

26451

有机杀虫剂的化学及作用方式

麦特卡夫 著

財政經濟出版社

有机殺虫剂的化学及作用方式

[美]麦特卡夫著

張 泽 溥 譯

財 政 經 濟 出 版 社

內 容 提 要

本書以有机杀虫剂的化学及作用方式、化学結構同毒力的关系、在植物及动物体内的新陳代謝以及对高等动物的毒害等为主进行討論。此外，在杀虫剂的“接合作用”和昆虫对杀虫剂的抗药性問題各作了分章的詳細介紹。本書除对現代有机合成杀虫剂及植物源杀虫剂都有專章的分別詳述外，在新近有机磷化合物的內吸杀虫剂方面及杀螨剂方面的討論也很詳尽。本書可供杀虫剂生产研究部門、虫害防治研究部門、高等院校植物保护系、农藥系以及有关虫害防治機構的參考。

ORGANIC INSECTICIDES

Their Chemistry and Mode of Action

by

Robert L. Metcalf

1955

Interscience Publishers Inc. New York

Interscience Publishers Ltd. London

有机杀虫剂的化学及作用方式

〔美〕麦特卡夫 著

張 泽 溥 譯

*

財政經濟出版社出版

（北京西总布胡同7号）

北京市書刊出版业营业許可証出字第60号

中華書局上海印刷厂印刷 新华書店总經售

*

850×1168 耗 1/32·14 1/2 印張·352,000 字

1957 年 11 月第 1 版

1957 年 11 月上調第 1 次印刷

印数：1—1,800 定价：(10) 2.10 元

統一書号：13005.50 57.11, 混型

譯 者 序

這本書是根据 Robert L. Metcalf 原著 “Organic Insecticides Their Chemistry and Mode of Action” 一書 1955 年初版翻譯的。本書原著者曾經在 1948 年出版過同本書類似的書，原名 “The Mode of Action of Organic Insecticides”，該書對 1947 年以前的新興有機殺蟲藥劑的化學及毒理方面有較詳細的介紹。華北農業科學研究所病蟲害系（現在的植物保護系）為了使這些寶貴的資料及時地在國內交流，在 1950 年照原文打印過一百餘冊供當時國內各有關研究部門及高等學校在研究或教學上的參考。

由於近年來殺蟲藥劑的迅速發展，自 1947 年後至目前為止陸續出現的新興的合成殺蟲藥劑已難以逐一記述，並且還有多种尚未公開的最新殺蟲藥劑沒有問世。但國內在農業、衛生、倉庫等重要害蟲使用藥劑防治的工作上已經廣泛地開展了，除了當前對於殺蟲藥劑的新“品種”和數量的需要至為迫切外，藥劑生產部門、科學研究部門、高等學校及害蟲防治機構，為了研究、生產、使用或選擇進口殺蟲藥劑，對於殺蟲藥劑的物理、化學性質、毒理等方面理論知識的要求是更加迫切的。

本書以各類有機殺蟲藥劑分別按化學、化學結構同毒力的關係、作用方式及對哺乳動物的毒害四方面為主要講述內容，其中第四章專對殺蟲劑的接合作用進行了詳細的敘述，第十一章中對內吸殺蟲劑有所專述，第十四章以昆蟲對殺蟲劑的抗藥性問題為全章內容，這是本書編著內容的特點。在第十四章中關於“抗藥性產生的根源”一

段涉及遺傳學上的理論問題，希讀者們留意。

譯者于 1956 年初便开始着手翻譯，由于业余时间有限，到現在差不多經過了一年才勉强地把全書譯完。譯者限于文字和业务水平，加上完稿時間匆忙，以及完稿逾期过久，已来不及再請有关專家們进行詳細校正，如有錯誤，望讀者們指正。

張澤溥

(华北农业科学研究所)

1956 年 12 月 16 日

原著者序

在人类同害虫不断地进行斗争中，化学药剂的应用已经发挥了非常重要的作用。人们远在200年前就已经开始利用菸草制备物来除治蚜害了，到现在已经肯定具有杀虫效力的有机化合物有100,000种以上，而在这些有机化合物里有100多种已经作为商品而大量生产了，这些商品杀虫剂每年的产品总值达数亿美元之巨。

关于杀虫药剂在近来惊人的发展情况在本书中不多赘述，本书内容以杀虫药剂的化学及作用方式、化学结构同毒力的关系、在植物及动物体内的新陈代谢以及对高等动物的毒害等为主进行讨论。作者综述有机杀虫药剂有关上述内容的资料成为较有系统的理论，以冀能对学者及研究工作者们在昆虫毒理学的系统理论的深入有所裨益。

作者曾于1948年著有“有机杀虫剂的作用方式”(The Mode of Action of Organic Insecticides)一书，该书以專輯的形式，由华盛顿的国立研究协会编为化学-生物学研究协作部評論第一輯而出版的。过去几年由于该书深受各方面的欢迎和重视，因而，鼓舞了作者以该书为蓝本，增添内容，加以重写而成本书。

作者感谢下列各位在本书写作上的帮助。作者的夫人，厄索尔·拉索尔福尔德·麦特卡夫博士(Dr. Esther Rutherford Metcalf)对作者的鼓励和支持，协助参考文献的收集，以及在工作上各方面的諮詢。特·尔·虎庫脫博士(Dr. T. R. Fukuto)对全部原稿进行了精细地閱讀及提出很多宝贵的修正意見。阿·姆·波耶斯(A. M.

Boyce)、尔·布·馬尔奇(R. B. March)、弗·阿·港索尔(F. A. Gunther)和尔·斯·丁克遜(R. C. Dickson) 博士們对原稿部分章节作了校閱并充实了一些討論內容。

另外, 作者还要感謝下列各参考書籍的著作者們: 阿·吳·阿·布朗(A. W. A. Brown), 1951年著“害虫的化学防治”(Insect Control by Chemicals); 侯伯特·馬丁(Hubert Martin), 1953年著“作物保护葯剂应用指南”(Guide to the Chemicals Used in Crop Protection); 吉尔哈尔特·希拉台尔(Gerhard Schrader), 1953年著“新近有机磷、氟杀虫葯剂的发展”(Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor-und Phosphor-Verbindungen); 卜·密勒(P. Müller)和姆·斯品德勒(M. Spindler), 1954年著“杀虫剂的化学及其发展与最近情况”(Die Chemie der Insektizide, ihre Entwicklung und ihr heutiger Stand); 以及赫·吉·荷尔曼(H. J. Holman), 1940年著“植物源杀虫葯物綜覽”(A Survey of Insecticide Materials of Vegetable Origin)。还有阿尔弗芮德·巴尔格尔(Alfred Burger) 1951年所著的“葯物化学”(Medicinal Chemistry)一書对本書的編写上提供了很多有用的意見。

罗伯特·尔·麦特卡夫

(Robert L. Metcalf)

序于加利福尼亞州, 芮弗尔賽德

(Riverside, California)

1955年6月

目 录

譯者序	3
原著者序	5
第一章 尼古丁、原尼古丁和阿納巴辛	11
一、引言	11
二、化学	13
三、化学結構同毒力的关系	15
四、作用方式	22
五、对哺乳动物的毒害	31
第二章 魚藤酮类	37
一、引言	37
二、化学	38
三、化学結構同毒力的关系	41
四、作用方式	44
五、对哺乳动物的毒害	48
第三章 除虫菊素类	53
一、引言	53
二、化学	54
三、化学結構同毒力的关系	62
四、致毒作用的学說	77
五、除虫菊素类的作用方式	79
六、对哺乳动物的毒害	91
第四章 杀虫剂的接合作用	98

一、引言	98
二、接合作用的类型	98
三、增效作用	101
四、增效剂的作用	118
五、增效剂的生理作用	123
第五章 有机硫代氰化合物	134
一、引言	134
二、化学	134
三、化学結構同毒力的关系	135
四、作用方式	139
五、对哺乳动物的毒害	142
第六章 二硝基苯酚化合物	145
一、引言	145
二、化学	145
三、化学結構同毒力的关系	147
四、作用方式	150
五、对哺乳动物的毒害	155
第七章 二氯二苯三氯乙烷——DDT	159
一、引言	159
二、化学	160
三、化学結構同毒力的关系	168
四、致毒作用的学說	190
五、DDT 的作用方式	197
六、对哺乳动物的毒害	223
第八章 杀螨剂	236
一、引言	236
二、双-(对-氯苯基)-甲基甲醇	237
三、双-(对-氯苯氧基)-甲烷	240
四、磺化对-氯苯基对-氯苯	242

五、对-氯苯基对-氯苯甲基硫化物	244
六、对-氯苯基苯基砒	246
七、2-(对-叔-丁基苯氧基)-异丙基 2-氯-乙基亞硫酸酯	248
八、偶氮苯	251
九、苯甲酸酯化合物	252
十、 <i>N,N</i> -戊基, 苯甲基环己烷基胺	254
十一、特效杀螨剂的作用方式	255
第九章 六六六	263
一、引言	263
二、化学	263
三、化学結構同毒力的关系	271
四、作用方式	275
五、对哺乳动物的毒害	280
第十章 环二烯类化合物的杀虫剂	287
一、引言	287
二、化学	287
三、化学結構同毒力的关系	296
四、作用方式	299
五、对哺乳动物的毒害	303
第十一章 有机磷杀虫剂	310
一、引言	310
二、化学	311
三、有机磷杀虫剂的作用方式	326
四、化学結構同毒力的关系	350
五、內吸杀虫剂	366
六、对哺乳动物的毒害	374
第十二章 氨基甲酸酯类化合物	389
一、引言	389
二、化学	390

三、化学結構同毒力的关系·····	392
四、作用方式·····	396
五、对哺乳动物的毒害·····	402
第十三章 其他有机杀虫剂·····	405
一、硫化二苯胺·····	405
二、四硝基二苯并氮固·····	409
三、2-异戊酰基-1, 3-茚二酮类·····	410
四、氯化对-氯乙基苯·····	411
五、氟醇类·····	412
六、蘭尼亞鹼·····	413
七、噴嚏草和藜芦·····	415
八、N-异-丁基醯胺类·····	417
九、其他植物源杀虫剂·····	419
第十四章 昆虫对杀虫剂的抗药性·····	423
一、引言·····	423
二、抗药性产生的根源·····	424
三、抗药性的发展·····	425
四、昆虫的交錯抗药性·····	428
五、家蝇抗药性的生物化学·····	433
六、增效剂对于抗 DDT 品系家蝇的作用·····	449

第一章

尼古丁、原尼古丁和阿納巴辛

一、引言

早在 1763 年已經有人用菸叶水作杀虫剂了,但是从菸叶中把純的尼古丁类植物硷分离出来是在 1828 年以后开始的,直到 1904 年才由皮克特 (Pictet) 和罗茲奇 (Rotschy) [65] 用人工的方法合成了尼古丁。在茄科菸草属 (*Nicotiana*) 里至少有 15 种植物以及茄科的 *Duboisia hopwoodi* 和蘿藦科馬利筋属的 *Aesclepias syriaca* 都含有尼古丁 [42]。菸草 (*Nicotiana tabacum*) 的叶中含尼古丁量为 2—5%; 黄花菸 (*Nicotiana rustica*) 的叶中含量为 5—14%。商业上,尼古丁是从这两种菸草里提出来的。菸草的莖、蒴果和根含尼古丁量較叶部低得多,种子里只有微量。用硷处理菸草并通蒸汽蒸餾,或用苯、三氯乙烯、醚或石油醚抽提的方法,都能把尼古丁从菸草中提出来 [38]。

尼古丁一类的硷、硫酸尼古丁和各种“固定尼古丁”化合物等都已經被用作接触杀虫剂、燻蒸剂和胃毒剂。这类化合物对于蚜虫类和其他軟体的昆虫毒效特別大。1944 年美国农业上使用的数量約相当自由态尼古丁 1,197,000 磅。

在 1927 年波罗諾夫斯基 (Polonovskis) [66] 曾首次报告过原尼古丁 (normicotine) 的制备方法,1928 年爱倫斯丁 (Ehrenstein) 从菸草中提出了原尼古丁 [17]。白花菸 (*Nicotiana sylvestris*) 所

含有的菸硷(含量为1%)里有95%是*l*-原尼古丁(*l*-nornicotine), 还发现在一种澳洲茄科植物 *Duboisia hopwoodi* 中含有 *d*-及 *dl*-原尼古丁, 虽然这种情况是不固定的。从58个样本分析的结果, 其中有一个样本中含“原尼古丁”的量很高而且不含“尼古丁”, 另外的样本里则含有这两种, 不过尼古丁含量更高, 达到干物重的3—5% [6]。马尔克武德 (Markwood) [52, 53] 发现了有一种普通菸草的品系含总菸硷量为0.73%, 其中的95%为原尼古丁, 其余少量为尼古丁。波温 (Bowen) 和巴尔舍尔 (Barthel) [7] 发现商品硫酸尼古丁样本中含有原尼古丁量达12%。

芮卡尔逊 (Richardson) 和斯密斯 (Smith) 首先在粗制二杂氮苯油中发现一种具有毒性的化合物, 名为阿纳巴辛 (anabasine) [74], 后来取名为新尼古丁 (neonicotine) [82]。1929年, 俄芮克贺夫 (Orekhov) 和孟席可夫 (Menschikov) [63] 从无叶阿纳巴葵 (*Anabasis aphylla*) 植物中把阿纳巴辛分离出来, 并且肯定了这种化合物的化学结构 [62, 64]; 同时新尼古丁的旋光性也被斯密斯发现出来了 [83]。阿纳巴辛是从野生于中亚细亚、伊朗、阿尔明尼亚、土耳其和北非洲的一种藜科的多年生小型木本植物——无叶阿纳巴葵——中得到的。在这种植物体的老枝中含有阿纳巴辛约1%, 在幼嫩枝条里含有2%以上 [38]。美国西南部地区有一种树状的灰粉菸草 (*Nicotiana glauca*) 里也含有阿纳巴辛, 一般含量约为1%, 但是有的杂交种含量可以高达8% [84]。这种菸硷可以用水或稀酸液浸出, 用蒸汽馏出, 或者以2份二氯乙烯同1份菸草混合后将其抽提出来。在苏联硫酸阿纳巴辛已经是商品杀虫剂了 [76, 77]。

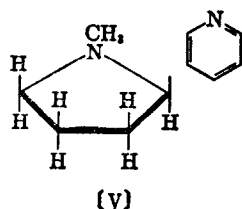
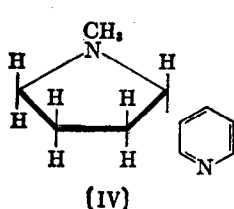
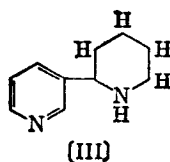
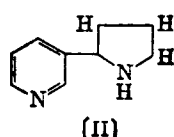
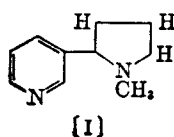
这一章的主要材料, 有一部分已经由罗尔克 (Roark) [76, 77]、马尔克武德 [53] 和贺尔曼 (Holman) [38] 加以叙述过了。

二、化 学

1. 尼古丁

尼古丁 (nicotine) 即 *l*-1-甲基-2-(3'-杂氮苯基)-四氢氮因 [*l*-1-methyl-2-(3'-pyridyl)-pyrrolidine], [I]。新鮮的蒸馏物質是无色、近于无臭的液体, 沸点 247°C , 20°C 时比重为 1.00925, 折光率 n_D^{20} 1.5280, $[\alpha]_D^{20}$ -166.39 到 168.5, 25°C 时蒸气压力 0.0425 mm. Hg, 80°C 时为 2.8 mm. [60, 104]。尼古丁如曝露于空气中色变黑, 变得更黏, 并产生令人不快的气味。由于尼古丁系硷性化合物 ($K_{b_1} = 1 \times 10^{-6}$, $K_{b_2} = 1.4 \times 10^{-11}$) [58], 遇酸便形成鹽, 同很多种金属及酸类也很易形成二硷式鹽 (dibasic salts)。尼古丁在 60°C 以下或 210°C 以上能同水在任何比例下混溶, 这种化合物也能溶解于有机溶剂里。尼古丁具有 *d*-型 [IV] 和 *l*-型 [V] 的結構 [39]。硫酸尼古丁 $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4]$ 的一般商品为含成分 40% 的制品, 比重 1.188。菸草中除含尼古丁外还含有下列几种植物硷, 即: nicotimine ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$), 阿納巴辛 [III], *N*-甲基-阿納巴辛 (*N*-methylanabasine), isonicotine ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$), 阿納塔宾 (anatabine) ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$), *l*-*N*-甲基阿納塔宾, 去氫尼古丁 (nicotyrine) [VI], 异尼古丁 (nicotelline, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$), 2,3-二杂氮苯基 (2,3-dipyridyl), 原尼古丁 (nornicotine) [II] 及 nicotéine ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$)。虽然如此, 在商品菸草中所含有的植物硷里至少有 97% 是尼古丁 [30]。除尼古丁以外, 只有阿納巴辛和原尼古丁在杀虫剂中有一定的重要性。尼古丁系用 β -氨基杂氮苯 (β -aminopyridine) 同黏液酸 (mucic acid) 蒸馏形成 *N*-杂氮苯基杂氮因 (*N*-pyridylpyrrole), 再排布为 α -异构体, 经过甲基化后起还原反应而制成 [65]; 这同原尼古丁的制备方法相似 [12]。放射性尼古丁系用生物合成方法制成, 也就是讓黃花菸生長于含标志原子 C^{14}O_2 的

空气中經光合作用而在植物体内合成 [18]。



2. 原尼古丁

原尼古丁 (normicotine) [II] 为 2-(3'-杂氮苯基)-四氢氮圀 [2-(3'-pyridyl)-pyrrolidine]; *l*-异构体的沸点 270—271°C, 10°C 的比重为 1.0757, 折光率 n_D^{20} 1.5490, $[\alpha]_D^{20}$ -86.3。純的原尼古丁是无色的黏性液体, 比尼古丁要稳定, 如曝露在光及空气中不易变成黑色, 也不产生刺激性的气味 [53, 77]。原尼古丁象尼古丁一样是硷性, 同酸很易于化合成鹽。天然的原尼古丁具有 *d*-型、*l*-型和 *dl*-型。原尼古丁已經由克芮格 (Craig) [12] 合成, 合成方法系用杂氮苯 (pyridyl) 經磺化后生成磺化 β -杂氮苯 (β -pyridine sulfonate), 再同氰化鈉轉化为杂氮苯甲酸-[3] 腈 (即菸硷酸腈), 繼續同 γ -溴丙基乙基醚鎂溴化物起反应为 β -杂氮苯基- γ -乙氧基丙基酮, 形成肟化合物 (oxime),

再还原为胺 (amine) 化合物, 即 1-(β -杂氮苯基)-1-氨基-4-乙氧基丁烷, 这种化合物再经去烷基化 (dealkylated) 过程变为羟基化合物, 最后经闭环作用而结合为原尼古丁。原尼古丁再同碘化甲烷 (methyl iodide) 反应, 经“甲基化” (methylated) 即形成尼古丁。

3. 阿納巴辛

阿納巴辛 (anabasine) [III] 即 *l*-2-(3'-杂氮苯基)-六氢氮因 [*l*-2-(3'-pyridyl)-piperidine], 沸点 280.9°C , 20°C 的比重为 1.0481, 折光率 n_D^{20} 1.5443, $[\alpha]_D^{20}$ -82.20, 低压下的沸点为 $79^{\circ}\text{C}/2.5\text{ mm}$. Hg [57, 76, 77]。纯净的阿納巴辛为无色略具黏性的液体, 曝露于空气中很快便变为黑色。阿納巴辛能按任何比例的量同水混溶, 也能溶于有机溶剂。阿納巴辛是硷性, 同酸类及金属类能化合为盐类。商品阿納巴辛里据报告含纯阿納巴辛量为 21.52%, 羽扁豆硷 (lupinine, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}$) 7.52%, aphylline ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$, 熔点 $162-164^{\circ}\text{C}$) 和 aphyllidine ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$, 熔点 112°C) 共计 10.45%, 总硫酸盐含量为 12.19%, 自由态硫酸 1.68%, 其他有机化合物 1.24% [76]。以上除阿納巴辛外的其他植物硷差不多没有杀虫效力 [8]。阿納巴辛已可合成, 即用 *N*-苯甲酰六氢氮因酮 (*N*-benzoyl piperidone) 同乙基杂氮苯甲酸-[3] 及无水乙醇钠 (sodium ethoxide) 回流, 在真空中蒸发后, 在一定压力下加入浓盐酸加热到 130°C 反应制成 [87, 88]。

三、化学结构同毒力的关系

多种尼古丁的类似物的相对毒力列述于第一表内。可以很清楚地看出, 在尼古丁分子中只稍微有所变化, 结果就大大地降低了杀虫的效力。旋光性在决定毒力的大小上起着重要的作用, 不过在结果中

还存在着矛盾。从对蚕豆蚜(*Aphis rumicis*)^[註]的毒力来比較, *l*- β -尼古丁[V]相当于*d*- β -尼古丁[IV]毒力的5倍,但是*l*- β -原尼古丁的毒力則仅約为*d*- β -原尼古丁的1.2倍[27]。如用家鼠作試驗,*d*-尼古丁同*l*-尼古丁的毒力相等;但对家鼠*d*-原尼古丁約为*l*-原尼古丁毒力的4倍,对豚鼠則为2.8倍[35]。最大毒力同两个“杂氮环”(nitrogen-containing ring)間的相对連接点有关系,連接于3,2或 β , α -位置上就具有最大限度的毒力。如象阿納巴辛具有两个“杂氮因”的基本結構,它的毒力就比尼古丁或原尼古丁等具有一“杂氮因”同一“杂氮因”結合的基本結構的要大些。在“四氫氮因”环上有否N-甲基团并不很重要,例如原尼古丁和阿納巴辛都沒有N-甲基团,但是前者同尼古丁毒力相等,后者比尼古丁的毒力又大得多。虽然如此,鼯鼠腹膜內注射所表現毒力的增加同“四氫氮因”环的氮原子上甲基的增加成正相关,例如原尼古丁、尼古丁及碘化一甲基尼古丁(monomethylnicotinium iodide)的毒力比数为1:2:4[46]。

用馬利筋椿象(*Oncopeltus fasciatus*)作注射試驗时,原尼古丁同尼古丁的毒力相等。去氫尼古丁(nicotyrine)[VI]和去氫原尼古丁(nornicotyrine)的毒力只及尼古丁的10%,但是4,5-去氫尼古丁(dihydronicotyrine)[VII]相当尼古丁毒力的3倍。Myosmine即2-(3'-杂氮苯)-4,5-二氫化四氫氮因[VIII],約相当于尼古丁毒力的16%,而偏尼古丁(metanicotine)[IX]則因其“氮因”环断开了,毒力只相当尼古丁的10%。尼古丁分子上的N-甲基团如被N-十二烷基、N-辛基或N-十八烷基取代,則其毒力依次降低为原来的28%、25%或10%。杂氮苯、甲基杂氮苯(picolines)、二甲基杂氮苯(lutidines)、六氫氮因(piperidine)、杂氮-[1]-萘(quinoline)、异杂氮-[1]-萘(isoquinoline)及2-甲基喹啉-4,6-二羧酸(quinaldine)用

[註] *Aphis rumicis* 即酸模蚜,本書內所用 *Aphis rumicis* 常与 *Aphis fabae* 相混,均称 bean aphid, 故两者均譯为蚕豆蚜。——譯者