

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.⁴

C07D 253/02

A01N 47/06



[12]发明专利申请公开说明书

[11] CN 86 1 01719 A

CN 86 1 01719 A

[43]公开日 1986年11月26日

[21]申请号 86 1 01719

[22]申请日 86.3.17

[30]优先权

[32]85.3.25 [33]美国 [31]715,790

[71]申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 科特·翰斯·格哈德·彼尔格拉姆
吉尼·阿兰·伯萨思

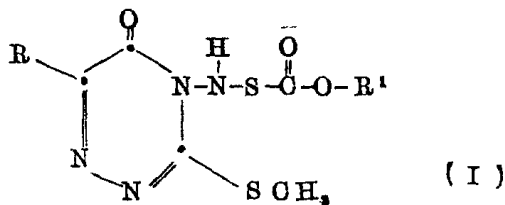
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 周中琦 戴真秀

[54]发明名称 具有除草作用的被取代的三嗪化合物的制备方法及其用途

[57]摘要

具有除草性能的通式如下的化合物

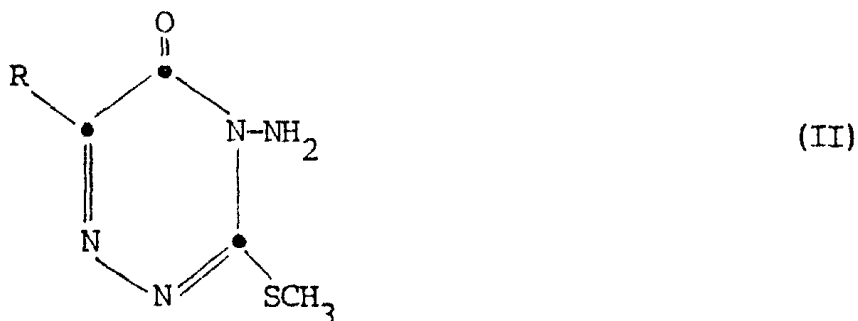
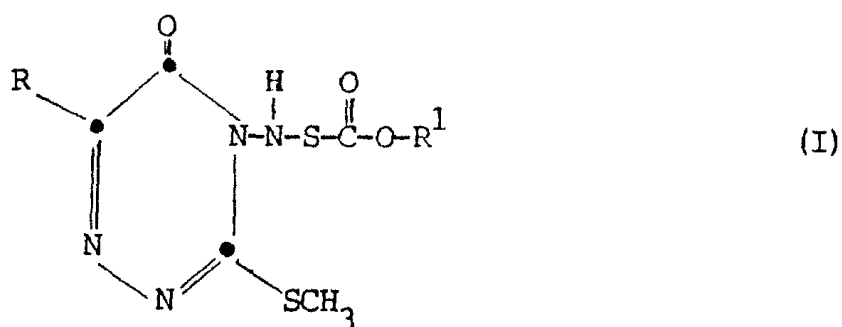


其中R为3到5个碳原子的直链或支链烷基或为3或4个碳原子的环烷基, R¹为1到8个碳原子的烷基。

242/8605024/12

权 利 要 求 书

1. 制备具有通式 (I) 的化合物的方法, 此方法包括在惰性溶剂及作为卤化氢接受体的氮碱的存在下, 使具有通式 (II) 的适当的三嗪酮与具有通式 (III) 的适当的 R^1 一氧羰基硫基氯反应。



(其中, R 为含有 3—5 个碳原子的直链或支链烷基或为含有 3—4 个碳原子的环烷基, R^1 为含有 1—8 个碳原子的直链或支链烷

基)

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 R 为叔丁基且 R¹ 含 1—6 个碳原子。

3. 根据权利要求 2 所述的方法, 其中 R¹ 含 2—4 个碳原子。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中通式 (I) 化合物为任一实施例中列举的化合物。

5. 一种除草组合物, 该组合物含有权利要求 1 至 4 中所述的化合物, 还含有载体。

6. 根据权利要求 5 的组合物, 其中至少包括两种载体, 且其中至少一种为表面活性剂。

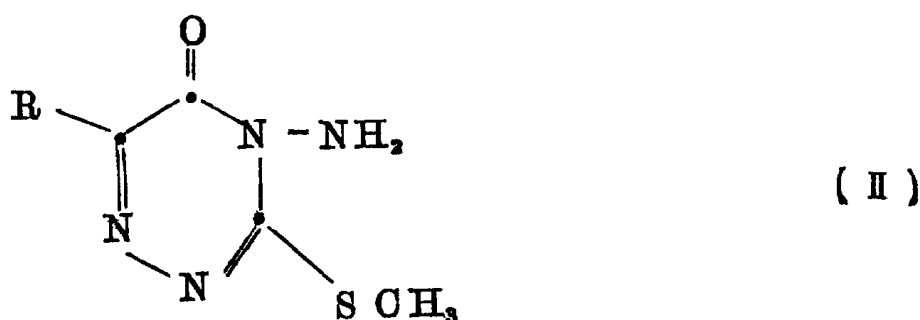
7. 一种在某一区域抑制不需要的植物生长的方法, 该方法包括用权利要求 1 至 4 中任一项中所述的化合物处理这一区域。

8. 将权利要求 1 至 4 中所要求的化合物或权利要求 5 或 6 中所要求的组合物作为除草剂使用。

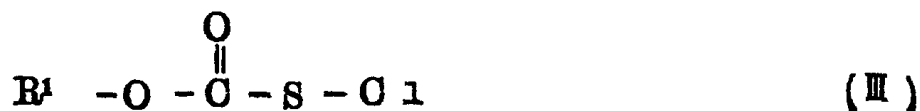
其中R是一个含有3 - 5个碳原子的直链或支链烷基或者是含有3或4个碳原子的环烷基。R¹ 是一个含有1 - 8个碳原子的直链或支链烷基。

由于它们的生物和物理性质，这类化合物的较可取的亚类是R为叔丁基。同理，R¹ 含有1 - 6个，更好是1 - 4个，特别是2 - 4个碳原子最好。

通式为I的化合物可由具有下列通式的三嗪酮



与适当的R¹ - 氧羰基硫基氯



在惰性溶剂和作为卤化氢接受体的氮碱的存在下反应制备。

三嗪酮与硫基卤的反应可以顺利地按如下步骤进行：在温度大约为0 - 20℃下，向搅拌中的三嗪酮溶液加入卤化物，缓慢地加入胺，然后在室温下搅拌反应混合物直到反应完成。三嗪酮的适宜溶剂是卤代烷烃或芳香烃。较好的氮碱是叔胺，如N, N - 二异丙基 - N - 乙胺。在特定情况下反应的进行，反应混合物的处理，产品的分离，传统技术的影响等都将在随后的实施例中加以说明。

三嗪酮(通式II)及其制备方法在美国专利(3,671,523号)中公开。

硫基卤(通式III)及其制备方法可以参考下列文章：G. Zumach

和E. kuhle, 应用化学, 国际版, 9, 54-63 (1970)
(Angewandte Chemie, International
Edition, 9, 54-63 (1970)); H. Bohme 和
M. Clement, 利比希化学年报, 576, 61-69 (1951)
(Liebig's Annalen der Chemie, 576,
61-69 (1951)); H. Bohme 和 H. D. Steudel,
利比希化学年报, 730, 121-132 (1969) (Liebig's
Annalen der Chemie, 730, 121-132
(1969))。

已经发现, 通式为 I 的化合物对某些植物的生长有不利的作用, 而这些植物一般都是杂草。因此, 这种化合物能够有效地抑制这些不合需要的植物的生长。

因此, 本发明包括向地上施用有效量的通式 I 化合物以抑制不合需要的植物生长的方法。如果需要在农作物中抑制杂草的生长, 当然希望使用能够抑制杂草生长的最小剂量的除草剂, 因为这将使其对农作物可能产生的不良影响减少到最小。

在本申请中, 通式为 I 的化合物一般与适当的情性载体或表面活性剂, 或与它们两者, 配制成制剂使之最有效地使用。因此, 本发明还包括一种能够抑制不合需要的植物生长的组合物。这种组合物由情性载体或表面活性剂, 或它们两者, 及至少一种通式为 I 的活性组分所组成。

这里所用的术语“载体”是指情性固体或液体材料。这些材料可以是合成的或天然的、无机的或有机的材料。活性组分与这些材料混合或配成制剂, 便于施于植物、杂草、土壤或其它需要的物体上。也便于贮存、运输和/或装卸。任何适合于农药、除草剂或杀菌剂的传统材料都是可以采用的。

适宜的固态载体是天然的或人工合成的粘土或硅酸盐。例如，天然硅酸盐如硅藻土，硅酸镁如滑石，镁铝硅酸盐如凹凸棒石和蛭石，硅酸铝如高岭土、蒙脱石和云母，碳酸钙，硫酸钙，合成的水合氧化硅和合成的硅酸钙或硅酸铝，单质如碳和硫，天然的或合成的树脂如苯并呋喃树脂、聚氯乙烯和苯乙烯的聚合物与共聚物，固态聚氯苯酚，沥青，石蜡，固态肥料如过磷酸钙，磨碎的自然生长的纤维材料如磨碎的玉米芯。

适宜的液态载体的例子是：水，醇如异丙醇和乙二醇，酮如丙酮、丁酮、甲基-异丁基酮和环己酮，醚如乙二醇-乙醚，芳香烃如苯、甲苯和二甲苯，石油馏分如煤油、轻矿物油，氯代烃如四氯化碳、全氯乙烯和三氯甲烷。一些在通常情况下以气态或汽态存在的化合物经过液化也是适宜的。不同液体的混合物一般也是适宜的。

表面活性剂可以是乳化剂，分散剂或湿润剂。它可以是非离子型的或离子型的。任何适用于除草剂或杀虫剂配方的表面活性剂都可以使用。适宜的表面活性剂的实例为：聚丙烯酸的钠盐或钙盐，木素磺酸，在每一分子中至少含有12个碳原子的脂肪酸或脂族胺或脂族酰胺与环氧乙烷和/或氧化丙烯的缩合物，丙三醇、山梨醇蔗糖或季戊四醇的脂肪酸酯及这些酯与环氧乙烷和/或氧化丙烯的缩合物，脂肪醇或烷基苯酚，如对-辛基苯酚或对-辛基甲苯酚，与环氧乙烷和/或氧化丙烯的缩合物，上述缩合物的硫酸盐或磺酸盐，在每一分子中至少含有10个碳原子的硫酸或磺酸酯的碱或碱土金属（最好是钠）盐，如十二烷基硫酸钠，仲烷基硫酸钠，磺化蓖麻油的钠盐，烷芳基磺酸钠如十二烷基苯磺酸钠，环氧乙烷的聚合物及环氧乙烷与氧化丙烯的共聚物。

本发明的组合物可以配制成可湿性粉剂，粉剂，颗粒剂，溶液，乳油，乳状液，浓悬浮液和气溶胶。可湿性粉剂通常含有25-70%（重量）的活性组分，除固态载体外，3-10%（重量）的分散剂，

2 - 15% 的表面活性剂，并且在需要的情况下包括 0 - 10% (重量) 的稳定剂和/或其它添加剂如渗透剂或粘着剂。配制的粉剂通常具有与可湿性粉剂相似的组成，但没有分散剂或表面活性剂，并且在施于田地时常被更多的固态载体稀释至含活性组分的重量百分比为 0.5 - 10%。配制的颗粒剂其颗粒大小一般为 10 - 100 英国标准目 (BS 目) (1.676 - 0.152 毫米)，并可采用附聚或浸渍技术来制取。总之，这种颗粒将含有 0.5 - 25% (重量) 的活性组分，0 - 1% 重量的添加剂如稳定剂，起减缓作用的调节剂和粘着剂。乳剂除含有溶剂外，在需要时通常还含有助溶剂。每体积的乳油包括 10 - 50% (重量) 的活性组分，2 - 20% (重量) 的乳化剂和 0 - 20% (重量) 的适当的添加剂如稳定剂，渗透剂和缓蚀剂，将浓悬浮液配制成稳定的、不沉积的、可流动的产物。它通常含有 10 - 75% (重量) 的活性组分，0.5 - 5% (重量) 的分散剂，1 - 5% 的表面活性剂，0.1 - 10% (重量) 的悬浮剂如消泡剂，缓蚀剂，稳定剂，渗透剂及粘着剂，还可用水或基本不溶解活性组分的有机液体作载体。还可将某些有机固体或无机盐溶于载体中以协助载体防止沉降或作为水的抗冻剂。

在本实验中特别有意义的剂型是水分散性颗粒剂。这些颗粒是干燥而基本上无粉尘的坚硬颗粒。它在装卸中不易被磨损，因此不易形成粉尘。这些颗粒遇水后能快速地分散而形成稳定的活性物质颗粒的悬浮液。这种剂型含有 90% (到 95%) (重量) 或更多的极细的活性物质，3 - 7% (重量) 的表面活性剂混合物。这些表面活性剂可作为湿润剂、分散剂、悬浮剂和粘合剂。还可含有高达 3% (重量) 的可作再悬浮剂的极细载体。

水分散剂和乳状液，例如，通过用水稀释根据本发明得到的可湿性粉剂或浓缩液，仍在本发明的范围之内。该乳状液可能是油包水型或水

包油型，也可能具有稠厚的、象低温淤渣那样的稠度。

如前所述可以明显看出，本发明所考虑的组合成分中，作为活性组分的通式 I 化合物的重量百分比含量可以从 0.5% 直到 95%。

本发明的组合物还可包括适宜本目的的其它组分如具有农药作用，特别是具有杀虫、杀螨、除草或杀菌性质的化合物。

于存在不合需要的植物种子的土壤中，或在不合需要的植物的叶子上施用具有通式 I 的化合物能够有效地在这一区域防止有害植物的生长。此化合物一般存在于如上所述的各种组合物中的任何一种之中。当然，要使用足够量的活性化合物才能获得预期的效果。

在除去不合需要的植物时，本发明化合物的使用量依赖于植物的状况、预期的活性、使用的混合物组成、使用方法、气候、使用季节和一些其它因素。因此，要提出一个精确的使用量是不可能的。但总起来说，在需要的地方每公顷施用 0.1 到 10.0 公斤具有通式 I 的化合物可得到满意的结果。

在特定情况下具有通式 I 的各种典型化合物的制备、分离及物理性质将在随后的实施例中加以说明。在各种情况下，产物及其中间产物可由适当的化学和光谱分析来鉴定。

实施例 1

6 - (叔丁基) - 4 - (甲氧羰基硫代氨基) - 3 - (甲硫基) -
1, 2, 4 - 三嗪 - 5 (4H) - 酮 (1)

在 30 - 60°C 下向搅拌中的 81.3 克 (硫代氯) 甲酰氯逐滴加入 19.8 克的无水甲醇。在室温下将混合液搅拌 20 分钟，然后在 95 毫 (10640 帕斯卡) 的压力下在维格罗分馏柱中蒸馏得到 (甲氧羰基) - 硫基氯 (1A)。柱底沸腾温度为 75 - 79°C，柱顶为 60 - 72°C。

7.6 克的 1A 同 10.7 克的赛克津和 200 毫升的二氯甲烷混合。混合液冷却到 0℃，并且用 1.5 小时逐滴向搅拌中的混合液加入 7.7 克的 N,N-二异丙基-N-乙胺。然后将混合液在 0℃ 下搅拌 2 小时，在室温下搅拌 2 天，用水洗涤后再用 MgSO₄ 干燥，然后将溶剂蒸发掉。将剩余物通过硅胶柱进行色层分离，使用体积比为 2 :

15 : 33 的四氢呋喃、乙酸乙酯和己烷的混合液作为洗涤剂，得到两个组分。1 为第二组分，为一琥珀色浆液，其比移值为 0.6 (R_F = 0.6)。

实施例 2-6

6 - (叔-丁基) - 4 - (乙氧羰基硫代氨基) - 3 - (甲硫基) -
1, 2, 4 - 三嗪 - 5 (4H) - 酮 (2)

6 - (叔-丁基) - 4 - (正-丙氧羰基硫代氨基) - 3 - (甲硫
基) - 1, 2, 4 - 三嗪 - 5 (4H) - 酮 (3)

6 - (叔-丁基) - 4 - (正-丁氧羰基硫代氨基) - 3 - (甲硫
基) - 1, 2, 4 - 三嗪 - 5 (4H) - 酮 (4)

6 - (叔-丁基) - 4 - (正-戊氧羰基硫代氨基) - 3 - (甲硫
基) - 1, 2, 4 - 三嗪 - 5 (4H) - 酮 (5)

6 - (叔-丁基) - 4 - (正-己氧羰基硫代氨基) - 3 - (甲硫
基) - 1, 2, 4 - 三嗪 - 5 (4H) - 酮 (6)

这 5 种化合物都是琥珀色浆液，可以用 (乙氧羰基) 硫基氯，(正-丙氧羰基) 硫基氯，(正-丁氧羰基) 硫基氯，(正-戊氧羰基) 硫基氯和 (正-己氧羰基) 硫基氯分别与赛克津反应，并按实施例 1 中从 1A 制备 1 的方法制备。每种氯化物是用适当的醇通过实施例 1 中从甲醇制备 1A 的方法制备。

实施例 7

6 - (叔-丁基) - 4 - (仲-丁氧羰基硫代氨基) - 3 - (甲硫基) - 1, 2, 4 - 三嗪 - 5 (4H) - 酮 (7)

将 94.5 克的钾在充氮气情况下分批加到 1500 毫升的 2-丁醇中，混合物的温度允许从室温上升到 85°C。将得到的溶液冷却到 15°C，在搅拌下加入 162 克的硫化羰。所得混合物在室温下搅拌 2 小时后用 1 升乙醚稀释并过滤。将经醚洗涤过的固体干燥后即得硫代碳酸的邻-(仲-丁基)酯的钾盐 (7A)。此盐为灰白色固体，熔点为 230 - 240°C (m. p.; 230 - 240°C) (分解)。

在 -15°C 下，向搅拌中的由 395 克的 7A 与 1500 毫升二氯甲烷配制的悬浮液逐滴加入 188.4 克的乙酰氯，2 小时加完。得到的混合液在 -15°C 到 -5°C 温度范围内搅拌 2 小时，在 0°C 搅拌 3 小时，在室温下搅拌 18 小时。将混合液过滤，将滤液在大约 30 毛 (4000 帕斯卡)，30°C 下浓缩，得到硫代碳酸，脱水硫化物和硫代乙酸 (thioacetate acid) 及浅黄色油状的邻-(仲-丁基)酯 (7B)。

在 -20°C 到 10°C 下，向 372 克 7B 与 1 升二氯甲烷所配制的混合液中逐滴加入 (共需 2.5 小时) 由 188 克的氯与 3 升冷的二氯甲烷所配制的溶液。得到的溶液在室温下放置 18 小时，然后在 30 毛 (4000 帕斯卡) 和 25°C 下浓缩。将剩余物进行真空蒸馏，在 45 - 50°C，5 毛 (665 帕斯卡) 下收集到的馏分为淡黄色的 ((仲-丁氧基) 羰基) 硫基氯 (7C)。

琥珀色浆液 7 是按实施例 1 中从 1A 制备 1 的方法将 7C 与赛克津反应制得的。

实施例 8

6 - (叔-丁基) - 4 - (异丙氧羰基硫代氨基) - 3 - (甲硫基)-
1, 2, 4 - 三嗪 - 5 (4H) - 酮 (8)

琥珀色浆液 8 是按实施例 1 中从 1 A 制备 1 的方法, 通过 (异丙氧羰基) 硫基氯 (8 A) 与赛克津反应制得的。其中 8 A 是由 2 - 丙醇按实施例 7 中从 2 - 丁醇制备 7 O 的方法制备的。所不同的是使用了钠而不是钾。

所有上述衍生物与其母体三嗪酮比较, 均更易溶于有机溶剂, 而更难溶于水。

实施例 9

除草活性

在下述实施中, 所试验的各种植物是:

稗草 (*Echinochloa crus-galli*)

马唐 (*Digitaria sanguinalis*)

旱雀麦 (*Bromus tectorum*)

金狗尾草 (*Setaria lutescens*)

西风古 (*Amaranthus retroflexus*)

大苘麻 (*Abutilon theophrasti*)

独行菜 (*Lepidium sativum*)

阿拉伯高粱 (*Sorghum halepense*)

蕃薯 (*Ipomoea purpurea* L. (Roth))

具有通式 I 的化合物的芽前 (土壤中) 除草活性的试验是通过在试管中种植稗草、独行菜、旱雀麦、大苘麻、金狗尾草和蕃薯的种子来进行的。试管的尺寸为 25 × 200 毫米, 每根试管的四分之三装入未经

处理的土，其上覆盖大约2.5立方厘米经过一定量试验化合物处理的土。

在每根有稗草和独行菜种子的试管中的处理过的试验土中含有1毫克的试验化合物，而在其它试管中含有0.1毫克的试验化合物。这个量大约分别相当于每英亩20磅和2.0磅试验化合物。（亦即分别为每公顷2.2和2.2公斤）将种子种在被处理过的土表层，再覆盖大约1.5立方厘米未经处理的土。这些已经播种的土在控制了温度、湿度和光照的条件下放置9到10天。在每一试管中，种子发芽和生长的大小按0-9个刻度测定，每刻度数字具有如下的意义：

刻度	意义
9	没有活组织
8	植物被严重地损伤并可能死掉
7	植物被严重地损伤，但可能成活
6	植物被中等程度地损伤，但可能完全复原
5	植物被中等程度地损伤（可能是农作物所不能承受的）
3-4	植物被明显地损伤
1-2	植物受到轻微影响，可能由于化学的或生物的变化所致
0	没有可观察到的影响

具有通式I的化合物的芽后（叶的）除草活性的试验是通过向10龄期马唐、13日龄期西风古、6日龄期阿拉伯草、9日龄期大苘麻、9日龄期金狗尾草和5日龄期蕃薯喷洒试验化合物液体直至溢出。马唐和西风古被喷洒了2.4毫升的0.25%溶液（大约每英亩10磅的试验化合物，即大约11.2公斤/公顷），其它植物被喷洒了2.4毫升的0.025%溶液（大约每英亩1磅试验化合物，即大约1.12公斤/公顷）。被喷洒后的植物在控制了温度、湿度和光照的情况下放

置7到8天，当目测评价试验化合物的作用时，亦按上述0-9刻度测定。

试验结果列在表I。

表I - 除草活性

化合物	芽前处理					
	稗草	独行菜	旱雀麦	大苘麻	金狗尾草	蕃薯
1	9	9	9	9	8	6
2	9	9	8	8	8	6
3	9	9	9	9	9	6
4	9	9	9	9	9	6
5	9	9	8	8	7	6
6	9	9	8	9	7	3
7	9	9	7	8	8	4
8	9	9	9	9	8	9
化合物	芽后处理					
	马唐	西风古	阿拉伯高粱	大苘麻	金狗尾草	蕃薯
1	9	9	6	9	8	2
2	9	9	3	9	6	3
3	8	9	2	9	2	3
4	6	8	2	6	8	2
5	6	9	6	9	9	5
6	6	6	5	8	9	5
7	9	9	6	8	8	4
8	9	9	3	9	9	5