



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 88 1 00537 A

C07C 69 / 78

C07C 79 / 46

C07C 69 / 614

C07C 69 / 92

C07C 69 / 734

C07C 69 / 76

C07D 207 / 34

C07D 213 / 80

CN 88 1 00537 A

[43] 公开日 1988 年 8 月 24 日

[21] 申请号 88 1 00537

[22] 申请日 88.1.30

[30] 优先权

[32] 87.1.30 [33] DE [31] P3703212.7

[71] 申请人 先灵公司

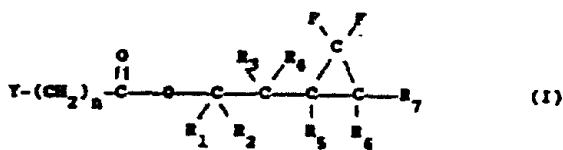
地址 联邦德国柏林

[72] 发明人 彼得·韦纳 汉斯-鲁道夫·克吕格
迪特里希·博伊默特 赫尔穆特·
约皮恩

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 曹恒兴 王 巍

[54] 发明名称 2-(2,2-二氟环丙基)烷基酯及其制
备方法和用作杀虫杀螨剂

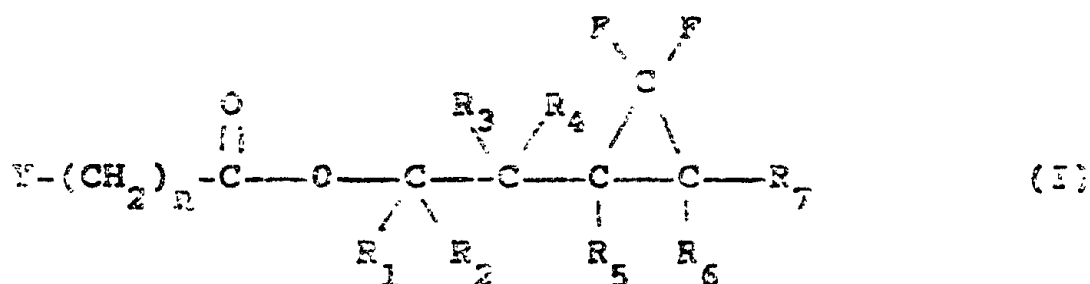


[57] 摘要

提供了新的通式(I)的 2-(2,2-二氟环丙基)烷基酯类化合物及其制备方法,该新的化合物可以用于杀虫杀螨剂。通式(I)为:式中 Y, R₁₋₇ 和 n 的含义在说明书中给出。

881A04781 / 20-393

4. 一种制备通式 (I) 的 2-(2,2-二氯环丙基)烷基酯的方法



式中，

Y 为游离芳基或任意由下述基团一次或多次取代的芳基，即

C₁—6 烷基, 卤素 C₁—6 烷基, 苯基 C₁—6 烷基, C₂—6

链烯基，卤素 C_2 —。链烯基，苯基 C_2 —。链烯基， C_2 —。炔基，卤素 C_2 —。炔基，苯基 C_2 —。炔基， C_1 —。烷氧基，卤素 C_1 —。烷氧基，苯基 C_1 —。烷氧基， C_3 —。环烷氧基，卤素 C_3 —。环烷氧基，苯基 C_3 —。环烷氧基， C_3 —。环烷基烷氧基，卤素 C_3 —。环烷基烷氧基，苯基 C_3 —。环烷基烷氧基， C_2 —。链烯氧基，卤素 C_2 —。链烯氧基，苯基 C_2 —。链烯氧基， C_2 —。炔氧基，卤素 C_2 —。炔氧基，苯基 C_2 —。炔氧基，烷基磺酰氧基，卤代烷基磺酰氧基，芳基磺酰氧基、苯基、卤素、胺、氰基、羟基、硝基、芳氧基，卤代芳氧基， C_1 —。烷基芳氧基，硝基芳氧基，芳氨基，卤代芳氨基， C_1 —。烷基芳氨基，芳基—N— C_1 —。烷基氨基， C_1 —。烷氧基羰基，卤代 C_1 —。烷氧基羰基，苯基 C_1 —。烷氧基羰基， C_3 —。环烷氧基羰基，卤代 C_3 —。环烷氧基羰基， C_3 —。环烷基烷氧基羰基，卤代 C_3 —。环烷基烷氧基羰基，苯基 C_3 —。环烷基烷氧基羰基，

C₁-二烷基二氧基, 烷基 C₁-, 环烷基氧基, C₁-烷基硫基, 卤代 C₁-, 环烷基烷基氨基, C₁-烷基氨基, 二 C₁-烷基氨基, N-吡咯基, 基团 COOR, (R 是氢或一个金属原子) 或 $\text{N}^{\oplus}$ (R₁), $\text{X}^{\ominus}$ (R₁ 是氢或 C₁-烷基, X 是卤化物离子)

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ 和 R₇ 可以相同, 也可以不同, 它们是氢, C₁-烷基, 卤代 C₁-烷基, 苯基或卤代苯基, 其中 R₁ 和 R₂ 需要时也可共同构成酯环。

n 为 0 或 1。

该方法的特征在于:

A) 将通式 (II) 的酰基卤与通式 (III) 的醇反应, 需要时可使用溶剂和在酸性接受体存在下进行反应, 通式 (II) 为:

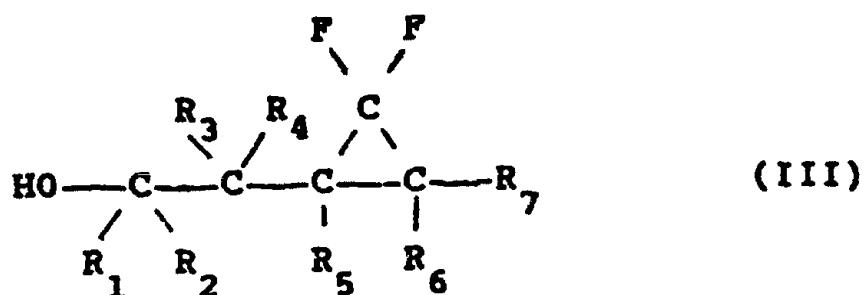


式中:

Y 的含意如式 (I) 所述,

X 为氯或溴,

通式 (III) 为:



式中，

R₁ - , 的含意如式 (I) 所述，或

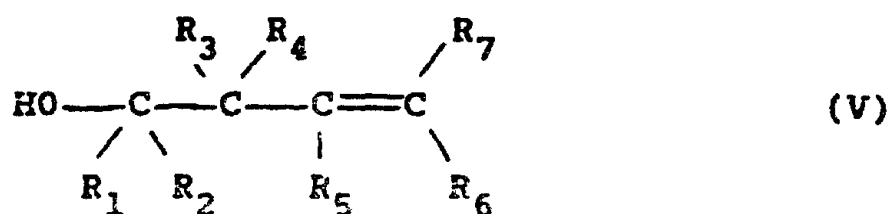
B) 将通式 (I V) 的游离酸与通式 (III) 的醇反应，需要时可使用溶剂和催化剂，通式 (I V) 为：



式中，

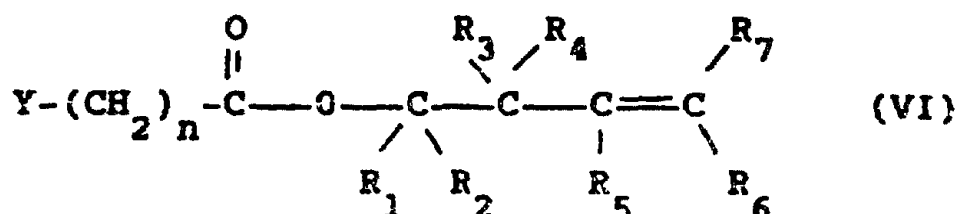
Y 的含意如式 (I) 所述，或

C) 将通式 (I V) 的游离酸与通式 (V) 的醇反应，需要时可使用溶剂和催化剂，生成式 (V I) 的中间产物，在惰性溶剂存在下，再将该中间产物与式 (: CF₂) 的二氟卡宾反应，通式 (V) 为：



式中，R₁ - , 的含意与式 (I) 相同，

通式 (V I) 为：



式中，

Y , n 和 R₁ - , 的含意与式 (I) 相同。

2 根据权利要求1的方法，其特征在于：

Y 为游离苯基，呋喃基，苯硫基，苯并苯硫基和萘基或由硝基，
氟，氯或溴， C_1- 烷基， C_1- 烷氧基，卤代 C_1- 环烷基烷氧基，
苯基， C_2- 炔氧基或卤代 C_2- 链烯氧基一次或多次取代的苯基，
呋喃基，苯硫基，苯并苯硫基，萘基或亚苯基，

R_1- ，为氢，

R_2- ，为氢或甲基，

n 等于0或1。

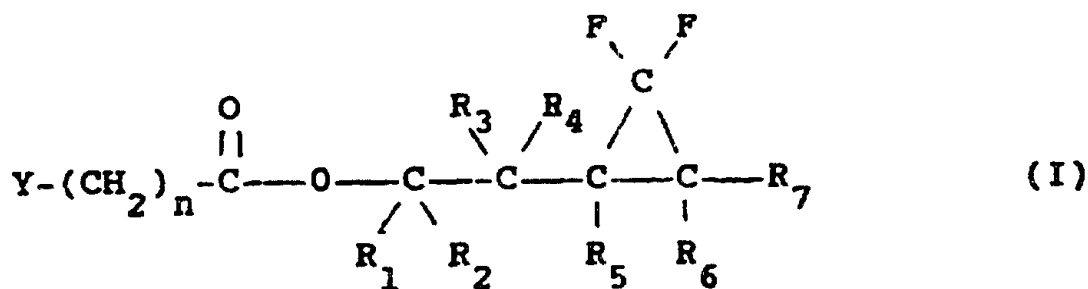
2- (2 , 2 - 二 氟 环 丙 基) 烷 基 酯 及
其 制 备 方 法 和 用 作 杀 虫 杀 螨 剂

本 发 明 涉 及 新 的 2- (2 , 2 - 二 氟 环 丙 基) 烷 基 酯 及 其 制 备 方 法 并 按 照 权 利 要 求 可 用 作 具 有 杀 虫 和 杀 螨 作 用 的 杀 虫 剂 。

人 们 已 知 环 丙 烷 化 合 物 具 有 杀 螨 作 用 (美 国 专 利 3995054) 。

本 发 明 的 任 务 在 于 提 供 比 已 知 杀 虫 杀 螨 化 合 物 更 好 的 化 合 物 。

现 已 发 现 , 通 式 (I) 的 2- (2 , 2 - 二 氟 环 丙 基) 烷 基 酯 与 已 知 化 合 物 相 比 , 具 有 更 好 的 杀 虫 杀 螨 作 用 。 通 式 (I) 为



式 中 ,

Y 为 游 离 芳 基 或 任 意 由 下 述 基 团 一 次 或 多 次 取 代 的 芳 基 , 即

C₁ _ , 烷 基 , 卤 素 C₁ _ , 烷 基 , 苯 基 C₁ _ , 烷 基 , C₂ _ ,

链 烯 基 , 卤 素 C₂ _ , 链 烯 基 , 苯 基 C₂ _ , 链 烯 基 , C₂ _ , 炔

基 , 卤 素 C₂ _ , 炔 基 , 苯 基 C₂ _ , 炔 基 , C₁ _ , 烷 氧 基 ,

卤 素 C₁ _ , 烷 氧 基 , 苯 基 C₁ _ , 烷 氧 基 , C₁ _ , 环 烷 氧 基 ,

卤素 $C_1 -$ ，环烷氧基，苯基 $C_6 -$ ，环烷氧基， $C_6 -$ ，环
 烷基烷氧基，卤素 $C_1 -$ ，环烷基烷氧基，苯基 $C_6 -$ ，环烷基烷氧基，
 $C_2 -$ ，链烯氧基，卤素 $C_2 -$ ，链烯氧基，苯基 $C_2 -$ ，链烯氧
 基， $C_2 -$ ，炔氧基，卤素 $C_2 -$ ，炔氧基，苯基 $C_2 -$ ，炔氧基，
 烷基磺酰氧基，卤代烷基磺酰氧基，芳基磺酰氧基、苯基、卤素、
 胺、氰基、羟基、硝基、芳氧基，卤代芳氧基， $C_1 -$ ，烷基芳氧
 基，硝基芳氧基，芳氨基，卤代芳氨基， $C_1 -$ ，烷基芳氨基，芳
 基—N— $C_1 -$ ，烷基氨基， $C_1 -$ ，烷氧基羰基，卤代 $C_1 -$ ，
 烷氧基羰基，苯基 $C_1 -$ ，烷氧基羰基， $C_1 -$ ，环烷氧基羰基，
 卤代 $C_1 -$ ，环烷氧基羰基， $C_1 -$ ，环烷基烷氧基羰基，卤代
 $C_1 -$ ，环烷基烷氧基羰基，苯基 $C_1 -$ ，环烷基烷氧基羰基，
 $C_1 -$ ，烷二氧基，烷基 $C_1 -$ ，环烷氧基， $C_1 -$ ，烷硫基，
 卤代 $C_1 -$ ，环烷基烷氨基， $C_1 -$ ，烷氨基，二 $C_1 -$ ，烷氨基，
 N—吡咯基，基团 $C O O R$ ，（ R 是氢或一个金属原子）或 $\oplus_N$
 （ R ，）， $\ominus_X$ （ R ，是氢或 $C_1 -$ ，烷基，X 是卤化物离子）

R_1 ， R_2 ， R_3 ， R_4 ， R_5 ， R_6 和 R_7 可以相
 同，也可以不同，它们是氢， $C_1 -$ ，烷基，卤代 $C_1 -$ ，烷基，
 苯基或卤代苯基，其中 R_1 和 R_2 需要时也可共同构成酯环。

n 为 0 或 1。

通式 (I) 中 Y 的芳基残基还包括残基：1—萘基，2—萘基，
 2—吡啶基，3—吡啶基，4—吡啶基，呋喃—2—基，呋喃—3—
 基，噻吩—2—基，吡咯—2—基，吡嗪—2—基，咪唑—2—基，
 苯并呋喃—5—基，苯并噻吩—2—基和 1，4—苯并二恶烷—2—
 基。

式 (I) 的这类 2- (2, 2-二氟环丙基) 烷基酯具有特殊良好的作用, 还在于式中:

Y 为游离苯基, 呋喃基, 苯硫基, 苯并苯硫基和萘基或由硝基, 氟, 氯或溴, C_1 -烷基, C_1 -烷氧基, 卤代 C_3 -环烷基烷氧基, 苯基, C_2 -炔氧基或卤代 C_2 -链烯氧基一次或多次取代的苯基, 呋喃基, 苯硫基, 苯并苯硫基, 萘基或亚苯基,

R_1 为氢,

R_7 为氢或甲基,

n 等于 0 或 1。

制备本发明式 (I) 的 2- (2, 2-二氟环丙基) 烷基酯可采用下述之一的方法:

A) 将通式 (II) 的酰基卤与通式 (III) 的醇反应, 需要时可使用溶剂和在酸性接受体存在下进行反应, 通式 (II) 为:

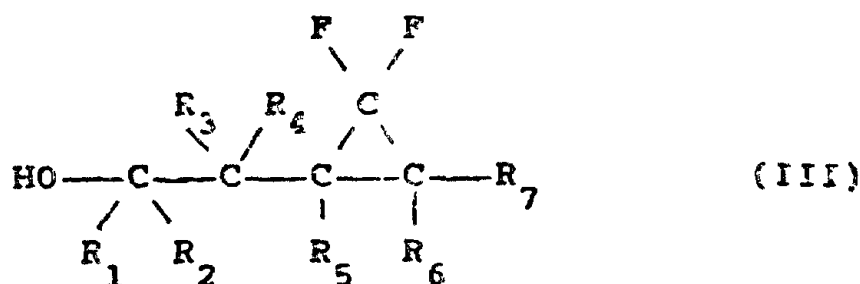


式中:

Y 的含意如式 (I) 所述,

X 为氯或溴,

通式 (III) 为:



式中，

R, —, 的含意如式 (I) 所述，或

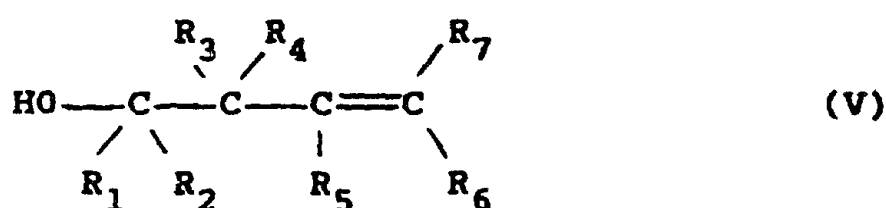
B) 将通式 (IV) 的游离酸与通式 (III) 的醇反应，需要时可使用溶剂和催化剂，通式 (IV) 为：



式中，

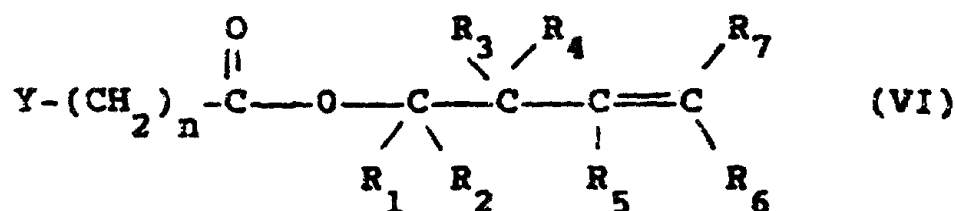
Y 的含意如式 (I) 所述，或

C) 将通式 (IV) 的游离酸与通式 (V) 的醇反应，需要时可使用溶剂和催化剂，生成式 (VI) 的中间产物，在惰性溶剂存在下，再将该中间产物与式 $(:\text{CF}_2)$ 的二氟卡宾反应，通式 (V) 为：



式中，R, —, 的含意与式 (I) 相同，

通式 (VI) 为：



式中，

Y, n 和 R, —, 的含意与式 (I) 相同。

其他碱性试剂适宜于作为反应 A 的酸性接受体，尤其是脂族胺，芳族胺和杂环胺，例如，三乙胺，二甲胺，吡啶，二甲基苯胺，二甲基苯胺，吡啶和二甲胺吡啶，或无机碱，如碱金属和碱土金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐和醇盐，例如氢氧化钾、氢氧化钠，碳酸钠和碳酸钾。

上述酸性接受体本身或惰性溶剂或它们的混合物也适宜用作溶剂。

上述例举的脂族烃、脂环烃和芳族烃，必要时能够氯化，如己烷、环己烷、石油醚、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、 γ -二氯乙烷、三氯乙烯和氯苯；醚，如二乙醚、甲基·乙基醚、二异丙醚、二丁醚、氧化丙烯、二恶烷和四氢呋喃；酮，如丙酮、甲基·乙基酮、甲基·异丙基酮和甲基·异丁基酮；腈，如乙腈、丙腈和苯腈；酯，如乙酸乙酯和乙酸甲酯；酰胺，如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺，以及砜和亚砜、如二甲亚砜和四氢噻吩砜。

反应可在很宽的温度范围内进行。通常反应是在 -20°C 和应混合物的沸点之间的温度范围内进行，优先采用 $20^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$ 。

反应是在常压下进行，也可在高压或低压下进行。

强酸适宜于用作反应 B 的催化剂，如硫酸、卤化氢、磺酸和酸性离子交换剂。最好从反应混合物中除去水和式 (I) 的酯，例如通过共沸蒸馏或通过水与硫酸或卤氢酸结合去水。

反应 B 可与上述反应 A 相同温压的反应条件下和相同溶剂或其混合物中进行。

反应 C 适宜用与上述反应 B 相同的酸性催化剂和惰性溶剂，制备中间化合物 (VI)。但是卡宾反应优先在醚中进行，如

甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚。二氟卡宾可根据专业文献中的已知方法制取 (Burton und Hahnfeld , Fluorine Chem.Rev.8, 1977, 119ff.) 。

举例来说，碱金属氟二氟乙酸盐适宜用作二氟卡宾供体，如氟二氟乙酸钠；卤二氟烃，如氟二氟甲烷；有机锡化合物，如三甲基（三氟甲基）锡；有机汞化合物，如苯基（三氟甲基）汞；有机磷化合物，如三（三氟甲基）二氟磷和三苯基（溴二氟甲基）溴化磷。

按照上述方法可制取的本发明化合物可根据常规方法从反应混合物中分离得到，例如在常压或减压条件下通过蒸去加入的溶剂，用水沉淀或提取等进行分离。

通常采用柱层析纯化、分馏或结晶可获得高纯度的产物。

本发明化合物通常几乎为无色无味的液体和晶体，难溶于水，微溶于脂族烃如石油醚、己烷、戊烷和环己烷，易溶于卤化烃，如三氯甲烷、二氯甲烷和四氯化碳，芳族烃，如甲苯、苯和二甲苯，醚，如二乙醚、四氢呋喃和二恶烷，肟，如乙肟，醇，如甲醇和乙醇，酰胺，如二甲基甲酰胺，亚砜，如二甲亚砜。

用作原料的式 (II) 酰基卤、式 (IV) 酸和式 (III)、(V) 醇均是已知的或可按已知方法制备。

本发明化合物具有杀虫和杀螨作用并可用于防治各种虫螨，包括动物外部寄生物。例如鳞翅目昆虫，如小菜蛾 (*Plutella xylostella*)、滨水粘虫 (*Spodoptera littoralis*)、棉铃虫 (*Heliothis armigera*) 和大菜粉蝶 (*Pieris brassicae*)；双翅目昆虫，如家蝇 (*Musca domestica*)、地中海实蝇 (*Ceratitis capitata*)、甘蓝根花蝇 (*Erio-*

schia brassicae)、丝光绿蝇 (*Lucilia sericata*) 和 *Aedes aegypti*; 同翅目昆虫包括蚜虫科昆虫, 如日本修尾蚜 (*Megoura viciae*) 和稻褐飞虱 (*nilaparvata lugens*); 鞘翅目昆虫, 如辣根猿叶虫 (*Phaedon cochleariae*)、棉铃象 (*Anthonomus grandis*) 和玉米根螟 (叶甲、如瓜十一星叶甲 (*Diabrotica undecimpunctata*); 直翅目, 如德国小蠊 (*Blattella germanica*); 蜚, 如微小牛蜚 (*Boophilus microplus*) 和虱, 如 *Damalinia bovis* 和牛虱 (*Linognathus vituli*), 以及网螨, 如二点叶螨 (*Tetranychus urticae*) 和苹果全爪螨 (*Panonychus ulmi*)。

本发明化合物的特征在于具有良好的杀虫作用, 尤其具有良好的杀螨作用, 因此是一项宝贵的技术财富。

本发明化合物的使用浓度为 $0.0005-5.0\%$, 优先使用 $0.001-0.1\%$, 此系按 100 毫升的克重作用物配制量。

本发明化合物既可单独使用, 也可相互混合或与其他杀虫剂混合使用。必要时可各按所需目的, 添加其他植保剂或杀虫剂, 例如杀虫剂、杀螨剂或杀菌剂。

采用适当的增效添加剂可以提高作用强度和作用速度, 如有机溶剂、浸润剂和油。因此, 使用这种添加剂在必要时可减少作用物的剂量。

此外, 磷脂可与之混合使用, 例如卵磷脂、水解卵磷脂、磷脂酰乙醇胺、 N -酰基-磷脂酰乙醇胺、磷脂酰肌醇、磷脂酰丝氨酸、溶血卵磷脂和磷脂酰甘油。

本发明的作用物或其混合物适用于制剂形式，如粉剂，喷雾剂、粒剂、溶剂、乳剂或悬浮剂，在添加液体和／或固体的载体时例如可用稀释剂，必要时还可用粘合剂，浸润剂，乳化剂和／或分散助剂。

适用的液体载体，例如有脂族烃和芳族烃，如甲苯、苯、二甲苯、环己酮、异佛尔酮、二甲亚砜、二甲基甲酰胺，还有矿物油馏分和植物油。

适用的固体载体有矿物土，例如皂土、硅胶、滑石粉、高岭土、活性白土、石灰石和植物产物，如面粉。

适用的表面活性剂，例如有木素磺酸钙、聚乙烯烷基苯基醚、萘磺酸及其盐、苯酚磺酸及其盐、甲醛浓缩液、脂肪醇硫酸盐和取代苯磺酸及其盐。

制备制剂例如可用下列组分：

A 粉剂：

20 % (重量)	作用物
35 % (重量)	皂土
8 % (重量)	木素磺酸钙
2 % (重量)	N-甲基-N-油酰-牛磺酸钠盐
35 % (重量)	硅酸

B 糊剂

45 % (重量)	作用物
5 % (重量)	硅酸铝钠
15 % (重量)	含有8摩尔环氧乙烷的十六聚乙二醇醚
2 % (重量)	饺子油

10% (重量) 聚乙二醇

23份水

C乳状浓缩剂

20% (重量) 作用物

75% (重量) 异佛尔酮

5% (重量) 以N-甲基-N-油酰-牛磺酸钠盐和木素磺酸钙盐为基础的混合物

实 施 例 /

苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)乙酯

将11g (62 mmol) 苯甲酸-3-丁烯酯溶于50 ml 二甘醇二甲醚, 在165℃下和4小时内加入溶于50 ml 二甘醇二甲醚的19g (62 mmol) 氯二氟乙酸钠溶液。在165℃下搅拌一小时后冷却, 去除沉淀的氯化钠, 用100 ml 二甘醇二甲醚洗涤。真空(35℃, 油泵)浓缩滤液后溶于100 ml 醚中, 各用20 ml 水洗涤二次, 硫酸镁干燥, 用油泵真空蒸发后在分馏柱进行分馏。

得率: 12.8g (理论值的91%)

薄层色谱分析: 展开剂: 己烷: 乙酸乙酯

= 8: 2

R_f : 0.51

沸点/0.1: 83-84℃

n_D^{20} : 1.4845

原料制备

苯甲酸-3-丁烯酯

将5 g (70 mmol) 3-丁烯-1-醇, 9.7 ml (70 mmol) 三乙胺和95 mg 二甲基胺吡啶溶于25毫升四氢呋喃, 在35℃用水冷却下, 加入7.5 ml (65 mmol) 苯甲酰氯。室温下搅拌2小时后注入80 ml 水中, 用醚提取3次, 每次用醚50 ml。将醚相合并, 用水洗涤两次, 每次20 ml, 然后用硫酸镁干燥。蒸去溶剂后, 在30℃下用油泵真空干燥。由此得到的油无需进一步提纯即可用作原料。

得率: 1/1 g (理论值的96%)

薄层色谱分析: 展开剂: 己烷: 乙酸乙酯=8:2

$$R_f = 0.54$$

$$n_D^{20}: 1.5099$$

实 施 例 2

3,5-二硝基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)乙酯

在0℃下将3.77 g (16 mmol) 3,5-二硝基苯甲酰氯溶于10 ml 四氢呋喃的溶液滴入2 g (16 mmol) 2-(2,2-二氟环丙基)乙醇、2.3 ml (16 mmol) 三乙胺和400 mg 二甲基胺吡啶的四氢呋喃(30 ml)溶液, 在室温下搅拌2小时。除去沉淀, 真空(约200 mbar)浓缩溶液, 然后用柱层析(硅胶、己烷/乙酸乙酯=95:5)纯化。

得率: 2 g (理论值的39%)

薄层色谱分析：展开剂：己烷：乙酸乙酯=8：2

$$R_f = 0.46$$

熔点：87℃

原料制备

2-(2,2-二氟环丙基)乙醇

在冰冷却下，将38.5g (170 mmol) 苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)乙酯滴入氢氧化钠(17.2g, 430 mmol)的甲醇/水(3:2, 170 ml)溶液，在室温下搅拌2小时，然后注入170 ml的饱和NaCl溶液，用醚提取4次，每次100毫升。将醚相合并，经硫酸镁干燥，在40℃和常压下浓缩，然后真空(约200 mbar)分馏。

得率：16.6g (理论值的79%)

薄层色谱分析：展开剂：己烷：乙酸乙酯=8：2

$$R_f = 0.21$$

熔点/200：115℃

$$n_D^{20} : 1.3904$$

实 施 例 3

2,6-二甲氧基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)乙酯

在室温下，将3.53g (3.6 mmol) 三苯膦和2.5g (20 mmol) 2-(2,2-二氟环丙基)乙醇的醚(30 ml)溶液滴入2.48g (3.6 mmol) 2,6-二甲氧基苯甲酸和2.35g (3.6 mmol) 偶氮二甲酸二乙酯的醚

(30 ml) 溶液。室温下搅拌 6 小时，静置过夜。溶剂蒸发后，用硅胶层析（己烷/乙酸乙酯=95:5）。

得率: 3 g (理论值的 77%)

薄层色谱分析: 展开剂: 己烷: 乙酸乙酯=8:2

$$R_f = 0.26$$

$$n_D^{20}: 1.4974$$

采用上述方法制备本发明的下列化合物:

实 施 例	化 合 物	物理常数
		n_D^{20} / 熔点 $^{\circ}\text{C}$
4	2,4-二氯苯甲酸-2-(2,2-二氯环丙基)-乙酯	1.5173
5	3,4-二氯苯甲酸-2-(2,2-二氯环丙基)-乙酯	1.5178
6	2-氯苯甲酸-2-(2,2-二氯环丙基)-乙酯	1.5010
7	4-硝基苯甲酸-2-(2,2-二氯环丙基)乙酯	67-68 $^{\circ}\text{C}$
8	2-甲基苯甲酸-2-(2,2-二氯环丙基)-乙酯	1.4908
9	3,4-二甲基苯甲酸-2-(2,2-二氯环丙基)-乙酯	1.4965

实 施 例	化 合 物	物 理 常 数
		n_D^{20} / 熔点 $^{\circ}\text{C}$
10	4-氟苯甲酸-2-(2,2- -二氟环丙基)-乙酯	1.4738
11	4-乙氧基苯甲酸-2-(2, 2-二氟环丙基)-乙酯	1.5007
12	对苯二酸-双2-(2,2- 二氟环丙基)-乙酯	55-56 $^{\circ}\text{C}$
13	2,6-二氯苯甲酸-2- (2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.5055
14	4-氯苯甲酸-2-(2,2- 二氟环丙基)-乙酯	1.5065
15	4-溴苯甲酸-2-(2,2- 二氟环丙基)-乙酯	1.5203
16	苯基乙酸-2-(2,2-二氟 环丙基)-乙酯	1.4806
17	呋喃-2-羧酸-2-(2,2- -二氟环丙基)-乙酯	1.4647
18	五氟苯甲酸-2-(2,2-二 氟环丙基)-乙酯	1.4343
19	2,4-二甲基苯甲酸-2- (2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4934

实 施 例	化 合 物	物 理 常 数 n_D^{20} / 熔点 $^{\circ}\text{C}$
20	4-氯-2-硝基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.5158
21	4-甲氧基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.5002
22	2-乙氧基苯丙酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4906
23	2-硝基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.5017
24	3-硝基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.5099
25	2-甲基-3-硝基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.5077
26	3-甲基-4-硝基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.5120
27	3,4-二硝基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	63 $^{\circ}\text{C}$
28	2-甲氧基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4984

实 施 例	化 合 物	物 理 常 数 n_D^{20} / 熔点 $^{\circ}\text{C}$
29	苯甲酸-2-(2,2-二 氟-1-甲基环丙基)-乙酯	1.4856
30	4-甲基苯甲酸-2-(2, 2-二氟环丙基)-乙酯	1.4892
31	4-氟基苯甲酸-2-(2, 2-二氟环丙基)-乙酯	1.5052
32	3-三氟甲基-苯甲酸-2- (2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4472
33	4-硝基苯乙酸-2-(2- (2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.5092
34	4-羟基苯乙酸-2-(2,2 -二氟环丙基)-乙酯	1.5071
35	4-2-(2,2-二氟环丙基) -乙氧基)-苯甲酸-2-(2,2- 二氟环丙基)-乙酯	54-55 $^{\circ}\text{C}$
36	4-硝基苯甲酸-2-(2,2 二氟-1-甲基环丙基)-乙酯	75-76 $^{\circ}\text{C}$
37	4-乙氧基苯甲酸-2-(2,2 -二氟-1-甲基环丙基)-乙酯	1.4986
38	4,5-二苯基噻吩-2-羧酸- 2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.6050

实 施 例	化 合 物	物 理 常 数	
		n_D^{20}	熔点 $^{\circ}\text{C}$
39	2-氯苯基乙酸-2-(2,2,2-三氟环丙基)-乙酯	1.4938	
40	4-氯苯基乙酸-2-(2,2,2-三氟环丙基)-乙酯	1.4935	
41	4-甲氧苯基乙酸-2-(2,2,2-三氟环丙基)-乙酯	1.4889	
42	呋喃-3-羧酸-2-(2,2,2-三氟环丙基)-乙酯	1.4522	
43	5-硝基呋喃-2-羧酸-2-(2,2,2-三氟环丙基)-乙酯	78-79 $^{\circ}\text{C}$	
44	N-甲基吡咯-2-羧酸-2-(2,2,2-三氟环丙基)-乙酯	1.4854	
45	吡嗪-2-羧酸-2-(2,2,2-三氟环丙基)-乙酯	1.4855	
46	2-氯-1-烟酸-2-(2,2,2-三氟环丙基)-乙酯	1.5008	
47	3-氯苯并[b]噻吩-2-羧酸-2-(2,2,2-三氟环丙基)-乙酯	1.5736	

实 施 例	化 合 物	物理常数 n_D^{20} / 熔点 $^{\circ}\text{C}$
48	7-硝基吡啶-2-羧酸-2-((2,2-二氟环丙基)-乙酯	71-72 $^{\circ}\text{C}$
49	噻吩-2-羧酸-2-(2,2- 二氟环丙基)-乙酯	1.4979
50	2-萘基乙酸-2-(2,2- 二氟环丙基)-乙酯	1.5554
51	1-萘并乙酸-2-(2,2- 二氟环丙基)-乙酯	1.5552
52	2-萘并乙酸-2-(2,2- 二氟环丙基)-乙酯	1.5576
53	2-三氟甲基苯甲酸-2-(2, 2-二氟环丙基)-乙酯	1.4491
54	吡咯-2-羧酸-2-(2,2-二 氟环丙基)-乙酯	64/65-66 $^{\circ}\text{C}$
55	反式苯甲酸-2-(3-乙基-2, 2-二氟环丙基)-乙酯	1.4799
56	顺式苯甲酸-2-(3-乙基-2, 2-二氟环丙基)-乙酯	1.4835
57	苯甲酸-2-(2,2-二氟-1- -甲基环丙基)-5-甲基环己酯	1.4958

实 施 例	化 合 物	物 理 常 数 n_D^{20} / 熔点 $^{\circ}\text{C}$
58	吡啶甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4871
59	烟酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4847
60	异烟酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4828
61	4-三氟甲基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4475
62	2,4,6-三甲基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4870
63	反式-4-硝基苯甲酸-2-(3-乙基-2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.5033
64	反式-4-乙氧基苯甲酸-2-(3-乙基-2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4924
65	顺式-4-硝基苯甲酸-2-(3-乙基-2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.5068
66	顺式-4-乙氧基苯甲酸-2-(3-乙基-2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4959

实 施 例	化 合 物	物理常数 n_D^{20} / 熔点 $^{\circ}\text{C}$
67	2-苯基苯甲酸-2-(2:2-二氟环丙基)-乙酯	1.5420
68	4-硝基苯甲酸-2-(2:2-二氟-1-甲基环丙基)-5-甲基环己酯	106-107
69	4-乙氧基苯甲酸-2-(2:2-二氟-1-甲基环丙基)-5-甲基环己酯	1.4972
70	4-丁氧基苯甲酸-2-(2:2-二氟环丙基)-乙酯	1.4952
71	3:4-亚甲基二氧基苯甲酸-2-(2:2-二氟环丙基)-乙酯	1.5139
72	4-(2-异丙基-5-甲基环己氧基)-苯甲酸-2-(2:2-二氟环丙基)-乙酯	1.4921
73	4-1-(4-氟苯基)-1-环丙基-甲氧基-苯甲酸-2-(2:2-二氟环丙基)-乙酯	1.5467
74	3:4-二羟基苯甲酸-2-(2:2-二氟环丙基)-乙酯	84-85 $^{\circ}\text{C}$

实 施 例	化 合 物	物理常数 n_D^{20} / 熔点 $^{\circ}\text{C}$
75	3,4-亚乙基二氧基苯甲酸-2- -(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.5184
76	4-(2,2,2-三氟乙氧基)- 苯甲酸-2-(2,2-二氟环 丙基)-乙酯	1.4632
77	4-(2-丙烯-1-基氧基)苯 甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)- 乙酯	1.5078
78	4-(2-丙炔-1-基氧基)苯 甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)- 乙酯	1.5125
79	4-异丙氧基苯甲酸-2-(2, 2-二氟环丙基)-乙酯	1.4944
80	4-三氟甲基磺酰氧基-苯甲酸 -2-(2,2-二氟环丙基)- 乙酯	1.4551
81	4-(2,2-二氟乙烯氧基)- 苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙 基)-乙酯	1.5207
82	3-氟-4-羟基苯乙酸-2- (2,2-二氟-1-环丙基)-乙酯	1.4868

实 施 例	化 合 物	物 理 常 数 n_D^{20} / 熔点 $^{\circ}\text{C}$
83	3-氟-4-甲氧基苯乙酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4813
84	4-乙氧基-3-氟苯基乙酸-2-(2,2-二氟-1-环丙基)-乙酯	1.4803
85	4-甲硫基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.5450
86	4-乙硫基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.5381
87	4-(1,1,2,2-四氟乙氧基)-苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4447
88	4-三氟甲氧基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4442
89	4-氨基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.5476
90	N,N-二甲基-N'-4-(2-(2,2-二氟环丙基)-乙氧基羰基)-苯基甲胺	1.5685
91	4-叔丁基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4893

实 施 例	化 合 物	物 理 常 数 n_D^{20} / 熔点 $^{\circ}\text{C}$
92	4-二甲胺基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.5481
93	2,4,6-三异丙基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4822
94	4-氨基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯, 盐酸盐	172-180 $^{\circ}\text{C}$
95	4-(十六基氧基)-苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	53-54 $^{\circ}\text{C}$
96	4-己氧基苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.4943
97	邻苯二甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯钠	175-180 $^{\circ}\text{C}$
98	N-4-(2-(2,2-二氟环丙基)-乙氧羰基)-苯基-三甲基碘化铵	149 $^{\circ}\text{C}$
99	邻苯二甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	1.5041
100	4-(1-吡咯基)-苯甲酸-2-(2,2-二氟环丙基)-乙酯	61-62 $^{\circ}\text{C}$

实 施 例	化 合 物	物 理 常 数 n_D^{20} / 熔点 $^{\circ}\text{C}$
101	4-丁氧基苯甲酸-1-甲基- 2-(2,2-二氟环丙基)- 乙酯	1.4919
102	4-硝基苯甲酸-1-甲基-2- (2,2-二氟环丙基)-乙 酯	1.5073
103	苯甲酸-1-甲基-2-(2, 2-二氟环丙基)-乙酯	1.4821
104	2-(4-氟苄基)-1-氟- 2-氟甲基丙基-五氟苄基-酯	1.4988
105	1-氟-2-氟甲基-2-(4- 氟苄基)-5-(4-氟-3- 苯氧基苄基)-戊烷	1.5450
106	2-(4-溴苄基)-2-氟甲 基-丙基-(4-氟-3-苯氧 基苄基)-酯	1.5773
107	2-(4-溴苄基)-2-氟甲 基-丙基-(3-苯氧基苄基) -酯	1.5880
108	2-(4-溴苄基)-2-氟甲基 -丙基-五氟苄基-酯	61-62.4 $^{\circ}\text{C}$

实 施 例	化 合 物	物理常数 n_D^{20} / 熔点 $^{\circ}\text{C}$
109	2-(4-溴苯基)-2-氟甲基-丙基-(6-苯氧基吡啶-2-基甲基)-酯	1.5720
110	1-氟-2-(4-氟苯基)-2-甲基-5-(3-苯氧基苯基)-戊烷	1.5634
111	1-氟-2-(4-氟苯基)-2-甲基-丙基-(3-苯氧基苄基)-酯	1.5612
112	1-氟-2-(4-氟苯基)-2-甲基-5-(4-氟-3-苯氧基苯基)-戊烷	1.5504
113	1-氟-2-(4-氟苯基)-2-甲基-丙基-(4-氟-3-苯氧基苄基)-酯	1.5515
114	1-氟-2-(4-氟苯基)-2-甲基-丙基-(6-苯氧基吡啶-2-基甲基)-酯	1.5590

下列实施例可以说明本发明化合物的生物有效作用：

应用实施例 1

对绿色矮菜豆网螨（二点叶螨）活动期的杀虫作用

将本发明化合物配制成 0.1% 浓度的水乳液，再人工将网螨（二点叶螨）置于第一片叶片生长阶段的矮菜豆（*Phaseolus vulgaris*）上，然后将上述乳液制剂喷在该植株上，在实验室长日照条件下放置 7 天，然后与未处理的对照相比，用放大镜检查其活动期的死亡率（%）。

结果提供了实施例 1-7, 9, 11, 12, 20-27, 34, 35, 38, 40, 41, 43, 44, 90-92, 94-96 和 100 的化合物使绿色矮菜豆网螨（二点叶螨）产生的死亡率达 100%。

应用实施例 2

对绿色矮菜豆网螨（二点叶螨）卵的杀灭作用

将本发明化合物配制成 0.1% 浓度的水乳液，再人工将具有繁殖能力的雌网螨（二点叶螨）置于第一片叶片生长阶段的矮菜豆（*Phaseolus vulgaris* “Saxa” 种）上，然后将上述乳液制剂喷在该植株上，在实验室长日照条件下放置 7 天，然后与未处理的对照相比，用放大镜检查其卵的死亡率（%）。

结果提供了实施例 4, 5, 7, 9, 11, 12, 30, 31, 34, 35, 38-41, 43, 44, 90-92, 94-96 和 100 的化合物使绿色矮菜豆网螨（二点叶螨）卵的死亡率达 100%。

试验实施例 3

对家蝇的杀虫作用

在9 cm 直径培替氏培养皿底上铺上直径9 cm 的滤纸，在该滤纸上涂上不同浓度的等量试验化合物的丙酮溶液，盖上培养皿的玻璃盖。将溶剂蒸发后，处理过的表面与仅用丙酮处理过的对照一起用成熟的家蝇 (*Musca domestica*) 进行感染，在22℃下保持24小时。然后记录家蝇的%死亡率。

结果对照处理的死亡率低于5%，而实施例1, 4, 8, 14, 16, 18, 30, 32, 33, 36, 56, 61和62的化合物具有的 LC_{50} 为1000 mg/m²或低于1000 mg/m²。

试验实施例 4

对丝光绿蝇的杀虫作用

将含有不同浓度试验化合物的1 ml 丙酮溶液涂在1 cm × 2 cm 的棉球上，然后将其置于玻璃管形瓶（直径2 cm × 长5 cm）。干燥后，用1 ml 培养液浸渍处理过的材料，再用一令的丝光绿蝇幼虫 (*Lucilia sericata*) 进行感染，用棉塞将瓶盖紧，在25℃下保持24小时。

结果对照的死亡率为<5%，而实施例32, 33和95的化合物具有的 LC_{50} 为100 ppm 或更低。

实验实施例 5

对德国小蠊的杀虫作用

将不同浓度的等份试验化合物的丙酮溶液涂在10 cm × 10

cm 的玻璃板上。溶剂蒸发后，处理表面与仅用丙酮处理的对照一起用二令的德国小蠊 (*Blattella germanica*) 若虫进行感染，保留在包有 P I E E 的直径为 6 cm 的玻璃环内的处理表面上，在 22 °C 下保持 24 小时。然后记录若虫的 % 死亡率。

结果对照处理的死亡率低于 5 %，而实施例 40：82 和 85 具有的 LD₅₀ 为 100 mg / m² 或更低。

试验实施例 6

对微小牛蜱的杀蜱作用

用不同浓度的 / ml 试验化合物的丙酮溶液浸渍直径 7 cm 的滤纸，干燥后折叠成纸袋，将微小牛蜱 (*Boophilu micropus*) 包在其中，在 25 °C 和 80 % 相对湿度下保持 48 小时。然后记录蜱幼虫的 % 死亡率，并与对照作比较。

结果对照的死亡率低于 5 %，而实施例 1 和 51 的化合物在浓度为 300 ppm 或更低的情况下，产生 50 % 死亡率。