

安息香酸系除草剂—麦草畏的合成

章小波 蒋永祥 汤森荣* 陈金刚

(浙江大学理学院化学系,杭州 310029; *浙江大学分析测试中心,杭州 310028)

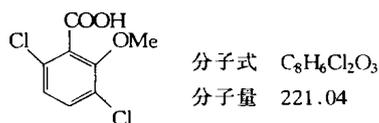
摘要 介绍了一种除草剂—麦草畏的合成方法。以2,5-二氯苯胺为原料,经过重氮化及水解反应生成2,5-二氯苯酚,再经高尔伯-希密特羧基化反应合成3,6-二氯水杨酸,最后,3,6-二氯水杨酸与硫酸二甲酯反应得到产物麦草畏。收率约44.7%。

关键词 麦草畏 除草剂 合成

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),属安息香酸系的除草剂,具有内吸传导作用。对一年生和多年生阔叶杂草有显著防除效果。麦草畏用于苗后喷雾,药剂能很快被杂草的叶、茎、根吸收,通过韧皮部及木质部向上传导,多集中在分生组织及代谢活动旺盛的部位,阻碍植物激素的正常活动,从而使其死亡。禾本科植物吸收药剂后能很快地进行代谢分解使之失效,故表现较强的抗药性,对小麦、玉米、谷子、水稻等禾本科作物比较安全。麦草畏在土壤中经微生物较快分解后消失。用后一般24小时阔叶杂草即会出现畸形卷曲症状,15~20天死亡。

麦草畏是一种低毒、高效、广谱的除草剂,现已在国外农业上获得广泛的应用。因此,对我国这样一个农业大国而言,麦草畏具有较大的应用前景。麦草畏的开发生产,对我国的农业生产和出口创汇具有十分重要的意义。

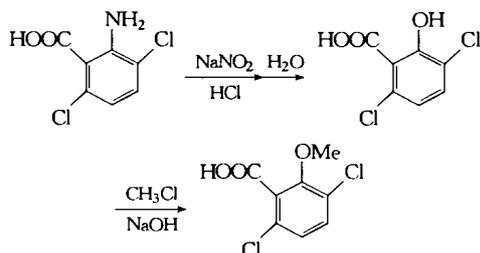
麦草畏的结构如下:



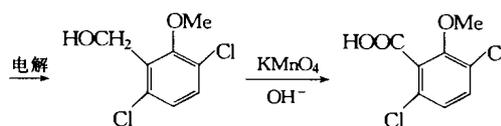
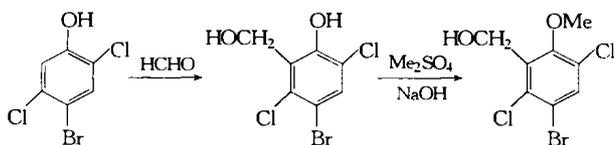
1 合成路线选择

麦草畏的合成方法很多,主要的有以下几种。

1.1 由2-氨基-3,6-二氯苯甲酸出发,经2-羟基-3,6-二氯苯甲酸合成^[1,2]

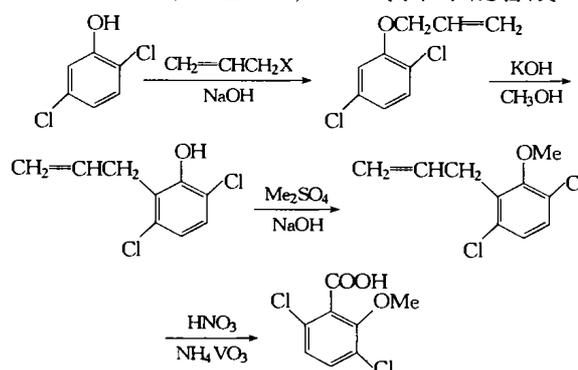


1.2 以2,5-二氯-4-溴苯酚为原料,经2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸合成^[3,4]

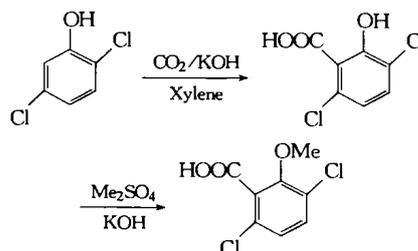


1.3 以2,5-二氯苯酚为原料合成

1.3.1 经6-烯丙基-2,5-二氯苯甲醚合成^[5]

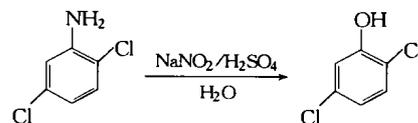


1.3.2 经2-羟基-3,6-二氯苯甲酸合成^[6-10]

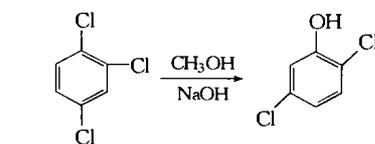


1.4 2,5-二氯苯酚的几条合成路线

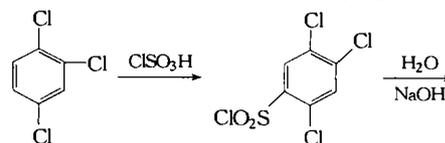
1.4.1 以2,5-二氯苯胺为原料合成^[11]

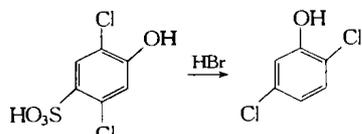


1.4.2 以1,2,4-三氯苯为原料合成^[12]



1.4.3 以1,2,4-三氯苯为原料合成^[13,14]

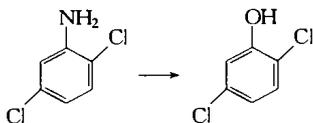




这些合成路线中由于 1.1、1.2 两条路线原料价格较高、不易得到；1.3.1 路线较长、成本高；因而我们采用 1.3.2 路线合成麦草畏。在选择合成 2,5-二氯苯酚这条路线时，由于 1.4.2 路线副反应多、提纯困难；1.4.3 路线长、成本高；而 1.4.1 原料易得，实验条件也比较温和，因此这是一条比较实用的合成路线。

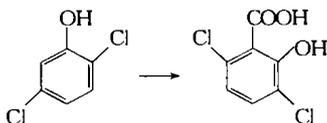
2 实验方法

2.1 2,5-二氯苯酚的合成



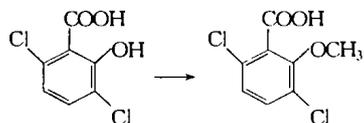
将 80g 预先粉碎成约 100 目的 2,5-二氯苯胺加入到 600ml 的 75% 的浓硫酸中，冷却至 -5°C ，在搅拌下逐渐加入 37g 固体亚硝酸钠。加完后在 1 小时内逐渐将反应液升至室温。然后把反应液滴加到 150°C 的 100ml 75% 浓硫酸中。滴完后，继续加热 15 分钟使反应完全。冷至析出大量暗红色固体，抽滤。重结晶提纯得白色微黄固体 64g，收率 80%。

2.2 2-羟基-3,6-二氯苯甲酸的合成



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°C 下搅拌 25 分钟，釜中气压为 $3.92 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。保持高压釜内的温度为 100°C ，釜内压力约为 $4.86 \times 10^6 \text{ Pa}$ ，反应 15 个小时。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（扣除回收原料）为 69.8%，m. p. ($193 \sim 195^{\circ}\text{C}$)。

2.3 2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸的合成



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 2 小时。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 2 小时。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 ($114 \sim 116^{\circ}\text{C}$)，产率 80%。

经红外光谱、核磁共振谱及质谱鉴定，目标化合物的分子结构与预期结构相符。

3 结果与讨论

3.1 制取重氮盐时，温度的控制对重氮盐产率影响很大。 ($0 \sim -15^{\circ}\text{C}$) 时产率最高； 0°C 以上有大量 NO_2 生成； -15°C 以下则反应时间太长。原料 2,5-二氯苯胺的微粒直径也对产率有很大影响，要预先先把 2,5-二氯苯酚研细，搅拌下加到浓硫酸中。分解重氮盐可以直接把重氮盐溶液升温分解或将溶液滴入到热的浓硫酸中使其分解，我们经过反复实验，摸索出前者在反应过程中产生较多的副产物，因此我们采用滴加法。

3.2 在合成 2-羟基-3,6-二氯苯甲酸时，第一步生成钾盐后一定要把水完全分离，否则，下一步反应的副产物较多，产率大大降低。

3.3 本条路线原料易得，反应得率较高。特别是第一步的硫酸可以回用，回用率为 80%，既可以降低成本又可以减少环境污染，比较适合工业化大生产。

参考文献

- [1] U. S. S. R. 345,129 1973
- [2] Pol. 78,848 1975
- [3] U. S. P. 3,928,432 1975
- [4] Ger. Offen. 2,331,712 1975
- [5] Japan. 7,305,574 1964
- [6] U. S. P. 3,345,157
- [7] Pol. 85546 1976
- [8] U. S. P. 4,232,172 1980
- [9] Przem. chem. 1979,58(10),533-6
- [10] U. S. P. 3,013,054 1961
- [11] GB. 1,464,320 1977
- [12] G. B. P. 1221019 1961
- [13] Indian IN 150341 1982
- [14] U. S. P. 4,670,610 1987

The Synthesis of Herbicides Dicamba

Zhang Xiaobo et al.

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

Abstract: This paper describes the synthesis of herbicide - dicamba. First the 2,5-dichlorophenol was got by the reaction of diazotization of 2,5-dichloroaniline with nitrous acid and hydrolysis, then the 3,6-Dichlorosalicylic acid was got by the reaction of Kolbe, H. - schmitt, R. carboxylation, finally, the herbicide was synthesized by the reaction of 3,6-dichloro-salicylic acid with dimethyl sulfate. The total yield was about 44.7%.

Key words: dicamba, herbicide, synthesis.

收稿日期:2002.1.14