

⑩
219-223

广谱性杀虫剂三唑磷的合成研究

TQ 453.22

孙晓红¹⁾ 刘源发²⁾ 陈 邦²⁾

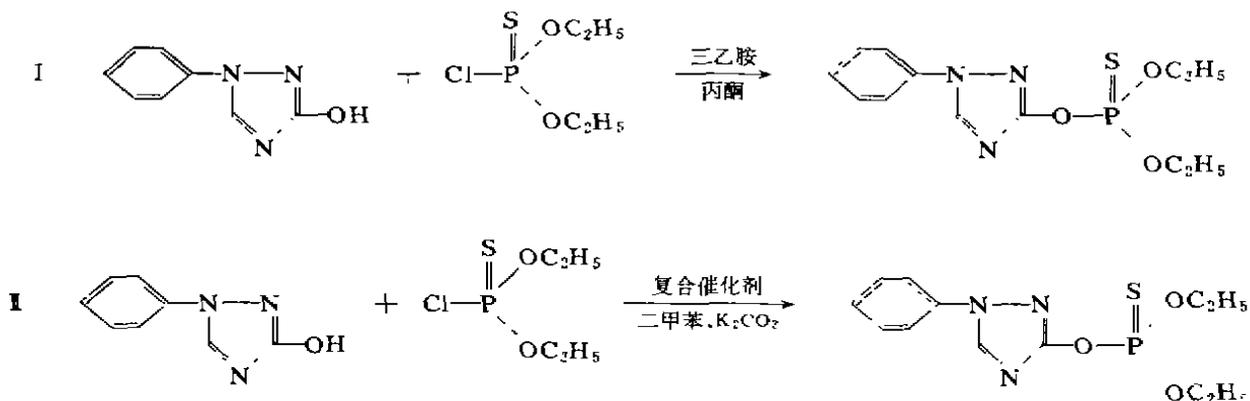
(1)陕西省化学研究所,710069,西安;2)西北大学农药研究与开发中心,710069,西安;第一作者36岁,女,高级工程师)

A 摘要 报道了广谱性杀虫剂三唑磷的相转移催化合成方法,采用复合催化剂,对溶剂、反应温度、介质的pH值等对反应的影响进行了探讨,确定了较佳合成条件。三唑磷合成收率一般约90%。

关键词 杀虫剂;三唑磷;相转移催化;合成;复合催化剂

分类号 O626.26

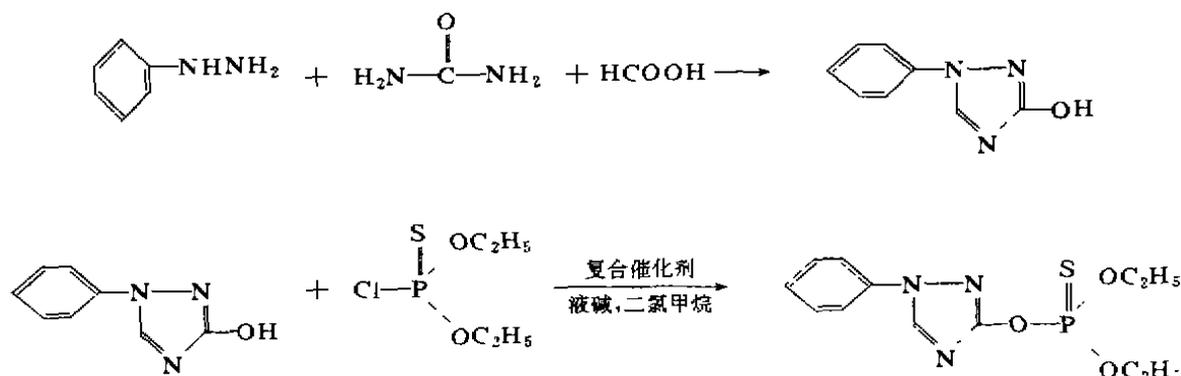
三唑磷化学名称为O,O-二乙基-O-(1-苯基-1H-1,2,4-三唑-3-基)硫逐磷酸酯。它是一种广谱、高效的有机磷杀虫、杀螨剂,对危害粮食、棉花、蔬菜、果树等作物的害虫如螟虫、棉铃虫、蚜虫、红蜘蛛、菜青虫等都有很好的防治效果,其杀卵效果也很明显,对植物线虫也有良好的防治效果。三唑磷的合成是由1-苯基-3-羟基-1,2,4-三唑(简称3-羟基三唑)在碱性介质中和催化剂存在下在适当的溶剂中与O,O-二乙基硫代磷酸氯(简称乙基氯化物)反应制得。文献曾报道了两种方法^[1,2]:



第 I 种方法,收率比较高,但三乙胺的消耗量大(需用等摩尔量的三乙胺作缚酸剂,其价格要比无机碱贵得多),所用溶剂丙酮消耗也很大,工业化生产会受到一定限制。第 II 种方法采用复合催化剂 4-二甲氨基吡啶(简称 DMAP)和四丁基溴化铵(简称 TBAB)或苄基三乙基氯化铵(简称 TEBA),在无水碳酸钾存在下的合成方法,收率也比较高,特别是以二氯甲烷作溶剂时可达 92%。但无水碳酸钾用量大,特别是反应结束后,其后处理较困难。我们根据文献 2,3 的方法,改用液碱作缚酸剂,从复合催化剂的种类、反应介质的 pH 值,溶剂、反应温度对收率的影响等进行试验,确定了较优合成条件;中间体 3-羟基三唑的合成用文献 4 的方法。改进后的方法反应条件易控制,后处理方便,收率一般在 90%以上。用此方法制得的三唑磷原油为浅黄色透明液体,用此原油配制成 40%三唑磷乳油及与菊酯类的复配制剂,在有

• 陕西省自然科学基金资助课题

收稿日期:1996-01-31



关单位的协助下进行了田间小区药效试验。结果表明,防治棉铃虫用 40%三唑磷乳剂稀释 1 500 倍,防效达 93.8%;与氯氰菊酯复配成 25%的氯唑磷乳剂,稀释 1 500 倍,防效 94%。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯肼、甲酸、二氯甲烷、二氯乙烷、二甲苯、三乙烯二胺、TBA B 均为化学纯。尿素,分析纯。乙基氯化物,工业品经蒸馏。DMAP、N-甲基咪唑、TEBA 均为自制。

1.2 3-羟基三唑的合成

将 72g(1.2 mol)尿素加入反应瓶中,加水 200mL 使其溶解,搅拌下再加入 112g(含量 96%,1mol)苯肼,加热至 60°C 以上,用滴液漏斗滴加浓盐酸 110 mL(1mol),加热回流 4 h。降温至 90°C 以下,加入 140g(2.5 mol)85%甲酸及 27 mL 浓盐酸,再加热至 95°C 左右反应 5~6 h(必要时加入少量二甲苯)。冷却,过滤,滤液保存可回收过量未反应的甲酸。产物用水洗至中性,干燥得产品 149.6g,含量 96%,收率 89.2%。用冰醋酸重结晶,熔点 279~284°C(文献值 280~282°C^[4],277~280°C^[5])。元素分析值(理论值)%:C 60.04(59.62);H 4.70(4.35);N 26.31(26.08)。

1.3 三唑磷的合成

将 33.5 g(含量 96%,0.2 mol)的 3-羟基三唑加入反应瓶中,加入 200 mL 溶剂,搅拌下加入预先配制好的氢氧化钠溶液(0.2 mol)和适量的复合催化剂,搅拌约 20 min,然后滴加 40 g(0.21mol)乙基氯化物,在 20~35°C 反应 4 h 左右。反应结束后,水洗、干燥,直接用气相色谱测定溶液中三唑磷的含量,计算收率。

1.4 三唑磷标样的制备

将所得的三唑磷溶液,减压下脱去溶剂,得浅桔黄色油状三唑磷粗品,经柱层析得纯品,测得含量,作为气相色谱的标样。

1.5 反应条件的选择

表 1 不同复合催化剂对产品收率的影响

Tab. 1 The Influence of Different Cocatalysts to Productive Rate

催化剂种类	DMAP TEBA	DMAP TBAB	N-甲基咪唑 TEBA		三乙烯二胺 TEBA		
催化剂用量/g	0.04	0.04	0.04	0.08	0.04	0.08	0.08
	0.08	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
产品收率/%	89.6	90.6	64.4	69.3	71.9	83.1	90.8

1.5.1 相转移催化剂对三唑磷收率的影响 用二氯甲烷作溶剂,在液碱存在下,20~35°C 反应 4 h,投

料 0.2 mol 3-羟基三唑, 选用了 4 种复合催化剂进行试验考察, 结果见表 1。从上表可见, 在催化剂量相同的情况下, DMAP+TEBA 和 DMAP+TBAB 的催化效果比其他催化剂组合的效果好, 但增加三乙烯二胺用量或同时增加 TEBA 的用量, 产品收率即可提高。

1.5.2 溶剂对三唑磷收率的影响 选用三乙烯二胺+TEBA 为催化剂, 在液碱存在下, 反应温度 20~35°C(注明的除外), 反应 4 h, 投料 0.2mol 3-羟基三唑, 选用 4 种溶剂进行了实验, 结果见表 2。实验表明用二氯甲烷为溶剂时反应收率最高。

表 2 不同溶剂对产品收率的影响

Tab. 2 The Influence of Different Solvents to Productive Rate

溶剂(200mL)	甲苯	二甲苯	二氯甲烷	二氯乙烷
反应温度/°C	20~35	20~35	40~60	20~35
产品收率/%	73.6	31.5	44.9	89.8

1.5.3 反应介质 pH 值对产品收率的影响 以三乙烯二胺+TEBA 为催化剂, 二氯甲烷为溶剂, 反应温度 20~35°C, 反应 4 h, 采用分批加入液碱的量来控制反应介质的 pH 值进行实验, 结果见表 3。

表 3 起始溶液不同 pH 对产品收率的影响

Tab. 3 The Influence of Different pH to Productive Rate

起始溶液 pH	7	8	9	10	11
产品收率/%	90.4	91.0	87.5	80.5	78.8

由实验结果可见, 随着反应溶液起始 pH 值的增大, 产品收率有明显的下降。

1.5.4 反应温度对收率的影响 以三乙烯二胺+TEBA 各 0.08g 作催化剂, 投料 0.2 mol, 二氯乙烷为溶剂, 反应时间 4 h, 选择不同的反应温度进行实验, 结果见表 4。

表 4 不同反应温度对产品收率的影响

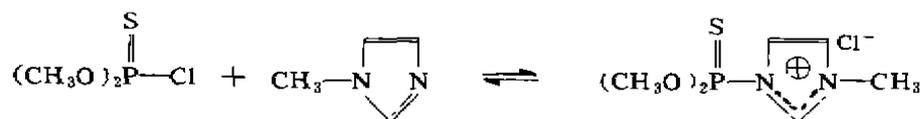
Tab. 4 The Influence of Different Temperatures to Productive Rate

反应温度/°C	20	30	40	50
产品收率/%	90.1	91.4	88.5	85.7

由上表可见, 反应温度在 20~40°C 之间时, 产品的收率无明显的变化。

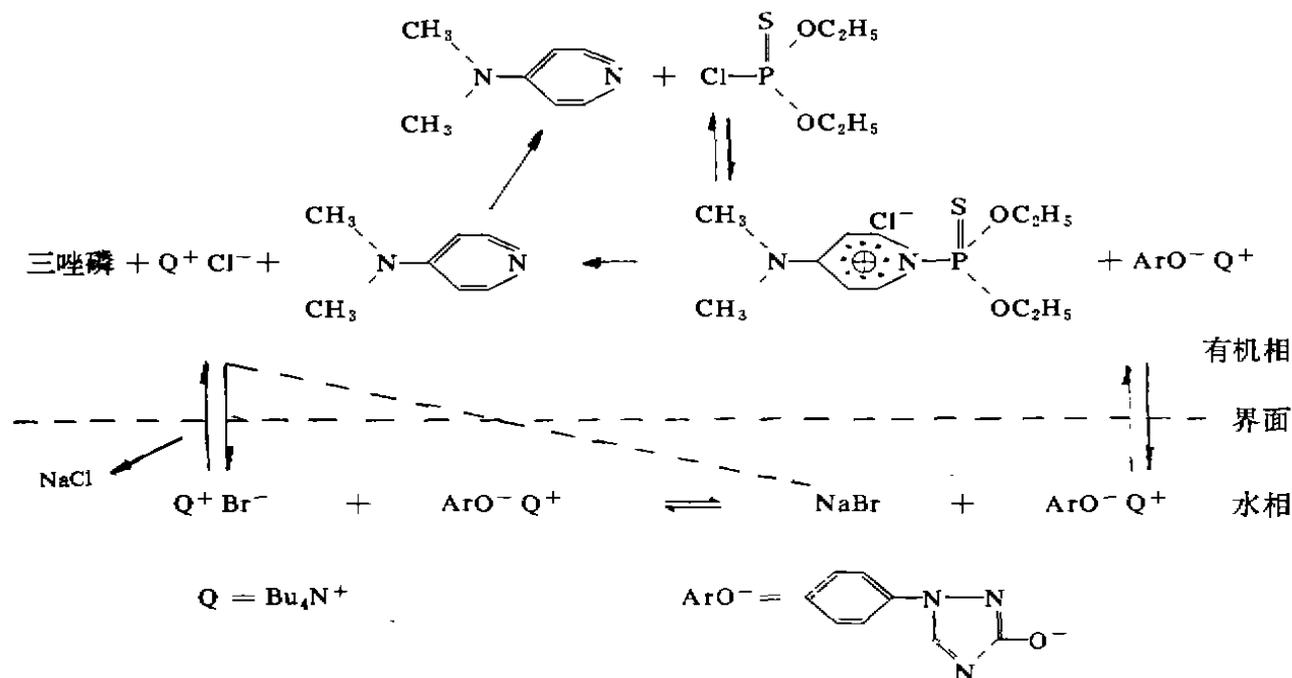
2 结果与讨论

2.1 在研究 O,O-二甲基硫代磷酸氯与 4-硝基酚反应生成甲基对硫磷时发现, 反应进行较慢, 当加入少量的 N-甲基咪唑时, 可加快反应速度, 但产物仍是甲基对硫磷及其水解产物的混合物^[6]。反应速度加快是由于形成了中间体:



但当同时使用季铵盐催化剂如 TBAB 的情况下, 甲基对硫磷的收率可达 91%。我们认为乙基氯化物与 3-羟基三唑在液碱存在下的反应, 采用 DMAP+TBAB, N-甲基咪唑+TBAB 或三乙烯二胺+TEBA 等复合催化剂时, 有上述相同的反应机理, 仅由于使用不同的复合催化剂, 故对反应收率的影响不同。以 DMAP+TBAB 为催化剂, 在水-二氯甲烷、液碱存在下两相体系中的反应为例, 亲核酰化的反应机理

如下:



在有机相中 DMAP 与乙基氯化物形成中间复合物,水相中 TBAB 与 3-羟基三唑钠盐形成了离子对 $\text{Q}^+ \text{O}^- \text{Ar}$ 和 NaCl ,然后离子对转入有机相与中间复合物反应生成三唑磷、 $\text{Q}^+ \text{Cl}^-$ 和 $\text{Q}^+ \text{Cl}^-$ 再进入水相,反复将 ArO^- 萃取进入有机相,如此循环,直至反应完成。

2.2 在乙基氯化物与 3-羟基三唑的反应中需加入一定量的液碱,一般以与 3-羟基三唑等摩尔或稍过量为宜。但实验证明溶液起始 pH 值的控制,对产品收率的影响较大。为保证 3-羟基三唑反应完全,适当调高 pH 值,从理论上讲应该有利于反应的进行,但由于溶液起始 pH 值过高,可使乙基氯化物的水解速度加大,降低收率。我们采用分批加入液碱的方法,先加入反应所需的大部分液碱,然后再分次少量加入其余量的液碱,保证了反应的顺利进行。

2.3 经过大量试验,所选择的较佳合成条件为:溶剂:二氯甲烷 1 250mL/mol;反应温度:20~35°C;反应时间:4~5 h;反应介质 pH 值:用液碱控制反应液起始 pH 7~8;催化剂及用量:三乙稀二胺+TEBA 每种 0.4g/mol。

以所选的较佳合成条件进行了放大试验,投料 0.5~1 mol 3-羟基三唑,取得了预期的实验结果,三唑磷收率 >90%。

参 考 文 献

- 1 Scherer Citto, Mildenerger Hilmar. Insecticidal phosphoric acid esters of 3-hydroxy-1H-1,2,4-triazoles. S. African Pat. 6 803 471. 1968-10-31
- 2 肖文精,丁明武,王今红等. 三唑磷合成工艺研究. 农药,1994,33(1):14~15
- 3 Kroposki Lorraine M, Yoshimine Masao, Freedman Harold H. Phosphorothioates and phenylphosphonothioates. Can Pat. Cl. 260~261, Can 1 108 163. 1977-09-27
- 4 Manfred Koch, Gerhard Stahler. Process for the manufacture of substituted 3-hydroxy-1,2,4-triazoles. U.S Pat. Cl. CO7D 249/12, US 4 467 098. 1984-08-21
- 5 James R Beck, George E Babbitt, Michael P Lynch. Synthesis of ethyl 2-(1-aryl-1H-1,2,4-triazol-3-yl)oxy propionates and related derivatives. J. Heterocycl. Chem., 1988,25(5):1 467~1 470
- 6 Ridgway R W, Greenside H S, Freedman H H. Cocatalysis of phenolate phosphorylation in biphasic media. J. Amer. Chem. Soc., 1979,98,1 979~1 980

责任编辑 时亚丽

Research on the Synthesis of Triazophos InsecticideSun Xiaohong¹⁾ Liu Yuanfa²⁾ Chen Bang²⁾

(1) Chemical Research Institute of Shaanxi Province, 710069, Xi'an;

2) Pesticide Research and Development Centre of Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract A new method of synthesis triazophos insecticide by phase transfer catalysis method is reported. Some important experimental factors, such as different catalyzators, different solvents, reaction temperatures, pH of the solution have been studied. Excellent synthetic conditions have been determined. The yield of the triazophos is high above 90%.

Key words insecticide; triazophos; phase transfer catalysis; synthesis; cocatalysis

(上接第 215 页)

Research on the Herbicidal Aqueous Based Microemulsion of 40% Ye Cao Jing Used in Wheat FieldLiu Yuanfa¹⁾ Sun Xiaohong²⁾ Yang Yucang³⁾ Guo Zhi'an⁴⁾ Chen Bang¹⁾

(1) Pesticide Research and Development Centre of Northwest University, 710069, Xi'an; 2) Chemical Research Institute of Shaanxi Province, 710069, Xi'an; 3) Institute for the Control of Agrochemicals Shaanxi Province, 710003, Xi'an; 4) Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract A new pesticide formulation of 40% Ye Cao Jing aqueous based microemulsion is reported. The preparation method, the property and the acute toxicity have been tested and determined.

Key words Ye Cao Jing; aqueous based microemulsion; herbicide

(上接第 218 页)

Test for the Controlling Weeds in Wheat Field of 40% Ye Cao Jing Aqueous Based MicroemulsionYang Yucang¹⁾ Sun Xiaohong²⁾ Liu Yuanfa³⁾Wang Xinru¹⁾ Li Zhiwen¹⁾ Yu Fuli¹⁾

(1) Institute for the Control of Agrochemicals Shaanxi Province, 710003, Xi'an; 2) Chemical Research Institute of Shaanxi Province, 710069, Xi'an; 3) Pesticide Research and Development Centre of Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract The field test showed that 40% Ye Cao Jing aqueous based microemulsion for the controlling wild oats and broadleaf weeds has better effect than the Yan Mai Ku (difenzoquat) and 2,4-D. This new formulation has many advantages, such as saving a lot of labour, saving time, etc. The effective dose for controlling wild oats and broadleaf weeds are 1 800g/hm² and 900~1 200g/hm².

Key words Ye Cao Jing; aqueous based microemulsion; wheat; herbicide