



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I815859 B

(45) 公告日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 21 日

(21) 申請案號：108104399

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 02 月 11 日

(51) Int. Cl. : C07D213/81 (2006.01)

A01N43/40 (2006.01)

A61K31/44 (2006.01)

(30) 優先權：2018/02/13

歐洲專利局

18156463.4

(71) 申請人：瑞士商先正達合夥公司 (瑞士) SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (CH)

瑞士

(72) 發明人：侯尼 約翰 HONE, JOHN (GB)；瓊斯 伊恩 凱文 JONES, IAN KEVIN (GB)

(74) 代理人：閻啓泰；林景郁

(56) 參考文獻：

US 9414589B2

WO 2015/003951A1

審查人員：張榮興

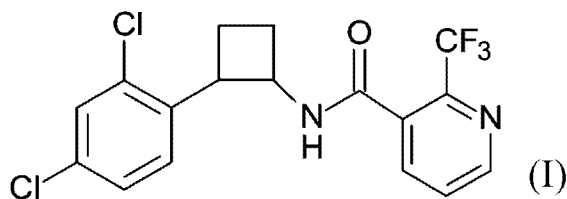
申請專利範圍項數：12 項 圖式數：14 共 61 頁

(54) 名稱

新穎晶型

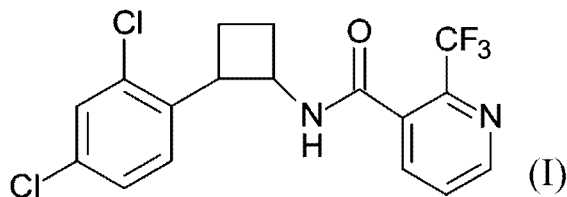
(57) 摘要

本發明涉及具有式 (I) 之 N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺之晶型：



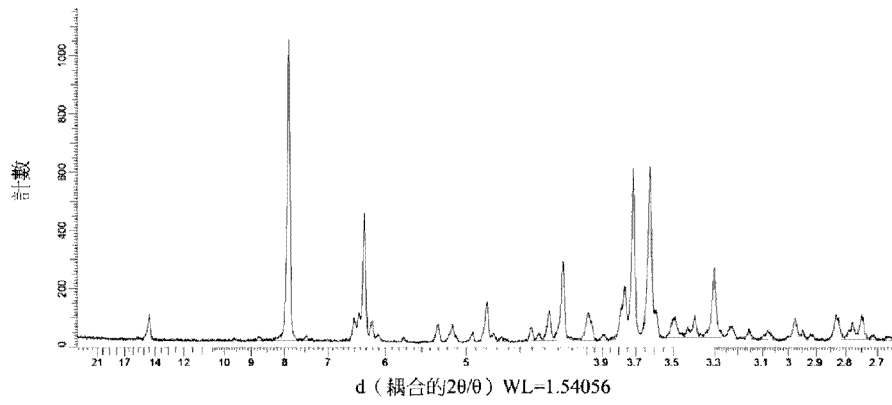
涉及包含所述晶型之組成物及其用作殺線蟲劑或殺真菌劑之方法。

The invention relates to crystalline forms of N-[2-(2,4-dichlorophenyl)cyclobutyl]-2-(trifluoromethyl)pyridine-3-carboxamide of formula (I)



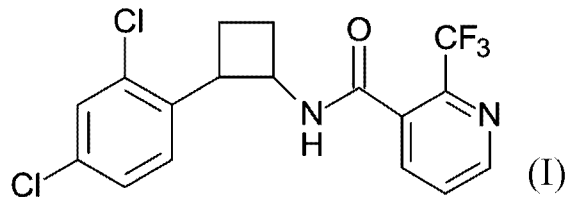
compositions comprising said crystalline forms and methods of their use as nematocides or fungicides.

指定代表圖：



【圖5】

特徵化學式：





I815859

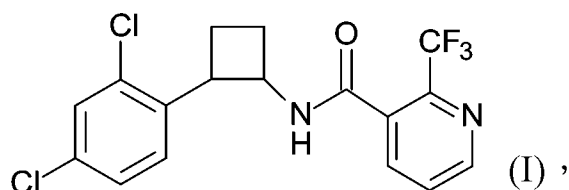
【發明摘要】

【中文發明名稱】 新穎晶型

【英文發明名稱】 Novel crystalline forms

【中文】

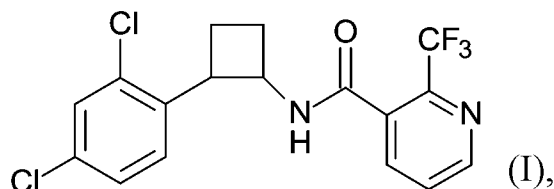
本發明涉及具有式 (I) 之 N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺之晶型：



涉及包含所述晶型之組成物及其用作殺線蟲劑或殺真菌劑之方法。

【英文】

The invention relates to crystalline forms of N-[2-(2,4-dichlorophenyl)cyclobutyl]-2-(trifluoromethyl)pyridine-3-carboxamide of formula (I)



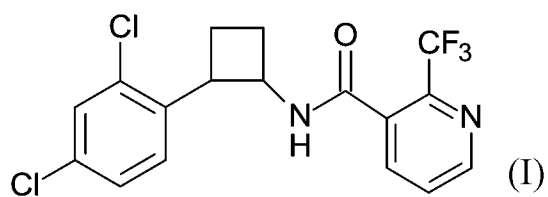
compositions comprising said crystalline forms and methods of their use as nematocides or fungicides.

【指定代表圖】 圖5

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 新穎晶型

【英文發明名稱】 Novel crystalline forms

【技術領域】

【0001】 本發明涉及N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺之晶型、包含所述晶型之組成物及其用作殺線蟲劑或殺真菌劑之方法。

【先前技術】

【0002】 WO 2013/143811揭露了用於製備化合物順式-N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺之方法，該化合物係兩種鏡像異構物N-[(1S,2S)-2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺和N-[(1R,2R)-2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺之外消旋物。順式-N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺在表57中例示，即，實施例57.011

【0003】 WO 2015/003951揭露了用於製備鏡像異構物N-[(1S,2S)-2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺之方法（實施例P5）。此化合物被揭露為針對寬範圍之線蟲活性殺線蟲劑。

【0004】 包含順式-N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺或其鏡像異構物N-[(1S,2S)-2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺的農業化學組成物在WO 2013/143811和WO 2015/003951二者中被概括地進行了揭露。然而，某些類型的配製物的應用取決於用於製備該配製物之具體形式，即，多形（polymorphic）形式或無定型形式。例如，如果用於製備懸浮液濃縮物（SC）之形式在此種SC配製物中是不穩定的，可能在該配製物中發生多形轉變，從而導致不想要的晶體生長。此種晶體生長可能是有害的，因為它可

能導致該配製物的增稠和可能的凝固，這進而可能導致施用設備（例如，農業施用機械中的噴嘴）堵塞。因此，需要提供上述化合物的穩定晶型以製備其農業或藥物配製物。

【發明內容】

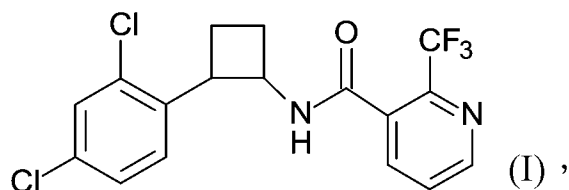
【0005】 在本發明的上下文中，多形體係化合物的特定晶型，該化合物在固態下能以多於一種晶型存在。化合物的晶型包括以在所有三維空間中延伸的有序重複模式排列的構成分子（相比之下，無定形固體形式在分子的位置上不具有長程有序性）。化合物的不同多形體在它們的晶體結構中具有不同的原子和或分子排列。當該化合物係生物活性化合物例如殺線蟲劑時，晶體結構的差異會產生具有不同化學、物理和生物學特性的不同多形體。可被影響的特性包括晶體形狀、密度、硬度、顏色、化學穩定性、融化峰、吸水性、懸浮性、溶解率和生物有效性。因此，特定的多形體可具有使其在特定使用中相對於同一種化合物的另一種多形體而言更有利的特性：具體地，以上列出的物理、化學和生物學特性可以對植物處理劑（例如殺線蟲劑）的生產方法和配製物的開發、化合物可以在配製物中與其他活性成分和配製組分相組合的簡易性、以及品質和效力具有顯著影響。應指出，不可能預測化合物的固態是否可以呈現為多於一種多形體並且也不可能預測這些晶型中任一個的特性。

【0006】 本文中揭露了N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺的四種多晶型（形式A、B、C和D）。用於製備形式A之方法已經在WO 2015/003951中揭露（實施例P5）。用於製備形式D之方法已經在WO 2013/143811中揭露（表57，實施例57.011）。

【0007】 若干技術常用於表徵多形體。例如，經常使用粉末X-射線繞射（pXRD）技術，可以使用的其他技術包括差示掃描量熱法（DSC）、熱重分

析 (TGA) 和拉曼光譜或紅外光譜學、核磁共振 (NMR)、氣相層析、HPLC 並且特別是單晶X射線繞射。

【0008】 因此，在第一方面，本發明提供了具有式 (I) 之N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺之晶型 (形式B)：



其特徵在於21°C-26°C的溫度下的X射線粉末繞射圖，該圖包括選自以下群組的四個或更多個2θ角度值：6.1 ± 0.2、11.2 ± 0.2、14.0 ± 0.2、16.7 ± 0.2、17.2 ± 0.2、18.5 ± 0.2、20.8 ± 0.2、21.3 ± 0.2、22.3 ± 0.2、23.6 ± 0.2、23.9 ± 0.2和24.5 ± 0.2。

【0009】 在該第一方面的一個實施方式中，晶型 (形式B) 的特徵在於21°C-26°C的溫度下的粉末X射線繞射圖，該圖包括選自以下群組的六個或更多個2θ角度值：6.1 ± 0.2、11.2 ± 0.2、14.0 ± 0.2、16.7 ± 0.2、17.2 ± 0.2、18.5 ± 0.2、20.8 ± 0.2、21.3 ± 0.2、22.3 ± 0.2、23.6 ± 0.2、23.9 ± 0.2和24.5 ± 0.2。

【0010】 在該第一方面的一個實施方式中，晶型 (形式B) 的特徵在於21°C-26°C的溫度下的粉末X射線繞射圖，該圖包括選自以下群組的2θ角度值：6.1 ± 0.2、11.2 ± 0.2、14.0 ± 0.2、16.7 ± 0.2、17.2 ± 0.2、18.5 ± 0.2、20.8 ± 0.2、21.3 ± 0.2、22.3 ± 0.2、23.6 ± 0.2、23.9 ± 0.2和24.5 ± 0.2。

【0011】 在該第一方面的另一個實施方式中，晶型 (形式B) 具有21°C-26°C的溫度下的X射線粉末繞射圖，該圖與圖5中示出的X射線粉末繞射圖基本上相同。

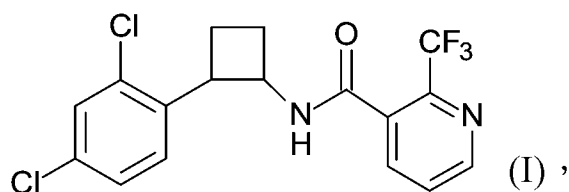
【0012】 在該第一方面的另一個實施方式中，晶型 (形式B) 進一步特徵在於以下晶胞參數：

$a = 15.52 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.24 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $c = 16.64 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 90^\circ \pm 0.01^\circ$ 、 $\beta = 105.03 \pm 0.01^\circ$ 、 $\gamma = 90^\circ \pm 0.01^\circ$ 、 $Z = 4$ 。

【0013】 形式B代表鏡像異構物 (1S,2S) N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺的一水合物多形體。

【0014】 在該第一方面的又另一個實施方式中，晶型（形式B）的熔化峰係DSC跡線中在約 65°C 下的寬水吸熱峰（圖6）。

【0015】 在第二方面，本發明描述了具有式 (I) 之N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺之晶型（形式C）：



其特徵在於 21°C - 26°C 的溫度下的粉末X射線繞射圖，該圖包括選自以下群組的四個或更多個 2θ 角度值： 10.8 ± 0.2 、 14.5 ± 0.2 、 17.5 ± 0.2 、 19.0 ± 0.2 、 23.5 ± 0.2 、 24.5 ± 0.2 、 26.0 ± 0.2 、 30.2 ± 0.2 、 32.6 ± 0.2 、 33.3 ± 0.2 、 34.1 ± 0.2 和 35.5 ± 0.2 。

【0016】 在該第二方面的一個實施方式中，晶型（形式C）的特徵在於 21°C - 26°C 的溫度下的X- 10.8 ± 0.2 、 14.5 ± 0.2 、 17.5 ± 0.2 、 19.0 ± 0.2 、 23.5 ± 0.2 、 24.5 ± 0.2 、 26.0 ± 0.2 、 30.2 ± 0.2 、 32.6 ± 0.2 、 33.3 ± 0.2 、 34.1 ± 0.2 和 35.5 ± 0.2 。

【0017】 在該第二方面的一個實施方式中，晶型（形式C）的特徵在於 21°C - 26°C 的溫度下的X射線粉末繞射圖，該圖包括選自以下群組的 2θ 角度值： 10.8 ± 0.2 、 14.5 ± 0.2 、 17.5 ± 0.2 、 19.0 ± 0.2 、 23.5 ± 0.2 、 24.5 ± 0.2 、 26.0 ± 0.2 、 30.2 ± 0.2 、 32.6 ± 0.2 、 33.3 ± 0.2 、 34.1 ± 0.2 和 35.5 ± 0.2 。

【0018】 在該第二方面的另一個實施方式中，晶型（形式C）具有 21°C -

26°C的溫度下的X射線粉末繞射圖，該圖與圖8中示出的X射線粉末繞射圖基本上相同。

【0019】 在該第二方面的又另一個實施方式中，晶型（形式C）的熔化峰係DSC跡線中在約85°C下的寬水吸熱峰。

【0020】 在該第二方面的另一個實施方式中，晶型（形式C）進一步特徵在於以下晶胞參數：

$a = 7.27 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $b = 9.32 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $c = 14.11 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 75.53^\circ \pm 0.01^\circ$ 、 $\beta = 87.03 \pm 0.01^\circ$ 、 $\gamma = 71.48^\circ \pm 0.01^\circ$ 、 $Z = 2$ 。

【0021】 本發明的多形體可以按未改變的形式施用，但更較佳地是藉由常規手段結合到農業化學或藥物組成物中、特別是農業化學組成物中。因此，在第三方面，提供了農業化學或藥物組成物，其包含根據第一方面的晶型（形式B）或該第一方面的實施方式的任一者以及至少一種農業化學和/或藥物上可接受的載劑或稀釋劑。在第四方面，提供了農業化學或藥物組成物，其包含根據第二方面的晶型（形式C）或該第二方面的實施方式的任一者以及至少一種農業化學和/或藥物上可接受的載劑或稀釋劑。

【0022】 如上所述，對於成功施用農業化學和/或藥物配製物關鍵的是該晶型在特定配製環境中是穩定的。對於形式A和形式B都製備種子處理可流動濃縮物（FS）配製物。這兩種配製物之間的僅有的差別係所使用的多晶型，而所有其他組分係相同的。根據圖12中示出的溫度循環測試來測試這些配製物的臨界（**crucial**）穩定性。在顯微鏡（40x）下分析這些配製物的可能的晶體生長，該晶體生長可能具有有害的結果，如該配製物的增稠和可能的凝固，這進而可能導致施用設備例如種子包衣設備或農業施用機械中的噴嘴的堵塞。在 (i) 開始（圖13a和14a），(ii) 溫度循環測試之後立即（圖13b和14b）以及 (iii) 溫度循環測試之後在室溫（RT）下兩天（圖13c和14c）拍攝這些配製物的圖片。對於

包含形式A的配製物的圖片示於圖13a、13b和13c中並且對於包含形式B的配製物的圖片示於圖14a、14b和14c中。在圖13a和14a中可以看到兩種配製物在溫度循環測試之前不展現出任何晶體生長。圖13b展現出在溫度循環測試之後的清楚的晶體生長。在RT下儲存該配製物持續另外兩天導致甚至進一步的晶體生長（圖13c）。出人意料地且無法預期地，對於包含形式B的配製物，相同的溫度循環測試沒有示出此種晶體生長，參見圖14b和14c。這係出乎意料的，因為兩種多晶型都示出在所測試的配製物中是化學穩定的，即，沒有觀察到化合物分解。然而，發現當暴露於典型儲存條件時形式B出人意料地耐晶體生長。因此，包含晶型B的農業化學或藥物組成物是較佳的。

【0023】 包含多晶型B或C的農業化學組成物具有用於保護動物和有用植物免於被線蟲攻擊和損害、特別是保護有用植物免於被線蟲攻擊和損害的非常有利的活性範圍。

【0024】 包含多晶型B或C的農業化學組成物具有用於保護動物和有用植物免於被真菌攻擊和損害、特別是保護有用植物免於被真菌攻擊和損害的非常有利的活性範圍。

【0025】 包含多晶型B或C的農業化學組成物可以用於控制或消滅出現在特別是植物上，尤其是在農業、園藝和森林中的有用植物和觀賞植物上，或在這樣的植物的器官如果實、花、葉、稈、塊莖、種子或根上的有害生物，並且在一些情況下，甚至在較晚的時間點形成的植物器官仍然針對這些有害生物受到保護。本發明的農業化學組成物在有害生物控制領域中是有防止和/或治療價值的活性成分，即使是以低的施用率，它們可以被用於對抗具有殺有害生物劑抗性的有害生物（如昆蟲和真菌），並且具有非常有利的殺生物範圍並且是溫血物種、魚和植物良好耐受的。

【0026】 上述線蟲有害生物的實例是：

內寄生線蟲、半內寄生線蟲和外寄生線蟲，尤其是植物寄生線蟲，如根結線蟲 (root knot nematode)、北方根結線蟲 (*Meloidogyne hapla*)、南方根結線蟲 (*Meloidogyne incognita*)、爪哇根結線蟲 (*Meloidogyne javanica*)、花生根結線蟲 (*Meloidogyne arenaria*) 以及其他根結線蟲物種；孢囊形成線蟲 (cyst-forming nematode)、馬鈴薯金線蟲 (*Globodera rostochiensis*) 以及其他球孢囊線蟲屬 (*Globodera*) 物種；禾穀孢囊線蟲 (*Heterodera avenae*)、大豆孢囊線蟲 (*Heterodera glycines*)、甜菜孢囊線蟲 (*Heterodera schachtii*)、紅三葉異皮線蟲 (*Heterodera trifolii*) 以及其他異皮線蟲屬 (*Heterodera*) 物種；種癭線蟲 (Seed gall nematode)、粒線蟲屬 (*Anguina*) 物種；莖及葉面線蟲 (Stem and foliar nematode)、滑刃線蟲屬 (*Aphelenchoides*) 物種；刺毛線蟲 (Sting nematode)、長尾刺線蟲 (*Belonolaimus longicaudatus*) 以及其他刺線蟲屬 (*Belonolaimus*) 物種；松樹線蟲 (Pine nematode)、松材線蟲 (*Bursaphelenchus xylophilus*) 以及其他傘滑刃屬 (*Bursaphelenchus*) 物種；環形線蟲 (Ring nematode)、環線蟲屬 (*Criconema*) 物種、小環線蟲屬 (*Criconemella*) 物種、輪線蟲屬 (*Criconemoides*) 物種、中環線蟲屬 (*Mesocriconema*) 物種；莖及鱗球莖線蟲 (Stem and bulb nematode)、腐爛莖線蟲 (*Ditylenchus destructor*)、鱗球莖莖線蟲 (*Ditylenchus dipsaci*) 以及其他莖線蟲屬 (*Ditylenchus*) 物種；維線蟲 (Awl nematode)、錐線蟲屬 (*Dolichodorus*) 物種；螺旋線蟲 (Spiral nematode)、多頭螺旋線蟲 (*Helicotylenchus multicinctus*) 以及其他螺旋線蟲屬 (*Helicotylenchus*) 物種；鞘及鞘形線蟲 (Sheath and sheathoid nematode)、鞘線蟲屬 (*Hemicycliophora*) 物種以及半輪線蟲屬 (*Hemicriconemoides*) 物種；潛根線蟲屬 (*Hirshmanniella*) 物種；矛線蟲 (Lance nematode)、紐帶線蟲屬 (*Hoploaimus*) 物種；假根結線蟲 (false rootknot nematode)、珍珠線蟲屬

(*Nacobbus*) 物種；針狀線蟲 (*Needle nematode*)、橫帶長針線蟲 (*Longidorus elongatus*) 以及其他長針線蟲屬 (*Longidorus*) 物種；大頭針線蟲 (*Pin nematode*)、短體線蟲屬 (*Pratylenchus*) 物種；腐線蟲 (*Lesion nematode*)、花斑短體線蟲 (*Pratylenchus neglectus*)、穿刺短體線蟲 (*Pratylenchus penetrans*)、彎曲短體線蟲 (*Pratylenchus curvatus*)、古氏短體線蟲 (*Pratylenchus goodeyi*) 以及其他短體線蟲屬物種；掘穴線蟲 (*Burrowing nematode*)、香蕉穿孔線蟲 (*Radopholus similis*) 以及其他穿孔線蟲屬 (*Radopholus*) 物種；腎狀線蟲 (*Reniform nematode*)、羅柏氏盤旋線蟲 (*Rotylenchus robustus*)、腎形盤旋線蟲 (*Rotylenchus reniformis*) 以及其他盤旋線蟲屬 (*Rotylenchus*) 物種；盾線蟲屬 (*Scutellonema*) 物種；短粗根線蟲 (*Stubby root nematode*)、原始毛刺線蟲 (*Trichodorus primitivus*) 以及其他毛刺線蟲屬 (*Trichodorus*) 物種、擬毛刺線蟲屬 (*Paratrichodorus*) 物種；矮化線蟲 (*Stunt nematode*)、馬齒莧矮化線蟲 (*Tylenchorhynchus claytoni*)、順逆矮化線蟲 (*Tylenchorhynchus dubius*) 以及其他矮化線蟲屬 (*Tylenchorhynchus*) 物種；柑桔線蟲 (*Citrus nematodes*)、穿刺線蟲 (*Tylenchulus*) 物種；短劍線蟲 (*Dagger nematodes*)、劍線蟲屬 (*Xiphinema*) 物種；以及其他植物寄生線蟲物種，如亞粒線蟲屬 (*Subanguina* spp.)、根結線蟲屬 (*Hypsoperine* spp.)、大刺環線蟲屬 (*Macroposthonia* spp.)、*Melinius*屬、刻點胞囊屬 (*Punctodera* spp.) 和五溝線蟲屬 (*Quinisulcius* spp.)。

【0027】 上述真菌的實例是：

半知菌綱 (例如，葡萄孢屬 (*Botrytis*)、梨孢屬 (*Pyricularia*)、長蠕孢屬 (*Helminthosporium*)、鐮孢黴屬 (*Fusarium*)、殼針孢屬 (*Septoria*)、尾孢屬 (*Cercospora*) 以及支鏈孢屬 (*Alternaria*))；擔子菌綱 (例如，絲核菌屬 (*Rhizoctonia*)、駝孢鏽菌屬 (*Hemileia*)、柄鏽菌屬 (*Puccinia*))；子囊菌

綱類（例如黑星菌屬（*Venturia*）以及白粉菌屬（*Erysiphe*）、叉絲單囊殼屬（*Podosphaera*）、念珠病菌（*Monilinia*）、鉤絲殼屬（*Uncinula*））；卵菌綱類（例如，疫黴屬（*Phytophthora*）、腐黴屬（*Pythium*）、單軸黴屬（*Plasmopara*））；接合菌類（例如，根黴屬（*Rhizopus spp.*））；層鏽菌科（*Phakopsoraceae*），特別是層鏽菌（*Phakopsora*）屬的那些，例如豆薯層鏽菌，它還被稱為亞洲大豆鏽菌，以及柄鏽菌科（*Puccinia*）的那些，特別是柄鏽菌屬的那些，例如禾柄鏽菌，也稱為莖銹病或黑銹病，它係穀類植物中的問題疾病，以及隱匿柄鏽菌，也稱為褐銹病。

【0028】 這些植物以及藉由根據本發明的方法保護的這些植物之中的可能的疾病，可以提及：

- 小麥，對於控制以下種子疾病：鐮刀菌（*fusaria*）（雪黴葉枯菌（*Microdochium nivale*）以及粉紅鐮孢菌（*Fusarium roseum*））、黑腥穗病（*stinking smut*）（小麥網腥黑穗病菌（*Tilletia caries*）、小麥矮腥黑穗病菌（*Tilletia controversa*）或小麥印度腥黑穗病菌（*Tilletia indica*））、殼針孢屬（*septoria*）疾病（穎枯殼針孢（*Septoria nodorum*））以及散黑粉菌；
- 小麥，對於控制植物地上部分的以下疾病：穀類眼斑病（*Tapesia yallundae*、*Tapesia acuiformis*）、全蝕病（燕麥全蝕病菌（*Gaeumannomyces graminis*））、根枯病（黃色鐮刀菌（*F. culmorum*）、禾穀鐮刀菌（*F. graminearum*））、黑斑病（禾穀絲核菌（*Rhizoctonia cerealis*））、白粉病（*Erysiphe graminis forma specie tritici*）、銹病（條形柄鏽菌（*Puccinia striiformis*）以及隱匿柄鏽菌（*Puccinia recondita*））以及殼針孢屬疾病（小麥殼針孢以及穎枯殼針孢）；
- 小麥以及大麥，對於控制細菌以及病毒疾病，例如大麥黃色花葉病；-大麥，對於控制以下種子疾病：網斑病（麥類核腔菌（*Pyrenophora graminea*））、

圓核腔菌 (*Pyrenophora teres*) 以及禾旋孢腔菌 (*Cochliobolus sativus*))、散黑粉菌 (散黑穗病 (*Ustilago nuda*)) 以及鐮刀菌 (*Fusaria*) (雪黴葉枯菌 (*Microdochium nivale*) 以及粉紅鐮孢菌 (*Fusarium roseum*))) ；

- 大麥，對於控制植物地上部分的以下疾病：穀類眼斑病 (*Tapesia yallundae*)、網斑病 (圓核腔菌以及禾旋孢腔菌)、白粉病 (*Erysiphe graminis forma specie hordei*)、矮葉銹病 (大麥柄鏽菌 (*Puccinia hordei*)) 以及葉斑病 (大麥雲紋病菌 (*Rhynchosporium secalis*))) ；

- 馬鈴薯，對於控制塊莖疾病 (特別是馬鈴薯銀屑病菌、莖點黴結節病 (*Phoma tuberosa*)、茄絲核菌 (*Rhizoctonia solani*)、茄病鐮刀菌)、黴病 (致病疫黴菌 (*Plytophthora infestans*)) 以及某些病毒 (病毒Y)) ；

- 馬鈴薯，對於控制以下的葉面疾病：早枯病 (茄鏈格孢菌 (*Alternaria solani*)))，黴病 (致病疫黴菌)) ；

- 棉花，對於控制生長自種子的幼嫩植物的以下疾病：猝倒病以及疫腐病 (茄絲核菌 (*Rhizoctonia solani*)、尖孢鐮刀菌 (*Fusarium oxysporum*)) 以及黑色根腐病 (根串珠黴 (*Thielaviopsis basicola*))) ；

- 產蛋白的植物，例如豌豆，對於控制以下種子疾病：炭疽病 (豌豆褐斑病菌 (*Ascochyta pisi*)、豌豆球腔菌 (*Mycosphaerella pinodes*))、鐮刀菌 (尖孢鐮刀菌 (*Fusarium oxysporum*))、灰黴病 (灰葡萄孢菌 (*Botrytis cinerea*)) 以及黴病 (豌豆霜黴菌 (*Peronospora pisi*))) ；

- 含油植物，例如油菜，用於控制以下種子疾病：甘藍根枯病菌、甘藍黑斑病菌 (*Alternaria brassicae*) 以及核盤菌 (*Sclerotinia sclerotiorum*)) ；

- 玉米，對於控制多種種子疾病：(根黴屬 (*Rhizopus sp.*)、青黴屬 (*Penicillium sp.*)、木黴屬 (*Trichoderma sp.*)、麴黴屬 (*Aspergillus sp.*) 以及藤倉赤黴 (*Gibber ellafujikuroi*))) ；

- 亞麻，對於控制種子疾病：亞麻生鏈格孢 (*Alternaria linicola*) ；
- 森林樹木，對於控制猝倒病 (尖孢镰刀菌、茄絲核菌) ；
- 水稻，用於控制地上部分的以下疾病：瘟病 (稻瘟病 (*Magnaporthe grisea*))、葉鞘緣的斑病 (**bordered sheath spot**) (茄絲核菌 (*Rhizoctonia solani*)) ；
- 豆科植物，對於控制種子或生長自種子的幼嫩植物的以下疾病：猝倒病以及疫腐病 (尖孢镰刀菌 (*Fusarium oxysporum*)、粉紅镰孢菌 (*Fusarium roseum*)、茄絲核菌 (*Rhizoctonia solani*)、腐黴菌屬 (*Pythium sp.*)) ；
- 豆科植物，對於控制地上部分的以下疾病：灰黴病 (葡萄孢屬 (*Botrytis sp.*))、白粉病 (特別是菊科白粉菌 (*Erysiphe cichoracearum*)、瓜白粉病菌 (*Sphaerotheca fuliginea*) 以及甜椒白粉病菌 (*Leveillula taurica*))、镰孢黴屬 (尖孢镰刀菌 (*Fusarium oxysporum*)、粉紅镰孢菌 (*Fusarium roseum*))、葉斑病 (分支孢子菌屬 (*Cladosporium sp.*))、支鏈孢葉斑病 (支鏈孢屬 (*Alternaria sp.*))、炭疽病 (炭疽菌屬 (*Colletotrichum sp.*))、殼針孢葉斑病 (殼針孢屬 (*Septoria sp.*))、黑斑病 (茄絲核菌)、黴病 (例如萵苣霜黴病菌 (*Bremia lactucae*)、霜黴屬 (*Peronospora sp.*)、假霜黴屬 (*Pseudoperonospora sp.*)、疫黴屬 (*Phytophthora sp.*)) ；
- 果樹，對於控制地上部分的疾病：念珠菌疾病 (果镰刀念珠菌 (*Monilia fructigenae*, *M. laxa*))、瘡痂病 (蘋果黑星病菌 (*Venturia inaequalis*))、白粉病 (白叉絲單囊殼 (*Podosphaera leucotricha*)) ；
- 藤本植物，對於控制以下葉面疾病：特別是灰黴病 (灰葡萄孢菌 (*Botrytis cinerea*))、白粉病 (葡萄鉤絲殼 (*Uncinula necator*))、黑腐病 (葡萄炭疽病 (*Guignardia biwelli*)) 以及黴病 (葡萄生單軸黴 (*Plasmopara viticola*)) ；
- 甜菜根，對於地上部分的以下疾病：枯萎尾孢菌 (*cercospora blight*)

(甜菜褐斑病菌)、白粉病(甜菜白粉病菌(*Erysiphe beticola*))、葉斑病(甜菜葉斑病菌(*Ramularia beticola*))。

【0029】 因此，在第五方面，提供了一種保護有用植物的作物免於由線蟲或真菌引起的損害之方法，該方法包括用根據第三或第四方面或第三或第四方面的任何實施方式的組成物處理這些植物或其場所、特別是用根據第三方面或第三方面的任何實施方式的組成物處理這些植物或其場所。

【0030】 在第六方面，提供了一種保護植物繁殖材料免於由線蟲或真菌引起的損害之方法，該方法包括用根據第三或第四方面或第三或第四方面的任何實施方式的組成物處理該植物繁殖材料、特別是用根據第三方面或第三方面的任何實施方式的組成物處理該植物繁殖材料。

【0031】 在第七方面，提供了一種控制和防止溫血動物中的內寄生和外寄生的線蟲感染和侵染之方法，該方法包括注射、局部施用或經口給予根據第三或第四方面或第三或第四方面的任何實施方式的組成物、特別是用根據第三方面或第三方面的任何實施方式的組成物。

【0032】 此外，在第八方面，提供了根據第一和第二方面的晶型用於保護有用植物免於由線蟲有害生物或真菌引起之損害。

【0033】 術語“植物繁殖材料”係指所有種類的種子(果實、塊莖、鱗莖、穀粒等)、插條、伐條等。

【0034】 對於本發明的組成物，合適的目標植物具體是，穀物，如小麥、大麥、黑麥、燕麥、稻、玉米或高粱；甜菜，如糖用甜菜或飼料甜菜；水果，例如梨果、核果或無核小果，如蘋果、梨、李子、桃、杏、櫻桃或漿果，例如草莓、覆盆子或黑莓；豆科植物，如菜豆、小扁豆、豌豆或大豆；油料植物，如油菜、芥菜、罌粟、橄欖、向日葵、椰子、蓖麻、可可豆或落花生；瓜類作物，如南瓜、黃瓜或甜瓜；纖維植物，如棉花、亞麻、大麻或黃麻；柑橘

類水果，如橙、檸檬、葡萄柚或橘子；蔬菜，如菠菜、萵苣、蘆筍、捲心菜、胡蘿蔔、洋蔥、番茄、馬鈴薯或甜椒；樟科，如鱷梨、肉桂或樟腦；以及還有菸草、堅果、咖啡、茄子、甘蔗、茶、胡椒、葡萄藤、蛇麻草、車前草科、膠乳植物以及觀賞植物（如花、以及草坪草或草皮）。

【0035】 術語“植物”或“作物”應當被理解為係天然存在的、藉由常規的育種方法獲得或者藉由基因工程獲得的那些作物。它們包括包含所謂的輸出型（output）性狀（例如改善的儲存穩定性、更高的營養價值以及改善的風味）的植物或作物。

【0036】 術語“植物”或“作物”應被理解為還包括已經被賦予對除草劑（像溴草腈）或者多種類別的除草劑（例如ALS-、EPSPS-、GS-、HPPD-和PPO-抑制劑）的耐受性的那些植物或作物。藉由常規的育種方法已經賦予其對咪唑啉酮類（例如，甲氧咪草煙）的耐受性的植物的實例係Clearfield®夏季卡諾拉（Canola）。藉由遺傳工程方法而被賦予了對除草劑的耐受性的植物的實例包括例如草甘膦和草丁膦抗性玉蜀黍品種，這些玉蜀黍品種在RoundupReady®、Herculex I®和LibertyLink®商標名下是可商購的。

【0037】 術語“植物”或“作物”應被理解為包括天然地或已經賦予對有害昆蟲的抗性的那些。這包括藉由使用重組DNA技術轉形從而例如能夠合成一種或多種選擇性作用毒素的植物，這些毒素諸如是從如產毒素的細菌已知的。可以被表現的毒素的實例包括 δ -內毒素、植物性殺昆蟲蛋白（Vip）、菌落形成線蟲的殺昆蟲蛋白，以及由蠍子、蛛形綱動物、黃蜂和真菌產生的毒素。

【0038】 已經被修飾為表現蘇雲金芽孢桿菌毒素的植物的實例係Bt maize KnockOut®（先正達種子公司（Syngenta Seeds））。包含編碼殺昆蟲抗性並且由此表現多於一種毒素的多於一種基因的植物的實例係VipCot®（先正達種子公司（Syngenta Seeds））。植物或其種子材料還可以是對多種類型的有

害生物具有抗性（當藉由遺傳修飾產生時的所謂的疊加轉基因事件）。例如，植物可以具有表現殺昆蟲蛋白同時耐受除草劑的能力，例如Herculex I®（陶氏益農公司（Dow AgroSciences），先鋒良種國際公司（Pioneer Hi-Bred International））。

【0039】 本發明的農業化學組成物的施用率取決於有待控制的線蟲或真菌等的具體類型、所要求的控制程度以及施用時間安排和方法並且可以由熟悉該項技術者確定。通常，本發明的組成物可以基於該組成物中活性成分（其中‘活性成分’意為多形體形式B或C）的總量，以0.005千克/公頃（kg/ha）與大約5.0 kg/ha之間的施用率施用。大約0.001 kg/ha與大約0.5 kg/ha之間的施用率係較佳的，其中大約0.01 kg/ha與0.04 kg/ha之間的施用率是尤其較佳的。

【0040】 實際上，包含形式B或C的多形體的農業化學組成物係作為包含在工業上已知或使用的多種佐劑和載劑的配製物而施用。

【0041】 這些配製物可以處於不同的實體形式，例如，處於以下形式：撒粉劑、凝膠、可濕性粉劑、水可分散性顆粒劑、水可分散性片劑、起泡壓縮片劑、可乳化濃縮劑、微可乳化濃縮劑、水包油乳液、可流動油、水性分散劑、油性分散劑、懸乳劑、膠囊懸浮液、可乳化的顆粒劑、可溶性液體、水可溶性濃縮劑（以水或水混溶性有機溶劑作為載劑）、浸漬的聚合物膜或處於已知的其他形式，例如從Manual on Development and Use of FAO and WHO Specifications for Pesticides [關於殺有害生物劑的FAO和WHO標準的發展和使用的手冊]，聯合國，第1版，二次修訂（2010）中已知的。此類配製物可以直接使用或者可以在使用前稀釋。可以用例如水、液體肥料、微量營養素、生物有機體、油或者溶劑來稀釋。

【0042】 可以藉由例如將多形體（‘活性成分’）與配製物佐劑混合來製備這些配製物以便獲得處於精細分散固體、顆粒、溶液、分散劑或乳液形式的

配製物。該活性成分還可以與其他佐劑（如精細分散固體、礦物油、植物或動物來源的油、改性的植物或動物的油、有機溶劑、水、表面活性物質或其組合）來一起配製。

【0043】 該活性成分還可以被包含於非常精細的微膠囊中。微膠囊在多孔載劑中含有該活性成分。這使該活性成分能以受控的量（例如，緩慢釋放）釋放到環境中。微膠囊通常具有從0.1至500微米的直徑。它們包含的活性成分的量按重量計係膠囊重量的約從25%至95%。該活性成分可以處於整體性的固體的形式、處於固體或液體分散劑中的精細顆粒的形式或處於合適溶液的形式。包囊的膜可以包括例如天然的或合成的橡膠、纖維素、苯乙烯/丁二烯共聚物、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚酯、聚醯胺、聚脲、聚氨酯或者化學改性的聚合物以及澱粉黃原酸鹽、或者熟悉該項技術者已知的其他聚合物。可替代地，可以形成非常精細的微膠囊，其中活性成分在基礎物質的固體基質中是以精細分散顆粒的形式被包含的，但這些微膠囊本身未經包裹。

【0044】 適合於製備根據本發明所述的這些配製物的配製物佐劑本身是已知的。作為液體載劑可以使用：水、甲苯、二甲苯、石油醚、植物油、丙酮、甲基乙基酮、環己酮、酸酐、乙腈、乙醯苯、乙酸戊酯、2-丁酮、碳酸丁烯酯、氯苯、環己烷、環己醇、乙酸烷基酯、二丙酮醇、1,2-二氯丙烷、二乙醇胺、對-二乙基苯、二甘醇、二甘醇松脂酸酯、二甘醇丁基醚、二甘醇乙基醚、二甘醇甲醚、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、1,4-二噁吡、二丙二醇（dipropylene glycol）、二丙二醇甲基醚、雙丙甘醇二苯甲酸酯、二丙二醇（diproxitol）、烷基吡咯啉酮、乙酸乙酯、2-乙基己醇、碳酸乙烯酯、1,1,1-三氯乙烷、2-庚酮、 α -蒎烯、d-檸檬烯、乳酸乙酯、乙二醇、乙二醇丁基醚、乙二醇甲基醚、 γ -丁內酯、丙三醇、乙酸甘油酯、二乙酸甘油酯、三乙酸甘油酯、十六烷、己二醇、乙酸異戊基酯、乙酸異冰片基(isobornyl)酯、異辛烷、

異佛耳酮、異丙基苯、肉豆蔻酸異丙酯、乳酸、月桂胺、亞異丙基丙酮、甲氧基丙醇、甲基異戊基酮、甲基異丁基酮、月桂酸甲酯、辛酸甲酯、油酸甲酯、二氯甲烷、間二甲苯、正己烷、正辛胺、十八烷酸、辛胺乙酸酯、油酸、油基胺、鄰二甲苯、苯酚、聚乙二醇、丙酸、乳酸丙酯、碳酸丙烯酯、丙二醇、丙二醇甲基醚、對-二甲苯、甲苯、磷酸三乙酯、三乙二醇、二甲苯磺酸、石蠟、礦物油、三氯乙烯、全氯乙烯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸丁酯、丙二醇甲基醚、二乙二醇甲基醚、甲醇、乙醇、異丙醇以及更高分子量的醇，例如戊醇、四氫呋喃醇、己醇、辛醇、乙二醇、丙二醇、甘油、*N*-甲基-2-吡咯啉酮等。

【0045】 適合的固體載劑係例如滑石、二氧化鈦、葉蠟石黏土、矽石、凹凸棒石黏土、矽藻土、石灰石、碳酸鈣、膨潤土、鈣蒙脫土、棉籽殼、小麥粉、大豆粉、浮石、木粉、胡桃殼粉、木素和類似的物質。

【0046】 許多表面活性物質可以有利地用於固體和液體配製物兩者中，尤其是在使用前可以被載劑稀釋的那些配製物中。表面活性物質可以是陰離子的、陽離子的、非離子的或聚合的並且它們可以用作乳化劑、濕潤劑或者助懸劑或者用於其他目的。典型的表面活性物質包括例如烷基硫酸酯的鹽，如十二烷基硫酸二乙醇銨；烷基芳基磺酸酯的鹽，如十二烷基苯磺酸鈣；烷基酚/氧化烯加成產物，如乙氧基化壬基苯酚；醇/氧化烯加成產物，如乙氧基化十三烷醇；皂，如硬脂酸鈉；烷基萘磺酸酯的鹽，如二丁基萘磺酸鈉；磺基丁二酸鹽的二烷基酯，如二(2-乙基己基)磺基丁二酸鈉；山梨糖醇酯，如山梨糖醇油酸酯；季胺，如氯化十二烷基三甲基銨；脂肪酸的聚乙二醇酯，如聚乙二醇硬脂酸酯；環氧乙烷和環氧丙烷的嵌段共聚物；以及磷酸單和二-烷酯的鹽；以及還有另外的物質，例如描述於McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual [麥卡琴清潔劑和乳化劑年鑒], MC Publishing Corp. [MC出版公司], Ridgewood New Jersey [裡奇伍德新澤西州] (1981)。

【0047】 可以用於殺有害生物配製物的其他佐劑包括結晶作用抑制劑、黏度調節劑、助懸劑、染料、抗氧化劑、發泡劑、光吸收劑、混合助劑、消泡劑、錯合劑、中和或改變pH的物質與緩衝液、腐蝕抑制劑、香料、濕潤劑、吸收增強劑、微量營養素、塑化劑、助流劑、潤滑劑、分散劑、增稠劑、防凍劑、殺微生物劑以及液體與固體肥料。

【0048】 根據本發明的配製物可以包括添加劑，該添加劑包含植物或動物來源的油、礦物油、此類油的烷基酯或此類油與油衍生物的混合物。在根據本發明所述的配製物中的油添加劑的量通常是該待施用的混合物的0.01%到10%。例如，可以在噴霧混合物已經製備以後將該油添加劑以所希望的濃度添加到噴霧罐中。較佳的油添加劑包括礦物油或植物來源的油，例如菜籽油、橄欖油或葵花籽油；乳化的植物油；植物來源的油的烷基酯，例如甲基衍生物；或動物來源的油，如魚油或牛脂。較佳的油添加劑包括C₈-C₂₂脂肪酸的烷基酯，尤其是C₁₂-C₁₈脂肪酸的甲基衍生物，例如月桂酸、棕櫚酸以及油酸的甲基酯（分別為月桂酸甲酯、棕櫚酸甲酯和油酸甲酯）。許多油衍生物獲知於 Compendium of Herbicide Adjuvants [除草劑佐劑綱要], 第10版, Southern Illinois University [南伊利諾大學], 2010。

【0049】 這些本發明配製物總體上包括按重量計從0.1%至99%，尤其是按重量計從0.1%至95%的本發明的多形體以及按重量計從1%至99.9%的配製佐劑，該配製佐劑較佳的是包括按重量計從0至25%的表面活性物質。而商用產品可以較佳的是被配製為濃縮物，最終使用者將通常採用稀釋配製物。

【0050】 施用率在寬範圍之內變化並且取決於土壤的性質、施用方法、作物植物、待控制的有害生物、主要氣候條件、以及受施用方法支配的其他因素、施用時間以及目標作物。一般來講，可以將化合物以從1至2000 l/ha、尤其是從10至1000 l/ha的比率施用。

較佳的配製物可以具有以下組成（重量%）：

可乳化濃縮物：

活性成分： 1%至95%，較佳的是60%至90%

表面活性劑： 1%至30%，較佳的是5%至20%

液體載劑： 1%至80%，較佳的是1%至35%

塵劑：

活性成分： 0.1%至10%，較佳的是0.1%至5%

固體載劑： 99.9%至90%，較佳的是99.9%至99%

懸浮液濃縮物：

活性成分： 5%至75%，較佳的是10%至50%

水： 94%至24%，較佳的是88%至30%

表面活性劑： 1%至40%，較佳的是2%至30%

可濕性粉劑：

活性成分： 0.5%至90%，較佳的是1%至80%

表面活性劑： 0.5%至20%，較佳的是1%至15%

固體載劑： 5%至95%，較佳的是15%至90%

顆粒劑：

活性成分： 0.1%至30%，較佳的是0.1%至15%

固體載劑： 99.5%至70%，較佳的是97%至85%

【0051】 以上配製物的每一種都可以製備成為包含多形體形式B或C連同該配製物的其他成分（稀釋劑、乳化劑、表面活性劑等）的包裝。這些配製物也可以藉由罐混合方法（tank mix method）製備，其中這些成分可分開地獲得並在生長物場所混合。

【0052】 這些配製物可藉由常規方法施用到希望控制的區域。例如，可

以藉由使用動力撒粉器、噴管式噴霧器和手動噴霧器及噴霧撒粉器來施用粉劑和液體配製物。這些配製物還可以從飛機作為粉劑或噴霧劑或藉由繩芯施用來施用。固體配製物和液體配製物兩者也可以施用到待處理的植物地點的土壤中，從而允許該活性成分藉由根滲透進入植物。本發明的配製物也可以用於植物繁殖材料上的敷裹施用，以對該植物繁殖材料提供抗昆蟲感染保護，以及抗土壤中存在的昆蟲的保護。具體地，藉由用該多形體形式B或C的液體配製物浸漬待保護的植物繁殖材料（特別是種子），或者用固體配製物對其進行塗覆，可將該活性成分（即，多形體形式B或C），或包括多形體形式B或C的組成物施用到該待保護的植物繁殖材料上。在特殊情況下，其他類型施用也是有可能的，例如對用作繁殖的植物插條或細枝進行特殊處理。

【0053】 合適地，本發明的農業化學組成物和配製物在病害發生前施用。這些配製物的使用率和頻率係本領域內常用的，並且取決於昆蟲病原體感染的風險。

【0054】 通常情況下，在作物的管理中栽培者會使用一種或多種除本發明的結晶多形體之外的其他的農業化學藥品。農業化學藥品的實例包括殺有害生物劑如殺蟎劑、殺細菌劑、殺真菌劑、除草劑、殺昆蟲劑、殺線蟲劑、以及植物營養素與植物肥料。

【0055】 相應地，本發明提供了用於根據本發明的組成物連同一種或者多種殺有害生物劑、植物營養素或者植物肥料之用途。所述組合還可包括使用任何手段，例如常規育種或基因修飾結合到植物中的特定植物性狀。

【0056】 多形體形式B或C與其他活性物質的混合物還可以具有進一步地、出人意料的優點，這些優點還可以在較廣的含義上描述為協同活性。例如，植物對其更好的耐受性、降低的植物毒性，昆蟲可以在它們的不同發育階段得到控制或者與生產（例如，研磨或者混合、儲藏或使用）有關的更好的行

為。

【0057】 較佳的混合物在下面示出，其中多形體形式B或C表示為“I”：

包含佐劑的組成物包括I + 選自由石油組成的物質的群組中的化合物。

【0058】 包含殺蟎劑的組成物包括：I + 1,1-雙(4-氯苯基)-2-乙氧基乙醇、I + 2,4-二氯苯基苯磺酸酯、I + 2-氟-N-甲基-N-1-萘乙醯胺、I + 4-氯苯基苯基磺、I + 阿巴美丁、I + 滅蟎醯、I + 乙醯蟲脞、I + 氟丙菊酯、I + 涕滅威、I + 涕滅虱威、I + α -氯氰菊酯、I + 賽硫磷、I + 磺胺蟎酯、I + 果滿磷、I + 胺吸磷、I + 胺吸磷草酸氫鹽、I + 雙甲脒、I + 殺蟎特、I + 三氧化二砷、I + AVI 382、I + AZ 60541、I + 乙基穀硫磷、I + 甲基穀硫磷、I + 偶氮苯、I + 三唑錫 (azacyclotin)、I + 偶氮磷 (azothoate)、I + 苯菌靈、I + 苯諾沙磷 (benoxafos)、I + 苯蟎特 (benzoximate)、I + 苯甲酸苄酯、I + 聯苯胍酯、I + 氟氯菊酯、I + 樂殺蟎、I + 溴滅菊酯、I + 溴烯殺、I + 溴硫磷、I + 乙基溴硫磷、I + 溴蟎酯、I + 噻吡酮、I + 丁酮威、I + 丁酮虱威、I + 丁基噻蟎靈、I + 多硫化鈣 (calcium polysulfide)、I + 毒殺芬 (camphochlor)、I + 氯滅殺威 (carbanolate)、I + 甲萘威、I + 克百威 (carbofuran)、I + 卡波硫磷、I + CGA 50' 439、I + 滅蟎猛 (chinomethionat)、I + 殺蟎醚 (chlorbenside)、I + 殺蟲脒、I + 殺蟲脒鹽酸鹽、I + 溴蟲脞、I + 敵蟎、I + 殺蟎酯 (chlorfenson)、I + 敵蟎特 (chlorfensulfide)、I + 氯芬磷、I + 乙酯殺蟎醇 (chlorobenzilate)、I + 伊托明 (chloromebuform)、I + 滅蟲脲 (chloromethiuron)、I + 丙酯殺蟎醇 (chloropropylate)、I + 毒死蜱、I + 甲基毒死蜱、I + 蟲蟎磷 (chlorthiophos)、I + 瓜菊酯 (cinerin) I、I + 瓜菊酯II、I + 瓜葉菊素 (cinerins)、I + 四蟎吡、I + 氯氰碘柳胺、I + 庫馬磷、I + 克羅米通、I + 巴毒磷 (crotoxyphos)、I + 硫雜靈、I + 果蟲磷 (cyanthoate)、I + 丁氟蟎酯、I + 氯氟氰菊酯、I + 三環錫、I + 氯氰菊酯、I + DCPM、I + DDT、I + 田樂磷

(demephion) 、I + 田樂磷-O 、I + 田樂磷-S 、I + 內吸磷 (demeton) 、I + 甲基內吸磷 、I + 內吸磷-O 、I + 甲基內吸磷-O 、I + 內吸磷-S 、I + 甲基內吸磷-S 、I + 內吸磷-S-甲基磺隆 (demeton-S-methylsulfon) 、I + 殺蟎隆 、I + 氯亞胺硫磷 (dialifos) 、I + 二吡磷 、I + 苯氟磺胺 、I + 敵敵畏 、I + 甲氟磷 (dicliphos) 、I + 開樂散 、I + 百治磷 、I + 遍地克 、I + 甲氟磷 (dimefox) 、I + 樂果 、I + 二甲殺蟎黴素 (dinactin) 、I + 消蟎酚 (dinex) 、I + 消蟎酚 (dinex-diclexine) 、I + 消蟎通 (dinobuton) 、I + 敵蟎普 (dinocap) 、I + 敵蟎普-4 、I + 敵蟎普-6 、I + 二硝酯 、I + 硝戊酯 (dinopenton) 、I + 硝辛酯 (dinosulfon) 、I + 硝丁酯 (dinoterbon) 、I + 敵惡磷 、I + 二苯砒 、I + 雙硫侖 、I + 乙拌磷 、I + DNOC 、I + 苯氧炔蟎 (dofenapyn) 、I + 朵拉克汀 、I + 硫丹 、I + 因毒磷 (endothion) 、I + EPN 、I + 依立諾克丁 、I + 乙硫磷 、I + 益硫磷 (ethoate-methyl) 、I + 乙蟎唑 (etoxazole) 、I + 乙嘧硫磷 (etrimfos) 、I + 抗蟎唑 (fenazaflor) 、I + 喹蟎醚 、I + 苯丁錫 (fenbutatin oxide) 、I + 苯硫威 (fenothiocarb) 、I + 甲氰菊酯 、I + 吡蟎胺 (fenpyrad) 、I + 啞蟎酯 (fenpyroximate) 、I + 芬蟎酯 (fenson) 、I + 氟硝二苯胺 (fentrifanil) 、I + 氰戊菊酯 、I + 氟蟲脞 、I + 啞蟎酯 (fluacrypyrim) 、I + 氟佐隆 、I + 氟蟎噻 (flubenzimine) 、I + 氟蟎脲 、I + 氟氰戊菊酯 (flucythrinate) 、I + 聯氟蟎 (fluenetil) 、I + 氟蟲脞 、I + 氟氯苯菊酯 (flumethrin) 、I + 氟殺蟎 (fluorbenside) 、I + 氟胺氰菊酯 (fluvalinate) 、I + FMC 1137 、I + 抗蟎脛 、I + 抗蟎脛鹽酸鹽 、I + 安硫磷 (formothion) 、I + 胺甲威 (formparanate) 、I + γ -HCH 、I + 果綠啉 (glyodin) 、I + 苜蟎醚 (halfenprox) 、I + 庚烯醚 (heptenophos) 、I + 十六碳烷基環丙烷羧酸酯 、I + 噻蟎酮 、I + 碘甲烷 、I + 水胺硫磷 (isocarbophos) 、I + 異丙基O-(甲氧基胺基硫代磷醯基)水楊酸酯 、I + 伊維菌素 、I + 茉莉菊酯 (jasmolin) I 、I + 茉莉菊酯II 、I + 碘硫磷

(jodfenphos) 、I + 林丹、I + 虱蟎脲、I + 馬拉硫磷、I + 苄丙二腈 (malonoben) 、I + 滅蚜磷 (mecarbam) 、I + 地胺磷 (mephosfolan) 、I + 甲硫芬、I + 蟲蟎畏 (methacrifos) 、I + 甲胺磷、I + 殺撲磷、I + 滅蟲威、I + 滅多蟲、I + 溴甲烷、I + 速滅威 (metolcarb) 、I + 速滅磷、I + 自克威 (mexacarbate) 、I + 米爾蟎素、I + 殺蟎菌素脒 (milbemycin oxime) 、I + 丙胺氟磷 (mipafos) 、I + 久效磷、I + 茂硫磷 (morphothion) 、I + 莫昔克丁、I + 二溴磷 (naled) 、I + NC-184、I + NC-512、I + 氟蚊靈 (nifluridide) 、I + 尼柯黴素、I + 戊氰威 (nitrilacarb) 、I + 戊氰威 (nitrilacarb) 1 : 1氯化鋅錯合物、I + NNI-0101、I + NNI-0250、I + 氧樂果 (omethoate) 、I + 殺線威、I + 亞異砒磷 (oxydeprofos) 、I + 砒拌磷 (oxydisulfoton) 、I + pp'-DDT、I + 對硫磷、I + 氯菊酯、I + 石油、I + 芬硫磷、I + 稻豐散、I + 甲拌磷、I + 伏殺硫磷、I + 硫環磷 (phosfolan) 、I + 亞胺硫磷、I + 磷胺、I + 辛硫磷、I + 甲基嘧啶磷、I + 氯化松節油 (polychloroterpenes) 、I + 殺蟎黴素 (polynactins) 、I + 丙氯諾、I + 丙溴磷、I + 蟬虱威 (promacyl) 、I + 克蟎特、I + 胺丙畏 (propetamphos) 、I + 殘殺威、I + 乙噻唑磷 (prothidathion) 、I + 發硫磷 (prothoate) 、I + 除蟲菊酯I、I + 除蟲菊酯II、I + 除蟲菊素 (pyrethrins) 、I + 噠蟎靈、I + 嗒吡硫磷 (pyridaphenthion) 、I + 嘧蟎醚 (pyrimidifen) 、I + 噠硫磷、I + 喹硫磷 (quinalphos) 、I + 喹硫磷 (quintiofos) 、I + R-1492、I + RA-17、I + 魚藤酮、I + 八甲磷 (schradan) 、I + 硫線磷 (sebufos) 、I + 塞拉菌素 (selamectin) 、I + SI-0009、I + 蘇硫磷 (sophamide) 、I + 季酮蟎酯、I + 螺甲蟎酯、I + SSI-121、I + 舒非侖、I + 氟蟲胺 (sulfluramid) 、I + 治螟磷 (sulfotep) 、I + 硫黃、I + SZI-121、I + 氟胺氰菊酯、I + 吡蟎胺、I + TEPP、I + 三級丁威 (terbam) 、I + 司替羅磷、I + 三氯殺蟎砒 (tetradifon) 、I + 殺蟎黴素 (tetranactin) 、I + 殺蟎硫醚 (tetrasul) 、I + 久效威 (thiafenox) 、I + 抗

蟲威 (thiocarboxime) 、I + 久效威 (thiofanox) 、I + 甲基乙拌磷 (thiometon) 、I + 克殺蟎、I + 蘇力菌素 (thuringiensin) 、I + 威菌磷 (triamphos) 、I + 苯噻蟎 (triarathene) 、I + 三唑磷、I + 唑呀威 (triazuron) 、I + 敵百蟲、I + 氯苯乙丙磷 (trifenofos) 、I + 甲殺蟎黴素 (trinactin) 、I + 滅蚜硫磷、I + 氟吡唑蟲 (vaniliprole) 和I + YI-5302。

包含驅蠕蟲劑的組成物包括：I + 阿巴美丁、I + 克蘆磷酯、I + 朵拉克汀、I + 依馬克丁、I + 依馬克丁苯甲酸酯、I + 依立諾克丁、I + 伊維菌素、I + 米爾倍黴素、I + 莫昔克丁、I + 哌吡、I + 塞拉菌素 (selamectin) 、I + 多殺菌素和I + 硫菌靈 (thiophanate) 。

【0059】 包含殺鳥劑的組成物包括：I + 氯醛糖、I + 異狄氏劑、I + 倍硫磷、I + 吡啶-4-胺和I + 土的寧。

【0060】 包含生物控制劑的組成物包括：I + 棉褐帶卷蛾顆粒體病毒 (*Adoxophyes orana* GV) 、I + 放射形土壤桿菌、I + 捕食蟎 (*Amblyseius* spp.) 、I + 芹菜夜蛾核多角體病毒 (*Anagrapha falcifera* NPV) 、I + *Anagrus atomus* 、I + 蚜蟲寄生蜂 (*Aphelinus abdominalis*) 、I + 棉蚜寄生蜂 (*Aphidius colemani*) 、I + 食蚜癭蚊 (*Aphidoletes aphidimyza*) 、I + 苜蓿銀紋夜蛾核多角體病毒 (*Autographa californica* NPV) 、I + 堅強芽孢桿菌 (*Bacillus firmus*) 、I + 球形芽孢桿菌 (*Bacillus sphaericus* Neide) 、I + 蘇雲金芽孢桿菌 (*Bacillus thuringiensis* Berliner) 、I + 蘇雲金芽孢桿菌鯨澤亞種 (*Bacillus thuringiensis* subsp. *aizawai*) 、I + 蘇雲金芽孢桿菌以色列亞種 (*Bacillus thuringiensis* subsp. *israelensis*) 、I + 蘇雲金芽孢桿菌日本亞種 (*Bacillus thuringiensis* subsp. *japonensis*) 、I + 蘇雲金芽孢桿菌k· (*Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki*) 、I + 蘇雲金芽孢桿菌擬步行甲亞種 (*Bacillus thuringiensis* subsp. *tenebrionis*) 、I + 球孢白僵菌 (*Beauveria bassiana*) 、I + 布氏白僵菌 (*Beauveria*

brongiartii)、I + 草蜻蛉 (*Chrysoperla carnea*)、I + 孟氏隱唇瓢蟲 (*Cryptolaemus montrouzieri*)、I + 蘋果蠹蛾顆粒體病毒 (*Cydia pomonella* Gv)、I + 西伯利亞離顎繭蜂 (*Dacnusa sibirica*)、I + 豌豆潛葉蠅姬小蜂 (*Diglyphus isaea*)、I + 麗蚜小蜂 (*Encarsia formosa*)、I + 槲角蚜小蜂 (*Eretmocerus eremicus*)、I + 玉米穗夜蛾核多角體病毒 (*Helicoverpa zea* NPV)、I + 嗜菌異小桿線蟲 (*Heterorhabditis bacteriophora*) 和 *H. megidis*、I + 會聚長足瓢蟲 (*Hippodamia convergens*)、I + 橘粉介殼蟲寄生蜂 (*Leptomastix dactylopii*)、I + 盲蝽 (*Macrolophus caliginosus*)、I + 甘藍夜蛾核多角體病毒 (*Mamestra brassicae* NPV)、I + *Metaphycus helvolus*、I + 黃綠綠僵菌 (*Metarhizium anisopliae* var. *acridum*)、I + 金龜子綠僵菌小孢變種 (*Metarhizium anisopliae* var. *anisopliae*)、I + 松黃葉蜂 (*Neodiprion sertifer*) 核多角體病毒和紅頭松樹葉蜂 (*N. Lecontei*) 核多角體病毒、I + 小花蝽、I + 玫瑰煙色擬青黴 (*Paecilomyces fumosoroseus*)、I + 智利捕植蟎 (*Phytoseiulus persimilis*)、I + 甜菜夜蛾 (*Spodoptera exigua multicapsid*) 多核衣殼核多角體病毒、I + 毛蚊線蟲 (*Steinernema bibionis*)、I + 小卷蛾斯氏線蟲 (*Steinernema carpocapsae*)、I + 夜蛾斯氏線蟲、I + *Steinernema glaseri*、I + *Steinernema riobrave*、I + *Steinernema riobravus*、I + *Steinernema scapterisci*、I + 斯氏線蟲屬 (*Steinernema* spp.)、I + 赤眼蜂屬、I + 西方盲走蟎 (*Typhlodromus occidentalis*) 和 I + 蠟蚧輪枝菌 (*Verticillium lecanii*)。

包含土壤消毒劑的組成物包括：I + 碘甲烷和甲基溴。

【0061】 包含化學不育劑的組成物包括：I + 啞磷吡 (*apholate*)、I + 雙(氮丙啶)甲胺基磷硫化物 (*bisazir*)、I + 白消安、I + 除蟲脲、I + 迪麥替夫 (*dimatif*)、I + 六甲蜜胺 (*hemel*)、I + 六甲磷 (*hempa*)、I + 甲基涕巴 (*metepa*)、I + 甲硫涕巴 (*methiotepa*)、I + 不育特 (*methyl apholate*)、I +

不孕啉 (morzid)、I + 氟幼脲 (penfluron)、I + 涕巴 (tepa)、I + 硫代六甲磷 (thiohempa)、I + 硫涕巴、I + 曲他胺和I + 尿烷亞胺。

【0062】 包含昆蟲資訊素的組成物包括：I + (E)-癸-5-烯-1-基乙酸酯與 (E)-癸-5-烯-1-醇、I + (E)-十三碳-4-烯-1-基乙酸酯、I + (E)-6-甲基庚-2-烯-4-醇、I + (E,Z)-十四碳-4,10-二烯-1-基乙酸酯、I + (Z)-十二碳-7-烯-1-基乙酸酯、I + (Z)-十六碳-11-烯醛、I + (Z)-十六碳-11-烯-1-基乙酸酯、I + (Z)-十六碳-13-烯-11-炔-1-基乙酸酯、I + (Z)-二十-13-烯-10-酮、I + (Z)-十四碳-7-烯-1-醛、I + (Z)-十四碳-9-烯-1-醇、I + (Z)-十四碳-9-烯-1-基乙酸酯、I + (7E,9Z)-十二碳-7,9-二烯-1-基乙酸酯、I + (9Z,11E)-十四碳-9,11-二烯-1-基乙酸酯、I + (9Z,12E)-十四碳-9,12-二烯-1-基乙酸酯、I + 14-甲基十八-1-烯、I + 4-甲基壬醛-5-醇與4-甲基壬醛-5-酮、I + α -多紋素 (multistriatin)、I + 西部松小蠹集合資訊素 (brevicommin)、I + 十二碳二烯醇 (codlure)、I + 十二碳二烯醇 (codlemone)、I + 誘蠅酮 (cuelure)、I + 環氧十九烷 (disparlure)、I + 十二碳-8-烯-1-基乙酸酯、I + 十二碳-9-烯-1-基乙酸酯、I + 十二碳-8、I + 10-二烯-1-基乙酸酯、I + dominicalure、I + 4-甲基辛酸乙酯、I + 丁香酚、I + 南部松小蠹集合資訊素 (frontalin)、I + 誘蟲十六酯 (gossyplure)、I + 誘殺烯混劑 (grandlure)、I + 誘殺烯混劑I、I + 誘殺烯混劑II、I + 誘殺烯混劑III、I + 誘殺烯混劑IV、I + 醋酸十六烯酯 (hexalure)、I + 齒小蠹二烯醇 (ipsdienol)、I + 小蠹烯醇 (ipsenol)、I + 金龜子性誘劑 (japonilure)、I + 裡尼汀 (lineatin)、I + 利特樂 (lilture)、I + 粉紋夜蛾性誘劑 (looplure)、I + 誘殺酯 (medlure)、I + 蒙托麼克酸 (megatomoic acid)、I + 誘蟲醚 (methyl eugenol)、I + 誘蟲烯 (muscalure)、I + 十八-2,13-二烯-1-基乙酸酯、I + 十八-3,13-二烯-1-基乙酸酯、I + 賀康彼 (orfralure)、I + oryctalure、I + 非樂康 (ostramone)、I + 誘蟲環 (siglure)、I + 索地丁 (sordidin)、I + 食菌甲誘醇

(sulcatol)、I + 十四-11-烯-1-基乙酸酯、I + 特誘酮 (trimedlure)、I + 特誘酮 A、I + 特誘酮B₁、I + 特誘酮B₂、I + 特誘酮C和I + 創科爾 (trunc-call)。

【0063】 包含昆蟲驅避劑的組成物包括：I + 2-(辛基硫代)乙醇、I + 避蚊酮 (butopyronoxyl)、I + 丁氧基(聚丙二醇)、I + 己二酸二丁酯、I + 鄰苯二甲酸二丁酯、I + 丁二酸二丁酯、I + 避蚊胺、I + 驅蚊酯 (dimethyl carbate)、I + 鄰苯二甲酸二甲酯、I + 乙基己二醇、I + 己醯胺、I + 甲嗒丁 (methoquin-butyl)、I + 甲基新癸醯胺、I + 草醯胺酸酯 (oxamate) 和I + 脛哌酯 (picaridin)。

【0064】 包含殺昆蟲劑的組成物包括I + 1-二氯-1-硝基乙烷、I + 1,1-二氯-2,2-二(4-乙基苯基)乙烷、I +, I + 1,2-二氯丙烷、I + 1,2-二氯丙烷與1,3-二氯丙烯、I + 1-溴-2-氯乙烷、I + 乙酸2,2,2-三氯-1-(3,4-二氯苯基)乙基酯、I + 2,2-二氯乙烯基 2-乙基亞磺醯基乙基 甲基 磷酸酯、I + 二甲基胺基甲酸2-(1,3-二硫雜環戊烷-2-基)苯基酯、I + 硫氰酸2-(2-丁氧基乙氧基)乙基酯、I + 甲基胺基甲酸2-(4,5-二甲基-1,3-二氧環戊烷-2-基)苯基酯、I + 2-(4-氯-3,5-二甲苯基氧基)乙醇、I + 2-氯乙烯基 二乙基 磷酸酯、I + 2-咪唑啉酮、I + 2-異戊醯基二氫茛-1,3-二酮、I + 甲基胺基甲酸2-甲基(丙-2-炔基)胺基苯基酯、I + 月桂酸2-硫氰基乙基酯、I + 3-溴-1-氯丙-1-烯、I + 二甲基胺基甲酸3-甲基-1-苯基吡唑-5-基酯、I + 甲基胺基甲酸4-甲基(丙-2-炔基)胺基-3,5-二甲苯基酯、I + 二甲基胺基甲酸5,5-二甲基-3-側氧基環己-1-烯基酯、I + 阿巴美丁、I + 乙醯甲胺磷、I + 啞蟲脒、I + 家蠅磷、I + 乙醯蟲脒、I + 氟丙菊酯、I + 丙烯腈、I + 棉鈴威、I + 涕滅威、I + 涕滅虱威、I + 氯甲橋萘、I + 烯丙菊酯、I + 阿洛氨菌素、I + 除害威、I + α -氯氰菊酯、I + α -蛻皮激素、I + 磷化鋁、I + 賽硫磷、I + 硫代醯胺、I + 滅害威、I + 胺吸磷、I + 胺吸磷草酸氫鹽、I + 雙甲脒、I + 新煙鹼、I + 乙基殺撲磷、I + AVI 382、I + AZ 60541、I + 印棟素、I + 甲基吡啶磷、I + 穀硫磷-乙

基、I + 穀硫磷-甲基、I + 偶氮磷、I + 蘇雲金芽孢桿菌 δ 內毒素類、I + 六氟矽酸
 鋇、I + 多硫化鋇、I + 熏菊酯、I + Bayer 22/190、I + Bayer 22408、I + 啞蟲
 威、I + 丙硫克百威、I + 殺蟲磺、I + β 氟氯氰菊酯、I + β -氯氰菊酯、I + 聯苯菊
 酯、I + 生物烯丙菊酯、I + 生物烯丙菊酯S-環戊烯基異構物、I + 戊環苄呋菊酯
 (bioethanomethrin)、I + 生物氯菊酯、I + 除蟲菊酯、I + 二(2-氯乙基)醚、I +
 雙三氟蟲脲、I + 硼砂、I + 溴滅菊酯、I + 溴苯烯磷、I + 溴殺烯、I + 溴-DDT、
 I + 溴硫磷、I + 溴硫磷-乙基、I + 合殺威、I + 噻吡啶酮、I + 畜蟲威、I + 脫甲基
 丁噻啶磷(butathiofos)、I + 丁酮威、I + 丁酯磷、I + 丁酮砒威、I + 丁基噻蟎
 靈、I + 硫線磷、I + 砷酸鈣、I + 氰化鈣、I + 多硫化鈣、I + 毒殺芬、I + 氯滅殺
 威、I + 甲萘威、I + 克百威、I + 二硫化碳、I + 四氯化碳、I + 三硫磷、I + 丁硫
 克百威、I + 殺螟丹、I + 殺螟丹鹽酸鹽、I + 西伐丁、I + 冰片丹、I + 氯丹、I +
 開蓬、I + 殺蟲脒、I + 殺蟲脒鹽酸鹽、I + 氯氧磷、I + 溴蟲腈、I + 毒蟲畏、I +
 定蟲隆、I + 氯甲磷、I + 氯仿、I + 三氯硝基甲烷、I + 氯辛硫磷、I + 滅蟲吡
 啶、I + 毒死蜱、I + 毒死蜱-甲基、I + 蟲蟎磷、I + 環蟲醯肼、I + 灰菊素I、I +
 灰菊素II、I + 灰菊素類、I + 順式苄呋菊酯 (cis-resmethrin)、I + 順式苄呋菊
 酯 (cismethrin)、I + 功夫菊酯、I + 除線威、I + 氯氰碘柳胺、I + 噻蟲胺、I +
 乙醯亞砷酸銅、I + 砷酸銅、I + 油酸銅、I + 蠅毒磷、I + 畜蟲磷、I + 克羅米
 通、I + 巴毒磷、I + 克蘆磷酯、I + 冰晶石、I + CS 708、I + 苯腈磷、I + 殺螟
 睛、I + 果蟲磷、I + 環蟲菊酯、I + 乙氰菊酯、I + 氟氯氰菊酯、I + 氯氟氯菊
 酯、I + 氯氰菊酯、I + 苯氰菊酯、I + 環丙馬秦、I + 畜蟬磷、I + d-檸檬烯、I +
 d-四甲菊酯、I + DAEP、I + 棉隆、I + DDT、I + 單甲基克百威
 (decarbofuran)、I + 溴氰菊酯、I + 田樂磷、I + 田樂磷-O、I + 田樂磷-S、I +
 內吸磷、I + 內吸磷-甲基、I + 內吸磷-O、I + 內吸磷-O-甲基、I + 內吸磷-S、I +
 內吸磷-S-甲基、I + 內吸磷-S-甲基砒、I + 丁醚脲、I + 氯亞胺硫磷、I + 二胺

磷、I + 二吡磷、I + 異氯磷、I + 除線磷、I + 敵敵畏、I + 迪克力弗斯
 (dicliphos)、I + 迪克萊賽爾 (dicresyl)、I + 百治磷、I + 地昔尼爾、I + 狄氏
 劑、I + 二乙基 5-甲基吡啶-3-基 磷酸酯、I + 除蟲脲、I + 二羥丙茶鹼
 (dilor)、I + 四氟甲醚菊酯、I + 甲氟磷、I + 地麥威、I + 樂果、I + 苄菊酯、I
 + 甲基毒蟲畏、I + 敵蠅威、I + 消蠹酚、I + 消蠹酚 (dinex-diclexine)、I + 丙
 硝酚、I + 戊硝酚、I + 達諾殺、I + 呋蟲胺、I + 苯蟲醚、I + 蔬果磷、I + 二氧
 威、I + 敵惡磷、I + 乙拌磷、I + 苯噻乙雙硫磷 (dithicrofos)、I + DNOC、I +
 朵拉克汀、I + DSP、I + 蛻皮激素、I + EI 1642、I + 依馬克丁、I + 依馬克丁苯
 甲酸鹽、I + EMPC、I + 烯炔菊酯、I + 硫丹、I + 因毒磷、I + 異狄氏劑、I +
 EPBP、I + EPN、I + 保幼醚、I + 依立諾克丁、I + 高氰戊菊酯、I + 牛津郡丙硫
 磷 (etaphos)、I + 乙硫苯威、I + 乙硫磷、I + 乙蟲腈、I + 益硫磷-甲基、I + 滅
 線磷、I + 甲酸乙酯、I + 乙基-DDD、I + 二溴化乙烯、I + 二氯化乙烯、I + 環
 氧乙烷、I + 醚菊酯、I + 乙嘧硫磷、I + EXD、I + 胺磺磷、I + 苯線磷、I + 抗
 蠹唑、I + 皮蠹磷、I + 苯硫威、I + 芬氟司林、I + 殺螟硫磷、I + 丁苯威、I + 嘧
 醯蟲胺 (fenoxacrim)、I + 苯氧威、I + 吡氯氰菊酯、I + 甲氰菊酯、I + 吡蟊胺
 (fenpyrad)、I + 豐索磷、I + 倍硫磷、I + 倍硫磷-乙基、I + 氰戊菊酯、I + 氟
 蟲腈、I + 氟啶蟲醯胺、I + 氟蟲醯胺、I + 伏康脲 (flucofuron)、I + 氟環脲、I
 + 氟氰戊菊酯、I + 聯氟蟊、I + 嘧蟲胺、I + 氟蟲脲、I + 三氟醚菊酯、I + 氟氯
 苯菊酯、I + 氟胺氰菊酯、I + FMC 1137、I + 地蟲磷、I + 伐蟲脛、I + 伐蟲脛鹽
 酸鹽、I + 安硫磷、I + 藻蟊威 (formparanate)、I + 丁苯硫磷、I + 福司吡酯、I
 + 噻唑酮磷、I + 丁硫環磷、I + 呋線威、I + 抗蟲菊、I + γ -氯氟氰菊酯、I + γ -
 HCH、I + 雙胍鹽、I + 雙胍醋酸鹽、I + GY-81、I + 苄蟊醚、I + 氯蟲醯肼、I +
 HCH、I + HEOD、I + 飛布達、I + 庚烯磷、I + 速殺硫磷、I + 氟鈴脲、I +
 HHDN、I + 氟蟊脛、I + 氫氰酸、I + 烯蟲乙酯、I + 海驅威 (hyquincarb)、I +

吡蟲啉、I + 炔咪菊酯、I + 茚蟲威、I + 碘甲烷、I + IPSP、I + 氯唑磷、I + 碳氫
 靈、I + 水胺硫磷、I + 異艾氏劑、I + 異柳磷、I + 移栽靈、I + 異丙威、I + O-
 (甲氧基胺基硫代磷醯基)水楊酸異丙酯、I + 稻瘟靈、I + 異拌磷、I + 惡唑磷、I
 + 伊維菌素、I + 茚酮菊素I、I + 茚酮菊素II、I + 碘硫磷、I + 保幼激素I、I + 保
 幼激素II、I + 保幼激素III、I + 氯戊環、I + 烯蟲炔酯、I + λ-氯氟氰菊酯、I +
 砷酸鉛、I + 雷皮菌素、I + 對溴磷、I + 林旦、I + 丙啞硫磷 (lirimfos)、I + 虱
 蟎脲、I + 噻唑磷、I + 間異丙基苯基 甲基胺基甲酸酯、I + 磷化鎂、I + 馬拉硫
 磷、I + 苄丙二腈、I + 疊氮磷、I + 滅蚜磷、I + 四甲磷、I + 滅蚜硫磷、I + 地安
 磷、I + 氯化亞汞、I + 線蟲靈 (mesulfenfos)、I + 氰氟蟲脞、I + 威百畝、I +
 威百畝鉀、I + 威百畝鈉、I + 蟲蟎畏、I + 甲胺磷、I + 甲烷磺醯氟、I + 殺撲
 磷、I + 滅蟲威、I + 殺蟲乙烯磷、I + 滅多威、I + 烯蟲酯、I + 甲嗪丁、I + 甲醚
 菊酯、I + 甲氧滴滴涕、I + 甲氧苯醯、I + 溴甲烷、I + 異硫氰酸甲酯、I + 甲基
 氯仿、I + 二氯甲烷、I + 甲氧苄氟菊酯、I + 速滅威、I + 惡蟲酮、I + 速滅磷、I
 + 茲克威、I + 密滅汀、I + 米爾倍黴素、I + 丙胺氟磷、I + 滅蟻靈、I + 久效
 磷、I + 茂硫磷、I + 莫昔克丁、I + 萘酞磷、I + 二溴磷、I + 萘、I + NC-170、I
 + NC-184、I + 煙鹼、I + 硫酸煙鹼、I + 氟蟻靈、I + 烯啶蟲胺、I + 硝乙脲噻唑
 (nithiazine)、I + 戊氰威、I + 戊氰威1 : 1氯化鋅錯合物、I + NNI-0101、I +
 NNI-0250、I + 降煙鹼、I + 雙苯氟脲、I + 多氟脲、I + O-5-二氯-4-碘苯基O-乙
 基乙基硫代磷酸酯、I + O,O-二乙基O-4-甲基-2-側氧基-2H-色烯-7-基硫代磷酸
 酯、I + O,O-二乙基O-6-甲基-2-丙基嘧啶-4-基硫代磷酸酯、I + O,O,O',O'-四丙
 基二硫代焦磷酸酯、I + 油酸、I + 氧化樂果、I + 殺線威、I + 砷吸磷-甲基、I +
 異亞砷磷、I + 砷拌磷、I + pp'-DDT、I + 對-二氯苯、I + 對硫磷、I + 對硫磷-甲
 基、I + 氟幼脲、I + 五氯苯酚、I + 月桂酸五氯苯基酯、I + 氯菊酯、I + 石油油
 料類、I + PH 60-38、I + 芬硫磷、I + 苯醚菊酯、I + 稻豐散、I + 甲拌磷 + TX、

I + 伏殺硫磷、I + 硫環磷、I + 亞胺硫磷、I + 對氯硫磷、I + 磷胺、I + 磷、I + 辛硫磷、I + 辛硫磷-甲基、I + 甲胺基嘧啶磷 (pirimetaphos)、I + 抗蚜威、I + 蟲蟊磷-乙基、I + 蟲蟊磷-甲基、I + 聚氯二環戊二烯異構物類、I + 聚氯萘類、I + 亞砷酸鉀、I + 硫氰酸鉀、I + 丙炔菊酯、I + 早熟素I、I + 早熟素II、I + 早熟素III、I + 乙醯嘧啶磷 (primidophos)、I + 丙溴磷、I + 丙氟菊酯、I + 蟬虱威、I + 猛殺威、I + 丙蟲磷、I + 胺丙畏、I + 殘殺威、I + 乙噻唑磷、I + 丙硫磷、I + 發硫磷、I + 丙苯煙菊酯 (protrifenbute)、I + 吡蚜酮、I + 吡啉硫磷、I + 定菌磷、I + 苄呋菊酯 (pyresmethrin)、I + 除蟲菊酯I、I + 除蟲菊酯II、I + 除蟲菊酯類、I + 噻蟊靈、I + 啖蟲丙醚、I + 嗒吡硫磷、I + 噻蟊醚、I + 噻硫磷、I + 吡丙醚、I + 苦木提取物 (quassia)、I + 喹硫磷 (quinalphos)、I + 喹硫磷-甲基、I + 畜寧磷、I + 喹硫磷 (quintiofos)、I + R-1492、I + 雷複尼特、I + 苄呋菊酯、I + 魚藤酮、I + RU 15525、I + RU 25475、I + 尼亞那 (ryania)、I + 利阿諾定、I + 沙巴黎蘆、I + 八甲磷、I + 硫線磷、I + 塞拉菌素、I + SI-0009、I + SI-0205、I + SI-0404、I + SI-0405、I + 氟矽菊酯、I + SN 72129、I + 亞砷酸鈉、I + 氰化鈉、I + 氟化鈉、I + 六氟矽酸鈉、I + 五氯酚鈉、I + 硒酸鈉、I + 硫氰酸鈉、I + 蘇硫磷、I + 多殺菌素、I + 螺甲蟊酯、I + 螺蟲乙酯、I + 薩爾科福隆 (sulcofuron)、I + 薩爾科福隆鈉 (sulcofuron-sodium)、I + 氟蟲胺、I + 治螟磷、I + 磺醯氟、I + 硫丙磷、I + 焦油類、I + τ -氟胺氰菊酯、I + 噻蟊威、I + TDE、I + 蟲醯肼、I + 吡蟊胺、I + 丁基嘧啶磷、I + 氟苯脲、I + 七氟菊酯、I + 雙硫磷、I + TEPP、I + 環戊烯丙菊酯、I + 三級丁威 (terbam)、I + 特丁硫磷、I + 四氯乙烷、I + 殺蟲畏、I + 四甲菊酯、I + θ 氯氰菊酯、I + 噻蟲啉、I + 塞芬諾克斯 (thiafenox)、I + 噻蟲吡、I + 苯噻硫磷 (thicrofos)、I + 克蟲威、I + 殺蟲環、I + 殺蟲環草酸氫鹽、I + 硫雙威、I + 久效威、I + 甲基乙拌磷、I + 蟲線磷、I + 殺蟲單 (thiosultap)、I + 殺蟲雙 (thiosultap-sodium)、

I + 蘇雲金素、I + 啞蟲醯胺、I + 四溴菊酯、I + 四氟苯菊酯、I + 反式苜氯菊酯 (transpermethrin)、I + 威菌磷、I + 啞蚜威、I + 三唑磷、I + 啞呀威、I + 敵百蟲、I + 三氯偏磷酸-3 (trichlormetaphos-3)、I + 毒壤磷、I + 三氯丙氧磷、I + 殺鈴脲、I + 混殺威、I + 烯蟲硫酯、I + 蚜滅磷、I + 甲烯氟蟲腈 (vaniliprole)、I + 藜蘆定、I + 藜蘆鹼、I + XMC、I + 滅殺威、I + YI-5302、I + ζ-氯氰菊酯、I + 澤泰咪林 (zetamethrin)、I + 磷化鋅、I + 丙硫惡唑磷 (zolapfos) 以及 ZXI 8901、I + 氟蟲醯胺、I + 氯蟲醯胺、I + 啞蟎氰 (cyenopyrafen)、I + 丁氟蟎酯、I + 氟蟲吡啶 (pyrifluquinazon)、I + 乙基多殺菌素 (spinetoram)、I + 螺蟲乙酯、I + 磺蟲啉 (sulfoxaflor)、I + 丁蟲腈 (flufiprole)、I + 氯氟醚菊酯、I + 四氟醚菊酯 (tetramethylfluthrin)、I + triflumezopyrim。

【0065】 包含殺軟體動物劑的組成物包括：I + 二(三丁基錫)氧化物、I + 溴乙醯胺、I + 砷酸鈣、I + 除線威 (cloethocarb)、I + 乙醯亞砷酸銅、I + 硫酸銅、I + 三苯錫、I + 磷酸鐵、I + 四聚乙醛、I + 滅蟲威、I + 氯硝柳胺、I + 氯硝柳胺乙醇胺鹽、I + 五氯苯酚、I + 五氯苯氧化鈉、I + 噁蟎威 (tazimcarb)、I + 硫雙威、I + 三丁基氧化錫、I + 殺螺味啉 (trifenmorph)、I + 混殺威 (trimethacarb)、I + 乙酸三苯基錫和三苯基氫氧化錫、I + 皮瑞普 (pyriprole)。

【0066】 包含殺線蟲劑的組成物包括：I + AKD-3088、I + 1,2-二溴-3-氯丙烷、I + 1,2-二氯丙烷、I + 1,2-二氯丙烷與1,3-二氯丙烯、I + 1,3-二氯丙烯、I + 3,4-二氯四氫噻吩1,1-二氧化物、I + 3-(4-氯苯基)-5-甲基玫瑰寧、I + 5-甲基-6-硫基-1,3,5-噻二吡啶-3-基乙酸、I + 6-異戊烯基胺基嘌呤、I + 阿巴美丁、I + 乙醯蟲腈、I + 棉鈴威、I + 涕滅威、I + 涕滅砒威、I + AZ 60541、I + 苯氯噻唑、I + 苯菌靈、I + 丁基噻蟎靈 (butylpyridaben)、I + 硫線磷 (cadusafos)、I + 克

百威 (carbofuran) 、I + 二硫化碳、I + 丁硫克百威、I + 氯化苦、I + 毒死蜱、I + 除線威 (cloethocarb) 、I + 細胞分裂素 (cytokinins) 、I + 棉隆、I + DBCP、I + DCIP、I + 除線特 (diamidafos) 、I + 除線磷 (dichlofenthion) 、I + 二克磷 (dicliphos) 、I + 樂果、I + 朵拉克汀、I + 依馬克丁、I + 依馬克丁苯甲酸酯、I + 依立諾克丁、I + 滅線磷、I + 二溴乙烷、I + 苯線磷 (fenamiphos) 、I + 吡蟎胺 (fenpyrad) 、I + 豐索磷、I + 噻唑磷 (fosthiazate) 、I + 丁硫環磷 (fosthietan) 、I + 糠醛、I + GY-81、I + 速殺硫磷 (heterophos) 、I + 碘甲烷、I + 氯唑磷 (isamidofos) 、I + 氯唑磷 (isazofos) 、I + 伊維菌素、I + 激動素、I + 甲基滅蚜磷 (mecarphon) 、I + 威百畝、I + 威百畝鉀鹽、I + 威百畝鈉鹽、I + 甲基溴、I + 異硫氰酸甲酯、I + 殺蟎菌素肟 (milbemycin oxime) 、I + 莫昔克丁、I + 疣孢漆斑菌 (Myrothecium verrucaria) 組分、I + NC-184、I + 殺線威、I + 甲拌磷、I + 磷胺、I + 磷蟲威 (phosphocarb) 、I + 硫線磷 (sebufos) 、I + 塞拉菌素 (selamectin) 、I + 多殺菌素、I + 三級丁威 (terbam) 、I + 特丁磷 (terbufos) 、I + 四氯噻吩、I + 噻菲農、I + 蟲線磷 (thionazin) 、I + 三唑磷、I + 啞呀威 (triazuron) 、I + 二甲苯酚、I + YI-5302和玉米素、I + 氟噻蟲磺 (fluensulfone) 。

【0067】 包含增效劑的組成物包括：I + 2-(2-丁氧基乙氧基)乙基胡椒基酯、I + 5-(1,3-苯并二氧雜環戊烯-5-基)-3-己基環己-2-烯酮、I + 具有橙花三級醇的茵綠烯醇、I + MB-599、I + MGK 264、I + 增效醚 (piperonyl butoxide) 、I + 增效醛 (piprotal) 、I + 增效酯 (propyl isomer) 、I + S421、I + 增效散 (sesamex) 、I + 芝麻林素 (sesasmolin) 和I + 亞磺。

【0068】 包含動物驅避劑的組成物包括：I + 蔥醌、I + 氯醛糖、I + 環烷酸銅、I + 氧氯化銅、I + 二吡磷、I + 二環戊二烯、I + 雙胍鹽 (guazatine) 、I + 雙胍醋酸鹽、I + 滅蟲威、I + 吡啶-4-胺、I + 塞侖、I + 混殺威

(trimethacarb) 、I + 環烷酸鋅和I + 福美鋅。

【0069】 另外的組成物包括：I + 溴氟菊酯 (Brofluthrinat) 、I + 環氧蟲啉 (Cycloxaprid) 、I + Diflovidazine 、I + Flometoquin 、I + Fluhexafon 、I + 戊吡蟲胍 (Guadipyr) 、I + 小菜蛾顆粒體病毒 (Plutella xylostella Granulosis virus) 、I + 蘋果蠹蛾顆粒體病毒 (Cydia pomonella Granulosis virus) 、I + 正康壯素 (Harpin) 、I + 咪唑環磷 (Imicyafos) 、I + 煙芽夜蛾核型多角體病毒 (Heliothis virescens Nucleopolyhedrovirus) 、I + 實夜蛾屬punctigera核型多角體病毒 (Heliothis punctigera Nucleopolyhedrovirus) 、I + 棉鈴蟲核型多角體病毒 (Helicoverpa armigera Nucleopolyhedrovirus) 、I + 穀實夜蛾核型多角體病毒 (Helicoverpa zea Nucleopolyhedrovirus) 、I + 草地貪夜蛾核型多角體病毒 (Spodoptera frugiperda Nucleopolyhedrovirus) 、I + 小菜蛾核型多角體病毒 (Plutella xylostella Nucleopolyhedrovirus) 、I + 擬斯紮瓦巴氏桿菌 (Pasteuria nishizawae) 、I + 對-傘花烴 (p-cymene) 、I + 吡氟丁醯胺 (Pyflubumide) 、I + 吡啉氟蟲腓 (Pyrafluprole) 、I + 除蟲菊 (pyrethrum) 、I + QRD 420 、I + QRD 452 、I + QRD 460 、I + 萜類混合物 (Terpenoid blends) 、I + 萜類化合物 (Terpenoids) 、I + 氟氰蟲醯胺 (Tetraniliprole) 、以及I + α -松油烯。

【0070】 組成物還包括多形體與由以下代碼引用的活性物質的混合物，如I + 代碼AE 1887196 (BSC-BX60309) 、I + 代碼NNI-0745 GR 、I + 代碼IKI-3106 、I + 代碼JT-L001 、I + 代碼ZNQ-08056 、I + 代碼IPPA152201 、I + 代碼HNPC-A9908 (CAS: [660411-21-2]) 、I + 代碼HNPC-A2005 (CAS: [860028-12-2]) 、I + 代碼JS118 、I + 代碼ZJ0967 、I + 代碼ZJ2242 、I + 代碼JS7119 (CAS: [929545-74-4]) 、I + 代碼SN-1172 、I + 代碼HNPC-A9835 、I + 代碼HNPC-A9955 、I + 代碼HNPC-A3061 、I + 代碼Chuanhua 89-1 、I + 代碼IPP-10 、I + 代碼ZJ3265 、I + 代碼JS9117 、I + 代碼SYP-9080 、I + 代碼ZJ3757 、I + 代碼

ZJ4042、I + 代碼ZJ4014、I + 代碼ITM-121、I + 代碼DPX-RAB55 (DKI-2301)、I + 代碼Me5382、I + 代碼NC-515、I + 代碼NA-89、I + 代碼MIE-1209、I + 代碼MCI-8007、I + 代碼BCS-CL73507、I + 代碼S-1871、I + 代碼DPX-RDS63、以及I + 代碼AKD-1193。

【0071】 儘管包含多形體形式B或C和另一種殺昆蟲劑等的組成物明確地在上文進行揭露，熟悉該項技術者將理解本發明擴展到三元，以及其他的包括上述二元混合物的多種組合。

【0072】 為避免疑問，雖然沒有明確在上面陳述，這些混合配伍物還可以處於任何適當的農業化學上可接受的酯或鹽的形式，正如例如在殺有害生物劑手冊（The Pesticide Manual）（第15版，英國農作物保護委員會，2009年）中提到的。

【0073】 多形體形式B或C與另一種殺昆蟲劑的重量比總體上是在1000：1和1：100之間，更較佳的是在500：1和1：100之間，例如在250：1和1：66之間，在125：1和1：33之間，在100：1和1：25之間，在66：1和1：10之間，在33：1和1：5之間，和在8：1和1：3之間。

【圖式簡單說明】

【0074】

[圖1]示出了形式A之預測的粉末X射線繞射圖。

[圖2]示出了形式A之測量的粉末X射線繞射圖。

[圖3]示出了形式A之DSC（差示掃描量熱法）跡線。

[圖4]示出了形式B之預測的粉末X射線繞射圖。

[圖5]示出了形式B之測量的粉末X射線繞射圖。

[圖6]示出了形式B之DSC（差示掃描量熱法）跡線。

[圖7]示出了形式C之預測的粉末X射線繞射圖。

[圖8]示出了形式C之測量的粉末X射線繞射圖。

[圖9]示出了形式C之DSC（差示掃描量熱法）跡線。

[圖10]示出了形式D之測量的粉末X射線繞射圖。

[圖11]示出了形式D之DSC（差示掃描量熱法）跡線。

[圖12]示出了溫度循環測試以評估晶體生長。

[圖13a、13b、13c]：圖13a係用顯微鏡(40x)拍攝的具有形式A的配製物在溫度循環開始時之圖片，圖13b係在溫度循環之後並且圖13c係在溫度循環並且在室溫下儲存兩天之後。

[圖14a、14b、14c]：圖14a係用顯微鏡(40x)拍攝的具有形式B的配製物在溫度循環開始時的圖片，圖14b係在溫度循環之後並且圖14c係在溫度循環並且在室溫下儲存兩天之後。

【實施方式】

實驗

1. 多形體的製備

1.1 形式A

【0075】 用於製備形式A之方法已經在WO 2015/003951中揭露（實施例P5）。用於製備形式A的實施例如下：

將(1S,2S)-2-(2,4-二氯苯基)環丁基胺在甲苯（339 g，0.40 mol）中的溶液添加到固體NaHCO₃（47 g，0.56 mol）中。然後將水（140 g，7.79 mol）添加到反應混合物中並且將該混合物加熱至Ti = 50°C（Ti = 容器中的內部溫度）。隨後，將2-(三氟甲基)吡啶-3-羰基氯化物在甲苯（247 g，0.42 mol）中的溶液經53分鐘在Ti = 50°C添加到該反應混合物。一旦實現完全轉化，將該反應混合物

加熱至 $T_i = 70^\circ\text{C}$ 並且在此溫度下攪拌20分鐘。在相分離之後，將有機相用水（201 g，11.1 mol）在 $T_i = 80^\circ\text{C}$ 下萃取。在相分離之後，將有機相濃縮成大約35%溶液，然後在 $T_i = 80^\circ\text{C}$ 下將甲基環己烷（140 g，1.4 mol）經20分鐘添加到該經濃縮的有機相中。然後將反應混合物經2.5 h冷卻到 $T_i = 5^\circ\text{C}$ ，而在 $T_i = 72^\circ\text{C}$ 下添加種子（在沒有接種的情況下，也發生結晶）。將該反應混合物攪拌30分鐘，一旦在過濾懸浮液之前該反應混合物達到 5°C 的 T_i ，將其用甲基環己烷（200 g，2.0 mol）洗滌並且在升高的溫度下在減壓下乾燥以分離N-[(1S,2S)-2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺（141.6 g）。

FT-IR 3282, 3077, 2981, 2952, 1650, 1593, 1543, 1473, 1353, 1187, 1138, 1074, 1066, 1054 cm^{-1}

1.2 形式B

【0076】 在HPLC小瓶中將形式A溶解在10%水/甲醇中。使溶劑在室溫下蒸發。

替代方法如下：

【0077】 將0.02 g形式A稱重至HPLC小瓶中並且添加0.3 ml 50%水/甲醇。使樣品在 25°C 下攪拌一周並且獲得形式B的晶體。

另一種替代方法如下：

【0078】 在 $T_i = 55^\circ\text{C}$ ($T_i =$ 容器內部的溫度) 下將N-[(1S,2S)-2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺的形式A（80 g）溶解在丙酮（240 g，4.1 mol）與水（80 g，4.4 mol）的混合物中。然後將該混合物冷卻至 $T_i = 8^\circ\text{C}$ 並且在 $T_i = 29^\circ\text{C}$ 下添加晶種。一旦反應混合物達到 8°C 的溫度，將水（86 g，4.8 mol）經60分鐘添加到該反應混合物中。在添加另外份的水（174 g，9.7 mol）1 h之後將該反應混合物攪拌30分鐘。隨後，添加最終份的水（340 g，18.9 mol）並且將該懸浮液攪拌80分鐘。過濾該懸浮液並且將濾餅用水（2 x 80 g，4.）洗

滌，然後將其在減壓下在35°C下乾燥以產生N-[(1S,2S)-2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺的一水合物 (94.6 g)。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 8.65 (dd, $J = 4.6$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H), 7.60-7.58 (m, 1H), 7.47-7.44 (m, 1H), 7.41-7.40 (m, 1H), 7.33-7.25 (m, 2H), 5.54 (br d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 5.03 (quin, $J = 7.3$ Hz, 1H), 4.24 (q, $J = 7.8$ Hz, 1H), 2.65-2.56 (m, 1H), 2.44-2.28 (m, 2H), 2.10-2.01 (m, 1 H)。

FT-IR 3403, 3232, 3079, 2948, 1660, 1645, 1593, 1575, 1471, 1326, 1186, 1126, 1076, 1054 cm^{-1} 。

1.3 形式C

【0079】 在小瓶中將順式-N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺外消旋物 (製備方法已經揭露於WO 2013/143811中) 溶解在主要溶劑 (甲醇、丙酮或乙腈) 中並且添加水以使化合物沈澱。然後將懸浮液溫度循環10°C至50°C、冷卻至室溫 (自然冷卻) 並且靜置48小時然後獲得晶體。

1.4 形式D

【0080】 順式-N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺 (其係兩種鏡像異構物N-[(1S,2S)-2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺和N-[(1R,2R)-2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺的外消旋物) 可以如WO 2013/143811中描述的製備，其中順式-N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺在表57中例示 (實施例57.011)。

2. 多形體的表徵

2.1 實驗條件：

粉末X-射線繞射分析 (pXRD)：

【0081】 在室溫下和在40%以上的相對濕度下，使用布魯克 (Bruker) D8粉末繞射儀進行固體材料的粉末X射線繞射分析。將樣品安裝在有機玻璃

(Perspex) 樣品支架中，並使樣品變平。使該樣品支架旋轉，並從 4° 至 34° $2-\theta$ 以25至30分鐘的掃描時間（取決於圖像強度）收集X射線。多形體形式A、B和C的測量的粉末X射線繞射圖分別在圖2、5和8中顯示。

單晶強度數據：

【0082】 形式A：在牛津（Oxford）Xcalibur PX超繞射儀上使用Cu $K\alpha$ 輻射（ $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ）用石墨單色器收集單晶強度數據。將該晶體安裝在100 K下NVH油中用於數據收集。使用CRYSTALS套裝軟體求解這些數據。使用該數據來產生多形體形式A的預測粉末X射線繞射圖（圖1）。

【0083】 形式B：在牛津Xcalibur PX超繞射儀上使用Cu $K\alpha$ 輻射（ $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ）用石墨單色器收集單晶強度數據。將該晶體安裝在298 K下NVH油中用於數據收集。使用CRYSTALS套裝軟體求解這些數據。使用該數據來產生多形體形式B的預測粉末X射線繞射圖（圖4）。

【0084】 形式C：在Rigaku XtaLAB SuperNova繞射儀上使用Cu $K\alpha$ 輻射（ $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ）用石墨單色器收集單晶強度數據。將該晶體安裝在100K下NVH油中用於數據收集。使用CRYSTALS套裝軟體求解這些數據。使用該數據來產生多形體形式C的預測粉末X射線繞射圖（圖7）。

差示掃描量熱法（DSC）：

【0085】 使用梅特勒托利多（Mettler Toledo）DSC1進行DSC。使用5 mg左右的樣品裝載並將其以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的速率從 25°C 加熱至 250°C 。穿通該DSC坩堝的蓋以允許在加熱該樣品過程中形成的任何氣體漏出。

2.2 形式A

a) pXRD

【0086】 形式A的粉末X射線繞射圖示於圖2中。

[表1]：對於形式A測量的2- θ 和d-間距值：

2- θ	d
9.3	9.5
10.4	8.5
10.7	8.3
13.1	6.8
13.3	6.6
14.0	6.3
14.6	6.1
16.8	5.3
17.2	5.1
18.3	4.8
20.6	4.3
20.7	4.3

B) 單晶晶胞參數

[表2]：形式A的晶體學數據

晶胞體積 (\AA^3)	3382.98
計算的密度 (g/cm^3)	1.598
空間群	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a (\AA)	9.56
b (\AA)	18.37
c (\AA)	19.27
α	90
β	90
γ	90
Z	8
Z'	2

2.3 形式B：

a) pXRD

【0087】 形式B的X射線粉末繞射圖示於圖5中。

[表3]：對於形式B測量的2- θ 和d-間距值：

2- θ	d
6.1 - 5.9	14.5 - 15.00
11.2 - 11.0	7.9 - 8.04
14.0	6.3
16.7	5.3
17.2 - 17.00	5.1 - 5.2
18.5	4.8
20.8	4.3
21.3	4.2
22.3	4.0
23.6	3.8
23.9 - 23.7	3.7 - 3.8
24.5	3.6

B) 單晶晶胞參數

[表4]：形式B的晶體學數據

晶胞體積 (\AA^3)	1805.56
計算的密度 (g/cm^3)	1.497
空間群	P2 ₁
a (\AA)	15.52
b (\AA)	7.24
c (\AA)	16.64
α	90
β	105.03
γ	90
Z	4
Z'	2

c) DSC (差示掃描量熱法)：

晶型 (形式B) 的熔化峰係DSC跡線中在約65°C下的寬水吸熱峰。

【0088】 形式B代表鏡像異構物(1S,2S)N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺的一水合物多形體，即，(1S,2S)N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺·H₂O。

2.4 形式C：

a) X射線粉末繞射

【0089】 形式C的X射線粉末繞射圖示於圖5中。

[表5]：對於形式C測量的2- θ 和d-間距值：

2- θ	d
10.8	8.2
14.5	6.1
17.5	5.1
19.0	4.7
23.5	3.8
24.5	3.6
26.0	3.4
30.2	3.0
32.6	2.7
33.3	2.7
34.1	2.6
35.5	2.5

B) 單晶晶胞參數

[表6]：形式C的晶體學數據：

晶胞體積 (\AA^3)	877.3
計算的密度 (g/cm^3)	-
空間群	P-1
a (\AA)	7.27
b (\AA)	9.32
c (\AA)	14.11
α	75.53
β	87.03
γ	71.48
Z	2
Z'	1

c) DSC (差示掃描量熱法)：

晶型(形式C)的熔化峰係DSC跡線中在約85°C下的寬水吸熱峰。

【0090】 形式C代表順式-N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺的一水合物多形體。形式C具有1:1的(1S,2S)-N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁

基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺與(1R,2R)-N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺之鏡像異構物比率，即，(1S,2S)-N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺·(1R,2R)-N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺·H₂O。

2.5 形式D：

a) X射線粉末繞射

【0091】 形式D的X射線粉末繞射圖示於圖10中。

[表7]：對於形式D測量的2- θ 和d-間距值：

2- θ	d
9.5	9.3
10.2	8.7
13.3	6.6
15.2	5.8
16.8	5.3
19.5	4.5
20.0	4.4
22.8	3.9
23.7	3.8
26.1	3.4
26.5	3.4
28.2	3.2

b) DSC（差示掃描量熱法）：

【0092】 晶型（形式D）在DSC跡線中的熔化峰係在約157°C下。

3. 包含形式A和B的配製物的製備

【0093】 包含多形體形式A和B的配製物已經作為種子處理可流動濃縮物FS200使用同一配方進行配製。所使用的配方在表8中給出：

[表8]：FS200配製物的組成

作用	配製物形式A (mg)	配製物形式B (mg)
形式A	20	-
形式B	-	20
防凍劑	1.87	1.87
消泡劑	0.2	0.2
分散劑	8	8
分散劑	2	2
顏料	16.67	16.67
填料	直到100	直到100
總計	100 mg	100 mg

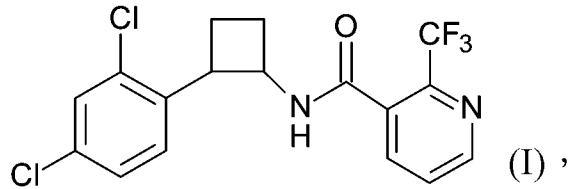
【0094】 在如圖12中示出的溫度循環測試中測試以上配製物的穩定性。然後在顯微鏡（40x）下分析這些配製物以檢查可能的穩定性問題，特別係晶體生長，並且拍攝圖片。圖13b和13c示出晶體生長，而圖13a、14a、14b和14c沒有示出任何晶體生長。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種具有式 (I) 之N-[2-(2,4-二氯苯基)環丁基]-2-(三氟甲基)吡啶-3-甲醯胺之晶型，



其特徵在於21°C-26°C的溫度下的X射線粉末繞射圖，該圖包括選自以下群組的四個或更多個2θ角度值：6.1 ± 0.2、11.2 ± 0.2、14.0 ± 0.2、16.7 ± 0.2、17.2 ± 0.2、18.5 ± 0.2、20.8 ± 0.2、21.3 ± 0.2、22.3 ± 0.2、23.6 ± 0.2、23.9 ± 0.2和24.5 ± 0.2。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述之晶型，其特徵在於21°C-26°C的溫度下的X射線粉末繞射圖，該圖包括選自以下群組的六個或更多個2θ角度值：6.1 ± 0.2、11.2 ± 0.2、14.0 ± 0.2、16.7 ± 0.2、17.2 ± 0.2、18.5 ± 0.2、20.8 ± 0.2、21.3 ± 0.2、22.3 ± 0.2、23.6 ± 0.2、23.9 ± 0.2和24.5 ± 0.2。

【第3項】如申請專利範圍第1或2項所述之晶型，其中該X射線粉末繞射圖與圖5中示出的在21°C-26°C的溫度下的X射線粉末繞射圖基本上相同。

【第4項】如申請專利範圍第1或2項所述之晶型，

其特徵在於以下晶胞參數：

$a = 15.52 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.24 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $c = 16.64 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 90^\circ \pm 0.01^\circ$ 、 $\beta = 105.03 \pm 0.01^\circ$ 、 $\gamma = 90^\circ \pm 0.01^\circ$ 、 $Z = 4$ 。

【第5項】如申請專利範圍第3項所述之晶型，

其特徵在於以下晶胞參數：

$a = 15.52 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.24 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $c = 16.64 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 90^\circ \pm 0.01^\circ$ 、 $\beta = 105.03 \pm 0.01^\circ$ 、 $\gamma = 90^\circ \pm 0.01^\circ$ 、 $Z = 4$ 。

【第6項】如申請專利範圍第1或2項所述之晶型，其中熔化峰係在約65°C。

【第7項】如申請專利範圍第3項所述之晶型，其中熔化峰係在約65°C。

【第8項】一種農業或藥物組成物，其包含如申請專利範圍第1至7項中任一項所述之晶型，以及至少一種可接受的載劑或稀釋劑。

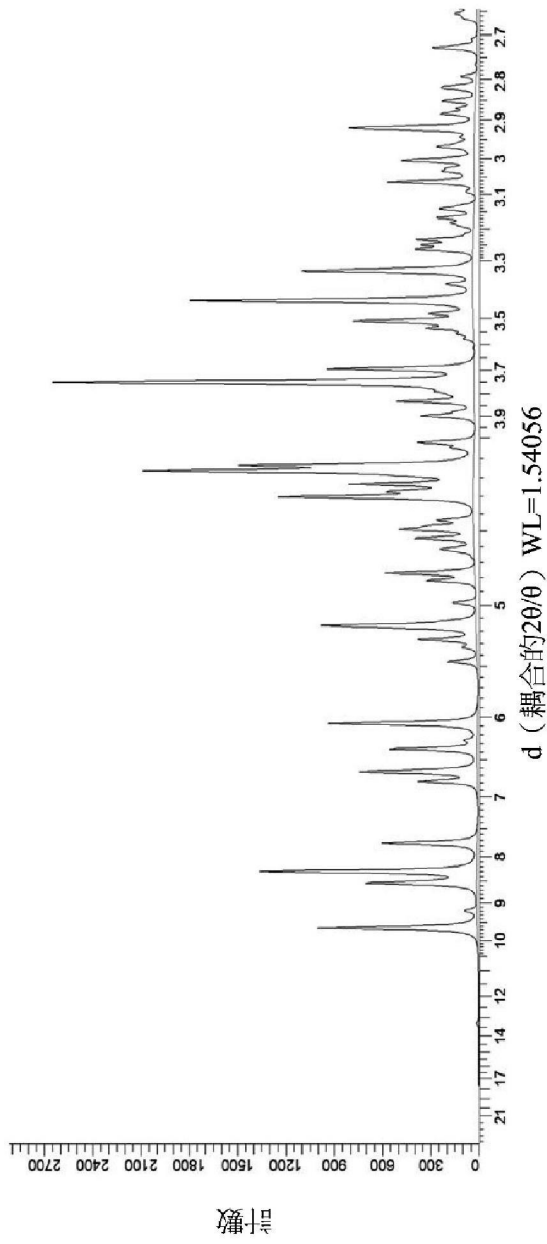
【第9項】如申請專利範圍第8項所述之組成物，進一步包含一種殺昆蟲、殺蟎、殺線蟲或殺真菌活性劑。

【第10項】一種用於以下用途之如申請專利範圍第1-7項中任一項所述之晶型，其用於保護有用植物免於由線蟲有害生物或真菌引起之損害。

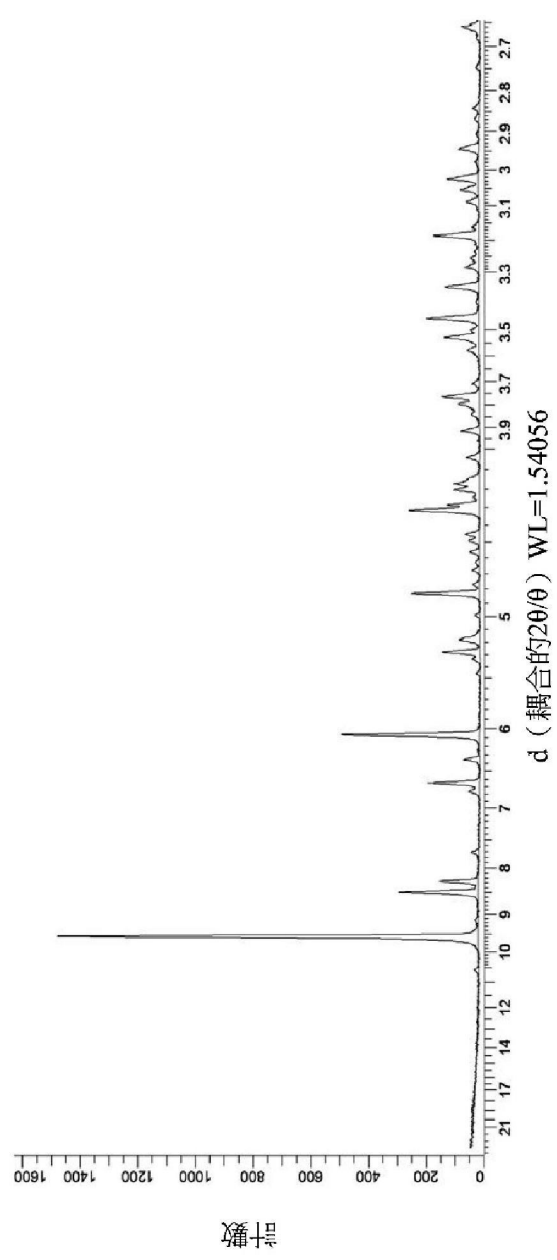
【第11項】一種保護有用植物的作物免於由線蟲有害生物引起的損害之方法，該方法包括用如申請專利範圍第8或9項所述之組成物處理這些植物或其場所。

【第12項】一種保護植物繁殖材料免於由線蟲有害生物引起的損害之方法，該方法包括用如申請專利範圍第8或9項所述之組成物處理該材料。

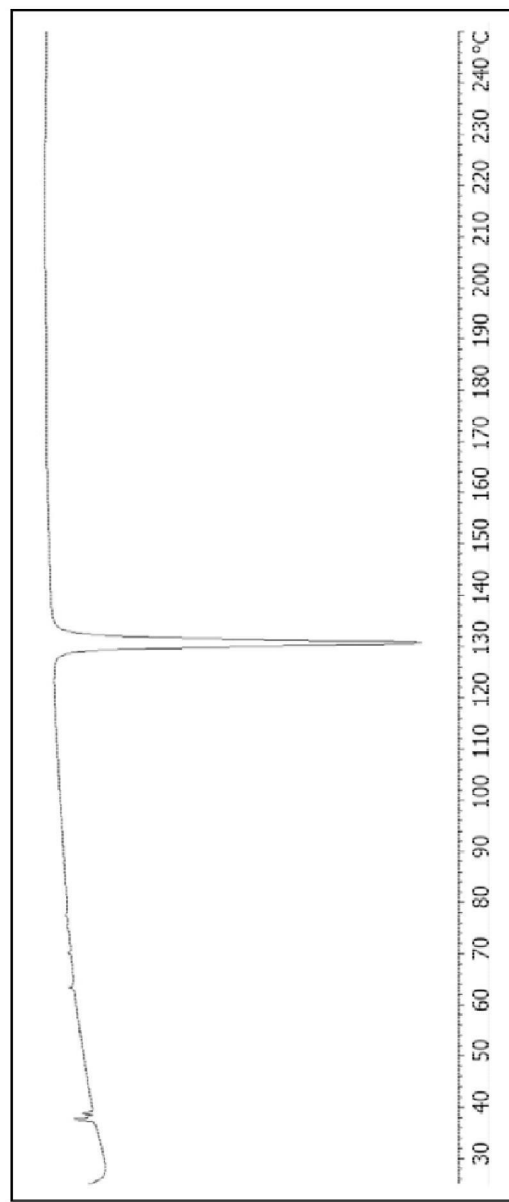
【發明圖式】



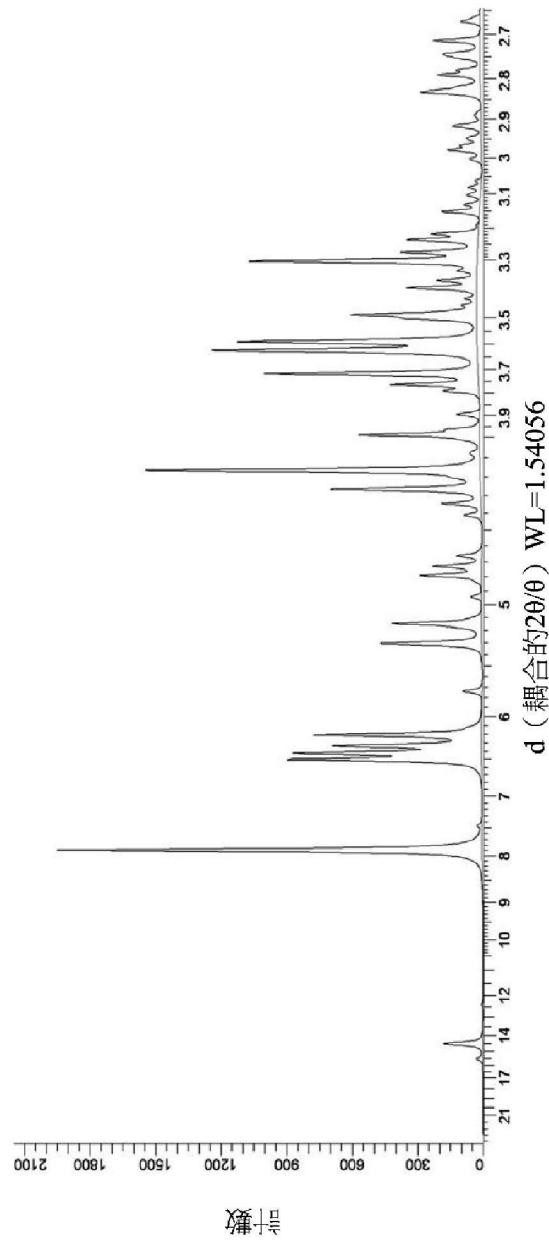
【圖1】



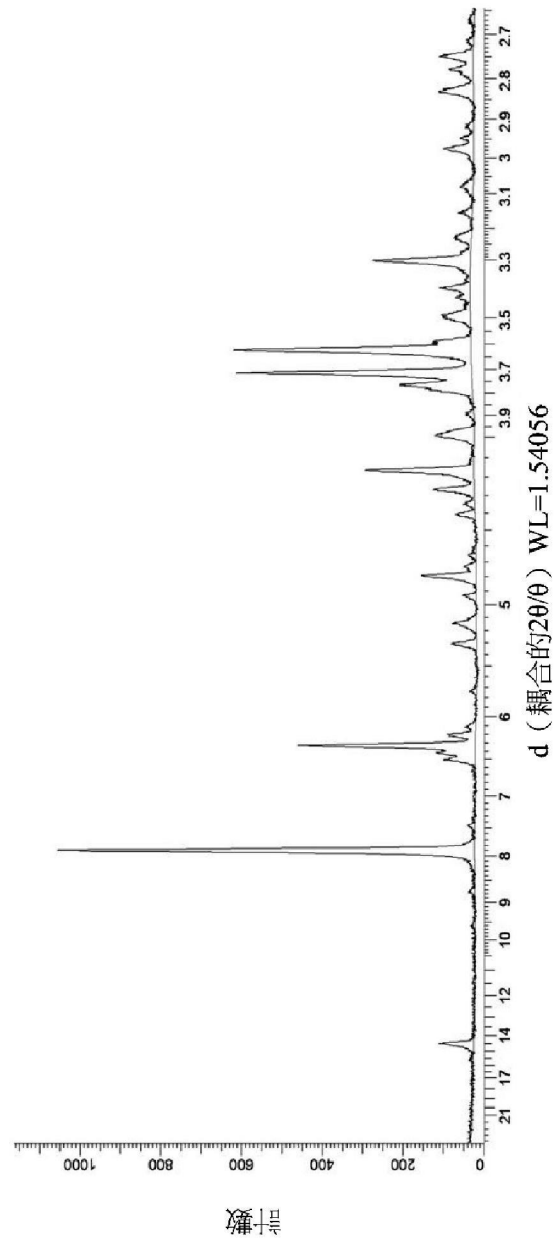
【圖2】



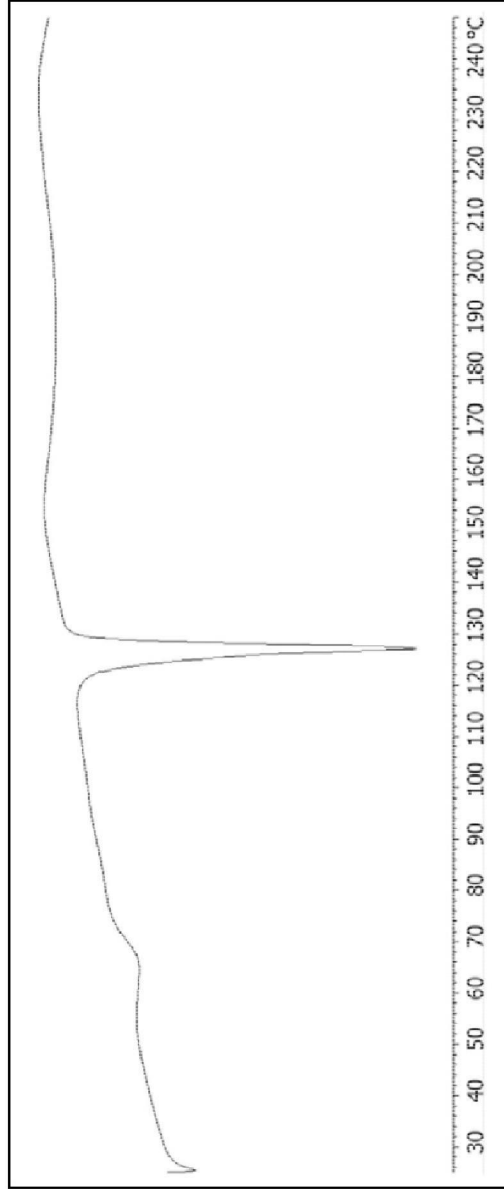
【圖3】



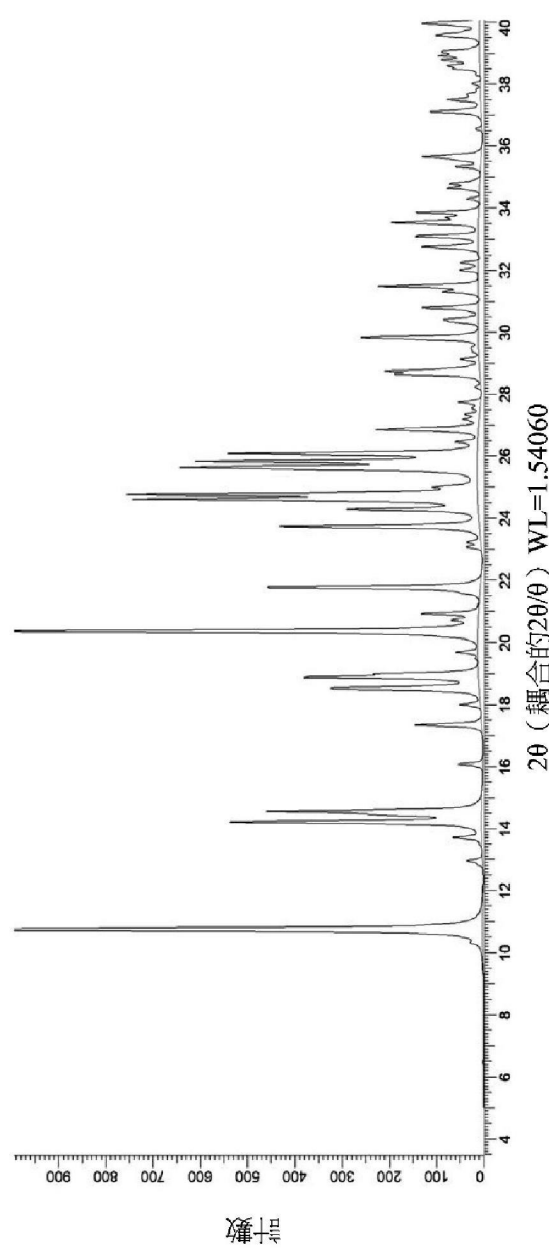
【圖4】



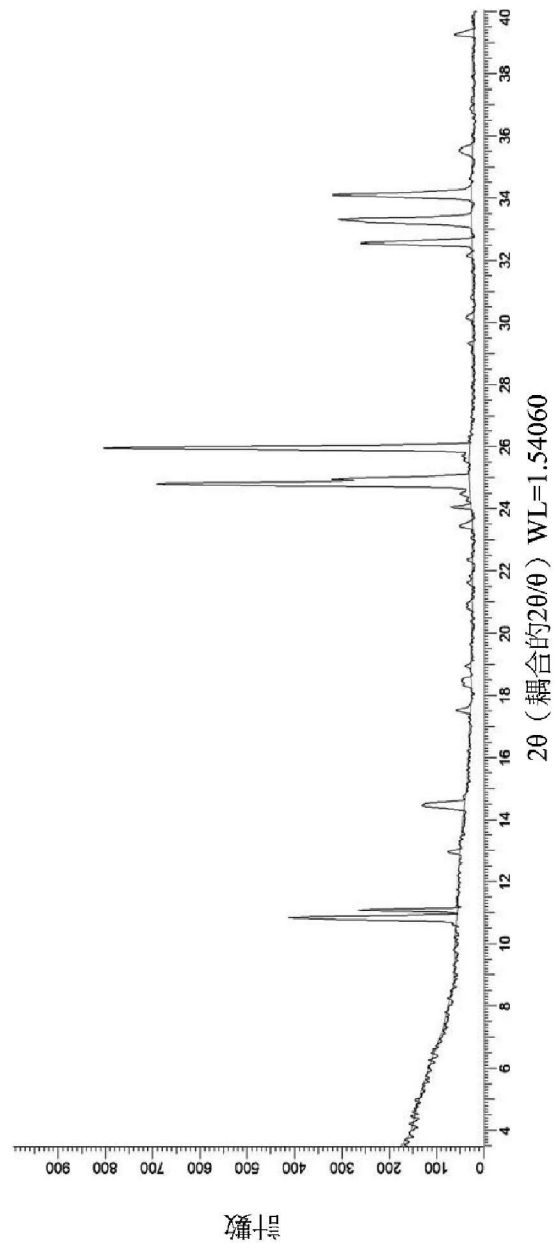
【圖5】



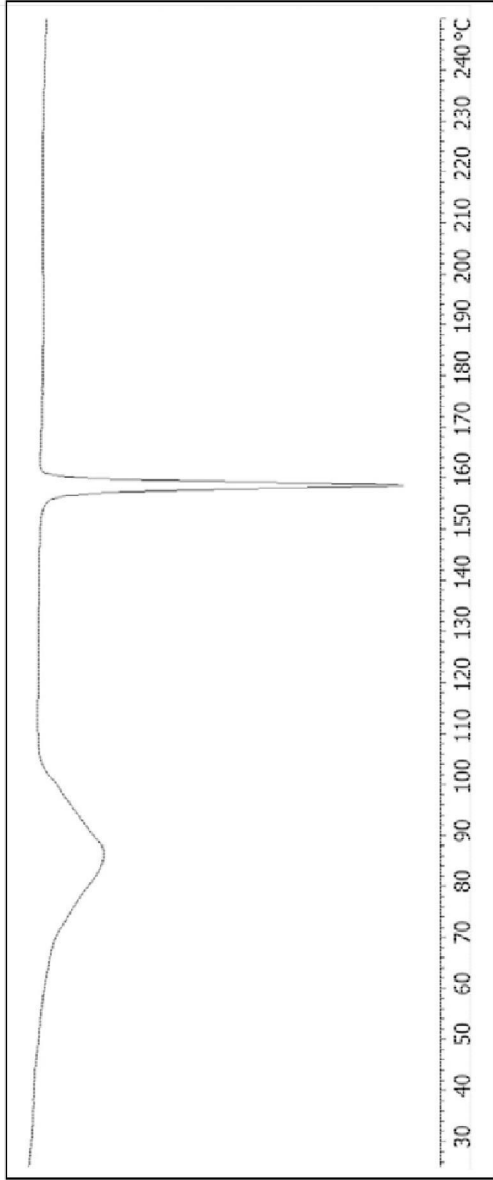
【圖6】



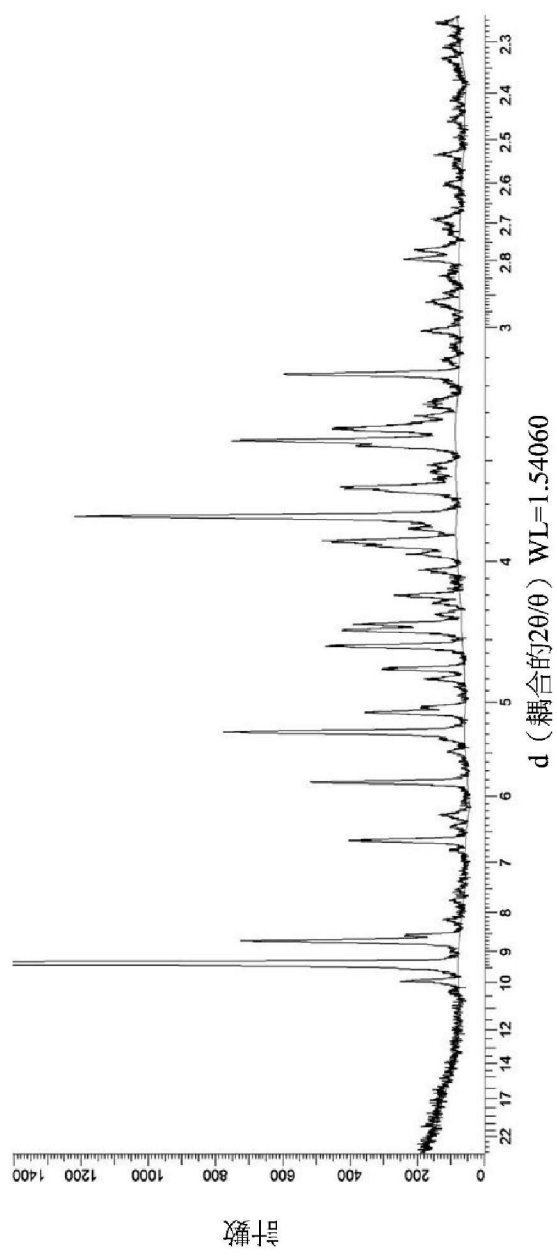
【圖7】



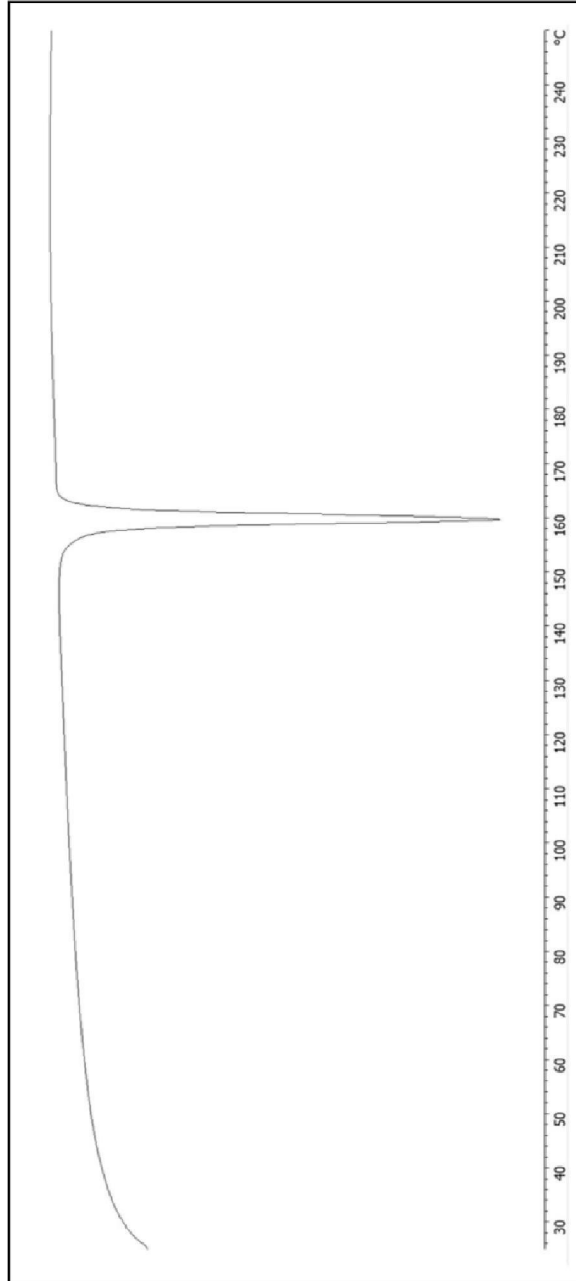
【圖8】



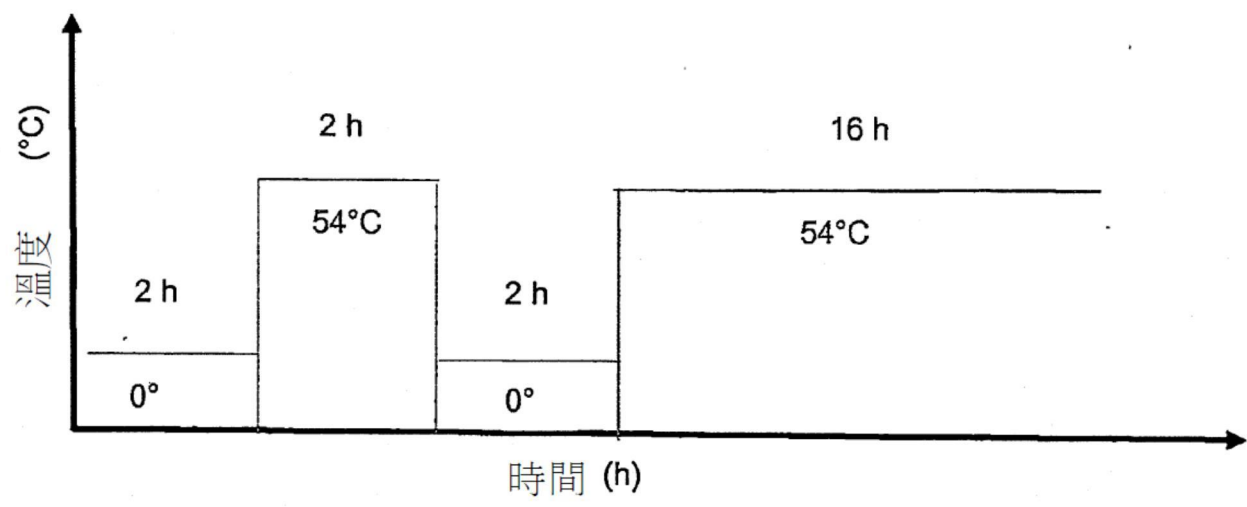
【圖9】



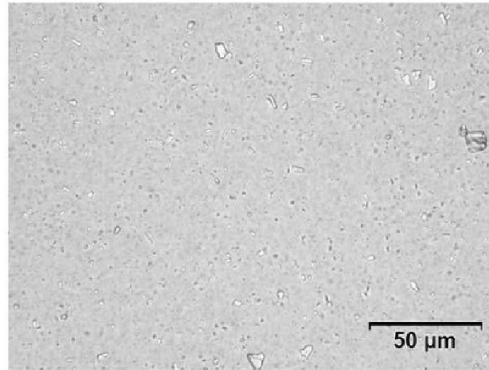
【圖10】



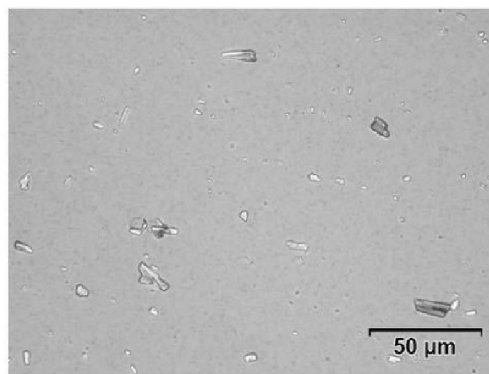
【圖11】



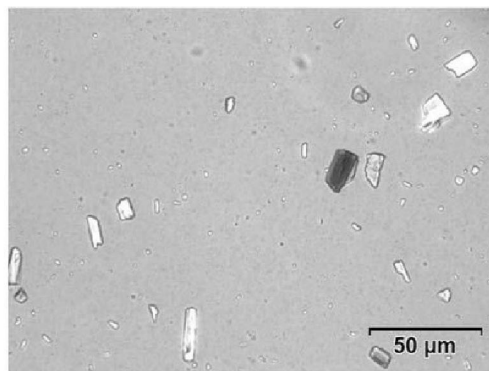
【圖12】



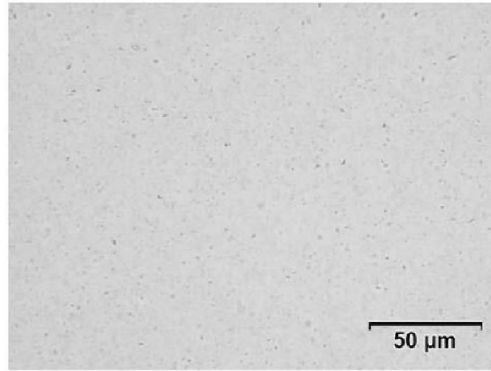
【圖13a】



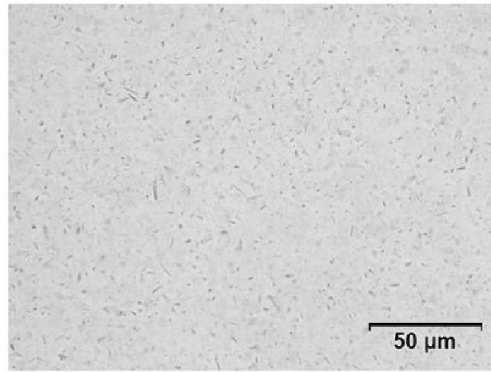
【圖13b】



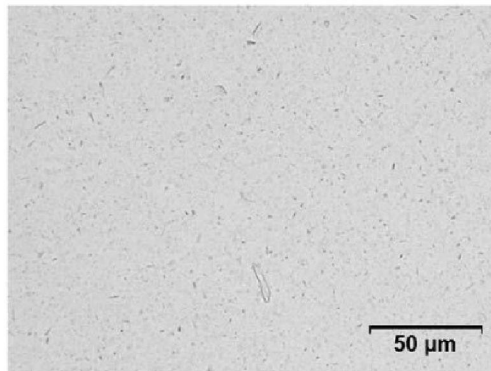
【圖13c】



【圖14a】



【圖14b】



【圖14c】