

乙基伐灭磷的合成及对水稻生理过程的作用和增产效果*

傅家瑞 战秀清 丘泉发 陈舜华 刘振声 张北壮

(生物学系)

余 康 杨舜娟

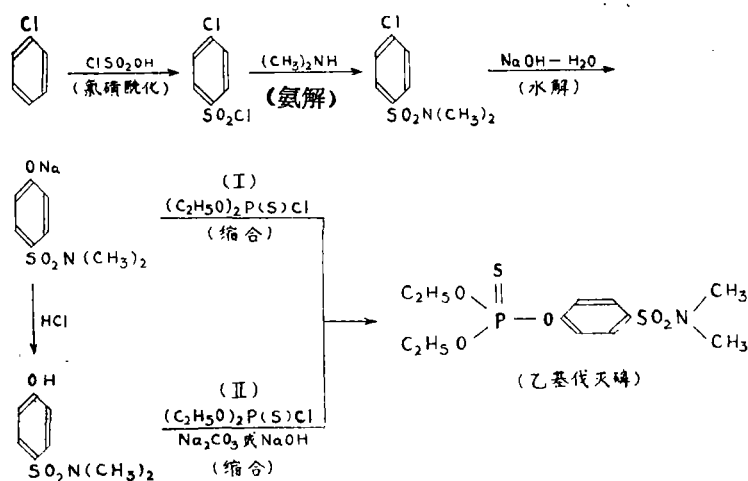
(化学系)

前 言

乙基伐灭磷的化学名称是O,O-二乙基-O-[4-N,N-二甲氨基磺酰苯基]硫代磷酸酯。原系杀线虫的农药^[1]。国外在70年代报导它具有激素性质,对禾谷类、块茎类作物有促进生长作用^[2]。1976年我们合成该药,并进行了田间小区试验,取得一定的增产效果。同时,我们还进行了多项生理测定,探明乙基伐灭磷对水稻的生长发育和新陈代谢过程的作用。

一、乙基伐灭磷的合成

我们根据原料易得,工艺精简,有利生产的原则,采用以下合成路线:并对下述问题作了探讨和改进。



* 化学系73届学员:毛建军、姜应凤、王晓衍、温明辉、林汉基参加合成部分的实验工作。

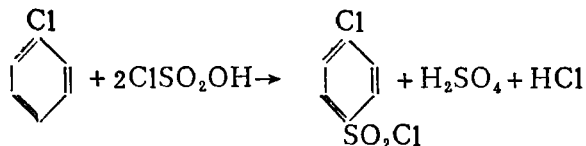
1. 在水解反应中将文献⁽³⁾所采用的N,N-二甲基-对-氯苯磺酰胺与氢氧化钠的配料比由1:11降低到1:3(克分子), 将氢氧化钠水溶液的浓度由10%提高到30%。反应仍保持良好的产率并有利于直接制备到N,N-二甲基-对-苯酚钠磺酰胺。

2. 按文献报导, 缩合反应通常均按上述(II)式进行。我们改按(I)式进行。两者效果相当。

3. 在氢氧化钠水溶液中进行缩合反应, 其产率虽低于使用有机溶剂。但其优点是操作简便, 而且, 在改进其反应条件后, 产率已有所提高。

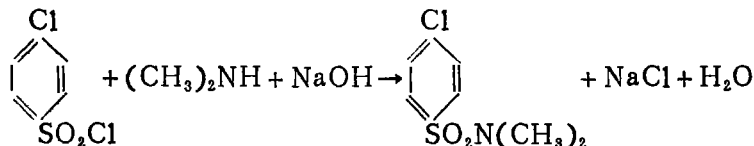
合成方法*

1. 氯磺酰化: 对-氯苯磺酰氯的制备⁽⁴⁾



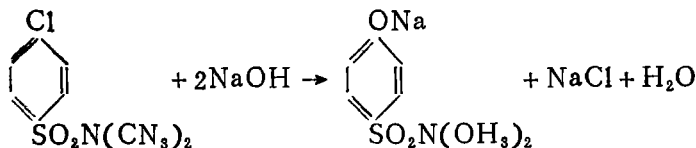
6克分子氯磺酸(工业品, 含量98—99%)置于三颈瓶内, 搅拌下滴入2克分子的氯苯(实验试剂), 控制滴料速度使反应液维持在25~30℃之间。滴料后加热, 在70—80℃消化1~1.5小时。将冷却后的反应液倾入1公斤碎冰中, 滤集析出晶体, 加苯溶解, 分去酸水层**, 用5%碳酸钠水溶液和水将苯层洗至中性, 以无水硫酸钠干燥, 蒸馏回收溶剂后减压蒸馏, 收集141—143℃/15mm馏份。产率70—75%。

2. 氨解: N,N-二甲基-对-氯苯磺酰胺的制备⁽⁵⁾



1.4克分子的对-氯苯磺酰氯用苯(或氯仿)溶解。在搅拌下, 控制温度在40℃以下, 先滴入等克分子的二甲胺水溶液(工业品, 比重0.898), 再滴入等克分子20%的氢氧化钠水溶液。分离出有机层, 用水洗至中性, 蒸馏回收溶剂后将剩余物倒出晾干, 得N,N-二甲基-对-氯苯磺酰胺。m.p.78—80℃(文献79—80℃)。产率90—95%。

3. 水解: N,N-二甲基-对-苯酚钠磺酰胺的制备⁽³⁾



* 全部熔点和沸点均未校正。

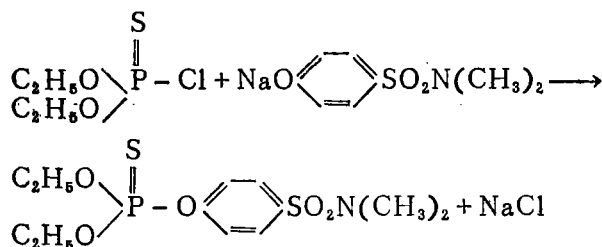
** 为了简化操作步骤, 亦可将对-氯苯磺酰氯的苯溶液在分离去酸水层后, 直接进行氨解。

1.3克分子N,N-二甲基-对-氯苯磺酰胺与3.9克分子氢氧化钠配成的30%水溶液置于热压釜中。通电加热振摇。在200—220℃保温4个小时。冷却后将反应物料抽滤,烘干,得N,N-二甲基-对-苯酚钠磺酰胺(以下简称酚钠)和氯化钠的混合物。在此混合物中酚钠的含量约74%。其测定方法如下:

抽样称取10克干燥的产物,加80毫升水溶解后加浓盐酸酸化。滤集析出的结晶,用10毫升水洗2—3次,干燥后称重,得N,N-二甲基-对-苯酚磺酰胺的重量,然后将此重量换算成酚钠的重量除以10再乘100%。

酚钠与氯化钠无需分离即可用于乙基伐灭磷的合成。若要获得N,N-二甲基-对-苯酚磺酰胺,可将酚钠溶于水再加浓盐酸酸化,滤集结晶,干燥。m.p. 94—96℃(文献:95—96℃)。ν_{KBr}, cm⁻¹ 3640, 3200, 3020, 1604, 1520, 1330, 1170, 854, 产率85—88%。

4. 缩合:乙基伐灭磷的合成



(1) 在有机溶剂—丁酮中进行:

1克分子酚钠悬浮在1升丁酮中,在搅拌下于60℃滴入0.8克分子O,O-二乙基-硫代磷酰氯(工业品,经减压蒸馏,b.p. 85℃/10mm)滴料时间约1小时。滴完料后在70—80℃搅拌6小时。

将冷却后的反应物抽滤,蒸馏滤液回收丁酮,用冰冷却剩余物,用少量乙醇将析出的结晶洗涤3~4次,干燥后得粗产品。m.p. 66—68℃用乙醇重结晶后 m.p. 67—68℃,(文献^[9]68℃(乙醇))。ν_{KBr} cm⁻¹ 3020, 1604, 1500, 1353, 1182, 1170, 862, 836。产率(按酚钠计)55—66%。

反应不完的酚钠存在于滤渣中,将滤渣加水溶解,加浓盐酸酸化。可以回收得到N,N-二甲基-对-苯酚磺酰胺。用于合成乙基伐灭磷时,可与等克分子的无水碳酸钠悬浮在丁酮中,在70—80℃搅拌1小时后,在60℃滴入0.8倍(克分子比)的,O,O-二乙基-硫代磷酰氯。其后操作均与使用酚钠相同。

(2) 在氢氧化钠水溶液中进行^[7]

1克分子的酚钠加800毫升水,在搅拌下于一个小时左右滴入0.9克分子的O,O-二乙基-硫代磷酰氯。其后加热至40℃一小时,50℃一小时,60℃二小时。升温阶段的前三个半小时,反应液的pH值不低于9,最后半小时应大于10。若偏低应不断补加1N的氢氧化钠水溶液。

将反应后物料静置过夜,滤集结晶,先用水充分洗涤,再用少量乙醇洗2—3次,干燥后得粗产品。m.p. 65—67°C,用乙醇重结晶后m.p. 66—67.5°C。产率(按酚钠计)43—52%。

滤液加浓盐酸酸化,可回收N,N-二甲基-对-苯酚磺酰胺。用于合成乙基伐灭磷时,可将1克分子的N,N-二甲基-对-苯酚磺酰胺与1000毫升1N的氢氧化钠水溶液搅拌半小时后,再滴入0.9克分子的O,O-二乙基-硫代磷酰氯。其后操作亦与使用酚钠相同。

二、乙基伐灭磷应用于水稻的增产效果

为了探明乙基伐灭磷在水稻上使用的增产效果,我们在水稻不同生育期给予处理。采用的剂型有两种,一是20%乳剂,一是10%粉剂。播前种子处理:①拌种,浸种催芽后,在萌动至播种前,以相当于种子量的1.5%、2.5%、5%的10%乙基伐灭磷粉剂拌种;②浸种,应用乙基伐灭磷20%乳剂,分别稀释成100、200、300、400、500ppm浓度,一般浸种24小时,早春气温低时浸种48小时;③秧苗期用100、200ppm乙基伐灭磷喷施叶面,或在移植前乙基伐灭磷浸秧根;④灌浆初期用50、100、150、200、300、400、500ppm乙基伐灭磷喷施叶面。

1、在水稻后期喷施的增产效果

根据两年来七个点二十个小区的试验结果,在水稻灌浆期喷施乙基伐灭磷100—400ppm,均有不同程度的增产效果。增产幅度在2—15%范围。100—200ppm浓度的效果较明显,平均增产率为9—10%,300ppm浓度的平均增产率亦有7.5%,而400ppm浓度的平均增产率仅为2.5%。

供试水稻品种有珍珠矮、晚粘、协作69及窄叶青四号等。

2、种子处理的增产效果

十五个小区试验结果,在水稻播种前进行乙基伐灭磷拌种,亦有增产效果。其中以2.5%拌种的增产效果较大,个别提高达21.3%,一般为3—12%,平均增产率为9.7%。5%拌种的平均增产率为6.3%。

用100—500ppm的乙基伐灭磷浸种24小时(早春浸48小时),一般可以增产2—7%,但种子处理还有一些试验点出现平产与减产,效果不够稳定。这可能与处理株在整个生育期中受到外界条件的影响有关,又可能与药效持续期有关。

3、秧苗处理的增产效果

田间小区试验及实验室的观察,发现乙基伐灭磷处理植株根系较为发达,发根力加强,使秧苗在移栽后回青快,分蘖加速。我们在秧苗移植前5天,喷施乙基伐灭磷100、200ppm两个浓度,可分别获得增产率3.8—4%和8%。

在移植前用400ppm浸秧根12—24小时或1200ppm浸秧根2.5小时,均可获得增产率8—9%,而1200ppm浸秧根6小时,似嫌剂量过大,增产效果不明显。

1977年晚造,清远县农科所用200ppm蘸秧根,也获得增产9.7%的效果。

1977年早造用温室育秧,经乙基伐灭磷处理的水稻保持茎数较高的趋势,直至抽穗。值得注意的是,在2月7日插后遇低温,经乙基伐灭磷处理的,死苗较少,这表明处理株有较高的抗寒力。

三、乙基伐灭磷对水稻生理作用的影响

1、对水稻植株生长和干物质积累的影响

试验证明,乙基伐灭磷不论浸种或拌种对水稻秧苗生长和干物重积累均有一定的影响。

用不同浓度的乙基伐灭磷处理种子,均可使秧苗生长速度加快,表现为叶令期略为提前,根部干重有所增加,而地上部变化不大。

拌种或浸种处理初期对根系生长出现短时间的抑制过程,其后表现出促进作用,这种刺激作用的持续期在24天或以上。

用不同浓度乙基伐灭磷浸种,对水稻的发根力均有促进作用,其中以400ppm浸种的,根系生长较好。

2、对水稻根系吸收矿质元素的影响

我们应用同位素 ^{32}P 及 ^{86}Rb 分别进行试验。

结果表明,乙基伐灭磷处理种子能明显地提高水稻根系对磷素的吸收,这从出苗后14天至34天的整个生育过程均是如此。其中根部积累的磷素量(^{32}P)处理株比对照株提高可达60%,这可能是由于乙基伐灭磷加强根系代谢过程,从而使磷素在根内的分配量增多。而地上部磷素积累量却随秧苗的生长而逐渐降低,则很可能是由于药效期超过,刺激作用消失。

乙基伐灭磷处理种子,同样能提高水稻对 ^{86}Rb (铷)的吸收。铷的性质与钾相似,在研究元素吸收运转中常用 ^{86}Rb 代替钾,可获得基本相同的结果。经种子处理后,苗令14天的植株地上部 ^{86}Rb 的积累量显著增加。苗令24天的处理株,虽然地上部 ^{86}Rb 量增加较少,但根部 ^{86}Rb 积累量却有较多的增加。苗令34天的处理株吸收 ^{86}Rb 能力反而有所降低。

3、对水稻叶片净光合率的影响

作物的产量来自光合作用产物的形成与积累。我们分别对秧苗及灌浆期的植株进行了净光合率的测定。试验结果表明,在秧苗三叶期喷施乙基伐灭磷,能提高叶片的净光合率(11—18%),有效持续期在喷后18天以上。

另外,乙基伐灭磷在水稻后期施用,同样能提高叶片的净光合率(8.9—11.5%)

4、乙基伐灭磷对水稻灌浆过程光合产物分配的影响

灌浆过程的物质运转是谷粒产量的重要生理过程。

在喷施乙基伐灭磷200ppm后3天,喂以 ^{14}C 。从实验结果中可见,处理株留在剑叶(喂叶)中的 ^{14}C 同化物量较对照少,而在穗部的 ^{14}C 同化物分配量则比对照多,表明 ^{14}C 同化物在运转分配上受乙基伐灭磷的影响,有促进叶片光合产物输出和谷粒灌浆的作用。

5、对水稻呼吸作用的影响

呼吸代谢是植物体生理活动的能量基础和物质基础,有效地控制水稻的呼吸过程是实现农业增产的重要措施之一。

试验表明,经乙基伐灭磷处理的2.5%拌种和400ppm浸种的水稻种子,在萌发期1—4天均有一抑制过程,两者的呼吸强度都低于对照组。其中2.5%拌种处理的抑制作用较强,但随着幼苗的生长,大约在4—7天以后抑制作用逐渐减弱,这时处理的幼苗与对照苗的呼吸强度大致相同。400ppm浸种的7天幼苗,呼吸作用仍呈现一些抑制作用,但比4天幼苗为轻,呼吸强度较接近对照。当苗令在9天时,2.5%拌种及400ppm浸种的水稻植株呼吸强度便大于对照株,表明此时乙基伐灭磷对水稻呼吸有促进作用。从上述试验结果中可见,乙基伐灭磷处理初期对水稻呼吸强度有一抑制作用,其后渐次转为促进作用,其中以2.5%拌种水稻表现较明显,经400ppm浸种处理水稻,虽然与2.5%拌种处理同样先有抑制然后有促进作用,但抑制作用缓慢而持续时间较长。

通过乙基伐灭磷对水稻呼吸作用影响的研究,可以认为它之所以增加光合作用产物提高产量,促进根系对某些离子如 ^{86}Rb 和 ^{32}p 的吸收和积累,是同它能增强根系生理代谢强度分不开的,由于基础代谢提高了,这样就有了能量基础和物质基础,特别是对磷素吸收的增强,就有可能加速根系氧化磷酸化过程,从而提高能量代谢水平促进水稻增产。

讨 论

植物生长调节剂通过调节哪些生理过程来达到提高产量的效果,这在赤霉素方面研究得较多。从本试验结果看,乙基伐灭磷既能促进水稻根系生长和增强吸收磷、钾能力,又能提高叶片净光合率,因而在决定水稻产量上起到一种积极作用。

从吸收积累 ^{32}p 及 ^{86}Rb 能力看,乙基伐灭磷对水稻生理过程的有效作用期在24天以上。从叶片光合能力看,在施药后18天净光合率仍能提高10%以上。看来,乙基伐灭磷的药效期较一般生长调节剂为长,这是一个有利条件。为了充分发挥乙基

伐灭磷的有效作用, 在水稻后期叶面喷施时, 宜适当提早(如破口—始穗期)。

为了更有效地提高水稻产量, 可在整个生育期分次施用。首先在播种前进行药剂处理, 增强秧苗素质, 然后在移植前叶面喷施使回青快, 促新根发生和加强分蘖, 再在生育后期叶面喷施, 提高结实率和千粒重。采用接续施药法, 可以解决超过药效持续期出现不利的趋势。此外, 还要有良好的栽培措施配合, 才能较好地发挥生长调节剂的积极作用。

参 考 文 献

- (1) 日本植物防疫协会, 农药の科学と应用, 1972, 29.
- (2) *B. P.*, 1969, 1165846.
- (3) Ernest L. Eliel, Kennetn W. Nelson, *J. Org. Chem.*, 20(1955), 1660.
- (4) 天津市合成材料研究所、天津市合成材料厂, 聚矾塑料, 塑料工业, 1970, 1, 10.
- (5) Marshall Kulka, *J. Am. Chem. Soc.*, 72(1950), 2, 1218.
- (6) Sumitomo Chemical Co., *Fr.*, 1963, 1323570.
- (7) Wagner, F. A., Baer, R. W., Berkelhammer, G., *J. Med. Chem.*, 8(1965), 3, 377—383.

Studies on Chemical Synthesis of o, o-Diethyl-o- (p-Dimethyl Sulfamoylphenol) Phosphorothioate and its Effects on Physiological Processes and Yield of Paddy Rice

Fu Jiarui, Yu Kang et al.

abstract

Starting from chlorobenzene via chlorosulfonation, ammonolysis and hydrolysis, we obtained N,N-dimethylsulfamido sodium phenolate, which upon condensation with o,o-diethylchorothiophosphate in acetone or diluted aqueous sodium hydroxide solution was then converted into the desired compound. In the steps of hydrolysis and condensation we made some modifications.

By the field experiments in the last two years, we have known that the application of the organothio-phosphate is effective for raising the yield of the paddy rice. After the organothio-phosphate at 100-200ppm concentration was sprayed in the early filling stage, the yield of the paddy rice would be increased up to 9-10%. By dressing the seeds with a dust of 2.5% or 5% concentration or by soaking the seeds with 200ppm or 400ppm in soluton, the organothio-phosphate may be also available to obtain a good yield of the paddy rice. The action of the organothio-phosphate on the grain filling process was to result in a higher percentage of "full grains" and a larger weight per 1000 grains also.