



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101638367 B

(45) 授权公告日 2011.02.02

(21) 申请号 200810021149.2

审查员 刘广南

(22) 申请日 2008.07.28

(73) 专利权人 常州康美化工有限公司

地址 213225 江苏省常州市儒林镇北街2号

(72) 发明人 杨泽华 陈虎彪 徐永晨

(74) 专利代理机构 北京国浩君伍知识产权代理

事务所(普通合伙) 11346

代理人 朱登河

(51) Int. Cl.

C07C 69/747(2006.01)

C07C 69/757(2006.01)

A01P 7/00(2006.01)

(56) 对比文件

JP 2002249464 A, 2002.09.06,

US 4370346 A, 1983.01.25,

US 4405640 A, 1983.09.20,

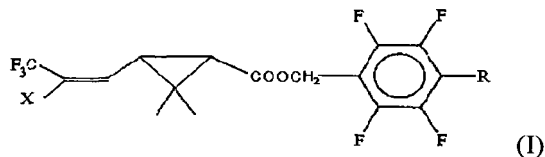
权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

由七氟菊酯衍生的拟除虫菊酯化合物

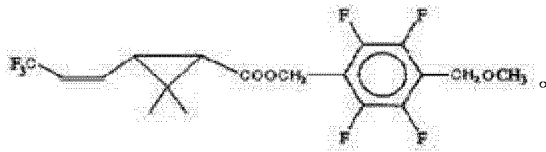
(57) 摘要

本发明涉及如下通式(I)表示的几种拟除虫菊酯化合物,具有较好的驱虫、杀虫、防虫活性,并确认可以使用。



式中R当X是-H基时,式中R可以是-H, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>基;当X是-Cl基时,式中R可以是-H, -OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>基。

1. 下式表示的拟除虫菊酯化合物



## 由七氟菊酯衍生的拟除虫菊酯化合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一些新的新的拟除虫菊酯化合物及其制备方法。

### 背景技术

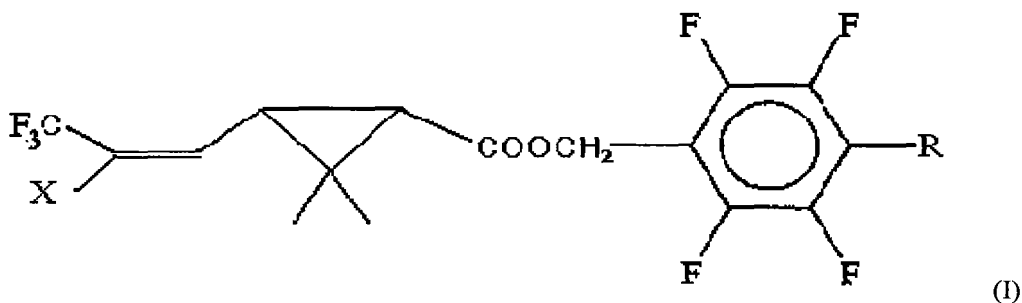
[0002] 拟除虫菊酯是一类模拟天然除虫菊素结构人工合成的杀虫剂,以其高效、低毒、易降解、环境兼容性好的特点,基本占据了家用卫生杀虫市场及部分农药市场。其中七氟菊酯是第一个用于土壤的拟除虫菊酯杀虫剂,既能对土壤害虫保持较长残效,而又不致在造成长期残留危险,但缺点是相对高毒且杀虫药效仍相对不够高,限制了其在家用卫生杀虫剂中的使用。

[0003] 申请者通过对七氟菊酯的构型、药效、蒸汽压等与近期开发的一些新的拟除虫菊酯化合物进行对比研究,合成了一些新的化合物,这些化合物初步药效试验表明具有强的杀虫作用,其致死率高、蒸汽压也有提高并在常温下可以稳定持续挥发同时毒性下降。这些化合物的发明,拓宽了拟除虫菊酯的应用,并且扩大了拟除虫菊酯家族成员。

### 发明内容

[0004] 本发明涉及如下通式 (I) 表示的几种拟除虫菊酯化合物,具有较好的驱虫、杀虫、防虫活性,并确认可以使用。

[0005]



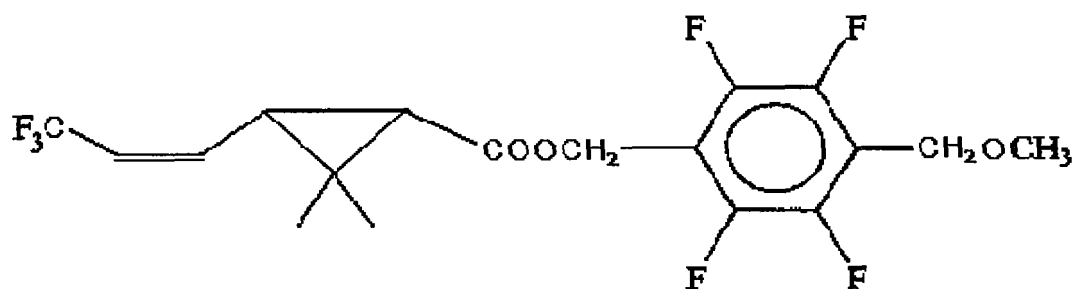
[0006] 式中 R

[0007] 当 X 是 -H 基时,式中 R 可以是 -H, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> 基;

[0008] 当 X 是 -Cl 基时,式中 R 可以是 -H, -OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> 基。

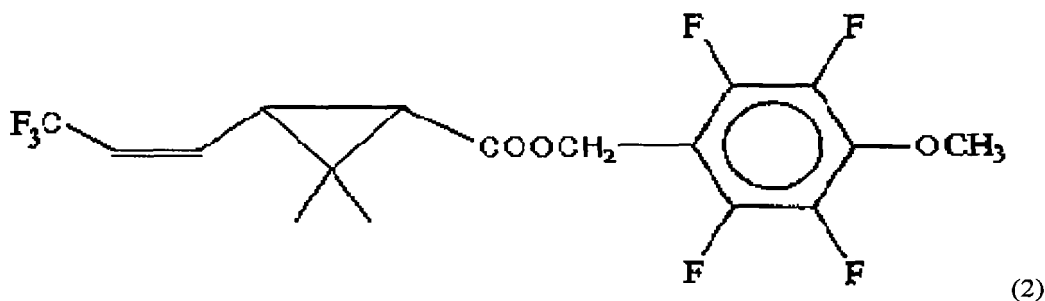
[0009] 1. 上述式 (I) 的拟除虫菊酯化合物,其特征在于该化合物化学名称为:3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸-2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苯酯,简称:偏七氟甲醚菊酯;分子式为:C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>F<sub>7</sub>O<sub>3</sub>;分子量为:414.1;结构式为:

[0010]



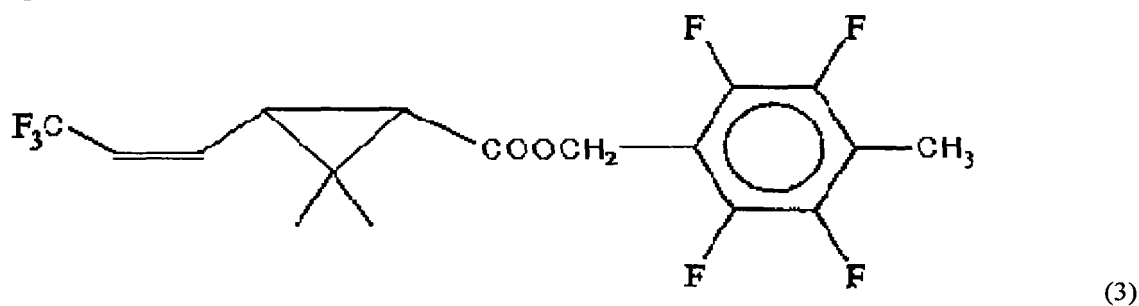
[0011] 2. 上述式 (1) 的拟除虫菊酯化合物,其特征在于该化合物化学名称为:3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸-2,3,5,6-四氟-4-甲氧基苯酯,简称:偏七氟甲氧菊酯;分子式为: $C_{17}H_{15}F_7O_3$ ;分子量为:400.1;结构式为:

[0012]



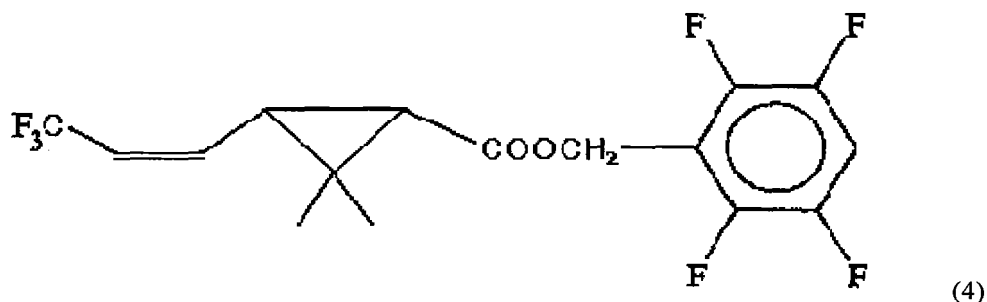
[0013] 3. 上述式 (1) 的拟除虫菊酯化合物,其特征在于该化合物化学名称为:3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸-2,3,5,6-四氟-4-甲基苯酯,简称:偏七氟菊酯;分子式为: $C_{17}H_{15}F_7O_2$ ;分子量为:384.1;结构式为:

[0014]



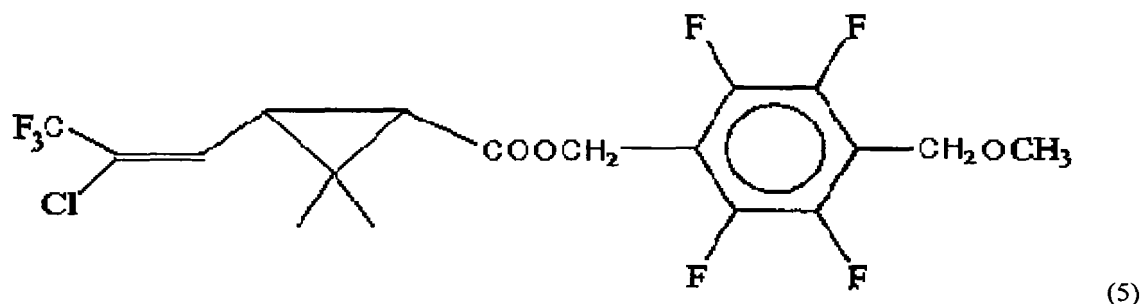
[0015] 4. 上述式 (1) 的拟除虫菊酯化合物,其特征在于该化合物化学名称为:3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸-2,3,5,6-四氟苯酯,简称:偏七氟去甲菊酯;分子式为: $C_{16}H_{13}F_7O_2$ ;分子量为:370.1;结构式为:

[0016]



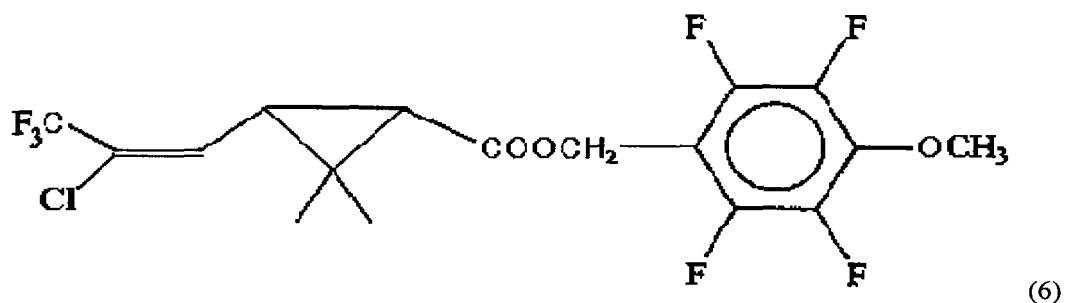
[0017] 5. 上述式 (I) 的拟除虫菊酯化合物, 其特征在于该化合物化学名称为: 3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸-2,3,5,6-四氟-4-甲氧基苯酯, 简称: 七氟甲醚菊酯; 分子式为:  $C_{18}H_{17}ClF_7O_3$ ; 分子量为: 448.6; 结构式如下:

[0018]



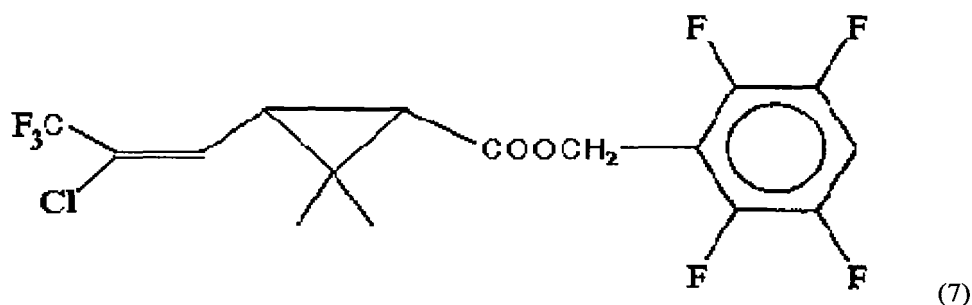
[0019] 6. 上述式 (I) 的拟除虫菊酯化合物, 其特征在于该化合物化学名称为: 3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸-2,3,5,6-四氟-4-甲氧基苯酯, 简称: 七氟甲氧菊酯; 分子式为:  $C_{17}H_{15}ClF_7O_3$  分子量为: 434.6; 结构式如下:

[0020]



[0021] 7. 上述式 (I) 的拟除虫菊酯化合物, 其特征在于该化合物化学名称为: 3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸-2,3,5,6-四氟-4-甲基苯酯, 简称: 七氟去甲菊酯; 分子式为:  $C_{16}H_{13}ClF_7O_2$ ; 分子量为: 404.6; 结构式如下:

[0022]



[0023] 8. 上述式 (I) 的拟除虫菊酯化合物, 其特征在于该化合物其制备方法为由 3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酰氯与由通式 R-OH 表示的醇 (R 是 -H, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> 基) 或 3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酰氯与由通式 R-OH 表示的醇 (R 是 -H, -OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> 基) 酯化反应合成, 酯化反应在吡啶存在下进行的。

[0024] 具体实施方式

[0025] 实施例 1 化合物 (1) 的合成

[0026] 3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酰氯 23.2g 加到滴液漏斗中,500ml 的四口反应瓶中加入甲苯 110g、吡啶 9.5g、2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄醇 22.9g,搅拌使完全溶解,在 10-15℃温度条件下滴加 3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酰氯,滴加 1hr 结束保温继续搅拌反应 0.5-1hr。加 5% 盐酸溶液进行酸洗,分去水相,油层用 5% NaHCO<sub>3</sub> 溶液碱洗,再将油层用去离子水进行两次水洗。洗涤后的油层脱去甲苯得到化合物 (1):3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸-2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄酯,重量为 41.5g,含量为 95.2%,收率为 95.4%。

[0027] 实施例 2 化合物 (2) 的合成

[0028] 3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酰氯 23.2g 加到滴液漏斗中,500ml 的四口反应瓶中加入甲苯 110g、吡啶 9.5g、2,3,5,6-四氟-4-甲氧基苄醇 21.4g,搅拌使完全溶解,在 10-15℃温度条件下滴加 3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酰氯,滴加 1hr 结束保温继续搅拌反应 0.5-1hr。加 5% 盐酸溶液进行酸洗,分去水相,油层用 5% NaHCO<sub>3</sub> 溶液碱洗,再将油层用去离子水进行两次水洗。洗涤后的油层脱去甲苯得到化合物 (1):3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸-2,3,5,6-四氟-4-甲氧基苄酯,重量为 39.9g,含量为 95.5%,收率为 95.2%。

[0029] 实施例 3 化合物 (3) 的合成

[0030] 3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酰氯 23.2g 加到滴液漏斗中,500ml 的四口反应瓶中加入甲苯 110g、吡啶 9.5g、2,3,5,6-四氟-4-甲基苄醇 19.8g,搅拌使完全溶解,在 10-15℃温度条件下滴加 3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酰氯,滴加 1hr 结束保温继续搅拌反应 0.5-1hr。加 5% 盐酸溶液进行酸洗,分去水相,油层用 5% NaHCO<sub>3</sub> 溶液碱洗,再将油层用去离子水进行两次水洗。洗涤后的油层脱去甲苯得到化合物 (1):3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸-2,3,5,6-四氟-4-甲基苄酯,重量为 38.2g,含量为 96.1%,收率为 95.6%。

[0031] 实施例 4 化合物 (4) 的合成

[0032] 3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酰氯 23.2g 加到滴液漏斗中,500ml 的四口反应瓶中加入甲苯 110g、吡啶 9.5g、2,3,5,6-四氟苄醇 18.4g,搅拌使完全溶解,在 10-15℃温度条件下滴加 3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酰氯,滴加 1hr 结束保温继续搅拌反应 0.5-1hr。加 5% 盐酸溶液进行酸洗,分去水相,油层用 5% NaHCO<sub>3</sub> 溶液碱洗,再将油层用去离子水进行两次水洗。洗涤后的油层脱去甲苯得到化合物 (1):3-(3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸-2,3,5,6-四氟苄酯,重量为 36.9g,含量为 95.9%,收率为 95.6%。

[0033] 实施例 5 化合物 (5) 的合成

[0034] 3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酰氯 26.0g 加到滴液漏斗中,500ml 的四口反应瓶中加入甲苯 110g、吡啶 9.5g、2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄醇 22.9g,搅拌使完全溶解,在 10-15℃温度条件下滴加 3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酰氯,滴加 1hr 结束保温继续搅拌反应 0.5-1hr。加 5% 盐酸溶液进行酸洗,分去水相,油层用 5% NaHCO<sub>3</sub> 溶液碱洗,再将油层用去离子水进行两次水洗。洗涤后的油层脱去甲苯得到化合物 (1):3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸-2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄酯,重量为 44.6g,含量为 96.5%,收率为 95.9%。

[0035] 实施例 6 化合物 (6) 的合成

[0036] 3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酐 26.0g 加到滴液漏斗中,500ml 的四口反应瓶中加入甲苯 110g、吡啶 9.5g、2,3,5,6-四氟-4-甲氧基苄醇 22.9g,搅拌使完全溶解,在 10-15℃ 温度条件下滴加 3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酐,滴加 1hr 结束保温继续搅拌反应 0.5-1hr。加 5% 盐酸溶液进行酸洗,分去水相,油层用 5% NaHCO<sub>3</sub> 溶液碱洗,再将油层用去离子水进行两次水洗。洗涤后的油层脱去甲苯得到化合物 (1):3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸-2,3,5,6-四氟-4-甲氧基苄酯,重量为 43.4g,含量为 96.4%,收率为 96.3%。

[0037] 实施例 7 化合物 (7) 的合成

[0038] 3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酐 26.0g 加到滴液漏斗中,500ml 的四口反应瓶中加入甲苯 110g、吡啶 9.5g、2,3,5,6-四氟苄醇 22.9g,搅拌使完全溶解,在 10-15℃ 温度条件下滴加 3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酐,滴加 1hr 结束保温继续搅拌反应 0.5-1hr。加 5% 盐酸溶液进行酸洗,分去水相,油层用 5% NaHCO<sub>3</sub> 溶液碱洗,再将油层用去离子水进行两次水洗。洗涤后的油层脱去甲苯得到化合物 (1):3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸-2,3,5,6-四氟苄酯,重量为 40.3g,含量为 96.6%,收率为 96.2%。

[0039] 具体应用实施例如下:

[0040] 实施例 8

[0041] 将化合物 (1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7) 各制成不同浓度的无水乙醇溶液,将该溶液加入气雾罐中,再冲入一定量抛射剂,做成 7 支不同浓度的气雾剂。

[0042] 效果例 1

[0043] 按 GB13917.1-92 和 GB/T17322.1-1998 中规定的方法将实施例 8 中用各化合物配制好的气雾剂样品使用剂量 1.43ml/m<sup>3</sup> 对淡色库蚊、家蝇进行直接喷雾试验,使用剂量 7.14ml/m<sup>3</sup> 对德国小蠊进行直接喷雾试验,试验重复三次并分别计算出 KT<sub>50</sub>,24hr 后观察计算死亡率,同时设空白对照,结果如下表:

[0044]

化合物	浓度(%)	KT <sub>50</sub> (min)			24hr 死亡率(%)		
		蚊	蝇	小蠊	蚊	蝇	小蠊
1	0.02	6.42	5.63	8.55	100	100	100
2	0.02	8.61	7.34	10.74	100	100	100
3	0.1	8.23	8.92	9.03	100	100	100
4	0.1	9.43	9.22	10.56	100	100	100
5	0.02	9.64	9.95	13.79	100	100	100
6	0.02	11.84	10.66	14.38	100	100	100
7	0.1	12.87	11.64	14.31	100	100	100

[0045] 由试验结果可知,化合物 (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) 对淡色库蚊、家蝇、德国小蠊直接喷雾:化合物 (1) (2) (5) (6) 对淡色库蚊、家蝇、德国小蠊致死活性均较强,击倒活性一般;化合物 (3) (4) (7) 对淡色库蚊、家蝇、德国小蠊致死活性均较强,击倒活性较差;同时,从使用浓度及效果对比中可知,化合物 (1) (2) (5) (6) 具有非常好的药效。