

科学技术研究报告

燕麦敌·燕麦畏混合除草剂

王进贤

西北师范学院

一九八一年七月

目 录

一、摘要	(1)
二、前言	(3)
三、合成路线综述	(5)
四、“燕麦敌—燕麦畏”混合除草剂及其中间体合成	(11)
1. 2,3—二氯丙烯在傅氏催化剂作用下的氯化反应	(11)
2. 1,2,3—三氯丙烯和1,1,2,3—四氯丙烯混合物的新合成法	(22)
3. 相转移催化法合成“燕麦敌”、“燕麦畏”及其混合除草剂	(29)
五、“燕麦敌—燕麦畏”混合除草剂及其中间体氯代烃类的气相色谱分析	(37)
六、原料、中间体及产品的精制、成品规格	(47)
七、原料消耗定额和成本估算	(50)
八、催化剂、溶剂回收试验及三废处理方案	(52)
九、“燕麦敌—燕麦畏”混合除草剂的大田药效试验及毒性鉴定	(54)
十、参考文献	(61)
十一、附录	(64)
1. 由1,2,3—三氯丙烷合成2,3—二氯丙烯	(64)
2. “燕麦敌”、“燕麦畏”及其中间体的红外光谱图	(76)
3. “燕麦敌”、“燕麦畏”及其中间体有关物的物理常数	(81)

13042

一、摘 要

本文系从基础反应的研究出发,探讨了2,3—二氯丙烯催化氯化反应规律,并运用这一规律合成出“燕麦敌—燕麦畏”混合除草剂(简称“甘师一号”)。本报告介绍防除野燕麦新混合除草剂“甘师一号”及其混合中间体的实验室合成、分析、药效及毒性研究结果。

野燕麦分布广、密度大、适应性强、繁殖力高,严重危害禾谷类作物,是世界性草害之一。仅我国危害达十四个省区。甘肃省受害面积达一千三百多万亩。“燕麦敌一号”、“燕麦畏”为国外已商品化的高效、低毒防除野燕麦化学除草剂,国内尚未正式生产。但“燕麦敌一号”毒性较“燕麦畏”高,残效期短,合成方法较简便。“燕麦畏”毒性小、残毒低,残效期长,但作物对其抗药性较“燕麦敌一号”大,合成方法较为复杂,并对小麦中粗蛋白的含量有所降低。

本工作旨在研究采用新的合成路线,合成出含有“燕麦敌一号”、“燕麦畏”两种成份的新混合除草剂,以克服单一品种之缺陷,达到提高防效、减少毒性、降低成本、节约用药,为社会主义建设服务之目的。

“甘师一号”混合除草剂含有33—39%“燕麦敌一号”,47—50%“燕麦畏”。它是以1,2,3—三氯丙烷为原料,经非离子型表面活性剂存在下的液碱消除,催化氯化制得混合多氯代烷,再经二次消除得到混合中间体。含有1,2,3—三氯丙烯和1,1,2,3—四氯丙烯两种成份的混合中间体,在相转移催化剂存在下与COS、二异丙胺缩合,制得“甘师一号”混合除草剂。

在混合多氯代烷的合成研究中,从基础反应的研究出发,探讨了2,3—二氯丙烯在傅氏催化剂作用下的氯化反应规律。考察了催化剂品种、用量、原料克分子配比,反应条件等对反应的影响。通过化学反应推断了1,1,2,2,3—五氯丙烷的来源。实验发现:2,3—二氯丙烯的催化氯化反应较为复杂,除发生平行反应外,尚发生串连反应而生成1,1,2,2,3—五氯丙烷,其产率主要决定于催化剂、温度及原料克分子配比等。较低温度及少量催化剂存在下,主要产物为1,1,2,3—四氯丙烷;温度85℃左右, $\text{Cl}_2/2,3\text{—二氯丙烯克分子比值}$ 为1—1.2时,主要产物为1,2,3,—三氯丙烯。以无水 AlCl_3 为催化剂,温度85℃左右, $\text{Cl}_2/2,3\text{—二氯丙烯克分子比值}$ ≥1.5时,主要产物为1,1,2,2,3—五氯丙烷。在较佳反应条件下,1,2,2,3—四氯丙烷含量可达30—38.5%,1,1,2,2,3—五氯丙烷含量可达59.5—64%,两者平均总含量达95.9%,平均总收率为86.8%,转化率100%,选择性86.6%。

混合中间体合成研究中,采用了非离子型表面活性剂存在下的液碱消除法。以混合氯代烷和20—30%氢氧化钠溶液为原料,加入3—5%乳化剂OP于120—90℃消除2小时,稳定及放大试验结果表明总收率可达91—93.4%。此法具有产品纯度好、收率高,设备简单,不用酒精等特点。

在缩合反应研究中,将近代有机合成新技术——相转移催化应用于硫代氨基甲酸酯的合

成,以代替目前工业上采用的水相缩合法,获得了显著的成效。考察了催化剂品种、用量、反应时间对相转移催化缩合反应的影响,通过实验对相转移催化缩合和一般缩合进行了比较。实验结果表明,以二异丙胺、氢氧化钠、氧硫化碳为原料,甲苯作溶剂,在相转移催化剂TBAB存在下分别与1,2,3—三氯丙烯、氯化苄、1,1,2,3—四氯丙烯以及1,2,3—三氯丙烯和1,1,2,3—四氯丙烯混合物等缩合,可得产率86.7%“燕麦敌一号”,90%“燕麦敌二号”,92%“燕麦畏”和89.2%“甘师一号”混合除草剂。与一般缩合法比较,具有缩短反应时间(较原工艺缩短8—10小时)、降低反应温度(降至室温)、收率高(较原工艺提高14—21%)等特点。其它硫代氨基甲酸酯类采用相转移催化合成时,具有相同的效果。

分析方法研究中,介绍了“燕麦敌一号”、“燕麦畏”混合除草剂及其中间体氯代烃的气相色谱分析方法。采用国产SP—2305E型色谱仪,热导池检测器,17%SE—31为固定相在130℃及225℃柱温下,分别对含有“燕麦敌一号”、“燕麦畏”两种成份的混合除草剂以及其中间体和合成中间体时所涉及到的各种氯代烃类进行了色谱分离,给出了定性定量结果。用内标法定量,其相对偏差 $<2\%$,准确度 $<3\%$,建立了一种准确、实用而较快速的分析方法。

文中还介绍了“甘师一号”混合除草剂的毒性及大田药效试验结果。混合除草剂经青海农科院植保所、甘肃农科院植保所、定西地区农科所、康乐农技站、甘南农科所等单位于1978—1980三年大田小区试验,使用纯度75—80%(粗产品)原药配成的乳剂,其防效可达90%以上,和对照试验用的“燕麦敌一号”、“燕麦畏”具有相同的防效,而较“燕麦敌二号”、“野燕枯”防效高,对小麦、豌豆、油菜安全无药害。其毒性经上海第一医学院卫生系劳卫组鉴定,急性中毒半数致死量(LD_{50})为813毫克/公斤(715—924mg/kg),接近“燕麦畏”(LD_{50} 913毫克/公斤),而较“燕麦敌一号”毒性低(LD_{50} 395—510毫克/公斤),农药分级属低毒级。

本文介绍的“甘师一号”混合除草剂及其中间体的合成以及这一混合除草剂的应用,均未见国内外文献报导。这一工艺合成路线具有原料易得,合成方法简便,操作简单,不用酒精,收率高等优点,并能立足于我国实际,同时得到三种产品。除制取“甘师一号”混合除草剂外,若将混合中间体减压分馏,可分别得到1,2,3—三氯丙烯和1,1,2,3—四氯丙烯,经相转移催化缩合分别制得“燕麦敌一号”和“燕麦畏”。近代相转移催化技术在缩合反应中的应用,不仅缩短了反应时间,降低了反应温度,而且提高了产品收率。

本文工作部分内容,已在西德国际《Synthesis》(1981年8期)《高等学校化学学报》(1981年1期)、《科学通报》(1981年21期),《农药工业》(1978年6期,1980年4期,1980年6期,1981年1期)等国外及全国性学术刊物发表。全部实验研究工作,已于1980年11月30日在西北四省区23名有关专家、教授、技术人员参加的鉴定会上进行了技术鉴定,并通过了小试鉴定证书。

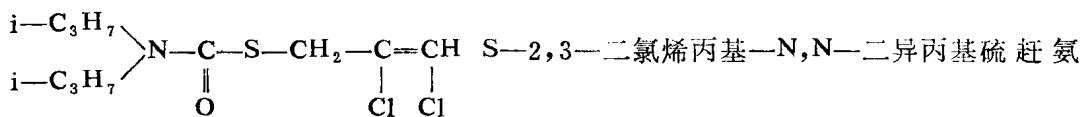
二、前 言

野燕麦是一种分布广、密度大、适应性强、繁殖力高，严重危害禾谷类作物的世界性重要草害之一。据报导，美国和加拿大野燕麦危害面积达一亿英亩，每年损失一亿五千万美元。澳大利亚每年因野燕麦损失30—40万美元。英国、北非、中东地区野燕麦的危害也较严重。

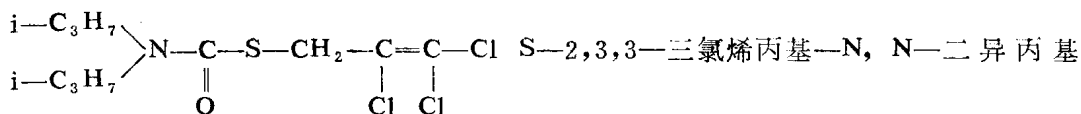
我国地处温带地区，野燕麦的分布较为广泛。据中国农林科学院不完全统计，我国遭受野燕麦危害的达十四个省区，受害面积约四千多万亩，每年粮食减产20亿斤。尤其是青海、新疆、甘肃、宁夏、内蒙、黑龙江等省区危害严重。

“燕麦敌一号”、“燕麦畏”为国外已商品化的高效、低毒防除野燕麦化学除草剂，经国内外多年大田试验考察，防除野燕麦效果可达90%，目前国内尚未生产。考虑到“燕麦敌一号”毒性较“燕麦畏”高，残效期短、但合成方法简便；“燕麦畏”毒性小，残毒低、残效期长，但作物对其抗药性较“燕麦敌一号”大，且合成方法复杂，并对小麦中粗蛋白的含量有所降低。为了取长补短、提高防效、节约用药、降低成本、赶超防除野燕麦化学除草剂的先进水平，从一九七八年开始，先后经两年多时间完成了2,3—二氯丙烯在傅氏催化剂作用下的氯化反应，1,2,3—三氯丙烯和1,1,2,3—四氯丙烯混合物的新合成法以及相转移催化法合成“燕麦敌”、“燕麦畏”及其混合除草剂等研究工作。进行了“燕麦敌一号”、“燕麦畏”混合除草剂及其中间体氯代烃的气相色谱分析方法的研究，建立了适合于本工作的准确、实用而较快速的分析方法。于一九七八至一九八〇年三月，先后在实验室合成了十公斤“甘师一号”混合除草剂，分别提供甘肃农科院植保所、青海农科院植保所、定西地区农科所、康乐农技站，甘南藏族自治州农科所等单位，连续三年进行大田多点药效试验，并由上海第一医学院卫生系劳动卫生组作了毒性鉴定。

“甘师一号”防除野燕麦混合除草剂含有33—39%“燕麦敌一号”47—53%“燕麦畏”，化学结构式为：



基甲酸酯



硫赶氨基甲酸酯

“甘师一号”混合除草剂为琥珀色油状液体，有臭味，平均平分子量为287.5，比重1.243—1.254，沸点148—150/9mm，溶于丙酮、氯仿、乙醚、苯、甲苯等有机溶剂，不溶于水。

毒 性

LD₅₀ (小鼠经口半数致死量) 813mg/kg (715—924mg/kg)

LD₅ (最小致死量) 536mg/kg

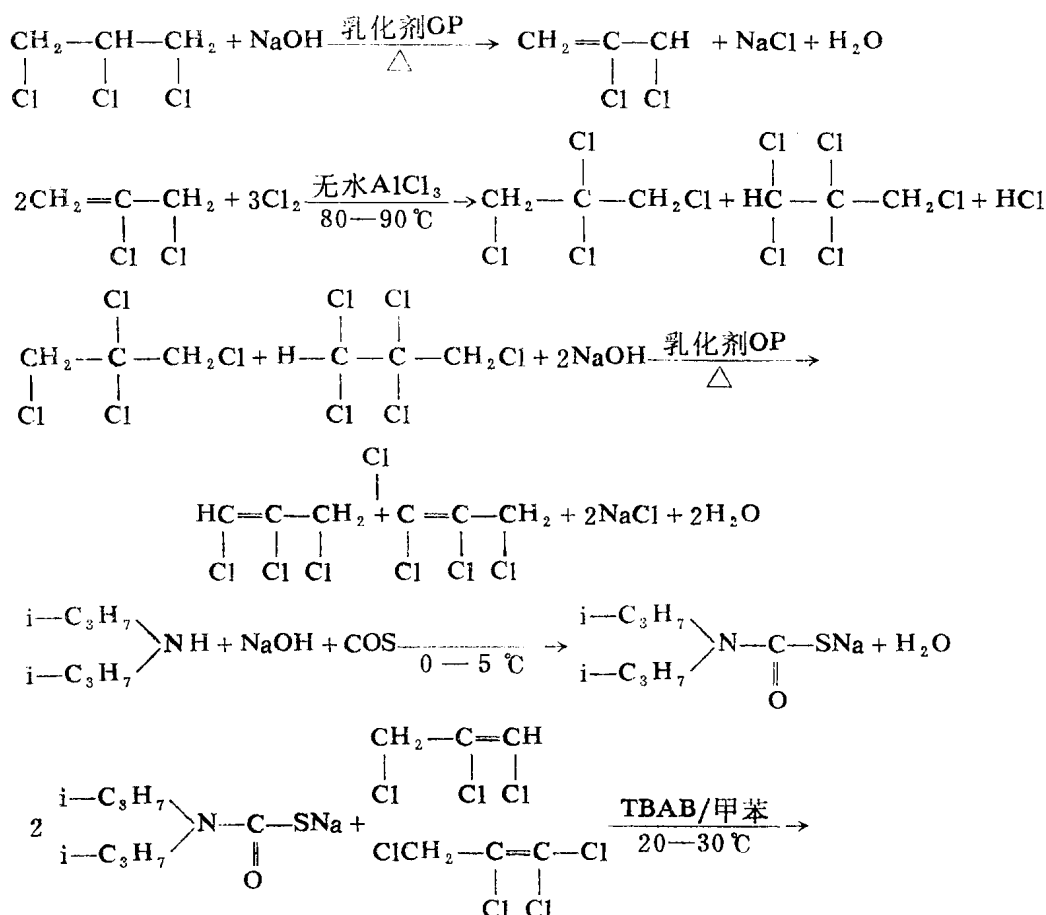
LD_{0.5} (绝对致死量) 1233mg/kg

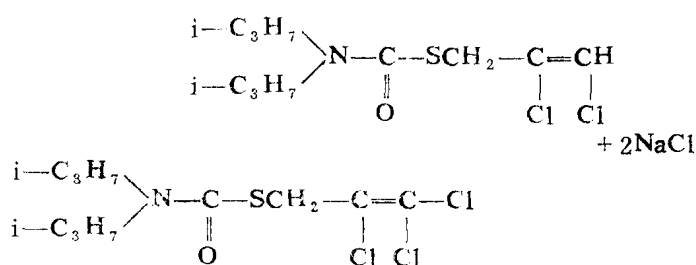
农药分级属低毒类。

药 效 及 使 用 方 法

“甘师一号”混合除草剂为土壤处理剂，每亩使用2.5—3两，其防效可达90%以上。对小麦、碗豆、油菜安全无药害。与对照试验用的“燕麦敌一号”、“燕麦畏”具有相同的防效，而较“燕麦敌二号”“野燕枯”防效高。定西地区1979年试验，其增产率为16—25%。

合 成 方 法





“甘师一号”混合除草剂的合成、使用，以及其中间体的合成工艺，尚未见国内外文献报导。这一合成路线具有原料易得、合成方法简便、操作简单、不用酒精、收率高等特点，并能立足于我国实际，同时得到三种产品，除合成“甘师一号”混合除草剂外，若将混合中间体减压蒸馏可分别得到1,2,3—三氯丙烯和1,1,2,3—四氯丙烯，经相转移催化缩合可分别得到“燕麦敌一号”和“燕麦畏”。近代有机合成新技术——相转移催化，用于“燕麦敌”、“燕麦畏”及其混合除草剂的合成，获得了显著的效果，不仅降低了反应温度（由0—60℃不断变换而降至20—30℃）、缩短了反应时间（由反应13—24小时，缩短为3小时），而且提高收率14—21%。

三、合成路线综述

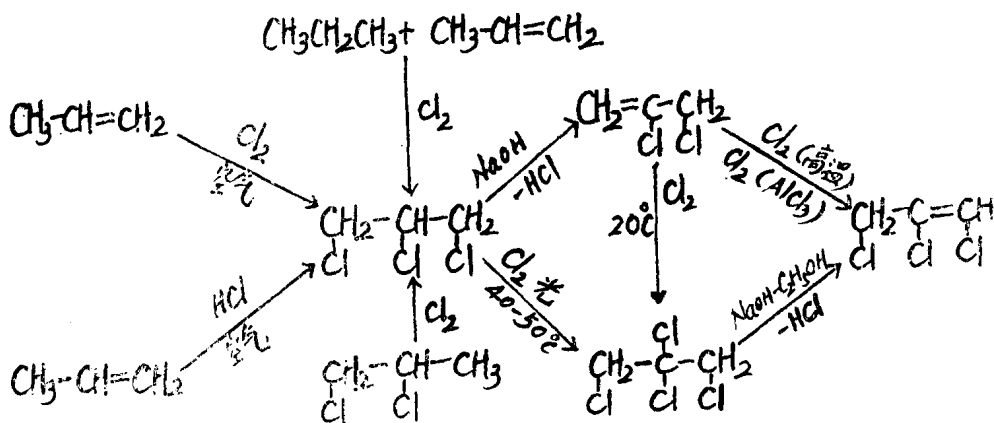
（一）“燕麦敌”、“燕麦畏”中间体的合成

1. 1,2,3—三氯丙烯

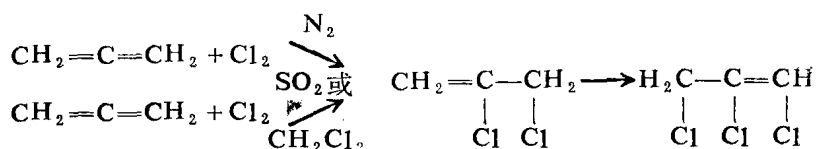
据文献报导，1,2,3—三氯丙烯可由1,2,3—三氯丙烷、丙二烯、丙炔、3—氯丙炔—〔1〕等为原料合成。

（1）以三氯丙烷为原料合成：

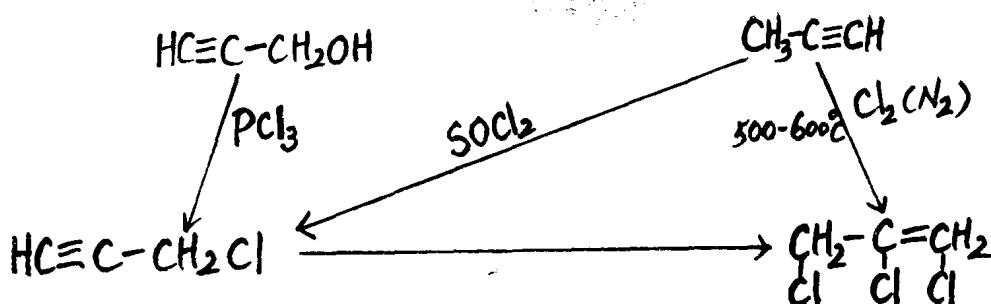
1,2,3—三氯丙烷可由丙烯直接氯化、氧氯化、丙烯、丙烷混合氯化、环氧氯丙烷下脚料精制得到。〔1〕〔2〕〔3〕〔4〕〔5〕〔6〕〔7〕〔8〕〔9〕〔10〕



(2) 以丙二烯为原料合成〔11〕〔12〕〔13〕〔14〕:



(3) 以丙炔和 3-氯丙炔〔1〕为原料合成〔15〕〔16〕〔17〕:

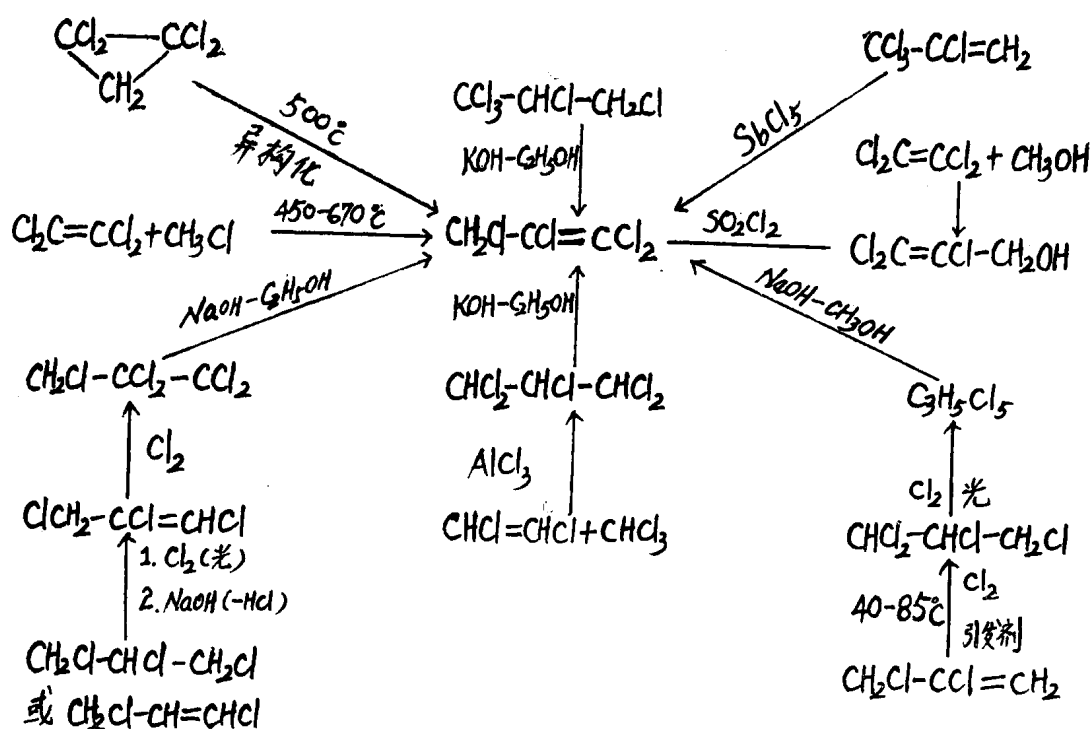


(4) 其它尚有以 1,2-二氯丙烯醇〔18〕、1,2-二氯丙烯硫醚〔19〕以及氯代乙酰乙酸乙酯〔20〕为原料合成。

2. 1,1,2,3-四氯丙烯

1,1,2,3-四氯丙烯可由 1,3-二氯丙烯、1,2,3-三氯丙烷〔21—23〕、1,2,3-三氯丙烯〔24—25〕、四氯乙烯〔26—29〕以及五氯丙烷〔24、25、30、31、32〕、2,3,3,3-四氯丙烯等〔31、33—35〕为原料合成。

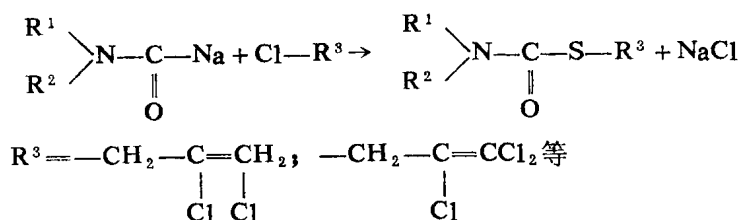
国内外关于1,1,2,3-四氯丙烯合成方法图示



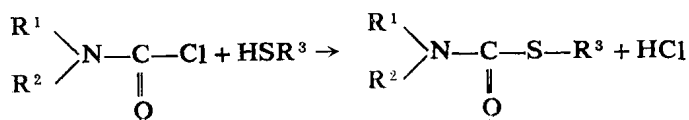
(二) “燕麦敌”、“燕麦畏”的合成

“燕麦敌”、“燕麦畏”等硫代氨基甲酸酯类，可通过氧硫化碳等方法合成。

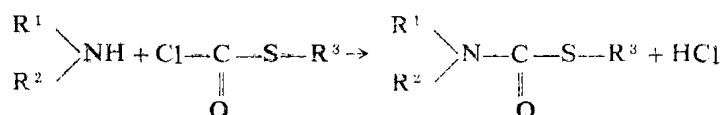
1. 氧硫化碳法 [36]



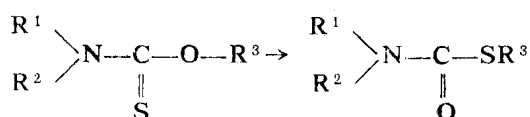
2. 氨基甲酰氯法 [37]



3. 氯代甲酸酯法 [37]

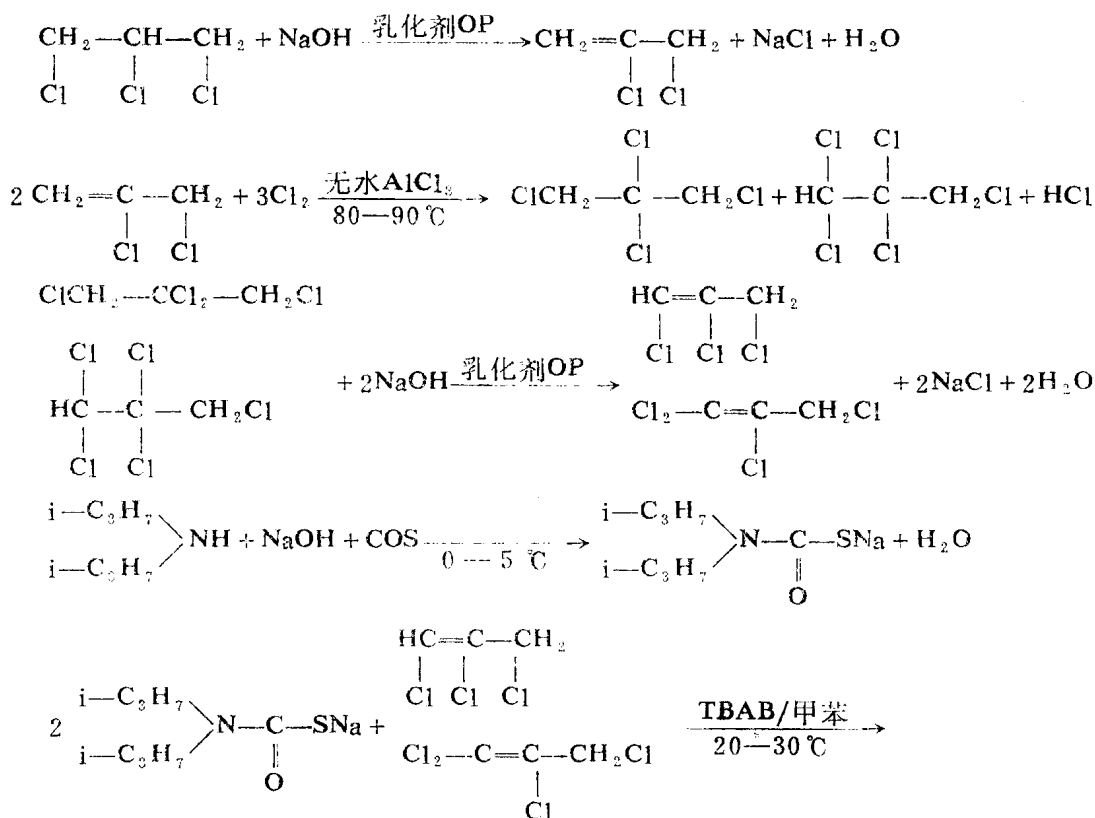


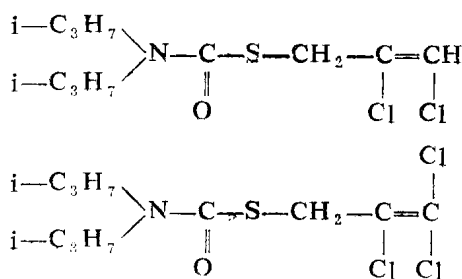
4. 硫逐氨基甲酸酯转位法 [38]



综合上述1,2,3—三氯丙烯和1,1,2,3—四氯丙烯等中间体的文献合成法, 结合本研究工作的目的, 为了获得较高收率的混合中间体, 并使操作简便, 设备简单, 研究出了催化氯化法这一新的合成工艺路线。在缩合反应一步中, 考虑到氧硫化碳法工艺简单、收率高、毒性小、利于操作和环保, 而且国内已有成熟的工艺。所以“甘师一号”混合除草剂的合成中, 仍采用氧硫化碳法, 但将近代有机合成新技术——相转移催化用于缩合反应以代替国内外目前采用的水相缩合法, 获得显著的成效。

全部合成工艺路线如下:





工艺流程示意图如下：

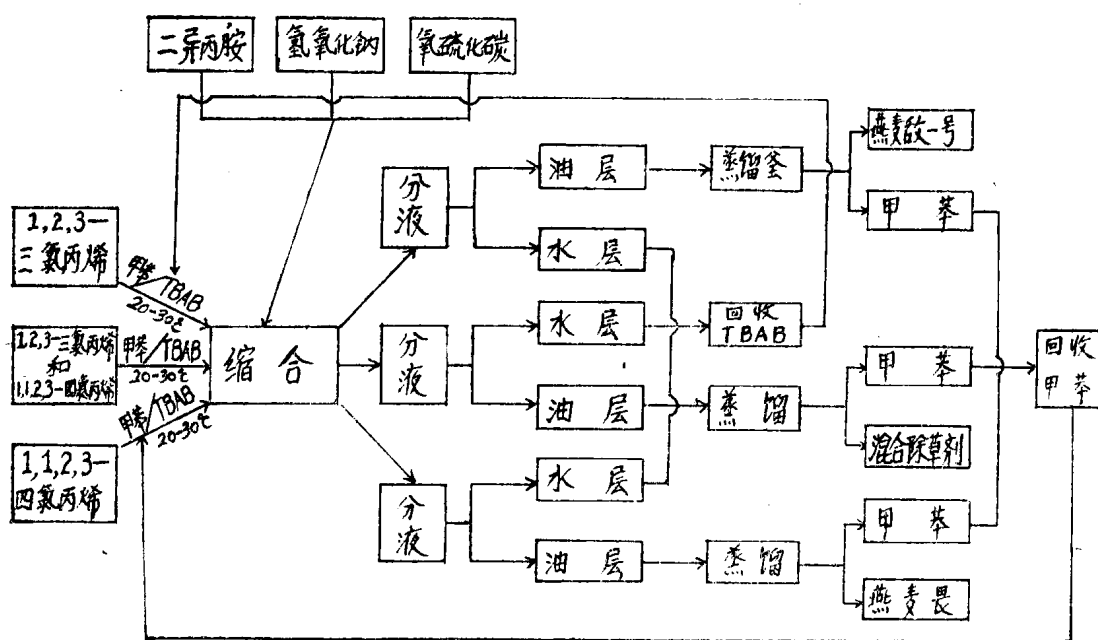


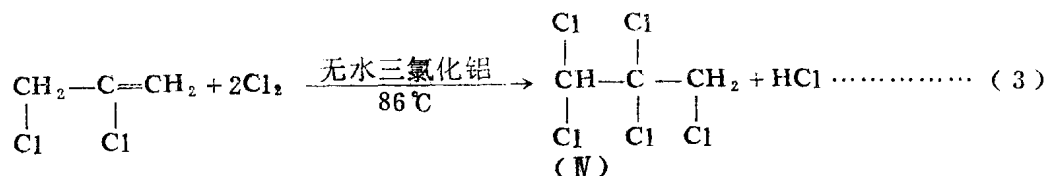
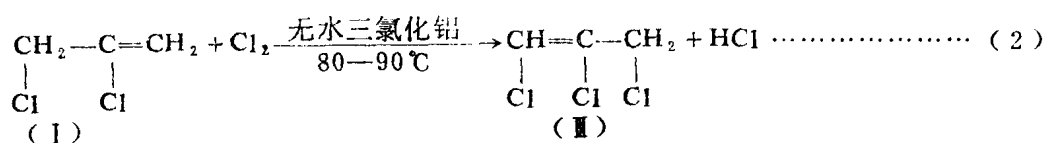
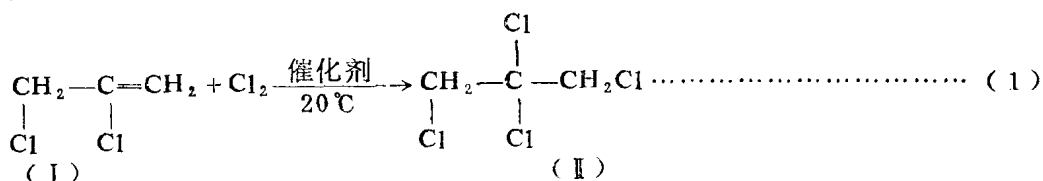
图 2. “燕麦敌”、“燕麦畏”混合除草剂工艺流程示意图

四、“燕麦敌—燕麦畏”混合除草剂 及其中间体合成

1. 2,3—二氯丙烯在傅氏催化剂作用下的氯化反应

烯烃的卤代产物为重要化工原料及中间体。烯烃的卤代倾向及产物，因其结构、反应温度及其它条件而不同。高温时利于卤代，温度愈高卤代产物的量也愈多，低温时则利于加成。在催化剂存在下，烯烃的卤代产物与烯烃的结构、催化剂品种、反应条件等有密切关系。

2,3—二氯丙烯的氯代产物为重要的有机中间体，其中1,2,3—三氯丙烯是其典型化合物之一〔18〕。关于2,3—二氯丙烯的氯化反应文献已有报导，如低温氯化〔18〕、卤化剂氯化〔39〕、高温氯化〔40〕等，但催化氯化法以往很少引起注意，报导亦很简单。法国专利〔10〕曾报导了在水三氯化铝催化下，2,3—二氯丙烯的氯化反应，得到1,2,3—三氯丙烯（Ⅱ）及1,2,2,3—四氯丙烷（Ⅲ）。作者及其同工作者曾进一步研究了这一反应，得到与专利〔41〕相同的结果。此后，作者又较系统地探讨了2,3—二氯丙烯的催化氯化反应，发现这一反应较为复杂，它不仅具有平行反应，而且又有串连反应，其产品成份因催化剂、温度、 $\text{Cl}_2/2,3\text{—二氯丙烯}$ 克分子比值不同而异。主要反应可表示如下：



本文旨在研究2,3—二氯丙烯在傅氏催化剂作用下的氯化反应规律，为合成“甘师一号”混合中间体，进而合成“甘师一号”混合除草剂提供基础准备。

实 验 部 分

一、原料

2,3—二氯丙烯：由1,2,3—三氯丙烷经表面活性剂存在下液碱消除制得。

颜色：无色或淡黄色液体。

沸程：84—88℃/634—640mmHg。

折光： n_D^{20} 1.4582(文献值 n_D^{20} 1.4603)

纯度：≥95%

二、催化剂

无水三氯化铝，AR（分析试剂），未纯化。

无水三氯化铁，实验试剂，含量不少于97%，上海试剂总厂第四分厂。

三氯化铋，二级，含量不少于99.0%，北京化工厂。五氯化铋，化学纯，上海试剂厂。
铁粉，80目。

三、实验装置及操作步骤

方法 1：

于一四口烧瓶中装入搅拌器、温度计、回流冷凝管及氯气导管，瓶中加入2,3—二氯丙烯及催化剂，外浴用石蜡油加热。当温度达到85℃左右时，开动搅拌器，打开氯气钢瓶阀，在不断搅拌下徐徐通入氯气，通过流量计调节氯气流量。待氯化反应完成后，取出液体产品，滤去催化剂。滤液经两次水洗，5%碳酸钠洗涤，再用水洗至中性，最后用无水氯化钙干燥，滤去干燥剂，得到棕色液体产品。

装置图：

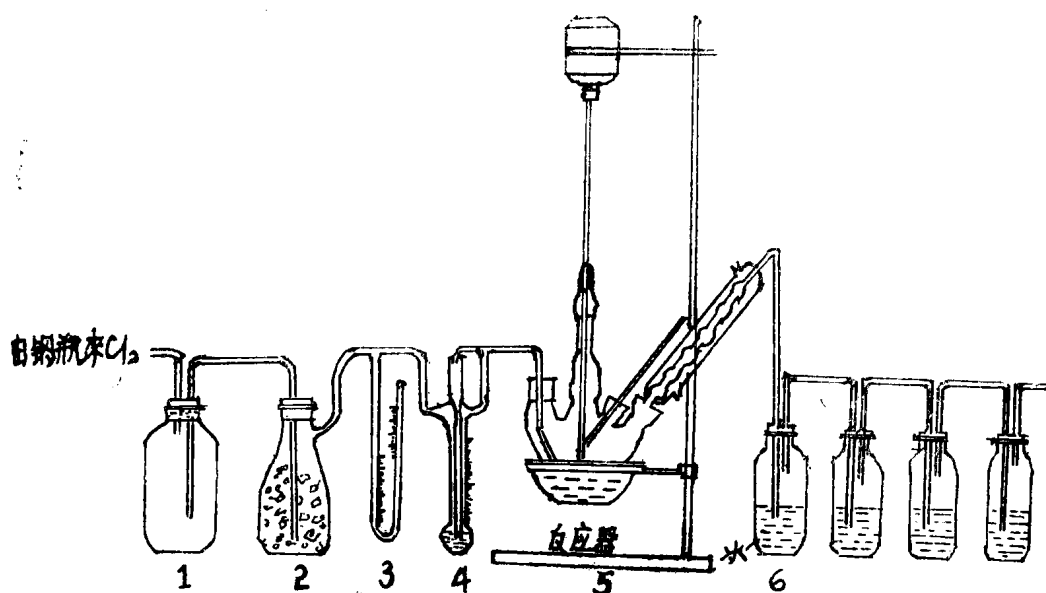


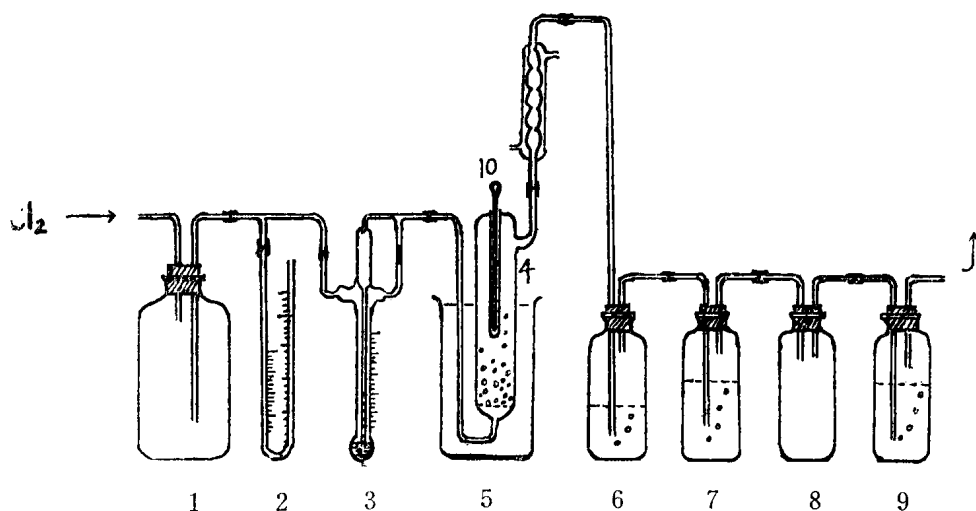
图 3. 2,3—二氯丙烯釜式液相催化氯化反应装置图

1、缓冲瓶 2、干燥塔 3、压力表 4、锐孔流量计 5、反应器 6、吸收瓶

方法 2:

实验装置如图 2 所示, 采用柱状管式反应器, 底部镶接有烧结玻璃板(或聚四氟乙烯分布板), 以保证氯气分布均匀。反应器内盛原料 2,3-二氯丙烯及适量催化剂。外浴用石蜡油加热, 当温度达到 85℃ 左右时, 徐徐通入氯气, 通过流量计调节氯气流量进行氯化反应。反应生成的盐酸气用水吸收, 未反应的氯气用碱吸收。反应终止后, 滤去催化剂, 滤液加碱中和后进行蒸馏, 得无色(或淡黄色)液体产品。

装置图:



1、缓冲瓶 2、压力表 3、锐孔流量计 4、反应器 5、油浴
6、7 HCl吸收瓶 8、安全瓶 9、氯气吸收瓶 10、温度计

图 4. 2,3-二氯丙烯管式液相催化氯化反应装置图

方法 3:

按文献[11]方法, 制得混合氯代烃, 将混合氯代烃装入石英烧瓶, 在 50—55℃ 紫外光照射下通氯反应, 反应完后, 取出液体产品, 经水洗、5% 碳酸钠洗涤, 再用水洗至中性, 用无水氯化钙干燥, 得淡黄色液体产品。

四、分析方法

按文献[42]方法, 用 SP—2305E 型色谱仪分析产品。

结 果 与 讨 论

一、傅氏催化剂对 2,3-二氯丙烯氯化反应的影响及其相对活性

为了考察不同的傅氏催化剂对反应的影响, 选择了无水三氯化铝、无水三氯化铁、铁

表1 催化剂品种对产品组成的影响

编 号	投 料				催 化 剂			反 应 时 间 (小时)	反 应 温 度 (℃)	产 品 组 成			
	2,3-二氯丙烯		Cl ₂		品 种	重 量 (克)				相 当 于 二 氯 丙 烯 重 量 (%)	1,2,2,3,— 四 氯 丙 烷 (%)	1,1,2,2,3- 五 氯 丙 烷 (%)	1,2,2,3,— +1,1,2,2,3- Ta (%)
LCR1—08	98	61	99.5	58.6	无水AlCl ₃	0.55	0.9	4	85±1	37.0	59.5	96.5	
LCR1—06	"	"	"	"	无水FeCl ₃	"	"	"	"	44.0	38.5	82.0	
LCR1—05	"	"	"	"	铁粉	"	"	"	"	55.5	30.4	85.9	
LCR1—06	"	"	"	"	SbCl ₅	"	"	"	"	58.2	26.1	84.3	
LCR1—05	"	"	"	"	SbCl ₃	"	"	"	"	62.5	20.4	82.9	

表 2 催化剂量对产品组成的影响

编 号	投 料				催 化 剂		反 应 时 间 (小时)	反 应 温 度 (℃)	产 品 组 成			
	2,3-二氯丙烯		Cl ₂	品 种	重 量 (克)	相当于一 二氯丙 烯重量 (%)			1,2,2,3- 四 氯 丙 烷 (%)	1,1,2,2,3- 五 氯 丙 烷 (%)	1,2,2,3-Ta +1,1,2,2,3- Ta总计(%)	
	纯度 (%)	重 量 (克)					纯度 (%)	重 量 (克)				
LCR1—60	98	61	99.5	58.6	无水AlCl ₃	0.62	1	4	85±1	38.5	56.0	94.5
LCR1—61	"	"	"	"	"	0.55	0.9	"	"	37.0	59.0	96.0
LCR1—62	"	"	"	"	"	0.46	0.75	"	"	56.5	30.1	86.6
LCR1—63	"	"	"	"	"	0.36	0.6	"	"	60.2	28.0	88.2
LCR1—64	"	"	"	"	"	0.24	0.4	"	"	58.8	29.1	87.9