



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91101025.4

[51]Int.Cl⁶

C07D239 / 52

[45]授权公告日 1996年12月4日

[24]颁证日 96.9.28

[21]申请号 91101025.4

[22]申请日 91.2.9

[30]优先权

[32]90.6.22 [33]US[31]07 / 542,564

[73]专利权人 美国氰胺公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 托马斯·尤琴·勃兰特

米歇尔·埃特活特·柯登

C07D239 / 46

比利·阿托尼·马克

A01N 47 / 36

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 吴惠中

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 1-{{邻-(环丙基羰基)-苯基}-氨磺酰}
-3-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲的制备
方法

[57]摘要

本发明涉及一种作物选择性除草剂 1-{{邻-(环丙基羰基)苯基}-氨磺酰}-3-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲,及其制备方法和用所述的选择性作物的氨磺酰脲衍生物选择性地控制存在于作物中的不合乎需要的植物品种的方法。

权 利 要 求 书

1. 一种制备 1-{[邻-(环丙基羰基)-苯基]-氨磺酰}-3-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲的方法,其特征在于将 2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶与异氰酸氯磺酰酯在二氯甲烷存在下进行反应,接着将制备的反应混合物用邻-氨基苯基环丙基酮和三乙胺在二氯甲烷的存在下进行处理。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于在所述的反应中采用等摩尔量的 2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶、异氰酸氯磺酰酯、邻-氨基-苯基环丙基酮和三乙胺。

说明书

1-{[邻-(环丙基羰基)-苯基]-氨磺酰}-3-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲的制备方法

美国专利 No. 4,622,065、4,666,508、4,696,695 和 4,741,762 公开了氨磺酰脲衍生物。这些专利文献中,证明所公开的氨磺酰脲衍生物有除草活性,但并未提供在谷物存在下显示选择性地控制野草的证据。

本发明的目的为提供一种 1-{[邻-(环丙基羰基)-苯基]-氨磺酰}-3-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲衍生物,用作选择性控制在作物中不合乎需要的植物种类的高效除草剂。

同时,本发明的目的为提供一种 1-{[邻-(环丙基羰基)-苯基]-氨磺酰}-3-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲衍生物作物选择性除草剂,当施用于阔叶杂草和生长在谷物诸如:大麦、小麦、燕麦、黑麦、旱(陆)稻中的草显示至少 2 的安全系数,而当用于控制存在于移植水稻中的阔叶杂草和莎草时显示至少 4 的安全系数。

另外,本发明的目的为提供一种用 1-{[邻-(环丙基羰基)-苯基]-氨磺酰}-3-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲选择性控制存在于谷物中的不合乎需要的植物的方法。通过上述氨磺酰脲除掉的所控制的不需要的杂草种类包括:Cassia obtusifolia; 年莎草, Cyperaceae annual; 黄莎草, Cyperus esculentus; 莎草, Cyperus serotinus; 慈菇 Saqittaria pyqmaea; 紫莎草, Cyperus rotundus; 珍珠稗, Scirpus spp.; 牵牛花, Ipomoea spp. 以及大麻, Sesbania exaita。

本发明涉及制备 1-{[邻-(环丙基羰基)-苯基]-氨磺酰}-3-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲的方法以及选择性控制存在于作物中不合乎

需要的植物种类的方法。业已发现上述化合物对存在于谷物作物中的杂草品种的选择性控制是有效的，以及用于控制存在于移植的或水稻中的阔叶杂草和莎草尤其有效。

另外，业已发现 1-{[邻-(环丙基羰基)-苯基]-氨磺酰}-3-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲在氨磺酰脲衍生物中在优异的安全系数上对谷物是独特的。

根据本发明 1-{[邻-(环丙基羰基)-苯基]-氨磺酰}-3-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲可通过 2-氨基-4,6-二甲氧基-2-嘧啶与异氰酸氯磺酰酯在二氯甲烷存在下反应接着将由此制备的反应混合物用邻-氨基苯基环丙基酮和三乙胺在二氯甲烷的存在下处理，以得到所需的化合物。

在谷物中尤其在稻子中的选择性的发现，是由于环丙基上的羰基官能团连结至氨磺酰脲衍生物的苯环上被意外地获得的。另外，发现该取代基团同时提供选择性控制存在于大麦、小麦、燕麦、黑麦以及稻子中各种不合乎需要的杂草，尤其是阔叶杂草和莎草，是优异的。附加地，它的最大优点，发现对几种不合乎需要的杂草，诸如：稗和鹅观草的生长和成熟，如果它们未被杀灭，当这类杂草与 1-{[邻-(环丙基羰基)-苯基]-氨磺酰}-3-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲在谷物处理期间控制存在于谷物作物中的阔叶杂草和莎草时被分别地抑制。

实际上，上述氨磺酰脲对谷物可以以固体或液体的除草剂组合物形式施用，它包括氨磺酰脲的除草的有效数量分散于惰性固体或液体的载体中。该配方可用作耕作前和发芽后处理。然而，对稻子处理，通常地最有效用上述配方较佳地为颗粒配方，作为移植后发芽前处理，即：在稻子移植后施用于土壤或田水中，但在杂草发生前或很短时间后。同时该配方也可以施用于种植前结合着处理。

同时，上述配方也可以在杂草已经发生后对谷物作物作叶簇施

用,涂在叶上特别适用于控制在大麦、小麦、燕麦、黑麦和直接播种的稻子中的杂草。

1-{[邻-(环丙基羰基)-苯基]-氨磺酰}-3-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲可以配制成可湿性粉剂,可流动液体或颗粒配方施用于作物对控制的杂草是有利的。

可湿性粉剂可通过约 65%W/W 的 1-{[邻-(环丙基羰基)-苯基]-氨磺酰}-3-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲、25.70%W/W 的膨润土、6.0%W/W 无糖的改性木质素磺酸钠(分散剂)、3.0%W/W 的阴离子表面活性剂诸如:二辛基硫代琥珀酸钠(润湿剂)、0.20%W/W 的二氧化硅和 0.10%W/W 的硅氧烷去泡剂一起研磨制备。

作为这种可湿性粉剂的应用于在谷物和在谷物中生长的杂草,通常将该可湿性粉剂分散在水中并以液体喷洒施用。一般地,施用的喷洒的足够的数量为提供约 0.016 至 1.0 千克/公顷以及较佳地为 0.02 至 0.20 千克/公顷的上述 1-{[邻-(环丙基羰基)-苯基]-氨磺酰}-3-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲足以选择性地控制存在于谷物作物中的不合乎需要的植物,尤其是阔叶杂草和莎草。

上述氨磺酰脲衍生物也可以制备成一种颗粒配方通过溶解或分散该活性化合物在诸如:丙酮、二氯甲烷或诸如此类的溶剂中并用该毒物溶剂混合物在吸着性颗粒中,诸如:凹凸棒石(镁山软木),蒙脱石、金刚石砂粒、膨润土以及诸如此类中。通常地,在施用的颗粒的充足的毒物溶液保证在颗粒中提供自约 0.20%W/V 至约 2.0%W/V 毒物。当然,如果需要,可以制备在颗粒中更高毒物的浓度。颗粒的吸着性是使用的主要限制因素。通常地,颗粒施用于作物生长的土壤或水中,以保证约 0.016 至 1.0 千克/公顷和较佳地为 0.02 至 0.20 千克/公顷毒物对处理作物面积的足够的数量。

一种典型的可流动浓缩物配方可通过约 20% 至 60% 重量的氨磺酰脲、1% 至 5% 重量的缩合的萘磺酸钠盐、2% 至 4% 重量的凝胶

陶土、2%重量的丙二醇和约 30% 至 55% 重量的水一起研磨制备。

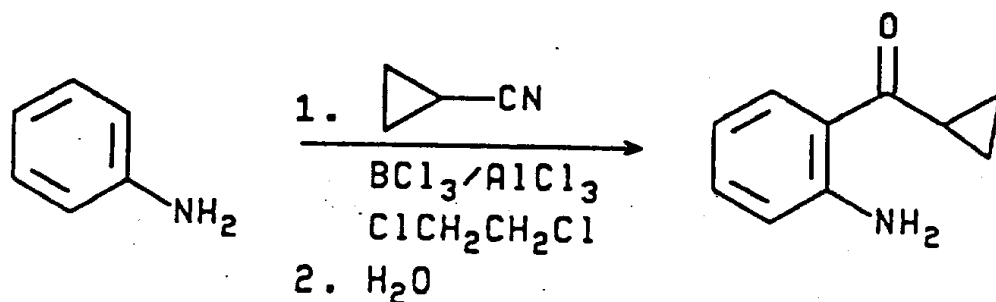
可流动浓缩物通常地分散于水中，施用于谷物区域以提供处理的区域为约 0.016 千克/公顷至 1.0 千克/公顷以及较佳地约 0.02 千克/公顷至约 0.20 千克/公顷的充足的数量。

以下将通过实施例对本发明作进一步的说明。实施例 1: 邻-氨基苯基环丙基酮的制备

向 100 毫升 1.0M BCl_3 在二氯甲烷的溶液和 100 毫升二氯乙烷于 0—5 °C 加入 9.3 克 (0.1 摩尔) 苯胺、随着苯胺的加入向混合物加入 10.0 克 (0.15 摩尔) 环丙腈以及其后分批向其中加入 14.4 克 (0.11 摩尔) AlCl_3 。将混合物温热至室温并放置蒸馏装置。通过蒸馏从混合物中蒸去二氯甲烷直至釜温达到 70°C。残留的混合物回流过夜 (18 小时)。

将反应混合物于冰浴中冷却并将水加入到冷却的混合物中。加入足够的水以溶解在混合物中的固体以及然后用 100 毫升二氯甲烷将全部混合物萃取二次。合并有机萃取液，在无水 MgSO_4 上干燥以及在真空中蒸发得到 9.3 克黄色油，(70% 纯产物) 通过 NMR 分析。

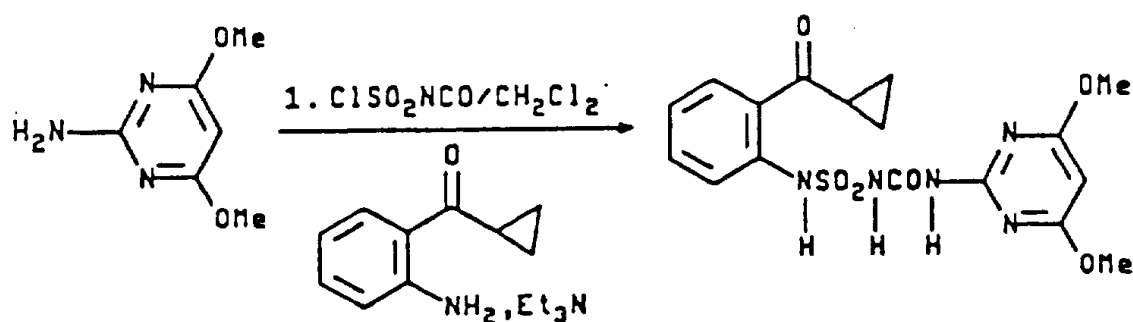
该反应由下式所示：



实施例 2: 1-〔邻-(环丙基羰基)-苯基〕-氨磺酰)-3-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲的制备

将 1.78 克(0.0114 摩尔)2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶在 50 毫升二氯甲烷的溶液在冰浴中冷却至 0.5 °C, 然后将 1.0 毫升(1.62 克, 0.114 摩尔)异氰酸氯磺酰酯加入至该溶液。将产生的混合物搅拌 30 分钟以及将 2.66 克邻-氨基苯基环丙基酮(70%纯, 0.0114 摩尔)和 2.6 毫升三乙胺(0.0187 摩尔)在 50 毫升二氯甲烷的溶液缓慢地加至该混合物中、产生的溶液于环境温度下搅拌过夜(18 小时)。

然后将反应混合物于真空中蒸发并将产生的残留物溶解在 50 毫升甲醇中。用 10% HCl 将产生的溶液的 pH 调节至 1 并将该溶液静置。在溶液中形成白色固体沉淀, 过滤和干燥, 得到 3.8 克(70%)的所需的产物, 熔点 170°—171 °C。该反应可由下式所示:



实施例 3 : 在旱地条件下芽前稻子的允许剂量:

对本发明的例示的化合物芽前稻子的允许剂量由以下试验测定: 稻种(CV Tebonnet)播种在巴氏蒸汽消毒的具有 1.5% 有机物质的黄樟木砂填实的土壤的三只 4 英寸见方的塑料盆中。播种后, 该盆浇水至田间含水量以及然后用实验室环状喷洒器喷洒。试验化合物为液体丙酮 50/V/V 的混合物以相当于 1.0、0.5、0.25、0.125、0.063、0.032、0.016 和 0.008 千克/公顷的比例施用。然后, 将试验的盆子置于暖房分期浇水并按通常的暖房条件看管。3 至 4 周后处理每一被测试的容器以目测标准为基础, 从大小、活力、失绿、生长畸形以及所有植物外观额定除草效率。其结果采用如下的评定体系:

级别	意义	控制%(对照检查)
0	无效果	0
1	微量效果	1—5
2	稍有效果	6—15
3	中等效果	16—29
4	杀伤	30—44
5	明显的杀伤	45—64
6	除草效果	65—79
7	良好的除草效果	80—90
8	接近完全杀死	91—99
9	完全杀死	100

在实施例中报导的结果采用以下的略语：

略语	相当于
PE	芽前
PoST—T	移植后
BYG	稗
CYPSE	慈菇
G/HA	克/公顷
KG/HA	千克/公顷

试验结果在以下报导：

稻子选择性(芽前)

化合物	比例	除草级别
1-{[邻-(环丙基羰基)- 苯基]-氮磺酰)-3-	1.00	7
(4,6-二甲氧基-2-噻 啉基)脲	0.50	7
	0.25	5
	0.125	1
	0.063	0

0.032	0
0.016	0
0.008	0

在水田条件下对移植后施用的稻子的允许剂量：

移植的稻子的允许剂量在移植后除草剂施用的测定如下：将二种 10 日令的稻禾 (CV. Tebonnet) 移植在粉砂沃土壤的具有直径 10.5cm 和无排水孔的 32 盎司的塑料容器中。移植后，该容器浸入以及水平面保持在土壤表面上 1.5 至 3 厘米。移植 3 天后，容器的浸过水的土壤表面用选定的液体 / 丙酮 50/50V/V 含有试验化合物的混合物处理以提供相当于 1.0、0.5、0.25、0.125、0.063、0.032、0.016 和 0.008 千克 / 公顷的活性成份。将处理过的容器置于暖房种植台上，将水浇到保持上述的水平，并按正常的暖房流程照管。处理 3—4 周后结束试验并测定每一容器，而除草效果按照上述评级系统评级。

水田条件—移植后施用

化合物	千克 / 公顷	BYG	CYPSE	RICE
1-{[邻-(环丙基羰基)苯基]-氨磺酰)-13	1.00	9	9	3
-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲	0.50	9	9	1
	0.125	9	9	0
	0.063	8	9	0
	0.032	8	8	0
	0.016	5	8	0
	0.008	2	-	0

在水田条件下芽前杂草的控制：^芽

在水田条件下对稗和慈菇的^芽前除草活性的测定如下：将稗子或慈菇块茎种植在高 5 厘米的在 32 盎司的直径为 10.5 厘米和无排水孔的塑料容器的粉砂沃土中。将水加入至该容器并在试验期间保

持在土壤表面 1.5 至 3 厘米上。试验化合物用液体/丙酮 50/50V/V 的混合物直接地滴入灌溉水中以得到排当于 1.0、0.5、0.25、0.125、0.063、0.032、0.016 和 0.008 千克/公顷的活性成分。将试验容器置于暖房种植台上并按正常暖房过程照管。3 至 4 个星期后结束试验并测试每一容器，并按上述等级系统定级除草效果。

对稻安全的比例和杂草控制的比例

对稻安全的比例为稻子除草等级 0 或 1 的最高比例(克/公顷)。对杂草控制的比例为除草等级 8 或 9 的最低比例(克/公顷)。

化合物	对稻安全比例 控制稗 控制慈菇 (芽前) (芽后) 比例 比例			
	—克/公顷—			
1-([邻-(环丙基羰基)-苯基]-氨磺酰)-3-(4,6-二 烷氧基-2-嘧啶基)脲	63	500	32	16
选择性系数				

选择性系数为稻子的安全的比例(克/公顷)除以每一种类的(稗和慈菇杂草控制的比例(克/公顷))。用移植的稻子的安全的比例和对萌前稻子的安全的比例计算。虽然萌前稻子播种方法是不采用灌溉水田的条件，但从生理学上对稻子的这些除草剂的允许剂量的评价是一个十分接近的方法。(当播种的稻子自种子发芽期间至暴露于除草剂时)。

化合物	选择性系数			
	稻移植后		稻子芽前	
	稗	慈菇	稗	慈菇
1-([邻-(环丙基羰基)-苯基]-氨磺酰)-3-(4,6-二 甲氧基-2-嘧啶基)脲	16	32	2.0	4

实施例 4:阔叶杂草的杂草控制和对小麦和大麦芽后的允许剂量:

萌后的除草活性以及小麦和大麦的优择性通过以下试验说明。将每一植物种类的种子或繁殖器官分别种植于商业上的人工暖房生长介质包括:泥炭、蛭石、砂和木炭的(Metromix 350)杯中。将植物在暖房中生长约 2 周。然后该植物用含有试验化合物的足以提供相当于约 0.004 至 2.0 千克/公顷的选定的液体丙酮溶液喷洒。这些溶液同时含有约 2 摩尔当量二乙胺/每当量的试验化合物,以增加试验化合物在液体丙酮溶液中的溶解度。这些溶液还含有 0.25% 的诸如:烷基芳基聚氧乙烯乙二醇加上游离脂肪酸和异丙醇的喷洒活性剂。

喷洒后,将植物置于暖房试验长台上并以通常的方法经传统的暖房实际进行照管处理 3—4 周后测定每一杯子,并按前面实施例中报导的级别系统评定除草效果。

对于谷类的允许剂量,被处理的三盆的每一个试验由三盆的平均值得出的数据表示。

采用在这些试验中的作物和杂草品种:

谷物

普通名称和品种	科学名称
稻 CV, Tebonnet	Oryza sativa
冬大麦 CV. Barberouse	Hordeum Vulqare
春大麦 CV. Bonanza	Hordeum vulqare
冬小麦 CV. Fidel	Triticum aestivum
春小麦 CV. Katepwa	Triticum aestivum
硬质小麦 CV. Wakooma	Triticum aestivum

杂草品种

略称	普通名称	科学名称
BYG	稗	<i>Echinochloa crus-galli</i>
CYPSE	莎草	<i>Cyperus serotinus</i>
GALAP	猪殃殃	<i>Galium aparine</i>
STEME	繁缕	<i>Stellaria media</i>
TAROF	蒲公英	<i>Taraxacum officinale</i>
KCHSC	地肤	<i>Kochia scoparia</i>
VIOAR	田堇菜	<i>Viola arvensis</i>
PAPSS	罂粟	<i>Papaver sp.</i>
MATIN	臭甘菊	<i>Matricaria inodora</i>
PRUVS	夏枯草	<i>Prunella vulgaris</i>
VERSS	婆婆纳	<i>Veronica sp.</i>

施用 1-([邻-(环丙基羰基)-苯基]-氨磺酰)-3-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)脲对芽后的谷物种类和各种允许剂量。

根据上述的等级系统观察到的除草等级：

	冬大麦	冬小麦	硬质小麦	春小麦	春大麦
千克/公顷					
2.00	5.3	3.7	3.7	4.0	5.3
1.00	4.0	2.7	3.0	2.3	4.3
0.500	3.7	2.7	2.3	2.0	4.0
0.250	2.3	1.7	0.7	1.7	3.7
0.125	1.7	1.0	0.0	1.3	2.7
0.063	0.7	0.0	0.3	0.0	1.3
0.032	0.3	0.0	0.0	0.0	0.3

用实施例 3 的等级系统, 评定施用 1-{[邻
 -(环丙基羰基)-苯基]-氨磺酰)-3-(4,6-
 二甲氧基-2-嘧啶基)脲对萌后杂草种类的控制

杂草种类

比例	猪殃殃	繁缕	蒲公英	地肤	田堇菜	罂粟	臭甘菊	夏枯草	婆婆纳
0.125	9	0	9	4	0	6	9	9	9
0.063	9	0	9	3	0	8	8	9	7
0.032	9	0	5	0	0	6	9	9	3
0.016	8	0	4	0	0	6	9	9	3
0.008	7	0	4	0	0	4	7	9	0
0.004	4	0	0	0	0	2	5	8	0