



胺唑草酮的除草特点和合成方法

严传鸣, 朱长武

(江苏省农药研究所股份有限公司, 南京 210019)

摘要: 介绍了胺唑草酮的除草特点和合成方法。通过比较, 推荐了一条较为合理的化学合成路线。

关键词: 胺唑草酮; 除草特点; 合成方法

中图分类号: TQ 457.2¹9 文献标识码: A 文章编号: 1671-5284(2006)02-0011-03

Characteristics and Synthesis of Amicarbazone

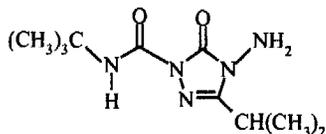
YAN Chuan-ming, ZHU Chang-wu

(Jiangsu Pesticide Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210019, China)

Abstract: The characteristics and synthesis methods of amicarbazone, a new triazolinone herbicide, was described. By comparison, a desired synthesis route of the herbicide was proposed.

Key words: amicarbazone; characteristics; synthesis

胺唑草酮 (BAY 314666, amicarbazone) 是拜耳公司植保部 1988 年发现的三唑啉酮类除草剂, CAS [129909-90-6], 1999 年在英国布莱顿世界植保大会上推出。雌大鼠急性经口 LD₅₀ 1 015 mg/kg, 大鼠急性经皮 LD₅₀ > 2 000 mg/kg, 无致畸、致癌、致突变作用与再生毒性。鹌鹑的急性经口 LD₅₀ > 2 000 mg/kg, 蓝鳃鱼 LC₅₀ (96 h) > 129 mg/L, 蜜蜂经口 LD₅₀ > 24.8 μg/蜂。胺唑草酮的化学名称为: 4-氨基-N-特丁基-4,5-二氢-3-异丙基-5-氧-1-H-1,2,4-三唑-酰胺。剂型: 70%水分散粒剂 (WG)。化学结构式为:



1 胺唑草酮的特点

胺唑草酮为光合作用抑制剂, 敏感植物的典型症状为褪绿、停止生长、组织枯黄直至最终死亡, 与其它光合作用抑制剂 (如三嗪类除草剂) 有交互抗性, 主要通过根系和叶面吸收。胺唑草酮可以

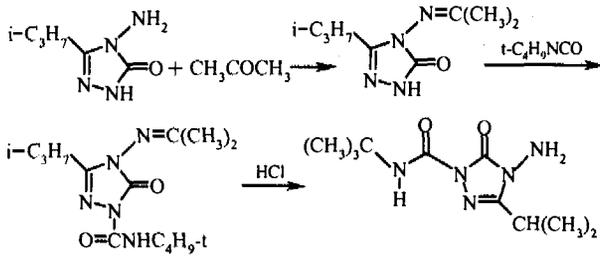
有效防治玉米和甘蔗上的主要一年生阔叶杂草和甘蔗上许多一年生禾本科杂草。在玉米上, 对苘麻、藜、野苋、宾州苍耳和甘薯属等具有优秀防效, 施药量 500 g ai/hm²; 还能有效防治甘蔗上的泽漆、甘薯属、车前臂形草和刺蒺藜草等, 施药量 500 g~1 200 g ai/hm²。其触杀性和持效性决定了它具有较宽的施药适期, 可以方便地选择种植前或芽前土壤使用, 用于甘蔗时, 也可以芽后施用。用于少免耕地, 其用药量大约为阿特拉津的 1/3~1/2。胺唑草酮有望部分或全部取代高剂量防治双子叶阔叶杂草的除草剂以及为了保护耕地而限制使用的除草剂。胺唑草酮可以与许多商品化除草剂混配使用, 以进一步扩大防治谱, 提高药效^[1]。目前, 拜耳公司正在南美洲进行推广, 以 500 g ai/hm² 进行移栽前或芽前土壤处理, 防治玉米、甘蔗、大豆、番茄和胡椒等作物上的杂草。

2 胺唑草酮化学合成方法评述

胺唑草酮属于三唑啉酮类除草剂, 其合成方法所涉及的化学反应大多为常规反应, 以下就其原药和中间体的合成方法分别加以叙述。

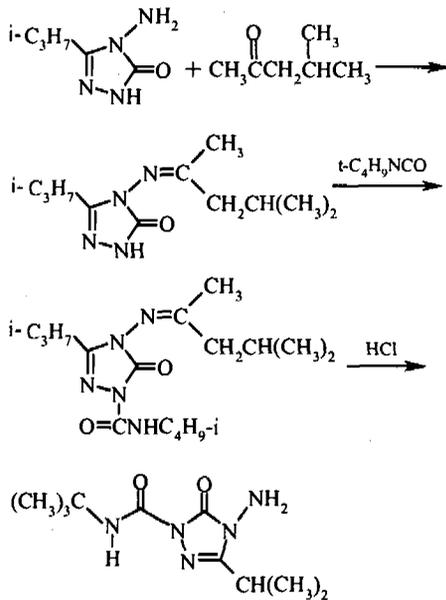
2.1 原药合成

方法一:



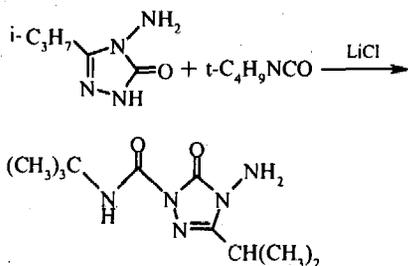
该方法是先用丙酮保护三唑啉酮上的氨基,再和特丁基异氰酸酯缩合后,加盐酸去除保护基得到胺唑草酮。收率 75%~80%。

方法二:



该方法和方法一相似,是先用甲基异丙基酮取代方法一中的丙酮来保护三唑啉酮上的氨基,再和特丁基异氰酸酯缩合后,加盐酸去除保护基得到胺唑草酮。收率 70%~75%。

方法三:



该方法不采用先保护三唑啉酮上的氨基的方法,而是在氯化锂的催化下直接和特丁基异氰酸酯

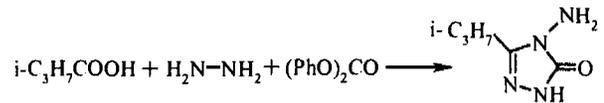
缩合,得到胺唑草酮。收率 90%~95%。

上述 3 种合成胺唑草酮原药的方法中,方法一和方法二均采用的是先保护氨基、再缩合、最后去除保护基得到胺唑草酮的方法。方法三是不先保护氨基,直接在催化下缩合得到胺唑草酮。方法一和方法二虽然先保护了氨基,但收率却较不先保护氨基的方法三为低,氨基保护的反应较难进行,反应后的分离和提纯比较困难,而且需要增加保护基的费用;方法三仅一步反应就可得到产品,所用催化剂氯化锂并不昂贵和稀少,而且用量不多,收率和含量均令人满意。因此,笔者认为方法三较为实用。

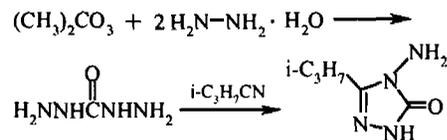
2.2 有关中间体的合成

2.2.1 4-氨基-3-异丙基-5-氧-1-H-1,2,4-三唑的合成

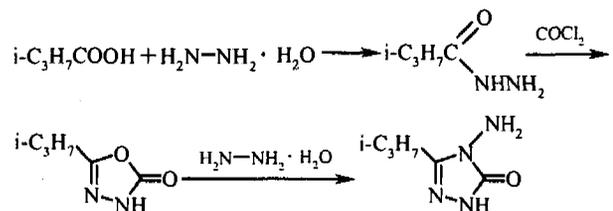
方法一:



方法二:

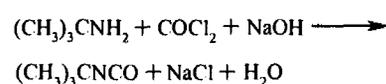


方法三:

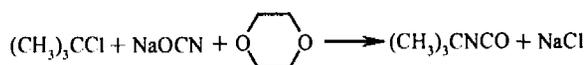


上述合成三唑啉酮的 3 种方法中,方法一采用一锅煮的方法,仅仅一步反应,但其收率非常低,导致后处理很困难,原材料成本也很高,故不宜采用;方法二有两步反应,但两步的收率都不高,而且后处理过程非常复杂,也不宜采用;方法三较方法一、二步骤稍长,但反应相对简单,后处理容易,收率高,原料便宜、易得,故笔者认为以采用方法三为宜。

2.2.2 特丁基异氰酸酯的合成方法

方法一^[2]:

方法二^[3]:

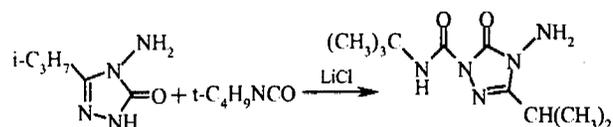
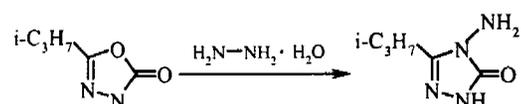
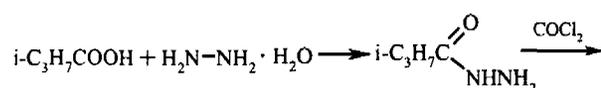


方法一和方法二都是可以接受的方法,但方法二中如果用其他溶剂代替二氧六环,则收率明显下降,而且二氧六环和特丁基异氰酸酯的分离比较困难,故笔者认为以采用方法一为宜。

3 胺唑草酮化学合成方法实施例

以下列选定的工艺路线为例,具体说明胺唑草酮化学合成方法。

3.1 工艺路线



3.2 工艺叙述

根据文献,现将有关合成工艺叙述如下。

3.2.1 特丁基异氰酸酯的合成^[3]

在 1000 mL 带有搅拌器、温度计和滴液漏斗的三口烧瓶中,加入 73 g 叔丁胺和 100 mL 邻二氯苯,溶解后,加入由 96 g NaOH 和 400 mL 水组成的溶液,在 0~5℃、1 h 内滴加溶解在 300 mL 邻二氯苯中的 120 g 光气溶液,然后在剧烈搅拌下反应 1 h,静置分层,精馏得到 73 g 特丁基异氰酸酯,收率 73%。

3.2.2 噁二唑酮的合成^[4]

在 500 mL 带有搅拌器、温度计和滴液漏斗的三口烧瓶中,加入 44.1 g (0.5 mol) 异丁酸和 100 mL 甲苯,搅拌下于室温滴加 30 g (0.6 mol) 水合肼,滴加完毕后,加入催化剂异丙氧基钛,加热回流带水,过滤去除催化剂,滤液中加入 200 mL 甲苯,2 h 内通入 60 g 光气,减压脱溶,得到 62.4 g 噁二唑酮,收率 97.5%。

3.2.3 4-氨基-3-异丙基-5-氧-1-H-1,2,4-三唑(三唑啉酮)的合成

在带有搅拌器、温度计和滴液漏斗的三口烧瓶中,加入 53 g (1.05 mol) 水合肼,搅拌下滴加 15.6 g (0.195 mol) 50% NaOH 溶液,滴完后加热至回流,1 h 内,滴加 132 g (1.0 mol) 噁二唑酮,并在 100℃ 反应 5 h,冷却,加入甲苯和水,用硫酸调节 pH 至 7,过滤,滤饼分别用甲苯和水洗涤并在 60℃ 下真空干燥,得到三唑啉酮 138 g,收率 93%。

3.2.4 胺唑草酮的合成^[5]

反应瓶中加入 72.8 g 三唑啉酮 (0.5 mol)、0.8 g KOH、0.5 g LiCl 以及 500 mL 乙酸甲酯,加热至 60℃,滴加 54 g 特丁基异氰酸酯 (0.55 mol),回流 3 h,冷却,过滤去除催化剂,滤液脱溶,残留物在 60℃ 下真空干燥。得到 122 g 胺唑草酮,含量 93.2%,收率 94%。

4 结束语

从多种文献报道的情况来看,胺唑草酮不失为一种优秀的光合作用抑制剂类除草剂。在我国目前情况下,缺少优秀的甘蔗田除草剂,玉米田由于大量使用阿特拉津造成部分地区地下水和地表水污染以及产生抗性,胺唑草酮的生产和使用可能会产生很好的经济效益和社会效益。从本文所叙述和推荐的合成路线来看,该产品的合成步骤较少,反应条件不算苛刻,原料立足于国内,也不涉及知识产权问题,实现工业化生产的可能性很大。因此,该品种值得引起有关农药科研、生产和使用单位的注意。

参考文献

- [1] B D Philbrook. BAY MKH 3586 - A New Herbicide for Broad Spectrum Weed Control in Corn (maize) and Sugar Cane[C]// The 1999 Brighton Conference-weeds. British Crop Protection Council, 1999: 29 - 34.
- [2] Farkenfabriken. Isocyanate Preparation: Fr, 2003746 [P]. 1969 - 11 - 14.
- [3] Naito Taketoshi, Nagato. Tertiary Alkyl Isocyanates: JP, 79138527 [P]. 1979 - 10 - 27.
- [4] Diehr, Hans Joachin. Process for Preparing Substituted Oxadiazolones: US, 5756752 [P]. 1998 - 6 - 18.
- [5] Diehr, Hans Joachin. Prepara of Substituted Aminocarbonyltriazolones: EP, 757041 [P]. 1997 - 2 - 5.