

文章编号: 1009-220X(2013)01-0063-04

异噁草酮的合成研究

吉立广

(江苏联化科技有限公司, 江苏 响水 224631)

摘 要: 以氯代特戊酰氯、硫酸羟胺和邻氯氯苄为主要原料合成高效除草剂异噁草酮。

采用过饱和的氢氧化钠浆料, 提高了反应速度和异噁草酮的收率。反应总收率 $\geq 84\%$ 。

关键词: 除草剂; 异噁草酮; 合成

中图分类号: TQ457

文献标识码: A

异噁草酮的化学名称为 2-(2-氯苄基)-4,4-二甲基异恶唑-3-酮, 是一种高效除草剂。在芽前或植前混土处理, 可防除大豆、棉花、玉米、油菜、甘蔗和烟草等田地的阔叶杂草及禾本科杂草^[1]。目前主要采用以氯代特戊酰氯、硫酸羟胺和邻氯氯苄为主要原料合成高效除草剂异噁草酮的工艺^[2], 合成过程中氢氧化钠的浓度直接影响反应收率, 本文用过饱和的氢氧化钠浆料代替以往的氢氧化钠饱和溶液, 研究异噁草酮的合成。

1 实验

1.1 试剂与仪器

氯代特戊酰氯, 硫酸羟胺, 邻氯氯苄, 纯度均 $\geq 99\%$, 氢氧化钠为化学纯。

UB-7 型 pH 计 (德国赛多利斯公司); FP61 型显微熔点仪 (瑞士 Mettler 公司); 1260 型液相色谱仪 (美国安捷伦公司); FTS-135 型傅里叶红外光谱 (美国 Bio-Rad 公司); UV3600 型紫外光谱仪 (日本岛津公司)。

1.2 分析方法^[3-4]

液相色谱分析使用 Zorbax SB-C18 色谱柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm $\times$ 5.0 μ m), 波长 220 nm, 甲醇和水做流动相, 采用梯度分析。

紫外光谱分析使用甲醇溶解样品, 于 190~400 nm 波长范围内进行紫外光扫描测定。

红外光谱分析采用溴化钾压片法。

收稿日期: 2013-01-07

作者简介: 吉立广 (1981~), 男, 学士; 主要从事农药合成及工艺优化。

1.3 合成实验

1.3.1 3-氯-N-羟基-2,2-二甲基丙酰胺的合成

在配有温度计、搅拌器的 1 L 反应釜内加入 30% 的硫酸羟胺水溶液 242.7 g (0.455 mol), 逐渐滴加 70% 的氢氧化钠浆料至体系 pH 值为中性。反应温度维持在 28~32℃, 在搅拌状态下, 2 h 内滴加特戊酰氯 143 g (0.92 mol), 再在该反应温度下继续反应 1 h。由于反应过程中有盐酸生成, 故需滴加 70% 氢氧化钠浆料以控制反应体系 pH 值在 7.0 左右, 反应完毕后过滤, 滤渣用少量水洗, 得到白色固体 173.2 g, 不需干燥可直接进行后续反应。干燥后样品重量为 127.5 g, m.p. 152~154℃。

1.3.2 异噁草酮的合成

在配有温度计、搅拌器的 1 L 反应器内加入 199 g 3-氯-N-羟基-2,2-二甲基丙酰胺 (质量分数 93.1%) 及 500 mL 水, 升温至 50℃, 在搅拌状态下滴加 70% 的氢氧化钠浆料, 反应体系 pH 值维持在 10 左右, 反应 4 h, 反应完毕后的 4,4-二甲基-3-异恶唑酮的水溶液不需分离即可进行后续反应。

在上述得到的水相混合物中加入 3 g 四苯基溴化铵和 158 g (1.33 mol) 邻氯氯苄, 升温至 95℃, 搅拌反应 4 h, 反应混合物冷却至室温, 静置分层得有机物重 243.2 g。水层用少量有机溶剂二氯乙烷萃取, 减压蒸去有机溶剂后得油状物 3.2 g, 与所得到的有机层合并得到异噁草酮原药 246.4 g。

2 结果与讨论

2.1 异噁草酮的合成实验数据

第一步反应 3-氯-N-羟基-2,2-二甲基丙酰胺 (简称产物 A) 的合成和第二步反应异噁草酮的合成实验结果如表 1 所示。

表 1 异噁草酮的合成实验数据

第一步反应			第二步反应			总收率/ %
硫酸羟胺质量 / g	产物 A 质量 / g	收率/ %	产物 A 质量 / g	异噁草酮质量 / g	收率/ %	
72.81	127.50	92.50	199.00	246.40	91.50	84.64
72.82	127.42	92.40	200.12	246.92	91.19	84.26
72.18	127.11	92.98	199.82	246.72	91.25	84.84

2.2 异噁草酮的紫外吸收光谱表征

用甲醇溶解异噁草酮样品, 于 190~400 nm 波长范围内进行紫外光扫描测定, 结果如图 1 所示。由图 1 可见, 异噁草酮在紫外区 215~220 nm 范围内有强吸收, 这与文献[5]数据相吻合。

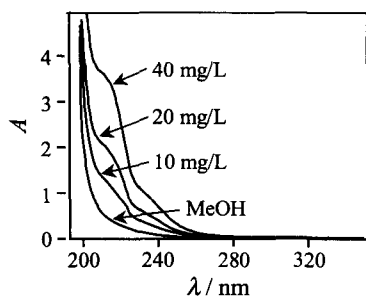


图1 异噁草酮的紫外吸收光谱图

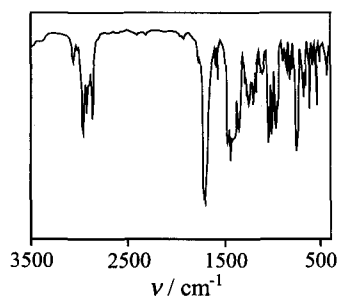
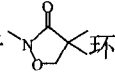
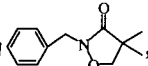


图2 异噁草酮的红外吸收光谱图

2.3 异噁草酮的红外吸收光谱表征

图2为异噁草酮的红外吸收光谱图,由图2可见,3069 cm^{-1} 为苯环上不饱和C-H的伸缩振动峰,说明有苯环存在;1463 cm^{-1} 的吸收峰对应于 CH_3 的反对称变角振动,1391、1366、1355 cm^{-1} 为 CH_3 的对称变角振动峰,1203 cm^{-1} 对应于C-C骨架伸缩振动,而产生对称吸收峰的分列说明样品中有四甲基甲烷存在;824 cm^{-1} 和804 cm^{-1} 的中等强度吸收峰表明有孤立的 CH_2 存在;1707 cm^{-1} 的极强宽吸收相对于C-O伸缩振动,1016 cm^{-1} 对应于环上C-O的伸缩振动,972 cm^{-1} 和944 cm^{-1} 的强吸收带为此环的环伸缩振动,853、685、614、536 cm^{-1} 均与此环的环伸缩振动有关,这些都可以说明样品中有存在;因此可以得出分子结构为,与异噁草酮的结构一致^[5]。

以往饱和的氢氧化钠溶液最大质量分数为48%,与30%氢氧化钠溶液相比具有一定的优势,在此基础上无法提高氢氧化钠的浓度。实验结果证明,以70%氢氧化钠浆料代替48%氢氧化钠饱和溶液可得到了很好的结果;此外,最后废水中有一定量的产物采用二氯乙烷萃取回收,减少了物料的损失及三废排放。

3 总结

以过饱和的氢氧化钠浆料代替以往的氢氧化钠饱和溶液,大大提高了反应速度及产物收率;异噁草酮的合成废水采用二氯乙烷萃取,收率提高1.3%;反应总收率 $\geq 84\%$ 。

参考文献:

- [1] Jun H Chang. Herbicidal 3-isoxazolidinones and hydroxamic acid: US, 4405357[P]. 1983-09-20.
- [2] Jun H Chang. Herbicidal isoxazolidinone derivatives: US, 4692182[P]. 1987-09-08.
- [3] Netesan, Mutugesan. Benzylaminocymethyl methylpropanoic acid herbicides: US, 4855480[P]. 1989-08-09.
- [4] Fritz K, Koppatschek. Development of an enzyme-linked Im-munosorbent assay for the detection of the herbicide clomazone[J]. J Agric Food Chem, 1990, 38: 1519-1552.
- [5] Gao Wenqi, Li Hongmei. Pyrethrin pesticide standard substances[J]. Modern Instrument, 2000, 3: 34.

(下转第71页)

Progress of Researches on Guided Tissue Regeneration Material

HOU Si-run^{1,2}, JI Pei-hong^{1,2}, LIU Sa^{2,3}, REN Li^{2,3*}

(1. HM Biotechnology Co., Ltd., Guangzhou 510000, China;

2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

3. National Engineering Research Center for Tissue Restoration and Reconstruction, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Periodontal disease is one of the most common human oral diseases, and also is one of the most important reasons of adult tooth loss. In recent years, with the establishment and development of the technology of guided tissue regeneration (GTR), GTR materials provide effective means of treatment of periodontal disease, and also become a hotspot of research of biomedical materials. Base on the development of GTR materials in recent years, this paper reviews main types of GTR materials, elaborates function principle of GTR materials, and proposes the corresponding improvement method for the shortcomings of GTR materials in accordance with the requirements of the implanted tissue engineering materials, and show the outlook of trends of GTR materials.

Key words: guided tissue regeneration; membrane material; periodontal defects

(上接第 65 页)

A Study on Synthesis of Clomazone

Ji Li-guang

(Jiangsu Lianhua Chemical Co., Ltd., Xiangshui 224631, China)

Abstract: The clomazone was synthesized with 3-chloro-2,2-dimethyl propionyl chloride hydroxylamine sulfate and ortho-chlorobenzyl chloride as the raw materials. The yield was improved, and configuration transformation was limited when sodium hydroxide was used as high concentration slurry. The total yield was over 84%.

Key words: herbicide; clomazone; synthesis