

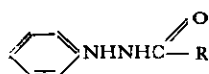
## 酰基苯肼化合物的结构与小麦锈病疗效的关系

孟景前 孙万儒 区嘉炜

潘仁瑞 冯芝英 陆师义

(中国科学院微生物研究所, 北京)

1. 合成了 75 种不同结构的酰基苯肼化合物, 测定了其对小麦锈病的疗效。发现以



为基本结构的一些化合物是优良的小麦锈病化学治疗剂, 其中有 20 种化合物在 0.05—0.1% 的浓度时, 对小麦锈病有优良的防治效果。

2. 比较了化合物结构与疗效之间的关系, 结果表明结构的改变对疗效有很大的影响。

3. 经过温室和田间的反复药效测定, 证明在酰基苯肼化合物中,  $\beta$ -甲酰苯肼 ( $H_{40}$ ) 疗效最好、药害轻微、结构简单、原料易得、制造与应用均较方便, 是一个高效低毒的小麦锈病化学治疗剂。

小麦锈病是一种毁灭性的植物病害, 流行年份经常使小麦的产量和质量受到很大损失。防治的办法, 一是积极选育抗病品种, 二是寻找优良的化学治疗剂<sup>[1,2]</sup>。

六十年代以前, 曾有过应用苯肼及其衍生物治疗小麦锈病的报道, 但因药害严重、疗效差, 都未能推广应用<sup>[3,4-5]</sup>。之后各国陆续进行了研究, 并有论文报道<sup>[6-8]</sup>。

1963 年南开大学元素有机化学研究所, 将方法改进, 合成了苯肼甲酸乙酯及其类似物。为寻找高效低毒的小麦锈病化学治疗剂, 并研究化合物结构与疗效的关系, 我们合成了一系列酰基苯肼类化合物, 测定了其对小麦锈病的疗效。本文重点报道化合物结构与对小麦锈病疗效的关系, 简述化合物的合成方法。

### 材料和方法

#### (一) 材料

1. 苯肼、有机酸等原料为工业级或分析纯的市售商品。

2. 苯环上有不同取代基的苯肼衍生物, 由本实验室合成。

#### (二) 方法

1. 酰基苯肼化合物的合成方法列于表 1, 各个化合物的名称、结构式、熔点及与表 1 相对应的合成方法列于表 2。

2. 药效测定: 按参考文献[1, 2]方法进行。

### 结 果

#### (一) 脂肪族酰基苯肼化合物

##### 1. 碳链长短对疗效的影响

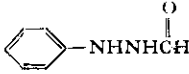
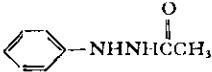


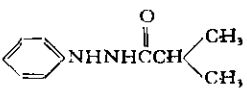
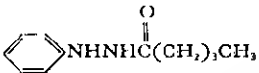
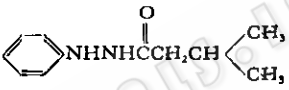
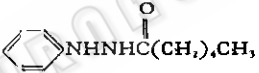
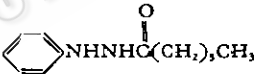
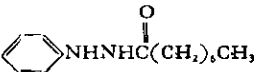
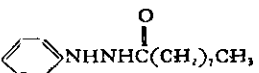
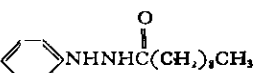
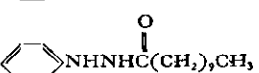
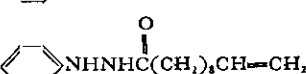
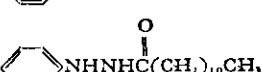
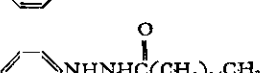
如表 3 所示,  $C_{1-11}$  的酰基苯肼是小麦锈病的高效化学治疗剂。在同一浓度下, 酰基苯肼化合物的疗效随碳链的增长而下降, 对植株的药害也随之下降。这些化合物的疗效和药害约可分为三种情况: 酰基碳链由  $C_{1-6}$  的酰基苯肼化合物属高效, 但在高浓度应用时药害较重;  $C_{7-11}$  的疗效中等, 药害较轻;  $C_{12-18}$  的疗效很差或基本无效, 药害也很轻微。此外, 支链和正链酰

本文于 1979 年 12 月 25 日收到。

表 1 酰基苯肼类化合物的合成方法

合成方法	反 应 式
A	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{X})_n\text{NHNH}_2 + \text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{X})_n\text{NHNHC}(=\text{O})-\text{R} + \text{H}_2\text{O}$ <p> <math>\text{R} = \text{烷基, 烷烯基, 呋喃基, 肉桂基}</math>  <math>\text{X} = \text{H, Cl, CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NO}_2</math>  <math>n = 1 \text{ 或 } 2</math> </p>
B	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{X})_n\text{NHNH}_2 + \text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \xrightarrow{\text{B}} \text{C}_6\text{H}_4(\text{X})_n\text{NHNHC}(=\text{O})-\text{R} + \text{B} \cdot \text{HCl}$ <p> <math>\text{R} = \text{烷基}</math>  <math>\text{X} = \text{H, Cl, CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NO}_2</math>  <math>n = 1 \text{ 或 } 2</math>  <math>\text{B} = \text{有机酸}</math> </p>
C	$2 \text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2 + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{R} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \rightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_4\text{NHNHC}(=\text{O})-\text{R} + \text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ <p> <math>\text{R} = \text{烷基, 芳香基}</math>  <math>\text{X} = \text{H, Cl, CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NO}_2</math>  <math>n = 1 \text{ 或 } 2</math> </p>
D	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{X})_n\text{NHNH}_2 + \text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Y})_m \xrightarrow{\text{B}} \text{C}_6\text{H}_4(\text{X})_n\text{NHNHC}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Y})_m + \text{B} \cdot \text{HCl}$ <p> <math>\text{X} = \text{H, Cl, CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NO}_2</math>  <math>\text{Y} = \text{H, Cl, NO}_2</math>  <math>n = 1 \text{ 或 } 2</math>  <math>m = 1 \text{ 或 } 2</math> </p>
E	$2 \text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2 + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OH}(\text{R}) \\   \\ (\text{CH}_2)_n \\   \\ \text{C}-\text{OH}(\text{R}) \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{NHNH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ (\text{CH}_2)_n \\   \\ \text{C}-\text{NHNH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O} \text{ 或 } 2\text{ROH}$ <p> <math>\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5</math>  <math>n = 0-4, 8</math> </p>
F	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{X})\text{NHNH}_2 + \text{Z}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{X})\text{NHNHC}(=\text{Z})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ <p> <math>\text{X} = \text{NO}_2, \text{H}</math>  <math>\text{Z} = \text{O} \text{ 或 } \text{S}</math> </p>

表 2 酰基苯肼类化合物

名 称	结 构 式	熔 点 °C		合成方法	参考文献
		实测值	文献值		
β-甲酰苯肼		145—147	145	A	[9]
β-乙酰苯肼		128—130	129	A、B、C	[9]
β-丙酰苯肼		157—158	157—158	A	[9]
β-正丁酰苯肼		102—103	103—104	A	[9]
β-异丁酰苯肼		142—143	142—143	A	[9]
β-正戊酰苯肼		101—102		A	
β-异戊酰苯肼		114—116	112—112.5	A	[9]
β-正己酰苯肼		105—106	95.5—96.5	A	[10]
β-正庚酰苯肼		100—101	103—104	A	[10]
β-正辛酰苯肼		104—106	102—104	A	[10]
β-正壬酰苯肼		104—105	106	A	[11]
β-癸酰苯肼		105—107		A	
β-正十一烷酰苯肼		97—98		A	
β-十一烷烯-[9]-酰苯肼		96—98		A	
β-十二烷酰苯肼		106—108	105	A	[10]
β-棕榈酰苯肼		112—114	110.5	A	[12]

续 表

名 称	结 构 式	熔 点 °C		合成方法	参考文献
		实测值	文献值		
$\beta$ -硬脂酰苯肼		109	105—107 110—111	A	[10] [12]
$\beta$ -甲酰-邻-氯苯肼		149—151	148—149	A	[13]
$\beta$ -甲酰-间-氯苯肼		121.5—122		A	
$\beta$ -甲酰-对-氯苯肼		187—189		A	
$\beta$ -甲酰-2,4-二氯苯肼		154—155		A	
$\beta$ -甲酰-对-甲基苯肼		164—165		A	
$\beta$ -甲酰-邻-甲基苯肼		121—122	119 120	A	[10]
$\beta$ -甲酰-邻-硝基苯肼		185—186	177 181—182	A	[10] [14]
$\beta$ -甲酰-间-硝基苯肼		171—172		A	
$\beta$ -甲酰-对-硝基苯肼		182—183	182	A	[10]
$\beta$ -甲酰-邻-甲氧基苯肼		126—127		A	
$\beta$ -甲酰-对-硫氰基苯肼		131—132		A	
$\beta$ -乙酰-邻-氯苯肼		169—171		A、B、C	

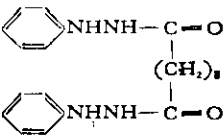
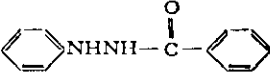
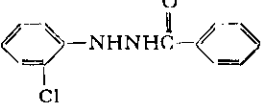

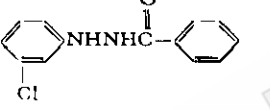
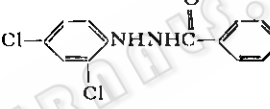
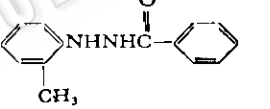
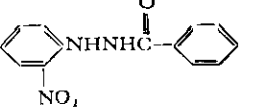
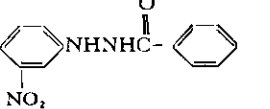
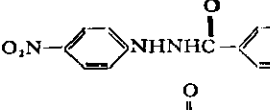
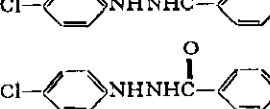

续 表

名 称	结 构 式	熔 点 °C		合成方法	参考文献
		实测值	文献值		
$\beta$ -乙酰-间-氯苯肼		134—136		A、B、C	
$\beta$ -乙酰-对-氯苯肼		156—157	154	A、B、C	[10]
$\beta$ -乙酰-2, 4-二氯苯肼		174—176	175		[13]
$\beta$ -乙酰-邻-甲基苯肼		120—121	104	A、B、C	[10]
$\beta$ -乙酰-对-甲基苯肼		127—128	121 127	A、B、C	[10] [12]
$\beta$ -乙酰-邻-硝基苯肼		144—146	140—141 142—144	A、B、C	[10] [14]
$\beta$ -乙酰-间-硝基苯肼		154—156	154	A、B、C	[10]
$\beta$ -乙酰-对-硝基苯肼		210—211	205	A、B、C	[10]
$\beta$ -乙酰-邻-甲氧基苯肼		125—126	125	A、B、C	[10]
$\beta$ -丙酰-邻-氯苯肼		112—114		A、B	
$\beta$ -丙酰-对-氯苯肼		169—172		A、B	
$\beta$ -丙酰-2, 4-二氯苯肼		170—172		A、B	

续 表

名 称	结 构 式	熔 点 °C		合成方法	参考文献
		实测值	文献值		
$\beta$ -丙酰-邻-硝基苯肼		120—122		A、B	
$\beta$ -丙酰-对-硝基苯肼		199—201		A、B	
$\beta$ -丙酰-间-硝基苯肼		126—127		A、B	
$\beta$ -丁酰-邻-氯苯肼		78—80		A、B	
$\beta$ -丁酰-对-氯苯肼		127—129		A、B	
$\beta$ -丁酰-2, 4-二氯苯肼		166—167		A、B	
$\beta, \beta'$ -双草酰苯肼		277—278	253 274—276	E	[16]
$\beta, \beta'$ -双丙二酰苯肼		187—189	188	E	[18]
$\beta, \beta'$ -双丁二酰苯肼		218—219	215.6— 218.4	E	[19]
$\beta, \beta'$ -双戊二酰苯肼		220—222	216—217	E	[20]
$\beta, \beta'$ -双己二酰苯肼		213—214	206—207.5	E	[21]

续 表

名 称	结 构 式	熔 点 °C		合成方法	参考文献
		实测值	文献值		
$\beta, \beta'$ -双癸二酰苯肼		191—193	187—187.5	E	[22]
$\beta$ -苯甲酰苯肼		168—169	168	C、D	[9]
$\beta$ -苯甲酰-邻-氯苯肼		153—155	152	C、D	[10]
$\beta$ -苯甲酰-对-氯苯肼		154—156	153	C、D	[10]
$\beta$ -苯甲酰-间-氯苯肼		155—156		C、D	
$\beta$ -苯甲酰-2,4-二氯苯肼		99—101		C、D	
$\beta$ -苯甲酰-邻-甲基苯肼		184—186		C、D	
$\beta$ -苯甲酰-邻-硝基苯肼		149—151	166	C、D	
$\beta$ -苯甲酰-间-硝基苯肼		149—151	151	C、D	[10]
$\beta$ -苯甲酰-对-硝基苯肼		194—196	193	C、D	[10]
$\beta$ -(对-氯苯甲酰)-对-氯苯肼		185—187		D	
$\beta$ -(2,4-二氯苯甲酰)-对-氯苯肼		198—200		D	

续 表

名 称	结 构 式	熔 点 ℃		合成方法	参考 文献
		实测值	文献值		
β-(对-硝基苯甲酰)-苯肼		203—205	200—201	D	[10]
β-(间-硝基苯甲酰)-苯肼		160—162	158—159	D	[10]
1, 4-二苯基氨基脲		177—178	177	F	[9]
1-(间-硝基苯基)-4-苯基-氨基脲		217—218	220	F	[10]
1-(对-硝基苯基)-4-苯基-氨基脲		222	220	F	[10]
1, 4-二苯基氨基硫脲		177—179	176—177	F	[9]
1-(间-硝基苯基)-4-苯基-氨基硫脲		162—164	164	F	[10]
1-(对-硝基苯基)-4-苯基-氨基硫脲		221—222	220	F	[10]
草酰乙酯-2-苯基酰肼		119—121	119	E	[23]
β-肉桂酰苯肼		187—188	187 183	A	[10]
β-(呋喃-2-甲酰)-苯肼		114—116	144 141—142	A	[24] [25]

基，奇数和偶数碳链的酰基苯肼疗效基本相似。

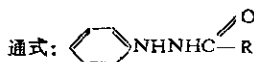
2. 二元羧酸的双酰苯肼化合物

二元羧酸的双酰苯肼化合物与一元羧酸的酰基苯肼不同，对小麦锈病几乎无疗效，并且较长碳链二元羧酸的双酰苯肼都有较重的药害，结果见表 4。

3. 苯环上取代基的影响

在脂肪族酰基苯肼的苯环上引入不同取代基，或取代基相同，但引入的位置不同所显示的结果见表 5。由表 5 所示(1)不论取代基的性质如何，引入苯肼的苯环后，其疗效都不高于母体化合物，(2)在亲电子取代反应里，具有间位定位效应的硝基和

表3 脂肪族酰基苯肼化合物对小麦锈病的疗效和药害\*

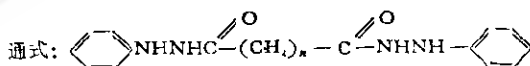


R 结构	不同浓度的疗效(%)					不同浓度的药害(%)				
	0.5	0.1	0.05	0.025	0.001	0.5	0.1	0.05	0.025	0.001
H	1①	1	1	1	1	+++②	+	t	0	0
CH <sub>3</sub>	1	1	1	2	3	+++	++	t	0	0
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1	1	1	3	4	++	++	t—+	0	0
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1	1	1	3	4	++—+++	t—++	0—t	0—t	0
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	1	1	3	4	++—+++	++	+	0	0
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1	1	1	3	4	++	t—+	0—t	0(t)	0
CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	1	1	3	4	++—+++	t—++	t—+	0—t	0
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	1	1	2	3	5	t—+	0—t	0—t	0—t	0
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	1	2	3	—	—	t	0—t	0(t)	—	—
(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	1	3	3	—	—	t	0	0	—	—
(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	1	1	3	3	—	t	0	0	t	—
(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	1	2	—	—	—	0	0	—	—	—
(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	1	1	2	—	—	0	0	0(t)	—	—
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	1	1	3	—	—	0	0	0(t)	—	—
(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>	5	5	—	—	—	0	0	—	—	—
(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	5	5	—	—	—	0	0	—	—	—
(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CH <sub>3</sub>	5	5	—	—	—	0	0	—	—	—

\* 疗效: 1=100%, 2=96—99%, 3=80—95%, 4=50—79%, 5=0—49%。

药害: 0=无, t=微, +=轻, ++=中, +++=重。下同!

表4 双酰苯肼化合物对小麦锈病的疗效和药害

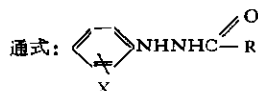


n 数	不同浓度的疗效(%)		不同浓度的药害(%)	
	0.5	0.1	0.5	0.1
0	5	5	0—t	0
1	5	5	0	0
2	5	5	0	0
3	5	5	+++	t—++
4	5	5	++++	t—+
8	5	5	++++	t—+

硫氰基代入苯环后,比具有邻、对位定位效应的 Cl、CH<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub> 代入疗效降低明显,(3)取代基的性质、代入的位置和疗效之间有一定的相关性:表现邻、对位定位效应的原子和基团,如 Cl、CH<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub> 代入肼基的

对位疗效下降影响最大,邻位、2, 4-二位次之,间位影响最小(Cl);而具有间位定位效应的原子或基团,如 NO<sub>2</sub> 代入肼基的邻位时,疗效大大下降,对位次之,间位影响最小。上述规律在甲酰、乙酰、丙酰系列中

表 5 不同取代基对酰基苯肼疗效的影响



R	X	不同浓度的疗效 (%)				不同浓度的药害 (%)			
		0.5	0.25	0.1	0.05	0.5	0.25	0.1	0.05
H	H	1	1	1	1	++-+++	+	t-+	0
H	o-Cl	1	1	1	2	+--+	+	t-+	0
H	m-Cl	1	1	1	-	++	+--+	0-t	-
H	p-Cl	1	1	3	-	t-++	t	0	-
H	2, 4-Cl	1	1	1	2	+	0(t)	0(t)	0
H	o-NO <sub>2</sub>	5	-	5	-	t	-	0	-
H	m-NO <sub>2</sub>	2	-	2	-	t	-	0	-
H	p-NO <sub>2</sub>	2	-	3	-	+	-	t	-
H	p-SCN	3	-	5	-	t	-	0-t	-
H	o-CH <sub>3</sub>	1	-	2	-	++	-	t	-
H	p-CH <sub>3</sub>	3	-	5	-	++	-	+--+	-
H	o-OCH <sub>3</sub>	1	1	2	-	+	t-+	0-t	-
CH <sub>3</sub>	H	1	1	1	1	+++	+	t-+	0
CH <sub>3</sub>	o-Cl	1	1	2	2	++	t-+	0-t	0
CH <sub>3</sub>	m-Cl	1	1	1	-	++	t-+	0(t)	0
CH <sub>3</sub>	p-Cl	1	1	2	-	++-+++	+	t-+	-
CH <sub>3</sub>	2, 4-Cl	1	1	1	2	++	t-+	0-t	0
CH <sub>3</sub>	o-NO <sub>2</sub>	5	-	5	-	0-t	-	0-t	0
CH <sub>3</sub>	m-NO <sub>2</sub>	1	1	3	-	+--+	+	t	-
CH <sub>3</sub>	p-NO <sub>2</sub>	3	-	5	-	0	-	0	-
CH <sub>3</sub>	o-CH <sub>3</sub>	1	-	1	-	++	-	t	-
CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	3	-	5	-	++	-	t	-
CH <sub>3</sub>	o-OCH <sub>3</sub>	1	1	2	-	+	t-+	0-t	-
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	1	1	1	1	++	+	t-+	0
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	o-Cl	1	1	1	2	++	+	t-+	0
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	p-Cl	1	1	2	2	++	t-+	t	0
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2, 4-Cl	1	1	1	2	+	0-t	0-t	0
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	o-NO <sub>2</sub>	4	5	5	-	+	0-t	0-t	0
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	m-NO <sub>2</sub>	1	-	3	-	t-+	-	t	-
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	p-NO <sub>2</sub>	3	-	5	-	0	-	0	-
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	1	1	1	1	++-+++	t-++	0-t	0-t
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	o-Cl	1	1	1	1	t(+)	0-t	0-t	-
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	p-Cl	1	1	2	-	t-+	t	0-t	-
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2, 4-Cl	1	-	2	-	0-t	-	0	-

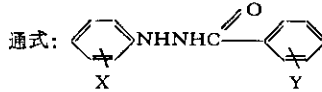
基本相同。

## (二) 芳香族酰基苯肼化合物

如表 6 所示,  $\beta$ -苯甲酰苯肼是一个高效的小麦锈病化学治疗剂, 其药害即使在

高浓度应用也是很轻的。不同取代基引入不同的位置, 均有使疗效降低的趋向, 吸电子的原子或基团 NO<sub>2</sub>、SCN 比拒电子的原子或基团 Cl、CH<sub>3</sub> 影响更大。这点与脂肪

表 6 苯甲酰苯肼及其衍生物的疗效和药害

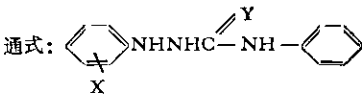


X	Y	不同浓度的疗效 (%)				不同浓度的药害 (%)			
		0.5	0.25	0.1	0.05	0.5	0.25	0.1	0.05
H	H	1	1	1	1	t—+	t	0—t	0
o-Cl	H	3	3	3	—	+	0—t	0	—
m-Cl	H	1	1	1	—	++	t—+	0—t	—
p-Cl	H	1	—	1	—	++	—	0—t	—
2, 4-Cl	H	1	—	2	—	+—++	—	0—t	—
o-NO <sub>2</sub>	H	5	—	5	—	t—+	—	0—t	—
m-NO <sub>2</sub>	H	2	—	3	—	0—t	—	0—t	—
p-SCN	H	5	—	5	—	t	—	0—t	—
o-CH <sub>3</sub>	H	1	—	1	—	t	—	t	—
H	p-NO <sub>2</sub>	5	—	5	—	0	—	0	—
H	m-NO <sub>2</sub>	3	—	5	—	t—+	—	0—t	—
p-Cl	p-Cl	5	—	5	—	0—t	—	0	—
p-Cl	2, 4-Cl	4	—	4	—	0	—	0	—

族酰基苯肼相同,如 NO<sub>2</sub> 的代入,不论其取代位置如何,均使疗效明显下降;代入不同位置疗效降低的规律大致与甲酰苯肼相同,代入间位影响较小,代入邻、对位影响较大。氯原子代入苯环后的影响与甲酰苯肼略有不同,邻位影响较大,间位和对位影响较小。另外,硝基和氯原子引入苯甲酰基的苯环后,疗效明显下降。

(三) 1,4-二苯基氨基脲和氨基硫脲化合物

表 7 二苯基氨基脲或氨基硫脲的疗效



X	Y	不同浓度的疗效 (%)			不同浓度的药害 (%)		
		0.5	0.1	0.05	0.5	0.1	0.05
H	0	1	1	2	0—t	0	0
m-NO <sub>2</sub>	0	5	5	—	0	0	—
p-NO <sub>2</sub>	0	5	5	—	0	0	—
H	S	1	1	2	0	0	0
m-NO <sub>2</sub>	S	5	5	—	0	0	—
p-NO <sub>2</sub>	S	5	5	—	0	0	—

表 7 中所列化合物可看作氨基脲和氨基硫脲的衍生物,也可看作异氰酸和异硫氰酸酰化苯肼类化合物,其中 1, 4-二苯基氨基脲和 1, 4-二苯基氨基硫脲是疗效较好,药害极轻的化合物。在这两个化合物的苯肼环的间位和对位引入硝基,致使化合物完全失去疗效。

讨 论

1. 脂肪族酰基苯肼化合物,随酰基碳链的增长疗效下降,药害相应减轻。其原因可能是:(1)碳链增长,分子量增加,分子的脂溶性增加,化合物透过细胞膜进入植株和菌体细胞比较困难;(2)碳链越长,分子量越大,在同一百分浓度下,单位药液所含化合物的分子数目减少。

2. 研究结果表明,在苯肼衍生物中,  
是防治小麦锈病药物中不可少的单元结构,但 R 不同疗效不同。将具有间位定位效应的 NO<sub>2</sub>、SCN 和邻

对定位效应的  $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{O}$ 、 $\text{Cl}$  等基团引入苯胍的苯环之后, 改变了整个分子电子分布, 而使疗效均下降。

3. 苯胍对小麦锈病有治疗作用, 但疗效差, 药害重<sup>[3]</sup>; 盐酸苯胍有中等疗效, 药害也较轻<sup>[1,2]</sup>。从结构上分析原因, 苯胍的胍基碱性较强, 这可能是产生药害的重要原因。胍基易被氧化和分解。单独使用苯胍, 在其杀菌作用未充分发挥之前, 一部分就已分解, 这可能是疗效低的原因之一。盐酸苯胍的  $\beta$ -氮原子结合氢原子后, 可使药害降低, 结合酰基团以后也如此, 可见苯胍的  $\beta$ -氮原子结合基团对其疗效和药害有重要影响。

4.  $\beta$ -甲酰苯胍是一种高效的除锈剂, 与苯胍甲酸乙酯比较,  $\beta$ -甲酰苯胍优于苯胍甲酸乙酯, 且  $\beta$ -甲酰苯胍合成方法简单、原料易得、成本低廉, 避免使用剧毒的光气和有机溶剂的缺点;  $\beta$ -甲酰苯胍在冷水中有一定溶解度, 配制 0.1% 以下水溶液, 可直接用水溶解, 避免了大多数有机农药在应用时需有有机溶剂和乳化剂的缺点, 为运输和使用提供便利条件。经几年的温室和田间试验, 证明  $\beta$ -甲酰苯胍是防治小麦锈病的优良治疗剂。

### 参 考 文 献

- [1] 陆师义等: 植物病理学报, 6(1):1—17, 1960.
- [2] 潘仁瑞等: 植病知识, 4(2):25—31, 1960.
- [3] Livingston, J. E.: *Phytopathology*, 43: 496—499, 1953.
- [4] Gaertner, V. R.: U. S. Pat., 2,841, 532,

2,850,425, 1958.

- [5] Gaertner, V. R.: U. S. Pat., 2,883,321, 1959.
- [6] Epperly, J. R. et al.: U. S. Pat., 2,920,994, 1960.
- [7] Hopkins, J. R. et al.: Brit., p. 898,951, 1962.
- [8] Jaworski, E. C. and P. F. Hoffman: *Phytopathology*, 53(6): 639—642, 1963.
- [9] Ian Heilbron, et al.: Dictionary of organic compounds, Vol. 4, Eyre & Spottiswoode, London, 1965, p. 2696, 1296, 1299.
- [10] Vierte Auflage: Beilsteins handbuch der organischen chemie, Vol. 15, Verlag von julius springer, Berlin, 1932, p. 248—594.
- [11] Narang, S. A. and Sadgopal: *Indian Soap. J.*, 23: 10—11, 1957.
- [12] Vierte Auflage: Beilsteins handbuch der organischen chemie, vol. 15 I, Verlag von julius springer, Berlin, 1934, p. 156.
- [13] 碓井義郎, 松村 廣: 药学杂志, 87(1):43—65, 1967.
- [14] Abramovitch, R. A. and K. Schofield: *J. Chem. Soc.*, 1955: 2326—36.
- [15] Vierte Auflage: Beilsteins handbuch der organischen chemie, Vol. 15 II, Verlag von julius springer, Berlin, 1951, p. 94.
- [16] Kotaro Takaharhi, et al.: *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 11(10): 1229—35, 1963.
- [17] Mario Ridi, et al.: *Ann. Chim.*, 44: 769—82, 1954.
- [18] King, F. E. et al.: *J. Chem. Soc.*, 1951: 3024—6.
- [19] Cope, A. C. and W. R. Schmitz: *J. Am. Chem. Soc.*, 72: 3056—62, 1950.
- [20] Buechi, J. et al.: *Helv. Chim. Acta*, 45: 449—56, 1962.
- [21] Еулер, Н. В. И. Д.: *Орга. Хим.*, 63:555—84, 1950.
- [22] Peter, P. J. et al.: *J. Chinese Chem. Soc.*, 14: 39—44, 1946.
- [23] Bau-Hoe and Ngauen-Hoan: *Rev. Trav. Chim.*, 68: 5—33, 1949.
- [24] Akira Nagasaka and Ryohei Oda: *J. Chem. Soc. Japan, Ind Chem. Sert.*, 58: 48—50, 1955.

## RELATION BETWEEN STRUCTURE OF ACYL-PHENYLHYDRAZINE AND THEIR THERAPEUTIC EFFECT ON WHEAT LEAF RUST

Meng Jingqian Sun Wanru [Ou Chiawei]

Pan Renrui Feng Zhiying Lu Shiyi

(*Institute of Microbiology, Academia Sinica, Beijing*)

Seventy five kinds of acyl-phenylhydrazine with different structure were synthesized and their therapeutic effects on wheat leaf rust were determined. It was found that twenty of them were good therapeutic agents for wheat leaf rust, when they were used in the concentration of 0.05—0.1%.

Studies on the relation between the structure of these compounds and their therapeutic effects showed that some elec-

trophilic or nucleophilic groups which substituted on any site of benzene ring of phenylhydrazine decreased therapeutic effect. But the decreasing degree varied with the site substituted by different groups.

$\beta$ -Formyl-phenylhydrazine was proved to be the most effective chemotherapeutic agent against wheat leaf rust with low phytotoxicity as shown by greenhouse and field tests.