

# 麦草畏合成工艺研究进展

王富花<sup>1</sup>, 张瑜蓉<sup>2</sup>

(1. 扬州工业职业技术学院, 江苏 扬州 225127; 2. 江苏扬农化工股份有限公司, 江苏 扬州 225000)

[摘要]对国内外麦草畏除草剂的合成工艺及其最新的研究进展进行介绍,分析了这些合成工艺的优缺点。根据麦草畏行业现状及其合成工艺现状,展望了麦草畏的发展前景,并对我国麦草畏工业发展提出了建议。

[关键词]麦草畏; 合成工艺; 进展  
[中图分类号]TQ

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2011)03-0254-03

## Research Advances in Dicamba Synthesis Technology

Wang Fuhua<sup>1</sup>, Zhang Yurong<sup>2</sup>

(1. Yangzhou Polytechnology Institute, Yangzhou 225127; 2. Jiangsu Yangnong Chemical Co., Ltd., Yangzhou 225009, China)

**Abstract:** In the paper, progress in the synthesis process for dicamba was introduced, synthesis methods from different material about dicamba were introduced. The virtues and defects of these technologies were analyzed briefly. Basing on the actuality of dicamba industry and its synthesis technologies, the development trends of synthesis technologies of dicamba were prospected. And some suggestions for developing the production of dicamba in China were put forward.

**Keywords:** dicamba; synthesis technology; development

3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸,中文通用名称麦草畏(dicamba),又称百草敌(Banvel),是苯甲酸类化合物,属安息香酸系列除草剂,作用机理属于激素型除草剂,杂草中毒症状与生长素物质的作用症状相似。是国家重点鼓励和发展的高效低毒旱地除草剂。麦草畏适合于旱地除草,具有内吸传导作用,喷洒后能迅速地被阔叶草吸收,对一年生及多年生阔叶杂草具有显著防除作用,可用于防除猪殃殃、荞麦蔓、藜、苍耳、牛繁缕、播娘蒿等恶性阔叶杂草,用后一般24 h阔叶杂草即出现畸形卷曲症状,15~20 d后死亡。同时,麦草畏与其它除草剂如2-甲-4氯混配使用不仅可以扩大杀草谱,而且可以减少麦草畏的用量,提高对麦苗的安全性。麦草畏能在土壤中被微生物分解,对小麦、玉米、谷子、高粱等禾本科作物比较安全,具有杀草力强、药效迅速、用量少(仅9.5 g/亩)、持效适中、经济效益高等特点。属高效低毒、选择性好的安全除草剂,在世界各地广泛使用。

### 1 麦草畏合成工艺

#### 1.1 以2,5-二氯苯酚为原料合成

Ochiai等<sup>[1-3]</sup>以2,5-二氯苯酚为原料,使其在氢氧化钠作用下与3-卤代丙烯反应生成6-烯丙基-2,5-二氯苯甲醚,然后在氢氧化钾的甲醇溶液中加热至110℃异构化生成2-丙烯基-3,6-二氯苯酚,然后用硫酸二甲酯通过甲基化反应得到2-丙烯基-3,6-二氯苯甲醚,最后在硝酸和钼酸铵的作用下回流30 h得到了目标分子2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸。总收率以2,5-二氯苯酚计为32.4%。此路线过程较长,成本相对较高。

美国专利(U.S.Pat.)No.3013054提供了在二甲苯中加压通二氧化碳羧基化2,5-二氯苯酚来制备3,6-二氯苯甲酸的方法,但该反应收率较低(仅29%)。Manfred等<sup>[1,4-5]</sup>通过实验发现,在二氧化碳羧基化2,5-二氯苯酚混合液反应中添加一定量精制的无水碳酸钾可明显提高3,6-二氯苯甲酸的收率,如每摩尔2,5-二氯苯酚钾添加1.5 mol的精制碳酸钾可使收率加倍。如果碳酸钾不是精制的,那么每摩尔2,5-二氯苯酚钾添加2 mol的碳酸钾也可达到比较满意的效果。他们认为,起始反应原料2,5-二氯苯酚可以是不纯的,亦即可以是2,5-二氯苯酚和其异构体二氯代苯酚的混和物。如工业级的二氯苯酚包括81% 2,5-二氯苯酚,15% 2,4-二氯苯酚和3%其他异构体作为起始原料反应,其羧基化产物中的相应异构体的二氯水杨酸的百分含量和起始原料一致,二氯水杨酸的总收率仍为60%。同时实验发现,不加碳酸钾或添加25%过量氢氧化钾代替碳酸钾的做法收率都很差(分别为31.7%和18.8%)。他们参照U.S.Pat.No.3297427将3,6-二氯苯甲酸进行甲基化反应生成有价值的麦草畏。Manfred等的麦草畏合成工艺简单,合成步骤

少,原料易得。

张咏等<sup>[6]</sup>研究了以2,5-二氯苯酚为主要原料,经成盐脱水、羧化反应和O-烷基化反应合成麦草畏的工艺。具体为(1)将二甲苯及2,5-二氯苯酚投入脱水蒸馏釜中,搅拌,升温至70℃,保温溶解。待2,5-二氯苯酚全部溶解后,逐渐加入氢氧化钾,90~95℃保温反应1 h。升温搅拌,保持塔釜温度100~150℃,蒸馏。当无明显水馏出时,结束蒸馏。(2)将成盐物料、碳酸钾及催化剂依次投入高压釜中。打开CO<sub>2</sub>进气阀,保持压力3.6 MPa,吸收CO<sub>2</sub> 2 h。在温度140~145℃,压力5.5~6.0 MPa下反应6~7 h。降温至50℃以下,缓缓卸压,卸出气体进入尾气处理系统,压出物料。(3)将工艺水及3,6-二氯水杨酸加入反应釜中,滴加40% NaOH,使3,6-二氯水杨酸溶解。升温至100℃,滴加硫酸二甲酯约4~5 h。在强回流状态下,105℃保温反应6 h。蒸馏。将釜内物料冷却至30℃以下,用20%盐酸酸化至pH为2~3,稳定0.5 h,出料。抽滤,滤饼用水洗涤3次,即为麦草畏。该工艺产品总收率达54%左右。

#### 1.2 以1,2,4-三氯苯为原料合成

Sidney等<sup>[7]</sup>早在1961年便研制出了以1,2,4-三氯苯为原料合成麦草畏的工艺路线。(1)先将1,2,4-三氯苯(250 g)和氢氧化钠(250 g)溶于甲醇中,溶液转移至高压釜,190℃加热4 h,期间压力升至4.2 MPa。反应结束后,冷却过滤出酚钠,溶于热水中。用浓盐酸酸化后得到粗产品2,5-二氯苯酚(收率90%)。将它溶于乙醚,无水硫酸镁干燥,过滤,蒸除乙醚后得到较纯的白色产品,熔点为57℃。(2)将上述制得的2,5-二氯苯酚溶于氢氧化钾的水溶液,投入到溶剂二甲苯中加热共沸脱水,直到将水除尽后得到了酚钾溶液。转移该溶液于带有搅拌和加热装置的高压釜中,通二氧化碳至3.5 MPa加热130~140℃反应8 h,冷却后开启高压釜,得到产品的钾盐和未反应的原料酚钾,盐分离后溶于热水中,过滤酸化沉淀,干燥得到产品3,6-二氯水杨酸,收率42%,熔点为183℃。(3)将所得的酸溶于氢氧化钠水溶液中,冷却至20℃,搅拌下滴加过量的硫酸二甲酯,冷却下保温搅拌20 min,另一份硫酸二甲酯加入,保温45℃搅拌10 min,然后混合物回流2 h,再加入氢氧化钠水溶液回流2 h。冷却反应物后用浓盐酸酸化至刚果红。过滤出固体,溶于乙醚,干燥,过滤后蒸除乙醚得到浅黄色固体2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸,收率65%。用戊烷重结晶得到固体,熔点为114~116℃。此麦草畏合成工艺路线短,方法简单,但对于1,2,4-三氯苯转化为2,5-二氯苯酚的反应过程中,副反应多,给分离提纯带来困难<sup>[11]</sup>。影响了整个路线的经济性,且三步反应总收率仅为24.6%。

蒋荣义等<sup>[8]</sup>改进了麦草畏生产中的烷基化工艺。将3,6-二

氯水杨酸溶于有机溶剂中滴加硫酸二甲酯,于100℃或100℃以下的温度中反应4~6h,蒸除溶剂后的中间体中再加入氢氧化钠溶液获得麦草畏钠盐,3,6-二氯水杨酸与硫酸二甲酯、氢氧化钠的摩尔配比为1:2.0~2.2:2.0~2.2,该工艺生产清洁化,减少了对环境的毒害,为安全生产创造了条件,无需在100℃以上的温度下操作,相比传统的工艺,生产条件更宽松易控制,该工艺同时提高了收率,可达85%以上。

### 1.3 以2,5-二氯苯胺为原料

章小波、蒋永祥等<sup>[9]</sup>以2,5-二氯苯胺为原料,经过重氮化及水解反应生成2,5-二氯苯酚,再经高尔伯-希密特羧基化反应合成3,6-二氯水杨酸,最后将3,6-二氯水杨酸与硫酸二甲酯反应得到产物麦草畏。收率约44.7%。具体为(1)将80g预先粉碎成约100目的2,5-二氯苯胺加入到600mL的75%的浓硫酸中,冷却至-5℃,在搅拌下逐渐加入37g固体亚硝酸钠。加完后在1h内逐渐将反应液升至室温。然后把反应液滴加到150℃的100mL 75%浓硫酸中。滴完后,继续加热15min使反应完全,冷至析出大量暗红色固体,抽滤。重结晶提纯得白色微黄固体64g,收率80%。(2)将65.2g的2,5-二氯苯酚溶解在300mL的二甲苯中,与29g 88%的苛性钾溶液混合加热至沸腾,通过水分离装置把水分离出来,得到2,5-二氯苯酚的钾盐。将反应液过滤到容量为1L的高压釜中。在高压釜中加入84g磨细的碳酸钾,并通入二氧化碳气体。在40℃下搅拌25min,釜中气压为 $3.92 \times 10^6$  Pa。保持高压釜内的温度为100℃,釜内压力约为 $4.86 \times 10^6$  Pa,反应15h。冷却排气,抽滤,干燥。溶于水后,溶液用盐酸酸化,再过滤,提纯后得到2-羟基-3,6-二氯苯甲酸44.5g,回收原料15g。产率为69.8%,m.p.(193~195)℃。(3)3.5g氢氧化钠溶解于12.5mL水中,冷却备用。10g硫酸二甲酯、10g 2-羟基-3,6-二氯苯甲酸、7g氢氧化钠和45mL水置于三颈烧瓶中,搅拌使混合均匀。回流反应2h。再把已制备好的氢氧化钠水溶液加入到反应液中继续回流2h。反应结束后,用盐酸调节酸度,有沉淀产生。过滤,纯化,得白色结晶产物8.54g,熔点114~116℃,产率80%。该实验路线原料易得,反应得率较高,比较适合工业化大生产。

蒋荣义等<sup>[10]</sup>改进了麦草畏生产中的重氮化工艺,将98%的浓硫酸与2,5-二氯苯胺于常温下搅拌1h以上,浓硫酸与2,5-二氯苯胺的重量配比为4~7:1,反应结束后冷却反应混合液至0~5℃,投入固体亚硝酸钠搅拌5~8h,2,5-二氯苯胺与固体亚硝酸钠的摩尔配比为1:1.0~1.2,该重氮化工艺通过物料替换,使反应条件宽松简便,初始反应物完全溶解于浓硫酸中,这种为均匀液态的混合液与固体亚硝酸钠反应时,搅拌没有障碍,反应得以充分进行,反应完成后重氮化的收率可高达85%~90%。

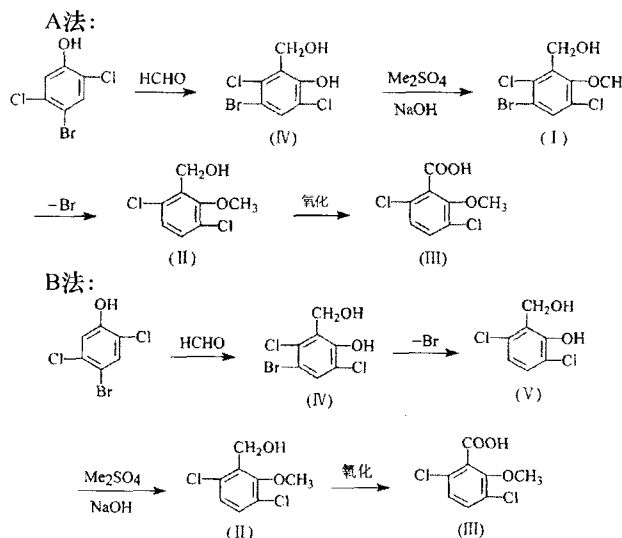
### 1.4 以2-氨基-3,6-二氯苯甲酸为原料

Dong等<sup>[11]</sup>认为U.S.Pat.No.3013054报道的合成除草剂2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸的过程中,所用的起始原料1,2,4-三氯苯在转化为2,5-二氯苯酚的反应过程中会产生多种异构体(如2,4-二氯苯酚,3,4-二氯苯酚等),这些异构体由于熔点、沸点和溶解度接近,给分离提纯带来很大的困难,影响了最终产品的纯度。由此,他们改进了工艺,避免了反应中产生异构体。采用主要来自自己工业化生产的3-氨基-2,5-二氯苯甲酸的副产物2-氨基-3,6-二氯苯甲酸作为起始原料,先制成相应的重氮盐,水解该重氮盐得到2-羟基-3,6-二氯苯甲酸,然后甲基化即可得到2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸。具体为(1)尽管重氮化反应理论上每摩尔2-氨基-3,6-二氯苯甲酸需要1摩尔亚硝酸,但实际上亚硝酸过量对反应是有利的(1:2),重氮化反应温度宜低,-20~5℃,反应时间宜为10min至1h。(2)水解反应在强酸和过量的水存在下是有利的,温度85~155℃,回流温度比较适合。实验表明用硫酸和水的体系比较好。反应完毕后冷却,乙醚萃取,干燥,蒸除溶剂,即得2-羟基-3,6-二氯苯甲酸。(3)甲基化反应有多种方式:①可以在装有2-羟基-3,6-二氯苯甲酸和氢氧化钠水溶液的高压釜中通一氯代甲烷气体加压加热反应,并间歇停止反应加入氢氧化钠溶液使pH保持在10~12之间。10h反应完毕后,放掉多余的一氯代甲烷气体,添加足量的氢氧化钠溶液加热回流5.5h,将所形成的酯转化为产物2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸,酸化后即得目标分子。②也可以是使1mol 2-羟基-3,6-二氯苯甲酸和4mol硫酸二甲酯及4mol强碱溶液反应。将硫酸二甲酯在20~50℃下滴加到混合溶液中,滴毕加热回流,数小时后再补加足量新鲜配制的强碱溶液用来水解反应中形成的酯,酸化反应液至呈刚果红,过滤,粗产品溶于乙醚,无

水硫酸镁干燥,蒸除溶剂即得产品(或用戊烷重结晶)。③重氮盐也可以用醇解方法得到2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸,即先将所得到的重氮盐用乙醚洗涤干燥后溶解于无水甲醇(10倍)中,小心地用温水浴加热直至没有氮气冒出为止,蒸除甲醇后得到残留物用乙醚萃取,无水硫酸镁干燥,过滤,蒸除乙醚后即得<sup>[1]</sup>。该工艺原料价格相对较高,不易得。

### 1.5 以2,5-二氯-4-溴苯酚为原料

Heinz等<sup>[12]</sup>以2,5-二氯-4-溴苯酚为原料,经甲醚羟甲基化反应生成2-羟基-5-溴-3,6-二氯苯醇,然后先甲醚化反应再脱溴或先脱溴再甲醚化反应生成2-甲氧基-3,6-二氯苯醇,最后再氧化生成目标分子2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸。具体为:化合物I经脱溴反应至化合物II可以通过电解和催化的方法,而从化合物IV到化合物V最好是催化法。化合物I通过2,5-二氯-4-溴苯酚羟甲基化及甲醚化酚羟基即可得到,电解脱溴是在装有阴极区、阳极区、多孔陶瓷隔膜的电解池中进行。阳极区的合适电解液可以是稀的氢氧化钾或氢氧化钠溶液。阳极浸入电解液中,它是在电解状态下呈惰性的导电材料,如可由石墨、铅等组成。阴极区装有质子溶剂如水和低级醇的混合液、乙腈、二氧六环、DMF等,对电解液如氢氧化钠、氢氧化钾等有足够的溶解性。另外,阴极应提供足够高的阴极电位,如铜电极。当然也可以是镍、锡、铅、锌、汞等。阴极电位受阴极材料和电流密度的影响,阴极电位和温度应该不宜过高或过低,能使溴快速脱去而不影响其它的取代基团。电解适合是在改变电流密度下使用铜阴极。脱溴反应的终点可以通过分析反应产生氢气质量和电量多少来决定。通过催化脱溴的方法可以使用Pd-C的形式,溶剂可以是甲醇或乙醇和水复配物。添加少量的醋酸钠或氢氧化钠有利反应。B法合成第一步用加氢催化剂催化脱溴-2-羟基-5-溴-3,6-二氯苯醇,第二步将酚羟基甲醚化,第三步氧化羟甲基为羧基。从化合物IV到化合物V可以在钨催化下常压加氢,甲醚化反应使用常用的硫酸二甲酯。最后,通过A法和B法合成的化合物II用常用的氧化试剂如热的碱性高锰酸钾溶液氧化或过氧化氢,当然利用钼催化下通氧气氧化的方法是比较经济的。Heinz等做了A法和B法不同条件下的平行实验,得到了满意的结果<sup>[1]</sup>。该工艺路线的缺点是过程长,成本高。



### 1.6 其它合成方法

Velsicol<sup>[13-17]</sup>直接将3,6-二氯水杨酸(210g; 0.87mol)溶于139g(3.48mol)氢氧化钠、900mL水中,冷却至20℃,加入硫酸二甲酯(219g; 1.74mol),充分搅拌。保温20min后,再加入139g(1.1mol)硫酸二甲酯,保温45℃以下10min后,混合液回流2h,加69.6g(1.74mol)氢氧化钠和250mL水,再回流2h,冷却,浓盐酸酸化至刚果红。过滤出固体,乙醚溶解,干燥,过滤,减压蒸除乙醚,即得125g浅黄色2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸,戊烷重结晶,m.p.114~116℃。收率65%。此外,该机机构研究人员还做了尝试<sup>[18]</sup>,将440kg 3,6-二氯水杨酸(含量75%)溶于氢氧化钠水溶液1900L中,在85~90℃、10h之内加压4.2~6.65MPa下通260kg一氯代甲烷。反应期间加适量的50%

氢氧化钠溶液保持pH在10~12之间。反应后,放出多余的其它,再加入95 L 50%氢氧化钠溶液,加热回流5.5 h,充分水解形成的酯。酸化2470 L混合液得到445.5 kg含量为78.8%的2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸。同时他们指出,如果用纯的起始原料,相同条件下可得纯品酸。

Arct等<sup>[19-20]</sup>研究了在40 min内将0.5 mol硫酸二甲酯滴加到0.5 mol 3,6-二氯水杨酸和1.1 mol氢氧化钠、380 mL水的混合液中,60℃加热反应,然后加入0.5 mol氯化钙、140 g NaCl、1800 mL水的混合液,搅拌60℃加热反应30 min,冷却过滤,酸化处理出产品并回收原料,收率64%。该过程类似用硫酸二甲酯的方法,只不过在后处理过程中添加了氯化钙、氯化钡之类的物质使反应完全<sup>[1]</sup>。

Jack<sup>[21]</sup>等研究了将100份2,3,6-三氯苯甲酸加到装有过量甲醇和甲醇钠的压力釜中加热搅拌反应,测定氯离子浓度超过理论量后即可冷却,停止反应。减压蒸除甲醇得到油状残留物,色谱分析有目标分子存在,通过水和甲醇的分步重结晶得到了产品, m.p.114~116℃。Heinz等<sup>[22]</sup>以5-溴-3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸为主要原料经脱溴、氧化反应而合成,或者以5-溴-3,6-二氯-2-羟基苯甲酸为主要原料经脱溴、甲基化、氧化反应合成麦草畏。

## 2 麦草畏合成工艺生产现状及发展前景

### 2.1 麦草畏合成生产的现状

麦草畏于1961年由Darrow等报道其具有除草活性后,由Velsicol Chemical公司开发,现由BASF公司和Sandoz公司制造并销售,BASF公司是目前最大的麦草畏原药和制剂生产商。目前国内仅江苏优士化学有限公司、浙江升华拜克及江苏农药毒素研究所等少数几家单位拥有麦草畏原药产品的生产技术,全球生产能力约在6000~7000 t之间。国内大多厂家通常采用进口原药复配后进行销售。

对于麦草畏原药的工业化生产,国外现多采用以三氯苯为起始原料,经过水解、羧化、醚化反应制得。我国浙江升华拜克股份有限公司从1998年开始组织对麦草畏的攻关,采用了一条新的工艺路线和新的起始原料,该工艺路线在强酸性、高温水解和成盐后液相高压羧化等反应上有明显的创新性,反应收率高、选择性好,原药含量可达96%左右,经精制后产品含量达到98%以上。

江苏扬农化工股份有限公司麦草畏生产工艺主要以1,2,4-三氯苯为原料,经水解、分步结晶、羧酸化、O-烷基化制得。具体为(1)2,5-二氯苯酚合成:向碱解釜内计量投入1,2,4-三氯苯、固体NaOH、甲醇,密闭搅拌,升温至规定温度,保温4 h,反应毕降温,向碱解釜加入热水溶解,过滤去盐,母液脱去甲醇,放料到酸化釜加入甲苯,用盐酸酸化再水洗油层到脱溶釜脱溶、精馏,主馏分经分步结晶得含量大于98.5%的精制2,5-二氯苯酚。分步结晶的母液用尿素分离得到2,4-二氯苯酚和2,5-二氯苯酚。(2)3,6-二氯水杨酸(以下简称水杨酸)合成:向水杨酸成盐釜计量投入二甲苯、苯酚和50% KOH,升温脱水后,降温放料至羧酸化釜,降温,投入催化剂,通CO<sub>2</sub>置换,加压平稳后,升温至一定温度、压力,保温毕,降温泄去压力,加水溶盐。将上述料液放至酸化釜内,进行酸化处理,降温过滤,得水杨酸。(3)麦草畏合成:向麦草畏合成釜内投入甲醇、水杨酸、水、NaOH(溶液),升温溶解后,滴加硫酸二甲酯,保温,加碱升温皂化,脱去溶剂,加水稀释,压滤去盐,酸化、降温、过滤、重结晶得精麦草畏。该工艺产品麦草畏原药含量达98%。

### 2.2 麦草畏发展前景

随着绿磺隆和甲磺隆制剂的禁用和限用,麦草畏的需求量将越来越大,市场前景看好。目前国际市场对麦草畏的需求量已达到8000 t/a,并且以每年5%的速度增长。目前麦草畏合成工艺还有很大的改进空间,而大规模应用的瓶颈应在于麦草畏转基因技术能否取得突破。现在一些农药跨国公司正在对植入抗麦草畏基因的转基因种子展开研究。据报道<sup>[23]</sup>,巴斯夫公司和孟山都公司在共同研发一种以麦草畏为基础的除草剂。巴斯夫公司是目前最大的麦草畏原药和制剂生产商,而孟山都正在结合当前草甘膦(R)产品,努力研发一种抗麦草畏的大豆和棉花品种,共同开发一种主要用于抗除草剂作物的麦草畏制剂新配方。一旦研制成功并得到推广,对于麦草畏的需求将会起到极大的促进作用。

### 参考文献

- [1]蒋永祥. 抗抑郁药奈法唑酮中间体及麦草畏的合成[D]. 浙江: 浙江大学, 2003.
- [2]Ochiai M C, Kamikado T. Japan Patent 7305574, 1973.
- [3]落合道彦. 上田敏也. 3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸的制备方法[J]. 日本公开特许: 48-5574. 1973-02-17.
- [4]Eckstein Z, Alster K, Domanska H. Przem. Chem., 1979, 58(10): 533-536.
- [5]Manfred B, Richard S. Process for the preparation of 3,6-dichloro-salicylic[P]. US Patent 4232172, 1980-11-04.
- [6]张咏, 陆敏. 麦草畏合成工艺的研究[J]. 农药, 2002, 41(7): 15-17.
- [7]Sidney B R. 2-methoxy-3,6-dichlorobenzoates[P]. US Patent 3013054, 1961-12-12.
- [8]蒋荣义, 刘宝川, 杨晓伦. 改进的麦草畏生产中的烷基化工艺[P]. 中国专利, 200610039170, 2006-09-13.
- [9]章小波, 蒋永祥. 安息香酸系除草剂——麦草畏的合成[J]. 农药, 2002, 41(11): 13-14.
- [10]蒋荣义, 刘宝川. 改进的麦草畏生产中的重氯化工艺[P]. 中国专利, 200610039171, 2006-09-13.
- [11]Kim D W. Process for the Production of 2-Methoxy-3,6-Dichlorobenzoic[P]. US Patent 4161611. 1979-0-17.
- [12]Heinz M B, Richard S. Process for preparation of 2-methoxy-3,6-dichloro-benzoic acid[P]. US Patent 3928432, 1975.
- [13]Velsicol Chemical Corp. Richter, S. B[P]. GB Patent 901553, 1962.
- [14]Velsicol Chemical Corp[P]. FR Patent 1345638, 1963.
- [15]Velsicol Chemical Corp. Richter, Sidney B. Synergistic herbicidal composition and method[P]. US Patent 3297427, 1965.
- [16]Aken M R[P]. GB Patent 1038065, 1966.
- [17]Matyakh F A, Filimonor B F, Gusar N I[P]. USSR Patent 345129, 1970.
- [18]Velsicol Chemical Corp[P]. Ne Patent 6506507, 1965.
- [19]Cieslak M, Koperska M, Eckstein Z[P]. Pol Patent 85546, 1973.
- [20]Arct J, Cieslak M, Eckstein Z[P]. Pol Patent 78848, 1975.
- [21]Jack S N, Wilson N Y. Process for preparing alkoxychlorinated benzoic acids[P]. US Patent 3444192, 1969-05-13.
- [22]Heinz M B, Richard S. Process for Preparation of 2-methoxy-3,6-dichloro-benzoic acid[P]. United States Patent: 3928432. 1974-06-19.
- [23]巴斯夫公司和孟山都公司合作研发麦草畏技术[J]. 今日农药, 2009, (3): 47.

(本文文献格式: 王富花, 张瑜蓉. 麦草畏合成工艺研究进展[J]. 广东化工, 2011, 38(3): 254-256)

## 《广东化工》征稿启事

《广东化工》创刊于1974年,《广东化工》是广东省内唯一的省级化工综合性科技期刊,月刊,每月25日出版,全国发行。刊号为:CN44-1238/TQ,ISSN 1007-1865。欢迎投稿!

投稿方式:方式1、请登陆: www.gdchem.com 《广东化工》杂志网(在线投稿)。方式2、若网上在线投稿不便,也可发电子邮件至编辑部。邮箱:gdcc200@163.com; 邮件主题:作者名/单位/文章题目。