

◆ 创制与开发 ◆

新型杀虫剂broflanilide的合成及其杀虫活性测定

汪 杰, 秦 帅, 盛祝波, 张 静*, 张立新*

(沈阳化工大学功能分子研究所, 辽宁省绿色功能分子设计与开发重点实验室, 沈阳市靶向农药重点实验室, 沈阳110142)

摘要:总结并改进新型杀虫剂broflanilide合成方法, 并对其进行温室杀虫活性测试。以2-氟-3-硝基苯甲酸和2-(三氟甲基)苯胺为原料, 经7步反应合成目标化合物broflanilide, 目标化合物结构经¹H NMR、ESI-MS确证, 反应总收率为29.46%。改进后的反应路线条件温和, 操作简便, 易于制备, 原料价格低廉, 经济可行性较高。温室杀虫活性测试结果表明, 在1.25 mg/L的低质量浓度下, Broflanilide对小菜蛾(*Plutella xylostella*)、黏虫(*Mythimna seperata*)的杀虫活性仍可达到100%, 优于对照药剂氯虫苯甲酰胺。

关键词: Broflanilide; 合成; 杀虫活性

中图分类号: TQ 453.2 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2020.03.004

Synthesis and Insecticidal Activity of Broflanilide

WANG Jie, QIN Shuai, SHENG Zhuo, ZHANG Jing*, ZHANG Lixin*

(Institute of Functional Molecules, Shenyang University of Chemical Technology, Liaoning Province Key Laboratory of Green Functional Molecular Design and Development, Shenyang Key Laboratory of Targeted Pesticides, Shenyang 110142, China)

Abstract: The synthesis method of Broflanilide was summarized and improved, and its insecticidal activity in greenhouse was tested. Broflanilide was synthesized from 2-fluoro-3-nitrobenzoic acid and 2-(trifluoromethyl) aniline in 7 steps. The structure of the target compound was confirmed by ¹H NMR and ESI-MS, and the total yield was 29.46%. The improved reaction route has mild conditions, simple operation, easy preparation, low price of raw materials and high economic feasibility. The results of greenhouse insecticidal activity test showed that Broflanilide could still achieve 100% insecticidal activity against *Plutella xylostella* and *Mythimna seperata* low mass concentration of 1.25 mg/L, which was better than the control agent Chlorantraniliprole.

Key words: broflanilide; synthesis; insecticidal activity

溴虫氟苯双酰胺(broflanilide)是由日本三井农药化学有限公司研究发现, 后与德国巴斯夫公司联合开发的新型双酰胺类化合物, 开发代号为MCI-8007^[1]。Broflanilide的IUPAC化学名称为N-[2-溴-4-(全氟丙烷-2-基)-6-(三氟甲基)-苯基]-2-氟-3-(N-甲基苯甲酰氨基)苯甲酰胺, CAS登录号为1207727-04-5^[2], 其化学结构式见图1。

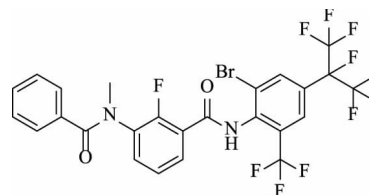


图1 Broflanilide 化学结构式

Broflanilide不仅具有高效、广谱、内吸性强等特

收稿日期: 2019-12-31

基金项目: 广西重点研发计划项目(桂科 AB1850015); 辽宁省重点研发指导计划项目(2019JH8/10100069); 南宁市科技重大专项(20185207)

作者简介: 汪杰(1994—), 男, 安徽阜阳人, 硕士, 主要从事新农药创制与开发。E-mail: 775613881@qq.com

通信作者: 张静(1985—), 男, 陕西安康人, 博士, 讲师, 主要从事新农药创制与开发。E-mail: zhang-jing@syuct.edu.cn

张立新(1966—), 男, 辽宁锦州人, 博士, 教授, 主要从事农药、医药等功能分子的设计与开发。E-mail: zhanglixin@syuct.edu.cn

点,而且作用机制新颖。现已上市的双酰胺类杀虫剂多为鱼尼丁受体(RyR)钙离子通道(CRC)抑制剂,而broflanilide为 γ -氨基丁酸(GABA)门控氯离子通道别构调节剂。其主要作用于昆虫神经细胞中的GABA受体,并抑制氯离子向神经细胞的传递,从而显示出快速的杀虫活性;能有效地解决害虫对氯虫苯甲酰胺、氟虫腈等其他杀虫剂的抗性问题^[3-5];对鳞翅目(*Lepidoptera*)、鞘翅目(*Coleoptera*)等多种抗性靶害虫活性显著,尤其对幼虫阶段的害虫杀灭效果更佳。此外,broflanilide也可用作种子处理剂,并对白蚁、蚂蚁、蟑螂和苍蝇等有很好的杀灭活性,主要用于水稻、豆类、蔬菜等农作物及非农作物害虫的防治^[6-7]。

Broflanilide目前主要有3种合成方法,合成路线1见图2。专利CN 102119144^[8]以2-氯-3-硝基苯甲酸为原料合成broflanilide。将2-氯-3-硝基苯甲酸在酸

性条件下酯化,得到2-氯-3-硝基苯甲酸甲酯,在氮气流下与氟化铯反应得到2-氟-3-硝基苯甲酸甲酯;接着在钯碳催化下与10%盐酸和甲醇氢化反应生成3-氨基-2-氟苯甲酸甲酯盐酸盐,随即与甲醛溶液甲基化反应得到2-氟-3-(甲基氨基)苯甲酸甲酯;再与苯甲酰氯反应得到2-氟-3-(*N*-甲基苯甲酰氨基)苯甲酸甲酯,随后在碱性条件下醇解得到2-氟-3-(*N*-甲基苯甲酰氨基)苯甲酸;再加入亚硫酰氯反应得2-氟-3-(*N*-甲基苯甲酰氨基)苯甲酰氯,随后与2-溴-4-(全氟丙烷-2-基)-6-(三氟甲基)苯胺反应生成broflanilide。

合成路线2见图3。根据专利CN109206335^[9],在路线1的基础上进行优化,该路线先让2-溴-6-碘-4-(全氟丙烷-2-基)苯胺与中间体2-氟-3-(*N*-甲基苯甲酰氨基)苯甲酰氯进行亲核反应,最后再与三氟甲基硅基烷反应取代碘,从而合成broflanilide。

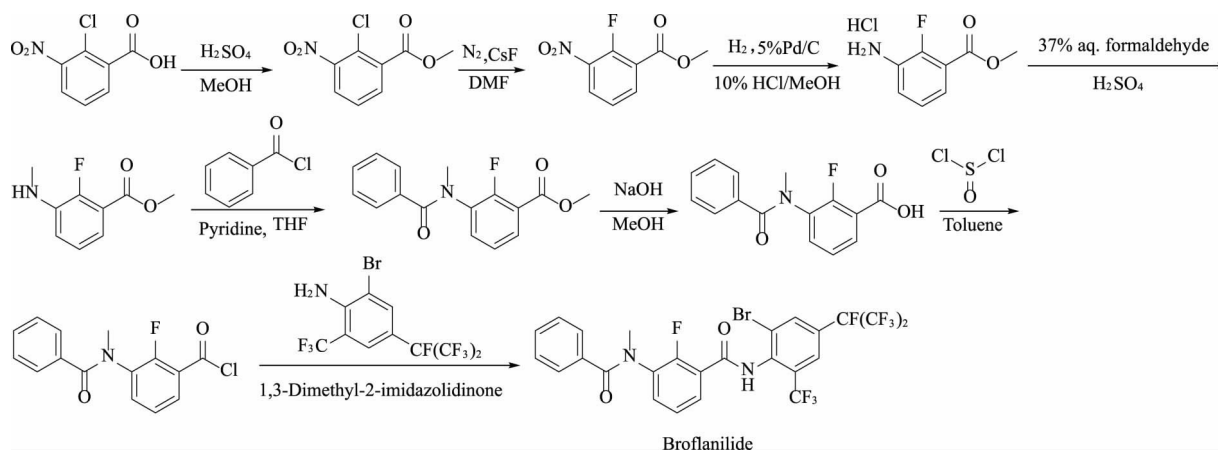


图2 Broflanilide 合成路线 1

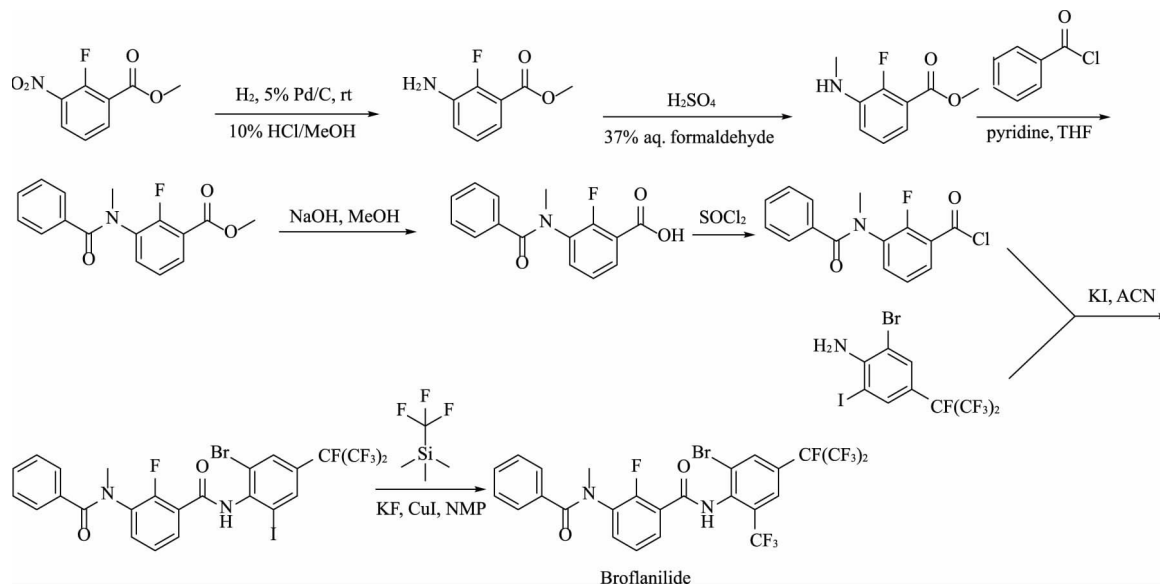


图3 Broflanilide 合成路线 2

合成路线3见图4。根据专利US2011201687^[10], 以2-氯-3-硝基苯甲酸为起始原料, 先与氯化亚砷反应生成2-氯-3-硝基苯甲酰氯; 然后在通入氮气的情况下, 与加入2.0 M二异丙基氨基锂己烷溶液的2-溴-4-(全氟丙烷-2-基)-6-(三氟甲基)苯胺反应, 生成N-[2-溴-4-(全氟丙烷-2-基)-6-(三氟甲基)苯基]-2-氯-3-硝基苯甲酰胺; 接着与氟化钾发生取代反应, 生成

N-[2-溴-4-(全氟丙烷-2-基)-6-(三氟甲基)苯基]-2-氟-3-硝基苯甲酰胺; 在酸性条件下与氯化亚锡发生还原反应, 生成3-氨基-N-[2-溴-4-(全氟丙烷-2-基)-6-(三氟甲基)苯基]-2-氟苯甲酰胺; 再与甲醛溶液发生甲基化反应, 生成N-[2-溴-4-(全氟丙烷-2-基)-6-(三氟甲基)苯基]-2-氟-3-(甲氨基)苯甲酰胺; 最后与苯甲酰氯反应得到broflanilide。

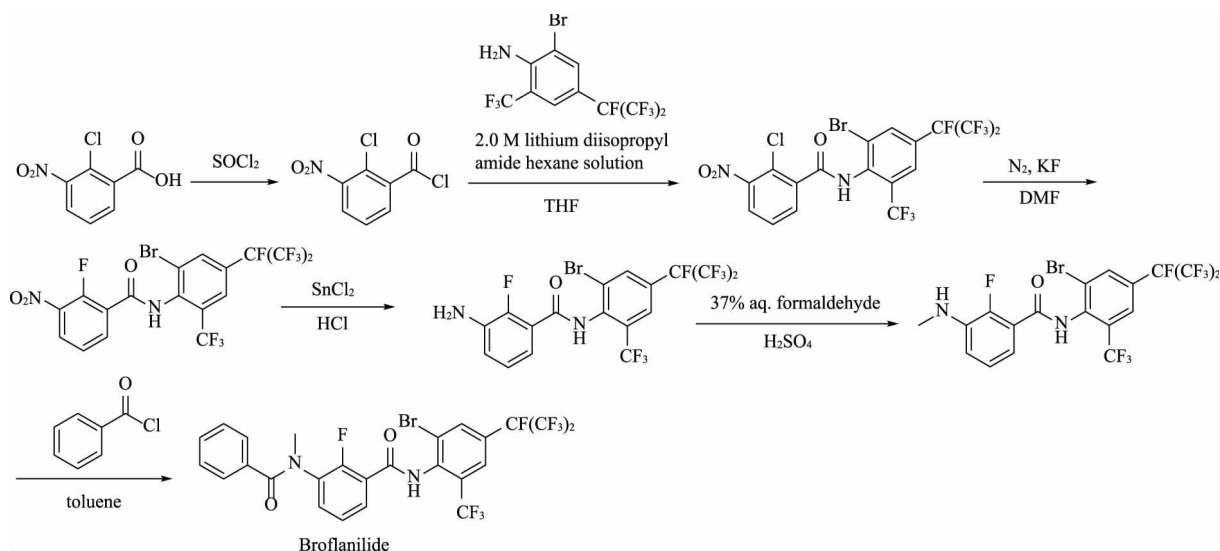


图4 Broflanilide 合成路线3

上述3种合成方法中, 合成路线1的合成步骤较长且反应收率较低; 合成路线2的优化虽然收率有所提升, 但三氟甲基化试剂三氟甲基三甲基硅烷价格昂贵, 且反应步骤较多, 不适用于工业化生产; 合成路线3中多步反应需在通入氮气的情况下进行, 反应所需的二异丙基氨基锂不仅价格昂贵且具有一定的危险性, 操作难度较大且收率不高。故上述

合成方法均有一定的局限性。因此, 通过查阅相关文献, 结合上述方法, 对broflanilide的合成路线进行优化, 采用直链合成法, 以2-氟-3-硝基苯甲酸和2-(三氟甲基)苯胺为原料, 经7步反应合成broflanilide。改进后的反应路线条件温和, 易于制备, 使用相对低廉的原料, 达到降低成本、提高收率的目的, 经济可行性较高。具体合成路线见图5。

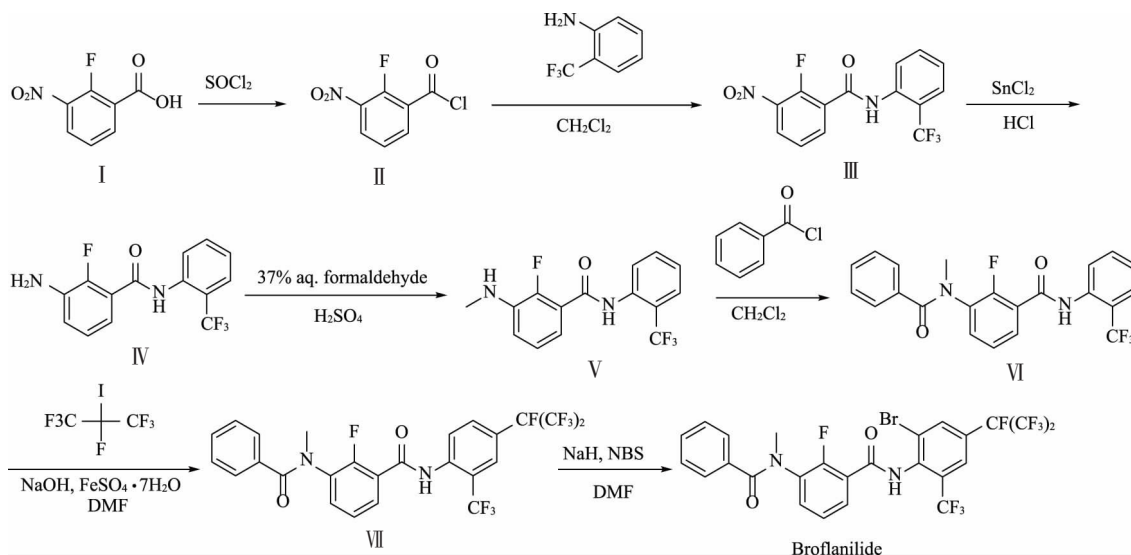


图5 Broflanilide 合成路线4

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AVANCE III 600 MHz核磁共振仪,布鲁克科技有限公司;MS-8060质谱分析仪,日本岛津公司;CHEETAH中压快速纯化制备色谱,天津博纳艾杰科技有限公司;R-300旋转蒸发仪,瑞士布奇公司;WRS-2熔点测定仪,上海精密科学仪器有限公司;所有试剂及溶剂均为市售化学试剂。

1.2 实验步骤

1.2.1 2-氟-3-硝基-*N*-(2-(三氟甲基)苯基)苯甲酰胺(III)的合成

称取41.36 g (223.42 mmol) 2-氟-3-硝基苯甲酸于250 mL单口瓶中,加入100 mL氯化亚砷溶解,回流反应5 h后,减压蒸馏除去氯化亚砷,得到2-氟-3-硝基苯甲酰氯备用。称取30.00 g (186.18 mmol) 2-(三氟甲基)苯胺与37.68 g (372.37 mmol) 三乙胺于1 000 mL三口瓶中,加入400 mL二氯甲烷,置于冰浴中控温0~5℃。向2-氟-3-硝基苯甲酰氯中加入40 mL二氯甲烷,冰浴搅拌下逐滴滴入反应液中,滴加完毕后升至室温搅拌1.5 h, TLC监控反应过程。反应结束后,减压蒸馏除去溶剂,使用水和乙酸乙酯萃取,取有机层并使用无水硫酸镁干燥、过滤并减压浓缩,使用柱层析纯化得到的粗产物,得2-氟-3-硝基-*N*-(2-(三氟甲基)苯基)苯甲酰胺(III) 54.02 g,收率88.4%。

^1H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.72 (d, J =13.8 Hz, 1H)、8.46 (ddd, J =8.2、6.5、1.9 Hz, 1H)、8.31 (d, J =8.3 Hz, 1H)、8.24 (ddd, J =8.1、7.1、1.9 Hz, 1H)、7.70 (dd, J =7.9、1.4 Hz, 1H)、7.68–7.62 (m, 1H)、7.50 (td, J =8.0、0.9 Hz, 1H)、7.37–7.32 (m, 1H)。ESI-MS (m/z): 327.1 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$ 。

1.2.2 3-氨基-2-氟-*N*-(2-(三氟甲基)苯基)苯甲酰胺(IV)的合成

称取20.00 g (60.93 mmol) 2-氟-3-硝基-*N*-(2-(三氟甲基)苯基)苯甲酰胺与57.77 g (310.29 mmol) 无水氯化亚锡于500 mL单口烧瓶中,加入1,4-二氧六环溶液250 mL后室温搅拌,同时向反应液里加入浓盐酸30.47 mL (364.44 mmol),然后在60℃下反应6 h。TLC监控反应进程,待反应结束后,减压下蒸馏除去有机溶剂。加入乙酸乙酯和水各200 mL溶解,并加入饱和氢氧化钠水溶液调节pH为9~10,使用硅藻土将析出的固体不溶物滤除。使用乙酸乙酯和水萃取滤液,取有机层并使用无水硫酸镁干燥、过滤并减压浓缩,将得到的粗产物通过柱层析纯化,得到3-

氨基-2-氟-*N*-(2-(三氟甲基)苯基)苯甲酰胺(IV) 16.94 g,收率93.2%。

^1H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.83 (d, J =15.6 Hz, 1H)、8.43 (d, J =8.3 Hz, 1H)、7.66 (d, J =7.8 Hz, 1H)、7.60 (t, J =7.9 Hz, 1H)、7.52–7.44 (m, 1H)、7.28–7.25 (m, 1H)、7.08 (t, J =7.8 Hz, 1H)、6.97 (td, J =8.3、1.7 Hz, 1H)、3.91 (s, 2H)。ESI-MS (m/z): 299.03 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 。

1.2.3 2-氟-3-(甲基氨基)-*N*-(2-(三氟甲基)苯基)苯甲酰胺(V)的合成

向带有温度计的100 mL双口烧瓶中加入5.00 g (16.76 mmol) 3-氨基-2-氟-*N*-(2-(三氟甲基)苯基)苯甲酰胺及30 mL浓硫酸溶液并搅拌,然后缓慢滴加19.83 mL (264.13 mmol) 37%甲醛溶液,滴加期间保持反应液温度在30~40℃,滴加完毕后升温至40℃反应4 h, TLC监控反应。反应结束后,将反应液缓慢倒入冰水中,使用饱和氢氧化钠水溶液调节pH为9~10,析出黄色固体,抽滤后使用石油醚清洗滤饼,再将得到的粗产物通过柱层析纯化,得到2-氟-3-(甲基氨基)-*N*-(2-(三氟甲基)苯基)苯甲酰胺(V) 4.12 g,收率为78.8%。

^1H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.82 (d, J =15.7 Hz, 1H)、8.45 (d, J =8.4 Hz, 1H)、7.67–7.64 (m, 1H)、7.60 (t, J =7.7 Hz, 1H)、7.38 (ddd, J =8.6、7.1、1.7 Hz, 1H)、7.27 (s, 1H)、7.17 (td, J =8.0、1.0 Hz, 1H)、6.87 (td, J =8.3、1.7 Hz, 1H)、4.15 (s, 1H)、2.94 (s, 3H)。ESI-MS (m/z): 313.1 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 。

1.2.4 2-氟-3-(*N*-甲基苯甲酰胺基)-*N*-(2-(三氟甲基)苯基)苯甲酰胺(VD)的合成

向100 mL单口瓶中加入3.00 g (9.61 mmol) 2-氟-3-(甲基氨基)-*N*-(2-(三氟甲基)苯基)苯甲酰胺、1.94 g (19.21 mmol) 三乙胺及40 mL二氯甲烷,置于冰浴中控温0~5℃。将1.62 g (11.53 mmol) 苯甲酰氯溶于10 mL二氯甲烷中,然后冰浴搅拌状态下逐滴滴入反应液中,滴加完毕后升至室温搅拌1.5 h, TLC监测反应进程。反应结束后,减压蒸干溶剂,用乙酸乙酯和水萃取,取有机层并使用饱和碳酸氢钠溶液和饱和氯化钠溶液洗涤,再使用无水硫酸镁干燥、过滤并减压浓缩。使用柱层析将得到的粗产物纯化,得到2-氟-3-(*N*-甲基苯甲酰胺基)-*N*-(2-(三氟甲基)苯基)苯甲酰胺(VD) 3.46 g,收率86.7%。

^1H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.63 (d, J =15.1 Hz, 1H)、8.33 (d, J =8.2 Hz, 1H)、7.99 (t, J =7.9 Hz, 1H)、7.66 (dd, J =7.9、1.5 Hz, 1H)、7.62–7.56 (m, 1H)、7.39–7.31 (m, 3H)、7.30–7.26 (m, 2H)、7.20 (d, J =8.1 Hz, 3H)、3.47 (s, 3H)。ESI-MS (m/z): 415.09 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$ 。

1.2.5 2-氟-3-(*N*-甲基苯甲酰胺基)-*N*-(4-(全氟丙烷-2-基)-2-(三氟甲基)苯基)苯甲酰胺(VII)的合成

向50 mL的三口瓶中依次加入0.40 g (10.00 mmol) 粉状的氢氧化钠和0.46 g (1.65 mmol) 七水合硫酸亚铁,并在冰浴条件下搅拌。当固体反应物变为黑色后,立即加入2.5 mL *N,N*-二甲基甲酰胺,后加入0.50 g (1.20 mmol) 2-氟-3-(*N*-甲基苯甲酰胺基)-*N*-(2-(三氟甲基)苯基)苯甲酰胺、0.50 g (1.69 mmol) 七氟-2-碘代丙烷和3 mL *N,N*-二甲基甲酰胺溶液,在室温下搅拌4 h, TLC监测反应进程。将反应液用硅藻土过滤,乙酸乙酯洗涤,经用乙酸乙酯和水萃取,取有机层并使用无水硫酸镁干燥、过滤并减压浓缩。然后使用柱层析将得到的粗品纯化,得到2-氟-3-(*N*-甲基苯甲酰胺基)-*N*-(4-(全氟丙烷-2-基)-2-(三氟甲基)苯基)苯甲酰胺(VII) 0.43 g,收率61.8%。

^1H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.81 (d, $J=16.0$ Hz, 1H)、8.65 (d, $J=8.8$ Hz, 1H)、8.02–7.96 (m, 1H)、7.87 (d, $J=2.2$ Hz, 1H)、7.81 (dd, $J=9.0, 2.2$ Hz, 1H)、7.41 (t, $J=7.8$ Hz, 1H)、7.33 (d, $J=6.9$ Hz, 2H)、7.21 (dt, $J=25.2, 7.9$ Hz, 4H)、3.46 (s, 3H)。ESI-MS (m/z): 583.11 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$ 。

1.2.6 Broflanilide的合成

向50 mL单口烧瓶中加入0.03 g (1.25 mmol) 氢化钠,使用正己烷洗涤后备用,然后加入0.50 g (0.85 mmol) 2-氟-3-(*N*-甲基苯甲酰胺基)-*N*-(4-(全氟丙烷-2-基)-2-(三氟甲基)苯基)苯甲酰胺及5 mL *N,N*-二甲基甲酰胺,在冰浴状态下搅拌10 min。向反应液中分批次加入0.17 g (0.95 mmol) *N*-溴代琥珀酰亚胺,室温条件下搅拌2 h, TLC监测反应进程。反应结束后,向反应液中加入乙酸乙酯和水萃取,取有机层并使用无水硫酸镁干燥、过滤并减压浓缩。然后将得到的粗品使用柱层析纯化,得到broflanilide 0.48 g,收率84.7%。

^1H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.12 (d, $J=2.1$ Hz, 1H)、8.08 (s, 1H)、7.98 (t, $J=7.2$ Hz, 1H)、7.91–7.88 (m, 1H)、7.43 (s, 1H)、7.31 (d, $J=24.5$ Hz, 3H)、7.23 (d, $J=21.7$ Hz, 3H)、3.49 (s, 3H)。ESI-MS (m/z): 661.01 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$ 。

2 杀虫活性测定

2.1 测定方法

2.1.1 对照药剂的选择

氯虫苯甲酰胺作为双酰胺类杀虫剂中的热门产品,不仅高效广谱,而且具有渗透性和内吸性强等特点。Broflanilide作为正在研发的新型双酰胺类杀虫剂,作用机制新颖,能有效地解决害虫对氯虫

苯甲酰胺的抗性问题。因此,选择氯虫苯甲酰胺为对照药剂,能更好地体现出目标化合物Broflanilide的杀虫活性及其潜在的开发价值。

2.1.2 小菜蛾的筛选方法

取丙酮+甲醇(体积比为1:1)混合制成母液,按试验设计用含有2‰吐温80的静置自来水稀释成系列浓度。采用airbrush喷雾法,取温室栽培的甘蓝叶片,制成直径3 cm的叶碟,按照试验设计剂量从低到高的顺序,用airbrush[压力为10 psi(约合0.7 kg/cm 2)]进行均匀喷雾后,放入垫有滤纸的直径为6 cm培养皿中自然阴干,接入标准供试昆虫小菜蛾2龄幼虫10头,每个浓度为一次处理,每处理3次重复,按同样方法设置氯虫苯甲酰胺标准药剂实验组与清水空白对照实验组。处理后逐日观察取食和死亡情况,若试虫将药剂处理的饲料食尽,补充未处理的新鲜饲料,处理后3 d进行试验调查,记录试虫的死亡数与活虫数,按式(1)计算试虫死亡率(3次重复,取平均值)。

$$\text{试虫死亡率}/\% = \frac{\text{试虫死亡数}}{\text{试虫总数}} \times 100 \quad (1)$$

2.1.3 黏虫的筛选方法

取丙酮+甲醇(体积比为1:1)混合制成母液,按试验设计用含有2‰吐温80的静置自来水稀释成系列浓度。采用airbrush喷雾法,将温室栽培的新鲜玉米中部叶片剪成5 cm小段,按试验设计从低到高的顺序,用airbrush手动喷雾器将配制好的药液均匀喷于叶片正反面,置于放有滤纸的直径为6 cm的培养皿中,自然阴干后接入整齐健康的黏虫3龄幼虫10头,每个浓度为1次处理,每处理3次重复,按同样方法设置氯虫苯甲酰胺标准药剂实验组与清水空白对照实验组。处理后逐日观察取食和死亡情况,若试虫将药剂处理的饲料食尽,补充未处理的新鲜饲料,处理后3 d进行试验调查,记录试虫的死亡数与活虫数,按式(1)计算试虫死亡率(3次重复,取平均值)。

3 结果与讨论

按上述试验方法,进行温室杀虫活性试验,试验结果见表1。

试验结果表明,Broflanilide对小菜蛾和黏虫的杀灭活性显著。在1.25 mg/L的低质量浓度下,Broflanilide对小菜蛾和黏虫的杀灭活性依然能达到100%,而对照药剂氯虫苯甲酰胺对小菜蛾的杀灭活

(下转第29页)

微电解预处理联合上流式厌氧污泥流化床、接触氧化、硝化/反硝化生化处理和絮凝沉淀工艺对农药生产过程中的高浓度难降解杀菌剂废水进行处理,结果显示,COD去除率可以达到99.1%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率达到97.5%。出水水质达到GB 8978—1996《污水综合排放标准》三级标准,且系统长期稳定运行。

参考文献

- [1] 王润涵. 国际背景下我国农药使用及行业现状分析和发展趋势研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [2] 岳培恒, 安洪光, 宋学平, 等. 处理高氨氮废水吹脱塔的设计与运行[J]. 化工技术与开发, 2013, 42(7): 57-58.
- [3] 吴卫丹. 高浓度有机废水处理的研究综述[J]. 广东化工, 2017, 44(1): 98-99.
- [4] XU X Y, CHENG Y, ZHANG T T, et al. Treatment of pharmaceutical wastewater using interior micro-electrolysis/Fenton oxidation-coagulation and biological degradation [J]. *Chemosphere*, 2016, 152: 23-30.
- [5] YUAN S H, TIAN M, CUI Y P, et al. Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-Fenton methods. [J]. *Journal of hazardous materials*, 2006, 137(1): 573-580.

- [6] 贾艳萍, 张真, 毕朕豪, 等. 铁碳微电解处理印染废水的效能及生物毒性变化[J]. 化工进展, 2020, 39(2): 790-797.
- [7] 张建国. 上流式厌氧污泥床处理生物柴油废水特性研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(2): 102-104; 110.
- [8] 万金保, 杨二奎, 吴永明, 等. 微电解-电解气浮-UASB-2级A/O-絮凝处理农药废水[J]. 水处理技术, 2018, 44(10): 131-134.
- [9] 周解臻, 王伟, 石旭, 等. 三氯化铁絮凝沉淀和生化组合工艺处理百菌清生产工艺废水[J]. 现代农药, 2019, 18(2): 17-20; 23.
- [10] 江晓宇. 精细化工废水提标升级改造实例 [J]. 现代化工, 2019, 39(10): 182-185.
- [11] 吴楠, 王三反, 宋小三, 等. 电化学/水解/接触氧化/离子交换处理有机金属废水[J]. 中国给水排水, 2019, 35(16): 94-96; 102.
- [12] 王顺, 孙杰, 陈宇萌. 水解+接触氧化+臭氧+BAF处理PVC离心母液废水[J]. 中国给水排水, 2019, 35(16): 90-93.
- [13] 刘鲁建, 董俊, 张岚欣, 许存根. 高盐度废水中反硝化脱氮效果的研究[J]. 化学与生物工程, 2019, 36(7): 50-53.
- [14] 李舵, 陈鹏鹏, 魏卡佳, 等. 高盐分、高浓度和高氨氮农药生产废水处理[J]. 环境工程学报, 2016, 10(7): 3580-3584.
- [15] 曹广胜, 张先强, 李春成. 聚合物絮凝沉淀影响因素研究[J]. 化学工程师, 2017, 31(4): 34-35; 70.

(责任编辑:徐娟)

(上接第24页)

性为83.3%,对黏虫的杀灭活性为86.6%。因此,在同一质量浓度级别下,broflanilide杀虫活性明显优于对照药剂氯虫苯甲酰胺。

表1 Broflanilide的杀虫活性试验结果

农药名称	靶标	处理后3 d试虫死亡率/%			
		10 mg/L	5 mg/L	2.5 mg/L	1.25 mg/L
Broflanilide	小菜蛾	100	100	100	100
	黏虫	100	100	100	100
氯虫苯甲酰胺	小菜蛾	100	100	90	83.3
	黏虫	100	100	100	86.6

4 结论

本文总结了杀虫剂broflanilide的合成新方法。以2-氟-3-硝基苯甲酸和2-(三氟甲基)苯胺为起始原料,经过酰化、还原、甲基化、酰化、取代和溴化等多步反应合成目标化合物Broflanilide。合成目标化合物经 $^1\text{H NMR}$ 、ESI-MS确认结构正确,反应总收率为29.46%,纯度为98.8%。改进后的反应路线有效地克服了原有合成路线的不足,该反应路线具有条件温和、操作简便、副产较少、产率较高、易于制备、原料廉价易得等特点,经济可行性高。室内生测结果表明,Broflanilide对小菜蛾、黏虫的触杀活性显著,杀

虫活性高于对照药剂氯虫苯甲酰胺。

参考文献

- [1] 何秀玲, 张一宾. 近年来正在研发的杀虫剂[J]. 世界农药, 2016, 38(3): 22-24.
- [2] 何秀玲. 双酰胺类杀虫剂Broflanilide[J]. 世界农药, 2019, 41(3): 63-64.
- [3] 郑小娇, 李华光, 刘根炎, 等. 昆虫 γ -氨基丁酸受体竞争性拮抗剂的研究进展[J]. 农药学报, 2017, 19(6): 665-671.
- [4] NAKAO T, BANBA S. Broflanilide: a meta-diamide insecticide with a novel mode of action[J]. *Bioorganic & Medical Chemistry*, 2016; 24(3): 372-377.
- [5] 魏琪, 吴顺凡, 高聪芬. 杀虫剂靶标离子型 γ -氨基丁酸受体研究进展[J]. 农药, 2014, 53(12): 859-863.
- [6] 柏亚罗. 双酰胺类杀虫剂市场增长迅猛销售额已接近20亿美元[J]. 农药市场信息, 2018(20): 27-29; 48.
- [7] 柏亚罗. 氯虫苯甲酰胺等双酰胺类杀虫剂市值接近20亿美元[J]. 今日农药, 2018(11): 36-40.
- [8] AOKI Y, KOBAYASHI Y, DAIDO H, et al. Method for producing amide derivative: CN, 102119144[P]. 2011-07-06.
- [9] 徐靖博, 吴鸿飞, 程学明, 等. 制备邻三氟甲基苯胺类化合物的方法及其中间体: CN, 109206335[P]. 2019-01-15.
- [10] KOBAYASHI Y, DAIDO H, KATSUTA H, et al. Amide derivative, pest control agent containing the amide derivative, and use of the amide derivative: US, 2011201687[P]. 2011-08-18.

(责任编辑:高蕾)