

^{35}S 同位素交换法制备二种含硫农药中间体

吴元芳 陈小佳 邢琳 杨主敏 要福增

(中国科学院上海原子核研究所)

关键词 有机硫磷杀虫剂, ^{35}S 同位素交换法。

一、引言

马拉硫磷和杀螟松是含硫的高效低毒有机农药,可防治棉花、果树等多种虫害,在我国已使用多年,现发现按不同配比将它们与其它农药混合使用,可提高药效。为进一步研究它在植物中的代谢过程及其产物,研究它在农作物上的残留动态,从而为合理使用提供科学依据,研究时选择合适的标记核素是一个关键。 ^{35}S 半衰期为87d、 β 能量为0.167MeV,是较为理想的标记核素。

同位素交换法进行 ^{35}S 标记,方法简便,成本低廉。一般报道的同位素交换法进行 ^{35}S 标记主要采用两种技术:一种是将含硫化合物与元素 ^{35}S 在适当试剂中回流一段时间,以达到交换目的^[1];另一种是将含硫化合物与元素 ^{35}S 或 ^{35}S 化合物混合后封管加热进行交换反应^[2,3]。由于后一种方法不需要寻找合适的试剂,实验器材也较简单,被较多地采用,本文也将采用后一种交换法。

二、实验

(1) 主要原料 $^{35}\text{S}\text{-NaSO}_4$ (比活度为739MBq/ml), ^{35}S -元素硫 (比活度为1.2TBq/mmol, 74MBq/ml 甲苯溶液), 均为上海原子核研究所生产。马拉硫磷和杀螟松纯品由上海昆虫所提供。

(2) 马拉硫磷和杀螟松的交换反应 我们先试用马拉硫磷和杀螟松与 ^{35}S -元素硫及硫酸盐形式存在的 $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ 进行封管交换反应,其结果列于表1和表2。将交换反应

表1 马拉硫磷的交换反应

编号	马拉硫磷, μl	MgSO_4 (5mg/ml), μl	硫的甲苯溶液 (5mg/ml), μl	$\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$, μl	^{35}S 甲苯溶液, μl	温度, $^{\circ}\text{C}$	加热时间, h
1	100	200		10		120	26
2	100	200		10		60	40
3	100				10	120	26
4	100				10	60	40
5	100		50		10	120	26
6	100		50		10	60	40
7	100		100		10	120	26
8	100		100		10	60	40

后的产物进行板层析(硅胶GF板,展开剂为氯仿),马拉硫磷纯品的 $R_f = 0.70$,杀螟松纯品的 $R_f = 0.81$,交换产物的放射性扫描图谱显示,放射性峰在起点,即没有得到 ^{35}S -马拉硫磷和 ^{35}S -杀螟松成品,且板层析上交换产物有两个斑点,因此我们认为,此两种农药可能在交换反应中分解。

表2 杀螟松的交换反应

编号	杀螟松, μl	HCl(1mol/l), μl	$\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$, μl	硫的石油醚溶液(2.3mg/ml), μl	石油醚, μl	温度, $^\circ\text{C}$	时间, h
1	20	20	20		20	120	24
2	20	20	20		20	150	24
3	20	20	20	20		120	24
4	20	20	20	20		150	24

马拉硫磷的分子式为 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}=\text{S}-\text{SC}_2\text{H}_5(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$,杀螟松的分子式

为 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}=\text{S}-\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_3$,其分解产物应是极性较大的物质,

$\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P}-\text{SH}, \text{CH}_3\text{O} \begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P}-\text{Cl}$, 这是由于交换反应中S—C键及O—P键被打开之故,所以我们采用了交换法先制备标记的中间体,再进行合成的新方法来得到 ^{35}S 标记的含硫农药。

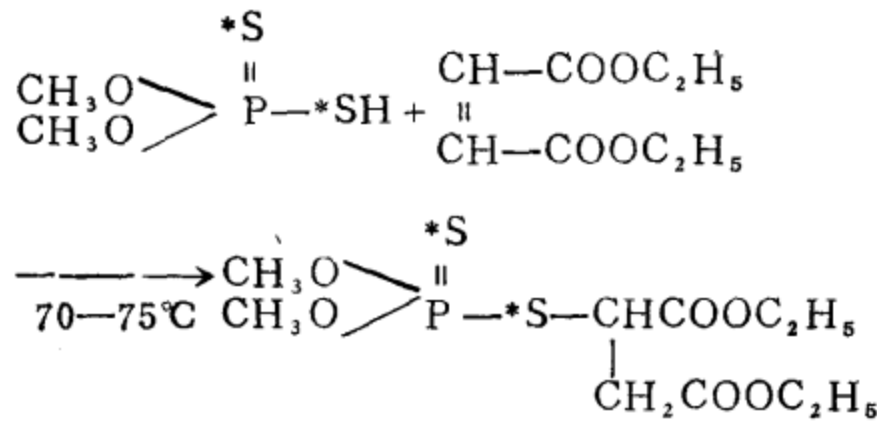
(3) ^{35}S 标记马拉硫磷中间体(O, O, -二甲基-S-二硫代磷酸)的制备 反应式为 $4\text{CH}_3\text{OH} + \text{P}_2\text{S}_5 \longrightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2-\text{PS}-\text{SH}$ 。

称取1.0g P_2S_5 ,溶于10ml无水甲苯中,徐徐滴入4ml甲醇,此时反应剧烈,伴有 H_2S 气体生成,必须控制甲醇的速度。反应产物显微棕色。试验条件示于表3。

表3 ^{35}S - $(\text{CH}_3\text{O})_2-\text{PS}-\text{SH}$ 的制备

编号	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PS}-\text{SH}$ 甲苯溶液 (100mg/ml), μl	MgSO_4 , μl	$\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$, μl	^{35}S 甲苯溶液, μl	硫载体, μl	温度, $^\circ\text{C}$	时间, h	放化 产率, %	比活度, kBq/ mmol	放化 纯度, %
1	200			10	100	120	4.5	28.3	174	90
2	200			10	100	120	18.25	28	172	90
3	200			10		120	4.5	2		
4	200			10		120	18.5	2		
5	200	100	10			130	19.75	0		
6	200		10		200	130	19.75	85	52	>90
7	200			10	200	130	19.75	50	300	>90

交换反应结束后,分别加入顺丁烯二酸二乙酯200 μl ,再进行封管反应(70—75 $^\circ\text{C}$, 48h)。



反应产物取样进行纸层析分析得知, 实验 3, 4, 5 中因无载体 S 的参加, 基本上得不到 ^{35}S 标记的农药中间体。可见, S 载体在此交换反应中起关键作用。

(4) ^{35}S 标记杀螟松的中间体 (O, O-二甲基-S-硫代磷酸) 的制备 反应式为 $\text{PSCl}_3 + 2\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{PSCl} + 2\text{HCl}$ 。

反应瓶中加 100ml 5.6mol/l NaOH (60% 甲醇溶液), 置于冰浴中, 滴入 PSCl_3 30ml, 搅拌至反应结束, 下层油状物为 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PSCl}$, 再进行 ^{35}S 交换反应。试验条件列于表 4。

表4 ^{35}S - $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PSCl}$ 的制备

编号	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PSCl}$, μl	$\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$, μl	S载体石油醚溶液, μl	丙酮, μl	温度, $^\circ\text{C}$	时间, h	放化 产率, %	比活度, kBq/mmol	放化 纯度, %
1	200	20	20		150	24	99	90	95
2	200	20	20		150	24	78	71	80
3	200	20		20	150	24	<40	38	
4	200	20		20	150	24	<40	38	

反应结束后, 加入m-甲基硝基羟基苯 (丙酮溶液) 200 μl , 并加入少量 Na_2CO_3 粉末。封管反应在 70°C 加热 5 h。产物板层析分离, 即得到 ^{35}S 杀螟松^[4]。实验 3, 4 因未加入 S 载体, 故交换产率低, 这与马拉硫磷中间体的交换反应一样。元素硫的加入, 使反应产率明显增高, 这是由于吸附效应还是存在 $\text{S}^* \rightleftharpoons \text{S}^0 \rightleftharpoons \text{SO}_2^*$ 的交换平衡, 有待进一步探讨。

总之, 用 ^{35}S 同位素交换法制备农药中间体再进行合成的方法是简便可行的。

参 考 文 献

- (1) Guryanova, E. N., *J. Phys. Chem.*, (USSR) 28, 67 (1954).
- (2) Barakat, M. F. et al., *Isotopenpraxis*, 21 (9), 321 (1985).
- (3) Chiotan, C. et al., *J. Lab. Comp.*, 4, 356 (1968).
- (4) Akira Yoshitake et al., *J. Lab. Comp. and Radiopharm.*, 13 (3), 323 (1976).

(编辑部收到日期: 1989年7月17日)

PREPARATION OF THE ^{35}S -LABELLED INTERMEDIATES OF TWO SULPHUREOUS PESTI- CIDES BY ISOTOPIC EXCHANGE

Wu Yuanfang Chen Xiaojia Xing Lin Yang Zhumin and Yao Fuzhen

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

^{35}S -labelled intermediates of two sulphureous pesticides, palathion and fenitrothion, were prepared from isotopic exchange between ^{35}S -sulphate and two intermediates (O, O, -dimethyl-S-disulphophosphate and O, O, -dimethyl-S-phosphorochloridothionate) with the existence of element sulphur. Then, ^{35}S -palathion and ^{35}S -fenitrothion were synthesized.

Key words sulphureous pesticide, ^{35}S -isotopic exchange.

(上接第134页、Continued from p. 134)

tion tests on several irradiated foods have been carried out. The problems about food irradiation in China are reviewed. And the advantages and prospect of developing food irradiation in China have been analysed. Finally, a proposal to promote and commercialize food irradiation is offered.

Key words food irradiation, food irradiation processing.

