發明專利說明書 200306157

（填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：91136680 ※IPC分類：A01N 37/34
C07C 255/23

※ 申請日期：91 12 19

壹、發明名稱

（中文）β-胺基-α-氰基丙烯酸酯

（英文）β-AMINO-α-CYANOACRYLATES

貳、發明人（共 6 人）

發明人 1 （如發明人超過一人，請填**說明書發明人續頁**）

姓名：(中文) 亞柏特 C. 伊夫桑

(英文) ALBERT C. EVERSON

住居所地址：(中文) 美國北卡羅萊那州卡瑞市赫斯伍路102號

(英文) 102 HASSELWOOD DRIVE, CARY, NC 27511, U.S.A.

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

參、申請人（共 1 人）

申請人 1 （如申請人超過一人，請填**說明書申請人續頁**）

姓名或名稱：(中文) 德商巴地斯顏料化工廠

(英文) BASF AKTIENGESELLSCHAFT

住居所或營業所地址：(中文) 德國來恩河勞域沙芬市

(英文) 67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國籍：(中文) 德國 (英文) GERMANY

代表人：(中文) 1. 史達克 2. 衛克

(英文) 1. PPA. STARK 2. PPA. WICKE

說明書發明人續頁

發明人 2

姓名：(中文) 丹尼 J. 卡林
(英文) DANIEL J. COUGHLIN
住居所地址：(中文) 美國新澤西州菲蒙頓市巴里雪夫路1081號
(英文) 1081 BARLEY SHEAF ROAD, FLEMINGTON, NJ 08822, U.S.A.
國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

發明人 3

姓名：(中文) 麥可 A. 葛西洛
(英文) MICHAEL A. GUACIARO
住居所地址：(中文) 美國紐約州克里夫頓公園市瓦雪衛巷17號
(英文) 17 WISHING WELL LANE, CLIFTON PARK, NY 12065, U.S.A.
國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

發明人 4

姓名：(中文) 琳達 B. 菲明
(英文) LINDA B. FLEMING
住居所地址：(中文) 美國紐約州懷尼史基市凡倫堤路5號
(英文) 5 VALENTI DRIVE, WYNATSKILL, NY 12198, U.S.A.
國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

發明人 5

姓名：(中文) 雷斯特 L. 馬瑞維特
(英文) LESTER L. MARAVETZ
住居所地址：(中文) 美國新澤西州衛斯菲得市卡里頓路843號
(英文) 843 CARLETON ROAD, WESTFIELD, NJ 07090, U.S.A.
國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

發明人 6

姓名：(中文) 約翰 L. 赫普茲
(英文) JOHN L. HUPPATZ
住居所地址：(中文) 澳州衛坦葛ACT市雪馬克街15號
(英文) 15 SHUMACK STREET, WEETANGERA, ACT 2614, AUSTRALIA
國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：＿＿＿＿＿＿＿＿

☑ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號　順序註記】

1. 美國；2001/12/19；60/340,953
2.
3.

☑ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號　順序註記】

1. 美國；2001/12/19；60/340,953
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.
9.
10.

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號　順序註記】

1.
2.
3.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐國內微生物　【格式請依：寄存機構；日期；號碼　順序註記】

1.
2.
3.

☐國外微生物　【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼　順序註記】

1.
2.
3.

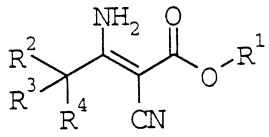
☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

(1)

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

本發明係關於化學式I之β-胺基-α-氰基丙烯酸酯：



I

其中該變數具有以下義意：

R^1 是正-C_1-C_6-烷基、正-C_3-C_6-烯基或C_1-C_6-烷氧-C_1-C_4-烷基；

R^2、R^3 是C_1-C_6-烷基(其可以經部份或完全鹵化且/或帶有一選自由氰基、C_1-C_6-烷氧基、C_1-C_6-鹵烷氧基、C_1-C_6-烷硫基、C_1-C_6-鹵烷硫基、C_1-C_6-烷亞磺醯基、C_1-C_6-鹵烷亞磺醯基、C_1-C_6-烷磺醯基和C_1-C_6-鹵烷磺醯基所組成群組之取代基)，是C_2-C_6-烯基或C_2-C_6-炔基；

或者R^2和R^3與其接附之碳原子一起形成一C_3-C_6-環烷基環，其中一個或二個非鄰近CH_2基可以被氧或硫取代，且其中該C_3-C_6-環烷基環可以被鹵素或C_1-C_4-烷基取代；

R^4 是氫、鹵素、氰基或C_1-C_6-烷基，

其中倘若R^1是正-C_1-C_6-烷基，則取代基R^2、R^3及R^4或R^2、R^3及R^4中二個反應基並非同時為甲基，

及其農業有用的鹽類。

此外，本發明係關於製備化學式I之化合物的方法和中間

體，關於包括該化合物之組合物及關於這些衍生物或包括該化合物之組合物供控制有害植物之用途。

α-氰基-β-烷基丙烯酸酯是從文獻得知，例如Hayashi等人，Bull. Chem. Soc. Jpn. 40, (1967), 2160-2163。JP 61109752揭示α,β-不飽和羧酸衍生物作為植物生長調整劑。WO 98/00598(=US 4,902,334)揭示具除草活性的巴豆酸衍生物。

然而，先前技藝化合物的除草性質及/或其與農作物的相容性並不完全令人滿意。

因此，本發明的一個目的係提供具改良性質之新穎(特別是具除草活性)化合物。

吾等頃發現藉由化學式I之β-胺基-α-氰基丙烯酸酯及其除草活性達到此目的。

此外，吾人頃發現包括化合物I且具有非常良好除草活性之除草組合物。此外，吾等頃發現製備這些組合物之方法和使用化合物I控制不希望的植物生長之方法。

化學式I之β-胺基-α-氰基丙烯酸酯總是以(Z)異構物存在，即胺基和酯基是在雙鍵的同一邊。

視取代形式而定，化學式I之化合物能夠包含一個或多個對掌中心，在該情況下，化學式I之化合物是以鏡像異構物或非鏡像立體異構物的混合物般存在。本發明同時提供純鏡像物或非鏡像立體異構物及其混合物。

化學式I之化合物亦能夠以其有用於農業的鹽形式存在，其中鹽的型態通常是不重要的。一般而言，適當的鹽類是該陽離子的鹽類或該酸的酸加成鹽類，其陽離子和陰

離子分別對於化合物I的除草活性沒有不利影響。

適當的陽離子尤指鹼金屬(較佳鋰、鈉和鉀)、鹼土金屬(較佳鈣和鎂)及過渡金屬(較佳錳、銅、鋅和鐵)的離子，以及銨，其中，必要時，一至四個氫原子可以被C_1-C_4-烷基、羥基-C_1-C_4-烷基、C_1-C_4-烷氧-C_1-C_4-烷基、羥基-C_1-C_4-烷氧-C_1-C_4-烷基、苯基或苄基取代，以銨、四甲銨、二異丙銨、四甲銨、四丁銨、2-(2-羥乙-1-氧)乙-1-基銨、二-(2-羥乙-1-基)銨、三甲苄銨較佳，此外，鏻離子、銃離子、以三(C_1-C_4-烷基)銃較佳，和氧化鋶離子，以三(C_1-C_4-烷基)氧化銃較佳。

有用的酸加成鹽類的陰離子主要是氯化物、溴化物、氟化物、氫硫酸鹽、硫酸鹽、二氫磷酸鹽、磷酸氫鹽、硝酸鹽、碳酸氫鹽、碳酸鹽、六氟矽酸鹽、六氟磷酸鹽、苯甲酸鹽、及C_1-C_4鏈烷酸之陽離子、以甲酸鹽、乙酸鹽、丙酸鹽和丁酸鹽較佳。

關於取代基R^1-R^4提到之有機部份是個別基團構件個別列舉物的集合用詞。所有的烴鏈、即所有的烷基、烯基、炔基、鹵烷基、氟烷基、烷氧基、鹵烷氧基、烷硫基、鹵烷硫基、烷亞磺醯基、鹵烷亞磺醯基、烷磺醯基和鹵烷磺醯基部份能夠是直鏈或分枝。除非另外指出，經鹵化的取代基較佳帶有一至五個相同或不同的鹵素原子。在各情況中，鹵素一詞表示氟、氯、溴或碘。

其它意義的實例為：

- C_1-C_4-烷基：例如甲基、乙基、丙烷基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基和1,1-二甲基乙基；

- C_1-C_6-烷基：如上所述之C_1-C_4-烷基，以及例如戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基和1-乙基-3-甲基丙基；
- 正-C_1-C_4-烷基：一具有1至4個碳原子之直鏈飽和烴，例如甲基、乙基、正丙基及正丁基；
- 正-C_1-C_6-烷基：如上所定義之正-C_1-C_4-烷基，及正戊基和正己基；
- C_3-C_6-環烷基：一具有3至6個環構件之單環飽和烴，如環丙基、環丁基、環戊基和環己基；
- C_3-C_6-環烷基(其中一個或二個非鄰近CH_2基被氧或硫取代)是例如環氧乙烷基、四氫呋喃基、四氫吡喃基、噻喃基、硫雜環丁烷基、噻環戊基或噻環己基；
- C_2-C_6-烯基：例如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2丙烯基、2-甲基-2丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-甲基-1-丁烯基、2-甲基-1-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-

丙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-丙烯基、1-乙基-2丙烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、2-甲基-1-戊烯基、3-甲基-1-戊烯基、4-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、3-甲基-4戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、3,3-二甲基-2-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙基、1-乙基-1-甲基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基和1-乙基-2-甲基-2-丙烯基；

- C_2-C_6-炔基：例如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1-甲基-2-丁炔基、1-甲基-3-丁炔基、2-甲基-3-丁炔基、3-甲基-1-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基、1-乙基-2-丙炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基、1-甲基-2-戊炔基、1-甲

基-3-戊炔基、1-甲基-4-戊炔基、2-甲基-3-戊炔基、2-甲基-4-戊炔基、3-甲基-1-戊炔基、3-甲基-4-戊炔基、4-甲基-1-戊炔基、4-甲基-2-戊炔基、1,1-二甲基-2-丁炔基、1,1-二甲基-3-丁炔基、1,2-二甲基-3-丁炔基、2,2-二甲基-3-丁炔基、3,3-二甲基-1-丁炔基、1-乙基-2-丁炔基、1-乙基-3-丁炔基、2-乙基-3-丁炔基和1-乙基-1-甲基-2-丙炔基；

- C_1-C_6-烷氧基：例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、1-甲基乙氧基、丁氧基、1-甲基丙氧基、2-甲基丙氧基、1,1-二甲基乙氧基、戊氧基、1-甲基丁氧基、2-甲基丁氧基、3-甲基丁氧基、1,1-二甲基丙氧基、1,2-二甲基丙氧基、2,2-二甲基丙氧基、1-乙基丙氧基、己氧基、1-甲基戊氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、4-甲基戊氧基、1,1-二甲基丁氧基、1,2-二甲基丁氧基、1,3-二甲基丁氧基、2,2-二甲基丁氧基、2,3-二甲基丁氧基、3,3-二甲基丁氧基、1-乙基丁氧基、2-乙基丁氧基、1,1,2-三甲基丙氧基、1,2,2-三甲基丙氧基、1-乙基-1-甲基丙氧基和1-乙基-2-甲基丙氧基；

- C_1-C_6-烷氧-C_1-C_4-烷基：一如上所述般C_1-C_4-烷基，被C_1-C_6-烷氧基取代，例如甲氧甲基、乙氧甲基、丙氧甲基、(1-甲基乙氧)甲基、丁氧甲基、(1-甲基丙氧)甲基、(2-甲基丙氧)甲基、(1,1-二甲基乙氧)甲基、2-(甲氧)乙基、2-(乙氧)乙基、2-(丙氧)乙基、2-(1-甲基乙氧)乙基、2-(丁氧)乙基、2-(1-甲基丙氧)乙基、2-(2-甲基丙氧)乙基、2-(1,1-二甲基乙氧)乙基、2-(甲氧)丙基、2-(乙氧)丙基、2-(丙氧)

丙基、2-(1-甲基乙氧)丙基、2-(丁氧)丙基、2-(1-甲基丙氧)丙基、2-(2-甲基丙氧)丙基、2-(1,1-二甲基乙氧)丙基、3-(甲氧)丙基、3-(乙氧)丙基、3-(丙氧)丙基、3-(1-甲基乙氧)丙基、3-(丁氧)丙基、3-(1-甲基丙氧)丙基、3-(2-甲基丙氧)丙基、3-(1,1-二甲基乙氧)丙基、2-(甲氧)丁基、2-(乙氧)丁基、2-(丙氧)丁基、2-(1-甲基乙氧)丁基、2-(丁氧)丁基、2-(1-甲基丙氧)丁基、2-(2-甲基丙氧)丁基、2-(1,1-二甲基乙氧)丁基、3-(甲氧)丁基、3-(乙氧)丁基、3-(丙氧)丁基、3-(1-甲基乙氧)丁基、3-(丁氧)丁基、3-(1-甲基丙氧)丁基、3-(2-甲基丙氧)丁基、3-(1,1-二甲基乙氧)丁基、4-(甲氧)丁基、4-(乙氧)丁基、4-(丙氧)丁基、4-(1-甲基乙氧)丁基、4-(丁氧)丁基、4-(1-甲基丙氧)丁基、4-(2-甲基丙氧)丁基及4-(1,1-二甲基乙氧)丁基；

- C_1-C_6-鹵烷氧基：一如上所述般C_1-C_6-烷氧基，部份或完全被氟、溴及/或碘取代，即例如，氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、氯二氟甲氧基、溴二氟甲氧基、2-氟乙氧基、2-氯乙氧基、2-溴甲氧基、2-碘乙氧基、2,2-二氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、2-氯-2-氟乙氧基、2-氯基-2,2-二氟乙氧基、2,2-二氯-2-氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、五氟甲氧基、2-氟丙氧基、3-氟丙氧基、2-氯丙氧基、3-氯丙氧基、2-溴丙氧基、3-溴丙氧基、2,2-二氟丙氧基、2,3-二氟丙氧基、2,3-二氯丙氧基、3,3,3-三氟丙氧基、3,3,3-三氯丙氧基、2,2,3,3,3-五氟丙氧基、七氟丙氧基、1-(氟甲基)-2-氟乙氧基、1-(氯甲基)-2-氯乙氧基、1-(溴甲基)-2-

溴乙氧基、4-氟丁氧基、4-氯丁氧基、4-溴丁氧基、九氟丁氧基、5-氟戊氧基、5-氯戊氧基、5-溴戊氧基、5-碘戊氧基、十一氟戊氧基、6-氟己氧基、6-氯己氧基、6-溴己氧基、6-碘己氧基和十二氟己氧基；

- C_1-C_6-烷硫基：例如甲硫基、乙硫基、丙硫基、1-甲基乙硫基、丁硫基、1-甲基丙硫基、2-甲基丙硫基、1,1-二甲基乙硫基、戊硫基、1-甲基丁硫基、2-甲基丁硫基、3-甲基丁硫基、2,2-二甲基丙硫基、1-乙基丙硫基、己硫基、1,1-二甲基丙硫基、1,2-二甲基丙硫基、1-甲基戊硫基、2-甲基戊硫基、3-甲基戊硫基、4-甲基戊硫基、1,1-二甲基丁硫基、1,2-二甲基丁硫基、1,3-二甲基丁硫基、2,2-二甲基丁硫基、2,3-二甲基丁硫基、3,3-二甲基丁硫基、1-乙基丁硫基、2-乙基丁硫基、1,1,2-三甲基丙硫基、1,2,2-三甲基丙硫基、1-乙基-1-甲基丙硫基和1-乙基-2-甲基丙硫基；

- C_1-C_6-鹵烷硫基：一如上所述般C_1-C_6-烷硫基，被氟，氯，溴及/或碘部份或烷全取代，即例如氟甲硫基、二氟甲硫基、三氟甲硫基、氯二氟甲硫基、溴二氟甲硫基、2-氟乙硫基、2-氯乙硫基、2-溴乙硫基、2-碘乙硫基、2,2-二氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、2,2,2-三氯乙硫基、2-氯-2-氟乙硫基、 2-氯-2,2-二氟乙硫基、2,2-二氯-2-氟乙硫基、五氟乙硫基、2-氟丙硫基、3-氟丙硫基、2-氯丙硫基、3-氯丙硫基、2-溴丙硫基、3-溴丙硫基、2,2-二氟丙硫基、2,3-二氟丙硫基、2,3-二氯丙硫基、3,3,3-三氟丙硫基、3,3,3-

三氯丙硫基、2,2,3,3,3-五氟丙硫基、七氟丙硫基、1-(氟甲基)-2-氟乙硫基、1-(氯甲基)-2-氯乙硫基、1-(溴甲基)-2-溴乙硫基、4-氟丁硫基、4-氯丁硫基、4-溴丁硫基、九氟丁硫基、5-氟戊硫基、5-氯戊硫基、5-溴戊硫基、5-碘戊硫基、十一氟己硫基、6-氟己硫基、6-氯己硫基、6-溴己硫基、6-碘己硫基和十二氟己硫基；

- C_1-C_6-烷亞磺醯基(C_1-C_6-烷基-S(=O)-)：例如甲基亞磺醯基、乙基亞磺醯基、丙基亞磺醯基、1-甲基乙基亞磺醯基、丁基亞磺醯基、1-甲基丙基亞磺醯基、2-甲基丙基亞磺醯基、1,1-二甲基乙基亞磺醯基、戊基亞磺醯基、1-甲基丁基亞磺醯基、2-甲基丁基亞磺醯基、3-甲基丁基亞磺醯基、2,2-二甲基丙基亞磺醯基、1-乙基丙基亞磺醯基、1,1-二甲基丙基亞磺醯基、1,2-二甲基丙基亞磺醯基、己基亞磺醯基、1-甲基戊基亞磺醯基、2-甲基戊基亞磺醯基、3-甲基戊基亞磺醯基、4-甲基戊基亞磺醯基、1,1-二甲基丁基亞磺醯基、1,2-二甲基丁基亞磺醯基、1,3-二甲基丁基亞磺醯基、2,2-二甲基丁基亞磺醯基、2,3-二甲基丁基亞磺醯基、3,3-二甲基丁基亞磺醯基、1-乙基丁基亞磺醯基、2-乙基丁基亞磺醯基、1,1,2-三甲基丙基亞磺醯基、1,2,2-三甲基丙基亞磺醯基、1-乙基-1-甲基丙基亞磺醯基和1-乙基-2-甲基丙基亞磺醯基；
- C_1-C_6-鹵烷亞磺醯基：一如上所述般C_1-C_6-烷基亞硫醯基，被氟、氯、溴及/或碘部份或完全取代，即例如氟甲基亞磺醯基、二氟甲基亞磺醯基、三氟甲基亞磺醯基、

氯二氟甲基亞磺醯基、溴二氟甲基亞磺醯基、2-氟甲基亞磺醯基、2-氯甲基亞磺醯基、2-溴甲基亞磺醯基、2-碘甲基亞磺醯基、2,2-二氟甲基亞磺醯基、2,2,2-三氟甲基亞磺醯基、2,2,2-三氯甲基亞磺醯基、2-氯-2-氟甲基亞磺醯基、2-氯-2,2-二氟甲基亞磺醯基、2,2-二氯-2-氟甲基亞磺醯基、五氟甲基亞磺醯基、2-氟丙基亞磺醯基、3-氟丙基亞磺醯基、2-氯丙基亞磺醯基、3-氯丙基亞磺醯基、2-溴丙基亞磺醯基、3-溴丙基亞磺醯基、2,2-二氟丙基亞磺醯基、2,3-二氟丙基亞磺醯基、2,3-二氯丙基亞磺醯基、3,3,3-三氟丙基亞磺醯基、3,3,3-三氯丙基亞磺醯基、2,2,3,3,3-五氟丙基亞磺醯基、七氟丙基亞磺醯基、1-(氟甲基)-2-氟乙基亞磺醯基、1-(氯甲基)-2-氯乙基亞磺醯基、1-(溴甲基)-2-溴乙基亞磺醯基、4-氟丁基亞磺醯基、4-氯丁基亞磺醯基、4-溴丁基亞磺醯基、九氟丁基亞磺醯基、5-氟戊基亞磺醯基、5-氯戊基亞磺醯基、5-溴戊基亞磺醯基、5-碘戊基亞磺醯基、十一氟戊基亞磺醯基、6-氟己基亞磺醯基、6-氯己基亞磺醯基、6-溴己基亞磺醯基、6-碘己基亞磺醯基和十二氟己基亞磺醯基；

C_1-C_6-烷基磺醯基(C_1-C_6-烷基-$S(=O)_2$-)：例如甲磺醯基、乙磺醯基、丙磺醯基、1-甲基乙磺醯基、丁磺醯基、1-甲基丙磺醯基、2-甲基丙磺醯基、1,1-二甲基乙磺醯基、戊磺醯基、1-甲基丁磺醯基、2-甲基丁磺醯基、3-甲基丁磺醯基、1,1-二甲基丙磺醯基、1,2-二甲基丙磺醯基、2,2-二甲基丙磺醯基、1-乙基丙磺醯基、己磺醯基、1-甲基戊

磺醯基、2-甲基戊磺醯基、3-甲基戊磺醯基、4-甲基戊磺醯基、1,1-二甲基丁磺醯基、1,2-二甲基丁磺醯基、1,3-二甲基丁磺醯基、2,2-二甲基丁磺醯基、2,3-二甲基丁磺醯基、3,3-二甲基丁磺醯基、1-乙基丁磺醯基、2-乙基丁磺醯基、1,1,2-三甲基丙磺醯基、1,2,2-三甲基丙磺醯基、1-乙基-1-甲基丙磺醯基和1-乙基-2-甲基丙磺醯基；

C_1-C_6-鹵烷基磺醯基：一如上所述般C_1-C_6-烷基磺醯基，部份或完全被氟、氯、溴及/或碘取代之，即例如氟甲磺醯基、二氟甲磺醯基、三氟甲磺醯基、氯二氟甲磺醯基、溴二氟甲磺醯基、2-氟乙磺醯基、2-氯乙磺醯基、2-溴乙磺醯基、2-碘乙磺醯基、2,2-二氟乙磺醯基、2,2,2-三氟乙磺醯基、2-氯-2-氟乙磺醯基、2-氯-2,2-二氟乙磺醯基、2,2-二氯-2-氟乙磺醯基、2,2,2-三氯乙磺醯基、五氟乙磺醯基、2-氟丙磺醯基、3-氟丙磺醯基、2-氯丙磺醯基、3-氯丙磺醯基、2-溴丙磺醯基、3-溴丙磺醯基、2,2-二氟丙磺醯基、2,3-二氟丙磺醯基、2,3-二氯丙磺醯基、3,3,3-三氟丙磺醯基、3,3,3-三氯丙磺醯基、2,2,3,3,3-五氟丙磺醯基、七氟丙磺醯基、1-(氟甲基)-2-氟乙磺醯基、1-(氯甲基)-2-氯乙磺醯基、1-(溴甲基)-2-溴乙磺醯基、4-氟丁磺醯基、4-氯丁磺醯基、4-溴丁磺醯基、九氟丁磺醯基、5-氟戊磺醯基、5-氯戊磺醯基、5-溴戊磺醯基、5-碘戊磺醯基、6-氟己磺醯基、6-溴己磺醯基、6-碘己磺醯基和十二氟己磺醯基。

在一個特別的具體實施例中，化學式I之化合物的變數具

有下列各項意義，其獨立或彼此結合之意義二者皆是化學式I之化合物的特殊具體實施例：

在化學式I中，

R^1 是正-C_1-C_6-烷基(正-C_1-C_4-烷基特別較佳；以甲基、乙基或正丙基特別較佳)

之β-胺基α-氰基丙烯酸酯較佳。

在化學式I中，

R^1 是正-C_3-C_6-烯基(正-C_3-C_4-烯基特別較佳；以2-丙烯基特別較佳)

之β-胺基α-氰基丙烯酸酯亦較佳。

在化學式I中，

R^2、R^3 是正-C_1-C_6-烷基(可以部份或完全被鹵化及/或帶有一來自C_1-C_6-烷氧基之取代基；C_1-C_4-烷基特別較佳；以甲基或乙基特別較佳)

之β-胺基α-氰基丙烯酸酯亦較佳。

此外，在化學式I中，

R^4 是氫、氟、氯或C_1-C_4-烷基(氫、氟或氯特別較佳；以氫特別較佳)

之β-胺基α-氰基丙烯酸酯較佳。

在化學式I中，

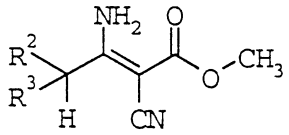
R^1 是正-C_1-C_4-烷基(甲基、乙基或正丙基特別較佳)；

R^2、R^3 是C_1-C_4-烷基(甲基或乙基特別較佳)；

R^4 是氫、氟或氯(氫特別較佳)

之β-胺基α-氰基丙烯酸酯亦較佳。

特別較佳者係化學式I.1之化合物(相當於化學式I，其中R^1=CH_3且R^4=H)，特別是表1中化學式I.1.1至I.1.74之化合物，其中變數R^1至R^4的定義對於根據本發明之化合物特別重要，不僅是彼此結合，在其獨自本身亦然。



I.1

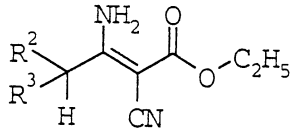
表 1

No.	R^2	R^3
I.1.1	CH_3	C_2H_5
I.1.2	CH_3	nC_3H_7
I.1.3	CH_3	iC_3H_7
I.1.4	CH_3	nC_4H_9

No.	R^2	R^3
I.1.5	CH_3	$CH_2CH(CH_3)_2$
I.1.6	CH_3	$CH(CH_3)C_2H_5$
I.1.7	CH_3	tC_4H_9
I.1.8	C_2H_5	C_2H_5
I.1.9	C_2H_5	nC_3H_7
I.1.10	C_2H_5	iC_3H_7
I.1.11	C_2H_5	nC_4H_9
I.1.12	C_2H_5	$CH_2CH(CH_3)_2$
I.1.13	C_2H_5	$CH(CH_3)C_2H_5$
I.1.14	C_2H_5	tC_4H_9
I.1.15	nC_3H_7	nC_3H_7
I.1.16	nC_3H_7	iC_3H_7
I.1.17	iC_3H_7	iC_3H_7
I.1.18	CH_2F	CH_3
I.1.19	CH_2F	C_2H_5
I.1.20	CH_2F	CH_2F
I.1.21	CH_2Cl	CH_3
I.1.22	CH_2Cl	C_2H_5
I.1.23	CH_2Cl	CH_2Cl
I.1.24	CH_2Br	CH_3
I.1.25	CH_2Br	C_2H_5
I.1.26	CH_2Br	CH_2Br
I.1.27	CHF_2	CH_3
I.1.28	CHF_2	C_2H_5
I.1.29	CHF_2	CHF_2
I.1.30	CF_3	CH_3
I.1.31	CF_3	C_2H_5
I.1.32	CF_3	CF_3
I.1.33	$(CH_2)_2F$	CH_3
I.1.34	$(CH_2)_2F$	C_2H_5
I.1.35	$(CH_2)_2F$	$(CH_2)_2F$
I.1.36	$(CH_2)_2Cl$	CH_3
I.1.37	$(CH_2)_2Cl$	C_2H_5
I.1.38	$(CH_2)_2Cl$	$(CH_2)_2Cl$
I.1.39	$(CH_2)_2Br$	CH_3
I.1.40	$(CH_2)_2Br$	C_2H_5
I.1.41	$(CH_2)_2Br$	$(CH_2)_2Br$
I.1.42	CH_2CF_3	CH_3
I.1.43	CH_2CF_3	C_2H_5
I.1.44	CH_2CF_3	CH_2CF_3
I.1.45	CH_2OCH_3	CH_3
I.1.46	CH_2OCH_3	C_2H_5
I.1.47	CH_2OCH_3	CH_2OCH_3
I.1.48	$(CH_2)_2OCH_3$	CH_3
I.1.49	$(CH_2)_2OCH_3$	C_2H_5
I.1.50	$(CH_2)_2OCH_3$	$(CH_2)_2OCH_3$
I.1.51	$(CH_2)_3OCH_3$	CH_3
I.1.52	$(CH_2)_3OCH_3$	C_2H_5
I.1.53	$(CH_2)_3OCH_3$	$(CH_2)_3OCH_3$
I.1.54	$CH(CH_3)CH_2OCH_3$	CH_3
I.1.55	$CH(CH_3)CH_2OCH_3$	C_2H_5

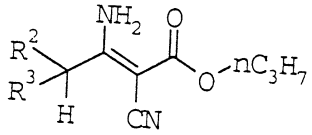
No.	R^2	R^3
I.1.56	$CH(CH_3)CH_2OCH_3$	$CH(CH_3)CH_2OCH_3$
I.1.57	$CH_2CH(CH_3)OCH_3$	CH_3
I.1.58	$CH_2CH(CH_3)OCH_3$	C_2H_5
I.1.59	$CH_2CH(CH_3)OCH_3$	$CH_2CH(CH_3)OCH_3$
I.1.60	$CH_2OC_2H_5$	CH_3
I.1.61	$CH_2OC_2H_5$	C_2H_5
I.1.62	$CH_2OC_2H_5$	$CH_2OC_2H_5$
I.1.63	$(CH_2)_2OC_2H_5$	CH_3
I.1.64	$(CH_2)_2OC_2H_5$	C_2H_5
I.1.65	$(CH_2)_2OC_2H_5$	$(CH_2)_2OC_2H_5$
I.1.66	$(CH_2)_3OC_2H_5$	CH_3
I.1.67	$(CH_2)_3OC_2H_5$	C_2H_5
I.1.68	$(CH_2)_3OC_2H_5$	$(CH_2)_3OC_2H_5$
I.1.69	$CH(CH_3)CH_2OC_2H_5$	CH_3
I.1.70	$CH(CH_3)CH_2OC_2H_5$	C_2H_5
I.1.71	$CH(CH_3)CH_2OC_2H_5$	$CH(CH_3)CH_2OC_2H_5$
I.1.72	$CH_2CH(CH_3)OC_2H_5$	CH_3
I.1.73	$CH_2CH(CH_3)OC_2H_5$	C_2H_5
I.1.74	$CH_2CH(CH_3)OC_2H_5$	$CH_2CH(CH_3)OC_2H_5$

化學式I.2之化合物亦特別較佳，特別是化學式I.2.1至I.2.74之化合物，其與化學式I.1.1至I.1.74不同，在於R^1是C_2H_5。



I.2

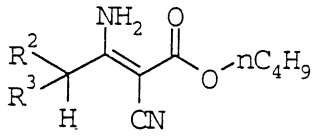
化學式I.3之化合物亦特別較佳，特別是化學式I.3.1至I.3.74之化合物，其與化學式I.1.1至I.1.74不同，在於R^1是nC_3H_7。



I.3

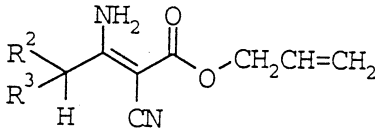
化學式I.4之化合物亦特別較佳，特別是化學式I.4.1至

I.4.74之化合物，其與化學式I.1.1至I.1.74不同，在於R^1是nC_4H_9。



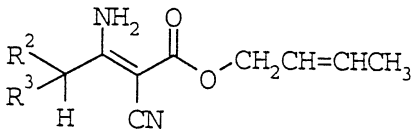
I.4

化學式I.5之化合物亦特別較佳，特別是化學式I.5.1至I.5.75之化合物，其與化學式I.1.1至I.1.75不同，在於R^1是$CH_2CH=CH_2$。



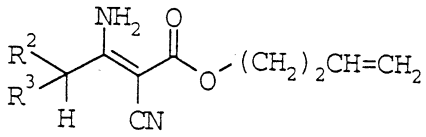
I.5

化學式I.6之化合物亦特別較佳，特別是化學式I.6.1至I.6.75之化合物，其與化學式I.1.1至I.1.75不同，在於R^1是$CH_2CH=CHCH_3$。



I.6

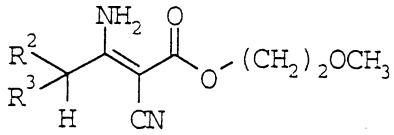
化學式I.7之化合物亦特別較佳，特別是化學式I.7.1至I.7.75之化合物，其與化學式I.1.1至I.1.75不同，在於R^1是$(CH_2)_2CH=CH_2$。



I.7

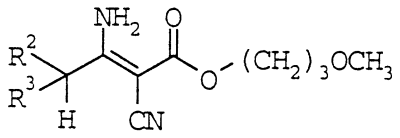
化學式I.8之化合物亦特別較佳，特別是化學式I.8.1至

I.8.74之化合物，其與化學式I.1.1至I.1.74不同，在於R^1是$(CH_2)_2OCH_3$。



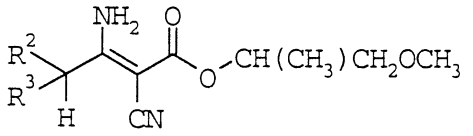
I.8

化學式I.9之化合物亦特別較佳，特別是化學式I.9.1至I.9.74之化合物，其與化學式I.1.1至I.1.74不同，在於R^1是$(CH_2)_2OCH_3$。



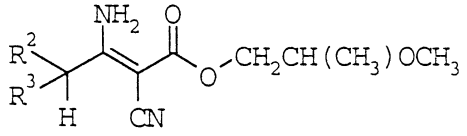
I.9

化學式I.10之化合物亦特別較佳，特別是化學式I.10.1至I.10.74之化合物，其與化學式I.1.1至I.1.74不同，在於R^1是$CH(CH_3)CH_2OCH_3$。



I.10

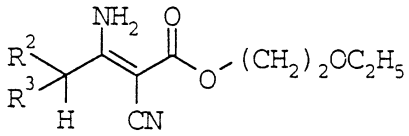
化學式I.11之化合物亦特別較佳，特別是化學式I.11.1至I.11.74之化合物，其與化學式I.1.1至I.1.74不同，在於R^1是$CH_2CH(CH_3)OCH_3$。



I.11

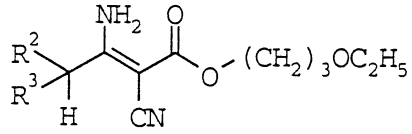
化學式I.12之化合物亦特別較佳，特別是化學式I.12.1至

I.12.74之化合物，其與化學式I.1.1至I.1.74不同，在於R^1是$(CH_2)_2OC_2H_5$。



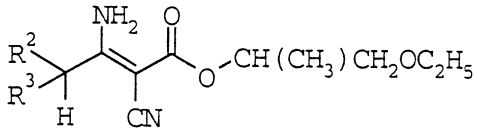
I.12

化學式I.13之化合物亦特別較佳，特別是化學式I.13.1至I.13.74之化合物，其與化學式I.1.1至I.1.74不同，在於R^1是$(CH_2)_3OC_2H_5$。



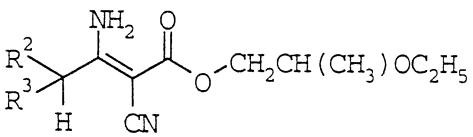
I.13

化學式I.14之化合物亦特別較佳，特別是化學式I.14.1至I.14.74之化合物，其與化學式I.1.1至I.1.74不同，在於R^1是$CH(CH_3)CH_2OC_2H_5$。



I.14

化學式I.15之化合物亦特別較佳，特別是化學式I.15.1至I.15.74之化合物，其與化學式I.1.1至I.1.74不同，在於R^1是$(CH_2)CH(CH_3)OC_2H_5$。



I.15

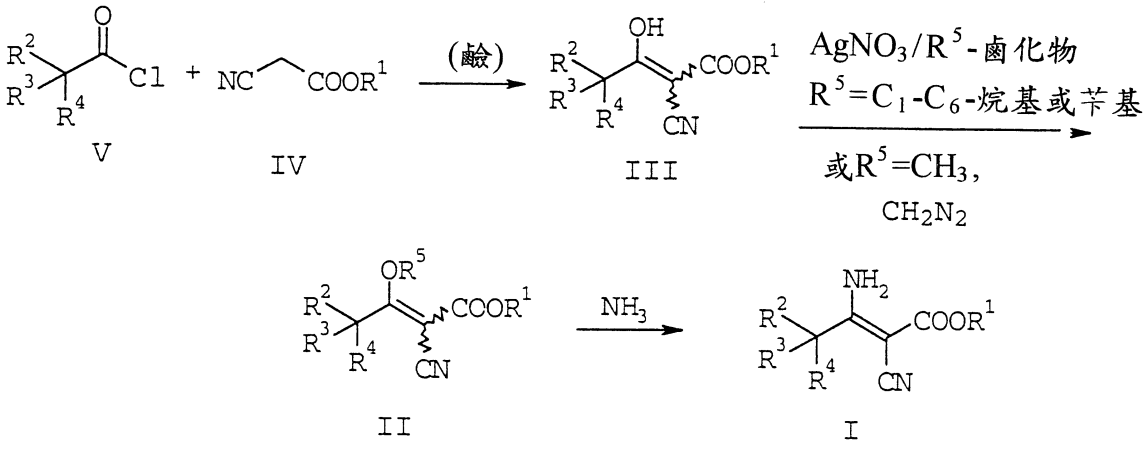
在β-胺基-α-氰基丙烯酸酯合成法中，原料或產物經常

以(E):(Z)為約95:5至5:95的比例存在。能夠藉色層分析純化法分離異構物，並持續與所討論純異構物的反應。

化學式I之β-胺基-α-氰基丙烯酸酯能夠藉各種路徑製備，例如藉以下方法：

方法A

使化學式IV氰基丙烯酸酯衍生物與化學式V的碳醯氯反應而得到化學式III的烯醇。將烯醇OH基轉化後，得到化學式II的對應烯醇醚，然後以氨將其轉化為希望的β-胺基-α-氰基丙烯酸酯：



其中R^5是例如甲基、乙基或苄基

化學式IV之氰基乙酸酯與化學式V之酸氯化物成為化學式III之烯醇的轉化反應經常是在0℃至15℃之溫度(較佳在0℃)，並在一惰性有機溶劑中進行，必要時，在一鹼的存在下[比較Haller等人，C. R. Acad. Sc. 15 (1887), 115; Dieckmann等人，Chem. Ber. 37 (1904), 3384; Michael等人，Chem. Ber. 38 (1905)，50; Guinchant, Ann. Chem. 9 (1918), 49]。

適當的溶劑是脂肪族烴類(如戊烷、己烷、環己烷及C_5-C_8-

烷類之混合物)、芳香族烴類(如甲苯、鄰-、間-及對二甲苯)、鹵化烴類(如二氯甲烷、氯仿及氯苯)、醚類(如乙醚、異丙醚、三級丁基甲基醚、二氯陸圓、茴香醚和四氫呋喃)、腈類(如乙腈和丙腈),以二氯甲烷、三級丁基甲基醚,乙醚,四氫呋喃和乙腈特別較佳。

亦能夠使用所述溶劑之混合物。

一般而言,適當的鹼類是無機化合物,如鹼金屬和鹼土金屬烷氧化物(如甲氧化鈉、乙氧化鈉、乙氧化鉀、三級丁氧化鉀、三級五氧化鉀及二甲氧鎂)及有機鹼類,例如三級胺類(如三甲胺、三乙胺、二異丙基乙基胺和正甲基哌啶、吡啶、經取代之吡啶(如可力丁、二甲基吡啶、正甲基嗎啉及4-二甲胺吡啶)及二環族胺類。以乙氧化鈉和三乙胺特別較佳。

鹼類通常是過量使用,或者必要時能夠用以作為溶劑。

IV通常是以V計過量使用。

反應混合物是以習慣的方式整理,例如與水混合、分離相並視需要而色層分析純化粗製產物。中間體和最終產物中一些是以黏性油類形式得到,其能夠在減壓和中高溫下純化或除去揮發性組份。倘若中間體和最終產物是得到固體狀,則純化亦能夠藉再結晶或提浸而進行。

化學式II的烯醇醚類能夠藉由將化學式III之烯醇的銀鹽烷化而得到。

化學式III之烯醇與硝酸銀的反應經常是在25℃於水中進行[比較Haller, Comp. Rend. 130 (1900), 1221]。

化學式III之烯醇的銀鹽與烷基化劑的反應經常是在25℃至80℃於惰性有機溶劑中進行[比較Haller, Comp. Rend. 130 (1900), 1221]。

適當的溶劑是鹵化烴(如二氯甲烯、氯仿和氯苯)、醚類(如乙醚、異丙醚、三級丁基甲基乙醚、二氧陸圓、茴香醚和四氫呋喃)及腈類(如乙腈和丙腈)，乙腈特別較佳。

亦能夠使用所述溶劑之混合物。

適當的烷化劑R^5-鹵化物是具有R^5=C_1-C_6-烷基之烷基鹵化物，例如甲基或乙基碘化物及甲基或乙基溴化物。關於使III轉化為II，尚能夠使用具有R^5=苄基之苄基鹵化物，如苄基氯或苄基溴。

通常，烷化劑是以化學式III之丙烯醯氧基乙酸酯的銀鹽類計過量使用。

整理能夠以本身已知之方式進行以得到產物。

為了得到化學式II(其中R^5是甲基)的烯醇醚，化學式III的烯醇亦能與重氮甲烷一起反應。此反應通常是在0℃至20℃於一惰性有機溶劑中進行[比較Arndt等人，Liebigs Ann. 521 (1936), 108]。

適當的溶劑是醚類，如乙醚、異丙醚、三級丁基甲基醚、二氧陸圓、茴香醚和四氫呋喃，以乙醚特別較佳。

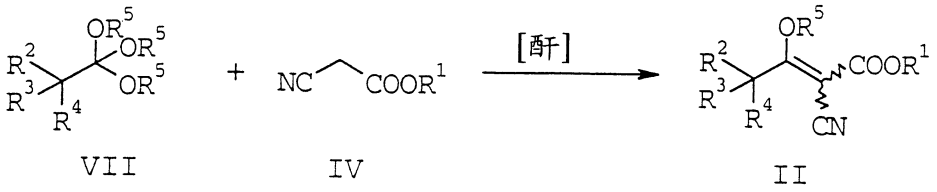
亦能夠使用所述溶劑之混合物。

原料通常以等莫耳量彼此反應。使用以化學式III之烯醇計過量重氮甲烷較有利。

不使用重氮甲烷，亦能夠使用例如三甲矽基重氮甲烷。

整理能夠以本身已知之方式進行以得到產物。

化學式II的烯醇醚類亦能夠例如藉由化學式VII(其中R^5是C_1-C_4-烷基，如甲基或乙基)與之原酸酯與化學式IV之適當氰基乙酸酯反應而得到：



VII　　IV　　II

其中R^5=C_1-C_4烷基

此反應經常是在100℃至150℃(較佳在110℃至130℃)，在羧酐存在下進行[比較Xia等人，J. Med. Chem. 40 (1997), 4372]。

適當的溶劑是羧酐類，如乙酸酐或丙酸酐。

通常，使用以IV計過量的VII。

製備化合物VI需要的原酸酯類是從文獻得知[比較Houben-Weyl, 1965, Vol. 6/3, 300 f.]，或者能夠根據列示之文獻製備及/或從市場上購得。

化學式II之烯醇醚與氨或含氨溶液的反應經常是在0℃至20℃(較佳0℃至10℃)，於一惰性有機溶劑中進行[比較Haller, Comp. Rend. 130 (1900), 1221]。

適當的溶劑是醚類(如乙醚、異丙醚、三級丁基甲基醚、二氧陸圓、茴香醚和四氫呋喃)、腈類(如乙腈和丙腈)、醇類(如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇和三級丁醇)，乙腈特別較佳。

亦能夠使用所述溶劑之混合物。

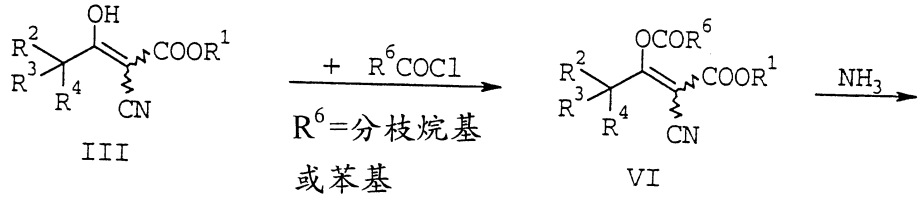
通常，使用以II計過量的氨。

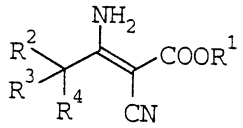
整理能夠以本身已知之方式進行以得到產物。

製備化合物I需要的原料是從文獻得知[Dahn等人，Helv. Chim. Acta 42 (1959), 1214; Bowie, Tetrahedron 23 (1967), 305]或者能夠根據列示之文獻製備及/或從市場上購得。

方法B

化學式III的烯醇與酸氯化物R^6COCl反應而得到化學式VI的烯醇酯類，然後與氨反應而得到希望的β-胺基-α-氰基丙烯酸酯：





I

R^6COCl是市售慣例的酸氯化物，如乙酸氯化物、異丁醯氯或新戊醯氯。R^6是C_1-C_6-烷基(如甲基、乙基、異丙基或三級丁基)、苯基或苄基。較佳是具有立體需求反應基R^6之酸氯化物，例如分枝C_3-C_6-烷基或苯基。

化學式III的烯醇與酸氯化物成為化學式VI的烯醇酯的轉化反應經常是在0℃至35℃(較佳在25℃)，於一惰性有機溶劑中在一鹼存在下進行[比較Haller, Comp. Rend. 130 (1900), 1221; Schmitt, Bull. Soc. Chim. France 31 (1904), 325]。

適當的溶劑是芳香族烴類(如甲苯、鄰-、間-和對二甲苯)、鹵化烴類(如二氯甲烯、氯仿和氯苯)、醚類(如乙醚、異丙基醚、三級丁基甲基醚、二氧陸圓，茴香醚和四氫呋喃)、腈類(如乙腈和丙腈)，乙腈特別較佳。

亦能夠使用所述溶劑之混合物。

反應視需要能夠在一鹼存在下進行。

一般而言，適當的鹼類是無機化合物，如鹼金屬和鹼土金屬氫化物(如氫化鋰、氫化鈉、氫化鉀和氫化鈣)、鹼金屬和鹼土金屬碳酸鹽類(如碳酸鋰、碳酸鉀和碳酸鈣)及鹼金屬和鹼土金屬烷氧化物(如甲氧化鈉、乙氧化鈉、乙氧化鉀、三級丁氧化鉀、三級五氧化鉀及二甲氧鎂)及有機鹼，例如三級胺類(如三甲胺、三乙胺、二異丙基乙基胺和正甲基哌啶、吡啶、經取代之吡啶(如可力丁、二甲基吡啶及4-二甲胺基吡啶)及二環族胺類。烷氧化物特別較佳。

所使用的鹼類通常是等莫耳濃度量。

原料通常以等莫耳量彼此反應。使用以III計過量的氯化醯較有利。

整理能夠以本身已知之方式進行以得到產物。

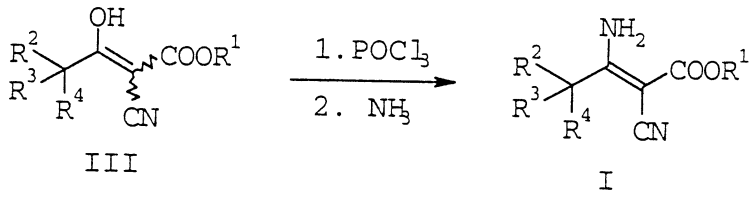
製備化合物VI所需要化學式III的烯醇醚類能夠根據方法A製備。

化學式VI之烯醇酯類與氨或一含氨溶液的反應是在如方法A所述般相同條件下進行。

方法C

化學式III之烯醇與$POCl_3$之反應，接著粗製反應混合物與

氨反應同樣得到化學式I之 β-胺基-α-氰基丙烯酸酯：



III　　I

與 $POCl_3$ 的反應通常在0℃至100℃(較佳0至50℃，0至25℃特別較佳，在0℃最佳)，於一惰性有機溶劑中在一鹼存在下進行[比較DE 1 935 630]。

與 $POCl_3$ 之反應的適當溶劑是芳香族烴類(如甲苯、鄰-、間-和對二甲苯)、鹵化烴類(如二氯甲烯、氯仿和氯苯)，二氯甲烯、氯仿和甲苯特別較佳。

亦能夠使用所述溶劑之混合物。

一般而言，適當的鹼是有機鹼類，例如三級胺類(如三甲胺、三乙胺、二異丙基乙基胺和正甲基哌啶、吡啶、經取代之吡啶(如可力丁、二甲基吡啶和4-二甲胺吡啶)及二環族胺類。三乙胺特別較佳。

鹼通常是過量使用。

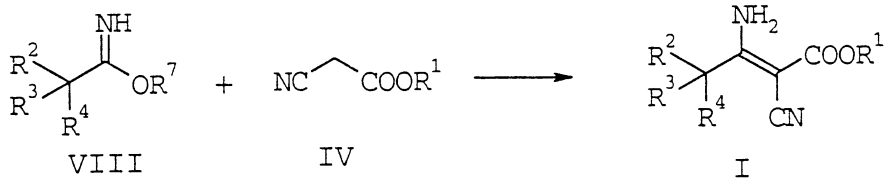
將反應混合物溫和縮合後，反應中所形成烯醇磷酸鹽與氨的後續反應較佳是在腈中進行(如乙腈或丙腈)。

一般而言，係使用以III計過量的 $POCl_3$ 和 NH_3。

方法D

化學式VIII的醯亞胺酯(例如先前使用一鹼而從對應的鹽酸鹽釋出)與化學式IV之氰基乙酸衍生物的反應，亦得到化學式I之 β-胺基-α-氰基丙烯酸酯：

(26)



VIII IV I

其中R^7=C_1-C_6烷基

R^7是一C_1-C_6-烷基，例如甲基或乙基。

醯亞胺酯通常是使用鹼(如碳酸鉀)而從其鹽類釋出[比較Houben-Weyl 1952, Vol. 8,697]。

與化學式IV之氰基丙烯酸酯的反應經常是在50℃至100℃(較佳在80℃至90℃)於一有機溶劑中進行[比較Kenner等人, J. Chem. Soc. 1943, 388]。

適當的溶劑是醚類(如二氧陸圓、茴香醚和四氫呋喃)、腈類(如乙腈和丙腈)、醇類(如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇和三級丁醇)，乙醇特別較佳。

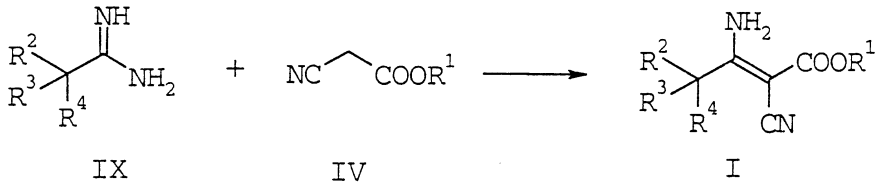
亦能夠使用其它所述溶劑之混合物。

原料通常以等莫耳量彼此反應。使用以IV計過量的VIII可以是有利的。

製備化合物I需要的醯亞胺酯鹽酸鹽是從文獻得知[比較Pinner, Die Iminoäther und ihre Derivate，[The imino ethers and their derivatives], Berlin 1892]或者能夠根據所列舉文獻而製備，特別是來自個別腈類。

方法E

化學式IX的脒類(例如先前使用一鹼而從對應的鹽酸鹽釋放)與化學式IV的氰基乙酸酯的反應亦得到化學式I之β-胺基-α-氰基丙烯酸酯：



IX　　IV　　I

胨類經常是使用鹼(如碳酸鉀)而從其鹽類釋放，[比較Houben-Weyl 1952, Vol. 8, 702]。

與化學式IV之氰基丙烯酸酯的反應經常從80℃至130℃(較佳90℃至100℃)於一惰性有機溶劑中進行[比較Hull等人，J. Chem. Soc. 1946, 357]。

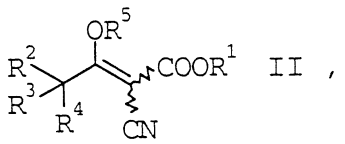
適當的溶劑是芳香族烴類(如甲苯、鄰-、間-和對二甲苯)、醇類(如乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇和三級丁醇)，乙醇特別較佳。

從其鹽類釋放胨類的適當鹼通常是無機化合物，如鹼金屬和鹼土金屬碳酸鹽(如碳酸鋰、碳酸鉀和碳酸鈣)、鹼金屬和鹼土金屬烷氧化物(如甲氧化鈉、乙氧化鈉、乙氧化鉀、三級丁氧化鉀、三級五氧化鉀)，及氨。碳酸鉀和氨特別較佳。

原料通常以等莫耳量彼此反應。使用以IV計過量之IX可以是有利的。

製備化合物I所需之胨鹽酸鹽是從文獻得知[Houben-Weyl; 1952, Vol. 8, 702 f.]，或者能夠根據所列舉之文獻製備。

本發明亦提供化學式II之新穎烯醇醚類，



II，

其中R^1至R^4具有關於化學式I之化合物所述之意義，且R^5是C_1-C_6-烷基(例如，甲基或乙基)或苄基。

化學式II的烯醇醚類係以(E)/(Z)為95:5至5:95之混合物存在。能夠分離該異構物，例如藉層析法。

關於該變數，中間體之特別較佳具體實施例相當於化學式I之反應基R^1至R^4者。

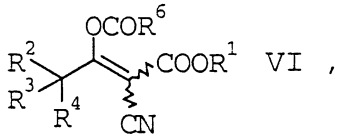
特別較佳者是化學式II之化合物，其中

R^1　　是正-C_1-C_4-烷基；以甲基、乙基或正丙基特別較佳；

R^2、R^3　是C_1-C_4-烷基；以甲基或乙基特別較佳；且

R^4　　是氫、氟或氯；以氫特別較佳。

本發明亦提供化學式VI之新穎烯醇酯類，



VI，

其中R^1至R^4具有關於化學式I之化合物所述的意義且R^6是C_1-C_6-烷基(如異丙基或三級丁基，較佳三級丁基)、苯基或苄基。

化學式VI之烯醇酯類係以(E)/(Z)為95:5至5:95的比例存在(經常以50:50比)。能夠分離該異構物，例如藉色層分析法。

關於該變數，中間體之特別較佳具體實施例相當於化學式I之反應基R^1至R^4者。

特別較佳者是化學式VI之化合物，其中

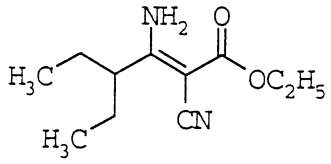
R^1　　是正-C_1-C_4-烷基；以甲基、乙基或正丙基特別較佳；

R^2、R^3　是C_1-C_4-烷基；以甲基或乙基特別較佳；且

R^4 是氫、氟或氯；以氫特別較佳。

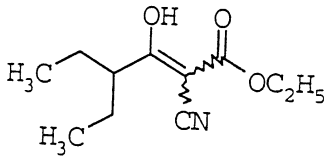
實例 2.1

(2Z)-3-胺基-2-氰基-4-乙基-2-己烯酸乙酯



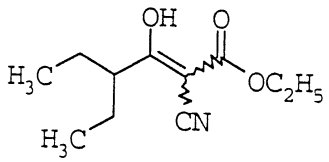
實例 2.1

1.a 2-氰基-3-羥基-4-乙基-2-己烯酸乙酯



在 0℃，將 74克 (0.55莫耳)2-乙基丁醯氯滴式添加於 150克 (1.1莫耳)氰基乙酸鈉乙酯於乙醚之懸浮液。將反應混合物在 25℃ 攪拌 16h，繼之水解，分離出有機相。將水性相以醚清洗然後酸化至 pH 3。萃取以此方式釋出之烯醇，清洗並乾燥。慣例純化法得到 81克 (70%理論值)黏性無色液體狀標題化合物 (b.p. 78至 81℃ /1.2毫巴)。

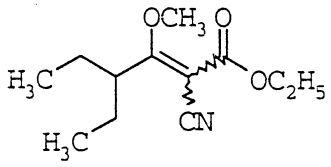
1.b 2-氰基-3-羥基-4-乙基-2-己烯酸乙酯



一邊冰冷，將 227克 (2.15莫耳)三乙胺倒入 170克 (1.5莫耳)氰基乙酸乙酯於乙腈之溶液，在 10至 25℃ 滴式添加 101克 (0.75莫耳)2-乙基丁醯氯。在 25℃ 攪拌 2h後，將混合物濃縮並將殘餘物溶於 MTBE(甲基三級丁基醚)。以 5%強度 NaOH清

洗，將藉酸化至pH 3而釋出之烯酸轉移至水性相。萃取水酸性水溶液並將萃取物乾燥及濃縮。慣例純化法得到100克(63%理論值)油狀標題化合物(b.p. 78至80℃/1.5毫巴)。

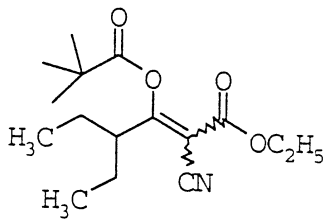
2.a 使用$AgNO_3$/甲基碘之2-氰基-3-甲氧-4-乙基-2-己烯酸乙酯



將181克(0.8莫耳)2-氰基-3-羥基-4-乙基-2-己烯酸乙酯溶於水中，添加150克硝酸銀水溶液。以吸濾法濾除沉澱物，清洗並乾燥。此得到188克(74%理論值)2-氰基-3-羥基-4-乙基-2-己烯酸乙酯之銀鹽。

在25℃，將142克(1莫耳)甲基碘滴式添加於188克(0.59莫耳)2-氰基-3-羥基-4-乙基-2-己烯酸乙酯之銀鹽於乙腈之懸浮液，其後將混合物加熱至沸騰3h。以吸濾法濾除沉澱之AgI，其後將濾液濃縮並溶於CH_2Cl_2。將有機相清洗，乾燥並濃縮。慣例純化法得到52克(39%理論值)標題化合物。

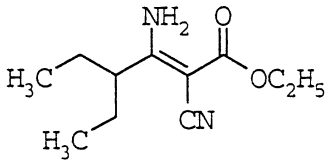
2.b 2-氰基-3-[(戊醯基)氧]-4-乙基-2-己烯酸乙酯



將36克(0.17莫耳)2-氰基-3-羥基-4-乙基-2-己烯酸乙酯溶於乙醇，並添加31克(0.17莫耳)30%強度$NaOCH_3$。其後將混合物濃縮至班燥，藉添加甲苯而釋出烯酸鈉並將乙醇殘餘物

再濃縮。最初在0℃邊加溫至20℃，將39.7克(0.17莫耳)所產生鈉鹽稱入乙腈中，滴式混合物27.4克(0.23莫耳)戊醯氯。在25℃攪拌16h後，將反應混合物濃縮，將殘餘物吸收於乙酸乙酯中並以2%強度NaOH清洗。慣例純化法得到41.5克(83%理論值)標題化合物(b.p. 102℃/1毫巴)。

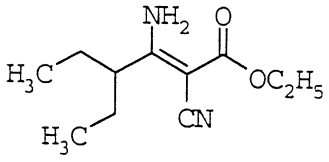
3.a (2Z)-3-胺基-2-氰基-4-乙基-2-己烯酸乙酯



在10℃，最初將52克(0.23莫耳)2-氰基-3-甲氧-4-乙基-2-己烯酸乙酯稱入THF中，並添加20克(0.3莫耳)25%強度氨溶液。在25℃攪拌2h後，將溶液濃縮並將殘餘物吸收於正己烷/異丙醚(1:1)中，以吸濾除沉澱物。

使用慣例純化法純化母液。此得到11.7克混合物，將其以異丙醚再結晶，得到4克(8%理論值)標題化合物(m.p. 85℃)。

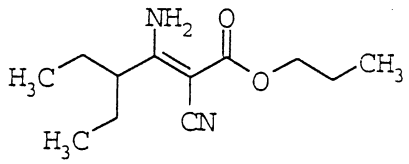
3.b (2Z)-3-胺基-2-氰基-4-乙基-2-己烯酸乙酯



將118.2克(0.4莫耳)2-氰基-3-[(戊醯基)氧]-4-乙基-2-己烯酸乙酯溶於乙腈並冷卻至10℃。在10-15℃，滴式添加112克(0.8莫耳)25%強度氨溶液，並將混合物在15℃攪拌3h。將有機相洗滌、乾燥並濃縮。以異丙醚再結晶得到57.5克(68%理論值)標題化合物(m.p. 87℃)。

實例2.2

(2Z)-3-胺基-2-氰基-4-乙基-2-己烯酸正丙酯



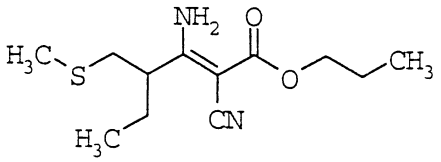
實例2.2

類似2-氰基-3-羥基-4-乙基-2-己烯酸乙酯之製法，從氰基乙酸正丙酯和2-乙基丁醯氯製備2-氰基-3-羥基-4-乙基-2-己烯酸正丙酯。其後將25.5克(0.11莫耳)2-氰基-3-羥基-4-乙基-2-己烯酸正丁酯溶於CH_2Cl_2，並添加35克(0.23莫耳)$POCl_3$。在0℃，滴式添加48克(0.47莫耳)三乙胺，並將混合物在25℃攪拌3h。將反應混合物濃縮並將殘餘物溶於乙腈。在0℃，滴式添加50毫升(0.65莫耳)25%氨溶液，並將混合物攪拌過夜。

其後將溶液清洗，乾燥並濃縮。慣例純化法得到12.8克(52%理論值)白色固體狀標題化合物(m.p. 84℃)。

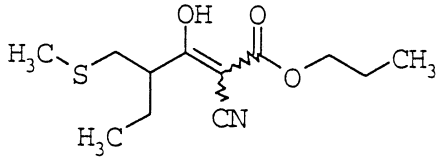
實例2.3

(2Z)-3-胺基-2-氰基-4-[(甲硫烷基)甲基]-2-己烯酸正丙酯



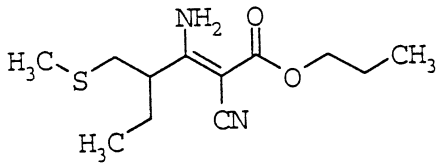
實例2.3

1. 2-氰基-3-羥基-4-[(甲硫烷基)甲基]-2-己烯酸正丙酯



在25℃，將16.7克(0.1莫耳)2-[(甲硫烷基)甲基]丁醯氯添加於12.7克(0.1莫耳)氰基乙酸正丙酯於CH_2Cl_2之溶液，並將混合物冷卻至0℃。在0℃滴式添加20.2克(0.2莫耳)三乙胺。在25℃攪拌16h後將反應混合物水解，分離有機相，乾燥並濃縮。慣例純化法得到15克(58%理論值)黃色液體狀標題化合物(m.p. 118-120℃/2毫巴)。

2. (2Z)-3-胺基-2-氰基-4-[(甲硫烷基)甲基]-2-己烯酸正丙酯



將15克(58.3毫莫耳)2-氰基-3-羥基-4-[(甲硫烷基)甲基]-2-己烯酸正丙酯溶於CH_2Cl_2，並添加18克(0.12毫莫耳)$POCl_3$。在0℃，滴式添加24克(237毫莫耳)三乙胺，並將混合物在25℃攪拌2h。將反應混合物濃縮並將殘餘物溶於乙腈。在0℃，滴式添加50毫升(650毫莫耳)25%氨溶液，並將混合物攪拌1h。

其後將溶液清洗，乾燥並濃縮。慣例純化法得到5.8克(52%理論值)褐色固體狀標題化合物(m.p. 78℃)。

在下面的表2中所列示的化合物能夠類似以上所述地製備：

(34)

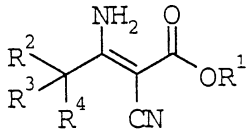


表2

No.	R^1	R^2	R^3	R^4	m.p. [°C]
2.1	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	H	85-87
2.2	nC_3H_7	C_2H_5	C_2H_5	H	84
2.3	C_2H_5	CH_2SCH_3	C_2H_5	H	78
2.4	CH_3	CH_3	C_2H_5	H	
2.5	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	H	65
2.6	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	H	102-103
2.7	C_2H_5	C_2H_5	nC_4H_9	H	83
2.8	C_2H_5	CH_3	CH_3	C_2H_5	65-67
2.9	C_2H_5	CH_3	CH_3	Cl	56
2.10	C_2H_5	CH_3	CH_3	Br	46
2.11	nC_3H_7	C_2H_5	C_2H_5	H	
2.12	C_2H_5	環丙基		H	
2.13	C_2H_5	2,2-二氟-3-乙基-環丙基		H	
2.14	C_2H_5	環戊基		H	110-112
2.15	C_2H_5	環己基		H	105-106
2.16	C_2H_5	四氫呋喃-3-基		H	Oil
2.17	C_2H_5	四氫吡喃-4-基		H	148-150
2.18	C_2H_5	四氫吡喃-3-基		H	Oil
2.19	nC_3H_7	四氫吡喃-3-基		H	150-152
2.20	C_2H_5	四氫硫吡喃-3-基		H	124
2.21	CH_2CHCH_2	C_2H_5	C_2H_5	H	72
2.22	2-甲氧乙基	C_2H_5	C_2H_5	H	70
2.23	2-乙氧乙基	C_2H_5	C_2H_5	H	70
2.24	$CH(CH_3)CH_2OCH_3$	C_2H_5	C_2H_5	H	150
2.25	C_2H_5	nC_3H_7	nC_3H_7	H	110-112
2.26	$CH_2CH=CHCH_3$	C_2H_5	C_2H_5	H	100
2.27	C_2H_5	C_2H_5	nC_3H_7	H	
2.28	C_2H_5	$CH=CHCH_3$	C_2H_5	H	82
2.29	nC_3H_7	CH_2OCH_3	C_2H_5	H	Öl
2.30	C_4H_9	C_2H_5	C_2H_5	H	80

生物應用

化學式I之β-胺基-α-氰基丙烯酸酯和其農業有用的鹽類適用於作為除草劑。包括化學式I之化合物的除草組合物非常有效地控制非農作物區上的植物生長，尤其是以高應用速率時。該除草劑不利於農作物(如小麥，飯，玉蜀黍，大豆和棉花)中之闊葉雜草和禾本雜草，而不造成農作物任何重要的傷害。此效應主要地在低應用速率時觀察到。

視應用方法而定，化學式I討論的化合物或包括彼等之除草組合物能夠額外地用於更多農作物供除去不希望的植物。適當的農作物實例如下：

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spec. altissima, Beta vulgaris spec. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoinensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum. Malus spec., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spec., Nicotiana tabacum (N. rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea

abies, Pinus spec., Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticuin durum, Vicia faba, Vitis vinifera and Zea mays.

此外，由於化學式I之化合物亦可以用於由於飼養(包括基因工程法)而耐受除草劑作用之農作物。

化學式I之化合物或包括彼等之組合物能夠利用噴霧、霧化、粉塵化、塗佈或注入而以即時噴霧水溶液、粉末、懸浮液、及高濃縮水性、油性或其它懸浮液或分散液、乳液、油性分散液、糊劑、粉塵、塗佈材料或顆粒形式使用。使用形式視希望的目標而定；無論如何，該形式應該確保根據本發明之活性化合物儘可能地最佳分佈。

除草成分包括一除草有效量至少一種化學式I之化合物或I之農業有用鹽類及慣用於調配農作物保護結果的輔助配劑。

適當的惰性輔助配劑是不可或缺的：

中至高沸點之礦油餾份，如煤油和柴油、此外煤落油類和蔬菜油或動物油類，脂肪族、環族和芳香族烴類(例如鏈烷烴、四氫萘、烷化萘及其衍生物、烷基化苯及其衍生物)、醇類(如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和環己醇)、酮類(如環己酮)、強極性溶劑(例如胺類，如N-甲基吡咯啶酮)及水。

水性用途形式能夠藉由添加水而從乳液濃縮液、懸浮液、糊劑、濕潤性粉末或水分散性顆粒製備。為了製備乳

液、糊劑或油分散液，能夠利用濕潤劑、膠黏劑、分散劑或乳化劑將物質在水中均質化(抑或就原樣抑或溶於油或溶劑中)。或者，能夠製備包括活性化合物、濕潤劑、膠黏劑、分散劑或乳化劑及溶劑或油(倘若需要)之濃縮液，其適於以水稀釋。

適當的界面活性劑(輔助劑)是芳香族磺酸(如木質素-、酚-、萘-和二丁基萘磺酸及脂肪酸之鹼金屬鹽類、鹼土金屬鹽類和銨鹽類、烷基-和烷基芳基磺酸鹽、烷基硫酸鹽、月桂基醚硫酸鹽和脂肪醇硫酸鹽、及硫酸化十六-、十七-及十八醇和脂肪醇乙二醇醚之鹽類、磺化萘之縮合物及其與甲醛之衍生物、萘或萘磺酸與酚及甲醛之縮合物、聚氧伸乙基辛酚醚、乙氧化異辛基-、辛基-或壬基酚、烷基苯基或三丁基苯基聚乙二醇醚、烷基芳基聚醚醇類、異十三基醇、脂肪醇/環氧乙烷縮合物、乙氧化蓖麻油、聚氧伸乙基烷基醚或聚氧伸丙基烷基醚、月桂醇聚乙二醇醚乙酸鹽、山梨糖醇酯類、木質素亞硫酸鹽廢液或甲基纖維素。

粉末、塗佈材料和粉塵能夠經由將活性化合物和固體載劑一起混合或研磨而製備。

顆粒(例如塗佈顆粒、浸漬顆粒和同種顆粒)能夠藉由將活性化合物黏合於固態載劑而製備。固態載劑是礦土(如矽石、矽膠、矽酸鹽、滑石、高嶺土、石灰石、石灰、白堊、樹幹、黃土、泥土、白雲石、矽藻土、硫酸鈣、硫酸鎂、氧化鎂、研磨合成材料、化學肥料(如硫酸銨、磷酸銨、硝酸銨、尿素)和植物來源的產物(如穀類粉、樹皮粉、木材粉

及堅果殼粉、纖維素粉末)或其它固體載劑。

在即時使用製劑中活性化合物I的濃度能夠在廣泛範圍內改變。大體上，該調配物包括約0.001至98%重量比(較佳0.01至95%重量比)至少一種活性化合物。活性化合物I係使用純度90%至100%(較佳95%至100%)(根據NMR光譜)：

以下調配實例將說明此類產品的製備：

I. 將20重量配合比化學式I之化合物溶於由80重量配合比烷化苯、10重量配合比8至10莫耳環氧乙烷於1莫耳油酸單乙醇醯胺之加成物、5重量配合比十二烷基苯磺酸鈣和5重量配合比40莫耳環氧乙烷於1莫耳蓖麻油之加成物所組成的混合物中。將該溶液倒入100,000重量配合比水中並將其細密分佈於其中，得到一種包括0.02%化學式I之活性化合物的水性分散液。

II. 將20重量配合比化學式I之化合物溶於由40重量配合比環己酮、30重量配合比異丁醇、20重量配合比7莫耳環氧乙烷於對1莫耳異辛酚之加成物及10重量配合比40莫耳環氧乙烷於1莫耳蓖麻油之加成物所組成之混合物中。將該溶液倒入100,000重量配合比水中並將其細密分佈於其中，得到一種包括0.02%化學式I之活性化合物的水性分散液。

III. 將20重量配合比化學式I之化合物溶於由25重量配合比環己酮、65重量配合比沸點210至280℃之礦油餾份及10重量配合比40莫耳環氧乙烷於1莫耳蓖麻油之加成物所組成的混合物中。將該溶液倒入100,000重量配合

比水中並將其細密分佈於其中，得到一種包括0.02%化學式I之活性化合物的水性分散液。

IV. 將20重量比化學式I之化合物與3重量配合比二異丁基萘磺酸鈉、17重量比來自亞硫酸鹽廢液之木質素磺酸鹽類及60重量配合比粉狀矽凝膠徹底混合，並將混合物於錘磨機中研磨。將該溶液倒入20,000重量配合比水中並將其細密分佈於其中，得到一種包括0.1%化學式I之活性化合物的噴霧混合物。

V. 將3重量配合比化學式I之化合物與97重量配合比細粉狀高嶺土。此得到包括3%化學式I之活性化合物的粉塵。

VI. 將20重量配合比化學式I之化合物與2重量配合比十二烷基苯磺酸鈉、8重量配合比脂肪酸醇聚乙二醇醚、2重量配合比苯酚/尿素/甲醛縮合物之鹽類和68重量配合比烷屬烴族礦油緊密混合。此得到一安定油性分散液。

VII. 將1重量配合比化學式I之化合物溶於由70重量配合比環己酮、20重量配合比乙氧化異辛酚和10重量配合比乙氧化蓖麻油所組成之混合物。其後能夠將此混合物以水稀釋為希望濃度之活性化合物。此得到一安定的乳液濃縮液。

VIII. 將1重量配合比化學式I之活性化合物溶於由80重量配合比環己酮和20重量配合比Wettol® EM 31 (=以乙氧化蓖麻油為基礎之非離子性乳化劑)所組成之混合物。其

後能夠將此混合物以水稀釋為希望濃度之活性化合物。此得到一安定的乳液濃縮液。

化學式I之活性化合物或除草組合物能夠在發生前後應用。倘若活性化合物較不耐受於某些農作物，則可以使用藉噴霧設備而噴灑除草組合物之應用技術，如此該組合物(倘若存在)與敏感性農作物的葉片便儘可能少接觸，同時活性化合物到達在下面所成長不希望植物的葉片，或裸露的土壤表面(集中後，避岔道)。

化學式I之化合物的應用速率是0.001至3.0公斤活性物質/ha(較佳0.01至1.0)，視控制目標、季節、目標植物和成長階段而定。

為了使光譜作用變寬並達到增效效應，化學式I之β-胺基-α-氰基丙烯酸酯可以與大多數其它代表性除草或成長調整活性化合物混合，然後共存應用。混合物的適當組份是例如1,2,4-噻二唑、1,3,4-噻二唑、醯胺、胺基磷酸和其衍生物、胺基三唑、醯基苯胺、芳基/雜芳基-氧鏈烷酸及其衍生物、苯甲酸及其衍生物、苯並噻二吩酮、2-(雜芳醯基/芳醯基)-1,3-環己烷二酮、雜芳基芳基酮、苄基-異噁唑二酮、間位-CF_3-苯基衍生物、胺基甲酸酯、喹啉羧酸及其衍生物、氯乙醯苯胺、環己烷-1,3-二酮衍生物、二吡、二氯丙酸及其衍生物、二氫苯並呋喃、二氫呋喃-3-酮、二硝基苯胺、二硝酚、聯苯基醚、聯吡啶、鹵羧酸及其衍生物、尿素、3-苯基尿嘧啶、咪唑、咪唑啉酮、正苯基-3,4,5,6-四氫酞醯亞胺、噁二唑、噁烷、苯酚、芳氧基-和雜芳基苯氧

丙酸酯、苯基乙酸及其衍生物、2-苯丙酸及其衍生物、吡唑、苯基吡唑、嗒呯、吡啶羧酸及其衍生物、嘧啶醚、磺醯胺、磺醯基尿素、三呯、三呯酮、三唑酮、三唑羧醯胺及尿嘧啶。

將化合物I單獨應用或與其它除草劑結合，以與其它農作物保護劑之混合物的形式(例如與控制害蟲或植物病理真菌或細菌的用劑一起)應用可能更有利。與礦物鹽溶液之混溶性(其係用以處理營養和微量元素缺乏性)亦是令人感興趣之處。亦可以添加非植物毒性油類和油濃縮物。

用途實例

以下溫室實例係說明化學式I之 β-胺基-α-氰基丙烯酸酯的除草活性：

所使用之培養容器是含約3.0%腐殖質灰沙作為基質之塑膠花盆。分開播種各種測試植物的種子。

關於出現前處理，係在播種後直接利用細密分佈噴嘴應用經懸浮或乳化於水中之活性化合物。將容器溫和攪拌以促進發芽和生長，其後以透明塑膠布覆蓋直到植物植根。此覆蓋物引起測試植物均勻發芽，除非此受到反應性化合物的不利影響。出現前處理的應用速率是0.5或1.0公斤a.s.(活性的物質)/ha。

關於出現後處理，首先將測試植物成長至高度3至15公分(視植物習慣而定)且其後僅以懸浮或乳化於水中之活性化合物處理。為此目的之測試植物不是直接播種並於相同容器中，便是首先個別播種成長並在處理前數天前移植至測

試容器。出現後之處理速度為0.5或1.0公斤a.s.(活性的物質)/ha。

視品種而定，將植物保持於10-25℃或20-35℃。測試期間延伸2至4星期。在此時間，整理植物並評比其對於個別處理之回應。

使用0至100之刻度評比。100表示植物未出現，或至少地面上生長的部份被完全破壞，表示無傷害，或正常成長。

在溫室實驗中使用之植物係以下品種：

科學名稱	常用名稱
Amaranthus retroflexus	藜
Digitaria Sanguinalis	草皮
Pharbitis purpurea	牽牛花
Setaria faberii	大狐尾草

實例2.1，藉出現前處理法，以1.0公斤/ha之應用速率應用於有害植物Amaranthus retroflexus和Setaria faberii，效果非常好。

以1.0公斤/ha之應用速率，實例2.1頃顯示對抗不希望植物Pharbitis purpurea和Setaria faberii非常好的出現後活性。

以1.0公斤/ha之應用速率，在出現前條件，實例2.2對於有害植物Digitaria sanguinalis和Setaria faberii效果非常好。

以1.0公斤/ha之應用速率，在出現前條件，實例2.22和2.25對於對抗不希望植物Setaria faberii活性非常好。

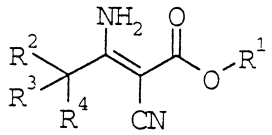
在相同條件下應用，以0.5公斤/ha之應用速率，實例2.21對於有害植物Digitaria sanguinalis和Setaria faberii效果非常良

好。

以1.0公斤/ha之應用速率，在出現後條件，實例2.2、2.22和2.25對於對抗不希望的植物Pharbitis purpurea活性非常良好。

肆、中文發明摘要

本案係關於化學式I之 β-胺基-α-氰基丙烯酸酯



I

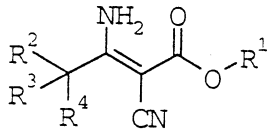
其中該變數具有以下義意：

R^1 是正烷基、正烯基或烷氧烷基；

R^2、R^3 是烷基（其可以經部份或完全鹵化且/或帶有一選自由氰基、烷氧基、鹵烷氧基、烷硫基、鹵烷硫基、C_1-C_6-烷亞磺醯基、鹵烷亞磺醯基、烷磺醯基和鹵

伍、英文發明摘要

β-Amino-α-cyanoacrylates of formula I



I

where the variables have the following meanings:

R^1 is n-alkyl, n-alkenyl or alkoxyalkyl;

R^2, R^3 are alkyl, which may be partially or fully halogenated and/or may carry a substituent from the group consisting of cyano, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, C_1-C_6-alkylsulfinyl, haloalkylsulfinyl, alkylsulfonyl and haloalkylsulfonyl, are alkenyl or alkynyl;

or R^2 and R^3 together with the carbon atom to which they are attached form a cycloalkyl ring in which one or two nonadjacent CH_2 groups may be replaced by oxygen or sulfur, and where the cycloalkyl ring may be substituted by halogen or alkyl;

烷磺醯基所組成群組之取代基），是烯基或炔基；

或者R^2和R^3與其接附之碳原子一起形成一環烷基環，其中一個或二個非鄰近CH_2基可以被氧或硫取代，且其中該環烷基環可以被鹵素或烷基取代；

R^4 是氫、鹵素、氰基或烷基，

其中取代基R^2、R^3及R^4或R^2、R^3及R^4中二個反應基並非同時為甲基，

及其農業有用的鹽類，

其製備方法和中間體；及這些化合物或包括這些化合物之組合物供控制不欲植物之用途。

R^4 is hydrogen, halogen, cyano or alkyl,

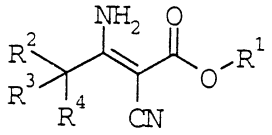
where the substituents R^2, R^3 and R^4 or two of the radicals R^2, R^3 and R^4 are not simultaneously methyl,

and their agriculturally useful salts,

processes and intermediates for their preparation; and the use of these compounds or of compositions comprising these compounds for controlling undesirable plants are described.

拾、申請專利範圍

1. 一種化學式I之β-胺基-α-氰酸丙烯酸酯：



I

其中該變數具有以下意義：

R^1 是正-C_1-C_6-烷基、正-C_3-C_6-烯基或C_1-C_6-烷氧-C_1-C_4-烷基；

R^2、R^3 是C_1-C_6-烷基(其可以經部份或完全鹵化且/或帶有一選自由氰基、C_1-C_6-烷氧基、C_1-C_6-鹵烷氧基、C_1-C_6-烷硫基、C_1-C_6-鹵烷硫基、C_1-C_6-烷亞磺醯基、C_1-C_6-鹵烷亞磺醯基、C_1-C_6-烷磺醯基和C_1-C_6-鹵烷磺醯基所組成群組之取代基)，是C_2-C_6-烯基或C_2-C_6-炔基；

或者R^2和R^3與其接附之碳原子一起形成一C_3-C_6-環烷基環，其中一個或二個非鄰近CH_2基可以被氧或硫取代，且其中該C_3-C_6-環烷基環可以被鹵素或C_1-C_4-烷基取代；

R^4 是氫、鹵素、氰基或C_1-C_6-烷基，

其中，倘若R^1是正-C_1-C_6-烷基，則取代基R^2、R^3及R^4或R^2、R^3及R^4中二個反應基並非同時為甲基，

及其農業有用的鹽類。

2. 根據申請專利範圍第1項化學式I之β-胺基-α-氰基丙烯酸酯，其中R^1是正-C_1-C_6-烷基。

3. 根據申請專利範圍第1化學式I之β-胺基-α-氰基丙烯酸酯，其中R^1是正-C_3-C_6-烯基。

4. 根據申請專利範圍第1、2或3項化學式I之β-胺基-α-氰基丙烯酸酯，其中R^2和R^3是C_1-C_6-烷基。

5. 根據申請專利範圍第1、2或3項化學式I之β-胺基-α-氰基丙烯酸酯，其中R^4是氫。

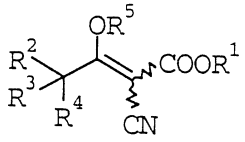
6. 根據申請專利範圍第1、2或3項化學式I之β-胺基-α-氰基丙烯酸酯，其中

R^1 是正-C_1-C_6-烷基或正-C_3-C_6-烯基；

R^2、R^3 是C_1-C_4-烷基；且

R^4 是氫。

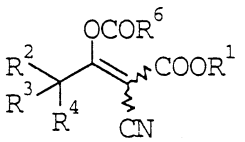
7. 一種製備根據申請專利範圍第1、2或3項化學式I之α-氰基丙烯酸酯的方法，其包括使化學式II之烯醇醚與氨反應，



II，

其中R^1、R^2、R^3和R^4係根據申請專利範圍第1、2或3項所定義，且R^5是C_1-C_6-烷基或苄基。

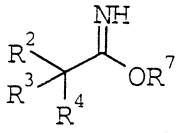
8. 一種製備根據申請專利範圍第1、2或3項化學式I之α-氰基丙烯酸酯的方法，其包括使化學式VI之烯醇醚與氨反應，



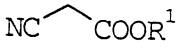
VI，

其中R^1、R^2、R^3和R^4係根據申請專利範圍第1、2或3項所定義，且R^6是C_1-C_6-烷基、苯基或苄基。

9. 一種製備根據申請專利範圍第1、2或3項化學式I之α-氰基丙烯酸酯的方法，其包括使化學式VIII之醯亞胺酯與化學式IV之氰基乙酸酯反應，



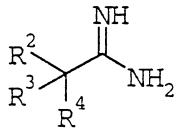
VIII，



IV，

其中R^2、R^3和R^4係根據申請專利範圍第1、2或3項所定義，且R^7是C_1-C_6-烷基或苄基，其中R^1係根據申請專利範圍第1、2或3項所定義。

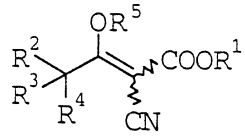
10. 一種製備根據申請專利範圍第1、2或3項化學式I之α-氰基丙烯酸酯的方法，其包括使化學式IX之脒與化學式IV之氰基乙酸酯反應，



IX，

其中R^2、R^3和R^4係根據申請專利範圍第1、2或3項所定義，R^1係根據申請專利範圍第1、2或3項所定義。

11. 一種化學式II之烯醇醚，

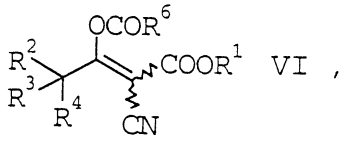


II

其中，R^1至R^4係根據申請專利範圍第1、2或3項所定義，

且R^5是C_1-C_6-烷基或苄基。

12. 一種化學式VI之烯醇醚，



VI，

其中R^1至R^4係根據申請專利範圍第1、2或3項所定義，且R^6是C_1-C_6-烷基、苯基或苄基。

13. 一種組合物，其包括除草有效量至少一種化學式I之α-氰基丙烯酸酯，或根據申請專利範圍第1、2或3項所定義般I之農業有用鹽類及慣用於調配農作物保護劑之輔助配劑。

14. 一種製備根據申請專利範圍第13項之組合物的方法，其包括混合除草有效量至少一種化學式I之α-氰基丙烯酸酯，或根據申請專利範圍第1、2或3項所定義般I之農業有用鹽類及慣用於調配農作物保護劑之輔助配劑。

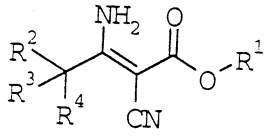
15. 一種控制不欲植物生長的方法，其包括使除草有效量至少一種化學式I之α-氰基丙烯酸酯，或根據申請專利範圍第1、2或3項所定義般I之農業有用鹽類作用於植物、產地及/或種子。

16. 根據申請專利範圍第1、2或3項之α-氰基丙烯酸酯或I之農業有用鹽類作為除草劑的用途。

陸、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



I