

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88108904.4

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C07D239 / 60

[45]授权公告日 1994年5月25日

[24]颁证日 94.2.27

[21]申请号 88108904.4

[22]申请日 88.12.22

[30]优先权

[32]87.12.22[33]JP[31]324964 / 87

[73]专利权人 古米埃化学工业株式会社

地址 日本东京都

共同专利权人 伊哈拉化学工业株式会社

[72]发明人 和田信英 草野章次 丰川泰文

C07D239 / 52

[74]专利代理机构 上海专利事务所

C07D403 / 12 A01N 43 / 54

代理人 张绮霞

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 嘧啶衍生物及其盐的制备方法

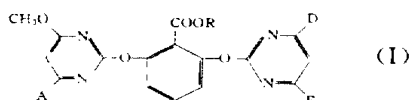
[57]摘要

一种用以制备式(I)嘧啶衍生物或其盐的方法,该法包括使式(II)化合物与式(III)及(IV)化合物进行反应,并且在需要时,将上述制得的式(I)嘧啶衍生物进一步与一无机或有机离子反应,以得到式(I)化合物的盐类。

1

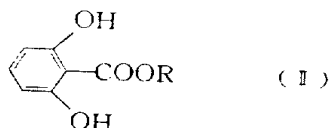
## 权利要求书

## 1.一种用以制备具有分子式 (I)

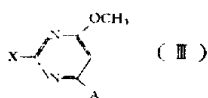


的嘧啶衍生物或其盐的方法, 式中 R 是氢原子、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_n\text{R}_1$  (其中  $\text{R}_1$  是低级烷基, n 是 0 至 2 的整数) 或  $-\text{N}=\text{C} < \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_1 \end{matrix}$  (其中  $\text{R}_1$  是低级烷基), A 是氯原子或甲氧基, 而 D 和 E 可以是相同或不同的, 各自是氢原子、卤素原子、低级烷基、低级烷氧基或低级氟代烷氧基; 该法包括

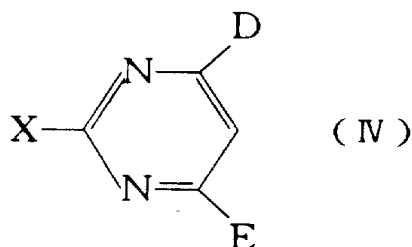
## (a) 使具有分子式 (II)



的 2, 6-二羟基苯甲酸酯 (式 (II) 中 R 的定义同前) 与具有下述分子式 (III)



的 2-取代 4, 6-双取代嘧啶 (式中 A 的定义同前, 而 X 是卤素原子、低级烷基磺酰基或苄基磺酰基) 在碱的存在下进行反应, 然后将所得产物与分子式为 (IV)



(式中 D 和 E 义同前) 的化合物反应 (该反应可将产物不经分离或分离后进行); 或

(b) 使分子式为 (II) 的化合物首先与分子式为 (IV) 的化合物反应, 然后将所得产物与分子式为 (III) 的化合物反应 (该反应可在将产物不经分离

2

或分离后进行); 或

(C) 当分子式为 (III) 的与分子式为 (IV) 的化合物相同时, 分子式为 (II) 的化合物是与二倍数量的分子式为 (III) 的化合物进行反应。

并且, 在需要时, 将上述制得的分子式为 (I) 的化合物进一步与一无机或有机阳离子反应, 以得到化合物 (I) 与所述无机或有机阳离子的盐。

2.根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于 D 和 E 可以是相同或不同的, 各自是氢原子、甲氧基或乙氧基。

3.根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于 D 和 E 可以是相同或不同的, 各自是氢原子或甲氧基。

4.根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于 A 是甲氧基, D 和 E 各自是甲氧基。

5.根据权利要求 1 至 2 中任一条所述的方法, 其特征在于 R 是氢原子。

6.根据权利要求 1 至 2 中任一条所述的方法, 其特征在于 R 是  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{SOC}_2\text{H}_5$  或  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 。

7.根据权利要求 1 至 4 中任一条所述的方法, 其特征在于所述的盐是碱金属盐、碱土金属盐、过渡金属盐或有机或无机铵盐。

8.根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于所述的盐是三乙醇胺盐、铵盐、钠盐、钾盐或钙盐。

9.根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于分子式 (I) 的化合物是 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸, 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸异丙基铵, 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸钠, 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸三(2-羟乙基) 铵, 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸双(2-羟乙基) 铵, 双{2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸} 钙, 或 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸铵。

本发明涉及一种新颖的嘧啶衍生物或其盐、它们的制备方法、含有这类物质的除草剂、以及应用

3

它们进行除草的方法。

美国专利 4, 248, 619 和 4, 427, 437, 以及 "Agr. Biol. Chem. Vol. 30, No.9, p.896 (1966)" 中揭示了 2-苯氧基嘧啶衍生物具有除草效能。

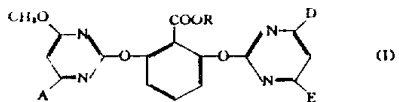
然而, 在这些参考文献中所揭示的化合物的缺点在于它们的除草效能不够。

本发明人已对嘧啶衍生物进行了广泛的研究, 目的在于研制一种具有较优良的除草效能的化合物, 结果发现, 在苯氧基嘧啶衍生物的嘧啶和苯环的特定位置上引入取代基的本发明之化合物对多年生杂草及一年生杂草显现出优良的除草效能, 同时, 它们对作物, 特别是稻和小麦具有高度的安全性。

换句话说, 若与美国专利 4, 248, 619 中所揭示的化合物相比, 本发明之化合物的除草效能, 特别是在出土后处理的除草效能方面胜过前者。而且, 本发明之化合物具有广谱的除草范围, 它们能以比较低的剂量控制诸如普通苍耳 (*Xanthium strumarium*) 牵牛花 (*Ipomoea spp*) 和莎草 (*purple nutsedge*) (*Cyperus rotundus*) 之类的一般难以控制的杂草。而且, 因为对有效地控制杂草所需的剂量低, 所以本发明的化合物对稻具有高度的安全性。

本发明已在这些发现的基础上得以完成。

本发明有提供了一种具有下述分子式的嘧啶衍生物或其盐:



式中, R 是氢原子、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_n\text{R}_1$  (其中  $\text{R}_1$  是低级烷基, 而 n 是 0 至 2 的整数) 或  $-\text{N}=\text{C} < \text{R}_1$  (其中每个  $\text{R}_1$  均是低级烷基); A 是氯原子或甲氧基; 而 D 和 E 可以是相同或不同的, 各自是氢原子、卤素原子、低级烷基、低级烷氧基或卤代低级烷氧基。

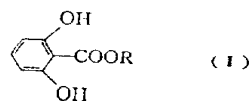
本发明也提供了一种除草剂, 它含有除草有效量的分子式(I)的嘧啶衍生物或其盐, 以及农用辅助剂。

而且, 本发明提供了一种杀死杂草的方法, 该法包括将除草有效量的分子式 (I) 之嘧啶衍生物

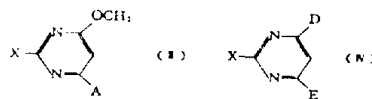
4

或其盐施加到被防治的区域。

本发明也提供一种制备分子式 (I) 的嘧啶衍生物的方法, 该法包括使分子式 (II)

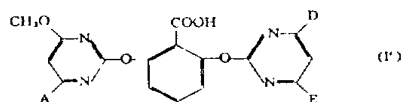


的 2, 6-二羟基苯甲酸酯 (式中 R 的定义同前) 与分子式 (III) 和 / 或 (IV)

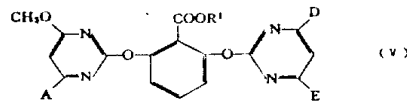


的 2-取代 4, 6-双取代嘧啶 (式中 A, D 和 E 的定义均如前述, 而 X 是卤素原子、烷基磺酰基或苄基磺酰基) 在碱的存在下进行反应。

另外, 本发明提供了一种制备分子式 (I')

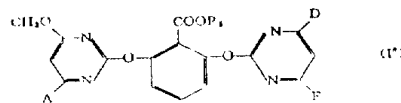


的 2, 6-双[ (4, 6-双取代嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸 (式中 A, D 和 E 的定义均如前述) 的方法, 该法包括使分子式 (V)



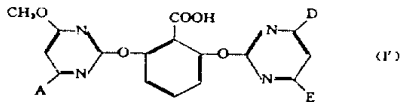
的化合物进行水解、氢化或去除羧基保护基的反应, 而上述式 (V) 中的 A, D 和 E 的定义均如前述,  $\text{R}_1$  是选用低级烷基磺基乙基、甲氧苄基和三甲基硅烷基乙基所组成的组。

而且, 本发明提供了一种制备具有分子式 (I'')



5

之化合物的方法，式中 A、D 和 E 的定义同前，而  $R_5$  是  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SR}_1$  (其中  $R_1$  是低级烷基) 或  $-\text{N}=\text{C}<\begin{matrix} R_1 \\ R_1 \end{matrix}$  (其中每一个 R 均是低级烷基)，该法包括使具有分子式 (I')



的 2, 6-双[ (4, 6-双取代嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸与烷基化剂或醇进行酯化反应 (式 (I') 中的 A、D 和 E 的定义同前)。

以下将参照实施例对本发明进行详细的描述。

在式 (I) 中，各个  $R_1$ 、D 和 E 的低级烷基宜是  $\text{C}_1-\text{C}_4$  的烷基，各个 D 和 E 的低级烷氧基宜是  $\text{C}_1-\text{C}_4$  的烷氧基，卤素取代的低级烷氧基宜是卤素取代的  $\text{C}_1-\text{C}_4$  的烷氧基。

D 和 E 可以是相同或不同的，各自最好是氢原子、甲氧基或乙氧基，其中尤以氢原子或甲氧基为佳。当分子式 (I) 的化合物中 A 是甲氧基，而 D 和 E 各自为甲氧基时，此种化合物更佳。

在分子式 (I) 中，R 宜为氢原子， $-\text{C}_2-\text{H}_4\text{SCH}_3$ ， $-\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5$ ， $-\text{C}_2\text{H}_4\text{SOC}_2\text{H}_5$  或  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 。

分子式 (I) 之嘧啶衍生物的盐可以是碱金属盐、碱土金属盐、过渡金属盐或有机铵盐，其中尤以三乙醇胺盐、二乙醇胺盐、铵盐、钠盐、钾盐或钙盐为更佳。

以下将本发明之化合物的典型例子示于表 1。表中给出的化合物编号可参照下述说明书的描述。

(表 1 见文后)

在本发明的化合物中，苯甲酸衍生物 (其中 R 是氢原子) 或其盐显示出特别优良的除草效能。1, 17, 18, 19, 20, 21 和 22 号化合物的特别优越之处在于它们具有优良的除草效能，对作物 (特别是稻和小麦) 基本上无植物毒性。

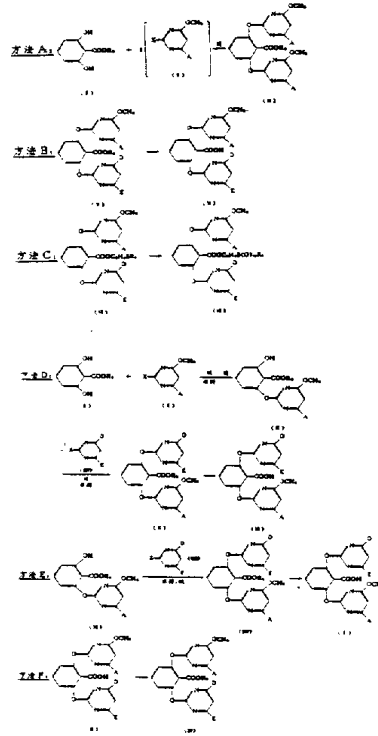
本发明的化合物可按下述方法制备。

在本发明的化合物中，苯甲酸衍生物 (其中 R 是氢原子) 或其盐显示出特别优良的除草效能。1, 17, 18, 19, 20, 21 和 22 号化合物的特别优越之处在于它们具有优良的除草效能，对作物 (特

6

别是稻和小麦) 基本上无植物毒性。

本发明的化合物可按下述方法制备。



分子式 (I) 中 R 是氢原子的化合物可至少用 3 当量的碱，按照方法 A 进行反应，然后进行酸化而制得。

另外，该化合物也可通过用氢催化还原分子式 (V) 的化合物而进行制备。

方法 C

分子式 (I) 中 R 是  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_m\text{R}_1$  (其中  $R_1$  的定义同前，m 是 1 或 2 整数) 时的化合物可借助于氧化剂，在溶剂中将分子式 (VII) 的化合物进行氧化而制得。

方法 D

分子式 (IX) 的化合物可通过使 1 当量的分子式 (II) 的化合物与 1 当量的分子式 (III) 的化合物进行反应而制备。然而将其分离 (或不进行分离) 后，使分子式 (IX) 的化合物与分子式 (X III) 的化合物反应，由此制得分子式 (X) 的化合物。按照方法 B，可从分子式 (X) 的化合物制备分子式 (XI) 的化合物。

方法 E

分子式 (XI V) 的化合物可按照方法 A 或

D, 从分子式 (XII) 和 (XIII) 的化合物制得。当  $R_4$  是三甲基硅烷基乙基时, 使其与氟化四丁铵三水合物反应, 以得到分子式 (I) 的化合物。

#### 方法 F

分子式 (VI) 之化合物用羰基二咪唑、亚硫酸氯、草酰氯 (oxalic acid chloride) 或碳酰氯进行咪唑基改性或卤化, 然后使之与二烷基酮肟反应, 由此得到分子式 (XV) 的化合物。

使由此制得的 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸与等量的碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化钾或氯化钠反应, 可使之转化成它的碱金属盐。

然后, 可使上述碱金属盐与氯化钙反应, 或使相应的苯甲酸与碳酸钙或氯化钙反应, 由此得到碱土金属盐。此外, 可使碱金属盐与氯化铁反应, 以得到铁盐之类的过渡金属盐。

而且, 通过使苯甲酸与脂族胺 (如伯胺、仲胺、叔胺、二乙醇胺、三乙醇胺、烷氧基烷基胺、环己胺或吗啉) 或芳族胺 (如苯胺或萘胺) 反应, 而使前者转化成有机铵盐。

以下将参照实施例对本发明作进一步详细描述。然而, 应该明白, 本发明决非限于这类具体的实施例。

#### 例 1

2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸 (1 号化合物) 的制备

将 2.0 克 (3.8 毫摩尔) 2, 6-双(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基氧) 苯甲酸苯酯 (熔点 130-132°C) 溶于甲醇中, 然后将该溶液加到预先用乙酸和甲醇浸湿的 0.3 克的 10% 钨-碳中。接着在大气压下引入氢, 以进行催化还原反应。当氢的吸收停止时, 可认为反应已终止, 将反应液过滤。在减压下使滤液浓缩, 然后在残留物中加入乙酸乙酯和水, 以进行液相分离。乙酸乙酯层相继用水洗涤、干燥和浓缩。由此所得的晶体用己烷洗涤, 最终得到 1.0 克熔点为 148-150°C 的白色粉末。

#### 例 2

2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸 (1 号化合物) 的制备

使用 5.5 克 (10 毫摩尔) 4-甲氧基苄基 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸酯 (熔点: 82-83°C), 并按照例 1 中所述的同样方式进

行操作, 由此得到 3.0 克所需的化合物, 呈白色粉末状, 熔点为 148-150°C。

#### 例 3

2-乙亚磺酰基乙基 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸酯 (4 号化合物)

将 24.0 克 (46.3 毫摩尔) 2-乙硫基乙基 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸酯溶于氯仿中。在用冰冷却下, 将 8.8 克间氯过苯甲酸(酯) 溶于氯仿中, 然后在 5-10°C 下, 将此溶液滴加到前述溶液中。使混合物在相同温度下反应 1 小时后, 加入亚硫酸钠水溶液, 并使混合物进行液相分离。有机层相继用碳酸氢钠水溶液洗涤、干燥和浓缩, 由此得到 23.5 克淡褐色的粘稠物质。使该物质固化, 所得固体的熔点为 88-90°C。

#### 例 4

2-(4-氯-6-甲氧基嘧啶-2-基) 氧-6-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧苯甲酸 (6 号化合物) 的制备。

1) 2-(4-氯-6-甲氧基嘧啶-2-基) 氧-6-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧苯甲酸三甲基硅烷基乙酯的制备

将 NaH (0.4 克, 纯度: 60%) 悬浮在 50 毫升四氢呋喃 (THF) 中。然后向此悬浮液加入 6-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧基水杨酸三甲基硅烷基乙酯 (3.0 克), 并将上述混合物在室温下搅拌 30 分钟。然后向此混合物加入 4-氯-6-甲氧基-2-甲基磺酰嘧啶 (1.8 克), 并使此混合物在室温下再搅拌 12 小时。反应完毕后, 加入水, 并用乙醚对混合物进行萃取。乙醚层用无水硫酸镁干燥, 除去水分后, 在减压下蒸出溶剂。由此得到的粗萃取物用硅胶柱色层分离法提纯, 最终得到呈淡黄色液体的上述标题化合物 (4.0 克)。

2) 2-(4-氯-6-甲氧基嘧啶-2-基) 氧-6-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧苯甲酸的制备

将 4.0 克 2-(4-氯-6-甲氧基嘧啶-2-基) 氧-6-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧基甲酸三甲基硅烷基乙酯溶于 30 毫升 DMF (二甲基甲酰胺) 中。然后向此溶液加入氟化四丁铵三水合物 (5.9 克), 并将混合物在室温下搅拌 15 分钟。反应完毕后, 加入水和少量的硫酸氢钾水溶液, 接着用乙酸乙酯萃取。有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤后, 用无水硫酸镁除去水分。在减压下蒸出溶剂

9

后, 所得晶体用己烷与异丙醚 (IPE) 的混合物洗涤, 最终得到白色晶体状的上述标题化合物 (3.2 克) (熔点: 150–152℃)。

## 例 5

2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸异丙基铵 (17 号化合物) 的制备

将 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸 (2.0 克) 和异丙胺 (1.0 克) 溶于 30 毫升 THF 中, 然后使混合物在室温下搅拌 12 小时。将反应液浓缩, 由此沉淀出的晶体用己烷洗涤, 最终得到 1.9 克上述标题化合物, 呈白色晶体状 (熔点: 99–102℃)。

## 例 6

2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸的异亚丙基氨基酯 (23 号化合物) 的制备

将 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸 (3.0 克) 和 N, N'-羰基二咪唑 (1.2 克) 溶于 50 毫升 THF 中, 该溶液在加热下回流 15 分钟。然后向此反应液加入丙酮脒 (0.6 克), 并使该混合物在加热下再回流 16 小时。

反应完毕后, 加入水, 然后用乙酸乙酯对该混合液进行萃取。有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤后, 用无水硫酸镁除去水分。接着再在减压下蒸出溶剂。由此得到的粗萃取物用硅胶柱色层分离法提纯, 最终得 2.1 克上述标题化合物, 呈白色晶体状 (熔点: 114–117℃)。

## 例 7

2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸三(2-羟乙基) 铵 (19 号化合物)

将 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸 (2.0 克) 和三乙醇胺 (0.7 克) 溶于 30 毫升 THF 中, 然后将此溶液在室温下搅拌 12 小时。

将反应液浓缩, 由此沉淀出的晶体用己烷洗涤, 最终得到 2.4 克上述标题化合物, 呈白色晶体状 (熔点: 103–110℃)。

## 例 8

2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸铵 (22 号化合物)

将 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸 (5.1 克) 和 28% 氨水 (1.7 克) 与 THF/乙醇混合溶剂混合。沉淀析出的晶体用丙酮洗涤, 由此得到 3.7 克上述标题化合物, 呈白色晶体状

10

(熔点: 135–140℃)。

## 例 9

2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸甲硫基乙酯 (2 号化合物的制备)

将 2, 6-二羟基苯甲酸硫基乙酯 (4.5 克) 溶于 DMF 中, 并向其内加入 60% 氢氧化钠 (1.6 克)。然后再加入 2-氯-4, 6-二甲氧基嘧啶 (3.5 克), 使该混合物在 90–110℃ 的温度范围内加热和反应 2 小时。接着将该反应液倾入冰水中, 并用乙酸乙酯萃取二次。乙酸乙酯层用水洗涤后, 用无水硫酸钠除去水分。经过过滤除去无机物质后, 在减压下蒸出溶剂。残留物用柱色层分离法提纯, 最终得到上述标题化合物, 为无色粘稠状液体 ( $n_D^{20}$ : 1.5706)。

## 例 10

2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸 (1 号化合物) 的制备

将 60% 氢氧化钠 (1.4 克) 悬浮在 THF 中, 然后向此悬浮液加入 2, 6-二羟基苯甲酸苄酯, 并使混合物在室温下搅拌 15 分钟。接着向其内加入 4, 6-二甲氧基-2-甲基磺酰基嘧啶 (7.8 克), 并使混合物在加热回流下反应 8 小时。

冷却后, 将反应液倾入水中, 并用乙醚萃取。有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤后, 用无水硫酸镁除去水分。在减压下蒸出溶剂后, 残留物用硅胶柱色层分离法提纯, 由此得到 2.0 克白色晶体状的 6-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧基水杨酸苄酯 (熔点: 63–65℃)。

使由此得到的 6-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧基水杨酸苄酯按例 4 中的同样方式与 4, 6-二甲氧基-2-甲基磺酰基嘧啶反应, 得到 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸苄酯 (熔点: 130–132℃, 为白色针状晶体)。

使由此得到的 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸苄酯按例 1 中所述的同样方式进行水解, 最终得到白色粉末状的 2, 6-双[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 氧]苯甲酸 (熔点: 148–150℃)。

## 例 11

2, 6-双[(4-氯-6-甲氧基) 嘧啶-2-基] 氧]苯甲酸 (12 号化合物) 的制备

将 60% 氢化钠 (1.6 克) 悬浮在 THF 中, 然后向该悬浮物加入 2, 6-二羟基苯甲酸 (2.0 克), 并使混合物在室温下搅拌 30 分钟。接着再向其内加入 4-氯-6-甲氧基-2-甲基磺酰嘧啶 (5.8 克), 并让混合物在室温下反应 2 天。

反应后, 将反应液倾入水中, 并用乙酸乙酯萃取。有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤后, 用无水硫酸钠除去水分。在减压下蒸出溶剂后, 残留物用柱色谱分离法提纯, 由此得到 1.6 克上述标题化合物, 呈淡黄色晶体状 (熔点: 149-150°C)。

本发明的除草组合物包括除草有效量的本发明之化合物和农用辅助剂。本发明的除草剂可以按原样使用, 或者也可将其以 0.5-95 份 (以重量计, 下同) 的量 (最好是 1-80 份) 与载体、表面活性剂、分散剂或农药配方中通常所用的辅助剂 [其用量为: 100 份 (总量) 一本发明之化合物的用量] 混合, 以配制成各种制剂形式, 如可湿性粉末、粒剂、可乳化的浓缩剂或粉剂。

对于上述配方所用的载体, 可以提一下的有:

(1) 固态载体, 如 jeeklite、滑石、膨润土、粘土、高岭土、硅藻土、白碳、蛭石、熟石灰、石英砂、硫酸铵或尿素; 或 (2) 液态载体, 如异丙醇、二甲苯、环己烷或甲基萘。有关表面活性剂和分散剂, 此处可列举如下: 醇-硫酸酯、烷基芳基磺酸酯、木素磺酸盐、聚氧乙二醇醚、聚氧乙烯烷基芳基醚或聚氧乙烯山梨糖醇单烷基化物。至于辅助剂兹可列举如下: 羧甲基纤维素、聚乙二醇或阿拉伯树胶。

本发明之化合物在制剂中的比例可随着制剂配方的类型、给药方法、给药地点、时机的选择等而改变。因此一般不能加以限定。但是, 在可湿性粉末中的含量一般为 5-90% (以重量计, 下同), 在可乳化浓缩剂中的含量一般为 5-80%, 在可流动剂中的含量为 1-60%, 在粒剂中的含量为 0.5-20%, 在液剂中为 5-40%, 在粉剂中为 0.5-10%, 而在干燥的可流动剂 (dry flowable) 中的含量为 5-90%。

液态制剂可以使用以下任一种方法制备:

(1) 使用盐的形式的活性组分, 或 (2) 在配制时, 将碱性物质加到酸型的活性组分中。在实际应用时, 可将这类除草剂在施加前稀释至合适的浓度, 或者也可直接施用。

本发明的除草剂可通过在杂草出土前或后的土壤处理, 或叶簇处理来控制农田 (如旱田或果园)、森林、草地或其他非农田中的各种杂草。而且, 通过杂草出土前或后的水浇土壤处理或叶簇处理, 能够控制稻田中的各种杂草。

对于土壤处理, 本发明之除草剂的施加剂量以每 10 公亩计为 0.1 克至 1 公斤的活性组分, 最好为 0.5-500 克, 其中尤以 1-100 克为更佳。对于叶簇处理, 施用时应将其稀释至 1 至 10, 000ppm 的浓度。更为可取的是, 对于稻田的施加剂量, 以每 10 公亩计为 1-10 克活性组分, 对于果园或草地, 以每 10 公亩计的剂量为 5-50 克, 而对于森林或非农田的剂量为 10-100 克。

以下将给出本发明之除草组合物的配方例子。然而应当明白, 本发明决非限于这些具体的实施例。在这些例子中, “%”系指“重量百分数”。

配方例 1 (可湿性粉末)

将 10% 的 1 号化合物、0.5% 的 Emalgen810 (商标, Kao Corporation)、0.5% 的 Demol N (商标, Kao Corporation)、20% 的 kunilite 201 (商标, Kunimine Kogyo K.K.) 和 69% 的 Jeeklite CA (商标, Jeeklite Company Ltd) 均匀地混合和粉碎, 由此得到可湿性粉末。

配方例 2 (可乳化的浓缩剂)

使 30% 的 1 号化合物、20% 的环己酮、11% 的环氧乙烷烷基芳基醚、4% 的烷基苯磺酸钙和 35% 的甲基萘均匀地溶解, 以得到可乳化的浓缩剂。

配方例 3 (粒剂)

将 5% 的 1 号化合物、2% 的月桂醇-硫酸酯的钠盐、5% 的木素磺酸钠、2% 的羟甲基纤维素和 86% 的粘土均匀地混合和粉碎。然后向此 100 份 (以重量计, 下同) 混合物加入 20 份水, 再将混合物捏和, 并用挤压成粒机将其制成 14 至 32 目的颗粒, 干燥后即得到所需的粒剂。

配方例 4 (粉剂)

将 2% 的 2 号化合物、5% 的硅藻土和 93% 的粘土均匀地混合和粉碎后, 即可得到所需的粉剂。

本发明之化合物和除草组合物能有效地控制生长在包括农田、果园和非农田在内的旱田中的一年生杂草, 如稗 (Echinochloa crusgalli)、马唐 (Digitaria sanguinalis)、蟋蟀草 (Eleusine

*indica*)、狗尾草 (*Setaria viridis*)、水狐尾草 (*Alopecurus aequalis*)、早熟禾 (*Poa annua*)、野燕麦 (*Avena fatua*)、意大利黑麦草 (*Lolium multiflorum*)、蓼属草 (*Polygonum lapathifolium*)、细苋属草 (*Amaranthus viridis*)、藜 (*Chenopodium album*)、苘麻 (*Abutilon theophrasti*)、黄花稔属草 (*Prikly sida (Sida spinosa)*)、加拿大筷子芥 (*Cassia tora*)、繁缕 (*Stellaria media*)、牵牛花 (*Ipomea spp*)、普通苍耳 (*Xanthium Strumarium*)、稻莎草 (*Cyperus iria*)、阔叶臂形草 (*Brachiaria platyphylla*)、罗氏草 (*Rottoboelia exaltata*)、旱雀麦 (*Bromus tectorum*)、野荞麦 (*polygonum convolvulus*)、野芥菜 (*Brassica arvensis*) 和魔鬼针草 (*Bidens frondosa*)；以及控制多年生杂草，如莎草 (*Cyperus rotundus*)、约翰逊草 (*Sorghum halepense*)、绊根草 (*Cynodon dactylon*) 和鹅观草 (*Agropyron repens*)。

而且，它们还能有效的控制生长在稻田中的诸如稗 (*Echinochloa crusgalli*)、莎草 (*Cpyerus difformis*)、雨久花属草 (*Monochoria vaqinalis*) 之类的一年生杂草和诸如灯心草 (*Scirpus hotarui*) 泽泻 (*Alisma canaliculatum*)、*Cpyerus serotinus*、慈姑 (*Saqqittaria pygmaea*) 和针蔺 (*Elecocharis kuroquwai*) 之类的多年生杂草。此外，作为草地的除草剂，它们能有效地控制生长在高尔夫球场或在园中的诸如马唐 (*Digitaria saquimalis*)、早熟禾 (*Poa annua*) 和葡萄酢浆草 (*Oxalis corniculata*) 之类的一年生杂草，以及诸如莎草 (*Cyperus rotundus*) 之类的多年生杂草。它们也能控制生长在森林中的诸如葛藤 (*Pueraria thunbergiana*)、枇杷草 (*Miscanthus sinensis Anderss*) 和竹叶草 (*Pleiblastus spp.*) 之类的多年生杂草。

以下将参照试验例对本发明除草剂的除草活性进行描述。

本发明的化合物具有下列特点：

(1) 它们具有高效的除草能力，在低剂量时亦非常有效。

(2) 它们对出土前的土壤处理十分有效。然

而它们对出土后的土壤处理特别有效。

(3) 它们具有广谱除草效能。它们不仅对属于稻、阔叶或莎草科草属的一年生杂草有效，而且对属于稻、阔叶或莎草科草属的多年生杂草也有效。

(4) 它们对作物的安全性高，特别对于稻、小麦和草地是高度安全的。它们也可安全地用于被移植稻田的稻。

(5) 即使对于高度发育阶段的杂草 (亦即高度生长的杂草)，它们也具有十分有效的除草作用。

(6) 它们不会残留在土壤中，对轮作作物无不利影响。

(7) 它们对哺乳动物或鱼无显著的毒性，因而对此具有高度的安全性。

以下将参照试验例对本发明之除草剂的除草作用作进一步描述。

下列缩略语系表示下述试验植物：

Or: 稻; Tr: 小麦; Ec: 稗; Se: 狗尾草; Po: 蓼属草; Am: 细苋属草; Ip: 牵牛花; Xa: 普通苍耳; Cr: 莎草; Di: 马唐; Ch: 藜; Ci: 稻莎草; Cd: 草; Mo: 雨久花属草; Sc: 灯心草; So: 约翰逊草; Al: 水狐尾草和 Ab: 苘麻。

试验例 1 (在旱田中的叶簇处理)

在装填土壤的盆中 (表面积为 100 平方厘米) 播种稗、马唐、蓼属草、细苋属草、藜和稻莎草的种子，并在上面复盖一层 0.5 至 1 厘米厚的土壤。将盆置于温度为 20-25℃ 的温室培育 2 周，然后将按照配方例 1 所制备的预定量的可湿性粉末用水稀释，并以 100 升 / 10 公亩 (活性组分的剂量为 400 克 / 10 公亩) 的剂量施加到叶簇上。处理后第 14 天，按照表 2 中所确定的标准进行评定。结果以指数表示，示于表 3。

(表 2、表 3 见文后)

试验例 2 (旱田的土壤处理)

在装填土壤的盆 (表面积: 100cm<sup>2</sup>) 中播种稗 (Ec)、马唐 (Di)、蓼属草 (Po)、细苋属草 (Am)、藜 (Ch) 和稻莎草 (Ci) 的种子，并覆盖一层 0.5 至 1 厘米厚的土。自播种起一天后，按照配方例 1 所制备的预定量的可湿性粉末用水稀释，然后以 100 升 / 10 公亩 (活性组分的剂量: 400 克 / 10 公亩) 的剂量施加到土壤表面。处理后



第 20 天, 按照表 2 中所确定的标准进行评定。结果用指数表示, 示于表 4。

(表 4 见文后)

#### 试验例 3 (在稻田中进行的控制杂草试验)

在充填水稻土的盆 (表面积:  $100\text{cm}^2$ ) 中, 播种稗 (Ec)、莎草 (Cd)、雨久花属草 (Mo) 和灯心草 (Sc) 的种子, 并引入 3 厘米深的水。自播种起二天后, 按照配方例 1 所制备的预定量的可湿性粉末用水稀释, 然后以每 10 公顷 100 克活性组分的剂量将其滴加到水面上。处理后第 21 天, 按照表 2 所确定的标准进行评定。结果用指数表示, 示于表 5。

表 5

化合物 编 号	除草效能			
	Ec	Cd	Mo	Sc
1	5	5	5	5
2	5	5	5	5
3	4	5	5	5
4	4	5	5	4
5	5	5	5	5
6	5	5	5	5
7	5	5	5	5
8	5	5	5	5
9	5	5	5	5
10	5	5	5	5
11	5	5	5	5
12	5	5	5	5
13	5	5	5	5
14	5	5	5	5
15	5	5	5	5
16	5	5	5	5
17	5	5	5	5
18	5	5	5	5
19	5	5	5	5
20	5	5	5	5
21	5	5	5	5
22	5	5	5	5
23	5	5	5	5
24	5	5	5	5
25	5	5	5	5

#### 试验例 4 (选择性除草试验)

在装填土壤的盆 (表面积:  $600\text{cm}^2$ ) 中, 播种稻 (Or)、小麦 (Tr)、稗 (Ec)、狗尾草 (Se)、蓼属草 (Po)、细苋属草 (Am)、牵牛花 (Ip) 和普通苍耳 (Xa) 的种子, 并种植莎草 (Cr) 的块茎, 然后再复盖一层 0.5-1 厘米厚的土壤。将盆在温度为  $20-25^\circ\text{C}$  的温室中培育 2 周后, 按照配方例 1 所制备的预定量的可湿性粉末用水稀释, 并以 100 升 / 10 公顷的剂量将其施加到叶簇上。处理后第 30 天, 按照表 2 中所确定的标准进行评定。结果用指数表示, 示于表 6。

(表 6 见文后)

#### 试验例 5 (叶簇处理—除草试验)

在一只装填土壤的盆 (表面积:  $600\text{cm}^2$ ) 中, 播种稗 (Ec)、马唐 (Di)、狗尾草 (Se)、约翰逊草 (So)、蓼属草 (Po)、细苋属草 (Am) 苘麻 (Ab)、牵牛花 (Ip) 和普通苍耳 (Xa) 的种子, 然后复盖一层 0.5-1 厘米厚的土。将盆在温度为  $20$  至  $30^\circ\text{C}$  的温室中放置 10 天后, 按照配方例 1 所制备的预定量的可湿性粉末用含有补充剂的水稀释, 并以 100 升 / 10 公顷的剂量将其施加到叶簇上。处理后第 21 天, 按照表 2 所确定的标准进行评定。

(表 7 见文后)

对照化合物 1, 2, 3, 4 和 5 (美国专利 4, 248, 619) 的名称如下 (同样适用于以后的表中):

对照化合物 1:

1, 3-双 (4, 6-二甲基-2-嘧啶氧基) 苯;

对照化合物 2:

1, 3-双 (5-氯-2-嘧啶氧基) -2-甲苯;

对照化合物 3:

1, 3-双 (5-氯-2-嘧啶氧基) -2-硝基苯

对照化合物 4:

5-氯-2-[3- (4, 6-二甲基-2-嘧啶氧基) 苯氧基]嘧啶;

对照化合物 5:

1, 2-双 (5-氯-2-嘧啶氧基) 苯。

#### 试验例 6 (叶簇处理—对稻的植物毒性试验)

在装填土的盆 (表面积:  $100\text{cm}^2$ ) 中, 播种稻种 (品种: Labelle) 后, 复盖一层 0.5 厘米厚的

土。将盆置于温度为 20–30℃ 的温室中进行培育，直至达到 2.5 叶的发育阶段，然后将按照配方例 1 所制备的预定量的可湿性粉末用含有补充剂的水稀释，并将其以 100 升/公亩的剂量（活性组分的剂量：每 10 公亩为 6.3 克和 1.6 克）施加到叶簇上。处理后第 30 天，按照表 2 中所确定的标准评定植物毒性。结果表明，在任一种剂量下，本发明的 1, 10, 17, 18, 19, 20, 21 号化合物均无植物毒性。

#### 试验例 7 (土壤处理—除草试验)

在装填土壤的盆（表面积：600cm<sup>2</sup>）中播种稗（Ec）、狗尾草（Se）、约翰逊草（So）和水狐尾草（Al）的种子后，用 0.5–1 厘米厚的土层复盖。自播种起一天后，（按照配方例 1 所制备的预定量的可湿性粉末用水稀释，并以 100 升/10 公亩的剂量施加到土壤表面。施药后，将盆置于温度为 20–30℃ 的温室内。按照表 2 所确定的标准处理后的第 20 天，进行评定。结果用指数表示，示于表 8。

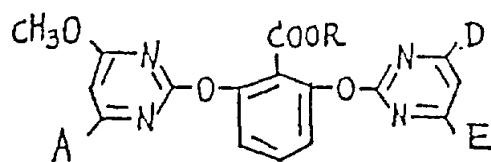
（表 8 见文后）

#### 试验例 8 (对多年生杂草—莎草的除草试验)

在一只装填土壤的盆中（表面积：100cm<sup>2</sup>）种植莎草（Cr）块茎，并复上 1 厘米厚的土层。将盆置于温度为 20–30℃ 温室中进行培育，直至达到四叶发育阶段，然后用含有一种补充剂的水稀释预定量的按照配方例 1 所制备的可湿性粉末，并将其施加到叶簇上。处理后 20 天，按照表 2 所确定的标准进行评定。结果用指数表示，示于表 9。

（表 9 见文后）。

表 1



编号	R	A	D	E	折射率或 熔点(°C)
1	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	148-150
2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	$n_D^{20}$ 1.5706
3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	76-79
4	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	89-90
5	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	92-96
6	H	OCH <sub>3</sub>	Cl	OCH <sub>3</sub>	150-152
7	H	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	174-177
8	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	120-125
9	H	OCH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	133-136
10	H	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	150-152
11	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	132-135

表 1(续)

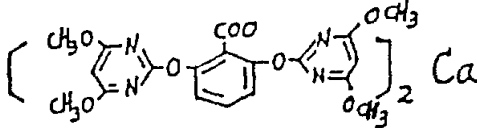
编号	R	A	D	E	折射率或 熔点(°C)
12	H	Cl	Cl	OCH <sub>3</sub>	149-150
13	H	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	153-157
14	H	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	143-144
15	H	OCH <sub>3</sub>	OCHF <sub>2</sub>	OCHF <sub>2</sub>	127-130
16	H	OCH <sub>3</sub>	H	Cl	83- 88
17	· NH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> -1	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	99-102
18	Na	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	235-237
19	· HN(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	103-110
20	· H <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	$n_D^{20}=1.5528$
21					89- 95
22	· NH <sub>4</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	135-140
23	$\text{N}=\text{C} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	114-117
24	$\text{N}=\text{C} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	121-122
25	$\text{N}=\text{C} \begin{cases} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{cases}$	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	112-114

表 1(续)

编号	R	A	D	E	折射率或 熔点(°C)
26	$\begin{array}{l} \text{C3H7} \\ \diagdown \\ \text{N}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C3H7} \end{array}$	OCH <sub>3</sub>	H	H	$n_D^{20}=1.5571$

表 2

指数	除草效能和植物毒性
0	无除草效能 (或者无植物毒性)
1	除草效能 (或植物毒性): 大于0%和小于30%
2	除草效能 (或植物毒性): 至少30%, 小于50%
3	除草效能 (或植物毒性): 至少50%, 小于70%
4	除草效能 (或植物毒性): 至少70%, 小于90%
5	除草效能 (或植物毒性): 大于90%

表 3

化合物 编号	除草效能					
	Ec	Di	Po	Am	Ch	Ci
1	5	5	5	5	5	5
2	5	5	5	5	5	5
3	4	4	4	5	5	2
4	5	5	5	5	4	4
5	5	5	5	5	4	4
6	5	5	4	5	5	5
8	5	5	5	5	5	5
11	5	4	5	5	5	5
14	5	5	5	5	4	5
16	5	4	5	5	5	5
17	5	5	5	5	5	5
18	5	5	5	5	5	5
19	5	5	5	5	5	5
20	5	5	5	5	5	5
21	5	5	5	5	5	5
22	5	5	5	5	5	5
23	5	5	5	5	5	5
24	5	5	5	5	5	5
25	5	5	5	5	5	5
26	5	5	5	5	4	5

表 4

化合物 编号	除草效能					
	Ec	Di	Po	Am	Ch	Ci
1	5	5	5	5	5	5
6	5	5	5	5	5	5
7	5	5	5	5	5	5
8	5	5	5	5	5	5
10	5	4	5	5	5	5
11	5	5	5	5	5	5
12	5	4	5	5	5	5
13	5	5	5	5	5	5
14	4	5	5	5	5	5
15	5	5	5	5	5	5
17	5	5	5	5	5	5
18	5	5	5	5	5	5
19	5	5	5	5	5	5
20	5	5	5	5	5	5
21	5	5	5	5	5	5
22	5	5	5	5	5	5
23	5	5	5	5	5	5
24	5	5	5	5	5	5
25	5	5	5	5	5	5

表 7

化合物 编号	活性组分 的剂量 (克/10 公亩)	除草效能											
		Ec	Di	Se	So	Po	Am	Ab	Ip	Xa			
1	6.3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	1.6	5	4	5	5	5	5	4	5	5	4	5	5
6	6.3	5	4	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5
	1.6	5	3	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5
10	6.3	5	3	4	5	5	5	5	5	4	3	5	4
	1.6	5	2	3	5	3	5	5	5	5	2	5	5
14	6.3	4	3	4	5	5	5	5	5	5	2	5	5
17	6.3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	1.6	5	4	5	5	5	5	5	5	5	3	5	5
18	6.3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5
	1.6	5	3	5	5	5	5	5	5	5	3	5	5
19	6.3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	1.6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5	5
20	6.3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5
	1.6	5	4	5	5	5	5	5	5	5	3	5	5



表 7 (续)

化合物 编号	活性组分 的剂量 (克/10 公亩)	除草效能									
		Ec	Di	se	So	Po	Am	Ab	Ip	Xa	
21	6.3	5	5	5	5	5	5	4	5	5	
	1.6	5	3	5	5	5	5	3	4	5	
22	6.3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	1.6	5	4	5	5	5	5	4	5	5	
23	6.3	4	3	4	4	5	5	5	5	5	
24	6.3	5	2	4	5	5	5	3	3	5	

表 7 (续)

对照化合物 编号	活性组分 的剂量 (克/10 公亩)	除草效能									
		Ec	Di	Se	So	Po	Am	Ab	Ip	Xa	
1	6.3	0	0	0	0	0	3	1	0	0	
	1.6	0	0	0	0	0	2	0	0	0	
2	6.3	0	0	0	0	1	2	0	0	0	
	1.6	0	0	0	0	0	1	0	0	0	
3	6.3	0	0	0	0	2	4	1	0	0	
	1.6	0	0	0	0	0	2	0	0	0	
4	6.3	0	0	0	0	0	2	0	0	0	
	1.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
5	6.3	0	0	0	0	4	4	2	2	2	
	1.6	0	0	0	0	3	2	1	1	1	

表 6

化合物 编 号	活性组分 的剂量 (克 / 10 公亩)	植物毒性		除草效能						
		Or	Tr	Ec	Se	Po	Am	Ip	Xa	Cr
1	25	0	0	5	5	5	5	5	5	5
	6.3	0	0	4	5	5	5	4	5	4
4	400	0	0	5	5	5	5	4	5	2
	100	0	0	3	5	5	5	2	5	1
5	400	0	0	5	4	5	5	4	5	3
	100	0	0	4	2	5	4	3	5	2

表 8

	活性组分 的剂量 (克 / 10 公亩)	除草效能			
		Ec	Se	So	Al
化合物编号					
1	6.3	5	5	5	5
6	6.3	4	5	5	5
17	6.3	4	4	5	5
18	6.3	5	5	5	5
19	6.3	4	5	5	5
20	6.3	5	5	5	5
21	6.3	4	3	5	5
22	6.3	5	5	5	5
23	6.3	3	4	5	5
24	6.3	4	4	5	5
对照化合物编号,					
1	6.3	0	0	0	0
2	6.3	0	0	1	0
3	6.3	0	0	0	0
4	6.3	0	0	0	0
5	6.3	0	0	1	0

表 9

化合物编号	活性组分的剂量 (克 / 10 公亩)	除草效能
		Cr
1	25	5
	6.3	4
6	25	4
	6.3	4
7	25	4
	6.3	3
10	25	4
	6.3	3
11	25	4
	6.3	3
12	25	5
	6.3	4
14	25	4
	6.3	4
17	25	5
	6.3	4
18	25	5
	6.3	4
19	25	5
	6.3	5
20	25	5
	6.3	4
21	25	5
	6.3	4
22	25	5
	6.3	5
23	25	4
	6.3	4
1	25	0
	6.3	0
2	25	0
	6.3	0
3	25	0
	6.3	0
4	25	0
	6.3	0
5	25	0
	6.3	0