



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94115029.1

[51]Int.Cl⁶

C07C 69/747

[43]公开日 1995年9月13日

[22]申请日 94.8.4

[30]优先权

[32]93.8.5 [33]FR[31]9309653

[71]申请人 鲁索-艾克勒夫公司

地址 法国巴黎

[72]发明人 D·巴宾 M·本诺伊特 R·布切特
J·-P·迪穆蒂

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜 杨九昌

A01N 53/00

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 新的6-三氟甲基苄醇衍生物及其制法和作杀虫剂的应用

[57]摘要

本发明涉及以所有可能的立体异构体形式及其混合物存在的上式(I)化合物,式(I)化合物具有杀虫特性;

其中:

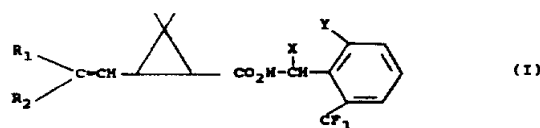
X表示氢原子,含有至多4个碳原子的烷基、链烯基或炔基,或氰基或含有至多10个碳原子的芳炔基,

Y表示卤原子或CH₂F, CHF₂或CF₃基,以及

R₁表示氢原子而R₂表示卤原子,或者

R₁和R₂彼此相同或不同,表示卤原子,或者

R₁和R₂表示CF₃基。

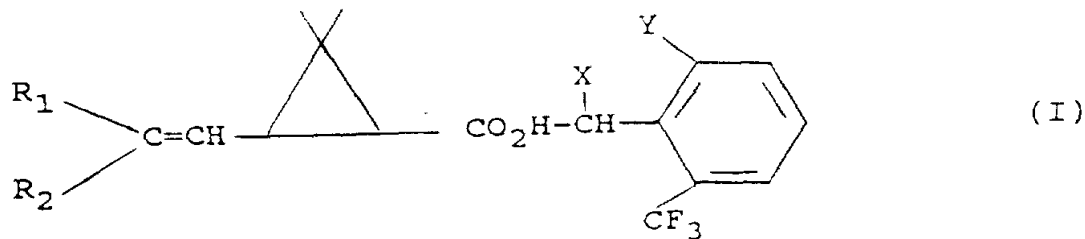


(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 以所有可能的立体异构体形式及其混合物存在的下列式

(I) 化合物:



其中:

X 表示氢原子, 含有至多 4 个碳原子的烷基、链烯基或炔基, 或
氰基或含有至多 10 个碳原子的芳炔基.

Y 表示卤原子或 CH₂F, CHF₂ 或 CF₃ 基, 以及

R₁ 表示氢原子而 R₂ 表示卤原子, 或者

R₁ 和 R₂ 彼此相同或不同, 表示卤原子, 或者

R₁ 和 R₂ 表示 CF₃ 基。

2. 权利要求 1 定义的式 (I) 化合物, 其中环丙烷连系物为
1R-顺式结构。

3. 权利要求 1 或 2 定义的式 (I) 化合物, 其中 X 表示氢原子。

4. 权利要求 1-3 中任一权项所定义的式 (I) 化合物, 其中 Y
表示 CF₃ 基。

5. 权利要求 1-3 中任一权项所定义的式 (I) 化合物, 其中 Y
表示氟原子。

6. 权利要求 1-5 中任一权项所定义的式 (I) 化合物, 其中 R₁

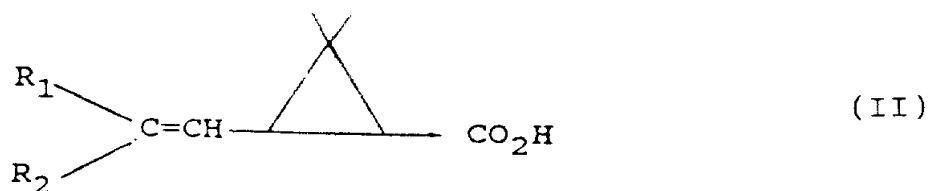
和 R_2 各自表示不同的卤原子。

7. 权利要求 6 定义的式 (I) 化合物, 其中 R_1 表示氟原子而 R_2 表示氯原子。

8. 权利要求 1-6 中任一权项所定义的式 (I) 化合物, 其中 R_1 和 R_2 表示 CF_3 基。

9. 如下命名的权利要求 1 所定义的式 (I) 化合物: 1R 顺式 2, 2-二甲基-3-(2-氟-2-氯乙烯基) 环丙烷羧酸 2, 6-二(三氟甲基) 苯基甲基酯。

10. 权利要求 1-9 中任一权项所定义的式 (I) 化合物的制备方法, 其特征在于将式 (II) 的酸或此酸的官能性衍生物与式 (III) 的醇或此醇的官能性衍生物反应,

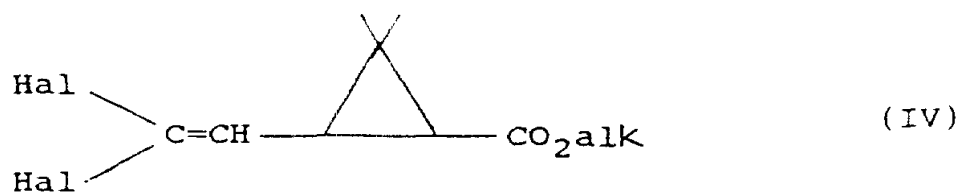


其中 R_1 和 R_2 如上述定义,

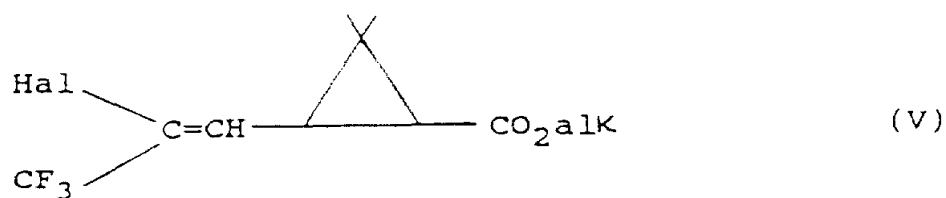


其中 X 和 Y 如上述定义, 得到相应的式 (I) 化合物。

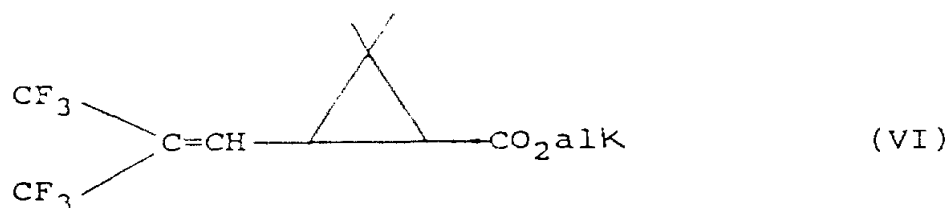
11. 根据权利要求 10 的制备方法, 其特征在于按下法制备所用的式 (II) 化合物, 即将式 (IV) 化合物与 CF_3 离子和氟离子在铜盐存在下反应,



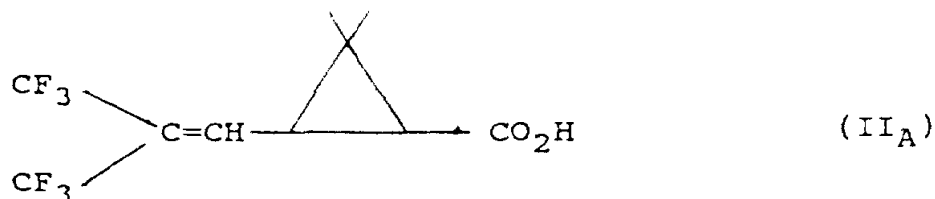
其中 Hal 表示卤原子而 alk 表示含有至多 4 个碳原子的烷基, 得到式 (V) 化合物:



再使之与 CF_3 离子和氟离子在铜盐存在下反应, 得到式 (VI) 化合物:



将式 (VI) 化合物与酯官能水解试剂反应, 得到相应的式 (II_A) 化合物:



12. 防治植物寄生虫、室内寄生虫和温血动物寄生虫的组合物, 其特征在于其含有至少一种权利要求 1-9 中任一权项所定义的化合物作活性成分。

13. 杀虫组合物, 其特征在于其含有至少一种权利要求 1-9 中任一权项所定义的化合物作活性成分。

14. 权利要求 13 定义的杀虫组合物, 其特征在于它们用于防治条叶甲属和其它土壤寄生虫。

15. 杀螨和杀线虫组合物, 其特征在于其含有至少一种权利要求 1-9 中任一权项所定义的化合物作活性成分。

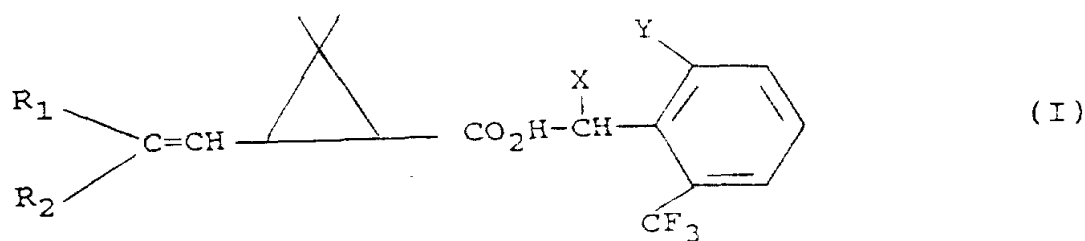
16. 具有杀虫剂、杀螨剂和杀线虫剂活性的组合物, 其特征在于所说的组合物一方面至少含有一种通式 (I) 的化合物, 另一方面至少含有一种拟除虫菊酯作为活性物质; 所说的拟除虫菊酯选自: allethrine、3, 4, 5, 6-四氢化邻苯二甲酰亚氨基甲醇、5-苄基-3-呋喃甲醇、3-苯氧基苄醇和 α -氰基-3-苯氧基苄醇与菊酸类形成的酯类, 5-苄基-3-呋喃甲醇与 2, 2-二甲基-3-(2-氧代-3-四氢硫代亚环己二烯甲基) 环丙烷-羧酸类形成的酯类, 3-苯氧基苄醇和 α -氰基-3-苯氧基苄醇与 2, 2-二甲基-3-(2, 2-二氯乙烯基) 环丙烷羧酸类形成的酯类, α -氰基-3-苯氧基苄醇和 2, 2-二甲基-3-(2, 2-二溴乙烯基) 环丙烷羧酸类形成的酯类, 3-苯氧基苄醇和 2-对氯苯基-2-异丙基乙酸类形成的酯类, 环戊醇酮、3, 4, 5, 6-四氢化邻苯二甲酰亚氨基甲醇、5-苄基-3-呋喃甲醇、3-苯氧基苄醇和 α -氰基-3-苯氧基苄醇与 2, 2-二甲基-3-(1, 2, 2, 2-四卤乙基) 环丙烷-羧酸类形成的酯类, 其中“卤”代表氟、氯或溴原子; 同时应当理解到: 化合物 (I) 能够以其所有可能的立体异构体形式以及上述拟除虫菊酯类的酸和醇的连系物形式存在。

说明书

新的 6-三氟甲基苄醇衍生物及其制法和作杀虫剂的应用

本发明涉及新的 6-三氟甲基苄醇衍生物, 它们的制备方法及其作为杀虫剂的应用。

本发明的主题是涉及以所有可能的立体异构体形式及其混合物存在的下列式 (I) 化合物:



其中:

X 表示氢原子, 含有至多 4 个碳原子的烷基、链烯基或炔基, 或氰基或含有至多 10 个碳原子的芳炔基。

Y 表示卤原子或 CH_2F , CHF_2 或 CF_3 基, 以及

R_1 表示氢原子而 R_2 表示卤原子, 或者

R_1 和 R_2 彼此相同或不同, 表示卤原子, 或者

R_1 和 R_2 表示 CF_3 基。

当 X 表示烷基时, 其优选是甲基或乙基。

当 X 表示链烯基时, 其优选是乙烯基。

当 X 表示炔基时, 其优选是乙炔基。

当 Y 表示卤原子时, 其优选是氟原子或者也可以是氯或溴原

子。

在本发明优选的化合物中，可以提及的有其中环丙烷连系物 (copulas) 为 1R 顺式结构的化合物，以及其中 X 表示氢原子的化合物，或者是其中 Y 表示 CF_3 基的化合物，或其中 Y 表示氟原子的化合物。

在本发明优选的化合物中，特别应提及的是其中 R_1 和 R_2 分别表示不同卤原子的式 (I) 化合物，例如其中 R_1 表示氟原子而 R_2 表示氯原子的化合物，以及其中 R_1 和 R_2 表示 CF_3 基的式 (I) 化合物。

具体地讲，本发明的主题是涉及在下列实验部分中制备的化合物，更具体地讲，是涉及实施例 1 的产物。

式 (III) 的醇为一般公知产物：2-氟-6-(三氟甲基) 苺醇为商业上可以获得的产物。2, 6-二(三氟甲基) 苺醇为新产物，在下列实验部分给出了它的制备。

式 (I) 化合物具有防治寄生虫的实用特性。例如，其可防治植物寄生虫、室内寄生虫和温血动物寄生虫。

因而，本发明的产物可用于防治植物或动物中寄生的昆虫、线虫和螨。

本发明的另一主题是涉及式 (I) 化合物在防治植物寄生虫、室内寄生虫和温血动物寄生虫上的应用。

式 (I) 产物还可防治昆虫和其它土壤寄生虫，例如鞘翅目，如条叶甲属、叩头虫和金龟子幼虫，多足纲如蚰蜒科和 Blanjules，双翅目如瘿蚊 (Cecydomia) 和鳞翅目如象蛾。

所用剂量介于 10 - 300g 活性成分/公顷之间。

式 (I) 产物还可用于防治室内昆虫，特别是可防治苍蝇、蚊子和

蟑螂。

所有这些特性使式(I)产物成为更适于现代农业化学工业所需的产品: 其在保护作物的同时又保护了环境。

式(I)化合物还可用于防治植物的寄生螨和线虫。

式(I)化合物也可用于防治动物的寄生螨, 例如可用于防治蜱, 特别是牛蜱属、璃眼蜱属、花蜱属(Amblyomnia Species)和扇头蜱属的蜱, 或用于防治所有的螨类, 特别是疥螨、痒螨和皮痒螨。

因此, 本发明的主题还涉及可防治植物寄生虫、室内寄生虫和温血动物寄生虫的组合物, 其特征在于其含有至少一种如上定义的式(I)产物, 特别是实施例1的式(I)产物。

具体地讲, 本发明主题是涉及含有至少一种上述定义的产物作为活性成分的杀虫组合物。

更具体地讲, 本发明的主题是涉及可防治条叶甲属和其它土壤寄生虫的如上定义的杀虫组合物。

此组合物可按照农业化学工业或兽医药工业或动物营养物制造工业中常规方法制备。

在农用和室内用组合物中, 作为活性成分或成分可以向其中任意地加入一种或多种其它杀虫剂。此组合物可以是粉剂、粒剂、悬浮剂、乳剂、溶液剂、气雾剂、可燃带状物、毒饵形式或供此类化合物常规使用的其它制剂。

除了活性成分外, 这些组合物通常还含有可确保混合物的构成物质均匀分散的赋形剂和/或非离子型表面活性剂。所有赋形剂可以是液体如水、醇、烃或其它有机溶剂、矿物油、动物油或植物油, 粉末如滑石粉、粘土、硅酸盐、硅藻土或可燃性固体。

本发明杀虫组合物优选含有 0.005% - 10% 重量比的活性成分。

在室内使用时, 优选的操作方法是, 以熏蒸组合物的形式使用本发明组合物。

优选的是, 本发明组合物是由易燃的杀虫剂蛇形物, 或者也可以由不易燃的纤维基质构成非活性部分。在后一种情况下, 可将加入活性成分之后得到的熏蒸剂放在一个加热器如电热蒸发器上。

在使用杀虫蛇形物时, 惰性载体可以是例如除虫菊渣化合物、Tabu 粉 (或红楠叶粉)、除虫菊茎粉、雪松叶粉、锯末 (如松木锯末)、淀粉和椰子壳粉。

活性成分的剂量可以是例如 0.03 - 1% 重量比。

当使用非可燃性纤维载体时, 活性成分的剂量可以是例如 0.03 - 95% 重量比。

室内使用的本发明组合物也可以通过制备一种以活性成分为基质的喷雾油获得, 此油可浸泡灯蕊, 然后使其燃着。

在油中加入的活性成分的浓度优选为 0.03 - 95% 重量比。

本发明的主题还涉及含有至少一种上述定义的式 (I) 产物作为活性成分的杀螨和杀线虫组合物。

作为杀螨和杀线虫组合物的本发明杀虫组合物, 可以向其中加入一种或多种其它杀虫剂。特别是, 杀螨和杀线虫组合物可以是粉剂、粒剂、悬浮剂、乳剂、溶液剂形式。

作为杀螨剂使用时, 优选使用含 1 - 80% 重量比活性成分的供叶喷雾的可湿性粉剂或含 1 - 500g/l 活性成分的供叶喷雾的液剂。含有 0.05 - 3% 活性成分的粉剂也可以供叶撒粉施用。

作为杀线虫使用时，优选含 300-500g/l 活性成分的适于土壤施用的液剂。

本发明杀螨剂和杀线虫剂化合物所用剂量优选介于 1-100g 活性成分/公顷之间。

为了提高本发明产品的生物活性，可以向其中加入该情形下所用的常规增效剂，例如 1-(2, 5, 8)-三氧杂十二烷基)-2-丙基-4, 5-亚甲二氧基苯(或胡椒基丁醚)或者 N-(2-乙基庚基)-双环[2, 2-1]-5-庚烯-2, 3-二甲酰亚胺或胡椒基-双-2-(2-正丁氧基乙氧基)乙基乙缩醛(或增效醛)。

式(I)化合物具有优良的常规耐受性，因此本发明主题还涉及可防治人和动物中由蜱和螨引起的疾病的式(I)化合物。

本发明产物特别适用于预防或治疗虱类以及防治螨类。

本发明产物可以按照下以方式施药：外用、喷雾、洗发、沐浴或涂敷。

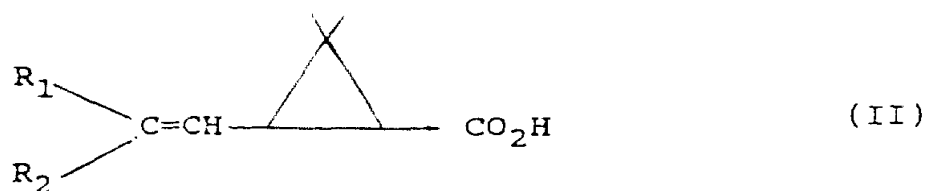
畜医药用的本发明产物也可以按照所谓的“泼浇”法涂在脊背上用药。

另外，本发明产物也可用作杀生物剂或生长调节剂。

本发明还包括具有杀虫剂、杀螨剂或杀线虫剂活性的组合物，其特征在于所说的组合物一方面至少含有一种通式(I)的化合物，另一方面至少含有一种拟除虫菊酯作为活性物质；所说的拟除虫菊酯选自：allethrine、3, 4, 5, 6-四氢化邻苯二甲酰亚氨基甲醇、5-苄基-3-呋喃甲醇、3-苯氧基苄醇和 α -氰基-3-苯氧基苄醇与菊酸类形成的酯类，5-苄基-3-呋喃甲醇与 2, 2-二甲基-3-(2-氧代-3-四氢硫代亚环己二烯甲基)环丙烷-羧酸类

形成的酯类, 3-苯氧基苄醇和 α -氰基-3-苯氧基苄醇与 2, 2-二甲基-3-(2, 2-二氯乙烯基) 环丙烷羧酸类形成的酯类, α -氰基-3-苯氧基苄醇和 2, 2-二甲基-3-(2, 2-二溴乙烯基) 环丙烷羧酸类形成的酯类, 3-苯氧基苄醇和 2-对氯苯基-2-异丙基乙酸类形成的酯类, 环戊醇酮、3, 4, 5, 6-四氢化邻苯二甲酰亚氨基甲醇、5-苄基-3-呋喃甲醇、3-苯氧基苄醇和 α -氰基-3-苯氧基苄醇与 2, 2-二甲基-3-(1, 2, 2, 2-四卤乙基) 环丙烷-羧酸类形成的酯类, 其中“卤”代表氟、氯或溴原子; 同时应当理解到: 化合物(I)能够以其所有可能的立体异构体形式以及上述拟除虫菊酯类的酸和醇的连系物形式存在。

本发明主题还涉及式(I)化合物的制备方法, 其特征在于将式(II)的酸或此酸的官能性衍生物与式(III)的醇或此醇的官能性衍生物反应,



其中 R_1 和 R_2 如上述定义,



其中 X 和 Y 如上述定义, 得到相应的式(I)化合物。

此酸的官能性衍生物优选地是酰氯。

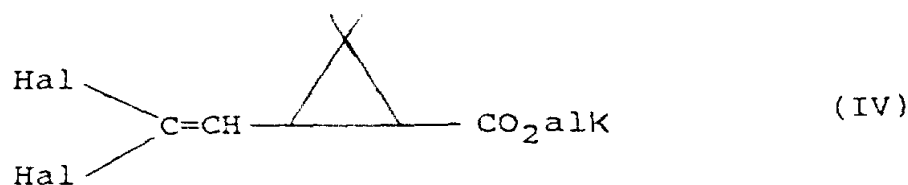
当式(II)的酸与式(III)的醇反应时, 反应优选是在二环己基碳

二亚胺存在下进行。

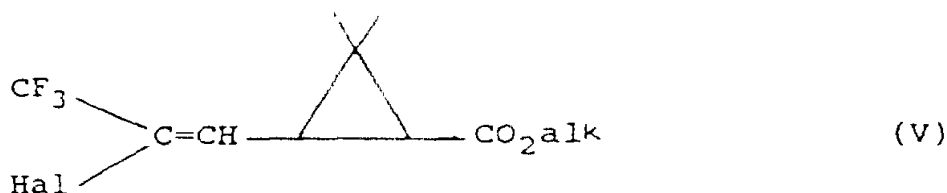
式(Ⅲ)的醇为一般公知产物: 2-氟-6-(三氟甲基)苄醇为商业上可以获得的产物, 2, 6-二(三氟甲基)苄醇为新产物, 在下列实验部分中给出了它的制备。

用作原料的式(Ⅱ)酸为一般公知产物, 其用于在法国专利 2185612、欧洲专利申请 0378026 和 0381563 或在美国专利 4332815 中公开的拟杀虫菊酯化合物的合成。

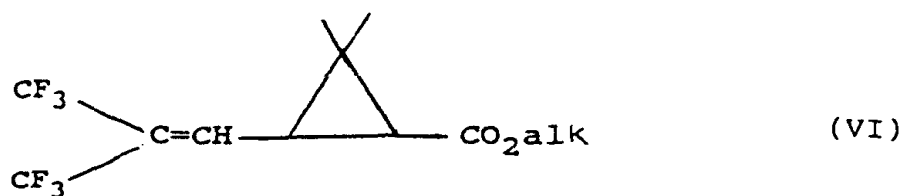
1R 顺式 2, 2-二甲基-3-(2, 2-二(三氟甲基)乙烯基)环丙烷羧酸可如下列实验部分所述制备, 即在铜盐存在下将式(Ⅳ)化合物与 CF_3 离子和氟离子反应,



其中 Hal 表示卤原子, 优选为溴而 alk 表示含有至多 4 个碳原子的烷基, 例如在铜盐存在下与三氟甲基三甲基甲硅烷和氟化钾反应, 得到式(V)化合物:



再在铜盐存在下将其与 CF_3 离子和氟离子例如三氟甲基三甲基甲硅烷和氟化钾反应, 得到式(VI)化合物:



将其与酯官能水解试剂反应, 得到所需的酸。

卤化铜或氰化铜可用作铜盐。

水解试剂优选的是酸水解试剂。

下列实施例将说明本发明。

实施例 1

(1R, 顺式) - 2, 2 - 二甲基 - 3 - (2 - 氟 - 2 - 氯乙烯基) 环丙烷羧酸 2, 6 - 二(三氟甲基) 苄基甲基酯

于 0°C 将含有 0.43g 二环己基碳二亚胺 (DCC)、10mg 二甲氨基吡啶 (D MAP) 和 10ml 二氯甲烷的溶液滴加到含有 0.4g (1R, 顺式) 2, 2 - 二甲基 - 3 - (2 - 氟 - 2 - 氯乙烯基) 环丙烷羧酸、0.49g 2, 6 - 二(三氟甲基) 苄醇和 10mg 二氯甲烷的溶液中。静置反应混合物使之冷至环境温度, 随后蒸发至干并用乙烷 - 乙酸乙酯混合物洗脱进行硅胶色谱法。如此得到 0.67g 所需产物。

元素分析	计算值	实测值
C	48.76%	49.0%
H	3.37%	3.3%
Cl	8.46%	8.8%
F	31.76%	31.6%

NMR CDCl ₃ ppm			
5.35 (dd, J=10-29)	CH=	乙烯的	Δ E
5.75 (dd, J=8.5-10)	CH=	乙烯的	Δ Z
2.06 (m)	} 环丙烷的 H ₃		
1.81 (m)			
1.19 (s)	} 双甲基的 H		
1.21 (s)			
1.23 (s)			
1.75	H ₁		

用适宜的酸和醇作原料按上述方法进行反应，可以制得下列产物：

实施例 2

(1R, 顺式) - 2, 2 - 二甲基 - 3 - (2, 2 - 二氯乙烯基) 环丙烷羧酸 2, 6 - 二(三氟甲基) 苯基甲基酯

元素分析	计算值	实测值
C	46.9%	47.1%
H	3.2%	3.2%
Cl	16.3%	16.2%
F	26.2%	25.8%

NMR: CDCl₃ ppm

1.22 (s)	} 双 CH ₃
1.25 (s)	
1.81 (d, J=8.5)	H ₁
2.03	H ₃
5.36	CO ₂ α 位上 CH ₂
6.28 (d)	双键 H
7.65 (t)	芳环的 H ₄
7.97 (d) 2H	芳环的 H ₅ 和 H ₆

实施例 3

(1R, 顺式) - 2, 2 - 二甲基 - 3 - (2, 2 - 二氯乙烯基) 环丙烷羧酸 2, 6 - 二(三氟甲基) 苯基甲基酯

元素分析	计算值	实测值
C	50.76%	50.6%
H	3.5%	3.5%
F	37.78%	37.3-37.4%

NMR: CDCl₃ ppm

1.19 (s)	} 双甲基
1.22 (s)	
1.68 (d, J=8.5)	} 环丙烷的 H ₁ 和 H ₂
1.83 (m)	
4.67 (ddd, J=2-9.5-25.5)	乙烯的 H
7.64 (t, J=8)	芳环对位 H
7.96 (d, J=8)	芳环间位 H

实施例 4

(1R, 顺式) - 2, 2 - 二甲基 - 3 - (2, 2 - 二溴乙烯基) 环丙烷羧酸 2, 6 - 二(三氟甲基)苯基甲基酯

元素分析	计算值	实测值
C	38.95%	39 %
F	21.75%	21.9%
H	2.69%	2.7%
Br	30.49%	30.4%

NMR: CDCl₃ ppm

1.21-1.28 (d) 双 CH₃ 的 H

1.91-1.98 (t) 环丙烷 3 位 H

1.8-1.83 (d) 环丙烷 1 位 H

6.78-6.81 (d) 乙烯的 H

5.2-5.5 CO₂ α 位上 CH₂ 的 H

7.65 (s) 苯基对位 H

7.94-7.94 (d) 苯基间位 H

实施例 5

(1R, 顺式) - 2, 2 - 二甲基 - 3 - [2, 2 - 二(三氟甲基) 乙烯基] 环丙烷羧酸 2, 6 - 二(三氟甲基)苯基甲基酯

元素分析	计算值	实测值
C	45.43%	45.1%
H	2.8%	2.7%
F	45.38%	44.0%

NMR: CDCl₃ ppm

1.27 (s), 1.32 (s) 双 CH₃ 的 H

2.05 (d, J=8) H₁

2.19 (m) H₃

5.30-5.46 CO₂ α 位上 CH₂ 的 H

7.22 (dl) J=10.5 乙烯的 H

实施例 6

(1R, 顺式) - 2, 2 - 二甲基 - 3 - (2, 2 - 二氯乙烯基) 环丙烷羧酸 2 - 氟 - 6 - (三氟甲基)苯基甲基酯

TLC: 己烷-乙酸乙酯 (8-2) $R_f = 0.3$ 。

制备例 1: 2,6-二(三氟甲基)苄醇

步骤 A: 2,6-二(三氟甲基)苯甲酸甲酯

将含有 6g 2,6-二(三氟甲基)苯甲酸、60ml 四氢呋喃和 11.58ml 2N 苏打溶液的溶液于 20°C 搅拌 30 分钟。将反应物冷至 0°C 并加入 4.26ml 硫酸二甲酯。于 20°C 继续搅拌 1 小时, 再加入 2.1ml 硫酸二甲酯并将反应混合物于 20°C 下搅拌 24 小时。将其倾入碳酸氢钠水溶液中, 用异丙醚, 然后用乙酸乙酯萃取, 干燥, 过滤, 洗涤并蒸干。经硅胶色谱法 (己烷-乙酸乙酯 (9-1) 洗脱) 后, 得到 5.5g 所需产物。

步骤 B: 2,6-二(三氟甲基)苄醇

于 0°C 将 58ml 1.2M 二异丁基氢化铝 (DIBAL) 溶液加到含有 5.59g 步骤 A 所制产物和 60ml 甲苯的溶液中, 将温度升至 20°C 并将反应混合物搅拌 4 小时, 将其倾入 1 摩尔酒石酸钾和钠溶液中, 用异丙醚萃取, 水相用氯化钠饱和, 随后用乙酸乙酯萃取, 干燥, 过滤, 洗涤并蒸干。经硅胶色谱法 (洗脱剂: 己烷-乙酸乙酯 (9-1)) 后, 得到 4.72g 所需产物。

制备例 2: (1R, 顺式) - 2,2-二甲基-3-[2,2-二(三氟甲基)乙烯基]环丙烷羧酸

步骤 A: (1R, 顺式) - 2,2-二甲基-3-(2-溴-2-三氟甲基)乙烯基环丙烷羧酸 1,1-二甲基乙基酯

将含有 80g (1R, 顺式) - 2,2-二甲基-3-(2,2-二溴乙烯基)环丙烷羧酸 1,1-二甲基乙基酯、22.3g 氟化钾、68.8g 碘化铜、63ml 六甲基磷酰胺 (HMPT) 和 100ml 二甲基甲酰胺的溶液加热至

50°C。于 50°C 加入 47ml 三氟甲基三甲基甲硅烷, 反应于 80°C 下继续搅拌 8 小时。将反应混合物倾入水中, 加入 500ml 异丙醚, 随后过滤, 所得沉淀用异丙醚洗涤。醚相用水洗涤, 蒸除溶剂并进行硅胶色谱法, 用 flugene, 二氯乙烷 (95 - 5) 混合液洗脱, 得到所需产物。

步骤 B: (1R, 顺式) - 2, 2 - 二甲基 - 3 - [2, 2 - 二 (三氟甲基) 乙烯基] 环丙烷羧酸 1, 1 - 二甲基乙基酯

将含有 5g 步骤 A 所制产物、2.16g 氟化钾、8.16g 碘化铜、7.5ml 六甲基磷酰胺和 50ml 二甲基甲酰胺的溶液加热至 50°C。加入 5.3ml 三氟甲基三甲基甲硅烷, 反应物于 80°C 下加热 24 小时, 加入 3ml 三氟甲基三甲基甲硅烷、24 g 氟化钾和 4g 碘化铜并于 80°C 继续搅拌 24 小时。将反应混合物倾入蒸馏水中, 加入 50ml 异丙醚, 随后过滤并用异丙醚洗涤。醚相用水洗涤, 蒸除溶剂, 残余物进行色谱法分离, 用 flugene - 1, 2 - 二氯乙烷 (95 - 5) 混合液洗脱, 得到 1g 所需产物。

NMR: CDCl₃ ppm

1.2-1.29 (d) 双甲基的 H

7.24-7.27 (d) 乙烯基 H

1.96-1.98 (d) 环丙烷 1 位 H

2.05-2.15 (t) 环丙烷 3 位 H

1.44 (s) 叔丁基的 H

步骤 C: (1R, 顺式) - 2, 2 - 二甲基 - 3 - [2, 2 - 二 (三氟甲基) 乙烯基] 环丙烷羧酸

于 0°C 将 1.7g 三氟乙酸加到含有 1g 步骤 B 所制产物和 8ml 二氯甲烷的溶液中, 使温度升至 20°C 并搅拌 10 小时。经用甲苯带走过量三氟乙酸的方法蒸除溶剂, 得到 0.6g 所需产物。

NMR: CDCl_3 ppm

1.32–1.34 (d) 双甲基的 H

7.15–7.2 (d) 乙烯基 H

2.08–2.1 (d) 环丙烷 1 位 H

2.21–2.32 (t) 环丙烷 3 位 H

实施例 7

可溶性浓剂的制备

用下列各组分制得均匀混合物:

实施例 1 的产物:	0.25g
胡椒基丁醚:	1.00g
吐温 80:	0.25g
Topanol A:	0.1g
水:	98.4g

实施例 8

浓乳剂的制备

将下列各组分一起均匀混合:

实施例 1 的产物:	0.015g
胡椒基丁醚:	0.5g
Topanol A:	0.1g
吐温 80:	3.5g
二甲苯:	95.885g

生物活性

A. 对条叶甲属昆虫的活性试验

试验用昆虫为条叶甲属昆虫的末期幼虫。将放于陪替氏皿底部

的直径 9cm 的圆形滤纸片用 2cm 试验产物的丙酮溶液处理。干燥后,每一剂量下放 15 只幼虫,处理 24 小时后检测其死亡率。

从 1ppm 的剂量开始,本发明产物具有良好活性。