

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93114184.2

[51]Int.Cl⁵

A01N 47 / 42

[43]公开日 1995 年 4 月 5 日

[22]申请日 93.9.27

[71]申请人 山道士有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 R·J·安德逊 I·S·克劳斯代尔
J·哈尔 R·J·拉莫罗
K·J·P·舍弗

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 用于防止和控制有害植物生长和调节植物生长的组合物

[57]摘要

用某些除草的缩氨基脒及其盐作为除草剂和 / 或调节植物生长物质的增效剂或促进剂。

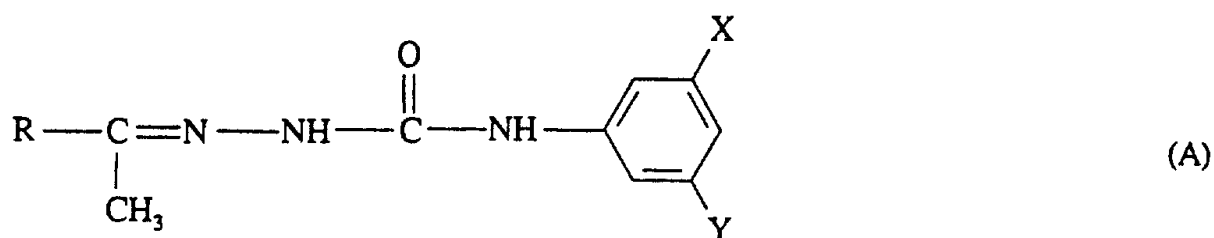
1. 一种除草组合物，含有除草或调节植物生长有效合计量的至少一种生长素输送抑制剂和至少一种其它除草剂，其中生长素输送抑制剂以产生增效效果的量存在。

2. 根据权利要求1的除草组合物，其中除草剂是生长素输送抑制剂，生长素调节除草剂，光合成抑制剂，色素抑制剂，生长抑制剂，氨基酸合成抑制剂，脂类生物合成抑制剂，细胞壁生物合成抑制剂或细胞膜快速破裂剂，较优选的是生长素调节除草剂，生长抑制剂，细胞膜快速破裂剂或氨基酸合成抑制剂。

3. 根据权利要求1或2的除草组合物，其中除草剂是苯甲酸，苯氧乙酸，苯氧丙酸，苯氧丁酸，吡啶甲酸，氯-取代的S-三嗪，甲氧基取代的5-三嗪，甲硫基取代的S-三嗪，三嗪，取代脲，尿嘧啶，哒嗪酮，异噁唑酮，二硝基苯胺，硫代氨基甲酸酯，氯乙酰胺，硫苯胺，磺酰脲，磺酰胺，咪唑啉酮，环己烷二酮，芳氧基苯氧化物，双吡啶鎓化物，二苯醚，氨基甲酸酯或腈，更优选的为苯甲酸，苯氧乙酸，吡啶甲酸或双吡啶鎓化物。

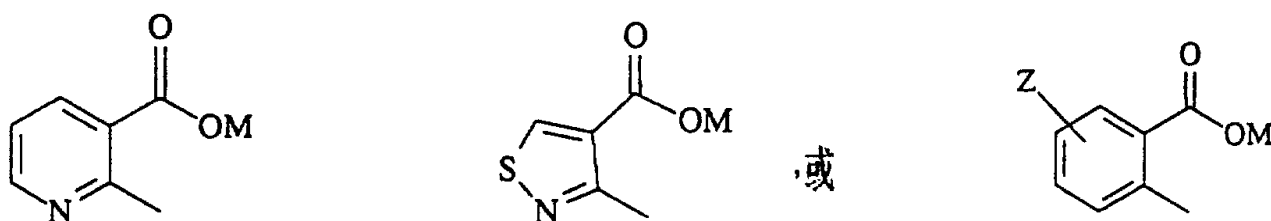
4. 根据权利要求1的除草组合物，其中除草剂是麦草畏，赛苯隆，2,4-滴，dimethenamid，达草天，氟草定，chlorpyralid，对草快，草甘膦，草铵膦，呋草黄，nicosulfuron，快杀稗或 flumetsulam。

5. 根据权利要求1至4任一的除草组合物其中生长素输送抑制剂是式A化合物。



其中

X 和 Y 分别代表，氢，氟或氯，且 R 为下列基因



其中 z 为氢，氟或氯且 M 为氢，或盐形成部分，优选地选自氢或钠，钾，异丙铵或 2 - (2 - 羟乙氧基) 乙基铵离子。

6. 根据权利要求 1 至 4 任一的除草组合物其中生长素输送抑制剂为游离酸或盐形式的 2 - 乙酰基烟酸 4 - (3, 5 - 二氟苯基) 缩氨基脲，2 - 乙酰基烟酸 4 (3 - 氟苯基) 缩氨基脲或 2 - 乙酰基烟酸 - 4 - (3 - 氯苯基) 缩氨基脲，优选地选自 2 - 乙酰基烟酸 4 - (3, 5 - 二氟苯基) 缩氨基脲 2 - (2 - 羟乙氧基) 乙基铵盐 (a)；或 2 - 乙酰基烟酸 4 - (3 - 氟苯基) 缩氨基脲钠盐 (b)；2 - 乙酰基烟酸 4 - (3 - 氯苯基) 缩氨基脲钠盐 (c)；或 2 - 乙酰基烟酸 4 - (3, 5 - 二氟苯基) 缩氨基脲 (d) 并且除草剂为麦草畏 (z)，dimethenamid (y)；2, 4 - 滴；或赛苯隆 (w)。

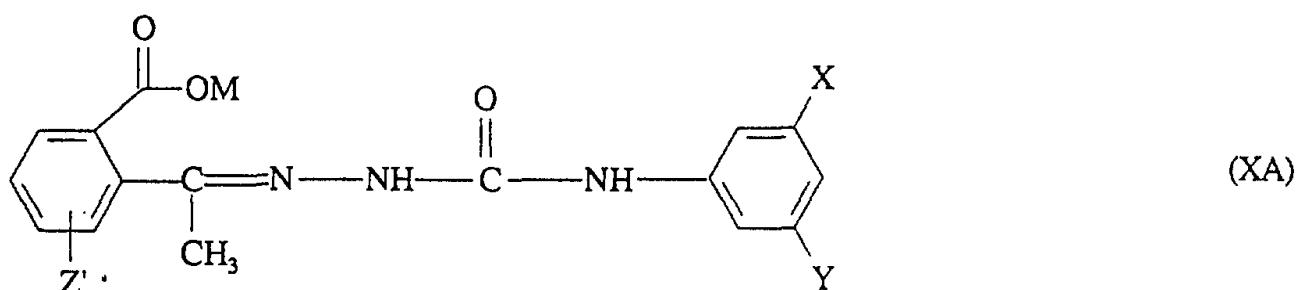
7. 根据权利要求 1 至 4 任一的除草组合物其中生长素输送抑制剂选自抑草生，三碘苯甲酸，和地草死。

8. 根据权利要求 1 至 7 任一的除草组合物，其中生长素输送抑制剂与其它除草剂的重量比为 1 : 2 0 0 0 至 1 0 0 : 1 ; 优选 1 : 5 0 至 5 : 1 , 更优选 1 : 5 0 至 1 : 1 , 且最优选 1 : 5 0 至 1 : 2.5 。

9. 防止或控制有害植物生长或调节植物生长的方法，包括在需要防止或控制的地区混合使用除草或调节植物生长有效合计量的按权利要求 1 至 8 任一定义的至少一种生长素输送抑制剂和至少一种其它除草剂，其中生长素输送抑制剂以增效剂量施用。

10. 根据权利要求 9 的方法，其中生长素输送抑制剂以 0.0011 至 1 . 1 k g / h a 的剂量施用。

11. 一种式 X A 的化合物



其中 X, Y 和 M 按权利要求 5 定义且 Z' 为氟或氯。

12. 根据权利要求 11 的化合物，其中 X 为氟或氯，Y 为氢或氟且 Z' 为 6-氟或 6-氯。

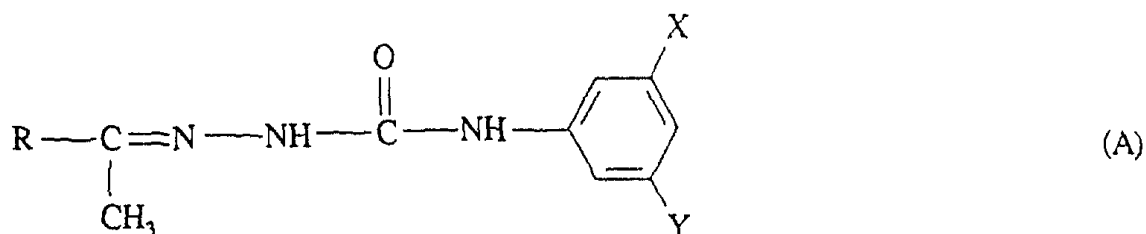
13. 一种含有除草或调节植物生长有效量的权利要求 11 的化合物的除草或调节植物生长的组合物。

1 4 . 一种防止或控制有害植物生长或调节植物生长的方法，包括在需要防止或控制的地区施用除草或调节植物生长有效量的权利要求 1 1 的化合物。

用于防止和控制有害植物生长和 调节植物生长的组合物

本发明是关于将生长素输送抑制剂用作除草剂的增效剂或促进剂，以及上述生长素输送抑制剂和除草剂的联合作用，含有至少一种与至少一种除草剂合用的生长素输送抑制剂的组合物和这些组合物在防止和控制有害植物的生长和在调节植物生长中的应用。

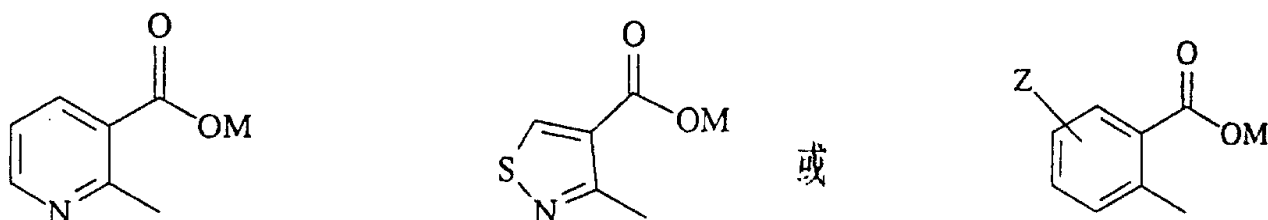
生长素输送抑制剂是这样一类化合物，其本身是除草剂且通过抑制在细胞中积累的和影响植物生长的生长素在转移膜中的运动而起作用，生长素输送抑制剂的实例如，抑草生，三碘苯甲酸（2，3，5-三碘苯甲酸）和地草死 [3，3a-二氢-2-(对-甲氧苯基)-8H-吡啶并 [5，1-a] 异喹啉-8-酮]（参见E.M.Beyer, Jr. Plant Physiol., 50,322(1972), E. M. Beyer, Jr. 等人, PlantPhysiol., 57,839 (1976)）和如美国专利 5，098，462 和 5，098，466 和欧洲专利公开 219451 中所描述的缩氨基脲。本发明所用的特别优选的生长素输送抑制剂是式 A 的化合物



其中

X和Y分别代表，氢、氟或氯，和

R为下列基团



其中 Z 为氢，氟或氯且 M 为氢，或盐形成部分，如，碱金属阳离子或未被取代或取代的铵离子。

如在美国专利 5, 098 462 和 5, 098 466 和欧洲专利公开 2 194 51 中普遍地公开了式 A 化合物，以及它们的制备方法，它们作为除草剂和植物生长调节剂的用途，和含有它们的除草和调节植物生长的组合物，上述各个方面的内容，在本文中作为文献供参考。这些专利没有提到式 A 族的具体化合物或它的增效活性。

本文中术语除草剂，涉及防止或控制有害植物生长的化合物，根据在植物上除草作用的基本类型和方式，可将这类化合物分成亚类。例如根据 G. F. Warren of Purdue University, Indiana, USA, 除草剂可被分类为生长素输送抑制剂、生长调节除草剂、光合成抑制剂、色素抑制剂、生长抑制剂、氨基酸合成抑制剂、脂类生物合成抑制剂、细胞壁生物合成抑制剂、细胞膜快速破裂剂以及不属于上述类别中的“各种各样的”的除草剂。（生长调节除草剂包括，例如，生长素拮抗剂）。

根据本发明，现已令人惊奇地发现，通常其本身具有很高除草剂

活性的生长素输送抑制剂，在与其它除草剂混合应用时，具有增效活性。文中本发明的除草剂可用作干燥剂和脱叶剂。

本文中的增效作用，指基于对生长素输送抑制剂和除草剂的活性分别观察，生长素输送抑制剂与除草剂的相互作用使得该活性比预期的活性要大。因此，混合使用产生明显优于单个除草活性物质的加合效果的除草活性。

增效作用本身以多种形式表现。因此，混合使用能采用单独使用生长素输送抑制剂和／或除草剂时不能完全有效的用量，或能够防治在以混合物中的相同单独剂量来使用每种活性成分时不能防治的多种类型的杂草。

而且，混合使用产生明显优于单独活性成分加合效果的除草活性。另外，本申请的生长素输送抑制剂能够增加除草效果，以致能使给定施用剂量的除草剂的防治或生长调节的最大水平得到增加，或另外，可以使最佳防治或生长调节的除草剂施用剂量降低。

混合使用可理解为同时，或立即连续施用(例如，在 24 小时内)，桶混使用或以预先混合的固定组合物使用。

可采用生长素输送抑制剂增效的除草剂，特别是根据本发明式 A 化合物的非限定性的实例包括：

1. 其它生长素输送抑制剂，例如，抑草生；
2. 生长调节剂，包括 a) 苯甲酸类，例如，麦草畏；b) 苯氧酸类 i) 乙酸型，例如，2,4-滴，2甲4氯，ii) 丙酸型，例如，2,4-滴丙酸，2甲4氯丙酸，iii) 丁酸型，例如，2,4-滴丁酸，2甲4氯丁酸；c) 吡啶甲酸和有关化合物，例如，毒莠定，定草酯，氟草定，Clopyralid,

3. 光合成抑制剂, 包括 a) S-三嗪类 i) 氯取代的, 例如, 莠去津, 西玛津, 氟草津, ii) 甲氧基取代的。例如, 扑灭通, iii) 甲硫基取代的, 例如, 莠灭净; 扑草净; b) 其它三嗪类, 例如, 环嗪酮, 噻草酮; c) 取代脲类, 例如, 敌草隆, 优草隆, 利谷隆, 丁噻隆, 塞噻隆, forchlorfenuron; d) 尿嘧啶, 例如, 除草定, 特草定, e) 其它类, 例如, 噻草平, 异苯敌草, 灭草定, 苯敌草, 敌稗, 杀草敏, 达草止;

4. 色素抑制剂, 包括 a) 吡嗪酮类; 例如, 达草灭; b) 异噁唑酮类, 例如, 广灭灵; c) 美国专利4,695,673; 4,921,526;

5, 006, 150; 5, 089, 046; EP-A 338992; EP-A-394889和EP-A-506907中描述的三酮类和环二酮类(上述各自的内容在本文中作为文献供参考), 包括例如 2-(2-氯-4-甲基磺酰基苯甲氧基)-1, 3环己二酮 (Sulcotrione); 2-(4-甲基磺酰基氧-2-硝基苯甲氧基)-4, 4, 6, 6-四甲基-1, 3-环己二酮; 3-(4-甲基磺酰基氧-2-硝基苯甲氧基)-二环-[3, 2, 1]辛烷-2, 4-二酮; 3-(4-甲基磺酰基-2-硝基苯甲氧基)-二环-[3, 2, 1]辛烷-2, 4-二酮; 4-(4-氯-2-硝基苯甲氧基)-2, 6, 6-三甲基-2H-1, 2-噁嗪-3, 5(4H, 6H)二酮; 4-(4-甲硫基-2-硝基苯甲氧基)-2, 6, 6-三甲基-2H-1, 2-噁嗪-3, 5(4H, 6H)-二酮; 3-(4-甲硫基-2-硝基-苯甲氧基)-二环[3, 2, 1]辛烷-2, 4-二酮; 4-(2-硝基-4-三氟甲氧基苯甲氧基)-2, 6, 6-三甲基-2H-1, 2-噁嗪-3, 5(4H, 6H)-二酮;

d) 其它类, 例如杀草强, 氟草酮;

5. 生长抑制剂, 包括 a) 有丝分裂中断剂 i) 二硝基苯胺类, 例如氟乐灵, Prodiamine, 氟草胺, 丁氟消草, 异乐灵, 黄草消, 胺硝草; ii) 其它类, 例如, 敌稗, dithiopyr, thiazapyr, 拿草特; (b) 形成籽苗的芽的抑制剂 i) 硫代氨基甲酸酯, 例如, 扑草灭, 苏达灭, 草灭特, 草达灭, 克草猛, 杀草丹, 野麦畏, 灭草猛; c) 仅为籽苗根的抑制剂, 例如, 地散磷, apropanide, 环草隆; d) 根和芽的抑制剂, 包括氯乙酰胺类, 例如, 草不绿, 乙基乙草胺, 丙草胺, 安塔, 毒草安, 和噻吩胺类如 dimethenamid (2-氯-N-(1-甲基-2-乙氧基-乙基)-N-(2,4-二甲基-噻吩-3-基)乙酰胺, 参见美国专利 4,666,502), 和其它类, 如, 恶庚草烷;

6. 氨基酸合成抑制剂, 包括 a) 草甘膦, 草铵膦; b) 磺酰脲类, 例如甲磺隆, 甲基甲磺隆, ethametsulfuron, nicosulfuron, 醚苯磺隆, Primisulfuron, 苄嘧磺隆, 氯嘧磺隆, 乙基氯嘧磺隆, 氯磺隆, 嘧磺隆, 噻吩磺隆, tribenuron, triflusaluron, clopyrasulfuron, 和 pyrazasulfuron; c) 磺酰胺, 例如, flumetsulam (DE498); d) 咪唑啉酮类, 例如, imazaquin, imazamethabenz, imazapyr, 普杀特;

7. 脂类生物合成抑制剂, 包括 a) 环己二酮, 例如, 稀禾定, 烯草酮; b) 芳氧基苯氧类, 例如, 吡氟丁禾灵, 禾草灵, 吡氟禾草灵, 唑禾灵; c) 其它类, 例如, 恶唑禾草灵;

8. 细胞壁生物合成抑制剂, 例如, 牧草膦, 异恶胺;

9. 细胞膜快速破裂剂, 包括 a) 双吡啶鎓盐类, 例如, 对草快,

敌草快，b) 二苯醚类，例如，氟锁草醚，氟磺胺草醚，克阔乐，乙氧氟草醚；c) 谷氨酸胺合成抑制剂，例如，草铵膦，d) 其它类，例如，噁草酮；

10. 各种各样的类，包括a) 氨基甲酸酯，例如，黄草灵，b) 腈类，例如，溴苯腈，碘苯腈；c) hydantocidin 及衍生物，d) 各种类，例如，多效唑，唑啉草，快杀稗，燕麦枯，苗多杀，调节膦，甲肿钠，甲肿一钠；

11. 其它类。

在EP-A-3 158 89；EP-A-4 61，079和EP-A-5 49，524；和PCT申请W091/10653中描述的化合物(上述各自的内容在本文中作为文献供参考)包括例如

3-[(4, 6-二甲氧基-2-嘧啶基) 羧甲基]-N-甲基-2-吡啶羧酸胺；

4, 7-二氯-3-(4, 6-二甲氧基-2-嘧啶基)-3-己酰基-氧-2-苯并呋喃；

3-[(4, 6-二甲氧基-2-嘧啶基) 羧基]-N, N-二甲基-2-吡啶羧酸胺；

3, 6-二氯-2-[(4, 6-二甲氧基-2-嘧啶基) -羧基] 苯甲酸；

6-氯-2-[(4, 6-二甲氧基-2-嘧啶基) 硫]-苯甲酸(DPX-PE 350或Pyriithiobac)和其盐。

应注意的是在某些情况下，一种生长素输送抑制剂可增强另一种生长素输送抑制剂的效果。生长素输送抑制剂效果的实质就是它所具有提高不同类别除草剂活性的能力，因此本发明还涉及防止或控制有

害 植物生长或调节植物生长的方法，该方法包括在需要防止或控制的地区混合使用除草或调节植物生长有效合计量的至少一种生长素输送抑制剂和至少一种其它除草剂，其中生长素输送抑制剂以增效剂量施用。

当然混合使用的剂量将随气候条件、季节、土壤生态和被防治的杂草等等而改变，然而，例如用 0.00011 至 1.1 kg/ha (0.0001 至 1.0 lb/A，优选 0.0011 至 0.55 kg/ha (0.001 至 0.5 lb/A)，特别是 0.011 至 0.11 kg/ha (0.01 至 0.1 lb/A) 剂量的生长素输送抑制与相应于单独使用需要的或明显低于单独使用需要的合用除草剂的剂量混合使用，能够获得很好的效果（下文所述的施用量是用最初测定值通过转换系数 1 lb/A = 1.1 kg/ha 换算为 lb/A 来计算的）。

苗前或苗后使用的具体混合物的适用性和选择性，当然取决于合用除草剂的选择。

以上所提及的专利中描述了式 A 化合物的活性并且其它已知的生长素输送抑制剂的活性和适于混用的除草剂的活性已在文献中或其市售形式中进行了描述（还参见 CROP PROTECTION CHEMICALS REFERENCE, Chemical & Pharmaceutical Press / NY, NY）。

本发明还提供了含有至少一种生长素输送抑制剂和至少一种其它除草剂的除草或调节植物生长组合物，其中生长素输送抑制剂是以增效量存在的，特别优选的组合物含有式 A 化合物。

上述组合物含有与农用可接受的稀释剂相结合的活性物质，该组合物可以混有常规稀释剂的固体或液体的形式来使用，例如，可湿性粉剂形式或可乳化的浓缩物形式。

上述组合物可以常规方法生产，例如，通过将活性成分与稀释剂以及可有可无的其它配制组分（如表面活性剂和油）进行混合来生产。

本文中采用的术语稀释剂意为可被加入到活性组分中以提供更方便或更有利的施用形式，或获得可用或合乎需要强度活性的任何液体或固体的农用可接受的物质，稀释剂的实例为滑石、高岭土、硅藻土、二甲苯、非植物毒性油或水。

以喷雾形式施用的特定的制剂如水可分散的浓缩物、水可分散剂或可湿性粉剂，可含有如湿润剂或分散剂的表面活性剂，例如，甲醛与茶磷酸盐的缩合产物，烷芳基磷酸盐，木质素磷酸盐，脂肪烷基硫酸酯，乙氧基化的烷基酚或乙氧基化的脂肪醇。

通常，该制剂包括按重量计 0.01 至 90% 的活性成分和按重量计 0 至 20% 的农用可接受的表面活性剂，活性成分由至少一种生长素输送抑制剂和至少一种其它除草剂组成，浓缩形式的组合物通常含有按重量计大约 2 至 90%，优选大约 5 至 80% 的活性物质。制剂的施用形式可以含有例如按重量计 0.01 至 20% 的活性物质。

当同时，或立即连续或桶混施用，如果适合可使用市售形式的非生长素输送制剂合用的，且采用相当于或优选低于制造者推荐的剂量。按以上提及的 EP - A - 2 1 9 4 5 1, 美国专利 5,098,462 或 5,098,466 所描述的方法来制备生长激素输送抑制剂。

本发明的混合使用，还包括施用其它具有生物活性的化合物，例如，具有杀虫或杀真菌活性的化合物。

优选的施用方式包括通过将生长素输送抑制剂加入到含有其它除草剂合用物和适当的表面活性剂的桶中制备的桶混和对预混物的调整。

根据选择的混合使用合用物，可获得对大范围内的阔叶和禾本科

杂草的苗前和苗后的活性。上述杂草的非限定性实例为

Setario sp - 狗尾草

Brachiaria platyphylla - 阔叶臂形草

Ipomoea sp - 牵牛

Abutilon theophrasti - 苘麻

Hibiscus trionum - 野西瓜苗

Solanum sp - 茄科, 例如, 银毛龙葵

Avena fatua - 野燕麦

Sinapis alba - 田白芥

Amaranthus sp - 藜, 刺苋

Xanthium strumarium - 苍耳

Sorghum halepense - 阿刺伯高粱

Echinochloa crus - galli - 稗草

Polygonum sp. - 蓼属, 荞麦蓼, 扁蓄

Cassia obtusifolia - 钝叶决明

Digitaria sp - 例如, 马唐

Bromus tectorum - 旱雀麦

Apera spica - venti - 风草

Chenopodium album - 藜

Sorghum bicolor - 二色蜀黍

Portulaca oleracea - 马齿苋

Sida spinsa - 刺黄花稔

Campsis radiicans - 美洲凌霄花

Rottboellia exaltata - 罗氏草

Cynodon dactylon - 狗牙根
Agropyron repens - 匍匐冰草
Cyperus sp, - 莎草
Panicum sp, 例如, 一稷
Lespedeza sp- 胡枝子属
Trifolium sp- 车轴草属
Hippuris vulgaris - 问荆
Asclepias sp- 马利筋属
Salvia sp- 例如, 鼠尾草
Salsola iberica- 猪毛菜
Convolvulus arvensis- 田旋花
Cirsium arvense- 田蓟
Proboscidea louisianica- 角胡麻
Senecio sp- 欧洲千里光
Chorispora tennela- 离子草
Alopecurus myosuroides- 鼠尾看麦娘
Sisymbrium altissimum- 田蒜芥
Caperionia palustris- texasweed

对作物的选择性通常依赖于选择的合用物。

例如式 A 化合物对玉米和小谷物作物显示极好的选择性。

预料到生长素输送抑制剂与多于一个的其它除草剂的混合物, 例如, 三元混合, 也是可以的。

优选的生长素输送抑制剂是那些式 A 化合物, 特别是那些其中 M 为氢或钠、钾、异丙基铵或 2 - (2 - 羟乙氧基) 乙基铵离子 (化合

物 A₁) 的化合物。

其它组的化合物包含其中 Z 代表氢 (化合物 A₂) ; Z 代表氟 (化合物 A₃) ; Z 代表氯 (化合物 A₄) 的式 A 化合物。

特别优选的个别生长素输送抑制剂是以游离酸或以盐形式, 特别是以其钠盐形式的 2-乙酰基烟酸 4-(3, 5-二氟苯基) 缩氨基脲, 以游离酸或以盐形式, 特别是以钠盐形式的 2-乙酰基烟酸 4-(3-氟苯基) 缩氨基脲, 和以游离酸形式或以钠盐形式的 2-乙酰基烟酸-4-(3-氯苯基) 缩氨基脲。

优选除草混合合用物的类别为生长调节除草剂, 如苯甲酸, 苯氧乙酸, 吡啶甲酸和有关的化合物, 生长抑制剂如籽苗根和芽的抑制剂, 细胞膜快速破裂剂如双吡啶鎓盐, 氨基酸合成抑制剂如磷酸脲和磷酸胺。

优选混合使用的除草合用物的具体实例为麦草畏, 赛苯隆, 2,4-滴, dimethenamid, 莠去津, 氟草津, 达草灭, 氟草定, 二甲戊乐灵, primisulfuron, nicosulfuron pendimethalin, chlorpyralid, 对草快, 呋草黄, flumetsulam (DE 49 &), 且在一些情况下, 可为草甘膦。

具体组合物的非限定性实例是那些含有例如, 2-乙酰基烟酸 4-(3, 5-二氟苯基) 缩氨基脲 2-(2-羟乙氧基) 乙基铵盐 (a); 或 2-乙酰基烟酸 4-(3-氟苯基) 缩氨基脲钠盐 (b); 或 2-乙酰基烟酸 4-(3-氯苯基) 缩氨基脲钠盐 (c); 2-乙酰基烟酸 4-(3, 5-二氟苯基) 缩氨基脲 (d); 2-乙酰基烟酸 4-(3, 5-二氟苯基) 缩氨基脲钠盐 (e); 各自与例如麦草畏 (Z); dimethenamid(y); 2, 4-滴 (x); 或赛苯隆 (w) 的组合

物。

如上所述，施用剂量依赖于各种因素，通常，当按以下给出的剂量使用混合使用的合用物时，可获得满意的结果；

化合物 (a)，(b)，(c) 或 (d) 0 . 0 0 1 1 至 1 . 1 k g / h a，优选 0 . 0 1 1 至 0 . 5 5 k g / h a，特别优选 0 . 0 1 1 至 0 . 1 1 k g / h a。

化合物 (z) 0 . 0 1 1 至 2 . 2 k g / h a，优选 0 . 0 5 至 0 . 5 5 k g / h a，特别是 0 . 1 1 至 0 . 5 5 k g / h a。

化合物 (y) 0 . 1 1 至 4 . 4 k g / h a，优选 0 . 2 7 5 至 1 . 0 k g / h a，特别是 0 . 5 5 至 1 . 0 k g / h a。

化合物 (x) 0 . 0 1 1 至 2 . 2 k g / h a，优选 0 . 1 1 至 1 . 1 k g / h a，特别是 0 . 2 7 5 至 0 . 8 2 5 k g / h a。

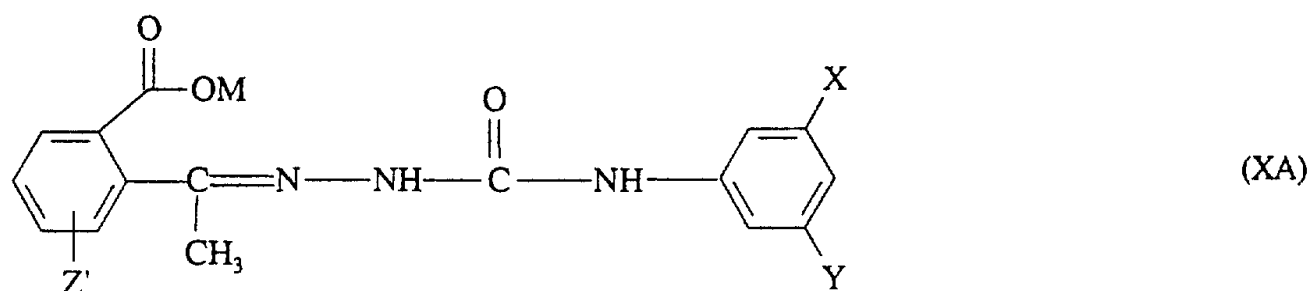
化合物 (w) 0 . 0 1 1 至 1 . 1 k g / h a，优选 0 . 0 5 5 至 0 . 5 5 k g / h a，特别是 0 . 0 8 8 至 0 . 4 4 k g / h a。

在调整的预混合物中个别成分的重量比将根据需要施用的剂量来变化，因此例如，在预混合物中化合物 (a) 与化合物 (z) 的比例可在例如 1 : 2 0 0 0 至 1 0 0 : 1，优选 1 : 5 0 至 5 : 1，特别是 1 : 5 0 至 1 : 1 (例如 1 : 5 0 至 1 : 2 . 5) 的范围内变化。

三元混合物的实例是化合物 (e) 与化合物 (z) 和 nicosulfuron 或 dimetheuamid。

而且例如化合物 (d) 或它的盐与化合物 (z) 的混合物可在其中加入对杂草具有活性的除草剂，如以上所列的 5 和 7 类。

其中 z 为氯或氟的式 A 化合物是新的，并且也形成本发明的一部分。因此本发明还涉及式 X A 化合物。



其中 X , Y 和 M 按式 A 定义, 且 Z' 代表氮或氧。

本发明还涉及式 X A 化合物单独或与其它活性化合物组合用于防治杂草，含有单独的或与其它活性化合物组合的式 X A 化合物的除草组合物，以及式 X A 化合物的制备方法。

式 X A 的特定化合物是例如那些其中 X 为氟或氯，Y 为氢或氟和 Z 为 6-氟或 6-氯（羧酸邻位）以盐或游离酸的形式存在的化合物。

其中 Z' 为 6-氟或 6-氯的式 XA 化合物是特别优选的。

式 X A 化合物及其作为除草组合物的制剂的使用可按本文中所述的方法或按美国专利 5, 098, 462; 5, 098, 466 和 EP - A - 2 194 51 中描述的方法进行, 文中这方面各自的内容作为文献供参考。

下述实施例将列示发明，但不构成对本发明的任何限制。

实施例 1

田间试验

田间试验是在玉米田中的苘麻和藜上进行的。在播种杂草出苗35天长到41至89cm高时施用。通过叶面喷布处理施用桶混制剂，上述化合物(a)按现在的样子桶混。上述化合物(z)以0.5kg/l.s.c市售商标BANVEL®的形式桶混。Aquagene是市售的表面

活性剂，(Universal Coop Incorporated Minneapolis, MN)。所述值是由最初测定值根据转化系数：1 公顷 = 2.47 英亩；1 公斤 = 2.2 磅；1 米 = 3.28 英尺；和 1 加仑 = 3.78 升换算为英亩，磅，英寸和加仑而计算的。

结果归纳如下。

处理方式	剂量 kg/ha	防治百分率 (%)	
		苘麻	藜
Aquagene ¹	0	0	0
化合物 (z)	0.275	18	30
化合物 (a)	0.011	13	18
化合物 (z) + Aquagene ¹	0.275	27	40
化合物 (a) + Aquagene ¹	0.011	13	18
化合物 (a) + 化合物 (z) Aquagene ¹	0.011	57	90
化合物 (a) + 化合物 (z) + Aquagene ¹	0.011	65	93
化合物 (z) + Aquagene ¹	0.275		
(¹ 0.9 l/ha)			

(a) 加 (z) 的桶混组合物处理效果明显好于各种单独处理的效果。助剂在防治中产生某些增加作用，但与在防治中观察到的除草组合物明显增加的防治水平无关。(a) 加 (z) 的组合物产生明显优于单独除草剂加合效果的反应，当以所述剂量单独使用时，该除草剂

不显示满意的杂草防治效果。

对田间玉米没有影响。

实施例 2

温室实验

温室实验是在苘麻、藜、旋花和苍耳上进行的。在出苗后 10 天时处理并在处理后 18 天时进行评价。化合物 (e) 按 a.i. 技术, 在等份丙酮和 1 / 2 % 表面活性剂的水的混合物中配制。化合物 (z) 使用市售形式的在 1 / 2 % 表面活性剂的水中的 BANVEL® 除草剂 (= 480 g / l a.i. 等量)。在每个浓度重复 3 次的长形喷雾室中施用桶混物。

处理方式	剂量 kg/ha	防治百分率 (%)			
		苘麻	藜	旋花	苍耳
化合物 (e)	0.01	55	50	55	25
化合物 (z)*	0.02	35	35	35	75
化合物 (e)+	0.01	98	100	98	100
化合物 (z)	0.20				

用 Limpel 公式表示增效结果, 且用 Duncan 多次范围试验表示结果的统计意义。

* 为市售的 BANVEL® 除草剂。

实施例 3

2-乙酰基-6-氟苯甲酸 4-(3, 5-二氟苯基)缩氨基脲
(表 A 化合物 1) 的制备

a) 3-氟苯二甲酸酐的制备

将 3-氟苯二甲酸 1.5 g 与乙酸酐 16.6 g 混合，并回流 3 小时，除去未反应的乙酸酐后，用甲苯重结晶剩余的白色固体。

b) 2-乙酰基-6-氟苯甲酸的制备

将 9 g 3-氟苯二甲酸酐和 6.8 g 丙二酸在 80 ml 三乙胺中混合，在油浴中加热到 71-72 °C，直到气体停止挥发。使反应混合物与 50 ml 10% HCl / H₂O 混合并用乙醚提取，蒸掉乙醚后，将所得黑色油状物在柱上，用 1:2 0% 乙酸乙酯/己烷再用 1:1 30% 乙酸乙酯/己烷进行色谱层析，最初得到 3-氟同分异构体，接着得到所需的 6-氟同分异构体，M.P. 76-81.5 °C。

c) 标题化合物的制备

将 3 g 6-氟-2-乙酰基苯甲酸和 3 g 4-(3,5-二氟苯基)缩氨基脲在 20 ml 甲醇中混合，并加热至澄清，然后在室温下将该溶液搅拌 24 h r。滤出白色固体物并在 60 °C 下真空干燥，得到标题产物 m.p. 227 °C (分解)。通过游离酸与 25% 甲醇钠/甲醇反应制备相应的钠盐。

可类似地制备下列式 XA 化合物。

表 A

化合物号	X	Y	Z'	m . p
1	F	F	6-F	酸 227°C (分解), Na+盐
2	F	H	6-F	酸 174°C (分解)
3	Cl	H	6-F	酸 157°C (分解)
4	F	F	6-Cl	酸 174°C (分解)
5	F	H	6-Cl	酸 176°C (分解)
6	Cl	H	6-Cl	酸 204°C (分解)