

## روش مستقیم تهیه علفکش پروپانیل از ۴،۳-دی کلرونیتروبنزن در مقیاس کیلوگرم

محمد غفارزاده\*

تهران - پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

تاریخ دریافت: ۹۱/۰۱/۱۴

تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۳/۲۵

## چکیده:

پروپانیل یکی از موثرترین علفکش‌های مزارع برنج بوده که با روش ارائه شده در این مقاله با راندمان و سهولت بالایی از ۴،۳-دی کلرونیتروبنزن بعد از نیتراسیون آن به ۴،۳-دی کلرونیتروبنزن و احیاء آن با براده آهن در اسید پروپیونیک تهیه شده است. سادگی اجرا، کم بودن تعداد مراحل نسبت به روش‌های قبلی، عدم وجود مراحل مشکل مثل واکنش هیدروژناسیون و عدم استفاده از معرف‌های گران قیمت از مزایای روش گزارش شده می‌باشد.

**واژگان کلیدی:** پروپانیل، سنتز مستقیم، ۴،۳-دی کلرونیتروبنزن، آمیداسیون احیایی

## مقدمه:

پروپانیل یک علفکش قوی است که قبل از سال ۱۹۶۰ میلادی به دنیا معرفی شد که با از بین بردن علف‌های هرز محصولات کشاورزی به خصوص محصولات کشاورزی دولپه‌ای را از علف‌های هرز محافظت می‌کند. این علفکش بطور ویژه در مزارع کشت برنج در آمریکا و کشورهای آسیایی تولید کننده برنج رواج یافت. پروپانیل به طور عمده با مداخله در اعمال فتوسنتزی گیاهان هرز، باعث از بین رفتن آنها می‌شود. اما برنج در مقابل آن آسیب‌پذیری ندارد زیرا دارای مقدار زیادی آنزیم آرپیل‌آسیل‌آمیداز می‌باشد که به خوبی پروپانیل را به ترکیبات غیر سمی متابولیزه می‌کند. [۱]

از این علفکش اختصاصی اولین بار در مزارع کشت برنج در آرکانزاس آمریکا در سال ۱۹۵۹ میلادی استفاده شد. در سال ۲۰۰۱ میلادی هشت میلیون پوند از این علفکش فقط در مزارع ایالات متحده استفاده شد. بیشترین کارایی استفاده از پروپانیل در هنگام کاشتن نشاء برنج در مزارع، و همچنین هنگام غرقاب کردن مزارع برنج می‌باشد. محدودیت برای استفاده از پروپانیل با سرد شدن هوا بیشتر می‌شود زیرا با سرد شدن هوا از تاثیر پروپانیل روی علف‌های هرز کاسته می‌شود. پروپانیل سمیت کمی روی پستانداران دارد اما اگر بلعیده شود سبب بروز علائم بالینی می‌شود.

ترکیبات زیادی وجود دارد که خاصیت علفکشی دارند. از جمله این ترکیبات فنوکسی اسیدهای کلردار و مشتقات مختلف آنها و اوره‌های استخلاف دار بوده که از جمله علفکش‌های بسیار قوی هستند اما بسیاری از این ترکیبات به علت

اختصاصی عمل نکردن در از بین بردن علف‌های هرز، به عنوان استریل کننده موقتی خاک به کار برده شده و پیش از کاشتن محصول مورد استفاده قرار می‌گیرند و به علت اختصاصی عمل نکردن در زمان رشد گیاه مورد نظر نمی‌توان از آنها استفاده کرد. در نتیجه پس از مرحله کاشت همزمان با رشد گیاه، علف‌های هرز هم رشد کرده و موجب پایین آمدن کیفیت رشد گیاه و در نتیجه کیفیت محصول می‌شود. در صورت عدم استفاده از علف‌کش‌های اختصاصی پس از مرحله کاشت گیاه، با روش‌های گران قیمت و وقت‌گیر دستی و مکانیکی علف‌های هرز تا حدی از بین برده می‌شود اما به علت کارا نبودن این روش‌ها، خسارات زیادی از جانب رشد گیاهان هرز به کشاورزان تحمیل می‌شود. پروپانیل علف‌کشی کاملاً اختصاصی بوده و با تأثیر کم روی رستنی‌های دولپه‌ای مثل برنج، علف‌های هرز موجود در مزارع را از بین می‌برد. به دلیل عملکرد خوب آن در از بین بردن علف‌های هرز و اثر کم آن روی گیاهان دولپه‌ای به خصوص برنج، پروپانیل جزء بیست سم برتر مورد استفاده در آمریکا می‌باشد [۲].

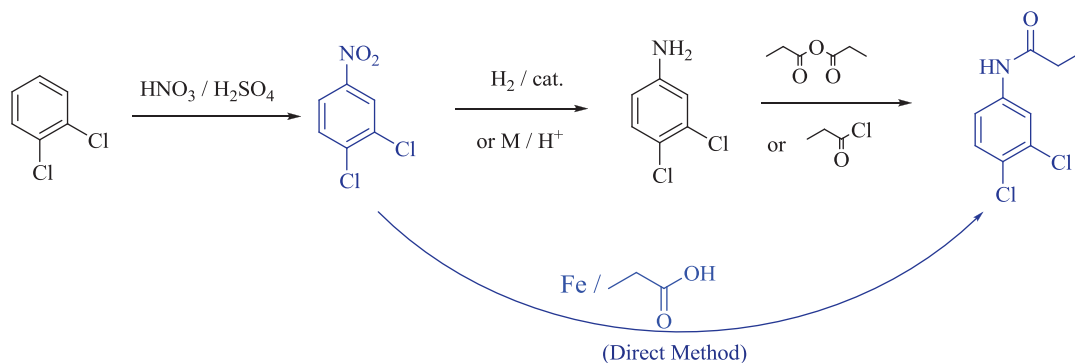
#### هدف:

روش‌های مختلفی برای تهیه پروپانیل ارائه شده است که در اکثر آنها از ماده حدواسط ۴،۳-دی کلرو آنیلین استفاده می‌شود. استراتژی سنتزی برای ۴،۳-دی کلرو آنیلین اکثراً شروع از ماده اولیه ۲،۱-دی کلروبنزن می‌باشد. این ماده با انواع روش‌های بهینه شده نیتراسیون به ۴،۳-دی کلرونیتروبنزن تبدیل شده [۳-۶] و با واکنش‌های احیاء مخصوصاً هیدروژناسیون کاتالیستی در فشار بالا به ۴،۳-دی کلرو آنیلین تبدیل می‌شود. [۷،۸] ۴،۳-دی کلرو آنیلین با انواع پروپیونیل‌کننده‌ها مانند پروپیونیل کلراید، پروپیونیک انیدرید و پروپیونیک اسید و تحت شرایط اختصاصی واکنش تهیه آمیدهای آروماتیک به پروپانیل تبدیل می‌شود [۹-۱۲] (شکل ۱).

همان طوری که توضیح داده شد مرحله کلیدی در تهیه پروپانیل، سنتز ۴،۳-دی کلرو آنیلین و واکنش آن با پروپیونیل‌کننده‌ها بود. تهیه، خالص سازی و نگهداری ۴،۳-دی کلرو آنیلین به دلیل ناپایداری و سهولت اکسیداسیون در هوا دارای مشکلات زیادی است. روش تمیزتر و کاراتر در تهیه آن، استفاده از هیدروژناسیون می‌باشد که نیاز به تجهیزات و راکتورهای فشار بالا (که معمولاً گران قیمت بوده و کار با آنها نیازمند رعایت نکات ایمنی زیادی می‌باشد) و همچنین کاتالیست‌های گران قیمت دارد. از طرفی معرف‌های پروپیونیل‌کننده فعال مثل پروپیونیل کلراید و پروپیونیک انیدرید نیز گران قیمت بوده و روش استفاده از فلز روی و پروپیونیک اسید نیاز به دماهای بالاتر (۱۸۰ درجه سانتیگراد و بالاتر) دارد.

حذف این دو مرحله و جایگزین کردن آن با یک مرحله ملایمتر می‌تواند در اقتصاد تولید علف‌کش پروپانیل بسیار مفید و کارساز باشد. در روش مستقیم ارائه شده در این مقاله (شکل ۱) حذف دو مرحله تهیه ۴،۳-دی کلرو آنیلین و تشکیل آمید با پروپیونیل‌کننده‌های فعال و جایگزین کردن آن با معرف احیاء کننده فلز آهن به جای هیدروژناسیون در حلال و واکنشگر

پروپیونیک اسید در یک مرحله و با بازده بالا انجام شده است. روش کار بسیار ساده بوده و محصول به دست آمده دارای خلوص کافی جهت استفاده به عنوان محصول تکنیکال پروپانیل می‌باشد. این روش مثالی از واکنش آمیداسیون احیایی ترکیبات نیترو آروماتیک به آمیدها می‌باشد.



شکل ۱. مراحل تشکیل پروپانیل از ۲،۴-دی‌کلروبنزن به روش‌های معمولی و روش مستقیم آمیداسیون احیایی.

مزیت دیگر این روش سهولت افزایش مقیاس آن می‌باشد. همانطوریکه مشخص است افزایش مقیاس واکنش‌های فشار بالا، خصوصاً واکنش هیدروژناسیون به دلیل ملاحظات طراحی و ساخت راکتورهای تحت فشار بسیار پرهزینه و کارکردن با چنین سیستم‌هایی همراه با مشکلات زیاد ایمنی می‌باشد. در این پروژه افزایش مقیاس تولید به دلیل عدم استفاده از راکتور تحت فشار بالا تنها به فاکتور افزایش حجم راکتور و شارژ مواد واکنش دهنده بیشتر بدون هرگونه ملاحظات خاص مربوط می‌باشد.

### بخش تجربی:

#### واکنش نیتراسیون ۲،۴-دی‌کلروبنزن توسط مخلوط نیتریک و سولفوریک اسید:

مقدار ۱ لیتر سولفوریک اسید ۹۸٪ تجاری و ۱ لیتر نیتریک اسید ۶۵٪ تجاری به آرامی در یک ارلن ۳ لیتری مخلوط تهیه شده و پس از سرد شدن مخلوط اسید به قیف افزایش یافته منتقل می‌شود. در یک بشر ۵ لیتری مجهز به همزن مکانیکی مقدار ۷۰۰ میلی لیتر ۲،۴-دی‌کلروبنزن اضافه شده و همراه همزدن شدید مقدار ۲ لیتر مخلوط اسید با سرعتی که دمای واکنش همواره زیر ۶۰ درجه سانتی‌گراد باقی بماند اضافه می‌شود. (با توجه به اینکه اضافه شدن مخلوط اسید به ۲،۴-دی‌کلروبنزن گرمازا است، برای جلوگیری از بالا رفتن دمای واکنش در هنگام افزایش اسید از حمام آب سرد استفاده می‌شود). پس از اتمام افزایش مخلوط اسید، دمای واکنش تا ۷۵ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شده و به مدت ۲ ساعت در این دما نگهداشته می‌شود. سپس مخلوط واکنش در یک بشر ۱۰ لیتری روی مقدار دو برابر حجم خود یخ خرد شده ریخته شده و به شدت همزده می‌شود. جامدات زرد رنگ به دست آمده تحت خلاء صاف شده و روی صافی با مقدار ۲ لیتر آب شستشو داده می‌شود. برای خالص‌سازی بیشتر محصول به دست آمده از متانول جهت کریستال‌گیری استفاده می‌شود. بازده واکنش ۹۴٪ می‌باشد.

طیف جرمی و  $^1H-NMR$  ۴۳-دی کلرونیتروبنزن:

Mass (EI): m/z , 191, 193, 195( $M^+$ ,  $M^+2$ ,  $M^+4$ , 2%, 12%, 2%), 161, 163 (20%, 12%), 145, 147(40%, 30%), 133, 135 (35%, 30%), 109, 111(55%, 15%), 74, 75(80%, 45%), 46(60%), 30(100).  $^1H-NMR$ : (400 MHz, Acetone),  $\delta$ : 7.93 (d, 1H), 8.19(q, 1H), 8.44 (d, 1H)

## تهیه پروپانیل (۴۳-دی کلروپروپانیلید) به طور مستقیم از ۴۳-دی کلرونیتروبنزن:

در یک بالن ۵ لیتری مجهز به محفظه تغذیه کننده مواد جامد، کندانسور و همزن مکانیکی مقدار ۷۵۰ گرم (۳/۹ مول) ۴۳-دی کلرونیتروبنزن و ۲ لیتر پروپیونیک اسید تجاری ریخته و حرارت داده می‌شود تا رفلکس شود. به آرامی مقدار ۶۶۰ گرم (۱۱/۸ مول) پودر آهن به طور پیوسته اضافه می‌شود طوری که جوشیدن محتویات بالن خیلی شدید نباشد. پس از اتمام افزایش محتویات ظرف واکنش به مدت ۴ ساعت دیگر رفلکس می‌شود. محتویات راکتور سرد شده و به یک بشر ۱۰ لیتری که حاوی مقدار ۲ لیتر محلول اسید کلریدریک ۱۰٪ است اضافه می‌شود. مخلوط به دست آمده به مدت ۲ ساعت توسط همزن مکانیکی همزده شده و رسوبات پروپانیل به دست آمده روی صافی صاف شده و با مقدار ۲ لیتر مخلوط تازه آب و اتانول نوبلور می‌شود. مقدار ۷۲۰ گرم پروپانیل با خلوص ۹۸٪ به دست می‌آید. (بازده واکنش ۸۵٪ براساس ۴۳-دی کلرونیتروبنزن و ۸۰٪ براساس ۲۰۱-دی کلروبنزن استفاده شده می‌باشد).

طیف جرمی و  $^1H-NMR$  پروپانیل:

Mass (EI): m/z , 217, 219, 221( $M^+$ ,  $M^+2$ ,  $M^+4$ , 20%, 15%, 2%), 161, 163, 165 (100%, 85%, 12%), 133, 135 (25%, 12%), 57(40%), 29(70%), 27(60%).  $^1H-NMR$ : (400 MHz, Acetone),  $\delta$ : 1.08 (t, 3H), 2.34(q, 2H), 7.48 (q, 1H), 7.54(d, 1H), 8.00(d, 1H), 10,14(bb, 1H).

## Direct Method of Preparing Propanil Rice Herbicide from 3,4-Dichloronitrobenzene in Kilogram Scale

Mohammad Ghaffarzadeh\*

Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran

Received: 2 April 2012

Accepted: 14 June 2012

### Abstract

*Propanil is one of the most effective rice herbicide which has been produced in good yield and easy method from 1,2-dichlorobenzene with nitration to 3,4-dichloronitrobenzene and then reductive amidation with iron powder in propanoic acid. Ease of operation, less reaction steps than previous approaches, lack of rugged process such as hydrogenation and using of inexpensive reactants are some performance of presented method.*

**Keywords:** Propanil, 3,4-dichloronitrobenzene, Direct synthesis

---

\*.Corresponding author: Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran  
E-mail address: mghaffarzadeh1970@yahoo.com

## مراجع:

- [1] M. T. Moore and J. L. Farris, *Arch Environ Contam Toxicol*. **33** (1997) 199.
- [2] T. Kiely, D. Donaldson, A. Grube, *Pesticides industry sales and usage – 2000 and 2001 market estimates*. Washington DC, USA: U.S. Environmental Protection Agency; 2004.
- [3] V. R. Choudhary, S. K. Jana and B.P. Kiran, *US Pat*. 6180557, 1998.
- [4] I. Schumacher, *US Pat*. 3979467, 1973.
- [5] I. Schumacher, *US Pat*. 3957890, 1973.
- [6] D. A. Zanella, *US Pat*. 3480681, 1968.
- [7] J. R. Kosak, *US Pat*. 3145231, 1962.
- [8] L. Spiegler, *US Pat*. 3328465, 1963.
- [9] H. F. Wilson and D. H. McRay, *US Pat*. 3816092, 1961.
- [10] O. Yoshiyuki and O. Michihiko, *GB Pat*. 1063528 , 1967.
- [11] S. Werner and W. Richard, *FR Pat*.1339155, 1963.
- [12] J. W. Nemek and R. S. Cook, *BE. Pat*.619660, 1963.