

# 某些含萘环硫代磷酸酯杀虫剂之研究

杨石先 陈天池 陈庆华\*

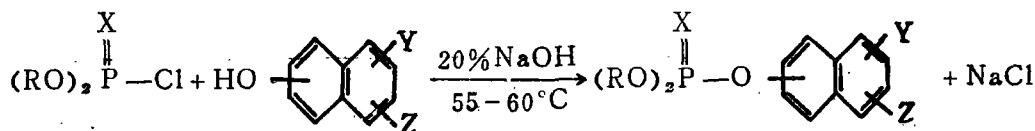
(南开大学元素有机化学研究所)

## 摘 要

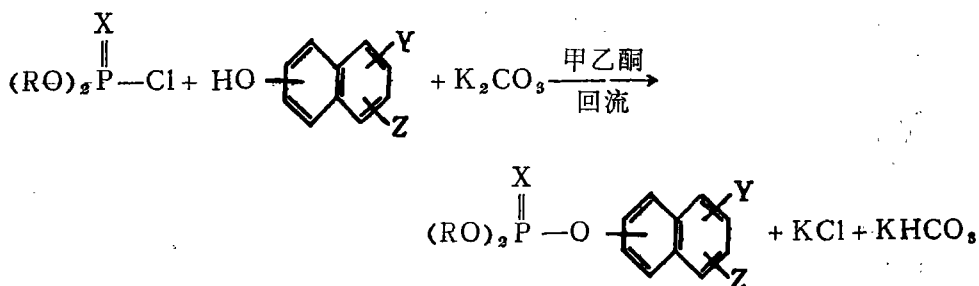
合成得四十个不同活性基团的萘环硫代磷酸酯化合物, 并探讨其毒性和对杀虫性能的影响。结果表明某些化合物具有低毒和良好的杀虫性能。

前文〔1〕曾报导某些含萘环硫代磷酸酯具有低毒和良好的杀虫性能。本文比较系统地探讨含有不同活性基团对该类型化合物的毒性和杀虫性能的影响。表1中各化合物是按下列合成线路进行:

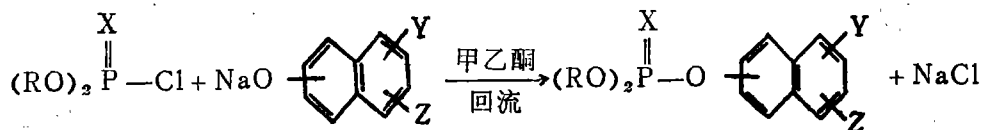
反应(A):



反应(B):



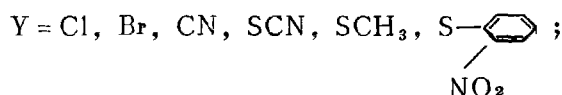
反应(C):



其中  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7-i(n)$ ;  $\text{X} = \text{S}$  或  $\text{O}$ ;


本文于1980年2月22日收到。

\*现在北京师范大学化学系。

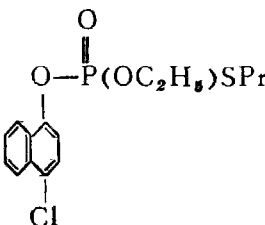


Z = H, Br, NO<sub>2</sub>, 在萘环不同位置上。

这些化合物及其中间体的具体合成方法前已报导<sup>[2]</sup>。表2归纳了某些生物活性的测定结果。

最近,国外相继报导了这类型化合物<sup>[3-7]</sup>, 表明(RO)(R'S)P(O)O--X

具有良好的杀虫、杀螨、杀真菌、杀菌、杀线虫作用,同时可作为除莠剂<sup>[3],[7]</sup>和植物

生长调节剂<sup>[3]</sup>, 其中一些化合物已作了代谢研究<sup>[8]</sup>。例如,  300ppm 就完全能控制棉红叶螨。

萘作为炼焦工业的副产品,来源方便,其中间体的制备并不烦琐。因此,具有低毒并兼有多种生物活性的萘环磷酸酯类型化合物是值得重视和进一步探讨。

表1 含不同活性基团的萘环磷酸酯\*

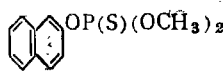
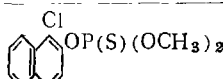
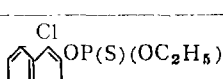
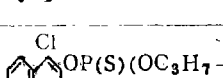
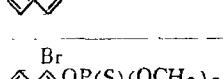


编号	结 构 式	分子量	熔点或沸点 °C	反 应 条 件		收 率 %	备 注
				方 法	回 流 时 间 时		
1	 OP(S)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	268.27	132-4 1 × 10 <sup>-4</sup> 毫米汞柱	A		80.8	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5943
2	 Cl OP(S)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	302.73	42.5-44 白色针状晶体	B <sub>1</sub>	4	55.1	
3	 Cl OP(S)(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	330.75	棕黄色稠油	B <sub>2</sub>	5	60.6	
4	 Cl OP(S)(OC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub> ) <sub>2</sub>	358.77	棕黄色稠油	B <sub>2</sub>	5 $\frac{1}{2}$	64.2	
5	 Br OP(S)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	347.19	49-50 淡黄色结晶	B <sub>1</sub>	3	59.1	
6	 Br OP(S)(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	375.21	160-5(5 × 10 <sup>-3</sup> 毫米汞柱)	B <sub>2</sub>	6	80.8	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5948
7	 Br OP(S)(OC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub> ) <sub>2</sub>	403.23	红棕色稠油	B <sub>2</sub>	4 $\frac{1}{2}$	70.7	

表 1 (续)

编号	结 构 式	分子量	熔点或沸点 °C	反 应 条 件		收 率 %	备 注
				方法	回流时间 小时		
8		347.19	18-20 白色结晶	B <sub>3</sub>	4	33.3	
9		376.21	160-5(1×10 <sup>-2</sup> 毫米汞柱)	B <sub>2</sub>	4	68.0	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5980
10		342.32	184-6(0.5毫米 汞柱) 154-156°(1× 10 <sup>-2</sup> 毫米汞柱)	B <sub>2</sub>	4	82.1	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5943
11		326.32	140-3°(1× 10 <sup>-2</sup> 毫米汞柱)	B <sub>2</sub>	6	87.3	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5906
12		293.29	73-4 褐黄色结晶	B <sub>1</sub>	4	41.0	
13		321.31	红棕色稠油	B <sub>2</sub>	5	80.9	
14		349.33	45-46 黄褐色结晶	B <sub>1</sub>	7	45.8	
15		421.42	105-107 黄色针状结晶	C	2	64.8	
16		449.44	74-6 黄色针状结晶	C	2	40.0	
17		477.46	90-91.5 黄色结晶	C	2	72.0	
18		426.11	70-71 白色结晶	B <sub>1</sub>	4	63.5	
19		454.13	62.5-4 白色结晶	B <sub>1</sub>	4	61.7	
20		482.15	49-50 白色针状晶体	B <sub>1</sub>	4	55.4	

表1 (续)

编号	结 构 式	分子量	熔点或沸点 ·C	反 应 条 件		收 率 %	备 注
				方法	回流时间 小时		
21	 <chem>O=[N+]([O-])c1ccc2c(c1)OP(S)(OC)OC2</chem>	358.29	35-6 黄色片状晶体	B <sub>1</sub>	4	44.5	
22	 <chem>O=[N+]([O-])c1ccc2c(c1)OP(S)OCCO2</chem>	388.31	82-4 黄色针状晶体	B <sub>1</sub>	10 $\frac{3}{4}$	67.6	
23	 <chem>O=[N+]([O-])c1ccc2c(c1)OP(S)OC(C)COC2</chem>	414.33	90-91.5 黄褐色片状晶体	B <sub>1</sub>	8 $\frac{1}{2}$	51.1	
24	 <chem>O=[N+]([O-])c1ccc2c(c1)OP(S)OC(C)C(C)C2</chem>	414.33	44-6 黄色针状晶体 (正丙醇)	B <sub>1</sub>	13 $\frac{1}{4}$	42.7	
25	 <chem>O=[N+]([O-])c1ccc2c(c1)OP(S)(OC)OC2[N+](=O)[O-]</chem>	268.27	168-9(0.3毫米汞柱) 淡黄色油	A		75.0	$n_D^{25}$ 1.5974
26	 <chem>Clc1ccc2c(c1)OP(S)(OC)OC2</chem>	302.73	黄色稠油	B <sub>2</sub>	4	71.2	
27	 <chem>Clc1ccc2c(c1)OP(S)OCCO2</chem>	330.75	184-190 (0.8毫米汞柱)	B <sub>2</sub>	4	60.7	$n_D^{27.5}$ 1.5800
28	 <chem>Clc1ccc2c(c1)OP(S)OC(C)COC2</chem>	358.77	138-140 (1 × 10 <sup>-3</sup> 毫米汞柱)	B <sub>2</sub>	5 $\frac{1}{2}$	85.1	$n_D^{28}$ 1.5637
29	 <chem>Brc1ccc2c(c1)OP(S)(OC)OC2</chem>	347.19	红棕色稠油	B <sub>2</sub>	4	59.1	
30	 <chem>Brc1ccc2c(c1)OP(S)OCCO2</chem>	375.21	150-5 (1 × 10 <sup>-2</sup> 毫米汞柱)	B <sub>2</sub>	6	72.0	$n_D^{25}$ 1.5928
31	 <chem>N#Cc1ccc2c(c1)OP(S)(OC)OC2</chem>	293.29	84-6 白色针状晶体 (醇水)	B <sub>1</sub>	4	45.4	
32	 <chem>N#Cc1ccc2c(c1)OP(S)OCCO2</chem>	321.31	40-1 白色结晶	B <sub>1</sub>	4	40.6	
33	 <chem>N#Cc1ccc2c(c1)OP(S)OC(C)COC2</chem>	349.33	56-7 白色结晶	B <sub>1</sub>	4	48.7	

表 1 (续)

编号	结 构 式	分子量	熔点或沸点 °C	反 应 条 件		收 率 %	备 注
				方法	回流时间 小时		
34	 $OP(S)(OCH_3)_2$ SCN	325.36	58—9 黄褐色结晶	B <sub>3</sub>	4	34.9	
35	 $OP(S)(OC_2H_5)_2$ SCN	353.38	69—71 黄褐色结晶	B <sub>1</sub>	4	48.6	
36	 $OP(S)(OC_3H_7-i)_2$ SCN	381.40	67—67.5 白色结晶	B <sub>1</sub>	4	58.8	
37	 $OP(S)(OCH_3)_2$ NO <sub>2</sub>	313.28	64—5 黄色结晶	B <sub>1</sub>	4	43.1	
38	 $OP(S)(OCH_3)_2$ S— O <sub>2</sub> N	421.42	98.5—100 黄褐色结晶	C	2	59.5	
39	 $OP(S)(OC_2H_5)_2$ S— O <sub>2</sub> N	449.44	94—5 黄色结晶	C	2	41.3	
40	 $OP(S)(OC_3H_7-i)_2$ S— O <sub>2</sub> N	477.46	72—4 黄褐色结晶	C	2	48.2	
41	 Br $OP(S)(OC_3H_7-i)_2$	403.23	棕黄色稠油	B <sub>3</sub>	4	50.0	真空下不能蒸馏, 易分解
42	 SCH <sub>3</sub> $OP(S)(OCH_3)_2$	314.30	黄色稠油	B <sub>2</sub>	4	66.9	真空下不能蒸馏, 易分解
43	 SCH <sub>3</sub> $OP(S)(OC_3H_7-i)_2$	370.34	黄色稠油	B <sub>2</sub>	4	70.0	同上
44	 SCN $OP(S)(OCH_3)_2$	325.36	红棕色稠油	B <sub>2</sub>	4 $\frac{1}{2}$	67.7	同上
45	 SCN $OP(S)(OC_2H_5)_2$	352.38	红棕色稠油	B <sub>2</sub>	4 $\frac{2}{3}$	73.9	同上

\* 编号 1—40 化合物: 元素分析结果符合计算值, 见文献〔2〕。

编号 41—45 化合物: 因产物稠厚, 真空下易分解, 这里列出供参考。

表2 某些生物活性的测定结果

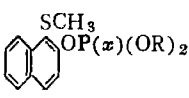
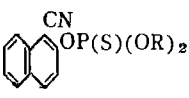
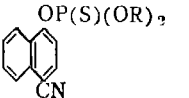
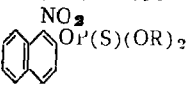
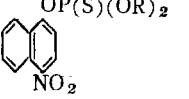
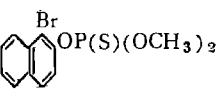
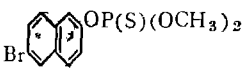
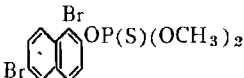
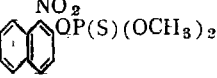
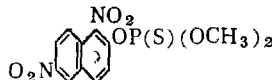
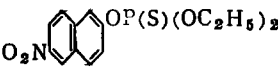
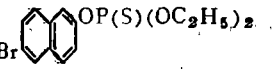
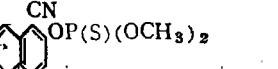
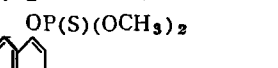

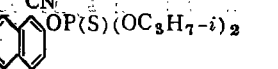
化 合 物 类 型	生 物 活 性	说 明
1. 甲硫基(SCH <sub>3</sub> )类型 	蚊四龄幼虫 ① x=S, R=CH <sub>3</sub> L <sub>C</sub> 50=0.0078摩尔 对照组, 敌百虫 L <sub>C</sub> 50=0.048摩尔 ② x=O, R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 果蝇触杀0.1%浓度 下死亡率99%. ③ x=S, R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 果蝇触杀0.1%浓度下 死亡率49.6%.	一 这三种类型化合物具有低毒 和良好杀虫性能.
2. 氰基(CN)类型  	① R=CH <sub>3</sub> 蚊四龄幼虫死亡率 100%(50ppm);100%(10ppm); 100%(1ppm);81.1%(0.5ppm). ② R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 果蝇触杀0.1%浓度下, 死亡 率100%. ① R=CH <sub>3</sub> 蚊四龄幼虫死亡率100% (50 ppm);100%(10ppm),61.1%(1ppm). ② R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 果蝇触杀0.1%浓度, 死亡 率20%.	
3. 硝基(NO <sub>2</sub> )类型  	R=CH <sub>3</sub> 豚鼠皮下注射 LD <sub>50</sub> 1000 毫克/公斤 <sup>[9]</sup> . R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 果蝇触杀, 0.1%浓度, 死亡率66.2%.	
1. 含卤素原子   	蚊四龄幼虫死亡率100%(50ppm);77.8% (10ppm);38.9(1ppm). 26.6%(50ppm);4.4%(10ppm);0% (1 ppm). 5.6%(50ppm);0%(10ppm);0%(1ppm)	二 含两个活性基团比含有一个 活性基团的杀虫作用低.
2. 含硝基  	谷象死亡率0.1%浓度下100% <sup>[9]</sup> 蚊四龄幼虫死亡率0%(50ppm)	

表 2 (续)

化 合 物 类 型	生 物 活 性	说 明
三  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OP}(\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	家蝇 $\text{LD}_{50} = 2.5$ 微克/克 <sup>[10]</sup>	三 萘环 6 位上含有卤素原子时, 并无显著杀虫作用。
 $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OP}(\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	果蝇 0.01% 浓度, 死亡率 2.6%	
四  $\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OP}(\text{S})(\text{OCH}_3)_2$	蚊四龄幼虫死亡率 100% (1ppm); 果蝇触杀, 死亡率 100% (0.1%)	四 一般来说, $\beta$ -萘环磷酸酯的杀虫作用比相应的 $\alpha$ -萘环磷酸酯的杀虫作用大。
 $\text{OP}(\text{S})(\text{OCH}_3)_2$	蚊四龄幼虫死亡率 17.8% (1ppm); 果蝇触杀, 死亡率 20% (0.1%)	
五  $\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OP}(\text{S})(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_2$	果蝇触杀, 死亡率 21.4% (0.1%)	五 合乎一般规律, 甲基、乙基磷酸酯杀虫作用比相应的异丙酯的作用大(可与四对照)。
 $\text{OP}(\text{S})(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_2$	果蝇触杀, 死亡率 4.1% (0.1%)	

致谢: 承中国科学院动物研究所, 中国农业科学院植物保护研究所作生物活性测定, 谨致谢意。

## 参 考 文 献

- [1] 杨石先, 陈天池, 李正名, 唐除痴, 黄润秋, 王惠琳, 南开大学学报(自然科学), 5(2), 59(1964).
- [2] 杨石先, 陈天池, 陈庆华, 南开大学学报(自然科学), 6(2), 51(1965).
- [3] Kishino, Shigeo *et al.*, (Farbenfabriken Bayer A.-G.) Ger. Offen. 2,049,694(Cl. CO7F, Ao1n), 24 Jun 1971, *Japan, Appl.*, 21 Oct. 1969; *C. A.*, 75, 110106v (1971).
- [4] Kishino, Shigeo *et al.*, *Japan*, 77, 14,296(Cl. AOIN9/36)20, Apr. 1977, *Appl.*, 72/126, 715, 21, Oct 1969, *C. A.*, 87, 195553j (1977).
- [5] Kishino, Shigeo *et al.*, *Japan*, 76, 20, 506(Cl. CO7F9/18)25 Jun 1976, *Appl.*, 70/20, 845.13 Mar 1970, *C. A.*, 86, 16418d(1977).
- [6] Fujimoto, Takaaki *et al.*, *Japan*, 75,00,898(Cl. Ao1N, CO7F)13, Jan 1975, *Appl.*, 68, 82, 963,12 Nov. 1968; *C. A.*, 83, 38822w(1975).
- [7] L. W. Fancher, R. A. Gray; U. S. 3,669, 642 (Cl. 71-87, Ao1n),13, Jun 1972, *Appl.*, 463, 322, 11 Jun 1965; *C. A.* 77, 123004b(1972).
- [8] C. Donninger; Bull. WHO, 44(1-2-3)265-8(1971); *C. A.*, 75, 84566y (1971).
- [9] 伊藤晴之, 宫崎辛信, 内山芳雄, 日本专利, 昭和35年17028号; *C. A.*, 55, 18684g (1961).
- [10] T. R. Fukoto, R. L. Metcalf, M. Frederickson and M. Y. Winton; *J. Agr. Food Chem.*, 12, (3), 228 (1964).

# RESEARCHES ON CERTAIN THIOPHOSPHATIC INSECTICIDES CONTAINING NAPHTHALENE RING

Yang Shixian | Chen Tianchij and Chen Qinghua\*  
(Yang Shih-hsien) [Chen Tien-chih](Chen Chin-hua)

*(Nankai University, Institute of Elemento-organic Chemistry, Tianjin)*

## ABSTRACT

Forty thiophosphates containing naphthalene ring have been synthesized and tested as insecticides.

The results indicated that most of these compounds were lowly toxic and some of them have high biologic activities to insects.

\*Dep. Chem., Beijing Normal University.