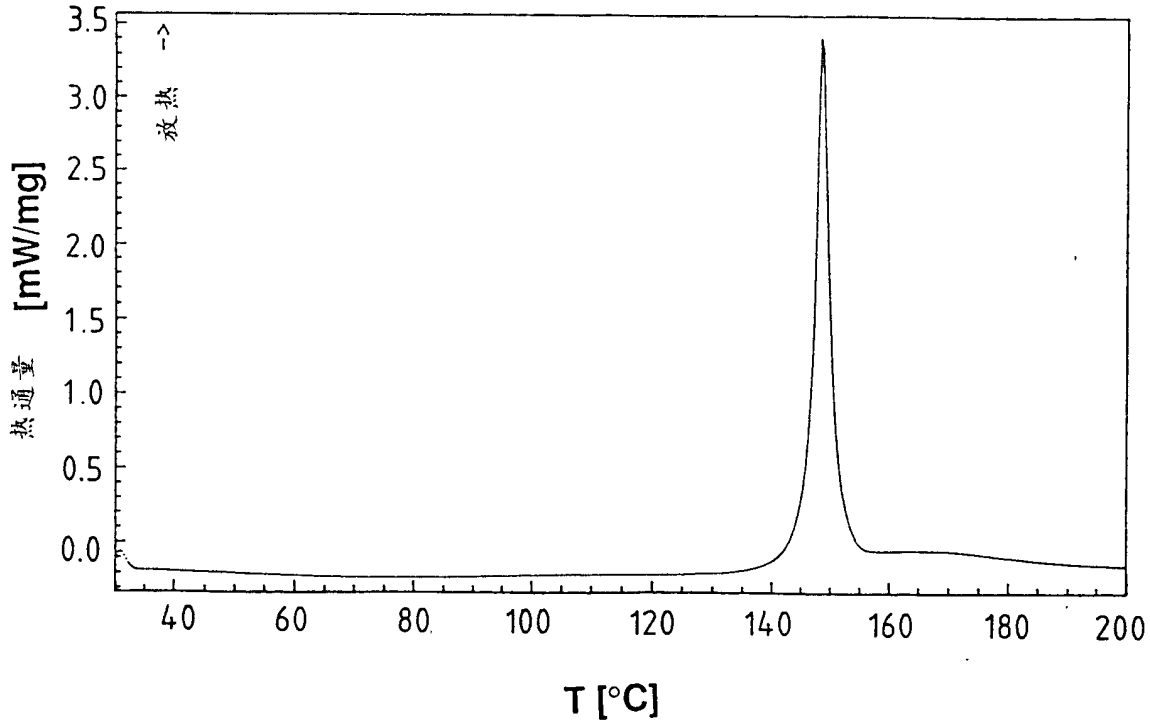
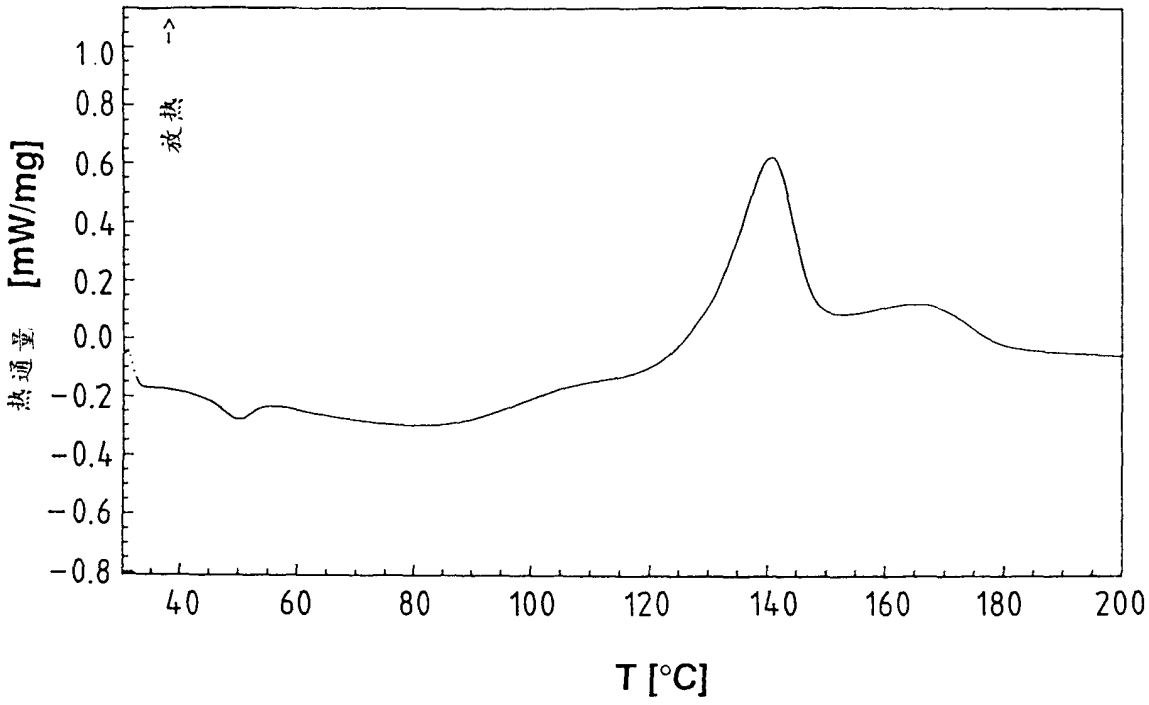

3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
放热 ->
热通量 [mW/mg]
40
60
80
100
120
140
160
180
200
T [°C]

图 4


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
热通量 [mW/mg]
->
放热
40
60
80
100
120
140
160
180
200
T [°C]