



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103181384 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201210469397. X

(22) 申请日 2012. 11. 20

(73) 专利权人 北京农学院

地址 102206 北京市昌平区回龙观镇北农路
7号北京农学院

(72) 发明人 成军 白玉森 刘杰 王宣高
王淑英 王有年 师光禄

(51) Int. Cl.

A01N 25/04 (2006. 01)

A01N 35/02 (2006. 01)

A01P 7/02 (2006. 01)

审查员 高宁馨

权利要求书1页 说明书5页 附图11页

(54) 发明名称

一种 1, 2- 二羟基 - 二十六烷 - 4- 酮乳油及其
制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种具有触杀朱砂叶螨
(*Tetranychus cinnabarinus* B) 活性 (24 小时
LC₅₀ 为 1. 1869mg · mL⁻¹) 新化合物 (1, 2- 二羟
基 - 二十六烷 - 4- 酮) 的乳油及其制备方法, 配方
由 1, 2- 二羟基 - 二十六烷 - 4- 酮 5% - 73%、乳化
剂 8%、溶剂 2. 5% - 19%, 复配而成。该制剂可以
促进此潜在杀螨剂的进一步研发, 有利于农民降
低生产成本, 增加收益。

1. 一种具有触杀朱砂叶螨 (*Tetranychus cinnabarinus* B) 活性化合物 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮的乳油,其特征在于主成份为 75% (质量比) 的乳油配方为 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油剂 75%、阿拉伯胶 2%、烷基苯磺酸钠 3%、硬脂酸钠盐 2.3%、羧酸盐 0.7%、二甲苯 7%、环己酮 10%;主成份为 80% (质量比) 的乳油配方为 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油剂 80%、肥皂 2.5%、阿拉伯胶 1.5%、烷基苯磺酸钠 2.1%、硬脂酸钠盐 1.9%、二甲苯 7.5%、环己酮 4.5%;主成份为 85% (质量比) 的乳油配方为 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油剂 85%、阿拉伯胶 3%、烷基苯磺酸钠 3%、硬脂酸钠盐 2%、二甲苯 2.5%、环己酮 4.5%;主成份为 90% (质量比) 的乳油配方为 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油剂 90%、阿拉伯胶 2.5%、肥皂 4.5%、硬脂酸钠盐 1%、二甲苯 1%、环己酮 1%。

2. 如权利要求 1 所述的 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油的制备方法,其特征在于取原药 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮原料粉、乳化剂、溶剂,经计量槽计量后一并放入反应锅,搅拌 60 分钟至溶解均匀后,再抽入沉降缸、高位缸,并由过滤器过滤,便成为可包装的产品。

3. 如权利要求 2 所述乳化剂为肥皂、阿拉伯胶、烷基苯磺酸钠、硬脂酸钠盐、羧酸盐、硫酸盐等中的一种或几种任意地混合物

4. 如权利要求 2 所述溶剂为二甲苯、环己酮、环己烷、甲苯环己酮、甲醇、乙醇、丙酮等中的一种或几种任意比混合物。

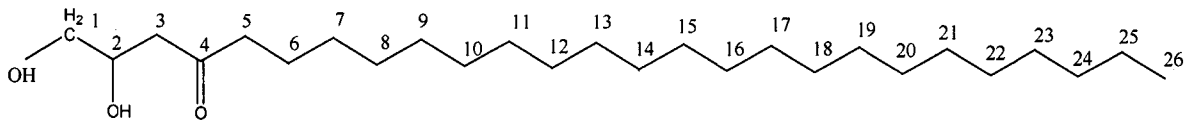
一种 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油及其制备方法

[0001] 【技术领域】本发明涉及一种的潜在的杀螨剂,具体地说是一种具有杀螨活性的脂肪酮类新化合物,即 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油及其制备方法。属于植物源农药领域。

[0002] 【背景技术】我国生产的农药大多是适合于喷雾的剂型,其中乳油是一种很重要的类型。乳油具有有效成分含量较高、贮存稳定性好等优点。而且,乳油中含有大量的有机溶剂,使药液容易从作物、虫体上渗透到其内部,具有很高的防治效果。

[0003] 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮是一种从植物瑞香狼毒 (*Stellera chamaejasme* L.) 中提取的、具有触杀朱砂叶螨 (*Tetranychus cinnabarinus* B) 活性 (24 小时 LC_{50} 为 $1.1869\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 的新化合物。朱砂叶螨是一种广泛分布于世界温带的农林害虫,它具有个体小、繁殖快、种群密度高、危害重等特点,在我国各地均有发生。可为害 32 科 150 余种植物,其中蔬菜 18 种,主要有茄、辣椒、西瓜、豆类、葱和茼蒿,由于害螨世代繁殖和世代重叠等特点,一年中用药次数明显多于其它害虫的防治,是公认的很难防治的有害生物群落。1,2-二羟基-二十六烷-4-酮的化学结构如下:

[0004]



1,2-dihydroxy - hexacosan-4-keton

[0005] 这种新化合物是从瑞香狼毒根部经浸渍等方法进行原料提取;再通过减压回收有机溶剂从而获得提取得到浸膏;反复运用离子交换色谱法、硅胶柱色谱等方法的一种或多种方式进行分离纯化。然后利用薄层色谱法进行检识,并进行合并,再利用溶剂法进行重结晶或利用其它色谱方法再次分离,最后获得目标化合物。其结构通紫外、红外、核磁和高分辨质谱鉴定,附图包括紫外光谱(图1)、红外光谱(图2)、高分辨质谱(图3)、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 图4)、 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 图5)、DEPT (CDCl_3 , 图6)、 $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ (CDCl_3 , 图7)、HMQC (CDCl_3 , 图8) 和 HMBC (CDCl_3 , 图9) 归属了所有碳、氢的化学位移值(见表1);之后为了区别和观察一些杂峰,又用 DMSO 为核磁试剂,测试了其 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 图10)、 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 图11)、DEPT (DMSO, 图12)。根据 HR-ESI-MS、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、DEPT、HSQC、HMBC、 $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ 谱图数据,最终确定了该化合物为:1,2-二羟基-二十六烷-4-酮,其核磁氢谱、碳谱数据见表1。

[0006] 表1. 化合物 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮的 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 数据

[0007]

Number	¹ H-NMR (CDCl ₃)	¹³ C-NMR (CDCl ₃)
1 (CH ₂)	3.68(2H, q, J=6Hz)	63.3
2 (CH)	3.91(1H, t, J=4.4Hz)	70.3
3 (CH ₂)	4.13(2H, q, J=4.4Hz)	65.2
4 (C=O)		174.4
5 (CH ₂)	2.33(2H, dd, J=7.6Hz)	34.2
6 (CH ₂)	1.61(2H, dd, J=7.2Hz)	24.9
7 (CH ₂)	1.23(24H, br. s)	22.7
8 (CH ₂)	1.23(24H, br. s)	31.9
9~25 (-CH ₂ -)n	1.23(24H, br. s)	29.1、29.3、29.4、29.5、29.6、 29.7
26(-CH ₃)	0.86(3H, t, J=6.4Hz)	14.1

[0008] 采用玻璃浸渍法进行了此化合物的杀螨活性试验。实验测定结果如下（见表 2）：结果显示，1,2-二羟基-二十六烷-4-酮显示具有一定的触杀朱砂叶螨的活性。

[0009] 表 2. 不同时间下 1,2-二羟基-4-羰基-二十六酮对朱砂叶螨触杀效应

[0010]

触杀时间 (h)	回归方程 Regressive equation	相关系数(r) correlation coefficient	LC ₅₀ (mg·mL ⁻¹)	LC ₅₀ 95%置信限 LC ₅₀ 95% confidence limit (mg·mL ⁻¹)
12	y = 1.4238x - 4.8544	0.9847	1.2655	0.8665 ~ 1.8484
24	y = 1.4140x - 4.8948	0.9789	1.1869	0.8209 ~ 1.7161

[0011] 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮水悬浮剂是一种新型杀螨剂，主要用于植物害螨。符合农药研究开发的新趋势。具有很高的开发价值和发展前景。

[0012] 【发明内容】本发明的目的在于避免上述的弊端，提供一种高效、速效的水乳油制剂，即 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油，其特征是采用原药 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮 5% -73%、乳化剂 8%、溶剂 2.5% -19%，复配而成。

[0013] 所述乳化剂为肥皂、阿拉伯胶、烷基苯磺酸钠、硬脂酸钠盐、羧酸盐、硫酸盐等中的一种或几种任意比混合物。

[0014] 所述溶剂为二甲苯、环己酮、环己烷、甲苯环己酮、甲醇、乙醇、丙酮等中的一种或几种任意比混合物。

[0015] 以上助剂均是已知物质，也是农药制剂加工中常用和熟知的物质。

[0016] 本发明的 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油剂的制备方法，包括以下工艺步骤：

[0017] 1、取原药 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮、乳化剂、溶剂按比例放入反应锅中；

[0018] 2、搅拌 60 分钟至溶解均匀；

[0019] 3、抽入沉降缸、高位缸，并由过滤器处理；

[0020] 4、检查合格后便成为可包装的产品。

[0021] 本发明的有益效果是：

[0022] 1、控制了朱砂叶螨的危害。

[0023] 2、有利于农民降低生产成本、增加收益。

【附图说明】

- [0024] 图 1. 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮的紫外光谱图
 [0025] 图 2. 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮的红外光谱图
 [0026] 图 3. 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮的高分辨质谱图
 [0027] 图 4. 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 谱图
 [0028] 图 5. 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮的 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 谱图
 [0029] 图 6. 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮的 DEPT (CDCl_3) 谱图
 [0030] 图 7. 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮的 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY (CDCl_3) 谱图
 [0031] 图 8. 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮的 HMQC (CDCl_3) 谱图
 [0032] 图 9. 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮的 HMBC (CDCl_3) 谱图
 [0033] 图 10. 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮的 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) 谱图
 [0034] 图 11. 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮的 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO) 谱图
 [0035] 图 12. 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮的 DEPT (DMSO) 谱图

【具体实施方式】

[0036] 实施例 1：

[0037]

75% 1, 2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油剂

1, 2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油剂 75%

阿拉伯胶	2%
烷基苯磺酸钠	3%
硬脂酸钠盐	2.3%
羧酸盐	0.7%
二甲苯	7%
环己酮	10%

[0038] 按上述配方取原药 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮、乳化剂、溶剂按比例放入反应锅中, 搅拌 60 分钟至溶解均匀, 抽入沉降缸、高位缸, 并由过滤器处理, 检查合格后便成为可包装的产品。

[0039] 实施例 2：

[0040]

80%1, 2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油剂	
1, 2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油剂	80%
肥皂	2.5%
阿拉伯胶	1.5%
烷基苯磺酸钠	2.1%
硬脂酸钠盐	1.9%
二甲苯	7.5%
环己酮	4.5%

[0041] 按上述配方取原药 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮、乳化剂、溶剂按比例放入反应锅中,搅拌 60 分钟至溶解均匀,抽入沉降缸、高位缸,并由过滤器处理,检查合格后便成为可包装的产品。

[0042] 实施例 3:

[0043]

85%1, 2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油剂	
1, 2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油剂	85%
阿拉伯胶	3%
烷基苯磺酸钠	3%
硬脂酸钠盐	2%
二甲苯	2.5%
环己酮	4.5%

[0044] 按上述配方取原药 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮、乳化剂、溶剂按比例放入反应锅中,搅拌 60 分钟至溶解均匀,抽入沉降缸、高位缸,并由过滤器处理,检查合格后便成为可包装的产品。

[0045] 实施例 4:

[0046]

90%1, 2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油剂	
1, 2-二羟基-二十六烷-4-酮乳油剂	90%
阿拉伯胶	2.5%
肥皂	4.5%
硬脂酸钠盐	1%
二甲苯	1%
环己酮	1%

[0047] 按上述配方取原药 1,2-二羟基-二十六烷-4-酮、乳化剂、溶剂按比例放入反应锅中, 搅拌 60 分钟至溶解均匀, 抽入沉降缸、高位缸, 并由过滤器处理, 检查合格后便成为可包装的产品。

[0048] 按照上述实施例制备的产品, 在搅拌 60 分钟至溶解均匀后取样分析符合本发明技术指标:

[0049]

1, 2-二羟基-二十六烷-4-酮% (m/m)	≥ 5
水分% (m/m)	≤ 0.5
酸度 (以 H_2SO_4 计) % (m/m)	≤ 0.5
乳液稳定性	合格
冷贮和热贮稳定性	合格

附录:

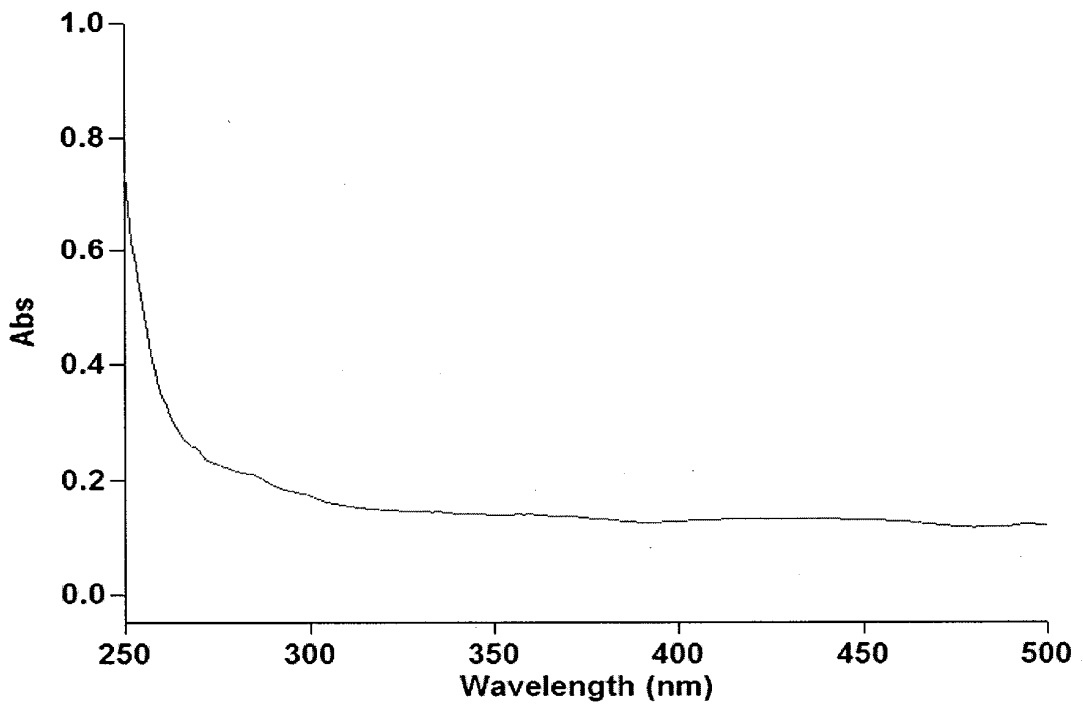


图 1

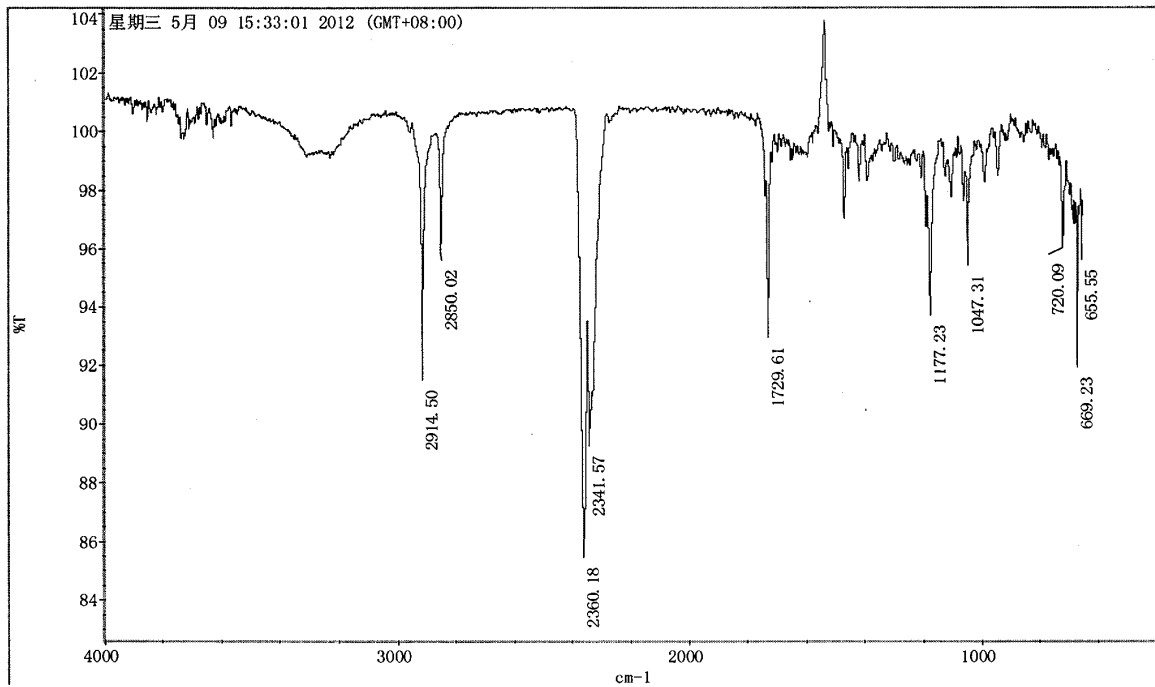


图 2

fenghaoF111-2(+)#2609 RT: 37.77 AV: 1 NL: 3.23E5
T: FTMS + c ESI Full ms [300.00-2000.00]

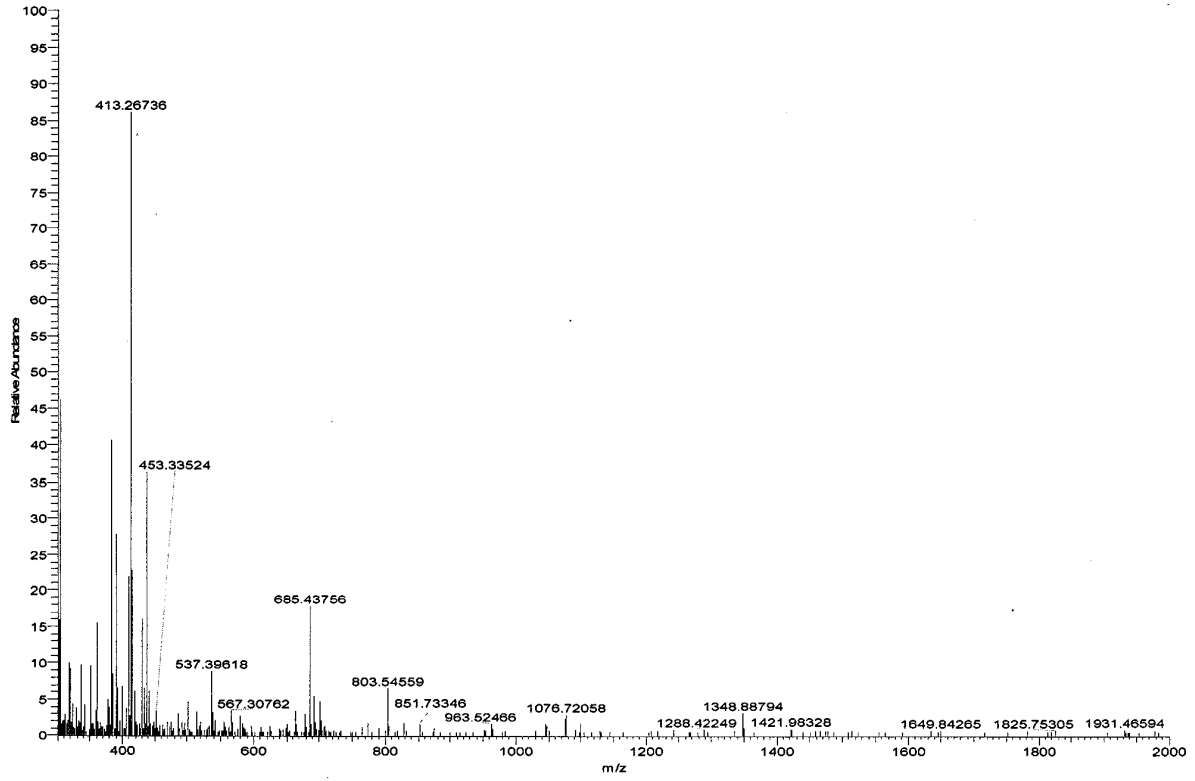


图 3

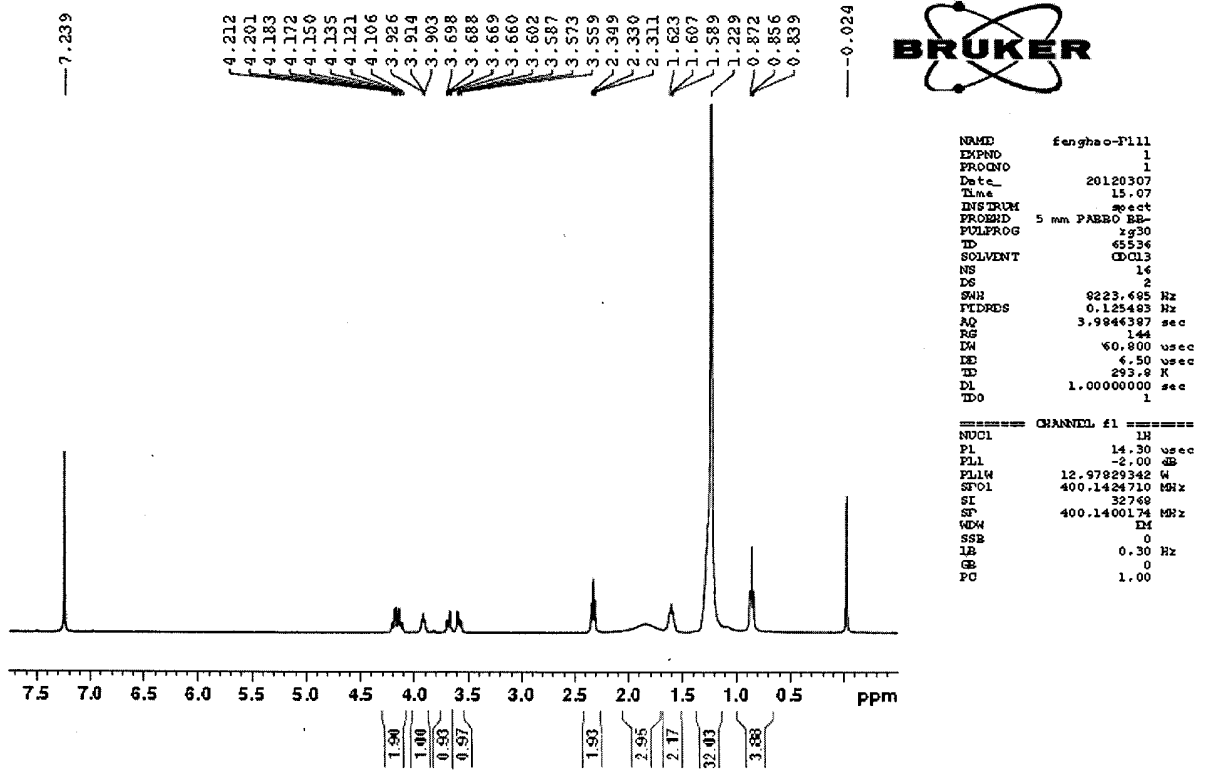


图 4

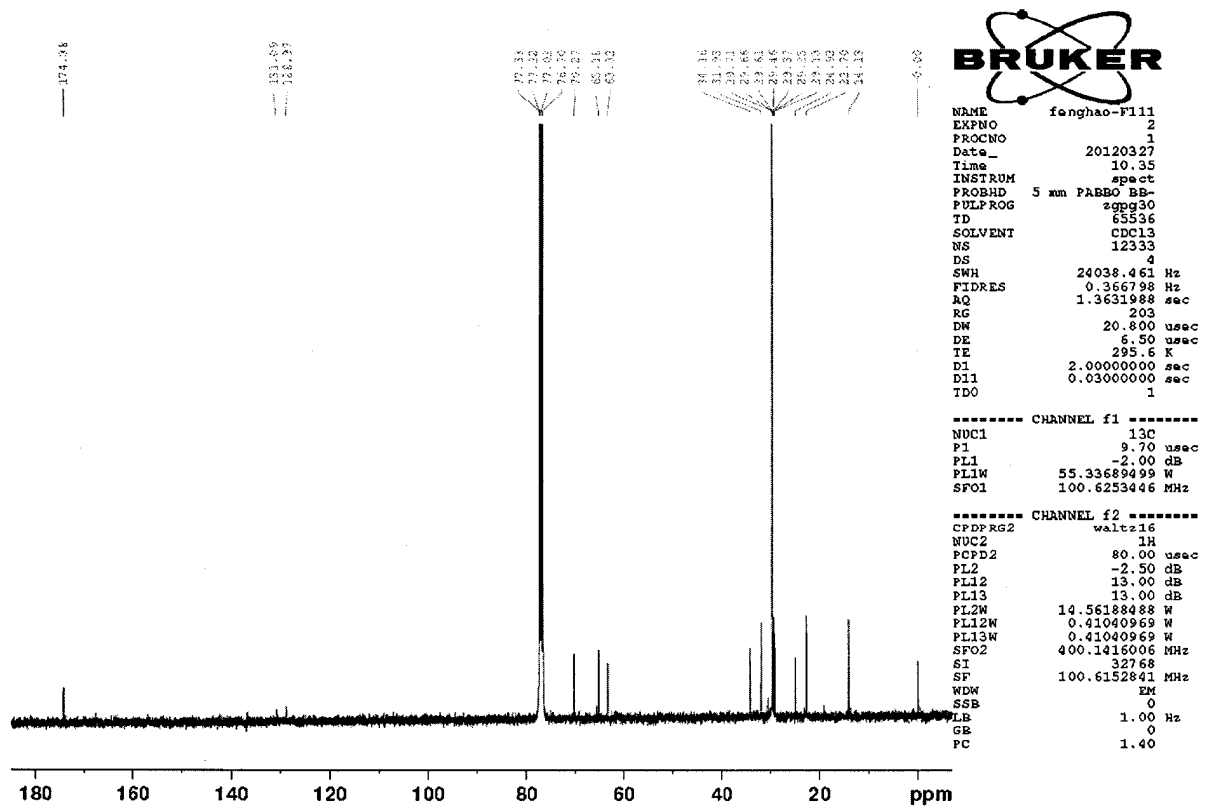


图 5

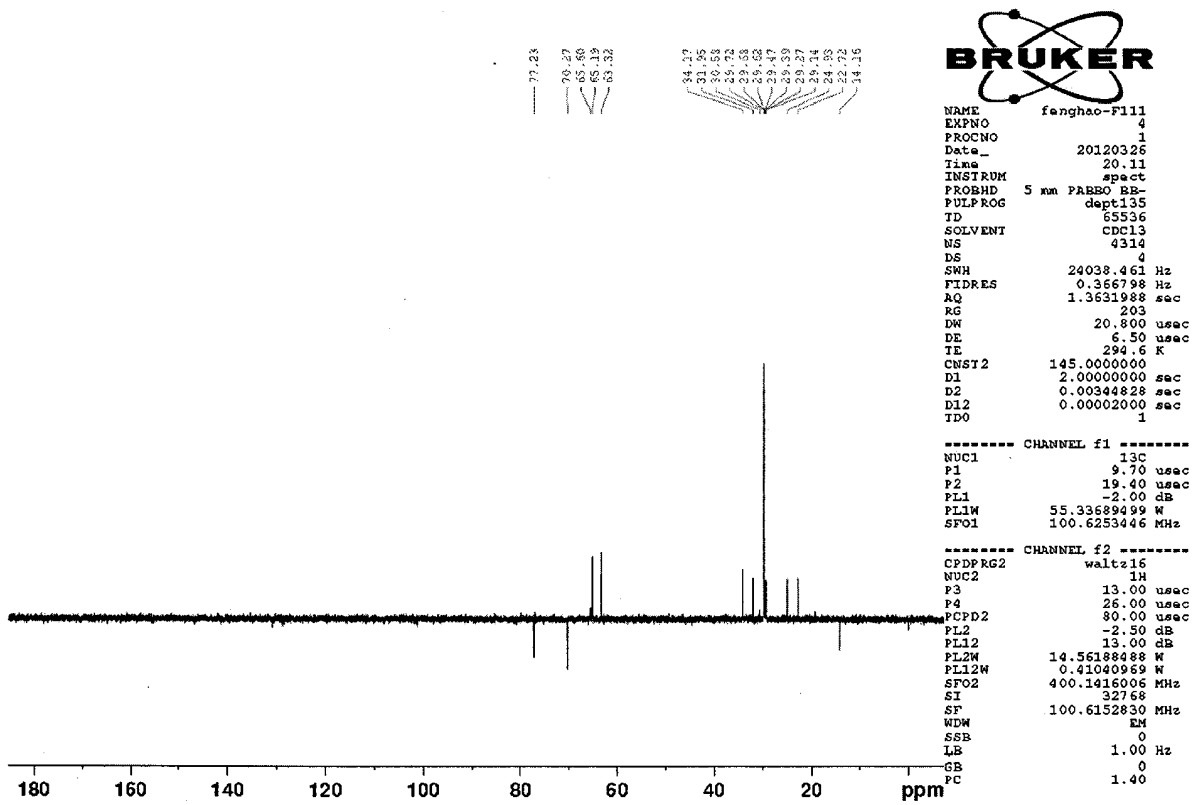


图 6

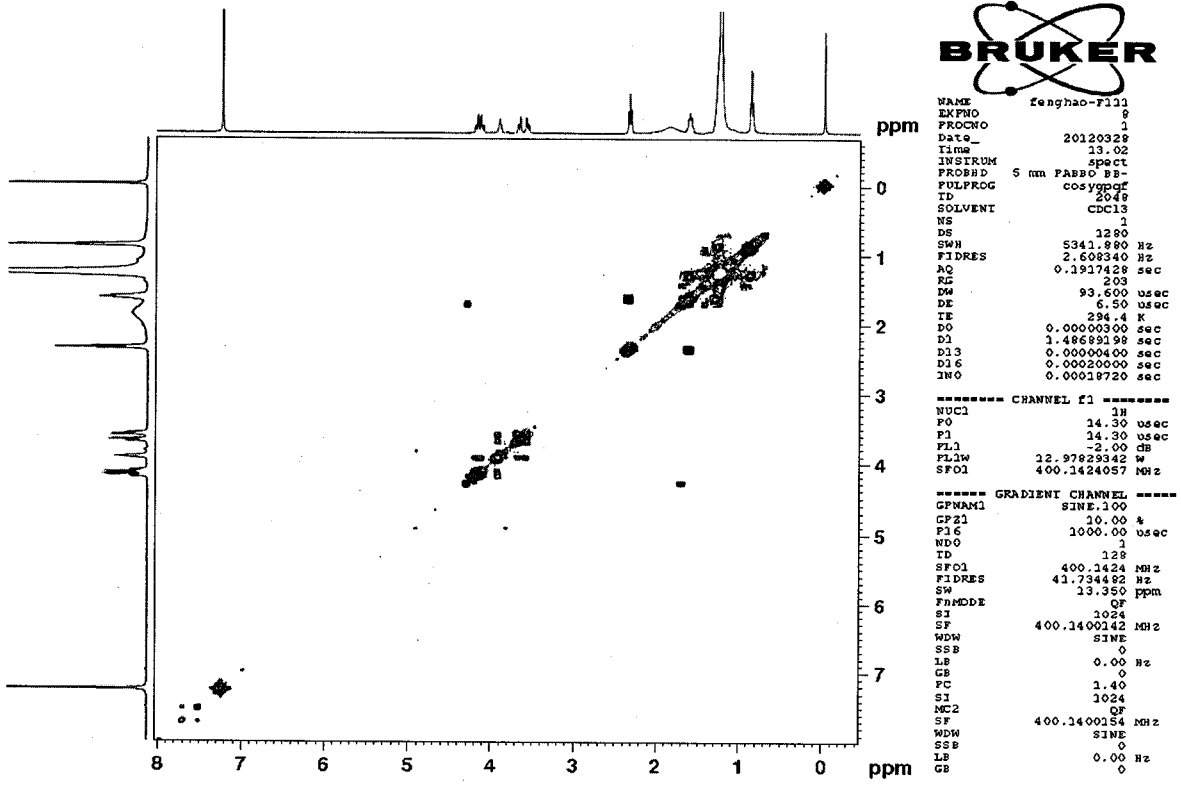


图 7

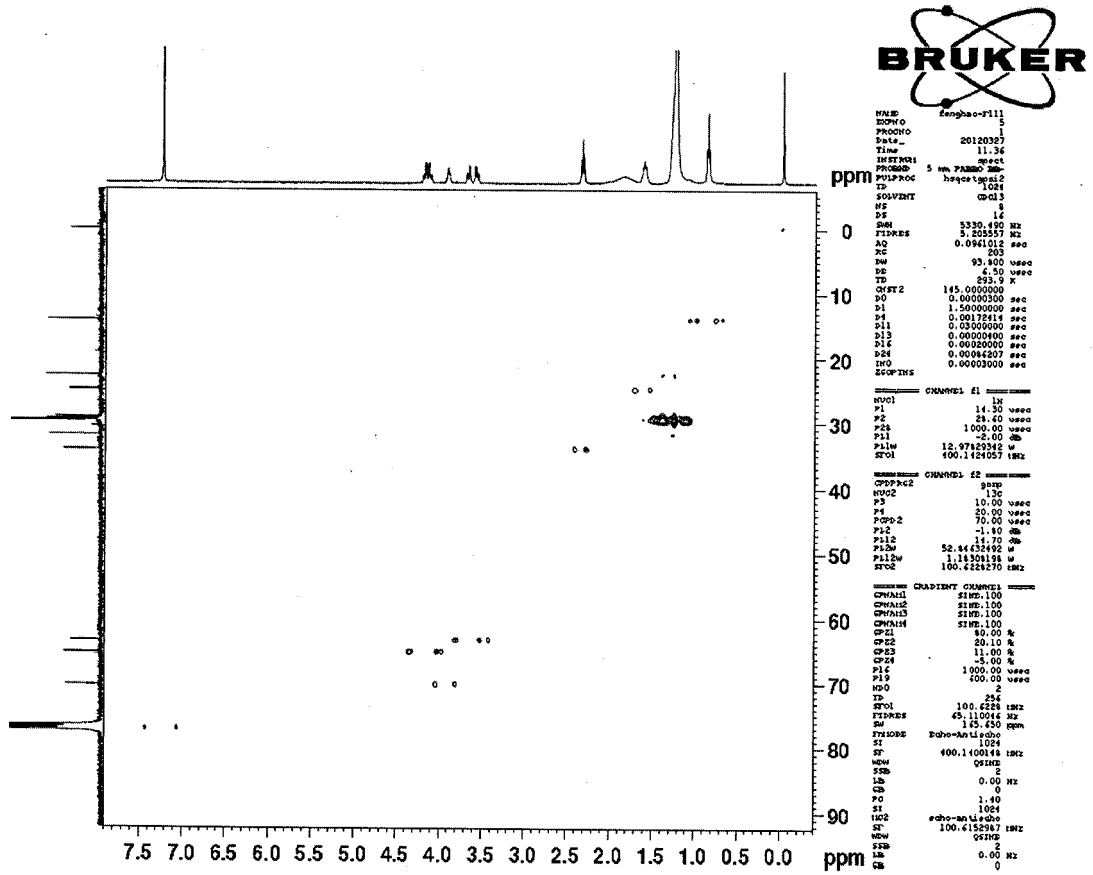


图 8

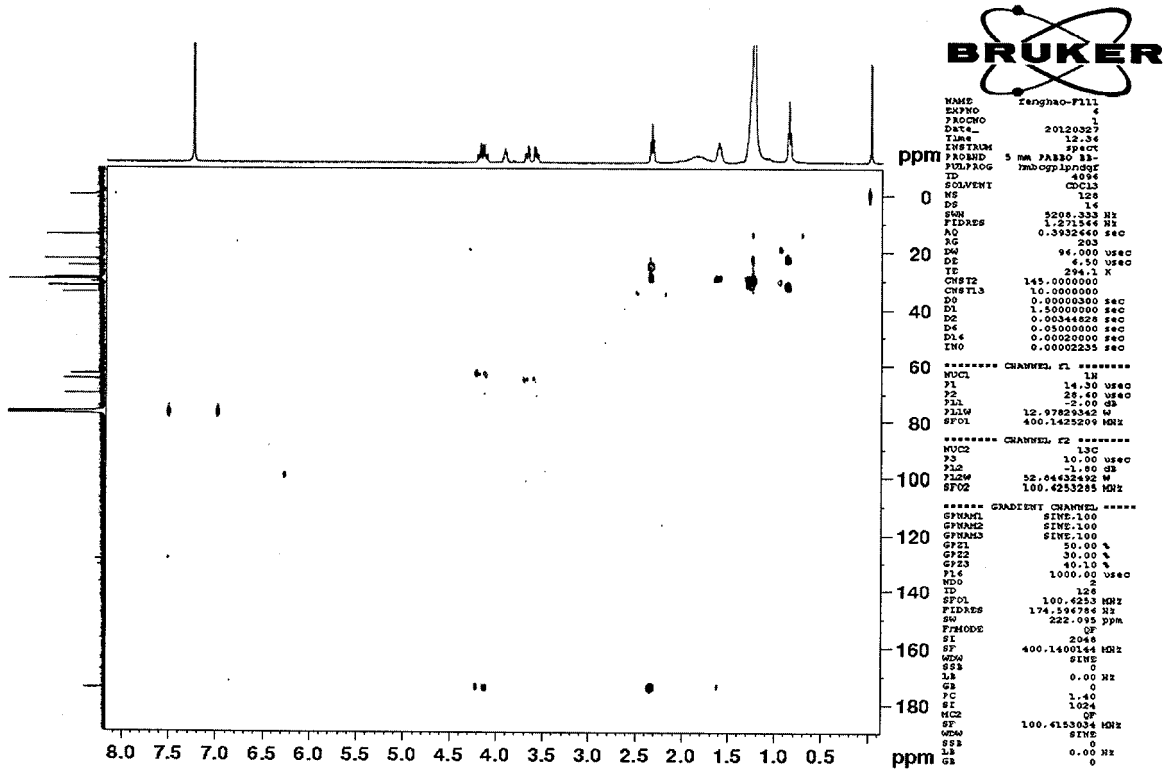


图 9

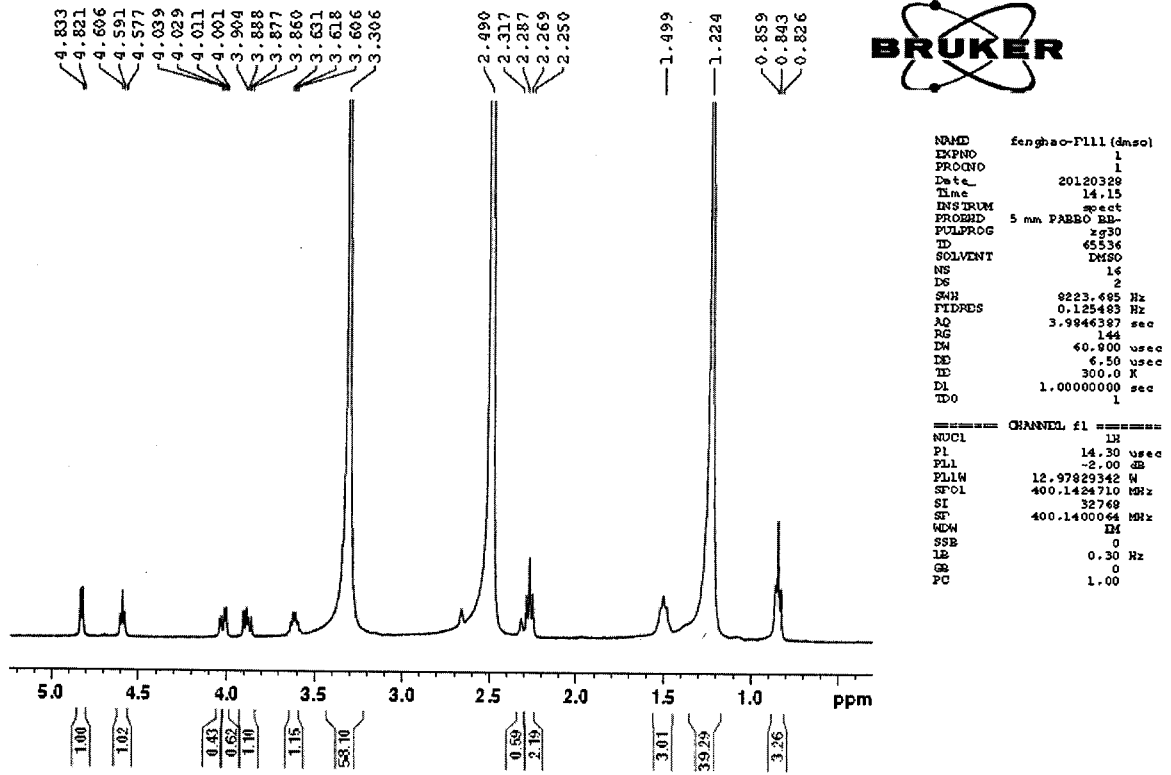


图 10

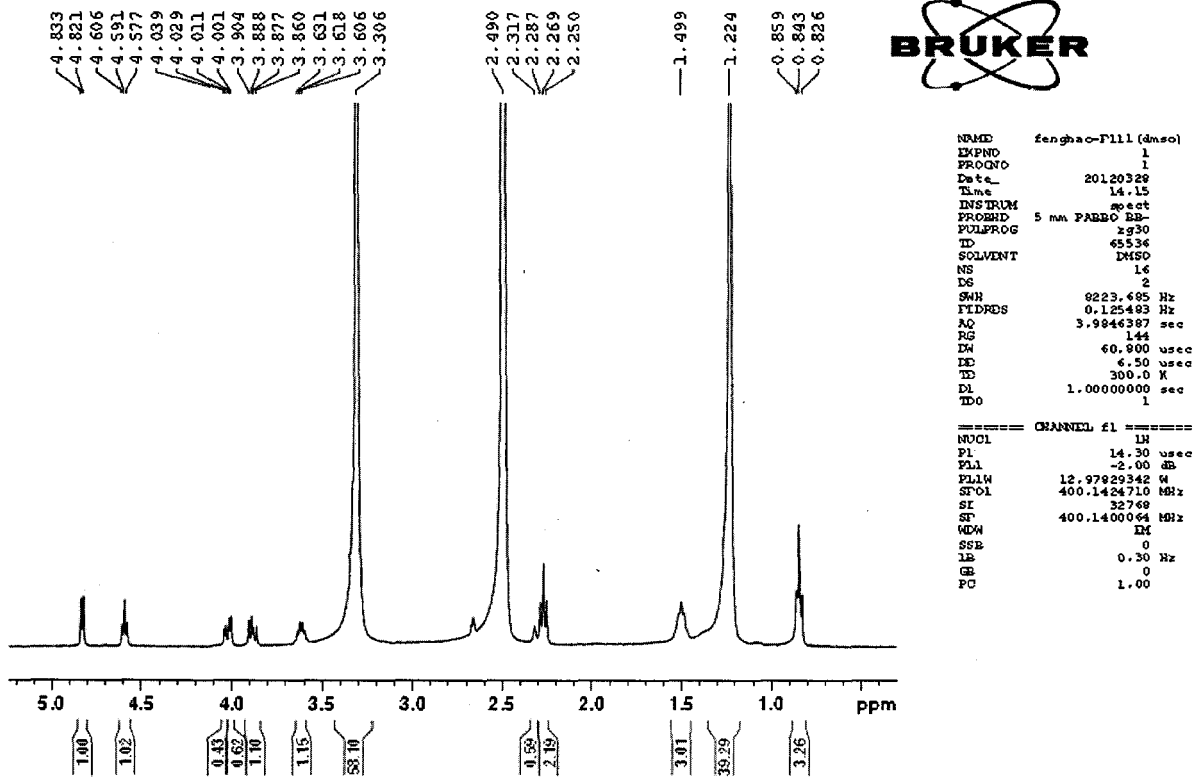


图 11

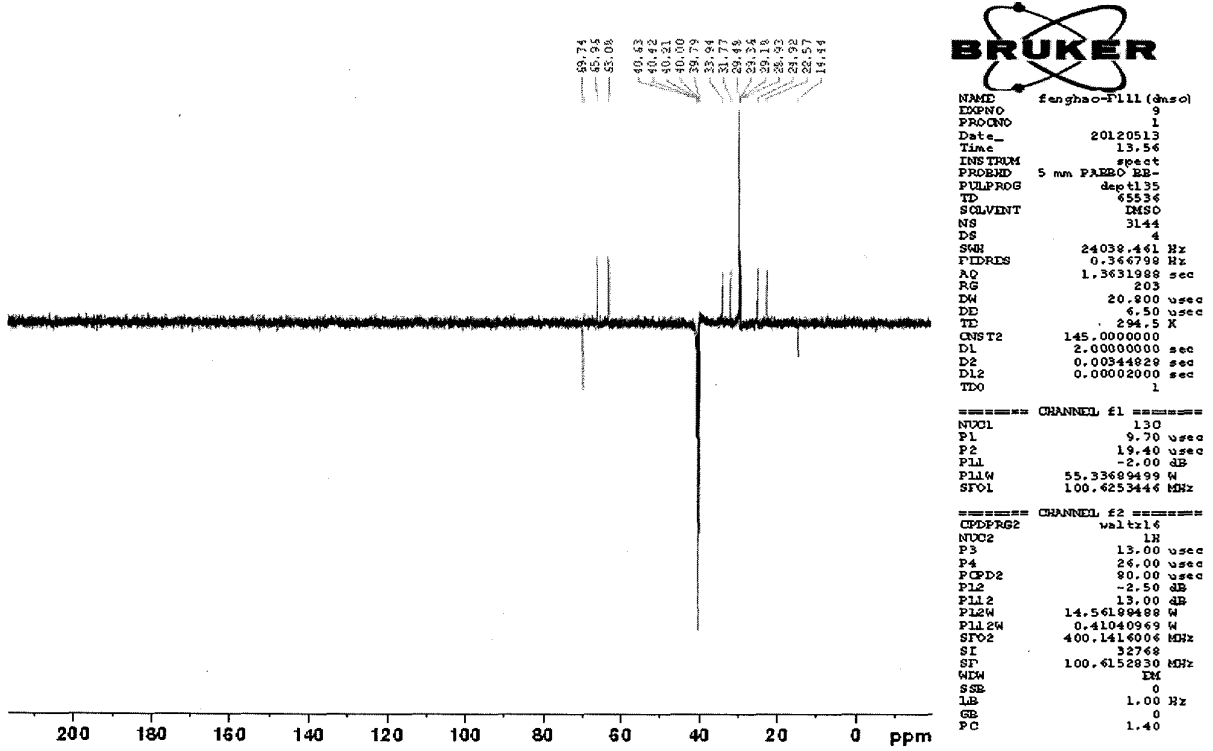


图 12