

广灭灵的合成研究

李 璟¹, 魏顺金², 侯伟利³, 李秀峰²

(1. 河北化工医药职业技术学院, 河北 石家庄 050031; 2. 河北省化工研究院, 河北 石家庄 050031; 3. 河北省藁城市环保局, 河北 藁城 052160)

[摘 要] 介绍了从 3-羟基-2,2-二甲基丙醛出发合成异噁草酮的方法。

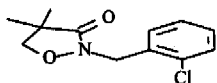
[关键词] 除草剂; 异噁草酮; 合成

[中图分类号] TQ 457.27

[文献标识码] A

[文章编号] 1003-5095(2006)03-0026-02

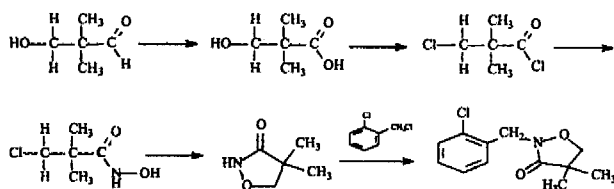
异噁草酮(Clomazone)的化学名称为 2-(2-氯苯基)甲基-4,4-二甲基-3-异噁唑啉酮, 国外商品名为 Command, 中文商品名为广灭灵, 是由美国 FMC 公司 1983 年首先开发的异噁唑啉酮类除草剂, 结构式如下:



广灭灵是一种 HPPD (对羟基苯丙酮酸酯双氧化酶) 抑制剂类除草剂, 主要作用机理是通过抑制异戊二烯化合物的合成阻碍胡萝卜素和叶绿素的生物合成, 使植物在短期内死亡^[1]。异噁草酮主要用于大豆田防除阔叶杂草和禾本科杂草, 也可用于木薯、玉米、油菜、甘蔗和烟草田, 芽前或植前混土处理, 用量为 0.1—1.0 kg a. i. /hm²; 根据土壤类型, 在大豆播种前、芽前或幼苗期, 以 0.84—1.4 kg a. i. /hm² 施用, 可防除禾本科杂草和阔叶杂草。其优异的抗旱性尤其适合我国大豆产区。

1 合成路线

目前异噁草酮的合成路线主要有两条^[2,3], 还有一些经过改进的合成方法^[4-6]。笔者通过探索试验, 从 3-羟基-2,2-二甲基丙醛出发合成异噁草酮。反应式如下:



2 实验部分

2.1 试剂与仪器

[收稿日期] 2005-10-18

[作者简介] 李 璟 (1968-), 男, 讲师, 从事化工教学与科研工作。

主要试剂: 所有试剂均为分析纯, 国产市售。

主要仪器: 红外光谱采用 FT-1730 型红外分光光度计, 美国 P-E 生产, 固体采用 KBr 压片法, 液体采用液膜法; 气相分析采用 GC-7890 II 气相分析仪, 上海天美科技仪器有限公司生产; 液相分析采用 HITACHI UV-VIS Detector L-7420, HITACHI Pump L-7100。

2.2 实验步骤与结果

2.2.1 3-羟基-2,2-二甲基丙醛的合成

在具有搅拌器、温度计、回流冷凝管的 500 mL 四口烧瓶中, 加入 135 g (1.875 mol) 异丁醛、7.5 g 三乙胺。加热至 60 °C, 3 h 内滴加 35% 甲醛 107.5 g (1.75 mol)。甲醛加完后升温至 70 °C, 在恒温水浴中继续反应 5 h。冷却, 减压蒸馏 (-0.060 MPa, 70 °C) 剩余的异丁醛和三乙胺, 回收 60 g, 得 3-羟基-2,2-二甲基丙醛溶液 206.3 g (含量 60.04%—61.32%, 净重 189.7—193.8 g), 收率 93%—95%。

2.2.2 3-羟基-2,2-二甲基丙酸的合成

在具有搅拌器、温度计、回流冷凝管的 500 mL 四口烧瓶中, 加入上述 3-羟基-2,2-二甲基丙醛 206.3 g。恒温水浴 60 °C, 6 h 内滴加过氧化氢溶液 (35% 过氧化氢 92.3 g + 水 92 g)。滴入过氧化氢溶液 3 h 后开始滴入氢氧化钠溶液 (NaOH 27.5 g + 水 64 mL), 滴加 3 h。之后继续反应 8 h。冷却, 减压脱水, 得 3-羟基-2,2-二甲基丙酸 175 g, 收率 83%—85%。

2.2.3 3-氯-2,2-二甲基丙酰氯的合成

在通风良好的通风橱中, 具有搅拌器、温度计、回流冷凝管的 500 mL 四口烧瓶中加入 118 g (1.0 mol) 3-羟基-2,2-二甲基丙酸 (或其钠盐 140 g), 3—4 滴 DMF 和吡啶。在 1—1.5 h 内慢慢滴入 360 g (3.0 mol) 氯化亚砷, 滴毕, 缓慢升温至 80—90 °C, 回

流反应6 h。

装置改为常压蒸馏,蒸馏温度从80℃逐步提高到120℃,蒸出过量的氯化亚砷100 g。冷却,在1 733.16 Pa下减压蒸馏收集80—90℃馏份,得3-氯-2,2-二甲基丙酰氯145.0 g,收率93%。

2.2.4 N-羟基-3-氯-2,2-二甲基丙酰胺(CNHP)的合成

在具有搅拌器、温度计、回流冷凝管的1 000 mL四口烧瓶中,加入100.8 g盐酸羟胺(1.44 mol)和400 mL甲醇。保持温度低于5℃,滴入氢氧化钠的甲醇溶液(甲醇520 mL,NaOH 173 g),使pH保持在8.8—9.0,4 h内滴入3-氯-2,2-二甲基丙酰氯186.6 g(1.2 mol)和剩余的氢氧化钠的甲醇溶液。滴毕,继续搅拌4—5 h。

装置改为常压蒸馏,蒸出甲醇。冷却,过滤,滤饼干燥。母液经浓缩,出现大量固体,冷却,过滤,滤饼干燥。合并产物得161.8 g,收率为89%。

2.2.5 4,4-二甲基-3-异噁唑酮(DMI)的合成

在具有搅拌器、温度计、回流冷凝管的1 000 mL四口烧瓶中,加入151.5 g(1.0 mol)N-羟基-3-氯-2,2-二甲基丙酰胺和150 mL水,温度升至45℃

并保持。在4 h内滴入氢氧化钠水溶液(NaOH 88 g,水200 mL),使体系的pH保持在 8.8 ± 0.1 ,固体全部溶解,待pH值稳定后加入4.0 g(0.038 1 mol)碳酸钠并搅拌反应4 h,即得DMI的水溶液,不需分离即可进行后续反应。

2.2.6 2-(2-氯苯基)-4,4-二甲基异噁-3-酮(GML)的合成

接上步加热至85℃,在8 h内滴入193.2 g邻氯氯苄(1.2 mol)。在保持上述温度下继续搅拌反应4 h。冷却,静置分层,分离出油层,水层用甲苯萃取3次,每次用甲苯150 mL。萃取液经浓缩后与上面的油层混合,蒸出甲苯,然后减压蒸至100℃(1 733.16 Pa),得产物GML 244.3 g,收率为85%。

该工艺路线具有原料易得、反应条件温和、操作简便等特点,易于工业化生产。

[参 考 文 献]

- [1]刘长令.世界农药信息手册[M].北京:化学工业出版社,2000:163-164
- [2]US[P]:4 405 357, 1983.
- [3]US[P]:4 855 480, 1989.
- [4]唐德秀.异噁草酮的工艺研究[J].现代农药,2002,1(5):10-11.
- [5]刘卫东.异噁草酮的合成[J].湖南化工,1999,29(6):32-33.
- [6]张所波.新除草剂异噁草酮的合成[J].农药,1993,32(2):25-27.

Study on the Preparation of Clomazone

LI Jing¹, WEI Shun-jin², HOU Wei-li³, LI Xiu-feng²

(1.Hebei Chemical & Pharmaceutical Vocational Technology College, Shijiazhuang 050031, China; 2. Hebei Research Institute of Chemical Industry, Shijiazhuang 050031, China; 3. Gaocheng Environmental Protection Bureau, Gaocheng 052160, China)

Abstract An improved method for synthesizing the herbicide clomazone was suggested using 3-hydroxyl-2,2-dimethyl-propionaldehyde.

Key words: herbicide; clomazone; preparation

(上接第5页)

[8]张 黠.有机化学[M].北京:高等教育出版社,1985,12-16.

[9]徐伟亮.有机化学[M].北京:科学出版社,2002,5-16.

[10]唐敖庆,李前树.原子簇的结构规则和化学键[M].济南:山

东科学技术出版社,1998,75-76.

[11]王德坤,陶京朝,廖新成译. Ward R S. 有机合成中的选择性[M].北京:科学出版社,2003,35-36.

Effect of Extreme Pressure-antiwear Additives on Performances of High-temperature Lithium Complex Grease

FENG Hao, MAO Da-heng, LIU Qiao-hong, SHI Chen

(College of Mechanical and Electrical Engineering of Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Put three kinds of extreme pressure-antiwear additives (T 304, T 321 and T 404) into four kinds of high-temperature lithium complex greases with different constituents, and observe their effect on the performances of greases. Through the reasearch we found that when additives put into grease, their film strengths, infiltration degrees and dropping points are varied. In addition, the mechanism is analyzed.

Key words: extreme pressure-antiwear additive; lithium complex grease; film strength; infiltration degree; dropping point