

文章编号: 1001-411X(2001)01-0054-02

脂溶性有机锡杀螨剂的合成路线改进

王奎堂¹, 徐汉虹², 闻晏莲², 张尚棋¹, 符世波¹

(1 华南农业大学理学院, 广东 广州 510642; 2 华南农业大学资源环境学院, 广东 广州 510642)

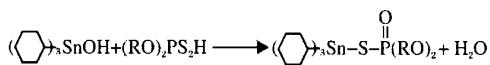
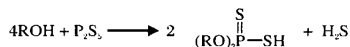
摘要: 报道了一类有机锡杀螨剂 O,O-二烷基二硫代磷酸三环己基锡酯的制备方法, 即以三环己基氢氧化锡为起始原料, 与 O,O-二烷基二硫代磷酸反应即可制得。它们能溶于大多数有机溶剂, 因而可被制成乳油剂型。

关键词: 有机锡杀螨剂; 三环己基氢氧化锡; O,O-二烷基二硫代磷酸三环己基锡酯; O,O-二烷基二硫代磷酸
中图分类号: S482.91; O621.26 文献标识码: A

螨类由于个体小、繁殖快, 极易对常规杀螨剂产生抗性, 使害螨的防治成为农业上的老大难问题。近年来, 有机锡杀螨剂由于对抗性螨防治效果好, 持效期长, 而受到广泛的重视, 但现在开发的有机锡杀螨剂溶解性太差, 无论水还是有机溶剂都难以溶解, 使用时不得不制成悬浮剂或可湿性粉剂, 增加了制剂加工的难度, 影响了杀螨效果。本研究课题的目的是用化学的方法改变有机锡杀螨剂的结构, 从而提高其溶解性, 增强它的杀螨效果。

美国 Stauffer 公司曾公开了一类有机锡化合物 O,O-二烷基二硫代磷酸三环己基锡酯的制备^[1,2]。该类化合物具有稳定性高、毒性小、杀螨效果好等特点, 但其原料是三环己基卤化锡 ($(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Sn-X}$, X=Cl, Br, I) 和 O,O-二烷基二硫代磷酸钾盐 $((\text{RO})_2\text{PS}_2\text{K})$ 。从其专利说明书上分析, 2 种原料转化成目标产物的比例不高, 而此 2 种原料均为有毒物质, 如果利用率不高, 将会增加产品成本 and 环境污染。另外, 操作工艺比较复杂。

三环己基氢氧化锡 (简称三环锡) 曾用做杀螨剂^[3], 前些年该产品在我国不少省市有厂家生产, 但由于它的毒性问题, 且不溶于水及大多数有机溶剂, 现在已被淘汰。作者以三环锡为起始原料, 与 O,O-二烷基二硫代磷酸反应, 一方面改造了三环锡的化学结构, 另一方面提供了一种制备杀螨剂 O,O-二烷基二硫代磷酸三环己基锡酯的新方法, 反应式如下:



R 为 $-\text{CH}_3$ (a)、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ (b)、 $n-\text{C}_3\text{H}_7$ (c)、 $i-\text{C}_3\text{H}_7$ (d)、 $n-\text{C}_4\text{H}_9$ (e)、 $i-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (f)、 $n-\text{C}_8\text{H}_{17}$ (g)

1 材料与方法

化学试剂: 五硫化二磷, 甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异

丙醇, 正丁醇, 异戊醇, 正辛醇, 二甲苯, 三环己基氢氧化锡; 仪器: 三口烧瓶, 电动搅拌器, FT-IR, 5DQ 红外光谱仪, FX-90Q 核磁共振仪。

(1) O,O-二烷基二硫代磷酸的合成^[4,5]: 在一装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的 150 mL 三口烧瓶内, 加入 22.3 g (0.1 mol) 五硫化二磷, 30 min 内慢慢滴加甲醇 12.8 g (0.4 mol), 然后再在 70℃ 温度下恒温搅拌反应 1 h, 冷却, 过滤, 除去少量固体杂质, 即得 O,O-二甲基二硫代磷酸产物, 供下一步反应使用。用乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异戊醇、正辛醇分别代替甲醇, 以同样方法可制得其他 O,O-二烷基二硫代磷酸。

(2) O,O-二烷基二硫代磷酸三环己基锡酯的制备^[4]: 在一装有搅拌器、回流冷凝管和油水分离器的 150 mL 三口烧瓶内, 加入三环己基氢氧化锡 19.2 g (0.050 mol), 加入 100 mL 二甲苯作溶剂, 30 min 内不断搅拌下滴加 O,O-二甲基二硫代磷酸 8.2 g (0.052 mol), 加热回流搅拌反应 2.5 h。反应完后, 冷却, 改成蒸馏装置, 先常压蒸去大部分的二甲苯, 然后减压蒸馏, 蒸去残余溶剂, 用 50 g/L 碳酸钠溶液洗涤 1 次, 水洗数次, 直到接近中性为止。用无水硫酸钠干燥, 即制得较纯的 O,O-二甲基二硫代磷酸三环己基锡酯棕黄色粘稠状液体产品 24.2 g, 产率 91.3%。改用其他的 O,O-二烷基二硫代磷酸作反应物, 以同样方法可制得其他 O,O-二烷基二硫代磷酸三环己基锡酯, 产率均在 90% 以上。

2 实验结果

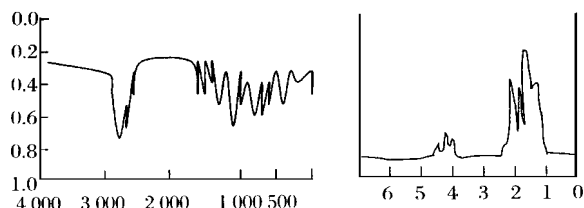
2.1 红外光谱和核磁共振测试结果

用溴化钾压片, 在 400~4 000 cm^{-1} 范围内测定化合物 b 的红外光谱, 谱图有以下特征吸收峰: 672 cm^{-1} , 强吸收峰, $\nu(\text{P}=\text{S})$; 541 cm^{-1} , 强吸收峰, $\nu(\text{Sn})$

—C); 509 cm^{-1} , 中强吸收峰, $\nu(\text{P}-\text{S})$; 1 044 cm^{-1} , 强吸收峰, $\nu[\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{C}]$; 853 cm^{-1} , 中强吸收峰, $\nu[\text{P}-\text{O}-(\text{C})]$ (图 1-A). 在 2 300~2 600 cm^{-1} 处无吸收峰, 说明样品内无—SH 基团存在^[7], O, O—二烷基二硫代磷酸已参与反应, 剩余未参与反应的部分已通过碳酸钠水溶液及水洗涤而被除去.

2.2 核磁共振测试结果

以氯仿为溶剂, TMS 为内标, 测定化合物 b 的质子核磁共振光谱. 谱图显示: $\delta=4.08$, 4H, $-\text{OCH}_2$; $\delta=1.40-1.95$, 39H, $\text{C}-\text{CH}_3$ +环己基内 33H (图 1-B).



频率 frequency/ cm^{-1} 化学位移 chemical shifts

A. 红外光谱 IR

B. 核磁共振光谱

图 1 化合物 b 红外光谱和核磁共振光谱

Fig. 1 The IR and NMR spectrum of compd. b

3 讨论

作者将三环己基氢氧化锡中的羟基去掉, 代之以 O, O—二烷基二硫代磷酸酯部分, 在分子中增加了有机亲脂性基团的比重, 从而增强了它们的脂溶性, 且有机磷酸酯能水解, 具有易降解、低残留的优点. 试验发现, 所有的 O, O—二烷基二硫代磷酸三环己基锡酯产物都能与农药常用溶剂如甲苯、二甲苯以及苯以任意比例互溶. 合成工艺、设备均很简单, 反应原料转化率高, 产物单纯, 除了水及很少量残渣 (原料中带入) 外, 无其他废物产生, 污染少. 反应完成后, 产物不必进行分离提纯, 溶剂也不必完全蒸馏除去, 直接用于下一步的乳油剂型加工, 合成加工成

本较低. 另一方面, 原料成本也较低. 据调查, 所需原料 O, O—二烷基二硫代磷酸的价格只有三环锡价格的 5%~8%, 而反应后产品的质量在三环锡原料的基础上增加了 30%~40%, 合成的化合物与三唑锡结构类似, 都具有三环己基锡部分, 合成时都使用三环己基氢氧化锡或三环己基氯化锡作原料, 但合成三唑锡的另一原料 1, 2, 4—三唑比合成 O, O—二烷基二硫代磷酸三环己基锡酯的另一原料 O, O—二烷基二硫代磷酸价格高, 可见该合成产品比三唑锡在成本上更低廉, 且具有易溶于农药常用有机溶剂的优点. 三唑锡是目前登记使用的、为数不多的有机锡杀螨剂, 不溶于水, 在有机溶剂中的溶解度也很小, 只能制成悬浮剂 (常用 w 为 20%) 或可湿性粉剂 (常用 w 为 25%). 由此看来, 我们对淘汰农药三环锡的结构改造是成功可行的.

参考文献:

- [1] BAKER D R. Organotin miticidal and insecticidal compound [J]. USA, 208046. 1972—12—06.
- [2] BAKER D R. Killing insects and mites using certain phosphorus containing organotin compounds [P]. USA, 3919418. 1975—11—11.
- [3] 浙江农业大学. 农业昆虫学: 下册 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1987. 385.
- [4] 张立言. 有机磷农药 [M]. 北京: 燃料化学工业出版社, 1973. 76.
- [5] LEFFERTS J L, MOLLOY K C, ZUCKERMAN J J. Oxy and thio phosphorus acid derivatives of Tin. 1. Triorganotin (IV) dithiophosphate esters [J]. Inorg Chem, 1980, 19(6): 1 663—1 670.
- [6] SINGH B P, SRIVASTAVA G, MEHROTRA R C. Synthesis and reaction of triorganotin dialkyldithiophosphates [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1979, 17: 35—41.
- [7] 洪山海. 光谱解析法在有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1981. 51.

A Reformation on the Synthesis Route of Fat Soluble Organotin Miticides

WANG Kui-tang¹, XU Han-hong², WEN Yan-lian², ZHANG Shang-qi¹, FU Shi-bo¹

(1 College of Science, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China;

2 College of Resources and Environmental Sciences South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: A reformed synthesis route of organotin miticides O, O-dialkyldithiophosphatetricyclohexyltin was reported. Tricyclohexyltin hydroxide was used as starting material, and it reacted with O, O-dialkylphosphorodithioic acids to produce objective compounds. They are soluble in most organic solvents and can be processed into emulsifiable concentrate formulation.

Key words: O, O-dialkyldithiophosphatetricyclohexyltin; Tricyclohexyltin hydroxide; O, O-dialkylphosphorodithioic acid

【责任编辑 周志红】