



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102952089 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201210399523. 9

潘忠稳等. “苯嗪草酮的合成”. 《农药》. 2007, 第 46 卷 (第 3 期), 166-167, 175.

(22) 申请日 2012. 10. 19

审查员 旭昀

(73) 专利权人 江苏省农用激素工程技术研究中心有限公司

地址 213022 江苏省常州市新北区圩塘化工区长江北路 1218 号

(72) 发明人 孙永辉 孔繁蕾 张元元 史跃平
高建红 曹伟

(74) 专利代理机构 常州市江海阳光知识产权代理有限公司 32214

代理人 孙晓晖

(51) Int. Cl.

C07D 253/07(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4480092 A, 1984. 10. 30,

JP 平 1-275546 A, 1989. 11. 06, 实施例 1-2.

EP 1044976 A1, 2000. 10. 18,

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

苯嗪草酮的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种苯嗪草酮的制备方法, 它是向反应装置中加入作为原料的 2-乙酰肼脒-2-苯基-乙酰肼、极性有机溶剂、相转移催化剂以及吸水剂, 升温至回流进行脱水环化反应, 取样进行 HPLC 分析, 至 2-乙酰肼脒-2-苯基-乙酰肼转化率达 99% 以上结束反应; 反应结束后, 降温至 0℃ 以下过滤, 滤饼经水洗、干燥后得到苯嗪草酮; 所述相转移催化剂为四丁基溴化铵或者苄基三乙基氯化铵。本发明的方法反应时间较短, 收率较高, 能耗较低, 生产成本较低。

1. 一种苯嗪草酮的制备方法,它是由 2-乙酰肼脒-2-苯基-乙酰肼在极性有机溶剂以及吸水剂的存在下,升温至回流进行脱水环化反应得到;其特征在于:还包括在升温前加入相转移催化剂,所述相转移催化剂为四丁基溴化铵或者苄基三乙基氯化铵;所述的脱水环化反应时间为 4h ~ 8h;

所述吸水剂为无水苯甲酸钠;所述的 2-乙酰肼脒-2-苯基-乙酰肼与所述的无水苯甲酸钠的摩尔比为 3 : 1 ~ 1.5 : 1。

2. 根据权利要求 1 所述的苯嗪草酮的制备方法,其特征在于:所述的 2-乙酰肼脒-2-苯基-乙酰肼与所述的相转移催化剂的重量比为 10 : 1 ~ 100 : 1。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的苯嗪草酮的制备方法,其特征在于:所述的极性有机溶剂为乙醇、丙醇、丁醇中的一种;所述的 2-乙酰肼脒-2-苯基-乙酰肼与所述的极性有机溶剂的重量比为 1 : 2 ~ 1 : 5。

苯嗪草酮的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种除草剂的制备方法,具体涉及一种苯嗪草酮的制备方法。

背景技术

[0002] 苯嗪草酮(metamitron)的化学名称为4-氨基-3-甲基-6-苯基-1,2,4-三嗪-5(4H)-酮。它是拜耳公司在1975年开发的一种低毒、低残留的除草剂,属三嗪酮类选择性芽前除草剂,主要通过植物根部吸收,再输送到叶子内,通过抑制光合作用的希尔反应而起到杀草作用。可防除单、双子叶杂草,是一种应用于防除甜菜田禾本科和阔叶杂草的除草剂,主要用于旱地作物,如玉米、甜菜等作物的田间除草,还可以防治黎龙葵、繁缕、野芝麻、早熟禾等多种杂草。

[0003] 目前合成苯嗪草酮的主要路线如下:先由苯甲酰甲酸甲酯与乙酰肼反应得到2-乙酰肼基苯甲酰甲酸甲酯,然后由2-乙酰肼基苯甲酰甲酸甲酯与水合肼反应得到2-乙酰肼脒-2-苯基-乙酰肼,最后由2-乙酰肼脒-2-苯基-乙酰肼经脱水环化反应得到苯嗪草酮。

[0004] 对于该路线中的最后一步,也即2-乙酰肼脒-2-苯基-乙酰肼的脱水环化反应,《化工中间体》2010年第04期第50页公开了一种采用正丁醇为溶剂,采用无水乙酸钠为吸水剂,升温回流反应16h,经后处理得到苯嗪草酮,收率为88.1%。该文献的方法的不足在于:(1)收率较低,不到90%。(2)反应时间较长,能耗较大。(3)采用无水乙酸钠作为吸水剂,不仅用量较大(无水乙酸钠过量),增加成本,而且吸水效果也不是很理想。

[0005] 美国专利文献US4057546A也公开了上述2-乙酰肼脒-2-苯基-乙酰肼的脱水环化反应,包括实验室制法和工业制法。其中实验室制法是采用乙醇为溶剂,升温回流反应12h,经后处理得到苯嗪草酮,其理论收率只有76%。另外,可通过加入吸水剂无水乙酸钠,将理论收率提高至92%。而工业制法则是采用正丙醇为溶剂,采用无水乙酸钠为吸水剂,在95℃~100℃的温度下搅拌反应12h,其理论收率只有69%。该文献的方法的不足在于:(1)虽然该方法写到通过加入吸水剂可将理论收率提高至92%,但是一方面大量的实验结果表明,该方法的脱水环化反应特别困难,实际收率均不到63%,含量不到78%,因此92%的理论收率不太可信;另一方面,从其工业制法的收率以及不加吸水剂的收率来看,该92%的收率就更加不可信了。(2)反应时间较长,能耗较大。(3)采用无水乙酸钠(包括无水碳酸钠和无水硫酸钠)作为吸水剂,不仅用量较大(吸水剂与2-乙酰肼脒-2-苯基乙酰肼的摩尔比为1:1~1.2:1,偏过量),增加成本,而且吸水效果也不是很理想。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于解决上述问题,提供一种收率较高、反应时间较短、能耗较低、成本较低的苯嗪草酮的制备方法。

[0007] 实现本发明目的的技术方案是:一种苯嗪草酮的制备方法,它是由2-乙酰肼脒-2-苯基-乙酰肼在极性有机溶剂、相转移催化剂以及吸水剂的存在下,升温至回流进行

脱水环化反应 4h ~ 8h 得到。所述相转移催化剂为四丁基溴化铵或者苄基三乙基氯化铵。

[0008] 具体方法如下：向反应装置中加入作为原料的 2-乙酰肼脘-2-苯基-乙酰肼、极性有机溶剂、相转移催化剂以及吸水剂，升温至回流进行脱水环化反应（回流反应时间为 4h ~ 8h），取样进行 HPLC 分析，至 2-乙酰肼脘-2-苯基-乙酰肼转化率达 99% 以上结束反应。反应结束后，降温至 0℃ 以下过滤，滤饼经水洗、干燥后得到苯嗪草酮。

[0009] 所述吸水剂为无水苯甲酸钠，所述的 2-乙酰肼脘-2-苯基乙酰肼与所述的无水苯甲酸钠的摩尔比为 3 : 1 ~ 1.5 : 1。

[0010] 所述的 2-乙酰肼脘-2-苯基乙酰肼与所述的相转移催化剂的重量比为 10 : 1 ~ 100 : 1。

[0011] 所述的极性有机溶剂为乙醇、丙醇、丁醇中的一种；所述的 2-乙酰肼脘-2-苯基乙酰肼与所述的极性有机溶剂的重量比为 1 : 2 ~ 1 : 5。

[0012] 本发明具有的积极效果：(1) 本发明的方法通过加入相转移催化剂，从而大大缩短了回流反应时间，这样既有利于提高原料的转化率，提高收率，而且还能降低能耗。(2) 本发明的方法采用无水苯甲酸钠作为吸水剂，这样吸水效果更好，而且无水苯甲酸钠的用量也较少，这样还降低了生产成本。

具体实施方式

[0013] (实施例 1)

[0014] 本实施例的苯嗪草酮的制备方法如下：

[0015] 在装有温度计和回流冷凝管的 500mL 反应瓶中加入 44g 的 2-乙酰肼脘-2-苯基-乙酰肼 (0.2mol)、200mL 的乙醇、14.4g 的无水苯甲酸钠 (0.1mol) 以及 2g 的四丁基溴化铵，升温至回流（回流温度在 80℃ 左右）进行脱水环化反应 6h，取样 HPLC 分析，2-乙酰肼脘-2-苯基-乙酰肼的转化率在 99% 以上。

[0016] 先自然冷却至环境温度，然后再用冰盐水冷却至 0℃ 以下，过滤至干，滤液经处理后可循环套用，滤饼经水洗、烘干得到 38.4g 的苯嗪草酮，纯度为 98% (HPLC)，收率为 95%。

[0017] (实施例 2 ~ 实施例 9)

[0018] 各实施例的方法与实施例 1 基本相同，不同之处见表 1。

[0019] 表 1

	无水苯甲酸钠	极性有机溶剂	相转移催化剂	反应时间	产物重量	纯度	收率
实施例 1	14.4g, 0.1mol	乙醇 200mL	四丁基溴化铵 2g	6h	38.4g	98%	95%
实施例 2	14.4g, 0.1mol	乙醇 200mL	四丁基溴化铵 1g	8h	37.2g	98%	92%
实施例 3	14.4g, 0.1mol	乙醇 200mL	四丁基溴化铵 3g	4h	37.6g	97%	93%
实施例 4	14.4g, 0.1mol	乙醇 200mL	苄基三乙基氯化铵 2g	6h	38.0g	98%	94%
实施例 5	14.4g, 0.1mol	乙醇 150mL	四丁基溴化铵 2g	6h	37.8g	96%	93%
实施例 6	14.4g, 0.1mol	乙醇 250mL	四丁基溴化铵 1g	8h	37.2g	98%	92%
实施例 7	14.4g, 0.1mol	正丁醇 200mL	四丁基溴化铵 2g	6h	37.6g	97%	93%
实施例 8	14.4g, 0.1mol	异丙醇 200mL	四丁基溴化铵 2g	6h	37.2g	97%	92%
实施例 9	21.6g, 0.15mol	乙醇 200mL	四丁基溴化铵 2g	6h	38.0g	98%	94%

[0020] (对比例 1 ~ 对比例 4)

[0021] 各对比例的方法与实施例 1 基本相同，不同之处见表 2。

[0022] 表 2

	吸水剂	相转移催化剂	反应时间	产物重量	纯度	收率
对比例 1	14.4g 无水苯甲酸钠, 0.1mol	无	16h	35.6g	97%	88%
对比例 2	8.2g 无水乙酸钠, 0.1mol	无	20h	34.0g	95%	84%

对比例 3	8.2g 无水乙酸钠、0.1mol	四丁基溴化铵 2g	9h	36.8g	97%	91%
对比例 4	17.2g 无水乙酸钠、0.21mol	四丁基溴化铵 2g	6h	37.6g	96%	93%

[0023] 由表 2 可以看出,在没有相转移催化剂的情况下,反应时间较长,收率较低。而且无水乙酸钠的效果要比无水苯甲酸钠差。另外,即使加入相转移催化剂,采用无水乙酸钠的效果也不是很好,只有当无水乙酸钠过量时,效果才略有改进。