

溴氰菊酯合成

孔 勇

(江苏扬农化工股份有限公司 江苏扬州 225009)

摘 要 介绍了卤交换法合成溴氰菊酯与臭氧化法合成溴氰菊酯工艺, 并就两条工艺路线进行了比较, 卤交换合成溴氰菊酯含量为 96% 左右, 而臭氧化合成溴氰菊酯的含量大于 98.5%, 完全达到进口产品的质量水平。

关键词 溴氰菊酯 卤交换 臭氧化 Wittig 反应 差向异构

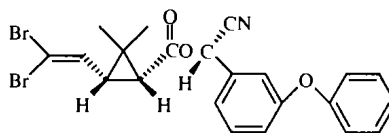
0 前言

溴氰菊酯是 20 世纪 70 年代后期工业化的高效杀虫剂, 国际上主要有艾格福公司生产。它是第一个以单一光学异构体成功投放市场的拟除虫菊酯, 是迄今为止杀虫活性最高的拟除虫菊酯之一。其生产技术以前一直由艾格福公司垄断。我国以前虽有天津农药厂等厂家生产, 但关键中间体二溴菊酸均由国外进口。我厂首先用卤交换法合成了二溴菊酸, 并取得了成功。但后来发现卤交换法合成得到的溴氰菊酯含量与进口的溴氰菊酯有一定的差距, 缺乏市场竞争力。于是我们于 1999 年进行了臭氧化路线合成溴氰菊酯的小试, 2000 年取得了成功, 其各项

指标均与进口产品相当。

通用名称: deltamethrin

结构式:

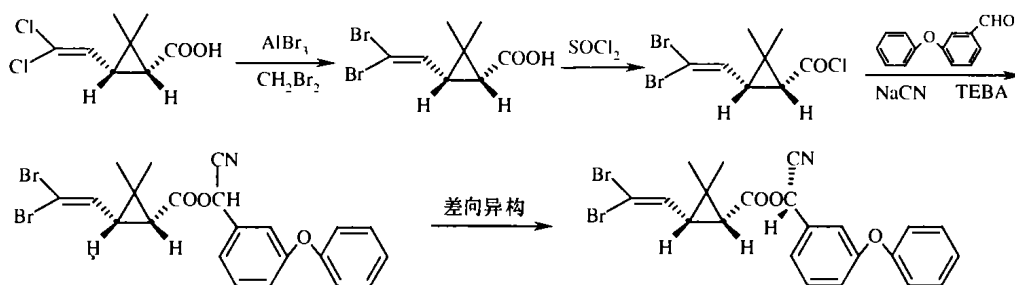


分子式: $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$

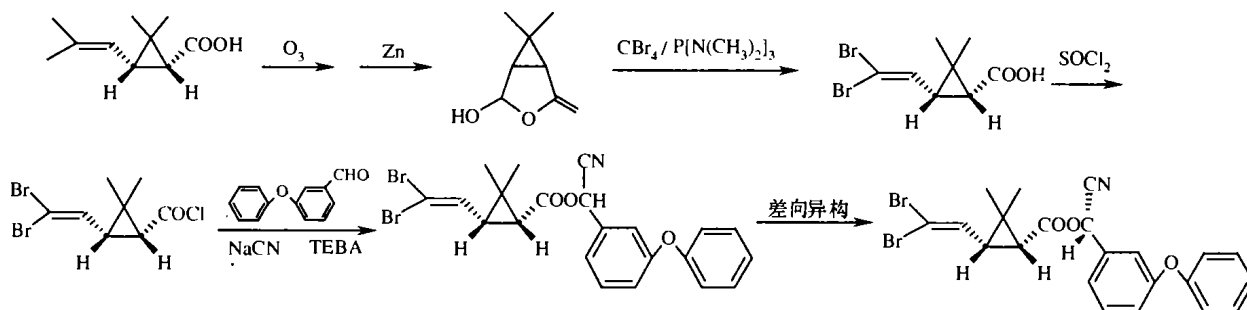
分子量: 505.21

化学名称: 右旋-顺式-2,2-二甲基-3-(2,2-二溴乙烯基)环丙烷羧酸-(S)- α -氰基-3-苯氧基苄酯

卤交换法合成二溴菊酸的反应式为:



臭氧化法合成二溴菊酸的反应式为:



1 合成方法

1.1 原料

右旋顺式菊酸(本厂生产)、右旋顺式二氯菊酸(本厂生产)、Zn 粉、 CBr_4 、NaCN、间苯氧基苯甲醛、三乙胺、乙醇、 $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ 、 SOCl_2 、 AlBr_3 、 CH_2Br_2 、冰醋酸、30%NaOH、THF、HBr 和 30%HCl

1.2 合成方法

1.2.1 卤交换法合成

1.2.1.1 三溴菊酸合成

向反应瓶中加入 50 g AlBr_3 及 400 g CH_2Br_2 , 搅拌下降温至 $-5^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$, 开始滴加 250 g 右旋顺式二氯菊酸 CH_2Br_2 溶液(50 g 右旋顺式二氯菊酸溶于 200 g CH_2Br_2 中), 同时由导气管通入干燥的 HBr 气体, 控制 2 h 滴完, 滴毕续通气体 1 h, 低温保温 2 h, 液谱中控至二氯菊酸小于 0.5%, 合格后将反应液滴入 10% 的盐酸中水解, 水解温度 $25 \sim 30^\circ\text{C}$, 水解毕分层, 水层用 CH_2Br_2 萃取一次, 合并油层, 水洗, 脱溶, 得三溴菊酸晶体 441 g, 含量 94.7%, 产率 92%。

1.2.1.2 二溴菊酸合成

向反应瓶中加入 80 g 三溴菊酸、200 g 水和 200 g 甲苯, 搅拌下滴加 30% 液碱至 $\text{pH}=9 \sim 10$, 滴毕, 保温 1 h。保毕, 静置分层, 水层以 50 g 甲苯萃取一次, 合并油层水洗至中性, 脱溶, 得粗品, 用 50% 的醋酸水溶液重结晶得灰白色二溴菊酸晶体 58.5g, 含量 93%, 产率 91%~92%。

1.2.2 臭氧化法合成

1.2.2.1 臭氧化反应

向反应瓶内加入 240 g 右旋顺式菊酸和 240 g 溶剂, 搅拌下通入一定量的 O_3 , 中控至右旋顺式菊酸全部反应, 降温, 分批加入 120 g Zn 粉, 过滤除去 Zn 盐, 水洗, 脱溶即得萆醛酸内酯, 收率 80.9%, 含量 $\geq 95\%$ 。

1.2.2.2 Wittig 反应

向反应瓶中加入 120 g 内酯、240 g THF 及 365 g CBr_4 , 低温下滴加 139 g $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, 滴加时间 2 h, 滴毕保温 3 h, 分层, 萃取, 油层用饱和盐水洗涤 3 次, 负压脱溶即得白色晶体二溴菊酸, 收率 67%~70%, 含量 $\geq 98\%$ 。

1.2.2.3 二溴菊酸酰氯化

向反应瓶内加入 210 g 二溴菊酸、200 g 甲苯及少量催化剂, $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 下滴入 100 g SOCl_2 , 滴加时

间 1~1.5 h, 滴毕保温 4 h, 反应毕脱溶精馏得二溴酰氯无色液体, 含量 $\geq 98\%$, 收率 $\geq 95\%$ 。

1.2.2.4 溴氰菊酯(原油)合成

向反应瓶中加入一定量的 NaCN、间苯氧基苯甲醛及水、催化剂和甲苯, 搅拌降温至 $0 \sim 5^\circ\text{C}$, 滴加一定量的二溴酰氯, 滴加时间 2 h, 滴毕保温 6 h。保温毕, 加入一定量的水, 分层, 水层用甲苯萃取 2 次, 油层合并, 水洗 3 次, 负压脱溶得淡棕红色溴氰菊酯(原油), 含量 $\geq 96\%$, 收率 $\geq 95\%$ 。

1.2.2.5 差向异构

向反应瓶中加入 200 g 溴氰菊酯(原油)、200 g 乙醇及 15 g 三乙胺, 搅拌下控制一定的降温速率降温, 使得溴氰菊酯原粉呈白色晶体析出, 终温 $0 \pm 2^\circ\text{C}$, 抽滤, 烘干, 即得溴氰菊酯白色晶体状原粉, 含量 $\geq 98.5\%$, 收率 $\geq 95\%$ 。

2 结果与讨论

产物为白色晶体状固体, 熔点 $99 \sim 101.5^\circ\text{C}$, 几乎不溶于水。产物的元素分析结果 C: 52.17(52.26), H: 3.74(3.76), N: 2.60(2.77), 各元素的分析与计算一致。产物质谱分析结果: 505 ($[\text{M}]^+$, 45), 297 ($[\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_2]^+$, 47), 253 ($[\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_2]^+$, 84.3), 208 ($[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}]^+$, 22.7), 181 ($[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}]^+$, 100)。产物红外分析结果: σ/cm^{-1} : 1734.7 (C=O), 752.3, 685.9 (苯环单取代), 3048.5 (三元环)。结合以上分析并对照标准物质, 可以确定我们得到的产物就是目标产物。

从上述数据看出, 卤交换法合成较臭氧法合成的收率高, 且操作方便, 成本相对较低。但我们用臭氧化法合成的二溴菊酸与用卤交换法合成的二溴菊酸相比, 前者合成的溴氰菊酯原粉质量得到了显著的提高, 该产品的各项指标均已达到国外产品的指标。中试证明我们所采用的工艺条件温和, 可操作性强, 产品的竞争力明显提高, 目前我公司已具备年产 100 t 溴氰菊酯原粉的能力。

《垦殖与稻作》是辽宁省盐碱地利用研究所主办, 以反映稻区经济、稻作科技、稻区发展为主的综合性农业期刊。《垦殖与稻作》为双月刊, 标准大 16 开本, 全年 36 元。邮发代号: 8-197。地址: 辽宁省盘锦市兴隆台区惠宾街《垦殖与稻作》编辑部, 124010; 联系人: 孙雅君, 贾东; 电话(传真): 0427-2838609。