

国外农药进展

南开大学元素有机化学研究所 编译

石油化学工业出版社

国外农药进展

南开大学元素有机化学研究所 编译

石油化学工业出版社

内 容 提 要

全书由杀虫剂、杀菌剂、除草剂及植物生长调节剂等三部分组成。

内容为1966~1972年间国外农药研究进展,对近年出现的主要品种的结构式、理化性质、毒性、合成方法、用途以及化学结构与生物活性的关系等均作了介绍。

可供农药科技工作者及高等院校农药专业师生参考。

本书由刘纶祖、陈其杰、曾强、陈茹玉等四同志执笔,由杨石先同志审阅。

石油化学工业出版社 编

国外农药进展

南开大学元素有机化学研究所 编译

石油化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张 23

字数 541 千字 印数 1—6,200

1976年5月第1版 1976年5月第1次印刷

书号15063·化11 定价 2.35 元

毛主席语录

……凡属我们今天用得着的东西，都应该吸收。但是一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

前 言

石油化学工业出版社为适应国内农药工业的迅速发展和广大从事农药研究和生产工作者的需要,组织南开大学元素有机化学研究所的几位同志编写了《国外农药进展》这本书。

最近几年来,国外发现了数以千计的农药新品种,根据毛主席“洋为中用”的指示和我国的国情,选择了一部分我们认为重要的品种作一个概括的介绍,以供有关农药研究和生产工作者的参考。此外,本书还介绍了一部分化学结构和生物活性关系的研究进展情况,给研究农药合成和农药作用机理的工作者提供一些资料。

由于条件所限,我们未能阅读一些原始文献,大多数资料是第二手的,因此,关于引用的许多书刊很难给以确切的评价,本书内容难免会出现不少错误或观点不够全面的地方,请读者批评指正。

沈阳化工研究院有关同志对本书提出了不少有益的意见,特此谨表衷心的感谢。

南开大学元素有机化学研究所

1973年11月

本书中的略语符号

Me	——	甲基
Et	——	乙基
Pr	——	丙基
Bu	——	丁基
n	——	正
iso	——	异
tert	——	特
ph	——	苯基
LD ₅₀	——	致死中量
LC ₅₀	——	致死中浓度
TLm	——	鱼毒
OMe	——	甲氧基
OEt	——	乙氧基
Sec	——	另

总 目 录

第一部分 杀虫剂

有机磷杀虫剂	1	昆虫性外激素	90
一、有机磷杀虫剂的新品种	2	一、概述	90
二、化学结构与生物活性的关系	22	二、几种主要的能用人工合成的 昆虫性外激素	90
氨基甲酸酯类杀虫剂	39	昆虫化学不育剂	99
一、氨基甲酸酯类杀虫剂的品种	39	一、化学不育剂的分类	99
二、化学结构与生物活性的关系	49	二、化学不育剂的生物效果	103
三、氨基甲酸酯杀虫剂的合成	50	三、新合成的化学不育剂	104
其他类型杀虫剂	59	昆虫驱避剂	109
一、有机氯制剂	59	一、概述	109
二、苯甲酸酯类	60	二、昆虫驱避剂的使用现状	111
三、磺酰胺类	60	三、昆虫驱避剂的新品种	112
四、取代甲脒类	61	四、结束语	116
五、苯并二唑类	64	附录一 防治鼠类的化学药剂	117
六、拟天然产物制剂	65	一、杀鼠剂	117
昆虫内激素	70	二、驱鼠剂	122
一、昆虫内激素的主要种类及用作 杀虫剂的根据	70	三、鼠类化学不育剂	124
二、保幼激素及其类似物	71	附录二 增效剂	127
三、蜕皮激素及其类似物	82	一、概述	127
四、脑激素及其类似物	88	二、近年来国外有关增效剂的研究	130

第二部分 杀 菌 剂

一、引言	141	附录 杀线虫剂	268
二、保护性杀菌剂	142	一、引言	268
三、内吸性杀菌剂	162	二、近年来广泛应用的及尚在进行 研究的新杀线虫剂	268
四、生物来源杀菌剂	249		
五、杀菌剂使用中的几个问题	260		

第三部分 除草剂和植物生长调节剂

除草剂	281	植物生长调节剂	328
一、引言	281	一、引言	328
二、各类除草剂	281	二、各类植物生长调节剂	329
三、除草剂的化学结构与生物 活性的关系	319	三、结束语	354

第一部分 目 录

杀 虫 剂

有机磷杀虫剂	1	酸酯类型	35
一、有机磷杀虫剂的新品种	2	(九) 苯并咪唑基磷酸酯类型	35
(一) 有机磷杂环酯类	2	(十) 噁二唑及噁唑磷酸酯类型	36
1. 噻嘧啉类 (2) 2. 嘧啉类 (3) 3. 异噁唑类 (4) 4. 邻苯二甲酰亚胺类 (5) 5. 二噻茂亚胺类 (5) 6. 吡嗪类 (6) 7. 哒嗪酮类 (6) 8. 乙烯脲类 (6) 9. 噻唑类 (6) 10. 异噻唑类 (7) 11. 吡啉类 (7) 12. 噻吩类 (7) 13. 三唑咪类 (8)		氨基甲酸酯类杀虫剂	39
(二) 取代苯基磷 (膦) 酸酯类	9	一、氨基甲酸酯类杀虫剂的品种	39
1. 2,5-二氯-4-碘苯基类 (9) 2. 2,5-二氯-4-溴苯基类 (9) 3. 苯基类 (10) 4. 甲硫苯基类 (10) 5. 对氯苯基类 (11) 6. 苯基磺酰胺类 (11)		(一) N-二甲氨基甲酸酯	39
(三) 脂肪基磷酸酯类	11	(二) 取代苯酚类一甲氨基甲酸酯	39
1. 乙酸酯类 (11) 2. 乙酰胺类 (12) 3. 氯甲基类 (12) 4. 硫醚类 (13)		(三) N-甲基氨基甲酸酯	39
(四) 乙烯基磷酸酯类	13	二、化学结构与生物活性的关系	49
(五) 磷酸酯类	16	(一) 取代苯酚类一甲氨基甲酸酯	49
(六) 磷酰胺类	16	(二) 氨基甲酸酯	50
(七) 磷酸混合酯类	18	三、氨基甲酸酯杀虫剂的合成	50
(八) 含磷杂环类	18	(一) 氯甲酸酯法	50
(九) 氨基甲酸酯-磷酸酯混合型杀虫剂	19	(二) 氨基甲酰氯法	51
二、化学结构与生物活性的关系	22	(三) 异氰酸酯法	52
(一) 对硫磷类型	22	(四) 其他方法	54
(二) 乙烯基磷酸酯类型	27	其他类型杀虫剂	59
(三) 磷酰胺类型	28	一、有机氯制剂	59
(四) 邻苯二甲酰亚胺甲基二硫代 (或硫赶) 磷酸酯类型	29	(一) 滴滴涕的代用品	59
(五) O-烷基-S-芳基烷基二硫代膦酸酯类型	29	(二) GS-19851 (或 Fenisobromolate, Acarol, Neoron)	59
(六) O,O-二烷基-S-芳基硫赶磷酸酯类型	31	二、苯甲酸酯类	60
(七) 苯并二氧杂磷类型	34	(一) ETHO、ETHN 剂	60
(八) O,O-二烷基-S-(N-烷氧羰基氨基甲酰甲基) 二硫代磷		(二) Citrazon	60
		三、磺酰胺类	60
		四、取代甲脒类	61
		(一) Chlorophenamidine (Spanon, Galecron, C-8514)	61
		(二) Spanon 类似物	62
		(三) Azaform	63
		五、苯并二唑类	64
		(一) Fenazaflor (NC5016)	64
		(二) 硝基吡啶类	65
		六、拟天然产物制剂	65
		(一) Padan (或 Cartap)	65
		(二) 合成除虫菊酯类	66
		昆虫内激素	70
		一、昆虫内激素的主要种类及用作	

杀虫剂的根据.....70	(八) 乙酰胺类106
(一) 脑激素 (B. H.)70	(九) 磷酸酯类107
(二) 蜕皮激素 (M. H.)70	(十) 缩二硫脲类107
(三) 保幼激素 (J. H.)70	(十一) 苯并咪唑类107
二、保幼激素及其类似物.....71	(十二) 其他107
三、蜕皮激素及其类似物.....82	昆虫驱避剂109
四、脑激素及其类似物.....88	一、概述109
昆虫性外激素.....90	二、昆虫驱避剂的使用现状111
一、概述.....90	三、昆虫驱避剂的新品种112
二、几种主要的能用人工合成的昆虫性	四、结束语116
外激素.....90	附录一 防治鼠类的化学药剂117
(一) 红铃虫的性外激素.....90	一、杀鼠剂117
(二) 舞毒蛾的性外激素.....91	(一) 香豆素类118
(三) 白菜切根虫的性外激素.....93	(二) 茚满二酮类118
(四) 大豆切根虫的性外激素.....94	(三) 磷(麟) 酸酯类119
(五) 棉铃蚜的性外激素.....95	(四) 氟乙酰胺类120
(六) 秋粘虫的性外激素.....96	(五) 有机硅化合物120
(七) 南方粘虫的性外激素.....97	(六) 吡啶类121
(八) 赤条卷叶蛾的性外激素.....97	(七) 苯并咪唑类121
(九) 茶小卷叶蛾的性外激素.....97	二、驱鼠剂122
昆虫化学不育剂.....99	(一) 放线菌酮122
一、化学不育剂的分类.....99	(二) 有机锡化合物122
(一) 烃化剂.....99	(三) 二硫代氨基甲酸酯类122
(二) 抗代谢剂.....99	(四) 二硫代缩二脲类123
(三) 杂类制剂.....99	(五) 异硫脲类123
二、化学不育剂的生物效果103	(六) 苄基硫醇类123
(一) 家蝇103	(七) 其他类型124
(二) 墨西哥果蝇103	三、鼠类化学不育剂124
(三) 甘蓝种蝇103	附录二 增效剂127
(四) 红铃虫103	一、概述127
(五) 棉铃蚜104	二、近年来国外有关增效剂的研究130
三、新合成的化学不育剂104	(一) 胡椒基增效剂130
(一) 咪唑啉酮类104	(二) 非杀虫剂的氨基甲酸酯对氨基
(二) 苯并异噻唑类104	甲酸酯类杀虫剂及有机磷杀虫剂
(三) 磷酸酯类105	的增效作用133
(四) 均三氮苯类105	(三) 丙炔醚类增效剂134
(五) 硼酸酯类106	(四) 对有机磷杀虫剂马拉松和1605
(六) 亚磷酸酯类106	具有抗性的害虫增效作用的研究
(七) 硫代氨基甲酸酯类106	136

杀 虫 剂

有 机 磷 杀 虫 剂

有机磷化合物，在杀虫剂领域中，一直占有很重要的地位。尤其近几年来六六六、滴滴涕等被限用后，有机磷剂就更加受到人们的重视。

有机磷化合物在生物体内，一般或迟或早为酶所分解，最后成为磷酸，不但无毒，而且是生物体所需要的。另一方面不少有机磷制剂具有内吸作用，即被生物吸入体内并传导到整体，能全面地抵抗有害物的袭击。再则由于磷有机化合物的结构可以进行很多变化，从而可以设计出许多结构不同的化合物进行广泛的生物筛选。由于这些特点，有机磷杀虫剂从四十年代开始，直到现在一直得到很快的发展。

过去出现于市场的有机磷杀虫剂大多属于高效高毒品种，虽然在防治害虫上发挥了很大作用，但在生产和使用时毕竟很不安全，尤其近几年公害问题日趋严重，农药的毒性和残毒也引起各国的注意，从而对一些剧毒品种采取了限制使用或淘汰措施，对一些尚不能取代的高效高毒品种，在使用剂型及施用药械上有了许多改进，以确保安全用药，使人畜免遭伤亡。另一方面对过去合成出来的一些毒性较低的有机磷药剂进行广泛的筛选，以便找到新的用途。

在合成新品种的研究中，各国也是在努力寻找高效低毒的新药剂。虽然目前还没有一个完整的理论作指导有目的进行合成，但在大量工作的基础上近几年已有不少比较理想的新品种出现。从一些国外报导中，我们可以看到：

(一) 有机磷杂环酯类化合物已引起人们的重视，近来在这一领域中做了很多工作。一般来讲这类制剂毒性低，而且具有广谱的生物活性，如英国ICI公司的 Pirimiphos-methyl，日本三共公司的 Karphos 等等。这类化合物的制造比较复杂，但随着合成方法的不断发展，可以期待会有更多的这类新品种投产。

(二) 一些结构简单，合成方便的新药也陆续出现，如 Monitor Chlormephos 等。这些化合物结构很新颖，不同于一般类型，但却有很高的药效。从中我们可以得到一个启示，就是在设计一个化合物结构时，并非越复杂其药效越高，而是要在他人工作和个人实践的基础上善于总结，找出一些规律性，有针对性地合成一些原料易得，工艺简单高效低毒的新品种

(三) 磷碳键化合物近来已有不少品种商品化，如 Phosvel、Dyfonate 等。这类药剂一般具有残效长、杀虫谱广的特点，而且具有很强的触杀作用。虽然制造方法比磷氧键化合物复杂一些，但也并不十分繁琐，况且目前已有成熟的工艺路线，所以这一类型杀虫剂将会有新的发展。

(四) 从已有的高效高毒品种，用改变某些基团降低毒性的办法，合成出高效低毒的新药。这方面正在进行广泛的探索。如 Monitor 进行乙酰化后，毒性降低很多，而药效仍

很突出。

以下将近几年(1966~1972)国外报导的比较好的品种作一简略介绍。

一、有机磷杀虫剂的新品种

(一) 有机磷杂环酯类

根据杂环种类分类。

1. 噻噁啉类

1967年瑞士 Sandoz 公司^[1]合成了一系列磷酸及硫代磷酸噻噁啉酯(见表1), 通式为,

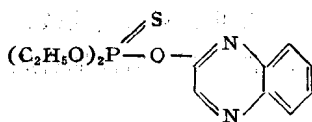


表 1

Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	熔点(°C)	沸点(°C) (毫米汞柱)
S	OEt	OEt	H	H	31	
S	OMe	OMe	H	H	50~51	
S	OEt	OEt	OH	H	油	
S	OEt	OEt	Me	H		110°C/3 × 10 ⁻⁴
S	OEt	OEt	CO ₂ Et	H	43~44	
S	OEt	OEt	H	6或7-Cl	66~67	
S	OEt	OEt	H	6,7-Me ₂	44~45	
S	OEt	NMe ₂	H	H		106°C/3 × 10 ⁻⁴
O	OEt	NMe ₂	H	H	油	
S	NMe ₂	NMe ₂	H	H	77~78	
S	OMe	OMe	H	6或7-Cl	100	
S	OMe	OMe	Me	H	油	

这些化合物具有高效杀虫、杀螨和杀线虫活性, 并且对温血动物毒性比较低。

1969年西德Bayer公司介绍了^[2,3,4]O,O-二乙基-O-2-噻噁啉硫代磷酸酯的制法和性能以Bayrusil命名进行了商品化生产。

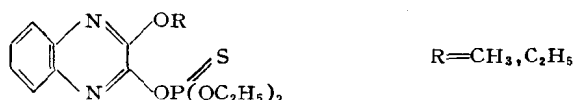


此药剂为白色晶状固体, 熔点35~36°C, 无挥发性, 120°C时分解, 能迅速被酸分解, 对碱比较稳定。是一个触杀性和胃毒性药剂。在0.025~0.05%浓度能有效防治蔬菜上的菜蛾、水稻上的稻螟和叶蝉。并且对夜蛾、菜蝇叶蛾、柑桔介壳虫、棉花及落叶性果树上的红蜘蛛、棉铃虫、苹果蠹蛾及其他果树害虫等有特效。

雄鼠口服 LD₅₀ 为66毫克/公斤, 雌鼠为74.5毫克/公斤, 大鼠表皮 LD₅₀ 约290毫克/公斤。

剂型为25%乳油、5%颗粒剂。

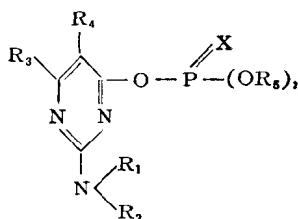
1972年美国Cyanamid公司^[5]制备了两个噻啉类硫代磷酸酯杀虫剂。



当 $R = \text{CH}_3$ 时，在0.01%浓度能有效地防治豆蚜、南方粘虫、红蜘蛛、杂拟谷盗。还是一个有效的驱虫药剂。

2. 噻啉类

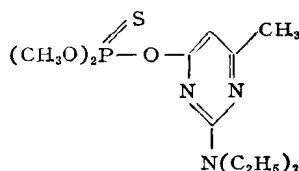
英国ICI公司从1966年以来试制了一系列磷酸（或硫代磷酸）取代噻啉酯类化合物，具有杀虫、杀菌活性^[6]。通式为：



这个公司在一篇报导中^[7]提到这类化合物以500ppm浓度能控制九类真菌病，0.1%浓度能杀死十种害虫和害螨。

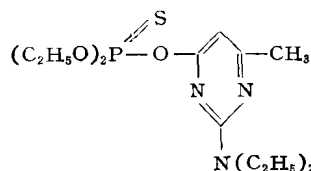
经过几年的研究已有两个制剂在试验推广之中。

一个是O,O-二甲基-2-二乙氨基-6-甲基-4-噻啉硫代磷酸酯。结构式为：



商品名为Actellic或Pirimiphos-methyl，是一个广谱性杀虫剂，可用于作物，储藏谷物与公共卫生上。毒性很低，雌鼠口服 LD_{50} 为2,250毫克/公斤。10ppm能完全杀死埃及伊蚊；125ppm在2~3天内完全杀死豆蚜和棉红椿蛾、小菜蛾、谷蛾、芥菜蚜等。1,000ppm在三天内能完全杀死棉红蜘蛛及卵，在一天内杀死家蝇；0.1%浓度在24小时内能完全杀死蚊子^[8,9,10]。

另一个是O,O-二乙基-2-二乙氨基-6-甲基-4-噻啉硫代磷酸酯^[11]。结构式为：



商品名为Primicid或Pirimiphos-ethyl。具有杀虫、杀菌活性。关于杀虫方面，0.1%溶液在二天之内可以消灭水中的疟蚊孑孓，宽豆上的绿色蚜虫达90%以上；在三天之内容灭红蜘蛛及卵，棉红椿蛾和谷蛾；在二天之内完全控制豆蚜、芥菜蚜、小菜蛾；于一天之内消灭家蝇。

关于杀菌方面，用500ppm在十天之内可完全控制黄瓜的白粉病、小麦的锈病、葡萄

的霜霉病。

Primicid还具有防治土壤害虫的活性^[12]，是很好的拌种剂。在防治洋葱蝇、小麦球根蝇、水稻蚊鼻虫、菜豆种蝇等有很好的效果。

通过试验，Primicid在土壤里不移动，故能确保水道不受污染，而且在植物和土壤中能分解成无毒物，因而无累积毒性。

Primicid毒性比较低，大鼠急性口服LD₅₀为140~200毫克/公斤，大鼠经皮LD₅₀为1,000~2,000毫克/公斤。

3. 异噁唑类

1967年日本三共公司^[13]报导了一系列异噁唑磷酸酯类新型杀虫剂（见表2），通式为：

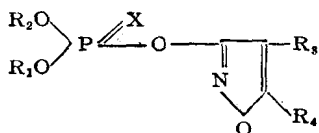
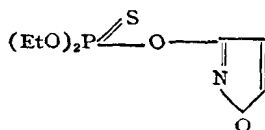


表 2

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X
Et	Et	H	H	S	Et	Et	H	Ph	S
Et	Et	H	Me	O	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
Et	Et	H	Me	S	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
Me	Me	H	Me	S					

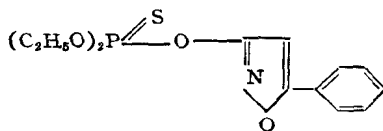
当R₁=R₂=Et, R₃=R₄=HX=S时，即



溶于丙酮中，以0.001%浓度喷在家蝇和德国蜚蠊上能100%杀死。

1972年日本三共公司^[14,15]试制了一种新型有机磷杀虫剂，商品名为 Karpfos。

化学名称为O,O-二乙基-O-(5-苯基-3-异噁唑基)硫代磷酸酯。



原药为微黄色液体，沸点160℃/0.15毫米汞柱，在水中难溶，能溶于有机溶剂，在碱中不稳定。

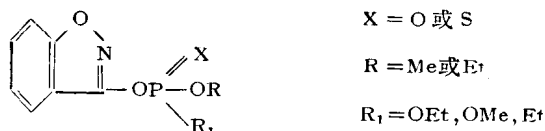
剂型为50%乳油。

Karpfos 为防治柑桔害虫和水稻害虫的杀虫剂。用1,000~1,500倍液喷洒防治矢尖介、角盘介，用1,000倍液喷洒防治梨圆介、粉介类。对稻螟也有很好的防治效果，残效比杀螟松长1.5~2倍。

原药对鼠口服LD₅₀为112毫克/公斤，经皮LD₅₀>450毫克/公斤。

对鲤鱼48小时后Tlm为2.13ppm。

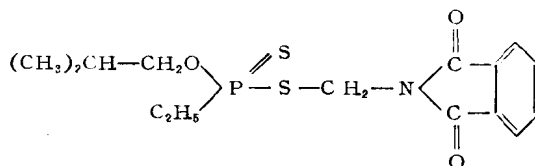
1972年Bayer公司^[22]制备了苯并异噁唑基磷酸酯、硫代磷酸酯、硫代膦酸酯。通式为:



通常使用0.004%浓度,一天后能100%杀死小菜蛾、地中海实蝇、蓼拟网蝽等。

4. 邻苯二甲酰亚胺类

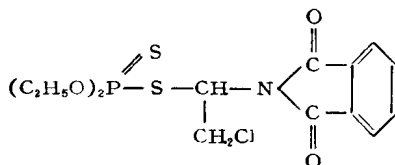
1967年美国Stauffer化学公司^[16]报导了他们所合成的新杀虫、杀螨剂N-4543。



为白色晶状固体,熔点58~60℃,沸点127℃/1毫米汞柱,为非内吸性杀虫、杀螨剂,对许多经济作物上的重要害虫、害螨则有很强的毒杀作用。

雄大鼠口服 LD₅₀为75毫克/公斤,雌大鼠口服 LD₅₀为23毫克/公斤,雄小鼠 LD₅₀316毫克/公斤,雌小鼠 LD₅₀430毫克/公斤。兔表皮 LD₅₀121毫克/公斤。

美国哈库利促(ハーキュリーズ)公司^[17]试制了一种PMP杀虫剂的类似物,称作Torak。



为白色结晶体,熔点67~69℃。

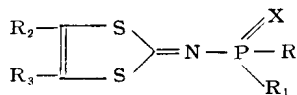
1972年Torak在日本注册,主要是作为柑桔杀虫剂。柑桔螨用1,000~1,200倍液,柑桔锈螨用1,000倍液,矢尖介的第一代若令幼虫用800倍液进行喷洒防治。

Torak主要防治柑桔螨,而柑桔锈螨发生初期,矢尖介第一代若令幼虫期能同时兼治。但柑桔锈螨后期发生,矢尖介第二代幼虫及发生猖獗时,不能使用Torak,是为确保安全使用,防止超过残留允许量。

雄小鼠口服LD₅₀65毫克/公斤(99毫克/公斤),对鲤鱼48小时后TIm为4ppm以上。剂型为40%乳油。

5. 二噻茂亚胺类

1968年美国Cyanamid公司^[18]制出2-亚胺-1,3-二噻茂基磷酸酯。

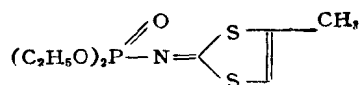


R和R₁(可以相同或不相同)为低烷基、烷氧基、烷硫基、芳基或胺基。

R₂和R₃(相同或不同)为氢、低烷基、苯基。X = O 或 S。

这类化合物是有效的杀虫剂、杀螨剂、杀线虫剂、除草剂,并且有内吸活性。

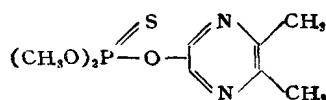
例如:



0.01%浓度能完全杀死南方粘虫；0.001%浓度能完全杀死豆蚜；1%的粉剂能100%杀死杂拟谷盗和德国蜚蠊；乳剂使用100ppm或10ppm对棉红蜘蛛有100%的内吸活性。

6. 吡嗪类

1970年美国Cyanamid公司^[19]制备了O,O-二甲基-O-(5,6-二甲基-2-吡嗪基)硫代磷酸酯。

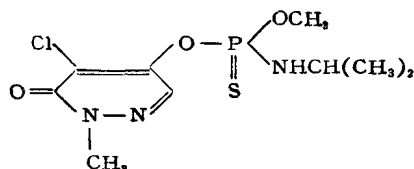


在10%丙酮，0.2%Alrodyne315，89.5%的水中含这个制剂10ppm进行喷洒，对蚊子、螨类、虱子、棉花和苜蓿的寄生虫、线虫等死亡率将近100%。

对哺乳动物LD₅₀为123毫克/公斤。

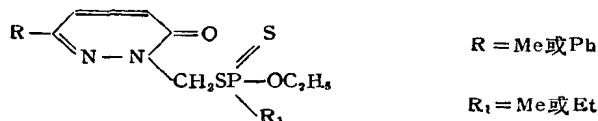
7. 哒嗪酮类

1969年捷克^[20]制成六个含有哒嗪酮基有机磷杀虫、杀螨剂，其中以VuAgT-92最好。结构为：



这个化合物的杀虫、杀螨效率比马拉硫磷要高，但不如三硫磷。对于多种温室和田间蔬菜果木之螨做了广泛的试验，并对植物无药害，一般剂量浓度为0.05~0.5%有效成分。

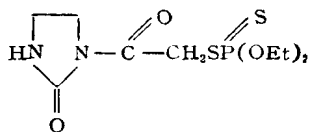
1971年西德Bayer公司^[21]制取了哒嗪酮基二硫代磷酸酯。



使用0.1~0.001%浓度在24小时能100%杀死害虫和害螨。

8. 乙烯脲类

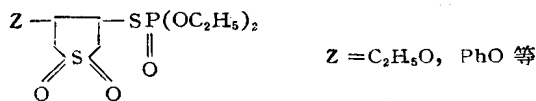
1971年美国联合化学公司^[23]制备了O,O-二乙基乙酰乙烯脲基二硫代磷酸酯杀虫剂。



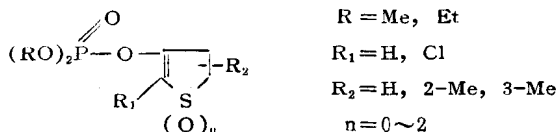
100加仑含0.5两该化合物进行喷洒能100%杀死墨西哥豆瓢蚬幼虫和豆蚜成虫。

9. 噻唑类

1972年Bayer公司^[24]制备了噻唑基磷酸酯、硫代磷酸酯和硫代膦酸酯。



1972年 Chevron 公司⁽³⁰⁾研制了一系列二氢噻吩磷酸酯杀虫剂, 通式:



例如, O,O-二甲基 O-二氢噻吩基磷酸酯在触杀试验中, 在24小时, 以在不同浓度下可100%杀死以下害虫:

德国蜚蠊 100ppm; 棉蚜 30ppm; 棉红蜘蛛 100ppm。

在内吸试验中, 以不同浓度使下列害虫死亡率达98.5%以上:

棉蚜 500ppm; 棉红蜘蛛 500ppm。

13. 三唑啉类

1968年 Farbwerke Hoechst 公司⁽³¹⁾合成了 3-三唑啉基磷酸酯(见表3)。

通式为:

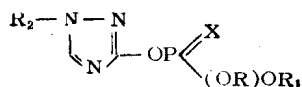


表 3

R	R ₁	R ₂	X	R	R ₁	R ₂	X
Et	Et	Ph	S	Me	Me	Ph	S
Et	Et	Ph	O	Et	Et	4-ClC ₆ H ₄	S
Et	Et	3-ClC ₆ H ₄	S				

这类化合物为触杀及胃毒性杀虫剂, 对草食和吸汁的节足动物及对有机磷产生抗性的节足动物能有效地控制。由于对温血动物毒性低, 因而又能防治动物体内的寄生虫。

可以防治的害虫有: 榆红蜘蛛、家蝇、刺舌蝇、蜱类、粉介、豆蚜。

1969年 Bayer公司⁽³²⁾合成了一系列二硫代磷酸(或膦酸)三唑啉衍生物作为杀虫、杀螨药剂(见表4)。

通式为:

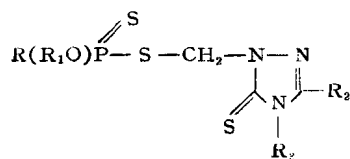


表 4

R	R ₁	R ₂	R ₃	熔点(°C)	R	R ₁	R ₂	R ₃	熔点(°C)
Et	Et	H	Me	56	(III)EtO	Et	H	Ph	84
MeO	Me	Me	Me	113	(IV)MeO	Me	H	Ph	61
EtO	Et	Me	Me	77	(V)MeO	Me	H	Me	—
Et	Et	Me	Me	75	(VI)EtO	Et	H	Me	—
(II)MeO	Me	H	4-ClC ₆ H ₄	91					