

科学专著丛书

有机磷 农药化学

CHEMISTRY OF
ORGANOPHOSPHORUS
PESTICIDES

陈茹玉 刘纶祖 编著

上海科学技术出版社

科学 专著丛书

有机磷农药化学

陈茹玉 刘纶祖 编著

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了有机磷农药的化学性能、合成方法、结构与生物活性关系。还分类介绍了有机磷杀虫剂、除草剂、植物生长调节剂、杀菌剂的基础知识及研究进展。本书总结了编著者从事有机磷农药研究多年所取得的成果,并阐述了编著者在有机磷农药的设计、化学反应及构效关系的研究中所提出的新观点和新发现。

本书可作为农药研究者及高等院校农药专业学生的参考书。

科学专著丛书

有机磷农药化学

陈学敏 刘纶祖 编著

科学技术出版社出版、发行

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所经销 江苏如东印刷厂印刷

开本 787×1092 小 1/16 印张 13.75 插页 4 字数 216,000

1995 年 8 月第 1 版 1995 年 8 月第 1 次印刷

印数 1-1,200

ISBN 7-5323-3511-9/S·393

定价:25.40 元

《科学专著丛书》序

如果说科学研究论文是创造性科学工作的发表性记录,那末科学技术学术专著则是创造性科学工作的总结性记录。前者注重的是优先权,后者注重的是系统化。

在大量科学研究的基础上,对一个专题或一个领域的研究成果,作系统的整理总结,著书立说,乃是科学研究工作不可少的一个组成部分。著书立说,既是丰富人类知识宝库的需要,也是探索未知领域、开拓人类知识新疆界的需要。特别是在科学各门类的那些基本问题上,一部优秀的学术专著常常成为本学科或相关学科取得突破性进展的基石。所以,科学技术学术专著的著述和出版是一项十分重要的工作。

近 20 年来,中国的科学事业有了迅速的发展,涌现了许多优秀的科学研究成果,为出版学术专著提供了坚实的基础。值此 20 世纪 90 年代,在出版学术专著方面,中国的科学界和出版界都在抓紧为本世纪再加些积累,为迎接新世纪多作些开拓。我高兴地看到,作为这种努力的一个部分,《科学》杂志的出版者——上海科学技术出版社推出了这套《科学专著丛书》。

上海科学技术出版社是科学技术界熟悉和信赖的一家出版社,历来注重科学技术学术专著的出版。《科学》杂志的编者组织编辑学术系列丛书,也不是第一次。在本世纪三四十年代,就曾推出过《科学丛书》,其中不乏佳作,对当时的学术研究起了很好的作用。

《科学》在中国是一份历史最长的综合性科学刊物,80 年来与科学技术界建立了广泛的密切联系。现在推出的这套《科学专著丛书》正是这种

联系的产物。我相信,加强这种联系,著者与编者、出版者,科技界与出版界共同努力,精心选题,精心编辑,精心出版,一定能使这套专著丛书反映出中国科学技术研究的最新水平,为本世纪多留下几本中国学者的优秀专著,为迈向新世纪多铺下几块引路的基石!

周光召

(《科学》杂志编委会主编)

1994年8月

本书序

虽然《有机磷农药化学》国外已有几种版本问世,但在国内尚没有同类书籍出版。我们希望将国外的科研进展以及我们个人在此领域中研究的成果和经验总结一下,也许对从事有机磷农药化学研究的同行有所裨益,这就是我们编著此书的目的。

就有机磷农药化学而论,内容非常丰富,涉及到有机化学、生物化学、昆虫毒理、植物生理等各个领域,材料的取舍和编排就不是一件容易的事。尽管我们力求将此书写得更完整、更系统一些,但囿于作者所从事的专业,难以写得面面俱到,读者可根据个人的兴趣,在书后所列的大量文献中,查阅所需要的原始资料。

本书的重点是论述有机磷农药的设计、合成、化学反应以及结构与活性关系。与此相关的内容,我们也简明扼要地予以阐述。本书既有基础理论知识,又有国内外最新研究成果,可用作农药专业的教科书和从事有机磷农药化学研究的参考书。

在本书编著过程中,得到南开大学元素有机化学研究所从事有机磷农药研究的同事们大力支持并提供资料,在此表示衷心感谢。

由于作者水平所限,本书定有错误和不当之处,恳请读者批评指正。

编著者

1994年12月于南开大学

元素有机化学研究所

目 录

《科学专著丛书》序

本书序

第1章	绪论
§ 1.1 发展史	[1]
§ 1.2 化学命名	[3]
§ 1.3 磷化合物结构和性能	[9]
第2章	中间体的合成
§ 2.1 磷(腓)酰氯	[18]
§ 2.2 硫酮代磷(腓)酰氯	[22]
§ 2.3 硫醇代磷酰氯及二硫代磷酰氯	[25]
§ 2.4 硫醇代(或二硫代)磷酸酯和膦酸酯 及其盐	[28]
§ 2.5 亚磷酸酯	[33]
第3章	化学性能
§ 3.1 水解性能	[37]
§ 3.2 磷酰化性能	[50]
§ 3.3 烷基化性能	[52]
§ 3.4 氧化性能	[58]
§ 3.5 光化学分解性能	[61]

第 4 章

酶促化学反应

- § 4.1 有机磷酸酯与乙酰胆碱酯酶的反应 [69]
- § 4.2 影响有机磷酸酯抑制乙酰胆碱酯酶活性的几个因素 [71]
- § 4.3 代谢 [79]
- § 4.4 化学结构与生物活性关系 [91]

第 5 章

杀虫剂

- § 5.1 乙烯基磷酸酯 [96]
- § 5.2 乙烯基硫代磷酸酯 [103]
- § 5.3 O-烷基-S-烷基-O-取代芳基硫代
(或二硫代)磷酸酯 [106]
- § 5.4 硫酮代磷酸酯类 [109]
- § 5.5 二硫代磷酸酯 [114]
- § 5.6 磷酰胺 [117]
- § 5.7 含磷拟除虫菊酯类 [121]
- § 5.8 麟酸酯 [127]
- § 5.9 环磷酸酯 [129]
- § 5.10 手性磷酸酯 [133]
- § 5.11 含磷烃基锡类 [137]

第 6 章

除草剂

- § 6.1 磷(麟)酰胺类 [139]
- § 6.2 二硫代磷酸酯类 [145]
- § 6.3 麟酸酯类 [148]
- § 6.4 环磷酸酯类 [153]
- § 6.5 亚磷酸酯类 [158]

第 7 章

植物生长调节剂

- § 7.1 硫代(亚)磷酸酯类 [161]
§ 7.2 膦酸酯类 [161]
§ 7.3 磷盐 [164]

第 8 章

杀菌剂

- § 8.1 一硫代磷(膦)酸酯类 [166]
§ 8.2 二硫代磷酸酯类 [170]
§ 8.3 磷(膦)酸酯类 [173]
§ 8.4 磷(膦)酰胺类 [178]

第 9 章

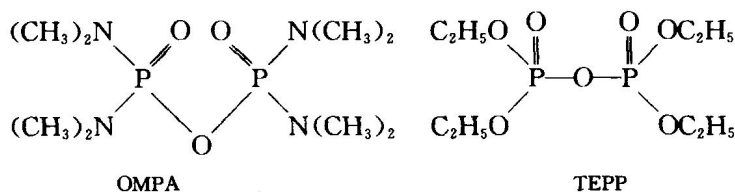
其他农药

- § 9.1 杀线虫剂 [181]
§ 9.2 昆虫化学不育剂 [184]
§ 9.3 增效剂 [187]
§ 9.4 杀鼠剂 [188]
参考书 [189]
参考文献 [190]

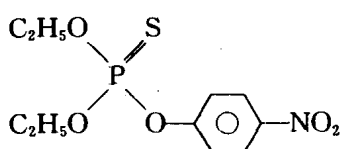
第 1 章 绪 论

§ 1.1 发展史

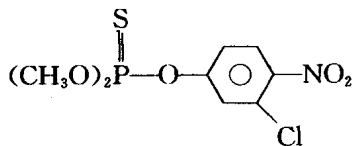
有机磷化合物作为农药使用迄今已有近 50 年的历史。虽然有机磷化学的研究早在 19 世纪末和 20 世纪初已得到广泛开展,然而它们的生物活性直到 1932 年才被 Lange 和 Krueger 所发现。这对有机磷化合物进入实用性阶段是一个有力的促进。特别是第二次世界大战期间,英国的 Saunders 和德国的 Schrader 两个研究组在合成有机磷神经毒剂时,发现若干化合物对昆虫有优良的毒效。1941 年 Schrader 合成出第一个内吸性杀虫剂——八甲基焦磷酸酰胺 (OMPA),还合成了四乙基焦磷酸酯 (TEPP),并于 1944 年在德国商品化。



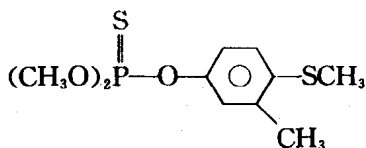
当时这些工作都是保密的,二次世界大战后德国的秘密工业和研究均被公开,其中 Schrader 的研究结果被英国军事调查委员会(BIOS)于 1947 年在 BIOS 1095 号报告上发表。尤其是 1944 年 Schrader 合成的代号 E605 化合物,以其广谱、高效的杀虫活性,引起注目,许多公司争相投产。E605 的问世是有机磷化合物在实用上一大突破,是农药研究中的重大成就。以此为结构母体稍加修饰,许多国家合成出若干 E605 类似物,都表现出优良的杀虫活性且对哺乳动物毒性很低,如氯硫磷、倍硫磷、杀螟松等。



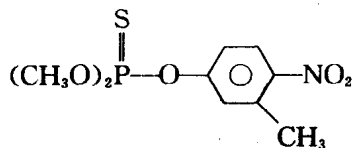
E605



氯硫磷

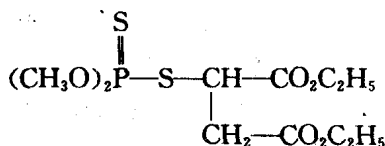


倍硫磷



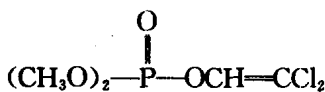
杀螟松

1950年美国氰胺公司合成出对哺乳动物低毒的杀虫剂——马拉硫磷，它属于二硫代磷酸酯类化合物，自此促使这类杀虫剂的研究迅速开展。

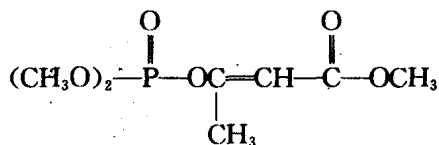


马拉硫磷

1952年W Perkow发现了合成乙烯基磷酸酯的新反应，称作Perkow反应。这类化合物具有优异的杀虫活性，如敌敌畏、速灭磷等。



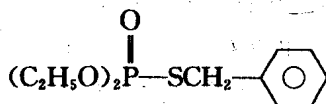
敌敌畏



速灭磷

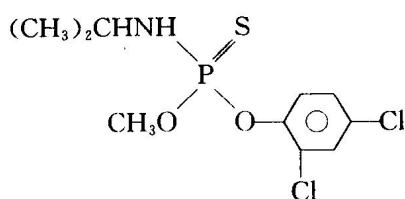
20世纪50年代是有机磷杀虫剂蓬勃发展的时期，为今后的发展奠定了坚实的基础。

除杀虫作用外，还发现了有机磷化合物的许多生物活性，有些化合物可用作杀线虫剂，有的是肠胃驱虫剂。1963年日本发现了稻瘟净，可代替有机汞制剂防治水稻稻瘟病，这是有机磷化合物用作杀菌剂的开始。随着研究工作的不断深入，有不少有机磷杀菌剂品种成为商品。



稻瘟净

有机磷除草剂第一个品种草特磷 (Zytron) 是 1959 年由道化学公司推出的,到本世纪 70 年代,有机磷除草剂有了较大发展,孟山都公司开发的草甘膦 (Glyphosate) 是突出代表。



草特磷



草甘膦

经过近 50 年的发展,有机磷化合物不仅可用作杀虫剂,而且可用作除草剂、杀菌剂、植物生长调节剂、杀线虫剂、昆虫化学不育剂、以及农药增效剂等。1990 年全世界仍在生产的有机磷农药品种约有 100 种之多。以美国为例,在 280 种农药中有机磷农药为 61 种,占品种数的 21.8%。若以杀虫剂而论,有机磷品种在美国占杀虫剂品种数的 51%。

我国有机磷农药工业从 1956 年起步,生产的第一个农药品种是对硫磷,30 余年来,我国有机磷工业得到蓬勃发展,生产的品种已达 34 种,产量也跃居世界前茅。我国有机磷农药研究,从国家到省市所属研究院、所及高等院校拥有一支数量可观的科研队伍,形成了合成、筛选、开发等环节的完整的科研体系,有机磷农药的基础理论研究也受到重视。

近十几年来有机磷农药在发展过程中也遇到许多挫折和困难:由于常年使用有机磷杀虫剂,使害虫产生了抗药性;一些占有较大市场的有机磷杀虫剂发现具有迟发性神经毒性等毒理学特性;拟除虫菊酯杀虫剂、磺酰脲类除草剂以及三唑类杀菌剂等超高效农药的出现。这些都对有机磷农药的使用、生产、市场构成威胁和冲击,当然这也为有机磷农药发展提出新的科研课题。由于各国科学家在此领域中进行了卓有成效的工作,有机磷农药不断地稳定前进,在今后一段较长时期内仍将是农药品种中的骨干。

§ 1.2 化学命名

有机磷农药绝大多数属于四配位磷酸酯或硫代磷酸酯类型。在制备这些化合物过程中以及研究其反应时,也涉及到其他类型有机磷化合物。

因此,有必要将有机磷化合物的化学命名作一全面介绍。

磷原子以 $sp, sp^2, sp^3, sp^3d, sp^3d^2$ 杂化轨道可与其他原子成键。目前以磷与其他基团相连接的 σ 键数目进行分类已被广泛采用。磷以一个 σ 键与其他基团相连的化合物称作一配位磷化合物,以此类推,可分成一、二、三、四、五、六配位磷化合物。在此分类中,通常用 λ^n 表示磷化合价数目(例如, λ^5 表示磷化合价为 5), σ^n 表示磷的配位数(例如, σ^2 表示磷配位数为 2)。这种分类法简明、概括、科学,然而比较笼统。

以磷的化合价为依据,结合化合物结构特点而分类是最早采用的方法,但命名却十分紊乱,各国各有各的系统,1952 年英国化学会和美国化学会就其命名规则达成协议。尽管如此,命名规则各国也没有统一,现将目前有一致认可的做一介绍。

1.2.1 磷的化合价为 3 的磷氢化合物

PH_3 称作磷,氢被烷(芳)基、氨基、硅烷基、卤素取代形成相应的化合物,均以磷为母体命名。

PH_3	磷	phosphine
$(CH_3)_2PH$	二甲基磷	dimethylphosphine
$(C_6H_5)_3P$	三苯基磷	triphenylphosphine
CH_3PCl_2	甲基二氯化磷	dichloromethylphosphine
$[(CH_3)_2N]_3P$	三(二甲胺基)磷	tri(dimethylamino)phosphine
$[(CH_3)_2N]_2PCl$	双(二甲胺基)氯化磷	bis(dimethylamino)chlorophosphine
$[(CH_3)_3Si]_3P$	三(三甲硅基)磷	tri(trimethylsilyl)phosphine

磷的氧化态形式为 $H_3P(X)$, 磷的化合价为 5, $X=O, S$ 分别称作氧化磷、硫化磷。

$H_3P(O)$	氧化磷	phosphine oxide
$H_3P(S)$	硫化磷	phosphine sulfide
$Et_3P(O)$	三乙基氧化磷	triethylphosphine oxide
$Me_3P(S)$	三甲基硫化磷	trimethylphosphine sulfide

1.2.2 磷的化合价为 3 的磷氧化合物

这些称之为亚磷酸(以 ous 为后缀)及其衍生物(其酯以 ite 为后缀),

其中含有一个磷碳键或磷氢键称作亚膦酸(以 nous 为后缀)及其衍生物(其酯以 nite 为后缀),含有两个磷碳键或磷氢键称作次亚膦酸(以 inous 为后缀)及其衍生物(其酯以 inite 为后缀)。

$(\text{HO})_3\text{P}$	亚磷酸	phosphorous acid
$\text{HP}(\text{OH})_2$	亚膦酸	phosphonous acid
$\text{H}_2\text{P}(\text{OH})$	次亚膦酸	phosphinous acid
$(\text{RO})_3\text{P}$	亚磷酸三烷基酯	trialkyl phosphite
$\text{RP}(\text{OR}')_2$	O, O-二烷基烷基 亚膦酸酯	O, O-dialkyl alkylphosphonite
$\text{R}_2\text{P}(\text{OR}')$	O-烷基二烷基次 亚膦酸酯	O-alkyl dialkylphosphinite

(1) 亚膦酸、次亚膦酸分子中的 OH 基全部被卤素、氨基取代形成的衍生物,以膦为母体命名,也可用原来母体命名。

RPL_2	烷基亚膦酰二氯	alkylphosphonous dichloride
	烷基二氯化膦	alkyldichlorophosphine
$\text{RP}(\text{NR}')_2$	双-(N, N-二烷基)烷基亚膦酰胺	alkylbis(N, N-dialkyl) phosphonous amide
	双-(N, N-二烷基氨基)烷基膦	alkylbis(N, N-dialkylamino) phosphine
R_2PCL	二烷基次亚膦酰氯	dialkyl phosphinous chloride
	二烷基氯化膦	chlorodialkyl phosphine
$\text{R}_2\text{PNR}'_2$	N, N-二烷基二烷基次亚膦酰胺	N, N-dialkyl dialkylphosphinous amide
	N, N-二烷基氨基二烷基膦	N, N-dialkylamino dialkylphosphine

(2) 亚磷酸、亚膦酸及次亚膦酸中 OH 基被 SH 取代,其命名如下。

$(\text{HO})_2\text{PSH}$	硫代亚磷酸	phosphorothious acid
$(\text{HO})\text{P}(\text{SH})_2$	二硫代亚磷酸	phosphorodithious acid
$\text{P}(\text{SH})_3$	三硫代亚磷酸	phosphorotrithious acid
$(\text{HO})(\text{HS})\text{PH}$	硫代亚膦酸	phosphonothious acid
$(\text{HS})_2\text{PH}$	二硫代亚膦酸	phosphonodithious acid
$(\text{HS})\text{PH}_2$	硫代次亚膦酸	phosphinothious acid

相应酯的命名与 1.2.2 中所述原则相同。

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PSC}_2\text{H}_5$	O, O-二甲基-S-乙 基硫代亚磷酸酯	O, O-dimethyl-S-ethyl phosphorothioite
$(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{PPh}$	O-甲基-S-甲基苯 基硫代亚磷酸酯	O-methyl-S-methyl phenylphosphonothioite

1.2.3 磷的化合价为 5 的磷氧化合物

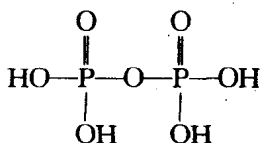
它称为磷酸,以 ic 为后缀,其酯以 ate 为后缀。含有 P—C 键或 P—H 键时,称之为膦酸,以 nic 为后缀,其酯以 nate 为后缀;含有两个 P—C 或 P—H 键时,称作次膦酸,以 inic 为后缀,其酯以 inate 为后缀。

$(\text{HO})_3\text{P}(\text{O})$	磷酸	phosphoric acid
$\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$	膦酸	phosphonic acid
$\text{H}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})$	次膦酸	phosphinic acid
$(\text{RO})_3\text{P}(\text{O})$	磷酸三烷基酯	trialkylphosphate
$(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{R}'$	O, O-二烷基烷 基膦酸酯	O, O-dialkyl alkylphosphonate
$\text{R}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR}')$	O-烷基二烷基 次膦酸酯	O-alkyl dialkylphosphinate

(1) $\text{P}=\text{O}$, $\text{HO}-\text{P}$ 中的 O 被 S 取代,其相应化合物命名如下。

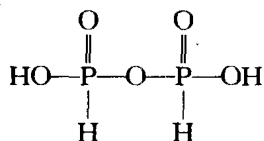
$(\text{HO})_3\text{P}(\text{S})$	硫酮代磷酸	phosphorothionic acid
$(\text{HO})_2\text{P}(\text{S})(\text{SH})$	二硫代磷酸	phosphorodithioic acid 或 phosphorothiolothionic acid
$(\text{HO})_2(\text{HS})\text{P}(\text{O})$	硫醇代磷酸	phosphorothiolic acid
$(\text{HO})(\text{HS})\text{P}(\text{O})\text{H}$	硫醇代膦酸	phosphonothiolic acid
$(\text{HO})_2\text{P}(\text{S})\text{H}$	硫酮代膦酸	phosphonothionic acid
$(\text{HO})(\text{HS})\text{P}(\text{S})\text{H}$	二硫代膦酸	phosphonothiolothionic acid
$(\text{HO})\text{P}(\text{S})\text{H}_2$	硫酮次膦酸	phosphinothionic acid
$(\text{HS})\text{P}(\text{S})\text{H}_2$	二硫代次膦酸	phosphinodithioic acid

(2) 含磷酸酐化合物的命名:由分子间失水形成的酐以焦字(pyro)为前缀,由分子内失水形成的酐以偏字(meta)为前缀。

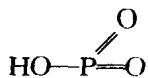


焦磷酸

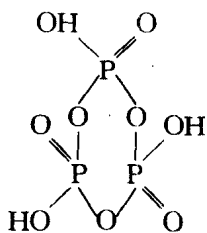
pyrophosphoric acid



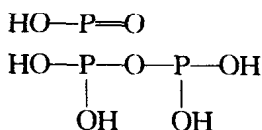
焦磷酸 pyrophosphonic acid



偏磷酸 metaphosphoric acid



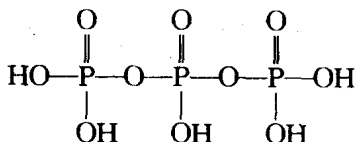
三聚偏磷酸 trimetaphosphoric acid



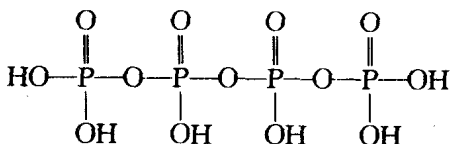
偏亚磷酸 metaphosphorous acid

焦亚磷酸 pyrophosphorous acid

多个磷酸分子间失水形成的酐称作多磷酸(polyphosphoric acid)。

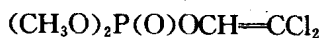


三多磷酸 tripolyphosphoric acid



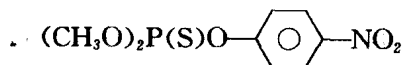
四多磷酸 tetrapolyphosphoric acid

前面已提到有机磷农药绝大多数属于磷酸酯或硫代磷酸酯,现结合这类化合物命名规则举出一些农药命名实例。



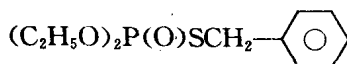
2,2-二氯乙烯基-O,O-二甲基磷酸酯

2,2-dichlorovinyl-O,O-dimethyl phosphate



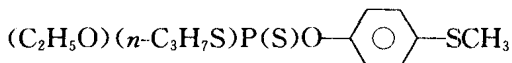
O,O-二甲基-O-对硝基苯基硫酮代磷酸酯

O,O-dimethyl-O-4-nitrophenyl phosphorothionate



O,O-二乙基-S-苄基硫醇代磷酸酯

O,O-diethyl-S-benzyl phosphorothiolate



O-乙基-O-4-甲硫基苯基-S-正丙基二硫代磷酸酯

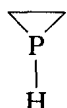
O-ethyl-O-4-methylthiophenyl-S-n-propyl phosphorodithioate

1.2.4 含磷杂环化合物

它的命名服从杂环化合物命名原则,在环中无氮原子遵从以下原则。

n 元环	不饱和	饱和
3	phosphirene	phosphirane
4	phosphete	phosphetane
5	phosphole	phospholane
6	phosphorin	phosphorinane
7	phosphepin	phosphepane
8	phosphocin	phosphocane
9	phosponin	phosponane
10	phosphecin	phosphecane

例如:



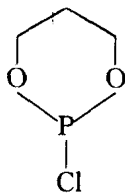
磷杂环丙烷

phosphirane



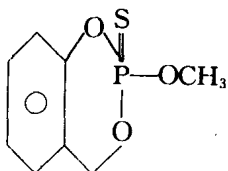
1-磷杂环丙烯

1-phosphirene



2-氯-1, 3, 2-二
氧磷杂环己烷

2-chloro-1,3,2-
dioxaphosphorinane



2-甲氧基-2-硫
酮-1, 3, 2-苯并
二氧磷杂六环

2-methoxy-2-thiono-1,3,2-
benzodioxaphosphorinane