

文章编号: 1005—8893 (2001) 02—0023—03

除草剂异丙隆的合成研究^{*}

夏天喜¹, 陈 萍²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2 常州农药厂, 江苏 常州 213022)

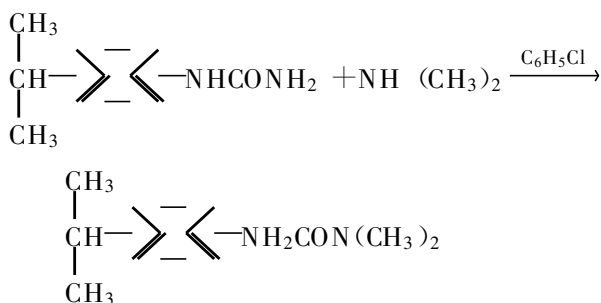
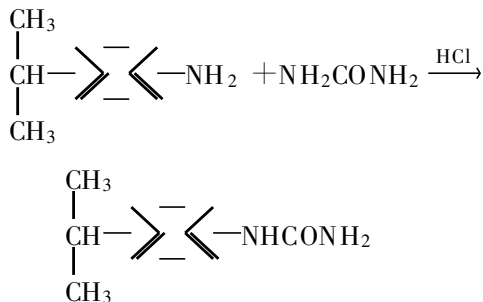
摘要: 异丙隆是近年来新开发的除草剂品种。研究了在盐酸存在下, 以尿素代替光气在水溶液中与对异丙基苯胺反应生成中间
体对异丙基苯脒, 再与二甲胺水溶液反应制得异丙隆, 考察了原料摩尔比、反应温度和反应时间等对反应的影响。结果表明,
在适合条件下, 用尿素法可制得除草剂异丙隆, 且总收率可达 80%。

关键词: 异丙隆; 尿素; 合成

中图分类号: S 482.4 文献标识码: A

异丙隆 (Isoproturon) 是选择性干扰杂草光合
作用的取代脲类除草剂, 其用途十分广泛, 可用于
小麦、大麦、棉花、花生和玉米等作物地的除草
剂。在防治麦田杂草时, 异丙隆可与禾草灵、燕麦
敌混用, 提高对野燕麦和阔叶草的防效, 是目前防
除硬草的理想药剂, 不论芽前、芽后均可使用, 对
哺乳动物毒性很小 (LD_{50} 4 640 毫克), 不仅使用
安全, 而且具有明显的增产作用^[1]。

目前国内外生产异丙隆的方法都是采用光气工
艺进行的^[2,3], 由于光气有剧毒, 来源不方便, 使
生产受到限制。研究以尿素代替光气合成除草剂异
丙隆的工艺。该方法反应条件温和, 反应原料易
得, 收率高, 且合成异丙隆的方法采用无毒的尿素
代替剧毒的光气, 不仅生产安全, 且价格便宜, 并
且提高了产品纯度。尿素法合成异丙隆是一条较为
理想的合成异丙隆的新工艺, 其化学反应式为:



1 实验部分

1.1 仪器与试剂

XT4—100X 显微熔点仪; FYX—1 型高压釜,
设计温度 350 ℃, 设计压力 21.6 MPa, 试验压力
34.5 MPa, 搅拌速度 (50 ~ 750) r/min (大连第
四仪表厂); SHZ—D 循环水式真空泵; CS101—A
型电热鼓风干燥箱 (中华人民共和国重庆试验设
备厂制造); 岛津 IR—460 型红外光谱仪, KBr 压片;
对异丙基苯胺, 二甲胺为工业品, 其余均为化学纯
试剂。

1.2 实验方法

1.2.1 对异丙基苯脒的制备

在 250 mL 四口瓶中, 加入 0.1 mol 对异丙基

* 收稿日期: 2001—05—08

作者简介: 夏天喜 (1963—), 男, 江苏常熟人, 副教授, 主要从事精细化工、化学工程方面的研究。

苯胺和 0.13 mol 10% 的盐酸溶液, 搅拌下加入 0.15 mol 尿素, 加热搅拌下于 100 °C 回流反应 6 h。反应结束后, 将反应液倒入锥形瓶中, 冷却结晶, 2 h 后倒入布氏漏斗中抽滤, 多次用水洗涤, 烘干得产品。测得熔点为 (156~158) °C。

1.2.2 异丙隆的制备

取 17.8 g 对异丙基苯胺, 一定量的二甲胺水溶液和溶剂氯苯投入到高压釜中, 关紧高压釜, 开搅拌、加热装置, 控制在一定温度和 0.5 MPa 压力下反应 8 h。然后冷却、泄压, 倒出物料抽滤得粗产品。粗品用二甲苯重结晶后, 抽滤、烘干得白色异丙隆晶体。

2 结果与讨论

2.1 盐酸用量对反应的影响

盐酸对尿素和对异丙基苯胺的缩合反应影响很大, 首先盐酸与对异丙基苯胺反应生成盐酸盐, 从而增加对异丙基苯胺在水中的溶解度, 使非均相反应成为均相反应。另外在反应过程中盐酸与反应放出的氨气生成氯化铵, 使反应平衡向正方向进行。因此选取合适的盐酸用量至关重要。实验结果见表 1。

表 1 盐酸用量对反应的影响

盐酸与对异丙基苯胺物质的量比	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
对异丙基苯胺的收率, %	57.9	65.4	74.6	82.6	87.9	90.9	91.1	91.3

由表 1 可知, 在盐酸与对异丙基苯胺物质的量比大于 1.3 的范围内, 物料配比对产品的收率影响很小, 因此取盐酸与对异丙基苯胺的物料配比为 1.3 即可。

2.2 原料配比

固定盐酸与对异丙基苯胺的物质的量比为 1.3 : 1, 其它条件同上, 改变尿素与对异丙基苯胺的配比对对异丙基苯胺收率的影响见表 2。由表中数据可知, 尿素太少, 对异丙基苯胺不能完全反应; 尿素过多, 会降低反应液的酸度, 对反应不利, 因此取尿素与对异丙基苯胺的适宜物质的量比值 1.5 : 1。

表 2 尿素与对异丙基苯胺配比对对异丙基苯胺收率的影响

尿素:对异丙基苯胺	1:1	1.2:1	1.3:1	1.4:1	1.5:1	1.6:1
对异丙基苯胺收率, %	48.2	58.4	71.4	89.1	91.6	88.4

2.3 反应温度

取对异丙基苯胺与 20% 二甲胺水溶液的物质 的量比为 1 : 2, 一定量的溶剂氯苯投入到高压釜 中, 关紧高压釜, 开搅拌、加热装置, 控制在一定 温度和 0.5 MPa 压力下反应 8 h。然后冷却、泄 压, 倒出物料抽滤得异丙隆产品。不同温度对收率 的影响见表 3。由表可见, 异丙隆收率随温度上升 而增加, 130 °C 时达最高, 而后开始下降。温度低 时反应速度较慢, 温度过高, 又会造成对异丙基苯 胺分解, 另反应过程中有氨气放出, 温度高反应釜 中压力升高, 使反应向逆过程进行, 对除草剂异丙 隆合成不利。因此反应温度确定为 130 °C。

表 3 反应温度对异丙隆收率的影响

反应温度/°C	100	110	120	130	140	150	160
异丙隆收率, %	43.2	64.1	85.3	92.1	86.5	78.2	55.8

2.4 反应时间

固定反应温度为 130 °C, 其它条件同上, 考察 反应时间对异丙隆收率的影响, 见表 4。由表中可 知, 反应时间为 3 h 时, 异丙隆收率最高, 时间短 反应不充分, 时间过长, 也不利于提高异丙隆的收 率。

表 4 反应时间对异丙隆收率的影响

反应时间/h	1	2	3	4	5
异丙隆收率, %	36.2	68.7	92.2	91.8	91.6

3 产品分析

实验合成的对异丙基苯胺和除草剂异丙隆均为 白色固体, 难溶解于冷水, 也不溶于热水。合适条 件制得的产品纯度都在 96% 以上, 对异丙基苯胺 用 80% 乙醇重结晶后测得熔程为 (156.8 ~ 158.1) °C, 文献值为 (157.5 ~ 158.5) °C; 测得异 丙隆白色晶体的熔程为 (154.8 ~ 155.4) °C, 文献 [4] 值为 (155 ~ 156) °C。

分别取对异丙基苯胺、异丙隆与溴化钾相混, 压片后采用岛津 IR-460 型红外分光光度计测定 其红外光谱, 结果为:

对异丙基苯胺 $\nu_{\max} \text{cm}^{-1}$ (KBr): 3 440, 3 220 (s, —N—H₂), 3 030, 2 941, 1 650 (s, C=O), 1 368, 1 250, 828 (对位取代苯)。

异丙隆 $\nu_{\max} \text{cm}^{-1}$ (KBr): 3 330 (s, =N—H), 3 040, 2 960, 1 660 (s, C=O), 1 420, 1

370, 1 280, 1 260, 1 190, 826 (对位取代苯)。与文献 [5] 值相吻合。

4 结 论

除草剂异丙隆可以用尿素取代剧毒的光气分二步制得，对异丙基苯脲合成的适宜条件为反应温度 100 ℃，原料配比是尿素 : 盐酸 : 对异丙基苯胺为 1. 3 : 1. 5 : 1；异丙隆的适宜反应条件为：压力 0. 5 MPa，温度 130 ℃，对异丙基苯脲与二甲胺物质的量比 1 : 2。在适宜条件下，总收率达 80 %。由于尿素无毒、价格便宜，不仅降低了成本，而且生产安全。尿素法合成除草剂异丙隆，具有工艺简单、易于操作、投资少等特点，为没有光气的化工

企业生产除草剂异丙隆提供了一个十分有效的新途径。

参考文献:

[1] 郭佃顺, 黄汝骐, 高蓉华. 非光气工艺合成除草剂异丙隆 [J] . 农药, 1994, 33 (5): 13.
[2] 李子彬. 中国化工产品大全下册 [M] . 北京: 化学工业出版社, 1994. 313.
[3] Sadlo Lubos, Sopuch Tomas, Pscheidt Jiri, et al. Process for Preparing N, N—dimethyl—N’—Phenylureas as Herbicides [P] . Czech: CS 247568, 1988—05—16.
[4] 章思规. 精细有机化学品技术手册下册 [M] . 北京: 科学出版社, 1993. 1 180.
[5] 吴志广. 合成除草剂异丙隆的方法 [P] . 中国专利: CN 1063279A, 1992—08—05.

Study on the Synthesis of Isoproturon as Herbicides

XIA Tian—xi¹, CHEN Ping²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiansu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. Changzhou Pesticide Plant, Changzhou 213022, China)

Abstract: Isoproturon is a new kind of phenyl ureagroup herbicides. In the presence of aqueous chlorinhydride solution , instead of toxic phosgene, U rea reacted with P— isopropyl aniline in preparing the intermediate N— arylurea . Isoproturon was produced by N— arylurea which reacted with aqueous dimethylamine solution. The influences of the molar ratio of Urea to P— isopropyl aniline, reaction temperature and reaction time on the yield of product were investigated. The results showed: Under the suitable conditions, Isoproturon could be made by Urea method . The yield was over 80 %.

Key word: Isoproturon; Urea; synthesis