

农药制造方法

[美]马歇尔·西蒂格 编

燃料化学工业出版社

內 容 提 要

本书是根据美国专利汇编摘译出版。其中叙述以石油化工产品的烯烃、二烯烃及芳烃等为起始原料，制造杀虫剂、杀菌剂、除草剂的方法共84种。

我們本着毛主席“洋为中用”的教导，为便于在发展我国农药工业中有分析有批判地吸取外国技术，将这本书摘译出版，以供从事农药生产和研究的工作人员参阅。

Pesticide Production Processes

1 9 6 7

Marshall Sittig

农 药 制 造 方 法

张立言 译

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

北京市印刷八厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本：787×1092¹/₃₂

印张：6

字数：129,000

印数：1—37,200

1972年3月第1版

1972年3月第1次印刷

书号：15063·1250

定价：0.45 元

前 言

我国农药工业在建国以后发展很快，从建国初期基本没有农药工业开始，到目前农药产量已有很大发展。

经过了无产阶级文化大革命，我国的无产阶级专政更加巩固，在生产上也焕发起空前的社会主义积极性，技术革新层出不穷，农药工业也正在经历一次新的跃进。

当前发展农药工业有两个极其有利条件，一是农业学大寨日益深入，科学种田受到更大重视，对农药也不断提出新的要求；一是石油化工正在发展，为农药生产提供了无穷的原料来源。

本书原文是美国专利汇编，在一定范围和程度上反映了国外生产技术水平。我们本着洋为中用的精神，为便于在发展农药工业中有分析、有批判的吸取外国技术资料，把它摘译出版，以供从事农药生产和研究的工作人员参阅。

专利制度是资本主义国家实行政治、经济、技术垄断的产物。但他们为了资产阶级的利益，不得不在专利上对某些技术内容有所披露，同时也必然尽量夸张吹嘘。在申请专利的时候，这些技术都还处于试验的一定阶段，离开真正工业化还有一定距离，专利的内容也往往为工艺和技术路线所限，对生产面貌的反映自然有其局限性，因此请读者有批判地阅读。

本书根据石油化工产品的烯烃、二烯烃及芳烃等原料分类，举出84个品种。从这些石油化工产品出发可能制成的农药品种远远不限于这些。但在我国石油化工正在蓬勃发展的今日，按照这一个分类法对现有农药品种加以分析的方法，

无论对吸收国外现已成熟的品种，还是根据我国自己的需要和条件创造新的品种，都有一定参考价值。

原书多采用英制单位，译文中未予换算。例如：压力单位用磅/吋²，以公制单位折合 1 公斤/厘米² 约为 14 磅/吋²；浓度单位用磅/加仑，以公制单位折合 1 磅/加仑约等于 120 克/升。

译 者

毛主席語录

一切外国的东西，如同我們对于食物一样，必須經過自己的口腔咀嚼和胃腸运动，送进唾液胃液腸液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我們的身體有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

目 录

从烯烃出发的杀虫剂	1
敌敌畏	1
敌噁磷	4
内吸磷	8
乙拌磷	9
乙硫磷	11
二溴乙烷	12
二氯乙烷	14
环氧乙烷	19
马拉硫磷	25
亚砷磷	26
二溴磷	27
速灭磷	29
氯化松节油	30
特普	32
毒杀芬	35
敌百虫	36
从烯烃出发的杀菌剂	38
多果定	38
果绿定	39
代森锰	41
代森钠	41
代森锌	43
从烯烃出发的除草剂	45
丙烯醛	45
丙烯醇	49

脱叶磷	51
茵达灭	55
抑芽丹	56
脱叶亚磷	57
草毒死	59
三氯乙酸	60
从二烯烃出发的杀虫剂	62
艾氏剂	62
氯丹	64
狄氏剂	66
硫丹	69
异狄氏剂	73
七氯	76
遍地克	77
磷氯灵	78
从二烯烃出发的杀菌剂	81
克菌丹	81
从二烯烃出发的除草剂	86
除草索	86
从芳烃出发的杀虫剂	88
敌螨特	88
六六六	90
线虫磷	98
赛吸磷	99
蝇毒磷	100
滴滴涕	101
硝滴滴涕	106
驱蚊酯	107
杀螨醇	108

苯硫磷	109
倍磷酯	110
三氯杀螨醇	111
林丹	112
甲氧滴滴涕	114
甲基对硫磷	115
甲基三硫磷	117
螨卵酯	117
对二氯苯	118
对硫磷	120
乙滴滴涕	121
皮蝇磷	122
西维因	124
死螨特	125
氯苯虱	126
三氯杀螨虱	128
从芳烃出发的杀菌剂	130
富民隆	130
四氯苯醌	131
二氯苯醌	134
敌菌灵	135
灭菌丹	137
消螨普	137
五氯苯酚	139
从芳烃出发的除草剂	144
抑草生	144
燕麦灵	145
氯苯胺灵	146
敌草索	148

敌草隆	151
伐罐	151
非草隆	152
2,4-滴丁酸	152
二甲四氯	154
灭草隆	156
2,4-滴	159
2,4,5-涕	160
草芽平	163
专利及其他 文献目录	165
附表	

从烯炔出发的杀虫剂

本节说明以烯炔为基本原料的杀虫剂。烯炔须先经制成醇等中间体，然后用于杀虫剂生产。

敌 敌 畏

敌敌畏即O,O-二甲基-O-(2,2-二氯乙烯基)磷酸酯。它是一个有效期较短的兽用或农业用杀虫剂，其主要加工剂型如下：

原药。

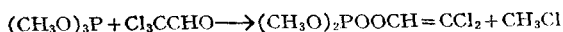
含量 4 磅/加仑的乳油。

0.5%液剂。

3.0%片剂。

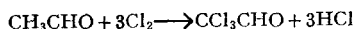
投料 敌敌畏的原料为三氯乙烯和亚磷酸三甲酯。配比一般是等分子的，也可以使其中任一种过量。两原料分子比在 1:10 到 10:1 这样广范围内均属可行，较好的是 2:1 到 1:2 (1)。

生成敌敌畏的反应式如下 (1)：



三氯乙烯从乙醛经氯化制造之，而乙醛则来源于乙烯。

三氯乙烯的制造方法如图 1 (2)，其反应式为：



这一生产一般用图示多级反应器。三氯乙烯除用于敌敌畏制造以外，也是一些其他农药的中间体，事实上，滴滴涕和甲氧滴滴涕的生产使用这个中间体数量更多。

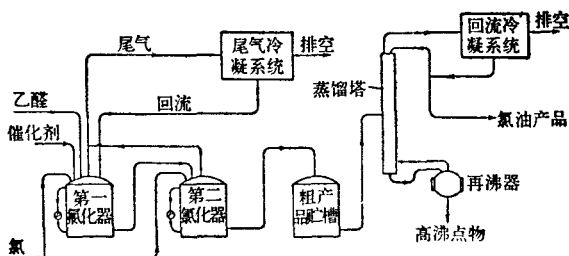
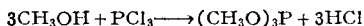


图 1 氯油生产流程示例 (2)

亚磷酸三甲酯的制造有两种途径。其中一个是以三氯化磷和甲醇按下式反应：



采用此法的可以 (3) 为例。此反应在惰性溶剂中进行，加入叔胺，生成的叔胺盐酸盐用过滤法除去，三甲酯收率为 75—85%。

另一条路是用亚磷酸三苯酯以甲醇醇解 (4)，反应式为：

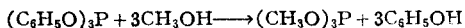


图 2 为这一方法的示意图。摘自有机化学产品大全。见 (2)。

这一发明的流程主要包括低温反应区 10，高温反应区 11，蒸发器 3，甲醇蒸出塔 4，成品塔 5 及苯酚塔 6。新甲醇来自 7，甲醇钠 (或其他催化剂) 来自 9 及循环甲醇来自 12 在甲醇投料器 2 中预先混合。亚磷酸三苯酯来自 8，循环磷酸酯来自 18 在有机磷投料器 1 中先行混合。由 1 及 2 来的原料按照配比计量，流入低温反应器 10，然后进入高温反应区 11，完成酯交换反应。

反应混合物离开高温反应区进入一个蒸发器，其中绝对

压力保持在约45毫米汞柱，在此处亚磷酸三甲酯，甲醇，苯酚及三价的含磷化合物实际上就一律闪蒸出来，成为蒸气流出14，有少量蒸发残留物，主要是一些不易挥发，也不能回用的副产物，即由底部13放出而弃去。

蒸汽14进入甲醇蒸出塔4，进行连续分馏，把甲醇和亚磷酸三甲酯与苯酚和可以回用的其他亚磷酸酯分开。三甲酯和甲醇混合物15由塔4顶上出来，进入成品塔。苯酚及可回用的其他亚磷酸酯16由塔4塔底放出，进入苯酚塔6。

三甲酯与甲醇的混合馏分15在塔5中分馏，蒸出的甲醇12循环回甲醇投料器2，塔底放出的17即为98%的亚磷酸三甲酯。

塔4底下放出的混合物16在塔6中分馏，蒸出的苯酚19纯度约为98%，塔底放出其他三价磷化合物18，循环回有机磷投料器1。

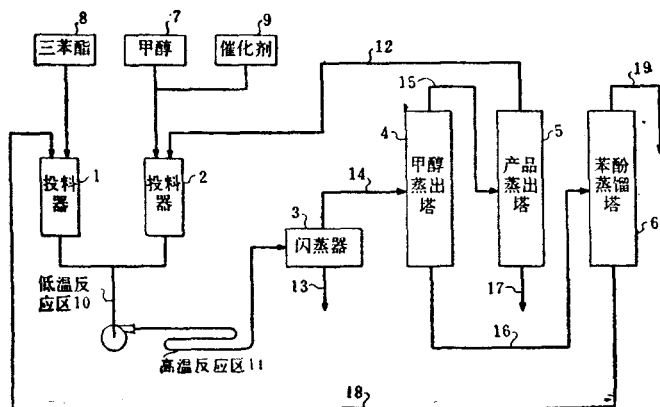


图 2 酯交换法生产三甲基亚磷酸酯流程 (4)

亚磷酸三甲酯除供敌敌畏生产使用外，也是速灭磷和赛吸磷的中间体。

温度 敌敌畏合成是放热反应，反应温度可以采用 10°C 到 150°C 。一般总要加热到 $50-120^{\circ}\text{C}$ 使反应完成。

压力 这个反应是在常压进行。

反应时间 反应完成的时间不长，由10分钟至一、二小时。

反应介质 这个放热反应一般在惰性溶剂中进行，以利于控制温度（5），适用的溶剂有苯，甲苯，乙醚，二噁烷或己烷等。

催化剂 此法不需要催化剂。

反应器设计 可以采用一般的有搅拌和夹套的反应罐。

产品后处理 产品如需要分离时，可以采用一般的方法，如蒸馏，用选择性溶剂萃取等方法由反应混合物分离之。

有些用途也不必把产物由反应混合物的粗品中分离出来。

敌 噁 磷

敌噁磷为2,3-对-二噁烷二硫醇的双O,O-二乙基二硫代磷酸酯。它是一个杀螨剂，特别是供柑桔使用。其主要加工剂型如下：

33%乳油。

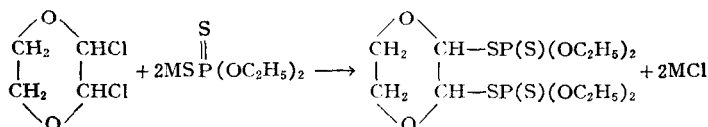
0.15%兽用药。

投料 敌噁磷可用五硫化二磷与乙醇反应生成O,O-二乙基二硫代磷酸，然后与2,3-二氯对二噁烷或2,3-二溴对二噁烷反应而成。

O,O-二乙基二硫代磷酸可以直接和2,3-二氯对二噁烷

反应，可以先制成盐然后再参加反应，也可在反应时加入可以结合氯化氢的物料。

此法制造敌噁磷的反应式如下：



凡 O, O- 二烷基二硫代磷酸大多可以用五硫化二磷与醇按下列反应制造之 (6)：

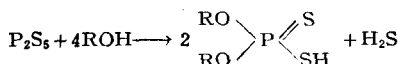


图 3 为一种适用的设备。

在反应器 2 中以 P_2S_5 混悬在少量醇和大量稀释剂的混合物中，这一混悬物 1 保持均一温度。稀释剂可用惰性溶剂，用这一固体与液体反应物产生的液体产品尤为相宜。混悬物利用搅拌器 3 及壁上挡板 7 搅匀。 P_2S_5 粉先加入上料斗 4。上料斗位于反应器 2 之上，利用上料斗中的立螺旋 5 推入反应器内，进行连续投料。螺旋 5 与斗下伸长管 6 是紧密配合，使料斗 4 及反应器 2 之间形成气密的封口。

液体反应物(醇)经管 8 接在管 9 上连续投入，也可在反应器上另行接管投料。固、液两个反应物在反应器 2 内互相反应的结果，生产一个液体产物，放出一种气体。反应器中有一个溢流管 10，其周围为一套管 11，中间保持一定距离，形成一个静止区。反应器内混悬液一部分不断经溢流管流出，经管 20 流入固液分离器 12。经澄清后的反应液基本上不含固渣了，从侧口流入受器 13。含固体物较多的混悬物流入泵 14，经管 9 送回反应器 2，液体产物经泵 22 送入适当贮罐 (图中

未示出)。如稀释剂不是反应产物而是其他物料,还要另行采取分离的步骤,可以采用一个闪蒸器60,把稀释剂蒸发出来,将其蒸气用管道61引入冷凝器18,使之凝结下来,用管19引回反应器2。大多数情况下,总是尽可能利用反应产物做为稀释剂,较为相宜。

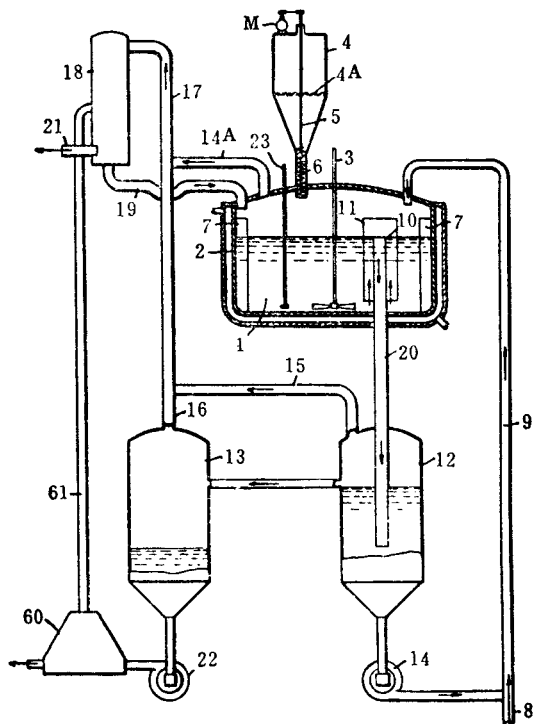


图3 O,O-二烷基二硫代磷酸生产流程(6)

反应器2,分离器12及受器13中析出的副产气体经管14A,15,16分别加以收集,汇总入管17。由于副产的硫化

氢气中总是含有液体反应物的饱和蒸气，因此经管17要送入气体冷却器18，凝结下来的液体也经管19送回反应器2，气体冷却后由管21送往吸收器（图中未表示），也可用其他方法处理之。

反应器2中的混悬物1利用两个通氮管连续测定比重，图中23即表示这个氮管。

应该注意，制造二甲基二硫代磷酸时要采取特定的方法，因为甲醇和五硫化二磷的反应是可能爆炸的。

2,3-二氯对二噁烷可用对二噁烷直接氯化制造之(7,8)。

反应温度 可在30℃到110℃范围内进行。温度高低不很重要，但必须低于产品的分解温度，即约110℃。

压力 这个反应在常压进行。

反应时间 反应时间在1—6小时的范围内。

反应介质 这个反应最好在不参加反应的惰性溶剂中进行，也有人认为可不用溶剂(9)，使用溶剂时，以使用苯、甲苯、二甲苯、甲基异丙苯等芳烃等为宜，因为这些溶剂对反应物有足够的溶解力，对反应副产的氯化氢又不大溶解。

反应中总是有水的，使反应混合物分为两相。

催化剂 这个反应无需催化剂，只要加入一个胺以结合其氯化氢，即可进行(10)。

不过，在反应中利用催化量的氯化锌，氯化铁或氯化锡，使反应加速，在经济上是有利的(9)。用氯化锌或氯化锡时产品色泽较浅，是比较合适的。用量以2,3-二氯对二噁烷为准，宜于百分之0.01至0.1克分子之间。

催化剂可以直接加金属氯化物，也可以加入金属或其盐，在反应混合物中与副产的氯化氢作用生成之。

反应器设计 可采用常用的搅拌、夹套罐，应附有回流

冷凝器，也可装上吹入惰性气（氮）的管，以利于氯化氢的排除。

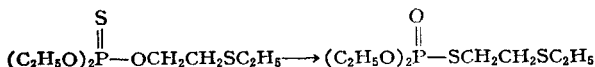
产物的后处理 产物可直接做为杀虫剂使用，不必再进行精制。

当然也可以把反应混合物用水洗后，用足量的氢氧化钠水溶液中和其中的酸，再用水洗。含水产物用硫酸钠干燥，再把其中的溶剂，如苯等，蒸馏出去。

内 吸 磷

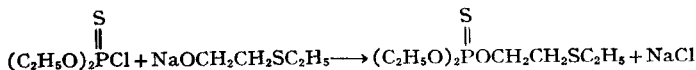
内吸磷为 O,O-二乙基 O 及 S-[2-乙硫基]乙基硫代磷酸酯的混合物。它是一个内吸性杀虫、杀螨剂，适用于水果、蔬菜、观赏植物及大田作物，其主要加工剂型为两种化合物总含量 2 磅/加仑的乳油。

内吸磷为两种异构体的混合物，一个硫逐式，一个硫赶式。硫赶式异构体可用硫逐式异构体加热制成。在 130℃ 加热 3 小时即有 70% 异构化，其反应如下：



两异构体的混合物即是一个很好的内吸杀虫剂，商品是加热到硫逐、硫赶式异构体之比约为 65:35 (11)。

投料 合成原料为 O,O-二乙基硫代磷酸氯及 β-羟基乙硫醚，两者按下式反应：



β-羟基乙硫醚可用乙硫醇加环氧乙烷按下式反应制造之：