



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 00152 A

C07D 209 / 32

C07C 79 / 24

C07C 87 / 52

C07C 149 / 42

C07C 149 / 32

A01N 43 / 38

A01N 33 / 06

A01N 33 / 18

[43] 公开日 1987 年 8 月 12 日

(21) 申请号 87 1 00152

(22) 申请日 87.1.9

(30) 优先权

(32)86. 1.10(33)美国(31)818,647

(32)86.10. 3(33)美国(31)914,555

(71) 申请人 FMC 有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 琼新常

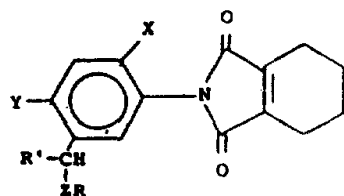
(74) 专利代理机构 上海专利事务所

代理人 徐志奇

(54) 发明名称 除草的化合物

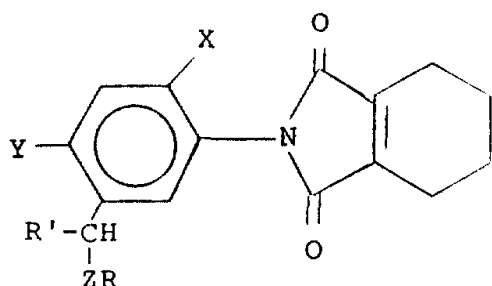
(57) 摘要

结构式为:



的一种除草的化合物,其中 X 为 F, Cl 或 Br, Y 为 Cl, Br, CHF₂O 或 CF₃, Z 为 O, R 为 1 至 6 个碳原子的烷基或低级卤代烷基以及 R 为 H 或低级烷基。同时也揭示了相关的化合物,包括其中在 -OR 处具有 -SR 或 -NR²R 的化合物。

1. 结构式为,



的一种除草的化合物, 其中 X 为 F、Cl 或 Br, Y 为 Cl, Br, CH_2F 或 CF_3 , Z 为 O, S, $\text{S}(\text{O})$, $\text{S}(\text{O})_2$ 或 NR^2 , R 为 1 至 6 个碳原子的烷基, 低级卤代烷基、芳基, 芳烷基, 烷基羰基, 卤代烷基羰基, 烷氧基- 或卤代烷氧基羰基烷基, 烷基-, 卤代烷基- 或芳基氨基羰基, 羧基烷基, 芳氧基羰基烷基, 芳烷氧基羰基烷基, 氨基羰基烷基, 低级烷基氨基羰基烷基, 芳基氨基羰基烷基, 芳基磺酰基氨基羰基烷基或芳基磺酰基氨基羰基烷基, 及 R' 为 H 或低级烷基和 R 为氢, 低级烷基, 低级烷氧基或芳烷氧基, 或与 R 相连的 R^2 为亚烷基, 亚烷氧基亚烷基或羰基亚烷氧基。

2. 如权利要求 1 中的化合物, 其中 Z 为 O。

3. 如权利要求 1 中的化合物, 其中 Z 为 S, $\text{S}(\text{O})$ 或 $\text{S}(\text{O})_2$ 。

4. 如权利要求 1 中的化合物, 其中 Z 为 NR^2 。

5. 如权利要求 2 中的化合物, 其中 R 为乙基。

6. 如权利要求 5 中的除草的化合物, 其中 X 为 F, Y 为 Cl, R' 为 H 及 R 为乙基。

7. 如权利要求 3 中的化合物, 其中 X 为 F, Y 为 Cl 或 Br 及 R' 为 H。

8. 如权利要求 4 中的化合物, 其中 X 为 F, Y 为 Cl 或 Br 及 R'

为 H。

9. 与合适的载体掺和的、含有除草有效量的权利要求1 的化合物的一种除草的组成。

10. 与合适的载体掺和的、含有除草有效量的权利要求9 的化合物的一种除草的组成。

11. 防除杂草的一种方法，包括向需要防除之处施用除草有效量的权利要求9 的组成。

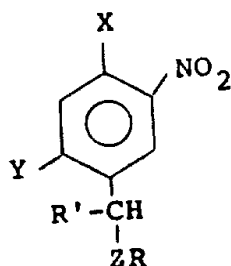
12. 防除杂草的一种方法，包括向需要防除之处施用除草有效量的权利要求10的组成。

13. 权利要求12的方法，其中在需要防除之处是播种大豆，玉米，稻或小麦。

14. 权利要求12的方法，其中在需要防除之处是播种大豆。

15. 权利要求12的方法，其中在需要防除之处是播种水稻。

16. 结构式为，

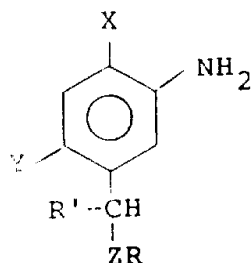


的一种化合物，其中 X 为 F，Cl 或 Br，Y 为 Cl，Br，CH₂F₂O 或 CF₃，Z 为 O，S，S(O)，S(O)₂ 或 NR²，R 为 1 至 6 个碳原子的烷基，低级卤代烷基，芳基，芳烷基，烷基羰基，卤代烷基羰基，烷氧基- 或卤代烷氧基羰基烷基，烷基-，卤代烷基- 或芳基氨基羰基，羰基烷基，芳氧基羰基烷基，芳烷氧基羰基烷基，氨基羰基烷基，低级烷基氨基羰基烷基，芳基氨基羰基烷基，烷基磺酰基氨基羰基烷基或芳基磺酰基氨基羰基烷基，及 R' 为 H 或低级烷基和 R² 为氢，低级烷基，低级烷氧基或芳烷氧基或与 R 相连的 R² 为亚烷

基，亚烷氧基亚烷基或羰基亚烷氧基。

17. 如权利要求16中的一种化合物，其中 X 为 F，Y 为 Cl，Z 为 O 及 R' 为 H。

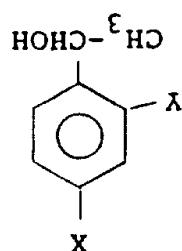
18. 结构式为，



的一种化合物，其中 X 为 F，Cl 或 Br，Y 为 Cl，Br，CH₂F₂O 或 CF₃，Z 为 O，S，S(O)，S(O)₂ 或 NR²，R 为 1 至 6 个碳原子的烷基，低级卤代烷基，芳基，芳烷基，烷基羰基，卤代烷基羰基，烷氧基- 或卤代烷氧基羰基烷基，烷基-，卤代烷基- 或芳基氨基羰基，羰基烷基，芳氧基羰基烷基，芳烷氧基羰基烷基，氨基羰基烷基，低级烷基氨基羰基烷基，芳基氨基羰基烷基，烷基磺酰基氨基羰基烷基或芳基磺酰基氨基羰基烷基，及 R' 为 H 或低级烷基和 R² 为氢，低级烷基，低级烷氧基或芳烷氧基，或与 R 相连的 R² 为亚烷基，亚烷氧基亚烷基或羰基亚烷氧基。

19. 如权利要求18中的一种化合物，其中 X 为 F，Y 为 Cl，Z 为 O 及 R' 为 H。

20. 结构式为，

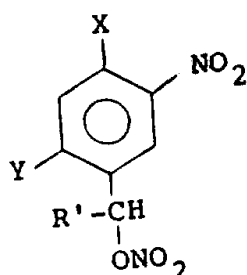


的一种化合物，其中 X 为 F，Cl 或 Br 及 Y 为 Cl，Br，

$\text{CH F}_2\text{O}$ 或 C F_3 。

21. 如权利要求20中的一种化合物，其中X为F及Y为Cl。

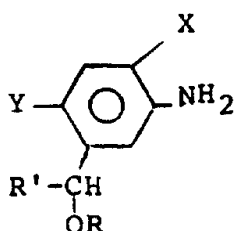
22. 结构式为，



的一种化合物，其中X为F，Cl或Br及Y为Cl，Br， $\text{CH F}_2\text{O}$ 或 C F_3 和 R' 为H或低级烷基。

23. 如权利要求22中的一种化合物，其中X为F，Y为Cl及 R' 为甲基。

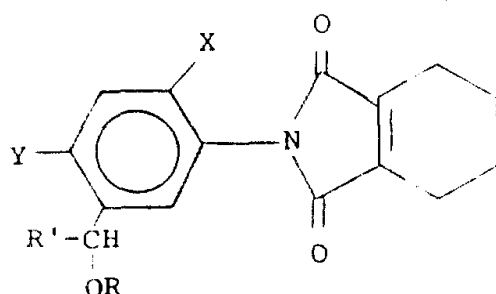
24. 结构式为，



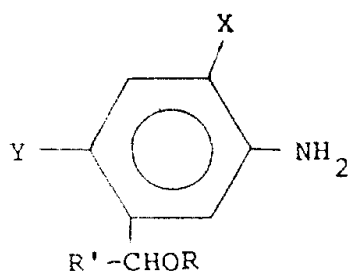
的一种化合物，其中X为F，Cl或Br，Y为Cl，Br， $\text{CH F}_2\text{O}$ 或 C F_3 ，Z为O，S， S(O) ， S(O)_2 或 NR^2 ，R为1至6个碳原子的烷基，低级卤代烷基，芳基，芳烷基，烷基羰基，卤代烷基羰基，烷氧基-或卤代烷氧基羰基烷基，烷基-，卤代烷基-或芳基氨基羰基，羰基烷基，芳氧基羰基烷基，芳烷氧基羰基烷基，氨基羰基烷基，低级烷基氨基羰基烷基，芳基氨基羰基烷基，烷基磺酰基氨基羰基烷基或芳基磺酰基氨基羰基烷基及 R' 为H或低级烷基和 R^2 为氢，低级烷基，低级烷氧基或芳烷氧基，或与R相连的 R^2 为亚烷基，亚烷氧基亚烷基或羰基亚烷氧基。

25. 如权利要求24中的一种化合物，其中 R' 为甲基及R为烷基。

26. 生产结构式为,



其中 X 为 F, Cl 或 Br, Y 为 Cl, Br, CH₂F₂ 或 CF₃, R 为 1 至 6 个碳原子的烷基或低级卤代烷基及 R' 为 H 或低级烷基的一种化合物的方法, (它) 包括使四氢化邻苯二甲酸酐与结构式为,

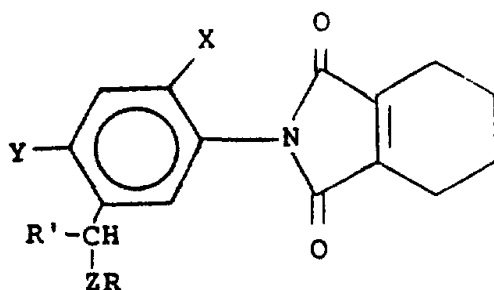


的一种化合物进行反应。

除草的化合物

在本申请中所述的发明是关于在农业、园艺和其它需要控制不希望的植物生长的领域中杂草的控制。更具体地讲，本申请描述某种除草的芳基四氢化苯邻二甲酰亚胺类、它们的组成、制备它们的方法及通过把此除草的组成芽前或芽后施用在需要防除的地点来抵制或破坏不希望的植物生长的方法。这些化合物可用于有效地防除各种各样的窄叶和宽叶杂草。本发明在农业上特别有用，本文中所述的大量化合物在施用剂量范围内对某些作物（例如，芽前或芽后处理的大豆、玉米、稻（包括水稻）及小麦）显示出较好的选择性，它们抑制或破坏种种杂草的生长。

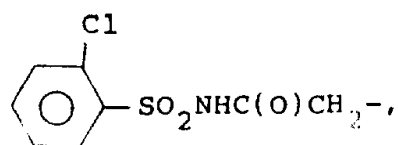
本发明的一个特别有效的方面涉及结构式为：



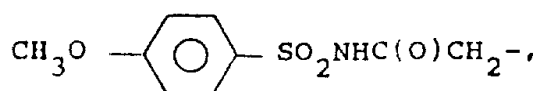
的除草的化合物，其中 X 为 F，Y 为 Cl， R' 为 H，Z 为 O 及 R 为 C_2H_5 。X 也可 Cl 或 Br，Y 也可 Br 或 CHF_2O 或 CF_3 。

代替乙基，R 也可另一个 1 至 6 个碳原子的烷基（例如，甲基、丙基、异丙基、丁基或叔丁基）或低级卤代烷基（例如，氯代乙基或氟代丙基）或它可为芳基（例如，苯基或甲氧基或氯代苯基），或芳烷基（例如，苄基），烷基羰基（例如低级烷基羰基，如， CH_3CO- 或 C_2H_5CO- ）；卤代烷基羰基（例如低级卤代烷基羰基，如，

$\text{Cl-CH}_2\text{CO-}$, $\text{F-CH}_2\text{CO-}$ 或 $\text{Cl-CH}_2\text{CH}_2\text{CO-}$) , 烷氧基
 (或卤代烷氧基) 羰基烷基 (例如 , 其中烷氧基和烷基部分均为 1 至
 6 个碳原子 , 如 $\text{CH}_3\text{OC(O) CH}_2\text{-}$ 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC(O) CH(CH}_3\text{)-}$
 或 $\text{Cl-CH}_2\text{OC(O) CH}_2\text{-}$) ; 烷基- (或卤代烷基- 或芳基氨基
 羰基 (例如 , $\text{CH}_3\text{NHCO-}$) , 羰基烷基 , 例如 , $\text{-CH}_2\text{C(O)}$
 OH ; 芳氧基羰基烷基 , 例如 ,  $\text{-O-CO-CH}_2\text{-}$; 芳烷氧基羰基
 烷基 , 例如  $\text{-CH}_2\text{-O-C(O)CH}_2\text{-}$; 氨基羰基烷基 , 例如
 $\text{NH}_2\text{C(O) CH}_2\text{-}$, 低级烷基氨基羰基烷基 , 例如 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH C}$
 $\text{(O) CH}_2\text{-}$, 芳基氨基羰基烷基 , 例如 ,  $\text{-NHC(O)CH}_2\text{-}$,
 烷基磺酰基氨基羰基烷基 , 例如 , $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH C(O) CH}_2\text{-}$, 芳基
 磺酰基氨基羰基烷基 , 例如 ,  $\text{-SO}_2\text{NHC(O)CH}_2\text{-}$,



以及



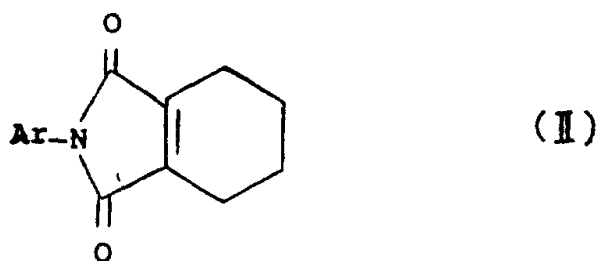
代替 O , Z 也可 S 或 S(O) 或 S(O)_2 , 同时 R 和 R' 如上
 面所述。

Z 也可 NR^2 , 同时 R^2 为氢、低级烷基 (例如 , 1 至 6 个碳原子
 的 (低级烷基) 如甲基或丁基) 、低级烷氧基例如甲氧基、芳烷氧基
 (例如 , 苄氧基) , 或与 R 相连的 R^2 可为一个二价的基团如亚烷基 (例
 如 , 亚丁基) 、亚烷氧基亚烷基 (例如 , 如表 1 中的化合物 32) 、羰基
 亚烷基氧基 (例如 , 如表 1 中的化合物 33) 。 R 和 R' 可如上面所述。

代替 H , R' 也可低级烷基 (例如 , 1 至 6 个碳原子的 (低级
 烷基) 如甲基、乙基、丙基或丁基) 。

在此申请中 , 任何烷基部分 (例如 , 一个烷基氨基羰基烷基基团
 的烷基部分) 较好是 1 至 6 个碳原子的 , 1 至 3 个碳原子则更好。

在本发明的一个较大的方面，它涉及结构式为：



的除草的化合物，其中 Ar 为在其 5 号位（例如，对所述的结构式的氮的间位）具有基团-CH(R')Z R 的一个被取代的苯基基团，以此化合物为其甲氧基类似物或炔丙氧基类似物是除草剂的化合物为条件。术语“甲氧基类似物”在此用于表示一种化合物，除了它具有一个代替所述的结构式为 II 的化合物的-CH(R')Z R 基团的甲氧基基团外，它就与所述的结构式为 II 的化合物相同。术语“炔丙氧基类似物”在此同样用于（表示）一种化合物，除了它具有一个代替所述的结构式为 II 的化合物的-CH(R')Z R 基团的炔丙氧基基团之外，它就与所述的结构式为 II 的化合物相同。较好的是，“Ar”在苯基基团的 2 号位或 4 号位上带有一个取代基（例如，除了 H 之外），最好是在 2 号位和 4 号位上（均有）。同样，最好 R' 为 H 及 R 为乙基。

美国专利 4,292,070（它描述了在苯基基团上具有一个 5-炔丙氧基取代基的化合物）及 4,431,822 揭示了除草的芳基四氢化苯邻二甲酰亚胺类。

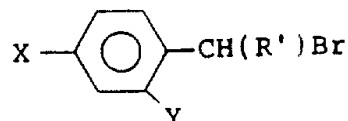
本发明的化合物最好具有显著的除草性质的甲氧基类似物和炔丙氧基类似物。例如，所述的较好的化合物的类似物在施用 0.5 公斤/公顷比例下，用至少下列方式之一，对至少下列植物种类之一显示至少 50% 杀死（率），且更好的是在施用 0.1 公斤/公顷比例下显示如此至少 50% 杀死（率）：种类，绒毛叶（*Abutilon theophrasti*），狗尾草（*Setaria viridis*）；方式：芽前，芽后。这

种除草活性的测试可用下面所述的方法进行(项目为“除草活性”)。

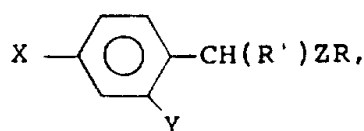
在下列表1 中列有本发明的代表性化合物。

通过运用文献中通常所述的步骤或本技术领域中的类似或相似的方法可制备本发明的化合物。

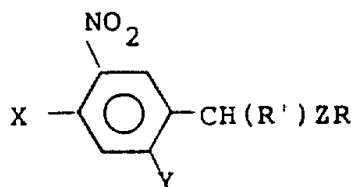
在下列实施例1、8、9和10中,原料为一种被取代的苄基溴,例如,结构式为:



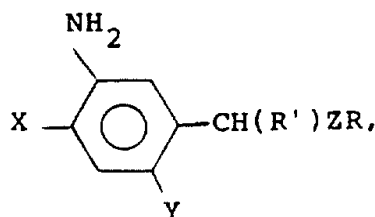
的(被取代的苄基溴)与一种亲核试剂(例如,一种醚化剂)反应,形成一种中间体,例如,



然后被硝化,在苯环上安置一个 NO_2 基团,形成一种中间体,例如,

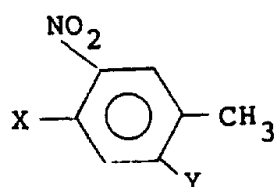


然后被还原,将此 NO_2 基团转化为一个氨基基团,以形成一种中间体,例如,

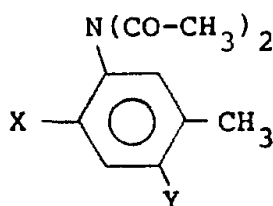


再与四氢化邻苯二甲酸酐反应,形成酰亚胺。硝化可优先于与亲核试剂的反应,因此,在实施例7中,可以以一种被取代的硝基甲苯

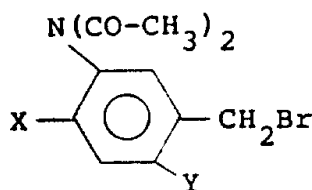
开始，例如，结构式为：



的（被取代的硝基甲苯），并将此硝基基团转化为一个（受保护的）氨基基团，形成一种中间体，例如：

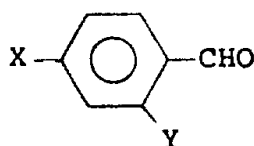


然后转化为苄基卤，例如，苄基溴，例如形成

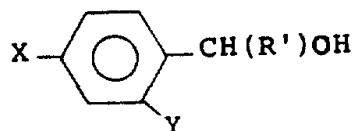


再与亲核试剂反应。

实施例2，其中 R' 为烷基，例举一种方法，其中形成一种被取代的苯甲醛，例如，用已知的方法（例如，用一系列包含一种格林雅试剂的反应）将结构式为：

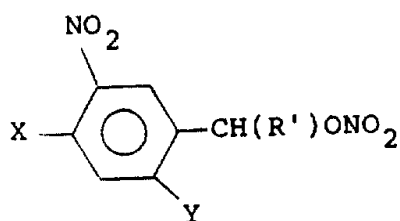


的（被取代的苯甲醛）转化为相应的仲醇，例如，



在与亲核试剂反应之前的醇的硝化（在适度的条件下，例如，在约-20 至5 °C的温度下，在一种溶剂中与 HNO₃反应）不仅在芳环上安置一个 NO₂基团，而且将此醇的 OH基团转化为一个-ONO₂基团，

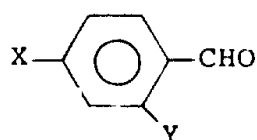
形成例如，



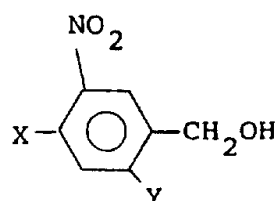
然后，通过与一种亲核试剂（例如一种惯用的醚化剂，如一种碱金属醇盐）反应，可将那-ONO₂基团转化为例如，一个OR基团。

可进行氨基化合物与四氢化邻苯二甲酸酐的反应，以形成四氢化苯邻二甲酰亚胺，例如，在60至200 °C下，有或无溶剂（例如，乙酸、甲苯、二噁烷、甲醇或水）。

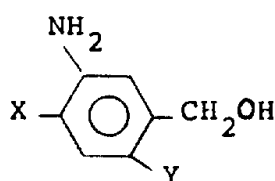
实施例3 至6 例举一种方法，其中被取代的苯甲醛，例如，结构式为：



的（被取代的苯甲醛）被硝化和还原形成相应的硝基醇，例如，



及氨基醇，例如，



且在与四氢化邻苯二甲酸酐发生形成酰亚胺反应之后，其中醇式羟基反应形成所希望的最终化合物。

实施例 I

N-[4-氯-2-氯-5-乙氧基甲基苯基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

步骤 A 2-氯-4-氯苄基乙基醚的合成

在氮气氛下，将四氢呋喃(50 毫升)加入搅拌的氢氧化钠(1.26 克, 0.053 摩尔)中，同时在冰水浴中冷却。然后逐滴加入无水乙醇(5 毫升)，且搅拌此反应物直至不再放出氢气。然后将在四氢呋喃(10 毫升)中的一种2-氯-4-氯苄基溴(10.62克, 0.0475 摩尔)溶液加入到此反应混合物中。在室温下通宵搅拌此反应混合物。在减压下除去乙醇和四氢呋喃。此反应混合物用二乙基醚(200毫升)稀释，用水(4×75毫升)洗涤，干燥(用硫酸镁)及在减压下除去溶剂进行浓缩。在低压下蒸馏此残余物，产生5.27克2-氯-4-氯苄基乙基醚，沸点为67-68 °C /10mm Hg。核磁共振谱与所提出的结构一致。

步骤 B 4-氯-5-乙氧基甲基-2-氯硝基苯的合成

以维持温度在或低于-49 °C的速率，向一种经冷却(-40 °C)的发烟硝酸(90%, 25 毫升)溶液中滴加2-氯-4-氯苄基乙基醚(2.5克, 0.13 摩尔)。将此反应混合物倒入冰(200毫升)中，并用二氯甲烷(7×40毫升)萃取。此萃取液被并合后，用水(2×40毫升)洗涤，干燥(用硫酸镁)，并通过一个用乙酸乙酯：庚烷(1:9)洗脱的硅胶柱。并合并并在减压下浓缩合适的级分，产生1.07克4-氯-5-乙氧基甲基-2-氯硝基苯。红外光谱与所提出的结构一致。

步骤 C 4-氯-5-乙氧基甲基-2-氯苯胺的合成

在氮气氛下，将一种冰醋酸(50 毫升)中的4-氯-5-乙氧基甲基-2-氯硝基苯(0.9克, 0.0039 摩尔)溶液加入到一个含有氧化铂 I V (0.3克)的帕尔瓶中。将此帕尔瓶置于一套帕尔氢化装置上，并充氢气。摇动此反应混合物直至不再吸收氢气。通过真空过滤除去催

化剂。不用分离，将所产生的4-氯-5-乙氧基甲基-2-氟苯胺用于下一步骤的乙酸溶液中。

步骤 D N-[4-氯-2-氟-5-乙氧基甲基苯基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

在100 °C F，通宵加热四氢化邻苯二甲酸酐(0.58 克,0.0039 摩尔)和来自步骤 C的在冰醋酸中的4-氯-5-乙氧基甲基-2-氟苯胺。在减压下除去乙酸。将残余物溶解于乙酸乙酯(100毫升)中，并用碳酸氢钠的饱和水溶液(5×50毫升)和盐酸的10%水溶液相继洗涤。干燥了(用硫酸镁)的有机层在减压下浓缩。此残余物通过一个用乙酸乙酯：庚烷(3:17)洗脱的硅胶柱。并合并在减压下浓缩合适的级分，产生N-[4-氯-2-氟-5-乙氧基甲基苯基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺，一种琥珀色固体，熔点为89-91 °C。核磁共振谱与所提出的结构一致。

实施例2

N-[4-氯-2-氟-5-(1-甲氧基乙基苯基)]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

步骤 A 2-氯-4-氟二溴甲基苯的合成

在一个烧瓶中放入150 克(1.04 摩尔)2-氟-4-氟甲苯,391克(2.20 摩尔) N-溴丁二酰亚胺,3克(0.012摩尔)过氧化苯甲酰及800 毫升四氯化碳。通宵回流此混合物，然后过滤。在减压下，蒸发掉溶剂，留下不纯的2-氯-4-氟二溴甲基苯残余物，重340 克。

步骤 B 2-氯-4-氟苯甲醛的合成

在一个烧瓶中放入30.25 克(0.100摩尔)2-氯-4-氟二溴甲基苯,45 毫升(1.2摩尔)甲酸及15毫升浓缩盐酸。在100-105 °C下，通宵加热此混合物。在冷却至室温之后，将此反应混合物倒入200 毫升冰

/ 水混合物中，然后用二乙基醚萃取二次。用碳酸氢钠的饱和水溶液和水充分洗涤此混合的萃取液，在用无水硫酸镁干燥后，过滤，并在减压下蒸发掉溶剂，留下17克2-氯-4-氟苯甲醛残余物。

步骤 C 1-(2-氯-4-氟苯基)乙醇的合成

将一种在100 毫升二乙基醚中的5.25克(0.033摩尔)2-氯-4-氟苯甲醛溶液冷却至10℃，并在搅拌同时逐滴加入11.2毫升(0.033摩尔)一种2.95M甲基镁化溴溶液。将此反应混合物升温至0℃，并搅拌数小时。在升温至室温之后，将此反应混合物倒入冰/水混合物中。用二氯甲烷萃取所得反应混合物。在减压下，从此萃取液中蒸发去除此溶剂，所得残余物通过一个硅胶柱，先用庚烷再用乙酸乙酯/庚烷(1/9)洗脱。并合合适的级分，并在减压下蒸发掉溶剂，留下1.46克1-(2-氯-4-氟苯基)乙醇，为一种琥珀色油。核磁共振谱及红外光谱与所提出的结构一致。此反应在一个较大规模上重复，为步骤D提供足够的1-(2-氯-4-氟苯基)乙醇。

步骤 D 1-(2-氯-4-氟-5-硝基苯基)硝酸乙酯的合成

将一种在25毫升1,2-二氯乙烷中的176 毫升发烟硝酸溶液冷却至-20℃。向此溶液中滴加一种在25毫升1,2-二氯乙烷中的20克(0.115摩尔)1-(2-氯-4-氟苯基)乙醇溶液。在滴加所需的45分钟期间，此反应混合物的温度保持在-24℃和-20℃之间。在滴加完毕后，在此温度下继续搅拌15分钟，然后向此反应混合物中加入150 毫升二氯甲烷。缓慢升温至0℃之后，慢慢地将此反应混合物倒入冰/水混合物中，使有机相与水相分离，然后用50毫升二氯甲烷萃取水相四次。并合此有机相和此萃取液，并依次用冷水洗涤二次，用碳酸氢钠的冷的水溶液洗涤三次。有机相用无水硫酸镁干燥，过滤，并在减压下蒸发掉溶剂，得到25克1-(2-氯-4-氟-5-硝基苯基)硝酸乙酯残余物。核磁共振谱和红外光谱与所提出的结构一致。

步骤 E 1-(2- 氯-4- 氟-5- 甲基羰基氨基苯基) 硝酸乙酯的合成

在一套帕尔氢化装置中放入3.7 克(0.014摩尔) 1-(2- 氯-4- 氟-5- 硝基苯基) 硝基乙酯,0.35 克氧化铂催化剂,35 毫升乙酸乙酯及10毫升乙酸酐。用氢气对此装置加压,且让此反应继续进行,直至压力不再下降。过滤此反应混合物,并在减压下浓缩此滤液留下残余物。将此残余物与15毫升水和5 毫升10% 盐酸混合。在室温下,搅拌此混合物2 小时。在用水稀释之后,用二氯甲烷萃取此混合物。并合此萃取液,并依次用水、5%盐酸及碳酸氢钠的饱和水溶液洗涤。干燥此溶液,过滤,并在减压下蒸发掉溶剂留下残余物。此残余物通过一个硅胶柱,先用乙酸乙酯/ 庚烷(1/4) 再用乙酸乙酯/ 庚烷(1/1) 洗脱。收集适合的级分,并在减压下蒸发掉溶剂,得到1.7 克1-(2- 氯-4- 氟-5- 甲基羰基氨基苯基) 硝酸乙酯,为一种白色固体。核磁共振谱与红外光谱与所提出的结构一致。

步骤 F N-[4-氯-2- 氟-5-(1-甲氧基乙基) 苯基] 乙酰胺的合成

向一种在15毫升无水乙醇中的0.4 克(0.0015 摩尔) 1-(2- 氯-4- 氟-5- 甲基羰基氨基苯基) 硝酸乙酯的纯的无色的溶液中滴加0.31 克(0.0015 摩尔) 一种在甲醇中的甲醇钠的重量百分数为25的溶液。此反应混合物立刻变为淡黄色,并在室温下搅拌2.5 小时。另加入0.31克(0.0015 摩尔) 甲醇钠溶液,并在室温下继续搅拌18小时。回流加热此混合物2.5 小时,然后冷却至室温。向此混合物中加入100 毫升二乙基醚,并用水洗涤此混合物。干燥此二乙基醚溶液,过滤,并在减压下蒸发掉溶剂,得到0.28克N-[4-氯-2- 氟-5-(1-甲氧基乙基) 苯基] 乙酰胺。核磁共振谱及红外光谱与所提出的结构一致。重复此反应以向步骤 G提供足够的原料。

步骤 G 4- 氯-2- 氟-5-(1-甲氧基乙基) 苯胺的合成

回流加热一种0.6 克(0.0024 摩尔) N-[4-氯-2- 氟-5-(1-甲氧基乙基) 苯基] 乙酰胺,0.14 克(0.0025 摩尔) 氢氧化钾,10 毫升水及10毫升甲醇的混合物24小时。冷却此反应混合物,并用50毫升水稀释。依次用二氯甲烷和二乙基醚萃取所得反应混合物。干燥此并合的萃取液,过滤,并在减压下蒸发掉溶剂,留下0.58克4-氯-2- 氟-5-(1-甲氧基乙基) 苯胺,为一种油。核磁共振谱与所提出的结构一致。

步骤 H N-[4-氯-2- 氟-5-(1-甲氧基乙基) 苯基]- 3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

通宵回流一种0.58克(0.0029 摩尔)4- 氯-2- 氟-5-(1-甲氧基乙基) 苯胺,0.82 克(0.0054 摩尔) 四氢化邻苯二甲酸酐及15毫升乙酸的混合物。然后,在减压下蒸发掉乙酸,留下残余物,残余物溶解于二乙基醚中。依次用水和碳酸氢钠的水溶液洗涤此溶液。干燥此溶液,过滤,并在减压下蒸发掉溶剂,留下残余物。此残余物通过一个硅胶柱,用乙酸乙酯/ 庚烷(1/4) 洗脱。并合合适的级分,并在减压下蒸发掉溶剂,得到0.4 克 N-[4-氯-2- 氟-5-(1-甲氧基乙基) 苯基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺,为一种固体,熔点为141-144 °C。核磁共振谱及红外光谱与所提出的结构一致。

分析: $C_{17}H_{17}NClF O_3$ 计算值: C60.45, H5.07, N 4.15,

实测值: C60.29, H5.11, N 3.94。

实施例3

N-[4-氯-2- 氟-5-(甲基羰基氧甲基) 苯基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

步骤 A 2-氯-4- 氟-5- 硝基苯甲醛的合成

向300 毫升已冷至0 °C的1,2-二氯乙烷中加入31.3克(0.197摩尔)

2- 氯-4- 氟苯甲醛(它通过实施例2 的步骤 A 和 B 的方法制备) 。然后, 将19.96 克(0.197 摩尔) 硝酸钾加入到此反应混合物中, 并再滴加入300 毫升浓硫酸, 同时保持温度在0 °C 和5 °C 之间。在80 分钟之后, 此反应结束, 且向此反应混合物中加入750 毫升二氯甲烷。分离两相, 硫酸相用150 毫升二氯甲烷萃取三次。此萃取液与此有机相并合, 然后用450 毫升水洗涤三次。此萃取液用无水硫酸镁干燥, 过滤, 并在减压下蒸发掉溶剂, 留下一种重32.5 克的琥珀色油状残余物。此油通过一个硅胶柱, 用乙酯乙酸/ 庚烷(1/4) 洗脱。并合合适的级分, 并在减压下蒸发掉溶剂, 留下26.0 克2-氯-4- 氟-5- 硝基苯甲醛, 为一种琥珀色油。

步骤 B 2-氯-4- 氟-5- 硝基苄醇的合成

向一种在100 毫升四氢呋喃中的10.8 克(0.053 摩尔)2- 氯-4- 氟-5- 硝基苯甲醛溶液中分批地加入0.50 克(0.013 摩尔) 硼氢化钠。搅拌此反应混合物1 小时, 然后加入稀盐酸以去除未反应的硼氢化钠。向此混合物中加入200 毫升二氯甲烷, 并分离两相。有机相用水洗涤三次, 用无水硫酸镁干燥, 并过滤。在减压下, 从滤液中蒸发掉溶剂, 留下重10.7 克残余物。将此残余物与1.67 克的另一次同样的反应的相似的残余物并合一起。此并合残余物通过一个硅胶柱, 用乙酸乙酯/ 庚烷(1/4) 洗脱, 得到7.7 克2-氯-4- 氟-5- 硝基苄醇, 为一种黄色固体。

步骤 C 2- 氯-4- 氟-5- 氨基苄醇的合成

在一套帕尔氢化装置中放入6.5 克(0.032 摩尔)2- 氯-4- 氟-5- 硝基苄醇, 0.3 克氧化铂催化剂及100 毫升冰醋酸。氢气需要1.5 小时, 然后通过过滤除去此催化剂, 并在减压下蒸发掉溶剂, 留下5.42 克2-氯-4- 氟-5- 氨基苄醇, 为一种褐色固体。核磁共振谱及红外光谱与所提出的结构一致。

步骤D N-[4-氯-2-氟-5-(甲基羰基氧甲基)苯基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

通宵回流一种4.9克(0.028摩尔)2-氯-4-氟-5-氨基苄醇, 4.25克(0.028摩尔)四氢化邻苯二甲酸酐及100毫升四氢呋喃的混合物。在减压下蒸发掉溶剂, 留下一种稠浓黑色的油。向此残余物中加入100毫升乙酸, 并在100℃下加热此混合物数小时。在减压下蒸发掉溶剂, 并用200毫升乙酸乙酯代替。此溶液用150毫升碳酸氢钠的饱和水溶液涤三次, 并用150毫升10%盐酸洗涤三次。此溶液用无水硫酸镁干燥, 过滤, 并在减压下蒸发掉溶剂, 留下8.80克粘的黑色油。此油通过一个硅胶柱, 用乙酸乙酯/庚烷(7/13)洗脱。并合合适的级分, 并在减压下蒸发掉溶剂, 得到6.3克N-[4-氯-2-氟-5-(甲基羰基氧甲基)苯基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺, 一种稠浓琥珀色的油。核磁共振谱及红外光谱与所提出的结构一致。

分析: $C_{15}H_{13}ClFNO_3$ 的计算值为: C58.05; H4.30; N3.98;

实测值为: C57.27; H3.96; N3.45。

实施例4

N-(4-氯-2-氟-5-羟基甲基苯基)-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

在一个烧瓶中放入3.5克(0.0099摩尔)N-[4-氯-2-氟-5-(甲基羰基氧甲基)苯基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺, 105滴的浓盐酸及250毫升无水甲醇。搅拌此混合物约4小时, 然后在减压下蒸发掉溶剂。将此残余物溶解于600毫升二乙基醚中。此溶液用60毫升水洗涤四次, 用无水硫酸镁干燥, 并过滤。在减压下蒸发掉溶剂, 留下一种重3.1克的琥珀色的树脂作为残余物。此残余物通过一个硅胶柱, 用乙酸乙酯/庚烷(3/7)洗脱。并合合适的级分, 并在减压下蒸发掉溶剂, 得到2.2克N-(4-氯-2-氟-5-羟基甲基苯基)-3,4,5,6-四氢

化苯邻二甲酰亚胺，为一种黄色固体，熔点为135-137 °C。核磁共振谱及红外光谱与所提出的结构一致。

实施例5

N-[4-氯-2- 氟-5-(苯基氨基羰基氧甲基) 苯基]-3,4,5,6- 四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

在室温下，通宵搅拌一种0.5 克(0.0016 摩尔) N-(4-氯-2- 氟-5- 羟基甲基苯基)-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺,0.66 克(0.0055 摩尔) 异氰酸苯酯,0.73 克(0.0072 摩尔) 三乙胺及25毫升二氯甲烷的混合物。加入足量甲醇与过量的异氰酸苯酯反应，并再搅拌此反应混合物24小时。此反应混合物用乙酸乙酯稀释，并依次用水和5%盐酸洗涤。干燥此有机相，过滤，并在减压下蒸发掉溶剂。此残余物通过一个硅胶柱。并合合适的级分，并在减压下蒸发掉溶剂，留下一一种白色固体残余物。用乙酸乙酯/ 庚烷重结晶此固体，得到0.29 克 N-[4-氯-2- 氟-5- (苯基氨基羰基氧) 苯基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺，为一种白色固体，熔点为149-151 °C。核磁共振谱及红外光谱与所提出的结构一致。

分析： $C_{22}H_{19}Cl\ F\ N_2O_4$ 的计算值为： C61.62; H4.23; N6.53;

实测值为： C63.49; H4.11; N7.72。

实施例6

N-(4-氯-2- 氟-5- 苯氧基甲基苯基)-3,4,5,6- 四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

步骤 A N-(4-氯-2- 氟-5- 溴甲基苯基)-3,4,5,6- 四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

向一种在30毫升二乙基醚中的3.0 克(0.0097 摩尔) N-(4-氯-2- 氟-5- 羟基甲基苯基)-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺(它通过实施例4 的方法制备)，及6.4 克(0.0194 摩尔) 四溴化碳的搅拌的溶

液中分批地加入5.1 克(0.0194 摩尔) 三苯膦。通宵搅拌此混合物，然后过滤除去已形成的固体，并在减压下蒸发掉溶剂。此残余物通过一个硅胶柱。并合合适的级分，蒸发掉溶剂，得到1.1 克 N-(4-氯-2- 氟-5- 溴甲基苯基)-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺，为一种白色固体，熔点为126-128 °C。核磁共振谱及红外光谱与所提出的结构一致。

步骤 B N-(4-氯-2- 氟-5- 苯氧基甲基苯基)-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成。

向一种在丙酮中的0.6 克(0.0016 摩尔) N-(4-氯-2- 氟-5- 溴甲基苯基)-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺和0.22克(0.0016 摩尔) 碳酸钾的混合物中加入0.15克(0.016摩尔) 苯酚。在室温下，通宵搅拌此混合物，并然后在50°C下加热约24小时。过滤此反应混合物，并用乙酸乙酯洗涤此滤饼。滤液用水洗涤，干燥，并在减压下蒸发掉溶剂，留下重0.7 克残余物。用制备性薄层色谱法分离此残余物组分，用乙酸乙酯/ 庚烷(3/7) 洗脱。分离得产物(0.18克 N-(4-氯-2- 氟-5- 苯氧基甲基苯基)-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺)，为一种油。核磁共振谱及红外光谱与所提出的结构一致。

实施例7

N-(4-氯-2- 氟-5- 二异丙基氨基甲基苯基)-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

步骤 A 2-氯-4- 氟-5- 硝基甲苯的合成

向一种已被冷却至0 °C 的在50毫升1,2-二氯乙烷中20.0克(0.138 摩尔)2- 氯-4- 氟甲苯的混合物中加入50毫升浓硫酸，在保持温度低于10°C 时，向此混合物中缓慢地加入14.0克(0.138摩尔) 硝酸钾。在3 小时之后，将此反应混合物倒入冰中，并用二氯甲烷萃取所得混合物。萃取液用无水硫酸镁干燥，过滤，并在减压下蒸发掉溶剂。此剩

余物通过一个硅胶柱，用庚烷洗脱。并合合适的级分，并在减压下蒸发掉溶剂，得到3.0 克2-氯-4- 氟-5- 硝基甲基，为一种黄色固体。核磁共振谱与所提出的结构一致。

步骤 B 2-氯-4- 氟-5- 二乙酰氨基甲基苯的合成

在一个帕尔氢化器中放入10克(0.053摩尔) 2-氯-4- 氟-5- 硝基甲基苯,0.39 克氧化铂催化剂及125 毫升乙酸乙酯。此反应器用氢气加压。当氢气压力不再下降时，加硫酸镁，搅拌此反应混合物，并过滤。在减压下蒸发掉溶剂，并向此残余物中加入100 毫升乙酸酐。在100 °C下，通宵加热此混合物，且然后将它冷却至室温。在将它倒入300 毫升冰中并通宵搅拌之后，用二氯甲烷萃取此混合物。依次用水，碳酸氢钠的水溶液及水洗涤此萃取液。然后干燥此萃取液，过滤，并在减压下蒸发掉溶剂，留下重11克残余物。此残余物通过一个硅胶柱，用乙酸乙酯/ 庚烷(1/4) 洗脱。并合合适的级分，并在减压下蒸发掉溶剂，得到7.8 克2-氯-4- 氟-5- 二乙酰氨基甲基苯。

步骤 C 2-氯-4- 氟-5- 二乙酰氨基苄基溴的合成

加热回流一种7.8 克(0.032摩尔) 2-氯-4- 氟-5- 二乙酰氨基甲基苯,6.2克(0.035摩尔) N- 溴丁二酰亚胺,0.5克过氧化苯甲酰及200 毫升四氯化碳的混合物2 天。过滤此混合物，并用水洗涤滤液。干燥此滤液，并在减压下蒸发掉溶剂。残余物通过一个硅胶柱，用乙酸乙酯/ 庚烷(1/4) 洗脱。并合合适的级分，并在减压下蒸发掉溶剂，得到0.82克2-氯-4- 氟-5- 二乙酰氨基苄基溴。核磁共振谱与所提出的结构一致。

步骤 D N, N- 二异丙基-2- 氯-4- 氟-5- 二乙酰氨基苄基胺的合成

通宵加热回流一种0.82克(0.0025 摩尔)2- 氯-4- 氟-5- 二乙酰氨基苄基溴,0.28 克(0.0028 摩尔) 二异丙胺,0.39 克(0.0028 摩尔)

碳酸钾及25毫升乙腈的混合物。此反应混合物用乙酸乙酯稀释，并用水洗涤所得反应混合物。经干燥之后，在减压下蒸发掉溶剂，得到0.82克N，N-二异丙基-2-氯-4-氟-5-二乙酰氨基苄基胺。

步骤 E：4-氯-2-氟-5-(二异丙基氨基甲基)苄基胺的合成

回流一种0.72克(0.0021摩尔)N，N-二异丙基-2-氯-4-氟-5-二乙酰氨基苄基胺，1克(0.018摩尔)氢氧化钾，20毫升甲醇及5毫升水的混合物6小时。在冷却至室温之后，此反应混合物用二乙基醚稀释，并用水洗涤。并合此含水的洗液，并用二氯甲烷萃取：将这些萃取液与二乙基醚溶液并合。干燥此混合物，过滤，并在减压下蒸发掉溶剂，得到0.50克4-氯-2-氟-5-(二异丙基氨基甲基)苄基胺。核磁共振谱及红外光谱与所提出的结构一致。

步骤 F N-[4-氯-2-氟-5-(二异丙基氨基甲基)苄基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

用实施例2的步骤H中的方法，在20毫升乙酸中的0.50克(0.0020摩尔)4-氯-2-氟-5-(二异丙基氨基甲基)苄基胺和0.85克(0.0056摩尔)四氢化邻苯二甲酸酐反应，产生0.052克N-[4-氯-2-氟-5-(二异丙基氨基甲基)苄基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺。核磁共振谱及红外光谱与所提出的结构一致。

实施例8

N-[4-氯-2-氟-5-[(4,4-二甲基-3-氧代-2-异噁唑啉啟基)甲基]苄基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

步骤 A 2-氯-4-氟苄基溴的合成

用实施例7中的步骤C的方法，使在15升四氯化碳中的141.4克(0.978摩尔)2-氯-4-氟甲苯，175.8克(0.978摩尔)N-溴丁二酰亚胺及5.0克过氧化苯甲酰进行反应，产生165克2-氯-4-氟苄基溴，为一种白色固体。

步骤 B 2-[(2-氯-4-氟苯基)甲基]-4,4-二甲基-3-异噁唑啉啉酮的合成

用实施例6中的步骤B的方法,在室温下,在1500毫升乙腈中使95.6克(0.83摩尔)4,4-二甲基-3-异噁唑啉啉酮,186克(0.83摩尔)2-氯-4-氟苄基溴,114.7克(0.83摩尔)碳酸钾及2.2克(0.008摩尔)1,4,7,10,13,16-六氧杂环十八烷进行反应,产生230克不纯的2-[(2-氯-4-氟苯基)甲基]-4,4-二甲基-3-异噁唑啉啉酮。核磁共振谱与所提出的结构一致。

步骤 C 2-[(2-氯-4-氟-5-硝基苯基)甲基]-4,4-二甲基-3-异噁唑啉啉酮的合成

用实施例3中的步骤A的方法,使20克(0.078摩尔)2-[(2-氯-4-氟苯基)甲基]-4,4-二甲基-3-异噁唑啉啉酮,7.8克(0.78摩尔)硝酸钾及100毫升浓硫酸进行反应,产生12克2-[(2-氯-4-氟-5-硝基苯基)甲基]-4,4-二甲基-3-异噁唑啉啉酮,为一种浅黄色固体。因为此产物为晶状的,所以省略了通过一个硅胶柱。而通过从乙酸乙酯/己烷重结晶来完成纯化。重复此反应,并并合这些产物。

步骤 D 2-[(2-氯-4-氟-5-氨基苯基)甲基]-4,4-二甲基-3-异噁唑啉啉酮的合成

用实施例3中的步骤C的方法,在250毫升乙醇中,在有0.2克氧化铂存在下,氢化16.0克(0.052摩尔)2-[(2-氯-4-氟-5-硝基苯基)甲基]-4,4-二甲基-3-异噁唑啉啉酮,产生2-[(2-氯-4-氟-5-氨基苯基)甲基]-4,4-二甲基-3-异噁唑啉啉酮。

步骤 E N-[4-氯-2-氟-5-[(4,4-二甲基-3-氧代-2-异噁唑啉啉啉基)甲基]苯基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

用实施例2中的步骤H的方法,在10毫升乙酸中使3.0克(0.011摩尔)2-[(2-氯-4-氟-5-氨基苯基)甲基]-4,4-二甲基-3-异噁唑

啉啉酮和1.84克(0.012摩尔)四氢化邻苯二甲酸酐进行反应,产生3.0克N-[4-氯-2-氟-5-[(4,4-二甲基-3-氧代-2-异噁唑啉啉基)甲基]苯基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺,为一种黄色固体,熔点为136-138℃。核磁共振谱及红外光谱与所提出的结构一致。

分析: $C_{20}H_{20}ClF N_2O_4$ 的计算值为: C57.04; H4.96; N6.89;

实测值为: C59.18; H4.70; N6.66。

实施例9

N-[4-氯-2-氟-5-(N-甲基-N-甲基磺酰基氨基甲基)苯基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

步骤A N-甲基-N-(2-氯-4-氟苯基)甲基磺酰基酰胺的合成

用实施例6中的步骤B的方法,在125毫升乙腈中使10.0克(0.045摩尔)2-氯-4-氟苄基溴(它通过实施例8中的步骤A的方法制备),4.88克(0.045摩尔)N-甲基甲基磺酰基酰胺,6.18克(0.045摩尔)碳酸钾及0.50克(0.0019摩尔)1,4,7,10,13,16-六氧杂环十八烷进行反应。通宵回流此混合物。固体产物(N-甲基-N-(2-氯-4-氟苯基)甲基磺酰基酰胺),重6.95克,熔点为88-90℃。核磁共振谱及红外光谱与所提出的结构一致。

步骤B N-甲基-N-(2-氯-4-氟-5-硝基苯基)甲基磺酰基酰胺的合成

用实施例2中的步骤D的方法,在50毫升1,2-二氯乙烷中使6.80克(0.027摩尔)N-甲基-N-(2-氯-4-氟苯基)甲基磺酰基酰胺及75毫升发烟硝酸进行反应,产生2.42克N-甲基-N-(2-氯-4-氟-5-硝基苯基)甲基磺酰基酰胺,为一种白色固体,熔点为141-142℃。核磁共振谱及红外光谱与所提出的结构一致。

步骤C N-甲基-N-(2-氯-4-氟-5-氨基苯基)甲基磺酰基

酰胺的合成

用实施例3 中的步骤 C中的方法，在90毫升冰醋酸中，在有0.3 氧化铂存在下，氢化1.0 克(0.0034 摩尔) N- 甲基- N(2- 氯-4- 氟-5- 硝基苯基) 甲基磺酰基酰胺，产生0.75克 N- 甲基- N(2- 氯-4- 氟-5- 氨基苯基) 甲基磺酰基酰胺，为一种黄褐色固体，熔点为108-109 °C。核磁共振谱与所提出的结构一致。

步骤 D N-[4-氯-2- 氟-5-(N- 甲基- N- 甲基磺酰基氨基甲基) 苯基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

用实施例2 中的步骤 H的方法，在100 毫升冰醋酸中使0.75克(0.0021 摩尔) N- 甲基- N- (2- 氯-4- 氟-5- 氨基苯基) 甲基磺酰基酰胺及0.33克(0.0021 摩尔) 四氢化邻苯二甲酸酐进行反应，产生0.15克 N-[4- 氯-2- 氟-5-(N- 甲基- N- 甲基磺酰基氨基甲基) 苯基]-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺。

实施例10

N-(4-溴-2- 氟-5- 乙氧基甲基苯基) -3,4,5,6- 四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

步骤 A 2-溴-4- 氟苄基溴的合成

用实施例7 中的步骤 C的方法，在450 毫升四氯化碳中使75克(0.40 摩尔)2- 溴-4- 氟甲苯,70.6 克(0.40 摩尔) N- 溴丁二酰亚胺及2.5 克(0.03 摩尔) 过氧化苯甲酰进行反应，产生107.8 克不纯的2-溴-4- 氟苄基溴(68%测定)。

步骤 B 2-溴-4- 氟二苄基醚的合成

用实施例1 中的步骤 A的方法，在50毫升四氢呋喃中，使10.9克(0.041摩尔)2- 溴-4- 氟苄基溴和18.2毫升在乙醇中的重量百分比为21% 的乙醇钠溶液进行反应，产生7.18克2-溴-4- 氟二苄基醚。

步骤 C 2-溴-4- 氟-5- 硝基二苄基醚的合成

用实施例2 中的步骤D方法，在20毫升1,2-二氯乙烷中使7.18克(0.0308 摩尔)2- 溴-4- 氟二苄乙基醚，2 毫升发烟硝酸及18毫升浓硫酸反应，产生3.11克2-溴-4- 氟-5- 硝基二苄乙基醚。

步骤D 2-溴-4- 氟-5- 氨基二苄乙基醚的合成

向一个含有50毫升冰醋酸的已加热至80℃的烧瓶中加入4 克(0.07 摩尔)铁粉。然后逐滴加入一种在60毫升乙酸中的2 克(0.007 摩尔)2- 溴-4- 氟-5- 硝基二苄乙基醚，同时保持温度在80℃和85℃之间。在30分钟之后，将反应混合物冷却至室温，并过滤。在减压下蒸发掉溶剂，并将残余物溶解于250 毫升二乙基醚中。此溶液依次用50毫升水洗涤二次，用碳酸氢钠的饱和水溶液洗涤一次，并用50毫升水洗涤二次。此溶液用无水硫酸镁干燥，过滤，并在减压下蒸发掉溶剂，产生1.51克2-溴-4- 氟-5- 氨基二苄乙基醚。通过用二乙基醚萃取此水洗涤废液，又可得到0.1 克产物。

步骤E N-(4-溴-2- 氟-5- 乙氧基甲基苯基)-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺的合成

用实施例2 中的步骤H的方法，在30毫升冰醋酸中使1.61克(0.00649摩尔)2- 溴-4- 氟-5- 氨基二苄乙基醚及1.08克(0.0071 摩尔)四氢化邻苯二甲酸酐反应，产生1.01克N-(4-溴-2- 氟-5- 乙氧基甲基苯基)-3,4,5,6-四氢化苯邻二甲酰亚胺，为一种黄色固体，熔点为104-106 °C。核磁共振谱及红外光谱与所提出的结构一致。

分析: $C_{17}H_{17}Br$ F N O_3 的计算值为: C54.42, H4.48, N3.66,

实测值为: C53.45, H4.16, N3.53.

除草活性

用以表示本发明的化合物的除草活性的植物测试品种包括棉属(*Gossypium hirsutum* var. Stoneville), 大豆(*Glycine max* var. Williams), 玉米(*zea mays* var. Agway 595 S), 小麦

(*Triticum aestivum* var. *Prodax*), 稻属 (*Oryza sativa* var. *Labelle*), 田旋花 (*Convolvulus arvensis*), 牵牛 (*Ipomea lacunosa* or *Ipomea hederacea*), 蕺毛叶 (*Abutilon theophrasti*), 稗子 (*Echinochloa crus galli*), 狗尾草 (*Setaria viridis*), 石茅高粱 (*Sorghum halepense*) 及铁荸荠 (*Cyperus esculentus*) 。

将此植物测试品种的种子或块茎种植在容纳于可任意处理的纤维质浅苗床中的经蒸汽杀菌的砂壤土的沟(畦)内。将等份的砂及砂壤土(配制)的表土层均匀地置于每一浅苗床顶部,约厚0.5厘米。

向用于芽前测试的浅苗床浇水,然后用适量的此测试化合物的溶液[处在丙酮和水50/50混合物中,混合物中还含有少量(多至0.5% v/v)山梨糖醇一月桂酸酯乳化剂/加溶剂]使之淋透。变化在溶液中此测试化合物的浓度,以给出一个施用比例范围,通常为8.0公斤/公顷和其约量。将此浅苗床置于暖房中,并定期地向此土壤表面浇水21天,在此期间记录植物毒性数据。

将用于芽后测试的浅苗床置于暖房中,并浇水8-10天,然后向已出苗的此测试植物的叶子喷洒一种含有多至0.5%山梨糖醇一月桂酸酯的丙酮-水50/50(混合物)中的此测试化合物的溶液。在喷洒之后,将此叶子保持干燥24小时,然后定期地浇水21天,并记录植物毒性数据。

获得的植物毒性数据作为百分杀死率或作为百分控制率。用一种与“杂草科学研究方法”第二版, B. 特鲁洛夫编辑, 南部杂草科学协会, 奥本大学, 奥本, 亚拉巴马州, 1977 年(“Research Methods in Weed Science,” 2nd ed., B. Truelove, Ed., Southern Weed Science Society, Auburn University, Auburn, Alabama, 1977) 中所揭示的0至100评价体系相同的方法。

法确定百分控制率。该评价体系如下：

除草剂评价体系

评价百分 控制率	主要等级 描述	作物 描述	杂草 描述
0	无效	无衰减或受损	无防除
10	微效	稍微脱色或 阻碍生长	极差
20		有些脱色， 阻碍生长或歪倒	较差
30		受损更明显但 不持久	差至不 完全
40	中等	中等受损， 通常能复原	不完全
50		受损较持久， 能复原	不完全 至中等
60		持久受损 不再复原	中等
70	剧烈	严重受损 而且歪倒	有效但尚不 够满意
80		接近毁坏 少数残存	满意至 良好
90		仅仅少量 活的剩下	很好 至极好
100	彻底	完全毁灭	彻底杂草毁灭

在维持3厘米水深的条件下，在含有种水稻的粘壤土（水稻土）的盆中测试水稻杂草防除的效果。在一个实验中，将窄叶慈姑

(*Sagittaria pyraea*)的块茎和莎草属(*Cyperus serotinus*)的根茎分别盆栽在深度为2 厘米和0.5 厘米，将2.2 叶期的稻的籽苗移植于深度为2 厘米和0.5 厘米，而且在移植之后，将在水中的控制量的除草的化合物的10% 可湿性粉剂组成滴入在土壤上面的水中各一天和11天。在另一个实验中，将各种杂草品种(包括稗子，

Enchinochoa crus-galli，小花伞莎草，*Cyperus difformis*，灯蕉草属，*Scripus juncoides*，日本矮莠笋(鸭生菜)，*Monochoria vaginalis*，一年生阔叶杂草，以及窄叶泽泻属，*Alisma canaliculatum*) 的种子播种在此土壤的表面，且施用上述的除草剂(1天和11天)。在试验中，按比例(例如，0.03 公斤/ 公顷) 施用的在1 天和11天处理中，化合物(下列表1 中) 对较宽范围的杂草显示出很高的活性，它对移植深度2 厘米的稻很少或无植物毒性。

在下列表中，给出了本发明的各种化合物的按选择的施用比例下除草的数据。测试化合物在下列除草的数据表中用编号标志，此编号对应于在那些表中上述所用的编号。

“公斤/ 公顷”为每公顷公斤数。

在除草施用中，如上述定义的活性化合物通过除草有效量与此领域中常用的辅助剂和载体混合，加工制剂成除草的组成，辅助剂和载体所需的特殊效用，促进活性成份在的扩散，要认识到一种毒物的剂型和施用方式会对一给定的用途中物料的活性有影响的事实。因此，根据应用所需的方式，供农用的现存的除草的化合物可加工制剂成如较大颗粒尺寸的颗粒剂，水溶性的或水可分散的颗粒剂，粉剂，可湿性粉剂，乳油，溶液或任何几种其他已知的配方类型。

对芽前施用来讲，在需要抑制植物的地域，这些除草的组成常以喷雾剂，粉剂或颗粒剂形式被应用。对所建成的植物生长的芽后防除来讲，喷雾剂或粉剂是最常用的。这些剂型可含有少至0.5%到多至95%

或更多重量的活性成分。

粉剂为此活性成分与细粉碎的固体如滑石，天然粘土，硅藻土，粉末如胡桃壳粉和棉子粉，及作为毒物的分散剂和载体其他有机和无机的固体的自由流动的混合物，这些细粉碎的固体的平均颗粒尺寸小于约50微米。本文中有用的一个典型的粉剂配方是含有1.0 份除草的化合物和99.0份滑石。

可湿性粉剂，也是同样对芽前和芽后除草有用的剂型，以易分散在水中或其他分散剂中的细粉碎的颗粒的形式存在。此可湿性粉剂主要作为干粉剂或在水中或其他液体中的乳剂形式施用于土壤中。典型的可湿性粉剂的载体包括傅勒土(Fuller's earth) (酸性白土)，高岭土，硅石和其他高吸收性的，易湿润的无机稀释剂。根据载体的吸收性，一般制备可湿性粉剂包含约5-80% 活性成份，并且通常也包含少量的润湿剂、分散剂或乳化剂以促进分散。例如，一个有用的可湿性粉剂配方含有80.8份除草的化合物,17.9 份帕尔梅托粘土 (Palmetto clay),及1.0 份木质磺酸钠与0.3 份作为润湿剂的磺化脂肪族聚酯。通常，将向供芽前施用的桶混制剂中加入补充润湿剂和 / 或油，以促进其在叶上的分散和被植物吸收。

其他对除草应用有用的剂型为乳油。乳油为可分散在水中或其他分散剂中的均匀的液体或糊状组成，且可完全由除草化合物和一种液体或固体乳化剂组成，或也可含有一种液体载体，如二甲苯，重芳烃石脑油，异佛尔酮或其他不挥发的有机溶剂。供除草应用时，这些浓缩物被分散在水中或其他液态载体中，且通常作为喷雾剂施用于待处理的地域。根据施药方法，主要的活性成分的百分重量可以变化。但一般包括0.5 至95% (按除草剂组成的重量计) 的活性成分。

在农用剂型中，典型的润湿剂、分散剂或乳化剂包括：例如，烷基和烷基芳基磺酸盐和硫酸盐及它们的钠盐，多元醇，及其他类型的

表面活性剂，它们中的许多在市场上买得到。在使用时，表面活性剂一般包括1%至15%重量的除草剂组成。

其他对除草应用有用的剂型包括：在一种溶剂中（例如丙酮、烷基化苯、二甲苯或其他有机溶剂）活性成分按所需浓度完全溶解的简单的溶液。颗粒剂型，其中毒物被载在较粗的颗粒上，特别是利于空中分散或覆盖作物株冠的渗透。也可用加压喷雾剂，典型的为气雾剂，其中活性成分是被分散成细粉碎形式，这是由于低沸点分散剂溶剂载体（如氟里昂）的蒸发的结果。水可溶的或水易分散的颗粒剂对现存的化合物的除草应用也是有用的剂型。这种颗粒剂型为自由流动的，无尘的，且易水溶的或水可混溶的。在本文中，美国专利3,920,442号中所描述的可溶的或易分散的颗粒剂型与现存的除草化合物是有用的，例如，对水稻。

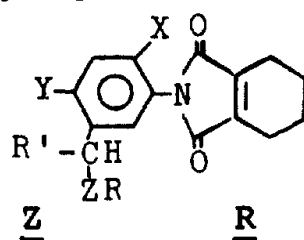
本发明的活性除草化合物可与杀虫剂、杀菌剂、杀线虫剂、植物生长调节剂、肥料、或其他农业化学制品一起配制和/或施用，且在农业上，既可用作为有效的土壤消毒剂，也可用作为有选择性的除草剂。在应用本发明的化合物时，无论是单独配制成的还是与其他农业化学制品混合配制的，当然均要用一个有效量和浓度的活性化合物，此量可低至如7克/公斤或更低。

本发明的活性除草化合物可用于与其他除草剂混合，例如，它们可与等量或较大量的已知的除草剂混合，例如乙酰氯苯胺除草剂如2-氯-N-(2,6-二乙基苯基)-N-(甲氧基甲基)乙酰胺（草不绿），2-氯-N-(2-乙基-6-甲基苯基)-N-(2-甲氧基-1-甲基乙基)乙酰胺（米吐勒切勒（metolachlor）），及N-氯乙酰基-N-(2,6-二乙基苯基)甘氨酸二乙基（diethatyl-ethyl），苯并噻二嗪酮除草剂如3-(1-甲基乙基)-(1H)-2,1,3-苯并噻二嗪-4-(3H)-酮-2,2-二氧化物（噻草平），三嗪除草剂如6-氯-N-乙基-N-(1-甲基乙基)-1,3,5-

三嗪-2,4-二胺(阿特拉律),及2-[4-氯-6-(乙基氨基)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基-2-甲基丙腈(草净津);二硝基苯胺(dinitroaniline)除草剂如2,6-二硝基-N,N-二丙基-4-(三氟甲基)苯胺(氟乐灵),及芳基脲除草剂如N'-(3,4-二氯苯基)-N,N-二甲基脲(敌草隆)及N,N-二甲基-N'-[3-(三氟甲基)苯基]脲(伏草隆)。

显然,本发明的化合物的配方和应用可有各种变换形式,而不违背如本文的权利要求中所述的发明思想。

表 1



化合物 编号	X	Y	$\underline{R}^1$	$\underline{Z}$	$\underline{R}$	$\underline{R}^2$
1	F	Cl	H	O	乙基	
2	F	Cl	H	O	甲基	
3	F	Cl	H	O	正丙基	
4	F	Cl	H	O	异丙基	
5	F	Cl	H	O	正丁基	
6	F	Cl	H	O	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	
7	F	Br	H	O	乙基	
8	Cl	Cl	H	O	乙基	
9	F	Br	H	O	异丙基	
10	F	Cl	CH_3	O	乙基	
11	F	Cl	CH_3	O	异丙基	
12	F	Cl	CH_3	O	甲基	
13	F	CF_3	H	O	乙基	
14	Br	Cl	H	O	乙基	
15	Cl	Cl	H	O	$\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	
16	F	Cl	H	O	苯基	
17	F	Cl	H	O	4-甲氧苯基	
18	F	Cl	H	O	$\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	
19	F	Cl	H	O	$\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$	
20	F	Cl	H	O	$\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	
21	F	Cl	H	O	$\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	
22	F	Cl	H	O	$\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	
23	F	Cl	H	O	$\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$	
24	F	Cl	H	S	甲基	
25	F	Cl	H	S	乙基	
26	F	Cl	H	$\text{S}(\text{O})$	乙基	
27	F	Cl	H	$\text{S}(\text{O})_2$	乙基	
28	F	Cl	H	NR^2	乙基	氢
29	F	Cl	H	NR^2	异丙基	异丙基

表 1 (继续)

化合物 编号	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>R</u> ¹	<u>Z</u>	<u>R</u>	<u>R</u> ²
30	F	Cl	H	NR ²	S(O) ₂ CH ₃	甲基
31	F	Cl	H	NR ²	C(O) ₂ CH ₃	甲氧基
32	F	Cl	H	NR ²	R-R ² =-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	
33	F	Cl	H	NR ²	R-R ² =-C(O)C(CH ₃) ₂ CH ₂ O-	
34	F	Cl	CH ₃	O	乙基	
35	F	Cl	CH ₃	O	正丙基	
36	F	Cl	CH ₃	O	正丁基	
37	F	Cl	CH ₃	O	苯基	
38	F	Cl	CH ₃	O	苄基	
39	F	Cl	CH ₃	S	甲基	
40	F	Cl	CH ₃	S	乙基	
41	F	Cl	CH ₃	S	苯基	
42	F	Cl	C ₂ H ₅	O	甲基	
43	F	Cl	C ₃ H ₇	O	甲基	
44	Cl	Cl	CH ₃	O	甲基	
45	Cl	Br	CH ₃	O	甲基	
46	F	Br	CH ₃	O	甲基	
47	F	Cl	CH ₃	NR ²	乙基	氯
48	F	Cl	CH ₃	NR ²	苯基	氯
49	F	Cl	H	NR ²	C(O)CH ₃	氯
50	F	Cl	H	O	CH ₂ C(O)OH	
51	F	Cl	H	O	CH ₂ C(O)OC ₆ H ₅	
52	F	Cl	H	O	CH ₂ C(O)OCH ₆ H ₅	
53	F	Cl	H	O	CH ₂ C(O)NH ₂	
54	F	Cl	H	O	CH ₂ C(O)NHC ₂ H ₅	
55	F	Cl	H	O	CH ₂ C(O)NHCH(CH ₃) ₂	
56	F	Cl	H	O	CH ₂ C(O)NHC ₆ H ₅	
57	F	Cl	H	O	CH ₂ C(O)NHSO ₂ CH ₃	
58	F	Cl	H	O	CH ₂ C(O)NHSO ₂ C ₆ H ₅	

表 1 (继续)

化合物 编号	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>R</u> ¹	<u>Z</u>	<u>R</u>	<u>R</u> ²
59	F	Cl	H	O	CH ₂ C(O)NHSO ₂	
60	F	Cl	H	O	CH ₂ C(O)NHSO ₂	甲氧基
61	F	Br	H	O	CH ₂ C(O)OCH ₃	
62	F	Cl	H	S	CH ₂ C(O)OCH ₃	
63	F	Cl	H	NR ²	CH ₂ C(O)OCH ₃	氘
64	F	Cl	H	S	CH ₂ C(O)NHC ₂ H ₅	
65	F	Cl	H	S	CH ₂ C(O)NHSO ₂ CH ₃	
66	F	Cl	H	S	CH ₂ C(O)NHC ₆ H ₅	
67	F	Cl	H	S(O)	CH ₂ C(O)OCH ₃	
68	F	Cl	H	S(O) ₂	CH ₂ C(O)OCH ₃	
69	F	Cl	H	NR ²	C(O)C ₂ H ₅	甲氧基
70	F	Cl	H	NR ²	C(O)C ₃ H ₇	甲氧基
71	F	Cl	H	NR ²	C(O)CH ₂ Cl	甲氧基
72	F	Cl	H	NR ²	C(O)CHCl ₂	甲氧基
73	F	Cl	H	NR ²	C(O)C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl	甲氧基
74	F	Cl	H	NR ²	C(O)CH ₃	苄氧基
75	F	Br	H	NR ²	C(O)CH ₃	甲氧基
76	F	CHF ₂ O	H	O	乙基	
77	F	Cl	H	O	C(O)C ₂ H ₅	
78	F	Cl	H	O	C(O)CH ₂ Cl	
79	F	Cl	H	O	C(O)CH ₂ F	
80	F	Cl	H	O	C(O)CH ₂ CH ₂ Cl	
81	F	Cl	H	O	CH(CH ₃)C(O)OC ₂ H ₅	
82	F	Cl	H	O	CH ₂ C(O)OCH ₂ CH ₂ Cl	
83	F	Cl	H	O	C(O)NHCH ₃	
84	F	Cl	H	O	2-氯苄基	
85	F	Cl	H	O	4-氯苄基	

表 2

化合物 编号	熔点℃	元素分析			经验式	
			C	H		N
1	89-91	C	60.45	5.07	4.15	$C_{17}H_{17}ClFNO_3$
		F	58.30	5.00	4.03	
2	90-92	C	59.36	4.67	5.44	$C_{15}H_{15}ClFNO_3$
		F	58.92	4.42	4.40	
3	Oil	C	61.45	5.44	3.98	$C_{18}H_{19}ClFNO_3$
		F	60.08	5.45	3.89	
5	Oil	C	62.38	5.79	3.83	$C_{19}H_{21}ClFNO_3$
		F	62.19	5.63	3.76	
6	107-108	C	57.39	4.53	3.94	$C_{17}H_{16}ClF_2NO_3$
		F	56.11	4.61	3.88	
7	104-106	C	54.42	4.48	3.66	$C_{17}H_{17}BrFNO_3$
		F	53.45	4.16	3.53	
8	116-118	C	57.64	4.84	3.95	$C_{17}H_{17}Cl_2NO_3$
		F	57.35	4.95	4.10	
12	141-144	C	60.45	5.07	4.15	$C_{17}H_{17}ClFNO_3$
		F	60.29	5.11	3.94	
16	Oil					$C_{21}H_{17}ClFNO_3$
17	147-149					$C_{22}H_{19}ClFNO_4$

表 2

(继续)

化合物 编号	熔点 (°C)	元素分析			经验式	
		C	H	N		
18	Oil	C	58.05	4.30	3.98	$C_{15}H_{13}ClFNO_3$
		F	57.27	3.96	3.45	
19	149-151	C	61.62	4.23	6.53	$C_{22}H_{18}ClFN_2O_4$
		F	63.49	4.11	7.72	
20	116-117					$C_{18}H_{17}ClFNO_5$
21	78-80	C	57.65	4.84	3.54	$C_{19}H_{19}ClFNO_5$
		F	57.22	4.68	3.53	
22	Oil					$C_{20}H_{21}ClFNO_5$
23	Oil					$C_{21}H_{23}ClFNO_5$
29	Oil					$C_{21}H_{26}ClFN_2O_2$
30	Oil					$C_{17}H_{18}ClFN_2O_4S$
33	136-138	C	59.04	4.96	6.89	$C_{20}H_{20}ClFN_2O_4$
		F	59.18	4.70	6.66	

表 3
芽前评价(%防除)

化合物编号 比例 (kg/ha)	1 1.0	2 1.0	3 0.5
种类			
棉花	60	30	50
大豆	70	40	20
玉米	70	20	10
稻	80	70	20
小麦	80	80	40
田旋花	100	100	100
牵牛花	100	80	100
野芥子	-	-	-
绒毛叶	100	100	100
稗子	100	100	95
狗尾草	100	95	100
石茅高粱	100	100	95

化合物编号 比例 (kg/ha)	5 0.5	6 1.0	7 1.0	12 1.0
种类				
棉花	30	90	30	40
大豆	20	70	70	50
玉米	10	60	60	40
稻	20	80	50	50
小麦	10	90	60	40
田旋花	100	100	-	-
牵牛花	90	100	100	90
野芥子	-	-	100	100
绒毛叶	95	100	100	100
稗子	50	100	90	100
狗尾草	95	100	100	100
石茅高粱	90	95	80	90

表 3
(继续)

化合物编号	16	17	18	19
比例 (kg/ha)	0.5	1.0	1.0	1.0
种类				
棉花	0	10	60	0
大豆	0	10	20	0
玉米	0	0	10	0
稻	0	20	50	10
小麦	0	20	50	0
田旋花	-	-	95	30
牵牛花	10	30	60	0
野芥子	30	80	-	-
绒毛叶	50	100	100	10
稗子	0	50	50	10
狗尾草	40	50	20	30
石茅高粱	0	40	70	0

化合物编号	20	21	22	23
比例 (kg/ha)	1.0	0.5	1.0	1.0
种类				
棉花	0	0	10	10
大豆	0	0	10	0
玉米	50	0	0	0
稻	50	20	20	10
小麦	20	0	0	0
田旋花	95	60	-	-
牵牛花	90	40	40	50
野芥子	-	-	0	0
绒毛叶	70	20	20	10
稗子	20	20	10	0
狗尾草	20	0	0	0
石茅高粱	30	30	0	0

表 3

(继续)

化合物编号 比例 (kg/ha) 种类	30 1.0	33 2.0
棉花	50	100
大豆	20	100
玉米	40	50
稻	40	70
小麦	60	50
田旋花	-	100
牵牛花	70	100
野芥子	100	-
绒毛叶	100	100
稗子	95	100
狗尾草	70	100
石茅高粱	70	90

表 4

芽后评价(%防除)

化合物编号 比例 (kg/ha) 种类	1 1.0	2 1.0	3 0.5
棉花	100	100	95
大豆	100	90	100
玉米	50	50	70
稻	80	90	80
小麦	80	100	40
田旋花	100	100	95
牵牛花	100	100	100
野芥子	-	-	-
绒毛叶	100	100	100
稗子	100	100	60
狗尾草	100	100	100
石茅高粱	100	95	100

化合物编号 比例 (kg/ha) 种类	5 0.5	6 1.0	7 1.0	12 1.0
棉花	100	100	100	100
大豆	95	90	70	100
玉米	80	100	60	60
稻	50	90	90	70
小麦	40	100	70	90
田旋花	100	100	-	-
牵牛花	90	100	100	90
野芥子	-	-	100	100
绒毛叶	100	100	100	100
稗子	60	95	90	80
狗尾草	100	100	95	100
石茅高粱	80	90	80	80

表 4

(继续)

化合物编号 比例 (kg/ha) 种类	16 0.5	17 1.0	18 1.0	19 1.0
棉花	100	100	100	40
大豆	20	40	30	30
玉米	20	30	10	10
稻	20	20	40	10
小麦	20	30	50	20
田旋花	-	-	95	20
牵牛花	60	50	100	50
野芥子	80	20	-	-
绒毛叶	100	90	100	90
稗子	40	30	20	30
狗尾草	80	20	30	70
石茅高粱	50	10	20	20

化合物编号 比例 (kg/ha) 种类	20 1.0	21 0.5	22 1.0	23 1.0
棉花	100	100	100	100
大豆	90	60	80	70
玉米	80	20	50	40
稻	95	40	90	50
小麦	100	100	95	80
田旋花	100	100	-	-
牵牛花	100	60	100	100
野芥子	-	-	100	100
绒毛叶	100	100	100	100
稗子	70	90	70	90
狗尾草	90	100	90	100
石茅高粱	100	50	50	60

表 4
(继续)

化合物编号 比例 (kg/ha)	29	30	33
种类	1.0	1.0	2.0
棉花	100	100	100
大豆	50	80	90
玉米	40	30	100
稻	40	50	90
小麦	40	50	100
田旋花	-	-	100
牵牛花	100	100	90
野芥子	100	100	-
绒毛叶	100	100	100
稗子	70	40	100
狗尾草	95	80	100
石茅高粱	80	30	100