



(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 201309635 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：101139987

(22)申請日：中華民國 96 (2007) 年 02 月 08 日

(51)Int. Cl.：

C07C381/10 (2006.01)

C07D213/04 (2006.01)

C07D409/04 (2006.01)

A01N51/00 (2006.01)

A01N43/40 (2006.01)

A01P7/04 (2006.01)

(30)優先權：2006/02/10 美國

60/772,108

2006/08/07 美國

60/836,044

(71)申請人：陶氏農業科學公司 (美國) DOW AGROSCIENCES LLC (US)

美國

(72)發明人：洛索 麥可 R LOSO, MICHAEL R. (US)；努肯特 班傑明 M NUGENT, BENJAMIN M. (US)；黃新培 HUANG, JIM X. (US)；羅傑茲 理察 B ROGERS, RICHARD B. (US)；朱遠明 ZHU, YUANMING (CN)；倫加 詹姆士 M RENGA, JAMES M. (US)；海格迪 維耶哈爾 B HEGDE, VIDYADHAR B. (IN)；德馬克 約瑟芬 J DEMARK, JOSEPH J. (US)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 93 頁

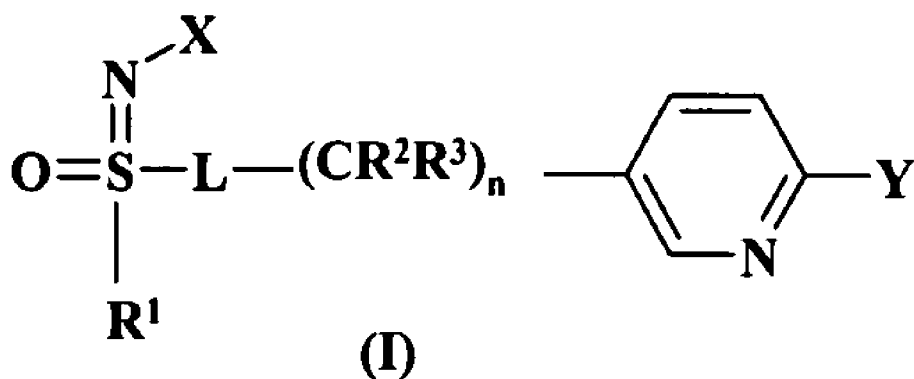
(54)名稱

殺蟲性之 N-取代 (6-鹵烷基吡啶-3-基) 烷基磺醯亞胺 (二)

INSECTICIDAL N-SUBSTITUTED (6-HALOALKYLPYRIDIN-3-YL)ALKYL SULFOXIMINES

(57)摘要

N-取代(6-鹵烷基吡啶-3-基)烷基磺醯亞胺，對於控制昆蟲相當有效。





(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 201309635 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：101139987

(22)申請日：中華民國 96 (2007) 年 02 月 08 日

(51)Int. Cl.：

C07C381/10 (2006.01)

C07D213/04 (2006.01)

C07D409/04 (2006.01)

A01N51/00 (2006.01)

A01N43/40 (2006.01)

A01P7/04 (2006.01)

(30)優先權：2006/02/10 美國

60/772,108

2006/08/07 美國

60/836,044

(71)申請人：陶氏農業科學公司 (美國) DOW AGROSCIENCES LLC (US)

美國

(72)發明人：洛索 麥可 R LOSO, MICHAEL R. (US)；努肯特 班傑明 M NUGENT, BENJAMIN M. (US)；黃新培 HUANG, JIM X. (US)；羅傑茲 理察 B ROGERS, RICHARD B. (US)；朱遠明 ZHU, YUANMING (CN)；倫加 詹姆士 M RENGA, JAMES M. (US)；海格迪 維耶哈爾 B HEGDE, VIDYADHAR B. (IN)；德馬克 約瑟芬 J DEMARK, JOSEPH J. (US)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 93 頁

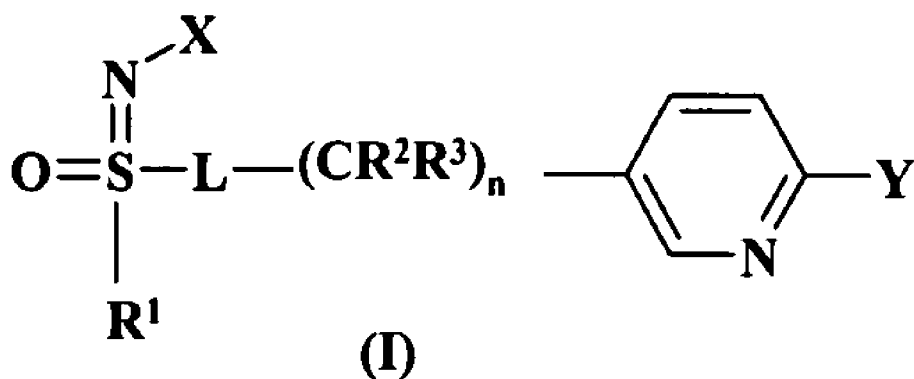
(54)名稱

殺蟲性之 N-取代 (6-鹵烷基吡啶-3-基) 烷基磺醯亞胺 (二)

INSECTICIDAL N-SUBSTITUTED (6-HALOALKYLPYRIDIN-3-YL)ALKYL SULFOXIMINES

(57)摘要

N-取代(6-鹵烷基吡啶-3-基)烷基磺醯亞胺，對於控制昆蟲相當有效。



發明專利說明書

分割案

(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：101139987

※申請日：96.2.8

※IPC 分類：

C07C 381/10 (2006.01)

5 原申請案號：096104610

C07D 213/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07D 491/04 (2006.01)

A01N 51/00 (2006.01)

殺蟲性之N-取代(6-鹵烷基吡啶-3-基)烷基磺醯亞胺(二)

INSECTICIDAL N-SUBSTITUTED (6-HALOALKYLPYRIDIN-3-YL)ALKYL
SULFOXIMINES

A01N 43/40 (2006.01)

A01P 7/00 (2006.01)

二、中文發明摘要：

N-取代(6-鹵烷基吡啶-3-基)烷基磺醯亞胺，對於控制昆蟲相當有效。

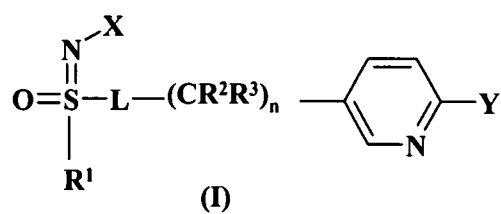
三、英文發明摘要：

N-Substituted (6-haloalkylpyridin-3-yl)alkyl sulfoximines are effective at controlling insects.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明背景

本申請案係申明補充美國專利暫時申請案系列號
5 60/772,108，於2006年2月10日提申，以及60/836,044，於2006
年8月7日提申。

本發明係相關於一種新穎之*N*-取代(6-鹵烷基吡啶-3-
基)烷基磺醯亞胺，及其用於控制昆蟲與某些其他無脊椎生
物，尤其是蚜蟲或其他吸食性昆蟲之用途。本發明亦包括
10 新穎之合成流程，以製備該化合物、含有該化合物之殺蟲
劑組成物，以及使用該化合物控制該昆蟲之方法。

【先前技術】

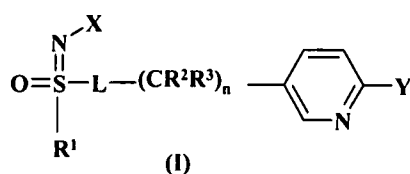
目前亟需要一種新穎之殺蟲劑。昆蟲已發展出對於目
前使用之殺蟲劑之抗藥性。至少有400種節肢動物會抵抗一
15 或多種殺蟲劑。對於某些較舊殺蟲劑之抗藥性之發展，如
DDT、胺基甲酸酯與有機磷酸鹽為已知。甚至對於某些新
穎之除蟲菊精殺蟲劑已發展出抗藥性。因此，需要新穎之
殺蟲劑，特別使作用模式新穎或非典型之化合物。

U.S.專利申請公開案2005/0228027A1描述某些磺醯亞
20 胺化合物，包括某些含有(6-烷基吡啶-3-基)烷基基團，及其
控制昆蟲之用途。已發現(6-鹵烷基吡啶-3-基)烷基磺醯亞胺
具有顯著增進之活性。

【發明內容】

發明概要

本發明係相關於可用於控制昆蟲之化合物，尤其是用於控制蚜蟲與其他吸食性昆蟲。更特別的是，本發明相關於一種如式(I)之化合物



5 其中

X代表NO₂、CN或COOR⁴；

L代表一單鍵，或R¹、S與L一同代表一4-、5-或6-元環；

R¹代表(C₁-C₄)烷基；

R²與R³獨立地代表氫、(C₁-C₄) 烷基、氟、氯或溴；

10 n為一0-3之整數；

Y代表(C₁-C₄)鹵素烷基；以及

R⁴代表(C₁-C₃)烷基。

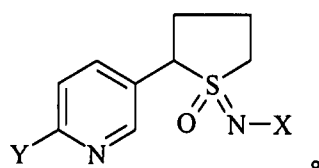
較佳之式(I)化合物包括下列族群：

(1) 式(I)化合物，其中X為NO₂或CN，最佳為CN。

15 (2) 式(I)化合物，其中Y為CF₃。

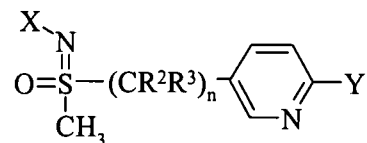
(3) 式(I)化合物，其中R²與R³獨立地代表氫、甲基或乙基。

(4) 式(I)化合物，其中R¹、S與L一同形成一飽和5-元環，以及n為0，即，具有下列結構式



20

(5) 式(I)化合物，其中 R^1 代表 CH_3 ，以及L代表一單鍵，即，具有結構式



其中 $n=1-3$ ，最佳 $n=1$ 。

- 5 熟習此技術領域者應瞭解到，最佳之化合物一般為包含上述較佳族群之組合者。

本發明提供一種新穎之製備方法製備式(I)化合物與新穎之組成物，以及使用方法，其於下更詳細描述。

【實施方式】

- 10 較佳實施例之詳細說明

在本文件中，所有溫度皆為攝氏，所有百分比皆為重量百分比，除非另有指出。

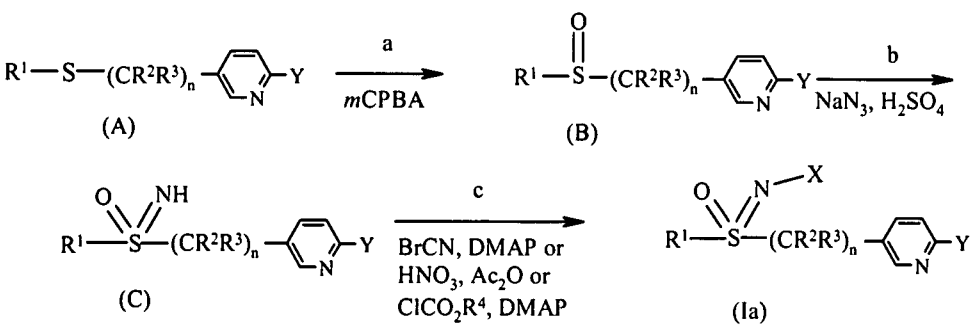
- 除非另有指出，術語烷基(包括衍生物術語如烷氧基)，使用於此係包括直鏈、支鏈與環狀基團。因此，典型烷基
15 為甲基、乙基、1-甲基乙基、丙基、1,1-二甲基乙基，以及環丙基。術語鹵素烷基包括烷基基團經一至最大可能數目之鹵素原子取代，所有鹵素結合物皆包括於內。術語鹵素包括氟、氯、溴與碘，較佳為氟。

- 本發明之化合物可具有一或多種空間異構物。各種空
20 間異構物包括幾何異構物、非鏡像異構物與鏡像異構物。因此，本發明化合物包括外消旋混合物，單獨之空間異構物，以及光學活性混合物。熟習此技術領域者應瞭解到，其中一種空間異構物可能比其他更具活性。單獨之空間異

構物與光學活性混合物，可藉由選擇性合成流程、一般合成流程但使用經解析(resolved)之起始物質，或是一般解析(resolution)流程獲得。

式(Ia)化合物，其中R¹、R²、R³、R⁴、X與Y皆如先前所定義，L為單鍵，可以流程A所示之方法製備：

流程A



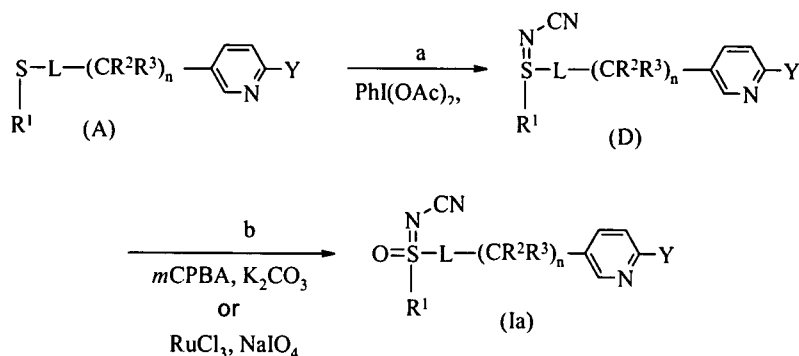
在流程A之步驟a中，式(A)之硫化物係以間-氯過氧苯甲酸(mCPBA)氧化，於低於0℃之極性溶劑中，提供式(B)之亞砷類。在大部分之情況下，二氯甲烷為氧化作用之較佳溶劑。

在流程A之步驟b中，亞砷類(B)係以疊氮鈉進行亞胺化，在濃硫酸存在下，於質子性溶劑中加熱，得式(C)之磺醯亞胺。在大部分之情況下，氯仿為此反應之較佳溶劑。

在流程A之步驟c中，磺醯亞胺(C)之氮原子可以溴化氫進行氰化反應，在鹼存在下，或可以硝酸進行硝化反應，在醋酸酐存在下，微加熱，或以烷基(R⁴)氯甲酸酯進行羧化反應，在鹼如4-二甲基氨基吡啶(DMAP)存在下，得N-取代磺醯亞胺(Ia)。鹼為完全氰化與羧化作用所必須，較佳之鹼為DMAP，其中硫酸係使用作為催化劑，使硝化反應完全。

式(Ia)化合物，其中X代表CN， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 與Y係如先前所定義，可以如流程B之溫和且完全之方法製備。

流程B

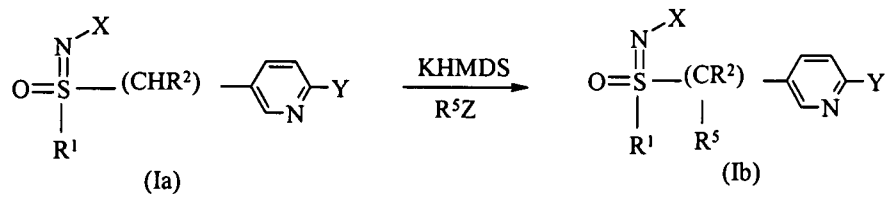


- 5 在流程B之步驟a中，硫化物係以碘化苯二醋酸酯氧化，在氬鹽胺存在下，於0°C，得硫亞胺(D)。此反應可於極性質子性溶劑中進行，如CH₂Cl₂。

- 在流程B之步驟b中，硫亞胺(D)係以mCPBA氧化。鹼如碳酸鉀，係用於中和mCPBA之酸性。質子性極性溶劑如乙醇與水係用於增加硫亞胺起使物質與所使用之鹼之溶解度。硫亞胺(D)亦可以過碘酸鈉或鉀水溶液氧化，在催化劑三氯化鉍水合物或類似催化劑存在下。此催化劑之有機溶劑可為極性質子性溶劑，如CH₂Cl₂、氯仿或乙腈。
- 10

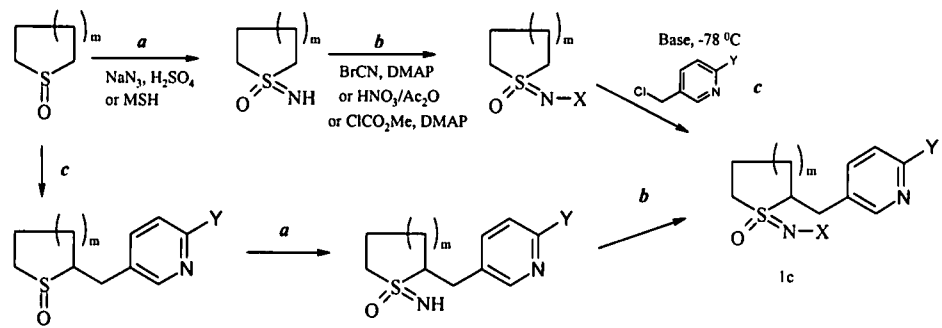
- 式(Ia) N-取代磺醯亞胺之α-碳，即在(CR²R³)基團中n = 1，R³ = H，鄰近於N-取代磺醯亞胺官能基，可更進一步烷基化或鹵化(R⁵)，在鹼存在下，如六甲基二矽醯胺基鈉(KHMDS)，得式(Ib)之N-取代磺醯亞胺，其中R¹、R²、R³、R⁴、X、L與Y係如先前所定義，Z為一適當之離去基，如流程C所示。較佳之離去基為碘(R⁵ = 烷基)、苯並磺醯胺(R⁵ = F)、四氯乙烯(R⁵ = Cl)，以及四氟乙烯(R⁵ = Br)。
- 15
- 20

流程 C



式(Ic)磺醯亞胺化合物，其中R¹、S與L一同形成飽和4-、5-或6-元環，n = 1，可以如流程D所示之方法製備，其中X與Y如同先前所定義，且m為0、1或2。

流程 D



在流程D之步驟a中，其類似於流程A之步驟b，亞碲類係以疊氮鈉進行亞胺化，在濃硫酸存在下，或是以O-三甲苯基磺基羥基胺，於極性質子性溶劑中，得磺醯亞胺。氯仿或二氯甲烷為較佳之溶劑。

在流程D之步驟b中，類似於流程A之步驟c，磺醯亞胺之氮原子可以溴化氫進行氰化反應，或可以硝酸進行硝化反應，之後以醋酸酐處理，在回流條件下，或以氯甲酸甲酯進行羧化反應，在鹼如DMAP存在下，得N-取代環磺醯亞胺。鹼為完全氰化與羧化作用所必須，較佳之鹼為DMAP，其中硫酸係使用作為催化劑，使硝化反應完全。

在流程D之步驟c中，N-取代磺醯亞胺之α-碳可以雜芳

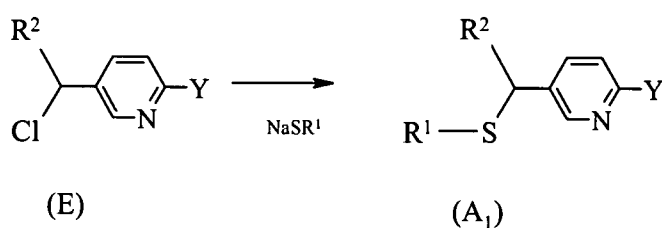
基甲基鹵化物進行烷基化，在鹼如KHMDs或丁基鋰(BuLi)存在下，得所希望之*N*-取代磺醯亞胺。較佳之鹵素為溴、氯或碘。

此外，式(Ic)化合物可首先經亞磺類之 α -烷基化而製備，得 α -取代之亞磺類，之後將該亞磺類亞胺化，之後將所得之磺醯亞胺進行*N*-取代，分別使用步驟*c*、*a*與*b*，如上述流程D所述。

流程A中之起始硫化物(A)可以不同方式製備，如同流程E、F、G、H、I與J中所示。

10 在流程E中，式(A₁)之硫化物，其中R¹、R²與Y係如上述所定義， $n = 1$ ，R³ = H，可製備自式(E)之氯化物，經由烷基硫醇鈉鹽之親核性取代。

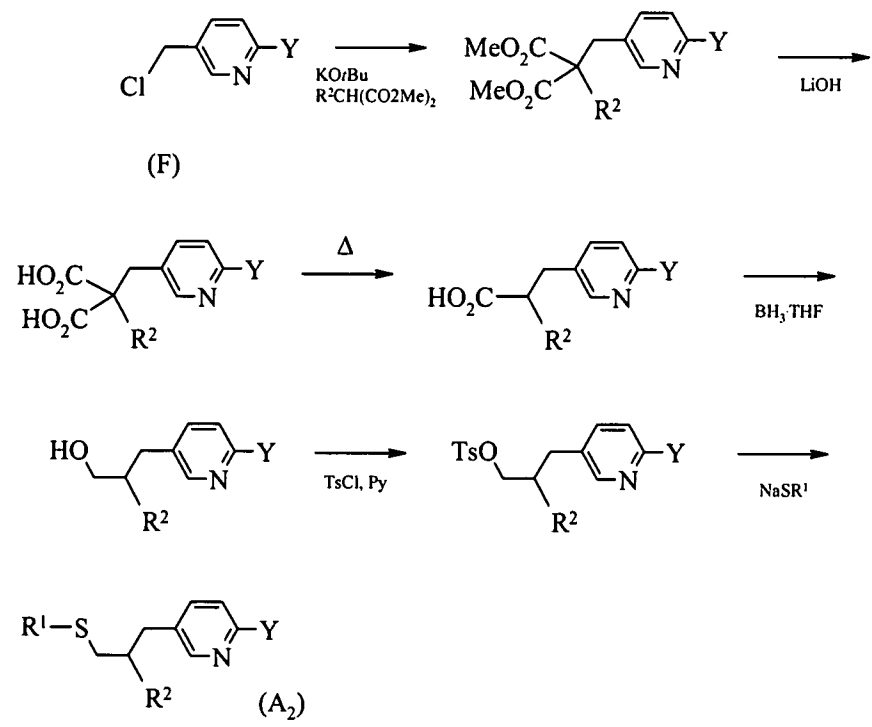
流程E



15 在流程F中，式(A₂)之硫化物，其中R¹、R²與Y係如先前所定義， $n = 3$ ，且R³ = H，可製備自式(F)之氯化物，藉由反應2-單取代甲基丙二酸酯，在鹼存在下，如第三-丁氧基鉀，得2,2-二取代丙二酸酯，在鹼性條件下水解，形成二酸，藉由加熱使該二酸脫羧基化，得單酸，以硼烷-四氫呋

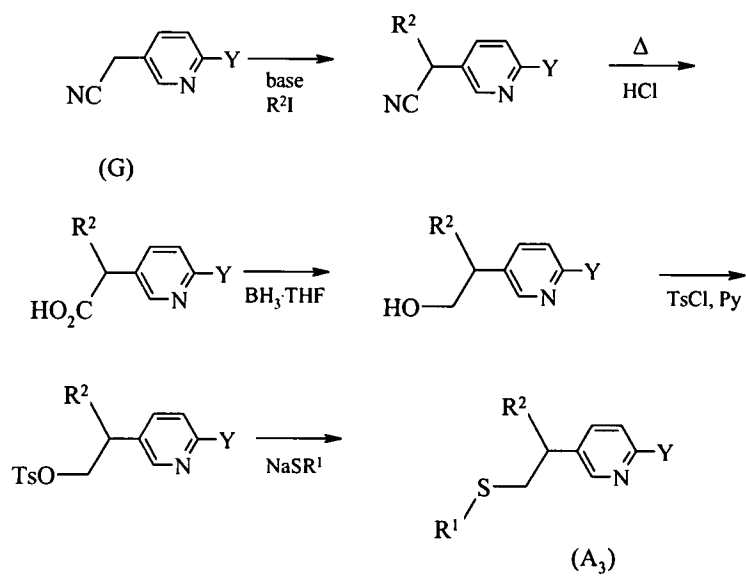
20 喃錯合物還原該單酸，得一醇類，該醇類以甲苯磺醯氯(tosyl chloride)進行甲苯磺醯化，在鹼如吡啶存在下，得甲苯磺醯酯，並以所希望之硫醇鈉鹽取代該甲苯磺醯酯。

流程F



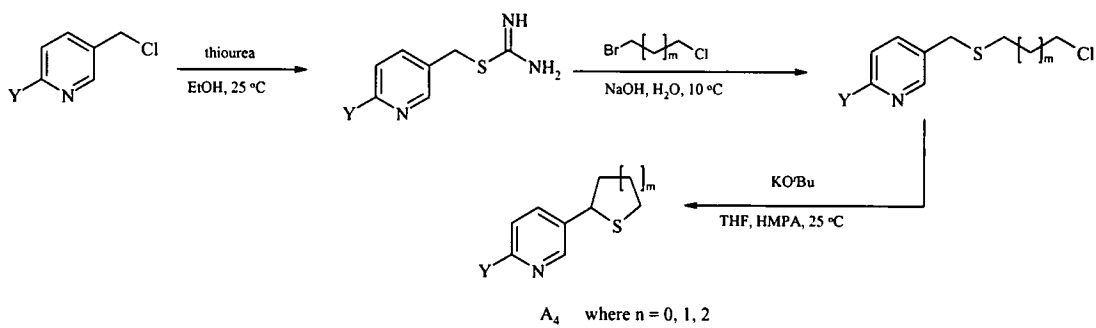
在流程G中，式(A₃)之硫化物，其中R¹、R²與Y係如先前所定義，n = 2且R³ = H，可製備自式(G)之腈類，以強鹼去保護，並以碘化烷基進行烷基化，得α-烷基化腈類，在強酸如HCl存在下水解α-烷基化腈類，可得一酸，將該酸以硼烷-四氫呋喃錯合物還原，得一醇類，該醇類以甲苯磺醯氯進行甲苯磺醯化，在鹼如吡啶存在下，得甲苯磺醯酯，並以所希望之硫醇鈉鹽取代該甲苯磺醯酯。

流程 G



在流程H中，式(A₄)之硫化物，其中R¹、S與L一同代表一4-、5-或6-元環(m = 0、1或2)，以及n為0，可製備自相對應之經取代氯甲基吡啶，藉由以硫脲處理、水解，以及以適當之溴氯烷進行烷基化(m = 0、1或2)，在鹼性水溶液條件下，並進行環化，在鹼如第三丁氧基鉀存在下，於極性質子性溶劑如THF中。

流程 H

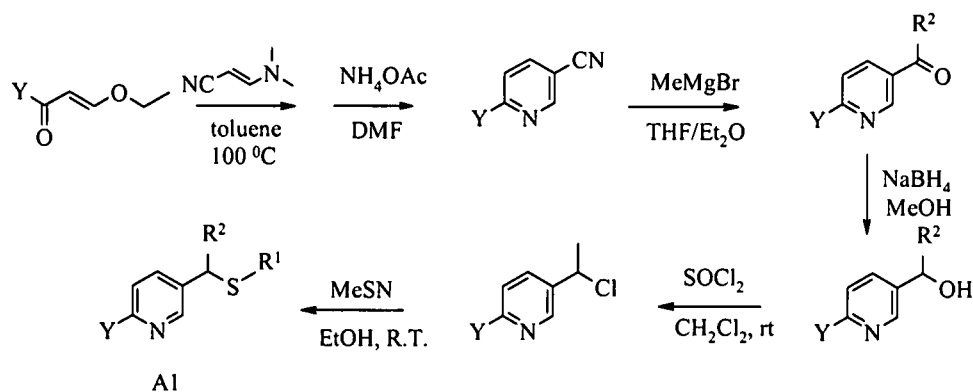


10

式(A₁)之硫化物，其中R¹、R² = CH₃，Y如先前所定義，R³ = H，可另外以流程I所示之方法製備。因此，適當之烯醇係與二甲基-胺基丙烯腈耦合，並以醋酸銨環化，在DMF

中，產生相對應之6-取代菸鹼腈。以甲基溴化鎂處理，以
 溴氫化鈉還原，以亞硫醯氯進行氯化，並以烷基硫醇之鈉
 鹽進行親核性取代，得所希望之硫化物A1。

流程I

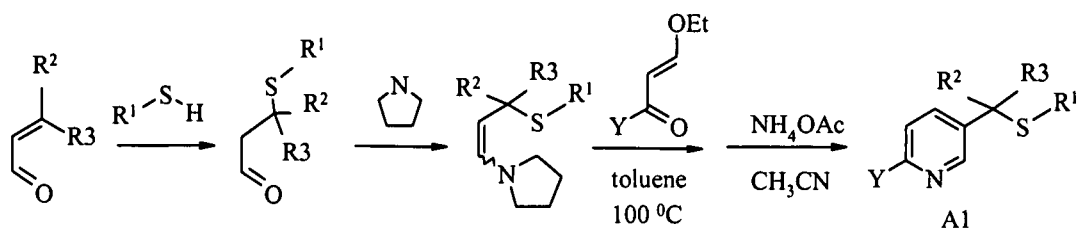


5

式(A₁)之硫化物，其中R¹ = 甲基或乙基，R²與R³獨立
 地代表氫、甲基或乙基，Y如先前所定義，可經由流程I之
 變化，標示為流程J，而製備，其中烯胺，形成自胺之加成
 反應，如吡啶，以某些硫化物之Michael加成物，以適當之
 經取代 α,β -未飽和醛類，並與經取代之烯酮耦合，在乙腈
 中以醋酸銨環化，得所希望之硫化物(A₁)。

10

流程J



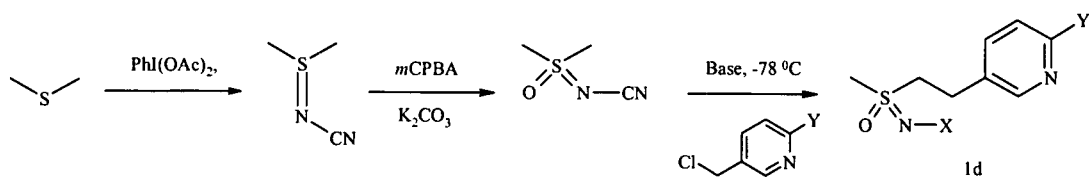
式(Id)磺醯亞胺化合物，其中n = 2，R¹與R²為氫，L為
 單鍵，以及X與Y如先前所定義，可由流程K所示之方法製
 備。二甲基硫係以碘化苯二醋酸鹽氧化，在氫醯胺存在下，
 於0°C，得相對應之硫亞胺。該反應可於極性質子性溶劑中
 進行，如 CH_2Cl_2 或THF。該硫亞胺之後以mCPBA氧化。鹼

15

如碳酸鉀係用於中和*m*CPBA之酸性。質子性極性溶劑如乙醇與水，係用於增加硫亞胺起始物質與所使用之鹼之溶解度。*N*-取代磺醯亞胺之 α -碳可以雜芳基甲基鹵素進行烷基化，在鹼如KHMDs或丁基鋰(BuLi)存在下，得所希望之*N*-

5 取代磺醯亞胺。較佳之鹵素為溴、氯或碘。

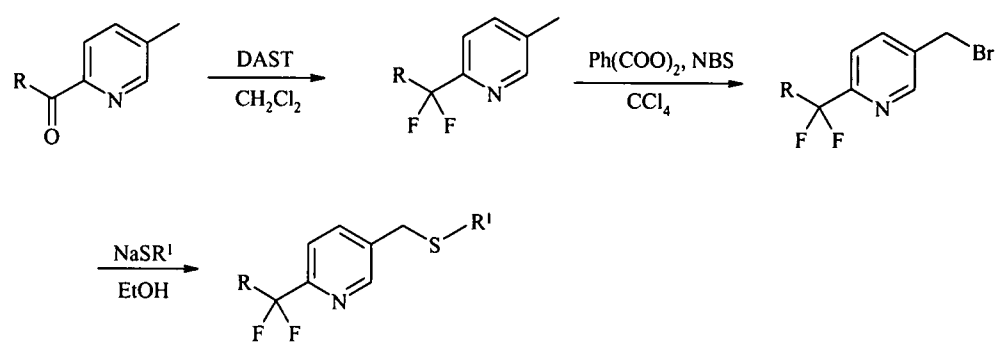
流程K



在流程L中，式(A₁)之硫化物，其中Y為氯、烷基，R¹如先前所定義，*n* = 1，係製備自6-乙醯基吡啶或6-甲醯基吡啶，藉由與二乙基胺基三氟化硫(DAST)反應而得。之後以NBS進行3-甲基基團之鹵化反應，之後以烷基硫醇之鈉鹽進行親核性取代，得所希望之硫化物。

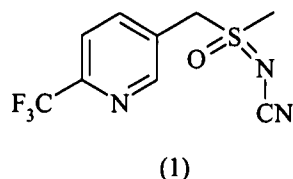
10

流程L

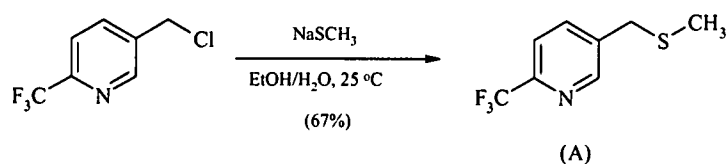


範例

範例I. [(6-三氟甲基吡啶-3-基)甲基](甲基)-氧撐- λ^4 -亞
硫烷基氰醯胺(1)之製備

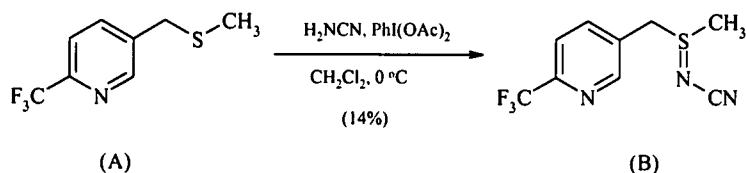


5 (A)



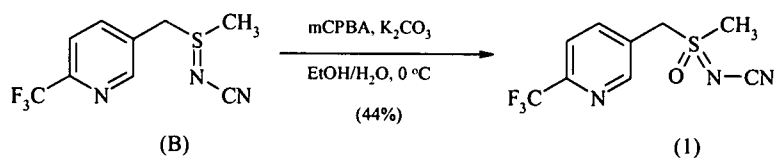
在3-氯甲基-6-(三氟甲基)吡啶(5.1 g, 26 mmol)之二甲基亞碲溶液中(DMSO; 20 mL), 加入一部份之硫基甲氧化鈉(1.8 g, 26 mmol)。觀察到一劇烈之放熱反應, 其導致反應
轉為黑色。反應攪拌1 hr, 之後其他之硫基甲氧化鈉(0.91 g, 13 mmol)係緩慢加入。反應攪拌至隔日, 之後倒入水中, 並加入數滴濃鹽酸。混合物以Et₂O (3 x 50 mL)萃取, 有機層合併, 以濃鹽水清洗, 以MgSO₄乾燥並濃縮。粗產物以層析法純化(Prep 500, 10%丙酮/己烷), 得硫化物(A), 為
淡黃色油狀物(3.6 g, 67%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.6 (s, 1H), 7.9 (d, 1H), 7.7 (d, 1H), 3.7 (s, 2H), 2.0 (s, 3H); GC-MS: 分子量計算值為C₈H₈F₃NS [M]⁺ 207。測量值207。

(B)



在0°C之硫化物(A) (3.5 g, 17 mmol)與氰醯胺(1.4 mg, 34 mmol)之CH₂Cl₂ (30 mL)溶液中，一次加入碘化苯二醋酸酯(11.0 g, 34 mmol)。反應攪拌30分鐘，之後回溫至室溫至隔日。混合物以CH₂Cl₂ (50 mL)稀釋，並以H₂O清洗。水層以乙酸乙酯(4 x 50 mL)萃取，合併CH₂Cl₂與乙酸乙酯層，以MgSO₄乾燥並濃縮。粗產物以己烷研磨，並以層析法純化(chromatotron, 60%丙酮/己烷)，得硫亞胺(B)，為黃色膠狀物(0.60 g, 14%)。IR (film) 3008, 2924, 2143, 1693 cm⁻¹；¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.8 (s, 1H), 8.0 (d, 1H), 7.8 (d, 1H), 4.5 (d, 1H), 4.3 (d, 1H), 2.9 (s, 3H)；LC-MS (ESI)：分子量計算值C₉H₉F₃N₃S [M+H]⁺ 248.04。測量值248。

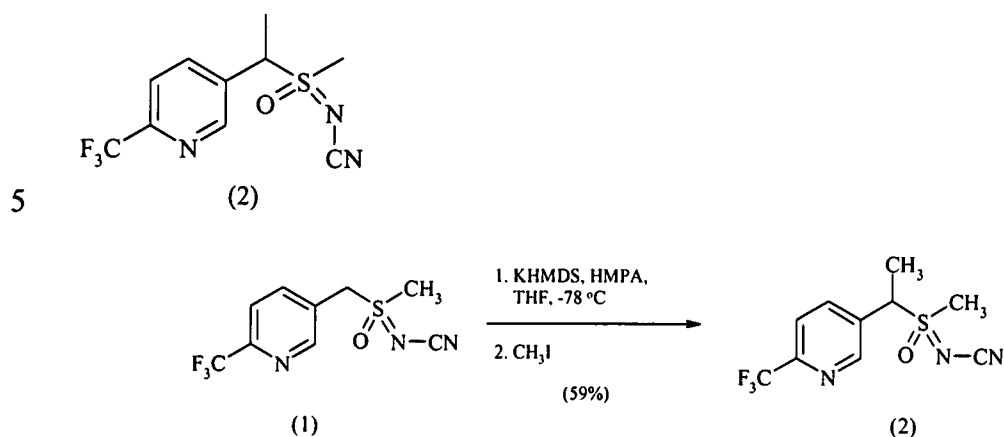
(C)



在0°C之*m*-過氯苯酸(mCPBA; 80%, 1.0 g, 4.9 mmol)之EtOH (10 mL)溶液中，加入K₂CO₃ (1.4 g, 10 mmol)之H₂O溶液(7 mL)。溶液攪拌20分鐘，之後硫亞胺(B) (0.60 g, 2.4 mmol)之EtOH (20 mL)溶液一次加入。反應於0°C攪拌30分鐘，之後回溫至室溫，歷時1 hr。反應之後以亞硫酸氫鹽水溶液中止，混合物濃縮移除乙醇。所得之混合物以CH₂Cl₂萃取，合併之有機層以MgSO₄乾燥並濃縮。粗產物經層析純化(chromatotron, 50%丙酮/己烷)，得磺醯亞胺(1)，為灰白色固體(0.28 g, 44%)。Mp = 135-137 °C；¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.8 (s, 1H), 8.1 (d, 1H), 7.8 (d, 1H), 4.7 (m,

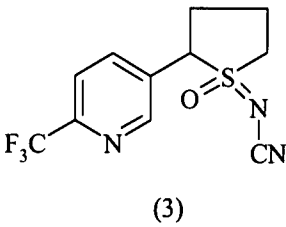
2H), 3.2 (s, 3H); LC-MS (ELSD): 分子量計算值 $C_9H_9F_3N_3OS$ $[M+H]^+$ 264.04。測量值 263.92。

範例 II. [1-(6-三氟甲基吡啶-3-基)乙基](甲基)-氧撐- λ^4 -亞硫
烷基氰鹽胺(2)之製備

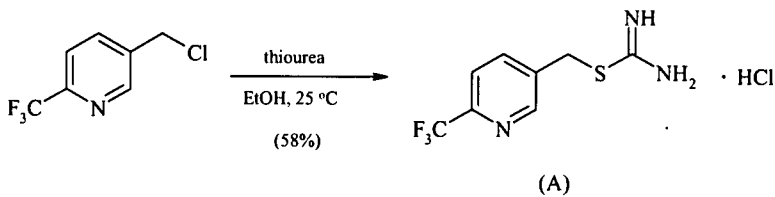


在 $-78^\circ C$ 之磺鹽亞胺(1) (50 mg, 0.19 mmol)與六甲基磷
鹽胺(HMPA; 17 μL , 0.10 mmol)之四氫呋喃(THF; 2 mL)溶
液中，係滴加入六甲基二矽胺烷鉀 (KHMDs; 0.5 M於甲苯
10 中，420 μL , 0.21 mmol)。溶液於 $-78^\circ C$ 繼續攪拌20分鐘，
之後加入碘化甲烷(13 μL , 0.21 mmol)。反應回溫至室溫，
歷時1小時，之後以飽和 NH_4Cl 水溶液中止反應，並以 CH_2Cl_2
萃取。有機層以 Na_2SO_4 除水、濃縮，粗產物經層析純化
(chromatotron, 70%丙酮/ CH_2Cl_2)，得磺鹽亞胺(2)，為一2:1
15 之非鏡像異構物之混合物(無色油狀物; 31 mg, 59%)。 1H
NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (主要非鏡像異構物) 8.8 (s, 1H),
8.1 (d, 1H), 7.8 (d, 1H), 4.6 (q, 1H), 3.0 (s, 3H), 2.0 (d, 3H);
(次要非鏡像異構物) 8.8 (s, 1H), 8.1 (d, 1H), 7.8 (d, 1H), 4.6
(q, 1H), 3.1 (s, 3H), 2.0 (d, 3H); LC-MS (ELSD): 分子量計
20 算值 $C_{10}H_{10}F_3N_3OS$ $[M+H]^+$ 278.06。測量值 278.05。

範例III. 2-(6-三氟甲基吡啶-3-基)-1-氧撐-四氫-1H-1λ⁴-噻
噁-1-基啖氰醯胺(3)之製備



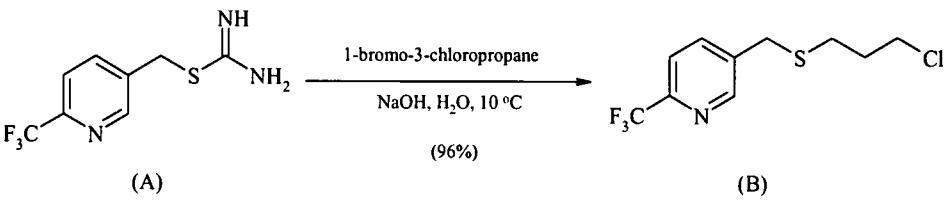
(A)



5

硫脲(1.2 g, 16 mmol)之EtOH (25 mL)懸浮液係加入3-
氯甲基-6-(三氟甲基)吡啶之EtOH (10 mL)溶液。懸浮液於
室溫下攪拌2天，期間白色沈澱物形成。沈澱物經過濾，得
希望之醯胺啖氯化氫，為白色固體(2.4 g, 58%)。Mp =
186-188°C。不需要再進一步純化該產物。¹H NMR (300 MHz,
CDCl₃) δ 8.9 (bs, 4H), 8.4 (s, 1H), 7.6 (d, 1H), 7.3 (d, 1H),
4.2 (s, 2H)；LC-MS (ELSD)：分子量計算值C₈H₈F₃N₃S
[M+H]⁺ 236.05。測量值236.01。

(B)

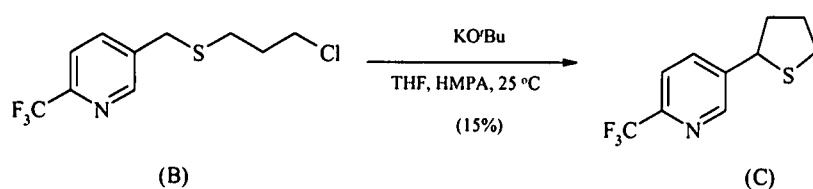


15

在10°C之脘(amidine)氯化氫 (A) (1.8 g, 6.8 mmol)之水
溶液中(12 mL)，加入10 N NaOH (0.68 mL, 6.8 mmol)，其
導致形成白色沈澱物。懸浮液於100°C攪拌30分鐘，之後冷

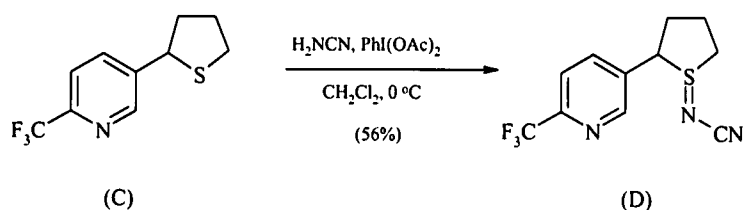
卻回 10℃。之後加入額外之 10 N NaOH (0.68 mL, 6.8 mmol)，之後一次加入 1-溴-3-氯丙烷 (0.67 mL, 6.8 mmol)。反應於室溫下攪拌至隔日，之後以二氯甲烷萃取。合併之有機層係以濃鹽水清洗，以 Na₂SO₄ 乾燥並濃縮，得硫化物 (B)，為無色油狀物 (1.7 g, 96%)。不需進一步純化該產物。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.6 (s, 1H), 7.8 (d, 1H), 7.6 (d, 1H), 3.8 (s, 2H), 3.6 (t, 2H), 2.6 (t, 2H), 2.0 (quint, 2H)。

(C)



第三-丁氧基鉀 (1.5 g, 13 mmol) 之 THF (12 mL) 懸浮液，係加入 HMPA (1.7 mL, 10 mmol)，之後滴加入硫化物 (B) (1.8 g, 6.7 mmol) 之 THF (3 mL) 溶液。反應於室溫下攪拌至隔日，之後濃縮，以層析法純化 (Biotage, 40% EtOAc/己烷)，得環化產物 (C)，為橘色油狀物 (230 mg, 15%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.7 (s, 1H), 8.0 (d, 1H), 7.6 (d, 1H), 4.6 (dd, 1H), 3.2 (m, 1H), 3.1 (m, 1H), 2.5 (m, 1H), 2.3 (m, 1H), 2.1-1.9 (m, 2H)。

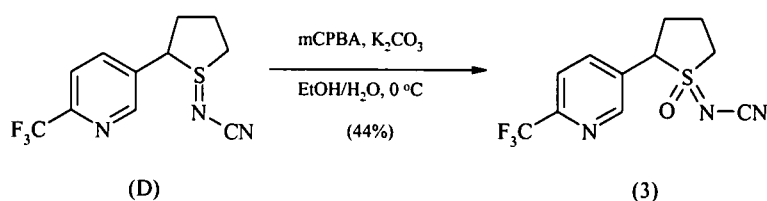
(D)



在 0℃ 之硫化物 (C) (230 mg, 0.99 mmol) 與 氰醯胺 (83

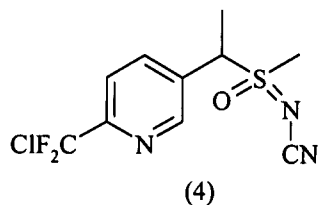
mg, 2.0 mmol)之 CH_2Cl_2 (5 mL)溶液中，一次加入碘化苯二醋酸酯(350 mg, 1.1 mmol)。反應攪拌3 hr，之後濃縮，經層析純化(chromatotron, 50%丙酮/己烷)，得硫亞胺(D)，為橘色油狀物(150 mg, 非鏡像異構物混合物, 56%)。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.8 (s, 1H), 7.9 (d, 1H), 7.8 (d, 1H), 4.8 (dd, 1H), 3.5 (m, 2H), 2.9-2.7 (m, 2H), 2.6 (m, 1H), 2.3 (m, 1H)。

(E)

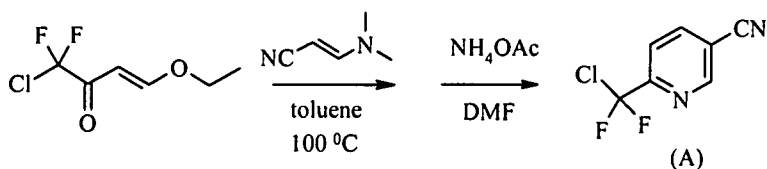


在 0°C 之mCPBA (80%, 180 mg, 0.82 mmol)之EtOH (3 mL)溶液中，加入 K_2CO_3 (230 mg, 1.7 mmol)之水溶液(1.5 mL)。溶液攪拌20分鐘，之後一次加入硫亞胺(D) (150 mg, 0.55 mmol)之EtOH (2 mL)溶液。反應於 0°C 攪拌45分鐘，之後溶劑倒至一單獨之錐形瓶中，並濃縮，得白色固體。該固體攪拌於 CHCl_3 中，經過濾並濃縮，得純磺醯亞胺(3)，為無色油狀物(72 mg, 44%)。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (1.5:1非鏡像異構物之混合物) 8.8 (s, 2H), 8.0 (d, 2H), 7.8 (d, 2H), 4.7 (q, 1H), 4.6 (q, 1H), 4.0-3.4 (m, s, 4H), 3.0-2.4 (m, 8 H); LC-MS (ELSD): 分子量計算值 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 290.06。測量值289.99。

範例IV. (1-{6-[氯(二氯)甲基]吡啶-3-基}乙基)(甲基)-氧撐- λ^4 -亞硫烷基磺醯胺(4)之製備

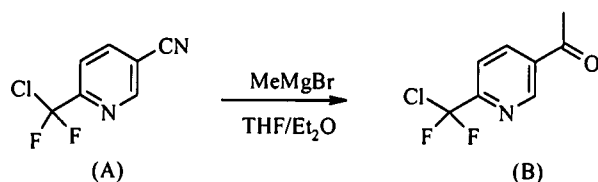


(A)



(3E)-1-氯-4-乙氧基-1,1-二氟丁-3-烯-2-酮(7.36 g, 40 mmol)係溶於無水甲苯中(40 mL)，並以3-二甲基氨基丙烯腈(4.61 g, 48 mmol)於室溫下處理。溶液於約 100°C 加熱 3.5 hr。之後溶劑減壓移除，剩餘之混合物重新溶於DMF (20 mL)中，以醋酸銨處理(4.62 g, 60 mmol)，並於室溫下攪拌至隔日。水加入反應混合物中，所得混合物以醚-CH₂CH₂ (1:2, v/v)萃取二次。合併之有機層以濃鹽水清洗、除水、過濾並濃縮。殘餘物經矽膠純化，得3.1 g之6-[氯(二氟)甲基]-菸鹼腈(A)，為淡色油狀物，產率為41%。GC-MS：分子量計算值C₇H₃ClF₂N₂ [M]⁺ 188。測量值188。

(B)

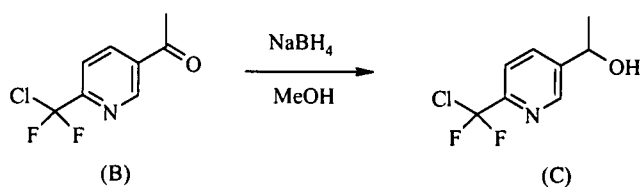


15

6-[氯(二氟)甲基]菸鹼腈(A) (3.0 g, 15.8 mmol)係溶於無水醚中(25 mL)，並於冰水域中冷卻。3 M之甲基溴化鎂之己烷溶液(6.4 mL, 19 mmol)，係經針筒加入。添加完畢

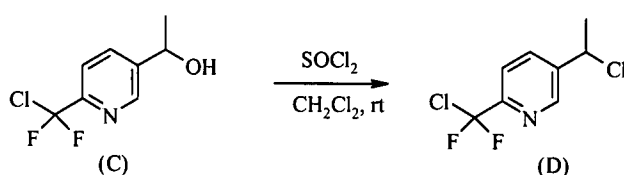
後，混合物於0℃攪拌5 hr，之後於室溫攪拌10 hr。反應於0℃緩慢地加入1 N檸檬酸而中止，所得混合物於室溫下攪拌1 hr。pH 值以飽和NaHCO₃水溶液調整回pH 7。二相分離，水相以乙酸乙酯萃取二次。合併之有機層以濃鹽水清洗，以無水Na₂SO₄乾燥、過濾並濃縮。剩餘之混合物經矽膠純化，以15%丙酮之己烷溶液沖提，得0.88 g所希望產物，1-{6-[氯(二氟)甲基]吡啶-3-基}乙酮(B)，為棕色油狀物，產率30%。GC-MS：分子量計算值C₈H₆ClF₂NO [M]⁺ 205。測量值205。

10 (C)



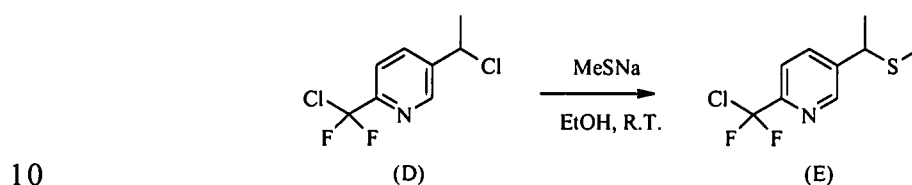
在0℃之1-{6-[氯(二氟)甲基]吡啶-3-基}乙酮(B) (0.85 g, 4.14 mmol)之MeOH (10 mL)溶液中，加入NaBH₄ (0.16 g, 4.14 mmol)。混合物攪拌30分鐘，並加入2 M HCl水溶液直至pH到達7。溶劑減壓移除，剩餘混合物以CH₂Cl₂ (2 x 50 mL)萃取。合併之有機層以無水Na₂SO₄除水，過濾、濃縮並真空乾燥，得0.798 g之GC-MS分析級純1-{6-[氯(二氟)甲基]-吡啶-3-基}乙醇(C)，為淡黃色油狀物，產率93%。GC-MS：分子量計算值C₈H₆ClF₂NO [M]⁺ 207。測量值207。

20 (D)



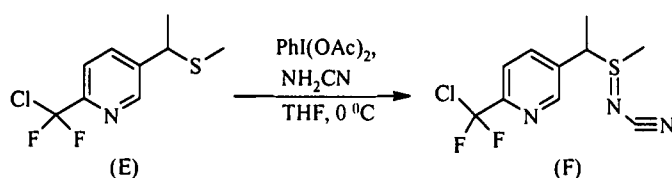
在 1-{6-[氯(二氟)甲基]-吡啶-3-基}乙醇(0.78 g, 3.77 mmol)之 CH_2Cl_2 (40 mL) 中，於室溫下滴加入亞硫醯氯(0.54 mL, 7.54 mmol)。1 小時後，反應係緩慢地以飽和 NaHCO_3 水溶液中止，並分離二相。有機層以 Na_2SO_4 除水、
 5 過濾並於真空下乾燥，得 0.83 g 之粗 2-[氯(二氟)甲基]-5-(1-氯乙基)吡啶(D)，為棕色油狀物，產率為 98%，其可直接使用於下一步驟反應。GC-MS：分子量計算值 $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_2\text{F}_2\text{N}$ $[\text{M}]^+$ 225。測量值 225。

(E)



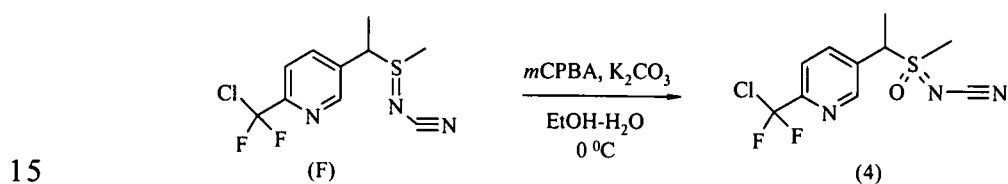
在 2-[氯(二氟)甲基]-5-(1-氯乙基)吡啶(D) (0.81 g, 3.6 mmol)之乙醇溶液中(10 mL)，於 0°C 部分地攪拌加入硫基甲
 氧化鈉(0.52 g, 7.4 mmol)。10 分鐘後，混合物回溫至室溫，
 並攪拌至隔日。溶劑乙醇之後減壓移除，殘餘物回溶至醚
 15 $/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 與濃鹽水中。二相分離，有機層以 CH_2Cl_2 再萃取一
 次。合併之有機層以無水 Na_2SO_4 除水、過濾、濃縮，經矽
 膠純化，使用 5% 乙酸乙酯之己烷溶液，得 0.348 g 之 2-[氯(二
 氟)甲基]-5-[1-(甲基硫基)乙基]吡啶(E)，產率為 40%，
 GC-MS：分子量計算值 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClF}_2\text{NS}$ $[\text{M}]^+$ 237。測量值 237。

20 (F)



在攪拌之2-[氯(二氟)甲基]-5-[1-(甲基硫基)-乙基]吡啶
(E) (0.32 g, 1.35 mmol)與氰醯胺(0.058 g, 1.35 mmol)之THF
(7 mL)溶液中，於0°C部分地加入碘化苯二醋酸酯(0.44 g,
1.35 mmol)，所得混合物於此溫度下攪拌1 hr，之後於室溫
5 下攪拌2 hr。溶劑之後減壓移除，所得混合物溶解於CH₂Cl₂
中，以半飽和濃鹽水清洗，以無水Na₂SO₄乾燥、過濾、濃
縮，並經矽膠純化，使用50%丙酮之己烷溶液，得0.175 g
之(1-{6-[氯-(二氟)甲基]吡啶-3-基}乙基)(甲基)-λ⁴-亞硫烷
基氰醯胺(F)，為淡黃色油狀物，產率48%。¹H NMR (300
10 MHz, CDCl₃) δ 8.71 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.91 (dd, *J* = 8.4, 1.8
Hz, 1H) 7.78 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 4.42 (q, *J* = 6.9 Hz, 1H),
2.64 (s, 3H), 1.92 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H); LC-MS：分子量計算
值 C₁₀H₁₀ClF₂N₃S [M+1]⁺ 278。測量值278。

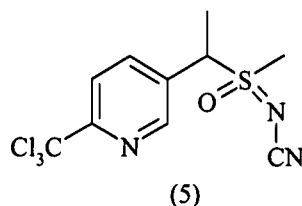
(G)



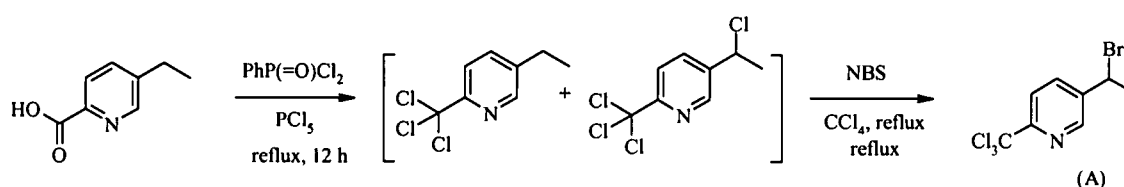
在攪拌之(1-{6-[氯(二氟)甲基]吡啶-3-基}乙基)-(甲
基)-λ⁴-亞硫烷基氰醯胺(F) (0.16 g, 0.6 mmol)之乙醇(10 mL)
溶液中，於0°C攪拌加入20%碳酸鉀溶液(1.24 g, 1.8
mmol)。10分鐘後，80% 3-氯過氧苯甲酸(0.19 g, ca 0.9 mmol)
20 係加入混合物中，於0°C攪拌2 hr，之後反應以一匙硫代硫
酸鈉中止。大部分之溶劑乙醇減壓移除，飽和之NaHCO₃-
濃鹽水(1:1, v/v)溶液係加入，混合物以氯仿萃取三次。合

併之有機層以 Na_2SO_4 乾燥、過濾並濃縮。殘餘物經矽膠純化，使用35-50%丙酮之己烷溶液為沖提液，得0.092 g之產物(1-{6-[氯(二氟)-甲基]吡啶-3-基}乙基)(甲基)氧撐- λ^4 -亞硫烷基氰醯胺(4)，為無色油狀物，產率57%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.79 (s, 1H), 8.09 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.80 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 4.73 (q, $J = 7.2$ Hz, 1H), 3.16與 3.11 (2 s, 3H，磺醯亞胺與吡啶尾端間之 $\alpha\text{-CH}_3$ 基團之二非鏡像異構物混合物), 2.00 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H); LC-MS：分子量計算值 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClF}_2\text{N}_3\text{OS}$ $[\text{M}-1]^+$ 292。測量值292。

10 範例 V. [1-(6-三氯甲基吡啶-3-基)乙基](甲基)-氧撐- λ^4 -亞硫烷基氰醯胺(5)之製備



(A)



15 5-乙基吡啶-2-羧酸(1.98 g, 13 mmol)、苯基-二氯化磷(2.8 g, 14.3 mmol)、五氯化磷(7.7 g, 32 mmol)之混合物係攪拌，並緩慢加熱。一旦清澈黃色液體形成，混合物便加熱至回流整夜。冷卻後，揮發物減壓移除。殘餘物仔細倒入以冰水浴冷卻之碳酸鈉水溶液中。水相以 CH_2Cl_2 萃取二次。

20 合併之有機層以濃鹽水清洗，以無水 Na_2SO_4 乾燥、過

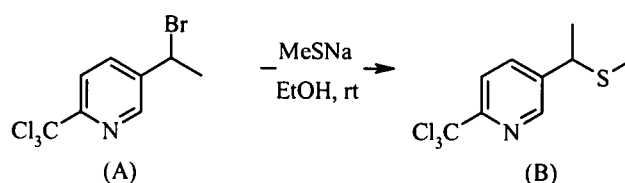
濾、濃縮，部分經矽膠純，以10% EtOAc之己烷溶液沖提，得2.7 g粗產物，含有5-乙基-2-(三氯甲基)吡啶與5-(1-氯乙基)-2-(三氯甲基)吡啶，比例約3:1 (GC資料，分子量計算值 $C_8H_8Cl_3N$ 與 $C_8H_7Cl_4N [M]^+$ 分別為223與257。測量值分別為

5 223與257)。

上述粗產物(2.6 g)於四氯化碳中(100 mL)之混合物，之後以80% of *N*-溴琥珀亞醯胺(1.9 g, 11 mmol)與過氧化苯(0.66 g, 0.275 mmol)處理，並回流至隔日。固體過濾出，濾液濃縮，所得殘餘物經矽膠純化，使用4% EtOAc之己烷溶

10 液，得1.0 g希望產物5-(1-溴乙基)-2-(三氯甲基)吡啶(A)，為黃色固體。二步驟合併之產率為25%。GC-MS：分子量計算值 $C_8H_7BrCl_3N [M-1-Cl]^+$ 266。測量值266。

(B)

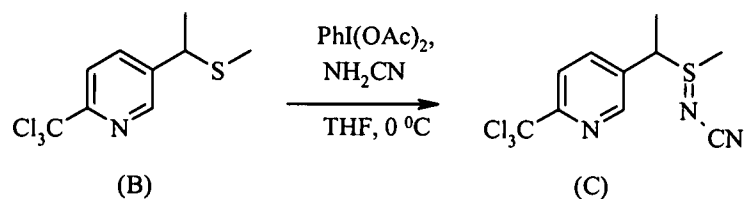


15 5-(1-溴乙基)-2-(三氯甲基)吡啶(A) (0.95 g, 3.14 mmol) 之乙醇(15 mL)溶液，係於0°C以硫基甲氧化鈉(0.44 g, 6.29 mmol)部分地處理。混合物於室溫下攪拌至隔日。溶劑乙醇之後減壓移除，殘餘物再倒至 CH_2Cl_2 與濃鹽水中。二相分離，有機層以無水 Na_2SO_4 乾燥、過濾並濃縮。殘餘物經矽

20 膠純化，使用5% EtOAc之己烷溶液，得0.57 g部分純之5-[1-(甲基硫基)乙基]-2-(三氯甲基)吡啶(B)，粗產率為67%。GC-MS：分子量計算值 $C_9H_{10}Cl_3NS [M]^+$ 269。測量

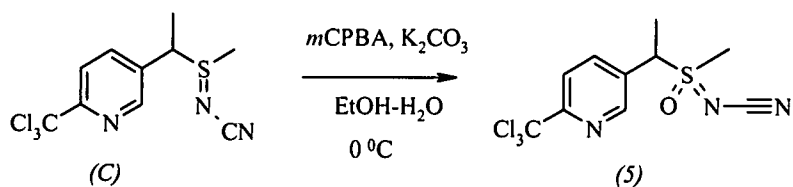
值 269。

(C)



攪拌之 5-[1-(甲基硫基)乙基]-2-(三氯甲基)-吡啶(B)
 5 (0.55 g, 2.3 mmol)與氰醯胺(0.097 g, 2.3 mmol)之 THF (7 mL)
 溶液冷卻至 0°C，部分地加入碘化苯二醋酸酯(0.75 g, 2.3
 mmol)。所得混合物於 0°C 攪拌 1 hr，之後於室溫攪拌 2 hr。
 溶劑真空移除，所得混合物經矽膠純化，使用 50%丙酮之
 己烷溶液，得 0.254 g 之 (1E)-甲基{1-[6-(三氯甲基)吡啶-3-
 10 基]乙基}-λ⁴-亞硫烷基氰醯胺(C)，為灰白色固體，產率為
 40%。非鏡像異構物混合物之 ¹H NMR (300 MHz, d₆-丙酮) δ
 8.87 (s, 1H), 8.21-8.25 (m, 2H), 4.65-4.76 (m, 1H), 2.86-2.66
 (m, 3H), 1.88-1.92 (m, 3H)。

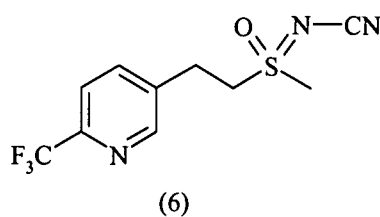
(D)



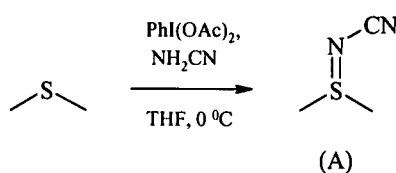
在攪拌之 (1E)-甲基{1-[6-(三氯甲基)吡啶-3-基]乙
 基}-λ⁴-亞硫烷基氰醯胺(C) (0.20 g, 0.65 mmol)之乙醇(15
 mL)溶液中，於 0°C 加入 20%之碳酸鉀水溶液(1.3 mL)，之後
 加入 80% 3-氯過氧苯甲酸。所得混合物於 0°C 攪拌 2 hr，之
 20 後以固體硫代硫酸鈉中止反應。大部分溶劑係揮發，並加

入 1:1 之飽和 NaHCO_3 -濃鹽水(v/v)，混合物以氯仿萃取三次。合併之有機層以無水 Na_2SO_4 乾燥、過濾並濃縮。殘餘物經矽膠純化，使用 40% 丙酮之己烷溶液，得 0.10 g 之 [1-(6-三氯甲基吡啶-3-基)乙基](甲基)-氧撐- λ^4 -亞硫烷基-氰醯胺 (5)，為無色油狀物，產率 50%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.83 (s, 1H), 8.12-8.23 (m, 1H), 5.15 (q, 1H), 3.37 and 3.28 (2 s, 3H, 磺醯亞胺與吡啶尾端間之 α - CH_3 基團之二非鏡像異構物混合物), 2.03 (d, 3H); LC-MS: 分子量計算值 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{OS}$ $[\text{M}+1]^+$ 328。測量值 328。

10 範例 VI. [2-(6-三氯甲基吡啶-3-基)乙基](甲基)-氧撐- λ^4 -亞硫烷基氰醯胺(6)之製備



(A)

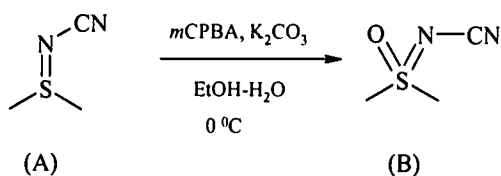


15 0°C 之二甲基硫化物 (10.0 g, 161 mmol) 與氰醯胺 (6.7 g, 161 mmol) 之 THF (500 mL) 溶液中，一次加入碘化苯二醋酸酯 (51.8 g, 161 mmol)。於 0°C 攪拌 30 分鐘，之後反應整夜回溫至室溫。反應濃縮，並通過矽膠栓塞純化，首先使用 100% 己烷，之後使用 100% 丙酮沖提，得硫亞胺(A)，為無色油狀物 = 13.4 g (82%)。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.8 (s, 6H);

20

GC-MS：分子量計算值 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ $[\text{M}]^+$, 102。測量值102。

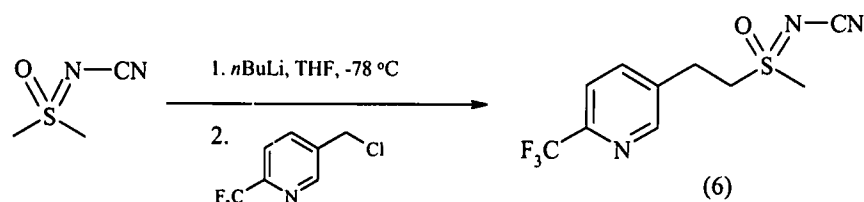
(B)



0°C 之 mCPBA (80%, 25.3 g, 147 mmol) 之 EtOH (450 mL)

- 5 溶液係加入 K_2CO_3 (40.6 g, 294 mmol) 之水溶液 (340 mL)。20 分鐘後，硫亞胺 (10.0 g, 98 mmol) 之 EtOH (150 mL) 溶液係一次加入。懸浮液於 0°C 攪拌 90 分鐘，之後粗反應混合物係經濃縮，移除 EtOH，之後以 CH_2Cl_2 (3x) 萃取。合併之有機層以飽和 NaHCO_3 水溶液清洗 (3x)，以無水 Na_2SO_4 乾燥並濃縮，得磺醯亞胺 (B)，為黃色固體 = 1.310 g (10%)。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.4 (s, 6H); GC-MS：分子量計算值 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{OS}$ $[\text{M}]^+$, 118。測量值118。

(C)

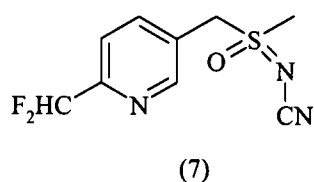


- 15 在 -78°C 之磺醯亞胺 (100 mg, 0.85 mmol) 之 THF (2 mL) 溶液中，滴加入 nBuLi (2.5 M, 340 μL , 0.85 mmol)。溶液攪拌 20 分鐘，之後加入 5-(氯甲基)-2-三氟甲基吡啶 (170 mg, 0.85 mmol)。溶液於 -78°C 繼續攪拌 2 h，之後以飽和氯化銨中止反應，並以 CH_2Cl_2 萃取。合併之有機萃取物係以硫酸鈉乾燥、濃縮，並經快速層析純化 (40% EtOAc/80% 己烷)，
- 20

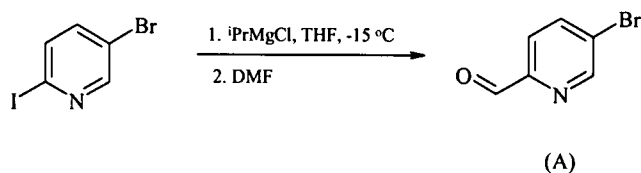
得[2-(6-三氟甲基吡啶-3-基)乙基](甲基)-氧撐- λ^4 -亞硫烷基-
 氰醯胺(6)，為黃色固體= 14.5 mg (6%); mp = 83-87°C。 ^1H
 NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.69 (d, 1H), 7.85 (dd, 1H), 7.74
 (d, 1H), 3.58-3.79 (m, 2H), 3.38-3.46 (m, 2H), 3.30 (s, 3H);

5 LC-MS (ELSD): 分子量計算值 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 278。
 測量值 278。

範例 VII. [(6-二氟甲基吡啶-3-基)甲基](甲基)-氧撐- λ^4 -亞硫
烷基氰醯胺(7)之製備



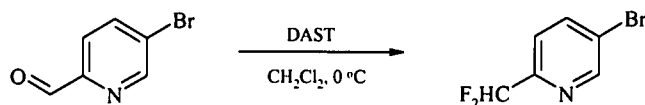
10 (A)



在-15°C之2-碘-5-溴吡啶(18.4 g, 65 mmol)之THF溶液
 中(100 mL)，滴加入異丙基氯化鎂(2M, 35 mL, 70 mmol)，
 加入速率使得反應溫度升高不超過0°C。反應於-15°C攪拌1 h，
 15 之後滴加入DMF (7.5 mL, 97 mmol)，加入速率使得反應溫
 度升高不超過0°C。反應攪拌30分鐘，之後繼續回溫至室溫
 1 h。反應冷卻回0°C，並滴加入2 N HCl (80 mL)，維持溫
 度低於20°C。攪拌30分鐘後，係加入2 N NaOH，直至達到
 pH 7。之後將有機層分離出，水層以 CH_2Cl_2 萃取(3x)。合併
 20 之有機層以 MgSO_4 乾燥、濃縮並經快速層析純化(SiO_2 , 10%

EtOAc/己烷), 得5-溴吡啶-2-甲醛(A), 為白色固體(7.3g, 60%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10.0 (s, 1H), 8.9 (s, 1H), 8.0 (d, 1H), 7.8 (d, 1H)。

(B)



5

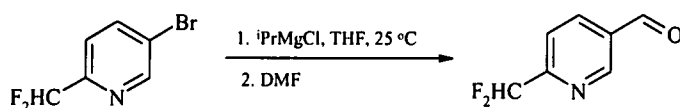
(A)

(B)

在冷卻-78°C之5-溴吡啶-2-甲醛(A) (7.0 g, 38 mmol) 之CH₂Cl₂溶液中(300 mL)中, 加入二乙基胺三氟化硫(DAST, 10.8 mL, 83 mmol)。反應回溫至室溫, 歷時超過6小時, 之後緩慢地以水中止反應, 以飽和NaHCO₃清洗, 並以Na₂SO₄乾燥。濃縮並以矽膠栓塞純化(CH₂Cl₂沖提), 得5-溴-2-二氟甲基吡啶(B), 為棕色晶體(5.3g, 67%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.8 (s, 1H), 8.0 (d, 1H), 7.6 (d, 1H), 6.6 (t, 1H)。

10

(C)



(B)

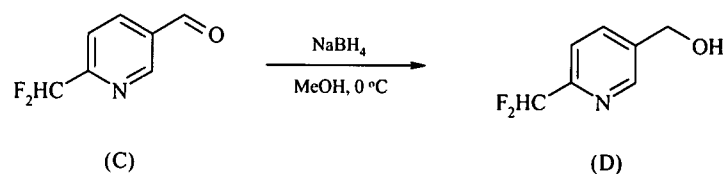
(C)

在25°C之5-溴-2-二氟甲基吡啶(B) (1.8 g, 8.6 mmol) 之THF (40 mL)中, 滴加入異丙基氯化鎂(2M, 8.6 mL, 17 mmol)。反應攪拌2 h, 之後加入DMF (660 μL, 8.6 mmol), 反應繼續攪拌22 h。反應以2M HCl中止, 並以1M NaOH鹼化, 至達到pH 7。有機層分離出, 水層以CH₂Cl₂萃取。合併之有機層以Na₂SO₄乾燥、濃縮並經快速層析純化(10%

20

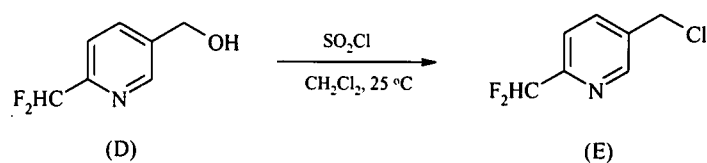
EtOAc/己烷)，得6-二氟甲基吡啶-3-甲醛(C)，為橘色油狀物(320 mg, 24%)。

(D)



- 5 在0°C之6-二氟甲基吡啶-3-甲醛(C) (500 mg, 3.2 mmol) 之MeOH (10 mL)溶液中加入NaBH₄ (60 mg, 1.6 mmol)。反應攪拌30分鐘，之後加入2M HCl至達到pH 2。所得溶液以CH₂Cl₂萃取(3x)，合併之有機層以Na₂SO₄乾燥，並濃縮，得(6-二氟甲基-吡啶-3-基)甲醇(D)，為有機油狀物(420 mg, 82%)，其可直接用於下一步驟而不需純化。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.6 (s, 1H), 7.9 (d, 1H), 7.6 (d, 1H), 6.6 (t, 1H), 4.8 (s, 2H)。

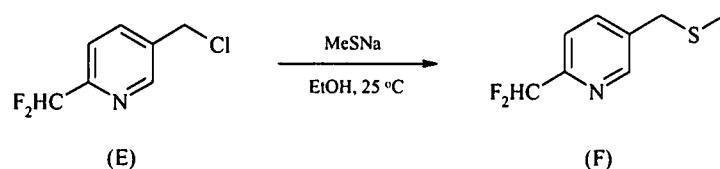
(E)



- 15 在室溫之(6-二氟甲基吡啶-3-基)甲醇(D) (450 mg, 2.8 mmol)之CH₂Cl₂ (10 mL)溶液中，加入SOCl₂ (230 μL, 3.1 mmol)。反應攪拌1 h，之後反應緩慢地以飽和NaHCO₃中止反應。水相係以CH₂Cl₂萃取(3x)，合併之有機層以Na₂SO₄乾燥並濃縮，得5-氯甲基-2-二氟甲基吡啶(E)，為棕紅色油狀物(490 mg, 98%)，其可用於下一步驟而不需純化。¹H

NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.7 (s, 1H), 7.9 (d, 1H), 7.6 (d, 1H), 6.6 (t, 1H), 4.6 (s, 2H)。

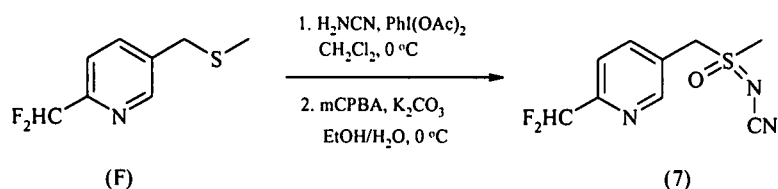
(F)



5 在室溫之硫基甲氧化鈉(240 mg, 3.3 mmol)之EtOH (10 ml)溶液中，加入5-氯甲基-2-二氟甲基吡啶(E) (490 mg, 2.8 mmol)之EtOH (3 mL)溶液。反應攪拌9 h，之後反應經濃縮，溶於 Et_2O ，並以水清洗。有機相係以 Na_2SO_4 乾燥並濃縮，得2-二氟甲基-5-甲基硫基甲基-吡啶(F)，為橘色油狀物

10 (422 mg, 81%)，其可用於下一步驟而不需純化。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.6 (s, 1H), 7.8 (d, 1H), 7.6 (d, 1H), 6.6 (t, 1H), 3.7 (s, 2H), 2.0 (s, 3H)。

(G)

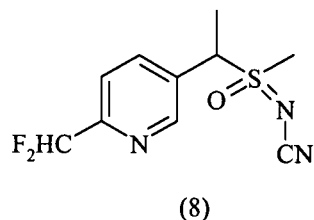


15 [(6-二氟甲基吡啶-3-基)甲基](甲基)-氧撐- λ^4 -亞硫烷基氰醯胺(7)係合成自2-二氟甲基-5-甲基硫基甲基吡啶(F)，如範例I-B與I-C所描述之二步驟。單離物為白色固體(51% 產率)。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.7 (s, 1H), 8.0 (d, 1H), 7.8 (d, 1H), 6.7 (t, 1H), 4.7 (dd, 2H), 3.2 (s, 3H); LC-MS

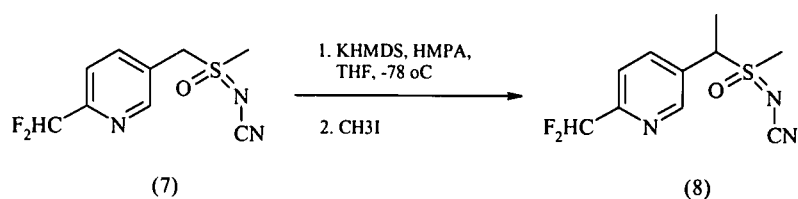
20 (ELSD)：分子量計算值 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_3\text{OS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ ，246。測量值

246。

範例VIII. [1-(6-二氟甲基吡啶-3-基)乙基](甲基)-氧撐- λ^4 -亞硫烷基氰醯胺 (8)之製備

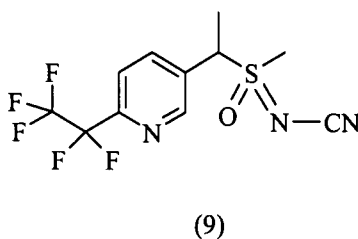


5 (A)

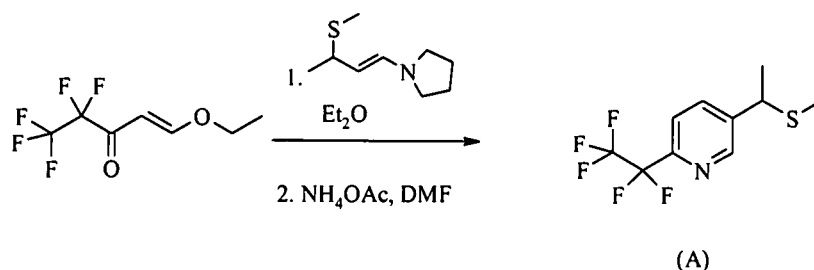


[1-(6-二氟甲基吡啶-3-基)乙基](甲基)-氧撐- λ^4 -亞硫烷基氰醯胺(8)係製備自[(6-二氟甲基吡啶-3-基)甲基](甲基)-氧撐- λ^4 -亞硫烷基氰醯胺(7)，如同範例II所描述之單一步驟。單離物為無色油狀物(74%產率)，以及1:1非鏡像異構物之混合物。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (二非鏡像異構物之混合物) 8.7 (s, 2H), 8.0 (d, 2H), 7.8 (d, 2H), 6.7 (t, 2H), 4.6 (q, 2H), 3.1 (s, 3H), 3.0 (s, 3H), 2.0 (d, 6H); LC-MS (ELSD): 分子量計算值C₁₀H₁₂F₂N₃OS [M+H]⁺, 260。測量值 260。

範例IX. [1-(6-五氟乙基吡啶-3-基)乙基](甲基)-氧撐- λ^4 -亞硫烷基氰醯胺(9)之製備

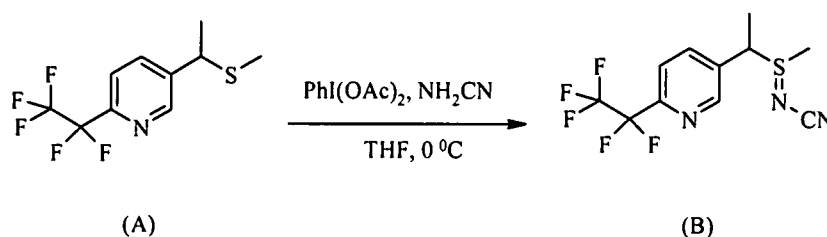


(A)



(E)-1-乙氧基-4,4,5,5,5-五氟戊-1-烯-3-酮 (1.09 g, 5 mmol) 之無水乙醚 (5 mL)，係以 -15°C 之 1-((E)-3-甲基硫基丁-1-烯機)吡啶 (0.85 g, 5 mmol) 之 2 mL 無水醚處理，歷時 5 分鐘，反應繼續 20 分鐘。之後溫度回升至室溫，反應繼續 3 h。溶劑減壓移除，殘餘物重新溶解至無水 DMF (5 mL) 中。加入醋酸銨 (0.58 g, 7.5 mmol)，混合物於室溫下攪拌超過一星期。加入水，混合物以醚類萃取三次。合併之有機層以濃鹽水清洗，以無水 Na_2SO_4 乾燥，過濾並濃縮，並經矽膠純化，以 8% EtOAc 之己烷 (v/v) 溶液沖提，得 0.16 g 所希望之 5-(1-甲基硫基乙基)-2-五氟乙基吡啶 (A)，為棕色油狀物，產率 12%。GC-MS：分子量計算值 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{N}_3\text{S}$ $[\text{M}]^+$ 271。測量值 271。

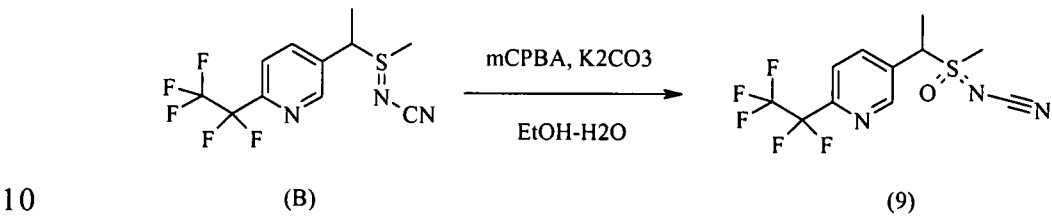
15 (B)



5-(1-甲基硫基乙基)-2-五氟乙基吡啶 (A) (0.16 g, 0.6 mmol) 與 氰醯胺 (0.025 g, 0.6 mmol) 之 THF (3 mL) 攪拌溶液

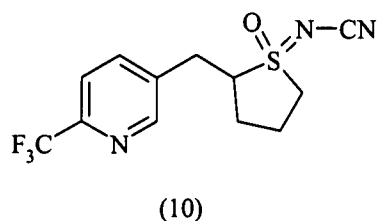
係冷卻至0℃，部分地加入碘化苯二醋酸酯(0.19 g, 0.6 mmol)，所得混合物於0℃攪拌2 h，之後於室溫下攪拌至隔日。溶劑於真空中移除，所得混合物懸浮於濃鹽水-飽和NaHCO₃ (9:1)中，之後以CH₂Cl₂-EtOAc (1:1, v/v)萃取二次。合併之有機層係以Na₂SO₄除水、過濾、濃縮，並乾燥，得0.16 g之(1-{6-[五氟乙基]吡啶-3-基}乙基)(甲基)-λ⁴-亞硫烷基氰醯胺(B)，為棕色油狀物，產率為85%。LC-MS：分子量計算值C₁₁H₁₀F₅N₃S [M]⁺ 311.28。測量值[M-1]⁺ 309.84。

(C)

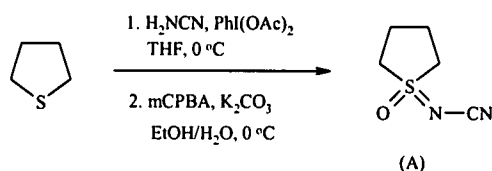


80% 3-氯化過氧苯甲酸(0.17 g, ca 0.8 mmol)之乙醇(3 mL)攪拌溶液冷卻至0℃，係加入20%碳酸鉀水溶液(1.0 mL, 1.5 mmol)，所得混合物於0℃攪拌20分鐘，之後一次加入(1-{6-[五氟乙基]吡啶-3-基}乙基)(甲基)-λ⁴-亞硫烷基氰醯胺(B)，混合物於0℃攪拌1 h。反應以一小匙硫代硫酸鈉中止。大部分之溶劑係蒸發，並加入濃鹽水溶液，混合物以CH₂Cl₂萃取三次。合併之有機層係以Na₂SO₄乾燥、過濾並濃縮，殘餘物經矽膠純化，使用10% 丙酮之CH₂Cl₂ (v/v)溶液，得0.089 g之[1-(6-五氟乙基吡啶-3-基)乙基](甲基)-氧撐-λ⁴-亞硫烷基氰醯胺(9)，為白色固體，產率為54%。LC-MS：分子量計算值C₁₀H₁₀F₅N₃OS [M]⁺ 327.28。測量值[M-1]⁺ 325.83。

範例 X. 2-[(6-三氟甲基吡啶-3-基)甲基]-1-氧撐四氫-1H-1 λ^4 -噻唎-1-基啖氰醯胺(10)之製備



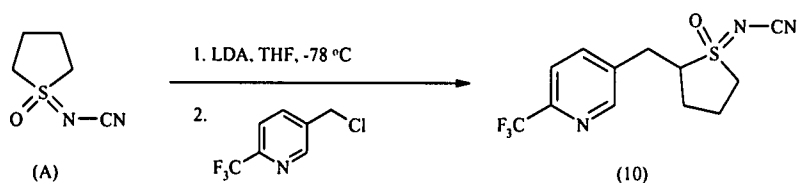
(A)



5

1-氧撐四氫-1H-1 λ^4 -噻唎-1-基啖氰醯胺(A)係製備自四
 氫噻吩，如範例 VI-A 與 VI-B 中所述之二步驟流程(69%產
 率)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3.5 (m, 2H), 3.3 (m, 2H),
 2.3-2.5 (m, 4H); GC-MS：分子量計算值C₅H₈N₂OS [M+H]⁺,
 10 144。測量值144。

(B)

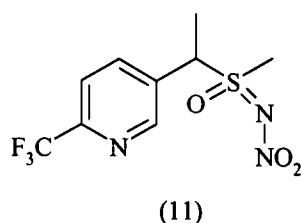


在-78°C 之1-氧撐四氫-1H-1 λ^4 -噻唎-1-基啖氰醯胺(A)
 (200 mg, 1.4 mmol)之THF (10 ml)溶液中，加入LDA溶液於
 15 THF (1.8M, 850 μ L, 1.5 mmol)中。反應攪拌45分鐘，之後
 滴加入5-氯甲基-2-三氟甲基吡啶(300 mg, 1.5 mmol)。溶液
 於-78°C 攪拌1 h，之後繼續回溫至0°C 2 h。之後反應以飽
 和NH₄C 中止，並以CH₂Cl₂萃取。合併之有機層係以Na₂SO₄

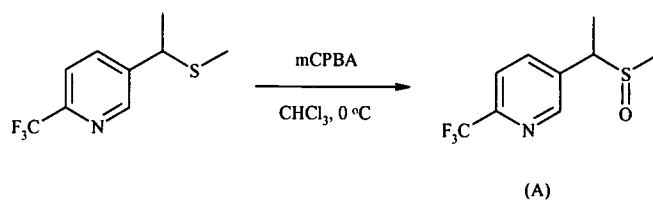
乾燥、濃縮，並經快速層析法純化，得2-[(6-三氟甲基吡啶-3-基)甲基]-1-氧撐四氫-1H- λ^4 -噻噁-1-基啖氰鹽胺(10)，為黃色油狀物(41 mg, 9%)。IR (film) 2946, 2194, 1339 cm^{-1} ； ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (二非鏡像異構物之混合物) 8.6 (s, 2H), 7.8 (m, 2H), 7.7 (d, 1H), 7.6 (d, 1H), 3.4 - 3.8 (m, 7H), 3.3 (m, 1H), 3.0 - 3.2 (m, 2H), 1.9-2.6 (m, 8H); LC-MS (ELSD)：分子量計算值 $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ ，304。測量值304。

範例XI. 2-三氟甲基-5-(1-{甲基(氧撐)[氧撐(氧基)亞肼]- λ^4 -

10 硫烷基}乙基)吡啶(11)之製備



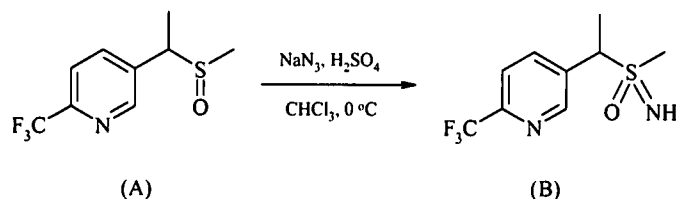
(A)



在0°C之5-(1-甲基硫基乙基)-2-三氟甲基吡啶(2.0 g, 9 mmol)之 CHCl_3 溶液中(20 mL)，加入mCPBA (2.1 g, 10 mmol)之 CHCl_3 溶液(25 mL)，歷時超過1.5 h。溶液額外攪拌2 h，之後經濃縮，並以快速層析法純化(10% MeOH/ CH_2Cl_2)，得5-(1-甲基亞磺鹽基乙基)-2-三氟甲基吡啶(A)，為黃色油狀物 (710 mg, 33%)，以及~2:1之非鏡像異構物混合物。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (主要非鏡像異構物) 8.7

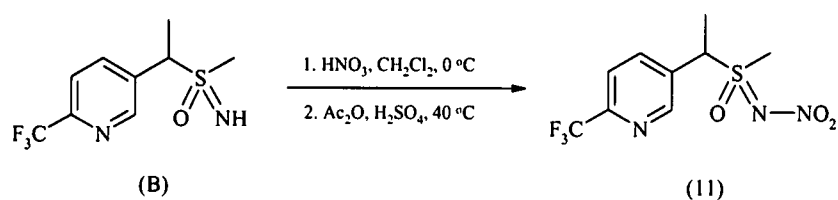
(s, 1H), 7.8 (d, 1H), 7.7 (d, 1H), 4.0 (q, 1H), 2.4 (s, 3H), 1.75 (d, 3H); (次要非鏡像異構物) 8.6 (s, 1H), 7.9 (d, 1H), 7.7 (d, 1H), 3.8 (q, 1H), 2.3 (s, 3H), 1.8 (d, 3H); LC-MS (ELSD): 分子量計算值 $C_9H_{11}F_3NOS$ $[M+H]^+$, 238。測量值238。

5 (B)



在0°C之5-(1-甲基亞磺基乙基)-2-三氟甲基吡啶(A) (600 mg, 2.5 mmol)之 $CHCl_3$ (5 mL)溶液中，加入疊氮鈉(260 mg, 4.0 mmol)與 H_2SO_4 (1 mL)。反應回溫至55°C，至觀察到
 10 氣體排出，之後冷卻回室溫至隔日。液體倒至另一錐形瓶中，殘餘漿液溶解於水中，以 Na_2CO_3 鹼化，並以 CH_2Cl_2 萃取。合併之有機層係以 Na_2SO_4 乾燥，濃縮並經快速層析法純化，得5-[1-(甲基磺亞基)乙基]-2-三氟甲基吡啶 (B)，
 為黃色油狀物 (130 mg, 20%)，以及~1:1之非鏡像異構物混
 15 合物。 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (非鏡像異構物之混合物) 8.8 (d, 2H), 8.0 (dd, 2H), 7.8 (d, 2H), 4.4 (m, 2H), 2.9 (s, 3H), 2.85 (s, 3H), 1.8 (m, 6H); LC-MS (ELSD): 分子量計算值 $C_9H_{11}F_3N_2OS$ $[M]^+$, 252。測量值252。

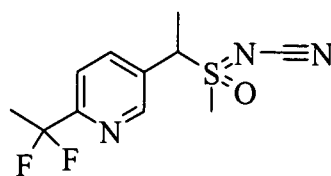
(C)



20

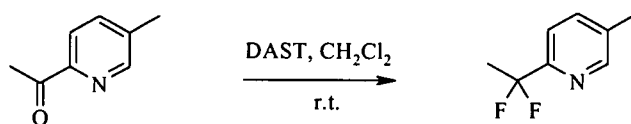
在0°C之5-[1-(甲基磺亞醯基)乙基]-2-三氟甲基吡啶(B)
 (100 mg, 0.4 mmol)之CH₂Cl₂溶液中(2 mL)，滴加入HNO₃
 (16 µL, 0.4 mmol)。所得之懸浮液係加入醋酸酐(750 µL)與
 濃H₂SO₄ (5 µL)，混合物加熱至40°C。懸浮液慢慢轉為均
 勻，歷時15分鐘。之後移除溶劑，粗殘餘物溶於H₂O中。係
 加入固體Na₂CO₃至達到pH 8，水相以CH₂Cl₂萃取。合併之
 有機層係以Na₂SO₄乾燥、濃縮並經快速層析法純化，得2-
 三氟甲基-5-(1-{甲基(氧撐)[氧撐(氧)亞肼]-λ⁴-硫烷基}乙基)
 吡啶(11)，為黃色油狀物 (22 mg, 19%)，以及1:1非鏡像異
 構物混合物。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (非鏡像異構物
 之混合物) 8.8 (d, 2H), 8.1 (m, 2H), 7.8 (m, 2H), 5.1 (q, 1H),
 5.0 (q, 1H), 3.3 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 2.0 (m, 6H); LC-MS
 (ELSD): 分子量計算值C₉H₁₁F₃N₃O₃S [M+H]⁺, 298。測量值
 298。

範例XII. [6-(1,1-二氟乙基)吡啶-3-基)乙基](甲基)-氧撐-
 λ4-亞硫烷基氰醯胺(12)之製備



(12)

(A)

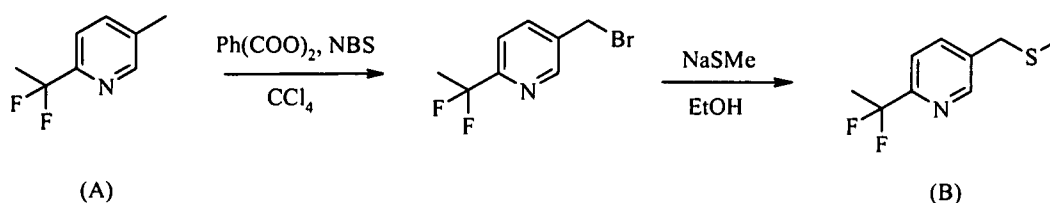


(A)

5-甲基-2-醋酸吡啶 (9.9 g, 73.3 mmol)之經分子篩除水

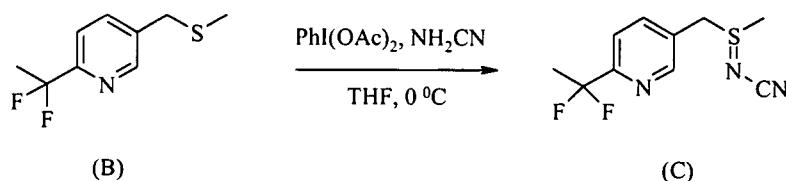
之CH₂Cl₂ (150 mL)溶液中，於室溫下加入二乙基胺基砒三
 氟化物(DAST) (25.8 g, 260 mmol)，混合物於室溫下攪拌至
 隔日。加入更多之DAST (12 g, 74 mmol)，反應繼續二天，
 之後加入DAST (3.8 g, 23 mmol)，反應繼續3天。反應緩慢
 5 地以0℃飽和NaHCO₃中止後，有機相係分離出，以Na₂SO₄
 乾燥、過濾並濃縮。殘餘物經矽膠純化，以8% EtOAc之己
 烷溶液沖提，得3.91 g之2-(1,1-二氟乙基)-5-甲基吡啶(A)，
 為淡棕色油狀物，產率為34%。GC-MS：分子量計算值
 C₈H₉F₂N [M]⁺ 157。測量值157。

10 (B)



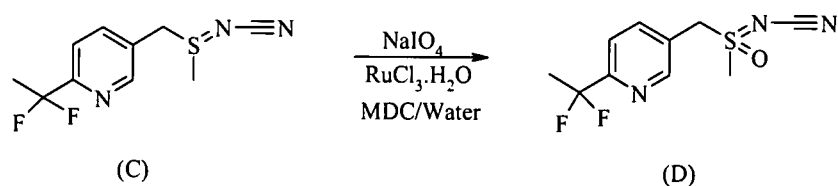
2-(1,1-二氟乙基)-5-甲基吡啶 (A) (2.0 g, 12.7 mmol)、
 N-溴琥珀亞醯胺(2.2 g, 12.7 mmol)與過氧化苯甲醯(0.15 g,
 0.63 mmol)之四氯化碳(100 mL)之混合物，係回流至隔日。
 15 固體過濾移除後，濾液濃縮。殘餘物重新溶解至乙醇(40 mL)
 中，硫基甲氧化鈉(1.33 g, 19 mmol)係於室溫下加入，並攪
 拌3 h。溶劑減壓移除，剩餘之混合物係溶解於CH₂Cl₂與
 水中。分離後，有機層以Na₂SO₄乾燥、過濾並濃縮。粗產
 物2-(1,1-二氟乙基)-5-甲基硫基甲基吡啶(B)在GC/MS上
 20 顯示純度為94%，可直接用於下一反應，不需進一步純
 化。GC-MS：分子量計算值 C₉H₁₁F₂NS [M]⁺ 203。測量值
 203。

(C)



攪拌之2-(1,1-二氟乙基)-5-甲基硫基甲基吡啶(B) (1.22 g, 6.0 mmol)與氰醯胺 (0.25 g, 6.0 mmol)之THF (7 mL)溶液
 5 冷卻至0°C，部分地加入碘化苯醋酸酯(1.93 g, 6.0 mmol)，
 所得之混合物於0°C攪拌1 h，之後於室溫下攪拌2 h。溶劑真空
 移除，所得混合物經矽膠純化，使用60%丙酮之己烷(v/v)
 溶液，得1.22 g之[(6-(1,1-二氟乙基吡啶-3-基)甲基](甲
 基)-λ⁴-亞硫烷基氰醯胺(C) (產率84%)，為棕色油狀物，置
 10 於冰箱中整夜。測量值[M+1]⁺ 244.11。

(D)

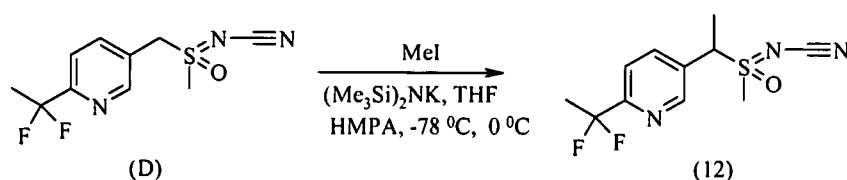


在100 ml圓底瓶中，其裝配有磁性攪拌子，額外之漏
 斗，以及加熱器，係加入過氧化鈉(0.95 g, 4.44 mmol)與水
 15 (12 mL)。固體溶解後，係加入15 mL之CH₂Cl₂，之後加入
 三氯化鉀水合物(0.033 g, 0.15 mmol)。係滴加入[(6-(1,1-二
 氟乙基吡啶-3-基)甲基](甲基)-λ⁴-亞硫烷基氰醯胺(C) (0.72
 g, 2.96 mmol)，溶於5 mL之CH₂Cl₂中，歷時30分鐘。混合
 物係於室溫下快速攪拌1.5 h，之後經濾紙過濾，移除某些
 20 不溶物。之後混合物分離至單獨之漏斗中，先前加入乙酸

乙酯以加速分離。水相以CH₂Cl₂萃取二次。合併之有機層以濃鹽水清洗，以Na₂SO₄乾燥、過濾、濃縮，並簡單經矽膠純化，使用70%丙酮之己烷溶液，得0.652 g所希望之產物[(6-(1,1-二氟乙基吡啶-3-基)甲基)(甲基)-氧撐λ⁴-亞硫烷

5 基氰醯胺(D)，為白色固體，產率87%。LC-MS：分子量計算值C₁₀H₁₁F₂N₃OS [M]⁺ 259.28。測量值[M+1]⁺ 260.02。

(E)



[(6-(1,1-二氟乙基吡啶-3-基)甲基)(甲基)-氧撐λ⁴-亞硫

10 烷基氰醯胺(D) (0.55 g, 2.0 mmol)與HMPA (0.09 mL, 0.55 mmol)之20 mL無水THF之溶液中，於-78°C滴加入0.5 M雙(三甲基矽烷基)醯胺鉀之甲苯溶液(4.4 mL, 2.2 mmol)。45分鐘後，碘化甲烷(0.14 mL, 2.2 mmol)係經由針筒部分地加入。10分鐘後，溫度升高至0°C，混合物繼續攪拌1.5 h。反應以飽和NH₄Cl水溶液中止，以濃鹽水稀釋，以EtOAc與

15 CH₂Cl₂各萃取一次。合併之有機層係以Na₂SO₄乾燥、過濾並濃縮。殘餘物經製備級HPLC純化，得0.15 g所希望之[6-(1,1-二氟乙基)吡啶-3-基)乙基](甲基)-氧撐-λ⁴-亞硫烷基

20 基氰醯胺(12)，產率為26%。LC-MS：分子量計算值C₁₁H₁₃F₂N₃OS [M]⁺ 273.31。測量值 [M+1]⁺ 274.21。

範例XIII-XXI. 殺蟲性測試

前述範例中之化合物係測試於棉花蚜蟲、綠桃蚜蟲、

煙草粉蝨、褐飛蝨，綠葉蟬、白蟻、貓跳蚤及/或褐狗蝨，
使用後述流程。

範例XIII. 棉花蚜蟲(*Aphis gossypii*) 殺蟲性測試之葉面噴
施試驗

- 5 具有完全展開之子葉葉子之南瓜，修剪為每株植物僅
有一片子葉，並以棉花蚜蟲（無翅成蟲與幼蟲）侵擾1天，
在施加化學物之前。每株植物在施加化學物之前皆接受檢
驗，以確保有適當的侵擾（每株植物ca. 30-70隻蚜蟲）。化合
物(2 mg)係溶於2 ml之丙酮：甲醇(1:1)溶劑，形成1000 ppm
- 10 之儲存溶液。儲存溶液之後以由80份0.025% Tween 20之水
溶液與20份丙酮：甲醇(1:1)組成之稀釋液稀釋。手握式
Devilbiss噴霧器係用於施加待測溶液，直至南瓜子葉葉子
二側皆溢出為止。每一化合物之每一濃度皆使用4株植物(4
重複)。參考植物(溶劑確認組)僅噴施稀釋液。經處理之植
- 15 物係置於23°C與40% RH之維持室中3天，在每株植物之活
蚜蟲數目被記錄前。殺蟲劑活性係以經校正%控制組表
示，使用Abbott's校正公式，列於表1：

$$\text{經校正之\%控制組} = 100 * (X - Y) / X$$

其中X = 溶劑確認植物上之活蚜蟲數目

- 20 Y = 經處理植物上之活蚜蟲數目

表 1. 南瓜上 %控制組棉花蚜蟲(葉面噴施)

化合物編號	0.049 ppm	0.195 ppm	0.781 ppm	3.13 ppm
1	A	A	A	A
2	A	A	A	A
3	A	A	A	A
4	A	A	A	A
5	E	B	A	A
6	H	H	B	B
7	F	B	A	A
8	C	A	A	A
9	H	H	E	A
10	H	H	D	C
11	D	D	A	A
12	H	H	A	A

在表 1 之每一案例中，計分規則如下：

%控制組(或存活率)	計分
90-100	A
80-89	B
70-79	C
60-69	D
50-59	E
小於50	F
失失活	G

未測試	H
-----	---

在表1中顯示對抗棉花蚜蟲之高活性之化合物係選出，進行對抗綠桃蚜蟲之測試，使用後述流程。

範例XIV. 綠桃蚜蟲(Myzus persicae)殺蟲劑測試之葉面噴

5 施試驗

捲心菜幼苗成長於3-英吋之盆中，具有2-3葉小真葉(3-5 cm)，係使用作為測試受質。幼苗係經20-50之綠桃蚜蟲(無翅成蟲與幼蟲)侵擾2-3天，在施加化學物之前。每一處理組皆使用四株幼苗。化合物(2 mg)係溶於2 ml丙酮：甲
10 醇(1:1)溶劑中，形成1000 ppm之儲存溶液。儲存溶液之後以由80份0.025% Tween 20之水溶液與20份丙酮：甲醇(1:1)組成之稀釋液稀釋。手握式Devilbiss噴霧器係用於施加待測溶液，直至捲心菜子葉葉子二側皆溢出為止。參考植物(溶劑確認組)僅噴施稀釋液。經處理之植物係置於23℃與
15 40% RH之維持室中3天，在評分之前。係以在顯微鏡下計算每株植物之活蚜蟲數目進行評估。殺蟲劑活性係使用Abbott's校正公式測量：

經校正之%控制組= 100 * (X - Y) / X

其中X =溶劑確認植物上之活蚜蟲數目

20 Y =經處理植物上之活蚜蟲數目

各試驗之經校正%控制組值係列於表2。

表2. 捲心菜上對抗綠桃蚜蟲之活性

化合物編號	%控制組，ppm，葉面噴施		
	0.195 ppm	0.781 ppm	3.125 ppm
1	G	F	A
2	B	A	A
3	F	F	D
4	B	A	A
5	G	F	B
8	F	F	F
11	C	B	A
12	H	E	B

在表1之每一案例中，計分規則如同表1所使用者。

在表2中顯示對抗棉花蚜蟲之高活性之化合物係選
5 出，進行對褐飛蟲與綠葉蟬之測試，使用後述流程。

範例 XV. 褐飛蟲(*Nilaparvata lugens*)與綠葉蟬(*Nephotettix* sp.)之殺蟲劑測試

係進行褐飛蟲與綠葉蟬之葉面噴施試驗與根系吸收系
統試驗。四周大之稻米幼苗係浸於2-部分玻璃圓桶(高18
10 cm，直徑3 cm)，底部部分(高5 cm，直徑3 cm)之3-cm深水中。金屬篩係用於維持幼苗於底部部分。 Scotch膠帶係用於連結圓桶之二部分，在置入幼苗後。金屬蓋係用於遮蓋圓筒。每一處理組使用4個圓筒。待測化合物係溶於丙酮

中，製備10,000 ppm儲存液，加入水得最終測試濃度為10、2.5、0.31、0.08 與0.02 ppm測試溶液。體積0.5 ml之測試溶液或空白溶劑作為確認組，係施加於玻璃圓桶上。就系統性測試而言，儲存溶液係加入水，得最終濃度為10、2.5、0.31、0.08 與0.02 ppm，其中有稻米幼苗浸入。在葉面噴施與系統性測試中，五隻褐飛蝨或綠葉蟬之實驗室培育3rd蛻變蛹，係加入每一圓筒中，在施以殺蟲劑3小時後。經處理之測試單元維持於成長室中，條件如下：溫度28 ± 0.5 °C；相對濕度70 ± 0.5%；光照週期14 hr光：8 hr黑暗。害蟲之存活率係於侵擾後第2與6天觀測。經校正%控制組值，相對於溶劑參考組之存活率，列於表3與4。

表3. 對抗稻米褐飛蝨與綠葉蟬之葉面噴施活性

化合物 編號	% 控制組，ppm，對抗綠葉蟬					% 控制組，ppm，對抗褐飛蝨				
	GLH 0.02	GLH 0.08	GLH 0.31	GLH 2.5	GLH 10	BPH 0.02	BPH 0.08	BPH 0.31	BPH 2.5	BPH 10
2	D	A	A	A	A	F	E	A	A	A
4	E	B	A	A	A	F	E	B	A	A

表4. 對抗稻米褐飛蝨與綠葉蟬之系統性活性

化合物 編號	% 控制組，ppm，對抗綠葉蟬					% 控制組，ppm，對抗褐飛蝨				
	GLH 0.02	GLH 0.08	GLH 0.31	GLH 2.5	GLH 10	BPH 0.02	BPH 0.08	BPH 0.31	BPH 2.5	BPH 10
2	D	B	A	A	A	F	C	A	A	A
4	E	C	A	A	A	F	E	A	A	A

在表3與表4之每一案例中，計分規則如同表1所使用者。

化合物2係選出，進行對抗煙草粉蝨、綠桃蚜蟲、白蟻、貓跳蚤與褐狗蝨測試，使用後述流程。

5 範例 XVI. 煙草粉蝨(*Bemisia tabaci*)殺蟲劑測試之葉面噴施試驗

此試驗係設計為測量粉蝨卵及/或小幼蟲發展為大幼蟲之能力。棉花係於一或二葉真葉期種植，係經修剪，僅剩下第一真葉(亦移除子葉葉)。該植物已預先經煙草粉蝨侵

10 擾，並使該植物維持鄰近於群聚維持(colony-keeping)植物旁二日。經侵擾之植物仔細確認類似蟲卵密度之存在，在使用於殺蟲劑測試之前。待測化合物之1000 ppm母溶液，係製備於丙酮：甲醇(1:1)中。12.5 ppm噴灑溶液係以14.812 ml之0.025% Tween 20水溶液，稀釋0.188 mL之母溶液而製

15 備。較低之濃度係以由98.75份0.025% Tween 20之水溶液與1.25份丙酮：甲醇(1:1)組成之稀釋液，稀釋該12.5 ppm噴灑溶液。稀釋液係使用作為溶劑控制組。手握式Devilbiss噴霧器係用於施加待測溶液，直至棉花子葉葉子二側皆溢出為止。每一化合物之每一濃度皆使用4株植物(4重複)。經處

20 理之植物係置於23°C與40% RH之維持室中12天，在評估前。為了評估該化合物之藥效，係在顯微鏡下，計算經處理棉花葉之較低表面之面積1平方英吋區域上之活大幼蟲數目。殺蟲劑活性係以經校正%控制組表示，使用Abbott's校正公式，列於表2：

經校正之%控制組 = 100 * (X - Y) / X

其中 X = 溶劑確認植物上之活大幼蟲數目

Y = 經處理植物上之活大幼蟲數目

表 5. 對抗棉花上之煙草粉蟲之活性

化合物編號	%控制組，ppm，葉面噴施		
	0.781 ppm	3.125 ppm	12.500 ppm
2	80	94	100

5

範例XVII. 綠桃蚜蟲(*Myzus persicae*)殺蟲劑測試之根系吸收試驗

化合物2對抗綠桃蚜蟲之系統性活性係以根系吸收試驗評估。甜椒(*Capsicum annum* var. California Wonder)係使用作為測試植物，種植並成長於岩棉栓塞中。植物成長至擴展第一真葉階段。含有單獨植物之岩棉栓塞係置於1-盎司杯中，並環繞白色乾淨沙子。每一次處理係使用五株植物。1000 ppm之儲存溶液係以溶解2 mg技術待測化合物於2 mL丙酮中而製備。最高測試濃度(10 ppm, 500 µg/5 ml)係以1.6 mL丙酮與30.08 mL DI水，含有6%丙酮稀釋0.32 mL儲存溶液而製備。最低測試濃度係以26.0 ml丙酮：DI水(6:94)系列稀釋6.5 mL較高濃度(起始自10 ppm待測溶液)而製備。體積5 mL之待測溶液係施加至每一杯中(每一植物)。使用6%丙酮之水溶液作為溶劑確認組。施加殺蟲劑後，幼苗經綠桃蚜蟲感染，並維持於成長箱中(25°C, 50 % RH, 16 hr光照：8 hr黑暗)。每一株植物之活蚜蟲數量係於寄生蟲

侵擾後第3天計算。%控制組之計算係以經校正之基準值為基礎，與參考植物之群數相較。

經校正之%控制組= 100 * (X - Y) / X

其中X =溶劑確認植物上之活蚜蟲數目

5 Y =經處理植物上之活蚜蟲數目

較低測試比例之經校正%控制組值列於表6。

表6. 對抗甜椒上之綠桃蚜蟲之系統性活性

化合物編號	%控制組，系統性根系吸收			
	0.08 ug/植物	0.4 ug/植物	2 ug/植物	10 ug/植物
2	61	95	100	100

範例XVIII. 棉花蚜蟲(*Aphis gossypii*)殺蟲劑測試之種子包

10 覆試驗

化合物2係於設計為評估其控制棉花蚜蟲系統性活性之試驗中進行測試，經由在種植前進行種子包覆步驟。這些試驗中所使用之作物為雜種南瓜(var. Pic-N-Pic)。待測化合物係配製為10% SC配方。就1 mg/種子處理組而言，係使用原10%配方。就0.1 mg/種子處理組而言，該10%配方係以DI水稀釋10倍，在施用前。每一處理組皆使用10個南瓜種子。種子置於蠟紙上，並使用微量滴管施加原始或稀釋配方於每一種子上。一半之樣品(5 ul)灑佈於種子之一側。一旦乾燥後(約1小時)，種子輕彈一下，另一半之樣品噴灑於另一側。經空氣乾燥之經處理種子，個別地置於含有metro mix之3吋瓶中。該瓶置於California推車，並移至僅使用地

15

20

下水之溫室中。13天後，當幼苗成長至約9吋高，具有三片開展真葉，第一真葉經約40隻無翅蚜蟲侵擾。經侵擾之植物置於環境維持室中(23℃, 40% RH, 16 hr光照：8 hr 黑暗)三天，在以顯微鏡計算活蚜蟲之前。%控制組之計算係以
5 經校正之基準值為基礎，與經空白配方處理之種子長成之參考植物之群數相較。

經校正之%控制組= 100 * (X - Y) / X

其中X = 參考植物上之活蚜蟲數目

Y = 經處理植物上之活蚜蟲數目

10 各測試之經校正%控制組值列於表7。

表7. 對抗南瓜上棉花蚜蟲之系統性活性

化合物編號	%控制組，系統性根系吸收	
	0.1 mg/種子	1 mg/種子
2	99.7	100

範例XIX. 東方地下白蟻(Reticulitermes flavipes)殺蟲劑測試之濾紙試驗

15 化合物2之活性係以其對於東方地下白蟻之活性評估。待測化合物之技術性物質係配製於丙酮中，wt/wt比基礎為1000、500、200、50、12.5、3.12與0.78 ppm，傳送至42.5 mm Whatman No. 1濾紙上，每200 ul經微量滴定之溶液。每一測試濃度係施於6張濾紙上(6重複)。六個僅有丙酮
20 之控制組單元，以及六個僅有DI水之控制組單元亦製備。濾紙在煙燻櫃中乾燥至隔日，在置於60 x 15 mm Fisher牌塑

膠培養皿前。體積200 ul之DI水係微量滴於每一濾紙上，在測試開始時，在白蟻侵擾之前。10隻白蟻工蟻加入每一培養皿中並回收。經侵擾之培養皿置於實驗室用Convicon中，28℃與60% RH。白蟻存活率係於侵擾後(DAI)第1、2、5 4、7與10天記錄。在整個測試過程中，平均每日加入150 ul之DI水於濾紙上，以維持濕度。結果列於表8。

表8. 對抗東方地下白蟻(*Reticulitermes flavipes*)之活性

化合物編號	濃度	% 白蟻存活率				
		1 DAI	2 DAI	4 DAI	7 DAI	10 DAI
2	0.78 ppm	7	17	58	73	80
	3.13 ppm	25	48	67	83	87
	12.5 ppm	48	67	90	100	100
	50 ppm	55	72	98	100	100
	200 ppm	55	72	80	100	100
	500 ppm	63	82	98	100	100
	1000 ppm	87	90	100	100	100
丙酮Control	-	0	0	0	2	3
DI Water Control	-	7	7	7	7	7

範例XX. 貓跳蚤(*Ctenocephalides felis*)殺蟲劑測試之羊毛

10 濾紙試驗

化合物2係以劑量反應系列評估，建立待測化合物之活性範圍。技術物質係溶於丙酮中，並以相同溶劑稀釋以得測試濃度。生物試驗係以處理聚酯水族用羊毛濾紙，其具有1.0 ml待測溶液，而引入，完全飽和該基板，並使其乾燥

約1小時。該乾燥之羊毛濾紙之後置於10 cm塑膠培養皿中，並蓋上蓋子。每一處理重複5次。約15隻未餵食之貓跳蚤成蟲係置於每一評估劑量之每一重複中。存活率係於引入跳蚤至待測系統中第2、8、24與48小時 後評估。每一劑量組與時間間隔之平均存活百分比係經測定，48-小時之觀測結果列於表9。

表9. 對抗貓跳蚤之活性

化合物編號	濃度	%跳蚤存活率
2	5 ppm	18
	50 ppm	25
	500 ppm	40
	5,000 ppm	57

範例XXI. 褐狗蝨(Rhipicephalus sanguineus)殺蟲劑測試之玻璃盤試驗

化合物2係以劑量反應系列評估，建立待測化合物之活性範圍。技術物質係溶於丙酮中，並以相同溶劑稀釋以得測試濃度。蝨子之生物試驗係以施加1.0 ml待測物質至乾淨之乾燥玻璃盤中而進行，侷限於盤上10 cm油性鉛筆所畫之圓圈中，並以酸性刷平均分散開。該盤乾燥至少1小時，之後將成蝨引入侷限於經處理之基板上，使用10 cm培養皿上蓋。每一次處理皆重複5次。每次重複皆置入約5隻成蝨。存活率係於引入蝨子至待測系統中第2、8、24與48小時後評估。每一劑量組與時間間隔之平均存活百分比係經測

定，48-小時之觀測結果列於表10。

表10. 對抗褐狗蝨之活性

化合物編號	濃度, ppm	%蝨子存活率
2	50 ppm	28
	500 ppm	61

殺蟲劑利用性

5 本發明化合物係用於控制無脊椎生物，包括昆蟲。因此，本發明亦相關於一種抑制昆蟲之方法，包含施加昆蟲抑制劑量之式(I)化合物至昆蟲所在位置、待保護區域，或直接施加至待控制之昆蟲上。本發明化合物亦可使用於控制其他無脊椎病蟲，如白蟻與線蟲。

10 昆蟲或其他病蟲之“所在位置”為一術語，使用於此係指一環境，為昆蟲或其他病蟲存活或產卵處，包括環繞他們的空氣、他們所吃的食物，或他們接觸的物品。例如啃食、破壞或接觸食用、日用、裝飾用、草地或放牧用植物之昆蟲，可經由施加該活性化合物而控制，可施加至植物

15 種子，在種植之前、施加至種苗，或種植處切口、葉子、枝幹、果實、穀粒，及/或根部，或施加至土壤或成長基中，在作物種植前或後。保護這些植物對抗病毒黴菌或細菌疾病，亦可間接經由控制吸食汁液(sap-feeding)病蟲如粉蝨

20 (whitefly)、植物飛蝨(plant hopper)、蚜蟲，以及小蜘蛛(spider mite)而達成。此種植物包括經由一般方法餵食者，一般為基因上經修飾，使用現代生物科技，以獲得昆蟲抵抗性、

除草劑抵抗性、營養強化，及/或其他有益特性。

應瞭解到，該化合物亦可用於保護織物、紙張、儲存作物、種子與其他食物、房屋與其他建築，其由人類及/或同伴、農場、牧場、動物園或其他動物佔據，藉由施用活性化合物至或接近此類物品。馴化之動物、建築或人類可經該化合物保護，藉由控制無脊椎及/或線蟲病蟲，其為寄生蟲或可散播傳染病。此類病蟲包括，例如，沙蚤、壁蝨、蝨子、蚊子、蒼蠅、跳蚤與心絲蟲。非農業性應用亦包括無脊椎害蟲，在森林中、庭院中、路旁與鐵道上。

術語“抑制昆蟲”係指降低昆蟲之數目，或降低存活之昆蟲卵之數目。由化合物降低之量當然取決於施加化合物之速率、使用之特定化合物，以及目標昆蟲物種。應使用至少失活量。術語“昆蟲失活量”係用於描述一劑量，足以導致經處理昆蟲數量之可測量降低。一般可使用劑量範圍為約1至約1000 ppm重之活性化合物。例如，可經抑制之昆蟲或其他病蟲包括，但不侷限於：

鱗翅目(Lepidoptera) – 棉鈴蟲(*Heliothis* spp.)、棉鈴蟲(*Helicoverpa* spp.)、夜蛾(*Spodoptera* spp.)、黏蟲(*Mythimna unipuncta*)、球莖夜蛾(*Agrotis ipsilon*)、金剛鑽(*Earias* spp.)、切夜蛾(*Euxoa auxiliaris*)、粉斑夜蛾(*Trichoplusia ni*)、梨豆夜蛾(*Anticarsia gemmatilis*)、茶刺蛾(*Rachiplusia nu*)、小菜蛾(*Plutella xylostella*)、螟蟲(*Chilo* spp.)、三化螟(*Scirpophaga incertulas*)、大螟(*Sesamia inferens*)、稻縱捲葉野螟蛾(*Cnaphalocrocis medinalis*)、歐洲玉米螟(*Ostrinia*

nubilalis)、蘋果蠹蛾(*Cydia pomonella*)、桃蛀果蛾(*Carposina niponensis*)、小捲葉蛾(*Adoxophyes orana*)、果樹黃捲蛾(*Archips argyrospilus*)、蘋褐捲蛾(*Pandemis heparana*)、夜小捲蛾(*Epinotia aporema*)、葡萄與蘋果捲葉蛾(*Eupoecilia*
 5 *ambiguella*)、鮮食葡萄小捲蛾(*Lobesia botrana*)、葡萄漿小捲蛾(*Polychrosis viteana*)、棉紅鈴蟲(*Pectinophora gossypiella*)、菜青蟲(*Pieris rapae*)、細蛾(*Phyllonorycter* spp.)、白潛葉蛾(*Leucoptera malifoliella*)、柑桔潛葉蛾(*Phyllocnistis citrella*)。

10 鞘翅目(Coleoptera) – 十二星葉甲(*Diabrotica* spp.)、科羅拉多金花蟲(*Leptinotarsa decemlineata*)、稻負泥蟲(*Oulema oryzae*)、棉鈴象甲(*Anthonomus grandis*)、稻水象甲(*Lissorhoptrus oryzophilus*)、扣甲(*Agriotes* spp.)、玉米食根蟲(*Melanotus communis*)、日本豆金龜(*Popillia*
 15 *japonica*)、圓頭犀金龜(*Cyclocephala* spp.)、擬穀盜(*Tribolium* spp.)。

同翅目(Homoptera) – 蚜蟲(*Aphis* spp.)、桃蚜(*Myzus persicae*)、無網長管蚜(*Rhopalosiphum* spp.)、車前圓尾蚜(*Dysaphis plantaginea*)、蚜蟲(*Toxoptera* spp.)、大楫長管蚜
 20 (*Macrosiphum euphorbiae*)、馬鈴薯蚜(*Aulacorthum solani*)、麥長管蚜(*Sitobion avenae*)、麥無網長管蚜(*Metopolophium dirhodum*)、麥二叉蚜(*Schizaphis graminum*)、俄羅斯麥蚜(*Brachycolus noxius*)、黑尾葉蟬(*Nephotettix* spp.)、褐飛蝨(*Nilaparvata lugens*)、白背飛蝨

(*Sogatella furcifera*)、灰飛蝨(*Laodelphax striatellus*)、煙粉蝨(*Bemisia tabaci*)、溫室白粉蝨(*Trialeurodes vaporariorum*)、甘藍粉蝨(*Aleurodes proletella*)、菊潛蠅(*Aleurothrixus floccosus*)、梨圓介殼蝨(*Quadraspidiotus perniciosus*)、箭頭介殼蝨(*Unaspis yanonensis*)、紅蠟蚧(*Ceroplastes rubens*)、加州圓介殼蝨(*Aonidiella aurantii*)。

半翅目(Hemiptera) – 盲椿(*Lygus* spp.)、盾椿(*Eurygaster maura*)、綠稻椿(*Nezara viridula*)、海星椿(*Piezodorus guildingi*)、稻緣椿象(*Leptocorisa varicornis*)、
10 溫帶臭蟲(*Cimex lectularius*)、熱帶臭蟲(*Cimex hemipterus*)。

櫻翅目(Thysanoptera) – 花薊馬(*Frankliniella* spp.)、薊馬(*Thrips* spp.)、小黃薊馬(*Scirtothrips dorsalis*)。

等翅目(Isoptera) – 黃肢散白蟻(*Reticulitermes flavipes*)、台灣乳白蟻(*Coptotermes formosanus*)、黃胸散白
15 蟻(*Reticulitermes virginicus*)、金色異白蟻(*Heterotermes aureus*)、美國散白蟻(*Reticulitermes hesperus*)、J弗氏乳白蟻(*Coptotermes frenchii*)、*Shedorhinotermes* spp.、防犀白蟻(*Reticulitermes santonensis*)、格蘭散白蟻(*Reticulitermes grassei*)、班尤散白蟻(*Reticulitermes banyulensis*)、黃胸散
20 白蟻(*Reticulitermes speratus*)、北美散白蟻(*Reticulitermes hageni*)、長腳散白蟻(*Reticulitermes tibialis*)、美古白蟻(*Zootermopsis* spp.)、小楹白蟻(*Incisitermes* spp.)、緣白蟻(*Marginitermes* spp.)、大白蟻(*Macrotermes* spp.)、小鋸白蟻(*Microcerotermes* spp.)、蠻白蟻(*Microtermes* spp.)。

雙翅目(Diptera) – 斑潛蠅(*Liriomyza* spp.)、家蠅(*Musca domestica*)、斑蚊(*Aedes* spp.)、家蚊(*Culex* spp.)、瘧蚊(*Anopheles* spp.)、廁蠅(*Fannia* spp.)、廢螫蠅(*Stomoxys* spp.)。

膜翅目(Hymenoptera) – 紅螞蟻(*Iridomyrmex humilis*)、火蟻(*Solenopsis* spp.)、小黃家蟻(*Monomorium pharaonis*)、*Atta* spp.、收成蟻(*Pogonomyrmex* spp.)、弓背蟻(*Camponotus* spp.)、單家蟻(*Monomorium* spp.)、臭家蟻(*Tapinoma sessile*)、家蟻(*Tetramorium* spp.)、*Xylocapa* spp.、黃胡蜂(*Vespula* spp.)、胡蜂(*Polistes* spp.)。

10 食毛目(Mallophaga) (鳥蝨)。

蝨目(Anoplura) (吸蝨) – 陰蝨(*Pthirus pubis*)、蝨(*Pediculus* spp.)。

直翅目(Orthoptera)(蚱蜢、蟋蟀) – 蝗蟲(*Melanoplus* spp.)、東亞飛蝗(*Locusta migratoria*)、沙漠蝗(*Schistocerca gregaria*)、螻蛄(*Gryllotalpidae*) (螻蛄)。

蜚蠊目(Blattoidea) (蟑螂) – 東方蠊(*Blatta orientalis*)、德國姬蠊(*Blattella germanica*)、美洲蜚蠊(*Periplaneta americana*)、棕帶蟑螂(*Supella longipalpa*)、澳洲蜚蠊(*Periplaneta australasiae*)、棕色蟑螂(*Periplaneta brunnea*)、異翅目蠊(*Parcoblatta pennsylvanica*)、煙褐蟑螂(*Periplaneta fuliginosa*)、潛伏蟑螂(*Pycnoscelus surinamensis*)。

蚤類(Siphonaptera) – 蚤(*Ctenophalides* spp.)、致癢蚤(*Pulex irritans*)。

- 蟬蟎 (Acari) – 大黃葉蟎 (*Tetranychus* spp.)、蜘蛛蟎
 (*Panonychus* spp.)、葡萄始葉蟎 (*Eotetranychus carpini*)、柑
 桔銹蟎 (*Phyllocoptruta oleivora*)、桔刺皮節蟎 (*Aculus*
pelekassi)、紫紅短鬚蟎 (*Brevipalpus phoenicis*)、牛蟬
 5 (*Boophilus* spp.)、變異革蟎 (*Dermacentor variabilis*)、短小
 扇頭蟎 (*Rhipicephalus sanguineus*)、美洲鈍眼蟎
 (*Amblyomma americanum*)、真蟎 (*Ixodes* spp.)、小穿孔疥癬
 蟲 (*Notoedres cati*)、疥癬蟲 (*Sarcoptes scabiei*)、表皮蟎
 (*Dermatophagoides* spp.)。
- 10 線蟲 (Nematoda) – 心絲蟲 (*Dirofilaria immitis*)、根瘤線
 蟲 (*Meloidogyne* spp.)、包囊線蟲 (*Heterodera* spp.)、冠線蟲
 (*Hoplolaimus columbus*)、刺線蟲 (*Belonolaimus* spp.)、根腐
 線蟲 (*Pratylenchus* spp.)、腎形線蟲 (*Rotylenchus*
reniformis)、裝飾小環線蟲 (*Criconemella ornata*)、莖線蟲
 15 (*Ditylenchus* spp.)、葉芽線蟲 (*Aphelenchoides besseyi*)、潛
 根線蟲 (*Hirschmanniella* spp.)。

組成物

- 本發明化合物係施以組成物形式，為本發明之重要實
 施例，其包含本發明化合物與一植物學上可接受之惰性載
 20 體。病蟲之控制可藉由施加噴霧、局部處理、凝膠、種子
 包覆、微膠囊、系統性吸收、誘餌、耳牌、大丸藥、霧化
 器、燻劑、氣霧、粉塵，以及許多其他形式之本發明化合
 物而達成。該組成物可濃縮為固體或液體配方，其可分散
 於水中施用，或作為粉塵或顆粒配方施用，不需進一步處

理。該組成物係依據流程製備，配方為一般農業化學領域所用者，但為新穎且重要，由於存在有本發明之化合物。然而，將提供該組成物配方之某些描述，以確保農業化學家可立即製備任何希望之組成物。

- 5 該化合物之分散液通常為水性懸浮液或乳化物，製備自該化合物之濃縮配方。此水溶性、水可懸浮或可乳化之配方，可為固體，通常已知為可濕潤粉末，或已知為乳化濃縮物或水性懸浮液之液體。可濕潤粉末，其可壓製形成水可分散顆粒，包含活性化合物、惰性載劑與介面活性劑
- 10 之融合混合物。活性化合物之濃度通常為約10%至約90%重。惰性載體通常選自凹凸棒黏土、蒙托黏土(montmorillonite clays)、矽藻土(diatomaceous earths)，或經純化之二氧化矽。有效之界面活性劑，包含約0.5%至約10%之可濕潤粉末，係發現於磺化木質素(sulfonated lignins)、
- 15 壓縮之萘基磺酸鹽、萘基磺酸鹽、烷基苄基磺酸鹽、烷基磺酸鹽、非離子性界面活性劑，如烷基酚之環氧乙烷加成物。

- 該化合物之可乳化濃縮物包含一般濃度之該化合物，如約50至約500克每升液體，等量於約10%至約50%，溶解
- 20 於惰性載劑中，其為水可互溶之溶劑或水不互溶有機溶劑，或乳化劑。可使用之有機溶劑包括芳香族，尤其是二甲苯、石油分餾物，尤其是石油之高沸點萘與烯烴部分，如重芳香輕油。其他有機溶劑亦可使用，如萜烯類溶劑，包括松香(rosin)衍生物、脂肪酮如環己酮，以及複合醇，如

2-乙氧基乙醇。用於乳化濃縮物之適當乳化劑係選自於一般陰離子性及/或非離子性界面活性劑，如上述所討論者。

水性懸浮液包含本發明水不溶性化合物之懸浮液，分散於水性載劑中，濃度範圍為約5%至約50%重。懸浮液係以磨細該化合物，並劇烈混合至含有水與界面活性劑，選自上述討論之相同類型者，之載劑中而製備。惰性成分，如無機鹽類與合成或天然膠，亦可加入，以增加水性載劑之密度與黏稠度。通常最有效為同時研磨並混合該化合物，藉由製備水性混合物，並於工具，如沙磨、球磨或活
5
10 塞型均質機中均質化。

該化合物亦可以顆粒組成物施加，其特別適用於施加至土壤中。顆粒組成物通常含有約0.5%至約10%重之該化合物，分散於一惰性載劑中，其完全或大部分由黏土或類似之不昂貴物質組成。此類組成物通常係以溶解該化合物於適當溶劑中而製備，並將其置於適當之顆粒載劑中，其
15 預先形成為適當顆粒大小，範圍為約0.5至3 mm。此類組成物亦可配製為載劑與化合物之團狀物或糊狀物，粉碎並乾燥，以獲得希望之顆粒粒徑。

含該化合物之粉塵係簡單緊密混合該粉末形式之化合物與適當之粉塵農業用載劑，如高嶺土、經研磨之火山岩，及其類似物。粉塵可適當地包含約1%至約10%之該化合物。
20

實際上亦可，當有任何希望之理由時，可施加該化合物於適當溶劑中之溶液形式，通常為溫和石油，如噴霧油，其廣泛地使用於農業化學上。

殺蟲劑與殺蟎劑一般係以活形成份於液體載劑中之懸浮液形式施加。一般係以在載劑中之活性成分濃度表示施加比例。最廣泛使用之載劑為水。

5 本發明化合物亦可以氣霧組成物方式施加。在此組成物中，該活性化合物係溶解或分散於一惰性載劑中，其為一加壓產生推進混合物。該氣霧組成物係包裝於一溶劑中，其中該混合物經由一氣化閥分散。推進混合物包含低沸點鹵碳化合物，其可與有機溶劑混合，或具有惰性氣體與氣相碳氫化合物加壓之水性懸浮液。

10 施加至昆蟲或白蟻處之化合物實際量並非絕對，且可立即由熟習此技術領域者，依據上述範例說明而決定。一般而言，濃度為10 ppm至5000 ppm重之化合物，預期可提供良好之控制。就許多化合物而言，濃度100至1500 ppm便足夠。

15 化合物施加之位置可為昆蟲或白蟻棲息之位置，例如蔬菜、穀物、水果與堅果樹、葡萄藤、裝飾用樹、家畜、建築之內部與外部表面，以及建築旁之土壤。

由於昆蟲卵對抗毒性作用之特殊能力，便需要重複之施加以控制新出現之幼蟲，如同目前已知之其他殺蟲劑與
20 殺蟎劑。

本發明化合物在植物中之系統性移動可用以控制病蟲於植物之一部分，藉由施加該化合物至其不同部位。例如，葉餵食性昆蟲之控制可藉由滴入灌溉或犁溝施加而控制，或藉由在種植前處理種子而控制。種子處理可施加於所有

形式之種子上，包括經基因轉型表現特化特徵之植物，會發芽。代表性範例包括會表現對無脊椎病蟲有毒性之蛋白者，該病蟲如蘇雲金芽胞桿菌(*Bacillus thuringiensis*)，或其他殺蟲蛋白會表現除草劑抵抗性，如“Roundup Ready[®]”種子，或具有“堆疊”外來基因，可表現殺蟲蛋白、除草劑抵抗性、營養強化，及/或任一其他有益之特徵。

由本發明化合物與誘食劑，及/或餵食刺激物組成之殺蟲誘餌組成物，可用於增加殺蟲劑對抗昆蟲之效率，於裝置中如捕捉器、誘餌站，及其類似物中。該誘餌組成物通常為一固體、半固體(包括凝膠)，或液體誘餌基質，包括刺激物，以及一或多種未經微膠囊化或微膠囊化之殺蟲劑，其量足以作用為毒殺劑。

本發明化合物(式I)通常與一或多種其他殺蟲劑或殺黴菌劑或除草劑結合，以控制較廣變異性之病蟲疾病與雜草。當使用於與其他殺蟲劑或殺黴菌劑結合時，本發明申請之化合物可與其他殺蟲劑或殺黴菌劑或除草劑一同配製，與其他殺蟲劑或殺黴菌劑或除草劑一同儲存，或與其他殺蟲劑或殺黴菌劑或除草劑依序施加。

可有益地與本發明化合物結合之某些殺蟲劑包括：抗生素殺蟲劑，如阿羅沙菌素(allosamidin)與蘇力菌素(thuringiensin)；大環內酯類殺蟲劑如多殺菌素(spinosad)、多殺安(spinetoram)，以及其他賜諾殺類(spinosyns)，包括21-丁烯基賜諾殺，及其衍生物；阿維菌素(ivermectin)殺蟲劑如阿巴丁(abamectin)、多拉菌素(doramectin)、因滅汀

(emamectin)、埃普立諾菌素(eprinomectin)、伊維菌素(ivermectin)與賽拉菌素(selamectin)；倍脈辛(*milbemycin*)殺蟲劑如拉匹麥汀(*lepimectin*)、密滅汀(*milbemectin*)、倍脈辛肟(*milbemycin oxime*)與莫西菌素(*moxidectin*)；砷類殺蟲劑如砷酸鈣、醋酸亞砷酸銅、砷酸銅砷酸鉛、砷酸鉀與砷酸鈉；生物性殺蟲劑如金龜子芽胞桿菌(*Bacillus popilliae*)、球型芽胞桿菌(*B. sphaericus*)、蘇力芽胞桿菌 *aizawai* (*B. thuringiensis* subsp. *aizawai*)、蘇力芽胞桿菌 *kurstaki* (*B. thuringiensis* subsp. *kurstaki*)、蘇力芽胞桿菌 *tenebrioni* (*B. thuringiensis* subsp. *tenebrionis*)、球孢白殭菌(*Beauveria bassiana*)、蘋果蠹蛾(*Cydia pomonella*)顆粒病毒、花旗松毒蛾(Douglas fir tussock moth) NPV、舞毒蛾(gypsy moth)NPV、玉米夜蛾(*Helicoverpa zea*) NPV、印度穀蛾(Indian meal moth)顆粒病毒、金龜子綠殭菌(*Metarhizium anisopliae*)、蝗蟲微孢子蟲(*Nosema locustae*)、玫煙色擬青黴(*Paecilomyces fumosoroseus*)、咖啡臀紋殼介蟲(*P. lilacinus*)、無色桿菌(*Photorhabdus luminescens*)、甜菜夜蛾(*Spodoptera exigua*) NPV，胰蛋白酶調控抑卵因子、嗜線蟲致病桿菌(*Xenorhabdus nematophilus*)，以及伯氏致病桿菌(*X. bovienii*)、植物加入保護性殺蟲劑，如Cry1Ab、Cry1Ac、Cry1F、Cry1A.105、Cry2Ab2、Cry3A、mir Cry3A、Cry3Bb1、Cry34、Cry35與VIP3A；植物性殺蟲劑，如毒藜鹼(anabasine)、印楝素(*azadirachtin*)、d-檸檬油精、尼古丁、除蟲菊精、瓜菊酯

- (cinerins)、瓜菊酯I、瓜菊酯II、茉莉素(jasmolin) I、茉莉素I、除蟲菊精I、除蟲菊精II、苦木(quassia)、魚藤精(rotenone)、雷雅尼亞(ryania)與沙巴藜蘆(sabadilla)；胺基甲酸酯殺蟲劑如免敵克(bendiocarb)與加保利(carbaryl)；
- 5 並呋喃甲基胺基甲酸酯殺蟲劑，如免扶克(benfuracarb)、加保扶(carbofuran)、丁基加保扶(carbosulfan)、去丁基加保扶(decarbofuran)與呋線威(furathiocarb)；二甲基胺基甲酸酯殺蟲劑，大滅停(dimitan)、滅蠅威(dimetilan)、水奎威(hyquincarb)與比加普(pirimicarb)；肱基胺基甲酸酯殺蟲劑，
- 10 如棉鈴威(alanycarb)、替滅威(aldicarb)、替滅硯威(aldoxycarb)、丁酮威(butocarboxim)、丁酮氧威(butoxycarboxim)、滅多威(methomyl)、戊氰威(nitrilacarb)、歐殺滅(oxamyl)、噁蟎威(tazimcarb)、肱殺威(thiocarboxime)、硫敵克(thiodicarb)與久效威(thiofanox)；苯基甲基胺基甲酸酯殺蟲劑，如除害威
- 15 (allyxycarb)、滅害威(aminocarb)、必克蟲(bufencarb)、畜蟲威(butacarb)、氯滅殺威(carbanolate)、除線威(cloethocarb)、大跨希(dicresyl)、二氧威(dioxacarb)、EMPC、苯蟲威(ethiofencarb)、芬賽威(fenethacarb)、丁基滅必蟲(fenobucarb)、滅必蟲(isoprocarb)、滅賜克(methiocarb)、必
- 20 芬治(metolcarb)、茲克威(mexacarbate)、蜚虱威(promacyl)、普滅克(promecarb)、殘殺威(propoxur)、混滅威(trimethacarb)、XMC與滅殺威(xylylcarb)；二硝基酚殺蟲劑，如消酚(dinex)、敵丙(dinoprop)、戊硝酚(dinosam)與DNOC；氟素殺蟲劑，如六氟矽酸鋁、冰晶石、氟化鈉、六

- 氟矽酸鈉與氟蟲胺(sulfluramid)；甲脒殺蟲劑，如三亞蟊
 (amitraz)、氯苯脒(chlordimeform)、覆滅蟊(formetanate)與
 伐蟲脒(formparanate)；燻劑殺蟲劑，如丙烯腈、二硫化碳、
 四氯化碳、氯仿、氯化苦、對-二氯化苯、1,2-二氯丙烷、
 5 乙基甲酸酯、二溴乙烷、二氯乙烷、環氧乙烷、氫氰酸、
 碘化甲烷、溴化甲烷、甲基氯仿、二氯甲烷、萘、磷、硫
 醯二氟與四氯乙烷；無機殺蟲劑，如硼砂、多硫化鈣、油
 酸銅、氯化汞、硫氰酸鉀與硫氰酸鈉；幾丁質合成抑制劑，
 如雙三氟蟲脲(bistrifluron)、布芬淨(buprofezin)、氯伏隆
 10 (chlorfluazuron)、丙氯嗪(cyromazine)、二福隆
 (diflubenzuron)、環烷脲(flucycloxuron)、氟芬隆
 (flufenoxuron)、六伏隆(hexaflumuron)、祿芬隆(lufenuron)、
 敵草氟(novaluron)、多氟蟲酰脲(noviflumuron)、氟幼脲
 (penfluron)、得伏隆(teflubenzuron)與殺蟲隆(triflumuron)；
 15 青春激素模擬物，如保幼醚(epofenonane)、芬諾克
 (fenoxycarb)、烯蟲乙酯(hydroprene)、烯蟲炔酯
 (kinoprene)、美賜平(methoprene)、百利普芬(pyriproxyfen)
 與烯蟲硫酯(triprene)；青春激素如青春賀爾蒙I、青春賀爾
 蒙II與青春賀爾蒙III；蠟皮賀爾蒙拮抗劑，如環蟲醯肼
 20 (chromafenozide)、氯蟲醯肼(halofenozide)、甲氧蟲醯肼
 (methoxyfenozide)與得芬諾(tebufenozide)；蠟皮賀爾蒙如 α -
 蠟殼素與蠟皮甾酮；蠟皮抑制劑，如戴芬隆(diofenolan)；
 早熟素(precocenes)如早熟素I、早熟素II與早熟素III；未分
 類昆蟲生長抑制劑，如第昔尼(dicyclanil)；沙蠟毒素

- (nereistoxin) 類似物殺蟲劑如免速達(bensultap)、培丹(cartap)、硫賜安(thiocyclam)與殺蟲單(thiosultap)；菸鹼類殺蟲劑如氟啶蟲醯胺(flonicamid)；硝基胍殺蟲劑如可尼丁(clothianidin)、達特南(dinotefuran)、益達安(Imidacloprid)
- 5 與賽速安(thiamethoxam)；硝基亞甲基殺蟲劑如烯啶蟲胺(nitenpyram)與尼噻嗪(nithiazine)；吡啶甲基胺殺蟲劑如亞滅培(acetamiprid)、益達安(Imidacloprid)、烯啶蟲胺(nitenpyram)與噻蟲啉(thiacloprid)；有機氯殺蟲劑如溴化-
 10 DDT、毒殺芬(camphenchlor)、DDT、pp'-DDT、乙基-DDD、HCH、gamma-HCH、林丹(lindane)、甲氧基氯、五氯酚與TDE；環二烯殺蟲劑如阿特靈(aldrin)、保滿單(bromocyclen)、冰片丹(chlorbicyclen)、可氯丹(chlordane)、
 氣癸酮(chlordecone)、地特靈(dieldrin)、戴露(dilor)、安殺番(endosulfan)、安特靈(endrin)、HEOD、飛佈達
 15 (heptachlor)、HHDN、碳氯靈(isobenzan)、異艾劑(isodrin)、克來範(kelevan)與米瑞克斯(mirex)；有機磷酸鹽殺蟲劑如溴硫磷(bromfenvinfos)、克芬松(chlorfenvinphos)、巴毒磷(crotoxyphos)、二氯松(dichlorvos)、雙特氯松(dicrotophos)、
 二甲基毒蟲畏(dimethylvinphos)、福司吡酯(fospirate)、飛
 20 達松(heptenophos)、甲氧松(methocrotophos)、美文松(mevinphos)、亞素靈(monocrotophos)、乃力松(naled)、萘肽磷(naftalofos)、福文松(phosphamidon)、丙蟲磷(propaphos)、TEPP與滅大松(tetrachlorvinphos)；有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如蔬果磷(dioxabenzofos)、丁苯硫磷

(fosmethilan)與賽達松(phenthoate); 脂肪族有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如家蠅磷(acethion)、胺吸磷(amiton)、硫線磷(cadusafos)、氯氧磷(chlorethoxyfos)、氯甲硫磷(chlormephos)、田樂磷(demephion)、田樂磷-O(demephion-O)、田樂磷-S(demephion-S)、滅賜松(demeton)、滅賜松-O、滅賜松-S、滅賜松-甲基、滅賜松-O-甲基、滅賜松-S-甲基、滅賜松-S-甲基硫、二硫松(disulfoton)、愛殺松(ethion)、普伏松(ethoprophos)、IPSP、異拌磷(isothioate)、馬拉松(malathion)、滅克松(methacrifos)、乙醯甲胺磷、異亞硫磷(oxydeprofos)、硫拌磷(oxydisulfoton)、福瑞松(phorate)、治螟靈(sulfotep)、托福松(terbufos)與硫滅松(thiometon); 脂肪族鹽胺有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如賽硫磷(amidithion)、果蟲磷(cyanthoate)、大滅松(dimethoate)、益果(ethoate-methyl)、福木松(formothion)、滅加松(mecarbam)、歐滅松(omethoate)、飛克松(prothoate)、蘇硫磷(sophamide)與繁米松(vamidithion); 芳基有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如氯辛硫磷(chlorphoxim)、辛硫磷(phoxim)與辛硫磷-甲基; 雜環基有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如甲基吡啶磷(azamethiphos)、牛壁逃(coumaphos)、畜蟲磷(coumithoate)、敵殺磷(dioxathion)、因毒磷(endothion)、滅蚜松(menazon)、茂硫磷(morphothion)、裕必松(phosalone)、白克松(pyraclofos)、必芬松(pyridaphenthion)與喹硫磷(quinothion); 苯並硫基吡喃有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如大賽伏(dithicrofos)與賽伏

(thicrofos)；苯並三唑有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如古速松(azinphos)-乙基與古速松(azinphos)-甲基；異吲哚有機硫基磷酸鹽殺蟲劑，如得拉松(dialifos)與益滅松(phosmet)；異噁唑有機硫基磷酸鹽殺蟲劑，如加福松(isoxathion)與左拉

5 伏(zolaprofos)；吡唑嘧啶有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如氯白粉松(chlorprazophos)與白粉松(pyrazophos)；吡啶有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如陶斯松(chlorpyrifos)與陶斯松-甲基；嘧啶有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如丁硫松(butathiofos)、二嗪磷、益多松(etrifos)、力輪松(lirimfos)、亞特松(pirimiphos)-乙基、

10 亞特松-甲基、嘧啶松(primidophos)、嘧硫磷(pyrimitate)與替嘧啶松(tebupirimfos)；喹啉有機硫基磷酸鹽殺蟲劑，如拜裕松(quinalphos)與拜裕松-甲基；噻二唑有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如愛打松(athidathion)、噻唑磷(lythidathion)、滅大松(methidathion)與乙噻唑磷(prothidathion)；三唑有機硫

15 基磷酸鹽殺蟲劑，如依殺松(isazofos)與三落松(triazophos)；苯基有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如偶氮磷(azothoate)、溴硫磷(bromophos)、溴硫磷-乙基、加芬松(carbophenothion)、必芬松(chlorthiophos)、氰戊菊酯(cyanophos)、賽滅磷(cythioate)、異氯磷(dicapthon)、除線

20 磷(dichlofenthion)、etaphos、伐滅磷(famphur)、樂乃松(fenchlorphos)、撲滅松(fenitrothion)、繁福松(fensulfothion)、芬殺松(fenthion)、芬殺松-乙基、速殺硫磷(heterophos)、碘硫磷(jodfenphos)、美硫松(mesulfenfos)、巴拉松(parathion)、巴拉松-甲基、芬硫磷(phenkapton)、對

氯硫磷(phosnichlor)、佈飛松(profenofos)、普硫松
 (prothiofos)、硫丙磷(sulprofos)、亞培松(temephos)、樂乃
 松-3(trichlormetaphos-3)與三伏松(trifenofos)；磷酸酯殺蟲
 劑，如丁酯磷與三氯松(trichlorfon)；硫代磷酸殺蟲劑如四
 5 甲磷(mecarphon)；苯基乙基硫代磷酸殺蟲劑，如大福松
 (fonofos)與三氯酸鹽；苯基苯硫代磷酸殺蟲劑如施力松
 (cyanofenphos)、EPN與福賜松(leptophos)；磷酸醯胺酯殺
 蟲劑，如育畜磷(cruformate)、芬滅松(fenamiphos)、丁硫環
 磷(fosthietan)、美福松(mephosfolan)、硫環磷(phosfolan)與
 10 必美松(pirimetaphos)；硫代磷酸醯胺酯殺蟲劑，如歐沙松
 (acephate)、水胺硫磷(isocarbophos)、亞芬松(isofenphos)、
 達馬松(methamidophos)與胺丙畏(propetamphos)；磷酸二醯
 胺酯殺蟲劑，如甲氟磷(dimefox)、疊氮磷(mazidox)、丙胺
 氟磷(mipafox)與八甲磷(schradan)；噁二嗪殺蟲劑如因得克
 15 (indoxacarb)；鄰苯二甲醯亞胺(phthalimide)殺蟲劑如得拉松
 (dialifos)、益滅松(phosmet)與治滅寧(tetramethrin)；吡啶殺
 蟲劑如醋酸清(acetoprole)、乙蟲清(ethiprole)、芬普尼
 (fipronil)、必伏清(pyrafluprole)、必清(pyriprole)、吡蟊安
 (tebufenpyrad)、唑蟲醯胺(tolfenpyrad)與凡力清
 20 (vaniliprole)；除蟲菊酯殺蟲劑，如阿納寧(acrinathrin)、亞
 列寧(allethrin)、烯丙菊酯(bioallethrin)、燠蟲菊酯
 (barthrin)、畢芬寧(bifenthrin)、生乙寧(bioethanomethrin)、
 環戊烯菊酯(cyclethrin)、乙氰菊酯(cycloprothrin)、氟氯氰
 菊酯(cyfluthrin)、 β -氟氯氰菊酯、賽洛寧(cyhalothrin)、 γ -

賽洛寧、 λ -賽洛寧、賽滅寧(cypermethrin)、 α -賽滅寧、 β -
 賽滅寧、 θ -賽滅寧、 ζ -賽滅寧、賽酚寧(cyphenothrin)、地
 滅寧(deltamethrin)、四氟甲醚菊酯(dimefluthrin)、苜菊酯
 (dimethrin)、炔戊菊酯(empenthrin)、五氟苯菊酯
 5 (fenfluthrin)、氟氰菊酯(fenpirithrin)、芬普寧
 (fenpropathrin)、芬化立(fenvalerate)、氰戊菊酯
 (esfenvalerate)、氟氰戊菊酯(flucythrinate)、氟胺氰菊酯
 (fluvalinate)、 τ -氟胺氰菊酯、抗蟲菊(furethrin)、依普寧
 (imiprothrin)、甲氧苄氟菊酯(metofluthrin)、百滅寧
 10 (permethrin)、氯菊酯(biopermethrin)、轉菊酯
 (transpermethrin)、酚丁滅蟲(phenothrin)、普亞列寧
 (prallethrin)、丙氟菊酯(profluthrin)、吡菊酯(pyresmethrin)、
 呋菊酯(resmethrin)、卡呋菊酯(bioresmethrin)、擬除蟲菊酯
 (cismethrin)、七氟菊酯(tefluthrin)、甲烯菊酯(terallethrin)、
 15 胺菊酯(tetramethrin)、泰滅寧(tralomethrin)與四氟菊酯
 (transfluthrin)；除蟲菊醚殺蟲劑如依芬寧(etofenprox)、三
 氟醚菊酯(flufenprox)、合芬寧(halfenprox)、丙苯煙菊酯
 (protrifenbute)與溴氰菊酯(silafluofen)；胺基嘧啶殺蟲劑如
 伏芬寧(flufenerim)與畢汰芬(pyrimidifen)；吡咯殺蟲劑如克
 20 凡派(chlorfenapyr)；季酮酸殺蟲劑如螺螨酯
 (spirodiclofen)、螺甲螨酯(spiromesifen)與螺四邁
 (spirotetramat)；硫脲殺蟲劑如汰芬隆(diafenthiuron)；尿素
 殺蟲劑如伏克隆(flucofuron)與殺克隆(sulcofuron)；以及未
 分類殺蟲劑如AKD-3088、氯氰碘柳胺(closantel)、克黴唑

(crotamiton)、賽伏分(cyflumetofen)、E2Y45、EXD、抗蟎
 唑(fenazaflor)、芬殺蟎(fenazaquin)、芬噁寧(fenoxacrim)、
 芬普蟎(fenpyroximate)、FKI-1033、伏醯胺(flubendiamide)、
 HGW86、愛美松(hydramethylnon)、IKI-2002、稻瘟靈
 5 (isoprothiolane)、特蟎腈(malonoben)、美伏酮
 (metaflumizone)、惡蟲酮(metoxadiazone)、氟蟻靈
 (nifluridide)、NNI-9850、NNI-0101、吡蚜酮(pymetrozine)、
 達蟎酮(pyridaben)、啖蟲丙醚(pyridalyl)、Qcide、碘醚柳胺
 (rafoxanide)、雷納破(rynaxypyr)、SYJ-159、苯蟎噻
 10 (triarathene)與啖蚜威(triazamate)，以及其組合物。

某些殺黴菌劑亦可有益地與本發明化合物結合，包
 括：2-(硫氰酸甲基硫)-苯並噻唑、2-苯基酚、8-羥基喹啉硫
 酸鹽、白粉寄生孢素(Ampelomyces)、使君子素
 (quisqualis)、戊環唑(azaconazole)、亞托敏(azoxystrobin)、
 15 枯草桿菌素(Bacillus subtilis)、本達樂(benalaxyl)、免賴得
 (benomyl)、苯菌胺(benthiavalicarb)-異丙基、苄基胺基苯-
 硫酸鹽(BABS)、碳酸氫鹽、聯苯、葉枯唑(bismerthiazol)、
 比多農(bitertanol)、殺稻瘟(blasticidin)-S、硼砂(borax)、波
 爾多(Bordeaux)混合物、啖醯菌胺(boscalid)、溴克唑
 20 (bromuconazole)、布瑞莫(bupirimate)、多硫鈣、敵菌丹
 (captafol)、蓋普丹(captan)、貝分替(carbendazim)、衛福
 (carboxin)、環丙醯菌胺(carpropamid)、香芹酮(carvone)、
 地茂散(chloroneb)、百菌清(chlorothalonil)、乙菌利
 (chlozolinate)、盾殼黴(Coniothyrium minitans)、氫氧化銅、

辛酸銅、氧氯化同銅、硫酸銅、硫酸銅(三鹼基)、氧化亞銅、
 賽座滅(cyazofamid)、環氟菌胺(cyflufenamid)、克絕
 (cymoxanil)、環唑醇(cyproconazole)、賽普洛(cyprodinil)、
 邁隆(dazomet)、咪菌威(debacarb)、二銨乙烯基雙-(二硫胺
 5 基甲酸酯)、益發靈(dichlofluanid)、雙氯酚、雙氯氟菌胺
 (diclocymet)、達滅淨(diclomezine)、二氯喃(dichloran)、萬
 毒靈(diethofencarb)、待克利(difenoconazole)、待克奎
 (difenzoquation)、二氟林(diflumetorim)、達滅芬
 (dimethomorph)、醚菌胺(dimoxystrobin)、達克利
 10 (diniconazole)、達克利-M、消蟎通(dinobuton)、白粉克
 (dinocap)、二苯胺、腈硫醃(dithianon)、嗎菌靈(dodemorph)、
 嗎菌靈醋酸鹽、多果定(dodine)、多果定自由鹼、護拉松
 (edifenphos)、依普座(epoxiconazole)、噻唑菌胺
 (ethaboxam)、乙氧基喹啉、依得利(etridiazole)、凡沙克絕
 15 (famoxadone)、咪唑酮菌素(fenamidone)、芬瑞莫
 (fenarimol)、腈苯唑(fenbuconazole)、甲呋醃苯胺
 (fenfuram)、環醃菌胺(fenhexamid)、禾草靈(fenoxanil)、拌
 種咯(fenpiclonil)、苯溴啉(fenpropidin)、芬普福
 (fenpropimorph)、三苯錫(fentin)、三苯錫醋酸鹽、三苯錫
 20 氫氧化物、福美鐵(ferbam)、福米綜(ferimzone)、福吉胺
 (fluazinam)、護汰寧(fludioxonil)、氟嗎啉(flumorph)、氟菌
 胺(fluopicolide)、唑呋草(fluoroimide)、氟嘧菌酯
 (fluoxastrobin)、氟喹唑(fluquinconazole)、氟矽唑
 (flusilazole)、氟硫滅(flusulfamide)、福多寧(flutolanil)、護

汰芬(flutriafol)、福爾培(folpet)、甲醛、福賽得(fosetyl)、
 福賽得-鋁、麥穗寧(fuberidazole)、呋霜靈(furalaxyl)、福拉
 比(furametpyr)、雙辛胍胺(guazatine)、雙辛胍胺醋酸鹽、
 GY-81、六氯化苯、菲克立(hexaconazole)、殺蚊寧
 5 (hymexazol)、依滅列(imazalil)、依滅列硫酸鹽、易胺座
 (imibenconazole)、克熱淨(iminoctadine)、克熱淨三醋酸鹽、
 克熱淨三(烷苯磺酸鹽)、種菌唑(ipconazole)、丙基喜樂松
 (iprobenfos)、依普同(iprodione)、丙森辛(iprovalicarb)、稻
 瘟靈(isoprothiolane)、嘉賜黴素(kasugamycin)、嘉賜黴素氯
 10 化氫水合物、克收欣(kresoxim)-甲基、代森錳銅
 (mancopper)、代森錳鋅(mancozeb)、錳乃浦(maneb)、滅派
 林(mepanipyrim)、滅普寧(mepronil)、氯化汞、氧化汞、氯
 化亞汞、甲霜靈(metalaxyl)、精甲霜靈(mefenoxam)、甲霜
 靈-M、斯美地(metam)、斯美地-銨、斯美地-鉀、斯美地-
 15 鈉、滅特座(metconazole)、磺菌威(methasulfocarb)、碘化甲
 烷、異硫氰酸甲烷、免得爛(metiram)、苯氧菌胺
 (metominostrobin)、表苯菌酮(metrafenone)、米多黴素
 (mildiomycin)、邁克尼(myclobutanil)、代森鈉(nabam)、酞
 菌酯(nitrothal-isopropyl)、尼瑞莫(nuarimol)、辛噻酮
 20 (octhilinone)、呋醯胺(ofurace)、油酸(脂肪酸)、肟醚菌胺
 (orysastrobin)、歐殺斯(oxadixyl)、快得寧(oxine-copper)、
 曝咪唑富馬酸鹽(oxpoconazole fumarate)、嘉保信
 (oxycarboxin)、稻瘟酯(pefurazoate)、平克座(penconazole)、
 賓得克利(pencycuron)、五氯酚、五氯苯基月桂酸酯、吡噻

菌胺(penthiopyrad)、苯基醋酸汞、膦酸、熱必斯(phthalide)、
 啖氧菌酯(picoxystrobin)、保利黴素(polyoxin) B、保利黴素
 (polyoxins)、多氧黴素(polyoxorim)、碳酸氫鉀、羥基喹啉
 硫酸鉀、撲殺熱(probenazole)、撲克拉(prochloraz)、撲滅寧
 5 (procymidone)、普拔克(propamocarb)、普拔克氯化氫、普
 克利(propiconazole)、甲基鋅乃浦(propineb)、丙氧喹啉
 (proquinazid)、丙硫菌唑(prothioconazole)、百克敏
 (pyraclostrobin)、白粉松(pyrazophos)、稗草畏
 (pyributicarb)、比芬諾(pyrifenox)、嘧黴胺(pyrimethanil)、
 10 咯喹酮(pyroquilon)、滅藻醌(quinoclamine)、快諾芬
 (quinoxifen)、五氯硝基苯(quintozene)、大虎杖(Reynoutria
 sachalinensis)萃取物、矽噻菌胺(silthiofam)、矽氟唑
 (simeconazole)、2-苯基苯氧鈉、碳酸氫鈉、五氯苯氧化鈉、
 螺環菌胺(spiroxamine)、硫、SYP-Z071、焦油(tar oils)、戊
 15 唑醇(tebuconazole)、四氯硝基苯(tecnazene)、四克利
 (tetraconazole)、腐絕(thiabendazole)、賽氟滅
 (thifluzamide)、硫菌靈(thiophanate)-甲基、福美雙(thiram)、
 噻噠菌胺(tiadinil)、脫克松(tolclofos)-甲基、甲基益發靈
 (tolylfluanid)、三泰芬(triadimefon)、三泰隆(triadimenol)、
 20 三唑氧(triazoxide)、三賽唑(tricyclazole)、三得芬
 (tridemorph)、三氟敏(trifloxystrobin)、賽福座
 (triflumizole)、賽福寧(triforine)、環菌唑(triticonazole)、井
 岡黴素(validamycin)、免克寧(vinclozolin)、代森鋅(zineb)、
 福美鋅(ziram)、苯噠菌胺(zoxamide)、假絲酵母菌(Candida

- oleophila)、尖孢镰刀菌(*Fusarium oxysporum*)、沾帚霉(*Gliocladium* spp.)、大伏革菌(*Phlebiopsis gigantea*)、淺灰綠鏈黴菌(*Streptomyces griseoviridis*)、木黴菌(*Trichoderma* spp.)、(RS)-N-(3,5-二氯苯基)-2-(甲氧基甲基)-琥珀醯胺、
- 5 1,2-二氯丙烷、1,3-二氯-1,1,3,3-四氯丙酮水合物、1-氯-2,4-二硝基苯、1-氯-2-硝基丙烷、2-(2-十七烷-2-咪唑啉-1-基)乙醇、2,3-二氫-5-苯基-1,4-二噻-1,1,4,4-四氧化物、2-甲氧基乙基醋酸汞、2-甲氧基乙基氯化汞、2-甲氧基乙基矽酸汞、3-(4-氯苯基)-5-甲基羅丹寧、4-(2-硝基丙-1-烯基)苯基
- 10 硫氯醯酸酯：安破松(ampropylfos)、敵菌靈(anilazine)、力西寧(azithiram)、多硫化鋇、Bayer 32394、麥鏽靈(benodanil)、醌肱脞(benquinox)、苯他隆(bentaluron)、苯瑪松(benzamacril)；苯瑪松(benzamacril)-異丁基、本碼福(benzamorf)、樂殺蟎(binapacryl)、雙(甲基汞)硫酸鹽、雙(三
- 15 丁基錫)氧化物、得滅多(buthiobate)、鎘鈣銅鋅鉻酸硫酸鹽、嗎菌威(carbamorph)、CECA、氯苯噻酮(chlobenthiazole)、氯安弗美(chloraniformethan)、氯芬唑(chlorfenazole)、四氯喹噁啉(chlorquinox)、甘寶素(climbazole)、銅雙(3-苯基水楊酸鹽)、銅鋅鉻酸鹽、銅合浦(cufraneb)、銅胼硫酸鹽、銅浦安(cuprobam)、環氯醯胺(cyclafuramid)、氰菌靈(cypendazole)、酯菌胺(cyprofuram)、癸磷錫(decafentin)、二氯苯醌(dichlone)、菌核利(dichlozoline)、苜氯二唑醇(diclobutrazol)、甲菌定(dimethirimol)、敵菌死(dinocton)、敵磺(dinosulfon)、硝丁
- 20

酯 (dinoterbon) 、 雙 吡 硫 翁 (dipyrithione) 、 普 得 松
 (ditalimfos) 、 多 地 辛 (dodicin) 、 聯 胺 噁 唑 酮 (drazoxolon) 、
 EBP 、 ESBP 、 乙 環 唑 (etaconazole) 、 代 森 硫 (etem) 、 乙 寧
 (ethirim) 、 敵 克 松 (fenaminosulf) 、 咪 菌 唑 (fenapanil) 、 種 依
 5 酯 (fenitropan) 、 粉 唑 醇 (fluotrimazole) 、 二 假 呋 醯 胺
 (furcarbanil) 、 呋 咪 唑 (furconazole) 、 順 呋 咪 唑 、 茂 谷 樂
 (furmecyclox) 、 呋 菌 隆 (furophanate) 、 葡 糖 啶 (glyodine) 、 灰
 黃 黴 素 (griseofulvin) 、 丙 烯 酸 喹 啉 酯 (halacrinat) 、 Hercules
 3944 、 己 硫 松 (hexylthiofos) 、 ICIA0858 、 異 潘 松
 10 (isopamphos) 、 異 凡 二 酮 (isovaledione) 、 鄰 醯 胺 (mebenil) 、
 米 卡 賓 (mecarbinzid) 、 焦 所 隆 (metazoxolon) 、 呋 菌 胺
 (methfuroxam) 、 甲 基 二 氫 二 醯 胺 汞 、 噻 菌 胺 (metsulfovax) 、
 代 森 環 (milneb) 、 糠 氯 酸 酐 (mucochloric anhydride) 、 甲 菌 利
 (myclozolin) 、 N-3,5-二 氯 苯 基 -琥 珀 醯 胺 、 N-3-硝 基 苯 基 衣
 15 康 醯 胺 、 遊 鏈 黴 素 (natamycin) 、 N-乙 基 汞 -4-甲 苯 磺 醯 基 苯
 胺 、 雙 (二 甲 基 二 硫 胺 基 甲 酸 酯) 鎳 、 OCH 、 苯 基 二 甲 基 二 硫
 基 胺 基 甲 酸 酯 汞 、 苯 基 硝 酸 汞 、 嘉 賜 米 松 (phosdiphen) 、 硫
 菌 威 (prothiocarb) ； 硫 菌 威 氯 化 氫 、 賜 家 洛 (pyracarbolid) 、
 吡 啶 腈 、 氯 甲 氧 吡 啶 (pyroxychlor) 、 甲 氧 吡 啶 (pyroxyfur) 、
 20 喹 啉 醋 酸 醇 (quinacetol) ； 喹 啉 醋 酸 醇 硫 酸 酯 、 醯 菌 脒
 (quinazamid) 、 喹 糠 唑 (quinconazole) 、 雷 苯 唑 (rabenzazole) 、
 水 楊 酸 苯 胺 、 SSF-109 、 戊 苯 磺 (sultropen) 、 特 克 寧
 (tecoram) 、 噻 噠 氟 (thiadifluor) 、 噻 菌 腈 (thicyofen) 、 硫 氯 芬
 (thiochlorfenphim) 、 多 保 淨 (thiophanate) 、 克 殺 蟎

(thioquinox)、替係米(tioxymid)、威菌靈(triamiphos)、密菌醇(triarimol)、三丁替(triazbutil)、水楊菌胺(trichlamide)、爾伯昔(urbacid)、XRD-563，與氟菌胺(zarilamid)，以及其任一組合物。

- 5 某些可用於與本發明化合物結合之除草劑包括：醃胺類除草劑如烯草胺(allidochlor)、氟丁草胺(beflubutamid)、胺酸殺(benzadox)、苯安(benzipram)、溴丁醃草胺(bromobutide)、唑草胺(cafenstrole)、CDEA、氯硫胺(chlorthiamid)、賽培唑(cyprazole)、汰草滅
- 10 (dimethenamid)、汰草滅-P、大芬滅(diphenamid)、依普納(epronaz)、依普米(etnipromid)、四唑草胺(fentrazamide)、胺草唑(flupoxam)、氟磺胺草醚(fomesafen)、鹵殺芬(halosafen)、異卡米(isocarbamid)、異噁醃草胺(isoxaben)、萘氧丙草胺(napropamide)、鈉得爛
- 15 (naptalam)、烯草胺(pethoxamid)、戊炔草胺(propyzamide)、喹啉醃胺(quinonamid)與牧草胺(tebutam)；苯胺除草劑如丁醃草胺(chloranocryl)、順苯胺、克普草(clomeprop)、環草胺(cypromid)、吡氟醃草胺(diflufenican)、乙氧本草胺(etobenzanid)、芬蘇藍
- 20 (fenasulam)、噻唑草醃胺(flufenacet)、弗芬肯(flufenican)、滅芬草(mefenacet)、氟磺草胺(mefluidide)、噁唑醃草胺(metamifop)、庚草胺(monalide)、萘丙胺(naproanilide)、甲氟草胺(pentanochlor)、氟吡醃草胺(picolinafen)與敵稗(propanil)；芳基丙胺酸除草劑如新燕

靈(benzoylprop)、麥草伏(flamprop)與麥草伏-M；氯乙醯
 苯胺除草劑如醋醯氯(acetochlor)、拉草(alachlor)、丁基拉
 草(butachlor)、丁烯草胺(butenachlor)、異丁草胺
 (delachlor)、乙甲草胺(diethatyl)、二甲草胺
 5 (dimethachlor)、滅草胺(metazachlor)、異丙甲草胺
 (metolachlor)、S-異丙甲草胺、普拉草(pretilachlor)、雷蒙
 得(propachlor)、異丙草胺(propisochlor)、丙炔草胺
 (prynachlor)、特丁草胺(terbuchlor)、噻吩草胺(thenylchlor)
 與二甲本草胺(xylachlor)；磺基苯胺除草劑如苯並福
 10 (benzofluor)、磺草福(perfluidone)、吡嘧蘇芬(pyrimisulfan)
 與氟唑草胺(proflumizoxazole)；磺醯胺除草劑如磺草靈(asulam)、
 卡蘇藍(carbasulam)、福蘇藍(fenasulam)與甘草磷(oryzalin)；
 抗生素除草劑如雙丙胺磷(bilanafos)；苯甲酸除草劑如草滅
 平(chloramben)、麥草畏(dicamba)、2,3,6-TBA與殺草畏
 15 (tricamba)；嘧啶氧基苯甲酸除草劑如雙草醚(bispyribac)與
 嘧草醚(pyriminobac)；嘧啶基硫基苯甲酸除草劑如嘧草硫
 醚(pyritiobac)；酞酸除草劑如氯酞酸甲酯(chlorthal)；吡啶
 草酸除草劑如氯胺基吡啶酸(aminopyralid)、二氯吡啶酸
 (clopyralid)與毒莠定(picloram)；喹啉羧酸除草劑如快克草
 20 (quinclorac)與氯甲喹啉酸(quinmerac)；砷類除草劑如二甲
 基砷酸、CMA、DSMA、六氟砷酸鹽、MAA、MAMA、MSMA、
 亞砷酸鉀與亞砷酸鈉；苯醯基環己烷二酮除草劑如表硝草
 酮(mesotrione)、磺草酮(sulcotrione)、特福三酮(tefuryltrione)
 與探普三酮(tembotrione)；苯並咪唑烷基磺酸鹽除草劑如咪

草黃(benfuresate)與乙呋草黃(ethofumesate)；胺基甲酸酯除
 草劑如磺草靈(asulam)、羧酸唑(carboxazole)、氯普卡
 (chlorprocarb)、二氯美(dichlormate)、芬納蘇藍
 (fenasulam)、卡靈草(karbutilate)與特草靈(terbucarb)；苯胺
 5 甲酸(carbanilate)除草劑如燕麥靈(barban)、BCPC、卡蘇藍
 (carbasulam)、苄草胺(carbetamide)、CEPC、氯炔草靈
 (chlorbufam)、氯苯胺零(chlorpropham)、CPPC、甜菜安
 (desmedipham)、棉安寧(phenisopham)、本敵草
 (phenmedipham)、本敵草-乙基、苯胺靈(propham)與滅草靈
 10 (swep)；環己烯肟除草劑如禾草滅(alloxydim)、丁本草酮
 (butoxydim)、克草酮(clethodim)、克氧啉(cloproxydim)、
 環殺草(cycloxydim)、環苯草酮(profoxydim)、西殺草
 (sethoxydim)、得殺草(tepraloxym)與肟草酮
 (tralkoxydim)；環丙基異噁唑除草劑如異噁氯草酮
 15 (isoxachlortole)與百農思(isoxaflutole)；二羧亞醯胺除草劑
 如雙苯嘧啶酮(benzfendazole)、吲哚草酮酯(cinidon)-乙
 基、福滿辛(flumezin)、氟烯草酸(flumiclorac)、丙炔呋草胺
 (flumioxazin)與炔草胺(flumipropyn)；二硝基苯胺除草劑如
 倍分尼(benfluralin)、比達寧(butralin)、敵樂胺
 20 (dinitramine)、乙丁烯氟寧(ethalfluralin)、貝殺靈
 (fluchloralin)、異樂靈(isopropalin)、美普林
 (methalpropalin)、滅殺草(nitralin)、歐拉靈(oryzalin)、施得
 圃(pendimethalin)、氯氟樂靈(prodiamine)、環丙氟靈
 (profluralin)與三福林(trifluralin)；二硝基酚除草劑如地諾

芬(dinofenat)、地諾普(dinoprop)、敵蟊普(dinosam)、達諾
 殺(dinoseb)、特樂酚(dinoterb)、DNOC、硝草酚(etinofen)
 與地樂施(medinoterb)；二苯基醚除草劑如氯氟草醚
 (ethoxyfen)；硝基苯基醚除草劑如三氟羧草醚
 5 (acifluorfen)、本草醚(aclonifen)、必芬諾(bifenox)、氯甲氧
 基酚、全滅草(chlornitrofen)、依尼普(etniproamid)、三氟硝
 草醚(fluorodifen)、乙羧氟草醚(fluoroglyphosate)、氯除草醚
 (fluoronitrofen)、氯磺胺草醚(fomesafen)、呋氧草醚
 (furyloxyfen)、鹵殺芬(halosafen)、乳氟禾草靈(lactofen)、
 10 護谷(nitrofen)、硝福芬(nitrofluorfen)與復祿芬
 (oxyfluorfen)；二硫基胺基甲酸酯除草劑如邁龍(dazomet)
 與斯美地(metam)；鹵化脂肪族除草劑如阿落略(alorac)、三
 氯丙酸(chloropron)、陶本(dalapon)、四氯丙酸
 (flupropanate)、六氯丙酮、碘甲烷(iodomethane)、溴化甲烷、
 15 單氯醋酸、SMA與TCA；咪唑酮除草劑如咪草酯
 (imazamethabenz)、甲氧咪草煙(imazamox)、甲基咪草煙
 (imazapic)、咪唑菸酸(imazapyr)、滅草喹(imazaquin)與普
 施特(imazethapyr)；無機除草劑如胺基磺酸銨、硼砂、氯酸
 鈣、硫酸銅、硫酸鐵、疊氮鉀、氰酸鉀、疊氮鈉、氯酸鈉
 20 與硫酸；脞類除草劑如溴普尼(bromobonil)、伴地農
 (bromoxynil)、羥敵草脞(chloroxynil)、敵草脞(dichlobenil)、
 碘普尼(iodobonil)、碘苯脞(ioxynil)與雙唑草脞
 (pyraclonil)；有機磷除草劑如胺草磷(amiprofos)-甲基、莎
 稗磷(anilofos)、地散磷(bensulide)、雙丙安磷(bilanafos)、

抑草磷(butamifos)、2,4-DEP、DMPA、EBEP、殺木磷
 (fosamine)、固殺草(glufosinate)、嘉磷賽(glyphosate)與哌草
 磷(piperophos)；苯氧基除草劑如溴酚肟(bromofenoxim)、
 克普草(clomeprop)、2,4-DEB、2,4-DEP、地芬噴
 5 (difenopenten)、地索(disul)、抑草蓬(erbon)、依尼普
 (etnipromid)、芬特庫(fenteracol)與三氟禾草肟
 (trifopsime)；苯氧基醋酸除草劑如4-CPA、2,4-D、3,4-DA、
 MCPA、MCPA-硫基乙基與2,4,5-T；苯氧基丁酸基除草劑如
 4-CPB、2,4-DB、3,4-DB、MCPB與2,4,5-TB；苯氧基丙酸
 10 基除草劑如調果酸(cloprop)、4-CPP、滴丙酸(dichlorprop)、
 滴丙酸-P、3,4-DP、涕丙酸(fenoprop)、甲氯丙酸(mecoprop)
 與甲氯丙酸-P；芳氧基苯氧基丙酸除草劑如氯瑞福
 (chlorazifop)、羅地納福(clodinafop)、克羅福(clofop)、賽伏
 草(cyhalofop)、禾草靈(diclofop)、精噁唑禾草靈
 15 (fenoxaprop)、精噁唑禾草靈-P、噁唑禾草靈(fenthiaprop)、
 精吡氟禾草靈(fluzifop)、精吡氟禾草靈-P、合氯氟
 (haloxyfop)、合氯氟-P、異噁草醚(isoxapyrifop)、噁唑草
 胺(metamifop)、普拔草(propaquizafop)、喹禾靈
 (quizalofop)、喹禾靈-P與三福(trifop)；苯烯基二胺除草劑
 20 如敵草胺(dinitramine)與氯氟樂靈(prodiamine)；吡唑基除草
 劑如吡草酮(benzofenap)、苄草唑(pyrazolynate)、吡索福托
 (pyrasulfotole)、苄草唑芬(pyrazoxyfen)、吡噁磺
 (pyroxasulfone)與拓撲米酮(topramezone)；吡唑基苯基除
 草劑如異丙噁草酯(fluzolate)與吡草醚(pyraflufen)；噻嗪除

- 草劑如喹啉嗪(credazine)、吡啉福(pyridafol)與吡啉酸鹽(pyridate)；噻嗪酮除草劑如霸草靈(brompyrazon)、氯草敏(chloridazon)、二咪噻酮(dimidazon)、氟噻嗪草酯(flufenpyr)、美福瑞嗪(metflurazon)、達草滅(norflurazon)、
- 5 噁吡嗪(oxapyrazon)與吡單農(pydanon)；吡啉除草劑如氯胺基吡啉酸(aminopyralid)、克利啉(cliodinate)、二氯吡啉酸(clopyralid)、汰硫草(dithiopyr)、氟氯比(fluroxypyr)、鹵啉草(haloxydine)、毒莠定(picloram)、普草克(picolinafen)、氯草啉(pyriclor)、噻草啉(thiazopyr)與三氯比(triclopyr)；噻
- 10 啉二胺除草劑如依瑞米丹(iprymidam)與替可寧(tioclorim)；四級銨除草劑如賽伯刈(cyperquat)、二依馬(diethamquat)、燕麥枯(difenzoquat)、戴開特(diquat)、伐草快(morfamquat)與巴拉刈(paraquat)；硫基胺基甲酸酯除草劑如滴丁酯(butylate)、環草特(cycloate)、燕麥威(di-allate)、
- 15 EPTC、禾草畏(esprocarb)、硫草敵(ethiolate)、異普敵(isopolinate)、甲硫苯畏(methiobencarb)、草達滅(molinate)、平草丹(orbencarb)、克草猛(pebulate)、苜草丹(prosulfocarb)、稗草畏(pyributicarb)、菜草畏(sulfallate)、殺丹(thiobencarb)、仲草丹(tiocarbazil)、三烯滅(tri-allate)
- 20 與滅草猛(vernolate)；硫基碳酸除草劑如草滅散(dimexano)、EXD與補滅生(proxan)；硫脲除草劑如滅草恆(methiuron)；三嗪除草劑如殺草淨(dipropetryn)、三嗪氟草胺(triaziflam)與三羥基三嗪；氯三嗪除草劑如草脫淨(atrazine)、可樂津(chlorazine)、氯乃淨(cyanazine)、環丙津

- (cyprazine)、甘草津(eglinazine)、草怕津(ipazine)、半吡嗪(mesoprazine)、丙西嗪(procyazine)、甘撲津(proglinazine)、撲滅津(propazine)、西普嗪(sebuthylazine)、西嗎津(simazine)、草淨津(terbuthylazine)與草達津(trietazine)；甲
- 5 氧基三嗪除草劑如莠去通(atraton)、醚草通(methometon)、撲滅通(prometon)、密草通(secbumeton)、西瑪通(simeton)與特丁通(terbumeton)；甲基硫基三嗪除草劑如草殺淨(amestryne)、滅蘇民(aziprotryne)、氰草淨(cyanatryne)、敵草淨(desmetryne)、異戊乙淨(dimethametryne)、格草淨
- 10 (methoprotryne)、撲草淨(prometryne)、西草淨(simetryne)與特丁淨(terbutryne)；三嗪酮除草劑如雅米三酮(ametridione)、雅米嗪(amibuzin)、環嗪酮(hexazinone)、丁嗪草酮(isomethiozin)、本草酮(metamitron)與必嗪草酮(metribuzin)；三唑除草劑如胺基三唑(amtrole)、唑草胺
- 15 (cafenstrole)、依普納(epronaz)與氟胺草唑(flupoxam)；三唑酮除草劑如胺唑草酮(amicarbazone)、苯卡酮(bencarbazone)、克繁草(carfentrazone)、氟酮磺隆(flucarbazone)、丙苯磺隆(propoxycarbazone)、磺酰唑草酮(sulfentrazone)與噻恩卡酮(thiencarbazone)-甲基；三唑酮密
- 20 啶除草劑如氯酯磺草胺(cloransulam)、雙氯磺草胺(diclosulam)、雙氯磺草胺(florasulam)、唑啞磺草胺(flumetsulam)、甲氧磺草胺(metosulam)、五氯磺草胺(penoxsulam)與吡咯蘇藍(pyroxulam)；脲嘧啶除草劑如氯丙嘧草酯(butafenacil)、除草定(bromacil)、福丙西

(flupropacil)、異草定(isocil)、環草定(lenacil)與特草定(terbacil)；3-苯基脲嘧啶；尿素除草劑如苯噻隆(benzthiazuron)、苄草隆(cumyluron)、環莠隆(cycluron)、氯雙脲(dichloralurea)、二氟吡隆(diflufenzopyr)、異草烷隆(isonoruron)、異惡隆(isouron)、甲基苯噻隆(methabenzthiazuron)、莫蘇隆(monisouron)與草完隆(noruron)；苯基尿素除草劑如安蘇隆(anisuron)、炔草隆(buturon)、氯溴隆(chlorbromuron)、氯特龍(chloreturon)、氯麥隆(chlorotoluron)、枯草隆(chloroxuron)、殺草隆(daimuron)、枯莠隆(difenoxuron)、噁唑隆(dimefuron)、達有隆(diuron)、非草隆(fenuron)、伏草隆(fluometuron)、殺克丹(fluothiuron)、異丙隆(isoproturon)、理有隆(linuron)、滅草恆(methiuron)、甲基殺草隆(methyldymron)、甲氧苯草隆(metobenzuron)、溴谷隆(metobromuron)、甲氧隆(metoxuron)、單利谷隆(monolinuron)、滅草隆(monuron)、草不隆(neburon)、對福隆(parafluron)、稀草隆(phenobenzuron)、環草隆(siduron)、四福隆(tetrafluron)與噁二唑苯基脲(thidiazuron)；嘧啶磺基尿素除草劑如嘧磺隆(amidosulfuron)、四唑嘧磺隆(azimsulfuron)、苄嘧磺隆(bensulfuron)、氯嘧磺隆(chlorimuron)、環磺隆(cyclosulfamuron)、亞速隆(ethoxysulfuron)、伏速隆(flazasulfuron)、氟吡磺隆(flucetosulfuron)、氟啶嘧磺隆(flupyrsulfuron)、甲醯胺磺隆(foramsulfuron)、氯嘧磺隆(halosulfuron)、依速隆(imazosulfuron)、甲磺胺磺隆

(mesosulfuron)、煙嘧磺隆(nicosulfuron)、嘧苯胺磺隆(orthosulfamuron)、環氧嘧磺隆(oxasulfuron)、氟嘧磺隆(primisulfuron)、吡嘧磺隆(pyrazosulfuron)、嘧磺隆(rimsulfuron)、甲嘧磺隆(sulfometuron)、磺醯磺隆(sulfosulfuron)與三氟啶磺隆(trifloxysulfuron)；三嗪磺基尿素除草劑如硫醯尿素(chlorsulfuron)、西速隆(cinosulfuron)、胺苯磺隆(ethametsulfuron)、碘磺隆(iodosulfuron)、甲磺隆(metsulfuron)、氟磺隆(prosulfuron)、噻吩磺隆(thifensulfuron)、醚苯磺隆(triasulfuron)、苯磺隆(tribenuron)、氟胺磺隆(triflusulfuron)與三氟甲磺隆(tritosulfuron)；噻二唑基尿素除草劑如丁硫隆(buthiuron)、乙醛敵滅隆(ethidimuron)、丁噻隆(tebuthiuron)、伏噻隆(thiazafluron)與賽苯隆(thidiazuron)；與未分類除草劑如丙烯醛(acrolein)、烯丙醇、草分定(azafenidin)、草除靈(benazolin)、苯達靈(bentazone)、苯並雙環酮(benzobicyclon)、丁硫二唑(buthidazole)、氟醯胺鈣、卡苯二氯(cambendichlor)、伐草克(chlorfenac)、麥草散(chlorfenprop)、氯氟唑(chlorflurazole)、氯芴素(chlorflurenol)、環庚草醚(cinmethylin)、可滅蹤(clomazone)、CPMF、甲酚(cresol)、鄰-二氯苯、哌草丹(dimepiperate)、草燕滅(endothal)、啞啶草(fluoromidine)、氟啶草酮(fluridone)、氟咯草酮(flurochloridone)、呋草酮(flurtamone)、氟噻草酯(fluthiacet)、節草酮(indanofan)、滅草啶(methazole)、異硫氰酸甲酯、喜白(nipyraclofen)、OCH、

快噁草酮(oxadiargyl)、樂滅草(oxadiazon)、噁嗪草酮
(oxaziclomefone)、五氯酚、環戊噁草酮(pentoxazone)、苯
基醋酸汞、匹諾丹(pinoxaden)、普蘇林(prosulfalin)、嘧啶
𠵼草醚(pyribenzoxim)、環酯草醚(pyriftalid)、滅藻醌
5 (quinoclamine)、硫氰苯胺(rhodethanil)、蘇葡卡賓
(sulglycapin)、噻二嗪(thidiazimin)、滅草環(tridiphane)、三
甲靈(trimeturon)、三丙丹(tripropindan)與三汰(tritac)。

在殺蟲劑可於商業上使用或販賣前，此類化合物須進
行長時間之評估過程，透過各政府授權機關(區域、州、國
10 家、國際)。規範授權需要大量之資料要求，且產品註冊商
或其授權之第三者，必須符合資料之產生與傳送。這些政
府授權者將檢視這些資料，且若有包含安全性評估，則須
提供可能之使用者，及/或具有產品註冊准許之販售者。之
後，在產品註冊通過與支援之地方，這些使用者及/或販售
15 者，才可使用及/或販售這些化合物。

【圖式簡單說明】

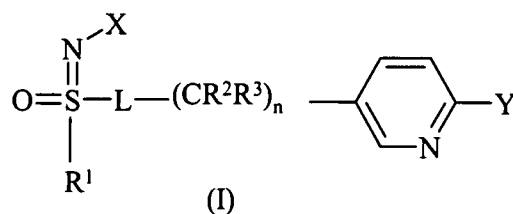
(無)

【主要元件符號說明】

(無)

七、申請專利範圍：

1. 一種組成物，其包括如式(I)之化合物，



其中

X代表NO₂、CN或COOR⁴；

L代表一單鍵，或R¹、S與L一同代表一4-、5-或6-元環；

R¹代表(C₁-C₄)烷基；

R²與R³獨立地代表氫、(C₁-C₄)烷基、氟、氯或溴；

n為一0-3之整數；

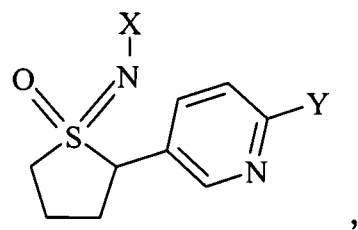
Y代表(C₁-C₄)鹵素烷基；以及

R⁴代表(C₁-C₃)烷基，其中術語烷基包含直鏈、支鏈及環狀基，

以及一或多種其他殺蟲劑或殺真菌劑或殺草劑。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中X代表NO₂或CN。
3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中Y代表-CF₃。
4. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中R²與R³獨立地代表氫、甲基或乙基。
5. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該式(I)之化合物

具有下式



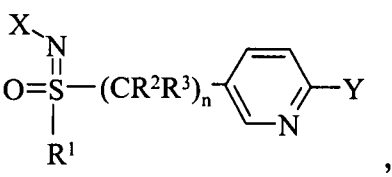
其中

X代表NO₂、CN或COOR⁴；

Y代表(C₁-C₄)鹵素烷基，以及

R⁴代表C₁-C₃烷基。

6. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該式(I)之化合物具有下式



其中

X代表NO₂、CN或COOR⁴；

Y代表(C₁-C₄)鹵素烷基；

R¹代表(C₁-C₄)烷基；

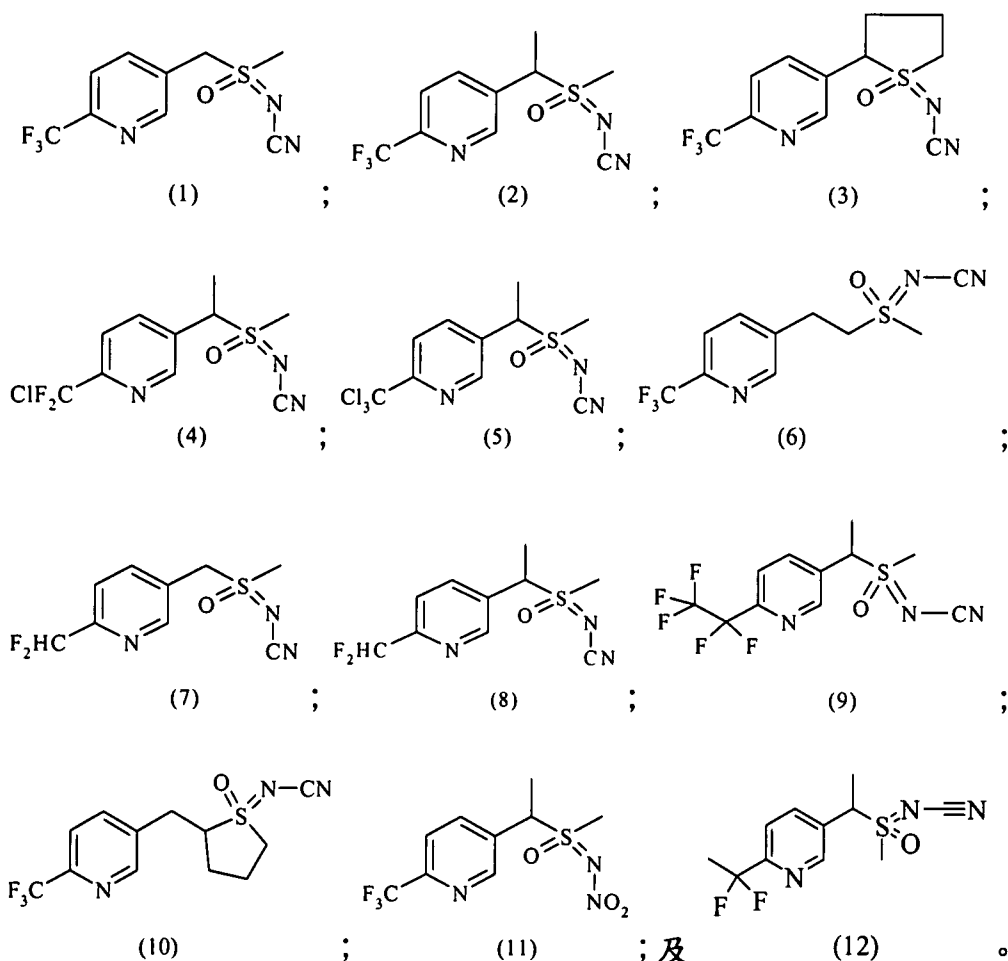
R²與R³獨立地代表氫、甲基、乙基、氟、氯或溴；

R⁴代表C₁-C₃烷基；以及

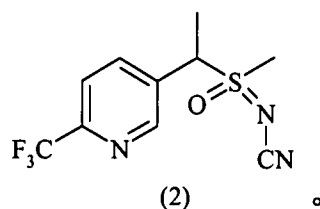
n為1-3之整數。

7. 如申請專利範圍第6項之組成物，其中X代表NO₂或CN，Y代表CF₃，R¹代表甲基或乙基，R²與R³獨立地代表氫、甲基或乙基，以及n為1-3之整數。

8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該式(I)之化合物係選自於由以下所組成之組群：



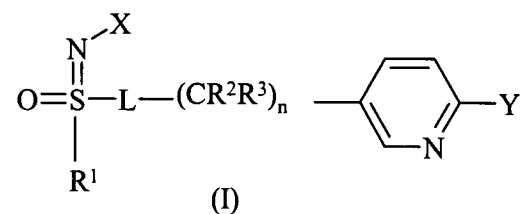
9. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該式(I)化合物係



10. 如申請專利範圍第1項之組成物，其包括式(I)之化合物以及甲氧蟲醯肼 (methoxyfenozide)、多殺菌素

(spinosad)、多殺安(spinetoram)、益達安(Imidacloprid)、亞滅培(acetamiprid)、賽速安(thiamethoxam)、噻蟲啉(thiacloprid)、達特南(dinotefuran)、畢芬寧(bifenthrin)及/或可尼丁(clothianidin)。

11. 如申請專利範圍第1項之組成物，其包括式(I)之化合物



其中

X代表NO₂、CN或COOR⁴；

L代表一單鍵，或R¹、S與L一同代表一4-、5-或6-元環；

R¹代表(C₁-C₄)烷基；

R²與R³獨立地代表氫、(C₁-C₄)烷基、氟、氯或溴；

n為一0-3之整數；

Y代表(C₁-C₄)鹵素烷基；以及

R⁴代表(C₁-C₃)烷基，

以及一種子。