



[12] 发明专利申请说明书

[21] 专利号 ZL 88101892

[51]Int.Cl⁵

C07C 43 / 267

[45]授权公告日 1993年3月17日

[24]颁证日 93.2.28

[21]申请号 88101892.9

[22]申请日 88.3.30

[30]优先权

[32]87.9.9 [33]US [31]07 / 094,617

[32]87.4.23 [33]US [31]07 / 041,551

[73]专利权人 FMC 有限公司

地 址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 盖瑞·埃伦·迈尔

史夸特·迈克耐尔·西伯斯

托马斯·杰罗德·摩伦

约翰·佛朗西斯·安琪儿

[74]专利代理机构 上海专利事务所

代理人 张绮霞

C07C 43 / 29 C07C 43 / 168 C07C 43 / 174

C07D 213 / 64 C07D 317 / 46 A01N 31 / 00

A01N 43 / 10 A01N 43 / 40

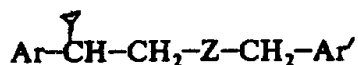
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 环丙基-取代二(芳香基)杀虫组合物

[57]摘要

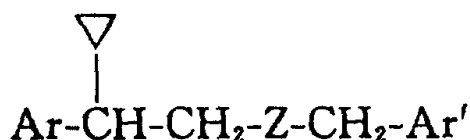
本发明杀虫组合物有效成分为环丙基-取代二(芳香基)化合物,该化合物的化学结构式为



其中 Ar 为苯基、噻吩基、(C₁₋₆) 烷基苯基、卤苯基、(C₁₋₄) 卤烷基苯基、(C₁₋₄) 烷氧基苯基、(C₁₋₄) 卤烷氧基苯基或 1, 3-苯并间二氧杂环戊烯-5-基;

Ar' 为 3-苯氧基苯基、4-氟-3-苯氧基苯基、2-甲基-[1, 1'-联苯基]-3-基或 6-苯氧基-2-吡啶基。它具有类似除虫菊酯杀虫或杀螨性,对水生生物是相对地无害的。

1. 一种环丙基-取代二(芳香基)杀虫或杀螨组合物,其特征在于它包含有效量的、化学结构式为



的杀虫或杀螨的化合物以及与之混和的一种或多种相容的农用载体、稀释剂、辅助剂或辅助农药,其中 Ar 为苯基、噻吩基、(C₁₋₆)烷基苯基、卤苯基、(C₁₋₄)卤烷基苯基、(C₁₋₄)烷氧基苯基、(C₁₋₄)卤烷氧基苯基或 1,3-苯并间二氧杂环戊烯-5-基;Ar' 为 3-苯氧基苯基、4-氟-3-苯氧基苯基、2-甲基-[1,1'-联苯基]-3-基或 6-苯氧基-2-吡啶基,Z 为氧、硫或亚甲基。

2. 如权利要求 1 所述的一种杀虫、杀螨组合物,其特征在于它包含有效杀虫或杀螨数量的化学结构式为



的杀虫化合物以及与之混和的一种或多种相容的农用载体、稀释剂、辅助剂或辅助农药,其中 Ar 为苯基或噻吩基、Ar' 为苯氧基苯基、2-甲基-[1,1'-联苯基]-3-基或 6-苯氧基-2-吡啶基。

3. 如权利要求 1 所述的一种杀虫杀螨组合物,其特征在于它包含有效杀虫或杀螨数量的、化学结构式为



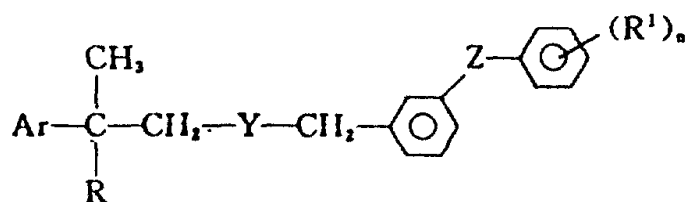
的杀虫化合物以及与之混和的一种或多种相容的农用载体、稀释剂、辅助剂或辅助农药,其中 Ar 为苯基或噻吩基、Ar' 为苯氧基苯基、

2-甲基-[1,1'-联苯基]-3-基或 6-苯氧基-2-吡啶基。

环丙基-取代二(芳香基)杀虫组合物

本发明涉及能有效控制讨厌的昆虫和螨的蔓延并且对鱼类表现出相当低毒性的新的类似除虫菊酯杀虫剂。十多年来,合成拟除虫菊酯已成为深入研究工作的焦点,如美国专利 4,024,163 中描述的埃利沃特(Elliott)的开拓性工作确定了合成拟除虫菊酯可以被合成成为对光有足够的稳定性而使其在工业上引起注意。这些新的拟除虫菊酯中的大多数是与埃利沃特所描述的那些相似的取代环丙烷羧酸的酯。起初,具有上述结构的化合物被设想为用它的杀虫活性;然而花了很大的努力已成功地根据分子几何学结构和杀虫活性的相似性来确定名义上被描述为拟除虫菊酯的化合物。在这些化合物的一部分中,仅保留了酯键;其他的化合物保留了取代环丙烷的环;还有的化合物既不保留取代环丙烷的环也不保留酯键。在本发明中,一个未取代的环丙烷基结合到类似除虫菊酯中,这些新的化合物没有如埃利沃特和在他之后的那些人描述的化合物通常需要的这一部分取代环丙烷羧酸,而且这些化合物表现出类似除虫菊酯的杀虫能力,与此同时,与环丙烷羧化物所呈现的对鱼类的可恶的毒性相比,这些化合物对鱼类只具有相当低的毒性。

美国专利 4,397,864 揭示了一系列具有以下亚属化学式的类似除虫菊酯的化合物:



其中: Ar 为可选择性取代的苯基,可选择取代的

萘基或1,3-苯并间二氧杂环戊烯-5-基

R为低级烷基；

Y为O或S；

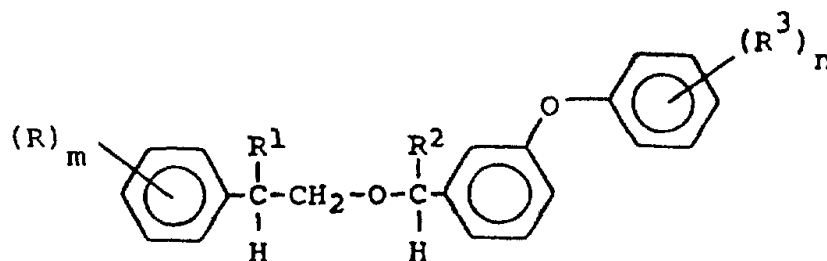
Z为O、S或羰基或亚甲基团；

R'为H、F、低级烷基或低级烷氧基；

n为1—5

这些化合物被证实具有高的杀虫能力和对鱼类低的毒性。

美国专利4,073,812 包含具有以下同属化学式的一系列紧密相关的化合物：



其中：R为卤素，低级烷基或低级烷氧基；

m为1或2；

R¹为3—6碳原子带支链的烷基

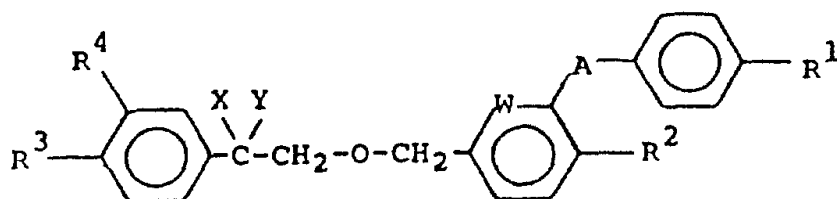
R²为氢或2—4碳原子的炔基

R³为氟；

n为0或1

在所有的例子中R¹为异丙基，所有化合物被认定是杀虫的，有些较其他的效力高些，但没有表明或认定对鱼类的毒性程度。

美国专利4,562,213 包含另一系列相似的具有以下化学式的化合物：



其中：R¹为氢，卤素或甲基，

R²为氢或氟，

W为CH或N，

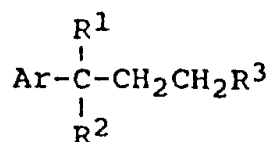
A为氧，亚甲基或亚胺基，

X和Y都是甲基或联结在一起形成可选择的取代环丙烷环，

R³和R⁴可以是相同的或不同的，它们为氢、卤素、低级烷基、低级烷氧基、低级氟烷氧基或联结一起形成亚甲二氧基桥。

在所有的情况下，A为氧，X和Y联在一起形成环丙烷环或取代环丙烷环，这些化合物能被认定是杀虫和杀螨的，但没有任何断定对于鱼类的毒性。

英国专利申请G B2120664 A揭示了一系列芳香族取代烷烃衍生物，它们具有以下同属化学式：



其中：Ar 代表取代的或未取代的苯基或萘基团，

R¹代表甲基、乙基或异丙基基团

R²代表氢原子或甲基基团

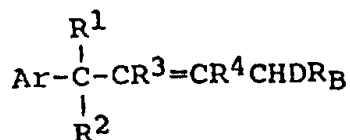
或 R¹和 R²与它们联结的碳并在一起代表一种取代的或未取代的环烷基团，

R³代表通常出现在天然或合成拟除虫菊酯中的醇、R³OH的基。

通过将 R¹和 R²与它们所联结的碳并在一起而命名或举例的取代的或未取代的环烷基团的例子为环丙基、2,2-二氟环丙基、环丁基、环

戊基和环己基。这些化合物被认定有高的杀虫和杀螨性，并且对哺乳动物和鱼类的毒性低。

比利时专利902147揭示了一系列具有以下同属化学式的化合物：



其中：Ar 代表取代的或未取代的苯基或萘基团，

R¹和 R²与它们连结的碳原子并在一起代表一种取代的或未取代的3—6个碳原子的环烷基团，

R³和 R⁴可以是相同的或不同的，它们为氢、卤素或 C₁—C₆烷基，

R_B 代表醇、R_BCHDOH的基，当它被1-R，顺式3-(2,2-二溴乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯化时能产生很强的杀虫性，

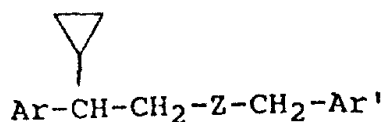
D为氢或氰基。

本发明的化合物可描述为2-(可选择取代芳香基)-2-环丙基-乙基取代-苄基醚类和硫醚类和1-(可选择取代芳香基)-1-环丙基-4-(取代芳香基)-丁烷，这些化合物含有一不对称的碳原子，因此本发明包含单个的立体异构体以及直接生成化合物的对映体的外消旋的或非外消旋的混合物。

本发明也包括含有拟除虫菊酯醚、硫醚和丁烷的杀虫剂组成物以及它们在控制昆虫方面的应用，本发明的化合物对于控制各种昆虫来说是有效的，可期望它们在任何需要拟除虫菊酯的场合使用，本发明的化合物尤其可应用于那些存在由杀虫物质引起的溪流、河和湖的严重污染可能性的场合，它们对鱼类的低毒性排除了有关在这种污染可

能存在的环境下使用拟除虫菊酯的潜在的生态学问题。

2-(可选择取代芳香基)-2-环丙基-乙基取代-苄基醚类、硫醚类和1-(可选择取代芳香基)-1-环丙基-4-(取代芳香基)丁烷具有下列化学通式:



其中 Ar 为取代的或未取代的苯基、萘基或噻吩基, 取代 Ar 可以有一个或两个不必要相同的取代基, 优先选择 Ar 为苯基并且在位置 4 上被取代, 优先选用的取代基包括 (C₁₋₆) 烷基、卤素 (C₁₋₄) 卤烷基、(C₁₋₄) 烷氧基、(C₁₋₄) 卤烷氧基。卤素包括氟基、氯基、溴基, 术语“烷基”包括具有 1—6 碳原子的直链和带支链烷基基团, 最好为 1—4 碳原子; 卤烷基和卤烷氧基包括烷基和烷氧基团, 其中一个或更多的氢原子被氟原子或溴原子包括所有的组合所取代。另外, 取代基具有结构 -A-(CR¹R²)_n-A-, 其中 R¹ 和 R² 为独立的氢、卤素或 (C₁₋₂) 烷基, n 为 1 或 2, A 可以为 O, S 或 CH₂, 联结在芳香族环的碳原子上, 被 A 联结的碳原子在环中须彼此毗邻。这种取代模型的例子为 Ar 是 1,3-苯并间二氧杂环戊烯基, 2,2-二氟-1,3-苯并间二氧杂环戊烯基或 2,3-二氢-2,2-二甲基苯并咪唑基, 典型的 Ar 基团包括:

苯基、氟苯基、氯苯基、溴苯基, 优选 4-氟苯基;

甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、异丙基苯基、丁基苯基、异丁基苯基、仲丁基苯基、叔丁基苯基, 优选甲基苯基;

甲氧基苯基、乙氧基苯基、丙氧基苯基、异丙氧基苯基、丁氧基苯基、异丁氧基苯基、仲丁氧基苯基、叔丁氧基苯基, 优选甲氧基苯基或乙氧基苯基;

氟甲基苯基、氯甲基苯基、三氟甲基苯基、二氟甲基苯基、氟乙

基苯基、氯乙基苯基，优先选择三氟甲基苯基，

二氟甲氧基苯基、三氟甲氧基苯基、2-氟乙氧基苯基、1,1,2,2-四氟乙氧基苯基、2-溴-1,1,2,2-四氟乙氧基苯基，优选三氟甲氧基苯基或二氟甲氧基苯基，

1,3-苯并间二氧杂环戊烯(benzodioxol)-5-基、2,2-二氟-1,3-苯并间二氧杂环戊烯-5-基、萘基、噻吩基、2,3-二氢-2,2-二甲基苯并咪喃-5-基、2,2,3,3-四氟苯并咪喃-5-基和2,3-二氢-2,2-二甲基苯并咪喃-7-基，

Z为氧、硫或亚甲基，

Ar'为2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基,3-苯氧基-苯基、4-氟-3-苯氧基苯基和6-苯氧基-2-吡啶基，优选4-氟-3-苯氧基苯基，用卤素或低级烷基取代的苯基、吡啶基或苯氧基部份也在本发明的范围之内。

本发明的醚类和硫醚类化合物通过将相应的2,2-二取代乙醇或硫乙醇与氢化钠反应制得，因此制得相应的乙醇钠。接着乙醇盐或硫乙醇盐能与适当取代的苄基卤反应以制得杀虫的醚或硫醚。例1描述了2-环丙基-2-(4-氯苯基)乙醇与氢化钠在四氢咪喃中反应而产生的钠盐与(4-氟-3-苯氧基苯基)·甲基氯化物反应以制备[4-氟-3-苯氧基苯基]甲基2-环丙基-2-(4-氯-苯基)乙基醚，即表1中的化合物16。

大量的参考资料描述了取代的卤化物的制备或由常规方法制备卤化物所需的相应的醇的制备，卤化物可在氯化物、溴化物或碘化物中选择，其他可容易地被取代乙醇盐或取代硫乙醇盐置换的离去基团可以被苄基卤的卤素原子所取代，这些离去基团的例子包括甲烷磺酸盐、三氟甲烷磺酸盐(或酯)和对甲苯磺酸盐，但并不只限于这些。

醇中间体可由常规的方法由芳基环丙基酮制得，例1中4-氯苯基

酮与氢氧化钠和甲基三苯基磷 溴化物反应以制备1-(4- 氯苯基)-1-环丙基乙烯，这种烯烃与双(3- 甲基-2- 丁基) 甲硼烷进行硼氢化反应接着用含水氢氧化钠和过氧化氢处理完成了乙醇的合成，醚可按上述的方式由乙醇制得。

通过将三苯基磷化氢与偶氮二羧酸二异丙酯(azodicarboxylate)反应和然后将由此产生的中间体与取代乙醇反应可使取代乙醇转变成相应的乙硫醇，用硫羟乙酸抑止该反应可制得硫羟乙酸酯。硫羟乙酸酯的还原产生了取代硫醇，由此可用同以上描述的用于醚的方法制备硫醚。例2 详细描述了用这种方法对(4- 氯-3- 苯氧基) 甲基2-环丙基-2-(4- 氯苯基) 乙基硫醚的合成。见表1 化合物21。

旋光体异构物的分离可通过首先制备2-2-二取代的乙酸来完成，一种制备的方法是将芳香基环丙基酮与由2-三甲基- 甲硅烷基-1,3-二噁烷和正丁基锂制得的阴离子进行反应，由此产生的2-[(芳香基)环丙基亚甲基]-1,3-二噁烷随后可与氯化汞、水和甲醇反应而制得2-芳香基-2- 环丙基乙酸甲酯。乙酸酯经水解成酸和酰基氯可通过与预先由(S)-2-氨基-3- 甲基-1- 丁醇和光气反应制得的(S)-4-(1-甲基乙基)-2-噁唑烷二酮(oxazolidinone)反应完成，N-(2-芳香基-2- 环丙基乙酰基)-4-(1- 甲基乙基)-2-噁唑烷二酮的两个非对映体可随后被色谱柱分离，用氢化铝锂还原噁唑烷酮的各个非对映体得到(S)或(R)-2-芳香基-2- 环丙基- 乙醇，各自基本上不含有其他对映体。例3 提供了有关制备4-氯-3- 苯氧基- 苯基) 甲基2-环丙基-2-(4-氯苯基) 乙基醚的两种立体异构体即表1 中的化合物17和18的这种方法的详细细节。

本发明的饱和碳氢化合物是通过使取代苯基环丙基酮与乙烯基溴化镁反应以制得相应的1-(取代苯基)-1-环丙基-2- 丙烯-1- 醇，这种未饱和醇的氧化得到3-(取代苯基)-3-环丙基- 丙烯醛，三苯基膦

化氢和取代苯基溴的反应产生相应的取代苯基三苯基磷鎓溴，接着与3-(取代苯基)-3-环丙基丙烯醛在正-丁基锂存在的情况下进行反应以制得1-(取代苯基)-1-环丙基-4-(取代苯基)丁二烯，所述丁二烯的氢化产生式I所示的饱和杀虫化合物。例4详细阐述了用这种方法对1-(4-氯-苯基)-1-环丙基-4-(3-苯氧基苯基)丁烷即表1中的化合物88的合成。

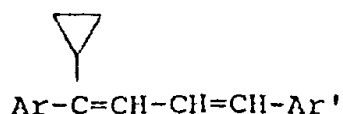
可供选择的是，饱和碳氢化合物可通过使合适地被取代的苯甲醛与乙氧羰基亚甲基三苯基正磷反应以制得相应的3-(取代芳香基)丙烯酸乙酯，用氢化铝锂还原这种酯得到相应的3-(取代芳香基)丙醇，这种醇与三溴化磷反应得到丙基溴，接着与三苯基磷化氢反应而产生相应的3-(取代芳香基)丙基-三苯基磷鎓溴，该中间体1-(取代苯基)-1-环丙基-4-(取代芳香基)-1-丁烯可由磷鎓溴与合适的取代苯基环丙基酮在正-丁基锂存在的条件下反应制得，用阮内镍催化氢化使合成完成，采用这种方法可按例7所描述的那样合成1-(4-氯苯基)-1-环丙基-4-(3-苯氧基苯基)丁烷，即表1中的化合物88。

某些取代苯基环丙基酮，例如4-氯苯基环丙基酮，是工业上现成的，其他的可由合适地被取代的苯甲酸合成，它可通过通常的方法例如通过与草酰氯反应而转变成酰基氯，酰基氯与N-甲氧基-N-甲基氨基氢氯化物反应得到相应的取代N-甲氧基-N-甲基-苯甲酰胺，然后将苯甲酰胺与环丙基溴化镁反应而获得所希望的取代苯基环丙基酮。例5中步骤A—C是这种方法的代表，它提供了环丙基(4-三氟甲基苯基)酮合成的细节。

可供选择的是，取代苯基环丙基酮可通过使氯环丙烷羧酸与合适地取代的苯基化合物在弗瑞德-克莱福特催化剂(Friedel Crafts catalyst)例如氯化铝存在的条件下反应而制得。在例6的步骤A中，环丙烷羧酰氯与乙氧基苯在氯化铝存在的条件下反应，产

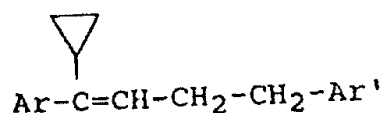
生环丙基(4-乙氧基苯基)酮。

中间体丁二烯如下式：



其中 Ar 和 Ar' 已在上面定义，它们自身是杀虫的和杀螨的，表 2 列出了这些化合物。

另外，中间体丁烯如下式：



其中 Ar 和 Ar' 已在上面定义，它们是杀虫的和杀螨的，表 3 列出了这些化合物，这些烯烃可以两种构型存在，即 E 和 Z 异构体。在 E 异构体中，环丙基团和 -CH₂CH₂Ar' 部份为相对于双键的顺式构型；在 Z 异构体中，这些相同部份以反式构型安置。在一个例子中，Z 异构体的化合物 B13 通过旋转圆盘薄层色谱分离使其从 E 和 Z 异构体的混合物中分离出来，这使 E 异构体相对于 Z 异构体的残基即化合物 B12 富集，这些化合物的杀虫性数据的比较表明 E 异构体比 Z 异构体的活性大得多。

以下的例子提供了本发明用于制备杀虫的醚、硫醚和碳氢化合物的合成方法的附加细节，表 1、2、3 列出了这些化合物，各个例子中的化合物号码与这些表中注明的相同。

例 1

(4-氟-3-苯氧基苯基)甲基-2-环丙基-2-(4-氟苯基)乙基醚的合成
(化合物 16)

步骤 A 作为中间体的1-环丙基-1-(4-氯苯基)-乙 烯的合成

在氮气气氛下，将在50ml二甲基亚砷中的1.6克(0.063摩尔)97%的氢氧化钠的搅拌悬浮液在80℃下加热90分钟，反应混和物被冷却至室温，分批加入20.8克(0.056摩尔)甲基三苯基磷鎓溴，加完后，在所述的反应混和物中再添加入附加的20ml二甲基亚砷，然后在室温下搅拌30分钟，随后在60℃下搅拌30分钟，将反应混和物冷至室温，在15分钟内分批加入10.2克(0.056摩尔)环丙基(4-氯苯基)酮，加完后，再加入附加的20ml二甲基亚砷，然后将反应混和物在室温下搅拌18小时。再将100ml水加至反应混合物进行搅拌，这会导致副产物三苯基氧化磷成沉淀析出，将含水层和所述沉淀物采用五份100ml己烷萃取，合并的萃取液，首先用80ml二甲基亚砷：水比例为1:1的溶液洗涤，然后用80ml饱和氯化钠水溶液洗涤，有机层用硫酸镁干燥和过滤，滤液经浓缩，得到10.9克残油，由上批本反应得到的1.2克试样与上述反应产物合并，12.1克试样经减压蒸馏而得到8.2克1-环丙基-1-(4-氯苯基)乙烯；沸点为100—105℃/34mm汞柱，核磁共振谱和红外光谱的结果与所提出的结构相符。

步骤 B 作为中间体的2-环丙基-2-(4-氯苯基)

- 乙醇的合成

在氮气气氛下，在10ml蒸馏的四氢呋喃中的3.5克(0.019摩尔)1-环丙基-1-(4-氯苯基)乙烯的搅拌的溶液被冷至0℃，在10分钟内由注射器加入在四氢呋喃中的29.5ml(0.020摩尔)0.68M二(3-甲基-2-丁基)甲硼烷，加完后，反应混和物在0℃下搅拌1.3小时，再在室温下搅拌2.5小时及在60℃下搅拌0.75小时。将反应混和物冷至0℃，顺序加入17ml甲醇，8.8ml10%的氢氧化钠水溶液以及8.0ml30%的过氧化氢溶液，加完后，反应混和物在室温下搅拌18小

时，将反应混和物在60℃下保温30分钟后冷却，接着加入30ml饱和碳酸钾水溶液，分离出水层，水层再用三份30ml二乙基醚萃取，有机材料合并和用30ml饱和的碳酸钾水溶液洗涤，有机层采用硫酸镁/碳酸钾干燥和过滤，滤液在减压下浓缩而得到3.8克2-环丙基-2-(4-氯苯基)-乙醇，核磁共振谱和红外光谱的结果与所提出的结构相符。

步骤 C (4-氟-3-苯氧基苯基) 甲基2-环丙基-2-(4-氯苯基) 乙基醚的合成

将在5ml 四氢呋喃中的0.1克(0.0044摩尔)氢氧化钠的搅拌悬浮液冷至0℃，在两分钟内通过注射器加入在2.5ml 四氢呋喃中的0.8克(0.0041摩尔)2-环丙基-2-(4-氯苯基)乙醇溶液。加完后，可将反应混和物升至室温并搅拌30分钟，然后加热到55℃搅拌1.5小时。反应混和物再被冷却到室温，通过注射器加入在2.5ml 四氢呋喃中的1.0克(0.0043摩尔)(4-氟-3-苯氧基苯基)-甲基氯溶液。加入完毕后，反应混和物在室温下搅拌20小时，然后升至60℃搅拌30分钟。冷却反应混合物并加入15ml水，分出水层并用三份25ml己烷萃取，有机材料合并和用硫酸镁干燥，过滤混和物，滤液被减压浓缩至渣油，所述油通过旋转圆盘薄层色谱分离进行纯化，采用在己烷中的5—10%乙酸乙酯洗脱。合并合适的部份和减压浓缩，从而得到0.65克(4-氟-3-苯氧基苯基)甲基2-环丙基-2-(4-氯苯基)-乙基醚，核磁共振谱和红外光谱的结果与提出的结构一致。

例 2

(4-氟-3-苯氧基苯基) 甲基2-环丙基-2-(4-氯苯基) 乙基醚

(化合物21)

步骤 A 作为中间体的2-环丙基-2-(4-氯苯基) 硫代乙酸乙酯的合成。

在搅拌下，在75ml干燥四氢呋喃中的11.7克(0.045摩尔)三苯基膦化氢溶液被冷至0℃，接着滴加入9.0克(0.045摩尔)二异丙基偶氮二羧酸酯。加完后，可将反应混和物升至室温并搅拌30分钟，随后加入4.4克(0.022摩尔)2-环丙基-2-(4-氯苯基)乙醇(由例1中步骤B制备)和3.4克(0.045摩尔)硫乙酸，这个放热反应使反应混和物温度升至39℃，在冷却到室温后，将反应混和物搅拌16小时。然后反应混和物被减压浓缩至渣油，将所述油进行在硅胶上的色谱分离，采用二氯甲烷：庚烷(1:4)作为洗脱剂，合并合适的流份和减压浓缩，得到油状的4.6克2-环丙基-2-(4-氯苯基)乙基硫乙酸盐，核磁共振谱和红外光谱的结果与提出的结构一致。

步骤 B 作为中间体的2-环丙基-2-(4-氯苯基)-乙硫醇的合成

在氮气气氛下，搅拌1.2克(0.032摩尔)氢化铝锂在干燥四氢呋喃中的混和物，滴加入4.1克(0.016摩尔)2-环丙基-2-(4-氯苯基)硫代乙酸乙酯在3ml四氢呋喃中的溶液。滴加完毕后，将反应混和物在室温下搅拌16小时，然后小心地滴加入水以破坏多余的氢化铝锂。氢化物破坏后，附加入50ml水，对反应混和物采用多份二乙基醚萃取，合并萃取液用硫酸镁干燥并过滤，对滤液再进行减压浓缩，得到3.4克2-环丙基-2-(4-氯苯基)乙硫醇，核磁共振谱和红外光谱的结果与提出的结构一致。

与步骤A和B类似的过程报道在《Tetrahedron Letters》杂志1981年第22卷33号3119—3122页上。

步骤 C (4- 氟-3- 苯氧基苯基) 甲基2-环丙基-2-
(4- 氯苯基) 乙基硫醚的合成

这种化合物的制备方式与例1 中的类似，采用1.0 克(0.0046 摩尔)2- 环丙基-2- (4- 氯苯基) 乙硫醇,0.97 克(0.0041 摩尔)(4-氟-3- 苯氧基苯基) 甲基氯和0.22克(0.0055 摩尔) 在12ml干燥四氢呋喃中的氢氧化钠。收得1.2 克油状的(4- 氟-3- 苯氧基苯基) 甲基2-环丙基-2-(4-氯苯基) 乙基硫醚，核磁共振谱和红外光谱的结果与提出的结构一致。

例 3

(4- 氟-3- 苯氧基苯基) 甲基2-环丙基-2-
(4- 氯苯基) 乙基醚的立体异构体 (A) 和
(B) 的合成
(化合物17和18)

步骤 A 作为中间体的2 -(4- 氯苯基) 环丙基- 亚甲基]-
-1,3-二噻烷的合成

16.0克(0.083摩尔)2- 三甲基甲硅烷基-1,3- 二噻烷在80ml四氢呋喃中的溶液被冷至0 °C，加入39ml(0.083摩尔) 正- 丁基锂(己烷中浓度为2.1 M),将反应混和物搅拌15分钟，在5 分钟内通过注射器加入在40ml四氢呋喃中的15.0克(0.083摩尔) 环丙基(4- 氯苯基) 酮。加完后，将反应混和物在0 °C下搅拌15分钟，然后升温保持30分钟，将反应混和物与100ml 饱和氯化钠水溶液搅拌，然后分离两相，水相用一份二乙基醚萃取，所述醚萃取液与有机相合并，这种混和物采用硫酸镁干燥并通过硅胶滤层进行过滤，对滤液进行减压浓缩，得到24.0 克固态的2-(4-氯苯基)-环丙基亚甲基]-1,3-二噻烷，其熔点为91—95°C，核磁共振谱的结果与提出的结构一致。

步骤 B 作为中间体的2-环丙基-2-(4-氯苯基) 乙酸甲酯的合成

将10.0克(0.036摩尔)2-[(4-氯苯基)环丙基亚甲基]-1,3-二噁烷、24.0克(0.086摩尔)氯化汞和5ml 在50ml甲醇中的水的混和物在室温下搅拌18小时，对反应混合物进行1小时加热回流，然后在冷却后用二乙基醚稀释。混和物通过硅藻土过滤，然后用硫酸镁干燥。混合物再通过硅胶过滤，并将滤液减压浓缩而得到油状的5.9克2-环丙基-2-(4-氯苯基) 乙酸甲酯，核磁共振谱的结果与所提出的结构一致，重新进行该反应可得到另外7.1克乙酸酯。

步骤 C 作为中间体的2-环丙基-2-(4-氯苯基)
乙酸的合成

将13.0(0.058摩尔)2-环丙基-2-(4-氯苯基) 乙酸甲酯和5.0克在50ml甲醇中的50%氢氧化钠水溶液在室温下搅拌18小时，反应混和物用150ml水稀释，所述溶液由固态残渣析，对液态部分用三份二乙基醚洗涤，然后反过来再用稀释的氢氧化钠水溶液对所述已结合的醚洗涤液进行洗涤，通过缓慢加入10%盐酸水溶液使合并的含水层呈酸性，用5份亚二氯甲烷对酸化的混合物进行萃取，合并的萃取液用硫酸钠干燥并过滤，对滤液进行减压浓缩而得到7.4克固态的2-环丙基-2-(4-氯苯基) 乙酸，其熔点为95—96℃。

步骤 D 作为中间体的(S)-4-(1-甲基乙基)-2-噁
唑烷酮的完成

快速搅拌9.4克(0.091摩尔)(S)-2-氨基-3-甲基-1-丁醇,36克(0.0546摩尔)85%氢氧化钾,175ml甲苯和240ml水，同时在15分钟内滴加入含有20%光气的140ml(0.273摩尔)甲苯溶液。加完后，再

对由此产生的热溶液搅拌30分钟，冷却反应混和物，分离有机层和水层，对有机层用水洗涤并用硫酸镁进行干燥。过滤混和物，将滤液减压浓缩，从而得到呈固态的15.0克(S)-4-(1-甲基乙基)-2-噁唑烷酮，用环己烷重结晶得到更纯的化合物，其熔点为71.5—72.5℃。

步骤 E (S)-N-[2-(4-氯苯基)-2-环丙基乙酰基]-4-(1-甲基乙基)-2-噁唑烷酮的合成以及其作为中间体使用的非对映体(A)和(B)的分离

在0℃下对3.3克(0.016摩尔)2-环丙基-2-(4-氯苯基)乙酸(步骤C中制得),1.36ml(0.016摩尔)草酰氯和在70ml二乙基醚中的二滴N,N-二甲基甲酰胺的溶液搅拌1小时，然后将反应混和物升至室温搅拌1小时。

在另一个反应容器中，在50ml四氢呋喃中2.0克(0.016摩尔)(S)-4-(1-甲基乙基)-2-噁唑烷酮搅拌溶液被冷至-78℃，滴加入6.25ml(0.016摩尔)正-丁基锂(在己烷中浓度为2.5M),加完后，将反应混和物搅拌30分钟，然后在几分钟内滴加入以上制备的2-环丙基-2-(4-氯苯基)-乙酰基氯。加入结束后，将反应混和物再搅拌30分钟并随后倒入水中，分离有机层并用碳酸氢钠水溶液对其洗涤，(洗涤一次)。采用硫酸镁对有机层进行干燥和过滤，滤液减压浓缩至残油，将所述油进行在硅胶上的色谱分离，采用己烷：二乙基醚(3:1)作为洗脱剂，合并合适的部份和减压浓缩，得到(S)-N-[2-(4-氯苯基)-2-环丙基乙酰基]-4-(1-甲基乙基)-2-噁唑烷酮的0.85克非对映体(A)和0.8克非对映体(B),随后非对映体(A)结晶成固态，熔点61—64℃。

步骤 F 作为中间体的2-环丙基-2-(4-氯苯基)乙醇的合成

将5ml 四氢呋喃中的0.31克(0.008摩尔) 氢化铝锂的搅拌悬浮液冷却至0 °C，加入0.85克(0.0026 摩尔)(S)-N-[2-(4- 氯苯基)-2-环丙基乙酰基]-4-(1- 甲基乙基)-2-噁唑烷酮的非对映体(A)。加完后，搅拌反应混和物45分钟，然后在反应混和物中加入15ml 己烷，随后小心加入0.3ml 水,0.3ml 15% 氢氧化钠水溶液和0.9ml 水。将反应混和物与硫酸镁搅拌，通过一个硅胶填料对其进行过滤，滤液经减压浓缩至残油，将所述油进行在硅胶上的色谱分离，采用二乙基醚：己烷(1:1) 作为洗脱剂，合并合适的流份和减压浓缩，得到油状的0.4 克2-环丙基-2-(4-氯苯基) 乙醇的立体异构体(A)。

步骤 G (4- 氟-3- 苯氧基苯基) 甲基2-环丙基-2-(4-氯苯基) 乙基醚的立体异构体(A) 的合成

在氮气气氛下，搅拌在2.2ml 二甲基甲酰胺中的0.06克(0.0024 摩尔)97%氢氧化钠的悬浮液，缓慢加入在1.0ml 二甲基甲酰胺中的0.40克(0.002摩尔)2- 环丙基-2-(4-氯苯基) 乙基乙醇溶液，加完后，将反应混和物搅拌1.5 小时，然后加入0.46克(0.0019 摩尔)(4-氟-3-苯氧基苯基) 甲基氟在1.0ml 二甲基甲酰胺中的溶液。加完后，搅拌反应混和物1 小时，然后加入2 —3ml 水，将混和物倾入至75ml 10% 盐酸水溶液中，再用二份50ml 己烷萃取之，将合并的己烷层用25ml 饱和氯化钠水溶液洗涤，有机层用硫酸钠干燥并经过滤，滤液经减压浓缩变成残油，对所述油进行在硅胶上的圆盘薄层色谱分离，采用二乙基醚：己烷(19:1)作为洗脱剂。合并合适的流份和减压浓缩，得到0.55克油状的(4- 氟-3- 苯氧基苯基) 甲基2-环丙基-2-(4-氯苯基) 乙基醚的立体异构体(A),核磁共振谱的结果与提出的结构一致。

$$[\alpha]_D^{25} = (+)22.19^\circ$$

步骤 H 作为中间体的2-环丙基-2-(4-氯苯基)乙醇的立体异构体(B)的合成

这种化合物的制备方法类似于步骤 F, 采用0.80克(0.0025 摩尔) (S)-N-[(2-(4-氯苯基)-2-环丙基乙酰基]-4-(1-甲基乙基)-2-噁唑烷酮(由例3中步骤 E 制备)的非对映体(B)和在15ml 四氢呋喃中的0.30克(0.008 摩尔) 氢化铝锂。得到0.45克油状的2-环丙基-2-(4-氯苯基)乙醇的立体异构体(B)。

步骤 I (4-氯-3-苯氧基苯基)甲基2-环丙基-2-(4-氯苯基)的立体异构体(B)的合成

这种化合物的制备方法与步骤 G 类似, 采用0.40克(0.0020 摩尔) 2-环丙基-2-(4-氯苯基)乙醇的立体异构体(B)、0.46克(0.0019 摩尔)(4-氯-3-苯氧基苯基)甲基氯和在4.2ml 二甲基甲酰胺中的0.06克(0.0024 摩尔) 氢化钠。结果得到0.56克油状的(4-氯-3-苯氧基苯基)甲基2-环丙基-2-(4-氯苯基)乙基醚的立体异构体(B)。核磁共振谱的结果与提出的结构相等。

$$[\alpha]_D^{25} = (-)20.64^\circ$$

例 4

1-(4-氯苯基)-1-环丙基-4-(3-苯氧基苯基)丁烷的合成

[化合物 88]

步骤 A 作为中间体的1-(4-氯苯基)-1-环丙基-2-丙烯-1-醇的合成

搅拌乙烯基溴化镁在四氢呋喃(110ml 0.11 摩尔)中的浓度为1.0 M的溶液,在一小时内滴加入18.1克(0.1摩尔)的4-氯苯基环丙基酮(可在市上购到在50ml干燥四氢呋喃中的溶液,该放热反应使反应混和物升温至45℃。加完后,当反应混和物冷至室温时,将其搅拌二小时,加入50ml饱和氯化铵的水溶液以遏止反应对该混和物采用二份50ml二乙基醚进行萃取,合并的萃取液用碳酸钾进行干燥并经过滤,滤液经减压浓缩而得到20.0克1-(4-氯苯基)-1-环丙基-2-丙烯-1-醇。

步骤 B 作为中间体的3-(4-氯苯基)-3-环丙基-丙烯醛的合成

在40.3克(0.192摩尔)吡啶鎓氯铬酸盐在210ml 二氯甲烷中的搅拌溶液中一次加入20.0克(0.096摩尔)1-(4-氯苯基)-1-环丙基-2-丙烯-1-醇在25ml二氯甲烷中的溶液,加完后,将反应混和物搅拌2小时,从残渣中析出上层清液,并用二乙基醚萃取所述残渣,醚萃取液与上述上层清液合并,用二份100ml 5%氢氧化钠水溶液、100 ml 5%盐酸水溶液以及随后用50ml饱和碳酸氢钠水溶液洗涤合并物。对有机层用硫酸钠进行干燥和过滤,滤液经减压浓缩得到残余物,对残余物进行硅胶上的柱上的色层分离,采用二乙基醚在己烷中浓度为5%的溶液进行洗脱,合并相应的合适的部分,减压浓缩,从而得到6.8克3-(4-氯苯基)-3-环丙基丙烯醛。

步骤 C 作为中间体的3-苯氧基苯基甲基三苯基磷鎓氯的合成

将5.0克(0.0228摩尔)3-苯氧基苯基甲基氯和5.6克(0.0217摩尔)三苯基磷在50ml干甲苯的搅拌溶液回流加热8小时,冷却和过

滤反应混和物以得到一种固体。该固体采用戊烷洗涤并经干燥，从而得到4.6克3-苯氧基苯基甲基三苯基磷鎓氯。核磁共振谱的结果与所提出的结构一致。

步骤 D 作为中间体的1-(4-氯苯基)-1-环丙基-4-

(3-苯氧基苯基)-1,3-丁二烯(化合物A5)的合成

将4.4ml(0.011摩尔)正-丁基锂(在己烷中浓度为2.5 M)在100ml干四氢呋喃中的搅拌溶液冷却至-78℃,迅速加入4.6克(0.01摩尔)3-苯氧基苯基甲基三苯基磷鎓氯。加完后,在-78℃下搅拌反应混和物一小时,随后加热至-20℃并搅拌一小时。将反应混和物冷却至-78℃,在15分钟内加入在10ml四氢呋喃中的2.1克(0.01摩尔)3-(4-氯苯基)-3-环丙基丙烯醛(步骤B制备)。加完后,将反应混和物升温至室温搅拌2小时,加入15ml 10%盐酸水溶液以遏止反应。所述混和物用二乙基醚萃取,用硫酸钠对合并萃取液进行干燥并过滤,滤液经减压浓缩至残渣,对残渣进行硅胶柱色层分离,采用在己烷中的5%二乙基醚完成洗脱,合并合适的流份和减压浓缩,从而得到3.2克1-(4-氯苯基)-1-环丙基-4-(3-苯氧基苯基)-1,3-丁二烯。

步骤 E 1-(4-氯苯基)-1-环丙基-4-(3-苯氧基苯基)

丁烷的合成(化合物88)

在40℃下使用一种帕尔氢化器对2.3克(0.006摩尔)1-(4-氯苯基)-1-环丙基-4-(3-苯氧基苯基)-1,3-丁二烯,2.3克(0.002摩尔)在碳上的10%钯、0.25克(0.0002摩尔)三苯基磷化氢氯化铯(I)和在100ml乙醇中的25ml苯的混和物进行氢化,在理论氢量的摄取完成后(二小时),反应混和物被冷却和过滤,滤液经减压浓缩至残渣,残渣

溶解在己烷中并被过滤，滤液经硫酸钠干燥和再次过滤，所提滤液经减压浓缩至残渣，对残渣进行旋转圆盘薄层色谱分离，使用在己烷中的20% 甲苯完成洗脱，合并合适的流份和减压浓缩，得到油状的0.52克1-(4- 氯苯基)-1-环丙基-4-(3-苯氧基苯基) 丁烷。核磁共振谱的结果与所提出的结构一致。

例 5

1-环丙基-1-[4-三氟甲基苯基]-4-(4- 氟-3-苯氧基苯基) 丁烷的合成 (化合物99)

步骤 A 作为一种中间体的4-三氟甲基苯甲酰基氯的合成

将20.0克(0.105摩尔)4- 三氟甲基苯甲酸和在300ml 二氯甲烷中的四滴二甲基甲酰胺的搅拌溶液冷却至0 —10℃，加入14.7克(0.116摩尔)草酰氯。加完后，将反应混和物升温至室温并搅拌18小时，然后对反应混和物减压浓缩，得到半固态的21.9克4-三氟甲基苯甲酰基氯，重复该反应。

步骤 B 作为一种中间体的N- 甲氧基- N- 甲基-4-三氟甲基苯甲酰胺的合成

在19.9克(0.204摩尔) N- 甲氧基- N- 甲基胺盐酸化物在500ml 二氯甲烷中的搅拌悬浮液中加入39.3克(0.388摩尔) 三乙基胺，加完后，搅拌反应混和物十分钟，滴加入38.4克(0.185摩尔)4- 三氟甲基苯甲酰氯在25ml二氯甲烷中的溶液。加完后，在室温下将反应混和物搅拌18小时，然后将该反应混和物与300ml 水一起剧烈搅拌，将水层从有机层分离并用三份二氯甲烷对其洗涤，洗涤液与有机层合并，

再用硫酸镁对合并物进行干燥。过滤所述混和物，对滤液进行减压浓缩，从而得到42.5克油状的N-甲氧基-N-甲基-4-三氟甲基苯甲酰胺。核磁共振谱的结果与所提出的结构一致。

步骤 C 作为一种中间体的环丙基(4-三氟甲基苯基)酮的合成

在氮气气氛下，将42.5克(0.182摩尔)N-甲氧基-N-甲基-4-三氟甲基苯甲酰胺在250ml干四氢呋喃中的经剧烈搅拌的溶液冷却至0—10℃，快速滴加入新鲜制备的在170ml四氢呋喃中的41.7克(0.0287摩尔)环丙基溴化镁。加完后，将反应混和物升至室温并搅拌60小时，反应混和物然后经减压浓缩至残渣，将所述残渣溶解于水中并用二氯甲烷分四次对其进行萃取，用硫酸镁对合并的萃取液进行干燥和过滤，使滤液通过一层硅胶滤层，经减压浓缩后得到34.6克环丙基(4-三氟甲基苯基)酮。核磁共振谱的结果与所提出的结构一致。

步骤 D 作为一种中间体的1-环丙基-1-(4-三氟甲基苯基)-2-丙烯-1-醇的合成

这种化合物的制备方法与例4中的步骤A相类同，它使用10.0克(0.05摩尔)环丙基(4-三氟甲基苯基)酮和50ml(0.05摩尔)乙烯基溴化镁(在四氢呋喃中浓度为1.0M)和25ml四氢呋喃，得到11.6克1-环丙基-1-(4-三氟甲基苯基)-2-丙烯-1-醇。核磁共振谱的结果与所提出的结构相符。

步骤 E 作为中间体的3-环丙基-3-(4-三氟甲基苯基)丙烯醛的合成

这种化合物的制备方式与例4中的步骤B类似同，使用11.1克(0.046摩尔)1-环丙基-1-(4-三氟甲基苯基)-2-丙烯-1-醇和19.7克

(0.091摩尔) 在100ml 二氯甲烷中的吡啶鎓氯铬酸盐。得到5.5 克3-环丙基-3-(4-三氟甲基苯基) 丙烯醛。

步骤 F 作为一种中间体的4-氟-3- 苯氧基苯基 甲醇的合成

在1.4 克(0.0375 摩尔) 氢化铝锂在50ml无水二乙基醚中的搅拌悬浮液中于1 小时内滴加入21.6克(0.1摩尔)4- 氟-3- 苯氧基苯甲醛在50ml无水二乙基醚中的溶液。滴加完成后，反应混和物被回流加热1.0 小时，然后冷却至15℃，小心滴加入1.4ml 水。加完后，再将反应混和物冷却至15℃，滴加入1.4ml 15% 氢氧化钠水溶液接着再加另外4.2ml 水，所述混和物通过硅藻土过滤，滤液经减压浓缩得到19.5 克油状的4-氟-3- 苯氧基- 苯基甲醇。

步骤 G 作为一种中间体的4-氟-3- 苯氧基苯基 甲基氯的合成

在45分钟内，向12.6克(0.106摩尔) 亚硫酸氯和催化数量的吡啶在25ml甲苯中的搅拌溶液中滴加入19.5克(0.88 摩尔)4- 氟-3- 苯氧基苯基甲醇(由步骤 F制备) 在30ml甲苯中的溶液。在整个添加过程中，将反应混和物温度保持在25—35℃，添加完毕后，将反应混和物加温至45℃搅拌1 小时。然后冷却反应混和物并进行减压浓缩，从而得到23.5克半固体。所述半固体与大规模进行本反应得到的相同半固体合并，将136.6 克半固体进行减压蒸馏。合并合适的馏份，从而得到100.3 克沸点为98—105 °C /0.03 —0.13mm毫米汞柱的4-氟-3- 苯氧基苯基甲基氯。

步骤 H 作为中间体的(4- 氟-3- 苯氧基苯基)

甲基三苯基磷鎓氯的合成

这种化合物的制备方式与例4 中步骤 C相似, 采用11.8克(0.05 摩尔)4- 氟-3- 苯氧基苯基甲基氯和在100ml 四氢呋喃中的13.1克(0.05 摩尔)三苯基磷化氢, 从而得到15.0克(4- 氟-3- 苯氧基苯基)甲基三苯基磷鎓氯。

步骤 I 作为一种中间体的1-环丙基-1-(4-三氟甲基苯基)-4-(4-氟-3-苯氧基苯基)-1,3-丁二烯(化合物 A13)的合成

这种化合物的制备方式与例4 中步骤 D相类同, 采用1.7 克(0.0069 摩尔)3- 环丙基-3-(4-三氟甲基苯基)丙烯醛(由本例中的步骤 E制备), 3.4 克(0.0069 摩尔)(4-氟-3-苯氧基苯基)甲基三苯基磷鎓氯(由本例的步骤 H制备)和2.8ml(0.0069摩尔)在69ml干四氢呋喃中的正丁基锂(在己烷中浓度为2.5 M), 收得1.8 克1-环丙基-1-(4-三氟甲基苯基)-4-(4-氟-3-苯氧基苯基)-1,3-丁二烯。核磁共振谱的结果与提出的结构相符。

步骤 J 1-环丙基-1-(4-三氟甲基苯基)-4-(4-氟-3-苯氧基苯基)-丁烷(化合物99)的合成

本化合物的制备方式与例4 的步骤 E相类同, 通过在50ml乙醇中的0.2 克(0.00023摩尔)阮内镍存在下, 对0.98克(0.0023 摩尔)1-环丙基-1-(4-三氟甲基苯基)-4-(4-氟-3-苯氧基苯基)-1,3-丁二烯进行氢化制得, 收得0.65克油状的1-环丙基-1-(4-三氟甲基苯基)-4-(4-氟-3-苯氧基苯基)丁烷。核磁共振谱的结果与提出的结构相符。

1-环丙基-1-(4-乙氧基苯基)-4-(3-苯 氧基苯基)丁烷的合成

[化合物104]

步骤 A 作为一种中间体的环丙基(4-乙氧基苯基) 酮的合成

在氢气氛下，将在225ml 二硫化碳中的36.7克(0.275摩尔)氯化铝的搅拌悬浮液冷至0℃，在15分钟内滴加入22.7ml(0.25摩尔)环丙烷羧酰氯，在滴加期间和加完后的30分钟内，将反应混和物的温度保持在0—15℃。然后在1小时内滴加入34.8ml乙氧基苯，加入期间反应混合物温度保持在5—10℃，加完后，反应混和物升温至室温并搅拌1小时。在反应混和物中再加入250ml石油醚，将该悬浮液搅拌10分钟，固体通过过滤收集并由石油醚对其洗涤，固体被回送到反应容器，通过搅拌，将其冷却至0—10℃，同时在30分钟内滴加入50ml水。加完后，搅拌混和物直至氯化氢的发生现象消失为止。然后，另外加入250ml水，将该混和物在室温下搅拌30分钟，然后再将其加热至80℃搅拌30分钟。冷却混和物，通过过滤收集固体。该固体溶解于二氯甲烷，用硫酸钠干燥该溶液，对混合物进行过滤，滤液经减压浓缩成为固体残渣，该固体由庚烷经重结晶得到二份结晶共44.0克环丙基(4-乙氧基苯基)酮，其熔点为67—70℃。核磁共振谱的结果与所提出的结构相符。

步骤 B 作为一种中间体的1-环丙基-1-(4-乙氧基 苯基)-2-丙烯-1-醇的合成

这种化合物的制备方式与例4中步骤A类同，采用5.7克(0.03摩尔)环丙基(4-乙氧基苯基)酮和在30ml干四氢呋喃中的33ml(0.033摩尔)乙烯基溴化镁(在四氢呋喃中浓度为1.0M)。得到

6.5 克油状的1-环丙基-1-(4-乙氧基苯基)-2-丙烯-1-醇。

步骤 C 作为一种中间体的3-环丙基-3-(4-乙氧基苯基)-丙烯醛的合成

这种化合物的制备方法与例4 的步骤 B类同，采用6.5 克(0.029摩尔) 1-环丙基-1-(4-乙氧基苯基)-2-丙烯-1-醇和在40ml 二氯甲烷中的15.3克(0.029摩尔) 吡啶鎓重铬酸盐，最终得到4.2 克油状的3-环丙基-3-(4-乙氧基苯基) 丙烯醛。

步骤 D 作为一种中间体的1-环丙基-1-[4-乙氧基苯基)-4-(3-苯氧基苯基)-1,3-丁二烯(化合物 A15) 的合成

这种化合物的制备方法与例4 的步骤 D类同，它采用4.2 克(0.019摩尔)3-环丙基-3-(4-乙氧基苯基) 丙烯醛,9.1克(0.019摩尔) 3-苯氧基苯基甲基三苯基磷鎓溴(例4 的步骤 H制备)和在100ml 干四氢呋喃中的7.5ml(0.019 摩尔) 正丁基锂(在四氢呋喃中浓度为2.5 M),产物为2.5 克1-环丙基-1-(4-乙氧基苯基)-4-(3-苯氧基苯基)-1,3-丁二烯。

步骤 E 1-环丙基-1-(4-乙氧基苯基)-4-(3-苯氧基苯基) 丁烷(化合物104) 的合成

这种化合物的制备方法与例4 中步骤 E相类同，即通过在70ml 乙醇中的0.34克阮内镍存在下对1.5 克(0.0039 摩尔)1-环丙基-1-(4-乙氧基苯基)-4-(3-苯氧基苯基)-1,3-二烯进行氢化制得，其产物为1.2 克油状的1-环丙基-1-(4-乙氧基苯基)-4-(3-苯氧基苯基) 丁烷。

核磁共振谱的结果与提出的结构一致。

例 7

1-(4-氯苯基)-1-环丙基-4-(3-苯氧基 苯基)丁烷的合成

[化合物88]

步骤 A 3-(3-苯氧基苯基)丙烯酸乙酯的合成向23.4克(0.188摩尔)3-苯氧基苯甲醛在175ml 1,4-二噁烷中的搅拌溶液中一次加入45.2克(0.130乙氧羰基亚甲基三苯基正膦，在室温下将该反应搅拌过夜，溶剂在减压条件下蒸发，留下的残渣被溶入乙酸乙酯中，大约30克硅胶与这种溶液混合，在减压下蒸去溶剂，硅胶被放在一个烧结玻璃过滤器中，采用1000ml庚烷/乙酸乙酯(3:1)来洗脱硅胶，对溶剂进行减压蒸发而得到一种油，将这种油溶解于150ml 庚烷/乙酸乙酯(9:1)中，并用15克硅胶对其处理和过滤，滤液经减压蒸发得到26.7克油状的3-(3-苯氧基苯基)丙烯乙酯。核磁共振谱的结果与提出的结构一致。

步骤 B 3-(3-苯氧基苯基)丙烯醇的合成

在氮气氛下，向7.4克(0.196摩尔)氢化铝锂在300ml 干二乙基醚的搅拌溶液中加入在300ml 干二乙基醚中的26.2克(0.098摩尔)3-(3-苯氧基苯基)丙烯酸乙酯，完成该加入过程需90分钟，在室温下将该反应混和物搅拌过夜，然后在冰/水浴中冷却，随后依次滴加入14ml水、14ml 15%氢氧化钠水溶液和42ml水。过滤该混和物，滤液在无水硫酸钠上干燥。在过滤后，对溶剂进行减压蒸发，得到21.9克油状的3-(3-苯氧基苯基)丙烯醇。核磁共振谱的结果与所提出的结构相符。

步骤 C 3-(3- 苯氧基苯基) 丙基溴的合成

在21.0克(0.092摩尔)3-(3-苯氧基苯基)丙烯醇和1ml已冷至0℃的吡啶的混合物中于20分钟内滴加入8.27克(0.031摩尔)三溴化磷,这种混合物在0℃下搅拌90分钟,然后在室温下搅拌过夜,反应混和物用200ml二乙基醚稀释,溶液依次被50ml水洗涤二次、25ml饱和碳酸氢钠水溶液洗涤四次、50ml水洗涤一次和氯化钠水溶液洗涤一次。在用无水硫酸钠干燥及过滤后,所述溶剂经减压蒸发得到18.9克油状的3-(3-苯氧基苯基)丙基溴。核磁共振谱的结果与提出的结构相符。

步骤 D 3-(3- 苯氧基苯基) 丙基三苯基磷鎓溴的合成

在氩气氛下,将2.9克(0.01摩尔)3-(3-苯氧基苯基)丙基溴和在25ml乙腈中的2.9克(0.01摩尔)三苯基磷化氢的混和物回流加热过夜,溶剂被减压蒸发,将甲苯加入残渣,这种混和物被回流加热90分钟,在这期间形成了一种固体,经过滤得到4.2克熔点为198—200℃的3-(3-苯氧基苯基)丙基三苯基磷鎓溴。

步骤 E 1-(4- 氯苯基)-1-环丙基-4-(3-苯氧基苯基)

-1- 丁烯(化合物 B7)的合成

在氩气氛下,将4.2克(0.0076摩尔)(3-苯氧基苯基)丙基三苯基磷鎓溴在75ml新鲜蒸馏的四氢呋喃的淤浆搅拌并冷却至0℃,在20分钟内采用注射器以每次0.5ml向这个混和物中加入5.4ml浓度为1.55M的正-丁基锂在己烷中的溶液,随后缓慢加入另外2.0ml(0.0031摩尔)正-丁基锂溶液,从而形成一种红色的溶液,将该溶液升至室温并搅拌60分钟,然后再将其冷至0℃,用一个注射器分批

加入在5ml 四氢呋喃中的1.3克(0.0072摩尔)4-氯苯基环丙基酮。加完后，可将反应混和物升至室温而形成一种沉淀物，两小时后过滤反应混和物，用注射器向滤液中加入1ml水以破坏任何残存正-丁基锂，用无水硫酸钠对滤液进行干燥及过滤，滤液经减压蒸发得到作为残渣的一种固体和一种油的混和物，在搅拌条件下向这种残渣中加入庚烷/乙酸乙酯(1:2)，通过过滤将所述固体分离，对滤液进行减压浓缩，附加的固体物可通过过滤从经浓缩的溶液中分离。滤液被放置在硅胶柱上，用500ml庚烷/乙酸乙酯(9:1)洗脱。合并合适的部分，溶剂经减压蒸发而得到1.2克油状的1-(4-氯苯基)-1-环丙基-4-(3-苯氧基苯基)-1-丁烯。核磁共振谱的结果与所提出的结构相符。

对 $C_{23}H_{23}ClO$ 的分析 计算: C80.09, H6.18;

测得: C80.15, H5.98;

步骤 F 1-(4-氯苯基)-1-环丙基-4-(3-苯氧基苯基)

丁烷(化合物88)的合成

这种化合物的制备方法与例4中的步骤E类同，即通过在75ml乙醇中的0.35克阮内镍存在下对1.0克(0.0027摩尔)1-(4-氯苯基)-1-环丙基-4-(3-苯氧基苯基)-1-丁烯的氢化得到，这个过程可得到0.8克油状的1-(4-氯苯基)-1-环丙基-4-(3-苯氧基苯基)丁烷。核磁共振谱的结果与所提出的结构相似。

根据本发明的组成物方面，所述化合物通常不是以纯的状态得到应用，而一般是以配方或进一步稀释而得到应用。典型的配方包括活性组分和一种或多种农业上可接受的辅助剂、载体或稀释剂，较佳选用表面活性剂，也可选择其他活性组分。合适的组成物包括诸如粉尘、可湿润粉末和颗粒的固体组成物或诸如溶液、分散体、悬浮体和可乳化的浓缩物的液体组成物，选择哪一种组成物取决于害虫的类型和呈

现在特定蔓延场所的环境因素。

典型的配方可在活性组分和其他配料的浓度上作很大变化，这取决于所用的特定试剂、所用的添加剂和载体、其他活性组分、应用的理想模式和对那些精通用于农业的配料的人来说是公知的许多其他因素。

经过对这些因素的适当的考虑，典型配方的活性组分可以包括例如配料的0.01%至1%（重量百分数）直到约95%（重量百分数），较佳选择1%至90%或95%（重量百分数）。农业上可采纳的载体、稀释剂、辅助剂、表面活性剂和可选择的其他合适的活性组分构成了该配方的其余部份。因此一种典型的配方可包含0.01%至95%（最好1%至95%）重量百分比的活性组分，0至30%重量百分比的表面活性剂和5%至99.99%（最好5%至99%）重量百分比的一种惰性的农业上可接受的载体或稀释剂。

以下提供的是配方类型例子的一般描述，它们可克服役于本发明化合物的应用。

干的配料为一种液体或固体活性组分与一种固体载体的混和物，从而形成一种包括不同尺寸的分散的固体颗粒的细粒状产物。固体或干的组成物可为粉尘、可湿润的粉末和颗粒，其平均粒子尺寸可在约5微米至约5000微米范围内变化。这些组成物采用固体或干的载体和/或稀释剂，它们可由下列的一种或多种中选择：

1. 美国活性白土 (attapulgite clay) 被称为水合硅酸铝镁，含有或不含有游离水份，具有至少35%重量百分数的吸着能力。
2. 高岭土：被称为水合硅酸铝，包含迪开石、珍珠陶土和多水高岭土，其进一步特征在于它具有低的阳离子交换能力。
3. 蒙脱石：被称为由云母和叶蜡石的自然变型而衍生的水合硅酸铝，可进一步分为膨胀（钠形）型和非膨胀（钙形）型。
4. 叶蜡石（滑石）：被称为水合硅酸镁或铝 pH呈中性至碱性，其进一

步特征在于它具有低至中等吸着能力。

5. 硅藻土：水合类的乳白硅石骨架残留物系列，包括硅藻土[1] (diatomaceous earth)、硅藻土[2] (tripolite)、硅藻土[3] (kieselguhr) 和化石粉，其特征在于它具有高硅石含量(85—93%)和高吸收和低吸附能力。6. 硅石：各种原始材料，其特征在于具有很高的(98—100%)硅石含量和高(75—100%)附着能力(合成的)或低附着能力诸如砂土。

7. 植物：任何能被加工成所需尺寸颗粒的原始植物材料，包括硬壳粉、木材和纤维素粉、玉米穗轴和其他类似材料。

8. 碳酸钙

粉尘配料为与固体载体混和的精细分散的固体组成物。在大多数情况下，粉尘配料的平均颗粒尺寸小于约50微米，通常为5—40微米，含有1%至30%重量百分比的活性组合以及70%至99%重量百分比的上述一种或多种固体稀释剂或载体。由于粉尘配料通常以这种方式或其他固体混和而被应用，所以它们通常不需要表面活性剂或其他辅助剂，以下例子为典型的粉尘配料：

<u>1%粉尘剂</u>	% W / W (重量百分数)
活性组分	1.0
精细分散的硅石粉	99.0
	<hr/>
	100.0

<u>10% 粉尘剂</u>	% W / W (重量百分数)
活性组分	10.0
高岭土	90.0
	<hr/>
	100.0

30% 粉尘剂

活性组分	30.0
蒙脱石粉	30.0
滑石粉	40.0
	<hr/>
	100.0

可湿润的粉末为精细分散的固体组成物，它能容易地分散在水或其他液体载体中，所述可湿润的粉末可以以干燥粉末或其在其他液体中的悬浮液状态下使用。这样，可湿润的粉末实质上是一种粉尘或粉末配料，除了通常在粉尘剂中使用的活性组分和固体载体外，它还包括一种表面活性剂。

因此一种可湿润粉末可包含重量百分数为1%至95% 活性组分、1%至15% 表面活性剂和4%至98% 重量百分数的上述一种或多种惰性固体或干载体或稀释剂。

合适的表面活性剂可从下列中选择：

1. 硫酸化或磺化脂肪酸盐或酯。
2. 硫酸化或磺化脂肪酸的环氧乙烷缩合物的盐或脂。
3. 各种树脂和脂肪酸的盐或胺衍生物，包括棕榈酸和肉豆蔻酸、妥尔油和牛磺酸，但还不限于这些物质。
4. 烷基芳香基磺酸盐，包括烷基萘磺酸盐和二烷基萘磺酸盐。
5. 脂肪酸和树脂酸混和物的环氧乙烷缩合物。
6. 直链或带支链乙二醇、仲醇或烷基芳香基醇的环氧乙烷缩合物。
7. 直链或带支链的乙二醇的环氧乙烷和环氧丙烷混和物的缩合物。
8. 磺酸化苯- 甲醛的缩合物的盐。
9. 羧化聚电解质盐。
10. 聚烷基萘磺酸盐。
11. 木质素磺酸盐。

12. 脂肪醇聚乙二醇醚。
 13. 吸着在可供吸着的亲水载体上的上述系列材料1,2,5,6,7。
 14. 无机盐, 诸如三聚磷酸盐和六聚偏磷酸盐(hexametaphosphate)。
 15. 正磷酸盐和正磷酸脂。
 16. 脱水山梨醇的脂肪酸酯。
 17. 脱水山梨醇的脂肪酸酯的环氧乙烷缩合物。
 18. 烷化链烯烃单元和多元醇。
 19. 磺化蓖麻油。
 20. 羊毛脂的环氧乙烷缩合物。
 21. 椰子链烷醇酰胺。
 22. 硫酸化的鲸蜡油。
 23. 直链烷基磺酸盐。
 24. 妥尔油乙氧基化合物。
- 下列为典型的可湿润粉末:

<u>1%粉末剂</u>	% W / W (重量百分数)
活性组分	1.0
木质素磺酸钠	7.5
十二烷基磺酸钠	1.5
滑石粉	96.0
总计	<u>100.0</u>
<u>5%粉末剂</u>	
活性组分	5.0
木质素磺酸钠	1.5
烷基萘基磺酸钠	1.5

坡缕土(美国白土)(Attaclay)	92.0
总共	100.0

25% 粉末剂

活性组分	25.0
木质素磺酸钠	1.5
十二烷基硫酸钠	1.5
蒙脱石粉	72.0
总计	100.0

90% 粉末剂

活性组分	90.0
二丁基萘磺酸钠	0.5
木质素磺酸钠	3.5
高岭土	6.0
总计	100.0

颗粒剂为附着的或包含在大粒子的活性组分的固体或干燥组成物，通常颗粒的平均粒子尺寸为150至5000微米，典型的为425至850微米。颗粒配料通常包含1%至50%重量百分数的活性组分，重量百分比为1%至15%一种或多种上述表面活性剂，重量百分数50%至98%上述一种或多种惰性固体或稀释剂的干载体。

颗粒配料可为多种类型。浸渍颗粒是将通常呈溶液状态的活性组分施加于一种有吸收能力的稀释剂或载体诸如坡缕土或高岭土、玉米穗轴或膨胀云母的大粒子而得到的那些颗粒。表面涂覆的颗粒是通过将精细分散状态下的活性组分粘附在通常无吸收能力的粒子上或通过

将活性组分溶液施加于这种载体的表面而产生的颗粒。所述载体或芯子可为水溶性的诸如颗粒状肥料或尿素，或不溶性的诸如上述砂、大理石片、玉米穗轴或粗粒滑石。特别有用的颗粒为颗粒上有一种可湿润粉末作为表面涂覆附着在砂或其他不可溶性粒子上，这样通过颗粒与水分的接触可使可湿润粉末分散。通过粉尘或粉末的结聚、压实、通过模具的挤压或通过使用一个颗粒化盘也可制备出颗粒。

以下为典型的颗粒配料：

<u>1%颗粒剂</u>	% W / W (重量百分比)
活性组分	1.0
坡缕土(美国白土)	99.0
总计	<u>100.0</u>

<u>5%颗粒剂</u>	
活性组分	5.0
坡缕土	95.0
总计	<u>100.0</u>

上述颗粒可通过下列步骤制备，将活性组分溶于诸如二氯甲烷的挥发性溶剂，然后用溶液涂覆在坡缕土大颗粒上，随后使溶剂蒸发。

如上面表明的那样，颗粒剂也可被粘附在一种无吸收能力的核心材料上，以下为典型的配料：

<u>5%砂芯颗粒</u>	%W / W (重量百分比)
75% 粉末基体	6.64
活性化合物	75.0
烷基萘磺酸钠	1.0
木质素磺酸钠	4.0

巴顿土(Bardenclay)	20.0
稀释聚醋酸乙烯	1.75
硅石(425—850)	91.61
总计	<u>100.00</u>

47.5% 砂芯颗粒	%W / W (重量百分数)
95% 粉末基体	50.0
活性化合物	95.0
烷基萘磺酸钠	1.0
木质素磺酸	4.0
稀释聚醋酸乙烯粘合剂	2.0
硅石(425—850)	48.0
总计	<u>100.0</u>

上述砂芯颗粒可通过将活性化合物混入基体，然后将基体粘附在砂上，同时采用一种粘合剂诸如聚醋酸乙烯以保证粘附。

液体配料为那些包含溶解或分散于一种或多种惰性液体或稀释剂的活性组分，活性组分的含量为0.01% 至约95%，适用于液体配料的载体可从下列中选择：

1. 水
2. 脂族石油溶剂包括煤油、轻精炼矿物油和柴油。
3. 芳香族石油溶剂包括煤焦油分馏产生二甲苯、甲苯和苯，轻质、中质和重质芳香族石脑油，和烷化混和环烷类(naphthenics)。
4. 醇类如乙醇和异丙醇。
5. 乙二醇烷基醚。
6. 酯，包含邻苯二甲酸二丁基脂、邻苯二甲酸二-2- 乙基己基脂和乙酸乙酯。

7. 酮，包含环己酮、甲基异丁基酮、丙酮、二丙酮和异佛尔酮。
8. 氯化碳氢化合物，包括二氯乙烯、二氯甲烷、氯苯、氯甲苯和氯二甲苯。
9. 植物油，包括棉子油、豆油、松油、芝麻油和棕榈油。
10. 天然物的水溶液，例如从处理天然糖产品中获得的酒和发酵液。

溶液为包含约0.01%至95%重量百分数活性组分和1%至99.99%重量百分数的上述一种或多种惰性液体稀释剂或载体的液体组成物，它们可用如此得到的或进一步被稀释使用。

悬浮液或分散液（有时也被称为可流动的配料）为包含0.01%至95%重量百分数的活性组分和1%至99.99%重量百分数的惰性液体稀释剂或载体的液体组分，其中在所使用的浓度水平上，所述活性组分能全部或部分不溶于稀释剂或载体。通常加入1%至30%重量百分数的上述一种或多种表面活性剂或再加入增稠剂或悬浮剂来加快悬浮或分散过程。如同溶液，悬浮液可在该状态下使用或进一步用液体载体稀释而得以应用。

下列为适用于本发明的悬浮液：

<u>25% 油悬浮液</u>	%W / W (重量百分数)
活性组分	25.0
聚氧乙烯山梨醇六油酸酯	5.0
脂族烃油	70.0
总计	100.0

<u>1%含水悬浮液</u>	%W / W (重量百分数)
活性组分	1.0
聚丙烯酸增稠剂	0.3
烷基萘磺酸钠	1.0

木质素磺酸钠	4.0
聚乙烯醇悬浮剂	1.0
水	92.7
总计	<u>100.0</u>

20% 含水悬浮液

活性组分	20.0
聚丙烯酸增稠剂	0.3
烷基萘磺酸钠	1.0
木质素磺酸钠	4.0
聚乙烯醇悬浮剂	1.0
水	73.7
总计	<u>100.0</u>

40% 含水悬浮剂

活性组份	40.0
聚丙烯酸增稠剂	0.3
十二烷基苯酚聚乙烯乙二醇醚	0.5
磷酸二钠	1.0
磷酸一钠	0.5
聚乙烯醇	1.0
水	56.7
总计	<u>100.0</u>

可乳化的浓缩物 (E C 's) 为包含溶于液体载体的活性组分的均质液体组成物, 常用的液体载体包含二甲苯、重质芳香族石脑油、异佛尔酮和其他无挥发性或低挥发性的有机溶剂。在应用时, 这些浓缩物被分散在水或其他液体中, 形成一种乳浊液, 它们通常以喷雾应用

在所述被处理的区域。可乳化的浓缩物(EC's) 中的基本活性组分的浓度可以变动, 这取决于所述组物被应用的方式, 但通常活性组分的浓度为0.01% 至95% 重量百分数, 所述组分中包含的还有重量百分数为1%至30% 的表面活性剂和4%至97.99%上述一种或多种惰性液体载体。以下为典型的可乳化浓缩物(EC) 的组成。

<u>1%可乳化的浓缩物</u>	%W / W (重量百分数)
活性组分	1.0
阴离子型十二烷基苯磺酸钙	4.2
非离子型聚乙氧基壬基酚 (分子量450 —500)	0.4
非离子型聚乙氧基壬基酚 (分子量1400—1600)	1.1
非离子型100%聚亚烷基甘醇醚浆	0.4
二甲苯	92.9
总计	<u>100.0</u>

<u>5%可乳化浓缩物</u>	
活性组分	5.0
阴离子型十二烷基苯磺酸钙	4.2
非离子型聚乙氧基壬基酚 (分子量450 —500)	0.4
非离子型聚乙氧基壬基酚 (分子量1450—1600)	1.1
非离子型100%聚亚烷基甘醇醚浆	0.4
二甲苯	88.9
总计	<u>100.0</u>

10% 可乳化浓缩物 %W / W (重量百分比)

活性组分	10.0
萘磺酸烷基醚和聚氧	
乙烯醚的混和物	4.0
二甲苯	86.0
总计	<u>100.0</u>

50% 可乳化浓缩物

活性组分	50.0
萘磺酸烷基醚和聚氧	
乙烯醚的混和物	6.0
环氧化豆油	1.0
二甲苯	43.0
总计	<u>100.0</u>

75% 可乳化浓缩物

活化组分	75.0
萘磺酸烷基醚和聚氧乙烯醚的混和物	4.0
二甲苯	21.0
总计	<u>100.0</u>

其他有用的配料包括活性组分在比较不挥发的溶剂如玉米油、煤油、丙二醇或其他有机溶剂中的简单溶液，这种类型的配方在极小容积应用中特别有用。

活性组分在稀释剂中浓度通常在约2%至约0.1%范围内，在该技术领域的许多种喷雾、撒粉和控制释放或缓慢稀放组成物可通过在该技

术领域已知或在实际的组分中取代或加入本发明的一种化合物。

这些化合物可与其他合适的活性组分配方使用，它们包括杀线虫剂、杀螨剂、杀菌剂、植物调节剂、除草剂、肥料等。

在应用上述化学物质时，必须使用有效并能控制昆虫量的活性组分，这里有时称作为杀虫剂量。使用定额可在很大范围内变化，这取决于化合物的选择、使用的配方和类型、所保护的植物种类和植物密度，合适的使用定额可在每公顷0.10至0.50公斤范围内，优先选择每公顷0.25至约1.5 公斤。

应用本发明化合物时，可将其配料加入或施加于昆虫的食物源以使其得到控制，即在需要控制的场所。这包括使用在昆虫生长所在的植物的高于地面部分，使用在种植或准备种植植物的土壤中以控制以土壤为基的昆虫，或以诱饵型配方使用在昆虫通常不取食的表面。当将化合物使用于土壤时，化合物可被广泛地撒播在已种植地区或将种植地区，或将使用部位限制在种植或将种植植物的小区域或根部地带。当使用两种土壤应用方法时，必须使用足够的化合物以使根部地区土壤的化合物达到控制昆虫的浓度。现在，合适的浓度为每一百万份土壤里约0.2 至约50份化合物。

本发明的类似除虫菊酯化合物的杀虫活性用下列因素来评价：叶面评价：

在包含10% 丙酮和0.25% 辛基苯氧基聚乙氧基乙醇的水溶液的不同浓度水平上，通过叶面施药来试验所述化合物，该评价采用墨西哥大豆瓢虫(*Epilachna vaarivestis*)，南方灰翅夜蛾(*Spodoptera exidania*)、豌豆蚜虫(*Acyrtosiphon pisum*)、白菜金翅夜蛾(粉纹夜蛾) (*Trichoplusia ni*)、草地夜蛾(*Spodoptera exigua*)和棉叶螨(*Tetranychus urticae*)。

对于除了豌豆蚜虫外的所有昆虫，斑豆(*Phaseolus*

vulgaris)植物被放在通风柜中的转台上，用一个喷雾器施加试验溶液，试验溶液被施加在植物叶子的上部表面及下部表面而流出，然后使植物干燥并在放入杯子前将茎的底部切断，在每个杯子中放入十个相应种类的昆虫，然后将杯子盖住，48小时后计算死亡率。

在豌豆蚜虫情况下，将蚕豆(Fava bean)取代斑豆，经处理的盆栽植物被放入装有十个昆虫的杯子并将其盖上。48小时后检查死亡率。

杀螨试验通过以下过程进行：从栽培植物上切下被成年棉叶螨(Tetranychus urticae)侵扰的叶子并将其切割成包含50—75雌螨的小块，每个小块被放在完整斑豆植物的上部叶子表面。在所述螨移动到叶子的下部表面后，用未传播螨的叶子小块被移走，用上述化学试验物质喷在各个植物上。在植物干燥后，整个植物和盆被放入通风柜内的金属盘中，盘中的水可保持植物饱满。48小时后，计数活着的和死亡的螨，并计算死亡百分率。

这些试验结果见表4。

土壤评价

试验化合物的储备溶液通过将9.6mg 化合物溶入10ml丙酮并用90ml丙酮/水(1:9)稀释之而制得，将5ml 这种储备溶液加入在一个三盎司塑料杯中的30克风干的粘土沃土土壤可使试验化合物在土壤中的浓度达到16ppm,对储备溶液采取一系列稀释可使试验化合物在土壤中的浓度达到8、4、2、1、0.5和0.25ppm,在所有情况下，在30克土壤中加入5ml 具有所需浓度的溶液。允许经处理土壤在通风柜中敞开半小时以使丙酮蒸发掉。在将黄瓜十一星叶甲食根亚种幼虫(Diabrotica undecimpunctata howardi Barber)播散到土壤之前，将土壤彻底混合，将两株育龄为三天的玉米籽苗植入土中，将

十个第三阶段早期成长(9—10)天黄瓜十一星叶甲食根亚种幼虫放入盖有塑料袋的杯中,在74—78·F下储藏48小时后,将杯子从塑料袋中移开,移去盖子和将杯子放入装有18网眼筛子的改进的柏列斯(Berlese)聚乙烯漏斗,漏斗被放在去污剂水溶液容器上,在土壤试样上面36厘米处安有白炽灯(100瓦),来自这些灯的热量使土壤缓慢干燥,从而使没有受到试验化合物影响的幼虫从土壤中冒出并掉入去污剂溶液。各个浓度下的死亡百分数由这种方式定出。

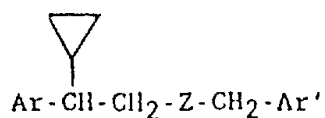
这些试验的结果见表5。

鱼类毒性

对鱼类的毒性是用蓝鳃翻车鱼经过48小时静态生物鉴定决定的,三条尺寸为1至2英寸的鱼被放在包含某种浓度化合物的0.95分升缸中,每种浓度重复试验两次,48小时后可决定死亡百分率,所用的化学物质的浓度为6.3ppm,3.1ppm,偶然为1.7ppm。本发明化合物16,即例1中的化合物和优选化合物在浓度为6.3ppm时表现出83%杀死率。另一个优选化合物,化合物24在同样浓度下只杀死50%鱼。通过比较,一种广泛用于庄稼保护的常规拟除虫菊酯—cypermethrin在浓度为0.01ppm时表现出100%杀死率。

这种拟除虫菊酯化合物对鱼类的相当低的毒性肯定是没有意料到的,这个因素,与所表明的杀虫活性结合,使其成为在水生环境如水稻中用于控制昆虫蔓延的合适的化合物。

表1 醚、硫醚和丁烷衍生物表



化合物

No.	Ar	Z	Ar'
1	苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
2	苯基	O	3-苯氧基苯基
3	苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
4	4-氟苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
5	4-氟苯基	O	3-苯氧基苯基
6	4-氟苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
7	2-氟苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
8	2-氟苯基	O	3-苯氧基苯基
9	2-氟苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
10	3-氟苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
11	3-氟苯基	O	3-苯氧基苯基
12	3-氟苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
13	4-氟苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
14	4-氟苯基	O	3-苯氧基苯基
15	4-氟苯基	O	3-苯氧基苯基 (立体异构体 B) ^a
16	4-氟苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
17	4-氟苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基 (立体异构体 A) ^b

表 1 (续)

化合物

No.	Ar	Z	Ar'
18	4-氟苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基 (立体异构体 B) ^c
19	4-氟苯基	S	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
20	4-氟苯基	S	3-苯氧基苯基
21	4-氟苯基	S	4-氟-3-苯氧基苯基
22	4-溴苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
23	4-溴苯基	O	3-苯氧基苯基
24	4-溴苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
25	4-甲基苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
26	4-甲基苯基	O	3-苯氧基苯基
27	4-甲基苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
28	3-乙基苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
29	3-乙基苯基	O	3-苯氧基苯基
30	3-乙基苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
31	4-乙基苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
32	4-乙基苯基	O	3-苯氧基苯基
33	4-乙基苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
34	4-叔-丁基苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
35	4-叔-丁基苯基	O	3-苯氧基苯基
36	4-叔-丁基苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
37	4-三氟甲基苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
38	4-三氟甲基苯基	O	3-苯氧基苯基
39	4-三氟甲基苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基

表 1 (续)

化合物

No.	Ar	Z	Ar'
40	4-甲氧基苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
41	4-甲氧基苯基	O	3-苯氧基苯基
42	4-甲氧基苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
43	4-乙氧基苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
44	4-乙氧基苯基	O	3-苯氧基苯基
45	4-乙氧基苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
46	4-二氟甲氧基苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
47	4-二氟甲氧基苯基	O	3-苯氧基苯基
48	4-二氟甲氧基苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
49	4-三氟甲氧基苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
50	4-三氟甲氧基苯基	O	3-苯氧基苯基
51	4-三氟甲氧基苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
52	4-(2-氟乙氧基)苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
53	4-(2-氟乙氧基)苯基	O	3-苯氧基苯基
54	4-(2-氟乙氧基)苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
55	4-三氟甲基硫苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
56	4-三氟甲基硫苯基	O	3-苯氧基苯基
57	4-三氟甲基硫苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
58	4-三氟甲基亚硫酸基苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
59	4-三氟甲基亚硫酸基苯基	O	3-苯氧基苯基
60	4-三氟甲基亚硫酸基苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
61	4-三氟甲基亚硫酸基苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
62	4-三氟甲基亚硫酸基苯基	O	3-苯氧基苯基

表 1 (续)

化合物

No.	Ar	Z	Ar'
63	4-三氟甲基亚硫酸基苯基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
64	1,3-苯并间二氧杂环戊烯 -5-基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
65	1,3-苯并间二氧杂环戊烯 -5-基	O	3-苯氧基苯基
66	1,3-苯并间二氧杂环戊烯 -5-基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
67	2,2-二氟-1,3-苯并间 二氧杂环戊烯-5-基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
68	2,2-二氟-1,3-苯并间 二氧杂环戊烯-5-基	O	3-苯氧基苯基
69	2,2-二氟-1,3-苯并间 三氧杂环戊烯-5-基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
70	3-氟-4-甲氧基苯基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
71	2,3-二氢-2,2-二甲基 -苯并呋喃-5-基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
72	2,3-二氢-2,2-二甲基 -苯并呋喃-5-基	O	3-苯氧基苯基
73	2,3-二氢-2,2-二甲基 -苯并呋喃-5-基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
74	2,2,3,3-四氟-苯并 呋喃-5-基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基

表 1 (续)

化合物

No.	Ar	Z	Ar'
75	2,2,3,3-四氟-苯并呋喃-5-基	O	3-苯氧基苯基
76	2,2,3,3-四氟-苯并呋喃-5-基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
77	2-噻吩基	O	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
78	2-噻吩基	O	3-苯氧基苯基
79	2-噻吩基	O	4-氟-3-苯氧基苯基
80	4-氯苯基	O	6-苯氧基-2-吡啶基
81	4-乙氧基苯基	O	6-苯氧基-2-吡啶基
82	2-氯苯基	CH ₂	3-苯氧基苯基
83	2-氯苯基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基
84	3-氯苯基	CH ₂	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
85	3-氯苯基	CH ₂	3-苯氧基苯基
86	3-氯苯基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基
87	4-氯苯基	CH ₂	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
88	4-氯苯基	CH ₂	3-苯氧基苯基
89	4-氯苯基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基
90	4-氯苯基	CH ₂	6-苯氧基-2-吡啶基
91	4-溴苯基	CH ₂	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
92	4-溴苯基	CH ₂	3-苯氧基苯基
93	4-溴苯基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基
94	4-甲基苯基	CH ₂	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
95	4-甲基苯基	CH ₂	3-苯氧基苯基

表 1 (续)

化合物	Ar	Z	Ar'
No.			
96	4-甲基苯基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基
97	4-三氟甲基苯基	CH ₂	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
98	4-三氟甲基苯基	CH ₂	3-苯氧基苯基
99	4-三氟甲基苯基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基
100	4-甲氧基苯基	CH ₂	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
101	4-甲氧基苯基	CH ₂	3-苯氧基苯基
102	4-甲氧基苯基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基
103	4-乙氧基苯基	CH ₂	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
104	4-乙氧基苯基	CH ₂	3-苯氧基苯基
105	4-乙氧基苯基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基
106	4-二氟甲氧基苯基	CH ₂	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
107	4-二氟甲氧基苯基	CH ₂	3-苯氧基苯基
108	4-二氟甲氧基苯基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基
109	4-三氟甲氧基苯基	CH ₂	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
110	4-三氟甲氧基苯基	CH ₂	3-苯氧基苯基
111	4-三氟甲氧基苯基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基
112	4-(2-氟乙氧基)苯基	CH ₂	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
113	4-(2-氟乙氧基)苯基	CH ₂	3-苯氧基苯基
114	4-(2-氟乙氧基)苯基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基
115	1,3-苯并间二氧杂环 戊烯-5-基	CH ₂	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
116	1,3-苯并间二氧杂环 戊烯-5-基	CH ₂	3-苯氧基苯基

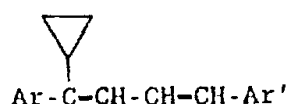
表 1 (续)

化合物	Ar	Z	Ar'
117	1,3-苯并间二氧杂环 戊烯-5-基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基
118	2,2-二氟-1,3-苯并间 二氧杂环戊烯-5-基	CH ₂	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
119	2,2-二氟-1,3-苯并间 二氧杂环戊烯-5-基	CH ₂	3-苯氧基苯基
120	2,2-二氟-1,3-苯并间 二氧杂环戊烯-5-基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基
121	4-三氟甲基硫苯基	CH ₂	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
122	4-三氟甲基硫苯基	CH ₂	3-苯氧基苯基
123	4-三氟甲基硫苯基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基
124	2,3-二氢-2,2-二甲基 -苯并呋喃-5-基	CH ₂	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
125	2,3-二氢-2,2-二甲基 -苯并呋喃-5-基	CH ₂	3-苯氧基苯基
126	2,3-二氢-2,2-二甲基 -苯并呋喃-5-基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基
127	2,2,3,3-四氟-苯并 呋喃-5-基	CH ₂	2-甲基[1,1'-联苯基]-3-基
128	2,2,3,3-四氟-苯并 呋喃-5-基	CH ₂	3-苯氧基苯基
129	2,2,3,3-四氟-苯并 呋喃-5-基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基

表 1 (续)

化合物	Ar	Z	Ar'
No.			
130	2-噻吩基	CH ₂	3-苯氧基苯基
131	2-噻吩基	CH ₂	4-氟-3-苯氧基苯基
132	3-乙氧基苯基	CH ₂	6-苯氧基-2-吡啶基
a.	[α] _D ²⁵ = (-)26.20 · 在 CHCl ₃ 中		
b.	[α] _D ²⁵ = (+)22.19 · 在 CHCl ₃ 中		
c.	[α] _D ²⁵ = (-)20.64 · 在 CHCl ₃ 中		

表 2 杀虫的和杀螨的1,4-二芳香基-1-环丙基
-1,3-丁二烯衍生物



化合物

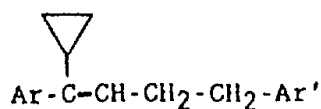
No.	Ar	Ar'
A1	3-氯苯基	2-甲基-[1,1'-联苯基]-3-基
A2	3-氯苯基	3-苯氧基苯基
A3	3-氯苯基	4-氟-3-苯氧基苯基
A4	4-氯苯基	2-甲基-[1,1'-联苯基]-3-基
A5	4-氯苯基	3-苯氧基苯基
A6	4-氯苯基	4-氟-3-苯氧基苯基
A7	4-氯苯基	6-苯氧基-2-吡啶基
A8	4-甲基苯基	2-甲基-[1,1'-联苯基]-3-基
A9	4-甲基苯基	3-苯氧基苯基
A10	4-甲基苯基	4-氟-3-苯氧基苯基
A11	4-三氟甲基苯基	2-甲基-[1,1'-联苯基]-3-基
A12	4-三氟甲基苯基	3-苯氧基苯基
A13	4-三氟甲基苯基	4-氟-3-苯氧基苯基
A14	4-乙氧基苯基	2-甲基-[1,1'-联苯基]-3-基
A15	4-乙氧基苯基	3-苯氧基苯基
A16	4-乙氧基苯基	4-氟-3-苯氧基苯基
A17	4-三氟甲氧基苯基	2-甲基-[1,1'-联苯基]-3-基

表 2 (续)

化合物

No.	Ar	Ar'
A18	4-三氟甲氧基苯基	3-苯氧基苯基
A19	4-三氟甲氧基苯基	4-氟-3-苯氧基苯基
A20	1,3-苯并间二氧杂环 戊烯-5-基	2-甲基-[1,1'-联苯基]-3-基
A21	1,3-苯并间二氧杂环 戊烯-5-基	3-苯氧基苯基
A22	1,3-苯并间二氧杂环 戊烯-5-基	4-氟-3-苯氧基苯基
A23	2,3-二氢-2,2-二甲基 苯并呋喃-5-基	2-甲基-[1,1'-联苯基]-3-基
A24	2,3-二氢-2,2-二甲基 苯并呋喃-5-基	3-苯氧基苯基
A25	2,3-二氢-2,2-二甲基 苯并呋喃-5-基	4-氟-3-苯氧基苯基
A26	2-噻吩基	2-甲基-[1,1'-联苯基]-3-基
A27	2-噻吩基	3-苯氧基苯基
A28	2-噻吩基	4-氟-3-苯氧基苯基

表 3 杀虫的和杀螨的1,4-二芳香基-环丙基
-1- 丁烯衍生物



化合物 No.	Ar	Ar'
B1	苯基	4-氟-3- 苯氧基苯基
B2	4-氟苯基	3-苯氧基苯基
B3	4-氟苯基	4-氟-3- 苯氧基苯基
B4	2-氯苯基	2-甲基-[1,1'- 联苯基]-3-基
B5	2-氯苯基	3-苯氧基苯基
B6	2-氯苯基	4-氟-3- 苯氧基苯基
B7	4-氯苯基	3-苯氧基苯基
B8	4-氯苯基	4-氟-3- 苯氧基苯基
B9	4-溴苯基	3-苯氧基苯基
B10	4-乙基苯基	2-甲基-[1,1'- 联苯基]-3-基
B11	4-乙基苯基	4-氟-3- 苯氧基苯基
* B12	4-甲氧基苯基	3-苯氧基苯基
** B13	4-甲氧基苯基	3-苯氧基苯基
B14	4-二氟甲氧基苯基	2-甲基-[1,1'- 联苯基]-3-基
B15	4-二氟甲氧基苯基	3-苯氧基苯基
B16	4-二氟甲氧基苯基	4-氟-3- 苯氧基苯基
B17	4-(2- 氟乙氧基) 苯基	3-苯氧基苯基
B18	4-(2- 氟乙氧基) 苯基	4-氟-3- 苯氧基苯基
B19	4-三氟甲基硫苯基	2-甲基-[1,1'- 联苯基]-3-基

表 3 (续)

化合物

No.	Ar	Ar'
B20	4-三氟甲基硫苯基	3-苯氧基苯基
B21	4-三氟甲基硫苯基	4-氟-3-苯氧基苯基
B22	2,2-二氟-1,3-苯并间 二氧杂环戊烯-5-基	2-甲基-[1,1'-联苯基]-3-基
B23	2,2-二氟-1,3-苯并间 二氧杂环戊烯-5-基	3-苯氧基苯基
B24	2,2-二氟-1,3-苯并间 二氧杂环戊烯-5-基	4-氟-3-苯氧基苯基
B25	2,2,3,3-四氟苯并呋喃 -5-基	2-甲基-[1,1'-联苯基]-3-基
B26	2,2,3,3-四氟苯并呋喃 -5-基	3-苯氧基苯基
B27	2,2,3,3-四氟苯并呋喃 -5-基	4-氟-3-苯氧基苯基

* 通过气相色谱分析的50% Z异构体和43% E异构体的混和物
(面积%)

**通过气相色谱分析的86% Z异构体和14% E异构体的混合物
(面积%)

表 4 叶杀虫试验结果

化合物 No.	比率 (ppm)	杀灭%					
		B A W	M B B	S A W	T S M	C L	P A
1	500				9		0
	100	45	0			20	
2	500			23			5
	100	95	95			55	
3	500				20		25
	100	100	100			85	
4	1000						15
	250		85			85	
5	500						70
	250		100			95	
6	1000						60
	250		100			100	
10	1000		35		29	95	50
11	1000		100		55	100	100

表 4 (续)

化合物 No.	比率 (ppm)	杀灭%					
		B A W	M B B	S A W	T S M	C L	P A
12	1000		100		100	100	90
13	1000		100	100	100		100
	100	90				50	
14	1000		100	100	90 ^a		100
	100	100				95	
15	1000		100			100	90
16	1000		100	100	100		100
	100	100				100	
17	500				38		100
	100		75	95			
	50	90				95	
18	500				83		100
	100		100	100			
	50	100				100	
19	1000				11		
	500		45				
	250					100	20

表 4 (续)

化合物 No.	比率 (ppm)	杀灭%					
		B A W	M B B	S A W	T S M	C L	P A
20	500				12		
	250		95			100	75
21	500				15		
	250		100			100	90
22	1000	100	80		60		70
	500					95	
23	1000	100	100		77		100
	500					100	
24	1000	100	100		100		80
	500					100	
25	1000		100		0		35
	500	100				100	
26	1000		100		0		45
	500	100				100	

表 4 (续)

化合物 No.	比率 (ppm)	杀灭%					
		B A W	M B B	S A W	T S M	C L	P A
27	1000		100		40		35
	500	100				100	
34	500						25
	100	35	70		16	10	
35	500				99 ^a		90
	100	55	100			0	
36	500				100		60
	100	55	100			45	
37	1000		100		100	100	100
38	1000		100		100	100	100
39	1000		100		100	95	90
40	1000	100	100		40		80
	500					75	
41	1000		100	100	0		100
	500	95				85	

表 4 (续)

化合物 No.	比率 (ppm)	杀灭%					
		B A W	M B B	S A W	T S M	C L	P A
42	1000		75	100	0		100
	500	100				100	
43	500	100	100		0	100	0
44	500	100	100		0	100	60
45	1000				100		
	500	100	100			100	90
46	1000		80		100	95	90
47	1000		70		100	100	100
48	1000		95		100	100	100
49	1000		100		100	100	100
50	1000		100		100	100	100
51	1000		100		100	100	100

表 4 (续)

化合物 No.	比率 (ppm)	杀灭%					
		B A W	M B B	S A W	T S M	C L	P A
52	1000						0
	250		75			85	
53	1000						55
	250		100			100	
54	1000						65
	250		90			100	
55	1000		100		100	100	75
56	1000		100		100	100	95
57	1000		100		100	100	90
58	1000		75		100	100	0
59	1000		100		100	100	90
60	1000		100		100	100	80
61	1000		60		94	100	0

表 4 (续)

化合物 No.	比率 (ppm)	杀灭%					
		B A W	M B B	S A W	T S M	C L	P A
62	1000		100		100	80	80
63	1000		100		100	100	95
64	500				23		
	250		85			100	80
65	500				1		
	250		90			100	70
66	250		100		11	100	65
70	500	100	80		1	40	0
77	500				14		0
	100	0	0			0	
78	500				11		0
	100	20	0			0	
79	500				10		0
	100	45	15			0	

表 4 (续)

化合物 No.	比率 (ppm)	杀灭%					
		B A W	M B B	S A W	T S M	C L	P A
99	1000		100		100	100	100
103	1000		95		100	85	95
104	1000		100		89	100	60
105	1000		100		100	100	95
109	1000		100		100	100	80
110	1000		100		100	100	100
111	1000		100		100	100	100
A4	1000		63a		0	5	0
A6	1000		68a		0	25	0
A8	1000		0		0	0	0
A9	1000		0		0	0	0
A10	1000		0		0	30	0

表 4 (续)

化合物 No.	比率 (ppm)	杀灭%					
		B A W	M B B	S A W	T S M	C L	P A
A11	1000		68a		0	88a	0
A12	1000		78a		0	68a	0
A13	1000		95a		0	100a	0
A15	1000		55		0	60	0
B7	1000		90		0		0
	500	95				30	
B8	1000				0		100
	500	95	100			100	
B9	1000		65		0		0
	500	100				35	
B12	500	100	100		0	20	30
B13	1000		65		0	0	0

表 4 (续)

a. 二个试验的平均值

B A W - 草地夜蛾

M B B - 墨西哥大豆瓢虫

S A W - 南方灰翅夜蛾

T S M - 棉叶螨

C L - 白菜金翅夜蛾 (粉纹夜蛾)

P A - 豌豆蚜虫

表 5 土壤杀虫试验结果

化合物	施用比率	起始杀灭%
No.	(ppm)	S C R
13	16	15
14	2	25
16	16	50
22	16	35
26	16	90
27	16	70
40	16	45
41	16	65
42	16	75a
48	15	100
57	15	100
80	15	85
85	15	Ab
88	15	A
89	15	80
94	15	A
95	15	A
96	15	A
99	15	A
103	15	85
105	15	A
110	15	A
B7	15	60

表 5 (续)

化合物	施用比率	起始杀灭%
No.	(ppm)	S C R
B8	15	60
B9	15	30

a.- 二个试验的平均值

b.- A- 有活性的->75% 杀灭

S C R- 黄瓜十一星叶甲食根亚种