

B.922

ZLT

007036

有机磷氟杀虫剂

希拉台爾著



科學出版社

007036

有機磷殺蟲劑

G. 希拉台尔 著
孙 令 銜 譯
楊 青

科 学 出 版 社

1954



C0031554

內 容 介 紹

本文介紹了應用於殺蟲劑上的含磷和氮的有機化合物，對它們作研究的發展過程。以及它們的特性，製備方法，殺蟲上及其他生理上的效能，和其他用途等等。作者發見了勃拉盾，E 600, E 605, E 838 等這些效能特出的殺蟲劑；他並看到可以期待具備着新性能的新有機磷氮殺蟲劑和新藥物的出現。作者在這方面的貢獻是無可懷疑的；他的發明被英美帝國主義者所篡奪的事實是令人髮指的。

本書原文為德國所出版的“應用化學與化學工程”單行本第 62 種（1951 年），原作者為德國化學家希拉台爾（G. Schrader）；由 В.А. Гиляров 譯成俄文，載於“Успехи химии”第 22 卷第 6 期（1953 年），中譯本系根據俄譯本轉譯來的。

有 机 磷 氮 杀 虫 剂

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ИНСЕКТИЦИДОВ

原著者	G. S c h r a d e r
俄譯者	В. А. Г и л я р о в
翻譯者	孫 令 銜 楊 青
出版者	科 学 出 版 社
	北京朝陽門大街 117 号
	北京市書刊出版業營業許可證出字第 061 号
印刷者	中 国 科 学 院 印 刷 厂
總經售	新 華 書 店

1954 年 6 月第 一 版

書号：0029 印張：2 1/2

1959 年 1 月第三次印刷

開本：850×1168 1/32

(京) 4,226—5,925

字數：49,200

定價：(10) 0.46 元

目 錄

前言	2
I. 具有殺蟲作用的有機氟化合物的製備和研究	3
II. 磷的有機化合物和它們接觸殺蟲性質的研究	8
1. 磷酸酯	9
2. 硫代磷酸酯	9
3. 磷醯胺酯	9
4. 硫代磷醯胺酯	9
5. 二氯磷醯胺的轉化	10
6. 具有醯基的磷醯胺酯	10
7. 氟磷醯二脂基胺・脂基酯	13
8. 氟磷醯脂胺・脂基酯	16
9. 氟磷醯二胺	18
10. 氟磷酸酯	21
11. 焦磷酸酯	28
12. 焦磷酸酯的衍生物	35
13. 多磷酸酯類(勃拉盾)	41
14. 對於水和鹼穩固的“勃拉盾”的製備法	46
15. E 600 和 E 605 製劑的創造	52
16. 爲防治馬鈴薯甲蟲的藥劑的製備 E 838 (撲打雙)	68
III. 結論與展望	73
參考文獻	73

UN 08/01

前 言

在西德被聯軍佔領以後，原先的科學中心，在愛利培爾非利特和萊維爾庫靖的染料工業聯營公司（即法本公司）（И. Г. Фарбениндустри），遭受到嚴密的管制。特別受到注意的是在愛利培爾非利特的實驗室，這裏在戰時曾製出爲保護植物之用的新藥劑。

1947 年 G. 希拉台爾在“殺蟲劑的發展”的標題下曾發表了一篇論文^[1]，其中對所進行的工作，作了簡要的總結。在現在這篇論文編纂之前，在這個被我們研究了有十年之久的新的領域裏，所有的專利證、實驗法和實驗室記錄都落到了聯合國手裏（並且同時也就轉給了外國工業界）。作者認爲，他和同工者們曾工作了將近十五年的研究結果，現在已經到了發表的時期。現今這篇論文就是爲了這個目的。

I. 具有殺蟲作用的有機氟化合物的 製備和研究

1934 年作者即以化學家的身份在萊維爾庫靖的舊法本公司的科學總實驗室裏工作。萊維爾庫靖的科學總實驗室的指導者，O. 拜爾，委託他進行保護植物用的新藥劑的研究。在那個時候，缺乏有接觸殺蟲作用的保護植物的合成藥劑。已在使用的植物來源的殺蟲藥劑，像尼古丁，魚藤酮，除蟲菊素以及其他，以前都是從外國輸入的；爲了獲得這些藥劑，每年要花費大量的資財。那時就提出了一種任務，要通過在這新領域內的積極研究來建立起從本國原料製成的合成殺蟲藥劑。

按照拜爾的建議，在工作開始的時候就預定要研究有機酸的氟化物。氟在化學工業裏還很少被利用，却在那時吸引了化學家們的注意。例如，氟已以氨基三氟苯的形式用在染料裏面^[2]；二氯二氟甲烷（“фреон”）^[3]已被採用作冷凍液；氟代醋酸^[4]已被建議用來作羊毛的浸潤劑。

研究的第一個成就是發現了甲磺氟的殺蟲作用^[5]。這個物質還是在 1932 年就製得了的^[6]，但是它的毒性和殺蟲性始終沒有人知道，而是到後來才被發現的。從它強烈的殺蟲性能看來，它很像氫氟酸。這種物質曾被用在密閉的空間作殺死昆蟲的試驗¹⁾。但是大規模應用這個不能燃燒並容易製成的殺蟲

¹⁾ 甲磺氟以及它的同系物和衍生物的製備是後來公佈的研究報告的對象。

劑的希望，被證明是不正確的，因為甲磺醯氟很牢固地吸附在植物上，並且使它在很長時間內具有毒性。

在甲磺醯氟的分子內加以改變，可以使殺蟲性質變弱。例如，氟磺醯二甲胺^{7]}（見表 1）就比甲磺醯氟具有更弱的作用。二氟磷醯二甲胺^{8]}在結構上是和氟磺醯二甲胺相似的，但在氣體狀態下對昆蟲祇顯出微弱的作用。

表 1.

物 質	沸 點 °C	蒸氣壓 毫米水銀柱	濃 度 克/米 ³	在不同深度(厘米)下各種 物質阻遏小麥甲蟲的百分比				
				5	10	15	20	25
CH ₃ SO ₂ F	121—123•	750	1.5	100	100	100	100	100
(CH ₃) ₂ NSO ₂ F	42—43	14	3	100	50	0	0	0
(CH ₃) ₂ N $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{F} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \end{array}$	53—42	22	3	100	100	85	0	0

上述三種物質在氣體時對昆蟲都具有作用，並且按照它們作用的性質可以和氫氰酸或環氧乙烷作比較。它們並不顯示對昆蟲的接觸毒殺作用。

當繼續研究氟的有機化合物時，曾發現某些衍生物如β-氟代乙醇¹⁾的強烈的殺蟲特性。雖然β-氟代乙醇¹⁰本身並不是殺蟲劑，但它與二元無機酸所形成的酯却具有強烈的殺蟲作用。表 2 中概述了這種酯的性質²⁾。

上述氟代乙醇是對昆蟲具有強烈接觸毒殺作用的第一個綜合的物質。可惜，β-氟代乙醇的工業製備到今天還是如此之困

1) 可參考馬丁與蕭提到的希拉台爾關於β-氟代乙醇的專利申請^[9]。

2) 關於β-氟代乙醇和它的衍生物的總結報告有準備中，可參考^[9]。

表 2.

物 質	沸 點 °C	蒸氣壓 毫米水銀柱	噴洒蚜蟲的效果	
			濃度 %	死亡率%
$(FCH_2CH_2O)_2SO$	108	17	0.1	100
$(FCH_2CH_2O)_2CO$	89—90	14	0.1	100

難,因此不能在它的基礎上建立起任何可以普遍應用的殺蟲劑。並且, β -氟代乙醇和它的衍生物,被發現對於熱血動物也是極毒的¹⁾。

應當提到, β -氟代乙醇同醛相互作用的產物顯出對於鼠類是強烈的服食性毒物,並且同時也是有力的接觸性殺蟲藥。表3表示出雙 β -氟代乙醇縮甲醛和它與環氧乙烷縮合產物的殺蟲效果。

表 3.

物 質	沸 點 °C	蒸氣壓 毫米水銀柱	噴洒蚜蟲的效果	
			濃度 %	死亡率 %
$CH_2 \begin{cases} OCH_2CH_2F \\ OCH_2CH_2F \end{cases}$	43	11	0.1	100
$CH_2 \begin{cases} OCH_2CH_2OCH_2CH_2F \\ OCH_2CH_2OCH_2CH_2F \end{cases}$	120	5	0.1	100

¹⁾ 麥克-康皮和桑特爾斯在第二次世界大戰時不依賴於希拉台爾在1935—1936年綜合成許多 β -氟代乙醇衍生物而製備了 β -氟代乙醇。他們不依賴於裏洛斯,在1943年發現了 β -氟代乙醇和它的衍生物的毒性^[11]。

但是雙 β -氟代乙醇縮甲醛除了具有強烈的接觸性殺蟲作用之外，還對活的植物起着出乎意外的作用。綠色葉片從噴洒植物的水溶液中吸收毒質。這種毒質在植物裏可保持三至四星期，而在這一段時期中，可以保護它使不受昆蟲的嚙食。（參考[12]）。但是，萊維爾庫靖的生物研究院的柯肯塔爾曾經聲明，植物在這種情形下就成為這樣毒的物質，以致不再適用於作人類的食料以及作動物的飼料。所有這些觀察說明，綜合殺蟲藥都包藏有這種可能性；因此為了實用的目的而對它們作選擇時應該如何地謹慎。

雙 β -氟代乙醇縮甲醛曾被在防治葡萄根蚜蟲（*Phylloxera vitifolis*）上作過實際試驗。大家都知道，葡萄根蚜蟲處在葡萄藤的根上，並在吮吸它的液汁時，逐漸地使葡萄藤死亡。假如用雙 β -氟代乙醇縮甲醛的水溶液噴洒受害的葡萄藤，那末毒物就通過葉片到植物裏，並殺死生活在根部的葡萄蚜蟲，達 80—90%。

雙 β -氟代乙醇縮甲醛以“吉夫脫派斯他 2120”的名稱在 1936 年被普魯士飲水與空氣衛生國家管理局正式建議用來消滅鼠類。

應該提出，氟代乙醇的氨基甲酸酯對於鼠類是非常有效的胃毒物並且可以代替早先為了這個目的而使用的硫酸銨。

在表 4 中表明氨基甲酸酯類的作用。

當 β -氟代乙醇受到氧化時得出一氟代乙酸¹⁾。依據我們的

¹⁾ 可找到關於氟代乙酸已發表的研究工作的總結，其中並引證了藥物學和毒性學的資料^[13]。

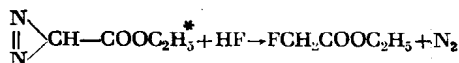
觀察，這種酸不論是以它本身的或是以酯的形式出現，都不具有任何顯明的殺蟲作用。

表 4.

物 質	沸 點 °C	蒸氣壓 毫米水銀柱	在穀物中作用 物質的濃度%	為消滅老鼠所 必需的穀粒數
$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NHCH}_3 \end{array}$	92	13	1	7
$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	65	13	1	1
$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	75	14	1	3
$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \text{O} \end{array}$	120	12	0.1	7

很有趣地指出，氟代乙酸最近曾從南非洲植物“гифблар” (*Dichapetalum cynosum* Hook) 中孤離得出。從“гифблар”得到的溶提物，似乎顯示出一點殺蟲性質，而這種性質被解釋為是由於氟代乙酸的存在；但是這種說法還需要作補充的試驗。氟代乙酸和它的鹽類等本身都表示出對於鼠類有強烈的毒性。

為了製備氟代乙酸，作者曾企圖將氯代乙酸的氯原子通過氟化鉀的作用，使被氟所取代；但是這樣的取代沒有得到成功。但同時特若那斯找出了由重氮鹽乙酸酯與氫氟酸的相互作用來製備這個酸的卓越方法；這時，放出氮氣而製得了氟代乙酸的乙酯：



1938 年在德國曾得到為防治鼠類而應用氟代乙酸的專利。

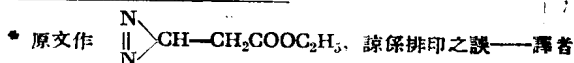
此外麥克-康皮和桑特斯^[11]又獨立地在第二次世界大戰時(1942 年)研究了從氯代乙酸和氟化鉀在加壓下製備氟代乙酸的方法。這些研究家們也確定了氟代乙酸的毒性。

II. 磷的有機化合物和它們接觸 殺蟲性質的研究

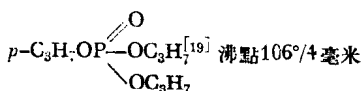
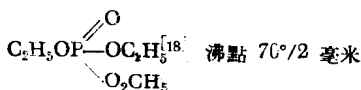
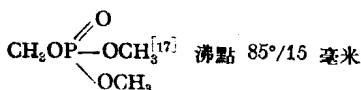
氟的有機化合物的研究引導出很有興趣的科學結果。但是在製得的許多不同種類的氟化物之中，沒有能找到一種有實際應用價值的殺蟲藥。在 1936 年底，作者暫時轉到別的研究工作上。和希托克林一起研究了丁二烯“буна”型橡膠的抗氧劑，橡膠加硫的催化劑^[15]，以及塑料的填充劑與增韌劑。

其中，作為塑料的增韌劑和作為溶劑^[16]而已經在流通着的，有各種有機磷酸酯，但是因為這個領域還不會有過有系統的研究，所以首先製備和試驗了一系列的磷酸的簡單酯類和胺類。為了不放過任何機會，同時亦就試驗了所製得的物質的殺蟲作用。

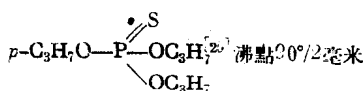
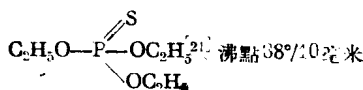
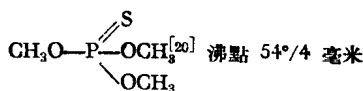
在文獻裏有記載的磷酸酯都已經製成。所有這些酯都不具有殺蟲作用。



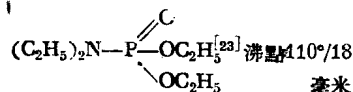
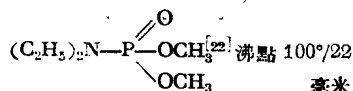
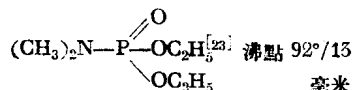
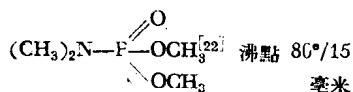
1. 磷酸酯



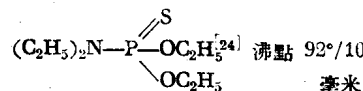
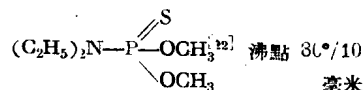
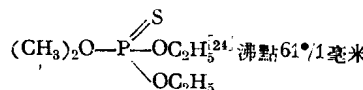
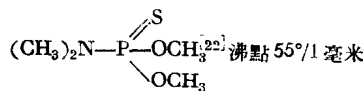
2. 硫代磷酸酯



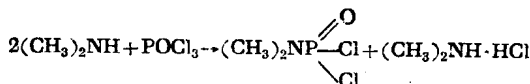
3. 磷酰胺酯

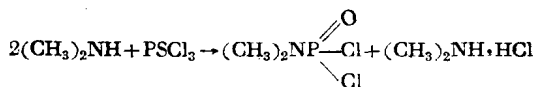


4. 硫代磷酰胺酯



磷酰胺酯被製成並被記載在米哈愛利斯和他的學生們^[24,25]的無數工作中。作為製備磷酰胺酯的中間產物，人們使用二氯磷酰胺和二脂基胺（相應地——硫代磷酰胺），這些又是從氧氯化磷或硫氯化磷製得的：



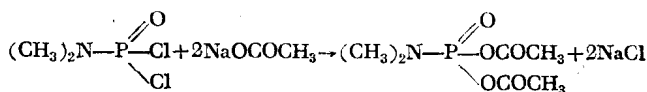


這些容易製成的二氯膦醯胺和二氯硫代膦醯胺再與醇銓生成上述醯胺酯。

5. 二氯膦醯胺的轉化

爲了獲得關於二氯膦醯胺中氯原子的反應能力的概念，曾採取了用不同的基來置換氯原子的計劃。

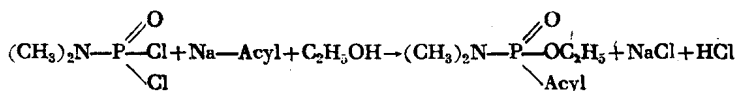
根據米哈愛利斯^[26]學派的研究工作，作者想在二氯膦醯二甲胺裏藉無水醋酸鈉的作用，使乙醯基置換兩個氯原子：



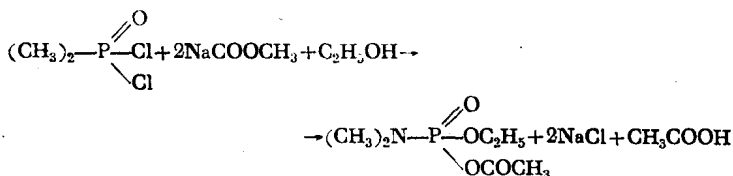
這個試驗是在 1936 年十二月底進行的。當使用了新的物質時，曾注意到它的強烈的使瞳孔縮小的作用。這個觀察是發現新種類化合物的基礎。

6. 具有醯基的膦醯胺酯

當二氯膦醯二甲胺藉與醋酸鈉的反應而被置換去氯原子時，無水酒精是溶劑，它常常參加到反應裏去。同樣地當和氯化鉀起作用而進行氯的置換時亦復如是。僅僅當應用在無水酒精中的氯化鈉時，反應是按另外的方式進行的。實驗證明，當在二氯膦醯二甲胺裏，用有機或無機酸基來置換兩個氯原子時，選作溶劑用的無水酒精亦參加到反應中去。此時，一個氯原子與一個對應的醯基互換，而第二個氯原子則和醇基互換，如下式：



從方程式上可以作出結論，就是僅僅當同時被分解下來的氯化氫能被結合的條件下，反應才能順利地進行。所以，假如所使用的酸的鈉鹽或鉀鹽能和分解下來的氯化氫結合，則一切置換反應就進行得特別好，例如常應用醋酸鈉時：

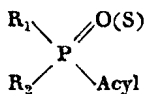


用新法製得的磷酸化合物，除了其他有意義的特性之外，並**以強有力的接觸殺蟲作用為特徵**^[27]。

表 5 表示出關於這一新種類物質的概況。

這些在工業上容易得到的新磷酯胺酯的綜合，替從隨手可得的原料製造實際可用的接觸殺蟲的有系統研究開闢了道路。

在這個化學新領域裏，在 10 年的過程中，下列公式一直為作者用作指標：

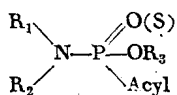


這個公式指出，磷酯酯類顯然僅僅當中央的原子除了有以雙鍵連結的氧或硫原子以外，特別是，如果中央的磷原子與無機或有機來源的酸基相連的時候，並同時具有兩個相同的或不同的取代基時，它的殺蟲作用才變得很顯著。

表 5.

物 質	噴 洒 蚜 蟲 的 效 果	
	濃 度 %	死亡率 %
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{NP}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{OCOCH}_3 \end{array} $	0.2	100
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{NP}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{OCOCH}_2\text{Cl} \end{array} $	0.2	100
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{NP}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CNO} \end{array} $	0.05	100
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{F} \end{array} $	0.005	100

這個概括的公式還是在 1937 年初被作者所確定的; 它已經用作 1937 年五月初申請專利的根據。在這新的一類有接觸殺蟲作用的化合物的應用上¹⁾申請了專利, 這上面聲稱: “這個作了防治農業經濟害蟲的藥劑, 或含有下列一般結構的磷酸化合物, 或由這些化合物所組成:



其中 R_1 , R_2 , R_3 是脂烷基, 而 Acyl 為無機或有機酸的根, 例如 Cl , F , SCN , CNO , CH_3COO 等等”。關於這些新的一類化合物的製備法, 作者做了許多專利的申請²⁹⁾。按上述公式製得

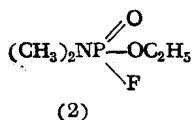
¹⁾ 使用法的申請書, 是由希拉台爾和柯肯塔爾簽名的。

的化合物，有下列特性：集團 $\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ N-P=O \\ \diagdown \\ R_2 \end{array}$ 使物質在水裏有顯明的可溶性；但這樣的物質對於水解是不穩固的。相反地，相應的硫化物 $\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ N-P=S \\ \diagdown \\ R_2 \end{array}$ 顯然在水中具有較少的可溶性。不過硫化物，與氧化物相反，對於水解顯然更為穩固。

製得的有機磷化合物，在它的殺蟲性質，醫療上的有效性，和毒性方面都已經作過試驗。研究工作已經繼續到完成了所提出的目的：從本國的原料製備實際上可應用的綜合殺蟲藥劑。

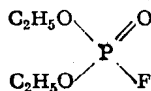
7. 氟磷醯二脂基胺·脂基酯

從以前對氟有機化合物的研究工作中，已經知道，含氟物質對於水解作用較諸相應的氯化物更為穩固。必需的氟化合物 (2)



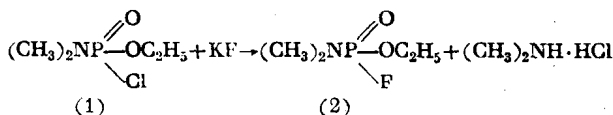
是克服了意外的困難才製得的。

當二氯磷醯二甲胺裏的氯原子按典型的反應¹⁾，在有醇存在的情形下，用氟化鈉來置換時，可逕即在一個階段內獲得了意外的氟化物，即氟磷醯二乙酯：

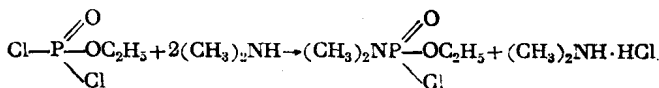


這個有趣綜合的詳細的解釋在第 21 頁上。當把相應的氯磷醯

二甲胺乙酯裏的氯用氟化鉀在水溶液中使被置換時，結果成功地製得了氟化合物：



氯化物(1)還不曾爲大家所知道；它曾按已記載的方法^[23]從二氯膦酰乙酯^[30]和二甲氮製成：



在表 6 中給出這兩種新化合物的沸點和接觸殺蟲性質的數據。

表 6.

物 質	沸點, °C	蒸氣壓 毫米水銀柱	在水中的 可溶性	噴洒蚜蟲的效果	
				濃度 %	死亡率%
$\text{(CH}_3\text{)}_2\text{NP} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	71	3	不 溶	0.2	100
$\text{(CH}_3\text{)}_2\text{NP} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{F} \end{array}$	50	2	溶	0.005	100

具有卓越接觸殺蟲性質的化合物(2)，曾用充分容易實行的方法來製備。已試驗過若干種反應，(這些反應已申請專利¹⁾)，是：

¹⁾ 專利申請是希拉台爾在 1957—1940 年作成的。