

柴宝山, 孙旭峰, 崔东亮, 等. 嘧苯胺磺隆的合成与生物活性[J]. 农药, 2015, 54(1): 14-15.

嘧苯胺磺隆的合成与生物活性

柴宝山, 孙旭峰, 崔东亮, 刘长令

(沈阳化工研究院有限公司 新农药创制与开发国家重点实验室, 沈阳 110021)

摘要 [目的] 嘧苯胺磺隆是嘧啶磺酰脲类除草剂, 开展该类化合物的研究工作, 探索其合成方法并进行生物活性测定。[方法] 以邻氨基苯甲酸和2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶为起始原料, 共经过4步反应合成目标化合物嘧苯胺磺隆, 经核磁验证其结构。[结果] 生物活性测定结果表明该化合物对苘麻具有优异的抑制效果。[结论] 嘧苯胺磺隆具有优异的除草活性, 且对水稻、小麦安全, 具有很广阔的应用前景, 值得重视。

关键词 嘧苯胺磺隆; 合成; 除草活性**中图分类号** TQ460.3 **文献标志码** A **文章编号** 1006-0413(2015)01-0014-02

Synthesis of Orthosulfamuron and Its Bioactivity

CHAI Bao-shan, SUN Xu-feng, CUI Dong-liang, LIU Chang-ling

(State Key Laboratory of the Discovery and Development of Novel Pesticide, Shenyang Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shenyang 110021, China)

Abstract: [Aims] Orthosulfamuron is a pyrimidinylsulfonylurea herbicide. In order to study its derivatives, the synthetic method and herbicidal activities were explored. [Methods] Orthosulfamuron was synthesized through four steps from 2-aminobenzoic acid and 2-amino-4,6-dimethoxypyrimidine, and its structure was confirmed by ¹H NMR. [Results] The test result shows that orthosulfamuron has good herbicidal activity against *Abutilon theophrasti*. [Conclusions] Orthosulfamuron showed potent herbicidal activities and safe to rice and wheat, it has a broad application prospects and deserves attention.

Key words: orthosulfamuron; synthesis; herbicidal activity

嘧苯胺磺隆 (orthosulfamuron) 是由意大利意赛格 (Isagro) 公司于1998年报道^[1], 由意赛格和RiceCo公司共同开发的嘧啶磺酰脲类除草剂, 苗前、苗后用于防除水稻田莎草与禾本科杂草。2007年首次在美国以商品名 Strada 获准登记并销售, 用于水稻田除草^[2]。2011年在中国获得登记, 用于防治水稻田中的稗草、莎草及阔叶杂草。其效果明显, 性能优异, 有很广阔的应用前景, 相信

未来几年会在我国得到广泛的应用。

由于目前草甘膦除草剂已出现抗性问题^[3], 而嘧苯胺磺隆对已对草甘膦除草剂产生抗性的杂草仍具有较好的防治效果, 因此值得进一步研究。本文选择以邻氨基苯甲酸和2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶为起始原料, 共经过4步制得目标化合物嘧苯胺磺隆 (见图1), 并对嘧苯胺磺隆进行了室内生物活性测定。

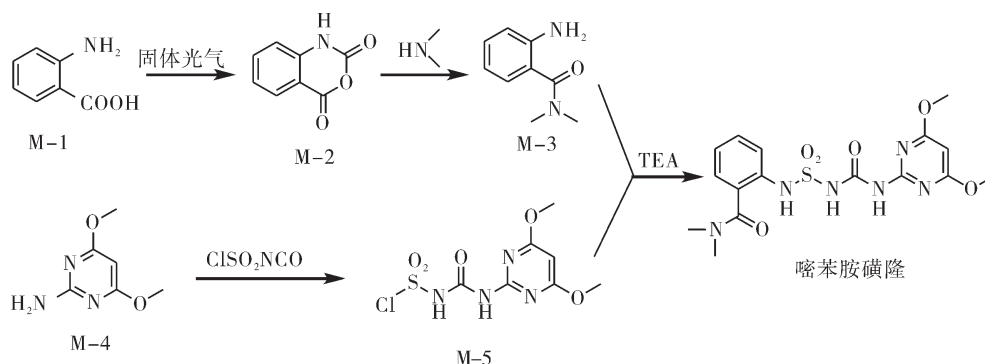


图1 嘧苯胺磺隆的合成路线

收稿日期 2014-10-15

基金项目 国家“十二五”科技攻关(支撑)计划项目(2011BAE06B03)

作者简介 柴宝山(1982—), 男, 辽宁盘锦人, 博士, 从事新农药创制。E-mail: zhaibaoshan@163.com。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

天津分析仪器厂生产的RY-1型熔点仪,Mercury 300 (Varian)核磁共振仪(溶剂为DMSO,TMS为内标)。邻氨基苯甲酸、2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶、固体光气和磺酰氯异氰酸酯均为工业品,其余未加注明均为市售化学试剂。

1.2 靛红酸酐(化合物M-2)的合成

取13.7 g(0.1 mol)邻氨基苯甲酸(M-1)于250 mL反应瓶中,加入80 mL四氢呋喃,0℃下慢慢加入14.8 g(0.05 mol)固体光气,慢慢升至室温,搅拌反应1 h,升温回流反应,反应4 h,TLC监测反应完毕。减压脱去溶剂,再加入20 mL四氢呋喃及20 mL水,搅拌5 min,过滤得15.2 g白色固体(M-2),粗收率93.3%。

1.3 2-氨基-N,N-二甲基苯基酰胺(化合物M-3)合成

取14.7 g(0.09 mol)靛红酸酐(M-2)于250 mL反应瓶中,加入80 mL四氢呋喃,室温搅拌下慢慢滴加33%二甲胺水溶液25.0 g(0.18 mol),1 h滴加完毕,继续反应过夜,TLC监测反应完毕^[4]。减压脱溶,加入乙酸乙酯和水萃取,有机层干燥,减压脱溶得13.5 g淡褐色固体,粗收率91.5%。

1.4 4,6-二甲氧基嘧啶-2-氨基甲酰基磺酰氯(化合物M-5)的合成

0℃下将溶解在二氯甲烷(10 mL)中的4.3 g(30.5 mmol)磺酰氯异氰酸酯滴入5.2 g(33.6 mmol)2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶的二氯甲烷(50 mL)溶液中,在此温度搅拌反应1 h,TLC监测反应完毕,未经处理直接用于下步反应。

1.5 噻苯胺磺隆的合成

将5.0 g(30.5 mmol)2-氨基-N,N-二甲基苯基酰胺(化合物M-3)和3.1 g(30.6 mmol)三乙胺的二氯甲烷(20 mL)溶液慢慢加入上步所得溶液(化合物5),在0℃下搅拌10 min,然后室温搅拌4 h,TLC监测反应完毕。将反应液倒入稀盐酸和饱和食盐水,用二氯甲烷萃取,干燥有机相,脱溶得到9.0 g白色固体(收率69.5%,含量98%),熔点159~161℃,文献^[1]报道160~162℃。¹H NMR(300 MHz, DMSO) δ : 12.19(s, 1H, NH), 10.51(s, 1H, NH), 9.49(s, 1H, NH), 7.22~7.48(m, 4H, Ph-4H), 5.87(s, 1H, Py-5-H), 3.82(s, 6H, 2OCH₃), 2.98(s, 3H, NCH₃), 2.85(s, 3H, NCH₃)。

2 生物活性测定

2.1 试验材料与方法

原药用丙酮溶解后,按试验要求用含1%吐温80的静置自来水配制所需质量浓度的待测液。用履带式喷雾机进行喷雾处理。苗后试验,将定量的禾本科杂草(稗草、金色狗尾草、马唐)和阔叶杂草(百日草、苘麻)种子分别播于一次性纸杯中,播后覆土1 cm,镇压、淋水后在温室按

常规方法培养。禾本科杂草长至1.5叶期、阔叶杂草2叶期后茎叶处理。用Airbrush喷雾器进行处理。设2~3次重复。观察并记录供试杂草对药剂的反应,并于处理后7、14 d进行目测调查^[5-6]。

2.2 试验结果

对金色狗尾草、马唐、百日草、苘麻等进行了室内活性筛选,发现了噻苯胺磺隆对苘麻具有很好的抑制率,如表1所示,苗后7 d在37.5 g a.i./hm²剂量下对苘麻的防治率达到98%,苗后7 d在37.5~300 g a.i./hm²剂量下均可完全控制苘麻。同时发现噻苯胺磺隆对水稻、小麦安全。

表1 对苘麻苗后抑制率

药剂	剂量 / (g a.i. · hm ⁻²)	苘麻抑 制率 /%	安全性(抑制率 /%)		
			水稻	小麦	玉米
噻苯胺磺隆	300.0	100	15	10	35
	150.0	100	10	10	30
	75.0	98	10	0	15
	37.5	98	0	0	5
4%烟嘧磺隆 OF	300.0	100	100	-	50
	150.0	98	100	-	35
	75.0	45	98	-	15
	37.5	45	-	-	10

3 结果与讨论

以邻氨基苯甲酸为起始原料,与固体光气合环得到靛红酸酐,再与二甲胺开环得到2-氨基-N,N-二甲基苯基酰胺(化合物M-3);另外以2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶为起始原料与磺酰氯异氰酸酯反应得到4,6-二甲氧基嘧啶-2-氨基甲酰基磺酰氯(化合物M-5);化合物M-3与化合物M-5在三乙胺作用下缩合制得目标化合物噻苯胺磺隆,通过核磁验证了其结构。对目标化合物进行了初步的生物活性测定,表明该化合物对苘麻具有优异的抑制效果,且对水稻、小麦安全。合成路线简单,易于大规模生产,具有很广阔的应用前景,相信未来几年会在我国得到广泛应用。

参考文献:

- [1] BET TARINI F, MASSIMINI S, MEAZZA G, et al. Aminosulfonylureas With Herbicidal Activity: US, 6329323 [P]. 2001-11-11.
- [2] 佚名. 噻苯胺磺隆[J]. 农药科学与管理, 2009, 30(11): 60.
- [3] 敖聪聪. 草甘膦抗性杂草的现状与发展趋势[J]. 中国农药, 2006(1): 41-44.
- [4] 王文军, 罗世英, 荆呈峰, 等. 一种邻氨基-N,N-二甲基苯基酰胺的制备方法: CN, 101585781[P]. 2009-11-25.
- [5] 刘长令, 聂开晟, 秦宵然, 等. 新型羧酸酯类除草剂: CN, 1603299[P]. 2005-04-06.
- [6] 刘长令, 刘晓楠, 秦宵然, 等. 取代酰胺类除草剂: CN, 1603304[P]. 2005-04-06.

责任编辑 赵平