

# 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

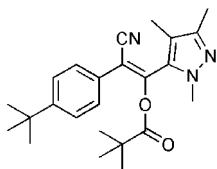
ZHAO Ping, YAN Qiu-xu, LI Xin

(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 $5.2 \times 10^{-4}$  mPa(25)。Henry常数 $3.8 \times 10^{-5}$  Pa·m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>(计算)。K<sub>ow</sub> 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DT<sub>50</sub> 0.9 d (pH=9.25)。

### 3 毒性

**毒性** 大鼠急性经口LD<sub>50</sub>>5 000 mg/kg。大鼠急性经皮LD<sub>50</sub>>5 000 mg/kg。大鼠吸入LC<sub>50</sub>(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LD<sub>50</sub>>2 000 mg/kg。虹鳟鱼LC<sub>50</sub>(96 h) 18.3 μg/L。水蚤LC<sub>50</sub>(48 h) 2.94 μg/L(极限溶解度)。绿藻E<sub>50</sub>C<sub>50</sub>(72 h)>0.03 mg/L。蜜蜂LD<sub>50</sub>(48 h)>100 μg a.i./只(经口和接触)。蚯蚓LD<sub>50</sub>(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DT<sub>50</sub>值2~5 d, DT<sub>90</sub>值5~15 d。K<sub>oc</sub>较高, 在4 730~16 900范围内<sup>[1]</sup>。

### 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<sup>[2]</sup>。

### 5 创制经纬

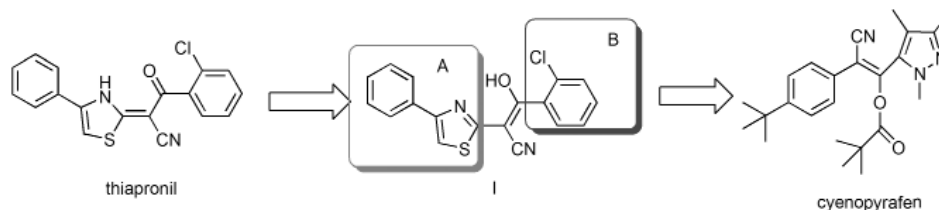
日本日产化学公司在德国Schering A G公司早期开发

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。

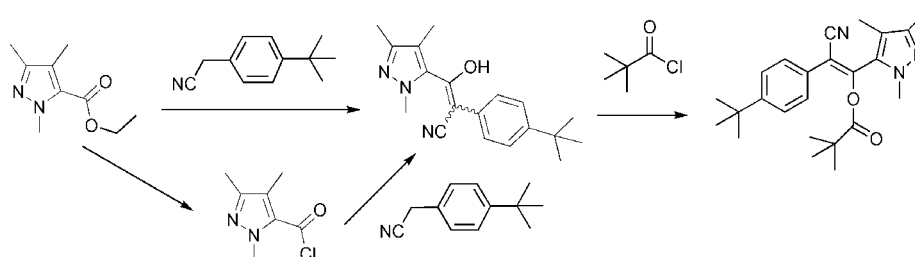
制备专利: CN1768042、CN1763003、EP1983830、

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

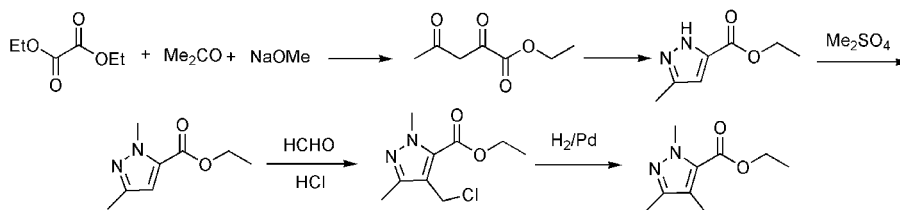
制剂或剂型专利: JP2009209124、JP2008150302、JP2004155693、JP2003201280、WO2009146793、WO2009135613、WO2009118297、WO2009043442、WO2008009379等。

## 7 合成方法

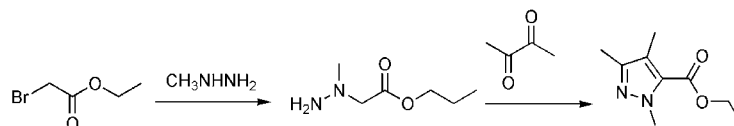
参考文献合成方法如下<sup>[3-5]</sup>。



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<sup>[5]</sup>。

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