

有机杀虫剂杀菌剂与除莠剂
论 文 集

中国工业出版社

有机杀虫剂杀菌剂与除莠剂 論文集

[苏] H.H. 麦利尼科夫审校

林則楷 王堯譯

王大翹 柏再蘇 校

中国工业出版社

本书是根据苏联肥料与农药研究院（НИИУФ）第158卷論文集譯出的。本书收集了有关杀虫剂、种子拌种剂、除莠剂和脱叶剂的合成与研究的論文及一些对某些制剂的高效使用方法及其性能方面的研究論文。

本书內的論文按制剂的用途分为三部分：第一部分是有机杀虫剂、杀螨剂及其使用型式；第二部分是关于除莠剂的性能和制取的研究論文；第三部分是新型拌种剂的研究报告。此外，本书列出了对400余种有机化合物的杀虫性能与杀菌性能的試驗結果比較表。

本书对从事农药研究、生产的技术人員及植保工作人員很有参考价值。

Проф. Н. Н. Мелников
ОРГАНИЧЕСКИЕ
ИНСЕКТОФУНГИЦИДЫ
И ГЕРБИЦИДЫ
ГОСХИМИЗДАТ МОСКВА · 1958

* * *
有机杀虫剂杀菌剂与除莠剂論文集

林則楷 王 塔譯
王大翔 柏再苏校

*
化学工业部图书編輯室編輯 (北京安捷門外和平北裏四号樓)

中国工业出版社出版 (北京後海園路10号)

(北京市书刊出版事業許可證書字第310号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

*
开本850×1168 1/32·印张11 1/4·字数302,000

1963年10月北京第一版 1963年10月北京第一次印刷

印数0001—2,030·定价(10-7)2.00元

*
统一书号: 15165·2362(化工-195)

序　　言

在本书中收集了有关杀虫剂、拌种剂、除莠剂和脱叶剂的合成与研究的論文，也收集了一些对某些制剂的高效使用方法及其性能方面的研究論文。除了对于已經在生产实践中应用的制剂的性能、制取方法和作用方式等作了論述之外，本书內的某些論文还論述了目前在文献中尙未見过記載的新制剂。总之，本书內所蒐集的材料，对于在田間使用杀虫剂的农业工作者來說，是有益的。

本书中化学工艺部分的資料，对有关化学工业工作者亦有裨益。

本书所收入的論文有苏联肥料与农药研究院（НИУИФ）的研究报告，也有其他科学硏究机关的研究报告。例如，“六氯环己烷与某些不飽和化合物的相互作用”一文，便是苏联肥料与农药研究院和苏联科学院有机化学研究所共同硏究的，“双三氯乙醛代脲”、“2,4-D 丁酯和异丙酯”、“除莠剂——三氯苯基氨基甲酸异丙酯”和“四氯苯氧基乙酸”等四篇論文是由苏联肥料与杀虫灭菌剂研究院和以 K. A. 齐姆良捷夫（Тимирязев）命名的苏联科学院植物生理研究所的共同研究成果。

本书內的論文按制剂的用途分为三部分。第一部分是有机杀虫剂、杀螨剂及其使用型式。对于在农业中日益得到广泛应用的內吸杀虫剂給予了特別重視。第二部分是关于除莠剂的性能和制取的研究論文，这些除莠剂均或多或少地已在苏联农业中得到应用。在这一部分中还論述了某些有希望用作高效脱叶剂的合成制剂，并对它們的作用机理提出了新的假設。第三部分是新型拌种剂的研究報告。书中的所有論文均是在1956年以前完成的。

此外，本书列出了对近 400 余种有机化合物的杀虫性能与灭

菌性能的試驗結果比較表，这些化合物是由各个試驗室合成的。

书內所发表的論文必将有助于新型杀虫剂、除莠剂和拌种剂
在苏联农业中的进一步应用。

目 录

序言

I. 杀虫剂与杀螨剂

- 1059 及其类似物与同系物 *Н.Н. Мельников, Я.А. Манделльбаум* (9)
- 1059型化合物的接触和植物內吸杀虫性 *П.В. Попов, И.П. Бочарова, Н.С. Украинец, А.С. Седых* (16)
- 內吸杀虫剂——乙酰脲 *И.Д. Владимира, Н.Н. Мельников* (27)
- 乙酰脲和甲胺基甲酸乙酯制剂的內吸杀虫性 *Е.А. Покровский, А.С. Седых* (32)
- 有机磷杀虫剂——甲乙基1605 *Н.Н. Мельников, Я.А. Манделльбаум* (39)
- 甲乙基1605的杀虫性能和杀螨性能 *П.В. Попов, И.П. Бочарова, Н.С. Украинец* (42)
- 二硫代磷酸混合酯的合成 *И.Л. Владимира, Н.Н. Мельников* (46)
- 硫代磷酸酰胺和酰肼类的內吸杀虫剂 *А.Г. Зенкевич, Н.Н. Мельников, Е.А. Покровский, А.С. Седых* (55)
- 1605 生产污水的消毒 *Н.Н. Мельников, Я.А. Манделльбаум, Е.И. Свенчиков, З.М. Баканова* (65)
- 噴霧和撒粉后残余二乙基-4-硝基苯基硫代磷酸酯的分解 *П.В. Попов, Ю.С. Холькин* (69)

- 二乙基-4-硝基苯基硫代磷酸酯 (1605) 对温血动物机体
的渗透 *К.А. Гар, Н.А. Сазонова, В.И. Чернецов*
..... (73)
- 二甲基-4-硝基苯基硫代磷酸酯 (甲基1605) 在植物体内
的渗透和分解 *Ю.Н. Фадеев, К.А. Гар* (82)
- 二甲基-4-硝基苯基硫代磷酸酯 (甲基1605) 对豚鼠机体
的渗透及排洩 *К.А. Гар, Н.А. Сазонова,
Ю.Н. Фадеев, И.Д. Владимирова, З.З. Голубева*
..... (96)
- 1605和甲基1605粉剂及溶液的毒性比較 *П.В. Попов*
..... (109)
- 某些含有杂环基的氨基甲酸酯和硫代磷酸酯的合成
*Н.Н. Мельников, К.Д. Швецова-Шиловская,
А.Ф. Грапов* (112)
- 二烷基氯硫代磷酸酯的合成 *Н.Н. Мельников,
Я.А. Мандельбаум, В.И. Ломакина, З.М. Баканова*
..... (122)
- 在吡啶盐酸盐的存在下二烷基氯硫代磷酸酯与对-硝基酚的反应
З.М. Баканова, Я.А. Мандельбаум, Н.Н. Мельников
..... (125)
- 几种磷酸和硫代磷酸混合酯类的杀虫性能 *П.В. Попов,
Н.С. Украинец* (128)
- 某些有机磷化合物对纖毛虫的毒性 *П.В. Попов*
..... (133)
- 內吸剂——焦磷酸八甲基四酰胺 *Е.А. Покровский*
..... (136)
- 以螢光使有机磷杀虫剂在紙上色譜中显示斑点法的应用及其
灵敏度 *Ю.Н. Фадеев, Н.Д. Афонская, К.А. Гар*
..... (150)
- 666的生产改进 *Ю.Н. Безобразов, А.В. Молчанов*

- (153)
- DDT在某些有机溶剂中的稳定性** *С.Ф. Безуглый,*
Л.В. Черенкова, В.Н. Иконникова (166)
- 在不同温度下 DDT 对某些有机溶剂的溶解度** *С.Ф. Безуглый*
Л.В. Черенкова (173)
- 高濃度的 DDT 乳膏** *С.Ф. Безуглый* (185)
- 以汞定量法测定粉剂中的 DDT 与 666** *Л.Г. Вольфсон,*
В.Н. Иконникова (190)
- 含氯杀虫剂——氯丹和七氯** *Л.Г. Вольфсон, С.Д. Володкович,*
Н.Н. Мельников, А.В. Молчанов, Ю.Н. Сапожков
..... (193)
- 由某些多氯碳氢化合物制取六氯环戊二烯** *С.Д. Володкович,*
С.С. Кукаленко, Н.Н. Мельников (208)
- 毒杀酚 65% 乳油的大田試驗** *К.А. Гар* (215)
- 毒杀酚-DDT 混剂濃乳剂的效力** *К. А. Гар* (238)
- 六氯环戊二烯与某些不飽和化合物的相互作用** *Л.Г. Вольфсон,*
Н.Н. Мельников, А.Ф. Платэ, Ю.Н. Сапожков,
Г.С. Тайц, К.А. Гар, Е.Ф. Гранин (244)
- 氯代苯碳酸酯类的合成** *Л.Г. Вольфсон, С.Д. Володкович,*
Н.Н. Мельников, И.М. Рублева (258)
- 以水悬浮液形式使用的磷酸酯可湿性粉剂** *С.Ф. Безуглый,*
Б.А. Акимов, Л.Г. Вольфсон, В.Г. Антонова
..... (263)
- 杀蠅剂——磷酸酯** *Л.П. Бочарова, П.В. Попов,*
Н.С. Украинец (268)
- 关于甲磺酰氟的制取** *Н.Н. Мельников,*
К.Д. Швецова-Иловская (273)

Ⅰ. 除莠剂与脱叶剂

均双三氯乙酰脲 *Н.Н. Мельников, И.А. Баскаков,*

- M. E. Куперман* (277)
 2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D)丁酯与異丙酯 *К. С. Бокарев,*
Н. Н. Мельников (280)
 3-氯苯基氨基甲酸異丙酯用作除莠剂 *Ю. А. Баскаков,*
Н. Н. Мельников (291)
 2,4,5-三氯苯氧乙酸 *К. С. Бокарев, Н. Н. Мельников*
 (303)
 关于不同作物脱叶用的化学药剂問題 *Н. Н. Мельников*
 (310)
 棉花收获前新型高效脱叶剂的寻求 *М. Л. Галашина,*
Н. Н. Мельников, (313)

II. 拌种剂和杀菌剂

- 用芳香族碳氢化物的卤代衍生物作禾本科植物的拌种剂防治黑穗病 *Н. Н. Мельников, А. В. Скалоузбова, А. С. Дешевая*
 (317)
 棉花种子拌种剂对于棉花角斑病天然拮抗体的毒性
А. С. Дешевая, *Е. Н. Андреева* (320)
 新制剂对玉米种子发芽率的影响 А. С. Дешевая,
Е. А. Мартынова (325)
 試驗用噴霧器 *П. В. Попов* (328)
 附录 (330)

I. 杀虫剂与杀螨剂

1059及其类似物与同系物

Н. Н. МЕЛЬНИКОВ,
Я. А. МАНДЕЛЬБАУМ

近几年来，在文献中曾記載过許多磷酸、硫代磷酸和二硫代磷酸的各种不同酯类，其中有些已經广泛用于农业，以防治植物虫害^[1-3]。在研究过的許多有机磷化合物中，最有兴趣的是具有內吸作用的化合物，它們沿着植物脉管移动，所以对于防治为害作物的昆虫來說其残效期多少会延长些。这些药剂在某些情况下比普通的接触杀虫剂有更多的优点。其中之一是它們对益虫比較安全，此外，还有相当长的残效作用，各种不同化合物的残效期为十二天到数月之久。

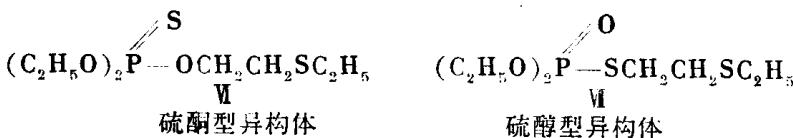
当处理各种不同农作物时，須要选择具有不同残效作用的制剂。例如，在防治粮食作物害虫时，需用安全的、残效期短的药剂，使植物可以食用；而在防治經濟作物害虫时，最好采用残效期长的药剂，这样可减少施用杀虫剂的次数。焦磷酸八甲基四酰胺是残效期較长的內吸杀虫剂之一，而一硫代和二硫代磷酸酯类的残效期較短。

在一硫代和二硫代磷酸酯类中，已报导过許多具有 I、II、III、IV 和 V 通式的化合物^[4-7]：



通式 I 和 II 类的化合物是內吸性最强的杀虫剂，所生产的一般为混合物状态^[8,9]。通式 III 的化合物具有很强的接触杀虫作用，但它的內吸作用較弱^[4, 5]。使用最广泛的內吸杀虫剂是 1059（又称为 systox, intox, dimeton 等）。它們的残效期相当短（3—5 周），这一点是很有实用意义的。所以我們專門研究了这一类型的化合物。

1059（在苏联称为 меркаптофос (внуран)）制剂中的有效成分是 70—75% O,O-二乙基-O-β-乙硫醇乙基硫代磷酸酯 (VI) 和 30—25% O,O-二乙基-S-乙基硫醇乙基硫代磷酸酯 VII 的混合物：



在制剂中含有 30% 上述混合物和 65—70% 的 OP-7 乳化剂。制剂中的杂质还有 β-羟基乙硫醚、O,O,O-三乙基硫代磷酸酯、O,Q,S-三乙基硫代磷酸酯及若干其他化合物。

1059 是粘稠的油状液体，棕色带臭味。对溫血动物和人极毒，所以必須注意，勿使药剂落在皮肤和衣服上。如果落在身体和衣服上时，要立即清除，可以用水和肥皂冲洗皮肤，衣服則需脱下仔細洗濯（用洗衣机洗）及多次刷洗后再用。

1059 的硫酮型和硫醇型同分异构体的物理化学性质稍有区别。

純的硫酮型异构体是无色液体，在 3 毫米水銀柱下沸点 130°C, $d_4^{20} = 1.1183$; $n_D^{20} = 1.4875$ 。硫醇型异构体也是无色液体，在 1 毫米水銀柱下沸点 128°C; $d_4^{20} = 1.1320$; $n_D^{20} = 1.5000$ 。这些化合物在不同溫度下的蒸汽压力列在表 1^[8]。但是須要指出，当溫度提高时，硫酮型异构体很快的异构化为硫醇型异构体，所以这些数据不是很准确的。

硫酮型异构体在水中的溶解度是 0.006%，硫醇型异构体則

是0.2%。硫酮型异构体对温血动物、昆虫和壁虱的毒性要比硫醇型的小^[9]。前者对白鼠的LD₅₀是30毫克/公斤，而后者则为2毫克/公斤。曾有人认为，硫醇型异构体有内吸杀虫剂的性能，而且是高效的接触杀虫剂^[10]。因此使硫酮型异构体异构化为硫醇型异构体是很有意义的。因为实际上硫酮型异构体是毒效更高的硫醇型异构体的丰富的来源。对这一反应已进行了详细的研究^[10, 11]。

在不同温度下1053硫酮型及硫醇型异构体的蒸汽压力 表 1

硫 酮 型 异 构 体		硫 醇 型 异 构 体	
温 度 (°C)	压 力 (毫米水银柱)	温 度 (°C)	压 力 (毫米水银柱)
81	0.15	93	0.15
94	0.4	100	0.25
100	0.6	110	0.4
121	2.2	120	0.8
130	3.3	128	1.0

在90°C下硫酮型异构体在各种溶剂中的异构化 表 2
(纯硫酮型异构体的异构化速度——每小时1.3%)

溶 剂	C ₂ * %/小时	C/C ₁ *
四氯化碳	0.68	0.52
庚 烷	0.65	0.50
苯	1.08	0.83
三氯甲烷	3.3	2.5
丙 烯 脂	3.9	3.0
乙 晴	7.6	5.8
甲 醇	44	34

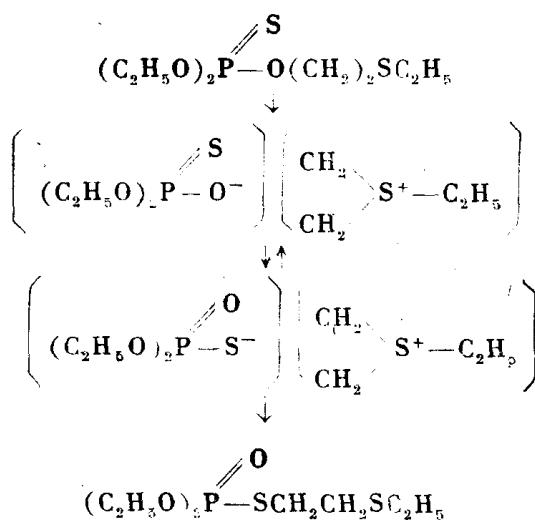
* C——在溶剂中异构化的速度。

C₁——纯硫酮型异构体异构化的速度。

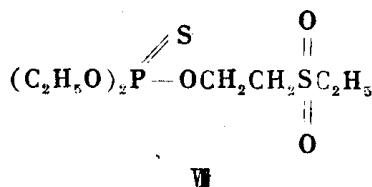
在較低的溫度下，硫酮型异构化成硫醇型的速度相当慢。在15°C时10%制剂异构化成硫醇型須时8年，在20°C时为4年，25°C时1.6年，30°C时320天，35°C时161天，在40°C时91天。

在各种不同溶剂中，异构化速度亦不相同。表2中列举了在90°C时1059硫酮型异构化成硫醇型时的轉化速度的数据^[11]。

水对异构化反应同样有催化作用。試驗表明，这一类型的化合物在进行异构化作用时，要經過生成锍化物离子阶段：

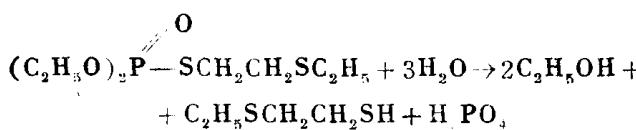
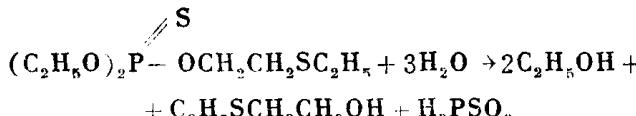


专门合成的相应的砜(VII)实际上完全沒有异构化的能力，这点証明了上述反应式的正确性。



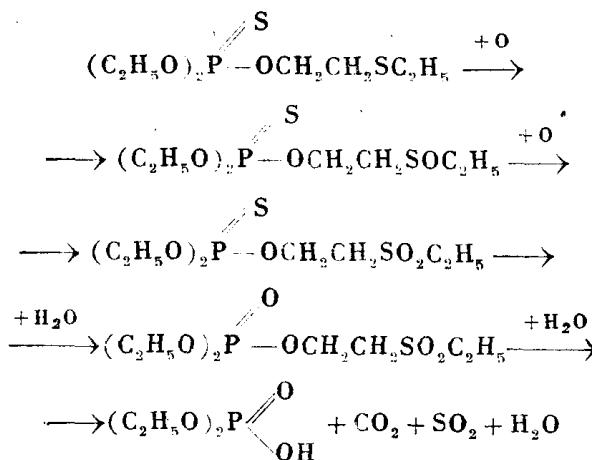
列举出的数据很有現實意义，它指出了制剂的制取与貯存的条件。

硫酮型和硫醇型异构体的水解速度很緩慢，按下列反应式进行：



当硫酮型异构体用苛性鈉水解时，它的水解速度要比硫醇型低的多。以1N苛性鈉溶液水解50%硫酮型异构体时需5分钟，而水解硫醇型异构体只須0.85分钟。硫酮型异构体水解后最終的产品是乙醇、 β -羟基二乙基硫化物、硫化氢和磷酸。当硫醇型异构体水解时也能生成乙醇和磷酸，但是不能生成硫化氢和 β -羟基二乙基硫化物，得到的是 β -巯基二乙基硫化物。

氧化剂的作用，首先是作用于硫原子，并将1059分子完全破坏。此反应的全部反应式如下：



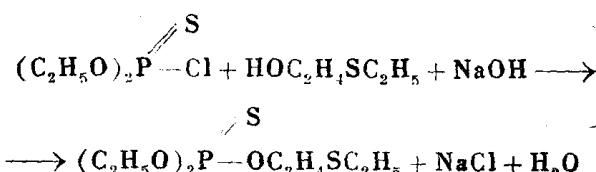
这些化合物在植物內的分解过程，就是它們同时或先后进行氧化和水解反应。1059在植物體內的残效期約为20—25天。

可以用紅外綫吸收光譜法^[12]来分析1059。

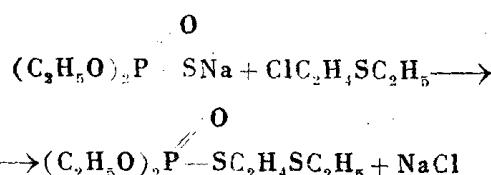
根据文献中記載的資料，O,O-二乙基-O- β -乙硫醇乙基硫代磷酸酯是在脫盐酸剂（碱、碳酸钾等）和銅粉（催化剂）的存在

下，由二乙基氯硫代磷酸酯与 β -羟基二乙硫醚在各种有机溶剂中〔2, 11, 13, 14〕相互作用而合成的。苯、甲苯、二甲苯、吡啶和丙酮均可作溶剂。操作一般都是在稍高的温度下进行，所以在制得的产品中含有一些硫醇型异构体（I）。

我們制訂了一組比較简单的制备O,O-二乙基-O- β -乙硫醇乙基硫代磷酸酯的方法，就是使二乙基氯硫代磷酸酯与 β -羟基二乙硫醚在低温下在苛性鈉水溶液中相互作用。用此法得到的硫酮型异构体的产量是理論量的80%。



O,O-二乙基-S- β -乙硫醇乙基硫代磷酸酯是由硫酮酯型异构本經加热而异构化〔2〕，或是由二乙基异硫代磷酸鈉盐与 β -氯代二乙硫醚〔6〕相互作用而制备的：



依据上述方法，我們还合成了甲基1059和一些在文献中尚无記載的混合硫代磷酸酯类。所制得的化合物及其性能，列在表3。

应当指出，这些化合物的异构化（生成的硫醇型异构体），要較1059稍容易些。而甲基1059最容易异构化；甲基1059在15°C下經200天能有10%轉化为硫醇型异构体；20°C——104天；25°C——44天；30°C——26天；35°C——14天；在40°C——8天〔11〕。从上面列举的数据可以明显地看出，甲基1059硫酮型异构体异构化为硫醇型时，在室溫下轉化速度已很显著。但是，这并沒有太大的意义，因为甲基1059对溫血动物的毒性，要比1059低的多。甲基1059硫

1059同系物的性能

表 3

化 合 物	沸 点 (℃)	压 力 (毫米 水 銀 柱)	d_4^{20}	n_D^{20}	产 率 (%)
$(\text{CH}_3\text{O})_2 \text{PO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$	79	0.1	1.1848	1.4980	68
$\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$	80--83	0.1	1.1526	1.4930	80
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$	88—92	0.05	1.1434	1.4870	45
$\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$	86	0.25	1.1105	1.4930	79
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$	125—130	0.13	1.0842	1.4982	47
$\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$					
$\text{异-C}_5\text{H}_{11}\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$					

醇型异构体的毒性，对白鼠的 LD_{50} 为50毫克/公斤，而硫酮型〔8〕为180毫克/公斤。甲基1059对植物害虫的毒性也低一些。

甲乙基- β -乙硫醇乙基硫代磷酸酯异构体混合物的杀虫活性，几乎与1059相同。应当进一步细致、深入地研究这些化合物，因为它们对温血动物的毒性，要比其他的杀虫剂低得多。

参 考 文 献

1. Н. Н. Мельников, Успехи химии, 22, 253 (1953).
2. G. Schrader, Die Entwicklung neuer Insekticide auf Grundlage organischen Fluor- und Phosphor-Verbindungen, 2 Aufl., Weinheim, Verlag Chemie, 1952.
3. Н. Н. Мельников, Я. А. Мандельbaum, Е. И. Свенцицкий, К. Д. Шведова-Шиловская, И. Л. Владимирова, Труды НИУИФ, вып. 154, Госхимиздат, 1955, стр. 7.
4. Пат. ФРГ 850677; С. А., 47, 4034 (1953).
5. Пат. ФРГ 917668; С., 1955, 4440.
6. Пат. США 2597534; С. А., 47, 4357 (1953).
7. Пат. США 2571989; С. А., 46, 3066 (1952).
8. R. Rümker, Agric. Chem., 10, № 1, 47 (1955).
9. W. Wirth, Dtsch. med. Wschr., 79, 1205 (1954).
10. T. Fukuto, R. Metcalf, J. Am. Chem. Soc., 76, 5105 (1954).
11. A. Nenglein, G. Schrader, Z. Naturforsch., 10b, 12 (1955).
12. A. Nenglein, G. Schrader, R. Mühlmann, Z. anal. Chem., 141, 276 (1954).
13. Пат. ФРГ 830508, 830509, С. А., 47, 4357, 8772 (1953).
14. Пат. ФРГ 818352, 836349.

1059型化合物的接触和植物內吸杀虫性

П. В. ПОПОВ, Л. П. БОЧАРОВА,
Н. С. УКРАИНЕЦ, А. С. СЕДЫХ

1953年，苏联肥料与农药研究院（НИУИФ）曾試制和試驗了植物內吸性杀螨剂，以后称之为~~меркаптофос~~“внурain”，即1059。它与国外聞名的、名为《систокс》* 的产品相似。工业1059含25~30% O, O-二乙基-S- β -乙硫醇乙基硫代磷酸酯 ($C_2H_5O_2POSC_2H_4SC_2H_5$) 和 70—75% O, O-二乙基-O- β -乙硫醇乙基硫代磷酸酯 ($C_2H_5O_2PSOC_2H_4SC_2H_5$) (1059 硫酮型异构体)，它們是制剂的有效成份。

苏联肥料与农药研究院在1953年的試驗結果表明，以1059作为植物內吸杀螨剂和杀虫剂时，表現的性能非常好，所以将它推荐給全苏植物保护研究所及其他机关来进行进一步的試驗。試驗用的制剂是在試驗室条件下制备的。

苏联肥料与农药研究院、全苏植物保护研究所及其他机关进行試驗的結果是一致的。全苏列宁农业科学院（ВАСХНИЛ）新药剂研究和使用管理委員会作出了关于在国营农場及集体农庄大面积試驗1059的決議，化学工业部門按时制成了并提供了試驗用的約3500公斤30%浓度的1059。1955年，在中亚細亚地区的几个共和国集体农庄的棉田里，做了大規模地試驗。試驗結果确証了以前得到的結果，并且确定了新制剂的使用浓度、施药时间，制訂了使用药剂时必要的預防方法。首先，对棉作物來說，1059显示出它是很有价值的植物內吸性杀螨、杀蚜虫药剂。

在大面积試驗結果的基础上，新药剂研究和使用管理委員会在第八次植物保护例行會議上通过決議，建議从1956年开始在

* 譯者：Меркаптофос 即 систокс——1059