

◆ 开发与分析 ◆

植物杀线虫剂氟噻虫砜的合成与谱学分析

石艳慧, 李悦, 张沛之, 贾爱铨, 张千峰*

(安徽工业大学 分子工程与应用研究所, 安徽马鞍山 243002)

摘要: 为了研究一种高收率的高纯度氟噻虫砜合成的新方法, 以二硫代氨基甲酸铵、氯乙醛和溴三氟乙烯为原料, 经过环化反应, 加成、取代、氯代和氧化得到目标产物氟噻虫砜, 通过核磁共振谱(^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR)、红外光谱(FT-IR)和高效液相色谱(HPLC)对中间体和产物进行了表征和确认, 目标产物产率达82.7%。该合成方法的原料易得, 产品产率高, 有助于实现氟噻虫砜工业化生产。

关键词: 氟噻虫砜; 杀线虫剂; 合成; 谱学分析

中图分类号: TQ 453 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2022.05.004

Synthesis and Spectroscopic Analysis of the Plant Nematicide Fluensulfone

SHI Yanhui, LI Yue, ZHANG Peizhi, JIA Aiquan, ZHANG Qianfeng*

(Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Anhui Ma'anshan 243002, China)

Abstract: In order to study a new method for the synthesis of fluensulfone with high yield and purity, fluensulfone was synthesized by several steps, such as cyclization, addition, substitution, chlorination and oxidation with the starting materials ammonium dithiocarbamate, chloroacetaldehyde and bromotrifluoroethylene. All intermediates and the product are characterized and confirmed by ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR and FT-IR spectroscopies along with HPLC purity testing. The total yield of the target product was 82.7%. The route of synthesizing fluensulfone could contribute to realizing the industrial production with cheap raw material which easy to obtain.

Key words: fluensulfone; nematicide; synthesis; spectroscopic analysis

氟噻虫砜(商品名称: MCW-2)是一种非熏蒸性杀线虫剂, 具有施用方便的优点。已有研究表明氟噻虫砜对多种有害线虫均有较好的防效^[1-3], 如黑根结线虫^[4]、沙根线虫、爪哇根结线虫^[5]。此外, 氟噻虫砜可用于茄类作物、菊科作物、马铃薯和芋头作物以及十字花科叶类蔬菜线虫病的综合防治。氟噻虫砜因其低毒^[6-8]、对非靶向生物具有良好的安全性能^[9]、对环境的影响小、注册限制较少而受到企业的关注^[10-11]。氟噻虫砜的良好杀线虫活性与氟原子的存在有关, 氟原子有助于影响电子效应、穿透效应和阻挡效应。在农药中引入氟原子可以提高农药的功

效, 并带来其他有益的特性^[12]。虽然含氟化合物的成本相对昂贵, 但由于含氟农药具有较高的生物活性和较低的环境影响, 其开发和生产已变成热点^[13-16]。

氟噻虫砜的一般合成方法是2-巯基噻唑和4-溴-1,1,2-三氟-1-丁烯为起始原料^[17-18]。目前已知的4-溴-1,1,2-三氟-1-丁烯的合成方法在后处理方面存在困难, 且对环境不友好^[19]。因此, 本研究首先以三氟溴乙烯为原料, 通过格氏反应、羟乙基化和溴化反应合成了4-溴-1,1,2-三氟-1-丁烯; 然后, 4-溴-1,1,2-三氟-1-丁烯与2-巯基噻唑通过偶联反应、氯化反应和氧化反应得到目标产物氟噻虫砜^[17-18, 20]。该方法

收稿日期: 2021-12-27

基金项目: 安徽教育厅高校自然科学研究项目(KJ2019A0060)

作者简介: 石艳慧(1997—), 女, 安徽蚌埠人, 硕士研究生, 研究方向为有机化学。E-mail: 1935732793@qq.com

通信作者: 张千峰(1966—), 男, 安徽马鞍山人, 博士, 教授, 研究方向为应用化学研究。E-mail: zhangqf@ahut.edu.cn

具有操作简单、绿色环保、成本低等优点。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器: Bruker Avance II 400 MHz核磁共振仪, 布鲁克(北京)科技有限公司; Nicolet 6700 FT-IR红外光谱仪(溴化钾压片), 美国尼高力仪器公司; 岛津UFLC-2010 PLUS高效液相色谱仪, 日本岛津公司。

试剂: 无水甲醇、乙酸乙酯、四氯化碳、氯乙醛水溶液(40%)、二硫代氨基甲酸铵(纯度97%)、4-溴-1,1,2-三氟-1-丁烯(纯度97%), 南京化学试剂有限公司; 无水碳酸镁、碳酸钾、*N*-氯代琥珀酰亚胺(纯度98%)、过硫酸氢钾(纯度47%), 阿拉丁试剂有限公司。所有其他试剂和溶剂均为分析纯(AR), 未做进一步处理直接使用。实验室所用水均为纯水设备系统制取的去离子水。

1.2 氟噻虫砒的合成

1.2.1 2-巯基噻唑(化合物1)的合成

在氮气保护下, 将1.97 mL (64.5 mmol) 浓盐酸加入到4.45 mL (44 mmol) 氯乙醛的水溶液(质量分数40%)中。然后, 在常温水浴中, 一边搅拌一边滴加溶于40 mL水的5.29 g (48 mmol) 二硫代氨基甲酸铵水溶液, 滴加速度为2~5滴/s, 滴加时间约为60 min, 滴加完成后, 期间使用TLC点板[展开剂: 石油醚-乙酸乙酯(1:1, V/V)], 确定产物生成及反应完全, 得到淡黄色固体4.83 g, 产率为93.8%。将淡黄色固体用热水进行重结晶后, 得到白色片状结晶3.87 g。

1.2.2 4-溴-1,1,2-三氟-1-丁烯(化合物2)的合成

控制整个反应体系干燥无水, 调节温度为-5℃, 在氮气保护下, 于25 mL的三颈瓶中置入0.29 g (12 mmol) 镁粉, 10 mL无水THF(四氢呋喃)溶剂, 1~2粒碘粒(引发剂), 搅拌状态下, 将1.61 g (10 mmol) 三氟溴乙烯缓慢滴加至含有镁粉的THF溶液中。当反应开始时, 碘粒会出现颜色消退, 溶液也会渐渐变得浑浊。滴加完成后, 继续搅拌反应, 使反应完全, 时间为2 h。反应结束后, 在氮气保护下将反应液过滤, 取滤液, 旋蒸除去溶剂THF后, 得到格氏试剂; 接着, 在冰浴搅拌条件下, 将0.88 g (10 mmol) 碳酸乙烯酯加入到10 mL的无水THF溶液中, 再将2.22 g (12 mmol) 格氏试剂的无水THF溶液缓慢滴加到碳酸乙烯酯的THF溶液中, 完成滴加后, 控制体系温度为5℃下反应0.5 h, 再将反应温度调节至室温反应2 h, 反应停止后, 缓慢滴加含水的THF溶液进行淬

灭, 水解。反应结束后, 过滤, 取滤液, 用50 mL乙酸乙酯溶液进行萃取, 重复3次, 收集有机相, 干燥后, 旋转蒸发除去溶剂, 即得3,4,4-三氟-3-丁烯-1-醇; 最后, 在25 mL的三口瓶中依次置入10 mL的四氯乙烷溶液和1.26 g (10 mmol) 的3,4,4-三氟-3-丁烯-1-醇, 调节反应温度为80℃, 在搅拌状态下, 缓慢滴加三溴化磷3.25 g (12 mmol), 完成滴加后, 继续反应5 h。结束反应后, 过滤, 取滤液, 于100℃常温蒸馏得到产物化合物2 1.47 g, 为透明液体。

1.2.3 2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)噻唑(化合物3)的合成

在氮气保护下, 将1 g (8.5 mmol) 化合物1、1.31 g (9.5 mmol) 碳酸钾和1.79 g (9.5 mmol) 化合物2与12 mL的乙腈溶液混合, 在85℃下加热回流6 h。期间使用TLC点板[展开剂: 石油醚-乙酸乙酯(4:1, V/V)], 确定产物生成及反应完全。反应结束后, 将其冷却至室温。过滤混合物, 收集滤液, 旋转蒸发除去溶剂, 将剩下的油状物用25 mL的二氯甲烷溶解后, 柱色谱纯化[流动相: 石油醚-乙酸乙酯(8:1, V/V)], 获得目标化合物淡黄色液体1.64 g。

1.2.4 5-氯-2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)噻唑(化合物4)的合成

在混合溶液中加入0.36 g (2.7 mmol) *N*-氯代琥珀酰亚胺, 调节温度为80℃, 搅拌回流24 h。期间使用TLC点板[展开剂: 石油醚-乙酸乙酯(16:1, V/V)], 确定产物生成及反应完全。反应结束后, 将其冷却至室温。过滤后取滤液浓缩, 浓缩物用柱色谱提纯[流动相: 石油醚-乙酸乙酯(32:1, V/V)], 获得橙黄色液体0.4 g。

1.2.5 氟噻虫砒(化合物6)的合成

在氮气保护下, 将0.5 g化合物4置入5 mL的甲醇溶液中, 搅拌状态下, 保持温度为5℃, 缓慢滴加5.4 mL含有1.45 g (3.8 mmol) KHSO₅复合盐的水溶液(KHSO₅的质量分数为44%), 滴加时间为30 min。随后, 将白色的悬浊液在20℃下搅拌1.5 h。期间使用TLC点板[展开剂: 石油醚-乙酸乙酯(16:1, V/V)], 确定5-氯-2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基亚磺酰基)噻唑(化合物5)生成。反应完全时, TLC点板中无原料点化合物4, 此时, 完成了生成亚砒的步骤。在混合物中继续加入0.074 g (0.2 mmol) KHSO₅复合盐, 搅拌反应30 min后, 将混合物冷却至5℃, 使用0.002 mol/L NaOH水溶液调节pH至8~9。随后, 调节反应温度为20℃, 监测反应混合物的pH值, 使其保持pH为8~9。搅拌时间为1 h。在混合物中加入0.044 g (0.12 mmol)

KHSO₅复合盐,继续搅拌20 min。期间使用TLC点板,确定反应完成时,TLC点板中无化合物5的点。反应结束后,抽滤,用30 mL甲醇溶液洗涤白色滤渣2次。取滤液,加入25 mL的NaHSO₃溶液后,搅拌,用氧化物试纸对其进行氧化物测试。在确定溶液中没有氧化物后,对滤液进行减压蒸馏除去

溶剂。去除甲醇后的滤液出现分层,将有机相与水相两相分离,用50 mL乙酸乙酯对水相进行萃取3次,收集合并有机相,再次使用氧化物试纸对有机相进行氧化物测试后,无水硫酸钠干燥有机相,浓缩,浓缩物用柱色谱纯化[流动相:石油醚-乙酸乙酯(20:1,V/V)],获得淡黄色液体0.48 g。

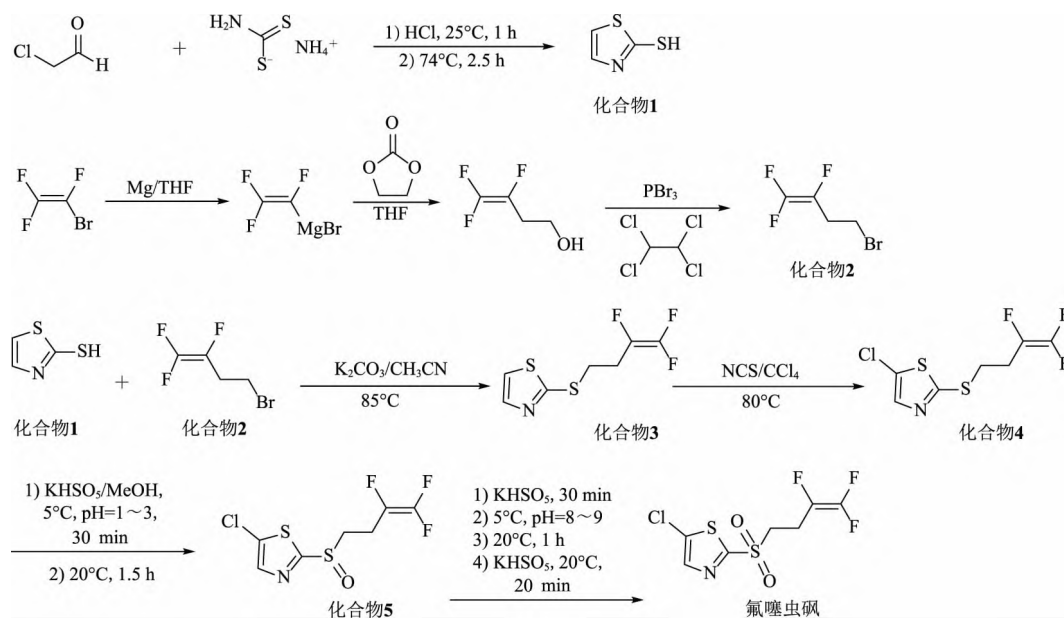


图1 氟噻虫砒的合成路线

1.3 仪器测试条件

¹H NMR、¹³C NMR及¹⁹F NMR核磁共振谱图分别对应于400、101及377 MHz的频率测定出;化学位移(ppm)分别参照基准物质四甲基硅烷、四甲基硅烷及三氟甲烷磺酸记录。红外光谱的样品通过用点样管把样品滴在溴化钾窗片上,抹匀,在红外光谱仪上进行测试记录;采用定量方法为面积归一化法,以乙腈为流动相,柱箱温度为40°C;流动相速度为1.0 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 2-巯基噻唑的核磁共振氢谱和HPLC分析

2-巯基噻唑熔点:79~80°C,产率:80.2%,纯度经HPLC测定为99.9%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 11.74 (s, 1H, SH)、7.02 (s, 1H, CH of Thiazole)、6.68 (s, 1H, CH of Thiazole)。¹³C NMR(101 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 188.34 (s)、127.42 (s)、114.38 (s)。FT-IR(KBr压片, cm⁻¹): ν(C-H) 3 048、ν(S-H) 2 587、ν_{as}(C=C) 1 545、ν_s(C=N) 1 459、ν_s(C-N) 1 328、ν_{as}(C-S) 1 046。

从图2中2-巯基噻唑的¹H NMR我们可以看出δ=11.74 ppm处的单峰归属于巯基,δ=7.02和6.68 ppm处出现的吸收峰归属于噻唑环上2个芳基氢。从2-巯基噻唑的HPLC分析中看出其保留时间为3.204 min。

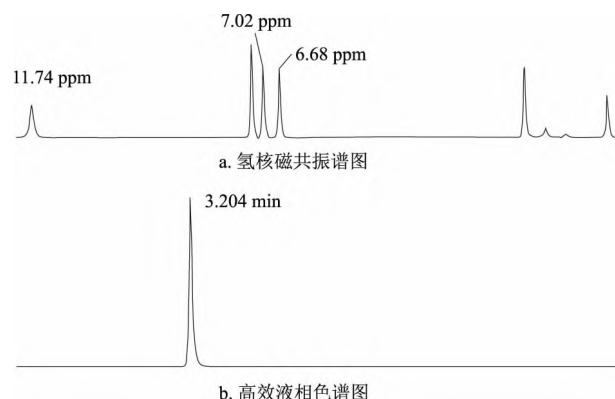


图2 2-巯基噻唑的氢核磁共振谱图和高效液相色谱图

2.2 4-溴-1,1,2-三氟-1-丁烯的核磁共振氢谱和HPLC分析

4-溴-1,1,2-三氟-1-丁烯收率为78%,纯度由HPLC测定为93.2%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃,

ppm) δ : 3.49 (t, $J=6.8$ Hz, 2H, CH_2)、2.90~2.80 (m, 2H, CH_2)。 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 153.86 (td, $J_1=287.0$ Hz, $J_2=274.4$ Hz, $J_3=45.7$ Hz)、126.43 (td, $J_1=234.6$ Hz, $J_2=53.4$ Hz, $J_3=17.1$ Hz)、29.35 (dd, $J_1=21.2$ Hz, $J_2=2.1$ Hz)、26.57~26.48 (m)。 ^{19}F NMR (377 MHz, MeOD, ppm) δ : -105.27~-105.70 (td, $J_1=30.16$ Hz, $J_2=46.24$ Hz, $J_3=82.94$ Hz)、-122.99~-123.53 (td, $J_1=3.77$ Hz, $J_2=86.71$ Hz, $J_3=16.87$ Hz)、-176.2~-177.49 (td, $J_1=339.3$ Hz, $J_2=116.87$ Hz, $J_3=147.03$ Hz)。 FT-IR (KBr压片, cm^{-1}): $\nu(\text{C-H})$ 2 923, $\nu(\text{FC}=\text{CF}_2)$ 1 792, $\nu(\text{C-H})$ 1 485, $\nu(\text{C-F})$ 1 054, $\nu(\text{C-Br})$ 680。

通过观察4-溴-1,1,2-三氟-1-丁烯的 ^1H NMR我们可以看出,在 $\delta=3.49$ ppm处出现的三重峰为靠近溴原子的亚甲基氢 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2-$ 的特征吸收峰,在 $\delta=2.90\sim 2.80$ ppm处出现的多重峰归属于邻近三氟乙烯基团亚甲基氢的特征吸收峰。从HPLC分析中看出其保留时间为4.863 min。

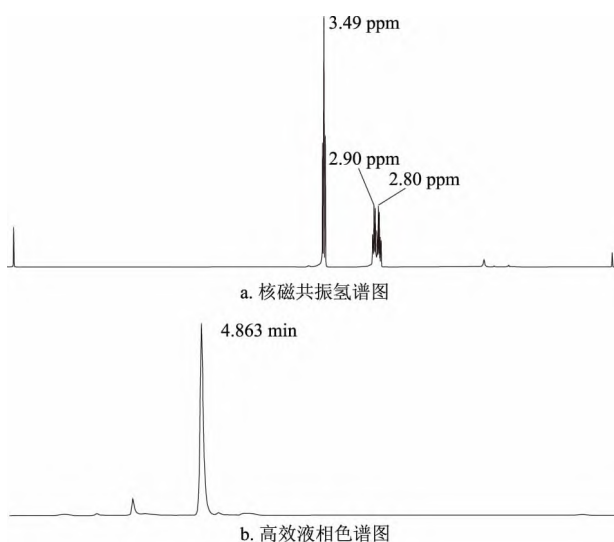


图3 4-溴-1,1,2-三氟-1-丁烯的核磁共振氢谱图和高效液相色谱图

2.3 2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)噻唑的核磁共振氢谱和HPLC分析

2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)噻唑产率: 76.8%, 纯度由HPLC测定, 为99.8%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 7.65 (d, $J=4.0$ Hz, 1H, CH of Thiazole)、7.20 (d, $J=4$ Hz, 1H, CH of Thiazole)、3.37 (t, $J=8$ Hz, 2H, CH_2)、2.81~2.71 (m, 2H, CH_2)。 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 163.13 (s)、153.84 (td, $J_1=46.46$ Hz, $J_2=274.72$ Hz, $J_3=287.85$ Hz)、142.74 (s)、126.41 (td, $J_1=234.8$ Hz, $J_2=53.4$ Hz, $J_3=16.4$ Hz)、119.18 (s)、

29.85 (s)、26.54 (t, $J=1.01$ Hz)。 ^{19}F NMR (377 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : -103.18~-103.49 (dd, $J_1=33.93$ Hz, $J_2=86.71$ Hz)、-122.37~-122.90 (dd, $J_1=82.94$ Hz, $J_2=113.1$ Hz)、-175.42~-175.81 (dd, $J_1=30.16$ Hz, $J_2=113.1$ Hz)。 FT-IR (KBr压片, cm^{-1}): $\nu(\text{C-H})$ 3 087, $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ 2 932, $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ 2 852, $\nu_{\text{as}}(\text{FC}=\text{CF}_2)$ 1 799, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1 606, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1 500, $\nu_{\text{as}}(\text{C-N})$ 1 299, $\nu_{\text{s}}(\text{C-S})$ 1 087, $\nu(\text{C-F})$ 1 020。

从2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)噻唑的 ^1H NMR中我们可以看出, $\delta=3.37$ ppm处出现的峰为硫原子相连碳上亚甲基氢的特征吸收峰, $\delta=2.81\sim 2.71$ ppm处出现的峰为与三氟乙烯基团相连碳上亚甲基氢的特征吸收峰,受三氟乙烯基团的影响,该峰分裂为多重峰。从HPLC分析中看出2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)噻唑保留时间为5.180 min。

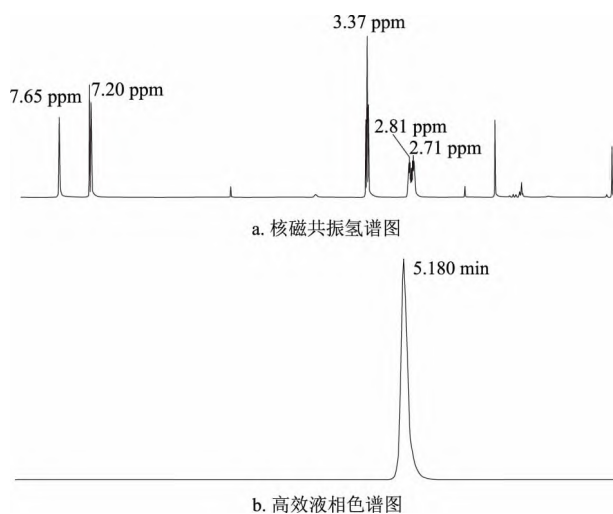


图4 2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)噻唑的核磁共振氢谱和高效液相色谱图

2.4 5-氯-2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)噻唑的核磁共振氢谱和HPLC分析

5-氯-2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)噻唑产率: 70.6%, 纯度由HPLC测定为98.5%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 7.44 (s, 1H, CH of Thiazole)、3.35 (t, $J=4.0$ Hz, 2H, CH_2)、2.80~2.70 (m, 2H, CH_2)。 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 161.78 (s)、153.55 (td, $J_1=46.46$ Hz, $J_2=275.73$ Hz, $J_3=288.86$ Hz)、140.56 (d, $J=1.01$ Hz)、127.88 (dd, $J_1=53.53$ Hz, $J_2=17.17$ Hz)、125.57 (dd, $J_1=319.57$ Hz, $J_2=353.50$ Hz)、29.55 (s)、26.11 (dd, $J_1=22.22$ Hz, $J_2=3.03$ Hz)。 ^{19}F NMR (377 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : -102.92~-103.23 (dd, $J_1=33.93$ Hz, $J_2=49.01$ Hz)、-122.20~-122.72 (dd, $J_1=82.94$ Hz, $J_2=113.1$ Hz)、-175.47~-175.87 (dd,

$J_1=33.93$ Hz, $J_2=116.87$ Hz)。FT-IR (KBr压片, cm^{-1}): ν (C-H) 3 096、 ν_{as} (C-H) 2 932、 ν_{s} (C-H) 2 843、 ν_{as} (FC=CF₂) 1 795、 ν (C=C) 1 674、 ν (C=N) 1 500、 ν_{s} (C-N) 1 300、 ν_{s} (C-S) 1 087、 ν (C-F) 1 036、 ν_{s} (C-Cl) 732。

在5-氯-2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)噻唑的¹H NMR中, $\delta=7.44$ ppm处出现的单峰归属于噻唑环上氢, $\delta=3.35$ ppm处出现三重峰,归属于与硫原子相连亚甲基氢的特征吸收峰, $\delta=2.80\sim 2.70$ ppm处的峰为与三氟乙烯基相连的亚甲基氢的特征吸收峰,与2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)噻唑的对应氢的化学位移相近。从HPLC分析显示该化合物保留时间为7.140 min。

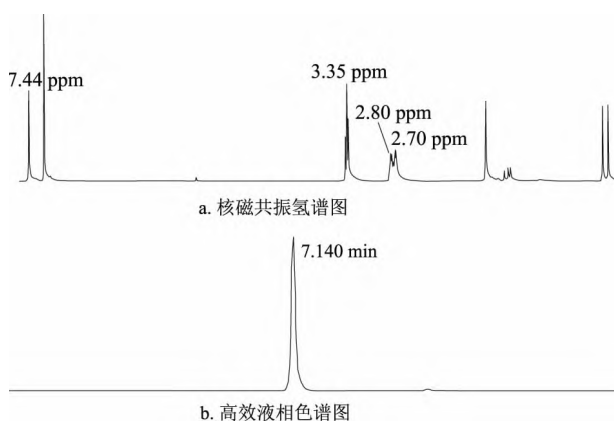


图5 5-氯-2-(3,4,4-三氟-3-丁烯基硫)噻唑的核磁共振氢谱图和高效液相色谱图

2.5 氟噻虫砒谱学分析

2.5.1 氟噻虫砒的傅里叶变换-红外光谱 (FT-IR) 分析

我们可以看到在3 100 cm^{-1} 有一个清楚的尖峰,归属于噻唑环不饱和C-H的伸缩振动峰,2 932、2 860 cm^{-1} 处出现的强吸收峰分别为饱和C-H的伸缩振动峰,1 800 cm^{-1} 处出现的明显的尖峰为FC=CF₂的伸缩振动峰,氟噻虫砒中砒基的不对称伸缩振动峰和伸缩振动峰分别在1 340、1 140 cm^{-1} 处。

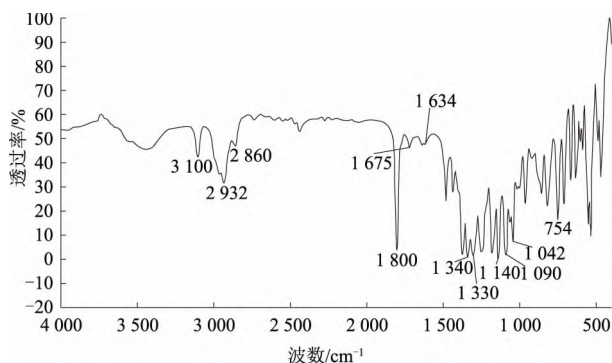


图6 氟噻虫砒的红外光谱图

2.5.2 氟噻虫砒的核磁共振氢谱和HPLC分析

氟噻虫砒产率: 82.7%, 纯度由HPLC测定为99.1%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 7.86 (s, 1H, CH of Thiazole)、3.61 (t, $J=8.0$ Hz, 2H, CH₂)、2.95~2.85 (m, 2H, CH₂)。¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 162.59 (s)、156.12~150.06 (m)、143.46 (s)、135.52 (s)、131.24~123.68 (m)、50.47 (s)、19.98 (d, $J=3.03$ Hz)。¹⁹F NMR (377 MHz, CDCl₃, ppm) δ : -101.19~-101.50 (dd, $J_1=33.93$ Hz, $J_2=79.17$ Hz)、-120.32~-120.84 (dd, $J_1=79.17$ Hz, $J_2=113.1$ Hz)、-175.65~-176.04 (dd, $J_1=339.3$ Hz, $J_2=113.1$ Hz)。FT-IR (KBr压片, cm^{-1}): ν (C-H) 3 100、 ν_{as} (C-H) 2 932、 ν_{s} (C-H) 2 860、 ν_{as} (FC=CF₂) 1 800、 ν (C=C) 1 675、 ν (C=N) 1 634、 ν_{as} (O=S=O) 1 340和1 140、 ν_{s} (C-N) 1 330、 ν_{s} (C-S) 1 090、 ν (C-F) 1 042、 ν_{s} (C-Cl) 754。

在氟噻虫砒的¹H NMR中共有3种吸收峰,其中,化学位移为 $\delta=7.86$ ppm处的单峰归属为噻唑环上的氢, $\delta=3.61$ ppm处的三重峰为与硫原子相连亚甲基的氢, $\delta=2.95\sim 2.85$ ppm处出现的多重峰归属为与三氟乙烯基相连亚甲基的氢。从HPLC分析中看出其保留时间为4.604 min。

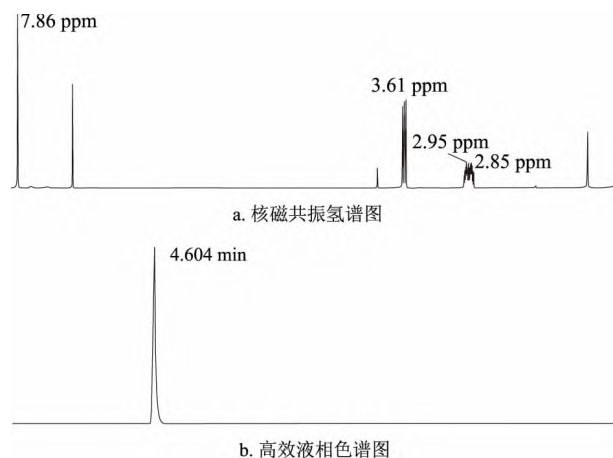


图7 氟噻虫砒的核磁共振氢谱图和高效液相色谱图

2.5.3 氟噻虫砒的核磁共振碳 (¹³C NMR) 谱和核磁共振氟 (¹⁹F NMR) 谱

通过观察氟噻虫砒的¹³C NMR我们可以看出,谱图中含有7种不同类型的吸收峰。其中,在化学位移为 $\delta=162.59$ ppm处的单峰归属为氟噻虫砒中噻唑环上2位碳的特征吸收峰, $\delta=156.12\sim 150.06$ ppm处出现的多重峰归属于CF₂碳的特征吸收峰, $\delta=143.46$ ppm出现的单峰归属为噻唑环上4位碳的特征吸收峰, $\delta=135.52$ ppm出现的单峰为CF碳的特征吸收峰, $\delta=50.47$ ppm处出现的单峰为CH₂S特征吸收峰,

$\delta=19.98$ ppm为 CH_2CF 碳的特征吸收峰。

氟噻虫砒的 ^{19}F NMR中共有3种吸收峰,化学位移分别在 $\delta=-101.19 \sim -101.50$ ppm、 $\delta=-120.32 \sim -120.84$ ppm、 $\delta=-176.65 \sim -175.04$ ppm处。其中, $\delta=-101.19 \sim -101.50$ ppm、 $\delta=-120.32 \sim -120.84$ ppm处出现的峰分别归属为氟噻虫砒中三氟乙烯基团上同一个碳原子上取代的2个氟的特征吸收峰, $\delta=-175.04 \sim -175.65$ ppm处出现的峰归属为氟噻虫砒中三氟乙烯基团上另一个碳原子上氟的特征吸收峰。

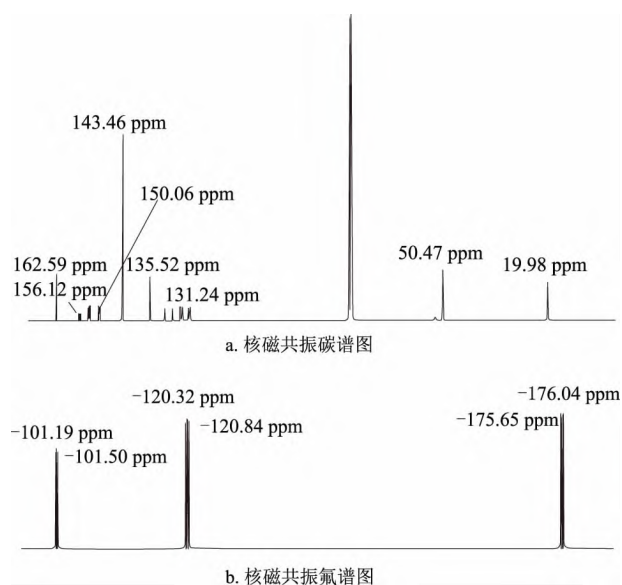


图8 氟噻虫砒的核磁共振碳谱图和核磁共振氟谱图

3 结论

我们以二硫代氨基甲酸铵、氯乙醛及三氟溴乙烯为原料,经过环化反应,格式试剂亲核加成反应,亲核取代反应以及氯代、低温氧化反应得到产物氟噻虫砒,比较详细地提供了氟噻虫砒的谱学分析与纯度分析。本研究开发了一条高效的高纯度氟噻虫砒合成路线,该路线的起始原料可在商业上获得,且价格低廉。此外,该方法有助于实现氟噻虫砒的工业化生产。

参考文献

- [1] KHANAL C, DESAEGER J A. On-farm evaluations of non-fumigant nematicides on cucurbits[J]. Crop Protection, 2020, 133: 105152.
- [2] KEARN J, LUDLOW E, DILLON J, et al. Fluensulfone is a nematicide with a mode of action distinct from anticholinesterases and macrocyclic lactones[J]. Pesticide Biochemistry Physiology, 2014, 109: 44-57.
- [3] FEIST E, KEARN J, GAIHRE Y, et al. The distinct profiles of the

inhibitory effects of fluensulfone, abamectin, aldicarb and fluopyram on *Globodera pallida* hatching[J]. Pesticide Biochemistry Physiology, 2020, 165: 104541.

- [4] OKA Y, SHUKER S, TKACHI N. Systemic nematicidal activity of fluensulfone against the root-knot nematode *Meloidogyne incognita* on pepper[J]. Pest Management Science, 2011, 68: 268.
- [5] OKA Y, SHUKER S, TKACHI N. Nematicidal efficacy of MCW-2, a new nematicide of the fluoroalkenyl group, against the root-knot nematode *Meloidogyne javanica*[J]. Pest Management Science, 2010, 65: 1082.
- [6] ALVES C S, STARLING R Z C, RODRIGUES L L, et al. Greenhouse and field assessment of biological and chemical agents against guava decline[J]. Summa Phytopathologica, 2021, 47: 96.
- [7] NORSHIE P M, GROVE I G, BACK M A. Field evaluation of the nematicide fluensulfone for control of the potato cyst nematode *Globodera pallida*[J]. Pest Management Science, 2016, 72: 2001.
- [8] GRABAU Z J, NOLING J W, GINE P A N. Fluensulfone and 1,3-dichloroprene for plant-parasitic nematode management in potato production[J]. Journal of Nematology, 2019, 51: 1-12.
- [9] OKA Y. From old-generation to next-generation nematicides[J]. Agronomy, 2020, 10: 1387.
- [10] HUI S. Pesticide emulsion concentrates containing natural or petroleum derived oils and methods of use: EP, 3065543A4 [P]. 2017-07-05.
- [11] BIRD G, NAVIA P. Impact of fluensulfone on soil health indicators associated with four michigan ecosystems[J]. Journal of Nematology, 2019, 51: 6.
- [12] CROW W T. Interaction between *belonolaimus longicaudatus* and *helicotylenchus pseudorobustus* on bermudagrass and seashore paspalum hosts[J]. Journal of Nematology, 2013, 45(1): 17-20.
- [13] OKA Y. The new nematicide nimitz (fluensulfone): its advantages and limitations[J]. Journal of Nematology, 2014, 46(2): 214.
- [14] OKA Y. Nematicidal activity of fluensulfone compared to that of organophosphate and carbamate nematicides against *Xiphinema index* and *Longidorus vineacola*[J]. European Journal Plant Pathology, 2019, 154: 565-574.
- [15] GINE P N. Mode of action studies on the nematicide fluensulfone [J]. Phytopathology, 2016, 106: 39.
- [16] BRADEN R P J, LAUKE E. Fluorine-containing intermediates for pesticides[J]. Pesticide Science, 1986, 17(4): 418-429.
- [17] YUKIYOSHI W, KOICHI I. Nematicidal trifluorobutenes: AU, 3591601A[P]. 2001-09-17
- [18] THOMAS Z AND SHLOMI C. Process and intermediates for the preparation of luensulfone: WO, 2020065652A[P]. 2020-04-02.
- [19] PETER W, ALBRECHT M. Method for the production of substituted trifluoroethylenes: EP, 1506147A1. 2005-02-16.
- [20] LI G X, SUN Q, SUN D Q. Fluoroalkane thioheterocyclic derivatives and their antitumor activity[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2015, 93: 423-430.

(责任编辑:金兰)