

农药译丛

徐 維 鏞 編

上海市科学技术編譯館

农 药 译 丛

徐 维 鐸 編

*

上海市科学技术編譯館出版

(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

商务印书館上海厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印張 4 3/4 字数 145,000

1963年12月第1版 1963年12月第1次印刷

印数 1—2,300

編 号 : 7005·165

定 价 : 0.60 元

农

前 言

农药生产是关系着我国农业增产的重大问题之一,也是摆在我国农业科学技术研究人員面前的一项重大的研究课题。目前我国的农药生产水平远不能满足农业生产的需要。如何增加品种和提高产品质量,是迫切需要研究解决的问题。

随着研究工作的开展和深入,有关生产部門和科研人員亟需了解国外有关农药的科学技术成就和經驗。为此,特从国外科技期刊上选譯了一些有关国外重要农药和新农药的科学技术成就、主要化学領域、制造和应用药理、毒理以及它們的发展趋势等方面的文章,内容有:有机金属化合物在杀菌、杀虫、除莠,氨基甲酸酯类及其硫代物在杀虫、杀菌、杀綫虫、除莠,有机磷在杀虫,三氮杂苯类在除莠等方面的重要发展情况;新农药的结构与性能的关系;农药对病虫害的药效、对植物的药害以及对人畜的毒性等方面的作用机制;性引誘物质、除莠剂、顆粒剂和乳剂的沾着性能;防治綫虫和家畜寄生虫問題;以及有关杀虫剂与杀虫螨剂的药害試驗結果等方面的論文。

本輯的选题、翻譯、审校等工作由上海有关科学研究部門、高等院校、生产单位的有关同志共同进行。

限于水平,譯文有不妥或錯誤之处,希讀者指正。

編 者

1963年9月

目 录

农药工业上的新有机金属化合物	1
农用杀菌剂的毒杀作用机制	12
线虫防治的实际问题和发展趋势	18
磷杀虫剂化学的进展	21
内吸杀虫剂和其他新杀虫剂在动物体内的代谢	26
蚕蛾的性引诱物质及其本质	31
应用有机磷杀虫剂防治家畜害虫	40
杀虫剂与杀螨剂的药害	45
一些新除莠剂 (1958~1960 年化学防除杂草的进展)	51
三氮苯除莠剂的化学和生物学的原理及作用方式	59
熏蒸方法所发生的危险和熏蒸剂的物理、化学和生物性能的关系	67
不同助剂配制的六六六乳剂在水稻上的粘着及持久性能	71
颗粒杀虫剂	74

农药工业上的新有机金属化合物

永江 祐治

无机金属化合物应用于农药,是从十九世纪后半纪的波尔多硫酸铅开始的。第二次世界大战后以六六六(BHC)、滴滴涕(DDT)等为先驱,形成了有机合成农药的全盛时代。到目前为止金属化合物在农药上仍占有相当大的比重。兹将用于农药而含有金属的化合物列于表1。

表1 在农药上使用的金属化合物

金属名称	在 应 用 的 农 药
B 硼	硼酸(菌)
Na 钠	氢氧化钠(松脂合剂:虫)
P 磷	磷化锌(鼠)、磷化铝(熏)、磷酸酯、有机磷化合物(虫)
Ca 钙	石灰硫磺混合剂、硫酸钙(虫)
Si 硅	硅氟化物(虫)
Cr 铬	铬酸钙(菌)
Mn 锰	乙烯基双氨硫酸锰*(菌)
Fe 铁	二甲基氨硫酸铁*(菌)
Ni 镍	氯化镍(菌)
Cu 铜	盐基性硫酸铜(菌)
Zn 锌	乙烯基双氨硫酸锌*(菌)
As 砷	砷酸铅(虫)、有机砷化合物(菌)、亚砷酸(莠)
Se 硒	硒酸钠(虫)
Od 镉	黄酸镉(菌)
Sn 锡	有机锡化合物(菌)
Ba 钡	五氯酚化钡*(菌)
Hg 汞	有机汞化合物(菌)
Tl 铊	硫酸铊(鼠)
Pb 铅	砷酸铅(虫)

虫:杀虫剂 菌:杀菌剂 莠:除莠剂

鼠:杀鼠剂 熏:熏蒸剂

*:包含有机基的化合物

根据上表可知大部分农药均属于无机酸或有机酸的金属盐,真正属于有机金属化合物的只是少数。

这里对于有机金属化合物作最广义的解释,除了氢、碳、氮、氧、硫、卤、稀有气体等元素外,其它都作为“金属”。它的最低限度是指有一个碳与金属键的化合物。而在农药中占重要地位的氨基酸金属盐杀菌剂(Zineb 剂等)、磷酸酯杀虫剂(1605 剂等)

之类的有机酸金属盐、无机酸酯、螯形化合物都不在內。

下面将目前用于农药的有机汞、砷、磷化合物以及最近才被重视的有机锡化合物概括地叙述如下:

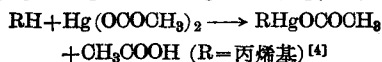
有机汞化合物

有机汞化合物是最先作为有机金属化合物而应用于农药。1914 年氯酚的汞化合物用于种子消毒,后来便对各种有机汞化合物的杀菌作用作了研究。1950 年日本在开始认识到 PMA (醋酸苯汞)对稻热病有卓越的效果后,就大量地加以使用。1961 年,仅有机汞粉剂就销售掉 24 亿日元。其他国家因它有残留毒性而禁止用于喷洒剂,但广泛地用作种子消毒剂和工业用防霉剂。

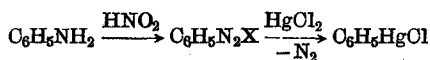
从表 2 可以明显地看出在农业用杀菌剂中,苯汞化合物应用得最广,其次是乙基汞化合物。

有机汞杀菌剂的化学和杀菌作用

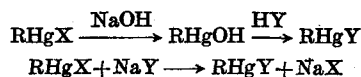
烷基汞化合物是用格利雅法(或孚兹法)制得的,苯基汞化合物是由苯(及同族体)直接与汞化合物而成的。



用 Nesmejanov 法也可以制得苯基汞化合物,但在工业上不大采用。



可先制成中间体有机汞氢氧化物,或直接与碱性盐反应。



根据最近所发表的资料知道,按下列公式易于获得烷基汞化合物

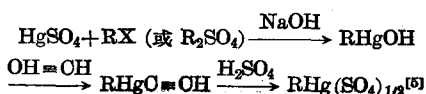
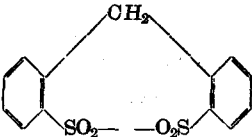
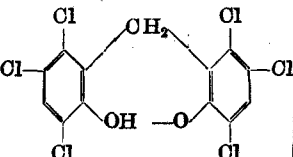
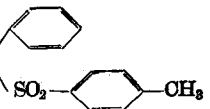
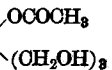
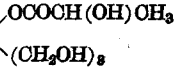
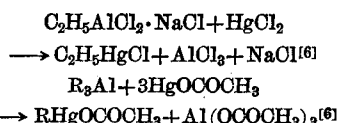


表2 日本应用的有机汞化合物

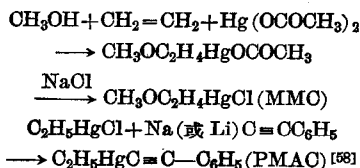
RHgX (表示该化合物)

X	R				
	脂肪族化合物			芳香族化合物	
	CH ₃ —	C ₂ H ₅ —	CH ₃ OC ₂ H ₄ —		CH ₃ — 
(无机酸)					
—Cl		EMO	MMO	PMO	
—I	MMI			PMI	
—HPO ₄		EMP			
(有机酸、苯酚)					
—OCOCH ₃				PMA	
				PMF	
				PMHO	
(有机基)					
—C=O— 				PMAO	
(氮化合物)					
—N— 		EMPTS, ES		PMPIS, PS	TMPIS, TS
—NHCONH ₂		EMU		PMU	
—N— 				PMTA	
—N— 				PMTL	
(硫化物)					
—S— 			PMBT		

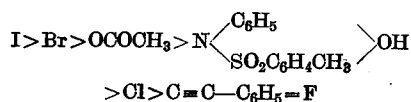
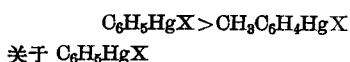


前述的方法因以乙炔化合物作中間体而易于精制。

較复杂的 MMC、PMAC 的制法如下：



化学結構和杀菌作用的关系是(換言之,它对于稻热病菌的关系) $\text{PMI} \geq \text{PMA} > \text{PMPTS} > \text{PMC} > \text{PMF} > \text{PMO} = \text{EMTS} (\text{PMO}: \text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$



它对芝麻叶枯病菌的关系是



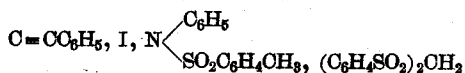
它对于小粒菌核病菌的关系是



它的药害倾向如下：



在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgX}$ 之間很少有下列情况：



$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgX}$ 本身的杀菌力属于最强的一类,但药害較 $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgX}$ 大。

由于 RHg 基在起着作用,所以这些有机汞化

合物的杀菌力很大,但由于所选择之 X 不同,所以化合物的溶解度、离解度、蒸气压、吸着性等的物理、化学性质也就不同,这就影响到在杀菌作用上可能表現出的微妙的差异。

在应用有机汞化合物作土壤杀菌剂时,与其易于解离能有很大的关系。

有机汞杀菌剂的最近动向

如上所述,利用有机汞剂之間的物理、化学或生物学方面性能上的微妙差异,有机汞的适用范围已扩大到除稻热病以外的芝麻叶枯病和小粒菌核病等方面。另外还可加强田间使用时的耐光性、耐雨性。为了进一步降低药害,曾多次采用汞剂的混合配方——这种配方是广泛地使用 PMA 作为主剂的。

在混合制剂中較特殊的有防止稻热病用的抗生物质 Blastocizins 混合剂(商品名),或銅剂、杀虫剂或杀菌剂等能配合成为适用于多种目的的制剂。前者,发挥了 PMA 和抗生物质所具有的长处并弥补了其缺点,这对预防和治病的效果,达到了实用阶段^{[7][8]}。

很早就使用波耳多液对果树进行除害工作。随着高含銅剂的普遍使用后,对于橘树、苹果树等也开始使用銅、汞混合剂。在这个混合剂中,再配上鏈霉素就可預防蔬菜的軟腐病和稻白叶枯病。

有机砷化合物

砷化合物很早就用于农药中,1892年的砷酸鉛(PbHASO_4),1907年的砷酸鈣,先后被认为是具有杀虫作用的药剂。截至目前,这些杀虫剂仍用于防除果木和蔬菜的害虫。

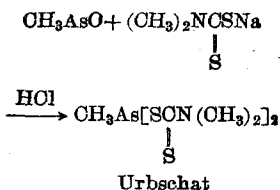
表3列有几种用来防除稻紋枯病的砷化合物。

表3 日本正在使用的有机砷杀菌剂

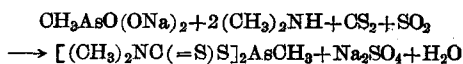
有机砷化合物	性 能
$\text{CH}_3\text{As}[\text{SO}(=\text{S})\text{N}(\text{OH})_2]$ CH_3AsS	融点为 144°C , 白色針状結晶体, 不溶于水而溶于丙酮 融点为 $104 \sim 110^\circ\text{C}$, 白~淡黄色結晶, 不溶于水溶于二硫化碳, 經鼠口服毒性 LD_{50} 180 毫克/公斤, 表皮毒性 LD_{50} 07 毫克/公斤 比 Urbschat (上述) 效力大; 濃度与药效和濃度与药害的差距比較小
$(\text{CH}_3\text{AsO}_2)_3\text{Fe}_2$	杀菌作用近似砷化甲基砷(CH_3AsS), 适合与有机汞剂混合, 可溶于氨絡盐水
$\text{CH}_3\text{As}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ $\text{CH}_3\text{As}[\text{SO}(=\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$	杀菌作用近似砷化甲基砷, 是不溶于水的油状物 渗透性大, 治疗效果优良, 药害比較大, 可溶于氯仿的結晶体
$\text{CH}_3\text{As}[\text{SO}(=\text{S})\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3]_2$	效果及药害均类似 Urbschat

Urbeschat

用拜耳公司首创的杀菌剂 urbeschat (由氧化甲基砷和二甲氨基荒酸作用可制成此药剂^[9]), 二甲氨基荒酸锌 (Z) 和四甲基二硫化秋兰合制剂 (TUZ 姆 (T) 的混剂) 能防除纹枯病、葡萄白腐病等。



河岡氏发表了下列简便制法^[10]:

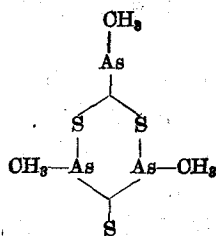


硫化甲基砷 (日本商品名 "Asozin")

根据长澤等^{[11][12]}的研究得知, 用它防除纹枯病有特好的效果。

制法: 在甲基二氯化砷或氧化甲基砷溶液中, 通过硫化氢反应即得^[14]。也可将甲砷酸以硫化氢处理, 使还原和硫化同时进行。

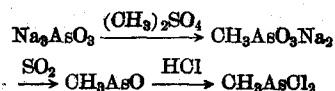
过去认为硫化甲基砷具有 $\text{CH}_3\text{As}=\text{S}$ 的结构^[14]; 最近从分子量测定证明它是三聚体, 碘脱色反应呈阳性, 是 3 价的砷化合物, 偶极矩是 0, 红外綫吸收光谱表明, 它是没有双键的硫, 由此才认为它具有下式的环结构^[16]。



甲砷酸铁盐是硫化甲基砷的改进剂^[16], 适于与有机汞配制混合剂。

甲基砷化合物的制法

上述有机砷杀菌剂的原料是氧化甲基砷和甲基二氯化砷, 后者的制造法如下:^[17-19]



根据最近文献得知^[20], 将元素状的砷和氯甲烷在有铜存在的情况下, 加热到 350°C, 即生成甲基二氯化砷 (80%) 和二甲基-氯化砷 (20%)。

有机砷化合物的化学结构和杀菌作用

永江等^[21]经过室内试验研究后发表了乙烯基-双-氨基荒酸有机砷化合物的杀菌作用, 在防治稻热病菌方面, 芳香族化合物比脂肪族化合物的效果高, 但其作用不及有机汞剂; 在防治纹枯病菌方面, 脂肪族化合物比芳香族化合物的杀菌力强, 而氯乙烯化合物则对两种病菌都有较高的效果 (表 4)。

表 4 乙烯基-双-氨基荒酸有机砷化合物的抗菌力

R	ED ₅₀ (r/cc)	
	稻热病菌	纹枯病菌
CH ₃ —	135	29.7
C ₂ H ₅ —	320	42.7
n-C ₄ H ₉ —	240	30.2
ClCH=CH—	26.5	9.5
C ₆ H ₅ —	24.0	
m-ClC ₆ H ₄ —	27.0	(830)
p-Cl·C ₆ H ₄ —	32.5	265
p-NO ₂ C ₆ H ₄ —	60	>1000
o-Cl-p-NO ₂ -C ₆ H ₃ —	(15.5)	(950)
o-CH ₃ C ₆ H ₄ —	74.5	(1000)
p-CH ₃ C ₆ H ₄ —	220	>1000
o-HO ₂ CC ₆ H ₄ —	50.0	66.5
α-C ₁₀ H ₇ —	200	>1000

瀧田等^[22]研究了 RAsO_3H_2 、 RAsO 、 RAsS 、 RAsS_2 、 $\text{RAs}(\text{SR}')_2$ 等化合物的药效, 证明当 R 是甲基时, 对纹枯病菌的杀菌效果最大。长澤等^{[11][12]}就脂肪族、芳香族、杂环化合物作了广泛的研究, 认为这些化合物与上述有同样的倾向, 即对病菌的选择性少。纹枯病防治方面, 以低级烷基 (特别是甲基) 化合物的杀菌效果最大。他们^[16]还进一步证明甲基砷酸盐在试管中未表明有杀菌效果, 但在田间与硫化甲基砷具有相同程度的杀菌力。

松島等^[23]就 $\text{RAs}[\text{SC}(=\text{S})\text{NR}'_2]_2$ 和 $[\text{R}_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_2\text{As}(\text{R}, \text{R}'=\text{CH}_3-, \text{C}_2\text{H}_5-, \text{C}_6\text{H}_5-)$ 作了研究, 实等^[24]、井出等^[25]就 $\text{RAs}(\text{SR}')_2$ ($\text{R}, \text{R}'=\text{烷基}$) 作了研究, 也认定甲基砷化合物对纹枯病菌的杀菌效果最大 (图 1)。

根据研究得知, 在 $\text{RAs}(\text{SR}')_2$ 上, R' 也影响杀菌作用, R 的碳数为 3~8 时直接杀菌力最大; 但碳数为 11~18 时在植物体上的效果, 特别对防止侵入方面效果最大。盐山等^[26]确定在 CH_3AsR_2 上, R 是 $-\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $-\text{SC}(=\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{SC}(=\text{S})$

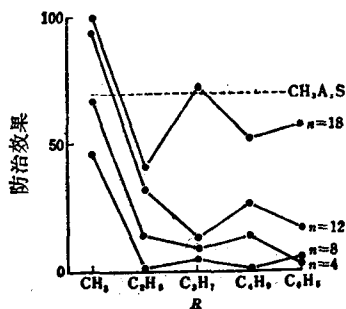


图1 RAs (SCH_{2n+1})₂ 的抗菌力防止
紋枯病菌侵入的效果 As 15 p.p.m.

OCH₂-, -SC(=S)NH- 时, 对
紋枯病防治方面能发挥优异的性能。

有机砷化合物除杂草和杀虫作用

人们很早就知道亚砷酸具有除杂草作用, 后来 Kary 在研究有机砷化合物的除莠力时^[27], 认为二甲砷酸和甲基砷酸二钠盐^[28]是优良的除莠剂, 这些砷化合物被用作非选择性除莠剂。

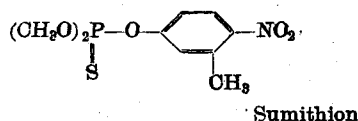
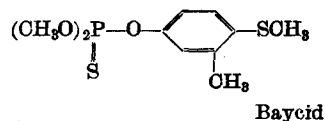


有机磷化合物。

自特普 (TEPP)、1605 (Parathion) 开始被发现以来, 磷杀虫剂有了飞跃的发展。这些化合物对于防除二化螟虫等各种农业害虫起了很大作用。

目前在已被采用和提出的磷化合物中, 大多数为 (RO)₂P(=X)YR' (X, Y 是硫或氧) 所表示的磷

酸(硫代磷酸、二硫代磷酸)酯。关于它的化学作用机理, 已有很多论述^[30~33], 本文不作详细说明。磷酸酯系杀虫剂的毒性经常成问题, 殷切盼望出现低毒性的磷杀虫剂。为了满足这项要求, 在 1961 年出现 Baycid^[34], 又在 1962 年出现 Sumithion^[35], 都已达到实用程度。下式是 Baycid 和 Sumithion 结构式。表 5 是它们和 1605 剂在各种性能上的比较。



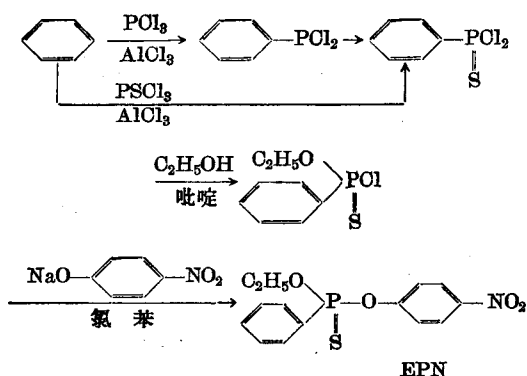
已采用以碳-磷键合的磷酸酯作为杀虫剂, 它的种类比磷酸酯系杀虫剂少, 在日本仅有 EPN、敌百虫 (Dipterex)。在专利文献中虽然提出很多的磷酸酯剂, 但它们之所以很难应用, 是由于其制法比磷酸酯复杂, 成本又高, 且未表现出特殊杀虫作用的特征。

EPN

由杜邦公司 (Du Pont Co.) 发明的杀虫剂, 它的作用大致与 1605 剂相近, 开始用于杀二化螟虫方面, 可广泛地使用于防除稻、果木等的多种害虫, 它的使用量也仅次于 1605 剂, 在杀虫剂应用上占第二位。水解作用比较稳定, 有残效性, 而显示效果稍缓慢, 在作物体内渗透移行性也比 1605 剂为少。可按照下式制造^[36]:

表 5 Baycid、Sumithion、1605 的性能比较

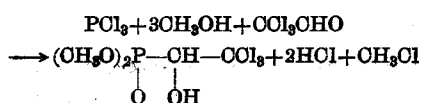
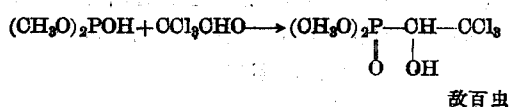
性 质	Baycid	Sumithion	1605
沸 点 (°C/毫米·水银柱)	87/0.01	140~145/0.1 (熔点 0.3)	157~162/0.6 (熔点 6.1)
折光率 (n _D)		1.5528 (50°)	1.5367 (25°)
比 重	1.250	1.3227 (25°)	1.2658 (25°)
蒸气压 (毫米水银柱)	2.15×10 ⁻⁶ (120°)		3.78×10 ⁻⁵ (25°)
稳定性	其稀溶液在 pH8 时稳定, 高浓度也稳定	碱性中稍不稳定, 在 1605 剂和其甲基体之间	碱性中稍不稳定
毒性别	毒药	普通药	剧毒药
致死投药量 (LD ₅₀)			
家蝇: 涂局部法 (r/g)	2.28		1.0
二化螟虫: 同上 (r/g)	1.5	0.5~1.0	1.2~8.5
鼯鼠: 经口食入 (毫克/公斤)	88~250	780~870	5~8
鱼毒临界浓度 (p. p. m.)	1~10	1~2	1~10



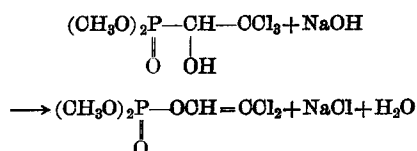
敌百虫

拜耳公司发表的毒性低的杀虫剂^[37]对治二化螟虫有效,但其作用比1605剂速逊。对蝇有特效,除适用于家庭、畜舍等防疫之用外,还可用作防除蔬菜类的害虫,并在稻田(二化螟虫)中作为空中散布用的杀虫剂。

按下式可以合成敌百虫^[37],但最近又有文献发表了不经过二甲亚磷酸的改进制法^{[38][39]}。



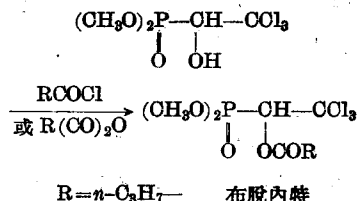
此外,敌百虫在碱性中能转位成敌敌畏(DD VP)^{[32][40]}。



它的杀虫机理也是基于生物体内所生成的敌敌畏,这一点也搞清楚了^[32]。

布脱内特 (Butonate)

为了研究敌百虫酰化体的杀虫作用,发现了布脱内特 (Butonate)^[32]。



它的杀虫力与敌百虫程度相同,但毒性降低至1/7.5。在美国已用于防疫上,日本尚未应用。

表6是EPN、敌百虫、布脱内特的各种性能比较表:

磷酸酯的化学结构和杀虫作用

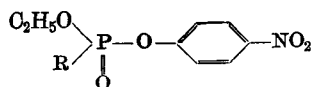
对于磷酸酯的化学结构和杀虫作用的关系,系统研究得比磷酸酯少。Fukuto等曾作过一系列的实验报告,其概略如表7~9、图2~3所示^[32]。

在 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{RP}(=\text{O})(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)$ (R是烷基,下同)上,稳定性($K_{\text{水解}}$)、抗胆碱酯酶作用(K_e)、对家蝇的杀虫力(LD_{50})和化学结构(Taft的极性置换常数 σ^*)等,都具有良好的相关性(表7、

表6 EPN、敌百虫、布脱内特 (Butonate) 的性能比较

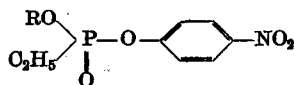
性 质	EPN	敌 百 虫	布 脱 内 特
融 点 ($^{\circ}\text{C}$)	36	78~80	(液体)
折光率 (n_D)	1.2621 (25 $^{\circ}$)		1.4707
比 重	1.268 (25 $^{\circ}$)	1.730 (20 $^{\circ}$)	1.3742
蒸气压 (mm Hg)	0.03 (100 $^{\circ}$)	4×10^{-5}	
水溶度	难 溶	约 10%	
稳定性	比较稳定	碱性中不稳定	碱性中稍不稳定
毒性别	毒 药	剧 毒 药	
致死投药量 (LD_{50})			
家蝇:涂局部法 (r/g)	2.6	6.8	4.5
二化螟虫:同上 (r/g)	0.9	25.5	26.3
鼯鼠:经口食入 (mg/kg)	20	155	1,100
抗胆碱酯酶作用 (I_{50})			
人的血清	1.2×10^{-4}	2.0×10^{-6}	
家蝇脑	3.9×10^{-6}	8.0×10^{-8}	

表7 反应速度常数与毒力的关系



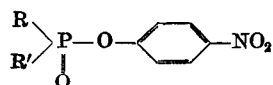
R	K_e (1/克分子/分)	$K_{\text{水蛭}}$ (分 ⁻¹)	家 蝇 $\text{LD}_{50}(\text{r/g})$
CH_3	7.6×10^6	2.42×10^{-3}	1.0
C_2H_5	1.5×10^7	5.06×10^{-4}	1.2
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	1.0×10^7	4.17×10^{-4}	2.0
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	4.0×10^6	4.23×10^{-4}	2.4
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	8.9×10^5	3.62×10^{-4}	12
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	6.9×10^5	3.56×10^{-4}	62
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	1.1×10^5	1.07×10^{-4}	28
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	3.9×10^5	2.34×10^{-4}	9
$i\text{-C}_5\text{H}_{11}$	4.9×10^5	2.45×10^{-4}	7
$i\text{-C}_6\text{H}_{13}$	2.0×10^6	3.62×10^{-4}	40
$t\text{-C}_4\text{H}_9$	6.7	3.2×10^{-6}	>5000
4, 4-Dimethylpentyl	6.6×10^5	3.41×10^{-4}	57
Cyclohexyl	6.1×10^4	3.07×10^{-5}	>500
Phenyl	1.8×10^6	2.64×10^{-3}	2.8
Benzyl	1.9×10^5	7.05×10^{-4}	>500
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	5.9×10^5	7.53×10^{-4}	8.5
OC_2H_5	2.7×10^7	6.14×10^{-5}	1.2

表8 反应速度常数与毒力的关系



R	K_e (1/克分子/分)	$K_{\text{水蛭}}$ (分 ⁻¹)	家 蝇 $\text{LD}_{50}(\text{r/g})$
OH_3	1.3×10^6	1.89×10^{-3}	1.2
C_2H_5	1.5×10^7	1.28×10^{-3}	1.2
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	5.7×10^6	8.78×10^{-4}	1.45
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	1.2×10^7	8.63×10^{-4}	5.35
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	1.3×10^7	8.42×10^{-4}	14.5
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	2.5×10^6	2.11×10^{-4}	120.0
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	2.3×10^6	2.22×10^{-4}	1.5
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	5.4×10^6	7.99×10^{-4}	1.05
$s\text{-C}_4\text{H}_9$	2.5×10^6	2.83×10^{-4}	9.1
$i\text{-C}_6\text{H}_{11}$	4.2×10^6	8.29×10^{-4}	2.15
Neopentyl	2.4×10^6	4.22×10^{-4}	2.0
$(\text{OH}_3)_2\text{CHOH}(\text{OH}_3)\text{---}$	1.6×10^6	1.60×10^{-4}	7.5
$(\text{OH}_3)_2\text{OHCH}_2\text{CH}(\text{OH}_3)\text{---}$	1.6×10^6	1.49×10^{-4}	16.5
$(\text{OH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{---}$	5.4×10^7	9.44×10^{-4}	2.7

表9 反应速度常数与毒力的关系



R	R'	K _e (1/克分子/分)	K _{水解} (分 ⁻¹)	家 蝇 LD ₅₀ (r/g)
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2.8×10 ⁶	1.87×10 ⁻²	3.5
C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	2.1×10 ⁶	1.51×10 ⁻²	3.7
C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	4.3×10 ⁶	3.59×10 ⁻³	6.5
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	7.1×10 ⁶	1.51×10 ⁻²	4.4
C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	1.7×10 ⁴	4.67×10 ⁻⁷	22.0
i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	4.0×10 ⁴	1.03×10 ⁻³	65.0
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	1.4×10 ⁵	1.33×10 ⁻³	500
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	7.9×10 ⁶	6.40×10 ⁻²	17.5
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	1.7×10 ⁴	1.06×10 ⁻¹	>500

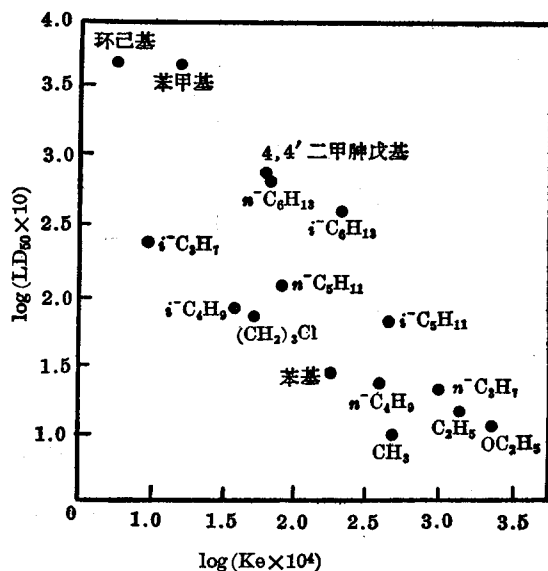


图2 阻害胆碱酯酶常数与对家蝇 LD₅₀ 的关系

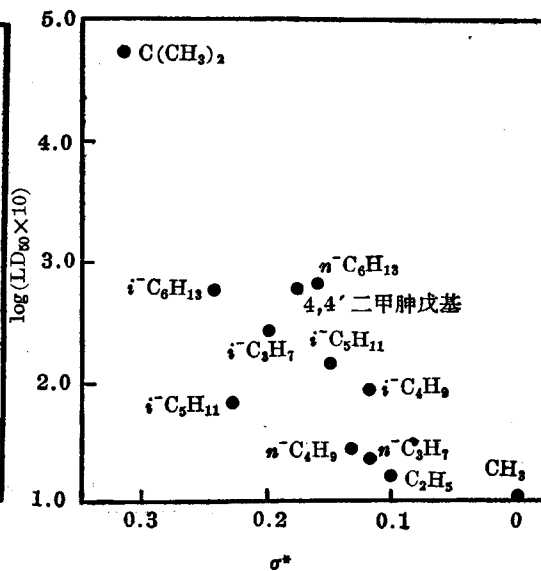
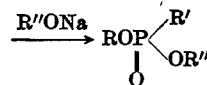
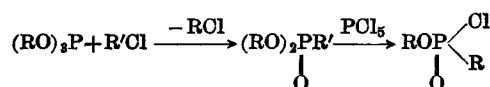


图3 对家蝇 LD₅₀ 与 Taft 的极性置换常数 σ^* 的关系

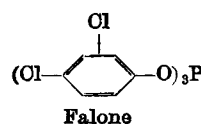
图2、3), 但在 (RO) C₂H₅P(=O)(O-C₆H₄-NO₂) 上, 这些关系就不太适应了(表8, 分枝烷基和正十二烷基等)。RR'P(O)-O-C₆H₄-NO₂ 很不稳定, 它的杀虫作用比上述两个系的磷酸酯低劣得多(表9)。

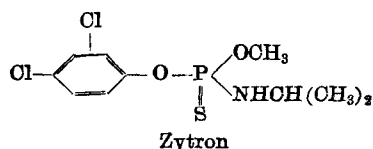
这些磷酸酯按下式由 Arbuzov^{[30][40]} 反应合成, 它的一般制法, 请参照论述^[41]。



磷化合物的除杂草作用

最近 Falone^[42]、Zytron 等用磷化物而不用磷酸酯作除莠剂。





有机锡化合物

在有机金属化合物中，应用有机锡化合物作为

农药的历史最短，最近才达到实用阶段。二丁基锡化合物作为聚乙烯树脂的稳定剂的消费量相当大，但作为农药，都应用三烷基(或三苯基)锡化合物。仅在养鸡等家畜药品用途上的报道过二烷基锡化合物药效。表 10 为几种化合物用作对甜菜(褐斑病)、洋山芋(疫病)、豆类(炭疽病)等的杀菌剂。三丙基锡化合物在防除野稗子等水田杂草方面颇有希望。

表 10 在农药上能用的有机锡化合物

化 合 物	融 点 (°C)	沸 点 (mm Hg)	比 重 折 光 率	用 途
$(C_6H_5)_3SnOCOCH_3$	121~124			杀 菌 剂
$(C_6H_5)_3SnCl$	106	249/13.5	d_4^{20} 1.2678; n_D^{20} 1.4910	杀 菌 剂
$[(n-C_4H_9)_3Sn]_2O$		180/2	d^{20} 1.173	杀 菌 剂
$(n-C_3H_7)_3SnCl$	-23.5	123/13		除 莠 剂

有机锡化合物的杀菌作用

关于有机锡化合物的化学结构和杀菌作用的关系，由 van der Kerk 等^{[46][48]}开始作了有系统的研究。兹将其结论简要叙述如下：

有机锡化合物以 R_nSnX_{4-n} 表示：

(1) R 和 X 相同时， $n=3$ 呈现最大抗菌力(表 11)。

(2) 在呈现最大抗菌力的 R_3SnX 上，R 不变，即使 X 的种类不同，也几乎看不到抗菌力的变动(表 12)。

(3) 在 R_3SnX 上，X 不变，如果 R 是碳数为 2~6 的烷基时，则抗菌力强，而以正丁基能达到最大强度。就是说，三丁基锡化合物对霉菌(丝状菌)较醋酸苯汞具有更强的抗菌力。三苯锡化合物虽比三丁基锡化合物稍差，但尚保有高度抗菌力(表 13)。

由于三烷基锡化合物对一般植物的药害很大，

在适用作物方面就受到限制。因而用为烟雾剂时，主要使用药害较少的三苯基锡化合物。三苯基醋酸锡开始由 Hext 公司以“Brestan”商品名发表，用作烟雾杀菌剂^[47]。

田中^[48]、风野^[49]、津村^[50]、田村等^{[51][52]}都研究了三有机锡化合物的杀菌力，阐明了它的作用机理，并调查了在稻热病防除方面的实用性。由于药害大，除了对特殊作物(甜菜等)外，作为烟雾杀菌剂的实用性很少。津村等^[50]肯定三丙基锡化合物用作除莠剂很有前途。

有机锡化合物除了具有抗霉作用以外，还具有杀细菌作用。除用作农药外，也可应用于造纸(防除粘液菌)、纤维、木材、油漆等的杀菌和防污方面^{[44c][53][54]}。

有机锡化合物的杀虫作用

三烷基锡化合物的杀虫作用是由 Blum 等^[55]发

表 11 乙基锡化合物的抗菌力

试 验 品	阻 止 生 育 最 低 浓 度 (百万分率)			
	<i>Botritis allii</i>	<i>Penicillium italicum</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Rhizopus nigricans</i>
$(C_2H_5)_4Sn$	50	>1,000	100	100
$(C_2H_5)_3SnCl$	0.5	2	0	2
$(C_2H_5)_2SnCl_2$	100	100	500	200
$C_2H_5SnCl_3$	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000
$SnCl_4$	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000

表 12 在 $(C_2H_5)_3SnX$ 上的 X 与抗菌力的关系

試 驗 品	阻 止 生 育 最 低 濃 度 (百万分率)			
	B. allii	P. italicum	A. niger	R. nigricans
$(C_2H_5)_3SnOH$	0.2	5	0.5	0.5
$(C_2H_5)_3SnCN$	2	2	10	2
$(C_2H_5)_3SnOCOC_6H_5$	2	10	5	5
$(C_2H_5)_3SnOOCH_3$	1	2	5	2
$(C_2H_5)_3SnOC_6H_5$	0.5	1	2	1
$(C_2H_5)_3SnOC_6H_4NO_2-p$	0.5	2	2	2
$(C_2H_5)_3SnNHSO_2CH_3$	0.5	5	2	2
$(C_2H_5)_3SnNHSO_2C_6H_4CH_3-p$	1	5	2	5
$o-C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} NSn(C_2H_5)_3$	2	5	1	2
$(C_2H_5)_3SnCl$	0.5	2		
$[(C_2H_5)_3Sn]_2S$	0.2	1		

表 13 · $R_3SnOCOCH_3$ 的 R 与抗菌力的关系

試 驗 品	阻 止 生 育 上 升 的 最 低 濃 度 (百万分率)			
	B. allili	P. italicum	A. niger	R. nigricans
$(\text{CH}_3)_3\text{SnOCOCH}_3$	20	20	200	200
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCOCH}_3$	1	2	5	2
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SnOCOCH}_3$	0.1	0.1	1	1
$(iso\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SnOCOCH}_3$	≤ 0.1	0.1	1	0.5
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOCOCH}_3$	≤ 0.1	≤ 0.1	0.5	0.5
$(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_3\text{SnOCOCH}_3$	1	10	20	100
$(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{SnOCOCH}_3$	> 100	> 100	> 100	> 100
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOCOCH}_3$	2	1	0.5	10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}$	0.1	0.1	0.1	2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$	0.5	0.5	0.5	5

表的。后来他们又研究了多种有机锡化合物的化学结构与杀虫作用的关系^[56]。这种关系与杀菌作用相同，三烷基(或丙烯基)锡化合物的杀虫力最强。对于家蝇的 LD_{50} , $(n-C_4H_9)_3SnCl$ 是 4.6×10^{-10} 克分子/只, $(C_6H_5)_3SnCl$ 是 3.9×10^{-10} 克分子/只。根据小池^[57]以二化螟虫, 田中^[44b]以赤豆象鼻虫进行试验的结果表明, 比目前所使用的杀虫剂低劣得多, 但能同时防除甜菜等病虫害。

有机锡化合物的毒性

有机锡化合物毒性的大小顺序,一般是 $R_3SnX > R_2SnX_2 > R_4Sn > RSnX_3$, 据说以碳数为 2~6 烷基时的毒性最大^[44c]。表 14 为各种毒性的比较。

三烷基(丙烯基)錫化合物一般以格利雅反应或孚兹反应生成四置换錫化合物, 将它与四氯化錫歧化变成三置换錫氧化物, 通过双(三置换錫)氧化物,

表 14 有机锡化合物对小鼠口服急性毒性

試 驗 品	LD ₅₀ (mg/kg)
(CH ₃) ₃ SnOCOCH ₃	9.1(7.0~11.8)
(C ₂ H ₅) ₃ SnOCOCH ₃	4.0(2.9~5.5)
(n-C ₃ H ₇) ₃ SnOCOCH ₃	118.3(98.2~142.4)
(iso-C ₃ H ₇) ₃ SnOCOCH ₃	44.1(36.1~53.9)
(n-C ₄ H ₉) ₃ SnOCOCH ₃	380.2(238.1~607.3)
(n-C ₆ H ₁₃) ₃ SnOCOCH ₃	1,000
(n-C ₈ H ₁₇) ₃ SnOCOCH ₃	>1,000
[(n-C ₄ H ₉) ₃ Sn] ₂ O	約 200
C ₆ H ₅ HgOCOCH ₃	35

可制成各种盐^[44a]。

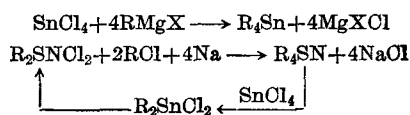
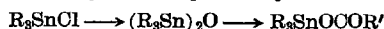
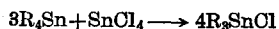


表 15 鼠对有机锡化合物的忌避作用

試 驗 药 剂	濃度 (mg/in ²)	被 害 百 分 比	試 驗 期 間
(C ₄ H ₉) ₃ SnCl	5.0	96%	当 时
(C ₄ H ₉) ₃ SnCl	5.0	56%	一 年 后
(C ₄ H ₉) ₃ SnCl	1.25*	98%	当 时
(C ₄ H ₉) ₃ SnCl	1.25*	90%	一 年 后
(C ₆ H ₅) ₃ SnOCOCH ₃	5.0	84%	当 时
(C ₆ H ₅) ₃ SnOCOCH ₃	5.0	75%	一 年 后

注: *加添聚醋酸乙烯。



以上就四个项目在农药上的最近发展情况略加叙述。此外,有机铅、硼、硅等化合物也有一部分用于农药。希望能在有机金属化合物的范畴中,更进一步地创造出残效长、毒性低而使用安全、且成本低并具有确实效果的新农药。

参 考 文 献

- [1] 小竹:“大有机化学”第18卷,1(1957)。
- [4] K. S. McMahon, K. A. Kobe: Ind. Eng. Chem. 49, 42 (1957)。
- [5] H. クレズ(バイエル): 日特公告昭 35~164。
- [6] Z. Eckstein et al.: Angew. Chem. 72, 37 (1960)。
- [7] 住木, 石井 (抗生物质学术协会): 日特公告昭 35~7846。
- [8] Y. Ishii: Agr. Biol. Chem. 26, 150, 153 (1962)。
- [9] E. Urbach (Bayer): U. S. Pat. 2, 644, 005 (1953)。
- [10] 河岡: 日特公告昭 35~13913。
- [11] 长澤ヲ: 日植病 24, 17 (1959)。
- [12] 长澤ヲ: 日植病 25, 30 (1960)。
- [13] 长澤ヲ (庵原农药): 日特公告昭 36~7050。
- [14] A. Bayer: Ann. 107, 279 (1858)。
- [15] 今宮: 日本农艺化学会关东·东北支部大会讲演要旨 32 (1961)。
- [16] 长澤ヲ: 日植病 26, 78 (1961)。
- [17] A. J. Quick, R. Adams: J. Am. Chem. Soc., 14, 805 (1922)。
- [18] J. F. Norris: Ind. Eng. Chem. 11, 826 (1919)。
- [19] R. H. Uhlinger, R. V. Cook: Ind. Eng. Chem. 11, 105 (1919)。
- [20] Anon.: Nachricht. Chem. Tech. 6, 329 (1958)。
- [21] 永江, 渡边: 九州病虫害研究会报 3, 91 (1957)。
- [22] 滝田ヲ: 日植病 24, 15 (1959)。
- [23] 松島, 斎藤: 农药生产技术 No. 1, 29 (1960)。
- [24] 実ヲ: 农药生产技术 No. 4, 20 (1961)。
- [25] 井出ヲ: 日植病 26, 78 (1961)。
- [26] 盐山ヲ: 日植病 27, 86 (1962)。
- [27] A. S. Crafts: “Chemistry and Mode of Action of Herbicides,” 209, Interscience Publishers, New York (1961)。
- [28] R. G. Mower, J. F. Cornman: N. E. Weed. Control Conf. Proc. 13, 62 (1959)。
- [29] J. D. Early, J. H. Cochran: J. Econ. Entomol. 49, 239 (1956)。
- [30] G. M. Kosolapoff: “Organophosphorus Compounds,” John Wiley & Sons, Inc., New York (1950)。
- [31] R. D. O'Brien: “Toxic Phosphorus Esters,” Academic Press, New York (1960)。
- [32] T. R. Fukuto: Ann. Rev. Entomol., 6, 315 (1961)。
- [33] 山本: 有合化 18, 531 (1960)。
- [34] G. Schrader: Angew. Chem., 73, 331 (1961)。
- [35] Y. Nishizawa et al.: Agr. Biol. Chem., 25, 597 605 (1961)。
- [36] A. Jelinek (du Pont): U. S. Pat. 2, 503, 390 (1950)。
- [37] W. Lorenz (Bayer): 日特公告昭 30~2368。
- [38] G. Friche, R. Pimper (VEB Fettechemie): Germ. Pat. 1, 037, 454 (1958)。
- [39] J. Rosin, J. Haus (Montrose Chem. Co.): U. S. Pat. 2, 899, 456 (1959)。
- [40] F. W. Lichtenthaler: Chem. Rev. 61, 607 (1961)。
- [41] G. M. Kosolapoff: Org. Reactions 6, 273 (1951)。
- [42] A. S. Crafts: “Chemistry and Mode of Action of Herbicides,” 217, Interscience Publishers, New York (1961)。
- [43] Anon.: Chem. Eng. News 40, No. 7. 25 (1962)。
- [44] 总説
- a) G. J. M. van der kerk, J. G. A. Luijten: Angew. Chem. 70, 298 (1958)。
- b) 田中: 植物防疫 15, 457 (1961)。
- c) R. J. Zedler, C. B. Beiter: Soap & Chem. Spec. 38, Mar. 75 (1962)。

(下接第20頁)

农用杀菌剂的毒杀作用机制

E. Somers

緒 言

历来致病的真菌是引起植物发生锈病、霉病以及其他病害的根源。在一定范围内,可以用轮种、休闲以及使用无病种子或抗病品种等办法来减低真菌的危害。但是由于后一种方法的价值受到真菌遗传变异的限制,因而这一方法的有效期限往往很短。控制真菌所引起的病害的最重要方法,是使用化学药剂来保护植株或将受传染的病株拔掉。至于生物控制,不论其前景如何,在目前还不能与立刻见效的化学杀菌剂相媲美。

目前使用的杀菌剂极大部分是凭经验从偶然的观察中发掘出来,或是由商业机构的广泛筛选中找出的。其中最成功的一组杀菌剂二硫代氨基甲酸盐类化合物就是从用作橡胶工业硫化促进剂的化合物中推导出来的。目前对真菌生理和代谢方面的了解还不多,以致不能够从理论上合成杀虫剂那样来合成杀菌剂,因此目前仍大规模的使用着若干最古老的化合物。历史上最早的杀菌剂是以铜和硫磺为基础的,而有机杀菌剂只是从1934年铁史德与威廉士(Tisdale, Williams)对二烷基二硫代氨基甲酸盐的专利开始。表1按年代顺序列出了目前使用的比较重要的农业杀菌剂。这些数据一般都是从荷士法

表1 农业杀菌剂的进展历程

杀 菌 剂		杀菌作用记录者或发现者	日 期
俗 名	化学名称或其制备方法		
硫黄	—	古典作者	公元前
石灰硫黄	硫黄悬浮于氢氧化钙的溶液	福尔赛士(Forsyth)	1803
波尔多液	硫酸铜溶液与氢氧化钙悬浮液的反应产物	米拉得脱	1885
有机汞化合物	—	里姆	1914
“固定的”铜化合物	氧氯化铜,氧化亚铜,盐基性碳酸铜	瓦克公司 ^[26] (A. Wacker Co.); 荷士法尔	1929~32
秋兰姆,福美铁,钐来特	二烷基二硫代氨基甲酸盐	铁史德与威廉士	1934
代森钠,代森锌,代森锰	烷撑双二硫代氨基甲酸盐	大蒙(Diamond),荷羽柏尔格(Heuberger)与荷士法尔	1943
二氯苯醚(Dichlone)	2,3-二氯-1,4-苯醌	荷士德与斐立斯(Ter Horst and Felix)	1943
格雷奥丁(Glyodin)	2-十七(烷)基-2-咪唑啉	维尔曼与麦卡兰(Wellman and Mecallan)	1946
打诺开柏(Dinocap)	2(1-甲基-正庚基)-4,6-二硝基苯丁烯酸酯	斯泼顿格(Sprague)	1949
开普顿(Captan)	N-三氯甲基-4-环己烯-1,2-二甲酰亚胺	开脱尔生(Kittleson)	1952
“达尔林”(“Dyrene”)	2,4-二氯-6-(邻氯苯胺)-均三嗪	华而夫(Wolf),肖尔德与巴德温(Schuldt and Baldwin)	1955
醋酸道(Dodine acetate)	醋酸正十二烷基胍	美国氰胺公司(American Cyanamide Co.)	1956
丁三苯基锡化合物	—	海尔德(Härtel),刻尔克与刘其顿(vander Kerk and Luijten)	1957
达克罗兰(Dichloran)	2,6-二氯-4-硝基苯胺	克拉克,汉姆斯,海吉斯与斯梯文森 ^[9] (Clark, Hams, Higgons and Stevenson)	1960

尔(Horsfall)^[10]与馬丁(Martin)^[80]的工作中摘录来的。

在有机杀菌剂中，二硫代氨基甲酸盐类构成其中最重要的組成部分。一般地讲，有机杀菌剂的作用选择性比較高，主要用于特种作物(如必需有完整外表的高档水果)。可以預期，随着真菌、杀菌剂和寄主植物三者之間的关系日益明确，对某些特定真菌病原体有专效的杀菌剂必将更多地发展起来。

杀菌剂可分为保护性、鏟除性及內吸性三大类。其中最重要的是保护性杀菌剂，它是以液体噴射或粉剂洒布在作物的表面来防止植株組織感染病菌的。这类杀菌剂的价值不仅仅决定于其原有的毒性，而且也由它在植株上的沉积及殘留的性质及程度来决定。关于液剂和粉剂在植株上的附着程度及其耐气候影响的持久性，至今还只是部分地了解，认为与植物表面的物化性能和噴洒剂的配方有关^[83]。鏟除性杀菌剂也是对植株外部起作用，但是，这类杀菌剂必須在寄生的真菌已經在植株組織表面或已進入內部时仍能杀菌，以区别于仅能抑制真菌活动的保护性药剂。內吸性杀菌剂能被植株吸收，并在植株內部移轉，因而可防止真菌入侵，或者使已受感染的地方不致扩大。这类杀菌剂近来研究得很多，但直到目前为止，尚未研究成功。

从理論上讲，杀菌剂不一定只需要直接对真菌

的細胞作用才能达到制菌和杀菌的效果，而毒剂可鈍化植株表面的代謝物质或胞外酶^[69]。但是，所有已知的杀菌剂在只含有极微量胞外物质的介质中都有效。真菌孢子一般都有足够的內儲食物能力，使它們能潜伏过植株感染的初期。因此，杀菌剂直接作用于真菌的細胞，将影响細胞的表面或原生质素內的重要感受部位。杀菌剂必須能渗透到并积聚在活性部位，在那里至少能中断一种生命的活动，产生致命的生化病变。

首先来討論杀菌剂的选择毒性，即，植物——真菌——杀菌剂三者之間的关系，然后討論杀菌剂的毒杀机制，即，真菌——杀菌剂二者之間的关系(包括对一般的及一些比較重要的杀菌剂在內)。

杀菌剂的选择毒性

杀菌剂能成功地应用到植株的表面上，主要是选择毒性問題，也就是在較高等的植株表面或內部使低等植株受抑制或死亡。选择性的范围远比杀虫剂和抗細菌药物低，因后者寄主与寄生者之間的代謝有明显的区别。实际上，杀菌剂的毒杀作用的专一性并不太强，因此，大部分的研究都集中在选择性的机制方面。表2是各种抗生物质的比較效率。

表2 各种抗生物质的近似 LD₅₀ 值

毒 剂 名 称	試驗对象	LD ₅₀ * (每克体重微克数)
阿 妥 品	人	1.4
Botulinum Toxin,	鼠	0.23×10 ⁻⁶
包秋林毒素(一种細菌所分泌的毒素)		
硫代磷酸 0, 0-二乙基-0-对硝基苯基酯	家 蝇	0.9
磷酸 0, 0-二乙基-0-对硝基苯基酯	家 蝇	0.5
2, 4-二氯苯氧基醋酸	番 茄	10
青 霉 素	葡萄球菌属	2
各种杀菌剂	孢 子	85~10,000

* 致死量中率。

根据阿尔貝特^[1](Albert)解釋，选择毒性的原理为：对生命活动过程有选择的干扰和有选择的积聚。选择积聚过程較简单，有如下的部分或全部的含义：有效的輸送到細胞的外壁；有利的渗透机制及适当的貯藏过程。对代謝作用的选择干扰是利用寄生植物与真菌細胞間的比較生化特性来达到使真菌中毒而不危害植物組織的。虽然現在許多流行杀菌剂的非特效性可以說明选择积聚是毒性的主要决定因素，但是，可以預期，未来的进展将从探索真菌

与植株間代謝的差异来获得。这对內吸性杀菌剂的发展特別有关，因为化学毒剂与植株的紧密接触会限制选择积聚的机制。

真菌細胞对杀菌剂的选择积聚作用

从解剖学上讲，植物和真菌最簡單的区别在于