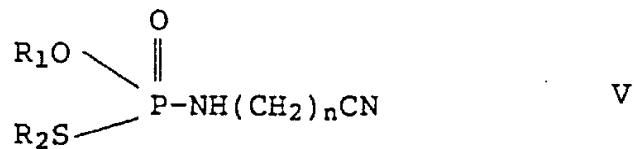


n 代表 1 或 2；

包括用式 V 所示的酰氨基硫代磷酸酯在碱的存在下与式 VI 所示的酰氯反应：



在式 V 中 R_1 和 R_2 含义同上；



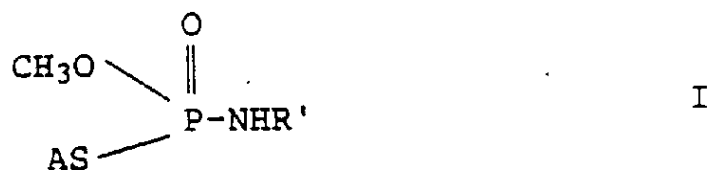
在式 VI 中 R_3 含义同上。

说明书

酰氨基硫代磷酸酯衍生物和以其为 有效成分的杀虫剂，杀线 虫剂和杀螨剂

本发明涉及酰氨基硫代磷酸酯类衍生物和以其为有效成分的杀虫剂，杀线虫剂和杀螨剂。

已知有一些酰氨基硫代磷酸酯类衍生物具有防治有害昆虫，线虫和螨类的生物活性。如日本专利公开 No. 59-108796 所揭示的式 I 所示的化合物：



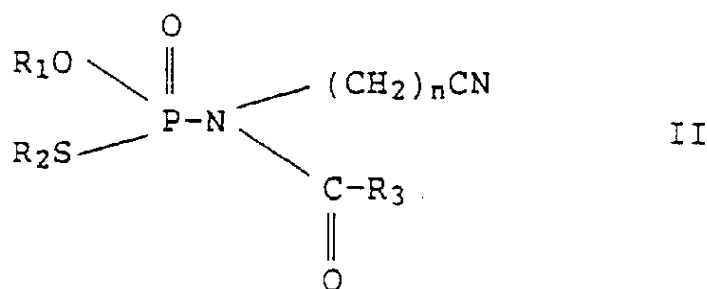
式中 A 代表正丙基，异丁基或仲丁基；R' 代表甲基或乙基。

但是式 I 所示的酰氨基硫代磷酸酯类衍生物对哺乳动物急性毒性相当高，所以不能用作杀虫剂，杀线虫剂和杀螨剂的有效成分。

为了克服上述化合物的缺陷，本发明的发明者进行了广泛的研究，发现了下面式 II 所示的酰氨基硫代磷酸酯类衍生物（下文

中称之为本发明化合物) 在防治有害昆虫, 线虫和螨类方面显示出了优良的活性, 而且对哺乳动物的急性毒性低。

本发明提供了式 II 所示的酰氨基硫代磷酸酯类衍生物:



式中 R_1 是甲基或乙基;

R_2 是正丙基或仲丁基;

R_3 是 C_1 — C_4 烷硫基, 苯基, C_1 — C_4 烷氧基或苯氧基; n 代表 1 或 2。

本发明还提供了含有通式 II 所示的酰氨基硫代磷酸酯为有效成分的杀虫剂, 杀线虫剂和杀螨剂, 以及防治害虫, 线虫或螨类的方法, 其方法包括施用作为有效成分的式 II 化合物于有害生物所在的场所。

本发明的化合物对于鳞翅目害虫如二化螟和粘虫, 双翅目害虫如尖库蚊淡色亚种和家蝇, 线虫如根结线虫, 螨类如棉红蜘蛛显示出了优良的杀虫, 杀线虫和杀螨活性。所述化合物对于危害许多农产品, 花和草类的土壤中的害虫和线虫特别有效。

表 I 给出了化合物的实例(表中给出了式 II 化合物的取代基)。

表 1

R ₁	R ₂	R ₃	n
CH ₃	nC ₃ H ₇	C ₆ H ₅	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	C ₆ H ₅	2
CH ₃	nC ₃ H ₇	OCH ₃	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	OC ₃ H ₇ -i	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	OC ₃ H ₇ -n	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	OC ₄ H ₉ -n	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	OC ₄ H ₉ -i	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	OC ₄ H ₉ -s	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	OC ₄ H ₉ -t	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	OCH ₃	2
CH ₃	nC ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	2
CH ₃	nC ₃ H ₇	OC ₃ H ₇ -i	2
CH ₃	nC ₃ H ₇	OC ₃ H ₇ -n	2
CH ₃	nC ₃ H ₇	OC ₄ H ₉ -n	2
CH ₃	nC ₃ H ₇	OC ₄ H ₉ -s	2
CH ₃	nC ₃ H ₇	OC ₄ H ₉ -t	2
CH ₃	nC ₃ H ₇	SCH ₃	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	SC ₂ H ₅	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	SC ₃ H ₇ -i	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	SC ₃ H ₇ -n	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉ -n	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉ -i	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉ -s	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉ -t	1

表 1 (续)

R ₁	R ₂	R ₃	n
CH ₃	nC ₃ H ₇	SCH ₃	2
CH ₃	nC ₃ H ₇	SC ₂ H ₅	2
CH ₃	nC ₃ H ₇	SC ₃ H ₇ -i	2
CH ₃	nC ₃ H ₇	SC ₃ H ₇ -n	2
CH ₃	nC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉ -n	2
CH ₃	nC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉ -i	2
CH ₃	nC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉ -s	2
CH ₃	nC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉ -t	2
CH ₃	nC ₃ H ₇	C ₆ H ₅ O	1
CH ₃	nC ₃ H ₇	C ₆ H ₅ O	2
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	C ₆ H ₅	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	C ₆ H ₅	2
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	OCH ₃	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	OC ₃ H ₇ -i	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	OC ₃ H ₇ -n	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	OC ₄ H ₉ -n	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	OC ₄ H ₉ -i	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	OC ₄ H ₉ -s	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	OC ₄ H ₉ -t	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	OCH ₃	2
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	2
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	OC ₃ H ₇ -i	2
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	OC ₃ H ₇ -n	2
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	OC ₄ H ₉ -n	2

表 1 (续)

R ₁	R ₂	R ₃	n
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	OC ₄ H ₉ -s	2
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	OC ₄ H ₉ -t	2
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	SCH ₃	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	SC ₂ H ₅	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	SC ₃ H ₇ -i	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	SC ₃ H ₇ -n	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉ -n	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉ -i	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉ -s	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉ -t	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	SCH ₃	2
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	SC ₂ H ₅	2
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	SC ₃ H ₇ -i	2
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	SC ₃ H ₇ -n	2
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉ -n	2
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉ -i	2
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉ -s	2
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	SC ₄ H ₉ -t	2
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	C ₆ H ₅ O	1
C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	C ₆ H ₅ O	2
CH ₃	sC ₄ H ₉	C ₆ H ₅	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	C ₆ H ₅	2
CH ₃	sC ₄ H ₉	OCH ₃	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	OC ₃ H ₇ -i	1

表 1 (续)

R ₁	R ₂	R ₃	n
CH ₃	sC ₄ H ₉	OC ₃ H ₇ -n	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉ -n	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉ -i	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉ -s	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉ -t	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	OCH ₃	2
CH ₃	sC ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	2
CH ₃	sC ₄ H ₉	OC ₃ H ₇ -i	2
CH ₃	sC ₄ H ₉	OC ₃ H ₇ -n	2
CH ₃	sC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉ -n	2
CH ₃	sC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉ -i	2
CH ₃	sC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉ -s	2
CH ₃	sC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉ -t	2
CH ₃	sC ₄ H ₉	SCH ₃	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	SC ₂ H ₅	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	SC ₃ H ₇ -i	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	SC ₃ H ₇ -n	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	SC ₄ H ₉ -n	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	SC ₄ H ₉ -i	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	SC ₄ H ₉ -s	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	SC ₄ H ₉ -t	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	SCH ₃	2
CH ₃	sC ₄ H ₉	SC ₂ H ₅	2
CH ₃	sC ₄ H ₉	SC ₃ H ₇ -n	2
CH ₃	sC ₄ H ₉	SC ₄ H ₉ -n	2

表 1 (续)

R ₁	R ₂	R ₃	n
CH ₃	sC ₄ H ₉	SC ₄ H ₉ -i	2
CH ₃	sC ₄ H ₉	C ₆ H ₅ O	1
CH ₃	sC ₄ H ₉	C ₆ H ₅ O	2
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	C ₄ H ₉ -n	1
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	OCH ₃	1
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	1
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	OC ₃ H ₇ -i	1
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	OC ₃ H ₇ -n	1
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉ -n	1
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉ -i	1
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉ -s	1
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉ -t	1
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	OCH ₃	2
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	2
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	OC ₃ H ₇ -i	2
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	OC ₃ H ₇ -n	2
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉ -n	2
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	SCH ₃	1
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	SC ₂ H ₅	1
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	SC ₃ H ₇ -n	1
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	SC ₄ H ₉ -n	1
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	SCH ₃	2
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	SC ₂ H ₅	2
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	SC ₃ H ₇ -n	2
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	SC ₄ H ₉ -n	2
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	C ₆ H ₅ O	1
C ₂ H ₅	sC ₄ H ₉	C ₆ H ₅ O	2

在本发明的化合物用下面的方法制备。

方法 A:

制备式 II 化合物的方法, 包括用式 III 所示的磷酰氯与式 IV $\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{NHCOR}_3$ (式中 R_3 和 n 的含义同上) 所示的脘衍生物在碱存在之下进行反应



式 III 中 R_1 和 R_2 具有上面所给的定义。

反应通常是在溶剂中进行。溶剂的例子是醚如二乙醚或四氢呋喃, 和芳香烃如苯或甲苯。

所用的碱是碱金属氢化物, 如氢化钠或氢化钾。

反应温度通常是在 -70°C 至 100°C 或溶剂的回流温度。

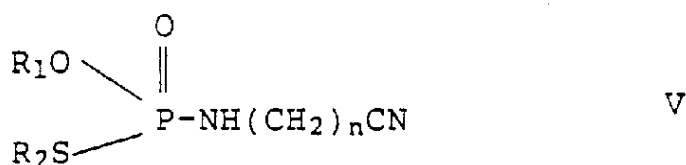
当式 IV 所示的脘的衍生物用量为 1 摩尔时, 式 III 所示的磷酰氯用量为 1—1.2 摩尔, 碱的用量为 1—1.2 摩尔。

式 III 所示的磷酰氯可用“*Methoden der Organischen Chemie*”(有机化学方法) *Houben—Weyl, Band E2, PP542—543* (1982) 中所记载的方法制备。

式 IV 所示的脘衍生物可用“*Beilstein Handbuch*”(Vol. 4. P363) 中所记载的方法制备。

方法 B:

制备本化合物 II 的方法, 包括用式 V 所示的酰氨基硫代磷酸酯与式 VI 所示的酰氯在碱存在之下进行反应。



式 V 中 R_1 , R_2 和 n 的含义如上,



式 VI 中 R_3 含义如上。

反应通常是在溶剂中进行, 溶剂的例子包括醚如二乙醚或四氢呋喃, 和芳香烃如苯或甲苯。所用的碱是碱金属氢化如氢化钠或氢化钾。反应温度通常是在 -70°C 至 100°C 或溶剂的回流温度。

当式 V 所示的酰氨基硫代磷酸酯是 1 摩尔时, 酰氯和碱的用量各为 1 至 1.2 摩尔。

式 V 所示的酰氨基硫代磷酸酯的制备是用式 III 所示的磷酰氯与氨基乙腈或它的盐(如无机盐类的盐酸盐或硫酸盐)或 2-氨基丙腈或它的盐(如无机盐类的盐酸盐或硫酸盐)在碱的参与下于有机溶剂, 水, 或有机溶剂和水的混合物中进行反应。所用的有机溶剂的例子包括醚如二乙醚和二异丙基醚, 卤代烃类如二氯甲烷

和氯仿，和芳香烃如苯和甲苯。碱的例子包括叔胺如吡啶和三乙基胺，无碳碱如氢氧化钠，氢氧化钾、碳酸钠和碳酸钾。当氨基乙腈（或它的盐）或2-氨基丙腈（或它的盐）是1个摩尔时，式 III 所示的磷酰氯和碱的用量各为1—1.2摩尔。

在方法 A 和方法 B 中，反应完成之后，本化合物可通过常规的后处理方法进行分离，如用溶剂萃取和/或浓缩法。如果需要，所得到的化合物也可以用柱层析，蒸馏；或类似的方法进行纯化处理。

本发明的化合物可有效地防治下面所列举的害虫，螨类和线虫：

半翅目：

稻蜡蝉科（叶跳虫）如灰稻虱，稻褐飞虱和白背稻虱，叶蝉总科（叶蝉）如黑尾叶蝉和二点黑尾叶蝉，蚜总科（蚜虫），蝽科（芒果蝽），粉虱科，蚧总科（蚧），网蝽科（网蝽），木虱科（木虱），等；

鳞翅目：

螟蛾科如二化螟，稻纵卷叶螟，玉米螟，*Parapediasia teterrella*，*Notarcha derogata* 和印度谷螟，夜蛾科如 *Spodoptera litura*，粘虫、甘蓝夜蛾，小地老虎，*Heliothis moths*，*Heliocoverpa moths*，粉蝶科如菜粉蝶，卷蛾总科如梨小食心虫和苹囊蛾，桃小食心虫，潜蛾科，毒蛾和模毒蛾，巢蛾科如小桑蛾，麦蛾科如棉红铃虫，灯蛾科如美国白蛾，*Tinea translucens*，幕

衣蛾等；

双翅目：

家蚊如尖音库蚊淡色亚种和三带喙库蚊

伊蚊如白纹伊蚊和埃及伊蚊，

按蚊科如中华按蚊，摇蚊科，

蝇科如家蝇和厩腐蝇(大家蝇)，丽蝇科，麻蝇科，

花蝇科如灰地种蝇和葱地种蝇，

实蝇科，果蝇科，毛蠓科，虻，蚋科，螫蝇科，潜蝇科等；

鞘翅目：

叶甲如根叶甲和十一星叶甲，

金龟子总科如铜绿金龟甲和红铜丽金龟，象虫科如玉米象，

美洲稻象甲，苜蓿叶象甲和 *Calosobruchys Chinensis*，

拟粉虫如黄粉虫，赤拟谷盗，

叶甲总科如黄守瓜、马铃薯甲虫和曲条跳甲，

窃蠹科

瓢虫属数种如瓢虫，褐粉蠹，

长蠹科，毒隐翅虫等，

蜚蠊亚目：

德国小蠊，蜚蠊，美洲大蠊、大褐大蠊，东方蜚蠊等；

缨翅目：

棕黄蓟马，棉蓟马，黄胸蓟马等；

膜翅目：

蚁科，胡蜂，肿腿蜂科，叶蜂科如芜菁叶蜂等；

直翅目：

蝼蛄，蝗总科等；

蚤目：

Pulex irritans 等

虱目：头虱，毛虱等；

等翅目：

黄胸散白蚁，家白蚁等；

螨：

叶螨科如棉红蜘蛛，三点叶螨，神泽叶螨，柑桔全爪螨和苹果全爪螨，

瘿螨科如 *Aculops pelekassi* 和茶叶瘿螨，

跗灰足螨科如侧多食跗线螨，

细须螨科，杜克螨科，

硬蜱科如微小牛蜱、粉螨科，麦食螨科，食肉螨科，皮刺螨科等；

线虫：垫刃目

根腐线虫科如红三叶草根腐线虫病，赤松根腐线虫病，柿叶根腐线虫病和紫苜蓿根腐线虫病，

胞囊线虫科如赤豆胞囊线虫病和 *Globodera rostochiensis*,

根结线虫科如红三叶草根结线虫病，赤松根结线虫病。

本发明化合物作为杀虫剂，杀螨剂或杀线虫剂的有效成分作实际应用时，它可以直接使用，但通常是加工成油溶液、乳油，可湿性粉剂，可流动的剂型如以水为基质的悬浮液和以水为基质的乳液，颗粒剂，粉剂，气雾剂，加热薰蒸剂如可燃烧薰蒸剂，化学薰蒸剂和多孔陶瓷薰蒸剂，超低量剂型和毒饵。这些剂型的制备通常是通过将本化合物与一固体载体，一液体载体，一气体载体或一饵料相混合，如果必要，还可加入表面活性剂和其助剂物质。这些剂型中通常含作为有效成分的本化合物的量相当于重量百分比的0.01%至95%。

这些剂型中所用的固体载体的例子包括粘土如高岭土，硅藻土，合成水合氧化硅，皂土和酸性粘土的细粉或颗粒；滑石；陶瓷；其他无机矿物质如 *Sericite*，石英，硫，活性碳，碳酸钙和水合硅；和化学肥料如硫酸铵，磷酸铵，硝酸铵，脲素和氯化铵。液体载体的例子包括水，醇如甲醇和乙醇；酮如丙酮和甲乙酮；芳香烃如苯，甲苯，二甲苯，乙基苯和甲基萘；脂肪烃如己烷，环己烷，煤油和粗柴油；酯如乙酸乙酯和乙酸丁酯；腈如乙腈和异丁腈；醚如二异丙基醚和二噁烷；酰胺如 *N,N*-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺；卤代烃如二氯甲烷，三氯乙烷和四氯化碳；二甲基亚砷；植物油如豆油和棉籽油。气体载体或推进器的例子包括 *CFCs*(含氯氟烃)，丁烷气，*LPG*(液化石油气)，二甲基醚，和二氧

化碳。

表面活性剂的例子包括烷基硫酸盐，烷基磺酸盐，烷基芳基磺酸盐，烷基芳基醚，聚氧乙烯化合物，聚乙二醇醚，多羟醇衍生物，和蔗糖醇衍生物。

制剂中助剂的例子如固定剂或分散剂包括酪朊，动物胶，多糖如淀粉，阿拉伯胶，纤维素衍生物和藻酸，木质素衍生物，皂土，蔗糖，和合成水溶性聚合物如聚乙烯醇，聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯酸。稳定剂的例子包括 *PAP* (异丙基酸磷酸酯)，*BHT* (2,6-二-叔-丁基-4-甲基酚)，*BHA* (2-叔-丁基-4-甲氧基酚和 3-叔-丁基-4-甲氧基酚的混合物)，植物油，矿物油，表面活性剂，脂肪酸和脂肪酸酯。

可燃薰蒸剂的基本材料包括，例如，发热剂如硝酸盐，亚硝酸盐，胍盐，氰酸钾，硝基纤维素，乙基纤维素或木粉；热解催化剂如碱金属盐，碱土金属盐，重铬酸盐，或铬酸盐；供氧源如硝酸钾；助燃剂如三聚氰酰胺或小麦淀粉；膨胀填料如硅藻土；和粘合剂如合成胶。

化学薰蒸剂的基本材料包括，例如发热剂如碱金属硫化物，多硫化物，氢硫化物，水合盐或氧化钙；催化剂如含碳物质，碳化铁或活性粘土；有机起泡剂如偶氮甲酰胺，苯磺酰基胍，*N,N'*-二亚硝基戊甲撑叔胺，聚苯乙烯或聚氨基甲酸酯；和填充剂如天然的和合成的纤维。

毒饵的基本材料包括饵料如谷粉，纯化植物油，蔗糖或结晶纤维，抗氧化剂如二丁基羟基二甲苯或降二氢愈疮酸，防腐剂如脱氢醋酸，防止误食剂如红胡椒粉，引诱气味如乳酪味或大蒜味。

可流动剂如水基悬浮液和水基乳化液其制备方法通常是将1—75%的本化合物均匀分散在水中，水中含有0.5—15%的分散剂，0.1—10%的悬浮助剂（例如保护性胶体或是摇溶作用的化合物），和0—10%添加剂（如消泡剂，稳定剂，杀细菌剂，防诱剂，防霉剂，展开剂，渗透助剂或抗冻剂）。本化合物可分散在油中，化合物在油中基本上是不溶的，而是形成油悬浮液。保护性胶体的例子包括酪朊，动物胶，树脂，纤维素醚和聚乙烯醇。具有摇溶作用的化合物可以是皂土，硅酸镁铝，Xanthan胶或聚丙烯酸。

所得到的制剂可直接使用或用水稀释后使用。本发明的制剂也可以与其他杀虫剂，杀螨剂，杀线虫剂，杀细菌剂，除草剂，植物生长调节剂，增效剂，肥料和/或土壤结构改良剂在非混合状况下或预混合状况下一起使用。

可用的杀虫剂，杀螨剂和/或杀线虫剂包括有机磷化合物如杀螟松[(O,O-二甲基)-O-3-甲基-4-硝基苯)硫代磷酸酯]，倍硫磷[O,O-二甲基-O-(3-甲基-4-甲基硫代苯基)硫代磷酸酯]，二嗪农[O,O-二乙基-O-2-异丙基-6-甲基嘧啶-4-基硫代磷酸酯]，氯蜚硫磷[O,O-二甲基-O-3,5,6-三氯-2-吡啶基硫代磷酸酯]，乙酰甲胺磷[O,S-二甲基乙酰基硫代磷

酰胺], 甲噻硫磷(DMTP)[*S*-(2,3-二氢-5-甲氧基-2-氧代-1,3,4-噻二唑-3-基甲基)-*O,O*-二甲基二硫代磷酸酯], 乙拌磷[*O,O*-二乙基 *S*-2-乙硫基乙基二硫代磷酸酯], 敌敌畏(DDVP)[2,2-二氯乙基二甲基磷酸酯], *sulprofos*[*O*-乙基 *O*-4-甲硫基苯基 *S*-丙基二硫代磷酸酯], 杀螟腈[*O*-4-氟基苯基-*O,O*-二甲基硫代磷酸酯, *Dioxabenzofos*[2-甲氧基-4*H*-1,3,2-苯并二恶-*phosphorin*-2-硫化物], 乐果[*O,O*-二甲基-*S*-(*N*-甲基氨基甲酰基甲基)二硫代磷酸酯], 稻丰散[*S*-乙氧基羰基苄基二甲基硫代磷酸酯], 马拉硫磷[1,2-二(乙氧基羰基)-乙基 *O,O*-二甲基硫代磷酸酯], 敌百虫[二甲基 2,2,2-三氯-1-羟乙基-磷酸酯], 谷硫磷[*S*-(3,4-二氢-4-氧代-1,2,3-苯并三唑-3-基甲基)二甲基硫代磷酸酯], 久效磷[顺式-3-(二甲氧基磷酰基氧基)-*N*-甲基巴豆酰胺], 和乙硫磷[*S,S'*-甲撑-双(硫代磷酸酯)]。

其他的例子是氨基甲酸酯类化合物如 *BPMC*[2-仲-丁基苯基甲基氨基甲酸酯], 丙硫克百亩[乙基 *N*-(2,3-二氢-2,2-二甲基苯并咪唑-7-基氧基羰基(甲基)氨基硫基)-*N*-异丙基- β -丙氨酸乙酯], 残杀威(*PHC*)[2-异丙氧基苯基 *N*-甲基氨基甲酸酯], 丁硫克百亩[2,3-二氢-2,2-二甲基-7-苯并(b)咪唑基 *N*-二丁基氨基硫基-*N*-甲基氨基甲酸酯], 西维因[1-萘基 *N*-甲基氨基甲酸酯], 乙肟威[*S*-甲基-*N*-((甲基氨基甲酰基)

氧基)硫代乙酰亚胺], 乙硫甲威[2-(乙基甲硫基)苯基甲基氨基甲酸酯], 涕天威[2-甲基-2-甲硫基)丙醇 O-((甲基氨基)羰基)脞], 单脞威[N,N-二甲基 2-甲基氨基甲酰基氧基亚氨基-2-(甲硫基)乙酰胺]和苯硫威[S-4-苯氧基丁基)-N,N-二甲基硫代氨基甲酸酯]。

其他的例子包括拟除虫菊酯类化合物如醚菊酯[2-(4-乙氧基苯基)-2-甲基丙基-3-苯氧基苄基醚, 氰戊菊酯[(RS)- α -氰基-3-苯氧基苄基(RS)-2-(4-氯代苯基)-3-甲基丁酸酯], S-氰戊菊酯[(S)- α -氰基-3-苯氧基苄基(S)-2-(4-氯代苯基)-3-甲基丁酸酯], 甲氰菊酯[(RS)- α -氰基-3-苯氧基苄基 2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸酯, 氰氰菊酯[(RS)- α -氰基-3-苯氧基苄基(1RS, 3RS)-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯], 二氯苯醚菊酯[3-苯氧基苄基(1RS, 3RS)-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯], 三氟氰菊酯[(RS)- α -氰基-3-苯氧基苄基(Z)-(1RS)-顺式-3-(2-氯-3,3,3-三氟丙烯-1-基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯], 溴氰菊酯[(S)- α -氰基-3-苯氧基苄基(1R, 3R)-3-(2,2-二溴乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯], 乙氰菊酯[(RS)- α -氰基-3-环丙烷羧酸酯], 氰胺菊酯[α -氰基-3-苯氧基苄基 N-(2-氯-2,2,2-三氟-对-甲苯基)-D-缬氨酸酯], 氰氰菊酯[2-甲基联苯基-2-基-甲基)(Z)-(IRS)-顺

式-3-(2-氯代-3,3,3-三氟丙烯-1-基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯], 氟酯菊酯[(S)-(α)-氟基-(3-苯氧基苄基)甲基(IR)-(1α(S*), 3αz))-2,2-二甲基-3-(3-氧代-3-(2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙氧基-1-丙烯基)-环丙烷羧酸酯], 2-甲基-2-(4-溴代二氟甲氧基苄基)丙基(3-苯氧基苄基)醚, 四溴菊酯[(S)-α-氟基-3-苯氧基苄基(1R, 3R)-3-((1'RS)(1', 1', 2', 2'四溴乙基))-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]和 *Silafluofen*[4-乙氧基苄基(3-(4-氟-3-苯氧基苄基)丙基)二甲基硅烷]。

其他的例子包括噻二嗪衍生物如噻嗪酮[2-特-丁亚胺基-3-异丙基-5-苄基-1,3,5-噻二嗪-4-酮], 硝基咪唑烷衍生物如咪蚜胺[1-(6-氟-3-吡啶基甲基)-N-硝基亚咪唑烷-2-基胺], 巴丹[S,S'-(2-二甲基氨基三甲撑)二硫代氨基甲酸酯], 杀虫环[N,N-二甲基-1,2,3-三硫杂环己烷-5-胺], *Bensultap*[S,S'-二甲基氨基三甲撑二(苯硫代磺酸酯)], N-氟基脒衍生物如N-氟基-N'-甲基-N'-(6-氟-3-吡啶基甲基)乙酰基脒, 氯代烃如硫丹[6,7,8,9,10,10-六氟-1,5,5a,6,9,9a-六氢-6,9-亚甲基苯并[e]-2,4,3-二噻吩-3-氧化物], γ-六六六[1,2,3,4,5,6-六氟环己烷]1,1-双(氯代苄基)-3,3-三氟乙醇, 苄酰基苯基脲化合物如定虫隆[1-(3,5-二氟-4-(3-氟-5-三氟甲基吡啶-2-基氧基)苄基)-3-(2,6

—二氯代苄酰基)脲], 农梦特[1-(3,5-二氯-2,4-二氯代苄基)-3-(2,6-二氯代苄酰基)-脲]和 *Fulphenoxron*[1-(4-(2-氯-4-三氯-甲基苯氧基)-2-氯代苄基)-3-(2,6-二氯代苄酰基)-脲], 甲脒衍生物如双甲脒[N'-(2,4-二甲基苄基)-N-((2,4-二甲基苄基)亚氨基)甲基)-N-甲基亚甲氨基胺]和杀虫脒[N'-(4-氯-2-甲基苄基)-N,N-二甲基亚甲氨基胺], 硫脲衍生物如杀螨隆[N-(2,6-二异丙基-4-苯氧基苄基)-N'-特-丁基硫脲], *Fipronyl*[5-氨基-1-(2,6-二氯- α,α,α -三氯-对-甲苄基)-4-三氯甲基亚磺酰基吡唑-3-腈, 溴螨酯[4,4'-二溴二苯乙醇异丙酯], 三氯杀螨砒[2,4,4',5-四氯二苄基砒], 甲基克杀螨[6-甲基-2-氧代-1,3-二噻戊环并[4,6-b]噻恶啉], 克螨特[2-(4-(1,1-二甲基乙基)苯氧基)环己基 2-丙炔基亚硫酸酯], 螨完锡[二(三(2-甲基-2-苯基丙基)锡)氧化物], 民索朗[(4*RS*, 5*RS*)-5-(4-氯代苄基)-N-氯代己基-4-甲基-2-氧代-1,3-噻唑烷-3-甲酰胺], 四螨嗪[3,6-双(2-氯苄基)-1,2,4,5-四嗪], 哒螨酮[2-特-丁基-5-(4-特-丁基苄硫基)-4-氯哒嗪-3(2*H*)-酮], *phenpyroximate*[特-丁基(*E*)-4-((1,3-二甲基-5-苯氧基吡唑-4-基)甲撑氨基氧基甲基)苯甲酸酯], *Depphenpyrad*[N-4-特-丁基苄基)-4-氯-3-乙基-1-甲基-5-吡唑甲酰胺], 多萜菌素络合物包括杀螨霉素, *trinactin* 和 *dinactin*;

Milbenmectin, 阿弗米丁, 齐墩螨素, *Azadilactin* [AZAD] 和 *Pyrimidifen* [5-氯-N-(2-(4-(乙氧基乙基)-2,3-二甲基苯氧基)-6-乙基嘧啶-4-胺)]。

当本化合物在农业上作为杀虫剂, 杀线虫剂或杀螨剂有效成分使用时, 其用量每 1000m^2 通常为 $1-1000\text{g}$ 或更优选 $10-100\text{g}$ 。可用水将本化合物的乳油, 可湿性粉末或可流动的浓缩物稀释至 $10-1000\text{ppm}$ 。颗粒剂或粉剂不稀释直接使用。如果本化合物作为杀虫剂或杀螨剂的有效成分室内使用, 通常用水稀释至浓度为 $0.01-10000\text{ppm}$ 。油溶液、气雾剂、薰蒸剂, 超低量剂, 和毒饵可直接使用。

使用浓度可根据剂型, 时间, 地点和使用方法, 有害生物的类型以及危害情况改变。

本发明可以用下面的制备例, 剂型例和生物防治例作进一步说明, 但不局限于这些例子。

先介绍本化合物的制备例

实施例 1

在室温和搅拌下将 0.62g O-甲基 N-氟基甲基氨基甲酸酯加入到含 271mg 氢化钠(60%油分散液)的 50ml 四氢呋喃中, 氢气释放完毕之后, 向混合物中加入含 1.18g O-乙基 S-仲丁基氯代磷酸酯的 5ml 四氢呋喃, 加热回流 2 小时。减压蒸去四氢呋喃, 用氯仿萃取残渣。用水洗涤氯仿层, 用无水硫酸镁干燥。滤去硫酸

镁，浓缩滤液。残渣用硅胶层析柱纯化得到 475mg O—乙基 S—仲丁基 N—氟基甲基 N—甲氧基羰基硫代磷酸胺(化合物 9)。

实施例 2

在室温和搅拌下将 1.18g O—乙基 S—仲丁基 N—氟基甲基硫代磷酸胺加入到含 0.22g 氢氧化钠(60%的油分散液)的 50ml 四氢呋喃中。氢气释放完毕后向混合物中加入 0.78g 苯基氯代碳酸酯并回流加热 1 小时。减压蒸去四氢呋喃，残渣用上面实施例 1 中所述的方法进行处理后得到 270mg O—乙基 S—仲丁基—N—氟基甲基 N—苯氧基羰基硫代磷酸胺(化合物 14)。

表 2 中给出了用本发明方法制备的化合物例子。表中给出了式 II 化合物的取代基。

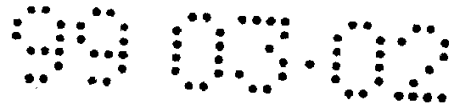


表 2

式 II 化合物及其物理常数

化合物 编号	R ₁	R ₂	R ₃	n	折光率	
1	CH ₃	n-C ₃ H ₇	OCH ₃	1	n _D ^{24.4}	1.4779
2	CH ₃	n-C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	1	n _D ²³	1.4691
3	CH ₃	n-C ₃ H ₇	OC ₃ H _{7-i}	1	n _D ^{21.4}	1.4680
4	CH ₃	s-C ₄ H ₉	OCH ₃	1	n _D ²⁴	1.4812
5	CH ₃	n-C ₃ H ₇	SCH ₃	2	n _D ^{23.5}	1.5234
6	CH ₃	s-C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	1	n _D ²⁴	1.4724
7	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	OCH ₃	1	n _D ²⁴	1.4766
8	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	1	n _D ²⁴	1.4689
9	C ₂ H ₅	s-C ₄ H ₉	OCH ₃	1	n _D ²²	1.4742
10	C ₂ H ₅	s-C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	1	n _D ²¹	1.4720
11	C ₂ H ₅	s-C ₄ H ₉	SCH ₃	1	n _D ²¹	1.5100
12	C ₂ H ₅	s-C ₄ H ₉	SC ₃ H _{7-n}	1	n _D ²⁵	1.5023
13	C ₂ H ₅	s-C ₄ H ₉	SCH ₃	2	n _D ^{22.1}	1.5162
14	C ₂ H ₅	s-C ₄ H ₉	OC ₆ H ₅	1	n _D ²²	1.5162
15	CH ₃	s-C ₄ H ₉	OC ₆ H ₅	1	n _D ^{24.5}	1.5037
16	C ₂ H ₅	s-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	1	n _D ²⁴	1.5101
17	C ₂ H ₅	s-C ₄ H ₉	OC ₃ H _{7-i}	1	n _D ²³	1.4662
18	C ₂ H ₅	s-C ₄ H ₉	OC ₄ H _{9-i}	1	n _D ²⁴	1.4683
19	C ₂ H ₅	s-C ₄ H ₉	SC ₃ H _{7-n}	2	n _D ²³	1.5055
20	C ₂ H ₅	s-C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	2	n _D ²⁵	1.4721

下面是剂型例，在下面的记述中份量以重量份量计。

剂型例 1 乳油

将 10 份重的化合物 1 至 20 中的每一个溶在 35 份二甲苯和 35 份二甲基甲酰胺中，然后与 14 份聚氧化乙烯苯乙基苯基醚和 6 份十二烷基苯磺酸钙一起充分搅拌，得到每一化合物的 10% 的乳油。

剂型例 2 可湿性粉剂

将 20 份重的化合物 1 至 20 中的每一个加入到由 4 份重十二烷基硫酸钠，2 份重木质素磺酸钙，20 份重的合成水合氢氧化硅细粉和 54 份重硅藻土组成的混合物中。在一混合器中搅拌，得到每一化合物的 20% 的可湿性粉剂。

剂型例 3 颗粒剂

将 5 份重的化合物 1 至 20 的每一个化合物分别与由 5 份重的十二烷基苯磺酸钠，30 份重皂土和 60 份重的粘土组成的混合物混合，充分搅拌这一混合物。混合物再进一步与适量的水混合并充分搅拌，用造粒机造粒，气干后得到 5% 的每一化合物的颗粒剂。

剂型例 4 粉剂

将 1 份重的化合物 1 至 20 的每一个化合物分别溶在适量的丙酮中，它与 5 份重的合成水合氢氧化硅细粉，0.3 份重的 PAP 和 93.70 份重的粘土混合，在混合器中搅拌得到 1% 的每个化合物的

粉剂。

剂型例 5 可流动剂(水基乳液)

将 1 份重 本发明化合物 1 至 20 中的每一个化合物分别加到含 6 份聚乙烯醇的 40 份水中, 在混合器中搅拌混合物得到一分散液。此分散液先与含 0.05 份重的黄原胶和 0.1 份重硅酸镁铝的 40 份水混合, 再与 10 份重的丙二醇混合, 缓慢搅拌得到每一个化合物的 10% 的水基悬浮液。

剂型例 6 油溶液

将 0.1 份重的 本发明化合物 1 至 20 中的每一化合物溶在 5 份重的二甲苯和 5 份重的三氯乙烷中, 然后将溶液与 89.9 份重的脱臭的煤油混合得到每一个化合物的 0.1% 的油溶液。

剂型例 7 油基气雾剂

每个油基气雾剂的制备是将 0.1 份重的 本发明化合物 1 至 20 中的每一个化合物, 0.2 份重胺菊酯, 0.1 份重 α -苯醚菊酯, 10 份重的三氯乙烷和 59.6 份重的脱臭煤油装入气雾罐中, 气雾罐装上一个阀, 在加压下通过该阀充入 30 份重的推进剂(液化石油气)。

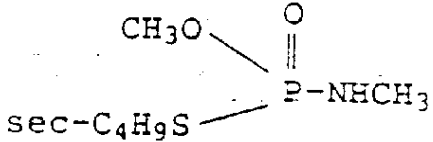
剂型例 8 水基气雾剂

向气雾剂罐中填充入 50 份重纯水和由 0.2 份重 本发明化合物 1 至 20 中的每一个化合物, 0.2 份重的 α -丙烯菊酯, 0.2 份重的 α -苯醚菊酯, 5 份重二甲苯, 3.4 份重脱臭煤油和 1 份重的乳化剂

Atmos 300(Atlas 化学品注册商标)组成的混合物。气雾罐装上一个阀,在加压下通过此阀充入 40 份重的推进剂(液化石油气)。

下面的生物试验例用以说明本发明的每一个化合物可作为杀虫剂,杀线虫剂或杀螨剂的优良的有效成分,对哺乳动物急性毒性相当低。在下面的表述中,本发明的化合物用表 2 中的数字表示,而作为对照的化合物用表 3 中的符号表示。

表 3

化合物 符 号	化学结构	注
A		<p>编号为 No. 5 的化 合物 见日本专利</p> <p>Japanese Patent KOKAI No. 59- 108796</p>

生物试验 1 防治粘虫幼虫的杀虫活性

按照剂型例 1 的方法制备本发明每一个化合物的乳油。将 13g 供粘虫食用的人工饲料放在直径 11cm 的聚乙烯杯中，注入 2ml 用水稀释的浓度为 500ppm 的供试化合物乳油。将 10 只 4 龄的粘虫幼虫放入杯中。6 天后确定幼虫死亡率。结果给在表 4 中。

表 4
防治粘虫的活性

化合物	死亡率 (%)
1	100
2	100
3	100
4	100
5	100
6	100
7	100
8	100
9	100
10	100
11	100
12	100
13	100
14	100
16	100
17	100
18	100
20	100
未处理	0

生物试验 2 防治稻褐飞虱的杀虫活性

将一簇水稻植株放在用上面剂型例 1 的方法制备的本发明每一个化合物的 500ppm 的乳油稀释液中浸渍 1 分钟，然后在空气中干燥。然后将水稻植株放入盛有滤纸(直径 5.5cm) 的直径为 5.5cm 的聚乙烯杯中，滤纸用 1ml 水浸湿。将大约 30 只稻褐飞虱幼虫放入杯中，6 天后按下面的标准评价活性：

- A. 无存活的幼虫
 - B. 存活的幼虫不多于 5 只
 - C. 存活的幼虫为 6 只或 6 只以上，
- 结果给在表 5 中。

表 5
防治稻褐飞虱的活性

化合物	活 性
1	A
2	A
3	A
4	A
6	A
7	A
8	A
14	A
16	A
17	A
18	A
未处理	C

生物试验 3 防治德国小蠊的活性

直径 5.5cm 的滤纸放在直径 5.5cm 的聚乙烯杯底部。将按照上面剂型例 1 方法制备的本发明每一个化合物的乳油稀释液(浓度 500ppm)滴加到滤纸片上,将大约 30mg 蔗糖均匀放在滤纸片上作为饵料,10 只雄性德国小蠊放入杯内,盖上杯盖。一天后,测定死亡率。

结果给在表 6 中。

表 6

防治德国小 蠊 的活性

化合物	死亡率 (%)
1	100
2	100
3	100
4	100
6	100
7	100
8	100
9	100
10	100
11	100
12	100
13	100
14	100
16	100
17	100
18	100
19	100
20	100
未处理	0

生物试验 4 防治家蝇的生物活性

直径 5.5cm 的滤纸片放在直径 5.5cm 的聚乙烯杯底部。将 0.7ml 500ppm 按上面剂型例 1 方法制备的本发明每一个化合物的乳油稀释液滴加到滤纸上，在滤纸上均匀地放入大约 30mg 作饵料用的蔗糖，再放入 10 只雌性家蝇，盖上杯盖，1 天后测定家蝇死亡率。

结果给在表 7 中。

表 7
防治家蝇的活性

化合物	死亡率 (%)
1	100
2	100
3	100
4	100
5	100
6	100
7	100
8	100
9	100
10	100
11	100
12	100
13	100
14	100
16	100
17	100
18	100
19	100
20	100
未处理	0

生物试验 5 防治十一星叶甲的杀虫活性

直径 5.5cm 的滤纸放置在直径 5.5cm 的聚乙烯杯底部。将 1ml 50ppm 的按上面剂型例 1 方法制备的本发明每一个化合物乳油稀释液滴加到滤纸上，在滤纸上放置一棵玉米苗作饵料，并放入大约 30 只十一星叶甲的卵，8 天后，测定卵的孵化率。按下面的标准评价活性：

A: 死亡率 100%

B: 死亡率不小于 90%，但低于 100%

C: 死亡率小于 90%

结果给在表 8 中。

表 8

防治十一星叶甲的活性

化合物	活性
1	A
2	A
3	A
4	A
5	A
6	A
7	A
8	A
9	A
10	A
11	A
12	A
13	A
14	A
16	A
17	A
18	A
19	A
20	A
未处理	C

生物试验 6 防治根结线虫的活性

将 1ml 5 00ppm 的按上面剂型例 1 方法制备的本发明每一个化合物的乳油稀释液与 19g 被根结线虫污染的土壤混合(在土壤中的有效成分为 25ppm)。在 27℃ 下保持 24 小时,用此土壤覆盖住盛在杯中的番茄根(大约发芽后 2 周),并加入一些水。4 周后按下面的标准评价对番茄根的危害:

—:基本上无根结线虫

+:几个到 10 只根结线虫

++:更大量的根结线虫(比+危害严重)

结果给在表 9 中。

表 9
防治根结线虫的活性

化合物	活 性
1	-
2	-
3	-
4	-
5	-
6	-
7	-
8	-
9	-
10	-
11	-
12	-
13	-
14	-
16	-
17	-
18	-
19	-
20	-
未处理	++

生物试验 7 防治 *Culex pipiens pallens* 幼虫的活性

将按照剂型例 1 方法制备的本发明每一化合物的乳油用水稀释，将 0.7ml 的稀释液加入到 100ml 离子交换过的水中（有效成分浓度：3.5ppm）。20 只大龄供试幼虫放入水中。一天后按下面的标准评价活性：

A：死亡率不低于 90%

B：死亡率不低于 10%，但低于 90%

C：死亡率低于 10%

结果给在表 10 中。

表 10

防治 *Culex pipiens pallens* 的活性

化合物	活性
1	A
2	A
3	A
4	A
6	A
7	A
8	A
9	A
10	A
11	A
12	A
13	A
14	A
16	A
17	A
18	A
19	A
20	A
未处理	C

生物试验 8 防治棉红蜘蛛的活性

将每片叶上的雄螨放在盆栽的蚕豆上(播种后 7 天),放入恒温箱中。6 天后每盆用 15ml 500ppm 按上面剂型 1 方法制备的本发明每一个化合物乳油的稀释液喷洒,同时向盆内土壤中注射 2ml 溶液。8 天后按下面的标准评价棉红蜘蛛对植株的危害程度:

—:基本上无危害

+:危害较轻

++:危害严重

结果给在表 11 中。

表 11

防治棉红蜘蛛的活性

化合物	活性
1	-
2	-
3	-
4	-
5	-
6	-
7	-
8	-
9	-
10	-
11	-
12	-
13	-
14	-
15	-
16	-
17	-
18	-
19	-
20	-
未处理	++

生物试验 9 对小鼠的口服急性毒性

用玉米油将本发明的每一个化合物稀释至一预测定浓度。禁食 20 小时后，按 10g 体重 0.1ml 稀释药液的量将药液灌入到 6 周的雄鼠（重量：24—31g）的胃中。用药后向试鼠供食供水，其后有规律地供食供水，并将试鼠保存在笼中。7 天后，测定死亡率（4 只/组）。结果给在表 12 中。

表 12

小鼠口服急性毒性比较

化合物	剂量 (mg/kg)	死亡率 (%)
9	30	0
13	30	0
A	5	100