



稻瘟净

浙江兰溪农药厂 编

藏书

燃料化学工业出版社

稻 瘟 净

浙江兰溪农药厂 编

燃料化学工业出版社

内 容 提 要

稻瘟净系高效、低毒的有机磷内吸杀菌剂。是代替汞制剂的优良品种之一。

本书较多地系统叙述了稻瘟净的主要原料、中间体的生产和两条不同的合成路线；对剂型加工、分析方法、三废的综合利用、安全技术以及它的同系物均作了较全面的介绍。

稻 瘟 净

浙江兰溪农药厂 编

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门内和平北路16号)

北 京 印 刷 八 厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $3 \frac{5}{8}$

字数 79千字 印数 1—10,200

1973年11月第1版 1973年11月第1次印刷

* * *

书号15063·2056 (化-148) 定价0.31元

目 录

概 述	1
第一章 主要原料的生产	15
第一节 三氯化磷	15
第二节 氯化苄	25
第二章 中间体的生产	36
第一节 O, O-二乙基亚磷酸酯	36
第二节 O, O-二乙基硫赶磷酸铵盐 (或钠盐)	44
第三章 稻瘟净原油合成及其加工	53
第一节 稻瘟净原油合成	53
第二节 剂型加工	64
第四章 综合利用	68
第一节 氯化氢	68
第二节 氯乙烷	72
第三节 氯化铵	74
第五章 安全生产	76
第一节 安全技术	76
第二节 防火防爆	80
第三节 中毒的防治与急救	83
第四节 防腐蚀措施	85
第五节 W型真空泵的使用和维护保养	89
第六章 原料、中间体及成品分析	92
第一节 主要原料分析	92
第二节 中间体 O, O-二乙基亚磷酸酯的分析	100
第三节 稻瘟净原油和乳油的分析	102
第七章 稻瘟净同系物简介	108
第一节 异稻瘟净	108
第二节 乙苯稻瘟净	111

概 述

稻瘟病，又称稻热病，是我国广大水稻产区经常发生的重大病害。在水多、肥足、密植和气候湿润闷热的耕作条件下，这种病害就更加容易发生和蔓延。历年每多猖獗为害，威胁着稻谷的稳产、高产。通常受害稻田减产10~15%，严重时则减产30~40%，甚至达到全田被毁的程度。长期以来，农业上除积极采取了选育抗病品种、改进栽培技术等一系列措施以外，还必须使用大量的西力生、赛力散、富民隆等含金属汞的农用杀菌剂，作为防治病害的必要手段。但是，这些农药的防治效果很不理想，一般只有50~60%，仍难有效地控制和消除病害。同时，金属汞可以在农作物的植株内有较大的残留、在土壤中能够逐步地积累，造成对自然环境的污染和人畜的中毒。因此，有的国家已禁止在大田内使用汞制剂，转而发展抗菌素或高效低毒的有机磷制剂来代替。

稻瘟净属于有机磷酸酯类的杀菌剂。它具有：高药效、低毒性、低残留、使用简便、成本低廉等优点。因此，它也是比较理想的农用杀菌剂品种之一。

一、较高的药效

根据农业科研和使用部门的反复试验，大田施用的结果，证明稻瘟净在植物体内具有内吸传导作用，能够阻止菌丝生长、抑制孢子形成。不但有预防作用，且有治疗效果。既可杀菌，又兼治虫。这样多重作用的可贵性能，在一般农用杀菌剂中还是比较少见的。

用于大田防治稻瘟病时，每亩用40%稻瘟净乳油约三市两，或1.5%稻瘟净粉剂7.5~10市斤，防治实际效果可高达83~97%，使稻谷获得大幅度的增产。在对比试验中，它的防治效果显著超过以往使用的西力生等汞制剂。与不喷药的相比，每亩可增产稻谷227~480斤。表1和表2所列的分别是40%稻瘟净乳油和1.5%稻瘟净粉剂防治晚稻穗颈瘟病的试验结果。

表1 40%稻瘟净乳油防治晚稻穗颈瘟病的效果

(1968年)

药剂名称和使用浓度	农 垦 58			农 垦 58		
	损失率 (%)	防治效果 (%)	产 量 (斤/亩)	损失率 (%)	防治效果 (%)	产 量 (斤/亩)
稻瘟净 633 倍 (600ppm)	1.50	97.46	633.3	10.50	83.32	737.5
0.2%西力生(500倍)	8.60	85.45	580.0	17.33	72.46	650.0
对照(不喷药)	59.10	—	420.0	62.93	—	450.0

表2 1.5%稻瘟净粉剂防治晚稻穗颈瘟病的效果

(1968年)

处 理 项 目	农 垦 58			农 垦 58		
	发病率 (%)	损失率 (%)	防治效果 (%)	发病率 (%)	损失率 (%)	防治效果 (%)
稻瘟净粉剂(10斤/亩)	1.80	1.19	89.41	5.00	0.40	94.81
1:10西力生、石灰粉 (10斤/亩)	8.97	4.70	58.18	12.50	3.00	61.04
对照(不喷药)	22.06	11.24	—	22.00	7.70	—

稻瘟净乳油对于扑杀水稻叶蝉和飞虱，具有良好的效果。每亩用药三市两，加水稀释500~600倍喷雾，防治效果

可达 82.2~100%。表 3 和表 4 为分别在本田和秧田中，与甲基1605乳油、6%六六六可湿性粉剂所作的对比试验结果。

表 3 稻瘟净防治叶蝉、飞虱的效果

(1967年、本田)

药剂名称 和使用浓度	药 剂 来 源	药 剂 使 用 方 法	防治前每 5 丛 稻叶蝉、飞虱 平均发生头数	防治后一天 叶蝉、飞虱 活 虫 数	防 治 效 果 (%)
稻 瘟 净 500倍	甲厂	每亩用稻瘟 净三大两、冲 水150斤喷雾	243	0	100
稻 瘟 净 500倍	乙厂	同上	243	平均每丛 42.8只	82.2
6%六六六 可湿性粉剂		每亩2市斤、 冲水5担泼浇	243	平均每丛 74.4只 (48小 时检查)	76.2

表 4 稻瘟净防治黑尾叶蝉、白背飞虱的效果

(1970年、秧田)

药剂名称和使用浓度	防治前每10 平方公尺虫 口 数		防治后一天 每10平方公 尺 虫 口 数		防治效果 (%)	
	黑 尾 叶 蝉	白 背 飞 虱	黑 尾 叶 蝉	白 背 飞 虱	黑 尾 叶 蝉	白 背 飞 虱
稻瘟净500倍	220	91	15	5	93.2	94.5
甲基1605, 1500倍	287	116	9	11	96.9	90.6
稻瘟净600倍	144	89	18	21	87.5	76.4
甲基1605, 1500倍	148	97	8	40	94.6	89.7

此外，稻瘟净乳油稀释600倍时，对于防治水稻小球菌核病有明显的效果（表5）。稀释1000倍，每亩喷雾 150 斤，防治春玉米的斑点病效果可达100%。

表 5 稻瘟净防治水稻小球菌核病效果

作物品种	药 剂 浓 度	喷药次数和时间 (月/日)	发 病 率 (%)
农垦58	稻瘟净 600ppm	一次 (9/7)、孕穗期	53.06
		二次 (9/7、9/22)、抽穗期	36.41
	对照 (不喷药)	—	82.60
台中糯	稻瘟净 600ppm	一次 (9/7)、孕穗末期	35.81
		一次 (9/26)、灌浆期	43.01
		二次 (9/7、9/26)	17.45
	对照 (不喷药)	—	71.84

药剂的残效期也作过试验，喷药后 7 天为 78.63%；10 天以后降低至 29.28%。在无雨水的情况下，600ppm 浓度的稻瘟净乳液，喷药一次，防治叶瘟的药效可维持一星期左右。喷药后人工洒水，对药剂的效果有不同的影响。两者相隔时间短的，影响较大。如喷药后半小时内洒水，其药效仅为 32.72%；喷药后 3~6 小时为 55%；9~12 小时后则为 60% 左右；24 小时后增至 70.81%。

二、低毒和安全

汞制剂对人畜的毒性很高。例如：西力生对鼠类口服急性中毒的致死中量为 30 毫克/公斤。稻瘟净对于温血动物的毒性则很低。经过生物测定得知，对鼠类口服急性中毒的致死中量：原药为 237.7 毫克/公斤，毒性仅为西力生的八分之一；乳油致死中量为 791 毫克/公斤；粉剂为 12000 毫克/公斤。故对人畜或水产都很安全。表 6 给出几种常用于防治稻瘟病农药的毒性比较数据。

稻瘟净对人眼无刺激，皮肤接触也不会引起中毒。加工成品有：乳油、粉剂等。使用浓度较低，常稀释 600 多倍施

表 6 几种防治稻瘟病农药对鼠类口服急性中毒的
毒性比较表

农 药 品 种 与 剂 型	半数致死中量 LD ₅₀ (毫克/公斤)
稻 瘟 净 原 油	237.7
稻 瘟 净 乳 油	791
稻 瘟 净 粉 剂	12,000
赛 力 散 原 粉	40
西 力 生 原 粉	30
磺 胺 乙 汞 原 粉	100

药。农业上可按照一般低毒农药使用方法喷布，不需要特殊的施药工具或劳动保护措施。

施药后，对于水稻的生长也很安全。可用来防治水稻各个生长期的稻瘟病，如：苗叶瘟、叶瘟、穗颈瘟等。曾观察在水稻的开花期喷药对结实的影响。喷洒600~700ppm稻瘟净药液的试验：

从瘪谷率来看，早稻试验的开花、闭花时喷药差异甚小，与对照相比也不显著；晚稻试验，各处理间虽有一定差异，但与对照相比并无明显增长。

从千粒重来看，早、晚稻各处理都基本接近。

稻瘟净还和其它熟知的有机磷杀虫剂一样，在土壤或植物体内，容易分解为无毒物质。它不会象汞制剂那样会造成金属汞在农作物体内的残留毒性，也不会象汞在土壤中长期累积，进而破坏水源和污染自然环境。使用本农药的农作物安全等待期，通常是2~3星期。

三、适宜工业化

稻瘟净进行工业生产，和其它的杀菌剂相比较，其原料易得且廉价、工艺流程简短、技术便于掌握、建厂期短、投

表 7 开花期喷洒稻瘟净对水稻结实率的影响

(1967年)

试验 时期	药 剂 浓 度	喷 药 次数	开 花		闭 花		对 照	
			瘪谷率 (%)	千粒重 (克)	瘪谷率 (%)	千粒重 (克)	瘪谷率 (%)	千粒重 (克)
早稻	600ppm	1	15.98	24.30	15.93	24.83	—	—
	700ppm	1	15.91	24.80	14.63	24.76	—	—
	不喷药	—	—	—	—	—	14.63	24.73
晚稻	600ppm	1	5.57	23.70	6.45	22.90	—	—
	600ppm	2	15.53	22.80	18.34	22.70	—	—
	760ppm	1	4.53	22.80	12.92	23.20	—	—
	760ppm	2	12.65	23.60	14.35	23.30	—	—
	不喷药	—	—	—	—	—	15.60	23.35

资节省、劳动安全。

所使用的主要化工原料，有：甲苯、黄磷、液氯、乙醇、液氨或碳酸氢铵、硫黄粉等。各地都有丰富的资源，可以就近组织生产和供应。完全立足于国内，符合“自力更生”的原则。

工业生产过程中的副产品和“三废”，都已经有了切实可行的回收利用方法和加以综合利用的途径。一些工厂用来制取：氯乙烷、盐酸、氯化铵、沉淀过磷酸钙、乙拌磷农药等等，比较充分地利用了物质资源，较彻底地消除了“三废”排放时造成的危害。为建设新工厂创造出必要的技术前提。

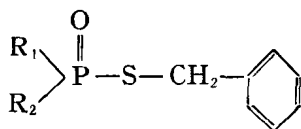
需要的工艺设备、管件，并无特殊型号或异常结构，也不消耗重金属材料，大都采用搪瓷、陶瓷、石墨、玻璃、塑料等非金属材料制作。小型简易能够投产，迅速发挥投资效益。但厂址最好选择在紧靠氯碱生产工厂，临近交通运输线，

以便于液氯、甲苯等大宗原料的运输和装卸。

正是由于稻瘟净在生产和使用方面具有上述的优点，使它在近几年来，引起人们的普遍重视，获得很快的发展。有机汞制剂被禁止使用以后，它在产品产量上，业已成为吨位最大的有机磷杀菌剂。迄至今日，国内外仍然有持续发展的趋势。

新近陆续试制和投产的新农药，有异稻瘟净、乙苯稻瘟净、乙苯稻瘟净—梯、稻瘟宁等，都是稻瘟净的同系衍生物。据报导，这些新品种具有更好的药效。人们可以期望，它们在防治农作物病虫害、保证我国的稻谷丰收，将会日益显示出它的良好作用。

这类农药，在化学结构上都包含着一个“苄基硫赶磷酸酯”。以结构式表示之：



式中， R_1 —、 R_2 —可以是氧乙基 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ —、氧丁基 $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ —、硫乙基 $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ —、氧异丙基 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ —、苯基 C_6H_5 —、邻甲基苯基 C_7H_7 —等基团。现在，就乙基稻瘟净加以详细介绍， R_1 —、 R_2 —都是氧乙基。它的商品名称“Kitazin”，简称“EBP”，化学全称为 O,O-二乙基—S—苄基硫赶磷酸酯。

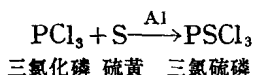
我国于1966年首先由上海农药厂试制成功，并在当年就实现工业化生产。此后，北京、浙江、福建、江苏等省市的一些农药厂也陆续投产。近年来，在全国广泛深入的开展技术革新的群众运动中，稻瘟净农药的生产工艺，也不断取得

新的进步和成就，达到了较高的技术水平。

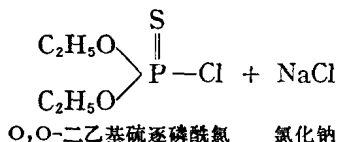
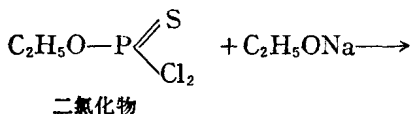
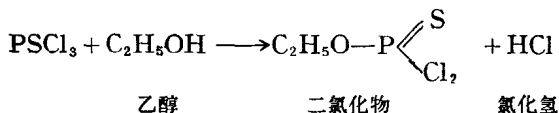
稻瘟净的合成方法，主要有三条工艺路线：

第一，烷基硫逐磷酰氯和苄醇钠缩合

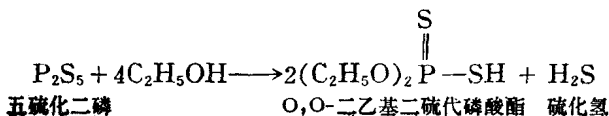
三氯化磷在适当的催化剂，如：活性炭、三氯化铝、三氯化铁的存在时，加热和硫黄粉反应，于128~130℃迴流，制得三氯硫磷。

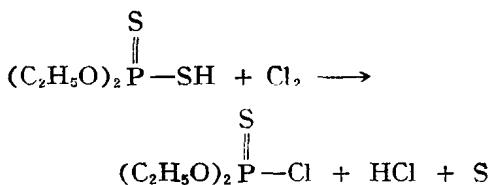


产物和过量的乙醇反应，先得到二氯化物；再与等克分子的乙醇钠，在0℃左右合成O,O-二乙基硫逐磷酰氯。用冰水洗去副产的氯化氢和氯化钠。

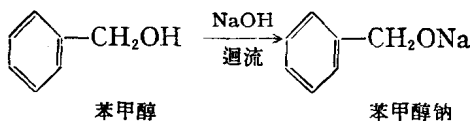
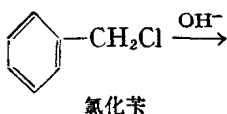
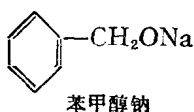
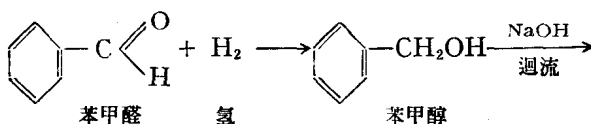


烷基磷酰氯也可以从另一条途径制取。用五硫化二磷为原料，和乙醇作用，生成相对应的烷基二硫代磷酸酯。产物再进行氯化，析出一个分子的硫，同样得到硫逐磷酰氯。

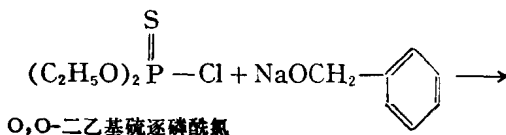


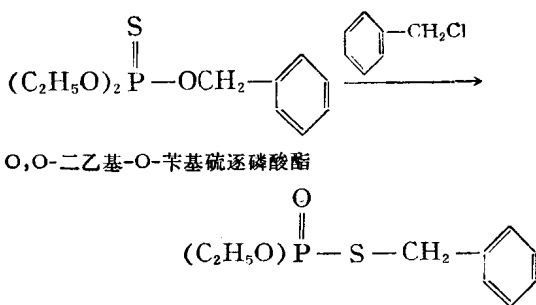


将苯甲醛加氢还原，或氯化苄在碱性介质中水解，都可以得到苯甲醇。再和金属钠或氢氧化钠反应，制成醇钠。



硫逐磷酸氯和苯甲醇钠加热，用氯化苄作为催化剂，进行缩合反应，同时发生异构化，从而制得稻瘟净原油。



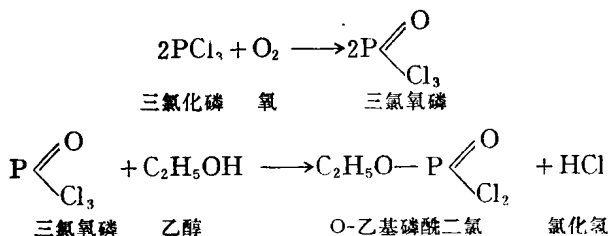


O,O-二乙基-O-苄基硫逐磷酸酯

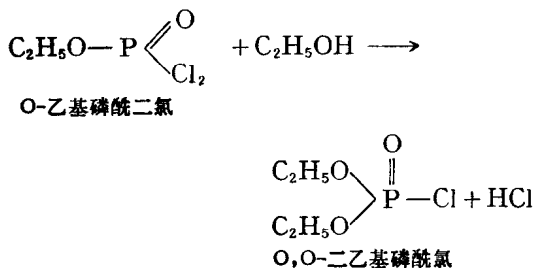
稻瘟净

第二、烷基磷酰氯和苯甲硫醇缩合

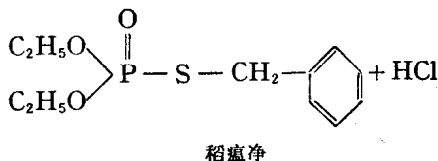
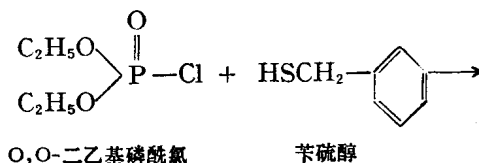
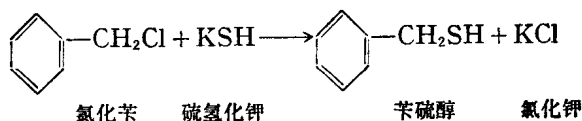
三氯化磷可被五氧化二磷，或在滴水通氯时氧化成三氯氧磷。后者和三氯硫磷的性质相似，能够和过量的乙醇反应，得到O-乙基磷酰二氯。



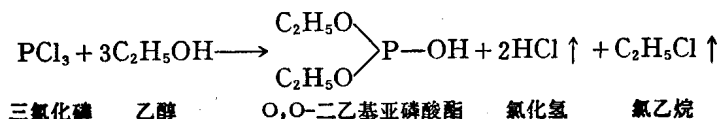
在酸结合剂的存在下，再和一克分子的乙醇作用，生成O,O-二乙基磷酰二氯。



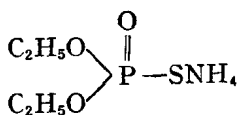
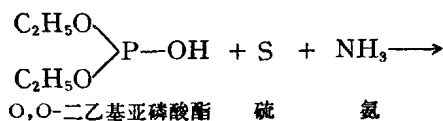
氯化苄和硫化钾（或硫化钠）加热迴流，可以得到苄硫醇。用它和磷酸氯缩合，同样得到产率较高的稻瘟净原油：



第三、烷基硫代磷酸铵盐（或钠盐）和氯化苄缩合
三氯化磷和乙醇反应，释放出氯化氢和氯乙烷，得到O,O-二乙基亚磷酸酯。

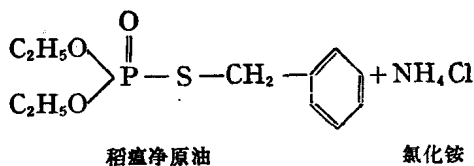
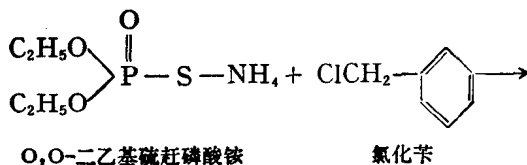


在液氨、碳酸氢铵或纯碱等碱性物质和有机溶剂的存在下，能和硫黄起反应，得到O,O-二乙基硫赶磷酸盐。



O,O-二乙基硫赶磷酸铵

烷基硫赶磷酸盐和氯化苄共热时，不需要加压或添加催化劑，就能够起缩合反应，生成稻瘟净原油，反应式可表示如下。合成收得率接近于理论值。



归纳上述工艺路线，汇列成下面的表式：

