[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1101347A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94115766.0

[51]Int.Cl[5]

C07D317／22

[43]公开日 1995 年 4 月 12 日

[22]申请日 94.8.22

[30]优先权

[32]93.8.23 [33]CH[31]2503／93

[71]申请人 希巴-盖吉股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 M·巴兹 F·卡勒

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 黄革生

A01N 43／28

说明书页数: 附图页数:

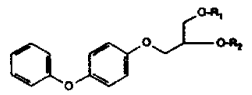
[54]发明名称 苯氧基苯氧基烷基衍生物的制备方法

[57]摘要

本发明涉及一种制备式(Ⅰ)化合物的方法，在式(Ⅰ)化合物中,或者 R_1 为氢和 R_2 为氢，或者 $O-R_1$ 和 $O-R_2$ 总起来是式（Ⅱ）的基团。

一种含式基（Ⅱ）团的式（I）化合物,也就是式（Ⅲ）的 2-乙基-4-(4-苯氧基苯氧基甲基)-1,3-二氧戊环。

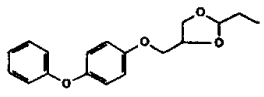
本发明还涉及式（Ⅲ）化合物以及它作为害虫防治领域的活性组分的应用。



(I).



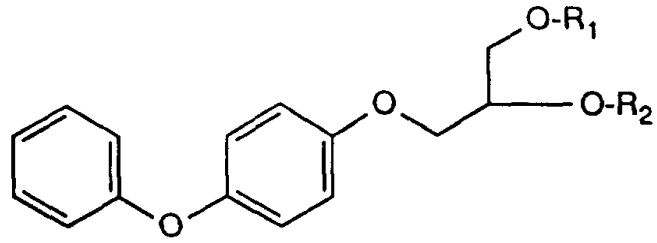
(II).



(III).

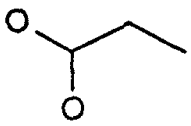
权　利　要　求　书

1．一种制备式Ⅰ化合物的方法，一种含有式Ⅱ基团的式Ⅰ化合物，也就是说为式Ⅲ的2－乙基－4－（4－苯氧基苯氧基甲基）－1，3－二氧戊环，

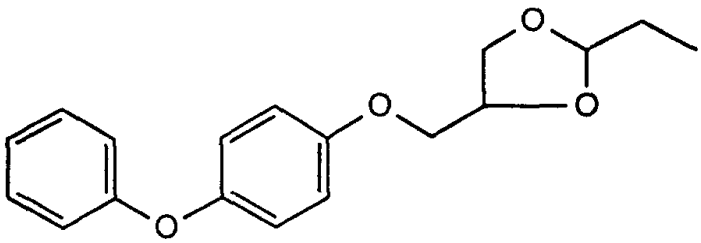


(Ⅰ),

其中或者R_1为氢和R_2为氢或者O－R_1和O－R_2总起来是式Ⅱ的基团，



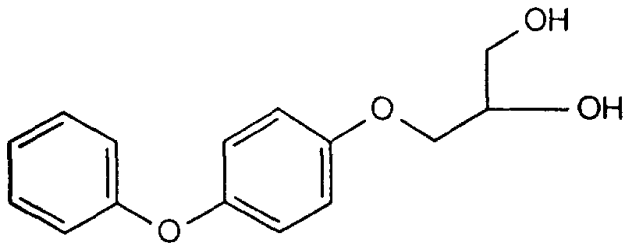
(Ⅱ),



(Ⅲ),

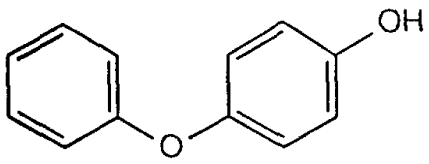
式Ⅲ化合物是四种构型异构体的混合物，也就是说是2R，4S－异构体Ⅲa、2S，4R－异构体Ⅲb、2R，4R－异构体Ⅲc和2S，4S－异构体Ⅲd，在异构体混合物中，化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物的数量为65～90%（重）（按该异构体混合物的总重计），该异构体混合物的其余部分是化合物Ⅲc和Ⅲd的外消旋物，该法的特征在于，

a）为了制备式Ⅰ的化合物，其中R_1为氢和R_2为氢，也就是说是式Ⅳ的化合物，



(IV),

式V的化合物



(V)

最好在碱存在下与式Ⅵ的化合物反应，

$$Y\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}OH \qquad (VI),$$

其中Y为离去基团，或者

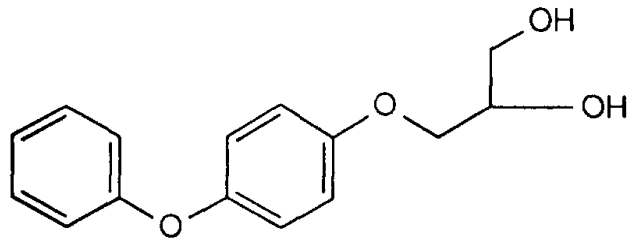
b）为了制备式Ⅲ的化合物，式Ⅳ的化合物在酸催化剂存在下与式Ⅶ的化合物反应，

$$H_3C-CH_2-C(=O)-H \qquad (Ⅶ)$$

不用完全除去在反应过程中生成的水，所用的两种反应物的摩尔比为1或小于1，摩尔比被规定为“所用的式Ⅳ化合物的摩尔数除以所用的式Ⅶ化合物的摩尔数”的商，或者

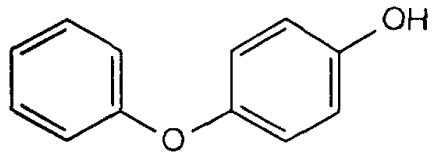
c）为了制备式Ⅲ的化合物，式V的化合物最好在碱存在下与式Ⅵ的化合物（其中Y为离去基团）反应，得到式Ⅳ的化合物，并且式Ⅳ的化合物在不分离的情况下，在酸催化剂存在下与式Ⅶ的化合物反应，生成式Ⅶ的化合物，不完全除去在反应过程中生成的水，所用的两种反应物的摩尔比为1或小于1，摩尔比被规定为“所用的式Ⅳ化合物的摩尔数除以所用的式Ⅶ化合物的摩尔数”的商。

2．一种根据权利要求1制备式Ⅳ化合物的方法，



(Ⅳ),

其特征在于，式Ⅴ的化合物



(Ⅴ)

最好在碱存在下与式Ⅵ的化合物反应，

$$Y-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH \qquad (Ⅵ)$$

其中Y为离去基团。

3．根据权利要求2的方法，其特征在于，使用式Ⅵ的化合物，其中Y为C_1～C_8烷氧基、卤代C_1～C_8烷氧基、C_1～C_8烷酰氧基、C_1～C_8烷硫基、卤代C_1～C_8烷硫基、C_1～C_8烷基磺酰氧基、卤代C_1～C_8烷基磺酰氧基、苯磺酰氧基、甲苯磺酰氧基或卤素。

4．根据权利要求3的方法，其特征在于，使用式Ⅵ的化合物，其中Y为氯或溴。

5．根据权利要求4的方法，其特征在于，使用式Ⅵ的化合物，其中Y为氯。

6．根据权利要求2的方法，其特征在于，反应在碱存在下进行。

7．根据权利要求5的方法，其特征在于，碱选自氧化物、氢氧化物、氢化物、酰胺、链烷醇盐、醋酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、碱金属或碱土金属的二烷基酰胺或烷基甲硅烷基酰胺、烷基胺、亚烷基二胺、未烷基化或N－烷基化的饱和的或不饱和的环烷基胺、碱性杂环

化合物和氢氧化铵。

8．根据权利要求7的方法，其特征在于，碱选自氢氧化物、链烷醇盐、碱金属或碱土金属的碳酸盐或碳酸氢盐、烷基胺和碱性杂环化合物。

9．根据权利要求8的方法，其特征在于，碱选自甲醇钠、碳酸钾、碳酸氢钠、三乙胺和吡啶。

10．根据权利要求9的方法，其特征在于，碱为碳酸钾。

11．根据权利要求10的方法，其特征在于，碱是碳酸钾粉末。

12．根据权利要求6的方法，其特征在于，使用至少1当量的碱。

13．根据权利要求12的方法，其特征在于，使用1～2当量的碱。

14．根据权利要求13的方法，其特征在于，使用1.4～1.7当量的碱。

15．根据权利要求2的方法，其特征在于，反应在惰性溶剂或稀释剂或它们的混合物存在下进行。

16．根据权利要求15的方法，其特征在于，惰性溶剂或稀释剂选自苯、甲苯、二甲苯和氯苯。

17．根据权利要求16的方法，其特征在于，惰性溶剂或稀释剂是甲苯。

18．根据权利要求17的方法，其特征在于，惰性溶剂或稀释剂是含有催化数量水的甲苯。

19．根据权利要求2的方法，其特征在于，使用摩尔比为1或小于1的反应物Ⅴ和Ⅵ。

20．根据权利要求19的方法，其特征在于，使用摩尔比为0.5～1的反应物Ⅴ和Ⅵ。

21．根据权利要求20的方法，其特征在于，使用摩尔比为0.8～0.95的反应物Ⅴ和Ⅵ。

22．根据权利要求2的方法，其特征在于，反应在0℃至反应混合物的回流温度的温度范围内进行。

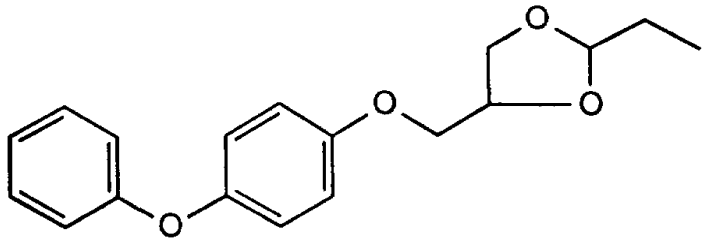
23．根据权利要求22的方法，其特征在于，反应在50℃至130℃的温度范围内进行。

24．根据权利要求22的方法，其特征在于，反应在70℃至反应混合物的回流温度的温度范围内进行。

25．根据权利要求2的方法，其特征在于，反应时间在30分钟至10小时范围内。

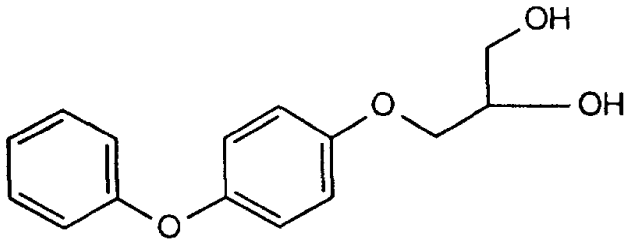
26．根据权利要求25的方法，其特征在于，反应时间在2小时至5小时的范围内。

27．一种根据权利要求1制备式Ⅲ化合物的方法，



(III),

式Ⅲ化合物是四种构型异物体的混合物，也就是说是2R，4S－异物体Ⅲa、2S，4R－异构体Ⅲb、2R，4R－异构体Ⅲc和2S，4S－异构体Ⅲd，在异构体混合物中，化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物的数量为65～90%(重)，按该异构体混合物的总重计，该异构体混合物的其余部分是化合物Ⅲc和Ⅲd的外消旋物，该法的特征在于，式Ⅳ的化合物



(IV)

在酸催化剂存在下与式Ⅶ的化合物反应，

$$H_3C-CH_2-C(=O)-H \qquad (Ⅶ)$$

不完全除去在反应过程中生成的水，使用的两种反应物的摩尔比为1或小于1，摩尔比被规定为“所用的式Ⅳ化合物的摩尔数除以所用的式Ⅶ化合物的摩尔数”的商。

28．根据权利要求27的方法，其特征在于，酸催化剂选自强无机酸、强有机羧酸、有机磺酸、含有磺基的酸性离子交换树脂、路易斯酸和酸性泥质土。

29．根据权利要求28的方法，其特征在于，酸催化剂选自甲磺酸、对甲苯磺酸和樟脑－10－磺酸。

30．根据权利要求29的方法，其特征在于，酸催化剂是对甲苯磺酸。

31．根据权利要求27的方法，其特征在于，酸催化剂的用量为0.02～5%（摩尔），按使用的化合物Ⅳ的数量计。

32．根据权利要求31的方法，其特征在于，酸催化剂的用量为0.2～1%（摩尔），按使用的化合物Ⅳ计。

33．根据权利要求27的方法，其特征在于，在反应过程中除去0～90%反应过程中生成的水。

34．根据权利要求33的方法，其特征在于，在反应过程中除去0～10%反应过程中生成的水。

35．根据权利要求34的方法，其特征在于，在反应过程中除

去0～2%反应过程中生成的水。

36．根据权利要求35的方法，其特征在于，在反应过程中除去0%反应过程中生成的水。

37．根据权利要求27的方法，其特征在于，在反应过程中除去一部分反应过程中生成的水，除水通过蒸馏来实现。

38．根据权利要求37的方法，其特征在于，蒸馏是连续蒸馏。

39．根据权利要求38的方法，其特征在于，蒸馏是连续共沸蒸馏。

40．根据权利要求27的方法，其特征在于，反应在惰性溶剂或稀释剂或它们的混合物存在下进行。

41．根据权利要求40的方法，其特征在于，惰性溶剂或稀释剂选自苯、甲苯、二甲苯和氯苯。

42．根据权利要求41的方法，其特征在于，惰性溶剂或稀释剂是甲苯。

43．根据权利要求27的方法，其特征在于，使用摩尔比小于1的反应物Ⅳ和Ⅶ。

44．根据权利要求43的方法，其特征在于，使用摩尔比为0.45～0.9的反应物Ⅳ和Ⅶ。

45．根据权利要求44的方法，其特征在于，使用摩尔比为0.6～0.9的反应物Ⅳ和Ⅶ。

46．根据权利要求27的方法，其特征在于，反应在0℃至反应混合物的回流温度的温度范围内进行。

47．根据权利要求46的方法，其特征在于，反应在0℃至120℃的温度范围内进行。

48．根据权利要求47的方法，其特征在于，反应在40℃至100℃的温度范围内进行。

49．根据权利要求37的方法，其特征在于，蒸馏在约0.2巴至常压的压力范围内进行。

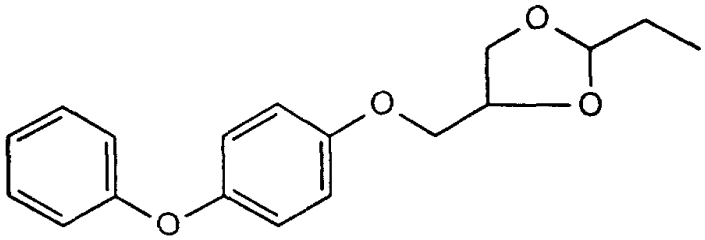
50．根据权利要求27的方法，其特征在于，反应时间在30分钟至8小时的范围内。

51．根据权利要求50的方法，其特征在于，反应时间在2小时至5小时的范围内。

52．根据权利要求27的方法，其特征在于，得到化合物Ⅲ的混合物，其中化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物的数量为70～85%（重），按该异构体混合物的总重计。

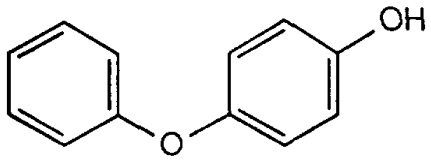
53．根据权利要求52的方法，其特征在于，得到化合物Ⅲ的混合物，其中化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物的数量为75～82%（重），按该异构体混合物的总重计。

54．一种根据权利要求1制备式Ⅲ化合物的方法，



(III),

式Ⅲ化合物是四种构型异构体的混合物，也就是说是2R，4S－异构体Ⅲa、2S，4R－异构体Ⅲb、2R，4R－异构体Ⅲc和2S，4S－异构体Ⅲd，在异构体混合物中，化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物的数量为65～90%（重），按该异物体混合物的总重计，该异构体混合物的其余部分是化合物Ⅲc和Ⅲd的外消旋物，该法的特征在于，式Ⅴ的化合物

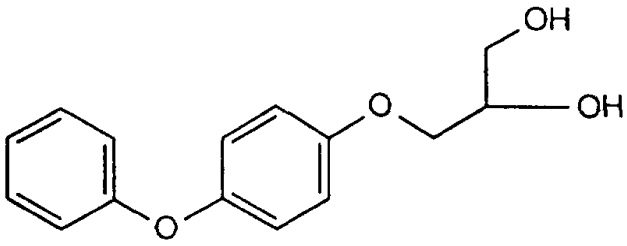


(V)

最好在碱催化剂存在下与式Ⅳ的化合物反应，生成式Ⅳ化合物，

$$Y-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH \qquad (Ⅵ)$$

其中Y是离去基团，



(IV)，

在不分离的情况下，式Ⅳ的化合物在下列条件下与式Ⅶ的化合物反应，

$$H_3C-CH_2-C(=O)H \qquad (Ⅶ)$$

在酸催化剂存在下，不完全除去在反应过程中生成的水，使用的两种反应物的摩尔比为*1*或小于*1*，摩尔比被规定为“所用的式Ⅳ化合物的摩尔数除以所用的式Ⅶ化合物的摩尔数”的商。

55．根据权利要求*54*的方法，其特征在于，式Ⅴ化合物与式Ⅵ化合物的反应如权利要求*3*～*26*任何一项中描述的方法进行。

56．根据权利要求*54*的方法，其特征在于，式Ⅳ化合物与式Ⅶ化合物的反应如权利要求*28*～*53*任何一项中描述的方法进行。

57．根据权利要求*55*的方法，其特征在于，式Ⅳ的化合物以在有机溶剂中的溶液形式得到，並以这一形式用于随后与式Ⅶ化合物的反应。

58．根据权利要求*55*的方法，其特征在于，式Ⅳ的化合物以湿滤饼的形式得到，並以这一形式用于随后与式Ⅶ化合物的反应。

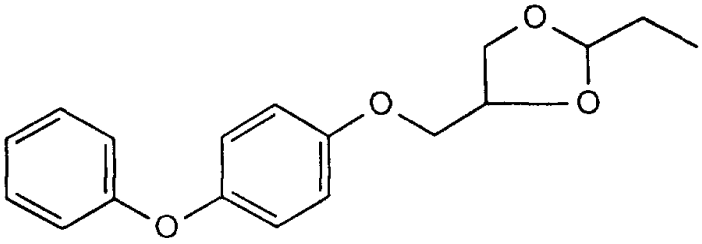
59．根据权利要求*54*的方法，其特征在于，式Ⅴ化合物与式

Ⅵ化合物的反应和式Ⅳ化合物与式Ⅶ化合物的反应在相同的溶剂或稀释剂存在下进行。

60．根据权利要求54的方法，其特征在于，得到化合物Ⅲ的混合物，其中化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物的数量为70～85%（重），按该异构体混合物的总重计。

61．根据权利要求60的方法，其特征在于，得到化合物Ⅲ的混合物，其中化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物的数量为70～76%（重），按该异构体混合物的总重计。

62．一种式Ⅲ的化合物，



(III),

它是四种构型异构体的混合物，也就是说是2R，4S－异构体Ⅲa、2S，4R－异构体Ⅲb、2R，4R－异构体Ⅲc和2S，4S－异构体Ⅲd，在异构体混合物中，化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物的数量为65～90%（重），按该异构体混合物的总重计，该异构体混合物的其余部分是化合物Ⅲc和Ⅲd的外消旋物。

63．根据权利要求62的式Ⅲ化合物，其特征在于，化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物的数量为70～85%（重），按该异构体混合物的总重计。

64．根据权利要求63的式Ⅲ化合物，其特征在于，化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物的数量为70～76%（重），按该异构体混合物的总重计。

65．根据权利要求63的式Ⅲ化合物，其特征在于，化合物Ⅲa

和Ⅲb的外消旋物的数量为75～82%(重)，按该异构体混合物的总重计。

66．一种杀虫剂组合物，它含有至少一种权利要求62要求的式Ⅲ化合物，作为活性组分和至少一种辅助剂。

67．一种如权利要求66要求的用于防治昆虫或蜱螨目的代表物的组合物

68．一种制备如权利要求66要求的组合物的方法，其特征在于，活性组分与辅助剂紧密混合和/或研磨。

69．权利要求62要求的式Ⅲ化合物用于制备权利要求66要求的组合物的应用。

70．权利要求66要求的组合物用于防治害虫的应用。

71．如权利要求70要求的用于防治昆虫或蜱螨目的代表物的应用。

72．如权利要求70要求的用于保护植物繁殖物的应用。

73．一种防治害虫的方法，它包括将权利要求66要求的组合物施加到害虫上或其环境中。

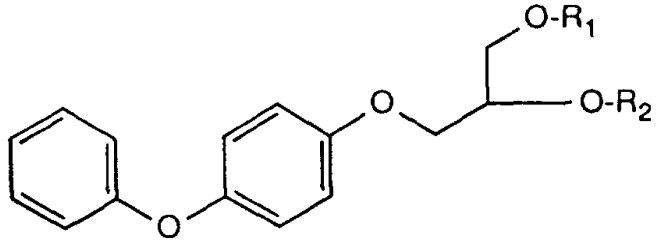
74．一种如权利要求73要求的用于防治昆虫或蜱螨目的代表物的方法。

75．一种如权利要求73要求的用于保护植物繁殖物的方法，它包括处理繁殖物或繁殖物栽种地。

76．用权利要求75描述的方法处理的植物繁殖物。

苯氧基苯氧基烷基衍生物的制备方法

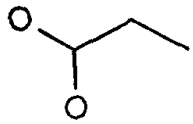
本发明涉及一种制备式Ⅰ化合物的方法，一种含有式Ⅱ基团的式Ⅰ化合物，也就是说为式Ⅲ的2－乙基－4－（4－苯氧基苯氧基甲基）－1，3－二氧戊环，



(I),

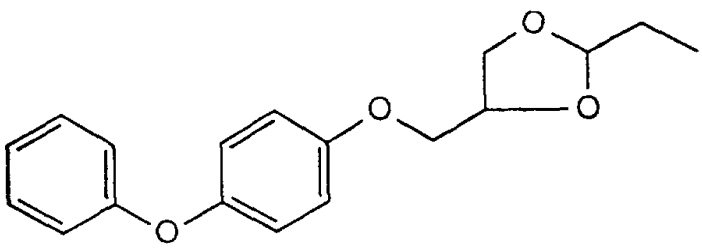
涉及式Ⅲ化合物的应用，涉及含有式Ⅲ化合物的杀虫剂组合物，涉及制备这种组合物的方法，涉及这种组合物的应用，涉及用这种组合物处理的植物繁殖物以及涉及用这种组合物防治害虫的方法。

在式Ⅰ化合物中，或者R_1为氢和R_2为氢或者$O-R_1$和$O-R_2$总起来是式Ⅱ的基团，



(II),

式Ⅲ化合物是四种构型异构体的混合物，也就是说为2R，4S异构体Ⅲa、2S，4R异构体Ⅲb、2R，4R异构体Ⅲc和2S，4S－异构体Ⅲd。

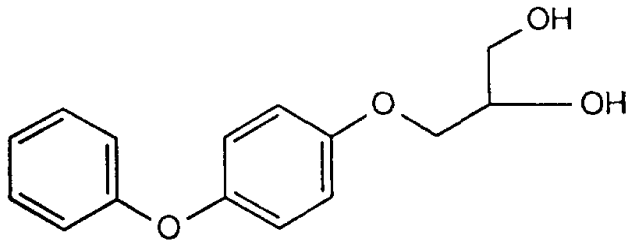


(III),

在异构体混合物中，化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物的数量为65～90%（重）（按该异构体混合物的总重计），该异构体混合物的其余部分是化合物Ⅲc和Ⅲd的外消旋物。

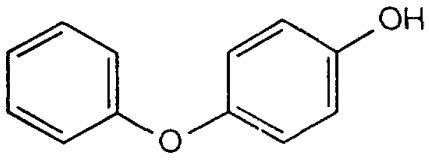
该法的特征在于，

a）为了制备式I的化合物，其中R_1为氢和R_2为氢，也就是说为式Ⅳ的化合物，



(IV),

式Ⅴ化合物最好在碱存在下与式Ⅵ的化合物反应，其中Y为离去基团，或



(V)

$Y\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}OH$ (VI),

b）为了制备式Ⅲ的化合物，式Ⅳ的化合物在酸催化剂存在下与式Ⅶ的化合物反应，

$H_3C - CH_2 - C(=O)H$ (Ⅶ)

不用完全除去在反应过程中生成的水，所用的两种反应物的摩尔比为1或小于1，它被规定为“所用的式Ⅳ化合物的摩尔数除以所用的式Ⅶ化合物的摩尔数”或

c）为了制备式Ⅲ的化合物，式Ⅴ的化合物最好在碱存在下与式Ⅵ的化合物反应，得到式Ⅳ的化合物，式Ⅵ中Y为离去基团，並且式Ⅳ的

化合物在不分离的情况下，在酸催化剂存在下与式Ⅶ的化合物反应，生成式Ⅲ的化合物。不完全除去在反应过程中生成的水，所用的两种反应物的摩尔比为1或小于1，它被规定为“所用的式Ⅳ化合物的摩尔数除以所用的式Ⅶ化合物的摩尔数”的商。式Ⅲ的化合物是四种构型异构体的混合物，也就是说为2R，4S－异构体Ⅲa、2S，4R－异构体Ⅲb、2R，4R－异构体Ⅲc和2S，4S异构体Ⅲd，在异构体混合物中，化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物的数量为65～90%（重）（按该异构体混合物的总重计），该异构体混合物的其余部分为化合物Ⅲc和Ⅲd的外消旋物。

上文和下文中描述的各反应按要求可在冷却、常温或加热下和／或在常压或升压或减压下进行，如果需要也可在密闭容器中和／或在惰性气气氛中进行。下文描述了各种特别有利的反应条件，尤其是可在各实施例中找到。

变种a）

在化合物Ⅵ中适用的离去基团例如是C_1～C_8烷氧基（如乙氧基）、卤代C_1～C_8烷氧基、C_1～C_8烷酰氧基（如乙酰氧基）、C_1～C_8烷硫基（如甲硫基）、卤代C_1～C_8烷硫基、C_1～C_8链烷磺酰氧基（如甲磺酰氧基）、卤代C_1～C_8链烷磺酰氧基（如三氟甲磺酰氧基）、苯磺酰氧基、甲苯磺酰氧基和卤素（如氟、氯、溴或碘）。优选的是甲磺酰氧基、甲苯磺酰氧基和卤素。特别优选的是氯和溴。最优选的是氯。

促进反应的适用的碱（也就是说促进HY的移除）例如是氧化物、氢氧化物、氢化物、酰胺、醇盐、醋酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐。碱金属或碱土金属的二烷基酰胺和烷基甲硅烷基酰胺、烷基胺、亚烷基二

胺、单体的或N－烷基化的饱和的或不饱和的环烷基胺、碱性杂环化合物和氢氧化铵。可提到的例子是氧化钙、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢化钠、氢化钾、氢化钙、酰胺钠、甲醇钠、叔丁醇钠、醋酸钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、二异丙基酰胺锂、双（三甲基甲硅烷基）酰胺钾、三乙胺、二异丙基乙基胺、三亚乙基二胺、环己基胺、N－环己基－N，N－二乙基胺、N，N－二乙基苯胺、吡啶、*4*－（N，N－二甲氨基）吡啶、奎宁环、N－甲基吗啉、*1*，*5*－二氮双杂环〔*5*．*4*．*0*〕十一－*5*－烯（DBU）和苄基三甲基氢氧化铵。优选的是氢氧化物、链烷醇盐、碱金属或碱土金属的碳酸盐和碳酸氢盐、烷基胺和碱性杂环化合物，例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、甲醇钠、叔丁醇钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、三乙基胺、二异丙基乙基胺、吡啶、*4*－（N，N－二甲氨基）吡啶、奎宁环、N－甲基吗啉和*1*，*5*－二氮双杂环〔*5*．*4*．*0*〕十一－*5*－烯（DBU）。优选的也是氢氧化物、碱金属或碱土金属的碳酸盐和碳酸氢盐。特别优选的是链烷醇盐、碱金属的碳酸盐和碳酸氢盐、烷基胺和碱性杂环化合物，例如甲醇钠、碳酸钾、碳酸氢钠、三乙基胺和吡啶。最优选的是碳酸钾。在室温下呈固体状态的碱最好以细粉形式加到反应混合物中；例如碳酸钾最好以碳酸钾粉末的形式使用。在反应中使用的碱的数量并不重要；但是，最好使用至少*1*当量（更优选*1*～*2*当量，最优选*1*．*4*～*1*．*7*当量）碱。

反应物可相互反应，即不加溶剂或稀释剂，例如在熔融状态中反应。但是，在大多数情况下，加入惰性溶剂或稀释剂或它们的混合物是有利的。作为这样的溶剂或稀释剂的例子可以提到：芳烃、脂族烃和脂环族烃和卤代烃（例如苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、四氢萘、

氯苯、二氯苯、溴苯、石油醚、己烷、环己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烯或四氯乙烯），醚类（如乙醚、丙醚、异丙醚、丁醚、叔丁基甲基醚、乙二醇二甲醚、三甲氧基二乙醚、四氢呋喃或二噁烷）和水。如果反应在碱存在下进行，那么过量使用的碱，如三乙胺、吡啶、N－甲基吗啉或N，N－二乙基苯胺也可作为溶剂或稀释剂。溶剂或稀释剂优选的是芳烃和卤代烃。特别优选的是苯、甲苯、二甲苯和氯苯。最优选的是甲苯。在反应中使用的惰性溶剂或稀释剂的数量或惰性溶剂或稀释剂混合物的数量並不重要；但是，最好使用大量过量的溶剂或稀释剂。催化量的水最好与上面提到的一种或多种有机溶剂或稀释剂一起使用。优选的是使用苯、二甲苯、氯苯，特别是甲苯、在每种情况下都含有催化量的水。

在反应中使用的两种反应物Ⅴ和Ⅵ的摩尔比並不重要；但是，该摩尔比优选为1或小于1，更优选0.5～1，最优选0.8～0.95。该摩尔比被规定为“所用化合物Ⅴ的摩尔数除以所用化合物Ⅵ的摩尔数”的商。

反应最好在约0℃至反应混合物的回流温度下进行，优选的是约50℃至约130℃，在许多情况下为约70℃至反应混合物的回流温度。

反应最好在常压下进行。

反应时间长短並不重要；但是，使用的反应时间优选在约30分钟至约10小时范围内，更优选在约1小时至约7小时范围内，最优选在约2小时至约5小时范围内。

按照本身已知的详细制订的方法进行化合物Ⅳ的分离，例如通常使用的过滤法、结晶法、蒸馏法或色谱法或它们任何适合的组合。

对于这一反应可得到的产率通常是很好的。它达到理论产率的85%以上，在许多情况下达到理论产率的90%以上。

这一反应优选的实施方案示于实施例P1。

化合物V是已知的。化合物VI是已知的或者可用与相应的已知化合物类似的方法制备。

化合物IV是已知的化合物，并且例如在U.S. 4097581(在下文中称为"(A)")中作为用于制备农业化学品的中间体被公开。根据背景技术公开的内容(A)，化合物IV通过化合物V与2,3—环氧丙—1—醇反应制备。但是，这一背景技术制备方法有许多技术的、生态的、经济的和其他的缺点。

例如，用于背景技术方法的环氧化合物原料很难处理。由于它是一种极有反应性的化合物，它不很稳定；所以，2—3—环氧丙—1—醇必须冷却贮存。但是，为了达到和维持必要的低温，这样复杂的设备以及冷却方法所需的能量使得2,3—环氧丙—1—醇的贮存不仅很麻烦，而且也很昂贵，因此在经济上设有利益。此外，与冷却方法有关的外加的能耗在生态上是极不希望的。另外，2,3—环氧丙—1—醇在催化剂作用下有强烈的聚合倾向，这样的聚合是强放热的。这就意味着，由2,3—环氧丙—1—醇出发和背景技术制备必须在特殊的保护措施下进行。例如，用于背景技术有2,3—环氧丙—1—醇存在的制备方法的那些步骤的所有设备(如反应器)以及所有的试剂和辅助剂(如溶剂)都必须采用特别纯化的形式，也就是说不含任何引起2,3—环氧丙—1—醇聚合的催化剂的形式。但是，这样的特别纯化的设备、试剂和辅助剂的使用不仅很麻烦而且也很昂贵，因此使背景技术再一次在经济上更加没有利益。此外，所述的聚合是放热的，必须采取进一步的安全措施，它可避

免由这样的潜在聚合反应过程中释放的热产生的不希望的影响。这样的安全措施例如是预防性冷却措施和减小批量。这些必需外加的防聚合的安全措施不仅也很麻烦，而且也很昂贵，因此使这一背景技术再一次在经济上更加没有利益。另外，2,3—环氧丙—1—醇对于处理这种物质的工人来说有许多相当大的健康危险性。例如，它对皮肤以及粘膜有强烈的刺激作用。另外，它可引起过敏以及可引起强烈的眼损伤。2,3—环氧丙—1—醇通过首先诱发中枢神经系统兴奋，随后产生抑制而对中枢神经系统产生影响。如上文以及下文描述的，健康的危险性使得在使用 2，3—环氧丙—1—醇的制备方法中，采取适宜的另加的安全措施是必要的，它反过来又使这样的方法不仅危险和麻烦而且由于与另加必需的安全措施有关的费用而更加昂贵，所以在经济上更加没有利益。另外，2,3—环氧丙—1—醇还是很昂贵的原料。所以，它的高价格使这一背景技术制备化合物 IV 的方法甚至更加昂贵，因此在经济上没有利益。此外，该背景技术制备方法需要长的反应时间。这就意味着，有价值的制备设备长时间被占用；此外还意味着，单位时空可能达到的反应产物的产量是相当低的。这些不利的性质使 这一背景技术制备方法再一次不仅很麻烦，而且也更加昂贵，因此在经济上更加没有利益。另外，根据这一背景技术制备方法得到的化合物 IV 的产率很低。这就意味着，在背景技术的方法中，必须使用不相称的资源数量，如反应物、辅助剂和能量。这一资源的 浪 费使背景

技术的制备方法不仅很麻烦以及在生产上很不利，而且更加昂贵，因此在经济是没有利益。该背景技术的方法的技术的、生态的、经济的和其他缺点不限于上文描述的那些，后面描述的缺点仅用作该背景技术的方法不可避免的大量缺点中少数几个例子。上文指出的背景技术的方法的所有缺点已在实给室操作的情况下产生一些严重的问题。然而，如果该法在大规模操作，这些缺点产生的增加到甚至大得多的程度，也就是说，该背景技术的方法几乎不可能在工业规模中操作。但是，如果特定的方法打算用来生产农业化学品的中间体，那么在工业规模操作这一方法是最终的目标。

根据本发明的方法，化合物 IV 通过化合物 V 与化合物 VI 反应来制备。令人十分吃惊的是，本发明的方法与在(A)中公开的背景技术的方法相比，具有许多技术的、生态的、经济的和其他的优点。例如，通过用原料 VI 代替环氧化合物原料的方法，可避免使用在背景技术的方法中使用的有缺点的环氧化合物原料。原料 VI 中相当稳定的，但它仍有足够的反应性，因此它是易于处理的。例如它可在不冷却的情况下贮存。这就意味着，与必须冷却贮存背景技术的环氧化合物原料有关的所有缺点都可避免。本发明的原料 VI 的贮存既不麻烦，也不特别昂贵，因此在这方面，本发明的方法在经济上比背景技术的方法有大得多的利益。此外，没有与冷却方法有关的额外的能耗，因为不需要冷却贮存原料 VI。与背景技术的方法相比，这也使本发明的方法在生态上有利得多。另外，在催化

剂作用下原料 VI 没有明显的聚合倾向。这就意味着，在本发明的方法中，不需要采取特殊的预防措施，例如使用不含任何可引起聚合的催化剂的特别纯化形式的设备、试剂和辅助剂。因此，背景技术的方法与必须采取特殊预防措施有关的所有缺点都可避免，这反过来意味着，本发明的方法可更加平稳而廉价地操作，因此在这方面在经济上比背景技术的方法有大得多的利益。此外，在本发明的方法中，不需要采取另外的安全措施，如预防性冷却和减小批量，就能避免在本发明原料 VI 的放热聚合反应过程中释放的热引起的不希望的作用，因为没有明显程度的聚合发生。反过来这又意味着，本发明的方法可更加平稳和廉价地操作，因此在这方面在经济上比背景技术的方法有大得多的利益。另外，在使用本发明的原料 VI 方面，已知没有与使用 2，3—环氧丙—1—醇有关的健康危险。这就意味着，对于根据本发明的制备方法处理原料 VI 的工人来说，不需要采取另外特别的安全措施；反过来这又意味着，本发明的方法可更加平稳地操作(有相当少的危险)和更加廉价地操作，因此在这方面在经济上比背景技术有大得多的利益。另外，本发明的原料 VI 比背景技术的环氧化合物原料廉价得多。所以，前者低得多的价格使得本发明化合物 IV 的制备方法甚至更加廉价，因此在经济上很有利益。此外，本发明的制备方法与背景技术的方法相比，只需要短的反应时间。这就意味着，有价值的制备设备不会长时间被占用，而可很有效地使用。另外还意味着，每单

位时空可达到的反应产物IV的产量也比背景技术的方法要高得多。这些有利的性质再一次使本发明的制备方法不仅更少麻烦，而且廉价得多，因此在经济上有很大的利益。另外，根据本发明的方法可得到的化合物IV的产率与背景技术相比，是很高的。这就意味着，在本发明的方法中，只需要很合适数量的资源，如反应物、辅助剂和能量。使用的资源这一很有效的利用使本发明的制备方法不仅很平稳，在生态上是有利的，而且也廉价得多，因此在经济上很有利益。根据本发明的方法可得到的化合物IV的高产率是十分令人吃惊的，因为借助分析表明，在本发明方法的反应过程中，2，3—环氧丙—1—醇(也就是(A)中公开的背景技术方法的原料）由本发明的原料VI出发生成，以及表明如此生成的2,3—环氧丙—1—醇随后与化合物V反应。这就意味着，在某种意义上讲，本发明的原料VI为背景技术原料2，3—环氧丙—1—醇的前体；另外还意味着，借助本发明的方法，与背景技术的方法相比，可得到更高产率的产物IV，虽然本发明的方法还包括另一反应步骤，也就是说，从本发明的原料VI出发生成2，3—环氧丙—1—醇。本发明方法的技术的、生态的、经济的和其他的优点不限于上文描述的那些，下文的一些优点仅用作本发明具有的许多优点的少数几个例子。利用上文提到的本发明方法的所有优点，已在该法在实验室规模操作的情况下可以避免实现背景技术的方法时遇到的一些严重问题。然而，如果该法在更大规模上操作，这些优点甚至有更大得多的

影响，也就是说，这些优点使该法在工业规模上操作成为可能。

所以，根据本发明的方法，通过制备化合物IV，可有效地克服背景技术方法的所有技术的、生态的、经济的和其他的缺点，这一点的确是令人十分吃惊的。

变种b）

促进这一反应的适用酸催化剂例如是强无机酸（如矿物酸，如高氯酸、硫酸、硝酸、亚硝酸、磷酸或氢卤酸（如盐酸））；强有机羧酸（如未取代的或取代的羧酸（如卤代的C_1～C_4烷基羧酸，如醋酸或三氟乙酸），或未饱和的或饱和的二无羧酸（如草酸、丙二酸、琥珀酸、马来酸、富马酸或邻苯二甲酸）或羟基羧酸（如抗坏血酸、乳酸、苹果酸、酒石酸或柠檬酸），或苯甲酸）；有机磺酸（如未取代的或取代的有甲磺酸或对甲苯基磺酸或樟脑－10－磺酸））；含磺基的酸性离子交换树脂；路易斯酸（如三氟化硼－乙醚或三氟化硼－甲醚络合物）和酸性泥质土（如膨润土类酸性泥质土）。其中优选的酸催化剂是矿物酸、有机磺酸、含磺基的酸性离子交换树脂、路易斯酸和酸性泥质土。特别优选的是甲磺酸、对甲苯磺酸和樟脑－10－磺酸。最优选的是对甲苯磺酸。在反应中，酸催化剂的用量优选为0.02～5%（摩尔），更优选为0.2～1%（摩尔），按所用的化合物N的数量计。

在反应过程中，例如除去0～90（优选0～50，更优选0～10，更优选0～2，最优选0）%反应过程中生成的水。如果除去一部分反应过程生成的水（根据本发明的所有实施方案，反应过程生成的一定数量的水（例如至少10%，最优选100%）必须留在反应

混合物中），那么除去水最好用常用的方法（例如用连续方法）完成，优选共沸蒸馏。

各反应物可相互反应（即不加溶剂或稀释剂），例如在熔融状态中反应。但是，在大多数情况下，加入惰性溶剂或稀释剂或它们的混合物是有利的。作为这样的溶剂或稀释剂的例子可提到如下溶剂或稀释剂：芳烃、脂族烃和脂环族烃和卤代烃（例如苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、四氢萘、氯苯、二氯苯、溴苯、石油醚、己烷、环己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烯或四氯乙烯）；醚类（如乙醚、丙醚、异丙醚、丁醚、叔丁基甲基醚、乙二醇二甲醚、二甲氧基二乙醚、四氢呋喃或二噁烷）。如果所用的酸催化剂在反应条件下是液体和惰性的（除作为酸催化剂外），那么过量使用的酸，如强有机羧酸（如未取代的或取代的有机羧酸，如卤代的C_1～C_4烷基羧酸（如乙酸或三氟乙酸））也可用作溶剂或稀释剂。优选的溶剂或稀释剂是芳烃和卤代烃。特别优选的是苯、甲苯、二甲苯和氯苯。更特别优选的是甲苯和二甲苯。最优选的是甲苯。在反应中使用的惰性溶剂或稀释剂的数量或溶剂或稀释剂混合物的数量并不重要；但是，最好使用大量过量的溶剂或稀释剂。

在反应中使用的两种反应物Ⅳ和Ⅶ的摩尔比例如小于1，优选0.3～0.9，更优选0.45～0.9，最优选0.6～0.9，该摩尔比被规定为“所用化合物Ⅳ的摩尔数除以所用的化合物Ⅶ的摩尔数”的商。

反应宜在约0℃至反应混合物的回流温度的范围内进行，优选约0℃至约120℃，更优选约40℃至约100℃，在许多情况下在约50℃至反应混合物的回流温度的范围内进行。

反应宜在常压下进行。如果在反应过程中用蒸馏法除去一部分在反应过程中生成的水，那么除水宜在稍微减压下进行，例如在约0.2巴至常压范围内，优选约0.2巴至约0.5巴范围内进行。

反应时间长短並不重要；但是，优选使用的反应时间为约30分钟至约8小时，更优选约1小时至约6小时，最优选约2小时至约5小时。

按照本身已知的详细制订的方法进行化合物Ⅲ的分离，例如通常使用的过滤法、结晶法、蒸馏法或色谱法或它们任何适用的组合。

对于这一反应可得到的产率通常是很好的。它达到理论产率的85%以上，在许多情况下达到理论产率的90%以上，常常在92%以上。

根据本法得到化合物Ⅲ的混合物，它是四种构型异构体的混合物。在混合物中，化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物的数量优选为70～85%（重），更优选为75～82%（重）（按异构体混合物的总重量计），混合物的其余部分是化合物Ⅲc和Ⅲd的外消旋物。在该异构体混合物中化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物的比例正比于反应过程中生成的水在反应混合物中的含量：如果在反应过程中除去的水越多，生成的异构体混合物中的化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物的比例就比除水较少的情况要小；如果在反应过程中根本不除水，那么化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物在生成的异构体混合物中的比例最大。

该反应的优选实施方案示于实施例P2。

化合物Ⅳ是已知的；它们宜根据上述本发明方法变种a）制备。化合物Ⅶ是已知的。

化合物 IIIa、IIIb、IIIc 和 IIId(全部或一部分)的某些混合物是已知的。例如，在 US4097581〔(A)〕中公开的，没有关于不同异构体的具体含量的任何进一步的说明，非对映异构体的混合物属于通式 III〔在下文称为“化合物(M)”〕为农业化学上活性组分。本发明者的进一步研究表明，化合物(M)是所有四种构型异构体的混合物，也就是说为 2R，4S—异构体 IIIa、2S，4R—异构体 IIIb、2R，4R—异构体 IIIc 和 2S，4S—异构体 IIId，在异构体混合物中，化合物 IIIa 和 IIIb 的外消旋物的数量为 50—60%，按该异构体混合物的总重计，而异构体混合物的其余部分是化合物 IIIc 和 IIId 的外消旋物。此外，在 EP—A—0501912〔下文称为“(B)”〕中，公开了一种 2R，4R—异构体 IIIc 和 2 R，4S—异构体 IIIa 的具体混合物〔下文称为“化合物(S)”〕，后一异构体在四种可能的构型异构体中具有生物学上最有利的性质，它作为农业化学上的活性组分是最优选考虑的。比 2R，4S—异构体 IIIa 稍差的是 2S，4R—异构体。化合物 IIIa、IIIc 和 IIId(全部或一部分)的其他混合物是未知的，也就是说所述的化合物 III 是新颖的，因此制备化合物 III 的方法也是新颖的。化合物 III 为四种构型异构体的混合物，其中生物学优选的化合物 IIIa 和 IIIb 的外消旋物(下文称为“外消旋物(P)”〕的数量为 65—90%(重)，按该异构体混合物的总重计，该异构体混合物的其余部分是化合物 IIIc 和 IIId 的外消旋物。根据背景技术公开内容

(A)，以非对映异构体混合物形式存在的化合物(M)通过化合物 IV 与化合物 VII 反应来制备，非对映异构体混合物可用物理方法分离，得到各个的非对映异构体，上述反应在以下条件下进行，在酸催化剂存在下，使用过量的化合物 VII 或优选的是等当量化合物 IV 和 VII，同时蒸馏(最好是用共沸蒸馏)除去反应过程中形成的水。根据背景技术公开内容(B)，化合物(S)用特殊的立体选择性合成法制备。但是，根据(A)和(B)的这些背景技术的制备方法每种情况下都有许多技术的、生态的、经济的和其他的缺点。例如，根据(A)中公开的背景技术的制备方法，仅能得到 50—60%(重)(按异构体混合物的总重计)优选的外消旋物(P)，除非进行另外的分离步骤。而在整个异构体混合物中尽可能高的比例的这种优选的外消旋物(P)是十分希望的，因为生物活性的提高与提高所述的比例有关。为了提高优选的外消旋物(P)的比例，需要采用复杂的物理和/或化学分离技术，如分步结晶、色谱分离(如果希望的话也在手性固定相上进行)以及利用确定光学活性的辅助物质的衍生作用，随后分离生成的衍生物和分解辅助物质。这些分离技术不仅极为麻烦，而且也很昂贵，因此在经济上没有利益；此外，它们也不适合于在工业规模制备优选的外消旋物(P)。另外，为了在化合物(M)中得到可接受的产率，根据背景技术(A)，在反应过程中生成的水必须除去。但是它是很不利的，例如水的除去不仅需要另外的相当复杂的技术设备，而且由于必须的蒸馏步骤，需要另外的大量能

耗。所以，必须除去水使得根据(A)的背景技术的方法不仅很麻烦，而且也很昂贵，因此在经济上没有利益。此外，与蒸馏方法有关的另外的能耗在生态上是十分不希望的。在(B)中公开的背景技术的制备方法，也就是说，化合物(S)的特殊立 体选择性合成法不仅需要极为昂贵的对映体纯率析物和/或极为昂贵的贵金属催化剂，而且还需要特别复杂的设备，如高压釜，此外还需要长的反应时间。所有这些特别都使(B)公开的背景技术的制备方法不仅极为麻烦，而且也很昂贵，因此在经济上没有利益；此外，这一背景技术的方法也不适合于在工业规模制备化合物(S)。

根据本发明的方法，化合物 III 通过化合物 IV 与化合物 VII 反应来制备，该反应在以下条件下进行：在酸催化剂存在下，使用等当量化合物 IV 和 VII，或优选过量的化合物 VII 以及不完全除去反应过程中生成的水。令人十分吃惊的是，本发明的方法与(A)和(B)公开的背景技术的方法相比，它具有许多技术的、生态的、经济的和其他优点，因为实际上用根据变种 b)的新的本发明的方法，完全克服了这些背景技术方法的所有缺点。本发明方法的这些技术的、生态的、经济的和其他的优点不限于上文描述的优点，下文的一些优点仅用作本发明方法具有的许多优点的少数几个例子。利用上文提到的本发明方法的所有优点，已在该法在实验室规模操作的情况下可以避免实现背景技术的方法时遇到的一些严重问题。然而，如果该法在更大规模操作，这些优点甚至有更大得多的影响，也就是说，这些优点使该法在工业规模上操作成为可能。

变种C）

变种ｃ）的方法按这样的方式进行，首先宜以上述方式进行变种ａ）的方法，不同的是要分离生成的化合物Ⅳ；随后如此得到的化合物Ⅳ在不分离的情况下，按变种ｂ）的方法，宜以上述的方式进一步反应。

换句话说，这意味着变种ａ）和ｂ）都如上述进行，不同之处是变种ａ）的详细制定的方法被修改。

因此，在变种ｃ）的一个优选的实施方案中，变种ａ）进行到化合物Ⅳ存在于有机相中，根据变种ａ），随后使化合物Ⅳ结晶（见实施例Ｐ *1*）。但是，根据变种ｃ）不进行这一结晶，而生成的含有化合物Ⅳ的有机相，不进行进一步的纯化或分离步骤而使用在变种ｂ）的方法中。如果需要也可稀释到适宜的数量后使用。

在变种ｃ）的另一优选实施方案中，变种ａ）进行到化合物Ⅳ以由化合物Ⅳ的晶体构成的湿滤饼的形式存在；根据变种ａ），该滤饼随后被干燥（见实施例Ｐ *1*）。但是，根据变种ｃ），这一干燥步骤並不进行，而将生成的湿滤饼用于变种ｂ）的方法。

根据变种ｃ）在对应于变种ａ）和ｂ）的方法的两个反应步骤中宜使用相同的溶剂或稀释剂。

在变种ｃ）的方法中可得到的总产率通常是很好的。它达到理论产率的*７５％*以上，在许多情况下达到理论产率的*８０％*以上，常常*８５％*以上。

根据变种ｃ）得到化合物Ⅲ的混合物，它是四种构型异构体的混合物，在混合物中，化合物Ⅲａ和Ⅲｂ的外消旋物的数量宜为*７０～８５％*（重），更优选*７０～７６％*（重）（按该异构体混合物的总重量计），混合物的其余部分是化合物Ⅲｃ和Ⅲｄ的外消旋物。

该反应优选的实施方案示于实施例Ｐ *3*。

根据本发明变种c)的方法原则上是本发明方法变种a)和b)优点的组合。与上文详细讨论的根据(A)和(B)的单个背景技术的方法相比，在一釜反应的意义上，将根据变种a)和b)的方法组合具有上文描述的本发明根据变种a)和b)的方法所有的优点。另外，本发明根据变种c)的方法还有另外一些技术的、生态的、经济的和其他的优点，它们与本发明特有的特点有关，根据这一特点开始生成的化合物IV不分离，而就地再与化合物VII反应。化合物IV不分离是有利的，例如，化合物IV结晶和分离出来后，不用干燥，这样不仅节省了能量和其他资源，而且还大大提高了该法的安全性，因为可完全克服产物IV干粉爆炸的危险。如果结晶的产物IV都不过滤出来，资源的节省，特别是设备和能量的节省甚至更大；如果产物IV甚至不结晶出来而使用其溶液形式(它由化合物V与化合物VI反应得到)，资源的节省最大。与分开进行本发明方法变种a)和b)相比，本发明方法变种c)的总反应时间大大缩短，因此每单位时空得到高得多的反应产物III的产量以及有价值的制备设备得到有效得多的利用。另外，根据本发明方法变种c)可得到的化合物III的总产率惊人地好，与分开进行的本发明方法变种a)和b)的组合产率相比，在相同的百分数范围内是很大的。甚至更令人吃惊的是，根据本发明方法的变种c)可得到的化合物IIIa和IIIb的优选外消旋物的比例是很好的，与根据本发明方法的变种b)可

得到的相应比例相比，在相同的百分数范围内是很大的。本发明方法的变种c)技术的、生态的、经济的和其他的优点不限于上文描述的优点，下文的一些优点仅用作本发明方法的变种c)具有的许多优点的少数几个例子。

所以，通过本发明的方法变种c)制备化合物III可以充分利用许多的确令人十分吃惊的技术的、生态的、经济的和其他的优点。

化合物I也可以其水合物的形式得到和/或也可含有其他溶剂，例如可用来使化合物呈固体形式结晶的溶剂。

本发明涉及本法的所有那些实施方案，它们从原料开始或以本法任何希望的步骤得到中间体开始，或者起始物是以在反应条件下形成的其衍生物或盐和/或其外消旋物或对映体形式使用。

本发明还涉及一种式Ⅲ的化合物，它是四种构型异构体的混合物，也就是说是2R，4S-异构体Ⅲa、2S，4R-异构体Ⅲb、2R，4R-异构体Ⅲc和2S，4S-异构体Ⅲd，在异构体混合物中，化合物Ⅲa和Ⅲb的外消旋物的数量为65～90%（重），优选70～85%（重），更优选75～82%（重）或70～76（重）（按该异构体混合物的总重量计），该异构体混合物的其余部分是化合物Ⅲc和Ⅲd的外消旋物。

本发明的化合物Ⅲ在杀虫剂领域是活性组分，如上述它们可按方法变种ｂ）和ｃ）得到，它们具有很有利的杀虫物谱，当预防性和／或治疗性使用时，甚至在低的施用率下，是很有价值的，而且能很好被温血物种如鱼和植物忍耐。本发明的活性组分对全部或个别正常敏感发育阶段都有效，而且还能抵抗动物害虫，如昆虫或蜱螨目的样品。本发明的活性组分的杀虫和杀螨作用可用以下方法变得显著：或者直接通过消灭害虫（或者马上或者经过一些时间以后），例如在脱皮的过程中，或者间接通过减少产卵率和／或孵化率，在这一场合下良好的活性对应于至少５０～６０％的死亡率。

正如上文有关本发明方法的变种b）已详细讨论的那样，化合物IIIa、IIIb、IIIc和IIId(全部或一部分)的某些混合物是已知的。在文献中已提出这些混合物，作为杀节肢动物的活性杀虫剂中的活性组分。但是，这些已知的混合物的一些性质如其生物活性或制备它们的方法的经济性都不能完全令人满意，因此需要另外的杀虫剂活性组分。根据本发明，通过提供该新颖的化合物III可达到这一目的。

以上所提到的害虫包括：鳞翅目，
例如长翅卷蛾，褐带卷蛾科，透翅蛾科，切根虫科，棉叶波纹夜蛾，Amylois spp.,黎豆夜蛾，黄卷蛾科，银带卷叶蛾科，纹夜蛾科，玉米楷夜蛾，粉斑螟，桃小食心虫，禾草螟科，冷杉芽蛾科，葡萄果蠹科，纵卷叶螟科，云卷蛾科，Cochylis spp.鞘蛾科，Crocidolomia binotalis ，苹果异形小卷蛾，小卷叶蛾科，异草螟科，展叶松夜蛾，魏氏夜蛾科，粉斑螟科，小卷叶蛾科；女贞细卷蛾，黄毒蛾科，褐色夜蛾科，食心虫科，广翅小卷蛾，棉铃虫科，菜心野螟，美国白蛾，番茄蠹蛾，旋纹潜蛾，细蛾科，Lobesia botrana ，毒蛾科，潜蛾科，天幕毛虫科，甘蓝夜蛾，烟草天蛾，冬天蛾科，欧洲玉米螟，葡萄蛀蛾科，桔卷叶蛾科，小眼夜蛾，棉红铃虫，马铃薯麦蛾，菜粉蝶，粉蝶科，小菜蛾，花巢蛾科，白禾螟科，大螟科，卷叶蛾科，翅夜蛾科，透翅蛾科，带蛾科，卷叶蛾科，Trichoplusia ni和巢蛾科；
鞘翅目，例如叩甲科，花象甲科，甜菜隐食甲，甜菜胫跳甲，黑筒象科，象甲科，皮蠹科，条叶甲科，植瓢虫科，蟋螽科，马铃薯甲虫，稻象甲科，鳃角金龟科，锯谷盗科，斑额象虫科，Phlycti-

nus spp.，丽金龟科，木虱科，劫根蠹科，金龟子科，朱象科，麦蛾科，粉虫科，拟谷盗科和皮蠹科；

直翅目，例如蜚蠊科，小蠊科，蝼蛄科，蜚蠊，

飞蝗科，大蠊科和蚱蜢科；

等翅目，例如犀白蚁科；

啮虫目，例如书虱科；

虱目，例如血虱科，长颚虱科，虱科，瘿绵蚜科，根瘤蚜科；

食毛目，例如鸟虱科和羽虱科；

缨翅目，例如花蓟马科，蓟马科，带蓟马科；棕黄蓟马，棉蓟马和非洲桔硬蓟马；

异翅亚目，例如臭虫科，可可瘤盲蝽，红蝽科；Euchistus spp.，扁盾蝽科，稻缘蝽科，稻缘蝽科，网蝽科，红腹猎蝽科，可可褐盲蝽，稻黑蝽科，和猎蝽科；

同翅亚目，例如绵粉虱，Aleyrodes brassicae，圆盔蚧科，蚜科，蚜虫科，圆盾蚧科，甘薯粉虱，蜡蚧科，茶褐圆蚧，蔷薇轮蚧，芒果褐软蚧，微叶蝉科，苹果绵蚜，红斑叶蝉科，Gascardia spp.稻灰飞虱科，褐灰蜡蚧，蛎蚧科，长管蚜科，瘤额蚜科，叶蝉类科，褐飞虱科，Paratoria spp.瘿绵蚜科，臀纹粉蚧科，桑盾蚧科，粉蚧科，木虱科，绵蚧科，盾蚧科，缢管科，盔蚧科，叶蝉科，二叉蚜科，长管蚜科，温室粉虱，木虱科和桔盾蚧；

膜翅目，例如Acromyrmex，切叶蚁科，茎蜂科，锯带叶蜂科，松叶蜂科，云杉叶蜂，叶蜂科，田蚁科，小家蚁，锯角叶蜂科，火蚁科和胡蜂科；

双翅目，例如伊蚊科，Antherigona soccata，毛蚊，红头丽蝇，实蝇科，金蝇科，库蚊科，疽蝇科，寡毛实蝇科，黄猩猩果蝇，厕蝇科，翅胃蝇科，舌蝇科，皮蝇科，Hyppobosca spp.，潜叶蝇科，绿蝇科，潜蝇科，家蝇科，狂蝇科，Orseolia spp.，瑞典麦杆蝇，菠菜潜叶花蝇，花蝇科，苹果实蝇，蕈蝇属，螯蝇科，虻蝇科，夜蝉科和大蚊科；

蚤目，例如角叶蚤科，鼠蚤；

蜱螨目，例如粉脚粉螨，桔芽瘿螨科，苹刺瘿螨，花蜱科，隐喙蜱科，方头蜱科，短须螨科，苜蓿苔螨，Calipitrimerus spp .，鸡皮刺螨，物耳枥始叶螨，四足螨科，璃眼蜱科，硬蜱科，草地小爪螨，钝喙蜱科，全爪螨科，柑桔锈螨，侧多食跗线螨，痒螨科，扇头蜱科，雕根螨科，疥螨科，跗线螨科和红叶螨科；

缨尾目，例如西洋衣鱼。

本发明的活性组分能防治，即遏制或消灭上述类型的害虫，特别是出现在植物上的害虫，尤其是在农业、园艺和森林中的有用植物和观赏植物上的害虫，或者在这些植物的一部分上的害虫，如果实、花、叶、茎、块茎或根上的害虫。在某些情况下，甚至保护这些植物新生长的部分不受这些害虫的侵害。

适合作为目标作物类特别是禾谷类如小麦、大麦、黑麦、燕麦、稻、玉米或高粱；甜菜类如糖用甜菜或饲用甜菜；果实如仁果、核果和小果如苹果、梨、李、桃、扁桃、樱桃或浆果如草莓、树莓或黑莓；豆科植物如菜豆、小扁豆、豌豆或大豆；油料作物如含油种子油菜、芥菜、罂粟、橄榄、向日葵、椰子、蓖麻、可可或花生；葫芦科植物如西葫芦、黄瓜或甜瓜；纤维植物如棉花、亚麻、大麻或黄麻；柑桔类如柑子、柠檬、葡萄或红桔；蔬菜类如菠菜、莴苣、豇豆、卷心菜、

胡萝卜、洋葱、马铃薯、西红柿或大辣椒；樟科植物如鳄梨、肉桂或樟脑；以及烟草、坚果、咖啡、茄子、甘蔗、茶、辣椒、藤本植物、蛇麻、芭蕉、乳汁植物和观赏植物。

本发明的活性组分特别适用于防治柑桔类和落叶果作物中的介壳虫如红圆蚧、佛州龟蜡蚧、甜橙 蜡蚧、紫蚧蚧、榆蚧蚧、康片蚧、桔粉蚧、Quadraspidiotus perniciousus、Saissetia olea和桔盾蚧，以及防治落叶果作物中的茶小卷叶蛾、Cydia pomonella、旋纹潜叶蛾、Psylla piricola以及防治稻类作物中的稻褐飞虱。

本发明的活性组分的另外一些应用领域是在卫生部门中储存产品和储存原料的保护以及材料的保护，特别是保护家畜和生产性家畜免受上述类型的害虫的侵害。本发明的活性组分特别适用于防治蜱，如微小牛蜱。

所以，本发明还涉及杀虫剂如可乳化的浓缩液、悬浮浓缩液、可直接喷洒或稀释的溶液、可分散的软膏、稀的乳液、可润湿的粉末、可溶性粉末、可分散粉末、药粉、颗粒或在聚合物中的胶囊，其中都含有至少一种本发明的活性组分。杀虫剂要根据目标和主要的环境来选择。

在这些组合物中，活性组分作为纯活性组分使用，例如有特定粒度的固体活性组分，或者最好与至少一种通常用于配方技术中的辅助剂一起使用，例如填充剂（如溶剂或固体载体）或如表面活性化合物（表面活性剂）。

适用的溶剂的例子是：未加氢的或部分加氢的芳烃，特别是C_8～C_{12}烷基苯馏分如二甲苯混合物；烷基化的萘或四氢萘；脂族或环

脂族烃如烷烃或环己烷，醇如乙醇、丙醇或丁醇；二元醇和其醚及酯如丙二醇、二丙二醇醚、乙二醇或乙二醇单甲醚或乙二醇单乙醚，酮如环己酮、异佛尔酮或diacetanol alcohol；强极性溶剂如N－甲基吡咯烷－2－酮、二甲基亚砜或N，N－二甲基甲酰胺；水；环氧化的或未环氧化的植物油如环氧化的或未环氧化的茶子油、蓖麻油、椰子油或大豆油；以及硅酮油。

用于例如药粉和可分散的粉末的固体载体通常是磨碎的天然矿石如方解石、滑石、高岭土、蒙脱土或硅镁土。为了改善物理性质，还可加入高度分散的二氧化硅或高度分散的吸附性聚合物。对于颗粒来说，可能的颗粒状吸附性载体或者是多孔型载体如浮石、砖用石英砂、海泡石或膨润土，或者是无吸附性载体材料如方解石或砂子。另外，还可使用大量无机的或有机种类的颗粒材料，特别是白云石或粉碎的植物残渣。

视要配料的活性组分的性质而定，适用的表面活性化合物是具有良好乳化性、分散性和润湿性的非离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂和／或阴离子型表面活性剂或表面活性剂的混合物。下文给出的表面活性剂仅仅作为例子；专业文献描述了大量通常用于配料技术中並适用于本发明的另外一些表面活性剂。

适用的非离子型表面活性剂主要是脂族或环脂族醇、饱和的或不饱和的脂肪酸和烷基酚的聚乙二醇衍生物，它们可有3～30个乙二醇醚基，在（脂族）烃基中有8～20个碳原子和在烷基酚的烷基中有6～18个碳原子。其他适用的物质是水溶性聚环氧乙烷与聚丙二醇、乙二胺基聚丙二醇和烷基聚丙二醇的加合物，在烷基链中有1～10个碳原子和有20～250个乙二醇醚基和10～100个丙二醇

醚基。通常，上面提到的化合物中每一丙二醇单元有1～5个乙二醇单元。可提到的例子是壬基酚聚乙氧乙醇、蓖麻油丙二醇醚、聚环氧丙烷／聚环氧乙烷加合物、三丁基苯氧基聚氧乙醇、聚乙二醇和辛基苯氧基聚乙氧乙醇。此外，聚氧乙烯脱水山梨醇的脂肪酸酯，如聚氧乙烯脱水山梨醇三油酸酯也是适用的。

阳离子型表面活性剂主要是季铵盐类，它们至少有一个8～22个碳原子的烷基作为取代基，而低碳的未取代的或卤代的烷基、苄基、或低碳的羟烷基作为另外的取代基。该盐宜为卤化物、甲基硫酸盐或乙基硫酸盐的形式。例子是硬脂酰基三甲基氯化铵和苄基－二（2－氯乙基）乙基溴化铵。

适用的阴离子型表面活性剂既可为水溶性皂也可为水溶性合成表面活性化合物。适用的皂是高碳脂肪酸（C_{10}～C_{22}）的碱金属盐、碱土金属盐和未取代的铵盐，如油酸或硬脂酸的钠盐或钾盐，或者脂肪酸的天然混合物（例如可从椰子油或妥尔油得到）的碱金属盐、碱土金属盐和未取代的或取代的铵盐；还可提到脂肪酸甲基牛磺酸盐。但是，更常用合成表面活性剂，特别是脂肪族磺酸盐、脂肪族硫酸盐、磺化的苯并咪唑衍生物或烷基芳基磺酸盐。通常，脂肪族磺酸盐和脂肪族硫酸盐为碱金属盐、碱土金属盐或取代的或未取代的铵盐的形式，通常有8～22个碳原子的烷基，烷基也包括酰基的烷基部分；可提到的例子是木素磺酸的钠盐或钾盐、十二烷基硫酸酯的钠盐或钾盐，或者由天然脂肪酸制备的脂肪醇硫酸酯混合物的钠盐或钾盐。这类盐还包括脂肪醇／环氧乙烷加合物的硫酸酯和磺酸的盐。磺化的苯并咪唑衍生物宜有两个磺基和一个有约8～22个碳原子的脂肪酸基。烷基芳基磺酸盐的例子是十二烷基苯磺酸的钠盐、钙盐或三乙醇铵盐，

二丁基萘磺酸的钠盐、钙盐或三乙醇铵盐，或者萘磺酸／甲醛缩合产物的钠盐、钙盐或三乙醇铵盐。其他可能适用的物质是磷酸盐如对壬基酚／（4－14）环氧乙烷加合物的磷酸酯的盐或者磷脂。

通常，组合物含有0.1～99（特别是0.1～95）%活性组分和1～99.9（特别是5～99.9）%至少一种固体或液体辅助剂，在这种场合下，通常组合物的0～25（特别是0.1～20）%可为表面活性剂（在每种情况下%为重量百分数）。虽然浓缩的组合物更宜作为商业上可提供的商品，但通常最终的消费者使用稀释的组合物，其活性组分的浓度相当低。特别是，优选的组合物如下（%为重量百分数）：

可乳化的浓缩物：

活性组分	1～90%，优选5～20%
表面活性剂	1～30%，优选10～20%
溶剂	5～98%，优选70～85%

药粉：

活性组分	0.1～10%，优选0.1～1%
固体载体	99.9～90%，优选99.9～99%

悬浮浓缩物：

活性组分	5～75%，优选10～50%
水	94～24%，优选88～30%
表面活性剂	1～40%，优选2～30%

可润湿的粉末：

活性组分	0.5～90%，优选1～80%
表面活性剂	0.5～20%，优选1～15%

固体载体　　5～99%，优选15～98%

颗粒：

活性组分　　0.5～30%，优选3～15%

固体载体　　99.5～70%，优选97～85%

本发明的组合物的活性可通过加入其他杀虫剂或杀螨剂活性组分得到相当大的拓宽并适用于各种主要的环境中。可加入的活性组分例如是以下类型活性组分的代表物：有机磷化合物、硝基苯酚类及衍生物、甲咪类、脲类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、氯化烃类和Bacillus thuringiensis制剂。本发明的组合物还可含有其他固体或液体辅助剂，如稳定剂（如环氧化的或未环氧化的植物油（如环氧化的椰子油、菜油或大豆油））、消泡剂（如硅油）、防腐剂、粘度调节剂、粘合剂和/或稠化剂，以及还有肥料或其他能起特定作用的活性组分，如杀菌剂、杀霉剂、杀线虫剂、杀贝剂或选择性除草剂。

本发明的组合物可用已知的方法制备，例如在没有辅助剂的情况下通过研磨、筛选和/或压榨固体活性组分或活性组分混合物得到一定的粒度的组合物，以及在至少一种辅助剂存在下，通过使活性组分或活性组分混合物与辅助剂紧密混合和/或研磨制得组合物。本发明还涉及制备本发明的组合物的各种方法以及涉及化合物I用于制备这些组合物的应用。

此外，本发明还涉及组合物施用的方法，也就是说涉及防治上述类型害虫的方法，如喷洒、雾化、喷粉、涂刷、种子拌药、分散或淋灌，这些方法要根据目标和主要的环境来选择，以及涉及组合物用于防治上述类型害虫的应用。活性组分浓度的特征值为0.1～1000

ppm，优选0.1～500 ppm。通常，每公顷的施用率为1～2000克活性组分／公顷，特别是10～1000克／公顷，优选20～600克／公顷。

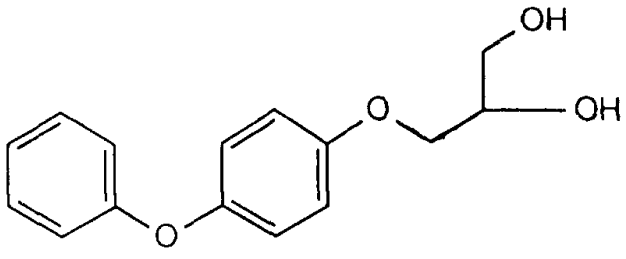
在作物保护方面的一个优选的施用方法是施用到植物叶上（叶施用）。施次数和施用率取决于特定害虫感染的危险程度。但是，活性组分也可通过根系（内吸作用）达到植物内部，既通过用液体组合物淋透植物生长地的方法或通过将固体形式的活性组分（如颗粒形式）结合到植物的生长地（如土壤）中的方法（土壤施用）。在稻谷中，这样的颗可计量加到淹没的稻田中。

本发明的组合物还适用于保护植物繁殖物，例如种子（如果实.块茎或核）或植物插条不受动物害虫的侵害。繁殖物在栽种以前可用组合物处理，例如种子在播种以前可处理。另一方面，本发明的活性组分可通过将核浸泡在液体组合物中或通过用固体组合物涂覆核的方法施用到种子核（插条）上。另一方面，当繁殖物被栽种时，组合物可施用到栽种地，例如在播种的过程中将它施用到种子沟中。本发明还涉及处理植物繁殖物的各种方法以及这样处理过的植物繁殖物。

以下实施例不是对本发明的限制，而仅仅是用来说明本发明。温度以摄氏度给出。

制备实施例

实施例P1：1，2－二羟基－3－（4－苯氧基苯氧基）－丙烷



实施例P 1．1：将186.4克（1摩尔）4－苯氧基酚、207.6克（1.5摩尔）碳酸钾粉末、12毫升水和660毫升甲苯的悬浮液加热到90～95℃。在此温度下，将124克（1.12摩尔）3－氯－1，2－二羟基－丙烷在2小时内加到该悬浮液中。该反应混合物在90～95℃下再搅拌2小时，然后冷却到75～80℃，並在此温度下用400毫升水稀释。在75～80℃下分离出水相。然后再加145毫升水稀释有机相，並在75～80℃下将该混合物搅拌10分钟。在75～80℃下再次分离出水相。然后将有机相加热到110～115℃，並在常压下用共沸蒸馏除去剩余的水。然后将有机相冷却到55～60℃，促使晶化。晶化大约在50～52℃开始。然后将有机相冷却到20～25℃，在此温度下搅拌5小时，然后冷却到0～5℃，並在此温度下再搅拌1小时。用抽滤法过滤出结晶产物，洗涤两次，每次用100毫升0～5℃的甲苯，然后在减压下，在50～60℃下干燥。因此，得到在85～87℃下熔化的无色晶体形式存在的标题化合物（产率为理论产率的92%）。

实施例P 1．2：反应以实施例P 1．1描述的相同的方法进行。不同之处是，使用0.95摩尔（而不是1摩尔）4－苯氧基酚和1.1摩尔（而不是1.12摩尔）3－氯－1，2－二羟基丙烷，以及使用氯苯（而不是甲苯）。得到在85～86℃下熔化的无色晶体形式存在的标题化合物（产率为理论产率的89%）。

实施例P 1．3：反应以实施例P 1．1描述的相同的方法进行。不同之处是，使用1.6摩尔（碳化氢钠粉末而不是1.5摩尔碳酸钾粉末）。得到在85～87℃下熔化的无色晶体形式存在的标题化合物（产率为理论产率的90%）。

实施例P 1. 4：反应以实施例P 1. 1描述的相同的方法进行。不同之处是，使用三乙胺（而不是碳酸钾粉末）。得到在86～87℃下熔化的无色晶体形式存在的标题化合物（产率为理论产率的89%）。

实施例P 1. 5：将186.4克（1摩尔）4－苯氧基酚、207.6克（1. 5摩尔）碳酸钾粉末、12毫升和700毫升二甲苯（各异构体的混合物）的悬浮液加热到100～105℃。在此温度下，在2小时内将124克（1. 12摩尔）3－氯－1，2－二羟基丙烷加到该悬浮液中。在100～105℃下将反应混合物再搅拌2小时，然后冷却到75～80℃，並在此温度下，用400毫升水稀释。在75～80℃下分离出水相。然后再用145毫升水稀释有机相，将混合物在75～80℃下搅拌10分钟。在75～80℃下再将水相分离出来。然后将有机相加热到135～150℃，並在常压下用共沸蒸馏法将剩余的水除去。然后将有机相冷却到60～65℃，促进晶化。晶化在约55～58℃下开始。然后将有机相冷却到20～25℃，並在此温度下搅拌15小时。用吸滤法过滤出结晶产物，洗涤两次，每次用80毫升二甲苯（各异构体的混合物），然后在60～65℃下，在减压下干燥。因此，得到在84～86℃下熔化的无色晶体形式存在的标题化合物（产率为理论产率的87%）。

实施例P 1. 6：

反应以实施例P 1. 1描述的相同方法进行。不同之处是，使用1. 55摩尔吡啶（而不是1. 5摩尔碳酸钾粉末）。得到在85～86℃下熔化的无色晶体形式存在的标题化合物（产率为理论产率的90%）。

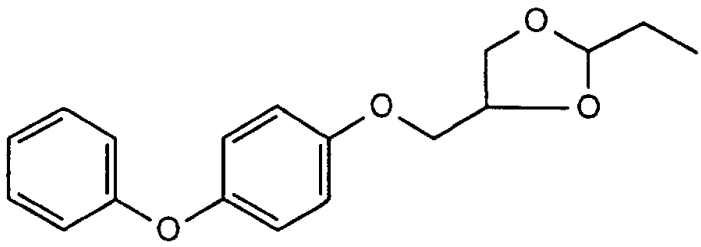
实施例P 1.7：反应以实施例P 1.1描述的相同方法进行。不同之处是，使用3－溴－1，2－二羟基丙烷（而不是3－氯－1，2－二羟基丙烷）。得到在85～86℃下熔化的无色晶体形式存在的标题化合物（产率为理论产率的88%）。

实施例P 1.8：将186.4克（1摩尔）4－苯氧基酚、207.6克（1.5摩尔）碳酸钾粉末、12毫升水和750毫升氯苯的悬浮液加热到115～120℃。在此温度下，在2.5小时内将131.5克（1.19摩尔）3－氯－1，2－二羟基丙烷加到该悬浮液中。在115～120℃下将反应混合物再搅拌4小时，然后冷却到75～80℃，並在此温度下用550毫升水稀释。在75～80℃下分离出水相。有机相再用170毫升水稀释，並在75～80℃将混合物搅拌10分钟。再在75～80℃下分离出水相。然后将有机相加热到130～135℃。在常压下用共沸蒸馏法除去剩余的水。然后将有机相冷却到60～65℃，促使晶化。在54～56℃下开始晶化。然后将有机相冷却到20～25℃，並在此温度下搅拌14小时。用吸滤法过滤出结晶产物，用90毫升氯苯洗涤，並在60～65℃下减压干燥。因此，得到在85～86℃下熔化的无色晶体形式存在的标题化合物（产率为理论产率的93%）。

实施例P 1.9：反应以实施例P 1.1描述的相同方法进行。不同之处是，使用1.6摩尔甲醇钠粉末（而不是1.5摩尔碳酸钾粉末）。得到在85～87℃下熔化的无色晶体形式存在的标题化合物（产率为理论产率的91%）。

实施例P 2：2－乙基－4－（4－苯氧基苯氧基甲基）－1，3－二氧戊环（四种构型异构体的混合物，含有2R，4S－异构体、

2S，4R－异构体、2R，4R－异构体和2S，4S－异构体）



实施例P 2.1：将91克（0.35摩尔）1，2－二羟基－3－（4－苯氧基苯氧基）－丙烷、0.34克（1.9毫摩尔）对甲苯磺酸和300毫升甲苯的溶液加热到60～65℃。在此温度下，在2小时内将28克（0.48摩尔）丙醛加到该溶液中。在60～65℃下将反应混合物再搅拌1小时，然后在此温度下用100毫升1 N的氢氧化钠的水溶液稀释，並在60～65℃下再搅拌15分钟。在60～65℃下分离出水相。有机相通过硅藻土过滤，滤液在减压下蒸发。因此，得到以油形式存在的标题化合物（产率为理论产率的94%），它含有37.8%2R，4S－异构体、37.8%2S，4R－异构体、12.2%2R，4R－异构体和12.2%2S，4S－异构体。在真空下蒸馏二氧戊环混合物样品，发现产物在180℃下沸腾（0.1毫巴）。

实施例P 2.2：反应以实施例P 2.1描述的相同方法进行。不同之处是，使用0.4摩尔（而不是0.48摩尔）丙醛。得到以油形式存在的标题化合物（产率为理论产率的88%），它含有40.2%2R，4S－异构体、40.2%2S，4R－异构体、9.8%2R，4R－异构体和9.8%2S，4S－异构体。二氧戊环混合物的样品在真空下蒸馏，发现产物在179℃下沸腾（0.1毫巴）。

实施例P 2.3：反应以实施例P 2.1描述的相同方法进行。不同之处是，使用2毫摩尔樟脑－10－磺酸（而不是1.9毫摩尔对甲

苯磺酸）。得到以油的形式存在的标题化合物（产率为理论产率的93%），它含有37.2%2R，4S-异构体、37.2%2S，4R-异构体、12.8%2R，4R-异构体和12.8%2S，4S-异构体。二氧戊环混合物的样品在真空下蒸馏，发现产物在180℃下沸腾（0.1毫巴）。

实施例P 2.4：反应以实施例P 2.1描述的相同方法进行。不同之处是，使用0.3摩尔（而不是0.35摩尔）1，2-二羟基-3-（4-苯氧基苯氧基）-丙烷。得到以油形式存在的标题化合物（产率为理论产率的91%），它含有37.5%2R，4S-异构体、37.5%2S，4R-异构体、12.5%2R，4R-异构体和12.5%2S，4S-异构体。二氧戊环混合物的样品在真空下蒸馏，发现产物在181℃下沸腾（0.1毫巴）。

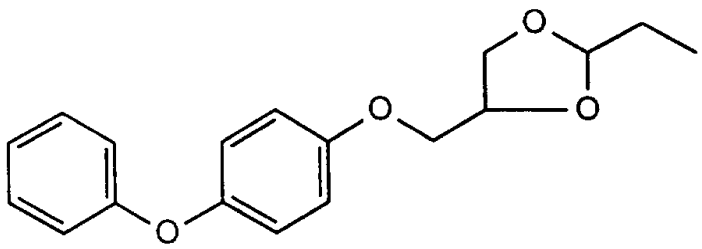
实施例P 2.5：反应以实施例P 2.1描述的相同方法进行。不同之处是，使用1.8毫摩尔甲磺酸（而不是1.9毫摩尔对甲苯磺酸）。得到以油形式存在的标题化合物（产率为理论产率的92%），它含有37.6%2R，4S-异构体、37.6%2S，4R-异构体、12.4%2R，4R-异构体和12.4%2S，4S-异构体。二氧戊环混合物的样品在真空下蒸馏，发现产物在180℃下沸腾（0.1毫巴）。

实施例P 2.6：将91克（0.35摩尔）1，2-二羟基-3-（4-苯氧基苯氧基）-丙烷、0.34克（1.9毫摩尔）对甲苯磺酸和350毫升二甲苯（各异构体的混合物）的溶液加热到85～90℃。在此温度下，在2小时内将28克（0.48摩尔）丙醛加到该溶液中。在85～90℃下将反应混合物再搅拌2小时，然后在此温度下用

110毫升1 N氢氧化钠水溶液稀释，並在85～90℃下再搅拌15分钟。在85～90℃下分离出水相。有机相通过硅藻土过滤，並在减压下蒸发滤液。得到以油形式存在的标题化合物（产率为理论产率的90%），它含有36.9%2 R，4 S－异构体、36.9%2 S，4 R－异构体、13.1%2 R，4 R－异构体和13.1%2 S，4 S－异构体。二氧戊环混合物的样品在真空下蒸馏，发现产物在179℃下沸腾（0.1毫巴）。

实施例P 2.7：将91克（0.35摩尔）1，2－二羟基－3－（4－苯氧基苯氧基）－丙烷、0.34克（1.9毫摩尔）对甲苯磺酸和330毫升氯苯的溶液加热到75～80℃。在此温度下，在2.5小时内将28克（0.48摩尔）丙醛加到该溶液中。在75～80℃下将反应混合物再搅拌2小时，然后在此温度下用100毫升1 N氢氧化钠水溶液稀释，並在75～80℃下再搅拌20分钟。在75～80℃下分离出水相。有机相通过硅藻土过滤，並在减压下蒸发滤液。得到以油的形式存在的标题化合物（产率为理论产率的93%），它含有36.4%2 R，4 S－异构体、36.4%2 S，4 R－异构体、13.6%2 R，4 R－异构体和13.6%2 S，4 S－异构体。二氧戊环混合物的样品在真空下蒸馏，发现产物在180℃下沸腾（0.1毫巴）。

实施例P 3：2－乙基－4－（4－苯氧基苯氧基）－1，3－二氧戊环（四种构型异构体的混合物，含有2 R，4 S－异构体、2 S，4 R－异构体、2 R，4 R－异构体和2 S，4 S－异构体）。



实施例P3.1：将186.4克（1摩尔）4－苯氧基酚、207.6克（1.5摩尔）碳酸钾粉末、12毫升水和660毫升甲苯的悬浮液加热到90～95℃。在此温度下，在2小时内将124克（1.12摩尔）3－氯－1，2－二羟基－丙烷加到该悬浮液中。在90～95℃下将反应混合物再搅拌2小时，然后冷却到75～80℃，並在此温度下用400毫升水稀释。在75～80℃下分离出水相。然后有机相再用145毫升水稀释，並在75～80℃下将混合物搅拌10分钟。在75～80℃下再次分离出水相。然后将有机相加热到110～115℃，並在常压下用共沸蒸馏法除去剩余的水。然后将有机相冷却到55～60℃，促使晶化。晶化在约50～52℃下开始。然后将有机相冷却到20～25℃，在此温度下搅拌5小时，然后冷却到0～5℃，並在此温度下再搅拌1小时。结晶产物用吸滤法滤出，並洗涤两次，每次用100毫升0～5℃的甲苯洗涤。将湿滤饼溶于800毫升60～65℃的甲苯中。在此温度下，将0.89克（5毫摩尔）对甲苯磺酸加到该混合物，然后在60～65℃下搅拌10分钟。在相同温度下，然后在2小时内将73.6克（1.26摩尔）丙醛加到该混合物中。在60～65℃下将反应混合物再搅拌1小时。然后在此温度下用270毫升1 N氢氧化钠水溶液稀释，並在60～65℃下再搅拌20分钟。在60～65℃下分离出水相。有机相通过硅藻土过滤，並在减压下蒸发滤液。因此，得到以油的形式存在的标题化合

物（总产率为理论产率的85%），它含有37.5%2R，4S－异构体、37.5%2S，4R－异构体、12.5%2R，4R－异构体和12.5%2S，4S－异构体。二氧戊环混合物的样品在真空下蒸馏，发现产物在180℃下沸腾（0.1毫巴）。

实施例P3.2：将186.4克（1摩尔）4－苯氧基酚、207.6克（1.5摩尔）碳酸钾粉末、12毫升水和700毫升二甲苯（各异构体的混合物）的悬浮液加热到100～105℃。在此温度下，在2小时内将124克（1.12摩尔）3－氯－1，2－二羟基－丙烷加到该悬浮液中。在100～105℃下将反应混合物再搅拌2小时，然后冷却到75～80℃，並在此温度下用400毫升水稀释。在75～80℃下分离出水相。然后再用145毫升水稀释有机相，並在75～80℃下将混合物搅拌10分钟。在75～80℃下再分离出水相。然后将有机相加热到135～150℃。在常压下用共沸蒸馏法蒸出剩余的水。然后将有机相冷却到60～65℃，促使晶化。晶化在约55～58℃下开始。然后将有机相冷却到20～25℃，並在此温度下搅拌15小时。结晶产物用吸滤法过滤出来，並洗涤两次，每次用80毫升二甲苯（各异构体的混合物）洗涤。将湿滤饼溶于870毫升85～90℃的二甲苯（各异构体的混合物）中。在此温度下，将0.85克（4.7毫摩尔）对甲苯磺酸加到该混合物中，然后在85～90℃下搅拌10分钟。然后在相同的温度下，在2小时内将69.6克（1.19摩尔）丙醛加到该混合物中。在85～90℃下将反应混合物再搅拌2小时，然后在此温度下用275毫升1N氢氧化钠水溶液稀释，並在85～90℃下再搅拌15分钟。在85～90℃下分离出水相。有机相通过硅藻土过滤，滤液在减压下蒸发。因此，

得到以油的形式存在的标题化合物（总产率为理论产率的77%），它含有36.7%2R，4S－异构体、36.7%2S，4R－异构体、13.3%2R，4R－异构体和13.3%2S，4S－异构体。二氧戊环混合物的样品在真空下蒸馏，发现产物在179℃下沸腾（0.1毫巴）。

实施例P3.3：将186.4克（1摩尔）4－苯氧基酚、207.6克（1.5摩尔）碳酸钾粉末、12毫升水和750毫升氯苯的悬浮液加热到115～120℃。在此温度下，在2.5小时内将131.5克（1.19摩尔）3－氯－1，2－二羟基－丙烷加到该悬浮液中。在115～120℃下将反应混合物再搅拌4小时，然后冷却到75～80℃，並在此温度下用550毫升水稀释。在75～80℃下分离出水相。然后再用170毫升水稀释有机相，並在75～80℃下将混合物搅拌10分钟。在75～80℃再次分离出水相。然后将有机相加热到130～135℃，並在常压下用共沸蒸馏除去剩余的水。然后将有机相冷却到60～65℃，促使晶化。晶化在约54～56℃下开始。然后将有机相冷却到20～25℃，並在此温度下搅拌14小时。结晶产物用吸滤法滤出，並用90毫升氯苯洗涤。将湿滤饼溶于880毫升75～80℃的氯苯中。在此温度下，将0.9克（5.1毫摩尔）对甲苯磺酸加到混合物中，然后在75～80℃下搅拌10分钟。在相同的温度下，然后在2.5小时内将74.4克（1.28摩尔）丙醛加到混合物中。在75～80℃下将反应混合物再搅拌2小时，然后在此温度下用100毫升1N氢氧化钠水溶液稀释，並在75～80℃下再搅拌20分钟。在75～80℃下分离出水相。有机相通过硅藻土过滤，滤液在减压下蒸发。因此，得到以油的形式存在的标题化合物

（总产率为理论产率的86%）它含有36.2%2R，4S－异构体、36.2%2S，4R－异构体、13.8%2R，4R－异构体和13.8%2S，4S－异构体。二氧戊环混合物的样品在真空下蒸馏，发现产物在180℃下沸腾（0.1毫巴）。

实施例P3.4：将186.4克（1摩尔）4－苯氧基酚、207.6克（1.5摩尔）碳酸钾粉末、12毫升水和660毫升甲苯的悬浮液加热到90～95℃。在此温度下，在2小时内将124克（1.12摩尔）3－氯－1，2－二羟基－丙烷加到该悬浮液中。在90～95℃下将反应混合物再搅拌2小时，然后冷却到75～80℃，並在此温度下用400毫升水稀释。在75～80℃下分离出水相。然后再用145毫升水稀释有机相，並在75～80℃将混合物搅拌10分钟。再次在75～80℃下分离出水相。然后将有机相加热到110～115℃，並在常压下用共沸蒸馏的方法除去剩余的水。用甲苯将有机相稀释到1.1升。在60～65℃下，将0.89克（5毫摩尔）对甲苯磺酸加到有机相中，然后搅拌10分钟。然后在相同的温度下，在2小时内将73.6克（1.26摩尔）丙醛加到混合物中。在60～65℃下将反应混合物再搅拌1小时，然后在此温度下用270毫升1N氢氧化钠水溶液稀释，並在60～65℃下再搅拌20分钟。在60～65℃下分离出水相。有机相通过硅藻土过滤，滤液在减压下蒸发。因此，得到以油形式存在的标题化合物（总产率为理论产率的87%），它含有37.9%2R，4S－异构体、37.9%2S，4R－异构体、12.1%2R，4R－异构体和12.1%2S，4S－异构体。二氧戊环混合物的样品在真空下蒸馏，发现产物在180℃下沸腾（0.1毫巴）。

实施例P 3. 5：将186.4克（1摩尔）4－苯氧基酚、207.6克（1.5摩尔）碳酸钾粉末、12毫升水和700毫升二甲苯（各异构体的混合物）加热到100～105℃。在此温度下，在2小时内将124克（1.12摩尔）3－氯－1，2－二羟基－丙烷加到该悬浮液中。在100～105℃下将反应混合物再搅拌2小时，然后冷却到75～80℃，並在此温度下用400毫升水稀释。在75～80℃下分离出水相。然后再用145毫升水稀释有机相，並在75～80℃下将混合物搅拌10分钟。在75～80℃下再次分离出水相。然后将有机相加热到135～150℃，並在常压下用共沸蒸馏除去剩余的水。用二甲苯（各异物体的混合物）将有机相稀释到1.2升。在85～90℃下，将0.85克（4.7毫摩尔）对甲苯磺酸加到有机相中，然后搅拌10分钟。然后在相同的温度下，在2小时内将69.6克（1.19摩尔）丙醛加到混合物中。在85～90℃下将反应混合物再搅拌2小时，然后在此温度下用275毫升1 N氢氧化钠水溶液稀释，並在85～90℃下再搅拌15分钟。在85～90℃下分离出水相。有机相通过硅藻土过滤，並在减压下蒸发过滤。因此，得到以油的形式存在的标题化合物（总产率为理论产率的80%），它含有36.4%2R，4S－异构体、36.4%2S，4R－异构体、13.6%2R，4R－异构体和13.6%2S，4S异构体。二氧戊环混合物的样品在真空下蒸馏，发现产物在179℃下沸腾（0.1毫巴）。

实施例P 3. 6：将186.4克（1摩尔）4－苯氧基酚、207.6克（1.5摩尔）碳酸钾粉末、12毫升水和750毫升氯苯的悬浮液加热到115～120℃。在此温度下，在2.5小时内将131.5克（1.19摩尔）3－氯－1，2－二羟基－丙烷加到该悬浮液。在

115～120℃下将反应混合物再搅拌4小时，然后冷却到75～80℃，並在此温度下用550毫升水稀释。在75～80℃下分离出水相。有机相再用170毫升水稀释，在75～80℃将混合物搅拌10分钟。在75～80℃下再分离出水相。然后将有机相加热到130～135℃，並在常压下用共沸蒸馏除去剩余的水。用氯苯将有机相稀释到1.2升。在75～80℃下，将0.9克（5.1毫摩尔）对甲苯磺酸加到有机相中，然后搅拌10分钟。在相同的温度下，在2.5小时内将74.4克（1.28摩尔）丙醛加到混合物中。在75～80℃下将反应混合物再搅拌2小时，然后在此温度下用100毫升1 N氢氧化钠水溶液稀释，並在75～80℃下再搅拌20分钟。在75～80℃下分离出水相。有机相通过硅藻土过滤，在减压下蒸发过滤。因此，得到以油的形式存在的标题化合物（总产率为理论产率的87%），它含有36.3%2R，4S-异构体、36.3%2S，4R-异构体、13.7%2R，4R-异构体和13.7%2S，4S-异构体。二氧戊环混合物的样品在真空下蒸馏，发现产物在180℃下沸腾（0.1毫巴）。

配方实施例（%为重量百分数）	a）	b）	c）
实施例F1：乳液浓缩液			
活性组分	25%	40%	50%
十二烷基苯磺酸钙	5%	8%	6%
蓖麻油聚乙二醇醚（36摩尔环氧乙烷）	5%	—	—
三丁基酚聚乙二醇醚（30摩尔环氧乙烷）	—	12%	4%
环己酮	—	15%	20%
二甲苯混合物	65%	25%	20%

任何所需浓度的乳化液可通过用水稀释的方法由这样的浓缩液制备。

实施例F 2：溶液

	a)	b)	c)	d)
活性组分	80%	10%	5%	95%
乙二醇单甲醚	20%	–	–	–
聚乙二醇（分子量400）	–	70%	–	–
N－甲基－2－吡咯烷酮	–	20%	–	–
环氧化的椰子油	–	–	1%	5%
石油溶剂油（沸程160－190℃）	–	–	94%	–

溶液适合于微液滴的形式使用。

实施例F 3：颗粒	a）	b）	c）	d）
活性组分	5%	10%	8%	21%
高岭土	94%	–	79%	54%
高分散的二氧化硅	1%	–	13%	7%
硅镁土	–	90%	–	18%

将活性组分溶于二氯甲烷，将溶液喷洒在载体上，随后在真空中蒸发溶剂。

实施例F 4：药粉	a）	b）
活性组分	2%	5%
高分散的二氧化硅	1%	5%
滑石	97%	–
高岭土	–	90%

通过将载体与活性组分紧密混合可得到随时可使用的药粉。

实施例F 5：可润湿的粉末

	a）	b）	c）
活性组分	25%	50%	75%
木素磺酸钠	5%	5%	–
十二烷基硫酸钠	3%	–	5%
二异丁基萘磺酸钠	–	6%	10%
辛基酚聚乙二醇醚（7－8摩尔环氧乙烷）	–	2%	–
高分散的二氧化硅	5%	10%	10%
高岭土	62%	27%	–

活性组分与添加剂混合，在适合的研磨机中将混合物充分研磨。这样就得到可润湿的粉末，该粉末可用水稀释得到任何所需浓度的悬浮液。

实施例F 6：乳化液浓缩液

活性组分	10 %
辛基酚聚乙二醇醚（4－5摩尔环氧乙烷）	3 %
十二烷基苯磺酸钙	3 %
蓖麻油聚乙二醇醚（36摩尔环氧乙烷）	4 %
环已酮	30 %
二甲苯混合物	50 %

任何所需浓度的乳化液都可通过用水稀释的方法由该浓缩液制备。

实施例F 7：药粉	a）	b）
活性组分	5 %	8 %

滑石	95%	–
高岭土	–	92%

通过将活性组分与载体混合以及在适宜的研磨机上研磨的方法可得到随时可用的药粉。

实施例F 8：挤压机颗粒

活性组分	10%
木素磺酸钠	2%
羧甲基纤维素	1%
高岭土	87%

活性组分与添加剂混合，並将混合物研磨和用水润湿。将该混合物挤压、造粒随后在空气流中干燥。

实施例F 9：涂覆的颗粒

活性组分	3%
聚乙二醇（分子量200）	3%
高岭土	94%

在混合器中，将细粒活性组分均匀地撒到聚乙二醇上，聚乙二醇已加有高岭土。用这一方法得到无药粉的涂覆的颗粒。

实施例F 10：悬浮液浓缩液

活性组分	40%
乙二醇	10%
壬基酚聚乙二醇醚（15摩尔环氧乙烷）	6%

木素磺酸钠	10%
羧甲基纤维素	1%
37%甲醛水溶液	0.2%
75%水乳化液形式的硅油	0.8%
水	32%

细粒活性组分与添加剂紧密混合。这样得到悬浮液浓缩液，可用水稀释的方法由它制备任何所需浓度的悬浮液。

生物实施例（除非另加说明，%为重量百分数）

在每一情况下，使用三种不同异构体比A、B和C的活性组分：

A＝37.8%2R，4S-异构体Ⅲa、37.8%2S，4R-异构体Ⅲb、12.2%2R，4R-异构体Ⅲc和12.2%2S，4S-异构体Ⅲd；

B＝40.2%2R，4S-异构体Ⅲa、40.2%2S，4R-异构体Ⅲb、9.8%2R，4R-异构体Ⅲc和9.8%2S，4S-异构体Ⅲd；以及

C＝36.7%2R，4S-异构体Ⅲa、36.7%2S，4R-异构体Ⅲb、13.3%2R，4R-异构体Ⅲc和13.3%2S，4S-异构体Ⅲd。

实施例B1：对网纹小卷叶蛾的活性

将已沉积在滤纸上的网纹小卷叶蛾卵迅速浸入400 ppm活性组分的丙酮／水试验溶液中。试验溶液干燥后，将卵在陪氏培养皿中孵化。6天后，通过与未处理的对比批样比较的方法估计卵的孵化百分

率（孵化率下降百分数）。

在这一试验中，式Ⅲ的化合物的活性为80%以上。

实施例B 2：对红圆蚧的活性

用红圆蚧 幼虫 布满马铃薯块茎。大约2周后，将马铃薯浸没在含有400 ppm活性组分的含水乳液喷洒混合物或悬浮液喷洒混合物中。将块茎干燥后，将它们在塑料容器中培育。为了评价10～12周后的实验，将处理种群的第一后代的 幼虫 死亡率与未处理的对比批的死亡率进行比较。

在这一试验中，式Ⅲ的化合物的活性在80%以上。

实施例B 3：对红圆蚧的活性

用红圆蚧 幼虫 布满有三小叶的柑桔插条。大约2周后，用含有50 ppm活性组分的含水乳化液喷洒混合物喷洒插条到滴液点。为了评价10～12周后的实验，将处理种群的第一后代的幼虫死亡率与未处理的对比批的死亡率进行比较。

在这一试验中，式Ⅲ的化合物的活性大80%以上。

实施例B 4：对苹果蠹蛾的活性（杀卵活性）

将已沉积在滤纸上的苹果蠹蛾卵迅速浸没在有400 ppm活性组分的丙酮／水试验溶液中。试验溶液干燥后，将这些卵在陪氏培养皿中孵化。6天后，通过与未处理的对比批比较的方法估计卵的孵化百分率（孵化率下降百分数）。

在这一试验中，式Ⅲ化合物的活性在80%以上。

实施例B 5：对稻褐飞虱的活性

用含有400 ppm活性组分的含水乳化液喷洒混合物喷洒稻类植物。喷洒涂层干燥后，用第二和第三阶段植物 幼虫布满该植

物。在21天后评价该试验。通过比较处理的和未处理的植物上幼虫死亡数来确定种群的下降百分数（%活性）。

在这一试验中，式Ⅲ化合物的活性在80%以上。

实施例B 6：对稻褐飞虱的活性（内吸收的）

将有稻类植物的盆放在含有10 ppm活性组分的含水乳化液中。随后用第二和第二阶段幼虫布满植物。6天后评价该试验。通过比较处理的和未处理的植物上幼虫死亡数来确定种群的下降百分数（%活性）。

在这一试验中，式Ⅲ化合物的活性在80%以上。