

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07D407/06

A01N 43/50

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95106141.0

[45]授权公告日 2000年7月26日

[11]授权公告号 CN 1054854C

[22]申请日 1995.6.2 [24]颁证日 2000.4.28

[21]申请号 95106141.0

[30]优先权

[32]1994.6.3 [33]JP [31]122179/1994

[32]1995.3.23 [33]JP [31]064120/1995

[73]专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 木下胜敏 胁田健夫 小高建次
松野裕泉 佐藤贤一 白石史郎
大沼一富 山田英一 安井直子
河原信行 海老原耕一 中屋道彦

[56]参考文献

EP192060 1986. 8.27

EP2771317 1988. 8.10

审查员 耿文军

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

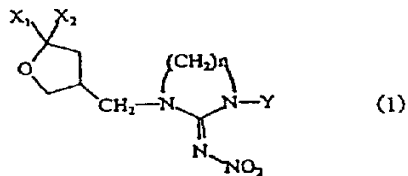
代理人 张元忠 田舍人

权利要求书 2 页 说明书 39 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 杀虫的四氢咪喃化合物

[57]摘要

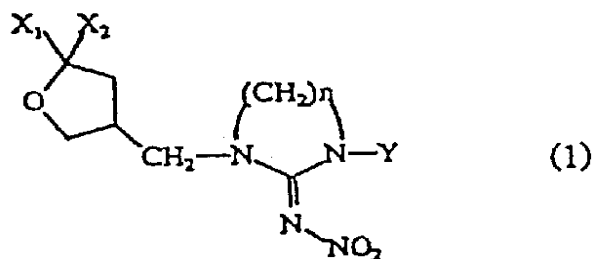
式(1)的活性染料,其中 R₁、R₂、R₃和 R₄独立地为氢或取代或未取代的 C₁-C₄烷基,B为脂肪桥渡基团,Y₁和 Y₂独立地为 卤素或羧基吡啶 盐,A₁为蒽醌、酞菁、二 噻、甲 或双偶氮染料基团 或权利要求 1 中定义的式(2a)到(2h)的基团,A₂如上述 A₁所 定义或为式(2i)到(2m)的基团,其中 A₁和 A₂的含义互不相同。这些活性染料适合于含羟基或含氮纤维材料的染色或印花。得到牢度好并且着色 率高的染色。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 由式 (1) 代表的四氢呋喃化合物:



其中 X_1 和 X_2 各为氢原子或甲基, Y 是氢原子或为被具有 1 至 4 个碳原子的低级烷基 Y' 取代的羰基, 以及 n 是 2 或 3.

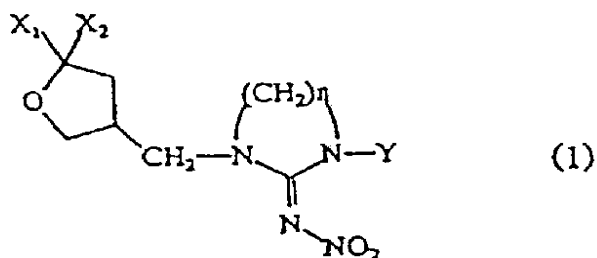
2. 按照权利要 1 的四氢呋喃化合物, 其中 X_1 和 X_2 各为氢原子或甲基, Y 是氢原子以及 n 是 2.

3. 按照权利要求 1 的四氢呋喃化合物, 其中 X_1 和 X_2 各为氢原子或甲基, Y 是氢原子或为被具有 1 至 4 个碳原子的低级烷基 Y' 取代的羰基, 以及 n 是 3.

4. 按照权利要求 3 的四氢呋喃化合物, 其中 X_1 和 X_2 各为氢原子, Y 是氢原子, 以及 n 是 3.

5. 按照权利要求 3 的四氢呋喃化合物, 其中 X_1 是氢原子, X_2 是甲基, Y 是氢原子, 以及 n 是 3.

6. 杀虫剂, 它包括式 (1) 代表的四氢呋喃化合物作有效成分:



其中 X_1 和 X_2 各为氢原子或甲基, Y 是氢原子或为被具有 1 至 4 个碳原子的低级烷基 Y' 取代的羰基, 以及 n 是 2 或 3。

7. 按照权利要求 6 的杀虫剂, 其中 X_1 和 X_2 各为氢原子或甲基, Y 是氢原子以及 n 是 2。

8. 按照权利要求 6 的杀虫剂, 其中 X_1 和 X_2 各为氢原子或甲基, Y 是氢原子或为被具有 1 至 4 个碳原子的低级烷基 Y' 取代的羰基, 以及 n 是 3。

9. 按照权利要求 8 的杀虫剂, 其中 X_1 和 X_2 各为氢原子, Y 是氢原子, 以及 n 是 3。

10. 按照权利要求 8 的杀虫剂, 其中 X_1 是氢原子, X_2 是甲基, Y 是氢原子, 以及 n 是 3。

说 明 书

杀虫的四氢呋喃化合物

本发明涉及四氢呋喃化合物和含该化合物作有效成分的新的杀虫剂。

本发明的四氢呋喃化合物在农业领域里可用作农药(尤其是杀虫剂)。

本发明的杀虫的四氢呋喃化合物可由下文所述的式(1)代表,但另一类具有相似骨架的杀虫化合物已在日本专利申请公开第183271/1986号上有述。然而所公开的化合物是硝基亚甲基化合物,它在结构上与具有硝基亚氨基的本发明的化合物不同。另一个方面,日本专利申请公开第81382/1987号公开了具有与本发明化合物相似的骨架的杀虫剂。在这份文献中提到了具有不饱和环类型的呋喃环作为部分骨架的化合物,但未描述任何具有饱和环类型的四氢呋喃环作为部分骨架的化合物,例如本发明化合物。此外,日本专利申请公开第156786/1988号报道了作为杀虫剂的中间体的具有与本发明化合物相似的骨架的化合物,但在该文献中未提到此中间体的杀虫活性。因此,在在先技术中,既未发现具有象本发明中那样的结构的化合物的描述,亦未见这些化合物作为杀虫剂的应用的描述。

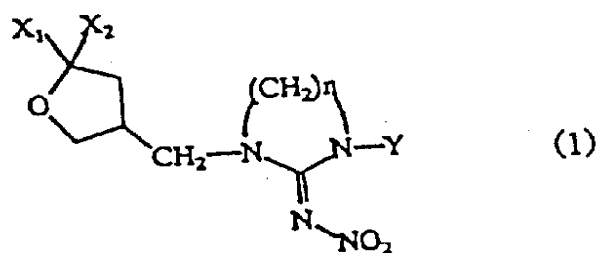
此外,上述专利文献具有这样的描述:在其分子中含有杂环基团的化合物显示出杀虫活性。但根据本发明人的研究,已经说明并不是所有杂环均能显示出杀虫活性。也就是说,在这些杀虫化合物中,具有作为农药的实用活性的化合物仅限于具有噻唑基甲基基团或吡啶基甲基基团作为部分骨架的衍生物,这个事实也在工业杂志[J. Pesticide Sci., 19, S.209 (1994)]等上做了报道。另外, imidaclop-

imid 是唯一的具有吡啶基甲基基团作部分骨架的化合物且现已实际应用。也就是说，按照在先技术，尽管已提出所有在分子中含有杂环基团的化合物均显示杀虫活性，但具有杀虫活性的杂环基团却是有限的。而且，实际可用的化合物仅限于具有吡啶基甲基基团作部分骨架的衍生物。

因此，本发明的目的是提供在分子中既无吡啶基甲基基团又无噻唑基甲基基团的新的硝基亚氨基化合物，该化合物显示出极佳的杀虫活性并具有作为农药所要求的对哺乳动物低毒性。

本发明人为解决上述问题进行了深入研究，结果发现，式(1)代表的四氢咪喃化合物尽管在分子结构中无吡啶基甲基基团，但仍具有极佳的杀虫活性，而且毒性较低，因此完成了本发明。

也就是说，本发明涉及式(1)代表的四氢咪喃化合物和含所述四氢咪喃化合物作有效成分的杀虫剂。式(1)如下：



式中 X_1 和 X_2 各自为氢原子或甲基， Y 是氢原子或被具有1-4个碳原子的低级烷基(Y')取代的羰基即酰基($-COY'$)， n 是2或3。

本发明的式(1)代表的四氢咪喃化合物是具有高杀虫活性和广杀虫谱并对哺乳动物毒性极低的极佳的化合物。而且，含有本发明的用式(1)代表的四氢咪喃化合物的农药具有极佳的性能，并可用作杀虫剂。



本发明还涉及由式(1)代表的四氢呋喃化合物, 其中 X_1 和 X_2 各为氢原子或甲基、Y 是氢原子及 n 是 2, 以及含该四氢呋喃化合物作为有效成分的杀虫剂; 由式(1)代表的四氢呋喃化合物, 其中 X_1 和 X_2 各为氢原子或甲基、Y 是氢原子或为被具有 1 至 4 个碳原子的低级烷基 (Y') 取代的羰基 ($-COY'$), 以及 n 是 3, 以及含该四氢呋喃化合物作为有效成分的杀虫剂; 由式(1)代表的四氢呋喃化合物, 其中 X_1 和 X_2 各为氢原子、Y 是氢原子及 n 是 3, 以及含该四氢呋喃化合物作为有效成分的杀虫剂; 以及由式(1)代表的四氢呋喃化合物, 其中 X_1 是氢原子、 X_2 是甲基、Y 是氢原子及 n 是 3, 以及含该四氢呋喃化合物作为有效成分的杀虫剂。

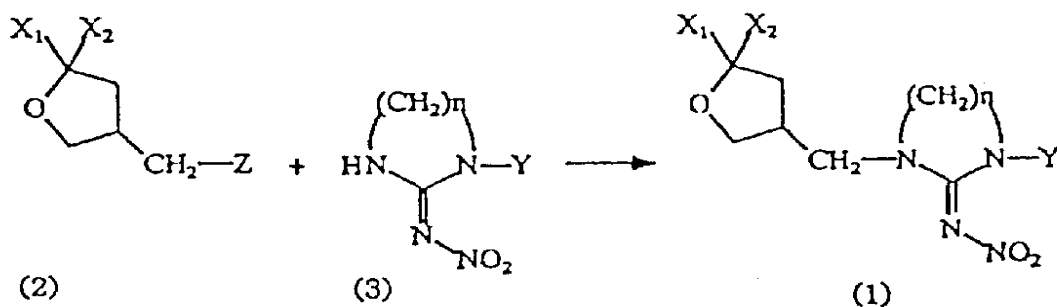
在上述式(1)中用Y代表的具有2-5个碳原子的酰基的代表性实例包括甲基羰基、乙基羰基、正丙基羰基、异丙基羰基和叔丁基羰基等, 优选甲基羰基和异丙基羰基。

式(1)化合物可以采用下述的方法A、方法B和方法C之一来制备。

方法A:

由式(1)代表的式中 X_1 、 X_2 、Y和 n 的定义同上的化合物可按下面的反应式(I)来制备:

反应式(I)



式中 X_1 、 X_2 、Y和 n 的定义同上, Z是卤原子、甲苯磺酰氧基、甲磺酰氧基或三氟甲磺酰氧基。

也就是说, 由式(1)代表的化合物可容易地通过在碱存在下将式(2)化合物与式(3)化合物反应而以高收率制得。

若有必要, 反应可在碱存在下在能使反应易于进行的溶剂中进行。

所述碱的实例包括碱金属氢氧化物例如氢氧化钠和氢氧化钾, 碱土金属氢氧化物例如氢氧化镁和氢氧化钙, 碱金属氢化物例如氢化钠和氢化钾, 碱金属醇化物例如甲醇钠和乙醇钠, 碱金属氧化物例如氧

式中 X_1 、 X_2 和 n 的定义同上， W 是氨基、甲硫基或苯邻二甲酰亚胺基团。

也就是说，式(1A)化合物可容易地通过将式(4)化合物与式(5)化合物按10:1至1:10、优选1:2至2:1摩尔比反应而以高收率制得。

若有必要，反应可以在碱或催化剂存在下在使反应易于进行的溶剂中进行。

可用在上述反应中的碱的实例包括碳酸盐例如碳酸钾和碳酸钠，磷酸盐例如磷酸三钾、磷酸三钠、磷酸氢二钾或磷酸氢二钠，和乙酸盐例如乙酸钠和乙酸钾。

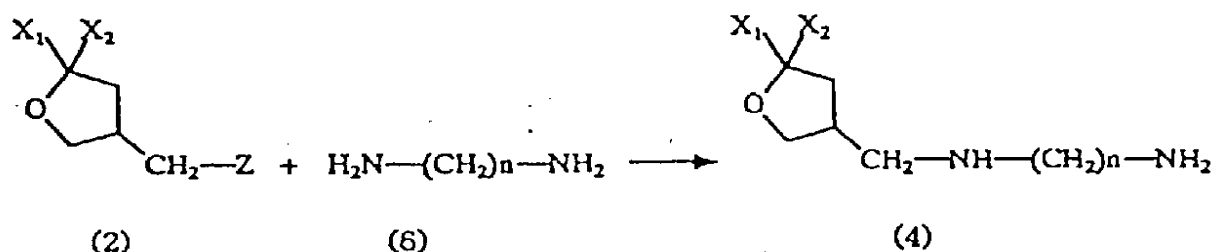
此外，催化剂的实例包括有机碱例如4-(二甲氨基)吡啶、DABCO、三乙胺和二氮杂二环十一碳烯，磺酸例如对甲苯磺酸和甲磺酸，无机酸例如硫酸、盐酸和磷酸，离子交换树脂，硅胶和沸石。

可用在该反应中的溶剂的实例包括水，醇类例如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇，芳烃例如苯、甲苯和二甲苯，脂族烃例如己烷、庚烷和石油醚，非质子传递极性溶剂例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮和1-甲基-2-吡咯烷酮，醚类例如乙醚、异丙醚、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃和二氧六环，腈类例如乙腈和丙腈，和酮类例如丙酮和二异丙基酮。

反应温度和反应时间可在宽范围内变动，但一般来讲，反应温度在-20-200℃范围内，优选0℃至150℃范围内，反应时间在0.01-50小时、优选0.1-15小时范围内。

在上述反应式(II)中由式(4)代表的化合物可按下面的反应式(IIa)来制备：

反应式(IIa)



式中 X_1 、 X_2 和 n 的定义同上， Z 是卤原子、甲苯磺酰氧基、甲磺酰氧基或三氟甲磺酰氧基。

也就是说，式(4)化合物可容易地通过使式(2)化合物与式(6)化合物以10:1至1:10、优选1:2至2:1的摩尔比反应而高收率地制得。

在反应中，作为碱，式(6)化合物的用量可以过量，或者若有必要，可以加入其它的碱，反应在无溶剂条件下或在能使反应易于进行的溶剂中进行。所述碱的实例包括碱金属氢氧化物例如氢氧化钠和氢氧化钾，碱土金属氢氧化物例如氢氧化镁和氢氧化钙，碱金属氢化物例如氢化钠和氢化钾，碱金属醇化物例如甲醇钠和乙醇钠，碱金属氧化物例如氧化钠，碳酸盐例如碳酸钾和碳酸钠，磷酸盐例如磷酸三钾、磷酸三钠、磷酸氢二钾和磷酸氢二钠，乙酸盐例如乙酸钠和乙酸钾，和有机碱例如4-(二甲氨基)吡啶、DABCO、三乙胺和二氮杂二环十一碳烯。

所述溶剂的实例包括水，醇类例如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇，芳烃例如苯、甲苯和二甲苯，脂族烃例如己烷、庚烷和石油醚，非质子传递极性溶剂例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮和1-甲基-2-吡咯烷酮，醚类例如乙醚、异

丙醚、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃和二氧六环，腈类例如乙腈和丙腈，和酮类例如丙酮和二异丙基酮。

反应温度和反应时间可在宽范围内变动，但一般来讲，反应温度在-30-200℃范围内，优选-20℃至150℃范围内，反应时间在0.01-50小时、优选0.1-15小时范围内。

上述反应式(IIa)中由式(2)代表的化合物可按上述方法制备。

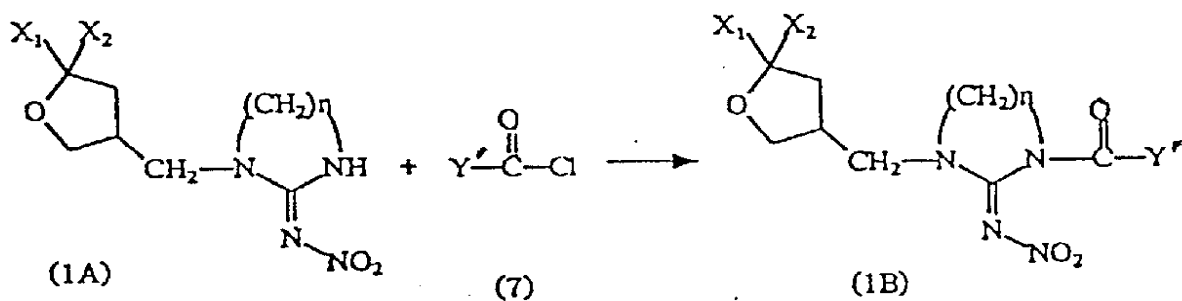
反应式(IIa)中由式(6)代表的化合物是已知化合物。

反应式(II)中由式(5)代表的化合物可按日本专利申请公开第120054/1992和9173/1993号等中所述方法制备。

方法C:

式(1)中 X_1 、 X_2 、和 n 的定义同上而 Y 是被具有1-4个碳原子的低级烷基(Y')取代的羰基即酰基($-COY'$)的式(1B)化合物可按下面的反应式(III)来制备:

反应式(III)



也说是说，由式(1B)代表的化合物可容易地通过使式(1A)化合物与式(7)化合物反应而以高收率制得。

反应可在碱存在下在能使反应易于进行的溶剂中进行。

所述碱的实例包括碱金属氢氧化物例如氢氧化钠和氢氧化钾，碱土金属氢氧化物例如氢氧化镁和氢氧化钙，碱金属氢化物例如氢化钠和氢化钾，碱金属醇化物例如甲醇钠和乙醇钠，碱金属氧化物例如氧化钠，碳酸盐例如碳酸钾和碳酸钠，磷酸盐例如磷酸三钾、磷酸三钠、磷酸氢二钾和磷酸氢二钠，乙酸盐例如乙酸钠和乙酸钾，和有机碱例如吡啶、4-(二甲氨基)吡啶、DABCO、三乙胺和二氮杂二环十一碳烯。

所述溶剂的实例包括水，醇类例如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇，芳烃例如苯、甲苯和二甲苯，脂族烃例如己烷、庚烷和石油醚，非质子传递极性溶剂例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮和1-甲基-2-吡咯烷酮，醚类例如乙醚、异丙醚、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃和二氧六环，腈类例如乙腈和丙腈，酮类例如丙酮和二异丙基酮，以及含氯的溶剂例如二氯甲烷和氯仿。

反应温度和反应时间可在宽范围内变动，但一般来讲，反应温度在-20-200℃范围内，优选0℃至150℃范围内，反应时间在0.01-50小时、优选0.1-15小时范围内。

反应式(III)中由式(1A)代表的化合物可用反应式(I)和(II)的方法来制备。

反应式(III)中由式(1)代表的化合物可由已知的羧酸按已知的碳酰氯的合成方法来制备。

式(1)化合物可以异构体(顺式异构体和反式异构体)或互变异构体的状态存在。此外，四氢呋喃环的3位可以有不对称碳，因此该化合物可以旋光异构体形式、外消旋形式或其按一定旋光比的混合物形式存在。

当四氢呋喃环被烷基取代时，有时存在非对映体，并且这些异构体可以其按一定旋光比的混合物形式存在。所有这些异构体、互变异构体和这些异构体的混合物均包括在本发明中。

迄今，具有硝基亚甲基基团、硝基亚氨基基团或氰基亚氨基基团的杀虫化合物已公开在许多专利文献中。在这些专利文献中，有这样一种说法，即在其分子中具有杂环基团的化合物均显示出杀虫活性。然而根据本发明人研究，已阐明并非每一个具有杂环基团的化合物均能显示杀虫活性。也就是说，在这些杀虫化合物中，具有实用活性的化合物仅限于具有噻唑基甲基基团或吡啶基甲基基团的衍生物。而且，实际用作杀虫剂的化合物仅仅是具有吡啶基甲基基团的衍生物，而对于具有四氢呋喃基团的化合物例如本发明化合物无任何详细的描述。

本发明的由式(1)代表的衍生物具有强杀虫活性，因此可作为杀虫剂用于多种领域：农业、园艺、贮存(stock raising)、林业、流行病的预防、住房建筑等。此外，本发明的由式(1)代表的衍生物对植物、高等动物、环境等无害，因而它们能够对害虫产生确实的预防作用。

这样的害虫的实例包括：

鳞翅目(LEPIDOPTERA)

- Pseudaletia separata Walker - 稻叶夜蛾
Sesamia inferens Walker - 稻粉红螟
Naranga aenescens Moore - 稻螟蛉
Agrotis ipsilon Hufnagel - 小地虎
Anomis flava Fabricius - 棉螟蛉
Helicoverpa armigera Hübner - 美洲棉铃虫
Spodoptera exigua Hübner - 甜菜夜蛾
Spodoptera litura Fabricius - 斜纹夜蛾
Agrotis segetum Denis et Schiffermüller - 夜盗蛾
Mamestra brassicae Linnaeus - 甘蓝夜蛾
Autographa nigrisigna Walker - 甜菜拟尺蠖
Chilo suppressalis Walker - 水稻二化螟
Cnaphalocrocis medinalis Guenée - 水稻卷叶蛾
Scirpophaga incertulas Walker - 三化螟
Ectomyelois pyrivorella Matsumura - 梨云翅斑螟
Hellulla undalis Fabricius - 菜心野螟
Maruca testulalis Hübner - 豆荚野螟
Parnara guttata Bremer et Grey - 直纹稻苞虫
Pectinophora gossypiella Saunders - 棉红铃虫
Phthorimaea operculella Zeller - 马铃薯麦蛾
Pieris rapae crucivora Boisduval - common cabbage worm

Plodia interpunctella Hübner - Indian meal worm
Adoxophyes 属
Phyllonorycter ringoniella Matsumura - 桃潜蛾

Phyllocnistis citrella Stainton - 桔细潜蛾
Eupoecillia ambiguella Hubner - 细卷蛾
Grapholita molesta Busck - 梨小食心虫
Leguminivora glycinivorella Matsumura - 大豆食心虫

Carposina niponensis Walsingham - 佐佐大桃小食心虫
Paranthrene regalis Butler - 葡萄透翅蛾
Caloptilia theivora Walsingham - 茶细蛾
Plutella xylostella Linnaeus - 小菜蛾
Tinea translucens Meyrick - 网衣蛾

半翅目 (HEMIPTERA)

Bemisia tabaci Gennadius - 甘薯粉虱
Trialeurodes vaporariorum Westwood - 温室白粉虱

Aleurocanthus spiniferus Quaintance - 桔刺粉虱

Aphis gossypii Glover - 棉蚜
Aphis citricola van der Goot - 苹蚜
Eriosoma lanigerum Hausmann - 苹果绵蚜
Myzus persicae Sulzer - 桃蚜
Brevicoryne brassicae Linnaeus - 甘蓝蚜
Lipaphis erysimi Kaltenbach - 菜缢管蚜
Aphis craccivora Koch - 豇豆蚜
Toxoptera aurantii Boyer de Fonscolombe - 桔声蚜

Toxoptera citricidus Kirkaldy - 热带桔蚜

- Viteus vitifolii Fitch - grapeleaf louse
Schizaphis graminum Rondani - 绿蚜
Aulacorthum solani Kaltenbach - 指顶花无网长管蚜
Empoasca onukii Matsuda - 茶微叶蝉
Arboridia apicalis Nawa - 葡萄二星斑叶蝉
Laodelphax striatellus Fallén - 小褐稻虱

Nilaparvata lugens Stål - brown rice hopper
Soqatella furcifera Horváth - 白背飞虱

Nephotettix cincticeps Uhler - 稻绿蝉
Nephotettix virescens Distant - 稻绿蝉
Cofana spectra Distant - 二点黑尾叶蝉
Ceroplastes rubens Maskell - 红龟蜡蚧
Saissetia oleae Bernard - 黑褐圆盾蚧
Comstockaspis perniciososa Comstock - 梨圆盾蚧
Lepidosaphes ulmi Linnaeus - 榆蚜蚧
Aonidiella aurantii Maskell - California red scale
Chrysomphalus ficus Ashmead - 茶褐圆蚧
Unaspis yanonensis Kuwana - 矢尖蚧
Pseudococcus comstocki Kuwana - 康氏粉蚧
Planococcus citri Risso - 柑桔粉蚧
Icerya purchasi Maskell - 绵蚧
Psylla mali Schmidberger - 苹果虱
Diaphorina citri Kuwayama - 桔木虱
Nezara viridula Linnaeus - 稻绿蝽

Riptortus clavatus Thunberg - 豆蝽

Stephanitis nashi Esaki et Takeya - 梨网蝽

鞘翅目 (COLEOPTERA)

Lissorhoptrus oryzophilus Kuschel - 稻象甲

Oulema oryzae Kuwayama - 稻负泥虫

Phyllotreta striolata Fabricius - 黄宽条跳甲

Leptinotarsa decemlineata Say - 马铃薯甲虫

Chaetocnema concinna Marshall

条叶甲属 (Diabrotica spp)

Sitophilus zeamais Motschulsky - 玉米象

Carpophilus hemipterus Linnaeus - 酱曲露尾甲

Epilachna vigintioctopunctata Fabricius - 二十八星瓢虫

Acanthoscelides obtectus Say - 大豆象

Callosobruchus chinensis Linnaeus - 绿豆象

Callosobruchus maculatus Fabricius - 四纹豆象

Anomala cuprea Hope - 铜黄异丽金龟

Anomala rufocuprea Motschulsky - 大豆甲

Popilla japonica Newman - 日本弧丽金龟

Anoplophora malasiaca Thomson - whitespotted
longicorn beetle

Lasioderma serricorne Fabricius - 烟草甲

Anthrenus verbasci Linnaeus - 小圆皮蠹

Tribolium castaneum Herbst - 赤拟谷盗

Lyctus brunneus Stephens - powderpost beetle

膜翅目 (HYMENOPTERA)

Culex pipiens pallens

Culex pipiens molestus

Anopheles sinensis

Aedes albopictus

Agromyza oryzae Munakata - 稻潜叶蝇

Asphondylia sp. - 大豆荚瘿蚊

Chlorops oryzae Matsumura - 稻黄潜蝇

Hydrellia griseola Fallén - rice leafminer

Musca domestica - 家蝇

Delia antiqua Meigen - 葱蝇

Dacus (Zeugodacus) cucurbitae Coquillett - 瓜实蝇

Dacus (Bactocera) dorsalis Hendel - 东方实蝇

缨翅目 (THYSANOPTERA)

Thrips tabaci Lindeman - 葱蓟马

Ponticulothrips diospyrosi Haga et Okajima

Thrips palmi Karny

Stenchaetothrips biformis Bagnall - 稻蓟马

Scirtothrips dorsalis Hood - 茶黄蓟马

直翅目 (ORTHOPTERA)

Periplaneta fuliginosa Serville

Periplaneta japonica Karny

Periplaneta americana Linne - 美洲大蠊

Blattella germanica Linne

Oxya vezoensis Shiraki - 中华稻蝗

Locusta migratoria Linnaeus - 亚洲飞蝗

膜翅目 (HYMENOPTERA)

Athalia rosae ruficornis Jakovlev - 甘蓝叶蜂

蜱螨目 (ACARINA)

Tetranychus urticae Koch - 棉红蜘蛛

Tetranychus kanzawai Kishida - 神泽叶螨

Panonychus ulmi Koch - 苹果全爪螨

Polyphagotarsonemus latus Branks - 侧多食跗线螨

Aculops pelekassi Keifer - pink citrus rust mite

Eriophyes chibaensis Kadono

Ornithonyssus bacoti Hirst

恙螨科 (TROMBICULIDAE)

Ctenocephalides canis - 狗栉头蚤

Pediculus humanus humanus De Geer

Reticulitermes speratus Kolbe

Oxidus gracilis C.L.Koch, 和

Thereuronema hilgendorfi Verhoeff

可将两种或两种以上本发明的由式(1)代表的化合物混合以表现更佳的杀虫活性。此外,式(1)化合物可与其它的生理活性物质混合,由此可制得具有极佳效用的多用途组合物并可望产生协同作用。

所述生理活性物质包括合成的拟除虫菊酯杀虫剂、其异构体和除虫菊提取物,例如丙烯除虫菊酯、拟虫菊,灭虫菊,phenothrin, furamethrin, 苜氯菊酯, cypermethrin, deltamethrin, cyhalothrin, cyfluthrin, fenpropathrin, tralomethrin, cycloprothrin, flucythrinate, fluvalinate, acrinathrin, tefluthrin, bifenthrin, empenhrin, beta-cyfluthrin和zeta-cypermethrin; 有机磷杀虫剂,例如DDVP, 杀螟腈, 倍硫磷, 杀螟松, 杀虫畏, dimethylvinphos, 丙虫磷, methyparathion, temephos, phoxim, 高灭磷, isofenphos, 杀抗松、DEP、EPN, 乙硫磷, 灭蚜磷, pyridafenthion, 二嗪农, 虫螨磷、etrimfos, 异噁唑磷, 奎恶磷, chloropyriphos-methyl, chloropyriphos, 伏杀磷, phosmet, 杀扑磷、oxydeprofos, 蚜灭高, 马拉硫磷, 稻丰散, 乐果, 安果, 甲基乙拌磷, 乙拌磷, 甲拌磷, terbufos, profenophos, prothiofos, sulprofos, pyraclofos, 久效磷, 二溴磷和fosthiazate; 氨基甲酸酯类杀虫剂,例如NAC, MTMC, MIPC, BPMC, XMC, PHC, MPMC, 杀虫丹, 恶虫威, primicarb, carbosulfan, benfuracarb, 灭多虫, 草氨酰和涕天威; 芳基丙基醚杀虫剂,例如etofenprox和halfenprox; 甲硅烷基醚化合物,例如silaflluofen; 杀虫的天然物质,例如烟碱—硫酸盐,多萘菌素复合物, avermectin, milbemectin和BT剂; 杀虫剂,例如巴丹, thiocyclam, bensultap, diflubenzuron, chlorfluazuron, teflubenzuron, triflumuron, fluofenoxuron, flucycloxuron, hexaflumuron, fluazuron, imidacloprid, nitenpyram,

acetamidrid, pymetrozine, fipronil, buprofezin, fenoxycarb, pyriproxifen, 蒙五一五, hydroprene, kinoprene, 硫丹, diafenthiuron, triazuron, tebufenozide和benzoepin; 杀螨剂, 例如开乐散, 氯苯羟乙酸乙酯, 溴螨酯, 四氯杀螨砒, CPCBS, BPPS, 灭螨猛, amitraz, 苯螨特, hexythiazox, 六苯丁锡氧, 环己锡, dieno chlor, clofentezine, pyridaben fenpyroximate, fenazaquin, tebufenpyrad和嘧啶胺; 其它的杀虫剂, 杀螨剂, 杀真菌剂, 杀线虫剂, 除草剂, 植物调节剂, 肥料, 土壤改良物质, BT剂, 微生物衍生的毒素, 天然或合成的昆虫激素干扰剂, 引诱剂, 拒斥剂, 昆虫病原微生物, 小动物和其它农业用化学制品。

本发明的式(1)化合物在实际应用时, 可单独使用, 不加其它成分, 但通常与载体混合以便于将其用作预防剂。

对于本发明化合物的配剂, 无需任何特殊条件。按照通常的农业用化学制品的公知的方法, 可将本发明化合物配制成可选的形式, 例如乳剂, 可湿性粉剂, 粉剂, 细粒剂(grains)、颗粒剂、流动剂、微囊、油、气雾剂、烟熏剂和胃毒剂, 可根据预期目的将它们用于各种用途。

上述的载体是指能与本发明化合物混合以帮助该有效成分接近欲处理的部位, 并有助于贮存、运输和处理该有效成分的液态、固态或气态的合成或天然的无机或有机物质。

适宜的固态载体的实例包括无机物质, 例如蒙脱石、高岭土、硅藻土、石膏粉、滑石、蛭石、石膏、碳酸钙、硅胶和硫酸铵, 以及有机物质, 例如大豆粉、锯屑、麦粉、果胶、甲基纤维素、藻酸钠、凡士林、羊毛脂、液体石蜡、猪脂和植物油。

适宜的液态载体的实例包括芳烃例如甲苯、二甲苯、枯烯和溶剂石油脑, 烷属烃例如煤油和矿物油, 酮类例如丙酮、甲基乙基酮和环

己酮，醚类例如二氧六环、四氢呋喃、乙二醇一甲醚、乙二醇二甲醚、二甘醇一甲醚和丙二醇一甲醚，酯类例如乙酸乙酯、乙酸丁酯和脂肪酸的甘油酯，腈类例如乙腈和丙腈，醇类例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和乙二醇，二甲基甲酰胺，二甲基亚砷和水。

为增强本发明式(1)化合物的作用，根据目的，考虑制剂的形态和应用的场合，可将助剂与其分开使用或与其合用。

可用于乳化、分散、展开、润湿、粘合或稳定化目的的助剂的实例包括水溶性碱，例如木素磺酸盐，非离子表面活性剂，例如烷基苯硫酸酯、烷基磺酸酯、聚氧乙烯烷基芳基醚、多元醇酯，润滑剂例如硬脂酸钙和蜡类，稳定剂例如isopropylhydrodiene phosphate、甲基纤维素、羧甲基纤维素、酪蛋白和阿拉伯胶。但这些实例并非限制性的。

本发明的由式(1)代表的化合物对光、热和氧化稳定，但若有必要，可向其中加入适量的抗氧化剂或紫外光吸收剂作稳定剂，抗氧化剂和紫外光吸收剂的实例包括苯酚衍生物例如BHT(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)和BHA(丁基羟基茴香醚)，双酚衍生物，芳胺例如苯基- α -萘胺、苯基- β -萘胺和氨基苯乙醚与丙酮的缩合物，以及二苯酮化合物。

在包含本发明的由式(1)代表的化合物的杀虫剂中，该化合物的含量为0.0000001-95%(重量)，优选0.0001-50%(重量)。

在应用本发明的杀虫剂时，有效成分的浓度通常在0.001-5000 ppm、优选0.01-1000 ppm范围内。此外，该杀虫剂的施用量，按有效成分计，通常在每10a. 1-300g有效成分范围内。

下面将参照实施例和对比例详述本发明，但本发明的范围应全然不受这些实施例所限。

实施例1

1-[(四氢-3- 呋喃基) 甲基) -2-(硝基亚氨基) 六氢嘧啶 (第1号化合物) 的制备

将3.72g 对甲苯磺酸(四氢-3- 呋喃基) 甲酯、15ml 1,3- 二氨基丙烷、4.01g 碳酸钾(无水) 、0.1g 碘化钠和80ml 乙腈的混合物于70℃ 搅拌4小时。反应完毕后, 加入乙酸乙酯, 然后滤除不溶物。将得到的滤液减压浓缩, 得到2.93g 黄色油状物。

将如此获得的油状物粗品与4.90g S- 甲基- N- 邻苯二甲酰- N'- 硝基异硫脲、0.1g 二甲氨基吡啶(DMAP) 和20ml 乙醇混合, 并回流。反应完毕后, 加入乙酸乙酯, 然后滤除不溶物。将滤液减压浓缩以沉淀晶体。然后滤出如此沉淀的晶体。将滤液减压浓缩, 得到油状物。然后用硅胶柱层析(1:2 丙酮/ 乙酸乙酯) 纯化此油状物, 得到2.32g 1-[(四氢-3- 呋喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 六氢嘧啶, 为淡黄色油状物。

熔点: 87.5-90.8℃

^1H NMR (CDCl₃, ppm): 1.56-1.72 (1H, m), 1.96-2.12 (3H, m), 2.67-2.82 (1H, m), 3.32-3.57 (5H, m), 3.62-3.95 (5H, m), 9.79 (1H, br-s).

IR (KBr, cm⁻¹): 3256, 1593, 1321, 1243, 1156.

实施例2

1-[(2- 甲基-4- 四氢呋喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 六氢嘧啶(第2号化合物) 的制备

在冰冷却下, 向1.37g S- 甲基- N- 硝基- N'- 邻苯二甲酰异硫脲的二氯甲烷(15ml) 溶液中加入0.89g N-[(2- 甲基-4- 四氢呋喃基) 甲基] -1,3- 二氨基丙烷的二氯甲烷(5ml) 溶液, 然后将混合物在冰冷却下搅拌1小时, 再于室温搅拌30分钟, 接着回流2小时

。冷却至室温后，滤除不溶物。将滤液减压浓缩，得到油状物，将其用硅胶柱层析纯化(乙酸乙酯)，得到0.58g 1-[(2-甲基-4-四氢呋喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 六氢嘧啶，为无色油状物。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.21-1.29 (3H, m), 1.55-1.86 (2H, m), 2.01-2.15 (2H, m), 2.69-2.86 (1H, m), 3.32-3.50 (5H, m), 3.57-3.84 (2H, m), 3.92-4.00 (1H, m), 4.08-4.18 (1H, m), 9.78 (1H, br-s).

IR (neat, cm^{-1}): 3275, 2969, 2931, 2870, 1734, 1716, 1592, 1560, 1423, 1321, 1241, 1163, 1119, 1020, 896, 781, 713.

实施例3

1-[(2,2-二甲基-4-四氢呋喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 六氢嘧啶(第3号化合物) 的制备

在冰冷却下，用30分钟时间向5.00g (2,2-二甲基-4-四氢呋喃) 甲醇和4.08g 三乙胺的四氢呋喃(25ml) 溶液中滴加4.62g 甲磺酰氯的四氢呋喃(10ml) 溶液。然后将混合物在冰冷却下搅拌2小时。滤除反应生成的不溶物，然后将滤液减压浓缩，得到甲磺酸(2,2-二甲基-4-四氢呋喃基) 甲酯油状粗品。然后将此油状粗品加至14.2g 1,2-二氨基丙烷和10.6g 碳酸钾在50ml 乙腈中的悬浮液中，然后将混合物于60℃搅拌2小时。将混合物冷却至室温，然后除去不溶物。之后蒸馏除去1,2-二氨基丙烷和乙腈。然后向其中加入100ml 2N氢氧化钠水溶液，接着用二氯甲烷萃取。有机层用无水硫酸镁干燥，然后减压浓缩，得到N-[(2,2-二甲基-4-四氢呋喃基) 甲基] -1,2-二氨基丙烷粗品，为淡黄色油状物。随后将此油状粗品溶于10ml 二氯甲烷中，然后在冰冷却下用30分钟时间将该混合物滴加到8.15g S-甲基-N-硝基-N'-邻苯二甲酰异硫脲的二氯甲烷(30ml

) 溶液中。在冰冷却下搅拌1小时后，将反应溶液回流2小时。冷却至室温后，滤除不溶物。将滤液减压浓缩，得到油状物，将其用硅胶柱层析(乙酸乙酯)纯化，得到晶体。随后将晶体用乙醚洗涤，得到1.60g 1-[(2,2-二甲基-4-四氢呋喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 六氢嘧啶，为无色结晶。

熔点: 109.3-110.1℃

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.21 (3H, s), 1.31 (3H, s), 2.60-2.70 (1H, m), 3.26-3.51 (2H, m), 3.61-3.68 (2H, m), 3.77-3.83 (2H, m), 3.92-4.15 (2H, m), 8.13 (1H, br-s).

IR (KBr, cm^{-1}): 3392, 2969, 2928, 2869, 1554, 1456, 1379, 1271, 1218, 1104, 1044, 974, 957, 919, 814, 784, 747, 719.

实施例4

1-[(四氢-3-呋喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 咪唑烷 (第4号化合物) 的制备

将4.74g对甲苯磺酸四氢-3-呋喃酯、15ml 乙二胺、5.11g无水碳酸钾和0.1g碘化钠的混合物于60℃搅拌4小时。反应完毕后，加入乙酸乙酯。然后滤除不溶物。将滤液减压浓缩，得到4.00g黄色油状物，为所需产物。

将如此获得的油状物粗品与3.07g S-甲基-N-硝基异硫脲、0.1g二甲氨基吡啶(DMAP)和30ml乙醇混合，并将混合物回流。反应完毕后，加入乙酸乙酯，滤除不溶物。将滤液减压浓缩以沉淀晶体。

然后滤除如此沉淀的晶体。随后将滤液减压浓缩，得到油状物。然后将其用硅胶柱层析(1:2丙酮/乙酯乙酯)纯化，得到1.04g 1-[(四氢-3-咪喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 咪唑烷，为淡黄色油状物。

折射率: $n_D(19.9^\circ\text{C}) = 1.4470$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.58-1.71 (1H, m), 1.99-2.09 (1H, m), 2.60 (1H, 七重峰 $J=7.3$ Hz), 3.33 (1H, dd, $J=7.3$ Hz, $J=14.0$ Hz), 3.44 (1H, dd, $J=7.3$ Hz, $J=14.0$ Hz), 3.51 (1H, dd, $J=5.9$ Hz, $J=8.8$ Hz), 3.62-3.94 (7H, m), 8.15 (1H, br-s).

IR (neat, cm^{-1}): 3412, 1619, 1545, 1451, 1283.

实施例5

1-[(2-甲基-4-四氢咪喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 咪唑烷(第5号化合物) 的制备

在冰冷却下，向1.76g S-甲基-N-硝基-N'-邻苯二甲酰异硫脲的二氯甲烷(10ml)溶液中加入0.70g N-[(2-甲基-4-四氢咪喃基) 甲基] -1,2-二氨基乙烷的二氯甲烷(5ml)溶液，然后将混合物在冰冷却下搅拌1小时，再于室温搅拌30分钟，接着回流2小时。冷却至室温后，滤除不溶物。将滤液减压浓缩，得到油状物，将其用硅胶柱层析纯化(乙酸乙酯)，然后重结晶(乙酸乙酯-己烷)，得到108mg 1-[(2-甲基-4-四氢咪喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 咪唑烷，为无色油状物。

熔点 $109.3-110.1^\circ\text{C}$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.22-1.29 (3H, m), 1.57-1.85 (3H, m), 2.60-2.70 (1H, m), 3.26-3.51 (2H, m), 3.61-3.68 (2H, m), 3.77-3.83 (2H, m), 3.92-4.15 (2H, m), 8.13 (1H, br-s).

IR (KBr, cm^{-1}): 3392, 2969, 2928, 2869, 1554, 1456, 1379, 1271, 1218, 1104, 1044, 974, 957, 919, 814, 784, 747, 719.

实施例6

1-[(2,2-二甲基-4-四氢呋喃基)甲基]-2-(硝基亚氨基)咪唑烷(第6号化合物)的制备

(1) 甲磺酸(2,2-二甲基-4-四氢呋喃基)甲酯的合成

在冰冷却下,向5.00g(2,2-二甲基-4-四氢呋喃)甲醇和3.97g三乙胺的四氢呋喃(10ml)溶液中加入4.40g甲磺酰氯的四氢呋喃(10ml)溶液。然后将混合物在冰冷却下搅拌30分钟,再于室温搅拌2小时。滤除反应生成的不溶物。然后将滤液减压浓缩。将得到的油状物用硅胶柱层析(1:1己烷/乙酸乙酯)纯化,得到6.01g甲磺酸(2,2-二甲基-4-四氢呋喃基)甲酯,为无色油状物。

(2) N-[(2,2-二甲基-4-四氢呋喃基)甲基]-1,2-二氨基乙烷的合成

将4.00g甲磺酸(2,2-二甲基-4-四氢呋喃基)甲酯、10.4g 1,2-二氨基乙烷和2.87g碳酸钾在40ml乙腈中的悬浮液于80℃搅拌3小时。将混合物冷却至室温。然后向其中加水,接着用二氯甲烷萃取。将有机层用无水硫酸镁干燥,然后减压浓缩,得1.38g N-[(2,2-二甲基-4-四氢呋喃基)甲基]-1,2-二氨基乙烷,为淡黄色油状物。

(3) 1-[(2,2-二甲基-4-四氢呋喃基)甲基]-2-(硝

基亚氨基) 咪唑烷的合成

在冰冷却下用30分钟时间向1.05g S-甲基-N-硝基-N'-邻苯二甲酰异硫脲的二氯甲烷(10ml)溶液中滴加0.68g N-[(2,2-二甲基-4-四氢咪喃基)甲基]-1,2-二氨基乙烷的二氯甲烷(5ml)溶液。在冰冷却下搅拌1小时后,将混合物回流2小时。之后将混合物冷却至室温。滤除不溶物。将滤液减压浓缩并将得到的油状物用硅胶柱层析(乙酸乙酯)纯化,然后用乙酸乙酯-乙醚重结晶,得到0.24g 1-[(2,2-二甲基-4-四氢咪喃基)甲基]-2-(硝基亚氨基)咪唑烷,为无色结晶。

熔点: 118.8-119.8℃

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.21 (3H, s), 1.31 (3H, s), 1.46 (1H, dd, $J=12.5$), 1.93 (1H, dd, $J=12.5$), 2.70 (1H, 七重峰, $J=8.1$), 3.31-3.49 (2H, m), 3.53-3.71 (3H, m), 3.77-3.84 (2H, m), 3.94-4.00 (1H, m), 8.12 (1H, br).

IR (KBr , cm^{-1}): 3414, 2972, 1553, 1452, 1269, 1221, 1041.

MH⁺: 243.

实施例7

1-(甲基羰基)-2-(硝基亚氨基)-3-[(四氢-3-咪喃基)甲基]咪唑烷(第7号化合物)的制备

将0.09g乙酰氯加至0.20g 1-(四氢-3-咪喃基)甲基]-2-(硝基亚氨基)咪唑烷、0.05g氢化钠(60%)和10ml二甲基甲酰胺(DMF)的混合物中,接着于40℃搅拌2小时。

反应完毕后,将混合物倒入20ml水中,随后用二氯甲烷萃取两次。将有机层用无水硫酸钠干燥,然后减压浓缩。将得到的油状物用硅

胶柱层析(2:1乙酸乙酯/丙酮)纯化,得到0.19g 1-(甲基羰基)-2-(硝基亚氨基)-3-[(四氢-3-咪喃基)甲基]咪唑烷,为油状物。

$^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.57-1.73 (1H, m), 2.02-2.15 (1H, m), 2.40 (3H, s), 2.54-2.72 (1H, m), 3.27-3.54 (3H, m), 3.58-3.97 (5H, m), 4.00-4.18 (2H, m).

IR (neat, cm^{-1}): 2934, 1718, 1490, 1256.

实施例8

1-(甲基羰基)-2-(硝基亚氨基)-3-[(四氢-3-咪喃基)甲基]六氢嘧啶(第8号化合物)的制备

将0.30g 1-[(四氢-3-咪喃基)甲基]-2-(硝基亚氨基)六氢嘧啶、0.07g 氢化钠(60%)和10ml 乙腈的混合物于50℃搅拌30分钟。将混合物在冰上冷却后,用10分钟时间向其中滴加0.11g 乙酰氯,然后将混合物于室温搅拌2小时。反应完毕后,滤除不溶物,然后减压浓缩。将得到的油状物用硅胶柱层析(2:1乙酸乙酯/丙酮)纯化,得到0.06g 1-(甲基羰基)-2-(硝基亚氨基)-3-[(四氢-3-咪喃基)甲基]六氢嘧啶,为油状物。

$^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.57-1.77 (1H, m), 1.99-2.28 (3H, m), 2.32 (3H, s), 2.63-2.85 (1H, m), 3.41-3.62 (4H, m), 3.67-3.98 (6H, m).

IR (neat, cm^{-1}): 2939, 1706, 1569, 1238.

实施例9

1-(异丙基羰基)-2-(硝基亚氨基)-3-[(四氢-3-咪喃基)甲基]六氢嘧啶(第9号化合物)的制备

将2.2g 1-[(四氢-3- 咪喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 六氢 嘧啶、0.58g 氢化钠(60%) 和100ml 乙腈的混合物于50℃ 搅拌 30分钟。将混合物在冰上冷却后, 用30分钟时间向其中滴加1.58g 异 丁酰氯, 然后将混合物于室温搅拌2小时。反应完毕后, 滤除不溶物, 然后减压浓缩。将得到的残留物用硅胶柱层析(2:1 乙酸乙酯/ 丙酮) 纯化, 得到1.30g 1-(异丙基羰基) -2-(硝基亚氨基) -3-[(四氢-3- 咪喃基) 甲基] 六氢嘧啶, 为油状物。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.12 (6H, d, $J=6.6$), 1.57-1.80 (1H, m), 1.98-2.20 (1H, m), 2.19 (2H, quint., $J=6.6$), 2.67-2.88 (1H, m), 3.16 (1H, septet, $J=6.6$), 3.37-3.61 (4H, m), 3.66-4.00 (6H, m).

IR (neat, cm^{-1}): 2975, 1706, 1566, 1490, 1237.

实施例10

1-(甲基羰基) -3-[(2- 甲基-4- 四氢咪喃基) 甲基] - 2-(硝基亚氨基) 六氢嘧啶(第10号化合物) 的制备

于室温向0.20g 氢化钠(60%, 油性) 在30ml 乙腈中的悬浮液中 加入1.00g 1-[(2- 甲基-4- 四氢咪喃基) 甲基] -2-(硝基亚 氨基) 六氢嘧啶的乙腈(5ml) 溶液, 接着搅拌30分钟。然后在冰冷 却下向混合物中加入0.39g 乙酰氯的乙腈(5ml) 溶液, 然后在冰冷 却下搅拌30分钟, 再于室温搅拌3小时。之后, 滤出不溶物, 将滤液 减压浓缩。将得到的油状物用硅胶柱层析(20:1 氯仿/ 甲醇) 纯化, 得到1.15g 1-(甲基羰基) -3-[(2- 甲基-4- 四氢咪喃基) 甲 基] -2-(硝基亚氨基) 六氢嘧啶, 为黄色油状物。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.21-1.30 (3H, m), 1.79-2.14 (1H, m), 2.16-2.23 (2H, m), 2.32 (3H, s), 2.70-2.82 (1H,

m), 3.43-4.18 (10H, m).

IR (neat, cm^{-1}): 3275, 2970, 2935, 2871, 1708, 1568, 1489, 1372, 1293, 1235, 1102, 1033, 993.

实施例11

1-(乙基羰基)-2-(硝基亚氨基)-3-[(四氢-3-咪喃基)甲基]六氢嘧啶(第11号化合物)的制备

将0.33g 1-[(四氢-3-咪喃基)甲基]-2-(硝基亚氨基)六氢嘧啶、0.07g 氢化钠(60%)和10ml 乙腈的混合物于50℃搅拌30分钟。将混合物在冰上冷却后,用30分钟时间向其中滴加0.16g 丙酰氯,然后将混合物于室温搅拌2小时。反应完毕后,滤除不溶物,然后将滤液减压浓缩。将得到的残留物用硅胶柱层析(2:1 乙酸乙酯/丙酮)纯化,得到0.08g 1-(乙基羰基)-2-(硝基亚氨基)-3-[(四氢-3-咪喃基)甲基]六氢嘧啶,为油状物。

^1H NMR (CDCl_3 , ppm): 1.15 (3H, t, $J=7.3$), 1.52-1.78 (1H, m), 1.98-2.19 (1H, m), 2.19 (2H, quint., $J=6.6$), 2.60 (2H, q, $J=7.3$), 2.61-2.83 (1H, m), 3.33-3.62 (4H, m), 3.65-4.00 (6H, m).

IR (neat, cm^{-1}): 2939, 1706, 1568, 1456, 1235.

实施例12

1-(丙基羰基)-2-(硝基亚氨基)-3-[(四氢-3-咪喃基)甲基]咪唑烷(第12号化合物)的制备

将0.30g 1-[(四氢-3-咪喃基)甲基]-2-(硝基亚氨基)咪唑烷、0.084g 氢化钠(60%)和10ml 乙腈的混合物于50℃搅拌30分钟。将混合物在冰上冷却后,用30分钟时间向其中滴加0.22g 正丁

酰氯，然后将混合物于室温搅拌2小时。反应完毕后，滤除不溶物，然后将滤液减压浓缩。将得到的残留物用硅胶柱层析(2:1乙酸乙酯/丙酮)纯化，得到0.27g 1-(丙基羰基)-2-(硝基亚氨基)-3-[(四氢-3-咪喃基) 甲基] 咪唑烷，为油状物。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 0.96 (3H, t, $J=7.3$), 1.57-1.82 (3H, m), 1.95-2.23 (1H, m), 2.50-2.73 (3H, m), 3.25-4.20 (10H, m).

IR (neat, cm^{-1}): 2971, 1718, 1560, 1258.

实施例13

1-(丙酰基)-2-(硝基亚氨基)-3-[(四氢-3-咪喃基) 甲基] 六氢嘧啶(第13号化合物)的制备

将0.30g 1-[(四氢-3-咪喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 六氢嘧啶、0.70g 氢氧化钠(60%) 和100ml 乙腈的混合物于50℃搅拌30分钟。将混合物在冰上冷却后，用30分钟时间向其中滴加1.60g 丙酰氯，然后将该溶液于室温搅拌2小时。反应完毕后，滤除不溶物，然后将滤液减压浓缩。将得到的残留物用硅胶柱层析(2:1乙酸乙酯/丙酮)纯化，得到0.80g 1-(丙酰基)-2-(硝基亚氨基)-3-[(四氢-3-咪喃基) 甲基] 六氢嘧啶，为油状物。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.26 (3H, t, $J=6.6$), 1.58-1.78 (3H, m), 2.00-2.26 (3H, m), 2.55 (2H, t, $J=7.3$), 2.63-2.85 (1H, m), 3.41-3.62 (4H, m), 3.67-3.97 (6H, m).

IR (neat, cm^{-1}): 2970, 2875, 1709, 1567, 1236, 1049.

实施例14

1-[(四氢-3-咪喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 咪唑烷
(第14号化合物) 的制备

将2.0g 1-(丙烯基) -2-硝基亚氨基-3-[(四氢-3-咪喃基) 甲基] 咪唑烷、20ml 2N盐酸和20ml 乙醇的混合物于60℃搅拌3小时。反应完毕后，将反应混合物用饱和碳酸氢钠水溶液中中和，接着用二氯甲烷萃取3次，然后将萃取液用无水硫酸钠干燥，减压浓缩。将得到的油状物用硅胶柱层析(乙酸乙酯) 纯化，得到1.02g 1-[(四氢-3-咪喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 咪唑烷，为淡黄色油状物。

对比例1

1-[(四氢-2-咪喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 咪唑烷[
对比化合物(1)] 的制备

在冰冷却下用30分钟时间将甲磺酰氯(6.17g) 滴加至5.0g(四氢-2-咪喃基) 甲醇、2.18g三乙胺和30ml 四氢咪喃的溶液中。接着于相同温度搅拌2小时。反应完毕后，滤除不溶物，然后将滤液减压浓缩，得到甲磺酸(四氢-2-咪喃基) 甲酯，为油状物。

将1.42g 甲磺酸(四氢-2-咪喃基) 甲酯、5ml 乙二胺、1.53g 无水碳酸钾和0.1g 碘化钠的混合物于60℃搅拌4小时。反应完毕后，滤除不溶物，将滤液减压浓缩，并将得到的残留物倒至10ml 6N氢氧化钠水溶液中，接着用100ml 二氯甲烷萃取。将萃取液用无水硫酸钠干燥，然后减压浓缩，得到1.2g N-[(四氢-2-咪喃基) 甲基] 乙二胺，为黄色油状物。

然后，将1.00g N-[(四氢-2-咪喃基) 甲基] 乙二胺，0.77g S-甲基-N-硝基异硫脲、0.1g N,N-二甲氨基吡啶(DMAP) 和10ml 乙醇的混合物回流。反应完毕后，加入乙酸乙酯，然后滤除不溶物。将滤液减压浓缩，然后滤出沉淀析出的结晶。接着将滤液减压浓缩，

并将得到的残留物用硅胶柱层析(1:2丙酮/乙酸乙酯)纯化,得到0.25g 1-[(四氢-2-咪喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 咪唑烷, 为淡黄色油状物。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.48-1.65 (1H, m), 1.80-2.12 (3H, m), 3.17 (1H, dd, $J=8.8$, $J=14.7$), 3.62-4.18 (8H, m), 8.11 (1H, br-s).

IR (neat, cm^{-1}): 3409, 2877, 1562, 1449, 1289, 1068.

对比例2

[(四氢-3-咪喃基) 甲基] 溴

用30分钟时间将10g(四氢-3-咪喃基) 甲醇滴加至31.8g三溴化磷, 9.29g吡啶和100ml乙醚的混合物中, 然后将混合物搅拌5.5小时。接着将反应混合物减压浓缩, 将得到的残留物用硅胶柱层析(1:1乙酸乙酯/己烷) 纯化, 得到8.6g[(四氢-3-咪喃基) 甲基] 溴。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.62-1.76 (1H, m), 2.05-2.16 (1H, m), 2.70 (1H, 七重峰, $J=7.3$), 3.40 (2H, dd, $J=1.5$, $J=7.3$), 3.45-3.53 (1H, m), 3.60 (1H, dd, $J=5.1$, $J=8.8$), 3.80 (1H, t, $J=7.3$), 3.89-3.95 (1H, m).

对比例3

三氟甲磺酸(四氢-3-咪喃基) 甲酯

将2.0g(四氢-3-咪喃基) 甲醇、5.9g三氟甲磺酸酐、2.0g吡啶和50ml二氯甲烷的混合物于室温搅拌1小时。然后将水倒至反应混合物中, 并将得到的有机层分离, 用1N盐酸、水和饱和氯化钠水溶液洗涤, 干燥, 然后浓缩, 得到4.0g三氟甲磺酸(四氢-3-咪喃基)

甲酯。

对比例4

对甲苯磺酸(四氢-3-咪喃基)甲酯

将5.0g(四氢-3-咪喃基)甲醇、10.3g对甲苯磺酰氯、5.44g三乙胺和50ml四氢咪喃的混合物于70℃搅拌3小时。由于反应未结束,将混合物于80℃再搅拌3小时。

反应完毕后,将反应混合物倒入水中,用丙酮和己烷(1:1)的混合物萃取。将有机层用水洗涤两次,用盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,然后减压浓缩。将得到的油状物用硅胶柱层析(1:1乙酸乙酯/己烷)纯化,得到9.81g对甲苯磺酸(四氢-3-咪喃基)甲酯。

下面将参照制剂实施例详述本发明的组合物。

制剂实施例1

将20份本发明化合物、10份Sorpul 355S(Toho Chemical Co., Ltd. 制造,一种表面活性剂)、70份二甲苯均匀搅拌混合,得到乳液剂。这里,“份”指重量份,下同。

制剂实施例2

将10份本发明化合物、2份烷基萘磺酸钠、1份木素磺酸钠、5份白碳(white carbon)和82份硅藻土均匀搅拌混合,得到100份可湿性粉剂。

制剂实施例3

将0.3份本发明化合物和0.3份白碳均匀混合,然后向其中加入99.2份粘土和0.2份Driless A(Sankyo Co., Ltd. 制造)。然后将混合物均匀研磨混合,得到100份粉剂。

制剂实施例4

将2份本发明化合物、2份白碳、2份木素磺酸钠和94份膨润土均匀研磨混合。然后将水加至其中,并将混合物捏和、制粒,然后干燥

，得到100份细粒剂。

制剂实施例5

将20份本发明化合物和5份20%聚乙烯醇水溶液充分搅拌混合，然后向其中加入75份0.8%合成生物聚合胶水溶液。然后将混合物再次搅拌混合。得到100份流动剂。

制剂实施例6

将10份本发明化合物、3份羧甲基纤维素、2份木素磺酸钠、1份二辛基硫代琥珀酸钠和84份水均匀湿法研磨，得到100份流动剂。

下面，为阐明本发明的式(1)代表的化合物具有极佳的杀虫活性，详述以下试验例。

试验例1

对*Laodelphax striatellus* Fallén—小褐稻虱的作用

将各本发明化合物溶于丙酮中来制备具有预定浓度的丙酮溶液，并将3ml此丙酮溶液施至一束稻秧苗(约三叶阶段)上。风干后，将处理过的秧苗用金属网状圆筒罩上，并将十只雌性小褐稻虱成虫引入圆筒中。此后，将此圆筒置于25℃的温控室中。48小时后检查死亡率，结果见表1。

表 1

对小褐稻虱的作用

化合物序号	死亡率 (%)	
	1000 ppm	200 ppm
1	100	100
2	100	100
3	100	100
4	100	100

5	100	100
6	100	100
7	100	100
8	100	100
9	100	100
10	100	100
11	100	100
12	100	100
13	100	100
对比化合物 (1)	20	0
对比化合物 (2)	40	0
未处理的	0	0

对比化合物(1)：1-[(四氢-2-呋喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 咪唑烷

对比化合物(2)：1-[(3-呋喃基) 甲基-2-(硝基亚氨基) 咪唑烷(在日本专利申请公开第81382 /1987号中提及的化合物)

试验例2

对*Nephotettix cincticeps* Uhler的抗性品系—抗性稻绿蝉的作用

将各本发明化合物溶于丙酮中来制备具有预定浓度的丙酮溶液，并将3ml 此丙酮溶液施至一束稻秧苗(约三叶阶段) 上。风干后，将

处理过的秧苗用金属网状圆筒罩上，并将十只雌性抗性稻绿蝉成虫引入圆筒中。此后，将此圆筒置于25℃的温控室中。48小时后检查死亡率，结果见表2。

表 2

对抗性稻绿蝉的作用

化合物序号	死亡率 (%)	
	1000 ppm	200 ppm
1	100	100
2	100	100
3	100	100
4	100	100
5	100	100
6	100	100
7	100	100
8	100	100
9	100	100
10	100	100
11	100	100
12	100	100
13	100	100
对比化合物(1)	30	0
未处理的	0	0

对比化合物(1)：1-[(四氢-2-咪喃基) 甲基] -2-(硝基亚氨基) 咪唑烷

试验例3

对*Spodoptera litura* Fabricius - 斜纹夜蛾的作用

将按照制剂实施例1制备的各本发明化合物的乳液剂用蒸馏水稀释至预定浓度。然后向其中加入扩展剂(New Gramin, Sankyo Co., Ltd. 制造) 使得其浓度可以为0.02%。然后将甘薯(*Ipomea batatas*) 的叶子完全浸入该溶液中。风干后, 将这些叶子置于直径为9cm且深度为4cm的塑料杯中, 在25℃, 让十只斜纹夜蛾的第二龄期幼虫(Second instar larvae) 吃所述叶子。72小时后检查死亡率, 结果见表3。

表 3
对斜纹夜蛾的作用

化合物序号	死亡率 (%)
	1000 ppm
1	70
4	100
7	100
10	100
11	70
12	100
13	100

对比化合物(1)	0
对比化合物(2)	0
对比化合物(3)	0
未处理的	0

对比化合物(1)：1-[(四氢-2-咪喃基) 甲基] - 2-(硝基亚氨基) 咪唑烷

对比化合物(2)：1-[(3-咪喃基) 甲基] - 2-(硝基亚氨基) 咪唑烷(在日本专利申请公开第81382 / 1987号中提及的化合物)

对比化合物(3)：1-[(四氢-3-咪喃基) 甲基] - 2-(硝基亚甲基) 六氢嘧啶(日本专利申请公开第183271 / 1986号中提及的化合物)

试验例4

对 *Myzus Persicae* Sulzer-桃蚜的作用

将按照制剂实施例1制备的各本发明化合物的乳液剂用蒸馏水稀释至预定浓度。然后向其中加入扩展剂(New Gramin, Sankyo Co., Ltd. 制造) 使得其浓度可以为0.02%。然后将如此制得的化学溶液喷洒在第二和第三间隔期的茄子秧苗上, 然后将这些秧苗在温室中培养。48小时后, 计数存活的桃蚜的数目, 计算死亡率。结果见表4。

表 4

对桃蚜的作用

化合物序号	死亡率 (%)	
	100 ppm	10 ppm
1	100	100
2	100	100
3	100	100
4	100	67
5	100	100
6	100	82
7	100	63
8	100	100
9	100	86
10	100	100
11	100	100
12	66	0
13	100	27
对比化合物 (1)	0	0
未处理的	0	0

对比化合物(1)：1-[(四氢-2-咪唑基) 甲基]-2-(硝基亚氨基) 咪唑烷

下面，为证实本发明的式(1)代表的化合物对哺乳动物危害极小，详述下面的试验例。

试验例5

45

对小鼠的急性毒性

购买5周龄雄性小鼠(Grj:CD-1)，然后驯化1周，并用这样的6周龄小鼠进行试验。将小鼠在具有以下条件的饲养室中饲养：温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ，湿度 $50 \pm 10\%$ ，通风频率为15次/小时且光照时间为12小时/天。给予固体饲料(CE-2, Nippon Clea 制造)，自来水作饮用水自由饮用。

将待测试的各化合物用高速均化器悬浮在丙酮:玉米油(1:9)中，然后将其用胃管强行经口给予待测试的小鼠，给予该溶液的量 $0.1\text{ml}/10\text{g}$ 体重($10\text{ml}/\text{kg}$)。

每个给药组由5只小鼠构成。观察期为由给药起14天。结果见表5。

表5

对小鼠的急性毒性[存活率(%)]

化合物	LD ₅₀ 值(mg / kg)	备注
1	>300	相当于普通物质
2	>500	相当于普通物质
对比化合物(4)	30-100	相当于危险药品

对比化合物(4)：1-[(2-氯吡啶-5-基) 甲基] - 2-(硝基亚氨基) 六氢嘧啶(日本专利申请公开第267575 / 1986号中提及的化合物)。