

除草剂磺草酮的合成方法

郭 胜

杨福民 张 林

(沈阳化工研究院农药二室, 沈阳 110021) (东北助剂总厂)

磺草酮是捷利康公司 80 年代开发的新颖玉米田苗后除草剂。现已在美国、欧洲等许多国家获得广泛应用。由于磺草酮的特殊作用机制,使得它对玉米田的阔叶杂草和禾本科杂草都有良好的防除效果。它对玉米有极好的安全性,对下茬作物亦同样安全。

我国玉米田播种面积约占旱田播种面积的 1/3, 玉米产量约占粮食作物总产量的 1/4, 每年我国玉米草害面积约达 700 万公顷以上。现用的玉米田

除草剂品种较多,但多为苗前使用,如乙草胺、莠拉津等,使用效果受环境影响较大;苗后除草剂主要是溴苯腈等少数正在推广阶段的品种。因此,磺草酮的开发,对我国的农业生产具有十分重要的意义。

1 合成路线分析

磺草酮的合成路线非常多,可以甲苯、对甲基苯磺酸、对甲基苯磺酰氯、对氯甲苯、对硝基甲苯等常见工业原料为起始原料,最终合成磺草酮原药。合成路线见图 1。

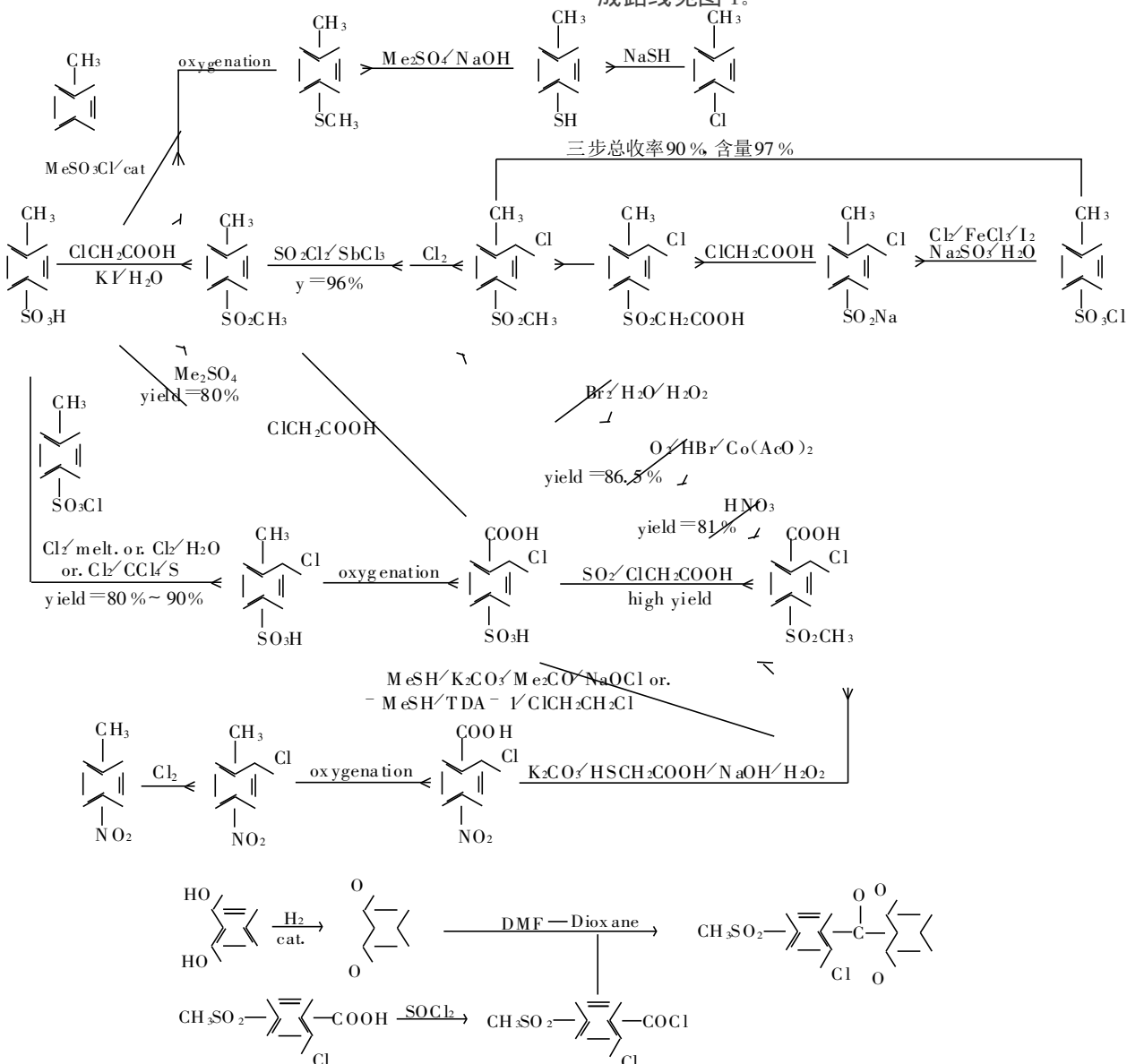


图 1 磺草酮的合成路线

2 合成方法

在磺草酮的众多合成方法中,笔者认为最经济可行的合成路线是以对甲基苯磺酰氯和间苯二酚为起始原料,经催化加氢、氯化、烷基化、脱羧、氧化、酰氯化、缩合重排共七步反应,最后合成磺草酮,反应总收率约60%。这一条路线收率高、成本低、易于操作、原料立足国内且易于解决。下面我们就这一路线进行详细说明。

2.1 1,3-环己二酮的合成

将NaOH、H₂O和间苯二酚配成溶液,投入高压釜中,再加入Raney Ni,通氢,升温至50℃,升压至50~60atm,搅拌反应10~12小时,至不吸氢为止。冷却后滤去催化剂,向滤液中加入浓盐酸,使其显刚果红酸性。再冷却至0℃,保温30分钟后,过滤,干燥,得含氯化钠的1,3-环己二酮粗品。将粗品溶于热苯中,滤除氯化钠后,冷却,结晶,过滤,干燥,得1,3-环己二酮白色晶体。收率>90%,mp.(103~104)℃。

2.2 3-氯-4-甲基苯甲砜的合成

用氯气于(70~80)℃在FeCl₃和I₂的催化下氯化熔融的对甲基苯磺酰氯,几乎定量地得到3,4-Cl(Me)C₆H₄SO₂Cl。将反应混合物用Na₂SO₃水溶液于(50~65)℃还原后,用35%的NaOH水溶液调反应混合物的pH值到8~10,得到3,4-Cl(Me)C₆H₄SO₃Na结晶的悬浮液。用氯乙酸和NaOH于(50~60)℃与3,4-Cl(Me)C₆H₄SO₃Na结晶的悬浮液反应,控制pH值在9~10,得到4-Me-2-Cl-C₆H₃SO₂CH₂COONa。将4-Me-2-Cl-C₆H₃SO₂CH₂COONa的反应液加热回流(95~105)℃脱羧,得到3-氯-4-甲基苯甲砜。收率90%,含量97%。

2.2.1 2-氯-4-甲磺基苯甲酸的合成(空气氧化法)

向压力釜中投入3-氯-4-甲基苯甲砜、乙酸钴、10%氢溴酸和冰醋酸,将混合物在16atm O₂下加热至150℃,反应开始。通过冷却将反应温度维持在(155~160)℃之间,不断补充空气将反应压力维持在16atm,保持放空尾气中O₂的含量在5%~6%左右(体积百分比)。反应终了后,将物料冷至20℃得到2-氯-4-甲磺基苯甲酸,收率86.5%。

2.2.2 2-氯-4-甲磺基苯甲酸的合成(硝酸氧化法)

8.0ml HNO₃以0.087ml/min的速率在(176~186)℃下通入5.0g 3-氯-4-甲基苯甲砜中,得到2-氯-4-甲磺基苯甲酸,收率81%。

2.3 2-氯-4-甲磺基苯甲酰氯的合成

2-氯-4-甲磺基苯甲酸于氯化亚砷中回流反应数小时,脱溶后得到2-氯-4-甲磺基苯甲酰氯。酰氯化反应收率95%~100%。

2.4 磺草酮的合成

将2-氯-4-甲磺基苯甲酰氯、环己二酮在三乙胺/丙酮乙醇催化下于二氯甲烷溶剂中回流反应至原料反应完全后,得到磺草酮产品,收率约80%。

3 结论

以对甲基苯磺酰氯和间苯二酚为起始原料,采用上述合成路线,各步反应:(1)催化加氢收率约为90%;(2)氯化、烷基化、脱羧,三步总收率为90%;(3)氧化收率为86.5%;(4)酰氯化收率为95%~100%;(5)缩合重排收率约为80%。最后合成磺草酮共七步反应,反应总收率约为59.2%~62.3%(以甲基苯磺酰氯计)。

欢迎订阅 2001 年《农药》

《农药》杂志是由沈阳化工研究院主办的全国性综合农药技术刊物,1958年创刊,1995年改为月刊,并由国内发行改为国内外公开发行人。《农药》杂志主要报道农药科研、生产、加工、分析、应用等方面的新成果、新技术、新知识、新动态、新经验等内容,包括农药生产过程的三废治理及副产物的综合利用,国内外农药新品种、新剂型和新用法,国内病虫害发生趋势,农药药效试验、田间应用、使用技术改进及毒性、作用机制、残留动态等。为方便广大读者,编辑部印有订单,错过邮局订阅者可直接向编辑部索取订单,经辽宁省物价局批准,2001年《农药》杂志订价由2000年的每期5.00元,调至每期8.00元,全年12期,共96.00元,不另加邮费,邮局或银行汇款均可。邮局汇款请寄:沈阳市铁西区兴工街沈阳化工研究院农药信息中心郭昌荣收,邮编:110021。银行汇款:户名:沈阳化工研究院,开户行:工行科技支行,账号:0252490016—08。