

# 麦草畏合成工艺的研究

张 咏

陆 敏

(常州技术师范学院应用化学系,江苏常州 213001) (常州化工学校化工组,江苏常州 213004)

**摘 要** 研究了以2,5-二氯苯酚为主要原料,经成盐脱水、羧化反应和O-烷基化反应合成麦草畏的工艺。羧化反应的适宜工艺条件为反应温度(140~145)℃,反应压力5.5~6.0MPa;开发成功了羧化反应催化剂JSY-1,可使羧化收率由40%左右上升到66.4%;O-烷基化反应的适宜(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>配比为1.0:2.1~2.2。本工艺总收率为54%左右。

**关键词** 麦草畏 羧化反应 催化剂 O-烷基化反应 收率

麦草畏主要用于小麦等禾本科作物田防除一年生或多年生阔叶杂草,具有较强的选择性;用量少,成本较低。麦草畏与其它除草剂如2甲4氯混配使用不仅可扩大杀草谱,而且可以减少麦草畏的用量,提高对麦苗的安全性<sup>[1-4]</sup>。随着绿磺隆和甲磺隆制剂的禁用和限用,麦草畏的需求量将越来越大,市场前景看好。合成麦草畏的路线主要有以下几条:

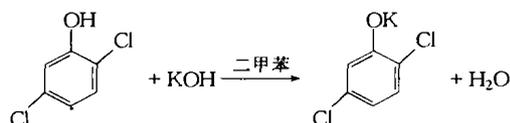
(1)以3,6-二氯-2-氨基苯甲酸为主要原料经重氯化、水解、甲基化反应而合成<sup>[5]</sup>。(2)以1,2,4-三氯苯为主要原料经酚化、羧基化、甲基化反应而合成<sup>[6]</sup>。本路线的缺点是第一步会形成难以分离的酚的异构体。(3)以5-溴-3,6-二氯-2-甲氧基苯甲醇为主要原料经脱溴、氧化反应而合成,或者以5-溴-3,6-二氯-2-羟基苯甲醇为主要原料经脱溴、甲基化、氧化反应而合成<sup>[7]</sup>。(4)以2,5-二氯苯酚为主要原料,经烷基化、O-烷基化反应、氧化反应而合成<sup>[8]</sup>。该路线的主要优点是避免了高压反应,总收率为50%左右。

目前,麦草畏的生产主要集中在德国巴斯夫公司以及瑞士山道士公司。国内通常采用进口原药复配销售,该产品的开发一直未见报道,也未见工业化生产的厂家。本课题研究了麦草畏的合成工艺,从而为麦草畏的工业化生产提供了一定的理论基础。

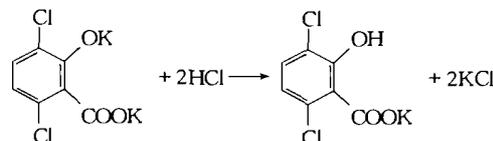
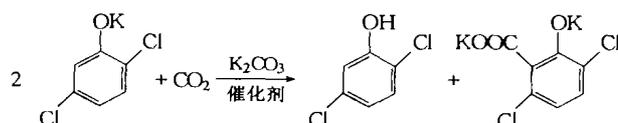
## 1 合成原理<sup>[9]</sup>

本课题是以2,5-二氯苯酚为主要原料合成麦草畏,主要反应方程式如下:

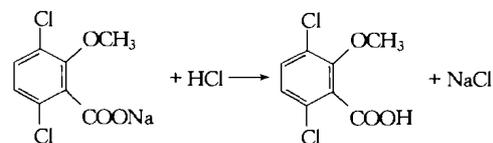
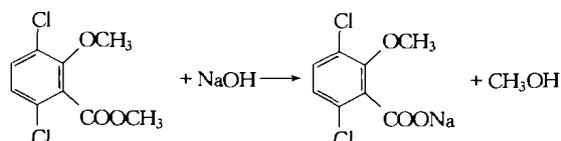
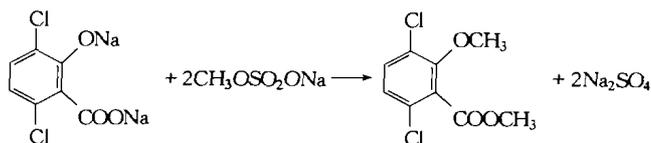
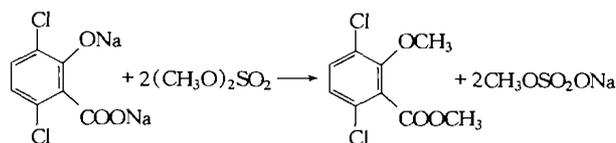
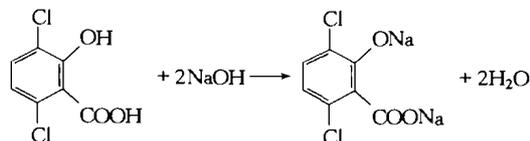
(1)2,5-二氯苯酚的成盐脱水



(2)2,5-二氯苯酚钾盐的羧化反应



(3)3,6-二氯水杨酸的O-烷基化反应



## 2 实验

### 2.1 试剂及仪器

2,5-二氯苯酚,工业品,纯度≥99.5%,南京化工厂;混合二甲苯,化学纯;氢氧化钾,化学纯,纯度≥90%;二氧化碳,纯度≥99%,常州凌卫气空分厂;碳酸钾,化学纯;催化剂JSY,自制;硫酸二甲酯,化

学纯;氢氧化钠,化学纯。

510 系列高效液相色谱仪,美国 Waters 公司; IR-460 型红外分光光度计,日本 Shimadzu 公司。

## 2.2 主要步骤

(1)成盐反应。将二甲苯及 2,5-二氯苯酚投入脱水蒸馏釜中,搅拌,升温至 70℃,保温溶解。待 2,5-二氯苯酚全部溶解后,逐渐加入氢氧化钾,(90~95)℃ 保温反应 1hr。升温搅拌,保持塔釜温度(100~150)℃,蒸馏。当无明显水馏出时,结束蒸馏。

(2)羧化反应。将成盐物料、碳酸钾及催化剂依次投入高压釜中。打开 CO<sub>2</sub> 进气阀,保持压力 3.6MPa,吸收 CO<sub>2</sub> 2hr。在温度(140~145)℃,压力 5.5~6.0MPa 下反应 6~7hr。降温至 50℃ 以下,缓缓卸压,卸出气体进入尾气处理系统,压出物料。

(3)O-烷基化反应。将工艺水及 3,6-二氯水杨酸加入反应釜中,滴加 40% NaOH,使 3,6-二氯水杨酸溶解。升温至 100℃,滴加硫酸二甲酯约 4~5hr。在强回流状态下,105℃ 保温反应 6hr。蒸馏。将釜内物料冷却至 30℃ 以下,用 20% 盐酸酸化至 pH 值为 2~3,稳定 0.5hr,出料。抽滤,滤饼用水洗涤 3 次,即为麦草畏。

## 2.3 色谱分析条件

510 系列高效液相色谱仪装有 Kromasil Ods 柱和可调波长的紫外检测器,流动相为甲醇:水=90:10(V:V),pH=4.0,流速为 0.8m/s,柱温 40℃。

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应温度对羧化收率的影响

在反应压力 5.0MPa,搅拌速度 500rpm,保温时间 6hr 的条件下,考察反应温度对羧化收率的影响,结果见表 1。

表 1 反应温度对羧化收率的影响

序号	反应温度(℃)	收率(mol%)	反应液外观
1	130	35.4	灰色,无焦油
2	135	36.9	灰色,无焦油
3	140	37.4	深灰色,无焦油
4	145	39.2	深灰色,无焦油
5	150	37.1	褐色,有焦油
6	155	31.2	褐色,焦油明显多
7	160	31.3	褐色,焦油明显多

由表 1 可知:

(1) 温度升高能明显提高反应速率,从而提高羧化收率。但随着温度的继续升高,有机物碳化现象明显,反应液颜色加深,结焦量增多,品质变差,羧化收率下降。

(2) 适宜的羧化反应温度为(140~145)℃。

### 3.2 反应压力对羧化收率的影响

在反应温度 145℃,搅拌速度 500rpm,保温时间 6hr 的条件下,考察反应压力对羧化收率的影响,结果见图 1。

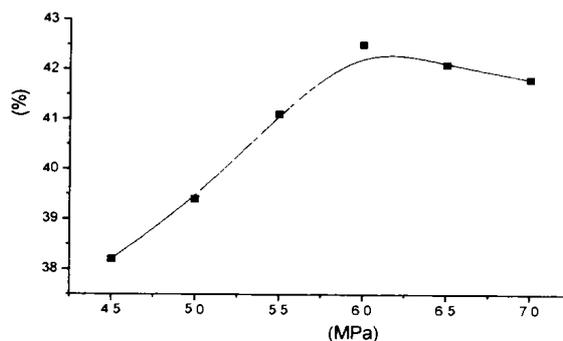


图 1 反应压力对羧化收率的影响

由图 1 可知:

(1) 当压力由 4.5MPa 上升到 6.0MPa 时,羧化收率逐渐上升,反应液外观也比较正常。但当压力超过 6.5MPa 时,羧化收率明显下降,反应液颜色明显加深,且有焦油生成。这主要是因为高温高压下有机物碳化的结果。

(2) 适宜的羧化反应压力为 5.5~6.0MPa。

(3) 羧化收率最高可达 41%,接近国外的报道<sup>[9]</sup>。

### 3.3 羧化反应催化剂的选择

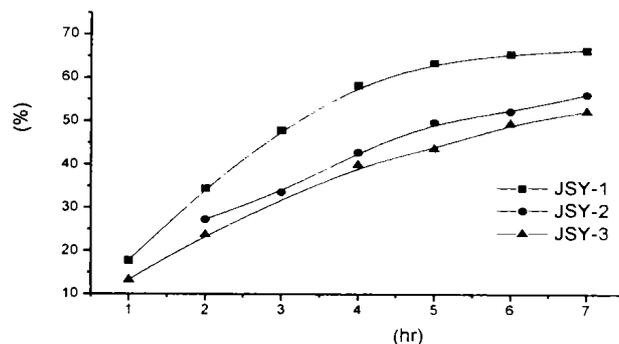


图 2 催化剂对羧化收率的影响

由 2.2 及 2.3 可知,高温高压有利于提高羧化收率,但羧化收率仍然很低,因此研究了羧化反应催化剂。经筛选,自制相转移催化剂 JSY-1,JSY-2,JSY-3 对羧化反应具有催化活性。在反应压力 5.5MPa,反应温度 145℃,搅拌速度 500rpm 的条件下,考察了这 3 种催化剂对羧化收率的影响,结果见图 2。

由图 2 可知:

(1) 催化剂 JSY-1, JSY-2, JSY-3 均不同程度地加快了羧化反应速度, 在相同保温时间内羧化收率均有较大提高。

(2) 理想的羧化反应催化剂为催化剂 JSY-1。

(3) 采用催化剂 JSY-1 时, 随着保温时间的延长, 羧化收率逐渐上升。但当保温时间大于 6hr 后, 羧化收率上升很慢, 反应已接近平衡状态。

(4) 采用催化剂 JSY-1 时, 羧化收率可达到 66.4%。

### 3.4 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 配比对 O-烷基化反应收率的影响

在 3,6-二氯水杨酸:NaOH(mol 比) = 1.0:4.0, 反应温度(100~105)℃, 滴加时间 5hr, 保温反应 6hr 的条件下, 考察(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 配比对 O-烷基化反应收率的影响, 结果见表 2。

表 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 配比对 O-烷基化反应收率的影响

序号	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 配比	收率(%)
1	1.0:1.8	74.3
2	1.0:1.9	77.1
3	1.0:2.0	78.8
4	1.0:2.1	80.2
5	1.0:2.2	81.1
6	1.0:2.3	81.9

注:(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 配比为 3,6-二氯水杨酸:(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(mol 比) 由表 2 可知:

(1) 随着(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 配比的上升,O-烷基化反应收率逐渐上升。但当配比超过 1.0:2.1 之后, 收率上升开始放慢。

(2) 适宜的(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 配比为 1.0:2.1~2.2。

(3) O-烷基化反应收率可达到 80%~82%。

### 3.5 产品分析

(1) 麦草畏高效液相色谱图见图 3。

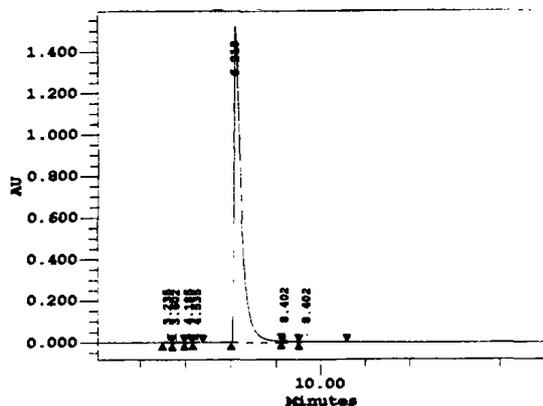


图 3 麦草畏高效液相色谱图

由图 3 可见, 试样中麦草畏的含量为 98.57(面

积)%。

### 4 结论

以 2,5-二氯苯酚为原料, 经过成盐脱水、羧化反应、O-烷基化反应合成了麦草畏。通过对工艺条件的优化和羧化反应催化剂的开发, 解决了收率低的问题, 总收率达 54% 左右。总结出一套适合国内生产的麦草畏除草剂的工艺。

(1) 羧化反应的适宜反应温度为(140~145)℃, 反应压力为 5.5~6.0Mpa。

(2) 催化剂 JSY-1 为合适的羧化反应催化剂, 可使羧化收率由 40% 左右上升到 66.4%。

(3) O-烷基化反应的适宜(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 配比为 1.0:2.1~2.2。

### 参考文献

- [1] 冯维卓. 麦田麦草畏使用技术. 江苏农药, 1989, (1): 19~21
- [2] US. Department of Agriculture, Soil Conservation Service. SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database: Version 2.0(Summary). Syracuse, NY: USDA, Soil Conservation Service, 1990
- [3] Worthing, C. R.. The Pesticide Manual: A World Compendium 8th Ed. Croydon, England: British Crop Protection Council, 1987. 99~101
- [4] Hayes W. J., E. R. Laws. Handbook of Pesticide Toxicology Vol. 3, Classes of Pesticides. NY: Academic Press Inc, 1990. 177~189
- [5] Dong - Whee Kim. Process for the Production of 2 - Methoxy - 3,6 - Dichlorobenzoic. United States Patent: 4161611, 1979 - 07 - 17
- [6] Sidney B. Richter. 2 - Methoxy - 3,6 - Dichlorobenzoates. United States Patent 3013054, 1961 - 12 - 12
- [7] Heinz Manfred Becher, Richard Sehring . Process for Preparation of 2 - Methoxy - 3,6 - Dichloro - benzoic acid. United States Patent: 3928432, 1974 - 06 - 19
- [8] 落合道彦, 上田敏也. 3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸的制备方法. 日本公开特许: 48-5574, 1973-02-17
- [9] Dong - Whee Kim. Process for the Production of 2 - Methoxy - 3,6 - Dichlorobenzoic. United States Patent: 4161611, 1979 - 07 - 17

### The Study on the Preparation of Dicamba

Zhang Yong et al.

(Department of Applied Chemistry, Changzhou Teachers College of Technology, Changzhou 213001)

**Abstract:** Dicamba was prepared from 2,5-dichlorophenol in a three-stage process. The optimum condition for carbonization was found to be temp. (140~145)℃, pressure 5.5~6.0MPa. In the presence of catalyst JSY-1, the yield of 3,6-dichlorosalicylic acid was increased evidently from 40% up to 66.4%. In process of methylation, the optimum C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>:(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0:2.1~2.2. The yield of dicamba was about 54%.

**Key words:** dicamba, carbonization, catalyst JSY-1, methylation, yield.

收稿日期: 2001. 11. 15