



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201204249 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 01 日

---

(21)申請案號：100112544 (22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 12 日

(51)Int. Cl. :            *A01N43/32 (2006.01)*            *A01N43/90 (2006.01)*  
                              *C07D339/08 (2006.01)*            *A01P1/00 (2006.01)*  
                              *A01P3/00 (2006.01)*            *A01P5/00 (2006.01)*  
                              *A01P7/00 (2006.01)*            *A01P13/00 (2006.01)*

(30)優先權：2010/04/14      歐洲專利局            10159904.1  
                  2010/04/16      美國                      61/325,030

(71)申請人：拜耳作物科學股份有限公司 (德國) BAYER CROPSCIENCE  
                  AKTIENGESELLSCHAFT (DE)  
                  德國

(72)發明人：塞茲 湯瑪士 SEITZ, THOMAS (DE)；班亭 尤根 BENTING, JUERGEN (DE)；  
                  維克多爾夫紐曼 烏瑞克 WACHENDORFF-NEUMANN, ULRIKE (DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 71 頁

---

(54)名稱

二硫雜己環 ( d i t h i i n e ) 衍生物用於作物保護及物質保護之用途

USE OF DITHIINE DERIVATIVES IN CROP PROTECTION AND THE PROTECTION OF MATERIALS

(57)摘要

本發明係有關新穎及已知之二硫雜己環衍生物於作物保護、家用與保健領域上及物質保護上用於控制不欲微生物(詳言之為植物病原性真菌)之用途，亦有關新穎之二硫雜己環衍生物、彼等之製法、其用途、及包含彼等二硫雜己環衍生物之作物保護組成物。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201204249 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 01 日

---

(21)申請案號：100112544 (22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 12 日

(51)Int. Cl. :            *A01N43/32 (2006.01)*            *A01N43/90 (2006.01)*  
                              *C07D339/08 (2006.01)*            *A01P1/00 (2006.01)*  
                              *A01P3/00 (2006.01)*            *A01P5/00 (2006.01)*  
                              *A01P7/00 (2006.01)*            *A01P13/00 (2006.01)*

(30)優先權：2010/04/14      歐洲專利局            10159904.1  
                  2010/04/16      美國                      61/325,030

(71)申請人：拜耳作物科學股份有限公司 (德國) BAYER CROPSCIENCE  
                  AKTIENGESELLSCHAFT (DE)  
                  德國

(72)發明人：塞茲 湯瑪士 SEITZ, THOMAS (DE)；班亭 尤根 BENTING, JUERGEN (DE)；  
                  維克多爾夫紐曼 烏瑞克 WACHENDORFF-NEUMANN, ULRIKE (DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 71 頁

---

(54)名稱

二硫雜己環 ( d i t h i i n e ) 衍生物用於作物保護及物質保護之用途

USE OF DITHIINE DERIVATIVES IN CROP PROTECTION AND THE PROTECTION OF MATERIALS

(57)摘要

本發明係有關新穎及已知之二硫雜己環衍生物於作物保護、家用與保健領域上及物質保護上用於控制不欲微生物(詳言之為植物病原性真菌)之用途，亦有關新穎之二硫雜己環衍生物、彼等之製法、其用途、及包含彼等二硫雜己環衍生物之作物保護組成物。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關新穎及已知之二硫雜己環衍生物於作物保護、家用與保健領域上及物質保護上用於控制不欲微生物(詳言之為植物病原性真菌)之用途，亦有關新穎之二硫雜己環衍生物、彼等之製法、其用途、及包含彼等二硫雜己環衍生物之作物保護組成物。

### 【先前技術】

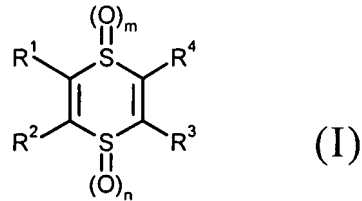
各種二硫雜己環衍生物或者二氫-二硫雜己環類已被揭示作為殺真菌劑或殺昆蟲劑用(參照，尤其是，WO 95/29181、US 4,150,130、JP-B 48-11020、JP-A 50-40736、JP-B 52-31407、WO 2010/043319、DE-B 1060655、US 3,663,543、US 3,265,565、US 4,004,018)。具抗細菌活性之其他二硫雜己環衍生物同樣為已知(參照 *Il Farmaco* 2005, 60, 944-947, WO 96/19481)。進一步之二硫雜己環衍生物已知可作為化學劑(例如觸媒)用(參照 DE-C 362986、US 4,265,807、US 4,067,912、*Chem. News and J. Phys. Sci.* 1890, 62, 216-217、*J. Am. Chem. Soc.* 1953, 75, 2065-2069)。

鑑於現代殺真菌劑在環保及經濟上(在例如活性譜、毒性、選擇性、施加率、殘留物形成及有利之可生產性等方面)之需求持續增加，再者，鑑於可能存在例如抗性等問題，因此至少在某些方面可更有效滿足所述需求之新穎

殺真菌劑之開發為持續存在之任務。

【發明內容】

因此本發明係有關下式(I)之二硫雜己環衍生物



式中

(a) m 為 0、1 或 2，

n 為 0、1 或 2，

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  與  $R^4$  相同或不同及為氫、鹵素、硝基、 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_1$ - $C_8$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_8$ -烷硫基、 $C_1$ - $C_8$ -鹵烷氧基、 $C_1$ - $C_8$ -鹵烷硫基、 $-COR^5$  或  $-CH_2COR^5$ ，或為視需要被相同或不同之鹵素、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $C_1$ - $C_4$ -鹵烷基或  $C_1$ - $C_4$ -烷氧基取代基取代一或多次之芳基、芳基- $(C_1$ - $C_4$ -烷基)、雜芳基或雜芳基- $(C_1$ - $C_4$ -烷基)或為 N-苯基嗎福啉-4-甲醯亞胺基，

$R^5$  為羥基、 $C_1$ - $C_4$ -烷基或  $C_1$ - $C_4$ -烷氧基；

(b) m 與 n 各為 0，

$R^1$  與  $R^2$ ，和與彼等連接之碳原子一起，為具有選自 N、S 與 O 之一或兩個雜原子之 5 或 6 員雜環，該雜環可能包含一或兩個  $C(=O)$  或  $(C=S)$

基團，該雜環可能視需要被  $C_1-C_4$ -烷基、 $-COR^6$  或二( $C_1-C_4$ -烷基)胺基取代，且其中，當該雜環為吡咩時，此吡咩被  $C_1-C_4$ -烷基、 $-COR^6$  或二( $C_1-C_4$ -烷基)胺基取代一或兩次，該雜環不為 1,3-二硫基-2-(硫)酮環，

$R^3$  與  $R^4$  一起具有如  $R^1$  與  $R^2$  相同之定義或同時為氫，或者，和與彼等連接之碳原子一起形成芳基環，

$R^6$  為羥基、 $C_1-C_4$ -烷基或  $C_1-C_4$ -烷氧基，其中  $R^1$  與  $R^2$  以及  $R^3$  與  $R^4$  不同時為視需要經取代之 1H-吡咯-2,5-二酮環；

(c)  $m$  與  $n$  各為 0，

$R^1$  與  $R^2$  一起為  $-C(=O)-X^1-C(=O)-$ 基團，

$R^3$  與  $R^4$  一起為  $-C(=O)-X^2-C(=O)-$ 基團，

$X^1$  為 S 或  $NR^7$ ，

$X^2$  為 S 或  $NR^{7a}$ ， $X^2$  與  $X^1$  相同或不同，或為苯基-1,2-二基，

$R^7$  為  $C_1-C_8$ -烷硫基、 $C_1-C_8$ -鹵烷硫基、 $C_1-C_4$ -烷胺基、二( $C_1-C_4$ -烷基)胺基或苯基磺醯胺基或為被相同或不同之鹵素、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -鹵烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -鹵烷氧基、 $C_1-C_8$ -烷硫基或  $C_1-C_8$ -鹵烷硫基取代基取代三次之芳基或芳基- $(C_1-C_4$ -烷基)；

$R^{7a}$  為氫、 $C_1-C_8$ -烷硫基、 $C_1-C_8$ -鹵烷硫基、 $C_1-C_4$ -

烷胺基、二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)胺基或苯基磺醯胺基  
 或為被相同或不同之鹵素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
 鹵烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-鹵烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-  
 烷硫基或 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-鹵烷硫基取代基取代三次之  
 芳基或芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)；

(d) m 與 n 各為 0，

R<sup>1</sup> 與 R<sup>2</sup> 為 -C(=O)-CR<sup>8</sup>=CR<sup>9</sup>-C(=O)-基團，

R<sup>3</sup> 與 R<sup>4</sup> 二者同時為氰基，或者一起同樣地  
 為 -C(=O)-CR<sup>8</sup>=CR<sup>9</sup>-C(=O)-基團，此基團和  
 R<sup>1</sup> 與 R<sup>2</sup> 之該基團可能具有相同或不同取代  
 基，

R<sup>8</sup> 與 R<sup>9</sup> 相同或不同及為氫、鹵素、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、  
 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-鹵烷氧基  
 或 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-鹵烷硫基，

又，若 R<sup>1</sup> 與 R<sup>2</sup> 以及 R<sup>3</sup> 與 R<sup>4</sup> 均  
 為 -C(=O)-CR<sup>8</sup>=CR<sup>9</sup>-C(=O)-基團，則 R<sup>8</sup> 或 R<sup>9</sup> 至少  
 有一基團不為氫；

(e) m 與 n 各為 0，

R<sup>1</sup> 與 R<sup>2</sup> 一起為 -C(OH)=CR<sup>8</sup>-CR<sup>9</sup>=C(OH)-基團，

R<sup>3</sup> 與 R<sup>4</sup> 二者同時為氰基，或者一起  
 為 -C(=O)-CR<sup>8</sup>=CR<sup>9</sup>-C(=O)-基團，

R<sup>8</sup> 與 R<sup>9</sup> 為相同或不同且為氫、鹵素、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、  
 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-鹵烷氧基  
 或 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-鹵烷硫基；

於作物保護、家用與保健領域上及物質保護上用於控制不欲微生物(詳言之為植物病原性真菌)之用途。

本發明之二硫雜己環衍生物具有式(I)提供之一般定義；可優先使用之式(I)二硫雜己環衍生物為其中諸基團具有下文之定義者；彼等較佳定義同樣適用於製備式(I)化合物情形下之中間產物。

根據本發明可用之二硫雜己環衍生物之一具體實例(A組)由式(I)所述，其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  與  $R^4$  具有上文(a)中所述之定義；特別是，此具體實例中之二硫雜己環衍生物不具稠合環。

A組中，諸基團之定義較佳為如下：

m 較佳為 0 或 2。

m 更佳為 0。

m 亦更佳為 2。

n 較佳為 0 或 2。

n 更佳為 0。

n 亦更佳為 2。

m 與 n 較佳為同時為 0 或同時為 2。

m 與 n 更佳為同時為 0。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  與  $R^4$  較佳為相同或不同及較佳為氫、氟、氯、溴、硝基、 $C_1$ - $C_6$ -烷基、 $C_1$ - $C_6$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_6$ -烷硫基、 $C_1$ - $C_6$ -鹵烷氧基、 $C_1$ - $C_6$ -鹵烷硫基、 $-COR^5$  或  $-CH_2COR^5$ ，或為苯基、萘基、聯苯、雜芳基或雜芳

基-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)，各者視需要被相同或不同之氟、氯、溴、硝基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-鹵烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基取代基取代一或多次，雜芳基係選自吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、噁嗪基、咪唑基、吡咯、吡唑與咪唑。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 與 R<sup>4</sup> 更佳為相同或不同及更佳為氫、氯、溴、硝基、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正-、異-、第二-或第三-丁基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、三氟甲氧基、三氯甲氧基、三氟甲硫基、三氯甲硫基、-COR<sup>5</sup> 或 -CH<sub>2</sub>COR<sup>5</sup>，或為苯基、萘基或聯苯，各者視需要被相同或不同之氟、氯、溴、硝基、甲基、三氟甲基或甲氧基取代基取代一或多次。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 與 R<sup>4</sup> 非常較佳為相同或不同及非常較佳為氫、溴、硝基、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、三氟甲氧基、三氯甲氧基、三氟甲硫基、三氯甲硫基、-COR<sup>5</sup> 或 -CH<sub>2</sub>COR<sup>5</sup>，或為苯基、萘基或聯苯，各者視需要被相同或不同之氟、氯、溴、硝基、甲基、三氟甲基或甲氧基取代基取代一或多次。

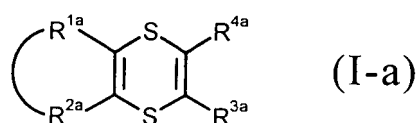
R<sup>5</sup> 較佳為羥基、甲基、乙基、甲氧基或乙氧基。

R<sup>5</sup> 更佳為羥基、甲氧基或乙氧基。

特別是，R<sup>1</sup> 與 R<sup>3</sup>，以及 R<sup>2</sup> 與 R<sup>4</sup>，各具有相同或不同之定義。

根據本發明可用二硫雜己環衍生物之進一步具體實

例(B組)可如下式(I-a)所述：



式中

$R^{1a}$  與  $R^{2a}$  和與彼等連接之碳原子一起為具有選自 N、S 與 O 之一或兩個雜原子之 5 或 6 員雜環，該雜環可能包含一或兩個 C(=O)或(C=S)基團，該雜環可能視需要被  $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $-COR^{6a}$  或二( $C_1$ - $C_4$ -烷基)胺基取代，其中，當該雜環為吡咩時，此吡咩被  $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $-COR^6$  或二( $C_1$ - $C_4$ -烷基)胺基取代一或兩次，該雜環不為 1,3-二硫基-2-(硫)酮環，

$R^{3a}$  與  $R^{4a}$  一起具有如  $R^{1a}$  與  $R^{2a}$  相同之定義或同時為氫，或者，和與彼等連接之碳原子一起形成芳基環，

$R^{6a}$  為羥基、 $C_1$ - $C_4$ -烷基或  $C_1$ - $C_4$ -烷氧基，

其中  $R^{1a}$  與  $R^{2a}$  以及  $R^{3a}$  與  $R^{4a}$  不同時為視需要經取代之 1H-吡咯-2,5-二酮環。

$R^{1a}$  與  $R^{2a}$  較佳為，和與彼等連接之碳原子一起，形成具有選自 N、S 與 O 之一或兩個雜原子之 5 或 6 員雜環，該雜環可能含有一或兩個 C(=O)或(C=S)基團，可能視需要被甲基、乙基、正丙基、異丙基、正-、異-、第二-或第三-丁基、 $-COR^{6a}$ 、二甲胺基或二乙胺基、更佳為甲基、乙基、正丙基、正丁基、甲氧羰基或二乙胺基取代，及，當該雜環為吡咩時，此吡咩被  $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $-COR^{6a}$  或二( $C_1$ - $C_4$ -烷基)胺基取代一或兩次，

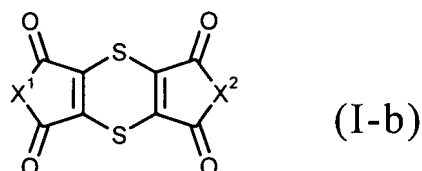
該雜環不為 1,3-二硫基-2-(硫)酮環。

$R^{3a}$  與  $R^{4a}$  較佳為或者一起具有如  $R^{1a}$  與  $R^{2a}$  之相同定義抑或較佳為同時為氫，或者較佳為和與彼等連接之碳原子一起形成芳基環，較佳為萘環。

$R^{6a}$  較佳為羥基、甲基、乙基、甲氧基或乙氧基。

$R^{6a}$  更佳為羥基、甲氧基或乙氧基。

本發明二硫雜己環衍生物之進一步具體實例(C 組)可如下式(I-b)所述：



式中  $X^1$  與  $X^2$  具有上文所示之定義。

$X^1$  較佳為 S。

$X^1$  亦較佳為  $NR^7$ 。

$X^2$  較佳為 S。

$X^2$  亦較佳為  $NR^{7a}$ ， $X^2$  與  $X^1$  相同或不同。

$X^2$  亦較佳為苯基-1,2-二基。

$R^7$  較佳為  $C_1$ - $C_6$ -烷硫基、 $C_1$ - $C_6$ -鹵烷硫基、 $C_1$ - $C_3$ -烷胺基、二( $C_1$ - $C_3$ -烷基)胺基或苯基磺醯胺基，或為被相同或不同之氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、甲氧基、三氟甲氧基、甲硫基或三氟甲硫基取代基取代三次之苯基或苯基-( $C_1$ - $C_4$ -烷基)。

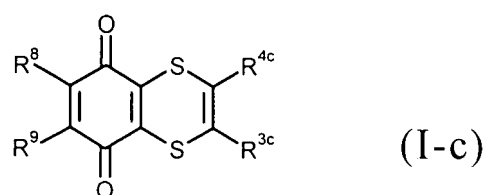
$R^7$  更佳為甲硫基、乙硫基、三氟甲硫基、三氟甲硫基、

甲胺基、二甲胺基或苯基磺醯胺基，或為被相同或不同之氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、甲氧基、三氟甲氧基、甲硫基或三氟甲硫基取代基取代三次之苯基。

$R^{7a}$  較佳為氫、 $C_1$ - $C_6$ -烷硫基、 $C_1$ - $C_6$ -鹵烷硫基、 $C_1$ - $C_3$ -烷胺基、二( $C_1$ - $C_3$ -烷基)胺基或苯基磺醯胺基，或為被相同或不同之氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、甲氧基、三氟甲氧基、甲硫基或三氟甲硫基取代基取代三次之苯基或苯基-( $C_1$ - $C_4$ -烷基)。

$R^{7a}$  更佳為氫、甲硫基、乙硫基、三氟甲硫基、三氯甲硫基、甲胺基、二甲胺基或苯基磺醯胺基，或為被相同或不同之氟、氯、溴、甲基、三氟甲基、甲氧基、三氟甲氧基、甲硫基或三氟甲硫基取代基取代三次之苯基。

本發明二硫雜己環衍生物之進一步具體實例(D組)可如下式(I-c)所述：



式中

$R^{3c}$  與  $R^{4c}$  二者同時為氰基，或者一起為  $-C(=O)-CR^8=CR^9-C(=O)-$  基團， $R^8$  與  $R^9$  基團各自彼此獨立地選擇，且  $R^8$  或  $R^9$  至少有一基團不為氫，此外  $R^8$  與  $R^9$  具有上文所示之定義。

$R^{3c}$  與  $R^{4c}$  較佳為同時為氰基。

$R^{3c}$  與  $R^{4c}$  亦較佳為  $-C(=O)-CR^8=CR^9-C(=O)-$  基團， $R^8$  與  $R^9$  基團於各情形下彼此獨立地選定，且  $R^8$  或  $R^9$  至少有一基團不為氫。

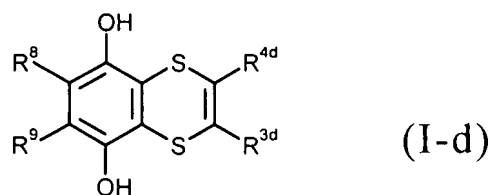
$R^{3c}$  與  $R^{4c}$  更佳為同時為氰基。

$R^8$  與  $R^9$  較佳為相同或不同及較佳為氫、氟、氯、溴、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -烷硫基、 $C_1-C_4$ -鹵烷氧基或  $C_1-C_4$ -鹵烷硫基。

$R^8$  與  $R^9$  更佳為相同或不同及更佳為氫、氟、氯、溴、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正-、異-、第二-或第三-丁基、甲氧基、乙氧基、甲硫基或乙硫基。

$R^8$  與  $R^9$  非常較佳為相同或不同及非常較佳為氫、氯、甲基、異丙基、第三丁基或甲氧基。

本發明二硫雜己環衍生物之進一步具體實例(E 組)可如下式(I-d)所述：



式中

$R^{3d}$  與  $R^{4d}$  二者同時為氰基，或者一起為  $-C(=O)-CR^8=CR^9-C(=O)-$  基團， $R^8$  與  $R^9$  基團各自彼此獨立地選擇，

$R^8$  與  $R^9$  具有上文所示之定義。

$R^{3d}$  與  $R^{4d}$  較佳為同時為氰基。

$R^{3d}$  與  $R^{4d}$  亦較佳為  $-C(=O)-CR^8=CR^9-C(=O)-$  基團， $R^8$  與  $R^9$  基團於各情形下彼此獨立地選擇。

$R^{3d}$  與  $R^{4d}$  更佳為同時為氰基。

具體而言，可參照製備例中所鑑定之諸化合物。

根據本發明可用之二硫雜己環衍生物視需要可呈不同之可能異構型混合物存在，特別是立體異構物，例如 E-與 Z-、蘇式(threo)-與赤式(erythro)-，及例如光學異構物，以及視需要之互變異構物。本文針對 E-與 Z-異構物、蘇式-與赤式異構物、以及光學異構物、彼等異構物之任何所需混合物、以及可能之互變異構物均提出專利請求。

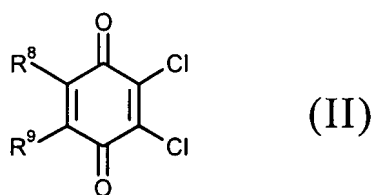
A 組之硫雜己環衍生物，舉例而言，可類似 Heterocycles 1983, 20, 983-984 進行製備。

式(I-a)之二硫雜己環衍生物(B 組)可以已知方法製備。

式(I-b)之二硫雜己環衍生物(C 組)可類似已知方法(參照 US 3,364,229 、 Synthetic Commun. 2006, 36, 3591-3597 、 Il Farmaco 2005, 60, 944-947 與 WO 2010/043319)進行製備。

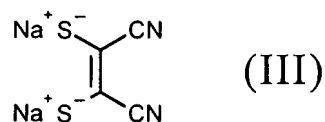
式(I-c)之二硫雜己環衍生物(D 組)可利用使式(I-d)二硫雜己環衍生物氧化予以製備(亦參照製備例)。

式(I-d)之二硫雜己環衍生物(D 組)，舉例而言，可使  
(i) 式(II)之苯醌類



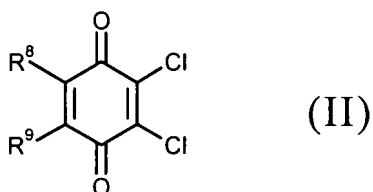
式中  $R^8$  與  $R^9$  具有上文所示之定義，

與式(III)之 1,2-二氰基乙烯-1,2-雙(硫羧酸)二鈉



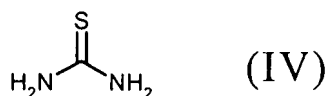
於酸(例如乙酸、冰醋酸)存在下及視需要於稀釋劑(例如水)存在下反應；或使

(ii) 式(II)之苯醌類



式中  $R^8$  與  $R^9$  具有上文所示之定義，

與式(IV)之硫脲



視需要於稀釋劑(例如二甲基甲醯胺、水、醇類)存在下反應予以製備。

於進行根據本發明方法(i)及(ii)時作為起始物質所需苯醌類之一般敘述由式(II)所示。於此式中， $R^8$  與  $R^9$  具有上文所示之較佳、更佳及/或非常較佳之定義。

式(II)之苯醌類為已知或可以已知方法製得。

進行本發明方法(i)時也作為起始物質所需之式(III)之1,2-二氯基乙烯-1,2-雙(硫羧酸)二鈉為已知；亦可能使用呈鹽或水合物形式(例如二水合物形式)之式(III)化合物；此式(III)化合物可呈(E)或(Z)型使用。

進行本發明方法(ii)時亦作為起始物質同時需要之硫脲為已知；替代地，亦可使用其他硫化劑例如硫化物(其實例為硫化鈉)、硫代硫酸鹽(其實例為硫代硫酸鈉)、及硫酸氫鹽。

再者，本發明係有關用於控制有害真菌之作物保護組成物，該組成物含有至少一種式(I)之二硫雜己環衍生物。慮及之組成物較佳為殺真菌組成物，含有農業上有用之輔助劑、溶劑、載劑、界面活性物質或增充劑。

此外，本發明係有關用於控制不欲微生物之方法，其特徵為，根據本發明，傳送式(I)之二硫雜己環衍生物至植物病原性真菌及/或其棲息處。

根據本發明，"載劑"係指為了更容易施用(包括施用於植物或部分植物體或種子)，而與活性化合物結合或混合之天然或合成、有機或無機物質；載劑可為固體或液體，通常為惰性且應適於農業用途。

適當之固體或液體載劑為：舉例而言鉍鹽與細磨之天然礦物，例如高嶺土、黏土、滑石粉、白堊、石英、綠坡縷石、蒙脫土或矽藻土，及細磨之合成礦物，例如細微分割之矽石、氧化鋁與天然或合成之矽酸鹽、樹脂、蠟、固態肥料、水、醇類(尤其是丁醇)、有機溶劑、礦物油與植

物油及彼等之衍生物。亦可使用此類載劑之混合物。用於粒劑之適當固體載劑為：舉例而言，經壓碎與分級之天然礦物，例如方解石、大理石、浮石、海泡石、白雲石、及無機與有機粗粉之合成粒劑以及有機物料例如鋸屑、椰殼、玉米穗與煙草稈之粒劑。

適當之液化氣體增充劑或載劑乃於常溫及大氣壓力下為氣體之液體，例如氣溶膠推進劑，如鹵化烴，以及丁烷、丙烷、氮與二氧化碳。

調配物中可使用增黏劑，例如羧甲基纖維素及呈粉劑、粒劑或膠乳形式之天然及合成聚合物，例如阿拉伯膠、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯，或者天然磷脂類，例如腦磷脂類與卵磷脂類及合成磷脂類。其他可能添加劑為礦物油與植物油。

若所用增充劑為水，則亦可，例如，使用有機溶劑作用輔助溶劑。本質上適當之液體溶劑為：芳族化合物，例如二甲苯、甲苯或烷基萘類；氯化芳族化合物或氯化脂族烴，例如氯苯類、氯乙烯類或二氯甲烷；脂族烴，例如環己烷或鏈烷烴，例如礦物油餾份；礦物油與植物油；醇類，例如丁醇或乙二醇以及其醚類和酯類；酮類，例如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮或環己酮；強極性溶劑例如二甲基甲醯胺與二甲亞砷；以及水。

根據本發明之組成物可包含附加之進一步成分，舉例而言，如界面活性物質。適當界面活性物質為乳化劑及/或泡沫形成劑、具有離子或非離子性質之分散劑或潤濕

劑、或彼等界面活性物質之混合物；其實例為聚丙烯酸之鹽、木質磺酸之鹽、苯酚磺酸或萘磺酸之鹽、環氧乙烷與脂肪醇或與脂肪酸或與脂肪胺之縮聚物、經取代之苯酚類(較佳為烷基苯酚類或芳基苯酚類)、磺酸基琥珀酸酯類之鹽、牛磺酸衍生物(較佳為烷基牛磺酸酯類)、聚乙氧基化醇類或苯酚類之磷酸酯、多元醇之脂肪酸酯、及含硫酸根、磺酸根與磷酸根之化合物之衍生物例如烷基芳基聚乙二醇醚、烷基磺酸酯、烷基硫酸酯、芳基磺酸酯、蛋白質水解物、木質亞硫酸鹽廢液及甲基纖維素。若其一活性化合物及/或其一惰性載劑不溶於水且施加發生於水中時，則界面活性物質之存在是必要的。界面活性物質之比例介於根據本發明組成物之 5 與 40 重量百分比之間。

亦可使用著色劑如無機色素，例如氧化鐵、氧化鈦、普魯士藍(Prussian Blue)，及有機染料，例如茜素染料、偶氮染料與金屬酞菁染料，及微量營養素例如鐵、錳、硼、銅、鈷、鉬與鋅之鹽。

適當時，亦可存在其他附加成分，例如保護膠體、黏合劑、膠黏劑、增稠劑、搖變減黏物質、滲透劑、安定劑、螯合劑、複合物形成劑。一般而言，活性化合物可與習知用於調配物用途之任何固體或液體添加劑結合。

通常，調配物含有介於 0.05 與 99 重量%間、0.01 與 98 重量%間，較佳為介於 0.1 與 95 重量%間，尤佳為介於 0.5 與 90 重量%間，非常尤佳為介於 10 與 70 重量%間之活性化合物。

根據本發明之活性化合物或組成物可就這樣使用，或視其各別物理及/或化學性質而定，呈其調配物或以其製備之使用形式[例如氣溶膠、膠囊懸浮物、冷霧濃縮物、溫霧濃縮物、囊封粒劑、細粒劑、種子處理用流動濃縮物、現成溶液、可散佈粉劑、可乳化濃縮物、水包油型乳液、油包水型乳液、大粒劑、微粒劑、油分散性粉劑、油可溶混流動濃縮物、油可溶混液體、泡沫物、糊狀物、塗覆農藥之種子、懸浮液濃縮物、懸浮乳液濃縮物、可溶性濃縮物、懸浮液、可濕性粉劑、可溶性粉劑、粉末與粒劑、水溶性粒劑或錠劑、種子處理用水溶性粉劑、可濕性粉劑、與活性化合物一起浸漬之天然產物與合成物質、於聚合物質與種子塗料中之微封裝、以及 ULV 冷霧與溫霧調配物]使用。

前述調配物可以本質上已知之方法製備，例如使活性化合物與至少一種習知增充劑、溶劑或稀釋劑、乳化劑、分散劑及/或黏合劑或固定劑、潤濕劑、防水劑、適當時之乾燥劑與 UV 安定劑及適當時之染料與色素、消泡劑、防腐劑、輔助增稠劑、膠黏劑、赤黴素以及進一步之加工助劑混合。

根據本發明之組成物不僅包括以適當裝置即可施加於植物或種子之已就緒可用調配物，亦包括使用之前必須以水稀釋之商業濃縮物。

根據本發明之活性化合物可就這樣或呈其(商業可得)調配物及以彼等調配物與其他(已知)活性化合物例如殺昆

蟲劑、引誘劑、滅菌劑、殺細菌劑、殺蜚蟊劑、殺線蟲劑、殺真菌劑、生長調節劑、除草劑、肥料、安全劑或化學訊息素(semiochemicals)之混合物製備之使用形式出現。

根據本發明以活性化合物或組成物處理植物及部分植物體係直接進行或使用習知處理方法，例如浸漬、噴霧、霧化(atomizing)、沖洗、蒸發、噴粉、霧化(fogging)、撒播、發泡、漆上、塗佈、浸濕、滴注沖洗；於繁殖物料(特別是種子)之情形下，進一步利用乾種子處理、濕種子處理、漿狀物處理、形成外皮、塗覆一或多個塗層等方式而作用於其周圍環境、棲息處或貯藏空間。進一步地，亦可利用超低容量法施加活性化合物，或將活性化合物製劑、或活性化合物本身注入土壤中。

再者，本發明亦包括處理種子之方法。

本發明進一步係有關已根據先前章節敘述之一方法處理之種子。根據本發明之種子係用於保護種子防禦有害真菌之方法中。於此，係使用以根據本發明之至少一種活性化合物處理之種子。

根據本發明之活性化合物或組成物亦適用於處理種子。由有害生物引致之對作物植物之極大部分傷害係由於種子在貯存期間或播種後以及於植物發芽期間或發芽後被感染所引起。此階段特別具關鍵性，因為生長中植物之根與幼芽特別敏感，即使少量傷害也可能造成植物死亡。因此，藉由使用適當組成物以保護種子及發芽中之植物受到極大關注。

長久以來業界已知藉由處理植物種子以控制植物病原性真菌，其為持續增進之課題。然而，處理種子存在一系列常常無法以令人滿意之方式解決之問題。因此，業界期盼開發出於播種後或植物發芽後可免除額外施加作物保護組成物或至少相當程度地減少額外施加之用於保護種子與發芽植物之方法；更進一步期盼將所用活性化合物之量最適化，俾使對種子與發芽植物提供最大保護而免受植物病原性真菌侵襲，惟所用活性化合物不傷害植物本身。詳言之，用於處理種子之方法亦須慮及基因轉殖植物之固有殺真菌性質，以期於使用最少量作物保護組成物下，達成對種子與發芽植物之最適保護。

因此，本發明亦係有關使用本發明之組成物處理種子，以保護種子與發芽植物免受植物病原性真菌侵襲之方法。本發明亦係有關使用根據本發明之組成物處理種子以保護種子與發芽植物對抗植物病原性真菌之用途。再者，本發明係有關經根據本發明組成物處理以保護對抗植物病原性真菌之種子。

傷害萌芽後植物之植物病原性真菌之控制主要係以作物保護組成物處理土壤及植物地上部分而進行。由於擔心作物保護組成物對環境及人類與動物健康之可能衝擊，業界乃致力於減少所施加活性化合物之量。

本發明之一優點在於，由於根據本發明活性化合物或組成物之特定滲體性質，以彼等活性化合物或組成物處理種子不僅保護種子本身，亦保護萌芽後產生之植物免受植

物病原性真菌侵襲。以此方式，可免除於播種時或之後對作物之立即處理。

亦可視為優點者為，根據本發明之活性化合物或組成物亦特別可用於處理基因轉殖種子，從而使由此種子生長之植物能表現具有對抗害物作用之蛋白質。以根據本發明之活性化合物或組成物處理此類種子，甚至可藉由表現例如殺昆蟲蛋白質而控制特定害物。令人驚奇地，於此可觀察到進一步之增效作用，額外增加防禦害物侵襲之效力。

根據本發明之組成物適用於保護農業、溫室、森林或園藝及葡萄栽培上使用之任何植物品種之種子；特別是，呈種子形式之穀類(例如小麥、大麥、裸麥、黑小麥、高粱/小米與燕麥)、玉米、棉花、大豆、稻米、馬鈴薯、向日葵、豆類、咖啡、甜菜(例如糖用甜菜與飼料甜菜)、花生、芸苔、罌粟、橄欖、椰子、可可、甘蔗、菸草、蔬菜類(例如番茄、胡瓜、洋蔥與萵苣)、草皮與觀賞植物(亦見下文)；特具重要性者為穀類(例如小麥、大麥、裸麥、黑小麥與燕麥)、玉米及稻米等種子之處理。

亦如下文之敘述，以使用根據本發明活性化合物或組成物處理基因轉殖種子特別具重要性；此係指含有容許具殺昆蟲性質之多肽或蛋白質表現之至少一種異源基因之植物的種子。基因轉殖種子中之異源基因可源自例如桿菌(*Bacillus*)、根瘤菌(*Rhizobium*)、假單胞菌(*Pseudomonas*)、沙雷氏菌(*Serratia*)、木黴菌(*Trichoderma*)、棒狀桿菌(*Clavibacter*)、菌根菌(*Glomus*)或膠狀青黴菌(*Gliocladium*)

等屬之微生物。較佳為，此異源基因係源自桿菌屬，具有對抗歐洲玉米螟及/或西方玉米根蟲活性之基因產物。特佳者為源自蘇力菌(*Bacillus thuringiensis*)之異源基因。

於本發明說明書中，根據本發明之組成物係就其本身或呈適當調配物施加於種子。較佳為，該種子呈夠穩定而不致使處理引起任何傷害之狀態被處理。一般而言，種子之處理可於收割與播種間之任何時間點進行。所用種子通常已與植物分離且未攙雜穗軸、外殼、莖、表皮、毛或果肉。因此，得以使用，例如，經收割、清洗及乾燥至水分含量在 15 重量%以下之種子。替代地，亦可使用乾燥後已例如以水處理，然後再乾燥之種子。

處理種子時，通常必須很小心，俾使施加於種子之根據本發明之組成物之量及/或所選定進一步添加劑之量對種子發芽無不利影響，或者產生之植物不受傷害。特別在特定施加率下可能具有植物毒害效應的活性化合物之情形下，尤其須牢記此點。

根據本發明之組成物可直接施加，亦即，不含進一步成分及未經稀釋。一般而言，較佳為施加呈適當調配物形式之組成物於種子。用於處理種子之適當調配物及方法為熟習此項技藝人士所悉知，及見述於，例如，下述文獻中：US 4,272,417 A、US 4,245,432 A、US 4,808,430 A、US 5,876,739 A、US 2003/0176428 A1、WO 2002/080675 A1、WO 2002/028186 A2。

根據本發明可使用之活性化合物可轉化為習知之種

子敷料產物調配物，例如溶液、乳液、懸浮液、粉劑、泡沫物、漿狀物與用於種子之其他塗覆物料、以及 ULV 調配物。

彼等調配物係以已知方法製備，使活性化合物與習知添加劑舉例而言，如，習知增充劑以及溶劑或稀釋劑、著色劑、潤濕劑、分散劑、乳化劑、消泡劑、防腐劑、輔助增稠劑、膠黏劑、赤黴素以及水混合。

可存在根據本發明可使用之種子敷料產物調配物中之著色劑為習知供此類用途之所有著色劑。難溶於水之色素以及可溶於水之染料二者均可使用；可述及之著色劑實例為已知名稱為若丹明(Rhodamin) B、C.I.色素紅色 112 號及 C.I.溶劑紅色 1 號者。

可存在根據本發明可使用之種子敷料產物調配物中之潤濕劑為習知用於調配農業化學活性化合物及用於促進潮濕之所有物質；可優先考慮使用烷基萘磺酸酯類，例如二異丙基-或二異丁基萘磺酸酯類。

可存在根據本發明可使用之種子敷料產物調配物中之適當分散劑及/或乳化劑為習知用於調配農業化學活性化合物之所有非離子性、陰離子性及陽離子性分散劑；可優先考慮使用非離子性或陰離子性分散劑或非離子性與陰離子性分散劑之混合物。可述及之適當非離子性分散劑為，詳言之，環氧乙烷/環氧丙烷嵌段聚合物、烷基苯酚聚乙二醇醚類與三苯乙烯基苯酚聚乙二醇醚類、及彼等之磷酸化或硫酸化衍生物。適當陰離子性分散劑為，詳言

之，木質磺酸鹽類、聚丙烯酸鹽類與芳基磺酸酯/甲醛縮合物。

可存在根據本發明可使用之種子敷料產物調配物中之消泡劑為習知用於調配農業化學活性化合物之所有泡沫抑制物質；可優先考慮使用矽酮消泡劑及硬脂酸鎂。

可存在根據本發明可使用之種子敷料產物調配物中之防腐劑為農業化學組成物中供此類用途可使用之所有物質；可述及之實例為雙氯酚及苜醇半縮甲醛。

可存在根據本發明可使用之種子敷料產物調配物中之輔助增稠劑為農業化學組成物中供此類用途可使用之所有物質；以纖維素衍生物、丙烯酸衍生物、黃原膠、經改造之黏土及高度分散之砂石較為適當。

可存在根據本發明可使用之種子敷料產物調配物中之膠黏劑為可用於種子敷料產物之所有習知黏合劑；可述及之較佳者為聚乙烯基吡咯啉酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇與甲基纖維素(tylose)。

可存在根據本發明可使用之種子敷料產物調配物中之赤黴素較佳者為赤黴素 A1、A3 (=赤黴酸)、A4 與 A7；特佳為使用赤黴酸。赤黴素為已知化合物(參照 R. Wegler "Chemie der Pflanzenschutz- and Schädlingsbekämpfungsmittel" [植物保護劑與農藥之化學], vol. 2, Springer Verlag, 1970, p. 401-412)。

根據本發明可使用之種子敷料產物調配物可直接或預先以水稀釋過後，用於處理寬廣範圍之種子，包括基因

轉殖植物之種子；於此情形下，亦可能與表現形成之物質相互作用而發生額外增效作用。

可用於以根據本發明可使用之種子敷料調配物或以其添加水製備之製劑處理種子之適當裝置為通常可用於施敷種子之所有混合裝置。詳言之，將種子置於混合器中，然後進行種子施敷程序，添加各種情形下所需量之種子敷料產物調配物(就這樣添加或預先以水稀釋後添加)，使混合器中之內容物混合至調配物均勻分佈於種子上為止；若適當，則隨後進行乾燥步驟。

根據本發明之活性化合物或組成物具有強力殺真菌活性，可於作物保護及物質保護上用於控制有害真菌。

根據本發明之二硫雜己環衍生物可於作物保護上用於控制根腫菌綱(Plasmodiophoromycetes)、卵菌綱(Oomycetes)、壺菌綱(Chytridiomycetes)、接合菌綱(Zygomycetes)、子囊菌綱(Ascomycetes)、擔子菌綱(Basidiomycetes)與半知菌綱(Deuteromycetes)。

根據本發明之殺真菌組成物可治療性或預防性地用於控制植物病原性真菌。因此，本發明亦有關使用施加於種子、植物或部分植物體、果實或植物生長土壤之根據本發明之活性化合物或組成物，以治療性及預防性地控制植物病原性真菌之方法。

於植物保護上用於控制植物病原性真菌之根據本發明之組成物含有有效、惟無植物藥害量之根據本發明之活性化合物。"有效、惟無植物藥害量"意指足以充分控制或

完全根除植物之真菌疾病，同時不會導致重大藥害症狀之根據本發明組成物之量。一般而言，此施加率可於相當寬廣範圍內有所不同；係取決於例如欲控制之真菌、植物、氣候條件及根據本發明組成物之組成等諸多因素。

於控制植物疾病所需濃度下，由於活性化合物之良好植物耐受性而容許進行植物空中部分、植物繁殖物料與種子、及土壤之處理。

所有植物及部分植物體均可根據本發明處理。於本說明書中，植物被瞭解為意指所有植物及植物族群，例如所需及不為所欲之野生植物或作物植物(包括天然存在之作物植物)。作物植物可為利用傳統育種及最適化方法或利用生物技術及重組方法或彼等方法之組合可獲得之植物，包括基因轉殖植物及包括受或不受植物育種者權利保護之植物品種。部分植物體欲被瞭解為意指植物所有空中與地下部分與器官，例如苗、葉、花與根，可述及之實例為葉、針、柄、莖、花、果實體、果實與種子、以及根、塊莖與根莖。部分植物體亦包括收割之物料及無性與有性繁殖物料，例如插條、塊莖、根莖、插枝與種子。

根據本發明之活性化合物適用於保護植物及植物器官、增加收穫量、增進收穫作物品質，同時具有良好之植物耐受性、對各種溫血動物具有有利之毒性且對生態環境無害；彼等較佳為作為作物保護組成物用；及對於一般敏感與抗性品系及所有或各個發育階段均具活性。

可述及之可根據本發明處理之植物如下：棉花、亞

麻、葡萄藤、水果、蔬菜類，例如薔薇科(*Rosaceae*)植物(如仁果類例如蘋果與洋梨，以及核果類例如杏子、櫻桃、杏仁與桃子、及軟水果例如草莓)、*Ribesioideae* 科植物、胡桃科(*Juglandaceae*)植物、樺木科(*Betulaceae*)植物、漆樹科(*Anacardiaceae*)植物、殼鬥科(*Fagaceae*)植物、桑科(*Moraceae*)植物、木犀科(*Oleaceae*)植物、獼猴桃科(*Actinidiaceae*)植物、樟科(*Lauraceae*)植物、芭蕉科(*Musaceae*)植物(例如香蕉植物與香蕉林)、茜草科(*Rubiaceae*)植物(例如咖啡)、山茶科(*Theaceae*)植物、梧桐科(*Sterculiaceae*)植物、芸香科(*Rutaceae*)植物(例如檸檬、柳橙與葡萄柚)；茄科(*Solanaceae*)植物(例如番茄)、百合科(*Liliaceae*)植物、菊科(*Asteraceae*)植物(例如萵苣)、繖形科(*Umbelliferae*)植物、十字花科(*Cruciferae*)植物、藜科(*Chenopodiaceae*)植物、葫蘆科(*Cucurbitaceae*)植物(例如黃瓜)、蔥科(*Alliaceae*)植物(例如韭菜、洋蔥)、蝶形花科(*Papilionaceae*)植物(例如豌豆)；主要作物植物例如禾本科(*Gramineae*)植物(例如玉米、草皮、穀類例如小麥、黑麥、稻米、大麥、燕麥、高粱、小米與黑小麥)、禾本科(*Poaceae*)植物(例如甘蔗)、菊科植物(例如向日葵)、十字花科(*Brassicaceae*)植物(例如白球甘藍、紫甘藍、青花菜、花椰菜、球芽甘藍、白菜、球莖甘藍、小蘿蔔、以及芸苔、芥菜、辣根與水芹)、豆科(*Fabaceae*)植物(例如豆類、花生)、蝶形花科植物(例如大豆)、茄科植物(例如馬鈴薯)、藜科植物(例如糖用甜菜、飼料甜菜、瑞士蒸菜、甜菜根)；

庭園及森林中之有用植物與觀賞植物；及彼等植物於各情形下之基因改造類型。

如上文已述，根據本發明可以處理所有植物及其部分植物體。於較佳具體實例中，係處理野生或利用傳統生物育種方法(例如雜交或原生質體融合)獲得之植物品種與植物品種、及其部分植物體。於進一步較佳具體實例中，係處理利用重組方法，適當時與傳統方法結合獲得之基因轉殖植物與植物品種(基因改造生物)、及其部分植物體。"部分"或"部分植物體"等詞已於上文中說明。於各情形下市售可得或使用中之植物品種植物尤佳為根據本發明予以處理。植物品種欲被瞭解為意指已利用傳統育種、利用突變或利用重組 DNA 技術育成之具有新穎特性之植物；彼等可呈變種、亞種、生物型與基因型之形式。

根據本發明之處理方法可用於處理基因改造生物(GMOs)，例如植物或種子。基因改造植物(或基因轉殖植物)乃異源基因已穩定併入基因體中之植物。"異源基因"一詞實質上意指於植物外部提供或組裝之基因，於引入核、葉綠體或粒線體基因體中後，藉由表現所關注蛋白或多肽或藉由向下調節或壓制存在該植物中之其他基因(使用例如反義技術、共抑制技術或 RNA 干擾 - RNAi 技術)，賦予該轉形植物新穎或增進之農藝或其他性質。位於該基因體中之異源基因亦稱為轉殖基因。由其在植物基因體中之特定位置而界定之轉殖基因被稱為轉形或基因轉殖案例(event)。

視植物種類或植物品種、其位置及生長條件(土壤、氣候、營養期、養分)而定，根據本發明之處理亦可產生超增加(“增效”)作用。因此，舉例而言，可能發生超越實際預期之下述效果：施加率減少及/或活性譜擴大及/或根據本發明可使用之活性化合物與組成物之活性增加、植物生長較佳、對高溫或低溫之耐性增加、對乾旱或對水或土壤鹽含量之耐性增加、花開得多、易於收割、加速成熟、收穫量較高、果實較大、植株較高、樹葉顏色較綠、較早開花、收成產物品質較佳及/或營養價值較高、果實中糖濃度較高、收成產物貯存安定性及/或加工性較佳。

於特定施加率下，根據本發明之活性化合物組合物對植物亦具增強效力。因此，彼等適用於動員植物防禦系統，以對抗有害植物病原性真菌及/或微生物及/或病毒之侵襲。適當時，則此可能為根據本發明組合物活性(例如對抗真菌)增強的原因之一。於本說明書中，植物-增強(抗性-誘發)物質欲被瞭解為亦意指能刺激植物防禦系統，俾使隨後接種有害植物病原性真菌時，經處理之植物對彼等有害植物病原性真菌展現相當程度抗性之彼等物質或其組合物。因此，於處理後特定期間內，根據本發明之物質可用於保護植物對抗上述病原菌之侵襲。保護有效之期間通常為以活性化合物處理植物後延伸 1 至 10 天，較佳為 1 至 7 天。

根據本發明優先考慮處理之植物及植物品種包括具有賦予彼等植物(無論是利用育種及/或生物技術方法獲得

者)特別有利、有用特性之遺傳物質之所有植物。

根據本發明亦優先考慮處理之植物及植物品種對一或多個生物逆境具有抗性，亦即該等植物對動物及微生物害物，例如對線蟲、昆蟲、蟬蟎、植物病原性真菌、細菌、病毒及/或類病毒具有較佳防禦力。

亦可根據本發明處理之植物及植物品種為對一或多個非生物逆境具抗性之彼等植物。非生物逆境狀況可包括，例如，乾旱、低溫暴露、熱暴露、滲透逆境、浸水、土壤鹽度增加、礦質暴露增加、臭氧暴露、強光暴露、氮養分利用性受限、磷養分利用性受限或迴避遮蔭。

亦可根據本發明處理之植物及植物品種為具有產量增加特性之彼等植物。該等植物之產量增加可能由於，舉例而言，增進之植物生理、生長及發育，例如用水效能、持水效能、增進之氮利用、碳同化增強、增進之光合作用、發芽效力增加及加速成熟之結果。再者，產量可受增進之植物結構(於逆境及無逆境狀況下)之影響，包括提早開花、產生雜交種子之花期控制、幼苗活力、植物大小、節間數與距離、根生長、種子大小、果實大小、豆莢大小、豆莢或穗(ear)數、每一豆莢或穗之種子數、種子質量、提高種子充填料、種子散播減少、減少豆莢裂開及倒伏抗性。進一步之產量特性包含種子組成，例如碳水化合物含量、蛋白質含量、油含量與組成、營養價值、減少抗營養化合物、加工性增進及貯存穩定性較佳。

可根據本發明處理之植物為已表現雜交優勢、或雜交

活力等特性(通常產生較高產量、較高活力、較健康及對生物與非生物逆境因子之抗性較佳)之雜交植物。此類植物典型地係利用近親交配之雄不稔(male-sterile)親代系(雌性親代)與另一近親交配之雄可稔(male-fertile)親代系(雄性親代)雜交而製造。雜交種子典型地係自雄不稔植物收成及出售給栽培者。雄不稔植物有時(例如，於玉米中)係去雄(亦即機械式去除雄性繁殖器官或雄花)而產生，惟更典型地，雄不稔性係植物基因體中遺傳決定因子之結果。於該情形下，尤其當種子為欲自雜交植物收成之所需產物時，確保雄可稔性於含有負責雄不稔性的遺傳決定因子之雜交植物中完全恢復通常是有用的；此可藉由確保於含負責雄不稔性遺傳決定因子之雜交植物中，雄性親代具有能恢復雄可稔性之適當稔性恢復基因而達成。雄不稔性之遺傳決定因子可能位於細胞質中；細胞質雄不稔性(CMS)之實例舉例而言見述於芸苔屬植物。然而，雄不稔性之遺傳決定因子亦可位於核基因體中。雄不稔植物亦可利用植物生物技術方法例如遺傳工程方法獲得。獲得雄不稔植物特別有用之方法見述於 WO 89/10396，其中，舉例而言，核糖核酸酶例如核糖核酸水解酶(barnase)於雄蕊之絨氈層細胞中選擇性表現；於是可利用於絨氈層細胞中表現核糖核酸酶抑制劑例如巴星(barstar)而恢復可稔性。

可根據本發明處理之植物或植物栽培品種(利用植物生物技術方法例如遺傳工程方法獲得)為除草劑耐性植物，亦即使其對一或多種特定除草劑具耐性之植物。此類

植物可利用基因轉形，或利用選擇含有賦予此類除草劑耐性之突變之植物獲得。

除草劑耐性植物為例如嘉磷塞(glyphosate)耐性植物，亦即使其對除草劑嘉磷塞或其鹽具耐性之植物。舉例而言，嘉磷塞耐性植物可利用以酵素 5-烯醇丙酮醯基莽草酸-3-磷酸合成酶(EPSPS)編碼基因轉形植物獲得。此類 EPSPS 基因之實例為鼠傷寒桿菌(*Salmonella typhimurium*)之 AroA 基因(突變體 CT7)、農桿菌屬(*Agrobacterium sp.*)細菌之 CP4 基因、牽牛花 EPSPS、番茄 EPSPS、或龍爪稷屬 EPSPS 等之編碼基因；亦可為突變之 EPSPS。嘉磷塞耐性植物可利用表現編碼嘉磷塞氧化還原酶之基因獲得；及可利用表現編碼嘉磷塞乙醯轉移酶酵素之基因獲得；亦可利用選擇含有上述基因天然存在之突變之植物獲得。

其他除草劑耐性植物為例如使其對抑制酵素麩胺醯胺合成酶之除草劑[例如必拉松(bialaphos)、次磷醯麥黃酮(phosphinothricin)或固殺草(glufosinate)]具耐性之植物。此類植物可藉由表現使除草劑去毒之酵素或對抑制作用具耐性之突變體麩胺醯胺合成酶酵素而獲得。一此類具效力之解毒酵素為，舉例而言，編碼次磷醯麥黃酮乙醯轉移酶之酵素[例如得自鏈黴菌屬(*Streptomyces species*)之 bar 或 pat 蛋白]；亦見述者為表現外源次磷醯麥黃酮乙醯轉移酶之植物。

進一步之除草劑耐性植物亦為使其對抑制酵素羧苯

基丙酮酸二加氧酶(HPPD)之除草劑具耐性之植物。羥苯基丙酮酸二加氧酶係催化對羥苯基丙酮酸(HPP)轉化為尿黑酸之反應之酵素。對 HPPD 抑制劑具耐性之植物可以天然存在之編碼抗性 HPPD 酵素之基因、或編碼突變之 HPPD 酵素之基因予以轉形。對 HPPD 抑制劑之耐性亦可不管 HPPD 抑制劑對天然 HPPD 酵素之抑制作用，以能形成尿黑酸的特定酵素之編碼基因轉形植物獲得。植物對 HPPD 抑制劑之耐性亦可藉由以酵素預苯酸脫氫酶編碼基因加上 HPPD 耐性酵素編碼基因轉形植物予以增進。

進一步之除草劑耐性植物為使其對乙醯乳酸合成酶(ALS)抑制劑具耐性之植物。已知之 ALS 抑制劑包括，例如，磺醯脲、咪唑啉酮、三唑并嘧啶類、嘧啶基氧基(硫基)苯甲酸酯類、及/或磺醯基胺羧基三唑啉酮除草劑。已知 ALS 酵素(亦為所謂乙醯羧酸合成酶，AHAS)中之各種突變賦予對不同除草劑及各種組群除草劑之耐性。磺醯脲耐性植物及咪唑啉酮耐性植物之製造已見述於國際公告案 WO 1996/033270。進一步之磺醯脲-與咪唑啉酮耐性植物亦見述於例如 WO 2007/024782。

其他對咪唑啉酮及/或磺醯脲具耐性之植物可利用誘發突變、利用除草劑存在下於細胞培養物中進行選擇或利用突變育種獲得。

亦可根據本發明處理之植物或植物栽培品種(利用植物生物技術方法例如遺傳工程方法獲得)為昆蟲耐性基因轉殖植物，亦即使其對特定標的昆蟲之侵襲具耐性之植

物。此類植物可利用基因轉形、或利用選擇含有賦予該等昆蟲抗性之突變之植物獲得。

本文所用之"昆蟲耐性基因轉殖植物"一詞包括含有由編碼下述蛋白質的編碼序列組成之至少一種轉殖基因之任何植物：

- 1) 得自蘇力菌之殺昆蟲晶體蛋白或其殺昆蟲部分，例如下述網址列舉之殺昆蟲晶體蛋白：  
[http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil\\_Crickmore/Bt/](http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/)  
或其殺昆蟲部分，例如 Cry1Ab、Cry1Ac、Cry1F、Cry2Ab、Cry3Ae 或 Cry3Bb 等 Cry 蛋白類之蛋白或其殺昆蟲部分；  
或
- 2) 於得自蘇力菌之第二個其他晶體蛋白或其部分存在下具殺昆蟲活性之得自蘇力菌之晶體蛋白或其部分，例如由 Cy34 與 Cy35 晶體蛋白組成之二元毒素；或
- 3) 由得自蘇力菌的兩個不同殺昆蟲晶體蛋白部分組成之雜交殺昆蟲蛋白，例如上述 1) 蛋白之雜交物或上述 2) 蛋白之雜交物，例如，由玉米案例 MON98034 (WO 2007/027777) 產生之 Cry1A.105 蛋白；或
- 4) 上述 1) 至 3) 任一者之蛋白，其中若干(特別是 1 至 10 個)胺基酸已被另一胺基酸置換及/或因為轉殖或轉形期間於編碼 DNA 中引入改變而獲得對標的昆蟲品種之較高殺昆蟲活性、及/或擴大所影響標的昆蟲品種範圍，例如玉米案例 MON863 或 MON88017 中之 Cry3Bb1 蛋白、或玉米案例 MIR604 中之 Cry3A 蛋白；

5) 得自蘇力菌或仙人掌桿菌(*Bacillus cereus*)之殺昆蟲分泌性蛋白或其殺昆蟲部分，例如於：  
[http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil\\_Crickmore/Bt/vip.html](http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/vip.html) 列舉之植物性殺昆蟲(VIP)蛋白，例如得自 VIP3Aa 蛋白類之蛋白；或

6) 於得自蘇力菌或仙人掌桿菌之第二個分泌性蛋白存在下具殺昆蟲活性之得自蘇力菌或仙人掌桿菌之分泌性蛋白，例如由 VIP1A 與 VIP2A 蛋白組成之二元毒素；

7) 由得自蘇力菌或仙人掌桿菌之不同分泌性蛋白部分組成之雜交殺昆蟲蛋白，例如上述 1) 蛋白之雜交物或上述 2) 蛋白之雜交物；或

8) 上述 1) 至 3) 任一者之蛋白，其中若干(特別是 1 至 10 個)胺基酸已被另一胺基酸置換及/或因為轉殖或轉形期間於編碼 DNA 中引入改變(惟仍編碼殺昆蟲蛋白)而獲得對標的昆蟲品種之較高殺昆蟲活性、及/或擴大所影響標的昆蟲品種範圍，例如棉花案例 COT102 中之 VIP3Aa 蛋白。

當然，本文所用之昆蟲耐性基因轉殖植物亦包括含有上述 1 至 8 類任一類蛋白之編碼基因組合物之任何植物。於一具體實例中，昆蟲耐性植物含有一種以上編碼上述 1 至 8 類任一類蛋白之轉殖基因，以擴大所影響標的昆蟲品種範圍，或藉由使用對相同標的昆蟲品種具殺昆蟲活性惟具不同作用模式(例如結合於昆蟲中之不同受體結合位點)之不同蛋白以延緩昆蟲對植物之抗性發展。

亦可根據本發明處理之植物或植物品種(利用植物生

物技術方法例如遺傳工程方法獲得)為對非生物逆境具耐性者。此類植物可利用基因轉形或選擇含有賦予此類逆境抗性之突變之植物獲得。特別有用之逆境耐性植物包括：

- a. 含有能減少植物細胞或植物之聚(ADP-核糖)聚合酶(PARP)基因表現及/或活性的轉殖基因之植物；
- b. 含有能減少植物或植物細胞 PARP-編碼基因表現及/或活性之提高逆境耐性轉殖基因之植物；
- c. 含有編碼菸鹼醯胺腺嘌呤二核苷酸補救生合成途徑之植物-功能性酵素(包括菸鹼醯胺酶、菸鹼酸磷酸核糖基轉移酶、菸鹼酸單核苷酸腺苷酸基轉移酶、菸鹼醯胺腺嘌呤二核苷酸合成酶或菸鹼醯胺磷酸核糖基轉移酶)之提高逆境耐性轉殖基因之植物。

亦可根據本發明處理之植物或植物品種(利用植物生物技術方法例如遺傳工程方法獲得)顯示收穫物料改變之數量、品質及/或貯存穩定性及/或收穫物料特定組成之改變性質例如：

- 1) 合成修飾澱粉之基因轉殖植物，該等修飾澱粉相較於野生型植物細胞或植物中所合成之澱粉，其物化特性(特別是直鏈澱粉含量或直鏈澱粉/支鏈澱粉比率、分支程度、平均鏈長、側鏈分佈、黏度性能、膠化強度、澱粉顆粒大小及/或澱粉顆粒形態)改變，俾使此修飾澱粉更適合特定用途；
- 2) 合成非澱粉碳水化合物聚合物或合成相較於野生型植物具有改變性質而未基因改造的非澱粉碳水化合物聚合

物之基因轉殖植物；其實例為產生聚果糖(尤其是菊糖及左聚糖類型)之植物、產生  $\alpha$ -1,4 葡聚糖之植物、產生  $\alpha$ -1,6 分支之  $\alpha$ -1,4 葡聚糖之植物、及產生格鏈孢糖(alternan)之植物；

3)產生玻尿酸之基因轉殖植物。

亦可根據本發明處理之植物或植物品種(利用植物生物技術方法例如遺傳工程方法獲得)為具有改變之纖維特性之植物，例如棉花植物。此類植物可利用基因轉形或選擇含有賦予此類改變之纖維特性之突變之植物獲得及包括：

- a)含有改變形式之纖維素合成酶基因之植物，例如棉花植物；
- b)含有改變形式之 rsw2 或 rsw3 同源核酸之植物，例如棉花植物；
- c)蔗糖磷酸合成酶表現增加之植物，例如棉花植物；
- d)蔗糖合成酶表現增加之植物，例如棉花植物；
- e)胞間連絲於纖維細胞主要部分圍門(gating)之時機改變(例如經由向下調控纖維-選擇性  $\beta$ -1,3-葡聚糖酶)之植物，例如棉花植物；
- f)具有改變反應性之纖維[例如經由表現 N-乙醯葡萄糖胺轉移酶基因(包括 nodC)及幾丁質合成酶基因]之植物，例如棉花植物。

亦可根據本發明處理之植物或植物品種(利用植物生物技術方法例如遺傳工程方法獲得)為具有改變之油性能

特性之植物，例如芸苔或相關之芸苔屬植物。此類植物可利用基因轉形或選擇含有賦予此類改變油特性之突變之植物獲得及包括：

- a) 產生具有高油酸含量的油之植物，例如芸苔植物；
- b) 產生具有低次亞麻油酸的油之植物，例如芸苔植物；
- c) 產生具有低量飽和脂肪酸的油之植物，例如芸苔植物。

可根據本發明處理之特別有用之基因轉殖植物為含有編碼一或多個毒素之一或多個基因及以下述商品名出售之基因轉殖植物：YIELD GARD® (例如玉米、棉花、大豆)、KnockOut® (例如玉米)、BiteGard® (例如玉米)、BT-Xtra® (例如玉米)、StarLink® (例如玉米)、Bollgard® (棉花)、Nucotn® (棉花)、Nucotn 33B® (棉花)、NatureGard® (例如玉米)、Protecta®與 NewLeaf® (馬鈴薯)。可述及之除草劑耐性植物之實例為以下述商品名出售之玉米變種、棉花變種及大豆變種：Roundup Ready® (對嘉磷塞具耐性，例如玉米、棉花、大豆)、Liberty Link® (對次膦醯麥黃酮具耐性，例如芸苔)、IMI® (對咪唑啉酮具耐性)與 SCS® (對磺醯脲具耐性，例如玉米)。可述及之除草劑耐性植物(以習知方法針對除草劑耐性育種之植物)包括以商品名 Clearfield® (例如玉米)出售之變種。

可根據本發明處理之特別有用之基因轉殖植物為含有轉形結果、或轉形結果組合物之植物，彼等舉例而言列舉於多個國立或區域性監管機構之數據庫中(參見例如 [http://gmoinfo.jrc.it/gmp\\_browse.aspx](http://gmoinfo.jrc.it/gmp_browse.aspx) 及

<http://www.agbios.com/dbase.php>)。

此外，根據本發明之活性化合物或組成物於物料之保護上可用於保護工業物料對抗不欲微生物(舉例而言，如，真菌)之侵襲及破壞。

於本說明書中，工業物料欲被瞭解為意指經製造供工業用途之無生命物料。欲以根據本發明活性化合物保護免受真菌改變或破壞之工業物料可為，例如，黏著劑、塗料、紙、壁紙與木板、紡織品、地毯、皮革、木頭、油漆與塑料用品、冷卻潤滑劑及可被微生物侵襲或破壞之其他物料。由於微生物繁殖會有不利影響及可於欲受保護之物料範圍內被述及之其他物料為生產工廠與建築物之零件，例如冷卻水環路、冷卻與加熱系統及通風與空調單元。可於本發明範圍內優先被述及之工業物料為黏著劑、塗料、紙與木板、皮革、木頭、油漆、冷卻潤滑劑及傳熱流體；尤佳為木頭。根據本發明之活性化合物或組成物可預防一些不利作用例如發臭、腐爛、變色、脫色或長黴。此外，根據本發明之化合物可用於保護與鹽水或微鹼水接觸之物體(特別是船身、篩網、網製品、建築物、防波堤及信號單元)，以防止被微生物生長覆蓋。

用於控制不欲真菌之根據本發明之方法亦可用於保護儲存貨品。於此，儲存貨品欲被瞭解為意指天然來源之期望長期保護之源自植物或動物之天然物質或其加工產品。源自植物之儲存貨品，舉例而言，如，植物或部分植物體，例如莖、葉、塊莖、種子、果實、穀物，呈剛收成

狀態或於經(預)乾燥、潤濕、粉碎、研磨、壓榨或燒烤加工後，可予以保護。儲存貨品亦包括未經加工(例如建造木料、電線桿與柵欄)或呈成品形式(例如傢俱)之木料。源自動物之儲存貨品為，例如，獸皮、皮革、毛皮與毛髮。根據本發明之活性化合物可預防一些不利作用，例如發臭、腐爛、變色、脫色或長黴。

可根據本發明處理之真菌疾病之若干病原菌，可述及之實例如下(惟不擬構成侷限)：

由粉黴病原菌，舉例而言，如，粉黴屬菌種，舉例而言，如，粉狀黴菌(*Blumeria graminis*)；又絲單囊殼屬菌種，舉例而言，如，白叉絲單囊殼(*Podosphaera leucotricha*)；單絲殼屬菌種，舉例而言，如，蒼耳單絲殼(*Sphaerotheca fuliginea*)；鈎絲殼屬菌種，舉例而言，如，葡萄鈎絲殼(*Uncinula necator*)引起之疾病；

由銹病病原菌，舉例而言，如，膠銹菌屬菌種，舉例而言，如，*Gymnosporangium sabinae*；駝孢銹菌屬菌種，舉例而言，如，咖啡駝孢銹菌(*Hemileia vastatrix*)；層銹菌屬菌種，舉例而言，如，豆薯層銹菌(*Phakopsora pachyrhizi*)與山馬蝗層銹菌(*Phakopsora meibomia*)；柄銹菌屬菌種，舉例而言，如，隱匿柄銹菌(*Puccinia recondita*)或小麥葉銹菌(*Puccinia triticina*)；單胞銹菌屬菌種，舉例而言，如，疣頂單胞銹菌(*Uromyces appendiculatus*)引起之疾病；

由卵菌類病原菌，舉例而言，如，盤梗黴屬菌種，舉例而言，如，萵苣盤梗黴(*Bremia lactucae*)；霜黴屬菌種，

舉例而言，如，豌豆霜黴(*Peronospora pisi*)或芸苔霜黴(*P. brassicae*)；疫黴屬菌種，舉例而言，如，致病疫黴(*Phytophthora infestans*)；單軸黴屬菌種，舉例而言，如，葡萄生單軸黴(*Plasmopara viticola*)；假霜黴屬菌種，舉例而言，如，葎草假霜黴(*Pseudoperonospora humuli*)或古巴假霜黴(*Pseudoperonospora cubensis*)；腐黴屬菌種，舉例而言，如，終極腐黴(*Pythium ultimum*)引起之疾病；

由例如鏈格孢屬菌種，舉例而言，如，番茄早疫病菌(*Alternaria solani*)；尾孢屬菌種，舉例而言，如，莖菜生尾孢(*Cercospora beticola*)；枝孢屬菌種，舉例而言，如，瓜枝孢(*Cladosporium cucumerinum*)；旋孢腔菌屬菌種，舉例而言，如，禾旋孢腔菌[(分生孢子型：內臍蠕孢屬(*Drechslera*)，同：長蠕孢屬(*Helminthosporium*)]；刺盤孢屬菌種，舉例而言，如，豆刺盤孢(*Colletotrichum lindemuthanium*)；孔雀斑菌屬菌種，舉例而言，如，油橄欖孔雀斑菌(*Cycloconium oleaginum*)；生間座殼屬菌種，舉例而言，如，柑橘生間座殼(*Diaporthe citri*)；痂囊腔菌屬菌種，舉例而言，如，柑橘痂囊腔菌(*Elsinoe fawcettii*)；盤長孢屬菌種，舉例而言，如，悅色盤長孢(*Gloeosporium laeticolor*)；小叢殼屬菌種，舉例而言，如，圍小叢殼(*Glomerella cingulata*)；球座菌屬菌種，舉例而言，如，葡萄球座菌(*Guignardia bidwellii*)；小球腔菌屬菌種，舉例而言，如，十字花科小球腔菌(*Leptosphaeria maculans*)；瘟黴菌屬菌種，舉例而言，如，稻瘟黴菌(*Magnaporthe*

*grisea*)；鐮刀黴菌屬菌種，舉例而言，如，雪黴葉枯病菌 (*Microdochium nivale*)；球腔菌屬菌種，舉例而言，如，禾生球腔菌 (*Mycosphaerella graminicola*)與斐濟球腔菌 (*M. fijiensis*)；葉枯病菌屬菌種，舉例而言，如，小麥葉枯病菌 (*Phaeosphaeria nodorum*)；核腔菌屬菌種，舉例而言，如，圓核腔菌 (*Pyrenophora teres*)；柱隔孢菌屬菌種，舉例而言，如，*Ramularia collo-cygni*；喙孢屬菌種，舉例而言，如，黑麥喙孢 (*Rhynchosporium secalis*)；殼針孢屬菌種，舉例而言，如，芹菜殼針孢 (*Septoria apii*)；核瑚菌屬菌種，舉例而言，如，肉孢核瑚菌 (*Typhula incarnata*)；黑星菌屬菌種，舉例而言，如，蘋果黑星菌 (*Venturia inaequalis*)引起之葉斑及葉枯萎病；

由例如伏革菌屬菌種，舉例而言，如，禾伏革菌 (*Corticium graminearum*)；鐮孢屬菌種，舉例而言，如，尖鐮孢 (*Fusarium oxysporum*)；頂囊殼屬菌種，舉例而言，如，禾頂囊殼 (*Gaeumannomyces graminis*)；絲核菌屬菌種，舉例而言，如，立枯絲核菌 (*Rhizoctonia solani*)；紋枯病菌屬菌種，舉例而言，如，*Tapesia acuformis*；根串珠黴屬菌種，舉例而言，如，根串珠黴 (*Thielaviopsis basicola*)引起之根與莖之疾病；

由例如鏈格孢屬菌種，舉例而言，如，鏈格孢菌 (*Alternaria* spp.)；麴黴屬菌種，舉例而言，如，黃麴黴 (*Aspergillus flavus*)；枝孢屬菌種，舉例而言，如，芽枝狀枝孢 (*Cladosporium cladosporioides*)；麥角菌屬菌種，舉例

而言，如，麥角菌(*Claviceps purpurea*)；鐮孢屬菌種，舉例而言，如，大刀鐮孢(*Fusarium culmorum*)；赤黴屬菌種，舉例而言，如，玉米赤黴(*Gibberella zae*)；雪黴葉枯菌屬菌種，舉例而言，如，雪黴葉枯病菌(*Monographella nivalis*)；殼針孢屬菌種，舉例而言，如，穎枯殼針孢(*Septoria nodorum*)引起之穗與圓錐花序疾病(包括玉米穗軸在內)；

由黑穗病真菌，舉例而言，如，黑粉菌屬菌種，舉例而言，如，絲軸黑粉菌(*Sphacelotheca reiliana*)；網腥黑粉菌屬菌種，舉例而言，如，小麥網腥黑粉菌(*Tilletia caries*)、小麥矮網腥黑粉菌(*T. controversa*)；條黑粉菌屬菌種，舉例而言，如，隱條黑粉菌(*Urocystis occulta*)；黑粉菌屬菌種，舉例而言，如，裸黑粉菌(*Ustilago nuda*)、*U. nuda tritici* 引起之疾病；

由例如鐮孢屬菌種，舉例而言，如，大刀鐮孢；疫黴屬菌種，舉例而言，如，惡疫黴(*Phytophthora cactorum*)；腐黴屬菌種，舉例而言，如，終極腐黴；絲核菌屬菌種，舉例而言，如，立枯絲核菌；小核屬菌種，舉例而言，如，齊整小核(*Sclerotium rolfsii*)；輪枝孢屬菌種，舉例而言，如，黃萎輪枝孢(*Verticillium alboatrum*)引起之種子及土壤產生之腐爛與枯萎病、以及幼苗疾病引起之水果腐黴病；

由例如鐮孢屬菌種，舉例而言，如，大刀鐮孢；疫黴屬菌種，舉例而言，如，惡疫黴(*Phytophthora cactorum*)；腐黴屬菌種，舉例而言，如，終極腐黴；絲核菌屬菌種，

舉例而言，如，立枯絲核菌；小核屬菌種，舉例而言，如，齊整小核(*Sclerotium rolfsii*)；引起之種子及土壤產生之腐爛與枯萎病、以及幼苗疾病；

由例如叢赤殼屬菌種，舉例而言，如，仁果癌叢赤殼(*Nectria galligena*)引起之癌症、蟲癭及簇葉病；

由例如鏈核盤菌屬菌種，舉例而言，如，核果鏈核盤菌(*Monilinia laxa*)引起之枯萎病；

由例如外囊菌屬菌種，舉例而言，如，畸形外囊菌(*Taphrina deformans*)引起之葉、花及果實變形；

由例如 Esca 菌種，舉例而言，如，*Phaeomoniella clamydospora* 與 *Phaeoacremonium aleophilum* 及層臥孔菌屬之 *Fomitiporia mediterranea* 引起之木本植物之變質疾病；

由例如葡萄孢屬菌種，舉例而言，如，灰葡萄孢(*Botrytis cinerea*)引起之花與種子之疾病；

由例如絲核菌屬菌種，舉例而言，如，立枯絲核菌；長蠕孢屬菌種，舉例而言，如，立枯長蠕孢(*Helminthosporium solani*)引起之植物塊莖之疾病；

由細菌病原菌，例如黃單胞菌屬菌種，舉例而言，如，野油菜黃單胞菌水稻變種(*Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*)；假單胞菌屬菌種，舉例而言，如，丁香假單胞菌黃瓜變種(*Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*)；歐文氏菌屬菌種，舉例而言，如，解澱粉歐文氏菌(*Erwinia amylovora*)引起之疾病。

優先考慮控制下述大豆疾病：

由例如下述病原菌引起之葉子、莖、豆莢與種子之真菌性疾病：鏈格孢葉斑病(交錯道黴菌屬之 *Alternaria spec. atrans tenuissima*)、炭疽病(刺盤孢屬之 *Colletotrichum gloeosporoides dematium var. truncatum*)、褐斑病[大豆殼針孢(*Septoria glycines*)]、尾孢葉斑病與枯萎病[菊池尾孢(*Cercospora kikuchii*)]、笄黴葉枯萎病[漏斗笄黴(*Choanephora infundibulifera trispora* (Syn.))、疏毛核菌黴葉斑病[大豆疏毛核菌黴(*Dactuliophora glycines*)]、霜黴病[東北霜黴(*Peronospora manshurica*)]、德氏孢菌(*Drechslera*) 枯萎病[大豆內臍蠕孢(*Drechslera glycini*)]、蛙眼葉斑病[大豆尾孢(*Cercospora sojina*)]、小光殼菌葉斑病[三葉草小光殼菌(*Leptosphaerulina trifolii*)]、葉點黴葉斑病[大豆生葉點黴(*Phyllosticta sojaecola*)]、豆莢與莖枯萎病[大豆擬莖點黴(*Phomopsis sojiae*)]、粉黴病(叉絲殼屬之 *Microsphaera diffusa*)、棘殼孢葉斑病[大豆棘殼孢(*Pyrenochaeta glycines*)]、絲核菌氣生、簇葉、與蛛絲枯萎病(立枯絲核菌)、銹病(豆薯層銹菌、山馬蝗層銹菌)、斑點病[大豆痂圓孢(*Sphaceloma glycines*)]、匍柄黴葉枯病[匍柄黴(*Stemphylium botryosum*)]、斑點病[山扁豆生棒孢(*Corynespora cassicola*)]。

由例如下述病原菌引起之根與莖基部之真菌性疾病：黑根腐病(麗赤殼屬之 *Calonectria crotalariae*)、炭腐病[菜豆殼球孢(*Macrophomina phaseolina*)]、鏟孢菌枯萎

病、根腐、及豆莢與基腐病[尖鏟孢、直喙鏟孢(*Fusarium orthoceras*)、半裸鏟孢(*Fusarium semitectum*)、木賊鏟孢(*Fusarium equiseti*)]、殼球孢根腐病[菜豆殼球孢(*Mycoleptodiscus terrestris*)]、新赤殼菌[侵管新赤殼(*Neocosmopora vasinfecta*)]、豆莢與莖枯萎病[菜豆間座殼(*Diaporthe phaseolorum*)]、莖部潰瘍病(*Diaporthe phaseolorum var. caulivora*)、疫黴腐爛症[大雄疫黴(*Phytophthora megasperma*)]、褐莖腐病(瓶黴屬之 *Phialophora gregata*)、腐黴爛[瓜果腐黴(*Pythium aphanidermatum*)、畸雌腐黴(*Pythium irregulare*)、德巴利腐黴(*Pythium debaryanum*)、薑軟腐黴(*Pythium myriotylum*)、終極腐黴]、絲核菌根腐、莖腐、與猝倒病(立枯絲核菌)、核盤菌莖腐[核盤菌(*Sclerotinia sclerotiorum*)]、核盤菌白絹病[齊整核盤菌(*Sclerotinia rolfii*)]、根串珠黴根腐(根串珠黴)。

可述及之會引起工業物料降解或改變之微生物為真菌。根據本發明之活性化合物較佳為對真菌，特別是黴菌、使木頭褪色及破壞木頭之真菌(擔子菌綱)具活性。可述及之實例為下述屬別之微生物：鏈格孢屬，例如細極鏈格孢(*Alternaria tenuis*)；麴黴屬，例如黑麴黴(*Aspergillus niger*)；毛殼屬，例如球毛殼(*Chaetomium globosum*)；粉孢革菌屬，例如粉孢革菌(*Coniophora puetana*)；香菇屬，例如虎皮香菇(*Lentinus tigrinus*)；青黴屬，例如灰綠青黴(*Penicillium glaucum*)；多孔菌屬，例如變色多孔菌

(*Polyporus versicolor*)；短梗黴屬，例如出芽短梗黴 (*Aureobasidium pullulans*)；硬皮莖點黴屬，例如 *Sclerophoma pityophila*；木黴屬，例如綠色木黴 (*Trichoderma viride*)。

此外，根據本發明之活性化合物亦具有非常良好之抗黴活性。彼等具有很寬廣的抗黴活性譜，特別是對抗皮膚真菌與酵母、黴菌及雙相型真菌[例如對抗假絲酵母菌種如白假絲酵母 (*Candida albicans*)、禿假絲酵母 (*Candida glabrata*)] 以及絮狀表皮癬菌 (*Epidermophyton floccosum*)、麴黴屬菌種例如黑麴黴與烟麴黴 (*Aspergillus fumigatus*)、髮癬菌菌種例如鬚髮癬菌 (*Trichophyton mentagrophytes*)、小孢黴菌種例如狗小孢黴 (*Microsporon canis*) 與頭癬小孢黴 (*M. audouinii*)。所列舉之彼等真菌僅供說明用途，決不擬對所涵蓋之黴菌譜構成侷限。

根據本發明活性化合物作為殺真菌劑用時，視施加種類而定，施加率可於相當寬廣範圍內有所不同。根據本發明活性化合物之施加率為

於處理例如樹葉之部分植物體時：0.1 至 10 000 克/公頃，較佳為 10 至 1000 克/公頃，特佳為 50 至 300 克/公頃(利用潑水或滴注方式進行施加，尤其是使用惰性基質例如石棉或珍珠岩時，甚至可減少施加率)；

處理種子時：每 100 公斤種子為 2 至 200 克，較佳為每 100 公斤種子 3 至 150 克，特佳為每 100 公斤種子 2.5 至 25 克，非常特佳為每 100 公斤種子 2.5 至 12.5 克；

處理土壤時：0.1 至 10 000 克/公頃，較佳為 1 至 5000 克/公頃。

彼等施加率僅供例示而不擬對本發明構成侷限。

因此根據本發明之活性化合物或組成物可於經處理對抗所述病原菌侵襲後特定期間內用以保護植物。以活性化合物處理植物後，該項保護期間通常可延伸 1 至 28 天，較佳為 1 至 14 天；特佳為 1 至 10 天，非常特佳為 1 至 7 天；或於處理種子後，延伸至多達 200 天。

此外，經由根據本發明之處理，得以減少收成物料及由其製備的食料與飼料中之黴菌毒素含量。於此特別可述及惟非唯一者為下述黴菌毒素：脫氧雪腐鏟刀菌烯醇 (deoxynivalenol)(DON)、雪腐鏟刀菌烯醇、15-Ac-DON、3-Ac-DON、T2-與 HT2-毒素、伏馬鏟孢毒素(fumonisine)、玉米赤黴烯酮(zearalenon)、串珠鏟刀菌素(moniliformin)、鏟菌素 (fusarin)、二乙醯氧基赭麴毒素 (diaceotoxyscirpenol)(DAS)、白僵菌素(beauvericin)、恩鏟孢菌素(enniatin)、鏟菌增殖蛋白(fusaroproliferin)、富沙醇(fusarenol)、赭麴毒素(ochratoxins)、棒麴黴素、麥角生物鹼及黃麴毒素；彼等黴菌毒素係由下述真菌產生：鏟孢屬菌種，例如 *Fusarium acuminatum*、燕麥鏟孢 (*F. avenaceum*)、*F. crookwellense*、大刀鏟孢、禾本科鏟孢(*F. graminearum*)(玉米赤黴)、木賊鏟孢、*F. fujikoroii*、*F. musarum*、尖鏟孢、層出鏟孢(*F. proliferatum*)、早熟禾鏟孢 (*F. poae*)、*F. pseudograminearum*、接骨木鏟孢 (*F.*

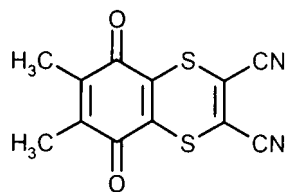
*sambucinum*)、蔗草鐮孢(*F. scirpi*)、半裸鐮孢、腐皮鐮孢(*F. solani*)、擬分枝孢鐮孢(*F. sporotrichoides*)、*F. langsethiae*、*F. subglutinans*、三隔鐮孢(*F. tricinctum*)、*F. verticillioides* 等；以及麴黴屬菌種、青黴屬菌種、麥角菌、葡萄穗黴屬(*Stachybotrys*)等。

上述植物可使用根據本發明式(I)之二硫雜己環衍生物或組成物根據本發明尤其有利地處理。上述較佳範圍之活性化合物或組成物亦適用於彼等植物之處理。應特別強調者為以本說明書中詳述之化合物或組成物處理植物。

## 【實施方式】

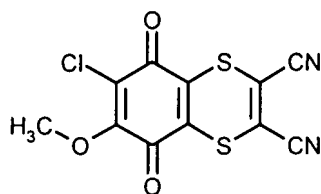
### 製備實例

#### 化合物 43



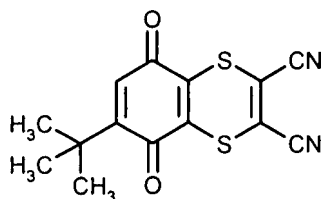
回流加熱下，使為量 1 克(3.619 毫莫耳)之 5,8-二羥基-6,7-二甲基-1,4-苯并二硫雜己環-2,3-二甲腈(化合物 47，見下文)溶於 20 毫升冰醋酸中。高溫狀況下，添加 10 毫升 65%濃度硝酸。經高溫過濾及冷卻至室溫後，該批次以 30 毫升水稀釋。以吸濾法分離結晶，水洗，於矽膠上進行層析法(環己烷/乙酸乙酯 1:1)；如此得到 223 毫克(22.5%理論值) 6,7-二甲基-5,8-二酮基-5,8-二氫-1,4-苯并二硫雜己環-2,3-二甲腈。

## 化合物 44



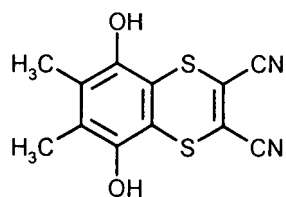
回流加熱下，使為量 0.884 克(2.825 毫莫耳)之 6-氯-5,8-二羥基-7-甲氧基-1,4-苯并二硫雜己環-2,3-二甲腈(化合物 48，見下文)溶於 17 毫升冰醋酸中，高溫狀況下，添加 7 毫升 65%濃度硝酸。經高溫過濾及冷卻至室溫後，該批次以 25 毫升水稀釋。以吸濾法分離結晶，水洗；如此得到 415 毫克(93%純度，44.0%理論值) 6-氯-7-甲氧基-5,8-二酮基-5,8-二氫-1,4-苯并二硫雜己環-2,3-二甲腈。

## 化合物 45



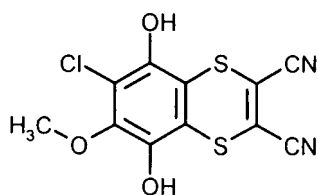
回流加熱下，使為量 1.2 克(3.942 毫莫耳)之 6-第三丁基-5,8-二羥基-1,4-苯并二硫雜己環-2,3-二甲腈(化合物 49，見下文)溶於 20 毫升冰醋酸中。高溫狀況下，添加 10 毫升 65%濃度硝酸。經高溫過濾及冷卻至室溫後，該批次以 25 毫升水稀釋。以吸濾法分離結晶，水洗，於矽膠上進行層析法(環己烷/乙酸乙酯 1:1)；如此得到 346 毫克(29.0 %理論值) 6-第三丁基-5,8-二酮基-5,8-二氫-1,4-苯并二硫雜己環-2,3-二甲腈。

## 化合物 47



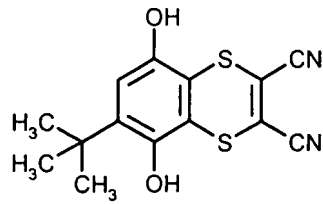
將為量 2.32 克(11.315 毫莫耳)之 2,3-二氫-5,6-二甲基-1,4-苯醌引入 23 毫升 N,N-二甲基甲醯胺及 45 毫升乙酸中。以冰冷卻下，逐滴添加含 4.621 克(22.630 毫莫耳) 1,2-二氰基乙烯-1,2-雙(硫羧酸)二鈉水合物之 23 毫升水溶液，隨後於以冰冷卻下，攪拌此混合物 30 分鐘。進一步添加 23 毫升水後，過濾分離淡紅色固體，水洗，乾燥；如此得到 2.30 克(97%純度，71.4%理論值) 5,8-二羥基-6,7-二甲基-1,4-苯并二硫雜己環-2,3-二甲腈。

#### 化合物 48



將為量 1 克(4.142 毫莫耳)之 2,3,5-三氯-6-甲氧基-1,4-苯醌引入 10 毫升 N,N-二甲基甲醯胺及 20 毫升乙酸中。以冰冷卻下，逐滴添加含 1.691 克(8.283 毫莫耳) 1,2-二氰基乙烯-1,2-雙(硫羧酸)二鈉水合物之 23 毫升水溶液，隨後於以冰冷卻下，攪拌此混合物 30 分鐘。進一步添加 10 毫升水後，過濾分離淡紅色固體，水洗，乾燥；如此得到 934 毫克(90%純度，64.9 %理論值) 6-氯-5,8-二羥基-7-甲氧基-1,4-苯并二硫雜己環-2,3-二甲腈。

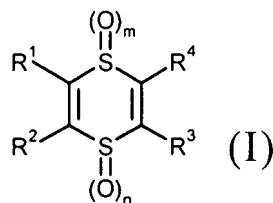
#### 化合物 49



將為量 1 克(4.29 毫莫耳)之 5-第三丁基-2,3-二氰-1,4-苯醌引入 10 毫升 N,N-二甲基甲醯胺及 20 毫升乙酸中。以冰冷卻下，逐滴添加含 1.752 克(8.58 毫莫耳) 1,2-二氰基乙烯-1,2-雙(硫羧酸)二鈉水合物之 23 毫升水溶液，隨後於以冰冷卻下，攪拌此混合物 30 分鐘。進一步添加 10 毫升水後，以二氯甲烷進行萃取，乾燥萃取液，予以濃縮；如此得到 1.30 毫克(90%純度，89.59%理論值)呈褐色油之 6-第三丁基-5,8-二羥基-1,4-苯并二硫雜己環-2,3-二甲腈。

與上述實例類似地，依照根據本發明製法之一般敘述，可製得下文表 1 所示之式(I)化合物。

表 1



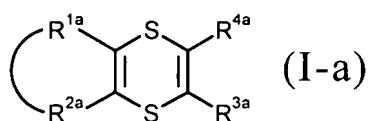
化合物	m	n	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Log P
1	0	0	Ph	N-苯基嗎福啉 -4-甲醯亞胺 基	Ph	N-苯基嗎福啉 -4-甲醯亞胺 基	
2	0	0	Br	Ph	Br	Ph	

化合物	m	n	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Log P
3	0	0	H	4-NO <sub>2</sub> -Ph	H	4-NO <sub>2</sub> -Ph	
4	0	0	H	4-MeO-Ph	H	4-MeO-Ph	
5	0	0	CO <sub>2</sub> M e	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> M e	CO <sub>2</sub> Me	
6	0	0	H	Ph	H	Ph	
7	0	0	NO <sub>2</sub>	Ph	H	Ph	
8	0	0	NO <sub>2</sub>	Ph	NO <sub>2</sub>	Ph	
9	0	0	H	2,4-Cl <sub>2</sub> -Ph	H	2,4-Cl <sub>2</sub> -Ph	
10	0	0	H	2-Cl-Ph	H	2-Cl-Ph	
11	0	0	Ph	Ph	Ph	Ph	
12	0	0	Me	OEt	Me	OEt	
13	0	0	H	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	H	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	
14	0	0	NO <sub>2</sub>	Ph	Br	Ph	
15	2	0	H	Ph	Br	Ph	
16	0	0	H	4-MeO-Ph	H	Ph	
17	0	0	H	Ph	Ph	H	
18	2	2	H	Ph	Ph	H	
19	0	0	H	1,3-噻唑基-4-基	H	1,3-噻唑基-4-基	

化合物	m	n	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Log P
20	0	0	H	4-Me-Ph	H	4-Me-Ph	
21	0	0	H	4-F-Ph	H	4-F-Ph	
22	0	0	H	4-Ph-Ph	H	4-Ph-Ph	
23	0	0	H	2-Nph	H	2-Nph	
24	0	0	CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> H	
25	0	0	CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> Me	
26	0	0	CO <sub>2</sub> M e	1-Nph	CO <sub>2</sub> M e	1-Nph	

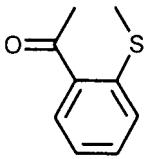
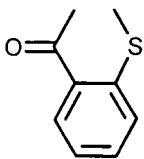
Me = 甲基, Et = 乙基, Ph = 苯基, Nph = 萘基

表 2



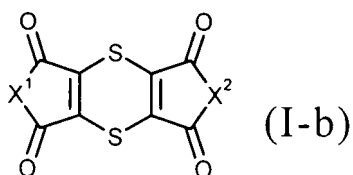
m, n = 0

化合物	R <sup>1a</sup>	R <sup>2a</sup>	R <sup>3a</sup>	R <sup>4a</sup>	Log P
27	-N=C(NMe <sub>2</sub> )-S-		-S-C(NMe <sub>2</sub> )=N-		
28	-S-C(=S)-S-				
29	-N(tBu)-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N(tBu)-		

化合物	R <sup>1a</sup>	R <sup>2a</sup>	R <sup>3a</sup>	R <sup>4a</sup>	Log P
30	-C(=O)-N(Me)-C(=O)- )-N(Me)-	-C(=O)-N(Me)-C(=O)- )-N(Me)-	-C(=O)-N(Me)-C(=O)- )-N(Me)-	-C(=O)-N(Me)-C(=O)- )-N(Me)-	
31	-CH=CH-S-	-CH=CH-S-	-CH=CH-S-	-CH=CH-S-	
32	-CH=C(COMe)-S-	-CH=C(COMe)-S-	-CH=CH-S-	-CH=CH-S-	
33	-CH=C(COMe)-S-	-CH=C(COMe)-S-	-S-CH=CH-	-S-CH=CH-	
34					
35	-S-C(=S)-S-		H	H	

tBu = 第三丁基

表 3

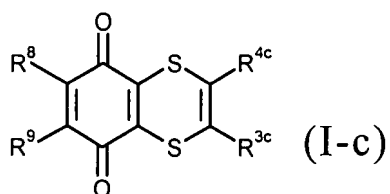


化合物	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Log P
36	S	S	
37	N-(4-Cl-2-F-5-OMe-Ph)	N-(4-Cl-2-F-5-OMe-Ph)	
38	N-Ph	苯基-1,2-二基	
39	N-NH-SO <sub>2</sub> -Ph	N-NH-SO <sub>2</sub> -Ph	

化合物	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Log P
40	N-NMe <sub>2</sub>	N-NMe <sub>2</sub>	
41	NH	N-SCCl <sub>3</sub>	

Me = 甲基, Ph = 苯基

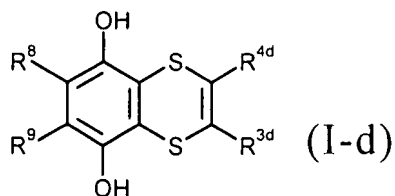
表 4



化合物	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>3c</sup>	R <sup>4c</sup>	Log P
42	-CH=CH-CH=CH-				
43	Me	Me	CN	CN	
44	Cl	OMe	CN	CN	
45	H	tBu	CN	CN	

CN = 氰基, Me = 甲基, tBu = 第三丁基

表 5



化合物	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>3d</sup>	R <sup>4d</sup>	Log P
46	Me	Me	-C(=O)-C(Me)=C(Me)-C(=O)-		

化合物	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>3d</sup>	R <sup>4d</sup>	Log P
47	Me	Me	CN	CN	2.26
48	Cl	OMe	CN	CN	2.19
49	H	tBu	CN	CN	2.95

CN = 氰基，Me = 甲基，tBu = 第三丁基

上文製備例及表中記述之 logP 值係根據 EEC Directive 79/831 Annex V.A8，於逆相管柱(C 18)上利用 HPLC (高效能液相層析法)進行測定；溫度：43°C。

於酸性範圍 LC-MS 之測定係使用 0.1%甲酸與乙腈 (含有 0.1%甲酸)水溶液為溶洗液；線性梯度 10%乙腈至 95%乙腈，於 pH 2.7 進行。

使用 logP 值已知(根據滯留時間，利用兩個相繼烷酮化合物間之線性內插法測定 logP 值)之無分支鏈烷-2-酮化合物(具有 3 至 16 個碳原子)進行校正。

根據層析信號最大值中 200 奈米至 400 奈米之 UV 光譜，測定諸  $\lambda$ -max 值。

### 使用實例

實例 A：鏈格孢菌試驗(番茄)/防護性

溶劑： 49 重量份 N,N-二甲基甲醯胺

乳化劑： 1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

使 1 重量份活性化合物與所述量溶劑及乳化劑混合，

以水稀釋此濃縮物至所需濃度，以製造活性化合物之適當製劑。欲測試防護活性時，以所述施加率對番茄幼植株噴灑活性化合物製劑。處理 1 天後，以番茄早疫病菌 (*Alternaria solani*) 之孢子懸浮液接種於植物，接著使植物於 100% 相對濕度及 22°C 靜置 24 小時；然後於 96% 相對濕度及溫度 20°C 靜置。接菌 7 天後，進行評估。於此，0% 意指效力與對照組相當，至於 100% 效力則意指未觀察到侵擾。此試驗中，於 1500 ppm 活性化合物濃度下，根據本發明之下述化合物展現 70% 或 70% 以上之效力。

表 A：鏈格孢菌試驗(番茄)/防護性

活性化合物 實例	結構類型	施加率 (ppm)	效力 (%)
47	(I-d)	1500	100
43	(I-c)	1500	100
48	(I-d)	1500	100
44	(I-c)	1500	100
49	(I-d)	1500	100

實例 B：葡萄孢試驗(豆類)/防護性

溶劑： 24.5 重量份丙酮

24.5 重量份二甲基乙醯胺

乳化劑： 1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

使 1 重量份活性化合物與所述量溶劑及乳化劑混合，以水稀釋此濃縮物至所需濃度，以製造活性化合物之適當

製劑。欲測試防護活性時，以所述施加率對幼植株噴灑活性化合物製劑。待噴灑塗層乾燥後，將其上有灰葡萄孢 (*Botrytis cinerea*) 生長的兩小片洋菜各置於一葉片上。然後將接菌後之植物放置於約 20°C 及 100% 相對濕度之暗室中。接菌 2 天後，評估葉片上感染斑點之大小。於此，0% 意指效力與對照組相當，至於 100% 效力則意指未觀察到侵擾。此試驗中，於 500 ppm 活性化合物濃度下，根據本發明之下述化合物展現 70% 或 70% 以上之效力。

表 B：葡萄孢試驗(豆類)/防護性

活性化合物 實例	結構類型	施加率 (ppm)	效力 (%)
47	(I-d)	500	100
48	(I-d)	500	97
49	(I-d)	500	96

實例 C：疫黴菌試驗(番茄)/防護性

溶劑： 49 重量份 N,N-二甲基甲醯胺

乳化劑： 1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

使 1 重量份活性化合物與所述量溶劑及乳化劑混合，以水稀釋此濃縮物至所需濃度，以製造活性化合物之適當製劑。欲測試防護活性時，以所述施加率對番茄幼植株噴灑活性化合物製劑。處理 1 天後，以致病疫黴 (*Phytophthora infestans*) 之孢子懸浮液接種於植物，接著使植物於 100% 相對濕度及 22°C 靜置 24 小時；然後放置於 96% 相對濕度

及溫度約 20°C 之人工氣候室中。接菌 7 天後，進行評估。於此，0% 意指效力與對照組相當，至於 100% 效力則意指未觀察到侵擾。此試驗中，於 1500 ppm 活性化合物濃度下，根據本發明之下述化合物展現 70% 或 70% 以上之效力。

表 C：疫黴菌試驗(番茄)/防護性

活性化合物 實例	結構類型	施加率 (ppm)	效力 (%)
40	(I-b)	1500	75
47	(I-d)	1500	89
48	(I-d)	1500	94
49	(I-d)	1500	94
45	(I-c)	1500	78
41	(I-b)	1500	89

實例 D：單軸黴菌試驗(葡萄藤)/防護性

溶劑： 24.5 重量份丙酮

24.5 重量份二甲基乙醯胺

乳化劑： 1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

使 1 重量份活性化合物與所述量溶劑及乳化劑混合，以水稀釋此濃縮物至所需濃度，以製造活性化合物之適當製劑。欲測試防護活性時，以所述施加率對幼植株噴灑活性化合物製劑。待噴灑塗層乾燥後，以葡萄生單軸黴

(*Plasmopara viticola*)之孢子懸浮水溶液接種於植物，接著使植物於約 20°C 及 100%相對濕度之培育室靜置 1 天；然後放置於約 21°C 及約 90%濕度之溫室中 4 天；接著將植物弄濕，放置於培育室中 1 天。接菌 6 天後，進行評估。於此，0%意指效力與對照組相當，至於 100%效力則意指未觀察到侵擾。此試驗中，於 250 ppm 活性化合物濃度下，根據本發明之下述化合物展現 70%或 70%以上之效力。

表 D：單軸黴菌試驗(葡萄藤)/防護性

活性化合物 實例	結構類型	施加率 (ppm)	效力 (%)
47	(I-d)	250	92
48	(I-d)	250	90
49	(I-d)	250	92

實例 E：黑星菌試驗(蘋果)/防護性

溶劑： 24.5 重量份丙酮

24.5 重量份二甲基乙醯胺

乳化劑： 1 重量份烷基芳基聚乙二醇醚

使 1 重量份活性化合物與所述量溶劑及乳化劑混合，以水稀釋此濃縮物至所需濃度，以製造活性化合物之適當製劑。欲測試防護活性時，以所述施加率對幼植株噴灑活性化合物製劑。待噴灑塗層乾燥後，將蘋果斑點症病原菌蘋果黑星菌(*Venturia inaequalis*)的分生孢子懸浮水溶液接

種於植物，接著使植物於約 20°C 及 100%相對濕度之培育室靜置 1 天；然後放置於約 21°C 及約 90%濕度之溫室中。接菌 10 天後，進行評估。於此，0%意指效力與對照組相當，至於 100%效力則意指未觀察到侵擾。此試驗中，於 250 ppm 活性化合物濃度下，根據本發明之下述化合物展現 70%或 70%以上之效力。

表 E：黑星菌試驗(蘋果)/防護性

活性化合物 實例	結構類型	施加率 (ppm)	效力 (%)
47	(I-d)	250	100
48	(I-d)	250	100
49	(I-d)	250	100

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 100112544

※申請日：

100. 4. 12

※IPC 分類：

A01N 43/32 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)

C07D 339/08 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

A01P 5/00 (2006.01)

A01P 7/00 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

二硫雜己環(dithiine)衍生物用於作物保護及物質保護之用途

USE OF DITHIINE DERIVATIVES IN CROP

PROTECTION AND THE PROTECTION OF MATERIALS

二、中文發明摘要：

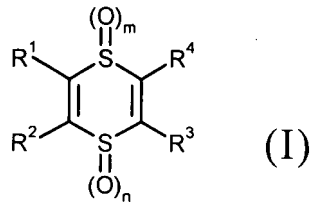
本發明係有關新穎及已知之二硫雜己環衍生物於作物保護、家用與保健領域上及物質保護上用於控制不欲微生物(詳言之為植物病原性真菌)之用途，亦有關新穎之二硫雜己環衍生物、彼等之製法、其用途、及包含彼等二硫雜己環衍生物之作物保護組成物。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to the use of new and known dithiine derivatives for controlling unwanted microorganisms, more particularly phytopathogenic fungi, in crop protection, in the household and hygiene sector and in the protection of materials, and also to new dithiine derivatives, to processes for preparing them, to their use, and to crop protection compositions comprising these new dithiine derivatives.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種下式(I)之二硫雜己環衍生物之用途，



其中

(a) m 為 0、1 或 2，

n 為 0、1 或 2，

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  與  $R^4$  相同或不同及為氫、鹵素、硝基、 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_1$ - $C_8$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_8$ -烷硫基、 $C_1$ - $C_8$ -鹵烷氧基、 $C_1$ - $C_8$ -鹵烷硫基、 $-COR^5$  或  $-CH_2COR^5$ ，或為視需要被相同或不同之鹵素、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $C_1$ - $C_4$ -鹵烷基或  $C_1$ - $C_4$ -烷氧基取代基取代一或多次之芳基、芳基- $(C_1$ - $C_4$ -烷基)、雜芳基或雜芳基- $(C_1$ - $C_4$ -烷基)，或為 N-苯基嗎福啉-4-甲醯亞胺基，

$R^5$  為羥基、 $C_1$ - $C_4$ -烷基或  $C_1$ - $C_4$ -烷氧基；

(b) m 與 n 各為 0，

$R^1$  與  $R^2$ ，和與彼等連接之碳原子一起，為具有選自 N、S 與 O 之一或兩個雜原子之 5 或 6 員雜環，該雜環可能包含一或兩個  $C(=O)$  或  $(C=S)$  基團，該雜環可能視需要被  $C_1$ - $C_4$ -烷

基、 $-\text{COR}^6$  或二( $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-烷基}$ )胺基取代，且其中，當該雜環為吡咭時，此吡咭被  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-烷基}$ 、 $-\text{COR}^6$  或二( $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-烷基}$ )胺基取代一或兩次，該雜環不為 1,3-二硫基-2-(硫)酮環，

$\text{R}^3$  與  $\text{R}^4$  或為一起具有如  $\text{R}^1$  與  $\text{R}^2$  相同之定義或同時為氫，或者，和與彼等連接之碳原子一起形成芳基環，

$\text{R}^6$  為羥基、 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-烷基}$  或  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-烷氧基}$ ，其中  $\text{R}^1$  與  $\text{R}^2$  以及  $\text{R}^3$  與  $\text{R}^4$  不同時為視需要經取代之 1H-吡咯-2,5-二酮環；

(c)  $m$  與  $n$  各為 0，

$\text{R}^1$  與  $\text{R}^2$  一起為  $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}^1-\text{C}(=\text{O})-$  基團，

$\text{R}^3$  與  $\text{R}^4$  一起為  $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}^2-\text{C}(=\text{O})-$  基團，

$\text{X}^1$  為 S 或  $\text{NR}^7$ ，

$\text{X}^2$  為 S 或  $\text{NR}^{7a}$ ， $\text{X}^2$  與  $\text{X}^1$  相同或不同，或為苯基-1,2-二基，

$\text{R}^7$  為  $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-烷硫基}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-鹵烷硫基}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-烷胺基}$ 、二( $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-烷基}$ )胺基或苯基磺醯胺基或為被相同或不同之鹵素、 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-烷基}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-鹵烷基}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-烷氧基}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-鹵烷氧基}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-烷硫基}$  或  $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-鹵烷硫基}$  取代基取代三次之芳基或芳基-( $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-烷基}$ )；

$\text{R}^{7a}$  為氫、 $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-烷硫基}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-鹵烷硫基}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-烷胺基}$ 、二( $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-烷基}$ )胺基或苯基磺醯胺基

或為被相同或不同之鹵素、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -鹵烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -鹵烷氧基、 $C_1-C_8$ -烷硫基或  $C_1-C_8$ -鹵烷硫基取代基取代三次之芳基或芳基- $(C_1-C_4$ -烷基)；

(d)  $m$  與  $n$  各為 0，

$R^1$  與  $R^2$  為  $-C(=O)-CR^8=CR^9-C(=O)-$ 基團，

$R^3$  與  $R^4$  二者同時為氰基，或者一起同樣地為  $-C(=O)-CR^8=CR^9-C(=O)-$ 基團，此基團可能如  $R^1$  與  $R^2$  被相同或不同之基團取代，

$R^8$  與  $R^9$  為相同或不同且為氫、鹵素、 $C_1-C_8$ -烷基、 $C_1-C_8$ -烷氧基、 $C_1-C_8$ -烷硫基、 $C_1-C_8$ -鹵烷氧基或  $C_1-C_8$ -鹵烷硫基，

又，若  $R^1$  與  $R^2$  以及  $R^3$  與  $R^4$  均為  $-C(=O)-CR^8=CR^9-C(=O)-$ 基團，則  $R^8$  或  $R^9$  至少有一基團不為氫；

(e)  $m$  與  $n$  各為 0，

$R^1$  與  $R^2$  一起為  $-C(OH)=CR^8-CR^9=C(OH)-$ 基團，

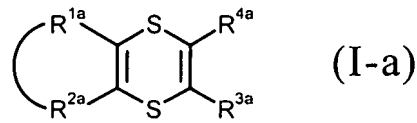
$R^3$  與  $R^4$  二者同時為氰基，或者一起為  $-C(=O)-CR^8=CR^9-C(=O)-$ 基團，

$R^8$  與  $R^9$  為相同或不同且為氫、鹵素、 $C_1-C_8$ -烷基、 $C_1-C_8$ -烷氧基、 $C_1-C_8$ -烷硫基、 $C_1-C_8$ -鹵烷氧基或  $C_1-C_8$ -鹵烷硫基；

其用於作物保護、家用與保健領域上及物質保護上控制

不欲微生物(更特別地為植物病原性真菌)。

2. 一種下式(I-a)之二硫雜己環衍生物，



其中

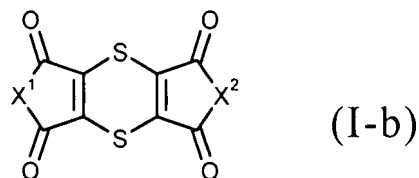
$R^{1a}$  與  $R^{2a}$  和與彼等連接之碳原子一起，為具有選自 N、S 與 O 之一或兩個雜原子之 5 或 6 員雜環，該雜環可能包含一或兩個 C(=O) 或 (C=S) 基團，該雜環可能視需要被 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、-COR<sup>6a</sup> 或二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)胺基取代，且其中，當該雜環為吡咩時，此吡咩被 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、-COR<sup>6</sup> 或二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)胺基取代一或兩次，該雜環不為 1,3-二硫基-2-(硫)酮環，

$R^{3a}$  與  $R^{4a}$  一起具有如  $R^{1a}$  與  $R^{2a}$  相同之定義，或同時為氫，或者，和與彼等連接之碳原子一起形成芳基環，

$R^{6a}$  為羥基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基，

其中  $R^{1a}$  與  $R^{2a}$  以及  $R^{3a}$  與  $R^{4a}$  不同時為視需要經取代之 1H-吡咯-2,5-二酮環。

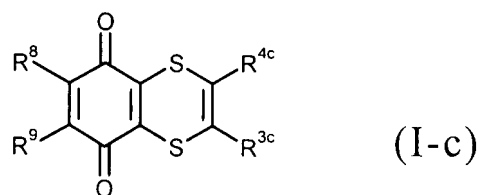
3. 一種下式(I-b)之二硫雜己環衍生物，



其中

- $X^1$  為 S 或  $NR^7$ ，
- $X^2$  為 S 或  $NR^{7a}$ ，且  $X^2$  與  $X^1$  相同或不同，或為苯基-1,2-二基，
- $R^7$  為  $C_1-C_8$ -烷硫基、 $C_1-C_8$ -鹵烷硫基、 $C_1-C_4$ -烷胺基、二( $C_1-C_4$ -烷基)胺基或苯基磺醯胺基或為被相同或不同之鹵素、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -鹵烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -鹵烷氧基、 $C_1-C_8$ -烷硫基或  $C_1-C_8$ -鹵烷硫基取代基取代三次之芳基或芳基-( $C_1-C_4$ -烷基)；
- $R^{7a}$  為氫、 $C_1-C_8$ -烷硫基、 $C_1-C_8$ -鹵烷硫基、 $C_1-C_4$ -烷胺基、二( $C_1-C_4$ -烷基)胺基或苯基磺醯胺基或為被相同或不同之鹵素、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -鹵烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -鹵烷氧基、 $C_1-C_8$ -烷硫基或  $C_1-C_8$ -鹵烷硫基取代基取代三次之芳基或芳基-( $C_1-C_4$ -烷基)。

4. 一種下式(I-c)之二硫雜己環衍生物，

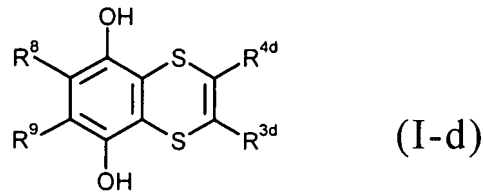


其中

$R^{3c}$  與  $R^{4c}$  二者同時為氫基，或者一起為  $-C(=O)-CR^8=CR^9-C(=O)-$  基團， $R^8$  與  $R^9$  基團於各情形下彼此獨立地選擇，且  $R^8$  或  $R^9$  至少有一基團不為氫，

$R^8$  與  $R^9$  為相同或不同且為氫、鹵素、 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_1$ - $C_8$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_8$ -烷硫基、 $C_1$ - $C_8$ -鹵烷氧基或  $C_1$ - $C_8$ -鹵烷硫基。

5. 一種下式(I-d)之二硫雜己環衍生物，



其中

$R^{3d}$  與  $R^{4d}$  二者同時為氰基，或者一起為  $-C(=O)-CR^8=CR^9-C(=O)-$  基團， $R^8$  與  $R^9$  基團各自彼此獨立地選擇，

$R^8$  與  $R^9$  相同或不同及為氫、鹵素、 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_1$ - $C_8$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_8$ -烷硫基、 $C_1$ - $C_8$ -鹵烷氧基或  $C_1$ - $C_8$ -鹵烷硫基。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之式(I)二硫雜己環衍生物之用途，係於作物保護及物質保護上用於控制植物病原性真菌。

7. 一種用於控制不欲微生物之方法，其特徵為傳送根據申請專利範圍第 1 項之式(I)之二硫雜己環衍生物至微生物及/或其棲息處。

8. 一種製造用於控制不欲微生物之組成物之方法，其特徵為使根據申請專利範圍第 1 項之式(I)二硫雜己環衍生物與增充劑及/或界面活性物質混合。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之式(I)二硫雜己環衍生物之用途，係用於處理基因轉殖植物。
10. 一種組成物，其包含至少一種根據申請專利範圍第 1 項之式(I)二硫雜己環衍生物，以及至少一種選自下列組成的組群之其他活性化合物：殺昆蟲劑、引誘劑、滅菌劑、殺細菌劑、殺蟬蟎劑、殺線蟲劑、殺真菌劑、生長調節劑、除草劑、肥料、安全劑與化學訊息素(semiochemicals)。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(無)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無