

文章编号: 1674-148X(2007)04-0310-02

## 噻虫嗪中间体 N-甲基-N'-硝基胍的合成工艺研究

孙 健<sup>1</sup>, 闫世凤<sup>1</sup>, 潘风美<sup>1</sup>, 彭学伟<sup>2</sup>, 潘 维<sup>1</sup>

(1. 青岛农业大学理学院, 山东 青岛 266109; 2. 潍坊学院)

**摘要:** 对合成 N-甲基-N'-硝基胍的工艺条件进行了详细研究, 结果表明, 通过优化合成路线、技术条件等, 筛选出了最佳工艺路线, 即尽可能干燥中间体、改变投料方式, 产品收率(78%) 高于现有文献值(70%)。**关键词:** 噻虫嗪; N-甲基-N'-硝基胍; 合成**中图分类号:** TQ031.2**文献标识码:** A**Study on the Synthetical Technics of the Intermediate of  
Thiamethoxam - N - methyl - N' - nitroguanidine**SUN Jian<sup>1</sup>, YAN Shi-feng<sup>1</sup>, PAN Feng-mei<sup>1</sup>, PENG Xue-wei<sup>2</sup>, PAN Wei<sup>1</sup>

(1. College of Science, QAU, Qingdao 266109, China; 2. Weifang College)

**Abstract:** In this article, we make a detailed research on how to synthesize N-methyl-N'-nitroguanidine. As a result, with the optimized route and technique, a perfect way of synthesizing it has been sought out, that is, trying best to torrefy the intermediate and changing the way of putting of materials, which can provide a much higher yield(78%) than any other current literatures can do(70%).**Key words:** thiamethoxam; N-methyl-N'-nitroguanidine; synthesis

以噻虫嗪为代表的第二代新烟碱类杀虫剂的作用机理与第一代新烟碱类杀虫剂相似, 但具有用量更低、杀虫谱更广、安全性更高、残留低、对环境友好等特点, 是取代有机磷、氨基甲酸酯类、有机氯类杀虫剂的优良品种<sup>[1]</sup>。N-甲基-N'-硝基胍是合成噻虫嗪的必要中间体。其收率高低直接影响到噻虫嗪的合成。

该中间体的合成多以 S-甲基异硫脲硫酸盐为起始原料, 有两种主要的合成方法<sup>[2~6]</sup>: 一种方法是使原料先与甲胺反应, 生成 N-甲基胍, 再在硝酸和浓硫酸条件下硝化, 得到产物 N-甲基-N'-硝基胍。另一种方法先将原料硝化得到 N-硝基-S-甲基异硫脲, 再甲胺化成 N-甲基-N'-硝基胍。考虑到所用原料中甲胺较贵, 故第二种方法能

够使生产成本得到有效降低。所以我们采用了先硝化再胺化的方法。并对反应条件进行了优化, 使总产率由文献<sup>[3]</sup>的 70% 提高到 78%。

## 1 材料与方 法

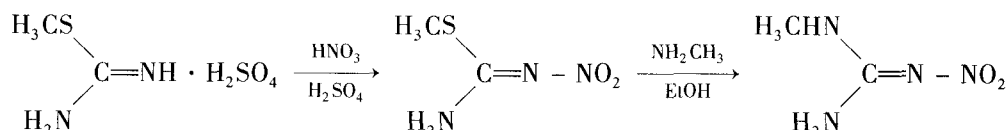
### 1.1 试剂与仪器

试剂: S-甲基异硫脲硫酸盐(工业品); HNO<sub>3</sub>(AR); H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(AR); CH<sub>3</sub>OH(AR); 甲胺醇溶液(CP)。

分析仪器: FX-90Q 核磁共振仪(日本电子公司); XT4 型显微熔点仪(南京庚辰科学仪器公司); GF-254 硅胶板(烟台化工研究所)。

### 1.2 合成方法

#### 1.2.1 合成路线<sup>[3]</sup>



收稿日期: 2007-08-16

作者简介: 孙健(1977-), 男, 山东牟平人, 硕士, 主要从事药物及中间体合成的工作。

### 1.2.2 N-硝基甲基硫脲的制备

投料比: S-甲基异硫脲硫酸盐 100g (0.68mol); 发烟硝酸(95%) 100ml; 浓硫酸(98%) 300ml。

反应瓶内先投入发烟硝酸和浓硫酸, 冷至 $-10^{\circ}\text{C}$ , 搅拌下分批加入 S-甲基异硫脲硫酸盐 50g, 加料速度视降温效果而定, 维持液温 $-10\sim-7^{\circ}\text{C}$ 。然后搅拌下于 $0\sim5^{\circ}\text{C}$ 分批加入另一半 S-甲基异硫脲硫酸盐 50g, 加料速度以维持液温 $0\sim5^{\circ}\text{C}$ 为宜。加完后再于 $0\sim5^{\circ}\text{C}$ 反应 10min。将反应物在 $0\sim5^{\circ}\text{C}$ 搅拌下倒入 2000g 碎冰中, 析出的细小产物颗粒浮于水面, 抽滤(最好离心), 滤饼为稍粘的细小颗粒, 再用冷水洗二次( $200\text{ml}\times 2$ ),  $80\sim85^{\circ}\text{C}$ 真空干燥, 得到白色粉末状固体 87.5g, 收率 90%。

### 1.2.3 N-甲基-N'-硝基胍的合成

反应瓶内先投入甲醇 37.5ml, 加入干燥的 N-硝基甲基硫脲 13.5g(0.1mol), 于室温下(必要时可稍冷却)滴加甲胺醇溶液 14.8g(0.11mol), 保持液温在 $25\sim30^{\circ}\text{C}$ , 45~60min 滴完。再于同温下搅拌 1h。然后于 $80^{\circ}\text{C}$ 下反应 3h。逸出的甲硫醇用 30% NaOH 溶液吸收。趁热过滤。热滤液缓缓冷却至 $0^{\circ}\text{C}$ , 有白色结晶产物析出。抽滤, 滤饼真空干燥, 得固体 10.2g, 收率 87%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 N-硝基甲基硫脲的制备反应中后处理操作对反应的影响

此步反应中, 后处理指的是硫酸催化反应结束后的提纯、结晶过程。文献<sup>[3]</sup>对此报道极为简单, 笔者通过反复试验发现, 反应完全(溶液变澄清)后, 需趁冷过滤, 否则升温后就会有副反应发生, 将反应液倒入稍过量的冰中, 冰要以碎冰为好, 反应液要缓慢倒入并伴随快速搅拌, 否则会有大量泡沫生成, 过于激烈而不易控制。充分搅拌至混合均匀, 过滤收集固体。该步处理过程中, 经过反复试验确定冰的用量, 比照文献<sup>[3]</sup>大大降低了冰的用量(文献用量每 20g, 850g 冰), 由此大大减少了产物的溶解损失。

### 2.2 N-甲基-N'-硝基胍的制备反应

#### 2.2.1 水对胺化反应的影响

笔者发现中间体 N-硝基-S-甲基异硫脲的干燥与否对产率有很大的影响。如果干燥不彻底, 该反应产率偏低。从机理上看, 本反应是亲核取代反应, 甲胺作为亲核试剂进攻 N-硝基甲基硫脲分子中的碳原子, 而底物中的甲硫基易于离去, 故此反应很容易发生。产率低的可能原因是甲胺易与水成铵离子, 降低活性。故在处理时应该使该中间体充分干燥。

#### 2.2.2 投料操作对反应的影响

若将反应物甲醇、N-硝基-S-甲基异硫脲和甲胺醇溶液一次性投入, 马上有大量硫化氢气体放出, 产率在 60% 左右。而在室温下(必要时可稍冷却)滴加甲胺醇溶液, 保持液温在 $25\sim30^{\circ}\text{C}$ , 45~60min 内滴完, 缓慢滴加使反应充分进行, 避免因反应过于剧烈, 导致甲胺不能充分反应就被带出而造成损失。改变加料方式可使产率提高到 85% 左右。

## 2.3 理化数据

### 2.3.1 熔点

N-硝基甲基硫脲  $164\sim165^{\circ}\text{C}$ ; N-甲基-N'-硝基胍  $163\sim164^{\circ}\text{C}$ 。

### 2.3.2 N-甲基-N'-硝基胍的 HNMR 谱图解析

$\delta\text{ppm} 2.46(\text{s}, 3\text{H}); 9.17(\text{bs}, 2\text{H})$ 。

## 3 结 论

以 S-甲基异硫脲硫酸盐为起始原料经两步反应合成了 N-甲基-N'-硝基胍, 总收率达 78%。又节约了生产成本, 工业化前景十分广阔。

### 参考文献:

- [1] 刘长令. 国外农药品种手册(增补本)[M]. 北京: 全国农药化工信息站, 2000, 22-26.
- [2] 程霞. 第二代新烟碱类杀虫剂噻虫嗪的开发[J]. 世界农药, 2001, 23(4): 17-25.
- [3] Michael Williams, Michael Pearson. Nitroethene compounds, their preparation and their use as pesticides[p]. GB2228003, 1990-8-15.
- [4] 范文政, 程志明, 顾保权, 张一宾. 杀虫剂新品种噻虫嗪的合成研究[J]. 上海化工, 2002, (15): 25-27.
- [5] 陈永健, 王长强. 硫代烟碱类新杀虫剂-噻虫嗪[J]. 农化新世纪, 2004, (1): 18-19.
- [6] 程志明. 杀虫剂噻虫嗪的开发[J]. 世界农药, 2004, 26(6): 1-3.