

Н. Н. МЕЛЬНИКОВ, Я. А. МАНДЕЛЬБАУМ и П. В. ПОПОВ

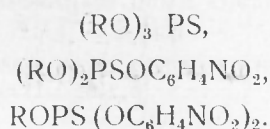
СИНТЕЗ И ИНСЕКТИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 12 I 1950)

Последние годы ознаменовались открытием и введением в практику сельского хозяйства большого числа новых эффективных инсектицидов, применение которых позволяет успешно вести борьбу с многими опасными вредителями сельскохозяйственных культур. Из такого типа веществ заслуживают упоминания 4,4'-дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ), гексахлорциклогексан (ГХЦГ) и некоторые другие галоидопроизводные углеводородов. Однако в самое последнее время появились данные о еще более высокой эффективности как инсектицидов некоторых эфиров фосфорной кислоты⁽¹⁾. Соединения этого класса предложены не только для уничтожения вредных насекомых обычными методами, но и для внутренней терапии растений⁽²⁾.

В связи с тем, что эфиры фосфорной кислоты представляют значительный интерес как инсектициды, нами был синтезирован ряд эфиров тиофосфорной кислоты, которые подвергнуты токсикологическому изучению с целью выявления практически перспективных соединений и для накопления материала по зависимости токсичности соединений от их строения.

В первую очередь синтезированы и изучены эфиры монотиофосфорной кислоты общей формулы:



Полученные нами соединения и их свойства приведены в табл. 1 и 2. Все полученные диалкил-нитрофенилтиофосфаты представляют собой жидкости, перегоняющиеся без разложения лишь в высоком вакууме, плохо растворимые в воде и хорошо в органических растворителях. Моноалкил-динитродифенилтиофосфаты — твердые тела. Большинство эфиров монотиофосфорной кислоты получено с удовлетворительными выходами.

Токсические свойства синтезированных эфиров изучены на свекловичной (гороховой) тле (*Aphis fabae* Scop.) и амбарном долгоносике (*Calandra granaria* L.).

В табл. 3 приведены концентрации испытуемого соединения в пылевидном препарате, дающие 100% смертности тли или долгоносика. Для сравнения соответствующие данные приведены для ДДТ, ГХЦГ и анабазина.

Таблица 1

Название и формула	Т. пл. в °С	Выход в %	Анализ на серу и фосфор						
			Навес- ка в г	BaSO ₄ в г	Mg ₂ P ₂ O ₇ в г	Найдено %		Вычисл. %	
						S	P	S	P
Метил-4,4'-динитродифенилтио- фосфат CH ₃ OPS(OC ₆ H ₄ NO ₂) ₂	145-147	51	0,3568 0,4352	0,2198 0,2619	0,1056 0,1279	8,43 8,38	8,25 8,19	8,65	8,38
Этил-4,4'-динитродифенилтио- фосфат C ₂ H ₅ OPS(OC ₆ H ₄ NO ₂) ₂	126-127	90	0,4238 0,5016	0,2493 0,2992	0,1215 0,1430	8,10 8,20	8,02 7,95	8,33	8,07
Этил-3,3'-динитродифенилтио- фосфат C ₂ H ₅ OPS(OC ₆ H ₄ NO ₂) ₂	81-82	90	0,2352 0,1985	0,1392 0,1179	0,0660 0,0555	8,15 8,17	7,83 7,79	8,33	8,07
Пропил-4,4'-динитродифенил- тиофосфат C ₃ H ₇ OPS(OC ₆ H ₄ NO ₂) ₂	92-93	65	0,2026 0,3218	0,1226 0,1952	0,0547 0,0885	8,30 8,25	7,60 7,66	8,04	7,79
Изпропил-4,4'-динитродифе- нилтиофосфат (CH ₃) ₂ CHOPS(OC ₆ H ₄ NO ₂) ₂	96-97	51	0,1508 0,2944	0,0987 0,1926	0,0467 0,0902	9,01 8,98	8,65 8,54	8,04	7,79
Бутил-4,4'-динитродифенилтио- фосфат C ₄ H ₉ OPS(OC ₆ H ₄ NO ₂) ₂	57-58	80	0,2298 0,2652	0,1360 0,1530	0,0636 0,0722	8,10 7,94	7,72 7,61	7,86	7,52
4,4',4''-тринитротрифенилтио- фосфат (O ₂ NC ₆ H ₄ O) ₃ PS	175-176	50	0,3650 0,4831	0,1646 0,2198	0,0823 0,1084	6,20 6,25	6,30 6,25	6,71	6,50

Таблица 2

Название и формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁵	Выход в %	Анализ на серу и фосфор						
				Навес- ка в г	BaSO ₄ в г	Mg ₂ P ₂ O ₇ в г	Найдено %		Вычислено %	
							S	P	S	P
Диметил-4-нитрофенилтио- фосфат (CH ₃ O) ₂ PSOC ₆ H ₄ NO ₂	1,3518	1,5600	80	0,2502 0,4440	0,2182 0,3860	0,1038 0,1860	12,00 11,93	11,52 11,68	12,15	11,79
Диэтил-2-нитрофенилтио- фосфат (C ₂ H ₅ O) ₂ PSOC ₆ H ₄ NO ₂	1,2551	1,5255	50	0,3244 0,2462	0,2584 0,1199	0,1223 0,0934	10,93 11,12	10,50 10,56	11,00	10,65
Диэтил-3-нитрофенилтио- фосфат (C ₂ H ₅ O) ₂ PSOC ₆ H ₄ NO ₂	1,2801	1,5262	79	0,4220 0,4073	0,3258 0,3228	0,1543 0,1536	10,84 10,88	10,32 10,51	11,00	10,65
Диэтил-4-нитрофенилтио- фосфат (C ₂ H ₅ O) ₂ PSOC ₆ H ₄ NO ₂	1,2704	1,5374	80	0,4565 0,4853	0,3631 0,3835	0,1727 0,1833	10,92 10,85	10,53 10,51	11,00	10,65
Дипропил-4-нитрофенилтио- фосфат (C ₃ H ₇ O) ₂ PSOC ₆ H ₄ NO ₂	1,2123	1,5327	65	0,2120 0,1988	0,1562 0,1434	0,0749 0,0712	10,15 9,95	9,85 9,30	10,03	9,72
Лизопропил-4-нитрофенил- тиофосфат [(CH ₃) ₂ CHO] ₂ PSOC ₆ H ₄ NO ₂	1,2101	1,5378	60	0,1765 0,1893	0,1339 0,1430	0,0625 0,0670	10,42 10,38	9,88 9,86	10,03	9,72
Дибутил-4-нитрофенилтио- фосфат (C ₄ H ₉ O) ₂ PSOC ₆ H ₄ NO ₂	1,1640	1,5311	27	0,2432 0,2373	0,1618 0,1613	0,0785 0,0753	9,15 9,31	9,01 8,85	9,23	8,93

Таблица 3

Название	Минимальное содержание (в %) соединения в пылевидном препарате, дающее 100% гибели	
	<i>Aphis fabae</i> Scop.	<i>Calandra granaria</i> L.
Метил-4,4'-динитродифенилтиофосфат	1,25—2,5	—
Этил-3,3'-динитродифенилтиофосфат	—	5
Этил-4,4'-динитродифенилтиофосфат	0,1—0,25	0,1—0,25
Пропил-4,4'-динитродифенилтиофосфат	—	5
Изопропил-4,4'-динитродифенилтиофосфат	—	5
Бутил-4,4'-динитродифенилтиофосфат	—	5
Диметил-4-нитрофенилтиофосфат	0,3—0,6	—
Диэтил-2-нитрофенилтиофосфат	0,15—0,3	—
Диэтил-3-нитрофенилтиофосфат	—	5
Диэтил-4-нитрофенилтиофосфат	0,012—0,025	0,012—0,025
Дипропил-4-нитрофенилтиофосфат	—	5
Динизопропил-4-нитрофенилтиофосфат	—	5
Дибутил-4-нитрофенилтиофосфат	—	5
Триметилтиофосфат	1,25—2,5	—
Триэтилтиофосфат	1—2,5	0,5—1
4,4',4''-тринитротрифенилтиофосфат	>10	>10
ДДТ	>5,5	>5,5
ГХЦГ	3,5—7	3,5—7
Анабазинсульфат (на тальке)	1—2,5	5

Приведенные в табл. 3 данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Наиболее активны метил- и этилнитрофенилтиофосфаты. С повышением молекулярного веса алифатического углеводородного радикала в смешанном эфире монотиофосфорной кислоты инсектисидное действие соединения падает.

2. Существенное значение имеет положение нитрогруппы в фенильном радикале смешанного эфира монотиофосфорной кислоты. Из трех изомеров наиболее токсичным для насекомых является диэтил-4-нитрофенилтиофосфат и наименее — диэтил-3-нитрофенилтиофосфат.

3. Диалкил-нитрофенилтиофосфаты более активны, чем моноалкилдинитродифенилтиофосфаты и триалкилтиофосфаты. Тринитротрифенилтиофосфат практически совершенно неактивен.

Некоторые из синтезированных нами соединений весьма активны и во много раз превосходят ДДТ и ГХЦГ.

Поступило
11 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹Н. Н. Мельников и П. В. Попов, Тезисы докладов XIX пленума Секции защиты растений ВАСХНИЛ, IV, изд. ВАСХНИЛ, Сталинабад, 1949, стр. 18.
² N. Coates, Ann. App. Biol., 36, 156 (1949).