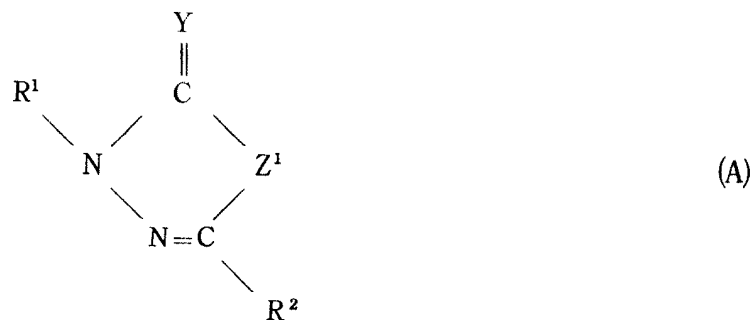


212794

五、發明說明 (1)

本發明係關於具有殺蟎劑和殺蟲劑活性之新雜環化合物，其製造程序，含有此等化合物之殺蟎劑和殺蟲劑組成物，以及使用該組成物於控制對農業、市民和動物科技範疇之蟎和昆蟲。更具體而言，本發明係關於噁（嚙）二唑和三唑酮（硫酮）類，包含 1,3,4-噁二唑-2(3H)酮，1,3,4-噁二唑-2(3H)硫酮，1,3,4-噻二唑-2(3H)酮，1,3,4-噻二唑-2(3H)硫酮，2,4-二氫-3H-1,2,4-三唑-3-酮，和 2,4-二唑-3H-1,2,4-三唑-3-硫酮；具有強殺蟎和殺蟲劑活性。

歐洲專利 270061 號揭示具有通式 A 所示殺蟎劑和殺蟲劑活性之雜環化合物：



其中尤指：Y = O, S；Z¹ = O, S, NCH₃；

R¹ = 苯基或吡啶基，可視需要被取代；

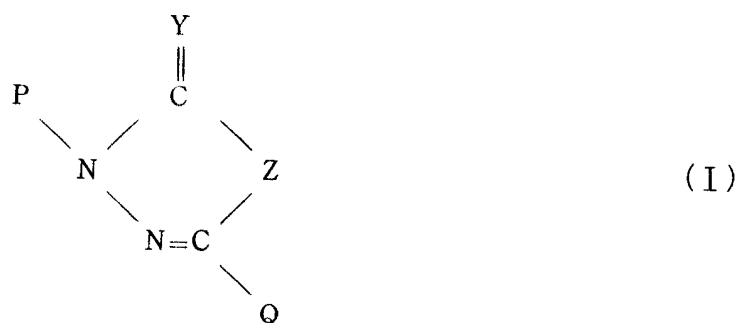
R² = 苯基，有至少一隣位被取代位置。

今意外發現，將式 A 化合物加以改質，使二取代基 R¹ 和 R² 之一為被取代之苯基，另一為隣位被取代之苯基，可得特別對蟎卵和幼蟲具有較大活性之殺蟎劑和殺蟲劑化合物。

本發明因此係關於具有如下通式的噁（嚙）二唑和三

~ 1 ~

五、發明說明 (2)
唑 酮 (硫 酮) :



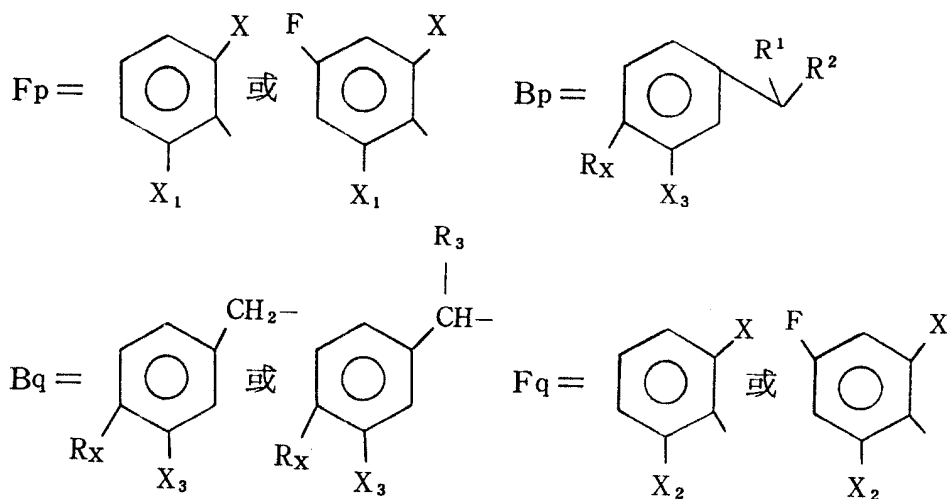
其中：

Y 代表 O, S ;

Z 代表 O, S, 或 NMe 基，其中 Me = 甲基；

P 代表 Fp 基或 Bp 基；

Q 代表 Bp 基，若 P = Fp，或 Fq 基，若 P = Bp 而 Z = O 或 S；



在該 Fp, Fq, Bp 和 Bq 基中：

X 代表 Cl, F, Br, Me, MeO；

X₁ 代表 H 或 F；

X₂ 代表 H, F 或 Cl；

五、發明說明 (3)

X_3 代表 H , F , Cl 或 C_1-C_4 烷氧基 ;

R_1 和 R_2 單獨代表 H 或 C_1-C_3 烷基 ;

R_x 代表 C_3-C_{10} 烷氧基 , C_3-C_8 烯氧基 , C_3-C_8 炔氧基 , C_3-C_8 環烷氧基 , C_4-C_8 環烷基烷氧基 , C_3-C_{10} 烷氧基烷氧基 , 均可視需要鹵化 , 苯氧基或苯基烷氧基 , 可視需要以鹵素原子、烷基、鹵烷基、烷氧基、鹵烷氧基取代 ;

R_3 代表 C_1-C_3 烷基。

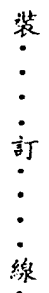
本發明化合物可按下述各種製程製造 , 視通式 I 內符號 P, Q, Y 和 Z 之意義而定。

在下式 (反應式 1 - 6) 中 , 符號 Z, Y, P, Q, F_p , F_q , B_p , B_q , X, X_1 , X_2 , X_3 , R_1 , R_2 , R_x 意義同上。

一般而言 , 式 I 化合物可按反應式 1 之順序製成 , 即令通式 II (其中 Z_1 代表 O 或 S) 的醯肼或硫醯肼 , 與適當的環化劑 (AC) 反應 , 得通式 I 之化合物 , 其中 Z 代表 O 或 S (Ia , 其中 Z_1 代表 O 或 S) [反應 1A] ; 通式 I 中 Y 代表 O 而 Z 代表 NMe 的化合物 (Ic) , 可由通式 I 的反應 1A 所得通式 I 中 Y 和 Z 代表 O , P 代表 F_p 基 , 而 Q 代表 B_q 基的相對應化合物 (Ib) , 以甲胺處理 , 並在鹼性環境內加熱 , 將通式 IV 的醯基氨基脲中間物閉環而製成 [反應 1B] ; 通式 I 中 Y 代表 S 的化合物 (Ie) , 可由反應 1A 和 1B 所得通式 I 中 Y 代表 O 的相對應化合物 (Id) , 以磺化劑 (AS) 處理而得 [反應 1C] :

反應式 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



通式Ⅲ中，L代表Cl；或R_LO（其中R_L=CCl₃，烷基

五、發明說明 (5)

， 基或苯)，惟 Y 代表 O；或 S，惟 Y 代表 S。

若用碳醢氯、三氯甲基氯甲酸酯或硫碳醢氯，通式 Ia 的化合物宜以單一步驟進行，以環化劑（盡可能溶於反應溶劑內）在 20℃ 到反應混合物的沸點之溫度範圍，以及盡可能在鹼存在下，處理溶於或懸浮於適當溶劑內的式 II 所示（硫）醢肼。反應可用的溶劑有二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、乙醚、四氫呋喃、二噁烷、乙酸乙酯。可用之鹼有碳酸氫鈉、三乙胺、吡啶、4-二甲基氨基吡啶。

若使用苯基氯甲酸酯，則反應通常是分兩步驟進行。溶於或懸浮於惰性溶劑（選自上列之例）內之通式 II 所示醢肼，以氯甲酸之酯在鹼（例如三乙胺）存在下，於 0℃ 至反應混合物的沸點之溫度範圍處理；反應所得通式 III 之中間物（L = 烷氧基， C_6H_5 氧基或苯氧基），隨即盡可能在高沸點溶劑（例如二甲苯或鄰二氯苯）和鹼（例如二甲基氨基吡啶）存在下，於 120 - 200℃ 溫度加熱而環化，參見雜環化學會誌 23 (1986)，第 417 - 419 頁。

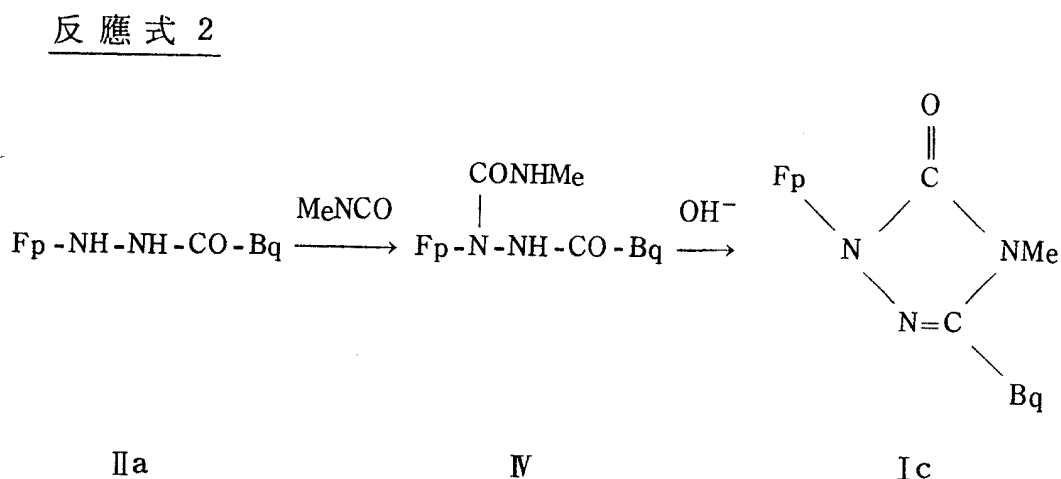
若使用硫化碳為環化劑，反應通常是在質子性溶劑（例如乙醇、甲基溶纖素、水）內，於碳酸鈉、碳酸鉀、甲基化鈉等強鹼存在下，於 0℃ 至反應混合物回流溫度之溫度範圍進行；式 III 的中間物（其中 Y = S，L = S），利用鹽酸等礦酸處理而環化。

轉化 1B 適合藉甲胺（呈水性型或水溶液）添加於溶入惰性溶劑內之式 Ib 所示二噁唑酮進行（載於歐洲專利申請

五、發明說明 (6)

案 301946 號)，回流加熱至出發產品消失為止，冷卻至室溫，加碳酸鈉或鉀的水溶液，再將反應混合物加熱至回流溫度。反應可用的溶劑有例如四氫呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷等。反應 1C 的進行是對分散於二甲氧基乙烷、二噁烷、甲苯、二甲苯、氯苯、磷二氯苯等惰性有機溶液內之式 Id 化合物，添加硫化劑，並將混合物加熱至 80 °C 至反應混合物的沸點；可用的硫化劑有五硫化磷，2,4 - 双 (甲氧苯基) - 1,2 - 二噻唑 - 1,3,2,4 - 二噻二磷乙烷 (Lawesson 劑)，2,4 - 双 (對甲苯硫代) - 1,3,2,4 - 二噻二磷乙烷 - 2,4 - 二硫化物，2,4 - 双 (甲基硫代) - 1,3,2,4 - 二噻二磷乙烷 - 2,4 - 二硫化物。

通式 1C 的化合物另外可藉通式 IIa 所示醯肼與異氰酸甲酯反應製成 [見 Annalen der Chemie 675 (1964), 第 180-188 頁]，並在式 IV 的醯基氨基脲鹼性環境內環化 (反應式 2)：



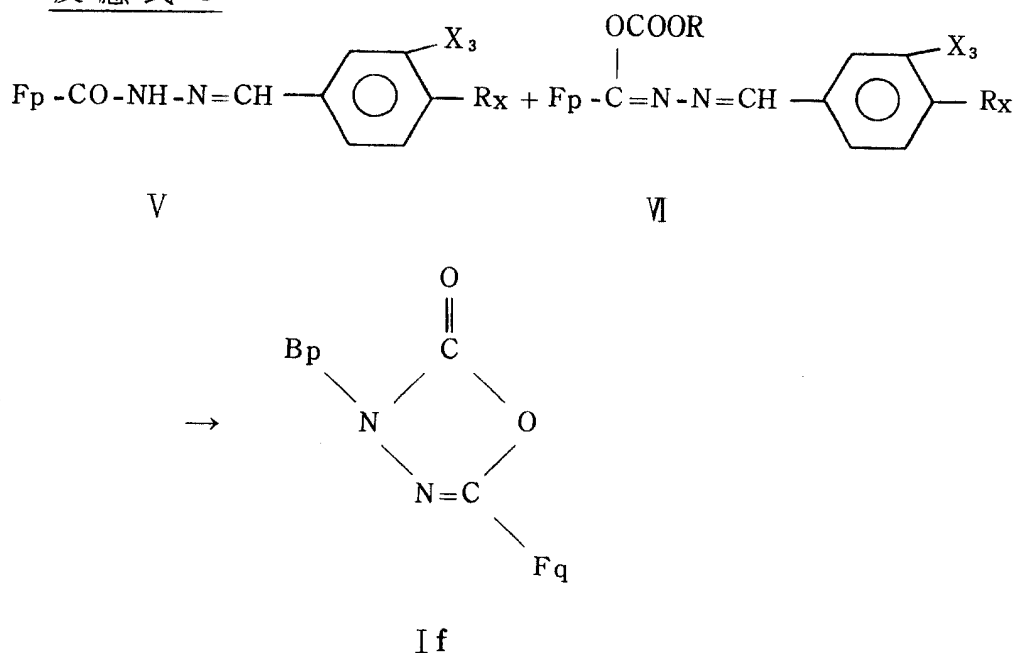
式 IV 的醯基氨基脲製法是，對分散於惰性有機溶劑 (例如二氯甲烷、氯仿、1,2 - 二氯乙烷、苯、甲苯、二甲

五、發明說明 (7)

苯、氯苯、乙醚、四氫呋喃、二噁烷、乙酸乙酯等)內的醯肼 IIa, 添加異氰酸甲酯, 並保持反應混合物於 0 °C 至回流溫度的溫度範圍; 醯基氨基脲的環化按上述進行, 對式 IV 化合物在惰性溶劑(例如四氫呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷等)內的溶液, 添加碳酸鈉或鉀之水溶液, 並加熱至回流溫度。

通式 I 中 P 代表 Bp, Q 代表 Fp, Z 和 Y 代表 O 時的化合物(通式 If), 另外可以類似雜環化學會誌 21 期(1984) 397-400 頁所述製程製造, 是令通式 V 的醯脲與氯甲酸烷基酯(例如氯甲酸乙酯)反應, 隨即以氫硼化鈉處理式 VI 的 O-烷氧基碳醯脲, 其中 R = C₁-C₄ 烷基(反應式 3):

反應式 3



醯脲 V 與氯甲酸烷基酯的反應, 是在氯仿、1,2-二氯乙烷、苯、甲苯、四氫呋喃、二噁烷等惰性有機溶劑內, 於鹼(例如三乙胺)存在下, 在 0 °C 至反應混合物沸點

~ 7 ~

五、發明說明 (8)

之溫度範圍進行。

式Ⅶ的O-烷氧基碳醯脲與氫硼化鈉的反應，是在惰性溶劑（例如四氫呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷）內，最好在反應混合物的沸點進行。

通式Ⅱ和Ⅴ的出發產品，可按化學文獻所述各種方法製成。

通式Ⅱ中 $P = F_p$ ， $Q = B_q$ 和 $Z_1 = O$ 的醯肼，可按 Houben Weil 的「有機化學方法」(1985) 第E5卷 1154-1170 頁所述製得；例如令式Ⅶ的苯基肼與式Ⅷ的被取代苯基乙醯氯反應（反應式4）：

反應式 4



Ⅶ

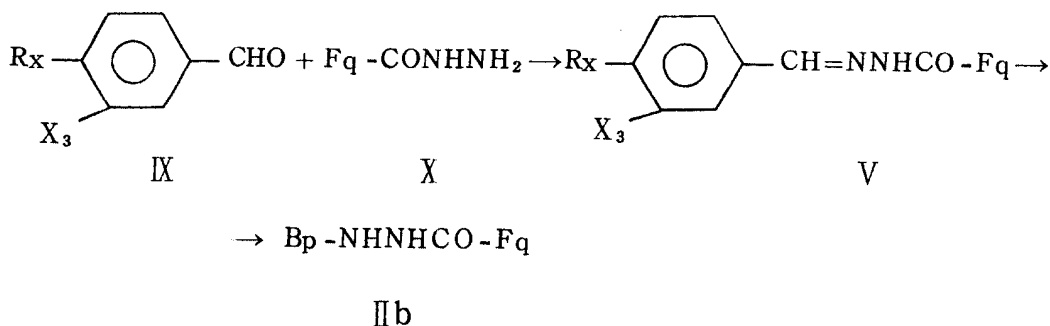
Ⅷ

Ⅱa

通式Ⅱ中 $P = B_p$ ， $Q = F_q$ 和 $Z_1 = O$ 的醯肼（Ⅱb），可利用式Ⅸ的苯醛與式Ⅹ的醯肼縮合，得式Ⅴ之脛；此生成物可另外用做反應式3內的出發產物，再還原至醯肼Ⅱb，見化學會誌(1929) 1941-1945 頁和美國化學會誌 79 (1957)

414-417 頁：

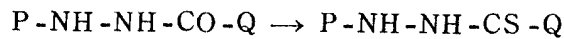
反應式 5



~ 8 ~

五、發明說明 (9)

通式 II 中 Z₁ 代表 S 的化合物 (II d)，可由相對應加氧化合物 II c 製成，例如以硫化劑（五硫化磷，Lawesson 劑等）處理，見雜環化學會誌 23 (1986) 417-419 頁（反應式 6）：

反應式 6

II c

II d

如上所述，通式 I 化合物具有殺蟎劑和殺蟲劑活性，對葉蟎科、Tarsonemides、蟲癭蟎科、眞壁蝨科、Argassides、Homecters、Heterocters 等重要品種的卵和幼蟲特別有效。同時，本發明化合物對許多益蟲、哺乳類、魚、兩棲類、鳥類的毒性低，而且無植物毒性。

由於其確實特性，因此宜用於保護農業和園藝栽培作物、家畜家禽、居住環境，免受蟎和害蟲之擾。

在農業和其他範疇的實際使用上，宜用本發明化合物做適當組成物劑型。

此等組成物除式 I 化合物之一種或多種做為活性主成份外，還可含有：固體惰性載劑（諸如高嶺土、氧化鋁、氧化矽、滑粉、皂土、白堊、石英、白雲石、活性白土、蒙脫土、矽藻土、纖維素、澱粉等）；液體惰性載劑（有機溶劑，諸如芳香族或脂肪族烴，可能為氯化烴、醇類、酯類、酮類等，植物或礦物油、水及其混合物）；界面活性劑（非離子性、陰離子性、陽離子性型潤滑劑和乳化劑）；分散劑（木質素及其塩、纖維素衍生物、藻朊酸塩等）；安定劑（抗氧化劑、紫外綫吸收劑等）。

五、發明說明 (10)

爲擴大組成物的作用範圍，可加其他活性成份，諸如其他殺蟲劑或殺蟎劑、除草劑、殺真菌劑、肥料。

特別有益的是，將本發明化合物混合對蟎活動型有作用的其他殺蟎劑，諸如 propargite, dicofol, chlorobenzylate, benzoxybate, bromopropylate, fenbutatin, oxide, methidathion, cyhexatin, amitraz, avermectin, fluvalinate, bifenthrin, acrinathrin 等。

施加劑量視各種因數而定，諸如感染型式和程度、所用組成物型式、氣候和環境因數。

農業實際用途上，每公頃 25 - 500 克化合物的劑量，即可賦予充分保護。

以下實施例用以更佳說明本發明。

實施例 1

3 - (2 - 氯苯基) - 5 - (4 - 正丙氧基苄基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 1 號)

取 4.95 克 (25 毫莫耳) 三氯甲基氯甲酸酯，充填於 250 毫升三口燒瓶內；於室溫滴加溶於 90 毫升甲苯內之 6.15 克 (19.3 毫莫耳) 2 - 氯 - N' - 4 - 正丙氧基苄基) 苯醯肼。反應混合物在氮氛圍內攪拌加熱至 100 °C，經 4 小時，再減壓濃縮，消除溶劑和過量反應劑。殘渣以乙醚稀釋，水洗至中性；乙醚相以硫酸鈉脫水，減壓濃縮。反應粗製品以矽凝膠層析精製，使用己烷 / 乙酸乙酯 85:15 爲洗提液。得 3.8 克純製品，融點 68 °C。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ 1.0 (t, 3H); 1.5-2.0 (m, 2H);

~ 10 ~

五、發明說明 (II)

3.7 (s, 2H); 3.75 (t, 2H); 6.7-7.6 (錯合物, 8H)。

實施例 2

3 - (2 - 氯苯基) - 5 - (4 - 異丙氧基苄基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) - 酮 (化合物 2 號)

按實施例 1 所述程序，從 2 - 氯 - N' - (4 - 異丙氧基苄基) 苯醯肼和三氯甲基氯甲酸酯出發，得生成物，融點 54 °C。

¹H-NMR (CDCl₃) : 1.3 (d, 6H); 3.85 (s, 2H); 4.5 (m, 1H); 6.7-7.5 (錯合物, 8H)。

實施例 3

5 - (4 - 正丁氧基苄基) - 3 - (2 - 氯苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) - 酮 (化合物 3 號)

按實施例 1 所述程序，從 N' - (4 - 正丁氧基苄基) - 2 - 氯苯醯肼和三氯甲基氯甲酸酯出發，得生成物，融點 63 °C。

¹H-NMR (CDCl₃) : 0.9 (t, 3H); 1.1-1.85 (m, 4H); 3.8 (s, 2H); 3.85 (t, 2H); 6.6-7.7 (錯合物, 8H)。

實施例 4

5 - (4 - 次丁氧基苄基) - 3 - (2 - 氯苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) - 酮 (化合物 4 號)

按實施例 1 所述程序，從 N' - (4 - 次丁氧基苄基) - 2 - 氯苯醯肼和三氯甲基氯甲酸酯出發，得生成物。

¹H-NMR (CDCl₃) : 0.95 (t, 3H); 1.3 (d, 3H); 1.4-1.85 (m, 2H); 3.8 (s, 2H); 4.25 (m, 1H); 6.5-7.6 (錯合物,

21279

五、發明說明 (12)

8H)。

實施例 5

3 - (2 - 氯 苯 基) - 5 - [4 - (1 - 乙 基 丙 氧 基) 苄 基] - 1,3,4 - 噁 二 唑 - 2(3H) - 酮 (化 合 物 5 號)

按實施例 1 所述程序，從 2 - 氯 - N' - [4 - (1 - 乙基丙氧基) 苄基] 苯醯肼和三氯甲基氯甲酸酯出發，得生成物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 0.9 (t, 6H); 1.1-1.9 (m, 4H); 3.75 (s, 2H); 4.0 (m, 1H); 6.6-7.5 (錯合物, 8H)。

實施例 6

3 - (2 - 氯 苯 基) - 5 - [4 - 苯 氧 基 苄 基] - 1,3,4 - 噁 二 唑 - 2(3H) 酮 (化 合 物 6 號)

按實施例 1 所述同樣程序，從 2 - 氯 - N' - [4 - 苯氧基苄基] - 苯醯肼和三氯甲基氯甲酸酯出發，得生成物，融點 85 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 3.8 (s, 2H); 6.7-7.5 (錯合物, 13H)。

實施例 7

按實施例 1 所述程序，從相對應苯醯肼和三氯甲基氯甲酸酯出發，製造下列噁二唑酮：

5 - (4 - 次 丁 氧 基 苄 基) - 3 - (2,6 - 二 氟 苯 基) - 1,3,4 - 噁 二 唑 - 2(3H) 酮 (化 合 物 7 號)， $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 0.9 (t, 3H); 1.25 (d, 3H); 1.35-1.80 (m, 2H); 3.80 (s, 2H); 4.2 (m, 1H); 6.7-7.5 (錯合物, 7H)。

~ 12 ~

五、發明說明 (13)

5 - (4 - 異丁氧基苄基) - 3 - (2 - 氯苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) - 酮 (化合物 14 號) , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.0 (d, 6H); 2.0 (m, 1H); 3.7 (d, 2H); 3.8 (s, 2H); 6.7-7.6 (錯合物, 8H)。

5 - (4 - 次丁氧基苄基) - 3 - (2 - 甲基苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) - 酮 (化合物 15 號) , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.0 (t, 3H); 1.3 (d, 3H); 1.5-1.9 (m, 2H); 2.3 (s, 3H); 3.9 (s, 2H); 4.3 (m, 1H); 6.8-7.45 (錯合物, 8H)。

5 - (4 - 環戊氧基苄基) - 3 - (2 - 氯苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 16 號) , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.45-2.05 (錯合物, 8H); 3.85 (s, 2H); 4.75 (m, 1H); 6.75-7.6 (錯合物, 8H)。

3 - (2 - 溴苯基) - 5 - (4 - 次丁氧基苄基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 17 號) , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.0 (t, 3H); 1.3 (d, 3H); 1.5-1.9 (m, 2H); 3.9 (s, 2H); 4.3 (m, 1H); 6.8-7.9 (錯合物, 8H)。

3 - (2 - 氯 - 4 - 氟苯基) - 5 - (4 - 異丙氧基苄基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 18 號) , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.3 (d, 6H); 3.85 (s, 2H); 4.55 (m, 1H); 6.8-7.5 (錯合物, 7H)。

5 - [4 - (3 - 丁炔 - 2 - 氧基) 苄基] - 3 - (2 - (氯苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 19 號) , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.65 (d, 3H); 2.5 (d, 1H); 3.9

21279

五、發明說明 (14)

(s, 2H); 4.85 (dq, 1H); 6.9-7.6 (錯合物, 8H)。

3 - (2 - 氯苯基) - 5 - [1 - (4 - 異丙氧基苯基) 乙基] - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 20 號), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.3 (d, 6H); 1.65 (d, 3H); 4.05 (q, 1H); 4.55 (m, 1H); 6.8-7.6 (錯合物, 8H)。

3 - (2 - 氯苯基) - 5 - [4 - (2 - 乙基丁氧基) 苯基] - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 21 號), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.95 (t, 6H); 1.3-1.6 (m, 4H); 1.55-1.75 (m, 1H); 3.85 (d, 2H); 3.9 (s, 2H); 6.8-7.6 (錯合物, 8H)。

實施例 8

5 - (2 - 氯苯基) - 3 - (4 - 異丙氧基苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 8 號)

取 2 克 (6.32 毫莫耳) 1 - (2 - 氯苯甲醯基) - 2 - (4 - 異丙氧基苯基) 醇, 40 毫升無水氯仿和 20 毫升三乙胺 (143.5 毫莫耳), 在氮氛圍下充填於 250 毫升三口燒瓶內; 混合物升溫到回流溫度, 攪拌中滴加 20 毫升無水氯仿內含 8.6 克 (79 毫莫耳) 氯甲酸乙酯之溶液。

反應混合物在回流溫度維持 2 小時, 冷卻後, 以氯仿稀釋、水洗, 再用 1% 鹽酸洗淨。有機相以硫酸鈉脫水, 減壓濃縮。所含殘渣 (2.6 克) 溶入 150 毫升二噁烷內; 分次添加 0.84 克 (22.2 毫莫耳) 氫硼化鈉, 混合物加熱至回流溫度, 經 4 小時。用水浴冷卻, 徐徐滴加稀乙酸, 直至 pH 為明顯酸性。反應混合物減壓濃縮, 用水回收, 以

五、發明說明 (15)

乙酸乙酯萃取，用硫酸鈉脫水。減壓除去溶劑後，生成物以矽凝膠層析精製，使用己烷 / 乙酸乙酯 9:1 為洗提液，融點 53 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.25 (d, 6H); 4.5 (m, 1H); 4.85 (s, 2H); 6.7-7.8 (錯合物, 8H)。

下列化合物使用同樣程序製成：

3 - (4 - 次丁氧基苄基) - 5 - (2 - 氯苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 22 號) , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.0 (t, 3H); 1.3 (d, 3H); 1.5-1.9 (m, 2H); 4.3 (m, 1H); 4.85 (s, 2H); 6.7-7.8 (錯合物, 8H)。

3 - (4 - 次丁氧基苄基) - 5 - (2,6 - 二氟苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 23 號) , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.0 (t, 3H); 1.3 (d, 3H); 1.5-1.9 (m, 1H); 4.3 (m, 1H); 4.85 (s, 2H); 6.7-7.5 (錯合物, 7H)。

3 - (4 - 次丁氧基苄基) - 5 - (2,6 - 二氯苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 24 號) , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.0 (t, 3H); 1.3 (d, 3H); 1.5-1.9 (m, 2H); 4.3 (m, 1H); 4.85 (s, 2H); 6.8-7.5 (錯合物, 7H)。

實施例 9

5 - (4 - 正丁氧基苄基) - 3 - (2 - 氯苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 硫酮 (化合物 9 號)

取 1.5 克 (4.5 毫莫耳) N' - (4 - 正丁氧基苄基) - 2 - 氯苄醯肼，和 25 毫升甲苯，充填於 100 毫升三口燒瓶；滴加溶入 5 毫升甲苯內之 780 克 (6.78 毫莫耳) 硫碳

五、發明說明 (16)

醯氯，混合物在氮氛圍內攪拌加熱至回流溫度，經 4 小時。混合物冷卻至 50 °C，滴加 1.9 毫升 (13.65 毫莫耳) 三乙胺；繼續攪拌 2 小時。冷卻後，混合物減壓濃縮，用水回收，以乙醚萃取；有機相洗淨至中性，以硫酸鈉脫水，減壓濃縮。生成物以矽凝膠層析精製，使用己烷 / 乙酸乙酯 85:15 為洗提液，融點 69 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 0.9 (t, 3H); 1.2-1.8 (m, 4H); 3.85 (t, 2H); 3.9 (s, 2H); 6.6-7.6 (錯合物, 8H)。

實施例 10

5 - (4 - 次丁氧基苄基) - 3 - (2 - 氯苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 硫酮 (化合物 10 號)

取 1.2 克 (3.3 毫莫耳) 5 - (4 - 次丁氧基苄基) - 3 - (2 - 氯苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 4 號)，10 毫升甲苯，和 2 克 (4.95 毫莫耳) 2,4 - 双 (4 - 甲氧基苯基) - 1,2 - 二噻唑 - 1,3,2,4 - 二噻二磷乙烷 (Lawesson 劑)，充填於 50 毫升燒瓶內，混合物在回流溫度攪拌 15 小時，添加氯化鈉的飽和水溶液，用乙醚萃取；有機相以硫酸鈉脫水，減壓濃縮。生成物利用矽凝膠精製，使用己烷 / 乙酸乙酯 8:2 為洗提液。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 0.95 (t, 3H); 1.25 (d, 3H); 1.35-1.8 (m, 2H); 3.9 (s, 2H); 4.2 (m, 1H); 6.5-7.6 (錯合物, 8H)。

實施例 11

5 - (4 - 次丁氧基苄基) - 3 - (2,6 - 二氟苯基)

~ 17 ~

五、發明說明 (18)

7.6 (錯合物, 8H)。

5 - (4 - 次丁氧基苄基) - 3 - (2 - 甲氧基苯基) - 1,3,4 - 噻二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 28 號), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.95 (t, 3H); 1.3 (d, 3H); 1.5-1.85 (m, 2H); 3.85 (s, 3H); 3.95 (s, 2H); 4.3 (m, 1H); 6.75-7.5 (錯合物, 8H)。

5 - (4 - 次丁氧基苄基) - 3 - (2 - 甲基苯基) - 1,3,4 - 噻二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 29 號), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.0 (t, 3H); 1.3 (d, 3H); 1.5-1.9 (m, 2H); 2.3 (s, 3H); 4.0 (s, 2H); 4.3 (m, 1H); 6.8-7.45 (錯合物, 8H)。

3 - (2 - 氯苯基) - 5 - [4 - (2 - 乙基己氧基)苄基] - 1,3,4 - 噻二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 30 號), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.95 (m, 6H); 1.15-1.65 (錯合物, 8H); 1.75 (m, 1H); 3.85 (d, 2H); 4.0 (s, 2H); 6.8-7.6 (錯合物, 8H)。

5 - (4 - 環戊氧基苄基) - 3 - (2 - 氯苯基) - 1,3,4 - 噻二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 31 號), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.5-2.05 (錯合物, 8H); 4.0 (s, 2H); 4.75 (m, 1H); 6.8-7.6 (錯合物, 8H)。

3 - (2 - 溴苯基) - 5 - (4 - 次丁氧基苄基) - 1,3,4 - 噻二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 32 號), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.0 (t, 3H); 1.3 (d, 3H); 1.5-1.9 (m, 2H); 4.0 (s, 2H); 4.3 (m, 1H); 6.8-7.9 (錯合物, 8H)。

3 - (2 - 氯 - 4 - 氟苯基) - 5 - (4 - 異丙氧基

~ 18 ~

五、發明說明 (19)

苄基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 33 號), ^1H -NMR (CDCl_3): 1.3 (d, 6H); 3.95 (s, 2H); 4.55 (m, 1H); 6.8-7.55 (錯合物, 7H)。

5 - [4 - (3 - 丁炔 - 2 - 氧基) 苄基] - 3 - (2 - 氯苄基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 34 號), ^1H -NMR (CDCl_3): 1.65 (d, 3H); 3.5 (d, 1H); 4.0 (s, 2H); 4.85 (dq, 1H); 6.9-7.6 (錯合物, 8H)。

3 - (2 - 氯苄基) - 5 - [1 - (4 - 異丙氧基苄基) 乙基] - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 35 號), ^1H -NMR (CDCl_3): 1.35 (d, 6H); 1.65 (d, 3H); 4.15 (q, 1H); 4.55 (m, 1H); 6.85-7.6 (錯合物, 8H)。

3 - (2 - 氯苄基) - 5 - [4 - (2 - 乙基丁氧基) 苄基] - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 36 號), ^1H -NMR (CDCl_3): 0.95 (t, 6H); 1.35-1.6 (m, 4H); 1.55-1.7 (m, 1H); 3.85 (d, 2H); 4.0 (s, 2H); 6.8-7.6 (錯合物, 8H)。

實施例 13

2 - (2 - 氯苄基) - 5 - (4 - 異丙氧基苄基) - 4 - 甲基 - 2,4 - 二氫 - 3H - 1,2,4 - 三唑 - 3H - 酮 (化合物 13 號)

取 1.97 克 (5.7 毫莫耳) 3 - (2 - 氯苄基) - 5 - (4 - 異丙氧基苄基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 2 號), 20 毫升二噁烷和 20 毫升 15 % 甲胺水溶液, 充填於 100 毫升三口燒瓶內。混合物在回流溫度攪拌加熱 3

五、發明說明 (20)

小時。放置冷卻至室溫，加 0.4 克 (7.5 毫莫耳) 磨粉的碳酸鉀；混合物再調至回流溫度，經 8 小時。反應混合物再以氯化銨飽和水溶液稀釋，以乙酸乙酯萃取。有機相用氯化鈉飽和水溶液洗淨，以硫酸鈉脫水，減壓濃縮。反應粗製品以矽凝膠層析精製，使用己烷 / 乙酸乙酯 1:1 為洗提液，得 1.4 克純製品。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.25 (d, 6H); 3.0 (s, 3H); 3.75 (s, 2H); 4.4 (m, 1H); 6.6-7.5 (錯合物, 8H)。

實施例 14

測定對 *Tetranychus urticae* 卵的殺蟎劑活性。

取自豆葉的小圓片，以蟎卵感染，再噴以試驗產品的丙酮水溶液。

處理七天後，決定未孵化卵的百分比，與僅用丙酮水溶液混合物處理的卵百分比相較。以 1 和 0.1 ppm 劑量進行評估結果，如表所示，符號表示如下：

5	有 91 - 100 % 未孵化卵
4	有 80 - 90 % 未孵化卵
3	有 60 - 79 % 未孵化卵
2	有 40 - 59 % 未孵化卵
1	有 20 - 39 % 未孵化卵
0	有 0 - 19 % 未孵化卵

為供比較，表中顯示就 3 - (2 - 氯苯基) - 5 - (2,6 - 二氯苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (CR1)，
3,5 - 双 (2 - 氯苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮

~ 20 ~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (21)

(CR2)。測得之活性，此為歐洲專利申請案 270061 號分別於實施例 12 和 5 內所述者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

218791

五、發明說明 (22)

表

化 合 物	1 ppm	0.1 ppm
2	5	1
4	5	5
5	5	5
12	5	4
14	5	3
16	5	5
17	5	4
19	5	5
20	5	5
22	5	4
25	5	5
26	5	5
27	5	4
28	5	2
29	5	5
30	5	5
31	5	5
32	5	5
34	5	5
35	5	5
CR1	3	0
CR2	4	0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

公21第94本

82年 6 月 25 日修正

申請日期	81.9.17
案 號	81107313
類 別	027D 249/12, 271/113, 285/115 A1N 43/82 A4 C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	具有殺蟎劑活性之噁 (噻) 二 唑 和 三 唑 酮 (硫 酮)
	英 文	OXA(THIA) DIAZOL- AND TRIAZOL-ONES (THIONES) HAVING A MITICIDE ACTIVITY
二、發明人	姓 名	(1) 貝塔里尼 BETTARINI, Franco (2) 卡普力 CAPUZZI, Luigi (3) 拉波塔 LA PORTA, Piero (4) 馬西米尼 MASSINIMI, Sergio (5) 卡里歐里 CAPRIOLI, Vincenzo
	籍 貫 (國籍)	義大利
三、申請人	住、居所	(1) 義大利諾瓦拉市卡多里街 4 / B 號 (2) 義大利諾瓦拉市德拉諾斯街 63 號 (3) 義大利諾瓦拉市蒙特街 25 / E 號 (4) 義大利米蘭市馬坎地尼街 15 號 (5) 義大利巴維亞市羅里嘉街 8 號
	姓 名 (名稱)	義商・大學及科技研究部 MINISTERO DELL'UNIVERSITA' E DELLA RICERCA SCIENTIFICA E TECNOLOGICA
三、申請人	籍 貫 (國籍)	義大利
	住、居所 (事務所)	義大利羅馬市浪高特維力塔翁李渥 76 號
三、申請人	代表人 姓 名	丹尼爾沙瑪

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

212794

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：具有殺蟎劑活性之噁（噻）二唑和三）
唑酮（硫酮）

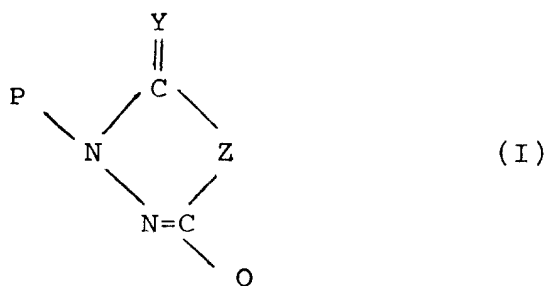
本發明記載具有如下通式所示殺蟎劑活性之噁（噻）
二唑和三唑酮（硫酮）：



其中，Y = O, S；Z = O, S, NCH₃，二取代基 P 和 Q 之一為
隣位取代之苯基，另一為被取代之苄基。

英文發明摘要（發明之名稱： OXA(THIA) DIAZOL- AND TRIAZOL-ONES
(THIONES) HAVING A MITICIDE ACTIVITY)

A description follows of oxa(thia)diazol- and triazol-
ones(thiones), with a miticide activity, having the general
formula



wherein:

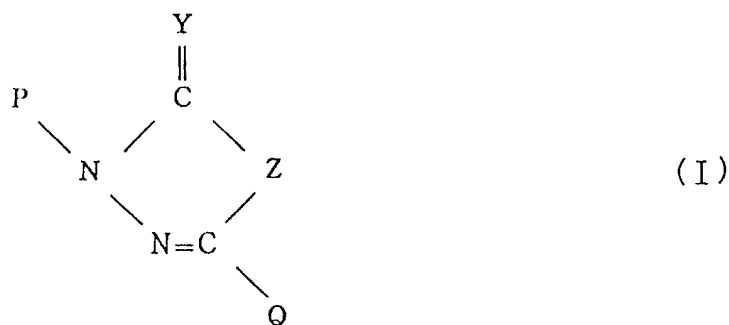
Y = O, S; Z = O, S, NCH₃, one of the two substituents P and
Q is an ortho-substituted phenyl and the other a
substituted benzyl.

附註：本案已向 義大利 國（地區）申請專利、申請日期：1991 年 9 月 17 日

案號：MI 91A 002456

六、申請專利範圍

1. 一種具有如下通式的噁(噻)二唑和三唑酮(硫酮)：



其中：

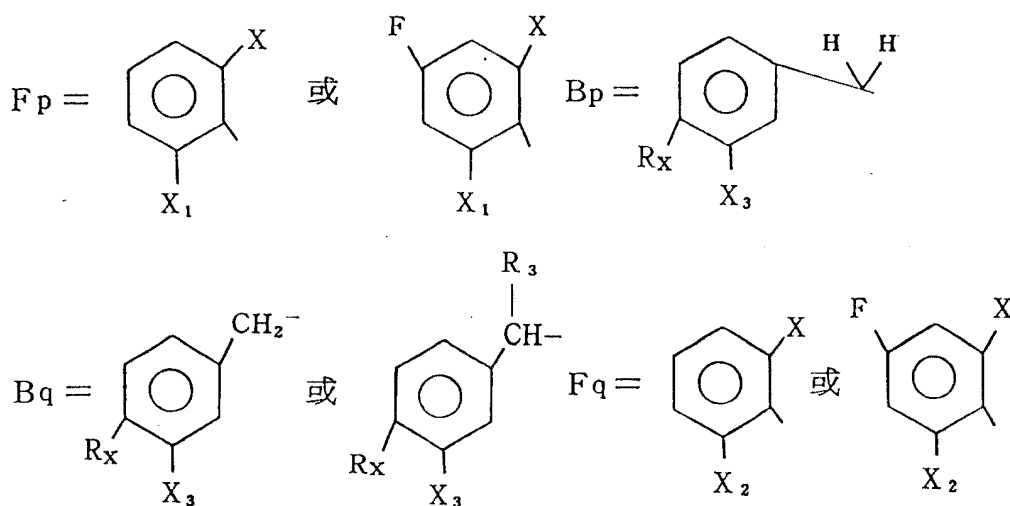
Y 代表 O, S ；

Z 代表 O, S ，或 NMe 基，其中 Me= 甲基 ；

P 代表 Fp 基或 Bp 基 ；

若 P = Fp ， Q 代表 Bq 基，若 P = Bp 而 Z = O 或 S ，

則 Q 代表 Fq 基，



在該 Fp, Fq, Bp 和 Bq 基中：

X 代表 Cl, F, Br, Me, MeO ；

X₁ 代表 H 或 F ；

X_2 代表 H, F 或 Cl ;

X₃代表 H, F, Cl 或 C₁-C₄ 烷氧基；

R_x代表 C₃-C₁₀ 烷氧基、C₃-C₈ 炔氧基、C₅ 環烷氧基、C₃-C₁₀ 烷氧基烷氧基，

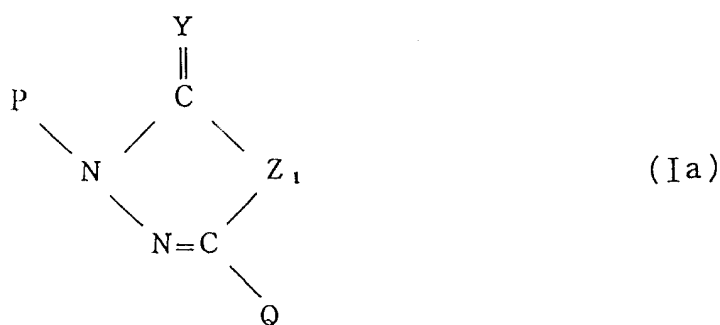
R_3 代表 $C_1 - C_3$ 烷基者。

2. 一種製造如申請專利範圍第 1 項中式 I 所示化合物之方法，包含：

(a) 令式 II 之醯肼或硫醯肼：



(其中 $Z_1 = O, S$ ，而 P, Q 意義同申請專利範圍第 1 項)，與碳醯氯或硫碳醯氯或三氯甲基氯甲酸酯，於 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至反應混合物沸點間之溫度範圍，在惰性有機溶劑內，視需要於鹼存在下反應，得式 Ia 化合物：

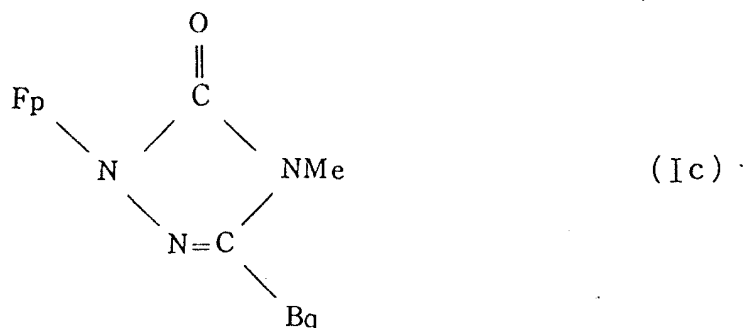


其中 $Y = O, S$ ，而 Z, P, Q 意義同前；

(b) 隨後令式 (Ia) 之化合物 (其中 Y 和 Z 為 O ; P = Fp 而 Q=Bq) , 與甲胺在惰性有機溶劑內 , 於混合物回流溫度反應 , 再將混合物於鹼存在下加熱 , 得式 (Ic) 化合物:

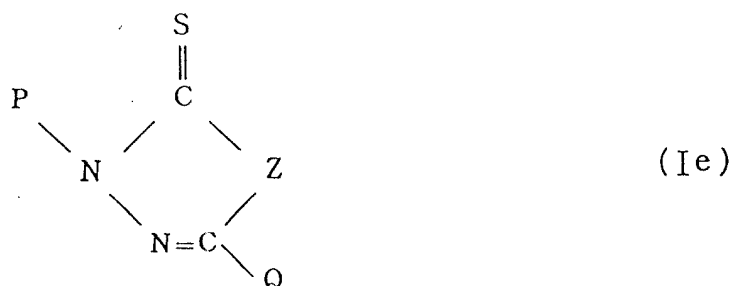
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

六、申請專利範圍



其中 Me = 甲基；

(c) 再令式 (Ic) 化合物，與硫化劑，在惰性溶劑內，於反應混合物沸點反應，得式 Ie 化合物：



其中 Z = NMe，P = Fp 而 Q = Bq 者。

3. 一種對抗蟎感染之方法，包括在受感染區域，撒佈申請專利範圍第 1 項化合物一種或多種之有效量者。

4. 一種殺蟎劑組成物，含有如申請專利範圍第 1 項化合物之一種或多種的有效量，以及固體或液體載劑，並視需要加其他添加劑者。

5. 如申請專利範圍第 1 項之噁（嚙）二唑和三唑酮（硫酮），為 5 - (4 - 次丁氧基苄基) - 3 - (2 - 氯苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮（化合物 4 號）者。

6. 如申請專利範圍第 1 項之噁（嚙）二唑和三唑酮（硫酮），為 5 - (4 - 環戊氧基苄基) - 3 - (2 - 氯苯基)

六、申請專利範圍

基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 16 號) 者。

7. 如申請專利範圍第 1 項之噁 (噻) 二唑和三唑酮 (硫酮), 爲 5 - [4 - (3 - 丁炔 - 2 - 氧基) 苄基] - 3 - (2 - 氯苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 19 號) 者。

8. 如申請專利範圍第 1 項之噁 (噻) 二唑和三唑酮 (硫酮), 爲 3 - (2 - 氯苯基) - 5 - [1 - (4 - 異丙氧基苯基) 乙基] - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 20 號) 者。

9. 如申請專利範圍第 1 項之噁 (噻) 二唑和三唑酮 (硫酮), 爲 5 - (4 - 次丁氧基苄基) - 3 - (2 - 氯苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 25 號) 者。

10. 如申請專利範圍第 1 項之噁 (噻) 二唑和三唑酮 (硫酮), 爲 5 - (4 - 異丁氧基苄基) - 3 - (2 - 氯苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 26 號) 者。

11. 如申請專利範圍第 1 項之噁 (噻) 二唑和三唑酮 (硫酮), 爲 5 - (4 - 次丁氧基苄基) - 3 - (2 - 甲基苯基) - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 29 號) 者。

12. 如申請專利範圍第 1 項之噁 (噻) 二唑和三唑酮 (硫酮), 爲 3 - (2 - 氯苯基) - 5 - [4 - (2 - 乙基己氧基) 苄基] - 1,3,4 - 噁二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 30 號) 者。

13. 如申請專利範圍第 1 項之噁 (噻) 二唑和三唑酮 (硫酮), 爲 5 - (4 - 環戊氧基苄基) - 3 - (2 - 氯苯

六、申請專利範圍

基) - 1,3,4 - 噻二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 31 號) 者。

14. 如申請專利範圍第 1 項之噁 (噻) 二唑和三唑酮 (硫酮)，為 3 - (2 - 溴苯基) - 5 - (4 - 次丁氧基苄基) - 1,3,4 - 噻二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 32 號) 者。

15. 如申請專利範圍第 1 項之噁 (噻) 二唑和三唑酮 (硫酮)，為 5 - [4 - (3 - 丁炔 - 2 - 氧基) 苄基] - 3 - (2 - 氯苯基) - 1,3,4 - 噻二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 34 號) 者。

16. 如申請專利範圍第 1 項之噁 (噻) 二唑和三唑酮 (硫酮)，為 3 - (2 - 氯苯基) - 5 - [1 - (4 - 異丙氧基苯基) 乙基] - 1,3,4 - 噻二唑 - 2(3H) 酮 (化合物 35 號) 者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線