

# 沙蚕毒类杀虫剂多噻烷代谢过程的研究 II. ——多噻烷分子结构的测定

赵书中 薛全康 梁鄂平 张传学 高雅农

(湖北省化学研究所, 武汉, 430071)

夏世钧 王相栋

(同济医科大学, 武汉)

**【摘要】**多噻烷是沙蚕毒类仿生农药的一个新品种, 本文以质谱为主, 参考红外、核磁等波谱数据对其分子结构进行推定, 为准确地进行代谢过程的研究打下了基础。

**关键词:** 多噻烷 仿生农药 分子结构

沙蚕毒素类仿生农药杀虫谱广、高效、低毒、低残留、经济、安全, 是一种神经触突阻断剂, 是取代有机氯和难解有机磷杀虫剂抗性的优良杀虫剂系列, 包括沙蚕毒素、易卫杀、杀虫双、杀虫单、巴丹等。多噻烷是贵州化工研究所在进行沙蚕毒类农药合成工艺研究中得到的一个未知成分, 具有与沙蚕毒类相同的杀虫活性, 初步推断是沙蚕毒素的多硫杂环衍生物, 列入化工部“七五”攻关计划。准确确定其分子结构可为性能研究、代谢研究和正确使用提供依据。

## 一、仪器及样品

### 1. 仪器

M-80A 型色谱质谱联用仪(日本日立公司)PE-580B 型红外分光光度计(英国 PE 公司), XL-200 型核磁共振仪(美国 VARIAN 公司), HPLC(美国 Waters 公司)。

### 2. 样品

多噻烷: 用贵州化工研究所提供的多噻烷草酸氢盐精品(样品 I), 在 HPLC 上, 经 M-Bondpark C18 柱分离, 除去草酸转为多噻烷纯品(样品 I), 氮流吹干, 0℃ 保存。

参考标样: 沙蚕毒草酸氢盐, 由南开大学元素有机研究所提供。

1992 年 6 月 27 日收

## 二、测试结果

### 1. 质谱

#### (1) 样品 I (多噻烷纯品)

EIMS: 轰击电子能量 70eV, DI 进样器温度 120℃, 结果如图 1 所示, 除分子离子峰难以确认外, 其它碎片峰给出了所需的各种主要结构信息。

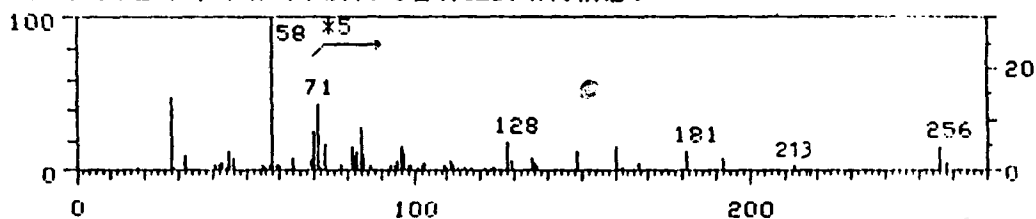


图 1 多噻烷的低分辨 EI 谱

FDMS: 为了准确确认分子离子峰, 将北京化工研究院研制的特种涂料涂渍的发射丝, 在 FD 测定条件下简单活化后, 涂以样品 I 的甲醇溶液, 以 5mA/min 的速度, 在 0~50mA 范围内扫描, 腔体电压 -3KV, 结果如图 2: 在 BAT 值 (28.5mA) 处出现样品 I 的 M+1 峰 m/z246. 证明该化合物极易分解, 在 EI 条件下不能得到分子离子峰。

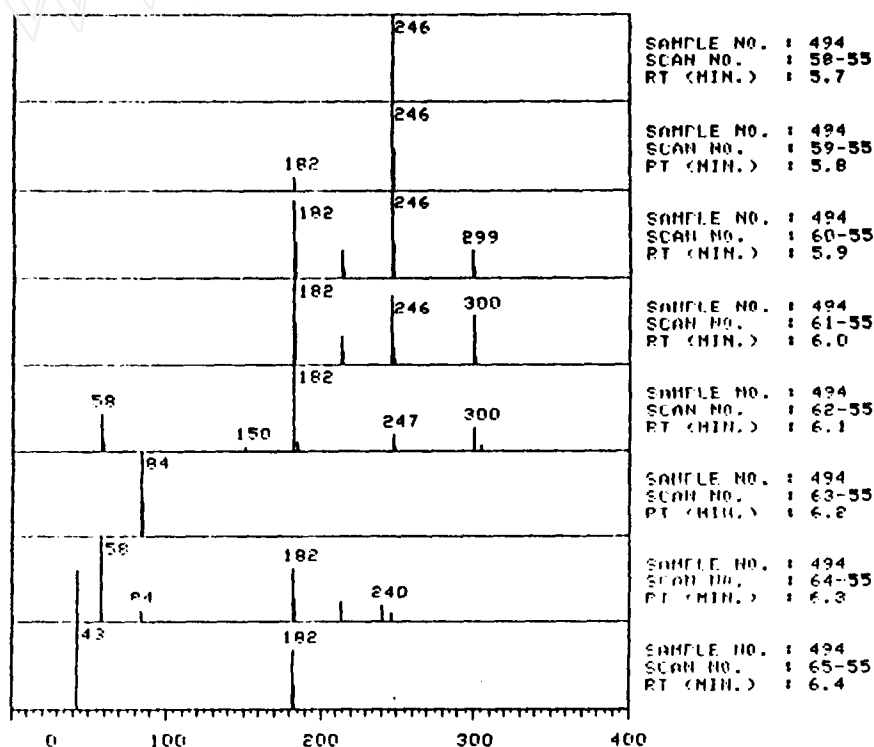


图 2 多噻烷的 FD 谱

## (2) 样品 I (盐)

EIMS: 样品 I 的测定已证明多噻烷分子具有胺的结构, 胺盐在 70eV 和 230°C 的 EI 条件下迅速吸热分解为游离胺和草酸, 这种刚游离出来的多噻烷来不及分解就被电离并进入分析器, 因而如图 3 所示, 在高质量端得到了较为丰富的结构信息, 最重要的是分子离子峰  $m/z$  245, 和  $m/z$  224, 213, 199 等碎片。  $m/z$  91 是草酸的  $M+1$  峰。

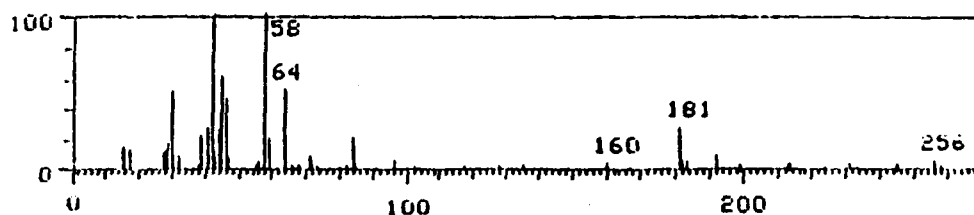


图 3 样品 I 的低分辨 EI 谱

样品 I 的高分辨 EIMS 如表 1。

表 1 样品 I 主要碎片的精确质量和元素组成

精确质量数	元素组成	精确质量数	元素组成
30.0345	CH <sub>3</sub> N	125.0221	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub>
41.0389	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	149.0296	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub>
42.0343	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	159.8576	S <sub>2</sub>
44.0495	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	180.9888	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub>
58.0651	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N	191.8343	S <sub>2</sub>
63.9431	S <sub>2</sub>	198.9629	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub>
70.0703	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N	212.9938	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub>
71.0720	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N	244.9475	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub>
84.0894	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N	246.9605	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub>
85.0886	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> N	255.7764	S <sub>2</sub>
95.9159	S <sub>2</sub>	28.0056	CO
102.0386	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NS	73.9965	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
117.0691	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> NS	91.0034	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
127.8856	S <sub>2</sub>		

2. 元素分析: 样品 I 的测定结果如表 2。

表 2 样品 I 的元素分析结果

元素	C	H	N	S	O
实验值 (%)	25.26	4.04	3.99	47.8	18.91 (差减)

### 3. 核磁共振谱

碳谱:在XL-200型核磁共振仪上,以重水为溶剂,以氘代甲醇为参考标准,样品 I 的测定结果如表 3。

表 3 样品 I 的<sup>13</sup>C 谱

峰号	位移值(PPM)	强度	对应结构
1	178.512	-33.059	-COOH
2	165.945	37.978	-COO <sup>-</sup>
3	71.462	130.936	N-CH
4	42.070	285.355	-CH <sub>2</sub> -S-
5	39.846	300.000	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N}- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$

### 4. 红外光谱

沙蚕毒素与样品 I 分别用 KBr 压片、PE-580B 型红外光谱仪测定,结果如图 4。

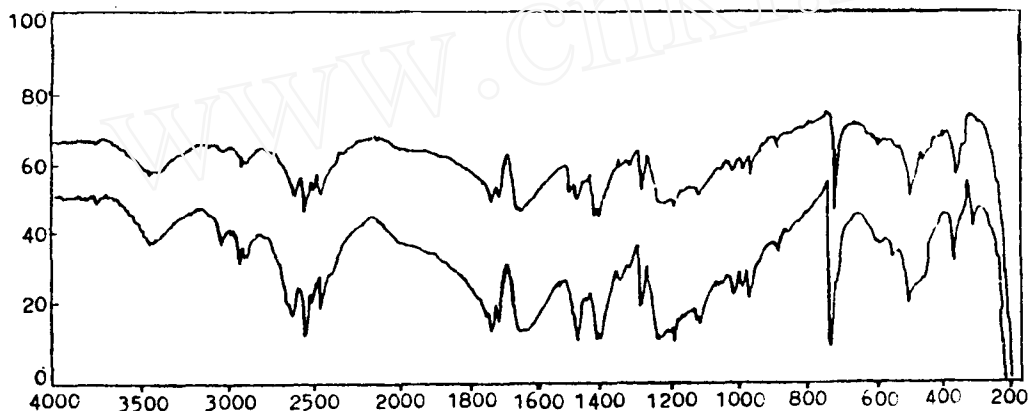


图 4 沙蚕毒素(上)与样品 I(下)的红外光谱

## 三、结构推定

1. 由质谱和元素分析计算知多噻烷的分子量为 245,分子式为 C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>3</sub>;由元素分析计算又知样品 I 是多噻烷的酸式草酸盐,分子量相应地是 335,分子式为 C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>3</sub>。

2. 样品 I 与沙蚕毒素的红外吸收光谱相似,出现了 2700~2330cm<sup>-1</sup>包括 2560cm<sup>-1</sup>(NH<sup>+</sup>)在内的系列吸收峰,它们是叔胺盐的特征吸收;1282cm<sup>-1</sup>和 1350cm<sup>-1</sup>(C-N)、2900cm<sup>-1</sup>和 2940cm<sup>-1</sup>(CH<sub>3</sub>-N)说明叔胺基氮原子上有 CH<sub>3</sub>-;3450cm<sup>-1</sup>附近的宽峰和 1210cm<sup>-1</sup>、1280cm<sup>-1</sup>的吸收说明有饱和羧酸,1706cm<sup>-1</sup>和 1724cm<sup>-1</sup>的吸收则表明存在

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C} \quad - \quad \text{C}- \end{array}$$
 的反对称伸缩振动,1480cm<sup>-1</sup>和 1418cm<sup>-1</sup>的双峰和 1640cm<sup>-1</sup>的宽峰则是

羧酸盐的特征吸收,另有  $970\text{cm}^{-1}$  (N-O) 等都是足以证明样品 I 为草酸的叔胺盐;  $2630$ 、 $1470$ 、 $724\text{cm}^{-1}$  则又证明了  $-\text{CH}_2-\text{S}-$  的存在, 出现  $500\text{cm}^{-1}$  (S-S),  $724\text{cm}^{-1}$  (C-S), 和在谱图中未发现  $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{S}=\text{S}$ 、 $\text{S}=\text{O}$ 、 $\text{S}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{S}$  键的吸收, 说明存在多硫化物的环状结构。

3. 质谱给出的结构信息大致分为三个系列,  $m/z$  213、181、149、117、85 是  $(\text{M}-n\text{S})^+$  系列,  $n=1-5$ ; 另有  $m/z$  256、224、192、160、128、96、64 系列, 是硫的各种聚合物。这两个系列的出现, 说明该化合物内含有多硫的不稳定结构, 并且由硫的六至八聚体的出现和 FDMS 中  $m/z$  150  $(\text{M}-3\text{S}+\text{H})^+$ 、182  $(\text{M}-2\text{S}+\text{H})^+$ 、183  $(\text{M}-2\text{S}+2\text{H})^+$ 、214  $(\text{M}-\text{S}+\text{H})^+$ 、299  $[(\text{M}-3\text{S})_2+\text{H}]^+$ 、300  $(\text{M}-2\text{S}+\text{H})^+$  的出现, 说明在汽化或解析过程中已经脱硫降解, 脱下的硫则进一步聚合、电离并进入分析器; 另一重要碎片系列是  $m/z$  135、103、84、71、70、58、44 等, 它们与图 5 中沙蚕毒的图谱一致, 说明具有沙蚕毒素的结构特征。其次  $m/z$  91 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )、74 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ )、28 (CO) 等则证明了草酸的存在。

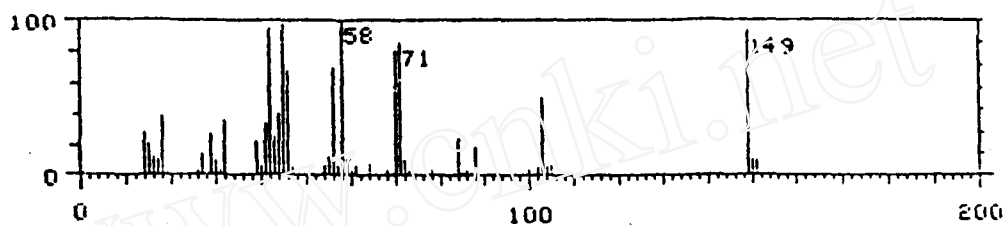
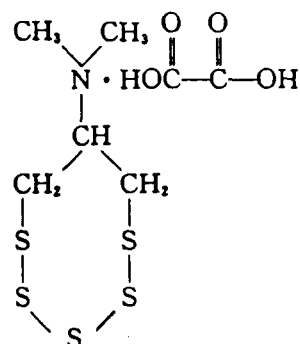
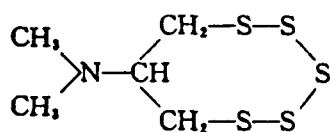


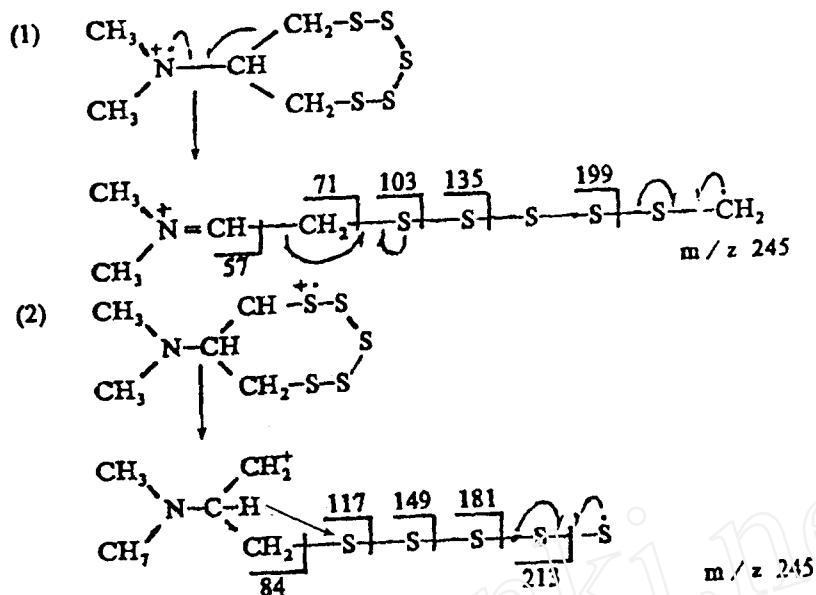
图 5 沙蚕毒素草酸氢盐的 EI 谱

4. 核磁共振谱给出了五条谱线, 由  $\delta\text{C}39.846$  和  $\delta\text{C}42.070$  的强度证明存在两组具有对称结构的 C 原子, 它们分别是  $(\text{CH}_3)_2-\text{N}-$  和  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{X}_2$ ; 在碳谱上除有  $-\text{COOH}$  和  $-\text{COO}$  两条与双键有关的谱线外, 未出现其它任何不饱和键的共振吸收, 而不饱和度却为 3, 所以还应有环状结构; 碳谱还证明了  $\text{N}-\text{CH}$  的存在。

综上所述, 多噻烷(左)及其草酸盐(右)的可能结构分别如下:



5. 从这一结构出发, 多噻烷分子的重要碎片的产生有如下两种主要裂解途径:



经 B/E 联动扫描,在第一无场区由母找子得表 4 所列结果,从而证实了上述碎裂途径。

表 4 样品 I 的 B/E 扫描

母离子	子离子					
245	199	181	149	117	103	84
199	135	103	71			

M+H 的主要碎片是  $m/z$  58, 因仪器条件限制未经亚稳测定证实。

## 四、结 论

主要碎片都得到了合理的解释,说明所定结构正确,多噻烷确属沙蚕毒素的同系物。由沙蚕毒、易卫杀到多噻烷,随着分子中硫原子个数的增加,硫杂环由五元、六元扩大为八元,因而易脱硫降解。降解产物除沙蚕毒系化合物外,主要杂质是硫的各种聚合物。

致谢:邓美文同志为本项研究进行了红外光谱测定,特此致谢。

## 参 考 文 献

- 1 Tomotoshi Okaichi et al. Agr Biol Chem, 1962; 26(4):224

## Studies on Degrading Process of Polythiacycloalkane II. Determination of the Molecular Structure

Zhao Shushen, Xue Quankang, Liang Eping, Zhang Chuanxue, Gao Yanong  
(Hubei Institute of Chemistry, Wuhan 430071, PRC)

Xia Shijun, Wang Xiangdong  
(Tongji Medical University, Wuhan, PRC)

Received 1992 06 27

### Abstract

Polythiacycloalkane is a new bionic pesticide derived from the insecticides of nereis-toxin. In this paper, its molecular structure was mainly determined by mass spectra, and also by IR and NMR spectra, which provides the base for the right study on the degrading process.

Keywords: polythiacycloalkane, bionic pesticide, molecular structure.