



全国高校教材学术著作出版审定委员会审定

Zuixin / Nongyao / Hecheng / yu / Pouxi

最新

农药合成与剖析

章鹏飞 主编



科学出版社

全国高校教材学术著作出版审定委员会审定

最新农药合成与剖析

章鹏飞 主 编
朱 勍 郑 辉 副主编

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书根据有机合成切断法,采用逆合成分析法对现有的常用农药品种进行分子切断合成方法分析,从目标农药分子的结构入手,分析结构中可切断的化学键,将其拆成一些更小的容易得到的分子,进而可用这些结构简单的物质作原料来合成目标结构。这种分析方法有利于对现有农药品种的生产工艺进行改进,从而发现更好的合成路线,对于从事农药合成工业的读者具有一定的参考价值。

本书选择性的以农药工业中使用量较大的杀虫剂、杀菌剂和除草剂为分析对象,共计五十余个农药品种。各品种按照其理化性质、作用方式、分析方法、防治对象与用途、毒理、合成切断方法以及开发和生产厂家的顺序进行编排。

图书在版编目(CIP)数据

最新农药合成与剖析 / 章鹏飞 主编. —北京: 科学出版社, 2011. 11
ISBN 978-7-03-032364-4

I. ①最… II. ①章… III. ①农药—制剂学 IV. ①TQ450.6
中国版本图书馆CIP数据核字 (2011) 第188661号

责任编辑: 潘志坚 谭宏宇 / 责任校对: 刘珊珊

责任印制: 刘 学 / 封面设计: 殷 靓

科 学 出 版 社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码100717

<http://www.sciencep.com>

上海欧阳印刷厂有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 11 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2011 年 11 月第一次印刷 印张: 9 1/2

印数: 1—3 300 字数: 225 000

定价: 28.00元

前 言

有机合成切断法是哈佛大学教授 E. J. Corey 在 20 世纪 60 年代创造的一种使有机合成方案系统分析目标化合物并加以合理切断的分析方法，并因此于 1990 年获诺贝尔化学奖。逆向有机合成分析法是从目标分子的结构入手，分析哪些化学键可以切断，从而将复杂大分子拆成一些更小的分子，而这些小分子通常是已经有的或容易得到的物质，因此可用这些结构简单的物质作原料来合成复杂有机物。

本书作者长期从事有机合成化学方法学的研究，对逆向有机合成分析方法比较熟悉，在长期与精细化学品尤其是农药品种的接触中，发现目前我国出版的农药书籍中，缺乏使用逆向有机合成方法对农药品种进行分析，进而推出更为经济合理的合成路线的书，因此，作者选取了农药中的三大类品种即杀虫剂、杀菌剂和除草剂，选择部分品种做逆向有机合成切断法剖析，尽力为现有的农药品种生产方法改进提供借鉴。

编写农药分子有机合成切断法的书是一项新的尝试性工作，虽然作者在编著和修改过程中已经做了很大努力，但由于水平有限，错误和不当之处在所难免，恳请广大读者批评指正，以利于本书的进一步修改和完善。

本书在编写过程中，得到了杭州师范大学的出版资助，课题组的博士生赖依峰、沈超以及硕士生柴舍杰、李小玲、刘娟、夏海军、徐江成、沈访益、施巧月、梅怡嘉等也付出了很多劳动，在此编者谨向他们及所有为本书出版提供过帮助的同志表示谢意。

编 者

2011 年 4 月于杭州师范大学

目 录

第一章 绪 论	1
第二章 杀虫剂	3
胺菊酯	3
吡虫清	6
吡蚜酮	9
哒螨灵	11
啶虫脒	14
呋虫胺	16
氟虫酰胺	21
氯虫酰胺	24
螺螨酯	27
醚菊酯	30
灭除威	34
噻虫胺	35
噻虫嗪	39
氟硅菊酯	42
唑虫酰胺	48
丙溴磷	51
甲基嘧啶磷	54
七氟菊酯	57
毒死蜱	61
灭梭威	62
抗蚜威	65
第三章 杀菌剂	68
肟菌酯	68
百菌清	72
苯菌灵	74
苯醚甲环唑	77
吡唑醚菌酯	79
萎锈灵	82

丙环唑	83
丙硫菌唑	87
多菌灵	89
恶霉灵	91
啞菌酯	93
噻菌灵	95
麦穗宁	97
咪菌脲	99
三唑酮	101
甲基硫菌灵	104
第四章 除草剂	107
苄嘧磺隆	107
百草枯	108
草铵膦	110
草甘膦	113
除草定	114
恶草酮	117
啞磺隆	122
烟啞磺隆	123
单啞磺隆	127
都尔	128
二氯喹啉酸	130
氟乐灵	131
环酯草醚	133
氰氟草酯	136
杀草丹	138
西玛津	139
莠灭净	140
乙酸氟草醚	142
萘丙酰草胺	144
苄草丹	145

第一章 绪 论

农业作为国民经济的基础，对于国家的发展和稳定意义重大。农药作为农业生产的重要生产资料之一，对于国家粮食安全具有重要意义。据有关统计，若不用农药，下列农作物损失的产量为：大豆 57%，水稻 57%，棉花 39%，玉米 30%，可见农药对于农业生产的重要性。农药工业是 20 世纪 40 年代开始发展起来的，从无机农药时代进入了有机合成农药时代，这是农药发展历史上一个质的飞跃。有机合成农药的出现，保证了农业生产的稳定，也保障了人类的健康（如对疟疾的防控）。但是，70 年代后，随着人类对环境保护的重视，很多对人畜高毒、高残留、对环境污染大的农药都逐渐被淘汰。80 年代起，出现了一大批高活性的、对环境友好的农药，如拟除虫菊酯类杀虫剂、三唑类杀菌剂、磺酰脲类除草剂等，使农药发展进入了一个新阶段。到了 90 年代，由于化学农药开发的难度越来越大，人们对环境的要求越来越高，同时由于 80 年代以除虫菊植物为先导的拟除虫菊酯类杀虫剂的成功开发，引起了人们对天然源农药的开发兴趣，科研人员用一些具有生物活性的植物源为先导物，通过结构修饰，开发出了新的农药品种，如烟碱类杀虫剂吡虫啉。也有以微生物源为先导开发的新农药，如甲氧基丙烯酸类杀菌剂、阿维菌素的衍生物（依维菌素、埃玛菌素）等。

我国的农药工业发展不足半个世纪，已有的农药品种仅约三百个，远远低于国外农药工业的发展步伐，生产水平和生产能力急需提高。尤其是我国目前使用的农药品种多为国外 20 世纪 80~90 年代的高毒、高污染品种，对公众健康和环境安全构成很大威胁，急需更新换代。我国是农药生产和使用大国，农药为农业发展保驾护航的同时也给人畜及环境带来较大损害，如甲胺磷、甲基对硫磷、对硫磷、久效磷和磷胺等高毒农药所涉及的生产企业至少有 125 家，产量占农药总产量的 25% 以上，生产能力超过 20 万吨，每年造成数以万计的人畜中毒。因此，国家发展与改革委员会和农业部决定 2007 年 1 月 1 日起停止使用上述五种高毒农药。

我国自“八五”期间开始资助新农药创制研究，“九五”期间投资建成南、北两个新农药创制研究中心，“十五”期间新农药创制研究列为科技部重大科技攻关项目，全面开展了具有自主知识产权的创制农药及创制体系建设。虽然近年来我国在新农药创制开发方面已取得一些进展，如四川化工研究院开发的杀虫杀螨剂硝虫硫磷，华中师范大学独立创制开发的具有不对称结构的含磷新型杀虫杀螨剂苯胺硫磷，江苏省农药研究所创制开发的双酰肼类昆虫生长调节剂呋喃虫酰肼，浙江化工研究院和中国科学院上海有机化学研究所共同创制开发的含氟二苯胺类杀螨剂氟螨（F1050）以及南通江山农药化工股份有限公司开发的噻唑杂环类杀虫剂氯噻啉等。但总体来说，由于新农药创制是一项十分复杂的系统工程，耗资巨大，成功率低，目前我国国家具有自主知识产权的新农药品种仍然偏少且尚未形成生产规模。因此，在当前条件下如何有效的调整现有农药品种的合成方法与生产工艺，使之满足环保和生态要求，为国民经济持续发展提供动力，是当务之急需要解决的工作。

有机化学学科作为一门古老而新兴的学科，近几十年来发展迅速，化学家发现了很

多新的合成方法与合成理论。哈佛大学教授 E. J. Corey 在 20 世纪 60 年代创造了一种独特的有机合成法——逆合成分析法，可使有机合成方案系统化并符合有机合成的逻辑与方法。他根据这一理论编制了第一个计算机辅助有机合成路线的设计程序，于 1990 年获诺贝尔化学奖。与化学家们早先的做法不同，逆合成分析法是从小分子出发去一次次尝试它们会构成什么样的分子——即剖析目标分子的结构，分析其中哪些化学键可以断掉，从而将复杂大分子拆成一些更小的分子，而这些小分子通常是已经有的或容易得到的物质。他的研究使塑料、人造纤维、颜料、染料、杀虫剂以及药物等的合成变得简单易行，并且可使化学合成步骤用计算机来设计和控制。

本书作者长期从事有机合成化学的方法学研究，对逆向有机合成分析方法比较熟悉，在长期与精细化学品尤其是农药的接触中，发现目前我国出版的农药书籍中，缺少使用逆向有机合成方法对农药品种进行分析，进而推出更为经济合理的合成路线的书，因此，作者把现在常用的一些大吨位、较新的农药品种用逆向有机合成的方法进行剖析，试图提供新的合成方法与合成工艺，改进现有农药生产方法，为我国的农药行业发展贡献绵薄之力。

本书作者长期从事有机合成化学的方法学研究，对逆向有机合成分析方法比较熟悉，在长期与精细化学品尤其是农药的接触中，发现目前我国出版的农药书籍中，缺少使用逆向有机合成方法对农药品种进行分析，进而推出更为经济合理的合成路线的书，因此，作者把现在常用的一些大吨位、较新的农药品种用逆向有机合成的方法进行剖析，试图提供新的合成方法与合成工艺，改进现有农药生产方法，为我国的农药行业发展贡献绵薄之力。

本书作者长期从事有机合成化学的方法学研究，对逆向有机合成分析方法比较熟悉，在长期与精细化学品尤其是农药的接触中，发现目前我国出版的农药书籍中，缺少使用逆向有机合成方法对农药品种进行分析，进而推出更为经济合理的合成路线的书，因此，作者把现在常用的一些大吨位、较新的农药品种用逆向有机合成的方法进行剖析，试图提供新的合成方法与合成工艺，改进现有农药生产方法，为我国的农药行业发展贡献绵薄之力。

本书作者长期从事有机合成化学的方法学研究，对逆向有机合成分析方法比较熟悉，在长期与精细化学品尤其是农药的接触中，发现目前我国出版的农药书籍中，缺少使用逆向有机合成方法对农药品种进行分析，进而推出更为经济合理的合成路线的书，因此，作者把现在常用的一些大吨位、较新的农药品种用逆向有机合成的方法进行剖析，试图提供新的合成方法与合成工艺，改进现有农药生产方法，为我国的农药行业发展贡献绵薄之力。

本书作者长期从事有机合成化学的方法学研究，对逆向有机合成分析方法比较熟悉，在长期与精细化学品尤其是农药的接触中，发现目前我国出版的农药书籍中，缺少使用逆向有机合成方法对农药品种进行分析，进而推出更为经济合理的合成路线的书，因此，作者把现在常用的一些大吨位、较新的农药品种用逆向有机合成的方法进行剖析，试图提供新的合成方法与合成工艺，改进现有农药生产方法，为我国的农药行业发展贡献绵薄之力。

第二章 杀虫剂

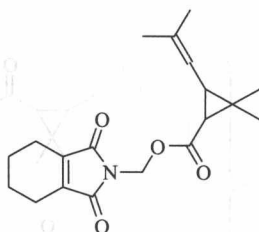
胺菊酯

【中文名称】胺菊酯；反式菊酸酯

【英文名称】Tetramethrin; Neopynamin; Phthalthrin (FMC)

【CAS 号】7696-12-0

【结构或分子式】 $C_{19}H_{25}NO_4$



【理化性质】

纯品为白色结晶固体，具有除虫菊一样的气味。原药（有效成分含量 > 70%）为黄色膏状物或凝固体，比重 1.108（20℃），沸点 185 ~ 190℃/0.1mmHg，熔点 60 ~ 80℃，闪点大于 200℃，蒸气压 4.67MPa（20℃）。30℃时在水中的溶解度为 4.6ppm，25℃时在下列几种溶剂中的溶解度是：苯和二甲苯 50%，甲苯和丙酮 40%，甲醇 5%，乙醇 4.5%。在弱酸性条件下稳定。50℃下贮藏 6 个月后不失去生物活性，正常条件下贮存，至少稳定两年。

【作用方式】

胺菊酯对蚊、蝇等卫生害虫具有快速击倒效果，但致死性能差，有复苏现象，因此要与其他杀虫效果好的药剂混配使用。该药对蜚蠊具有一定的驱赶作用，可使栖居在黑暗处的蜚蠊在胺菊酯的作用下跑出来又受到其他杀虫剂的毒杀而致死。该药为世界卫生组织推荐用于公共卫生的主要杀虫剂之一。

【分析方法】

（1）以二甲苯萃取，用邻苯二甲酸二环己酯为内标和氢火焰离子检测器检测，进行气相色谱分析。

（2）采用 2% DEGS 于 Chromosorb W（AW，DMCS，60 ~ 80 目）的玻璃柱，（内径 3mm，长 1m），柱温 200℃，气化温度 250℃，载气： N_2 （40ml/min）、 H_2 （40ml/min）、空气（900ml/min），氢火焰离子检测器，内标为磷酸三苯酯（住友法）。

（3）在 282nm 处用紫外分光光度法测定。

【防治对象和用途】

本品常与增效醚或苄呋菊酯复配，加工成气雾剂或喷射剂，以防治家庭和畜舍的

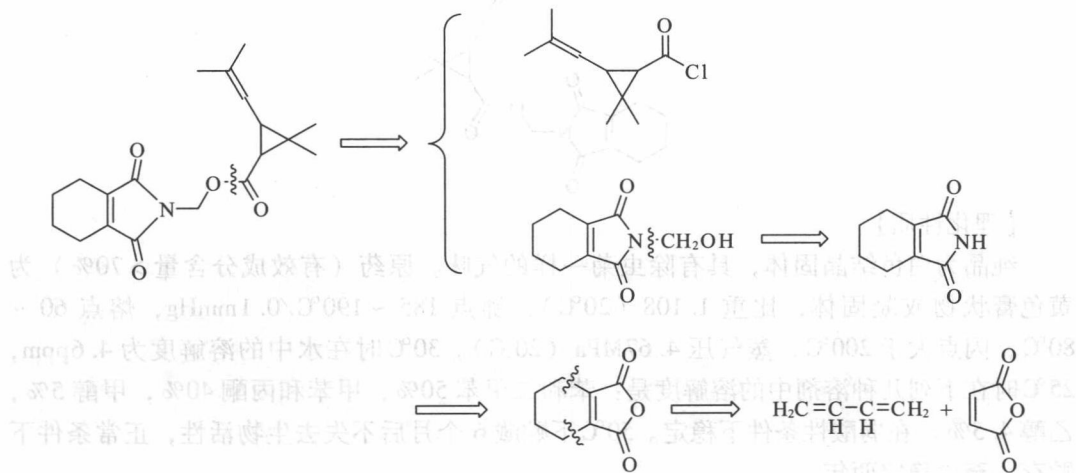
蚊、蝇和蜚蠊等。还可防治庭园害虫和食品仓库害虫。属卫生用低毒杀虫剂，对蚊、蝇、蟑螂等卫生害虫具有触杀作用和很强的击倒作用，用于防治蚊、蝇、蟑螂等卫生害虫，对蜚蠊有驱赶作用，致死效果尚欠。与其他对人畜安全的卫生杀虫剂混配，制成气雾剂使用。

【毒理】

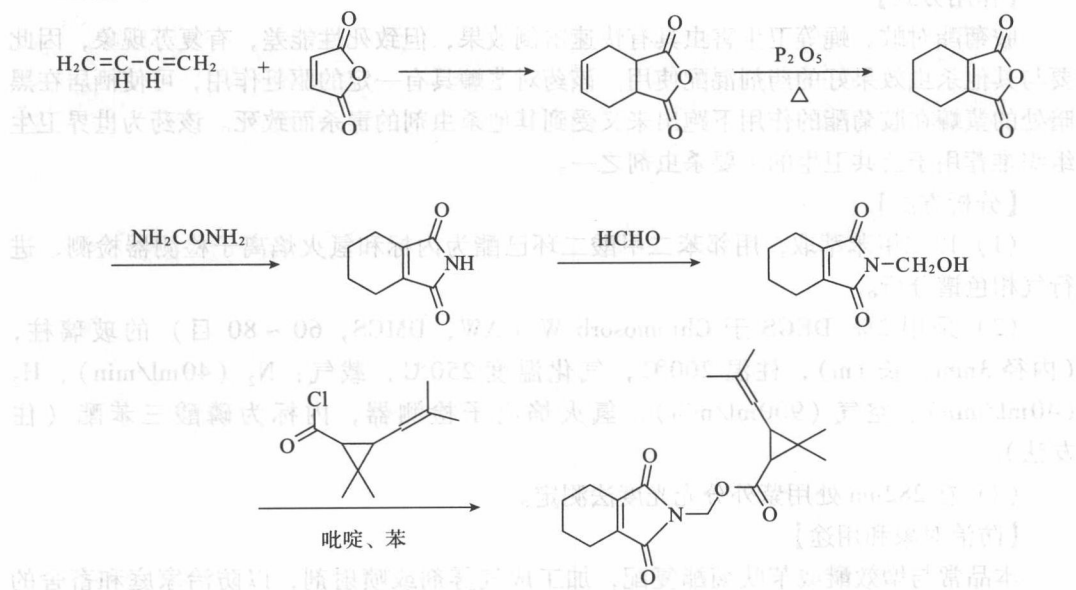
按我国农药毒性分级标准，胺菊酯属低毒杀虫剂。原药大鼠急性经口 $LD_{50} > 5000\text{mg/kg}$ ，小鼠急性经口 LD_{50} 雄性为 1920mg/kg ，雌性为 2000mg/kg 。大鼠急性经皮 $LD_{50} > 5000\text{mg/kg}$ 。对皮肤和眼睛无刺激作用。在试验条件下，未见致突变、致癌作用和繁殖影响。以 2000mg/kg 胺菊酯喂饲大鼠 6 个月无影响。对鱼有毒，鲤鱼 TL_m (48h) 为 0.18mg/kg 。

【合成切断方法】

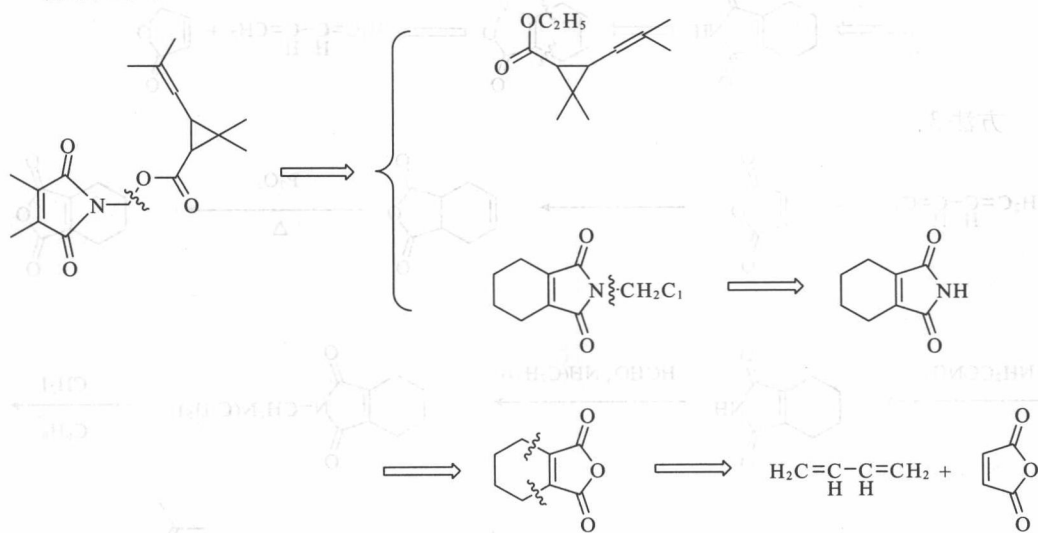
方法 1:



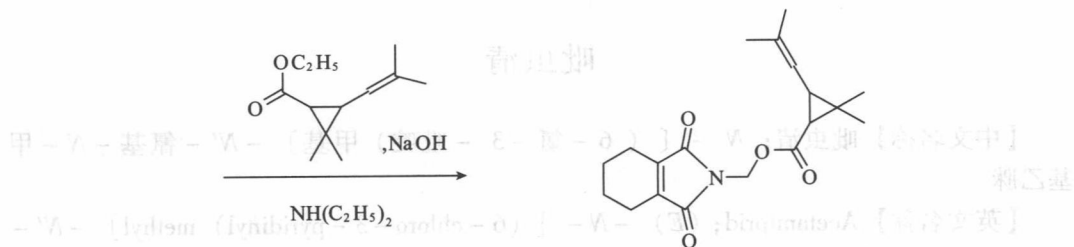
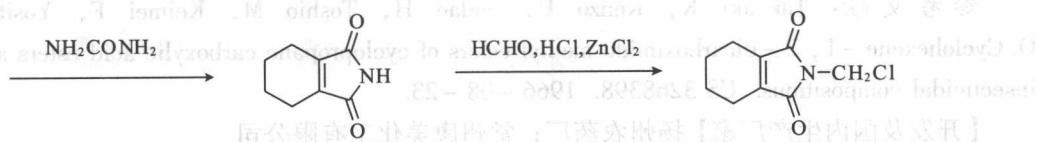
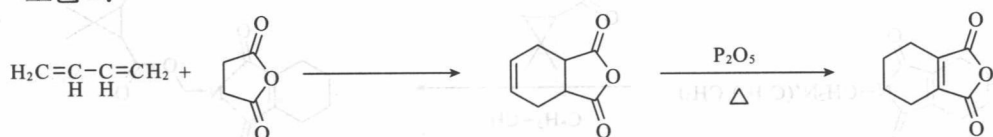
工艺 1:



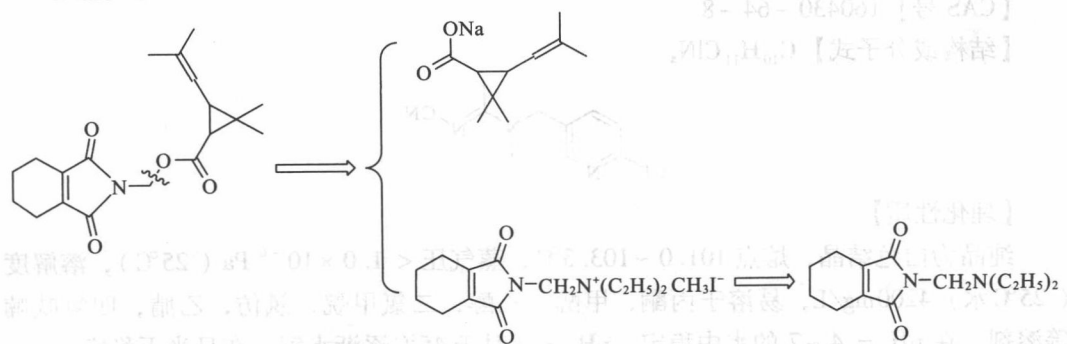
方法 2:

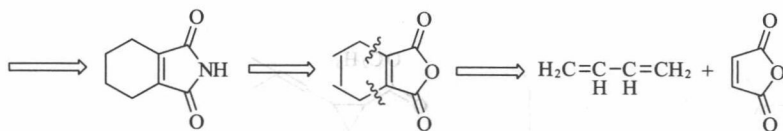


工艺 2:

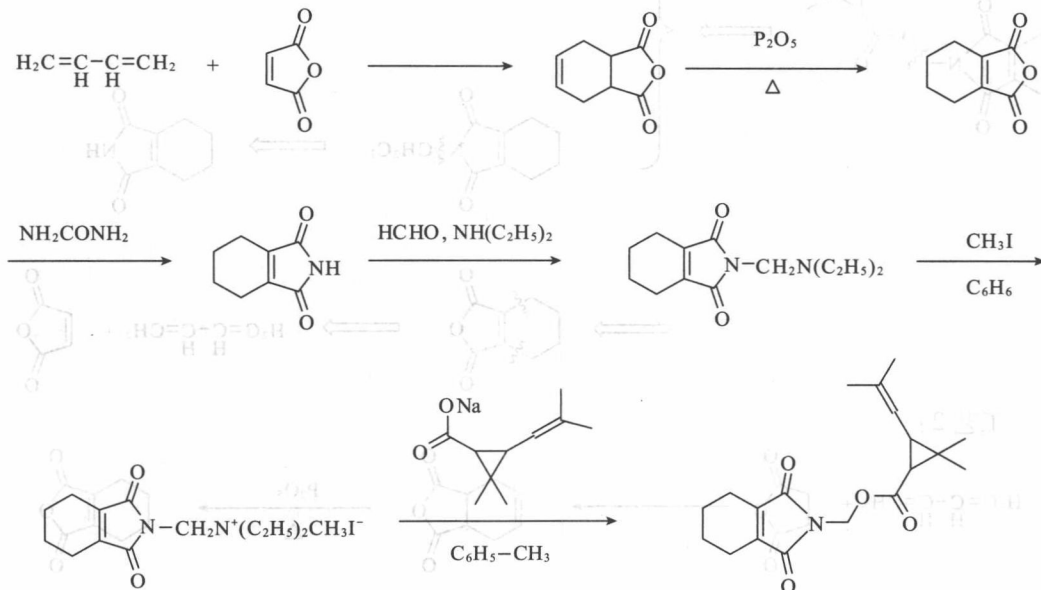


工艺 3:





方法 3:



参考文献: Takeaki K, Kenzo U, Sadao H, Toshio M, Keimei F, Yositosi O. Cyclohexene - 1, 2 - dicarboximido methyl esters of cyclopropane carboxylic acid esters and insecticidal compositions. US 3268398. 1966 - 08 - 23.

【开发及国内生产厂家】扬州农药厂; 常州康美化工有限公司

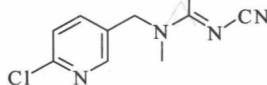
吡虫清

【中文名称】吡虫清; *N* - [(6 - 氯 - 3 - 吡啶) 甲基] - *N'* - 氰基 - *N* - 甲基脒

【英文名称】Acetamiprid; (*E*) - *N* - [(6 - chloro - 3 - pyridinyl) methyl] - *N'* - cyano - *N* - methyl ethanimidamide

【CAS 号】160430 - 64 - 8

【结构或分子式】 $C_{10}H_{11}ClN_4$



【理化性质】

纯品为白色结晶, 熔点 $101.0 \sim 103.3^{\circ}\text{C}$, 蒸气压 $< 1.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ (25°C), 溶解度 (25°C 水) 4200mg/L , 易溶于丙酮, 甲醇, 乙醇, 二氯甲烷, 氯仿, 乙腈, 四氢呋喃等溶剂, 在 $\text{pH} = 4 \sim 7$ 的水中稳定, $\text{pH} = 9$ 时于 45°C 逐渐水解, 在日光下稳定。

【作用方式】

该产品有较强的触杀和胃毒作用、渗透作用，并且有卓越的内吸活性，残效期长，对黄瓜、苹果树、柑橘树的蚜虫有较好的防治效果。由于作用机制独特，能防治对现有药剂有抗性的蚜虫。

【分析方法】

GC：柱温 60℃ 保持 2min，此后每分钟升温 20℃。到 160℃ 后保持 1min。再每分钟升温 10℃，到 200℃ 后保持 1min。再以每分钟升温 3℃，到 230℃ 后保持 1min，此后每分钟升温 5℃，到 260℃ 后保持 15min。进样器温度 260℃，检测器温度 260℃。气体流量，用氮气作载气。调整流速使吡虫清约 33min 流出。调整空气和氢气的流量至适当条件。

【防治对象和用途】

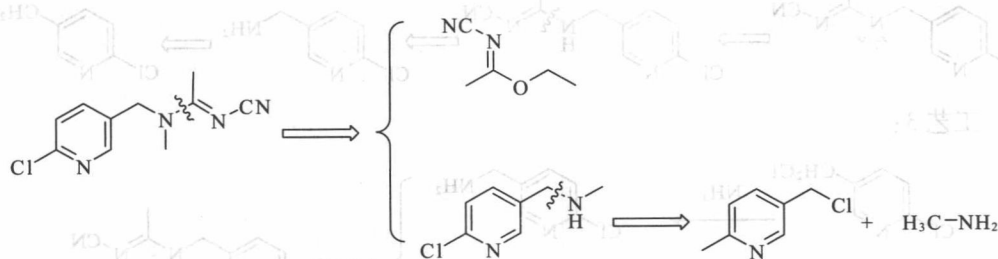
吡虫清是继吡虫啉之后又一种氯代烟碱类优良杀虫剂，该药剂杀虫谱广，对半翅目（蚜虫、叶蝉、粉虱、蚱虫、蚱壳虫等），鳞翅目（小菜蛾、潜叶蛾、小食心虫、纵卷叶螟），鞘翅目（天牛、猿叶虫）以及总翅目害虫（蓟马类）均有效，且活性高，用量少，持效长，而且速效。对有机磷、氨基甲酸酯类及合成拟除虫菊酯类具有严重抗性的害虫有特效。

【毒理】

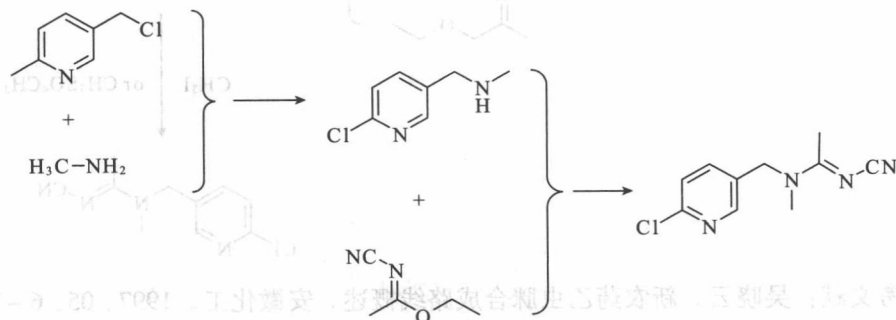
吡虫清急性经口毒性对大鼠：雄 LD_{50} 217mg/kg，雌 LD_{50} 146mg/kg，小鼠雄 LD_{50} 198mg/kg，雌 LD_{50} 184mg/kg，急性经皮毒性对大鼠，雄 $LD_{50} > 2000$ mg/kg，雌 $LD_{50} > 2000$ mg/kg。

【合成切断方法】

方法 1：

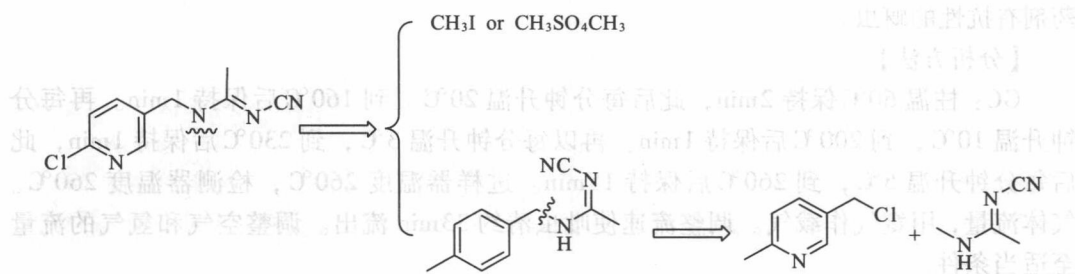


工艺 1：

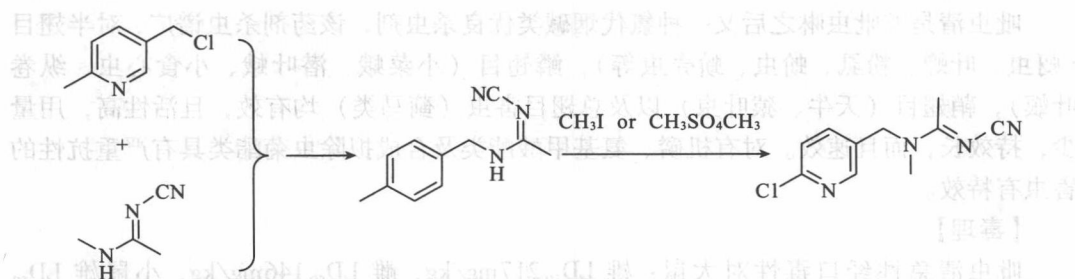


参考文献：程志明，顾保权，李海舟，夏根生，沈荣仙，唐春风，程霞，张爱庆，孙芳贞，程薇，薛婉珠，刘鉴松：吡虫清的合成．农药．1998，09，14-16．

方法2：

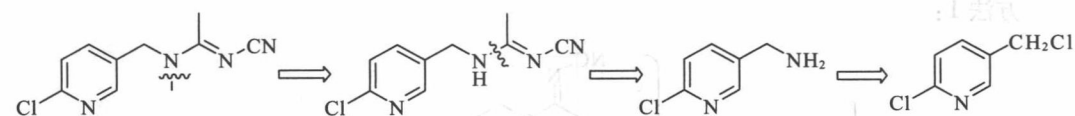


工艺2：

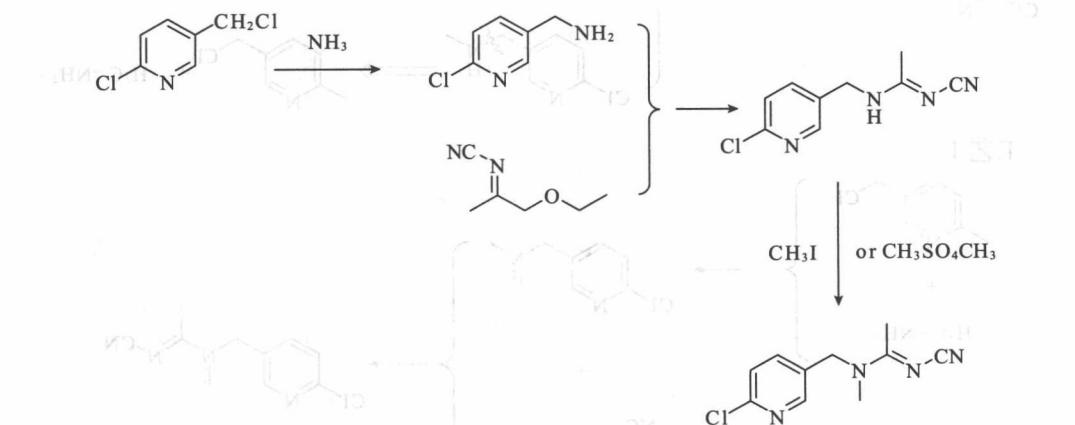


参考文献：钱涛涛，胡兴华，王新珍：新型杀虫剂乙虫脒的合成．农药．1999，11，12-14．

方法3：



工艺3：



参考文献：吴晓云：新农乙虫脒合成路线概述．安徽化工．1997，05，6-7．

【开发及国内生产厂家】山东京生蓬物药业股份有限公司

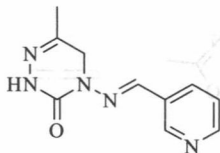
吡蚜酮

【中文名称】吡蚜酮；吡嗪酮；4, 5 - 二氢 - 6 - 甲基 - 4 - (3 - 吡啶亚甲基氨基) - 1, 2, 4 - 3 (2H) - 酮

【英文名称】Pymetrozine

【CAS 号】123312 - 89 - 0

【结构或分子式】 $C_{10}H_{11}N_5O$



【理化性质】

外观为白色结晶粉末，熔点 234°C ，蒸气压 (20°C) $< 9.75 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ ，溶解度 (20°C)，水中 0.27 g/L ，乙醇中 2.25 g/L ，正己烷中 < 0.01 。对光、热稳定，弱酸弱碱条件下稳定。

【作用方式】

吡蚜酮属于吡啶类或三嗪酮类杀虫剂，是全新的非杀生性杀虫剂，最早由瑞士汽巴嘉基公司于 1988 年开发，该产品对多种作物的刺吸式口器害虫表现出优异的防治效果。利用电穿透图 (EPG) 技术进行研究表明，无论是点滴、饲喂或注射试验，只要蚜虫或飞虱一接触到吡蚜酮几乎立即产生口针阻塞效应，立刻停止取食，并最终因饥饿致死，而且此过程是不可逆转的。因此，吡蚜酮具有优异的阻断昆虫传毒功能。经吡蚜酮处理后的昆虫最初死亡率是很低的，昆虫“饥饿”致死前仍可存活数日，且死亡率高低与气候条件有关。试验表明，药剂处理 3h 内，蚜虫的取食活动降低 90% 左右，处理后 48h，死亡率可接近 100%。

【分析方法】

HPLC 检测，检测条件为流动相：甲醇/水 = 70:30，柱温室温，流速 1 ml/min 。

【防治对象和用途】

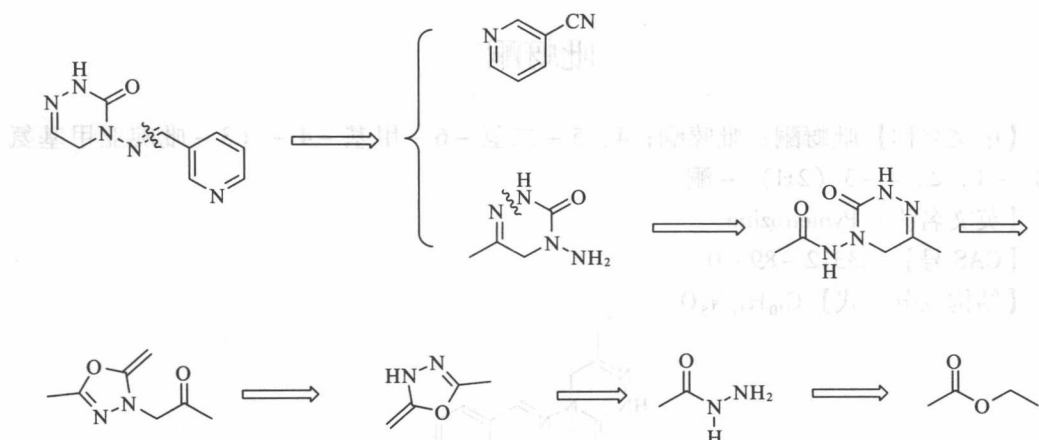
适用范围：蔬菜、小麦、水稻、棉花、果树。防治范围：蚜虫科、飞虱科、粉虱科、叶蝉科等多种害虫，如甘蓝蚜、棉蚜、麦蚜、桃蚜、小绿斑叶蝉、灰飞虱、甘薯粉虱及温室粉虱等。

【毒理】

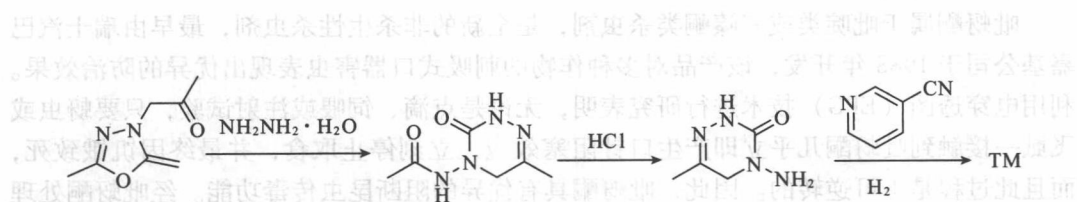
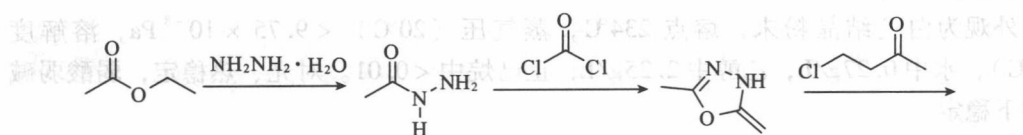
吡蚜酮大鼠经口 $\text{LD}_{50} 1710 \text{ mg/kg}$ ，大鼠经皮 $\text{LD}_{50} > 2000 \text{ mg/kg}$ ，虹鳟鱼和鲤鱼 LC_{50} (96h) 100 mg/L ；水蚤 LC_{50} (48h) 100 mg/L 。鸟急性经口 LD_{50} ：鹌鹑、野鸭， 2000 mg/kg ， LC_{50} 鹌鹑 5200 mg/L ；蜜蜂经口 LD_{50} (48h) $117 \mu\text{g/只}$ ；蜜蜂接触 LD_{50} (48h) $200 \mu\text{g/只}$ 。

【合成切断方法】

方法 1：

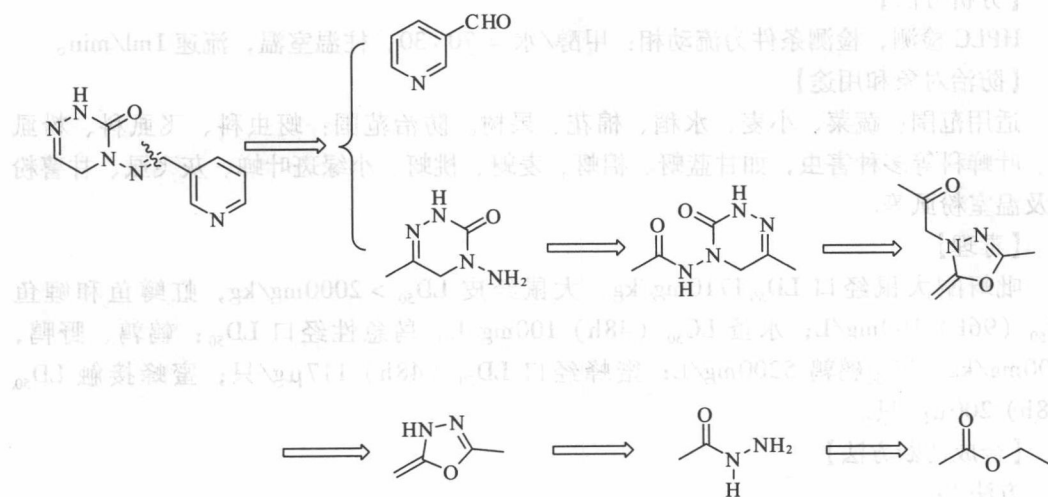


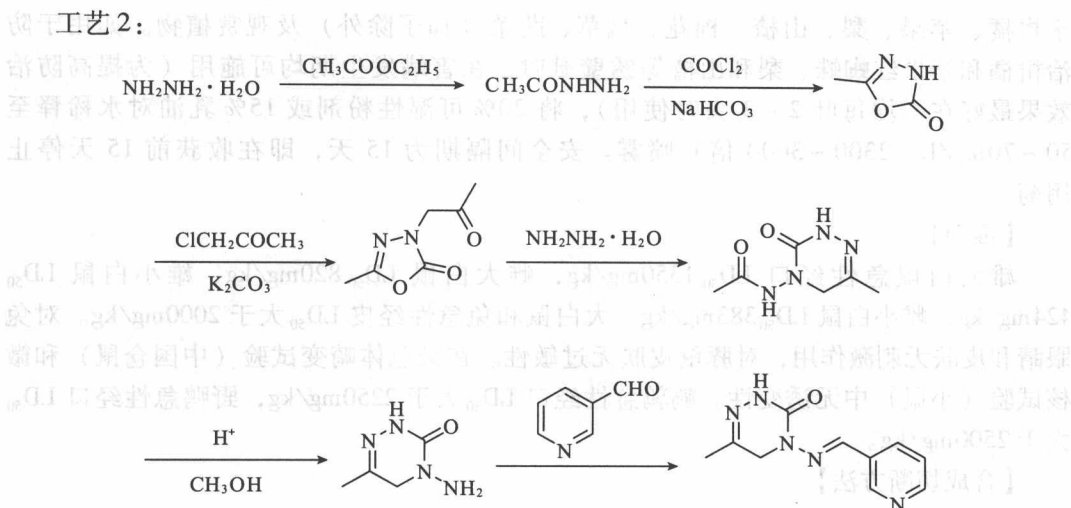
工艺 1:



参考文献: Mueller K, Koenig K, Heitkaemper P. Preparation of 4 - amino - 1, 2, 4 - triazol - 5 - ones. US 4952701. 1990 - 08 - 28.

方法 2:





【开发及国内生产厂家】江苏安邦电化有限公司

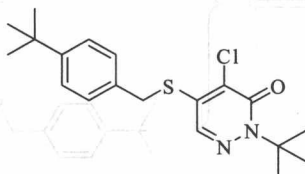
啉虫灵

【中文名称】速啉灵；啉虫酮；2-叔丁基-5-(4-叔丁基苄硫基)-4-氯啉-3-(2H)酮

【英文名称】Pyridaben; Sanmite; NC-129; NCI-129

【CAS号】96489-71-3

【结构或分子式】 $C_{19}H_{25}ClN_2OS$



【理化性质】

纯品为白色无味结晶固体；熔点为 $111 \sim 112^{\circ}\text{C}$ ，相对密度 1.22 (20°C)，蒸气压 $0.25 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ (20°C)。溶解度为：丙酮 460g/L，二甲苯 390g/L，苯 110g/L，正辛醇 63g/L，乙醇 57g/L，环己烷 320g/L，己烷 10g/L，水 0.012mg/L。在 50°C 贮存 3 个月，在一般条件下贮存 2 年，在大多数有机溶剂中均稳定，对光不稳定。

【作用方式】

啉虫灵为广谱、触杀性杀螨杀虫剂，在植物体内无内吸作用和蒸腾作用。

【分析方法】

HPLC 检测，检测条件为流动相：甲醇/水 = 19:1，柱温 35°C ，流速 1ml/min。

【防治对象和用途】

高效、广谱杀螨剂，无内吸性，对叶螨、全爪螨、小爪螨合瘦螨等食植性害螨均具有明显防治效果，而且对卵、若螨、成螨均有效，对成螨的移动期亦有效。适用