



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110256285 B

(45) 授权公告日 2022.03.18

(21) 申请号 201910616736.4

(22) 申请日 2019.07.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110256285 A

(43) 申请公布日 2019.09.20

(73) 专利权人 上海出入境检验检疫局动植物与
食品检验检疫技术中心

地址 200135 上海市浦东新区民生路1208
号

专利权人 上海化工研究院有限公司

(72) 发明人 邓晓军 徐仲杰 白少飞 赵超敏
王浩然 孙雯 古淑青 潘洁

(74) 专利代理机构 上海科律专利代理事务所
(特殊普通合伙) 31290

代理人 金碎平 袁亚军

(51) Int.Cl.

C07C 253/00 (2006.01)

C07C 255/39 (2006.01)

C07C 67/14 (2006.01)

C07C 69/747 (2006.01)

审查员 韩玉英

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法

(57) 摘要

本发明公开了一种稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法,以稳定同位素标记苯酚钾为标记前体,在惰性气体保护下和间溴苯甲醛在微波条件反应生成关键中间体稳定同位素标记间苯氧基苯甲醛,然后和取代菊酰氯在液相碱性微波条件反应生成稳定同位素标记拟除虫菊酯。本发明提供的稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法,简单,安全,可靠,产品经简单分离提纯后,化学纯度达99%以上,同位素丰度在99%以上,可应用于生物代谢、食品安全、检验检疫、环境监测等领域,相比较国外产品具有质量好、成本低的优势。

1. 一种稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法,其特征在于,包含如下步骤:

S1) 采用稳定同位素标记苯酚钾为标记前体,在微波条件下和间溴苯甲醛反应生成中间体稳定同位素标记间苯氧基苯甲醛;

所述步骤S1采用DMSO、二氧六环和甲苯的一种或几种混合形成液相环境,并添加有催化剂;所述催化剂为索式提取器活化后的氯化亚铜、碘化亚铜和溴化亚铜的一种或几种混合;

S2) 将稳定同位素标记间苯氧基苯甲醛和取代菊酰氯在液相碱性微波条件下反应生成稳定同位素标记拟除虫菊酯;

所述步骤S2采用重水、氘代甲醇、氘代氯仿、氘代DMSO和氘代丙酮中的一种或几种混合形成液相环境,所述步骤S2的液相环境中添加有碱,所述碱为氰化钠、氰化钾、硼氢化钠和氰化亚铜中的一种或几种混合;

所述稳定同位素标记苯酚钾为稳定同位素 ^{13}C 标记、稳定同位素D标记或稳定同位素 ^{13}C 和D双标记;所述取代菊酰氯为二氯菊酰氯、二溴菊酰氯、三氟甲基菊酰基、2,2,3,3-四甲基环丙烷甲酰氯或异丙基对氯苯乙酰基。

2. 如权利要求1所述的稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法,其特征在于,所述步骤S1中稳定同位素标记苯酚钾和间溴苯甲醛的摩尔比为1:1~1:10,反应温度为-50~200℃,反应时间为0.1~2小时。

3. 如权利要求1所述的稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法,其特征在于,所述步骤S1和步骤S2控制微波功率为1~300瓦,压力为0~200psi。

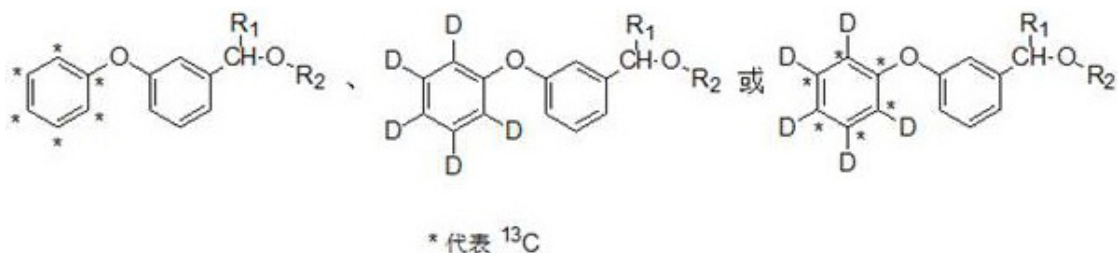
4. 如权利要求1所述的稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法,其特征在于,所述步骤S1和步骤S2对反应液采用柱层析进行分离洗脱,柱层析中硅胶目数为100~500目,洗脱时选择正己烷:乙酸乙酯按体积比100:1~1:1作为洗脱剂。

5. 如权利要求1所述的稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法,其特征在于,所述步骤S1在惰性气体保护的液相环境中进行反应。

6. 如权利要求5所述的稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法,其特征在于,所述惰性气体为氦气和氩气的一种或几种混合。

7. 如权利要求1所述的稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法,其特征在于,所述步骤S2中稳定同位素标记间苯氧基苯甲醛、取代菊酰氯和碱的摩尔比为1:1:1~1:5:10,反应温度为-50~100℃,反应时间为0.1~2小时。

8. 如权利要求1~7任一项所述的稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法,其特征在于,所述稳定同位素标记拟除虫菊酯为稳定同位素标记的氯氰菊酯、氯菊酯、溴氰菊酯、氟氯氰菊酯、甲氰菊酯或氰戊菊酯,其分子结构式如下所示:



氯氰菊酯: $\text{R}_1=\text{CN}$, R_2 =二氯菊酰基;

氯菊酯: $R_1=H, R_2=二氯菊酰基$;

溴氰菊酯: $R_1=CN, R_2=二溴菊酰基$;

氟氯氰菊酯: $R_1=CN, R_2=三氟甲基菊酰基$;

甲氰菊酯: $R_1=CN, R_2=2,2,3,3-四甲基环丙烷甲酰基$;

氰戊菊酯: $R_1=CN, R_2=异丙基对氯苯乙酰基$ 。

一种稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稳定同位素标记物的合成方法,尤其涉及一种稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法。

背景技术

[0002] 拟除虫菊酯类农药药效高,毒性低,分解快,残留少,用途广,是广泛施用于农作物的一种杀虫剂,然而施用后会有相当一部分进入土壤、大气及残留在农作物中,随着食物链进入人体。由于某些拟除虫菊酯类杀虫剂残留期较长,不仅对蜜蜂、家蚕和蝶类等农业有益生物的毒性较大,对鱼、虾、蟹、贝等水生生物毒性也较高,而且大部分拟除虫菊酯类农药属于环境激素类物质,对哺乳动物的正常生理活动也有很大影响,所以长期接触即使是低剂量也会引起慢性疾病,有些类型还有致畸、致癌、致突变的作用。

[0003] 各国立法机关纷纷对其最大残留量进行了严格的限制。我国现行标准GB 2763-2016,即《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》中对拟除虫菊酯类化合物有明确的残留限量,欧盟、英国、美国MRLs(农药最大残留量限量)数据库中对拟除虫菊酯在各种农作物、烟草、食品等的最大残留量都有限量,其限量在0.05~2mg/kg不等。从限量角度来看,我国限量水平普遍在1-2mg/kg,而国际上发达国家限量大多数在0.01~0.05mg/kg。

[0004] 目前,关于拟除虫菊酯的分析检测方法主要有气相色谱、液相色谱、气相色谱-串联质谱法(GC/MS)、液相色谱-串联质谱法(LC/MS)、分光光度法等。其中,应用最多的是色谱-质谱联用(GC-MS和LC-MS/MS)。但是,食品、环境、土壤等中的基质效应以及不科学的前处理方法会对分析结果造成较大偏差。

[0005] 同位素稀释质谱法IDMS(Isotope Dilution Mass Spectrometry)采用与待测物具有相同分子结构的稳定同位素(2H 、 13C 、 15N)标记的有机物作为内标,利用质谱测定混合后样品中内标和待测物的摩尔离子数之比,很少受到各种物理和化学因素的干扰,能够有效消除基质效应和前处理等因素对分析结果的影响。目前,发达国家对于食品、饲料中残留均要求采用同位素稀释质谱法进行检测,并对相关判定标准进行了详细的规定,如欧盟的2002/657/EC等。

[0006] 为了避免由于食品复杂的基质效应、前处理和质谱检测器等因素对分析检测方法测定结果的影响,目前80%以上的残留检测方法均使用稳定同位素内标,能够有效地校正方法中出现的误差,显著提高目标化合物的回收率和方法稳定性,已经成为目前分析检测实验室必须采购的消耗品。在食品安全、环境监测、土壤监测等领域尤其是在拟除虫菊酯残留检测用化学标准物质和内标试剂完全依赖进口,价格昂贵,以同位素标记的氰戊菊酯-D5为例,售价高达3975元/5mg,严重限制了各类同位素标记拟除虫菊酯残留检测用试剂在食品安全、检验检疫、环境监测等领域的应用。而稳定同位素拟除虫菊酯类化合物的开发成功,将为更准确定量拟除虫菊酯提供标准试剂,完善我国食品安全检测体系。

[0007] 国外以CIL、SIGMA公司为代表的同位素公司在同位素标记试剂方面已形成较为完整的技术和产品链,但出于技术保密和产品垄断等原因,有关同位素内标试剂合成的各类

技术文献和专利几乎未见报道。天然丰度间苯氧基苯甲醛的合成多采用以间甲氧基氯化苄为原料的sommet法、碱解氧化法、酸性氧化法(硝酸和亚硝酸钠为氧化试剂),这些方法的稳定同位素标记间甲氧基氯化苄,原料难以获得、反应路线长、用到强酸强碱容易造成丰度稀释,并且得到天然丰度间苯氧基苯甲醛多采用高真空蒸馏或者亚硫酸氢钠沉淀提纯,需要昂贵精密的设备或者产生大量的废酸、废碱、废水,并且对底物粗品天然丰度间苯氧基苯甲醛需要量也非常大,显然不适合量小、价高、丰度容易稀释的同位素标记间苯氧基苯甲醛的合成。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是提供一种稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法,工艺路线简单、反应迅速、易于制备。

[0009] 本发明为解决上述技术问题而采用的技术方案是提供一种稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法,包含如下步骤:S1)采用稳定同位素标记苯酚钾为标记前体,在微波条件下和间溴苯甲醛反应生成中间体稳定同位素标记间苯氧基苯甲醛;S2)将稳定同位素标记间苯氧基苯甲醛和取代菊酰氯在液相碱性微波条件下反应生成稳定同位素标记拟除虫菊酯。

[0010] 进一步地,所述步骤S1中稳定同位素标记苯酚钾和间溴苯甲醛的摩尔比为1:1~1:10,反应温度为-50~200℃,反应时间为0.1~2小时。

[0011] 进一步地,所述步骤S1和步骤S2控制微波功率为1~300瓦,压力为0~200psi。

[0012] 进一步地,所述步骤S1和步骤S2对反应液采用柱层析进行分离洗脱,柱层析中硅胶目数为100~500目,洗脱时选择正己烷:乙酸乙酯按体积比100:1~1:1作为洗脱剂。

[0013] 进一步地,所述步骤S1在惰性气体保护的液相环境中进行反应,并添加有催化剂。

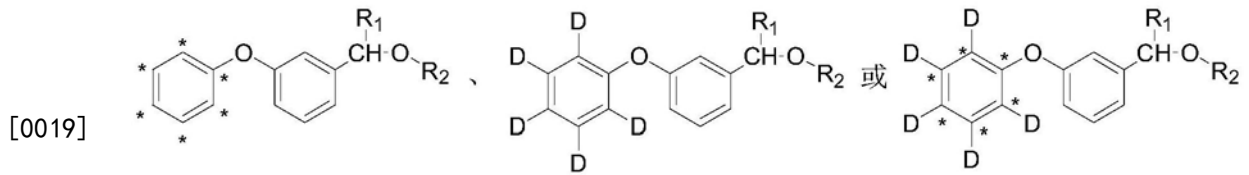
[0014] 进一步地,所述步骤S1采用DMSO、二氧六环和甲苯的一种或几种混合形成液相环境;所述惰性气体为氦气和氩气的一种或几种混合;所述催化剂为索式提取器活化后的氯化亚铜、碘化亚铜和溴化亚铜的一种或几种混合。

[0015] 进一步地,所述步骤S2中稳定同位素标记间苯氧基苯甲醛、取代菊酰氯和碱的摩尔比为1:1:1~1:5:10,反应温度为-50~100℃,反应时间为0.1~2小时。

[0016] 进一步地,所述步骤S2采用重水、氘代甲醇、氘代氯仿、氘代DMSO和氘代丙酮中的一种或几种混合形成液相环境,所述步骤S2的液相环境中添加有碱,所述碱为氰化钠、氰化钾、硼氢化钠和氰化亚铜中的一种或几种混合。

[0017] 进一步地,所述稳定同位素标记苯酚钾为稳定同位素¹³C标记、稳定同位素D标记或稳定同位素¹³C和D双标记;所述取代菊酰氯为二氯菊酰氯、二溴菊酰氯、三氟甲基菊酰基、2,2,3,3-四甲基环丙烷甲酰氯或异丙基对氯苯乙酰基。

[0018] 进一步地,所述稳定同位素标记拟除虫菊酯为稳定同位素标记的氯氰菊酯、氯菊酯、溴氰菊酯、氟氯氰菊酯、甲氰菊酯或氰戊菊酯,其分子结构式如下所示:



* 代表 ^{13}C

[0020] 氯氰菊酯: $\text{R}_1 = \text{CN}$, $\text{R}_2 =$ 二氯菊酰基;

[0021] 氯菊酯: $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 =$ 二氯菊酰基;

[0022] 溴氰菊酯: $\text{R}_1 = \text{CN}$, $\text{R}_2 =$ 二溴菊酰基;

[0023] 氟氯氰菊酯: $\text{R}_1 = \text{CN}$, $\text{R}_2 =$ 三氟甲基菊酰基;

[0024] 甲氰菊酯: $\text{R}_1 = \text{CN}$, $\text{R}_2 =$ 2,2,3,3-四甲基环丙烷甲酰基;

[0025] 氰戊菊酯: $\text{R}_1 = \text{CN}$, $\text{R}_2 =$ 异丙基对氯苯乙酰基。

[0026] 本发明对比现有技术有如下的有益效果: 本发明提供的稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法, 采用活化的卤化铜催化剂、微波反应高效、清洁的合成了同位素标记间苯氧基苯甲醛, 并且合成中采用惰性气体保护, 最大限度的降低了副反应的生成, 标记的间苯氧基苯甲醛经柱层析简单分离纯度可以达到99.5%以上, 丰度99.5%以上。

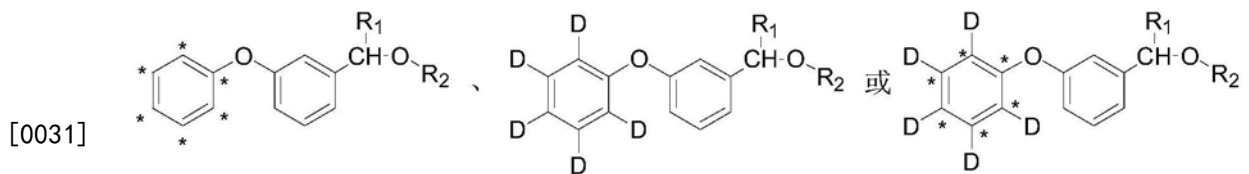
具体实施方式

[0027] 下面结合实施例对本发明作进一步的描述。

[0028] 本发明提供一种稳定同位素标记拟除虫菊酯的合成方法, 包含如下步骤:

[0029] S1) 采用稳定同位素标记苯酚钾为标记前体, 在微波条件下和间溴苯甲醛反应生成中间体稳定同位素标记间苯氧基苯甲醛; 所述稳定同位素标记苯酚钾为稳定同位素 ^{13}C 标记、稳定同位素D标记或稳定同位素 ^{13}C 和D双标记; 所述取代菊酰氯为二氯菊酰氯、二溴菊酰氯、三氟甲基菊酰基、2,2,3,3-四甲基环丙烷甲酰氯或异丙基对氯苯乙酰基。所述步骤S1中稳定同位素标记苯酚钾和间溴苯甲醛的摩尔比为1:1~1:10, 反应温度为-50~200 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间为0.1~2小时。超出范围造成稳定同位素标记原料的巨大浪费; 而且可能生产副产物, 如间溴苯甲醛可能歧化反应生成间溴苯甲醇和间溴苯甲酸。

[0030] S2) 将稳定同位素标记间苯氧基苯甲醛和取代菊酰氯在液相碱性微波条件下反应生成稳定同位素标记拟除虫菊酯; 所述稳定同位素标记拟除虫菊酯为稳定同位素标记的氯氰菊酯、氯菊酯、溴氰菊酯、氟氯氰菊酯、甲氰菊酯或氰戊菊酯, 其分子结构式如下所示:



* 代表 ^{13}C

[0032] 氯氰菊酯: $\text{R}_1 = \text{CN}$, $\text{R}_2 =$ 二氯菊酰基;

[0033] 氯菊酯: $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 =$ 二氯菊酰基;

[0034] 溴氰菊酯: $\text{R}_1 = \text{CN}$, $\text{R}_2 =$ 二溴菊酰基;

[0035] 氟氯氰菊酯: $\text{R}_1 = \text{CN}$, $\text{R}_2 =$ 三氟甲基菊酰基;

[0036] 甲氰菊酯: $R_1=CN, R_2=2,2,3,3$ -四甲基环丙烷甲酰基;

[0037] 氰戊菊酯: $R_1=CN, R_2=$ 异丙基对氯苯乙酰基。

[0038] 天然菊酯类化合物的合成反应时间长,严格控制温度,容易产生副反应,需要加入相转移催化剂提高活性,而本发明采用微波法,大大缩短反应时间,防止副反应的发生,省去了相转移催化剂,降低生产成本。天然菊酯类化合物合成得到粗品拟除虫菊酯类化合物,多采用高真空蒸馏或重结晶方式提纯,不仅对设备要求高而且浪费大量的溶剂,得到的拟除虫菊酯类化合物的纯度仅有90%左右,而本发明的合成后粗产物采用柱层析分离,快速简便,溶剂易于回收,得到的稳定同位素标记拟除虫菊酯类化合物纯度可以达到99.5%以上,丰度99.5%以上。完全满足作为标准物质在食品安全、检验检疫、环境监测、代谢组学等领域的应用。

[0039] 实施例1

[0040] 一种稳定同位素标记氯氰菊酯- D_5 的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0041] 1、间苯氧基苯甲醛- D_5 的合成

[0042] 在80mL反应瓶中加入苯酚钾- D_5 2.7g,活化氯化亚铜1g,加入间溴苯甲醛4g,DMSO(二甲基亚砜) 10ml,氩气保护,密闭体系,设定微波功率50瓦,压力50psi,反应温度为140℃,反应时间5min。反应结束后柱层析分离,得到3.71g间苯氧基苯甲醛- D_5 ,产率92.5%,GC检测,纯度99.5%,质谱检测,同位素丰度99.5atom%D。

[0043] 2、氯氰菊酯- D_5 的合成

[0044] 在35mL反应瓶中,依次加入氰化钠4g,重水3g,加入间苯氧基苯甲醛- D_5 1.75g,加菊酰氯4g,密闭体系,设定微波功率40瓦,压力40psi,反应温度为40℃,反应时间8min。除溶得到氯氰菊酯- D_5 粗品,柱层析分离得到3.41g氯氰菊酯- D_5 ,收率97.4%。GC检测,纯度99.5%,质谱检测,同位素丰度99.5atom%D。

[0045] 实施例2

[0046] 一种稳定同位素标记氯菊酯- $^{13}C_6$ 的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0047] 1、间苯氧基苯甲醛- $^{13}C_6$ 的合成

[0048] 在35mL反应瓶中加入苯酚钾- $^{13}C_6$ 5.5g,活化溴化亚铜1.5g,加入间溴苯甲醛8.1g,二氧六环15ml,氩气保护,密闭体系,设定微波功率100瓦,压力80psi,反应温度为150℃,反应时间4min。反应结束后柱层析分离,得到7.56g间苯氧基苯甲醛- $^{13}C_6$,产率94.3%,GC检测,纯度99.6%,质谱检测,同位素丰度99.8atom% ^{13}C 。

[0049] 2、氯菊酯- $^{13}C_6$ 的合成

[0050] 在35mL反应瓶中,依次加入硼氢化钠1g,氘代甲醇3g,加入间苯氧基苯甲醛- $^{13}C_6$ 0.88g,搅拌5min,加菊酰氯2g,密闭体系,设定微波功率70瓦,压力45psi,反应温度为60℃,反应时间10min。除溶得到氯菊酯- $^{13}C_6$ 粗品,柱层析分离得到1.71g氯菊酯- $^{13}C_6$,收率98.1%。GC检测,纯度99.6%,质谱检测,同位素丰度99.8atom% ^{13}C 。

[0051] 实施例3

[0052] 一种稳定同位素标记溴氰菊酯- $^{13}C_6$ 的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0053] 1、间苯氧基苯甲醛- $^{13}C_6$ 的合成

[0054] 在35mL反应瓶中加入苯酚钾- $^{13}C_6$ 2.7g,活化碘化亚铜1.5g,加入间溴苯甲醛4.4g,甲苯14ml,氩气保护,密闭体系,设定微波功率150瓦,压力100psi,反应温度为160℃,

反应时间15min。反应结束后柱层析分离,得到3.82g间苯氧基苯甲醛- $^{13}\text{C}_6$,产率95.4%,GC检测,纯度99.7%,质谱检测,同位素丰度99.9atom% ^{13}C 。

[0055] 2、溴氰菊酯- $^{13}\text{C}_6$ 的合成

[0056] 在35mL反应瓶中,依次加入氰化钾1g,氘代氯仿5g,加入间苯氧基苯甲醛- $^{13}\text{C}_6$ 0.88g,搅拌5min,加二溴菊酰氯2.5g,密闭体系,设定微波功率100瓦,压力75psi,反应温度为65℃,反应时间20min。除溶得到溴氰菊酯- $^{13}\text{C}_6$ 粗品,柱层析分离得到1.95g溴氰菊酯- $^{13}\text{C}_6$,收率97.1%。GC检测,纯度99.7%,质谱检测,同位素丰度99.9atom% ^{13}C 。

[0057] 实施例4

[0058] 一种稳定同位素标记氟氯氰菊酯- D_5 的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0059] 1、间苯氧基苯甲醛- D_5 的合成

[0060] 在35mL反应瓶中加入苯酚钾- D_5 2.7g,活化碘化亚铜0.5g,氯化亚铜0.5g加入间溴苯甲醛4.5g,甲苯5ml,二氧六环5ml,氦气、氩气保护,密闭体系,设定微波功率100瓦,压力78psi,反应温度为125℃,反应时间19min。反应结束后柱层析分离,得到3.88g间苯氧基苯甲醛- D_5 ,产率96.4%,GC检测,纯度99.7%,质谱检测,同位素丰度99.6atom%D。

[0061] 2、氟氯氰菊酯- D_5 的合成

[0062] 在35mL反应瓶中,依次加入氰化亚铜1g,氘代丙酮5g,加入间苯氧基苯甲醛- D_5 0.85g,加三氟甲基菊酰氯2.9g,密闭体系,设定微波功率150瓦,压力150psi,反应温度为80℃,反应时间10min。除溶得到氟氯氰菊酯- D_5 粗品,柱层析分离得到2.05g氟氯氰菊酯- D_5 ,收率97.4%。GC检测,纯度99.7%,质谱检测,同位素丰度99.6atom%D。

[0063] 实施例5

[0064] 一种稳定同位素标记甲氰菊酯- $^{13}\text{C}_6\text{D}_5$ 的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0065] 1、间苯氧基苯甲醛- $^{13}\text{C}_6\text{D}_5$ 的合成

[0066] 在35mL反应瓶中加入苯酚钾- $^{13}\text{C}_6\text{D}_5$ 2.7g,活化溴化亚铜0.25g,氯化亚铜0.95g,加入间溴苯甲醛4.6g,DMSO 5ml,二氧六环5ml,氩气保护,密闭体系,设定微波功率180瓦,压力120psi,反应温度为135℃,反应时间30min。反应结束后柱层析分离,得到3.98g间苯氧基苯甲醛 $^{13}\text{C}_6\text{D}_5$,产率96.7%,GC检测,纯度99.6%,质谱检测,同位素丰度99.7atom% ^{13}CD 。

[0067] 2、甲氰菊酯- $^{13}\text{C}_6\text{D}_5$ 的合成

[0068] 在35mL反应瓶中,依次加入氰化钠0.5g,氰化钾0.5g,氘代DMSO 5g,加入间苯氧基苯甲醛- $^{13}\text{C}_6\text{D}_5$ 0.95g,加2,2,3,3-四甲基环丙烷甲酰氯2.1g,密闭体系,设定微波功率200瓦,压力150psi,反应温度为70℃,反应时间10min。除溶得到甲氰菊酯- $^{13}\text{C}_6\text{D}_5$ 粗品,柱层析分离得到1.89g甲氰菊酯- $^{13}\text{C}_6\text{D}_5$,收率96.9%。GC检测,纯度99.6%,质谱检测,同位素丰度99.7atom% ^{13}CD 。

[0069] 实施例6

[0070] 一种稳定同位素标记氰戊菊酯- $^{13}\text{C}_6\text{D}_5$ 的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0071] 1、间苯氧基苯甲醛- $^{13}\text{C}_6\text{D}_5$ 的合成

[0072] 在80mL反应瓶中加入苯酚钾- $^{13}\text{C}_6\text{D}_5$ 5.4g,活化碘化亚铜1.25g,加入间溴苯甲醛9.5g,DMSO 5ml,甲苯5ml,氦气保护,密闭体系,设定微波功率100瓦,压力100psi,反应温度为60℃,反应时间50min。反应结束后柱层析分离,得到8.08g间苯氧基苯甲醛 $^{13}\text{C}_6\text{D}_5$,产率97.7%,GC检测,纯度99.8%,质谱检测,同位素丰度99.8atom% ^{13}CD 。

[0073] 2、氰戊菊酯- $^{13}\text{C}_6\text{D}_5$ 的合成

[0074] 在35mL反应瓶中,依次加入氰化亚铜0.5g,氘代甲醇5g,加入间苯氧基苯甲醛- $^{13}\text{C}_6\text{D}_5$ 0.92g,加入异丙基对氯苯乙酰氯2.2g,密闭体系,设定微波功率100瓦,压力50psi,反应温度为70℃,反应时间80min。除溶得到氰戊菊酯- $^{13}\text{C}_6\text{D}_5$ 粗品,柱层析分离得到1.99g氰戊菊酯- $^{13}\text{C}_6\text{D}_5$,收率97.9%。GC检测,纯度99.6%,质谱检测,同位素丰度99.8atom% ^{13}C 。

[0075] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:1、本发明首次公开了一种采用微波法合成稳定同位素标记拟除虫菊酯通用合成方法。2、本发明采用合成方法,原料廉价易得,反应过程简单,反应时间短,条件温和,无废酸产生,绿色环保,收率高,稳定同位素原子利用率高。3、本发明产品易分离提纯,产品化学纯度在99.5%以上,同位素丰度在99.5%以上,可充分满足生物代谢、食品安全、检验检疫、环境监测等领域痕量检测的需求。4、本发明经济性和使用价值良好,具有较好的市场推广前景。

[0076] 虽然本发明已以较佳实施例揭示如上,然其并非用以限定本发明,任何本领域技术人员,在不脱离本发明的精神和范围内,当可作些许的修改和完善,因此本发明的保护范围当以权利要求书所界定的为准。