

二甲戊灵合成新工艺探讨

张之行, 单光霞, 孔 斌

(山东华阳科技股份有限公司, 山东 泰安 271411)

Study on the Synthesis of Pendimethalin Using a Improved Process

Zhang Zhixing, Shan Guangxia, Kong Bin (Shandong Huayang Technology Co., Ltd.)

Abstract: This paper introduced a improved process to synthesize pendimethalin by nitration, O-alkylation and condensation from 3,4-xylenol. This process avoided the formation of the toxic nitroso compounds. The yields at the three main steps under improved reaction conditions reached to 90.4%, 95.0%, 92.6% respectively.

Keyword: 3,4-xylenol; preparation; pendimethalin

摘 要: 本文介绍了以 3,4-二甲基苯酚为原料, 经过硝化反应、氧烷化反应、缩合反应制备除草剂二甲戊灵的一种新的制备工艺, 该工艺避免了有毒的亚硝基化合物的形成。通过对反应条件的改进和完善, 各步反应收率分别达到 90.4%、95.0%、92.6%。

关键词: 3,4-二甲基苯酚; 制备; 二甲戊灵

中图分类号: S482.4; O655.4 文献标识码: A 文章编号: 1002-5408(2003)06-0010-02

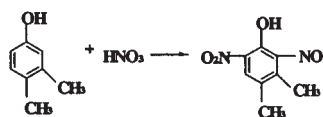
二甲戊灵, 英文通用名称为: pendimethalin, 化学名称: N-(乙基丙基)-3,4-二甲基-2,6-二硝基苯胺, 是由原美国氰胺公司开发的苯胺类除草剂, 用于防除一年生禾本科杂草和某些阔叶杂草。由于除草效果好、安全性高, 因而获得广泛地推广应用。该产品已经国产化, 现行工艺以 3,4-二甲基苯胺为起始原料, 与 3-戊酮进行还原烷基化反应, 制得 N-乙基丙基-3,4-二甲基苯胺, 再经硝化反应制得二甲戊灵。此工艺中的第一步还原烷基化反应, 需要使用贵金属催化剂^[1], 合成成本较高; 在第二步硝化反应中, 会伴随产生近 20% 的有毒的亚硝基副产物^[2,3], 因而必须增加一步脱亚硝基反应。尽管如此, 产品中仍有 0.1% (甚至更高) 的亚硝基副产物^[2]。近年来, 随着农药产品质量要求的逐渐提高, 二甲戊灵产品中的亚硝基化合物含量指标, 实际上已成了该产品出口的制约因素。因此, 无亚硝基化合物产生的新的合成方法研究, 逐渐引起各生产企业的注意。

已有文献报道^[4], 以 3,4-二甲基苯酚为原料, 通过硝化反应、氧烷化反应、缩合反应制备二甲戊灵原药产品。该制备工艺避免了有毒的亚硝基化

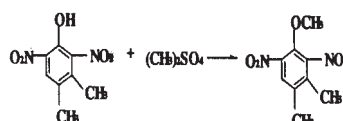
产物的产生, 但报道的反应收率较低。我们在参考文献的基础上, 通过对工艺条件进行改进和完善, 反应收率有了较大提高。现将该制备工艺简要介绍如下。

1 反应步骤

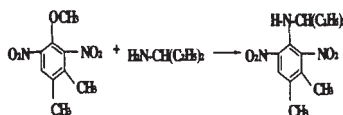
1.1 硝化反应



1.2 氧烷化反应



1.3 缩合反应



2 实验操作

2.1 硝化反应:2,6-二硝基-3,4-二甲基苯酚的制备 将计量好的一定浓度的硝酸加入反应瓶中,加入适量的二氯乙烷及一定比例的无机酸,搅拌下升温至 45℃~ 50℃,滴加 3,4-二甲基苯酚的二氯乙烷溶液,时间大约 1~ 2h。维持此温度反应 1h 后,升高反应温度至 55℃~ 60℃,保温反应 3h。降温至室温,使反应物静置分层,将油层水洗、蒸馏,得到 2,6-二硝基-3,4-二甲基苯酚,产品含量 94%~ 96%,本步反应收率 90.4%。

2.2 氧甲基化反应:2,6-二硝基-3,4-二甲基-甲氧基苯的制备 将计量好的 2,6-二硝基-3,4-二甲基苯酚、二氯乙烷加入反应瓶中,加入一定量的纯碱、相转移催化剂,在搅拌条件下,滴加一定量的硫酸二甲酯。加热回流反应 2h,然后加入一定量的水,继续加热回流 1h。将反应液降至室温,静置分层,将油层水洗、中和、蒸馏,即得 2,6-二硝基-3,4-二甲基-甲氧基苯,产品含量 94%~ 96%,本步反应收率为 95.0%。

2.3 缩合反应:二甲戊灵的制备 将计量好的 2,6-二硝基-3,4-二甲基-甲氧基苯、3-戊胺、氯化钙加入反应瓶中,启动搅拌,控制温度在 65℃~ 70℃进行反应。用气相色谱仪检测反应进行程度,直到反应完毕,大约需要 14h。蒸馏回收多余的 3-戊胺,残余物用二氯乙烷溶解,并水洗至中性,蒸掉溶剂,得到二甲戊灵产品,含量在 95%~ 97%。本步反应收率在 92.6%。

3 结果与讨论

3.1 第 1 步硝化反应,文献报道反应收率仅 74.5%,我们在研究过程中通过调整所用硝酸的浓度和反应温度,以及通过筛选溶剂和筛选加入一定量的其他无机酸,使反应收率有了较大的提高(见表 1,表 2,表 3)。

3.2 第 3 步缩合反应,文献中采用较低的反应温度,反应速度慢且效果不好。我们在研究过程中,调整反应温度,在 65℃~ 70℃进行,既加快了反应速度,也使反应效果明显增强。

表 1 不同的硝酸浓度对硝化反应结果的影响

HNO ₃ 浓度/%	反应收率/%
50	74.8
55	79.2
60	88.6
65	84.3

表 2 不同温度对硝化反应结果的影响

反应温度/℃	反应收率/%
25~30	74.5
35~45	75.7
45~55	89.8
55~60	92.4
65~70	87.2

表 3 加入无机酸对硝化反应结果的影响

无机酸的比例/%	反应收率/%
0	83.4
3	89.7
6	90.6
8	92.7
10	92.6

参考文献

- 1 US.Patent, 4261926
- 2 US.Patent, 4136117
- 3 US.Patent, 4621157
- 4 US.Patent 4261926

