



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00130735.5

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1127293C

[22] 申请日 2000.10.16 [21] 申请号 00130735.5

[71] 专利权人 浙江省化工研究院

地址 310023 浙江省杭州市留下营门口

共同专利权人 中国科学院上海有机化学研究所

[72] 发明人 吕 龙 吴 军 陈 杰 凌 文

彭伟立 毛礼胜 王国超 李明智

审查员 赵 霞

[74] 专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有限
公司

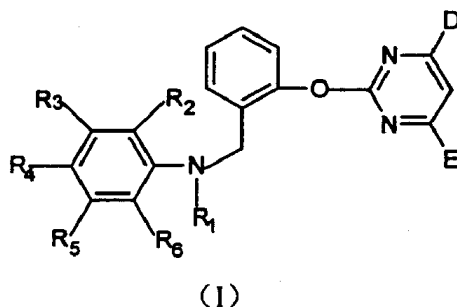
代理人 陶圣如

权利要求书 3 页 说明书 16 页

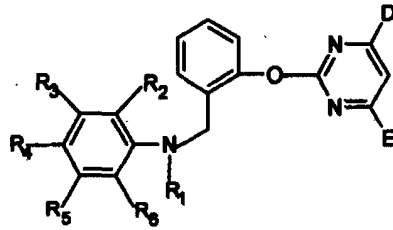
[54] 发明名称 2-嘧啶氧基苄基取代苯基胺类衍生物

[57] 摘要

一类如结构式(I)所示 2-嘧啶氧基苄基取代苯基胺类衍生物, 系由取代苯胺和水杨醛反应, 所得中间体经还原后再与 2-甲磺基-4, 6-取代嘧啶反应制得如结构式(I)所示 ($R_1 = H$) 的化合物, 该化合物再与酰氯反应制得如结构式(I)所示 ($R_1 \neq H$) 的化合物。结构式(I)所示的胺类衍生物具有很好的除草活性, 适用于配制棉花、油菜、小麦田除草剂, 它们的防治效果好, 用量低, 除草谱广, 低毒, 不伤害作物, 对环境友好。



1、一类嘧啶类化合物，其特征是 2-嘧啶氧基苄基取代苯基胺类衍生物，如结构式 (I) 所示：



(I)

结构式 (I) 中：

D 和 E 可以是相同的或不同的基团，分别为氢、卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷基；

R_1 为氢、 C_1-C_4 烷酰基、 C_1-C_4 卤代烷酰基、苯酰基或 C_1-C_4 烷氧乙酰基；

R_2 为氢、卤素、 C_1-C_4 烷基或三氟甲基；

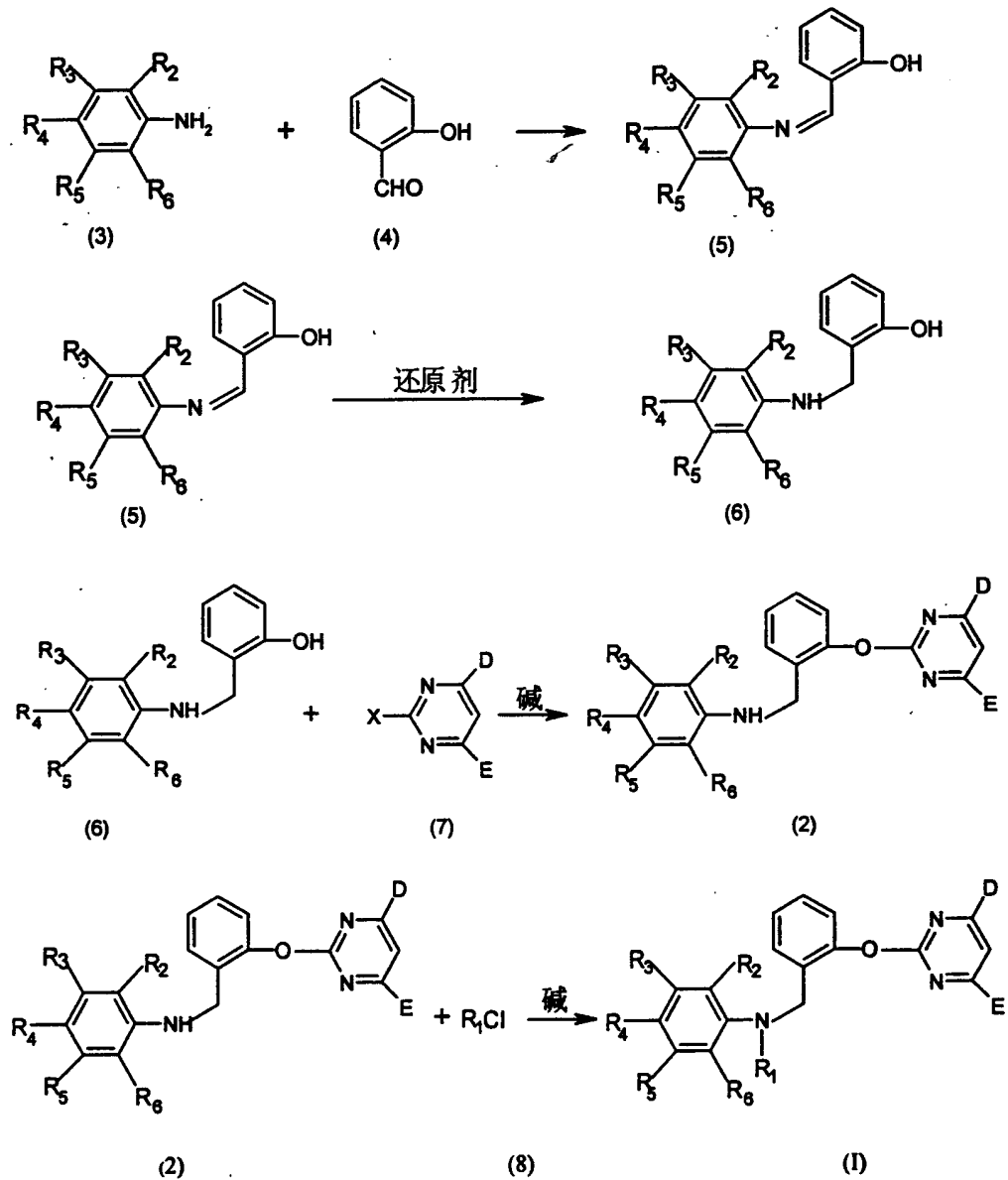
R_3 为氢、卤素、 C_1-C_4 烷基、三氟甲基、硝基或氰基；

R_4 为氢、卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷酯基、三氟甲基、氰基、羧基或其碱金属盐、碱土金属盐、过渡金属盐或有机铵盐；

R_5 为氢或卤素；

R_6 为氢、卤素或 C_1-C_4 烷基。

- 2、根据权利要求 1 所述结构式 (I) 2-嘧啶氧基苄基取代苯基胺类衍生物，其特征是结构式 (I) 中 D 和 E 均为甲氧基，或其中之一为甲氧基，另一个为氟或甲基； R_1 为氢、乙酰基、氯乙酰基、二氯乙酰基、苯酰基或甲氧乙酰基； R_2 为氢、氟、氯、溴、碘、甲基、乙基或三氟甲基； R_3 为氢、氟、氯、甲基、三氟甲基、硝基或氰基； R_4 为氢、氟、氯、溴、碘、甲基、三氟甲基、甲氧基、 C_1-C_4 烷酯基、羧基或其钠盐或钾盐； R_5 为氢或氟； R_6 为氢、甲基或乙基。
- 3、根据权利要求 1 或 2 所述 2-嘧啶氧基苄基取代苯基胺类衍生物，其特征是结构式 (I) 中 D 和 E 均为甲氧基； R_1 为氢。
- 4、根据权利要求 1、2 或 3 所述 2-嘧啶氧基苄基取代苯基胺类衍生物的制备方法，其特征如下列反应方程式所表示：



反应式中各取代基所代表基团如权利要求 1、2 或 3 所述, $R_1 \neq H$, X 为卤素或甲磺基。

首先由取代苯胺 (3) 和水杨醛 (4) 以 1:1.0-1.2 的摩尔比溶于醇溶剂中, 在室温至溶剂沸点温度区间反应 20-60 分钟, 得到中间体 (5), 再在醇溶剂中加入硼氢化钠或硼氢化钾还原后得中间体 (6), 除去溶剂后与 2-卤代-4,6-取代吡啶或 2-甲磺基-4,6-取代吡啶 (7), 其中 4,6 取代基即为权利要求 1 所述 D 和 E 取代基, 以 1:1.0-1.1 的摩尔比在醚类溶剂中和碱性条件下反应, 即制得如结构式 (1) 所示的 $R_1 = H$ 的化合物 (2), 该类化合物 (2) 再与酰氯 (8) 进一步在醚类溶剂中并在碱性条件下反应, 即制得如结构式 (I) 所示的 $R_1 \neq H$ 的化合物。

5、根据权利要求 1、2、或 3 所述 2-嘧啶氧基苄基取代苯基胺类衍生物的运用，其特征是可用于配制农作物棉花、油菜和小麦田防除禾本科杂草、阔叶杂草和莎草的芽前、芽后除草剂。

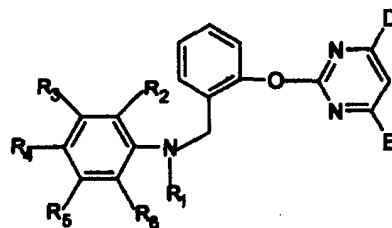
2-嘧啶氧基苄基取代苯基胺类衍生物

本发明涉及嘧啶类化合物，特别是 2-嘧啶氧基苄基取代苯基胺类衍生物，它们的制备方法及其作为农业化学品除草剂的配方和应用。

当今，农业现代化的发展，需要不断提供效果好，用量低，对作物和环境无害的新型除草剂，以减少农业劳动力，促进农业机械化、现代化发展和作物产量的提高。

已知各种 2-苯氧基嘧啶衍生物作为除草剂是有效的，如美国专利 4,906,285 阐述了双嘧啶水杨酸类化合物具有广谱的除草范围，而美国专利 4,932,999 则揭示了嘧啶硫代水杨酸衍生物对多年生及一年生草类显示出优异的除草效果。但它们仅适用于棉花田和水稻田的除草，它们对油菜会有不同程度的损害。

基于社会发展的需要，并为扩大使用范围，开发同时适用于油菜田的除草剂，本发明人在已有发明的基础上，进行先导展开，开发出了如结构式 (I) 所示一类 2-嘧啶氧基苄基取代苯基胺类衍生物。



(I)

式 (I) 中：

D 和 E 可以是相同的或不同的基团，分别为氢、卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 卤代烷基，其中更可取的是 D 和 E 均为甲氧基，或其中之一为甲氧基，另一个为氯或甲基，特别可取的是 D 和 E 均为甲氧基；

R_1 为氢、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、苯酰基或 C_1-C_4 烷氧乙酰基，其中较为可取的是氢、乙酰基、氯乙酰基、二氯乙酰基、苯酰基或甲氧乙酰基，更为可取的是氢、氯乙酰基或甲氧乙酰基，特别可取的是氢。

R_2 为氢、卤素、 C_1-C_4 烷基或三氟甲基，其中更可取的是氢、氟、氯、溴、碘、甲基、乙基或三氟甲基；

R_3 为氢、卤素、 C_1-C_4 烷基、三氟甲基、硝基或氰基，其中更为可取的是氢、氟、氯、

甲基、三氟甲基、硝基或氰基；

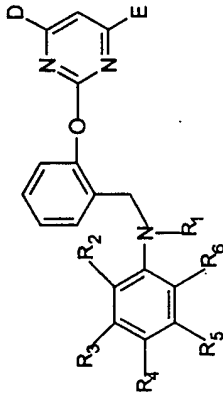
R_4 为氢、卤素、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷酯基、三氟甲基、氰基、羧基或其碱金属盐、碱土金属盐、过渡金属盐或有机铵盐，其中更为可取的是氢、氟、氯、溴、碘、甲基、三氟甲基、甲氧基、 C_1-C_4 烷酯基、羧基或其钠盐、钾盐或铵盐。

R_5 为氢或卤素，更可取的是氢或氟；

R_6 为氢、卤素或 C_1-C_4 烷基，更可取的是氢、甲基或乙基。

本发明人，通过分子设计，改变结构式(I)中D和E及从 R_1 到 R_6 各取代基及其不同的组合，合成出了一系列化合物，并由生测专家对其进行除草活性和毒性的测定评价，其中已筛选出一批有较高除草活性的化合物，这些化合物归总列表于1。

表 1



编号	D	E	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	元素分析 (%)			质谱 M ⁺
									C	H	N	
1	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	Br	H	H	54.68	4.30	10.20	415
2	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	I	H	H	49.11	3.86	9.00	463
3	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	CO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	H	H	65.10	5.88	9.99	423
4	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	OCH ₃	H	H	65.33	5.75	11.25	367
5	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	H	H	CO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	H	H	60.21	5.28	8.30	499
6	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	H	H	OCH ₃	H	H	59.25	4.99	9.40	443
7	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ CH ₃	H	H	I	H	H	50.70	4.28	8.21	519
8	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₃	H	H	I	H	H	49.88	4.00	8.11	505
9	OCH ₃	OCH ₃	CO(CH ₂) ₃ Cl	H	H	Br	H	H	53.11	4.50	8.10	519
10	OCH ₃	OCH ₃	COPh	H	H	Br	H	H	60.01	4.28	8.09	519
11	OCH ₃	OCH ₃	COCHCl ₂	H	H	Br	H	H	47.77	3.47	7.97	527
12	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ CH ₃	H	H	Br	H	H	55.81	4.65	8.72	471
13	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	H	H	Br	H	H	51.22	3.89	8.44	491

续表 1

编号	D	E	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	元素分析 (%)				质谱 M ⁺
									C	H	N		
14	OCH ₃	OCH ₃	COCHCl ₂	H	H	OCH ₃	H	H	55.00	4.40	8.66	477	
15	OCH ₃	OCH ₃	CO(CH ₂) ₃ Cl	H	H	OCH ₃	H	H	61.12	5.60	8.78	471	
16	OCH ₃	OCH ₃	H	Cl	H	H	Cl	H	56.30	4.22	10.33	405	
17	OCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	Cl	H	62.07	5.25	10.88	385	
18	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	Cl	H	H	Cl	H	52.11	3.71	8.56	481	
19	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	CH ₃	H	Cl	H	H	57.25	4.59	9.20	461	
20	OCH ₃	OCH ₃	H	F	H	H	H	H	64.09	5.10	11.88	355	
21	OCH ₃	OCH ₃	H	Cl	H	H	H	H	61.21	4.86	11.54	371	
22	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	Cl	H	H	61.29	4.89	11.33	371	
23	OCH ₃	OCH ₃	H	Cl	Cl	H	H	H	56.30	4.21	10.50	405	
24	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	CH ₃	H	H	68.25	5.99	11.88	351	
25	OCH ₃	OCH ₃	H	H	Cl	Cl	H	H	56.06	4.14	10.44	405	
26	OCH ₃	OCH ₃	H	H	Cl	H	H	H	61.50	4.86	11.50	371	
27	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	F	H	H	H	H	58.28	4.35	9.66	431	
28	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	Cl	H	H	H	H	56.21	4.30	9.50	447	
29	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	H	H	Cl	H	H	56.20	4.21	9.52	447	
30	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	Cl	Cl	H	H	H	52.17	3.75	8.56	481	
31	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	H	H	CH ₃	H	H	61.68	5.20	9.87	427	

续表 1

编号	D	E	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	元素分析 (%)			质谱 M ⁺
									C	H	N	
32	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	H	Cl	Cl	H	H	52.15	3.80	8.55	481
33	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	H	Cl	H	H	H	56.18	4.30	9.39	447
34	OCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	Cl	H	H	H	62.22	5.25	10.79	385
35	OCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	68.25	5.89	11.88	351
36	OCH ₃	OCH ₃	H	H	Cl	H	Cl	H	56.22	4.14	10.45	405
37	OCH ₃	OCH ₃	H	Cl	H	Cl	H	H	56.09	4.17	10.33	405
38	OCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	69.01	6.35	11.64	365
39	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	CH ₃	H	H	H	H	61.76	5.21	9.78	427
40	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	H	Cl	H	Cl	H	52.33	3.69	8.79	481
41	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	Cl	H	Cl	H	H	52.40	3.77	8.55	481
42	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	H	62.45	5.49	9.70	441
43	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	CH ₃	H	H	H	CH ₃	62.60	5.41	9.66	441
44	OCH ₃	OCH ₃	H	CF ₃	H	H	H	H	59.33	4.48	10.45	405
45	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	CF ₃	H	H	H	H	54.90	4.01	8.88	481
46	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	CF ₃	H	H	59.27	4.40	10.30	405
47	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	H	H	CF ₃	H	H	54.79	3.99	8.56	481
48	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	H	H	I	H	H	46.80	3.54	7.88	539
49	OCH ₃	OCH ₃	H	H	F	H	H	H	64.33	5.11	11.77	355

续表 1

编 号	D	E	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	元素分析 (%)			质谱 M ⁺
									C	H	N	
50	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	H	F	H	H	H	58.29	4.35	9.90	431
51	OCH ₃	OCH ₃	H	H	I	H	H	H	49.25	3.85	9.11	463
52	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	H	I	H	H	H	46.66	3.59	7.79	539
53	OCH ₃	OCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	69.20	6.35	11.56	365
54	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ OCH ₃	H	H	Cl	H	H	59.36	4.90	9.40	443
55	OCH ₃	OCH ₃	H	H	CF ₃	H	H	Cl	54.53	3.81	9.66	439
56	OCH ₃	OCH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₂ H ₅	70.15	6.82	10.78	393
57	OCH ₃	OCH ₃	H	I	H	H	H	H	49.19	3.80	9.14	463
58	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ OCH ₃	H	F	H	H	H	61.68	5.10	9.69	427
59	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ OCH ₃	H	H	I	H	H	49.20	4.14	7.72	535
60	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ OCH ₃	H	Cl	Cl	H	H	55.26	4.35	8.88	477
61	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	H	62.55	5.40	9.60	441
62	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₂ H ₅	63.89	5.97	8.99	469
63	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	H	CF ₃	H	H	Cl	51.30	3.43	8.15	515
64	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	I	H	H	H	H	46.88	3.53	7.78	539
65	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ OCH ₃	H	Cl	H	H	H	59.45	4.91	9.50	443
66	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ OCH ₃	H	I	H	H	H	49.50	4.17	7.85	535
67	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	H	H	H	67.70	5.63	12.55	337

续表 1

编 号	D	E	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	元素分析 (%)			质谱 M ⁺	
									C	H	N		
68	OCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	H	Br	H	H	H	55.68	4.70	9.92	429
69	OCH ₃	OCH ₃	H	Br	H	H	H	H	H	54.77	4.41	10.20	415
70	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	F	H	H	H	64.40	5.10	11.89	355
71	OCH ₃	OCH ₃	H	H	CF ₃	H	H	H	H	59.29	4.50	10.34	405
72	OCH ₃	OCH ₃	H	H	Cl	F	H	H	H	58.44	4.31	10.77	389
73	OCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	NO ₂	H	H	H	H	60.49	5.10	14.30	395
74	OCH ₃	OCH ₃	H	H	NO ₂	CH ₃	H	H	H	60.56	5.08	14.20	395
75	OCH ₃	OCH ₃	COCH ₂ Cl	H	H	H	H	H	H	60.88	4.80	10.16	413
76	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	CN	H	H	H	66.21	4.94	15.44	362
77	OCH ₃	OCH ₃	H	H	CN	H	H	H	H	66.29	4.99	15.56	362
78	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	CO ₂ CH ₃	H	H	H	63.77	5.25	10.70	395
79	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	H	64.45	5.60	10.41	409
80	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	CO ₂ C ₄ H ₉ -n	H	H	H	65.88	6.21	9.56	437
81	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	CO ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	H	65.33	5.88	9.78	423
82	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	CO ₂ Na	H	H	H	59.65	4.52	10.45	403
83	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	CO ₂ K	H	H	H	57.41	4.26	10.11	419
84	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	CO ₂ H	H	H	H	62.79	4.89	11.20	381
85	Cl	OCH ₃ ·	H	H	H	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	H	60.88	4.80	10.31	413

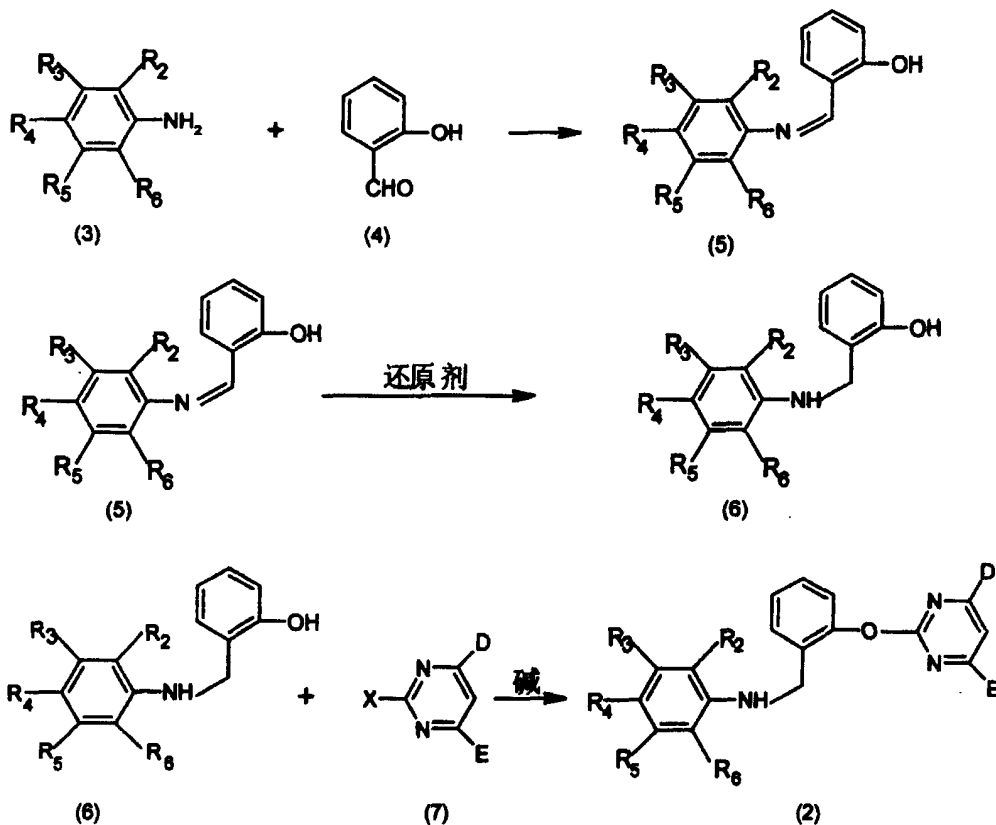
续表 1

编号	D	E	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	元素分析 (%)			质谱 M ⁺
									C	H	N	
86	CH ₃	OCH ₃	H	H	H	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	67.30	5.81	10.59	393
87	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	CO ₂ H•NH(CH ₃) ₂	H	H	61.99	6.19	13.25	381

生测表明，结构式(1)所示 2-噻唑氧基苄基取代苯基胺类衍生物具有很好的除草活性，而且除草谱广，低毒，对环境友好，不伤害作物。因此，它们是配制农用除草剂的有效活性物。

本发明化合物品种很多，但结构式相似，属同系列化合物，因而，其合成方法亦基本相似。本发明人所采用的合成方法如下：

A、结构式(1)所示 ($R_1=H$) 的化合物合成方法，分三步，可以反应方程式表示如下：



上述反应式中各化合物中的 R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 及 D, E 所代表的取代基，如前所述， X 为卤素或甲磺基。

也就是说，本发明结构式(1)所示 ($R_1=H$) 的化合物(2)的合成，首先由取代苯胺(3)和水杨醛(4)以 1:1.0-1.2 的摩尔比溶于甲醇、乙醇或丙醇类醇溶剂中，在室温至溶剂沸点的温度区间内反应 20—60 分钟，得到中间体(5)。反应可在无催化剂的情况下进行，而加入催化剂和在共沸脱水的情况下，可以加快反应，提高反应收率。反应中所用的催化剂可以是对甲基苯磺酸、甲磺酸、硫酸或盐酸。

反应中所用溶剂除醇类溶剂外，还可用芳烃，如苯、甲苯或二甲苯；卤代烃，如二氯甲烷、二氯乙烷或氯仿；醚溶剂，如四氢呋喃或二氧六环；酮溶剂，如丙酮或甲基异丁基酮；或二甲基甲酰胺或二甲基亚砷；或乙腈及它们的混合物。

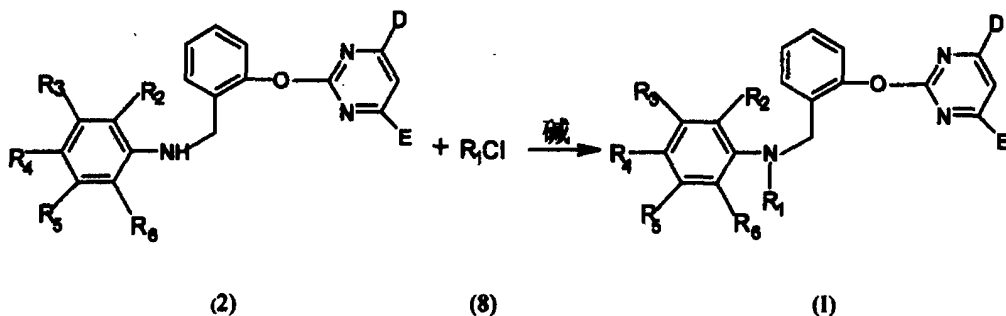
然后，将第一步所得的中间体(5)在甲醇、乙醇或丙醇类溶剂中，在硼氢化钠或硼氢化钾还原剂存在下在室温还原反应得中间体(6)。

第三步，使中间体(6)和2-卤代-4,6-取代嘧啶或2-甲磺基-4,6-取代嘧啶(7)以1:1.0-1.2摩尔比在溶剂中并在碱存在的条件下反应，即得本发明的产物如结构式(I)所示($R_1=H$)的化合物(2)。在这一步反应中，所用碱可以是金属钠或钾之类碱金属，或氢化钠、氢化钾之类碱金属氢化物，或氢化钙之类碱土金属化合物，或醇钠、醇钾之类烷氧金属化合物，或碳酸钠、碳酸钾之类碱金属碳酸盐，或三乙胺、吡啶等有机胺。

在第三步反应中所用的溶剂，可以是苯、甲苯或二甲苯等芳烃溶剂，甲醇、乙醇、丙醇等醇溶剂，四氢呋喃、二氧六环等醚类溶剂，丙酮、甲基异丁酮等酮类溶剂，二甲基甲酰胺、二甲基亚砷等溶剂，或乙腈及它们的混合物。

(B) 结构式(I)所示($R_1 \neq H$)的化合物的合成方法：

如前所述，经过三步反应所得如结构式(I)所示($R_1=H$)的化合物(2)，即是我们所需要的具有除草功能的活性物之一，而若将其与酰氯(8)进一步在溶剂中并在碱存在的条件下反应，还可得到同样具有除草活性的如结构式(I)所示($R_1 \neq H$)的化合物，反应可以用下列反应式表示：



反应式中D和E、 R_1 - R_6 均如前所述($R_1 \neq H$)。

本反应的温度在室温到溶剂沸点温度区间，反应所用溶剂和碱与前述如结构式(I)所示($R_1=H$)的化合物(2)合成第三步相同。

本发明2-嘧啶氧基苄基取代苯基胺类衍生物，合成方法不复杂，产品均具有很好的除草活性，是配制农用除草剂的有效活性物质。

本发明提供的式(I)化合物及其制剂能有效地防治大多数农田杂草，45-75g ai/ha(g ai/ha为克活性物/公顷，以下同)的低剂量下有效防治禾本科杂草、150-300 g ai/ha高剂量下有效防治阔叶杂草和莎草，如稗草(*Echinochloa crusgalli*)、马唐(*Digitaria sanguinalis*)、牛筋草(*Eleusine indica*)、狗尾草(*Setaria viridis*)、早熟禾(*Poa annua*)、野燕麦(*Avena fatua*)、

看麦娘 (*Alopecurus aequalis*)、日本看麦娘 (*Alopecurus japonicus*)、反枝苋 (*Amaranthus retroflexus*)、刺苋 (*Amaranthus spinosus*)、藜 (*Chenopodium album*)、芥菜 (*Brassica juncea*)、马齿苋 (*Portulaca oleracea*)、铁苋菜 (*Acalypha australis*)、异型莎草 (*Cyperus difformis*)、千金子 (*Leptochloa chinensis*)、香附子 (*Cyperus rotundus*)、日照飘浮草 (*Fimbristylis miliacea*)、婆婆纳 (*Veronica didyma*)、繁缕 (*Stallaria media*)、大巢菜 (*Vicia sativa*)、雀舌草 (*Stellaria alsine*)、一年蓬 (*Erigeron annuus*)、矮慈菇 (*Sagittaria sagittifolia*)、田旋花 (*Convolvulus arvensis*) 等。作为除草剂，它们具有如下一些优点和特点：

- 1、除草活性高，低剂量用量亦有效；
- 2、低剂量下具有高效的芽后除草效果，较高剂量下亦具芽前除草效果；
- 3、杀草谱广，不仅能有效防除农田中禾本科杂草，而且能防除阔叶杂草和莎草；
- 4、对作物的安全性高，物别对棉花、油菜、水稻非常安全；
- 5、对3—7叶大龄禾本科杂草也具有十分有效的除草活性；
- 6、在土壤中残留期短，对轮作后茬作物生长无不良影响；
- 7、对哺乳动物或鱼无明显毒性，环境安全性高，属低毒环境友好型农药；

为实际使用，本发明活性化合物，可按农药工业中常用配方技术，配制加工成各种剂型、粉剂、油剂、乳剂、水悬剂或胶囊剂等。

以下举实施例，对本发明合成方法作更进一步具体描述，但应申明，本发明决不限于此具体例。

合成例1：结构式(I)所示 ($R_1=H$) 的化合物(2)的制备

实例：将9.3克(0.1摩尔)苯胺溶于125毫升的无水甲醇中，滴加12.2克(0.1摩尔)水杨醛，在室温下搅拌反应10分钟后，过滤，固体用无水甲醇洗涤，得18.0克黄色固体产物，收率91.37%，为N-(2-羟基亚苄基)苯胺[相当于前述合成方法中的中间体(5)]。

取上述所制N-(2-羟基亚苄基)苯胺9.85克(0.05摩尔)，溶于100毫升无水甲醇中，在室温下分批加入1.29克(0.034摩尔)硼氢化钠，室温下搅拌反应20分钟，浓缩除去甲醇，然后在残留物中加入氯仿200毫升，水150毫升，充分搅拌均匀，静置，分出有机层，用水洗涤，无水硫酸钠干燥，浓缩得9.75克白色固体产物，收率98.0%，为N-(2-羟基苄基)苯胺[相当于前述合成方法中的中间体(6)]。

取上面所制N-(2-羟基苄基)苯胺1.99克(10毫摩尔)，2-甲砒基-4,6-二甲氧基嘧啶2.18克(10毫摩尔)，溶于100毫升四氢呋喃中，室温下加入3.71克(26.84毫摩尔)碳酸钾，

回流反应 11 小时，抽滤，固体用 20 毫升四氢呋喃洗涤，母液浓缩，残留产物加入 10 毫升乙醇搅拌洗涤，抽滤得 3.00 克白色固体产物，收率 89.0%，mp90.2-90.7℃，为 N-苯基-2-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氧基苯胺。

元素分析：分子式 $C_{19}H_{19}N_3O_3$ 分子量 337

理论值 C67.66 H5.64 N12.46 实测值 C67.70 H5.63 N12.55

核磁共振：HNMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 3.81(6H,s,OCH₃), 4.33(2H,s,CH₂), 5.77(1H,s,CH), 6.54-7.47(9H,m,Ar-H)

质谱：Ms 337(M⁺)

合成例 2：结构式 (I) 所示 ($R_1 \neq H$) 的化合物制备

实例：在 100 毫升单口瓶中，加入 N-苯基-2-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氧基苯胺 0.89 克 (2.64 毫摩尔)，氯乙酰氯 0.82 克 (7.25 毫摩尔)，碳酸钾 0.55 克 (3.99 毫摩尔) 及 30 毫升 THF，回流反应 10 小时，抽滤，除去固体，有机层浓缩得蜡状白色固体 0.89 克，收率 77.7%，mp74.5-77.8℃，为 N-[2-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氧基苯胺基]-2-氯代乙酰基苯胺。

元素分析：分子式 $C_{21}H_{20}ClN_3O_4$ 分子量 413

理论值 C60.94 H4.84 N10.16 实测值 C60.88 H4.80 N10.31

核磁共振：HNMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 3.77(6H,s,OCH₃), 4.13(2H,s,CH₂), 5.01(2H,s,CH₂), 5.72(1H,s,CH), 7.06-7.42(9H,m,Ar-H)。

质谱：Ms 413(M⁺)

以下给出以本发明化合物作活性物质组份，加工配制几种除草剂剂型的实际例子，在这些配方例子中，所有的“%”均指重量百分比，“g ai/ha”均指克活性物/公顷。

配方例 1 (可湿性粉剂)

将 15%的 70 号物质 (表 1)、5%的木质素磺酸盐 (M_q)、1%的月桂醇聚氧乙烯醚 (JFC)、40%的硅藻土和 44%的轻质碳酸钙均匀地混合，粉碎，即得可湿性粉剂。

配方例 2 (乳油)

将 10%的 70 号物质、5%的农乳 500 号 (钙盐)、5%的农乳 602 号、5%的 N-甲基-2-吡咯烷酮和 75%的二甲苯加热搅拌均匀，即得乳油。

配方例3 (粒剂)

将5%的70号物质(表1)、1%的聚乙烯醇(PVA)、4%的萘磺酸钠甲醛缩合物(NMO)和90%粘土均匀地混合,粉碎,然后向此100份混合物加入20份水、捏合,用挤压成粒机,制成14—32目的颗粒,干燥,即得颗粒剂。

以下将通过生测专家提供的生测试验实例对本发明部分化合物作活性组分配制的除草剂的除草活性和作物安全性进行测试评价。评价标准列于表2。

表2: 除草活性和植物毒性评价标准

分级 指数	植物毒性 (%)	除草活性评语 (抑制、畸形、白化等)	作物安全性评语 (抑制、畸形、白化等)
0	0	同对照,耐,淘汰	同对照,耐,正常
1	10-20	轻,稍有影响,淘汰	轻,稍有影响,可考虑
2	30-40	轻,有影响,淘汰	敏感,有影响,淘汰
3	50-60	敏感,有影响,可考虑进一步改造	较敏感,药害重,淘汰
4	79-80	较敏感,可考虑	极敏感,药害重,淘汰
5	90-100	极敏感,好	极敏感,药害重,淘汰

试验实例1: 苗后茎叶处理的除草活性试验

在装有试验用土的盆钵中(直径9.5cm)分别均匀地播种稗、马唐、牛筋、芥菜、反枝苋和马齿苋的种子,覆盖土0.5cm厚,将盆钵置于20-25℃的温室中培育10天。植株生长二叶期时,将类似配方例2所制备的各号活性物乳油制剂用水稀释,以2250g ai/ha或750g ai/ha的剂量对培养试材进行茎叶喷雾处理。定期观察各处理植株生长状态、受害症状,处理后28天,按照表2中确定的标准进行评定。结果见表3。

表3: 出苗后叶面处理的除草活性(旱田条件)

化合物 编号	剂量 (g ai/ha)	除草活性指数					
		稗草	马唐	牛筋草	芥菜	反枝苋	马齿苋
1	750	5	5	5	5	5	5
2	2250	5	5	5	5	5	5
3	2250	5	5	5	5	5	5
10	750	2	0	3	0	4	0
11	750	0	0	0	0	4	0
14	750	3	3	4	0	4	0
15	750	5	5	5	4	5	5

续表 3

化合物 编号	剂量 (g ai/ha)	除草活性指数					
		稗草	马唐	牛筋草	芥菜	反枝苋	马齿苋
16	750	5	5	5	5	5	5
17	750	5	5	5	2	5	5
20	750	5	4	4	4	5	4
21	750	5	4	4	4	4	4
22	750	5	4	4	5	4	4
24	750	5	4	4	5	4	4
34	750	5	5	5	4	5	5
35	750	5	5	5	5	5	5
36	750	5	5	5	4	5	4
37	750	5	5	5	5	5	4
38	750	5	5	5	5	5	5
40	750	3	2	2	2	3	3
42	750	1	1	0	1	4	0
44	750	5	5	5	4	5	5
46	750	5	5	5	5	5	5
49	750	5	5	5	5	5	5
51	750	5	5	5	4	5	4
54	750	0	0	0	0	0	3
55	750	5	5	5	4	5	5
56	750	5	4	4	5	5	5

试验实例 2: 苗前土壤处理的除草活性试验

在装有试验用土的盆钵中(直径 9.5cm)分别均匀播种稗、马唐、牛筋、芥菜、反枝苋和马齿苋的种子,覆盖土 0.5cm 厚,12 小时后将类似配方例 2 所制备的各号活性物乳油制剂用水稀释,并以 2250 或 750g ai/ha 的剂量对培养试材进行土壤表面处理。定期观察各处理植株生长状态、受害症状,处理后 28 天,按照表 2 中确定的标准进行评定,结果见表 4。

表 4: 出苗前土壤处理的除草活性(旱地条件)

化合物 编号	剂量 (g ai/ha)	除草活性指数					
		稗草	马唐	牛筋草	芥菜	反枝苋	马齿苋
1	750	4	4	5	4	5	5
2	2250	5	5	5	4	5	5

续表 4

化合物 编号	剂量 (g ai/ha)	除草活性指数					
		稗草	马唐	牛筋草	芥菜	反枝苋	马齿苋
3	2250	5	5	5	4	5	5
10	750	0	0	2	0	2	0
11	750	0	0	0	0	0	0
14	750	0	0	3	0	0	0
15	750	4	5	5	2	5	5
16	750	5	4	5	3	5	5
17	750	3	4	4	2	5	5
20	750	3	4	4	4	5	4
21	750	3	4	4	4	5	4
22	750	4	4	5	4	5	4
24	750	4	4	4	5	5	4
34	750	4	4	4	5	5	5
35	750	5	5	5	5	5	5
36	750	4	5	4	5	5	5
37	750	5	5	5	5	5	5
38	750	5	5	5	5	5	5
40	750	1	2	2	3	3	3
42	750	0	0	0	0	1	1
44	750	4	5	5	5	5	5
46	750	4	4	5	5	5	5
49	750	5	5	5	5	5	5
51	750	3	3	3	5	5	5
54	750	0	0	0	0	0	0
55	750	4	5	5	5	5	5
56	750	5	5	5	4	5	5

试验实例 3: 苗后茎叶处理的除草活性剂量梯度试验

以稗草、马唐、牛筋、芥菜、反枝苋和马齿苋为杂草靶标, 进行不同剂量梯度试验。试验设置了档剂量。在禾本科杂草生长二叶期、阔叶杂草生长 2 片真叶期时, 将类似配方例 2 所制备的 3、16、17 号活性物乳油制剂用水稀释, 以表 5 所示剂量对培养的试材进行茎叶喷雾处理, 处理后 28 天, 按照表 2 中确定的标准进行评定, 结果见表 5。

表 5: 苗后茎叶处理的除草活性剂量梯度试验

化合物 编号	剂量 (g ai/ha)	除草效果					
		稗草	马唐	牛筋草	芥菜	反枝苋	马齿苋
3	375	5	5	5	4	5	4
	150	4	3	4	2	4	4
	75	2	0	3	4	4	4
16	375	5	5	4	5	5	4
	240	5	4	4	3	5	4
	124	4	4	4	3	5	2
17	375	5	5	5	4	5	5
	150	5	5	5	4	5	5
	75	5	4	4	2	5	4

试验实例 4: 苗后茎叶处理的作物安全性试验

在装有试验土的 12cm 盆钵内分别播种棉花、油菜种子, 置于 20—25℃ 温室中生长, 待生长到一定时期后, 将类似配方例 2 所制备的各号活性物乳油制剂用水稀释, 以 375、150、75g ai/ha 的剂量对培养的试材进行茎叶喷雾处理。处理后定期观察植株生长状态和受害症状, 处理后 28 天

表 6: 出苗后叶面处理的作物安全性 (旱田条件)

化合物 编号	剂量(g ai/ha)	作物安全性	
		油菜	棉花
2	375	1	0
	150	0	0
	75	0	0
3	375	1	0
	150	0	0
	75	0	0
17	375	1	0
	150	0	0
	75	0	0