



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90101246.7

[51] Int.Cl³
C07D213/64

[43] 公开日 1990年10月17日

[22] 申请日 90.3.9

[30] 优先权

[32]89.3.10 [33]DE [31]P3907784.5

[71] 申请人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72] 发明人 斯坦帆·斯彻纳特尔

汉斯·赫伯特·斯楚伯特

哥哈德·斯拉伯克 沃内·孝夫

安娜·沃特多佛尔

曼福德·科恩

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 王 杰

C07D213/28 C07D333/06

C07D307/10 C07D 239/26

C07D 277/22 C07D 401/12

A01N 43/40 A01N 43/08

A01N 43/10 A01N 43/54

A01N 43/74

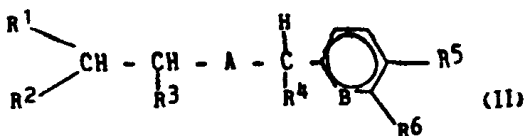
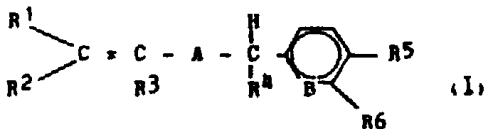
说明书页数: 27

附图页数:

[54] 发明名称 杂芳基-芳基-丁烯衍生物和杂芳基-芳基-丁烷衍生物制备它们的方法含有它们的制剂以及它们作为农药的应用

[57] 摘要

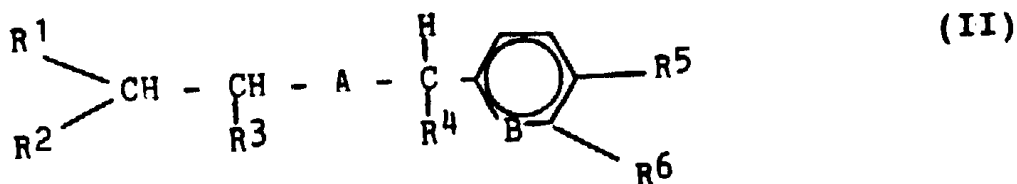
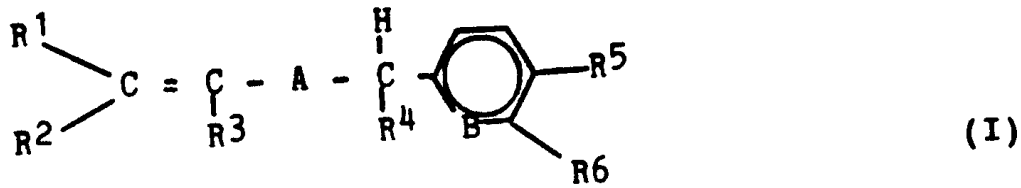
本发明涉及的式 I 和 II 化合物, 它们的立体异构体, 以及这些立体异构体的混合物具有很好的杀虫和杀螨性能。



其中各基团和符号的意义见说明书。

权 利 要 求 书

1. 制备式 I 和 II 化合物，它们的立体异构体、以及立体异构体混合物的方法



其中，

R^1 代表吡啶基、嘧啶基、噻吩基、噻唑基、咪唑基、吡唑基、1,3-噁唑基或咪唑基，所有这些基团可以是取代了的；

R^2 代表 H、(1-4) 碳烷基、(1-4) 碳卤代烷基、(1-4) 碳烷氧基、(3-6) 碳环烷基、 $-CH=CH_2$ 或 $-C \equiv CH$ ；

R^3 代表 H 或 (1-4) 碳烷基；

R^4 代表 H、(1-4) 碳烷基、 $-CN$ 或 $-C \equiv CH$ ；

A 代表 OH_2 、O 或 S；

B 代表 CH、N 或 O (CH₃)；

R¹ 代表 H 或卤素，

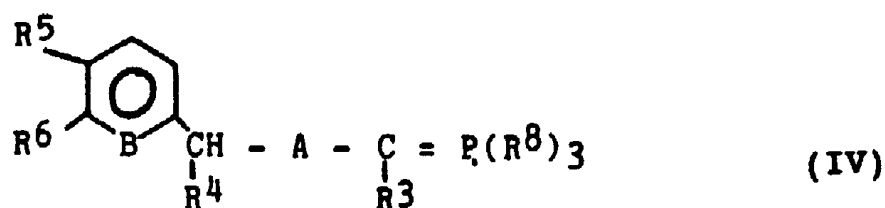
R⁶ 代表苯基、苯氧基或苄基，它们都可以被卤素或 (1-3) 碳卤代烷基取代 1-5 位。

该方法包括：

a) 对式 I 化合物而言，使式 III 化合物



其中 R¹ 和 R² 同式 I 中的定义，与式 IV 的一种化合物反应

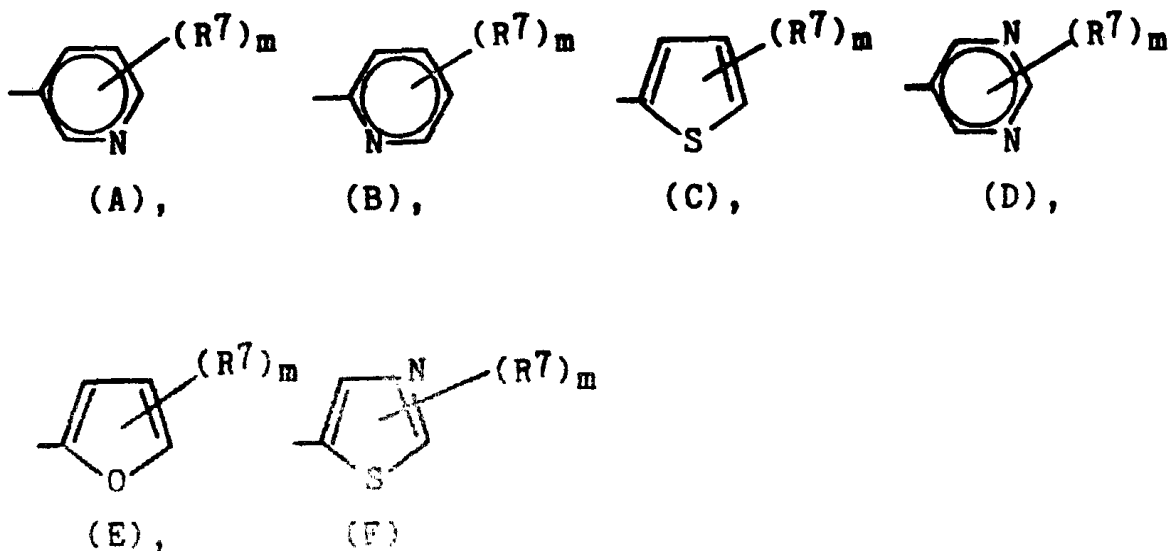


其中 R³、R⁴、R⁵、R⁶、A 和 B 同式 I 中的定义，R⁸ 为苯基、环己基或丁基，以及

b) 对式 II 化合物而言，用氢或一种释氢化合物来对对应的式 I 化合物上的烯基官能团进行催化加氢。

2. 如权利要求 1 要求的方法，其中，在式 I 和 II 中，

R^1 是式 A、B、C、D、E 或 F 中的一种基团



其中， R^1 是 H、卤素、(1-4) 碳烷基、(1-4) 碳烷氧基、(1-4) 碳卤代烷基、(1-4) 碳卤代烷氧基， m 是 1 或 2，

R^2 是 (1-3) 碳烷基、环丙基或 CF_3 ，

R^3 是 H 或甲基，

B 是 OH，

R^4 是 H、甲基、 $-CN$ 或 $-C \equiv CH$ ，及

R^5 是苯氧基，在它的第 4 位上可被 Cl、Br 或 CF_3 取代。

3. 如权利要求 1 或 2 要求的方法，其中，式 I 和 II 中的 R^1 是 Cl、Br、(1-3) 碳烷氧基、 $-OCF_3$ 、 $-OCH_2CF_3$ 或 $-OCF_2H$ 。

4. 如权利要求 1—3 中任意一个所要求的方法，其中，式 I 和 II 中的 R' 是式 A、B 或 C 所示的一个基团。

5. 如权利要求 1—4 中任意一个所要求的方法，其中，式 I 和 II 中的 R' 是式 A 所示基团。

6. 一种杀虫剂或杀螨剂，其中含有有效量的、如权利要求 1—5 中任意一个所要求的一种式 I 和/或 II 化合物。

7. 权利要求 1—5 中任一个所要求的一种式 I 和/或式 II 化合物的应用，以用于控制害虫或害螨。

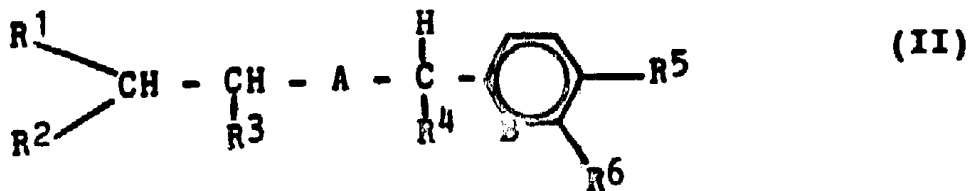
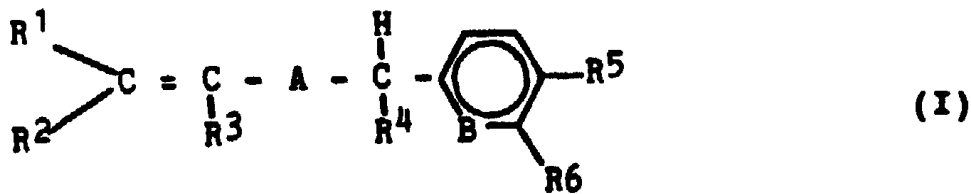
8. 控制害虫或害螨的一种方法，其作法包括：向这些害虫或害螨、或者是被它们侵害的植物、大田或底物上施用有效量的如权利要求 1—5 中任意一个所要求的式 I 和/或式 II 化合物。

杂芳基—芳基—丁烯衍生物和杂芳基—芳基—丁烷衍生物、制备它们的方法、含有它们的制剂、以及它们作为农药的应用

已知某些 1, 4—二芳基丁烷和 1, 4—二芳基丁烯化合物具有杀虫或杀螨性能 (见 GB 2, 187, 452 A 或 Chem. Abstr. Vol. 109, 73119 Z)。但是, 这些化合物的活性在一些情况下并不令人满意。

通过把杂芳基基团引入到芳基丁烯和芳基丁烷中, 可以制备出新的芳基丁烯和芳基丁烷的衍生物, 它们作为农药是优良的, 尤其具有优良的杀虫和/或杀螨性能。

本发明涉及式 I 和 II 的化合物、涉及它们的立体异构体、以及这些立体异构体的混合物



其中，

R^1 代表吡啶基、嘧啶基、噻吩基、噻唑基、呋喃基、吡唑基、1,3-噁唑基或咪唑基，所有这些基团可以是取代了的

R^2 代表 H、(1-4)碳烷基、(1-4)碳卤代烷基、(1-4)碳烷氧基、(3-6)碳环烷基、 $-CH=CH_2$ 或 $-C\equiv CH$

R^3 代表 H 或 (1-4)碳烷基

R^4 代表 H、(1-4)碳烷基、 $-CN$ 或 $-C\equiv CH$

A 代表 CH_2 、O 或 S

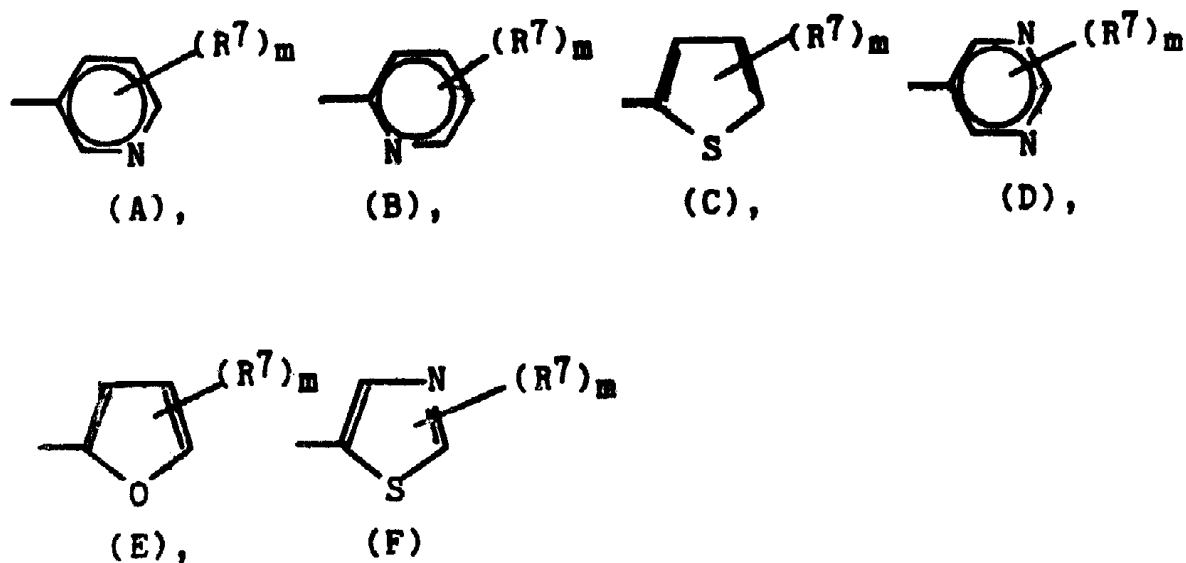
B 代表 CH、N 或 $C(CH_3)$

R^5 代表 H 或 卤素

R^6 代表苯基、苯氧基或苄基，它们都可以被卤素或 (1-3) 碳卤代烷基取代 1-5 位。

式 I 和 II 化合物中优选的是以下这些，其中，

R^7 是式 A、B、C、D、E 或 F 基团之一：



11

其中 R¹ 是 H、卤素、(1-4)碳烷基、(1-4)碳烷氧基、(1-4)碳卤代烷基、(1-4)碳卤代烷氧基，同时 m 是 1 或 2，

R² 是 (1-3)碳烷基、环丙基或 CF₃，

R³ 是 H 或甲基

B 是 OH，

R⁴ 是 H、甲基、-CN 或 -C≡CH，

R⁶ 是苯氧基，在它的 4-位可被 Cl、Br 或 CF₃ 取代。

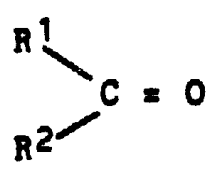
式 I 和 II 中尤其优选的是这样的化合物，其中 R¹ 是 Cl、Br、(1-5)碳烷氧基、-OCF₃、-OCH₂CF₃ 或 -OCF₂CF₃H。

取代基 R¹ 以式 A、B 或 C 代表的基团为好，尤其好的是 A。

本发明包括了式 I 和 II 可能出现的所有立体异构体，尤其是关于式 I 中烯官能团的 Z-和 E-非对映异构体以及它们的混合物，还有式 I 和 II 的那些单型对映体以及那些对映体对。烷基可以为直链的和支链的。

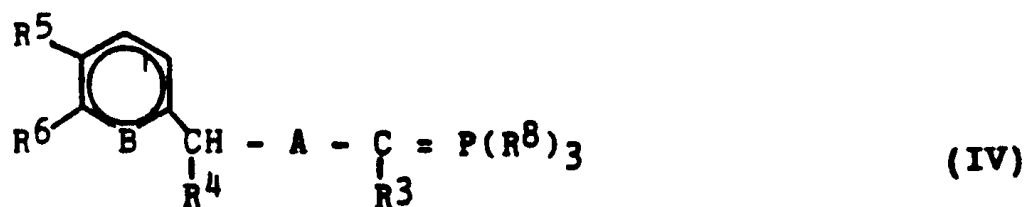
本发明还涉及式 I 和 II 化合物的制备方法，它包括

a) 对式 I 化合物而言，使一种式 III 化合物与一种式 IV 化合物反应



(III)

其中 R¹ 和 R² 同式 I 中的定义



其中 R³、R⁴、R⁵、R⁶、A 和 B 同式 I 中的定义，同时 R⁸ 是苯基、环己基或丁基，及

b) 对式 II 化合物而言，用氢或一种释放出氢的化合物来使式 I 所对应的化合物上的烯烃官能团进行催化加氢。

a) 所描述的方法是已知的 Wittig 反应。其过程和反应参数如文献所述 (见 H. J. Bestmann, Topics in Current Chemistry 109 (1983); Houben — Weyl, Methoden der Organ. Chemie [Methods of Organic Chemistry], Vol. E1 and 5/1b)。化合物 III 的羰基官能团可用化合物 IV 上的基团 = P(R⁸)₃ 交换，反过来亦可。

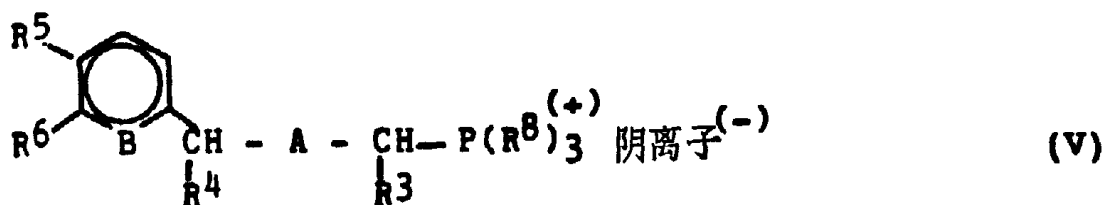
此外，基团 R¹ 可以借助一种有机金属化合物被转化成对应的羰基化合物。然后，通过使生成了的叔醇脱水，即产生出式 I 化合物 (Houben — Weyl Vol. 6/1a/2)。

用作 Wittig 反应 a) 的起始物料的酮类 III 是通过含有足够电子的芳类化合物进行 Friedel — Crafts 酰化作用而得到的 (Houben — Weyl, Vol. 7/2a, 39, 83)，或是采用

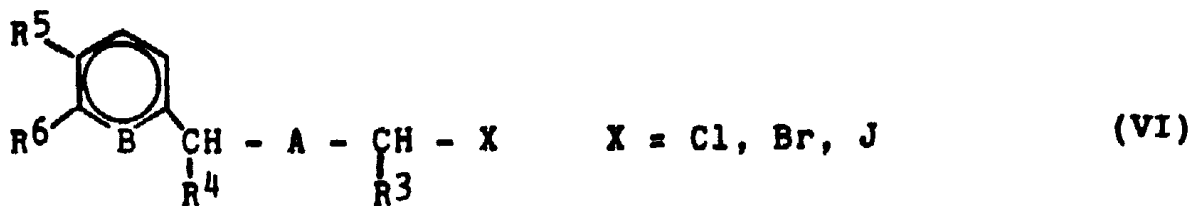
下面方法来得到：用恰当的羧酸衍生物如羧酸卤化物、酐、酯或腈来与芳基金属化合物反应，从而合成其碳结构部分（Houben — Weyl, 7 / 2 a, 5 4 8 — 6 2 1; X. Creary, J. Org. Chem. 5 2, 5 0 2 6 — 3 0 (1 9 8 7) ）。

内鎗盐化合物 IV 是通过利用强碱的去质子化作用，或是在添加酮之前、或是在酮 III 的存在下从对应的鎗盐或磷酸酯而形成的，其温度从 -20 至 100 °C。所说强碱如碱金属氢化物、有机锂化合物、碱金属氮化物和碱金属醇盐，这些强碱以醚或芳烃为溶剂（Houben — Weyl, Vol. E 1 and 5 / 1 b ）。

在文献公开的反应条件下（Houben — Weyl, Vol. E 1, 4 9 5 — 5 1 5, and 1 2 / 1, 7 9 — 1 2 4 ），鎗盐 V



是用式 VI 所示的芳基烷基卤化物



使三苯膦或三烷基膦进行烷基化而得到的。

当 $A = CH_2$ 时，烷基化剂 VI 从对应的 3-芳基丙醇 V II 和卤化氢或无机酸卤化物如亚硫酸氯反应而得到。但当 $A = O$ 或 S 时，它们是从对应的苄醇和甲醛及卤化氢而制得 (Houben - Weyl, Vol. 5/3 and 5/4, DE-A-3, 125, 338)。用铝氢化合物如铝氢化锂使肉桂酸和它们的酯 VII 还原，可制得 3-芳基丙醇 V II (Houben - Weyl, Vol. 4/1d, 190-216)。



在文献公开的反应条件 (Houben - Weyl, Vol. 4/10) 及钨、铂、镍或钼化合物的催化诱导下，通过用氢或一种释氢化合物如肼、环己烯或甲酸衍生物来使式 I 所示的芳基丁烯上的烯烃官能团加氢，就合成得到了式 II 的芳基丁烷化合物。

还可通过乙硼烷、甲硼烷加合物或烷基取代的甲硼烷与式 I 中的碳碳双键的加成反应、随后用水或醇使硼/碳键水解来制备化合物 II (Houben - Weyl, vol. 4/1d, P. 49-59)。

本发明的有效成分适宜于防治有害动物，尤其适用于昆虫、蛛形

纲、蠕虫和软体动物，特别优先推荐用于防治昆虫、蛛形纲，这些有害动物在农业、畜牧业、林业、仓储产品和原材料的保护以及在卫生领域中会遇到，这些有效成分对植物安全，且对温血动物低毒。它们能有效地防治敏感的和具有抗药性的有害动物种群，适用于全部或部分生育期。以上提到的害虫包括：

在蜉蝣目中的例子有（如）：粗脚粉螨、Agras spp.、钝缘蜉属、鸡皮刺蜉、茶蔗瘦蜉、柑桔锈蜉、牛蜉属、扇头蜉属、花蜉属、璃眼蜉属、硬蜉属、痒蜉属、疥蜉属、附线蜉属、苜蓿苔蜉、全爪蜉属、叶蜉属、始叶蜉属、小爪蜉属、真叶蜉属。在等足目中有如，*Oniscus asellus*、鼠妇和粗皱皮鼠妇、在倍足亚纲中有（如）：*Blaniulus guttulatus*。在唇足亚纲中有（如）食果地蜈蚣和地蜈蚣属。在综合亚纲中有（如）一种么蚰。在纓尾目中有（如）西洋衣鱼。在弹尾目中有（如）一种棘跳虫。在直翅目中有（如）东方蚱蜢、美洲大螞、马德拉蚱蜢、德国小螞、家蟋蟀、蛄蟋属、热带飞蝗、长额负蝗和沙漠蝗。在革翅目中有（如）欧洲球螞。在等翅目中有（如）散白蚁属。在虱目中有（如）葡萄根瘤蚜、瘿绵蚜属、体虱、血虱属和颞虱属。在食毛目中有（如）兽鸟虱属和畜虱属。在纓翅目中有（如）温室条蓟马和棉蓟马。在异翅亚目中有（如）扁盾蚱属、介棉红蚱（*Dysdercus intermedius*）、甜菜拟网蚱、温带臭虫、长红猎蚱和锥猎蚱属。在同翅亚目中有（如）甘蓝粉虱、甘薯粉虱、温室粉虱、棉蚜、甘蓝蚜、茶蔗隐瘤蚜、*Doralis fabae*、*Doralis pomi*、苹果绵蚜、桃大尾蚜、麦长管蚜、瘤蚜属、忽布飞蚜、禾谷盗管蚜、微叶蝉属、具工叶蝉、黑尾叶蝉、褐盗蜡蚱、乌盗蚱、灰稻虱、稻褐飞虱、红圆蚱、

夹竹桃圆蚧、粉蚧属和木虱属。在鳞翅目中有(如)棉红铃虫、松尺蠖、冬尺蛾、苹细蛾、苹果巢蛾、小菜蛾、天幕毛虫、黄毒蛾、毒蛾属、棉叶穿孔潜蛾、桔叶潜蛾、地老虎属、切根虫属、夜蛾属、棉斑实蛾、实夜蛾属、甜菜夜蛾、甘蓝夜蛾、斜纹夜蛾、粘虫属、粉纹夜蛾、苹果蠹蛾、粉蝶属、螟属、玉米螟、地中海粉斑螟、大猎螟、荷兰石竹卷蛾、reticulana 烟卷蛾、云杉卷叶蛾、葡萄果蠹蛾、茶长卷蛾和栎绿卷叶蛾。在鞘翅目中有(如)家俱窃蠹、谷蠹、被甲豆象、菜豆象、家天牛、马铃薯甲虫、辣根猿叶甲、叶甲属、油菜金头跳甲、墨西哥豆象、隐食甲属、锯胸谷盗、花象属、谷象属、黑葡萄耳象甲、香蕉根颈象、甘蓝象甲、苜蓿叶象甲、皮蠹属、斑皮蠹属、圆皮蠹属、黑皮蠹属、粉蠹属、油菜花露尾甲、蛛甲属、金黄蛛甲、麦蛛甲、拟谷盗属、黄粉甲、叩甲属、金针虫属、西方五月鳃角金龟、六月金龟子和褐新西兰肋翅鳃角金龟。在膜翅目中有(如)锯角叶蜂属、(实)叶蜂属、黄蚁属、厨蚁和胡蜂属。在双翅目中有(如)伊蚊属、按蚊属、库蚊属、黄猩猩果蝇、家蝇属、厩蝇属、红头丽蝇、绿蝇属、金蝇属、疔蝇属、胃蝇属、虱蝇属、脛螯蝇属、狂蝇属、螫蝇属、皮蝇属、虻属、Tannia spp、花园毛蚊、瑞典麦秆蝇、种蝇属、甜菜潜叶蝇、地中海实蝇、油橄榄实蝇和欧洲大蚊。在蚤目中有(如)东方鼠蚤和毛列蚤属。在蛛形纲中有(如)scorpio maurus 和黑寡妇球腹蛛。在蠕虫纲中有(如)血矛线虫属、毛圆线虫属、奥斯脱线虫属、古柏线虫属、夏柏线虫属、类圆线虫属、结节线虫属、下圆线虫属、钩口线虫属、蛔虫属和异刺线虫属,还包括有片形吸虫属和植物病原线虫,如根结线虫属、异皮线虫属、双垫刃线虫属、滑刃线虫(属)、穿孔线虫属、球孢囊线虫属、

17

短体线虫属、长针线虫属和剑线虫属。在腹足纲中有(如)灰蛞蝓属阿勇蛞蝓属、椎实螺属、土蜗螺属、琥珀螺属、*Biophalaria* spp.、泡螺属和钉螺属。在瓣鳃纲中有(如)饰贝属。

本发明也涉及农药制剂,这些制剂中含有式 I 和 II 所示化合物以及适宜的剂型助剂。

本发明的制剂通常含有 1—95% (重量) 式 I 和 II 所示的有效成分。

在满足生物学和/或化学物理学参数的先决条件下,可采用多种方法来配制这些制剂。可以配制成的剂型有:可湿性粉剂(WP)、乳油(EC)、水剂(SC)、浓乳剂、可直接喷洒剂、油基或水基悬浮剂(SC)、悬浮性乳油(SC)、粉剂(DP)、种衣剂,以下形式的粒剂:微粒剂、喷涂粒剂、包衣粒剂和吸附粒剂、可水分散粒剂(WG)、还有超低容量剂、微胶囊剂、蜡丸或毒饵。

这些各别的剂型在原则上是已知的,且可见以下文献叙述(如) Winnacker — Küchler, "Chemische Technologie (化学工艺学)", Volume 7, C. Hauser Verlag, Munich, 4th Ed., 1986; van Falkenberg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N. Y., 2nd Ed., 1972—73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed., 1979 G. Goodwin Ltd. London.

所需的剂型助剂如惰性材料,表面活性剂、溶剂和其它添加剂,也同样是已知的且已见诸报导,如见以下文献: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents

and Carriers", 2nd Ed., Darland books, Caldwell. N. J.; H. V. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N. Y.; Marschen, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N. Y., 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", Mc Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y., 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte (具有表面活性的环氧乙烷加成物)", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker - Küchler, "Chemische Technologie (化学工艺学)", Volume 7, G. Hauser Verlag Munich, 4th Ed., 1986.

也可在这些制剂的基础上，加入其它的杀虫有效成分、肥料和/或生长调节剂而制成一些混合制剂，如事先混配或临时桶混制得。可湿性粉剂可均匀地分散在水中。除含有所说有效成分外，还含有湿润剂如聚氧乙烯基化的烷基酚、聚氧乙烯基化的脂肪醇、烷基磺酸酯或烷基酚基磺酸酯，还含有分散剂如木素磺酸钠、2,2'-二萘甲烷-6,6'-二磺酸钠、二丁基萘磺酸钠，或改用油酰甲基牛磺酸钠，此外还含有稀释剂或惰性物质。通过以下方法可制得乳油：把有效成分溶解在一种有机溶剂如丁醇、环己酮、二甲基甲酰胺、二甲苯和较高沸点的芳烃类化合物或烃类中，加入一种或多种乳化剂。可湿的乳

18
化剂的例子有：烷基芳基磷酸的钙盐如十二烷基磷酸钙，或是非离子型乳化剂如脂肪酸聚乙二醇酯、烷基芳基聚乙二醇醚、脂肪醇聚乙二醇醚、环氧丙烷/环氧乙烷缩合物、烷基多醚、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯或聚氧乙烯山梨糖醇酯。

把有效成分与粉碎的固体材料一起研磨，可以制得粉剂。所说固体材料是（如）滑石和天然粘土，例如高岭土、膨润土、叶蜡石粉或者硅藻土。粒剂可经以下两法中任一种方法制得：或是把有效成分喷涂在具有吸附性的、已成粒的惰性材料上，或是通过使用粘结剂如聚乙烯醇、聚丙烯酸钠或改用矿物油，使有效成分的浓缩液涂敷于载体表面，载体可用（如）砂、高岭土或已成粒的惰性材料。如果需要与肥料混用，恰当的有效成分也可按照通常的肥料造粒的方法来造粒。

在可湿性粉剂中，有效成分的含量可在（如）10—90%（重量，以下同），其余部分由制剂的其他常用成分补足。对乳油而言，有效成分可占5—80%。粉剂中通常含有5—20%的有效成分，可直接喷洒剂中则占2—20%。在粒剂中，有效成分的含量要部分地取决于有效成分是液体还是固体，且部分地取决于采用了什么成粒助剂或填料等。

此外，如果需要的话，所提到的有效成分制剂中可含有粘合剂、湿润剂、分散剂、乳化剂、渗透剂、溶剂、填料或载体，它们都是常用材料。

在使用时，市售形式的浓剂要以通常的方式进行适当的稀释。例如对可湿性粉剂、乳油、悬浮剂、以及微粒等其它一些制剂，要用水稀释。粉剂或粒剂，还有可直接喷洒剂在使用前通常不需要用惰性材料再作稀释。

29

所需的用药量随外部条件而变化，(如)特别是随温度、湿度等而变。用药量可在一个宽限内变化，如0.005—10.0千克有效成分/公顷或更高，但推荐量为0.01—5千克/公顷。

本发明的有效成分可以其市售制剂形式存在，同时还可把这些制剂与其它有效成分制成一种混合制剂以供施用，所说其它有效成分有(如)杀虫剂、引诱剂、消毒剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀(真)菌剂、生长调节剂或除草剂。

杀虫剂包括(如)磷酸酯、氨基甲酸酯、羧酸酯、甲胺、锡化合物、以及那些由微生物法制得的杀虫物质。

选用的混合成分有：

1. 含磷化合物中有乙酰甲胺磷、甲基吡恶磷、益棉磷、保棉磷、溴硫磷、乙基溴硫磷、毒虫畏、氯甲硫磷、甲基氯~~吡~~硫磷、内吸磷、甲基内吸磷、砒吸磷、氯亚胺硫磷、二嗪磷、敌敌畏、百治磷、0,0-1,2,2,2-四氯乙基-硫逐磷酸酯(SD-208,304)、乐果、乙拌磷、苯硫磷、乙硫磷、灭克磷、乙噻硫磷、伐灭磷、苯胺磷、杀螟松、半索磷、倍硫磷、地虫磷、安果、庚虫磷、异唑磷、叶蚜磷、异噁唑磷、马拉松、丁烯硫磷、甲胺磷、杀扑磷、蔬果磷、速灭磷、久效磷、二溴磷、氧乐果、亚砒吸磷、对硫磷、甲基对硫磷、稻丰散、甲拌磷、伏杀硫磷、硫环磷、亚胺硫磷、磷胺、辛硫磷、啉啉磷、甲基啉啉磷、溴丙磷、丙虫磷、胺丙畏、丙硫磷、Pyraclofos、哒嗪硫磷、噻硫磷、乙丙硫磷、双硫磷、特丁磷、杀虫畏、甲基乙拌磷、三唑磷、敌百虫、蚜灭多

2. 含氨基甲酸酯的化合物有：涕灭威、仲丁威、甲萘威、克百威、丁硫克百威、除线威、丙硫克百威、乙硫苯威、吡线威、异丙威

灭多威、5-甲基-间-枯烯基-丁酰基(甲基)氨基甲酸酯、杀线威、抗蚜威、残杀威、双灭多威、久效威、4,6,9-三氟杂-4-苄基-6,10-二甲基-8-噁-7-氧代-5,11-二硫杂-9-十二烷酸乙酯(OK 135)、1-甲硫基-(亚乙基氨基)-N-甲基-N-(吗啉代硫基)氨基甲酸酯(UC 51717)；

3. 含羧酸酯的化合物有：

烯丙菊酯、顺式氯菊酯、(E)-(1R)顺-2,2-二甲基-3-(2-氧代硫羟烷-3-内缩盐式甲基)环丙烷甲酸(5-苄基-3-呋喃甲基)酯(5-benzyl-3-furylmethyl (E)-(1R) cis-2,2-dimethyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidene-methyl) cyclopropanecarboxylate)、反式烯丙菊酯、反式烯丙菊酯((S)环戊基异构体)、反式苄呋菊酯、(1RS)-反-3-(4-叔丁苯基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸(联苯基 (RS)-1-氰基-1-(6-苯氧-2-吡啶基)甲基)酯(NCI 85193) [biphenate (RS)-1-cyano-1-(6-phenoxy-2-pyridyl) methyl (1RS)-trans-3-(4-tert. butylphenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropanecarboxylate (NCI 85193)]、乙氧菊酯、氯氧菊酯、氯氯菊酯、氯菊酯、cyphenothrin、deltamethrin、烯炔菊酯、高氯戊菊酯、五氟苯菊酯、甲氧菊酯、氯戊菊酯、氯氯戊菊酯、氯氯苯菊酯、氯胺菊酯(D-异构体)、氯菊酯、phenothrin((R)-异构体)、d-

pralethrin、除虫菊酯(天然产品)、苜呋菊酯、七氟菊酯、胺菊酯、四溴菊酯

4. 脘类化合物有: 双甲脘、杀虫脘;

5. 含锡化合物有: 三环锡、杀螨锡;

6. 其它

aba. mectin、苏云金杆菌、杀虫磺、乐杀螨、溴螨酯、噻嗪酮、毒杀芬、杀螟丹、乙酯杀螨醇、chlorfluazuron、2-(4-氯苯基)-4,5-二苯基噻吩(UBI-T 930)、四螨嗪、环丙烷甲酸(2-萘甲基)酯(RO 12-0470)、灭蝇胺、N-(3,5-二氯代-4-(1,1,2,3,3,3-六氟代-1-丙氧基)苯基氨基甲酰基)-2-氯苯并羰基亚氨酸乙酯(ethyl N-(3,5-dichloro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoro-1-propyloxy)phenylcarbonylamoyl-2-chlorobenzocarbonylimidate)、滴滴涕、三氯杀螨醇、氟铃脘、除虫脘、N-(2,3-二氢-3-甲基-1,3-噻唑-2-内鎗盐(式))-2,4-二甲代苯胺、消螨通、消螨普、硫丹、醚菊酯、(4-乙氧苯基)(二甲基)(3-(3-苯氧苯基)丙基)硅烷、(4-乙氧苯基)(3-(4-氟-3-苯氧苯基)丙基)二甲基硅烷、双氧威、2-氟-5-(4-(4-乙氧苯基)-4-甲基-1-戊基)联苯基醚(MTI 800)、颗粒体和核多角体病毒、苯硫威、氟螨嗪、flucycloxuron、flufenoxuron、氟虫脘、林丹、噻螨酮、伏蚊脘、ivermectin、2-硝基甲基-4,5-二氢-6H-1-噻嗪(SD 52618)、2-硝基甲基-3,4-二氢噻嗪

73

(S D 35651)、噻虫醛、克螨特、teflubenzuron、三氯杀螨砒、杀螨硫醚、杀虫环、triflumuron。

从市售制剂制得的施用形态中，有效成分含量可从0.00000001—100%不等，推荐含量为0.00001—1%。

可采用一种通常的、适应药剂施用形态的方式施药。

本发明的有效成分也宜于对付体内寄生物和体外寄生物，优选用于兽药领域或畜牧业中。

本发明的有效成分以通常方式施用，如以片剂、胶囊、水剂或粒剂等方式口服，或通过（如）浸渍、喷洒、浇淋和点拌以及喷粉等方式经表皮给药，也可通过如注射等非肠道方式给药。

依照本发明的式I所示新化合物尤其适用于家畜饲养业（如牛、羊、猪和家禽如鸡、鹅等）。在本发明的一个推荐的实施方案中，以适宜的制剂形式（见上）存在的新化合物适当地与饮水或饲料一起，经口服向动物给药。因为药剂随动物粪便排泄，故以这种方式就非常完全地防止了昆虫在粪便中发育。适合于这种给药方式的剂量和剂型主要取决于受药动物的类型和发育阶段，也取决于昆虫的危害程度，这可用通常的方法方便地确定。对牛而言，新化合物可用的剂量为0.01—1毫克/千克体重。

以下实施例供进一步阐述本发明。

A. 制剂实施例

a；用下法制得一种粉剂：将10份（重量，以下同）有效成分与90份作为惰性材料的滑石混合，并在一个锤磨机中将该混合物弄成粉末。

b) 易于分散于水中的一种可湿性粉剂可如下得到：把 25 份有效成分、65 份用作惰性材料的不含石英的高岭土、10 份木素磺酸钾和 1 份油酰甲基牛磺酸钠（这两种材料用作湿润剂和分散剂）混合，在一个气流粉碎机中研磨该混合物。

c) 易于分散于水中前一种悬浮剂可如下制得：将以下成分混合起来并在一个球磨机中研磨至粒度小于 5 微米，这些成分是 40 份有效成分、7 份琥珀磺基单酯、2 份木素磺酸钠和 51 份水。

d) 用以下物质可制得乳油：15 份有效成分、75 份环己酮作为溶剂、10 份乙氧基化的壬基酚（10 EO）作为乳化剂。

e) 由 2 至 15 份有效成分和惰性粒状载体如阿泰土（attapulgitic）、成粒了的浮石和/或石英砂可制成粒剂。

较为有利的作法是，用实施例 b) 中制得的可湿性粉剂配成一个悬浮液，使其固体含量为 30%，把该悬浮液喷洒在阿泰土粒子表面上，使之干燥并充分混和。成品粒剂中，可湿性粉剂的比例约为 5%，惰性载体则占约 95%。

B. 化学实施例

1, 1, 1-三氟-2-(2-乙氧基-5-吡啶基)-5-(3-苯氧基-苯基)-2-戊烯 (式 I 之实例, 序号 1)

在一种保护性气体的气氛中，把以下三种物质混合在 50 ml 甲苯中，并在 20°C 下搅拌该混合物 6 小时，它们是：2.5 g (11.4 mmol) 2-乙氧基-5-三氟乙酰吡啶、6.0 g (10.8 mmol) 溴化 3-(3-苯氧基)-丙基三苯基磷和 1.3 g (12.0 mmol) 叔丁醇钾。然后用冰洗去溴化钾，

对甲苯相进行浓缩，并用柱层析法分离该甲苯萃取物（洗脱剂：乙酸乙酯：庚烷=2：8，固定相为硅胶）。由此得到3.50g（75%）无色液态烯烃产物（1）。溶解性：易于溶于庚烷和甲苯中，不溶于水。¹H-NMR和GC测试结果表明，产物为非对映体（Z和E异构体）的混合物，其比例为2.3：1，沸点（b. P. 1013）为386和395℃（GC测得）

1,1,1-三氟-2-(2-乙氧基-5-吡啶基)-5-(3-苯氧苯基)-戊烷（式II之实例，序号61）

在氢气氛下，把1.0g载在活性炭上的铂快速加到100ml乙醇中，随后再加入5.0g（12.1mmol）烯烃（1）。在1013 mbar下保持4小时之后，用硅胶过滤该反应混合物，并进行浓缩，得到序号为61的化合物，为一种无色液体，产量4.9g（97%）。

以下所列出的式I和式II化合物皆可按类似上述过程制得。

缩写：Me=CH₃，Et=C₂H₅，Ph=C₆H₅，
iPr=CH(CH₃)₂

表 1 (续)

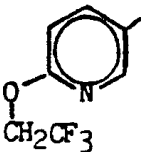

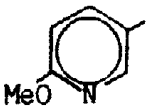

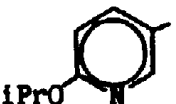
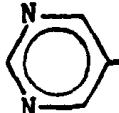
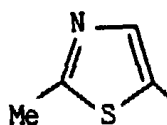
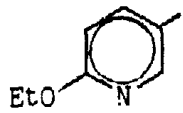
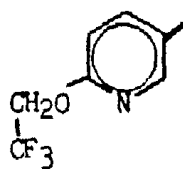
实施例 序号	R ¹	R ²	R ³	A	R ⁴	B	R ⁵	R ⁶	物理数据 (b.p. °C, GC) 1013 mbar
22		iPr	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	
23	"	iPr	H	O	H	CH	H	OPh	
24	"	H	H	O	H	CH	H	OPh	
25		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	
26	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh	
27		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	
28	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh	
29		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	
30	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh	
31		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	
32	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh	
33	"	CF ₃	H	CH ₂	H	CH	F	OPh	
34	"	CF ₃	H	O	H	CH	F	OPh	
35	"	iPr	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	
36	"	iPr	H	O	H	CH	H	OPh	

表 1 (续)

实施例 序号	R ¹	R ²	R ³	A	R ⁴	B	R ⁵	R ⁶	物理数据 (b.p. °C, GC) 1013 mbar
37		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	
38	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh	
39		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	
40	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh	
41		CF ₃	CH ₃	CH ₂	H	CH	H	OPh	
42	"	CH ₃	CH ₃	CH ₂	H	CH	H	OPh	
43	"	CF ₃	CH ₃	CH ₂	H	CH	F	OPh	
44	"	CF ₃	H	O	CN	CH	H	OPh	
45		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	
46	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh	
47	"	CH ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	
48	"	CH ₃	H	O	H	CH	H	OPh	
49		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	
50	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh	
51		CH ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	364, 372
52		CH ₃	H	O	H	CH	H	OPh	371, 376

表 1 (续)

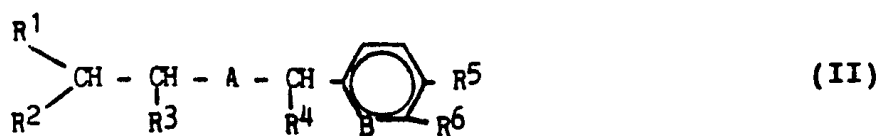
实施例 序号	R ¹	R ²	R ³	A	R ⁴	B	R ⁵	R ⁶	物理数据 (b.p. °C, GC) 1013 mbar
53		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	
54	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh	
55		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	
56	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh	
57		CF ₃	H	CH ₂	H	N	H	OPh	
58	"	CF ₃	H	O	H	N	H	OPh	
59		CF ₃	H	CH ₂	H	N	H	OPh	
60	"	CF ₃	H	O	H	N	H	OPh	

¹H-NMR 数据 (洗脱剂: CDCl₃, 标准物: TMS, δ(H) [ppm])

4 E-烯烃: 1,39, t (3H, OCH₂CH₃, 7.3 Hz); 2,30, m (2H, CH₂CH₂CH); 2,61, t (2H, ArCH₂CH₂, 7.0 Hz); 4,36, q, (2H, OCH₂CH₃, 7.3 Hz); 6,42 tq (1H, C=CHCH₂, 1.7 Hz, 7.5 Hz); 6,68-7,35, m (10H; 芳基-H); 7,86, d (1H, 6-吡啶基-H, 2.5 Hz).

Z-烯烃: 1,38, t (3H, OCH₂CH₃, 7.3 Hz); 2,73, m (4H, ArCH₂CH₂CH); 4,36, q (2H, OCH₂CH₃, 7.3 Hz); 5,95, tq (1H, C=CHCH₂, 6,9 Hz); 6,65, d (1H, 3-吡啶基-H, 8.8 Hz); 6,85-7,48, m (10H, 芳基-H); 7,99, d (1H, 6-吡啶基-H, 2.5 Hz).

表 2



实施例
序 号

R¹ R² R³ A R⁴ B R⁵ R⁶ 物理数据
(b.p. °C, CC)
1013 mbar

61		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	392
62	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh	390
63	"	CF ₃	H	O	H	CH	F	OPh	385
64	"	CF ₃	H	CH ₂	H	CH	F	OPh	394
65	"	CH ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	405
66	"	CH ₃	H	O	H	CH	H	OPh	411
67	"	H	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	
68	"	H	H	O	H	CH	H	OPh	
69	"	iPr	H	O	H	CH	H	OPh	
70	"	iPr	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	
71	"	CF ₃	CH ₃	CH ₂	H	CH	H	OPh	
72	"	CH ₃	CH ₃	CH ₂	H	CH	H	OPh	
73	"	CF ₃	CH ₃	CH ₂	H	CH	F	OPh	
74	"	CF ₃	H	O	CN	CH	H	OPh	
75		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	380
76	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh	382
77	"	CF ₃	H	CH ₂	H	CH	F	OPh	384
78	"	CF ₃	H	O	H	CH	F	OPh	378
79	"	CH ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	386
80	"	iPr	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	

表 2 (续)

实施例
序号

R¹ R² R³ A R⁴ B R⁵ R⁶

物理数据
(b.p. °C, GC)
1013 mbar

81		iPr	H	O	H	CH	H	OPh
82		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh
83	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh
84		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh
85	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh
86		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh
87	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh
88	"	CF ₃	H	CH ₂	H	CH	F	OPh
89	"	CF ₃	H	O	H	CH	F	OPh
90		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh
91	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh
92		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh
93	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh
94		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh
95	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh

表 2 (续)

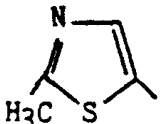
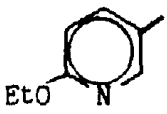
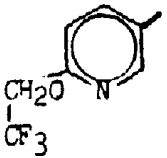
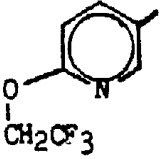
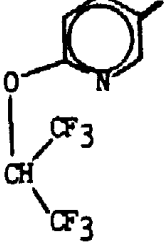
实施例 序号	R ¹	R ²	R ³	A	R ⁴	B	R ⁵	R ⁶	物理数据 (b.p. °C, GC) 1013 mbar
96		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	H	OPh	
97	"	CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh	
98		CF ₃	H	CH ₂	H	N	H	OPh	
99	"	CF ₃	H	O	H	N	H	OPh	
100		CF ₃	H	CH ₂	H	N	H	OPh	
101	"	CF ₃	H	O	H	N	H	OPh	
102		CF ₃	H	O	H	CH	H	OPh	390
103		CF ₃	H	CH ₂	H	CH	F	OPh	
104	"	CF ₃	H	O	H	CH	F	OPh	

表 2 (续)

实施例 序号	R ¹	R ²	R ³	A	R ⁴	B	R ⁵	R ⁶	物理数据 (b.p. °C, GC) 1013 mbar
105	"	CH ₃	H	CH ₂	H	CH	F	OPh	
106	"	CH ₃	H	O	H	CH	F	OPh	

¹H-NMR 数据 (溶剂: CDCl₃, 标准物: TMS, δ(H) [ppm])
 实施例序号 7 5

1,48, m (2H, CH₂); 1,90, m (2H, CH₂); 2,56, t (ArCH₂,
 2H, 7.3 Hz); 3,19, m (1H, F₃CCH); 4,73, q (2H, OCH₂CF₃,
 8,6 Hz); 6,75-7,36, m (10H, 芳基-H); 7,51, dd (1H,
 4-吡啶基-H, 8.8 Hz, 2.5 Hz); 7,98, d (1H, 6-吡啶基-H,
 2.5 Hz).

C. 生物学实例

例 1

把一个陪氏培养皿的盖子和底部的内侧均匀地涂上 1 ml 待试验的制剂（已在水中乳化），待涂层干了后，把每批 10 个普通家蝇成虫放入皿中。把试验皿封口，放入室温下保持 3 小时，然后确定供试动物的死亡率。在 250 ppm 的浓度下（指有效成分含量），制品 1、2、6、7、11、15、16、19、20、51、52、61、64、65、75 和 79 显示了很好的杀死普通家蝇的药效（100% 死亡）。

例 2

把数批（每批 10 只）德国小蠊的若虫放入经例 1 中处理过的陪氏培养皿中，封住这些皿，5 天后确定这些供试动物的死亡率。在 100 ppm 的浓度下（指有效成分含量），制品 1、2、11、15、20、61、65、75 和 79 显示了对德国小蠊很好的药效（100% 死亡）。

例 3

在每个陪氏培养皿底部内侧放入一层滤纸，其上再涂敷 3—5 ml 的半合成饲料。把待试制剂用水配成递降浓度的药液，冷却后，喷洒在饲料及滤纸的表面上，待喷洒涂层已干了时，放入数批（每批 10 只）斜纹夜蛾幼虫（L3—L4）。把这些皿用盖子封口，在室温下保持 7 天，然后确定供试动物的死亡率。

在 1000 ppm 下（指有效成分含量），制品 1、2、6、15、16、19、61、64、65、75 和 79 对斜纹夜蛾幼虫显示了很好的药效。

例 4

在喷雾装置中用指定浓度的有效成分的药液处理墨西哥豆瓢虫。同时，把矮生菜豆叶浸到同样的有效成分药液中，待喷洒涂层干了后，把这些幼虫接到叶子上。3天后，确定这些幼虫的死亡率（用百分数表示），在1000ppm下（指有效成分浓度），制品第1、2、6、7、15、16、19、20、51、52、61、64、65、75和79号对墨西哥豆瓢虫显示了很好的药效。

例 5

每个陪氏培养皿底部放入一张处理过的吸水纸，再把一些稻褐飞虱的老熟若虫放入这些皿中。在放入供试动物前，每张滤纸用2ml蒸馏水弄湿，随后喷洒上述剂量的待试药剂，这些药剂已按600l/ha的用水量配成乳液。装入动物后，立即封住这些皿，并在实验条件下保持24小时。此后，评价药效（%死亡率）。当有效成分在喷洒液中的浓度为125ppm时，制品第1、6、51、64、65和79号对稻褐飞虱显示了100%的药效。

例 6

对被豆蚜严重侵害的蚕豆喷以可湿性粉剂的水稀释液（有效成分含量为100ppm）直至达到滴流点。3天后检查蚜虫的死亡率，用实施例1、15、16、19、61、64、65、75和79的化合物制品可达到100%的死亡率。