



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101370385 B

(45) 授权公告日 2011.08.17

(21) 申请号 200780002871.5

A01P 7/04 (2006.01)

(22) 申请日 2007.01.16

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 1451650 A, 2003.10.29, 全文.

013482/2006 2006.01.23 JP

US 5530022 A, 1996.01.25, 说明书第1栏第18行至第8栏第26行.

(85) PCT申请进入国家阶段日

EP 0196156 A1, 1986.10.01, 全文.

2008.07.22

(86) PCT申请的申请数据

审查员 张春艳

PCT/JP2007/050859 2007.01.16

(87) PCT申请的公布数据

W02007/083781 EN 2007.07.26

(73) 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 森达哉

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

C07C 255/31 (2006.01)

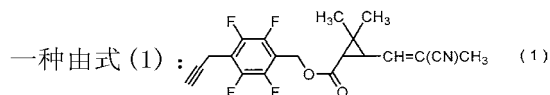
A01N 53/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

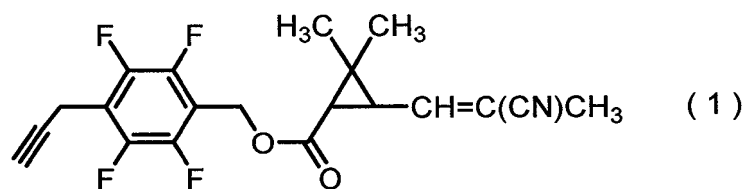
酯化合物及其用途

(57) 摘要



表示的酯化合物, 其具有优异的虫害防治活性, 并且作为用于虫害防治剂的活性成分是有用的。

1. 一种由式 (1) :



表示的酯化合物。

2. 一种虫害防治剂,所述虫害防治剂含有作为活性成分的根据权利要求 1 所述的式 (1) 的酯化合物。

3. 一种用于防治害虫的方法,所述方法包括将有效量的根据权利要求 1 所述的式 (1) 的酯化合物施用到害虫或害虫栖息的地方。

4. 根据权利要求 1 所述的式 (1) 的酯化合物作为虫害防治剂的活性成分的用途。

酯化合物及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种酯化合物及其用途。

背景技术

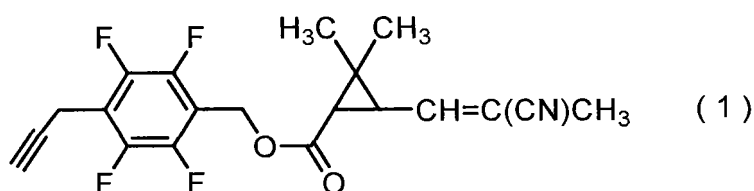
[0002] EP 0196156 A1 描述了作为杀虫剂的活性成分的某些氟代苄基酯化合物。然而，该氟代苄基酯化合物的杀虫活性不一定充分。

发明内容

[0003] 作为为了发现具有优异的虫害防治活性的化合物而进行的深入细致的研究的结果，本发明人发现由式 (1) 表示的化合物具有优异的虫害防治活性，并且完成了本发明。

[0004] 即，本发明提供了一种由式 (1) 表示的酯化合物：

[0005]



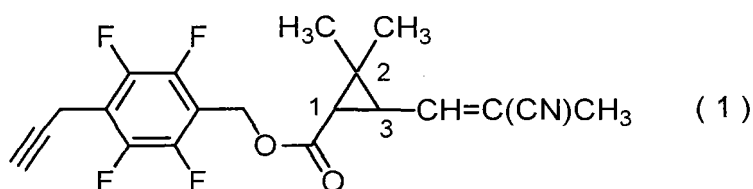
[0006] (以下，称为本化合物)，一种包含本化合物作为活性成分的虫害防治剂，以及一种通过对害虫或害虫栖息位置施用有效量的本化合物来防治害虫的方法。

[0007] 实施本发明的方式

[0008] 存在源于环丙烷环上的两个不对称碳原子，以及源于双键的本化合物的异构体。本发明包括每个活性异构体以及以它们的任意比例的异构体的活性混合物。

[0009] 本化合物的存在形式的实例包括下述那些：

[0010]



[0011] 式 (1) 的化合物，其中，环丙烷环的 1- 位的绝对构型是 R- 构型；

[0012] 式 (1) 的化合物，其中，在环丙烷环的 1- 位和 3- 位的取代基的相对构型是反式构型；

[0013] 式 (1) 的化合物，其中，在环丙烷环的 1- 位和 3- 位的取代基的相对构型是顺式构型；

[0014] 式 (1) 的化合物，其中，在环丙烷环的 3- 位的取代基的双键的相对构型是 Z- 构型；

[0015] 式 (1) 的化合物, 其中, 环丙烷环的 1- 位的绝对构型是 R- 构型, 并且在环丙烷环的 1- 位和 3- 位的取代基的相对构型是反式构型;

[0016] 式 (1) 的化合物, 其中, 环丙烷环上的 1- 位的绝对构型是 R- 构型, 并且在环丙烷环的 1- 位和 2- 位的取代基的相对构型是顺式构型;

[0017] 式 (1) 的化合物, 其中, 环丙烷环上的 1- 位的绝对构型是 R- 构型, 在环丙烷环的 1- 位和 3- 位的取代基的相对构型是反式构型, 并且在环丙烷环的 3- 位的取代基的双键的相对构型是 Z- 构型;

[0018] 式 (1) 的化合物, 其中, 环丙烷环上的 1- 位的绝对构型为 R- 构型, 在环丙烷环的 1- 位和 3- 位的取代基的相对构型是顺式构型, 并且在环丙烷环的 3- 位的取代基的双键的相对构型是 Z- 构型;

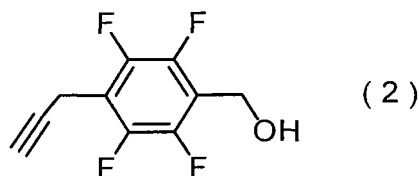
[0019] 富含异构体的式 (1) 的化合物, 其中, 环丙烷环上的 1- 位的绝对构型是 R- 构型, 并且在环丙烷环的 1- 位和 3- 位的取代基的相对构型是反式构型;

[0020] 含有 80% 或以上的异构体的式 (1) 的化合物, 其中, 在环丙烷环上的 1- 位的绝对构型是 R- 构型, 并且在环丙烷环的 1- 位和 3- 位的取代基的相对构型是反式构型; 和

[0021] 含有 90% 或以上的异构体的式 (1) 的化合物, 其中, 环丙烷环上的 1- 位的绝对构型是 R- 构型, 并且在环丙烷环的 1- 位和 3- 位的取代基的相对构型是反式构型。

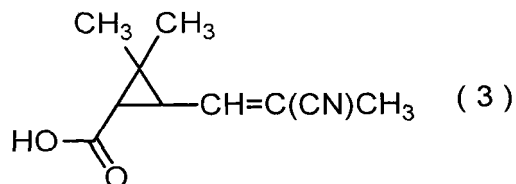
[0022] 例如, 可以通过下列生产方法制备本化合物。使由式 (2)

[0023]



[0024] 表示的醇化合物与由式 (3)

[0025]



[0026] 表示的羧酸化合物或其反应性衍生物 (例如, 酰基卤, 酸酐等) 反应的方法。

[0027] 此反应通常在缩合剂或碱的存在下, 在溶剂中进行。

[0028] 缩合剂的实例包括二环己基碳二亚胺和 1-(3- 二甲基氨基丙基)-3- 乙基碳二亚胺盐酸盐。

[0029] 碱的实例包括有机碱例如三乙胺, 吡啶, N, N- 二乙基苯胺, 4- 二甲氨基吡啶, 二异丙基乙胺等。

[0030] 溶剂的实例包括: 烃, 例如苯, 甲苯, 己烷等; 醚, 例如乙醚, 四氢呋喃等; 卤代烃, 例如二氯甲烷, 1, 2- 二氯乙烷, 氯苯等; 等。

[0031] 反应时间通常在 5 分钟至 72 小时的范围内。

[0032] 反应温度通常在 -20°C 至 100°C (假如,在所使用的溶剂的沸点低于 100°C 时,则为 -20°C 至该溶剂的沸点),优选 -5°C 至 100°C (假如,在所使用的溶剂的沸点低于 100°C 时,则为 -5°C 至该溶剂的沸点) 的范围内。

[0033] 该反应可以以式 (2) 的醇化合物对式 (3) 的羧酸化合物或其反应性衍生物的任意摩尔比进行,但是优选以 1 摩尔对 1 摩尔或大约此比例的比例进行。

[0034] 相对于 1 摩尔的式 (2) 的醇化合物,缩合剂或碱通常以在 1 摩尔至过量的量,优选 1 至 5 摩尔的范围内的任意比例使用。该缩合剂或碱根据式 (3) 的羧酸化合物或它们的反应性衍生物的具体种类而适当选择。

[0035] 在反应完成以后,本化合物可以通过进行常规后 - 处理操作得以分离,例如:过滤反应混合物,随后浓缩滤液;或将反应混合物倾倒入水中,随后用有机溶剂萃取,并且浓缩萃取液。分离的本化合物可以通过色谱法,蒸馏等进一步纯化。

[0036] 式 (2) 的醇化合物例如描述在 EP 0196156 A1 中,并且可以根据其中所述的方法制备。式 (3) 的羧酸化合物例如描述在农业生物化学 (Agr. Biol. Chem.), 34, 1119 (1970) 中,并且可以根据其中所述的方法制备。

[0037] 通过本化合物防治的害虫的实例包括节肢动物,例如昆虫,螨等。具体实例是下述那些。

[0038] 鳞翅目:

[0039] 螟蛾科 (Pyralid moths) (螟蛾科 (Pyralidae)), 例如二化螟 (rice stemborer) (二化螟 (*Chilo suppressalis*)), 稻纵卷叶野螟 (rice leafroller) (稻纵卷叶野螟 (*Cnaphalocrocis medinalis*)), 印度谷斑螟 (Indian meal moth) (印度谷斑螟 (*Plodia interpunctella*)) 等; 夜蛾科 (owlet moths) (夜蛾科 (Noctuidae)), 例如斜纹贪夜蛾 (common cutworm) (斜纹贪夜蛾 (*Spodoptera litura*)), 粘虫 (ricearmyworm) (粘虫 (*Pseudaletia separata*)), 甘蓝夜蛾 (cabbage armyworm) (甘蓝夜蛾 (*Mamestra brassicae*)) 等; 粉蝶科 (whites) (粉蝶科 (Pieridae)), 例如菜粉蝶 (common cabbageworm) (菜粉蝶 (*Pieris rapae*)) 等; 卷蛾科 (tortricidmoths) (卷蛾科 (Tortricidae)), 例如棉褐带卷蛾 (*Adoxophyes orana*) 等; 蛀果蛾科 (Carposinidae); 潜蛾科 (lyonetiid moths) (潜蛾科 (Lyonetiidae)); 毒蛾科 (tussock moths) (毒蛾科 (Lymantriidae)); 叉纹夜蛾科 (Autographa); 地老虎属的物种 (*Agrotis* spp.), 例如黄地老虎 (cutworm) (黄地老虎 (*Agrotis segetum*)), 小地老虎 (black cutworm) (小地老虎 (*Agrotis ipsilon*)) 等; 棉铃虫属的物种 (*Helicoverpa* spp.); 棉花实夜蛾属的物种 (*Heliothis* spp.); 小菜蛾 (diamondback) (小菜蛾 (*Plutella xylostella*)); 直纹稻弄蝶 (rice skipper) (直纹稻弄蝶 (*Parnara guttata*)); 袋谷蛾 (casemaking clothes moth) (袋谷蛾 (*Tineapellionella*)); 幕谷蛾 (webbing clothes moth) (幕谷蛾 (*Tineola bisselliella*)) 等;

[0040] 双翅目:

[0041] 蚊 (Mosquitos) (蚊 (Calicidae)), 例如淡色库蚊 (common mosquito) (淡色库蚊 (*Culex pipiens pallens*)), 三带喙库蚊 (*Culex tritaeniorhynchus*) 等; 伊蚊属的物种 (*Aedes* spp.), 例如埃及伊蚊 (*Aedes aegypti*), 白纹伊蚊 (*Aedes albopictus*) 等; 按蚊属 (*Anopheles*), 例如中华按蚊 (*Anopheles sinensis*) 等; 摇蚊科 (midges) (摇蚊科

(Chironomidae)) ; 蝇科 (house flies) (蝇科 (Muscidae)), 例如家蝇 (housefly) (家蝇 (Musca domestica)), 厩腐蝇 (false stablefly) (厩腐蝇 (Muscina stabulans)), 夏厕蝇 (lesser housefly) (夏厕蝇 (Fannia canicularis)) 等 ; 丽蝇科 (Calliphoridae) ; 麻蝇科 (Calliphoridae) ; 花蝇科 (anthomyiidflies) (花蝇科 (Anthomyiidae)), 例如灰地种蝇 (seedcorn maggot) (灰地种蝇 (Hylemya platura)), 葱地种蝇 (onion maggot) (葱地种蝇 (Delia antiqua)) 等 ; 实蝇科 (fruit flies) (实蝇科 (Tephritidae)) ; 果蝇科 (small fruit flies) (果蝇科 (Drosophilidae)) ; 毛蠓科 (moth flies) (毛蠓科 (Psychodidae)) ; 蚤蝇科 (Phoridae) ; 蚋科 (black flies) (蚋科 (Simuliidae.)) ; 虻科 (Tabanidae) ; 螫蝇科 (stable flies) (螫蝇科 (Stomoxysidae)) ; 蠓科 (Ceratopogonidae) ; 等 ;

[0042] 蜚蠊目 :

[0043] 德国小蠊 (German cockroach) (德国小蠊 (Blattella germanica)), 黑胸大蠊 (smokybrown cockroach) (黑胸大蠊 (Periplaneta fuliginosa)), 美洲大蠊 (American cockroach) (美洲大蠊 (Periplaneta americana)), 褐斑大蠊 (browncockroach) (褐斑大蠊 (Periplaneta brunnea)), 东方蜚蠊 (orientalcockroach) (东方蜚蠊 (Blatta orientalis)) 等 ;

[0044] 膜翅目 :

[0045] 蚁 科 (Ants) (蚁 科 (Formicidae)) ; 胡 蜂 科 (hornets, yellow jackets and potterwasps) (胡 蜂 科 (Vespidae)) ; 肿腿蜂科 (bethylid wasps) ; 叶蜂科 (sawflies) (叶蜂科 (Tenthredinidae)), 例如日本玫瑰菜叶蜂 (cabbage sawfly) (日本玫瑰菜叶蜂 (Athalia rosae japonensis)) ; 等 ;

[0046] 蚤目 (Aphaniptera) :

[0047] 犬栉首蚤 (Ctenocephalides canis), 猫栉首蚤 (Ctenocephalides felis), 人蚤 (Pulex irritans) 等 ;

[0048] 虱目 :

[0049] 头虱 (Pediculus humanus), 阴虱 (Phthirus pubis), 人体虱 (Pediculus humanus), 人体虱 (Pediculus humanus corporis) 等 ;

[0050] 等翅目 :

[0051] 黄胸散白蚁 (Peticulitermes speratus), 台湾乳白蚁 (Coptotermes formosanus) 等 ;

[0052] 半翅目 :

[0053] 飞 虱 科 (Planthoppers) (飞 虱 科 (Delphacidae)), 例如灰飞虱 (small brownplanthopper) (灰 飞 虱 (Laodelphax striatellus)), 褐 飞 虱 (brown riceplanthopper) (褐 飞 虱 (Nilaparvata lugens)), 白 背 飞 虱 (white-backed riceplanthopper) (白背飞虱 (Sogatella furcifera)) 等 ; 角顶叶蝉科 (leafhoppers) (角顶叶蝉科 (Deltocephalidae)), 例如黑尾叶蝉 (green rice leafhopper) (黑尾叶蝉 (Nephotettix cincticeps)), 二点黑尾叶蝉 (green rice leafhopper) (二点黑尾叶蝉 (Nephotettix virescens)) 等 ; 蚜科 (aphids) (蚜科 (Aphididae)) ; 蝽科 (stinkbugs) (蝽科 (Pentatomidae)) ; 粉虱科 (whiteflies) (粉虱科 (Aleyrodidae)) ; 蛎科 (scales) (蛎科 (Coccidae)) ; 网蝽科 (lace bugs) (网蝽科 (Tingidae)) ; 木虱科 (psyllids) (木虱科

(Psyllidae)) 等;

[0054] 鞘翅目:

[0055] 叶甲属 (Corn rootworm) (叶甲属的物种 (*Diabrotica* spp.)), 例如黑皮蠹 (*Attagenus japonicus*), 小圆皮蠹 (*Anthrenus verbasci*), 玉米根萤叶甲 (western corn rootworm) (玉米根萤叶甲 (*Diabrotica virgifera*)), 黄瓜十一星叶甲 (southern corn rootworm) (黄瓜十一星叶甲 (*Diabrotica undecimpunctatahowardi*)) 等; 金龟科 (scarabs) (金龟科 (*Scarabaeidae*)), 例如古铜异丽金龟 (cupreous chafer) (古铜异丽金龟 (*Anomala cuprea*)), 多色异丽金龟 (soybean beetle) (多色异丽金龟 (*Anomala rufocuprea*)) 等; 象虫科 (weevils) (象虫科 (*Curculionidae*)), 例如玉米象 (maize weevil) (玉米象 (*Sitophilus zeamais*)), 稻水象 (rice water weevil) (稻水象 (*Lissorhoptrus oryzophilus*)), 棉铃象 (cottonseed weevil) (棉铃象 (*Anthonomus grandis grandis*)), 绿豆象 (adzuki bean weevil) (绿豆象 (*Callosobruchus chienensis*)) 等; 拟步甲科 (darkling beetles) (拟步甲科 (*Tenebrionidae*)), 例如黄粉甲 (yellow mealworm) (黄粉甲 (*Tenebrio molitor*)), 赤拟谷盗 (red flour beetle) (赤拟谷盗 (*Tribolium castaneum*)) 等; 叶甲科 (leaf beetles) (叶甲科 (*Chrysomelidae*)), 例如水稻负泥虫 (rice leaf beetle) (水稻负泥虫 (*Oulema oryzae*)), 黄曲条菜跳甲 (striped flea beetle) (黄曲条菜跳甲 (*Phyllotreta striolata*)), 黄守瓜 (cucurbit leaf beetle) (黄守瓜 (*Aulacophora femoralis*)) 等; 窃蠹科 (drugstore beetles) (窃蠹科 (*Anobiidae*)); 铃夜蛾属的物种 (*Epilachna* spp.), 例如茄二十八星瓢虫 (twenty-eight-spotted ladybird) (茄二十八星瓢虫 (*Epilachna vigintioctopunctata*)) 等; 粉蠹科 (powder post beetles) (粉蠹科 (*Lyctidae*)); 长蠹科 (false powder post beetles) (长蠹科 (*Bostrychidae*)); 天牛科 (longhorn beetles) (天牛科 (*Cerambycidae*)); 毒隐翅虫科 (rove beetle) (毒隐翅虫科 (*Paederus fuscipes*)); 等;

[0056] 缨翅目:

[0057] 棕榈蓟马 (*Thrips palmi*), 西花蓟马 (*Frankliniella occidentalis*), 黄胸蓟马 (flower thrips) (黄胸蓟马 (*Thrips hawaiiensis*)) 等;

[0058] 直翅目:

[0059] 蝼蛄科 (Mole crickets) (蝼蛄科 (*Gryllotalpidae*)), 剑角蝗科 (grasshoppers) (剑角蝗科 (*Acrididae*)) 等;

[0060] 蜱螨目 (Acarina):

[0061] 表皮螨科 (House dust mites) (表皮螨科 (*Epidermoptidae*)), 例如粉尘螨, *Dermatophagoides pteronyssinus* 等; 粉螨科 (acarid mites) (粉螨科 (*Acaridae*)), 例如腐食酪螨 (mold mite) (腐食酪螨 (*Tyrophagus putrescentiae*)), 椭圆嗜粉螨 (brown legged grain mite) (椭圆嗜粉螨 (*Aleuroglyphus ovatus*)) 等; 食甜螨科, 例如隐秘食甜螨, 家食甜螨, 粉尘螨 (groceries mite) (粉尘螨 (*Glycyphagus destructor*)) 等; 肉食螨科 (cheyletid mites) (肉食螨科 (*Cheyletidae*)), 例如马六甲肉食螨, 强壮肉食螨等; 跗线螨科; 嗜草螨科; 单缝甲螨科; 叶螨科 (spider mites) (叶螨科 (*Tetranychidae*)), 例如二斑叶螨 (two-spotted spider mite) (二斑叶螨 (*Tetranychus urticae*)), 神泽氏叶螨 (Kanzawa spider mite) (神泽氏叶螨 (*Tetranychus kanzawai*)), 柑橘全爪螨 (citrus red

mite)(柑橘全爪螨 (*Panonychus citri*)), 苹果全爪螨 (European red mite)(苹果全爪螨 (*Panonychus ulmi*)) 等 ; 和硬蜱科 (hard ticks)(硬蜱科 (*Ixodidae*)), 例如长角血蜱等。

[0062] 本发明的虫害防治剂可以是本化合物本身, 或通常可以是本化合物的剂型。

[0063] 剂型的实例包括油溶液, 可乳化的浓缩物, 可润湿的粉末, 可流动的剂型 (例如水性悬浮液和水性乳剂), 粉剂, 颗粒剂, 气雾剂, 通过加热的挥发性剂型 (例如, 蚊香盘 (mosquito-coil), 用于电加热的蚊香片 (mosquito-mat), 以及用于加热的具有吸收芯的挥发性剂型), 加热熏剂 (例如, 自-燃型熏剂, 化学反应型熏剂和多孔陶瓷板熏剂), 非-加热的挥发性剂型 (例如, 树脂挥发性剂型和浸渍纸挥发性剂型), 发烟剂型 (例如雾化), ULV 剂型和有毒饵料。

[0064] 该剂型可以例如通过下列方法制备 :

[0065] (1) 将本化合物与液态和 / 或气态载体混合, 并且任选加入表面活性剂和其它的用于剂型的助剂 ;

[0066] (2) 将本化合物与粉末固态载体混合, 并且任选加入表面活性剂和其它的用于剂型的助剂 ; 和

[0067] (3) 用本化合物浸渍成型的固态载体 ; 或将本化合物与粉末固态载体混合, 并且任选加入表面活性剂和其它的用于剂型的助剂, 并且使得到的混合成型。

[0068] 本化合物的含量取决于剂型的具体类型, 但是通常地, 这些剂型可以包含按重量计 0.001 至 95% 的本化合物。

[0069] 用于剂型的载体的实例包括 : 固态载体, 例如粘土 (例如高岭土, 硅藻土, 合成水合二氧化硅, 膨润土, Fubasami 粘土和酸性粘土), 滑石等, 陶瓷, 其它的无机矿物 (例如, 丝云母, 石英, 硫, 活性炭, 碳酸钙, 水合二氧化硅和蒙脱石) 以及化学肥料 (例如, 硫酸铵, 磷酸铵, 硝酸铵, 脲和氯化铵); 液态载体, 例如水, 醇 (例如, 甲醇和乙醇), 酮 (例如, 丙酮和甲基乙基酮), 芳族烃 (例如, 苯, 甲苯, 二甲苯, 乙苯, 甲基萘和苯基二甲苯基乙烷), 脂族烃 (例如, 己烷, 环己烷, 煤油和瓦斯油), 酯 (例如, 乙酸乙酯和乙酸丁酯), 腈 (例如, 乙腈和异丁腈), 醚 (例如, 二异丙醚和二噁烷), 酰胺 (例如, N, N- 二甲基甲酰胺和 N, N- 二甲基乙酰胺), 卤代烃 (二氯甲烷, 三氯乙烷和四氯化碳), 二甲亚砷和植物油 (例如, 豆油和棉籽油); 以及气态载体, 例如含氯氟烃气体 (chlorofluorocarbon gas), 丁烷气体, LPG (液化石油气), 二甲醚以及二氧化碳气体。

[0070] 表面活性剂的实例包括 : 烷基硫酸酯, 烷基磺酸盐, 烷基芳基磺酸盐, 烷基芳基醚, 聚氧乙烯化烷基芳基醚, 聚乙二醇醚, 多元醇酯以及糖醇衍生物。

[0071] 其它的用于剂型的助剂的实例包括 : 粘着剂, 分散剂和稳定剂, 典型地, 为酪蛋白, 明胶, 多糖 (例如, 淀粉, 阿拉伯树胶, 纤维素衍生物和藻酸), 木素衍生物, 膨润土, 合成水溶性聚合物 (例如, 聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮), 聚丙烯酸, BHT (2, 6- 二- 叔- 丁基-4- 甲基苯酚) 和 BHA (2- 叔- 丁基-4- 甲氧基苯酚和 3- 叔- 丁基-4- 甲氧基苯酚的混合物)。

[0072] 用于蚊香盘的固态载体的实例包括, 粗植物粉末例如木屑和除虫菊渣 (*Pyrethrum marc*) 与粘合剂例如 Tabu 粉 (红楠的粉末), 淀粉或谷蛋白的混合物。

[0073] 用于电加热用蚊香片的成型固态载体的实例包括棉绒的压实原纤的片状体以及纸浆和棉绒的混合物的片状体。

[0074] 用于自-燃型熏剂的固态载体的实例包括 : 放热燃烧剂, 例如硝酸盐, 亚硝酸盐,

胍盐, 氯酸钾, 硝化纤维素, 乙基纤维素和木屑; 热解刺激剂, 例如碱金属盐, 碱土金属盐, 重铬酸盐和铬酸盐; 氧源, 例如硝酸钾; 燃烧助剂, 例如黑素和麦淀粉; 增容剂, 例如硅藻土; 以及粘合剂, 例如合成胶。

[0075] 用于化学反应型熏剂的固态载体的实例包括: 放热剂, 例如碱金属硫化物, 聚硫化物, 硫化氢 (hydrogensulfides) 和氧化钙; 催化剂, 例如含碳物质, 一碳化三铁和活性粘土; 有机起泡剂, 例如偶氮二甲酰胺, 苯磺酰肼, 二亚硝基五亚甲基四胺, 聚苯乙烯和聚氨酯; 以及填料, 例如天然和合成纤维。

[0076] 用于非-加热挥发性剂型的固态载体的实例包括热塑性树脂和纸例如滤纸和日本纸。

[0077] 用于有毒饵料的基础材料的实例包括: 饵料成分, 例如谷物粉, 植物油, 糖和结晶纤维素; 抗氧化剂, 例如二丁基羟基甲苯和去甲二氢愈创木酸; 防腐剂, 例如脱氢乙酸; 用于防止儿童和宠物不慎食用的物质, 例如辣椒粉; 害虫-引诱香料, 例如干酪香料, 洋葱香料和花生油。

[0078] 本发明的用于防治害虫的方法通常通过将含有有效量的本化合物的本发明的虫害防治剂施用到害虫或害虫栖息位置而得以进行。

[0079] 本发明的虫害防治剂的剂型例如通过下列方法施用:

[0080] (1) 将剂型本身施用到害虫或害虫栖息的地方;

[0081] (2) 将用溶剂例如水的稀释溶液形式的剂型喷雾到害虫或害虫栖息的地方; 在此情况下, 稀释溶液中的活性成分的浓度通常为 0.1 至 10000ppm, 或

[0082] (3) 在害虫栖息的地方通过加热剂型而使活性成分挥发。

[0083] 这些方法可以根据试剂的具体类型, 施用位置等适当选择。

[0084] 在任何一种方法中, 可以根据本发明的虫害防治剂的具体形式, 时间, 施用的位置和方法, 害虫的种类, 损害等而适当确定要施用的本化合物的量。

[0085] 通常, 当在平面上施用时, 该量为 1 至 10,000mg/m², 而当在空间中施用时, 该量为 0.1 至 5,000mg/m³。

[0086] 本发明的虫害防治剂可以与其它的杀虫剂, 杀线虫剂, 杀真菌剂, 除草剂, 植物生长调节剂, 驱除剂 (repellents), 增效剂, 肥料和 / 或土壤改良剂一起使用或通过混合而使用。

[0087] 杀虫剂和杀螨剂的活性成分的实例包括:

[0088] 有机磷化合物, 例如杀螟松, 倍硫磷 (fenthion), 二嗪农 (diazinon), 毒死蜱, 乙酰甲胺磷, 杀扑磷, 乙拌磷 (disulfoton), DDVP, 硫丙磷 (sulprofos), 杀螟腈, 蔬果磷, 乐果, 稻丰散, 马拉硫磷, 敌百虫, 谷硫磷, 久效磷和乙硫磷;

[0089] 氨基甲酸酯化合物, 例如 BEMC, 丙硫克百威 (benfuracarb), 残杀威 (propoxur), 丁硫克百威 (carbosulfan), 甲萘威 (carbaryl), 灭多虫 (methomyl), 乙硫苯威 (ethiofencarb), 涕灭威 (aldicarb), 草氨酯 (oxamyl) 和苯硫威 (fenothiocarb);

[0090] 拟除虫菊酯化合物, 例如醚菊酯 (etofenprox), 腈戊菊酯 (fenvalerate), 高氰戊菊酯 (esfenvalerate), 甲氰菊酯 (fenpropathrin), 氯氰菊酯 (cypermethrin), 扑灭司林 (permethrin), (RS) 氯氟氰菊酯 (cyhalothrin), 溴氰菊酯 (deltamethrin), 乙腈菊酯 (cycloprothrin), 氟胺氰菊酯 (fluvalinate), 联苯菊酯 (bifenthrin), 2-甲

基-2-(4-溴二氟甲氧基苄基)丙基(3-苯氧基苄基)醚,四溴菊酯(tralomethrin),硅炔菊酯(silafluofen),d-苯醚菊酯(d-phenothrin),苯醚氰菊酯(cyphenothrin),d-苄呋菊酯(d-resmethrin),氟酯菊酯(acrinathrin),氟氯氰菊酯(cyfluthrin),七氟菊酯(tefluthrin),四氟菊酯(transfluthrin),四甲菊酯(tetramethrin),丙烯菊酯(allethrin),d-呋呋菊酯(d-furamethrin),右旋丙炔菊酯(prallethrin),烯炔菊酯(empenthrin)和5-(2-丙炔基)糠基2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸酯;

[0091] 硝基咪唑烷衍生物;N-氰基脒衍生物,例如啉虫脒(acetamiprid);氯化烃化合物,例如硫丹, γ -BHC和1,1-双(氯苄基)-2,2,2-三氯乙醇;苯并苯脒化合物,例如定虫脒,伏虫脒和氟虫脒;苯基吡唑化合物;噁虫酮;溴螨酯;四氯二苯砒;啉菌酮;哒螨灵;唑螨酯;杀螨隆;吡螨胺;浏阳霉素(polynactins)配合物,例如杀螨素,二活菌素和三活菌素;啉螨醚;米尔螨素;阿巴克丁;伊维菌素;和印苦楝子素。

[0092] 驱除剂的实例包括:3,4-萆烷醇,N,N-二乙基-间-甲苯甲酰胺,1-甲基丙基2-(2-羟乙基)-1-哌啶羧酸酯,对-薄荷-3,8-二醇,植物精油例如海索草油,等。

[0093] 增效剂的实例包括双(2,3,3,3-四氯丙基)醚(S-421),N-(2-乙基己基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺(N-(2-ethylhexyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboximide)(MGK-264)和5-((2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)甲基)-6-丙基-1,3-苯并二氧杂环戊二烯(5-((2-(2-Butoxyethoxy)ethoxy)methyl)-6-propyl-1,3-benzodioxole)(胡椒基丁醚)。

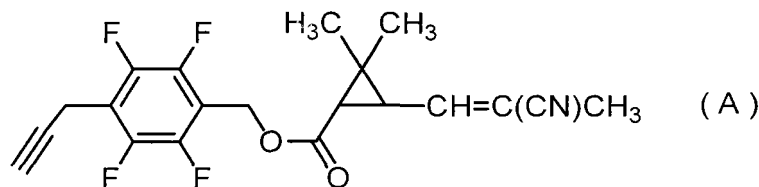
[0094] 将通过下列制备例,剂型例和试验例进一步详细说明本发明。

[0095] 首先,将描述本化合物的制备例。

[0096] 制备例

[0097] 在氮气气氛下,向7ml二氯甲烷中的0.20g的4-炔丙基-2,3,5,6-四氟苄基醇,0.17g的(1R)-反式-3-(2-氰基-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸,0.022g的4-二甲基氨基吡啶的混合物中加入0.21g的N,N-二环己基碳二亚胺,并且在室温将混合物搅拌3小时。然后,将反应混合物过滤,并且在减压下浓缩滤液。对得到的残余物进行硅胶柱色谱法,以得到0.26g的由式(A)表示的4-炔丙基-2,3,5,6-四氟苄基(1R)-反式-3-(2-氰基-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯(以下,称为本化合物(A)):

[0098]



[0099] (基于2-氰基-1-丙烯基的双键的异构体比例:Z/E=约2/1)。

[0100] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}) \delta$ (ppm): 1.21(s, 3H, Z+E形式), 1.32(s, 3H, Z+E形式), 1.72(t, 1H, Z+E形式), 1.96(s, 3H, Z+E形式), 2.06(s, 1H, Z+E形式), 2.20(m, 1/3H, E形式), 2.47(m, 2/3H, Z形式), 3.64(s, 2H, Z+E形式), 5.24(s, 2H, Z+E形式), 5.78(d, 2/3H, Z形式), 6.00(d, 1/3H, E形式)

[0101] 接着,将描述剂型例。份是按重量计的。

[0102] 剂型例 1

[0103] 向 65 份的二甲苯中的 20 份的本化合物 (A) 的溶液中加入 15 份的 Sorpol3005X (东邦化工有限公司 (Toho Chemical Industry Co., LTD.) 的注册商标), 并且通过搅拌将混合物充分混合, 以得到可乳化的浓缩物。

[0104] 剂型例 2

[0105] 向 40 份的本化合物 (A) 中加入 5 份的 Sorpol 3005X, 并且通过搅拌将混合物充分混合。向该混合物中加入 32 份的 Carplex#80 (合成水合二氧化硅, 盐野义制药株式会社 (Shionogi & Co., Ltd.) 注册商标) 和 23 份的 300- 目的硅藻土, 并且通过糖汁混合器 (juice mixer) 将得到的混合物充分混合, 以得到可润湿的粉末。

[0106] 剂型例 3

[0107] 将 1.5 份的本化合物 (A), 1 份的 Tokusil GUN (合成水合二氧化硅, 由德山公司 (Tokuyama Corp.) 生产), 2 份的 Reax 85A (木质素磺酸钠, 由 Westvaco chemicals 生产), 30 份的 Bentonite Fuji (膨润土, 由霍君公司 (Hojun Co.) 生产) 以及 65.5 份的 Shokozan A 粘土 (高岭土, 由 ShokozanKogyosho Co. 生产) 的混合物充分粉碎。向得到的混合物中加入水, 并且将该混合物捏合, 用活塞颗粒机造粒并且干燥, 以得到 1.5% 的颗粒剂。

[0108] 剂型例 4

[0109] 将 10 份的本化合物 (A), 10 份的苯基二甲苯基乙烷和 0.5 份的 SumidurL-75 (甲苯二异氰酸酯, 由苏米加拜耳聚氨脂有限公司 (Sumika BayerUrethane Co., Ltd.) 生产) 的混合物加入到 20 份的阿拉伯树胶的 10% 水溶液中, 并且用均相混合机搅拌, 以得到平均粒径为 20 μm 的乳液。向此乳液中加入 2 份的乙二醇, 并且在处于 60°C 的水浴上搅拌 24 小时, 以得到微胶囊淤浆。另一方面, 将 0.2 份的黄原酸胶和 1.0 份的 Veegum R (硅酸镁铝, 由 Sanyo 化学有限公司 (Sanyo Chemical Co., Ltd.) 生产) 分散在 56.3 份的离子-交换水中, 以得到增稠剂溶液。微囊化剂型是通过将 42.5 份的以上微胶囊淤浆与 57.5 份的增稠剂溶液混合而得到的。

[0110] 剂型例 5

[0111] 将 10 份的本化合物 (A) 和 10 份的苯基二甲苯基乙烷的混合物加入到 20 份的聚乙二醇的 10% 水溶液中, 并且用均相混合机搅拌该混合物, 以得到平均粒径为 3 μm 的乳液。另一方面, 将 0.2 份的黄原酸胶和 1.0 份的 Veegum R (硅酸镁铝, 由 Sanyo 化学有限公司 (Sanyo Chemical Co., Ltd.) 生产) 分散在 58.8 份的离子-交换水中, 以得到增稠剂溶液。通过将 40 份的以上乳液和 60 份的增稠剂溶液混合, 得到可流动的剂型。

[0112] 剂型例 6

[0113] 用糖汁混合器搅拌 5 份的本化合物 (A), 3 份的 Carplex #80 (合成水合二氧化硅的细粉, 盐野义制药株式会社 (Shionogi & Co., Ltd.) 的商标), 0.3 份的 PAP (单异丙基磷酸酯和二异丙基磷酸酯的混合物) 以及 91.7 份的 300- 目的滑石的混合物, 以得到粉剂。

[0114] 剂型例 7

[0115] 将 10 份的二氯甲烷中的 0.1 份的本化合物 (A) 的溶液与 89.9 份的脱臭煤油混合, 以得到油溶液。

[0116] 剂型例 8

[0117] 将 1 份的本化合物 (A), 5 份的二氯甲烷和 34 份的脱臭煤油的溶液装入气雾剂容器中。将阀连接到该容器, 并且在压力下, 通过该阀充入 60 份的推进剂 (液化石油气), 以得到油性气雾剂。

[0118] 剂型例 9

[0119] 将 0.6 份本化合物 (A), 5 份的二甲苯, 3.4 份的脱臭煤油和 1 份的 Atmos300 (乳化剂, Atlas 化学公司 (Atlas Chemical Co.) 的商标) 以及 50 份的水的溶液装入气雾剂容器中。将阀连接到该容器, 并且在压力下, 通过该阀充入 40 份的推进剂 (液化石油气), 以得到水性气雾剂。

[0120] 剂型例 10

[0121] 将 20ml 丙酮中的 0.3g 的本发明 (A) 与 99.7g 用于蚊香盘的基础材料 (以 4 : 3 : 3 的比例的 Tabu- 粉, 除虫菊渣和木屑的混合物) 均匀混合。向该混合物中加入 100ml 的水, 并且将得到的混合物充分捏合, 然后模制和干燥, 以得到蚊香盘。

[0122] 剂型例 11

[0123] 通过下列方法制备溶液: 将丙酮加入到 0.8g 的本化合物和 0.4g 的胡椒基丁醚中, 并且调节到 10ml。用 0.5ml 的以上溶液均匀浸渍基础材料 (纸浆和棉绒的混合物的压实原纤的片状物: 2.5cm×1.5cm, 厚度 0.3cm), 以得到用于电加热的蚊香片。

[0124] 剂型例 12

[0125] 将处于 97 份的脱臭煤油中的 3 份的本化合物 (A) 的溶液装入由聚氯乙烯制成的容器中。将由粘合剂固化的无机粉末制成的吸收芯 (absorptivewick) 插入到容器中并且然后煅烧, 其上部可以用加热器加热, 以得到吸收芯型电加热的熏蒸装置的一部分。

[0126] 剂型例 13

[0127] 用适当量的丙酮中的 100mg 的本化合物 (A) 的溶液浸渍多孔陶瓷片 (4.0cm×4.0cm, 厚度 1.2cm), 以得到用于加热的熏剂。

[0128] 剂型例 14

[0129] 将适当量丙酮中的 100 μg 本化合物 (A) 的溶液均匀涂敷在滤纸带 (2.0cm×2.0cm, 厚度 0.3mm) 上。然后, 使丙酮挥发, 以得到用于在室温使用的挥发性试剂。

[0130] 下列试验例将显示, 本化合物作为用于虫害防治剂的活性成分是有用的。

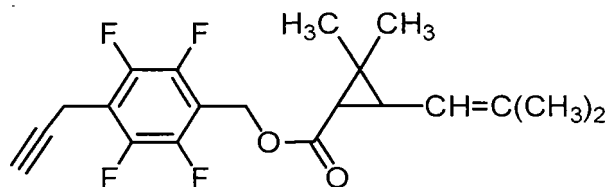
[0131] 试验例 1

[0132] 将 10 份的二氯甲烷中的 0.025 份的本化合物 (A) 的溶液与 89.975 份的脱臭煤油混合, 以得到 0.025% 的油溶液。

[0133] 将成年家蝇 (5 只雄性和 5 只雌性) 留置在立方体的室 (每侧 70cm) 中。从该室的侧面上的小窗口, 以 8.8×10^4 Pa 的压力, 用喷雾枪将以上制备的 0.7ml 本化合物 (A) 的 0.025% 的油溶液喷雾进入到室中。在喷雾后两分钟, 计数击落 (knocked-down) 的昆虫的数量 (重复两次)。

[0134] 除了用式:

[0135]



[0136] (如 EP 0196156 A1 的表 1 中的化合物 2 所述的化合物;以下,称为比较化合物 1) 表示的 4-炔丙基-2,3,5,6-四氟苄基 (1R)-反式-3-(2-甲基-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯代替本化合物 (A) 以外,进行相同的试验。

[0137] 击落比例,即,在喷雾后两分钟所击落的昆虫的数量与试验昆虫的数量的比例,如表 1 中所示。

[0138] 表 1

[0139]

试验化合物	击落比例 (%)
本化合物 (A)	100
比较化合物 1	0

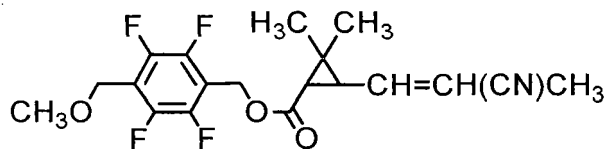
[0140] 试验例 2

[0141] 将 10 份的二氯甲烷中的 0.00625 份的本化合物 (A) 的溶液与 89.99375 份的脱臭煤油混合,以得到 0.00625% 的油溶液。

[0142] 将成年家蝇 (5 只雄性和 5 只雌性) 留置在立方体的室 (每侧 70cm) 中。从该室的侧面上的小窗口,以 $8.8 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的压力,用喷雾枪将以上制备的 0.7ml 本化合物 (A) 的 0.00625% 的油溶液喷雾进入到室中。然后,一直到喷雾以后 10 分钟,随时间计数击落的昆虫的数量 (重复两次)。从该结果计算击落 90% 的试验昆虫所需的时间 (KT_{90})。

[0143] 除了用比较化合物 1 以及式:

[0144]



[0145] (JP 2004-2363 A 中所述的化合物;以下,称为比较化合物 2) 表示的 4-甲氧基甲基-2,3,5,6-四氟苄基 (1R)-反式-3-(2-氰基-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯以外,进行相同的试验。

[0146] 结果显示于表 2 中。

[0147] 表 2

[0148]

试验化合物	KT_{90} (分钟)
本化合物 (A)	2.0

比较化合物 1	不少于 10
比较化合物 2	4.3

[0149] 工业适用性

[0150] 本化合物作为用于虫害防治剂的活性成分是有用的。