

甲脒类农药特点及其合成研究

徐振元 许丹倩 严 巍
(浙江工业大学, 杭州, 310014)

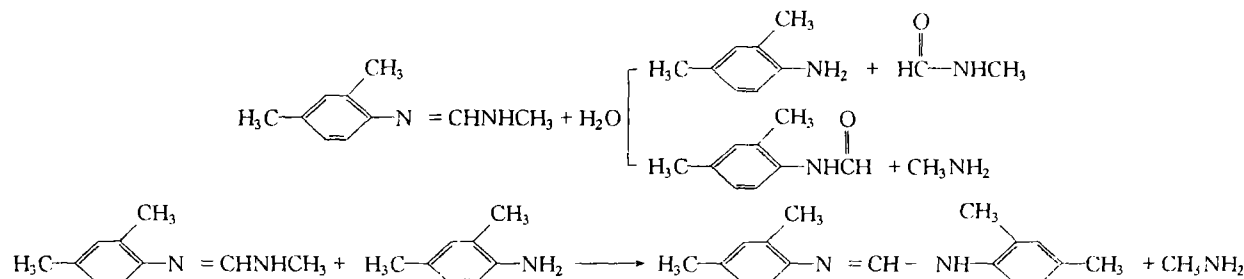
摘 要 介绍了甲脒类农药的主要特点、合成路线和操作方法, 其研究成果已在生产上推广应用。

关键词 甲脒, 双甲脒, 单甲脒, 特点, 合成

自从 1966 年 V. Dittich 介绍了杀虫脒的杀螨活性后, Schering AG 和 Ciba - Geigy AG 就开始生产杀虫脒。我国从 70 年代起也大规模生产和应用, 后因发现它的代谢产物 4 - 氯邻甲苯胺具有致癌作用, 国内于 1993 年停止生产杀虫脒。

1972 年英国 I. R. Harrison 研制了双甲脒, 由于其优良的杀螨杀虫效果, 很快在农牧业上得到广泛

应用。1973 年他又报道了单甲脒(BTS27271)的杀虫杀螨活性和合成方法。同年日本的谷藤纯一介绍了杀螨脒($\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{N}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$)由于单甲脒和杀螨脒在贮存时很快分解失效, 国外一直未商品化。



我们通过分析和研究, 认为不稳定的原因主要是氮原子的未成键电子对所致, 若把它们制成盐酸盐溶于水, 再加入稳定剂, 贮藏两年也不会分解失效, 这一措施为这两种药的商品化奠定了基础。此外, 对双甲脒的合成进行了深入研究, 先后研究了三步法、二步法和一步法, 特别是一步法, 不仅收率高, 而且产品质量好。同时与有关单位协作, 对它们的药效、毒性、残留和对环境的影响进行了系统的研究。目前双甲脒、单甲脒和杀螨脒在国内有十余个厂生产, 并获得了广泛应用。

1 甲脒类农药的特点

在十多年的生产和使用过程中, 发现此类农药主要有以下五个特点。

1.1 药效好

中国农科院柑桔研究所、福建果树研究所等农科部门对甲脒类农药进行了一系列药效试验。结果表明它们能有效地防治柑桔、苹果、茶叶、棉花和蔬菜等作物上的害螨及家畜体外寄生虫, 对螨的各个虫期和抗性螨均有很好的效果, 同时还能兼治红蜡蚧 1 - 2 龄、矢尖蚧 1 - 2 龄幼虫、棉铃虫和蚜虫等害虫。

1.2 对天敌、家蚕和蜜蜂较安全

甲脒类农药对天敌(除捕食螨外)较安全, 是综合防治的理想药剂。将不同浓度的单甲脒药液喷在桑叶上, 晾干后去喂养家蚕, 对家蚕影响不大。用双甲脒防治蜂螨, 对蜜蜂相当安全。此外单甲脒对蝌蚪、鲤鱼、鹌鹑、蚯蚓和赤眼蜂均为低毒。

1.3 害虫产生抗药性较慢

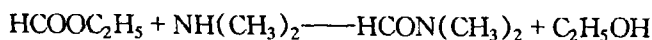
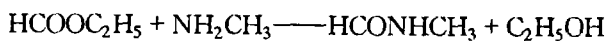
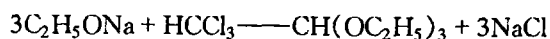
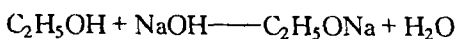
由于它们对螨的各个虫期均有效, 防治得较为彻底, 而且对天敌安全, 天敌又可控制没有被杀死及新迁移的害螨。特别是在福建、广西、四川等省应用这类农药防治柑桔红蜘蛛、锈蜘蛛长达十余年, 迄今仍然效果较好, 深受用户欢迎。

1.4 对人畜较安全

中国医学科学院劳动卫生与职业病研究所对甲脒类农药的急性、亚慢性和慢性毒性进行了深入的试验研究, 结果表明双甲脒原药和制剂属低毒农药, 单甲脒和杀螨脒原药属中毒, 它们的制剂均属低毒, 这类农药在动物体内降解为 3 - 甲基 - 4 - 氨基苯甲酸, 随尿液排出体外, 无“三致”作用。

1.5 对环境污染小

研究的双甲脒一步法、单甲脒和杀螨脒的合成工艺基本无“三废”，溶剂能回收套用，副产乙醇和甲酸乙酯可作为合成这类农药中间体原甲酸三乙酯和甲基甲酰胺的原料，副产盐酸和磷酸作为产品的稳定剂。单甲脒和杀螨脒均加工成水剂，避免了有机溶剂对环境的污染。



2 甲脒类农药的合成

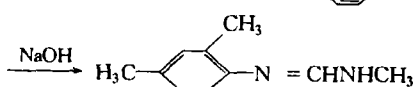
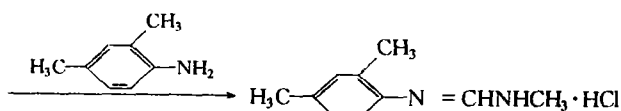
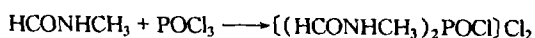
2.1 单甲脒的合成

杀螨脒与单甲脒的合成基本相同，因此本文仅介绍单甲脒的合成。

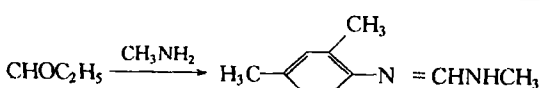
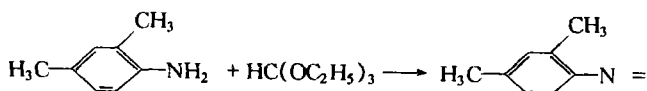
2.1.1 合成路线

单甲脒的合成文献报道很少，主要有三种方法。

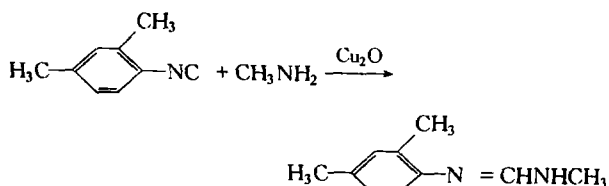
(1) N-甲基甲酰胺法



(2) 原甲酸三乙酯法:



(3) 2,4-二甲基苯胺法



原甲酸三乙酯主要用作医药中间体，售价相当高，用于合成单甲脒时其耗量大，生产成本较高。苯胺的味道难闻，毒性高，又不稳定，生产上难以采用。生产上采用甲基甲酰胺法。

2.1.2 操作方法

在装有搅拌器、温度计和滴液漏斗的三口瓶中，加入 N-甲基甲酰胺和溶剂，在冷却下滴加氧氯化磷后，再滴加 2,4-二甲苯胺，加热至一定温度，保温反应，反应结束后降温，加水萃取，分出水相，用

10mol/l 的氢氧化钠溶液中和至碱性，过滤并水洗至近中性，凉干即为单甲脒。

单甲脒用环己烷重结晶提纯后，进行元素和红外光谱分析。

元素分析：N 含量计算值：17.17%，实验值：16.90%；

IR 分析 (KBr 压片法) (cm^{-1}): 3230, 3035, 2880, 1650, 1633, 1605, 1495, 1413, 1368, 1212, 880, 818。

2.1.3 单甲脒水剂的合成

把反应生成的单甲脒盐酸盐和偏磷酸用水萃取，副产氯化氢用水吸收，调配成稳定剂，生产出 25% 或 50% 的单甲脒水剂，溶剂可回收套用，因此生产单甲脒水剂基本无“三废”。

2.1.4 合成单甲脒的技术关键

(1) N-甲基甲酰胺和氧氯化磷要过量 5%—10%，避免单甲脒与 2,4-二甲苯胺发生胺交换反应；

(2) 缩合反应的温度不能太高，以免生成的单甲脒进行歧化反应；

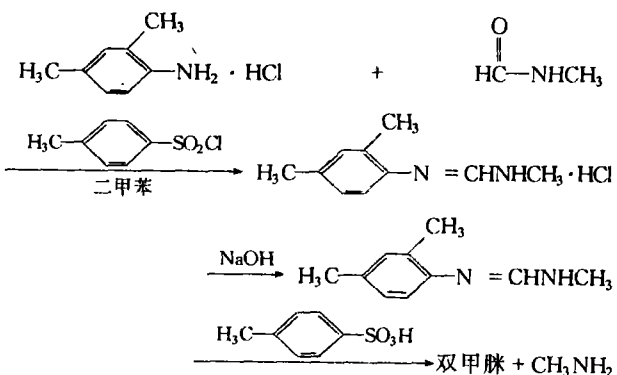
(3) 在用水提取时，一定要在低温下萃取，减少单甲脒的水解反应，只要控制好工艺条件，单甲脒的总收率可达 95%。

2.2 双甲脒的合成

2.2.1 合成路线

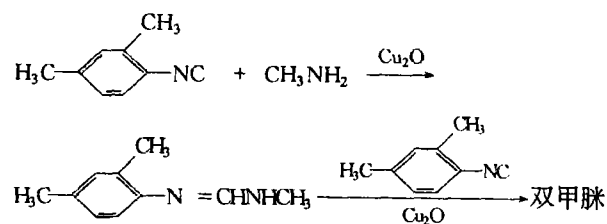
综合国外文献报道，双甲脒主要有三条合成路线。

(1) 甲基甲酰胺法:



该法反应步骤多，周期长，产品质量差，收率低。

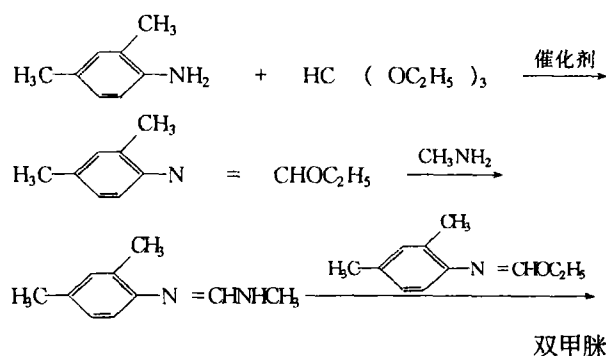
(2) 苯胺法:



苯胺来源较困难，味道难闻，毒性高，产品收率

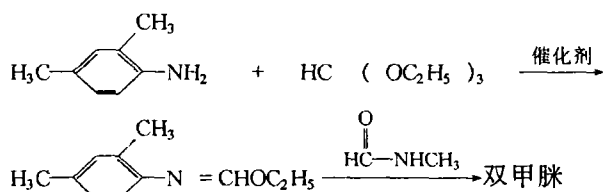
也不高。

(3)原甲酸三乙酯法

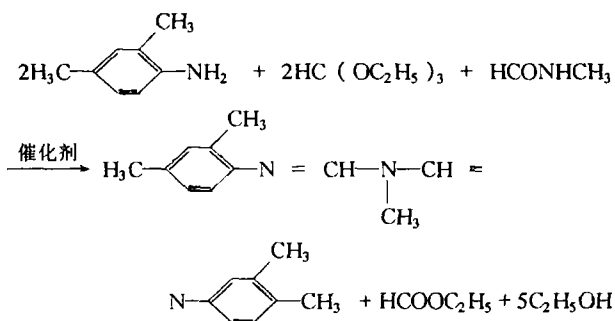


该条路线有三步反应,简称三步法,经研究改进为二步法和一步法,特别是一步法操作简便,节省了大量设备和投资,“三废”很少,产品质量好,收率较高。这三种方法均应用于工业生产。

二步法:



一步法:



2.2.2 操作方法

在装有搅拌器、温度计和蒸馏装置的三口瓶中,加入2,4-二甲苯胺、原甲酸三乙酯、N-甲基甲酰胺及催化剂,开动搅拌,升温至规定的温度反应,反应结束后,加入异丙醇,冷却结晶,过滤出双甲脒,含量95%,收率75%。

合成的双甲脒经重结晶提纯后,进行元素和红

外光谱分析。

元素分析:N含量计算值:14.32%,实验值:14.38%;

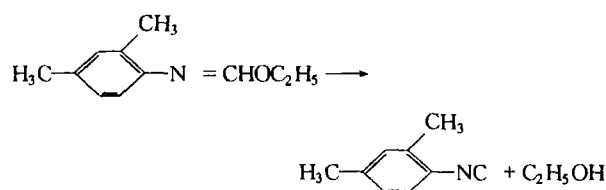
IR分析(KBr压片法)(cm^{-1}): 3030, 2903, 1625, 1595, 1495, 1296, 1203, 1082, 882, 812, 809。

2.2.3 合成双甲脒的技术关键

(1)原甲酸三乙酯需过量,使2,4-二甲苯胺全部反应完,否则会发生四个副反应。

(2)甲酸乙酯易发生胺解反应,生成稳定的N-(2,4-二甲苯基)甲酰胺,因此必须将反应生成的甲酸乙酯及时移出。

(3)N-(2,4-二甲苯基)亚氨酸乙酯是很活泼的化合物,在高温下,易脱掉乙醇生成异腈,影响产品的质量和收率。



3 结论

由于甲脒类农药用途广,防治效果好,不易产生抗药性,对人畜、鸟类、蜜蜂、家蚕和天敌较安全,特别是研制的单甲脒水剂和一步法合成双甲脒的新工艺,基本无“三废”。已在生产上推广应用,取得了显著的经济和社会效益。

参 考 文 献

- 1 张拟炳等. 中国柑桔, 1987, (1): 32-34
- 2 高与怪等. 福建果树, 1987, (3): 17-18
- 3 王淑洁等. 职业医学, 1982, (2): 3-6
- 4 蔡道基等. 甲基异柳磷等四种农药对生态环境安全评价研究, 1990, 14-24
- 5 徐振元. 农药, 1983, (3): 9-14
- 6 I. R. Harrison, et al., Brit 1327935
- 7 Sledzinski, Bchdam, et al., PL 146200
- 8 Gueds, Mario Jorge, et al., BR 8206729
- 9 Matinuzzi, Enzo Amedeo, et al., BR 8203202

(1998年1月收稿)

作者简介 徐振元,男,教授。1963年大学本科毕业,长期从事农药及其中间体合成研究,获得十余项国家及省部级科技成果奖,发表数十篇研究论文。

The characteristics and preparations of formamidine pesticides

Xu Zhen Yuan Xu Dan Qian Yan Wei

(Zhejiang University of Technology, Hanzhou, 310014)

Abstract In this paper, some formamidine pesticides were described about their main characteristics, synthetic lines and methods. The research achievements have been spread and applied in agriculture and industry.

Keywords formamidine, amitraz, characteristic, synthesis