

· 研究简报 ·

单嘧磺酯钠盐的合成及除草活性

寇俊杰, 鞠国栋, 李正名*

(南开大学 农药国家工程研究中心, 天津 300071)

摘要:单嘧磺酯是新型超高效磺酰脲类除草剂, 为了寻找生物活性与之相当、环境友好的同类药剂, 室温条件下用单嘧磺酯与氢氧化钠在水中反应合成了单嘧磺酯钠盐, 其结构经核磁共振氢谱、红外、质谱及元素分析确认。室内生物测定结果显示, 单嘧磺酯钠盐与其母体单嘧磺酯对马唐 *Digitaria ciliaris*、稗草 *Echinochloa crusgalli*、苋菜 *Amaranthus retroflexus* 和藜 *Chenopodium aldim* 的除草活性基本相当。

关键词:单嘧磺酯钠盐; 磺酰脲类除草剂; 除草活性

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2013.03.19

中图分类号: 623.626; S482.46

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2013)03-0356-03

Synthesis and herbicidal activity of sodium monosulfuron-ester

KOU Junjie, JU Guodong, LI Zhengming*

(National Pesticide Engineering Research Center, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Monosulfuron-ester is a patented novel sulfonylurea herbicide with ultra-low dosage of application. In order to improve its environmental property, sodium monosulfuron-ester was synthesized by reaction of monosulfuron-ester and sodium hydroxide in water at room temperature; the structure was confirmed by ¹H NMR, IR, MS and elemental analysis. Its herbicidal activity was compared with monosulfuron-ester by greenhouse bioassay using *Digitaria ciliaris*, *Echinochloa crusgalli*, *Amaranthus retroflexus* and *Chenopodium aldim* which indicated that the two compounds have the same level of herbicidal activity.

Key words: sodium monosulfuron-ester; sulfonylurea herbicide; herbicidal activity

单嘧磺酯(monosulfuron-ester), 化学名称为 *N*-[2'-(4-甲基)-嘧啶基]-2-甲氧羰基苯磺酰脲, 是南开大学继单嘧磺隆(monosulfuron)产业化开发后创制的另一个超高效除草剂^[1-3], 可用于防除冬小麦和春小麦田的杂草。在河南、河北、青海等省市的田间试验表明, 该药在有效成分 15~22.5 g/hm² 剂量下对藜 *Chenopodium aldim*、萹蓄 *Polygonum aviculare*、芥菜 *Brassica juncea*、播娘蒿 *Descurainia sophia* Schur.

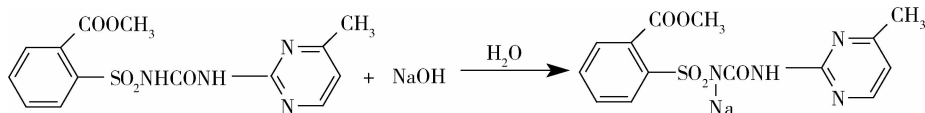
等杂草的防效好, 对后茬玉米和大豆等安全^[4]。

单嘧磺酯原药本身不溶于水, 在大多数有机溶剂中的溶解度差, 这使其剂型的研究开发受到了一定的限制, 目前推广使用的剂型仅有 10% 的可湿性粉剂。为了进一步开发水基型、对环境友好的单嘧磺酯新剂型, 改善药剂的环境行为, 笔者合成了单嘧磺酯钠盐, 并采用毒土法对其室内除草活性进行了对比分析。目标化合物的合成路线见 **Scheme 1**。

收稿日期: 2013-02-19; 修回日期: 2013-03-07.

作者简介: 寇俊杰, 男, 高级工程师, 主要从事农药剂型和推广研究, **E-mail:** kjj@nankai.edu.cn; * 李正名, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 教授, 中国工程院院士, 主要从事有机化学和农药化学领域的研究, **E-mail:** zml@nankai.edu.cn

基金项目: 农业科技成果转化资金项目(2010GB23600658).



Scheme 1

1 材料与方法

1.1 药剂及仪器

单嘧磺酯 (monosulfuron-ester) 原药, 纯度 > 98% (天津市绿保农用化学科技开发有限公司生产)。X-4 数字显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司, 温度计未校正); BRUKER-ACP300 核磁共振仪; Yanaco CHN COROER MT-3 型元素分析仪; Thermo Finnigan LCQ advantage 液-质联用仪。

1.2 单嘧磺酯钠盐的合成

将 17.5 g (0.05 mol) 单嘧磺酯和 2.0 g (0.05 mol) 氢氧化钠粉末加入到 60 mL 水中, 室温搅拌使溶液呈淡黄色, 过滤, 滤液脱溶得到淡黄色粉末, 用二甲基亚砜 (DMSO) 重结晶得白色针状晶体。熔点 230 ~ 231 °C, 收率 96%。元素分析 (计算值): C, 45.23% (45.16%); H, 3.50% (3.52%); N, 15.08% (15.05%)。¹H NMR (DMSO-*d*₆), δ: 2.30 (s, 3H, Pyrimidine-CH₃), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 6.80 (d, 1H, Pyrimidine-H), 7.35 ~ 8.03 (m, 4-H, Ph-H), 8.30 (d, 1H, Pyrimidine-H), 8.57 (s, 1H, CO-NH)。IR (溴化钾压片), ν/cm^{-1} : 3 439 (N-H), 3 214 (Ar-H), 1 728 (C=O), 1 650 (Ph-H), 1 595 (Ph-H), 1 317 (ν_{as} SO₂), 1 162 (ν_{s} SO₂); MS 出现相应的 M + 1 峰为 372.96。紫外扫描发现单嘧磺酯钠盐在 200 ~ 300 nm 有紫外吸收, 最大吸收波长在 245.00 和 267.00 nm 处。

1.3 除草活性测定

参照文献[3]的方法进行。准确配制含 5.6 ~

360 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 系列梯度浓度单嘧磺酯和单嘧磺酯钠盐的毒土, 混合均匀后种植马唐 *Digitaria ciliaris* 和稗草 *Echinochloa crusgalli*, 于 28 °C 室内培养 11 d, 每天光照 14 h, 黑暗 10 h, 测量马唐鲜重、稗草鲜重及株高, 分别计算抑制率, 根据浓度对数和相应的几率值计算 EC₅₀ 值及其 95% 置信限。

准确配制含 0.17 ~ 13.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 系列梯度浓度单嘧磺酯和单嘧磺酯钠盐的毒土, 混合均匀后种植苋菜 *Amaranthus retroflexus* 和藜 *Chenopodium aldim*, 于 25 °C 日光温室培养 20 d, 测量平均株鲜重, 计算 EC₅₀ 值及其 95% 置信限。

2 结果与讨论

2.1 单嘧磺酯钠盐的合成

据文献[5-7]报道, 磺酰脲类化合物钠盐的合成主要是由磺酰脲在卤代烃类溶剂中与氢氧化钠粉末反应, 或者先合成中间体磺酰胺钠盐再与杂环异氰酸酯合成磺酰脲钠盐。前者一般要消耗大量的溶剂, 且钠盐纯度不高; 而后者需分步合成, 成本较高。结合单嘧磺酯自身的特点, 笔者按本文中的方法合成了单嘧磺酯钠盐, 其结构经 ¹H NMR、IR、MS 和元素分析确认。该合成方法简便且成本低, 有利于产业化生产。

2.2 除草活性

与单嘧磺酯一样, 单嘧磺酯钠盐对单、双子叶靶标杂草均有很高的活性, 二者的 EC₅₀ 值差异不大。因此, 将单嘧磺酯钠盐化后, 其除草剂活性保持不变。其他环境行为参数的研究正在进行中。

表 1 单嘧磺酯和单嘧磺酯钠盐除草活性比较

Table 1 Comparison of herbicide activity as influenced by monosulfuron-ester and sodium monosulfuron-ester

杂草	除草剂	检测指标	EC ₅₀ (95% CL) / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回归方程	R ²
Weed	Name of compound	Detection indicator		Regression equation	
稗草 <i>Echinochloa crusgalli</i>	单嘧磺酯	株高	36.40 (19.2 ~ 52.8)	$y = 1.349 0x + 6.196 3$	0.97
	单嘧磺酯钠盐	Shoot height	43.40 (24.4 ~ 60.2)	$y = 1.325 0x + 6.074 2$	0.96
	单嘧磺酯	鲜重	54.30 (31.2 ~ 76.6)	$y = 1.215 6x + 5.866 8$	0.96
	单嘧磺酯钠盐	Fresh weight	61.30 (35.0 ~ 83.7)	$y = 1.205 1x + 5.794 7$	0.96

续表(Continued)

杂草 Weed	除草剂 Name of compound	检测指标 Detection indicator	EC ₅₀ (95% CL)/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回归方程 Regression equation	R ²
马唐 <i>Digitaria ciliaris</i>	单嘧磺酯 Monosulfuron-ester	鲜重 Fresh weight	22.20(13.6~29.7)	$y = 1.2134x + 6.3326$	0.98
	单嘧磺酯钠盐 Sodium monosulfuron-ester		27.90(16.1~33.0)	$y = 1.2622x + 6.2678$	0.96
反枝苋 <i>Amaranthus retroflexus</i>	单嘧磺酯 Monosulfuron-ester	鲜重 Fresh weight	2.83(1.59~4.75)	$y = 0.9848x + 4.5557$	0.96
	单嘧磺酯钠盐 Sodium monosulfuron-ester		2.80(1.59~4.90)	$y = 0.9226x + 4.5880$	0.99
藜 <i>Chenopodium aldim</i>	单嘧磺酯 Monosulfuron-ester	鲜重 Fresh weight	5.04(3.33~7.51)	$y = 1.1797x + 4.1717$	0.99
	单嘧磺酯钠盐 Sodium monosulfuron-ester		4.59(2.99~6.62)	$y = 1.2283x + 4.1884$	0.95

常温下单嘧磺酯钠盐在水中的溶解度约为 50 g/L, 这给将该药加工成对环境友好的可溶性粉剂或水剂等剂型提供了很好的条件。

参考文献(Reference):

- [1] 李正名, 贾国峰, 王玲秀, 等. 新型磺酰脲类化合物除草剂: CN 1106393 [P]. 1994-12-07.
LI Zhengming, JIA Guofeng, WANG Lingxiu, et al. Preparation of *N*-(phenylsulfonyl)-*N'*-pyrimidinylurea compounds as herbicides; CN 1106393 [P]. 1994-12-07. (in Chinese)
- [2] 范志金, 钱传范, 陈俊鹏, 等. 单嘧磺隆对小麦的安全性及在麦田除草效果的研究[J]. 中国农学通报, 2003, 19(3): 4-8.
FAN Zhijin, QIAN Chuanfan, CHEN Junpeng, et al. Safety assessment of wheat to monosulfuron and the herbicide efficacy of monosulfuron in wheat (*Triticum aestivum* L.) field [J]. *Chinese Agric Sci Bull*, 2003, 19(3): 4-8. (in Chinese)
- [3] 范志金, 陈俊鹏, 艾应伟, 等. 单嘧磺酯的除草活性及其对玉米

- 的安全性初探[J]. 安全与环境学报, 2004, 4(1): 22-25.
FAN Zhijin, CHEN Junpeng, AI Yingwei, et al. A preliminary study on herbicide activity of monosulfuron-ester and its safety to maize (*Zea mays* L.) [J]. *J Safe Environ*, 2004, 4(1): 22-25. (in Chinese)
- [4] 翁华, 郭青云, 魏有海, 等. 10% 单嘧磺酯 WP 防除春小麦田杂草及对小麦安全性研究[J]. 现代农药, 2008, 7(5): 49-51.
WENG Hua, GUO Qingyun, WEI Youhai, et al. Weed control and safety study of monosulfuron-ester 10% WP on spring wheat fields [J]. *Modern Agrochem*, 2008, 7(5): 49-51. (in Chinese)
- [5] RIEBEL H J, FEST C, KIRSTEN R, et al. Preparing herbicidal sulphonylurea salts; US 5328896 [P]. 1993-04-09.
- [6] MULLER K H. Process for preparing sulphonylurea salts; US 5886176 [P]. 1993-03-01.
- [7] CHEN C C. Process for preparing sulphonylurea salts; EP 0304282A1 [P]. 1988-08-17.

(责任编辑: 金淑惠)

· 会 讯 ·

2013 年即将召开的植保和农药国际会议(二)

- (1) 09 - 12 September * 4th MEETING, IOBC-WPRS WORKING GROUP, INTEGRATED CONTROL OF PLANT FEEDING MITES, Paphos, CYPRUS. Info; M. Stavrinides, M. Stavrinides@cut.ac.cy. www.cut.ac.cy/iobccy
- (2) 08 - 11 October * IOBC - WPRS WORKING GROUP, INTEGRATED PROTECTION IN QUERCUS SPP. FORESTS, L Isle-sur-la-Sorgue, Avignon, FRANCE. Info; J-C. Martin, Jean - Claude. Martin@paca.inra.fr
- (3) 13 - 17 October * IOBC-WPRS WORKING GROUP, INTEGRATED PROTECTION AND PRODUCTION IN VITICULTURE, Ascona, SWITZERLAND. Info; www.agroscope.admin.ch/iobc-2013. A. Calonnec, Calonnec@bordeaux.inra.fr
- (4) 21 - 25 October * IOBC-WPRS GENERAL ASSEMBLY, Lucerne, SWITZERLAND. Info; P. Nicot, Philippe. Nicot@avignon.inra.fr
- (5) 08 - 12 November * 2nd GLOBAL CONFERENCE ON ENTOMOLOGY, Kuching Sarawak, MALAYSIA. Info; www.gce2013.com. info@gce2013.com
- (6) 17 - 20 November * 61st ANNUAL MEETING, ENTOMOLOGICAL SOCIETY OF AMERICA, Austin, TX, USA. Info; esa@entsoc.org
- (7) 25 - 28 November * 19th AUSTRALASIAN PLANT PATHOLOGY CONFERENCE, Auckland, NEW ZEALAND. Info; www.apps2013.co.nz