



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94116340.7

[51]Int.Cl⁵

C07C205 / 38

[43]公开日 1995 年 6 月 28 日

[22]申请日 94.10.7

[30]优先权

[32]93.10.7 [33]US[31]08 / 133,698

[71]申请人 美国氰胺公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 M·E·康顿

A·D·克鲁斯·Jr

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 陈文青

C07D213 / 643 C07D231 / 20

A01N 33 / 18 A01N 43 / 56

A01N 43 / 40

说明书页数:

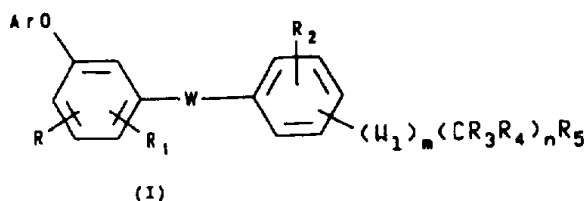
附图页数:

[54]发明名称 芳氧基苯除草剂

[57]摘要

本发明提供了式 I 的芳氧基苯化合物。

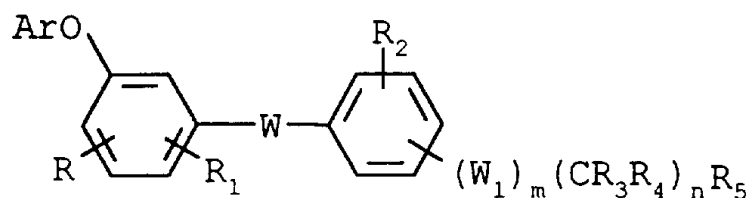
本发明这一步提供了包括这些化合物, 用来控制不需要植物种类的组合物和方法。



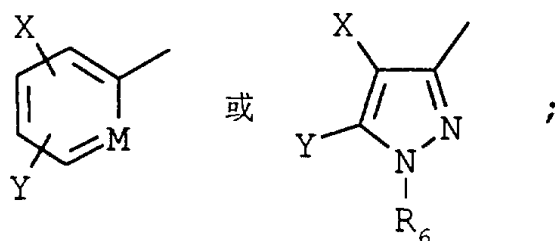
(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种具有下式结构的化合物



其中 Ar 是



M 是 N 或 CZ;

X、Y 和 Z 各自是氢、卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 卤代烷氧基、氰基、硝基或 $S(O)_pR_7$, 条件是 X、Y 和 Z 不可同时为硝基;

P 是 0、1 或 2 的整数;

R_7 是 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 卤代烷基;

R_6 是 C_1-C_4 烷基;

W 是 W_1 各自代表 O、S 或 NR_8 ;

R_8 是氢或 C_1-C_4 烷基;

m 是 0 或 1 整数;

R 是硝基、卤素、氰基、 C_1-C_4 烷基磺酰基或 C_1-C_4 卤代烷基磺酰

基；

R_1 是氢、卤素或硝基；

R_2 是氢、卤素、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 卤代烷基；

R_3 和 R_4 各自是氢、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 卤代烷基，当 R_3 和 R_4 一起成环时，其中 R_3R_4 由 $-(CH_2)_q-$ 代表，其中 q 是 2、3、4 或 5 的整数；

n 是 0、1、2、3、4 或 5 的整数；

R_5 是氰基、 $C(O)R_9$ 、 $C(Q)R_{10}$ 、 $CH_2OC(O)R_{11}$ 、 CH_2OR_{10} 、 $CH(OR_{12})_2$ 、 $N(R_{10})SO_2R_{13}$ 或用一个 CO_2R_{11} 基团取代的 C_2-C_6 烯基；

R_9 是 OH 、 OR_{14} 、 $NR_{15}R_{16}$ 或 $N(R_{10})SO_2R_{13}$ ；

Q 是 O 、 $NOC(R_3R_4)CO_2R_{12}$ 或 NOR_{11} ；

R_{10} 是氢或任意用 C_1-C_4 烷氧基取代的 C_1-C_4 烷基；

R_{11} 是氢、 C_1-C_4 烷基、苄基或任意用一个或多个卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基所取代的苯基；

R_{12} 是 C_1-C_4 烷基、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ；

R_{13} 是 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基或任意用一个或多个卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基所取代的苯基；

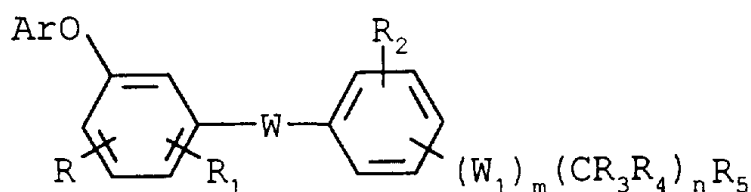
R_{14} 是 C_1-C_4 烷基，它可任意用 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基硫代、卤素、羟基、 C_3-C_6 环烷基、呋喃基或任意用一个或多个卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基所取代的苯基所取代，

C_3-C_6 烯基，它任意用 C_1-C_4 烷氧基、卤素、 C_3-C_6 环烷基、或任意用一个或多个卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基所取代的苯基所取代，

任意用 C_1-C_4 烷氧基或卤素所取代的 C_3-C_6 炔基，
 C_3-C_6 环烷基， $N=C(R_3R_4)$ ， $C(R_3R_4)CO_2R_{10}$ 或是一种碱金属、碱土金属、镁、铜、锌、钴、银、镍、铵或有机铵阴离子；以及
 R_{15} 和 R_{16} 各自是氢、 C_1-C_4 烷基或任意用一个或多个卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基所取代的苯基。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物，它是 {邻- {5- {2-氯-(α, α, α , 6-四氟-对-甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基} 苯氧基} 乙酸甲酯。

3. 一种用来控制不需要植物种类的方法，它包括给所述植物的叶子或给含有其种子或其它繁殖器官的土壤或水施用除草有效量的有下式结构的化合物：



其中 Ar、W、W₁、m、n、R、R₁、R₂、R₃、R₄ 及 R₅ 的定义与上述式 I 中的定义相同。

4. 根据权利要求 3 所述的方法，其中的化合物选自下列物质所组成的组：

{邻- {5- [(2-氯- α, α, α , 5-四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基} 苯氧基} 乙酸甲酯；

{邻- {5- [(2-氯- α, α, α , 6-四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基} 苯氧基} 乙酸；

{邻- {5- [(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基] 苯氧基} 乙酸甲酯；

{邻- {5- [(2-氯- α, α, α , 三氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基} 苯

氧基}乙酸甲酯；

{对-{5-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基}苯甲酸甲酯；

{邻-{5-[4-氯-1-甲基-5-(三氟甲基)吡唑-3-基]氧基}-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯；

{对-{5-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯胺基}苯氧基}乙酸甲酯；

{邻-{5-[(2,4-二氯苯氧)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸丙酯；

{邻-{2-硝基-5-[($\alpha, \alpha, \alpha, 2$ -四氟-对-甲苯基)-氧基]苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯；

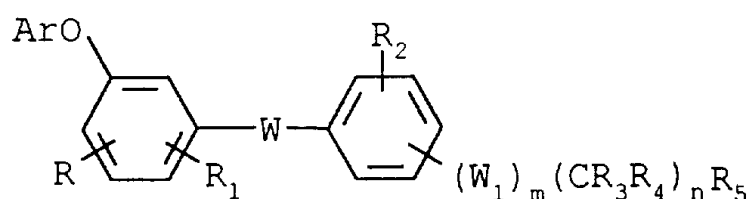
{邻-{5-[(1-甲基-5-(三氟甲基)吡唑-3-基]氧基)-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯；

{邻-{5-[(2-氯-4-(甲亚磺酰基)苯氧基)-2-硝基苯氧基)苯氧基}乙酸；以及

{邻-{5-[(2-氯-4-(甲亚磺酰基)苯氧基)-2-硝基苯氧基)苯氧基}乙酸甲酯；

5. 根据权利要求3所述的方法，它包括给所述植物的叶施用所述化合物的用量为 0.016—4.0kg/公顷。

6. 一种用来控制移植稻用中不需要植物种类的方法，它包括在稻子移植后给含有所述不需要植物的种子或其它繁殖器官的土壤或水施用除草有效量的有下式结构的化合物：



其中 Ar、W、W₁、m、n、R、R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 的定义如权利要求 1

中所述。

7. 根据权利要求 6 所述的方法，其中的化合物选自由下列物质组成的组：

{邻-{5-[(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸甲酯；

{邻-{2-硝基-5-[(α , α , α , 6-四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯；

{邻-[5-[(2-氯- α , α , α , 6-四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸；

{邻-[5-[(2-氯- α , α , α , -三氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯；

对-[5-[(2-氯- α , α , α , 6-四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基}苯甲酸甲酯；

{邻-{[4-氯-1-甲基-5-(三氟甲基)吡唑-3-基]氧基}-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯；

{对-{5-[(2-氯- α , α , α , 6-四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯胺基}苯氧基}乙酸甲酯；

{邻-{5-[(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸丙酯；

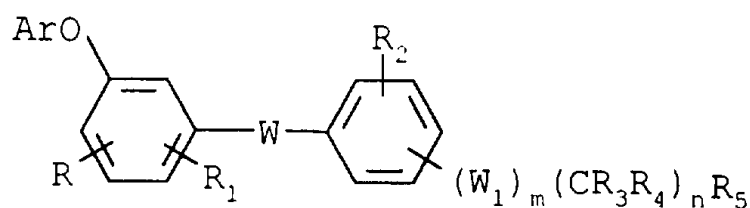
{邻-{2-硝基-5-[(α , α , α , 2-四氟-对-甲苯基)-氧基]苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯；以及

{邻-{5-[(1-甲基-5-(三氟甲基)吡唑-3-基]氧基}-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯；

{邻-{5-[(2-氯-4-(甲亚磺酰基)苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸；以及

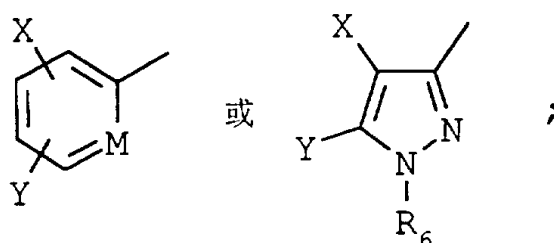
{邻-{5-[(2-氯-4-(甲亚磺酰基)苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸甲酯。

8. 一种除莠剂组合物，它包括一种惰性固体或液体载体以及一种除草有效量的有下式结构的化合物：



其中 Ar、W、W₁、m、n、R、R₁、R₂、R₃、R₄ 及 R₅ 的定义与上述式 I 中的定义相同。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物，
其中 Ar 是



M 是 N 或 CZ；

X、Y 和 Z 各自是氢、卤素、C₁—C₄ 卤代烷基、氰基、硝基或 S(O)_pR₇；

P 是 0、1 或 2 的整数；

R₇ 是 C₁—C₄ 烷基或 C₁—C₄ 卤代烷基；

R₆ 是 C₁—C₄ 烷基；

W 是 O 或 NH；

W₁ 是 O；

m 是 0 或 1 整数；

R 是硝基；

R₁ 是氢；卤素或硝基；

R₂ 是氢；

R₃ 和 R₄ 各自是氢或 C₁—C₄ 烷基；

n 是 0、1、2、3、4 或 5 的整数；

R_5 是 $C(O)R_9$;

R_9 是 OH 或 OR_{14} ; 以及

R_{14} 是 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 烯基或碱金属、碱土金属、铵或三(C_1-C_6 烷基)铵阴离子。

说明书

芳氧基苯除莠剂

本发明涉及能有效地控制杂草的芳氧基苯化合物，本发明也涉及了含有这类化合物的组合物以及杂草的控制方法。

杂草通过降低作物的收成及质量而使金球经济蒙受巨大的损失。仅在美国，农作物就须与数百种杂草竞争生长。

尽管当今可以买到除莠剂，但由杂草引起的对作物的损伤仍在发生。因此需要不断研究以制造出新的、更有效的除莠剂。

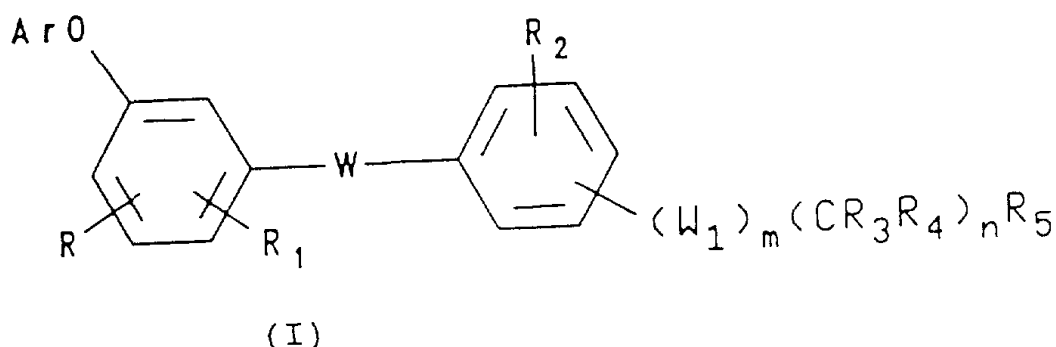
本发明的一个目的是提供能高效地控制不需要植物种类的化合物。

本发明的另一个目的是提供控制不需要植物种类的方法。

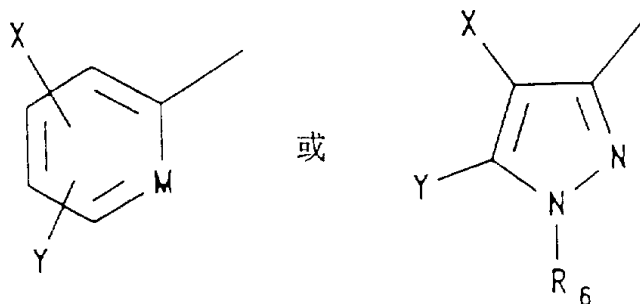
本发明的这些及其它目的的从下列详尽的阐述中将变得明显清楚。

本发明阐述了用作除莠剂的芳氧基苯化合物。

本发明的芳氧基苯化合物具有下式 I 的结构式：



其中 Ar 是



M 是 N 或 CZ;

X、Y 和 Z 各自是氢、卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 卤代烷氧基、氰基、硝基或 $S(O)_pR_7$, 条件是 X、Y 和 Z 不可同时为硝基;

P 是 0、1 或 2 的整数;

R_7 是 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 卤代烷基;

R_6 是 C_1-C_4 烷基;

W 是 W_1 各自代表 O、S 或 NR_8 ;

R_8 是氢或 C_1-C_4 烷基;

m 是 0 或 1 整数;

R 是硝基、卤素、氰基、 C_1-C_4 烷基磺酰基或 C_1-C_4 卤代烷基磺酰基;

R_1 是氢、卤素或硝基;

R_2 是氢、卤素、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 卤代烷基;

R_3 和 R_4 各自是氢、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 卤代烷基, 当 R_3 和 R_4 一起成环时, 其中 R_3R_4 由 $-(CH_2)_q-$ 代表, 其中 q 是 2、3、4 或 5 的整数;

n 是 0、1、2、3、4 或 5 的整数;

R_5 是氰基、 $C(O)R_9$ 、 $C(Q)R_{10}$ 、 $CH_2OC(O)R_{11}$ 、 CH_2OR_{10} 、 $CH(OR_{12})_2$ 、 $N(R_{10})SO_2R_{13}$ 或用一个 CO_2R_{11} 基团取代的 C_2-C_6 烯基;

R_9 是 OH, OR_{14} , $NR_{15}R_{16}$ 或 $N(R_{10})SO_2R_{13}$;

Q 是 O, $\text{NOC}(\text{R}_3\text{R}_4)\text{CO}_2\text{R}_{12}$ 或 NOR_{11} ;

R_{10} 是氢或任意用 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷氧基取代的 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基;

R_{11} 是氢、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基、苄基或任意用一个或多个卤素、氰基、硝基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 卤代烷基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷氧基或 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 卤代烷氧基所取代的苯基;

R_{12} 是 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;

R_{13} 是 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 卤代烷基或任意用一个或多个卤素、氰基、硝基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 卤代烷基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷氧基或 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 卤代烷氧基所取代的苯基;

R_{14} 是 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基, 它可任意用 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷氧基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基硫代、卤素、羟基、 $\text{C}_3\text{—C}_6$ 环烷基、呋喃基或任意用一个或多个卤素、氰基、硝基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 卤代烷基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷氧基或 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 卤代烷氧基所取代的苯基所取代,

$\text{C}_3\text{—C}_6$ 烯基, 它任意用 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷氧基卤素、 $\text{C}_3\text{—C}_6$ 环烷基、或任意用一个或多个卤素、氰基、硝基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 卤代烷基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷氧基或 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 卤代烷氧基所取代的苯基所取代,

任意用 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷氧基或卤素所取代的 $\text{C}_3\text{—C}_6$ 炔基,

$\text{C}_3\text{—C}_6$ 环烷基, $\text{N}=\text{C}(\text{R}_3\text{R}_4)$, $\text{C}(\text{R}_3\text{R}_4)\text{CO}_2\text{R}_{10}$ 或是一种碱金属、碱土金属、镁、铜、锌、钴、银、镍、铵或有机铵阴离子; 以及

R_{15} 和 R_{16} 各自是氢、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基或任意用一个或多个卤素、氰基、硝基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 卤代烷基、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷氧基或 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 卤代烷氧基所取代的苯基;

条件是 R 是卤素、 R_1 是氢、 W_1 是 NR_8 及 n 为 0 时, R_5 必须是 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_{15}\text{R}_{16}$ 。

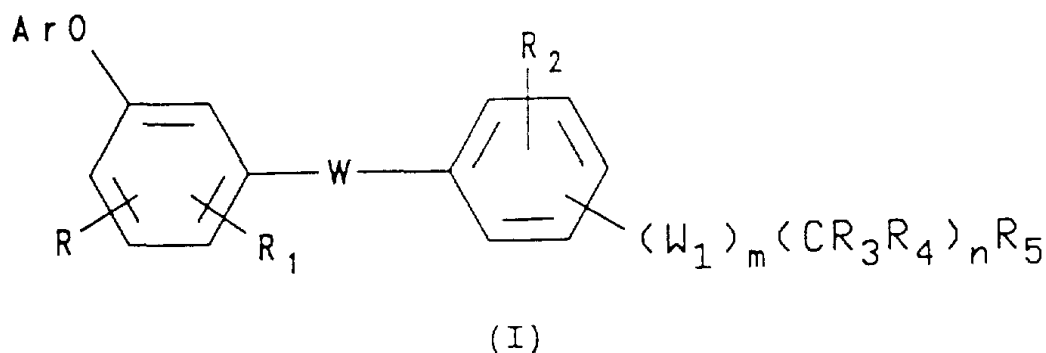
本发明也涉及含有这些化合物的组合物以及使用这些化合物和组合物的方法, 有利的是, 业已发现本发明的芳氧基苯化合物及含

有这类化合物的组合物对于控制不需要植物种类的生长是有效的除莠剂。本发明的化合物对于不需要植物种类的芽后控制尤为有用。

有利的是，本发明提供了一种通过给所述的植物叶子或给含有种子或其它繁殖组织的土壤或水施用除草有效量的式 I 芳氧基苯化合物来控制不需要植物种类的方法。

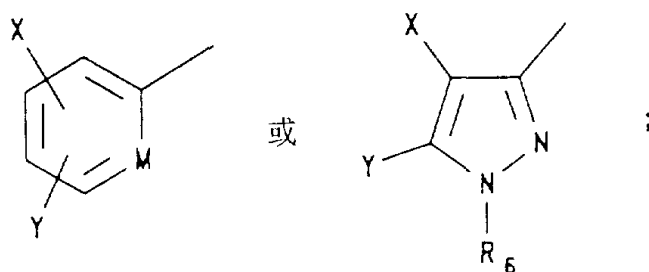
本发明也提供了通过给含有不需要植物的种子或其它繁殖组织的土壤或水，在稻子移植后使用有效除莠量的式 I 芳氧基苯化合物以控制移植稻中的不需要植物种类的方法。

本发明的芳氧基苯化合物具有下式 I 的结构：



其中 Ar、W、W₁、m、n、R、R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 的定义与上述式 I 中的定义相同。

本发明较好的式 I 芳氧基苯化合物是这些，其中 Ar 是



M 是 N 或 CZ；

X、Y 和 Z 各自是氢、卤素、C₁—C₄ 卤代烷基或 S(O)_pR₇；

P 是 0、1 或 2 的整数；

R_7 是 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 卤代烷基；

R_6 是 C_1-C_4 烷基；

W 是 O 或 NH ；

W_1 是 O ；

m 是 0 或 1 的整数；

R 是硝基；

R_1 是氢、卤素或硝基；

R_2 是氢；

R_3 和 R_4 各自是氢或 C_1-C_4 烷基；

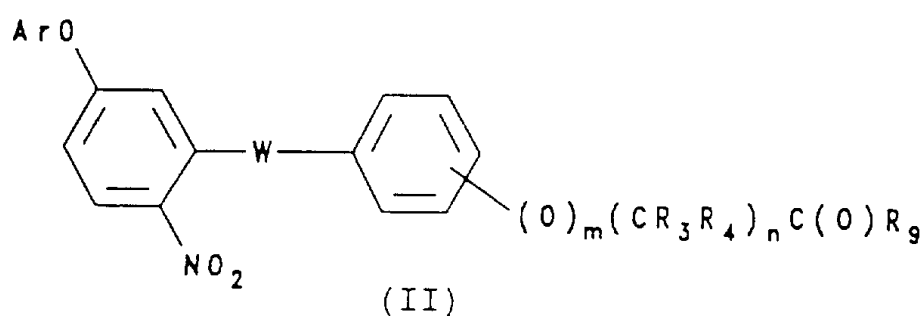
n 是 0、1、2、3、4 或 5 整数；

R_5 是 $C(O)R_9$ ；

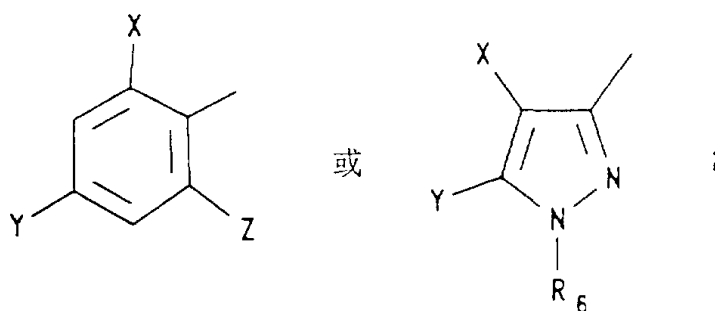
R_9 是 OH 或 OR_{14} ；以及

R_{14} 是 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 烯基 C_3-C_6 炔基或碱金属、碱土金属、铵或三(C_1-C_6 烷基)铵阳离子。

本发明最好的式 I 除草剂是有下式 II 结构的化合物：



其中 Ar 是



Y 是卤素、 CF_3 或 $\text{S}(\text{O})_p\text{R}_7$;
 X 是卤素或氢;
 Z 是卤素;
 P 中 0、1 或 2 的整数;
 R_7 是 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基或 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 卤代烷基;
 R_6 是 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基;
 W 是 O 或 NH;
 m 是 0 或 1 的整数;
 R_3 和 R_4 各自是氢或 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基;
 n 是 0 或 1 整数;
 R_9 是 OH 或 OR_{14} ; 以及
 R_{14} 是 $\text{C}_1\text{—C}_6$ 烷基或

碱金属、碱土金属、铵或三($\text{C}_1\text{—C}_6$)烷基铵阳离子。

最为有效除草剂的本发明芳氧基苯化合物包括:

{邻-{5-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯;
 {邻-{5-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸;
 {邻-{5-[(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸甲酯;
 {邻-{5-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, -$ 三氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯;
 对-{5-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯;
 {邻-{5-[(4-氯-1-甲基-5-(三氟甲基)吡唑-3-基]氧基}-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯;
 {对-{5-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯胺基}苯氧基}苯甲酸甲酯;

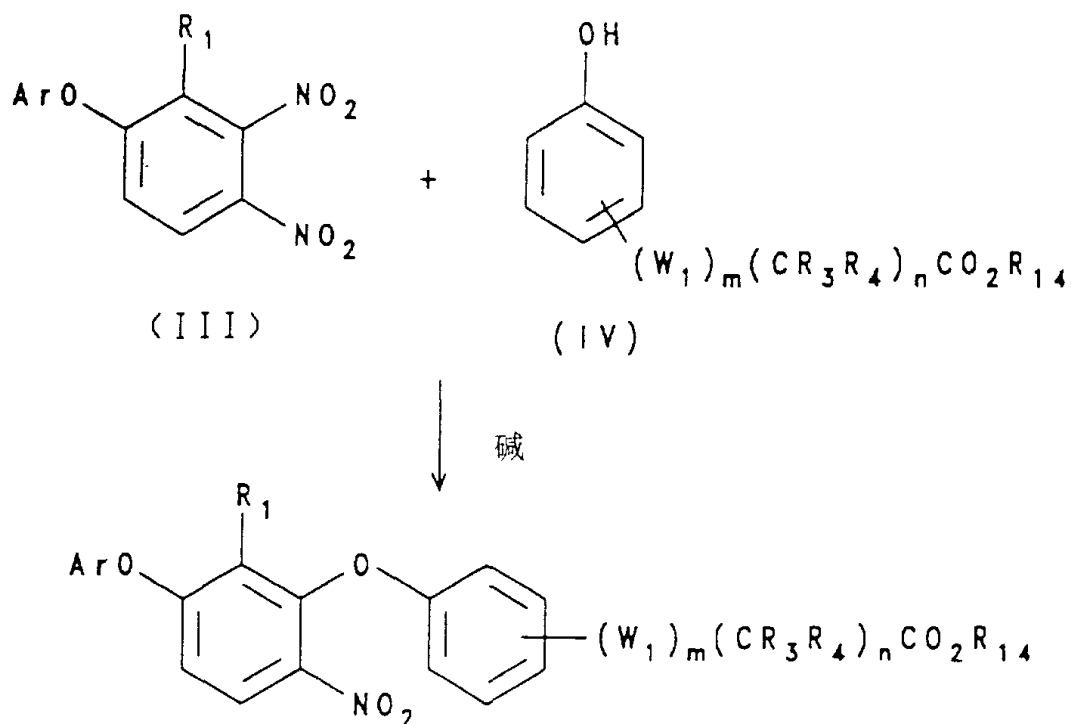
{邻-{5-[(2,4-二氯苯氧)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸丙酯;
 {邻-{2-硝基-5-[(α , α , α , 2-四氟-对-甲苯基)-氧基]苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯;
 {邻-{5-[(1-甲基-5-(三氟甲基)吡唑-3-基]氧基}-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯;
 {邻-{5-[(2-氯-4-(甲亚磺酰基)苯氧基]-2-硝基苯氧基)苯氧基}乙酸;
 以及
 {邻-{5-[(2-氯-4-(甲亚磺酰基)苯氧基]-2-硝基苯氧基)苯氧基}乙酸甲酯;

上述卤素的例子是氟、氯、溴和碘。术语“C₁—C₄ 卤代烷基”被定义成用一个或多个卤素原子取代的 C₁—C₄ 烷基。在上述式 I 和 II 中,碱金属包括:钠、钾和锂。式 I 和 II 的碱土金属包括镁和钙、此外,术语“有机铵”被定义为由带正电荷的氮原子与 1—4 个含有 1—16 个碳原子的脂族基连接在一起构成的基团。

有利的是,现已发现本发明的式 I 化合物对不需要植物种类的芽后控制尤为有用。

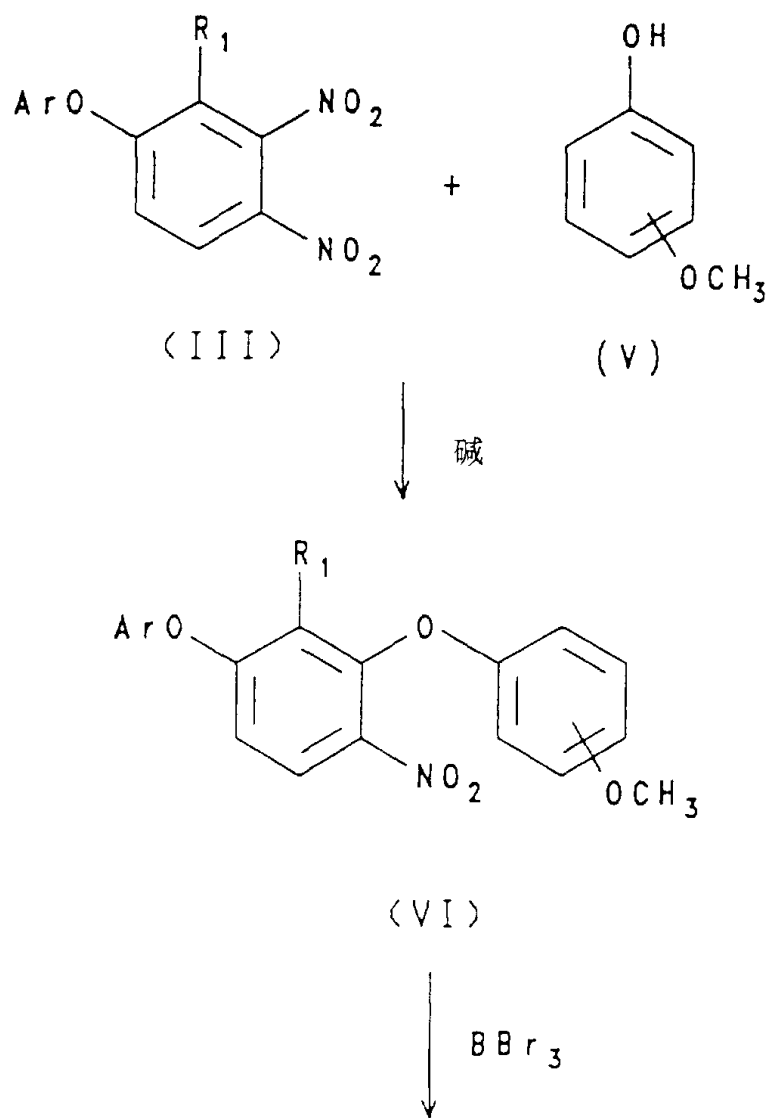
通过使式 III 的芳基 3,4-二硝基苯醚与式 IV 的取代苯酚及诸如碳酸钾的碱反应可以制得式 I 的特定芳氧基苯化合物,其中 R 是 NO₂,R₂ 是氢,W 是 O,R₅ 是 CO₂R₁₄。反应式如流程 I 所示:

流 程 I

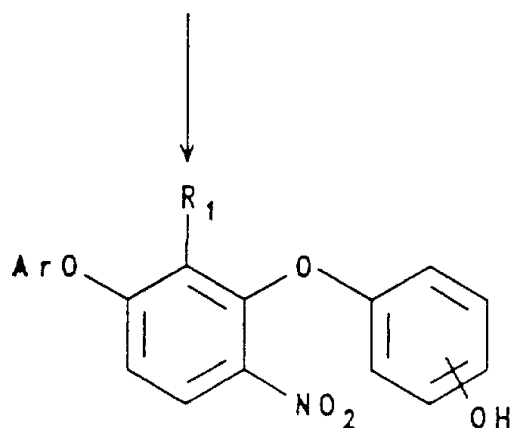


式 I 中 R 是 NO_2 , R_2 是氢, W 和 W_1 是 O, m 是 1, R_5 是 CO_2R_{14} 的特定的除草剂芳氧基苯化合物是这样制得的: 式 III 的芳基 3,4-二硝基苯醚与式 V 的甲氧苯酚及诸如碳酸钾的碱反应形成式 VI 的第一中间体。所述的第一中间体然后与三溴化硼反应以形成式 VII 的第二中间产物, 再使其与式 VIII 的卤代烷基羧酸酯和诸如碳酸钾的碱反应以形成所需的二(芳氧基)苯化合物。反应式如流程 II 所示。

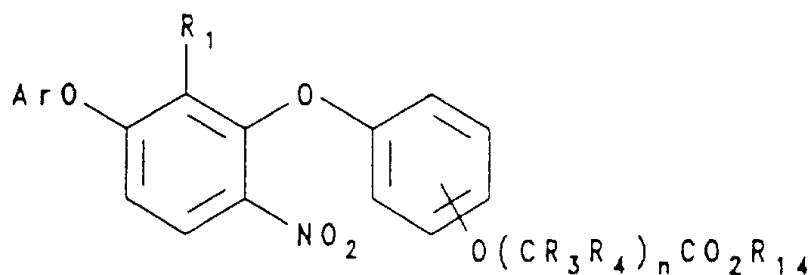
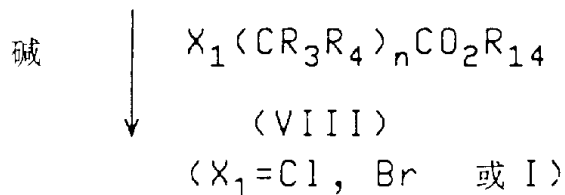
流 程 II



流 程 II (续)

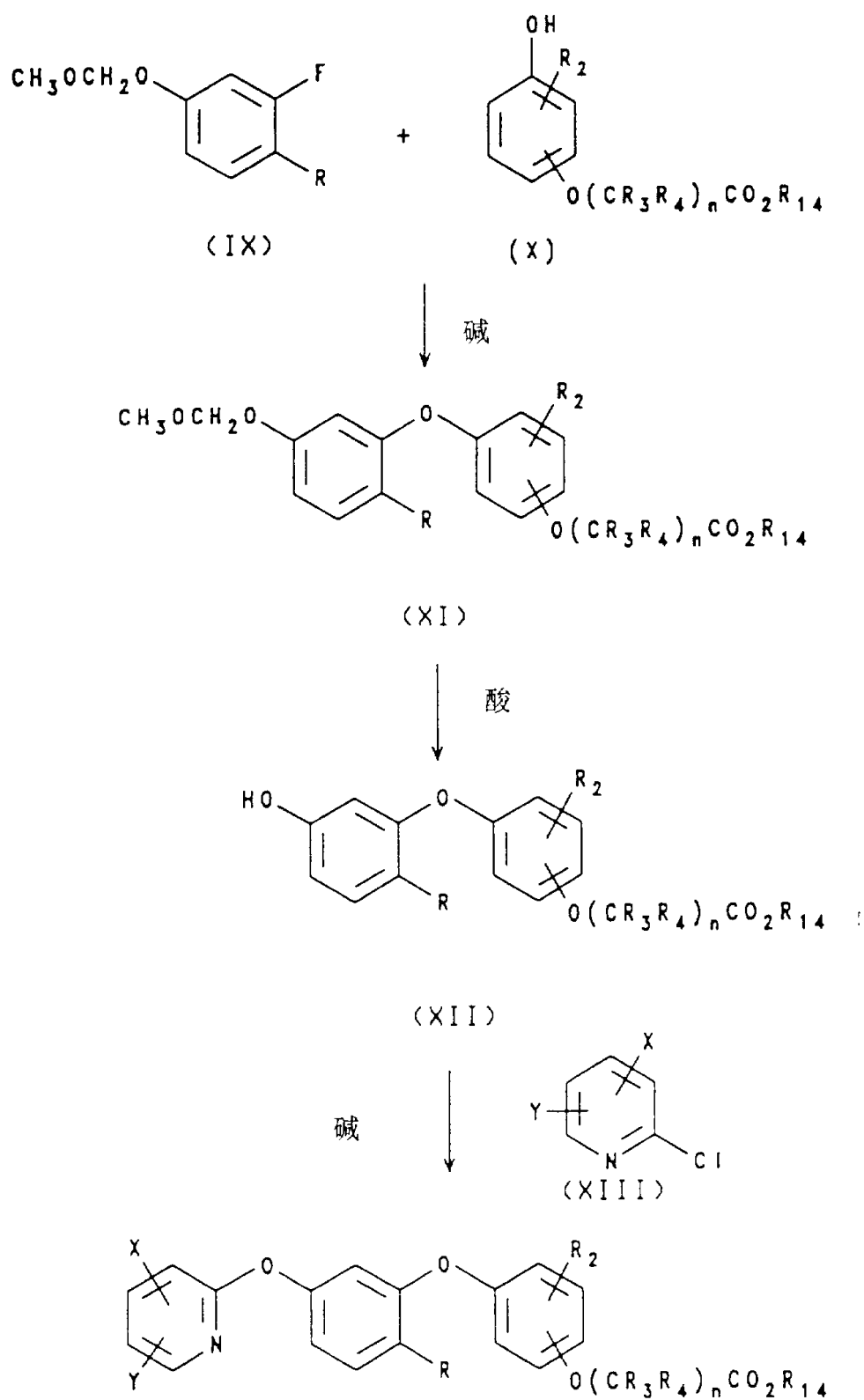


(VII)



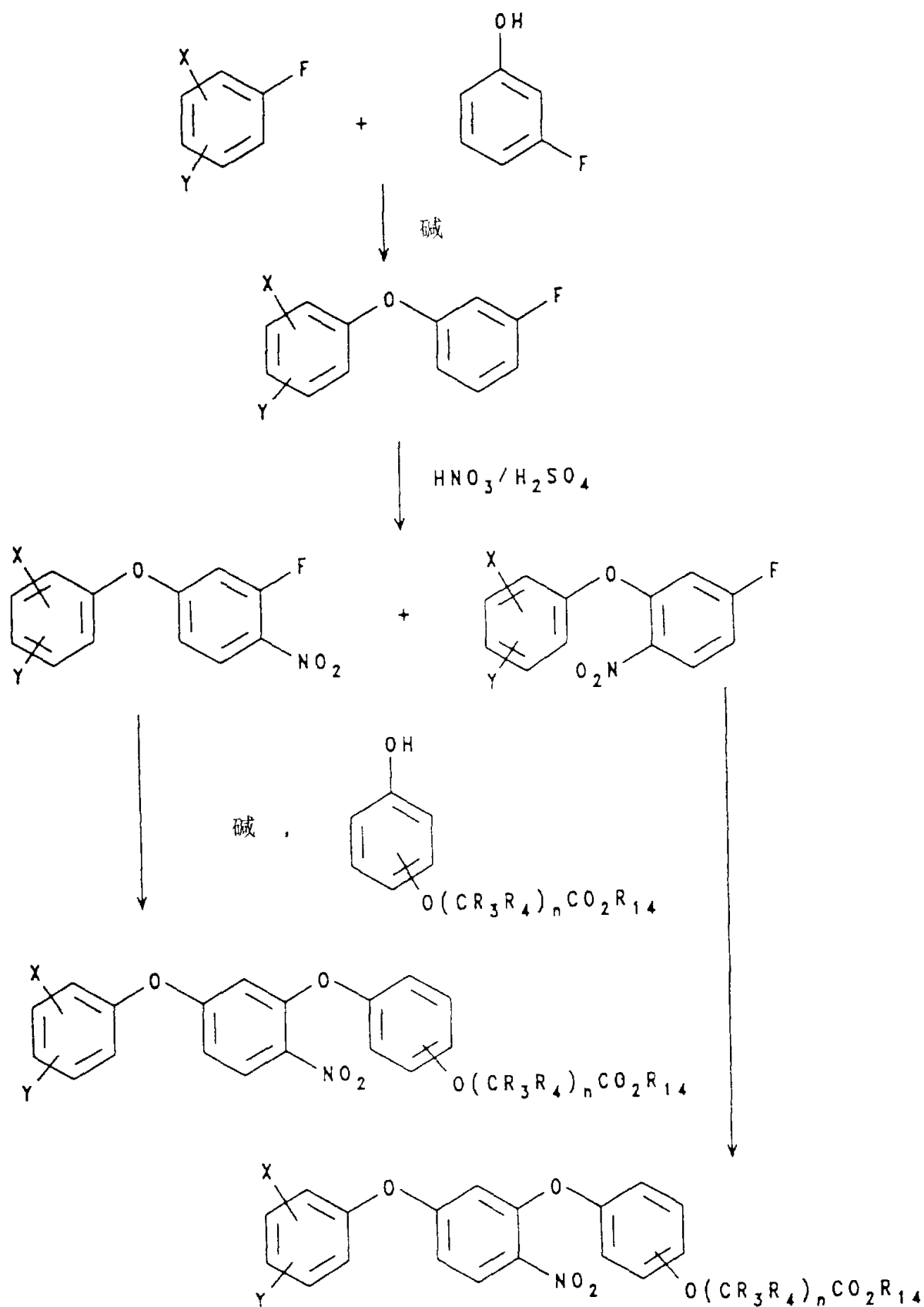
可替换的是，本发明的(吡啶基氧基)(苯氧基)苯化合物也可以通过使式 IX 的 2-氟-4-(甲氧基甲氧基)苯与式 X 的取代苯酚和诸如碳酸钾的碱反应形成式 XI 的中间产物，式 XI 中间产物然后与诸如盐酸的酸反应形成式 XII 的中间产物，它再与式 XIII 的取代吡啶及诸如碳酸钾的碱反应得到所需的(吡啶基氧基)(苯氧基)苯化合物。反应式如流程 III 所示。

流 程 III



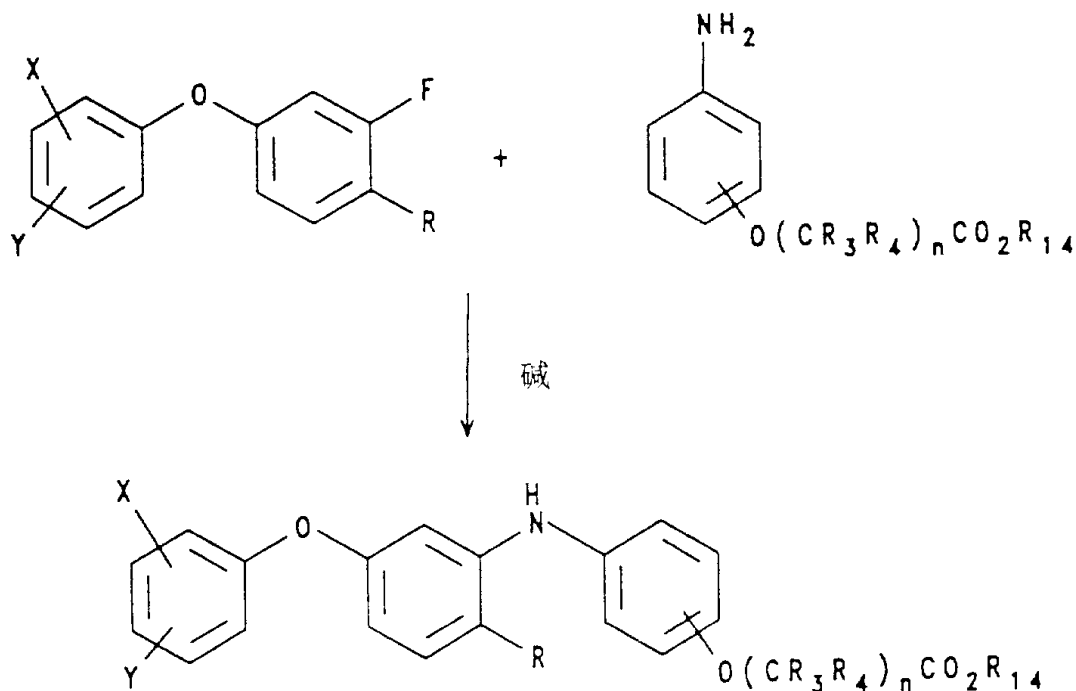
有利的是，式 I 的特定苯氧基苯化合物可由下列流程 VI 所示的来制备。

流程 IV



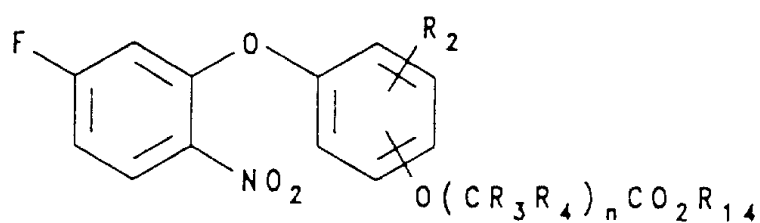
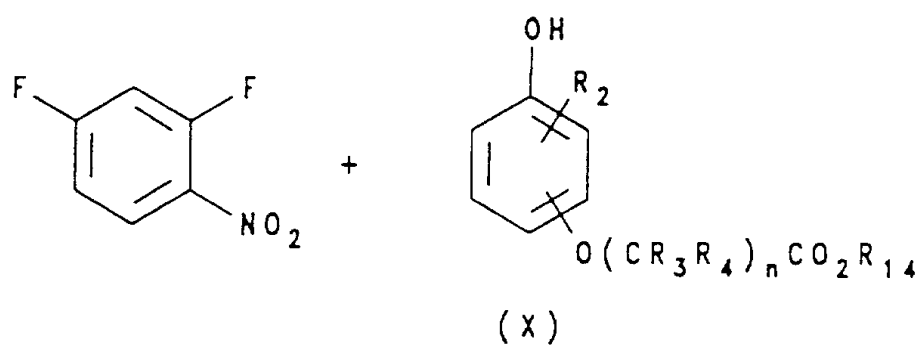
相似的, (苯胺基)(苯氧基)苯化合物可由如流程 V 所示来制得。

流 程 V

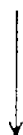


通过使 2,4-二氟硝基苯与式 X 的取代苯酚和诸如碳酸钾的碱反应以形成式 XIV 中间产物, 式 XIV 中间产物然后与式 XV 的羟基芳基化合物和诸如碳酸钾的碱反应以形成所需的化合物来制备式的其它芳氧基苯化合物, 反应式如流程 VI 所示。

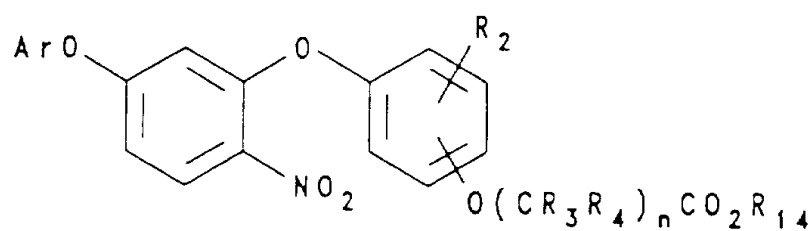
流程 VI



碱

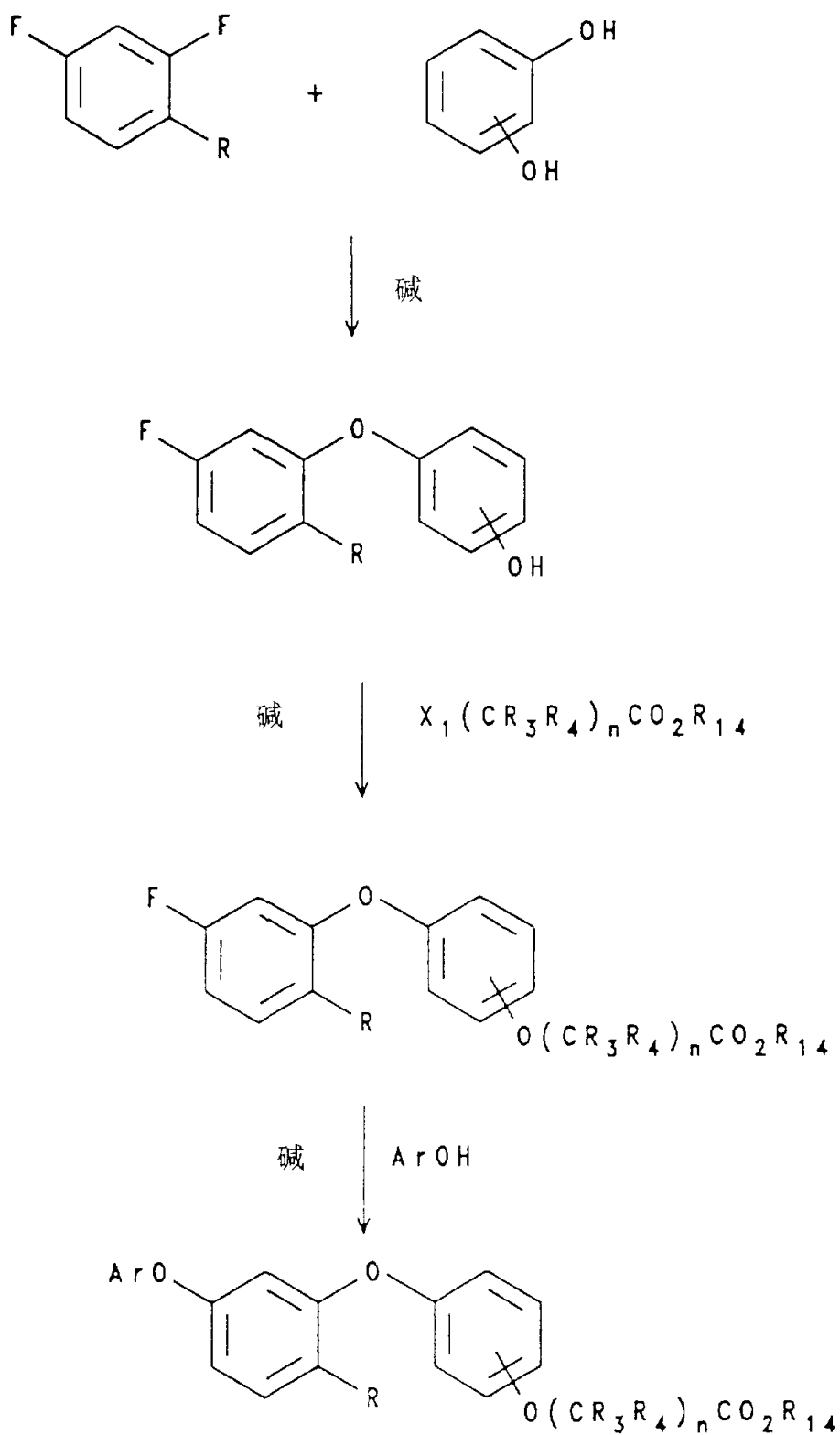


ArOH
(XV)



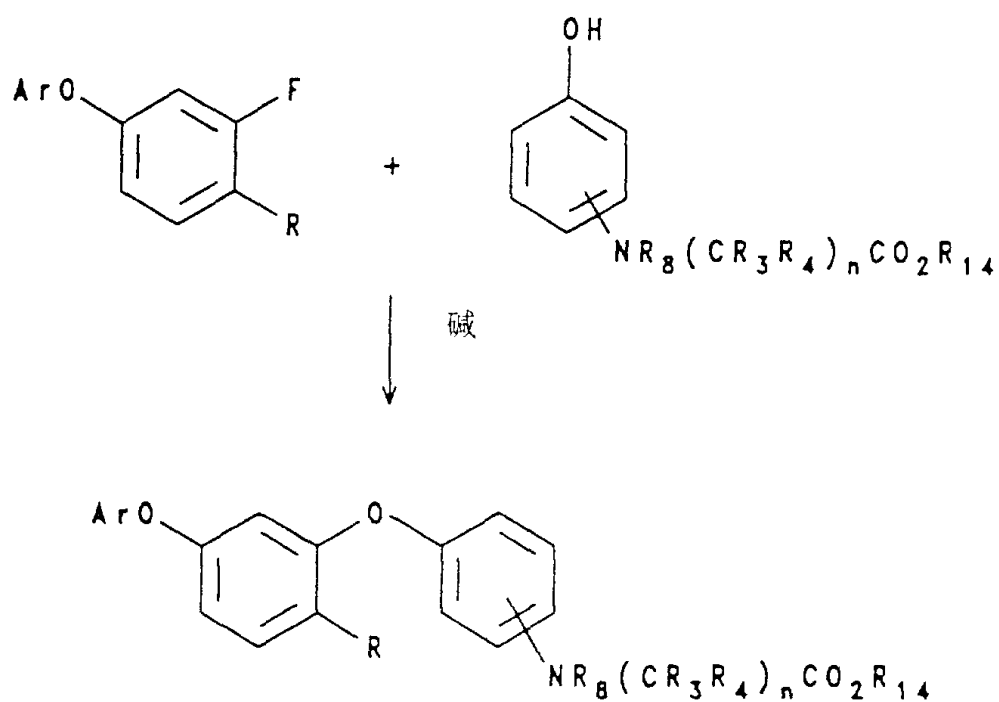
可替换的是，如下面流程 VII 所示可制得特定的芳氧基苯化合物。

流 程 VII



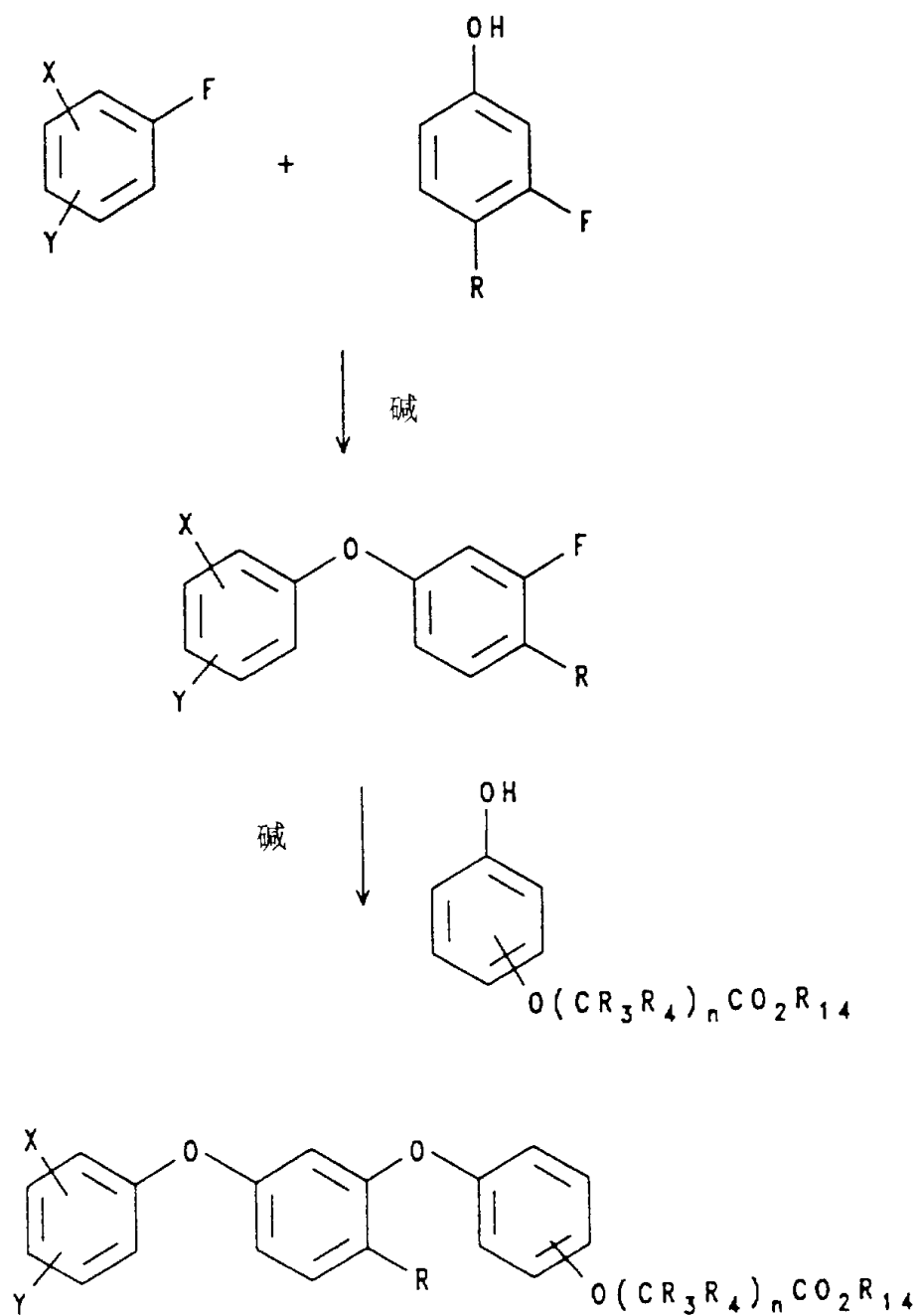
如下列流程VIII所示可以制得式I中 W_1 是 NR_8 的特定的式I化合物

流 程 VIII



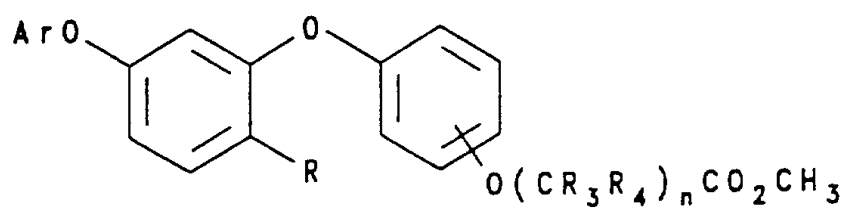
相似地，如下面流程 IX 所示可以制得式 I 的特定的苯氧基苯化合物。

流 程 IX

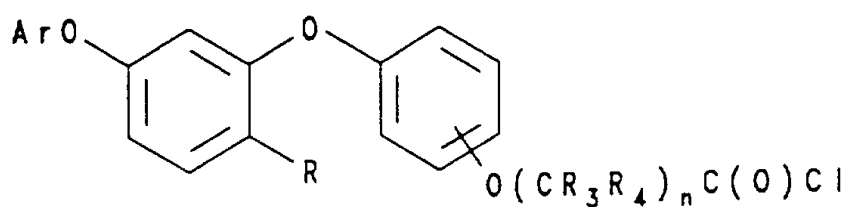


如下面流程 X 所示可以制得式 I 中 R_9 是 $NR_{15}R_{16}$ 的特定的式 I 化合物。

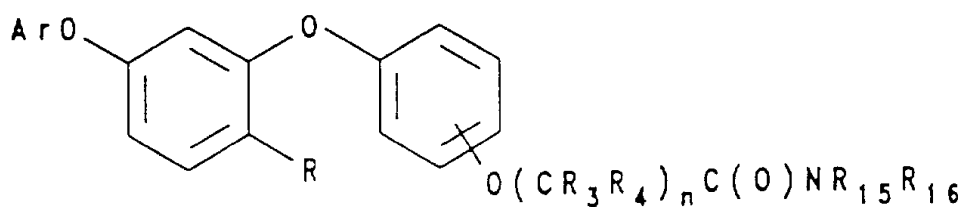
流 程 X



↓
1. 碱
2. SOCl₂

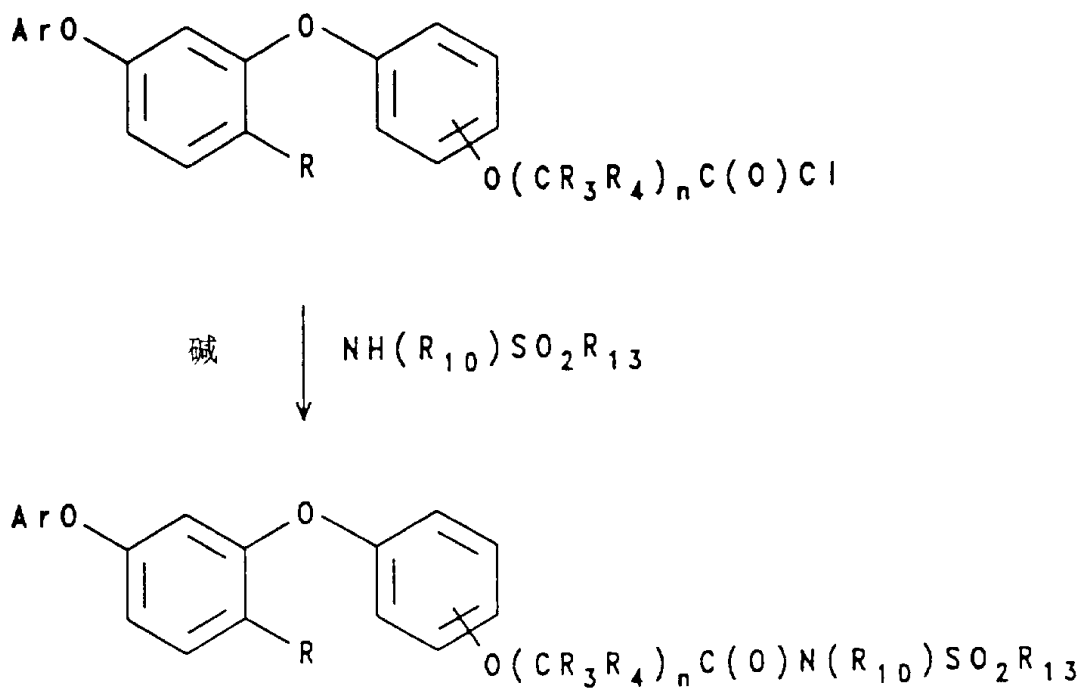


↓
NHR₁₅R₁₆,
碱



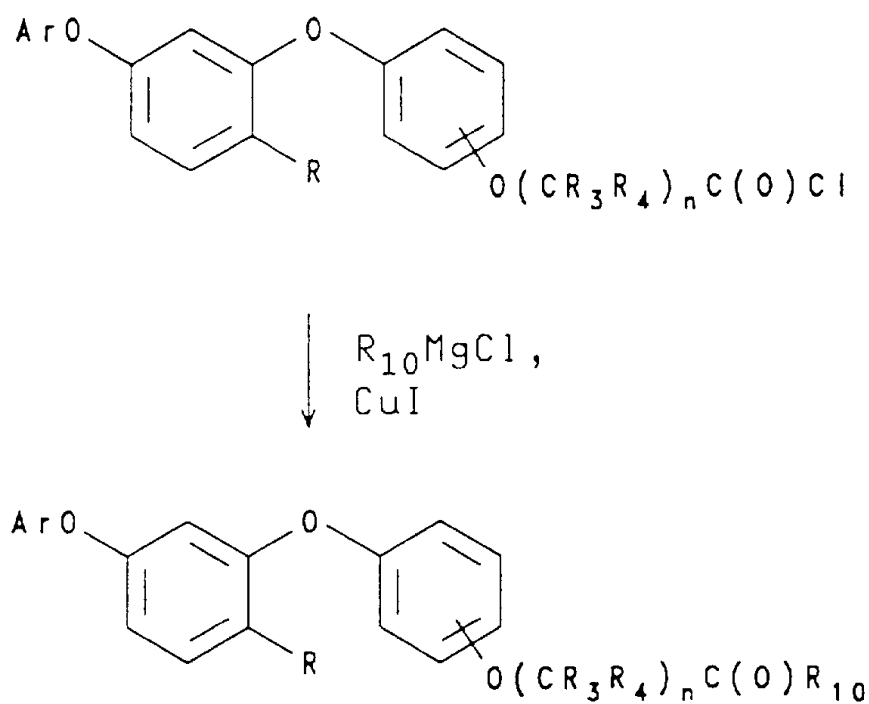
相似的是，如流程 XI 所示可以制得式 I 中 R₁₃ 是 N(R₁₀)SO₂R₁₃ 的特定的芳氧基苯化合物。

流 程 XI



如流程 XII 所示可以制得 R₅ 是 C(O)R₁₀ 的其它式 I 化合物

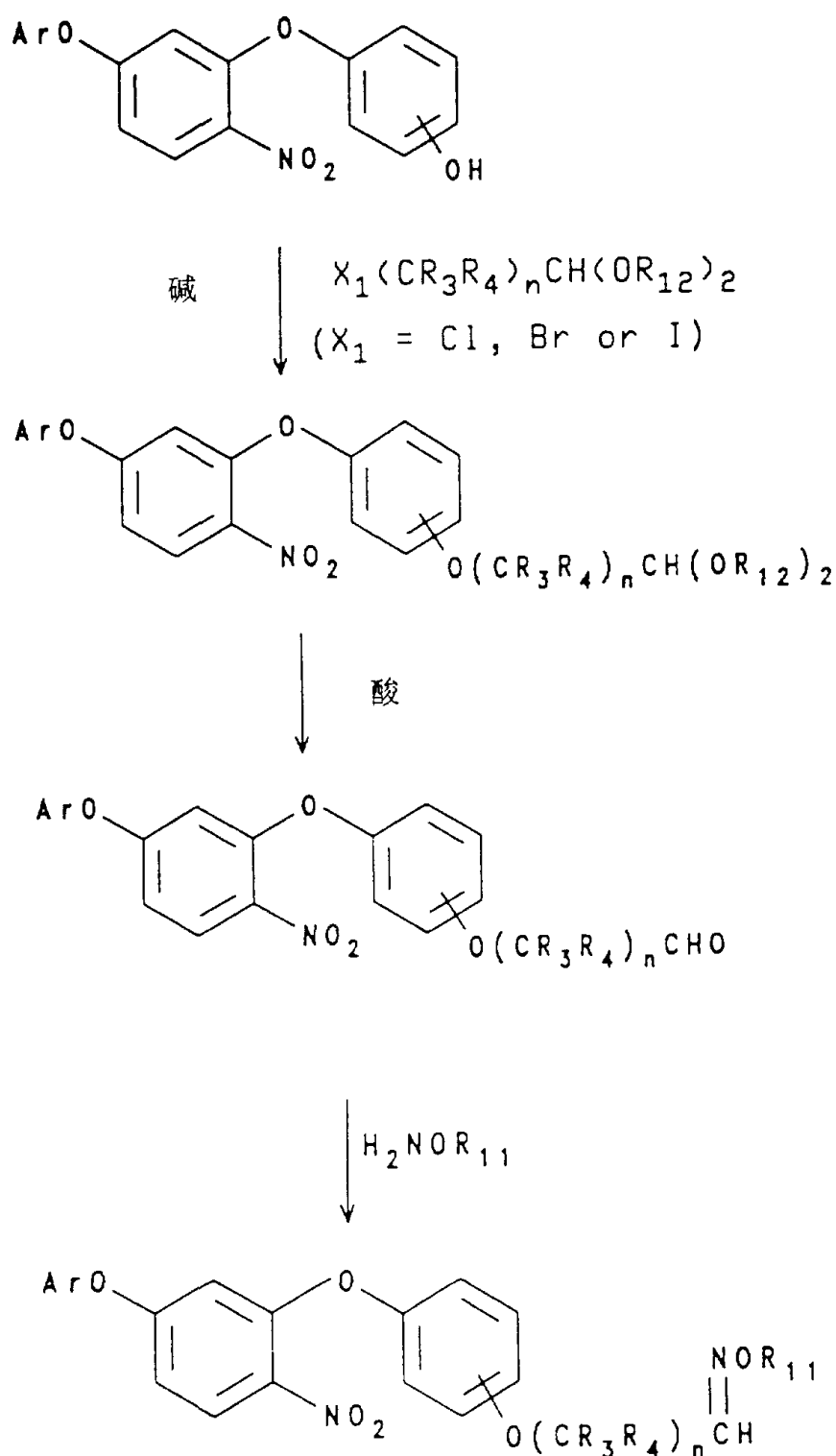
流 程 XII



如流程 XII 所示可以制得 R₅ 是 CH(OR₁₂)₂, CHO 和 HC=

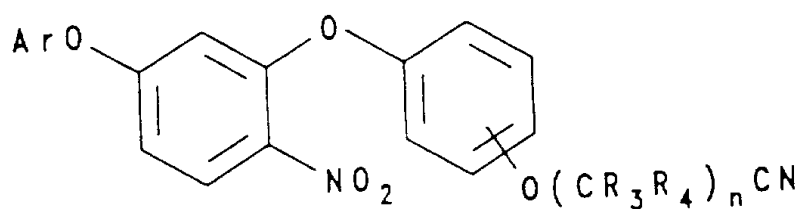
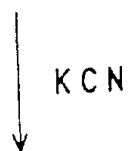
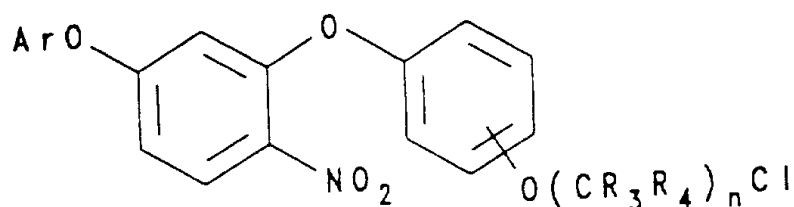
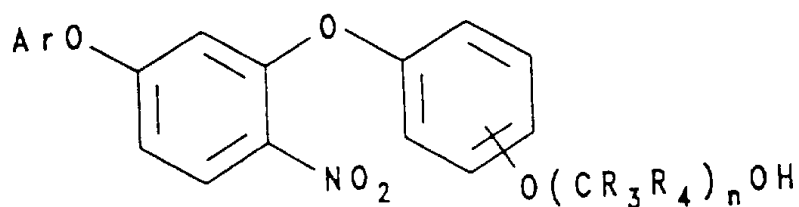
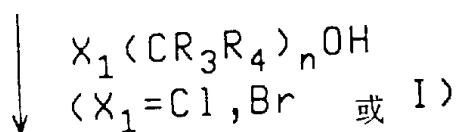
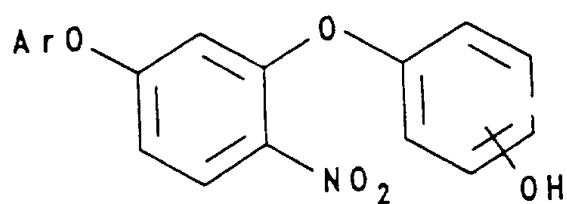
NOR₁₁的特定的芳氧基苯化合物

流 程 XIII



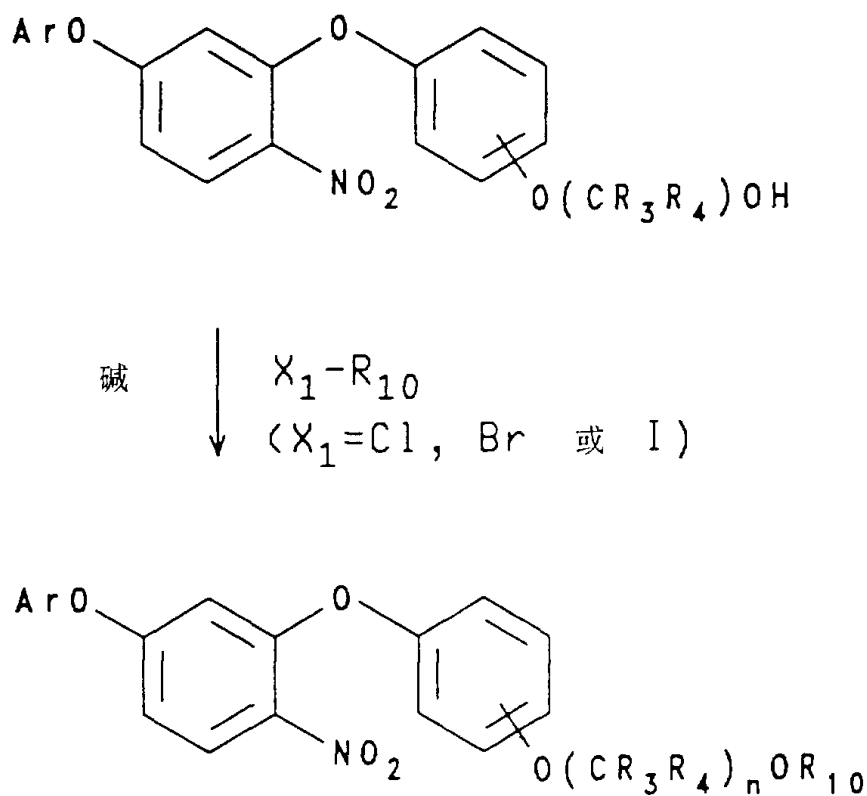
有利的是，如下面流程 XIV 所示可以制得 R₅ 是氰基，n 是 1, 2, 3, 4 或 5 整数的式 I 化合物。

流 程 XIV



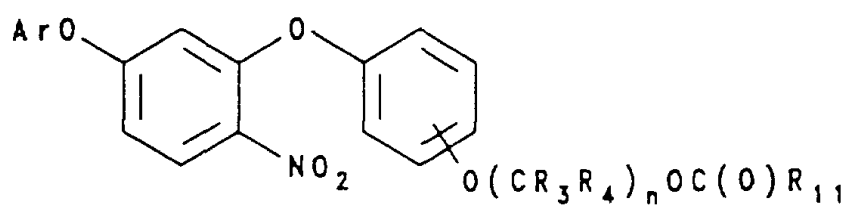
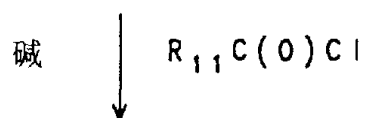
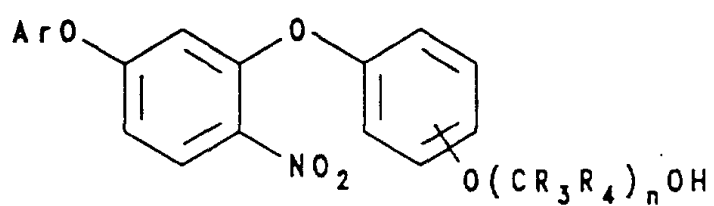
如流程 XV 所示可以制得式 I 中 R_{10} 是用 C_1-C_4 烷氧基任意取代的 C_1-C_4 烷基, n 是 1, 2, 3, 4 或 5 的整数的式 I 特定的芳氧基苯化合物。

流 程 XV



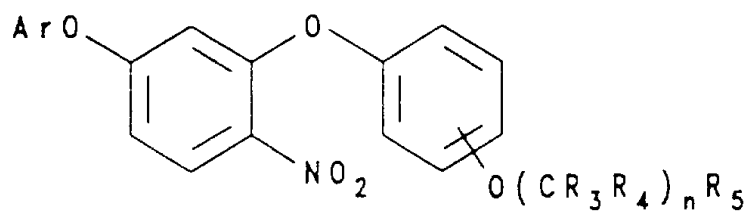
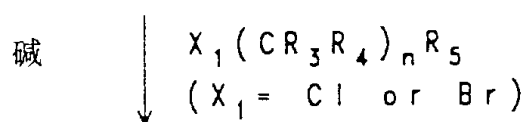
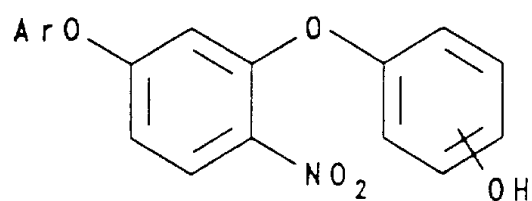
相似的是, 如下面程 XVI 所示可以制得 R_{11} 是 C_1-C_4 烷基或任意用一个或多个卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷氧基任意取代的苯基, n 是 1、2、3、4 或 5 的特定的式 I 化合物。

流 程 XVI



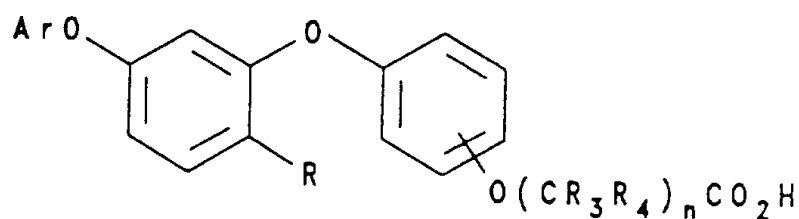
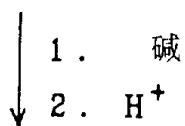
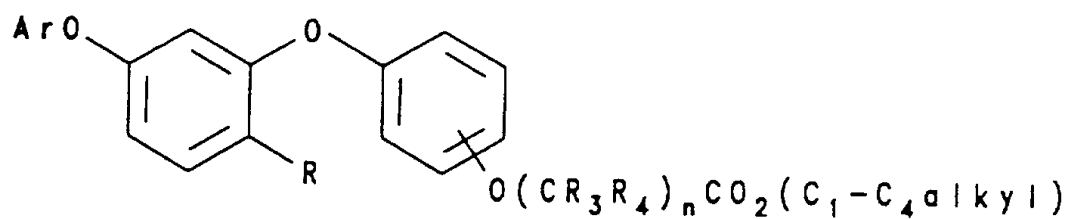
如流程 XVII 所示可以制得 R_5 是由一个 CO_2R_{11} 所取代的 C_2-C_6 烯基的特定的芳氧基苯化合物。

流 程 XVII



如流程 XVIII 所示可以制得 R₉ 是 OH 的其它式 I 化合物。

流 程 XVIII



进一步的是，通过该技术领域已知的常规方法可从式 I 中 R_9 是 OH 的式 I 化合物中制得 R_{14} 是碱金属、碱土金属、镁、铜、锌、钴、银、镍、铵或有机铵阳离子的式 I 化合物。

本发明的式 I 芳氧基苯化合物是有效的除莠剂，可用来控制广谱的不需要植物种类。这些化合物可以有效地控制干和湿地域生长的杂草，该类化合物也作为水生植物除莠剂使用，将其施用至上述植物的叶子或含有上述植物的种子或其它如葡萄茎、块茎或根茎的繁殖器官以约 0.016—4.0kg/公顷，较好的是 0.125—4.0kg/公顷的用量施用可以控制上述植物。

有利的是，业已发现本发明化合物可以有效地控制不需要的植物种类。包括生长于移植稻培养物中的重要杂草。该类化合物可施用于含有移植稻子和许多杂草的种子或其他繁殖器官的土壤或水中。

本发明化合物最适用于广谱除莠剂，特别可以芽后施用于需要控制杂草的地方，但是，本发明的特定化合物是选择性的。事实上，本发明的一些化合物在诸如大豆、谷和稻中的作物中是有选择的。

虽然，本发明的化合物单独使用可以有效地控制不需要的作物种类，它们也可以同其它生化产品，包括其它除莠剂结合使用。

本发明的式 I 化合物可以固体或液体除莠剂组合物的形式施用于作物，该组合物包括将除草有效量的式 I 化合物分散或溶解在惰性固体或液体载体中。配方可以芽前或芽后施用。

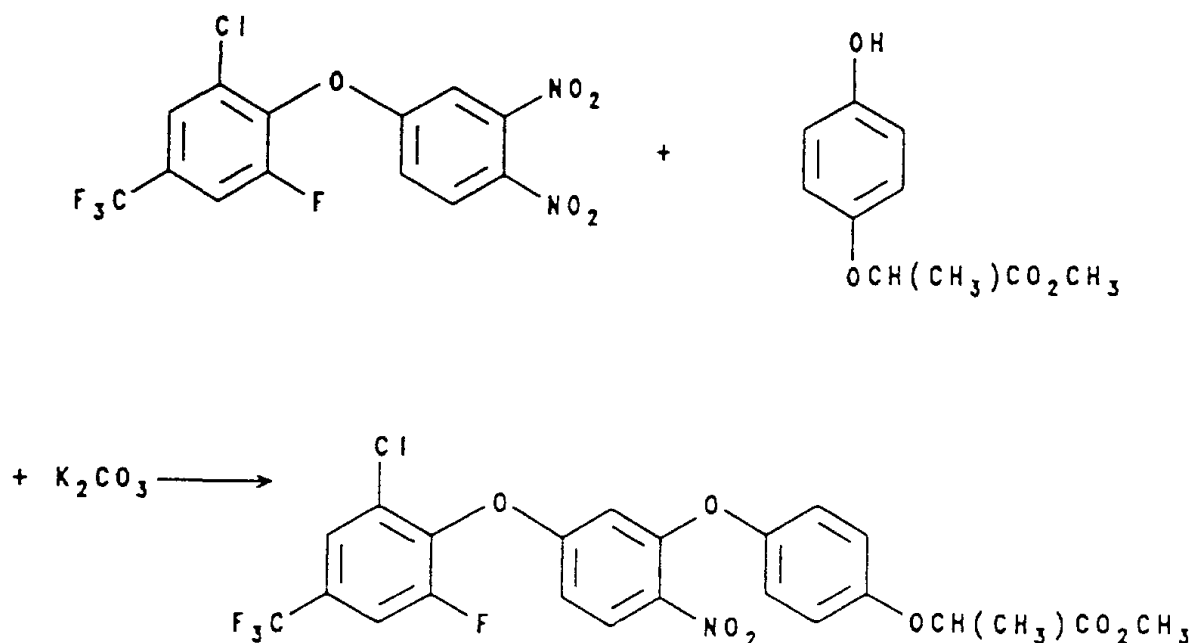
优选的是，式 I 化合物可以配成可乳化的浓缩物、吸湿粉末、颗粒剂、流体浓缩物等。

为了进一步了解本发明，下列实施例仅作为更特定详尽叙述的目的，实施例一般使用了上述反应式，也制备了一些上面没有特定说明的化合物。本发明不应被视作由实施例限定了权利要求书所限

定的全部范围,NMR 代表核磁共振光谱。

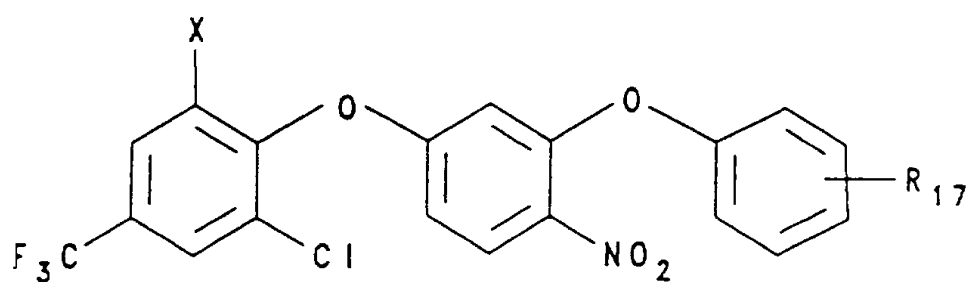
实施例 1

2-{对-[5-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基]苯氧基}丙酸甲酯的制备。



将 2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基 3,4-二硝基苯基醚 (5.0g, 0.013mol), 2-(对-羟基苯氧基)丙酸甲酯 (5.15g, 0.26mol) 和碳酸钾在乙腈中的混合物回流 18 小时, 冷至室温, 倒入水中并用乙醚萃取。有机层用盐水洗涤, 用无水硫酸钠干燥, 真空浓缩得到残留物。残留物用硅胶和二氯甲烷进行柱层析得到油状物。将油在醚中的溶液依次用饱和的碳酸氢钠溶液和水洗涤, 用无水硫酸钠干燥, 真空浓缩得到黄油状的标题化合物, 是用 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 光谱分析来识别的。

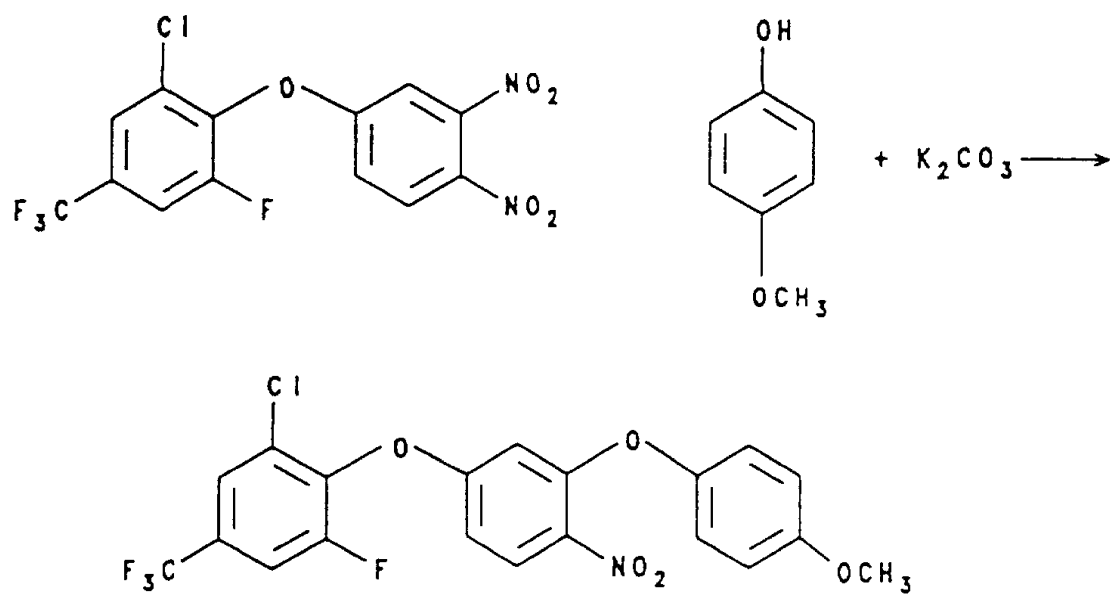
用基本相同过程, 但用适当的替代的醚和酚类来 1 制得下列化合物:



<u>X</u>	<u>R₁₇</u>	<u>mp</u> ^{°C}
F	2-CO ₂ CH ₃	108-110
F	4-CO ₂ CH ₃	140-142
F	3-CO ₂ CH ₃	黄色液体
H	2-(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	无色油
F	2-(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	黄色油

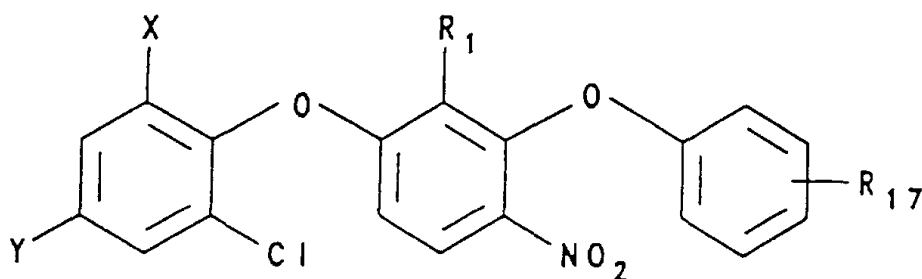
实施例 2

4-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-(对-甲氧基苯氧基)-1-硝基苯的制备



将 2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基 3,4-二硝基苯基醚 (10.0g, 0.026mol)、4-甲氧基苯酚 (6.45g, 0.052mol) 以及碳酸钾 (7.26g, 0.052mol) 在乙腈中的混合物回流 18 小时, 冷却至室温, 倒入冷水并用乙酸乙酯萃取。有机萃取液用盐水洗涤, 用无水硫酸钠干燥, 真空浓缩。得到琥珀色油, 用硅胶和 (1:4) 醚/己烷溶液对油进行色谱层析得到黄色油 (3.0 克), 经 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 光谱分析知是标题化合物。

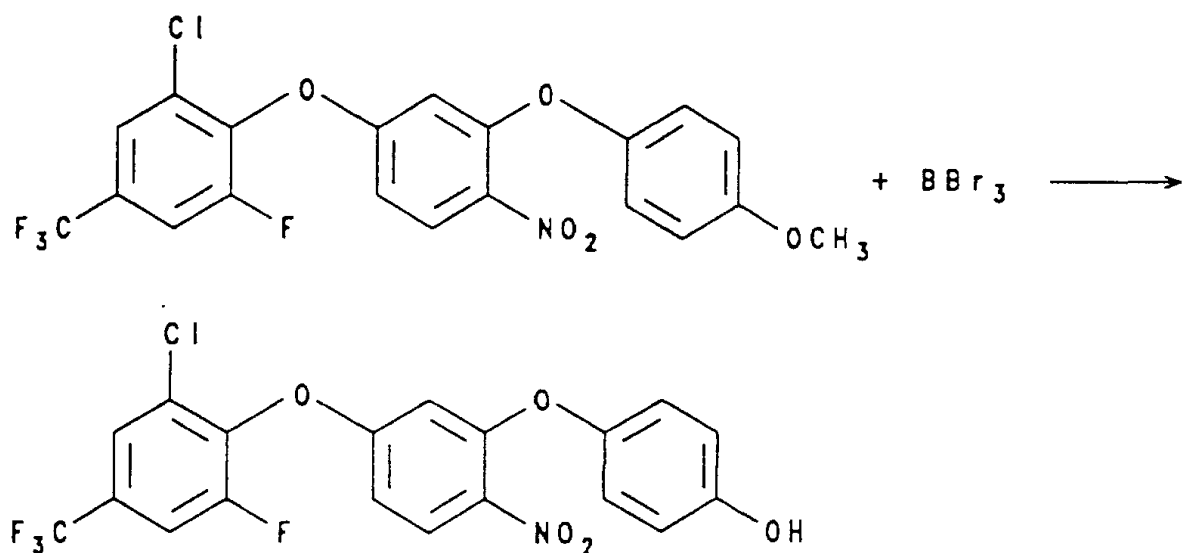
用基本相同过程, 但用适当取代的醚和酚, 得到下列化合物:



$\underline{\text{X}}$	$\underline{\text{Y}}$	$\underline{\text{R}}_1$	$\underline{\text{R}}_{17}$	mp°C
F	CF_3	H	2- OCH_3	-
F	CF_3	H	3- OCH_3	-
H	Cl	H	4- OCH_3	黄色油
H	Cl	H	3- OCH_3	橙色油
H	Cl	H	2- OCH_3	橙色油
H	Cl	F	2- OCH_3	117-118
H	Cl	Cl	2- OCH_3	143-143.4

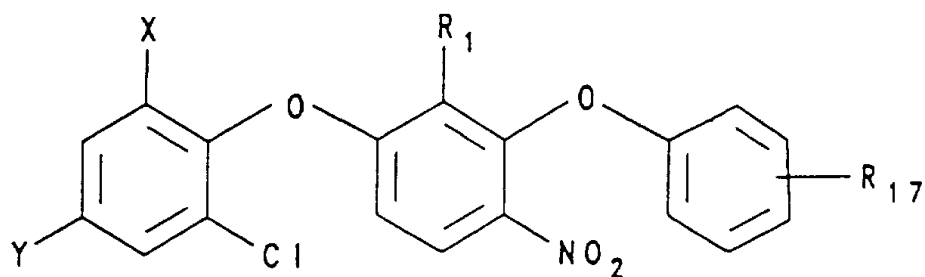
实施例 3

对- $\{5-[(2\text{-氯-}\alpha, \alpha, \alpha, 6\text{-四氟-对-甲苯基})\text{-氧基}]\text{-2-硝基苯氧基}\}$ 苯酚的制备。



将 4-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-(对-甲氧基苯氧基)-1-硝基苯(12.4g, 0.027mol)在二氯甲烷中的溶液冷至 -78°C , 用三溴化硼(68ml 1M 的二氯甲烷中的溶液, 0.068mol)处理, 在 -78°C 下搅拌两小时, 温热至室温, 倒入碎冰中, 在冰融化后, 分离各相, 水相用二氯甲烷萃取, 有机相与有机萃取液合并, 所得的有机溶液用盐水洗涤, 用无水硫酸钠干燥。将硅胶(5g)加至被干燥的有机溶液中, 真空浓缩混合物得到褐色粉末。将粉末放在快速硅胶柱色谱层析的顶端并用(1:1)醚/己烷溶液洗脱得到褐色油(7.5g)经 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 光谱识别是标题化合物。

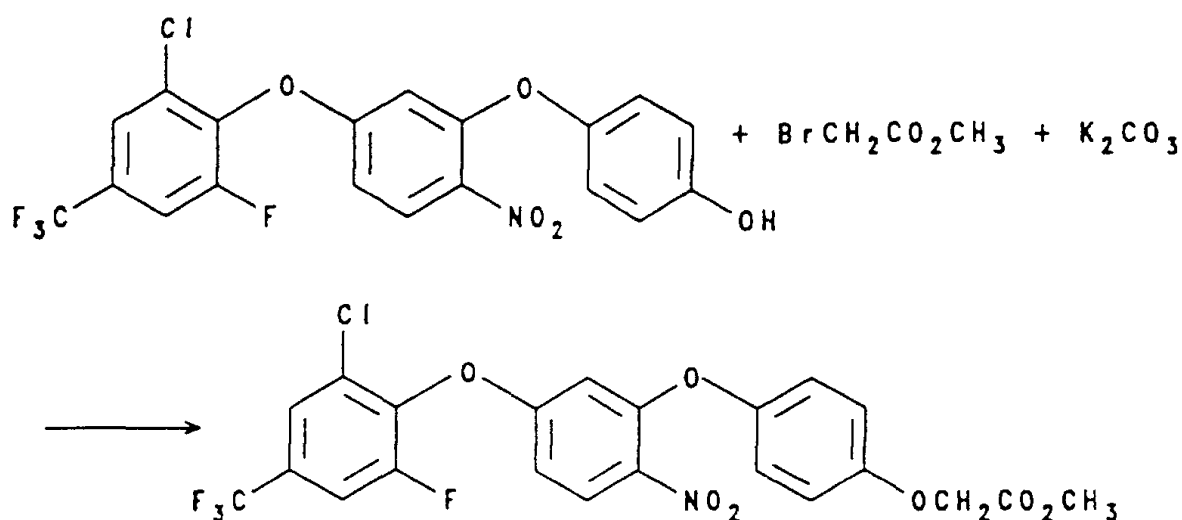
用基本相同过程, 但用合适取代的硝基苯代替 4-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-(对甲氧基苯氧基)-1-硝基苯, 得到下列化合物:



<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>R</u> ₁	<u>R</u> ₁₇	<u>mp</u> ^o C
F	CF ₃	H	2-OH	-
F	CF ₃	H	3-OH	-
H	Cl	H	4-OH	136-138
H	Cl	H	3-OH	145.4-145.9
H	Cl	H	2-OH	102.7-103.7
H	Cl	F	2-OH	180-181
H	Cl	Cl	2-OH	103-130.5

实施例 4

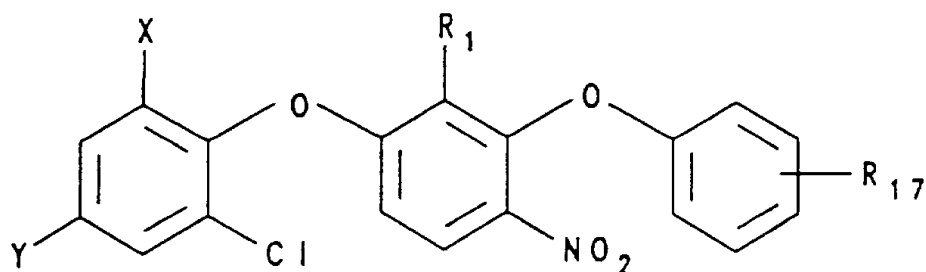
{对-{5-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯的制备



将对-{5-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基}苯酚(2.0g, 4.5mmol), 溴代乙酸甲酯(1.38g, 9.0mmol)和碳酸钾(1.24g, 9.0mmol)在 N,N -二甲基甲酰胺中的混合物在室温下搅拌 3 天, 倒入水中, 用醚萃取。有机萃取物用盐水洗涤, 用无水硫酸钠干燥, 真空浓缩得到黄色油。经用硅胶和在己烷中 30% 乙醚溶液的柱色谱层析得到黄色油(1.0g), 经¹HNMR 和¹³CNMR 光谱识别

知是标题化合物。

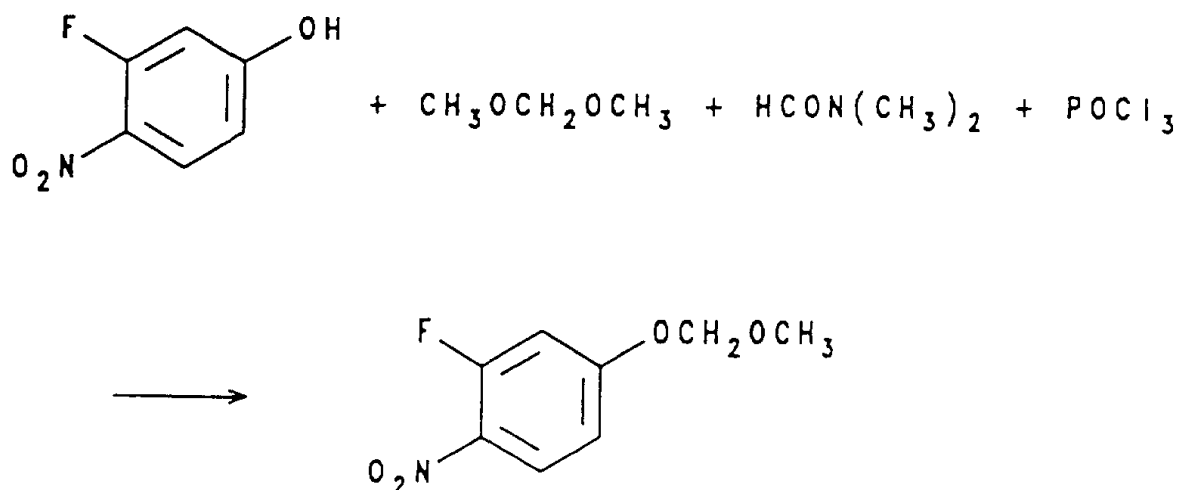
用必不可少的相同过程，并用适当取代的酚和烷化剂，得到下列化合物：



<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>R₁</u>	<u>R₁₇</u>	<u>状态</u>
F	CF ₃	H	3-OCH(CH ₃)CO ₂ CH ₃	黄色油
H	Cl	H	4-O(CH ₂) ₄ CO ₂ CH ₃	黄色油
F	CF ₃	H	2-OCH(CH ₃)CO ₂ CH ₃	黄色油
F	CF ₃	H	3-OCH ₂ CO ₂ CH ₃	无色油
F	CF ₃	H	2-OCH ₂ CO ₂ CH ₃	黄色油
F	CF ₃	H	2-O(CH ₂) ₃ CO ₂ CH ₃	黄色油
H	Cl	H	4-OCH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	黄色油
H	Cl	H	3-OCH ₂ CO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	黄色油
H	Cl	H	2-OCH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	黄色油
H	Cl	H	3-OCH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	橙色油
H	Cl	H	2-OCH ₂ CO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	黄色油
H	Cl	H	3-OCH ₂ CO ₂ CH ₃	橙色油
H	Cl	H	4-OCH ₂ CO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	黄色油
H	Cl	F	2-OCH ₂ CO ₂ CH ₃	黄色油
H	Cl	Cl	2-OCH ₂ CO ₂ CH ₃	mp 139°-139.7° C

实施例 5

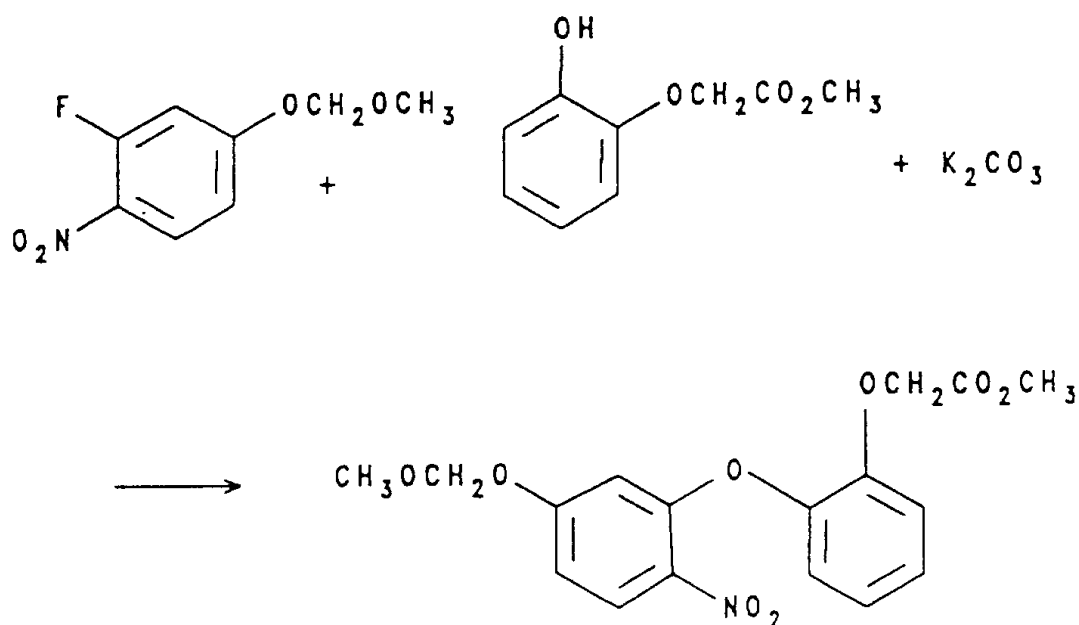
2-氟-4-(甲氧基甲氧基)-1-硝基苯的制备



将 3-氟-4-硝基苯酚(10.0g, 0.64mol)、二甲氧基甲烷(19.3g, 0.255mol)和 N,N 二甲基甲酰胺(6.0g, 0.083mol)在甲苯中的溶液加热至 65℃, 用磷氧酰氯(15.7g, 0.102mol)滴加处理, 在 90℃下搅拌 2 小时, 冷却至室温并倒入含有 5ml50%氢氧化钠的冰水溶液中。在冰溶化后, 混合物用乙醚萃取, 有机萃取液用盐水洗涤, 用无水硫酸钠干燥, 真空浓缩得到黄色液体的标题化合物(4.0g), 这是¹HNMR 光谱分析识别的。

实施例 6

{邻-[5-(甲氧基甲氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸甲酯的制备

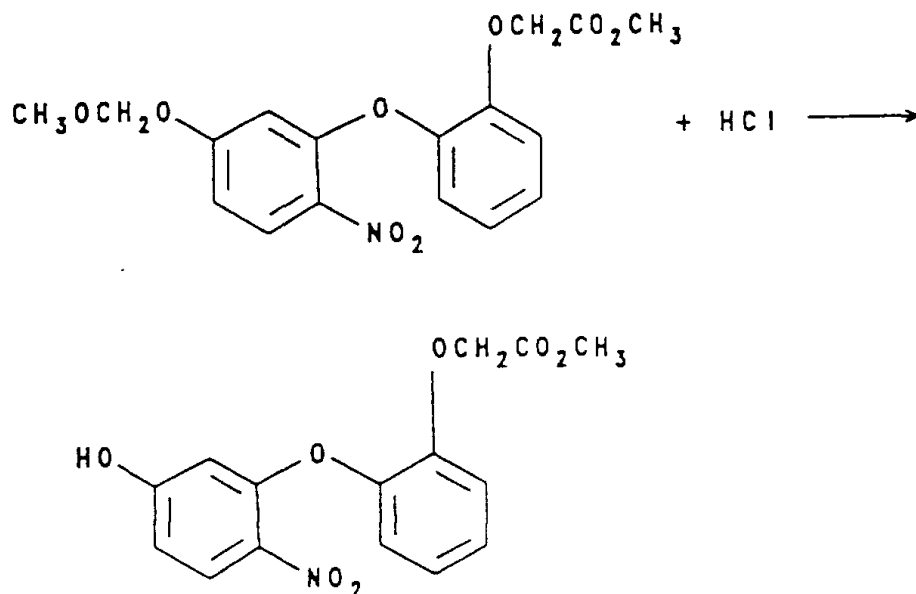


将 2-氟-4-(甲氧基甲氧基)-1-硝基苯 (9.25g, 0.046mol)、(邻-羟基苯氧基)乙酸甲酯 (8.5g, 0.047mol) 和碳酸钾 (6.44g, 0.047mol) 在 N,N-二甲基甲酰胺中的混合物在 100°C 下搅拌 18 小时, 冷却至室温, 倒入水中并用乙醚萃取。有机萃取液用盐水洗涤, 用无水硫酸钠干燥, 真空浓缩得到橙色胶。用硅胶和在己烷中的 35% 乙酸乙酯溶液对胶进行快速色谱层析得到黄色油 (3.6g) 的标题产物, 经 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 光谱识别分析。

用基本相同过程, 但将(对-羟基苯氧基)乙酸甲酯代替(邻-羟基苯氧基)乙酸甲酯。得到[对[5-(甲氧基甲氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基]乙酸甲酯。

实施例 7

[邻-(5-羟基-2-硝基苯氧基)苯氧基]乙酸甲酯的制备

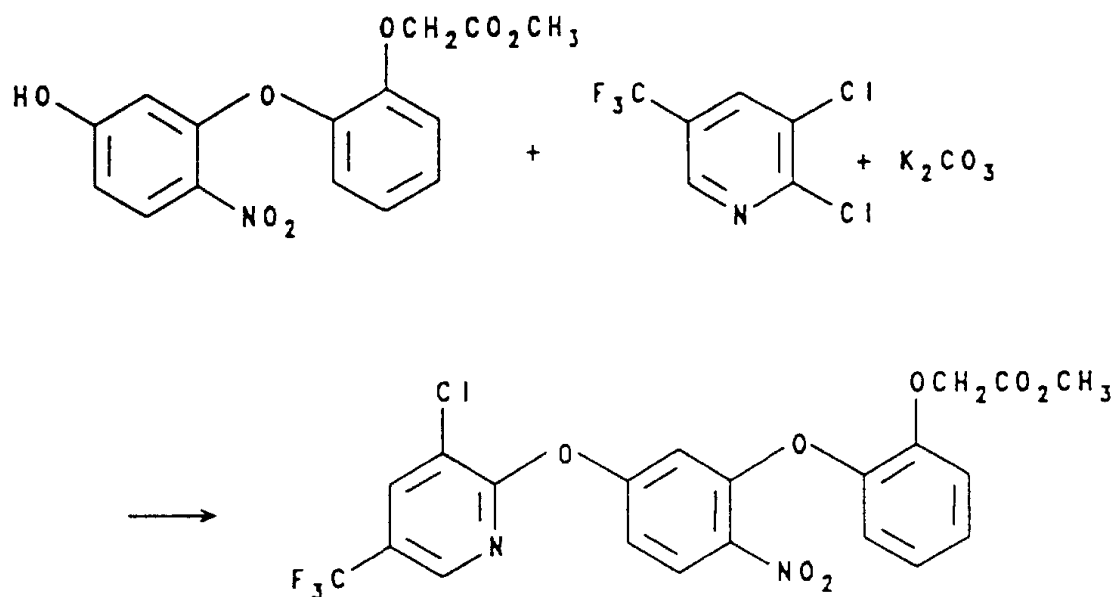


将 2.5N 盐酸(30ml)加至{邻-[5-(甲氧基甲氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸甲酯(3.35g, 9.2mmol)在甲醇中的溶液内。使反应混合物回流一小时, 冷至室温, 真空浓缩得到残留物。在二氯甲烷中残留物的溶液用盐水洗涤, 用无水硫酸钠干燥, 真空浓缩得到作为黄色液体的标题产物(1.9g, 用¹HNMR 和¹³CNMR 光谱分析识别。

用基本相同过程, 但用{对-[5-(甲氧基甲氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸甲酯代替{邻-[5-(甲氧基甲氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸甲酯, 得到[对-(5-羟基-2-硝基苯氧基)苯氧基]乙酸甲酯。

实施例 8

{邻-[5-{[3-氯-5-(三氟甲基)-2-吡啶基]氧基}-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸甲酯的制备

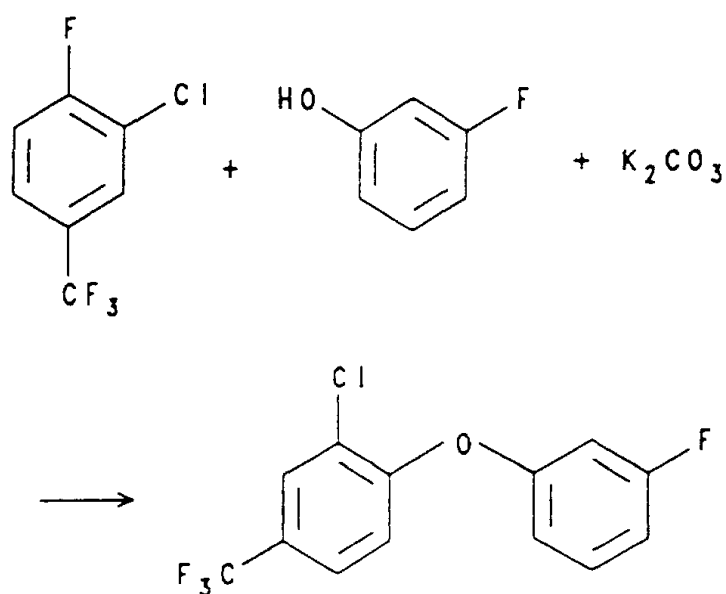


将〔邻-(5-羟基-2-硝基苯氧基)苯氧基〕乙酸甲酯(1.9g, 5.9mmol)、2,3-二氯-5-(三氟甲基)吡啶(1.92g, 8.9mmol)和碳酸钾(1.23g, 8.9mmol)在N,N-二甲基甲酰胺中的混合物在100℃下加热12小时, 冷却至室温, 倒入水中并用乙醚萃取。有机层用盐水洗涤, 用无水硫酸钠干燥, 真空浓缩得到黄色油。用硅胶和(1:4)乙酸乙酯/己烷溶液对油进行快速色谱层析得到黄色液体(0.8g)的标题产物, 用¹HNMR 和¹³CNMR 光谱分析来识别。

用基本相同过程, 但用〔对-(5-羟基-2-硝基苯氧基)苯氧基〕乙酸甲酯代替〔邻-(5-羟基-2-硝基苯氧基)-苯氧基〕乙酸甲酯, 得到{对-{5-[(3-氯-三氟甲基)-2-吡啶基]氧基}-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯。

实施例 9

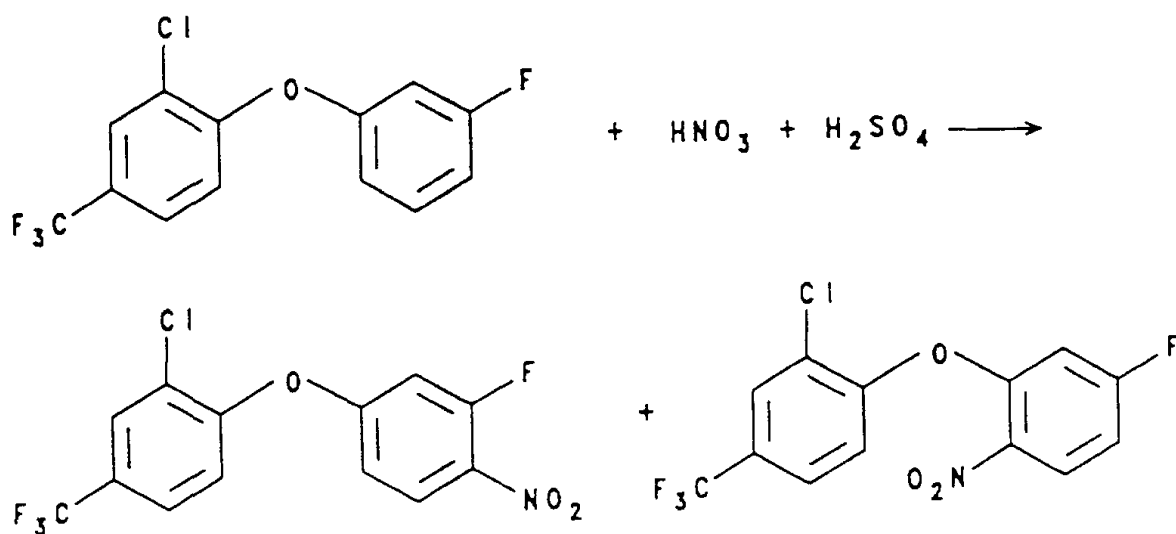
2-氯-α, α, α-三氟-对-甲苯基-间-氟苯基醚的制备



将 3-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 4$ -四氟甲苯 (30.0g, 0.15mol)、3-氟苯酚 (20.18g, 0.18mol) 和碳酸钾 (24.87g, 0.18mol) 在 N,N -二甲基甲酰胺中的混合物在 100°C 下搅拌 8 小时, 冷却至室温, 倒入水中并用乙醚萃取。有机层用盐水洗涤, 用无水硫酸钠干燥、真空浓缩得到作为琥珀色液体的标题产物 (22.6g), 用 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 光谱分析识别。

实施例 10

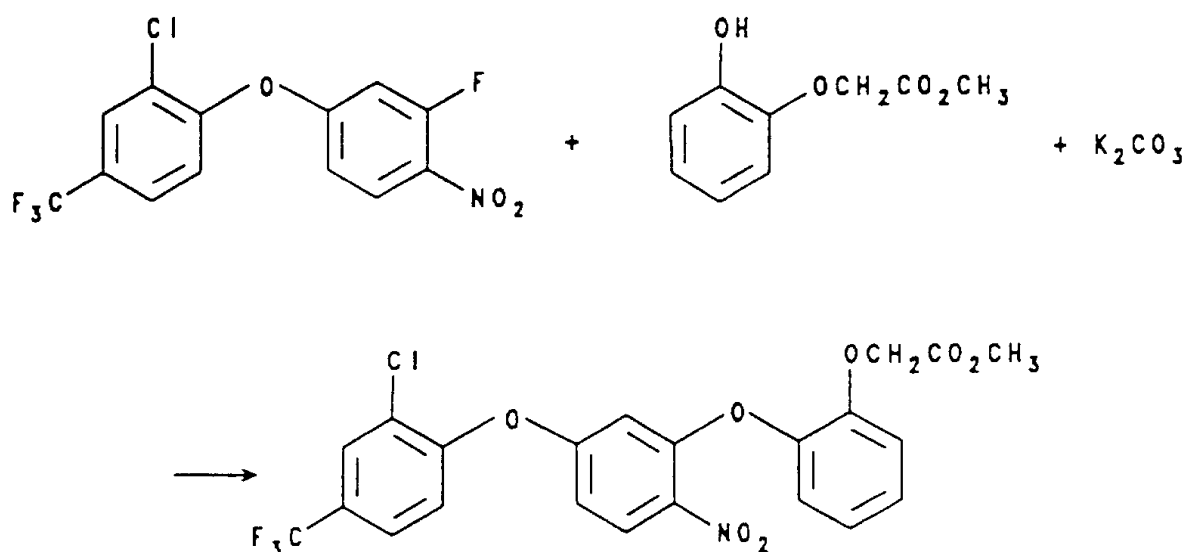
2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基 3-氟-4-硝基苯基醚和 2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基 3-氟-6-硝基苯基醚的制备



在 -60°C 下，将在亚硫酸中(5.0g, 0.051mol)的亚硝酸(6.4g, 70% 溶液, 0.069mol)溶液加至 2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基 3-氟醚(20.0g, 0.069mol)在乙酸酐中的溶液内。使反应混合物冷至 -78°C ，搅拌 30 分钟，温热至室温并倒入碎冰。冰熔化后，收集沉淀，在己烷中成浆，过滤得到固体，固体用己烷/二氯甲烷溶液重结晶得到 2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基碳酸酯溶液，真空浓缩得到琥珀色油，用硅胶和在己烷溶液中的 10% 的乙醚对油进行柱层析得到 2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对-甲苯基 3-氟-4-硝基苯基醚的无色油(3.4g)，用 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 光谱分析识别。

实施例 11

{邻-{5-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -三氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯的制备：

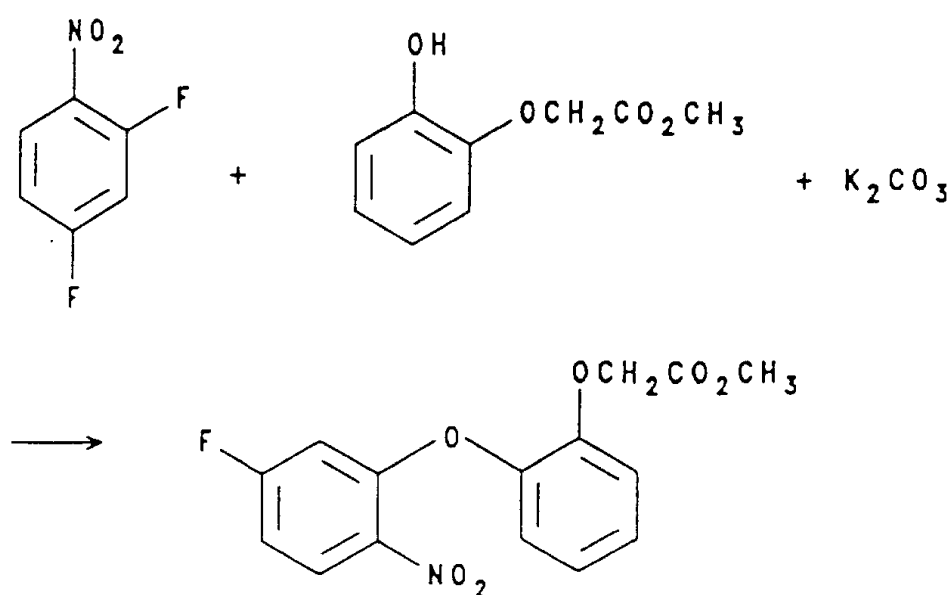


将 2-氯- α, α, α -三氟-对-甲苯基 3-氟 4-硝基苯醚 (1.0g, 3.0mmol)、(邻-羟基苯氧基)乙酸甲酯 (0.81g, 4.5mmol) 和碳酸钾 (0.62g, 4.5mmol) 在 N,N-二甲基甲酰胺中的混合物在 50℃ 下加热 18 小时, 冷却至室温, 倒入水中, 用乙醚萃取。有机层用盐水洗涤, 用无水硫酸钠干燥真空浓缩得到白色油。用硅胶和在己烷中的 15% 乙酸乙酯溶液对油进行柱层析得到澄清液体的标题产物。(0.3g), 经 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 光谱分析识别。

用基本相同过程, 但用 2-氯- α, α, α -三氟-对-甲苯基 3-氟-4-硝基苯基醚, 得到 {邻-[5-[(2-氯- α, α, α -三氟-对-甲苯基)-氧基]-4-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯;

实施例 12

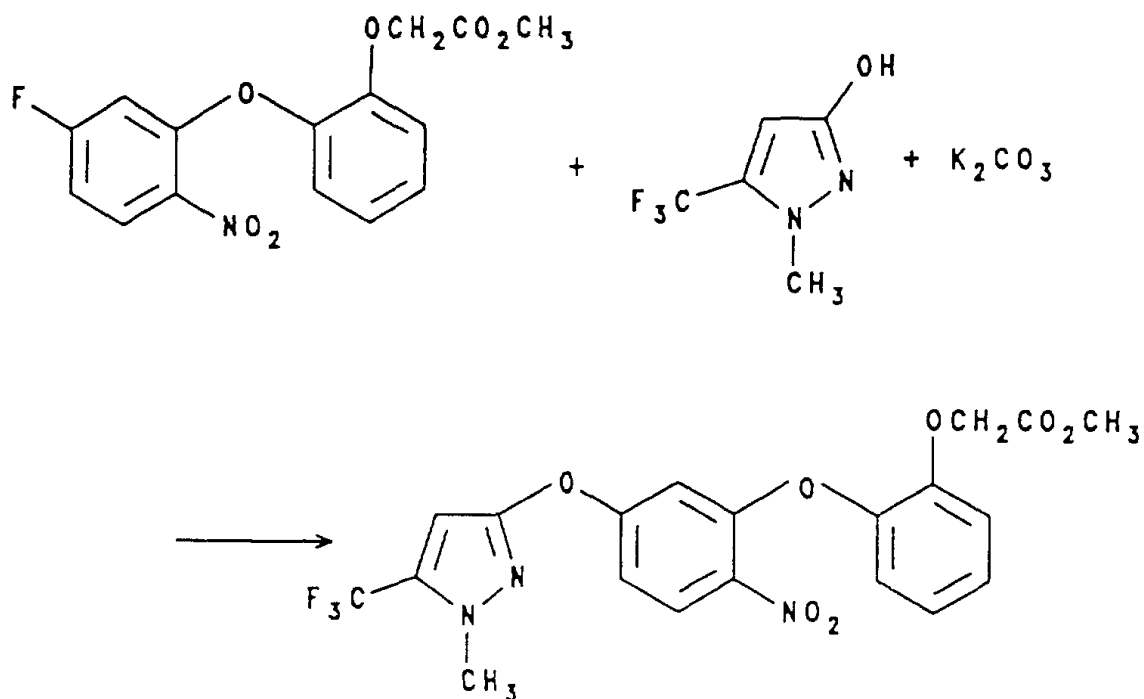
[邻-(5-氟-2-硝基苯氧基)苯氧基]乙酸甲酯的制备



将 2,4-二氟硝基苯 (5.0g, 0.03)mol、(邻-羟基苯氧基)乙酸甲酯 (5.72g, 0.031mol) 和碳酸钾 (4.28g, 0.031mol) 在 N,N-二甲基甲酰胺中的混合物在 100℃ 下搅拌 18 小时，冷却至 25℃，倒入水中并用乙醚萃取。有机萃取物用盐水洗涤，用无水硫酸钠干燥，真空浓缩得到黄色油，用硅胶和在己烷中的 20% 乙酸乙酯溶液对油进行柱层析得到黄色油的标题产物 (1.2g)，用 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 光谱进行识别。

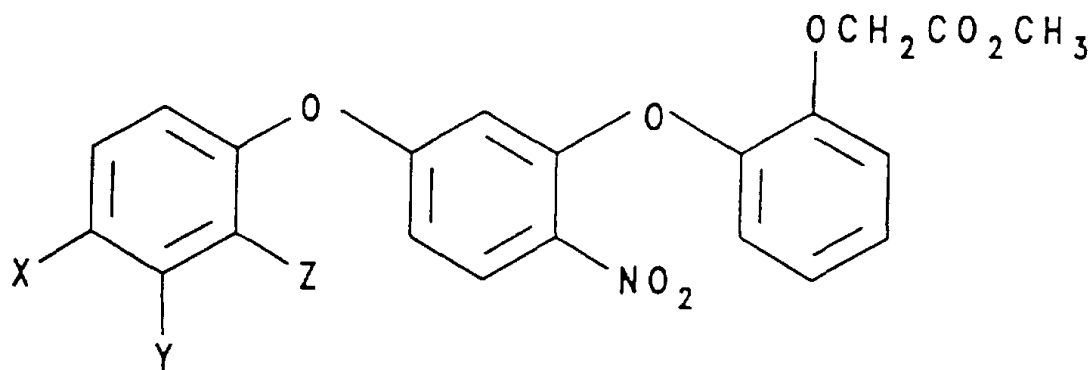
实施例 13

{邻-{5-[(1-甲基-5-(三氟甲基)吡唑-3-基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯的制备

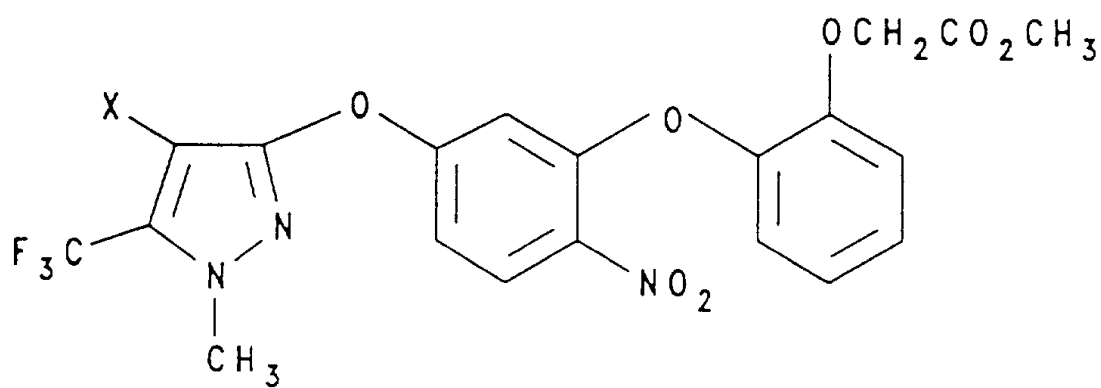


使〔邻-(5-氟-2-硝基苯氧基)苯氧基〕乙酸甲酯(1.1g, 3.4mmol)、1-甲基-5-(三氟甲基)吡唑-3-醇(0.63, 3.8mmol)以及碳酸钾(0.53g, 3.9mmol)在 N,N-二甲基甲酰胺中的混合物在 100℃ 下搅拌 18 小时, 冷却至室温, 倒入水中, 用乙酸乙酯萃取, 有机萃取液用盐水洗涤, 用无水硫酸钠干燥, 真空浓缩得到橙色油, 用硅胶和在己烷中的 30% 乙酸乙酯溶液对该油进行柱层析得到黄色油的标题产物(0.5g), 用 1H NMR 和 ^{13}C NMR 光谱分析识别。

用基本相同过程, 但用适当取代的唑唑-3-醇或苯酚来代替 1-甲基-5-(三氟甲基)吡唑-3-醇, 得到下列化合物:



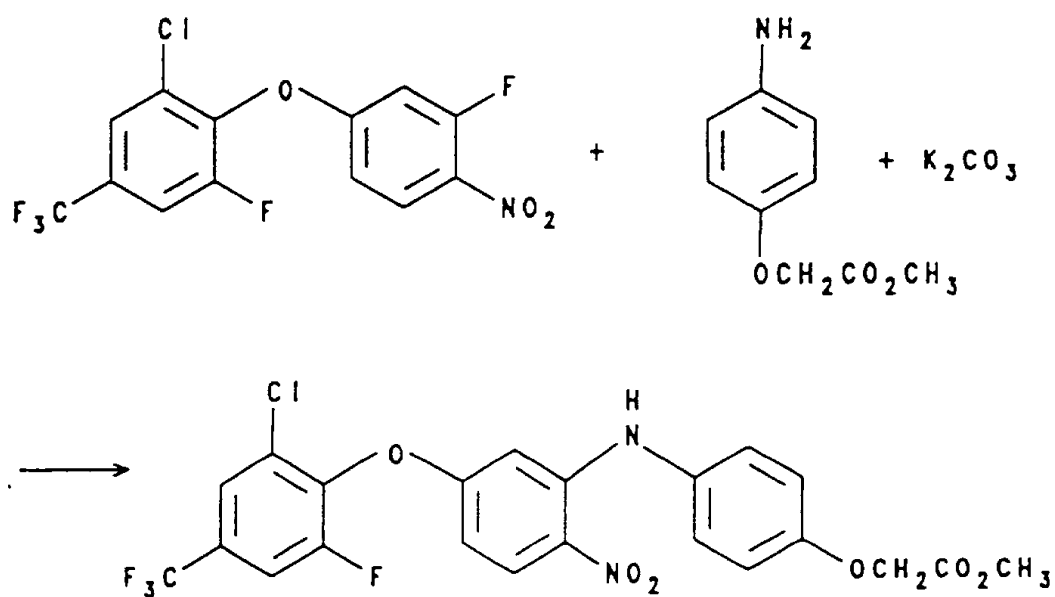
<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>mp</u> ^o C
F	H	Cl	74
OCF ₃	H	H	褐色油
Cl	CH ₃	Cl	琥珀色油



<u>X</u>	<u>状态</u>
Cl	黄色油

实施例 14

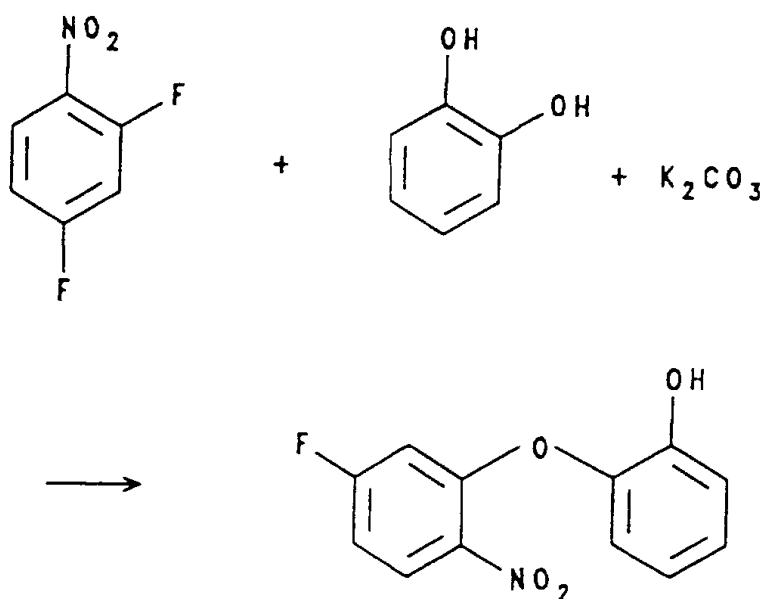
{对-[5-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对甲苯基)氧基]-2-硝基苯胺基]苯氧基}乙酸甲酯的制备



将 2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对甲苯基-3-氟-4-硝基苯醚 (2.1g, 0.006mol), (对氨基苯氧基)乙酸甲酯 (2.7g, 0.015mol) 和碳酸钾 (2.0g, 0.015mol) 在 N,N -二甲基甲酰胺的混合液于 80°C 搅拌 18 小时, 冷却至室温, 倾入盐水中, 用乙酸乙酯抽提。将有机抽提液用盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 真空下浓缩, 得到残余物。用硅胶和 20% 乙酸乙酯在己烷的溶液将残余物快速层析, 得到呈红色油状的、由 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 光谱分析鉴定的标题化合物 (0.6g)。

实施例 15

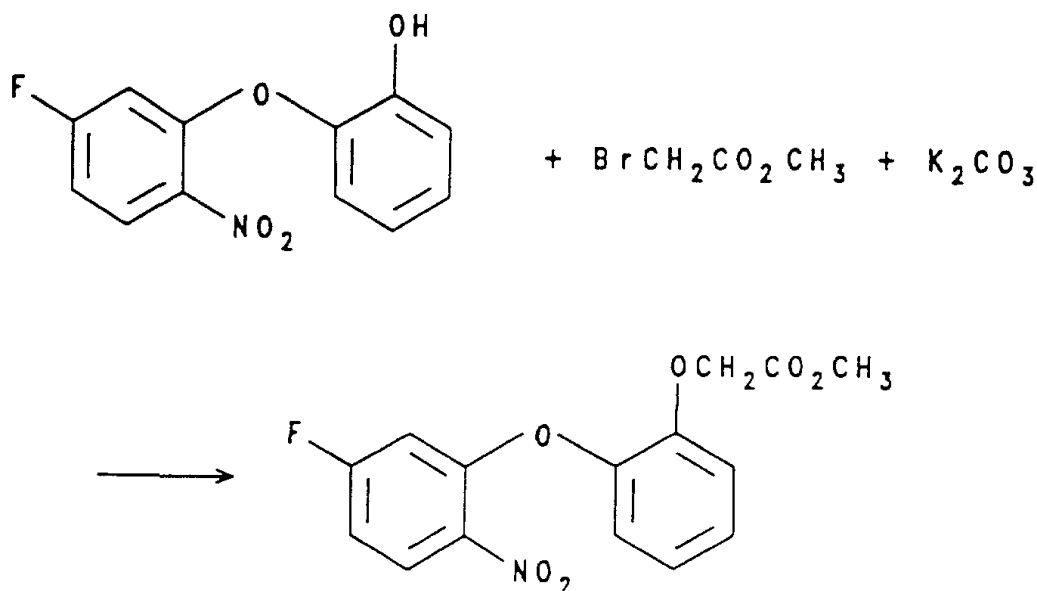
邻-(5-氟-2-硝基苯氧基)苯酚的制备



将儿茶酚 (103.8g, 0.94mol) 和碳酸钾 (129.9g, 0.94mol) 加入至 2,4-二氟硝基苯 (50.0g, 0.34mol) 在乙腈的溶液。于 28°C 搅拌反应液 24 小时, 倾入盐水中, 用乙醚提取。将有机提取液用盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 真空下浓缩, 得褐色胶状物。用硅胶和 10% 己烷在二氯甲烷的溶液将该胶状物快速层析, 得呈黄色固体的、由 ^1H NMR 光谱分析鉴定的标题化合物 (43g)。

实施例 16

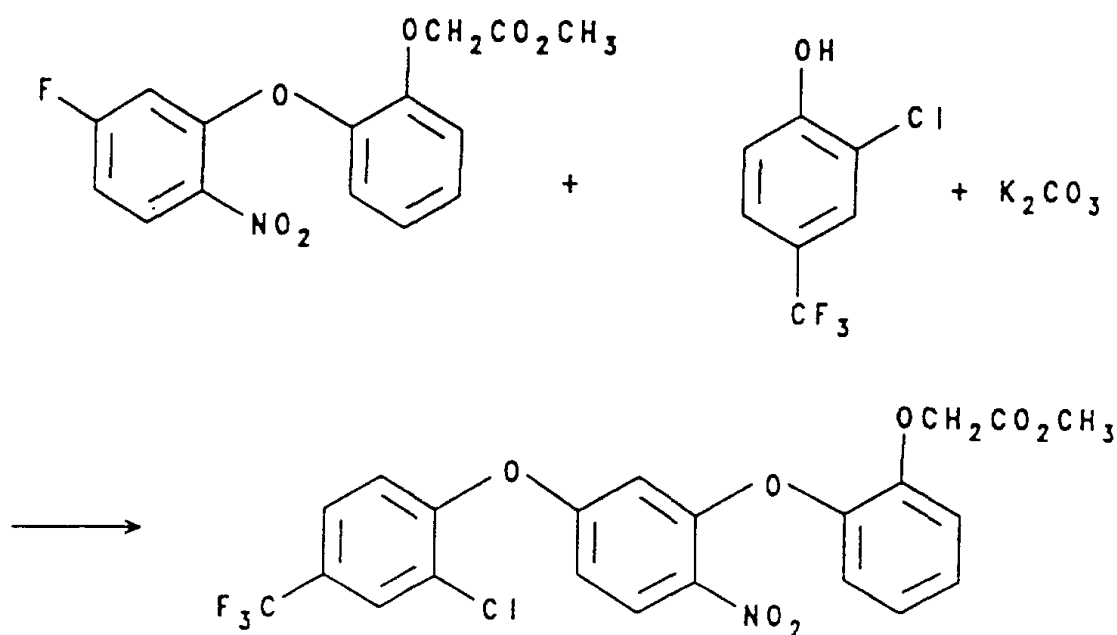
[邻-(5-氟-2-硝基苯氧基)苯氧基]乙酸甲酯的制备



将溴乙酸甲酯(36.33g, 0.24mol)加入至邻-(5-氟-2-硝基苯氧基)苯酚(39.45g, 0.16mol)和碳酸钾(32.75g, 0.24mol)在 N,N-二甲基甲酰胺的混合液中。室温下搅拌反应液 18 小时, 倾入水中, 用乙醚抽提。将有机抽提液用盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 真空下干燥, 得呈黄色固体的、由¹HNMR 光谱分析鉴定的标题化合物(24g)。

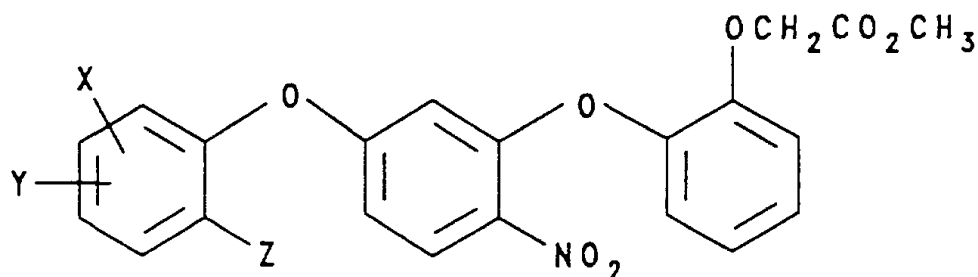
实施例 17

{邻-{5-[(2-氯-α, α, α-三氟-对-甲苯基)-氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯的制备



将 3-氯-4-羟基-三氟甲苯 (50.77g, 0.26mol) 加入至 [邻-(5-氟-2-硝基苯氧基)苯氧基] 乙酸甲酯 (75.0g, 0.23mol) 和 碳酸钾 (35.52g, 0.26mol) 在 N,N-二甲基甲酰胺的混合液中。于 80℃ 搅拌反应液 2 日, 冷却至室温, 倾入水中, 用乙醚抽提。将有机抽提液依次用 0.1N 氢氧化钠溶液和盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥。将干燥有机抽提液后得到的淤浆和硅胶在真空下干燥, 得到黄色固体。将该固体置于层析柱中的硅胶的顶部, 用 18% 乙酸乙酯在己烷的溶液洗脱, 得呈黄色油状的、由 1H NMR 和 ^{13}C NMR 光谱分析鉴定的标题化合物 (58g)。

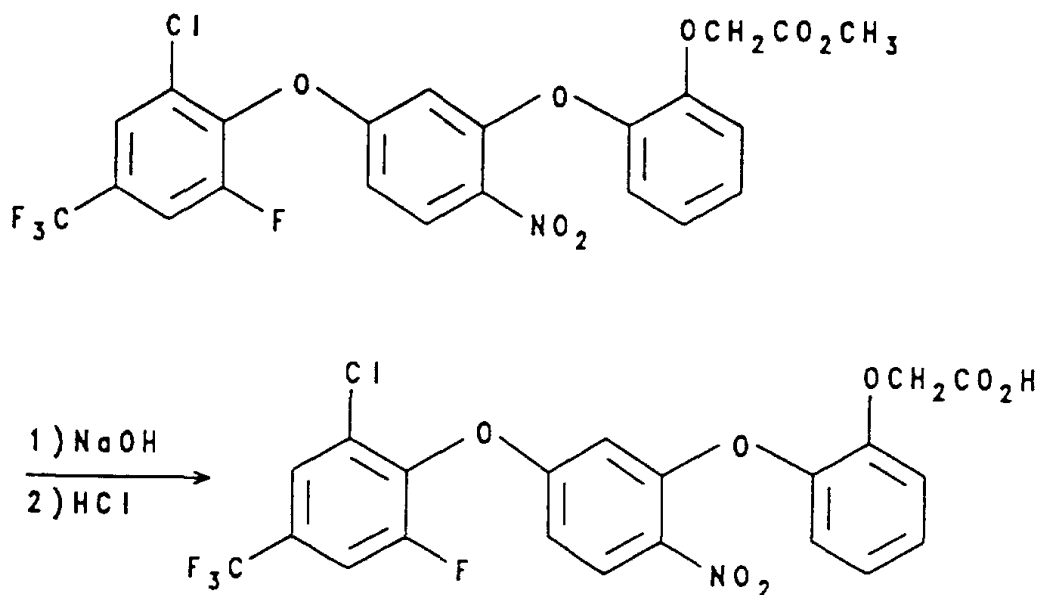
按基本上相同的方法, 但用适当的苯酚取代 3-氯-4-羟基-三氟甲苯, 得到下列化合物:



<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>mp</u> ^{°C}
H	4-Cl	2-Cl	黄色油
H	4-F	H	金色油
3-CF ₃	H	H	90
H	4-CF ₃	H	黄色油
H	4-CF ₃	2-F	黄色油
5-CH ₃	4-Cl	2-Cl	黄色油
H	H	2-Cl	黄色油
H	3-Cl	H	黄色油
H	4-Cl	H	黄色油
H	4-SCH ₃	2-Cl	琥珀色油

实施例 18

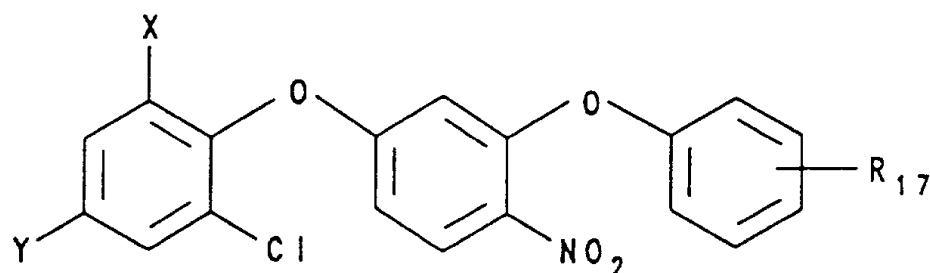
{邻-{5-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸的制备



将氢氧化钠溶液(1 当量的溶液 10ml, 0.01mol)加入至{邻-{5-[(2-氯- $\alpha, \alpha, \alpha, 6$ -四氟-对甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙

酸甲酯(5.25g,0.01mol)在甲醇的溶液中。搅拌反应液3小时,真空下浓缩,溶解于水中。用2.5N盐酸调整水溶液至pH3,用二氯甲烷抽提。将有机抽提液用水洗涤,无水硫酸钠干燥,真空下浓缩,得呈白色固状的、由 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 光谱分析鉴定的标题化合物(2g)。

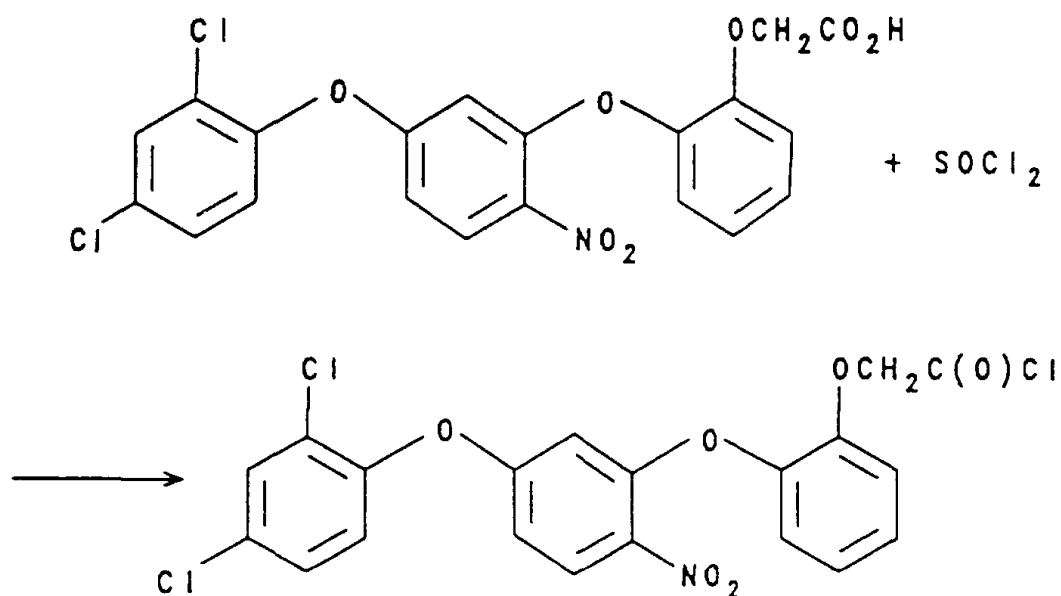
按基本上相同的方法,但使用有适当取代的酯,得到下列化合物:



<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>R₁₇</u>	<u>mp</u> ^{°C}
F	CF ₃	4-CO ₂ H	无色玻璃状
F	CF ₃	3-CO ₂ H	琥珀色玻璃状
H	Cl	3-OCH ₂ CO ₂ H	米色固体
H	Cl	4-OCH ₂ CO ₂ H	146-150
H	Cl	2-OCH ₂ CO ₂ H	黄色油
H	S(O)CH ₃	2-OCH ₂ CO ₂ H	73-79

实施例 19

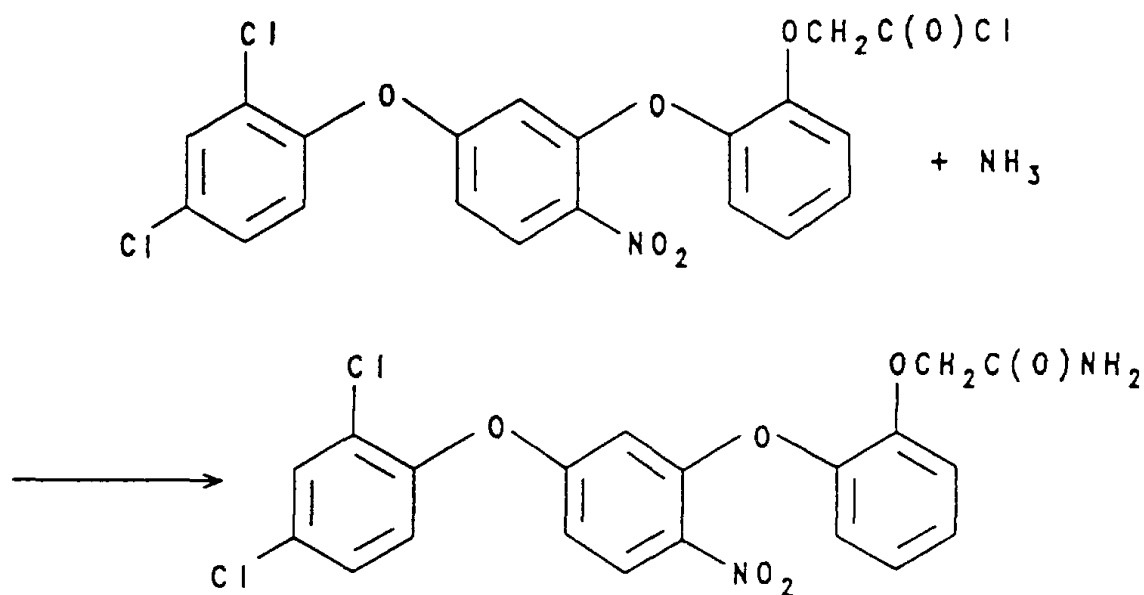
{邻-[5-[(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酰氯的制备



将亚硫酰氯(25.0ml, 343mmol)和{邻-[5-[(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸(4.06g, 9.02mmol)回流 1 小时, 然后从反应液中蒸去过量的亚硫酰氯, 得到由¹HNMR 和¹³CNMR 光谱分析鉴定的标题化合物(4.3g)。

实施例 20

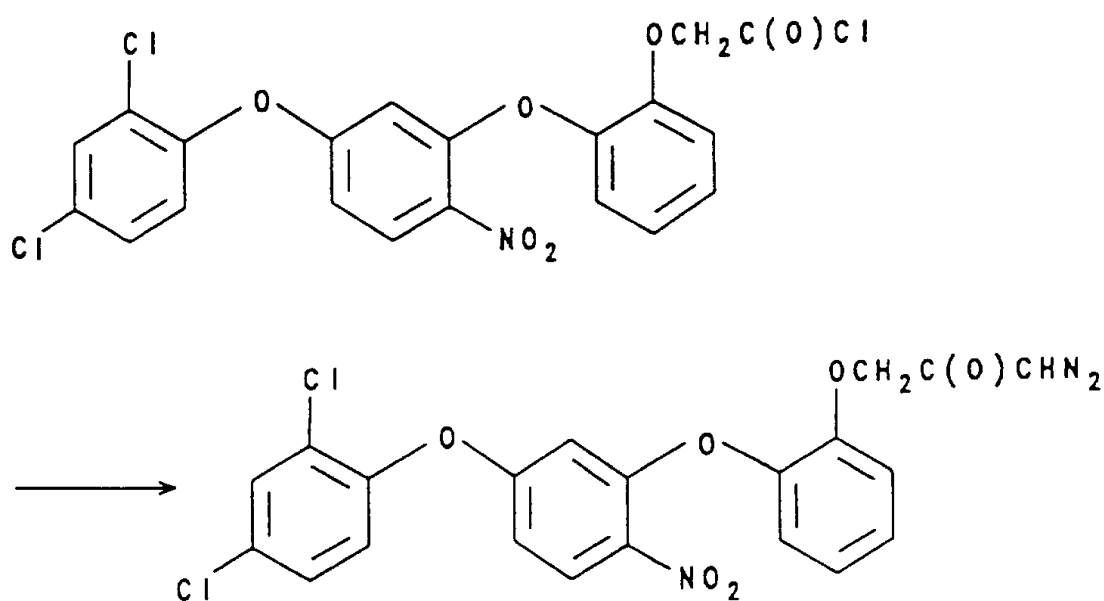
2-{邻-[5-(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酰胺的制备



将 {邻-[5-(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酰氯 (1.11g, 2.38mmol)、液氨 (35% 溶液 5ml)、乙醇 (5ml) 和 N,N-二甲基甲酰胺 (10ml) 搅拌 1 小时, 倾入水中, 用乙醚/乙酸乙酯 (1:1) 溶液抽提。将合并的有机抽提液依次用水和盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥和在真空下浓缩, 得呈黄色油状的、由 NMR 光谱分析鉴定的标题化合物 (1.0g)。

实施例 21

1-重氮基-3-{邻-[5-(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}-2-丙酮的制备。

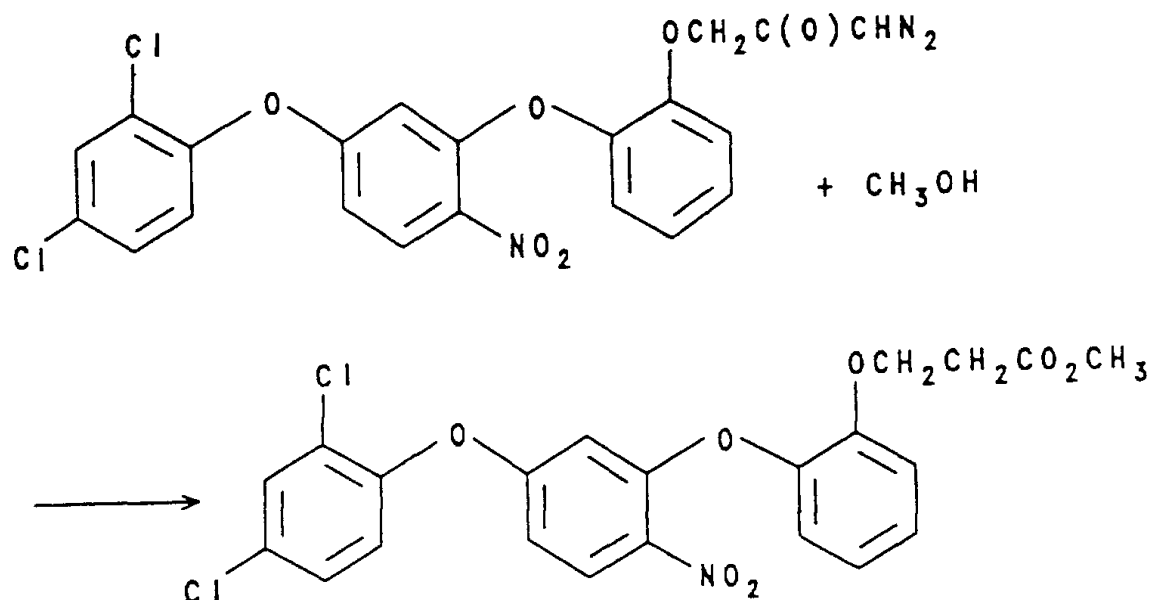


加热氢氧化钾在甲醇的溶液 (4M 溶液 20.0ml) 至 42℃, 滴加 N-甲基-N-亚硝基-对甲苯磺酰胺 (4g, 18.7mmol) 在乙醚 (40ml) 的溶液进行处理。蒸馏出重氮甲烷, 用干冰/丙酮冷凝器冷凝、收集。在冰浴中搅拌重氮甲烷/乙醚溶液, 滴加 {邻-[5-(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酰氯 (1.09g, 2.32mmol) 在四氢呋喃的溶液进行处理, 搅拌 30 分钟, 真空下浓缩, 得到呈黄色油状的、由 NMR

光谱分析鉴定的标题化合物。

实施例 22

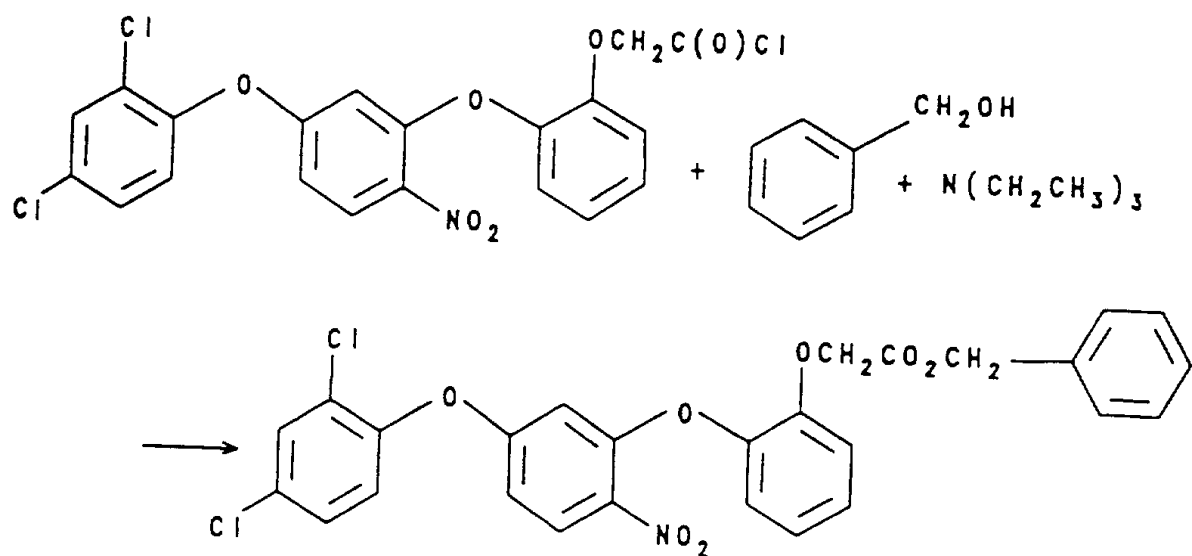
3-{邻-[5-(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}丙酸甲酯的制备



在氮气氛下，用 125 瓦紫外灯照射 1-重氮基-3-{邻-[5-(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}-2-丙酮(1.0g, 2.11mmol)在甲醇的溶液 2.5 小时。真空下浓缩反应液，用硅胶和乙酸乙酯/己烷进行层析，得到油状物。用硅胶和己烷/二氯甲烷进行柱层析，将该油状物重新纯化，得到呈黄色油状的、由 NMR 光谱分析鉴定的标题化合物(0.18g)。

实施例 23

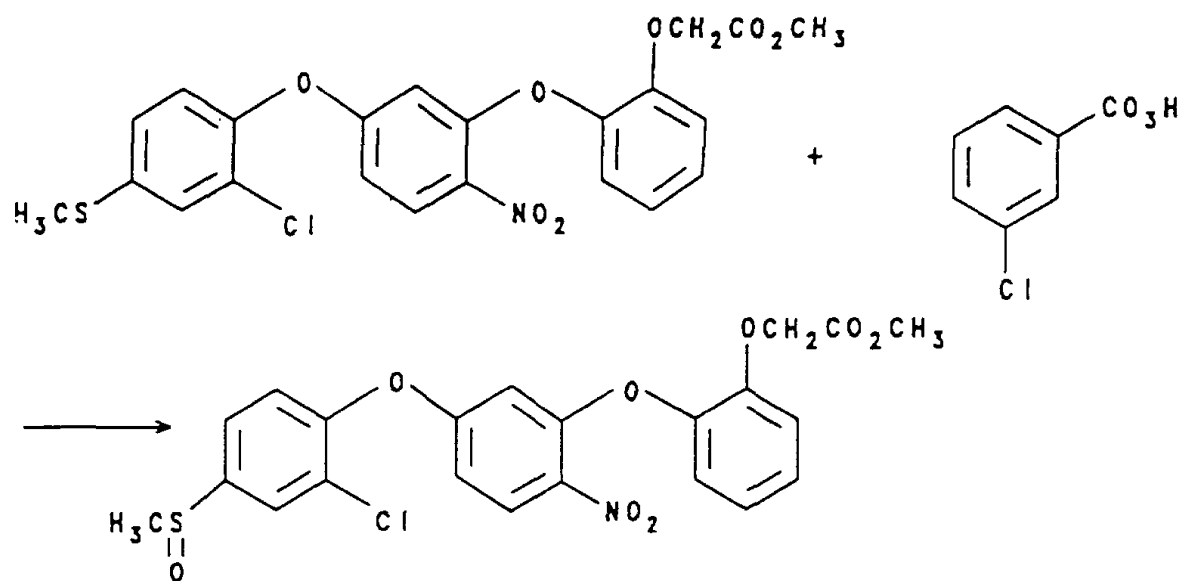
{邻-[5-(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸苄酯的制备



将苄醇(0.8ml,7.73mmol)和三乙胺(1ml,7.17mmol)加入至{邻-[5-(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酰氯(1.12g,2.38mmol)在四氢呋喃的溶液。搅拌反应液20分钟,倾入水中,用乙醚抽提。将合并的有机抽提液用1M盐酸、水和盐水依次洗涤,无水硫酸镁干燥,真空下浓缩,得到油状物。用硅胶和己烷/二氯甲烷进行柱层析,得到呈黄色油状的、由NMR光谱分析鉴定的标题化合物(1.0g)。

实施例 24

{邻-[5-[2-氯-4-(甲基亚磺酰基)苯氧基]-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸甲酯的制备



将{邻-[5-(2-氯-4-(甲硫基)苯氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯(4.30g,0.009mol)在二氯甲烷的溶液冷却至0℃,用3-氯过苯甲酸(1.73g,0.010mol)处理。加热反应液至室温,搅拌过夜,用三乙胺(1.4ml)中止反应,真空下浓缩。将残余物溶解于乙酸乙酯中,用水和2N盐酸依次洗涤有机溶液,无水硫酸钠干燥,真空下浓缩,得到琥珀色油状物。用硅胶和乙酸乙酯将该油状物柱层析,得到呈琥珀色油状的、由NMR光谱分析鉴定的标题化合物(2.6g)。

按基本上相同的方法,但使用2摩尔当量的3-氯过苯甲酸,得到呈黄色玻璃状的{邻-[5-(2-氯-4-(甲磺酰基)苯氧基)-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯。

实施例 25

试验化合物的出苗后的除莠效果评价

本发明的化合物的出苗后的除莠活性用下述试验验证。即,将双子叶植物和单子叶植物用分散于丙酮/水混合液中的试验化合物处理。植物秧苗在临时浅苗床生长约2个星期。将足够量的试验化合物分散于含0.5%吐温—20(表面活性剂聚氧乙烯脱水山梨醇—

月桂酸酯，阿特拉斯化学工业公司)的 50/50 丙酮/水混合液中，当混合液被以 $28\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力于一定时间内从喷嘴喷出，施于植物时，能提供相当于每公顷 $0.125\text{—}0.500\text{kg}$ 的活性化合物。喷洒后，植物置于温室中的苗床上，以与普通的温室栽培相应的常规方式进行护理。处理后 4 至 5 周起，检查植物秧苗，并按下列评分体系进行评分。所得数据示于下列表 I。当对某一化合物进行 1 个以上试验时，数据取其平均值。

用于效果评价的植物种类用简写标题、常用名和学名表示。

用于上述出苗后的除莠效果评价和后续实施例所示的出苗前的除莠效果评价的化合物用化合物编号表示，以名称鉴别。表 1 中的数据用化合物编号表示。

除莠剂的评价等级

除莠剂的评价结果用评分等级(0—9)表示。评价等级根据对植物成形、长势、畸形性、大小、褪绿和植物整体外观的视觉观察，与对照物比较后而定。

<u>等级</u>	<u>意义</u>	<u>%与对照物比较、检验</u>
9	完全除尽	100
8	几乎完全除尽	91—99
7	除莠效果良好	80—90
6	有除莠效果	65—79
5	一定程度损伤	45—64
4	损伤	30—44
3	中等效果	16—29
2	轻度效果	6—15
1	微小效果	1—5
0	无效	0
—	未评价	

用于除莠评价效果评价的植物种类

简写标题	常用名	学名
ABUTH	苘麻	ABUTILON THEOPHRASTI, MEDIC.
AMARE	藜, 美洲茶	AMARANTHUS RETROFLEXUS, L.
AMBEL	豚草, 普通	AMBROSIA ARTEMISIIFOLIA, L.
IPOHE	牵牛花, 带春藤毛茛 (Ivy)lea)	IPOMOEA HEDERACEA, (L), JACQ.
DIGSA	马唐	DIGITARIA SANGUINALIS, (L) SCOP
ECHCG	稗草	ECHINOCHLOA CRUS-GALLI, (L) BEAU
PANMIY	狗尾草, 黄色	PANICUM MILIACEUM, L.
SETVI	狗尾草, 绿色	SETARIA VIRIDIS, (L) BEAUV
GLXMAW	大豆, 威廉斯	GLYCINE MAX (L) MERR. CV. WILLIAMS
ORYSA	稻	ORYZA SATIVA L.
TRZAWO	冬小麦, Cv. Apollo	TRITICUM AESTIVUM, CV APOLLO
ZEAMX	饲料玉米	ZEA MAYS, L.

作为除莠剂评价的化合物

化合物

No.

- 1 2-{对-{5-[(2-氯- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -四氟-对甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}丙酸甲酯
- 2 2-{间-{5-[(2-氯- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -四氟-对甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}丙酸甲酯
- 3 2-{邻-{5-[(2-氯- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -四氟-对甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}丙酸甲酯
- 4 {间-{5-[(2-氯- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -四氟-对甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯
- 5 {邻-{5-[(2-氯- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -四氟-对甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯
- 6 {对-{5-[(2-氯- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -四氟-对甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯
- 7 {邻-{5-[(3-氯-5-(三氟甲基)-吡啶基]氧基}-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯
- 8 {对-{5-[(3-氯-5-(三氟甲基)-2-吡啶基]氧基}-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯
- 9 {邻-{5-[(2-氯- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -四氟-对甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸
- 10 {邻-{5-[(2-氯- $\alpha,\alpha,\alpha,-$ 三氟-对甲苯基)氧基]-4-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯
- 11 邻-{5-[(2-氯- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -四氟-对甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯甲酸甲酯
- 12 {邻-{5-[(2-氯- $\alpha,\alpha,\alpha,-$ 三氟-对-甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯
- 13 对-{5-[(2-氯- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -四氟-对-甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯甲酸甲酯
- 14 间-{5-[(2-氯- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -四氟-对-甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯甲酸甲酯
- 15 对-{5-[(2-氯- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -四氟-对-甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯甲酸
- 16 间-{5-[(2-氯- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -四氟-对-甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯甲酸

- 17 邻-{5-[(2-氯- α,α,α -三氟-对-甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}氢化肉桂酸甲酯
- 18 4-{邻-{5-[(2-氯- α,α,α ,6-四氟-对-甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}丁酸甲酯
- 19 3-{邻-{5-[(2-氯- α,α,α ,6-四氟-对-甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}丙酸甲酯
- 20 {对-{5-[(2-氯- α,α,α ,6-四氟-对-甲苯基)氧基]-2-硝基苯胺基}苯氧基}乙酸甲酯
- 21 {邻-{5-[(1-甲基-5-(三氟甲基)吡唑-3-基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯
- 22 {邻-{5-[(4-氯-1-甲基-5-(三氟甲基)吡唑-3-基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯
- 23 {邻-[5-(2-氯-4-氟-苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸甲酯
- 24 {邻-{5-[对-(三氟甲氧基)苯氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯
- 25 {邻-[5-(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯
- 26 {邻-[5-(对氟苯氧基)-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯
- 27 {邻-{5-[(6-氯- α,α,α -三氟-间-甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}乙酸甲酯
- 28 {邻-{2-硝基-5-[(α,α,α -三氟-对-甲苯基)氧基]苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯
- 29 {邻-{2-硝基-5-[(α,α,α ,2-四氟-对-甲苯基)氧基]苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯
- 30 {邻-{5-[(4,6-二氯-间甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯
- 31 {邻-{5-[(2,4-二氯-间甲苯基)氧基]-2-硝基苯氧基}苯氧基}乙酸甲酯
- 32 {间-{5-(2,4-二氯-苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸甲酯
- 33 {间-{5-[(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸乙酯
- 34 {间-{5-[(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸

- 35 {对-[5-[(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸乙酯
- 36 {对-[5-[(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸丙酯
- 37 5-{对-[5-[(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}戊酸甲酯
- 38 {对-[5-[(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸
- 39 {邻-[5-[2-氯-4-(甲基亚磺酰基)苯氧基]-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸
- 40 {邻-[5-[(2-氯-4-(甲基亚磺酰基)苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸甲酯
- 41 {邻-[5-(间-氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸甲酯
- 42 {邻-[5-(对-氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸甲酯
- 43 {邻-[5-(邻-氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸甲酯

实施例 26

试验化合物的出苗前的除莠效果评价

本发明的试验化合物的出苗前的除莠活性通过下述试验例证,即将各种单子叶植物和双子叶植物的种子分别与盆栽土混合,植入各个1品脱容积的杯子中的约1英寸厚的土壤的顶部。植入杯中后,喷洒各选定的含足够的试验化合物的丙酮/水溶液,在各杯中施入相当于每公顷0.125—0.50kg的试验化合物。然后,将处理过的杯子置于温室中的苗床上,按一般的温室栽培方法,进行浇水、护理。处理后4至5周起,中止试验,检查各杯子,按实施例25中所示评分系统进行评分。

所得数据示于下列表Ⅱ。被评价的化合物用实施例25中所示的化合物编号表示。

实施例 27

稻子对移植后的施药的耐药性和在灌溉的水稻的条件下的出苗

前的莠草的控制。

移植的稻子对移植后施用除莠剂的耐药性按下列方法测定：将两株 10 日龄的稻苗(CV. Tebonnet)移植到直径 10.5cm、无排水孔的 32 盎司的塑料容器内的粉砂壤土中。移植后,灌溉容器,将水位保持在高于土壤表面 1.5—3cm。移植 3 日后,容器内的灌溉了的土壤表面用含可提供相当于每公顷 1.0、0.5 和 0.25kg 的活性成分的试验化合物的各选定的水/丙酮 50/50 混合液处理。处理后的容器置于温室的苗床上,浇水,使水位保持在如上所述的水平,并按一般的温室操作进行护理。处理后过 3 至 4 周,中止试验,检查各容器,按实施例 25 中所示评分系统进行除莠效果评价。所得数据示于表 3。

在灌溉的水稻的条件下,对稗草出苗前的除莠活性的测定按下述方法进行：将稗草种子植入直径为 10.5cm、没有排水孔的 32 盎司塑料容器内的 0.5cm 厚的粉砂壤土的顶部。往容器中加水并在实验期间保持水位高于土壤表面 1.5—3cm。施用试验化合物时,直接将水/丙酮混合液(50/50,v/v)吸移至灌溉水中,提供相当于每公顷 1.0、0.5 和 0.25kg 的活性成分。处理后的容器置于温室的苗床上,并按一般的温室操作进行护理。处理后过 3 至 4 周,中止试验,检查各容器,并按实施例 25 中所示的评分系统对除莠效果进行评分。所得数据示于表 3

表 3

水稻条件—移植后的水稻
出苗前的稗草

化合物	比例 (kg/ha)	稗草	水稻
{邻-[5-(2,4-二氯- 苯氧基)-2-硝基苯氧基] 苯氧基}乙酸甲酯	1.00 0.50 0.25	9.0 9.0 9.0	2.0 1.5 1.0

从表 3 所示的数据可知,在移植的水稻的存在下,{邻-[5-(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]苯氧基}乙酸甲酯对稗草的出苗前的控制是有用的。

表 1

化合物		试验化合物的出苗后的除莠效果评价											
No.	比例 (kg/ha)	ABUTH	AMARE	AMBEL	IPOHE	DIGSA	ECHCG	PANMIY	SETVI	GILXMAW	ORYSA	TRZAWO	ZEAMX
1	0.500	8.3	9.0	9.0	9.0	1.0	4.0	4.5	4.7	5.0	3.7	4.5	3.7
	0.250	8.7	9.0	9.0	9.0	4.5	2.5	3.5	4.3	5.0	2.3	4.5	2.3
	0.125	8.3	9.0	9.0	9.0	3.0	2.0	3.0	3.3	3.0	2.3	3.0	2.3
2	0.500	7.0	9.0	9.0	9.0	4.0	2.0	4.0	5.0	4.0	4.0	4.0	3.0
	0.250	8.0	9.0	9.0	9.0	3.0	2.0	3.0	2.0	4.0	4.0	4.0	3.0
	0.125	6.0	9.0	9.0	6.0	3.0	2.0	2.0	2.0	3.0	4.0	3.0	2.0
3	0.500	8.0	9.0	8.0	9.0	7.0	6.0	4.0	4.0	4.0	5.0	4.0	3.0
	0.250	8.0	9.0	9.0	9.0	4.0	3.0	3.0	4.0	4.0	5.0	4.0	3.0
	0.125	8.0	9.0	9.0	9.0	4.0	3.0	4.0	4.0	4.0	5.0	4.0	3.0
4	0.500	6.0	9.0	9.0	9.0	5.0	2.0	3.0	3.0	5.0	4.0	5.0	3.0
	0.250	4.0	9.0	9.0	9.0	3.0	2.0	3.0	2.0	5.0	3.0	3.0	3.0
	0.125	3.0	9.0	7.0	9.0	3.0	2.0	3.0	2.0	5.0	3.0	2.0	2.0

表 1(续)

化合物	比例	<u>No.</u>	<u>(kg/ha)</u>	<u>ABUTH</u>	<u>AMARE</u>	<u>AMBEL</u>	<u>IPOHE</u>	<u>DIGSA</u>	<u>ECHCG</u>	<u>PANMIY</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSA</u>	<u>TRZAWO</u>	<u>ZEAMX</u>
5	0.500	9.0	9.0	9.0	9.0	8.3	6.7	6.7	6.7	6.7	6.8	6.1	5.2	5.3	5.9
	0.250	8.8	9.0	9.0	9.0	7.5	5.6	5.6	5.6	5.6	6.0	6.0	4.7	4.9	4.8
	0.125	8.9	9.0	9.0	9.0	7.0	5.0	5.0	5.1	5.4	5.3	4.1	4.1	4.4	4.2
6	0.500	8.0	9.0	9.0	9.0	3.0	3.0	3.0	4.0	3.0	3.0	6.0	3.0	4.0	4.0
	0.250	6.0	9.0	8.0	9.0	3.0	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	5.0	2.0	3.0	3.0
	0.125	7.0	9.0	8.0	7.0	3.0	2.0	2.0	3.0	3.0	3.0	5.0	2.0	3.0	3.0
7	0.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	5.0	5.0	6.0	5.0	5.0	3.0	6.0	5.0	3.0
	0.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	3.0	3.0	6.0	5.0	5.0	3.0	6.0	5.0	3.0
	0.125	7.0	9.0	9.0	9.0	5.0	2.0	2.0	6.0	4.0	4.0	4.0	5.0	4.0	3.0
8	0.500	5.0	8.0	9.0	9.0	3.0	2.0	2.0	4.0	2.0	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0
	0.250	3.0	9.0	9.0	6.0	3.0	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	3.0	2.0	3.0
	0.125	3.0	9.0	9.0	6.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

表 1(续)

化合物	比例	<u>No.</u>	<u>(kg/ha)</u>	<u>ABUTH</u>	<u>AMARE</u>	<u>AMBEL</u>	<u>IPOHE</u>	<u>DIGSA</u>	<u>ECHCG</u>	<u>PANMIY</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSA</u>	<u>TRZAWO</u>	<u>ZEAMX</u>
9	0.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	6.0	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0
10	0.125	8.0	9.0	9.0	6.0	5.0	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	0.0	0.0	0.0
11	0.125	7.0	9.0	9.0	7.0	5.0	5.0	1.0	2.0	3.0	2.0	1.0	2.0	3.0	1.0
12	0.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	2.5	4.0	4.0	6.0	3.0	5.0	4.0
13	0.125	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	6.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	1.0
14	0.125	9.0	9.0	9.0	8.0	5.0	5.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0
15	0.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	2.0	4.0	2.0
16	0.125	9.0	9.0	9.0	7.0	7.0	7.0	2.0	2.0	2.0	1.0	3.0	2.0	4.0	2.0

表 1(续)

化合物	比例														
No.	(kg/ha)	ABUTH	AMARE	AMBEL	IPOHE	DIGSA	ECHCG	PANMIY	SETVI	GLXMAW	ORYSA	TRZAWO	ZEAMX		
17	0.125	9.0	9.0	7.0	4.0	0.0	0.0	1.0	0.0	2.0	2.0	3.0	2.0		
18	0.500	9.0	9.0	6.0	7.0	6.0	4.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.0		
	0.250	8.0	9.0	5.0	6.0	4.0	3.0	3.0	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0		
	0.125	9.0	9.0	3.0	5.0	4.0	3.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0		
19	0.125	8.0	9.0	7.0	6.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	4.0	2.0		
20	0.500	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	4.0	3.0	3.0	4.0	4.0	5.0	4.0		
	0.250	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	3.0	3.0	2.0	4.0	3.0	4.0	4.0		
	0.125	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	3.0	2.0	2.0	3.0	2.0	4.0	3.0		
21	0.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	4.0	8.0	6.0	4.0	9.0		
	0.250	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	6.0	4.0	5.0	5.0	4.0	9.0		
	0.125	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	6.0	4.0	7.0	4.0	4.0	9.0		

表 1(续)

化合物	比例	<u>ABUTH</u>	<u>AMARE</u>	<u>AMBEL</u>	<u>IPOHE</u>	<u>DIGSA</u>	<u>ECHCG</u>	<u>PANMIY</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSA</u>	<u>TRZANO</u>	<u>ZRAMX</u>
No	(kg/ha)												
22	0.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	6.0
	0.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0
	0.125	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	6.0	4.0	5.0	5.0	4.0	4.0	6.0
23	0.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	7.0	6.0	6.0	4.0	3.0	4.0
	0.250	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	4.0	6.0	6.0	7.0	4.0	4.0	5.0
	0.125	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0	4.0	5.0	6.0	6.0	3.0	4.0	5.0
24	0.500	7.0	9.0	8.0	9.0	5.0	3.0	4.0	5.0	5.0	3.0	4.0	4.0
	0.250	6.0	9.0	5.0	7.0	3.0	3.0	4.0	3.0	4.0	2.0	3.0	3.0
	0.125	4.0	9.0	5.0	4.0	2.0	2.0	3.0	3.0	4.0	2.0	3.0	4.0
25	0.500	9.0	9.0	9.0	9.0	6.3	3.8	4.5	4.5	4.8	2.8	3.3	4.0
	0.250	8.8	9.0	9.0	9.0	5.3	2.7	4.3	4.3	4.3	2.8	3.5	3.5
	0.125	8.5	9.0	8.8	8.8	4.3	2.2	3.5	3.5	4.0	2.8	3.8	3.5

— 64 —

表 1(续)

化合物	比例	<u>No.</u>	<u>(kg/ha)</u>	<u>ABUTH</u>	<u>AMARE</u>	<u>AMBEL</u>	<u>IPOHE</u>	<u>DIGSA</u>	<u>ECHCG</u>	<u>PANMIY</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSA</u>	<u>TRZAWO</u>	<u>ZEAMX</u>
30	0.500	5.0	9.0	5.0	6.0	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.0	2.0	3.0	3.0	3.0
	0.250	4.0	9.0	4.0	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	2.0	3.0	3.0	3.0
	0.125	3.0	8.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0
31	0.500	8.0	9.0	9.0	9.0	6.0	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.0	4.0	5.0	5.0
	0.250	9.0	9.0	9.0	9.0	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0	5.0	3.0	4.0	5.0	5.0
	0.125	7.0	9.0	8.0	9.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2.0	2.0	4.0	4.0
32	0.500	6.0	9.0	5.0	8.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0	3.0
	0.250	5.0	9.0	4.0	8.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0	3.0
	0.125	4.0	9.0	3.0	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	3.0
33	0.500	3.0	9.0	2.0	9.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	2.0	1.0	1.0	3.0
	0.250	3.0	9.0	2.0	9.0	0.0	1.0	1.0	1.0	2.0	0.0	2.0	1.0	1.0	3.0
	0.125	3.0	7.0	2.0	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	1.0	1.0	1.0	3.0

表 1(续)

化合物	比例	<u>No.</u>	<u>(kg/ha)</u>	<u>ABUTH</u>	<u>AMARE</u>	<u>AMBEL</u>	<u>IPOHE</u>	<u>DIGSA</u>	<u>ECHCG</u>	<u>PANMIY</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSA</u>	<u>TRZAWO</u>	<u>ZEAMYX</u>
34	0.500		2.0	9.0	4.0	9.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	2.0	3.0
	0.250		2.0	9.0	4.0	7.0	1.0	1.0	1.0	2.0	0.0	1.0	1.0	2.0	3.0
	0.125		2.0	7.0	2.0	9.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	1.0	1.0	2.0	3.0
35	0.500		5.0	9.0	8.0	8.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	3.0
	0.250		6.0	7.0	6.0	8.0	2.0	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	1.0	2.0	3.0
	0.125		3.0	9.0	5.0	6.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0	3.0
36	0.500		8.0	9.0	5.0	8.0	2.0	2.0	2.0	3.0	2.0	3.0	1.0	3.0	3.0
	0.250		5.0	8.0	5.0	8.0	2.0	2.0	1.0	3.0	2.0	2.0	1.0	3.0	3.0
	0.125		4.0	8.0	5.0	7.0	2.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0	3.0
37	0.500		3.0	4.0	3.0	4.0	0.0	0.0	0.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	0.250		2.0	3.0	2.0	3.0	1.0	0.0	0.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	0.125		2.0	3.0	3.0	3.0	0.0	0.0	0.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

表 1(续)

化合物	比例	<u>No.</u>	<u>(kg/ha)</u>	<u>ABUTH</u>	<u>AMARE</u>	<u>AMBEL</u>	<u>IPOHE</u>	<u>DIGSA</u>	<u>ECHCG</u>	<u>PANMIY</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSA</u>	<u>TRZAWO</u>	<u>ZEAMX</u>
38	0.500	6.0	8.0	6.0	6.0	7.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	3.0	3.0	4.0	4.0
	0.250	4.0	5.0	4.0	4.0	6.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	3.0	3.0	4.0	3.0
	0.125	2.0	4.0	4.0	4.0	5.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0	3.0
39	0.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0	6.0	6.0	4.0	4.0	5.0	5.0
	0.250	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	5.0	6.0	4.0	3.0	5.0	5.0
	0.125	8.0	9.0	9.0	6.0	9.0	6.0	5.0	5.0	4.0	6.0	4.0	2.0	4.0	4.0
40	0.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0	6.0	8.0	6.0	6.0	8.0
	0.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	6.0	6.0	9.0	5.0	7.0	8.0
	0.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	7.0	7.0	5.0	5.0	8.0	4.0	5.0	6.0
41	0.500	9.0	9.0	9.0	7.0	5.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0
	0.250	9.0	9.0	9.0	6.0	4.0	-	-	-	1.0	-	2.0	1.0	1.0	2.0
	0.125	7.0	9.0	3.0	3.0	7.0	-	-	-	1.0	-	1.0	1.0	1.0	2.0

表 1(续)

化合物	比例	<u>No.</u>	<u>(kg/ha)</u>	<u>ABUTH</u>	<u>AMARE</u>	<u>AMBEL</u>	<u>IPOHE</u>	<u>DIGSA</u>	<u>ECHCG</u>	<u>PANMIY</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSA</u>	<u>TRZAWO</u>	<u>ZEAMX</u>
42	0.500	9.0	9.0	9.0	5.0	6.0	4.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	2.0
	0.250	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	2.0
	0.125	9.0	9.0	9.0	6.0	9.0	-	-	-	1.0	-	1.0	1.0	2.0	2.0
43	0.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	3.0	2.0	2.0	1.0	2.0	3.0	3.0	3.0	2.0
	0.250	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	3.0	2.0	3.0	2.0
	0.125	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	2.0	2.0	2.0	2.0

表 2

试验化合物的出苗前的除莠效果评价

化合物 No.	比例 (kg/ha)	<u>ABUTH</u>	<u>AMARE</u>	<u>AMBEL</u>	<u>IPOHE</u>	<u>DIGSA</u>	<u>ECHCG</u>	<u>PANMIY</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSA</u>	<u>TRZANO</u>	<u>ZEAMYX</u>
1	0.500	8.3	9.0	8.7	8.5	8.5	5.5	2.0	8.3	0.0	0.0	0.0	1.0
2	0.500	9.0	9.0	9.0	5.0	8.0	2.0	5.0	5.0	0.0	0.0	3.0	0.0
3	0.500	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	3.0	6.0	9.0	3.0	0.0	3.0	0.0
4	0.500	8.0	9.0	5.0	5.0	7.0	2.0	0.0	6.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	0.500	9.0	9.0	8.8	8.6	8.6	4.8	7.3	8.1	7.0	2.1	2.1	2.6
6	0.500	9.0	9.0	9.0	6.0	6.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	3.0	0.0
7	0.500	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	0.0	8.0	8.0	0.0	3.0	2.0	0.0
8	0.500	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表 2 (续)

化合物 No.	比例 (kg/ha)	<u>ABUTH</u>	<u>AMARE</u>	<u>AMBEL</u>	<u>IPOHE</u>	<u>DIGSA</u>	<u>ECHCG</u>	<u>PANMIY</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSA</u>	<u>TRZAWO</u>	<u>ZEAMY</u>
9	0.125	4.0	9.0	4.0	2.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.125	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11	0.125	2.0	8.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
12	0.125	5.0	9.0	7.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
13	0.125	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
14	0.125	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	0.125	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16	0.125	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

— 71 —

表 2 (续)

化合物	比例	<u>No.</u>	<u>(kg/ha)</u>	<u>ABUTH</u>	<u>AMARE</u>	<u>AMBEL</u>	<u>IPOHE</u>	<u>DIGSA</u>	<u>ECHCG</u>	<u>PANMIY</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSA</u>	<u>TRZAWQ</u>	<u>ZEAMX</u>
25	0.500	8.0	9.0	7.0	3.0	2.7	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	4.5	0.0	0.0	0.5
26	0.500	2.0	2.0	0.0	3.0	0.0	2.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	2.0	0.0
27	0.500	2.0	0.0	0.0	5.0	2.0	4.0	3.0	0.0	2.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0
28	0.500	2.0	9.0	5.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
29	0.500	0.0	9.0	2.0	9.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
30	0.500	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
31	0.500	9.0	9.0	0.0	0.0	2.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
32	0.500	0.0	-	0.0	-	0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	-	-	-	-

表 2 (续)

化合物	比例	<u>No.</u>	<u>(kg/ha)</u>	<u>ABUTH</u>	<u>AMARE</u>	<u>AMBEL</u>	<u>IPOHE</u>	<u>DIGSA</u>	<u>ECHCG</u>	<u>PANMIY</u>	<u>SETVI</u>	<u>GLXMAW</u>	<u>ORYSA</u>	<u>TRZAWO</u>	<u>ZEAMX</u>
33	0.500	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	0.0	-	0.0	-	-	-	-
34	0.500	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	0.0	-	0.0	-	-	-	-