



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89106244.0

[51] Int.Cl⁵

C07D401/12

[43] 公开日 1991年3月20日

[22] 申请日 89.7.28

[30] 优先权

[32]88.8.1 [33]US [31]227,030

[71] 申请人 孟山都公司

地址 美国密苏里州

[72] 发明人 约翰·保罗·丘普 威廉·弗雷德里克

李联芳

约翰·梅杰·莫利纽克斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 齐曾度

A01N 43/56 // (C07D401/12,231:14,213:02)
(C07D401/12,213:02,207:30)

说明书页数: 46 附图页数:

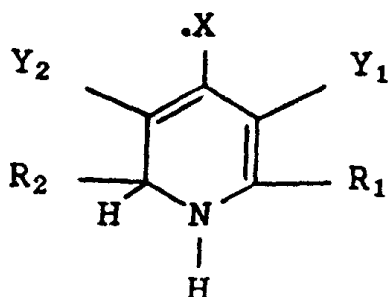
[54] 发明名称 取代的二氢吡啶化合物

[57] 摘要

本发明公开了可用作除草剂的二氢吡啶二酰胺衍生物,以及除草剂组合物和利用这种组合物的方法。

<20>

1. 由下式表示的化合物，



式中：

Y_1 和 Y_2 之一为 $-\overset{Z_2}{\underset{\parallel}{C}}-Z_1$ ，其中 Z_1 选自 $-SR$ 、 $-OR$ 、

$-OR$ 、 $-\overset{R_4}{N}$ 和 $-\overset{R_5}{N}$ ，式中 R_1 、 R_4 和 R_5 可相同或不

同，并选自低级烷基、低级链烯基、低级炔基、卤代烷基、卤代链烯基和氰基烷基， $-\overset{R_5}{N}$ 选自氮杂环丁基和饱和的或不饱和的 5 元杂环部分，该杂环部分含 1-2 个氮原子，其余的原子为碳原子，并可任意地由 1 至 3 个基团取代，这些基团可相同或不同，它们选自低级烷基、低级烷氧基、氰基、卤素、硝基、卤代烷基、烷氧基烷基和二烷氧基烷基； Z_2 选自 O 和 S； R_4 和 R_5 选自卤素和低级烷基；

Y_1 和 Y_2 的另一个为 $-\overset{O}{\underset{\parallel}{C}}-\overset{R_5}{N}$ ，其中 $-\overset{R_5}{N}$ 的定义同上；

R_1 和 R_2 独立地选自氟化甲基、氯氟化甲基、氯化甲基和低级烷基，但 R_1 和 R_2 之一必须是氟化甲基或氯氟化甲基；

X 选自低级烷基、环烷基烷基、烷氧基烷基和烷硫基烷基。

2. 按权利要求 1 的化合物, 其中 Z_2 是 O。

3. 按权利要求 2 的化合物, 其中 Z_1 选自 $-SR$ 和 $-OR$,
R 为低级烷基。

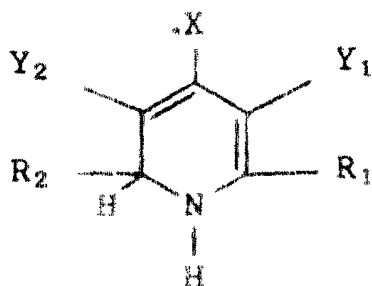
4. 按权利要求 3 的化合物, 其中 R_1 和 R_2 之一为 $-CF_2H$ 。

5. 按权利要求 4 的化合物, 其中 X 选自 2-甲丙基、环丙甲基和环丁基。

6. 按权利要求 5 的化合物, 其中 Z_1 和 Y_2 中的一 N 是吡啶基。

7. 按权利要求 6 的化合物, 其中 R 为甲基。

8. 一种除草组合物, 它含有下式表示的作为活性成分的化合物,



式中:

Y_1 和 Y_2 之一为 $-C(=O)Z_1$, 其中 Z_1 选自 $-SR$ 、 $-OR$ 、

$-OR$ 、 $-N$ $\begin{matrix} R_4 \\ \diagdown \\ R_5 \end{matrix}$ 和 $-N$ $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$, 式中 R_1 、 R_4 和 R_5 可相同或不

同, 并选自低级烷基、低级链烯基、低级炔基、卤代烷基、卤代链烯基和氰基烷基, $-N$ $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ 选自氮杂环丁基和饱和的或不饱和的 5 元杂环部分, 该杂环部分含 1-2 个氮原子, 其余的原子为碳原子,

并可任意地由 1 至 3 个基团取代，这些基团可相同或不同，它们选自低级烷基、低级烷氧基、氟基、卤素、硝基、卤代烷基、烷氧基烷基和二烷氧基烷基； Z_2 选自 O 和 S； R_4 和 R_5 选自卤素和低级烷基；

Y_1 和 Y_2 的另一个为 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}$ ，其中 $-\text{N}$ 的定义同上；

R_1 和 R_2 独立地选自氟化甲基、氯氟化甲基、氯化甲基和低级烷基，但 R_1 和 R_2 之一必须是氟化甲基或氯氟化甲基；

X 选自低级烷基、环烷基烷基、烷氧基烷基和烷硫基烷基。

9. 按权利要求 1 的组合物，其中 Z_2 是 O。

1.0 按权利要求 2 的组合物，其中 Z_1 选自 $-\text{S R}$ 和 $-\text{O R}$ ， R 是低级烷基。

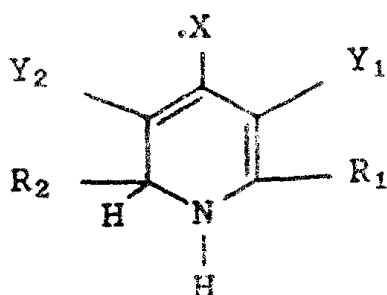
1.1 按权利要求 3 的组合物，其中 R_1 和 R_2 之一为 $-\text{C F}_3$ ，另一个为 $\text{C F}_2\text{H}$

1.2 按权利要求 4 的组合物，其中 X 选自 2-甲丙基，环丙甲基和环丁基。

1.3 按权利要求 5 的组合物，其中 Y_1 和 Y_2 中的 $-\text{N}$ 为吡唑基。

1.4 按权利要求 6 的组合物，其中 R 为甲基。

1.5 一种用于抑制不希望有的植物的方法，该方法包括向植物所在位置施以下式表示的化合物：



式中:

Y_1 和 Y_2 之一为 $-\overset{Z_2}{\overset{\parallel}{C}}-Z_1$, 其中 Z_1 选自 $-SR$ 、 $-OR$ 、

$-OR$ 、 $-\overset{R_4}{N} \left(\text{和} -\overset{R_5}{N} \right)$, 式中 R_1 、 R_4 和 R_5 可相同或不

同, 并选自低级烷基、低级链烯基、低级炔基、卤代烷基、卤代链烯基和氰基烷基, $-N$ 选自氮杂环丁基和饱和的或不饱和的 5 元杂环部分, 该杂环部分含 1-2 个氮原子, 其余的原子为碳原子, 并可任意地由 1 至 3 个基团取代, 这些基团可相同或不同, 它们选自低级烷基、低级烷氧基、氰基、卤素、硝基、卤代烷基、烷氧基烷基和二烷氧基烷基; Z_2 选自 O 和 S; R_4 和 R_5 选自卤素和低级烷基;

Y_1 和 Y_2 的另一个为 $-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-\overset{R_1}{N}$, 其中 $-\overset{R_2}{N}$ 的定义同上;

R_1 和 R_2 独立地选自氟化甲基、氯氟化甲基、氯化甲基和低级烷基, 但 R_1 和 R_2 之一必须是氟化甲基或氯氟化甲基;

X 选自低级烷基、环烷基烷基、烷氧基烷基和烷硫基烷基。

1.6. 按权利要求 1 的方法, 其中 Z_2 是 O。

1.7. 按权利要求 2 方法, 其中 Z_1 选自 $-SR$ 和 $-OR$, R 是低级烷基。

1.8. 按权利要求 3 的方法, 其中 R_1 和 R_2 之一为 $-CF_3$, 另一个为 CF_2H 。

1.9. 按权利要求 4 的方法, 其中 X 选自 2-甲丙基, 环丙甲基和环丁基。

2.0. 按权利要求 5 的方法, 其中 Y_1 和 Y 中的 $-\overset{R_1}{N}$ 为吡唑基。

2.1. 按权利要求 6 的方法, 其中 R 为甲基。

取代的二氢吡啶化合物

本发明涉及新的一类具有广泛除草活性的 2, 6-取代的 1, 2-或 1, 6-二氢吡啶羧酸衍生物。

许多年来, 人们一直在研究将吡啶和二氢吡啶用于生物学。例如, 在美国专利 3, 748, 334 号中揭示, 2, 6-双-(三氟甲基)-4-吡啶醇可有效地用作除草剂或杀真菌剂。这类化合物的特征在于其 4 位上被羟基所取代。除羟基外, 吡啶核还可用于溴氯或碘取代。美国专利 2, 516, 402 号和 3, 705, 170 号还公开了三氟甲基吡啶衍生物, 其中吡啶核还被卤素以及许多其它取代基取代。据报道, 这些化合物中的一些化合物可用作除草剂。

另外, 已知的具有杀真菌作用的有 4-取代的 2, 6-二氯-3, 5-二氟基吡啶, 其中 4 位上被烷基、苯基、萘基或吡啶基所取代。美国专利第 3, 284, 293 号公开了这类化合物, 而美国专利 3, 629, 270 号则公开了类似的化合物, 其中 4 位上由杂环基取代, 杂原子是氧或硫。

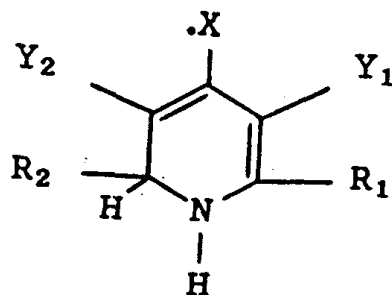
美国专利 4, 682, 184 号中公开了可用作除草剂的吡啶二羧酸酯化合物。这些化合物在 2 位和 6 位具有氟化甲基, 在 3 位和 5 位具有羧酸衍生物。

美国专利 4, 698, 093 号中公开了包括吡啶酰胺在内的其它吡啶二羧酸酯化合物。英国专利 2, 145, 085 号描述了

1, 4-和 3, 4-二氢吡啶二羧酸酯除草剂。

本发明的目的在于：利用本发明的新颖 1, 2-和 1, 6-二氢吡啶，提供除草方法和组合物。

本发明可用作除草剂的新颖化合物可由以下通式表示：



式中：

Y_1 和 Y_2 之一为 $-\overset{\overset{Z_2}{||}}{C}-Z_1$ ，其中 Z_1 选自 $-SR$ 、 $-OR$ 、

$-OR$ 、 $-N\begin{pmatrix} R_4 \\ R_5 \end{pmatrix}$ 和 N ，式中 R_1 、 R_4 和 R_5 可相同或不

同，并选自低级烷基、低级链烯基、低级炔基、卤代烷基、卤代链烯基和氰基烷基， $-N$ 选自氮杂环丁基和饱和的或不饱和的 5 元杂环部分，该杂环部分含 1-2 个氮原子，其余的原子为碳原子，并可任意地由 1 至 3 个基团取代，这些基团可相同或不同，它们选自低级烷基、低级烷氧基、氰基、卤素、硝基、卤代烷基、烷氧基烷基和二烷氧基烷基； Z_2 选自 O 和 S； R_4 和 R_5 选自卤素和低级烷基；

Y_1 和 Y_2 的另一个为 $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-N$ ，其中 $-N$ 的定义同上；

R_1 和 R_2 独立地选自氟化甲基、氯氟化甲基、氟化甲基和低级烷基，但 R_1 和 R_2 之一必须是氟化甲基或氯氟化甲基；

X选自低级烷基、环烷基烷基、烷氧基烷基和烷硫基烷基。

术语“低级烷基”意指具有1至7个碳原子的直链和支链基团。该基团包括，但不限于乙基、甲基、正丙基、1-乙基丙基、1-甲基丙基、正丁基、2,2-二甲基丙基、戊基、异丁基、异丙基。

术语“低级链烯基”和“低级炔基”意指具有3至7个碳原子的链烯基和炔基。这类链烯基的实例包括2-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-2-丙烯基等。这类低级炔基的实例包括2-丙炔基等。

术语“卤代烷基”意指由一个或多个卤素原子取代的烷基。

-N₁ 包括氮杂环丁基以及由吡唑、吡咯、吡咯烷、二氢吡唑和吡唑烷衍生而来的基团，它们可带有或不带有前述的取代基。

术语“氟化甲基”意指连有一个或多个氟原子的甲基，其中包括所有氢原子都被氟取代的甲基。

术语“氯氟化甲基”意指至少一个氢被氟取代和至少另一个氢被氯取代的甲基。

通过下述方法，即可制备本发明的化合物，即：在碱（可以是过量的杂环胺）的存在下，使杂环胺同所期望的吡啶酰卤或吡啶二酰卤反应，随后利用硼氢化钠，使吡啶环上的氮原子和相邻的一个碳原子还原，形成1,2-或1,6-二氢吡啶化合物。下面的步骤1-9详细叙述三种特殊酰卤的制备。这三种酰卤是用于制备本发明化合物的起始原料。采用步骤1-9的方法，还可方便地制备其它酰卤。具体方法是：改变步骤1中所采用的酮酯和醛，以便在吡啶二羧酸酯产物中获得所期望的取代基，如美国专利4,692,184号所示，本说明书中特将该专利用作对照文献。

其它适宜的作为起始原料的吡啶二羧酸酯如美国专利 4,692,184 号中实施例 44-51 和实施例 82-83 所示。其它酰卤起始原料可按美国专利中介绍的技术手段制备。

下述的步骤 1-9 说明制备酰卤化合物的方法的实例。该酰卤化合物是用于制备本发明酰胺的起始原料。在这些步骤中，将 β -酮酯同醛反应形成吡喃（步骤 1）。然后使该吡喃与氨反应，形成二羟基吡啶（步骤 2），使之脱水，制得二氢吡啶化合物（步骤 3）。然后将该二氢吡啶氧化或脱氢氟化后，制得吡啶二羧酸酯化合物（步骤 4）。

吡啶二羧酸酯的酯基系 β -酮酯酯基，而吡啶的 4 位上的取代基则与醛试剂上的相同。

当吡啶二羧酸酯在 2 或 6 位被三氟甲基取代，而其余位置被二氟甲基取代时，如用 1 N 的碱如 NaOH 水解它时，该吡啶二羧酸酯的水解将选择性地发生在具有 $-CF_2H$ 基团的一侧酯基上（步骤 8）。当采用二当量或更多的碱时，可将该二羧酸酯水解成二元酸（步骤 5）。通过用氯化剂（例如 $SOCl_2$ 或 PCl_5 ）处理，可将二元酸转化为二酰氯。经过这种转化后，用一当量的醇进行处理，可选择性地将邻近 CF_2H 基团的酰氯基酯化成酯基。

下面的步骤 10 说明杂环胺（这里是吡啶）与酰氯反应形成吡啶酰胺，这是本发明化合物的直接前体。

步骤 1

2,6-双(三氟甲基)-2,6-二羟基-4-异丁基-四氢-3,5-吡喃二羧酸二甲酯的制备

于机械搅拌下，将 1 m l 吡啶加到 280 g (2.0 mole) 80% 纯的三氟乙酰乙酸甲酯和 86 g (1.0 mole) 异戊醛的混合物中。反应产生的热使反应混合物的温度到达 105℃。搅拌 5 小时后，用 450 m l 己烷和 30 m l 醚研磨该反应混合物，并用干冰浴冷却，得到 1.68 g 第一批产物，m. p. 83—87℃；以及 14.51 g 第二批产物，m. p. 67—73℃。

第一批产物是所期望的产物，它包含 5: 1 的顺式和反式异构体的混合物。

元素分析: $C_{15}H_{20}F_6O_7$

计算值: C, 42.26; H, 4.73

实测值: C, 42.54; H, 4.77

第二批产物为 2: 1 的顺式和反式异构体的混合物。将母液浓缩后，得到 344 g 残余物，这是所期望产物的顺式和反式异构体的粗制混合物。

步骤 2

2, 6-双(三氟甲基)-2, 6-二羟基-4-异丁基-3, 5-吡啶二羧酸二甲酯的制备

在 3 小时内，将 58 g (3.41 mole) 气态氨通入到 344 g (0.920 mole) 粗制产物 (从步骤 1 得到) 的 500 m l 四氢呋喃 (THF) 溶液中。将该反应混合物浓缩，残余物 (332 g) 用己烷-乙醚重结晶，得到 53.7 g (按三氟乙酰乙酸甲酯计收率为 13%) 呈白色固体状的所期望的产物，m. p. 102—106℃。

元素分析: $C_{15}H_{21}F_6N_1O_6$

计算值: C, 42.36; H, 5.00; N, 3.29

实测值: C, 42.84; H, 4.94; N, 3.29

步骤 3

2,6-双(三氟甲基)-1,4-二氢-4-异丁基-3,5-吡啶二羧酸二甲酯及及3,4-二氢吡啶异构体的混合物(2:1)的制备

将48.7g (0.115 mole)步骤2的产物迅速加到冰水冷却的200ml浓硫酸和200ml二氯甲烷的混合物中。将反应混合物搅拌20分钟,倒入1L的冰水中。分离出二氯甲烷层,用100ml饱和的碳酸氢钠液洗涤一次,干燥,浓缩,得到28.0g (64.6%)粗产物。在0.5毛(罐温为120℃)下,将该产物的一部分(5.0g)kugelrohr蒸馏,得到4.8g所期望的产物, $n_D^{25} 1.4391$ 。

元素分析: $C_{15}H_{17}F_6N_1O_4$

计算值: C, 46.28; H, 4.40; N, 3.60

实测值: C, 46.39; H, 4.44; N, 3.60

采用下述方法,可以以更高的总收率制得步骤3的产物,而无需分离步骤1和步骤2的产物。

在20分钟内,于机械搅拌下,将90.5g (1.03 mole)异戊醛加到340.3g (1.98 mole)98.9%的三氟乙酰乙酸甲酯(MTFAA)、100ml甲苯和0.86g (0.01 mole)吡啶的混合物中。该放热反应使温度升至83℃。

将反应混合物于80℃下保温3小时。¹F NMR表明反应的完成程度为89%。停止加热，用125 ml 甲苯稀释反应混合物，并搅拌过夜（16小时）。使气态氨通过反应混合物，由此引起的放热反应使温度于50分钟内升至68℃。在不断通入氨的同时，用水浴冷却反应瓶，使反应温度降至53℃。在1.5小时内，总共通入了47.3 g (2.78 mol) 氨。用100 ml 甲苯稀释反应混合物。将克莱逊蒸馏头与反应瓶连接。

减压（用水泵）除去过量的氨和部分甲苯，同时使温度维持在26℃。另外加入200 ml 甲苯，继续蒸馏，在1.5小时内共除去200 ml 馏出物。用100 ml 甲苯稀释反应混合物，并用冰浴使之冷却到5℃。在5分钟内加入硫酸（45.3 g, 4.53 mol），放热反应使温度升至25℃。在10分钟内，温度逐渐降至5℃，并在5℃下保温40分钟。另外加入95 g (0.95 mol) 硫酸，于5℃下将反应混合物搅拌20分钟，然后将其倒入500 ml 甲苯和2 L 冰水的混合物中。分离甲苯层，用500 ml 甲苯提取水层一次。相继用500 ml 水、500 ml 饱和的NaHCO₃水溶液、500 ml 盐水洗涤合并的甲苯提取液，减压浓缩得363.3 g 油。GC面积百分比分析表明，该油中含9% 3,4-二氢吡啶异构体和75.4% 1,4-二氢吡啶异构体，总收率相当于82.9%（按MTFAA计）。

步骤4

2-(二氟甲基)-6-(三氟甲基)-4-异丁基-3,5-吡啶二羧酸二甲酯的制备

(a) 步骤3的产物与DBU的反应

将 23.0 g (0.0591 mole) 步骤 3 的产物, 12.2 g (0.077 mole) DBU (纯度 96%) 和 100 ml THF 的混合物回流 3 天, 将该混合物倒入 250 ml 3 N 盐酸中。将该油性沉淀物用乙醚 (2 × 100 ml) 提取。将醚提取液干燥 (MgSO₄), 浓缩得到 14.4 g 油。根据 ¹H NMR 显示, 该油中含有所期望的产物和酸性产物。将该油溶解于乙醚中, 用 100 ml 饱和的碳酸氢钠液提取。将醚层干燥 (MgSO₄), 浓缩, 得到 8.9 g 油, 这是所期望产物 (由 ¹⁹F NMR 测定纯度 71%)。

用浓 HCl 将上述碳酸氢钠提取液酸化, 得到一种油, 然后用乙醚提取之。将醚层干燥 (MgSO₄), 浓缩得到 4.8 g 残余物。该残余物含有由所期望的产物衍生的单羧酸和二羧酸 (9:1)。用 3.0 g (0.0217 mole) 碳酸钾、20 ml 甲基碘和 50 ml 丙酮处理该残余物。将该混合物回流 42 小时, 并浓缩。用水处理该残余物, 用乙醚 (2 × 100 ml) 提取之。将醚层干燥, 浓缩。在 1 托 (罐温为 130 °C) 下, 将残余物 kugelrohr 蒸馏, 得到 5.1 g (收率 23.4%, 由步骤 3 的产物计) 所期望的呈油状的产物, n_D^{25} 1.4478。静置后, 该油状产物结晶, m. p. 36–37 °C。

元素分析: C₁₅H₁₆F₅N₁O₄

计算值: C, 48.79; H, 4.37; N, 3.79;

实测值: C, 48.75; H, 4.39; N, 3.77;

对上述所期望的产物 (纯度 71%) 进行 HPLC 层析, 用 3% 乙酸乙酯/环己烷作洗脱液, 得到的第一馏分 (0.79 g,

保留时间 7—8.5 分钟) 被鉴别是 6-(二氟甲基)-4-(异丁基)-2-(三氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯。从第二馏分(保留时间 8.5—18.5 分钟) 中又得到 6.4 g (29.4%) 纯的所期望的产物, n_D^{25} 1.4474。

(b) 步骤 3 的产物同三丁胺的反应

在 30 分钟内, 将 38.9 g 80% 纯度的步骤 3 产物和 20.5 g 三丁胺的混合物加热至 155 °C。将该反应混合物冷却至 30 °C, 用 100 ml 甲苯稀释。相继用 6 N 盐酸、饱和的碳酸氢钠和盐水洗涤甲苯溶液, 干燥, 浓缩, 得到 36.4 g 纯度为 73% 的产物, 收率相当于 86%。该反应也可在过量三丁胺(10 当量) 中进行, 得到基本上类似的结果。

(c) 步骤 3 产物与三丁胺在甲苯中的反应

在 40 分钟内, 将 38.9 g 纯度为 80% 的步骤 3 产物、20.4 g 三丁胺和 30 ml 甲苯的混合物加热至 115 °C, 并在 115 °C 下保温 1 小时 40 分钟。将反应混合物冷却, 按上述 (b) 的方式加工, 得到 36.3 g 纯度为 76% 的产物, 收率为 90%。

(d) 步骤 3 产物同三乙胺的反应

将 11.8 g 纯度为 80% 的步骤 3 产物和 3.34 g 三乙胺的混合物于 100 °C 下加热 10 分钟, 然后在 125 °C 下加热 10 分钟。将反应混合物冷却, 按上述 (b) 的方法加工, 得到 8.14 g 纯度为 76% 的产物, 收率为 63%。

(e) 步骤 3 的产物与 2,6-二甲基吡啶在催化量的 DBU 的存在下的反应。

在 143 °C 下, 将 5.0 g 步骤 3 的产物和 2.13 g 2,6

—二甲基吡啶加热 30 分钟。加入两滴 DBU，将反应混合物再加热 1 小时 30 分钟，冷却，按上述 (b) 的方式加工，得到 4.23 g 所期望的产物。该反应也可用过量 2,6-二甲基吡啶与催化量的 DBU 在不含溶剂，或用甲苯为溶剂下进行，得到类似的结果。

步骤 5

2-(二氟甲基)-6-(三氟甲基)-4-异丁基-3,5-吡啶二羧酸的制备

5 升的烧瓶内装有 894 g (2.42 mol) 步骤 4 的化合物和 1 升水。将 574 g (8.7 mol) KOH 的 800 ml 水溶液加到上述混合物中。将混合物回流过夜，HPLC 表明反应完全后，将烧瓶冷却至室温，用 HCl 酸化，搅拌，直至有机相固化。将固体过滤，用水洗涤，用流化床干燥器干燥。得到棕色固体的二元酸 (756 g, 收率 91.6%)。

步骤 6

3,5-双-(氯羰基)-2-(二氟甲基)-4-异丁基-6-(三氟甲基)-吡啶的制备

将步骤 5 的二元酸产物 (37.06 g, 0.108 mole) 与 150 ml SOCl_2 一起回流三小时。此时， ^{19}F NMR 显示反应完全。旋转蒸发除去过量的 SOCl_2 ，留下深色的油，即双酰氯。在 100 °C 下将该产物 Kugelrohr 蒸馏，得到无色的油。

步骤 7

5-氯羰基-2-(二氟甲基)-4-异丁基-6-(三氟甲基)-吡啶-3-羧酸甲酯的制备

将步骤6的产物溶解于100 ml THF, 然后加入100 ml 甲醇。2小时30分钟后, 蒸发溶剂, 得到31.2 g 白色固体, m. p. 71-75 °C, 收率为77%。

步骤8

2-(二氟甲基)-4-异丁基-6-(三氟甲基)-3,5-吡啶二羧酸, 5甲酯

1升的4颈烧瓶内装有300 g 步骤4的产物和大约200 ml 乙醇。在一个分液瓶中将59.14 g (0.896 mol) 85%的KOH和大约100 ml 水混合, 并将该水溶液倒入含有机物的烧瓶中。烧瓶上装有机械搅拌器、温度计, 通氮管和水冷凝器。将反应混合物加热回流45分钟, 然后冷却。将反应混合物浓缩后用水稀释, 并用乙醚提取一次(以除去起始原料)。将醚提取液丢弃。用浓盐酸将水溶液酸化, 用乙醚提取形成的橙色沉淀物。提取3次。将醚提取液合并, 用无水硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩, 得到253.13 g (收率87.5%) 一元酸酯。

步骤9

2-(二氟甲基)-3-氯羰基-4-异丁基-6-(三氟甲基)-5-吡啶羧酸甲酯的制备。

将步骤8的酸(253 g, 0.7121 mol)在大约250-300 ml 亚硫酸氯中回流24小时。将反应混合物浓缩, 得到244.59 g 酰氯, 收率91.9%。n_D²⁵ 1.4614。

步骤 10

2-(二氟甲基)-4-(2-甲基丙基)-5-((1H-吡唑-1-基)羰基)-6-(三氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯

在冰浴温度下，将5-(氯羰基)-2-(二氟甲基)-4-(2-甲基丙基)-6-(三氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯(2.09 g, 0.0056 mole)、50 ml CH_2Cl_2 和0.88 g (0.013 mole)吡唑混合。1小时后，反应停止。蒸发 CH_2Cl_2 ，用30 ml CCl_4 取代之。另外加入0.35 g吡唑。将该混合物回流过夜。 ^{19}F NMR表明还存在-10%起始原料以及剩余产物。用 H_2O 洗涤反应混合物，用 CH_2Cl_2 提取。用 MgSO_4 将 CH_2Cl_2 液干燥，过滤，浓缩得几乎无色的油。经过层析纯化，用40% CH_2Cl_2 / 环己烷洗脱，得到1.9 g无色的油，该油逐渐固化，m.p. 4.9 - 5.2 °C，收率87%。

本发明的化合物当其中 Z_1 基团为-SR时，用硫醇代替醇，与酰氯反应而制得。若 Z_1 是-N $\text{\textcircled{N}}$ ，则采用5元杂环的胺之一与酰氯反应。

如上所述，通常在适宜溶剂(如DMF)中，通过用硼氢化钠(NaBH_4)还原，由相应的吡啶化合物可制得本发明的化合物。进行还原时所采用的温度并不严格；适宜的实用温度范围为室温至约100 °C。

通过参考以下实施例，本发明化合物的制备方法将是显而易见的。

在整个说明书(包括以下实施例)中所采用的下述缩写词具有

以下含意：

D M F

二甲基甲酰胺

E_tOAc

乙酸乙酯

酸性水溶液处理

用等体积的乙醚稀释 D M F 反应液，然后将该溶液倒入 3 : 1 (V : V ，总体积约 1 L) 的含冰的稀 H C l 和二乙醚中，将醚相分离，用 5 0 0 m l 乙醚洗涤水相一次。将醚相合并，干燥 (M g S O₄) ，浓缩得到呈黄橙色油或固体状的粗制产物。

实施例 1 和 2

2 - (一氟甲基) - 1 , 2 - 二氢 - 4 - (2 - 甲基丙基) - 5 - (1 H - 吡唑 - 1 - 基羰基) - 6 - (三氟甲基) - 3 - 吡啶羧酸甲酯 (实施例 1) ; 以及 2 - (二氟甲基) - 4 - (2 - 甲基丙基) - 5 - (1 H - 吡唑 - 1 - 基羰基) - 6 - (三氟甲基) - 3 - 吡啶羧酸甲酯 (实施例 2)

将 1 . 5 g (0 . 0 4 0 m o l) N a B H₄ 加到 1 6 . 0 g (0 . 0 4 0 m o l) 2 - (二氟甲基) - 4 - (2 - 甲基丙基) - 5 - (1 H - 吡唑 - 1 - 基羰基) - 6 - (三氟甲基) - 3 - 吡啶羧酸甲酯 (以上步骤 1 0 的产物) 的 5 0 m l D M F 溶液中。将该混合物加热至 5 0 ° C ，并在 5 0 ° C 保温 2 小时，然后搅拌过夜。将反应混合物于搅拌下倒入乙醚、冰水和稀 H C l 的混合物中，分出醚层用 M g S O₄ 干燥醚层，然后除去溶剂，经 k u g e l r o h r 蒸馏后，得到 1 4 . 3 g 馏出物，此后经硅胶层析，用 4 0 % 的

EtOAc / 己烷作洗脱液，得到 4 g (9.8 mmol ，收率 25%) 第一个标题化合物。

元素分析：C₁₇H₁₈F₅N₃O₃

计算值：C，50.13；H，4.45；N，10.32

实测值：C，50.14；H，4.45；N，10.25

当用 7% EtOAc / 己烷作洗脱液后，才收集到后一馏分，得到 1.3 g (3.1 mmol ，收率 8%) 第二个标题化合物。用甲基环己烷和少量 EtOAc 对其重结晶。m.p. 132 - 136 °C。

元素分析：C₁₇H₁₈F₅N₃O₃

计算值：C，50.13；H，4.45；N，10.32

实测值：C，49.90；H，4.55；N，9.98

以下实施例 3 - 14 代表用 NaBH₄ 还原相应的吡啶，制备本发明的其它的二氢吡啶。

实施例 3 和 4

2 - (二氟甲基) - 1, 6 - 二氢 - 4 - (2 - 甲基丙基) - 5 - (1H - 吡啶 - 1 - 基羰基) - 6 - (三氟甲基) - 3 - 吡啶羧酸乙酯 (实施例 3) 和 3 - (二氟甲基) - 1, 2 - 二氢 - 4 - (2 - 甲基丙基) - 5 - (1H - 吡啶 - 1 - 基羰基) - 6 - (三氟甲基) - 3 - 吡啶羧酸乙酯 (实施例 4)

将 17.4 g (0.0415 mol) 2 - (二氟甲基) - 4 - (2 - 甲基丙基) - 5 - (1H - 吡啶 - 1 - 基羰基) - 6 - (三氟甲基) - 3 - 吡啶羧酸乙酯和 1.93 g (0.0511

mol) NaBH_4 在 100 ml DMF 中反应进行酸性水溶液处理后，得到 16.3 g 粗产物。经硅胶层析，用 15% EtOAc / 己烷洗脱，得到 2.4 g 粗制的实施例 3 的产物和 4.3 g 粗制的实施例 4 的产物。用己烷对前者产物重结晶，得到 1.77 g (4.2 mmol, 收率 10%) 纯净的化合物: mp 134.5 - 137 °C。

元素分析: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{F}_5\text{N}_3\text{O}_3$

计算值: C, 51.31; H, 4.78; N, 9.97

实测值: C, 51.55; H, 4.81; N, 9.78

对粗制的实施例 4 产物进行硅胶层析，用 10% EtOAc / 己烷洗脱，随后用己烷重结晶，得到 1.75 g (4.15 mmol, 10% 收率) 纯净的化合物: mp 89 - 91 °C。

元素分析: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{F}_5\text{N}_3\text{O}_3$

计算值: C, 51.31; H, 4.78; N, 9.97

实测值: C, 51.45; H, 4.75; N, 9.91

实施例 5 和 6

2-(二氟甲基)-1,2-二氢-4-(环丙基甲基)-5-(1H-吡唑-1-基羰基)-6-(三氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯(实施例 5)和 2-(二氟甲基)-1,6-二氢-4-(环丙基甲基)-5-(1H-吡唑-1-基羰基)-6-(三氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯(实施例 6)。

将 15.03 g (0.0373 mol) 2-(二氟甲基)-4-(环丙基甲基)-5-(1H-吡唑-1-基羰基)-6-

(三氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯和 1.61 g (0.043 ml) NaBH₄ 在 100 ml DMF 中反应, 经过酸性水溶液处理后, 得到 1.75 g 粗制产物。经硅胶层析, 用 11% EtOAc / 己烷洗脱, 得到两个主要馏分。利用硅胶对移动较快的馏分进行层析, 用 10% EtOAc / 己烷洗脱, 然后用己烷重结晶, 得到 1.75 g (4.32 mmol, 收率 12%) 实施例 5 的产物, mp 96-98 °C。

元素分析: C₁₇H₁₆F₅N₃O₃

计算值: C, 50.38; H, 3.98; N, 10.37

实测值: C, 50.44; H, 3.98; N, 10.33。

用硅胶对移动较慢的馏分进行层析, 用 16% EtOAc / 己烷洗脱, 得到 2.0 g (4.93 mmol, 收率 13%) 实施例 6 的产物: n_D²⁵ 1.5195。

元素分析: C₁₇H₁₆F₅N₃O₃

计算值: C, 50.38; H, 3.98; N, 10.37

实测值: C, 50.38; H, 4.16; N, 9.73

实施例 7 和 8

2-(二氟甲基)-1,6-二氢-4-(2-甲基丙基)-5-(1H-吡唑-1-基羰基)-6-(三氟甲基)-3-吡啶硫代羧酸 S-甲酯(实施例 7)和 2-(二氟甲基)-1,2-二氢-4-(2-甲基丙基)-5-(1H-吡唑-1-基羰基)-6-(三氟甲基)-3-吡啶硫代羧酸 S-甲酯(实施例 8)

将 16.0 g (0.038 mol) 2-(二氟甲基)-4-

(2-甲基丙基)-5-(1H-吡唑-1-基羰基)-6-(三氟甲基)-3-吡啶硫代羧酸S-甲酯和1.6g(0.042 mol) NaBH₄ 在100ml DMF中反应, 经过酸性水溶液加处理, 得到16.8g粗制产物。经硅胶层析, 用10% EtOAc/己烷洗脱, 得到两个主要馏分。对移动较快的馏分用硅胶层析进行再提纯, 用7% EtOAc/己烷洗脱, 随后进行Kugelrohr蒸馏(150℃, 0.1托), 得到3.79g(8.95 mmol, 收率24%) 实施例8的产物; n_D^{25} 1.5275。

元素分析: C₁₇H₁₈F₅N₃O₂S₁

计算值: C, 48.23; H, 4.29; N, 9.92

实测值: C, 48.75; H, 4.40; N, 9.98

对移动较慢的馏分进行硅胶层析, 用10% EtOAc/己烷洗脱接着进行Kugelrohr蒸馏(125℃, 0.1托), 得到2.1g(4.96 mmol, 收率13%) 实施例7的产物:

n_D^{25} 1.5283

元素分析: C₁₇H₁₈F₅N₃O₂S₁

计算值: C, 48.23; H, 4.29; N, 9.92;

实测值: C, 48.42; H, 4.38; N, 9.28。

实施例9

2-(二氟甲基)-1,6-二氢-4-(2-甲基丙基)-5-(3-甲基-1H-吡唑-1-基羰基)-6-(三氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯

将 14.70 g (0.0351 mol) 2-(二氟甲基)-4-(2-甲基丙基)-5-(3-甲基-1H-吡唑-1-羰基)-6-(三氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯和 1.45 g (0.0384 mol) NaBH_4 在 100 ml DMF 中反应, 经过酸性水溶液处理后, 得到 14.7 g 粗制产物。经硅胶层析, 用 10% EtOAc/己烷洗脱, 接着用丙酮/己烷重结晶, 得到 2.17 g (5.15 mmol, 收率 15%) 实施例 9 的产物: mp 160-164 °C。

元素分析: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_3\text{F}_5$

计算值: C, 51.31; H, 4.78; N, 9.97

实测值: C, 51.42; H, 4.83; N, 10.03

实施例 10

2-(二氟甲基)-1,2-二氢-4-(2-甲基丙基)-5-(1H-吡咯-1-羰基)-6-(三氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯

将 12.4 g (0.0307 mol) 2-(二氟甲基)-4-(2-甲基丙基)-5-(1H-吡咯-1-羰基)-6-(三氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯和 1.23 g (0.033 mol) NaBH_4 在 100 ml DMF 中反应, 随后经酸性水溶液处理, 硅胶层析, 用 10% EtOAc/己烷洗脱, 得到 5.1 g 粗制的实施例 10 的产物。经 Kugelrohr 蒸馏 (120 °C, 1 托) 后, 得到 4.5 g (11.07 mmol, 收率 36%) 纯净的实施例 10 的产物: n_D^{25} 1.5088。

元素分析: $C_{18}H_{19}N_2O_3F_5$

计算值: C, 53.20; H, 4.71; N, 6.89

实测值: C, 53.31; H, 4.75; N, 6.84.

实施例 11 和 12

2-(三氟甲基)-1,2-二氢-4-(2-甲基丙基)-5-(1H-吡咯-1-羰基)-6-(二氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯(实施例 11)和 2-(三氟甲基)-1,6-二氢-4-(2-甲基丙基)-5-(1H-吡咯-1-羰基)-6-(二氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯(实施例 12)

将 5.43 g (0.0134 mol) 2-(三氟甲基)-4-(2-甲基丙基)-5-(1H-吡咯-1-基羰基)-6-(二氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯和 0.5952 g (0.0158 mol) $NaBH_4$ 在 60 ml DMF 中反应, 经水溶液处理后, 得到 6.1 g 粗制产物。经硅胶层析, 用 7% EtOAc/己烷洗脱, 得到 3.6 g 产物, 再经第二次硅胶层析, 用 7% EtOAc/己烷洗脱, 得到两个馏分。经 Kugelrohr 蒸馏(110°C, 0.05 托)后, 通过 NMR 光谱证实第一个馏分为 1:1 的 1,2-和 1,6-二氢异构体的混合物(实施例 11, 1.66 g, 4.09 mmol, 收率 30%): $n_D^{25} 1.5057$ 。

元素分析: $C_{18}H_{19}F_5N_2O_3$

计算值: C, 53.18; H, 4.71; N, 6.89

实测值: C, 53.48; H, 4.86; N, 6.92.

对第二个馏分进行 Kugelrohr 蒸馏(110°C, 0.05 托),

得到 1.09 g (2.68 mmol, 20% 收率) 产物。经 NMR 光谱证实, 这是 1,2-和 1,6-二氢异构体的混合物 (12:1) (实施例 12): n_D^{45} 1.5081。

元素分析: $C_{18}H_{19}F_5N_2O_3$

计算值: C, 53.18; H, 4.71; N, 6.89

实测值: C, 53.36; H, 4.87; N, 6.84

实施例 13

2-(二氟甲基)-1,2-二氢-4-(2-甲基丙基)-5-(1H-吡咯-1-基羰基)-6-(1-甲基乙基)-3-吡啶羧酸甲酯

于 70 °C 下, 将 8.2 g (0.0236 mol) 2-(二氟甲基)-4-(2-甲基丙基)-5-(1H-吡咯-1-基羰基)-6-(1-甲基乙基)-3-吡啶羧酸甲酯和 1.1361 g (0.030 mol) $NaBH_4$ 在 70 ml DMF 中反应 8 小时, 经酸性水溶液处理后, 得到 7.8 g 粗制产物。对该粗制产物进行硅胶层析, 用 9% EtOAc / 己烷洗脱, 得到 1.2 g 不纯的产物, 对该物质进一步用硅胶层析, 用 5% EtOAc / 己烷作洗脱液, 得到 0.660 g (1.73 mmol, 收率 7%) 实施例 13 的产物: n_D^{46} 1.5386。

元素分析: $C_{20}H_{26}F_2N_2O_3$

计算值: C, 63.14; H, 6.89; N, 7.36

实测值: C, 63.01; H, 6.84; N, 7.44

实施例 14

2-(二氟甲基)-1,2-二氢-4-(2-甲基丙基)-5-(3-氟-1H-吡唑-1-基羰基)-6-(三氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯和2-(二氟甲基)-1,6-二氢-4-(2-甲基丙基)-5-(3-氟-1H-吡唑-1-基羰基)-6-(三氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯(3.3:1的混合物)

在70 ml DMF中,将5.94 g (0.014 mol) 2-(二氟甲基)-4-(2-甲基丙基)-5-(3-氟-1H-吡唑-1-基羰基)-6-(三氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯和0.5992 g (0.0158 mol) NaBH_4 反应,经酸性水溶液处理后,得到7.0 g 粗制产物。经硅胶层析,用10% EtOAc/己烷洗脱,随后经Kugelrohr 蒸馏(120℃, 0.05 托),得到3.3:1的1,2-和1,6-二异构体的混合物: n_D^{20} 1.4937.

元素分析: $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_3$

计算值: C, 48.01; H, 4.03; N, 9.88

实测值: C, 47.99; H, 4.06; N, 9.87.

实施例 15

2-(二氟甲基)-1,6-二氢-4-(2-甲基丙基)-5-(1-吡咯烷基羰基)-6-(三氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯

65℃下,于100 ml DMF中,将10 g (0.0245 mol) 2-(二氟甲基)-4-(2-甲基丙基)-5-(1-吡咯烷基羰基)-6-(三氟甲基)-3-吡啶羧酸甲酯和

1. 0615 g (0. 028 mol) NaBH_4 反应, 经过酸性水溶液处理后, 得到 7. 8 g 粗制产物。对所得产物用硅胶层析, 用 25% EtOAc / 己烷洗脱, 得到 3. 2 g 粗制产物。用二氯甲烷 / 己烷重结晶, 得到 0. 96 g (2. 34 mmol, 收率 9. 5%) 结晶固体产物。经 NMR 分析证实, 该物质中含 35% 二氯甲烷 (作为溶剂化物): mp 199 - 200 °C。

元素分析: $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{F}_5\text{N}_2\text{O}_3$ (含 35 mol% 二氯甲烷)

计算值: C, 50. 08; H, 5. 43; N, 6. 37

实测值: C, 50. 03; H, 5. 44; N, 6. 38

苗前除草剂实例

如前所述, 本发明的化合物可有效地用作除草剂, 尤其是苗前除草剂。表 A 和表 B 给出了本发明化合物苗前除草活性试验的测定结果。根据对各植物的抑制百分率来确定表 A 和表 B 中所用的除草等级。表 A 和表 B 中的除草等级代号定义如下:

抑制%	等级
0 - 24	0
25 - 49	1
50 - 74	2
75 - 100	3
未种植	—

对种植的植物而言, 若无数据, 则以 N 或空白表示。

对本发明的某些化合物而言, 按百分之十增量作为抑制百分比 (或对照百分比) 的原始记录数据。若要采用这一系统, 可采用以

上换算表,通过数学计算,将百分比转换成上述的等价系统。

对杂草的苗前活性

按如下方法进行一组苗前试验:

将表土置于盘内,由盘的顶层向下压至0.95至1.27 cm的深度。将若干单子叶和双子叶一年生植物的预定量的种子和/或各种多年生植物的营养繁殖体置于土壤表层。在播种或加入了营养繁殖体之后,将装填在盘内的用以修平的土壤称入另一盘内。将已知量的试验化合物溶解于或混悬于适宜的有机溶剂或水中,并与作为载体的丙酮或水结合施用。将该溶液或混悬液与上述盖土充分混合,并将除草剂/土壤混合物用作前述预备的盘的覆盖层。在下面的表A中,活性成份的量相当于11.2 kg/ha的施用比率。经过处理后,将盘移至暖房的平台,根据需要予以施水,以得到足够的水份,以便发芽、生长。

在种以及处理后约10—14天(通常为11天)后,对盘内物进行观察,记录结果。

在一组苗前活性试验中所采用的植物通常视为杂草,其试验数据列在表A中;用各栏上面沿斜列打印的词头字母代表该植物:

C A T H — 加拿大蓟

C O B U — 欧龙牙草

V E L E — 绒毛叶

M O G L — 朝颜花

C O L Q — 普通藜

P E S W — 宾州蓼

R H Q G — 匍匐冰草

D O B R — 旱雀麦

B Y G R — 稗

A N B C — 早熟禾

I N M U — 芥菜

W I B W — 金 麦

Y E N S - 黄 Nutsedge *

R H J G 约翰逊草根茎 *

S E J G - 约翰逊草苗

* 表示由营养繁殖体培育得到的植物

在表 A 中，第二栏为试验化合物的施用比例（以 kg/ha 表示）。

Table A

Ex. No.	Rate kg/ha	Y	A	S	D	B	M	C	V	I	W	C	C	P	R	R
		e	n	e	o	y	o	o	e	n	i	a	o	e	h	h
		n	b	j	b	g	g	b	l	m	b	t	l	s	q	j
		s	g	g	r	r	l	u	e	u	w	h	q	w	g	g
1	11.21	3			3	3	3	3	3			3	3	3	3	3
2	11.21	3			3	3	3	3	3			3	3	3	3	3
3	11.21	2	3	3	3	3	3	2	3	3	3					
4	11.21	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3					
5	11.21	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3					
6	11.21	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3					
7	11.21	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3					
8	11.21	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3					
9	11.21	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3					
10	11.21	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3					
11	11.21	2	3	3	3	3	3	1	3	3	2					
12	11.21	2	3	3	3	3	3	0	3	3	3					
13	11.21	3	3	3	3	3	2	0	3	3	3					
14	11.21	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3					
15	11.21	0	3	3	3	3	2	0	3	3	3					

对杂草和作物的苗前活性

在另一组试验中，在有作物植物存在的情况下，用杂草试验本发明化合物的苗前活性，试验采用下述步骤：

将表土过筛，使之通过 1/2 英寸 (1.27 cm) 的筛网。在某些试验中，将肥料加到表土中，而在另一些试验中不用肥料。然后通过暴露于溴甲烷中或通过加热，对上述混合物进行消毒。

将表土混合物置于铝盘内，并由盘顶层向下压成约 1.27 cm 的深度。将若干单子叶和双子叶一年生植物各自预定量的种子和当地著名的各种多年生植物的营养繁殖体置于土壤表层。在播种或加入了营养繁殖体之后，将装填在盘内，用以修平的土壤称入另一盘内。将已知量的试验化合物溶解或混悬于丙酮或适宜的有机溶剂，制成 1% 的溶液或混悬液，并按预定的比例，喷雾洒在盖土上。使喷射液与盖土彻底混合，并将除草剂/土壤混合物用作前述预备的盘的覆盖层。将未经处理的土用作对照盘的覆盖层。另外，也可用上述盖土覆盖盘，再将除草剂溶液均匀喷洒在土壤表面上。采用后一方法时，试验数据与所述“表面应用”密切相关。在以下表 B 中，显示了所应用的活性成份的数量。经过处理后，将盘移至暖房的平台。按需要，向各盘施以水份，以便发芽和生长。观察各植物的生长，并根据需要采取修正措施（暖房烟熏消毒、杀虫处理等）。

在经过播种和处理约 10—14 天（通常为 11 天）后，对盘内进行观察，记录结果。

下面的表 B 中给出了在有作物植物存在下对杂草的苗前活性试

验数据。在这些试验中，按照各栏上方沿斜列印刷的栏标题代表植物，第二栏为试验化合物施用比例（ kg/ha ）。所述栏标题为：

S O B E — 大豆

V E L E — 绒毛叶

S U B E — 甜菜

D O B R — 旱雀麦

W H E Z — 小麦

P R M I — 黍

R I C E — 稻

B Y G R — 稗

G R S O — 高粱

L A C G — 红色马唐

C O B U — 欧龙牙草

G R F T — 狗尾草

W I B W — 金荞麦

C O R N — 玉米

M O G L — 朝颜花

C O T Z — 棉花

H E S E — 大果田

R A P E — 油菜

C O L Q — 普通藜

C O C W — 普通繁缕

P E S W — 宾州蓼

表 B

Ex. No.	Rate kg/ha	S	C	R	C	W	M	H	C	V	W	R	G	C	D	P	B	L	G	S	C	P	
		o o a o i o e e h i r o o r y a r u o e																					
		b t p b b g s c l e c s r b m g c f b l s																					
		e z e u w l e w e z e o n r i r g t e q w																					
1	5.6050	90	90	100	90	100	90	100	95	100	100	100	95	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	1.1210	85	70	100	80	100	95	100	100	100	100	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.5605	80	30	100	80	95	95	95	100	100	80	100	100	80	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.2803	75	15	100	70	95	95	100	95	95	70	100	100	70	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.1401	65	10	75	55	98	90	40	95	95	40	98	100	95	100	95	100	100	100	100	100	100	100
	0.0701	60	15	10	20	25	75	30	85	80	30	85	100	98	100	95	100	95	95	100	95	100	95
	0.0350	20	10	15	30	55	85	15	80	75	20	80	100	95	100	95	100	100	80	100	95	100	95
	0.0175	15	0	10	25	30	60	15	55	20	15	90	95	80	100	98	50	90	35	0.0087	15	0	N
	0.0087	15	0	N	25	10	55	0	15	10	0	25	60	70	35	85	35	20	15	0.0044	0	0	0
	0.0044	0	0	0	0	15	20	0	10	0	0	15	40	20	90	85	30	N	15	5.6050	95	75	100
2	5.6050	95	75	100	90	100	95	100	100	100	95	100	100	95	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	1.1210	90	25	80	N	90	90	100	100	100	50	100	100	100	100	100	100	100	95	95	100	95	100
	0.5605	90	35	100	85	95	90	95	100	95	80	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.2803	85	0	40	40	85	85	90	95	90	40	90	100	100	100	100	100	95	100	95	100	95	100
	0.1401	75	0	100	75	95	90	80	95	95	85	90	100	100	100	100	100	95	100	100	100	95	100
	0.0701	50	0	100	40	90	80	40	90	90	70	95	100	100	100	100	100	85	95	100	85	95	100

表 B (续)

Ex. No.	Rate kg/ha	S	C	R	C	W	M	H	C	V	W	R	G	C	D	P	B	L	G	S	C	P	
		o o a o i o e o e h i r o o r y a r u o e																					
		b t p b e z e u w l e s c l e c s r b o r b m g c f b l s																					
		e z e e w e z e o n r i r g t e q w																					
2	0.0350	25	0	100	25	70	60	10	90	85	15	0	100	95	100	95	50	N	90				
	0.0175	20	25	50	20	35	0	25	35	40	5	0	95	90	100	100	35	75	90				
	0.0087	30	20	85	35	30	15	5	15	25	40	0	35	80	100	80	35	N	40				
	0.0044	0	0	100	0	N	0	0	50	35	20	0	40	5	95	80	20	25	50				
3	5.6000	95	70	98	75	100	90	95	100	100	100	95	100	100	100	100	100	100	100				
	1.1200	90	40	90	0	95	70	85	100	90	100	98	100	95	100	100	100	100	100				
	0.2800	65	0	85	0	75	25	70	95	75	90	90	90	50	95	100	100	100	100				
	0.0700	0	0	85	0	35	0	65	65	60	90	55	85	30	90	90	100	100	100				
	0.0175	20	0	0	0	0	0	0	35	0	30	0	45	35	80	100	85						
	0.0087	15	0	0	0	10	0	0	20	NO	45	NO	45	20	NO	NO	90	100	100				
4	5.6000	95	90	100	90	100	90	99	100	100	100	100	100	95	100	100	100	100	100				
	1.1200	95	70	95	65	100	80	95	100	95	100	95	100	95	100	100	100	100	100				
	0.2800	80	30	90	0	100	0	90	95	90	100	100	95	95	100	100	100	100	100				
	0.0700	60	45	45	0	75	30	60	95	65	70	90	75	55	95	100	100	100	100				
	0.0175	30	35	0	0	45	0	20	80	45	55	35	35	0	90	70	90	95	90				
	0.0087	0	10	0	0	0	0	5	0	20	10	0	25	0	90	75	90	100	90				

表 B (续)

Ex. No.	Rate kg/ha	S	C	R	C	W	M	H	C	V	W	R	G	C	D	P	B	L	G	S	C	P	
		o	o	a	o	i	o	e	e	o	e	h	i	r	o	o	r	y	a	r	u	o	e
		b	t	p	b	b	g	s	c	l	e	c	s	r	b	m	g	c	f	b	l	s	
		e	z	e	u	w	l	e	w	e	z	e	o	n	r	i	r	g	t	e	q	w	
5	5.6000	98	95	100	95	100	98	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	1.1200	100	95	100	95	100	85	100	100	95	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	0.2800	95	50	95	0	100	50	95	100	90	100	95	100	95	90	100	100	100	100	100	100	100	
	0.0700	90	35	90	35	95	0	90	95	90	90	95	100	70	100	100	100	100	100	100	100	100	
6	0.0175	75	0	70	0	95	0	85	100	90	45	90	90	70	90	70	90	95	95	100	95	95	
	0.0044	40	15	20	0	65	0	25	85	40	25	30	15	20	75	45	90	100	90	90	100	90	
	5.6000	95	90	100	75	100	95	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	1.1200	95	75	98	60	95	90	95	100	90	100	100	100	95	100	100	100	100	100	100	100	100	
7	0.2800	90	0	95	0	100	40	90	100	85	95	100	100	95	95	100	100	100	100	100	100	100	
	0.0700	60	0	85	0	95	0	80	100	90	95	85	95	40	85	100	100	100	100	100	100	100	
	0.0175	20	0	75	0	65	0	100	35	75	65	60	0	45	75	95	100	95	100	95	100	95	
	0.0044	0	0	0	0	20	0	0	60	0	0	25	10	0	0	0	60	90	0	60	90	0	
7	5.6000	95	90	95	80	100	80	95	100	95	100	100	100	95	100	100	100	100	100	100	100	100	
	1.1200	90	70	90	10	100	30	90	100	90	100	100	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	0.2800	30	15	90	0	60	30	30	90	70	90	90	95	25	75	100	100	100	100	100	100	100	
	0.0700	10	10	75	0	20	0	70	60	60	30	50	55	30	60	55	90	100	90	100	90	90	

表 B (续)

Ex. No.	Rate kg/ha	S	C	R	C	W	M	H	C	V	W	R	G	C	D	P	B	L	G	S	C	P
		o	o	a	o	i	o	e	o	e	h	i	r	o	o	r	y	a	r	u	o	e
		b	t	p	b	b	g	s	c	l	e	c	s	r	b	m	g	c	f	b	l	s
		e	z	e	u	w	l	e	w	e	z	e	o	n	r	i	r	g	t	e	q	w
	0.0175	0	0	40	0	0	0	0	0	0	0	0	40	0	0	0	10	0	95	75		
	0.0087	0	0	0	0	0	0	NO	0	0	0	20	10	0	0	0	NO	95	20			
8	5.6000	90	95	100	55	100	90	95	100	90	100	100	100	98	100	100	100	100	100	100	100	100
	1.1200	75	75	90	0	100	40	90	100	90	100	100	100	90	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.2800	45	20	90	20	95	25	90	100	90	90	95	100	75	95	100	100	100	100	100	100	100
	0.0700	0	0	45	0	0	0	70	0	40	45	40	50	50	70	90	90	90	100	95		
	0.0175	NO	15	0	0	0	0	0	0	20	10	NO	35	0	0	25	65	100	40			
	0.0087	30	20	20	0	0	25	0	NO	0	0	0	0	15	0	0	0	50	0			
9	5.6000	95	60	100	70	100	85	90	100	90	100	98	100	95	100	100	100	100	100	100	100	100
	1.1200	90	30	90	0	100	70	90	100	90	100	100	100	95	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.2800	25	25	75	0	85	0	75	100	90	100	98	98	40	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.0700	10	10	40	0	55	0	0	20	45	55	70	50	35	85	90	85	100	85			
	0.0175	0	NO	0	0	0	0	0	0	0	0	35	45	0	0	25	85	30	45			
	0.0087	0	0	0	0	0	0	0	0	25	0	NO	20	0	NO	NO	0	NO	40			
10	5.6000	90	90	95	35	100	80	95	100	95	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	1.1200	90	35	95	0	90	55	80	100	80	100	99	100	90	100	99	100	100	100	100	100	100
	0.2800	25	0	70	0	95	0	20	95	65	90	95	90	20	100	100	100	100	100	100	100	100

表 B (续)

Ex. No.	Rate kg/ha	S	C	R	C	W	M	H	C	V	W	R	G	C	D	P	B	L	G	S	C	P		
		o o a o i o e o e h i r o o r y a r u o e																						
		b t p b b g s c l e c s r b m g c f b l s																						
		e z e u w l e w e z e o n r i r g t e q w																						
11	0.0700	5	0	70	0	0	0	0	35	0	90	90	55	25	70	95	80	100	55					
	0.0175	0	0	0	0	0	0	30	20	0	55	25	20	0	35	40	80	20						
	0.0087	0	0	0	0	0	0	0	0	0	55	35	25	0	0	0	60	25						
	5.6000	85	65	90	55	95	65	90	100	90	100	100	100	95	100	100	100	100	100	100				
	1.1200	0	15	90	0	90	35	70	95	65	95	100	100	40	90	95	100	100	100					
12	0.2800	20	0	0	0	0	0	0	0	85	50	65	40	70	60	95	95							
	0.0700	0	NO	0	0	25	0	0	35	0	20	0	0	0	0	30	35	0						
	0.0175	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	0.0087	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	5.6000	90	70	90	60	100	65	90	100	90	100	100	100	95	100	100	100	100	100					
13	1.1200	40	10	80	0	90	0	90	95	70	100	95	100	90	100	100	100	100						
	0.2800	40	10	55	0	70	0	0	0	70	75	80	15	80	95	95	100	90						
	0.0700	20	15	25	0	35	0	0	0	35	30	30	0	30	40	80	100	65						
	0.0175	0	15	0	0	40	0	NO	0	0	35	0	0	0	0	0	0	0						
	0.0087	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
13	5.6000	50	25	90	0	100	35	90	100	90	100	100	95	100	100	100	100	100						
	1.1200	30	0	90	5	95	45	45	90	65	85	90	95	25	95	100	100	100						

表 B (续)

Ex. No.	Rate kg/ha	S	C	R	C	W	M	H	C	V	W	R	G	C	D	P	B	L	G	S	C	P	
		o o a o i o e o e h i r o o r y a r u o e																					
		b t p b u w l e s c l e c s r b m g c f b l s																					
		e z e w e z e o n r i r g t e q w																					
	0.2800	10	0	25	0	30	40	0	0	0	25	10	15	25	50	25	55	100	60				
	0.0700	0	30	0	0	NO	0	NO	20	25	0	0	0	0	0	0	0	30	0				
	0.0175	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0				
	0.0087	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	NO	0				
14	5.6000	100	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	1.1200	100	85	100	95	100	95	100	95	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.2800	95	80	100	90	100	85	95	100	95	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.0700	95	10	95	0	100	55	70	100	80	95	80	100	60	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.0175	0	0	60	25	60	0	0	40	20	55	25	60	20	70	95	90	100	90				
	0.0087	0	0	90	30	40	0	0	45	0	45	0	65	0	50	75	95	100	95				
*15	5.6000	85	65	95	40	100	95	90	100	95	100	100	99	98	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	1.1200	70	5	65	30	95	80	20	95	25	95	100	95	90	90	95	95	100	90				
	0.2800	45	5	70	10	90	55	60	95	35	85	100	85	85	90	100	90	99	90				
	0.0700	20	25	0	30	65	0	10	55	0	35	60	55	50	65	75	75	100	75				
	0.0175	15	0	0	0	30	0	0	65	0	0	40	0	5	30	0	85	10					

对杂草出苗后的活性

将表土置于底部带有小孔的盘内，并以盘的顶层向下压至 0.95 至 1.27 cm 的深度。将若干双子叶和单子叶一年生植物各自预定量的种子和/或多年生植物的营养繁殖体置于土壤上，并将其压入土壤表层。用土覆盖种子和/或营养繁殖体，并将表面修平。然后将盘置于暖房内的平台上，按发芽和生长所需的水量施水。在植物达到理想的年龄（两周或三周）后，将各个盘（除对照盘外）移至喷雾室，通过喷嘴进行喷射。喷雾溶液或混悬液中含大约 0.4%（体积）乳化剂和足量的待用化学试剂，可形成 11.2 kg 活性成份/ha 的施用比例；而溶液或混悬液的总施用量相当于 1870 L/ha（200 加仑/亩）。将盘放回暖房，如前所述予以施水，在大约 10—14 天（通常 11 天）后，与对照盘的情况作比较，观察对植物的损害。在这组试验中，所采用的植物与第一组苗前活性试验中所用的相同，植物的代号与表 A 所示的相同

表 C

Ex. No.	Rate kg/ha	Y A S D B M C V I W C C P R R e n e o y o o e n i a o e h h n b j b g r l u e u w h q w g g s g r l u e u w h q w g g																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
5	11.21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	11.21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	11.21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	11.21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

本发明的除草组合物（包括在使用前稀释的浓缩液）可含有至少一种活性成份和呈液体或固体形式的佐剂。组合物的制备方法是：将活性成份同包括稀释剂、扩散剂、载体和调节剂的佐剂混合，形成呈细分的颗粒固体、细粒、小丸、溶液、分散体或乳浊液形式的组合物。因此，可以相信，活性成份能够同下述形式的佐剂结合使用，这些佐剂包括细分的固体、有机源液体、水、湿润剂、分散剂、乳化剂或这些佐剂的适宜的混合物。

适宜的湿润剂可包括：烷基苯和萘磺酸烷酯，硫酸脂肪醇酯，胺或酰胺，异硫代硫酸钠的长链酸酯，硫代琥珀酸钠酯，石油磺酸盐，磺化植物油，二叔炔属甘醇，烷基苯酚（尤其是异辛基苯酚和壬基苯酚）的聚乙二醇衍生物和己糖醇酐（如：山梨糖醇酐）的单一高级脂肪酸酯的聚乙二醇衍生物。优选的分散剂是甲基纤维素、聚乙烯醇、木质磺酸钠、聚合烷基萘磺酸盐、萘磺酸钠以及聚亚甲基双萘磺酸盐。

湿性粉末分散的组合物，它含有一种或多种活性成份，一种惰性固体扩散剂，以及一种或多种湿润剂和分散剂。惰性固体扩散剂通常取自矿物，例如天然粘土、硅藻土和由二氧化硅衍生的合成矿物等。这类扩散剂的例子包括高岭土、活性白土和合成硅酸镁。本发明的湿性粉末通常含约 0.5—6.0 份（最好是 5—20 份）活性成分、约 0.25 至 2.5 份（最好是 1—1.5 份）湿润剂、约 0.25 至 2.5 份（最好是 1.0—1.5 份）分散剂和 5 至大约 9.5 份（最好是 5—5.0 份）惰性固体扩散剂，所有的份数均按全部组合物的重量计。需要时，可用缓蚀或防沫剂或两者代替 0.1 至 2.0 份固体惰性扩散剂。

其它配方包括含 0.1% 至 60% (重量) 活性成份和适宜扩散剂的粉末浓缩物; 这类粉尘剂在应用时可按约 0.1%—10% (重量) 的浓度稀释。

含水混悬液或乳油液的制备方法是: 将水不溶的活性成分和乳化剂的非水溶液与水一起搅拌, 直至均匀, 然后均化得到细碎颗粒的稳定乳油液。所形成的浓的水混悬液的特点是其粒径极小, 因而稀释和喷雾后, 覆盖面非常均匀。这些配方的适宜浓缩液含大约 0.1—60% (重量)、最好是 5—50% (重量) 活性成份, 其上限由溶剂中活性成份的溶解度范围决定。

浓缩液通常包含活性成份、水不溶混的或部分水不溶混的溶剂以及表面活性剂。本发明用于活性成份的适宜溶剂包括二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、N-甲基-吡咯烷酮、烃以及水不混溶的醚、酯或酮。然而, 通过将活性成分溶解于溶剂中, 可制成其它高浓度的液体浓缩液, 然后(例如用煤油)稀释成喷洒浓度。

本发明的浓缩液组合物一般包含大约 0.1 至 95 份(最好是 5—60 份)活性成份, 约 0.25 至 50 份(最好是 1—25 份)表面活性剂, 需要时, 可包含 4 至 94 份溶剂, 所有的份数均以乳油的总重量为基准进行计算。

颗粒剂是物理上稳定的颗粒组合物, 它包含附着于或分布贯穿于惰性细碎颗粒扩散剂基质的活性成份。为促进活性成份从颗粒中滤出, 可在组合物中加入诸如上面所列的表面活性剂。实用的细粒矿物扩散剂的例子是天然粘土、叶蜡石、伊利石和蛭石。优选的扩散剂是多孔的吸收预成型细粒, 例如预成型的过筛硅镁土细粒或热膨胀的蛭石细粒, 以及细碎的粘土, 例如高岭土、水合硅镁土或膨

润土。这些扩散剂与活性成份一起喷射或混合形成除草颗粒剂。

本发明的颗粒剂组合物可含约 0.1 至 30 份活性成份（以每 100 份重量粘土计）以及 0 至大约 5 份表面活性剂（以每 100 份重量粘土细粒计）。

本发明的组合物还可含其它添加物，例如肥料、其它除草剂、其它农药、安全剂等，它们用作佐剂，或与上述任何佐剂混合使用。用于同本发明活性成份混合的化学试剂包括三嗪、尿素、氨基甲酸酯、乙酰胺、N-乙酰苯胺、尿嘧啶、乙酸或苯酚衍生物、硫代氨基甲酸酯、三唑、苯甲酸、腈、联苯醚、咪唑啉酮等，例如：

杂环氮/硫衍生物

2-氯-4-乙氨基-6-异丙氨基-S-三嗪

2-氯-4,6-双(异丙氨基)-S-三嗪

2-氯-4,6-双(乙氨基)-S-三嗪

3-异丙基-1H-2,1,3-苯并噻二嗪-4-(3H)-酮
-2,2-二氧化物

3-氨基-1,2,4-三唑

6,7-二氢二吡啶并(1,2- α :2',1'-C)-吡嗪鎓
盐

5-溴-3-异丙基-6-甲基尿嘧啶-1,1'-二甲基-4,
4'-联吡啶鎓

2-(4-异丙基-4-甲基-5-氧-2-咪唑啉-2-基)-

3-喹啉羧酸

2-(4-异丙基-4-甲基-5-氧-2-咪唑啉-2-基)烟

酸异丙胺盐，

6 - (4 - 异丙基 - 4 - 甲基 - 5 - 氧 - 2 - 咪唑啉 - 2 - 基) - 间甲苯甲酸甲酯和 2 - (4 - 异丙基 - 4 - 甲基 - 5 - 氧 - 2 - 咪唑啉 - 2 - 基) 对甲苯甲酸甲酯。

尿 素

N - (4 - 氯苯氧基) 苯基 - N , N - 二甲基尿素，
N , N - 二甲基 - N ' - (3 - 氯 - 4 - 甲苯基) 尿素
3 - (3 , 4 - 二氯苯基) - 1 , 1 - 二甲基尿素，
1 , 3 - 二甲基 - 3 - (2 - 苯并噻唑基) 尿素，
3 - (对氯苯基) - 1 , 1 - 甲基尿素，
1 - 丁基 - 3 - (3 , 4 - 二氯苯基) - 1 - 甲基尿素，
2 - 氯 - N [(4 - 甲氧基 - 6 - 甲基 - 3 , 5 - 三嗪 - 2 - 基) 氨基] - 苯磺酰胺
2 (((((4 , 6 - 二甲基 - 2 - 嘧啶基) 氨基) 羰基) 氨基) 磺酰基) 苯甲酸甲酯，
2 - (甲基 2 - ((((4 , 6 - 二甲基 - 2 - 嘧啶基) 氨基) 羰基) 氨基) 磺酰基)) 苯甲酸乙酯，
2 ((4 , 6 - 二甲氧基嘧啶 - 2 - 基) 氨基羰基) 氨基磺酰甲基) 苯甲酸甲酯
2 - (((((4 - 甲氧基 - 6 - 甲基 - 1 , 3 , 5 - 三嗪 - 2 - 基) 氨基) 羰基) 氨基) 磺酰基) 苯甲酸甲酯
氨基甲酸酯 / 硫羟氨基甲酸酯
二乙基二硫代氨基甲酸 2 - 氯烯丙基酯
N , N - 二乙基硫羟氨基甲酸 S - (4 - 氯苄基) 酯
N - (3 - 氯苯基) 氨基甲酸异丙基酯

N, N-二异丙基硫羟氨基甲酸 S-2, 3-二氯烯丙基酯
S-N, N-二丙基硫羟氨基甲酸酯
N, N-二丙基硫羟氨基甲酸 S-丙基酯
N, N-二异丙基硫羟氨基甲酸 S-2, 3, 3-三氯烯丙基酯

乙酰胺 / N-乙酰苯胺 / 苯胺 / 酰胺

2-氯-N, N-二烯丙基乙酰胺

N, N-二甲基-2, 2-二苯基乙酰胺

N-(2, 4-二甲基-5-[(三氟甲基)磺酰基]氨基)苯基)

乙酰胺 N-异丙基-2-乙酰苯胺

2', 6'-二乙基-N-甲氧基甲基-2-氯-N-乙酰苯胺,

2'-甲基-6'-乙基-N-(2-甲氧基内-2-基)-2-氯-N-乙酰苯胺

α, α, α -三氯-2, 6-二硝基-N, N-二丙基-对甲苯胺

N-(1, 1-二甲基丙炔基)-3, 5-二氯苯甲酰胺

酸 / 酯 / 醇

2, 2-二氯甲酸

2-甲基-4-氯苯氧基乙酸

2, 4-二氯苯氧基乙酸

2-[4-(2, 4-二氯苯氧基)苯氧基]丙酸甲酯,

3-氨基-2, 5-二氯苯甲酸,

2-甲氧基-3, 6-二氯苯甲酸,

2, 3, 6-三氯苯基乙酸

N-1-萘基邻氨基甲酰苯甲酸

5 - (2 - 氯 - 4 - (三氟甲基) 苯氧基) - 2 - 硝基苯甲酸钠
4, 6 - 二硝基 - 邻 - 仲 - 丁基苯酚 N - (磷酰甲基) 甘氨酸,
及其盐

2 - (4 - ((5 - (三氟甲基) - 2 - 吡啶基) 氧) 苯氧基) -
丙酸丁酯,

醚

2, 4 - 二氯苯基 - 4 - 硝基苯基醚

2 - 氯 - α, α, α - 三氟 - 对甲苯基 - 3 - 乙氧基 - 4 - 硝基二
苯基醚

5 - (2 - 氯 - 4 - 三氟甲基苯氧基) - N - 甲基磺酰基 2 - 硝
基苯甲酰胺

1' - (卡巴乙氧基) 乙基 5 - (2 - 氯 - 4 - (三氟甲基) 苯
氧基) - 2 - 硝基苯甲酸酯

其 它

2, 6 - 二氯苄腈

甲肿酸 - 钠

2 - (2 - 氯苯基) 甲基 - 4, 4 - 二甲基 - 3 - 异恶唑烷酮

7 - 恶二环 (2. 2. 1) 庚烷, 1 - 甲基 - 4 - (1 - 甲基乙基)
- 2 - (2 - 甲基苯基甲氧基) - , 外 -

用于同活性成份混合的肥料包括硝酸铵、尿素、碳酸钾和过磷
酸钙。其它有用的添加物包括使植物生物体生根和生长的肥料, 例
如堆肥、粪、腐殖土、砂等。

以下若干实施例说明上述类型的除草配方。

I	油	重量百分比
A) 实施例 3 的化合物		11.0
有机磷酸盐复合物的		
游离酸或芳族或		
脂族巯水碱 (如:		
GAFAC RE-610		
即 G A F 公司的注		
册商标)		5.59
聚乙二醇 / 聚丙二		
醇与丁醇的嵌段共		
聚物 (如: Tergitol		
X H, 即联合碳化物		
公司的注册商标)		1.11
苯 酚		5.34
一氯苯		76.96

		100.00
 B) 实施例 14 的化合物		 25.00
有机磷酸盐复合物的		
游离酸或芳族或脂族		
巯水碱 (如: GAFAC		

RE-610, 即 GAF 公司的注册商标)	5.00
聚乙二醇/聚丙二醇与丁醇的嵌段共聚物 (如: Tergitol XH)	1.60
苯酚	4.75
一氯苯	63.65
	<hr/>
	100.00

II 流动剂

	重量百分比
A) 实施例 2 的化合物	25.00
甲基纤维素	0.3
硅补强剂	1.5
木质磺酸钠	3.5
N-甲基-N-油烯基-牛磺酸钠	2.0
水	67.7
	<hr/>
	100.00
B) 实施例 1 的化合物	45.00
甲基纤维素	3
硅补强剂	1.5
木质磺酸钠	3.5

N-甲基-N-油烯基	
一牛磺酸钠	2.0
水	47.7
	<hr/>
	100.00

III 可湿性粉剂

重量百分比

A) 实施例 5 的化合物	25.00
木质磺酸钠	3.0
N-甲基-N-油	1.0
烯基-牛磺酸钠	
无定形二氧化硅	71.0
(合成的)	
	100.00
B) 实施例 7 的化合物	80.00
二辛基硫代琥珀酸钠	1.25
木质磺酸钙	2.75
无定形二氧化硅(合	
成的)	16.00
	100.00
C) 实施例 6 的化合物	10.00
木质磺酸钠	3.0

N-甲基-N-油烯基-

牛磺酸钠

1.0

高岭土

86.0

100.00

I V 粉尘剂

重量百分比

A) 实施例 13 的化合物

2.0

硅镁土

98.0

100.00

B) 实施例 10 的化合物

60.0

蒙脱土

40.0

100.00

C) 实施例 11 的化合物

30.0

乙二醇

1.0

膨润土

69.0

100.00

D) 实施例 13 的化合物

1.0

硅藻土

99.0

100.00

颗 粒 剂

	重量百分比
A) 实施例 4 的化合物	15.0
硅藻土颗粒 (20 / 40 目)	85.0
	100.00
B) 实施例 6 的化合物	30.0
硅藻土 (20 / 40 目)	70.0
	100.00
C) 实施例 8 的化合物	1.0
乙二醇	5.0
亚甲基蓝	0.1
叶蜡石	93.9
	100.00
D) 实施例 10 的化合物	5.0
叶蜡石 (20 / 40 目)	95.0
	100.00

在按照本发明的方法操作时，将有效量的本发明化合物施加到含有种子或营养繁殖体的土中，或者按任何适宜的方式将其加到土壤介质中。可通过惯用方法，如采用动力喷粉剂、宽幅喷雾机和手

压喷洒器以及喷雾喷粉器，将液体和细粒固体组合物施加到土壤中。由于低剂量时组合物的有效性，可将其制成粉剂或喷雾剂，由飞机将其撒向土壤。

活性成份的精确用量取决于多种因素，包括植物种类及其生长阶段，土壤类型和条件，降雨量及所用的具体化合物。就苗前应用或施用于土壤而言，选用剂量通常为大约 0.02 kg/h a 至大约 11.2 kg/h a ，最好是大约 $0.1 - 5.60 \text{ kg/h a}$ 。在某些情况下，这些比例可高可低。专业人员可通过本说明书（包括以上实施例）容易地确定具体情况下的最佳应用比例。

“土壤”一词在其最广泛的意义上用以包括韦伯斯特新国际词典（第二版，1961年，未删节）中所定义的所有惯用的“土壤”。因此，这一术语是指可使植物在其中生根和生长的任何物质，不仅包括土，而且包括适宜于维持植物生长的堆肥、粪、腐殖土、砂等。

虽然，根据具体的变换内容对发明作了描述，但其细节不应视为构成限制。