

编号: 0103

内部

科学技术成果报告

除草剂“利谷隆”合成研究

科学技术文献出版社

科学技术成果报告

除草剂“利谷隆”合成研究

(内部发行)

编辑者: 中国科学技术情报研究所

出版者: 科学技术文献出版社

印刷者: 中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 1 印张 25 千字

统一书号: 15176·277 定价: 0.20

1978年5月出版



目 录

前言

一、3,4-二氯苯异氰酸酯的制备.....	(2)
二、3,4-二氯苯羟基脲的制备.....	(4)
三、利谷隆的合成.....	(5)
四、三废处理及利用.....	(8)
五、利谷隆及其中间体分析.....	(10)
六、利谷隆药效试验结果.....	(13)
七、参考文献.....	(14)

除草剂“利谷隆”合成研究

沈阳化工研究院

前 言

利谷隆 (Linuron) 又名 Herbicide 326, Lorox, Afalon, 化学名: N-(3,4-二氯苯基)-N'-甲氧基-N'-甲基脲^[1], 系美国杜邦公司1960年创制品种。

利谷隆纯品为白色结晶, 熔点93—94°C, 25°C下水溶性为75ppm, 并可溶于丙酮, 在乙醇及普通芳香溶剂中有中等溶解度, 轻微地溶解于酯肪烃。24°C下蒸汽压为 1.1×10^{-5} 。大白鼠急性口服LD₅₀为4000毫克/公斤, 经皮的毒性低, 对狗做慢性毒性试验, 以1000—2500 ppm饲喂90天完全没有中毒反应^[2]。对鱼低毒, 用鳟鱼等做测试, 所得LC₅₀ (96小时) 为16ppm。据报导, 施用利谷隆后收获水果、蔬菜及马铃薯残留很少, 以至可以忽略。例如: 在2.2公斤/公顷 (2英磅/英亩) 剂量下, 马铃薯中的残留量小于0.02ppm (低于用于分析的气相色谱法的敏感范围, 4.4公斤/公顷 (4英磅/英亩) 时为0.32ppm^[3,4]), 由于该类农药在土壤上的吸附能力很强, 药剂不会下渗, 免除地下水的污染^[5,6,7]。因对土壤微生物活动无不良影响, 故不损害土壤之肥力^[8]。

利谷隆经世界各国多年反复试验应用, 证明可用于玉米、小麦、棉花、大豆、高粱、花生、豌豆、马铃薯、陆稻、向日葵、甘蔗、亚麻以及多种蔬菜和果树、森林苗圃等作物田中防治各种单、双子叶杂草以及某些多年生杂草^[2,9-14]。我国自1971年起在全国各地利用利谷隆进行了大田药效试验及应用, 取得了显著的效果, 尤其是广东、云南、东北、西北等地试验及应用表明利谷隆在大豆、玉米、小麦、水稻等作物中可有效地防治稗、马唐、狗尾、看麦娘、野燕麦、鸭趾草、铁苋菜、野苋、藜等一年生杂草, 一般防效可达90%以上, 对多年生杂草如眼子菜和香付子等也有相当良好的防效。利谷隆活性高 (在许多地区的试验中, 只用1公斤/公顷的剂量即达到理想效果), 用法灵活, 简便, 深受群众欢迎。

利谷隆主要是从根部吸收, 随蒸腾流向上传导, 也可以由茎叶吸收, 故该药可以做土壤处理, 也可以做叶面处理。利谷隆的作用方式在于抑制光合作用中的“希尔反应”, 进一步研究表明该药在植物体内产生一种有毒物质, 后者使氧的释放发生障碍^[16]。

有许多作物对利谷隆具有一定的生理选择性, 还有些作物虽然没有很好的选择性, 但因播种深度在药层以下, 在土壤处理的情况下, 可以免受其害。

利谷隆的药效在一定程度上受土壤和气候条件的影响, 在富含有机质的粘质土壤及干旱地区需较高剂量才能达到除草效果; 相反, 在有机质少的和沙壤性以及多雨区在较少的剂量下, 即可达到较好的效果。利谷隆在土壤中持效期适当, 一次施药可控制整个生长季杂草, 药剂在土壤中消失的主要途径是微生物分解^[17]。

由于利谷隆具有广谱、高效、低毒、低残留等特点, 而且原料完全立足国内, 生产工艺简单, 是除草剂中优良品种之一, 我们对它进行了合成研究。

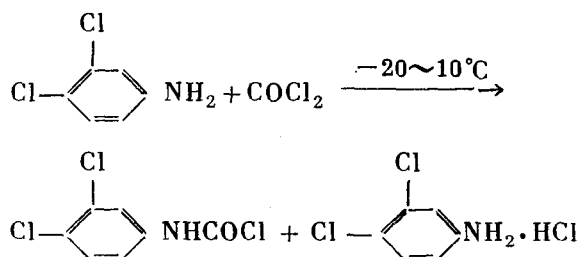
现将试验情况分述如下。

一、3,4-二氯苯异氰酸酯的制备

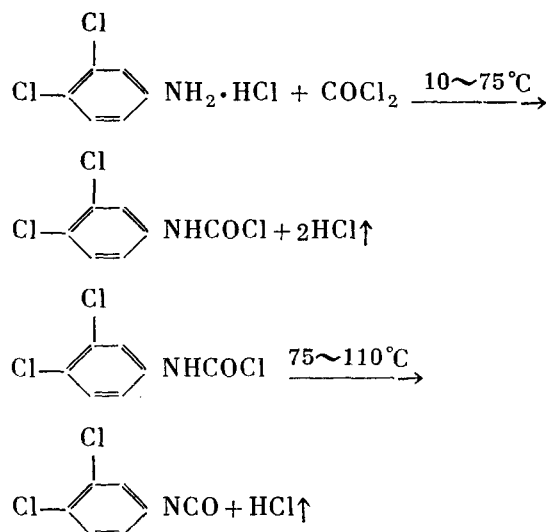
芳香族异氰酸酯的制备,以前均由芳香胺与光气反应制备。1972年美国^[18]和日本^[19]同时发表了通过高温、高压、催化反应,直接用硝基芳香化合物与一氧化碳反应的专利。此方法工艺短,但设备条件要求较高。为了尽快解决我国除草剂的需要,我们选用了第一条路线的生产工艺进行了研究。

(1) 反应原理

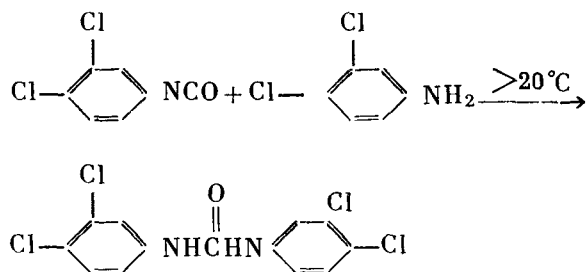
a. 第一阶段反应



b. 第二阶段反应



c. 副反应



(2) 操作步骤

首先检查整个反应系统严密不漏气后,将15%3,4-二氯苯胺甲苯溶液124.2克,置于带有搅拌器、温度计、冷凝管和进料管的三口烧瓶中,开动搅拌,烧瓶外面用乙醇干冰浴将物料冷至 -20°C 时,缓慢地通过流量计送入光气至烧瓶中,进行第一阶段反应。约在15~20分钟内通30克光气。因反应进行中放出大量热,需不断加入干冰,使反应物料温度小于 0°C 。通完定量光气,反应即告结束。

然后,在1小时内均匀升温至 60°C 。并于 $60-75^{\circ}\text{C}$ 回流反应1—1.5小时,物料变透明后,停止回流,升温至 100°C ,通过冷冻冷凝器回收过量的光气,至直用光气试纸检查不显色,即为赶光气的终点。然后将此物料通过水抽负压系统,抽入事先予热至 $80-85^{\circ}\text{C}$ 的膜式脱酸器脱出盐酸气,被水吸收器吸收,而甲苯的3,4-二氯苯异氰酸酯溶液,收集入容器,供下步使用。

(3) 试验结果

a. 胺的浓度对反应的影响

胺的浓度即3,4-二氯苯胺在甲苯溶剂中的浓度。本试验从10—30%范围内进行了试验,当固定其他反应条件(通光气温度 $-20\pm5^{\circ}\text{C}$,反应温度 $60-70^{\circ}\text{C}$,3,4-二氯苯异氰酸酯对光气的克分子比为1:5),改变胺浓度时,对其反应的影响是十分明显的。试验结果表明:当胺浓度为10%时,产品收率达到理论量,但由于浓度太低,设备利用率不高;当胺的浓度为30%时,产品质量和收率均有较大的下降。其原因是,浓度过高物料分散性差,有利于副反应的进行,结果生成了副产物(3,4-二氯苯基-3',4'-二氯苯基脲,简称二苯脲)。另外,搅拌比较困难。试验结果说明胺的浓度以15—20%为宜。产品收率97%。

b. 反应物克分子比对反应的影响

当反应条件:温度 $-20\pm5^{\circ}\text{C}$,胺的浓度15%时,改变反应物料克分子比,固定3,4-二氯苯胺为1,变化光气的量在2—5之间。试验结果表明:产品收率随着光气/3,4-二氯苯胺比值的增大而增加,而比值在3—4时,是适宜的反应条件,产品收率为98%,过量的光气回收使用。

c. 温度对反应的影响

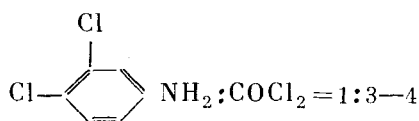
酯化反应的第一阶段与温度关系十分密切,当固定反应胺的浓度15%,光气/3,4-二氯苯胺分子比为3,第二阶段反应温度 $60-80^{\circ}\text{C}$ 时,将第一阶段反应温度在 $-20-40^{\circ}\text{C}$ 范围内变化,试验结果表明:当温度在 $20-40^{\circ}\text{C}$ 时,产品质量及收率均较低,其原因,在此温度下有利于副反应的进行,生成了二苯脲(见副反应方程式)。所以,第一阶段反应温度在 $0\pm5^{\circ}\text{C}$ 内进行,方可获得质量好,收率高的产品。

d. 稳定试验

在下述最佳工艺条件下,进行了合成3,4-二氯苯异氰酸酯的稳定试验。试验结果表明,产品收率稳定在98%以上。

最佳条件:

克分子比:



胺的浓度：为甲苯溶液的15—20%

第一阶段反应温度：0 ± 5°C

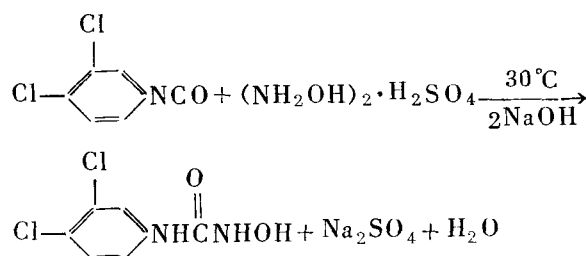
第二阶段反应温度：65—80°C

通入光气时间：15—20分钟。

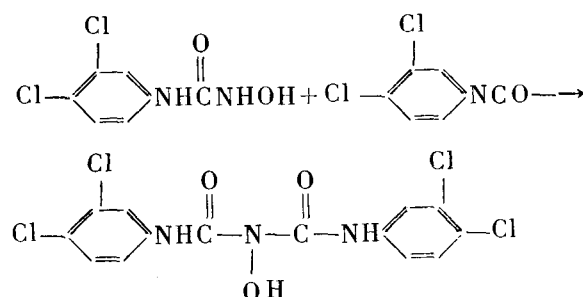
二、3,4-二氯苯羟基脲的制备

3,4-二氯苯羟基脲 ($\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{NHCNHOH}$) 的制备, 据收集到的文献上报道^[20-22], 多用固体的羟胺盐与3,4-二氯苯异氰酸酯在有机溶剂中进行反应。还有的方法中加入一定量的催化剂^[23]。根据我国的情况, 选用硫酸羟胺的水溶液中进行反应, 其优点是水溶液的硫酸羟胺比固体羟胺价格便宜。另外, 也比较安全、合理。其试验情况分述如下。

(1) 反应原理



副反应



(2) 试验装置及操作步骤:

1000毫升玻璃三口瓶上装有电动搅拌器、滴加漏斗、玻璃温度计等, 将21.2克(96%)硫酸羟胺加入三口瓶内, 再加入水(150毫升)或甲苯(150毫升), 于室温下搅拌15分钟, 然后将15%NaOH水溶液56克于30—40分钟内滴加入瓶内, 然后, 于1小时内将3,4-二氯苯异氰酸酯13%甲苯溶液282克滴加入瓶内。加毕后于室温下反应1.5小时即为反应终点。加入自来水300毫升, 搅拌下洗15—20分钟, 过滤, 滤饼干燥后得到白色固体物42克, 熔点132—136°C, 取样分析后供下步合成使用。

(3) 试验结果及讨论

a. 克分子比对反应的影响

当固定3,4-二氯苯异氰酸酯为1, NaOH为1.1克分子, 改变硫酸羟胺克分子在0.55—

0.684之间变化,随着硫酸羟胺克分子比的增加而产品质量和收率均有所提高。试验证明3,4-二氯苯异氰酸酯:硫酸羟胺:氢氧化钠=1:0.632:1.1为适宜的条件。在此条件下,3,4-二氯苯基脲纯度可达94%,收率95%。

b. 温度对反应的影响

随着温度的提高,3,4-二氯苯基脲的质量和收率均有所提高。温度从0℃升到30℃时,其收率由90.8%提高到96.3%,由此看来温度选30℃为宜。此时产品纯度和收率均达到96%以上。

c. 溶剂法与水法的比较试验

溶剂法:是羟胺盐加在甲苯溶剂中,与3,4-二氯苯异氰酸酯的甲苯溶液进行反应。

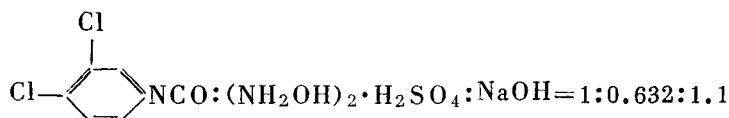
水法:羟胺盐水溶液与3,4-二氯苯异氰酸酯的甲苯溶液反应。

溶剂法与水法比较,水法有如下优点:

- (1) 水法可用羟胺盐的水溶液,价格便宜;
- (2) 水法不用甲苯溶液,比较安全、合理、经济。试验表明:水法与溶剂法比较产品质量基本一致,水法收率低3—4%。总起来说,还是选用水法合理、经济。

d. 稳定试验

根据上述条件试验结果,确定了如下的最佳工艺条件:



反应温度: 30℃

反应时间: 1.5小时

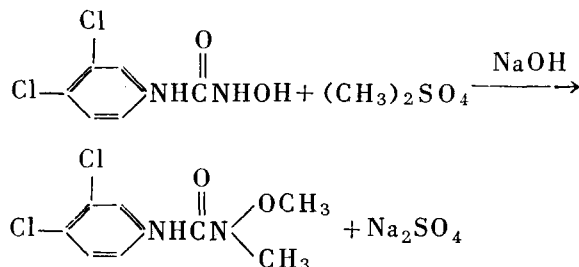
在上述条件下的稳定试验结果表明:产品质量和收率均稳定在96%。水法约低3—4%。

另外,还进行了物料平衡试验,试验表明:3,4-二氯苯异氰酸酯的利用率很高,甲苯回收率可达94%,硫酸羟胺的利用率稍低一点,其次还可从污水中回收硫酸钠,其回收率为95%,从而说明物料基本上是平衡的。

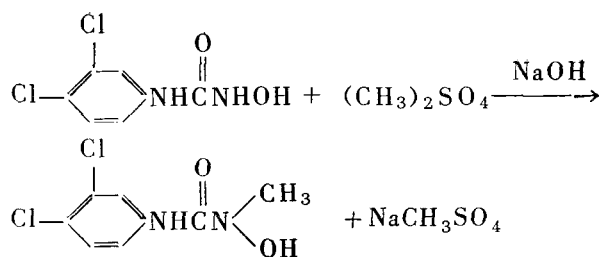
三、利谷隆的合成

(1) 反应原理

a. 反应方程式:



b. 副反应:



(2) 试验装置及操作步骤

于150毫升三口瓶上，装有玻璃滴加漏斗，玻璃温度计，电动搅拌等。

将11.8克 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NHCNHOH}$ 物料加入三口瓶中，然后加入硫酸二甲酯22.3克，搅拌10—15分钟，于室温下将20%NaOH36.8克在1小时内滴加入三口瓶中，加毕后，在室温下反应1.5小时之后，加入50毫升自来水，搅拌下洗涤30分钟，过滤，滤饼干燥得白色结晶固体12.5克，熔点80—85°C，即为利谷隆工业品。

反应中所用硫酸二甲酯是有毒物品，操作时不得溅入眼内及接触皮肤。室内必须通风良好。

(3) 试验结果及讨论

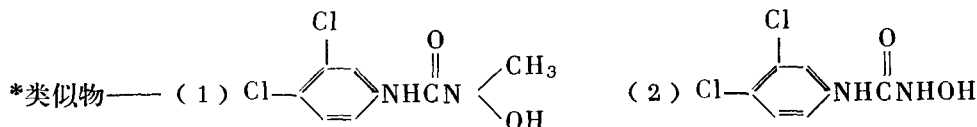
a. 温度对反应的影响

温度对反应的影响情况列于表1。从表中看出：温度对反应有一定的影响，但并不明显。在20°C反应时，产品收率无明显变化，虽然杂质含量低，但总的转化率略低一些。因此，于室温30—35°C反应是比较合理的。

温度对反应的影响

表1

试验编号	试 验 条 件				结 果			
	分子比 3,4-二氯苯羟基脲： 硫酸二甲酯：氢氧化钠	温度 (°C)	NaOH 浓 度 (%)	时 间 (时)	产 量 (克)	分 析		收率 (%)
						利谷隆	类似物*	
LO—C—42	1:3:3	20	20	2.5	11.3	87.79	2.37	80.0
LO—C—25	1:3:3	30—35	20	2.5	12.25	84.97	10.04	83.6



b. 加料顺序对反应的影响

表2表明：当3,4-二氯苯羟基脲与硫酸二甲酯一同加入三口瓶中，搅拌均匀后，滴加氢氧化钠水溶液反应是较正常的，产品质量和收率较高；反之，当3,4-二氯苯羟基脲与氢氧化钠一并加入三口瓶中，滴加硫酸二甲酯时，产品质量和收率均较低。其原因是，后者有利于副反应的进行，结果生成未完全甲基化的类似物。

加料顺序对反应的影响

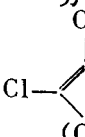
表 2

试验编号	试 验 条 件				结 果			
	加 料 顺 序	分 子 比 3,4-二氯苯羟基脲: 硫酸二甲酯:氢氧化钠	温 度 (°C)	时 间 (时)	产 量 (克)	分 析 (%)		收 率 (%)
						利谷隆	类似物	
LO—C—25	滴加NaOH	1:3:3	30—35	2.5	12.25	84.97	10.04	83.6
LO—C—35	滴加(CH ₃) ₂ SO ₄	1:3:3	30—35	2.5	10.70	42.91	36.65	53.3

c. 克分子比对反应的影响 硫酸二甲酯/3,4-二氯苯羟基脲的克分子比的变化对产品质量和收率的影响很大。试验数据列于表 3。并绘制成图 1 表示。

克 分 子 比 试 验

表 3

试验编号	试 验 条 件				结 果			
	分 子 比  : (CH ₃) ₂ SO ₄ :NaOH	温 度 (°C)	NaOH 浓 度 (%)	时 间 (时)	产 量 (克)	分 析 (%)		收 率 (%)
						利谷隆	类似物	
LO—C—37	1:4:4	30—35	20	2.5	13.1	92.94	1.47	98.0
LO—C—38	1:3.5:3.5	30—35	20	2.5	13.0	92.05	0.547	96.7
LO—C—36	1:3.25:3.25	30—35	20	2.5	12.8	88.73	5.12	91.5
LO—C—25	1:3:3	30—35	20	2.5	12.25	84.97	10.04	83.6
LO—C—26	1:2.75:2.75	30—35	20	2.5	11.80	81.63	14.17	78.6
LO—C—27	1:2.5:2.5	30—35	20	2.5	11.70	77.1	19.09	72.8
LO—C—28	1:2.25:2.25	30—35	20	2.5	11.50	68.98	27.48	63.8
LO—C—34	1:2.0:4.0	30—35	20	2.5	8.8	85.52	7.48	60.5
LO—C—40	1:2.0:2.0	30—35	20	2.5	9.7	68.35	26.26	53.5
LO—C—18	1:1.2:2.4	30—35	20	2.5	8.8	78.72	16.72	55.8

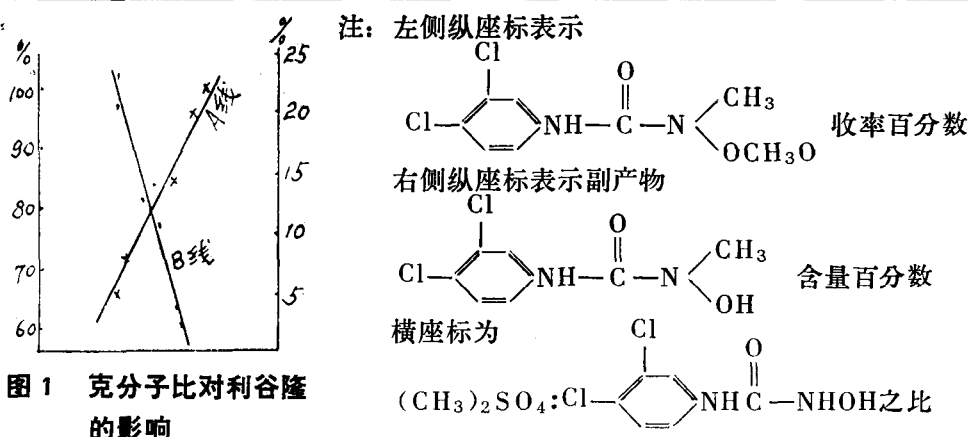
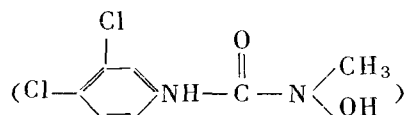


表3和图1表明：曲线A所标产品收率随着比值的增加而增高；曲线B所标副产物



随比值的减小而增多，因而，它们的比值取3.5为适宜。尽管比值较大，但有许多优点：3,4-二氯苯羟基脲的转化率接近理论量，所以降低了羟基脲的消耗定额，产品质量较好；由于废水中杂质的减少，而简化了后处理。总之，比值高的优点较多。

a. 稳定试验

稳定试验结果列于表4。由表看出，利谷隆产品质量和收率分别稳定在90%和95%。

稳 定 试 验

表 4

试验编号	最 佳 条 件				结 果			
	克 分 子 比 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3\text{(Cl)-NH-C(=O)-N(CH}_3\text{)(OH):}$ $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4:\text{NaOH}$	温 度 (°C)	NaOH 浓 度 (%)	时 间 (h)	产 量 (克)	分 析 (%)		收 率 (%)
						利谷隆	类似物	
38	1:3.5:3.5	30—35	20	2.5	13.0	91.44	1.16	96.0
41	1:3.5:3.5	30—35	20	2.5	12.8	90.53	1.20	93.5
44	1:3.5:3.5	30—35	20	2.5	13.0	91.47	0.697	96.0
46	1:3.5:3.5	30—35	20	2.5	12.9	90.48	1.04	94.2
平 均	1:3.5:3.5	30—35	20	2.5	12.92	90.98	1.025	95.0

另外，我们进行了物料平衡试验，试验表明，3,4-二氯苯羟基脲的利用率、转化率均很高，都在95%以上，硫酸二甲酯用量较大，这是本反应性质决定（已在克分子试验中述明），由于硫酸二甲酯用量大，因此必须把多余的硫酸二甲酯水解，回收甲醇，以资利用。

总之，当3,4-二氯苯羟基脲:硫酸二甲酯:氢氧化钠为1:3.5:3.5（克分子）时，在室温下滴加20%氢氧化钠水溶液，反应2.5小时，其利谷隆含量可达90%，收率95%。

四、三 废 处 理 及 利 用

（1）合成利谷隆分三道工序，第一道工序3,4-二氯苯异氰酸酯是溶剂法，没有污水。但有氯化氢气，每吨利谷隆产品可回收100%氯化氢0.54吨。可用水吸收生成工业盐酸，试验证明是可行的。

（2）第二道工序：3,4-二氯苯羟基脲的制备工序中有污水，污水组成情况列下表5。

表5说明：污水中含有硫酸钠、硫酸羟胺及3,4-二氯苯羟基脲。而硫酸钠含量较高，应回收。每生产一吨羟基脲可回收0.34吨硫酸钠。其处理办法是将水蒸出70%左右，余物用燃烧法回收工业芒硝（硫酸钠）。试验结果见表6、7。

表7表明：回收之蒸馏水（处理水），再次用于洗涤产品，对其质量和收率均无影响，产品收率和纯度均保持在96%。

羟基脲制备工序中污水组成

表 5

污水量 (毫升)	分 析 结 果			每生产一 吨羟基脲 之污水量 (吨)	折成生产 利谷隆一 吨之污水 量 (吨)
	NaSO ₄ (%)	(NH ₂ OH) ₂ ·H ₂ SO ₄ (毫克/毫升)	<chem>Clc1cc(NC(=O)NO)c(Cl)cc1</chem> (毫克/毫升)		
637	2.276	2.2	3.10	15.5	14.67

羟基脲污水处理

表 6

试验编号	加入污水量 (毫升)	处 理 结 果		
		回收蒸馏水(毫升)	Na ₂ SO ₄ 湿重(克)	Na ₂ SO ₄ 干重(克)
Ⅱ	500	480	13.0	11.5
Ⅲ	500	465	15.1	12.6
平 均	500	472.5	14.05	12.05

处理后之污水利用试验

表 7

试验编号	试 验 条 件			结 果			
	温 度 (°C)	分 子 比 <chem>Clc1cc(NC(=O)NO)c(Cl)cc1</chem> NCO:(NH ₂ OH) ₂ · H ₂ SO ₄ :NaOH	加入水	产品重 (克)	理论量 (克)	纯 度 (%)	收 率 (%)
LO—H—12	30 + 3	1:0.632:1.1	自来水	42.0	41.8	96.4	96.6
LO—H—13	30 + 3	1:0.632:1.1	处理水	41.8	41.8	95.18	95.18
LO—H—14	30 + 3	1:0.632:1.1	处理水	41.4	41.8	98.16	97.0

(3) 第三道工序合成利谷隆, 本工序中利谷隆要用自来水洗, 而洗水即为污水, 其组成情况列于表 8。

利 谷 隆 污 水

表 8

污水组成	分 析 结 果 (%)			
	NaCH ₃ SO ₄	Na ₂ SO ₄	CH ₃ OH	利谷隆(PPM)
	26.33	0.89	3—5	75

处理方法：将50毫升污水加入K式蒸馏瓶中，于80mmHg，40—50℃蒸出水及甲醇；然后用50毫升C₂H₅OH加入蒸馏瓶中，由糊状立刻变成晶体析出、过滤、于真空CaCl₂干燥器中干至恒重。此白色固体结晶，在火上烧时，有燃烧现象，易溶于水，晶体在空气中很容易吸潮变成液体。经红外及X—衍射分析确定为NaCH₃SO₄，化学分析含量>99%。

NaCH₃SO₄干燥后速装入密闭容器或塑料袋中，严防吸潮。

五、利谷隆及其中间体分析

除草剂利谷隆是一种取代脲，关于取代脲类除草剂的一般分析方法在文献中已有很多报道，大都是将取代脲水解为芳香胺和脂肪胺，然后以各种不同的方法对芳香胺或脂肪胺进行定量分析，这些方法中测定芳香胺的方法，适用于不含类似物的利谷隆的分析。然而工业利谷隆产品混有利谷隆的类似物，故测定芳香胺或脂肪胺的一般方法是不适用的。在国外文献中，推荐的方法是采用正辛醇和利谷隆定量反应，然后在非水溶液中滴定反应生成的N,O-二甲基羟胺的方法，不但操作繁杂，时间又长，而且同样为利谷隆类似物所干扰，不适于工业品分析。文献中报道用薄层法，可分析利谷隆及类似物，但需先以色层分离然后再水解定量，这样误差较大。

我们找到一种简便的分析利谷隆工业品的分析方法，即：采用文献中报道的磷酸水解测定总胺的方法，求得利谷隆及其类似物的总量，在此基础上，研究了分析利谷隆产品中类似物的方法。从而可以计算得到利谷隆的含量。

关于中间体3,4-二氯苯基羟基脲的分析，未见到文献报道。我们同时研究了分析这种中间体的方法。

试验方法

试剂：

磷 酸	85%	分析纯
醋 酸	80%	
溴 化 钾		分析纯
亚硝酸钠		分析纯以上
淀 粉		分析纯
碘 化 钾		分析纯

仪器：

电磁搅拌器	一台
滴定管	二支
回流冷凝器	二支
三角瓶	250毫升二个

分析步骤

(1) 水解定总胺：

准确称取0.2克利谷隆样品，置于250毫升磨口三角瓶中，加入15毫升85%磷酸，按上回流冷凝器，用小火直接加热，回流20分钟，冷却后，用80%醋酸冲洗冷凝器，并稀释至大约100毫升，加入2克溴化钾，然后放在电磁搅拌器上搅拌，用0.1N标准亚硝酸钠滴定，直至淀粉—碘化钾试纸上出现明显蓝圈2—3分钟不退色即为反应终点。以同样条件做空白试验。

(2) 以高锰酸钾氧化测定类似物:

准确称取0.2克利谷隆样品, 置于500毫升烧杯中, 加入75毫升80%醋酸, 放在电磁搅拌器上搅拌, 用0.2N标准高锰酸钾溶液滴定, 直至淀粉—碘化钾试纸上出现蓝圈, 保持一分钟不退即为终点。以同样条件做空白试验。

(3) 以亚硝酸钠滴定羟基脲:

精确称取0.2克样品, 加入50毫升80%醋酸溶解样品, 再加入50毫升12N硫酸, 加入2克溴化钾, 以0.1N亚硝酸钠标准溶液滴定, 碘化钾—淀粉试纸呈蓝圈, 并保持2—3分钟不退色即为终点。以同样条件做空白试验。

(4) 分析结果的计算

利谷隆及类似物总含量%

$$= \frac{N_1(V_1 - V_{\text{空}}) \times 0.249}{2G_1} \times 100 \quad (1)$$

类似物含量%

$$= \frac{N_2(V_2 - V_{\text{空}}) \times 0.249^*}{2G_2} \times 100 \quad (2)$$

利谷隆含量 = (1) - (2)

N_1 = 标准亚硝酸钠浓度

V_1 = 消耗亚硝酸钠毫升数

$V_{\text{空}}$ = 空白消耗亚硝酸钠毫升数

G_1 = 测定利谷隆含量之重量

N_2 = 标准高锰酸钾浓度

V_2 = 消耗高锰酸钾毫升数

$V_{\text{空}}$ = 空白消耗高锰酸钾毫升数

G_2 = 测定类似物含量之重量

$$\frac{0.221}{2} = \text{利谷隆的毫克当量}$$

*类似物按利谷隆当量折算

羟基脲含量%

$$= \frac{N_1(V_1 - V_{\text{空}}) 0.221}{2G} \times 100$$

N_1 = 亚硝酸钠当量浓度

V_1 = 消耗亚硝酸钠毫升数

$V_{\text{空}}$ = 空白消耗亚硝酸钠毫升数

G = 重量

$$\frac{0.221}{2} = \text{羟基脲毫克当量}$$

试验结果和讨论

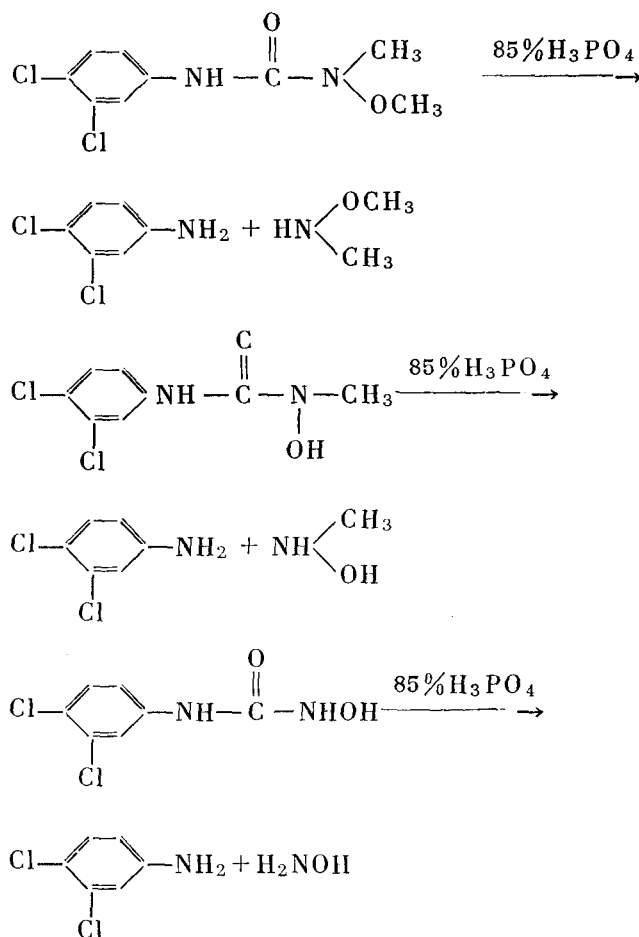
(1) 关于利谷隆分析:

利谷隆是N-3,4-二氯苯基羟基脲(简称羟基脲)经硫酸二甲酯甲基化后而得, 同时产品中含有未完全甲基化的类似物, 即N-3,4-二氯苯基N'-羟基甲基脲(简称一甲基脲)。

我们用85%磷酸水解利谷隆样品时，羟基脲和一甲基脲同样水解，所以测得的是总胺量。为了准确地分析其利谷隆的真实含量，我们对利谷隆中的类似物（即一甲基脲和羟基脲）的分析进行了研究，发现用高锰酸钾氧化的方法，利谷隆不被氧化，而一甲基脲和羟基脲都能定量的氧化，基于这一点，我们就可测出一甲基脲和羟基脲的含量，然后用总胺量减去利谷隆中类似物的含量，就能得到利谷隆的实际含量。

1. 关于利谷隆及其类似物水解总胺量的测定

利谷隆及其类似物，经85%磷酸水解，生成芳香胺和脂肪胺。



所生成的芳香胺和脂肪胺都能定量地消耗亚硝酸钠，从而可测出其总胺量，为了证实此法，我们以纯品进行了验证。验证试验结果表明：利谷隆及其类似物在85%磷酸中水解20分钟是可以定量水解的。从而算出总胺量。

2. 一甲基脲及羟基脲的分析

利谷隆的类似物一甲基脲及羟基脲，由于其结构和羟胺相似，因此极易于被氧化。当以高锰酸钾直接滴定时，高锰酸钾立即退色。但当加入之高锰酸钾达到两个当量时，高锰酸钾便不再立即消失，这表明氧化在此时达到一个阶段。我们利用这一特点，便可以定量地分析一甲基脲和羟基脲。

我们以高锰酸钾直接滴定一甲基脲和羟基脲，以淀粉-碘化钾试纸检验，呈蓝色圈并保持一分钟即为终点。

试验结果表明, 用高锰酸钾氧化法, 能定量测出一甲基脲和羟基脲的含量, 而利谷隆不被氧化, 从而可以从总脲的含量中减去被高锰酸钾氧化的量, 算出其利谷隆真实含量。

3. 关于二苯脲问题

在利谷隆工业品中可能有少量二苯脲存在, 为查明二苯脲对分析的影响, 我们以利谷隆纯样配入二苯脲, 进行水解, 然后测定总脲。试验结果表明, 利谷隆中含有 5 % 左右的二苯脲时, 对总脲测定没有影响, 这是由于二苯脲在同样条件下几乎不水解。

(2) 中间体羟基脲的分析

从上述试验可知羟基脲可以用水解定总脲或高锰酸钾氧化法分析, 但我们在试验中发现羟基脲可以直接以亚硝酸钠滴定, 这样更为简便。

以亚硝酸钠滴定羟基脲, 需在硫酸介质中进行, 否则反应速度很慢, 难于达到滴定终点, 而在硫酸介质中, 则滴定终点很快可以达到。试验结果见表 11。

这三种分析方法以亚硝酸钠直接滴定法为最好, 因不用水解, 再则比高锰酸钾氧化滴定终点容易看, 准确度高。

亚硝酸钠法直接测定羟基脲 (该样品水解法分析平均值 95.20 %)

表 9

编 号	样 重 (克)	耗 NaNO_2 量 (毫升)	分析结果 (%)
1	0.2126	17.92	96.42
2	0.3152	26.32	95.68
3	0.2793	23.38	95.88
4	0.1793	15.10	96.23
5	0.2171	18.28	96.23
6	0.2290	19.15	95.70
7	0.1760	14.69	95.88
8	0.2871	24.15	96.34
9	0.2557	21.50	96.27

结论

1. 采用 85 % 磷酸水解, 然后用亚硝酸钠滴定能定量测出其利谷隆与类似物的总脲量, 滴定相对误差为 1 %。

2. 用高锰酸钾直接氧化滴定, 能定量测出一甲基脲和羟基脲的含量从而可算出利谷隆真实含量, 滴定相对误差为 1—2 %。

3. 产品中的二苯脲, 含量低于 5 % 时, 不干扰分析。

4. 以亚硝酸钠直接滴定法, 可以定量分析羟基脲的含量, 相对误差 1—2 %, 但滴定需在硫酸介质中进行, 否则不易达到滴定终点。

六、利谷隆药效试验结果

利谷隆主要是从根部吸收, 随蒸腾流向上传导, 也可以由茎叶吸收, 故该药可以做土壤处理, 也可以做叶面处理。通过小区试验, 得出以下结果:

(1) 利谷隆在沈阳和宁夏地区在1公斤/公顷的剂量下可有效的防治马唐、旱秆、铁苋菜、野苋、马齿苋、鸭趾草、藜、眼子菜等一年生单、双子叶杂草和某些多年生杂草。

(2) 在能控制杂草的剂量下, 利谷隆对玉米、小麦、高粱、蚕豆、花生、大豆、豌豆、胡萝卜、云豆、角瓜、茴香等作物安全。

(3) 利谷隆的效果在一定程度上受土壤性质及气候条件的影响。在含有机质较多的土壤, 用量应比含有机质少的土壤高; 高湿多雨的地区用量比低湿少雨地区高。

七、参 考 文 献

药效部分:

- [1] 《Analytical Methods for Plant Growth Regulators and Food Additives》Vol.5 P433
- [2] Farbwerke HOECHST A. G. 《Afolon》
- [3] Weed Abstr. 14(4), 1277
- [4] Weed Abstr. 14(2), 564
- [5] Weed Research 5, 98—107(1965)
- [6] Weed Abstr. 15(2), 672
- [7] Weed Abstr. 20(5), 2376
- [8] Weed Abstr. 21(6), 2108
- [9] PANS 18(2), P216
- [10] Weed Abstr. 20(3), 1033
- [11] Weed Abstr. 20(1), 71
- [12] Weed Abstr. (5), 1366
- [13] Weed Abstr. (5), 1400
- [14] Weed Abstr. 14(6), 1667
- [15] 《Herbicides Handbook of the Weed Science Society of America》, Third Edition, 1974, P221
- [16] 《Mode of Action of Herbicides》P367
- [17] Soil Sci. 97:334—340(1964)

合成部分:

- [18] USP 3,644,460; 3,644,462
- [19] 日特昭72—11214(1972)
- [20] C. A., 63, 6918g(1965); Ger. 1,192,184
- [21] C. A., 58, 11275g; Belg. 614, 417
- [22] C. A., 59, 9886g(1963); Fr. 1,320,068
- [23] C. A., 70, 19782y; Fr. 1,505,626
- [24] C. A., 72, 65705g
- [25] C. A., 72, 43115v
- [26] C. A., 55, 12354h; Ger. 1,076,117(1960)
- [27] USP., 2,960,534(1960)
- [28] Ger., 1,028,986(1960)
- [29] C. A., 71, 49524d(1969)