



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92102691.9

[51] Int. Cl.⁵
A01N 43/52

[43] 公开日 1992 年 11 月 4 日

[22] 申请日 92.4.11

[30] 优先权

[32] 91.4.18 [33] GB [31] 9108369.1

[71] 申请人 罗纳-普朗克农业有限公司

地址 英国埃塞克斯郡

[72] 发明人 M·C·克兰普

C·J·皮尔逊

[74] 专利代理机构 上海专利事务所

代理人 吴惠中

// (C07D401 / 04,235 : 32,213 : 55)

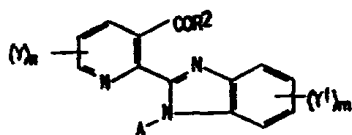
说明书页数: 37 附图页数:

[54] 发明名称 新的除草剂组合物

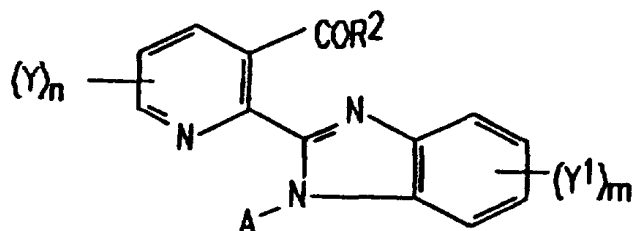
[57] 摘要

本发明涉及新型化合物, 及其制备方法, 含此化合物的组合物及其作为除草剂的使用。

本发明提供了如通式 I 的苯并咪唑基的衍生物:



1. 一种通式 I 的苯并咪唑衍生物:



其特征在于其中

Y 代表:

一个由一个或数个, 可以是相同的或不不同的 R^1 基团所任意取代的, 至多含有 8 个碳原子的, 直链的或者支链的烷基, 链烯基或链炔基基团; 或

一个基团, 它选自 $-OR$, $-SR$, $-SR_2R_3$, 卤素, O -芳基, 氰基, $-NR_4R_5$, 芳基, 芳烷基, 硝基, 或

一个由一个或数个, 可以是相同的或不不同的 R^1 基团所任意取代的, 含有 3 到 6 个碳原子的环烷基基团;

Y^1 代表:

一个由一个或数个, 可以是相同的或不同的 R^1 基团所任意取代的, 至多包含 8 个碳原子的, 直链的或支链的烷基, 链烯基或链炔基基团; 或

一个由一个或数个, 可以是相同的或不同的 R^1 基团所任意取代的, 包含 3 至 6 个碳原子的环烷基; 或

一个基团, 它选自 $-SR$, $-OR$, $-OR^{1a}$, 卤素, 芳基, 芳烷基, O -芳基或 $-NR^7R^8$;

R^2 代表:

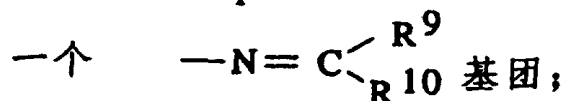
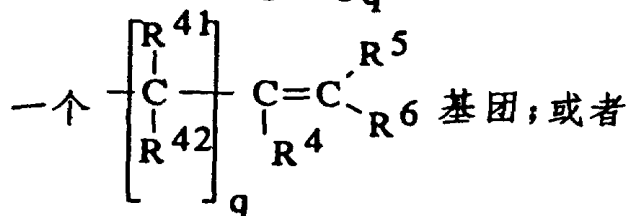
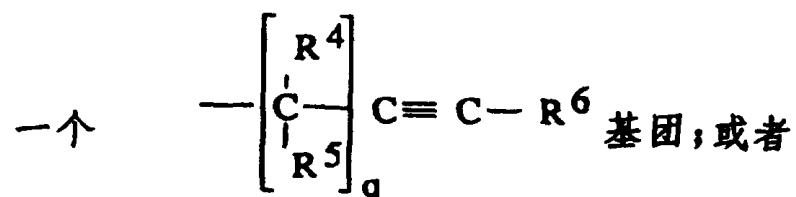
一个基团 $-OH$ 或 $-NR^7R^8$; 或

$-X-M$, 这里 X 代表氧或硫, 而

M 代表:

一个由一个或数个, 可以是相同的或不同的 R^1 基团所任意取代的, 至多包含 8 个碳原子的直链的或者支连的烷基基团; 或

一个由一个或数个, 可以是相同的或不同的 R^1 基团所任意取代的, 包含 3 至 6 个碳原子的环烷基基团; 或



A 代表基团 $-SO_2B$

B 代表:

一个由一个或数个, 可以是相同的或不同的, 选自 $-OR^3$, $S-R^3$ 和卤素基团所任意取代的, 至多包含 6 个碳原子的, 直链的或支链的烷基基团; 或

由一个或数个, 可以是相同的或不同的, 选自 $-OR^3$, $-SR^3$, R^3 和卤素的基团所任意取代的, 包含 3 至 8 个碳原子的环烷基基团;

一个基团, 它选自芳基, 芳烷基和 NR^7R^8 ;

R 代表：

由一个或数个，可以是相同的或不同的 R^1 基团所任意取代的，至多包含 8 个碳原子的，直链的或支链的烷基基团；或

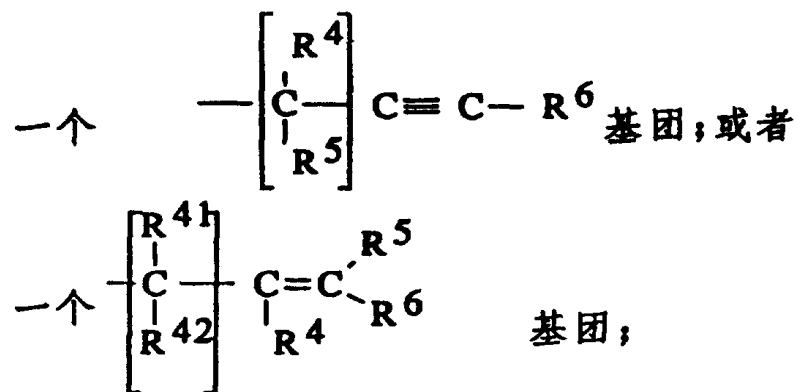
由一个或数个，可以是相同的或不同的 R^3 基团所任意取代的，包含 3 至 6 个碳原子的一个环烷基基团；

R^1 代表：

一个包含 3 至 6 个碳原子的环烷基基团；或

一个基团，它选自 $-OR^3$ ， $-SR^3$ ，卤素， R^3 或 O-芳基；

R^{10} 代表：



R^3 代表一个由一个或数个，可以是相同或不同的卤原子所任意取代的，至多包含 6 个碳原子的，直链的或支链的烷基基团；

R^4 ， R^{41} ， R^{42} 和 R^5 ，它们可以是相同的或不同的，分别代表氢或一个由一个或数个，可以是相同的或不同的卤原子所任意取代的，至多包含 6 个碳原子的，直链的或支链的烷基基团；或芳基；

R^6 代表一个选自 R^4 或芳烷基的基团；

R^7 和 R^8 ，它们可以是相同的或不同的，分别代表：

一个氢原子，或

一个基团，选自 $R -OR^3$ ， $-SR^3$ 、卤素， R^3 或 O-芳基，芳基或芳烷基；或 R^7 和 R^8 可与氮连接在一起，它们是连在包含 3 至 6 个碳原子的杂环上，而且环内有 0,1 或 2 个选自氮，氧和硫的附加杂原子；

R^9 和 R^{10} , 它们可以是相同的或不同的, 分别代表:

一个氢原子, 或

由一个或数个, 可以是相同的或不同的, 选自卤素-OR 或-S(O).R, 这里 S 是 O, 1 或 2, 的基团所任意取代的, 至多包含 8 个碳原子的, 直链的或支链的烷基基团; 或由 1 至 4 个, 可以是相同的或不同的, 选自硝基, R, -NR⁴R⁵, 卤素或-S(O).R 的基团所任意取代的一个苯基基团; 或

一个由一个或数个, 可以是相同的或不同的 R^1 基团所任意取代的, 环内包含一个或数个选自氮, 硫或氧的杂原子和 3 至 5 个碳原子的一个五节或六节杂环; 或

R^9 和 R^{10} 可以与氮连在一起, 它们连接在包含有 4 个或 5 个碳原子的杂环上, 杂环可由 1 到 3 个可以是相同的或不同的 R^3 基团所任意取代;

‘芳基’代表:

由 1 个到 4 个可以是相同的或不同的, 选自-OR³, -SR³, 卤素或 R^3 的基团所任意取代的苯基基团; 或

由一个或数个, 可以是相同的或不同的, 选自-OR³, -SR³, 卤素或 R^3 的基团所任意取代的, 在环内有一个或数个选自氮, 硫或氧的杂原子并包含 3 至 5 个碳原子的一个五节或六节杂环;

‘芳烷基’代表一个-(CR⁴R⁵)P-芳基基团;

m 代表从 1 到 4 的某个整数, 在 m 大于 1 时, Y^1 基团可以是相同的或不同的;

n 代表 0 或 1 至 3 的某个整数; p 代表 1 或 2;

q 代表 1 至 3 的某个整数;

r 代表 1 至 5 的某个整数;

在 r, p 或 q 是大于 1 的情况下, -CR⁴R⁵-基团和-CR⁴¹R⁴²基团可以是相同的或不同的;

其限制性条件为一个 Y^1 基团代表的 $-OR^{1a}$ 不是在苯并咪唑环的 4-位就是在其 5-位上。

当 n 代表 2 或 3, 在吡啶环上相邻的 5-和 6-位两个 Y 基团可以与它们相连的碳原子形成一个稠苯环或者形成环内含有 5 或 6 个碳原子和不超过 2 个杂原子的脂族环或芳族环, 此杂原子选自氧和硫的杂原子;

和由此得到的农业上可接受的盐。

2. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于:

(a) A 代表 $-SO_2NR^7R^8$; 和/或

(b) R^2 代表 $-OH$ 或 $-XM$; 和/或

(c) Y 代表由一个或数个卤原子所任意取代的, 包含 1 个或 2 个碳原子的一个烷基基团; 和/或

(d) Y^1 代表 $-OR$, 卤素, $-OR^{1a}$ 或 $-NR^7R^8$; 和/或

(e) m 代表 1 或 2; 和/或

(f) R^7 和 R^8 , 它们可以是相同的或不同的, 分别代表由一个或数个, 可以是相同的或不同的选自氟或氯原子所任意取代的, 至多包含 4 个碳原子的一个直链的或支链的烷基基团; 和/或

(g) X 代表氧; 和/或

(h) R^4, R^{41}, R^{42}, R^5 和 R^6 , 它们可以是相同的或不同的, 分别代表氢或代表由一个或数个卤原子所任意取代的, 至多包含 4 个碳原子的直连的或支链的烷基基团; 和/或

(i) n 代表 0, 1 或 2, 和/或

(j) r 代表 1 或 2。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的化合物, 其特征在于其中:

B 代表 $-SO_2NM_2$;

R^2 代表 $-OH$ 或 $-X-M$;

X 代表氧;

M 代表一个甲基或丙烯基基团，或一个钾或异丙基铵阳离子；

Y^1 代表在苯并咪唑环 4-位上的-OR^{1a}

R^{1a}代表 2-丙烯基,2-丙炔基或 2-丁炔基；

Y 代表甲基，乙基，或吡啶环 5-和 6-位上的两个 Y 基团和与它们相连的碳原子一起形成一个稠苯环；

m 代表 1；和

n 代表 1 或 2。

4. 如权利要求 1,2 或 3 所述的化合物，其特征在于它是：

2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啶-3-羧酸；

2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]-6-甲基吡啶-3-羧基羧酸；

2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]-5-甲基吡啶-3-羧酸；

2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]-5-乙基吡啶-3-羧酸；

2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]喹啉-3-羧酸；

2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啶-3-羧酸；

2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]-6-甲基吡啶-3-羧酸；

2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]-5-甲基吡啶-3-羧酸；

2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]喹啉-3-羧酸；

2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]-5-甲

基吡啶-3-羧酸；

2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丁烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啶-3-羧酸；

2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丁烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啶-3-羧酸；

2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-5-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啶-3-羧酸；

或由此而得的农业上可接受的盐，或

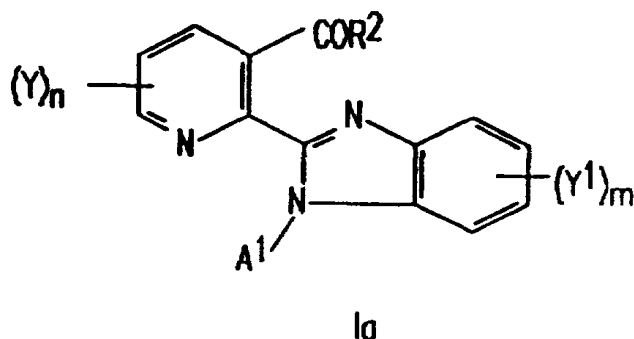
2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]-5-甲基吡啶-3-羧酸 2-丙烯基酯；

2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啶-3-羧酸异丙基铵；或

2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啶-3-羧酸甲酯。

5. 如权利要求 1 所述的通式(I)化合物的制备方法，其特征在于该方法包括：

a) 在 R^2 为一个 $-XM$ 或 $-NR'R^8$ 基时，式 $ClSO_2B$ 化合物与式 (Ia) 化合物：



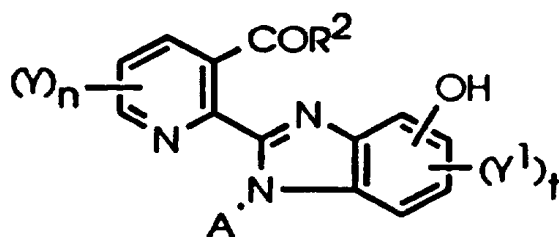
其中 A^1 是氢原子， R^2 是一个 $-XM$ 或 $-NR'R^8$ 基其它符号按权利要求 1 中所定义，

在某个酸接受体存在下反应；

b) 此处 R^2 代表 $-OH$ ，利用式 (I) 化合物的水解，其中 R^2 代表 $-XM$ 基团；

c) 此外 m 代表 1 或 2，一个 Y^1 基团代表 $-OR^{1a}$ ，它据有苯并咪唑环的 4-或 5-位， R^2 代表一个 $-X-M$ 基团其中 X 是氧，而 M 代表一个至多包含 8 个碳原子的直链的或支链的烷基基团，或一个包含有 3 至 6 个碳原子的环烷基基团而 Y 基团是按权利要求 1 所作的定义但不是链烯基或链炔基或氯、溴或碘，

式 (XIV) 羟苯并咪唑的反应



(XIV)

其中 t 为 0 或 1，羟基基团占据苯并咪唑环的 4-或 5-位，借助于一个化合物 $R^{1a}-L$ ，此处 L 代表一个脱离基团，将在苯并咪唑环的 4-或 5-位上的羟基转化为 $-OR^{1a}$ 基团。

任意地由式 (I) 化合物的转化得到由此生成的盐。

6. 一种除草组合物，其特征在于它含有除草有效数量的如权利要求 1—4 任一项所述的通式 (I) 的苯并咪唑衍生物或一种由此而得的农业上可接受的盐，并加有农业上可接受的稀释剂或载体和/或表面活性剂。

7. 如权利要求 6 所述的除草组合物，其特征在于它含有 0.05—90% 重量的活性成分。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的一种除草组合物，特征在于它是液

体形式并含有 0.05—25% 重量的表面活性剂。

9. 如权利要求 6,7 或 8 任一项所述的除草组合物, 其特征在于其实用形式可以是水悬浮浓缩液, 可湿性粉末, 水溶性或水分散性的粉末, 水溶性浓缩液, 浓缩乳液, 颗粒或乳化浓缩液。

10. 一种在一定地域控制杂草生长的方法, 其特征在于该方法包括向该地域施用有效除草数量的, 施用如权利要求 1—4 任一项所述的通式(I)的苯并咪唑衍生物或由此而得的一种农业上可接受的盐。

11. 如权利要求 10 所述的方法, 其特征在于欲处理的地域可以是使用过的, 或即将使用的, 用于生长作物的, 且每公顷化合物的施用量为 0.01kg—4.0kg。

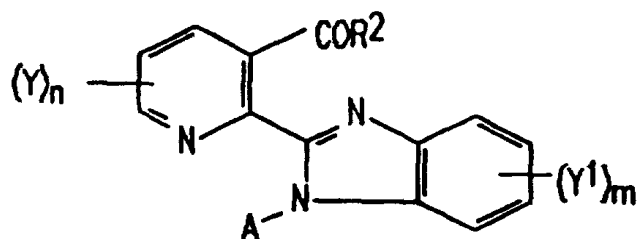
12. 如权利要求 10 所述的方法, 其特征在于地域是不生长作物的地方, 且每公顷化合物的施用量为 1.0kg—2.0kg。

13. 一种由权利要求 4 所定义的式(Ia)的化合物。

新的除草剂组合物

本发明涉及新型化合物,其制备方法,含此化合物的组合物及其作为除草剂的使用。

本发明提供了如通式 I 的苯并咪唑基的衍生物:



I

其中 Y 代表:

一个或由一个或几个 R^1 基团任意取代的含有至多 8 个碳原子的直链或支链的烷基,链烯基链炔基,而 R^1 基团可以是相同的也可以是不同的,或者

一个基团,它们选自 $-OR$, $-SR$, $-SO_2R^3$, 卤素, O -芳基,氰基, $-NR^4R^5$, 芳基,芳烷基,硝基,或者

一个由一个或几个 R^1 基团任意取代的含有 3—6 个碳原子的环烷基,而 R^1 基团可以是相同的也可以是不同的;

Y^1 代表:

一个由一个或数个,可以是相同的或不同的 R^1 基团所任意取代的,至多包含 8 个碳原子的,直链的或支链的烷基,链烯基或链炔基基团;

由一个或几个 R^1 基团任意取代的,含有 3—6 个碳原子的环烷

基,而 R^1 基团可以是相同的也可以是不同的;或者

一个基团,它选自 $-SR$, $-OR$, $-OR^1$ 卤素,芳基,芳烷基, O -芳基,或 $-NR^7R^8$;

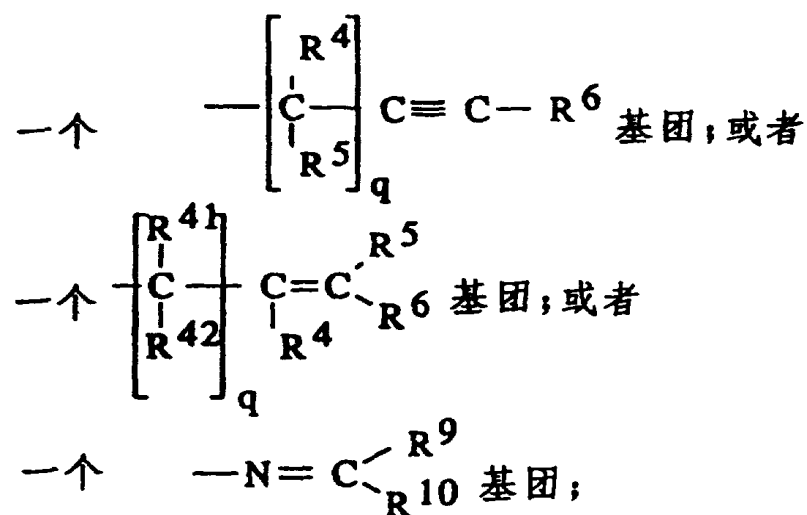
R^2 代表:

一个 $-OH$ 基或 $-NR^7R^8$ 基;

或 $-X-M$, 此处的 X 代表氧或硫,而 M 代表:由一个或几个 R^1 任意取代的,至多含有 8 个碳原子的直链或支链的烷基基团,而 R^1 基可以是相同的也可以是不同的;或者

由一个或几个 R^1 基团任意取代的,含有 3—6 个碳原子的环烷基基团,而 R^1 基团可以是相同的也可以是不同的;或者

一个选自芳基和芳烷基的基团;或者



A 代表一个 $-SO_2B$ 基团;

B 代表:

一个由一个或数个,可以是相同的或不同的,选自 $-OR^3$, $S-R^3$ 和卤素的基团所任意取代的,至多包含 6 个碳原子的,直链的或支链的烷基基团;或

由一个或几个基团任意取代的含有 3—6 个碳原子的直链或支链的烷基基团,而取代基可以是相同的也可以是不同的选自 $-\text{OR}^3$, $-\text{SR}^3$ 和卤素;或者

一个选自芳基,芳烷基和 $-\text{NR}^7\text{R}^8$ 基的基团;

R 代表:

由一个或几个 R^1 基团任意取代的,至多含有 8 个碳原子的直链或支链的烷基基团,而 R^1 可以是相同的也可以是不同的;或者

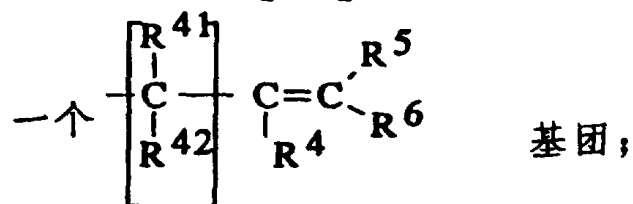
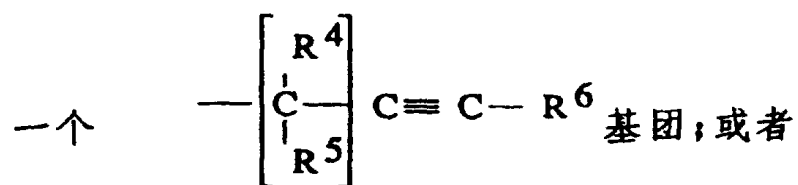
由一个或几个 R^3 基团任意取代的,含有 3—6 个碳原子的环烷基基团,而 R^3 可以是相同的也可以是不同的;

R^1 代表:

含有 3—6 个碳原子的环烷基;或者

选自 $-\text{OR}^3$, $-\text{SR}^3$, 卤素, R^3 或 O —芳基中的一个基团;

R^{1a} 代表:



R^3 代表由一个或几个卤原子任意取代的;至多含有 6 个碳原子的,直链或支链的烷基基团,而卤原子可以是相同的或者是不同的;

$\text{R}^4, \text{R}^{41}, \text{R}^{42}$ 和 R^5 , 它们可以是相同的也可以是不同的,分别代表氢或者代表由一个或几个卤原子任意取代的,至多含有 6 个碳原子的直链或支链烷基基团,而卤原子可以是相同的也可以是不同的;或代表芳基;

R^6 代表一个选自 R^4 或芳烷基的基团;

R^7 和 R^8 , 它们可以是相同的也可以是不同的, 分别代表:

一个氢原子, 或

选自 R , $-OR^3$, $-SR^3$, 卤素, R^3 或 O -芳基, 芳基或芳烷基; 或者 R^7 和 R^8 可以与氮一起连接形成杂环在环上含有 3—6 个碳原子而且在环上含有 0, 1 或 2 个选自氮, 氧和硫的附加杂原子;

R^9 和 R^{10} , 它们可以是相同的也可以是不同的, 分别代表:

一个氢原子, 或

由一个或几个基团任意取代的, 至多含有 8 个碳原子的直链或支链的烷基基团, 这些取代基可以是相同的也可以是不同的, 它们选自卤素, $-OR$ 或 $-S(O)_sR$, 这里 S 为 0, 1 或 2; 或由 1—4 个基团任意取代的苯基基团, 这些取代基选自硝基, R , $-NR^4R^5$, 卤素或 $-S(O)_sR$; 或

一个环内含有 3—5 个碳原子和一个或几个选自氮, 硫或氧的杂原子的, 例如由一个或几个 R^1 基团任意取代的噻吩基, 呋喃基, 吡啶基, 噻唑基的五或六节杂环, 而 R^1 可以是相同的也可以是不同的;

或 R^9 和 R^{10} 可与氮一起连接形成杂环在环内含有 4 个或 5 个碳原子并且该环可由 1—3 个 R^3 基团任意取代的, 而 R^3 可以是相同的也可以是不同的;

‘芳基’代表:

由 1—4 个可以是相同的也可以是不同的基团任意取代的苯基基团, 这些取代基团是选自 $-OR^3$, $-SR^3$, 卤素或 R^3 ; 或者

一个环内含有 3—5 个碳原子并含有选自氮, 硫或氧的一个或几个杂原子的五节或六节杂环, 例如由一个或几个基团任意取代的噻吩基, 呋喃基, 吡啶基, 噻唑基, 这些取代基可以是相同的也可以是不同的, 它们选自 $-OR^3$, $-SR^3$, 卤素或 R^3 ;

‘芳烷基’代表 $-(CR^4R^5)_P$ -芳基(例如苄基);

m 代表 0 或一个 1—4 的整数;

n 代表 0 或 1—3 的整数；

p 代表 1 或 2；

q 代表一个 1—3 的整数；

r 代表一个 1—5 的整数；

当 r, p 或 q 是大于 1 的情况下, $-CR^pR^5-$ 和 $-CR^qR^{42}-$ 可以是相同的也可以是不同的基团；

条件是不论苯并咪唑在 4 位或在 5 位, 必需有 1 个 Y^1 基团是代表 $-OR^{14}$ ；

在 n 代表 2 或 3 的情况下, 吡啶环上相邻的 5 位和 6 位两个 Y 基团可与其相连接的碳原子形成稠苯环, 或者形成环内含有 5 个或 6 个碳原子和不超过 2 个杂原子的脂族环或芳族环, 此杂原子选自氧和硫, 例如噻吩并[2,3-b]吡啶, 噻吩并[3,2-b]吡啶, 呋喃并[2,3-b]吡啶, 呋喃并[3,2-b]吡啶, 3,4-二氢吡喃并[3,2-b]吡啶, 2,3-二氢吡喃并[3,2-b]吡啶或 2,3-二氢吡喃并[3,2-b]吡啶；

以及由此生成的农业上可接受的各种盐；

它们具有有价值的除草特性。

而且, 在某些情况下, 取代基 Y, Y^1 , R^2 和 A 可呈现出旋光异构和/或立体异构现象。所有这些结构均包括在本发明中。

所谓“农业上可接受的盐”意味着这种所生成的盐的阳离子或阴离子已被证明能为农业和园艺业所接受。最好这些盐是水溶性的。

由式 I 化合物所形成的适当的那些盐是含有一个羧基的酸性化合物与碱包括碱金属盐(例如钠和钾), 碱土金属盐(如钙和镁), 铵以及胺盐(如二乙醇胺, 三乙醇胺, 产胺, 二辛基甲胺和玛琳)所形成的。

由含有氨基的通式 I 化合物形成的适当的酸性添加盐, 包括与无机酸形成的盐, 例如盐酸化物, 硫酸盐, 磷酸盐和硝酸盐以及与有机酸如醋酸形成的盐。较佳的盐是那些盐内的 R^2 是代表 $-XW$ 基

团,这里 W 代表一个选自碱金属(即 Na,K,Li)或化学式为 $\text{—NR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ 的铵盐的阳离子,此处 $\text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}, \text{R}^{14}$ 它们可以是相同的也可以是不同的,分别表示:

一个氢原子,或一个

由 —OH 任意取代的,至多含有 6 个碳原子的直链或支链的烷基基团;或芳烷基,但在 $\text{R}^{11}\text{—R}^{14}$ 这些基团中不超过两个是芳烷基基团;

必须理解,在本发明的通式 I 化合物的说明书中所列的标准是指包括在许多范围内的那些盐。

R^2 代表烷氧基,链烯氧基或链炔氧基的通式(I)化合物是在制备其它通式(I)化合物时特别有用的中间体。

具有除草特性而特别重要的一类化合物是那些结构中:

(a) A 为 $\text{—SO}_2\text{NR}^7\text{R}^8$, 和/或

(b) R^2 代表 —OH 或 —XM ; 和/或

(c) Y 代表由一个或几个卤原子任意取代的含有 1 个或 2 个碳原子的烷基基团,如甲基,乙基或三氟甲基;和/或

(d) Y^1 代表 —OR , 例如甲氧基或乙氧基;或卤素,例如氟或氯; —OR^{1a} 或 $\text{—NR}^7\text{R}^8$; 和/或

(e) m 代表 1 或 2; 和/或

(f) R^7 和 R^8 , 它们可以是相同的也可以是不同的,分别代表由一个或几个原子任意取代的至多含有 4 个碳原子的直链或支链的烷基基团,这些取代原子可以是相同的也可以是不同的,它们是选自氟或氯;和/或

(g) X 代表氧; 和/或

(h) $\text{R}^4, \text{R}^{41}, \text{R}^{42}, \text{R}^5$ 和 R^6 , 它们可以是相同的也可以是不同的,分别代表氢或代表由一个或几个卤原子任意取代的,至多含有 4 个碳原子的直链或支链的烷基基团; 和/或

(i)n 代表 0,1 或 2;和/或

(j)r 代表 1 或 2,最好是 1;

其它符号将在下文叙述。

一类更佳的通式(I)化合物是那些结构中:

B 代表 $-\text{SO}_2\text{NM}_{\text{e}2}$;

R^2 代表 $-\text{OH}$ 或 $-\text{X}-\text{M}$;

X 代表氧;

M 代表一个甲基或 2-丙炔基基团,或者一个钾或异丙基铵阳离子;

Y^1 代表在苯并咪唑环中 4 位上的 $-\text{OR}^{1a}$;

R^{1a} 代表 2-丙烯基,2-丙炔基或 2-丁炔基;

Y 代表甲基,乙基,或在吡啶环 5 和 6 位上的两个 Y 基团和与其相连接的碳原子形成一个稠苯环;

m 代表 1;和

n 代表 1 或 2。

具有除草特性的特别重要的化合物包括:

1. 2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啶-3-羧酸;

2. 2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]-6-甲基吡啶-3-羧基羧酸;

3. 2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]-5-甲基吡啶-3-羧酸;

4. 2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]-5-乙基吡啶-3-羧酸;

5. 2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]喹啉-3-羧酸;

6. 2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]吡

啉-3-羧酸；

7. 2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]-6-甲基吡啉-3-羧酸；

8. 2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]-5-甲基吡啉-3-羧酸；

9. 2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]喹啉-3-羧酸；

10. 2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]-5-乙基吡啉-3-羧酸；

11. 2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丁烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啉-3-羧酸；

12. 2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丁烯氧)苯并咪唑-2-基]喹啉-3-羧酸；

13. 2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-5(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啉-3-羧酸；

14. 2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]-5-甲基吡啉-3-羧酸 2-丙炔基酯；

15. 2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啉-3-羧酸异丙基铵；和

16. 2-[1-N,N-二甲基氨基磺酰-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啉-3-羧酸甲酯。

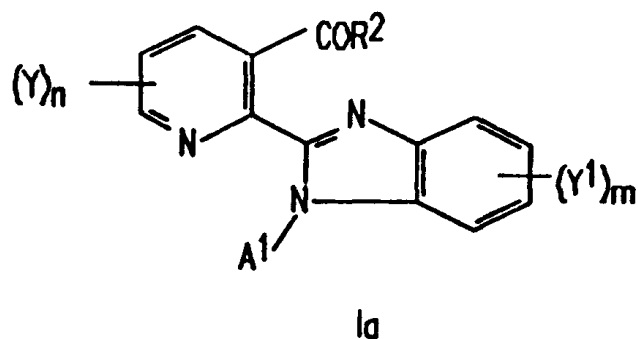
1—16 是属于下文说明的这类化合物。

应用或采用已知的方法(即在此以前化学文献中使用的或叙述过的那些方法)即可制备得到通式 I 的化合物,例如下面所述的实例。在下面的说明中出现的结构符号并不是专门限定的,应该按照在说明书中每种符号的首次定义将它们理解成“如前所定义的”。

应该了解,在下列方法的说明中,顺序可以作不同的安排,来适

应保护基团的需要以制得所需的化合物。

根据本发明的式(I)的化合物的特点,在其中 A 为 SO_2B 基团和 R^2 为一个 $-\text{XM}$ 或 $-\text{NR}'\text{R}^8$ 基时,可由式 $\text{Cl}-\text{SO}_2\text{B}$ 的化合物与式 (Ia) 的化合物进行反应而制得:

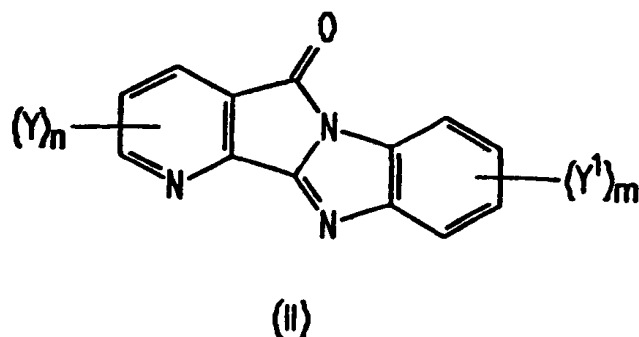


其中 A^1 为氢原子, R^2 为一个 $-\text{XM}$ 或 $\text{NR}'\text{R}^8$ 基,在有酸性接受体如碳酸钾、三乙醇胺,1,8-二吡二环[5.9.0]十一-7-碳烯或氢化钠的存在下,较佳地在使用质子惰性的极性溶剂的无水介质中,例如,醚类(诸如 THF)或腈类,在一个通常为 25°C —溶剂的回流温度的温度下反应。

根据本发明的式(I)化合物的又一个特点,在 R^2 为 $-\text{XM}$ 时,其中 X 代表氧,可以由式(I)的化合物(此化合物中的 R^2 为 $-\text{OH}$)与相应的碱进行反应来制备。

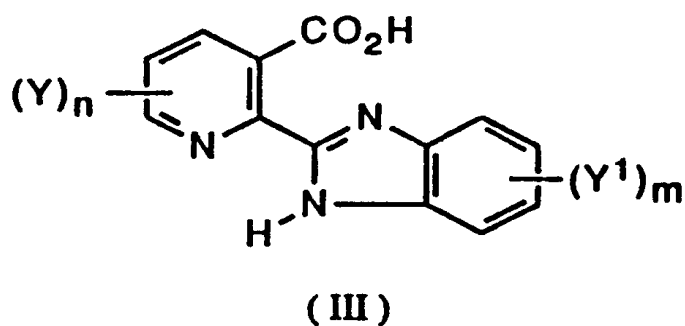
根据本发明的式(I)化合物的再一个特点,在 R^2 代表 $-\text{OH}$ 时,可用无机碱水解其中 R^2 代表 $-\text{XM}$ 基团的式(I)的化合物,例如,用氢氧化锂在水和醇(例如甲醇)的混合物中,在 0°C — 25°C 的温度下反应制得。

对于在制备通式 I 化合物中所用的中间体可应用或采用已知的那些方法来制备。式(Ia)的化合物其中 A^1 为氢原子和 R^2 为一个 $-\text{XM}$ 基或 $-\text{NR}'\text{R}^8$,可以由式(I)化合物的反应来制得:



式 I 化合物与碱金属醇化物或式 XMM^1 的碱土金属醇化物反应, 这里 M^1 代表一种碱金属或碱土金属的阳离子, 在一种对质子惰性的溶剂中并在 0°C —溶剂沸点的温度下, 或者与某种醇, 硫醇或式 H-XM 的肟, 或与式 HNR^7R^8 的某种胺反应。此种与 H-XM 或 HNR^7R^8 的反应通常是在极性的有机溶剂中并在某种酸性接受体如吡啶或三乙醇胺的存在下进行。

式 (Ia) 的化合物, 其中 A^1 代表氢原子, R^2 是一个 $-\text{XM}$ 或 $-\text{NR}^7\text{R}^8$ 基, 可由式 (II) 化合物的反应而制得:

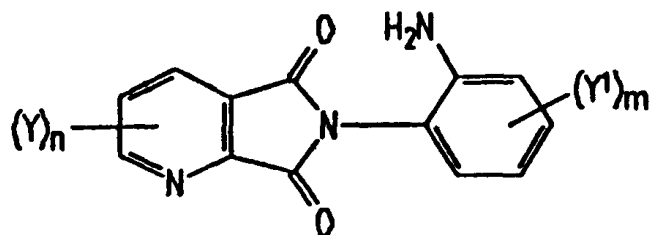


式 (II) 化合物与醇, 硫醇或式 H-XM 的肟或式 HNR^7R^8 的胺在偶合反应剂的存在下进行反应, 例如, N,N -二环己基碳化二亚胺, 在有惰性溶剂如二氯甲烷的存在下并在 0°C —溶剂回流温度下制得。

式 (Ia) 的化合物, 其中 A^1 为氢原子, R^2 为 $-\text{XM}$ 基, 这里 X 是氧原子而 M 为前面所定义的, 但排除 $-\text{N}=\text{CR}^9\text{R}^{10}$ 基团, 可以由式 (II) 化合物与式 H-OM 的化合物在气态的 HCl 存在下, 用式 H-

OM 的化合物作为反应的溶剂按照众所周知的酯化方法进行反应。

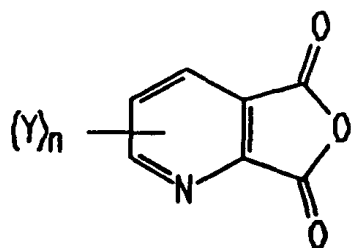
式(Ia)的化合物,其中 A^1 是氢原子, R^2 是 $-XM$ 基,这里 X 代表氧原子而 M 系按前面所定义的但不包括 $-N=CR^9R^{10}$ 基团,可由加热式(IIIa)的化合物制得式(Ia)的化合物:



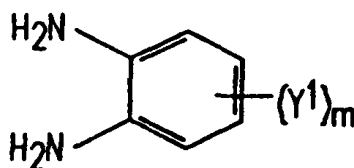
(IIIa)

在一种高沸点的式 H-OM 的化合物中,这里 M 具有上述的意见,例如乙氧基乙酯在 50°C —该溶剂的回流温度下反应制得。

式(I)的化合物可以由式(IV)的酸酐与式(V)的 1,2-苯二胺反应能制得



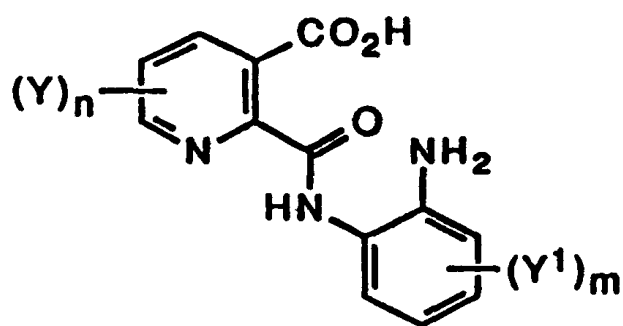
(IV)



(V)

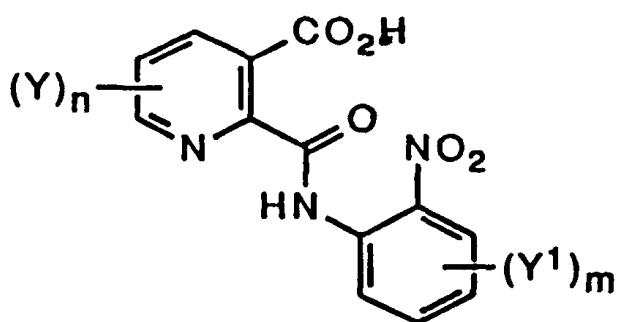
在 $110-190^\circ\text{C}$ 的温度下加热反应 1—3 小时,不用溶剂或者在如二甲苯,二氯苯,或乙酸这样的溶剂中,然后加入醋酸酐并在 70°C —溶剂的沸点温度下加热反应得到。

式(III)的化合物可以用式(VI)化合物的环化反应可以制得:



(VI)

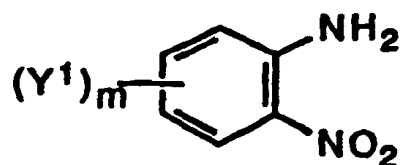
反应可在某种有机溶剂如乙氧基乙醇中在回流条件下进行。由式(IV)的某种酸酐与一种式(V)的1,2-苯二胺在某种惰性有机溶剂中反应可以得到式(VI)的化合物,例如在氯仿于0°—溶剂的沸点的温度下,由式(VII)的化合物进行还原反应亦能得到式(VI)的化合物。



(VII)

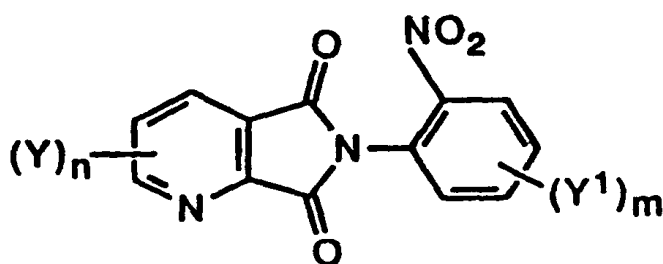
此反应可以在乙醇中,在有氯化氢和微细分散的铁的存在下,在20°—70℃的温度下进行。

由式(IV)的酸酐与式(VII)的2-硝基苯胺反应可以得到式(VIII)的化合物:



(VIII)

在有机溶剂中,例如氯仿或四氢呋喃,在 20℃—溶剂的沸点温度下进行反应。

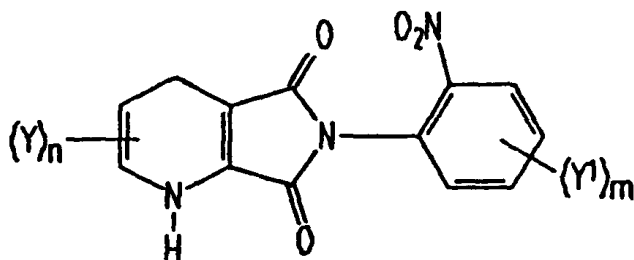


(IX)

用还原式(IX)的化合物可以制得式(IIIa)的化合物:

在乙醇中,在有氯化氢和细微分散的铁的存在下,并在 20—70℃的温度下,或者在乙醇—水混合物中,在硫化钠的存在下并在 20℃—溶剂混合物的沸点的温度下进行反应。

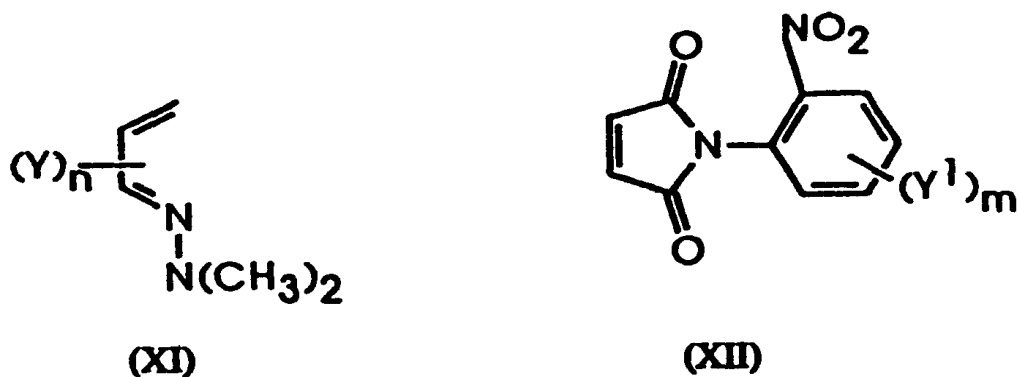
式(IX)的化合物,其中 n 代表 1,可以由氧化式(X)的二氢吡啶来制得:



(X)

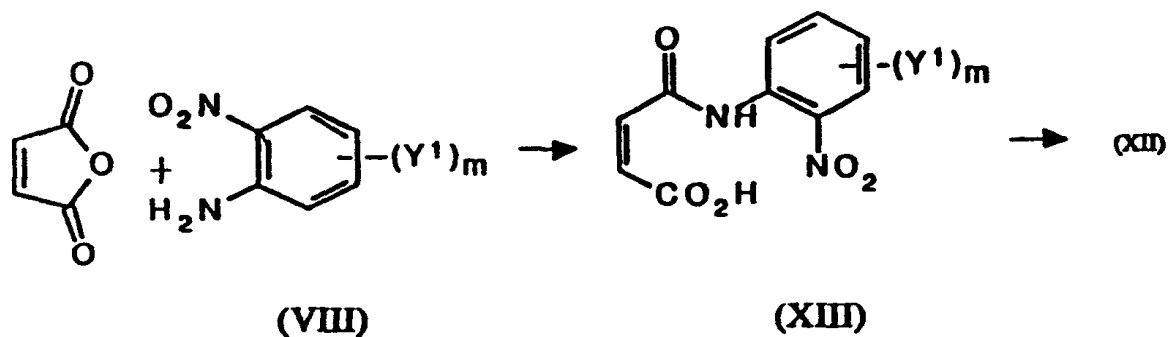
其中 n 代表 1,在有例如二氧化锰的氧化剂的存在下,在一种如醋酸的有机溶剂中,在 20—80℃的温度下。或者,用在惰性烃溶剂中

的硫来完成氧化作用,例如,用甲苯在溶剂的回流温度下进行反应。
 n 代表 1 的式(X)的化合物,可由其中 n 代表 1 的式(XI)的吡丁二烯
 与式(XI)的马来酰亚胺的反应来制得:



在一种极性的对质子惰性的溶剂中,例如乙腈在 0—40℃ 的温度下并用硅胶连续地处理反应混合物。

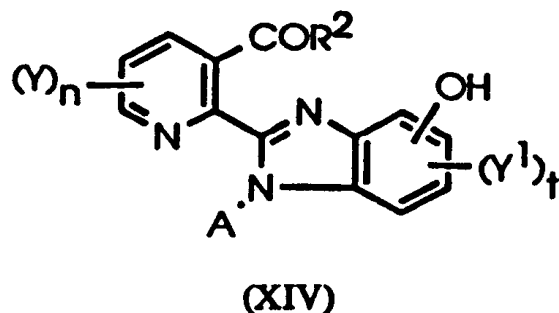
式(XI)的马来酰亚胺可由式(VII)的 2-硝基苯胺与马来酐在如氯仿的有机溶剂中,在溶剂的回流温度下反应而制得,继之在有醋酸钠的存在下,在醋酸中于回流温度下用加热来进行式(XIII)的中间体的环化反应:



其中 m 代表 1 的式(XI)的吡丁二烯,可由 Waldner 等人在 Helvetica Chimica Acta, 1988, 71, 493 上所述的方法制得。

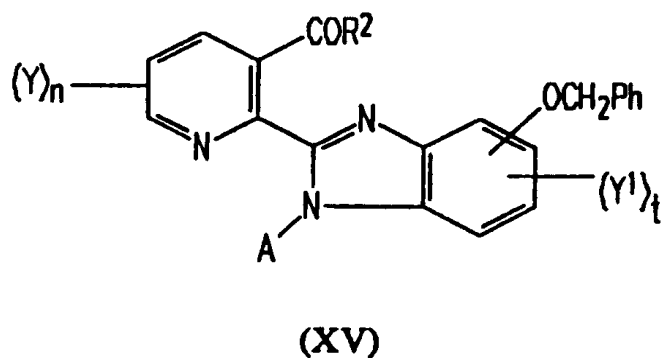
根据本发明的通式(I)的化合物的另一个特性,其中 m 代表 1 或 2,一个占据着苯并咪唑环的 4 位或 5 位 Y^1 基团代表的 $-OR^1$ 基团, R^2 代表一个 $-X-M$ 基团,其中 X 是氧,而 M 代表一个至多含

有 8 个碳原子的直链或支链的烷基基团,或 3—6 个碳原子的环烷基基团,而 Y 基团是如前面所定义的,但不包括链烯基或链炔基基团,氯,溴或碘,可由式 (XIV) 的羟基苯并咪唑的反应来制备:



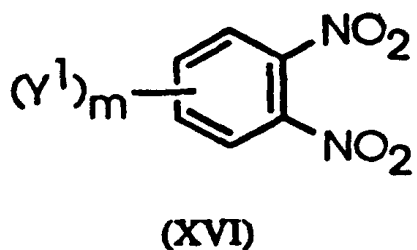
其中 t 为 0 或 1,羟基占据着苯并咪唑环的 4-位或 5-位,带有一个 R^{1a} -L 化合物,这里 L 代表一个离去基团,例如甲苯磺酰或一个卤原子(即 Cl, Br, I),将在苯并咪唑环上 4-或 5-位的羟基转变成为 OR^{1a} 基团。此反应通常是在碳酸钾这样的碱存在下,在惰性的有机溶剂(如丙酮或 DMF)中,在 0°—溶剂的回流温度下进行的。

式 (XIV) 的化合物可由式 (XV) 的苄氧基苯并咪唑的氢解反应而制备:



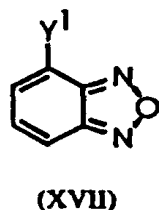
其中 t 代表 0 或 1,在对质子惰性溶剂如甲醇中,在有氢或氢给予体如 1,4-环己二烯以及加氢催化剂如吸附在炭上的钯的存在下。反应通常在室温和在大气压力下进行的。式 (XV) 的化合物可采用前面所述的方法来制备。

通式(V)的1,2-苯二胺可由将式(VIII)的硝基苯胺或式(VVI)的二硝基苯进行还原而制备:



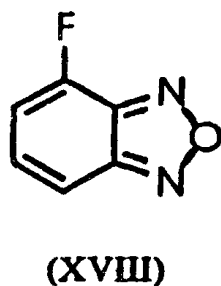
还原反应是在极性的对质子惰性的溶剂中,例如乙醇和水的混合物,在有硫化钠的存在下,在20℃—溶剂的沸点的温度下,或者在有氯化亚锡存在的盐酸中,在40—90℃的温度下进行的。

式(V)的二胺,其中m代表1,Y¹代表在苯环3-位的-OR^{1a}基团,可以由式(XVII)的2,1,3-苯并噁二唑的还原而制备:



其中Y¹代表-OR^{1a}。还原反应可以在含水的甲醇混合物的回流情况下,在有盐酸和微细分散的铁的存在下进行。

其中Y¹代表一个-OR^{1a}基团的式(XVII)的化合物,可以由如式(XVIII)所示的4-氟-2,1,3-苯并噁二唑与H-OR^{1a}醇的反应来进行制备:



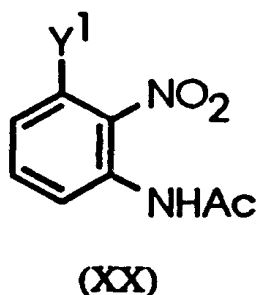
此反应典型地是在有碱如碳酸钾的存在下的丙酮中,并在温度为 0℃—溶剂的回流温度下进行的。

式(XVIII)的 4-氟-2,1,3-苯并噁二唑转换成式(XVII)的化合物,该化合物中 Y^1 代表 $-OR^1$,通过前者与醇化物 M^1-OR^1 反应能方便地完成这种转变,其中 M^1 表示一个碱金属阳离子(即钠或钾),使用相应的 $H-OR^1$ 作为反应的溶剂,在温度为 20℃—该醇的沸点的条件下进行。

由式(XVIII)所示的 4-氟-2,1,3-苯并噁二唑,可以按 L. Di Nunno 等在 Journal of the chemical Society(c),143,1970 上所述的方法制备。

m 代表 1 和 Y^1 为 $-OR^1$ 基团的式(VII)的化合物可由式(XIX)的氨基硝基苯酚与烷化剂 R^1 卤(此处卤为氧、溴、或碘),还有碱例如碳酸钾的存在下,在惰性溶剂中,例如丙酮或 DMF,并在 0℃—溶剂的回流温度的温度下,通过烷基化反应来制备。

式(VII)的硝基苯胺,其中 m 代表 1, Y^1 基团占据苯环的 3-位,可以由式(XX)的乙酰苯胺的水解来制备。



此水解反应通常是在氢氧化钠的水溶液的醇如乙醇溶剂中,在 25℃—溶剂的回流温度的温度下进行的。

其中 Y^1 代表 $-OR^1$ 的式(XX)的乙酰苯胺可由用醇 $H-OR^1$ 来置换 2,3-二硝基乙酰苯胺中的 3-硝基基团来制备。2,3-二硝基乙酰苯

胺与醇的反应一般是将 H-OR^{I} 醇用作溶剂,在至少有一当量的相应醇化合物 Z-OR^{I} 的存在下,这里 Z 为选自 Na, K, Li 的原子并在 20°C —该醇的沸点温度下来完成的。

2,3-二硝基乙酰苯胺可使用由 F. L. Greenwood 等人在 *Journal of Organic Chemistry*, 797, 20, 1955 中叙述的方法来制备。

通式(VII)的 2-硝基苯胺,式(XIV)的二硝基苯以及式(IV)的酸酐是已为人所知晓的,或者可以使用或采用已知的方法来制备。

式(Ia)的化合物是新的,并且是作为本发明的又一特征。

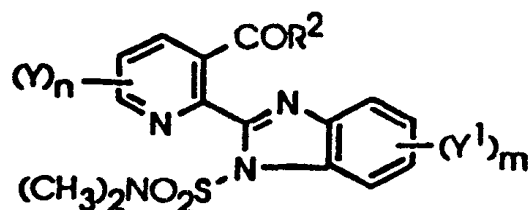
下列的实施例说明了通式(I)化合物的制备方法,而参考实施例说明了中间体的制备方法。除非特别说明,百分数皆指重量百分数。

实施例 1

2-[1-N,N-二甲基氨基磺酰-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啶-3-羧酸的制备化合物 1

在室温搅拌下向 2-[1-N,N-二甲基氨基磺酰-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啶-3-羧酸甲酯(2.22g)的甲醇悬浮液中加入氢氧化锂(0.67g)的水溶液。搅拌 45 分钟后将甲醇蒸去,残留物用水稀释并依次用醋酸乙酯和乙醚洗涤。然后将水溶液进行酸化并将生成的胶质用乙酸乙酯萃取,干燥并蒸发以得到标题化合物 2.1g,为白色固体, m. p. $80-83^\circ\text{C}$ (得率:98%)。

由适当的起始物,用类似的方法可得到下列化合物:



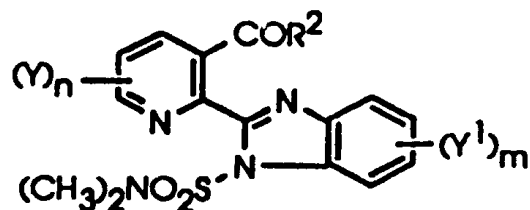
化合物 No	n	Y	m	Y ¹	m. p. /°C
2	1	6-CH ₃	1	4-OCH ₂ CH=CH ₂	141.6—147.5
3	1	5-CH ₃	1	4-OCH ₂ CH=CH ₂	101—104
4	1	5-C ₂ H ₅	1	4-OCH ₂ CH=CH ₂	137—145
5	2	5-CH=CH-CH=CH-6	1	4-OCH ₂ CH=CH ₂	133—135
6	0		1	4-OCH ₂ C≡CH	174—175
7	1	6-CH ₃	1	4-OCH ₂ C≡CH	232—234
8	1	5-CH ₃	1	4-OCH ₂ C≡CH	147—149
9	2	5-CH=CH-CH=CH-6	1	4-OCH ₂ C≡CH	180dec
10	1	5-C ₂ H ₅	1	4-OCH ₂ C≡CH	160—161
11	0	—	1	4-OCH ₂ C≡CCH ₃	104—107
12	2	5-CH=CH-CH=CH-6	1	4-OCH ₂ C≡CCH ₃	176—178
13	0	—	1	5-OCH ₂ C≡CH	134.5—134.7

实施例 2

2-[1-N,N-二甲基氨基磺酰-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啶-3-羧酸甲酯的制备化合物 16

将无水碳酸钾(11.2g)和 2-[4-(2-丙烯氧)-1H-苯并咪唑-2-基]吡啶-3-羧酸甲酯(10g)在丙腈中的混合物在回流温度下搅拌 2 小时。然后加入二甲基氨基磺酰氯(11.63g)并将此混合物在回流下加热 12 小时。冷却过滤后蒸去溶剂并将生成的油状物用乙醚研碎。由此所得的固体用色层分离法净化以得到标题化合物,为白色固体, 3.2g, m. p. 127—128°C (得率: 23%)

由适当的起始物料,用类似的方法可制得下列化合物



化合物 No	n	Y	m	Y ¹	R ² * *	m. p. /℃
—	1	6-CH ₃	1	4-OCH ₂ CH=CH ₂	M	不离析的
14	1	5-CH ₃	1	4-OCH ₂ CH=CH ₂	P	107—111
—	1	5-C ₂ H ₅	1	4-OCH ₂ CH=CH ₂	M	胶质, 无熔点 范围(a)
—	2	5-CH=CH-CH=CH-6	1	4-OCH ₂ CH=CH ₂	M	胶质, 无熔点 范围(b)
—	0	1	1	4-OCH ₂ C≡CH	M	170.5—171.5
—	1	6-CH ₃	1	4-OCH ₂ C≡CH	M	不离析的
—	1	5-CH ₃	1	4-OCH ₂ C≡CH	P	107—111
—	2	5-CH=CH-CH=CH-6	1	4-OCH ₂ C≡CH	M	175—176
—	1	5-C ₂ H ₅	1	4-OCH ₂ C≡CH	P	胶质, 无熔点 范围(c)
—	0	—	1	4-OCH ₂ C≡CCH ₃	M	166—167
—	2	5-CH=CH-CH=CH-6	1	4-OCH ₂ C≡CCH ₃	M	175—176
—	0	—	1	5-OCH ₂ C≡CH	M	无熔点范围 (d)

注:

**表中的 R²: M 代表—OCH₃; P 代表—OCH₂C≡CH

¹H NMR

(a) (DMSO—d₆) d = 1.25 (3H, t), 2.70 (6H, s), 3.65 (3H, s), 4.75 (2H, d), 5.3 (1H, d), 5.4 (1H, dd), 6.10 (1H, m), 7.0 (1H, d), 7.4 (1H, t), 7.5 (1H, d), 8.3 (1H, s), 8.8 (1H, s) ppm.

(b) (DMSO—d₆) d = 2.85 (6H, s), 3.75 (3H, s), 4.80 (2H, d), 5.30 (1H, d), 5.45 (1H, d), 6.1 (1H, m), 7.00 (1H, d), 7.4 (1H, t), 7.5 (1H, d), 7.85 (1H, t), 8.00 (1H, t), 8.10 (1H, d), 8.35 (1H, d), 9.20 (1H, s) ppm.

(c) (CDCl₃) d = 1.37 (3H, t), 2.20 (1H, t), 2.50 (1H, t), 2.83 (2H, q), 2.88 (6H, s), 4.55 (2H, d), 4.98 (2H, d), 7.00 (1H, d), 7.33 (1H, t), 7.57 (1H, t), 8.30 (1H, d), 8.68 (1H, d) ppm

(d) (DMSO—d₆) d = 2.85 (6H, s), 3.60 (1H, t), 3.68 (3H, s),

4. 41(2H,d), 7. 15(1H,dd), 7. 48(1H,d), 7. 77(2H,m), 8. 45(1H,d), 8. 90(1H,d)ppm

实施例 3

2-[1-N,N-二甲基氨基磺酰-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啶-3-羧酸异丙基铵的制备化合物 15

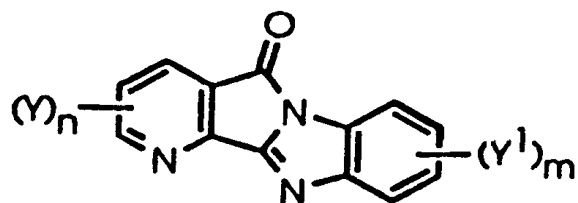
将异丙胺(0. 1ml)加到搅拌的 2-[1-(N,N-二甲基氨基磺酰)-4-(2-丙烯氧)苯并咪唑-2-基]吡啶-3-羧酸(0. 4g)的丙酮(10ml)溶液中。将此溶液搅拌 10 分钟然后蒸发得到白色泡沫,将其用己烷捣碎以得到标题化合物(0. 36g),为一白色吸湿性固体,m. p. 95—100℃分解,(得率:78%)

参考实施例 1

7-(2-丙烯氧)吡啶并[2',3',3,4]吡咯并[1,2-a]苯并咪唑-5-酮的制备

将喹啉酮(127g)和 3-(2-丙烯氧)-1,2-苯二胺(140g)的冰醋酸溶液在回流下在惰性气氛保护下加热 3 小时。然后将混合物冷却,加入醋酸酐并将反应的混合物在回流下再加热 3 小时。在室温下静置 48 小时,将生成的晶状沉淀过滤并干燥以得到标题化合物,为浅黄色固体,m. p. 173—174. 5℃(得率:23%)。

由适当的起始物注,用类似的方法可制得下列化合物。



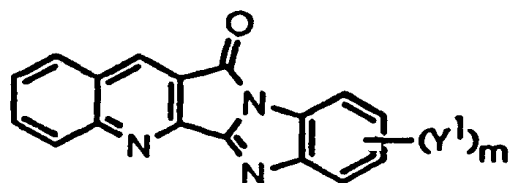
n	Y	m	Y'	m. p. /℃
1	2-CH ₃	1	7-OCH ₂ CH=CH ₂	无熔点范围(1)
1	3-CH ₃	1	7-OCH ₂ CH=CH ₂	194—196

1	3-C ₂ H ₅	1	7-OCH ₂ CH=CH ₂	171.5—173.5
0	—	1	7-OCH ₂ C≡CH	170
1	2-CH ₃	1	7-OCH ₂ C≡CH	203—205
1	3-CH ₃	1	7-OCH ₂ C≡CH	不析的
1	3-C ₂ H ₅	1	7-OCH ₂ C≡CH	不析的
0	—	1	7-OCH ₂ C≡CCH ₃	240—242
0	—	1	8(9)-OCH ₂ C≡CH	不析的

¹H NMR

(1) (CDCl₃) d = 2.6 (3H, s), 4.85 (2H, d), 5.3 (1H, d), 5.5 (1H, d), 6.0—6.2 (1H, m), 6.9 (1H, m), 7.3 (2H, m), 7.4 (1H, d), 8.1 (1H, d) ppm.

用类似的方法, 从喹啉-2,3-二羧酸酐和适当的 1,2-苯二胺制得了下列化合物



m	Y ¹	m. p/°C
1	4-OCH ₂ CH=CH ₂	无熔点范围(m)
1	4-OCH ₂ CH=CH	247—248
1	4-OCH ₂ CH=CCH ₃	269—270

¹H NMR

(m) (DMSO-d₆) d = 4.85 (2H, d), 5.35 (1H, d), 5.50 (1H, d), 6.10 (1H, m), 6.95 (1H, d), 7.40 (2H, m), 7.75 (1H, t), 7.95 (1H, t), 8.15 (2H, t), 8.95 (1H, s) ppm.

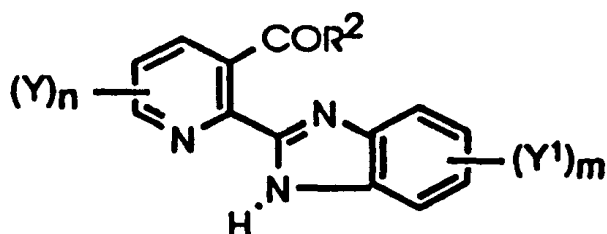
参考实施例 2

2-[4-(2-丙烯氧)-1H-苯并咪唑-2-基]吡啶-3-羧酸甲酯的制备

将 7-(2-丙烯氧)吡啶并[2',3',3,4]吡咯并[1,2-a]苯并咪唑-5-

酮(54g),三乙醇胺(22g),和甲醇在二氯甲烷中的混合物在室温下搅拌 12 小时。此溶液顺序用水,0.5M 盐酸,0.5M 氢氧化钠和盐水洗涤。干燥后蒸发溶剂得到标题化合物,为白色固体 34.4g, m. p. 122.5—124℃(得率:57%)。

由适当的起始物料,用类似的方法可制得下列化合物



n	Y	m	Y ¹	R ² · ·	m. p. /℃
1	6-CH ₃	1	4-OCH ₂ CH=CH ₂	M	无熔点范围(e)
1	5-CH ₃	1	4-OCH ₂ CH=CH ₂	P	90—92
1	5-C ₂ H ₅	1	4-OCH ₂ CH=CH ₂	M	胶质,无熔点范围(f)
2	5-CH=CH-CH=CH-6	1	4-OCH ₂ CH=CH ₂	M	无熔点范围(g)
0	—	1	4-OCH ₂ C≡CH	M	74-76
1	6-CH ₃	1	4-OCH ₂ C≡CH	M	70—72
1	5-CH ₃	1	4-OCH ₂ C≡CH	P	136.8—141.2
2	5-CH=CH-CH=CH-6	1	4-OCH ₂ C≡CH	M	无熔点范围(h)
1	5-C ₂ H ₅	1	4-OCH ₂ C≡CH	P	胶质,无熔点范围(i)
0	—	1	4-OCH ₂ C≡CCH ₃	M	胶质,无熔点(j)
2	5-CH=CH-CH=CH-6	1	4-OCH ₂ C≡CCH ₃	M	玻璃,无熔点范围(k)
0	—	1	5-OCH ₂ ≡CH	M	不离析的

注:表中的 R²:M 代表-OCH₃,P 代表-OCH₂C≡CH

¹H NMR.

(e) (CDCl₃) δ = 2.6 (3H, s), 4.0 (3H, s), 4.3 (2H, m), 5.2-5.5 (2H, m), 6.1 (1H, brm), 6.7 (1H, d), 7.1-7.3 (3H, m), 7.4 (1H, brs), 7.8 (1H, d) ppm.

(f) (CDCl₃) δ = 1.25 (3H, t), 2.65 (2H, q), 3.95 (3H, s), 4.70

(2H,d), 5.30(1H,d), 5.40(1H,d), 6.00(1H,m), 6.65(1H,d), 7.05(1H,t), 7.20(1H,d), 7.60(1H,d), 8.45(1H,d)ppm.

(g) (CDCl₃) d = 4.00(3H,s), 4.75(2H,d), 5.25(1H,d), 5.40(1H,d), 6.10(1H,m), 6.05(1H,d), 7.10(1H,t), 7.2(1H,m), 7.55(1H,t), 7.70(1H,t), 7.80(1H,d), 8.05(1H,d), 8.30(1H,s)ppm.

(h) (CDCl₃) d = 2.55(1H,t), 4.05(3H,s), 5.00(2H,brs), 6.85(1H,d), 7.20(1H,t), 7.30(1H,brd), 7.60(1H,t), 7.80(1H,t), 7.85(1H,d), 8.10(1H,d), 8.35(1H,s)ppm.

(i) (CDCl₃) d = 1.25(3H,t), 2.40(1H,t), 2.45(1H,t), 2.70(2H,q), 4.90(2H,d), 5.05(2H,d), 6.75(1H,d), 7.10(1H,t), 7.20(1H,d), 7.65(1H,d), 8.45(1H,d)ppm.

(j) (CDCl₃) d = 1.90(3H,s), 4.00(3H,s), 4.80(2H,s), 6.25(1H,d), 7.20(1H,d), 7.25-7.45(2H,m), 7.87(1H,d), 8.70(1H,m), 10.05ppm.

(k) (CDCl₃) d = 1.85(3H,s), 3.90(3H,s), 5.05(2H,s), 6.80(1H,d), 7.20(2H,m), 7.77(1H,t), 7.98(1H,t), 8.17(2H,t), 8.70(1H,s), 13.20(1H,brs)ppm.

参考实施例 3

3-(2-丙烯氧)-1,2-苯二胺的制备

将 2-硝基-6-(2-丙烯氧)苯胺(19.4g)和硫化钠(50g)溶化在乙醇和水的混合物在回流下加热 12 小时。然后将生成的棕色溶液在减压下浓缩并用醋酸乙酯萃取。用盐水洗涤此合并的萃取液并蒸发而得到标题化合物,为棕色液体,12.9g,液体(CDCl₃)的 ¹H NMR 在 d = 3.5(4H,bs), 4.6(2H,d), 5.3-5.5(2H,dd), 6.0-6.2(1H,m), 6.4(2H,m)和 6.7(1H,t)ppm.

用类似的方法可制得下列化合物:

3-(2-丙烯氧)-1,2-苯二胺, ¹H NMR (DMSO D₆) 3.52(1H,t),

4. 3(4H,brs), 4. 69(2H,d), 6. 26(1H,d), 6. 30(1H,d)和 6. 48ppm.

4-(2-丙烯氧)-1,2-苯二胺, 为棕色油。

参考实施例 4

2-硝基-6-(2-丙烯氧)苯胺的制备

将无水碳酸钾(4. 14g)分批加到搅拌的 2-氨基-3-硝基苯酚(4. 62g)的丙酮溶液中。将烯丙溴(3. 63g)加到此混合物中在回流下和在惰性气氛保护下加热过夜。冷却后将反应混合物倒在水中, 然后用乙酸乙酯萃取, 将有机层依次用 2N 碳酸钠溶液, 2N 氢氧化钠溶液和盐水洗涤。

将有机萃取物用硫酸镁干燥, 然后蒸发得到标题化合物, 为黑色液体, 5g, 具有 H^1 NMR($CDCl_3$) 在 $\delta = 4. 6(2H,d), 5. 3(2H,m), 6. 0-6. 2(1H,m), 6. 4(2H,bs), 6. 6(1H,t), 6. 9(1H,d), 7. 8(1H,d)$ ppm 处出现峰值。

按 E. Fourneau 和 J. Terfouel, 在 Bull, Soc Chim. France, 1927, 41, 448 所述制备。

用类似的方法可以制得下列化合物:

2-硝基-6-(2-丙烯氧)苯胺, m. p. 72-73°C

2-硝基-4-(2-丙烯氧)苯胺, m. p. 105. 5-106. 5°C。

参考实施例 5

3-(2-丁炔氧)-1,2-苯胺的制备

将浓盐酸(3ml)的 50% 酒精(9ml)溶液加到一个搅拌的铁粉(23. 5g)与 4-(2-丁炔氧)-2,1,3-苯并噁二唑(13. 2g)的 50% 乙醇溶液(70ml)的悬浮液中, 并且在回流下加热 24 小时。趁热将反应混合物用 15% 的氢氧化钾乙醇溶液碱化至 pH10。然后将反应混合物进行热过滤, 并将滤液蒸发至干。将黑色的残渣溶于水, 过滤并用二氯甲烷萃取滤液。干燥并蒸发有机相得到标题化合物(10. 35g), 为深棕色油状物, (得率: 84%), H^1 NMR($DMSO-d_6$) 1. 83(3H,s), 4. 00

(2H, brs), 4.50(2H, brs), 4.62(2H, s), 6.28(2H, m), 6.38(1H, t) ppm.

用类似的方法制备 3-(丁-3-炔-1-氧)-1,2-苯二胺, H^1 NMR (DMSO- d_6) 2.38(1H, brs), 2.55(2H, m), 3.8(4H, m), 4.3(2H, brs), 6.2(2H, m), 6.3(1H, m) ppm

参考实施例 6

4-(2-丁炔氧)-2,1,3-苯并噁二唑的制备

将 4-氟-2,1,3-苯并噁二唑(0.5g)加到一搅拌的溶于 2-丁炔-1-醇的无水碳酸钾(0.75g)和丙酮(5ml)的悬浮液中。将此反应混合物在环境的温度搅拌 3 小时然后在回流下加热 20 小时。将反应混合物冷却,倒至水中并用乙醚萃取。将醚的提取液合并,用水洗涤,干燥并蒸发得到标题化合物(0.44g),为淡黄色固体,(得率:65%), H^1 NMR (DMSO- d_6) = 1.88(3H, t), 5.05(2H, q), 6.92(1H, m), 7.57(2H, m) ppm

用类似的方法制得了 4-(丁-3-炔-1-氧)-2,1,3-苯并噁二唑, H^1 NMR (DMSO- d_6) 2.49(1H, t), 2.78(2H, m), 4.35(2H, t), 6.90(1H, d), 7.5(2H, m) ppm

根据本发明的特点,提供了一个控制某个地域杂草(即不希望生长的植物)生长的方法,它包括向该地域施用有效除草量的至少一种通式(I)的苯并咪唑衍生物或者施用由其而得的农业上可接受的盐。为此目的,这类苯并咪唑衍生物一般是以除草剂组合物的形式来使用的(例如与相配伍的稀释剂或载体和/或适用于除草剂组合物使用的表面活性剂结合使用),如下文将要叙述的。

通过萌前和/或萌后施用,通式(I)的化合物显示出对双子叶(即阔叶的)和单子叶(例青草)的杂草具有除草活性。

所谓“萌前施用”意味着在杂草出土前施加于含有草籽或幼苗的土壤表面上。而“萌后施用”则意味着施加于空气中或施加于已长出

土壤表面的那些杂草的暴露部分上。例如，通式(I)的化合物可用于控制下列杂草的生长：

阔叶杂草，例如，*Abutilon theophrasti*, *Amaranthus retroflexus*, *Bidens pilosa*, *Chenopodium album*, *Galium aparine*, *Ipomoea* spp, e. g. *Ipomoea purpurea*, *Sesbania exaltata*, *Sinapis arvensis*, *Solanum nigrum* 和 *Xanthium strumarium*, 和

谷物杂草，例如，*Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Digitalis sanguinalis*, *Echinochloa crus-galli*, *Eleusine indica* 和 *Setaria* spp, e. g. *Setaria faberii* 或 *Setaria viridis*, 和

莎草，例如，*Cyperus esculentus*

通式(I)化合物的施用量随着杂草的特性，所使用的组合物，施用的次数，气候和土壤条件以及作物的特性(当在作物生长区用以控制杂草的生长时)而变化。当在作物生长区施用，施用率应该是能足以控制杂草的生长但不会导致作物遭受严重的永久性的伤害。通常，要考虑到这些因素，施用率在每公顷 0.01kg—5kg 活性物料范围内能得到良好的效果。虽然为此，但应该理解，根据杂草控制中还遇到的特定问题也可以采用更高或更低的施用率。

通式(I)的化合物可以用于选择性控制杂草的生长，例如要控制前面提到的那些种类杂草的生长，以定向或不定向的方式萌前或后施用，即用定向或不定向的喷洒到杂草蔓延的地域，该地域是使用过的，或是要使用的，是用于生长作物的，例如谷物，即小麦，大麦，燕麦，玉米和稻米，黄豆，蚕豆和矮生菜豆，豌豆，苜蓿，棉花，花生，亚麻，洋葱，胡萝卜，油菜籽，向日葵，甜菜，以及在播种作物前或后的、作物萌前或萌后的永久性或非永久性的草地(场)。对于一块使用的或要使用的杂草蔓延的地域的杂草选择控制，对生长的作物即前面所述的作物，其施用率为每公顷 0.01kg—4.0kg 活性物，而较好的在 0.01kg—2.0kg 是尤为合适的。

通式(I)的化合物也可以用来控制杂草的生长，特别是上面指出的那些，用萌前或萌后施用于果园和其它树木生长的地域，例如森林，树森和公园，以及种植园，如甘蔗园，油棕园和橡胶园。为此目的，可以用定向或不定向的方式施用(如定向或不定向喷洒)于杂草或施用于会出现杂草的土壤，在树木(或人造林栽种以前或以后，施用率为每公顷 0.25kg—5.0kg 的活性物料，并且更佳的是 0.5kg—4.0kg/公顷。

通式(I)的化合物也可以用来控制不生长作物的那些地域的杂草的生长，特别是上面指出的那些，但在那些地方控制杂草仍然是所期望的。

这种不生长作物地域的例子包括机场，工业场所，铁路，路边地，河边地，灌渠和其它水道，灌木地和休闲地或未耕地，特别是那些为减少火灾危险而希望控制杂草生长的地域。在这种情况下，常常希望得到彻底的除草效果，因而通常施用活性化合物的剂量率要高于如上所述的生长作物区域所用的剂量。精确的剂量将取决于要处理植物的特性和所要求的效果。

萌前或萌后施用，较好是萌前施用，以定向或不定向的方式(即定向或不定向喷洒)施用率为每公顷 1.0kg—20.0kg 活性物，并且较佳的施用率 5.0—10.0kg 是特别适合于此目的。

在以萌前施用的方式用来控制杂草的生长的情况下，可将通式(I)的化合物混进预计杂草会出土的土壤中。应该懂得，在通式(I)的化合物以萌后施用的方式用来控制杂草的生长情况下，即施用于空气或施用于出土杂草的暴露部分，通式(I)的化合物通常也会与土壤接触，从而对土壤中迟发芽的杂草起着出土前控制的作用。

特别在要求延长杂草控制的情况下，通式(I)的化合物如果需要可以重复施用。

根据本发明的另一个特点，是提供了适合作为除草剂用途的组

合物，组合物包括一种或数种通式 I 的苯并咪唑衍生物或一个由此得到的农业上可接受的盐，组合在一起，且最好是均匀分散的，一种或数种可配伍的农业上可接受的稀释剂或载体和/或表面活性剂（即稀释剂或载体和/或行业普遍接受的适合用于除草剂组合物的那类表面活性剂并且它们是与通式(I)的化合物相配伍的。术语“均匀分散的”也包括组合物，在组合物中通式(I)的化合物是溶解在其它组分中。术语“除草(剂)组合物”是在广泛的意义上使用的，不仅包括准备用作除草剂的组合物也包括使用前必须稀释的浓缩物。最好，组合物含有 0.05—90% 重量的一种或几种通式(I)的化合物。

除草组合物可含有稀释剂或载体和表面活性（即润湿，分散，或乳化）剂。可存在于本发明的除草组合物中的那些表面活性剂可以是离子型或非离子型的，例如磺基蓖麻油酸酯(Sulphoricinoleates)季铵衍生物，基于环氧乙烷与烷基和多芳基苯酚的缩合物，即壬基或辛基苯酚，或脱水山梨糖醇的羧酸酯，它由于自由羟基基团与环氧乙烷的缩合而产生的醚化作用而具有可溶性，碱金属和碱土金属盐的硫酸酯和磺酸诸如二壬基和二辛基-钠的磺基琥珀酸酯和高分子量的磺酸衍生物的碱金属和碱土金属盐诸如木质素磺酸钠和钙以及烷基苯磺酸钠和钙。

本发明的适当的除草组合物至多可含有 10% 重量的，例如含有从 0.05%—10% 重量的表面活性剂，不过如果要求的话，本发明的除草组合物可含有更高比例的表面活性剂，例如在乳化的悬浮浓缩液中至多可含 15% 重量而在水溶性浓缩液中可含多达 25% 重量。

适当的固体稀释剂或载体的例子是硅酸铝，滑石，煅烧氧化镁，硅藻土，磷酸三钙，粉末状软木，碳黑吸收剂和粘土，如高岭土和膨润土。固态组合物（它可以是粉末，颗粒或可湿性粉末）最好是通过将通式(I)的化合物与固体稀释剂一起研磨或者用固体稀释剂

或载体来浸渍通式(I)的化合物在挥发性溶剂中的溶液，然后蒸去溶剂来制得，并且，如果需要，研磨产物以得到粉末。颗粒配方可以用颗粒形式的固体稀释剂或载体吸收通式(I)的化合物来制备(溶解在适当溶剂中，如果需要，溶剂可以是挥发性的)而且，如果要求可按以上所述或将组合物造粒成粉末状。固态的除草组合物，特别是可湿性粉末和颗粒，可含有润滑剂或分散剂(例如上面所述的类型)，当它们为固体时也可以作为稀释剂或载体。

本发明的液体组合物可以是水溶液，有机溶液的或水-有机溶液、悬浮液和乳化液，它们可配以表面活性剂。掺混于液态组合物的适当的液体包括水，乙二醇，四氢呋喃醇，苯乙酮，环己酮，异佛尔酮，甲苯，二甲苯，矿物油，动物油和植物油和石油(和这些稀释剂的混合物的芳香馏分和环烷馏份。能用于液体组合物中的表面活性剂，可以是离子型的或非离子型的(例如上面所述的类型)而当它们为液体时也可作为稀释剂或载体。

浓缩形式的粉状，分散的颗粒状和液态的组合物可以用水或其它适当的稀释剂稀释，例如矿物油或植物油，特别是在液体浓缩物中的稀释剂或载体是某种油的情况下，以得到准备使用的组合物。

如果需要，通式(I)化合物的液态组合物可以以含有溶于乳化剂中或含有溶于与活性物配伍的乳化剂的溶剂中的自乳化浓缩液的形式来使用，只要将这种浓缩液简单地兑上水即可变成可直接使用的组合物。

稀释剂或载体为油的液体浓缩液可以利用静电喷洒技术无需进一步稀释即可使用。

本发明的除草组合物，如果有要求，也可含有常规的辅助剂，例如粘接剂，胶体保护剂，增稠剂，渗透剂，稳定剂，隔离剂，防结块剂，染色剂和阻蚀剂。这些辅助剂亦能作为载体或稀释剂。

除了说明以外，下面的百分数均指重量百分数。按照本发明的

较佳除草组合物是水性的悬浮浓缩液，它含 10—70% 的一种或几种通式(I)的化合物，2—10% 的表面活性剂，0.1—5% 的增稠剂以及 15—87.9% 的水；

可湿性粉含 10—90% 一种或几种通式(I)的化合物，2—10% 的表面活性剂和 8—88% 的固体稀释剂或载体；

水溶性或水分散性粉末含 10—90% 的一种或几种通式(I)的化合物，2—40% 的碳酸钠和 0—88% 的固体稀释剂；

水溶性浓缩液含 5—50% 例如 10—30% 的一种或几种通式(I)的化合物，5—25% 的表面活性剂以及 25—90% 例如 45—85% 的可水混溶的溶剂例如二甲基甲酰胺，或者一种水混溶溶剂和水的混合物；

乳化悬浮浓缩液含 10—70% 的一种或几种通式(I)的化合物，5—15% 的表面活性剂，0.1—5% 的增稠剂以及 10—84.9% 的有机溶剂；

颗粒含 1—90% 例如 2—10% 的一种或几种通式(I)的化合物，0.5—7%，例如 0.5—2% 的表面活性剂和 3—98.5%，例如 88—97.5 的颗粒状载体以及

乳化浓缩液含 0.05—90%，且较佳为 1—60% 的一种或几种通式(I)的化合物，0.01—10%，且较佳为 1—10% 的表面活性剂和 9.99—99.94%，且较佳为 39—98.99% 的有机溶剂。

根据本发明的除草组合物可以含有通式(I)的化合物结合的、且较好是均匀分散在其中的一种或几种其它杀虫活性的化合物，而且，如果需要，还可含有一种或几种可配伍的杀虫剂的稀释剂或载体，表面活性剂和常用的如前面所述的辅助剂。其它的杀虫活性化合物的例子可以包括或者结合使用的包括除草的本发明的除草组合物，例如增加被控制的杂草种类范围，例如草不绿[2-氯-2',6'-二乙基-N-(甲氧基-甲基)-乙酰替苯胺]，阿特拉津[2-氯-4-乙胺基-6-异

丙胺基-1,3,5-三嗪], 溴苯腈[3,5-二溴-4-羟苯腈], 绿麦隆[N'-(3-氯-4-甲基苯基)-N,N-二甲基脲], 草净津[2-氯-4-(1-氰基-1-甲乙基胺基-6-乙胺基-1,3,5-三嗪)], 2,4-D[2,4-二氯苯氧基-醋酸], 麦草畏[3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸], difenzoquat[1,2-二甲基-3,5-二苯基-吡唑啉盐], flunpromethyl[甲基 N-2-(N-苯甲酰-3-氯-4-氟苯胺基)-丙酸酯], 伏草隆[N'-(3-三氟-甲基苯基)-N,N-二甲基脲], isoproturon [N'-(4-异丙基-苯基)-N,N-二甲基脲], nicosulfuron [2-(4,6 二甲氧基嘧啶-2'-基氨基甲酰氨基磺酰)-N,N-二甲基菸酰胺], 杀虫剂, 例如合成拟除虫菊酯, 例如, permethrin 和 cypermethrin, 和杀菌剂, 例如氨基甲酸酯, 例如甲基 N-(1-丁基-氨基甲酰-苯并咪唑-2-基)氨基甲酸酯, 和三唑例如 1-(4-氯-苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1,2,4-三唑-1-基)-丁-2-酮。

也可以含有杀虫活性化合物和其它生物活性物, 或结合本发明的除草组合物使用, 例如那些前面述及的, 如需要和酸, 可以利用那些酸形成例如碱金属盐和胺盐和酯的常规衍生物。

根据本发明的又一个特点, 提供了一种至少一种通式(I)的苯并咪唑衍生物, 或所说的除草组合物的制备方法, 和与前面所说的实际联系的包装方法的详细规程, 这个包装中将装着前面所说用来控制杂草生长的通式(I)的衍生物和除草组合物。在通常的环境温度和特别是除草组合物是以浓缩物形式的情况下, 通常采用贮存固体化学品的型式的容器, 例如, 内面涂漆的金属罐和桶, 塑料瓶或玻璃瓶, 和塑料制品, 而在容器所盛的为固体, 例如颗粒状除草组合物时, 用盒子, 例如纸盒, 塑料和金属盒, 或者用麻袋。通常容器具有足够的容积, 能装进足以处理一英亩场地数量的控制杂草生长的苯并咪唑衍生物或除草组合物, 但大小不超过易于使用和通常搬运方法所允许的尺寸。使用说明是和容器具体联系的, 例如可直接印在容器上, 或印在标牌上或印在附在容器上的包签上。说明书通常

要标明容器的容积，是否需要稀释后再使用，施用率为每公顷 0.01kg—20kg 活性物(系用于控制杂草的生长)和前面所述的用途。

下面的实施例说明了本发明的除草剂组合物：

实施例 C1

一种可溶性浓缩物由下列成分组成：

活性成分(化合物 1)	20%	W/V
氢氧化钾溶液	33%	W/V
四氢呋喃醇(THFA)	10%	V/V
水	加至 100	体积

将 THFA，活性成分(化合物 1)和 90% 体积的水进行搅拌，然后缓缓加入氢氧化钾溶液直至将 pH 稳定在 7—8，再用水加到体积。

用其它通式(I)的化合物代替苯并咪唑按上所述可制得类似的浓缩物。

实施例 C2

一种可湿性粉由下列成分组成：

活性成分(化合物 1)	50%	W/W
十二烷基苯磺酸钠	3%	W/W
木质素磺酸钠	5%	W/W
甲醛烷基萘磺酸钠	2%	W/W
微细二氧化硅	3%	W/W 和
中国陶土	37%	W/W

将上述成分混在一起并在空气喷射研磨机中将此混合物研磨。

按上面所述用通式(I)的其它化合物来代替苯并咪唑衍生物(化合物 1)可以制得类似的可湿性粉。

实施例 C3

一种水溶性粉剂由下列成分组成：

活性成分(化合物 1)	50%	W/W
-------------	-----	-----

二十烷基苯磺酸钠	1% W/W
微细二氧化硅	2% W/W
碳酸氢钠	62% W/W

混合上述成分并在槌磨中研磨上述混合物。

按上面所述，用通式(I)的其它化合物来代替苯并咪唑衍生物(化合物 1)可以制得类似的水溶性粉。

已被采用的通式(I)的代表性化合物可按下列步骤用于除草施用。

使用除草剂化合物的方法。

a) 总则

将用于处理植物的相当于最高施用率每公顷 4000g 的适当数量化合物溶于丙酮以得到试验化合物的溶液。这些溶液分为相当于每公顷 290 立升的喷洒液由标准的实验除草剂喷洒器施用。

b) 杂草控制：萌前(施用)

将种好播种在 70mm 见方 7.5mm 深的塑料钵的未经灭菌处理的土壤中。每钵的种子量如下：

杂草种类	种子近似数目 / 钵
1) 阔叶杂草	
<i>Abutilon theophrasti</i>	10
<i>Amaranthus retroflexus</i>	20
<i>Galium aparine</i>	10
<i>Ipomoea purpurea</i>	10
<i>Sinapis arvensis</i>	15
<i>Xanthium strumarium</i>	2
2) 谷物杂草	
<i>Alopecurus myosuroides</i>	15
<i>Avena fatua</i>	10

Echinochloa crus-galli 15

Setaria viridis 20

3) 莎草

Cyperus esculentus 3

作物

1) 阔叶

棉花 3

大豆 3

2) 谷物

玉米 2

稻米 6

小麦 6

按(a)中所述将本发明的化合物施用于播了种子的土壤表面。安排一钵有各种作物和杂草用于各种处理，单独用丙酮来进行不喷洒和喷洒的对照。

将处理过的钵放在多孔垫上并养在暖房中，并从上面浇水。在喷洒 20—24 天后进行目测评定作物的损害情况。将结果表示成对作物或杂草的生长减缓或损害的百分比，与在对照钵中的植物相比较。

C) 杂草控制：萌后(施用)

将杂草和作物直接播种在 John Innes 罐中，缸为 70mm 深，75mm 见方，除 Amaranthus(莧)以外，喷洒之前，在籽苗阶段它是被挑出来移到钵中一周。然后植物在暖房中生长直到准备用化合物喷洒处理植物。每钵植物的株数如下：

1) 阔叶杂草

杂草种类	每钵植物株数	生长阶段
Abutilon theophrasti	3	1—2 叶

<i>Amaranthus retroflexus</i>	4	1—2 叶
<i>Galium aparine</i>	3	第 1 轮
<i>Ipomoea purpurea</i>	3	1—2 叶
<i>Sinapis arvensis</i>	4	2 叶
<i>Xanthium strumarium</i>	1	2 叶

2) 谷物杂草

杂草种类	每钵植株数	生长阶段
<i>Alopecurus myosuroides</i>	8—12	1—2 叶
<i>Avena fatua</i>	12—18	1—2 叶
<i>Echinochloa crus-galli</i>	4	2—3 叶
<i>Setaria viridis</i>	15—25	1—2 叶

3) 莎草

杂草种类	每钵植株数	生长阶段
<i>Cyperus esculentus</i>	3	3 叶

1) 阔叶

作物	每钵植株数	生长阶段
棉桦	2	1 叶
大豆	2	2 叶

2) 谷物

作物	每钵植株数	生长阶段
玉米	2	2—3 叶
稻米	4	2—3 叶
小麦	5	2—3 叶

将用来处理植物的化合物按(a)中所述施于植物。有各种作物和杂草的一钵用作各种处理，单独用丙酮来进行不喷洒和喷洒的对照。

将经处理后的钵放在玻璃房的多孔垫上，并 24 小时后从上面

浇一次水，然后使用有控制的地下浇灌。在喷洒 20—24 天后，进行目测评定作物和杂草的伤害对照。将结果表示成对作物或杂草的生长延缓和受列伤害的百分比，与在对照钵的植物进行比较。

本发明的代表性化合物，按 4000g/公顷或更少的标准施用，在上述的试验中显示出优异的除草活性，在以萌前或萌后施用，对一种或几种作物配合进行耐药性试验，得到了一种或几种杂草的生长降低了 90% 的结果。

当以 1000g 公顷的用量用萌前施用的情况下，对一种或几种作物结合进行耐药性试验，化合物 4,5,9,11,12,14 和 15 得到了对一种或几种杂草的生长至少降低了 90% 的结果。

在以 1000g/公顷的用量用萌后施用的情况下，对一种或几种作物结合进行耐药性试验，化合物 2,3,5,7,8,9,12 和 14 对一种或几种杂草的生长，取得了至少降低 90% 的结果。

在以 1000g/公顷的用量，以萌前施用的方式，化合物 1,2,3,6,7,8 和 15，对所有种类的杂草的生长均取得了至少降低 90% 的结果。

在以 250g/公顷的用量，以萌后施用的方式，对一种或几种作物结合进行耐药性试验的情况下，化合物 1 和 6，对一种或几种杂草的生长，取得了至少降低 90% 的结果。