

文章编号:1672-6987(2005)06-0479-05

## 丁草胺合成的新工艺

秦瑞香<sup>1,2</sup>, 于世涛<sup>1</sup>, 刘福胜<sup>1</sup>, 王金波<sup>1</sup>

(1. 青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042; 2. 潍坊科技职业学院 化工系, 山东 潍坊 262700)

**摘要:**以2,6-二乙基苯胺、甲醛、氯乙酰氯和正丁醇为主要原料,采用一种经济环保的工艺路线,对除草剂丁草胺的合成进行了研究。考察了反应条件对反应结果的影响,获得了较佳的反应条件:烯胺化反应中 $n(2,6\text{-二乙基苯胺}):n(\text{甲醛})=1:1.5$ ,反应温度 $75\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ ,反应时间2 h;酰化反应中 $n(2,6\text{-二乙基苯胺}):n(\text{氯乙酰氯})=1:1.1$ ,反应温度 $30\sim 35\text{ }^\circ\text{C}$ ,反应时间1 h;醚化反应中 $n(2,6\text{-二乙基苯胺}):n(\text{丁醇})=1:5.5$ ,反应温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ,反应时间5 h。在较佳反应条件下,产品纯度为93%左右,产品收率达87%以上。研究表明,该工艺路线是合成除草剂丁草胺的适宜路线,该合成路线反应条件温和、三废少、无设备腐蚀、产品质量分数与收率高。

**关键词:**除草剂; 丁草胺; 2,6-二乙基苯胺

**中图分类号:** TQ 457      **文献标识码:** A

## Study on a New Process for Synthesis of Butachlor

QIN Rui-xiang<sup>1,2</sup>, YU Shi-tao<sup>1</sup>, LIU Fu-sheng<sup>1</sup>, WANG Jin-bo<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;  
2. Department of Chemical Engineering, Weifang Science and Technology Vocational College, Weifang 262700, China)

**Abstract:** A new process for the synthesis of butachlor was studied by using formaldehyde, 2,6-diethylaniline, chloroacetyl chloride and butanol as starting materials. The effects of reaction conditions on results were examined, and the optimum conditions were obtained. In the first step,  $n(2,6\text{-diethylaniline}):n(\text{formaldehyde})=1:1.5$ , reaction temperature  $75\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ , reaction time 2 h. In the second step,  $n(2,6\text{-diethylaniline}):n(\text{chloroacetyl chloride})=1:1.1$ , reaction temperature  $30\sim 35\text{ }^\circ\text{C}$ , reaction time 1 h. In the third step,  $n(2,6\text{-diethylaniline}):n(\text{butanol})=1:5.5$ , reaction temperature  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , reaction time 5 h. Under the optimum conditions, the purity and yield of the product were about 93% and 87% respectively.

**Key words:** herbicide; butachlor; 2,6-diethylaniline

丁草胺(英文名称 butachlor)是一种高效的芽前选择性酰胺类除草剂。主要用于防除水田和旱地以种子萌发的禾本科杂草、一年生莎草及一些一年生阔叶杂草<sup>[1]</sup>。目前,国内外合成丁草胺主要有3种方法:一种是氯甲基丁醚工艺路线<sup>[2~4]</sup>,此路线有设备腐蚀严重、固体烧碱用量过

大、产生的三废量(尤其是废水)较大,且难以处理、生产成本较高等缺点;另一种是亚甲基苯胺工艺路线,该方法的缺点是:工艺不太成熟,有待于改进,国内尚未实现工业化;第三种是醚基转移工艺路线,该法的缺点是不适合于工业化应用<sup>[3]</sup>。因此,人们一直在致力于各种新工艺的研究。本

收稿日期:2005-03-24

作者简介:秦瑞香(1977~),女,硕士研究生; 指导教师:于世涛(1963~),男,教授。

工作采用改进的亚甲基苯胺法,以2,6-二乙基苯胺、甲醛、氯乙酰氯、正丁醇等为主要原料,对丁草胺的合成进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

2,6-二乙基苯胺,工业品,质量含量 $\geq 98.5\%$ ;氯乙酰氯,工业级,质量含量 $\geq 99\%$ ;甲醛,工业级,质量含量 $\geq 91\%$ ;正丁醇、二甲苯等均为化学纯试剂。

GC-122型气相色谱仪,上海分析仪器厂;HP-6890-5973N气-质联用仪,美国安杰公司。

### 1.2 检测条件

气质联用仪检测条件:

色谱柱:HP-5MS,30 m $\times$ 0.05  $\mu$ m $\times$ 0.32 mm(id);进样口温度270 $^{\circ}$ C;质谱接口温度270 $^{\circ}$ C;离子源温度220 $^{\circ}$ C;四极杆温度100 $^{\circ}$ C;质量扫描范围30~500(amv);进样方式为分馏进样;分馏比30:1;柱头压15Psi。

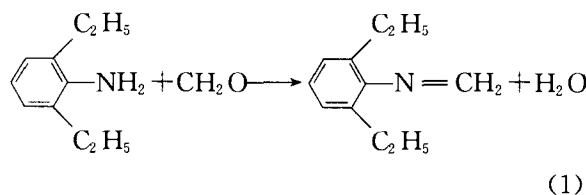
气相色谱条件<sup>[5]</sup>:

GC-122型气相色谱仪,氢火焰离子检测器;SE-30色谱柱;程序升温:起始柱温90 $^{\circ}$ C,终止温度230 $^{\circ}$ C,速率25 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ ;进样量0.3  $\mu$ L;检测温度250 $^{\circ}$ C;气化温度270 $^{\circ}$ C;气流速度为N<sub>2</sub>30 mL $\cdot$ min $^{-1}$ ,H<sub>2</sub>45 mL $\cdot$ min $^{-1}$ ,空气600 mL $\cdot$ min $^{-1}$ 。

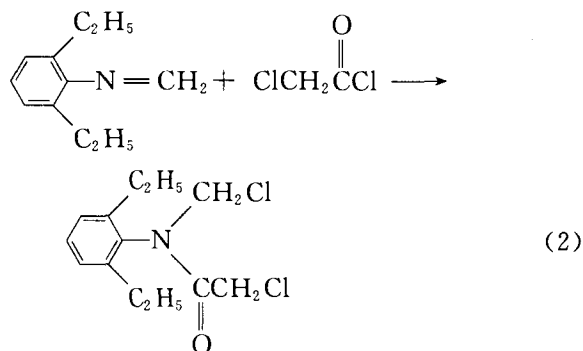
### 1.3 反应原理

以2,6-二乙基苯胺、甲醛、氯乙酰氯、正丁醇等为主要原料,通过以下3步反应合成丁草胺:

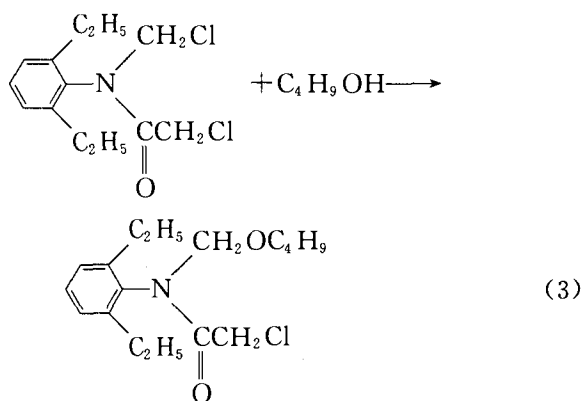
烯胺化反应<sup>[6~8]</sup>:



酰化反应:



醚化反应:



### 1.4 实验操作

在装有搅拌器、回流冷凝器、温度计的反应瓶中加入一定量的甲醛和二甲苯,加热至75~80 $^{\circ}$ C,慢慢滴加一定量的2,6-二乙基苯胺。加完回流2 h后,减压共沸蒸馏脱水,至无水馏出停止。冷却至室温,慢慢加入一定量的氯乙酰氯和二甲苯的混合液,在室温下搅拌反应1 h。将反应液温度升至50 $^{\circ}$ C,缓慢加入一定量的正丁醇,加完后向反应液内通入氨气至pH值为8~9。过滤,将滤液减压脱除溶剂得丁草胺原油,经气相色谱分析纯度达93%左右。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料配比对反应结果的影响

#### 2.1.1 2,6-二乙基苯胺和甲醛摩尔比的影响

因2,6-二乙基苯胺的价格较贵,因此,反应时采用甲醛过量。 $n(2,6\text{-二乙基苯胺}) : n(\text{甲醛})$ 分别取值为1:1,1:1.3,1:1.5,1:2,对反应结果的影响见表1。

表1 2,6-二乙基苯胺与甲醛摩尔配比对丁草胺收率和纯度的影响

Table 1 Effect of  $n(2,6\text{-diethylaniline}) : n(\text{formaldehyde})$  on yield and purity of butachlor

$n(2,6\text{-二乙基苯胺}) : n(\text{甲醛})$	丁草胺收率/%	丁草胺纯度/%
1:1	72.0	78.5
1:1.3	86.0	89.5
1:1.5	87.6	93.6
1:2	76.4	88.1

注:其它反应条件同典型实验条件,以下同。典型实验条件为:烯胺化反应条件: $n(2,6\text{-二乙基苯胺}) : n(\text{甲醛})=1:1.5$ ,反应温度75~80 $^{\circ}$ C,反应时间2 h;酰化反应条件: $n(2,6\text{-二乙基苯胺}) : n(\text{氯乙酰氯})=1:1.1$ ,反应温度30~35 $^{\circ}$ C,反应时间1 h;醚化反应条件: $n(2,6\text{-二乙基苯胺}) : n(\text{正丁醇})=1:5.5$ ,反应温度50 $^{\circ}$ C,反应时间5 h。

分析表中数据可以看出,在所考察的反应条件下,随着甲醛用量的增加,2,6-二乙基苯胺转化率及丁草胺收率逐渐增加,当 $n(2,6\text{-二乙基苯胺}) : n(\text{甲醛})$ 达到1:1.5时,产物收率达到93%以上。再继续增加甲醛的用量,产物收率反而显著下降。这是因为过量的甲醛中的活泼氢与氯乙酰氯反应产生强酸性的HCl,该HCl会导致多种副反应,从而降低产物丁草胺的收率。因此选择 $n(2,6\text{-二乙基苯胺}) : n(\text{甲醛})=1 : 1.5$ 。

### 2.1.2 2,6-二乙基苯胺和氯乙酰氯摩尔配比的影响

保持其它反应条件不变,考察了 $n(2,6\text{-二乙基苯胺}) : n(\text{氯乙酰氯})$ 分别为1:1、1:1.05、1:1.1、1:1.2时,反应结果的变化,所得结果见表2。

表2 2,6-二乙基苯胺与氯乙酰氯摩尔比对丁草胺收率和纯度的影响

Table 2 Effect of  $n(2,6\text{-diethylaniline}) : n(\text{chloroacetyl chloride})$  on yield and purity of butachlor

$n(2,6\text{-二乙基苯胺}) : n(\text{氯乙酰氯})$	丁草胺收率 /%	丁草胺纯度 /%
1 : 1	85.2	89.1
1 : 1.05	91.3	92.8
1 : 1.1	87.6	93.6
1 : 1.2	84.7	86.8

表中的结果说明,随着氯乙酰氯摩尔配比的增加,丁草胺的收率和纯度开始时都有所增加,但当 $n(2,6\text{-二乙基苯胺}) : n(\text{氯乙酰氯})$ 大于1:1.1后,所得丁草胺的收率和纯度反而降低。这是因为氯乙酰氯用量增大,能够提高反应转化率,当其过量太多时,由于氯乙酰氯非常活泼,容易发生水解和醇解产生强酸性的HCl,导致多种副反应,从而降低丁草胺的收率和纯度。因此可选择 $n(2,6\text{-二乙基苯胺}) : n(\text{氯乙酰氯})=1 : 1.1$ 。

### 2.1.3 2,6-二乙基苯胺和丁醇摩尔配比的影响

保持其它反应条件不变,考察了2,6-二乙基苯胺和丁醇摩尔比对反应结果的影响,所得结果见表3。

表中的结果说明,增加正丁醇的用量可使丁草胺的纯度增加,但当 $n(2,6\text{-二乙基苯胺}) : n(\text{正丁醇})$ 达到1:5.5后,产品的收率和纯度不再有明显的提高。考虑到丁醇配比过大,会增加

丁醇回收过程的负荷与成本,因此,选择 $n(2,6\text{-二乙基苯胺}) : n(\text{丁醇})=1 : 5.5$ 。

表3 2,6-二乙基苯胺和丁醇摩尔比对丁草胺收率和纯度的影响

Table 3 Effect of  $n(2,6\text{-diethylaniline}) : n(\text{butanol})$  on yield and purity of butachlor

$n(2,6\text{-二乙基苯胺}) : n(\text{丁醇})$	丁草胺收率 /%	丁草胺纯度 /%
1 : 1.5	—	—
1 : 3.5	81.4	85.7
1 : 5.5	87.6	93.6
1 : 7.5	87.7	93.5

## 2.2 反应温度对反应结果的影响

### 2.2.1 烯胺化反应温度的影响

保持其它反应条件相同,考察烯胺化反应温度对产物收率与纯度的影响,所得结果见表4。表4说明,随着反应温度的提高,产物收率逐渐增加,在75~80℃条件下,产物收率可达85%以上。因此,选择反应温度为75~80℃。

表4 烯胺化反应温度对丁草胺收率和纯度的影响

Table 4 Effect of reaction temperature on yield and purity of butachlor in the first step

反应温度/℃	丁草胺收率/%	丁草胺纯度/%
65~70	71.0	77.5
70~75	84.4	92.8
75~80	87.6	93.6
80~85	85.5	90.5

### 2.2.2 酰化反应温度的影响

保持其它反应条件相同,考察了酰化反应温度对产物收率与纯度的影响,所得结果见表5。

表5 酰化反应温度对丁草胺收率和纯度的影响

Table 5 Effect of reaction temperature on purity and yield of butachlor in the second step

反应温度/℃	丁草胺收率/%	丁草胺纯度/%
5~10	81.8	88.1
30~35	87.6	93.6
40~45	86.8	92.7
65~70	80.2	85.8

表中的结果说明, 酰化温度太高和太低都对产品的收率和纯度不利, 因此选择酰化反应的温度为 30~35 ℃。

### 2.2.3 酰化反应温度的影响

保持其它反应条件相同, 考察了酰化反应温度对产物收率与纯度的影响, 所得结果见表 6。表中的结果说明, 50 ℃ 以下反应温度的变化对丁草胺收率及纯度的影响较小, 但从反应速度及生产过程经济性方面考虑, 选择酰化反应的温度为 50 ℃。

表 6 酰化反应温度对丁草胺纯度和收率的影响

Table 6 Effect of reaction temperature on purity and yield of butachlor in the third step

反应温度/℃	丁草胺收率/%	丁草胺纯度/%
30	87.7	93.4
40	87.3	93.0
50	87.6	93.6
60	84.5	87.9

## 2.3 反应时间对反应结果的影响

### 2.3.1 烯胺化反应时间的影响

保持其它反应条件相同, 考察了烯胺化反应时间对产物收率与纯度的影响, 所得结果见表 7。图中的结果说明, 反应时间太短, 使原料不能完全转化, 但反应时间为 2 h 时, 2,6-二乙基苯胺转化率达到 98.4%, 再延长反应时间, 原料转化率无显著增加。因此, 选择烯胺化反应的时间为 2 h。

表 7 烯胺化反应时间对原料转化率的影响

Table 7 Effect of reaction time on conversion of 2,6-diethylaniline in the first step

反应时间/h	原料转化率/%
1	87.3
2	98.4
3	90.7
4	98.7

### 2.3.2 酰化反应时间的影响

保持其它反应条件相同, 考察了酰化反应时间对产物收率与纯度的影响, 所得结果见表 8。表 8 中的结果说明, 当反应时间超过 1 h 后, 随反应时间的延长, 丁草胺的收率和纯度有所下降, 但影响不显著。因此选择酰化反应时间为 1 h。

表 8 酰化反应时间对丁草胺纯度与收率的影响

Table 8 Effect of reaction time on purity and yield of butachlor in the second step

反应时间/h	丁草胺收率/%	丁草胺纯度/%
0.5	83.8	89.1
1.0	87.6	93.6
1.5	86.9	92.5

### 2.3.3 酰化反应时间的影响

保持其它反应条件相同, 考察了酰化反应时间对产物收率与纯度的影响, 所得结果见表 9。表中的结果说明, 增加酰化反应时间对产品的收率和纯度有利, 但反应时间超过 5 h 以后不再有明显的影 响。因此, 可选择酰化反应的时间为 5 h。

表 9 酰化反应时间对丁草胺纯度和收率的影响

Table 9 Effect of reaction time on purity and yield of butachlor in the third step

反应时间/h	丁草胺收率/%	丁草胺纯度/%
2	79.8	84.7
3	83.8	86.1
4	85.1	91.3
5	86.6	93.6
6	86.8	93.7

## 3 丁草胺及主要杂质的结构确定

合成的丁草胺产品纯度采用气相色谱外标法进行测定, 其色谱图见图 1。从图 1 可以看出, 所得产品中除丁草胺外还存在另外 3 种杂质, 图 2~图 5 分别是它们的质谱图。分析图 1 可知, 丁草胺气相色谱图中保留时间 5.450、10.064、15.61 和 20.624 min 处, 依次是氯乙酸丁酯、原料 2,6-二乙基苯胺、2',6'-二乙基氯代乙酰替苯胺和丁草胺的峰, 其中丁草胺的纯度为 93.6%。

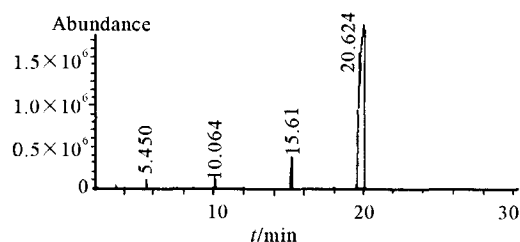


图 1 丁草胺气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of butachlor

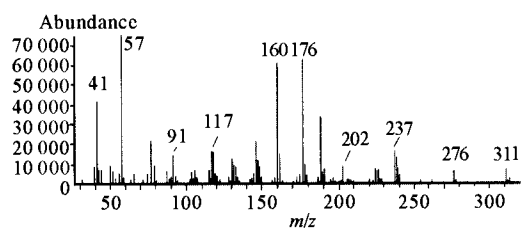


图2 丁草胺质谱图

Fig. 2 Mass-spectrogram of butachlor

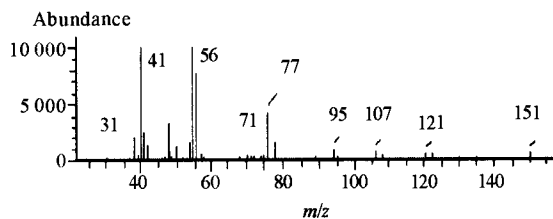


图3 杂质I质谱图

Fig. 3 Mass-spectrogram of impurity I

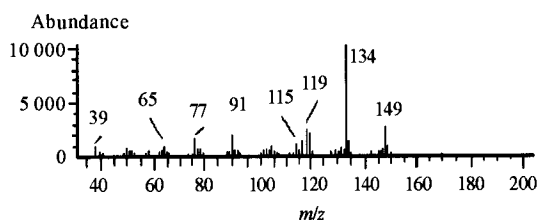


图4 杂质II质谱图

Fig. 4 Mass-spectrogram of impurity II

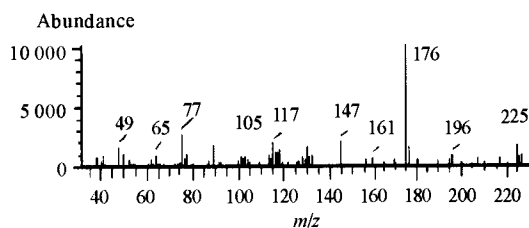


图5 杂质III质谱图

Fig. 5 Mass-spectrogram of impurity III

## 4 结论

(1) 以2,6-二乙基苯胺、甲醛、氯乙酰氯、正丁醇为主要原料,采用甲亚苯胺工艺路线合成了除草剂丁草胺,用GC-MS技术确定了丁草胺和几种主要杂质的结构。

(2) 三步工艺条件进行了优化,获得了较佳的工艺条件:2,6-二乙基苯胺与甲醛摩尔配比1:1.5,2-甲基-6-乙基苯胺与氯乙酰氯摩尔配比1:1.1,2-甲基-6-乙基苯胺与丁醇摩尔配比1:5.5;烯胺化反应温度75~80℃,酰化反应温度30~35℃,醚化反应温度50℃;烯胺化反应时间2h,酰化反应时间1h,醚化反应时间5h。在上述条件下,丁草胺产品的收率和纯度分别达到87%和93%以上。

## 参 考 文 献

- [1] 沙家骏,王容弟,周良佳,等.化工产品手册(农用化学品卷)[M].北京:化学工业出版社,1999.257-258.
- [2] 蒋洪涛.丁草胺合成方法简介[J].天津化工,1991,(2):28-31.
- [3] Pinter K D, Balatonfuzfo G H, Kolonic Z, et al. Process for the preparation of 2,6-dialkyl-N-alkoxymethyl-2-chloro-acetanilides[P]. US:4399306,1983-8-16.
- [4] 涂立生.丁草胺酰化工艺及其进展[J].广东化工,1998,(4):39-40.
- [5] 鲍建新.丁草胺气相色谱分析法的探讨[J].农药,1986,(1):33-34.
- [6] Winfried Richarz, Ludwigshafen, Dietrich Mangile, et al. Prerotation of aromatic azomethines[P]. US, 4491672,1985-1-1.
- [7] Rodriguez Gilbert. Process for conducting chemical reaction with formaldehyde[P]. US,5399759,1995-3-21.
- [8] Rodriguez Gilbert. Process for N-methylenation of aniline derivatives using a formaldehyde-alcohol complex[P]. WO, 9217441,1992-10-15.