

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.⁴



[12] 发明专利申请公开说明书

C07C 69/773
C07C 69/94
A01N 37/08

[11] CN 86 1 01408 A

CN 86 1 01408 A

[43]公开日 1986年9月17日

[21]申请号 86 1 01408

[22]申请日 86.3.6

[30]优先权

[32]85.3.6 [33]英国 3108505819

[71]申请人 帝国化学工业公司

地址 英国伦敦米尔班克·帝国化学大厦

[72]发明人 迈克尔·约翰·罗布森 约翰·威廉森

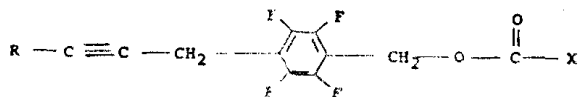
[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 巫肖南

[54]发明名称 氟代苯酯的制备及其应用

[57]摘要

本发明涉及新的有杀虫活性的酯, 分子式为:

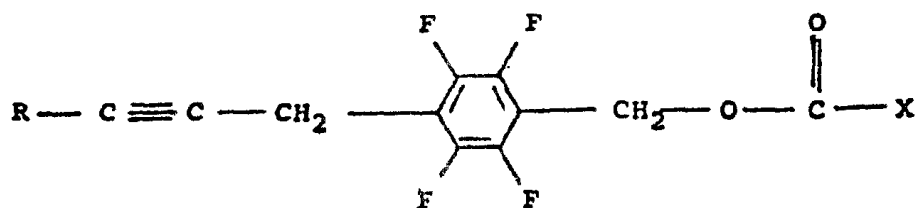


式中R是氢或烷基, X是分子式X-COOH的羧酸的基团, 该羧酸与3-苯氧苄醇反应, 生成有杀虫活性的酯。本发明也涉及杀虫组合物及其杀灭虫害的方法。此外, 本发明还涉及可用作中间体的4-炔基-2,3,5,6-四氟苄醇。

242/8603066/12

权 利 要 求 书

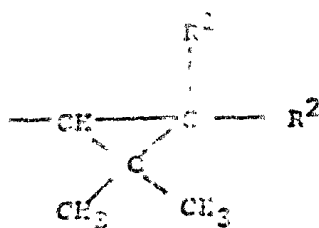
1. 有杀虫效力的组合物，包含杀虫有效量的、分子式如下的酯：



和无杀虫效力的稀释剂或稀释物，式中 R 选自氢、可多达四个碳原子的烷基和每个烷基含可多达四个碳原子的三烷基甲硅烷基，而 X 代表分子式为 $\text{X} - \text{COOH}$ 羧酸的基团，该羧酸与 3-苯氧基苄醇生成有杀虫活性的酯。

2. 按照权利要求 1 的组合物，所述的酯中 X 代表：

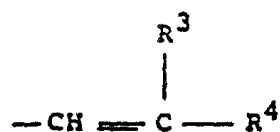
(a) 化学式如下的一种基团



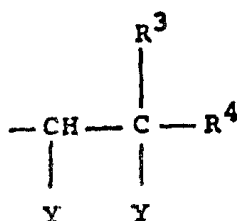
其中

(i) R^1 和 R^2 各选自氢、卤原子和可多达四个碳原子的烷基；或者

(ii) R^1 是氢，而 R^2 既可以代表如下化学式的基团：



也可以代表如下化学式的基团：



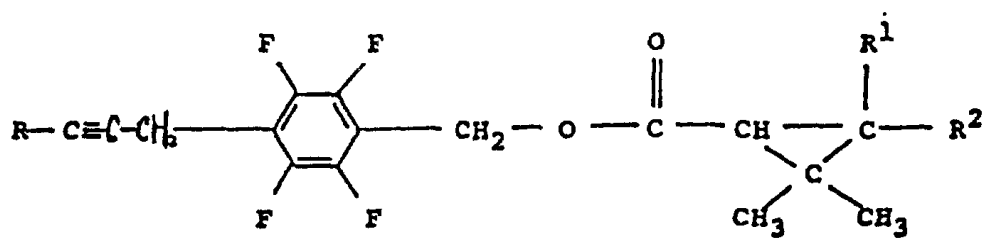
式中 R^3 和 R^4 各选自甲基、卤原子或有一个或两个碳原子并至少含两个氟原子的卤烷基，而 Y 是氯或溴。

(b) X 代表如下化学式的基团：

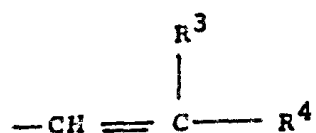


式中 R^5 代表可多达四个碳原子的烷基，Ar 代表有一个或两个卤原子任意取代的苯基。

3. 按照 权利要求 1 的组合物,该酯的分子式如下：



式中 R 是氢或可多达四个碳原子的烷基，而 R¹ 和 R² 各选自卤原子或可多达四个碳原子的烷基；或者 R¹ 是氢，而 R² 是如下化学式的基团：



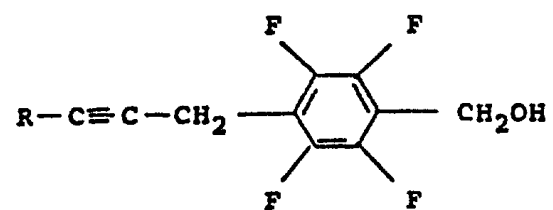
式中 R³ 和 R⁴ 各选自甲基、氟、氯、溴和三氟甲基。

4. 按照权利要求 3 的组合物，所述酯中，R 是氢，R¹ 是氢，R² 是二氯乙烯或 2-氯-3,3,3-三氟丙-1-烯-1-基。

5. 用权利要求 1 组合物的杀虫有效量杀灭虫害发生地的害虫（包括处理该虫害发生地）的方法。

6. 按照权利要求 6 所述的方法，其中虫害是能飞的害虫，且组合物含有权利要求 1 的化合物足以使害虫迅速击倒的量。

7. 用于制备权利要求 1 酯的方法，它包括分子式 X-COOH 的酸或它的可以酯化的衍生物与如下分子式的醇反应：

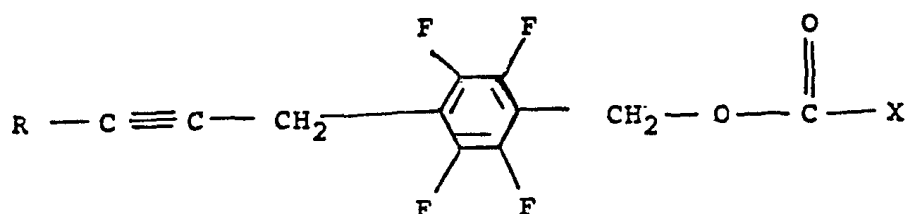


式中 X 和 R 同权利要求 1 中的定义一样。

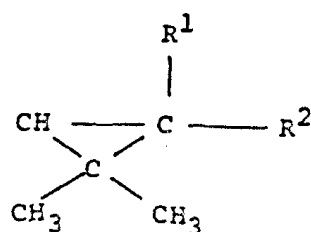
氟代苄酯的制备及其应用

本发明涉及可用作杀虫剂的新型氟代苄酯，其特征是既有良好的击倒性能，又有对不卫生的害虫，例如家蝇、蟑螂和蚊子等的致死作用。

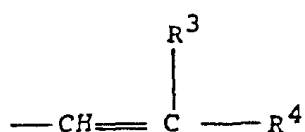
本发明的新型氟代苄酯有下列通式：



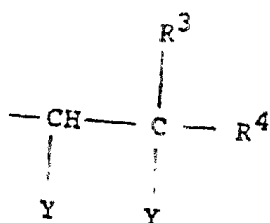
式中 R 可以选自氢、可多达四个碳原子的烷基和三烷甲硅烷基，后者的每个烷基含有可多达四个碳原子；式中 X 代表分子式为 $\text{X}-\text{COOH}$ 的任何羧酸中的基团，该羧酸与 3-苯氧苄醇反应，生成一种有杀虫活性的酯。尤其是，X 代表：(a) 化学式如下的一个基团



其中 (i) R^1 和 R^2 各选自氢原子、卤原子和可多达四个碳原子的烷基。或 (ii) R^1 是氢原子， R^2 代表化学式如下的一个基团，

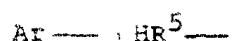


或者化学式如下的一个基团：



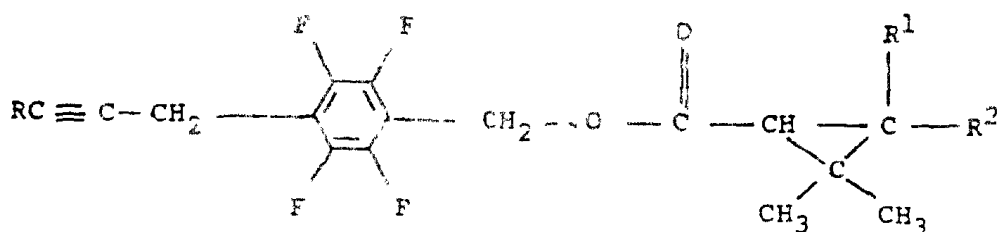
式中 R^3 和 R^4 各选自甲基、卤原子或至少含有二个氟原子的 1 个或 2 个碳原子的卤烷基；Y 是氯或溴。或者，

(b) R 代表下式的一个基团



式中 R^5 代表可多达四个碳原子的烷基；Ar 代表有 1 个或 2 个卤原子任意取代的苯基。

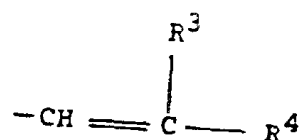
本发明的最佳化合物是下列分子式表示的那些化合物：



(I)

式中 R 是氢原子或可多达四个碳原子的烷基； R^1 和 R^2 各选自氢原子或可多达四个碳原子的烷基（最好是甲基），或者 R^1 是氢原子， R^2

是化学式如下的一个基团：



式中 R^3 和 R^4 各选自甲基、氟、氯、溴或三氟甲基。

根据分子式 I，特别优良的化合物是表 I 中所列的那些，表中对每种化合物分别列出 R^1 和 R^2 所代表的基团。

表 I

化 合 物	R	R^1	R^2
1	H	CH_3	CH_3
2	H	H	$-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
3	H	H	$-\text{CH}=\text{CCl}_2$
4	H	H	$-\text{CH}=\text{CBr}_2$
5	H	H	$-\text{CH}=\text{CF}_2$
6	H	H	$-\text{CH}=\text{C}(\text{F})\text{CF}_3$
7	H	H	$-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})\text{CF}_3$
8	H	H	$-\text{CH}=\text{C}(\text{Br})\text{CF}_3$
9	H	H	$-\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$
10	H	Cl	Cl
11	CH_3	H	$-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})\text{CF}_3$

可以估计到，本发明的某些 R^1 和 R^2 不相同的化合物，能以多于一种的同分异构体形式存在，这是由于在环丙烷环上的取代方式有产生顺、反异构现象的可能性以及在环丙烷环上的 C_1 和 C_3 存在手性中心而造成的。因此，可能有 (+)-顺、(-)-顺、(+)-反 和 (-)-反 同分异构体。

当 R^3 和 R^4 不不同时，则基团 R^2 还进一步存在 E 和 Z 同分异构体的可能性。本发明的范围包括，上述单独存在的每种同分异构形式以

及它们的混合物，包括外消旋混合物。

根据分子式 I，可特别优先选择的化合物包括下列环丙烷酸的 4-丙基-2-炔基-2,3,5,6-四氟代苄酯：

2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸；

2,2-二氯-3,3-二甲基环丙烷羧酸；

(±)-顺-3-(2,2-二氯乙基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸；

(±)-反-3-(2-甲基丙-1-烯-1-基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸；

(±)-顺-3-(2,2-二氟乙基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸；

(±)-顺-3-(2,2-二溴乙基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸；

(+)-顺-3-(2,2-二溴乙基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸；

(±)-顺-3-(Z-2-氯-3,3,3-三氟丙-1-烯-1-基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸；

(+)-顺-3-(Z-2-氯-3,3,3-三氟丙-1-烯-1-基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸；

(±)-顺-3-(Z-2,3,3,3-四氟丙-1-烯-1-基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸；

(±)-反-3-(Z-2,3,3,3-四氟丙-1-烯-1-基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸；

(±)-顺-3-(2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙-1-烯

- 1 - 基) - 2 , 2 - 二甲基环丙烷羧酸。

本发明的其它化合物还包括:

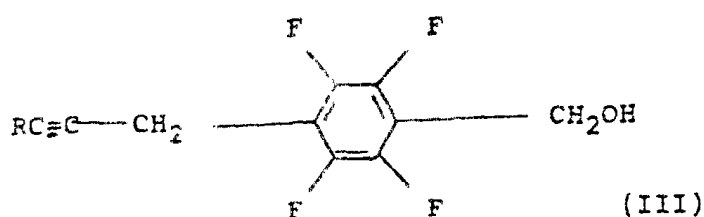
(±) - 顺 - 3 - (Z - 2 - 氯 - 3 , 3 , 3 - 三氟丙 - 1 - 烯 - 1 - 基) - 2 , 2 - 二甲基环丙烷羧酸的 4 - 丁 - 2 - 炔基 - 2 , 3 , 5 , 6 - 四氟代苄酯和 (±) - 顺 - 3 - (1 , 2 - 二溴 - 2 , 2 - 二氯乙烯基) - 2 , 2 - 二甲基环丙烷羧酸和 (±) - 2 - (4 - 氯苯基) - 3 - 甲基丁酸的 4 - 丙 - 2 - 炔基 - 2 , 3 , 5 , 6 - 四氟代苄酯。

本发明的化合物是酯类, 可以用一般的酯化法制备, 下面是其中的一些实例。

(a) 分子式如下的酸



式中 X 有上文所述的任何一种含义, 它可以直接与下列分子式的 4 - 炔基 - 2 , 3 , 5 , 6 - 四氟苄醇反应:

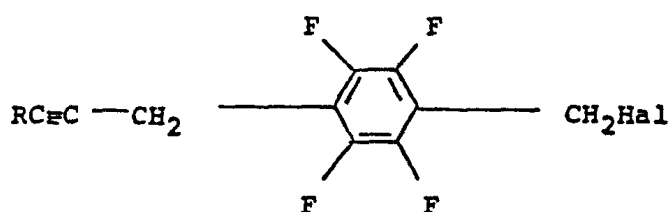


在酸催化剂, 例如干的氯化氢或脱水剂 (例如碳化二亚胺, 像二环己基碳化二亚胺) 存在下, 该反应能优先发生。

(b) 分子式为 $X - \text{COHal}$ 的酰基卤, 其中 Hal 代表卤原子,

特别是氯原子，式中 X 有上文所述任何一种的含义。该卤化物可与分子式为 III 的醇反应，这个反应在碱（例如吡啶，三烷基胺，碱金属氢氧化物或碳酸盐）或碱金属醇盐存在下优先发生。

(c) 分子式为 II 的酸，式中 X 有上文所述的任何一种的含义，或最好是它的碱金属盐，可以与分子式如下的卤代物反应：



(IV)

式中 Hal 代表一个卤原子，最好是溴原子或氯原子；或者，与由该卤代物同叔胺，例如吡啶或像三乙胺这样的三烷基胺衍生的季铵盐反应。

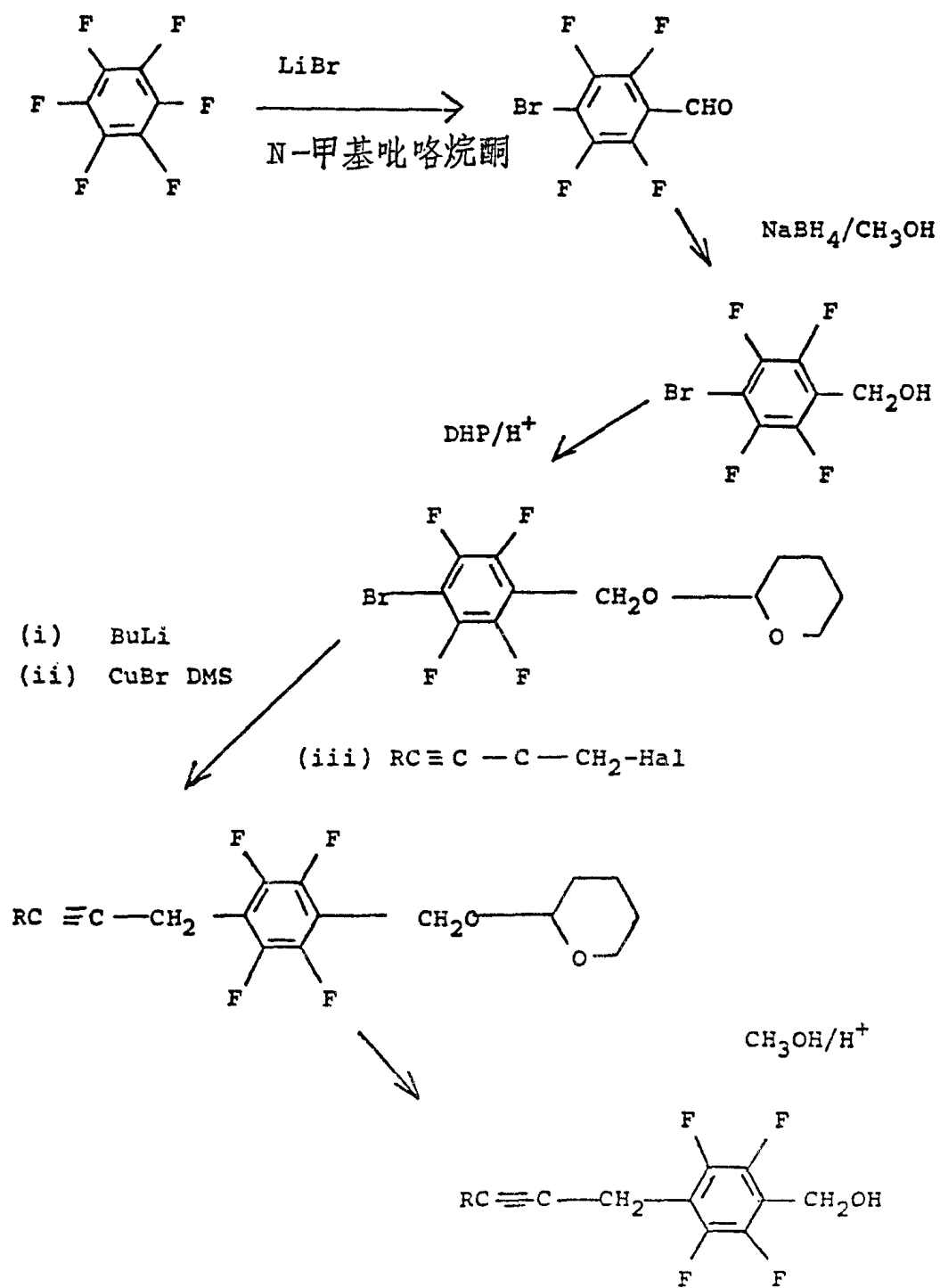
(d) 分子式为 $\text{X}-\text{COOQ}$ 的低级烷基酯，式中 Q 代表一个含有可多达六个碳原子的低级烷基，最好是甲基或乙基；X 有上文所述任何一种的含义。这个低级烷基酯与分子式 III 的醇一起加热，有效地进行酯基转移反应。该反应最好在适当的催化剂，例如碱金属醇盐如甲醇钠或烷化钛衍生物如四甲基钛的存在下进行。

所有这些惯用的酯制备法可以使用对各种反应物适用的溶剂和稀释剂。当在高温或在适当的催化剂，例如相转移催化剂的存在下进行反应时，可使反应加速或提高产率。

各种同分异构体的制备，可用同样的方式进行，但需从分子式Ⅱ的化合物的各相应同分异构体开始。采用普通的同分异构体分离技术就可以从同分异构体的混合物中获得这些同分异构体。因而，顺式和反式异构体可以通过羧酸或它的盐分级结晶加以分离，而各种旋光化学物则可通过用旋光胺对这些酸的盐进行分级结晶，然后再生旋光的纯酸。将这种酸的旋光纯同分异构体（或它的等价酰氯或酯）与分子式Ⅲ的醇反应，产生分子式Ⅰ化合物的单个旋光纯同分异构体。

上面尚未介绍 4-炔基-2,3,5,6-四氟苄醇（Ⅲ）。因此，在下面，本发明提供 4-炔基-2,3,5,6-四氟苄醇作为新中间体，用于本发明的杀虫酯的制备。

这些化合物可从五氟苯甲醛按下列路线制备。



注：DHP = 二氢吡喃； BuLi = 正丁基锂； CuBr - DMS = 溴化亚铜 - 二甲硫混合物

关于4-丙-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄醇和4-丁-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄醇制备和特性鉴定的更详细情况在后面的实例中说明。

分子式I的化合物可用来杀灭和控制虫害的侵扰，也可杀灭和控制其它无脊椎害虫，特别是螨害虫。用本发明的化合物可以杀灭和控制的昆虫和螨害虫包括：与农业（此项包括粮食和纤维产品的作物种植，园艺和畜牧业），林业，来源于植物的产品，例如水果、谷物和木材的储藏有关的那些害虫，也包括与人类和动物疾病传播有关的那些害虫。

为了把这类化合物用在害虫出现的地点，往往把它们配制成组合物，这种组合物除了有杀虫活性的组分或分子式I的组分外，还包括适当的情性稀释剂或载体物料，和/或表面活性剂。这些组合物也可含有其它的农药物料（例如另一种杀虫剂或杀螨剂）或杀菌剂，也可含有一种杀虫增效剂，例如十二烷基咪唑、增效散或增效醚。

组合物可以是喷撒粉剂，其中活性组分与固体稀释剂或载体（例如高岭土，膨润土，硅藻土或滑石粉、或它们的颗粒形式）混合。其中活性组分被吸收在多孔颗粒物料上，例如浮石。

此外，组合物还可以是用作浸渍或喷雾的液态制剂，一般是一种或几种已知的润湿剂、分散剂或乳化剂（表面活性剂）存在下活性组分的水分散液或乳液。

润湿剂、分散剂和乳化剂可以是阳离子型、阴离子型或非离子型。阳离子型较适宜的包括，如季铵类化合物，例如十六烷基三甲铵的溴

化物。阴离子型较适宜的包括如肥皂、硫酸脂族单酯的盐，例如硫酸月桂酯钠、磺化芳香化合物的盐（例如十二烷基苯磺酸钠，木素磺酸钠、钙或铵，或丁基萘磺酸盐）和二异丙基-和三异丙基萘磺酸钠盐的混合物。非离子型较适宜的包括，例如环氧乙烷与脂肪醇（例如油醇，十六烷醇）的缩合产物，或环氧乙烷与烷基苯酚（例如辛基苯酚，壬基苯酚和辛基甲酚）的缩合产物。另外一类非离子型剂是长链脂肪酸与己糖醇酐衍生的部分酯化物，该部分酯化物与环氧乙烷的缩合产物，以及卵磷脂。

组合物可以通过以下步骤配制：把活性组分溶于适当的溶剂（例如酮类溶剂，象双丙酮醇）或芳香族溶剂（例如三甲苯），将这样得到的混合物加入可能含有一种或几种已知的湿润剂、分散剂或乳化剂的水中。其它适宜的有机溶剂是二甲基甲酰胺，二氯乙烷，异丙醇，丙二醇和其它二醇，双丙酮醇，甲苯，煤油，白油，甲基萘，二甲苯和三氯乙烯，N-甲基-2-吡咯烷酮和四氢糖醇（THFA）。

用作喷雾的组合物也可以制成气溶胶。在这种情况下，把加工制剂放入一个有推进剂（例如氟代三氯甲烷或二氯二氟甲烷）存在的加压容器内。

以水分散液或乳液形式使用的组合物，一般供应的是含高比例活性组分或数种组分的浓缩物，所述浓缩物在用前用水稀释。这些浓缩物往往要求能经受长期储藏，并在长期储存后，能用水稀释，制成含水制剂，在足够长的时间内保持均匀，以使其能在一般的喷雾装置上使用。这样的浓缩物可能含10~85%（重量）的活性组分或数种组分。当稀释后形成含水制剂时，这样的制剂可能含有不同数量的活性组分，它取决于制剂的用途。在农业和园艺方面使用时，含水制剂中

活性组分含量在 0.0001 % - 0.1 % (重量) 是特别有用的。

在使用方面, 把上述组合物施用于害虫、害虫出现的地方、害虫的栖息地或可能蔓延害虫的生长植物, 可以采用已知的农药组合物的用法, 例如撒粉或喷雾。

本发明的组合物对于许多种类的昆虫和其它无脊椎的害虫是剧毒的, 例如, 包括下列害虫:

Aphis fabae (蚜虫)

Megoura viciae (蚜虫)

Musca domestica (家蝇)

Blattella germanica (蟑螂)

Aedes aegypti (蚊子)

Plutella xylostella (菜蛾, 幼虫)

Tetranychus cinnabarinus (洋红色的螨)

Tetranychus urticae (山楂红蜘蛛)

Panonychus ulmi (桔柑锈壁虱)

Diabrotica spp (根蠕虫)

Heliothis virescens (烟草芽蠕虫)

Chilo partellus (钻茎蛀虫)

以分子式 I 表示的化合物和含有该化合物的组合物已经表明, 它们在控制植物的食叶害虫和公共卫生害虫, 例如苍蝇和蚊子方面特别有用。这样的化合物也可用栖息在土壤中的害虫, 例如根蠕虫。它们也可用于杀灭昆虫和蔓延在家养动物上的螨类害虫 (例如丝光青蝇) 以及扁头壁虱类, 例如牛壁、硬蜱属、扁壁虱属、扁头壁虱属和壁虱

属。可以预期，它们能有效地把这些害虫的敏感品系和耐药品系在其生长的成熟期、幼虫期和中间阶段杀灭，还可以通过局部的、口服的或非胃肠道给药而应用于已经蔓延的寄生动物。

尤其是，本发明的化合物具有一种有用的击倒性质，使其在气溶胶和类似的喷雾剂中成为一个有价值的成分，专门用于杀灭可以飞的虫害，例如家蝇、蚊子等。在这些喷雾剂中，它们既可以单独使用，也可与其它杀虫组分联合使用。然而，它不同于其它击倒剂，例如似虫菊和丙烯拟除虫菊酯，本发明的许多化合物在同样的浓度下兼备有良好的击倒性能和致死效应。

在进一步解释本发明的下列实例中，用红外和核磁共振谱法检验所生产的新化合物，给出与所指出的化合物结构一致的谱图。

实例 1

本实例说明 4-溴-2, 3, 5, 6-四氟苯甲醛的制备。

搅拌的五氟苯甲醛 (17.7g)、无水溴化锂 (8.9g) 和 N-甲基吡咯烷酮 (50ml) 的混合物，在氮气氛中于 160°C 加热 2 小时，然后冷却，注入水中。固体沉淀物用过滤法收集，在过滤器上用水洗涤，置于五氧化二磷干燥器内干燥。在用乙醚研制后，收集残留的固体，得到 4-溴-五氟苯甲醛 (8.4g)，熔点 (mp.) 105~108°C。

红外 (石蜡研糊) : 1700cm^{-1}

实例 2

本实例说明 4-溴-2, 3, 5, 6-四氟苯醇的制备。

氢硼化钠 (1.0g) 于 30 分钟内分批加入搅拌的 4-溴-2, 3, 5, 6-四氟苯甲醛 (8.2g) 的甲醇 (80cm³) 溶液中, 温度保持在 -5~+5℃ 的范围内, 然后在室温下 (约 18℃) 将混合物搅拌 2 小时。把混合物注入水中, 沉淀的白色固体用过滤法收集, 水洗, 空气干燥, 得到 4-溴-2, 3, 5, 6-四氟苄醇 (7.5g), 熔点 60~62℃。

红外 (石蜡研糊): 3400(b), 1500(b) cm⁻¹

实例 3

本实例说明 2-(4-溴-2, 3, 5, 6-四氟苄氧基) 四氢呋喃的制备。

二氢呋喃 (3.0g) 和浓盐酸 (0.3cm³), 依次加入搅拌的 4-溴-2, 3, 5, 6-四氢苄醇 (8.4g) 的干燥乙醚溶液中, 混合物继续搅拌 15 小时, 然后减压蒸发, 除去易挥发的组分光谱分析证实残留油是 2-(4-溴-2, 3, 5, 6-四氟苄氧基) 四氢呋喃 (9.5g), 纯度约 95%。

¹H 核磁共振谱 (CDCl₃) δ: 4.6(m, 3H);
3.9(m, 2H);
1.6(m, 6H) .

实例 4

本实例说明 2-(4-丙-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄氧基) 四氢呋喃的制备。

正丁基锂 (2.3cm³ 的 2.5M 正己烷溶液) 滴加入 2-(4-溴-2, 3, 5, 6-四氟苄氧基) 四氢吡喃 (1.7g) 的干燥四氢吡喃 (50cm³) 溶液中, 在氮气氛中保持在 -70℃ 的温度, 所生成的混合物继续搅拌 2 小时。把溴化亚铜 (I) - 二甲硫配合物 (1.1g) 加入上述混合液中, 在进一步搅拌 2 小时后, 把炔丙基氯 (0.4g) 逐滴加入清亮的棕黄色溶液中。此混合物于 -70℃ 保持 1 小时, 然后, 在四小时内温热至室温。混合物在乙醚和氯化铵饱和水溶液之间分配, 分出醚相, 水洗, 并用无水硫酸镁干燥。减压蒸发, 除去溶剂, 得到一种残油 (1.4g), 含所希望的产品约 60%, 同时含 2-(2, 3, 5, 6-四氟苄氧基) 四氢吡喃约 20% 和其它未鉴定的物质约 20%。借助于高效液相色谱 (Gilson), 用二氧化硅柱, 以正己烷 (9 份体积) 和乙醚 (1 份体积) 的混合物淋洗, 可有效地进行纯化和分离, 制得纯的 2-(4-丙-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄氧基) 四氢吡喃 (0.8g)。

¹H 核磁共振谱 (CDCl₃) δ: 4.6 (m, 3H);
 5.9 (m, 2H);
 3.6 (q, 2H); 2.0 (t, 1H);
 1.6 (m, 6H) .

红外 (液膜): 3300, 2700cm⁻¹

实例 5

本实例说明 4-丙-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄醇的制备。

2-(4-丙-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄氧基) 四氢

吡喃 (0.8g), 稀盐酸 (2N, 5cm³) 和甲醇 (30cm³) 的混合物于室温下一起搅拌 2 小时。然后减压蒸发, 除去易挥发的部分, 用乙醚萃取残留物, 合并萃取液, 水洗, 并用无水硫酸镁干燥。减压蒸发除去溶剂, 得到油状物, 静置结晶, 制得 4-丙-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄醇 (0.5g), 熔点 51~52℃。然后, 用石油醚 (馏程 60~80℃) 重结晶。

¹H 核磁共振谱 (CDCl₃) δ : 4.8(s, 2H) ;
3.6(m, 2H) ;
2.3(宽 s, 2H) ;
1.0(t, 1H) .

红外 (石蜡研糊) : 3400cm⁻¹ .

实例 6

本实例说明 (±)-顺-3-(2-2-氯-3, 3, 3-三氟丙-1-烯-1-基)-2, 2-二甲基环丙烷羧酸 4-丙-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄酯 (产品 I) 的制备。

(±)-顺-3-(2-2-氯-3, 3, 3-三氟丙-1-烯-1-基)-2, 2-二甲基环丙烷羧酸 (0.12g), 4-丙-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄醇 (0.12g), 二环己基碳化二亚胺 (0.134g), 二氯甲烷 (10cm³) 和微量 N, N-二甲胺基吡啶的混合物, 于室温下搅拌 1 小时, 过滤除去固体组分后, 蒸去溶剂, 浓缩滤液。借助于闪蒸色谱, 以二氯甲烷作淋洗剂, 纯化残留油, 得到纯的 (±)-顺-3-(2-2-氯-3, 3, 3-三氟丙-1-烯-1-基)-2, 2-二甲基环丙烷羧酸 4-丙-2-炔基-2,

3, 5, 6-四氟苄酯 (150mg)。

^1H 核磁共振谱 (CDCl_3) δ : 6.9(d, 1H) ;
5.2(s, 2H) ;
3.6(m, 2H) ;
2.0(m, 3H) ;
1.35(s, 6H) .

红外 (液膜) : 3300 , 1730 , 1650 cm^{-1} .

实例 7

采用类似于实例 6 所说明的那种方法, 也可从适当的羧酸制备分子式为 I 的下列化合物。

(i) (±) 顺/反-3-(2-甲基丙-1-烯-1-基)-2, 2-二甲基环丙烷羧酸 4-丙-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄酯 (顺: 反=3: 7)-产物 II。

^1H 核磁共振谱 (CDCl_3) δ : [5.3(d), 5.2(s),
4.2(d)-3H] ;
3.6(m, 2H) ;
2.0(t, 1H) ;
1.7(s, 6H) ;
1.2(dd, 6H) .

红外 (液膜) : 3300 , 1730 cm^{-1} .

(ii) (±)-顺-3-(2, 2-二氯乙烯基)-2, 2-二甲基环丙烷羧酸 4-丙-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄酯-产

物Ⅱ。

^1H 核磁共振谱 (CDCl_3) δ : 6.2(d, 2H) ;
5.2(d, 2H) ;
3.6(m, 2H) ;
2.0(m, 3H) ;
1.2(s, 6H) .

红外(液膜) : 3300 , 1730 , 1650 cm^{-1} .

(iii) (±) -反-3-(Z-氯-3, 3, 3-三氟丙-1-烯-1-基)-2, 2-二甲基环丙烷羧酸4-丙-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄酯-产物Ⅳ。

^1H 核磁共振谱 (CDCl_3) δ : 6.1(d, 1H) ;
5.25(s, 2H) ;
3.6(q, 2H) ;
2.4(m, 1H) ;
2.0(t, 1H) ;
1.7(d, 1H) ;
1.3(d, 6H) .

红外(液膜) : 3300 , 1730 , 1650 cm^{-1} .

(iv) 2, 2, 3, 3-四甲基环丙烷羧酸4-丙-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄酯—产物Ⅴ。

^1H 核磁共振谱 (CDCl_3) δ : 5.1(s, 2H) ;
3.6(m, 2H) ;

2.0(t, 1H) ;

1.2(d, 13H) .

(v) (+) - 顺 - 3 - (Z - 2 - 氯 - 3, 3, 3 - 三氟丙 - 1 - 烯 - 1 - 基) - 2, 2 - 二甲基环丙烷羧酸 4 - 丙 - 2 - 炔基 - 2, 3, 5, 6 - 四氟苄酯 - 产物 VI。

^1H 核磁共振谱 (CDCl_3) δ : 6.9(d, 1H) ;

5.25(s, 2H) ;

3.2(m, 2H) ;

2.0(m, 3H) ;

1.3(s, 6H) .

(vi) (±) - 顺 - 3 - (2 - 溴 - 3, 3, 3 - 三氟丙 - 稀 - 1 - 基) - 2, 2 - 二甲基环丙烷羧酸 4 - 丙 - 2 - 炔基 - 2, 3, 5, 6 - 四氟苄酯 - 产物 VII 。

^1H 核磁共振谱 (CDCl_3) δ : 6.9(d, 1H) ;

5.08(s, 2H) ;

3.5(m, 2H) ;

1.93(m, 3H) ;

1.16(s, 6H) .

红外 (液膜) : 3300 , 1730 cm^{-1} .

(vii) (±) - 3 - (1, 2 - 二溴 - 2, 2 - 二氯乙基) - 2, 2 - 二甲基环丙烷羧酸 4 - 丙 - 2 - 炔基 - 2, 3, 5, 6 - 四

氟苄酯—产物 VII。

^1H 核磁共振谱 (CDCl_3) δ : 5.4(m, 2H) ;
5.2(s, 2H) ;
3.6(m, 2H) ;
2.0(m, 3H) ;
1.3(d, 6H) .

(viii) (±) - 2 - (4 - 氯苯基) - 3 - 甲基丁酸 4 - 丙 - 2 - 炔基 - 2, 3, 5, 6 - 四氟苄酯—产物 IX。

^1H 核磁共振谱 (CDCl_3) δ : 5.17(m, 2H) ;
3.6(m, 2H) ;
3.1(d, 1H) ;
2.3(m, 1H) ;
2.07(t, 1H) ;
1.04(d, 3H) ;
0.75(d, 3H) .

红外 (液膜) : 3300 , 1780 cm^{-1}

实例 8

本实例说明 (±) - 顺和 (±) - 反 - 3 - (Z - 2, 3, 3, 3 - 四氟丙 - 1 - 烯 - 1 - 基) - 2, 2 - 二甲基环丙烷羧酸的 4 - 丙 - 2 - 炔基 - 2, 3, 5, 6 - 四氟苄酯的制备。

二环己基碳化二亚胺 (0.4g) 加入搅拌的 3 - (Z - 2, 3, 3, 3 - 四氟丙 - 1 - 烯 - 1 - 基) - 2, 2 - 二甲基环丙烷羧酸

[0.45g, 88% (重量比) (±)-顺式同分异构体, 12% (重量比) (±)-反式同分异构体]、4-丙-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄醇 (0.42g)、4-二甲氨基吡啶 (0.01g) 和二氯甲烷 (10.0cm³) 的混合物中, 并将混合物搅拌1小时。过滤除去固体组分后, 蒸发溶剂浓缩滤液。借助于高效液相色谱 (Gilson), 用硅胶柱以体积比1:1的石油醚 (馏程40~60℃) 和二氯甲烷的混合物淋洗, 纯化残留油, 制得 (±)-顺-(Z-2, 3, 3, 3-四氟丙-1-烯-1-基)-2, 2-二甲基环丙烷羧酸4-丙-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄酯 (A, 产物X, 400mg) 和 (±)-反-3-(Z-2, 3, 3, 3-四氟丙-1-烯-1-基)-2, 2-二甲基环丙烷羧酸4-丙-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄酯 (B, 产物XII, 91mg)。

¹H 核磁共振谱 (CDCl₃) δ :

(A) 6.2(d, 0.5H) ; 5.9(d, 0.5H);
5.2(s, 2H) ; 3.63(m, 2H) ;
2.07(m, 3H) ; 1.27(s, 6H) .

(B) 5.7(d, 0.5H) ; 5.1(d, 0.5H);
5.3(s, 2H) ; 3.6(m, 2H) ;
2.4(m, 1H) ; 2.05(t, 1H) ;
1.6(d, 1H) ; 1.25(d, 6H) .

实例 9

采用类似于上述实例4和实例5所介绍的那些方法, 从2-(4-

溴-2, 3, 5, 6-四氟苄氧基)四氢吡喃和丁-2-炔基溴制得
2-(4-丁-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄氧基)四氢呋喃
(C), 并转化为4-丁-2-炔基-2, 3, 5, 6-四氟苄醇
(D)。

^1H 核磁共振谱 (CDCl_3) δ :

(D) 4.8(d, 2H) ; 3.6(s, 2H) ;
2.5(bs, 1H) ; 1.8(t, 3H) 。

红外(液膜) : 3400cm^{-1} 。

实例 10

采用类似于实例6所说明的那种方法, 将醇(D)转化成(±)-
顺-3-(Z-2-氯-3, 3, 3-四氟丙-1-烯-1-基)-
2, 2-二甲基环丙烷羧酸4-丁-2-炔基-2, 3, 5, 6-四
氟苄酯(产物Ⅷ)。

^1H 核磁共振谱 (CDCl_3) δ : 6.9(d, 1H) ;

5.25(s, 2H) ;

3.6(bs, 2H) ;

2.1(m, 2H) ;

1.8(t, 3H) ;

1.3(s, 6H) 。

红外(液膜) : $1730, 1650\text{cm}^{-1}$ 。

实例 11

本实例说明3-溴-1-三甲基甲硅烷基丙炔的制备。

把三苯膦 (2.7g) 的干燥乙醚 (30cm³) 溶液, 在 8 分钟内逐滴加入搅拌的 1 - 三甲基甲硅烷基丙炔 - 3 - 醇 (1.19g) 和 1, 2 - 二溴四氯乙烷 (3.38g) 以及钠干燥过的乙醚 (30cm³) 混合液中, 同时把温度保持在 - 3 ~ + 3 °C 的范围内。在进一步搅拌 10 分钟后, 过滤除去固体, 减压蒸发溶剂以浓缩滤液。蒸馏纯化残留油, 得到纯化的无色的油状 3 - 溴 - 1 - 三甲基甲硅烷基丙炔 (0.9g) (沸点 68 °C / 20mmHg) 。

¹H 核磁共振谱 (CDCl₃) δ : 0.2 (s , 9H) ;
3.9 (s , 2H) 。

红外 (液膜) : 2200cm⁻¹ 。

实例 12

采用类似于上述实例 4 和实例 5 所说明的那些方法, 从 3 - 溴 - 1 - 三甲基甲硅烷基丙炔和 2 - (4 - 溴 - 2, 3, 5, 6 - 三氟苄氧基) 四氢吡喃制得 2 - (4 - 三甲基甲硅烷基丙 - 2 - 炔基 - 2, 3, 5, 6 - 四氟苄氧基) 四氢吡喃 (E), 并将其转化成 4 - 三甲基甲硅烷基丙 - 2 - 炔基 - 2, 3, 5, 6 - 四氟苄醇 (F) 。

¹H 核磁共振谱 (CDCl₃) δ :
(F) 4.8 (d , 2H) ; 3.6 (s , 2H) ;
0.1 (s , 9H) 。

红外 (液膜) : 3400 , 2200cm⁻¹ 。

实例 13

采用类似于实例 6 所说明的那些方法, 将醇 (F) 转化成 (±)

- 顺 - 3 - (2, 2 - 二氯乙烯基) - 2, 2 - 二甲基环丙烷羧酸 4
- 三甲基甲硅烷基丙 - 2 - 炔基 - 2, 3, 5, 6 - 四氟苄酯 (产物
X III) 。

^1H 核磁共振谱 (CDCl_3) δ : 6.3 (d , 1H) ;
5.25 (d , 2H) ;
3.6 (bs , 2H) ;
2.0 (m , 2H) ;
1.3 (s , 6H) ;
0.1 (s , 9H) 。

红外 (液膜) : 2200 , 1700 , 1650 cm^{-1} 。

实例 14

本实例说明产品的杀虫性质。

用各种虫害测定产品的活性。本产品以液态制剂的形式使用, 该制剂含有本产品的重量为 500 、100 或 10 ppm 。把本产品溶于由 4 份体积的丙酮和 1 份体积的双丙酮醇组成的混合溶剂中, 制得此制剂。然后, 将这样的溶液用含 0.01 % (重量) 湿润剂的水稀释至液体制剂含本产品所要求的浓度, 湿润剂是商品名为 “ LISSAPOL ” NX 的市售品。 “ Lissapol ” 是注册商标。

对每种害虫所采取的试验方法是基本相同的, 该法包括将许多害虫置于一种媒介上, 此媒介通常是害虫赖以为食的寄主植物或食品, 且用制剂对害虫和媒介中的任何一种或两者同时进行处理。然后, 在处理通常 1 ~ 3 天不等的时间评价害虫的死亡率。表 II 给出详细结果。

表Ⅲ给出本发明的每种产品试验结果，在第二栏给出以 ppm 表示的用药率作为指定的级别，用 A、B、C 或 N 表示，其中 A 表示用药率为 10ppm 时的 100% 死亡率，B 为 100 ppm 时的 100% 死亡率，C 为 500 ppm 时的 100% 死亡率，而 N 表示用药率为 500ppm 时小于 100% 的死亡率。

在表Ⅲ中用字母代码标明所用的害虫生物，而害虫的种属、载体媒介或食品、试验的类型和试验时间列于表Ⅱ。

表 II

代号字母 (表Ⅱ)	试 验 种 属	载体媒介/食品	试 验 类 型	周 期 (天)
TJ	<i>Tetranychus urticae</i> 红叶螨—成虫	菜豆叶	接 触	3
MP	<i>Myzus persicae</i> 蚜虫	叶	接 触	2
NL	<i>Nilaparvata lugens</i> 绿叶跳虫	甘蓝叶	接 触	6
CP	<i>Chilo Partellus</i> 玉米茎蛀虫	油菜叶	残 留	3
HV	<i>Heliothis Viriscens</i> 烟草芽蠕虫	棉花叶	残 留	3
DB	<i>Diabrotica balteata</i> 根蠕幼虫	玉米种子	残 留	3
BG	<i>Blattella germanica</i> 蟑螂若虫	塑料花盆	残 留	3
MD	<i>Musca domestica</i> 家蝇成虫	棉花/糖	接 触	1

* “接触”试验表示对害虫和媒介二者均进行处理；“残留”表示害虫蔓延前处理媒介。

表 III

化合物	TU	MP	NL	MD	BG	HV	CP	DB
I	A	A	B	A	A	B	A	A
II	B	A	C	B	B	B	A	A
III	A	B	N	A	A	A	A	B
IV	A	A	N	A	A	A	A	A
V	C	A	B	B	B	B	A	A
X	-	B	C	B	B	B	A	A
XI	B	B	C	A	B	B	A	A
XII	B	A	B	B	B	A	A	A
XIII	B	C	N	C	C	C	C	A

对家蝇进行击倒试验的观察结果。产品 I、II、IV 和 VI 击倒最快。