

五、發明說明 (1)

本發明係關於新穎之經取代吡啶基嘧啶，其製法，其作為殺蟲劑之用途，及新穎中間體。

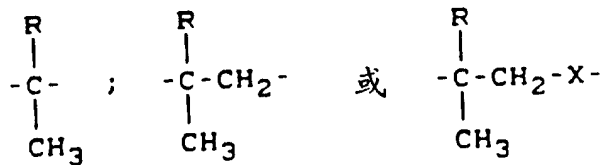
某些已被揭示之新穎之經取代吡啶基嘧啶，例如，2-(6-苯基-2-吡啶基)-4-氯-6-甲基嘧啶化合物，2-(6-甲基-2-吡啶基)-4-(2-甲苯基)-嘧啶化合物或2-(6-甲基-2-吡啶基)-4-羥基-6-苯基嘧啶化合物，具有殺真菌之性質(參考，如，EP 259,139或EP 270,362)。然而，這些已知化合物的活性於此領域之應用並不令人十分滿意，特別是應用小量及低濃度之情況時。

已發現新穎之通式 (I) 經取代吡啶基嘧啶



其中，

A 代表式



其中 R 分別代表烷基，

X 代表氧或硫，且

Ar 代表經選擇取代之苯基。

再者，亦發現新穎之通式 (I) 經取代吡啶基嘧啶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

. 裝 訂 線

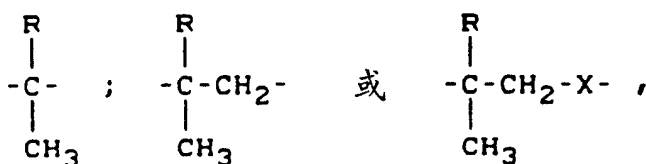
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (2)



其中

A 代表式



其中 R 分別為烷基，

X 為氧或硫，且

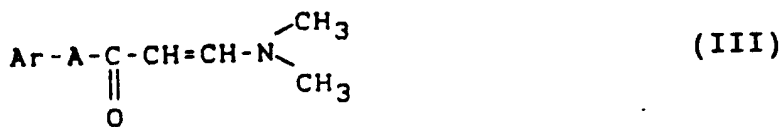
Ar 代表經選擇取代之苯基，

係由式 (II) 之 2-吡啶基脒鹽



其中

Y 代表一無機酸陰離子，與式 (III) 之烯胺



其中

五、發明說明 (3)

Ar及A具上述定義，

若適當於稀釋劑存在下及若適當於反應輔劑存在下加以反應而製得。

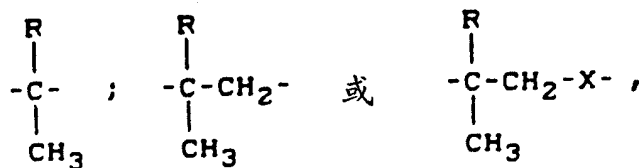
最後，亦發現新穎之通式 (I) 經取代吡啶基嘧啶具有相當好的活性可抵抗害蟲。

令人驚奇地，根據本發明之通式 (I) 經取代吡啶基嘧啶，當其與已知化合物如 2-(6-苯基-2-吡啶基)-4-氯-6-甲基嘧啶化合物，2-(6-甲基-2-吡啶基)-4-(2-甲基)-嘧啶化合物或 2-(6-甲基-2-吡啶基)-4-經基-6-苯基嘧啶基化合物 (其具有相似之化學性質及作用) 相比較時，顯示出一顯著的進步活性於例如對抗植物致病之真菌。

式 (I) 提供了根據本發明之經取代吡啶基嘧啶的一般定義。

較佳之式 (I) 化合物為，其中，

A 代表式



其中

R 分別代表至 1 至 4 碳原子之直鏈或支鏈烷基，

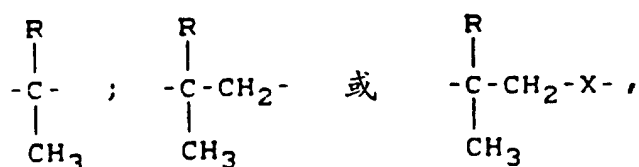
X 代表氧或硫，且

五、發明說明 (4)

Ar代表經選擇被相同或不同取代基所單取代至五取代之苯基，適當之取代基為：鹵素，氟基，硝基，分別具有1至4個碳原子之直鏈或支鏈烷基，烷氧基或烷硫基，分別具有1至4個碳原子及1至9個相同或不同之鹵素之直鏈或支鏈鹵代烷基，鹵代烷氧基或鹵代烷硫基，分別具有1至4個碳原子於各別烷基部分之直鏈或支鏈烷氧基羰基或烷氧基亞胺烷基，或經選擇被相同或不同取代基，選自包括相連之鹵素及/或具1至4個碳原子之直鏈或支鏈烷基，所單取代至五取代之苯基。

特別佳之式 (I) 化合物為，其中，

A 代表式



其中

R 分別代表甲基或乙基，

X 代表氧或硫，且

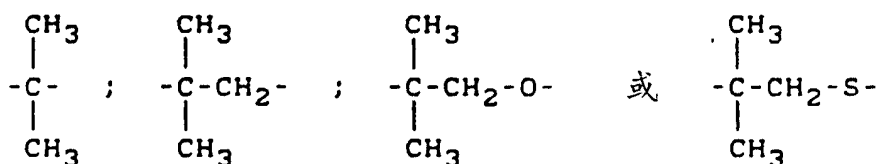
Ar代表經選擇被相同或不同取代基所單取代至三取代之苯基，適當之取代基為：氟，氯，溴，氟基，硝基，甲基，乙基，正-或異-丙基，正-，異-，另-或特-丁基，甲氧基，乙氧基，正-或異-丙氧基，甲基硫，三

五、發明說明 (5)

氟甲基，三氟甲氧基，三氟甲硫基，甲氧基羰基，乙氧基羰基，甲氧基亞胺甲基，乙氧基亞胺甲基，甲氧基亞胺乙基，乙氧基亞胺乙基，或經選擇被相同或不同取代基，選自包括相連之氟、氯、溴、甲基及／或乙基，所單取代至三取代之苯基。

更特別佳之式 (I) 化合物為，其中，

A 代表

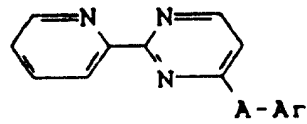


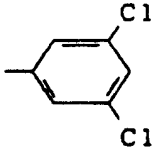
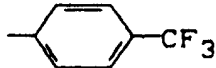
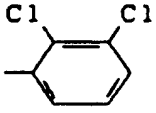
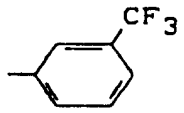
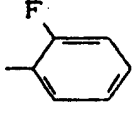
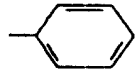
且

Ar 代表經選擇被相同或不同取代基單或雙取代之苯基，適當之取代基為：氟，氯，溴，氰基，硝基，甲基，乙基，正-或異-丙基，正-，異-，另-或特-丁基，甲氧基，乙氧基，正-或異-丙氧基，甲基硫，三氟甲基，三氟甲氧基，三氟甲硫基，甲氧基羰基或乙氧基羰基。

於製備實例中提及之化合物，可分別由下列通式 (I) 經取代吡啶基噻啶表示：

五、發明說明 (6)

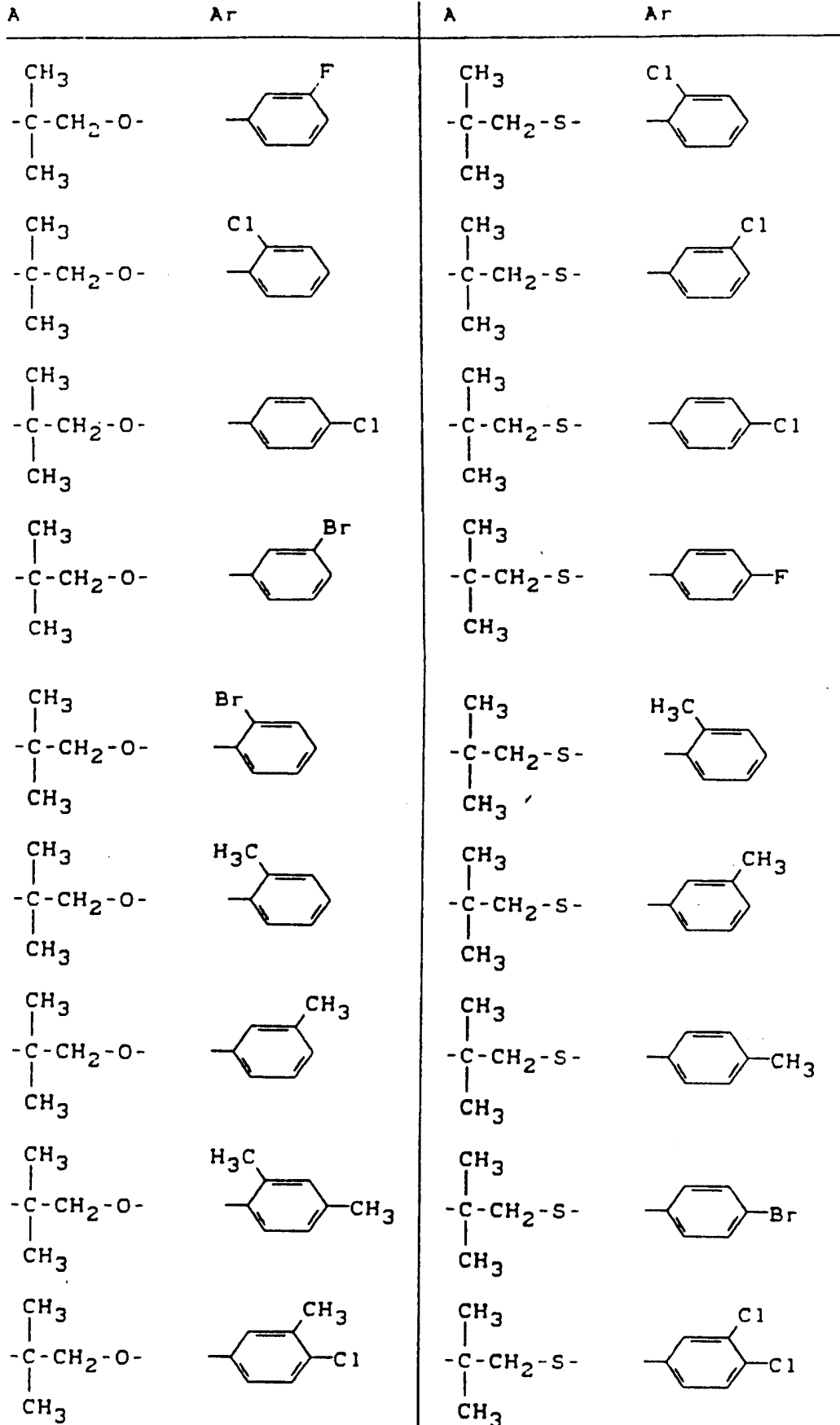


| A | Ar | A | Ar |
|--|---|---|--|
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ |  |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ |  |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

五、發明說明 (7)

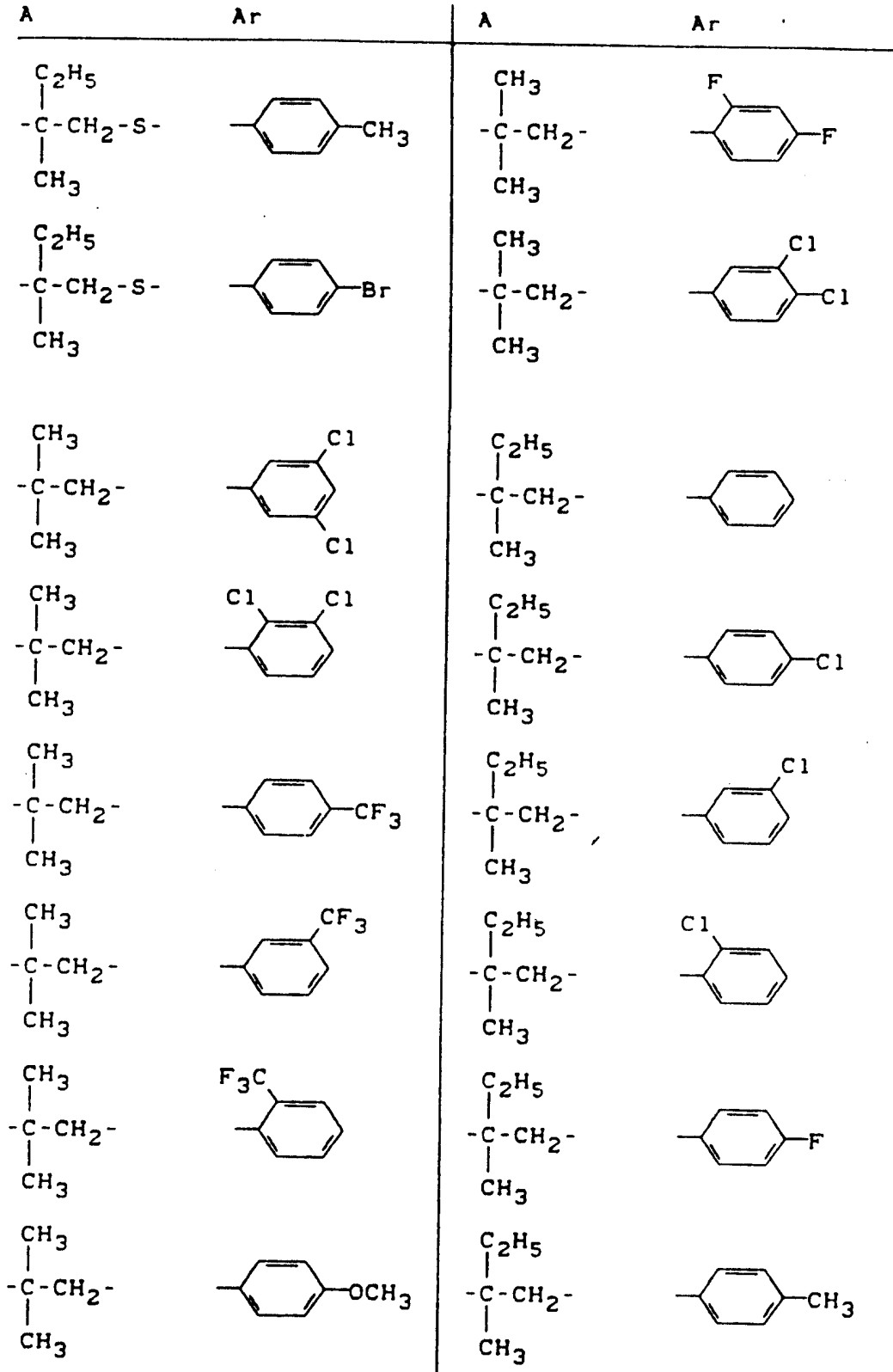


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (8)

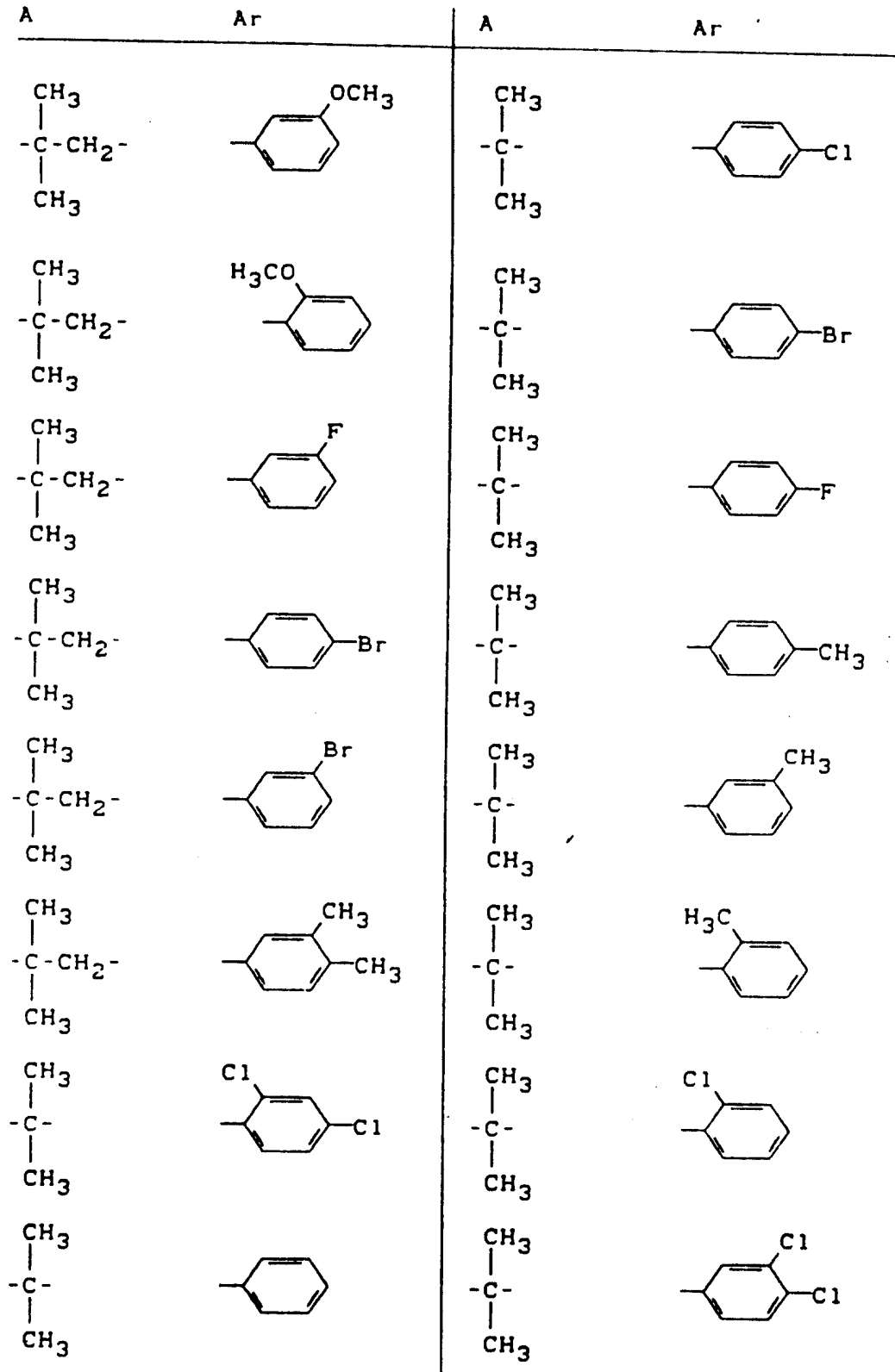


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

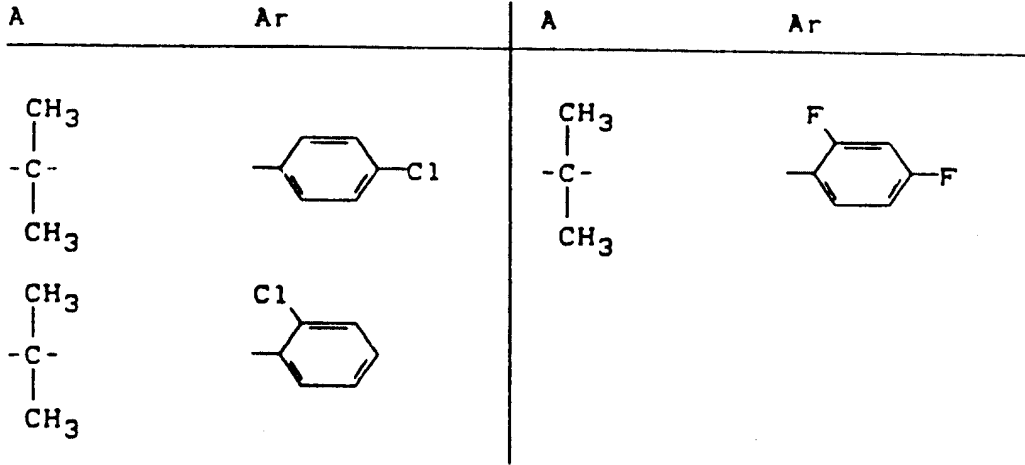
五、發明說明 (9)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (10)

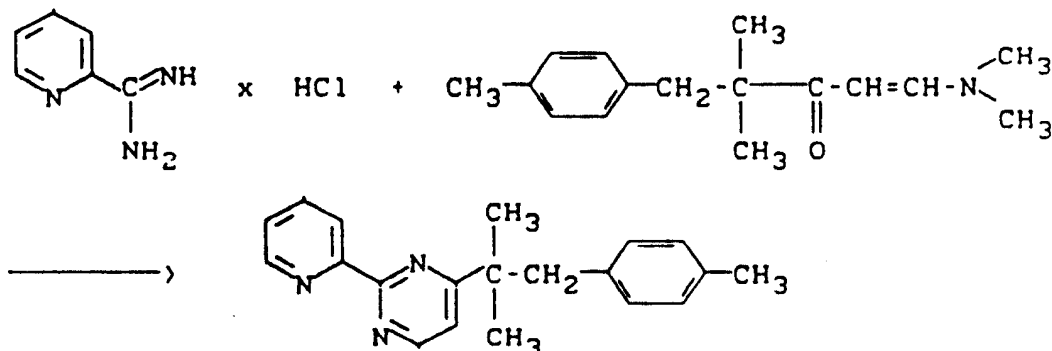


.....
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
.....

裝
訂
線

五、發明說明 (11)

例如以 2-吡啶基脒鹽酸鹽及 1-二甲基胺基-4, 4-二甲基-5-(4-甲苯基)-戊-1-烯-3-酮作為起始物質，則根據本發明之反應過程可由下式表示之：



式 (II) 提供一 2-吡啶基脒鹽之通式定義，其係作為執行根據本發明方法之起始物質。於式 (II) 中，Y 較佳為代表鹵素陰離子或硫酸氫根離子，特別為氯離子，溴離子或硫酸氫根離子，Y 特別佳為代表氮離子。

式 (II) 之 2-吡啶基脒鹽為已知 (參考，如，US 4,018,770 或 J. Am. Chem. Soc. 107, 5745-5754 [1985] 或 J. Med. Chem. 33, 1230-1241 [1990])。

式 (III) 提供一烯胺之通式定義，其係作為執行根據本發明方法之另一起始物質。於式 (III) 中，Ar 及 A 較佳為代表那些描述於式 (I) 化合物中根據本發明之較佳取代基。

式 (III) 之烯胺為新穎且亦為本發明之標的。

其係由式 (IV) 之酮



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

· · · · · 裝 · · · · · 訂 · · · · · 線 · · · · ·

五、發明說明 (12)

其中，

Ar及A如前述定義，

與式(V)之甲醛衍生物



其中，

Z代表 $-\text{O}-\text{R}^1$ 或 $-\text{N} \begin{array}{l} / \text{R}^2 \\ \backslash \text{R}^3 \end{array}$ ，且

R^1 ， R^2 及 R^3 分別代表烷基，特別是直鏈或支鏈具1至4碳原子之烷基，

以大約相等之莫耳量，若適當於一偶極惰性質子稀釋劑如，二甲基甲醯胺，N-甲基甲醯替苯胺，N-甲基吡咯烷酮，二噁烷，乙二醇二甲醚，乙二醇二乙醚或六甲基磷酸三醯胺存在下，但較佳為未添加稀釋劑，於溫度20°C至160°C間，較佳為100°C至140°C間進行反應而製得。

式(IV)酮類為已知或可由類似之已知方法製得(參考，如，US 4,877,446; EP301,393; EP 296,749; EP 289,913; DE 3,643,851; GB 2,120,664; DE 3,210,725; DE 3,021,516)。

式(V)之甲醛衍生物為一般所熟知之有機化合物。

五、發明說明 (13)

式 (I) 之各基之前述定義亦適用於其中間體與先質。

供進行根據本發明方法之適當稀釋劑為鈍性有機溶劑。其包括特別為脂族，脂環族或芳族，經選擇鹵化之烴類如，輕油精，苯，甲苯，二甲苯，氯苯，石油醚，己烷，環己烷，二氯甲烷，氯仿，四氯化碳，醚類如，二乙醚，二噁烷，四氫呋喃或乙二醇二甲醚或乙二醇二乙醚，酮類如，丙酮或丁酮，腈類如乙腈或丙腈，醯胺類如，二甲基甲醯胺，二甲基乙醯胺，N-甲基甲醯替苯胺，N-甲基吡咯烷酮或六甲基磷酸三醯胺，酯類如，乙酸乙酯，亞碲類如，二甲基亞碲，或醇類，如甲醇，乙醇及正-或異-丙醇。

根據本發明之方法較佳係於適當反應輔劑存在下進行。適當之反應輔劑為所有常用之無機或有機鹼。下列為較佳者：鹼金屬之氫化物，氫氧化物，醯胺，醇鹽，碳酸鹽或碳酸氫鹽，如，氫化鈉，胺基鈉，氫氧化鈉，甲醇鈉，乙醇鈉，特-丁醇鉀，碳酸鈉或碳酸氫鈉，及叔胺類；如，三乙基胺，N，N-二甲基苯胺，吡啶，N，N-二甲基胺基吡啶，偶氮二環辛烷 (DABCO)，偶氮二環壬烯 (DBN) 或偶氮二環十一烯 (DBU)。

於進行根據本發明之方法時，其反應溫度可於實質範圍內變化。一般而言，其方法係於溫度 20°C 至 140°C 間進行，較佳為於溫度 60°C 至 120°C 間。

五、發明說明 (15)

旋孢腔菌 (分子孢子型 : Drechslera, syn : Helminthosporium) ; 單胞銹菌屬如, 例如 : 疣頂單胞銹菌 ; 柄銹菌屬如, 例如 : 隱匿柄銹菌 ; 腥黑粉菌屬如, 例如 : 小麥網腥黑粉菌 ; 黑粉菌屬如, 例如 : 燕麥散黑粉菌或裸黑粉菌 ; 薄膜革菌屬如, 例如 : 佐佐木薄膜革菌 ; Pyricularia屬如, 例如 : Pyricularia oryzae ; 鐮孢屬如, 例如 : 大刀鐮孢 ; 葡萄孢屬如, 例如 : 灰葡萄孢 ; 殼針孢屬如, 例如 : 穎枯殼針孢 ; 小球腔菌屬如, 例如 : 穎枯小球腔菌 ; 尾孢屬如, 例如 : 變灰尾孢 ; 鏈格孢屬如, 例如 : 莖苔鏈格孢及假尾孢屬如, 例如 : Pseudocercospora herpotrichoides。

植物對防治植物病害所需濃度下之活性化合物具良好忍受性, 使該化合物得以處理植物之地上部, 營養繁殖莖與種子, 及土壤。

關於此點, 根據本發明活性化合物特別有效於對抗穀類疾病, 如, 對抗於小麥或大麥上導致粉狀穀霉之病原 (禾白粉菌), 對抗於大麥上導致葉斑之病原 (禾旋孢腔菌), 對抗小麥上導致葉斑之病原 (穎枯小球腔菌), 對抗於大麥上導致網狀大斑點之病原 (圓核腔菌) 或對抗於穀類上導致雪花枯萎病之病原 (雪腐鐮孢), 及對抗其它鐮孢屬病原, 如大刀鐮孢 ; 再者可對抗稻米生長時之疾病, 如, 導致稻米枯萎病之病原 (Pyricularia oryzae), 對抗導致稻米莖枯萎之病原 (佐佐木薄膜革

五、發明說明 (16)

菌)，或對抗於葡萄栽培時之疾病，如對抗導致葡萄蔓霉之病原（葡萄鈎絲殼）。

此等活性化合物適於用以撲滅動物害蟲，特別是農業上、林業上、儲存產物與材料之保護上、及衛生範圍上所遭遇之昆蟲、蛛形綱及線蟲，並具有良好的植物耐藥性及對溫血動物之適當的毒性。其對於抵抗正常的敏感性與抗藥性物種及抵抗所有或一些發展蟲期均有活性。

上述害蟲包括：

得自等足目，例如海蛆、*Armadillidium vulgare*及鼠婦。得自馬陸類，例如蚯蚓。得自唇足（亞）綱，例如土蟻及蚰蜒種。得自綜合綱，例如無點蚰蜒。得自雙尾目，例如西洋衣魚。得自彈尾目，例如有刺跳蟲。得自直翅目，例如東方蜚蠊、美洲大蠊、馬得拉蜚蠊、德國小蠊、家蟋蟀、螻蛄屬、熱帶飛蝗、長頸負蝗及群居炸蟻。得自革翅目，例如歐洲球螻。得自等翅目，例如白蟻屬。得自虱目，例如瘤蚜、綿蚜屬、頭虱、盲虱屬、長頸虱屬。得自食毛目，例如羽虱屬與 *Damalinea* spp.。得自櫻翅目，例如溫室條薊馬與煙薊馬。得自異翅亞目，例如褐盾蝽屬、中間紅蝽、甜菜擬網蝽、臭蟲、*Rhodnius prolixus*及吸血獵蝽屬。得自同翅亞目，例如甘藍斑翅粉虱、煙粉虱、溫室白粉虱、棉蚜、甘藍蚜、茶蔗隱瘤額蚜、*Doralis fabae*、*Doralis pomi*、蘋果綿蚜、桃大尾蚜、麥長管蚜、瘤額蚜屬、*Phorodon*

五、發明說明 (18)

疽蠅屬、Gastrophilus spp.、Hyppobosca spp.、螫蠅屬、狂蠅屬、皮蠅屬、牛虻屬、夜蟬屬、毛蚊、瑞典蠅、Phorbia spp.、甜菜潛葉蠅、地中海實蠅、海橄欖實蠅及歐洲大蚊。

得自蚤目(Siphonaptera)，例如東方鼠蚤(Xenopsylla cheopis)與禽蚤屬(Ceratophyllus spp.)。

活性化合物可依其特殊物性及／或化性轉換成慣用配方，如，溶液，乳液，懸浮液，粉劑，泡沫，糊劑，粒劑，噴霧劑，與活性化合物浸漬之天然或合成物質，種子用之聚合物質中及包覆組合物中之極細顆粒，及使用燃燒裝置之配方，如，煙薰藥筒，煙薰罐子，煙薰旋管等，及UVL冷霧與溫霧配方。

該配方係依已知方式製造，例如：混合活性化合物與補充劑，即指：液體溶劑，加壓液化固體，與／或固態載體，視需要可使用表面活性劑，即乳化劑與／或分散劑，與／或泡沫形成劑。若使用補充劑時，亦可使用例如：有機溶劑作為輔助溶劑，適於作為液體溶劑者主要為：芳香族如：二甲苯，甲苯或烷基苯類，氯化芳香族或氯化脂族烴類如：氯苯，氯化乙烯或二氯甲烷，脂族烴類如：環己烷或石蠟，例如：礦物油餾份，醇類如：丁醇或乙二醇及其醚類或酯類，酮類如：丙酮，甲基乙基酮，甲基異丁基酮或環己酮，強極性溶劑如：二甲基甲醯胺與二甲亞砷，及水；液化氣體補充劑或載體係指常

五、發明說明 (19)

溫常壓下為氣態之液體，例如：噴霧推進劑，如：鹵化烴類丁烷，丙烷，氮與二氧化碳；適用為固態載體者為例如：地表天然礦物如：高嶺土，粘土，滑石，白堊，石英，活性白土，蒙脫土或矽藻土，及地表合成礦物如：高分散性矽酸，礬土與矽酸鹽；適用為粒劑之固態載體者為例如：粉碎與分碎天然礦石如：方解石，大理石，浮石，海泡石與白雲石，及無機與有機磨粉之合成顆粒，及有機物質之顆粒如：鋸屑，椰子殼，玉米軸與煙草桿；適用為乳化劑與／或泡沫形成劑者為例如：非離子性與陰離子性表面活性劑如：聚氧乙烯-脂肪酸酯類，聚氧乙烯-脂肪醇醚類例如：烷芳基聚乙二醇醚類，磺酸烷基酯類，硫酸烷基酯類，磺酸芳基酯類及白蛋白水解產物，適用為分散劑者為例如：木質素亞硫酸鹽廢液與甲基纖維素。

配方中可使用膠粘劑如：羧甲基纖維素與天然及合成聚合物之粉末，顆粒或乳液如：阿拉伯膠，聚乙醇類及聚醋酸乙烯酯，及天然磷脂類如：腦磷脂與卵磷脂，及合成磷脂類。其他添加物可為礦物油與蔬菜油。

亦可使用染色劑如：無機色素，例如：氧化鐵，氧化鈦與普魯士藍，及有機染料如：茜素染料，偶氮染料與金屬酞花青染料，及微量營養素如：鐵、錳、硼、鈷、鉬與鋅等鹽類。

若應用在植物保護上時，該配方通常包含 0.1 至 95 重

五、發明說明 (20)

量 % 活性化合物，以 0.5 至 90 % 較佳。

若應用在殺真菌上時，配方中之根據本發明活性化合物可與其他已知活性化合物如：殺真菌劑，殺蟲劑，殺蟎劑與殺草劑混合，或與肥料及生長調節劑混合。

活性化合物可藉稀釋以其本身或其配方形式或以其製得之應用形式使用如：現成溶液，懸浮液，可濕性粉劑，糊劑，可溶性粉劑，撒粉與顆粒。彼等物質可依慣用方法使用，例如：撒水，噴灑，噴霧，撒播，撒粉，起泡，刷拭等等之類。尚可以超低體積法或將活性化合物配方或活性化合物本身注入土壤中等方式使用活性化合物，亦可處理植物種子。

處理植株部份時，應用形式中之活性化合物濃度可在相當大範圍內變化。通常為 1 至 0.0001 重量 % 之間，以 0.5 至 0.001 % 之間較佳。

處理種子時，通常每公斤種子需要 0.001 至 50 克活性化合物，以 0.01 至 10 克較佳。

若應用在殺真菌上時，配方中之根據本發明活性化合物可與其他已知活性化合物如：殺真菌劑，殺蟲劑，殺蟎劑與殺草劑混合，或與肥料及生長調節劑混合。

活性化合物可藉稀釋以其本身或其配方形式或以其製得之應用形式使用如：現成溶液，懸浮液，可濕性粉劑，糊劑，可溶性粉劑，撒粉與顆粒。彼等物質可依慣用方法使用，例如：撒水，噴灑，噴霧，撒播，撒粉起泡

五、發明說明 (21)

，刷拭等等之類。尚可以超低體積法或將活性化合物配方或活性化合物本身注入土壤中等方式使用活性化合物，亦可處理植物種子。

處理植株部份時，應用形式中之活性化合物濃度可在相當大範圍內變化。通常為1至0.0001重量%之間，以0.5至0.001%之間較佳。

處理種子時，通常每公斤種子需要0.001至50克活性化合物，以0.01至10克較佳。

處理土壤時，作用位置之活性化合物濃度需要0.00001至0.1重量%，以0.0001至0.02重量%較佳。

根據本發明之活性化合物可以其商業上可用之配方存在，且其使用形式係製自此等配方與其他活性化合物之混合物，譬如殺蟲劑、餌、消毒劑、殺蟎劑、殺線蟲劑、殺霉菌劑、生長-調節物質或除草劑。殺蟲劑特別是包括例如磷酸鹽、胺基甲酸鹽、羧酸鹽、氯化烴、苯基脲及藉微生物製成之物質。

根據本發明之活性化合物可進一步以其商業上可用之配方存在，且其使用形式係製自此等配方與增效劑之混合物。增效劑為會增加活性化合物作用之化合物，所添加之增效劑本身並不需具有活性。

製自商業上可用配方之使用形式，其活性化合物含量可於廣範圍內變化。使用形式之活性化合物濃度可為0.0000001至95重量%活性化合物，較佳是在0.0001與1

五、發明說明 (22)

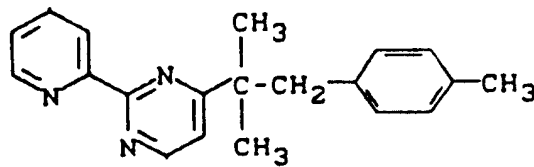
重量 % 之間。

使用此等化合物係以適於其使用形式之習用方法進行。

當用以抵抗衛生害蟲及儲存產物害蟲時，此等活性化合物對於木材與黏土具有優越的殘留作用，以及對於石灰化物質上之鹼具有良好的安定性。

製備實例：

實例 1：



將 6.3 克 (0.04 莫耳) 的 2-吡啶基脛鹽酸鹽，9.8 克 (0.04 莫耳) 的 1-二甲基胺-4，4-二甲基-5-(4-甲基)-戊-1-稀-酮及 10.7 克 (0.05 莫耳) 的甲醇鈉於 75 毫升之無水甲醇中回流 2 小時。冷卻至室溫後，混合物以冰醋酸酸化之，接著於真空中濃縮，以水攪拌殘留物，滲去水溶液，以石油英攪拌殘留物並過濾之，於真空中濃縮濾液，殘留物藉管柱層析法 (矽膠；洗提液：乙酸乙酯) 加以純化。

得到高黏度油狀之 8.0 克 (66% 理論值) 之 2-(2-吡啶基)-4-[1,1-二甲基-2-(4-甲基)-乙基]-吡啶。

五、發明說明 (23)

^1H NMR (CDCl_3 / 四甲基硅) : $\delta = 8.8$ (d, 1H, $J = 6$ Hz) ppm。


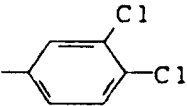
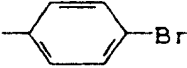
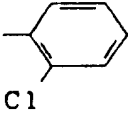
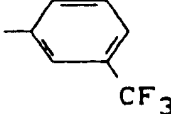
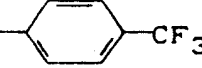

下列通式 (I) 之經取代吡啶基嘧啶係依類似之製備方法而得 :

.....
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....
裝.....訂.....線.....

五、發明說明 (24)

(I)

| 實例號碼 | A | Ar | 物理性質 |
|------|--|---|---|
| 2 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H NMR}^*$: 8.8 (d, 1H, J = 6 Hz) |
| 3 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H NMR}^*$: 8.85 (d, 1H, J = 6 Hz) |
| 4 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H NMR}^*$: 8.9 (d, 1H, J = 6 Hz) |
| 5 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H NMR}^*$: 8.8 (d, 1H, J = 6 Hz) |
| 6 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H NMR}^*$: 8.9 (d, 1H, J = 6 Hz) |
| 7 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H NMR}^*$: 8.85 (d, 1H, J = 6 Hz) |
| 8 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H NMR}^*$: 8.9 (d, 1H, J = 6 Hz) |

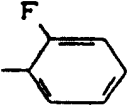
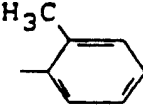
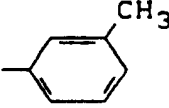
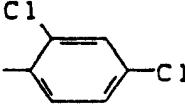
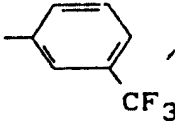
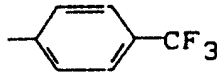
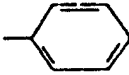
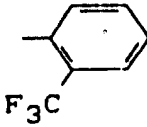
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明 (26)
實例號碼 A

Ar

物理性質

| | | | |
|----|--|---|--|
| 16 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H NMR}^*):$ 8.85 (d, 1H, J = 6 Hz) |
| 17 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H NMR}^*):$ 8.8 (d, 1H, J = 6 Hz) |
| 18 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H NMR}^*):$ 8.8 (d, 1H, J = 6 Hz) |
| 19 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H NMR}^*):$ 8.85 (d, 1H, J = 6 Hz) |
| 20 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.85$ (d, 1H; J = 6 Hz) |
| 21 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.8$ (d, 1H; J = 6 Hz) |
| 22 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | m.p.: 75-77°C |
| 23 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.9$ (d, 1H; J = 6 Hz) |

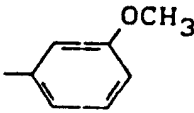
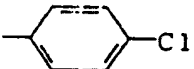
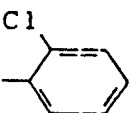
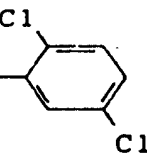
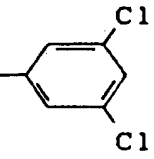
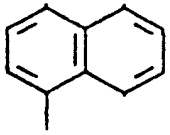
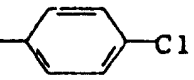
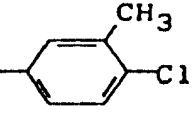
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

202441

A 6
B 6

五、發明說明 (27)

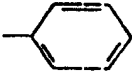
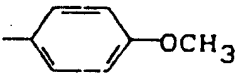
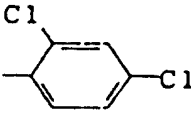
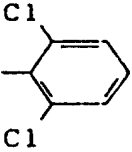
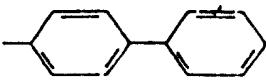
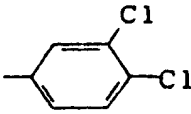
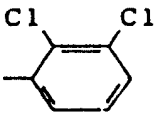
| 實例號碼 | A | Ar | 物理性質 |
|------|--|---|--|
| 24 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.85$ (d, $1\text{H}; J = 6 \text{ Hz}$) |
| 25 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.9$ (d, $1\text{H}; J = 6 \text{ Hz}$) |
| 26 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.9$ (d, $1\text{H}; J = 6 \text{ Hz}$) |
| 27 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.9$ (d, $1\text{H}; J = 6 \text{ Hz}$) |
| 28 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.9$ (d, $1\text{H}; J = 6 \text{ Hz}$) |
| 29 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $m.p. : 91-94^\circ\text{C}$ |
| 30 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 9.0$ (d, $1\text{H}; J = 6 \text{ Hz}$) |
| 31 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.95$ (d, $1\text{H}; J = 6 \text{ Hz}$) |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經
部
中
央
標
準
局
員
工
消
費
合
作
社
印
製

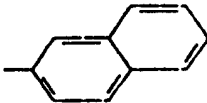
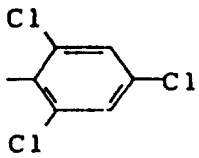
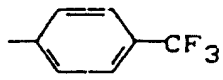
五、發明說明 (28)

| 實例號碼 | A | Ar | 物理性質 |
|------|--|---|--|
| 32 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.95$ (d, 1H; J = 6 Hz) |
| 33 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.9$ (d, 1H; J = 6 Hz) |
| 34 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.9$ (d, 1H; J = 6 Hz) |
| 35 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.9$ (d, 1H; J = 6 Hz) |
| 36 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.9$ (d, 1H; J = 6 Hz) |
| 37 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.95$ (d, 1H; J = 6 Hz) |
| 38 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.95$ (d, 1H; J = 6 Hz) |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (29)

| 實例號碼 | A | Ar | 物理性質 |
|------|--|---|---|
| 39 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.8$ (d, 1H; J = 6 Hz) |
| 40 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.9$ (d, 1H; J = 6 Hz) |
| 41 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 8.9$ (d, 1H; J = 6 Hz) |

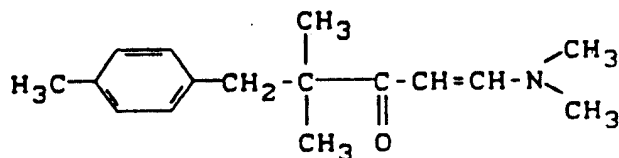
*) 註 ^1H NMR光譜係以次氯仿 (CDCl_3) 或六次二甲基亞
 礪 ($\text{DMSO}-d_6$) 記錄之, 用四甲基硅烷 (TMS) 作為標準
 起始物。該指數表示以 ppm 為單位之化學位移。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (30)

實例 III - 1 :

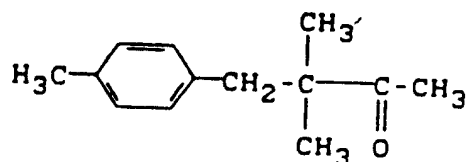


將 33.3 克 (0.175 莫耳) 之 4-(4-甲基)-3,3-二甲基丁-2-酮及 22.9 克 (0.193 莫耳) 之二甲基甲醯胺二甲基乙縮醛加以合併並回流混合物 2 小時。冷卻至室溫後，於真空中濃縮混合物，以石油英攪拌殘留物，以空吸法過濾並乾燥之。

得到 14.7 克 (34% 理論值) 之 1-二甲基胺基-4,4-二甲基-5-(4-甲基)-戊-1-烯-3-酮 (熔點 74 至 76°C)。

起始化合物之製備：

實例 IV - 1 :



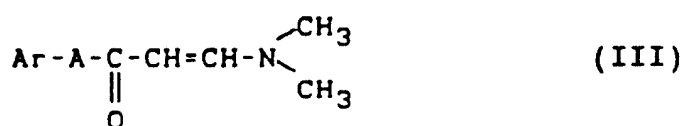
於 84 克 (1.5 莫耳) 粉狀氫氧化鉀及 4.8 克 (0.015 莫耳) 四丁胺化溴之 25 毫升無水甲苯中，於室溫下攪拌並首先逐滴加入 51.6 克 (10.6 莫耳) 甲基異丙酮；接著逐滴加入 70.3 克 (0.5 莫耳) 4-甲基基氣之 125 毫升無水甲苯，混合物於室溫下攪拌 16 小時。完成後以水處理反應混

五、發明說明 (31)

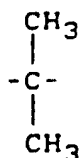
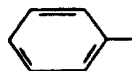
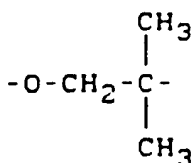
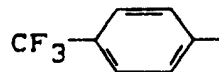
合物，分離有機相，以硫酸鈉乾燥並濃縮之，濃縮液於真空中蒸餾。

得到 36.1 克 (38% 理論值) 之 3, 3-二甲基-4-(4-甲基苯基)-丁-2-酮，沸點 98 至 101°C 於 5 毫巴。

下列通式 (III) 之稀胺係依類似之製備方法而得：



| 實例號碼 | Ar | A | 物理性質 |
|-------|---|---|--|
| III-2 |  |  | $^1\text{H NMR}^*$: 5.25 (d, 1H, J = 12 Hz) |
| III-3 |  |  | 熔點：63-66°C |



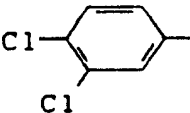
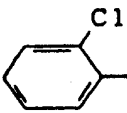
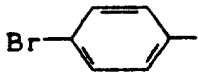
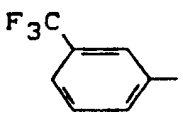
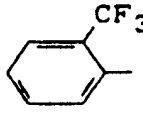

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

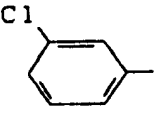
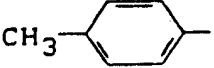
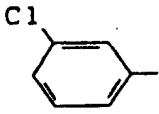

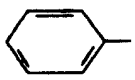
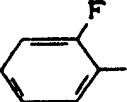
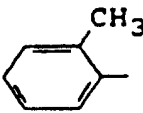
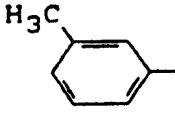
五、發明說明 (32)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

| 實例號碼 | Ar | A | 物理性質 |
|-------|---|--|--|
| III-4 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H NMR}^*):$ 5.25 (d, 1H, J = 12 Hz) |
| III-5 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H NMR}^*):$ 5.25 (d, 1H, J = 12 Hz) |
| III-6 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H NMR}^*):$ 5.3 (d, 1H, J = 12 Hz) |
| III-7 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H NMR}^*):$ 5.25 (d, 1H, J = 12 Hz) |
| III-8 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H NMR}^*):$ 5.3 (d, 1H, J = 12 Hz) |
| III-9 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H NMR}^*):$ 5.25 (d, 1H, J = 12 Hz) |

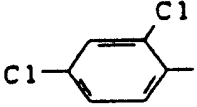
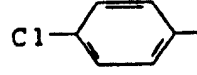
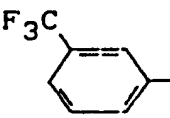
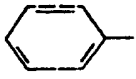
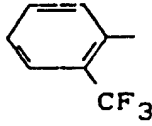
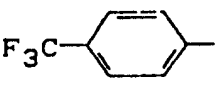
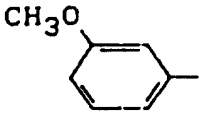
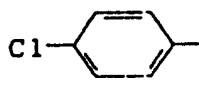
五、發明說明 (33)

| 實例號碼 | Ar | A | 物理性質 |
|--------|---|--|--|
| III-10 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H NMR}^*):$ 5.25 (d, 1H, J = 12 Hz) |
| III-11 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H NMR}^*):$ 5.25 (d, 1H, J = 12 Hz) |
| III-12 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 熔點：99-101°C |
| III-13 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 熔點：79-81°C |
| III-14 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 熔點：54-56°C |
| III-15 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H NMR}^*):$ 5.25 (d, 1H, J = 12 Hz) |
| III-16 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H NMR}^*):$ 5.2 (d, 1H, J = 12 Hz) |
| III-17 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H NMR}^*):$ 5.2 (d, 1H, J = 12 Hz) |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

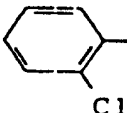
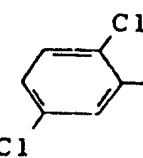
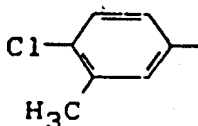
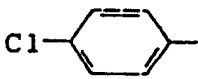
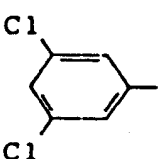
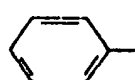
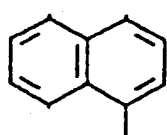
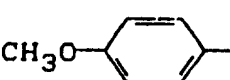
五、發明說明 (34)

| 實例號碼 | Ar | A | 物理性質 |
|--------|---|---|---|
| III-18 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H NMR}^*):$ 5.2 (d, 1H, J = 12 Hz) |
| III-19 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H NMR}^*):$ 5.2 (d, 1H, J = 12 Hz) |
| III-20 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 5.2$ (d, 1H; J = 12 Hz) |
| III-21 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 5.2$ (d, 1H; J = 12 Hz) |
| III-22 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 5.3$ (d, 1H; J = 12 Hz) |
| III-23 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 熔點 : 121-123° C |
| III-24 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 5.25$ (d, 1H; J = 12 Hz) |
| III-25 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 5.2$ (d, 1H; J = 12 Hz) |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 . . . 訂 . . . 線 . . .

五、發明說明 (35)

| 實例號碼 | Ar | A | 物理性質 |
|--------|---|--|---|
| III-26 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 5.35$ (d, 1H; J = 12 Hz) |
| III-27 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 熔點 : 99-102° C |
| III-28 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 5.25$ (d, 1H; J = 12 Hz) |
| III-29 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 5.25$ (d, 1H; J = 12 Hz) |
| III-30 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 5.2$ (d, 1H; J = 12 Hz) |
| III-31 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 5.3$ (d, 1H; J = 12 Hz) |
| III-32 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 5.15$ (d, 1H; J = 12 Hz) |
| III-33 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 5.2$ (d, 1H; J = 12 Hz) |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

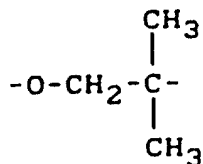
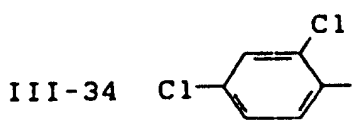
五、發明說明 (36)

實例號碼

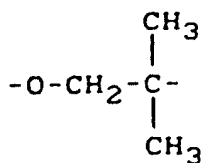
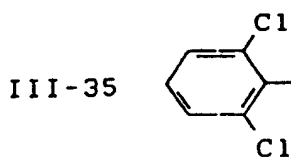
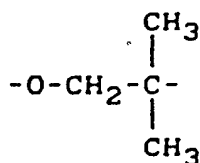
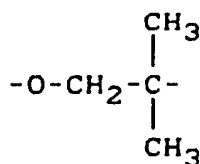
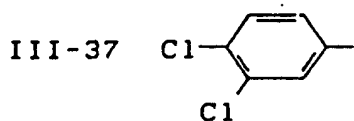
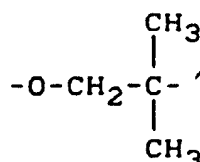
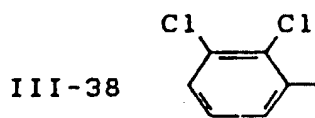
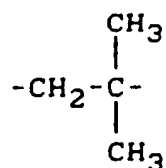
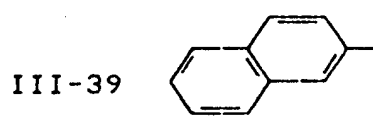
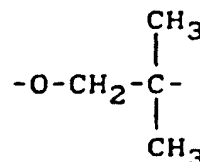
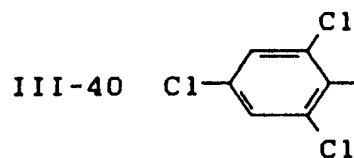
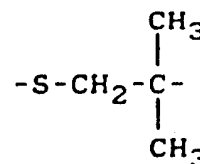
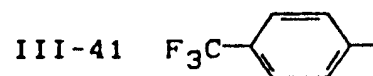
Ar

A

物理性質



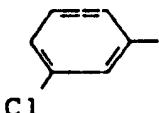
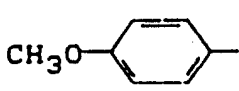
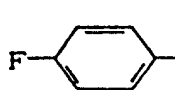
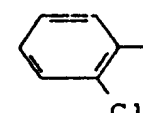
熔點：71-74°C


 $^1\text{H-NMR}^*):$
 $\delta = 5.35$ (d,
1H; J = 12 Hz)

 $^1\text{H-NMR}^*):$
 $\delta = 5.3$ (d,
1H; J = 12 Hz)

 $^1\text{H-NMR}^*):$
 $\delta = 5.2$ (d,
1H; J = 12 Hz)

 $^1\text{H-NMR}^*):$
 $\delta = 5.3$ (d,
1H; J = 12 Hz)

 $^1\text{H-NMR}^*):$
 $\delta = 5.2$ (d,
1H; J = 12 Hz)

 $^1\text{H-NMR}^*):$
 $\delta = 5.32$ (d,
1H; J = 12 Hz)

 $^1\text{H-NMR}^*):$
 $\delta = 5.2$ (d,
1H; J = 12 Hz)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

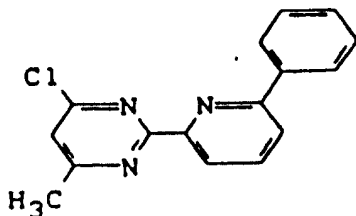
五、發明說明 (37)

| 實例號碼 | Ar | A | 物理性質 |
|--------|---|--|--|
| III-42 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 5.2$ (d, 1H; J = 12 Hz) |
| III-43 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 5.2$ (d, 1H; J = 12 Hz) |
| III-44 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 5.2$ (d, 1H; J = 12 Hz) |
| III-45 |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $^1\text{H-NMR}^*):$ $\delta = 5.2$ (d, 1H; J = 12 Hz) |

*) 註 ^1H NMR光譜係以次氯仿 (CDCl_3) 記錄，以四甲基硅烷 (TMS) 作為標準起始物。該數值以 ppm 為單位之 δ 值為化學位移。

用途實例：

於用途實例中，下列化合物係作為比較物質：



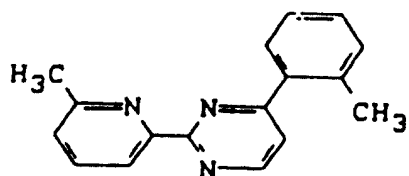
(A)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線 · · · · ·

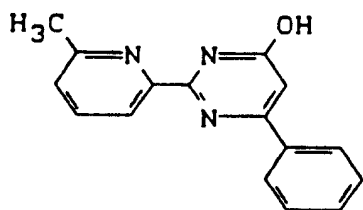
五、發明說明 (38)

2- (6-苯基-2-吡啶基) -4-氯-6-甲基嘧啶 (揭示於 EP 259,139)



(B)

2- (6-甲基-2-吡啶基) -4- (2-甲苯基) -嘧啶 (指示於 EP 270,362)



(C)

2- (6-甲基-2-吡啶基) -4-羥基-6-苯基-嘧啶 (揭示於 EP 270,362)

實例 A

禾旋孢腔菌試驗 (大麥) / 保護性

溶劑：100 份二甲基甲醯胺

乳化劑：0.25 份烷基芳基聚乙二醇醚

為製備活性化合物之適當製劑，將 1 重量份活性化合物與所述量溶劑及乳化劑混合，之後以水稀釋濃縮液至所需濃度。

為測試保護活性，將幼小植物噴以活性化合物製劑直至露濕。於噴塗層業乾燥後，將植物噴以禾旋孢腔菌之

五、發明說明 (40)

鈎絲殼試驗 (葡萄孢) / 保護性

溶劑：4.7份丙酮

乳化劑：0.3份烷基芳基聚乙二醇醚

為製備活性化合物之適當製劑，將1重量份活性化合物與所述量溶劑及乳化劑混合，之後以水稀釋濃縮液至所需濃度。

為測試保護活性，將幼小植物噴以活性化合物製劑直至露濕。於噴塗層業乾燥後，將真菌葡萄鈎絲殼之分生孢子撒於植物上。

將植物放置於在約23-24°C溫度約75%相對大氣濕度下之溫室中。

接種後14天進行評估。

於該試驗中，例如，根據製備實例4，5，7，8，9及10之化合物較先前技藝顯示出明顯更佳活性。

實例 D：

葉蛾試驗：

溶劑：7重量份二甲基甲醯胺

乳化劑：1重量份烷基芳基聚乙二醇醚

為製備活性化合物之適當製劑，將1重量份活性化合物與所述量溶劑及所述量乳化劑混合，之後以水稀釋濃縮液至所需濃度。

將甘藍葉 (*Brassica oleracea*) 浸於所需濃度之活性化合物製劑中，並於潮濕之葉子上感染甘藍蛾之幼蟲 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (41)

小菜蛾)。

特定時間後，殺害力以百分比%表示。施用100%者將所有蛾幼蟲皆殺死，施用0%者則未殺死蛾幼蟲。

於此試驗中顯示，如製備實例中化合物(2)之良好活性。

實例 E：

葉蟬試驗：

溶劑：7 重量份二甲基甲醯胺

乳化劑：1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

為製備活性化合物之適當製劑，將1 重量份活性化合物與所述量溶劑及所述量乳化劑混合，之後以水稀釋濃縮液至所需濃度。

將稻苗 (*Oryza sativa*) 浸於所需濃度之活性化合物製劑中，並於潮濕之苗上感染綠稻蟬之幼蟲 (黑尾葉蟬)。特定時間後，殺害力以百分比%表示，施用100%者將所有蟬皆殺死，施用0%者則未殺死蟬。

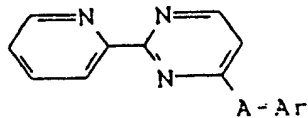
於此試驗中顯示，如製備實例中化合物(2)之良好活性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 經取代吡啶基嘧啶，其製法與用途)
及新穎中間體

式 (I) 之經取代吡啶基嘧啶



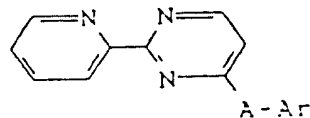
(I)

其中 A 及 Ar 如本文中所述義，其製法與用途，及新穎起始物質。

式 (I) 化合物可經由適當之 2-吡啶基脒鹽與適當之烯胺而製得，根據本發明之烯胺係為新穎且其可由適當之酮與適當之甲醛衍生物而製得。

Substituted pyridylpyrimidines, their
英文發明摘要(發明之名稱： preparation, and their use and novel
intermediates)

Substituted pyridylpyrimidines of the formula (I)



(I)

in which A and Ar have the meaning given in the text, their preparation, their use, and novel starting materials.

The compounds of the formula (I) can be prepared from suitable 2-pyridylamidine salts with suitable enamines, the enamines also being novel and according to the invention, and preparable from suitable ketones with suitable formaldehyde derivatives.

附註：本案已向 德國 (地區) 申請專利，申請日期： 1991年 2月 23日 案號：P41 05 751.1 案號：

六、申請專利範圍

專利申請案第81 100588 號

ROC Patent Appln. No. 81 100588

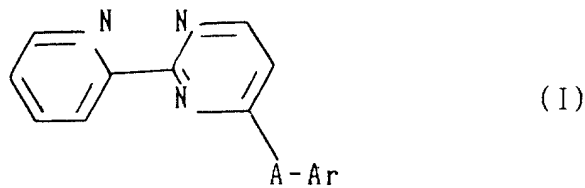
修正之申請專利範圍中文本 - 附件(一)

Amended Claims in Chinese - Encl. I

(民國82年1月20日送呈)

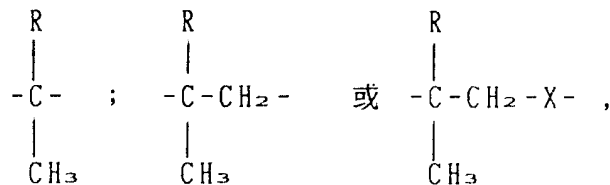
(Submitted on January 20, 1993)

1. 通式(I)之經取代吡啶基嘧啶



其中

A 代表式



六、申請專利範圍

其中R 分別代表C₁-C₄-烷基，

X 代表氧或硫，且

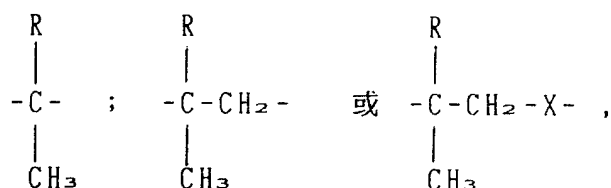
Ar代表任經鹵素，鹵代-C₁-C₄-烷基，C₁-C₄-烷基，

C₁-C₄-烷氧基或苯基所取代之苯基。

2. 根據申請專利範圍第1項之式(I) 經取代吡啶基嘧啶

，特徵在於

A 代表式



其中

R 分別代表1 至4 碳原子之直鏈或支鏈烷基，

X 代表氧或硫，且

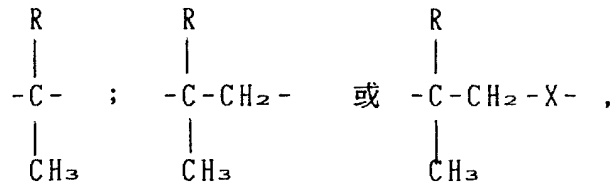
Ar代表經選擇被相同或不同取代基所單取代至五取代之苯基，適當之取代基為：鹵素，鹵代-C₁-C₄-烷基，C₁-C₄-烷氧基或苯基。

3. 根據申請專利範圍第1項之式(I) 經取代吡啶基嘧啶

六、申請專利範圍

其中

A 代表式



其中

R 分別代表甲基或乙基，

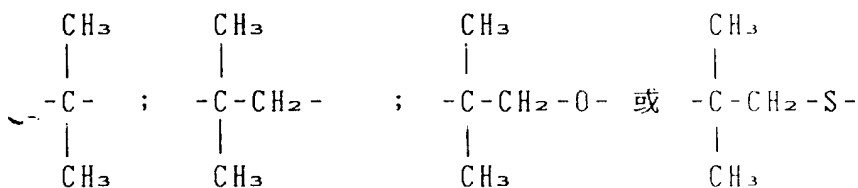
X 代表氧或硫，且

Ar 代表經選擇被相同或不同取代基所單取代至三取代之苯基，適當之取代基為：氟，氯，溴，甲基，乙基，正-或異-丙基，正-，異-，另-或特-丁基，甲氧基，乙氧基，正-或異-丙氧基，三氟甲基或苯基。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之式 (I) 經取代吡啶基嘧啶

其中

A 代表式



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

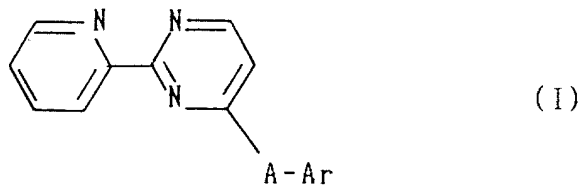
裝
訂
線

六、申請專利範圍

且

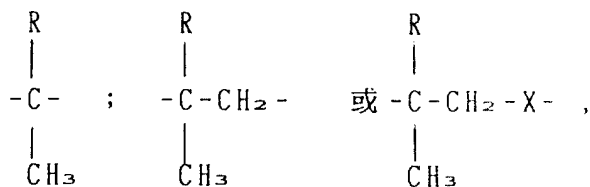
Ar代表經選擇被相同或不同取代基所單取代或雙取代之苯基，適當之取代基為：氟，氯，溴，甲基，乙基，正-或異-丙基，正-，異-，另-或特-丁基，甲氧基，乙氧基，正-或異-丙氧基或三氟甲基。

5. 一種製備通式 (I) 經取代吡啶基嘧啶的方法，



其中

A 代表式



其中 R 分別代表 C₁-C₄-烷基，

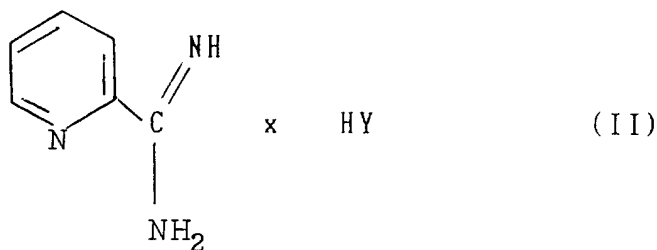
六、申請專利範圍

X 代表氧或硫，且

Ar 代表任經鹵素，鹵代 -C₁-C₄-烷基，C₁-C₄-烷基，

C₁-C₄-烷氧基或苯基所取代之苯基，

特徵在於將式 (II) 之 2-吡啶基脒鹽

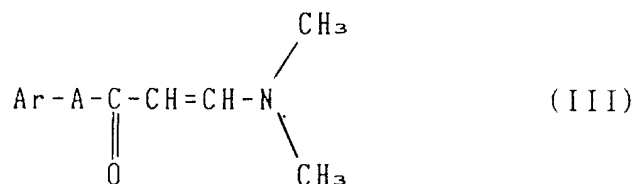


其中

A 代表無機酸陰離子，

若適當於稀釋劑存在下及若適當於反應輔劑存在下，

與式 (III) 之稀胺反應



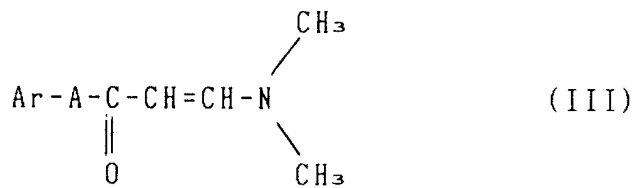
六、申請專利範圍

其中

Ar及A 如前述定義。

- 6. 一種殺蟲劑，特徵在於其包含至少一種根據申請專利範圍第 1 或 5 項之式 (I) 經取代吡啶基嘧啶。
- 7. 一種抵抗害蟲的方法，其特徵在於將至少一種根據申請專利範圍第 1 或 5 項之式 (I) 經取代吡啶基嘧啶作用在害蟲及 / 或其環境上。
- 8. 一種製備殺蟲劑的方法，其特徵在於將至少一種根據申請專利範圍第 1 或 5 項之式 (I) 經取代吡啶基嘧啶與延遲劑及 / 或表面活性劑混合。
- 9. 通式 (III) 之烯胺

增加
延遲劑
及



其中

A 代表式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

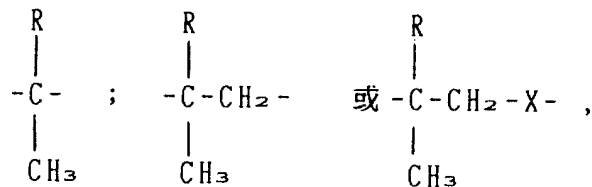
訂

線

202441

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍



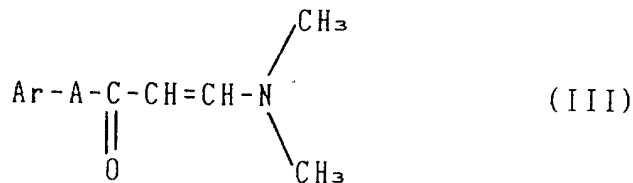
其中R 分別代表C₁-C₄-烷基，

X 代表氧或硫，且

Ar代表任經鹵素，鹵代-C₁-C₄-烷基，C₁-C₄-烷基，

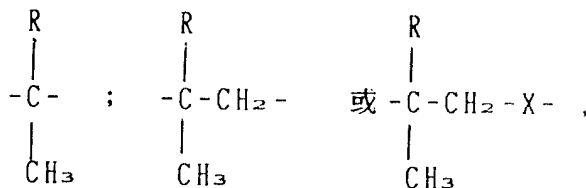
C₁-C₄-烷氧基或苯基所取代之苯基。

10. 一種製備通式(III) 烯胺的方法



其中

A 代表式



(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

其中 R 分別代表 C₁-C₄-烷基，

X 代表氧或硫，且

Ar 代表任經鹵素，鹵代-C₁-C₄-烷基，C₁-C₄-烷基，

C₁-C₄-烷氧基或苯基所取代之苯基，

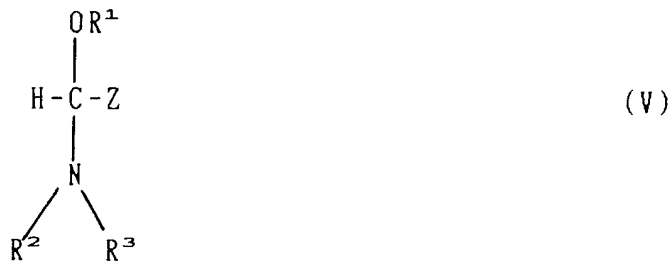
特徵在於將式 (V) 之酮類



其中

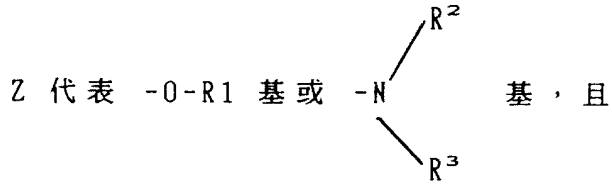
Ar 及 A 具上述定義，於溫度 20℃ 至 160℃ 間，若適當

於稀釋劑存在下，與式 (V) 之甲醛衍生物反應



其中，

六、申請專利範圍



R¹，R²及R³分別代表C₁-C₄烷基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

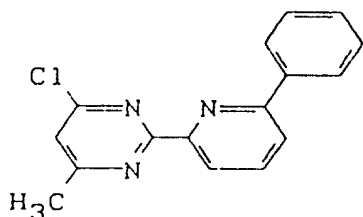
表 A
 禾旋孢腔菌試驗(大麥)/保護性

活性化合物

於活性化合物濃度為 250 ppm
 時佔未經處理之控制組之效應
 %

習知：

10

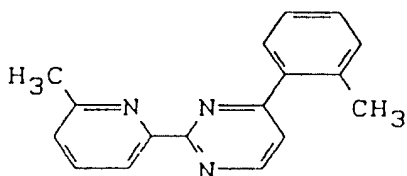


15

(A)

0

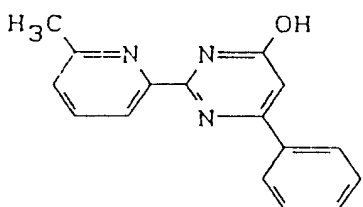
20



(B)

0

25

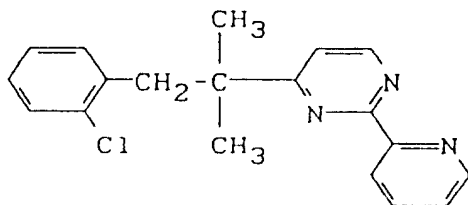


(C)

0

本發明：

30



35

(5)

100

82年1月20日 修正
補充

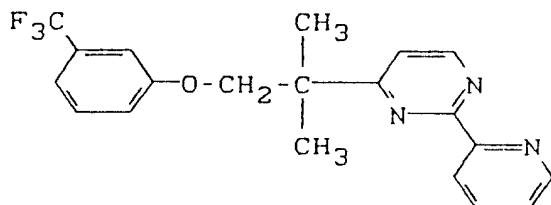
表 A (續)

未旋孢腔菌試驗(大麥)/保護性

活性化合物

於活性化合物濃度為 250 ppm
時佔未經處理之控制組之效應
%

10

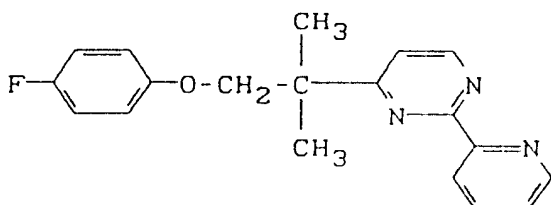


15

(6)

81

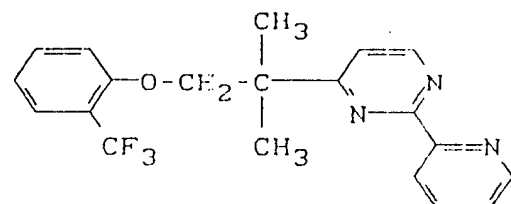
20



(8)

81

25



(9)

81

30

35

Le A 28 224

202441

修正
補充
80年/月/日

公告本

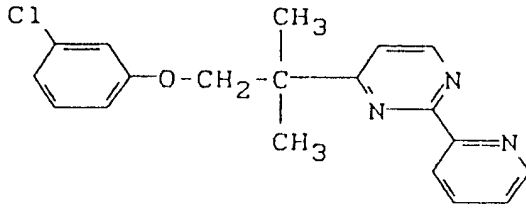
表 A (續)

禾旋孢腔菌試驗(大麥) / 保護性

活性化合物

於活性化合物濃度為 250 ppm
時佔未經處理之控制組之效應
%

10

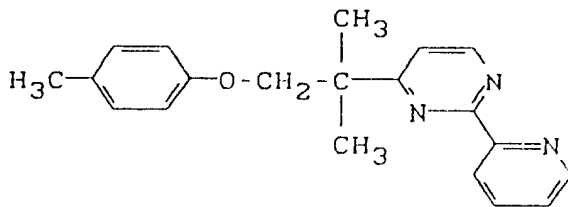


15

(10)

100

20



(11)

81

25

30

35

Le A 28 224

公告本

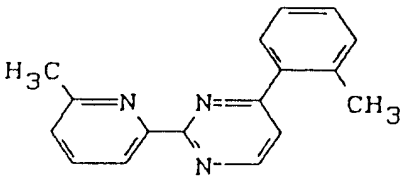
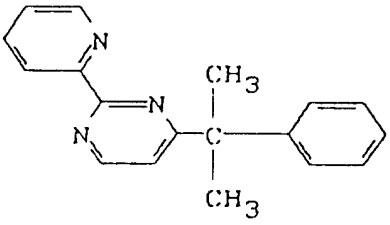
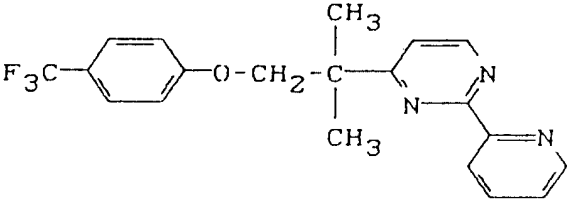
82年1月0日 修正
補充

表 B

禾白粉菌試驗(小麥)/保護性

活性化合物

於活性化合物濃度為 250 ppm
時佔未經處理之控制組之效應
%

| 習知： | | |
|-----|---|-----|
| 10 |  | |
| 15 | (B) 本發明： | 0 |
| 20 |  | 100 |
| 25 |  | 100 |
| 30 | | |
| 35 | | |

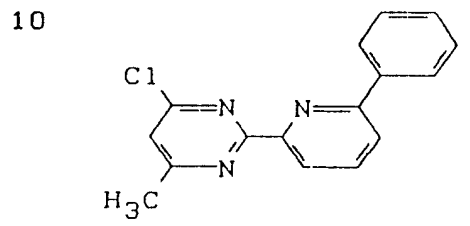
82年/12月 修正 補充

表 C

鈎絲殼試驗(葡萄孢) / 保護性

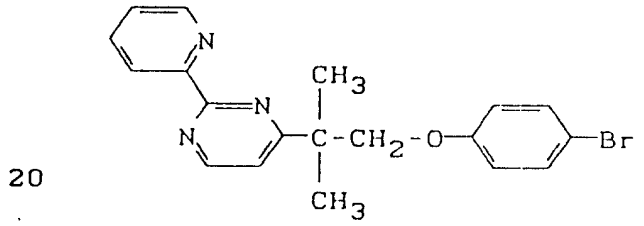
活性化合物 於活性化合物濃度為 10 ppm 時佔未經處理之控制組之效應 %

習知：

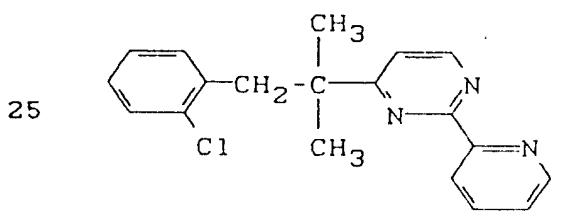


15 (A) 69

本發明：



(4) 100



(5) 98

30

35

202441

修正
8月/月20日
補充

公告本

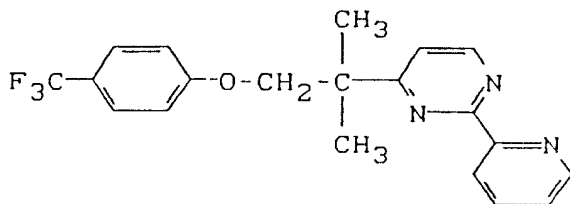
表 C (續)

鈎絲殼試驗(葡萄孢) / 保護性

活性化合物

於活性化合物濃度為 10 ppm
時佔未經處理之控制組之效應
%

10

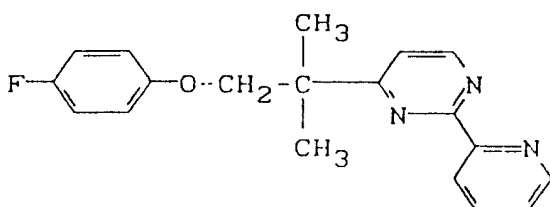


15

(7)

97

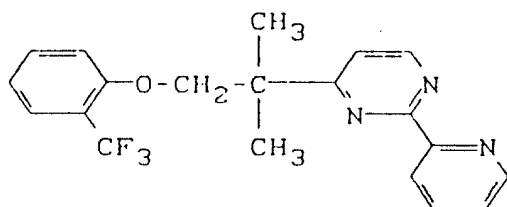
20



(8)

99

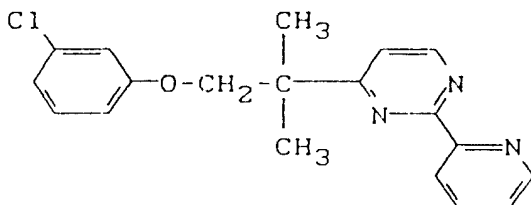
25



(9)

100

30



35

(10)

92

Le A 28 224

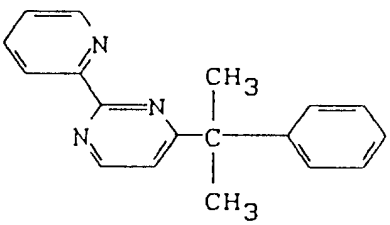
202449

修正
補充
82年1月20日

公告本

表 D

葉蛾試驗

| 活性化合物 | 濃度% | 7天後之致死率% |
|---|-----|----------|
| 10  15 (2) | 0,1 | 100 |
| 20 | | |
| 25 | | |
| 30 | | |
| 35 | | |

Le A 28 224

202441

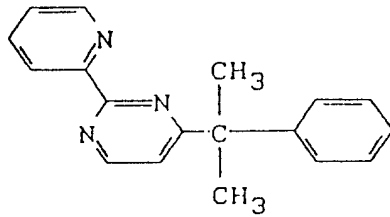
修正
年月日
補充

修正
82年/12月20日
補充

葉蟬試驗

活性化合物 濃度% 6天後之致死率%

10



15

(2)

0,1

100

20

25

30

35

Le A 28 224