

加热回流至无氯化氢气体放出, 停止通氯气, 冷却后析出白色固体, 抽滤, 滤液减压浓缩、冷却、抽滤, 合并两次滤饼, 用石油醚(b. p. 60—90°C) 重结晶, 得 71.0 g 白色固体, 产率 90.7%, m. p. 109—110°C (文献<sup>[2]</sup>值 110°C)。

IR( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1406, 1195, 853, 790, 725 $\text{cm}^{-1}$ 。  
<sup>1</sup>HNMR( $\delta$ , ppm): 8.0(s, ArH)

## 2. 对苯二甲酰氯的制备

250 ml 单颈圆底烧瓶中加入 31.3 g (0.1 mol) 1,4-二(三氯甲基)苯, 16.6 g (0.1 mol) 对苯二甲酸及 100 ml 四氯乙烷, 再加入催化量的三氯化铁, 装上回流冷凝管及气体吸收装置, 搅拌, 加热回流至无氯化氢气体放出为止。冷却, 水泵减压蒸去四氯乙

烷, 残留物用油泵减压蒸馏收集 112—114°C/133 Pa 馏份, 得 33.3 g 对苯二甲酰氯白色固体, 产率 80.0%, m. p. 80—82°C (文献<sup>[1]</sup>值: 83—84°C)。

IR( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3080, 1760, 1725, 1495, 1410, 1400, 1310, 1195, 850, 650。

<sup>1</sup>HNMR( $\delta$ , ppm): 8.3(s, ArH)

## 参 考 文 献

- [1] 化学工业部科学技术情报研究所, “世界精细化工手册(续编)”, 煤炭工业出版社, 1117 (1986)。
- [2] Harvey, D. G., et al., J. Appl. Chem., 4,319 (1954)。
- [3] Berend, L., Herms, P., J. Prak. Chem., 74,123 (1906)。

# 合成除草醚的有效方法

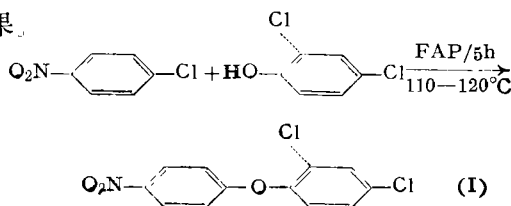
廖联安 郭奇珍 张洪奎 陈明德 (厦门大学化学系, 福建 361005)

除草醚(NITROFEN)是六十年代美国 Rohm & Hass 公司<sup>[1]</sup>发展的选择性触杀型除草剂, 化学名称为 2,4-二氯-4'-硝基二苯醚 [2,4-dichlorophenyl-4'-nitrophenyl ether] (I)。纯品为奶油色针状结晶, 熔点 70—71°C。不溶于水, 溶于乙醇、甲苯等有机溶剂。工业品为黄褐色固体, 初熔点为 54—57°C<sup>[2]</sup>。属于输导型除草剂, 适用于水稻、花生、大豆、棉花和油菜等及菜、桑、果园等, 防除稗草、鸭舌草、三棱草、碱草和多年生杂草, 是我国目前生产和使用量都较大的除草剂品种之一。

已报道的除草醚合成方法, 通常是在氮气保护下, 从 2,4-二氯苯酚与氢氧化钾反应生成酚钾, 再与对硝基氯苯在 150—170°C 下反应 6 小时。或用碳酸钾代替氢氧化钾, 在 208—210°C 下反应<sup>[3]</sup>。亦可在季铵盐存在

下, 在压力釜中于 150—165°C 反应<sup>[4]</sup>。上述方法均存在反应温度高(工业化工艺系在熔融状态反应, 反应温度约 190—200°C)、工艺不安全、产品颜色深、收率不理想的缺点。

FAP (KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PEG 4000) 是作者设计的新型附载型氟离子试剂<sup>[5,6]</sup>, 它具有很强的碱性和弱的亲核性, 可催化许多有机反应在温和的条件下进行, 具有良好的催化活性和反应选择性, 且易于贮存和易于循环再生使用, 是优良的“环境催化剂”。因此, 作者采用 FAP 为缚酸剂, 进行了除草醚及其同系物间草醚的合成新方法研究, 得到了满意的结果。



## 实 验 部 分

对硝基氯苯和 2,4-二氯苯酚均为工业品,含量 98%;FAP 为自制催化剂;其余化学品均为化学纯试剂。熔点用 Yanaco MP-500 型微量熔点测定仪测定,IR 谱用 5 DX-FT-IR 仪测定(溴化钾压片);<sup>1</sup>HNMR 谱用 Varian FT-80A 仪测定(CCl<sub>4</sub>, TMS 内标);元素分析用 Perkin-Elmer 240C 仪测定。

在装有温度计和回流冷凝管的 500ml 三口瓶中,加入 52 g (0.33 mol) 对硝基氯苯,49 g (0.30 mol) 2,4-二氯苯酚,加热,开动搅拌,至内温 110°C 时,加入 45 g FAP,然后在 110—120°C 保温反应 5 小时。停止加热,稍冷后,用 5×50 ml 甲苯提取;残渣即 FAP,经 200°C/13.3 Pa 活化过夜,可循环使用。合并甲苯液,蒸馏回收甲苯,残余物加入 30 ml 5% NaOH 后,进行水汽蒸馏,除去未反应的对硝基氯苯。冷却,分出固体物,水洗,用乙醇重结晶,得浅黄色针状结晶 66.5 g,产率 78%,熔点 70—71°C,与文献值一致;产品的 IR 谱和 <sup>1</sup>HNMR 谱与标准品相吻合;产品的元素分析结果如下(分析值/计算值): C, 50.65/50.73; H, 2.57/2.48; Cl, 24.90/24.99。综上分析结果,确证产物的化学结构为 2,4-二氯-4'-硝基二苯醚,即除草醚(NITROFEN)(I)。

## 结 果 与 讨 论

2,4-二氯苯酚与稍过量的对硝基氯苯,在 FAP 存在下,可在较低的反应温度下顺利反应生成除草醚(I),产品颜色很浅,纯度高,熔点与文献值吻合。从表可看到,反应温度以 110—120°C 为宜,添加催化量的氯化亚铜(0.2 g/10 mmol 底物),可进一步提高产率。而应用相转移催化方法,无论在固-液或在液-液条件下,结果均不理想。反应使用过的 FAP,经洗涤,干燥、真空活化,可循环

再生使用;连续使用 15 批次的结果表明,再生的 FAP 对实验结果基本上不影响。

表 除草醚(I)的合成工艺条件与产率

No.	反 应 条 件	产率*(%)	m. p. *(°C)
1	FAP/110—120°C/5h	78	70—71
2	FAP/110—160°C/5h	54	69—73
3	FAP/90—100°C/5h	63	69—71
4	FAP—CuCl/110—120°C/5h	85	70—71
5	KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /110—120°C/5h	62	69—72
6	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /PEG4000/100—110°C/5h	58	67—70
7	TEBAC/50% NaOH/80—90°C/4h	54	66—69
8	TBAB/50% NaOH/100—110°C/8h	22	73—78

\* 乙醇重结晶后结果

对反应条件的优化研究表明,最佳的 FAP 用量为 1.5 g/10 mmol 底物(2,4-二氯苯酚),最佳的反应时间为 5 小时,反应温度为 110—120°C;添加 0.2 g CuCl/10 mmol 底物,可进一步提高产率。

用以上方法制得间草醚(间甲酚与对硝基氯苯反应),产率 72%;添加 CuCl 后,产率 78%;产品为黄色结晶,熔点 65—66°C,与文献一致<sup>[7]</sup>;同样,间草醚的化学结构得到 IR, <sup>1</sup>HNMR 和元素分析的确证。

综上所述,本研究提供了一种在较低温度下有效地合成二苯醚类除草剂的新方法。

## 参 考 文 献

- [1] Rohm & Hass Co., USP 3080225(1960).
- [2] 化工部农药工业科技情报中心站编,《农药商品手册》,P255~258。(1992)。
- [3] 王元正,化学世界,26(5),171(1985)。
- [4] 吴立城等,农药,(1),18(1987)。
- [5] 廖联安,郭奇珍,化学试剂,(2),118(1990)。
- [6] Liao Lian-An et al., Ch. Chem. Lett. 3(3), 159(1992)。
- [7] Tomits, M. et al., J. Pharm. Soc. Jpn., 74(10), 1065(1954)。