

殺蟲劑用有機磷化合物[†]

米里尼柯夫 (Н. Н. Мельников)

作為接觸性的和胃毒性的殺蟲藥除了各種烴類的鹵化物，首先是 DDT (4,4'-二氯二苯基三氯甲基甲烷) 六六六 (ГХЦГ, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 六氯環己烷) 八氯代次甲基(橋)四氯化萘 (ОКТА ХЛОРЭНДОМЕТИЛЕНТЕТРАГИДРОИНДАН, CHLORDANE)*, 多氯蒽烯 (ПОЛИХЛОРКАМФЕН)** 等之外，近年來研究者和農業的實際工作者亦注意到了有機磷化合物。在有機磷化合物中，可以找到非常有效的殺蟲劑，不但可以代替以植物為來源的製劑，如尼古丁 (菸鹼) 和阿那白辛等，並且還具有菸鹼和其類似物所缺少的許多有價值的特性。

有機磷化合物在對害蟲的迅速作用上和在廣大的普遍性上是特出的；這使它們有利地有所區別於許多烴類的鹵化物。有機磷化合物對於各種類型的蚜蟲，壁蝨和其他害蟲都十分有效，而對於這些害蟲，烴類的鹵化物便比較沒有這樣有效。因此，在這方面，有機磷化合物是 DDT 和其他同類製劑的有價值的輔助劑，並且在許多情形下，可以完全替代它們。這類化合物在田間情形下相對的不大穩定性也是它們積極方面的性質，因為考慮到農業經濟作物用做人類及動物的食料時，這一點就有很大的意義。

到現在，大多數有機磷化合物的殺蟲作用都已經作了研究。其中，某些化合物已經在十分廣大的規模上得到了使用，並且它們的生產也不斷地在發展^[1]。在農業經濟上，找到實際應用的，特別是：O, O-二甲基-O-4-硝苯基硫代磷酸***，O, O-二乙基-O-4-硝苯基硫代磷酸****，-O, O二甲基-S-1, 2, -雙乙氧基膦基乙基二硫代磷酸，焦磷酸四乙酯*****，焦磷酸的八甲基四酯胺*****，以及若干其他化合物^[2,3,4,5,6,7]。

為了敘述上的方便起見，我們將按照類別來研究各種有機磷化合物。

[†] 原文載：Успехи Химии, Том. XXII, вы. 5, стр. 255—278. 1953 г.

譯者註 *：即俗名 1068，又譯克氣登。 ** 即俗名 3958，又譯毒殺芬。

*** 簡稱 E 605, **** 簡稱 E 605, ***** 簡稱 ТЕРР, ***** 簡稱 ОМРА

一. 磷酸的衍生物

磷酸的有機衍生物是由於阿爾波淑夫 (A. E. Арбызов) 和其他蘇聯研究者的工作, 被詳細地研究了。在磷酸衍生物的製備方法和性質上不作贅述, 我們祇指出這類物質殺蟲性能的簡要特徵。

在表 1 內列舉了磷酸的各種衍生物對於兩種蚜蟲的毒效 [8,9]。

表 1 磷酸衍生物對於兩種蚜蟲的殺蟲效率 [8,9]

化 合 的 公 式	蚜 蟲 的 死 亡 率 (%) (0.2% 溶液)	
	Myzus persicae	Myzus porosus
$\text{CH}_3\text{OPO}(\text{OH})_2$	51.4	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OPO}(\text{OH})_2$	31.8	
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OPO}(\text{OH})_2$	55.1	
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OPO}(\text{OH})_2$	73.7	46.5
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OPO}(\text{OH})_2$	62.6	
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OPO}(\text{OH})_2$	56.6	
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OPO}(\text{OH})_2$	79.4	66
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OPO}(\text{OH})_2$	65.9	
從 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OPO}(\text{OH})_2$ 到 $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OPO}(\text{OH})_2$ 混合物	4.5	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POOH}$	13.4	
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{POOH}$	22.4	
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$	52.2	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$	14.7	
$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$	45.6	
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{PO}$	22.2	
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O})_3\text{PO}$	28.8	
$[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_3\text{PO}$	33.9	
$(\text{ClCH}_2\text{CHClCH}_2\text{O})_3\text{PO}$	3.5	
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	59.8	
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_3\text{PO}$	66.6	
$[\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_3\text{PO}$	90.2	—
$[\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{O}]_3\text{PO}$	87.1	51.1
$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_3\text{PO}$	41.8	
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$	21.2	
$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{PO}$	20.3	
$(o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{PO}$	5.3	
$(2, 4, 6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_3\text{PO}$	8.2	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POOC}_8\text{H}_{17}$	97.7	98.9
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POOCOCH}_3$	100	

$(C_2H_5O)_2POOCH_2C_6H_5$	24.3	
$(C_2H_5O)_2POOC_6H_5$	99.1	9.8
$(C_4H_9O)_2POOC_2H_5$	55.1	
$(C_4H_9O)_2POOC_6H_5$	58.7	
$[C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2O]_2POOC_6H_5$	80.5	
$(CH_3O)PO(OC_6H_5)_2$	70.0	
$C_2H_5OPO(OC_6H_5)_2$	27.0	
$CH_3OCH_2CH_2OPO(OC_6H_5)_2$	17.9	
$C_4H_9OCH_2CH_2OPO(OC_6H_5)_2$	39.1	
$C_4H_9OPO(OC_6H_5)_2$	49.1	
$C_4H_9OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OPO(OC_6H_5)_2$	48.0	
$(CH_3)_2CH(CH_2)_5OPO(OC_6H_5)_2$	62.1	
$C_9H_{19}OPO(OC_6H_5)_2$	74.8	
$C_{10}H_{21}OPO(OC_6H_5)_2$	59.8	
<i>i</i> - $C_{10}H_{21}OPO(OC_6H_5)_2$	62.7	
環- $C_6H_{11}OPO(OC_6H_5)_2$	26.2	
$CH_3C_6H_4OPO(OC_6H_5)_2$	8.3	
<i>p</i> -叔- $C_4H_9C_6H_4OPO(OC_6H_5)_2$	7.4	
<i>p</i> -叔- $C_5H_{11}C_6H_4OPO(OC_6H_5)_2$	10.0	
<i>o</i> - $ClC_6H_4OPO(OC_6H_5)_2$	6.6	
<i>o</i> - $C_6H_5C_6H_4OPO(OC_6H_5)_2$	6.0	
$C_4H_9OPO(OC_6H_4CH_3)_2$	49.2	
$C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OPO(OC_6H_4CH_3)_2$	30.9	
$CCl_3PO(OC_2H_5)_2$	28.1	
$C_2H_5OCOCH_2PO(OC_2H_5)_2$	55.4	
<i>p</i> - $ClC_6H_4PO(OC_2H_5)_2$	55.0	
3, 4- $Cl_2C_6H_3O(OC_2H_5)_2$	66.8	
$ClCH_2CH_2PO(OCH_2CH_2Cl)_2$	20.7	
$CCl_3PO(OC_4H_9)_2$	24.3	
$CH_2=CHCH_2PO(OC_4H_9)_2$	70.9	—
$CH_2=C(CH_3)CH_2PO(OC_4H_9)_2$	76.1	—
$C_6H_5CH=CH_2PO(OC_4H_9)_2$	90.3	38.7
$C_6H_5PO[OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_2$	94.8	—
$CH_3C_6H_4PO[OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_2$	95.5	
$C_2H_5C_6H_4PO[OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_2$	85.6	
<i>p</i> - $ClC_6H_4PO[OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_2$	83.4	
$C_6H_5CH_2PO[OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_2$	96.9	
$C_2H_5PO(OC_6H_4Cl-p)_2$	26.2	
$C_6H_5CH_2PO(OH)_2$	5.3	
$(C_6H_5)_2CHPO(OH)_2$		
$C_4H_9PO(OH)_2$		
$C_5H_{11}PO(OH)_2$		
$C_6H_{13}PO(OH)_2$		

對蠅類毒效極低

$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2$	6.1	
$3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}(\text{OH})_2$	4.8	
尼古丁(菸鹼)0.05%	42.4	44.1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OPO}_2$	—	87.8

由表 1 可見，磷酸的酸性酯具有很少的殺蟲效率，磷酸單烷基酯比磷酸雙烷基酯為有效。酯基的分子量增大時，效能亦提高，但到已知的限度—— C_8 ——為止，過此它又下降。

很有趣的，磷酸的甲基酯的效能比乙基酯的較高，這一關係也保持在磷酸的三烷基酯內，磷酸三芳烴基酯比較同分子量的三烷基酯的效能更低。

磷酸的混合酯類，特別是磷酸芳烴基雙烷基混合酯，具有最大的殺蟲效能；後者之中的某些在殺蟲效能上超過大多數已知的殺蟲劑^[2]，這類化合物的例子是：磷酸的 4-硝苯基二乙基混合酯，它在 0.0002% 濃度時已很有效，雖然由於它對熱血動物的高度毒性使它在農業經濟上沒有被實際採用。已有人指出它在治療綠內障（Глаукома）上的應用^[2]。根據專利上的數據，磷酸的二乙辛酯^[10]，和 4-氯苯二乙酯^[11] 都有顯著的殺蟲效能。

烷基和芳烴基磷酸的殺蟲效能小，它們的酯類具有似乎高一些的殺蟲效能，但直到現在還沒有引起實際興趣，具有更高殺蟲效能的是磷酸醯類的酯類，特別是磷醯氟二烷基酯^[2]，若干屬於這一類的化合物列舉在表 2 內。與磷酸酯類一般，磷醯氟酯類的殺蟲效能亦隨酯基分子量的增大而提高。脂肪族酯類比起芳香族酯類來效力更大。在這類化合物的殺蟲效能與它們的結構之間，由於文獻中缺少關於製劑對昆蟲試驗的足夠數據，所以很難引出更清楚的從屬關係。這類物質，由於它們對於人類和動物非常高的毒性，在農業經濟上的實際應用也很困難^[2,12-15]。

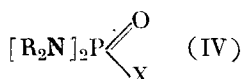
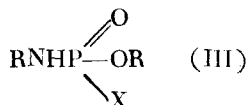
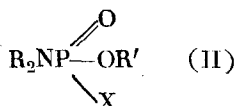
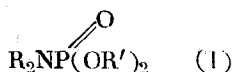
表 2 磷醯氟雙烷基酯和雙芳烴基酯對蚜蟲的殺蟲效率
(依據許連特爾 Schrader 的數據)^[2]

公 式	沸 點		對蚜蟲作噴灑時的毒效	
	°C	壓 力 (毫米汞柱)	濃 度 %	蚜蟲死亡率%
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{matrix} \text{P}(\text{O})\text{F}$	50	10	0.20	100
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{matrix} \text{P}(\text{O})\text{F}$	55	13	0.20	100
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \end{matrix} \text{P}(\text{O})\text{F}$	63	15	0.05	100

CH_3O $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ $\rangle$ POF	41	13	0.05	100
CH_3O $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ $\rangle$ POF	90	14	0.05	90
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\rangle$ POF	62	11	0.05	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ $\rangle$ POF	79	14	0.20	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ $\rangle$ POF	93	17	0.20	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 仲 $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ $\rangle$ POF	75	17	0.20	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ $\rangle$ POF	83	15	0.20	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ $\rangle$ POF	110	16	0.20	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$ $\rangle$ POF	120	11	0.005	90
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$ $\rangle$ POF	145	24	0.20	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ $\rangle$ POF	152	24	0.20	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $i\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{O}$ $\rangle$ POF	135	23	0.20	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ $\rangle$ POF	105	12	0.05	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}$ $\rangle$ POF	98	4	0.20	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $(\text{ClCH}_2)_2\text{CHO}$ $\rangle$ POF	100	1	0.2	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ $\rangle$ POF	80	14	0.2	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ $\rangle$ POF	56	13	0.2	100
$(\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{POF}$	160	3	0.2	100
$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{POF}$	123	5	0.05	100
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{POF}$	62	2	0.2	80
$(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{POF}$	71	10	0.05	100
$(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{POF}$	79	6	0.2	90
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{POF}$	80	5	0.2	70
$[(\text{ClCH}_2)_2\text{CHO}]_2\text{POF}$	155	3	0.2	100
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_2\text{POF}$	102	4	0.02	100
$[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CHO}]_2\text{POF}$	87	2	0.2	100
$(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_2\text{POF}$	132	4	0.05	100
$(i\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{O})_2\text{POF}$	120	6	0.2	100
$(i\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{O})_2\text{POF}$	145	10	0.2	100
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{POF}$	158	14	0.2	100
$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2\text{POF}$	195	5	0.2	100
$(\text{環}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{POF}$	120	3	0.05	100

$C_2H_5OPOFOC_6H_5$	120	6	0.2	100
$(C_6H_5O)_2POF$	142	3	0.01	90
$(p-CH_3C_6H_4O)_2POF$	175	3	0.2	90
$(p-ClC_6H_4O)_2POF$	195	7	0.2	50
$(o-CH_3C_6H_4O)_2POF$	174	3	0.2	80

已經有人研究過具有下列一般公式[(I)(II)(III) 和 (IV)^[2,16]] 的磷酰胺酯類和磷酰胺類:



其中 R 和 R'——烴基，而 X——鹵素，或有機酸根。

屬於公式(I)類的磷酰胺酯的殺蟲效能，一般說來，都非常不顯着，而屬於公式(II)(III) 和 (IV) 類的化合物却是十分有效的殺蟲劑^[2]；特別有效的是相應的氟衍生物。在表 3 內列舉了幾種這一類化合物對於蚜蟲的毒效^[2,9,16]。

表 3 幾種磷酰胺類和磷酰胺酯類的殺蟲效率^[2,9,16]

化 合 物 的 公 式	沸 點		對蚜蟲噴灑的毒效	
	°C	壓 力 (毫米汞柱)	溶液濃度(%)	蚜蟲死亡率 (%)
$(CH_3)_2NPO(OCH_3)_2$	80	15	無作用	
$(CH_3)_2NPO(OC_2H_5)OCOCH_3$			0.2	100
$(CH_3)_2NPO(OC_2H_5)OCOCH_2Cl$			0.2	100
$(CH_3)_2NPOFOC_2H_5$	50	2	0.005	100
$(CH_3)_2NPOClOC_2H_5$	71	3	0.02	100
$CH_3NHPOClOC_2H_5$	沒有蒸餾		0.05	95
$CH_3NHPOFOC_2H_5$	87	1.5	0.002	100
$[(CH_3)_2N]_2POF$	67	5	0.05	100
$[(C_2H_5)_2N]_2POF$	113	8	0.05	100
$\begin{array}{l} (CH_3)_2N \\ CH_3NH \end{array} \rangle POF$	100	3	0.02	100
$\begin{array}{l} (CH_3)_2N \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} \rangle N \rangle POF$	90	11	0.02	50
$[(CH_3)_2N]_3PO$		—	0.2	10.5
$[(CH_3)_2N]_2POOC_2H_5$		—	0.2	5

這一類化合物的可寶貴的性質是有一種“深入組織內的殺蟲作用”(СИСТЕМНОЕ ДЕЙСТВИЕ),亦即有深入植物組織的能力,而且在植物纖維管組織內分佈之後,就在或長或短的時間內,授予植物一種殺蟲的性能。組織內殺蟲劑*由根部或由噴灑過的葉片進入植物後,就沿着植物內部散佈而能殺死所有吸食該植物液汁或組織的昆蟲和壁蝨。這種作用保證了對益蟲的安全,而又使人對於那些害蟲,在採取通常對它們作鬥爭的方法不能得到所希望的效果,或是非常煩雜時,也可以進行防止。屬於這一類的害蟲是:例如柑橘上或其他菓樹上的各種介殼蟲。除此以外,當使用組織內殺蟲劑時,顯然可以簡化和減輕對植物作處理的技術。在水內可溶的組織內殺蟲劑最常以水溶液形式使用;不溶的就以乳膠體(即俗稱乳劑)形式,並採用對植物安全的乳化劑。

但是必須指出,組織內殺蟲劑並不總是具有接觸毒效的;在某些例子裏,作為接觸殺蟲劑時效力很小的許多物質可以是很好的組織內殺蟲劑^[17]。

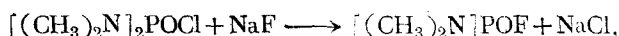
表 3 內的數據指出,上述類型中最有效的殺蟲劑是氟磷酸的二醯胺,而它的 N-單烷基醯胺類,比起 N,N-雙烷基醯胺類來,效力又似乎高一些。

根據文獻中已有的數據,這一類裏面的兩種化合物已開始被採用作組織內殺蟲劑。第一種是磷醯氟的 N-四甲基二醯胺^[18-21],這可以和其他物質混合使用^[21],也可以單獨使用。這一化合物的重要缺點是它對動物有比較高度的毒性(對豚鼠作皮下注射的致死劑量是每公斤 1—1.5 毫克)^[2]。

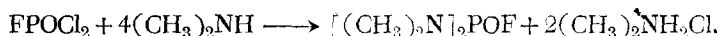
第二種製劑,商品名稱爲“異素偏斯毒斯”(ИЗОПЕСТОКС),是磷醯氟的雙(異丙基醯胺)^[22]。根據文獻中已有的數據,它對於動物的毒性很低(常常只比 DDT 的毒性大兩倍),這在使用上是非常方便的^[22]。

還可以指出這點,即表 3 內列出的幾種醯胺,與大多數磷酸脂不同,在抑制酵素的作用上比較弱些^[18]。

這類化合物的合成可以藉按照下列反應的兩種方法來實現^[2]:



以及



* 譯者註:亦有人稱爲內吸殺蟲劑。

作為殺蟲劑，還有建議用某些其他氟磷醯胺的^[23]。

二. 焦磷酸的酯類和醯胺類

對於焦磷酸的酯類和其他衍生物的殺蟲性能所作的系統研究指出，這類化合物在農業經濟上的應用有無可懷疑的價值^[2]。

為了說明這一類化合物，表 4 列舉了焦磷酸的某些衍生物對於蚜蟲和家蠅的殺蟲效能^[8,9]。

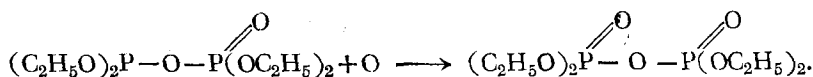
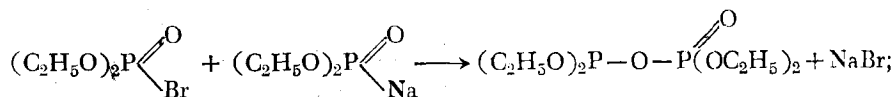
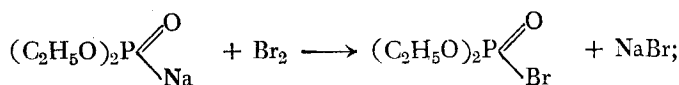
表 4 焦磷酸的酯類對於蚜蟲和家蠅的殺蟲效率^[2,8,9]

化 合 物 的 公 式	濃 度 %	蚜 蟲 死 亡 率 %		家 蠅 死 亡 率 % (1% 溶 液)
		Myzus persicae	Myzus porosus	
$(C_2H_5O)_2POOPO(OC_2H_5)_2$	0.01	—	95	—
$(C_3H_7O)_2POOPO(OC_2H_7)_2$	0.005	—	86	—
	0.01	—	92	—
$(C_4H_9O)_2POOPO(OC_4H_9)_2$	0.005	—	75	—
	0.02	—	91	97.6
$(C_2H_5O)-POOPO(OC_2H_5)$	0.01	—	71	—
C_4H_9O	—	—	—	29.2
$C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2(C_2H_5O)POOPO(OC_2H_5)_2$	0.2	100	20.4	18.5
C_2H_5O $p-ClC_6H_4$ > POOPO(OC_2H_5)	—	—	—	83.8
$(C_2H_5O)_2POOPO(OC_6H_5)_2$	—	—	—	68.7
C_2H_5O C_4H_9O > POOPO(OC_4H_9) ₂	—	—	—	91.9
C_4H_9O C_4H_9 > POOPO < OC_2H_5 OC_4H_9	—	—	—	81.0
$(C_2H_5O)_2POOPO < \begin{matrix} OH \\ OC_2H_5 \end{matrix}$	0.2	—	98.4	9.7
$(C_3H_7O)_2POOPOOPO(OC_3H_7)_2$	0.2	6.3	—	4.4
$OC_6H_4OC_2H_5$				
$(C_3H_7O)_2POOPOOPO(OC_3H_7)_2$	0.2	9.5	—	3.5
$OC_6H_4CH_3$				
$[(CH_3)_2N]_2POOPO[N(CH_3)_2]_2$	0.2	99.1	—	12.0

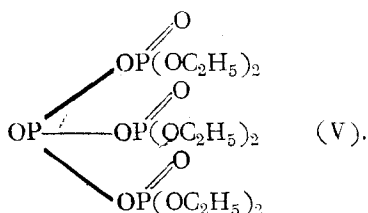
從列舉在表 4 的物質中可見最有效的化合物是焦磷酸四乙酯，這在農業經濟上對於防治各種植物害蟲已獲得了應用^[11,24-27]。

焦磷酸四乙酯被 A. E. 阿爾波淑夫和 B. A. 阿爾波淑夫^[68]在 1931 年已經首先合成了，但這一化合物的殺蟲性能遲了好久才被研究^[69,70]。

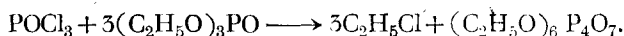
A. E. 阿爾波淑夫和 B. A. 阿爾波淑夫根據下列反應製得了焦磷酸四乙酯：



焦磷酸四乙酯是在第二次大戰中在德國以“勃拉頓”(Bladan) 名稱出現的製劑的實際原料^[2,70] 最初假定這一製劑的有效部分為四磷酸六乙酯*, 具有結構式(V):



根據它的製備方法, 可以假定有四磷酸六乙酯的存在。在德國染料工業聯合工廠(I. G. Farbenindustrie) 內, 這種酯是從磷酸三乙酯與氧氯化磷的作用按下列的反應製得的^[29,70]:



這過程在高溫和在攪拌下進行; 反應中分出的氯代乙烷沒有加以利用, 而放到空氣裏去了^[69-71]。為了合成這一製劑所必須的磷酸三乙酯是藉乙醇和氧氯化磷的作用製得的。

也有人建議直接從氧氯化磷和乙醇製備四磷酸六乙酯, 不分出磷酸三乙酯的方法。人們在高溫及減壓下進行反應, 為的是可以很快地引出生成的氯化氫^[72]。倘使不引出生成的氯化氫, 那麼, 由於大量氯代乙烷的形成, 乙醇的消耗量將增加。總起來, 這個反應可以用下列方程式來表示:



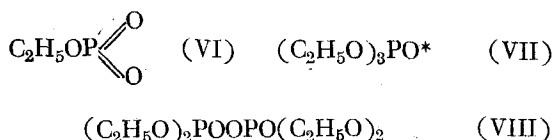
近來, 對於這一方法, 有一系列的修正建議^[72-78]。

用上述方法製得的物質是透明的液體, 幾乎沒有氣味, 在大多數有機溶劑內, 除了石臘碳氫化合物外, 都能很好的溶解。

* 譯者註: 簡稱 HETP.

經過仔細的研究，指出所謂四磷酸六乙酯的物質其實是磷酸的不同酯類的混合物。四磷酸六乙酯是否存在也值得懷疑，因為要分離這一化合物為純粹的形式始終沒有成功。

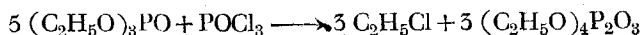
從根據上述方程式獲得的混合物內，分出了下列物質：偏磷酸乙酯(VI)、磷酸三乙酯(VII)和焦磷酸四乙酯(VIII)，有人建議也有三磷酸五乙酯的存在，但要將它的純粹的形式分出，始終沒有成功^[69]：



對於這一混合物的所有組成部分的殺蟲性能的研究指出它的有效組成部分是焦磷酸四乙酯^[24,27,31,32,69,79]。必須注意，簡單的真空蒸餾不能將焦磷酸四乙酯與其他酯類分離，因為在蒸餾時存在的雜質催化了它的分解。它的分離是藉氯仿從水溶液內在0°C時溶提的方法進行的^[69]。在用石油醚洗滌除去沒有起反應的磷酸三乙酯後，焦磷酸四乙酯可以用氯代苯溶提^[69]。焦磷酸四乙酯在現在討論着的這類化合物中是最有價值的產品。

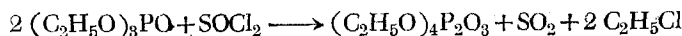
特殊的實驗指出，焦磷酸四乙酯可以從磷酸三乙酯和氧氯化磷，在將這些物質的混合物加熱到125—160°C時製得^[69,74,77,78]。

但是，原料應該採用不同於四磷酸六乙酯的生產的克分子比例。焦磷酸四乙酯的製備反應可以用下列總結公式來表示：



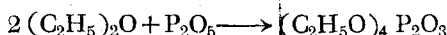
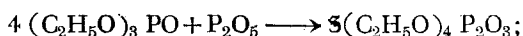
在專利中存在有藉磷酸三乙酯與三氯化磷或五氯化磷的作用來製備焦磷酸四乙酯的可能性的說法^[75]。

焦磷酸四乙酯和它的同類物，藉將磷酸三烷基酯與亞硫酰氯或硫酰氯一起加熱的方法製備是可能的^[81,82]。



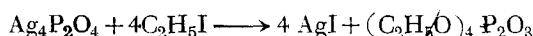
焦磷酸四乙酯也可以藉磷酸三乙酯與磷酸酐在攪拌和加熱到160°C下起作用的方法來製備^[69,83]，或是從乙醚與磷酸酐當將克分子相當量的這些物質在壓力下加熱到100—180°C，來製備^[264]。

* 譯者註：原文作 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ ，似係排印錯誤。

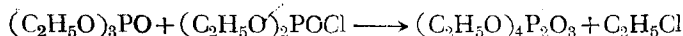


焦磷酸四乙酯也可以用其他在工業上很少有意義的方法來製備。在這些方法中，我們指出下列幾種：

1. 藉碘代乙烷與焦磷酸銀的作用

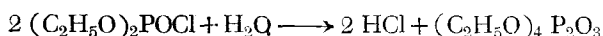


2. 藉磷酸三乙酯*與磷酰氯二乙酯在催化劑中存在下的作用。



這些反應，當有銅屑作為催化劑存在時，在 150°C 時進行。氯代乙烷以定量產率分出^[69,84]。有人建議磷酰氯二乙酯是焦磷酸四乙酯從氧氯化磷與乙醇合成的中間產品。

從磷酰氯二乙酯與水的作用可製得純粹的製劑^[85]：



但是，要得到良好的收穫率，必須取去生成的氯化氫。氯化氫可以這樣來取去，即或是在反應容器內造成不太大的真空，或是使它化學地結合起來，例如與吡啶或重碳酸鈉。採用吡啶可以收到更好的效果^[85]。

用類似的反應可以合成焦磷酸四甲酯，焦磷酸四丙酯和焦磷酸四丁酯^[84,85]。藉磷酸三乙酯與氯或與氯和磷的鹵化物作用也可以製得殺蟲劑^[76]。

焦磷酸四乙酯的物理性質和化學性質

純焦磷酸四乙酯是無色的液體，沸點在 0.08 毫米汞柱下為 $104-110^\circ\text{C}$ ，在 1 毫米下為 $135-138^\circ\text{C}$ ^[69,85]。比重在 17°C 時等於 1.1978，而在 25°C 時為 1.1810。折光指數 $n_D^{25}=1.4170$ ，黏度在 25°C 時等於 5.1。

在表 5 內列出了沒有純化的焦磷酸四乙酯成分和常數的主要數據。這些是或是從磷酸三乙酯與磷酸酐的作用，或是從磷酸三乙酯與氧氯化磷的作用製得的。爲了比較起見，也列出了所謂四磷酸六乙酯的混合物的相應數據^[69]。

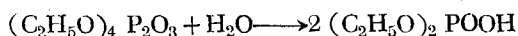
* 譯者註：原文誤作四乙酯。

表 5 磷酸酯類的重要常數 [69]

名 稱	含 P %	含 C_2H_5O 量 %	n_D^{25}	D_{25}^{25}	黏 度	分解溫度 °C
TЭПФ(由 P_2O_5)	22.25	61-62	1.4160	1.1837	5.6	183-195
TЭПФ(由 $POCl_3$)	23.9	61	1.4180	1.2081	8.0	180-194
TЭПФ(化學純)	21.35	62	1.4170	1.1845	5.1	208-213
ЛЭТФ	25.2	53.2	1.4265	1.2833	31.5	140-160

當焦磷酸四乙酯與水以等克分子量比率^[69](2 克分子酯與 1 克分子水)*混和時,混合物的溫度上升 2.8°C。沒有純化的焦磷酸四乙酯當與水混和時,放出更顯著的熱。從磷酸三乙酯與氧氯化磷製得的各種混合物,當與水混和時,溫度上升 10.2°C,而從磷酸三乙酯與磷酸酐製得的酯,溫度上升 13.3°C。

磷酸酯類與水混和時的溫度上升表示有化學反應的存在。事實上,焦磷酸四乙酯很容易水解而形成酸性磷酸二乙酯**。



當磷酸酯類的工業製成的混合物水解時,除了酸性磷酸二乙酯之外,還形成酸性磷酸單乙酯及正磷酸。不過正磷酸被獲得的數量很少^[69,85]。

酸性磷酸二乙酯可以從純焦磷酸四乙酯製備,並有良好的收穫率,祇要將它與水共熱到 60°C 並持續 17 小時^[85]; 它是很強的一元酸,沸點在 0.1 毫米汞柱下為 116-118°C; $n_D^{25}=1.4150$, 酸性磷酸二乙酯不具有殺蟲作用。

焦磷酸四乙酯在稀溶液內的水解反應是一級反應。有人研究了^[69] 焦磷酸四乙酯與水在 0.005 M 和 0.02 M 溶液內在 25°C 和 38°C 時的反應動程。

從在 25°C 和 38°C 的反應速率常數計算出來的水解反應活化能為 10.3 卡千/克分子。

在表 6 內列舉了焦磷酸四乙酯在 25°C 和在 38°C 時水解反應動程的研究數據; 這些數據指出在已給出的時間片段中有多少數量的這個酯受到了水解。

焦磷酸四乙酯的水解動程研究指出, 這一殺蟲劑比較上很快地被水所分解, 而因此可以在不要求太長久的作用的情形下採用它。這一點是有重要意義的, 因為在許多情形下, 例如在收穫之前, 就要求從被處理的植物上儘可能快地除去殺

* 譯者註: 原文如此說法, 譯者認為可能有誤, 因前後句不附,

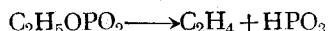
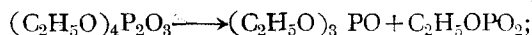
** 譯者註: 酸性磷酸二乙酯為 ДИЭТИЛФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

表 6 焦磷酸四乙酯的水解速率^[69]

已水解的焦磷酸 四乙酯(%)	指定部分的焦磷酸四乙酯水解所需要的時間(小時)	
	在 25°C 時	在 38°C 時
10	1.0	0.5
50	6.8	3.3
90	22.6	11.0
99	45.2	21.9

蟲藥劑。

在加熱時，焦磷酸四乙酯就發生分解而放出乙烯。有人假定分解的第一步產品是偏磷酸乙酯，這再繼續分解成為乙烯和偏磷酸^[69]。



製品含有在它的合成中生成的副產物質愈多，分解而放出乙烯的溫度愈低。

為了確定分解溫度^[69]，可將試樣放在裝有軟木塞和引出管的試管內，並在油浴上加熱。將引出管通入水中，而觀察氣體的放出。在試樣中發現首先的幾個氣泡時的溫度被取作分解溫度。氣體的放出不應快過每 5 秒鐘一個氣泡。倘使氣體以更大的速度放出，這就表示過熱。

純焦磷酸四乙酯在無水乙醇中對甲基橙是中性的；工業製品和四磷酸六乙酯則顯出酸性反應。焦磷酸四乙酯與異吡啶（ИЗОФОРОН），即異二縮叁丙酮）在水浴上加熱時可以觀察到變色^[69]。

在工業製品磷酸酯類混合物內，焦磷酸四乙酯的定量分析是根據這種混合物的各種組份的不同水解速率和某些其他反應^[86-93]。

使用焦磷酸四乙酯來防治農業經濟作物上的害蟲可以採用不同型式的製劑。人們常常以噴灑製劑的型式來使用它。噴灑製劑通常含有表面活性劑*（ОБЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЙ АГЕНТ）和溶劑。在某些情形下也使用祇是磷酸酯類與表面活性劑的混合物。在德國出售的製劑“勃拉頓”，即可作為這種型式製劑的例子。在成分上。這種製劑含有 60% 磷酸酯類（“四磷酸六乙酯”）、20% 甲苯和 20% 表面活性劑。被用作表面活性劑的是異辛基苯酚與五縮六〔乙二醇〕的醚（ЭФИР ИЗООКТИЛФЕНОЛА ГЕКСАЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ）^[94]。製劑以 2% 的水溶

* 譯者註：即指乳化劑潤滑劑及展開劑。

液型式使用。

爲了要減低焦磷酸四乙酯的水解速率，有人建議在使用它時採用以來自石油的烴類作成乳化溶液的型式^[95]，與雙[4-氯苯氧基]甲烷作成混合物^[96]，和與重金屬作成絡合物^[95]，和加入氫氟酸鹽和氟矽酸鹽^[98]和烷基二硝基酚類^[99]等型式。

焦磷酸四乙酯亦可能以與惰性粉狀載荷物作成的粉劑使用。按照某些研究者的意見，在粉劑內焦磷酸四乙酯更爲穩定而有效作用時間更長^[94,100,101]。

近年來又進行了一系列以“氣溶膠噴灑法”* 使用焦磷酸四乙酯的研究工作^[36,37,47,57,102]。

很有興趣地指出，焦磷酸四乙酯曾被試驗過作爲殺鼠劑^[103,104]。但由於爲了這個目的而使用它的不安全性，這樣作法未必合理。

在一系列的情況中，當使用焦磷酸四乙酯時，觀察到有植物被藥害的情形^(31,105)。這顯然與使用的藥劑的高度酸性有關。有人指出焦磷酸四乙酯在這一點上是比較安全的⁽³¹⁾，雖然它的製備是複雜些而它在工業生產上也顯著地成本貴些^[106]。

當使用和生產焦磷酸四乙酯時必須注意到焦磷酸酯類具有對熱血動物的高度毒性^[2,85,107,108]。

在表 7 內列出了各種焦磷酸酯類對於豚鼠的毒性。表內數字表示對每公斤豚鼠體重的毒藥毫克數，而以平均致死藥量表出，即用了它就會在試驗的動物中發生有 50% 的死亡率^[85]。

表 7 焦磷酸酯類對豚鼠的毒性⁽⁸⁵⁾

酯 類 名 稱	致 死 藥 量 (毫克/公斤)
焦 磷 酸 四 甲 酯	1.9
焦 磷 酸 四 乙 酯	0.82
焦 磷 酸 四 丙 酯	9.5
焦 磷 酸 四 異 丙 酯	13.3
焦 磷 酸 四 丁 酯	14.2

對動物的高度毒性無疑地打擊了焦磷酸四乙酯的應用規模，因而常時有人作試驗要想找出在使用上更安全的製劑來替代它。

必須指出，焦磷酸四乙酯對於蜜蜂也是很毒的⁽¹⁰⁹⁾。

焦磷酸四乙酯在生理作用上的機理顯然是與其他磷酸酯類的生理作用相似

* 譯者註：即將藥物溶於一氣體壓縮所成之液體中，由該液體之揮發，將藥物帶出成爲氣溶膠的噴灑法。

的^[14], 後者已被證實對於酵素具有抑制作用^[15]。已有人^[110]研究過以放射性磷標識的焦磷酸四乙酯如何透入植物體內。

焦磷酸四乙酯的硫化類似物具有顯著地較大的殺蟲效能^[2,63,64,111,112]

若干硫代焦磷酸四烷基酯的相對殺蟲效能列出在表 8 內。

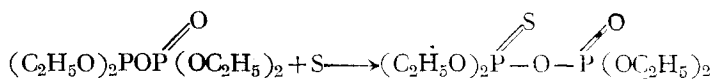
表 8 硫代焦磷酸四烷基酯對蚜蟲的相對殺蟲效率^[2,63,69,111]

化 合 物 的 公 式	沸 點		噴濕時對蚜蟲的毒性	
	°C	壓 力 (毫米汞柱)	濃 度 %	蚜蟲死亡率 %
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-P(=O)(C_2H_5O)_2$	136-144	3	0.001	100
$(CH_3O)_2P(=S)-O-P(=S)(OCH_3)_2$	110-117	0.3	0.0005	70-90
$(CH_3O)_2P(=S)-O-P(=S)(OCH_3)_2$	112-115	2	0.05	80-100
* $(C_2H_5O)_2P(=S)-O-P(=S)(OC_2H_5)_2$	136-139	2	0.005	100
	110-113	0.2		
** $(C_3H_7O)_2P(=S)-O-P(=S)(OC_2H_5)_2$	148	2	0.05	110
$(i-C_3H_7O)_2P(=S)-O-P(=S)(OC_2H_5)_2$	139	2	0.05 0.005	100 50-70

從這些化合物的研究, 指出硫代焦磷酸四乙酯和二硫代焦磷酸四乙酯是最有效的殺蟲劑; 這些化合物比起焦磷酸四乙酯來, 對於水的作用更為穩定, 因此它們在田間情況下的作用應該能更長久一些^[64]。

硫代焦磷酸四乙酯是無色的液體, 沸點在 0.5 毫米汞柱下為 110—117°C; $d_4^{25} = 1.1835$; $n_D^{25} = 1.4466$; 在水中溶解為 0.06%^[64]。二硫代焦磷酸四乙酯在 0.2 毫米汞柱下沸點為 110—113°C; $d_4^{25} = 1.189$; $n_D^{25} = 1.4758$; 在水中溶解度 ~ 25 毫克/立升^[111]。

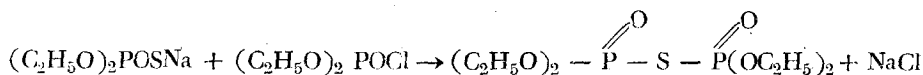
硫代焦磷酸四乙酯可以加硫於攪拌着的二乙酯亞磷酸與二乙酯磷酸的酐的加成作用來製備^[29,113]:



* 譯者註: 原文作 $(CH_3O)_2P(=S)-O-P(=S)(OCH_3)_2$ 疑漏排一字

** 譯者註: 原文作 $(C_3H_7O)_2P(=S)-O-P(=S)(OC_2H_5)_2$ 疑係錯排一字

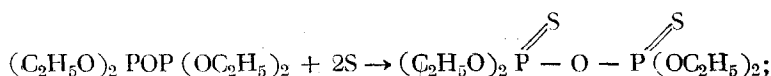
或是從氯磷酰二乙酯與二乙酯磷酸的鈉鹽來製備^[2,64,114]:



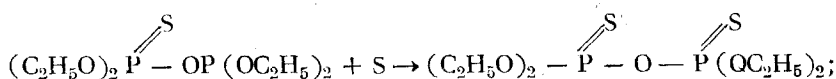
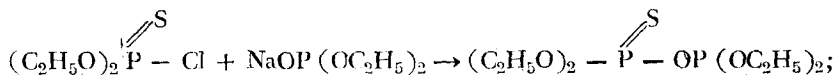
這一反應在任何溶劑內在比較低的溫度下進行^[114]。在成分上相近的化合物大概也可以從硫化三氯化磷和磷酸三乙酯的反應^[115]，以及某些其他反應^[116,117]來製備。

關於二硫代焦磷酸四乙酯的製備，敘述了下列方法：

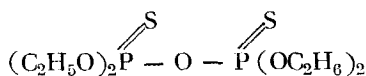
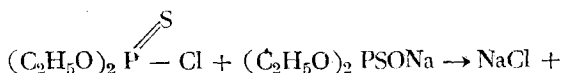
1. 按照阿爾波淑夫反應，利用硫對焦亞磷酸四乙酯的加成作用^[2,113,118,119]。



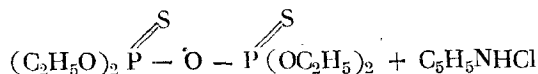
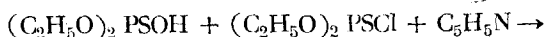
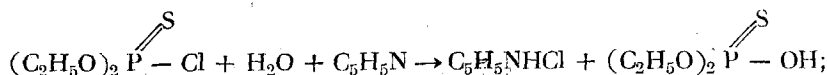
2. 利用硫對硫代（低）磷酸四乙酯（ТЕТРАЭТИЛТИОСУБФОСФАТ）的加成作用^[2]。



3. 利用硫代磷酰氯二乙酯與酸性硫代磷酸二乙酯的鈉鹽的反應^[2,64];



4. 利用水在有鹼存在時對硫代磷酰氯二乙酯的作用^[21,111]:

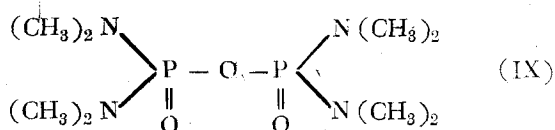


有興趣地指出，這一反應如用不同的鹼，進行就不同；並且假如二硫代磷酸四乙酯的收穫率有吡啶存在時幾乎是 90%，那麼有 α -甲基吡啶（ $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ —譯者加）存在時收穫率在 30% 以下，而有 γ 甲基吡啶存在時，收穫率又上升到 88%。用三乙胺，產品的收穫率祇是 25%，而用嗎啡啉（即四氫化^[1,4]-噁嗪—

譯者加) —81%^[111]。有人指出從硫酸對硫代磷酸三乙酯的作用來製備二硫代焦磷酸四乙酯的可能性^[120], 但對這個意見是有人否認的^[111]。

雖然具有很高的殺蟲效能, 硫代焦磷酸四乙酯及二硫代焦磷酸四乙酯到現在還沒有在農業經濟上得到實際的應用, 這顯然是與它們對於熱血動物的高度毒性, 從而在使用它們時有中毒的危險性有關係的。二硫代焦磷酸四乙酯比起硫代焦磷酸四乙酯來比較不危險一些^[2, 111]。

在焦磷酸的衍生物中, 八甲基四醯胺 (IX) (ОМТЛФК) 亦引起了很大的興趣^[20]:



這是最有效的組織內殺蟲劑的一種^[2, 5, 6, 17, 19, 20, 64-66, 121-133]。當在土壤內灌溉或對植物作噴灑用了焦磷酸八甲基四醯胺的溶液後, 它逐漸沿着植物內部傳播, 這樣這植物對所有吸食它的液汁和組織的害蟲就變成有毒的了。這藥劑的大部分用在幼芽上, 而更多用在已經受害蟲傷害的芽上; 對老一些的芽和葉子, 這種藥劑也能滲入, 但在數量上就要少一些^[120]。

用放射性磷 (P^{32}) 標識的焦磷酸八甲基四醯胺製劑的致死藥量^[126]對蚜蟲是 12—20 毫克/公斤。

0.2% 的焦磷酸八甲基四醯胺的濃度就能引起植物的灼傷, 但以這種溶液灌溉在土壤內並不引起豆類植物^[125]的藥害, 因為殺蟲劑在植物的積累是在 5—14 天內逐漸進行的。

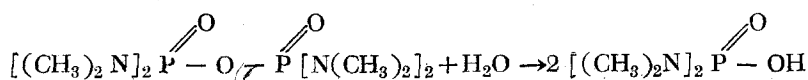
焦磷酸八甲基四醯胺在防治各種作物上及防治危害各種植物的壁蝨、蚜蟲及其他吸食性的與咀嚼性的害蟲上都是有效的^[17, 20, 21, 65, 66, 132-134]。但是對於某些種害蟲, 例如棉蛾、棉葉蟲、蟬及蝗蟲, 焦磷酸八甲基四醯胺却顯出極少的效能^[132]。

焦磷酸八甲基四醯胺是無色和幾乎沒有氣味的液體, $d_{25}^{25} = 1.90$ 。

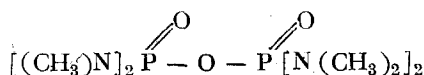
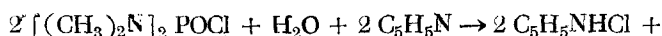
焦磷酸八甲基四醯胺的沸點^[129-131]

壓力, 毫米汞柱	2	0.004	0.003	0.002
沸點 °C	142	106	102	98

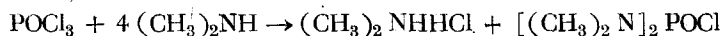
這一化合物在水內很易溶解，但被水分解得很慢；在 $\text{pH} > 7$ 和溫度為 25°C 時，水解速率常數小於 1×10^{-6} 。在酸性介質中它的水解反應速率較大得多；反應速率常數在 25°C 時是 $\sim 1.5 \times 10^{-3}$ 。當 pH 為 1 時，一半的物質在 25 小時內水解^[6,127]。在植物內焦磷酸八甲基四醯胺的水解進行比較快得多，而在 3—6 星期內全部完畢^[127]。在植物內這一反應顯然受到酵素的催化。由於這藥劑的這種高度穩定性，它在植物上的使用不應該遲於收穫前 30—60 天內進行，否則就可能在菓實內發生積累^[127]。焦磷酸八甲基四醯胺的水解最後產品是磷酸和二甲基胺^[6]。因為焦磷酸八甲基四醯胺和四甲基二醯胺基磷酸的水解速率常數很接近^[26]，所以前者與水反應的第一階段到現在還沒有弄清楚，也就是說不知道先分裂去胺基呢，還是先切斷 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 鏈呢。但是假如按照着相近化合物的反應來考慮，反應的第一階段應該是 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 鏈的斷裂：



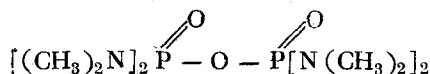
製備焦磷酸八甲基四醯胺的最簡單方法顯然是藉四甲基二醯胺基磷醯氯在吡啶或其他叔胺存在下與水的反應^[135,136]：



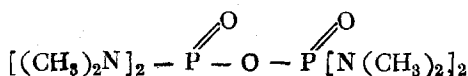
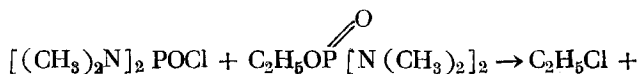
為這個合成所必需的四甲基二醯胺基磷醯氯是由 4 克分子的無水二甲基胺與 1 克分子的氧氯化磷的作用製得的^[136]：



焦磷酸八甲基四醯胺也可以按照下列反應製備^[2,64,137]：



或是

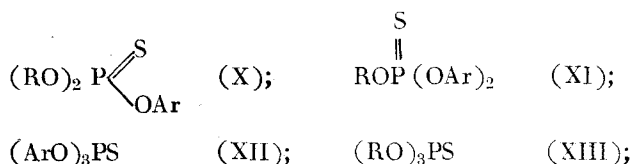


焦磷酸八甲基四醯胺對鼠類的毒性^[131]是 18 毫克/公斤, 但按照其他數據^[138], 對於大鼠 (КРЫСА) 小鼠 (МЫШЬ) 豚鼠 (МОРСКАЯ СВИНЬЯ) 和犬類的毒性變動在 8—10 毫克/公斤 之內。以每公斤含有製劑 90—120 毫克的食料喂食大鼠 3 個月顯出該動物很易中毒^[138]。

由於有在植物組織內作焦磷酸八甲基四醯胺的定量測定的必要性, 研究出了比色測定的方法, 根據醯胺的水解成為二甲基胺而以二甲氨基二硫代甲酸銅的形式對後者作測定^[139]。

三. 一硫代和二硫代磷酸衍生物

硫代磷酸的混合酯^[2-6, 17, 19, 26, 64, 90, 99, 122, 123, 134, 140-213]在農業經濟上得到最廣泛的使用。硫代磷酸的酯類是很有效的殺蟲劑, 而且使用它們時比起磷酸的和焦磷酸的酯類來, 較為安全^[2, 64, 138], 到現在已經研究過很大數字的具有下列一般公式的各種硫代磷酸酯類的殺蟲效能:



其中 R 為脂肪族烷基, 而 Ar 為含有各種官能團的芳香族烷基。

屬於一般公式 (X) 並在芳烴基內含有一個硝基的化合物具有最大的效率^[141, 146, 163]。硫代磷酸單烷基雙芳烴基混合酯, 比起相應的硫代磷酸雙烷基單芳烴基混合酯來效能較低, 而硫代磷酸三芳烴基酯是實際上完全無效的。表 9 內列舉了某些硫代磷酸酯類的殺蟲效能^[141, 146], 為了比較起見, 表 9 內也列入了 DDT、六六六和阿納白辛^[146]的殺蟲效能。

從表 9 可見硫代磷酸二烷基硝基苯基混合酯的殺蟲效能, 當烷基的分子量增高時就下降, 而硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯具有最大的效能; 硫代磷酸二甲基-4-硝基苯基混合酯則具有較弱的作用。

在芳烴基內硝基的地位具有重要的意義; 含有硝基在 4-位上的酯類具有最大的效能, 2-和 3-硝基的衍生物效率較差^[2, 141, 146]。硫代磷酸二異丙基-4-硝基苯基混合酯, 比它的異構體硫代磷酸二丙基-4-硝基苯基混合酯較更有效。

在硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯內的硝基, 如被鹵基, 甲基、甲氧基

表 9 [144, 146]

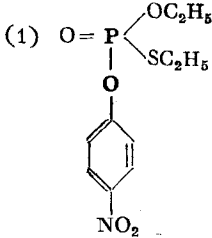
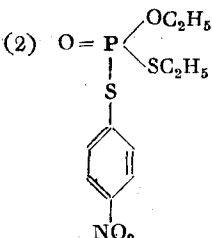
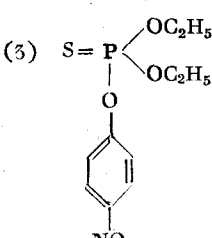
化 合 物 名 稱	引起 100% 死亡的最低物質數量, (毫克/公尺 ²)		相 對 殺 蟲 效 率 %	
	蠅	蚜蟲	對 於 蠅	對 於 蚜 蟲
硫代磷酸三甲酯	12.5-25	—	2	—
硫代磷酸三乙酯	10-25	—	2.5	—
硫代磷酸三(對-硝基苯基)酯	—	>100	—	0.25
硫代磷酸甲基-4, 4'-二硝基二苯基混合酯	50	12.2-25	2	2
硫代磷酸乙基-4, 4'-二硝基二苯基混合酯	3-6	1-2.5	20	25
硫代磷酸異丙基-4, 4'-二硝基二苯基混合酯	6-12	—	10	—
硫代磷酸丙基-4, 4'-二硝基二苯基混合酯	25-50	—	2.5	—
硫代磷酸丁基-4, 4'-二硝基二苯基混合酯	50	—	2	—
硫代磷酸乙基-3, 3'-二甲基二苯基混合酯	6-12	—	10	—
硫代磷酸二甲基-4-硝基苯基混合酯	1.5-3	3-6	40	8
硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯	0.5-1.2	0.25-0.5	100	100
硫代磷酸二乙基-2-硝基苯基混合酯	0.7-1.5	1.5-3	83	17
硫代磷酸二乙基-3-硝基苯基混合酯	3-6	—	20	—
硫代磷酸二異丙基-4-硝基苯基混合酯	1.2-1.5	—	66	—
硫代磷酸二丙基-4-硝基苯基混合酯	1.5-3.0	—	40	—
硫代磷酸二丁基-4-硝基苯基混合酯	50	—	2	—
阿納白辛鹼	5-10	—	5	—
IXIT (工業製品) 六六六	35-70	—	0.8	—
DDT (工業製品)	55	—	0.5	—

和氨基取代, 就引起化合物殺蟲效能的下降^[163, 164] 在硝基之外, 補充引入氯素幾乎並不改變化合物的效能, 甚至會提高它一些^[168]。

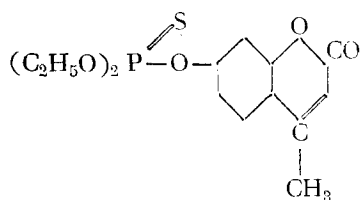
但是硫代磷酸二乙基-4-氯-2-硝基苯基混合酯效能較小^[163]。硫代磷酸二乙基-2, 4-二硝基苯基混合酯效能也差些^[163]。硫代磷酸- β, β' -二氯二乙基-4-硝基苯基混合酯, 比起二乙基-4-硝基苯基混合酯來, 有較低的殺蟲效能。

在硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯的三個異構體中, O, O二乙基-O, 4-硝基苯基混合酯具有最高的殺蟲效能^[2, 165]。爲了比較起見, 表10內列舉了這三種酯類的殺蟲效能及對豚鼠的毒性^[2]。

表 10 [2]

公 式	噴灑時對蚜蟲的毒性		對豚鼠作皮下注射的致死藥量(毫克/公斤)
	濃 度	蚜蟲死亡率(%)	
(1) 	0.005	90	50
(2) 	0.005	80	50—100
(3) 	0.001	100	18

含有雜環基的硫代磷酸的混合酯類的殺蟲效能也已有研究^[2]，但是這類化合物的殺蟲效能是不大的；例外的是硫代磷酸二乙基-4-甲基-7(羥基)*-苯駢呋喃基混合酯，它對為害性最大的害蟲之一——馬鈴薯甲蟲**——具有選擇性的殺死作用。這一化合物以 E-838，或“撲打殺”(ПОТАЗАН)的名稱流行^[2,100]。



* 譯者註：原文列入“羥基”(диэтил-4-метил-7-оксифумариитофосфат)譯者以為應刪去。

**譯者註：學名為 *Leptinotarsa decemlineata*。

下列硫代磷酸的酯類都在農業經濟上找到了實際應用：硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯(E 605, “賽沃複斯” “ТИОФОС”, “派拉賽翁” “ПАРАТИОН”), 二甲基-4-硝基苯基混合酯 (亦稱 E 605, “美打殺特” МЕТАНЦИД); 二乙基-4-甲基-7-, 經基)* 苯駢嘧啶基混合酯 (“撲打殺” E 638) 與 2-乙硫代乙基二乙基混合酯 (“錫死毒克斯” СИСТОКС)

硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯在農業經濟上獲得了廣泛的應用；它的生產現在已經達到每年一千噸^[1]。二乙基-4-硝基苯基混合酯與衆不同^[2-6, 63-65, 90, 99, 108, 121-123, 134, 140-214]的是作用迅速和以對農業經濟作物上很大數目的害蟲有很高的效能。它在對各類危害植物的壁蝨、蚜蟲、蠅、介壳蟲、蝗蟲、各種甲蟲、居住在土壤內的害蟲和許多其他種類的昆蟲的防治上都非常有效。有趣地指出，對於馬鈴薯甲蟲，二乙基-4-硝基苯基混合酯不如“撲打殺”，而對於其他害蟲則它超過後者很多倍²。

硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯是無色油狀液體；有蒜的氣味；比重 $d_4^{25}=1.2655$ ；折光率 $n_D^{20}=1.5385$ ；表面張力在 25°C 時為 39.2 達因/平方厘米；黏度在 25°C 時為 15.30 ± 0.01 厘“斯篤克”(САНТИСТОКС)；沸點在 0.04 毫米汞柱下為 115°C；溶點為 6.1°C^[202]。

硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯能以任何比例與含有不多於六個碳原子的醇類，與丙酮和其他低級酮，與脂族和芳族氯代烴類，與芳族烴和二氧陸圓等混和；它在石油醚，與提到剩下很少芳烴的礦物油與燈油內溶解得很少，正已烷在 30°C 時能溶解近乎 16.4% 的硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯^[202]。在水中當 25°C 時，它的溶解度是 $\sim 0.002\%$ 。它的蒸氣壓可以按照下列公式算出：

$$\log p = 10.3 - \frac{4.40 \times 10^3}{T}$$

硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯被水水解的作用進行得很慢，但有鹼存在時水解速率就顯著地上升^[205, 215]，它的水解速率常數可以按照下列公式算出^[215]：

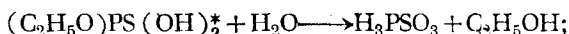
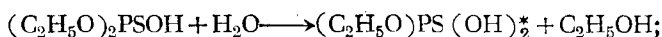
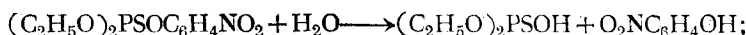
$$k = 10.95 - \frac{16,600}{2,303 RT}$$

當 25°C 時在一個當量的氫氧化鈉溶液內， k 值是 0.047^[6]。

硫代磷酸二甲基-4-硝基苯基混合酯的水解速率要快出 4 倍 ($k = 0.25$)，而

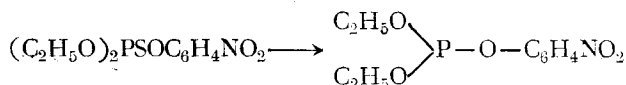
二異丙基-4-硝基苯基混合酯則對於水解更為穩定 ($k=0.0033$)^[6]。

硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯和上述其他化合物的水解可以用下列一般程序來表示:



這樣的酯基解脫程序是根據硫代磷酸乙基-4, 4'-二硝基二苯基混合酯和參(4-硝基苯)酯的水解動程研究結果建立起來的^[6]。硫代磷酸乙基-4, 4'-二硝基二苯基混合酯與苛性鈉的反應速率常數在 25°C 時等於 0.4^[6]。

當將硫代磷酸二烷基-4-硝基苯基混合酯加熱時, 它們起異構作用, 而形成毒性較低的產物^[6]:



硫代磷酸酯類這種異構作用的可能性早在 1912 年已被畢希穆卡 (Пинсмука) 在 A. E. 阿爾波淑夫的實驗室內證明了^[216]。

在 130—140°C 持久地加熱, 或是在 200—215°C 加熱都引起硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯的完全分解而形成多孔性像炭樣的東西。

氧化劑能將硫素以硫酸形式分離下來, 而不牽涉到分子的其他部分^[2]。

硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯對光化作用是不穩定的, 在曝光時就變黑^[215]。由於它的受熱不穩定性, 在製備純粹製劑時, 人們都採用色層分析法^[217]。

硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯對於各種動物的毒性變動在每公斤動物體重用 10—25 毫克範圍之內^[2, 138, 211, 218, 219] 已經有人研究過這一製劑對於小鼠、大鼠、家兔、狗、貓、綿羊、牛、雞的毒性^[5, 138, 218, 220]。也有人研究過這一製劑對於某些動物的積累性毒效^[138]。已經證明用每公斤飼料內含有 20—25 毫克硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯的製劑, 來飼養豚鼠。在一至二年內, 並不顯出任何中毒現象, 但當每公斤飼料內含有 50 毫克時, 就已經是有害的了^[138]。這一點是很有興味的, 即在牛的飼料內加入很大數量的硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合

* 譯者註: 原文誤作 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PSO}_2\text{H}$

酯，也不能在動物的尿內發現；這一製劑也不在血液內出現，這點使它優越地與 DDT 有所區別^[211,221]。美國食物和藥劑法規認為可以准許在內服製品中，硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯的含量與 DDT 有同樣的規定^[218]。

由於硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯對熱血動物比 DDT 和其他殺蟲劑有較高的毒性，所以要求佈置對於使用這種藥劑的各種農業經濟產物作特殊研究的佈置^[219,221-231]。這些研究的結果證明，採用已受這種藥劑處理過的植物的製品作食物並不危險，因為它在它們之內的含量很低而祇在每百萬分之 0 到 2 份的範圍內變動^[219,221-231]。爲了測定微量的硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯已研究出一系列的方法^[232-237]。

硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯最常以乳膠液（乳劑），或是以用惰性載荷劑的懸浮液的形式使用。以 2% 和 1% 粉劑的形式使用它也是可以的。人們也用它與其他殺蟲劑作成混合物使用，例如與 DDT，“甲氧氯”*（4,4'-二甲氧基二苯基三氯甲基甲烷）等^[101,187,288]在德國，硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯是以與二甲基-4-硝基苯基混合酯的混合物出售的^[215,239]。在混合物內，這兩種化合物的比例變動在 1:1 到 1:4 的範圍之內^[239]。製劑以 E-605 和“伏法毒克斯”（ВОФАТОКС）的名稱流行。硫代磷酸二甲基-4-硝基苯基混合酯也以“美打殺特”（МЕТАНЦИД）以名稱找到獨立的用途^[122]。按照殺蟲的毒效來說，二甲基-4-硝基苯基混合酯低於二乙基混合酯近乎一倍半^[215,240,241]，同時對於熱血動物的毒效差別就更顯着些²，這是有實際好處的。

硫代磷酸二甲基-4-硝基苯基混合酯是固態晶體物質；熔點爲 36°C；沸點在 2 毫米汞柱下爲 158°C^[242]。它在鹼和水中的水解速率要比二乙基混合酯更高^{6,24,240]}。它和苛性鈉的反應速率常數可以用下列一般公式來表示^[215]：

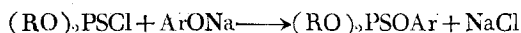
$$k = 10.7 - \frac{15,450}{2.303RT}$$

在溫度爲 25°C 時， $k=0.25$ 。在其他的性質上硫代磷酸二甲基-4-硝基苯基混合酯很接近於二乙基混合酯的性質。也有人建議採用硫代磷酸二甲基-2-氯代-4-硝基苯基混合酯，這顯然有些不及二乙基-4-硝基苯基混合酯^[192,193,214,243]。

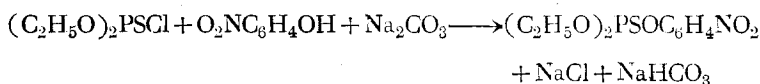
製備 硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯和它類似物的通常方法是利用硫代

* 譯者註：簡稱 DMDT，爲類似 DDT 之化合物之一種。

磷醯氯二烷酯在有碳酸鈉(蘇打)存在下與相應的酚銓或酚的反應^[5, 6; 64, 120, 240, 242, 244-249]。



這項反應可以在有機溶劑的或是水的溶液內進行^[201, 240, 242, 245, 246, 249]; 也可採用這種方法合成以放射性磷素和硫素為標識的二乙基-4-硝基苯基混合酯^[244]。當將硫代磷醯氯二烷酯與酚在丙酮或甲巰基代乙烷內在無水碳酸鈉存在下加熱時, 可以製得有良好的收穫率的硫代磷酸二烷基芳烴基混合酯^[201, 240, 246]。在這種情況下, 反應可以用下列例子來表示:

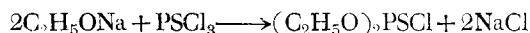


硫代磷醯氯二乙酯與乾燥硝基苯酚鈉在氯代苯內的反應在有叔胺存在時就被加速。這顯然是由於形成有很大反應活性的, 組成爲 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSNRCl}^*$ 的硫代磷醯氯二乙酯與叔胺的絡合物作為過渡產物的緣故^[192]。

金屬銅也是這個反應的催化劑^[239]。

為合成硫代磷酸混合酯類所必需的硫代磷醯氯二烷酯可以用下列方法之一來製備:

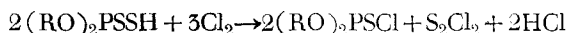
(1) 利用硫代三氯化磷與醇銓的相互作用^[2, 6, 64, 137, 249, 250]:



代替乙醇鈉也可以採用苛性鈉的乙醇溶液^[251]。也可以利用乙醇和硫代三氯化磷的相互作用來製備硫代磷醯氯二乙酯^{**[250]}。但在這樣情形下得到的硫代磷醯氯二乙酯含有很多的硫代磷醯二氯單乙酯的雜質。

為了合成 PSCl_3 , 有建議採用連續作業法的^[253]。

(2) 利用以氯或任何氯化劑所進行的二硫代磷酸二烷酯的氯化作用:

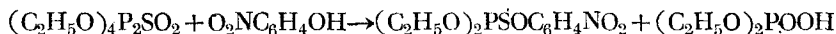


硫代磷醯氯二乙酯^{***} 也可以藉在任何惰性溶劑中, 以三氯化磷、乙醛和硫加熱來製備^[220] 有人記述了藉加熱硝基苯與硫代焦磷酸四乙酯來製備硫代磷酸二

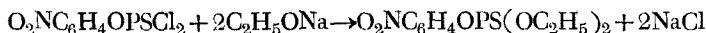
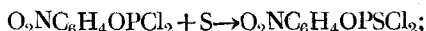
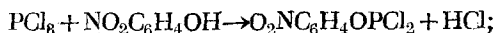
* 譯者註: 原文如此。R 應為一個三價羧基, 或改為 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSN}(\text{R})_3\text{Cl}$

** 譯者註: 原文為 Дихлортиофосфат (二氯硫代磷酯) 顯係漏排若干字母。

*** 譯者註: 原文作 Дихлордигетилтиофосфат, 疑係誤排。

乙基-4-硝基苯基混合酯^[255]

硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯與它的同類物也可以根據下列反應來製備^[2,256]：



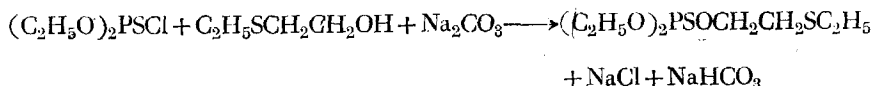
但是在文獻中，關於採用最後一種方法來製備不論多少的大量製劑的可能性，沒有說明。

在硫代磷酸的衍生物中，使人很有興趣的是以“錫死毒克斯”(СИДТОКС)名稱著名的硫代磷酸 β -乙硫代乙基二乙基混合酯^[17,203-208]。這藥雖然具有比較上弱些的接觸殺蟲作用，而是良好的組織內殺蟲劑。許多硫代磷酸的酯類，其中包括二乙基-4-硝基苯基混合酯^[209]，都具有組織內殺蟲劑的特性，但“錫死毒克斯”的毒性最高^[17,203-209]。“錫死毒克斯”不僅對於防治昆蟲有效，並且也可以用來防治線蟲類^[17]。

O- β -乙硫代乙基-O, O'-二乙基硫代磷酸酯是無色液體，具有特殊氣味，沸點在 2 毫米汞柱下為 134°C；比重為 $d_4^{20} = 1.1183$ ；折光指數 $n_D^{20} = 1.4875$ ^[205,208]。易溶於有機溶劑中；在水中的溶解度^[205]為 $\sim 0.01\%$ 。

硫代磷酸乙硫代乙基二乙基混合酯通常以水乳劑液形式使用。“錫死毒克斯”製劑含這一物質 32%，能溶於不能電離的去垢劑（表面活性劑）內^[206]。當加在土壤中時它很快就被植物所吸收，而害蟲在 6 小時內即開始死亡^[205]。

硫代磷酸- β -乙硫代乙基二乙基混合酯是從硫代磷酸氯二乙酯與 β -羟基二乙基硫醚在有碳酸鈉（蘇打）存在下在任何惰性溶劑中的相互反應來製備的^[208]：

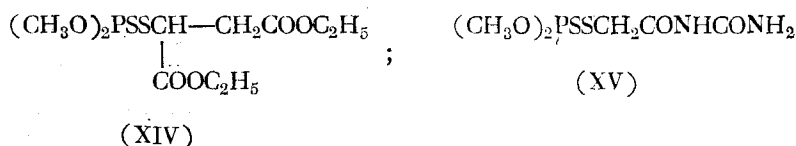


它也可以從硫代磷酸氯二乙酯與 β -羟基-二乙基硫醚的酒精液來製備^[208]。

一大羣硫代磷酸的鹽胺酯類被建議作殺蟲劑使用^[210]。

採用作殺蟲劑，無疑地興趣是在二硫代磷酸的酯類上，因為它們，比起磷酸的和硫代磷酸的酯類來，在使用上更為安全^[257]。但是必須指出這些化合物作為殺

蟲劑及殺壁蝨劑時的毒效, 比較硫代磷酸酯類要低一些^[62, 140, 162, 191, 193, 214]。在被試驗的二硫代磷酸酯類中, 以化合物 (XIV) 和 (XV) 最有實際興趣:

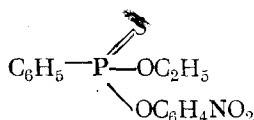


這些化合物的第一種, O, O'-二甲基-S-(1, 2-雙乙氧羰基) 乙基-二硫代磷酸; 此物以“馬拉頓”(MALATHI) 的名稱已在農業上實際使用^[7, 140, 214, 265, 266]。

O, O'-二甲基-S-(1, 2-雙乙氧羰基) 乙基-二硫代磷酸當純粹時為無色油狀液體, 具有不好聞的氣味。沸點在 5.5 毫米汞柱下為 160—170°; 比重 $d_4^{20} = 1.2076$; 折光指數 $n_D^{20} = 1.4960$ 。在醇類, 酯類(醚類?)、酮類、烷基氯化物類內都易溶解; 在石臘烴內則難於溶解。在中性和弱酸性水介質內這種酯水解得很慢。當 pH 為 7.5 時, 水解顯着地更快^[7]。

O, O'-二甲基-S-(1, 2-雙乙氧羰基) 乙基-二硫代磷酸的使用可以採取乳膠液(乳劑)的形式, 或是用惰性載荷劑作成的粉劑或懸浮液的形式^[7]。製備它時可以利用, 例如溴代丁二酸(即溴代琥珀酸)與酸性二硫代磷酸二甲酯的鈉鹽的反應^[258], 或是酸性二硫代磷酸二甲酯對丁烯二酸酯(即失水蘋果酸酯)的加成反應^[259, 266]。

在具有 P—C 鍵的真正的有機磷化合物中得到實際應用的是苯基代磷酸的乙基-4-硝基苯基混合酯 (XVI)^[140]:



這藥已獲得商品名稱 EPN-300。這一化合物對於昆蟲類和危害植物的壁蝨的毒效與硫代磷酸二乙基-4-硝基苯基混合酯近乎相等。

關於磷化合物對於昆蟲的生理作用

各種有機磷化合物對昆蟲的生理作用的研究證明它們的吸收主要是發生在神經組織內^[260]。這已得到證實, 即假使昆蟲遭受到藥劑的身體部位離開中樞神經系統祇要較遠一些, 那麼藥劑的作用就表現得較慢一些。各種藥劑對於酵素, 特

別是對於膽固醇酶 (ХОЛИНЭСТЕРАЗА) 作用的研究, 證明那一種化合物能更強烈地抑制酵素活性, 那一種就是更有效的殺蟲劑^[163, 261, 262]。關於有機磷化合物對其他酵素的效能也有研究^[263]。

有興趣地指出, 各種昆蟲分泌的酵素受到有機磷化合物的抑制作用是不一致的, 因此就允許來設法選擇一種化合物, 對於某些種酵素有高度的抑制性, 而對於其他的則比較上是安全的^[262, 163]。

這篇評述並沒有涉及到所有有關這個問題的浩瀚文獻, 但是主要的最有實用價值的各方面都已在其中十分詳細地闡明了。 (孫令銜、張宗炳譯)

參 考 文 獻

1. H. Shepard; Agr. Chem., 1952, 7, (4), 73; см. так же Ind Eng. Chem., 1952, 44, 1250.
2. G. Schrader, Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage Organischer Fluor und Phosphor-Verbindungen, Weinheim, 1951.
3. Н. Н. Мельников, П. В. Попов, Тезисы докладов XIX пленума секции защиты растений ВАСХНИЛ, кн. IV, Сталиназд, 1949, стр. 16.
4. П. И. Митрофанов, Т. М. Делясто, Вюлл. ВНИИ чай и субтроп. культур, 1951, № 2, 125.
5. G. Genin, Ind. Chim., 1951, 410, 241.
6. B. Topley, Chem. Ind., 1950, 859.
7. Agric. Chem., 1952, 7, (5), 95; J. Econ. Entomol., 1952, 45, 761.
8. G. Ludvik, G. Decker, J. Econ. Entomol., 1947, 40, 97.
9. G. Ludvik, G. Decker, J. Econ. Entomol., 1951, 44, 405.
10. Ам. пат. 2552325; C. A., 1951, 45, 7294.
11. E. Hinman, F. Cowan, Bur. Entomol. Plant Quarantin, 1947, E-772, 21.
12. E. Adrian, W. Feldberg, B. Kilby, Nature, 1946, 158, 625.
13. M. Sartori, Chem. Revs., 1951, 48, 225.
14. С. Аничков, Природа, 1947, № 9, 65.
15. L. Chedwick, D. Hill, J. Neurophysiol., 1947, 10, 235.
16. A. Kovache, H. Jean, G. Garnier, Chim. Ind., 1950, 64, 287.
17. R. Jefferson, J. Econ. Entomol., 1951, 44, 1021.
18. F. Jonson, A. Curl, A. Balls, J. Biol. Chem., 1951, 190, 557.
19. J. Eaton, Nature, 1949, 163, 497.
20. H. Martin, C. A., 1951, 45, 2135.
21. Chem. Trad. J., 1952, 130, 614.
22. Chem. Ind., 1951, 123.
23. Ам. пат. 2489917 (C. A., 1950, 44, 3005).

24. J. Harris, Agr. Chem., 1947, 2, (2), 24, 65.
25. R. Roarc, Bur Entom. Plant Quarantins, 1947, E-721, 12.
26. С. Журавская, Тезисы докладов и сообщений на республиканском совещании по защите культур хлопково-травопольного севоборота от вредителей, болезней и сорняков, Ташкент, 1950, изд. АН Узб. ССР.
27. J. Dudley, J. Econ. Entomol., 1948, 41, 817.
28. J. Dewey, J. Vangduwe, J. Econ. Entomol., 1948, 41, 235.
29. L. Fayette, G. Hansill, C. Cassil, J. Econ. Entomol., 1946., 39, 812.
30. R. Gaines, A. Serles, J. Econ. Entomol., 1948, 41, 519.
31. P. Zimmerman, A. Hartzell, Contr. Boyce Thomp. Inst., 1947, 15, 11.
32. D. Deuning, J. Econ. Entomol., 1948, 41, 817.
33. N. Cooper, Chem. Ind., 1948, 63, 970, 972, 1058.
34. T. Bishop, J. Econ. Entomol., 1946, 39, 445.
35. Chem. Eng. News 1948, 26, 2356.
36. F. Smith, R. Fulton, P. Bnerly, Agr. Chem. 1948, 3, (1); 37, 77.
37. C. Smith, J. Econ. Entomol., 1948, 41, 220.
38. E. Siegler, S. Hall, J. Econ. Entomol., 1947, 40, 722.
39. E. Roberts, C. A. 1947, 41, 3916.
40. G. Graham, J. Econ. Entomol., 1948, 41, 111.
41. J. Griffiths, J. King, J. Econ. Entomol., 1948, 41, 389.
42. B. Groggins, Chem. Ind., 1947, 61, 401.
43. S. Hall, M. Jacobson, Agr. Chem., 1948, 3, (7), 30.
44. D. Hamilton, J. Econ. Entomol., 1947, 40, 234.
45. D. Hamilton, J. Econ. Entomol., 1948, 41, 244.
46. J. Hausen, J. Econ. Entomol., 1947, 40, 600.
47. J. Heffman, J. Econ. Entomol., 1948, 41, 356.
48. H. Huckleft, J. Econ. Entomol., 1948, 41, 203.
49. E. Jiy, K. Ewing, J. Econ. Entomol., 1947, 40, 568.
50. W. Lauge, J. Econ. Entomol., 1947, 40, 496.
51. K. Ewing, C. Parenil, J. Econ. Entomol., 1948, 41, 558.
52. A. Boodside, J. Econ. Entomol., 1948, 44, 722.
53. D. Wolfenbarger, J. Econ. Entomol., 1948, 41, 818.
54. C. Wingo, G. Thomas, J. Econ. Entomol., 1948, 41, 688.
55. H. Lepage, O. Giannotti, A. Orlandi, C. A., 1948, 42, 9044.
56. O. Snapp, J. Econ. Entomol., 1948, 41, 589.
57. R. Fulton, F. Smith, Jeomans, P. Lung, E. Rogers, Agr. Chem. 1949, 4, (1), 35, 67.
58. J. Bronson, P. Stone, J. Econ. Entomol., 1949, 42, 156.
59. Chem. Age, 1949, 60, 137.
60. C. Potter, Nature, 1949, 163, 379.
61. R. Riemschneider, Pharmazie, 1948, 3, 506.

62. R. Dean, J. Econ. Entomol., 1950, **43**, 167.
63. H. Ball, T. Allen, J. Econ. Entomol., 1949, **42**, 394.
64. H. Coates, Ann. Appl. Biol., 1949, **36**, 156.
65. F. Smiths, F. Fulton, S. Hall, J. Econ. Entomol., 1950, **43**, 627.
66. S. Lienk, P. Chapman, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 301.
67. E. Klastermeyer, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 126.
68. А. Е. А р б у з о в, Б. А. А р б у з о в, ЖОХ, 1932, **2**, 345, 369, 371.
69. S. Hall, M. Jacobson, Ind. Eng. Chem., 1948, **40**, 694.
70. L. Kilgore, Soap, 1945, **21**, 138, 169.
71. Герм. пат. 720577; С. А., 1943, **37**, 2938; ам. пат. 2336302 (С. А., 1944, **38**, 2966).
72. Ам пат. 2552326; С. А., 1951, **45**, 7294.
73. Ам пат. 2558380; С. А., 1952, **46**, 1024.
74. Ам пат. 2572806; С. А., 1952, **46**, 2234.
75. Ам пат. 2521892; С. А., 1950, **44**, 1101.
76. Ам пат. 2502400; С. А., 1950, **44**, 6570.
77. Ам пат. 2531354; С. А., 1951, **45**, 1720.
78. Ам. пат. 2562244; С. А., 1952, **46**, 2563.
79. Cox, Agr. Chem., 1948, **3**, (1), 40, 65, (2), 66.
80. Ам. пат. 2523243; С. А., 1951, **45**, 812.
81. Англ. пат. 652632; С. А., 1952, **46**, 1025.
82. Ам. пат. 2495220; С. А., 1950, **44**, 3203.
83. Ам. пат. 2402703; С. А., 1946, **40**, 5448.
84. Ам. пат. 2486658; С. А., 1950, **44**, 1644.
85. A. Toy, J. Am. Chem. Soc., 1948, **70**, 3882.
86. M. Dvornikoff, H. Morril, Anal. Chem., 1948, **20**, 935.
87. S. Hall, J. Assoc. Offic. Agr. Chem., 1950, **33**, 761.
88. M. Jacobson, S. Hall, Anal. Chem., 1948, **20**, 736.
89. A. Wreath, J. Assoc. Offic. Agr. Chem., 1948, **31**, 800.
90. И. В. Попов, Г. В. Пустовой, Селекция и семеноводство, 1952, № 6, 76.
91. J. Ketelaar, E. Bloksuie, Rec. trav. chim., 1948, **67**, 665.
92. H. Wichmann, J. Assoc. Offic. Agr. Chem., 1948, **31**, 349.
93. S. Haller, J. Assoc. Offic. Agr. Chem., 1949, **32**, 377.
94. D. Peck, Chem. Ind., 1949, 187.
95. Ам. пат. 2545186; С. А., 1951, **45**, 6343.
96. Ам. пат. 2523218; С. А., 1951, **45**, 809.
97. Ам. пат. 2544858; С. А., 1951, **45**, 5357.
98. Ам. пат. 2514621; С. А., 1950, **44**, 9114.
99. Ам. пат. 2552563; С. А., 1951, **45**, 8196.
100. T. Bronson, S. Hall, Agr. Chem., 1946, **1**, (4), 19.
101. K. Maxwell, A. Swain, J. Econ. Entomol., 1949, **42**, 848.
102. G. Wene, J. Econ. Entomol., 1947, **40**, 904.

103. Soap, 1947, **23**, № 8, 163.
104. Chem. Ind., 1948, **60**, 765.
105. W. Blauvelt, C. A., 1947, **41**, 3575.
106. A. Toy, J. Am. Chem. Soc., 1949, **71**, 2268.
107. Soap, 1947, **23**, № 6, 163.
108. Г. В. Пустовой, Хлопководство, 1952, № 5, 41.
109. J. Eckert, J. Econ. Entomol., 1949, **42**, 261.
110. C. Roan, H. Fernando, C. Kearn, J. Econ. Entomol., 1950, **43**, 319.
111. A. Toy, J. Am. Chem. Soc., 1951, **73**, 4670.
112. H. Martin, Ann. Appl. Biol., 1949, **36**, 153; G. Bottger, A. Jerington, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 261.
113. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, ЖОХ, 1932, **2**, 348.
114. Ам. пат. 2567154; С. А., 1952, **42**, 2562.
115. Англ. пат. 652336; С. А., 1951, **45**, 9793.
116. Ам. пат. 2514150; С. А., 1950, **44**, 10255.
117. Ам. пат. 2508364; С. А., 1950, **44**, 748.
118. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, ЖОХ, 1932, **2**, 368.
119. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, ЖОХ, 1932, **2**, 371.
120. Baddiley, Michelson, Todd, Nature, 1948, **161**, 761.
121. G. Genin, Ind. Chem., 1952, **414**, 1; **415**, 33.
122. T. Davich, J. Apple, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 528.
123. H. Hockett, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 192.
124. G. Hartley, Chem. Ind., 1952, **67**, 453.
125. Ph. Nallace, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 224.
126. W. David, Ann. Appl. Biol., 1951, **38**, 508.
127. W. Ripper, R. Greenslade, G. Hartley, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 448.
128. Chem. Ind., 1950, 30.
129. W. David, B. Kilby, Nature, 1949, **164**, 522.
130. Nature, 1950, **165**, 100.
131. W. David, B. Lardiner, Ann. Appl. Biol., 1951, **38**, 91.
132. E. Ivy, J. Elinsky, C. Rainnater, J. Econ. Entomol., 1950, **43**, 620.
133. Agr. Chem., 1951, **6**, № 6, 75, 97, 101.
134. П. Н. Галахов, Краткий отчет ВНИИ масличных культур о научно-исслед. работе за 1951 г., Краснодар, 1952, стр. 246.
135. Англ. пат. 652981; С. А., 1952, **46**, 1025.
136. Швейц. пат. 275704; С., 1952, 3397.
137. G. Kosolapoff, Organophosphores Compounds, N. Y. 1950.
138. R. Galley, Chem. Ind., 1952, 342.
139. S. Hall, J. Stollman, M. Schechter, Agr. Chem., 1951, **6**, (4), 99, 105.
140. J. Schread, C. A., 1952, **46**, 217.
141. Н. Н. Мельников, Я. А. Маньдельбаум, П. В. Попов. ДАН, 1950, **71**, 185.

142. Н. Н. Мельников, Труды XX пленума секции защиты растений ВАСХНИЛ, М., Сельхозгиз, 1952, стр. 3.
143. Н. М. Поляков, там же, стр. 4.
144. П. В. Попов, Труды XX пленума секции защиты растений ВАСХНИЛ, М., Сельхозгиз 1952, стр. 44.
145. П. В. Попов, Труды XX пленума секции защиты растений ВАСХНИЛ, М., Сельхозгиз 1952, стр. 47.
146. П. В. Попов, Труды XX пленума секции защиты растений ВАСХНИЛ, М., Сельхозгиз 1952, стр. 200.
147. С. Журавская, Тезисы докладов XIX пленума секции защиты растений ВАСХНИЛ, 1949, Сталиппад, IV, 26.
148. И. И. Митрофанов, Сад и огород, 1950, № 12, 42.
149. Д. М. Пайкин, Доклады ВАСХНИЛ, 1950, № 7, 33.
150. Н. К. Никулина, Сад и огород, 1951, № 6, 63.
151. П. В. Попов, А. С. Гурьев, Сад и огород, 1951, № 6, 63.
152. Э. Э. Савздарг, Сад и огород, 1952, № 4, 24.
153. Е. И. Ростовцева, Совхозная газета, 1952, № 51.
154. А. М. Никифоров, Сов агрономия, 1952, № 5, 73.
155. Е. Н. Козлова, Е. И. Дворцова, Доклады ВАСХНИЛ, 1952, № 4, 41.
156. А. А. Смирнова, Доклады ВАСХНИЛ, 1952, № 2, 19.
157. Э. Э. Савздарг, Сад и огород, 1952, № 5, 74.
158. Э. Э. Савздарг, Сад и огород, 1952, № 3, 76.
159. П. В. Виноградов, Селекция и семеноводство, 1952, № 4, 70.
160. А. Д. Вапиев, Доклады ВАСХНИЛ, 1951, № 3, 43.
161. Г. М. Марджанян, Изв. АН Арм. ССР, 1951, № 1, 4.
162. W. Magee, J. Gaines, J. Econ. Entomol., 1950, **43**, 281.
163. R. Metcalf, R. March, J. Econ. Entomol., 1949, **42**, 721.
164. J. Eaton, R. Davies, Ann. Appl. Biol., 1950, **37**, 92.
165. D. Woodcock, A. Striger, Ann. Appl. Biol., 1951, **38**, 111.
166. B. McKinlay, Nature, 1950, **165**, 326.
167. A. Dimock, B. Iear, Phytopathology, 1950, **40**, 460.
168. E. Bartlett, W. Ewart, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 337.
169. Ang. Chem., 1950, **62**, 372.
170. W. Ewart, H. Elmer, F. Funter, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 598.
171. J. Cox, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 499.
172. N. O'Neil, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 709.
173. F. Sherman, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 809.
174. Soap, 1949, **25**, (3), 147.
175. E. Glass, F. Cherpman, J. Econ. Entomol., 1949, **42**, 39.
176. J. Schread, J. Econ. Entomol., 1949, **42**, 383.
177. Agric. Chem., 1949, **4**, (5), 74.

178. G. Girisco, L. Newson, D. Marshall, H. Schwardt, J. Econ. Entomol., 1949, **42**, 311.
179. C. Dominick, J. Econ. Entomol., 1950, **43**, 295.
180. A. Cox, Agr. Chem., 1949, **4**, (8), 40, 43.
181. E. Statfird, J. Econ. Entomol., 1949, **42**, 656.
182. A. Peichard, R. Beer, J. Econ. Entomol., 1949, **42**, 372.
183. J. Gaines, E. Ivy, H. Dean, A. Scalls, J. Econ. Entomol., 1950, **43**, 614.
184. C. Cutright, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 363.
185. G. Eddy, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 254.
186. A. Kirby, Ann. Appl. Biol., 1951, **38**, 899.
187. F. Guille, Chem. Ind., 1951, **66**, 524.
188. L. Englisch, J. Econ. Entomol., 1950, **43**, 838.
189. N. Nylie, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 665.
190. G. Girisco, D. Marschall, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 785.
191. P. Reynolds, J. Sroift, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 642.
192. A. Toy, T. Beck, J. Am. Chem. Soc., 1950, **72**, 3191.
193. E. Antihon, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 110.
194. N. Gersodrif, N. Mitlin, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 474.
195. H. Nalte, Nachricht, dts. Pflanzen, 1951, **5**, 183.
196. B. Lange, Höfchen-Briefe Wiss. Prax., 1951, (5), 16.
197. R. Walther, там же, 1950, (4), 3.
198. H. Rausch, там же, 1950, (5), 38.
199. Klages, там же, 1951, (5), 188.
200. C. Rainwater, E. Ivy, J. Econ. Entomol., 1950, **43**, 645.
201. Англ. пат. 644616; C. A., 1951, **45**, 3862.
202. E. Williams, Ind. Eng. Chem., 1951, **43**, 950.
203. Agric. Chem., 1952, **7**, (1), 33.
204. Agric. Chem., 1952, **7**, (5), 111.
205. Farm. Chem., 1952, **115**, (6), 13.
206. Agr. Chem., 1951, **6**, (1), 67.
207. P. Miller, Agr. Chem., 1951, **6**, (6), 63, 103.
208. Ам. пат. 2571989; C. A., 1952, **46**, 3066.
209. M. Granger, R. Leiby, Agr. Chem., 1949, **4**, (2), 34, 79, 85.
210. Ам. пат. 2552536 — 2552541; C. A., 1952, **46**, 136.
211. F. Fountaine, P. Dahm, J. Econ. Entomol., 1952, **45**, 51.
212. П. И. Митрофанов, Сад и огород, 1952, № 9, 35.
213. И. Л. Руснашвили, Сад и огород, 1952, № 9, 44.
214. J. Gaines, E. Ivy, C. King, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 705.
215. J. Ketelaar, Rec. trav. chim., 1950, **69**, 649.
216. П. С. Пищёмука, ЖРХО, 1952, **44**, 1406.
217. F. Edwards, S. Hall, Anal. Chem., 1949, **21**, 1567.

218. W. Hoskins, *Agr. Chem.*, 1949, 4, (10), 22, 77.
219. Р. Галлэй, *Хим. и хим. технол.*, 1952, 10, 223.
220. Ам. пат. 2586647; C. A., 1951, 45, 5185.
221. J. Pankaskie, F. Fountaine, P. Dahm, *Agr. Chem.*, 1951, 6, № 4, 98.
222. O. Starnier, *J. Econ. Entomol.*, 1950, 43, 338.
223. W. O. Neill, *J. Econ. Entomol.*, 1949, 42, 636.
224. C. Smith, J. Jokes, J. Rigney, *J. Econ. Entomol.*, 1949, 42, 618.
225. J. Ginsburg, R. Filmer, J. Reed, A. Paterson, *J. Econ. Entom.*, 1949, 42, 602.
226. *Agr. Chem.*, 1949, 4, (4), 45.
227. K. Nalker, *Agr. Chem.*, 1949, 4, (5), 53.
228. A. Lehman, *Agr. Chem.*, 1949, 4, (5), 77.
229. F. Smith, P. Clifford, *J. Econ. Entomol.*, 1950, 43, 708.
230. *Am. Fertilizer*, 1951, 114, (1), 18.
231. R. Stausburg, P. Dahm, *J. Econ. Entomol.*, 1951, 44, 45.
232. C. Wilson, R. Baier, D. Genung, J. Mallowney, *Anal. Chem.*, 1951, 23, 1487.
233. F. Gunther, R. Blinn, *Anal. Chem.*, 1950, 22, 1450.
234. J. Gege, *Analyst*, 1950, 75, 189.
235. F. Edward, *Nature*, 1949, 21, 1415.
236. R. Blinn, F. Gunther, *Anal. Chem.*, 1950, 22, 1219.
237. F. Edwards, *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, 1950, 33, 783.
238. Швейц. пат. 266295; C. A., 1950, 44, 9651.
239. Швейц. пат. 276055; C. 1952, 3560.
240. A. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 2769.
241. W. Gersdorff, N. Mitlin, *J. Econ. Entomol.*, 1951, 44, 474.
242. Герм. пат. 814297; *Ch. Zbl.*, 1952, 3727.
243. Ам. пат. 2520393; C. A., 1951, 45, 655.
244. R. Hein, R. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 1856.
245. J. Kwtwlar, H. Jersmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 5777.
246. J. Fletcher, J. Hamilton, J. Huhlenbleikner, E. Headberg, R. Serfl, J. Cassaday, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 2461.
247. Швейц. пат. 263880; C. A., 1950, 44, 5522.
248. Н. Н. Мельников, Я. А. Мандельбаум, авт. свид. 89444.
249. O. Fletcher, O. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 3943.
250. Н. Н. Мельников, Е. И. Свенцицкий, З. М. Баканова, авт. свид. 86533.
251. Н. Н. Мельников, Я. А. Мандельбаум, К. Л. Швецова, авт. свид. 82206;
Н. Н. Мельников, Я. И. Мандельбаум, П. В. Попов, К. Д. Швецова, авт. свид. 82207.
252. Н. Н. Мельников, Я. А. Мандельбаум, авт. свид. 77101.
253. Н. Н. Мельников, Я. А. Мандельбаум, авт. свид. 77103.

-
254. Am. nat. 2482063; C. A., 1950, **44**, 4200.
255. Am. nat. 2571656; C. A., 1952, **46**, 3065.
256. V. Ticht, Chemicke Zvesti, 1951, **5**, 163.
257. Agr. Chem. 1951. **6**, 1, 53. 83.
258. E. Haegberg, J. Cassaday, J. Am. Chem. Soc., 1951, **73**, 557.
259. Н. Н. Мельников, К. Д. Швецова, - Шиповская, ДАШ, 1952, **86**, 548.
260. L. Ditman, G. Lloyd, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 558.
261. W. Chamberlein, W. Hookins, J. Econ. Entomol., 1951, **44**, 177.
262. R. Metcalf, R. March, J. Econ. Entomol., 1950, **43**, 670.
263. K. Lord, C. Potter, Ann. Appl. Biol., 1951, **38**, 495.
264. Am. nat. 2492153 (C. A., 1950, **44**, 3005).
265. G. Johnson, J. Econ. Entomol., 1952, **45**, 279.
266. Am. nat. 2578652; C. A., 1952, **46**, 6139.