



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 93101494.8

〔51〕 Int.Cl⁵

C07D413/06

〔43〕 公开日 1993年8月18日

〔22〕申请日 93.2.12

〔30〕优先权

〔32〕92.2.14 〔33〕EP 〔31〕92301212.4

〔71〕申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

〔72〕发明人 D·芒罗 B·帕特尔

〔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 全 菁

A01N 43/30 A01N 51/00
// (C07D 413/06, 233:52, 261:10)

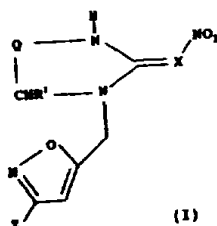
说明书页数: 22 附图页数:

〔54〕发明名称 杀生物的化合物

〔57〕摘要

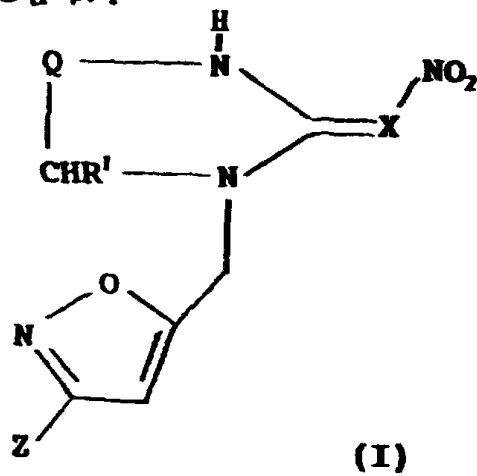
通式(I)的化合物显示杀虫活性。

式中 R¹ 代表氢原子或烷基; Q 代表通式为 -CHR²- 或 -CHR³-CHR⁴- 的连接基, 其中 R² 代表氢原子或烷基, R³ 代表氢原子或烷基, R⁴ 代表氢原子或烷基; X 代表氮原子或 =CH-基, Z 代表卤原子。



权 利 要 求 书

1. 通式(I)的化合物:



式中 R^1 代表氢原子或烷基;

Q 代表通式为 $-CHR^2-$ 或 CHR^3-CHR^4- 的连接基, 其中 R^2 代表氢原子或烷基, R^3 代表氢原子或烷基, R^4 代表氢原子或烷基;

X 代表氮原子或 $=CH-$ 基;

Z 代表卤原子。

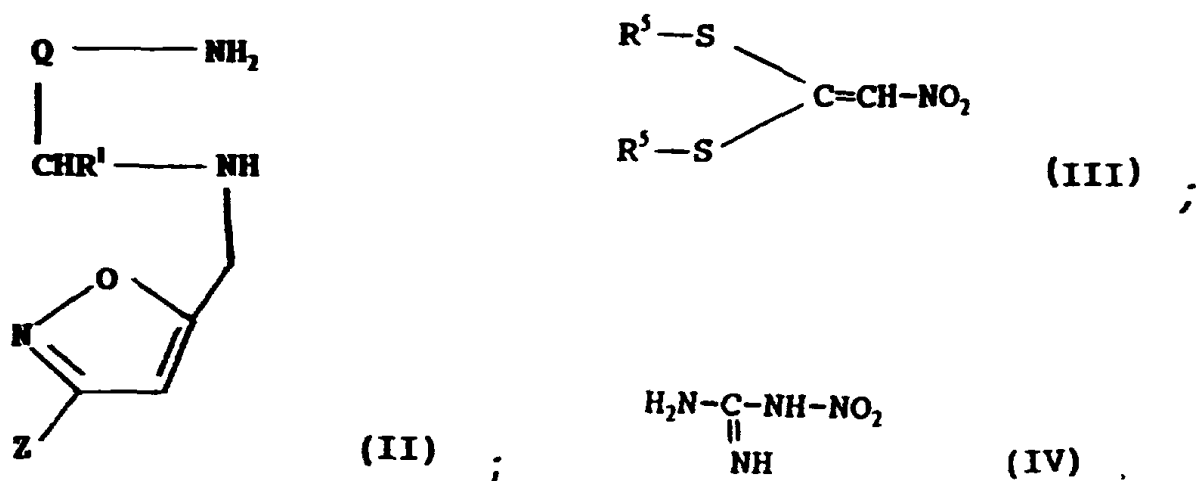
2. 权利要求 1 所述的化合物, 其中 R^1 代表氢原子或甲基, R^3 和 R^4 二者都代表氢原子。

3. 权利要求 1 或 2 所述的化合物, 其中 Q 代表通式为 $-CHR^2-$ 的基团。

4. 前面任一项权利要求所述的化合物, 其中 X 代表 $=CH-$ 基团。

5. 前面任一项权利要求所述的化合物, 其中 Z 代表氯原子。

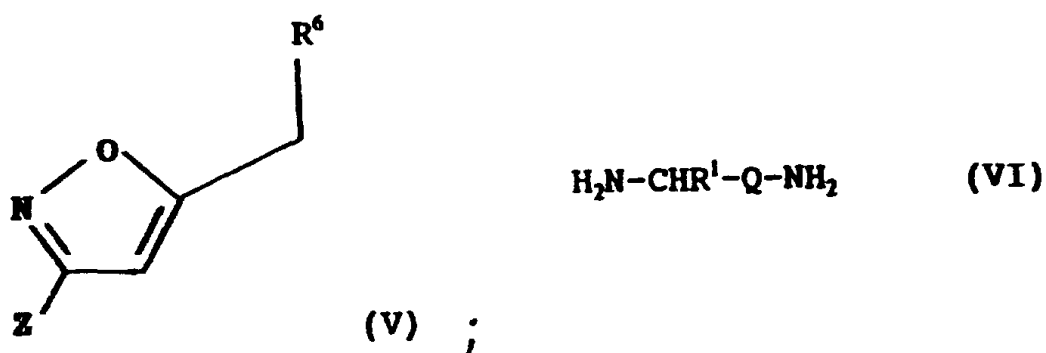
6. 前面权利要求 1—5 中任一项所述的通式(I)的化合物的制备方法,该方法包括使通式(II)的化合物与通式(III)的化合物,或与通式(IV)的化合物反应:



式中 Z, R¹ 和 Q 的定义如前面任一项权利要求中所述, R⁵ 基团分别代表 C₁₋₄ 烷基,或苄基。

7. 权利要求 6 规定的通式(II)的化合物。

8. 通式(II)的化合物的制备方法,该方法包括使通式(V)的化合物与通式(VI)的化合物反应:



式中 Z , R^1 和 Q 的定义如权利要求 1—5 任一项权利要求中所述, R^6 代表卤原子。

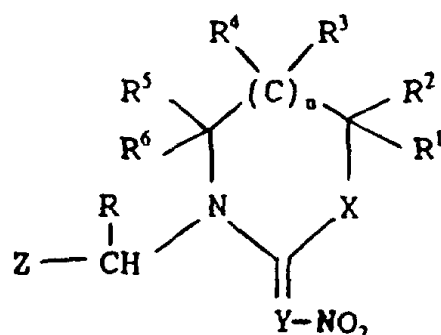
9. 一种杀虫组合物, 该组合物包含权利要求 1—5 中任一项所述的化合物, 以及至少一种载体, 其中当有至少两种载体时, 至少一种可以是表面活性剂。

10. 一种消灭某一场所有害昆虫的方法, 该方法包括用权利要求 1—5 中任一项所述通式 (I) 的化合物, 或者用权利要求 9 所述的杀虫组合物给该场所施用药剂。

杀生物的化合物

本发明涉及新型异噁唑甲基取代的杂环化合物, 涉及其作为杀生物剂, 特别是杀虫剂的应用, 涉及含有这种化合物的杀生物组合物, 以及涉及这种化合物的制备方法。本发明特别涉及 $N-(3-卤-5-异噁唑甲基)-2-硝基亚甲基-$ 和 $-2-硝基亚氨基咪唑啉$ 和嘧啶。

EP-A-0192060(Nihon) 涉及下列通式的杂环化合物



式中: n 代表 0 或 1; R^1, R^2, R^5 和 R^6 分别代表氢原子或烷基; R^3 和 R^4 分别代表氢原子, 羟基或烷基;

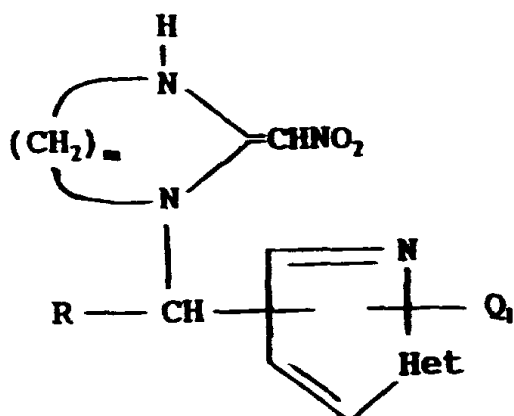
X 代表硫原子, 氧原子或 $-N-R^7$ 或 $-CH-R^8$ 基团, 其中 R^7 选自一个含下列各基的大基团, 例如氢或卤原子, 羟基, 烷氧基, 或苯甲酸基或烷基, 而其中 R^8 选自氢原子, 或烷基, 芳基或苄基;

y 代表氮原子或 $=\overset{|}{C}-R^o$ 基团, 其中 R^o 选自一个含下列各基的大基团, 例如氢或卤原子, 或羟基, 烷氧基, 苄氧基, 或烷基;

R 代表氢原子或烷基;

Z 代表一个含有至少一个选自氧, 硫和氮杂原子的五元或六元杂环, 该杂环还含有至少一个选自一个含下列各基的大基团的取代基, 例如卤原子, 或烷基, 卤烷基, 硝基, 氰基, 烷氧基, 烷硫基, 烷亚磺酰基, 烷磺酰基, 链烯基, 卤烷氧基, 卤烷硫基, 卤链烯基, 酰氨基, 卤酰氨基, 烷酯基, 氰硫基或炔炔基。

EP-A-0192060 的意图是公开 887 个化合物, 但仅有较少数化合物附有证明化合物已被制出的任何物理化学数据。EP-A-0192060 的宽权利要求包括本发明的 $N-(3-卤-5-异噁唑甲基)-2-硝基亚甲基-$ 和 $-2-硝基亚氨基咪唑啉和嘧啶$, 另外, 在 164 页, 以实施例 522-524 的形式, 举出三个这类化合物的结构, 像下列那样, 几个另外的 3-取代-5-异噁唑甲基类似物:



化合物号	杂原子数	环的连接位次	Q	R	n	数 据
519	0	5	3-CH ₃	H	3	熔点 200-201°C
520	0	5	3-C ₂ H ₅	H	2	-
521	0	5	3-i-C ₃ H ₇	H	2	-
522	0	5	3-F	H	3	-
523	0	5	3-Cl	H	2	-
524	0	5	3-Br	H	2	-
525	0	5	3-OH	H	2	-
526	0	5	3-NO ₂	H	3	-
527	0	5	3-CN	H	3	-
528	0	5	3-CF ₃	H	2	-
529	0	5	3-CF ₃	H	3	熔点 177-180°C
530	0	5	3-CHF ₂	H	2	-
531	0	5	3-CF ₂ Cl	H	2	-
532	0	5	3-CH ₂ Cl	H	2	-
533	0	5	3-CH ₂ OCH ₃	H	2	-
534	0	5	3-CH ₂ OCH(CH ₃) ₂	H	2	-
535	0	5	3-CCl ₃	H	2	-
536	0	5	3-OCH ₃	H	3	-
537	0	5	3-OCF ₃	H	2	-

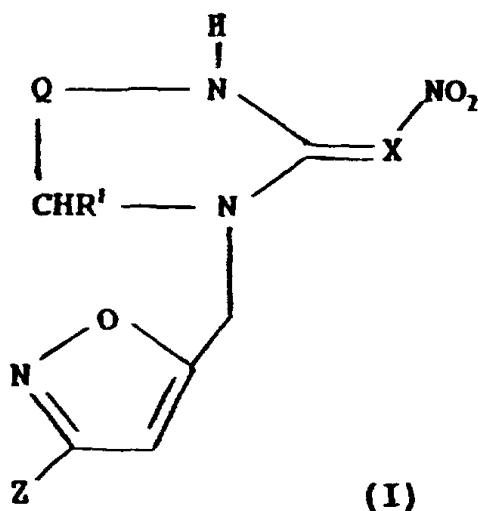
另外,在 188 页,以实施例 806 的形式又举出这一化合物结构,但不带分析数据。

因此,就任何 $N-(3-卤-5-异噁唑甲基)-2-硝基亚甲基-1-和-2-硝基亚氨基咪唑啉和嘧啶$ 而言没有举出任何分析数据。另外,没有举出生理活性数据。因此它们被认为只不过是书面上的实施例。

所以 $N-(3-卤-5-异噁唑甲基)-2-硝基亚甲基-1-和-2-硝基亚氨基咪唑啉和嘧啶$ 不能被认为是由 EP-A-0192060 正式公开。

在 *Nihon* 的申请中实施例 6,519 和 529 的显然已制出的 3-甲基和 3-三氟甲基-异噁唑甲基化合物已经制成并试验,但已经发现,此化合物在消灭某些有害生物方面活性小于对应的本发明的 3-卤-5-异噁唑基化合物。

按照本发明的第一种形态,本发明提供一种通式 I 的化合物



式中 R^1 代表氢原子或烷基； Q 代表通式为 $-CHR^2-$ 或 $-CHR^3-CHR^4-$ 的连接基，其中 R^2 代表氢原子或烷基， R^3 代表氢原子或烷基， R^4 代表氢原子或烷基；

X 代表氮原子或 $=CH-$ 基团；

Z 代表卤原子。

上述烷基较好是 C_{1-4} 烷基，最好是甲基。

R^2 较好是甲基，最好是氢原子。

R^3 最好是氢原子。

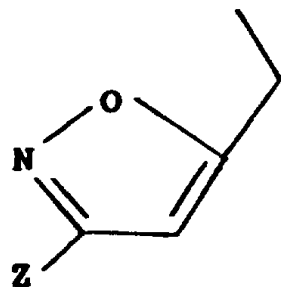
R^4 最好是氢原子。

Q 最好是通式为 $-CHR^2-$ 的基团，其中 R^2 的定义如上所述。

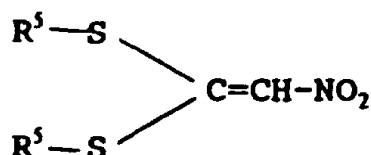
X 最好是 $=CH-$ 基团。

Z 较好是溴或氯原子，最好是氯原子。

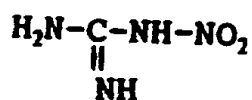
按照本发明的第二种形态，本发明提供一种通式 I 的化合物的制备方法，该方法包括使通式 II 的化合物与通式 III 的化合物，或与通式 IV 的化合物反应：



(II)



(III)

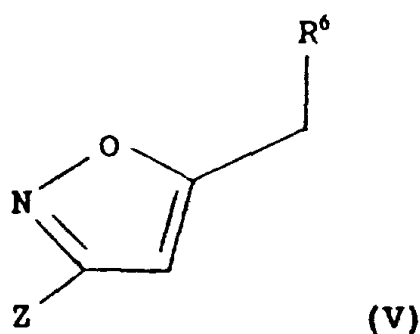


(IV)

式中 Z , R^1 和 Q 的定义如上, R^5 基团分别代表 C_1-4 烷基, 或苄基。两个 R^5 基团较好是相同的 C_1-4 烷基, 最好是甲基。

该反应适合在惰性溶剂和升高的温度下进行。当使用通式 III 的反应物来制备通式 I 的硝基亚甲基化合物时, 恰当的溶剂是链烷醇, 例如乙醇。该反应适合在升高的温度, 最好是回流温度下进行。当使用通式 IV 的反应物来制备通式 I 的硝基亚氨基化合物时, 恰当的溶剂是水。该反应适合在升高的温度, 最好是 $70-90^\circ\text{C}$ 下进行。

通式 II 的化合物的制法可以是, 使通式 V 的化合物与通式 VI 的化合物反应:



式中 Z , R^1 和 Q 的定义如上, R^6 是卤原子, 较好是氯原子, 最好是溴原子。这一反应适合在极性有机溶剂, 例如乙腈中进行。反应温度最好是 $0-40^\circ\text{C}$ 。

通式 II 的化合物是新型的, 该化合物及其制备方法构成本发明的另一种形态。

通式 V 的化合物的制法可以是,形成一种反应混合物,该反应混合物包含一种通式 VII 的化合物,一种碱金属碱和一种通式 VIII 的化合物



式中 Z 和 R^6 的定义如上, R^7 是卤原子,最好是氯或溴。 R^7 和 Z 最好是相同的。该反应适合在惰性有机溶剂中进行,例如一种芳烃,例如甲苯,一种酯类,例如乙酸乙酯,一种卤化烷烃,例如二氯甲烷,或者一种醚,例如二甲醚。该反应最好是 0—50℃ 的温度下进行。

通式 VII 的化合物可借助乙醛酸酐的控制卤化来制备。可行的卤化方法是:用计算量的 N—氯代琥珀酰亚胺, N—溴代琥珀酰亚胺,次氯酸叔丁酯在一种合适的情性溶剂中卤化,例如二甲醚之类的醚;或者用分子氯或溴在一种合适的情性溶剂中卤化,例如二氯甲烷之类的卤代烃。反应温度适合在 0—30℃,只是在用 N—氯代琥珀酰亚胺时 50—70℃ 的温度是合适的。通式 VII 的化合物最好不经分离即用于下一工序来形成通式 V 的化合物。

关于通式 V 的化合物的制备,可进一步参考 *Synthetic Communications* ,18(10)P. 1171—1176(1988)。

通式 I 的化合物表现杀生物活性,例如杀虫活性。相应地本发明还提供一种含通式 I 的化合物和至少一种载体的杀虫剂组合物。本发明还提供一种消灭某一场所昆虫的方法,该方法包括向该场所施用一种本发明的杀虫化合物或组合物。通式 I 的化合物在消灭下列昆虫方面特别令人满意:蚜虫,特别是管蚜(*Acyrtosiphon pisum*)和黑豆蚜(*Aphis fabae*),和稻蝉,特别是黑尾叶蝉(*Nephotettix cincticeps*)和稻褐飞虱(*Nilaparvata lugens*),和棉叶瘿螨(*Trialeturodes vaporariorum*)。化合物 N-(3-氯-5-异噁唑甲基)-2-硝基亚甲基咪唑啉对消灭这些昆虫表现特别令人满意的活性。

按照本发明的组合物中的载体是这样一些物料,它与活性组分配制使向待处理场所的施用变得更为方便,或者使储存,运输或装卸变得更为方便。载体可以是固体或液体,包括正常情况下是气体但已被压缩形成液体的物料和一些通常用于配制杀生物组合物的载体也可使用。按照本发明的组合物最好含有 0.5—95%(重量)活性组分。

合适的固体载体包括天然与合成粘土和硅酸盐,例如天然硅石诸如硅藻土;硅酸镁,例如滑石;硅酸铝镁,例如绿坡缕石和蛭石;硅酸铝,例如高岭石,蒙脱石和云母;碳酸钙;硫酸钙;硫酸铵;合成

水合二氧化硅和合成硅酸钙或硅酸铝；单质，例如碳和硫；天然与合成树脂，例如苯并呋喃树脂，聚氯乙烯，和苯乙烯聚合物与共聚物；固体多氯苯酚；沥青；蜡；和固体肥料，例如过磷酸钙。

合适的液体载体包括水；醇，例如异丙醇和乙二醇；酮，例如丙酮，丁酮，甲基异丁基酮和环己酮；醚；芳族或芳脂族烃，例如苯，甲苯和二甲苯；石油馏分，例如煤油和轻矿物油；氯化烃，例如四氯化碳，全氯乙烯和三氯乙烯。各种液体的混合物往往是适用的。

组合物往往以浓缩形式配制和运输，其后在使用前由用户稀释。少量表面活性剂载体的存在使这一稀释过程变得更为方便。所以本发明组合物中至少有一种载体最好是表面活性剂。例如该组合物可以含有至少两种载体，其中至少一种是表面活性剂。

表面活性剂可以是乳化剂，分散剂或润湿剂；可以是非离子的或离子的。合适表面活性剂的例子包括聚丙烯酸的钠盐或钙盐和木素磺酸；分子中含至少 12 个碳原子的脂肪酸，脂族胺或酰胺与环氧乙烷和/或环氧丙烷的缩合产物；甘油，山梨醇，蔗糖或季戊四醇的脂肪酸酯；这些物质与环氧乙烷和/或环氧丙烷的缩合产物；脂肪酸或烷基苯酚，例如对辛基苯酚或对辛基甲酚与环氧乙烷和/或环氧丙烷的缩合产物；这些缩合产物的硫酸盐或磺酸盐；分子中含至少 10 个碳原子的硫酸酯或磺酸酯的碱金属或碱土金属盐，最好是钠盐，例如十二烷基硫酸钠，仲烷基硫酸钠，磺化蓖麻油的钠盐，和烷基苯磺酸钠诸如十二烷基苯磺酸盐；环氧乙烷聚合物以及环氧乙烷和环氧丙烷

的共聚物。

本发明的组合物可以例如配制成可湿性粉剂,粉剂,粒剂,溶液,浓乳剂,乳剂,浓悬浮剂和烟雾剂。可湿性粉剂通常含有 25,50 或 75%(重量)活性组分和通常除固体惰性载体以外又含有 3—10%(重量)分散剂而且当需要时还含 0—10%(重量)稳定剂和/或其它添加剂诸如渗透剂或粘着剂。粉剂通常配制成与可湿性粉剂相似组成的浓粉剂而没有分散剂,并在现场用更多的固体载体稀释得到一种通常含有 0.5—10%(重量)活性组分的组合物。粒剂通常制成粒度在 10—100BS 目之间(1.676—0.152mm),可用造粒或浸渍技术制造。通常,粒剂含有 0.5—75%(重量)活性组分和 0—10%(重量)添加剂诸如稳定剂,表面活性剂,缓释调节剂和粘结剂。所谓的“干流动性粉剂”是由含较高浓度活性组分的较小颗粒组成的。浓乳剂通常除溶剂以外,当需要时还含有共溶剂,10—50%(重量/体积)活性组分,2—20%(重量/体积)乳化剂和 0—20%(重量/体积)添加剂诸如稳定剂,渗透剂和缓蚀剂。浓悬浮剂通常配合的结果是得到稳定的不沉降的流动性产物且通常含有 10—75%(重量)活性组分,0.5—15%(重量)分散剂,0.1—10%(重量)悬浮剂诸如保护胶体和触变剂,0—10%(重量)其它添加剂诸如消泡剂,缓蚀剂,稳定剂,渗透剂和粘着剂,以及水或活性组分基本上不溶的有机液体;某些有机固体或无机盐可溶于制剂中协助防止沉降或者作为水的降冻剂。

用水来稀释本发明的可湿性粉剂或浓缩液所得的组合物,例如

水性分散液和乳状液也位于本发明的范围之内。该乳状液可以是油包水型或是水包油型,并可有一种浓厚的“蛋黄酱”状的稠度。

本发明的组合物还可含有其它组分,例如其它具有除草,杀虫或杀霉性能的有关化合物。

现在将参照下列实施例来进一步说明本发明。

实 施 例 1

N—(3—氯—5—异噁唑甲基)2—硝基亚甲基咪唑的制备

1. a. 乙醛酸酐的制备

向乙醛酸水合物(50g)水(150ml)溶液中添加羟胺盐酸盐(42g),然后把该反应混合物搅拌过夜。然后用乙醚三次(每次150ml)萃取,蒸发除去溶剂,得出一种无色固体乙醛酸酐(63g)。由乙腈重结晶后其熔点为 140℃。

分析

	%C	%H	%N
理论值:	27.0	3.4	15.7
实测值:	26.8	3.4	15.7

1. b. 3—氯—5—溴甲基异噁唑的制备

在 55—57℃下向乙醛酸酐(9.2g)二甲醚(100ml)液中按份添加 *N*—氯代琥珀酰亚胺(26.8g),形成的二氯甲酐直接用于下一工序。添加烯丙基溴的甲苯液(50ml,80%浓度),再加上碳酸氢钾(40g),反应混合物在室温下搅拌 48 小时。然后过滤反应混合

物,真空除去全部溶剂,把残余物溶于三氯甲烷。薄层色谱法制出淡黄色油状 3-氯-5-溴甲基异噻唑(11.8g),可直接用于下一工序。质谱分析证实了结果的一致性。

1. C. *N*-(3-氯-5-异噻唑甲基)-2-硝基亚甲基咪唑啉的制备

将乙二胺(10g)溶于乙腈(30ml)中,在 10—15℃下逐滴添加 3-氯-5-溴甲基异噻唑(11.3g)乙腈(10g)液。然后使反应混合物经 1 小时达到室温,把混合物从胶质沉淀中析出来,蒸馏除去乙腈,得到一种橙色油状物,认为是 *N*-(3-氯-5-异噻唑甲基)乙二胺。将该橙色油(8.7g)溶于乙醇(20ml)中,然后添加入 1-硝基-2,2-双(甲硫基)乙烯(8g)在乙醇(50ml)中的悬浮液,反应混合物在搅拌下回流直到甲硫醇停止放出为止(约 1.5 小时)。薄层色谱法显示两种产物。真空除去溶剂,用薄层色谱层析残余物制出:无色固体(5.9g),重结晶后的熔点 173℃。

分析

	%C	%H	%N
理论值:	39.3	3.7	23.0
实测值:	39.7	3.8	23.0

实施例 2

N-(3-溴-5-异噻唑甲基)-2-硝基亚甲基咪唑啉的制备

2. a. 二溴甲醛肟的制备

将羟胺盐酸盐 (95g) 添加到乙醛酸 (100g) 与水 (800ml) 的搅动溶液中, 然后溶液在室温下搅拌 24 小时。然后谨慎地添加碳酸氢钠 (235g), 再加入二氯甲烷 (1l)。在 6℃ 把溴 (97ml 溶于 500ml 二氯甲烷) 添加到充分搅拌的该两相混合物中, 掌握这样的添加速度以使温度不致升高到 10℃ 以上。当溴添加完毕时, 使溶液再次搅拌 3 小时, 冷却, 分出有机层。用二氯甲烷 (1l) 萃取水层。把合并的有机相干燥, 过滤然后蒸去溶剂, 剩下无色固体二溴甲醛肟 (160g)。

2. b. 3-溴-5-溴甲基异噁唑的制备

把二溴甲醛肟 (160g) 的乙酸乙酯 (60ml) 液经 5 小时添加到炔丙基溴 (200g), 以及碳酸氢钾 (90g), 水 (10ml) 与乙酸乙酯 (750ml) 的搅动溶液中。18 小时后添加水 (300ml)。把有机层分离出来干燥。真空除去溶剂, 剩下一棕色油状物。薄层色谱法表明此物只含一种主要产物, 此物经薄层层析得出无色油状物 (55g), 具有 3-溴-5-溴甲基异噁唑的标准质谱 M^+ 值。

2. C. N-(3-溴-5-异噁唑甲基)-2-硝基亚甲基咪唑啉的制备

把 3-溴-5-溴甲基异噁唑 (20g) 的乙腈 (30ml) 液在 10℃ 下添加到乙二胺 (13g) 的乙腈 (70ml) 液中。1 小时后把反应混合物从固体沉淀中过滤析出来, 除去溶剂得到棕色油状物 (16g), 认为是 N-(3-溴-5-异噁唑甲基) 乙二胺。把 12g 该粗制油的乙醇 (20ml) 液逐滴添加到 1-硝基-2,2-双(甲硫基) 乙烯 (7g) 的乙醇 (80ml) 回流

溶液中。添加之后,使反应混合物回流 1 小时。薄层色谱显示反应完成时有两种产物。真空除去大部分乙醇,薄层层析残余物制出:无色固体(4.1g)。重结晶后的熔点 202℃。

分析

	%C	%H	%N
理论值:	33.2	3.1	19.4
实测值:	33.3	3.2	19.3

实施例 3

N—(3—溴—5—异噁唑甲基)—2—硝基亚氨基咪唑啉的制备

如上所述制备的 *N*—(3—溴—5—异噁唑甲基)乙二胺(4g),和硝基胍(2.5g)添加到水(50ml)中,反应混合物在 80℃下搅拌 1 小时。反应混合物用三氯甲烷加以分配并把有机层分离出来加以洗涤和干燥。薄层色谱显示有一单一产物并把该产物分离出来成无色固体状(2.1g),重结晶得到无色晶状的标题化合物(熔点 149℃)。

分析

	%C	%H	%N
理论值:	29.0	2.8	24.1
实测值:	29.3	2.9	24.2

按与上述方法类似的步骤制备下表实施例 4—9 编号的其它化合物。还制备了在异噁唑环的 3 位上没有氯或溴取代的对照化合物

C10—C11。这两个化合物与 *EP—A—0192060* 中的实施例 519 和 529 相当,是相同的化合物,这两个化合物在其中作为已被制出而公开。全部上述化合物的数据列于下面表 1 中。在表 1 中提到上列通式 I 的化合物

实施例 B13

杀生物活性

评定了本发明化合物和对照化合物对各类下列害虫的杀生物活性：

Spodoptera littoralis (埃及棉卷虫)

Aedes aegypti (黄热病蚊)

Musca domestica (家蝇)

Aphis fabae (黑豆蚜)

Acyrtosiphon Pisum (管蚜)

Megoura viciae (蚕豆长管蚜)

Phaedon cochleariae (黑色欧洲叶甲)

Trialeurodes vaporariorum (棉叶瘿螨)

Nephotettix cincticeps (黑尾叶蝉)

Nilaparvata lugens (稻褐飞虱)

对每一生物种使用的试验方法刊载如下。在各试验中,除非另有说明,试验化合物的溶液和悬浮液是在含 10%(重量)丙酮和 0.025%(重量)“TRITON X-100(商标)表面活性剂(环氧乙烷和烷基苯酚的缩合产物)在水中某一浓度范围初始为 0.1%(重量)内配制。这些溶液按照相当于每公顷 340L($3.4 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{m}^2$)的比率喷洒到培替氏培养皿上,该培养皿含有试验生物种本身或含有规定

表 1

实施例号	Z	X	Q	R ¹	分析 C H N 理论值% 实测值%			熔 点 (°C)
4	Cl	N	-CH ₂ -	H	34.2 34.6	3.3 3.4	28.5 28.9	136
5	Cl	CH	-(CH ₂) ₂ -	H	41.8 41.7	4.3 4.4	21.7 21.5	228
6	Cl	N	-(CH ₂) ₂ -	H	37.0 37.2	3.9 3.9	27.0 27.2	228
7	Br	CH	-(CH ₂) ₂ -	H	35.6 35.6	3.6 3.5	18.5 18.3	218
8	Br	N	-(CH ₂) ₂ -	H	31.6 32.1	3.3 3.5	23.0 23.2	197
9	Cl	CH	-(CHCH ₃)-	H	41.8 42.3	4.3 4.6	21.7 20.9	175
C10	CH ₃	CH	-(CH ₂) ₂ -	H	50.4 49.8	5.9 5.8	23.5 23.5	202
C11	CF ₃	CH	-(CH ₂) ₂ -	H	41.1 41.8	3.8 4.0	19.2 19.3	180

的食物,接着在上面放入前面所述的试验生物。在一些试验中喷洒感染了试验物种的装叶盘子,而其他试验则包括喷洒植物,该植物在喷洒液干后再用试验物种侵染。全部试验都在正常的养虫室条件($23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$,波动湿度和光照)下进行。

死亡率评价的作法,按照死亡百分率数字如下所述。在各试验中从死亡率数字计算化合物的 LC_{50} (杀死试验物种的半数所需活性组分的剂量)并与同一试验中标准杀虫剂,乙基对硫磷的相应的 LC_{50} 对照。其结果用毒性指数表示:

LC_{50} (对硫磷)

毒性指数 = $\frac{\text{试验化合物的 } LC_{50}}{\text{对硫磷的 } LC_{50}} \times 100$

LC_{50} (试验化合物)

(I) 埃及棉卷虫 (*Spodoptera littoralis*)(叶)(S1Fol)

将试验溶液如上所述喷洒到装有滤纸,上面放中国产的大白菜叶的 9cm 直径培替氏培养皿上。干燥后,用 10 个二龄幼虫侵染各培养皿。侵染后 24 小时进行死亡率的确定。

(II) 埃及棉卷虫 (*Spodoptera littoralis*)(杀卵)(S1OA)

试验溶液如上所述喷洒到含有滤纸的培替氏培养皿上,滤纸上约有 50 个已生存了 24 小时的卵。六天后计算孵化和未孵化的卵数并计算死亡百分率。

(III) 黄热病蚊 (*Aedes aegypti*)(Aa)

使用早期四龄幼虫。将试验溶液在水中配制成最高达 0.5ppm

的试验化合物(并逐步半稀释,水中含有 0.04%(重量)“TRITON X-100”(商标);初始有丙酮存在以帮助溶解,但在引入幼虫之前使之蒸去。

把 10 个早期四龄幼虫放置在 100ml 保持在 28℃ 下的试验溶液中,48 小时后记录幼虫的死亡率(Aa-2d),一周后通过计数羽化成虫蚊的数目来确定最终死亡率。

(IV) 家蝇(*Musca domestica*)(Md)

10 个已生存了 2—3 天的用牛乳饲养的成虫雌性家蝇用二氧化碳麻醉后置于陪替氏培养皿内的滤纸上。如上所述用试验溶液喷洒该培养皿。把这些家蝇阻拦在陪替氏培养皿中用稀牛乳汁饲养。乳汁是沿陪替氏培养皿侧壁滴下并被滤纸吸收。24 小时后确定死亡率。

(V) 黑豆蚜(*Aphis fabae*)(Ae)

进行关于成虫黑豆蚜(*Aphis fabae*)的试验。将陪替氏培养皿中滤纸上成对的阔豆叶用纱布覆盖的小容器中未计数目的大量蚜虫并列喷洒。经过喷洒后。把 10 个蚜虫摘取到叶子上然后把培养皿上盖覆盖在陪替氏培养皿上。24 小时后,确定死亡率。

(VI) 管蚜(*Acyrtosiphon pisum*)(Ap)

进行关于幼龄成虫管蚜的试验。将发芽后六天的整个豌豆植物安放在陪替氏培养皿中的滤纸上。把 10 个蚜虫转移到各豌豆植物上并搁置 30 分钟,以使蚜虫定居下来并开始吃食。然后用如上所述的

试验溶液喷洒培养皿并把培养皿上盖覆盖在陪替氏培养皿上。24 小时后,确定死亡率。

(VI) 蚕豆长管蚜 (*Megoura viciae*) (Mv)

进行关于成虫蚕豆长管蚜的试验,方法如同上列(V)中用于黑豆蚜的一样。

(VII) 黑色欧洲叶甲 (*Phaedon cochleariae*) (PC)

用如上所述的试验溶液喷洒到装有滤纸,上面放中国产的大白菜叶的 9cm 盘陪替氏培养皿上。干燥后,用 10 个成虫黑色欧洲叶甲(生存了 1 周以下)侵染各培养皿。侵染后 24 小时进行死亡率的确

定。

(IX) 棉叶瘿螨 (*Trialeturodes vaporariorum*) (Tv)

使带有两片充分展开叶子的法国菜豆植物(*Phaseolus vulgaris*)完成棉叶瘿螨的育种繁殖,然后扰动棉叶瘿螨以保证在引入植物上再定居。在随后的 24 小时期间,棉叶瘿螨产卵并保持在 27℃和 14 小时光照期。然后小心除去全部成虫棉叶瘿螨,留下已知生长龄的卵试样。八天以后大部分卵已经孵化。再将带有新孵化若虫的叶盘从叶上切下并转移到湿滤纸上。在低倍显微镜下检查来确定每个叶盘中一龄若虫的准确数目并除去任何未孵化的卵。发现每个叶盘中平均有 70—100 个若虫。把叶盘转移到陪替氏培养皿中并用如上所述的试验溶液喷洒。六天之后确定死亡百分率。

(X) 黑尾叶蝉 (*Nephotettix cincticeps*) (Nc)

进行关于幼龄雌性成虫黑尾叶蝉的试验。

植物盆钵(各装有 5 株水稻秧苗,10—15cm 高,排列穿过盆钵中心)用如上所述的试验溶液(但初始试验浓度为 0.05%)喷洒。喷洒是在植物与盆钵成水平的两个侧面。喷洒 1 小时以后,各盆钵用细硅砂填到盆边缘,各盆钵上放置一个无底玻璃缸然后用 10 个叶蝉侵染各盆钵。各无底玻璃缸上放一张薄纸以阻拦叶蝉。下部灌溉盆钵,保持盆钵在 $27^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的温度下,使之经受白色荧光处理,处理方式是 18 小时光照再加上 6 小时黑暗状态。侵染 48 小时之后,确定死亡率。

(XI) 稻褐飞虱 (*Nilaparvata lugens*) (NI)

进行关于幼龄雌性成虫稻褐飞虱的试验。方法如同上列(X)中用于黑尾叶蝉的一样。

试验结果列于下面表 2 中。表 2 中 L 代表极低活性或者无活性,ND 代表没有数据可用。

表 2

化合物	SL FOL	SL OA	AA-2d	AA-7d	MD	AF	AP	KV	PG	TV	No	N1
1	<14	97	L	18	6	623	1900	154	10	840	3400	2500
2	L	41	10	13	4	ND	1400	48	9	9	240	ND
3	L	L	ND	L	<1	ND	550	L	L	L	22	ND
4	L	14	ND	L	L	178	41	L	L	L	370	ND
5	L	L	L	<3	L	ND	39	L	L	L	1200	5700
6	L	<17	L	<3	L	ND	160	L	L	L	ND	ND
7	L	<13	ND	L	L	ND	130	L	ND	ND	250	ND
8	L	<14	ND	L	L	ND	530	L	5	5	27	ND
9	L	L	L	ND	L	ND	420	L	9	L	600	ND
C10	L	L	L	9	1	13	55	120	17	61	550	ND
C11	L	L	L	<2	L	ND	800	ND	6	250	900	ND

接着重新进行实施例 1, C10 和 C11 的 A P 试验, 以便能在平形试验中评定, 该数值是:

实施例 1 : 1000
 " C10 : 92
 " C11 : 330