（此處由本局於收文時黏貼條碼）

750482

發明專利說明書 200418385

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：92129601

※申請日期：92 年 10 月 24 日　　※IPC 分類：A01N 43/836, C07D 285/08

壹、發明名稱：

(中) 1，2，4－噻二唑化合物及含彼而用以控制節肢動物之組成物

(外) 1,2,4-thiadiazole compounds and arthropod controlling composition containing the same

貳、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：（中）住友化學工業股份有限公司
（英）SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
代表人：（中）1.米倉弘昌
（英）
地　址：（中）日本國大阪市中央區北浜四丁目五番三三號
（英）
國籍：（中英）日本　JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1.姓　名：（中）井原秀樹
（英）IHARA, HIDEKI
地　址：（中）日本國大阪府豐中市本町八－七－二〇
（英）

2.姓　名：（中）高岡大介
（英）TAKAOKA, DAISUKE
地　址：（中）日本國大阪府豐中市本町八－七－二〇
（英）

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】
1.日本　；2002/11/21；2002-337884 ☑有主張優先權

（此處由本局於收文時黏貼條碼）

750482

發明專利說明書 200418385

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：92129601

※申請日期：92 年 10 月 24 日　　※IPC 分類：A01N 43/836, C07D 285/08

壹、發明名稱：

(中) 1，2，4－噻二唑化合物及含彼而用以控制節肢動物之組成物

(外) 1,2,4-thiadiazole compounds and arthropod controlling composition containing the same

貳、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：（中）住友化學工業股份有限公司
（英）SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
代表人：（中）1.米倉弘昌
（英）
地　址：（中）日本國大阪市中央區北浜四丁目五番三三號
（英）
國籍：（中英）日本　JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1.姓　名：（中）井原秀樹
（英）IHARA, HIDEKI
地　址：（中）日本國大阪府豐中市本町八－七－二〇
（英）

2.姓　名：（中）高岡大介
（英）TAKAOKA, DAISUKE
地　址：（中）日本國大阪府豐中市本町八－七－二〇
（英）

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】
1.日本　；2002/11/21；2002-337884 ☑有主張優先權

（1）

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於 1,2,4-噻二唑化合物及含彼而用以控制節肢動物之組成物。

【先前技術】

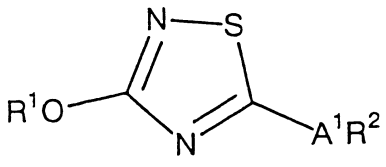
當各式各樣之殺蟲劑組成物已用於控制節肢類害蟲，如昆蟲害蟲、蜱害蟲及其類似物之目的時，這些殺蟲劑組成物的效果有時候總是不足，所以還是需要開發出新穎之控制節肢動物組成物。

本發明之目的係提供具有控制節肢動物效果之新穎化合物，含該等化合物之控制節肢動物組成物，以及將有效劑量之該等化合物撒佈至害蟲或其棲息處而用以控制節肢動物的方法。

【發明內容】

本發明人已密集地研究尋找具有優異的節肢動物控制活性之化合物，結果發現了如下所述之化學式（1）之1,2,4-噻二唑化合物，彼對節肢類害蟲如昆蟲害蟲及蜱害蟲具有優異的控制活性，藉此而完成了本發明。

也就是說，本發明係關於如化學式（1）之 1,2,4-噻二唑化合物（本文以下將稱之爲本發明化合物）：



(1)

（2）

其中，R^1 表示可經鹵素取代之 C3-C7 炔基；R^2 表示 C3-C8 環烷基、C5-C8 環烯基或 C7-C11 二環烷基，其中該 C3-C8 環烷基、C5-C8 環烯基及 C7-C11 二環烷基可經選自 C1-C4 烷基、鹵素原子及三氟甲基之取代基所取代；A^1 表示單鍵、C1-C2 烷撐或 C2-C3 烷叉；

同時，本發明係關於含有本發明化合物做爲有效成份之用以控制節肢動物的組成物，以及包括了將有效劑量之本發明化合物撒佈至節肢類害蟲或節肢類害蟲之棲息處而用以控制節肢類害蟲的方法。

【實施方式】

在本發明中，下列基乃爲如上所說明之每一取代基的範例。

舉例之，代表 R^1 之可經鹵素取代的 C3-C7 炔基包括 2-丙炔基、2-丁炔基、4-氟基-2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丁炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4，4-二甲基-2-戊炔基、3-氯基-2-丙炔基、3-溴基-2-丙炔基、3-碘基-2-丙炔基及 1-甲基-2-丙炔基。

在代表 R^2 之 C3-C8 環烷基、C5-C8 環烯基及 C7-C11 二環烷基中，做爲 C1-C4 烷基的取代基可包括甲基、乙基、丙基、異丙基及 1,1-二甲基乙基。

代表 R^2 之可經選自 C1-C4 烷基、鹵素原子及三氟甲基之取代基所取代的 C3-C8 環烷基包括環丁基、環戊基、

（3）

2-甲基環戊基、3-甲基環戊基、2-乙基環戊基、3-乙基環戊基、2,5-二甲基-環戊基、3,4-二甲基環戊基、環己基、2-甲基環己基、3-甲基環己基、4-甲基環己基、2-乙基環己基、3-乙基環己基、4-乙基環己基、2-丙基環己基、3-丙基環己基、4-丙基環己基、3-異丙基環己基、3,3-二甲基環己基、3,5-二甲基環己基、3,5-二乙基環己基、4,4-二甲基環己基、3，3,5,5-四甲基環己基、3-氟基環己基、3-氯基環己基、3-溴基環己基、3-三氟甲基環己基、3,5-二氟基環己基、3,5-二氯基環己基、3,5-二溴基環己基、3,5-雙（三氟甲基）環己基、1-氯基環己基、1-溴基環己基、1-氯基-3-甲基環己基、1-溴基-3-甲基環己基、1-氯基-3,5-二甲基環己基、1-溴基-3,5-二甲基環己基、環庚基、2-甲基環庚基、3-甲基環庚基、以及環辛基。

代表 R^2 之可經選自 C1-C4 烷基、鹵素原子及三氟甲基之取代基所取代的 C5-C8 環烯基包括 1-環戊烯基、2-甲基-1-環戊烯基、3-甲基-1-環戊烯基、4-甲基-1-環戊烯基、5-甲基-1-環戊烯基、2-環戊烯基、2-甲基-2-環戊烯基、3-甲基-2-環戊烯基、4-甲基-2-環戊烯基、5-甲基-2-環戊烯基、3-環戊烯基、2-甲基-3-環戊烯基、3-甲基-3-環戊烯基、4-甲基-3-環戊烯基、5-甲基-3-環戊烯基、1-環己烯基、2-甲基-1-環己烯基、3-甲基-1-環己烯基、4-甲基-1-環己烯基、5-甲基-1-環己烯基、6-甲基-1-環己烯基、2-環己烯基、2-甲基-2-環己烯基、3-甲基-2-環己烯基、4-甲基-2-環己烯基、5-甲基-2-環己烯基、6-甲基-2-

（4）

環己烯基、3-環己烯基、2-甲基-3-環己烯基、3-甲基 3-環己烯基、4-甲基 3-環己烯基、5-甲基 3-環己烯基、6-甲基-3-環己烯基、1-環庚烯基、2-環庚烯基、3-環庚烯基、1-環辛烯基、2-環辛烯基、3-環辛烯基以及 4-環辛烯基。

代表 R^2 之可經選自 C1-C4 烷基、鹵素原子及三氟甲基之取代基所取代的 C7-C11 二環烷基包括二環[2.2.1.]-2-庚基、7,7-二甲基二環[2.2.1.]-2-庚基、二環[2.2.1.]-7-庚基、二環[2.2.2.]-2-辛基、二環[3.2.1.]-2-辛基、順式-二環[4.4.0.]-2-癸基及反式-二環[4.4.0.]-2-癸基。

代表 A^1 之 C1-C2 烷撐有甲撐-（CH_2-）或乙撐（-CH_2CH_2-）；代表 A^1 之 C2-C3 烷叉有乙叉（-CH（CH_3）-）、丙叉（-CH（CH_2CH_3））-或異丙叉（-C（CH_3）$_2$-）。

至於本發明化合物之方面，舉例之，下列之化合物可爲例證。

化學式（1）中 R^1 表示 2-丁炔基之 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^1 表示 2-戊炔基之 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環戊基的 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環己基的 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 A^1 表示單鍵之 1,2,4-噻二唑化合物；

（5）

化學式（1）中 A^1 表示甲撐之 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^1 表示 2-丁炔基且 R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環戊基的 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^1 表示 2-丁炔基且 R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環己基的 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^1 表示 2-戊炔基且 R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環戊基的 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^1 表示 2-戊炔基且 R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環己基的 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^1 表示 2-丁炔基且 A^1 表示可經 C1-C4 烷基取代之單鍵的 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^1 表示 2-丁炔基且 A^1 表示可經 C1-C4 烷基取代之甲撐的 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^1 表示 2-戊炔基且 A^1 表示可經 C1-C4 烷基取代之單鍵的 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^1 表示 2-戊炔基且 A^1 表示可經 C1-C4 烷基取代之甲撐的 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環戊基且 A^1 表示單鍵之 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環戊基且 A^1 表示甲撐之 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環己基且 A^1 表示單鍵之 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環己基

（6）

且 A^1 表示甲撐之 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^1 表示 2-丁炔基，R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環戊基及 A^1 表示單鍵之 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^1 表示 2-丁炔基，R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環己基及 A^1 表示單鍵之 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^1 表示 2-戊炔基，R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環戊基及 A^1 表示單鍵之 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^1 表示 2-戊炔基，R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環己基及 A^1 表示單鍵之 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^1 表示 2-丁炔基，R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環戊基及 A^1 表示甲撐之 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^1 表示 2-丁炔基，R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環己基及 A^1 表示甲撐之 1,2,4-噻二唑化合物；

化學式（1）中 R^1 表示 2-戊炔基，R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環戊基及 A^1 表示甲撐之 1,2,4-噻二唑化合物；

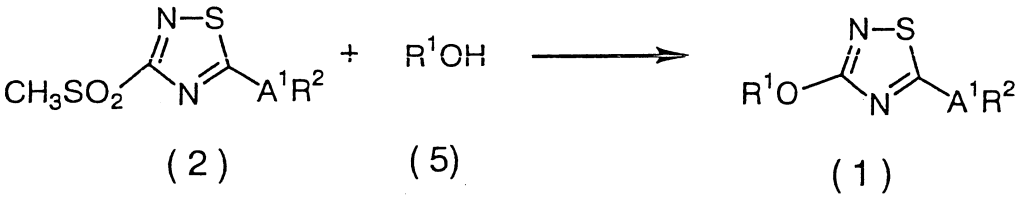
化學式（1）中 R^1 表示 2-戊炔基，R^2 表示可經 C1-C4 烷基取代之環己基及 A^1 表示甲撐之 1,2,4-噻二唑化合

（7）

物。

下文將說明本發明化合物之製造方法。

舉例說明之，本發明化合物可藉使碸化合物（2）與醇化合物（5）反應而製備；



(2)　　(5)　　(1)

其中 R^1、R^2 及 A^1 乃如上文所定義。

此反應通常係在溶劑中並於鹼存在下進行。

可用於反應之溶劑包括醚類，如 1,2-二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、四氫呋喃及其類似物，醯胺類如 N,N-二甲基甲醯胺及其類似物，以及彼等之混合物。

可用於反應之鹼包括無機鹼如氫化鈉、碳酸鉀及其類似物。

該用於反應之鹼量通常是 1 至 2 莫耳，而醇化合物（5）之量經常是 1 至 1.5 莫耳；相對於 1 莫耳之碸化合物（2）。

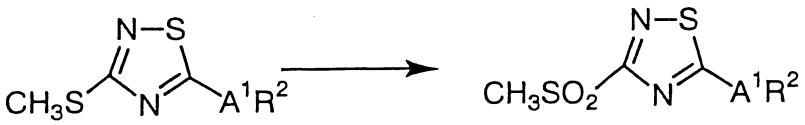
反應溫度常常是在 -20℃ 至 80℃ 範圍內，而反應時間通常係在 1 至 24 小時範圍內。

反應完成後，可藉由使該反應混合物進行普通之後處理，例如將反應混合物加入水中、用有機溶劑萃取、再濃縮該所得之有機相及其類似物，以分離出本發明化合物。

（8）

若需要時，此分離之本發明化合物可藉由如層析法及其類似物之技巧來純化。

碸化合物（2）可藉使硫化物化合物（3）與氧化劑反應而製得；



（3）　　（2）

其中 R^2 及 A^1 乃如上文所定義。

此反應通常係在溶劑中進行。

可用於反應之溶劑包括鹵化烴如氯仿、二氯甲烷及其類似物。

可用於反應之氧化劑包括過氧醋酸、3-氯基過氧苯甲酸及其類似物。

用於反應之氧化劑的量通常爲 2 至 2.5 莫耳，相對於 1 莫耳之硫化物化合物（3）。

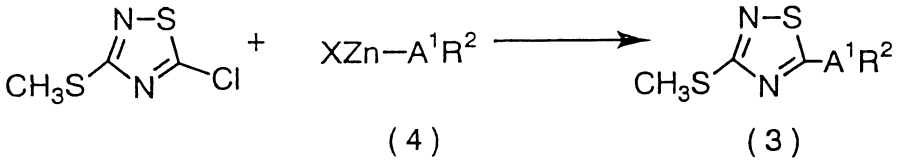
反應溫度通常是在-20℃至 60℃範圍內，而反應時間則在 1 至 24 小時範圍內。

待反應完成後，可藉由使該反應混合物進行普通之後處理，例如將反應混合物加入氫硫化鈉水溶液中、用有機溶劑萃取、再濃縮該所得之有機相及其類似物，以分離出碸化合物（2）。若需要時，此分離之碸化合物（2）可藉由如層析法及其類似物之技巧來純化。

硫化物化合物（3）可藉由在過渡金屬觸媒存在下使

（9）

5-氯基-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑與有機鋅化合物（4）反應而製得；



（4）　　（3）

其中 R^2 及 A^1 乃如上文所定義，而 X 表示溴原子或碘原子。

此反應通常係在惰性氣體如氮及氬之氣氛下並於溶劑中進行。

可用於反應之溶劑包括醚類如 1,2-二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、四氫呋喃及其類似物，芳族烴如苯、甲苯及其類似物。

可用於反應之過渡金屬觸媒包括鈀觸媒，如醋酸鈀（II）、四（三苯基膦）鈀（0）、{1,1'-雙（二苯膦基）二茂鐵}二氯基鈀（II）二氯甲烷錯合物以及氯化雙（三苯基膦）鈀（II）。

過渡金屬觸媒之量通常是 0.001 至 0.1 莫耳，而有機鋅化合物（4）之量則爲 0.9 至 1.5 莫耳；相對於 1 莫耳之 5-氯基-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑。

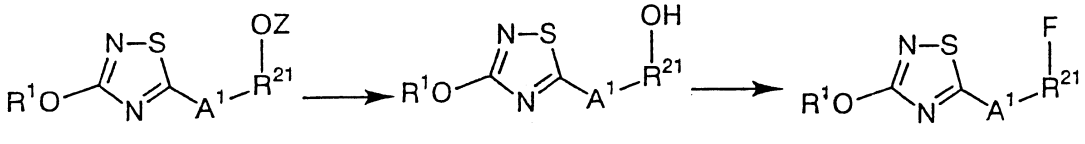
反應溫度經常係在 0℃ 至 150℃ 範圍內，而反應時間是在 1 至 24 小時範圍內。

待反應完成後，可藉由使該反應混合物進行普通之後處理，例如濃縮此反應混合物，再使殘留物進行色層分析

及其類似法，以分離出硫化物化合物（3）。

有機鋅化合物（4）也可藉令表示爲 R^2A^1-X 之鹵化化合物與金屬鋅反應而製得。

部份的本發明化合物可藉由下列方法來製備。

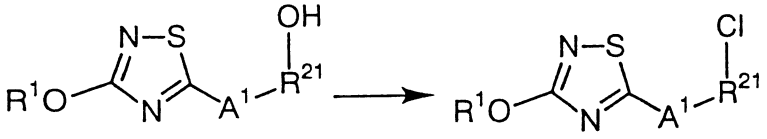


（1-1）　（1-2）　（1-3）

其中 R^1 及 A^1 乃如上文所定義，而 Z 表示爲羥基保護基如甲氧基甲基，同時 R^{21} 表示可經 C1-C4 烷基取代之 C3-C8 環鏈二烯基或可經 C1-C4 烷基取代之 C7-C11 二環鏈二烯基。

化合物（1-2）可藉使化合物（1-1）之羥基保護基去保護而製得。舉例說明之，若代表 Z 之保護基爲甲氧基甲基時，可藉在酸存在下使之與水反應而製得。可用於此反應之酸包括鹽酸、硫酸及對-苯磺酸。

化合物（1-3）可藉使化合物（1-2）與氟化試劑反應而製得。此一氟化試劑包括三氟化二乙胺基硫。

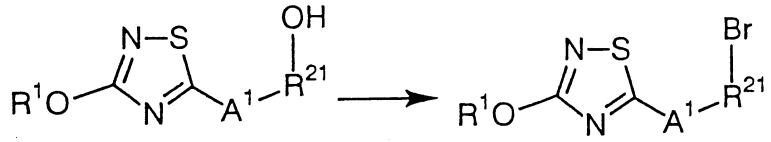


（1-2）　（1-4）

（11）

其中 R^1、A^1 及 R^{21} 乃如上文所定義。

化合物（1-4）可藉在三苯膦及四氯化碳存在下使化合物（1-2）反應而製得。



(1-2)　　(1-5)

其中 R^1、A^1、Z 及 R^{21} 乃如上文所定義。

化合物（1-5）可藉使化合物（1-2）與溴化劑反應而製得。舉例之，可使用之溴化劑包括溴化三苯膦。

本發明化合物中可根據上述之製造方法而製備的實例乃如下所列。

化學式（1）中 R^1 表示 2-丙炔基，A^1 表示單鍵且 R^2 表示一選自如下所述之取代基的 1,2,4-噻二唑化合物（從 I.01.01 至 I.01.89）；

化學式（1）中 R^1 表示 2-丁炔基，A^1 表示單鍵且 R^2 表示一選自如下所述之取代基的 1,2,4-噻二唑化合物（從 I.02.01 至 I.02.89）；

化學式（1）中 R^1 表示 1-甲基-2-丁炔基，A^1 表示單鍵且 R^2 表示一選自如下所述之取代基的 1,2,4-噻二唑化合物（從 I.03.01 至 I.03.89）；

化學式（1）中 R^1 表示 2-戊炔基，A^1 表示單鍵且 R^2 表示一選自如下所述之取代基的 1,2,4-噻二唑化合物（從

I.04.01 至 I.04.89）；

化學式（1）中 R^1 表示 2-丁炔基，A^1 表示甲撐鍵且 R^2 表示一選自如下所述之取代基的 1,2,4-噻二唑化合物（從 I.05.01 至 I.05.89）；

化學式（1）中 R^1 表示 1-甲基-2-丁炔基，A^1 表示單鍵且 R^2 表示一選自如下所述之取代基的 1,2,4-噻二唑化合物（從 I.06.01 至 I.06.89）；

化學式（1）中 R^1 表示 2-戊炔基，A^1 表示單鍵且 R^2 表示一選自如下所述之取代基的 1,2,4-噻二唑化合物（從 I.07.01 至 I.07.89）；

環丁基（01）、環戊基（02）、2-甲基環戊基（03）、3-甲基環戊基（04）、2-乙基環戊基（05）、3-乙基環戊基（06）、2,5-二甲基環戊基（07）、3,4-二甲基環戊基（08）、環己基（09）、2-甲基環己基（10）、3-甲基環己基（11）、4-甲基環己基（12）、2-乙基環己基（13）、3-乙基環己基（14）、4-乙基環己基（15）、2-丙基環己基（16）、3-丙基環己基（17）、4-丙基環己基（18）、3-異丙基環己基（18）、3,3-二甲基環己基（20）、3,5-二甲基環己基（21）、3,5-二乙基環己基（22）、4,4-二甲基環己基（23）、3,3,5,5-四甲基環己基（24）、3-氟基環己基（25）、3-氯基環己基（26）、3-溴基環己基（27）、3-三氟甲基環己基（28）、3,5-二氟基環己基（29）、3,5-二氯基環己基（30）、3,5-二溴基環己基（31）、3,5-雙（三氟甲基）環己基（32）、1-氯

基環己基（33）、1-溴基環己基（34）、1-氯基-3-甲基環己基（35）、1-溴基-3-甲基環己基（36）、1-氯基-3,5-二甲基環己基（37）、1-溴基-3,5-二甲基環己基（38）、環庚基（39）、2-甲基環庚基（40）、3-甲基環庚基（41）、環辛基（42）、1-環戊烯基（43）、2-甲基-1-環戊烯基（44）、3-甲基-1-環戊烯基（45）、4-甲基-1-環戊烯基（46）、5-甲基-1-環戊烯基（47）、2-環戊烯基（48）、2-甲基-2-環戊烯基（49）、3-甲基-2-環戊烯基（50）、4-甲基-2-環戊烯基（51）、5-甲基-2-環戊烯基（52）、3-環戊烯基（53）、2-甲基-3-環戊烯基（54）、3-甲基-3-環戊烯基（55）、4-甲基-3-環戊烯基（56）、5-甲基-3-環戊烯基（57）、1-環己烯基（58）、2-甲基-1-環己烯基（59）、3-甲基-1-環己烯基（60）、4-甲基-1-環己烯基（61）、5-甲基-1-環己烯基（62）、6-甲基-1-環己烯基（63）、2-環己烯基（64）、2-甲基-2-環己烯基（65）、3-甲基-2-環己烯基（66）、4-甲基-2-環己烯基（67）、5-甲基-2-環己烯基（68）、6-甲基-2-環己烯基（69）、3-環己烯基（70）、2-甲基-3-環己烯基（71）、3-甲基-3-環己烯基（72）、4-甲基-3-環己烯基（73）、5-甲基-3-環己烯基（74）、6-甲基-3-環己烯基（75）、1-環庚烯基（76）、2-環庚烯基（77）、3-環庚烯基（78）、1-環辛烯基（79）、2-環辛烯基（80）、3-環辛烯基（81）、4-環辛烯基（82）、二環[2.2.1]-2-庚基（83）、7,7-二甲基二環[2.2.1]-2-庚基（84）　二環

[2.2.1]-7-庚基（85）、二環[2.2.2]-2-辛基（86）、二環[3.2.1]-2-辛基（87）、順式-二環[4.4.0]-2-癸基（88）以及反式-二環[4.4.0]-2-癸基（89）。

可對抗本發明化合物之控制活性的節肢類害蟲，舉例之，包括昆蟲害蟲及蟎害蟲。特定之實例乃如下所列：

半翅目：飛蝨科如稻灰飛蝨、水稻褐飛蝨、及白背飛蝨；Deltocephalidae 科如黑尾葉蟬及翁奴基葉蟬（Empoasca onukii）；蚜科如棉蚜及桃赤蚜；椿象科；粉蝨科如溫室粉蝨、菸草粉蝨、及銀葉粉蝨；蚧科；網春科；木虱科；

鱗翅目：螟蛾科如二化螟、稻縱捲螟、歐洲玉米螟、及 Parapediasia teterrella；夜蛾科如斜紋夜蛾、甜菜夜蛾、粟夜蛾、甘藍玉蛾、球菜夜蛾、Thoricoplusia 屬、棉鈴蟲屬、夜蛾屬、及鑽夜蛾屬；粉蝶科如紋白蝶；捲蛾科如茶小捲蛾、梨小食心蟲、及蘋果蠹蛾；果蛀蛾科如桃小食心蟲；潛蛾科如窄翅潛蛾；細蛾科如 Phyllonorycter ringoniella；葉蛾科如潛夜蛾；巢蛾科如小菜蛾；麥蛾科如棉紅鈴蟲；燈蛾科；谷蛾科；

雙翅目：Calicidae 蚊科如庫蚊、三斑家蚊、及熱帶家蚊；伊蚊屬如埃及伊蚊及白紋伊蚊；瘧蚊屬如中華瘧蚊；搖蚊科；蠅科如家蠅及廄腐蠅；麗蠅科；麻蠅科；Fanniidae 蠅科；花蠅科如灰地種蠅及蔥地種蠅；實蠅科；果蠅科；蕈蛾種科；虻科；蚋科；螯蠅科；潛蠅科；

鞘翅目：葉甲蟲科如玉米根蟲及十一里瓜葉蟲；金龜

科如大綠麗金龜及金龜子；象蟲科如玉米象、稻象甲、及中華綠豆象；擬步甲科如黃粉蟲及擬殼盜；葉甲科如稻負泥蟲、黃守瓜、黃條葉蚤、及科羅拉多馬鈴薯甲蟲；竊蠹科；瓢蟲屬如茄二十八星瓢蟲；粉蠹科、長蠹科；天牛科；黃胸青腰隱翅蟲；

纓翅目：薊馬科，包括薊馬屬如南黃薊馬、花薊馬屬如苜蓿薊馬、及 Sciltothrips 薊馬屬如 Sciltothrips dorsalis；管薊馬科；

膜翅目：葉蜂科；蟻科；胡蜂科；

網翅目：大蠊屬；蜚蠊科；

直翅目：蝗科；螻姑科；

微翅目：人蚤；

虱目：體蝨；

等翅目：白蟻科；

蜱蟎目：蟎科。

本發明之控制節肢動物組成物包含本發明化合物及惰性載劑。一般而言，彼組成物是一藉由將本發明化合物與一載劑如固體載劑、液體載劑及氣體載劑混合，且若需要時再加入表面活性劑及其他調製物用之輔助劑而製得之製劑。舉例之，此一調製物可包括乳劑、油性溶液、洗髮精調製品、可流動調製品、粉劑、可濕性粉劑、粒劑、糊劑、微膠囊、泡沫膠、氣溶膠、二氧化碳氣體調製品、錠劑、樹脂調製品及其類似物。這些調製物可被轉換成毒餌、殺蟲劑線圈、電力殺蟲劑席子、發烟劑、薰蒸劑或薄

板。

在本發明之殺蟲劑組成物中，本發明化合物的量通常是 0.1%至 95 重量%。

舉例之，用於調製物之固體載劑包括黏土細粉末及黏土顆粒（如高嶺土、矽藻土、膨潤土、富巴沙米黏土、酸性黏土，等）、合成之水合二氧化矽、滑石、陶瓷、其他無機礦物質（如絹雲母、石英、硫磺、活性碳、碳酸鈣、水合矽石）或化學肥料（如硫酸銨、磷酸銨、硝酸銨、氯化銨、尿素）。

用於調製物之液體載劑包括芳族烴或脂族烴（如二甲苯、甲苯、烷基萘、苯基二甲苯基乙烷、煤油、輕質油、己烷、環己烷）、鹵化烴（如氯苯、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷）、醇類（如甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、己醇、乙二醇）、醚類（如乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇一甲醚、二乙二醇一乙醚）、酯類（如醋酸乙酯、醋酸丁酯）、酮類（如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮）、腈類（如乙腈、異丁腈）、亞碸類（如二甲基亞碸）、醯胺（如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺）、植物油（如大豆油、棉花子油）、植物提煉油（如橘油、牛膝草油、檸檬油）以及水。

用於調製物之氣體載劑包括丁烷氣、氟氯碳化合物、液化石油氣（LPG）、二甲醚、二氧化碳及其類似物。

用於調製物之表面活性劑包括烷基硫酸鹽、烷基磺酸鹽、烷芳基磺酸鹽、烷基芳基醚及彼等之聚氧乙烯衍生

物、聚乙二醇醚、多羥基醇醚、以及糖醇衍生物。

用於調製物之其他輔助劑包括黏合劑、分散劑及安定劑、舉例之，特定的有酪蛋白、明膠、多醣類（如澱粉、阿拉伯膠、纖維素衍生物、藻酸）、木質素衍生物、膨潤土、糖類、合成之水溶性聚合物（如聚乙烯醇、吡咯烷酮、聚丙烯酸）、PAP（異丙基酸磷酸鹽）、BHT（2,6-二-第三-丁基-4-甲基酚）、BHA（2-第三-丁基-4-甲氧基酚與 3-第三-丁基-4-甲氧基酚之混合物）、植物油、礦物油、脂肪酸、以及脂肪酸酯。

舉例之，用於毒餌之基底包括細粒粉末、植物油、糖類、及結晶纖維素，若需要時，可進一步將如下之物質加入於基底中，抗氧化劑如二丁基羥基甲苯及原二氫癒瘡酸，防腐劑如脫氫醋酸、避免小孩及寵物誤食之試劑如辣椒粉，以及吸引害蟲之香料如芝士香料、洋蔥香料、花生油。

藉由將有效劑量之本發明化合物直接撒佈至害蟲或及/或其棲息處（如巢、植物、土壤），即可控制節肢類害蟲。通常本發明之殺蟲劑組成物的製備係使用本發明化合物。

當本發明之殺蟲劑組成物係用來控制農業及林業之害蟲時，其有效成份之撒佈量通常是 0.1 至 1,000 公克每 1000 平方公尺。乳劑、可濕性粉劑、流體劑及微膠囊調製物通常都是在用水稀釋到具有 0.01 至 10000ppm 的有效成份濃度後才撒佈，而油性溶液、粉劑及粒劑則經常以本

身情況撒佈。這些製劑可直接噴灑到預防蟲害之植物上。生長在土壤裡的害蟲可藉由以這些製劑處理土壤而受到控制，這些製劑也可在植物種植之前以撒佈方式來處理苗床，或在種植當中拿來處理植樹的洞或植物底部。再者，本發明之殺蟲劑組成物的薄片製劑形式可藉由如下之方法來撒佈，將該薄片纏繞於植物上，伸展到植物附近，並鋪設在植物底部處的土壤表面上。

當本發明之殺蟲劑組成物係用於控制疫疾流行時，在開放空間的撒佈情況下撒佈量通常係 0.001 至 10 毫克有效成份每 1 立方公尺，在植物表面的撒佈情況下係 0.001 至 100 毫克有效成份每 1 平方公尺。

乳劑、可濕性粉劑及流體劑通常都是在用水稀釋到具有 0.01 至 100,000ppm 的有效成份濃度後才撒佈，而油性溶液、氣溶膠、發烟劑及毒餌則經常以本身情況撒佈，殺蟲劑線圈及電力殺蟲劑席子是經由加熱（視彼等之調製物形式而定）以釋出有效成份的方式撒佈。

本發明之殺蟲劑組成物可與其他殺蟲劑、殺線蟲劑、殺蟎劑、殺真菌劑、除草劑、植物生長調節劑、增效劑、肥料、土壤控制劑、動物飼料、及其類似物一起混合或組合再使用。

舉例之，此類其他殺蟲劑及殺蟎劑包括除蟲菊酯化合物，如亞列寧、治滅寧、普亞列寧、酚丁滅寧、列滅寧、賽酚寧、百滅寧、賽滅寧、阿法-賽滅寧、利他-賽滅寧、地滅寧、特多寧、賽扶寧、貝他-賽扶寧、滅洛寧、黏巴

達-滅洛寧、福滅寧、依普寧、依芬寧、芬化利、益化利、芬普寧、矽護芬、畢芬寧、拜富寧、富賽寧、拖福非寧（taufluvalinate）、阿納寧及七氟菊酯；有機磷化合物如二氯松、撲滅松、氯乃松、佈飛松、甲丙硫磷、賽達松、加福松、殺蟲畏、芬殺松、陶扶寧、大利松、歐殺松、拖福松、福瑞松、乙氧基護谷、福賽絕、普伏松、硫線磷及滅大松；胺基甲酸鹽化合物如安丹、加保利、滅斯大洛松（metoxadiazone）、丁基滅必蝨、納乃得、硫敵克、艾耐克（alanycarb）、免扶克、歐殺滅、得滅克及滅賜克；苯甲醯苯基尿素化合物如祿芬隆、福隆、六伏隆、二福隆、三伏隆、得福隆、氟芬隆、福祿隆（fluazuron）、納露隆（novaluron）、泰祿隆（triazuron）；原生性似激素物質如百利普芬、美賜平、烯蟲乙酯及芬諾克；類新菸鹼（neonicotinoid）化合物如亞滅培、吡蟲胺、噻蟲啉、賽速安及達替福寧（dinotefuran）；N-苯基吡唑化合物如乙醯普（acetoprole）及乙塞普（ethiprole）；苯甲醯肼化合物如得芬諾、克美芬諾（chromafenozide）、甲氧蟲醯肼及氯醯肼；汰芬隆；派滅淨；諾尼可醯胺（flonicamid）；三惹滅（triazamate）；布芬淨；賜諾殺；因滅汀、克凡派、因得克；披瑞地諾（pyridalyl）；賽滅淨；芬普蟎；吡蟎胺；拖蟎胺（tolfenpyrad）；畢達本；畢汰芬；嘧蟎酯；依殺蟎；芬殺蟎；亞醌蟎；合賽多；克芬蟎；芬佈賜；大克滿，歐蟎多；阿巴丁；密滅汀；三亞蟎；培丹；

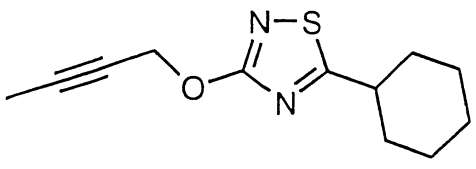
免速達；硫賜安；安殺番；速必落大克番（spirodiclofen）；速必落滅死番（spiromesifen）；以及印楝素。

本發明將藉由下列製造實施例、調製實施例、及試驗實施例而進一步解說；然而，本發明並不受限於這些實施例。首先，以本發明化合物之製造實施例爲例證。

在下列製造實施例、參考性製造實施例中，^{1}H-NMR之資料是在氘三氯甲烷溶劑中以四甲基矽烷做爲內部標準值而測得。

製造實施例 1

將200毫克3-甲磺醯基-5-環己基-1,2,4-噻二唑及63毫克2-丁炔-1-醇溶解於2公克N,N-二甲基甲醯胺中，在冰浴下加入39毫克氫化鈉（60%於油中），接著在冰浴下攪拌反應混合物30分鐘並於室溫下再攪拌1小時。然後，將反應混合物加入於飽和鹽水中，再以第三-丁基甲基醚萃取。於減壓下濃縮有機層，使所得之殘留液進行矽膠柱型色層分析，即可獲得79毫克5-環己基-3-（2-丁炔氧基）-1,2,4-噻二唑（本文以下將稱之爲本發明化合物（1））。

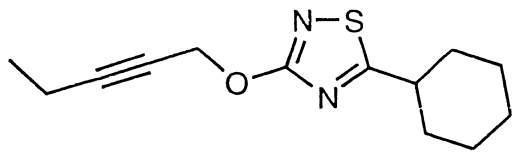


（21）

^{1}H-NMR: 4.97（s，2H），2.99（m，1H），2.15（d，2H），1.88（m，5H），1.73（d，1H），1.56-1.21（m，5H）。

製造實施例 2

根據製造實施例 1 並使用 75 毫克 2-戊炔-1-醇替代 2-丁炔-1-醇，便可獲得 98 毫克 5-環己基-3-（2-戊炔氧基）-1,2,4-噻二唑（本文以下將稱之爲本發明化合物（2））。

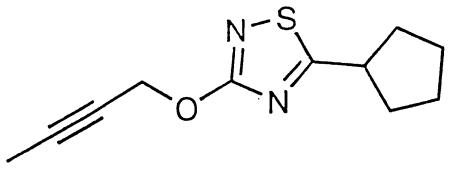


^{1}H-NMR:5.00（s，2H），2.99（m，1H），2.24（q，2H），2.13（d，2H），1.85（d，2H），2.74（d，1H），1.56-1.24（m，5H），1.14（t，3H）。

製造實施例 3

將 300 毫克 3-甲磺醯基-5-環戊基-1,2,4-噻二唑及 99 毫克 2-丁炔-1-醇溶解於 3 公克 N,N-二甲基甲醯胺中，在冰浴下加入 62 毫克氫化鈉（60%於油中），並在冰浴下攪拌反應混合物 30 分鐘。然後，將反應混合物加入於飽和鹽水中，再以第三-丁基甲基醚萃取。於減壓下濃縮有機層，使所得之殘留液進行矽膠柱型色層分析，即可獲得

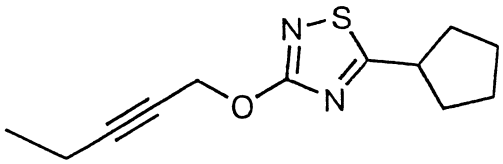
155 毫克 5-環戊基-3-（2-丁炔氧基）-1,2,4-噻二唑（本文以下將稱之爲本發明化合物（3））。



^{1}H-NMR: 4.97（s，2H），3.43（m，1H），2.19（m,2H），1.89-1.61（m，9H）

製造實施例 4

根據製造實施例 3 並使用 119 克 2-戊炔-1-醇替代 2-丁炔-1-醇，便可獲得 187 毫克 5-環戊基-3-（2-戊炔氧基）-1,2,4-噻二唑（本文以下將稱之爲本發明化合物（4））。

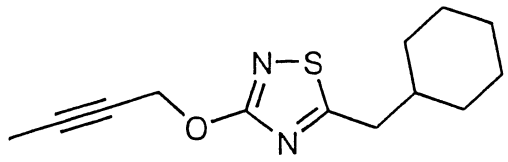


^{1}H-NMR:5.00（s，2H），3.45（m，1H），2.23（m，4H），1.87-1.68（m，6H），1.13（t，3H）

製造實施例 5

將 300 毫克 3-甲磺醯基-5-（環已基）甲基-1,2,4-噻二唑及 89 毫克 2-丁炔-1-醇溶解於 2.5 公克 N,N-二甲基甲

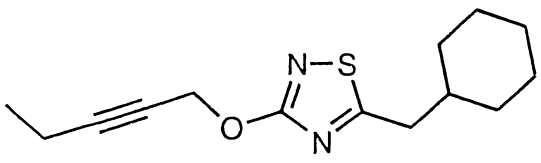
醯胺中，並加入 55 毫克氫化鈉（60%於油中），接著在冰浴下攪拌反應混合物 30 分鐘。然後，將反應混合物加入於飽和鹽水中，再以第三-丁基甲基醚萃取。於減壓下濃縮有機層，使所得之殘留液進行矽膠柱型色層分析，即可獲得 222 毫克 5-（環己基）甲基-3-（2-丁炔氧基）-1,2,4-噻二唑（本文以下將稱之爲本發明化合物（5））。



^{1}H-NMR:4.98（s，2H），2.89（d，2H），1.87（s，3H），1.82-1.62（m，6H），1.31-0.98（m，5H）

製造實施例 6

根據製造實施例 5 並使用 106 克 2-戊炔-1-醇替代 2-丁炔-1-醇，便可獲得 231 毫克 5-（環己基）甲基-3-（2-戊炔氧基）-1,2,4-噻二唑（本文以下將稱之爲本發明化合物（6））。

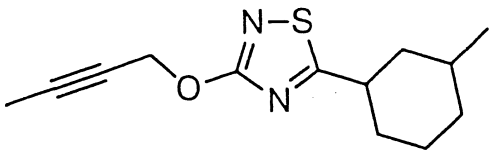


^{1}H-NMR:4.99（s，2H），2.86（d，2H），2.24（m，

2H），1.84-1.65（m，6H），1.30-0.96（m，8H）

製造實施例 7

將 350 毫克 3-甲磺醯基-5-（3-甲基環己基）-1,2,4-噻二唑及 104 毫克 2-丁炔-1-醇溶解於 3 毫升 N,N-二甲基甲醯胺中，在冰浴下加入 75 毫克氫化鈉（60%於油中），接著在冰浴下攪拌反應混合物 20 分鐘並於室溫下再攪拌 20 分鐘。然後，將反應混合物加入於飽和鹽水中，再以第三-丁基甲基醚萃取。於減壓下濃縮有機層，使所得之殘留液進行矽膠柱型色層分析，即可獲得 280 毫克 5-（3-甲基環己基）-3-（2-丁炔氧基）-1,2,4-噻二唑（本文以下將稱之爲本發明化合物（7））。



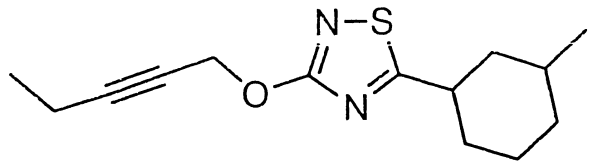
^{1}H-NMR: 4.97（s，2H），3.00（m，0.7H），2.91（m，0.3H），2.21-1.95（m，3H），1.95-1.78（m，4H），1.78-1.68（d，1H），1.68-1.27（m，3H），1.27-1.01（m，1H），0.94（m，3H）

製造實施例 8

根據製造實施例 7 並使用 125 毫克 2-戊炔-1-醇替代 2-丁炔-1-醇，便可獲得 270 毫克 5-（3-甲基環己基）-3-

（25）

（2-戊炔氧基）-1,2,4-噻二唑（本文以下將稱之爲本發明化合物（8））。

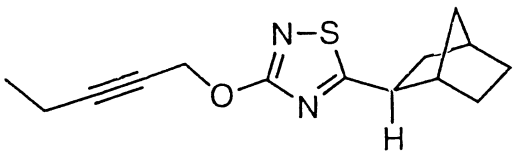


^{1}H-NMR: 4.99（s，2H），3.00（m，0.7H），2.90（m，0.3H），2.23（m，2H），2.14（m，2H），2.06-1.68（m，3H），1.68-1.28（m，3H），1.13（m，4H），0.95（m，3H）

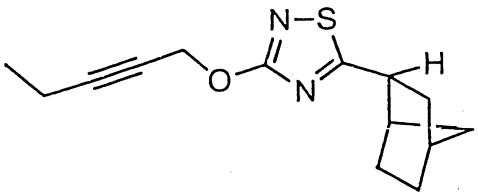
製造實施例 9

將 300 毫克 3-甲磺醯基-5-（2-原冰片烯基）-1,2,4-噻二唑及 107 毫克 2-戊炔-1-醇溶解於 2.5 公克 N,N-二甲基甲醯胺中，在冰浴下加入 60 毫克氫化鈉（60%於油中），接著在冰浴下攪拌反應混合物 30 分鐘並於室溫下再攪拌 1 小時。然後，將反應混合物加入於飽和鹽水中，再以第三-丁基甲基醚萃取。於減壓下濃縮有機層，使所得之殘留液進行矽膠柱型色層分析，即可獲得 5-（2-原冰片烯基）-3-（2-丁炔氧基）-1,2,4-噻二唑。經由使用己烷-醋酸乙酯系統做爲載劑溶劑將可獲得 150 毫克具有低極性之外向異構物（本文以下將稱之爲本發明化合物（9-1）），及 50 毫克具有高極性之內向異構物（本文以下將稱之爲本發明化合物（9-2））。

（26）



^{1}H-NMR: 4.99（s，2H），3.05（t，1H），2.50（s，1H），2.40（s，1H），2.24（m，2H），1.83（d，2H），1.68-1.53（m，3H），1.39（m，1H），1.27（m，2H），1.14（t，3H）

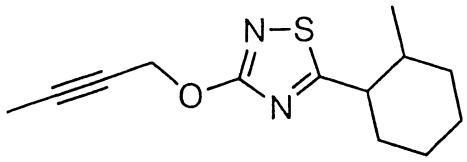


^{1}H-NMR: 4.99（s，2H），3.45（m，1H），2.66（m，1H），2.38（m，1H），2.23（m，2H），2.11（m，1H），1.55（m，2H），1.45（m，2H），1.39（m，1H），1.26（m，2H），1.16（t，3H）

製造實施例 10

將 160 毫克 3-甲磺醯基-5-（2-甲基環己基）-1,2,4-噻二唑及 52 毫克 2-丁炔-1-醇溶解於 1.5 毫升 N,N-二甲基甲醯胺中，在冰浴下加入 32 毫克氫化鈉（60%於油中），接著在冰浴下攪拌反應混合物 1 小時並於室溫下再攪拌 12 小時。然後，將反應混合物加入於飽和鹽水中，再以第三-丁基甲基醚萃取。於減壓下濃縮有機層，使所

得之殘留液進行矽膠柱型色層分析，即可獲得 39 毫克 5-（2-甲基環己基）-3-（2-丁炔氧基）-1,2,4-噻二唑（本文以下將稱之爲本發明化合物（10））。

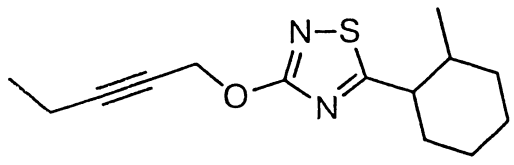


^{1}H-NMR: 4.98（s，2H），3.05-2.93（m，1H），2.16（m，2H），1.88-1.65，1.65-0.84（m，15H）

質量：250m/e=（M^+）

製造實施例 11

根據製造實施例 10 並使用 62 毫克 2-戊炔-1-醇替代 2-丁炔-1-醇，便可獲得 58 毫克 5-（2-甲基環己基）-3-（2-戊炔氧基）-1,2,4-噻二唑（本文以下將稱之爲本發明化合物（11））。



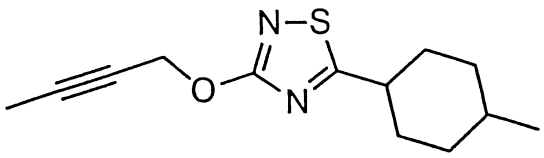
^{1}H-NMR: 5.05（s，2H），3.04-2.93（m，1H），2.30-0.84（m，17H）

質量：m/e=264（M^+）

製造實施例 12

（28）

將 400 毫克 3-甲磺醯基-5-（4-甲基環己基）-1,2,4-噻二唑及 129 毫克 2-丁炔-1-醇溶解於 3 毫升 N,N-二甲基甲醯胺中，在冰浴下加入 80 毫克氫化鈉（60%於油中），接著在冰浴下攪拌反應混合物 1 小時並於室溫下再攪拌 12 小時。然後，將反應混合物加入於飽和鹽水中，再以第三-丁基甲基醚萃取。於減壓下濃縮有機層，使所得之殘留液進行矽膠柱型色層分析，即可獲得 258 毫克 5-（4-甲基環己基）-3-（2-丁炔氧基）-1,2,4-噻二唑（本文以下將稱之爲本發明化合物（12））。

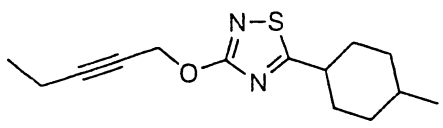


^{1}H-NMR: 4.98（s，2H），3.02-2.85（m，1H），2.15，1.87-0.93（m，17H）

質量：m/e=250（M^+）

製造實施例 13

根據製造實施例 12 並使用 155 毫克 2-戊炔-1-醇替代 2-丁炔-1-醇，便可獲得 282 毫克 5-（4-甲基環己基）-3-（2-戊炔氧基）-1,2,4-噻二唑（本文以下將稱之爲本發明化合物（13））。

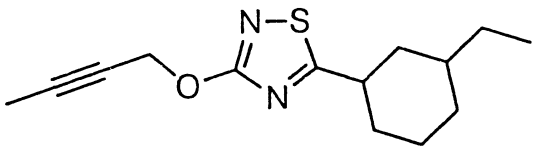


^{1}H-NMR: 5.00（s，2H），3.05-2.86（m，1H），2.23，2.13，1.83，1.83-1.20，1.20-1.00，1.00-0.89（m，17H）

質量：m/e=264（M^+）

製造實施例 14

將 170 毫克 3-甲磺醯基-5-（3-乙基環己基）-1,2,4-噻二唑及 52 毫克 2-丁炔-1-醇溶解於 1.5 毫升 N,N-二甲基甲醯胺中，在冰浴下加入 32 毫克氫化鈉（60%於油中），接著在冰浴下攪拌反應混合物 1 小時並於室溫下再攪拌 12 小時。然後，將反應混合物加入於飽和鹽水中，再以第三-丁基甲基醚萃取。於減壓下濃縮有機層，使所得之殘留液進行矽膠柱型色層分析，即可獲得 80 毫克 5-（3-乙基環己基）-3-（2-丁炔氧基）-1,2,4-噻二唑（本文以下將稱之爲本發明化合物（14））。

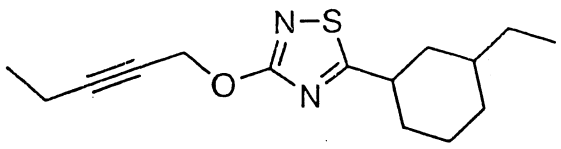


^{1}H-NMR: 4.97（s，2H），3.03-2.90（m，1H），2.16（m，2H），1.95-1.78（m，6H），1.48-1.25（m，5H），1.13（m，1H），0.90（m，3H）

質量：m/e=264（M^+）

製造實施例 15

根據製造實施例 14 並使用 63 毫克 2-戊炔-1-醇替代 2-丁炔-1-醇，便可獲得 83 毫克 5-（3-乙基環己基）-3-（2-戊炔氧基）-1,2,4-噻二唑（本文以下將稱之爲本發明化合物（15））。



^{1}H-NMR: 4.99（s，2H），3.03-2.93（m，1H），2.28-2.13，1.93-1.79，1.46-1.23，1.13，0.89（m，19H）

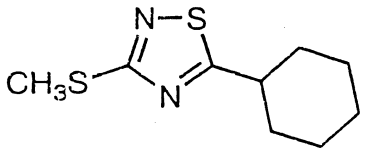
在本文中，本發明化合物之中間產物的製備將以參考性製造實施例爲例證。

參考性製造實施例 1

在氮氣氛下，將 500 毫克 5-氯基-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑及 122 毫克{1,1-雙（二苯膦基）二茂鐵}二氯基鈀（II）二氯甲烷錯合物溶解於 6 毫升四氫呋喃中，在冰浴下花約 5 分鐘時間加入 6.58 毫升環己鋅化溴於四氫呋喃（0.5 莫耳/公升）之溶液，在室溫下攪拌反應混合物 16 小時。然後，濃縮反應混合物，並使所得之殘留液進行矽膠柱型色層分析，即可獲得 370 毫克 3-甲硫基-5-環己基-

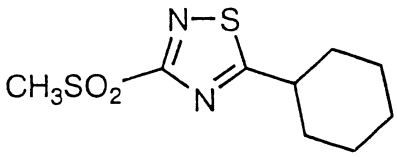
（31）

1,2,4-噻二唑。



^{1}H-NMR: 3.05（m，1H），3.68（s，3H），2.13（d，2H），1.86（d，2H），1.74（d，1H），1.50-1.24（m，5H）

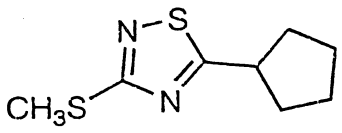
將370毫克3-甲硫基-5-環己基-1,2,4-噻二唑溶解於8毫升氯仿中，並加入1.12公克3-氯基過氧苯甲酸（含量>65%），接著在冰浴下攪拌反應混合物7小時。然後，將反應混合物加入於飽和氫硫化鈉水溶液中，再分離。以碳酸氫鈉水溶液清洗有機層，用無水硫酸鈉乾燥，並濃縮之，即可獲得444毫克3-甲磺醯基-5-環己基-1,2,4-噻二唑。



^{1}H-NMR: 3.38（s，3H），2.19（m，1H），2.21（d，2H），1.88（d，2H），1.78（d，1H），1.54-1.24（m，5H）

參考性製造實施例 2

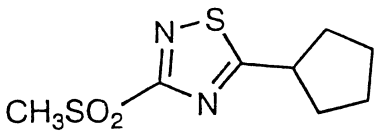
在氮氣氛下，將 1.00 公克 5-氯基-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑及 244 毫克{1,1-雙（二苯膦基）二茂鐵}二氯基鈀（II）二氯甲烷錯合物溶解於 12 毫升四氫呋喃中，在冰浴下花約 15 分鐘時間加入 13.2 毫升環戊鋅化溴於四氫呋喃（0.5 莫耳/公升）之溶液，在室溫下攪拌反應混合物 13 小時。然後，濃縮反應混合物，並使所得之殘留液進行矽膠柱型色層分析，即可獲得 710 毫克 3-甲硫基-5-環戊基-1,2,4-噻二唑。



^{1}H-NMR: 3.49（m，1H），2.67（s，3H），2.22-2.19（m，2H），1.83-1.72（m，6H）

將 710 毫克 3-甲硫基-5-環戊基-1,2,4-噻二唑溶解於 15 毫升氯仿中，並加入 1.89 公克 3-氯基過氧苯甲酸（含量 >65%），接著在冰浴下攪拌反應混合物 30 分鐘再於室溫下攪拌 3.5 小時。然後，將反應混合物加入於飽和氫硫化鈉水溶液中，再分離。以碳酸氫鈉水溶液清洗有機層，用無水硫酸鈉乾燥，並濃縮之，即可獲得 804 毫克 3-甲磺醯基-5-環戊基-1,2,4-噻二唑。

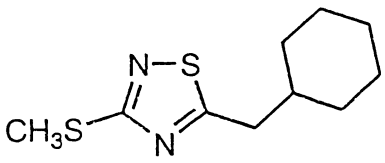
（33）



^{1}H-NMR: 3.61（m，1H），3.37（s，3H），2.31-.2.26（m，2H），1.88-1.77（m，6H）

參考性製造實施例 3

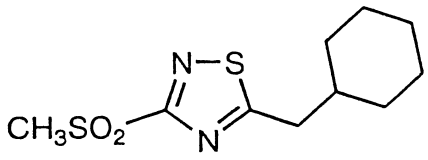
在氮氣氛下，將 1.00 公克 5-氯基-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑及 244 毫克{1,1-雙（二苯膦基）二茂鐵}二氯基鈀（II）二氯甲烷錯合物溶解於 12 毫升四氫呋喃中，在冰浴下花約 10 分鐘時間加入 13.2 毫升（環己基）甲鋅化溴於四氫呋喃（0.5 莫耳/公升）之溶液，在冰浴下攪拌反應混合物 30 分鐘，再於室溫下攪拌反應混合物 8 小時。然後，濃縮反應混合物，並使所得之殘留液進行矽膠柱型色層分析，即可獲得 1.29 公克 3-甲硫基-5-（環己基）甲基-1,2,4-噻二唑。



^{1}H-NMR: 2.93（d，2H），2.67（s，3H），1.77-1.65（m，6H），1.27-1.01（m，5H）

（34）

將 1.2 公克 3-甲硫基-5--（環己基）甲基-1,2,4-噻二唑溶解於 20 毫升氯仿中，並加入 2.78 公克 3-氯基過氧苯甲酸（含量 >65%），接著在冰浴下攪拌反應混合物 1 小時再於室溫下攪拌 16 小時。然後，將反應混合物加入於飽和氫硫化鈉水溶液中，再分離。以碳酸氫鈉水溶液清洗有機層，用無水硫酸鈉乾燥，並濃縮之，即可獲得 1.4 公克 3-甲磺醯基-5-（環己基）甲基-1,2,4-噻二唑。

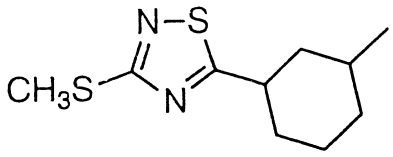


^{1}H-NMR: 3.38（s，3H），3.06（d，2H），1.88-1.65（m，6H），1.29-1.05（m，5H）

參考性製造實施例 4

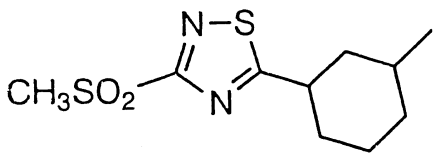
在氮氣氛下，將 1.31 公克鋅箔（99.998%）及 190 毫克 1,2-二溴乙烷加入於 2 毫升四氫呋喃中，並在油浴中加熱此混合物至 65℃達 1 分鐘。冷卻至室溫後，將 0.1 毫升三甲矽烷化氯、2.14 公克 3-甲基環己基碘及 10 毫升四氫呋喃加入於此混合物中，於水浴中將此混合物曝露於超音波中 4 小時。接著，將 1.31 公克 5-氯基-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑、390 毫克{1,1-雙（二苯膦基）二茂鐵}二氯基鈀（II）二氯甲烷錯合物及 10 毫升四氫呋喃中加入於此混合物內，並在室溫下攪拌反應混合物達 3.5 小時。濃縮反

應混合物，並使所得之殘留液進行矽膠柱型色層分析，即可獲得 790 毫克 5-（3-甲基環己基）-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑。



^{1}H-NMR: 3.12-2.91（m，1H），2.68（s，3H），2.16（m，2H），1.91-1.72（m，2H），1.60-1.34（m，4H），1.23-1.02（m，1H），0.97（t,3H）

將 700 毫克 5-（3-甲基環己基）-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑溶解於 6 毫升氯仿中，並加入 1.73 公克 3-氯基過氧苯甲酸（含量 >65%），接著在冰浴下攪拌反應混合物 30 分鐘再於室溫下攪拌 1.5 小時。然後，將反應混合物加入於飽和氫硫化鈉水溶液中，再分離。以碳酸氫鈉水溶液清洗有機層，用無水硫酸鈉乾燥，並濃縮之，即可獲得 784 毫克 3-甲磺醯基-5-（3-甲基環己基）-1,2,4-噻二唑。

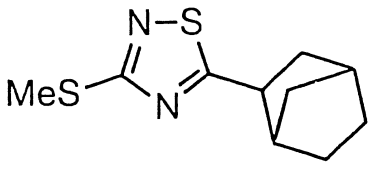


^{1}H-NMR: 3.38（s，3H），3.24-3.02（m，1H），2.24

（m，2H），1.96-1.74（m，2H），1.67-1.38（m，4H），1.28-1.06（m，1H），0.98（t，3H）

參考性製造實施例 5

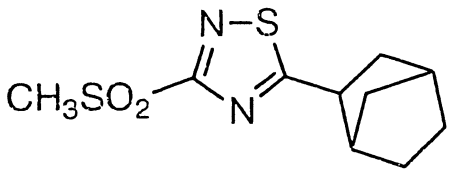
在氮氣氛下，將 1.67 公克 5-氯基-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑及 245 毫克{1,1-雙（二苯膦基）二茂鐵}二氯基鈀（II）二氯甲烷錯合物溶解於 10 毫升四氫呋喃中，並於室溫下加入 21.2 毫升外向-2-原冰片烯鋅化氯於四氫呋喃（0.5 莫耳/公升）之溶液，在室溫下攪拌反應混合物達 1 日。然後，濃縮反應混合物，並使所得之殘留液進行矽膠柱型色層分析，即可獲得 1.0 公克 5-（2-原冰片烯基）-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑。



^{1}H-NMR: 3.50（m，0.3H），3.15（m，0.7H），2.68（s），2.67（s，3H），2.51（br），2.42（br），2.18（m），1.95-1.79（m），1.70-1.33（m），1.28（m，10H）

將 1.0 公克 5-（2-原冰片烯基）-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑溶解於 9 毫升氯仿中，並加入 3.67 公克 3-氯基過氧苯甲酸（含量 >65%），接著在冰浴下攪拌反應混合物 30 分鐘再於室溫下攪拌 1 日。然後，將反應混合物加入

於飽和氫硫化鈉水溶液中，再分離。以碳酸氫鈉水溶液清洗有機層，用無水硫酸鈉乾燥，並濃縮之，即可獲得 833 毫克 5-（2-原冰片烯基）-3-甲磺醯基-1,2,4-噻二唑。

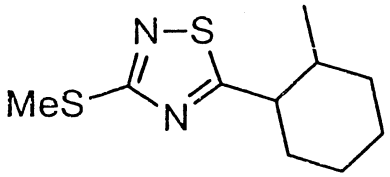


^{1}H-NMR: 3.63（m，0.3H），3.38（s，0.3H），3.37（s，0.7），3.25（m，0.7H），2.75（m，0.3H），2.56（br），2.48（br），2.23（m），1.98（m，2H），1.87（m），1.75-1.38（m），1.32（m），1.16（m，10H）

參考性製造實施例 6

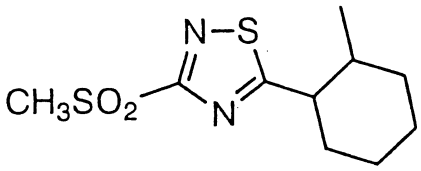
在氮氣氛下，將 583 毫克鋅粉及 83 毫克 1,2-二溴乙烷加入於 9 毫升四氫呋喃中，並使此混合物回流 1 分鐘。冷卻至室溫後，將 49 毫克三甲矽烷化氯及 3.0 公克 2-甲基環己基碘加入於此混合物中，並在室溫下中攪拌 6 小時。接著，將 1.49 公克 5-氯基-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑及 109 毫克{1,1-雙（二苯膦基）二茂鐵}二氯基鈀（II）二氯甲烷錯合物加入於此混合物內，並在室溫下攪拌反應混合物達 15 小時，再回流 5 小時。濃縮反應混合物，並使所得之殘留液進行矽膠柱型色層分析，即可獲得 564 毫克 5-（2-甲基環己基）-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑。

（38）



^{1}H-NMR: 3.12-3.02，2.95（m，1H），2.68（s，3H），2.14（m，2H），1.90-1.02（m），0.96（m），0.82（m，10H）

將 500 毫克 5-（2-甲基環己基）-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑溶解於 6.5 毫升氯仿中，並花 20 分鐘加入 1.62 公克 3-氯基過氧苯甲酸（含量 >65%），接著在冰浴下攪拌反應混合物 30 分鐘再於室溫下攪拌 1.5 小時。然後，將反應混合物加入於飽和氫硫化鈉水溶液中，再分離。以碳酸氫鈉水溶液清洗有機層，用無水硫酸鈉乾燥，並濃縮之，即可獲得 466 毫克 3-甲磺醯基-5-（2-甲基環己基）-1,2,4-噻二唑。



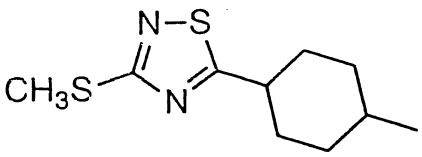
^{1}H-NMR: 3.38（m，3H），3.19（m，1H），2.22（br），1.96-1.03（m），0.97（m），0.83（m，12H）

參考性製造實施例 7

根據參考性製造實施例 6 並使用 3.0 公克 4-甲基環己

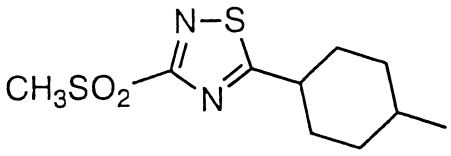
（39）

基碘替代 2-甲基環己基，便可獲得 1.03 公克 5-（4-甲基環己基）-3-甲硫基--1,2,4-噻二唑。



^{1}H-NMR: 3.12-2.92（m，1H），2.69（s，3H），2.16（m，2H），1.85（m，2H），1.80-1.03（m），0.97（m，8H）

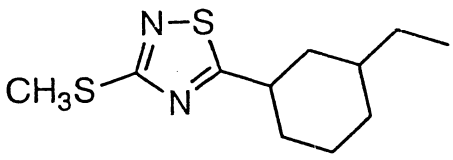
將 900 毫克 5-（4-甲基環己基）-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑溶解於 8 毫升氯仿中，並花 20 分鐘加入 2.22 公克 3-氯基過氧苯甲酸（含量 >65%），接著在室溫下攪拌 4 小時。然後，將反應混合物加入於飽和氫硫化鈉水溶液中，再分離。以碳酸氫鈉水溶液清洗有機層，用無水硫酸鈉乾燥，並濃縮之，即可獲得 1.11 公克 3-甲磺醯基-5-（4-甲基環己基）-1,2,4-噻二唑。



^{1}H-NMR: 3.39（s，3H），3.27-3.05（m，1H），2.26（m），2.14-1.06（m），0.97（m，12H）

參考性製造實施例 8

在氮氣氛下，將 439 毫克鋅粉及 63 毫克 1,2-二溴乙烷加入於 7 毫升四氫呋喃中，並使此混合物回流 1 分鐘。冷卻至室溫後，將 36 毫克三甲矽烷化氯及 3.0 公克 3-乙基環己基碘加入於此混合物中，並在室溫下中攪拌 6 小時。接著，將 561 毫克 5-氯基-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑及 137 毫克{1,1-雙（二苯膦基）二茂鐵}二氯基鈀（II）二氯甲烷錯合物加入於此混合物內，並使反應混合物回流 17 小時。濃縮反應混合物，並使所得之殘留液進行矽膠柱型色層分析，即可獲得 384 毫克 5-（3-乙基環己基）-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑。

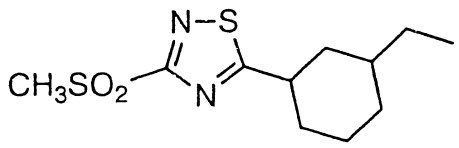


^{1}H-NMR: 3.06（m，1H），2.68（s，3H），2.22-2.14（m，2H），1.92-1.80（m，2H），1.45-1.09，0.91（m，10H）

將 320 毫克 5-（3-乙基環己基）-3-甲硫基-1,2,4-噻二唑溶解於 2.5 毫升氯仿中，並花 20 分鐘加入 738 毫克 3-氯基過氧苯甲酸（含量 >65%），接著在室溫下攪拌 20 分鐘。然後，將反應混合物加入於飽和氫硫化鈉水溶液中，再分離。以碳酸氫鈉水溶液清洗有機層，用無水硫酸鈉乾燥，並濃縮之，即可獲得 380 毫克 3-甲磺醯基-5-

（41）

（3-乙基環己基）-1,2,4-噻二唑。



^{1}H-NMR: 3.37（s，3H），3.23-3.09（m，1H），2.26（m），1.95（m），1.85（m），158-1.02（m，11H），0.92（t，3H）

除了“份數”表示重量份之外，調製實施例乃如下所示範。本發明化合物是由上文所示之其化合物編號來標明。

調製實施例 1

將 9 份之每一本發明化合物（1）至（15）溶解於 37.5 份二甲苯及 37.5 份二甲基甲醯胺中，然後再加入 10 份聚氧乙烯基苯乙烯基苯基醚及 6 份十二烷基苯磺酸鈣，接著使之攪拌並混合好，即可獲得每一化合物之乳液。

調製實施例 2

將 9 份之每一本發明化合物（1）至（15）加入於一含有 4 份月桂基硫酸鈉、2 份木質素磺酸鈣、20 份合成之水合二氧化矽細粉、及 65 份矽藻土之混合物中，接著使之攪拌並混合好，即可獲得每一化合物之可溼性粉劑。

調製實施例 3

將 3 份之每一本發明化合物（1）至（15）加入於 5 份合成之水合二氧化矽細粉、5 份十二烷基苯磺酸鈉、30 份膨潤土及 57 份黏土中，接著使之攪拌並混合好。然後，把適當量之水加入於此混合物中，接著進一步攪拌，並使用製粒機使之粒化及風乾，即可獲得每一化合物之粒劑。

調製實施例 4

使用碾鉢將 4.5 份之每一本發明化合物（1）至（15）、1 份合成之水合二氧化矽細粉、1 份 Doriresu B（Sankyo Co.，Ltd. 公司，做爲絮凝劑）及 7 份黏土混合好，接著以果汁攪拌器攪拌混合。將 86.5 份切削過之黏土加入於該所得之混合物中，接著攪拌並混合好，即可獲得每一化合物之可溼性粉劑。

調製實施例 5

經由濕研磨法將 10 份之每一本發明化合物（1）至（15）、35 份含有 50 份聚氧乙烯基烷基醚硫酸銨鹽及 55 份水之白碳混合好，並磨成粉狀，即可獲得每一化合物之調製物。

調製實施例 6

將 0.5 份之每一本發明化合物（1）至（15）溶解於 10 份二氯甲烷中，再將所得溶液與 89.5 份 Iso-Par M

（異烷烴：EXXON CHEMICAL LTD 公司的登記商品名）混合，即可獲得油性溶液。

調製實施例 7

將 0.1 份之每一本發明化合物（1）至（15）及 49.9 份 NEO-CHIOZOL （CHUO KASEI Co.，LTD 公司）裝填進氣溶膠罐內，再將氣溶膠閥固定於該罐上。然後將 25 份二甲基醚及 25 份 LPG 裝滿到此罐中，接著搖晃混凝土，並裝上一促動器，即可獲得油性氣溶膠。

調製實施例 8

使 0.6 份之每一本發明化合物（1）至（15）、0.01 份 BHT、5 份二甲苯、3.39 份脫臭之煤油及 1 份乳化劑 [Atom 300（ ATOMS CHEMICAL LTD 公司之登記商品名）]混合並溶解。將所得之溶液及 50 份蒸餾水裝填入氣溶膠容器內，再將閥固定於該容器上。在壓力下經由該閥將 40 份推進劑（LPG）裝入，即可獲得氣態氣溶膠。

下列之試驗實施例可證明，本發明化合物可有利地做爲控制節肢類害蟲組成物的有效成份。

試驗實施例

將根據調製實施例 5 所製之每一本發明化合物（1）至（15）的調製物用水稀釋，以使有效成份濃度爲 500ppm，進而製備成噴灑溶液。

（44）

將黃瓜播種在一聚乙烯杯內，並使之成長直到第一片子葉長出來爲止，讓約 20 隻棉蚜寄生在其葉子上。次日，以 20 毫升/杯之速率將上述之噴灑溶液撒佈於黃瓜植物上。在撒佈後第六日，檢查棉蚜的數目。

結果，在每一本發明化合物（1）至（15）的處理中，寄生之棉蚜的數目都不大於 3 隻。

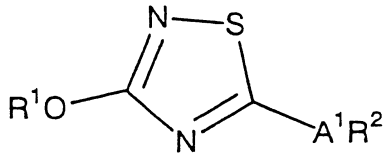
工業應用

節肢類害蟲如昆蟲害蟲、蟎害蟲及其類似物可藉由本發明而有效控制。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：1,2,4-噻二唑化合物及含彼而用以控制節肢動物之組成物

本發明係關於一種新穎的如化學式(1)之 1,2,4-噻二唑化合物：



(1)

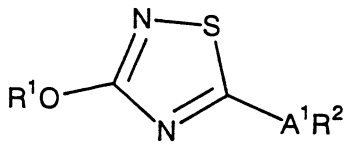
其中，R^1 表示可經鹵素取代之 C3-C7 炔基；R^2 表示可經 C1-C4 烷基、鹵素原子及三氟甲基或其類似物取代之 C3-C8 環烷基；A^1 表示單鍵、C1-C2 烷撐或 C2-C3 烷叉。

該 1,2,4-噻二唑化合物具有優異的節肢動物控制活性，並且可有效地控制節肢類害蟲，如昆蟲害蟲、蟎害蟲及其類似物。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：1,2,4-THIADIAZOLE COMPOUNDS AND ARTHROPOD CONTROLLING COMPOSITION CONTAINING THE SAME

The present invention relates to a novel 1,2,4-thiadiazole compound represented by the formula (1):



(1)

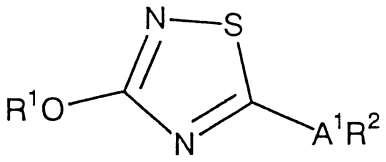
wherein, R^1 represents C3-C7 alkynyl that may be substituted with halogen; R^2 represents C3-C8 cycloalkyl which may be substituted with C1-C4 alkyl, halogen atom and trifluoromethyl or the like; A^1 represents a single bond, C1-C2 alkylene or C2-C3 alkylidene.

The 1,2,4-thiadiazole compound has an excellent arthropod controlling activity, and can effectively control an arthropod pests such as insect pests, acarine pests and the like.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種如化學式（1）之 1,2,4-噻二唑化合物，



(1)

其中，R^1 表示可經鹵素取代之 C3-C7 炔基；R^2 表示 C3-C8 環烷基、C5-C8 環烯基或 C7-C11 二環烷基，其中該 C3-C8 環烷基、C5-C8 環烯基及 C7-C11 二環烷基可經選自 C1-C4 烷基、鹵素原子及三氟甲基之取代基所取代；A^1 表示單鍵、C1-C2 烷撐或 2-C3 烷叉 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之 1,2,4-噻二唑化合物，其中在化學式（1）中 R^2 係表示可經 C1-C4 烷基取代之 C3-C8 環烷基。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之 1,2,4-噻二唑化合物，其中在化學式（1）中 A^1 係爲單鍵。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之 1,2,4-噻二唑化合物，其中在化學式（1）中 A^1 係表示 C1-C2 烷撐。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之 1,2,4-噻二唑化合物，其中在化學式（1）中 R^1 係 2-丁炔基或 2-戊炔基。

6. 一種包含如申請專利範圍第 1 項之 1,2,4-噻二唑化合物和惰性載劑而用以控制節肢動物之組成物。

7. 一種供控制節肢類害蟲之方法，彼包括將有效劑量之如申請專利範圍第 1 項之 1,2,4-噻二唑化合物撒佈至

(2)

節肢類害蟲或節肢類害蟲之棲息處。

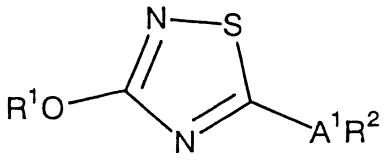
8. 如申請專利範圍第 1 項之 1,2,4-噻二唑化合物，彼可用做爲控制節肢類害蟲之組成物。

柒、指定代表圖：

（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)