



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106946794 B

(45)授权公告日 2019.07.05

(21)申请号 201710330102.3

A01N 43/54(2006.01)

(22)申请日 2017.05.11

A01P 13/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 王沙沙

申请公布号 CN 106946794 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(73)专利权人 赣南师范大学

地址 341000 江西省赣州市经济技术开发区
赣南师范大学化学化工学院

(72)发明人 郭维 郑绿茵 吴勇权 李勋
范小林

(74)专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

代理人 刘奇

(51)Int.Cl.

C07D 239/34(2006.01)

C07D 239/52(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

一种2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物及其制备方
法和一种水面杂草除草剂

(57)摘要

本发明提供了一种具有式I、式II或式III所示结构的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物,本发明提供的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物除草活性高,且以本发明提供的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物为活性成分的水面杂草除草剂施用省时省力。实施例中实验结果表明,以本发明提供的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物为活性成分的水面杂草除草剂在2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物水面浓度为0.5g/m²的条件下,72h对稻田稗草的防除效果达78%,对稻田耳叶水茺的防除效果达57%。

1. 一种2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物,具有式I、式II或式III所示结构:



其中, $m=1$;

$n=1$;

R和R'独立的选自H、F、Cl或甲氧基;

A为Cl、Br或OH;

B为Na或K;

式I和式III中X为十二烷基, II中X为十五烷基。

2. 权利要求1所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物的制备方法,包括以下步骤:

将2-嘧啶氧基苯甲酸类化合物、非质子溶剂与有机盐混合,在催化剂作用下,于 $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下进行取代反应 $0.5\sim 48\text{h}$,得到2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物;

所述有机盐为季铵盐、磺酸盐或有机硫酸盐。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述2-嘧啶氧基苯甲酸类化合物、非质子溶剂、催化剂和有机盐的摩尔比为 $1:(100\sim 1000):(0.001\sim 2):(1\sim 10)$ 。

4. 根据权利要求2或3所述的制备方法,其特征在于,所述催化剂为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、硫酸氢钠、硫酸氢钾、碘、二氯亚砷、三乙胺、吡啶、硅钨酸或磺化硅胶。

5. 根据权利要求2或3所述的制备方法,其特征在于,所述非质子溶剂为乙酸乙酯、丙酮、氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯、二氧六环、四氢呋喃或N,N-二甲基甲酰胺。

6. 一种水面杂草除草剂,包括以下组分:

1wt%~99wt%的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物;

余量的载体;

所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物为权利要求1所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物或权利要求2~5任一项所述制备方法制备得到的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物中的一种或几种。

一种2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物及其制备方法和一种水面杂草除草剂

技术领域

[0001] 本发明涉及农药技术领域,具体涉及一种2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物及其制备方法和一种水面杂草除草剂。

背景技术

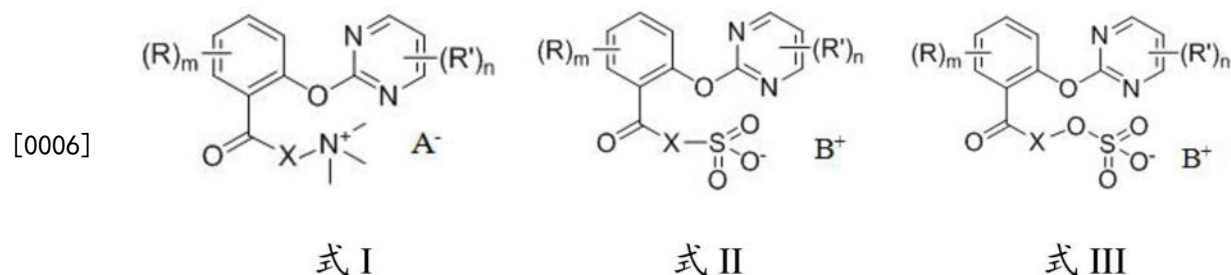
[0002] 我国种植水稻历史悠久,地域广阔,是世界稻米主产国之一。无论种植面积还是产量,水稻在我国粮食作物中都居首位。我国所有稻作区的稻田,历来都有大量杂草发生。杂草与水稻争光、争肥、争水,严重影响水稻生长,降低水稻产量和品质,甚至造成绝收。

[0003] 2-嘧啶氧基苯甲酸类化合物具有优良的除草效果。但是,目前报道过的这类化合物,如双草醚,水溶性差,入水后极易析出,使用前需要加入大量的表面活性物质,否则会影响药效;而且在施用时,一般采用喷雾的方法,费时费力,不符合当前省力型农药的研究目标。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物及其制备方法和一种水面杂草除草剂,本发明提供的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物为阴阳离子型有机化合物,水溶性好,除草活性高,且以本发明提供的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物为活性成分的水面杂草除草剂施用省时省力。

[0005] 本发明提供了一种2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物,具有式I、式II或式III所示结构:



[0007] 其中, $m=1、2、3$ 或 4 ;

[0008] $n=1、2$ 或 3 ;

[0009] R和R'独立的选自H、卤素、硝基、氰基、亚氨基、烷硫基、取代或未取代的含有1~12个碳原子的线性或支链烷基、取代或未取代的含有1~12个碳原子的烷氧基、取代或未取代的含有3~12个碳原子的环烷基、取代或未取代的含有1~12个碳原子的线性或支链烯基、取代或未取代的含有3~12个碳原子的杂环基、取代或未取代的含有6~12个碳原子的芳基、取代或未取代的含有6~12个碳原子的芳氧基、取代或未取代的含有1~12个碳原子的酯基或取代或未取代的含有1~12个碳原子的醛基;

[0010] X包括取代或未取代的含有1~20个碳原子的线性或支链烷基或具有N、O或S的含有4~20个碳原子的线性或支链烷基;

[0011] A包括Cl、Br或OH；

[0012] B包括Na或K。

[0013] 优选的，所述杂环基为非芳香杂环基或杂芳基；所述杂环基中含有的杂原子包括N、O或S。

[0014] 优选的，任意所述R和R'之间、两个R之间或两个R'之间形成含有N、O或S的杂环。

[0015] 优选的，所述卤素包括氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

[0016] 优选的，所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物具有立体异构体，所述立体异构体包括顺反异构体和/或对映异构体。

[0017] 本发明提供了上述技术方案所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物的制备方法，包括以下步骤：

[0018] 将2-嘧啶氧基苯甲酸类化合物、非质子溶剂与有机盐混合，在催化剂作用下，于-10~150℃下进行取代反应0.5~48h，得到2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物；

[0019] 所述有机盐为季铵盐、磺酸盐或有机硫酸盐。

[0020] 优选的，所述2-嘧啶氧基苯甲酸类化合物、非质子溶剂、催化剂和有机盐的摩尔比为1：(100~1000)：(0.001~2)：(1~10)。

[0021] 优选的，所述催化剂包括氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、硫酸氢钠、硫酸氢钾、碘、二氯亚砷、三乙胺、吡啶、硅钨酸或磺化硅胶。

[0022] 优选的，所述非质子溶剂包括乙酸乙酯、丙酮、氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯、二氧六环、四氢呋喃或N,N-二甲基甲酰胺。

[0023] 本发明提供了一种水面杂草除草剂，包括以下组分：

[0024] 1wt%~99wt%的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物；

[0025] 余量的载体；

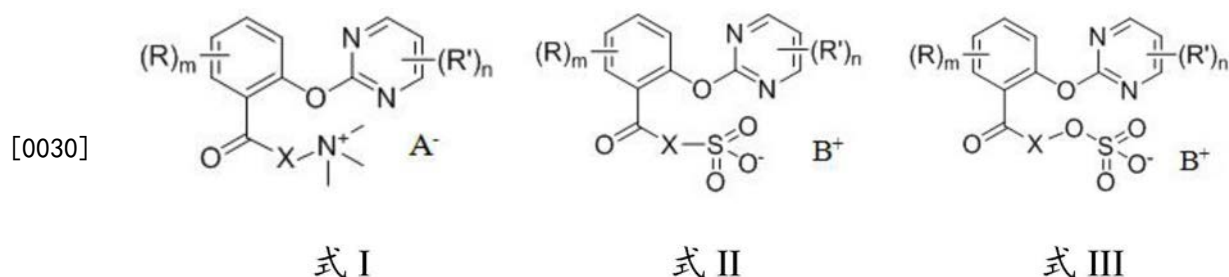
[0026] 所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物为权利要求1~5任一项所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物或权利要求6~8任一项所述制备方法制备得到的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物中的一种或几种。

[0027] 本发明提供了一种具有式I、式II或式III所示结构的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物，本发明提供的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物具有季铵盐、磺酸盐或硫酸盐类阳离子或阴离子型基团，水溶性好，在防除水面杂草时，仅需经载体稀释，不需要借助任何载体和/或助剂来提高其在水中的溶解性，所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物接触水面后，就能够在水面自动扩散形成一层分子薄膜，因此，无需采用喷雾施用等耗时耗力的方式，直接将所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物施用于水面后，即可作用于水面杂草，发挥除草活性；同时，所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物可以通过毛细作用沿水面杂草的茎秆向上爬，进一步被吸收后发挥高效除草效果。实施例中实验结果表明，以本发明提供的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物为活性成分的水面杂草除草剂在2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物水面浓度为0.5g/m²的条件下，72h对稻田稗草的防除效果达78%，对稻田耳叶水荇的防除效果达57%。

[0028] 本发明提供了所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物的制备方法，操作简单、反应条件温和、生产成本低。

具体实施方式

[0029] 本发明提供了一种2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物,具有式I、式II或式III所示结构:



[0031] 其中, $m=1, 2, 3$ 或 4 ;

[0032] $n=1, 2$ 或 3 ;

[0033] R和R'独立的选自H、卤素、硝基、氰基、亚氨基、烷硫基、取代或未取代的含有1~12个碳原子的线性或支链烷基、取代或未取代的含有1~12个碳原子的烷氧基、取代或未取代的含有3~12个碳原子的环烷基、取代或未取代的含有1~12个碳原子的线性或支链烯基、取代或未取代的含有3~12个碳原子的杂环基、取代或未取代的含有6~12个碳原子的芳基、取代或未取代的含有6~12个碳原子的芳氧基、取代或未取代的含有1~12个碳原子的酯基或取代或未取代的含有1~12个碳原子的醛基;

[0034] X包括取代或未取代的含有1~20个碳原子的线性或支链烷基或具有N、O或S的含有4~20个碳原子的线性或支链烷基;

[0035] A包括Cl、Br或OH;

[0036] B包括Na或K。

[0037] 在本发明中,所述卤素优选包括氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

[0038] 在本发明中,所述R和R'独立的选自取代或未取代的含有1~12个碳原子的线性或支链烷基,优选为独立的选自取代或未取代的含有4~8个碳原子的线性或支链烷基。

[0039] 在本发明中,所述R和R'独立的选自取代或未取代的含有1~12个碳原子的烷氧基,优选为独立的选自取代或未取代的含有4~8个碳原子的烷氧基。

[0040] 在本发明中,所述R和R'独立的选自取代或未取代的含有3~12个碳原子的环烷基,优选为独立的选自取代或未取代的含有5~8个碳原子的环烷基。

[0041] 在本发明中,所述R和R'独立的选自取代或未取代的含有1~12个碳原子的线性或支链烯基,优选为独立的选自取代或未取代的含有4~8个碳原子的线性或支链烯基。

[0042] 在本发明中,所述R和R'独立的选自取代或未取代的含有3~12个碳原子的杂环基,优选为独立的选自取代或未取代的含有5~8个碳原子的杂环基。

[0043] 在本发明中,所述杂环基优选为非芳香杂环基或杂芳基;所述杂环基中含有的杂原子优选包括N、O或S。

[0044] 在本发明中,所述R和R'独立的选自取代或未取代的含有6~12个碳原子的芳基,优选为独立的选自取代或未取代的含有8~10个碳原子的芳基。

[0045] 在本发明中,所述R和R'独立的选自取代或未取代的含有6~12个碳原子的芳氧基,优选为独立的选自取代或未取代的含有8~10个碳原子的芳氧基。

[0046] 在本发明中,所述R和R'独立的选自取代或未取代的含有1~12个碳原子的酯基,优选为独立的选自取代或未取代的含有5~8个碳原子的酯基。

[0047] 在本发明中,所述R和R'独立的选自取代或未取代的含有1~12个碳原子的醛基,优选为独立的选自取代或未取代的含有5~8个碳原子的醛基。

[0048] 在本发明中,任意所述R和R'之间、两个R之间或两个R'之间优选形成含有N、O或S的杂环。

[0049] 在本发明中,所述X包括取代或未取代的含有1~20个碳原子的线性或支链烷基,优选为取代或未取代的含有3~15个碳原子的线性或支链烷基,更优选为取代或未取代的含有5~12个碳原子的线性或支链烷基。

[0050] 在本发明中,所述X包括具有N、O或S的含有4~20个碳原子的线性或支链烷基,优选为具有N、O或S的含有6~15个碳原子的线性或支链烷基,更优选为具有N、O或S的含有8~12个碳原子的线性或支链烷基。

[0051] 在本发明中,所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物优选具有立体异构体;所述立体异构体优选包括顺反异构体和/或对映异构体。

[0052] 在本发明中,具有式I所示结构的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物为2-嘧啶氧基苯甲季铵盐类化合物。在本发明的实施例中,式I中R和R'优选独立的为H、F、Cl或甲氧基。在本发明的实施例中,式I中X优选为十二烷基。在本发明的实施例中,式I中A优选为Br。

[0053] 在本发明中,具有式II所示结构的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物为2-嘧啶氧基苯甲磺酸盐类化合物。在本发明的实施例中,式II中R和R'优选独立的为H、F、Cl或甲氧基。在本发明的实施例中,式II中X优选为十五烷基。在本发明的实施例中,式II中B优选为Na。

[0054] 在本发明中,具有式III所示结构的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物为2-嘧啶氧基苯甲有机硫酸盐类化合物。在本发明的实施例中,式III中R和R'优选独立的为H、F、Cl或甲氧基。在本发明的实施例中,式III中X优选为十二烷基。在本发明的实施例中,式III中B优选为Na。

[0055] 本发明提供了上述技术方案所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物的制备方法,包括以下步骤:

[0056] 将2-嘧啶氧基苯甲酸类化合物、非质子溶剂与有机盐混合,在催化剂作用下,于-10~150℃下进行取代反应0.5~48h,得到2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物;

[0057] 所述有机盐为季铵盐、磺酸盐或有机硫酸盐。

[0058] 在本发明中,所述2-嘧啶氧基苯甲酸类化合物、非质子溶剂、催化剂和有机盐的摩尔比优选为1:(100~1000):(0.001~2):(1~10),更优选为1:(200~800):(0.05~1.5):(2~8),最优选为1:(400~600):(0.5~1):(3~6)。

[0059] 在本发明中,所述2-嘧啶氧基苯甲酸类化合物种类的选择与所述具有式I、式II或式III所示结构的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物相对应。在本发明的实施例中,所述2-嘧啶氧基苯甲酸类化合物具体可为2-嘧啶氧基苯甲酸、(4-氟)-2-嘧啶氧基苯甲酸、(5-甲氧基)-2-嘧啶氧基苯甲酸、(4-甲氧基)-2-嘧啶氧基-5-氯苯甲酸、(4-甲氧基)-2-嘧啶氧基-5-甲氧基苯甲酸或(4-氯)-2-嘧啶氧基-5-甲氧基苯甲酸。

[0060] 在本发明中,所述季铵盐、磺酸盐或有机硫酸盐种类的选择与所述具有式I、式II或式III所示结构的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物相对应。

[0061] 在本发明的实施例中,所述季铵盐优选为1-溴-N,N,N三甲基十二烷溴化铵。

[0062] 在本发明的实施例中,所述磺酸盐优选为1-溴-十五烷磺酸钠。

[0063] 在本发明的实施例中,所述有机硫酸盐优选为1-溴-十二烷硫酸钠。

[0064] 在本发明中,所述催化剂优选包括氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、硫酸氢钠、硫酸氢钾、碘、二氯亚砷、三乙胺、吡啶、硅钨酸或磺化硅胶。

[0065] 本发明对于所述非质子溶剂的种类没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的非质子溶剂即可。在本发明中,所述非质子溶剂优选包括乙酸乙酯、丙酮、氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯、二氧六环、四氢呋喃或N,N-二甲基甲酰胺。

[0066] 在本发明中,所述取代反应的温度为-10~150℃,优选为10~140℃,更优选为50~130℃,最优选为80~120℃;所述取代反应的时间为0.5~48h,优选为8~43h,更优选为18~38h,最优选为24~36h。

[0067] 在本发明中,所述取代反应优选在搅拌条件下进行;所述搅拌的速率优选为400~800rpm,更优选为500~700rpm。

[0068] 完成所述取代反应后,本发明优选将所得物料进行后处理,得到具有式I、式II或式III所示结构的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物。在本发明中,所述后处理优选包括以下步骤:

[0069] 将所述物料过滤,去除滤液中的溶剂,然后将去除溶剂后所得剩余物料依次进行碱洗、萃取、水洗、干燥,得到干燥物料;

[0070] 去除所述干燥物料中的溶剂,经柱层析分离,得到具有式I、式II或式III所示结构的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物。

[0071] 完成所述取代反应后,本发明优选将所得物料过滤,去除滤液中的溶剂,然后将去除溶剂后所得剩余物料依次进行碱洗、萃取、水洗、干燥,得到干燥物料。本发明对于去除滤液中的溶剂时所采用的方式没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的去除溶剂的技术方案即可。本发明优选采用减压蒸馏去除所述滤液中的溶剂。在本发明中,进行所述碱洗时所采用的碱性溶液优选包括饱和碳酸氢钠水溶液或饱和氢氧化钠水溶液。在本发明中,进行所述萃取所采用的萃取剂优选包括乙酸乙酯或二氯甲烷;所述萃取的次数优选为2~4次,更优选为3次;每次萃取所采用的萃取剂的体积优选为15~25mL,更优选为20mL。本发明对于所述水洗没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的水洗的技术方案即可。在本发明中,进行所述干燥时优选采用干燥剂;本发明对所述干燥剂的种类没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的干燥剂即可,具体如无水硫酸钠或无水硫酸镁。

[0072] 得到干燥物料后,本发明优选去除所述干燥物料中的溶剂,经柱层析分离,得到具有式I、式II或式III所示结构的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物。本发明对于去除干燥物料中的溶剂时所采用的方式没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的去除溶剂的技术方案即可。本发明优选采用减压蒸馏去除所述干燥物料中的溶剂。在本发明中,所述柱层析分离过程中采用的洗脱剂优选包括乙酸乙酯和石油醚;所述乙酸乙酯和石油醚的体积比优选为(0.5~1.5):(0.5~1.5),更优选为(0.8~1.2):(0.8~1.2),最优选为1:1。

[0073] 本发明提供了一种水面杂草除草剂,包括以下组分:

[0074] 1wt%~99wt%的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物;

[0075] 余量的载体;

[0076] 所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物为权利要求1~5任一项所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物或权利要求6~8任一项所述制备方法制备得到的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物中的一种或几种。

[0077] 在本发明中,所述水面杂草除草剂优选包括1wt%~99wt%的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物,更优选为10wt%~80wt%,最优选为30wt%~60wt%。在本发明中,所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物优选为上述技术方案中所述具有式I、式II和式III所示结构的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物中的一种或几种。当所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物为具有式I、式II和式III所示结构的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物中的两种或三种的混合物时,本发明对于各组分的添加量没有特殊的限定,采用任意的添加量均可。

[0078] 在本发明中,所述水面杂草除草剂优选包括余量的载体。本发明对于所述载体的种类没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的农业上可接受的液体载体或固体载体均可,具体如吐温、司班、二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺和羧甲基纤维素钠中的一种或几种。在本发明中,当所述载体为两种或两种以上组分的混合物时,本发明对于各组分的添加量没有特殊的限定,采用任意的添加量均可。

[0079] 本发明对于所述水面杂草除草剂的制备方法没有特殊的限定,直接将所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物和载体进行混合即可。本发明对于所述混合没有特殊的限定,能够将物料混合均匀即可。

[0080] 本发明对于所述水面杂草除草剂所能防除的水面杂草的种类没有特殊的限定,本发明提供的水面杂草除草剂所能防除的水面杂草包括一年生或多年生阔叶杂草和/或禾本科杂草,具体如稻田稗草或稻田耳叶水苋。

[0081] 本发明对于所述水面杂草除草剂的施用方式没有特殊的限定,直接将所述水面杂草除草剂施用于水面即可,具体可以将所述水面杂草除草剂滴入或倒入水面。

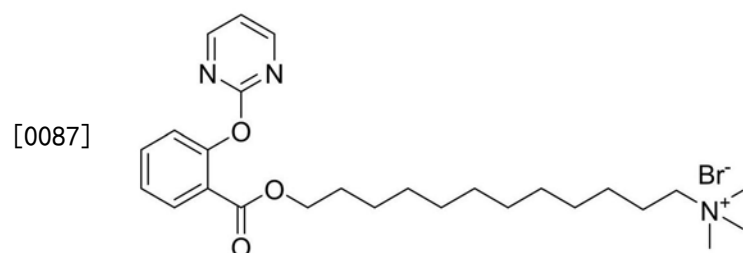
[0082] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0083] 实施例1

[0084] 将2-嘧啶氧基苯甲酸(1mmol),1-溴-N,N,N三甲基十二烷溴化铵(5mmol)、氢氧化钠(2mmol)和二甲基亚砜(800mmol)混合,在500rpm搅拌速率下,于120℃下进行取代反应24h;

[0085] 将所得物料过滤、减压蒸馏去除所得滤液中的溶剂,用饱和氢氧化钠水溶液洗涤,用二氯甲烷萃取(3×20mL),水洗,用无水硫酸钠干燥,得到干燥物料;

[0086] 减压蒸馏去除所得干燥物料中的溶剂,采用乙酸乙酯和石油醚混合溶剂作洗脱剂(乙酸乙酯和石油醚的体积比为1:1),经柱层析分离,得到淡黄色液体,即为N,N,N-三甲基-12-((2-(嘧啶-2-氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基-1-溴化铵,结构如下:



[0088] 所述N,N,N-三甲基-12-((2-(嘧啶-2-氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基-1-溴化铵

的氢谱为： ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz, ppm) δ 8.40 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.70-7.18 (m, 3H), 6.91 (m, 1H), 6.61 (m, 1H), 4.29 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 3.31 (m, 9H), 3.2 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 1.72-1.27 (m, 20H)。

[0089] 所述N,N,N-三甲基-12-((2-(嘧啶-2-氧基)苯甲醛基)氧基)十二烷基-1-溴化铵的产率为55%。

[0090] 按质量比20:80计,将所述N,N,N-三甲基-12-((2-(嘧啶-2-氧基)苯甲醛基)氧基)十二烷基-1-溴化铵与N,N-二甲基甲酰胺混合后滴入水面,发现自动扩散形成一层薄膜,所述N,N,N-三甲基-12-((2-(嘧啶-2-氧基)苯甲醛基)氧基)十二烷基-1-溴化铵的水面浓度为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$,72h对稻田稗草的防除效果为78%。

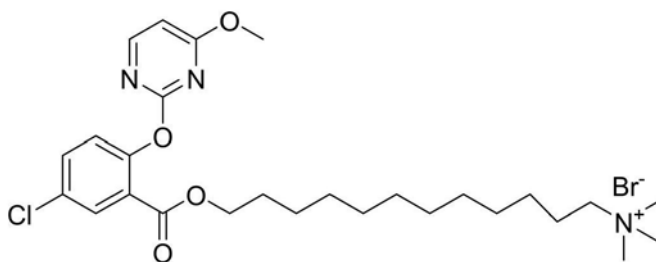
[0091] 实施例2

[0092] 将(4-甲氧基)-2-嘧啶氧基-5-氯苯甲酸(1mmol),1-溴-N,N,N三甲基十二烷溴化铵(5mmol)、氢氧化钾(2mmol)和二甲基亚砜(800mmol)混合,在400rpm搅拌速率下,于 120°C 下进行取代反应24h;

[0093] 将所得物料过滤、减压蒸馏去除所得滤液中的溶剂,用饱和氢氧化钠水溶液洗涤,用二氯甲烷萃取($3\times 20\text{mL}$),水洗,用无水硫酸钠干燥,得到干燥物料;

[0094] 减压蒸馏去除所得干燥物料中的溶剂,采用乙酸乙酯和石油醚混合溶剂作洗脱剂(乙酸乙酯和石油醚的体积比为1:1.2),经柱层析分离,得到淡黄色液体,即为12-((5-氯-2-((4-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)-N,N,N-三甲基十二烷基-1-溴化铵,结构如下:

[0095]



[0096] 所述12-((5-氯-2-((4-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)-N,N,N-三甲基十二烷基-1-溴化铵的氢谱为： ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz, ppm) δ 8.70 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.45 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 6.81 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 6.01 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 4.29 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.31 (m, 9H), 3.20 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 1.72-1.24 (m, 20H)。

[0097] 所述12-((5-氯-2-((4-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)-N,N,N-三甲基十二烷基-1-溴化铵的产率为34%。

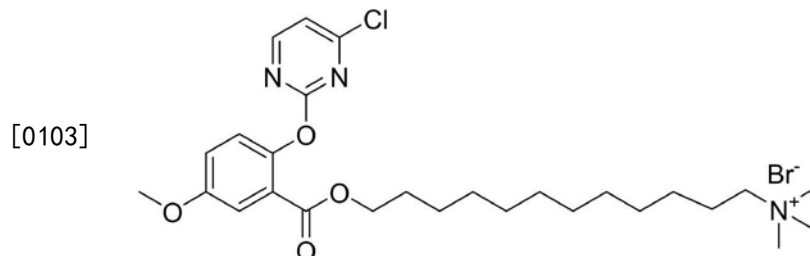
[0098] 按质量比30:70计,将所述12-((5-氯-2-((4-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)-N,N,N-三甲基十二烷基-1-溴化铵与N,N-二甲基甲酰胺混合后滴入水面,发现自动扩散形成一层薄膜,所述12-((5-氯-2-((4-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)-N,N,N-三甲基十二烷基-1-溴化铵的水面浓度为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$,72h对稻田稗草的防除效果为61%。

[0099] 实施例3

[0100] 将(4-氯)-2-嘧啶氧基-5-甲氧基苯甲酸(1mmol),1-溴-N,N,N三甲基十二烷基季铵盐(5mmol)、氢氧化钠(2mmol)和二甲基亚砜(1000mmol)混合,在600rpm搅拌速率下,于 125°C 下进行取代反应24h;

[0101] 将所得物料过滤、减压蒸馏去除所得滤液中的溶剂,用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤,用乙酸乙酯萃取(3×20mL),水洗,用无水硫酸钠干燥,得到干燥物料;

[0102] 减压蒸馏去除所得干燥物料中的溶剂,采用乙酸乙酯和石油醚混合溶剂作洗脱剂(乙酸乙酯和石油醚的体积比为1.2:1),经柱层析分离,得到淡黄色液体,即为12-((2-((4-氯嘧啶-2-基)氧基)-5-甲氧苯甲酰基)氧基)-N,N,N-三甲基十二烷基-1-溴化铵,结构如下:



[0104] 所述12-((2-((4-氯嘧啶-2-基)氧基)-5-甲氧苯甲酰基)氧基)-N,N,N-三甲基十二烷基-1-溴化铵的氢谱为:¹H NMR(CDCl₃, 400MHz, ppm) δ8.98(d, J=8.0Hz, 1H), 7.31(s, 1H), 7.01-6.92(m, 2H), 6.67(m, 1H), 4.30(t, J=6.0Hz, 2H), 3.79(s, 3H), 3.33(m, 9H), 3.18-2.93(m, 2H), 1.77-1.26(m, 20H)。

[0105] 所述12-((2-((4-氯嘧啶-2-基)氧基)-5-甲氧苯甲酰基)氧基)-N,N,N-三甲基十二烷基-1-溴化铵的产率为55%。

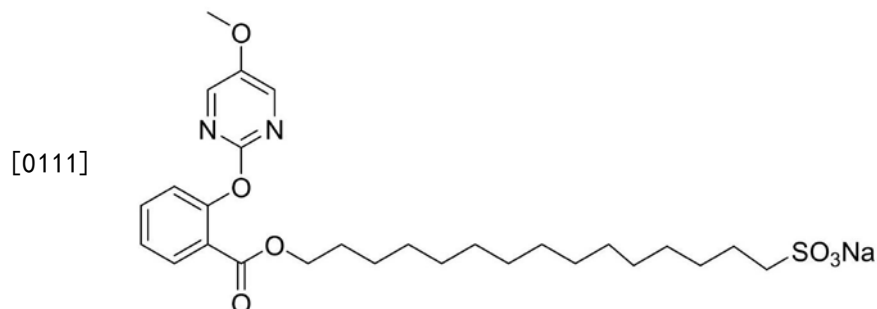
[0106] 按质量比15:85计,将所述12-((2-((4-氯嘧啶-2-基)氧基)-5-甲氧苯甲酰基)氧基)-N,N,N-三甲基十二烷基-1-溴化铵与N,N-二甲基甲酰胺混合后滴入水面,发现自动扩散形成一层薄膜,所述12-((2-((4-氯嘧啶-2-基)氧基)-5-甲氧苯甲酰基)氧基)-N,N,N-三甲基十二烷基-1-溴化铵的水面浓度为0.5g/m², 72h对稻田稗草的防除效果为43%。

[0107] 实施例4

[0108] 将(5-甲氧基)-2-嘧啶氧基苯甲酸(1mmol), 1-溴-十五烷磺酸钠(5mmol)、氢氧化钾(2mmol)和二甲基亚砜(600mmol)混合,在500rpm搅拌速率下,于120℃下进行取代反应36h;

[0109] 将所得物料过滤、减压蒸馏去除所得滤液中的溶剂,用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤,用乙酸乙酯萃取(3×20mL),水洗,用无水硫酸钠干燥,得到干燥物料;

[0110] 减压蒸馏去除所得干燥物料中的溶剂,采用乙酸乙酯和石油醚混合溶剂作洗脱剂(乙酸乙酯和石油醚的体积比为1:1),经柱层析分离,得到淡黄色液体,即为15-((2-((5-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十五烷基-1-磺酸钠,结构如下:



[0112] 所述15-((2-((5-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十五烷基-1-磺酸钠的

氢谱为： ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz, ppm) δ 7.92 (m, 1H), 7.51-7.22 (m, 5H), 4.31 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.01 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 1.55-1.25 (m, 26H)。

[0113] 所述15-((2-((5-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十五烷基-1-磺酸钠的产率为47%。

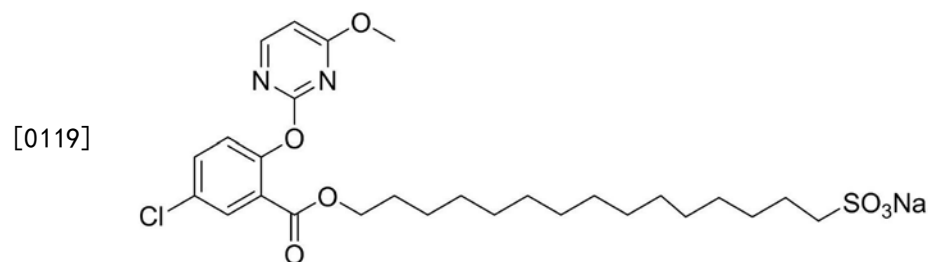
[0114] 按质量比30:70计,将所述15-((2-((5-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十五烷基-1-磺酸钠与二甲亚砜混合后滴入水面,发现自动扩散形成一层薄膜,所述15-((2-((5-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十五烷基-1-磺酸钠的水面浓度为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$,72h对稻田稗草的防除效果为67%。

[0115] 实施例5

[0116] 将(4-甲氧基)-2-嘧啶氧基-5-氯苯甲酸(1mmol),1-溴-十五烷磺酸钠(5mmol)、氢氧化钾(2mmol)和二甲亚砜(800mmol)混合,在800rpm搅拌速率下,于 120°C 下进行取代反应36h;

[0117] 将所得物料过滤、减压蒸馏去除所得滤液中的溶剂,用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤,用乙酸乙酯萃取($3\times 20\text{mL}$),水洗,用无水硫酸钠干燥,得到干燥物料;

[0118] 减压蒸馏去除所得干燥物料中的溶剂,采用乙酸乙酯和石油醚混合溶剂作洗脱剂(乙酸乙酯和石油醚的体积比为1:1.5),经柱层析分离,得到淡黄色液体,即为15-((5-氯-2-((4-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十五烷基-1-磺酸钠,结构如下:



[0120] 所述15-((5-氯-2-((4-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十五烷基-1-磺酸钠的氢谱为： ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz, ppm) δ 8.90 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.44 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 6.82 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 6.58 (m, 1H), 4.32 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.00 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 1.75-1.22 (m, 26H)。

[0121] 所述15-((5-氯-2-((4-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十五烷基-1-磺酸钠的产率为47%。

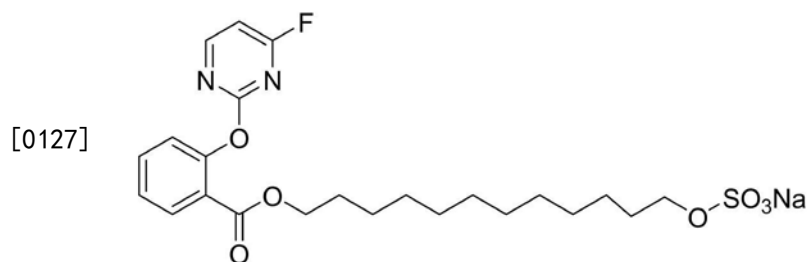
[0122] 按质量比70:30计,将所述15-((5-氯-2-((4-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十五烷基-1-磺酸钠与二甲亚砜混合后滴入水面,发现自动扩散形成一层薄膜,所述15-((5-氯-2-((4-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十五烷基-1-磺酸钠的水面浓度为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$,72h对稻田稗草的防除效果为53%。

[0123] 实施例6

[0124] 将(4-氟-)-2-嘧啶氧基苯甲酸(1mmol),1-溴-十二烷硫酸钠(5mmol)、碳酸钾(2mmol)和N,N-二甲基甲酰胺(600mmol)混合,在500rpm搅拌速率下,于 130°C 下进行取代反应36h;

[0125] 将所得物料过滤、减压蒸馏去除所得滤液中的溶剂,用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤,用乙酸乙酯萃取($3\times 20\text{mL}$),水洗,用无水硫酸钠干燥;得到干燥物料;

[0126] 减压蒸馏去除所得干燥物料中的溶剂,采用乙酸乙酯和石油醚混合溶剂作洗脱剂(乙酸乙酯和石油醚的体积比为1:1),经柱层析分离,得到淡黄色液体,即为12-((2-((4-氟嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基硫酸钠,结构如下:



[0128] 所述12-((2-((4-氟嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基硫酸钠的氢谱为:
 ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz, ppm) δ 9.31 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 7.73-7.22 (m, 3H), 6.89 (m, 1H), 6.17 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 4.32 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 4.02 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 1.75-1.27 (m, 20H)。

[0129] 所述12-((2-((4-氟嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基硫酸钠的产率为36%。

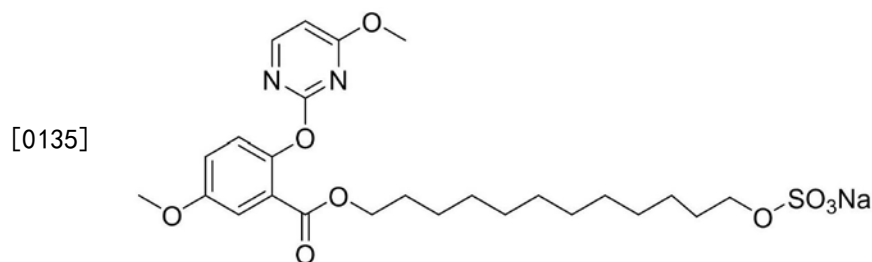
[0130] 按质量比15:85计,将所述12-((2-((4-氟嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基硫酸钠与吐温混合后滴入水面,发现自动扩散形成一层薄膜,所述12-((2-((4-氟嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基硫酸钠的水面浓度为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$, 72h对稻田耳叶水茛的防除效果为87%。

[0131] 实施例7

[0132] 将(4-甲氧基)-2-嘧啶氧基-5-甲氧基苯甲酸(1mmol), 1-溴-十二烷基硫酸钠(5mmol)、碳酸钠(2mmol)和N,N-二甲基甲酰胺(600mmol)混合,在500rpm搅拌速率下,于 130°C 下进行取代反应36h;

[0133] 将所得物料过滤、减压蒸馏去除所得滤液中的溶剂,用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤,用乙酸乙酯萃取($3\times 20\text{mL}$),水洗,用无水硫酸钠干燥;得到干燥物料;

[0134] 减压蒸馏去除所得干燥物料中的溶剂,采用乙酸乙酯和石油醚混合溶剂作洗脱剂(乙酸乙酯和石油醚的体积比为1:1.3),经柱层析分离,得到淡黄色液体,即为12-((5-甲氧基-2-((4-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基硫酸钠,结构如下:



[0136] 所述12-((5-甲氧基-2-((4-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基硫酸钠的氢谱为:
 ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz, ppm) δ 8.81 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 7.31 (s, 1H), 6.95-6.89 (m, 2H), 5.61 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 4.32 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 4.02 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 1.78-1.22 (m, 20H)。

[0137] 所述12-((5-甲氧基-2-((4-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基硫酸钠的产率为36%。

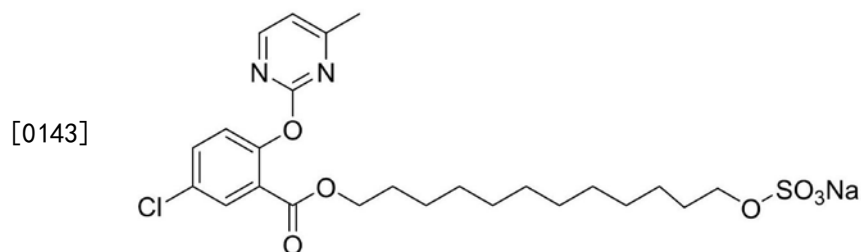
[0138] 按质量比20:80计,将所述12-((5-甲氧基-2-((4-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基硫酸钠与吐温和司盘混合后滴入水面,发现自动扩散形成一层薄膜,所述12-((5-甲氧基-2-((4-甲氧基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基硫酸钠的水面浓度为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$,72h对稻田耳叶水茛的防除效果为57%。

[0139] 实施例8

[0140] 将(4-甲基)-2-嘧啶氧基-5-氯苯甲酸(1mmol),1-溴-十二烷基硫酸钠(5mmol)、碳酸钾(2mmol)和N,N-二甲基甲酰胺(800mmol)混合,在600rpm搅拌速率下,于130℃下进行取代反应36h;

[0141] 将所得物料过滤、减压蒸馏去除所得滤液中的溶剂,用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤,用乙酸乙酯萃取($3 \times 20\text{mL}$),水洗,用无水硫酸钠干燥;得到干燥物料;

[0142] 减压蒸馏去除所得干燥物料中的溶剂,采用乙酸乙酯和石油醚混合溶剂作洗脱剂(乙酸乙酯和石油醚的体积比为1.5:1),经柱层析分离,得到淡黄色液体,即为12-((5-氯-2-((4-甲基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基硫酸钠,结构如下:



[0144] 所述12-((5-氯-2-((4-甲基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基硫酸钠的氢谱为: ^1H NMR(CDCl_3 ,400MHz,ppm) δ 8.65(d, $J=8.0\text{Hz}$,1H) 7.73(s,1H),7.38(m,1H),6.83-6.67(m,2H),4.32(t, $J=6.0\text{Hz}$,2H),4.02(t, $J=6.0\text{Hz}$,2H),2.42(s,3H),1.78-1.25(m,20H)。

[0145] 所述12-((5-氯-2-((4-甲基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基硫酸钠的产率为36%。

[0146] 按质量比95:5计,将所述12-((5-氯-2-((4-甲基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基硫酸钠与吐温混合后滴入水面,发现自动扩散形成一层薄膜,所述12-((5-氯-2-((4-甲基嘧啶-2-基)氧基)苯甲酰基)氧基)十二烷基硫酸钠的水面浓度为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$,72h对稻田耳叶水茛的防除效果为47%。

[0147] 由以上实施例可以看出,以本发明提供的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物为活性成分的水面杂草除草剂施用省时省力,所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物接触水面后,就能够在水面自动扩散形成一层分子薄膜,无需采用喷雾施用等耗时耗力的方式,直接施用于水面后,即可作用于水面杂草,发挥除草活性;同时,所述2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物可以通过毛细作用沿水面杂草的茎秆向上爬,进一步被吸收后发挥高效除草效果。在2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物水面浓度为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 的条件下,以本发明提供的2-嘧啶氧基苯甲酸衍生物为活性成分的水面杂草除草剂72h对稻田稗草的防除效果达78%,对稻田耳叶水茛的防除效果达57%。

[0148] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。