

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2010 年 4 月 22 日 (22.04.2010)

PCT

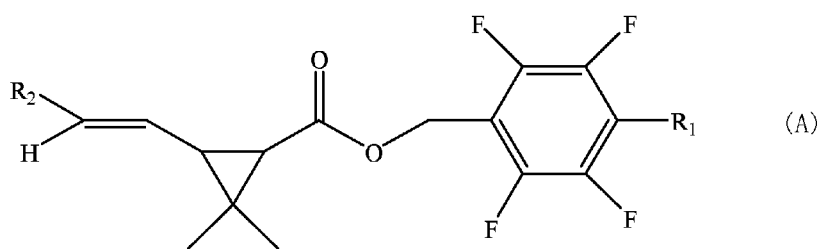
(10) 国际公布号
WO 2010/043121 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 69/747 (2006.01) A01P 7/00 (2006.01)
A01N 53/10 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2009/070767
- (22) 国际申请日: 2009 年 3 月 13 日 (13.03.2009)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200810167598.8 2008 年 10 月 14 日 (14.10.2008) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 江苏扬农化工股份有限公司 (JIANGSU YANGNONG CHEMICAL CO., LTD) [CN/CN]; 中国江苏省扬州市文峰路 39 号, Jiangsu 225009 (CN)。江苏优士化学有限公司 (YOUTH CHEMICAL CO., LTD) [CN/CN]; 中国江苏省扬州市化学工业园, Jiangsu 225000 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 戚明珠 (QI, Mingzhu) [CN/CN]; 中国江苏省扬州市文峰路 39 号, Jiangsu 225009 (CN)。贺书泽 (HE, Shuze) [CN/CN]; 中国江苏省扬州市文峰路 39 号, Jiangsu 225009 (CN)。姜友法 (JIANG, Youfa) [CN/CN]; 中国江苏省扬州市文峰路 39 号, Jiangsu 225009 (CN)。朱萍 (ZHU, Ping) [CN/CN]; 中国江苏省扬州市文峰路 39 号, Jiangsu 225009 (CN)。
- (74) 代理人: 上海专利商标事务所有限公司 (SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE, LLC); 中国上海市徐汇区桂平路 435 号, Shanghai 200233 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: PYRETHROID COMPOUNDS AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 拟除虫菊酯化合物及应用



(57) Abstract: Disclosed are pyrethroid compounds represented by formula (A), or their stereo chemical isomers, or the mixture of such isomers, and the preparation process thereof and the use thereof for killing pests. In the formula (A), R₁ is methoxymethyl (-CH₂OCH₃) or H; and R₂ is -CF₃ or -COOCH(CF₃)₂. The test proves that the present compounds show better effect for repelling and controlling pests such as mosquito, musca and German cockroach.

(57) 摘要:

本发明涉及通式为 (A) 的拟除虫菊酯化合物, 或其立体化学异构体, 或这些立体异构体的混合物, 以及这几种化合物的制备方法及其在卫生杀虫产品中的应用。(A) 式中 R₁ 为甲氧基甲基 (-CH₂OCH₃) 或者 H 原子, R₂ 为 -CF₃ 或 -COOCH(CF₃)₂。实验表明, 该化合物对蚊、蝇、德国小蠊等卫生害虫有很好的防治效果。



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

拟除虫菊酯化合物及应用

技术领域

5 本发明涉及拟除虫菊酯化合物，以及其制备方法和在防治卫生害虫领域的应用。

背景技术

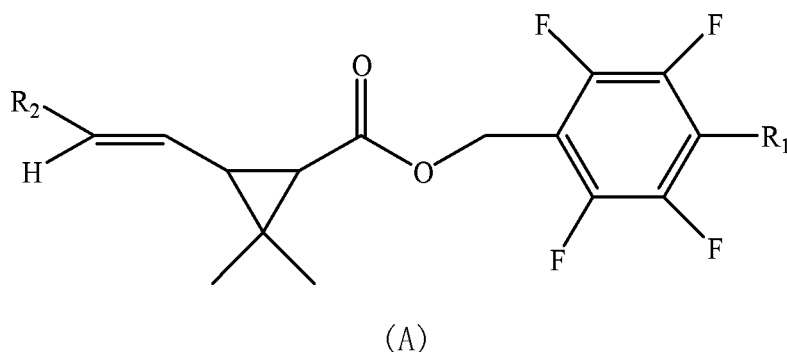
10 拟除虫菊酯类化合物可以用于防治蚊虫，并且具有较高的杀虫活性，这已经广为人知。由于其具有高效、低毒、低残留、环境兼容性好的特点，在卫生害虫的防治领域得到了广泛的应用。但是随着使用时间的增长，蚊蝇对一些传统的拟除虫菊酯产品（如丙烯菊酯）等产生了一定的抗性（高希武等，中国媒介生物学及控制杂志，2004，15（2），105），为了达到以前同样的防治效果需在蚊香或气雾剂等产品中添加的拟除虫菊酯原药量大大增加了。这不但提高了生产成本，也加重了环境负担。

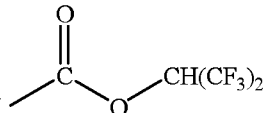
15 本发明通过对传统拟除虫菊酯酸、醇部分的结构改造，形成了一系列新颖的含氟拟除虫菊酯化合物。这些化合物初步药效试验表明具有很好的杀虫活性，击倒快，致死率高。同时，本发明的拟除虫菊酯蒸汽压高，可在常温下持续稳定挥发，不仅可以加工成杀虫线香、电热蚊香片、电热液体蚊香等传统灭虫产品，还可以混合入聚树脂等材料中生产使用更方便的常温挥发的驱蚊挂件、风扇式蚊香等新一代产品。

发明内容

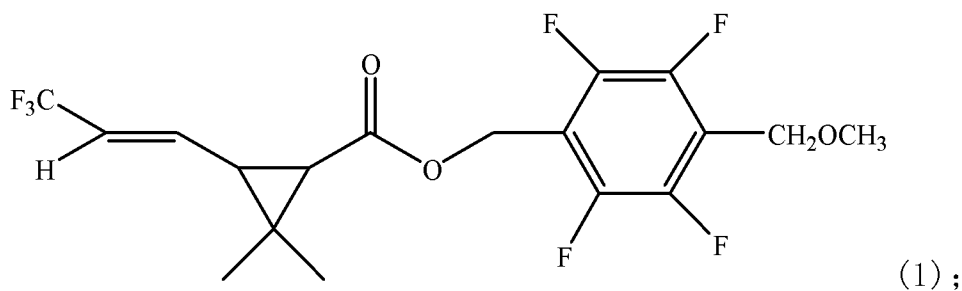
25 本发明的目的就是提供一种新颖的拟除虫菊酯化合物，及其在防治蚊、蝇、德国小蠊等卫生害虫上的应用。本发明的目的是通过以下技术方案实现的：

以通式(A)给出的拟除虫菊酯化合物：

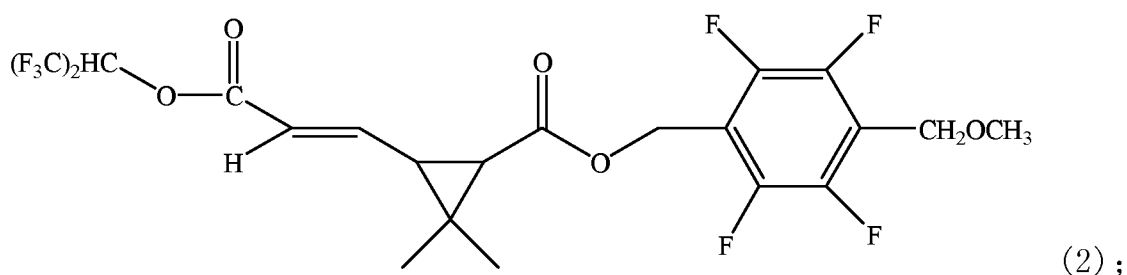


其中R₁为甲氧基甲基(-CH₂OCH₃)或者H原子, R₂为-CF₃或 。

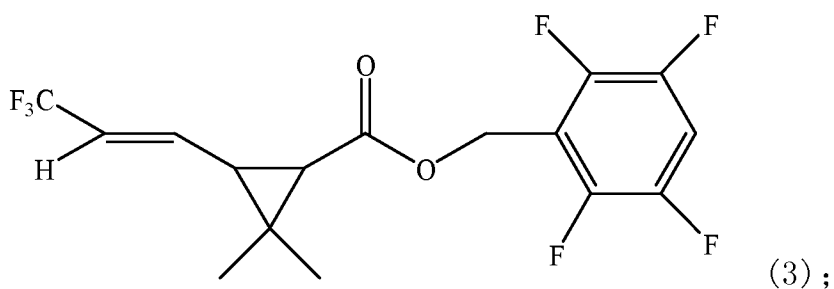
当R₁为甲氧基甲基, R₂为-CF₃时为化合物(1) 2,3,5,6-四氟-4-甲氧基苄基-2,2-二甲基-3-(3,3,3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酯



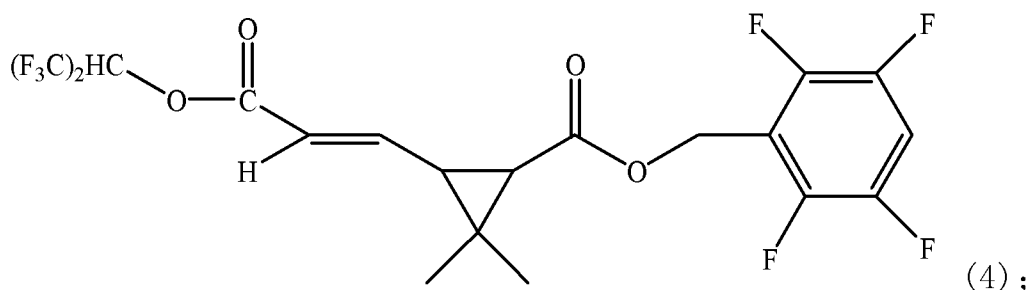
5 当R₁为甲氧基甲基, R₂为-COOCH(CF₃)₂时为化合物(2) 2,3,5,6-四氟-4-甲氧基苄基-2,2-二甲基-3-(2,2,2-三氟-1-三氟甲基乙氧基甲酰)乙烯基环丙烷羧酸酯



10 当R₁为H, R₂为-CF₃时为化合物(3) 2,3,5,6-四氟苄基-2,2-二甲基-3-(3,3,3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酯



当R₁为H, R₂为-COOCH(CF₃)₂时为化合物(4) 2,3,5,6-四氟苄基-2,2-二甲基-3-(2,2,2-三氟-1-三氟甲基乙氧基甲酰)乙烯基环丙烷羧酸酯

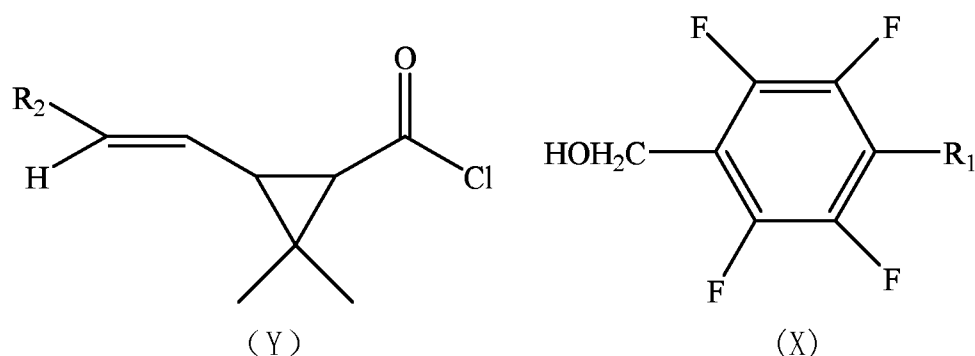


当R1为甲氧基甲基，R2为 $-CF_3$ 且菊酸部分为1R-反式的异构体时为化合物(5) 2,3,5,6-四氟-4-甲氧基甲基苄基-(1R,3S)-2,2-二甲基-3-(3,3,3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酯；当R1为甲氧基甲基，R2为 $-CF_3$ ，菊酸部分为1R-顺式的异构体时为化合物(6) 2,3,5,6-四氟-4-甲氧基甲基苄基-(1R,3R)-2,2-二甲基-3-(3,3,3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酯。

本发明所述化合物包括以通式(A)给出的拟除虫菊酯化合物或其立体化学异构体，或这些立体异构体的混合物。

本发明还提供所述结构满足式(A)的化合物的制备方法，即所述化合物可由以下步骤制备：

将结构式为(Y)的菊酸酰氯和结构式为(X)的四氟苄醇酯化制备。



酯化反应可以在甲苯、二甲苯、环己烷等有机溶剂进行，菊酸酰氯与四氟苄醇的摩尔比为0.8:1—1.5:1，加入吡啶作为缚酸剂。

本发明还提供所述的化合物在除杀蚊、蝇或德国小蠊等卫生害虫方面的应用。

所述化合物的上述应用是以所述化合物(A)作为原药，制备成各种形式的杀虫剂，用于除杀蚊、蝇或德国小蠊。

所述各种形式的杀虫剂包括盘式杀虫香、电热蚊香片、电热液体蚊香或杀虫气雾剂等。

以下对所述结构满足(A)的本发明化合物为原药在制备各种形式杀虫剂中的应用进行详细描述：

(一) 制备盘式杀虫香

所述的盘式杀虫香是将本发明的化合物配制成液体形式后加入到基材中制成的，其中本发明化合物的含量为0.005-3.0w/w%。

本发明所述化合物配制成的液体形式是乳油或以煤油为溶剂的溶液。

5 所述乳油可以喷洒到基材（香坯）上，形成含有上述浓度的本发明化合物的盘式杀虫香，然后烘干。所述乳油中还含有表面活性剂和其他助剂；所述表面活性剂的实例包括烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、聚氧化烯烷基醚、聚氧化烯烷基芳基醚、聚氧化烯苯乙烯基苯基醚、多元醇醚或糖醇衍生物中的一种或两种以上混合物；所述其他助剂的实例包括芳香剂、
10 着色剂或杀菌剂中的一种或两种以上的混合物。

所述盘式杀虫香的基材由一种或多种可燃性物质以及一种或多种粘合剂组成，其中可燃性物质与粘合剂的重量比为90:10至99.9:0.1。可燃性物质的实例包括选自木粉、除虫菊抽出粉、柑橘皮粉、棕榈油粉、椰子壳粉或胡桃壳粉的植物干粉，或选自木炭粉、活性炭粉或煤粉的碳粉，或它们的混
15 合物；粘合剂的实例包括选自木薯淀粉、玉米淀粉或小麦淀粉的淀粉、酪蛋白、甲基纤维素、羧甲基纤维素或聚乙烯醇及其混合物的聚合物。

所述盘式杀虫香基材通常是通过混合可燃性物质与粘合剂，与水捏合，成型并烘干制备的。盘式蚊香基材的形状没有限制，可以是盘状或条状。本发明在一套的两线香中通常使用直径约12cm和厚度为3-5mm的常规盘卷状基
20 材。

以上得到的盘式杀虫香可以常规方法使用。即，在害虫的栖息地（例如住宅，办公室，畜棚）或其附近点燃本发明的盘式杀虫香。盘式杀虫香的燃烧能够使式（A）的酯化合物挥发，当空气中的有效成分达到一定的浓度后，对蚊，蝇，德国小蠊等卫生害虫产生刺激、驱赶、麻痹、击倒及致死作用，
25 从而达到对蚊虫、蝇，德国小蠊等卫生害虫的控制。

(二) 制备电热蚊香片

所述电热蚊香片是将含有本发明化合物的溶液滴加和/或涂敷在多孔物基材上制得的，所述蚊香片中本发明化合物的含量为0.1-20mg/片。所述含有化合物（A）的溶液中还含有选自抗氧化剂、熏蒸调节剂、香料或染料的
30 添加剂。

所述电热蚊香片的多孔基材的实例包括纸浆、石棉、合成的多孔树脂、多孔无机粉末、玻璃纤维、磺物粉末或多孔瓷材料；所述多孔基材为长30-35mm，宽20-22mm，厚1.5-2mm的片状。用于本发明的多孔垫的一个例子是含50%重量的棉纤维和50%重量的纸浆纤维的片，从吸收性和保留杀虫活性
35 组分的观点看，最好是使用天然纤维材料制片。

在害虫的栖息地（例如住宅，办公室，畜棚）或其附近使用本发明的电热蚊香片时，通过电加热板控制一定的温度，片中浸渍的药物就开始徐徐的挥散。当空间的有效成分达到一定的浓度后，就能对蚊，蝇，德国小蠊等卫生害虫产生刺激、驱赶、麻痹、击倒及致死作用，从而达到对蚊虫、蝇，德国小蠊等卫生害虫的控制。

（三）制备电热液体蚊香

所述电热液体蚊香是将本发明化合物溶解于脂肪烃中，然后可选的加入0.1-0.5%重量份的抗氧化剂，0.1-1%重量份香料，配制成含有0.1-2%重量份本发明的化合物的溶液而得到的；所述脂肪烃优选C14组分的脂肪烃。

电热液体蚊香液通过芯棒的毛细作用，将蚊香液从芯棒的底部带到新版的上部，在环形加热器的电加热作用下，使空间的有效成分达到一定的浓度后，就能对蚊，蝇，德国小蠊等卫生害虫产生刺激、驱赶、麻痹、击倒及致死作用，从而达到对蚊虫、蝇，德国小蠊等卫生害虫的控制。

（四）制备杀虫气雾剂

所述杀虫气雾剂是将本发明的化合物、煤油以及根据情况选择的增效剂、芳香剂、杀菌剂在室温或加热条件下混合起来的组合物加入一个装有一个阀的罐中，并通过该阀在压力下向罐中加入推进剂制得，最终组合物中本发明化合物的含量为0.001-0.5w/w%；所述推进剂占组合物总重量的20-60%；优选液化石油气、丙丁烷、二甲醚或压缩空气，进一步优选丙丁烷。

在害虫的栖息地使用本发明的杀虫气雾剂时，控制阀门打开，在推进剂的压力作用下，产生高速气流，将罐内含有有效成分的药液分散雾化和推进剂的气化，形成的含有效杀虫成分的微小液珠悬浮在空气中，与蚊，蝇，德国小蠊等卫生害虫接触，达到快速杀灭害虫的目的。

（五）制备风扇式蚊香

参照日本专利JP2004222725A中所述的方法制备风扇式蚊香。将一定量的本发明化合物溶解于丙酮中，然后可选的加入0.1-2%重量份的抗氧化剂，0.1-1%重量份香料。用该丙酮溶液充分浸渍平均外径约6mm的发泡纤维粒，得到含化合物（A）0.01-0.5w/w%的发泡纤维粒。将一定量的这种含药发泡纤维粒装入风扇式蚊香的药盘内，使用时接通电源，化合物（A）就会在风扇所吹出风的带动下慢慢挥发出来在空间中积累到一定的浓度后，就能对蚊，蝇，德国小蠊等卫生害虫产生刺激、驱赶、麻痹、击倒及致死作用，从而达到对蚊虫、蝇，德国小蠊等卫生害虫的控制。

基于上述研究成果，本发明提出了本发明的化合物在杀灭蚊，蝇，德国小蠊等卫生害虫方面的应用，并提出了具体的应用方式。经过实验，证明了

本发明所述化合物以及以其为原药制备的各种杀虫剂对家蝇、淡色库蚊、德国小蠊等有显著的防治效果。和现有的卫生杀虫剂进行药效测试，结果显示，化合物(1)的药效在四氟甲醚菊酯的 1.5 倍，而化合物(1)所对应的 1R-反式的异构体化合物(5)药效更是优异，达到四氟甲醚菊酯的 2 倍以上。化合物(1)所对应的 1R-顺式的异构体化合物(6)药效也略优于化合物(1)。

具体实施方式

下面用实施例的形式详细解释本发明的技术方案和效果，但本发明并不限于以下实施例。

10 制备实施例1： 2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-2,2-二甲基-3-(3,3,3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酯化合物(1)的合成

在一只2000ml的四口瓶中，投入2,3,5,6-四氟对甲氧甲基苯甲醇112.0g (0.5mol)，吡啶50.0g，溶于800ml甲苯，投毕搅拌，0-5℃下滴加2,2-二甲基-3-(3,3,3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酐135.9g (0.6mol)，滴毕升至20℃反应4小时。用400ml 5%盐酸洗涤一次，再用400ml 5%NaHCO₃洗涤一次，分出油层在10mmHg负压下加热至100℃脱净溶剂甲苯，得到化合物2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-2,2-二甲基-3-(3,3,3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酯，重量205.7g，含量为97.5%，收率96.9%。该化合物的分子式：C₁₈H₁₇F₇O₃分子量：414，核磁共振谱(¹H(ppm)CDCl₃)1.11(m,6H)；1.06-1.51(m,2H)；3.24(s,3H)；4.63(s,2H)；5.34(m,2H)；5.93(d,1H)；5.70(s,1H)。

制备实施例2： 2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-2,2-二甲基-3-(2,2,2-三氟-1-三氟甲基乙氧基甲酰)乙烯基环丙烷羧酸酯化合物(2)的合成

在一只2000ml的四口瓶中，投入2,3,5,6-四氟对甲氧甲基苯甲醇112.0g (0.5mol)，吡啶50.0g，溶于800ml甲苯，投毕搅拌，0-5℃下滴加2,2-二甲基-3-(2,2,2-三氟-1-三氟甲基乙氧基甲酰)乙烯基环丙烷羧酸酐211.5g (0.6mol)，滴毕升至20℃反应4小时。用400ml 5%盐酸洗涤一次，再用400ml 5%NaHCO₃洗涤一次，分出油层在10mmHg负压下加热至100℃脱净溶剂甲苯，得到化合物2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-2,2-二甲基-3-(2,2,2-三氟-1-三氟甲基乙氧基甲酰)乙烯基环丙烷羧酸酯，重量280.2g，含量为97.2%，收率96.7%。该化合物的分子式：C₂₁H₁₈F₁₀O₅分子量：540，核磁共振谱(¹H(ppm)CDCl₃)1.11(m,6H)；1.06-1.51(m,2H)；3.24(s,3H)；4.63(s,2H)；5.34(m,2H)；6.44(d,1H)；6.14(s,1H)；3.98(s,1H)。

制备实施例3： 2, 3, 5, 6-四氟苄基-2, 2-二甲基-3-(3, 3, 3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酯化合物 (3) 的合成

在一只2000ml的四口瓶中，投入2, 3, 5, 6-四氟苯甲醇90.0g (0.5mol)，吡啶50.0g，溶于800ml甲苯，投毕搅拌，0-5℃下滴加2, 2-二甲基-3-(3, 3, 3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酰氯135.9g (0.6mol)，滴毕升至20℃反应4小时。用400ml 5%盐酸洗涤一次，再用400ml 5%NaHCO₃洗涤一次，分出油层在10mmHg负压下加热至100℃脱净溶剂甲苯，得到化合物2, 3, 5, 6-四氟苄基-2, 2-二甲基-3-(3, 3, 3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酯，重量182.7g，含量为98.2%，收率97.5%。该化合物的分子式：C₁₆H₁₃F₇O₂分子量：370，核磁共振谱 (¹H(ppm)CDCl₃) 1.11(m, 6H)；1.06-1.51(m, 2H)；6.57(s, 1H)；5.34(m, 2H)；5.93(d, 1H)；5.70(s, 1H)。

制备实施例4： 2, 3, 5, 6-四氟苄基-2, 2-二甲基-3-(2, 2, 2-三氟-1-三氟甲基乙氧基甲酰)乙烯基环丙烷羧酸酯化合物 (4) 的合成

在一只2000ml的四口瓶中，投入2, 3, 5, 6-四氟苯甲醇90.0g (0.5mol)，吡啶50.0g，溶于800ml甲苯，投毕搅拌，0-5℃下滴加2, 2-二甲基-3-(2, 2, 2-三氟-1-三氟甲基乙氧基甲酰)乙烯基环丙烷羧酸酰氯211.5g (0.6mol)，滴毕升至20℃反应4小时。用400ml 5%盐酸洗涤一次，再用400ml 5%NaHCO₃洗涤一次，分出油层在10mmHg负压下加热至100℃脱净溶剂甲苯，得到化合物2, 3, 5, 6-四氟苄基-2, 2-二甲基-3-(2, 2, 2-三氟-1-三氟甲基乙氧基甲酰)乙烯基环丙烷羧酸酯，重量244.7g，含量为97.7%，收率96.4%。该化合物的分子式：C₁₉H₁₄F₁₀O₄分子量：496，核磁共振谱 (¹H(ppm)CDCl₃) 1.11(m, 6H)；1.06-1.51(m, 2H)；3.24(s, 3H)；6.57(s, 1H)；6.44(d, 1H)；6.14(s, 1H)；3.98(s, 1H)。

制备实施例5： 2, 3, 5, 6-四氟-4-甲氧甲基苄基-(1R, 3S)-2, 2-二甲基-3-(3, 3, 3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酯化合物 (5) 的合成

在一只2000ml的四口瓶中，投入2, 3, 5, 6-四氟对甲氧甲基苯甲醇112.0g (0.5mol)，吡啶50.0g，溶于800ml甲苯，投毕搅拌，0-5℃下滴加(1R, 3S)-2, 2-二甲基-3-(3, 3, 3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酰氯135.8g (0.6mol)，滴毕升至20℃反应4小时。用400ml 5%盐酸洗涤一次，再用400ml 5%NaHCO₃洗涤一次，分出油层在10mmHg负压下加热至100℃脱净溶剂甲苯，得到化合物2, 3, 5, 6-四氟-4-甲氧甲基苄基-(1R, 3S)-2, 2-二甲基-3-(3, 3, 3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酯，重量202.7g，含量为98.1%，收率96.5%。该化合物

的分子式： $C_{18}H_{17}F_7O_3$ 分子量：414，核磁共振谱 (1H (ppm) $CDCl_3$) 1.11 (m, 6H)；1.06-1.51 (m, 2H)；3.24 (s, 3H)；4.63 (s, 2H)；5.34 (m, 2H)；5.93 (d, 1H)；5.70 (s, 1H)，ee值90%。

5 **制备实施例6： 2, 3, 5, 6-四氟-4-甲氧甲基苄基-（1R, 3R）-2, 2-二甲基-3-(3, 3, 3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酯化合物（6）的合成**

在一只 2000ml 的四口瓶中，投入 2, 3, 5, 6-四氟对甲氧甲基苯甲醇 112.0g (0.5mol)，吡啶 50.0g，溶于 800ml 甲苯，投毕搅拌，0-5℃下滴加 (1R, 3R)-2, 2-二甲基-3-(3, 3, 3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酰氯 135.8g (0.6mol)，滴毕升至 20℃反应 4 小时。用 400ml 5%盐酸洗涤一次，再用 400ml 5%NaHCO₃洗涤一次，分出油层在 10mmHg 负压下加热至 100℃脱净溶剂甲苯，得到化合物 2, 3, 5, 6-四氟-4-甲氧甲基苄基-（1R, 3R）-2, 2-二甲基-3-(3, 3, 3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酯，重量 201.4g，含量为 97.5%，收率 95.3%。该化合物的分子式： $C_{18}H_{17}F_7O_3$ 分子量：414，核磁共振谱 (1H (ppm) $CDCl_3$) 1.11 (m, 6H)；1.06-1.51 (m, 2H)；3.24 (s, 3H)；4.63 (s, 2H)；5.34 (m, 2H)；5.93 (d, 1H)；5.70 (s, 1H)，ee 值 90%。

应用实施例1

向99.96重量份的玉米淀粉、碳粉和木粉（1:5:4）的混合物中加入120重量份的水并捏合成形，然后烘干形成盘状杀虫香基材（直径12.0cm，厚4mm，一对重40g）。

另一方面，制备化合物（1）在煤油中的0.8w/v%溶液。

在该套盘香基材上用微型注射器均匀滴加5ml上述溶液，然后在室温下放置3小时以得到一套具有0.04w/w%化合物（1）的盘式杀虫香 I。

应用实施例2

向99.96重量份的玉米淀粉、碳粉和木粉（1:5:4）的混合物中加入120重量份的水并捏合成形，然后烘干形成盘状杀虫香基材（直径12.0cm，厚4mm，一对重40g）。

另一方面，制备化合物（2）在煤油中的0.8w/v%溶液。

在该套盘香基材上用微型注射器均匀滴加5ml上述溶液，然后在室温下放置3小时以得到一套具有0.04w/w%化合物（2）的盘式杀虫香 II。

应用实施例3

向99.96重量份的玉米淀粉、碳粉和木粉(1:5:4)的混合物中加入120重量份的水并捏合成形,然后烘干形成盘状杀虫香基材(直径12.0cm,厚4mm,一对重40g)。

5 另一方面,制备化合物(3)在煤油中的0.8w/v%溶液。

在该套盘香基材上用微型注射器均匀滴加5ml上述溶液,然后在室温下放置3小时以得到一套具有0.04w/w%化合物(3)的盘式杀虫香III。

应用实施例4

10 向99.96重量份的玉米淀粉、碳粉和木粉(1:5:4)的混合物中加入120重量份的水并捏合成形,然后烘干形成盘状杀虫香基材(直径12.0cm,厚4mm,一对重40g)。

另一方面,制备化合物(4)在煤油中的0.8w/v%溶液。

15 在该套盘香基材上用微型注射器均匀滴加5ml上述溶液,然后在室温下放置3小时以得到一套具有0.04w/w%化合物(4)的盘式杀虫香IV。

应用实施例5

20 向99.96重量份的玉米淀粉、碳粉和木粉(1:5:4)的混合物中加入120重量份的水并捏合成形,然后烘干形成盘状杀虫香基材(直径12.0cm,厚4mm,一对重40g)。

另一方面,制备化合物(5)在煤油中的0.8w/v%溶液。

在该套盘香基材上用微型注射器均匀滴加5ml上述溶液,然后在室温下放置3小时以得到一套具有0.04w/w%化合物(5)的盘式杀虫香V。

应用实施例6

25 向99.96重量份的玉米淀粉、碳粉和木粉(1:5:4)的混合物中加入120重量份的水并捏合成形,然后烘干形成盘状杀虫香基材(直径12.0cm,厚4mm,一对重40g)。

另一方面,制备化合物(6)在煤油中的0.8w/v%溶液。

30 在该套盘香基材上用微型注射器均匀滴加5ml上述溶液,然后在室温下放置3小时以得到一套具有0.04w/w%化合物(6)的盘式杀虫香VI。

参考实施例1

向99.96重量份的玉米淀粉、碳粉和木粉（1:5:4）的混合物中加入120重量份的水并捏合成形，然后烘干形成盘状杀虫香基材（直径12.0cm，厚4mm，一对重40g）。

5 另一方面，制备四氟甲醚菊酯在煤油中的0.8w/v%溶液。

在该套盘香基材上用微型注射器均匀滴加5ml上述溶液，然后在室温下放置3小时以得到一套具有0.04w/w%四氟甲醚菊酯的盘式杀虫香Ⅶ。

生测实施例1

10 将应用实施例1-6，参考实施例1的盘式杀虫香按照GB13917.4-92 进行灭蚊药效测定对比，试虫为淡色库蚊，羽化后2-3天未吸血雌蚊；具体过程为用吸蚊管吸取20头试蚊，放入密闭圆桶测试装置，任取被测试蚊香一段，放至香架上，点燃计时，1min后移走蚊香，每隔一段时间记录被击倒的试蚊数，20min后将全部供试蚊转移至清洁的养虫笼中，24h后检查死试蚊数。

15 实验结果见表1：

表1 本发明化合物与对比化合物灭蚊效果的比较

蚊香	有效成分	浓度w/w%	KT50 (min)	24h死亡率 (%)
蚊香I	化合物（1）	0.04	6.21	100
蚊香II	化合物（2）	0.04	12.30	80
蚊香III	化合物（3）	0.04	11.16	85
蚊香IV	化合物（4）	0.04	15.33	75
蚊香V	化合物（5）	0.04	4.22	100
蚊香VI	化合物（6）	0.04	5.83	100
蚊香VII	四氟甲醚菊酯	0.04	8.47	95

结果显示，化合物（1）的相对效力在四氟甲醚菊酯的1.5倍，而1R-反式的异构体化合物（5）的相对效力更在四氟甲醚菊酯的2倍以上。

20

应用实施例7

用含1mg化合物（1），15mg BHT（2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚）和0.5mg染料的制剂浸渍长35mm，宽22mm，厚2mm的多孔垫（棉纤维：50%重量百分比，纸浆纤维：50%重量百分比），室温下放置3天，制得电热蚊香片。

25

应用实施例8

用含1mg化合物(5), 15mg BHT(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)和0.5mg染料的制剂浸渍长35mm, 宽22mm, 厚2mm的多孔垫(棉纤维: 50%重量百分比, 纸浆纤维: 50%重量百分比), 室温下放置3天, 制得电热蚊香片。

5

参考实施例2

用含1mg四氟甲醚菊酯, 15mg BHT(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)和0.5mg染料的制剂浸渍长35mm, 宽22mm, 厚2mm的多孔垫(棉纤维: 50%重量百分比, 纸浆纤维: 50%重量百分比), 室温下放置3天, 制得电热蚊香片。

10

应用实施例9

在加热下将0.2份化合物(1)和0.3份BHT, 0.3份的香料, 99.2份的正十四烷混合合在一起制备成电热蚊香液。然后灌装成电热液体蚊香, 其中含化合物(1) 0.2 w/w %。

15

应用实施例10

在加热下将0.3重量份化合物(1)和59.7重量份的煤油混合在一起制备一种杀虫制剂。将得到的制剂放入气雾罐中, 罐上装有一个阀, 并且在加压下通过该阀注入40.0重量份丙丁烷, 以得到一种杀虫气雾剂, 其中含化合物(1) 0.3 w/w %。

20

应用实施例11

将200mg化合物(1), 10mg BHT(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)溶解在2g丙酮中, 将3g平均外径约6mm的发泡纤维粒在该丙酮溶液中浸渍, 得到含药的发泡纤维粒。然后将其放在外径3cm, 高1cm的圆盘状药盘的收纳部中。圆盘状药盘的内部容积为40cm³, 空隙率(未填充药剂含浸体部分占内部容积的比率)50%。

25

生测实施例2

将本发明应用实施例7、8, 及参考实施例2按照GB13917.5-92进行对蚊的药效测定对比, 采用密闭圆桶装置。具体过程如下。将电热蚊香片样品通电预热1h, 2h, 4h, 6h, 8h, 用吸蚊管吸取20头雌性致乏库蚊, 放入密闭圆桶测试装置, 准确熏杀1min, 同时记时, 熏后切断电源, 并移去电热蚊香片装置, 每隔一定时间记录被击倒的试蚊数。结果见表2:

30

表2 本发明化合物制备的电蚊香片与四氟甲醚菊酯电蚊香片效果的比较

受试蚊香片	KT50（分钟）				
	1h	2h	4h	6h	8h
应用实施例7	5.98	5.43	6.14	6.43	7.90
应用实施例8	4.63	4.35	4.66	5.32	6.05
参考实施例2	9.56	8.85	8.82	9.36	10.60

结果显示：以本发明化合物（1）为原药制备的电蚊香片相对效力在四氟甲醚菊酯的1.5倍，而1R-反式异构体的化合物（5）的相对效力更在四氟甲醚菊酯的2倍以上。

生测实施例3

将本发明应用实施例9按照 GB13917.6-92 进行药效测定对比，采用密闭圆桶装置。具体过程如下：将电热液体蚊香样品通电2h，36h，84h，168h，336h，用吸蚊管吸取20头雌性致乏库蚊，放入密闭圆桶测试装置，准确熏杀1min，同时记时，熏后切断电源，并移去电热液体蚊香装置，每隔一定时间记录被击倒的试蚊数。结果见表3：

表3 本发明化合物制备的液体蚊香杀虫效果统计

受试液体蚊香	浓度	KT50（分钟）				
		2h	36h	84h	168h	336h
应用实施例9	0.2%	4.32	4.90	5.77	4.65	6.83

结果显示：本发明化合物（1）制备的电热液体蚊香对蚊虫有很好的防治效果

生测实施例4

将本发明应用实施例10按照 GB13917.2-92 进行对蚊，蝇，德国小蠊的药效测试，采用密闭圆桶装置。具体过程如下：将供试昆虫放入缸内，待试虫恢复正常活动后，从本发明的杀虫气雾剂罐中定量喷射1g药剂，1min后抽出挡板使试虫和药剂接触，立即计时，并开始记录，每隔一定时间记录被击倒的试虫数，20min后将全部供试虫转移至清洁的养虫笼中，24h后检查死试虫数。其中德国小蠊检验72h死亡率。结果见表4：

表4 本发明化合物制备的杀虫气雾剂对蚊，蝇，德国小蠊的灭杀效果

害虫	KT50（蚊/蝇/蟑螂）	24小时死亡率
蚊	5.75分钟	100%
蝇	7.32分钟	100%
德国小蠊	6.24分钟	100%（72h）

结果显示：本发明化合物（1）制备的气雾剂对蚊，蝇，德国小蠊有很好的灭杀效果。

5

生测实施例5

将本发明应用实施例11参照 GB13917.6-92 进行药效测定对比，采用密闭圆桶装置。具体过程如下：将风扇式蚊香通电2h，36h，84h，168h，336h，用吸蚊管吸取20头雌性致乏库蚊，放入密闭圆桶测试装置，准确熏杀1min，同时记时，熏后切断电源，并移去电热液体蚊香装置，每隔一定时间记录被击倒的试蚊数。结果见表5：

10

表5 本发明化合物制备的液体蚊香杀虫效果统计

受试液体蚊香	浓度	KT50（分钟）				
		2h	36h	84h	168h	336h
应用实施例11	0.06%	6.15	5.92	7.33	9.45	11.27

结果显示：本发明化合物（1）制备的电热液体蚊香对蚊虫有很好的防治效果

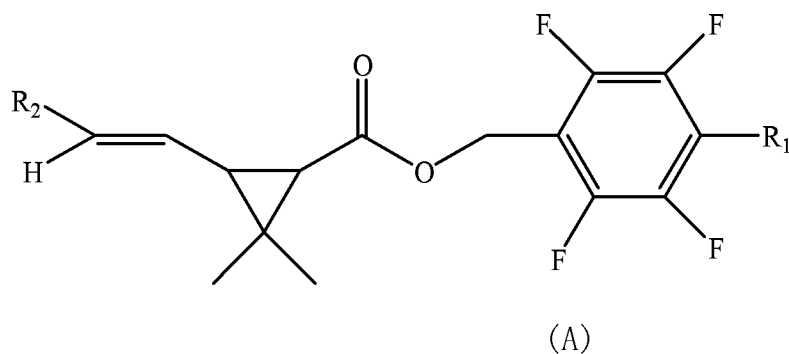
15

在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考，就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解，在阅读了本发明的上述讲授内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

20

权 利 要 求

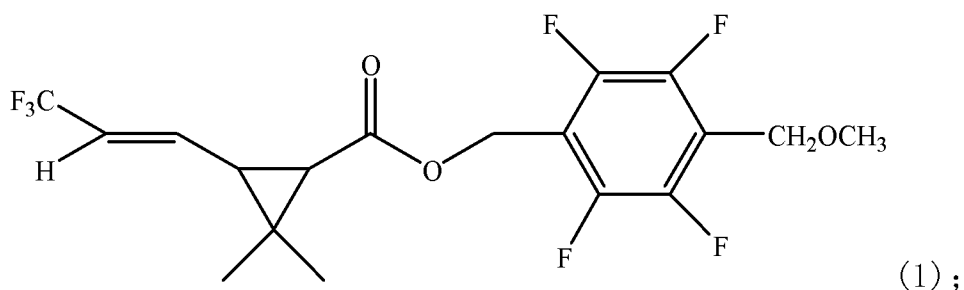
1. 一种以通式(A)给出的拟除虫菊酯化合物或其立体化学异构体, 或这些立体异构体的混合物:



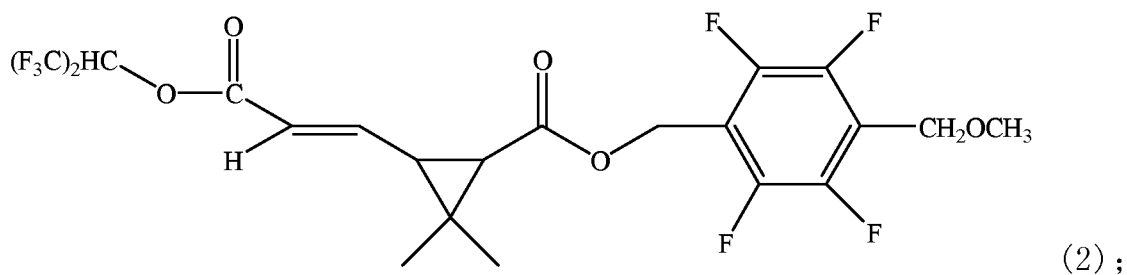
其中R₁为甲氧基甲基(-CH₂OCH₃)或者H原子, R₂为-CF₃或 。

2. 根据权利要求1所述的拟除虫菊酯化合物, 其特征在于:

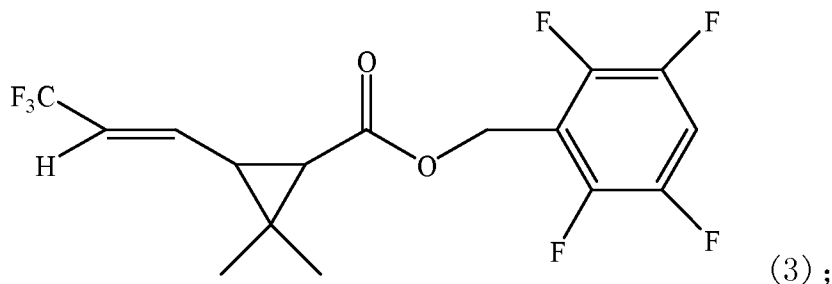
当R₁为甲氧基甲基, R₂为-CF₃时为化合物(1) 2, 3, 5, 6-四氟-4-甲氧基
10 甲基苄基-2, 2-二甲基-3-(3, 3, 3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酯



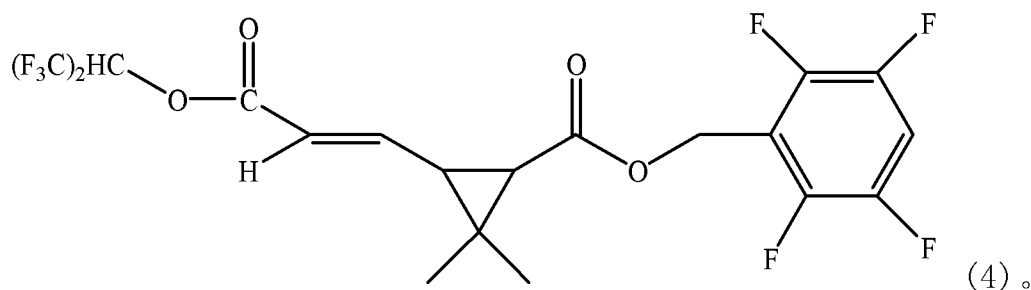
当R₁为甲氧基甲基, R₂为-COOCH(CF₃)₂时为化合物(2) 2, 3, 5, 6-四氟-4-甲氧基甲基苄基-2, 2-二甲基-3-(2, 2, 2-三氟-1-三氟甲基乙氧基甲酰)乙烯基环丙烷羧酸酯



当R1为H，R2为 $-\text{CF}_3$ 时为化合物（3）2,3,5,6-四氟苄基-2,2-二甲基-3-(3,3,3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酯



当R1为H，R2为 $-\text{COOCH}(\text{CF}_3)_2$ 时为化合物（4）2,3,5,6-四氟苄基-2,2-二甲基-3-(2,2,2-三氟-1-三氟甲基乙氧基甲酰)乙烯基环丙烷羧酸酯



3. 根据权利要求1所述的拟除虫菊酯化合物，当R1为甲氧基甲基，R2为 $-\text{CF}_3$ ，菊酸部分为1R-反式异构体时为：2,3,5,6-四氟-4-甲氧基甲基苄基-(1R,3S)-2,2-二甲基-3-(3,3,3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酯

10 4. 根据权利要求1所述的拟除虫菊酯化合物，当R1为甲氧基甲基，R2为 $-\text{CF}_3$ ，菊酸部分为1R-顺式异构体时为：2,3,5,6-四氟-4-甲氧基甲基苄基-(1R,3R)-2,2-二甲基-3-(3,3,3-三氟-丙烯基)环丙烷羧酸酯。

5. 权利要求1所述的拟除虫菊酯化合物在防治卫生害虫方面的应用。

15 6. 根据权利要求5所述的拟除虫菊酯化合物的应用，其特征在于：所述卫生害虫为蚊、蝇或德国小蠊。

7. 根据权利要求5所述的拟除虫菊酯化合物的应用，其特征在于：以所述结构满足(A)的化合物作为原药，制备成各种形式的杀虫剂，用于除杀蚊、蝇或德国小蠊。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/070767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC C07C69/-,A01N53/-,A01P7/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI,CPRS,WPI,PAJ,EPODOC,STN,CA, pyrethroid? ,cyclopropanecarboxylat?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1648119 A (JIANGSU YANGNONG CHEMICAL CO., LTD) , 03 Aug.2005 (03.08.2005) ,the whole document	1-7
PX	CN101381306 A (JIANGSU YANGNONG CHEMICAL CO., LTD et al.) , 11 Mar.2009 (11.03.2009) ,claims	1,2,5-7
PX	CN101367730 A (GUIYANG BOSITE CHEM ENG LTD) ,18 Feb.2009 (18.02.2009) ,claim 1, lines 4-5 and 18-20 of page 3 of specification	1,2,5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&”document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

16 Jun. 2009(16.06.2009)

Date of mailing of the international search report

23 Jul. 2009 (23.07.2009)

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Luoling

Telephone No. (86-10)62084127

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/070767

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN101367722 A (GUIYANG BOSITE CHEM ENG LTD) ,18 Feb.2009 (18.02.2009) , claim 7, lines 11-13 of page 1 and lines 1-10 of page 4 of specification	1,2,5-7

International application No.
PCT/CN2009/070767

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2007)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/070767

Continuation of : CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C69/747(2006.01)i

A01N53/10(2006.01) i

A01P7/00(2006.01)i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2009/070767

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC C07C69/-, A01N53/-, A01P7/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNKI,CPRS,WPI,PAJ,EPODOC,STN,CA, 拟除虫菊酯, 环丙烷羧酸酯, pyrethroid?, cyclopropanecarboxylat?

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN1648119 A (江苏扬农化工股份有限公司), 03.8 月 2005 (03.08.2005), 全文	1—7
PX	CN101381306 A (江苏扬农化工股份有限公司等), 11.3 月 2009 (11.03.2009), 权利要求	1, 2, 5—7
PX	CN101367730 A (贵阳柏丝特化工有限公司), 18.2 月 2009 (18.02.2009), 权利要求 1, 说明书第 3 页第 4—5、18—20 行	1, 2, 5—7
PX	CN101367722 A (贵阳柏丝特化工有限公司), 18.2 月 2009 (18.02.2009), 权利要求 7, 说明书第 1 页第 11—13 行, 第 4 页第 1—10 行	1, 2, 5—7



其余文件在 C 栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

16.6 月 2009(16.06.2009)

国际检索报告邮寄日期

23.7 月 2009 (23.07.2009)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

罗玲

电话号码: (86-10) **62084127**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2009/070767

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1648119 A	03.08.2005	无	
CN101381306 A	11.03.2009	无	
CN101367730 A	18.02.2009	无	
CN101367722 A	18.02.2009	无	

续：主题的分类

C07C69/747(2006.01)i

A01N53/10(2006.01) i

A01P7/00(2006.01)i