[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C07D207/452
A01N 53/04

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95107054.1

[45]授权公告日 2000 年 12 月 20 日

[11]授权公告号 CN 1059670C

[22]申请日 1995.6.16 [24]颁证日 2000.11.11

[21]申请号 95107054.1

[30]优先权

[32]1994.6.17 [33]JP [31]136051/1994

[32]1995.5.9 [33]JP [31]110415/1995

[73]专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 对马和礼 古川隆 岩崎智则
石渡多贺男 中町美香子

[56]参考文献

US3316275A		1967. 4.25 -
US3847944A	1974.11.12	C07D5/16
US3867542A	1975. 2.18	A01N9/28

审查员 冯吾战

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

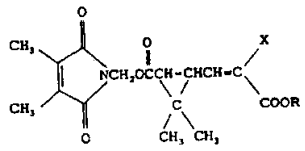
代理人 李 瑛

权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 酯类化合物,其制备方法和应用,以其作为有效成分的有害生物防治剂和防治有害生物的方法

[57]摘要

一种式(Ⅰ)所示的具有优良的防治有害生物效果的酯化合物及含有其作为有 效成分的防治剂及其制备方法,在式(Ⅰ)中 X 是卤原子,氢原子,或甲基, R 是烷基,环烷基或卤代烷基。



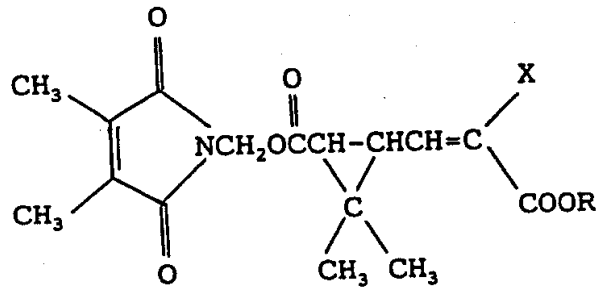
(Ⅰ)

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种式（I）所示的酯化合物



（I）

式中 X 是氢、氟、氯或溴原子，R 是 C_1－C_5 烷基，C_3－C_5 环烷基或 C_1－C_5 卤代烷基。

2. 按照权利要求 1 的酯化合物，式中 X 是氢或氟原子，R 是 C_1－C_3 烷基，环丙基或 C_1－C_3 卤代烷基。

3. 按照权利要求 1 的酯化合物，所述的化合物是（1R，顺式）－2,2－二甲基－3(E)－〔2－氟－2－（乙氧基羰基）乙烯基〕环丙烷－1－羧酸二甲基马来酰亚氨基甲基酯。

4. 按照权利要求 1 的酯化合物，所述的化合物是（1R，顺式）－2,2－二甲基－3(E)－〔2－氟－2－（环丙基氧基羰基）乙烯基〕－环丙烷－1－羧酸二甲基马来酰亚氨基甲基酯。

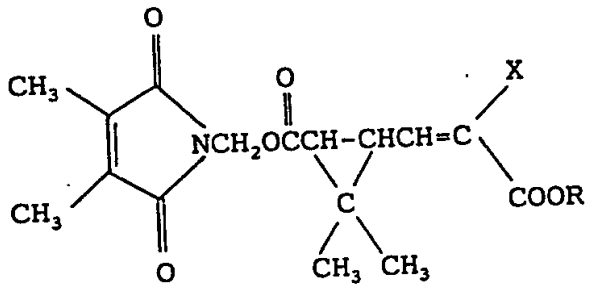
5. 按照权利要求 1 的酯化合物，所述的化合物是（1R，顺式）－2,2－二甲基－3(E)－〔2－氟－2－（2,2,2－三氟乙氧基羰基）乙烯基〕－环丙烷－1－羧酸二甲基马来酰亚氨基甲基酯。

6. 按照权利要求 1 的酯化合物，所述的化合物是（1R，顺式）－2,2－二甲基－3(Z)－〔2－（乙氧基羰基）乙烯基〕环丙烷－1－羧酸二甲基马来酰亚氨基甲基酯。

7. 按照权利要求 1 的酯化合物，所述的化合物是（1R，顺式）－2,2－二甲基－3(Z)－〔2－（1,1,1,3,3,3－六氟代异丙氧基羰基）乙烯基〕环丙烷－1－羧酸二甲基马来酰亚氨基甲基酯.

8. 按照权利要求 1 的酯化合物，所述的化合物是（1R，反式）－2,2－二甲基－3(E)－〔2－（甲氧基羰基）丙烯基〕环丙烷－1－羧酸二甲基马来酰亚氨基甲基酯.

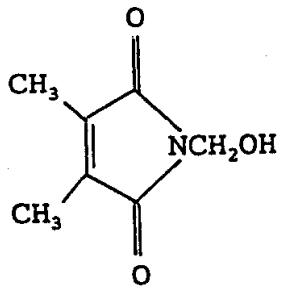
9. 一种有害生物防治剂，含有作为有效成分的式（I）所示的酯化合物和一种惰性载体



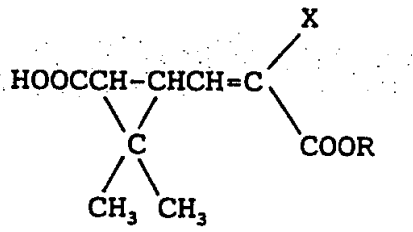
（I）

式中 X 是氢、氟、氯或溴原子，R 是 C_1－C_5 烷基，C_3－C_5 环烷基或 C_1－C_5 卤代烷基.

10. 一种制备如权利要求 1 中式（I）所示的酯化合物的方法，该方法包括使式（III）所示的醇化合物与式（II）所示的羧酸化合物在脱水剂存在下反应或与式（II）所示的羧酸化合物的酰氯在有机碱存在下反应



（III）



(II)

在式（II）中 X 和 R 如在权利要求 1 中所定义.

11. 一种防治有害生物的方法，该方法包括将有效作用量的权利要求 1 中所述的酯化合物施用于有害生物繁衍地.

12. 权利要求 1 中所述的酯化合物作为防治有害生物的有效成分的应用.

说　明　书

酯类化合物，其制备方法和应用，以其作为有效成分的有害生物防治剂和防治有害生物的方法

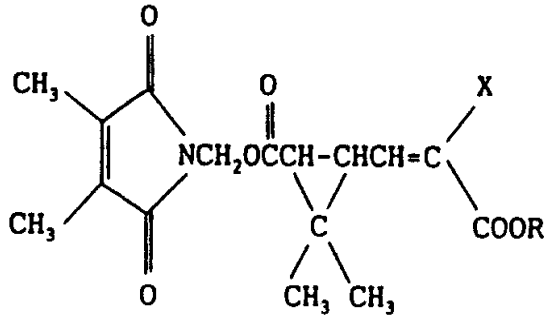
本发明涉及酯类化合物和以其作为有效成分的有害生物防治剂。

到目前为止，例如，在日本专利申请公告昭 40—23194 和日本专利申请公开平 5—186423 中记述了某些酯类化合物被用作有害生物防治剂的有效成分。

但是，这些作为有害生物防治物剂有效成分的化合物其活性等不总是令人满意的。

鉴于上面所说的情况，为了寻找一种具有优良的防治有害生物效果的化合物本发明者进行了广泛研究，结果发现下面式(I)所示的酯化合物具有优良的防治有害生物的效果。这样本发明者完成了本发明。

本发明提供了一种式(I)所示的酯化合物(下文中被称为本发明化合物)和以其作为有效成分的有害生物防治剂，

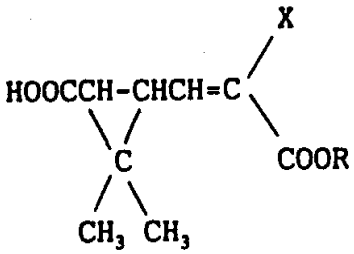


(I)

式中 X 代表卤原子、氢原子或甲基，R 代表烷基，环烷基或卤代烷基。

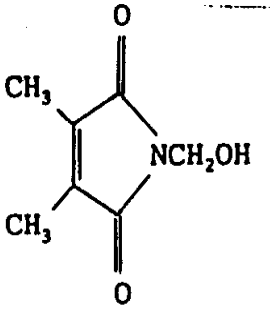
从防治有害生物效果等考虑，在式(I)中 X 优选甲基、氢、氟、氯或溴原子，其中氢和氟原子更好，在式(1)中 R 优选 C_1—C_5 烷基，C_3—C_5环烷基或 C_1—C_5 卤代烷基，其中 C_1—C_3—烷基(如乙基)，C_1—C_3—卤代烷基(如 2,2,2—三氟乙基或 1,1,1,3,3,3—六氟代异丙基)或环丙基更好。

本发明化合物可用下面的方法制备，例如：使式(II)所示的羧酸化合物或它们反应性衍生物与式(III)所示的醇反应



(II)

在式(II)中 X 和 R 的定义同上，



(III)

前者与后者的摩尔比通常为1：1—1.5。

式(II)所示的羧酸化合物的反应性衍生物优选酰氯化合物。

羧酸化合物本身与醇化合物的反应通常在有机溶剂(如二氯甲烷、四氢呋喃(*THF*)、苯或甲苯]中，在脱水剂[如二环己基碳化二亚胺(*DCC*)或*N*,*N*—二甲基氨基丙基—*N'*—乙基碳化二亚胺盐酸盐(*WSC*)]存在下进行。在这个反应中可以有某种有机碱例如吡啶、三乙胺，4—二甲基氨基吡啶或二异丙基乙胺共存。通常，反应温度为—10℃至+100℃或所用有机溶剂的沸点温度，优选从0℃至30℃。

羧酰氯与醇的反应通常在有机溶剂如二氯甲烷、四氢呋喃、苯或甲苯中，在有机碱如吡啶、三乙胺或4—二甲基氨基吡啶存在下进行。反应温度范围为—10℃至+100℃或所用有机溶剂的沸点温度，优选从0℃至30℃。反应完成后，对反应溶液进行通常的加工处理如用有机溶剂萃取，洗涤，浓缩等。这样可得到所需要的本发明化合物。如果需要，所得到的化合物可用通常的操作如层析法等作进一步的纯化处理。

本发明化合物包括由环丙烷羧酸部分产生的光学和几何异构件。本发明包括所有这些可能的光学和几何异构体。优选的立体异构体是环丙烷羧酸部分中当*X*是卤原子时与羧基连接的碳原子具有(1*R*)构型；乙烯基双键的几何异构体是顺式。当*X*是氢原子或甲基时，双键的优选几何异构体是反式。

在本发明中所用的式(II)所示的羧酸，当*X*是卤原子时可用在

日本专利申请公开昭 57—126447 和欧洲专利 0050534 中所述的方法制备。当 X 是氢原子时，式 II 所示的羧酸可用日本专利申请公开昭 56—164158 和日本专利申请公开平 1—156943 中所述的方法制备。

在本发明中所用的式(III)所示的醇是一已知化合物，在日本专利申请公开昭 41—2457 中有记载。

本发明化合物具有防治下面所列举的有害生物的活性。有害昆虫例如：

半翅目：

稻蜡蝉科如小灰稻飞虱、稻褐飞虱、白背稻虱；叶蝉科如黑尾叶蝉、电光叶蝉、二点黑尾叶蝉等；蚜科，蛛缘蝽科、缘蝽洋、盲蝽科、蝽科、网蝽科等，粉虱科，蚧总科，木虱科等。

鳞翅目：

螟蛾科如二化螟，稻纵卷叶螟，印度谷螟等，夜蛾科如波纹夜蛾，粘虫，甘芷夜蛾等；粉蝶科如菜粉蝶等；卷蛾科如卷叶蛾属种等；蛀果蛾科；潜蛾科；毒蛾科；夜蛾科；地老虎属数种如黄地老虎，小地老虎等；夜蛾属数种等；小菜蛾，谷蛾，幕衣蛾等。

双翅目；

库蚊属数种如库蚊、三带喙库蚊等，伊蚊属数种如埃及伊蚊，白蚊伊蚊等；按蚊如中华按蚊等；摇蚊科；蝇科如家蝇，厕蝇，夏厕蝇等；丽蝇科；肉蝇科；花蝇科如玉米蛆、葱蛆等；果蝇科；小果蝇科；毛蠓总科；虻科；蚋科；瘿蝇科等。

鞘翅目：

根叶甲如玉米幼牙根叶甲、瓜十一星叶甲等；金龟子总科如大

绿金龟子，红铜丽金龟等；象科如美洲稻象甲等。象甲科如玉米象等；拟步行虫科如黄粉虫，赤拟谷稻等；叶甲总科如曲条跳甲、黄守瓜等；窃蠹科；瓢虫属数种如马铃薯瓢虫等；粉蠹科；长蠹科；天牛科；毒隐翅虫。

非螂目：

德国非蠊，烟色大蠊，美洲大蠊，大褐大蠊，东方非蠊等。

缨翅目：

棕黄蓟马，黄胸蓟马等；

膜翅目：

蚁科，胡蜂科，肿腿蜂科，叶蜂科如荒菁叶蜂等。

直翅目：

蝼蛄科，蝗科等。

蚤目：

人蚤等。

虱目：

体虱、阴虱等和

异翅目：

黄胸散白蚁和家白蚁等。

有害螨类和蜱类如：

叶螨科：

棉红蜘蛛，二点叶螨，神泽叶螨，柑桔全爪螨，苹果全爪螨等。

硬蜱科

微小牛蜱等，和

粉螨科：

麦食螨科、肉食螨科、皮刺螨科等。

当本发明化合物被用作有害生物防治剂的有效成分时，它通常是与固体载体，液体载体，气体载体或饵料混合加工成下面所述的各种剂型或将其浸渍到基质材料中如蚊香环，蚊香块等，如果必要可向制剂中加入表面活性剂和其它助剂。上面提到的剂型包括油喷雾剂、乳油、可湿性粉剂、可流动剂如水基悬浮剂，水基乳剂，颗粒剂，粉剂，气雾剂，加热烟剂如蚊香环，电蚊香块，电加热的非块状剂，加热烟剂如自燃烟剂，化学反应烟剂，多孔陶瓷板形烟剂，非加热挥发剂如树脂挥发剂，纸浸挥发剂，喷雾剂，超低量剂，毒饵等。

这些剂型中通常含有作为有效成分的本发明化合物、其含量为0.001%至95%(重量)。

在剂型中所用的固体载体包括例如粘土粉或颗粒(如高岭土，硅藻土，合成水合氧化硅，皂土，*Fuba sami* 粘土，酸性粘土)，滑石，陶瓷，其它无机矿物质(如丝云母、石英、硫、活性碳、碳酸钙水合硅)和化学肥料(如硫酸铵，磷酸铵，硝酸铵，尿素，氯化铵)。液体载体包括例如水，醇(如甲醇，乙醇)，酮(如丙酮，甲乙酮)，芳香烃(如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、甲基萘)、脂肪烃(如己烷、环己烷，煤油，汽油)，酯(如乙酸乙酯，乙酸乙酯)，腈(如乙腈，异丁腈)，醚(如二异丙基醚，二噁烷)，酰胺(如*N*，*N*—二甲基甲酰胺，*N*，*N*—二甲基乙酰胺)，卤代烃(如二氯甲烷，三氯乙烷，四氯化碳)，二甲基亚砜，植物油(如豆油，棉籽油)等。气体载体即推进剂，包括例如 *flon* 气，丁烷气，*LPG*(液化石油气)，二甲醚，二氧化碳等。

表面活性剂包括例如烷基硫酸酯，烷基磺酸酯，烷基芳基磺酸酯，烷基芳基醚和它们的聚氧乙烯化合物，聚乙二醇醚，多元醇酯，

糖醇衍生物等。

剂型的助剂如固定剂、分散剂等包括如酪蛋白，明胶，多糖(如淀粉，阿拉伯胶，纤维素衍生物，藻酸)，木质素衍生物，皂土，糖化物，合成水溶性聚合物(如聚乙烯醇，聚乙烯吡咯烷酮，聚丙烯酸)等。稳定剂包括如 *PAP*(异丙基酸磷酸酯)，*BHT*(2,6—二叔丁基—4—甲酚)、*BHA* (2—叔丁基—4—甲氧基酚和 3—叔丁基—4—甲氧基酚的混合物)，植物油，矿物油，表面活性剂，脂肪酸和它们的酯等。

蚊香环的基质材料包括例如植物锯末粉(如木粉，菊花渣)与粘合剂(如 *tabu* 粉，淀粉，面筋)的混合物。

电 蚊香块的基质材料包括例如由棉绒纤维或棉绒和纸浆混合物加工成的硬的板状物。

自燃烟剂的基质材料包括例如燃烧放热剂(如硝酸盐、亚硝酸盐、胍盐，氯酸钾，硝基纤维素，乙基纤维素，木粉)，热解激发剂(如碱金属盐，碱土金属盐，重铬酸盐，铬酸盐)，供氧剂(如硝酸钾)、助燃剂(如三聚氰胺，小麦淀粉)，填充剂(如硅藻土)和粉合剂(如合成浆糊)。

化学反应烟剂的基质材料包括例如放热剂(如硫化物，多硫化物，氢硫化物和碱金属水合盐，氧化钙)、催化剂(如含碳物质，碳化铁，活性粘土)，有机泡沫剂(如偶氮二酰胺，苯磺酰基酰肼，二亚硝基五亚甲基四胺，聚苯乙烯，聚氨基甲酸乙酯)和填料(如天然纤维碎片，合成纤维碎片)。

非加热挥发剂的基质材料包括例如热塑性树脂，滤纸和日本纸。

毒饵的基质材料包括例如饵料(如谷粉，植物油，糖类，结晶纤维素)，抗氧化剂(如二丁基羟基甲苯，去甲二氢愈创木酸)，保存剂

(如脱氢乙酸),防止误食剂(如红胡椒粉),和引诱剂(如乳酪香料、洋葱香料,花生油)。

可流动剂(水基悬浮剂或乳油)的制备通常是将1—75%的本发明化合物分散在含0.5—15%分散剂,0.1—10%悬浮助剂(如保护性胶体,具触变性的化合物)和0—10%合适的助剂(如消泡剂,防腐剂,稳定剂,展开剂,渗透助剂,抗冻剂,抗细菌剂,抗霉剂)的水中。用油代替水可得到油基悬浮剂,在油中本发明化合物几乎是不溶的。保护性胶体包括例如明胶、酪蛋白、树胶、纤维素酯,聚乙烯醇等,和具触变性的化合物包括例如皂土、硅酸镁铝、黄原胶、聚丙烯酸等。

如此得到的剂型可直接使用或用水等稀释使用。他们也可以与其他杀虫剂、杀螨剂、杀线虫剂、土壤杀虫剂、杀真菌剂、除草剂、植物生长调节剂、增效剂、肥料,土壤改进剂等混用,或与这些化学品一起同时使用并不混合。

所用杀虫剂和杀螨剂的例子如下:

有机磷化合物如杀螟松〔O.O—二甲基O—(3—甲基—4—硝基苯基)—硫代磷酸酯〕,倍硫磷〔O,O—二甲基O—(3—甲基—4—甲硫基)苯基)—硫代磷酸酯〕,二嗪农〔O,O—二乙基—O—2—异丙基—6—甲基嘧啶—4—基硫代磷酸酯〕;氯蜱硫磷〔O,O—二乙基—O—3,5,6—三氯—2—吡啶基硫代磷酸酯〕,敌敌畏〔2,2—二氯乙烯基二甲基磷酸酯〕等;

氨基甲酸酯类化合物如丁苯威〔2—仲丁基苯基—甲基氨基甲酸酯〕,残杀威〔2—异丙氧基苯基N—甲基氨基甲酸酯〕等;

拟除虫菊酯类化合物如醚菊酯〔2—(4—乙氧基苯基)—2—甲基

丙基—3—苯氧基苄基醚〕，腈氰苯苯醚菊酯〔(*RS*)—2—氰基—3—苯氧基苄基(*RS*)—α—(4—氯代苯基)—3—甲丁酸酯〕，高氰戊菊酯〔(*S*)—α—氰基—3—苯氧基苄基(*S*)—2—(4—氯代苯基)—3—甲基丁酸酯〕，甲氰菊酯〔(*RS*)—α—氰基—3—苯氧基苄基 2,2,3,3—四甲基环丙羟酸酯〕，氯氰菊酯〔(*RS*)—α—氰基—3—苯氧基苄基(1*RS*—顺反式)—3—(2,2—二氯代乙烯基)—2,2—二甲基环丙烷羧酸酯〕，二氯苯醚菊酯〔3—苯氧基苄基(1*RS*—顺,反式)—3—(2,2—二氯代乙烯基)—2,2—二甲基环丙烷羧酯〕，溴氰菊酯〔(*S*)—α—氰基—3—苯氧基苄基(1*R*—顺式)—3—(2,2—二溴代乙烯基)—2,2—二甲基环丙烷羧酸酯〕，2—甲基—2—(4—溴代二氟代甲氧基苯基)丙基(3—苯氧基苄基)醚，四溴菊酯〔(1*R*—顺式)3〔(1′*RS*)(1′,2′,2′,2′—四溴代乙基)〕—2,2—二甲基环丙烷羧酸(*S*)—α—氰基—3—苯氧基苄基酯〕，*Silafluofen*〔4—乙氧基苯基{3—(4—氟—3—苯氧基苯基)—丙基}二甲基硅烷〕，酚菊酯〔3—苯氧基苯基(1*R*—顺,反式)—菊酸酯〕，苯醚氰菊酯{(*RS*)—α—氰基—3—苯氧基苄基(1*R*—顺,反式)菊酸酯〕，*d*—苄呋菊酯〔5—苄基—3—呋喃基甲基(1*R*,顺,反式)—菊酸酯〕，氟酯菊酯{(*S*)—α—氰基—3—苯氧基苄基(1*R*—顺式(Z))—(2,2—二甲基—3—{3—氧代—3—(1,1,1,3,3,3—六氟代丙氧基)丙烯基)}—环丙烷羧酸酯〕酯氟氰菊酯〔(*RS*)—α—氰基—4—氟—3—苯氧基苄基 3—(2,2—二氯代乙烯基)—2,2—二甲基环丙烷羧酸酯，氟氰氰菊酯〔(*RS*)—α—氰基—3—苯氧基苄基(1*RS*)—顺式(2)—3—(2—氯—3,3,3—三氟丙烯—1—基)—2,2—二甲基环丙烷羧酯酯〕，七氟菊酯(2,3,5,6—四氟代—4—甲基苄基(1*RS*—顺式(Z))—3—(2—氯—3,3,3—三氟代丙—1—烯基)

—2,2—二甲基环丙烷羧酸酯〕,反氯菊酯〔2,3,5,6—四氟代苯基(1R—反式)—3—(2,2—二氯化乙烯基)—2,2—二甲基—环丙烷羧酸酯〕等;和

硝基咪唑烷衍生物如咪蚜胺〔1—(6—氯—3—吡啶基甲基)—N—硝基咪唑烷—2—基亚胺)等,和苄酰基苯基脲化合物如定虫隆〔1—(3,5—二氯—4—(3—氯—5—三氟甲基吡啶—2—基氧基)苯基)—3—(2,6—二氟苄酰基)脲〕,伏虫隆〔1—(3,5—二氯—2,4—二氟代苯基)—3—(2,6—二氟代苄酰基)脲〕,氟虫脲〔1—(4—(2—氯—4—三氟甲基苯氧基)—2—氟代苯基)—3—(2,6—二氟代苄酰基)脲〕等。

当本发明化合作为有害生物防治剂的有效成分在农业上使用时,使用剂量通常为0.1—500g/10公亩。当乳油、可湿性粉剂、可流动剂等用水稀释使用时,有效成分的使用浓度为0.1—1000PPm。颗粒剂,粉剂等不需稀释即可使用。当本发明化合物作为有效成分用作家庭和公共卫生的有害生物防治剂时,乳油、可湿性粉剂、可流动剂等应用时用水稀释至0.1—10000ppm,油喷雾剂、气雾剂、薰蒸剂、烟剂、挥发剂、雾化剂、超低量剂、毒饵等可直接使用。

药剂用量和使用浓度因剂型种类,使用时间,地点和使用方法,害虫种类,危害程度等因素而异,因此他们可以不受上面所述用量范围的限制而增减用量。

本发明可用下面的制备例,剂型例和试验例作更详细的说明,但不局限于这些实施例。

制备例1:

300*mg*(1*R*,顺式)—2,2—二甲基—3(*E*)—2〔2—氟—2—(乙氧基羰基)乙烯基)—环丙烷—1—羧酸和243*mg N*—(羟甲基)二甲基马来酰亚胺溶在4*ml*干燥的二氯甲烷中、室温下向此溶液中加入275*mg N*,*N*—二甲基氨基—丙基—*N'*—乙基碳化二亚胺盐酸盐(*WSC*),200*μl*三乙胺和催化量的4—二甲基氨基吡啶。在同样温度下连续搅拌12小时后,将反应溶液倒入冷柠檬酸稀水溶液中,用二氯甲烷萃取3次。合并二氯甲烷萃取液,作饱和氯化钠水溶液洗涤,用无水硫酸镁干燥。然后减压蒸馏掉溶剂。残渣用硅胶柱层析处理〔洗脱剂,正己烷:乙酸乙酯二3:1(*V*/*V*),得到205*mg*所需要的马来酰亚氨基甲基(1R, 顺式)-2, 2-二甲基-3(E)-〔2-氟-2-(乙氧基羰基)乙烯基〕-环丙烷-1-羧酸二甲基酯〔本发明化合物(1)〕,一种无色、透明,粘稠的油状产物(产率43%)。

n_D^{20} 1.5040

$[\alpha]_D^{22}$ +3.8° (c=0.37, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (溶剂 , $CDCl_3$; 内 称 , TMS)

δ 值 (ppm): 6.37 (dd, 1H), 5.50 (S, 2H), 4.30 (q, 2H), 2.86 (br, t, 1H), 2.01 (s, 6H), 1.83 (d, 1H), 1.35 (t, 3H), 1.26 (s, 3H), 1.24 (s, 3H)

^{19}F-NMR (溶剂 , $CDCl_3$; 内 标 , CCl_3F)

δ 值 (ppm): -120.44 (d, 1F)

制备例 2

769mg(1R,顺式)—2,2—二甲基—3(E)—2〔2—氟—2—(乙氧基羰基)乙烯基〕—环丙烷—1—羧酸溶在 5ml 干燥的苯中。加入 350μl 草酰氯后,反应在加热回流下进行 1 小时。将反应溶液减压浓缩,得到相应的羧酰氯。

另外,570mg N—(羟甲基)—二甲基马来酰亚胺,400mg 吡啶和催化量的 4—二甲基氨基吡啶溶在 5ml 干燥的苯中。在冰冷却下,向此溶液中滴加上面制得的羧酰氯的苯溶液(5ml),此后,在室温下连续搅拌 14 小时。反应溶液倒入用冰冷却的柠檬酸稀水溶液中,用乙醚萃取 3 次。合并有机相,用饱和氯化钠水溶液洗涤,经无水硫酸镁干燥。减压蒸去溶剂。残渣用硅胶柱层析处理〔洗脱剂,正己烷:乙酸乙酯=3:1(V/V)〕,得到 770mg 所需要的(1R、顺式)-2,2-二甲基-3-(E)-〔2-氟-2-(乙氧基羰基)乙烯基〕环丙烷-1-羧酸二甲基马来酰亚氨基甲基酯〔本发明化合物(1)〕,一种无色、透明、粘稠的油状产物(产率 63%)。

所得化合物的物理性质在偏差范围之内测定值同在制备例 1 中所得化合物的测定结果。

制备例 3

161mg N—(羟甲基)二甲基马来酰亚胺、0.25ml 三乙胺和催化量的 4—二甲基氨基吡啶溶在 5.0ml 干燥的四氢呋喃中,将得到的溶液冷却至 0℃。向此溶液中滴加 2.0ml 含 210mg(1R,顺式)2,2—二甲基—3—(Z)—〔2—(乙氧基羰基)乙烯基〕—环丙烷—1—羧酰氯的四氢呋喃溶液,所得到的溶液在室温下搅拌 14 小时。反应溶

液倒入饱和的氯化铵水溶液中，用乙醚萃取3次。合并乙醚相，用饱和的氯化钠水溶液洗涤，经无水硫酸镁干燥。减压蒸去溶剂。残渣用硅胶柱层析处理(洗脱剂，正己烷：乙酸乙酯＝4：1(*V*/*V*)，得到269mg所需要的化合物(1R, 顺式)－2,2－二甲基－3(Z)－〔2－(乙氧基羰基)－乙烯基〕环丙烷－1－羧酸二甲基马来酰亚氨基甲基酯〔本发明化合物(4)〕(产率85%)。

n　　1.5049

^{1}H-NMR (溶剂, $CDCl_3$; 内标, TMS)

δ 值 (ppm): 6.58 (br, t, 1H), 5.89 (d, 1H), 5.52 (d, 1H), 5.47 (d, 1H), 4.17 (q, 2H), 3.65 (br, t, 1H), 2.01 (s, 6H), 1.87 (d, 1H), 1.30 (t, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.25 (s, 3H)

制备例4

在－10℃下向3*ml*干燥的四氢呋喃和951*μl*干燥的吡啶的混合溶液中滴加入172 *μl*亚硫酰氯，在－10℃下向此溶液中滴加入含500*mg*(1*R*,反式)－2,2－二甲基－3－(*E*)－〔2－(甲氧基羰基)－1－丙烯基〔－环丙烷－1－羧酸的干燥的四氢呋喃溶液2*ml*。所得到的溶液在同样温度下搅拌15分钟。然后再加入含366*mg* *N*－(羟甲基)－二甲基马来酰亚胺的干燥四氢呋喃溶液2*ml*，得到的溶液在室温下继续搅拌12小时。

反应溶液倒入用冰冷却的柠檬酸稀水溶液中，用乙醚萃取3次。

合并乙醚相、用饱和的氯化钠水溶液洗涤，再经无水硫酸镁干燥。减压蒸去溶剂。残渣经硅胶柱层析处理〔洗脱剂，正己烷：乙酸乙酯 = 3:1〕，得到 460mg 所需要的(1R, 反式) - 2, 2 - 二甲基 - 3(E) - 〔2 - (甲氧基羰基) - 1 - 丙烯基〕环丙烷 - 1 - 羧酸二甲基马来酰亚氨基甲基酯〔本发明化合物(6)〕结晶状产物（产率 56%）。

熔点：98.7%（未校正）

^{1}H - NMR（溶剂，$CDCl_3$；内标，TMS）

δ 值（ppm）：6.41（m，1H），5.53（ABq，2H），3.72（s，3H），2.20（q，1H），2.01（s，6H），1.92（br，s，3H），1.66（d，1H），1.31（s，3H），1.21（s，3H）

本发明化合物的例子与其化合物编号一起表示如下。

（1）（1R，顺式）- 2, 2 - 二甲基 - 3(E) - 〔2 - 氟 - 2 - （乙氧基羰基）乙烯基〕环丙烷 - 1 - 羧酸二甲基马来酰亚氨基甲基酯

（2）（1R，顺式）- 2, 2 - 二甲基 - 3(E) - 〔2 - 氟 - 2 - （环丙基氧基羰基）乙烯基〕 - 环丙烷 - 1 - 羧酸二甲基马来酰亚氨基甲基酯

（3）（1R，顺式）- 2, 2 - 二甲基 - 3(E) - 〔2 - 氟 - 2 - （2, 2, 2 - 三氟乙氧基羰基）乙烯基〕 - 环丙烷 - 1 - 羧酸二甲基马来酰亚氨基甲基酯

（4）（1R，顺式）- 2, 2 - 二甲基 - 3(Z) - 〔2 - （乙氧基羰基）乙烯基〕环丙烷 - 1 - 羧酸二甲基马来酰亚氨基甲基酯

（5）（1R，顺式）－2,2－二甲基－3(Z)－〔2－（1,1,1,3,3,3－六氟异丙氧基羰基）乙烯基〕环丙烷－1－羧酸二甲基马来酰亚氨基甲基酯

（6）（1R，顺式）－2,2－二甲基－3(E)－〔2－（甲氧基羰基）丙烯基〕环丙烷－1－羧酸二甲基马来酰亚氨基甲基酯

剂型例说明如下。在这些实施例中，份数以重量计，本发明化合物用上面所示的化合物编号表示。

剂型例1　　乳油

20份化合物(1)—(6)的每种化合物溶在65份二甲苯中，加入15份乳化剂 *Sorpol* 3005X（*Toho Kagaku* 股份有限公司注册商标）。将混合物充分搅拌混合，得到每种化合物20%的乳油。

剂型例2　　可湿性粉剂

向40份化合物（1）—（6）的每种化合物中加入5份 *Sorpol* 3005X（如上所述），充分搅拌后，加入32份 *Carplex* #80，细粉状合成水合氧化硅（*Shionogi Seiyaku* 股份有限公司注册商标）和23份300目硅藻土。用汁液搅拌器充分搅拌混合上面的混合物，得到每种化合物40%的可湿性粉剂

剂型例3　　颗粒剂

1.5份化合物(1)—(6)的每种化合物与98.5份 *AGSOKB LVM—MS* 24/48 的蒙脱土煅烧产品（24—48目的颗粒状载体；*OIL DRI* 股份有限公司产品）充分混合，得到每种化合物1.5%的颗粒

剂。

剂型例 4　　微胶囊剂

将 10 份化合物(1)—(6) 的每种化合物，10 份苯基二甲苯基乙烷和 0.5 份 *Sumidur L*—75，亚苄基二异氰酸酯(*Sumitomo bayer Urethane* 股份有限公司生产) 混合。将此混合物加入到 20 份 10% 的阿拉伯胶水溶液中，用均化混合器搅拌，得到平均颗粒为 20μm 的乳液。其后再加入 2 份 1,2—亚乙基二醇反应在 60℃ 的加热浴中进行 24 小时，得到微胶囊浆。

另外，将 0.2 份黄原胶和 1.0 份 *VeegumR*，硅酸镁铝(*Sanyo · Kasei* 股份有限公司生产)分散在 56.3 份离子交换水中，得到增稠剂溶液。

将上面制备的 42.5 份微胶囊浆和 57.5 份增稠剂溶液混合，得到每种化合物 10%的微胶囊剂。

剂型例 5　　可流动剂

将 10 份化合物(1)—(6)的每种化合物和 10 份苯基二甲苯基乙烷混合，加入到 20 份 10% 的聚乙二醇水溶液中，用均化混合器搅拌，得到平均颗粒为 3μm 的乳液。

另外，将 0.2 份黄原胶和 1.0 份 *Veegum R.* 硅酸镁铝(*Sanyo Kasei* 股份有限公司生产) 分散到 58.8 份离子交换水中，得到增稠剂溶液。

将上面制备的 40 份乳液和 60 份增稠剂溶液混合，得到每种化合物 10% 的可流动剂。

剂型例6　　粉剂

将5份化合物(1)—(6)的每种化合物，3份 *Carplex* #80(如上所述)，0.3份 *PAP* 和91.7份300目的滑石在汁液搅拌器中搅拌混合，得到每种化合物5%的粉剂。

剂型例7　　油溶液

将0.1份化合物(1)—(6)的每种化合物溶在5份二氯甲烷中，与94.9份除臭煤油混合，得到每种化合物0.1%的油溶液。

剂型例8　　油基气雾剂

将1份化合物(1)—(6)的每种化合物，5份二氯甲烷和34份除臭煤油混合成溶液。将该溶液加入到气雾剂容器中。容器安装上伐以后，通过该伐，在加压下充入60份推进剂(液化石油气)，得到每种化合物的油基气雾剂。

剂型例9　　水基气雾剂

将0.6份化合物(1)—(6)的每种化合物，5份二甲苯，3.4份除臭煤油和1份乳化剂，*Atoms* 300(*Atlas Chemical* 股份有限公司注册商标)混合成溶液。将此溶液和50份纯水放入气雾剂容器中。容器安装上伐以后，通过该伐，在加压下充入40份推进剂(液化石油气)，得到每种化合物的水基气雾剂。

剂型例10　　蚊香环

将0.3份化合物(1)—(6)的每种化合物溶在20*ml* 丙酮中，与99.7*g* 蚊香环载体(由 *tabn* 粉，除虫菊花渣和木粉组成，其重量比为

4：3：3）一起搅拌混合。向此混合物中加入 120ml 水后，将混合物充分揉合，制成蚊香环，干燥，得到每种化合物的蚊香环。

剂型例 11　　电蚊香块

将 0.8g 化合物(1)—(6)的每种化合物和 0.4g 胡椒基丁醚溶在丙酮中，用丙酮将溶液总体积定容至 10ml。然后将 0.5ml 此溶液均匀浸渍到 2.5Cm×1.5Cm×0.3Cm(厚度)的电蚊香块基质材料(绵绒和纸浆混合物制备成的硬板状纤维产物)中，得到每种化合物的电蚊香块。

剂型例 12　　电蚊香液

将 3 份化合物(1)—(6)的每种化合物溶在 97 份除臭煤油，并放入氯乙烯容器中。一个吸附药液的芯(用粘合剂硬化的无机粉末的烧结产物)制成其上部可用加热器加热，将此芯插入容器，得到每种化合物的电蚊香液。

剂型例 13　　加热烟剂

100mg 化合物(1)—(6)的每种化合物溶在适量的丙酮中，并将此药液浸渍到 4.0Cm×4.0Cm×1.2Cm(厚度)的多孔陶瓷板中，得到每种化合物的加热烟剂。

剂型例 14　　室温挥发剂

100μg 化合物(1)—(6)的每种化合物溶在适量的丙酮中并均匀地搅拌在每种在 2Cm×2Cm×0.3Cm(厚度)的滤纸上。用空气干

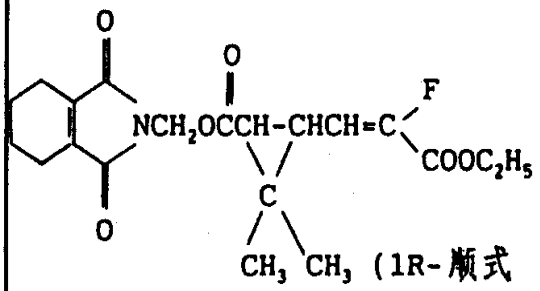
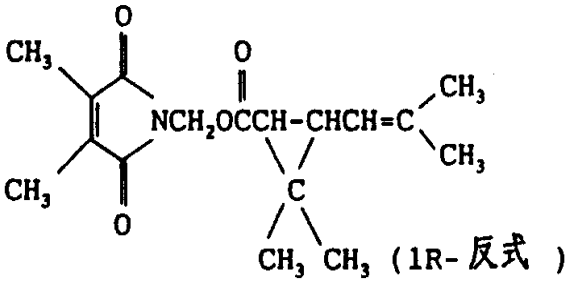
燥法除去丙酮，得到每种化合物的室温挥发剂。

剂型例 15　　杀螨纸片

将含有化合物(1)—(6)的每种化合物的丙酮溶液滴加到滤纸上，使滤纸中浸渍的药量相当于每平方米含 1g 化合物。用空气干燥法除去丙酮，得到每种化合物的杀螨纸片。

生物防治例将用于说明本发明化合物可用作为有害生物防治剂的有效成分之目的。本发明化物用前面化合物的编号表示，作为对照的化合物用表 1 中所给出的化合物代号表示。

表　1

化合物代　号	化学结构	注解
(A)		在日本专利申请公开平 5-186423 实施例 1 中记述的化合物
(B)		在日本专利申请公告昭 40-23194 中所记载的化合物的光学异构体

生物防治例 1

将 6 只烟色大螨成虫(三只雄的、三只雌的)放入到内壁表面被珍珠云母薄薄覆盖,底部由金属丝网制成的容器中。然后将容器置于 CSMA 生长室中。此后将 1.5ml 0.1% 的按剂型例 7 方法制备的每种供试化合物的油溶液由生长室顶部用喷枪直接喷雾,压力为 0.42 大气压。1 分钟后,检查击倒昆虫数。结果给在表 2 中。

表 2

化合物	击倒百分比(%)
(1)	100
(2)	100
(A)	33

生物防治例 2

将 10 只德国蜚蠊成虫(5 只雄的、5 只雌的)放入到内壁被珍珠云母薄薄覆盖,直径为 9cm 的聚乙烯杯中。杯子用 16 目的尼龙网封住,放入一内径为 10cm,高度为 37cm 的丙烯酸材料圆筒的底部。然后用 0.6ml 0.1% 的按剂型例 7 方法制备的每种供试化合物溶液从圆筒的顶部用喷枪直接喷雾,压力为 0.6 大气压。1 分钟后,检查击倒昆虫数。结果给在表 3 中。

表 3

化合物	击倒百分比(%)
(1)	100
(2)	100
(3)	100
(4)	100
(5)	100
(B)	30

生物防治例3

将10只库蚊成虫放入一边长为70cm(体积0.34m^3)的玻璃生长室中。然后用0.7ml,0.1%的接触型例7方法制备的每种供试化合物的油溶液用喷雾枪喷雾到生长室，压力0.8大气压。0.6分钟后检查蚊虫击倒数。结果给在表4中。

表 4

化合物	击倒百分比(%)
(1)	90
(6)	70
(B)	0

生物防治例4

将10只家蝇成虫(5只雄的、5只雌的)放入一边长为70cm(体积0.34m^3)的玻璃生长室中，然后用0.7ml 0.00625%的接触型例7方法制备的每种供试化合物的油溶液用喷枪喷雾到生长室中，压力为0.8大气压。3.5分钟后检查家蝇击倒数。结果给在表5中。

表 5

化合物	击倒百分比(%)
(1)	100
(2)	100
(B)	21

本发明化合物显示了优良的防治有害生物的效果。