

文章编号:1674-2869(2015)01-0011-03

新型杀虫剂双三氟脲的合成

刘安昌^{1,2}, 余彩虹^{1,2}, 张树康^{1,2}, 冯佳丽^{1,2}, 贺晓露^{1,2}

1. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430074

摘要:以间二三氟甲苯为起始原料,经发烟硝酸和浓硫酸硝化,铁粉还原和氯气氯化得到 2-氯-3,5-二二三氟甲基苯胺;2,6-二氟苯腈经质量分数 30%的过氧化氢和质量分数 5%的氢氧化钠溶液水解得到 2,6-二氟苯甲酰胺,然后在二氯乙烷溶剂中与草酰氯反应得到 2,6-二氟苯甲酰异氰酸酯.在室温条件下,2-氯-3,5-二二三氟甲基苯胺与 2,6-二氟苯甲酰异氰酸酯在甲苯溶剂中反应得到目的产物双三氟虫脲,收率为 93.5%.经 ¹H-核磁共振鉴定,产品结构与双三氟虫脲的结构一致.该工艺简单经济、条件温和,适合工业化生产.

关键词:杀虫剂;双三氟虫脲;合成

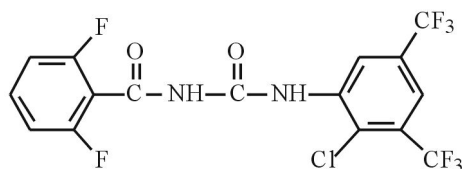
中图分类号: TQ460.3

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.01.003

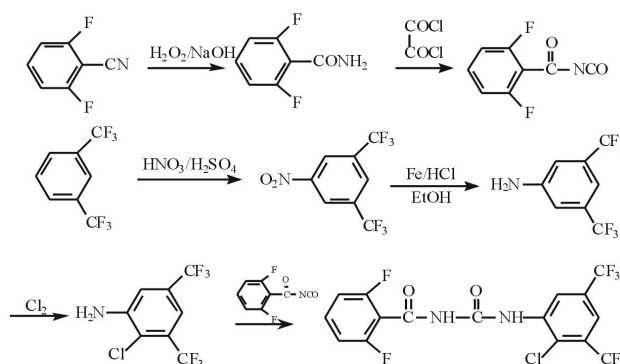
0 引言

双三氟虫脲(bistrifluron)是由韩国东浦汉农化学公司(Dongbu Hannong)2000年报道的苯甲酰脲类杀虫剂,结构新颖,其结构式为:



双三氟虫脲作用机制独特且生物活性高,对昆虫具有显著的生长发育抑制作用,对白粉虱有特效.该化合物属几丁质合成抑制剂,能抑制昆虫几丁质形成,影响内表皮生成,使昆虫不能顺利蜕皮而死亡.双三氟虫脲具有高效、低毒的特点,对抗性害虫普遍有效.能有效防治蔬菜、茶叶、棉花等多种植物的大多数鳞翅目害虫,且对作物、人畜和环境高度安全.大鼠急性经口 $LD_{50} > 5\ 000$ mg/kg,或急性经皮 $LD_{50} > 2\ 000$ mg/kg, 75~400 g/hm² 剂量可防治温室粉虱、木薯粉虱等同翅目害虫和甜菜夜蛾、小菜蛾等鳞翅目害虫,还可以防治白蚁^[1-2].

双三氟虫脲的合成国外报道极少,目前国内也没有报道,在以前文献的基础上,设计了以下合成路线:



以间二三氟甲基苯为原料,经发烟硝酸和浓硫酸硝化得到 3,5-二二三氟甲基硝基苯,然后经铁粉还原,氯气氯化得到关键中间体 2-氯-3,5-二二三氟甲基苯胺.

以 2,6-二氟苯腈为原料在过氧化氢的作用下,水解生成 2,6-二氟苯甲酰胺,然后与草酰氯反应得到 2,6-二氟苯甲酰异氰酸酯.中间体 2-氯-3,5-二二三氟甲基苯胺与 2,6-二氟苯甲酰异氰酸酯在室温下反应得到目的产物双三氟虫脲.

1 实验部分

1.1 主要试剂

2,6-二氟苯基,工业品,江苏世宏化工有限公司;间二三氟甲基苯,工业品,江苏淮安平安化学有限公司;草酰氯,化学纯,中国医药(上海)试剂化学有限公司.温度计未校正.所用试剂和溶剂均

收稿日期:2014-12-31

作者简介:刘安昌(1964-),男,江西吉安人,教授,博士.研究方向:精细有机合成.

为试剂级。

1.2 3,5-二氯甲基硝基苯的合成

在 500 mL 配有搅拌器,冷却回流装置的四口烧瓶中加入发烟硝酸 57.5 g 和浓硫酸 200 g,加热至 60~70 °C,在此温度下滴加间二氯甲苯 80 g (0.37 mol),滴加完毕后,继续搅拌 2 h. 冷却静置分层,用二氯甲烷萃取,合并有机相,水洗,浓缩得粗品,然后减压蒸馏,收集 52~53 °C(133.28 Pa)的馏分 70 g,收率 72%. 文献[3]收率 53%。

1.3 3,5-二氯甲基苯胺的合成

在 500 mL 配有搅拌器,冷却回流装置的四口烧瓶中加入水 100 mL,铁粉 37.8 g (0.67 mol)和 3,5-二氯甲基硝基苯 38.85 g (0.15 mol),升温至 80 °C,缓慢滴加 60 mL 浓盐酸,滴加完后,继续在 80 °C 条件下反应 5 h. 降温,用质量分数 10% 的氢氧化钠溶液中和,过滤,滤液用二氯甲烷萃取,硫酸镁干燥,浓缩得粗品. 减压蒸馏,收集 61~62 °C (133.28 Pa)的馏分 31 g,收率 90.2%. 文献[4]收率 90%。

1.4 2-氯-3,5-二氯甲基苯胺的合成

在 500 mL 配有搅拌器,冷却回流装置的四口烧瓶中加入四氯化碳 150 mL 和 3,5-二氯甲基苯胺 22.9 g(0.1 mol),加入少量的催化剂三氯化铁,升温至回流,通入氯气 8.52 g(0.12 mol),通氯时间约 2 h,然后继续反应 1~2 h. 冷却,用 10% 氢氧化钠洗涤,然后水洗至中性,浓缩,放入冰箱中结晶,过滤,得淡黄色固体 21 g,收率 79.8%. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 4.50(s,2H), 7.13(s,1H), 7.23(s,1H)。

1.5 2,6-二氯苯甲酰胺的合成

在三口烧瓶中加入 41.7 g(0.3 mol) 2,6-二氯苯甲腈以及质量分数 20% 氢氧化钠溶液 60 g (0.2 mol),并滴加 40 mL 质量分数 30% 的双氧水,搅拌,加热至 55 °C,反应 5 h. 有白色固体析出,冷却至室温. 用质量分数 10% 的盐酸溶液中和至 pH=7,过滤,干燥,得到 42.1 g 白色固体粉末 2,6-二氯苯甲酰胺,收率 89.5%,熔点 144~146 °C. 文献[5]收率 70%~80%。

1.6 2,6-二氯苯甲酰异氰酸酯的合成

在 500 mL 配有冷却回流装置的四口烧瓶中加入 2,6-二氯苯甲酰胺 7.85 g (0.05 mol) 和 60 mL 甲苯,搅拌溶解,30 min 内将溶有草酰氯 7.26 g(0.06 mol)的 15 mL 甲苯溶液滴加到上述反应液中,再升温回流反应 3~4 h,直到反应液变澄清,蒸去溶剂,得到无色粘稠液体 2,6-二氯苯甲酰异氰酸酯 8.4 g,收率 91.3%。

1.7 双三氟虫脒的合成

将上述得到二氯苯甲酰异氰酸酯溶于 60 mL 的甲苯溶剂中,然后加入 2-氯-3,5-二氯甲基苯胺 13.2 g(0.05 mol)于室温下搅拌 3 h. 减压除去溶剂,残物用乙酸乙酯重结晶有大量的固体析出,过滤干燥,得 20.7 g 固体,收率 93.5%. 熔点 183~184 °C. 文献[6]收率 93%,熔点 184 °C。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 10.56(s,1H), 9.56(s,1H), 7.34(m,3H) 7.14(s,1H), 7.26(s,1H)。

2 结 语

a. 以间二氯甲基苯为原料,经发烟硝酸和浓硫酸硝化得到 3,5-二氯甲基硝基苯,然后经铁粉还原,氯气氯化得到关键中间体 2-氯-3,5-二氯甲基苯胺. 在氯化过程中,用氯气代替昂贵的 N-氯代丁二酰亚胺,降低了成本,有利于工业化。

b. 以 2,6-二氯苯腈为原料在过氧化氢的作用下,水解生成 2,6-二氯苯甲酰胺,然后与草酰氯反应得到 2,6-二氯苯甲酰异氰酸酯. 水解过程中,采用过氧化氢-碱体系代替浓硫酸体系,减少了废酸废水的量,降低了环境污染的压力。

c. 中间体 2-氯-3,5-二氯甲基苯胺与 2,6-二氯苯甲酰异氰酸酯在室温下反应得到目的产物双三氟虫脒. 该工艺简单经济,条件温和,适合工业化生产。

致 谢

感谢武汉工程大学测试中心对本实验的帮助!

参考文献:

- [1] YOON Chang-mann, YANG Jeong-oh, KANG Shin-ho, et al. Insecticidal properties of bistrifluron against sycamore lace bug, corythuchaciliate (Hemiptera: Tingidae)[J]. J Pestic Sci, 2008, 33 (1): 44 - 50.
- [2] MOON J K, KIM J H, RHEE S K. Structural Investigation of Bistrifluron [J]. Bull Korean Chem Soc, 2002, 23(11): 1545-1547.
- [3] OLAH G A. Nitration of strongly deactivated aromatics with superacidic mixed nitric-triflatoboric acid ($\text{HNO}_3\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{B}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$)[J]. Journal of Organic Chemistry, 1995, 60(22): 7348-7350.
- [4] YAN Shun-qi. Isothiazoles as active-site inhibitors of HCV NS5B polymerase[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2007, 17(1): 28-33.
- [5] 林 军,严胜骄,杨丽娟,等. 多卤代苯甲酰基脒类几丁

质抑制剂的合成及杀虫活性[J].有机化学,2005,25(3):304-307.

LIN Jun, YAN Sheng-jiao, YANG Li-juan, et al. Synthesis and insecticidal activities of novel polyhalobenzoylphenylurea derivatives[J]. Chinese Journal of Or-

ganic Chemistry, 2005, 25(3):304-307.(in Chinese)

[6] KIM Jung-ho, SHIN Yong-woo, HEO Jungn-young, et al. Preparation of 2-chloro-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl benzoyl ureas as pesticides :WO, 9800395[P]. 1998-08-01.

Synthetic process of novel pesticides Bistrifluron

LIU An-chang^{1,2}, YU Cai-hong^{1,2}, ZHANG Shu-kang^{1,2}, FENG Jia-li^{1,2}, HE Xiao-lu^{1,2}

1. Key Laboratory of Green Chemical Process(Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China;

2. School of Chemistry and Environment, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: 3,5-Bis-(trifluoromethyl)benzene was nitrated by a fuming nitric-sulfuric acid, and then reduced with iron powder and hydrochloric to the 3,5-bis-(trifluoromethyl)-aniline. 3,5-bis-(trifluoromethyl)-aniline was chlorinated by chloride gas to give 2-chloro-3,5-bis-(trifluoromethyl)aniline. 2,6-Difluorobenzamide was synthesized from 2,6-difluorobenzonitrile via hydrolysis with solution of 30% hydrogen peroxide and 5% sodium hydrate, Then it reacted with oxalyl chloride in the solution of dichloro ethane to give the 2,6-difluorobenzoyl isocyanate. The title compound bistrifluron which exhibited potent growth-retarding activity against pests were prepared by treatment of 2,6-difluorobenzoyl isocyanate with 2-chloro-3,5-bis(trifluoromethyl)aniline in toluene and its yield is 93.5%. Finally, the bistrifluron was identified by ¹H-NMR. This process is feasible for industrial production.

Keywords: pesticides; bistrifluron; synthesis

本文编辑:张 瑞