

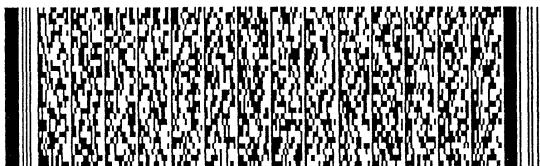
申請日期：88. 4. 14 案號：88105957
 類別：(07C 25/66, 007C 25/30, 07D 23/27)
 (以上各欄由本局填註)

公告本

發明專利說明書

519534

| | | |
|--------------------|----------------------|--|
| 一、 發明名稱 | 中文 | 殺蟲劑中間體之製法 |
| | 英文 | PROCESSES FOR PREPARING PESTICIDAL INTERMEDIATES |
| 二、 發明人 | 姓 名 (中文) | 1. 琦 艾瑞克 盧塞爾 |
| | 姓 名 (英文) | 1. JEAN ERICK ANCEL |
| | 國 籍 | 1. 法國 |
| | 住、居所 | 1. 法國聖詹拉維市露魯恩畢格號14號 |
| 三、 申請人 | 姓 名 (名稱) (中文) | 1. 英商隆寶蘭農業有限公司 |
| | 姓 名 (名稱) (英文) | 1. RHONE-POULENC AGRICULTURE LTD. |
| | 國 籍 | 1. 英國 |
| | 住、居所 (事務所) | 1. 英國艾塞克斯市昂格區佛菲德路 |
| | 代表人 姓 名 (中文) | 1. 查爾斯. 布拉喬特 |
| 代表人 姓 名 (英文) | 1. CHARLES BRACHOTTE | |



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

歐洲專利機構 EP

1998/04/20 984200691

無

歐洲專利機構 EP

1998/04/20 984200709

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



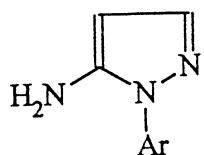
五、發明說明 (1)

本發明係關於用於製備殺蟲劑之中間體(特是2-(芳基肼基)琥珀腈化合物及3-(芳基亞肼基)琥珀腈化合物)之新穎製法。

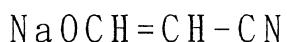
歐洲專利公告案第0295117及0234119號描述了具殺蟲劑活性之苯基吡唑之製法以及用於合成該化合物之5-胺基-1-芳基-3-氰基吡唑之製法。

該等化合物之許多製法係已知。本發明係尋求提出製備該等殺蟲劑及用於製作該等殺蟲劑之中間體之改善或是更經濟之製法。

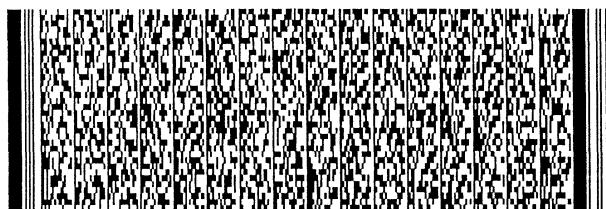
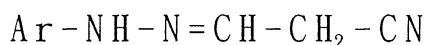
德國專利公告案第3612940號揭示了如下式可以用來作為製備具有殺草劑或是殺蟲劑性質化合物之中間體之5-胺基-1-芳基吡唑衍生物之製法：



於其中Ar代表經取代之苯基或是吡啶基，經由將芳基肼鹽酸鹽與下式之甲醯乙腈鈉鹽反應：



而得如下式之亞肼化合物：



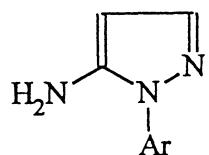
五、發明說明 (2)

於其中Ar定義如前述；然後該化合物再於一種鹼存在下環化。

然而在此最好獲得一種純的亞肼化合物以利於其後轉化成殺蟲劑。已知之步驟可能導致所形成之亞肼受到環化之5-氨基-1-芳基吡唑污染。

本申請人很意外地發現一種新穎之亞肼化合物之製法而不會產生環化現象。然後該亞肼化合物可以提供作為一種製造5-氨基-1-芳基吡唑之新方法，或是在一個新穎的方法中經由加入一種氰化物而獲得2-(芳基肼)琥珀腈衍生物，該衍生物再進一步加工作成重要的5-氨基-1-芳基-3-氰基吡唑化合物，而這化合物係製備殺蟲劑時非常有價值之中間體。-

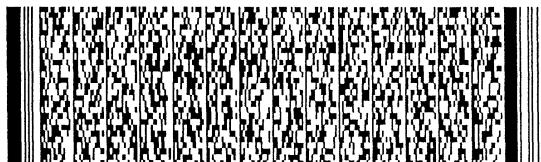
美國專利案第4,824,960號描述了下式可以用來作為製備具有殺草劑或是殺蟲劑性質化合物之中間體之5-氨基-1-芳基吡唑衍生物之製法：



於其中Ar代表經取代之苯基或是吡啶基，經由將具有下式之芳基肼：



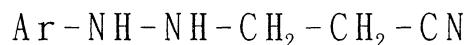
於其中Ar定義如前述，與具有下式之烯腈反應：



五、發明說明 (3)



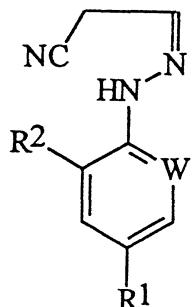
在第一階段中，在一種稀釋劑與選擇性的一種催化劑存在下可得下式之3-芳基肼丙腈化合物：



於其中Ar定義如前述，接著在第二步之處理時再氧化與環化。

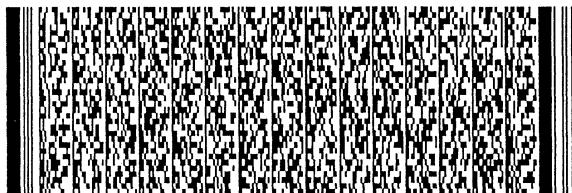
然而若是希望將上述之3-芳基肼丙腈氧化(不要環化成5-胺基-1-芳基吡唑)而形成3-芳基亞肼丙腈，然後再進一步將該化合物加工作成製備殺蟲劑時有價值之5-胺基-1-芳基-3-氰基吡唑化合物，則此時必須採用一種不同的方法。

據此本發明提出一種式(I)化合物之一種製法(A)：



(I)

於其中W代表氮或是 $-\text{CR}^3$ ；



五、發明說明 (4)

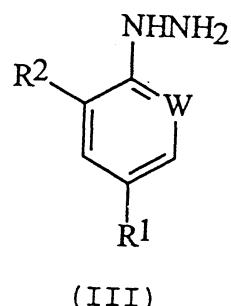
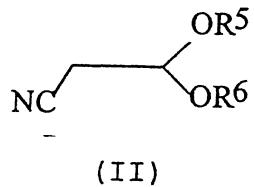
R^1 代表鹵素，鹵烷基(較佳者為三氟甲基)，鹵烷氧基(較佳者為三氟甲氧基)， $R^4S(O)_n^-$ ，或 $-SF_5$ ；

R^2 代表氫或是鹵素(例如氯或是溴)；

R^3 代表鹵素(例如氯或是溴)；

R^4 代表烷基或是鹵烷基；以及

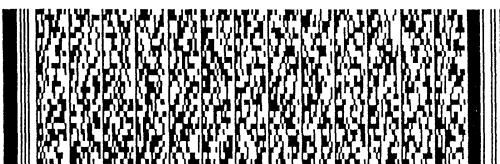
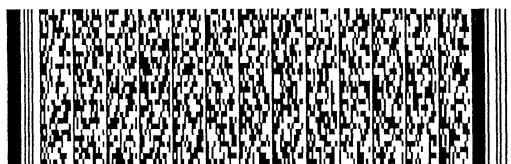
n 代表0，1或是2；該方法包含了將式(II)化合物與式(III)之芳基肼一種酸加成鹽反應：



於其中 R^5 及 R^6 各自代表烷基或是一起代表一個含有2至3個碳原子之烯鏈， R^1 ， R^2 及 W 之定義如前述。式(I)化合物可以為順式與反式異構物之混合物或是為各別之異構物形式存在。

除非在本說明中另有說明，"烷基"係指具有1至6個(較佳者為1至3個)碳原子之直鏈或是有支鏈之烷基。除非另有說明，"鹵烷基"及"鹵烷氧基"係分別指具有1至6個(較佳者為1至3個)碳原子之直鏈或是有支鏈之烷基或烷氧基，其中被一個或多個選自氟，氯或溴之氯原子所取代。

通常在式(II)中 R^5 及 R^6 係代表相同之烷基，較佳者為甲基或是乙基。



五、發明說明 (5)

式(III)化合物之酸加成鹽較佳者係由諸如礦物酸之強酸(例如硫酸或是較佳之鹽酸)所形成之酸加成鹽。通常該等鹽類係預先形成但是亦可擇性的在此時才形成。該反應可以在水存在下在一種極性或是非極性之溶劑內進行。極性溶劑之實例包括有水；諸如甲醇及乙醇之醇類；諸如乙腈之腈類；諸如N-甲基吡咯酮或是二甲基亞碸之亞碸。非極性溶劑之實例包括氯化烴，較佳者為四氯化碳；及諸如環己烷之烴。反應溫度通常係自20 °C至100 °C，較佳者自50 °C至90 °C。通常使用等當量之式(II)及式(III)化合物。所存在水的量可以自一種催化量至大量過量。

在式(I)，(III)及接下來所描繪之結構式中，符號之較佳值如下： -

R^1 代表鹵烷基(較佳者為三氟甲烷)，鹵烷氧基(較佳者為三氟甲氧基)或 $-SF_5$ ；

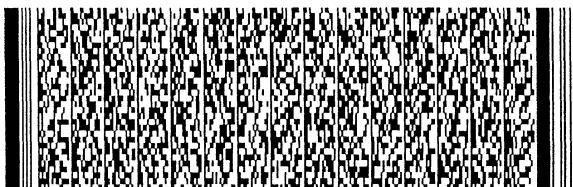
W 代表 $-CR^3$ ；其中 R^3 代表鹵素；

一個最佳之式(I)化合物為3-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基亞肼基)丙腈。

一個更佳之式(I)化合物為3-(2-氯-4-三氟甲基苯基亞肼基)丙腈。

式(II)及式(III)化合物係一般文獻中已知。

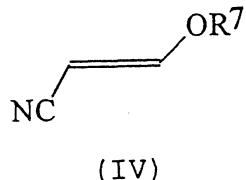
本發明方法之特點可由下列許多優點描述。利用本發明方法可以尋求以立即可得之起始物質以高產率獲得式(I)之3-芳基亞肼基-丙腈。甚至進行該反應非常容易而且經濟，以及可以直接分離該產物。甚者所獲得之式(I)化合



五、發明說明 (6)

物質上未發生環化反應。

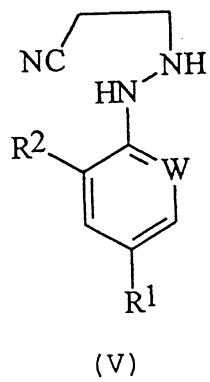
根據本發明之進一步特點在於提出以方法(B)製備式(I)化合物，其中W，R¹及R²定義如前述，該方法包括了將式(IV)化合物與式(III)化合物反應：



其中R⁷代表烷基(較佳者為甲基或乙基)，其中R¹，R²及W定義如前述。其反應條件與前述以式(II)化合物與式(III)化合物之酸加成鹽來製備式(I)化合物之方法所用之條件相同。

式(IV)化合物係一般文獻中已知。

根據本發明之進一步特點在於提出以方法(C)製備式(I)化合物，其中W，R¹及R²定義如前述，該方法包括了將式(V)化合物氧化：

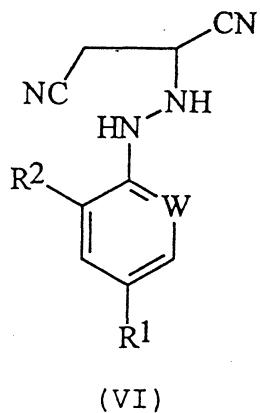


五、發明說明 (7)

在前述反應中用來氧化形成式(I)化合物之氧化劑包括有諸如苯醌之醌，諸如過氧化氫之過氧化物，諸如次氯酸鈉之次鹵酸鹽；或是較佳者為金屬鹽或是氧化物例如氯化銅或是氧化汞。氧化反應通常在溶劑中進行。適用之溶劑包括有諸如甲苯或是氯苯之芳香族鹵化或非鹵化烴，諸如乙腈之腈，或是諸如N,N-二甲基甲醯胺之醯胺。反應溫度一般係自約20 °C 至約150 °C ，較佳者係自約50 °C 至約100 °C 。

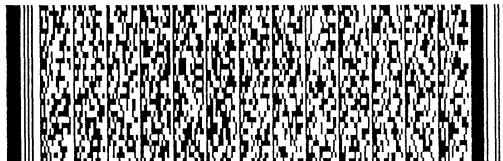
氧化物對式(V)化合物之莫耳比率一般係自0.01:1至5:1，較佳者係自1:1至3:1。

根據本發明之進一步特點在於提出一個式(VI)化合物之製法(D)：



其中R¹，R²及W定義如前述；該反應在於將式(I)化合物（其中R¹，R²及W定義如前述）與一種來源之氰化氫反應。式(VI)化合物可以R-及S-的型式或是其混合物的型式存在。

當該反應係選擇性地在一種諸如吡啶之鹼存在才進行



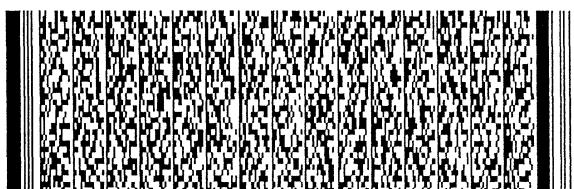
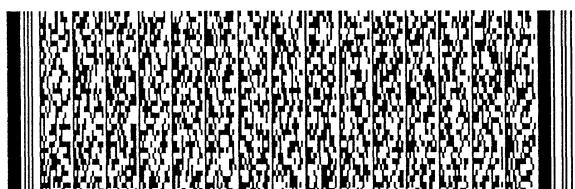
五、發明說明 (8)

時，該氯化氫之來源可以為氯化氫氣體本身；但是最好還是由金屬氯化物鹽類(一般係一種鹼金屬氯化物，例如氯化鈉或氯化鉀)在一種酸存在下就地產生(以避免直接使用氯化氫)。適當之酸包括有機酸諸如脂肪族羧酸，例如乙酸，或是鹵化脂肪族羧酸例如氯基乙酸，三氟乙酸；諸如苯磺酸，4-甲基苯磺酸或是甲基磺酸之磺酸；或是諸如氯酸或硫酸之無機酸。

其他氯化氫之來源(亦為就地產生)係三甲基矽基氯化物在水中，或是在諸如二氯甲烷或是四氯呋喃溶劑內之三甲基矽基氯化物與一種路易士酸之混合物，例如四氯化錫(IV)，在自20 °C 至100 °C 之溫度下產生，較佳之溫度為30 °C 至60 °C 。反應最好在加壓之條件下進行因為可以加速反應。

由式(I)化合物製備式(VI)化合物可以在一種極性或是非極性之溶劑中進行。可用之極性溶劑之實例包括有水；諸如甲醇或是乙醇之醇；N,N-二甲基甲醯胺；N,N-二甲基亞碸；或是諸如乙酸之烷醯酸。非極性溶劑之實例包括有諸如己烷之烴，或諸如四氯呋喃或二氯六環之醚或是諸如二乙基醚之二烷基醚；或是諸如乙腈之腈。當使用者為在酸存在下之金屬氯化物時，較佳之溶劑為水或是水與可與水摻合溶劑之混合物。可以使用等當量或是過量之來源氯化物，通常使用量為1至4莫耳當量。反應溫度一般係自0 °C 至100 °C ，較佳者係自20 °C 至50 °C 。

一個最佳之式(VI)化合物為2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯



五、發明說明 (9)

基 肼 基) 琥珀 脂。

一個更佳之式(VI)化合物為2-(2-氯-4-三氟甲基苯基肼基)琥珀脂。

根據本發明一個進一步之特點為步驟(A)至(D)可以合併由式(III)化合物製備一個式(VI)化合物。

根據本發明一個進一步之特點為步驟(B)至(D)可以合併由式(III)化合物製備一個式(VI)化合物。

根據本發明一個進一步之特點為步驟(C)與(D)可以合併由式(V)化合物製備一個式(VI)化合物。

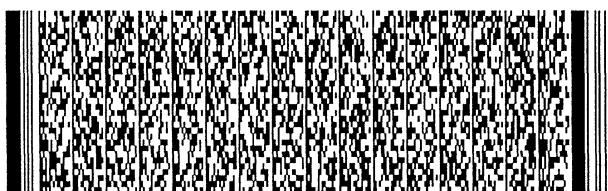
根據本發明一個進一步之特點為步驟(C)與(D)之組合可以再與另一個步驟(E)合併，該步驟包括了將一種式(III)之芳基肼化合物(其中W，R¹及R²定義如前述)與一種式(VII)之丙烯腈化合物反應



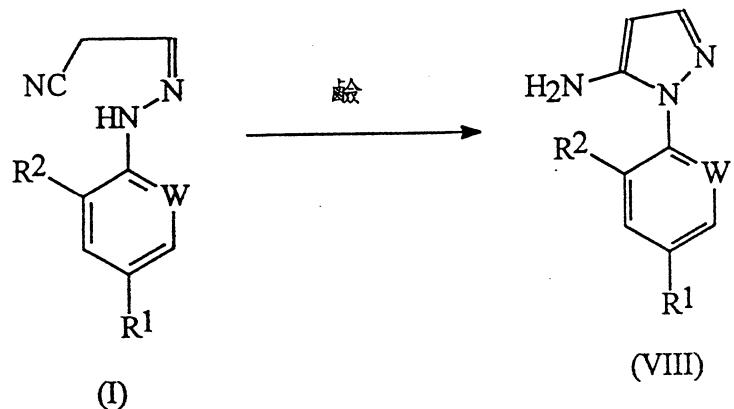
而得定義如前述之式(V)化合物。

式(VII)化合物係已知。

由本發明方法(A)或(B)或(C)所獲得之式(I)化合物可以根據下列反應流程來製備具有殺蟲劑活性之式(VIII)5-胺基-1-芳基吡唑衍生物：

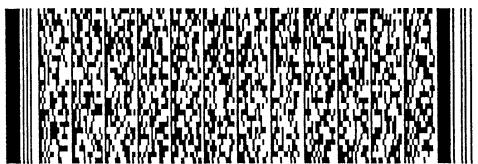
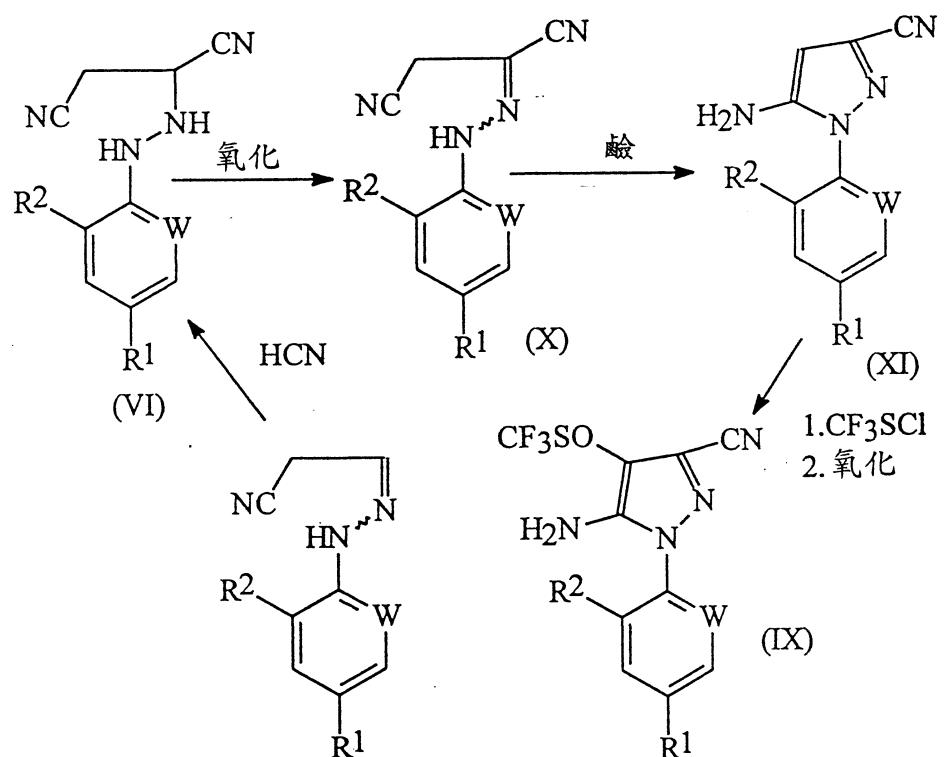


五、發明說明 (10)



其中 R^1 ， R^2 及 W 定義如前述。

由本發明步驟(D)所得之式(VI)化合物特別有用，可以在根據下列之反應流程圖中經由式(X)及式(XI)之中間體化合物製備具有殺蟲劑活性之式(IX) 5-胺基-1-芳基-3-腈基吡唑衍生物：



五、發明說明 (11)

其中 R^1 ， R^2 及 W 定義如前述。

式(X)化合物可以藉由將式(VI)化合物氧化而製得。供氧化之適當氧化劑包括有諸如苯醌之醌，諸如過氧化氫之過氧化物，諸如次氯酸鈉之次鹵酸鹽，在空氣存在下諸如氫氧化鈉之鹼金屬氫氧化物，或是較佳者為金屬鹽或是氧化物例如氯化銅或是氧化汞。氧化反應通常在溶劑中進行。適用之溶劑包括有諸如甲苯或是氯苯之芳香族鹵化或非鹵化烴，諸如乙腈之腈，或是諸如 N,N -二甲基甲醯胺之醯胺。反應溫度一般係自約 20°C 至約 150°C ，較佳者係自約 50°C 至約 100°C 。氧化劑對式(VI)的莫耳比率一般自 $0.01:1$ 至 $5:1$ ，較佳者為自 $1:1$ 至 $3:1$ 。

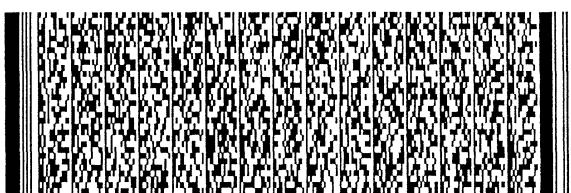
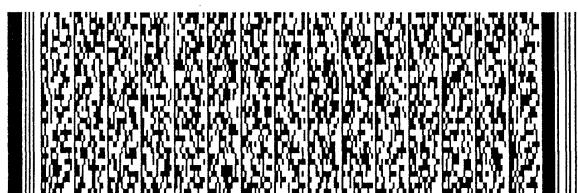
式(XI)化合物可以由已知之方法自式(X)化合物製得。

下列非限制性之實例係用來說明本發明。記錄之NMR光譜係以二氯甲烷作為溶劑。

實例1

自 $3,3$ -二甲氧基丙腈製備 $3-(2,6\text{-二氯}-4\text{-三氟甲基苯基亞肼基})$ 丙腈

$2,6\text{-二氯}-4\text{-三氟甲基苯基亞肼鹽酸鹽}$ 係將氫氯酸氣體直接冒泡通入 $2,6\text{-二氯}-4\text{-三氟甲基苯基亞肼}$ 在乙醚之溶液再過濾鹽酸鹽而得，其產出可達完全。將四氯化碳(5 ml)及 $3,3$ -二甲氧基丙腈(141微升)依序加入前述 $2,6\text{-二氯}-4\text{-三氟甲基苯基亞肼鹽酸鹽}$ (0.349克)在水(5毫升)之溶液內再於 75°C 加熱10小時。冷卻之混合液經萃取(二氯甲烷)，萃洗(水)，脫水(硫酸鎂)再減壓蒸餾而得該標題化合物(0.358



五、發明說明 (13)

時之後將反應混合液加到飽和之碳酸氫鈉水溶液內，經萃取(二氯甲烷)，萃洗(水)，脫水(硫酸鎂)再減壓蒸餾而得含有40%該欲得之標題化合物，NMR 3.1 (m, 2H), 4.5 (m, 1H), 5.89 (m, 1H), 6.94 (d, 1H), 7.71 (s, 2H)，與60%未反應起始亞肼之混合物。

實例5

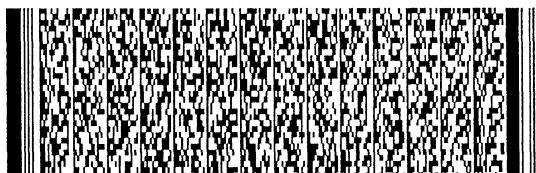
自3-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基肼基)丙腈製備3-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基亞肼基)丙腈

將氯化銅(0.673克，2.5當量)一次加入3-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基肼基)丙腈(0.591克，2 mmol)在氯苯之溶液內，然後將混合液在65 °C 加熱50分鐘。反應經評估完全後冷卻，萃洗(水)，脫水(硫酸鎂)，減壓蒸餾再於矽凝膠層析分離而得3-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基亞肼基)丙腈，NMR 3.37 (d, 2H), 7.03 (t, 1H), 7.5 (s, 2H), 7.75 (s, 1H) (35%產率)，以及3-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基偶氮基)丙腈，NMR 3.0 (t, 2H), 4.6 (t, 2H), 7.6 (s, 2H) (60%產率)。

實例6

製備2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基肼基)琥珀腈

將2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基亞肼基)琥珀腈(0.296克，1 mmol)，氰化鈉(0.196克，4當量)，水(1 ml)及乙酸(5 ml)依序加到一個管子內。將管子密封後在20 °C 反應40小時。將反應混合液加到飽和之碳酸氫鈉水溶液內，經萃取(二氯甲烷)，萃洗(水)，脫水(硫酸鎂)再減壓蒸餾而



五、發明說明 (14)

得含有40% 該欲得之標題化合物，NMR 3.1 (m, 2H), 4.5 (m, 1H), 5.89 (m, 1H), 6.94 (d, 1H), 7.71 (s, 2H)，與60% 未反應起始亞肼之混合物。

參考實例

i) 製備2-(2, 6-二氯-4-三氟甲基苯基亞肼基)琥珀腈

將2-(2, 6-二氯-4-三氟甲基苯基亞肼基)琥珀腈(0.323克)及氯化銅(0.175克)之混合物在氯苯中以60 °C 加熱6小時。過濾之後減壓蒸餾可得標題化合物與5-氨基-3-氰基-1-(2, 6-二氯-4-三氟甲基苯基)吡唑7:1之混合物。在矽凝膠上進行管柱層析以二氯甲烷溶離可得該標題化合物，所得為順式與反式異構物之混合物，NMR(反式異構物)3.6 (s, 2H), 7.57 (s, 2H), 8.82 (s, 1H, 可與D₂O互換)，NMR(順式異構物)3.56 (s, 2H), 7.59 (s, 2H), 8.27 (s, 1H, 可與D₂O互換)。

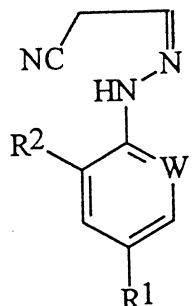
ii) 製備5-氨基-3-氰基-1-(2, 6-二氯-4-三氟甲基苯基)吡唑

在0 °C 將氨(20微升之8%氨水溶液)加到前述2-(2, 6-二氯-4-三氟甲基苯基亞肼基)琥珀腈(0.077克)於乙醇(1毫升)及水(0.2毫升)之混合液中。經10分鐘之後，將混合物萃取(二氯甲烷)再減壓蒸餾可得5-氨基-3-氰基-1-(2, 6-二氯-4-三氟甲基苯基)吡唑(0.076克，產率97%)。純度98%(以hplc分析)。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：殺蟲劑中間體之製法)

本發明係關於式(I)化合物之製法：

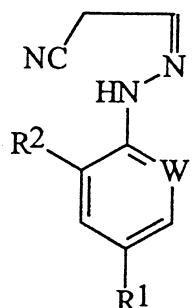


(I)

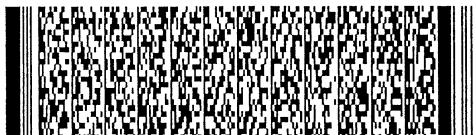
於其中R¹，R²及W定義於詳細說明正文中。

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESSES FOR PREPARING PESTICIDAL INTERMEDIATES)

The invention relates to processes for the preparation of compounds of formula (I):



(I)



四、中文發明摘要 (發明之名稱：殺蟲劑中間體之製法)

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESSES FOR PREPARING PESTICIDAL INTERMEDIATES)

wherein R¹, R² and W are defined in the description.



案號 88105957 90 年 4 月 17 日 修正員

五、發明說明 (12) 修正 90. 4. 17
 克)，NMR 3.37 (d, 2H), 7.03 (t, 1H), 7.5 (s, 2H),
 7.75 (s, 1H)。產率為 98%。

實例 2

自 3,3-二甲氧基丙腈製備 3-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基亞肼基)丙腈

將 2,6-二氯-4-三氟甲基苯基肼(1.8 克)及鹽酸(2N, 4 毫升, 1 當量)之混合液於惰性圍氣下加熱至 80 °C。將 3,3-二甲氧基丙腈(912 微升, 1 當量)一次加入並在 80 °C 加熱 2 小時，冷卻後，萃取(二氯甲烷)，萃洗(水)，脫水(硫酸鎂)再減壓蒸餾。將殘渣於矽凝膠上以二氯甲烷藉層析法純化而得該標題化合物(1.4 克)，NMR 3.37 (d, 2H), 7.03 (t, 1H), 7.5 (s, 2H), 7.75 (s, 1H)。產率為 59%。

實例 3

自 3-甲氧基丙烯腈製備 3-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基亞肼基)丙腈

根據實例 1 的步驟進行惟以 3-甲氧基丙烯腈取代 3,3-二甲氧基丙腈，經於矽凝膠上以二氯甲烷藉層析法純化後得該標題化合物，NMR 3.37 (d, 2H), 7.03 (t, 1H), 7.5 (s, 2H), 7.75 (s, 1H)。產率為 63%。

實例 4

製備 2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基亞肼基)琥珀腈

將 2-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基亞肼基)琥珀腈(0.296 克, 1 mmol)，氰化鈉(0.196 克, 4 當量)，水(1 ml)及乙酸(5 ml)依序加到一個密封的管子內。當在 20 °C 反應 40 小



519534

案號 88105957

91年10月21日

修正

圖式簡單說明

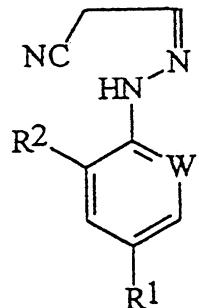


修正

案號 88105057 本年 9 月 21 日 修正本

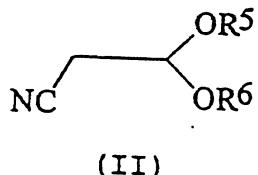
六、申請專利範圍

1. 一種式(I)化合物之製備方法：

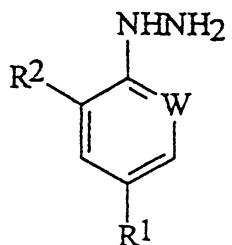
其中W代表氮或是 $-CR^3$ ； R^1 代表鹵素， C_1-C_4 鹵烷基，或 C_1-C_4 鹵烷氨基； R^2 代表氫或鹵素； R^3 代表鹵素；

該方法包含

(A) 將式(II)化合物

其中 R^5 及 R^6 各自代表烷基或一起代表含有2至3個碳原子之烯鏈，與式(III)芳基肼之酸加成鹽反應：

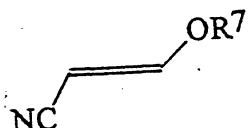
六、申請專利範圍



(III)

其中 R¹，R² 及 W 之定義如前述；或

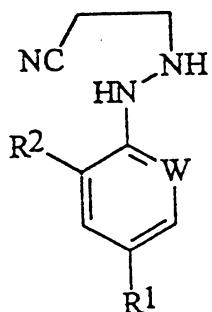
(B) 將式(IV)化合物：



(IV)

其中 R⁷ 代表 C₁-C₄ 烷基，與式(III)芳基肼化合物之酸加成鹽反應，其中 R¹，R² 及 W 之定義如前述；或

(C) 將式(V)化合物氧化：



(V)



六、申請專利範圍

其中 R^1 ， R^2 及 W 之定義如前述。

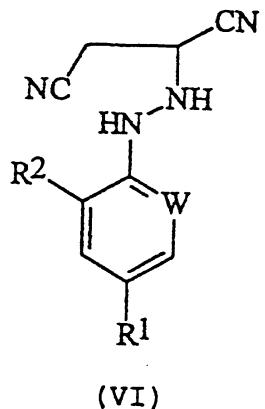
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中 R^1 代表鹵素，三氟甲基或三氟甲氧基。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中 R^2 代表氫，氯或溴。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中 R^3 代表氯或溴。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中(C)中 R^5 及 R^6 各自代表甲基或乙基。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中(B)中 R^7 代表甲基或乙基。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中(A)或(B)中式(III)化合物之酸加成鹽係由強酸所形成之鹽類。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中(A)或(B)中有水存在。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中(C)中氧化式(V)化合物之氧化劑為金屬鹽或是氧化物。
10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該(C)方法係於溶劑中進行。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中(C)中氧化劑對式(V)化合物之莫耳比率係自 $0.01:1$ 至 $5:1$ 。
12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該莫耳比率



六、申請專利範圍

係自1:1至3:1。

13. 一種式(VI)化合物製備方法：



其中R¹，R²及W係為如申請專利範圍第1項中所定義者；該方法包含將式(I)化合物，其中R¹，R²及W係為如申請專利範圍第1項中所定義者，與氰化氫之來源反應。

14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中該氰化氫係由金屬氰化物在酸存在下製得。

15. 根據申請專利範圍第13或14項之方法，其中該反應係在加壓下進行。

16. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中該式(I)化合物係根據申請專利範圍第1項之方法(A)製得。

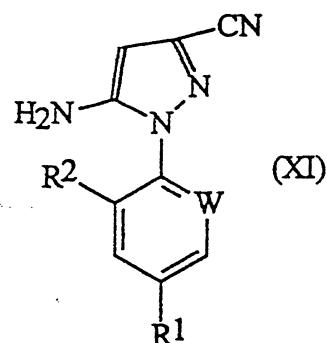
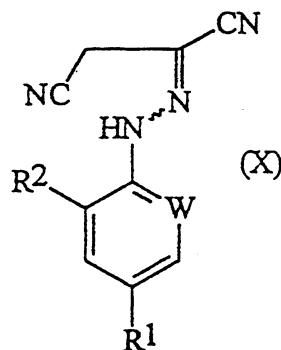
17. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中該式(I)化合物係根據申請專利範圍第1項之方法(B)製得。

18. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中該式(VI)化



六、申請專利範圍

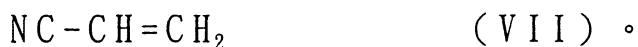
合物係經氧化並視情況與鹼反應而製成式(X)或式(XI)化合物：



於其中W，R¹及R²係為如申請專利範圍第1項中所定義者。

19. 根據申請專利範圍第1項之方法，接著將(C)所得之式(I)化合物與氰化氫之來源反應而製得式(VI)化合物，於其中R¹，R²及W係如申請專利範圍第1項中所定義者。

20. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中(C)中該式(V)化合物係將式(III)化合物，其中R¹，R²及W係為如申請專利範圍第1項中所定義者，與式(VII)之丙烯腈反應而製得：



21. 根據前述申請專利範圍第1項之方法，其中(C)中R¹代



六、申請專利範圍

表 C₁-C₄ 鹵烷基或 C₁-C₄ 鹤烷氧基；

W 代表 -CR³；且 R³ 代表 鹤素。

22. 根據申請專利範圍第21項之方法，其中 R¹ 表代表三氟甲基或三氟甲氧基。

23. 根據前述申請專利範圍第1項之方法，其中(C)中 R¹ 代表三氟甲基，W 代表 -CR³，且 R² 及 R³ 代表氯。

