



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 89107119.9

〔51〕 Int.Cl⁵

C07C 69 / 62

〔43〕 公开日 1990 年 10 月 3 日

〔22〕申请日 89.9.2

〔30〕优先权

〔32〕68.9.2 〔33〕DE 〔31〕P3830297.7

〔71〕申请人 先灵公司

地址 联邦德国柏林

〔72〕发明人 乌尔里希·布曼 奥特鲁德·兰马
哈特穆特·约皮恩
哈拉尔德·V·凯泽林克

〔74〕专利代理机构 中国专利代理有限公司
代理人 曹恒兴

A01N 37 / 10

说明书页数: 8

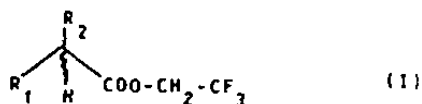
附图页数:

〔54〕发明名称 取代的苯乙酸三氟乙酯及其制备方法
和在杀虫剂上的应用

〔57〕摘要

本申请介绍了新的通式 I 的苯乙酸三氟乙酯及其制备方法, 该化合物具有杀虫活性, 因此能用作杀虫剂。

通式 I 如下:

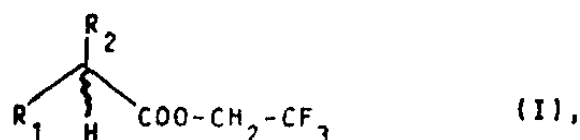


式中 R_1 和 R_2 的含义可参阅说明书。

<20>

权 利 要 求 书

1. 一种杀虫剂组合物，包括通式I 取代的苯乙酸三氟乙酯及其与农业上可接受的稀释剂或载体相混合

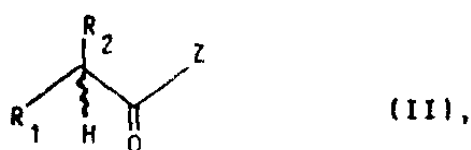


式中：

R_1 是苯基，可由相同或不同的 C_{1-4} 烷基， C_{3-6} 环烷基， C_{1-4} 烷氧基， C_{2-6} 炔氧基， C_{2-6} 链烯氧基， C_{3-6} 环烷氧基， C_{3-6} 环烷基甲氧基， C_{1-4} 烷硫基， C_{1-4} 烷基亚硫酰基， C_{1-4} 烷基磺酰基，苯氧基（每个基团均可任意由卤素取代），卤素，氰基、硝基或 R_3SO_2O- 基（其中 R_3 是 C_{1-4} 烷基， C_{2-4} 链烯基， C_{2-4} 炔基或苯基，每个基团均可任意由卤素取代）一次或多次取代，

R_2 是叔丁基或 1-甲基环丙基。

2. 制备通式I 取代的苯乙酸三氟乙酯的方法，其特征在于通式II 的苯乙酸衍生物（式中 R_1 和 R_2 的含义如上）



在 Z 为卤素或羟基时，与 2,2,2-三氟乙醇反应，

在 Z 仅为羟基时，转化为盐，并由该盐与 2,2,2-三氟乙基碘或 2,2,2-三氟乙醇反应衍生物反应，优先与甲磺酸酯或甲苯磺酸酯反应。

3. 权利要求1 的杀虫剂组合物在防治害虫上的应用。

取代的苯乙酸三氟乙酯及其制备方法和
在杀虫剂上的应用

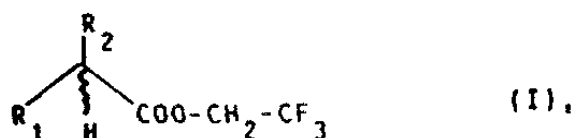
本发明涉及新的取代的苯乙酸三氟乙酯及其制备方法和在杀虫剂特别是在杀昆虫剂上的应用。

已知许多苯乙酸酯都具有杀虫性质，例见联邦德国专利DE-3230775。

然而已知化合物的缺点在于其缺乏足够的杀虫活性。

本发明的任务在于提供杀虫活性优于已知化合物的新化合物。

新近发现，通式(I)的苯乙酸三氟乙酯衍生物与已知化合物相比，具有更高的杀虫活性



式中：

R_1 是苯基，可由相同或不同的 C_{1-4} 烷基， C_{3-6} 环烷基， C_{1-4} 烷氧基， C_{2-6} 炔氧基， C_{2-6} 链烯氧基， C_{3-6} 环烷氧基， C_{3-6} 环烷基甲氧基， C_{1-4} 烷硫基， C_{1-4} 烷基亚硫酸基， C_{1-4} 烷基磺酰基，苯氧基（每个基团均可任意由卤素取代），卤素，氰基、硝基或 R_3SO_2O- 基（其中 R_3 是 C_{1-4} 烷基， C_{2-4} 链烯基， C_{2-4} 炔基或苯基，每个基团均可任意由卤素取代）一次或多次取代，

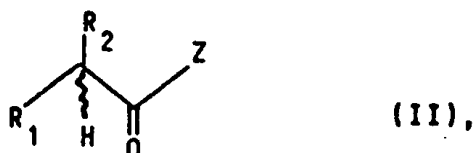
R_2 是叔丁基或1-甲基环丙基。

卤表示烷基、环烷基、烷氧基、烷硫基、链烯基、炔基、链烯氧基、炔氧基、环烷氧基、环烷基甲氧基、苯基和苯氧基中的1个或多个氢原

子由卤原子取代。

本发明包括式I 化合物的所有异构体及其混合物。

本发明通式I 苯乙酸三氟乙酯可通过通式II 的苯乙酸衍生物与2,2,2-三氟乙醇反应按已知常规方法制备。通式II 如下：



式中R₁和R₂定义同上；

Z 为卤原子或羟基。

在通式II Z 为卤原子的化合物的反应是用碳酰氯将醇乙酰化(参阅“Reaktionen und Synthesen im organischen Praktikum, L.F. Tietze - Th. Eicher, Thieme Verlag Stuttgart, 1981, S. 115)。反应通常在酸性接受体存在下进行(参阅“Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie”, Band VIII, S. 541 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952)。一般的碱性物质均适宜用作酸性接受体, 例如脂族、芳族和杂环的胺, 如三乙胺、二甲基胺、二甲基苯胺、哌啶和吡啶。反应在有无溶剂情况下都可完成。除了酸性接受体本身外, 适宜的溶剂或其混合物包括可被任意氯化的脂族烃和芳族烃, 如石油醚、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、氯苯, 醚, 如二乙醚和二(正)丁醚、甲基(叔)丁基醚、四氢呋喃和二噁烷; 酮, 如丙酮、甲基·乙基酮和甲基·异丙基酮和甲基·异丁基酮; 此外, 还有腈, 如乙腈和丙腈。

通常以化学比量使用起始原料, 但个别情况下过量使用一些起始原料颇为有利。

反应通常在0 °C 以上以足够的速度进行。由于反应多数是放热反应, 因此冷却反应容器可能有利于反应进行。

Z 为羟基的通式Ⅱ化合物与2,2,2-三氟乙醇的反应是羧酸的酯化(参阅Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band Ⅷ, S 516 ff., Georg Tieme Verlag, Stuttgart, 1952), 采用已知方法, 必要时可添加催化剂加速酯化, 如加入硫酸、卤化烃、磺酸或酸离子交换树脂, 在这种情况下, 通过共沸蒸馏除去反应物中的水或通式I的酯, 可促进酯化平衡。

此外, 本发明的通式I化合物还可根据实际采用酯的一切常规方法进行合成, 例如用由通式Ⅱ的羧酸衍生的羧酸酐, 也可用这类羧酸的盐与2,2,2-三氟乙基碘或2,2,2-三氟乙醇的其他反应衍生物(如其甲磺酸酯或甲苯磺酸酯)反应。优先采用的这类羧酸的盐是碱性金属盐, 如锂盐、钠盐或钾盐, 还有碱土金属盐或铵盐, 如钙盐或三乙铵盐。

Z 为OH的通式Ⅱ的苯乙酸, 部分为已知化合物, 它们可按已知方法制备(例见J.Org.Chem.32(9)1967, 2799 和2801; Chem.Ber, 116(1983) 3708- 3724)。

Z 为卤素的通式Ⅱ的苯乙酰氯可按专业人员已知的常规方法制取。

按上述方法制备的本发明化合物能按常规方法由反应混合物分离得到, 例如在常压或减压条件下蒸馏所用溶剂、用水沉淀或萃取。

通常采用柱层析纯化或分馏, 可获得高纯度的产物。

一般说来, 本发明化合物几乎是无色无味不溶于水的液体, 但易溶于脂族烃(如石油醚、己烷、戊烷和环己烷)、卤化烃(如三氟甲烷、二氟甲烷和四氯化碳)、芳族烃(如苯、甲苯和二甲苯)、醚(如二乙醚、四氢呋喃和二噁烷)、腈(如乙腈)、醇(如甲醇和乙醇)、酰胺(如二甲基甲酰胺)和亚砷(如二甲亚砷)。

本发明化合物的特征在于具有良好的杀虫活性, 因此包含极有价值的技术内容。根据其对各种吸吮节肢动物的活性, 本发明化合物不仅能用于栽培作物上的害虫, 而且也能防治人和家畜上的寄生虫。特别重要

的是那些对其他药物有抗药性的寄生虫，本发明化合物也显示其活性。由于本发明化合物能被植物吸收和在维管束系统中传导，所以也可将它们施于土壤中，从而到达几乎不能直接处理的植株的各个部位。

本发明化合物能防治的昆虫包括动物外寄生虫，例如有：鳞翅目，如 *Plutella xylostella*, *Spodoptera littoralis*, *Heliothis armigera* 和 *Pieris brassicae*；双翅目，如家蝇 (*Musca domestica*), *Ceratitis capitata*, *Erioischia brassicae*, *Lucilia sericata* 和 *Aedes aegypti*；同翅目，包括蚜虫科，如 *Megoura viciae* 和 *Nilaparvata lugens*；鞘翅目，如 *Phaedon cochleariae*, *Anthonomus grandis* 和玉米根虫 (*Diabrotica* spp., 如 *Diabrotica undecimpunctata*)；直翅目，如 *Blattella germanica*；蜉，如 *Boophilus microplus* 和虱目，如 *Damalinia bovis* 和 *Linognathus vituli*。

本发明化合物的使用浓度可以是0.0005~5.0%，优先使用的浓度为0.001~1%，即指100 ml配制剂中含有的重量(克)活性物质。

本发明化合物可以单独使用，也可互相混合或与其他杀虫活性物质混合使用。必要时可根据所需目的，加入其他植物保护剂或虫害防治剂，如杀昆虫剂、杀疥虫剂或杀菌剂。

作用强度和作用速度的提高可以加入提高作用的佐剂，如有机溶剂、湿润剂或油剂。因此，这类佐剂需要时可减少活性物质的量。

适合的混合配伍物可以包括磷脂类，例如卵磷脂、氢化卵磷脂、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、溶血卵磷脂或磷脂酰甘油。

可按需要，将本发明的活性物质或其混合物与液体和/或固体载体和/或稀释剂，并任意与粘合剂、湿润剂、乳化剂和/或分散剂制备成配制剂，如粉剂、尘粉剂、粒剂、溶液、乳液或悬浮液。

适合的液体载体例如有脂族和芳香族烃，如苯、甲苯、二甲苯、环

己酮、异佛尔酮、二甲亚砷、二甲基甲酰胺、其他矿物油馏份和植物油。

适合的固体载体包括矿物土、例如白土(tonsil)、硅胶、滑石粉、高岭土、活性白土(attapulgite) 石灰石、硅酸和植物产品(如面粉)。

表面活性剂例如有木素磺酸钙、聚氧乙烯烷基苯基醚、萘磺酸及其盐、苯酚磺酸及其盐、甲醛缩合物、脂肪族醇的硫酸酯、以及取代的苯磺酸及其盐。

配制剂可由下列组分(均以重量计)制备:

A. 可湿润粉剂

活性成分	20%
膨润土	35%
木素磺酸钙	8%
N-甲基-N-油牛磺酸钠盐	2%
硅酸	35%

B. 浆料

活性成分	45%
硅酸铝钠	5%
含8 摩尔环氧乙烷的十六烷基聚乙二醇醚	15%
锭子油	2%
聚乙二醇	10%
水	23份

C. 浓缩乳剂

活性成分	20%
异佛尔酮	75%
N-甲基-N-油牛磺酸钠盐和木素磺酸钙混合物	5%

下列实施例说明本发明化合物的制备。

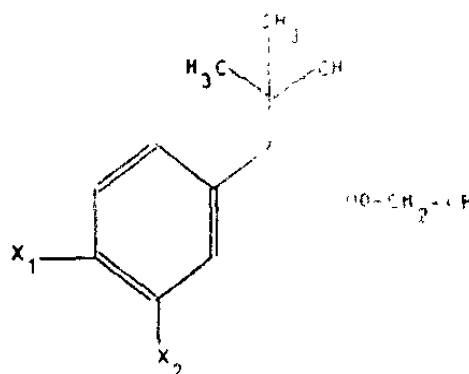
实施例1

2-(4-乙氧基-3-氟苯基)-3,3-二甲基丁酸2,2,2-三氟乙酯

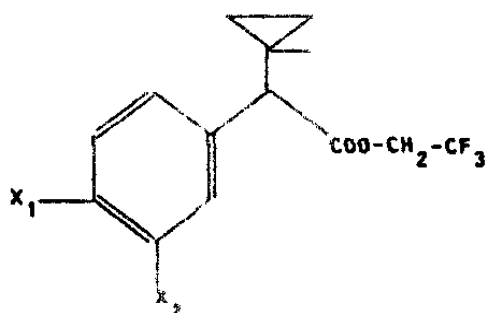
在0 °C下将3.0 g (0.011 mol) 2-(4-乙氧基-3-氟苯基)-3,3-二甲基丁酰氯滴加到1.12 g (0.0121 mol) 2,2,2-三氟乙醇和100 mg 4-二甲氨基吡啶的吡啶(15 ml) 溶液中。室温下搅拌2 小时后，薄板层析显示反应完成，将该混合物加到冰水中，显示弱酸性，用醚提取。提取液经硫酸镁干燥和减压蒸发。经硅胶层析后，得到2.80 g (-75.6% 理论值) 的浅黄色油。

$$n_D^{20} : 1.4783.$$

按类似方法制备下列化合物



实施例	X ₁	X ₂	n _D ²⁰
2	-OEt	H	1.4641
3	-Cl	H	1.4707
4	-OMe	H	1.4554
5	-OMe	H	1.4619
6	-OCF ₃	H	1.4244
7	-OCH ₃	H	1.4826
8	-OEt	H	1.4778
9	-Et	H	1.4574
10	H	H	1.4539
11	4-CF ₃	H	1.4296



实施例	X_1	X_2	n_D^{20}
12	4-OEt	H	1.4741
13	4-OEt	3-F	1.4664

应用实施例A:对玉米根虫 (*Diabrotica undecimpunctata*) 的卵/ 幼虫的活性

将本发明化合物配制成浓度为0.1%水乳液。在聚苯乙烯陪替氏培养皿中放上土壤、玉米幼苗 (每皿一株) 和大约50个玉米根虫 (*Diabrotica undecimpunctata*) 卵, 喷上这些制备剂 (4 mg/cm²)。在25℃和长日光条件下, 将封闭的培养皿放置4天。鉴定活性的标准为试验结束时卵或新生幼虫的死亡率。

实施例1,2,4 和5 的化合物, 活性达80~100%。

应用实施例B:对玉米根虫 (*Diabrotica undecimpunctata*) 卵/ 幼虫的土壤杀虫活性

将本发明化合物的配制剂制备成含有0.1%活性成分。再将5 ml该配制剂滴入置有50 cm³ 土壤和约50个玉米根虫卵以及2 颗预先浸泡过的玉米种子的300 ml干净塑料烧杯中。封闭后置于长日光和25℃下10天。鉴定10天后活性的标准是与未处理过的对照相比, 杀死幼虫的活性和处理过的出土玉米幼苗根的生长状况。

实施例1-4 化合物的杀幼虫活性达90~100%, 根的生长状况良好。

应用实施例C:对褐稻虫 (*Nilaparvata lugens* Stal) 叶片预防处理的活性

将稻苗种植在温室中，每罐约5株幼苗。至第三叶片形成时，喷上含有0.1%活性成分的水制剂，至叶片湿润。叶片干后，每罐上放置一个透明圆筒和30个褐稻虫(*Nilaparvata lugens*)成虫。在26℃温室中放置2天后，测定成虫死亡数。与未处理对照相比，采用Abbott方法计算活性。

实施例1-5 和10-13 的化合物，活性达80-100%。

应用实施例D:蚕豆(*Vicia fabae* L.)的防治处理对黑豆蚜(*Aphis fabae scop*)的活性

将蚕豆(*Vicia fabae*)幼苗种植在温室中，每罐一株，至6 cm高。用黑豆蚜(*Aphis fabae*)培养液涂在植株上，待每株植株上繁殖100 ~ 200 个蚜虫后，喷上浓度为0.1%活性成分的水制剂至湿润，置于24℃左右的温室中。2天后检查豆蚜死亡数。与未处理对照相比，采用Abbott方法计算活性。

实施例1 的化合物，活性高于80%。

应用实施例E:对丝光绿蝇(*Lucilia sericata*)的活性

将棉球(1 cm × 2 cm)放在玻璃试管(直径2 cm × 长度5 cm)内，加上1 ml等份含有不同浓度的试验化合物的丙酮溶液或悬浮液。干后用1 ml营养液浸渍处理过的材料，再用大约30个一令丝光绿蝇(*Lucilia sericata*)幼虫感染，玻璃管塞上棉球塞封闭，置于25℃下24小时。对照组死亡率< 5%，而实施例1,4,5 和13的化合物的LD₅₀低于300 ppm。

应用实施例F:对家蝇(*Musca domestica*)的活性

将含有不同浓度试验化合物的等份(0.1 ml)丙酮溶液或悬浮液加在置于培替氏培养皿(9 cm 直径)皿底的滤纸(9 cm 直径)上，盖上玻璃盖。溶剂蒸发后，处理过的滤纸面与仅用丙酮处理过的对照一起用家蝇(*Musca domestica*)成虫感染。置于22℃下24小时。记录家蝇的百分死亡率表明，对照的死亡率低于5%，而实施例1,3,4,5,7,10和13的化合物，其LD₅₀低于1000 mg/m²。