

ЗАЩИТА РАСТЕНИЙ

Г. М. МАРДЖАНЯН, Г. Т. ЕСАЯН

НОВЫЙ ИНСЕКТИЦИД-АКАРИЦИД ИЗ ГРУППЫ
ОРГАНИЧЕСКИХ ТИОЦИАНАТОВ

Среди органических тиоцианатов есть представители, имеющие ценные инсектицидные и акарицидные свойства. Это побудило нас вести исследования по изысканию новых инсектицидов и акарицидов из этой группы соединений. В настоящем сообщении приведены данные об инсектицидных и акарицидных свойствах γ -хлоркротилтиоцианата — $\text{CH}_3\text{—CCl=CH—CH}_2\text{SCN}$.

Первые сведения о возможности применения органических тиоцианатов в качестве инсектицидов имеются в работах Мэрфи и Пита [1], опубликованных в 1932 г.

Из алифатических тиоцианатов особенно активным инсектицидом оказался додецил (или лаурил)-тиоцианат [2] — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{SCN}$, активное начало препарата „Лоро“. Это соединение обладает также акарицидными и овицидными свойствами [3].

Из тиоцианатов с простой эфирной группой за границей нашли практическое применение бутилкарбитолтиоцианат [4] (Летан 348) и дитиоцианодиэтиловый эфир (Летан А 70). Последнее соединение особенно активно как контактный инсектицид против тлей, цикадок и других насекомых с мягким покровом [5].

Н. Н. Мельников и М. С. Рокицкая синтезировали ряд алкиловых эфиров *p*-тиоцианофенола. Эти соединения оказались весьма активными против вшей [6].

Было также установлено, что ряд эфиров тиоциануксусной и α -тиоцианмасляной кислот обладает высокой активностью против бытовых паразитов и их яиц [7]. Инсектицидная активность была выявлена и у других тиоцианатов со сложной эфирной группой. Так, за границей нашел практическое применение в качестве инсектицида изоборнил (борнил)-тиоцианат („танит“).

Токсичное действие органических тиоцианатов на насекомых выражается в поражении центральной нервной системы [8]. По данным ряда авторов тиоцианаты относительно мало токсичны для теплокровных и при соблюдении обычных мер предосторожности их применение не опасно для людей и сельскохозяйственных животных [9]. Большинство тиоцианатов обладает неприятным запахом.

Ряд исследований был проведен по установлению зависимости между токсичностью тиоцианатов и их строением. Так, было установ-

лено, что в ряду алифатических тиоцианатов с насыщенной нормальной цепью инсектицидная активность повышается по мере увеличения молекулярного веса и достигает максимальной величины у вышеупомянутого додецилтиоцианата [2]. П. В. Попов и М. Н. Ильинская [10] изучали инсектицидную активность большого числа органических тиоцианатов и выявили важные закономерности относительно связи между их строением и инсектицидными свойствами. Ряд закономерностей относительно биологического действия органических тиоцианатов был установлен и другими исследователями [11]. Некоторые органические тиоцианаты обладают фунгицидными свойствами. Укажем, например, на динитророданбензол, который нашел практическое применение как у нас, так и за границей. Отечественный препарат „Родан“ (p-родананилин) предложен как протравитель семян против пыльной головки пшеницы [12]. Указывается и на гербицидную активность ряда тиоцианатов [13].

Этот беглый обзор уже дает представление о значении органических тиоцианатов в деле защиты растений. Выявление инсектицидных свойств новых представителей этой группы особенно важно в связи с проблемой приобретения у насекомых стойкости к хлорорганическим (ДДТ, хлордан, альдрин) и другим инсектицидам [14].

Получение γ -хлоркротилтиоцианата. Наиболее распространенный способ получения органических тиоцианатов заключается в взаимодействии галоидосоединений с роданистыми солями. Одним из доступных и дешевых галоидопроизводных для получения тиоцианатов может являться 1,3-дихлорбутен-2, взаимодействием последнего с роданистым аммонием в спиртовой среде при нагревании. Прохазка и Вихтерле [15] получили γ -хлоркротилтиоцианат в виде жидкости, перегоняющейся при $100-105^{\circ}/16$ мм $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2\text{SCN} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Наши опыты по получению γ -хлоркротилтиоцианата показали, что эту реакцию можно вести на холоду как в спиртовой (метанол, этанол), так и в водноспиртовой, и даже — водной среде. Ниже приводится описание двух опытов получения хлоркротилтиоцианата — в спиртовой и водной среде.

1. К раствору 20 г KSCN в 120 мл этанола прибавлено 25 г свежееотогнанного 1,3-дихлорбутена-2 (фракция $123-125^{\circ}$). Реакционная смесь оставлена при комнатной температуре в течение двух суток. Выпавшая соль отфильтровывалась; фильтр разбавлялся водой. Отделившийся слой тиоцианата промывался водой и сушился над CaCl_2 . Вес сырого продукта 23,8 г. Содержание серы $18,72\%$, что соответствует $86,2\%$ тиоцианата в сыром продукте.

Аналогичные результаты получены при применении вместо KSCN других роданистых солей — NaSCN, NH_4SCN , а также в смесях этанола или метанола с водой до соотношения 2,5:1.

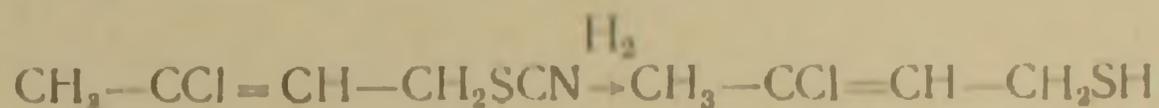
2. К раствору 44 г KSCN в 30 мл воды прибавлено 50 г 1,3-дихлорбутена-2. Реакционная смесь перемешивалась механической мешалкой в течение 14 часов, после чего прибавлена вода. Органический слой промывает водой и высушен над CaCl_2 . Вес сырого тиоциа-

ната 47,8 г. Содержание серы 18,52%, что соответствует 85,4% хлоркротилтиоцианата в сыром продукте.

Ввиду аллильного характера γ -хлоркротильной группы не была исключена возможность изомеризации тиоциановой группы в изотиоциановую, уже в момент образования



Строение продукта взаимодействия 1,3-дихлорбутена-2 с роданистыми солями, как γ -хлоркротилтиоцианат, было доказано восстановлением его в ранее описанный γ -хлоркротилмеркантан [16] при помощи водорода в момент выделения ($\text{Zn} + \text{HCl}$).



Известно, что в указанных условиях изотиоцианаты не дают эту реакцию.

Полученный взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с роданистыми солями сырой γ -хлоркротилтиоцианат представляет собой довольно подвижную жидкость красноватого цвета, с резким неприятным запахом; практически не растворяется в воде, растворяется в обычных органических растворителях и минеральных маслах.

Для изучения энтомотоксикологических свойств хлоркротилтиоцианата был использован сырой продукт, полученный по вышеописанному способу в спиртовой среде. Были приготовлены концентраты эмульсий следующих составов:

а) хлоркротилтиоцианат 10%; зеленое масло 10%; хоз. мыло 2%; вода 78% (в опытах 1954 г.),

б) хлоркротилтиоцианат 50%; трансформаторное масло 42%; ОП-10 8% (в опытах 1955 г.).

В некоторых случаях хлоркротилтиоцианат применялся без разбавителя.

*Изучение энтомотоксикологических свойств γ -хлоркротилтиоцианата**. Исходя из литературных данных и теоретических предположений, изучение токсикологических свойств γ -хлоркротилтиоцианата (далее обозначаемый ГХКТ) проводилось по трем направлениям:

- а) изучение подножно-контактного действия,
- б) определение овицидности,
- в) изучение акарицидных свойств.

Исследования проводились лабораторным и лабораторно-полевым методами.

Подножно-контактное действие. Характерной особенностью инсектицидов группы хлорированных углеводородов по типу ДДТ является выраженное подножно-контактное действие. Остаточное дей-

* В токсикологических испытаниях кроме Г. М. Марджаняна участвовали А. К. Устьян и Р. М. Самвелян.

ствие этих препаратов, являющееся их наиболее ценным свойством, фактически проявляется именно через подножно-контактное действие, принципиально отличая эту группу инсектицидов от обычных препаратов контактного действия (никотин, анабазин, минеральные масла и др.). Это и понятно, так как для мобильных фаз большинства насекомых подножно-контактное действие является практически возможным способом эффективного воздействия.

Таким образом становится ясной необходимость изучения подножно-контактного действия вновь синтезированных препаратов.

Подножное действие ГХКТ изучалось в условиях лаборатории. Методика опыта следующая: кружки из фильтровальной бумаги пропитывались раствором соответствующего препарата, после чего кружки высушивались и раскладывались на дне кристаллизаторов. На эти отравленные экраны экспонировались тест-объекты. После определенного срока экспонирования подопытные насекомые переносились в чистые чашки, где кормились обычным способом. Наблюдения проводились с момента отравления (фиксируются различные симптомы отравления) до летального исхода, когда определялся процент смертности. Из симптомов отравления отмечались — раздражение, тремор, рвота, нокаут. Во время промежуточных учетов состояние насекомых учитывалось четырехбальной системой. Знаком минус (—) обозначались насекомые нормальные, 1 — близкие к нормальным, 2 — близкие к погибшим и знаком + насекомые погибшие. При окончательном учете сильно парализованные засчитывались как погибшие, слабо парализованные — как нормальные.

На каждый кружок фильтровальной бумаги бралось 0,5—1 мл соответствующего препарата. Диаметр кружков — 12 см.

В качестве тест-объектов использовались: жуки малого амбарного хрущака (*Tribolium confusum* Duv.), гусеницы карадрины (*Laphygma exiqua* Hb.) и молодые гусеницы мальвовой моли (*Pectinophosa malvella* Hb.). Схема и результаты этих опытов приведены в таблицах 1, 2 и 3.

Таблица 1
Подножное действие ГХКТ в отношении малого хрущака

Препарат	Норма расхода на экран	Нокаут через	Смертность в % при помещении жуков на экран через		
			в день отравления экрана	2 дни	10 дней
ГХКТ (без разбавления)	0,5 мл	2 ч.	100	—	96
	1,0 мл	2 ч.	100	100	—
Контроль	—	нет	0,0	0,0	0,0

В случае малого хрущака на каждый вариант брали по 25 жуков хрущака. Жуки хрущака, будучи неспособными подниматься по стеклу, в течение всего опыта оставались на отравленном экране, что

весьма важно для изучения подножно-контактного действия инсектицидов.

Таблица 2
Подножное действие ГХКТ в отношении гусениц карадрины

Препарат	Возраст гусениц	Продолжительность экспозиции на экране	Первые симптомы отравления	Смертность через 48 ч. в %
ГХКТ без разбавления	послед.	4 ч. 40 мин.	Неподвижное состояние через 15 м	100
"	III	4 ч. 40 мин.	"	40
"	"	"	"	100
"	"	"	"	100
10% водная эмульсия ГХКТ	III	4 ч. 40 мин.	"	100
"	"	"	"	40
Контроль	III	4 ч.	нет	0,0

Таблица 3
Остаточное подножное действие ГХКТ в отношении гусениц мальвовой моли (первый возраст)

Препарат	Время помещения на экран	Продолжительность экспозиции	Смертность через 24 часа в %
ГХКТ без разбавления	Через 2 дня после приготовления экрана	5,5 ч.	100
10% водная эмульсия ГХКТ		5,5 ч.	100
1% раствор ММЭ ДДТ		5,5 ч.	100
Контроль		5,5 ч.	10

Как видно из данных таблиц 1, 2, 3, ГХКТ обладает выраженным подножным действием. Действие это имеет также остаточный характер, что видно из опыта с амбарным хрущакком. Характерным для этого препарата является медленное развитие токсического эффекта. Для получения летального исхода требуется довольно продолжительный срок экспозиции на отравленном экране.

После краткого периода экспозиции (15—20 м) насекомые впадают в неподвижное состояние, которое проходит при переносе их на чистый экран, что указывает на наличие пареза и обратимости паралича. Последний переходит в прогрессивный паралич при продолжительном контактировании с отравленной поверхностью.

Овицидность ГХКТ. Овицидность ГХКТ изучалась методом лабораторного опыта в отношении яиц мальвовой моли. Листья хлопчатника с отложенными на них яйцами мальвовой моли опускались в водный раствор соответствующего препарата в течение 30 секунд, после чего листья помещались в баночку с ватной пробкой, где прослеживался ход вылупления гусениц мальвовой моли из яиц. Для каждого варианта опыта брались 50 или 100 шт. яиц на следующий или второй день после откладки. Наблюдение за вылуплением про-

должалось 5—6 дней. Из контрольных яиц как правило 100% гусениц вылупились на 3—4 день. Вылупление определялось учетом пустых скорлупок и живых гусениц. Опыты проводились в июле и августе 1954 и 1955 гг. Температура воздуха в лаборатории колебалась от 24 до 33°C. В качестве эталона были испытаны некоторые фосфорорганические препараты. Результаты этих опытов приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4
Овицидность ГХКТ в отношении яиц мальвовой моли по данным 1954 г.

Препарат	Концентрация в ‰ по действующему началу	‰ вылупления яиц по опытам				
		7 июля	12 июля	17 июля	13 августа	средний
10 ‰ концентрат ММЭ ГХКТ	1,0	0,0	—	—	—	0,0
	0,5	0,0	—	—	—	0,0
	0,2	2,0	0,0	0,0	0,0	0,5
	0,1	—	0,0	0,0	0,0	0,0
	0,05	—	16,0	0,0	—	8,0
15 ‰ концентрат метафоса	0,075	0,0	—	—	0,0	0,0
	0,037	44,0	—	—	0,0	22,0
85 ‰ концентрат октаметила	0,2	—	—	—	0,0	0,0
	0,08	—	—	—	100,0	100,0
60 ‰ концентрат меркантофоса	0,06	—	—	—	9,0	9,0
	0,03	—	—	—	100,0	100,0
Контроль	—	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Таблица 5
Овицидность ГХКТ в отношении яиц мальвовой моли по данным 1955 г.

Препарат	Концентрация в ‰ по действующему началу	‰ вылупления яиц по опытам			
		16 июля	21 июля	18 августа	средний
50 ‰ концентрат ММЭ ГХКТ	0,5	39,4	0,0	0,0	13,1
Трансформаторное масло	0,5	85,1	87,0	93,4	88,5
Контроль	—	97,1	85,0	83,4	88,5

Как видно из данных таблиц, ГХКТ в отношении яиц мальвовой моли обладает хорошо выраженным овицидным действием. Минимальная летальная концентрация — 1,0‰. Концентрации в пределах 0,5—0,05‰ являются сублетальными. Довольно сильные колебания в процентах смертности, в пределах указанных концентраций по отдельным опытам, следует объяснить неомогенностью яиц, что в первую очередь обуславливается разновозрастностью взятых под опыт яиц. Установлено, что чем свежее яйца, тем они устойчивее к действию препарата.

ГХКТ в концентрациях ниже 0,05% овицидным действием в отношении яиц мальвовой моли не обладает.

Акарицидность ГХКТ. Акарицидность ГХКТ изучалась в условиях лабораторно-полевого опыта. Опыт был заложен в колхозе сел. Мхчян Арташатского района, 26 августа 1955 года. Кусты хлопчатника сорта 108-Ф, сильно зараженные паутиным клещиком (*Tetranychus urticae* Koch.), тщательно и обильно опрыскивались соответствующим препаратом. Опрыскивание производилось ранцевым опрыскивателем системы „Автомаск“. В качестве эталона брался полисульфид кальция. Максимальная температура воздуха в течение опыта доходила до 33°C. Схема и результаты опыта приведены в таблице 6.

Таблица 6

Акарицидность ГХКТ

Препарат	Концентрация по действующему началу	Смертность паутиного клещика в % % через					
		24 часа		3 дня		7 дней	
		имаго	личинки	имаго	личинки	имаго	личинки
50% концентрат ММЭ ГХКТ	0,5	100	99,5	99,1	88,7	94,0	74,0
	0,25	96,9	96,2	89,7	45,6	18,6	43,9
Полисульфид кальция	0,5	85,8	95,9	86,7	61,3	40,2	61,1
Контроль	—	4,4	0,0	—	—	3,8	1,3

Как показывают данные таблицы 6, ГХКТ обладает значительной акарицидностью. В концентрации 0,25% вызывает близкую к 100% смертности имаго и личинок паутиного клещика. В концентрации 0,5% обладает также значительным остаточным действием. В испытанных концентрациях в природных условиях овицидность выражена слабо.

Фитоцидность ГХКТ в испытанных концентрациях не высока; отмечены только слабые ожоги на хлопчатнике и томате.

Выводы

1. Показано, что реакция получения γ -хлоркротилтиоцианата взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с роданистыми солями может быть проведена на холоду в спиртовой, спиртоводной и водной среде. Доказано строение γ -хлоркротилтиоцианата.

2. Установлено, что γ -хлоркротилтиоцианат обладает выраженными инсектицидными, овицидными и акарицидными свойствами.

3. Проведенные исследования дают основание надеяться, что среди органических тиоцианатов могут быть выявлены новые инсектициды и акарициды, которые найдут применение в борьбе с вредителями хлопчатника и других сельскохозяйственных культур.

Գ. Մ. ՄԱՐԶՋԱՆՅԱՆ, Լ. Տ. ԵՍՅԱՆ

ՆՈՐ ԻՆՍԵԿՏԻՑԻԴ-ԱԿԱՐԻՑԻԴ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՏԻՈՑԻԱՆԱՏՆԵՐԻ ԽՄՐԻՑ

Ա մ փ ո փ ու մ

Օրգանական տիոցիանատների խմբին պատկանող մի շարք միացութիւններ հանդիսանում են ինսեկտիցիդներ և ակարիցիդներ: Այս աշխատութեան մեջ նկարագրված է տիոցիանատների խմբից մի նոր ինսեկտիցիդ-ակարիցիդ՝ γ -քլորկրոտիլտիոցիանատը:

Յույց է տրված, որ γ -քլորկրոտիլտիոցիանատի ստացման սեւակցիան՝ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի և անօրգանական րոզանատների փոխազդեցութեամբ կարող է տեղի ունենալ սառը պայմաններում, սպիրտային, սպիրտաջրային և ջրային միջավայրում: Վերականգնման միջոցով հաստատված է γ -քլորկրոտիլտիոցիանատի կառուցվածքը:

Ապացուցված է γ -քլորկրոտիլտիոցիանատի թունունակութիւնը միջատների և բամբակենու ստաշնատզի նկատմամբ: Պարզված է, որ այդ միացութիւնն ունի մնացորդային կոնտակտ ազդեցութիւն: Բամբակենու ստաշնատզի օրինակով ջույց է տրված, որ նա ունի օվիցիդ հատկութիւն: 0,25—0,5⁰/₀ խտութեամբ նա հանդես է բերում նաև ակարիցիդ հատկութիւն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Murphy D. F., Peet C. H. J. Econ. Entomol. 25, 123, 1932.
2. Bousquet E. W. и др. Ind. Eng. Chem. 27, 1342, 1935.
3. Bennett S. H., Kearns H. G., Martin H. J. Pomol. Hort. Sci. 23, 38 1947; Chem. Abst. 42, 712, 1948.
4. Murphy D. F. J. Econ. Entomol. 29, 606, 1936.
5. West T. F. и др. «Chemical Control of Insects», 140, 1951.
6. Мельников Н. Н., Рокацкая М. С. ХПРХ 23, 1115, 1950.
7. Мельников Н. Н., Сухарева Н. Д., Феддер М. Л. ДАН СССР, 31, 612 1941; ХПРХ 16, 474, 1943.
8. Hartzell A., Wilcoxon F. Contr. Boyce Thompson Inst. 6, 269, 1934; 7, 29, 1935.
9. Murphy D. F., Soap 13, № 2, 96, 1937; Chem. Abst. 31, 2690, 1937; Allen B. Lemmon Citrus Leaves 29, № 7, 6, 28, 1949; Chem. Abst. 43, 8600, 1949.
10. Попов П. В. и Ильинская М. Н. Труды НИУИФ, вып. 135, 156, 1939.
11. Gustafson C. и др. J. Econ. Entomol. 46, 620, 1953. Grove J. F. Bovington H. H. S. Ann. Applied Biol. 34, 113, 1947; Chem. Abst. 42, 2386, 1948.
12. Поляков И. М. Труды ВИЗР, вып. 5, 114, 1954.
13. Мельников Н. Н., Баскаков Ю. Я., Бокьерев К. С. Химия гербицидов и стимуляторов роста растений, 321, 1954.
14. Lhoste J. Chimie et Industrie, 74, 4, 681, 1955.
15. Procházka J., Wichterle O. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 14, 156, 1949; Chem. Abst. 44, 3442, 1950.
16. Клебанский А. Л., Есяян Г. Т. ЖОХ, 26, 239, 1956.