



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102827009 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 19

(21) 申请号 201210235510. 8

A01P 13/00(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 07. 10

(71) 申请人 南开大学

地址 300071 天津市南开区卫津路 94 号

(72) 发明人 邹小毛 王瑞花 李伟 刘殿甲
傅翠蓉 杨华铮 丁会娟 臧福坤
黄纯 单鹏程 刘俊 陈森

(51) Int. Cl.

C07C 219/14(2006. 01)

C07C 213/06(2006. 01)

C07D 295/088(2006. 01)

C07C 235/50(2006. 01)

C07C 231/02(2006. 01)

A01N 37/48(2006. 01)

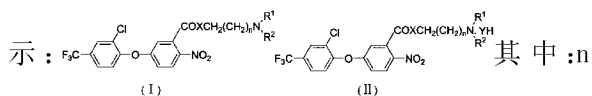
权利要求书 1 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

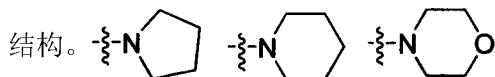
一种水油兼容的新型苯氧苯甲酸酯类衍生物
制备及应用研究

(57) 摘要

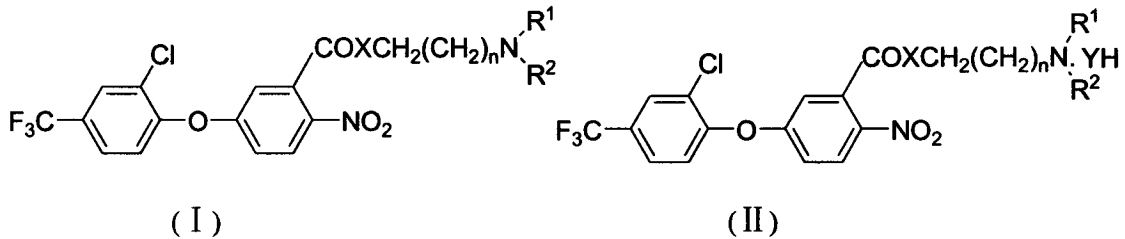
一种具有除草活性的水油兼容的新型
5-[2-氯-4-(三氟甲基)]-苯氧基-2-硝基苯甲
酸酯类衍生物制备及应用研究,如通式(I, II)所



= 0, 1, 2, 3, 4, 5...或(CH₂)_n代表带有支链的烷基;
Y代表Cl⁻, Br⁻, F⁻, I⁻, AcO⁻, 乙酰水杨酸根, 柠檬酸
根, 水杨酸根, 对甲苯磺酸根, 硫酸氢根, 或其他负
离子。R¹代表1-6个碳原子的烷基、1-6个碳原子
的烷氧基、1-6个碳原子的烯基、或者芳基;R²代
表1-6个碳原子的烷基、1-6个碳原子的烷氧基、
1-6个碳原子的烯基、或者芳基;或R¹、R²选自如下

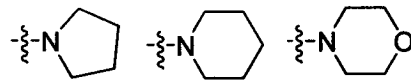


1. 一种 5-[2-氯-4-(三氟甲基)]-苯氧基-2-硝基苯甲酸酯类及其盐的化合物,如通式 (I, II) 所示:



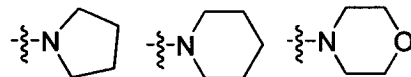
其中:

$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$ 或 $(\text{CH}_2)_n$ 代表带有支链的烷基; Y 代表 Cl^- , Br^- , F^- , I^- , AcO^- , 乙酰水杨酸根, 柠檬酸根, 水杨酸根, 对甲苯磺酸根, 硫酸氢根, 或其他负离子。 R^1 代表 1-6 个碳原子的烷基、1-6 个碳原子的烷氧基、1-6 个碳原子的烯基、或者芳基; R^2 代表 1-6 个碳原子的烷基、1-6 个碳原子的烷氧基、1-6 个碳原子的烯基、或者芳基; 或 R^1, R^2 选自如下结构:



2. 如权利要求 1 所述的化合物,其特征在于,通式 (I, II) 中:

$n = 1 \sim 4$; Y 代表 Cl^- , Br^- , F^- , I^- , AcO^- , 乙酰水杨酸根, 柠檬酸根, 水杨酸根, 对甲苯磺酸根, 硫酸氢根, 或其他负离子; R^1, R^2 选自 H, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或 $\text{R}_1 = \text{R}_2$ 选自如下结构:



3. 权利要求 1 所述的化合物或其组合物用于控制一年生和多年生草本杂草及木本杂草的用途。

4. 一种除草混合物,含有如权利要求 1 所述的化合物和农业上可接受的载体,组合物中活性组分的重量百分含量为 1-99%。

5. 一种控制杂草的方法,其特征在于:向杂草或杂草的生长介质或地点上施用除草有效量的如权利要求 4 所述的除草混合物。

一种水油兼溶的新型苯氧苯甲酸酯类衍生物制备及应用研究

技术领域：

[0001] 本发明涉及新型 5-[2- 氯 -4-(三氟甲基)]- 苯氧基 -2- 硝基苯甲酸酯类衍生物制备及除草活性。

背景技术：

[0002] 传统农药剂型以乳油、可湿性粉剂、粉剂和颗粒剂为主,伴随着农药新剂型的研制与开发,未来会朝向水剂、水乳剂及微乳剂等方向发展,从这一发展趋势上来讲,这就对即将开发成功的新农药分子提出了更高的要求,不但要高效、低毒、安全及与环境友好,同时还希望药物分子具有一定的水溶性,如果药物分子具有良好的水溶性就可以配成水剂直接使用,这样既可以降低生产成本又可减少药物分子配成某种制剂时需要加入大量溶剂、表面活性剂、助剂及渗透剂等所带来的环境污染。从这方面来讲,药物分子良好的水溶性是有很重要的意义的。同时,具有一定水溶性和脂溶性的药物分子,也是药物有效穿过生物膜所必须的。

[0003] 药物无论是表皮吸收还是其他途径吸收,都需要以分子的形式穿过屏障膜。药物需首先溶解,且如果药物具有理想的生物药学特性,它从高浓度的区域扩散到低浓度的区域,跨过细胞膜进入到循环系统。所有的生物膜含有脂类作为主要成份。生物膜结构中起主导作用的分子都具有含有磷酸盐的高极性的链端结构,并且,在大多数情况下,两条高度疏水的碳氢链。生物膜具有双层结构,亲水链端结构面向两侧的水相区域。非常亲水的药物无法穿过生物膜的脂质层而非常疏水性的药物因为相似相溶的原因作为生物膜的一部分停留其中,从而不能有效进入内部的细胞质。

[0004] 大量的专利文献报道了含氟二苯醚类除草剂结构,该类除草剂具有用药量少、持效期长、杀草谱广,能防治多种阔叶杂草等优点。其中某些品种为水、旱地兼用的除草剂,但大多数品种为旱地使用的除草剂,主要用于棉花、花生、大豆、玉米、果树、蔬菜、烟草、水稻等作物中防治马齿苋、鸭趾草、苍耳、龙葵、粟米草等多种阔叶杂草,其中有些旱地使用的除草剂对禾本科杂草狗尾草、稷属、野高粱等有时也有效。其中典型的商品化品种三氟羧草醚、虎威等应用广泛、用量大,是大豆田主要除草剂品种。目前已开发的剂型有乳油、水剂、可湿性粉剂、微乳剂等。同时在制剂的配制及使用过程中常添加助剂以增强药效,以英国捷利康公司开发的虎威为例,登记的为 25% 的虎威水剂,除了在农药生产过程中会加入各类表面活性剂外,在实际配制过程中又加入了 30% 的离子表面活性剂及其它助剂,通过这种方法配成的制剂虽然可以增加药效在杂草叶面的粘着力,降低表面张力,同时还可以减少药液飘逸,进而能提高药效,但是因为加入了大量的表面活性剂、助剂等,必然会造成对环境的污染。未来除草剂的研究开发不仅要考虑到生物活性、作用机理、成本,更要考虑与环境的相容性。所以为了寻找高效、安全且与环境友好的新的含氟二苯醚类除草剂,今后一方面在剂型开发上我们可以考虑其它更安全、更有效、更环保的剂型,如水分散粒剂、片剂、水悬浮剂等,另一方面我们可以从农药分子本身的结构着手,以含氟二苯醚类活性基团为

骨架,向母体分子中引入具有亲水性和亲脂性的醇胺结构,致力于设计合成水油兼溶且除草活性更高的含结构 5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基-2-硝基苯甲酸]的新型二苯醚衍生物,进而也可为寻找新的含氟二苯醚除草剂的商品化品种做铺垫。

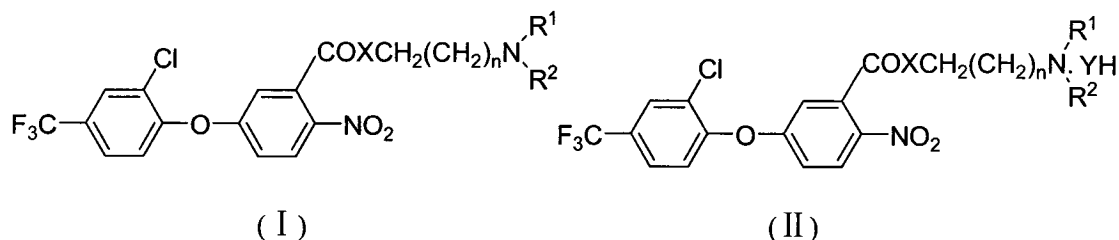
[0005] 本发明的目的是通过调 5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基-2-硝基苯甲酸酯类衍生物的水溶性和脂溶性,使它们能达到一个很好的平衡,减少生物体外的损失,从而提高药物的利用率。新设计合成的 5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基-2-硝基苯甲酸酯类衍生物有两个相同的结构特点:它们有一个亲酯性的部分(油溶性部分)和一个在生理 PH 条件下质子化形式存在的一级,二级,或三级氨基团(水溶性部分)。这样的水溶-油溶的平衡是药物有效穿过生物膜所必须【Susan Milosovich, et al. J. Pharm. Sci., 82, 227 (1993)】。带有正电荷的氨基大大增加了药物的溶解度。这点可以从实验操作中可以看到:在产品后处理中,未成正离子的化合物溶于石油醚而不溶于水,变成季胺盐后,化合物存在于水层,而不溶于石油醚。在多数情况下,药物的溶解度是吸收过程中最慢和限制速度的步骤。当这些新型化合物做成药剂时,它分子中氨基会与细胞膜的磷酸盐端基键合。因此,药物在生物膜外侧的局部浓度很高从而有助于这些药物通过高浓度区域到低浓度的区域。当这些药物分子进入到生物膜以后,亲水性部分会推动药物进入到半液态的浓缩水溶液的细胞质。

发明内容:

[0006] 本发明的目的是提供一类结构新颖的 5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基-2-硝基苯甲酸酯类衍生物及其盐的化合物及合成方法,该类化合物具有优异的除草活性。

[0007] 本发明提供了一种结构新颖的 5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基-2-硝基苯甲酸酯类及其盐的化合物,如通式 (I, II) 所示:

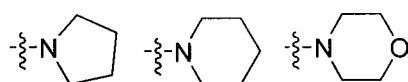
[0008]



[0009] 其中:

[0010] $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$ 或 $(CH_2)_n$ 代表带有支链的烷基; Y 代表 Cl^- , Br^- , F^- , I^- , AcO^- , 乙酰水杨酸根, 柠檬酸根, 水杨酸根, 对甲苯磺酸根, 硫酸氢根, 或其他负离子。 R^1 代表 1-6 个碳原子的烷基、1-6 个碳原子的烷氧基、1-6 个碳原子的烯基、或者芳基; R^2 代表 1-6 个碳原子的烷基、1-6 个碳原子的烷氧基、1-6 个碳原子的烯基、或者芳基; 或 R^1, R^2 选自如下结构:

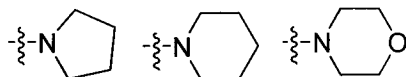
[0011]



[0012] 本发明较为优选的化合物为:

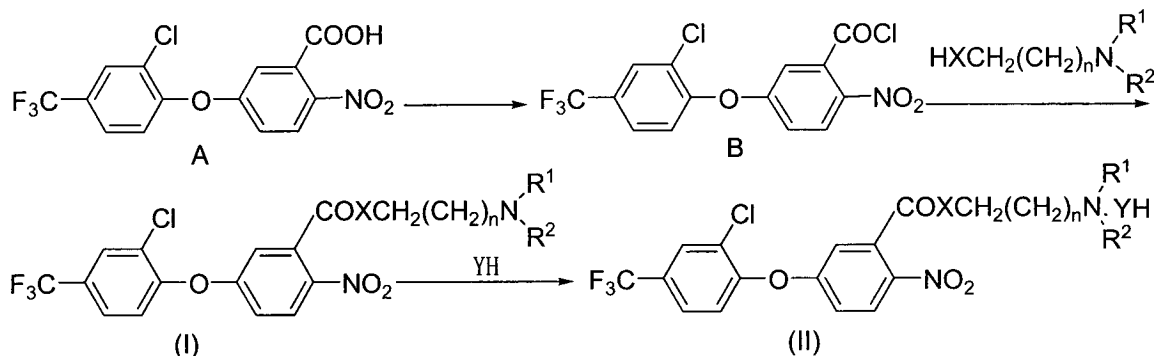
[0013] $n = 1 \sim 4$, Y 为酸根离子, R^1, R^2 选自 H, C_1-C_4 烷基或 $R_1 = R_2$ 选自如下结构:

[0014]



[0015] 本发明的通式化合物 (I, II) 如下方法制备：

[0016]



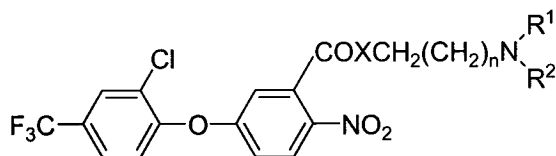
[0017] 将中间体酸 (A) 与 SOCl_2 , PCl_3 或草酰氯溶于适宜的溶剂, 例如二氧六环, 苯, 甲苯, 乙酸乙酯, THF, 正己烷, 四氯化碳, 氯仿或二氯甲烷, 以有机碱如吡啶, 三乙胺, 以 DMF 为催化劑, 温度为 0°C 到沸点下反应 1-24 小时制得酰氯 (B)。

[0018] 酰氯 (B) 与 $(n+1)$ - (二烷基) 氨基-1-醇 (制备得到), 在适宜的溶剂中, 温度为 0°C 到沸点下反应 1-24 小时制得产物 (I)。溶剂可为二氧六环, 苯, 甲苯, 乙酸乙酯, THF, 丙酮, 正己烷, 四氯化碳, 氯仿或二氯甲烷等。加入碱性物质, 如吡啶, 三乙胺, 氢氧化钠, 氢氧化钾, 碳酸钠, 碳酸氢钠, 碳酸钾或碳酸氢钾等对反应有利。

[0019] 产物 (I) 与稀酸 YH, 可以将产物 (I) 溶于适宜的溶剂中, 加入稀酸 YH, 温度为 0°C 到沸点下反应 1-24 小时制得产物 (II)。溶剂可为二氧六环, 苯, 甲苯, 乙酸乙酯, THF, 丙酮, 正己烷, 四氯化碳, 氯仿或二氯甲烷等。

[0020] 表 1 : 部分如通式 I 所示的本发明化合物



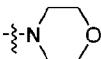
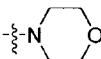
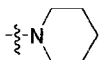
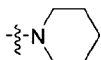


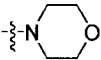
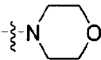
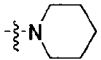
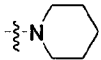


[0021]



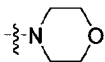
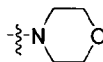
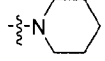
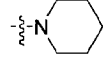
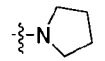
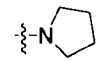
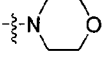
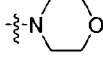
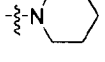
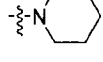
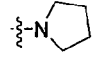
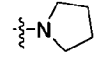
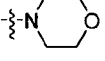
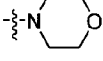
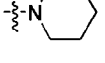
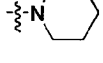
[0022]

化合物	R^1	R^2	X	n	状态
1	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	O	1	白色固体




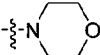

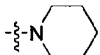



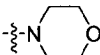

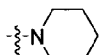



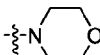
[0023]

2	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	O	1	白色固体
3	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	O	1	白色固体
4	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	O	1	白色固体
5			O	1	白色固体
6			O	1	白色固体
7			O	1	白色固体
8	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	S	1	白色固体
9	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	S	1	白色固体
10	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	S	1	白色固体
11	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	S	1	白色固体
12			S	1	白色固体
13			S	1	白色固体
14			S	1	白色固体
15	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	N	1	白色固体
16	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	N	1	白色固体
17	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	N	1	白色固体
18	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	N	1	白色固体
19			N	1	白色固体

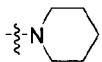
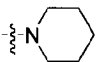
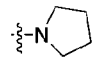
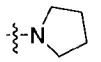
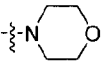
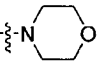
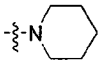
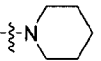
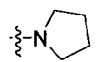
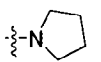
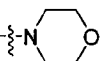
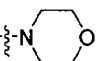
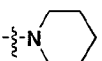
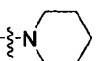
[0024]

20			N	1	白色固体
21			N	1	白色固体
22	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	O	2	白色固体
23	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	O	2	白色固体
24	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	O	2	白色固体
25	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	O	2	白色固体
26			O	2	白色固体
27			O	2	白色固体
28			O	2	白色固体
29	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	S	2	白色固体
30	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	S	2	白色固体
31	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	S	2	白色固体
32	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	S	2	白色固体
33			S	2	白色固体
34			S	2	白色固体
35			S	2	白色固体
36	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	N	2	白色固体
37	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	N	2	白色固体













[0025]

38	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	N	2	白色固体
39	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	N	2	白色固体
40			N	2	白色固体
41			N	2	白色固体
42			N	2	白色固体
43	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	O	3	白色固体
44	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	O	3	白色固体
45	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	O	3	白色固体
46	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	O	3	白色固体
47			O	3	白色固体
48			O	3	白色固体
49			O	3	白色固体
50	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	S	3	白色固体
51	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	S	3	白色固体
52	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	S	3	白色固体
53	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	S	3	白色固体
54			S	3	白色固体
55			S	3	白色固体

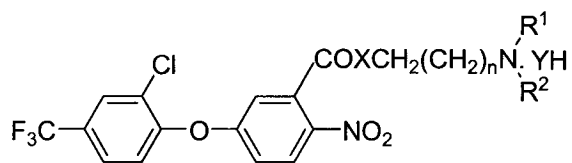
[0026]

56			S	3	白色固体
57	-CH ₃	-CH ₃	N	3	白色固体
58	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	N	3	白色固体
59	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	N	3	白色固体
60	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	N	3	白色固体
61			N	3	白色固体
62			N	3	白色固体
63			N	3	白色固体
64	-CH ₃	-CH ₃	O	4	白色固体
65	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	O	4	白色固体
66	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	O	4	白色固体
67	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	O	4	白色固体
68			O	4	白色固体
69			O	4	白色固体
70			O	4	白色固体
71	-CH ₃	-CH ₃	S	4	白色固体
72	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	S	4	白色固体
73	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	S	4	白色固体



[0027]

74	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	S	4	白色固体
75			S	4	白色固体
76			S	4	白色固体
77			S	4	白色固体
78	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	N	4	白色固体
79	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	N	4	白色固体
80	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	N	4	白色固体
81	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	N	4	白色固体
82			N	4	白色固体
83			N	4	白色固体
84			N	4	白色固体

















[0028]



















[0029]

化合物	R ¹	R ²	X	n	YH	状态
1-H	-CH ₃	-CH ₃	O	1	HCl	白色固体
2-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	O	1	HCl	白色固体
3-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	O	1	HCl	白色固体
4-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	O	1	HCl	白色固体
5-H			O	1	HCl	白色固体















[0030]

6-H			O	1	HCl	白色固体
7-H			O	1	HCl	白色固体
8-H	-CH ₃	-CH ₃	S	1	HCl	淡黄色固体
9-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	S	1	HCl	淡黄色固体
10-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	S	1	HCl	淡黄色固体
11-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	S	1	HCl	淡黄色固体
12-H			S	1	HCl	淡黄色固体
13-H			S	1	HCl	淡黄色固体
14-H			S	1	HCl	淡黄色固体
15-H	-CH ₃	-CH ₃	N	1	HCl	黄色固体
16-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	N	1	HCl	黄色固体
17-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	N	1	HCl	黄色固体
18-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	N	1	HCl	黄色固体
19-H			N	1	HCl	黄色固体
20-H			N	1	HCl	黄色固体
21-H			N	1	HCl	黄色固体
22-H	-CH ₃	-CH ₃	O	2	HCl	白色固体
23-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	O	2	HCl	白色固体



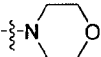
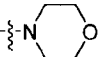
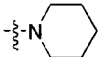
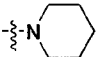


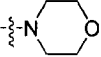
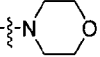
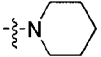
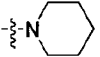


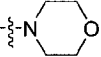
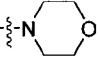
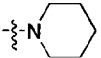
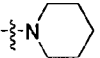
[0031]

24-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	O	2	HCl	白色固体
25-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	O	2	HCl	白色固体
26-H			O	2	HCl	白色固体
27-H			O	2	HCl	白色固体
28-H			O	2	HCl	白色固体
29-H	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	S	2	HCl	淡黄色固体
30-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	S	2	HCl	淡黄色固体
31-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	S	2	HCl	淡黄色固体
32-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	S	2	HCl	淡黄色固体
33-H			S	2	HCl	淡黄色固体
34-II			S	2	HCl	淡黄色固体
35-II			S	2	HCl	淡黄色固体
36-H	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	N	2	HCl	黄色固体
37-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	N	2	HCl	黄色固体
38-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	N	2	HCl	黄色固体
39-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	N	2	HCl	黄色固体
40-H			N	2	HCl	黄色固体
41-H			N	2	HCl	黄色固体



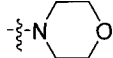
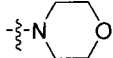
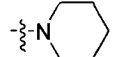
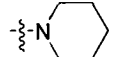
[0032]

42-H			N	2	HCl	黄色固体
43-H	-CH ₃	-CH ₃	O	3	HCl	白色固体
44-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	O	3	HCl	白色固体
45-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	O	3	HCl	白色固体
46-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	O	3	HCl	白色固体
47-H			O	3	HCl	白色固体
48-H			O	3	HCl	白色固体
49-H			O	3	HCl	白色固体
50-H	-CH ₃	-CH ₃	S	3	HCl	淡黄色固体
51-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	S	3	HCl	淡黄色固体
52-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	S	3	HCl	淡黄色固体
53-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	S	3	HCl	淡黄色固体
54-H			S	3	HCl	淡黄色固体
55-H			S	3	HCl	淡黄色固体
56-H			S	3	HCl	淡黄色固体
57-H	-CH ₃	-CH ₃	N	3	HCl	黄色固体
58-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	N	3	HCl	黄色固体
59-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	N	3	HCl	黄色固体

[0033]

60-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	N	3	HCl	黄色固体
61-H			N	3	HCl	黄色固体
62-H			N	3	HCl	黄色固体
63-H			N	3	HCl	黄色固体
64-H	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	O	4	HCl	白色固体
65-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	O	4	HCl	白色固体
66-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	O	4	HCl	白色固体
67-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	O	4	HCl	白色固体
68-H			O	4	HCl	白色固体
69-H			O	4	HCl	白色固体
70-H			O	4	HCl	白色固体
71-H	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	S	4	HCl	淡黄色固体
72-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	S	4	HCl	淡黄色固体
73-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	S	4	HCl	淡黄色固体
74-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	S	4	HCl	淡黄色固体
75-H			S	4	HCl	淡黄色固体
76-H			S	4	HCl	淡黄色固体
77-H			S	4	HCl	淡黄色固体

[0034]

78-H	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	N	4	HCl	黄色固体
79-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	N	4	HCl	黄色固体
80-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	N	4	HCl	黄色固体
81-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	N	4	HCl	黄色固体
82-H			N	4	HCl	黄色固体
83-H			N	4	HCl	黄色固体
84-H			N	4	HCl	黄色固体

[0035] 本发明的通式 (I, II) 化合物具有除草活性, 在苗前或苗后使用可以很好地控制杂草的生长。同现有同类化合物相比, 该类化合物表现出更好的除草活性和广谱性。

[0036] 本发明还包括以通式 (I, II) 化合物为活性组分的除草组合物。该除草组合物中活性组分的重量百分含量为 1-99%。该除草组合物中还包括农业上可接受的载体。

[0037] 本发明的通式 (I, II) 化合物及其做为活性组分的除草组合物可以制成多种制剂使用, 尤其是通式 (II), 可以直接配成水剂使用, 既减少了使用有机溶剂对环境的污染, 又更利于植物的吸收和传导。在这些组合物中, 也可以加入液体或固体载体, 并加入适量的表面活性剂来配合施用。

[0038] 本发明其它的实施方案为防治杂草的方法, 该方法包含将本发明的化合物及其组合物施用于所述杂草或其生长介质的表面上。施用量一般为每公顷 75 克到 500 克, 优选有效量为每公顷 50 克到 300 克。另外, 也可以在本发明的化合物中及其活性组合物中加入一种或多种其它的除草剂, 由此可以产生更高效, 广谱的效果。

[0039] 本发明的通式 (I, II) 化合物作为除草剂既可以单独使用也可以配合其它记知的杀菌剂、杀虫剂、植物生长调节剂或肥料一起混合使用。

[0040] 应明确的是在本发明权利要求范围内, 可根据需要进行各种改动和变换。

具体实施方式

[0041] 下列实施例和生测试验结果可进一步用来说明本发明的除草活性, 但不意味着限制本发明。

[0042] 合成实例

[0043] 化合物 1 : 5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基]-2-硝基苯甲酸 [2-(N,N-二甲基)] 乙酯的合成

[0044] 在装有恒压滴液漏斗和干燥管的 100ml 四口圆底烧瓶中加入 7.24g (0.02mol) 5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基]-2-硝基苯甲酸和 30ml 二氯甲烷, 搅拌

使其完全溶解,然后在冰浴下缓慢滴加 3.05g 草酰氯和 20ml 二氯甲烷的混合液,加完后室温搅拌 6h,反应液变为黄色的澄清液,TLC 检测基本反应完全,脱溶得黄色 5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基]-2-硝基苯甲酰氯。

[0045] 往上述已制备好的 5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基]-2-硝基苯甲酰氯 (0.02mol) 的 100ml 的圆底烧瓶中加入 50ml 二氯甲烷,然后在冰浴下缓慢滴加 1.78g N,N-二甲基乙醇胺、3ml 三乙胺和 20ml 二氯甲烷的混合液,滴完后改为室温搅拌 6h, TLC 检测已基本反应完全,停止反应,把反应液转移到 250ml 的烧杯中用饱和的 NaHCO_3 水溶液中和至 $\text{PH} = 7 \sim 8$,分液,用饱和的 NaCl 水溶液 ($3 \times 30\text{mL}$) 洗涤,有机相无水硫酸钠干燥 4h,减压脱溶得红黑色粗品,残余物经柱层析 [$V_{\text{石油醚}}/V_{\text{乙酸乙酯}} = 6/1$,加少许三乙胺分离得到淡黄色固体化合物 1。收率 56.7%。mp $67 \sim 68^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) d: 2.29 (s, 6H, 2 CH_3), 2.66 (t, 2H, $J_{\text{H}} = 5.6\text{Hz}$, CH_2N), 4.44 (t, 2H, $J_{\text{H}} = 5.6\text{Hz}$, $0\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.06 (dd, 1H, $J_{\text{H}} = 2.4\text{Hz}$, $J_{\text{H}} = 9.2\text{Hz}$, ArH), 7.12 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 2.8\text{Hz}$, ArH), 7.26 (s, 1H, ArH), 7.62 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.4\text{Hz}$, ArH), 7.81 (s, 1H, ArH), 8.05 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.8\text{Hz}$, ArH); HRMS: calc for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}$; $(\text{M}+\text{H})^+ 433.0773$; found 433.0775。

[0046] 化合物 1 :5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基]-2-硝基苯甲酸 [2-(N,N-二乙基)] 乙酯的合成

[0047] 合成方法同化合物 1,得红黑色液体化合物 2,收率 52.1%。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) d: 1.02 (t, 6H, $J_{\text{H}} = 7.2\text{Hz}$, 2 CH_3), 2.58 (q, 4H, $J_{\text{H}} = 7.2\text{Hz}$, 2 CH_2), 2.79 (t, 2H, $J_{\text{H}} = 6.4\text{Hz}$, CH_2N), 4.41 (t, 2H, $J_{\text{H}} = 6.4\text{Hz}$, $0\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.10 (dd, 1H, $J_{\text{H}} = 2.8\text{Hz}$, $J_{\text{H}} = 8.8\text{Hz}$, ArH), 7.13 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 2.4\text{Hz}$, ArH), 7.28 (s, 1H, ArH), 7.63 (dd, 1H, $J_{\text{H}} = 2.4\text{Hz}$, $J_{\text{H}} = 8.4\text{Hz}$, ArH), 7.83 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 2.0\text{Hz}$, ArH), 8.05 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.8\text{Hz}$, ArH); HRMS: calc for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}$; $(\text{M}+\text{H})^+ 461.1086$; found 461.1080。

[0048] 化合物 3 :5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基]-2-硝基苯甲酸 [2-(N,N-二异丙基)] 乙酯的合成

[0049] 合成方法同化合物 1,得桔黄液体化合物 3,收率 59.3%。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) d: 1.00 (d, 12H, $J_{\text{H}} = 6.8\text{Hz}$, 4 CH_3), 2.74 (t, 2H, $J_{\text{H}} = 7.2\text{Hz}$, CH_2N), 2.97-3.03 (q, 2H, 2CH), 4.24 (t, 2H, $J_{\text{H}} = 7.2\text{Hz}$, $0\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.09 (dd, 1H, $J_{\text{H}} = 2.8\text{Hz}$, $J_{\text{H}} = 8.8\text{Hz}$, ArH), 7.13 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 2.4\text{Hz}$, ArH), 7.26 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 2.0\text{Hz}$, ArH), 7.61 (dd, 1H, $J_{\text{H}} = 1.6\text{Hz}$, $J_{\text{H}} = 8.4\text{Hz}$, ArH), 7.81 (s, 1H, ArH), 8.03 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.8\text{Hz}$, ArH); HRMS: calc for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}$; $(\text{M}+\text{H})^+ 489.1399$; found 489.1392。

[0050] 化合物 6 :5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基]-2-硝基苯甲酸吗啉乙醇酯的合成

[0051] 合成方法同化合物 1,得黄色固体化合物 6,收率 49.3%。mp $89 \sim 91^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) d: 2.50 (t, 4H, $J_{\text{H}} = 4.4\text{Hz}$, 2N- CH_2), 2.71 (t, 2H, $J_{\text{H}} = 5.6\text{Hz}$, CH_2N), 3.69 (t, 4H, $J_{\text{H}} = 4.4\text{Hz}$, 2 CH_2O), 4.45 (t, 2H, $J_{\text{H}} = 5.6\text{Hz}$, $0\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.07 (dd, 1H, $J_{\text{H}} = 2.8\text{Hz}$, $J_{\text{H}} = 9.2\text{Hz}$, ArH), 7.13 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 2.8\text{Hz}$, ArH), 7.27 (s, 1H, ArH), 7.62 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.4\text{Hz}$, ArH), 7.82 (s, 1H, ArH), 8.04 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 9.2\text{Hz}$, ArH); HRMS: calc for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{Cl}$; $(\text{M}+\text{H})^+ 475.0878$; found 475.0880。

[0052] 化合物 15 :5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基]-2-硝基苯甲酰 (2-N,N-二甲基) 乙胺的合成

[0053] 合成方法同化合物 1, 得棕黄色固体化合物 15, 收率 50.3%。mp 108 ~ 110 °C ; $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) d : 2.25 (s, 6H, 2CH_3), 2.54 (t, 2H, $J_{\text{H}} = 5.6\text{Hz}$, H_2N), 3.53 (q, 2H, $J_{\text{H}} = 5.6\text{Hz}$, $J_{\text{H}} = 11.6\text{Hz}$, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.46 (br, 1H, NH), 7.00-7.03 (m, 2H, 2ArH), 7.27 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.8\text{Hz}$, ArH), 7.63 (dd, 1H, $J_{\text{H}} = 1.6\text{Hz}$, $J_{\text{H}} = 8.4\text{Hz}$, ArH), 7.83 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 1.6\text{Hz}$, ArH), 8.16 (dd, 1H, $J_{\text{H}} = 2.0\text{Hz}$, $J_{\text{H}} = 7.2\text{Hz}$, ArH) ; HRMS : calc for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}$; $(\text{M}+\text{H})^+$ 432.0933 ; found 432.0930。

[0054] 化合物 1-H : 5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基]-2-硝基苯甲酸 [2-(N,N-二甲基)] 乙酯盐酸盐的合成

[0055] 在四口圆底烧瓶中加入 0.433g (0.001mol) 5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基]-2-硝基苯甲酸 [2-(N,N-二甲基)] 乙酯和 10ml 二氯甲烷, 然后缓缓的通入干燥的 HCl 气体, 通过控制浓硫酸的滴加速度来平稳的产生 HCl 气流, 连续通入 0.5h, 便可完全反应, 停止通 HCl 气体, 减压条件下把溶剂旋干, 得 4.65g 棕黄色固体化合物 1-H, 收率 99%, mp 27 ~ 29 °C。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) d : 2.89 (s, 6H, 2CH_3), 3.48 (br, 2H, CH_2N), 4.93 (br, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.13 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.8\text{Hz}$, ArH), 7.21 (s, 1H, ArH), 7.34 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.0\text{Hz}$, ArH), 7.67 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.0\text{Hz}$, ArH), 7.84 (s, 1H, ArH), 8.12 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.8\text{Hz}$, ArH), 13.00 (br, 1H, N-H) ; HRMS : calc for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$; M^+ 433.0772 ; found 433.0770。

[0056] 化合物 2-H : 5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基]-2-硝基苯甲酸 [2-(N,N-二乙基)] 乙酯盐酸盐的合成

[0057] 合成方法同化合物 1-H, 得黄色固体化合物 2-H, 收率 99.2%。 mp 23 ~ 25 °C。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) d : 1.42 (t, 6H, $J_{\text{H}} = 6.0\text{Hz}$, 2CH_3), 3.19 (br, 4H, 2CH_2), 3.44 (s, 2H, CH_2N), 4.93 (s, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.12 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.8\text{Hz}$, ArH), 7.19 (s, 1H, ArH), 7.33 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.0\text{Hz}$, ArH), 7.66 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.4\text{Hz}$, ArH), 7.82 (s, 1H, ArH), 8.09 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.0\text{Hz}$, ArH), 12.50 (br, 1H, N-H) ; HRMS : calc for $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$; M^+ 461.1080 ; found 461.1078。

[0058] 化合物 3-H : 5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基]-2-硝基苯甲酸 [2-(N,N-二异丙基)] 乙酯盐酸盐的合成

[0059] 合成方法同化合物 1-H, 得蓬松状黄色固体化合物 3-H, 收率 99.5%。 mp 71 ~ 75 °C。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) d : 1.48 (d, 6H, $J_{\text{H}} = 4.8\text{Hz}$, 2CH_3), 1.56 (d, 6H, $J_{\text{H}} = 4.8\text{Hz}$, 2CH_3), 3.33 (s, 2H, CH_2N), 3.68 (br, 2H, 2CH), 4.96 (s, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.11 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.8\text{Hz}$, ArH), 7.27 (s, 1H, ArH), 7.34 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.0\text{Hz}$, ArH), 7.66 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.0\text{Hz}$, ArH), 7.82 (s, 1H, ArH), 8.10 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.8\text{Hz}$, ArH), 11.86 (br, 1H, N-H) ; HRMS : calc for $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$; M^+ 489.1399 ; found 489.1398。

[0060] 化合物 6-H : 5-[2-氯-4-(三氟甲基)-苯氧基]-2-硝基苯甲酸吗啉乙醇酯盐酸盐的合成

[0061] 合成方法同化合物 1-H, 得蓬松状黄色固体化合物 6-H, 收率 99.4%。 mp 68 ~ 73 °C。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) d : 3.02 (t, 2H, $J_{\text{H}} = 9.6\text{Hz}$, N-CH_2), 3.46 (s, 2H, N-CH_2), 3.51 (d, 2H, $J_{\text{H}} = 12.0\text{Hz}$, CH_2N), 3.99 (d, 4H, $J_{\text{H}} = 12.8\text{Hz}$, CH_2O), 4.28 (t, 2H, $J_{\text{H}} = 12.4\text{Hz}$, CH_2O), 5.02 (s, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.14 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 9.2\text{Hz}$, ArH), 7.18 (s, 1H, ArH), 7.27 (s, 1H, ArH), 7.33 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.4\text{Hz}$, ArH), 7.67 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.0\text{Hz}$, ArH), 7.85 (s, 1H, ArH), 8.11 (d, 1H, $J_{\text{H}} = 8.8\text{Hz}$, ArH), 13.52 (br, 1H, N-H) ; HRMS : calc for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$; M^+ 475.0880 ; found

475. 0881。

[0062] 化合物 15-H :5-[2- 氯 -4-(三氟甲基)- 苯氧基]-2- 硝基苯甲酰 (2-N, N- 二甲基) 乙胺盐酸盐的合成

[0063] 合成方法同化合物 1-H, 得蓬松状黄色固体化合物 15-H, 收率 99.5%。mp 84 ~ 89 °C。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) d :2.97(s, 6H, 2CH₃), 3.41(s, 2H, CH₂N), 3.85(s, 2H, NHCH₂CH₂N), 7.04(s, 2H, 2ArH), 7.32(d, 1H, J_H = 8.4Hz, ArH), 7.63(d, 1H, J_H = 7.6Hz, ArH), 7.82(s, 1H, ArH), 8.20(d, 1H, J_H = 9.2Hz, ArH), 8.88(br, 1H, NHCH₂CH₂N), 11.67(br, 1H, N-H); HRMS :calc for C₁₈H₁₈F₃N₂O₄Cl₂; M⁺ 432.0935; found 432.0937。

[0064] 生测实例

[0065] 采用对作用机制敏感的盆栽法中的茎叶处理对以上目标化合物分别进行了初步活性测试。

[0066] 盆栽法(茎叶处理):在直径 8cm 的塑料小杯中放入一定量的土,加入一定量的水,播种后覆盖一定厚度的土壤,于花房中培养,幼苗出土前以塑料膜覆盖。出苗后,每天加以定量的清水以保持正常生长。当幼苗长到一定时期进行茎叶喷雾处理。处理 27 天后调查结果,测定地上部鲜重,以鲜重抑制百分数来表示药效。由于杂草焚衍生物主要抑制阔叶杂草的生长,所以盆栽实验中选用油菜 (*Brassica campestris*) 和苋菜 (*Amaranthus retroflexus* L.) 代表双子叶阔叶杂草作为测试对象,且本专利申请中的新制备的衍生物药剂的配制方法都是通过直接加水而制成的。

[0067] 部分化合物除草结果

[0068]

Compd.	剂量(g/亩)	地上部鲜重抑制百分数(%)	
		油菜	苋菜
1	2	36.7	72.5
	4	90.9	86.3
2	2	48.5	51.0
	4	72.3	90.2

[0069]

	2	53.6	45.1
3	4	77.9	80.4
	2	84.0	100
6	4	99.1	100
	2	0	25.5
15	4	0	39.2
	2	55.2	35.3
1-H	4	72.1	62.7
	2	33.8	62.7
2-H	4	86.5	66.7
	2	52.6	35.3
3-H	4	83.4	72.5
	2	61.8	100
6-H	4	98.3	100
	2	11.8	23.5
15-H	4	12.1	43.1
	2	85.7	100
杂草焚酸*	4	86.7	100
	2	100	100
虎威*	4	100	100
