

307765

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

德, 國(地區) 申請專利, 申請日期: 1995. 3. 13 案號: 195085906, ☐有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

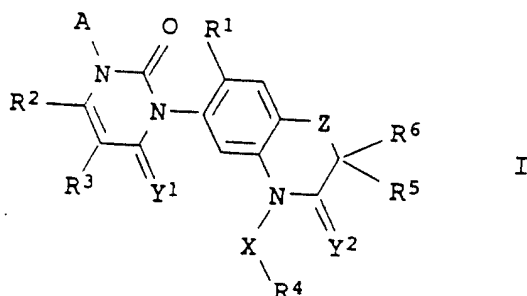
裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明係有關新穎之通式I之3-芳基尿嘧啶



式中變數具下面之意義：

A 為氫，甲基或胺基；

R¹ 為氫或鹵素；

R² 為氫，鹵素，C₁-C₆-烷基，C₁-C₆-鹵烷基，C₁-C₆-烷硫基，C₁-C₆-烷次磺鹽基或C₁-C₆-烷磺鹽基；

R³ 為氫，鹵素或C₁-C₆-烷基；

X 氧或-N(R⁷)-，R⁷為氫，C₁-C₆-烷基，C₃-C₆-烯基，C₃-C₆-炔基，(C₁-C₆-烷基)羰基或C₁-C₆-烷氧基-C₁-C₆-烷基；

Y¹及Y²互相獨立為氧或硫；

Z 為氧或-N(R⁸)-；

R⁵，R⁶及R⁸互相獨立為氫，C₁-C₆-烷基，C₃-C₆-烯基，C₃-C₆-炔基或C₁-C₆-烷氧基-C₁-C₆-烷基；

或R⁶及R⁸一起為第二個化學鍵；

R⁴ 為氫，C₁-C₆-烷基，C₃-C₈-環烷基，C₁-C₆-鹵烷基，C₃-C₆-烯基，C₃-C₆-炔基，(C₁-C₆-烷基)羰基，(C₃-C₆-烯基)羰基，(C₃-C₆-炔基)羰基或C₁-C₆-烷磺鹽基，後者所提之9種基若須要各可帶1至3個取代基，於各情形選自下

五、發明說明(2)

列之基

- 鹵素、硝基、氰基、羥基、 C_3-C_8 -環烷基， C_1-C_6 -烷氧基， C_3-C_8 -環烷氧基， C_3-C_6 -烯氧基， C_3-C_6 -炔氧基， C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_1-C_6 -烷次磺醯基、 C_1-C_6 -烷磺醯基、 C_1-C_6 -亞烷胺氧基，
- 苯基，苯氧基或苯磺醯基，其可為未取代或可帶1至3個基，於各情形選自鹵素、硝基、氰基、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基及 C_1-C_6 -鹵烷基之基，
- 3-至7-員雜環基，雜環氧基，雜環羰基或雜環羰氧基具1至3個雜原子為環員，選自2個氧原子，2個硫原子及3個氮原子，雜環可為飽和、部分或完全不飽和或芳族，且若須要帶1至3個取代基，於各情形選自鹵素、硝基、氰基、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -鹵烷基及 $(C_1-C_6$ -烷基)羰基，
- $-CO-R^9$ ， $-O-CO-R^9$ ， $-CO-OR^9$ ， $-O-CO-OR^9$ ， $-CO-SR^9$ ， $-O-CO-SR^9$ ， $-CO-N(R^9)R^{10}$ ， $-O-CO-N-(R^9)R^{10}$ ， $-N(R^9)R^{10}$ 或 $-C(NR^{11})-OR^{12}$ 之基，

R^9 為氫， C_1-C_6 -烷基， C_3-C_8 -環烷基， C_3-C_6 -烯基， C_3-C_6 -炔基， C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基， $(C_1-C_6$ -烷氧基)羰基- C_1-C_6 -烷基，苯基或苯基- C_1-C_6 -烷基，苯基可為未取代或帶1至3個基，於各情形中選自鹵素、硝基、氰基、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基及 C_1-C_6 -鹵烷基

R^{10} 為氫、羥基、 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_8 -環烷基或 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_6 -烯氧基或 $(C_1-C_6$ -烷氧基)羰基- C_1-C_6 -烷氧基

R^{11} 為 C_1-C_6 -烷氧基， C_3-C_6 -烯氧基或 $(C_1-C_6$ -烷氧基)羰基- C_1-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

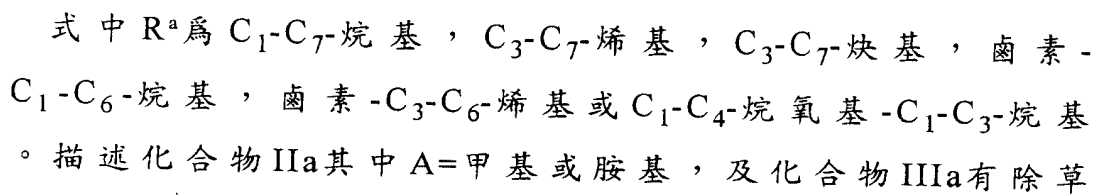
裝

丁

線

- 化合物I之用爲除草劑及/或供植物之乾化及/或落葉用，
- 除草組合物及供植物之乾化及/或落葉用其含化合物I爲活性物質，
- 用化合物I控制植物不須要之生長及乾化及/或落葉之方法，
- 製備化合物I及除草組合物及使用化合物I供植物之乾化/及/或落葉之組合物之方法，及
- 式IV、V、VIII、X及XII之新穎中間物，自其可得化合物I。

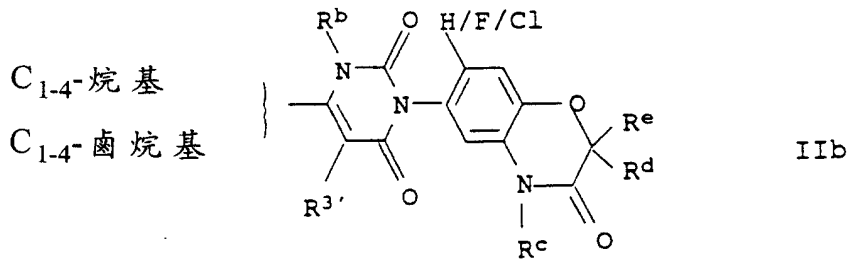
歐洲專利EP-A 420 194已描述式IIa及IIIa之化合物



五、發明說明 (4)

之性質。

WO 90/15057 尤其另揭示式 IIb 化合物



式中

R^b 尤其為氫或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基；

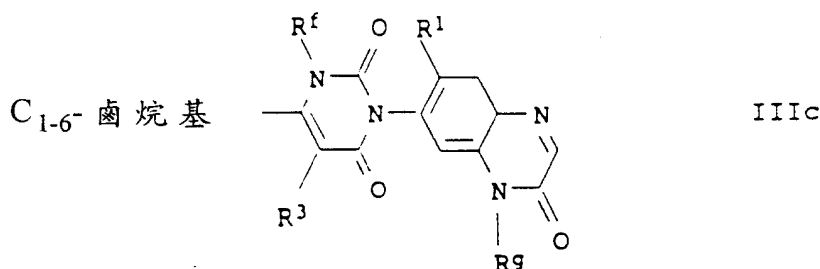
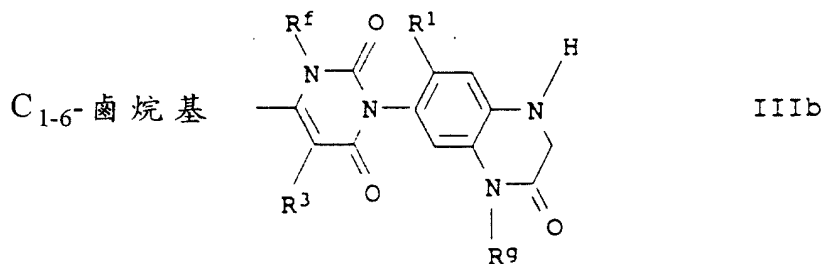
R^c 為氫或經由碳鍵結之某些有機基；

R^d 及 R^e 於各情形中為氫，鹵素、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基或苯基及

R^3' 為氫、鹵素或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基，

亦為具除草活性。

另外此類型之 3-(3-氧-2H-1,4-苯並嘓啉-6-基)-6-鹵烷基-2,4-(1H,3H)-嘓啉二酮衍生物亦揭示於 EP-A 408 382。彼等於其中與式 IIIb 及 IIIc 化合物一起被描述為除草劑



五、發明說明(5)

式中

R^f 尤其為氫或 C_1 - C_3 -烷基及

R^g 為氫或經由碳鍵結之某些有機基。

根據美國 5,310,723 之揭示，尤其 3-(1-低碳烷氧基-噻啉-2-酮-7-基)-1-甲基-6-三氟甲基尿嘧啶亦為具除草活性。

最後，EP-A 477 677 係有關 6-(4,5,6,7-四氫-2H-異吡啶-1,3-二酮-2-基)-，6-(二甲基馬來醯亞胺基)-及 6-(4,5,6,7-四氫異吡啶-2-基)-1,4-苯並嘔啡-3(4H)-酮衍生物，其於嘔啡環之氮上帶 C_{1-5} -烷氧基， C_{3-4} -烯氧基， C_{3-4} -炔氧基，環丙基甲氧基， C_{2-3} -氟烷氧基， C_{1-2} -烷氧基- C_{1-2} -烷氧基或 C_{1-2} -烷硫基- C_{1-2} -烷氧基。此等化合物亦被指出有除草性質。

然而，已知化合物之除草性質非總是完全令人滿意的。

本發明之目的為提供新穎之活性化合物，尤其是具除草活性之化合物，使用其可比以前更特別地控制不須要之植物。亦擴充此目的提供具乾化/落葉活性之新穎化合物。

吾等已發現此目的藉由式 I 之 3-芳基尿嘧啶及彼等之除草作用而達成。

另已發現包含化合物 I 及具很好之除草作用之除草組合物。另外已發現製備此等組合物之方法及使用化合物 I 控制不須要之植物生長之方法。

此外，亦發現化合物 I 適宜植物部分植物之落葉及乾化，為此適宜之作物植物為那些如棉、馬鈴薯、油菜、向日葵、大豆或田豆，尤其是棉。有關於此，已發現供植物乾化及/或落葉用之組合物，製備此等組合物之方法及使用化

五、發明說明(6)

物I供植物之乾化及/或落葉用之方法。

依取代型而定，式I化合物可含一個以上之對掌性中心，然後以對掌異構物或非對掌異構物混合物存在。本發明有關純對掌異構物或非對掌異構物及彼等之混合物。

若A為氫，3-芳基尿嘧啶I可以彼等之農業上可利用之鹽之形式存在，一般與鹽之性質無關。一般，那些鹼之鹽其中之除草作用與自由態化合物I比較不不利地被影響即為適宜的。

適宜之鹼性鹽特別是那些鹼金屬鹽，尤其是鈉及鉀鹽，鹼土金屬尤其是鈣及鎂鹽，過渡金屬鹽尤其是鋅及鐵鹽，以及銨鹽，其中銨離子若須要可帶1至3個C₁-C₄-烷基或羥基-C₁-C₄-烷基取代基及/或苯基或苄基取代基，較佳地二異丙基銨、四甲基銨、四丁基銨、三甲苄基銨及三甲基-(2-羥乙基)銨鹽，此外鎂鹽、錒鹽如較佳地三(C₁-C₄-烷基)錒鹽及亞錒鹽如較佳地三(C₁-C₄-烷基)亞錒鹽。

對取代基R²至R¹⁰或為苯基環或雜環上之基所述之有機實體為對分開之基成員之個別列示之集合用詞。所有之碳鏈亦即所有烷基、鹵烷基、烷氧基、烷硫基、烷次磺醯基、烷磺醯基、烷羰基、烷氧羰基、烯基、烯氧基、烯羰基、炔基、炔氧基、炔羰基、及亞烷脒氧基部分，可為直鏈或分支。若未另外提及，鹵化之取代基較好帶1至5個相同或不同之鹵素原子。於各情形中之鹵素之意義為氟、氯、溴或碘。

下列之基另表例如：

五、發明說明 (7)

- C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基及(C_1-C_6 -烷氧基)羰基- C_1-C_6 -烷基之 C_1-C_6 -烷基及烷基部分:

甲基、乙基、正丙基、1-甲基乙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、正戊基、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、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、正己基、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、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基或1-乙基-2-甲基丙基;

- C_1-C_6 -鹵烷基:如上述之 C_1-C_6 -烷基,其部分或完全由氟、氯、溴及/或碘取代,亦即例如氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、氯氯甲基、二氯氯甲基、氯二氯甲基、2-氟乙基、2-氯乙基、2-溴乙基、2-碘乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、2-氯-2-氟乙基、2-氯-2,2-二氟乙基、2,2-二氯-2-氟乙基、2,2,2-三氯乙基、五氟乙基、2-氟丙基、3-氟丙基、2,2-二氟丙基、2,3-二氟丙基、2-氯丙基、3-氯丙基、2,3-二氯丙基、2-溴丙基、3-溴丙基、3,3,3-三氟丙基、3,3,3-三氯丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、七氟丙基、1-(氟甲基)-2-氟乙基、1-(氯甲基)-2-氯乙基、1-(溴甲基)-2-溴乙基、4-氟丁基、4-氯丁基、4-溴

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

丁基、五氟丁基、5-氟戊基、5-氯戊基、5-溴戊基、5-碘戊基、十一氟戊基、6-氟己基、6-氯己基、6-溴己基、6-碘己基或十二氟己基；

- 苯基- C_1-C_6 -烷基：例如苄基、1-苯乙基、2-苯乙基、1-苯丙-1-基、2-苯丙-1-基、3-苯丙-1-基、1-苯丁-1-基、2-苯丁-1-基、3-苯丁-1-基、4-苯丁-1-基、1-苯丁-2-基、2-苯丁-2-基、3-苯丁-2-基、3-苯丁-2-基、4-苯丁-2-基、1-(苯甲基)乙-1-基、1-(苯甲基)-1-(甲基)-乙-1-基或1-(苯甲基)丙-1-基，較佳地苄基、2-苯乙基或2-苯基-己-6-基；

- C_3-C_6 -烯氧基及(C_3-C_6 -烯基)羰基之 C_3-C_6 -烯基及烯基部分：

丙-1-烯-1-基、丙-2-烯-1-基、1-甲基乙烯基、正丁烯-1-基、正丁烯-2-基、正丁烯-3-基、1-甲基丙-1-烯-1-基、2-甲基-丙-1-烯-1-基、1-甲基-丙-2-烯-1-基或2-甲基-丙-2-烯-1-基、正戊烯-1-基、正戊烯-2-基、正戊烯-3-基、正戊烯-4-基、1-甲基-丁-1-烯-1-基、2-甲基-丁-1-烯-1-基、3-甲基-丁-1-烯-1-基、1-甲基-丁-2-烯-1-基、2-甲基-丁-2-烯-1-基、3-甲基-丁-2-烯-1-基、1-甲基-丁-3-烯-1-基、2-甲基-丁-3-烯-1-基、3-甲基-丁-3-烯-1-基、1,1-二甲基-丙-2-烯-1-基、1,2-二甲基-丙-1-烯-1-基、1,2-甲基-丙-2-烯-1-基、1-乙基-丙-1-烯-2-基、1-乙基-丙-2-烯-1-基、正己-1-烯-1-基、正己-2-烯-1-基、正己-3-烯-1-基、正己-4-烯-1-基、正己-5-烯-1-基、1-甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

基-戊-1-烯-1-基、2-甲基-戊-1-烯-1-基、3-甲基-戊-1-烯-1-基、4-甲基-戊-1-烯-1-基、1-甲基-戊-2-烯-1-基、2-甲基-戊-2-烯-1-基、3-甲基-戊-2-烯-1-基、4-甲基-戊-2-烯-1-基、1-甲基-戊-3-烯-1-基、2-甲基-戊-3-烯-1-基、3-甲基-戊-3-烯-1-基、4-甲基-戊-3-烯-1-基、4-甲基-戊-4-烯-1-基、2-甲基-戊-4-烯-1-基、3-甲基-戊-4-烯-1-基、4-甲基-戊-4-烯-1-基、1,1-二甲基-丁-2-烯-1-基、1,1-二甲基-丁-3-烯-1-基、1,2-二甲基-丁-1-烯-1-基、1,2-二甲基-丁-2-烯-1-基、1,2-二甲基-丁-3-烯-1-基、1,3-二甲基-丁-1-烯-1-基、1,3-二甲基-丁-2-烯-1-基、1,3-二甲基-丁-3-烯-1-基、2,2-二甲基-丁-3-烯-1-基、2,3-二甲基-丁-1-烯-1-基、2,3-二甲基-丁-2-烯-1-基、2,3-二甲基-丁-3-烯-1-基、3,3-二甲基-丁-1-烯-1-基、3,3-二甲基-丁-2-烯-1-基、1-乙基-丁-1-烯-1-基、1-乙基-丁-2-烯-1-基、1-乙基-丁-3-烯-1-基、2-乙基-丁-1-烯-1-基、2-乙基-丁-2-烯-1-基、2-乙基-丁-3-烯-1-基、1,1,2-三甲基-丙-2-烯-1-基、1-乙基-1-甲基-丙-2-烯-1-基、1-乙基-2-甲基-丙-1-烯-1-基或1-乙基-2-甲基-丙-2-烯-1-基；

- C₃-C₆-炔氧基及(C₃-C₆-炔基)羰基之C₃-C₆-炔基及炔基部分：

丙-1-炔-1-基、丙-2-炔-1-基、丁-1-炔-1-基、丁-1-炔-3-基、丁-1-炔-4-基、丁-2-炔-1-基、戊-1-炔-1-基、正戊-1-炔-3-基、正戊-1-炔-4-基、正戊-1-炔-5-基、正戊-2-炔-1-基、正戊-2-炔-4-基、正戊-2-炔-5-基、3-甲基丁-

五、發明說明 (10)

1-炔-3-基、3-甲基丁-1-炔-4-基、正己-1-炔-1-基、正己-1-炔-3-基、正己-1-炔-4-基、正己-1-炔-5-基、正己-1-炔-6-基、正己-2-炔-1-基、正己-2-炔-4-基、正己-2-炔-5-基、正己-2-炔-6-基、正己-3-炔-1-基、正己-3-炔-2-基、3-甲基戊-1-炔-1-基、3-甲基戊-1-炔-3-基、3-甲基戊-1-炔-4-基、3-甲基戊-1-炔-5-基、4-甲基戊-1-炔-1-基、4-甲基戊-2-炔-4-基、或4-甲基戊-2-炔-5-基；

- C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基，(C_1-C_6 -烷氧基)羰基- C_1-C_6 -烷基及(C_1-C_6 -烷氧基)羰基- C_1-C_6 -烷氧基之 C_1-C_6 -烷氧基及烷氧基部分：

甲氧基、乙氧基、正丙氧基、1-甲基乙氧基、正丁氧基、1-甲基丙氧基、2-甲基丙氧基、1,1-二甲基乙氧基、正戊氧基、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、正己氧基、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-甲基丙氧基或1-乙基-2-甲基丙氧基；

- C_1-C_6 -烷硫基：甲硫基、乙硫基、正丙硫基、1-甲基乙硫基、正丁硫基、1-甲基丙硫基、2-甲基丙硫基、1,1-二甲基乙硫基、正戊硫基、1-甲基丁硫基、2-甲基丁硫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

基、3-甲基丁硫基、2,2-二甲基丙硫基、1-乙基丙硫基、正己硫基、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-甲基丙硫基或1-乙基-2-甲基丙硫基;

- (C₁-C₆-烷基)羰基: 甲羰基、乙羰基、正丙羰基、1-甲基乙羰基、正丁羰基、1-甲基丙羰基、2-甲基丙羰基、1,1-二甲基乙羰基、正戊羰基、1-甲基丁羰基、2-甲基丁羰基、3-甲基丁羰基、1,1-二甲基丙羰基、1,2-二甲基丙羰基、2,2-二甲基丙羰基、1-乙基丙羰基、己羰基、1-甲基戊羰基、2-甲基戊羰基、3-甲基戊羰基、4-甲基戊羰基、1,1-二甲基丁羰基、1,2-二甲基丁羰基、1,3-二甲基丁羰基、2,2-二甲基丁羰基、2,3-二甲基丁羰基、3,3-二甲基丁羰基、1-乙基丁羰基、2-乙基丁羰基、1,1,2-三甲基丙羰基、1,2,2-三甲基丙羰基、1-乙基-1-甲基丙羰基、或1-乙基-2-甲基丙羰基;

- C₁-C₄烷次磺醯基: 甲次磺醯基、乙次磺醯基、正丙次磺醯基、1-甲基乙次磺醯基、正丁基次磺醯基、1-甲基丙次磺醯基、2-甲基丙次磺醯基、1,1-二甲基乙次磺醯基、正戊次磺醯基、1-甲基丁次磺醯基、2-甲基丁次磺醯基、3-甲基丁次磺醯基、2,2-二甲基丙次磺醯基、1-乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

基丙次磺醯基、1,1-二甲基丙次磺醯基、1,2-二甲基丙次磺醯基、正己基次磺醯基、1-甲基戊次磺醯基、2-甲基戊次磺醯基、3-甲基戊次磺醯基、4-甲基戊次磺醯基、1,1-二甲基丁次磺醯基、1,2-二甲基丁次磺醯基、1,3-二甲基丁次磺醯基、2,2-二甲基丁次磺醯基、2,3-二甲基丁次磺醯基、3,3-二甲基丁次磺醯基、1-乙基丁次磺醯基、2-乙基丁次磺醯基、1,1,2-三甲基丙次磺醯基、1,2,2-三甲基丙次磺醯基、1-乙基-1-甲基丙次磺醯基、或1-乙基-2-甲基丙次磺醯基；

- C₁-C₄烷磺醯基：甲磺醯基、乙磺醯基、正丙磺醯基、1-甲基乙磺醯基、正丁磺醯基、1-甲基丙磺醯基、2-甲基丙磺醯基、1,1-二甲基乙磺醯基、正戊磺醯基、1-甲基丁磺醯基、2-甲基丁磺醯基、3-甲基丁磺醯基、2,2-二甲基丙磺醯基、1-乙基丙磺醯基、1,1-二甲基丙磺醯基、1,2-二甲基丙磺醯基、正己磺醯基、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-甲基丙磺醯基或1-乙基-2-甲基丙磺醯基；

- C₁-C₆-亞烷胺氧基：亞乙醯胺氧基、1-亞丙胺氧基、2-亞丙胺氧基、1-亞丁胺氧基、2-亞丁胺氧基或2-亞己

五、發明說明 (13)

胺氧基；

- C₃-C₈-環烷基：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基及環辛基；
- C₃-C₈-環烷氧基：環丙氧基、環丁氧基、環戊氧基、環己氧基、環庚氧基及環辛氧基。

3-至7-員雜環之實例為環氧乙烷基、氮雜環丙基、氧雜環丁基、四氫呋喃基、四氫噻吩基、吡咯啉基、異噁唑啉基、異噻唑啉基、吡啶基、噁唑啉基、噻唑啉基、咪唑啉基、二氧雜戊環基如1,3-二氧雜戊環-2-基及1,3-二氧雜戊環-4-基、二噁烷基如1,3-二噁烷-2-基及1,3-二噁烷-4-基，二噻烷基如1,3-二噻烷-2-基，此外，1,2,4-噁二唑啉基、1,3,4-噁二唑啉基、1,2,4-噻二唑啉基、1,3,4-噻二唑啉基、1,2,4-三唑啉基、1,3,4-三唑啉基、2,3-二氫呋喃基、2,5-二氫呋喃基、2,3-二氫噻吩基、2,5-二氫噻吩基、2,3-吡咯啉基、2,5-吡咯啉基、2,3-異噁唑啉基、3,4-異噁唑啉基、4,5-異噁唑啉基、2,3-異噻唑啉基、3,4-異噻唑啉基、4,5-異噻唑啉基、2,3-二氫吡啶基、3,4-二氫吡啶基、4,5-二氫吡啶基、2,3-二氫噁唑基、3,4-二氫噁唑基、六氫吡啶基、四氫嗒吡基、四氫嘧啶基、四氫吡嗪基、1,3,5-四氫三吡基及1,2,4-四氫三吡基；

以及下列之雜芳基：

呋喃基如2-呋喃基及3-呋喃基，噻吩基如2-噻吩基及3-噻吩基，吡咯基如2-吡咯基及3-吡咯基，異噁唑基如3-異噁唑基、4-異噁唑基及5-異噁唑基，異噻唑基如3-異噻唑基、4-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

異噻唑基、及5-異噻唑基，吡唑基如1-吡唑基、3-吡唑基及4-吡唑基，噁唑基如2-噁唑基、4-噁唑基及5-噁唑基，噻唑基如2-噻唑基、4-噻唑基及5-噻唑基，咪唑基如2-咪唑基及4-咪唑基，噁二唑基如1,2,4-噁二唑-3-基、1,2,4-噁二唑-5-基及1,3,4-噁二唑-2-基，噻二唑基如1,2,4-噻二唑-3-基、1,2,4-噻二唑-5-基及1,3,4-噻二唑-2-基，三唑基如1,2,4-三唑-1-基、1,2,4-三唑-3-基及1,2,4-三唑-4-基，吡啶基如2-吡啶基、3-吡啶基及4-吡啶基，嗒吡基如3-嗒吡基及4-嗒吡基，嘧啶基如2-嘧啶基、4-嘧啶基及5-嘧啶基，此外，2-吡吡基、1,3,5-三吡-2-基及1,2,4-三吡-3-基，尤其是吡啶基、嘧啶基、呋喃基及噻吩基。

所有苯基及雜環較好為未取代或帶鹵素、甲基、三氟甲基或甲氧基取代基。

有關使用根據本發明之式I化合物為除草劑及/或為具落葉/乾化活性之化合物，於各情形中變數本身單獨或組合較好具下面之意義：

A 為胺基或甲基；

R¹ 為氫、氟或氯，特佳地氫或氟；

R² 為鹵素、C₁-C₆-烷基，C₁-C₆-鹵烷基或C₁-C₆-烷磺醯基特佳地C₁-C₄-鹵烷基，特別是三氟甲基、氯二氟甲基及五氟乙基；

R³ 為氫或鹵素；

X 為氧或-N(R⁷)-，其中R⁷為氫或C₁-C₆-烷基；

Y¹ 及 Y² 為氧；

五、發明說明 (15)

Z 為氧或 $-N(R^8)-$;

R^5 , R^6 及 R^8 分別獨立, 為氫或 C_1-C_6 -烷基;或 R^6 與 R^8 一起為第二化學鍵;

R^4 為氫、 C_1-C_6 -烷基, C_3-C_8 -環烷基, C_1-C_6 -鹵烷基, C_3-C_6 -烯基, C_3-C_6 -炔基, $(C_1-C_6$ -烷基)羰基, $(C_3-C_6$ -烯基)羰基, $(C_3-C_6$ -炔基)羰基或 C_1-C_6 -烷磺醯基, 其中後者之9個基中, 若須要於各情形可另帶1或2個選自下列之基

- 鹵素、硝基、氰基、羥基、 C_3-C_8 -環烷基, C_1-C_6 -烷氧基, C_3-C_8 -環烷氧基, C_3-C_6 -烯氧基, C_3-C_6 -炔氧基, C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_1-C_6 -烷次磺醯基、 C_1-C_6 -烷磺醯基、 C_1-C_6 -亞烷胺氧基,
 - 3-至7-員雜環基、雜環氧基、雜環羰基或雜環羰氧基具1至3個雜原子為環員, 選自2個氧原子、2硫原子及3氮原子, 其中雜環可為飽和、部分或完全不飽和或芳族, 且若須要各可帶1至3個選自鹵素、硝基、氰基、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -鹵烷基及 $(C_1-C_6$ -烷基)羰基之取代基,
 - $-CO-R^9$ 、 $-O-CO-R^9$ 、 $-CO-OR^9$ 、 $-O-CO-OR^9$ 、 $-CO-SR^9$ 、 $-O-CO-SR^9$ 、 $-CO-N(R^9)R^{10}$ 、 $-O-CO-N-(R^9)R^{10}$ 、 $-N(R^9)R^{10}$ 或 $-C(NR^{11})-OR^{12}$ 之基,
- R^9 為氫、 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_8 -環烷基、 C_3-C_6 -烯基、 C_3-C_6 -炔基、 C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基或 $(C_1-C_6$ -烷氧基)-羰基- C_1-C_6 -烷基,

五、發明說明 (16)

R^{10} 為氫、羥基、 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_8 -環烷基或 C_1-C_6 -烷氧基，

R^{11} 為 C_1-C_6 -烷氧基或 C_3-C_6 -烯氧基

及

R^{12} 為(C_1-C_6 -烷氧基)羰基- C_1-C_6 -烷基。

特佳地，Z為-N-(R^8)-及 R^8 與 R^6 一起為第二化學鍵。 R^4 特佳地為：

氫、 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_8 -環烷基、 C_3-C_6 -烯基或 C_3-C_6 -炔基，其中後者之4基中各可帶下列取代基之1：鹵素、硝基、氟基、羥基、 C_3-C_8 -環烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、 C_3-C_8 -環烷氧基、 C_3-C_6 -烯氧基、 C_3-C_6 -炔氧基、 C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷氧基、 C_1-C_6 -烷硫基、 C_1-C_6 -烷次磺醯基、 C_1-C_6 -烷磺醯基、 C_1-C_6 -亞烷胺氧基、-CO-OR⁹、-O-CO-OR⁹、-CO-N(R⁹)R¹⁰、-O-CO-N-(R⁹)R¹⁰或-N(R⁹)R¹⁰，

R^9 為氫、 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_8 -環烷基、 C_3-C_6 -烯基、 C_3-C_6 -炔基、 C_1-C_6 -烷氧基- C_1-C_6 -烷基或(C_1-C_6 -烷氧基)-羰基- C_1-C_6 -烷基，

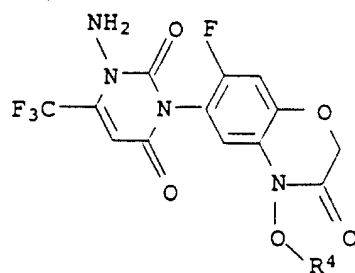
及

R^{10} 為氫或 C_1-C_6 -烷基。

更特佳之化合物 Ia(≡I 其中 A=胺基； R^1 =氟； R^2 =三氟甲基； R^3 ， R^5 及 R^6 =氫；X， Y^1 ， Y^2 及Z=氧)為列於下表1者：

五、發明說明 (17)

表 1



Ia

No.	R ⁴
Ia.01	H
Ia.02	CH ₃
Ia.03	C ₂ H ₅
Ia.04	n-C ₃ H ₇
Ia.05	i-C ₃ H ₇
Ia.06	n-C ₄ H ₉
Ia.07	i-C ₄ H ₉
Ia.08	s-C ₄ H ₉
Ia.09	tert-C ₄ H ₉
Ia.10	環丙基
Ia.11	環丁基
Ia.12	環戊基
Ia.13	環己基
Ia.14	環庚基
Ia.15	環辛基
Ia.16	CH ₂ CN
Ia.17	CH ₂ CH ₂ CN
Ia.18	CH(CH ₃)CN
Ia.19	C(CH ₃) ₂ CN
Ia.20	C(CH ₃) ₂ CH ₂ CN
Ia.21	CH ₂ Cl
Ia.22	CH ₂ CH ₂ Cl
Ia.23	CH(CH ₃)CH ₂ Cl
Ia.24	CH ₂ CF ₃
Ia.25	CHCl ₂
Ia.26	CF ₂ Cl
Ia.27	CF ₃
Ia.28	C ₂ F ₅
Ia.29	CF ₂ H
Ia.30	CH ₂ -CH=CH ₂

Ia.31	CH(CH ₃)CH=CH ₂
Ia.32	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
Ia.33	CH ₂ -C≡CH
Ia.34	CH(CH ₃)C≡CH
Ia.35	C(CH ₃) ₂ C≡CH
Ia.36	CH ₂ -COOH
Ia.37	CH ₂ -COOCH ₃
Ia.38	CH ₂ -COOC ₂ H ₅
Ia.39	CH ₂ -COO-n-C ₃ H ₇
Ia.40	CH ₂ -COO-i-C ₃ H ₇
Ia.41	CH(CH ₃)-COOCH ₃
Ia.42	CH(CH ₃)-COO-C ₂ H ₅
Ia.43	CH(CH ₃)-COO-n-C ₃ H ₇
Ia.44	CH(CH ₃)-COO-i-C ₃ H ₇
Ia.45	CH ₂ -COO-(CH ₂) ₂ -OCH ₃
Ia.46	CH ₂ -COO-(CH ₂) ₂ -OCH ₃
Ia.47	CH(CH ₃)-COO-(CH ₂) ₂ -OCH ₃
Ia.48	CH(CH ₃)-COO-(CH ₂) ₂ -OC ₂ H ₅
Ia.49	CH ₂ -CONH ₂
Ia.50	CH ₂ -CONHCH ₃
Ia.51	CH ₂ -CONHC ₂ H ₅
Ia.52	CH ₂ -CON(CH ₃) ₂
Ia.53	CH(CH ₃)-CONH ₂
Ia.54	CH(CH ₃)-CONHCH ₃
Ia.56	CH(CH ₃)-CONHC ₂ H ₅
Ia.57	CH(CH ₃)-CON(CH ₃) ₂
Ia.58	CO-CH ₃
Ia.59	CO-C ₂ H ₅
Ia.60	CO-i-C ₃ H ₇
Ia.61	CO-n-C ₄ H ₉

五、發明說明 (18)

Ia.62	CO-cyclopropyl
Ia.63	CO-cyclopentyl
Ia.64	CO-CF ₃
Ia.65	CO-OCH ₃
Ia.66	CO-OC ₂ H ₅
Ia.67	SO ₂ -CH ₃
Ia.68	CH ₂ -SCH ₃
Ia.69	(CH ₂) ₂ -SCH ₃
Ia.70	(CH ₂) ₂ -SC ₂ H ₅
Ia.71	(CH ₂) ₂ -SO-CH ₃
Ia.72	(CH ₂) ₂ -SO ₂ -CH ₃
Ia.73	(CH ₂) ₂ -SO-CH ₃
Ia.74	(CH ₂) ₂ -環丙基
Ia.76	(CH ₂) ₂ -環戊基
Ia.77	(CH ₂) ₂ -ON=C(CH ₃) ₂
Ia.78	(CH ₂) ₃ -ON=C(CH ₃) ₂
Ia.79	(CH ₂) ₂ -NO ₂
Ia.80	(CH ₂) ₂ -NH ₂

Ia.81	(CH ₂) ₂ -NHCH ₃
Ia.82	(CH ₂) ₂ -NH(CH ₃) ₂
Ia.83	CH ₂ -OCH ₃
Ia.84	CH(CH ₃)-OCH ₃
Ia.85	CH(CH ₃)-OC ₂ H ₅
Ia.86	CH(CH ₃)CH ₂ -OCH ₃
Ia.87	(CH ₂) ₂ OH
Ia.88	CH ₂ -OC ₂ H ₅
Ia.89	CH ₂ -COO-(4-acetoxy-tetrahydrofuran-3-yl)
Ia.90	CH ₂ -OCOCH ₃
Ia.91	CH ₂ -OCOC ₂ H ₅
Ia.92	CH ₂ -C ₆ H ₅
Ia.93	(CH ₂) ₂ -C ₆ H ₅
Ia.94	CH ₂ -(4-Cl-C ₆ H ₄)
Ia.95	CH ₂ -(4-CF ₃ -C ₆ H ₄)
Ia.96	CH ₂ -(3-NO ₂ -C ₆ H ₄)
Ia.97	CH(CH ₃)C(NOCH ₃)CH ₂ COOCH ₃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

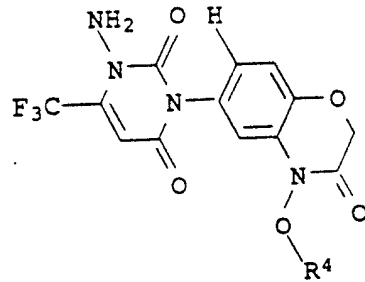
訂

線

五、發明說明 (19)

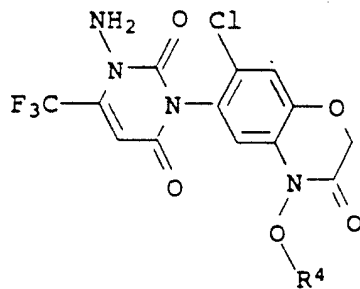
另外式I之極佳之1-芳基尿嘧啶為下列：

- 化合物 Ib.01-Ib.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97之不同只在於R¹為氫：



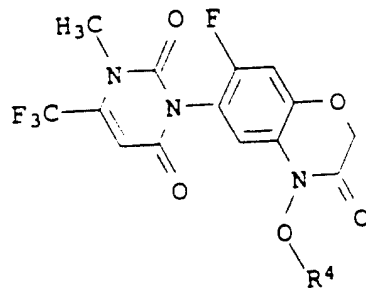
Ib

- 化合物 Ic.01-Ic.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97之不同只在於R¹為氯：



Ic

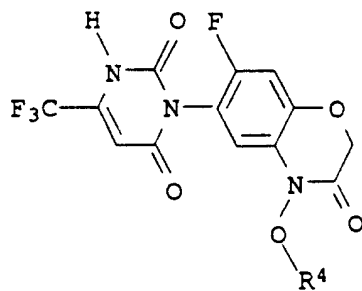
- 化合物 Id.01-Id.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97之不同只在於A為甲基：



Id

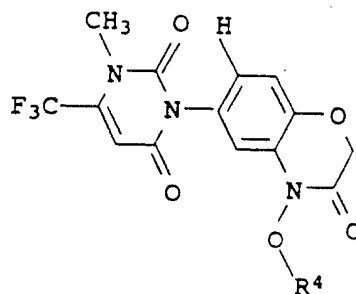
五、發明說明 (20)

- 化合物 Ie.01-Ie.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97 之不同只在於 A 為氫：



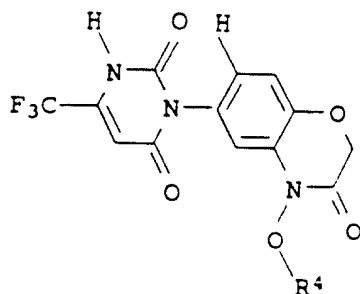
Ie

- 化合物 If.01-If.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97 之不同只在於 A 為甲基及 R¹ 為氫：



If

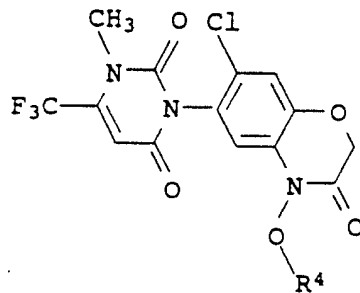
- 化合物 Ig.01-Ig.97，其與對應之化合物 Ia.01-Ia.97 之不同只在於 A 及 R¹ 為氫：



Ig

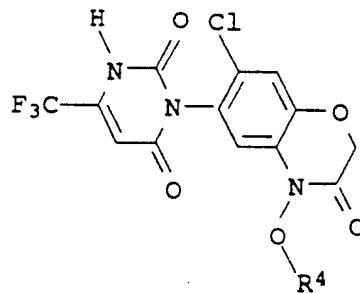
五、發明說明 (21)

- 化合物 Ih.01-Ih.97，其與對應之化合物 Ia.01-Ia.97之不同只在於 A 為甲基及 R¹ 為氯：



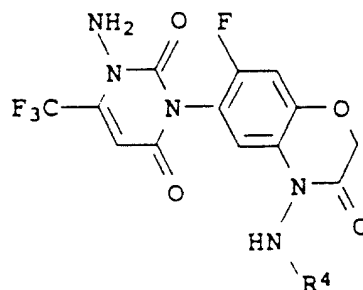
Ih

- 化合物 Ii.01-Ii.97，其與對應之化合物 Ia.01-Ia.97之不同只在於 R¹ 為氯及 A 為氫：



Ii

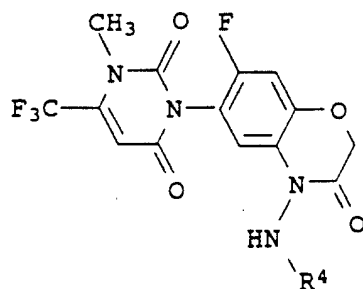
- 化合物 Ik.01-Ik.97，其與對應之化合物 Ia.01-Ia.97之不同只在於 X 為 -NH-：



Ik

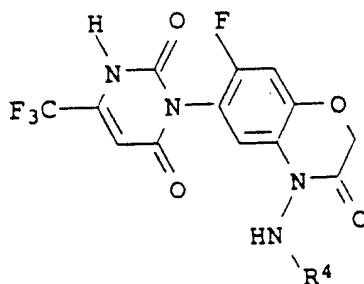
五、發明說明 (22)

- 化合物 II.01-II.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97 之不同在於 X 為 -NH- 及 A 為 甲基：



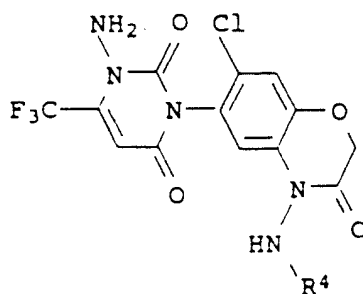
II

- 化合物 Im.01-Im.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97 之不同在於 X 為 -NH- 及 A 為 氫：



Im

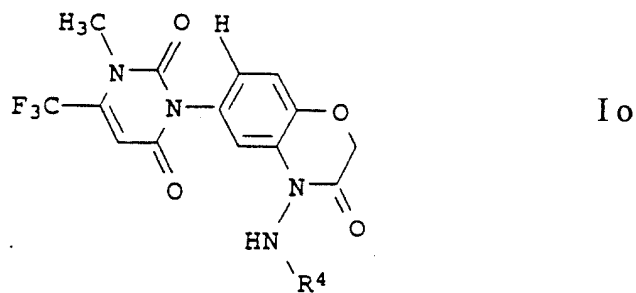
- 化合物 In.01-In.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97 之不同在於 X 為 -NH- 及 R¹ 為 氯：



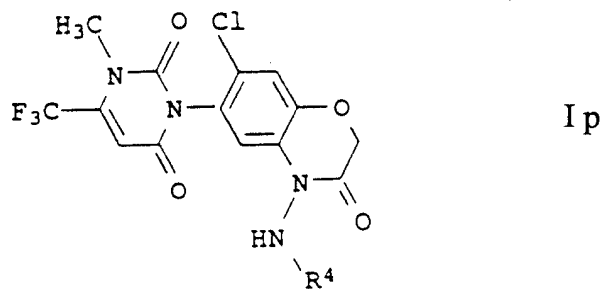
In

五、發明說明 (23)

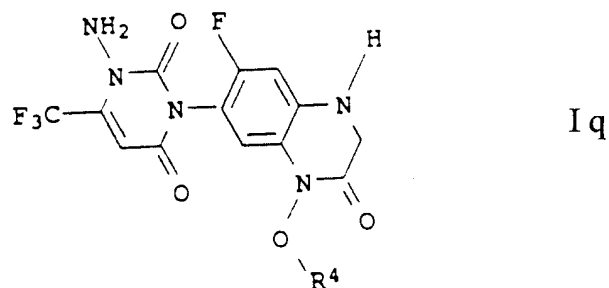
- 化合物 Io.01-Io.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97 之不同在於 X 為 -NH-，A 為甲基及 R¹ 為氫：



- 化合物 Ip.01-Ip.97，其與對應之化合物 Ia.01-Ia.97 之不同在於 X 為 -NH-，A 為甲基及 R¹ 為氯：

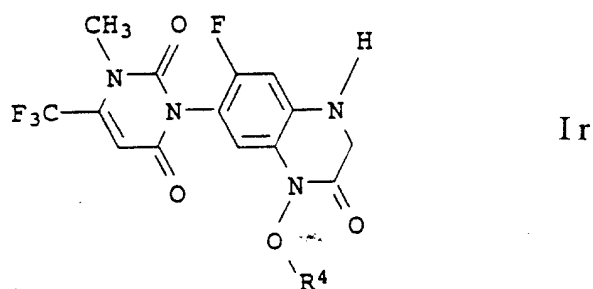


- 化合物 Iq.01-Iq.97，其與對應之化合物 Ia.01-Ia.97 之不同在於 Z 為 -NH-：

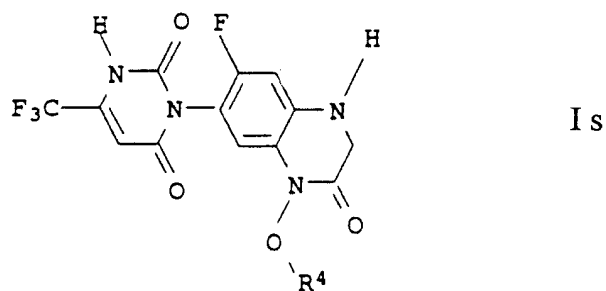


五、發明說明 (24)

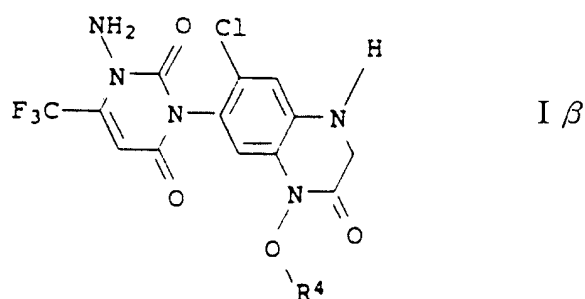
- 化合物 Ir.01-Ir.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97之不同在於 Z 為 -NH- 及 A 為甲基：



- 化合物 Is.01-Is.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97之不同在於 Z 為 -NH- 及 A 為氫：

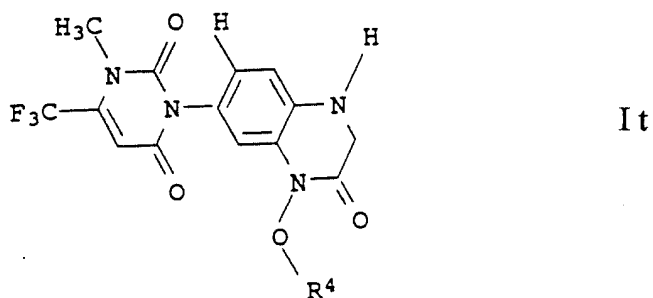


- 化合物 Iβ.01-Iβ.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97之不同在於 Z 為 -NH-，及 R¹ 為氯：

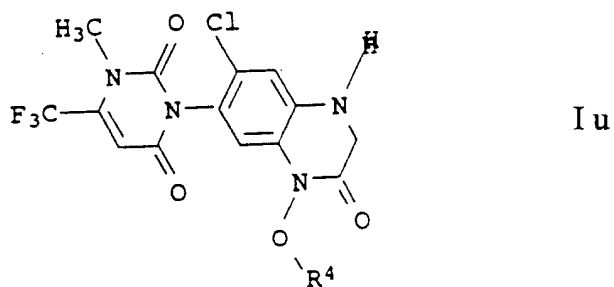


五、發明說明 (25)

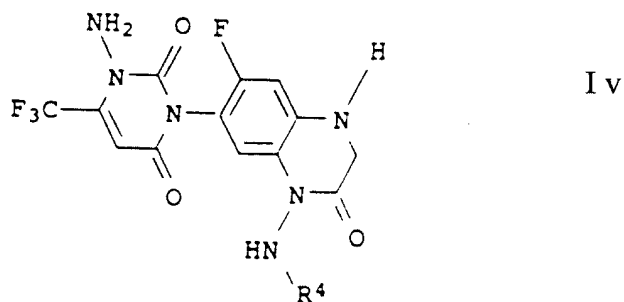
- 化合物 It.01-It.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97 之不同在於 Z 為 -NH-，A 為甲基及 R¹ 為氫：



- 化合物 Iu.01-Iu.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97 之不同在於 Z 為 -NH-，A 為甲基及 R¹ 為氯：

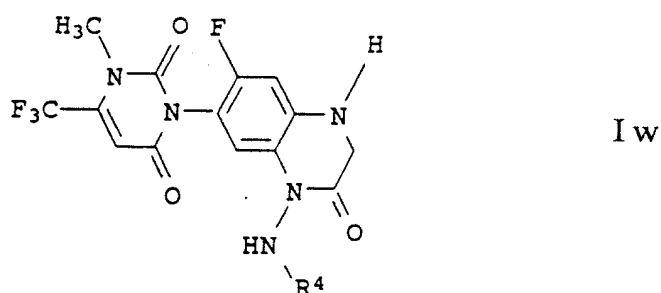


- 化合物 Iv.01-Iv.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97 之不同在於 X 與 Z 皆為 -NH-：

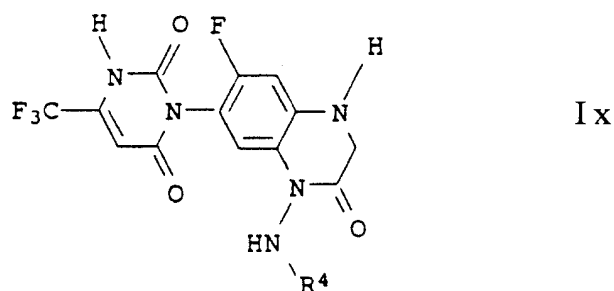


五、發明說明 (26)

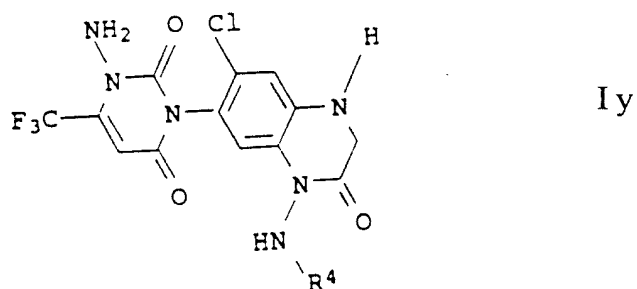
- 化合物 Iw.01-Iw.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97 之不同在於 X 與 Z 皆為 -NH- 及 A 為甲基：



- 化合物 Ix.01-Ix.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97 之不同在於 X 與 Z 皆為 -NH- 及 A 為氫：

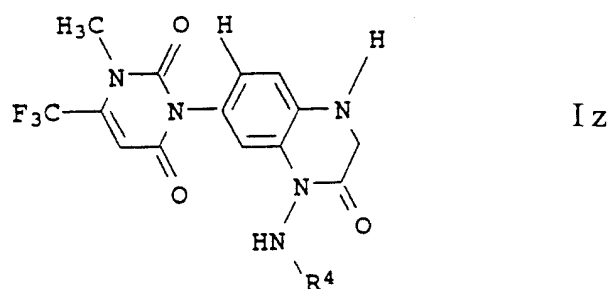


- 化合物 Iy.01-Iy.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97 之不同在於 X 與 Z 皆為 -NH- 及 R¹ 為氯：

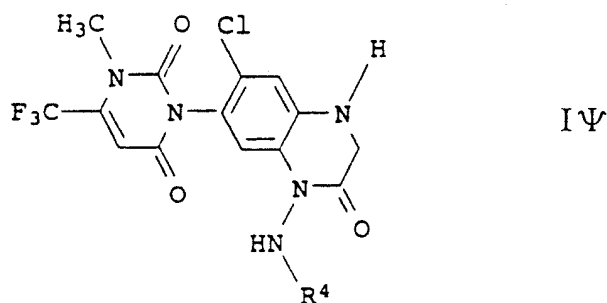


五、發明說明 (27)

- 化合物 Iz.01-Iz.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97之不同在於 X 與 Z 皆為 -NH-，A 為甲基及 R¹ 為氫：



- 化合物 IΨ.01-IΨ.97，其與對應化合物 Ia.01-Ia.97之不同在於 X 與 Z 皆為 -NH-，A 為甲基，R¹ 為氯：

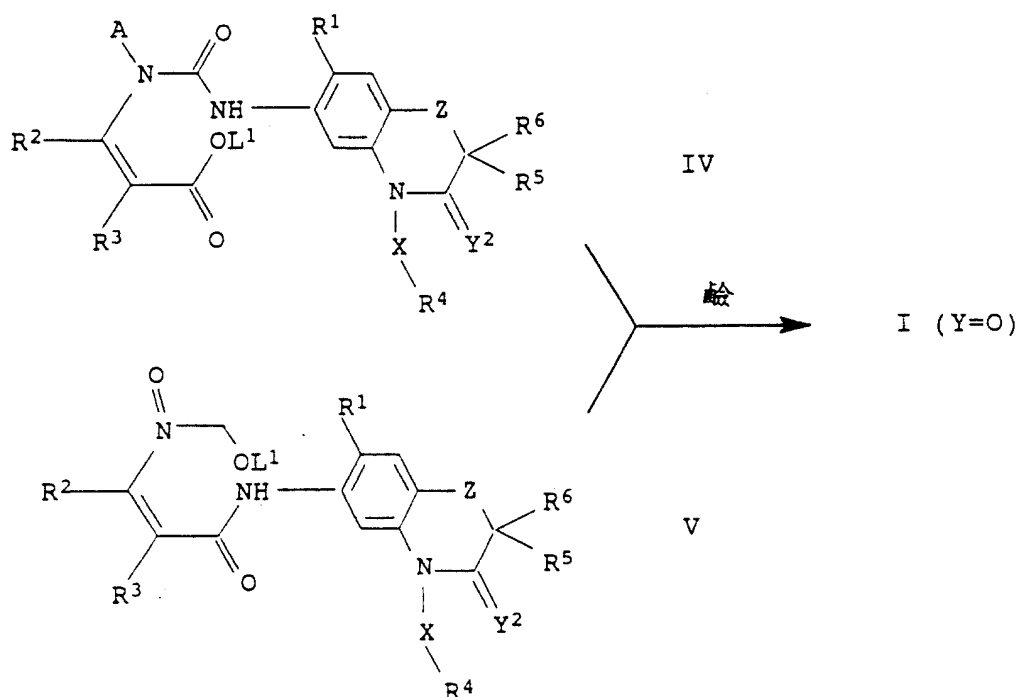


式 I 之 3-芳基尿嘧啶可以各種方法，例如藉下面方法之一製得：

方法 A)：

式 IV 之烯胺基酯或式 V 之烯胺羧酸酯於鹼之存在下環化：

五、發明說明 (28)



L¹為低碳烷基，較好為C₁-C₄-烷基，或苯基。

一般而言，環化反應於非質子之惰性有機溶媒或稀釋劑中，例如於脂族或環醚如1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃或二噁烷中，於芳族如苯或甲苯中或於極性溶媒如二甲基甲醯胺或二甲亞砷中進行。極性溶媒及烴如正己烷之混合液亦為適宜。依起始化合物而定，水亦適宜為稀釋劑。

適宜之鹼較好為鹼金屬醇鹽，特別是醇鈉，鹼金屬氫氧化物，特別是NaOH及KOH，鹼金屬碳酸鹽，尤其是碳酸鈉、及碳酸鉀及金屬氫化物，尤其是NaH。當用NaH為鹼時，已證實於脂族或環醚中，於二甲基甲醯胺中或於二甲亞砷中為之為有利的。

正常地，基於IV或V之量之0.5-至2-倍莫耳量之鹼對於反

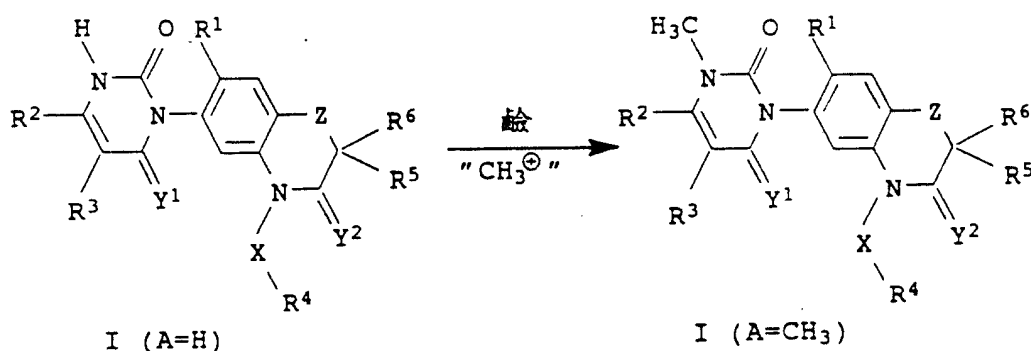
五、發明說明 (29)

應之成功為足夠的。

一般，反應溫度由 -78°C 至代表性反應混合物之沸點，尤其是 -60 至 60°C 。

若於式 III 或 IV 中之 A 為氫，產物以金屬鹽，相當於所用之鹼之陽離子之金屬而得。可以本身已知之方式分離及純化此鹽，若須要，藉由酸轉化成自由態化合物 I 其中 A=氫。方法 B)：

化合物 I 中 A 為氫者於鹼之存在下之甲基化：



適宜之甲基化劑為例如甲基鹵，較好為甲基氯、碘或溴，及硫酸二甲酯、甲磺酸甲酯、苯磺酸甲酯、對甲苯磺酸甲酯、對溴苯磺酸甲酯、三氟甲磺酸甲酯及重氮甲烷。

一般，反應於惰性有機溶媒中進行，例如於質子溶媒如低碳醇較好於乙醇中，若適當，以與水之混合液，或於非質子溶媒中，例如於脂族或環醚中，較好於 1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃或二噁烷中，於脂族酮較好於丙酮中，於鹽胺中較好於二甲基甲鹽胺中，於亞砷中，較好於二甲亞砷中，於脲如四甲脲或 1,3-二甲基四氫-2(1H)-嘓啶酮，於

五、發明說明 (30)

羧酸酯如乙酸乙酯，或於鹵化脂族或芳烴如二氯甲烷或氯苯中為之。

適宜之鹼為無機鹼，例如碳酸鹽如 Na_2CO_3 及 K_2CO_3 ，碳酸氫鹽如 NaHCO_3 及 KHCO_3 ，或鹼金屬氫化物如 NaH 及 KH ，以及有機鹼例如胺如三乙胺、吡啶及 N,N -二乙基苯胺，或鹼金屬醇鹽如甲醇鈉、乙醇鈉及第三丁醇鉀。

於各情形中之鹼及甲基化劑之量，較好為基於起始化合物之量之0.5-至2莫耳量。

一般反應溫度由 -78°C 至反應混合物之沸點，尤其是 -60 至 60°C 。

較佳之變化法包括將自 $\text{IV}(\text{A}=\text{H})$ 或 $\text{V}(\text{A}=\text{H})$ 如方法A)中環化所得之I之鹽，無自反應混合物(其可另含過量之鹼例如 NaH 、醇鈉或碳酸鈉)中分離而甲基化。

若彼等無法直接藉由如方法A)所述之鹼性條件下環化製備，則那些A為氫之化合物I之鹽亦可以本身已知之方法，自方法A之產物製得。為此目的，無機或有機鹼之水溶液，一般以適當之速率甚至於 $20-25^\circ\text{C}$ 下發生。

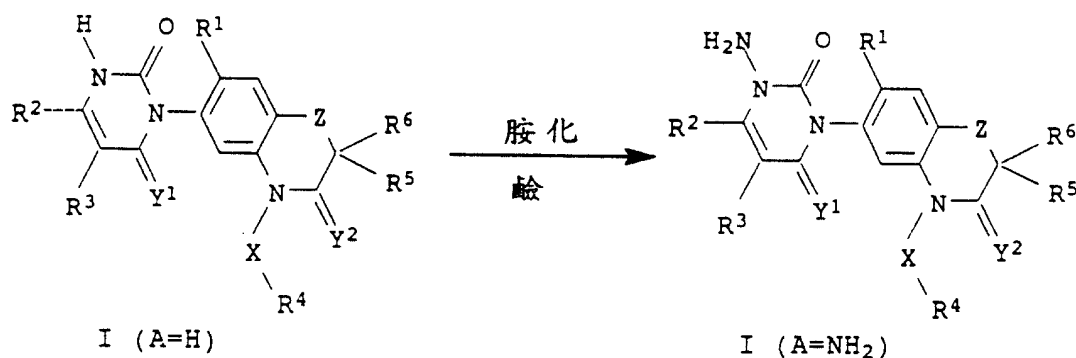
藉溶解3-芳基尿嘧啶 $\text{I}(\text{A}=\text{氫})$ 於 NaOH 水溶液($20-25^\circ\text{C}$ 下)中製備鈉鹽特別有利，使用約相當量之3-芳基尿嘧啶及 NaOH 。3-芳基尿嘧啶之鹽可藉由例如以適宜惰性溶媒或藉蒸發溶媒而沈澱分離。

3-芳基尿嘧啶之鹽，其金屬離子非鹼金屬離子者，習慣上可藉由對應之鹼金屬鹽於水溶液中之雙重分解而製備。以此方式，例如可製備不溶於水之3-芳基尿嘧啶金屬鹽。

五、發明說明 (31)

方法 C)

式 I 之 3-芳基脲嘧啶，其中 A 為氫者與親電性胺化試劑於鹼存在下之反應：



至今 2,4-二硝基苯氧基胺已證明特別適宜為胺化試劑，但羥胺-O-磺酸(HOSA)例如亦可使用，其已從文獻中已知為胺化試劑(參見例如 E. Hofer 等, Synthesis 1983, 466; W. Friedrichsen 等, Heterocycles 20(1983) 1271; H. Hart 等, Tetrahedron Lett. 25(1984) 2073; B. Vercsek 等, Monatsh. Chem. 114(1983) 789; G. Sosnousky 等, Z. Naturforsch. 38(1983) 884; R.S. Atkinson 等, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1987, 2787)。

胺化可以本身已知之方式進行(參見，例如 T. Sheradsky, Tetrahedron Lett. 1968, 1909; M.P. Wentland 等, J. Med. Chem. 27(1984) 1103 及特別是 EP-A 240 194, EP-A 476 697 及 EP-A 517 181, 其中描述脲嘧啶之胺化)。

正常地，反應於極性溶媒例如於二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啶酮、二甲亞砷或於乙酸乙酯中進行，其以前已證明特別適宜的。

五、發明說明 (32)

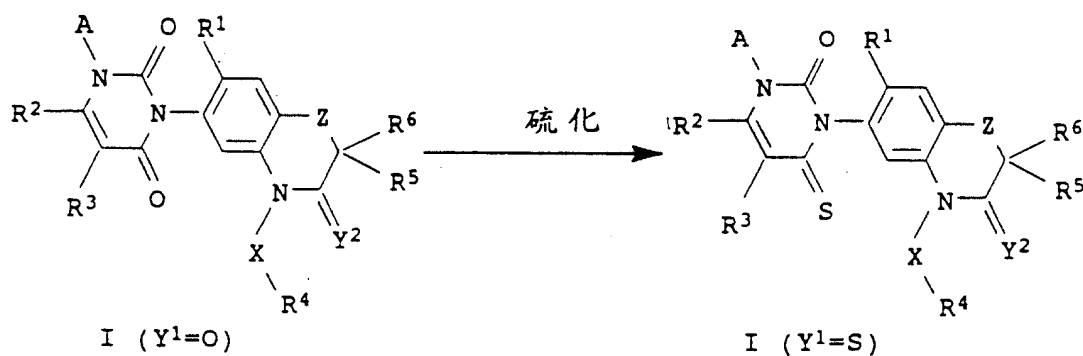
適宜之鹼例如為鹼金屬碳酸鹽如 K_2CO_3 ，鹼金屬醇鹽如甲醇鈉及第三丁醇鉀，或鹼金屬氫化物如 NaH 。

於各情形中鹼及胺化劑之量，較好為基於起始化合物之量之0.5-至2倍莫耳量。

依 R^4 之意義而定，可能以本身已知之方式，自胺化反應保護此取代基。若 R^4 為氫則此為特別適當的。

方法D):

式I之3-芳基尿嘧啶其中 $Y^1=$ 氧者之硫化:



硫化一般於惰性溶媒或稀釋劑中，例如於芳烴如甲苯或二甲苯中，於醚如乙醚，1,2-二甲氧基乙烷或四氫呋喃中，或於有機胺如吡啶中進行。

特別適宜之硫化試劑為硫化磷(V)或2,4-雙(4-甲氧苯基)-1,3,2,4-二硫二磷乙烷(dithiadiphosphetane)-2,4-二硫酮(Lawesson氏試劑)。

習慣上，基於待硫化之起始化合物1-至5倍之莫耳量，供實質上完全之反應為足夠的。

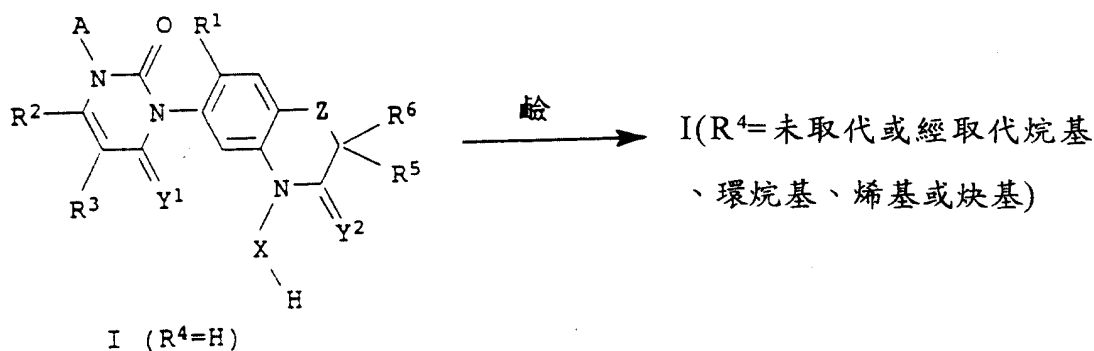
反應溫度正常地由20至200°C，較佳地由40°C高達反應混合物之沸點。

五、發明說明 (33)

於起始化合物中 Y^1 與 Y^2 為氧者之硫化當中，可形成 Y^1 =硫及 Y^2 =硫之產物。於各情形中，所須之純的有價值之產物可自反應混合物中分離，後者亦可另含起始物質，習慣上藉助於習用之分離技術如結晶法及層析法。

方法 E):

式 I 中 R^4 為氫之 3-芳基尿嘧啶於鹼存在下烷基化:



烷基化可例如使用鹵化物，較好為氯化物或溴化物、硫酸鹽、磺酸鹽，較好為甲磺酸鹽、苯磺酸鹽、對甲苯磺酸鹽、對溴苯磺酸鹽、三氟甲磺酸鹽或未取代或經取代烷、環烷、鹵烷、烯或炔之重氮基化合物為之。

正常地，反應於惰性有機溶媒，皆為質子溶媒如低碳醇，較好為乙醇或乙醇與水之混合液，及非質子溶媒例如脂族及環醚如 1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃及二噁烷，脂酮如丙酮，醯胺如二甲基甲醯胺、亞砷如二甲亞砷、脲如四甲脲及 1,3-二甲基四氫-2(1H)-吡啶酮、羧酸酯如乙酸乙酯或鹵化脂烴或芳烴如二氯甲烷及氯苯中進行為宜。

適宜鹼為無機鹼例如鹼金屬碳酸鹽如 Na_2CO_3 及 K_2CO_3 ，鹼金屬碳酸氫鹽如 $NaHCO_3$ 及 $KHCO_3$ ，或鹼金屬氫化物如 NaH

五、發明說明 (34)

及KH，及有機鹼如三乙胺、吡啶及N,N-二乙基苯胺，或鹼金屬醇鹽，如甲醇鈉或乙醇鈉及第三丁醇鉀。

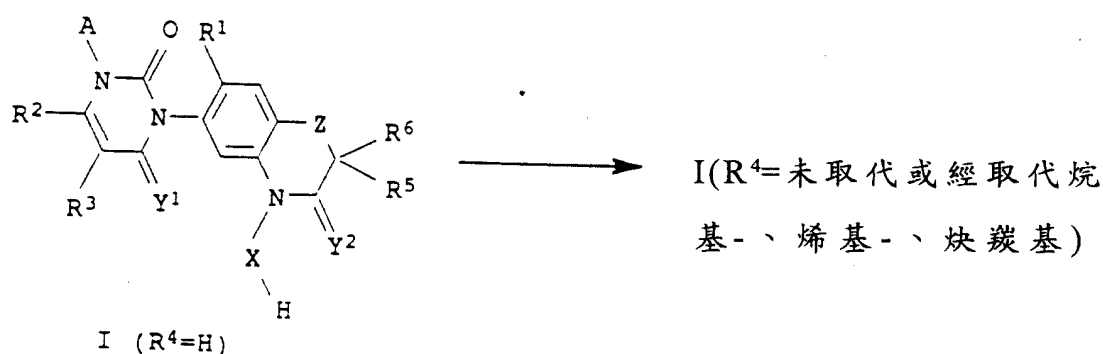
鹼及烷基化劑之量較好為0.5-至2-倍莫耳量，基於I中R⁴=氫之量。

一般，推薦反應溫度由-78°C至反應混合物之沸點，尤其-60至60°C。

於起始化合物其中A=氫之情形，可以本身已知之方法避免位向選擇性之問題(使用2當量之鹼，導入保護基等)。

方法F):

式I之3-芳基尿嘧啶，其中R⁴為氫，使用適宜鹼化劑之鹼化:



適宜之鹼化劑為例如烷-、烯-或炔羧酸之鹼鹵尤其是鹼氯，酸酐、異氰酸酯或磺鹼氯。然而，若反應於縮合劑如羰基二咪唑及二環己基碳化二亞胺中進行，則自由態酸或彼等之酸酐亦為適宜。

一般，反應於惰性有機溶媒或稀釋劑，其較好的非質子性例如於脂族或環醚如1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃或二噁烷、脂酮如丙酮、鹼胺如二甲基甲鹼胺、脲如四甲脲或1,3-二甲基四氫-2(1H)-嘧啶酮、羧酸酯如乙酸乙酯，或

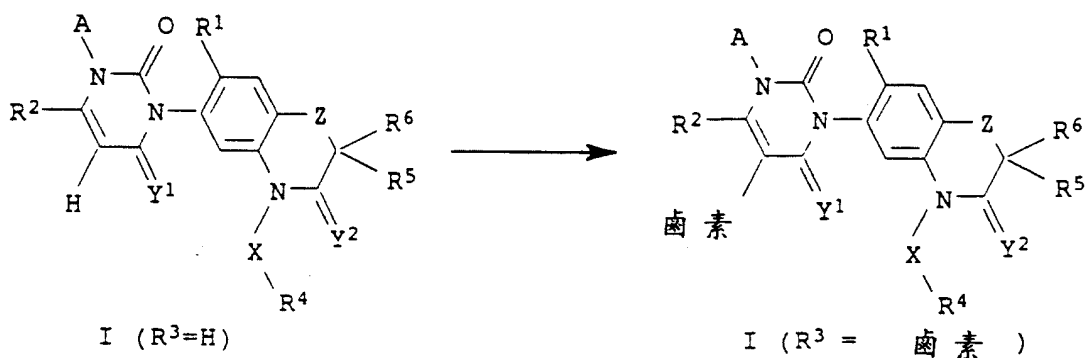
五、發明說明 (35)

脂烴或芳烴如二氯甲烷或氯苯中進行。

有關適宜之鹼、分量上之比例及反應溫度可參考方法E) 下之細節。

方法G):

式I之3-芳基尿嘧啶，其中R³為氫之鹵化：



鹵化反應一般於惰性有機溶媒或稀釋液中進行。供氯化及溴化之適宜之脂族羧酸為那些例如乙酸，或氯化脂烴如二氯甲烷、氯仿及四氯化碳。供碘化，低沸點之脂族羧酸如乙酸為佳。

供氯化及溴化，元素氯及溴特別為宜，或硫醯氯及硫醯溴，於較好0至60°C，尤其10至30°C之反應溫度。

若須要，可於酸受體、乙酸鈉及三級胺如三乙胺、二甲基苯胺及特佳地吡啶之存在下進行氯化及溴化。

元素碘特佳地作為碘化劑，於此情形，反應溫度由約0至110°C，較好10至30°C。

碘化於礦酸如發煙硝酸之存在下進行特別有利。

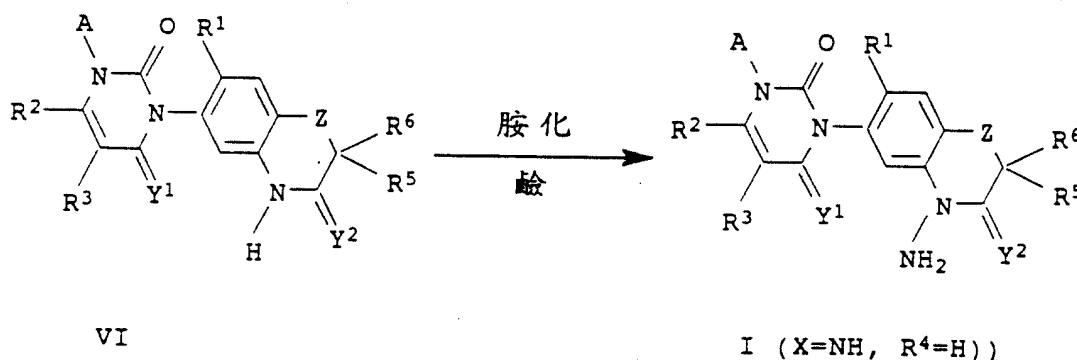
鹵化劑之量並不重要；正常使用基於起始化合物(I中R⁴=氫)之等莫耳量之鹵化劑或過量高達約200莫耳%。

五、發明說明 (36)

反應後可藉由例如飽和之 NaHSO_3 水溶液除去過量之碘。

方法H):

式VI之雜環化合物於鹼之存在下胺化:

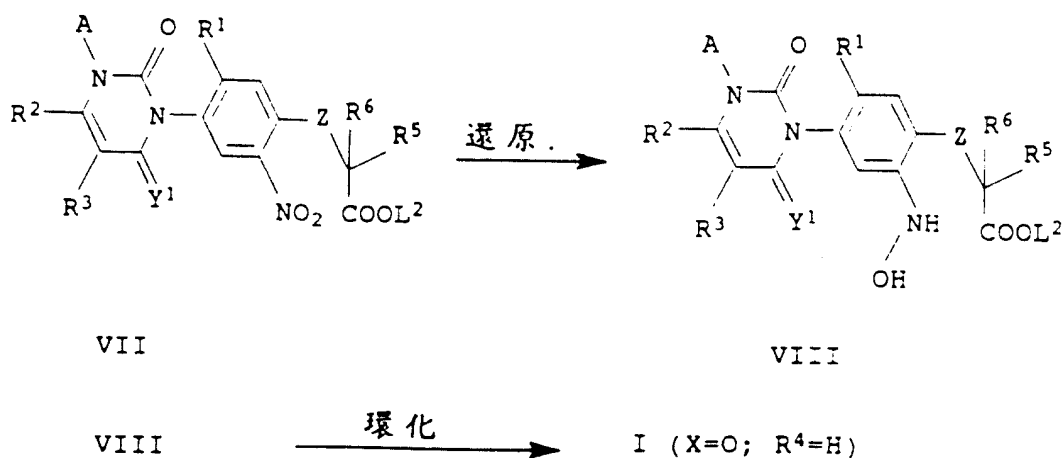


有關進行此方法之更詳細之資料可參考方法C)下之細節。

當使用VI其中A=氫，除了有價值之產物I(其中 $\text{XR}^4=\text{NH}_2$)外，亦可得化合物VI及/或I，其中A=胺基。於此等情形，推薦藉由供此目的用之習用方法(使用2當量之鹼，導入保護基等)影響反應之過程，以致主要形成所須產物。

方法K):

式VII之硝基化合物之還原成羥胺VIII及後續之VIII之環化成I:



五、發明說明 (37)

L^2 為低碳烷基，較佳地 C_1 - C_4 -烷基或苯基。

供 VII 之還原，適宜還原劑為那些習用者，如錫(II)鹽及鐵或較佳地分子氫於觸媒如 Pt/C 之存在下。

當使用氫時，於三級胺如 N-甲基嗎啉為溶媒中進行為特別推薦者。

方便地，反應於正常壓力至 10 巴之過壓之氫壓下進行。

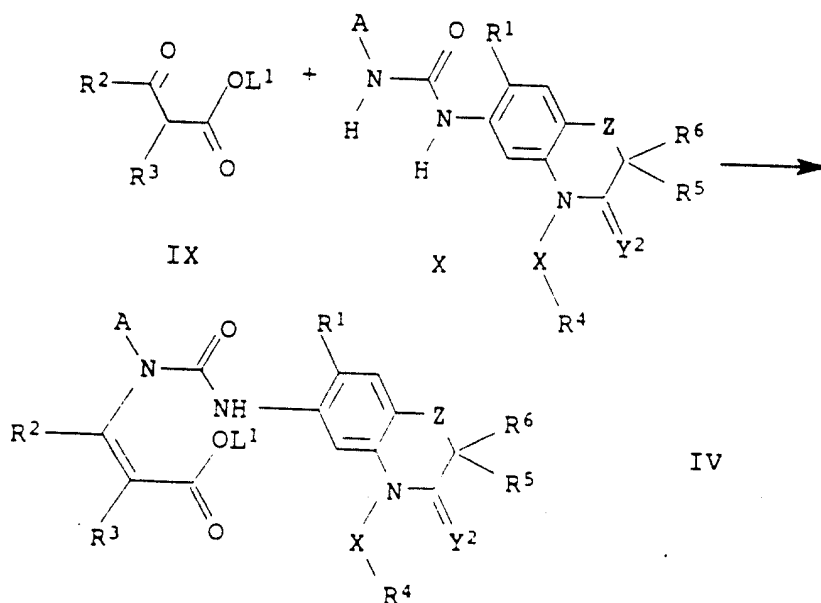
一般，反應於 -5 至 $+50^\circ\text{C}$ 之溫度下進行。

羥胺 VIII 為新穎的。此環化成 I 通常甚至於微提高之溫度下進行，如同習用供反應溶液之濃縮者。因此將 VII 還原及環化產物 VIII 而無從反應混合物分離為特別方便的。

所得化合物 I 再分離並藉本身已知之方法純化。

式 IV 之烯胺基酯為新穎的。其製備可以本身已知之方法進行，例如以下面方法之一為之：

L):



五、發明說明 (38)

較佳地，反應於實質上無水條件下，於惰性溶媒或稀釋劑中，特佳地於酸性或鹼性觸媒存在下進行。

適宜溶媒或稀釋劑，為特別地與水可共沸地互溶之有機溶媒，如芳族化合物如苯、甲苯及鄰-、間或對二甲苯，鹵烴如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳及氯苯，脂族及環醚如1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃及二噁烷、或環己烷，以及醇如甲醇及乙醇。

適宜之酸性觸媒較好為強礦酸如硫酸及鹽酸、含磷之酸如正磷酸及聚磷酸，有機酸如對甲苯磺酸及酸化陽離子交換劑如Amberlyst 15(Fluka)。

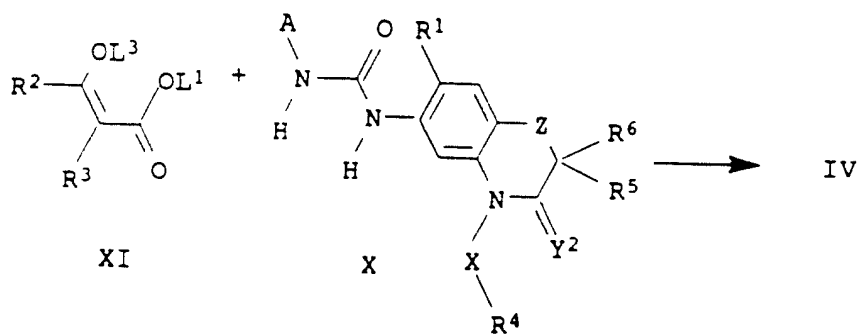
適宜之鹼性觸媒如金屬氫化物如NaH，且特佳地為金屬醇鹽如甲醇鈉及乙醇鈉。

方便地，IX與 β -酮基酯X以約化學計量比之量使用，或反應使用微過量之一種或另一種組份，高達約10莫耳%進行。

正常地，觸媒之量由基於一種起始物質之量之0.5至2莫耳%-之觸媒之量為適當。

一般，反應過程於60至120°C之溫度，供快速除去所得之水，較好於反應混合物之沸點下進行。

M):



五、發明說明 (39)

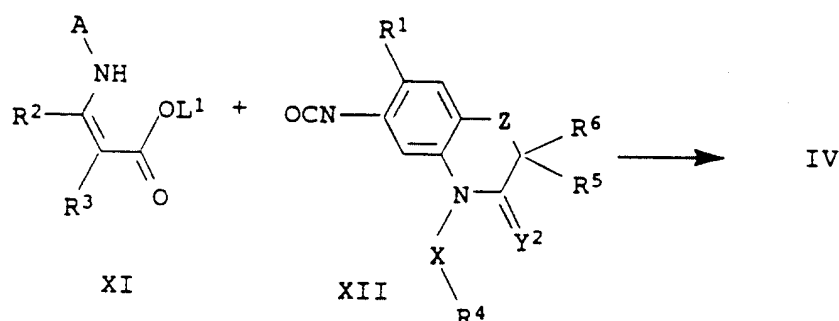
L³為C₁-C₄-烷基或苯基。

此反應可於例如惰性、水可互溶之有機溶媒如脂族或環醚如1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃或二噁烷或低碳醇，尤其是乙醇中，反應溫度正常地由50至100°C，較佳地反應混合物之沸點下進行。

然而，反應亦可於芳族稀釋劑如苯、甲苯、或鄰-、間-或對二甲苯中進行，於此情形，加酸性觸媒如HCl或對甲苯磺酸或鹼如鹼金屬醇鹽如甲醇鈉或乙醇鈉為可推薦的。於此變化法中，反應溫度亦正常地由50至100°C，但較好為60至80°C。

有關分量上之比例，方法L)提供細節。

N):



反應方便地於實質上無水之非質子有機溶媒或稀釋劑例如脂族或環醚如乙醚、1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃或二噁烷、脂烴或芳烴如正己烷、苯、甲苯或鄰-、間-或對-二甲苯、鹵化脂烴如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷或氯苯，非質子、極性溶媒如二甲基甲醯胺、六甲己磷醯胺或二甲亞砷，或這些之混合液之存在下進行。

五、發明說明 (40)

若須要，反應亦可於金屬氫化物如NaH或KH，鹼金屬或鹼土金屬醇鹽如甲醇鈉或乙醇鈉或第三丁醇鉀，或有機三級鹼如三乙胺或吡啶(其中有機鹼同時可作為溶媒)存在下進行。

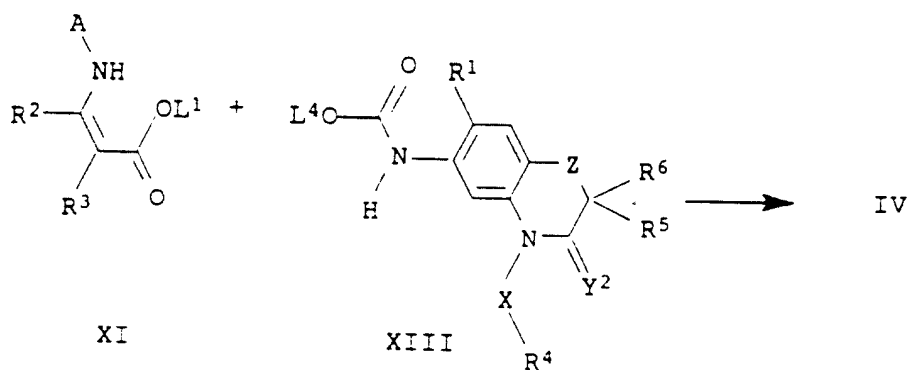
方便上，起始物質以化學計量之比例使用，或用少量過量之一種或另一種組份之高達約10莫耳%過量進行。若反應無溶媒於有機鹼存在下進行，則後者以相對大的過量存在。

反應溫度較好由-80至50°C，尤其是-60至30°C。

於特佳之具體實施例中，所得之烯胺基酯IV直接(亦即當場)用過量之鹼轉化成對應之有價值之產物I。

用習用之分離方法如結晶法及層析法可除去可能之副產物(例如於化合物其中R³為氫之情形為C-烷基化產物)。

O):



L⁴為C₁-C₄-烷基或苯基。

此反應方便地於非質子、極性溶媒或稀釋劑如二甲基甲醯胺、2-丁酮、二甲亞砜或乙腈中進行，特別有利地於鹼如鹼金屬或鹼土金屬醇鹽，尤其是醇鈉如甲醇鈉，鹼金屬

五、發明說明 (41)

或鹼土金屬碳酸鹽尤其 Na_2CO_3 ，或鹼金屬氫化物如 LiH 或 NaH 之存在下為之。

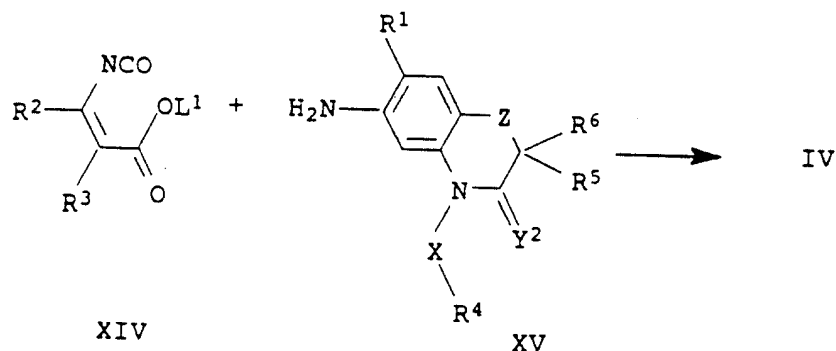
正常地，基於XI或XIII之量之1-至2-倍莫耳量之鹼為適當。

反應溫度一般由80至180°C，較好為反應混合物之沸點。

有關起始化合物之分量上之比例，方法L)提供細節。

於特佳之具體實施例中，用醇鈉為鹼，而於反應過程中形成之醇連續地餾除。以此方式製備之烯胺基酯IV可根據方法A)環化成3-芳基尿嘧啶I之鹽而無從反應混合物中分離。

P):



此反應方便地於實質上無水、非質子有機溶媒或稀釋劑中，例如於脂族或環醚如乙醚、1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃或二噁烷、脂烴或芳烴如正己烷、苯、甲苯或鄰-、間-或對-二甲苯、鹵化脂烴如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷或氯苯、非質子、極性溶媒如二甲基甲醯胺、六甲基磷醯胺或二甲亞砷、或此等之混合物之存在下進行。

若須要，反應可於金屬氫化物鹼如 NaH 或 KH 、鹼金屬或

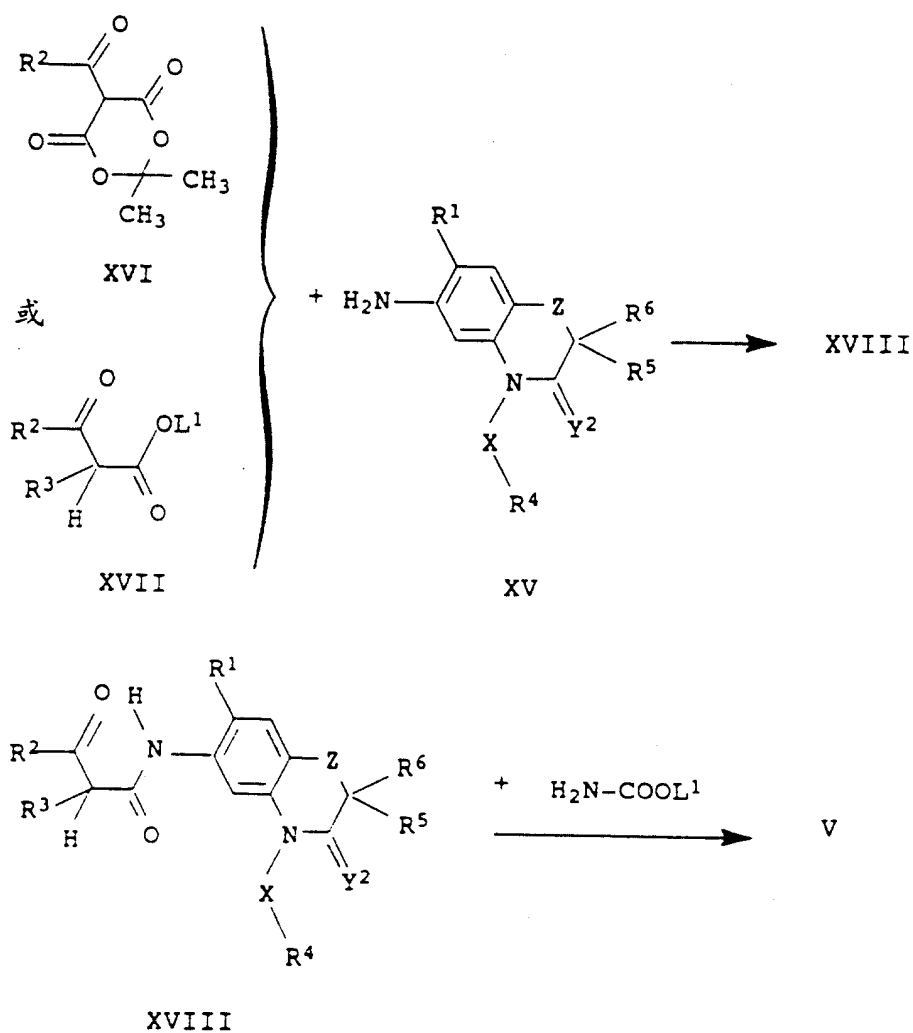
五、發明說明 (42)

鹼土金屬醇鹽如甲醇鈉或乙醇鈉或第三丁醇鉀或有機氮鹼如三乙胺或吡啶存在下進行，其中有機鹼可同時作為溶媒。

合宜地，起始物質以化學計量使用，或組份之一係以高至約20莫耳%之過量使用。若反應於無溶媒而有有機鹼存在下進行，後者甚至以較大量存在為有利的。

反應溫度一般由-80至150°C，較好-30°C至各別之反應混合物之沸點。

式V之烯胺羧酸鹽亦為新穎的；彼等亦可以本身已知之方法製備，例如自式XV之苯胺衍生物，根據下面之反應圖示：



五、發明說明 (43)

XV與XVI之反應較好於無水惰性、非質子溶媒例如鹵烴如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳或氯仿、芳烴如苯、甲苯或鄰-、間-或對二甲苯，或脂族或環醚如乙醚、二丁醚、1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃或二噁烷中進行。

於此反應(XV與XVI)中之反應溫度一般由約70至140°C，特別是100至120°C。

XV與XVII之反應為胺解反應，一般於無溶媒[參照例如J. Soc. Dyes Col. 42(1926), 81, Ber. 64(1931), 970; Org. Synth., Coll. Vol. IV(1963), 80及J.A.C.S. 70(1948), 2402]或於惰性無水溶媒/稀釋劑中，尤其於非質子溶媒例如於芳族如甲苯或鄰-、間-或對二甲苯或鹵化芳族如氯苯中進行。

於本文中推薦於鹼性觸媒例如相當高沸點之胺[參見，例如 Helv. Chim. Acta 11(1928), 779及 U.S. 2,416,738]或吡啶中進行。

反應溫度較好由約20至160°C。

合宜地，於各情形中之起始化合物以約化學計量之量使用，或使用高至約10莫耳%之小量過量之一或另一組份進行。若反應於鹼觸媒，正常地基於一起始物質之量之0.5至200莫耳%之量存在下進行為適當。

以此方式製備之式XVIII化合物與胺 $H_2N-COOL^1$ 之後續反應有利地於大致為無水之溶媒/稀釋劑中，於正常壓力下，特佳地於酸性觸媒存在下進行。

適宜之溶媒/稀釋劑特別地為可與水共沸互溶之有機液體；例如芳族化合物如苯、甲苯及鄰-、間-或對二甲苯或鹵烴

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

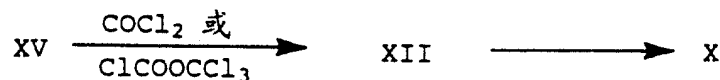
如 CCl_4 及氯苯。

適宜之觸媒特別為強礦酸如硫酸，有機酸如對甲苯磺酸、含磷之酸如正磷酸及聚磷酸或酸性陽離子交換劑如 Amberlyst 15(Fluka)。

一般，反應溫度由約 70 至 150°C ；然而，供快速除去反應產生之水，反應合宜地於各別之反應混合物之沸點下進行。

式 X、XII 及 XIII 之化合物亦為新穎的。彼等亦可以本身已知之方式製備，特別有利地自式 XV 化合物藉由：

Q) 式 XV 化合物之光氯化及產物 XII 以氨(衍生物)之水解：



此過程可於惰性，實質上為無水之溶媒/稀釋劑中或無溶媒下進行。於此情形之化合物 XV 較好與光氣或氯甲酸三氯甲酯反應。

適宜之溶媒/稀釋劑特別為非質子、有機溶媒，例如芳族化合物如甲苯及鄰-、間-或對二甲苯，鹵烴如二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷及氯苯，脂族或環醚如 1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃及二噁烷，或酯如乙酸乙酯及此等溶媒之混合物。

依所用之苯胺衍生物 XV 而定，加鹼如三乙胺可為有利的，例如以基於 XV 之量之 0.5-至 2 莫耳量。

異氰酸苯酯 XII 習慣上於 50°C 至反應混合物之沸點之反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

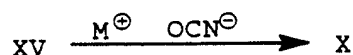
訂

線

五、發明說明 (45)

應溫度下形成；彼等可再與氨或氨之反應性衍生物反應得苯基脲衍生物 X。

R) 與鹼金屬氰酸鹽之反應：



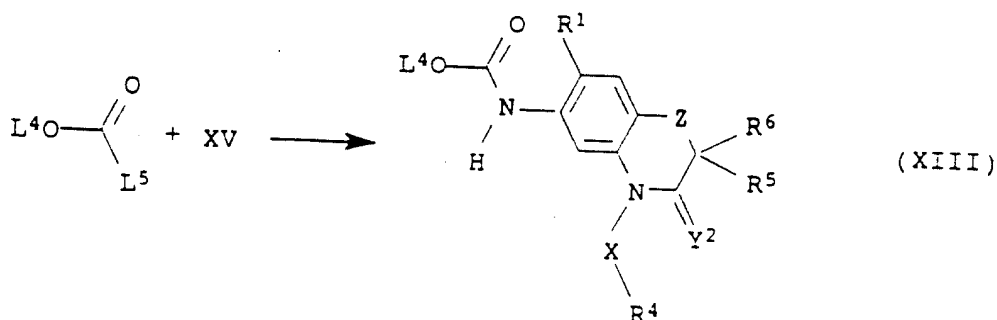
$\text{M}^{\oplus}$ 相當於金屬離子，尤其是鹼金屬離子如鈉或鉀。

反應一般於惰性溶媒/稀釋劑中，例如於芳烴如甲苯或二甲苯中，於脂族或環醚如四氫呋喃或二噁烷中，於低碳醇如甲醇或乙醇中，於水或於此等之混合物中進行。

氰酸鹽之量並不重要；爲了完全之反應，至少須等莫耳量之苯胺衍生物 XV 及氰酸鹽，但高至約 100 莫耳 % 之過量之氰酸鹽亦爲有利的。

反應溫度一般由 0°C 至反應混合物之沸點。

S) 與酯 $\text{L}^4\text{O}-\text{CO}-\text{L}^5$ 之反應：



L^5 爲鹵素，較好爲氯或溴， C_1 - C_4 -烷氧基或苯氧基。

適宜之溶媒/稀釋劑爲例如芳烴如甲苯及二甲苯、鹵烴如 CH_2Cl_2 、氯仿、1,2-二氯乙烷及氯苯，脂族或環醚如 1,2-二

五、發明說明 (46)

甲氧基乙烷、四氫呋喃及二噁烷，酯如乙酸乙酯、醇如甲醇及乙醇，或水或有機溶媒與水之混合物。

較佳地，反應於鹼例如鹼金屬氫氧化物、碳酸鹽或醇鹽如NaOH、Na₂CO₃、甲醇鈉或乙醇鈉，或三級胺如吡啶或三乙胺之存在下進行。

若須要，亦可加觸媒例如路易士酸如三氯化銻。

合宜地，起始化合物及鹼，以約化學計量之量使用，但一或另一組份亦可以高至約100莫耳%之過量存在。

一般，觸媒之量由1至50莫耳%，較好2至30莫耳%，基於所用之苯胺衍生物XV之量。

反應正常地於-40°C至反應混合物之沸點之反應溫度下進行。

式VI及VII之起始化合物為已知或可以本身已知之方法(參見例如EP-A 420 194, EP-A 408 382, U.S. 5,310,723及WO 90/15057)製備。

式XV之苯胺衍生物亦為已知且可藉已知方法(尤其參見EP-A 477 677)製備。

若無另外提及，上述之所有方法合宜地於大氣壓或於各別反應混合物之自生壓力下進行。

依標的化合物之取代類型而定，可改變個別反應之順序以使某些副產物不形成或只形成少量。

反應混合物之逐步處理一般藉本身已知之方法，例如藉除去溶媒，於水與適宜之有機溶媒之混合物中使殘留物分配及為了產物，逐步處理有機相。

五、發明說明 (47)

式I之3-芳基尿嘧啶可含一或多個對掌中心，且若無進行特異性之一種異構物之合成，則習慣地以對掌異構物或非對掌異構物製得。若須要，可藉供此目的之習用方法例如對旋光性被吸附物之結晶法或層析法，分離成大致為純的異構物。例如亦可自對應之旋光性起始物質製備純旋光性異構物。

3-芳基尿嘧啶中A為氫者，可以本身已知方法轉化成其鹽，較佳成其鹼金屬鹽。

I之金屬離子非鹼金屬離子之鹽，可以習用方法將對應之鹼金屬鹽雙重分解而製備，例如銨、鎘、錳及亞錳鹽可藉氫、鎘、錳或亞錳氫氧化物製備。

化合物I及其農業上可利用之鹽適宜作為除草劑，以異構物混合物及以純異構物之形式。含I之除草組合物對未培植之區域，很有效地控制植物生長，尤其是以高的應用比例。彼等有效的對抗作物如小麥、稻、玉米、大豆及棉中之寬葉雜草及草皮雜草，而無顯著傷害作物植物。此作用尤其以低之應用比例發生。

依特別之應用方法而定，化合物I或含彼等之除草組合物可另外地應用於其他之作用植物供除去不要之植物。適宜之作用如下：洋蔥、Ananas comosus、落花生、石刁柏、蕎麥、altissima、Beta vulgaris spp. rapa、Brassica napus var. napus、Brassica napus var. napobrassica、Brassica rapa var. silvestris、中國山茶(camellia sinensis)、紅花、伊利諾山核桃、檸檬、甜橙、咖啡(coffee canephora、利比亞咖啡)、

五、發明說明 (48)

胡瓜、行儀芝、胡蘿蔔、油椰子、*Fragaria vesca*、大豆、*Gossypium hirsutum* (*Gossypium arboreum*、*Gossypium herbaceum*、*Gossypium vitifolium*)、向日葵、巴西橡樹、大麥、忽布、甘藷、胡桃、*Lens culinaris*、亞麻、*Lycopersicon lycopersicum*、*Malus spp.*、*Manihot esculenta*、紫苜蓿、*Musa spp.*、*Nicotiana tabacum*(*N. rustica*)、阿列布、水稻、碗豆、菜豆、*Picea abies*、*Pinus spp.*、*Pisum sativum*、*Prunus avium*、桃、*Prunus communis*、栗 (*Ribes sylvestre*)、蓖麻子、甘蔗、*Secale cereale*、馬鈴薯、*Sorghum bicolor*(*s. vulgare*)、可可樹、紅荷蘭翹搖、*Triticum aestivum*、*Triticum durum*、蠶豆、葡萄及玉蜀黍。

而且，化合物I亦可用於因基因工程方法之繁殖而對除草劑之作用具抗性之作物。此外，3-芳基尿嘧啶I亦適宜供植物之乾化及/或落葉用。

作為乾化劑，彼等特別適宜作物植物如馬鈴薯、油菜、向日葵及大豆之地上部分之乾化。因此，使能將此等重要之作物植物完全以機械化收成。

經濟上有關亦為促進收成，於柑橘類水果、橄欖或於其他梨果、核果及閉果之物種及變種之情形，可藉暫時集中地減少或降低附著於樹之力量而達成。相同之機制，亦即促進果或葉與植物之莖部分之間之分離組織之形成，對於有用植物尤其是棉樹之可高度控制之脫葉亦為重要的。

另外，縮短個別棉樹變成熟之時間，致使在收成後，增

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (49)

進之纖維性質。

化合物I或含彼等之組合物可以噴霧、霧化、撒粉、散播或澆水應用，例如以可直接噴霧之水溶液、粉末、懸浮液以及高百分比之水性、油性或其他懸浮液或分散液、乳液、油分散液、糊、撒粉組合物、散播組合物或顆粒之形式。應用形式依所要之用途而定；若可能，於各情形彼等應保證根據本發明之活性化合物之最細之分散液。

供製造可直接噴霧之溶液、乳液、糊或油分散液用之適宜之惰性輔助劑主為：中至高沸點之礦油餾份如煤油及柴油，及煤焦油及植物或動物源之油、脂煙及芳煙例如鏈烷煙、四氫萘、烷基化萘及其衍生物、烷基化苯及其衍生物、醇如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇及環己醇，酮如環己酮、強極性溶媒如胺如N-甲基吡咯啉酮及水。

水性應用形式可自乳液濃縮物、懸浮液、糊劑、可潤濕粉末或水可分散之顆粒藉加水製備。供製造乳液、糊劑或油分散液，可將物質照原樣或溶於油或溶媒中，藉由潤濕劑、附著劑、分散劑或乳化劑使於水中均勻化。然而，亦可製備由活性物質、潤濕劑、附著劑、分散劑或乳化劑且可能為溶媒或油所組成之濃縮物，其適宜以水稀釋。

適宜之界面活性物質(佐劑)為芳族磺酸例如木質磺酸、苯酚磺酸、萘磺酸及二丁基萘磺酸及脂肪酸、烷基-與烷芳基磺酸酯、烷基，十二基醚及脂醇硫酸酯之鹼金屬、鹼土金屬或銨鹽，及硫酸化十六、十七與十八醇之鹽，及脂醇二醇醚之鹽，磺酸化萘及其衍生物與甲醛之縮合產物、萘

五、發明說明 (50)

或萘磺酸與酚及甲醛之縮合產物，聚氧乙烯辛苯基醚、乙氧基化異辛基、辛基或壬基酚、烷基苯基及三丁苯基聚二醇醚、烷基芳基聚醚醇、異十三基醇、脂醇環氧乙烷縮合物、乙氧基化蓖麻油、聚氧乙烯或聚氧丙烯烷基醚、十二基醇聚二醇醚乙酸酯、山梨醇酯、木質素-亞硫酸鹽廢液或甲基纖維素。

粉末、散播及撒粉組合物可藉混合或連合研磨活性物質與固體載劑而製備。

顆粒，例如經塗佈、浸漬且均勻之顆粒可藉黏合活性化合物於固體載劑而製造。固體載劑為礦土如矽酸、矽膠、矽酸鹽、滑石、陶土、石灰石、石灰、白堊、紅玄武土、黃土、黏土、白雲石、矽藻土、硫酸鈣及硫酸鎂、氧化鎂、研磨之塑膠、肥料如硫酸銨、磷酸銨、硝酸銨、脲及植物產物如穀粉、樹皮、木頭及堅殼粉、纖維素粉或其他固體載劑。

於準備好應用之製劑中之活性化合物之濃度可在廣範圍內變化。一般，調配物合約0.001至98%重量比，較好0.01至95%重量比之活性化合物。於此情形使用之活性化合物之純度由90%至100%，較好95%至100%(根據NMR光譜)。

下面之調配物實例說明此等製劑之製備：

- I. 20份重量之化合物編號I.03溶於由80份重量之烷基化苯、10份重量之由8至10莫耳環氧乙烷與1莫耳油酸N-單乙醇醯胺之加成產物、5份重量之十二苯磺酸及5份重量之40莫耳環氧乙烷與1莫耳蓖麻油之加成產物所組成

五、發明說明 (51)

之混合物。藉將溶液倒出並將其組分散於100,000份重量之水中，得水分散液，含0.02%重量比之活性化合物。

II. 20份重量之化合物編號I.04溶於由40份重量之環己酮、30份重量之異丁醇、20份重量之7莫耳環氧乙烷與1莫耳異辛酚之加成產物及10份重量之40莫耳環氧乙烷與1莫耳蓖麻油之加成產物所組成之混合物。藉將溶液倒入並將其組分散於100,000份重量之水中，得水分散液，含0.02%重量比之活性化合物。

III. 20份重量之活性化合物編號I.06溶於由25份重量之環己酮、65份重量之沸點210至280°C之礦油餾份及10份重量之40莫耳環氧乙烷與1莫耳蓖麻油之加成產物所組成之混合物，藉將溶液倒入並將其組分散於100,000份重量之水中，得水分散液，含0.02%重量比之活性化合物。

IV. 20份重量之活性化合物編號I.07、3份重量之二異丁基萘 α -磺酸鈉、17份重量之得自亞硫酸鹽廢液之木質磺酸鈉及60份重量之矽膠粉均勻混合並於槌磨機中研磨。藉組分散此混合物於20,000份重量之水中，得噴霧液，含0.1%重量之活性化合物。

V. 3份重量之活性化合物編號I.08與97份重量之組分之陶土混合。以此方式得撒粉組合物，含3%重量比之活性化合物。

VI. 20份重量之活性化合物編號I.09與2份重量之十二苯磺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (52)

酸鈣、8份重量之脂醇聚二醇醚、2份重量之酚-脲-甲醛縮合物鈉鹽及68份重量之鏈烷系礦油緊密混合。得穩定之油性分散液。

VII. 1份重量之化合物編號I.10溶於由70份重量之環己酮、20份重量之乙氧基化異辛酚及10份重量之乙氧基化蓖麻油所組成之混合物。得穩定之乳液濃縮物。

VIII. 1份重量之化合物編號I.11溶於由80份重量之環己酮與20份重量之Emulphor EL(乙氧基化蓖麻油)所組成之混合物。得穩定之乳液濃縮物。

活性化合物I或除草組合物之應用可在冒出前或冒出後進行。若活性化合物對某些作物植物而言較不能耐受，則可使用藉助於噴霧設備將除草組合物噴霧，致使若可能使敏感之作物植物之葉不受影響，而活性化合物達到於彼等之下生長之討厭之植物之葉子或未覆蓋之土壤表面之應用技術。

活性化合物I之應用比例，依待控之標的、季節、標的植物及生長階段而定，由0.001至3.0，較好0.01至1公斤/公頃之活性物質(a.s.)。

為擴大作用範圍及為達協同作用，可將3-芳基尿嘧啶I與其他除草或調節生長之活性化合物群之許多代表性物混合並一起應用。例如，適宜之混合物組份為1,2,4-噁二唑、1,3,4-噁二唑、醯胺、胺基磷酸及其衍生物、胺基三唑、醯胺基苯、芳氧基/雜芳氧基烷酸及其衍生物、苯酸及其衍生物、苯并噁二吡酮、2-(雜芳醯基/芳醯基)-1,3-環己二酮、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (53)

雜芳基芳基酮、苄基異噁唑啉酮、間-CF₃-苯基衍生物、胺基甲鹽酯、喹啉羧酸及其衍生物、氯乙鹽胺基苯、1,3-環己二酮衍生物、二吡、二氯丙酸及其衍生物、二氫苯并呋喃、二氫-3-呋喃酮、二硝基苯胺、二硝基酚、二苯醚、二吡啶基、鹵基羧酸及其衍生物、脲、3-苯基尿嘧啶、咪唑、咪唑啉、N-苯基-3,4,5,6-四氫酞鹽亞胺、噁二唑、環氧乙烷、酚、芳氧基-及雜芳氧基丙酸酯、苯基乙酸及其衍生物、2-苯基丙酸及其衍生物、吡唑、苯基吡唑、嗒吡、吡啶羧酸及其衍生物、嘧啶基醚、磺鹽胺、磺鹽脲、三吡、三胍酮、三唑啉酮、三唑羧鹽胺及尿嘧啶。

另外，可使用混合化合物I，其本身或與其他除草劑混合，另外，與其他作物保護組合物並將彼等一起應用，例如與殺虫劑或抗植物病原性真菌及抗細菌之組合物。另外有關的為與用來消除營養及痕量元素缺乏之礦鹽溶液之相容性。亦可加無植物毒性之油及油濃縮物。

製備實例實例 1

3-[7-氟-4-羥基-4H-2,3-二氫苯并噁吡-3-酮-6-基]-1-甲基-6-三氟甲基-1,2,3,4-四氫嘧啶-2,4-二酮(化合物1.01)

3-[4-丁氧羰甲氧基-2-氟-5-硝苯基]-1-甲基-6-三氟甲基-1,2,3,4-四氫嘧啶-2,4-二酮(23克)、Pd/C(5%強度;1克)於200毫升N-甲基嗎啉之懸浮液於25至20°C用0.1巴之氫過壓氫化。吸附2.14升之氫後，於50至55°C、油泵真空下除去溶媒。殘留物溶於200毫升二氯甲烷，其後溶液以水洗3次，再

五、發明說明 (54)

於 Na_2SO_4 上乾燥。產量:20克。

實例 2

3-[7-氟-4-炔丙氧基-4H-2,3-二氫苯并嘧啶-3-酮-6-基]-1-甲基-6-三氟甲基-1,2,3,4-四氫嘧啶-2,4-二酮(化合物1.05)

將 K_2CO_3 (0.76克)與3-溴丙炔(0.41毫升)加至3-[7-氟-4-羥基-4H-2,3-二氫苯并嘧啶-3-酮-6-基]-1-甲基-6-三氟甲基-1,2,3,4-四氫嘧啶-2,4-二酮(1.9克)於100毫升N,N-二甲基甲醯胺中之溶液。於約 20°C 攪拌5小時後，除去溶媒，殘留物溶於150毫升二氯甲烷，每次以30毫升水洗共3次。有機相於 Na_2SO_4 上乾燥再除去溶媒。於矽膠上層析(溶離液:二氯甲烷/乙酸乙酯9:1)，得0.5克之有價值之產物。

實例 3

3-[4-胺基-7-氟-4H-2,3-二氫苯并嘧啶-3-酮-6-基]-1-甲基-6-三氟甲基-1,2,3,4-四氫嘧啶-2,4-二酮(化合物1.03)

將 K_2CO_3 (2.8克)與2,4-二硝苯氧基胺(2.2克)加至3-[7-氟-4H-2,3-二氫苯并嘧啶-3-酮-6-基]-1-甲基-6-三氟甲基-1,2,3,4-四氫嘧啶-2,4-二酮(3.6克)於50毫升乙酸乙酯中之溶液。反應混合物再於45至 50°C 攪拌10小時。冷卻後，所得固體部分分離並以二異丙醚洗出含於其中之有價值之產物。二異丙醚相再與無固體之反應溶液合併。如此所得之有機相各以25毫升水洗2次，於 Na_2SO_4 上乾燥再濃縮。

根據 $^1\text{H-NMR}$ 光譜，全部量之起始化合物未反應，此混合物再用 K_2CO_3 (1.1克)及2,4-二硝苯氧基胺(0.8克)再胺化。如上述進行逐步處理。總產量:1.2克。

五、發明說明 (55)

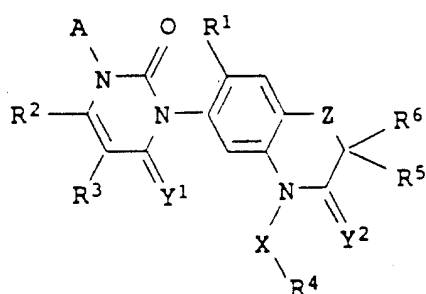
實例 4

3-[4-乙醯氧基-7-氟-4H-2,3-二氫苯并嘓啉-3-酮-6-基]-1-甲基-6-三氟甲基-1,2,3,4-四氫嘓啉-2,4-二酮(化合物 1.07)

將 K_2CO_3 (0.76 克) 與 乙醯氯 (0.39 毫升) 加至 3-[7-氟-4-羥基-4H-2,3-二氫苯并嘓啉-3-酮-6-基]-1-甲基-6-三氟甲基-1,2,3,4-四氫嘓啉-2,4-二酮 (1.9 克) 於 100 毫升 N,N-二甲基甲醯胺中之溶液。於室溫攪拌 5 小時後，除去溶媒。殘留物溶於 150 毫升 CH_2Cl_2 。有機相各以 30 毫升洗 3 次，隨後於 Na_2SO_4 上乾燥再濃縮。於矽膠上層析(溶離液： CH_2Cl_2 /乙酸乙酯：9:1)，得 0.5 克有價值之產物。

除上述化合物外，可製備或可以類似方法製備之另外之 3-芳基尿嘓啉 I 列於下表 2 中：

表 2



I ($Y^1, Y^2 = O$; $R^5, R^6 = H$)

No.	A	R^1	R^2	R^3	Z	X	R^4	M. p. [$^{\circ}C$]
1.01	CH_3	F	CF_3	H	-O-	-O-	H	118-120
1.02	CH_3	F	CF_3	H	-O-	-O-	CH_3	154-156
1.03	CH_3	F	CF_3	H	-O-	-NH-	H	220-222
1.04	CH_3	F	CF_3	H	-O-	-O-	$CH_2CH=CH_2$	132-134

五、發明說明 (56)

No.	A	R ¹	R ²	R ³	Z	X	R ⁴	M.p.[°C]
1.05	CH ₃	F	CF ₃	H	-O-	-O-	CH ₂ C≡CH	125-127
1.06	CH ₃	F	CF ₃	H	-O-	-O-	CH ₂ COOCH ₃	139-140
1.07	CH ₃	F	CF ₃	H	-O-	-O-	COCH ₃	157-159
1.08	CH ₃	F	CF ₃	H	-O-	-O-	CH ₂ CH ₃	110-112
1.09	CH ₃	F	CF ₃	H	-NH-	-NH-	H	208 (分解)
1.10	CH ₃	F	CF ₃	H	-O-	-N(COCH ₃)-	COCH ₃	220-222
1.11	NH ₂	F	CF ₃	H	-O-	-O-	CH ₂ CH ₃	181-183
1.12	NH ₂	F	CF ₃	H	-O-	-O-	CH ₃	194-195
1.13	NH ₂	F	CF ₃	H	-O-	-O-	CH ₂ CH=CH ₂	128-130
1.14	NH ₂	F	CF ₃	H	-O-	-O-	H	120-135
1.15	NH ₂	F	CF ₃	H	-O-	-O-	(CH ₂) ₂ CH ₂ F	115-117
1.16	NH ₂	F	CF ₃	H	-O-	-O-	(CH ₂) ₂ OCH ₃	99-103
1.17	NH ₂	F	CF ₃	H	-O-	-O-	n-C ₄ H ₉	130-138
1.18	NH ₂	F	CF ₃	H	-O-	-O-	CH ₂ CN	208-210
1.19	NH ₂	F	CF ₃	H	-O-	-O-	CH ₂ -苯基	180-182
1.20	NH ₂	F	CF ₃	H	-O-	-O-	CO-CH ₃	139-140
1.21	NH ₂	F	CF ₃	H	-O-	-O-	CH(CH ₃) ₂	155-157
1.22	NH ₂	F	CF ₃	H	-O-	-O-	環己-2-烯基	125-128
1.23	NH ₂	F	CF ₃	H	-O-	-O-	CH(CH ₃)-CO-CH ₃	128-130

使用實例(除草活性)

可藉下面之溫室試驗顯示3-芳基尿嘧啶I之除草作用:

所用之培養容器為含具約3.0%腐殖質為基質之壤土質之沙之塑膠花盆。試驗植物之種子依品種分開種植。

於冒出前處理之情形，於水中懸浮或乳化之活性化合物於種植後藉由細分散之噴嘴直接應用。將容器微澆水促進發芽及生長，再以透明之塑膠罩蓋住直至植物表根。若試

五、發明說明 (57)

驗植物不受活性化合物不利的影響，則此蓋造成其均勻之發芽。

爲了冒出後處理之目的，首先將試驗植物依生長方式栽培至3至15公分之生長高度，然後只以懸浮或乳化於水中之活性化合物處理。爲此目的，將試驗植物直接種植及培養於相同之容器，或將彼等首先分開栽培爲幼苗再於處理前幾天移植於試驗容器中。供冒出後處理之應用比例爲0.0078或0.0039公斤/公頃之活性成分(a.i.)

將植物以品種特異性之方式維持於10-25°C或20-35°C。將試驗期間延伸2至4週。於此當中，照料植物並評估其對個別處理之反應。

以0至100之尺度進行評估。於此情形之100表無植物冒出或至少地面上之部分完全破壞，及0表無損害或正常之生長過程。

用於溫室試驗之植物由下列品種組成：

植物學名稱	普通名稱
<i>Abutilon theophrasti</i>	天鵝絨葉
<i>Ipomoea subspecies</i>	牽牛花
<i>Solanum nigrum</i>	龍葵
<i>Veronica subspecies</i>	琉璃虎尾草

以0.0078或0.0039公斤/公頃之a.s.之應用比例，化合物編號I.08顯示對抗上述之植物冒出後極佳之作用。

使用實例(乾化/落葉活性)

五、發明說明 (58)

所用之試驗植物為幼嫩的4葉(無子葉)之棉樹，將其於溫室條件(相對大氣濕度50至70%;日/夜溫度=27/20°C)下栽培。

使幼嫩之棉植物受葉處理直至以活性化合物之水製劑(加0.15%重量比之脂醇烷氧基化物Plurafac LF 700，基於噴霧液)滴濕。應用之水量相當於1000升/公頃。13天後，許多葉子脫落，以%定落葉之程度。

於未處理之對照植物之情形，無落葉發生。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公告本

85.12.2

申請日期	85. 3. 11.
案 號	85102918
類 別	C07D 401/10, 405/10, 565/30

307765

A4
C4

307765

(85年12月修正頁)

Int. Cl. 6 (以上各欄由本局填註) A01N 03/72, 03/90

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	3-芳基尿嘧啶，其用途及供其製備用之方法與中間物
	英 文	"3-ARYLURACILS, THEIR USES AND THE PROCESS AND INTERMEDIATES FOR THEIR PREPARATION"
二、發明 人	姓 名	1. 拉夫·克林茲 2. 諾伯特·高茲 3. 彼得·夏佛 4. 格哈德·漢普瑞奇特 5. 伊利莎白·西史崔奇 6. 克里斯多夫·史威德·佛·登·布奇-休尼費德 7. 艾伯瑞奇特·哈洛斯 8. 卡爾-歐圖·威斯特法倫 9. 西姆特·華特 10. 伍夫·米布利茲
	國 籍	1-10. 均德國
三、申請人	住、居所	1. 德國格朗斯塔特市羅森威格1號 2. 德國渥姆市雪佛街25號 3. 德國歐特謝姆市羅莫街1號 4. 德國威漢市洛特-騰姆-街28號 5. 德國來恩河勞域沙芬市蘭貝奇街10號 6. 德國曼漢市蒙奇渥茲街39號 7. 德國來恩河勞域沙芬市布森納街10號 8. 德國史派爾市莫斯伯格威格58號 9. 德國歐布拉罕市古朗史塔特街82號 10. 德國紐史泰德市艾姆·赫茲40號
	代 表 人 姓 名	1. 卡爾-菲得里契·班格 2. 克勞斯·狄特·藍芬

裝

訂

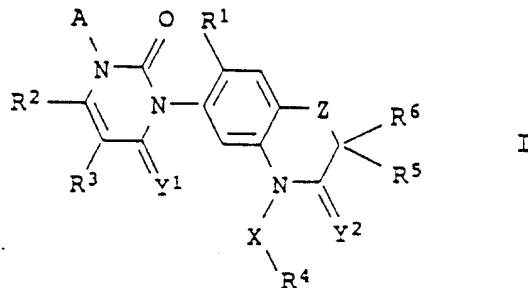
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱：

3-芳基尿嘧啶，其用途及供其製備用之方法
與中間物

本案描述一種通式I之3-芳基尿嘧啶



式中變數具下面之意義：

A 為胺基或甲基；

R¹ 為鹵素；

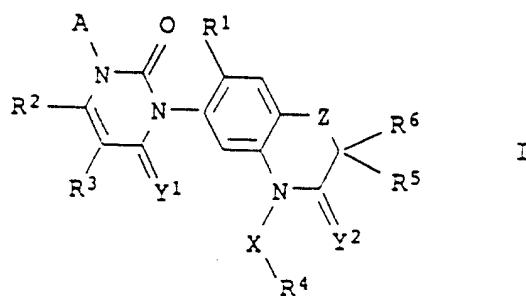
R² 為 C₁-C₆-鹵烷基；

R³ 為氫；

英文發明摘要(發明之名稱：

"3-ARYLURACILS, THEIR USES AND THE
PROCESS AND INTERMEDIATES FOR
THEIR PREPARATION"

A 3-arylluracil of the general formula I



where the variables have the following meanings:

A is amino or methyl;

R¹ is halogen;

R² is C₁-C₆-haloalkyl;

R³ is hydrogen;

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

X 為氧或 $-N(R^7)-$, R^7 為氫或 $(C_1-C_6\text{-烷基})$ 羰基;

Y^1 及 Y^2 為氧;

Z 為氧或 $-N(R^8)-$;

R^5 、 R^6 及 R^8 為氫;

R^4 為氫、 $C_1-C_6\text{-烷基}$ 、 $C_1-C_6\text{-鹵烷基}$ 、 $C_3-C_6\text{-烯基}$ 、 $C_3-C_6\text{-炔基}$ 或 $(C_1-C_6\text{-烷基})$ 羰基, 後者所述之 5 種基若須要, 各可帶 1 至 3 個取代基, 於各情形中選自下面:

- 鹵素、氰基、 $C_1-C_6\text{-烷氧基}$,
- 苯基,
- $-\text{CO}-R^9$ 或 $-\text{COO}-R^9$,

R^9 為 $C_1-C_6\text{-烷基}$,

英文發明摘要 (發明之名稱:)

X is oxygen or $-N(R^7)-$, R^7 being hydrogen or $(C_1-C_6\text{-alkyl})$ carbonyl;

Y^1 and Y^2 are oxygen;

Z is oxygen or $-N(R^8)-$;

R^5 , R^6 and R^8 are hydrogen;

R^4 is hydrogen, $C_1-C_6\text{-alkyl}$, $C_1-C_6\text{-haloalkyl}$, $C_3-C_6\text{-alkenyl}$, $C_3-C_6\text{-alkynyl}$ or $(C_1-C_6\text{-alkyl})$ carbonyl, it being possible for each of the last-mentioned 5 radicals to carry, if desired, one to three substituents, in each case selected from the group consisting of

- halogen, cyano or $C_1-C_6\text{-alkoxy}$,
- phenyl, and
- a group $-\text{CO}-R^9$ or $-\text{COO}-R^9$,

R^9 being $C_1-C_6\text{-alkyl}$,

85.12.20

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：

)

及其用為除草劑，供植物之乾化/落葉之用途。

本案亦揭示製備式I化合物之方法及中間物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱：

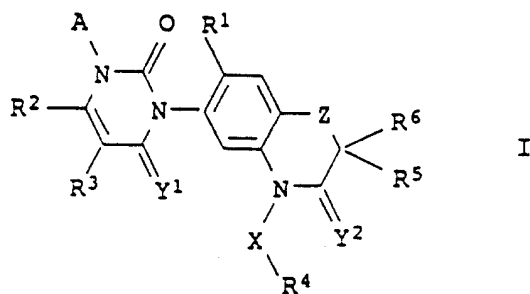
)

and uses thereof as herbicides; for the desiccation/defoliation of plants.

Also disclosed are the process and intermediates for preparing the compounds of the general formula I.

六、申請專利範圍

1. 一種通式I之3-芳基尿嘧啶



式中變數具下面之意義：

A 為胺基或甲基；

R¹ 為鹵素；

R² 為 C₁-C₆-鹵烷基；

R³ 為氫；

X 為氧或 -N(R⁷)-，R⁷為氫或 (C₁-C₆-烷基) 羰基；

Y¹及 Y²為氧；

Z 為氧或 -N(R⁸)-；

R⁵、R⁶及 R⁸為氫；

R⁴ 為氫、C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-鹵烷基、C₃-C₆-烯基、C₃-C₆-炔基或 (C₁-C₆-烷基) 羰基，後者所述之5種基若須要，各可帶1至3個取代基，於各情形中選自下面：

- 鹵素、氧基、C₁-C₆-烷氧基，
- 苯基，
- -CO-R⁹或 -COO-R⁹，

R⁹ 為 C₁-C₆-烷基。

2. 根據申請專利範圍第1項之式I之3-芳基尿嘧啶，其中變

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

數具下面之意義：

A 為胺基或甲基；

R¹ 為氟；

R² 為 C₁-C₆-鹵烷基；

R³ 為氫；

X 為氧或 -N(R⁷)-，R⁷為氫；

Y¹ 及 Y²為氧；

Z 為氧或 -N(R⁸)-；

R⁵，R⁶及 R⁸為氫；

R⁴ 為氫、C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-鹵烷基、C₃-C₆-烯基、C₃-C₆-炔基、(C₁-C₆-烷基)-羰基，後者所提之5個基若須要各可另帶一或二個取代基，於各情形選自下面：

- 鹵素、氟基、C₁-C₆-烷氧基，

- -CO-R⁹、-CO-OR⁹，

R⁹ 為 C₁-C₆-烷基。

3. 根據申請專利範圍第1項之3-芳基尿嘧啶，其中X為氧。

4. 根據申請專利範圍第1項之3-芳基尿嘧啶，其中X為 -N(R⁷)-。

5. 根據申請專利範圍第1項之3-芳基尿嘧啶，其中Z為氧。

6. 根據申請專利範圍第1項之3-芳基尿嘧啶，其中Z為 -N(R⁸)-。

7. 根據申請專利範圍第1項之3-芳基尿嘧啶，其中R²為三氟甲基、氟二氟甲基或五氟乙基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

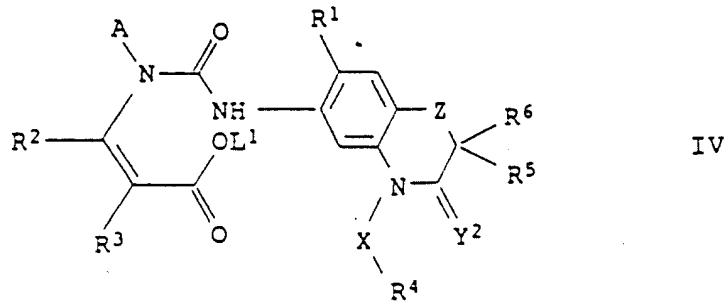
訂

線

六、申請專利範圍

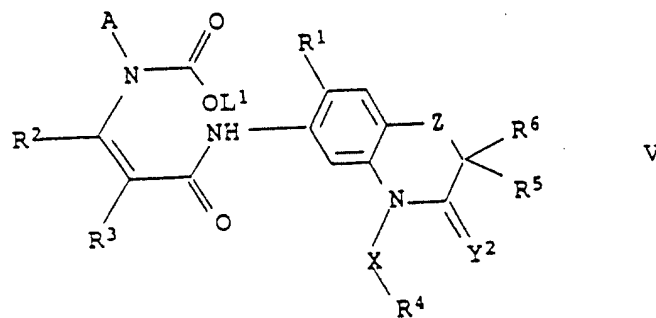
甲基、氯二氯甲基或五氯乙基。

8. 一種式IV之烯胺基酯



式中 L^1 為 C_1-C_6 -烷基或苯基，及變數 Y^2 、 A 、 R^1 至 R^6 ， Z 及 X 具申請專利範圍第1項中所指示之意義。

9. 一種式V之烯胺羧酸酯



式中 L^1 為 C_1-C_6 -烷基或苯基，及變數 Y^2 、 A 、 R^1 至 R^6 ， Z 及 X 具申請專利範圍第1項所指示之意義。

10. 根據申請專利範圍第1項之式I之3-芳基尿嘧啶，或其農業上可利用之鹽，其係作為除草劑或供植物之乾化及/或落葉用。

11. 一種除草組合物，其係含除草上具活性量之至少一種根據申請專利範圍第1項之式I之3-芳基尿嘧啶或I之農業

六、申請專利範圍

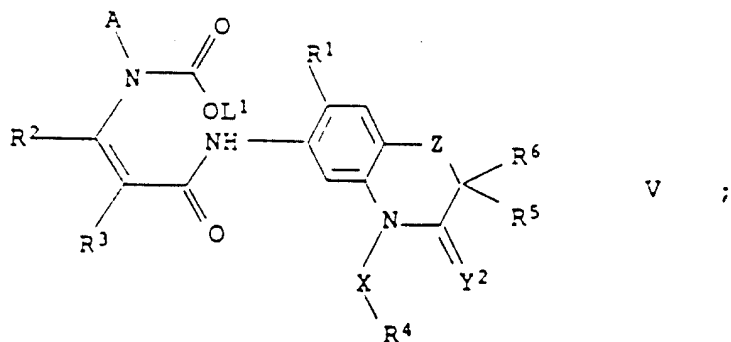
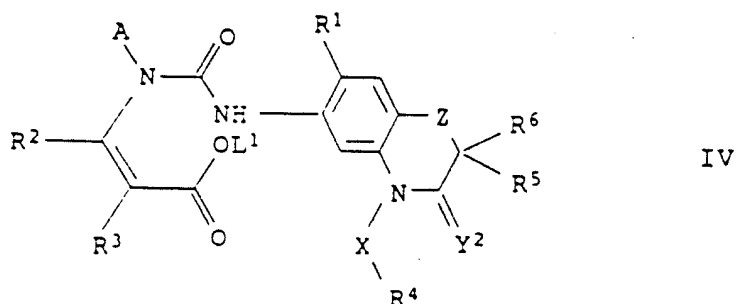
- 上可利用之鹽，及至少一種惰性液體及/或固體載劑，且若須要，至少一種界面活性劑。
12. 一種供植物乾化及/或落葉用之組合物，其係含具乾化及/或落葉活性量之根據申請專利範圍第1項之至少一種式I之3-芳基尿嘧啶或I之農業上可利用之鹽，及至少一種惰性液體及/或固體載劑，且若須要至少一種界面活性劑。
13. 一種製造具除草活性之組合物之方法，其包括將具除草活性量之至少一種根據申請專利範圍第1項之式I之3-芳基尿嘧啶或I之農業上可利用之鹽，與至少一種惰性液體及/或固體載劑，且若須要，至少一種界面活性劑混合。
14. 一種製造具乾化及/或落葉活性之組合物之方法，其包括將至少一種具乾化及/或落葉活性之根據申請專利範圍第1項之式I之3-芳基尿嘧啶，或I之農業上可利用之鹽，及至少一種惰性液體及/或固體載劑，且若須要，至少一種界面活性劑混合。
15. 一種控制討厭之生長之方法，其包括令具除草活性量之至少一種根據申請專利範圍第1項之式I之3-芳基尿嘧啶或I之農業上可利用之鹽，作用於植物、其生境或作用於種子。
16. 一種供植物乾化及/或落葉之方法，其包括令具乾化及/或落葉活性量之至少一種根據申請專利範圍第1項之式I之3-芳基尿嘧啶，或I之農業上可利用之鹽，作用於植

六、申請專利範圍

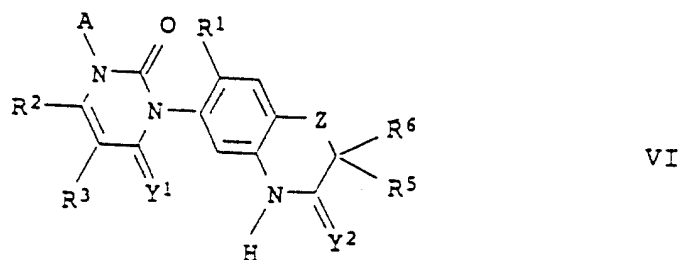
物上。

17. 一種製備根據申請專利範圍第1項之式I之3-噻基尿嘧啶之方法，其包括

a) 將式IV之烯胺基酯或式V之烯胺羧酸酯環化



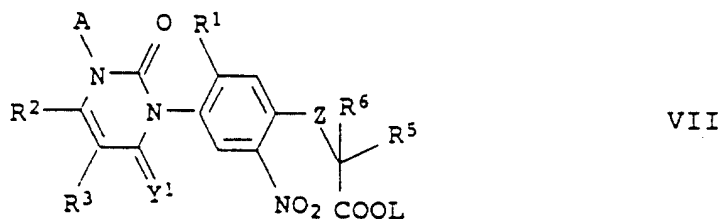
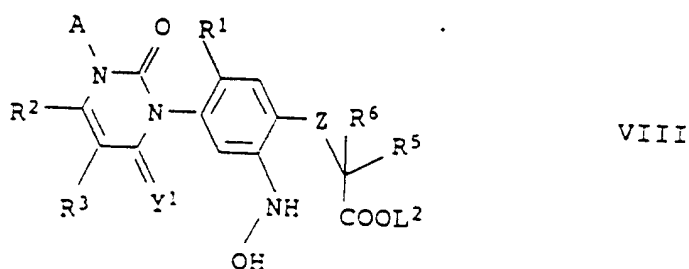
- b) 將式I中A為氫之3-芳基尿嘧啶甲基化或胺化；
 c) 將式I中R⁴為氫之3-芳基尿嘧啶烷基化或噻化；
 d) 將式VI之雜環化合物於鹼存在下胺化



六、申請專利範圍

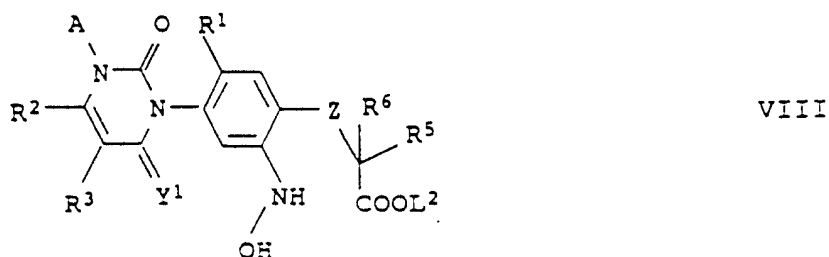
或

e) 將式 VII 之硝基化合物還原成羥胺 VIII

式中 L^2 為低碳烷基，

再環化 VIII。

18. 一種式 VIII 之羥胺



式中 L^2 為低碳烷基及變數 A、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y^1 、Z、 R^5 及 R^6 具申請專利範圍第 1 項中所指示之意義。

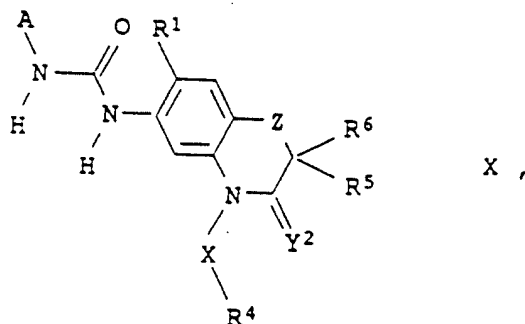
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

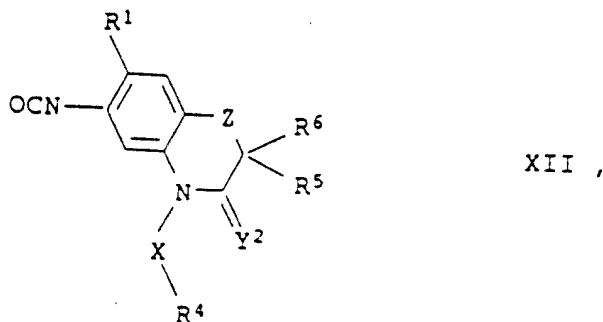
六、申請專利範圍

19. 一種式X之苯基脲衍生物



A, R¹, X, Y², Z, R⁴, R⁵及R⁶具申請專利範圍第1項中所指示之意義。

20. 一種式XII之苯基異氰酸酯



R¹, X, Y², Z, R⁴, R⁵及R⁶具申請專利範圍第1項中所指示之意義。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)