

国外化学农药的应用



中国科学技术情报研究所

国外化学农药的应用

中国科学技术情报研究所編輯出版

北京朝內大街117号

中国科学技术情报研究所印刷厂印刷

全国各地新华書店发行

850×1168 1/32 1¹⁴/₃₂印張 41000字

1960年5月北京第1版 1960年5月北京第1次印刷

印数: 00001—05500

科研版: 2—00407

定 价: 0.24元

目 次

引 言.....	1
化学农药的应用形式.....	2
植物保护和杂草防治 化学药剂的种类.....	5
植物保护和杂草防治化 学药剂的现代化生产与应用.....	6
关于制取几种最重要的 新药剂的方法的某些资料.....	10
国外科学研究的规模与方 向方面的某些资料.....	17
植物保护及杂草防除化学药 剂的应用方面的某些经济资料.....	20
附 录.....	23
参 考 文 献.....	44

引 言

除了正确地使用各种类型的肥料和采取农业技术措施之外，提高农作物产量的最重要条件之一是大大减少作物因植物病虫害和杂草而遭受的损失。

千方百计地减少田间管理的繁重劳动和实行作物收获的机械化也具有重大的意义。减少单位农产品的社会有效劳动的消耗必然会降低农产品价格和提高人民的一般生活水平。

提高农产品产量的重要因素是利用化学工业、石油工业和炼焦工业的各种产品。化学工业的产品除了用作肥料之外，在下列几个主要方面也取得了应用。

在生产和在农业应用规模方面占第一位的是防治植物有害动物的化学药剂。其中包括用于防治有害昆虫的杀虫药剂，防治螨类的杀螨剂，防除线虫的杀线虫剂，防治蛞蝓的杀蛞蝓剂，防治鼠类的杀鼠剂。在这一类药物中通常还包括以气体熏杀有害动物的药剂——熏蒸剂。由于有害动物不仅在田间条件下带来损害，而且在保藏各种食品、植物性和动物性原料的储藏物时造成危害，上述某些种类的药剂也用来保护储藏物。除此之外，杀虫剂和杀螨剂还用于防治传染病媒介害虫和蜱螨。

此外，通常还包括用来增强某些杀虫药剂（最常用的是除虫菊酯类及其类似物）的作用的药物，即所谓增效剂。增效剂在很多情况下本身并不具有杀虫性能，但如果将其加入某些杀虫药剂之中，则杀虫药剂的作用会大大增强，有时会增加一倍以上。

防治植物病害同样也具有重大意义，其中某些病害是极危险的，它们会危害各种各样的农作物。根据使用的特性，可将防治植病的药剂分为三类：种子消毒剂、防治绿色植物病害的杀菌剂和防止材料被微生物破坏的防腐剂。当然这种分类法带有某些假定的性质，但是由于对于上述各类药剂之中每一类的代表的要求不同，这种分类法具有实际的意义。上述各类药剂的使用条件也是有极大差别的。如种子消毒可以应用对人畜有剧毒的化合物，但是用作绿色植物的杀菌剂应该是安全的药物，因为这些药剂在果实上的残余

的浓缩液，烟（气）雾剂。物如被食用便会产生危险的后果。除此之外，杀菌剂应当无害于绿色植物，这样在用适当的药剂处理时不致引起其伤害。对于所有用来处理绿色植物药剂都有同样的要求。

在战后时期，消灭杂草的化学药剂（除莠剂）获得了重大意义。消灭杂草的化学药剂的生产和应用的规模在不断地扩大，它在农业、筑路业、灌溉系统的保养、减少消除不需要的植物方面的费力劳动中的应用方式方法也日趋完善。在不同的经济部门中应用着选择作用的（消灭某些植物而对另一些无害者）和非选择作用的（消灭一切种类的植物的）除莠剂。

为了使作物收获的繁重劳动实行机械化，在实践中运用在收获前去叶和干燥植物的化学药剂愈来愈多。这种方法对于收获棉花、甜菜种子、马铃薯和其他某些农作物的机械化特别重要。去叶在果树和观赏植物苗圃中准备移栽时也同样有意义。

最近几年来，在农业和园艺业中应用刺激和抑制植物生长的化学药剂（生长调节剂）方面的科学研究工作进行得很多。在这一类药剂中有某些用来使生长加速和增加结实率的作追肥用的维生素，以及用来使果树疏花和阻滞开花的药剂。但是必须指出，这一类药剂目前实际应用的规模还较小。其中也包括在长期保藏肉质直根时防止其发芽的药剂。

防治家畜寄生物，例如牛皮蝇、虻类的化学药剂也有重要意义。在大多数场合下，防治家畜寄生物可以使用用来防治植物有害动物的药剂。

在国内某些地区，防治蜜蜂、家蚕及其他有益昆虫的疾病的化学药剂具有经济意义。

除了消灭植物的有害动物和动物寄生物的化学药剂之外，驱避昆虫和鸟类的化学药剂也略有应用。最有实际意义的是从人畜身上驱避吸血昆虫和蜱螨的化学药剂，因为这些昆虫和蜱螨在大多数情况下是传染病的媒介。

最后，也应当指出防止青贮料腐烂的药剂，但是这类药剂的研究工作尚处于初步阶段。

化学农药的应用形式

根据植物保护和防治杂草的化学药剂的特性和功用，可使用粉剂（喷撒用）、用作水悬液的可湿性粉剂、水溶液、有机溶剂溶液、加水后形成乳剂

噴撒用粉劑 它們是由有效物質（棉花去葉用的氫氧化鈣），或有效物質加稀釋劑組成的。有時為了增加粉劑的效力和改善其物理性能，在其中加入各種輔助劑（油類、粘附劑等）。在美國常常用葉蠟石作為粉劑的填充劑。根據大多數研究者的意見認為葉蠟石是最佳的。其次是滑石粉。在某些場合下也用加一些專門的附加物來降低其親水性的高嶺土作為粉劑的填充劑。最近幾年來也應用合成的硅酸鈣[20]。在民主德國應用加與不加高嶺土的頁岩粉作為粉劑的填充劑。在西德幾乎完全是使用滑石粉。在匈牙利人民共和國同樣也是使用滑石粉。在製備粉劑時極注意研磨的細度。美國許多公司生產噴撒用粉的研磨細度為200—300號。一般認為這樣的粉劑比較粗的粉劑在植物上的保留率要高。但是用飛機噴撒時並不經常獲得良好的效果。

應當指出，美國已逐漸地用飛機噴霧法來代替飛機噴粉法[20]。例如，1954年美國飛機噴霧曾用了34萬3千噸左右的藥劑，而噴粉僅用了10萬7千噸藥劑[20]。各年用飛機噴洒的各種藥劑的比重可以下列數來字說明：
1951年——13萬4千9百噸，1952年——13萬5千8百噸，1953年——29萬8千7百噸，1954年——34萬3千噸。去葉劑的噴洒增長得尤為迅速，從1952年的2萬9千5百噸增至1953年的11萬8千噸。這是完全可以理解的，因為除了氫氧化鈣之外，已開始運用了一些有效的水溶性制劑。

供水懸液噴洒用的可濕性粉劑 除了有效成分之外，供水懸液噴洒用的可濕性粉劑通常還含有填充劑、表面活性物質、輔助劑和粘附劑以改善藥劑在植物上的保留率。由於這種形式的藥劑是用水來稀釋的，用作填充劑的最合理的是高嶺土、硅胶、各種粘土等類型的親水性物質。根據物理性能及其他性能，藥劑成分之中的材料，藥劑中的有效成分含量變動範圍極廣（從10%至90%）。但最常見的商品藥劑有效成分含量是從20—60%。用於可濕性粉劑的表面活性物質有下列一些：芳基磺酸烷酯類、硫酸烷酯類、磺酸烷酯類、多元醇酯類、聚乙二醇及聚丙二醇的烷基酯和烷基芳基酯等等。用作輔助劑和粘附劑的常是Тилоза（羧甲基纖維素），可溶於水的樹脂、亞硫酸纖維素提出物、明膠、動物膠及其他一些類似物質，最近出現了一些可在以前加入殺蟲劑和殺菌劑中以改善有效成分在植物上的保留率的專門制劑。但是這些制劑的成分目前尚未發表。大概這些制劑是可溶於水的合成樹脂，它們在乾燥後能產生一層牢固的薄膜。

水悬液喷洒用的可湿性粉剂是使用不溶于水的杀虫剂、杀菌剂和除莠剂的一种最方便的形式。这种粉剂可包装在纸袋中，便于运输，因为其有效成分含量很高。

制备可湿性粉剂可使用固体的和液体的杀虫剂、杀菌剂和除莠剂。

水溶液 能用作水溶液的只有那些能很好地溶解于水，可浓缩的、便于运输的溶液；这些药剂也可在使用地点溶于水。最常用作水溶液的是下列一些除莠剂：可溶于水的卤代苯氧基乙酸的盐类、黄原酸盐类、硫氰酸盐类和重金属的氰酸盐、三氯乙酸钠、氯乙酸盐和二氯丙酸盐。2,4-D、2,4,5-T和2 M-4 X的铵盐在大多数情况下是以浓缩的水溶液或含有大量水分的膏状物出售的。因为上列几种酸的铵盐有强烈的吸湿性，并且在无水的状况下制备是困难的而且是不适宜的，所以它们只以水溶液状态应用。

有机溶剂溶液 杀虫剂和杀菌剂的有机溶剂溶液近几年来在农业中和防治日常生活中的害虫方面得到了颇为广泛的应用。用作溶剂的最常见的是石油加工后获得的烃类混合物。杀虫药剂的石油溶液和柴油溶液在防治各种害虫时用来对植物进行细雾喷洒。这种喷洒法经常称之为气雾喷洒法。在细雾喷洒时能降低药剂用量并能减少植物受损害的危险性。

除莠剂的油溶液及其他一些有机溶剂溶液使用广泛，尤其是全面消灭植物的非选择作用除莠剂。选择性除莠剂油溶液的意义是不容置疑的，其效力稍高，

为了提高杀虫剂和除莠剂在油类中的溶解度，可在其中加较少量的中间溶剂。

以水稀释时产生乳剂的浓缩物 植物保护和防治杂草的化学药剂的一种方便而简易的形式是浓缩乳剂。这些浓缩物中一般含有（除了有效成分之外）溶剂、乳化剂和粘附剂。乳化剂可用各种各样的物质，其中如聚乙二醇和聚丙二醇的醚、肥皂、硫酸烷基酯类和烷基芳基磺酸酯类、多元醇醚类等。溶解药剂主要是用油类，不过在许多情况下也使用二甲苯、煤油、三氯乙烯、氯苯、烷基磺酸酯生产的废料等这一些溶剂。如果杀虫药剂的有效成分为液体，则可以用不用溶剂而制备浓缩物。但是应用溶剂在大多数情况下能降低乳化剂的用量，并因而降低药剂的价格。

在药剂有效成分对于水的作用十分稳定的情况下，可以用液体胶态磨在有稳定剂的条件下在水中分散有效成分溶液，以制取浓缩乳剂。胶态磨能节省用来制取乳剂的贵重乳化剂。乳剂的稳定剂完全可以利用亚硫酸盐溶液。

应当指出应用含有矿物油的稳定性杀虫药剂的乳剂遭到了保健机关的激烈反对，杀虫药剂（如滴滴涕）的油乳剂会因油溶液穿透果皮而增高杀虫药剂在果实上的残余量。

烟（气）剂 目前烟雾剂已被广泛地用来防治密闭室内的蝇类，但是用来防治植物害虫目前还只是实验性的，尚未具有充分大的规模，如果不把在植物上用杀虫剂油剂的细雾喷洒计算在内的话（后一种方式应用得颇为广泛）。

在日常生活中防治蝇类时广泛地应用着“氟利昂药弹”，其中装有除虫菊酯类和滴滴涕的氟利昂溶液，当氟利昂蒸发时，杀虫剂成为分散性的细雾弥漫在空气中。六六六筒也略有应用，这种筒能用混合燃料使六六六升华而产生六六六烟。应用杀虫剂发烟筒在防治各种吸血昆虫和森虫害虫时能产生良好的效果。在国外公共建筑物灭虫有时应用林丹。林丹的烟雾剂是由专门的电热器使其升华而获得的。用于这种目的的林丹生产时作成重0.2克至1克的药片。

使用烟雾剂和烟雾喷洒方法无疑是有很大意义的。在不久的将来这种方法在植物保护化学药剂的其他各种应用方法之中将占有显著的地位。使用除莠剂的烟（气）雾剂未必会有实际意义，因为药剂能被空气流带向远离喷洒地段的方向，因而可能危害对该几种除莠剂敏感的作物。

植物保护和杂草防治化学 药剂的种类

在各资本主义国家中保护植物和防治杂草的化学药剂的种类极多。目前在美国生产近7000种不同的药剂。防治植物病虫害和杂草的化学药剂种类不断地在扩大和改进。关于防治植物病虫害和杂草的药剂的种类增加和改进方面，可以用下列数字来表明：美国在1953年初生产近5,100种药剂〔24〕，而在1955年增加到6,000种〔25〕。这样多的药剂并不是由于实际需要而产生的，而是与存在大量相互竞争的公司有关的，因为许多杀虫药剂是属于一种类型的，并且所含的有效成分也是同一种物质。例如1954年在美国生产了近700种含滴滴涕的药剂，350种含氯丹的药剂，300种含六氯环己烷和林丹的药剂，200种含1605的药剂，170种含七氯的药剂，120种含艾氏剂的药剂，70种含4049的药剂等等。可是有12—16种滴滴涕制剂，4—5种氯丹制剂，4—5种

1605制剂等等就已足够了。1956年西德生产了1100多种不同的制剂[34,35]。

资本主义国家生产的药剂的有效成分共300—400种，它们与各种辅助剂和填充剂混合在一起就作为各种药剂来生产，许多制剂或者是杀虫药剂与杀螨剂的合剂，或是杀虫剂和杀菌剂及肥料的合剂，或者是种子消毒剂与杀虫剂的合剂，

同一类型的药剂不必要有这么多，最好能制造最适于植物保护和防治杂草的化学药剂，它们是有最高的防治效力而且应用时确保安全，并对防治一切病虫害和杂草都有效力。制造这样的药剂当然是十分复杂的任务，但是这方面的工作是十分需要的。这样的药剂应当不断地改进，并且以更有效而在生产中更安全的药剂来代替效力稍差的药剂。同时应当进行选择性的药剂的探索工作，这些药剂应对有益的昆虫无害，不致破坏正常的生物群落。为了说明各种药剂成分中的物质，在附录（23页）中列有杀虫剂、杀螨剂、杀菌剂、种子消毒剂、杀鼠剂、植物生长刺激剂与抑制剂、使用最广泛的除莠剂、去叶剂和干燥剂的有效成分的化合物名称[25, 31, 35, 36]。

植物保护和杂草防治化学 药剂的现代化生产与应用

植物保护与防除杂草的化学药剂的生产在资本主义国家中达到了很高的水平，并且在逐年增长，杀虫剂杀菌剂及除莠剂在美国达到的生产水平最高[12, 16, 17, 19—23, 28]。关于其他国家中杀虫剂、杀菌剂及除莠剂的生产规模，在文献中只有片断的报导，这些资料只能说明某些药剂的生产[41]。1954年美国各种药剂的总生产量达到了1,360,000吨[20]。

1952—1955年美国某些药剂的产量列于表1中[12, 16, 17, 19—23, 28]。

在表2中列出了美国植物保护化学药剂的国内消费量。从列出的资料中可以看出，很大数量的杀虫剂和除莠剂是出口的。例如在1955年所生产的滴滴涕有40%以上是出口的，有7,000吨以上的除莠剂是出口的。同时美国又入口大量的除虫菊酯类制剂生产的原料。除虫菊酯类制剂在防除滴滴涕抗性蝇类时得到了广泛的应用。应当指出，通过二烯合成的方法从六氯环戊二烯和毒杀芬制取的药剂的生产规模很大。如果荷兰和西德不计在内，美国是这些

药剂的垄断生产者。

美国生产的六氯环己烷，大部分是以含大量丙种异构体的产品形式出售的〔21〕。在表 3 中列出美国所生产的各种药剂的比例方面的资料。

应当指出美国农业中广泛地应用了除莠剂。除莠剂的使用规模占第一位；甚至西德在这一方面也不及美国。

表1. 美国最重要的杀虫剂，杀菌剂和除莠剂的生产情况
(单位：千吨)

药 剂 名 称	1952年	1953年	1954年	1955年	1955— 1956年 (38)
工业六六六 (不含林丹)	38.546	25.985	34.851	24.912	—
折算为丙种异构体	5.798	3.986	5.209	4.603	6.031
磷酸铜	3.458	3.289	4.420	1.917	10.88
环烧蛭铜	6.197	1.480	1.611	—	—
硫酸铜	85.649	66.087	59.169	70.747	66.14
2,4-D酸	13.915	11.745	13.673	15.434	13.152
2,4-D酯	9.562	8.528	7.698	12.790	—
2,4-D盐	1.781	2.190	2.556	—	—
滴滴涕	45.268	38.218	41.030	56.686	62.3
磷酸铅	6.471	6.431	7.076	6.693	6.344
甲基溴	1.84	2.794	缺乏资料	缺乏资料	—
1605	1.071	1.358	1.761	缺乏资料	—
呋喃唑	2.679	1.676	1.557	缺乏资料	—
氯化钠	36.633	39.158	34.267	42.231	—
2,4,5-T酸	1.581	2.392	4.393	1.308	2.04
2,4,5-T衍生物	1.421	2.440	1.759	缺乏资料	—
焦磷酸四乙酯	0.41	0.103	0.163	0.22	—
Ziram	0.423	0.522	0.506	缺乏资料	—
艾氏剂、狄氏剂、氯丹、 七氯、具狄氏剂及毒殺芬	22.190	18.140	20.461	30.800	36.23

表2. 美國最重要的殺虫剂、殺菌剂及除莠剂的消費量
(單位: 千噸)

藥 剂 名 称	年				
	1952/53	1953/54	1954/55	1955/56	
				最 少	最 多
砒酸鈣	3.171	1.445	1.732	3.600—5.400	
六六六 (折算成包括林丹在內的丙种異構体)	3.306	3.850	3.573	3.170—4.80	
硫登鋼 (全为國內消費)	36.161	36.356	35.328	18.12—25.000 (僅供農業上用)	
2,4-D (折算成酸)	12.060	12.344	13.440	11.350—12.700	
滴滴涕	28.312	20.438	27.995	22.650—27.180	
砒酸鉛	7.248	7.248	5.841	6.340—8.150	
1605	1.359	1.800	—	1.585—2.265	
除虫菊	3.675	3.447	3.475	3.400—3.850	
魚藤酮	2.024	2.912	2.697	2.718—3.171	
2,4,5-T (折算成酸)	2.104	1.316	1.132	1.135—1.585	
艾氏剂、狄氏剂、氯丹、 異狄氏剂、七氯及毒殺 芬	15.424	16.045	25.821	15.850—22.650	

表3. 各种六六六制剂折算成丙种異構体的百分比

丙 种 異 構 体 含 量	按丙种異構体計的生產总量 (以百分比計)
含12—15%丙种異構体的工業制剂	45.6
含36—46%丙种異構体的高濃度制剂	39.7
含99—100%丙种異構体的林丹	12.1
含20—30%丙种異構体的各种制剂	2.6

根据植物保护和防除杂草的化学药剂的生产规模，西德显然在资本主义国家中占第二位。但是在文献中缺乏在某种程度上能说明西德杀虫药剂生产的资料。法国和英国的杀虫剂、杀菌剂和除莠剂的生产和应用规模都比较不大〔41〕。植物保护和防除杂草化学药剂工业在荷兰和日本近几年来发展颇为迅速，但在文献中同样也缺乏关于这两个国家的详尽资料。已知在荷兰根据美国的特許已开始生产艾氏剂、狄氏剂、毒杀芬以及这一类的其他药剂。

“费里克斯-洛克桑”公司在不久以前建立了一个专门的实验室，这个实验室从事新的植物保护和防除杂草的化学药剂的探索和研究工作。1956年这家公司提出了一种新的棉花去叶剂，这种去叶剂在小用量的条件下就能保证使棉花迅速而几乎全部去叶（双乙基三硫化黄原精）〔29〕。

在表4中列出了日本杀虫剂和杀菌剂生产和应用方面的某些资料。

表4. 日本某些植物保护药剂的生产与消费

（单位：4 吨）

药 剂 名 称	生 产		消 费			
	1953年	1953— * 1954年	1952年	1953年	1954年	1960年 计 划
12% (丙体) 六六六	27.7	22.4	25.08	26.18	20.9	26.2
滴滴涕	2.48	2.95	2.35	2.26	2.15	1.4
1605	—	10.58	0.43	7.81	10.2	20.8
矿物油乳剂	4.79	4.3	3.36	3.98	4.0	4.0
2,4-D (折合成酸)	0.3	0.5	0.15	0.26	0.3	0.9
种子消毒用汞制剂	8.23	24.75	0.48	7.11	18.42	25.75
甲基溴	0.27	0.40	0.13	0.20	0.15	0.3
乙氧基双二硫代碳酸酯	—	—	0.03	0.21	0.45	1.1
砷酸铜	0.96	1.0	0.43	0.64	0.60	0.6
砷酸铅	1.44	2.35	1.33	1.40	1.50	1.50
硫酸铜	4.5	4.6	4.0	4.5	4.6	5.0
硫黄制剂	10.66	11.70	12.0	10.66	11.7	10.0
各种铜和汞制剂的杀菌剂	4.25	3.50	3.14	4.24	3.20	3.5

* 执行年度是从1953年10月1日至1954年9月30日

探討植物保护化学葯剂〔除莠剂和去叶剂〕工业的一般发展时，必須指出有机杀虫剂、消毒剂和除莠剂的生产有很大增长。作杀菌剂最常用的是各种銅化合物（硫酸銅、氯氧化銅、硫酸氧化銅、氧化亚銅及胶体銅）和硫黄制剂，这些葯剂在各国农业中仍然頗大量地被应用着。在銅化合物中特別有意思的是氧化亚銅和胶体銅的应用，这二种制剂按其效力（并按葯剂用量的减少）大大超过硫酸銅和氯氧化銅。这些制剂看来在今后几年內即将排挤旧的銅制剂杀菌剂。同样也应当指出，二硫代氨基甲酸衍生物及各种有机酸的三氯硫酰亚胺的有机杀菌剂虽然发展尚緩慢，但是已經开始在农业实践中运用〔25, 35〕。2,3-二氯萘醌也有意义，这种葯剂对于防治粉菌（истинно-мучнисторосяе грибы）极为有效，并且是防除藻类的除莠剂。

在杀虫葯剂之中应当指出有机磷制剂，其生产規模在各国不断地在扩大。这类葯剂很能与植物性杀虫葯剂竞争，并且在实际上已經完全排挤了烟碱和新烟碱。这一类杀虫葯剂中特別值得注意的是內吸剂，这类制剂的生产品种在近几年来已显著地扩大。

棉花去叶和干燥用的去叶剂与干燥剂的消費同样也有增长。为此目的既应用无机的，也应用有机的葯剂。在无机化合物中首先应当提到氯化鈉与氯化鎂，而在有机化合物中是氰醌腈、乙基黄原酸鈉、恩度塔（3,6-桥氧-氯化磷苯二甲酸双鈉盐）、双乙基三硫化黄原精及其他一些葯剂〔1〕。

关于制取几种最重要的新葯剂的 方法的某些資料

在短短的綜述中不可能对于所有目前应用的葯剂作出詳尽的闡述，只好簡要地談談最有意义的和在实践中重要的化合物的已知制取方法。

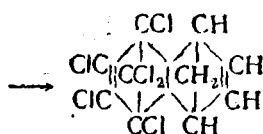
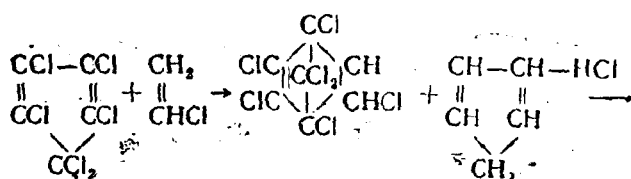
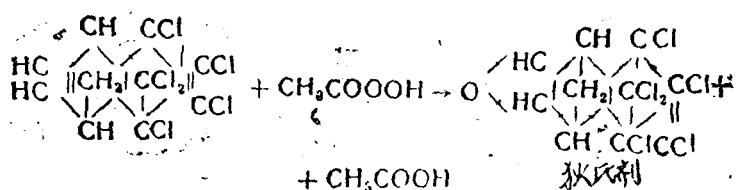
六氯环己烷 目前制取六氯环己烷有二种方法，这二种方法实际上应用于其各种規模的生产（苯的光化学氯化及苯的臙催化氯化）。不論从文献还是与各西德公司的代表談話中都可知道，在西方应用最广的是苯的光化学氯化方法。在采用这种方法时，能以連續方法形成作业过程并自动控制物料的进給、过程的温度状况与光照。在最适的状况下进行生产过程的条件下，所

从六氯环己烷中蒸馏出苯的連續过程的形成是很值得注意的。通常苯的氯化是以下列計算来进行的,即可获得含有不超过20%六六六的溶液。这种溶液在以間接蒸气加热的連續作用蒸馏器中蒸发去苯的含量不超过60%为止。以后将溶液冷却,并将分离出来的无毒异构体用离心机分离。滤液与洗滌苯在連續作用的蒸馏器中用直接蒸气蒸馏,于是将制取的浓缩六氯环己烷(三种异构体含量达40%)作为商品出售,或者是常常加工成为林丹。

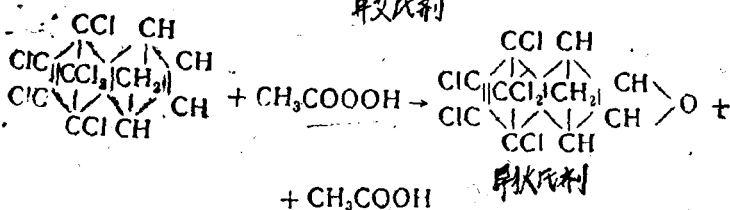
制取六氯环乙烷的第二种方法，即暗法，虽然在设备形式上极简单，但是目前应用得很有限。在原料的消耗和生产过程的控制可能性方面，这种方法几乎并不次于光化学方法。

这类杀虫药剂的制取可以以下列流程来表述,





异艾氏剂



生产这类杀虫药剂必需的最初半成品或者可以通过环戊二烯的次氯酸盐氯化,或者通过聚氯戊烷的热环化作用来制取。最初应用了前一种方法,这种方法近来已被后一种方法所排挤,因为后者生产的产品较纯。在文献中有关于不仅利用六氯环戊二烯合成杀虫药剂,而且用来制取可燃性低的塑料的记载〔37〕。

生产艾氏剂及狄氏剂的中间产品可用双环-2,2,1-七二烯,不过其制取有一定困难。这种中间产品是通过环戊二烯与乙炔在高温与高压下反应而获得的[14]。

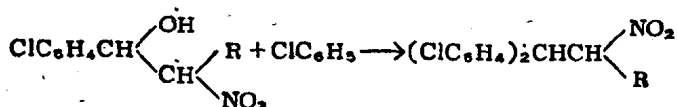
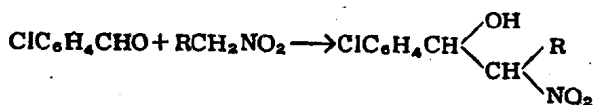
所有通过二烯合成由六氯环戊二烯制取的杀虫药剂作为防治土壤害虫的药剂是值得重视的,因为这类药剂不使肉质直根产生异味。但是这一类的大多数杀虫药剂,特别是异狄氏剂与异艾氏剂[26],对于温血动物与人类有剧毒。异狄氏剂也可用来防治齧齿动物。最近西德生产了二种以二烯合成制取的杀虫药剂——Thiodane 和 alodane。

毒杀芬 毒杀芬是双环萜烯(玟烯)氯化至含氯67—69%的产物[40]。这是一种八氯萜烯异构体的混合物。某些研究者把它看作是二烯合成制取的杀虫药剂近似的一种药剂。

毒杀芬良好的特性是对于蜜蜂无害,这就有可能广泛地应用于防治留种用苜蓿和其他许多作物的害虫。毒杀芬在西德同样也用来防除齧齿动物。

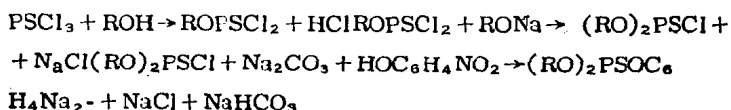
滴滴涕 根据文献中现有的资料,目前在各国研究和应用着用氟磺酸作为缩合剂的生产滴滴涕的连续方案[4]。在使用氟磺酸的情况下,三氯乙醛与氯苯缩合反应的时间可从几小时缩短到20分钟。虽然用氟磺酸工作时有些不方便,但是使用这种原料是值得予以很大重视的。在资本主义国家中早就实行了通过乙醇或乙醛的氯化来制取三氯乙醛的连续流程。

在资本主义国家中对于对温血动物毒性较小的滴滴涕类似物给予了极大的注意。在这些类似物中应当提到甲氧滴滴涕、DDD、地伦、perthane。这些化合物如同滴滴涕一样,是由相当的芳基化合物与醛类缩合而成的。只有地伦是例外,它是这样制取的[4],



1605与甲基1605 国外主要触杀性有机磷杀虫剂和杀螨剂是1605 (O, O-二乙基 - O 基, 4-硝基苯基硫代磷酸酯) 和甲基1605 (O, O-二甲基 - O, 4-硝基苯基硫代磷酸酯), 这二种药剂的生产规模不断地在扩大。这种杀虫药剂在日本和美国的生规模很大。应当指出, 最近出现了一种以甲基1605来部分地代替1605的趋向, 因为前者对于温血动物的毒性较小。这种药剂最好作为喷撒用的粉剂来应用。

在西德, 1605和甲基1605是根据下列反应来制取的:



二烷基氯代硫磷酸酯类的制取是分二个阶段来进行的: 在第一阶段通过乙醇与硫代三氯化磷的相互作用可获得烷基二氯代硫磷酸酯, 而在第二阶段在 -10° 至 -15° 的温度下由烷基二氯代硫磷酸酯和醇钠获得二烷基氯代硫磷酸酯。二烷基氯代硫磷酸酯不进一步分离就进行加工成为甲基1605或1605。

甲基1605及1605是在加热的情况下在氯苯的介质中获取的(反应继续约3.5小时)。分离出来的氯化钠及多余的碳酸钠在连续作用的水平离心机上分离, 并将氯苯置于外廓较小的薄膜蒸发器中真空蒸馏。在“拜耳”公司的工厂中能制取非常纯的1605, 有效物质含量可达98%。

1059与甲基1059 这两种药剂是最重要的内吸杀虫药剂, 在最近几年来几乎在所有资本主义国家中都得到了广泛的实际应用。这二种工业制剂是硫联与硫离异构体的混合物。对于温血动物最毒的是1059, 因此它已被在生产中更为安全的甲基1059所排挤。根据文献所载资料, 1059硫联异构体对于家鼠的 DL_{50} 为2.5毫克/公斤, 硫离异构体的 DL_{50} 为7.5毫克/公斤, 而甲基1059的 DL_{50} 为40毫克/公斤, 其硫离异构体为180毫克/公斤。同分异构体的工业混合物对于白鼠有毒, 其 DL_{50} 为138毫克/公斤, 即接近于六氯环己烷三种异构体的毒性。

1059和甲基1059的制取与1605和甲基1605的生产有密切联系。第一阶段是制取二烷基氯代硫磷酸酯——这对于前一类与后一类都是必须的。制取1059与甲基1059的第二阶段是通过二烷基氯代硫磷酸酯类与羟基二乙基硫化物在有砷的情况下相互作用而完成的。

关于国外内吸杀虫药剂的生产规模, 在文献中缺乏可靠的资料。大概生