

麦草畏市场现状及合成路线研究进展

陈勇, 邵守言, 朱桂生, 黄诚, 曹倩

(江苏索普(集团)有限公司, 江苏 镇江 212006)

摘要:作为一种高效、低毒、安全的苯甲酸系列除草剂, 麦草畏的市场前景将随着麦草畏混合除草剂和麦草畏生物技术的发展而越发广阔。对麦草畏的市场现状、登记、合成技术路线及发展趋势进行了简要介绍。

关键词:麦草畏; 市场现状; 登记; 合成路线

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2018.01.006

中图分类号: TQ457.27

文献标识码: A

文章编号: 1008-553X(2018)01-0026-05

麦草畏商品名为百草敌、麦草威, 化学名为 3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸, 由美国维尔斯科尔化学公司 (Velsicol Chemical Corp) 于 1961 年创制, 1963 年在加拿大取得登记, 1967 年首次作为除草剂报道并取得美国登记, 二十世纪 90 年代传入我国。麦草畏属安息香酸系列除草剂, 作用机理属于激素型除草剂^[1]。

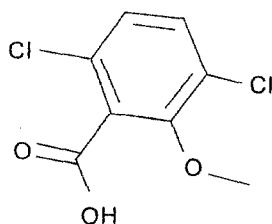


图 1 麦草畏结构式

Fig.1 The structural formula of dicamba

麦草畏可与其他除草剂(如二甲四氯)混配使用, 不仅可扩大杀草谱, 而且可以减少用量, 提高对麦苗的安全性。麦草畏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 9.5g/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^[1-3]。

麦草畏制剂在国内市场较小, 混剂在国内经过 10 多年的推广应用, 逐步被市场接受, 在农业生产中发挥了应有的作用。随着抗麦草畏生物技术和麦草畏混合除草剂研究的不断深入, 麦草畏的市场前景看好, 是国家重点鼓励和发展的低毒早地除草剂。本文对麦草畏的技术及其市场现状进行了简要介绍。

1 市场现状

1.1 麦草畏全球产能情况

目前麦草畏全球表观需求量约 2 万吨, 主要用于小麦、玉米等禾本科作物, 全球麦草畏下游需求结构(按作物区分)见图 2。

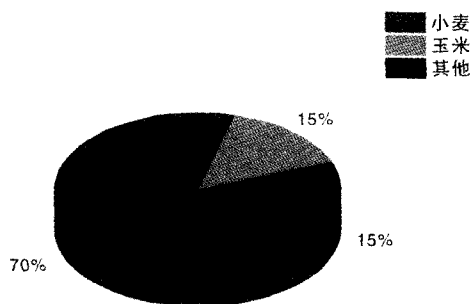


图 2 全球麦草畏下游需求结构

Fig.2 The downstream demand structure of dicamba

目前全球麦草畏生产商以德国巴斯夫为首, 全球产能合计约 23000 吨, 其中国内产能约 12000 吨, 主要集中在江浙一带, 其中, 扬农化工麦草畏生产装置二期扩产后总产能达到 6500 吨。全球麦草畏产能分布见表 1。

现阶段, 麦草畏已经进入了成熟时期, 且 2016 年以孟山都为代表的耐麦草畏转基因作物开始在北美市场投放, 这对于麦草畏来说是一个绝佳的成长机会, 预计 2020 年麦草畏的全球市场用量将达到 3.22 万吨。

巴斯夫、先正达、拜耳、陶氏益农、孟山都、杜邦这几个巨头研发的农药占了全球农药市场 80% 以上, 瑞士先正达公司是全球最早进行麦草畏原药和制剂生产销售厂商之一, 2000 年, 诺华集团的农化产业与阿斯利康制药公司 (Astra Zeneca) 的农化产业进行合并成立先正达集团; 2016 年我国中化集团以 430 亿美元收购瑞士农

表 1 麦草畏全球产能现状
Tab.1 The global capacity of dicamba

生产企业	装置位置	设计产能(吨)	开工率	产量
巴斯夫	德国	8000	100%	8000
先正达	瑞士	2000	100%	2000
Gharda	印度	1000	50%	500
升华拜克	浙江	2000	70%	1400
扬农化工	江苏	6500	90%	5850
嘉隆化工	江苏	1000	50%	500
好收成	江苏	500	50%	250
长青农化	江苏	2000	50%	1000
合计		23000		

化和种子先正达,刷新中国企业在海外最大的并购交易记录。该交易将帮助中化集团打造成为全球最大的农药和农化产品供应商。中国是全球人口最多的国家,同时中国也是农业大国和农药需求大国,这起交易凸显了中国政府对拥有种子和农作物技术的重视,以提高我国在世界农药市场的地位。

1.2 麦草畏市场动态

2003~2009年麦草畏的全球销售额增长非常小,见图3。2010年以后,由于新的应用领域不断被拓展,麦草畏成为关注度最高的除草剂之一,全球销售额逐年增长,显示了需求端恢复增长。尤其是2012年以来,麦草畏的全球销售额从2012年的2亿美元增长到2015年的2.97亿美元,年均复合增长率达到14%。

2016~2020年,全球麦草畏市场以15.4%的年复合增长率增长,到2020年底市场价值有望超过4.57亿美元。预计欧洲将继续保持全球领先的市场地位,预测期结束时市场价值将达到1.20亿美元;而北美洲由于对麦草畏研发投资迅速增加,预计至2020年将占据23%的市场份额。

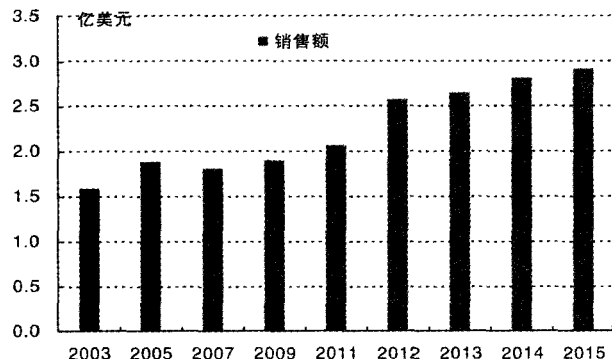


图3 全球麦草畏产品销售额
Fig.3 Global sales of dicamba

2015年至今,麦草畏价格出现大幅度下降,截至2017年4月,价格跌到11万元/吨,主要有以下几个原

因:①2015年起,我国麦草畏出口退税率由9%提高到13%,而中国麦草畏90%以上用于出口,厂商利润增厚,有了降价空间;②油价大幅下降,麦草畏生产成本降低;③农药行业整体低迷,孟山都耐麦草畏抗性种子审批进度延迟,麦草畏需求受到影响,新增产能投放,行业供需发生错配。

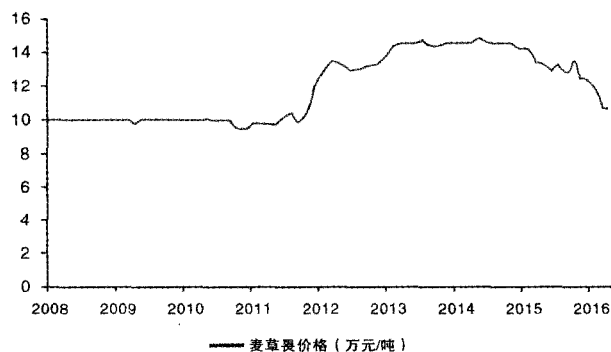


图4 我国麦草畏产品历史价格走势
Fig.4 The price trends of dicamba in China

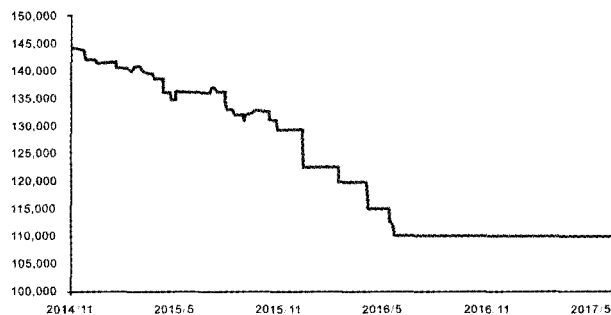


图5 近期我国麦草畏产品价格走势
Fig.5 The recent price trends of dicamba in China

1.3 我国目前登记的麦草畏原药产品情况

麦草畏现在的市场行情不错,未来需求亦可期待,很多企业都已着手麦草畏产品登记。截至2016年7月,共有30家企业在我国登记了麦草畏原药产品,麦草畏原药国内登记情况见表2。其中安徽2家,江苏17家,山东、浙江各3家,四川、山西、河北、湖南各1家,外企1家。目前国内仅江苏扬农化工、浙江升华拜克及江苏农药激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,国内大多厂家通常采用进口原药复配后进行销售。

2 麦草畏合成路线

麦草畏主要由2,5-二氯苯酚进一步反应得到,文献报道的麦草畏及其中间体的工艺路线和合成方法较多,主要有8条,具体如下:

路线1:以1,2,4-三氯苯为原料,经醇解、Kolbe-Schmidt反应羧基化得到3,6-二氯水杨酸,最后用硫

表 2 麦草畏原药国内登记情况
Tab.2 The registration status of dicamba in China

生产企业	登记证号	登记名称	总含量	剂型	毒性
瑞士先正达作物保护有限公司	PD319-99	麦草畏	80%	原药	低毒
江苏扬农化工股份有限公司	PD20070035	麦草畏	98%	原药	低毒
浙江升华拜克生物股份有限公司	PD20070102	麦草畏	95%	原药	低毒
江苏省激素研究所股份有限公司	PD20081209	麦草畏	90%	原药	低毒
江苏好收成韦恩农化股份有限公司	PD20081499	麦草畏	97.5%	原药	低毒
江苏中旗作物保护股份有限公司	PD20083285	麦草畏	98%	原药	低毒
江苏优士化学有限公司	PD20091416	麦草畏	98%	原药	低毒
山东潍坊润丰化工股份有限公司	PD20100411	麦草畏	98%	原药	低毒
浙江禾本科技有限公司	PD20101505	麦草畏	98%	原药	低毒
安徽华星化工有限公司	PD20101840	麦草畏	98%	原药	低毒
山西绿海农药科技有限公司	PD20111273	麦草畏	80%	原药	低毒
江苏泰仓农化有限公司	PD20110499	麦草畏	98%	原药	低毒
浙江省永农生物科学有限公司	PD20130996	麦草畏	98%	原药	低毒
安徽中山化工有限公司	PD20131167	麦草畏	98%	原药	低毒
江苏南京常丰农化有限公司	PD20132144	麦草畏	98%	原药	低毒
江苏长青农化南通有限公司	PD20132217	麦草畏	98%	原药	低毒
湖南比德生化科技有限公司	PD20132547	麦草畏	98%	原药	低毒
山东滨农科技有限公司	PD20132684	麦草畏	98%	原药	低毒
江苏蓝丰生物化工股份有限公司	PD20140989	麦草畏	98%	原药	低毒
江苏辉丰农化股份有限公司	PD20141448	麦草畏	98%	原药	低毒
四川省乐山市福华通达农药科技有限公司	PD20141592	麦草畏	98%	原药	低毒
江苏优嘉植物保护有限公司	PD20150294	麦草畏	98%	原药	低毒
江苏连云港纽泰科化工有限公司	PD20150873	麦草畏	98%	原药	低毒
河北衡水景美化学工业有限公司	PD20151792	麦草畏	98%	原药	低毒
江苏嘉隆化工有限公司	PD20151844	麦草畏	98%	原药	低毒
山东潍坊中农联合化工有限公司	PD20152322	麦草畏	98%	原药	低毒
江苏维尤纳特精细化工有限公司	PD20152420	麦草畏	98%	原药	低毒
江苏淮安国瑞化工有限公司	PD20152641	麦草畏	98%	原药	低毒
江苏常熟市农药厂有限公司	PD20160195	麦草畏	98%	原药	低毒
江苏盐城辉煌化工有限公司	PD20160204	麦草畏	98%	原药	低毒

酸二甲酯或氯甲烷醚化得到原药粗品,粗品用戊烷重结晶^[3-5]。此路线国外生产厂家广泛采用,国内也有部分厂家采用。本路线的优点是原料易得、成本低;缺点是第 1 步会形成难以分离的酚类异构体,会影响到最终产品含量。

路线 2:以 2,5-二氯苯胺为原料,经重氮化、水解、Kolbe-Schmidt 反应羧基化、成醚、水解得到麦草畏^[5-7]。该路线可以选择对二氯苯为起始原料,原料易得,合成原药含量高,国内有部分厂家采用;缺点是酸性废水产生量较大,成本相对较高。

路线 3:采用主要来自工业化生产的 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

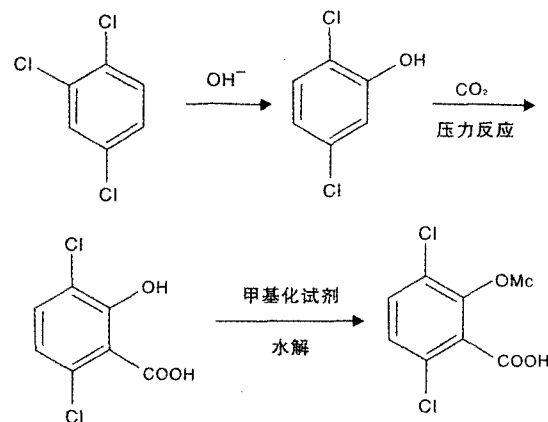


图 6 路线 1

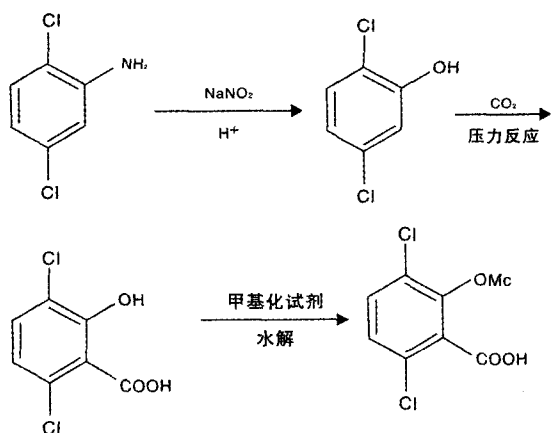


图7 路线2

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2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸,此路线原料来源受限^[8]。

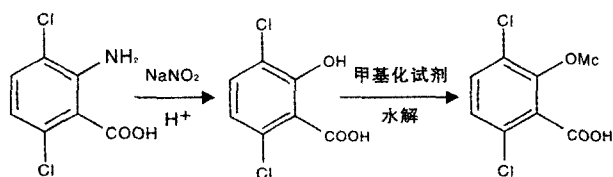


图8 路线3

路线4:以2,5-二氯-4-溴苯酚为原料的合成工艺^[9],该路线主要分以下两种:

方法A:中间体经羟甲基化后将酚羟基醚化,然后脱溴,最后经氧化羟甲基为羧基得到产品。

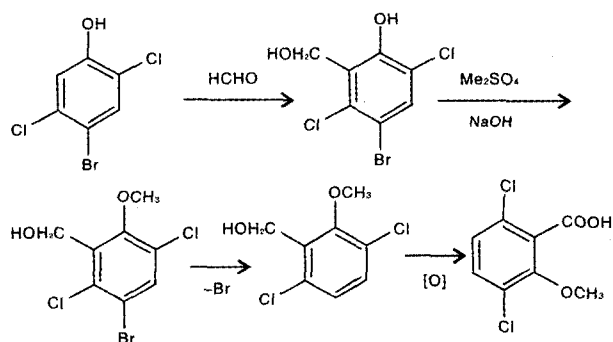


图9 路线4(方法A)

方法B:中间体经羟甲基化后先脱溴,然后将酚羟基醚化,最后经氧化羟甲基为羧基得到产品。该方法路线较长,原料成本较高,高锰酸钾氧化污染较大,同时电解过程不适合工业化。

路线5:藩合道彦^[10]报道了以2,5-二氯苯酚为原料经Claisen重排的合成工艺。该合成路线收率低,“三废”排量较大,成本较高,不适合工业化生产。

路线6:2011年长青农化^[11]报道了以2,5-二氯苯

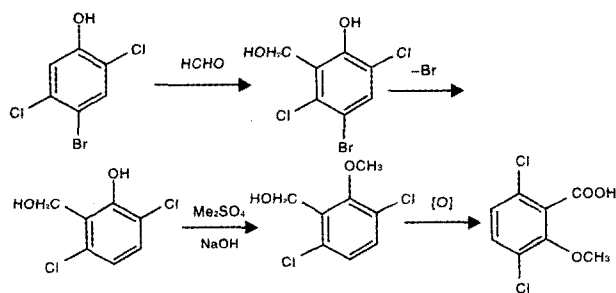


图10 路线4(方法B)

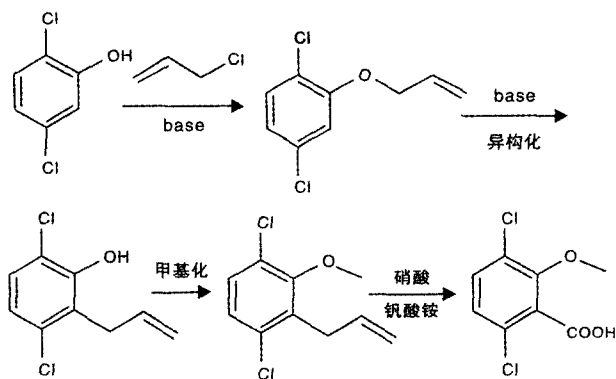


图11 路线5

酚为原料经乙酰化、Fries重排、醚化后再氧化合成麦草畏的方法,以2,5-二氯苯酚计,总收率高达47.0%。

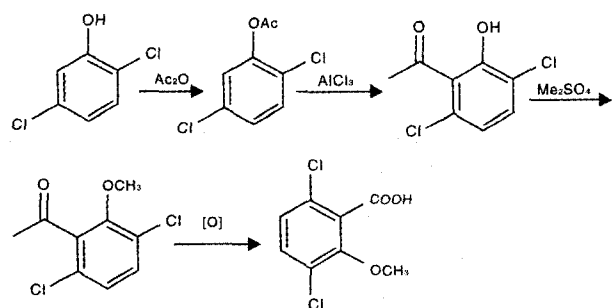


图12 路线6

路线7:浙江升华拜克^[12]报道了以2,5-二氯苯甲醚为起始原料,先与二氯甲基醚反应,再经过水解得到相应的醛,最后经氧化得到麦草畏。

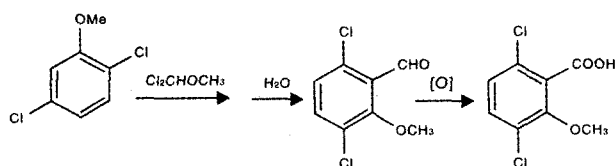


图13 路线7

该路线收率较高,不采用高压釜反应,但中间体1,1-二氯甲基甲醚无工业化产品,同时制备该产品时可能会有致癌物产生;2,5-二氯苯甲醚无工业化产品,应该也需要以2,5-二氯苯酚醚化或者苯酚为原料经氯化

得到。

路线 8: 潍坊润丰^[13]报道了 2,5-二氯苯酚磺化的合成路线,此路线经磺化、溴代后,再经镁粉或者锂的烷基金属配合物处理、二氧化碳羧基化、脱磺基得到 3,6-二氯水杨酸,再以氯甲烷进行甲基化得到麦草畏。该路线存在磺化、格氏化等危险反应,同时存在废酸量大、步骤长等缺点。

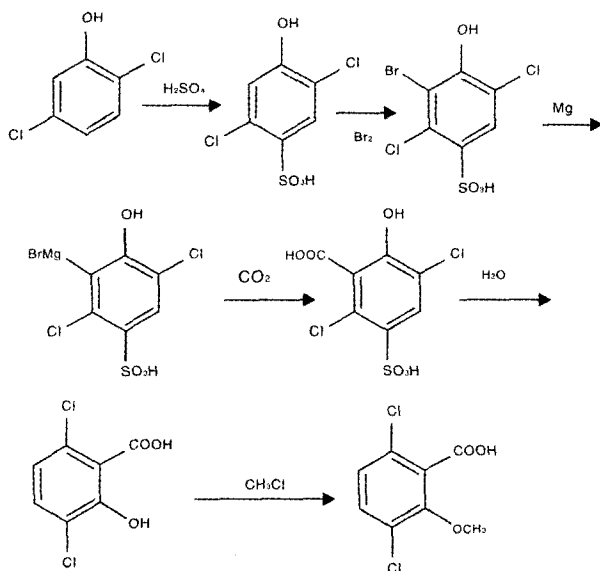


图 14 路线 8

3 总结与展望

本文综述了除草剂麦草畏的国内外生产和市场状况,简单介绍了麦草畏经文献报道的 8 条合成路线,其中路线 1 和路线 2 是目前国内外较为推行的方法。路线 1 环保压力相对较小,成本较低,但产品质量稍差;路线 2 则正好相反,但国内生产厂家江苏扬农化工由于其原料二氯苯来源稳定,车间工程化经验丰富,“三废”处理能力较强等原因使路线 2 成本已与路线 1 相差不多,如此,路线 2 具有相当强的竞争力。

麦草畏作为全球单项销量第 42 位的农药和第 5 位的除草剂,全球销量 2 万吨左右,销售额超 2.7 亿美元。我国有近 10 家企业生产麦草畏原药,产能占全球 20% 左右,主要以出口为主。未来随着国际产业转移,出口市场可观。国内麦草畏出口价格比较平稳,在 10 万元/t。目前国内原药生产的厂家较少,其市场前景巨大。

参考文献

- [1] 苏少泉. 激素类除草剂使用方面的发展[J]. 世界农药, 2014, 36(5):12-14.
- [2] 谭海军, 田琳. 麦草畏的开发及应用进展综述[J]. 农药研究与应用, 2010, 14(6):5-9.
- [3] Sidney R. 2-Methoxy-3,6-dichlorobenzoates [P]. US:3013504, 1961-11-19.
- [4] 孟明杨, 马英, 谭立哲, 等. 3,6-二氯水杨酸的合成[J]. 精细与专用化学品, 2003(15):17-18.
- [5] Allen R. Process for Preparing 2-methoxy-3,6-dichlorobenzoic Acid and Product Thereof [P]. GB:1038605, 1965-05-05.
- [6] Nagareyama M W, Hiratsukan O, Yokohama S I. Process for Producing Polyhalogenated Phenols [P]. US:4005151, 1977-01-25.
- [7] 孙国庆, 候永生, 陈桂元, 等. 一种 3,6-二氯水杨酸的制备方法 [P]. CN:102838482, 2012-09-20.
- [8] Deerfield D W, Illid D. Process for Producing 2-methoxy-3,6-dichlorobenzoic Acid [P]. US:4161611, 1979-07-17.
- [9] Nibgen H M B, Ingelheim R S. Process for Preparation of 2-methoxy-3,6-dichlorobenzoic Acid [P]. US:3928432, 1975-12-23.
- [10] 潘合道彦. 2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸的制备方法 [P]. JP:485574, 1973-02-17.
- [11] 于国权, 吉志扬, 张振明, 等. 一种安息香酸类除草剂麦草畏的制备方法 [P]. CN:102516072, 2011-12-13.
- [12] 葛庆余, 余宝中, 徐红彪, 等. 一种 3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸的合成方法 [P]. CN:103819327, 2014-03-21.
- [13] 孙国庆, 候永生, 张杰, 等. 一种麦草畏的制备方法 [P]. CN:102838483, 2012-09-20. □

A Review of the Marketing Situation and Synthetic Method of Dicamba

CHEN Yong, SHAO Shou-yan, ZHU Gui-sheng, HUANG Cheng, CAO Qian

(Jiangsu Sopo Corporation Group Ltd, Zhenjiang 212006, China)

Abstract: As a herbicide of benzoic acid series with high activity, low toxicity and safety, dicamba will have bright prospect of market along with the deepening research and development for dicamba mixed herbicide and transgenic dicamba-tolerant crops. The marketing situation, registration, synthetic method, and development trend of dicamba industry all over the world are introduced.

Key words: dicamba; marketing situation; registration; synthetic method