



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 93106538.0

[51] Int.Cl⁵

A01N 43/40

[43] 公开日 1993 年 12 月 15 日

[22] 申请日 93.6.1

[30] 优先权

[32] 92.6.1 [33] US [31] 891,848

[71] 申请人 罗纳-普朗克农业化学公司

地址 法国里昂

[72] 发明人 哈菲兹·M·伊亚德

[74] 专利代理机构 上海专利事务所

代理人 林蕴和

说明书页数: 6 附图页数:

[54] 发明名称 新型的抗虫卵方法和杀卵剂组合物

[57] 摘要

一种通过杀死危及作物的虫的卵或在孵化期的虫来保护作物的方法,包括将有效量的式(I)化合物或其盐施于有虫卵栖息或预计有虫卵栖息或预计即将有虫卵栖息的地方,式(I)化合物为

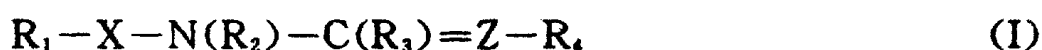


式(I)中各符号详见说明书所阐述。

△ 10 △

权 利 要 求 书

1. 一种保护作物的方法，通过杀死危及作物的虫的卵或在孵化期的虫，其特征在于，所述方法包括将有效量的式(I)化合物或其盐施于有虫卵栖息或预计有虫卵栖息或预计即将有虫卵栖息的地区，



其中 R_1 代表除了不取代 2-吡啶基之外的含氮原子的任意取代的 5—6 元芳杂环；

X 代表任意取代的 C_{1-3} 亚烷基 ($\begin{array}{c} | \\ RCH - CH - \\ | \end{array}$) 或亚烷基 ($R-CH=$)；

R_2 代表氢，氨基甲酰基，单或二 C_{1-5} 烷基氨基甲酰基，硫代氨基甲酰基，单或二 C_{1-5} 烷基硫代氨基甲酰基，氨磺酰基，单或二 C_{1-5} 烷基氨磺酰基，任意取代的 C_{1-5} 烷基，任意取代的 C_{2-5} 链烯基，任意取代的 C_{2-5} 炔基，任意取代的 C_{3-8} 环烷基，任意取代的 C_{3-8} 环链烯基，任意取代的芳基或 $-Y-R_5$ ；

Y 代表 O, $S(O)_n$, CO, CS 或 CO_2 ；

n 代表 0, 1 或 2；

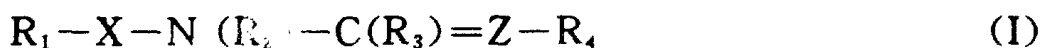
R_5 代表氢，任意取代的 C_{1-5} 烷基，任意取代的 C_{2-5} 链烯基，任意取代的 C_{2-5} 炔基，任意取代的 C_{3-8} 环链烯基或任意取代的芳基；

R_3 代表氢，任意取代的 C_{1-5} 烷基，任意取代的 C_{2-5} 链烯基，任意取代的 C_{2-5} 炔基，任意取代的 C_{3-8} 环烷基或任意取代的 C_{3-8} 环链烯基；

R_4 代表氰基或硝基，和

Z 代表 CH 或 N

2. 一种保护作物的方法，通过抗易于危害作物的昆虫卵，其特征在于，所述方法包括施加有效量的含作为活性组分的式(I)化合物或其盐的杀卵剂组合物，



其中 R_1 代表除了不取代 2-吡啶基之外的含氮原子的任意取代的 5-6 元芳杂环；

X 代表任意取代的 C_{1-3} 亚烷基 ($\begin{array}{c} | \\ RCH - CH - \\ | \end{array}$) 或亚烷基 ($R-CH=$)；

R_2 代表氢，氨基甲酰基，单或二 C_{1-5} 烷基氨基甲酰基，硫代氨基甲酰基，单或二 C_{1-5} 烷基硫代氨基甲酰基，氨磺酰基，单或二 C_{1-5} 烷基氨磺酰基，任意取代的 C_{1-5} 烷基，任意取代的 C_{2-5} 链烯基，任意取代的 C_{2-5} 炔基，任意取代的 C_{3-8} 环烷基，任意取代的 C_{3-8} 环链烯基，任意取代的芳基或 $-Y-R_5$ ；

Y 代表 $O, S(O)_n, CO, CS$ 或 CO_2 ；

n 代表 0, 1 或 2；

R_5 代表氢，任意取代的 C_{1-5} 烷基，任意取代的 C_{2-5} 链烯基，任意取代的 C_{2-5} 炔基，任意取代的 C_{3-8} 环链烯基或任意取代的芳基；

R_3 代表氢，任意取代的 C_{1-5} 烷基，任意取代的 C_{2-5} 链烯基，任意取代的 C_{2-5} 炔基，任意取代的 C_{3-8} 环烷基或任意取代的 C_{3-8} 环链烯基；

R_4 代表氰基或硝基，和

Z 代表 CH 或 N 。

3. 如权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，

R_1 为卤代吡啶基

R_3 为 H 或烷基

R_2 为 H 或烷基， X 为 CH_2 ， Z 为 $=N-$

4. 如权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, R_1 为 6-卤代-3-吡啶基; R_3 和 R_2 为甲基; X 为 CH_2 , Z 为 $=N-$ 。

5. 如权利要求 1、2、3 或 4 的方法, 其特征在于, 它是通过喷在作物的叶子上来施用的。

6. 如权利要求 1、2、3 或 4 的方法, 其特征在于, 作物为棉花或豆或大豆或马铃薯或果树。

7. 如权利要求 1、2、3 或 4 的方法, 其特征在于, 所杀死的虫卵是烟草芽虫或抗拟除虫菊酯烟草芽虫的卵。

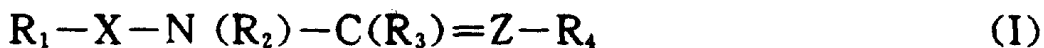
8. 如权利要求 1、2、3 或 4 的方法, 其特征在于, 所杀死的虫卵是墨西哥豆甲虫的卵。

9. 如权利要求 1、2、3 或 4 的方法, 其特征在于, 所杀死的虫卵是科罗拉多马铃薯甲虫的卵。

10. 如权利要求 1、2、3 或 4 的方法, 其特征在于, 施用比率为 0.04—2 kg/ha。

11. 如权利要求 1、2、3 或 4 的方法, 其特征在于, 施用比率为 0.1—1 kg/ha。

12. 一种杀卵剂组合物, 其特征在于, 它包含至少一种式(I)化合物或其盐的活性组分和农业上可接受的载体,



其中 R_1 代表除了不取代 2-吡啶基之外的含氮原子的任意取代的 5—6 元芳杂环;

X 代表任意取代的 C_{1-3} 亚烷基 ($RCH \overset{|}{-} CH \overset{|}{-}$) 或亚烷基 ($R-CH=$);

R_2 代表氢, 氨基甲酰基, 单或二 C_{1-5} 烷基氨基甲酰基, 硫代氨基甲酰基, 单或二 C_{1-5} 烷基硫代氨基甲酰基, 氨磺酰基, 单或二 C_{1-5} 烷基氨磺酰基, 任意取代的 C_{1-5} 烷基, 任意取代的 C_{2-5} 链烯基,

任意取代的 C₂₋₅炔基, 任意取代的 C₃₋₈环烷基, 任意取代的 C₃₋₈环链烯基, 任意取代的芳基或 -Y-R₅;

Y 代表 O, S(O)_n, CO, CS 或 CO₂;

n 代表 0, 1 或 2;

R₅ 代表氢, 任意取代的 C₁₋₅烷基, 任意取代的 C₂₋₅链烯基, 任意取代的 C₂₋₅炔基, 任意取代的 C₃₋₈环链烯基或任意取代的芳基;

R₃ 代表氢, 任意取代的 C₁₋₅烷基, 任意取代的 C₂₋₅链烯基, 任意取代的 C₂₋₅炔基, 任意取代的 C₃₋₈环烷基或任意取代的 C₃₋₈环链烯基;

R₄ 代表氰基或硝基, 和

Z 代表 CH 或 N。

13. 如权利要求 12 的杀卵剂组合物, 其特征在于,

R₁ 为卤代吡啶基

R₃ 为 H 或烷基

R₂ 为 H 或烷基, X 为 CH₂, Z 为 =N-。

14. 如权利要求 13 的杀卵剂组合物, 其特征在于, 其中 R₁ 为 6-卤代-3-吡啶基; R₃ 和 R₂ 为甲基; X 为 CH₂, Z 为 =N-。

15. 如权利要求 12, 13 或 14 的杀卵剂组合物, 其特征在于, 它包含 0.001—90% 的活性组分。

16. 如权利要求 12, 13 或 14 的杀卵剂组合物, 其特征在于, 它包含 5—90% 的活性组分。

新型的抗虫卵方法和杀卵剂组合物

本发明涉及新的在设定的虫卵范围内抗昆虫的方法，特别是对那些在作物（特别是种植园作物）生长地方的烟草芽虫（棉铃虫绿（*virescens*）；缩写为 TBW）卵。

本发明也涉及应用于本发明的杀卵剂组合物。

对那些农民来讲，面临的一个特别问题是棉花纤维被烟草芽虫所破坏，这是一个非常重要的问题，因为幼虫在叶子上只呆非常短的时间，例如约 1 或 2 天，而它一生中的大部分时间是在棉铃上度过的，在那儿能保护它不受外界的侵袭，如农药的作用，这样，在危害作为之前，在孵化期消灭烟草芽虫是非常重要的，这样，本发明同样也指出了保护棉花作物的方法。

众所周知，许多用来保护植物抗虫是以杀虫剂作为活性组份的，然而纯粹地被推广为杀卵剂作用的化合物是相当少的，同时具有杀虫剂和杀卵剂作用的化合物也是相当少的。

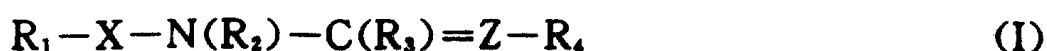
从化合物作用于昆虫（成虫或幼虫）的活性，不能推断出作用于卵的活性，例如，杀虫剂如甲氨基甲酸萘酯（carbaryl）或磷酸酯杀虫剂就不是杀卵剂。拟除虫菊酯也不是杀卵剂；若有时把它当作杀卵剂，也是由于它能杀死刚从卵中孵化出来的幼虫，但这并不是真的具有杀卵剂作用。Thiodicarb 被认为是同时具有杀卵剂和杀虫剂的作用，但它也是相当少的一个例外。

这样，杀虫剂已在专利 WO 91/04965 申请中有描述的，但由于上述原因不可能知道它们是否具有任何杀卵剂作用。

本发明的一个目的是提供一种方法，此方法是通过将有效量的

下述式(I)化合物或其盐施用于栖息或假定栖息或即将栖息虫卵的地区，杀死虫卵或孵化期的虫来保护作物，按本发明杀死的虫卵特别是那些对作物有害的昆虫。本发明的另一个目的是提供一种含有有效量的式(I)化合物或其盐作为活性成份的杀卵剂组合物。

式(I)代表的化合物结构式：



其中 R_1 代表除了不取代 2-吡啶基外的含氮原子任意取代的 5—6 元芳杂环；

X 代表任意取代的 C_{1-3} 亚烷基 ($R-\overset{|}{CH}-\overset{|}{CH}-$) 或亚烷基 ($RCH=$)；

R_2 代表氢，氨基甲酰基，单或二 C_{1-5} 烷基氨基甲酰基，硫代氨基甲酰基，单或二 C_{1-5} 烷基硫代氨基甲酰基，氨磺酰基，单或二 C_{1-5} 烷基氨磺酰基，任意取代的 C_{1-5} 烷基，任意取代的 C_{2-5} 链烯基，任意取代的 C_{2-5} 炔基，任意取代的 C_{3-8} 环烷基，任意取代的 C_{3-8} 环链烯基，任意取代的芳基或 $-Y-R_5$ ；

Y 代表 $O, S(O)_n, CO, CS$ 或 CO_2 ；

n 代表 0, 1 或 2；

R_5 代表氢，任意取代的 C_{1-5} 烷基，任意取代的 C_{2-5} 链烯基，任意取代的 C_{2-5} 炔基，任意取代的 C_{3-8} 环链烯基或任意取代的芳基；

R_3 代表氢，任意取代的 C_{1-5} 烷基，任意取代的 C_{2-5} 链烯基，任意取代的 C_{2-5} 炔基，任意取代的 C_{3-8} 环烷基或任意取代的 C_{3-8} 环链烯基；

R_4 代表氰基或硝基，和

Z 代表 CH 或 N

本发明提供一种方法，此方法通过将有效量的式(I)化合物或其盐施于有虫卵或预计有虫卵存在或预计将会有虫卵存在的地方，消灭易于危害所述作物的虫卵来保护作物。

按本发明，同样发现含有效量式(I)化合物或其盐的杀卵剂组合物。

本发明提供一种方法，此方法通过将有效量如上定义的杀卵剂组合物施于有虫卵或预计有虫卵栖息或预计将会有虫卵栖息的地方，消灭易于危害所述作物的虫卵来保护作物。

本发明的另一个特征是杀卵剂组合物施用于作物生长的地方，特别是种植园的作物，更特别的是棉花。

本发明的方法特别适于杀死或控制下述在孵化期的虫：烟草芽虫（棉铃虫绿），墨西哥豆甲虫（*Epilachna varivestis*），科罗拉多马铃薯甲虫（*Leptinotarsa decemlineata*）。

本发明的方法特别有助于杀死孵化期，抗拟除虫菊酯的烟草芽虫。

本发明的方法特别适于保护棉花作物免于烟草芽虫或抗拟除虫菊酯的烟草芽虫的侵害，保护豆和大豆免于墨西哥豆甲虫的侵害，保护马铃薯作物免于科罗拉多马铃薯甲虫的侵害，保护果园免于鳞翅目昆虫的侵害。

优选用于本发明的活性组分是那些其中：

R_1 为卤代吡啶基，更优选地为 6-卤代-3-吡啶基；

R_3 为 H 或烷基；

R_2 为 H 或烷基，X 为 CH_2 ，Z 为 $=N-$

式(I)化合物或其盐的制备可按专利申请 WO 91/04965 中所述的任何方法，或其它方法可按化学合成文献中技术熟练者的经验，WO 91 —4965 中所揭示的内容全部包括此处作为参考引用。

用于本说明书的术语“卵”应理解为以其简单形态存在于土壤或植物上的卵或在怀孕昆虫中的卵。按本发明，大部分被杀死的虫卵是叶子上的虫卵，因而通过施用式(I)化合物或其盐作为活性组分的方法同样也对作物叶子进行处理。

本发明使式(I)化合物或其盐能够抗虫，特别是抗那些在它们能到达危害作物之前的烟草芽虫，这样，可在烟草芽虫幼虫大体蔓延之前的地区施用式(I)化合物或其盐进行处理。

例如，对于棉花植物，应将含式(I)化合物及其盐的杀卵剂组合物在它施于幼虫阶段之前施于虫卵，优选地是在第一次将这种组合物施于烟草芽虫的幼虫阶段前4—7天。

本发明的杀卵剂组合物可施用一次，或多次，这样，对于一些作物，可周期性地对虫的各个时期施加杀卵剂组合物。按本发明，通常以0.04—2 kg/ha活性组分，优选地为0.1—1 kg/ha的速率将杀卵剂组合物施于作物表面。

按本发明，可以对作物安全的方式来施加杀卵剂组合物。

按本发明，杀卵剂浓缩组合物可以固体形式，如粉尘或颗粒或可湿性粉末，或优选地以液体形式，如可乳化浓缩液或真溶液存在，浓缩组合物是可商品化或运输或贮存的组合物。在对植物施用，它们通常用水稀释，以稀释的形式来使用，稀释形式是除了浓缩形式外的本发明的一部分。

本发明的浓缩杀卵剂组合物通常含0.001—90%式(I)化合物及其盐的活性组分，浓缩液可含5—90%的活性组分，除另有说明，本说明书中的份数和百分数都以重量计。

杀卵剂组合物也可含所有可相容的表面活性剂和/或载体，农业上可接受的载体可以是固体或液体，此组合物可进一步含肥料。

式(I)化合物或其盐可与其他药物连续或混合来使用，特别是与其它农药，如杀昆虫剂，杀螨剂或杀菌剂的混合物。

杀卵剂组合物可通过混合各组分来制备。

本发明通过下述实验实施例来说明。

实施例 1

将(6-Cl 3-吡啶基)-CH₂-N(CH₃)-C(CH₃)=N-CN分散在丙酮

/ 表面活性剂/ 二甲基甲酰胺的混合物中，然后用水稀释。

使用含约 30—40 粒烟草芽虫产下一天龄的卵的干酪包布 (cheese cloth) 条，它们是不抗拟除虫菊酯的烟草芽虫卵。

将含活性组分的水分散体喷在卵上，施用条件为 1000 ppm 浓度相当于以 188 g/ha 的速率施在作物上。

喷雾后三天观察所得结果，死的卵是褐色的且孵化不出来（通常它们在放置后约 3—4 天孵化）。

杀死 90% 卵的致死剂量为 1000 ppm。

杀死 50% 卵的致死剂量为 230 ppm。

实施例 2

除了使用抗拟除虫菊酯的烟草芽虫卵外，重复实施例 1。

杀死 64% 卵的致死剂量为 250 ppm。

实施例 3

将 (6-Cl 3-吡啶基)-CH₂-N(CH₃)-C(CH₃)=N-CN 分散在丙酮 / 表面活性剂/ 二甲基甲酰胺的混合物中，然后用水稀释。

使用含约 65 粒墨西哥豆甲虫产下一天龄的卵的豆作物叶子条。

将含活性组分的水分散体喷在卵上，施用条件为 1000 ppm 浓度相当于以 188 g/ha 的速率施在作物上。

喷雾后三天观察所得结果，死的卵是褐色的且孵化不出来（通常它们在放置后约 7 天孵化）。

杀死 100% 卵的致死剂量为 250 ppm。

实施例 4

将 (6-Cl 3-吡啶基)-CH₂-N(CH₃)-C(CH₃)=N-CN 分散在丙酮 / 表面活性剂/ 二甲基甲酰胺的混合物中，然后用水稀释。

使用含约 20 粒科罗拉多马铃薯甲虫产下一天龄的卵的马铃薯作物叶子条，使用除了不抗拟除虫菊酯外的抗拟除虫菊酯的甲虫卵。

将含活性组分的水分散体喷在卵上，施用条件为 1000 ppm 浓度相当于以 188 g/ha 的施用量施在作物上。

喷雾后三天观察所得结果，死的卵是褐色的且孵化不出来（通常它们在放置后约 5 天孵化）。

杀死 100 % 两种甲虫卵的致死剂量为 250 ppm 。