

新型杀螨剂Cyenopyrafen

赵平, 严秋旭, 李新

(沈阳化工研究院有限公司, 沈阳 110021)

摘要 腈吡唑啉(cyenopyrafen)是由日产化学公司研制的新型吡唑啉类杀螨剂, 可有效控制水果、柑橘、茶叶、蔬菜上的各种害螨。简要介绍其化学名称、理化性质、毒性、作用机理、创制经纬、专利情况、合成方法、生物活性及应用等。

关键词 腈吡唑啉; 杀螨剂; 作用机理; 合成方法

中图分类号: TQ460 文献标志码: A 文章编号: 1006-0413(2012)10-0750-02

A Novel Acaricide Cyenopyrafen

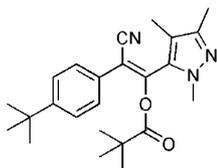
ZHAO Ping, YAN Qiu-xu, LI Xin

(Shenyang Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shenyang 110021, China)

Abstract: Cyenopyrafen, a new class of pyrazole acaricide, which was developed by Nissan Chemical Company, can effectively control a variety of pest mites on fruit, citrus, tea and vegetables. Introduced its chemical name, physical and chemical properties, toxicity, mode of action, discovery, patents, synthesis method, bioactivity and applications.

Key words: cyenopyrafen; acaricide; mode of action; synthesis method

腈吡唑啉[试验代号: NC-512, 英文通用名称: cyenopyrafen, 商品名称Starmite(Nissan)]是2009年由日产化学公司研制的新型吡唑啉类杀螨剂, 在日本和韩国获得登记, 与现有杀虫剂无交互抗性, 以商品名Starmite和Valuestar(与哒螨灵的混剂)销售, 2010年销售额约1 000万美元。



1 化学名称

化学名称为(*E*)-2-(4-叔丁基苯基)-2-氰基-1-(1,3,4-三甲基吡唑-5-基)烯基-2,2-二甲基丙酸酯; 英文化学名称为(*E*)-2-(4-tert-butylphenyl)-2-cyano-1-(1,3,4-trimethylpyrazol-5-yl)vinyl 2,2-dimethylpropanoate。美国化学文摘系统名称为(1*E*)-2-cyano-2-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-1-(1,3,4-trimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl)ethenyl-2,2-dimethylpropanoate。CA主题索引名称为propanoic acid—dimethyl-(1*E*)-2-cyano-2-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-1-(1,3,4-trimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl)ethylester。CAS登录号为[560121-52-0]。

2 理化性质

纯度>96%, 白色固体, 熔点106.7~108.2。蒸气压 5.2×10^{-4} mPa(25)。Henry常数 3.8×10^{-5} Pa·m³·mol⁻¹(计算)。K_{ow} logP=5.6。相对密度1.11(20)。水中溶解度0.30 mg/L

(20)。稳定性: 54。下14 d内稳定。水溶液DT₅₀ 0.9 d (pH=9.25)。

3 毒性

毒性 大鼠急性经口LD₅₀>5 000 mg/kg。大鼠急性经皮LD₅₀>5 000 mg/kg。大鼠吸入LC₅₀(4 h)>5.01 mg/L。大鼠NOEL为5.1 mg/(kg·d)。大鼠ADI/RfD为0.05 mg/kg。

生态效应 山齿鹑急性经口LD₅₀>2 000 mg/kg。虹鳟鱼LC₅₀(96 h) 18.3 μg/L。水蚤LC₅₀(48 h) 2.94 μg/L(极限溶解度)。绿藻E₅₀C₅₀(72 h)>0.03 mg/L。蜜蜂LD₅₀(48 h)>100 μg a.i./只(经口和接触)。蚯蚓LD₅₀(14 d)>1 000 mg/kg土壤。在15 g/100L下对捕食螨、绿色草蜻蛉、花臭虫、蜜蜂以及大黄蜂无活性。

环境行为 动物: 在动物体内主要通过粪便迅速降解(大约120 h内降解95%~99%), 没有生物富集作用。植物: 在植物体内缓慢降解。土壤/环境: 在土壤和水中迅速降解, 田地土壤中的DT₅₀值2~5 d, DT₉₀值5~15 d。K_{oc}较高, 在4 730~16 900范围内^[1]。

4 作用机理

触杀型杀螨剂, 通过代谢成羟基形式活化, 产生活性。这种羟基形式在呼吸电子传递链上通过扰乱复合物II(琥珀酸脱氢酶)达到抑制线粒体的效能。在叔丁酯水解后对线粒体蛋白复合体II表现出优秀的抑制作用, 阻碍电子传递, 破坏氧化磷酸化过程。预计与现有杀虫杀螨剂无交互抗性^[2]。

5 创制经纬

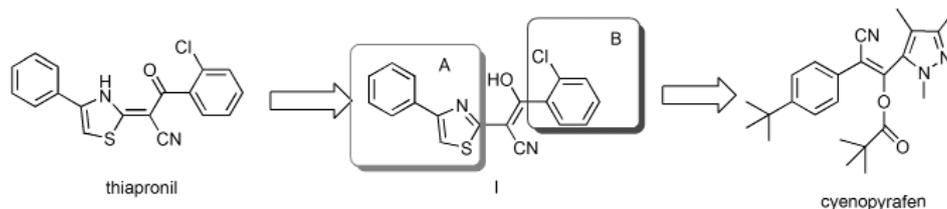
日本日产化学公司在德国Schering A G公司早期开发

收稿日期 2012-08-28

作者简介 赵平(1979—), 女, 工程师, 硕士研究生, 主要从事农药信息收集及《农药》杂志编辑工作。E-mail: zhaoping1@sinochem.com。

的蛾蝇脒(thiapronil)结构基础上,保持丙烯脒结构(通式I)的同时,对其A、B结构部分做了较大的修饰,发现亦具有

很好的杀螨活性。经过对羟基部分及A、B部分的优化最终成功开发了具有很好杀螨活性的cyenopyrafen。



6 专利

专利名称: Preparation of ethylene derivatives pesticides; 专利号: US6063734; 专利公开日: 2000-05-16; 专利申请日: 1998-10-23, 优先权日: 1996-04-25。

专利拥有者: Nissan Chemical Industries。

目前公开或授权的专利: CN1763003、EP1360901、JP2003342262、JP4054992、JP2008001715、US6462049、US38188、US20030216394、US7037880、US20070049495、US7566683、WO9740009、ZA9703563等。

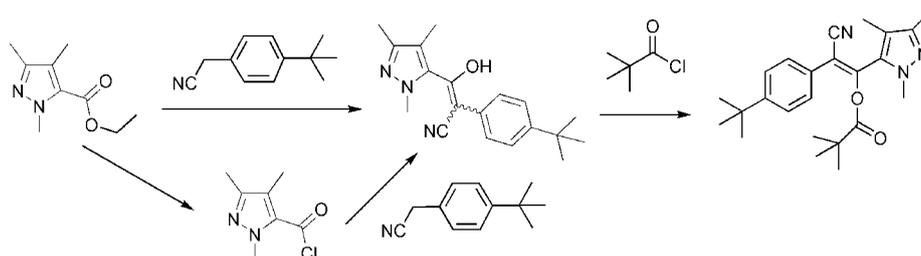
制备专利: CN1768042、CN1763003、EP1983830、

JP2009524620、JP2003201280、US20090221423、US20060178523、US6063734、WO2007085565、WO2004087674、WO9740009等。

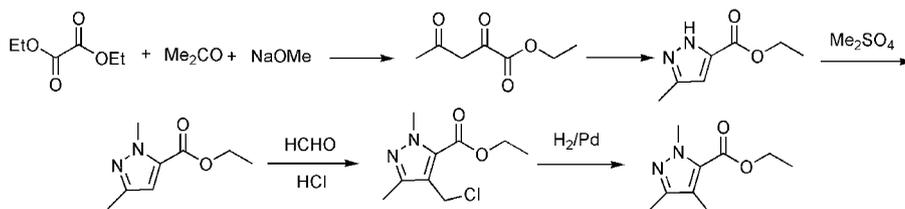
制剂或剂型专利: JP2009209124、JP2008150302、JP2004155693、JP2003201280、WO2009146793、WO2009135613、WO2009118297、WO2009043442、WO2008009379等。

7 合成方法

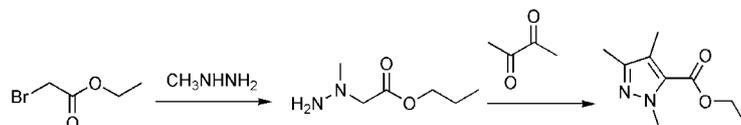
参考文献合成方法如下^[3-5]。



其中关键中间体合成如下:



或



8 应用

Cyenopyrafen可有效控制水果、柑橘、茶叶、蔬菜上的各种害螨,叶面喷施。室内对朱砂叶螨毒力测定结果表明cyenopyrafen具有很高的杀螨活性,且杀螨活性高于其Z式异构体。田间验证试验结果表明cyenopyrafen在50 mg/L下对柑橘红蜘蛛具有较好的速效性和持效性^[5]。

参考文献:

- [1] Pesticide Manual: Aminocyclopyrachlor[DB]. 15th ed. 2012.
- [2] WOLFGANG K, ULRICH S. Modern Crop Protection

Compounds[M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007: 445.

- [3] 小仓友幸, 村上博, 沼田昭, 等. 乙烯衍生物和含有该衍生物的杀有害生物剂: CN, 176003[P]. 2006-04-26.
- [4] BESSARD Y, LERESCHE J. Process for Preparing 1-(6-Methylpyridin-3-yl)-2-[(4-(methylsulphonyl)phenyl)ethanone: WO, 0107410[P]. 2001-02-01.
- [5] 许曼, 于海波, 程岩, 等. Cyenopyrafen的合成与杀螨活性研究[C]. 沈阳: 中国化工学会农药专业委员会第十四届年会论文集, 2010.

责任编辑: 李新