

文章编号:1006-4184(2012)11-0001-03



新型除草剂苯唑草酮研究进展

邓红霞 钱跃言 陈亚萍

(浙江省化工研究院有限公司, 浙江 杭州 310023)

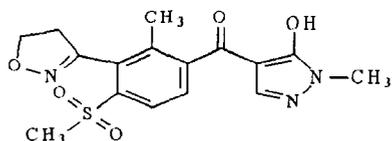
摘要:综述了对羟基苯基丙酮酸酯双氧化酶(4-HPPD)抑制剂的苯甲酯吡唑酮类除草剂苯唑草酮的理化性质、作用方式、毒理学和环境安全性及杂草防治特征,介绍了该除草剂的合成方法及开发进展。

关键词:苯唑草酮;苯甲酯吡唑酮类除草剂;4-HPPD 抑制剂

苯唑草酮是第一个苯甲酯吡唑酮类除草剂,为对羟基苯基丙酮酸酯双氧化酶(4-HPPD)抑制剂,对耐草甘膦、三嗪类、乙酰乳酸合成酶(ALS)抑制剂和乙酰辅酶A羧化酶(ACCase)抑制剂的杂草有很好的防除效果,是广谱苗后除草剂,能有效防除玉米田一年生禾本科和阔叶杂草,高剂量对莎草科杂草有一定的抑制作用。由巴斯夫公司发现和开发^[1]。

1 理化性能

苯唑草酮的ISO通用名为topramezone,化学名称:4-[3-(4,5-二氢异噁唑-3-基)-2-甲基-4-甲基磺酰基]-1-甲基-5-羟基-1H-吡唑。试验代号:BAS670、BAS670 00H,CAS登记号:210631-68-8。其化学结构式如下:



分子式: $C_{16}H_{17}N_3O_5S$, 分子量: 363.39。

苯唑草酮纯品为白色粉末固体,熔点:220.9℃~222.2℃,可溶于丙酮、乙醇、异丙醇、甲苯和1,2-二氯苯^[2]。

2 作用方式及杂草防治谱

苗后茎叶处理通过根和幼苗、叶吸收,在植物中向顶、向基传导到分生组织,抑制对羟基苯基丙酮酸酯双氧化酶(4-HPPD),间接地抑制类胡萝卜素的生物合成,干扰叶绿体的合成和功能,由于叶绿素的氧化降解,导致发芽的敏感杂草白化,失绿的组织坏死。

苯唑草酮可防治禾本科和阔叶杂草。在63 g/ha的剂量下,对青麻、野苋、苍耳、大狗尾草的防除率达100%,对玉米无药害^[3-4]。

3 毒理学与环境生态安全性

苯唑草酮对哺乳动物的急性、亚慢性和慢性毒性低;对鸟、鱼、哺乳类、蚯蚓、微生物和藻类等影响很小。其毒理学与生态毒理学数据见表1和表2。

修回日期:2012-08-29

作者简介:邓红霞(1975-),女,湖南邵阳人,高级工程师,从事农药及精细化学品研究工作。

表 1 毒理学数据

项目	数据
急性经口,大鼠 LD ₅₀ (mg/kg)	>2000
急性经皮,大鼠 LD ₅₀ (mg/kg)	>2000
亚慢(急)性毒性	无不良反应
吸入,大鼠 LC ₅₀ (mg/m ³)	>5400
皮肤刺激	轻微刺激
眼刺激	轻微刺激
皮肤敏感性	不敏感
致突变性	阴性
致癌性	阴性
神经毒性	无神经毒性
免疫毒性	无免疫毒性
发育毒性	无不良反应

苯唑草酮在环境中的降解速度因土壤和水的条件而异。高温和紫外光会加速其降解,生成无毒的降解产物。

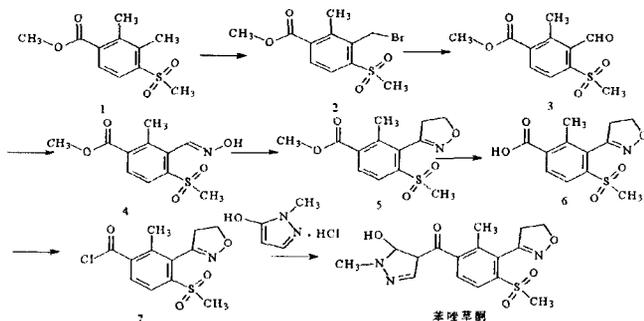
表 2 生态毒理学数据

对象	数据
鹌鹑 LD ₅₀ (mg/kg)	>2000
马来鸭 LC ₅₀ (饲喂)/(mg/kg)	>5000
虹鳟鱼(96 h)LC ₅₀ (mg/L)	>100
水蚤类急性毒性 EC ₅₀ (mg/L)	>100
绿藻 EC ₅₀ (96 h)(mg/L)	17.2
蜜蜂急性经口 LD ₅₀ (μg/bee)	72.05
蜜蜂急性接触 LD ₅₀ (μg/bee)	>100.0
赤眼蜂急性毒性 LR ₅₀ (μg/hm ²)	>100.0
家蚕(二龄)LC ₅₀ (mg/kg 桑叶)	5000
蚯蚓 LC ₅₀ (mg/kg)	>1000

4 苯唑草酮的合成方法

苯唑草酮主要有两种合成方法,两者起始原料不同,最后一步的关键中间体也不相同。

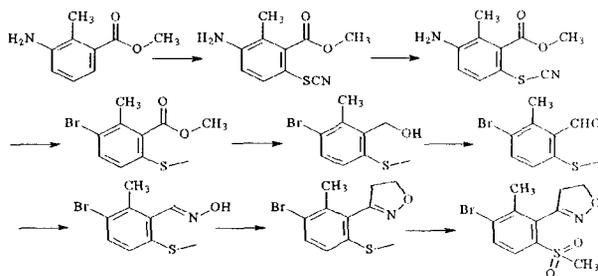
第一种方法的反应式如下^[3]:



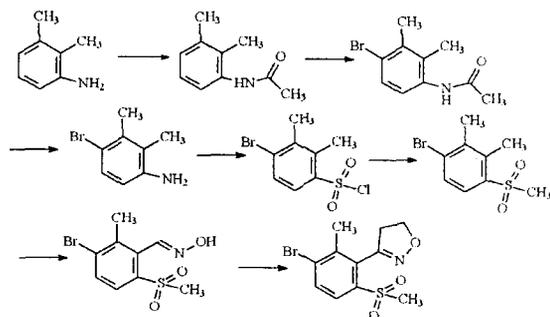
第二种方法的关键中间体为 3-[3-溴-2-甲基-6-(甲基磺酰基)苯基]-4,5-二氢化异噁唑,该中间体再进行一步反应即可得到产物苯唑草酮。该关键中间体的合成采用三种不同的起始反应物,并采用

不同的方法制备得到。具体的制备方法如下:

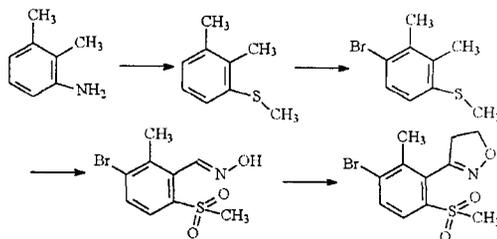
(1) 采用 2-甲基-3-氨基苯甲酸甲酯为原料,具体反应路线如下^[4]:



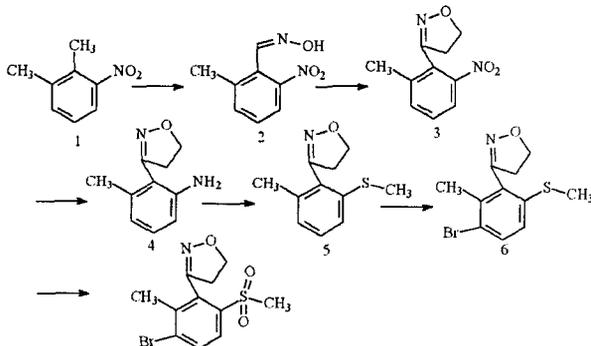
(2) 采用 2,3-二甲基苯胺为起始原料进行反应得到中间体 3-[3-溴-2-甲基-6-(甲基磺酰基)苯基]-4,5-二氢化异噁唑。以 2,3-二甲基苯胺为原料制备时有两条路线^[5]。具体反应式如下:



以 2,3-二甲基苯胺为起始原料的另外一种反应路线如下:

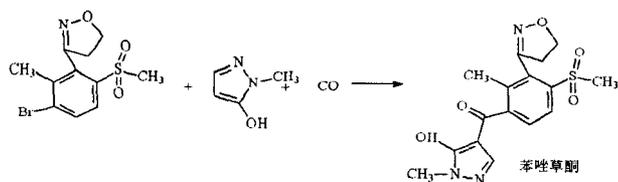


(3) 采用 3-硝基邻二甲苯为原料,反应路线如下^[4]:



3-硝基邻二甲苯(1)在DMF中,与亚硝酸正丁酯进行反应得到2-甲基-6-硝基苯甲醛肟(2),再与N-氯代琥珀亚胺成环后将硝基加氢还原得到2-(4,5-二氢异噁唑-3-基)-3-甲基苯胺(4),将氨基置换成甲硫基后再溴化得到3-(3-溴-2-甲基-6-甲基硫代苯基)-4,5-二氢化异噁唑(6),最后将硫甲基氧化得到中间体3-[3-溴-2-甲基-6-(甲基磺酰基)苯基]-4,5-二氢化异噁唑。

第二种合成方法的最后一步——关键中间体3-[3-溴-2-甲基-6-(甲基磺酰基)苯基]-4,5-二氢化异噁唑在一氧化碳、1-甲基-5-羟基吡唑、催化剂存在下进行羧基化反应,得到苯唑草酮^[2-3]。



合适的合成苯唑草酮的方法是第二种方法,而其关键中间体的制备则采用方法(3)为佳。即以3-硝基邻二甲苯为原料合成得到中间体3-[3-溴-2-甲基-6-(甲基磺酰基)苯基]-4,5-二氢化异噁唑,再在一氧化碳、1-甲基-5-羟基吡唑、催化剂存在下进行羧基化反应,得到苯唑草酮。

另外巴斯夫公司还对苯唑草酮的晶形进行了研究,发现特定晶形的苯唑草酮的稳定性及制剂的稳定性有很大程度的提高^[6]。

5 苯唑草酮的开发进展

苯唑草酮商品名称有Convey、Impact、Clio、苞卫等。苯唑草酮为吡唑啉酮类化合物中的第一个有效成分,芽后除草剂,用于防除世界范围内玉米作物上的主要禾本科杂草和阔叶杂草^[7-8]。

苯唑草酮于2005年初在美国和加拿大申请登记,2006年首次在全球登记用于玉米田苗后除草,这是该品种首次在全球登记,并由Amvac Chemical公司于2006年以Impact商品名开发上市;2007年在阿根廷、墨西哥获准登记用于玉米田除草。巴斯夫公司已将该产品在北美市场的开发、登记和商品化专用权授予了Amvac Chemical公司,而在日本市场的这些权利则授予了日本曹达公司;该产品也已在德国登记,其商品名为Clio;在中国推广的商品名为苞卫,其登记作物为各种类型的玉米,包括常规玉米、甜玉米、制种玉米和爆裂玉米等,是目前所有玉米田除草剂中安全性最高的一个。

参考文献:

- [1] 张一宾,张泽.世界农药新进展[M].北京:化学工业出版社,2007:156.
- [2] Von Deyn Wolfgang, Hill Regina Luise. 3-Heterocycl-yl-substituted benzoyl derivatives: WO,9831681A1[P]. 1998-07-23.
- [3] Adachi Hiroyuki, Tanaka Katsunori. Novel benzoylpyrazole compounds, intermediate preparing therefor and herbicides: US,6147031A1[P]. 2000-11-14.
- [4] Bratz Matthias Berghaus Rainer. Herbicidal mixture containing a 3-heterocycl-yl-substituted benzoyl derivative: US, 6479437B1[P]. 2002-11-12.
- [5] Rheinheimer Joachim, Von Deyn Wolfgang. Method for producing isoxazoline-3-yl-acyl benzene: WO,9958509A1[P]. 1999-11-18.
- [6] Gebhardt Joachim, Erk Peter. Crystalline form of [3-(4,5-dihydro-3-isoxazolyl)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl]-5-hydroxy-1-methyl-1H-pyrazol-4-ylmethanone: US, 2010197502A1[P]. 2010-08-05.
- [7] <http://cn.agropages.com/News/NewsDetail---2905.htm>
- [8] <http://cn.agropages.com/News/NewsDetail---3160.htm>

Research Progress on the New Herbicide Topramezone

DENG Hong-xia, QIAN Yue-yan, CHEN Ya-ping

(Zhejiang Chemical Industry Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 310023, China)

Abstract:Topramezone is a new herbicide of benzyl ester pyrazolone for chemicals inhibiting 4-HPPD. Its physical & chemical properties, mode of action, toxicological & eco-toxicological profiles and weed control were summarized. The synthetic methods and research & development in application were introduced.

Key words:topramezone; herbicide of benzyl ester pyrazolone; chemical inhibiting 4-HPPD