

有机磷农药

张立言 编著

燃料化学工业出版社

内 容 提 要

本书专门介绍有机磷农药约一百种。以国内已经生产和正在研究的为主，附带介绍一些过去和近年新出现的品种，以叙述农药性能和制造方法为主，同时也说明用途、生物活性与化学结构之间的关系。

可供工人、技术人员参考。

有 机 磷 农 药

张 立 言 编著

(只限国内发行)

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 印 刷 八 厂 印 刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本787×1092¹/₃₂

印张8¹³/₁₆

字数 193 千字

印数 1—21,200

1973年10月第1版

1973年10月第1次印刷

* * *

书号15063·内542(化-108) 定价0.71元

目 录

引 言	1
第一章 有机磷农药概述	3
第一节 有机磷农药的化学结构和化学名称	3
第二节 有机磷农药的物理性质	9
第三节 有机磷农药的化学性质	11
第四节 有机磷农药的合成反应	21
第五节 有机磷农药的筛选和发展	26
第六节 有机磷农药的药效测定	30
第七节 有机磷农药的毒性问题	32
第八节 生物活性与化学结构的关系	38
第九节 抗性害虫问题	41
第十节 有机磷农药的剂型和加工	43
第十一节 有机磷农药展望	48
第二章 有机磷农药的含磷原料和中間体	51
第一节 含磷原料及其制造方法	51
一、磷	51
二、三氯化磷	53
三、三氯氧磷	58
四、三氯硫磷	59
五、五硫化二磷	61
六、五氯化磷	65
第二节 含磷中间体	66
一、O,O-二烷基硫代磷酰氯	66
二、O,O-二烷基二硫代磷酸	74
三、二烷基和三烷基亚磷酸酯	79
四、烷基磷酰氯	83

五、O,O-二烷基硫代磷酸盐	85
六、麟酰肼	86
七、麟酰胺	90
第三章 现有的有机磷农药	92
第一节 对硫磷及近似品种	92
一、对硫磷	92
二、甲基对硫磷	101
三、苯硫磷	104
四、杀螟硫磷	105
五、乐散松	109
六、氟硫磷和异氟硫磷	110
第二节 倍硫磷及几个近似品种	111
一、倍硫磷	111
二、丰索磷	115
三、灭线磷	117
四、伐灭磷、乙基伐灭磷	119
五、双硫磷	121
第三节 皮蝇磷及其近似的品种	123
一、皮蝇磷	123
二、毒壤磷	125
三、育畜磷	127
四、溴硫磷	128
五、除线磷	130
六、草特磷	130
第四节 内吸磷及相似品种	131
一、内吸磷	132
二、甲基内吸磷	139
三、氟吸磷	141
四、异氟磷	143
五、田乐磷	144
六、灭蝇磷	145

七、胺吸磷.....	146
八、甲拌磷.....	147
九、保棉丰.....	151
十、异丙磷和异丙丰.....	152
十一、甲基甲拌磷.....	154
十二、乙拌磷.....	154
十三、二甲硫吸磷.....	158
十四、蚜天多.....	160
十五、三硫磷、甲基三硫磷和芬硫磷.....	160
第五节 敌敌畏及近似品种	164
一、敌百虫.....	164
二、丁酯磷.....	171
三、敌敌畏.....	173
四、二溴磷.....	176
五、杀虫威、毒虫畏、杀螟威.....	177
六、速灭磷.....	183
七、赛吸磷.....	185
八、磷胺.....	186
九、久效磷.....	187
第六节 马拉硫磷及相似品种.....	189
一、马拉硫磷.....	189
二、马拉氧磷.....	193
三、稻丰散.....	194
四、保米磷.....	196
五、家蝇磷.....	197
第七节 乐果及相似品种	200
一、乐果.....	200
二、氧化乐果.....	205
三、益果.....	206
四、安果.....	206
五、灭蚜蟬.....	207

六、茂果·····	208
七、利果·····	210
八、赛果·····	210
九、丰果·····	211
第八节 稻瘟净、克瘟散及相似品种·····	212
一、克瘟散·····	212
二、稻瘟净和异稻瘟净·····	215
三、乙苯稻瘟净·····	217
四、稻可宁·····	218
五、绿稻宁·····	218
第九节 亚胺硫磷及其他含杂环的品种·····	221
一、亚胺硫磷·····	221
二、灭蚜松·····	223
三、保棉磷和益棉磷·····	226
四、威菌磷·····	231
五、奎硫磷·····	232
六、治线磷·····	233
七、地亚农·····	234
八、毒死蜱·····	236
九、伏杀磷·····	238
十、杀扑磷·····	240
十一、农安磷、棉安磷和地安磷·····	241
十二、蝇毒磷·····	244
十三、敌恶磷·····	246
第十节 其他有机磷农药品种·····	249
一、杀螟腈·····	249
二、治螟磷·····	251
三、乙硫磷·····	253
四、农丰磷·····	256
五、多灭磷·····	257
六、肟硫磷·····	259

七、蔬果磷.....	261
八、脱叶磷和脱叶亚磷.....	262
九、乙烯磷.....	265
十、伐茎磷.....	268
十一、地散磷.....	270
十二、毒鼠磷.....	270
十三、矮形磷.....	272
十四、绝育磷及其他有机磷不孕剂.....	273

引 言

我国推广使用有机磷农药已接近二十年了。起初是供除治棉田苗期害虫，在棉花增产上起到良好的保证作用。十几年来，全国各地农药研究和生产单位遵照伟大领袖毛主席关于工业支援农业，“**备战、备荒、为人民**”的光辉指示，不断试制新品种，改革生产技术，目前我国有机磷农药的生产，不论在数量和品种上，都迅速地增长起来了，在很大程度上满足了农林牧业和防疫卫生工作对高效杀虫剂、杀菌剂的需求。使用范围也由原来只供棉田、果树除虫逐步扩大到水稻螟虫、地下害虫以及大豆、高粱、甜菜、烟草、桑、茶、蔬菜等多种作物害虫的除治，稻瘟病的防治以及在环境卫生、牲畜等方面的应用，而且还正在向更多的方面发展。

我国使用有机氯农药时间也已很久。目前，不但害虫对有机氯杀虫剂抗性日趋严重，使用效果大不如前，而且由于人们对有机氯农药的残留问题更加注意，在一定时间内势将趋向于减少或停止使用。因此，有机磷农药的进一步增长就会更加受到重视。尽管长期使用一种有机磷农药也会使害虫产生抗性，但由于有机磷农药品种繁多，性能上也千差万别，对一种有机磷杀虫剂有了抗性的害虫还可以用另一种有机磷农药加以防治。近年来又发现和推广了多种有机磷内吸治疗剂，在稻瘟病防治上起了重要作用。虽然，为了满足农业上不断增长的需要，为了解决抗性害虫的除治，还要不断试制新的、其他种类的杀虫剂，如氨基甲酸酯，甲脒类杀虫剂等，有机磷农药，无论杀虫剂，杀菌剂，其生产数量和品种必然也还要继续增长。

介绍有机磷农药的书国内已有多种，农药工业一书也曾介绍过一些。在改编该书的过程中，感到有机磷农药部分所占篇幅几达全书一半，和其他农药比较，不成比例。因此，这里把有机磷农药专辑一册，仍以国内已经生产和正在研究的做为重点，附带介绍一些过去的和近年新出现的品种，共约一百种。内容仍保持原来知识丛书性质，以农药性能和制造方法为主，同时介绍一些用途说明及生物活性与化学结构之间若干关系，以便能说明有机磷农药品种发展的广阔可能性，每一品种后列表举出其物化特性及生物活性，以醒眉目。

品种多了，在叙述上需要进行分类。过去只按照磷酸酯，硫代磷酸酯等化学组成分类的，把一些性能接近的品种割裂开来；如按用途分类也会使化学结构和制法相似的品种分到不同的类别里去。本书采用的几个常见的品种为主分为几组，而把结构或性能上相近的品种插到各组里去。这样做法只是在叙述和对比上有其方便之处。

本书分为三章，第一章概述有机磷农药的化学和共同特性；第二章介绍有机磷农药制造上共同部分，即含磷原料及中间体的制造方法；第三章即是各品种的介绍。

有机磷农药的通用名称采用沈阳化工研究院的命名，有不同名称的尽量一并列出。尚未命名的本书先给草拟名称，待有命名再做改正。

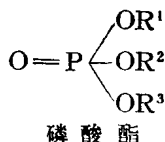
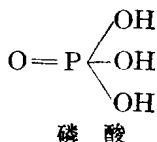
第一章 有机磷农药概述

有机磷农药的制造方法，作用机理及生物活性都和它的化学结构，化学特性息息相关。因此，在说明各种有机磷农药的共同特点时，先就其化学加以说明。

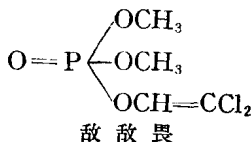
第一节 有机磷农药的化学结构及化学名称

有机磷农药顾名思义，都是含磷的有机化合物，可以分为以下几类。

1. 磷酸酯 磷酸是一个三元酸，即其中有三个可被置换的氢原子：



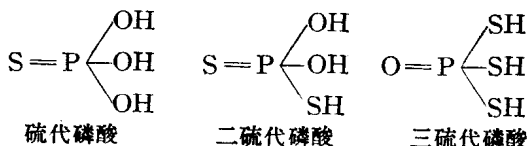
这些氢原子被有机基置换了，称为磷酸酯。如上列磷酸酯通式中 R^1 , R^2 , R^3 都代表有机基，这三个基不完全相同时称为混酯。有机磷农药中有许多是磷酸的混酯，例如敌敌畏即是一个磷酸的混酯，三个取代基中有两个甲基，一个二氯乙烯基：



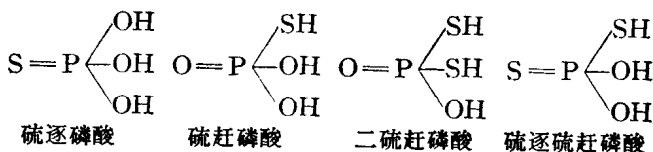
在这三个取代基中一般有一个基称为酸性基，或称为亲核性基，例如上式中的二氯乙烯基就是一个酸性基。这是一

般具有生物活性的有机磷化合物的共同特点。这种化合物的名称即列举各取代基名称，辍以磷酸酯字样，取代基名称之前也可冠以O字(氧)，以和下文中的硫代酯区别。例如敌敌畏即称为O,O-二甲基-O-2,2-二氯乙烯基磷酸酯。

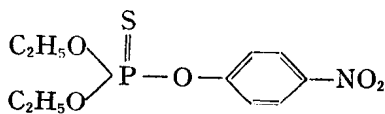
2. 硫代、二硫代和三硫代磷酸酯 磷酸分子中的氧原子被硫原子置换，即称为硫代磷酸，根据换上去硫原子数又可区分为一、二、三硫代磷酸：



从上述各式可以看出，硫原子和磷的连接方式可以有 $\text{P}=\text{S}$ 和 $\text{P}-\text{S}-\text{H}$ 两种，为区别起见，又分别称为硫逐和硫赶磷酸，例如：



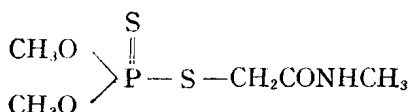
这些硫代磷酸的酯很多是有名的农药，他们的命名也和磷酸酯相似，只是连在硫原子上的基团前冠以S字，如对硫磷、乐果、稻瘟净、脱叶磷分别命名如下：



对硫磷

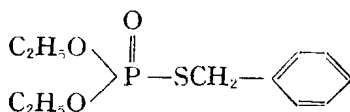
O,O-二乙基-O-对硝基苯基

硫逐磷酸酯 (或通称硫代磷酸酯)



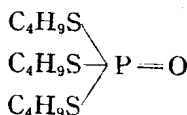
乐果

O,O-二甲基-S-甲基氨基甲酰甲基
硫逐硫赶磷酸酯 (或简称二硫代磷酸酯)



稻瘟净

O,O-二乙基-S-苄基硫赶磷酸酯
(也可通称硫代磷酸酯)

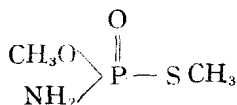


脱叶磷

S,S,S-三正丁基三硫赶磷酸酯
(也可通称三硫代磷酸酯)

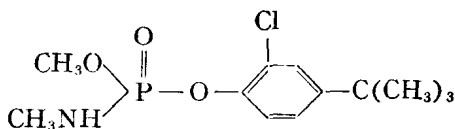
从以上几个实例可以看出,这些化合物也大多数是混酯,其中也有一个取代基是酸性基。

3. 磷酰胺和硫代磷酰胺 磷酸分子中羟基(OH)被氨基(NH₂)代替,称为磷酰胺,磷酰胺分子中剩下的氧原子也可能被硫原子替换,而成为硫代磷酰胺。氨基上的氢也可以再被有机基替换,在命名中可以在取代基前冠以N字,这时羟基上氢原子被有机基替代时,也属于酯类,应称为磷酰胺酯,但一般习惯可略去酯字,例如



甲胺磷

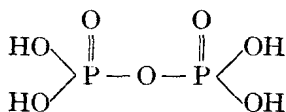
O,S-二甲基硫代磷酰胺



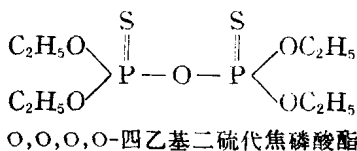
育畜磷

O-甲基-O-对叔丁基-邻氯苯基-N-甲基磷酰胺

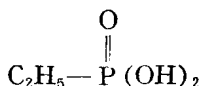
4. 焦磷酸酯，硫代焦磷酸酯和焦磷酰胺 两个磷酸分子脱去一分子水，形成焦磷酸：



焦磷酸中的氢、氧和羟基也可分别由有机基、硫原子和氨基取代，其命名可以用治螟磷为例：

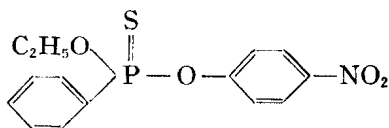


5. 膦酸酯和硫代膦酸酯 磷酸中的一个羟基被有机基置换，即在分子中形成了P—C键，称为膦酸，例如乙基膦酸：



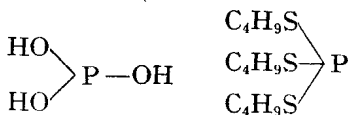
从纯化学的定义说，这种化合物称为磷有机化合物，而前四例所举化合物只是磷酸的有机酯。有机磷农药泛指这两类化合物。

已经有一些磷酸和其硫取代化合物做为农药推广，其化学名称也和以上几种化合物相似，如苯硫磷：



O-乙基-O-对硝基苯基苯基硫代磷酸酯

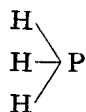
6. 亚磷酸的衍生物 有些农药是亚磷酸的衍生物。在亚磷酸的分子中，磷是三价的：



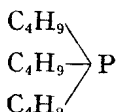
亚磷酸

脱叶亚磷，S,S,S-三正丁基
三硫代亚磷酸酯

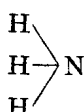
7. 磷 磷化氢分子中的氢被有机基置换时称为磷。



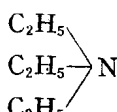
磷化氢



三正丁基磷

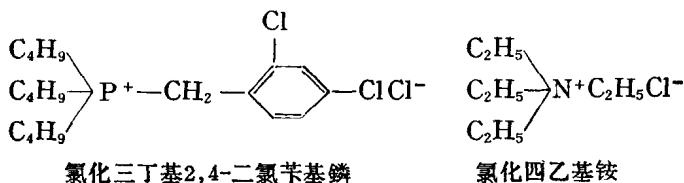


氨

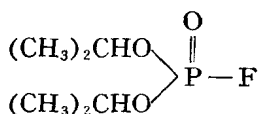


三乙胺

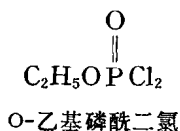
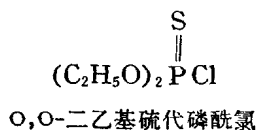
这些化合物的结构和氮的化合物氨和胺相似。和铵盐相似的称为磷，如矮形磷的结构式为：



8. 磷酸或磷酸分子中羟基被卤素置换 例如丙氟磷，称为 O, O-二异丙基磷酰氟：



这类农药虽因毒大，已无人应用，但磷酰氯却是制造各种有机磷农药常用的中间体，如：



从以上列举的各种不同结构看来，不难发现，由于取代基有种种不同，有机磷农药的化学结构有数不清的可能性。实践证明，可以合成的杀虫、杀菌用有机磷化合物种类确也极多。品种繁多，而且其基本组成也有种种不同，从而表现繁多的作用性能，这是有机磷农药的一个突出的优点。

第二节 有机磷农药的物理性质

在描述一种农药时，总要举出它的一些物理性质，包括外观，沸点或熔点，比重，折光率，溶解度，蒸气压，在常温的挥发度等。这些性质和数据的用途是多方面的，例如在识别和鉴别上，利用其物理性质总比利用化学性质来得方便；在工艺设计上，这些数据都是不可少的；这些物理性质也和其生物活性有密切关系，可据以考虑药剂的应用方式等；农药的加工剂型也因某些物理性质之不同而有不同的加工方式。

1. 外观 一般指状态、气味和颜色。这可以做为简单的识别农药的特性，但除晶形以外，这是很不足的。尤其是纯品和工业品还有些差别，工业品一般气味大些，颜色深些，纯品是固体的，工业品由于杂质的影响，也可能不易凝结。为了获得纯品，固体的农药可以采用重结晶的方法，比较容易，液体则需要采用蒸馏的方法，有时就比较困难，因为这些化合物往往是沸点较高，即使在真空中也不待沸腾即发生分解。

2. 沸点和熔点 有机磷农药沸点除少数例外，一般很高，总是要在较高的真空中才能蒸馏。因此了解一个农药的沸点对它的精制是十分必要的。另外，沸点高低和它的蒸气压和挥发度也有直接关系。熔点则是在提纯之后鉴定农药品种的一个重要参考数据，在生产上甚至可以做为测定纯度的一个简易手段。例如在敌百虫和乐果，在生产上都可根据熔点判断纯度。在设计上根据熔点高低也可以决定产品输送方式。

3. 比重 有机磷农药一般比水稍重，比重多大于1。比重大小不仅是设计包装容器的依据，更重要的是可以据以判

断质量或纯度，虽然不精确，但由于它测量方法简易迅速，往往用以做为一个生产控制指标。

4. 折光率 液体的折光率测定方法简便，往往可以做为简捷的鉴别方法。有机磷农药一般具有较高的折光率。

5. 蒸气压和挥发度 无论液体或固体，在任何温度下都有蒸气逸出。有机磷农药在常温的蒸气压力都是很低的。但由于有机磷农药一般有较强的效力，有的也有剧烈的毒性，在空气中含量虽然不大，也具有重大的作用。有机磷农药分子量一般较大，约在200—400之间；尽管蒸气压很小时，在空气中的浓度，或称挥发度，还是比较高的。例如甲拌磷在20℃蒸气压仅0.00084毫米汞柱，但在密闭的空间中，其挥发度可达12.4毫克/立方米，这是一个危险的浓度。因此，甲拌磷算是一个挥发性大的农药，一方面可以利用其薰蒸作用，供土壤中使用，一方面在生产和使用中也必须切实注意因吸入而造成中毒的危险。

不同品种的有机磷农药挥发度可以有很大出入。甲拌磷和敌敌畏挥发度很大。乐果则相反，它在20℃时蒸气压为0.0000085(8.5×10^{-6})毫米汞柱，挥发度为0.107毫克/立方米。因此它不能做为薰蒸剂。实际上它毒性本来不大，加以挥发度又小，在生产中不致因吸入蒸气而造成中毒，是比较安全的。

6. 溶解度 有机磷农药在不同溶剂中溶解度互相不同，有很大差别。一般是在水中很少溶解，例如对硫磷在水中溶解度只有百万分之十(10ppm)；在芳烃、乙醇、丙酮、氯仿等有机溶剂中很容易溶解，或可以按随意比例混合；在石油醚、灯油等脂肪烃类溶剂中则难溶。但也有的在水中有较大溶解度，如乐果、敌百虫等，有的甚至可以和水按照任意比例混