（此處由本局於收文時黏貼條碼）

發明專利說明書00524952

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：93125502

※ 申請日期：93.8.26　　※IPC 分類：C07H 19/01 A01N 43/90

一、發明名稱：（中文/英文）

在 4`-及 4``-位上經取代之具殺蟲特性的亞弗麥丁素(Avermectin)及亞弗麥丁素單醣化物

Avermectins and Avermectin monosaccharides substituted in the 4'- and 4"-position having pesticidal properties

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

先正達合夥公司 ／ SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

代表人：（中文/英文）

1. 莉莉 M. 席特樂・史皮雀 ／ SPICHER, LILLY M. SITZLER
2. 安娜堤・沃那 ／ WANNER, ANNETTE

住居所或營業所地址：（中文/英文）

瑞士，4058 巴賽爾城，黑森林大道 215 號

Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland

國　籍：（中文/英文）

瑞士 ／ Switzerland

三、發明人：（共 7 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 費歐納 莫菲 凱瑟比 ／ MURPHY KESSABI, FIONA
2. 湯瑪斯 皮特納 ／ PITTERNA, THOMAS
3. 彼得 梅安費屈 ／ MAIENFISCH, PETER
4. 傑若米 凱薩雷 ／ CASSAYRE, JÉRÔME
5. 蘿拉 葵倫塔 ／ QUARANTA, LAURA
6. 皮瑞 瓊 ／ JUNG, PIERRE
7. 奧特摩 費茲 修特 ／ HUETER, OTTMAR FRANZ

國　籍：（中文/英文）

1. 愛爾蘭 ／ Ireland
2. 奧地利 ／ Austria
3. 瑞士 ／ Switzerland
4. 法國 ／ France
5. 義大利 ／ Italy
6. 法國 ／ France
7. 德國 ／ Germany

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，

其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

英國專利；2003.08.28；0320176.1

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

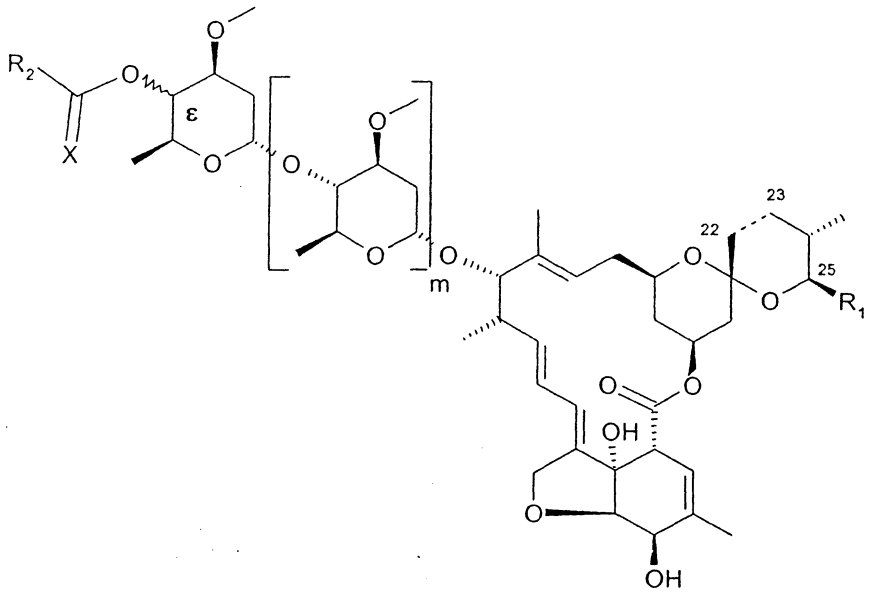
☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種(1)具下式之化合物



(I),

其中在22與23碳原子之間的鍵結為單或雙鍵；

m為0或1；

R_1為C_1-C_{12}烷基，C_3-C_8環烷基或C_2-C_{12}烯基；及

(A)R_2為-N(R_3)R_4，及

(1)X為O，其中

R_3為氫，未經取代或經一至五取代之C_1-C_{12}烷基，未經取代或經一至五取代之C_3-C_{12}環烷基，未經取代或經一至五取代之C_2-C_{12}烯基，未經取代或經一至五取代之C_2-C_{12}炔基，芳基或雜環基，及

R_4為經一至五取代之C_1-C_{12}烷基，未經取代或經一至五取代之C_3-C_{12}環烷基，未經取代或經一至五取代之C_2-C_{12}烯基，未經取代或經一至五取代之C_2-C_{12}炔基，未經取代且經一至三取代之雜環基，未經取代且經一至五取代之芳

基，NH_2，NHC_1-C_{12} 烷基，$N(C_1$-C_{12} 烷基$)_2$，C_1-C_6 烷基-$N(C_1$-C_{12} 烷基$)_2$，-C_1-C_6 烷基-$N^+(C_1$-C_{12} 烷基$)_3$，SO_2NH_2，$SO_2NHC_6H_5$，SO_2 苯基，SO_2 苯甲基，OH，-OC_1-C_{12} 烷基，-OC_1-C_{12} 烯基或-OC_1-C_{12} 炔基；或

(2)X 為 S，其中

R_3 為氫，未經取代或經一至五取代之 C_1-C_{12} 烷基，未經取代或經一至五取代之 C_3-C_{12} 環烷基，未經取代或經一至五取代之 C_2-C_{12} 烯基，未經取代或經一至五取代之 C_2-C_{12} 炔基；芳基或雜環基，及

R_4 為氫，未經取代或經一至五取代之 C_1-C_{12} 烷基，未經取代或經一至五取代之 C_3-C_{12} 環烷基，未經取代或經一至五取代之 C_2-C_{12} 烯基，未經取代或經一至五取代之 C_2-C_{12} 炔基，未經取代且經一至三取代之雜環基，未經取代且經一至五取代之芳基，NH_2，NHC_1-C_{12} 烷基，$N(C_1$-C_{12} 烷基$)_2$，SO_2NH_2，$SO_2NHC_6H_5$，SO_2 苯基，SO_2 苯甲基，OH 或-OC_1-C_{12} 烷基；或

(3)X 為 O 或 S，其中 R_3 和 R_4 共同為一個三-至七-員亞烷基或四-至七-員亞烯基橋鍵，其中之 CH_2 基可經 O，S，C=O 或 NR_6 取代；或

(B)R_2 為 OR_5 且 X 為 O 或 S，其中 R_5 為 C_1-C_{12} 烷基，經一至五取代之 C_1-C_{12} 烷基，未經取代或經一至五取代之 C_3-C_{12} 環烷基，未經取代或經一至五取代之 C_2-C_{12} 烯基，未經取代或經一至五取代之 C_2-C_{12} 炔基；

其中於 R_3，R_4 及 R_5 中，所提及烷基-、烯基-、炔基-、

亞烷基-、亞烯基-、雜環基-、芳基-及環烷基基團之取代基係選自由下列組成之族群：OH，鹵素，鹵-C_1-C_2烷基，CN，SCN，NO_2，C_2-C_6炔基，未經取代或經一至三個甲基取代之 C_3-C_8環烷基，降冰片烯基，未經取代或經一至三個甲基取代之 C_3-C_8環烯基，C_3-C_8鹵環烷基，C_1-C_{12}烷氧基，C_1-C_{12}烷氧基 C_1-C_{12}烷氧基，C_3-C_8環烷氧基，C_1-C_{12}烷硫基，C_3-C_8環烷硫基，C_1-C_{12}鹵烷硫基，C_1-C_{12}烷亞硫醯基，C_3-C_8環烷亞硫醯基，C_1-C_{12}鹵烷亞硫醯基，C_3-C_8鹵環烷亞硫醯基，C_1-C_{12}烷磺醯基，C_3-C_8環烷磺醯基，C_1-C_{12}鹵烷磺醯基，C_3-C_8鹵環烷磺醯基，C_2-C_8烯基，C_2-C_8炔基，$-N(R_6)_2$且其中兩個 R_6為個別地獨立，$-C(=O)R_7$，$-O-C(=O)R_8$，$-NHC(=O)R_7$，$-S-C(=S)R_8$，$-P(=O)(OC_1$-C_6烷基$)_2$，$-S(=O)_2R_{11}$，$-NH-S(=O)_2R_{11}$，$-OC(=O)-C_1$-C_6烷基$-S(=O)_2R_{11}$，芳基，苯甲基，雜環基，芳氧基，苯甲氧基，雜環氧基，芳硫基，苯甲硫基，雜環硫基；其中芳基、雜環基、芳氧基、苯甲氧基、雜環氧基、芳硫基、苯甲硫基和雜環硫基之基團為依環上之可能取代作用而定地經選自由下列組成之取代基族群一至五取代：OH，鹵素，CN，NO_2，C_1-C_{12}烷基，C_3-C_8環烷基，C_1-C_{12}鹵烷基，C_1-C_{12}烷氧基，C_1-C_{12}鹵烷氧基，C_1-C_{12}烷硫基，C_1-C_{12}鹵烷硫基，C_1-C_6烷氧基-C_1-C_6烷基，二甲基胺基-C_1-C_6烷氧基，C_2-C_8烯基，C_2-C_8炔基，苯氧基，苯基-C_1-C_6烷基，亞甲基二氧，$-C(=O)R_7$，$-O-C(=O)R_8$，$-NH-C(=O)R_8$，$-N(R_{10})_2$且其中兩個 R_{10}為個別地獨立，C_1-C_6烷亞硫醯基，C_3-C_8環烷亞硫

醯基，C_1-C_6 鹵烷亞硫醯基，C_3-C_8 鹵環烷亞硫醯基，C_1-C_6 烷磺醯基，C_3-C_8 環烷磺醯基，C_1-C_6 鹵烷磺醯基及 C_3-C_8 鹵環烷磺醯基；

R_6 為 H，C_1-C_8 烷基，羥基-C_1-C_8 烷基，C_3-C_8 環烷基，C_2-C_8 烯基，C_2-C_8 炔基，苯基，苯甲基，-C(=O)R_7，或－CH_2-C(=O)-R_7；

R_7 為 H，OH，SH，-N(R_{10})$_2$ 且其中兩個 R_{10} 為個別地獨立，C_1-C_{24} 烷基，C_2-C_{12} 烯基，C_1-C_8 羥烷基，C_1-C_{12} 鹵烷基，C_1-C_{12} 烷氧基，C_1-C_{12} 鹵烷氧基，C_1-C_6 烷氧基-C_1-C_6 烷基，C_1-C_6 烷氧基-C_1-C_6 烷氧基，C_1-C_6 烷氧基-C_1-C_6 烷氧基-C_1-C_6 烷基，C_1-C_{12} 烷硫基，C_2-C_8 烯氧基，C_2-C_8 炔氧基，NH-C_1-C_6 烷基-C(=O)R_9，-N(C_1-C_6 烷基)-C_1-C_6 烷基-C(=O)-R_9，-O-C_1-C_2 烷基-C(=O)R_9，-C_1-C_6 烷基-S(=O)$_2$$R_9$，芳基，苯甲基，雜環基，芳氧基，苯甲氧基，雜環氧基，或芳基、苯甲基、雜環基、芳氧基、苯甲氧基或雜環氧基為未經取代或在環上經個別的鹵素、硝基、C_1-C_6 烷基、C_1-C_6 烷氧基、C_1-C_6 鹵烷基或 C_1-C_6 鹵烷氧基一至三取代；

R_8 為 H，C_1-C_{24} 烷基，C_1-C_{12} 鹵烷基，C_1-C_{12} 羥烷基，C_2-C_{12} 烯基，C_2-C_8 炔基，C_1-C_6 烷氧基-C_1-C_6 烷基，-N(R_{10})$_2$ 且其中兩個 R_{10} 為個別地獨立，-C_1-C_6 烷基-C(=O)R_{10}，-C_1-C_6 烷基-S(=O)$_2$$R_9$，芳基，苯甲基，雜環基，或芳基、苯甲基或雜環基並依環上之可能取代作用而定地經選自由下列組成之取代基族群一至三取代：OH，鹵素，CN，NO_2，C_1-C_{12}

烷基，C_1-C_{12}鹵烷基，C_1-C_{12}烷氧基，C_1-C_{12}鹵烷氧基，C_1-C_{12}烷硫基及C_1-C_{12}鹵烷硫基；

R_9為H，OH，視情況經OH或-S(=O)-C_1-C_6烷基取代之C_1-C_{24}烷基，C_1-C_{12}烯基，C_1-C_{12}炔基，C_1-C_{12}烷氧基，C_1-C_6烷氧基-C_1-C_6烷基，C_1-C_6烷氧基-C_1-C_6烷氧基，C_2-C_8烯氧基，芳基，芳氧基、苯甲氧基，雜環基，雜環氧基或-N(R_{10})$_2$且其中兩個R_{10}為個別地獨立；

R_{10}為H，視情況經選自由鹵素、C_1-C_6烷氧基、羥基和氰基所組成之族群取代之C_1-C_6烷基，C_1-C_8環烷基，芳基，苯甲基，雜環基，或芳基、苯甲基或雜環基並依環上之可能取代作用而定地經選自由下列組成之取代基族群一至三取代：OH，鹵素，CN，NO_2，C_1-C_{12}烷基，C_1-C_{12}鹵烷基，C_1-C_{12}烷氧基，C_1-C_{12}鹵烷氧基，C_1-C_{12}烷硫基及C_1-C_{12}鹵烷硫基；

或在每個情況下可適當地為自由形式或鹽形式之E/Z異構物，E/Z異構物混合物及/或其互變異構物；

及有關於這些化合物、它們的異構物及互變異構物的製備方法，及這些化合物、它們的異構物及互變異構物的用途；活性化合物係選自這些化合物及它們互變異構物的殺蟲性組成物；製備式(Ⅰ)化合物之中間體，及使用這些組成物控制有害生物，特別是植物損害有害生物，之方法。

於上下文之中，在式(Ⅰ)及式(Ⅱ)至(Ⅴ)中以〰符號代表的鍵結表示在ε-位置(4'-或4"-位置)中的S-以及R-異構物。

【先前技術】

在文獻中已揭示使用一些大環內酯化合物來進行有害生物的控制。然而，這些已知化合物的生物性質並無法令人完全滿意，為此有必要提供具有除有害生物性質的進一步化合物，尤其使用於控制昆蟲和蟎目者。依據本發明，此標的可藉由式(Ⅰ)化合物的提供而達到。

【發明內容】

本發明之化合物為亞弗麥丁素的衍生物。亞弗麥丁素為熟於此藝者所習知者。它們與微生物性放線鏈黴菌(Streptomyces avermitilis)菌株醱酵而得到的除有害生物活性化合物在結構上相近似。亞弗麥丁素衍生物可利用傳統的化學合成得到。

由放線鏈黴菌所得到的亞弗麥丁素稱之為 A1a，A1b，A2a，A2b，B1a，B1b，B2a 和 B2b。以『A』和『B』稱之的化合物為在 5-位置分別具有一個甲氧基和 OH 基。『a』系列和『b』系列為取代基 R_1(在位置 25)分別為次丁基和異丙基的化合物。化合物的名稱中的數字 1 是指原子 22 和 23 藉由雙鍵連接；數字 2 說明它們是以單鍵連接且碳原子 23 攜有 OH 基。上述的指稱保留在本發明的敘述內，其係為了說明相對應於天然亞弗麥丁素的本發明非天然亞弗麥丁素衍生物特定結構類型。本發明提供 B1 系列化合物的衍生物，更尤其為亞弗麥丁素 B1 衍生物，尤其為 B1a 和 B1b、以及在第 22 和 23 碳原子間具有單鍵的衍生物、和在第 25 位置具有其他取代基的衍生物的混合物，及相

對應單醣。

部份的式(I)化合物可能為互變異構物形式。因此，需理解者為即令並未在每個情況下特別提及，於本案上文及下文中任何有關於式(I)化合物者均適當地包括相對應的互變異構物。

式(I)化合物，及適當情況下之互變異構物可形成鹽類，例如酸加成鹽。所形成的這些酸加成鹽具有例如強無機酸如礦物酸，例如硫酸、磷酸或氫鹵酸；具有強有機羧酸如未經取代或經取代，例如經鹵素取代，之 C_1-C_4 烷羧酸如乙酸，不飽和或飽和之二羧酸如草酸、丙二酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸或苯二甲酸，羥羧酸如抗壞血酸、乳酸、蘋果酸、酒石酸或檸檬酸，或苯甲酸；或具有有機磺酸如未經取代或經取代，例如經鹵素取代，之 C_1-C_4 烷基-或芳基-磺酸，如甲基-或對甲苯-磺酸。式(I)化合物具有至少一個可進一步與鹼形成鹽類的酸基。具有鹼性的適當鹽類例如為金屬鹽，如鹼金屬鹽類或鹼土金屬鹽類，例如鈉、鉀或鎂鹽；或具有氨或具有有機胺的鹽類，例如嗎啉，哌啶，吡咯烷，單-、二-或三-低碳烷基胺如乙胺、二乙胺、三乙胺或二甲基丙胺，或單-、二-或三羥基-低碳烷基胺如單-、二-或三-乙醇胺。相對應的內鹽亦可在適當情況下形成。自由形式為較佳者。在所有的式(I)化合物鹽類中，農業化學有利的鹽類為較佳者。於本案上文及下文中任何有關於式(I)之自由化合物或它們的鹽類時，可理解者為其均分別適當地包括式(Ⅰ)的相對應鹽類或自由化合

物。相同原理亦應用至式(I)化合物及它們鹽類的互變異構物。

除非特別定義，否則於上下文中所使用的一般名詞具有如下的意義。

除非特別定義，否則含碳的基團在每個情況下含有之碳原子為由 1 至包括 6，較佳由 1 至包括 4，尤其為 1 或 2 個。

鹵素--其本身可做為基團或做其他基團和化合物，例如鹵烷基、鹵烷氧基和鹵烷硫基，之結構單位--其為氟、氯、溴或碘，尤其為氟、氯或溴，特別為氟或氯。

烷基--其本身可做為基團或做其他基團和化合物，例如鹵烷基、烷氧基和烷硫基，之結構單位--在每個情況下當考量在相關基團或化合物中所含碳原子數目則可為直鏈，亦即甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基或辛基，或為分枝，例如異丙基，異丁基，次丁基，第三丁基，異戊基，新戊基或異己基。烷基基團碳原子數目較佳為 1 至 6 個之間，例如 1 至 4 個。

環烷基--其本身可做為基團或做其他基團和化合物，例如鹵環烷基、環烷氧基和環烷硫基，之結構單位--在每個情況下當考量在相關基團或化合物中所含碳原子數目則可為環丙基，環丁基，環戊基，環己基，環庚基或環辛基。環烷基基團碳原子數目較佳為 3 至 6 個之間，例如 3 至 4 個。

烯基--其本身可做為基團或做其他基團和化合物

之結構單位--當考量在相關基團或化合物中所含碳原子以及共軛或分離雙鍵的特定數目則可為直鏈，例如乙烯基，烯丙基，2-丁烯基，3-戊烯基，1-己烯基，1-庚烯基，1,3-己二烯基或 1,3-辛二烯基，或為分枝，例如異丙烯基，異丁烯基，異戊烯基，第三戊烯基，異己烯基，異庚烯基或異辛烯基。較佳者為烯基所具有之碳原子為由 3 至 12 個，尤其由 3 至 6 個，最尤其為 3 或 4 個。

炔基--其本身可做為基團或做其他基團和化合物之結構單位--在每個情況下當考量在相關基團或化合物中所含碳原子以及共軛或分離三鍵的特定數目則可為直鏈，例如乙炔基，炔丙基，2-丁炔基，3-戊炔基，1-己炔基，1-庚炔基，3-庚-1-炔基或 1,5-庚二烯-3-炔基，或為分枝，例如 3-甲基丁-1-炔基，4-乙基戊-1-炔基，4-甲基己-2-炔基或 2-甲基庚-3-炔基。較佳者為炔基所具有之碳原子為由 3 至 12 個，尤其由 3 至 6 個，最尤其為 3 或 4 個。

經鹵素取代之含碳基團和化合物，例如經鹵素取代之烷基、烯基、炔基、環烷基、烷氧基或烷硫基，可部份鹵化或全鹵化，在多次鹵化作用情況下，鹵素取代基可相同或不同。鹵烷基--其本身可做為基團或做其他基團和化合物，例如鹵烷氧基或鹵烷硫基，之結構單位--其例子為經氟、氯及/或溴一至三取代的甲基，例如 CHF_2 或 CF_3；經氟、氯及/或溴一至五取代的乙基，例如 CH_2CF_3，CF_2CF_3，CF_2CCl_3，CF_2CHCl_2，CF_2CHF_2，CF_2CFCl_2，CF_2CHBr_2，CF_2CHClF，CF_2CHBrF 或 $CClFCHClF$；經氟、氯及/或溴一

至七次取代的丙基或異丙基，例如 $CH_2CHBrCH_2Br$，CF_2CHFCF_3，$CH_2CF_2CF_3$，$CF(CF_3)_2$ 或 $CH(CF_3)_2$；經氟、氯及/或溴一至九次取代的丁基或它的其中一個異構物，例如 $CF(CF_3)CHFCF_3$ 或 $CH_2(CF_2)_2CF_3$；經氟、氯及/或溴一至十一取代的戊基或它的其中一個異構物，例如 $CF(CF_3)(CHF_2)CF_3$ 或 $CH_2(CF_2)_3CF_3$；及經氟、氯及/或溴一至十三取代的己基或它的其中一個異構物，例如 $(CH_2)_4CHBrCH_2Br$，$CF_2(CHF)_4CF_3$，$CH_2(CF_2)_4CF_3$ 或 $C(CF_3)_2(CHF)_2CF_3$。

芳基尤其為苯基，萘基，茚基，菲基，北基或芴基，較佳為苯基。

雜環基可理解者為飽和或不飽和的三-至七-員單環，其亦含有由一至三個選自由 N、O 及 S，尤其為 N 及 S，所組成族群之雜原子；其或為具有由 8 至 14 個環原子之飽和或不飽和雙環系統，其亦在僅只一個環中或同時在相互獨立的兩個環中含有一或二個選自 N、O 及 S 之雜原子；雜環基特別為哌啶基，哌嗪基，環氧乙烷基，嗎啉基，噻嗎啉基，吡啶基，N-環氧吡啶基，嘧啶基，吡嗪基，s-三嗪基，1,2,4-三嗪基，噻吩基，呋喃基，二氫呋喃基，四氫呋喃基，吡喃基，四氫吡喃基，吡咯基，吡咯啉基，吡咯烷基，吡唑基，咪唑基，咪唑啉基，噻唑基，異噻唑基，三唑基，噁唑基，噻二唑基，噻唑啉基，噻唑烷基，噁二唑基，二噁甲硼烷基，苯二甲醯亞胺基，苯並噻吩基，喹啉基，喹喔啉基，苯並呋喃基，苯並咪唑基，苯並吡咯基，

苯並噻唑基，吲哚基，異吲哚基，香豆素基，吲唑基，苯並硫苯基，苯並呋喃基，蝶啶基或嘌呤基，較佳為經由 C 原子相接者；噻吩基，苯並呋喃基，苯並噻唑基，四氫吡喃基，二噁甲硼烷基，或吲哚基為較佳者；特別是二噁甲硼烷基，吡啶基或噻唑基。這些雜環基較佳為未經取代或依環系統上之可能取代作用而定地經一至三個選自由下列組成族群之取代基取代：=O，-OH，=S，SH，硝基，C_1-C_6 烷基，C_1-C_6 羥烷基，C_1-C_6 烷氧基，C_1-C_6 鹵烷基，C_1-C_6 鹵烷氧基，苯基和苯甲基。

在本發明範圍中，較佳者為

(2)式(Ⅰ)之族群(1)化合物，其中 R_1 為異丙基或次丁基，較佳為異丙基並存有次丁基衍生物的混合物；

(3)式(Ⅰ)之族群(1)化合物，其中 R_1 為環己基；

(4)式(Ⅰ)之族群(1)化合物，其中 R_1 為 1-丙基-丁基；

(5)式(Ⅰ)之族群(1)至(4)中任何一個的化合物，其中在 22 與 23 碳原子之間的鍵結為單鍵；

(6)式(Ⅰ)之族群(1)至(4)中任何一個的化合物，其中在 22 與 23 碳原子之間的鍵結為雙鍵；

(7)式(Ⅰ)之族群(1)至(6)中任何一個的化合物，其中 m 為 0；

(8)式(Ⅰ)之族群(1)至(6)中任何一個的化合物，其中 m 為 1；

(9)式(Ⅰ)之族群(1)至(8)中任何一個的化合物，其中在 ε-位置的構形為(R)；

(10)式(Ⅰ)之族群(1)至(8)中任何一個的化合物，其中在ε-位置的構形為(S)；

(11)式(Ⅰ)之族群(1)至(10)中任何一個的化合物，其中X為O；

(12)式(Ⅰ)之族群(1)至(10)中任何一個的化合物，其中X為S；

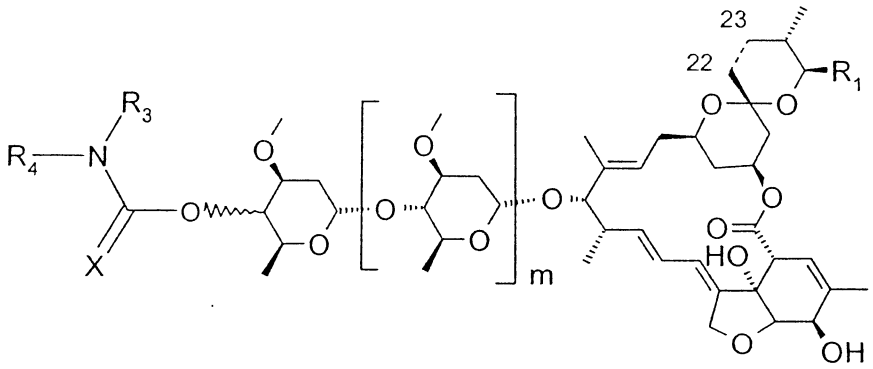
(13)式(Ⅰ)之族群(1)至(12)中任何一個的化合物，其中R_2為$-N(R_3)R_4$，R_3為氫且，R_4為經一至三取代之C_1-C_{12}烷基或未經取代或經一至五取代之C_3-C_{12}環烷基；

(14)式(Ⅰ)之族群(1)至(12)中任何一個的化合物，其中R_2為OR_5且R_5為C_1-C_{12}烷基，C_3-C_{12}環烷基或C_2-C_{12}炔基；

本發明進一步範圍係有關於一種式(I)化合物，其中R_1為如式(Ⅰ)之族群(1)中所定義者，m為0或1，在22與23碳原子之間的鍵結為單鍵或雙鍵，X為O，R_2為$-N(R_3)R_4$且R_3與R_4為H或C_1-C_{12}烷基，特別是其中R_3為H且R_4為C_1-C_6烷基。

在本發明內容中，特別佳者為列於表中之式(Ⅰ)化合物可適當地為它們的E/Z異構物和E/Z異構物混合物。

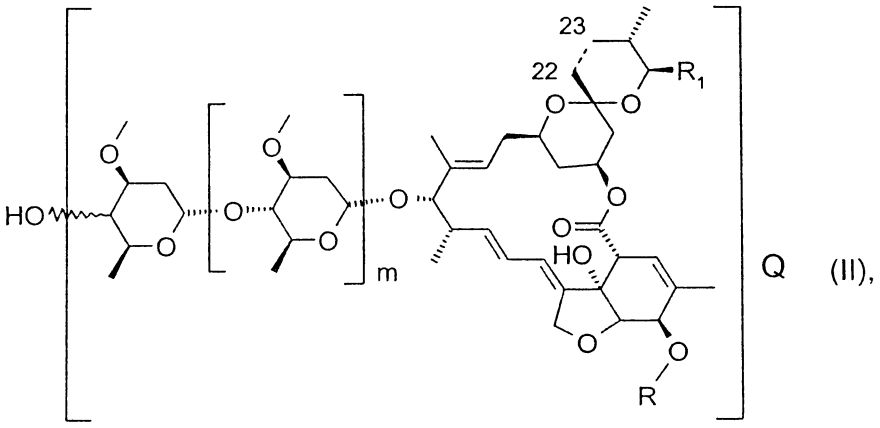
本發明亦提供一種製備下式化合物及若適當之它的互變異構物之方法



(Ia),

其中 R_1，R_3，R_4，X 及 m 具有如式(Ⅰ)之族群(1)中所示之相同意義，及在 22 與 23 碳原子之間的鍵結為單鍵或雙鍵，其中

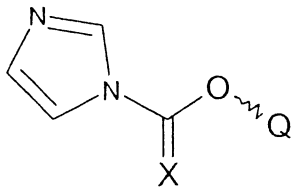
(A)下式之化合物



(II),

其為習知或可由本身習知的步驟製備而得，其中 R_1 及 m 具有如式(Ⅰ)所示之定義且 R 為保護基，

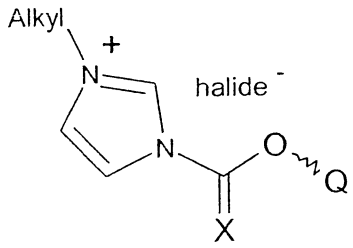
其與 1,1'-羰基二咪唑或 1,1'-硫羰基二咪唑作用轉換成下式化合物



(III),

其中 Q 具有如式(Ⅱ)中括號與 Q 部分的相同意義，及 X 為 0 或 S(『醯化作用』)；

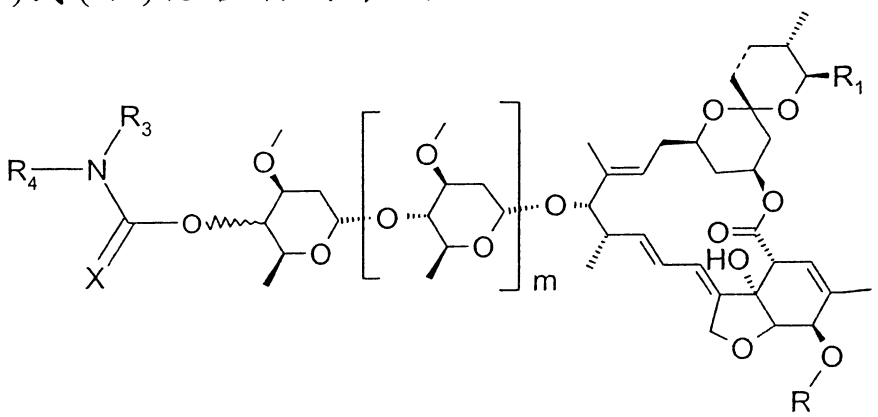
(B)式(Ⅳ)化合物的製備



(IV),

其中X和Q具有如式(Ⅲ)所示的相同意義，其係由式(Ⅲ)化合物與較佳為碘甲烷的鹵烷反應而得(『活化作用』)；

(C)式(Ⅴ)化合物的製備



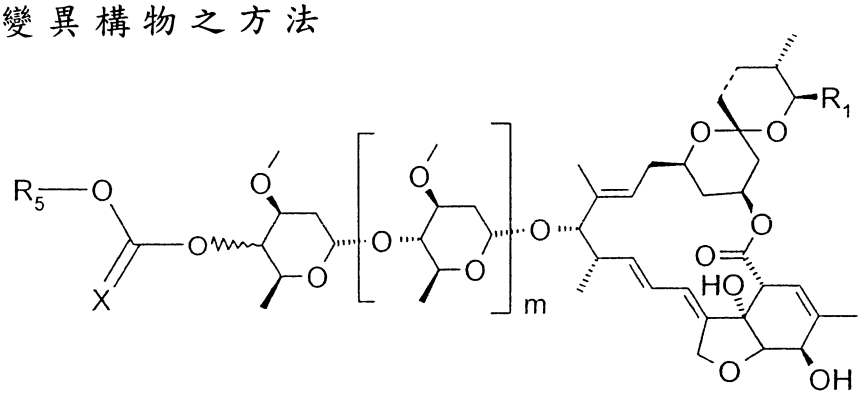
(V),

其中 R_1，m，R_3，R_4 及 X 具有如式(Ⅰ)所示之相同意義，及在 22 與 23 碳原子之間的鍵結為單鍵或雙鍵，及 R 為如式(Ⅱ)中之保護基，

其係由係由式(Ⅳ)化合物與式 $HN(R_3)R_4$ 反應而得且其中 R_3、R_4 及 X 具有如式(Ⅰ)所示之相同意義(『胺基化作用』)；

(D)將式(Ⅴ)化合物去保護。

本發明亦提供一種製備下式化合物及若適當之它的互變異構物之方法



(Ib),

其中 R_1，R_5，X 及 m 具有如式(Ⅰ)之族群(1)中所示之相同意義，及在 22 與 23 碳原子之間的鍵結為單鍵或雙鍵，其中

上述之式(Ⅳ)化合物與式 R_5-OH 化合物反應，其中具有如式(Ⅰ)之族群(1)中所示之相同意義，及所得到之化合物以與步驟(D)的類似方式去保護。

在上文製備式(Ia)化合物的另一個變化中，去保護步驟(D)可進行於『活化作用』步驟(B)之前。之後『胺基化作用』步驟(C)的施行可使用在 5-位置不具有保護基的式(Ⅳ)化合物進行。

同樣地，可完全地省略活化作用步驟(B)，亦意謂著式(Ⅲ)化合物可先依據步驟(C)直接轉化成化合物(Ⅴ)，然後該化合物(Ⅴ)依據步驟(D)去保護，或化合物(Ⅲ)可先去保護再依據與步驟(C)之相似方式轉化成化合物(Ⅰa)。

在製備其中 R_3 為 H 且 R_4 為如上文定義的式(Ia)化合物另一個變化中，式(Ⅱ)化合物與式 $R_4N=C=X$ 反應，其中 X 為 O 或 S，及所得到之化合物依據與步驟(D)之相似方式去保護。

在製備其中 R_3 和 R_4 為如上文定義的式(Ia)化合物另一個變化中，式(Ⅱ)化合物與式 $R_3R_4N(C=X)Cl$ 反應，其中 X 為 O 或 S，及所得到之化合物依據與步驟(D)之相

似方式去保護。

在上文之製備式(Ib)化合物的另一個變化中，去保護步驟(D)可進行於『活化作用』步驟(B)之前。之後與式 R_5OH 化合物的反應(步驟(E))可使用在 5-位置不具有保護基的式(Ⅳ)化合物進行。

在上文之製備式(Ib)化合物方法的另一個變化中，可完全地省略活化作用步驟且式(Ⅲ)化合物，其中 X 為 O，與式 R_5OH 化合物的反應係進行於存有酸，較佳甲基磺酸，因此直接得到式(Ib)化合物，其中 X＝O。

在製備其中 X＝O 的式(Ib)化合物方法的另一個變化中，式(Ⅱ)化合物與式 R_5OCOCl 或 $R_5O(C=O)O(C=O)OR_5$ 化合物反應，其中 R_5 具有如式(Ⅰ)定義中之相同意義，及所得到之化合物依據與步驟(D)之相似方式去保護。

於上文中與式(Ⅰ)化合物互變異構物有關的敘述可同樣地應用至於上下文中所提及起始物質之互變異構物和非對映異構物。

上下文中所述及的反應係以本身習知之方式進行，例如進行於未存有，或照例地存有適當的溶劑或稀釋劑或它們的混合物，依所需地，這些反應係進行於冷卻，室溫或加熱，例如反應介質之溫度範圍由約-80℃至沸騰溫度，較佳由約 0℃至約+150℃，且若必需時係在密閉容器中，壓力下，鈍氣氣圍及/或無水條件。特別有利的反應條件可參見實施例。

反應時間並不是關鍵；然而較佳之反應時間為由約 0.1 至約 24 小時，尤其由約 0.5 至約 10 小時。

產物可利用習知的方法分離出，例如經由過濾，結晶，蒸餾或色層分析法，或此類方法的任何適當組合。

在式(Ⅱ)，(Ⅲ)，(Ⅳ)及(Ⅴ)化合物中保護基的定義包括：烷基醚基團，例如甲氧基甲基，甲硫基甲基，第三丁硫基甲基，苯甲氧基甲基，對甲氧基苯甲基，2-甲氧基乙氧基甲基，2,2,2-三氯乙氧基甲基，2-(三甲基甲矽烷基)乙氧基甲基，四氫吡喃基，四氫呋喃基，1-乙氧基乙基，1-(2-氯乙氧基)乙基，1-甲基-1–甲氧基乙基，1-甲基-1–苯甲氧基乙基，三氯乙基，2-三甲基甲矽烷基乙基，第三丁基，烯丙基，對甲氧基苯基，2,4-二硝基苯基，苯甲基，對甲氧基苯甲基，鄰硝基苯甲基，對硝基苯甲基，三苯基甲基；三烷基甲矽烷基基團，例如三甲基-甲矽烷基，三乙基甲矽烷基，二甲基-第三丁基甲矽烷基，二甲基-異丙基甲矽烷基，二甲基-1,1,2-三甲基丙基甲矽烷基，二乙基-異丙基甲矽烷基，二甲基-第三己基甲矽烷基，亦包括苯基-第三烷基甲矽烷基基團，例如二苯基-第三丁基甲矽烷基；酯類，例如甲酸酯，乙酸酯，氯乙酸酯，二氯乙酸酯，三氯乙酸酯，三氟乙酸酯，甲氧基乙酸酯，苯氧基乙酸酯，新戊醯酯，苯甲酸酯；碳酸烷基酯，例如碳酸甲基酯，碳酸 9-芴基甲基酯，碳酸乙基酯，碳酸 2,2,2-三氯乙基酯，碳酸 2-(三甲基甲矽烷基)乙基酯，碳酸乙烯基酯，碳酸烯丙基酯，碳酸苯甲基酯，碳酸對甲氧基苯甲基酯，碳酸鄰

硝基苯甲基酯，碳酸對硝基苯甲基酯，以及碳酸對硝基苯基酯。

較佳者為三烷基甲矽烷基基團，例如三甲基甲矽烷基，三乙基甲矽烷基，二甲基-第三丁基甲矽烷基，二苯基-第三丁基甲矽烷基，酯類，例如甲氧基乙酸酯和苯氧基乙酸酯，及碳酸酯，例如碳酸 9-芴基甲基酯及碳酸烯丙基酯。二甲基-第三丁基甲矽烷基醚為尤其佳者。

於上下文中提及使用於製備式(Ⅰ)化合物及若適當之互變異構物的起始物質係為習知者，或可由本身習知的方法，例如示於下文中者，製備而得。

式(Ⅲ)至(Ⅴ)化合物亦屬於本發明的範圍。式(Ⅲ)至(Ⅴ)化合物或為在 5-位置的氧原子上具有保護基，或可能已去保護。經保護和去保護形式的式(Ⅰ)和式(Ⅲ)至(Ⅴ)化合物是用於合成式(I)化合物的有價值中間體，並可由本身所習知的方法製備而得。經保護和去保護形式的式(Ⅰ)和式(Ⅲ)至(Ⅴ)化合物使用於合成式(I)化合物的用途亦屬於本發明的標的。較佳之取代基係與定義於式(I)化合物族群(2)至(14)者相同。

方法變化(A):

溶劑和稀釋劑的例子包括：芳香族，脂族及脂環烴及鹵化烴，如苯，甲苯，二甲苯，1,3,5-三甲基苯，1,2,3,4-四氫化萘，氯苯，二氯苯，溴苯，石油醚，己烷，環己烷，二氯甲烷，三氯甲烷，四氯甲烷，二氯乙烷，三氯乙烯或四氯乙烯；醚類，例如二乙醚，二丙醚，二異丙醚，二丁

醚，第三丁基甲基醚，乙二醇單甲基醚，乙二醇單乙基醚，乙二醇二甲基醚，二甲氧基二乙醚，四氫呋喃或二噁烷；羧酸酯類，例如乙酸乙酯；醯胺類，例如二甲基甲醯胺，二甲基乙醯胺或 1-甲基-2-吡咯烷酮；腈類，例如乙腈；亞碸類，例如二甲基亞碸；或所述溶劑之混合物。較佳者為醯胺，例如二甲基甲醯胺和二甲基乙醯胺，尤其為二甲基乙醯胺。

反應有利地進行於溫度範圍由約-70℃至 50℃，較佳為由-10℃至 25℃。

此反應的特別佳條件述於實施例 P.1(步驟 A)和 P.7(步驟 A)。

方法變化(B):

溶劑和稀釋劑的例子相同於在方法變化 A 中所提及者。特別為例如乙腈之腈類尤其適用。

反應有利地進行於溫度範圍由約-70℃至 50℃，較佳為由-10℃至 25℃。

此反應的特別佳條件述於實施例 P.1(步驟 C)和 P.7(步驟 C)。

尤其佳的反應條件述於實施例 P.1，P2，P3，P4 和 P5。

方法變化(C):

溶劑和稀釋劑的例子相同於在方法變化 A 中所提及者。

反應有利地進行於溫度範圍由約-70℃至 100℃，

較佳為由 0℃ 至 25℃ 。

此反應的特別佳條件述於實施例 P.1(步驟 D)，P.4(步驟 D)和 P.7(步驟 D)。

方法變化(D):

溶劑和稀釋劑的例子相同於在方法變化 A 中所提及者。除此之外，醇類，例如甲醇、乙醇或 2-丙醇，及水亦為適用。

反應有利地進行於溫度範圍由約-70℃ 至 100℃ ，較佳為由-10℃ 至 25℃ 。

適合用於移除保護基者為路易斯酸，例如氫氯酸，甲基磺酸，$BF_3 \cdot OEt_2$，在吡啶中的 HF，$Zn(BF_4)_2 \cdot H_2O$，對甲苯磺酸，$AlCl_3$，$HgCl_2$；氟化銨，例如氟化四丁基銨；鹼，例如氨，三烷基胺或雜環鹼類；利用催化劑，例如披鈀碳，之氫解；還原劑，例如具有催化劑，如 $Pd(PPh_3)_4$，的硼氫化鈉或氫化三丁基錫，亦或具乙酸的鋅。

較佳者為酸，例如甲基磺酸或在吡啶中的 HF；具有 Pd(0)的硼氫化鈉；鹼，例如氨，三乙基胺或吡啶；尤其為酸，例如在吡啶中的 HF 或甲基磺酸。

此反應的特別佳條件述於實施例 P.1(步驟 B)，P.4(步驟 D)，P.6(步驟 B)和 P.10(步驟 C)。

方法變化(E):

溶劑和稀釋劑的例子相同於在方法變化 A 中所提及者。

反應有利地進行於溫度範圍由約-70℃ 至 60℃ ，

較佳為由 0℃至 25℃。

此反應的特別佳條件述於實施例 P.21(步驟 A)和 P.22。

式(Ⅰ)化合物可為其中一種可能的異構物形式或它們的混合物形式，為純異構物形式或為異構混合物形式，亦即非對映混合物形式；依上下文內容而可理解者為，即使在任何案例下並未特別提及立體化學的詳情，本發明仍同時地有關於純異構物以及非對映混合物。

非對映混合物可藉由習知方法而得以分離成純異構物，例如由溶劑進行再結晶作用，使用色層分析法，例如使用在乙醯纖維素上的高壓液相色層分析法(HPLC)，並藉助適當微生物體，利用專一性固定化　的裂解，或經由包合化合物的形成，例如使用掌性冠醚，其中只與一個異構物配位。

除了可使用相對應異構物混合物的分離之外，本發明亦可使用立體選擇性合成的一般已知方法來獲得純的非對映異構物，例如利用具相對應適當立體化學的起始物質來實行本發明方法。

在每個案例下，有利者為分離或合成更具生物活性的異構物，其中個別成分具有不同的生物活性。

所得到的式(I)化合物亦可為它們的水合物形式及/或可包含其他溶劑，例如使用於固體形式化合物結晶作用的溶劑。

本發明係有關於該方法之所有具體實例，依此，

在該方法任何階段得到，做為起始物質或中間體的化合物可被使用為起始物質，並進行所有或一部份的其餘步驟，或所使用之起始物質為衍生物及/或鹽及/或它的外消旋物或對映體形式，或尤其為在反應條件下形成。

在本發明方法中，所使用的較佳起始物質和中間體為可得到尤其佳的式(I)化合物者。

本發明特別地係有關於述於實施例 P.1 至 P.20 中任何一種的製備方法。

在控制有害生物領域方面，本發明式(I)化合物即使在低的濃度比率時，仍顯示出是一種具極有利生物光譜及極廣光譜的有價值預防及/或治療活性的活性成份，同時溫血動物，魚和植物對其有極佳耐受性。令人驚訝者為，它們在控制植物病蟲害，以及人類體外-和體內，更甚至生產性家畜，家庭動物與寵物的寄生物均同樣適合。它們可有效地阻抗一般敏感性動物有害生物的所有或個別發展階段，而且在抗阻動物有害生物,例如昆蟲和蜱蟎，線蟲，條蟲和吸蟲代表的同時，還可保護有用生物體。本發明活性成份的除蟲或除蟎活性可由其本身直接地顯示，亦即有害生物之死亡率，並立即產生或僅在一段時間後產生，例如蛻變期間，或間接地顯示，例如降低產卵率及/或孵化率，良好的活性相當於至少 50 至 60% 的死亡率。

在本發明標的範圍之內的成功控制是可能的，特別是對於衍自鱗翅目，鞘翅目，直翅目，白蟻目，嚙蟲目，虱目，食毛目，總翅目，雜翅目，同翅目，膜翅目，雙翅

目，蚤目，彈尾目和蜱螨目的有害生物，主要為鱗翅目和鞘翅目。對於下列的有害生物可能得到非常良好的控制：

Abagrotis spp.，Abraxas spp.，Acantholeucania spp，Acanthoplusia spp.，粉螨屬(Acarus spp.)，Acarus siro.，瘤螨屬(Aceria spp.)，Aceria sheldoni，Acleris spp.，Acoloithus spp.，Acompsia spp.，Acossus spp.，Acria spp.，Acrobasis spp.，Acrocercops spp.，Acrolepia spp.，Acrolepiopsis spp.，Acronicta spp.，Acropolitis spp.，Actebia spp.，Aculus spp.，Aculus schlechtendali，Adoxophyes spp.，Adoxophyes reticulana，黑斑蚊屬(Aedes spp.)，透翅蛾屬(Aegeria spp.)，Aethes spp.，Agapeta spp.，Agonopterix spp.，Agriopis spp.，叩甲屬(Agriotes spp.)，Agriphila spp.，Agrochola spp.，Agroperina spp.，Alabama spp.，棉葉液蛾(Alabama argillacea)，Agrotis spp.，Albuna spp.，Alcathoe spp.，Alcis spp.，Aleimma spp.，Aletia spp.，Aleurothrixus spp.，Aleurothrixus floccosus，粉虱屬(Aleyrodes spp.)，Aleyrodes brassicae，Allophyes spp.，林尺蠖屬(Alsophila spp.)，Amata spp.，Amathes spp.，盲壁蝨屬(Amblyomma spp.)，Amblyptilia app.，Ammoconia spp.，Amorbia spp.，Amphipoea spp.，Amphipyra spp.，Amyelois spp.，Anacamptodes spp.，Anagrapha spp.，條麥蛾屬(Anarsia spp.)，Anatrychyntis spp.，Anavitrinella spp.，鐮翅小捲蛾屬(Ancylis spp.)，Andropolia spp.，Anhimella spp.，天蠶蛾屬(Antheraea spp.)，Antherigona spp.，Antherigona

soccata，花象甲屬(Anthonomus ssp.)，Anthonomus grandis，Anticarsia spp.，Anticarsia gemmatalis，Aonidiella spp.，Apamea spp.，Aphania spp.，Aphelia spp.，蚜科(Aphididae)，蚜蟲屬(Aphis spp.)，Apotomis spp.，Aproaerema spp.，Archippus spp.，黃捲蛾屬(Archips spp.)，Acromyrmex，Arctia spp.，禽壁蝨屬(Argas spp.)，Argolamprotes spp.，Argyresthia spp.，Argyrogramma spp.，Argyroploce spp.，銀帶捲葉蛾(Argyrotaenia spp.)，Arotrophora spp.，Ascotis spp.，圓盾蚧屬(Aspidiotus spp.)，Aspilapteryx spp.，Asthenoptycha spp.，Aterpia spp.，Athetis spp.，Atomaria spp.，Atomaria linearis，切葉蟻屬(Atta spp.)，Atypha spp.，Autographa spp.，Axylia spp.，Bactra spp.，松果小捲蛾屬(Barbara spp.)，Batrachedra spp.，Battaristis spp.，Bembecia spp.，Bemisia spp.，Bemisia tabaci，Bibio spp.，Bibio hortulanis，Bisigna spp.，Blastesthia spp.，蠊屬(Blatta spp.)，蜚蠊屬(Blatella spp.)，Blepharosis spp.，Bleptina spp.，Boarmia spp.，家蠶屬(Bombyx spp.)，Bomolocha spp.，牛蜱屬(Boophilus spp.)，Brachmia spp.，Bradina spp.，短鬚蝻屬(Brevipalpus spp.)，Brithys spp.，苔蝻屬(Bryobia spp.)，苜蓿苔蝻(Bryobia praetiosa)，Bryotropha spp.，Bupalus spp.，Busseola spp.，Busseola fusca，Cabera spp.，Cacoecimorpha spp.，Cadra spp.，Cadra cautella，Caenurgina spp.，Calipitrimerus spp.，Callierges spp.，Callophpora spp.，Callophpora erythrocephala，Calophasia spp.，Caloptilia

spp.，Calybites spp.，Capnoptycha spp.，Capua spp.，Caradrina spp.，Caripeta spp.，Carmenta spp.，Carposina spp.，Carposina nipponensis，Catamacta spp.，Catelaphris spp.，Catoptria spp.，Caustoloma spp.，Celaena spp.，Celypha spp.，Cenopis spp.，莖蜂屬(Cephus spp.)，Ceramica spp.，Cerapteryx spp.，Ceratitis spp，角葉蚤屬(Ceratophyllus spp.)，Ceroplaster spp.，Chaetocnema spp.，Chaetocnematibialis，Chamaesphecia spp.，Charanvca spp.，Cheimophila spp.，Chersotis spp.，Chiasmia spp.，禾草螟屬(Chilo spp.)，Chionodes spp.，皮蟎屬(Chorioptes spp.)，Choristoneura spp.，Chrysaspidia spp.，Chrysodeixis spp.，金蠅屬(Chrysomya spp.)，Chrysomphalus spp.，Chrysomphalus dictyospermi，Chrysomphalus aonidium，Chrysoteuchia spp.，Cilix spp.，臭蟲屬(Cimex spp.)，Clysia spp.，Clysia ambiguella，Clepsis spp.，Cnaemidophorus spp.，Cnaphalocrocis spp.，Cnephasia spp.，胭脂蟲屬(Coccus spp.)，Coccus hesperidum，Cochylis spp.，鞘蛾屬(Coleophora spp.)，Colotois spp.，Commophila spp.，Conistra spp.，Conopomorpha spp.，Corcyra spp.，Cornutiplusia spp.，Cosmia spp.，Cosmopolites spp.，Cosmopterix spp.，木蠹蛾(Cossus spp.)，Costaeonvexa spp.，草螟屬(Crambus spp.)，Creatonotos spp.，Crocidolomia spp.，Crocidolomia binotalis，Croesia spp.，Crymodes spp.，Cryptaspasma spp.，Cryptoblabes spp.，Cryptocala spp.，Cryptophlebia spp.，Cryptophlebia leucotreta，Cryptoptila

spp.，Ctenopseustis spp.，蚤屬(Ctenocephalides spp.)，Cucullia spp.，象蟲屬(Curculio spp.)，庫蚊屬(Culex spp.)，瘤蠅屬(Cuterebra spp.)，Cydia spp.，Cydia pomonella，Cymbalophora spp.，Dactylethra spp.，實蠅屬(Dacus spp.)，Dadica spp.，虱屬(Damalinea spp.)，Dasychira spp.，Decadarchis spp.，Decodes spp.，Deilephila spp.，Deltodes spp.，Dendrolimus spp.，Depressaria spp.，皮蠹屬(Dermestes spp.)，刺皮蟎屬(Dermanyssus spp.)，刺皮蟎 Dermanyssus gallinae，條葉甲屬(Diabrotica spp.)，Diachrysia spp.，Diaphania spp.，Diarsia spp.，Diasemia spp.，異草螟屬(Diatraea spp.)，Diceratura spp.，Dichomeris spp.，Dichrocrocis spp.，Dichrorampha spp.，Dicycla spp.，Dioryctria spp.，Diparopsis spp.，Diparopsis castanea，Dipleurina spp.，Diprion spp.，鋸節葉蜂科(Diprionidae)，Discestra spp.，Distantiella spp.，Distantiella theobroma，Ditula spp.，Diurnea spp.，Doratopteryx spp.，Drepana spp.，Drosphila spp.，Drosphila melanogaster，Dysauxes spp.，紅　屬(Dysdercus spp.)，Dysstroma spp.，Eana spp.，Earias spp.，Ecclitica spp.，Ecdytolopha spp.，Ecpyrrhorrhoe spp.，Ectomyelois spp.，Eetropis spp.，Egira spp.，Elasmopalpus spp.，Emmelia spp.，mpoasca spp.，Empyreuma spp.，Enargia spp.，Enarmonia spp.，Endopiza spp.，Endothenia spp.，Endotricha spp.，Eoreuma spp.，Eotetranychus spp.，Eotetranychus carpini，Epagoge spp.，Epelis spp.，Ephestia

spp.，粉斑螟屬(Ephestiodes spp.)，Epiblema spp.，Epiehoristodes spp.，Epinotia spp.，Epiphyas spp.，Epiplema spp.，Epipsestis spp.，Epirrhoe spp.，Episimus spp.，Epitymbia spp.，Epllachna spp.，Erannis spp.，Erastria spp.，Eremnus spp.，Ereunetis spp.，癭蟎屬(Eriophyes spp.)，綿蚜屬(Eriosoma spp.)，Eriosoma lanigerum，斑葉蟬屬(Erythroneura spp.)，Estigmene spp.，Ethmia spp.，Etiella spp.，Euagrotis spp.，Eucosma spp.，Euehlaena spp.，Euelidia spp.，Eueosma spp.，Euchistus spp.，Eucosmomorpha spp.，Eudonia spp.，Eufidonia spp.，Euhyponomeutoides spp.，Eulepitodes spp.，Eulia spp.，Eulithis spp.，Eupithecia spp.，Euplexia spp.，Eupoecilia spp.，Eupoecilia ambiguella，褐尾蠹屬(Euproctis spp.)，Eupsilia spp.，Eurhodope spp.，Eurois spp.，Eurygaster spp.，Eurythmia spp.，Eustrotia spp.，Euxoa spp.，Euzophera spp.，Evergestis spp.，Evippe spp.，Exartema spp.，厠蠅屬(Fannia spp.)，Faronta spp.，Feltia spp.，Filatima spp.，Fishia spp.，Frankliniella spp.，Fumibotys spp.，Gaesa spp.，Gasgardia spp.，胃蠅屬(Gastrophilus spp.)，麥蛾屬(Gelechia spp.)，Gilpinia spp.，Gilpinia polytoma，舌蠅屬(Glossina spp.)，Glyphipterix spp.，Glyphodes spp.，莖麥蛾屬(Gnorimoschemini spp.)，Gonodonta spp.，Gortyna spp.，Gracillaria spp.，Graphania spp.，Grapholita spp.，小捲葉蛾屬(Grapholitha spp.)，Gravitarmata spp.，美核桃小捲葉蛾屬(Gretchena spp.)，

Griselda spp.，螻蛄屬(Gryllotalpa spp.)，Gynaephora spp.，黑楊枝小捲葉蛾屬(Gypsonoma spp.)，Hada spp.，盲虱屬(Haematopinus spp.)，星燈蛾屬(Halisidota spp.)，Harpipteryx spp.，Harrisina spp.，Hedya spp.，Helicoverpa spp.，Heliophobus spp.，棉鈴蟲屬(Heliothis spp.)，Hellula spp.，Helotropa spp.，Hemaris spp.，Hercinothrips spp.，Herculia spp.，Hermonassa spp.，Heterogenea spp.，Holomelina spp.，Homadaula spp.，Homoeosoma spp.，Homoglaea spp.，Homohadena spp.，Homona spp.，Hornonopsis spp.，Hoplocampa spp.，Hoplodrina spp.，Hoshinoa spp.，Hxalomma spp.，Hydraecia spp.，波尺蛾屬(Hydriomena spp.)，Hyles spp.，Hyloicus spp.，Hypagyrtis spp.，Hypatima spp.，白蛾屬(Hyphantria spp.)，Hyphantria cunea，Hypocala spp.，Hypocoena spp.，皮下蠅屬(Hypodema spp.)，Hyppobosca spp.，Hypsipyla spp.，Hyssia spp.，Hysterosia spp.，Idaea spp.，Idia spp.，Ipimorpha spp.，Isia spp.，Isochorista spp.，Isophrictis spp.，Isopolia spp.，Isotrias spp.，硬蜱屬(Ixodes spp.)，Itame spp.，Jodia spp.，Jodis spp.，Kawabea spp.，Keiferia spp.，Keiferia lycopersicella，Labdia spp.，Lacinipolia spp.，Lambdina spp.，Lamprothritpa spp.，Laodelphax spp.，田蟻屬(Lasius spp.)，小捲蛾屬(Laspeyresia spp.)，瘦跗甲屬(Leptinotarsa spp.)，Leptinotarsa decemlineata，Leptocorisa spp.，Leptostales spp.，蠟蚧屬(Lecanium spp.)，Lecanium comi，蠣蚧屬

(Lepidosaphes spp.)，衣魚屬(Lepisma spp.)，Lepisma saccharina，Lesmone spp.，Leucania spp.，Leucinodes spp.，蜚蠊屬(Leucophaea spp.)，馬得拉蜚蠊(Leucophaea maderae)，白蝶岭屬(Leucoptera spp.)，Leucoptera scitella，長顎虱屬(Linognathus spp.)，Liposcelis spp.，Lissorhoptrus spp.，Lithacodia spp.，Lithocolletis spp.，Lithomoia spp.，Lithophane spp.，Lixodessa spp.，Lobesia spp.，Lobesia botrana，匍扇藻屬(Lobophora spp.)，飛蝗屬(Locusta spp.)，Lomanaltes spp.，Lomographa spp.，Loxagrotis spp.，Loxostege spp.，綠蠅屬(Lucilla spp.)，毒蛾屬(Lymantria spp.)，Lymnaecia spp.，潛蛾屬(Lyonetia spp.)，Lyriomyza spp.，Macdonnoughia spp.，Macrauzata spp.，Macronoctua spp.，長管蚜屬(Macrosiphus spp.)，天幕毛蟲屬(Malacosoma spp.)，Maliarpha spp.，Mamestra spp.，Mamestra brassicae，Manduca spp.，Manduca sexta，Marasmia spp.，Margaritia spp.，Matratinea spp.，Matsumuraeses spp.，Melanagromyza spp.，Melipotes spp.，Melissopus spp.，蜂形透翅蛾屬(Melittia spp.)，鰓角金龜屬(Melolontha spp.)，Meristis spp.，Meritastis spp.，Merophyas spp.，Mesapamea spp.，Mesogona spp.，Mesoleuca spp.，Metanema spp.，Metendothenia spp.，Metzneria spp.，Micardia spp.，Microcorses spp.，Microleon spp.，Mnesictena spp.，Mocis spp.，Monima spp.，Monochroa spp.，蟻屬(Monomorium spp.)，Monomorium pharaonis，Monopsis spp.，Morrisonia

spp.，家蠅屬(Musca spp.)，Mutuuraia spp.，Myelois spp.，Mythimna spp.，瘤額蚜屬(Myzus spp.)，Naranga spp.，Nedra spp.，Nemapogon spp.，鋸角葉蜂屬(Neodiprion spp.)，Neosphaleroptera spp.，Nephelodes spp.，Nephotettix spp.，Nezara spp.，Nilaparvata spp.，Niphonympha spp.，Nippoptilia spp.，夜蛾屬(Noctua spp.)，Nola spp.，Notocelia spp.，天社蛾屬(Notodonta spp.)，Nudaurelia spp.，Ochropleura spp.，Ocnerostoma spp.，狂蠅屬(Oestrus spp.)，小捲葉蛾屬(Olethreutes spp.)，Oligia spp.，Olindia spp.，Olygonychus spp.，Olygonychus gallinae，Oncocnemis spp.，Operophtera spp.，Ophisma spp.，Opogona spp.，Oraesia spp.，鈍緣蜱屬(Orniodoros spp.)，古毒蛾屬(Orgyia spp.)，Oria spp.，Orseolia spp.，Orthodes spp.，Orthogonia spp.，Orthosia spp.，Oryzaephilus spp.，麥桿蠅屬(Oscinella spp.)，Oscinella frit，Osminia spp.，Ostrinia spp.，Ostrinia nubilalis，斑額象蟲屬(Otiorhynchus spp.)，Ourapteryx spp.，Pachetra spp.，Pachysphinx spp.，Pagyda spp.，Paleacrita spp.，Paliga spp.，Palthis spp.，Pammene spp.，褐捲蛾屬(Pandemis spp.)，Panemeria spp.，Panolis spp.，Panolis flammea，全瓜螨屬(Panonychus spp.)，Parargyresthia spp.，Paradiarsia spp.，Paralobesia spp.，Paranthrene spp.，Parapandemis spp.，Parapediasia spp.，Parastichtis spp.，Parasyndemis spp.，Paratoria spp.，Parerομeme spp.，紅鈴蟲屬(Pectinophora spp.)，紅鈴麥蛾(Pectinophora

gossypiella)，虱屬(Pediculus spp.)，泉蠅屬(Pegomyia spp.)，藜泉蠅(Pegomyia hyoscyami)，斑刺小捲蛾屬(Pelochrista spp.)，Pennisetia spp.，釣鐘柳屬(Penstemonia spp.)，癭綿蚜屬(Pemphigus spp.)，Peribatodes spp.，雜色地老虎屬(Peridroma spp.)，Perileucoptera spp.，大蠊屬(Periplaneta spp.)，Perizoma spp.，實小捲蛾屬(Petrova spp.)，Pexicopia spp.，原細捲蛾屬(Phalonia spp.)，Phalonidia spp.，Phaneta spp.，黑野螟屬(Phlyctaenia spp.)，Phlyctinus spp.，草種蠅屬(Phorbia spp.)，Phragmatobia spp.，Phricanthes spp.，茄麥蛾屬(Phthorimaea spp.)，馬鈴薯麥蛾(Phthorimaea operculella)，枯潛蛾屬(Phyllocnistis spp.)，鏽蠕屬(Phyllocoptruta spp.)，桔芸鏽蠕(Phyllocoptruta oleivora)，Phyllonorycter spp.，Phyllophila spp.，根瘤蚜屬(Phylloxera spp.)，粉蝶屬(Pieris spp.)，小菜粉蝶(Pieris rapae)，網春屬(Piesma spp.)，動性球菌屬(Planococus spp.)，Planotortrix spp.，莖麥蛾屬(Platyedra spp.)，小捲蛾屬(Platynota spp.)，蔥羽蛾屬(Platyptilia spp.)，Platysenta spp.，穀斑螟屬(Plodia spp.)，金斑蛾屬(Plusia spp.)，葉蛾屬(Plutella spp.)，Plutella xylostella，透翅蛾屬(Podosesia spp.)，灰色蛾屬(Polia spp.)，麗金龜屬(Popillia spp.)，鬚畏屬(Polymixis spp.)，Polyphagotarsonemus spp.，Polyphagotarsonemus latus，小白巢蛾屬(Prays spp.)，小蠹蛾屬(Prionoxystus spp.)，Probole spp.，蛀草螟屬(Proceras spp.)，Prochoerodes spp.，Proeulia spp.，Proschistis spp.，

Proselena spp.，Proserpinus spp.，Protagrotis spp.，楓小捲蛾屬(Proteoteras spp.)，Protobathra spp.，Protoschinia spp.，冬羽蛾屬(Pselnophorus spp.)，偽碾夜蛾屬(Pseudaletia spp.)，果象屬(Pseudanthonomus spp.)，Pseudaternelia spp.，桑白盾蚧屬(Pseudaulacaspis spp.)，Pseudexentera spp.，粉蚧屬(Pseudococus spp.)，翅小捲蛾屬(Pseudohermenias spp.)，銀紋夜蛾屬(Pseudoplusia spp.)，痒螨屬(Psoroptes spp.)，葉虱(Psylla spp.)，十節跳甲屬(Psylliodes spp.)，羽蛾屬(Pterophorus spp.)，松捲蛾屬(Ptycholoma spp.)，綿蠟蚧屬(Pulvinaria spp.)，Pulvinaria aethiopica，螟蛾屬(Pyralis spp.)，野螟屬(Pyrausta spp.)，蜣蠅屬(Pyrgotis spp.)，Pyrreferra spp.，Pyrrharctia spp.，齒盾蚧屬(Quadraspidiotus spp.)，Rancora spp.，Raphia spp.，Reticultermes spp.，Retinia spp.，繞實蠅屬(Rhagoletis spp.)，蘋繞實蠅(Rhagoletis pomonella)，扇頭蜱屬(Rhipicephalus spp.)，根螨屬(Rhizoglyphus spp.)，劫根蠹屬(Rhizopertha spp.)，紅腹獵春屬(Rhodnius spp.)，Rhophalosiphum spp.，黑痣小捲蛾屬(Rhopobota spp.)，切根蟲屬(Rhyacia spp.)，松梢小捲蛾屬(Rhyacionia spp.)，Rhynchopacha spp.，Rhyzosthenes spp.，Rivula spp.，Rondotia spp.，Rusidrina spp.，Rynchaglaea spp.，尺蠖屬(Sabulodes spp.)，Sahlbergella spp.，Sahlbergella singularis，盔蚧屬(Saissetia spp.)，樁天蠶屬(Samia spp.)，Sannina spp.，透翅蛾屬(Sanninoidea spp.)，Saphoideus spp.，疥螨屬(Sarcoptes spp.)，Sathrobrota spp.，

金龜子屬(Scarabeidae)，Sceliodes spp.，Schinia spp.，蚱蜢屬(Schistocerca spp.)，二叉蚜屬(Schizaphis spp.)，山背舟蛾屬(Schizura spp.)，Schreckensteinia spp.，蕈蠅屬(Sciara spp.)，竹禾螟屬(Scirpophaga spp.)，Scirthrips auranti，Scoparia spp.，Scopula spp.，Scotia spp.，黑春屬(Scotinophara spp.)，Scotogramma spp.，Scrobipalpa spp.，Scrobipalpopsis spp.，尺蛾屬(Semiothisa spp.)，Sereda spp.，大螟屬(Sesamia spp.)，透翅蛾屬(Sesia spp.)，Sicya spp.，寡黏蟲屬(Sideridis spp.)，Simyra spp.，Sineugraphe spp.，Sitochroa spp.，Sitobion spp.，米象屬(Sitophilus spp.)，麥蛾屬(Sitotroga spp.)，水蟻屬(Solenopsis spp.)，天蛾屬(Smerinthus spp.)，索天牛屬(Sophronia spp.)，紋地老虎屬(Spaelotis spp.)，Spargaloma spp.，長鬚捲蛾屬(Sparganothis spp.)，Spatalistis spp.，Sperchia spp.，新月透翅蛾屬(Sphecia spp.)，栲天蛾屬(Sphinx spp.)，白小捲蛾屬(Spilonota spp.)，灰翅夜蛾屬(Spodoptera spp.)，海灰翅夜蛾(Spodoptera littoralis)，Stagmatophora spp.，Staphylinochrous spp.，舉肢蛾屬(Stathmopoda spp.)，盲春屬(Stenodes spp.)，小尺蛾屬(Sterrha spp.)，廄蠅屬(Stomoxys spp.)，曲小捲蛾屬(Strophedra spp.)，Sunira spp.，Sutyna spp.，褐巢蛾屬(Swammerdamia spp.)，Syllomatia spp.，Sympistis spp.，透翅蛾屬(Synanthedon spp.)，Synaxis spp.，Syncopacma spp.，紋捲蛾屬(Syndemis spp.)，鋅紋夜蛾屬(Syngrapha spp.)，Synthomeida spp.，

虻屬 (Tabanus spp.)，Taeniarchis spp.，帶薊馬屬 (Taeniothrips spp.)，Tannia spp.，跗線蟎屬 (Tarsonemus spp.)，Tegulifera spp.，Tehama spp.，Teleiodes spp.，Telorta spp.，粉蟲屬 (Tenebrio spp.)，Tephrina spp.，Teratoglaea spp.，Terricula spp.，Tethea spp.，四瓜蟎屬 (Tetranychus spp.)，Thalpophila spp.，異舟蛾屬 (Thaumetopoea spp.)，Thiodia spp.，薊馬屬 (Thrips spp.)，棕櫚薊馬 (Thrips palmi)，煙薊馬 (Thrips tabaci)，頓蓑蛾屬 (Thyridopteryx spp.)，Thyris spp.，幕穀蛾屬 (Tineola spp.)，大蚊屬 (Tipula spp.)，捲蛾屬 (Tortricidia spp.)，捲葉蛾屬 (Tortrix spp.)，銅翅夜蛾屬 (Trachea spp.)，粉虱屬 (Trialeurodes spp.)，溫室粉虱 (Trialeurodes vaporariorum)，錐獵春屬 (Triatoma spp.)，Triaxomera spp.，擬穀盜屬 (Tribolium spp.)，Tricodectes spp.，Trichoplusia spp.，Trichoplusia ni，Trichoptilus spp.，尖翅木蝨屬 (Trioza spp.)，Trioza erytreae，彩地虎屬 (Triphaenia spp.)，尺蛾屬 (Triphosa spp.)，皮蠹屬 (Trogoderma spp.)，蝶燈蛾屬 (Tyria spp.)，結網野螟屬 (Udea spp.)，失尖盾蚧屬 (Unaspis spp.)，桔失尖盾蚧 (Unaspis citri)，星燈蛾屬 (Utetheisa spp.)，Valeriodes spp.，胡蜂屬 (Vespa spp.)，蜂形透翅蛾屬 (Vespamima spp.)，透翅蛾屬 (Vitacea spp.)，乾果螟屬 (Vitula spp.)，Witlesia spp.，扇蟹屬 (Xanthia spp.)，Xanthorhoe spp.，Xanthotype spp.，Xenomicta spp.，客蚤屬 (Xenopsylla spp.)，印鼠客蚤 (Xenopsylla cheopsis)，Xestia spp.，Xylena spp.，夜蛾

屬(Xylomyges spp.)，Xyrosaris spp.，巢蛾屬(Yponomeuta spp.)，Ypsolopha spp.，Zale spp.，鐮鬚夜蛾屬(Zanclognathus spp.)，線小捲夜蛾屬(Zeiraphera spp.)，Zenodoxus spp.，豹蠹蛾屬(Zeuzera spp.)，斑蛾屬(Zygaena spp.)。

亦可能使用本發明化合物來控制線蟲綱有害生物。這些有害生物例如為

根節線蟲，腫形成線蟲亦及桿和葉線蟲；

尤其為包囊線蟲屬(Heterodera spp.)，例如甜菜包囊線蟲(Heterodera schachtii)，小麥包囊線蟲(Heterodora avenae)和非洲菊包囊線蟲(Heterodora trifolii)；黃金線蟲屬(Globodera spp.)，例如黃金線蟲(Globodera rostochiensis)；根瘤線蟲屬(Meloidogyne spp.)，例如番茄根瘤線蟲(Meloidogyne incognita)和爪哇根瘤線蟲(Meloidogyne javanica)；穿孔線蟲屬(Radopholus spp.)，例如穿孔線蟲(Radopholus similis)；根腐線蟲屬(Pratylenchus)，例如Pratylenchus neglectans和北方根腐線蟲(Pratylenchus penetrans)；鞍形線蟲屬(Tylenchulus)，例如柑桔鞍形線蟲(Tylenchulus semipenetrans)；針線蟲屬(Longidorus)，殘根線蟲屬(Trichodorus)，劍線蟲屬(Xiphinema)，莖線蟲屬(Ditylenchus)，葉芽線蟲屬(Apheenchoides)和腫癭線蟲(Anguina)；尤其為根瘤線蟲屬，例如番茄根瘤線蟲，和包囊線蟲屬，例如大豆包囊線蟲(Heterodera glycines)。

本發明尤其重要的範圍為本發明式(I)化合物使用於保護植物阻抗寄生性餵養有害生物的用途。

本發明化合物及包含它們的組成物阻抗動物有害生物的作用範圍極廣，且可藉由添加其他殺蟲劑，殺蟎劑或殺線蟲劑來調整施加場所。適當的添加劑例如包括下列活性成份族群的代表：有機磷化合物，硝基酚和衍生物，甲脒，尿素，胺基甲酸酯，擬除蟲菊屬，氯化烴，新類菸鹼(neonicotinoids)和蘇雲金桿菌(Bacillus thuringiensis)配製物。

尤其適合的共同混合成份包括：愛里美斯弗(azamethiphos)；毒蟲畏(chlorfenvinphos)；高度順式之賽伯美屯林(cypermethrin)，賽伯美屯林(cypermethrin)；賽洛馬林(cyromazine)；戴分斯農(diafenthiuron)；二嗪農(diazinon)；二氯乙烯二甲基磷酸鹽(dichlorvos)；百治磷(dicrotophos)；戴賽克林(dicyclanil)；芬諾西卡(fenoxycarb)；福亞努諾(fluazuron)；法蓮喜歐卡(furathiocarb)；愛沙諾弗(isazofos)；碘硫磷(iodfenphos)；金諾品(kinoprene)；魯分紐農(lufenuron)；美沙可林弗(methacriphos)；殺護磷(methidathion)；久效磷(monocrotophos)；磷胺(phosphamidon)；薄分諾夫(profenofos)；戴歐分諾林(diofenolan)；得自 Bacillus thuringiensis 菌株 GC91 或得自菌株 NCTC11821 的化合物；比美左萊(pymetrozine)；溴丙醇鹽(bromopropylate)；美索品(methoprene)；乙拌磷(disulfoton)；魁拿弗(quinalphos)；多輔維林那(taufluvalinate)；硫賽可(thiocyclam)；硫美同(thiometon)；愛迪卡(aldicarb)；亞令佛斯(azinphos)-甲基；

鵬福拉卡(benfuracarb)；百芬屯林(bifenthrin)；布波芬玲(buprofezin)；卡布福那(carbofuran)；二丁基胺硫(dibutylaminothio)；卡太伯(cartap)；可樂夫努諾(chlorfluazuron)；可樂必瑞佛斯(chlorpyrifos)；丁洛賽安尼汀(clothianidin)；賽夫屯林(cyfluthrin)；λ-賽哈洛屯林(cyhalothrin)；α-賽伯美屯林；-賽伯美屯林；δ美屯林(deltamethrin)；達夫鵬努諾(diflubenzuron)；硫丹(endosulfan)；除害丹(ethiofencarb)；芬尼特松(fenitrothion)；芬諾布卡(fenobucarb)；芬瓦瑞(fenvalerate)；佛莫松(formothion)；美賽卡(methiocarb)；海天諾佛斯(heptenophos)；伊媚達可佩(imidacloprid)；愛索波卡(isoprocarb)；美沙米多佛斯(methamidophos)；滅多蟲(methomyl)；美紋佛斯(mevinphos)；巴拉松(parathion)；巴拉松-甲基；佛沙隆(phosalone)；比侖密卡(pirimicarb)；頗波索(propoxur)；太夫鵬努諾(teflubenzuron)；特布佛斯(terbufos)；才亞那美(triazamate)；芬諾布卡；太布芬諾奈(tebufenozide)；菲波尼(fipronil)；β-賽夫屯林；西拉夫芬(silafluofen)；芬必諾喜美(fenpyroximate)；必瑞達賓(pyridaben)；比里達里(pyridalyl)；芬那查昆(fenazaquin)；必瑞頗西芬(pyriproxyfen)；必瑞米汀芬(pyrimidifen)；乃庭必倫(nitenpyram)；亞喜太米比(acetamiprid)；愛曼美庭(emamectin)；愛曼美庭-苯甲酸鹽；史賓諾薩(spinosad)；具有阻抗昆蟲活性的植物萃取物；包含線蟲且具有具有阻抗昆蟲活性的的配製物；得自枯草桿菌(Bacillus subtilis)

的配製物；包含真菌且具有具有阻抗昆蟲活性的的配製物；包含病毒且具有具有阻抗昆蟲活性的的配製物；亞伯美庭(abamectin)，可樂芬拿必爾(chlorfenapyr)；高滅磷(acephate)；愛可林拿屯林(acrinathrin)；亞拉卡(alanycarb)；α美屯林(alphamethrin)；亞美翠(amitraz)；AZ 60541；亞令佛斯(azinphos)A；亞令佛斯 M；偶氮基環錫(azocyclotin)；鵬汀歐卡(bendiocarb)；鵬素太(bensultap)；β-賽夫屯林；BPMC；伯芬波西(brofenprox)；迫莫佛斯(bromophos)A；布芬卡(bufencarb)；布多卡薄辛(butocarboxin)；丁基必瑞達鵬(butylpyridaben)；卡都沙佛斯(cadusafos)；卡巴西(carbaryl)；二硫磷(carbophenothion)；可樂愛索卡(chloethocarb)；可瑞索佛斯(chlorethoxyfos)；chlormephos(chlormephos)；S-瑞士美屯林(resmethrin)；可賽屯林(clocythrin)；可樂芬太萊(clofentezine)；賽諾佛斯(cyanophos)；環派歐屯林(cyclopiothrin)；賽亥沙汀(cyhexatin)；頂美妥(demeton)M；頂美妥 S；頂美妥-S-甲基；達可樂芬松(dichlofenthion)；達可佛斯(dicliphos)；達愛松(diethion)；樂果(dimethoate)；二甲基芬佛斯(dimethylvinphos)；二氧基硫(dioxathion)；艾迪芬佛斯(edifenphos)；愛芬戊酸鹽(esfenvalerate)；愛松(ethion)；愛索芬波(ethofenprox)；愛索波佛斯(ethoprophos)；愛新佛斯(etimphos)；芬那密佛斯(fenamiphos)；六苯丁錫氧(fenbutatin oxide)；芬諾賽卡(fenothiocarb)；芬波百屯林(fenpropathrin)；芬必瑞

(fenpyrad)；芬松(fenthion)；夫林娜(fluazinam)；夫賽可舒隆(flucycloxuron)；夫賽水那特(flucythrinate)；夫芬諾舒隆(flufenoxuron)；夫芬波(flufenprox)；否諾佛斯(fonophos)；否司塞那特(fosthiazate)；福伯芬頗(fubfenprox)；HCH；亥沙夫目若(hexaflumuron)；海西采宙(hexythiazox)；IKI-220；依波芬佛斯(iprobenfos)；愛索芬佛斯(isofenphos)；愛索沙松(isoxathion)；依菲美庭(ivermectin)；馬拉松(malathion)；美卡並(mecarbam)；美蘇芬佛斯(mesulfenphos)；聚乙醛(metaldehyde)；美托卡(metolcarb)；米必美庭(mibemectin)；莫西地庭(moxidectin)；那迪(naled)；NC 184；尼塞萊(nithiazine)；歐美索艾(omethoate)；歐沙西(oxamyl)；歐西代美松(oxydemethon) M；歐西迪頗佛斯(oxydeprofos)；伯美屯林(permethrin)；稻豐散(phenthoate)；甲拌磷(phorate)；佛斯美(phosmet)；佛西(phoxim)；比瑞美佛斯(pirimiphos) M；比瑞美佛斯 E；伯美卡(promecarb)；伯百佛斯(propaphos)；伯賽歐佛斯(prothiofos)；發果(prothoate)；必拉可樂佛斯(pyrachlophos)；必拉達分松(pyradaphenthion)；必瑞斯美屯林(pyresmethrin)；必瑞松姆(pyrethrum)；太布芬諾奈(tebufenozide)；沙林松(salithion)；細布佛斯(sebufos)；蘇佛太(sulfotep)；蘇頗佛斯(sulprofos)；太布芬必瑞(tebufenpyrad)；太布百命佛斯(tebupirimphos)；太福屯林(tefluthrin)；太美佛斯(temephos)；特並(terbam)；特撒可樂紋佛斯(tetrachlorvinphos)；賽爾可瑞(thiacloprid)；泰芬

諾斯(thafenox)；賽爾美索辛(thiamethoxam)；賽爾達卡(thiodicarb)；賽爾法諾斯(thiofanox)；賽爾那令(thionazin)；色侖金愛新(thuringiensin)；蔡隆美屯林(tralomethrin)；賽爾瑞辛(triarathene)；三唑磷(triazophos)；才愛努諾(triazuron)；才可樂風(trichlorfon)；才福莫諾(triflumuron)；才美沙卡(trimethacarb)；蚜滅多(vamidothion)；宅西卡(xylylcarb)；YI 5301/5302；雷塔美屯林(zetamethrin)；DPX-MP062-引多捨卡(indoxacarb)；美索西芬諾萊(methoxyfenozide)；百分那特(bifenazate)；XMC (甲基胺基甲酸3,5-二甲苯基酯)；或菌類病原體綠僵菌(Metarhizium anisopliae)。

本發明化合物可用於控制，亦即抑制或破壞，上文中述及種類的有害生物，其係產生於植物上，尤其是產生在農業、園藝及林務中的有用植物和裝飾作物上，或在這些植物部位上，例如果實，花朵，樹葉，莖，塊莖或根上，及在某些情況下後來長出的植物部份亦受到保護以阻抗有害生物。

標的作物尤其包括穀類，例如小麥，大麥，裸麥，燕麥，米，玉蜀黍和高粱屬；甜菜，例如糖甜菜和飼料用甜菜；果實，例如梨果，硬式果實和軟式果實，例如蘋果，梨子，李子，桃子，杏仁，櫻桃和漿果類植物，如草莓、覆盆子和黑莓；豆科植物，例如豆子，扁豆，豌豆和大豆；油性植物，例如油菜，芥末，罌粟，橄欖，向日葵，椰子，蓖麻油，可可和落花生；葫蘆科植物，例如食用葫蘆，黃

瓜和甜瓜；纖維植物，例如棉，亞麻，麻和黃麻；柑橘類果實，例如柑橘，檸檬，柚子和橘子；蔬菜，例如菠菜，萵苣，蘆筍，捲心菜，胡蘿蔔，洋蔥，蕃茄，馬鈴薯和紅椒；樟科植物，例如鱷梨，肉桂和樟腦；和煙草，核果，咖啡，茄子類，甘蔗，茶，胡椒，藤類，蛇麻草，香蕉，天然橡膠植物和園藝植物。

本發明化合物用途的進一步範圍為儲存產品和儲藏室的保護，及原料的保護，亦及在衛生保健區中保護家庭動物和生產家畜阻抗上述類別的有害生物，更尤其是保護家庭動物，尤其貓和狗，免於受跳蚤、扁虱和線蟲的感染。

因此本發明亦有關於一種包含至少一種本發明化合物的殺蟲組成物，例如可乳化濃縮液，懸浮濃縮液，直接可噴撒或可稀釋溶液，可塗抹糊劑，稀釋乳液，可濕性粉末，可溶解粉末，可分散粉末，塵劑，粒劑及聚合物物質微封包，配製物係依據欲達到之目的和普遍的環境來選用。

在這些組成物中所使用的活性成份係為純形式，例如固態活性成份係具有特定的粒度，或較佳與至少一種習用於配方技術中的輔助劑共用，例如增量劑，如溶劑或固體載體，或表面活性化合物(界面活性劑)。在人類、家庭動物、生產性家畜和寵物的寄生蟲控制領域中，顯然唯有使用生理上可耐受的添加劑。

溶劑例如為：非氫化或部分氫化的芳香族烴，較佳為 C_8 至 C_{12} 烷基苯部份，如二甲苯混合物，烷基化萘或四氫化萘，脂族或環脂族的烴，如石蠟或環己烷，醇類，如乙

醇，丙醇或丁醇，二醇類及它們的醚和酯，如丙二醇，二丙二醇醚，乙二醇，乙二醇單甲基或乙基醚，酮類，如環己酮，異佛耳酮或二乙醯醇，強極性溶劑，如 N-甲基吡咯烷-2-酮，二甲基亞　或 N,N-二甲基甲醯胺，水，非環氧化或環氧化之植物油類，如非環氧化或環氧化之油菜油，蓖麻油，椰子油或大豆油，以及矽氧烷油類。

在例如塵劑和可分散粉末中所使用的固體載體一般為天然礦石粉末，例如方解石，滑石，高嶺土，蒙脫土或綠坡縷石。亦可加入高分散性的矽酸或高分散性的吸收性聚合物來改良物理性質。粒狀吸收性顆粒載體為多孔類型，例如浮石，碎磚片，海泡石或膨潤土，且非吸收性載體物質為方解石或砂。可進一步地使用很多種類的無機或有機性質的粒狀物質，特別是白雲土或粒化的植物殘渣。

依欲配製的活性化合物性質而定，表面活性化合物可為具良好乳化、分散和濕潤性質的非離子性，陽離子性及/或陰離子性界面活性劑或界面活性劑混合物。將於下文中列出的界面活性劑僅視為實例；許多習用於配方技術且適用於本發明的其他界面活性劑均已於有關的文獻中述及。

非離子性界面活性劑特別地為脂族或環脂族醇類、飽和或不飽和脂肪酸和烷基酚類的聚乙二醇醚衍生物，其含有 3 至 30 個乙二醇醚且在(脂族)烴基團具有 8 至 20 個碳原子及在烷基酚的烷基中具有 6 至 18 個碳原子。進一步的適當物質為水溶性的聚環氧乙烷加成物，其在丙二醇、乙烯二胺基聚丙二醇及在烷基鏈上有 1 至 10 個碳原子的

烷基聚丙二醇上具有 20 至 250 個乙二醇醚和 10 至 100 個丙二醇醚。所提及之化合物通常為每個丙二醇單位含有 1 至 5 個乙二醇單位。實例有壬基苯酚-聚乙氧基乙醇，蓖麻油聚乙二醇醚，聚丙烯-環氧乙烷加成物，三丁基苯氧基聚乙氧基乙醇，聚乙二醇和辛基苯氧基聚乙氧基乙醇。其他的物質為聚氧乙烯山梨糖醇的脂肪酸酯，例如聚氧乙烯山梨糖醇三油酸酯。

陽離子性界面活性劑特別地為四級銨鹽，其含有至少一個具有 8 至 22 個碳原子的烷基做為取代基，並具有低碳、非鹵化或鹵化之烷基，苯甲基或低碳羥烷基做為進一步的取代基。這些鹽類較佳為鹵化物，甲基-硫酸鹽或乙基-硫酸鹽形式。實例為硬脂基-三甲基-氯化銨和苯甲基-二-(2-氯乙基)-乙基溴化銨。

適當的陰離子性界面活性劑可為水溶性皂類和水溶性的合成表面活性化合物。適當的皂類為高碳脂肪酸(C_{10}-C_{22})之鹼金屬、鹼土金屬及經取代或未經取代之銨鹽，例如油酸或硬脂酸的鈉或鉀鹽，或天然生成的脂肪酸混合物，其可例如得自椰子油或木漿浮油；此外也可為脂肪酸甲基-牛磺酸鹽。然而，最常被使用的是合成的界面活性劑，特別為脂族磺酸鹽，脂族硫酸鹽，磺化苯並咪唑衍生物或烷基芳基磺酸鹽。通常這些脂族磺酸鹽和硫酸鹽係為鹼金屬、鹼土金屬及經取代或未經取代之銨鹽，且一般具有 8 至 22 個碳原子的烷基，其中烷基亦包括烷基部份或醯基；實例為木質素磺酸、十二碳基硫酸酯或製備自天然生成脂肪酸

的脂肪醇硫酸鹽混合物的鈉或鈣鹽。這些亦包括脂肪醇-環氧乙烷加成物的硫酸酯和磺酸的鹽類。磺化的苯並咪唑衍生物較佳含有 2 個磺酸基和具有約 8 至 22 個碳原子的脂肪酸基團。烷基芳基磺酸鹽例如為十二碳基苯磺酸、二丁基萘磺酸或萘磺酸-甲醛縮合產物的鈉、鈣或三乙醇銨鹽。亦可進一步使用相對應的磷酸鹽，例如 p-壬基苯酚-(4-14)-環氧乙烷加成物或磷脂的磷酸酯鹽類。

這些組成物通常包含 0.1 至 99%，特別為 0.1 至 95%之活性化合物，及 1 至 99.9%，特別為 5 至 99.9%之至少一種固體或液體輔助劑，其亦可能為組成物之 0 至 25%，特別為 0.1 至 20%為界面活性劑(在每個情況下%為重量百分率)。但濃縮組成物為最受歡迎的商用產品，一般而言，消費者係使用含有相當低濃度活性化合物的稀釋組成物。較佳組成物包含下列範圍內的成份(%＝重量百分率)：

可乳化濃縮液：

活性成份：	1 至 90%，較佳為 5 至 20%
界面活性劑：	1 至 30%，較佳為 10 至 20%
溶劑：	餘量

塵劑：

活性成份：	0.1 至 10%，較佳為 0.1 至 1%
固體載體：	99.9 至 90%，較佳為 99.9 至 99%

懸浮濃縮液：

活性成份：	5 至 75%，較佳為 10 至 50%
界面活性劑：	1 至 40%，較佳為 2 至 30%
水：	餘量

可濕性粉末：

活性成份：	0.5 至 90%，較佳為 1 至 80%
界面活性劑：	0.5 至 20%，較佳為 1 至 15%
固體載體：	餘量

粒劑：

活性成份：	0.5 至 30%，較佳為 3 至 15%
固體載體：	99.5 至 70%，較佳為 97 至 85%

本發明組成物亦可包含進一步的固態或液態輔助劑，例如穩定劑，如蔬菜油或環氧化的蔬菜油(如環氧化椰子油，油菜子油或大豆油)，抗發泡劑，如矽氧烷油，防腐劑，黏度調節劑，黏合劑及/或增稠劑以及肥料或可得到特別效果的其他活性成份，如殺蟎劑，殺細菌劑，殺真菌劑，殺線線蟲劑，殺軟體動物劑或選擇性的除草劑。

本發明的農作物保護產品係依據習知的方式製備，當未存有輔助劑時可例如以研磨、篩分及/或壓製固體活性成份或活性成份的混合物達到例如某種粒度，當存有至少一種輔助劑時可例如將活性成份或活性成份的混合物與輔助劑完全地混合及/或研磨。本發明同樣地係有關於製備本發明組成物的方法，以及式(I)化合物使用於製備這些組成物的用途。

本發明亦有關於一種農作物保護產品的施用方法，亦即所提及有害生物種類的控制方法，其係依據欲達到目的和普遍環境選擇例如噴霧，粉化，塵化，覆蓋，種子覆被，播灑或澆注，及該組成物使用於控制所提及有害生物種類的用途。典型的濃度比率為活性成份由 0.1 至 1000 ppm，較佳由 0.1 至 500 ppm。每公頃的施用比率通常為每公頃

具活性成份由 1 至 2000 克，尤其由 10 至 1000 克/頃，較佳為由 20 至 600 克/頃；更佳為 20 至 100 克/頃。

在保護農作物部位時較佳的施用方法為施加至植物的葉(葉式施用)，施用的頻率和比率係依據受有害生物感染的風險而定。然而，活性成份亦可經由根滲透至植物，尤其為當植物所在地係以液態配製物浸漬時(系統作用)，或當活性成份係以固態形式加至植物所在地時，例如以顆粒形式加至土壤內(土壤施用)。在水稻作物的情況下，這些粒劑可計量施加至含水的稻田內。

本發明的農作物保護產品亦適合用於保護植物繁殖物質，例如種子、果實、塊莖或穀粒，或植物切枝來阻抗動物有害生物。繁殖物質可在種植之前先經該組成物處理：例如種子可在播種之前先經覆被。本發明的活性成份亦可施加至穀粒(塗覆)，其可將種子浸漬於液態配製物中，或將其以固態配製物塗覆。當種植該繁殖物質時，該組成物亦可施加至種植位置，例如在播種期間施加至種子的溝畦內。本發明因此亦有關於處理植物繁殖物質的方法以及依此方式處理後的植物繁殖物質。

製備實施例

由於在大部份情況下，化合物係為亞弗麥丁素 B1a 和 B1b 衍生物的混合物形式存在，所以利用習用的物理數據，如熔點或折射率，來進行鑑定並無多大用處。為此理由，這些化合物的鑑定係利用 HLC(高解析液態色層分析法)分析中所得到的滯留時間。其中，『B1a』一詞意為含量通常

高於 80% 的主要成份，其中 R_1 為次-丁基。『B1b』代表次成份，其中 R_1 為異丙基。具有 B1a 和 B1b 衍生物兩個滯留時間之化合物係為非對映異構物，其並可藉由色層分析法分離。當這些化合物的情況為滯留時間僅示於 B1a 欄或 B1b 欄時，則為純化期間可分別得到純的 B1a 或 B1b 成份。B1a 和 B1b 組成的正確結構可由質譜分析法進行。

下列方法係使用於 HPLC 分析：

HPLC 梯度條件			
溶劑 A：	在 H_2O 中之 0.01%三氟乙酸		
溶劑 B：	在 CH_3CN 中之 0.01%三氟乙酸		
時間[分]	A[%]	B[%]	流率[微升/分]
0	80	20	500
0.1	50	50	500
10	5	95	500
15	0	100	500
17	0	100	500
17.1	80	20	500
22	80	20	500
管柱： 管柱長度： 管柱內徑： 溫度：	YMC-Pack ODS-AQ 125 釐米 2 釐米 40℃		

化合物之色層分析法所使用的 YMC-Pack ODS-AQ 管柱是由 YMC 製造，Alte Raesfelderstrasse 6，46514 Schermbeck，德國。

【實施方式】

實施例 P.1：4'-(S)-O-[(甲基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣

步驟 A：在二氯甲烷(210 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基亞弗麥丁素 B1 單醣(18 克)溶液中加入 4-二甲

基胺基吡啶(5.2 克)和 1,1'-羰基二咪唑(11.4 克)。混合物在室溫下攪拌 1.5 小時，之後將混合物倒入冰水(350 毫升)。使用二氯甲烷萃取，接著將有機萃取液經硫酸鎂乾燥，過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-O-[(咪唑-1-基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

步驟 B：在冰浴中冷卻且於甲醇(145 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-(S)-O-[(咪唑-1-基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣(13.6 克)溶液加入於甲醇(2.5 毫升)之甲基磺酸(1.0 毫升)。混合物攪拌 3 小時，之後將混合物倒入飽和之碳酸氫鈉(200 毫升)。使用乙酸乙酯萃取，接著將有機萃取液經硫酸鎂乾燥，過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 4'-O-[(咪唑-1-基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4'-(S)-O-[(咪唑-1-基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣：B1a $C_{45}H_{62}N_2O_{12}$，MW：822 MS：823(M+H)。1H NMR(300MHz，$CDCl_3$)選擇性數據，δ H(ppm)：8.23(s，1H，咪唑)，7.61(s，1H，咪唑)，7.13(s，1H，咪唑)，3.42(s，3H，OCH_3)。

步驟 C：在室溫下，於乙腈(20 毫升)之 4'-(S)-O-[(咪唑-1-基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣(2.9 克)溶液加入甲基碘(5.4 毫升)。攪拌混合物 3 小時，之後在減壓下蒸餾移除揮發性成份而得到 4'-O-[(3-羰基-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓)碘化

物]亞弗麥丁素 B1 單醣。

步驟 D：在二氯甲烷(5 毫升)之 4'-O-[(3-羰基-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓)碘化物]亞弗麥丁素 B1 單醣(232 毫克)溶液中加入甲基胺氫氯化物(81 毫克)和三乙胺(88 微升)。在室溫下攪拌 0.5 小時之後，加入水且混合物以二氯甲烷萃取。有機萃取液經硫酸鎂乾燥，接著過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 4'-O-[(甲基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4'-(S)-O-[(甲基胺基)羰基]亞弗麥丁素單醣：B1a $C_{43}H_{63}NO_{12}$，MW：785.4 LCMS：t_{RT}：7.15，808.4(M+Na)；1H NMR(300MHz，$CDC1_3$)選擇性數據，δ H(ppm)：3.28(m，1H，CH-2)，3.44(s，3H，OCH_3)，2.84(d，J=6Hz，3H，NCH_3)；B1b $C_{42}H_{61}NO_{12}$，MW：771.4 LCMS：t_{RT}：6.51，808.4(M+Na)。

實施例 P.2：4'-(S)-O-[(環己基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣

在二氯甲烷(5 毫升)之 4'-O-[(3-羰基-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓)碘化物]亞弗麥丁素 B1 單醣(實施例 P1，步驟 C，192 毫克)溶液中加入環己胺(114 微升)。在室溫下攪拌 1.5 小時之後，加入水且混合物以二氯甲烷萃取。有機萃取液經硫酸鎂乾燥，接著過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 4'-O-[(環己基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，

並經質譜和 NMR 光譜証實。

4'-(S)-O-[(環己基胺基)羰基]亞弗麥丁素單醣：B1a $C_{48}H_{71}NO_{12}$，MW：853.5 LCMS：t_{RT}：9.49，875.4(M+Na)；B1b $C_{47}H_{69}NO_{12}$，MW：771.4 LCMS：t_{RT}：8.85，876.4(M+Na)。

實施例 P.3：4'-(S)-O-[(苯甲基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣

在二氯甲烷(5 毫升)之 4'-O-[(3-羰基-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓)碘化物]亞弗麥丁素 B1 單醣(實施例 P1，步驟 C，192 毫克)溶液中加入苯甲胺(109 微升)。在室溫下攪拌 1.5 小時之後，加入水且混合物以二氯甲烷萃取。有機萃取液經硫酸鎂乾燥，接著過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 4'-O-[(苯甲基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4'-(S)-O-[(苯甲基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣：B1a $C_{49}H_{67}NO_{12}$，MW：861.5 LCMS：t_{RT}：8.80，884.5(M+Na)；B1b $C_{48}H_{65}NO_{12}$，MW：847.5 LCMS：t_{RT}：8.16，870.3(M+Na)。

實施例 P.4：4'-(R)-O-[(烯丙基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣

步驟 A：在 0℃下，於異丙醇(15 毫升)之 4-氧-5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基亞弗麥丁素 B1 單醣(2.0 克)溶液中加入硼氫化鈉(30 毫克)。混合物攪拌 0.5 小時，之後該混合物以鹽水(10 毫升)處理。使用第三丁基甲基醚萃取，接著將有機萃取液經硫酸鎂乾燥，過濾並在減壓下蒸餾移除

溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 4'-(R)-5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

步驟 B：在二氯甲烷(18 毫升)之 4'-(R)-5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基亞弗麥丁素 B1 單醣(1.6 克)溶液加入 4-二甲基胺基吡啶(0.5 克)和 1,1'-羰基二咪唑(1.0 克)。混合物在室溫下攪拌 1.5 小時，之後將混合物倒入冰水(100 毫升)。使用二氯甲烷萃取，接著將有機萃取液經硫酸鎂乾燥，過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的精產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-(R)-O-[(咪唑-1-基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-(R)-O-[(咪唑-1-基)羰基]亞弗麥丁素 B1a 單醣：1H NMR(300MHz，$CDCl_3$)選擇性數據，δH(ppm)：8.18(s，1H，咪唑)，7.45(s，1H，咪唑)，7.08(s，1H，咪唑)，3.46(s，3H，OCH_3)。

步驟 C：在室溫下，於乙腈(12 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-(R)-O-[(咪唑-1-基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣(1.41 克)溶液加入甲基碘(2.3 毫升)。將混合物攪拌 24 小時，之後在減壓下蒸餾移除揮發性成份而得到 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-O-(R)-[(3-羰基-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓)碘化物]亞弗麥丁素 B1 單醣。

步驟 D：在二氯甲烷(5 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-O-(R)-[(3-羰基-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓)碘化物]

亞弗麥丁素 B1 單醣(192 毫克)溶液中加入 75 微升烯丙基胺。在室溫下攪拌隔夜之後，加入水且混合物以二氯甲烷萃取。有機萃取液經硫酸鎂乾燥，接著過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-O-(R)-[(烯丙基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

步驟 E：在 THF(3 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-O-(R)-[(烯丙基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣(123 毫克)溶液中加入吡啶(34 微升)和 70% HF-吡啶(138 微升)溶液。在室溫下攪拌混合物 18 小時之後，倒入 $NaHCO_3$(50%)水溶液，以乙酸乙酯萃取，經 $MgSO_4$ 乾燥，及於真空下濃縮。利用快速管柱色層分析(矽膠，己烷/乙酸乙酯 1/1)，得到 4'-O-(R)-[(烯丙基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4'-O-(R)-[(烯丙基胺基)羰基]亞弗麥丁素單醣：B1a $C_{45}H_{65}NO_{12}$，MW：811.5 LCMS：t_{RT}：7.68，834.5(M+Na)；B1b $C_{44}H_{63}NO_{12}$，MW：797.4 LCMS：t_{RT}：7.20，820.4(M+Na)。

實施例 P.5：4'-(R)-O-[(環己基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣

步驟 A：在二氯甲烷(5 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-O-(R)-[(3-羰基-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓)碘化物]亞弗麥丁素 B1 單醣(實施例 P4，步驟 C，192 毫克)溶液中加入環己胺(114 微升)。在室溫下攪拌 12 小時之後，加入

水且混合物以二氯甲烷萃取。有機萃取液經硫酸鎂乾燥，接著過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-O-(R)-[(環己基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

步驟 B：在 THF(2.5 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-O-(R)-[(環己基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣(100 毫克)溶液中加入吡啶(27 微升)和 70% HF-吡啶(107 微升)溶液。在室溫下攪拌混合物 14 小時之後，倒入 $NaHCO_3$(50%)水溶液，以乙酸乙酯萃取，經 $MgSO_4$ 乾燥，及於真空下濃縮。利用快速管柱色層分析(矽膠，己烷/乙酸乙酯 1/1)，得到 4'-O-(R)-[(環己基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4'-O-(R)-[(環己基胺基)羰基]亞弗麥丁素單醣：B1a $C_{48}H_{71}NO_{12}$，MW：853.5 LCMS：t_{RT}：9.60，876.5(M+Na)；B1b $C_{47}H_{69}NO_{12}$，MW：839.5 LCMS：t_{RT}：9.01，862.5(M+Na)。

實施例 P.6：4'-(R)-O-[(乙氧基丙基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣

步驟 A：在二氯甲烷(5 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-O-(R)-[(3-羰基-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓)碘化物]亞弗麥丁素 B1 單醣(實施例 P4，步驟 C，192 毫克)溶液中加入 3-乙氧基丙基胺(120 微升)。在室溫下攪拌隔夜之後，加入水且混合物以二氯甲烷萃取。有機萃取液經硫酸鎂乾燥，接著過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物

經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-O-(R)-[(乙氧基丙基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

步驟 B：在 THF(1.0 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-O-(R)-[(乙氧基丙基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣(38 毫克)溶液中加入吡啶(10 微升)和 70% HF-吡啶(41 微升)溶液。在室溫下攪拌混合物 16 小時之後，倒入 $NaHCO_3$(50%)水溶液，以乙酸乙酯萃取，經 $MgSO_4$ 乾燥，及於真空下濃縮。利用快速管柱色層分析(矽膠，己烷/乙酸乙酯 1/1)，得到 4'-O-(R)-[(乙氧基丙基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4'-O-(R)-[(乙氧基丙基胺基)羰基]亞弗麥丁素單醣：B1a $C_{47}H_{71}NO_{13}$，MW：857.5 LCMS：t_{RT}：8.11，880.5(M+Na)。

實施例 P.7：4'-(S)-O-[(甲基胺基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣

步驟 A：在 N,N-二甲基甲醯胺(5 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基亞弗麥丁素 B1 單醣(843 毫克)溶液中加入 1,1'-硫羰基二咪唑(535 毫克)。混合物在 60℃下攪拌 4 小時，之後將混合物以乙酸乙酯(100 毫升)稀釋並倒入冰水(100 毫升)。使用二氯甲烷萃取，接著將合併的有機萃取液經硫酸鎂乾燥，過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-O-[(咪唑-1-基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-(S)-O-[(咪唑-1-基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣：B1a $C_{51}H_{76}N_2O_{11}SSi$，MW：953 MS：954(M+H)。1H NMR(300MHz，$CDCl_3$)選擇性數據，δ H(ppm)：8.37(s，1H，咪唑)，7.66(s，1H，咪唑)，7.06(s，1H，咪唑)，3.39(s，3H，OCH_3)。

步驟 B：5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-(S)-O-[(咪唑-1-基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣(381 克)溶解於甲醇(5.0 毫升)且該溶液在冰浴中冷卻，於其中加入甲基磺酸溶液(29 微升)。混合物攪拌 4 小時，之後將混合物倒入飽和之碳酸氫鈉(10 毫升)。使用乙酸乙酯萃取，接著將有機萃取液經硫酸鎂乾燥，過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 4'-O-[(咪唑-1-基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4'-(S)-O-[(咪唑-1-基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣：B1a $C_{45}H_{62}N_2O_{11}S$，MW：838.4 MS：861.4(M+Na)。1H NMR(300MHz，$CDCl_3$)選擇性數據，δ H(ppm)：8.35(s，1H，咪唑)，7.64(s，1H，咪唑)，7.04(s，1H，咪唑)，3.38(s，3H，OCH_3)。

步驟 C：在室溫下，於乙腈(100 毫升)之 4'-(S)-O-[(咪唑-1-基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣(15.4 克)溶液加入甲基碘(28.5 毫升)。攪拌混合物 16 小時，之後在減壓下蒸餾移除揮發性成份而得到 4'-O-[(3-硫羰基-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓)碘化物]亞弗麥丁素 B1 單醣。

4'-(S)-O-[(3-硫羰基-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓)碘化物]亞弗麥丁素 B1 單醣：1H NMR(300MHz，$CDCl_3$)選擇性數據，δ H(ppm)：10.84(s，1H，咪唑鎓)，8.05(s，1H，咪唑鎓)，7.76(s，1H，咪唑鎓)，3.43(s，3H，OCH_3)。

步驟 D：在二氯甲烷(5 毫升)之 4'-(S)-O-[(3-硫羰基-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓)碘化物]亞弗麥丁素 B1 單醣(294 毫克)溶液中加入甲基胺氫氯化物(101 毫克)和三乙胺(209 微升)。在室溫下攪拌 16 小時之後，加入水且混合物以二氯甲烷萃取。有機萃取液經硫酸鎂乾燥，接著過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 4'-(S)-O-[(甲基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4'-(S)-O-[(甲基胺基)硫羰基]亞弗麥丁素單醣：B1a $C_{43}H_{63}NO_{11}S$，MW：8.1.4 LCMS：t_{RT}：9.12，824.4(M+Na)；B1b $C_{42}H_{61}NO_{11}S$，MW：787.4 LCMS：t_{RT}：8.43，810.4(M+Na)。

實施例 P.8：4'-(S)-O-[(環丙基胺基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣

在二氯甲烷(5 毫升)之 4'-(S)-O-[(3-硫羰基-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓)碘化物]亞弗麥丁素 B1 單醣(實施例 P7，步驟 C，294 毫克)溶液中加入環丙胺(105 微升)。在室溫下攪拌 16 小時之後，加入水且混合物以二氯甲烷萃取。有機萃取液經硫酸鎂乾燥，接著過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙

酯)，得到 4'-O-[(環丙基胺基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4'-(S)-O-[(環丙基胺基)硫羰基]亞弗麥丁素單醣：B1a $C_{45}H_{65}NO_{11}S$，MW：827.4 LCMS：t_{RT}：9.87，828.4(M+Na)；B1b $C_{44}H_{63}NO_{11}S$，MW：813.4 LCMS：t_{RT}：9.23，836.4(M+Na)。

實施例 P.9：4'-(S)-O-[(2-羥乙基胺基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣

在二氯甲烷(5 毫升)之 4'-(S)-O-[(3-硫羰基-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓)碘化物]亞弗麥丁素 B1 單醣(實施例 P7，步驟 C，294 毫克)溶液中加入乙醇胺(90 微升)。在室溫下攪拌 16 小時之後，加入水且混合物以二氯甲烷萃取。有機萃取液經硫酸鎂乾燥，接著過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 4'-O-[(2-羥乙基胺基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4'-(S)-O-[(2-羥乙基胺基)硫羰基]亞弗麥丁素單醣：B1a $C_{44}H_{65}NO_{12}S$，MW：831.4 LCMS：t_{RT}：8.12，854.4(M+Na)；B1b $C_{43}H_{63}NO_{12}S$，MW：817.4 LCMS：t_{RT}：7.42，840.4(M+Na)。

實施例 P.10：4"-(S)-O-[(吡咯烷)羰基]亞弗麥丁素 B1

步驟 A：在 0℃下，於二氯甲烷(20 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基亞弗麥丁素 B1(2.0 克)溶液中加入 4-二甲基胺基吡啶(0.49 克)和 1,1'-羰基二咪唑(1.1 克)。混合

物在室溫下攪拌 2 小時，之後在減壓下移除溶劑。殘餘物經快速管柱色層分析純化(矽膠，己烷/乙酸乙酯)，得到 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4”-(S)-O-[(咪唑-1-基)羰基]亞弗麥丁素 B1，並經質譜和 NMR 光譜証實。

步驟 B：在二氯甲烷(20 毫升)之 4”-(S)-O-[(咪唑-1-基)羰基]亞弗麥丁素 B1(0.5 克)溶液加入吡咯烷(0.15 毫升)。在室溫下攪拌 48 小時，之後將混合物使用乙酸乙酯萃取。將有機萃取液經硫酸鎂乾燥，過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物可直接使用於下一個步驟。

步驟 C：得自步驟 B 之粗產物溶解在 15 毫升四氫呋喃並於溶液中加入 2 毫升 HF-吡啶溶液(由 25 克 70% HF-吡啶、27.5 毫升四氫呋喃和 12.5 毫升吡啶組成)，混合物在室溫下攪拌 24 小時，倒入水中，以乙酸乙酯萃取；有機相經飽和的碳酸氫鈉清洗、經硫酸鈉乾燥、及於真空下濃縮。殘餘物利用快速管柱色層分析純化(矽膠，己烷/乙酸乙酯)，得到 4”-O-[(吡咯烷)羰基]亞弗麥丁素 B1，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4”-(S)-O-[(吡咯烷)羰基]亞弗麥丁素 B1：B1a $C_{53}H_{79}NO_{15}$，MW：969.5 LCMS：t_{RT}：11.01，992.4(M+Na)。

實施例 P.12：4”-(S)-O-[(4-吡啶甲基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1

步驟 A：在 0℃下，於二氯甲烷(5 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基亞弗麥丁素 B1(1 克)溶液中加入 4-二甲基胺基吡啶(0.13 克)和 1,1’-羰基二咪唑(0.31 克)。混合物

在室溫下攪拌 2 小時，之後加入 4-吡啶甲基胺(0.25 毫升)。在室溫下攪拌 18 小時後，加入水(5 毫升)且混合物以二氯甲烷萃取。將有機萃取液經硫酸鈉乾燥，過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物可直接使用於下一個步驟。

步驟 B：得自步驟 A 之粗產物溶解在 10 毫升四氫呋喃並於溶液中加入 5 毫升 HF-吡啶溶液(由 25 克 70% HF-吡啶、27.5 毫升四氫呋喃和 12.5 毫升吡啶組成)，混合物在室溫下攪拌 16 小時，倒入水中，以乙酸乙酯萃取；有機相經飽和的碳酸氫鈉清洗、經硫酸鈉乾燥、及於真空下濃縮。殘餘物利用快速管柱色層分析純化(矽膠，己烷/乙酸乙酯)，得到 4”-(S)-O-[(4-吡啶甲基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4”-(S)-O-[(4-吡啶甲基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1：B1a $C_{55}H_{78}N_2O_{15}$，MW：1006.5 LCMS：t_{RT}：5.12，1007.5(M+H)，1029.5(M+Na)。

實施例 P.13：4”-(S)-O-[(O-甲基羥胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1

步驟 A：在二氯甲烷(5 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4”-(S)-O-[(咪唑-1-基)羰基]亞弗麥丁素 B1(實施例 P.10，步驟 A，280 毫克)溶液中加入 O-甲基羥胺氫氯化物(87 毫克)和三乙胺(52 毫克)。在室溫下攪拌 24 小時之後，加入水且混合物以乙醚萃取；有機相以水和鹽水清洗，經硫酸鈉乾燥，並在真空下濃縮。所得到的粗產物可直接使

用於下一個步驟。

步驟 B：得自步驟 A 之粗產物溶解於 10 毫升甲醇，於該溶液中加入 0.13 毫升甲基磺酸，混合物在室溫下攪拌 30 分鐘，倒入飽和的碳酸氫鈉中，以乙酸乙酯萃取；有機相以水和鹽水清洗、經硫酸鈉乾燥、及於真空下濃縮。殘餘物利用快速管柱色層分析純化(矽膠，己烷/乙酸乙酯)，得到 4"-(S)-O-[(O-甲基羥胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4"-(S)-O-[(O-甲基羥胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1：B1a $C_{50}H_{75}NO_{16}$，MW：946.15 MS：963($M+NH_4^+$)。1H NMR(300MHz，$CDCl_3$)選擇性數據，δ H(ppm)：7.41(s，1H，NH)，3.72(s，3H，$NHOCH_3$)。

實施例 P.14：4"-(S)-O-[(聯胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1

步驟 A：在二氯甲烷(5 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4"-(S)-O-[(咪唑-1-基)羰基]亞弗麥丁素 B1(實施例 P.10，步驟 A，500 毫克)溶液中加入聯胺氫氯化物(174 毫克)和三乙胺(0.46 毫升)。在室溫下攪拌 3 小時之後，加入水且混合物以二氯甲烷萃取；有機相以水和鹽水清洗，經硫酸鈉乾燥，並在真空下濃縮。所得到的粗產物可直接使用於下一個步驟。

步驟 B：得自步驟 A 之粗產物溶解在 15 毫升甲醇，於該溶液中加入 0.2 毫升甲基磺酸，混合物在室溫下攪拌 30 分鐘，倒入飽和的碳酸氫鈉中，以乙酸乙酯萃取；有機相以水和鹽水清洗、經硫酸鈉乾燥、及於真空下濃縮。殘

餘物利用快速管柱色層分析純化(矽膠，己烷/乙酸乙酯)，得到 4"-(S)-O-[(聯胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4"-(S)-O-[(聯胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1：B1a $C_{49}H_{74}N_2O_{15}$，MW：930.5 LCMS：t_{RT}：7.05，931.3(M+H)；B1b $C_{48}H_{72}N_2O_{15}$，MW：916.5 LCMS：t_{RT}：8.43，917.5(M+H)。

實施例 P.15：4"-(S)-O-[(苯基醯胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1

步驟 A：在 0℃下，於二氯甲烷(12 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-亞弗麥丁素 B1(600 毫克)溶液中逐滴加入氯磺醯基異氰酸酯(129 毫克)。在 0℃下攪拌 45 分鐘之後，加入苯胺(283 毫克)再加入水，混合物在室溫下攪拌 3 小時，倒入水中，以二氯甲烷萃取；有機相以水和鹽水清洗，經硫酸鈉乾燥，並在真空下濃縮。所得到的粗產物可直接使用於下一個步驟。

步驟 B:得自步驟 A 之粗產物溶解在 5 毫升四氫呋喃，於該溶液中加入 1 毫升 HF-吡啶溶液(由 25 克 70% HF-吡啶、27.5 毫升四氫呋喃和 12.5 毫升吡啶組成)，混合物在室溫下攪拌 16 小時，倒入水中，以乙酸乙酯萃取；有機相經飽和的碳酸氫鈉清洗、經硫酸鈉乾燥、及於真空下濃縮。殘餘物利用快速管柱色層分析純化(矽膠，己烷/乙酸乙酯)，得到 4"-O-(S)-[(苯基醯胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4"-(S)-O-[(苯基醯胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1：B1a

$C_{55}H_{78}N_2O_{17}S$，MW：1070.5 LCMS：t_{RT}：9.54，1071.5(M+H)，1093.5(M+Na)。

實施例 P.16：4”-(R)-O-[(甲胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1

步驟 A：在二氯甲烷(100 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4”-(R)-亞弗麥丁素 B1(9.87 克)溶液中加入 4-二甲基胺基吡啶(2.5 克)和 1,1’-羰基二咪唑(5.4 克)。混合物在室溫下攪拌 2 小時，之後將混合物倒入水中。使用二氯甲烷萃取，接著有機萃取液經硫酸鎂乾燥，過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4”-(R)-O-[(咪唑-1-基)羰基]亞弗麥丁素 B1，並經質譜和 NMR 光譜証實。

步驟 B：得自於上文之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4”-(R)-O-[(咪唑-1-基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1 溶解於甲醇(100 毫升)並將溶液在冰浴中冷卻，將之加至甲基磺酸(2 毫升)。混合物在室溫下攪拌 30 分鐘，之後將混合物倒入飽和的碳酸氫鈉。使用乙酸乙酯萃取，接著該有機萃取液經硫酸鎂乾燥，過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 4”-(R)-O-[(咪唑-1-基)羰基]亞弗麥丁素 B1，並經質譜和 NMR 光譜証實。

步驟 C：於室溫下，於乙腈(10 毫升)之 4”-(R)-O-[(咪唑-1-基)羰基]亞弗麥丁素 B1(1.9 克)溶液加入甲基碘(3 毫升)。將混合物攪拌 3 小時，之後在減壓下蒸餾移除揮發性

成份而得到 4”-(R)-O-[(3-羰基-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓)碘化物]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。。

步驟 D：在二氯甲烷(4 毫升)之 4”-(R)-O-[(3-羰基-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓)碘化物]亞弗麥丁素 B1(222 毫克)溶液中加入甲基胺氫氯化物(81 毫克)和三乙胺(88 微升)。在室溫下攪拌 2 小時之後，加入水且混合物以二氯甲烷萃取。有機萃取液經硫酸鎂乾燥，接著過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 4”-(R)-O-[(甲基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4”-(R)-O-[(甲基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1：B1a $C_{50}H_{75}NO_{15}$，MW：929.5 LCMS：t_{RT}：8.59，930.5(M+H)，952.5(M+Na)。

實施例 P.17：4”-(R)-O-[(4-甲氧基苯基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1

在二氯甲烷(4 毫升)之 4”-(R)-O-[(3-羰基-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓)碘化物]亞弗麥丁素 B1(實施例 P.16，步驟 C，222 毫克)溶液中加入 4-甲氧基苯胺(123 毫克)。在室溫下攪拌 2 小時之後，加入水且混合物以二氯甲烷萃取。有機萃取液經硫酸鎂乾燥，接著過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到 4”-(R)-O-[(4-甲氧基苯基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4”-(R)-O-[(4-甲氧基苯基胺基)羰基]亞弗麥丁素 B1：

B1a $C_{56}H_{79}NO_{16}$，MW：1021.5 LCMS：t_{RT}：10.27，1022.5(M+H)。

實施例 P.18：4"-(S)-O-[(甲基胺基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1

步驟 A：在乙腈(15 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基亞弗麥丁素 B1(1.48 克)溶液中加入 4-二甲基胺基吡啶(183 毫克)和 1,1'-硫羰基二咪唑(800 毫克)。在室溫下攪拌 12 小時，加入水及混合物以乙醚萃取，使用 HCl 1N、水、飽和碳酸氫鈉及鹽水清洗。有機萃取液經硫酸鈉乾燥，過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑，得到 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4"-O-[(咪唑-1-基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1，並經質譜和 NMR 光譜証實。

步驟 B：在二甲基甲醯胺(4 毫升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4"-(S)-O-[(咪唑-1-基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1(176 毫克)溶液中加入三乙胺(0.14 毫升)和甲基胺氫氯化物(68 毫克)。在室溫下攪拌 1 小時後加入水，及混合物以乙酸乙酯萃取。有機萃取液經硫酸鈉乾燥，過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物可直接使用至下一個步驟。

步驟 C:得自步驟 B 之粗產物溶解在 2 毫升四氫呋喃，該溶液加入 0.75 毫升 HF-吡啶溶液(由 25 克 70% HF-吡啶、27.5 毫升四氫呋喃和 12.5 毫升吡啶組成)，混合物在室溫下攪拌 24 小時，倒入水中，以乙酸乙酯萃取；有機相經飽和的碳酸氫鈉清洗、經硫酸鈉乾燥、及於真空下濃縮。

殘餘物利用快速管柱色層分析純化(矽膠，己烷/乙酸乙酯)，得到 4"-O-(S)-[(甲基胺基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4"-(S)-O-[(甲基胺基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1：B1a $C_{50}H_{75}NO_{14}S$，MW：945.5 LCMS：t_{RT}：10.87，946.6(M+H)；B1b $C_{49}H_{73}NO_{14}S$，MW：931.5 LCMS：t_{RT}：10.15，932.3(M+H)。

實施例 P.19：4"-(S)-O-[(氰甲基胺基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1

步驟 A：在 15 毫升四氫呋喃之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4"-(S)-O-[(咪唑-1-基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1(實施例 P.18，步驟 A，3.36 克)溶液中加入 5 毫升 HF-吡啶溶液(由 25 克 70% HF-吡啶、27.5 毫升四氫呋喃和 12.5 毫升吡啶組成)，混合物在室溫下攪拌 48 小時，倒入水中，以乙酸乙酯萃取；該有機相以飽和碳酸氫鈉清洗，經硫酸鈉乾燥，及在真空中濃縮，殘餘物利用快速管柱色層分析純化(矽膠，己烷/乙酸乙酯)，得到 4"-O-[(咪唑-1-基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1，並經質譜和 NMR 光譜証實。

步驟 B：在二甲基甲醯胺(5 毫升)之 4"-(S)-O-[(咪唑-1-基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1(220 毫克)溶液中加入三乙胺(0.14 毫升)和氰甲基胺氫氯化物(410 毫克)。在室溫下攪拌 3 小時後加入水，及混合物以乙酸乙酯萃取。有機萃取液經硫酸鈉乾燥，過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。殘餘物利用製備性 HPLC 純化，得到 4"-O-[(氰甲基胺基)硫羰基]亞

弗麥丁素 B1，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4”-(S)-O-[(氰甲基胺基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1：B1a $C_{51}H_{74}N_2O_{14}S$，MW：970.5 LCMS：t_{RT}：11.02，971.9(M+H)；B1b $C_{50}H_{72}N_2O_{14}S$，MW：956.5 LCMS：t_{RT}：10.36，957.3(M+H)。

實施例 P.20：4”-(S)-O-[(2-甲基聯胺基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1

在二氯甲烷(5 毫升)之 4”-(S)-O-[(咪唑-1-基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1(實施例 P.19，步驟 A，160 毫克)溶液中加入甲基聯胺(16 毫克)。在室溫下攪拌 12 小時之後，加入飽和的碳酸氫鈉且混合物以乙醚萃取。有機萃取液經硫酸鈉乾燥，過濾及在減壓下蒸餾移除溶劑。殘餘物利用製備性 HPLC 純化，得到 4”-O-[(2-甲基聯胺基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4”-(S)-O-[(2-甲基聯胺基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1：B1a $C_{50}H_{76}N_2O_{14}S$，MW：960.5 LCMS：t_{RT}：9.66，961.6(M+H)。

實施例 P.21：4’-(S)-O-[(烯丙氧基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣

步驟 A：在二氯甲烷(5 毫升)和吡啶(190 微升)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基亞弗麥丁素 B1 單醣(500 毫克)溶液中加入烯丙基氯甲醯胺(172 毫克)和 4-二甲基胺基吡啶(36 毫克)。混合物在室溫下攪拌 48 小時，之後將混合物倒至氯化銨水溶液中。經乙酸乙酯萃取，有機萃取液經硫酸鎂乾燥，過濾並在減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產

物經矽膠的快速管柱色層分析純化(己烷/乙酸乙酯)，得到5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-(S)-O-[(烯丙氧基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

步驟 B：得自步驟 A 之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-(S)-O-[(烯丙氧基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣溶解於 1.5 毫升甲醇，於該溶液加入 5 微升甲基磺酸，且混合物攪拌 40 分鐘，將之倒入飽和的碳酸氫鈉，經乙醚萃取；有機相以水和鹽水清洗，經硫酸鈉乾燥，及於真空下濃縮。殘餘物利用快速管柱色層分析純化(矽膠，己烷/乙酸乙酯)，得到 4'-(S)-O-[(烯丙氧基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4'-(S)-O-[(烯丙氧基)羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣：B1a $C_{45}H_{64}O_{13}$，MW：812.4 LCMS：t_{RT}：10.24 分鐘，935.4(M+Na)；B1b $C_{44}H_{62}O_{13}$，MW：798.4 LCMS：t_{RT}：9.55 分鐘，821.4(M+Na)。

實施例 P.22：4'-(S)-O-[(甲氧基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣

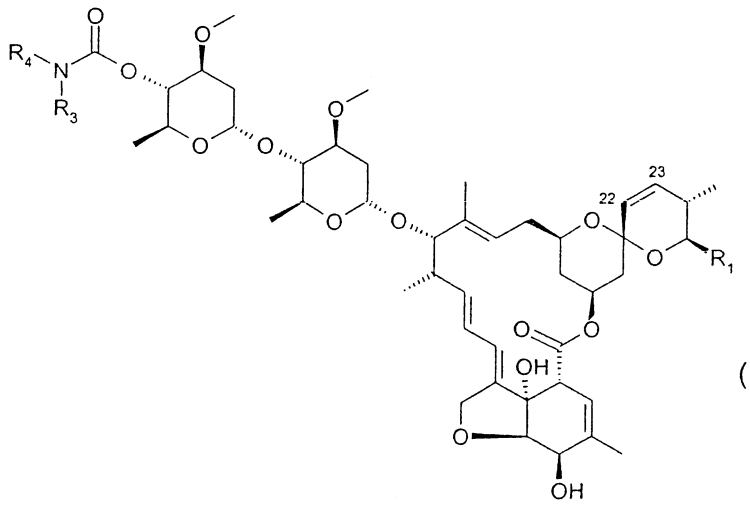
得自實施例 P.7(步驟 A)之 5-O-第三丁基二甲基甲矽烷基-4'-O-[(咪唑-1-基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣(381 毫克)溶解於甲醇(6.5 毫升)，該溶液於冰浴中冷卻並加入甲基磺酸溶液(55 毫克)。攪拌該混合物 24 小時，之後將混合物倒入飽和的碳酸氫鈉(10 毫升)。經乙酸乙酯萃取，及有機萃取液經硫酸鎂乾燥，過濾及於減壓下蒸餾移除溶劑。所得到的粗產物利用矽膠之快速管柱色層分析純化(己烷/乙

酸乙酯)，得到 4'-(S)-O-[(甲氧基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣，並經質譜和 NMR 光譜証實。

4'-(S)-O-[(甲氧基)硫羰基]亞弗麥丁素 B1 單醣：B1a $C_{43}H_{62}O_{12}S$，MW：802.4 LCMS：t_{RT}：10.88 分鐘，825.5(M+Na)；B1b $C_{42}H_{60}O_{12}S$，MW：788.4 LCMS：t_{RT}：10.24 分鐘，811.2(M+Na)。

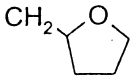
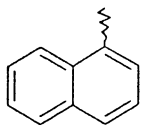
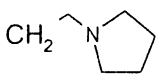
亦可使用與上文製備實施例相似的方法製備列於表中的相對應化合物。

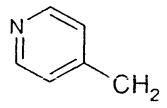
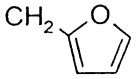
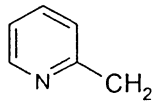
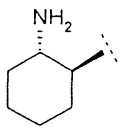
表 1：具下式化合物

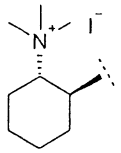
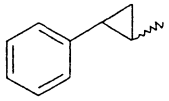
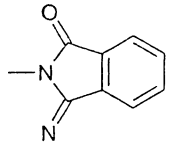


(Ic)

其中 R_1 為次丁基(B1a)或異丙基(B1b)

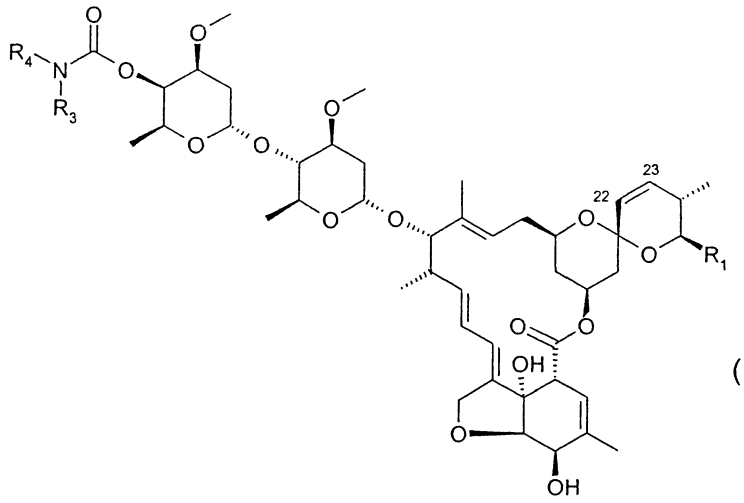
No.	R_3	R_4	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
1.1	H	CH_3	9.10	
1.2	H	CH_2CH_3		
1.3	H	n-C_3H_7		
1.4	H	i-C_3H_7	10.22	9.46
1.5	H	n-C_4H_9		
1.6	H	i-C_4H_9		
1.7	H	sec-C_4H_9		
1.8	H	t-C_4H_9		
1.9	H	n-C_5H_{11}		
1.10	H	n-C_6H_{13}		
1.11	H	環-C_5H_9		
1.12	H	$CH_2C_6H_5$		
1.13	H	環-C_6H_{11}		
1.14	H	p-$NO_2C_6H_5$		
1.15	H	$CH_2CH_2OCH_3$	10.40	9.66
1.16	H	$CH_2(CH_2)_2OCH_2CH_3$		
1.17	H	$CH_2CH=CH_2$	9.85	9.10
1.18	H		10.86	10.10
1.19	H	CH_2CH_2OH	8.88	8.11
1.20	H	$CH(CH_3)CH(OCH_3)_2$		
1.21	H	環丙基	9.73	8.96
1.22	H	$CH_2CH(OH)CH_2OH$	6.96	6.23
1.23	H	$CH_2CH(OCH_3)_2$	9.41	8.69
1.24	$CH_2CH_2OCH_2CH_2$		10.91	10.13
1.25	H	CH_2CH_2F		
1.26	H	CH_2CF_3	10.25	9.54
1.27	H	$CH_2CH_2N(CH_3)_2$		
1.28	H	OCH_3		
1.29	H		12.37	11.85
1.30	H		6.13	5.71

No.	R_3	R_4	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
1.31	H		6.11	5.72
1.32	CH_2CH_2OH	CH_2CH_2OH	8.38	7.62
1.33	H	$CH_2CH_2NH_2$	5.44	5.04
1.34	$CH_2(CH_2)_3CH_2$		12.33	11.61
1.35	H	$CH_2(CH_2)_3NH_2$	5.84	5.43
1.36	H	$CH_2(CH_2)_5NH_2$	6.29	5.86
1.37	H	$CH_2(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$	6.16	5.74
1.38	$CH_2(CH_2)_2CH_2$		11.01	
1.39	H		9.96	9.28
1.40	H		5.99	
1.41	H	$CH_2CH_2NHCH_3$	4.79	4.40
1.42	H	CH_2-C≡CH	9.32	8.72
1.43	H	$CH_2(CH_2)_2Cl$	10.13	9.38
1.44	H	$CH_2CH_2N^+Me_3\,I^-$	5.52	5.12
1.45	H	NH_2	7.10	6.40
1.46	H	NHMe	8.22	7.47
1.47	H	NMe_2	9.13	8.44
1.48	H	NHOMe		
1.49	H	$CH_2CH_2OS(O)_2NH_2$	7.93	7.20
1.50	H	OH	7.80	7.16
1.51	H	$S(O)_2$NH 苯甲基	9.88	9.24
1.52	H	$S(O)_2NH_2$	8.00	
1.53	H	$S(O)_2$NHPh	9.56	8.88
1.54	H	*p*$MeOC_6H_5$		
1.55	H	$(CH_2)_{12}NH_2$	8.29	7.79
1.56	H		6.74	
1.57	H	$CH(CH_3)CH_2CH_3$	10.60	10.02
1.58	H	$(CH_2)_4N^+Me_3\,I^-$	5.15	

No.	R_3	R_4	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
1.59	H	$(CH_2)_6N^+Me_3\ I^-$	5.54	
1.60	H	$(CH_2)_3O(CH_2)_3N^+Me_3\ I^-$	5.31	
1.61	H	$(CH_2)_{12}N^+Me_3\ I^-$	7.61	
1.62	H		6.13	
1.63	H		10.94	10.38
1.64	CH_3	CH_3		
1.65	CH_3	CH_2CH_3		
1.66	CH_3	n-C_3H_7		
1.67	CH_3	i-C_3H_7		
1.68	CH_3	n-C_4H_9		
1.69	CH_3	i-C_4H_9		
1.70	CH_3	Sec-C_4H_9		
1.71	CH_3	t-C_4H_9		
1.72	CH_3	n-C_5H_{11}		
1.73	CH_3	n-C_6H_{13}		
1.74	CH_2CH_3	CH_2CH_3		
1.75	CH_2CH_3	n-C_3H_7		
1.76	CH_2CH_3	i-C_3H_7		
1.77	CH_2CH_3	n-C_4H_9		
1.78	CH_2CH_3	i-C_4H_9		
1.79	CH_2CH_3	Sec-C_4H_9		
1.80	CH_2CH_3	t-C_4H_9		
1.81	CH_2CH_3	n-C_5H_{11}		
1.82	CH_2CH_3	n-C_6H_{13}		
1.83	H	H		
1.84	H	C_6H_5	13.7	
1.85	H		12.85	12.43
1.86	H	CH_2CH_2Cl	9.38	8.83
1.87	H	$CH_2CH_2SCH_3$	9.45	8.90
1.88	H	$CH_2CH_2SCH_2CH_3$	9.96	9.44

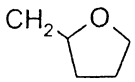
No.	R_3	R_4	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
1.89	H	$C(CH_3)_2CH_2SCH_3$	10.56	
1.90	$CH_2CH_2SCH_2CH_2$		10.0	9.47
1.91	H	$CH_2CH_2OCH_2CH_3$	9.08	8.50
1.92	H	$CH_2CH_2OCH_2(CH_3)_2$	9.57	9.03

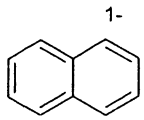
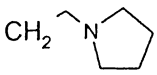
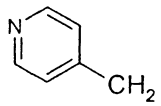
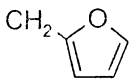
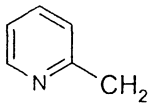
表 2：具下式化合物

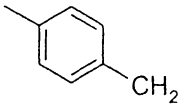


(Id),

其中 R_1 為次丁基(B1a)或異丙基(B1b)

No.	R_3	R_4	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
2.1	H	$pNO_2C_6H_5$		
2.2	H	CH_3	8.59	7.79
2.3	H	CH_3CH_2	9.33	8.54
2.4	H	環 $-C_5H_9$		
2.5	H	$CH_2CH(CH_3)_2$		
2.6	H	$CH_2C_6H_5$		
2.7	H	Cyclo-C_6C_{11}		
2.8	H	$CH_2(CH_2)_4CH_3$		
2.9	H	$CH_2CH_2CH_3$		
2.10	H	$CH_2CH_2OCH_3$	8.71	7.91
2.11	H	$CH(CH_3)_2$	9.98	9.19
2.12	H	$CH_2(CH_2)_2OCH_2CH_3$		
2.13	H	$CH_2CH=CH_2$		
2.14	H		9.17	8.36

No.	R_3	R_4	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
2.15	H	CH_2CH_2OH	7.05	6.36
2.16	H	$CH(CH_3)CH(OCH_3)_2$		
2.17	H		9.33	8.67
2.18	H	$CH_2CH(OH)CH_2OH$		
2.19	H	$CH_2CH(OCH_3)_2$		
2.20	$CH_2CH_2OCH_2CH_2$			
2.21	H	CH_2CH_2F		
2.22	H	CH_2CF_3		
2.23	H	$CH_2CH_2N(CH_3)_2$		
2.24	H	OCH_3		
2.25	H			
2.26	H		5.62	
2.27	H		6.04	5.72
2.28	CH_2CH_2OH	CH_2CH_2OH		
2.29	$CH_2CH_2NH_2$	$CH_2CH_2NH_2$		
2.30	$CH_2(CH_2)_3CH_2$		12.57	11.87
2.31	H	$CH_2(CH_2)_3NH_2$		
2.32	H	$CH_2(CH_2)_5NH_2$		
2.33	H	$CH_2(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$		
2.34	$CH_2(CH_2)_2CH_2$		5.62	5.14
2.35	H			
2.36	H			
2.37	H	$CH_2CH_2NHCH_3$		
2.38	H	$CH_2C\equiv CH$		
2.39	H	$CH_2(CH_2)_2Cl$		

No.	R_3	R_4	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
2.40	H	$CH_2CH_2N^+Me_3\ I^-$		
2.41	CH_2CH_3	CH_2CH_3		
2.42	H	NH_2		
2.43	H	NHMe		
2.44	H	NMe_2		
2.45	H	NHOMe		
2.46	H	$CH_2CH_2OS(O)_2NH_2$		
2.47	H	NHOH		
2.48	H	$S(O)_2$NH苯甲基		
2.49	H	$S(O)_2NH_2$		
2.50	H	$S(O)_2$NHPh		
2.51	H	*p*MeOC_6H_5	10.33	9.74
2.52	CH_3	CH_3		
2.53	CH_3	CH_2CH_3		
2.54	CH_3	n-C_3H_7		
2.55	CH_3	i-C_3H_7		
2.56	CH_3	n-C_4H_9		
2.57	CH_3	i-C_4H_9		
2.58	CH_3	Sec-C_4H_9		
2.59	CH_3	t-C_4H_9		
2.60	CH_3	n-C_5H_{11}		
2.61	CH_3	n-C_6H_{13}		
2.62	CH_2CH_3	n-C_3H_7		
2.63	CH_2CH_3	i-C_3H_7		
2.64	CH_2CH_3	n-C_4H_9		
2.65	CH_2CH_3	i-C_4H_9		
2.66	H	H	8.16	7.47
2.67	H	n-C_4H_9		
2.68	H	i-C_4H_9		
2.69	H	sec-C_4H_9		
2.70	H	t-C_4H_9		
2.71	H	n-C_5H_{11}		
2.72	H	n-C_6H_{13}		
2.73	H		13.74	
2.74	H	C_6H_5	13.48	

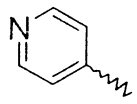
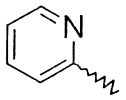
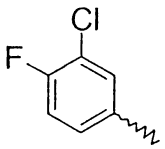
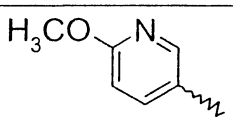
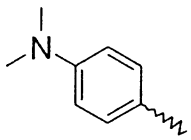
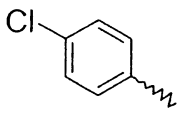
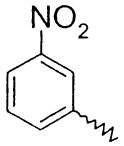
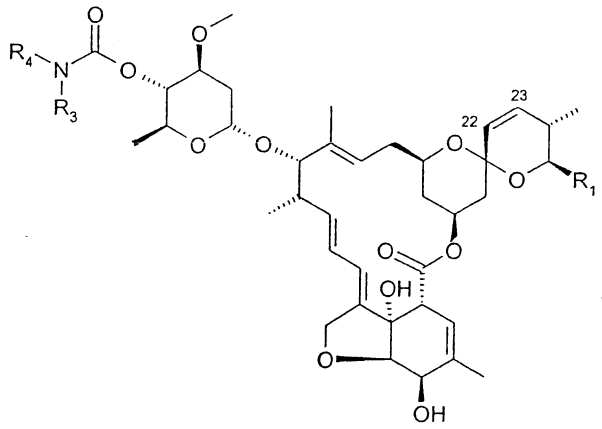
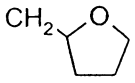
No.	R_3	R_4	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
2.75	CH_3	C_6H_5	13.59	
2.76	H		5.62	
2.77	H		11.24	
2.78	H		14.09	
2.79	H		12.82	
2.80	H		8.00	
2.81	CH_3		13.97	
2.82	H		13.71	
2.83	H	CH_2CH_2Cl	8.96	8.40
2.84	H	$CH_2CH_2SCH_3$	9.02	8.45
2.85	H	$C(CH_3)_2CH_2SCH_3$	10.22	9.73
2.86	H	$CH_2CH_2SCH_2CH_3$	9.59	9.06
2.87	$CH_2CH_2SCH_2CH_2$		9.77	9.21
2.88	H	$CH_2CH_2OCH_2CH_3$	8.55	7.96
2.89	H	$CH_2CH_2OCH_2(CH_3)_2$	9.10	8.54

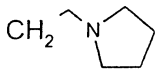
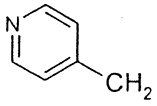
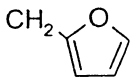
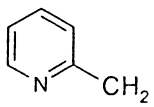
表 3：具下式化合物

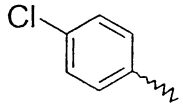
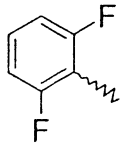
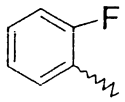
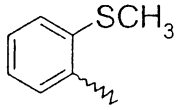
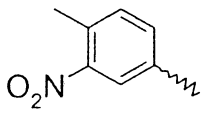


(Ie),

其中 R_1 為次丁基(B1a)或異丙基(B1b)

No.	R_3	R_4	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
3.1	H	$pNO_2C_6H_5$	10.04	
3.2	H	CH_3	7.15	6.51
3.3	H	CH_3CH_2	8.97	
3.4	H	環-C_5H_9	8.96	8.37
3.5	H	$CH_2CH(CH_3)_2$	8.59	7.95
3.6	H	$CH_2C_6H_5$	8.80	8.16
3.7	H	環 -C_6C_{11}	9.49	8.85
3.8	H	$CH_2(CH_2)_4CH_3$	10.08	9.44
3.9	H	$CH_2CH_2CH_3$	8.27	7.63
3.10	H	$CH_2CH_2OCH_3$	8.21	7.57
3.11	H	$CH(CH_3)_2$	8.27	7.63
3.12	H	$CH_2(CH_2)_2OCH_2CH_3$	8.48	7.79
3.13	H	$CH_2CH=CH_2$	8.75	8.16
3.14	H		8.48	7.84
3.15	H	CH_2CH_2OH	6.77	6.13
3.16	H	$CH(CH_3)CH(OCH_3)_2$	9.01	8.27
3.17	H	環-C_3H_5	8.43	7.79
3.18	H	$CH_2CH(OH)CH_2OH$	6.24	5.60
3.19	H	$CH_2CH(OCH_3)_2$	8.21	7.52
3.20	$CH_2CH_2OCH_2CH_2$		8.32	7.63
3.21	H	CH_2CH_2F	8.05	7.47
3.22	H	CH_2CF_3	8.96	8.27
3.23	H	$CH_2CH_2N(CH_3)_2$	4.37	4.05

No.	R_3	R_4	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
3.24	H	OCH_3		
3.25	H	1-萘基		
3.26	H			
3.27	H			
3.28	CH_2CH_2OH	CH_2CH_2OH		
3.29	$CH_2CH_2NH_2$	$CH_2CH_2NH_2$		
3.30	$CH_2(CH_2)_3CH_2$			
3.31	H	$CH_2(CH_2)_3NH_2$		
3.32	H	$CH_2(CH_2)_5NH_2$		
3.33	H	$CH_2(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$		
3.34	$CH_2(CH_2)_2CH_2$			
3.35	H			
3.36	H			
3.37	H	$CH_2CH_2NHCH_3$		
3.38	H	$CH_2C{\equiv}CH$		
3.39	H	$CH_2(CH_2)_2Cl$		
3.40	H	$CH_2CH_2N^+Me_3I^-$		
3.41	CH_2CH_3	CH_2CH_3		
3.42	H	NH_2		
3.43	H	NHMe		
3.44	H	NMe_2		
3.45	H	NHOMe		
3.46	H	$CH_2CH_2OS(O)_2NH_2$		
3.47	H	NHOH		
3.48	H	$S(O)_2NH$苯甲基		
3.49	H	$S(O)_2NH_2$		
3.50	H	$S(O)_2NHPh$		
3.51	H	pMeOC_6H_5		
3.52	CH_3	CH_3		

No.	R_3	R_4	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
3.53	CH_3	CH_2CH_3		
3.54	CH_3	n-C_3H_7		
3.55	CH_3	i-C_3H_7		
3.56	CH_3	n-C_4H_9		
3.57	CH_3	i-C_4H_9		
3.58	CH_3	Sec-C_4H_9		
3.59	CH_3	t-C_4H_9		
3.60	CH_3	n-C_5H_{11}		
3.61	CH_3	n-C_6H_{13}		
3.62	CH_2CH_3	CH_3		
3.63	CH_2CH_3	n-C_3H_7		
3.64	CH_2CH_3	i-C_3H_7		
3.65	CH_2CH_3	n-C_4H_9		
3.66	CH_2CH_3	i-C_4H_9		
3.67	H	n-C_4H_9		
3.68	H	i-C_4H_9		
3.69	H	sec-C_4H_9		
3.70	H	t-C_4H_9		
3.71	H	n-C_5H_{11}		
3.72	H	n-C_6H_{13}		
3.73	H		13.67	
3.74	H		12.55	
3.75	H		13.07	
3.76	H		13.47	
3.77	H		13.56	

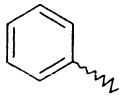
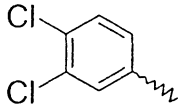
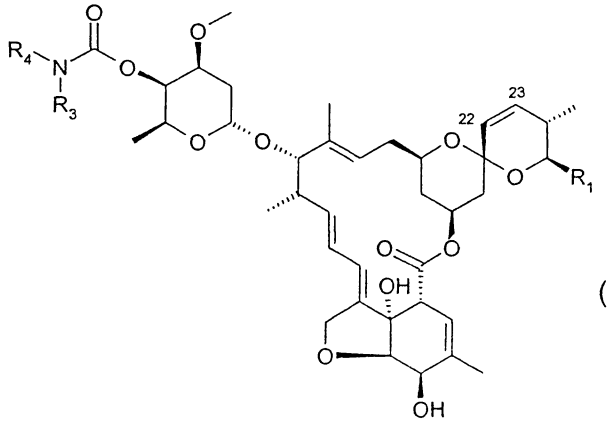
No.	R_3	R_4	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
3.78	CH_3		12.83	
3.79	H		14.21	
3.80	H	CH_2CH_2Cl	11.64	10.90
3.81	H	$CH_2CH_2SCH_3$	11.60	10.85
3.82	H	$C(CH_3)_2CH_2SCH_3$	12.92	12.47
3.83	H	$CH_2CH_2SCH_2CH_3$	8.72	8.13
3.84	$CH_2CH_2SCH_2CH_2$		12.24	11.57
3.85	H	$CH_2CH_2OCH_2CH_3$	7.69	7.05
3.86	H	$CH_2CH_2OCH_2(CH_3)_2$	8.23	7.60

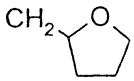
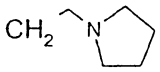
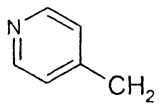
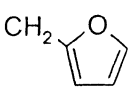
表 4：具下式化合物

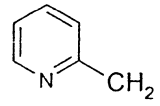


(If),

其中 R_1 為次丁基(B1a)或異丙基(B1b)

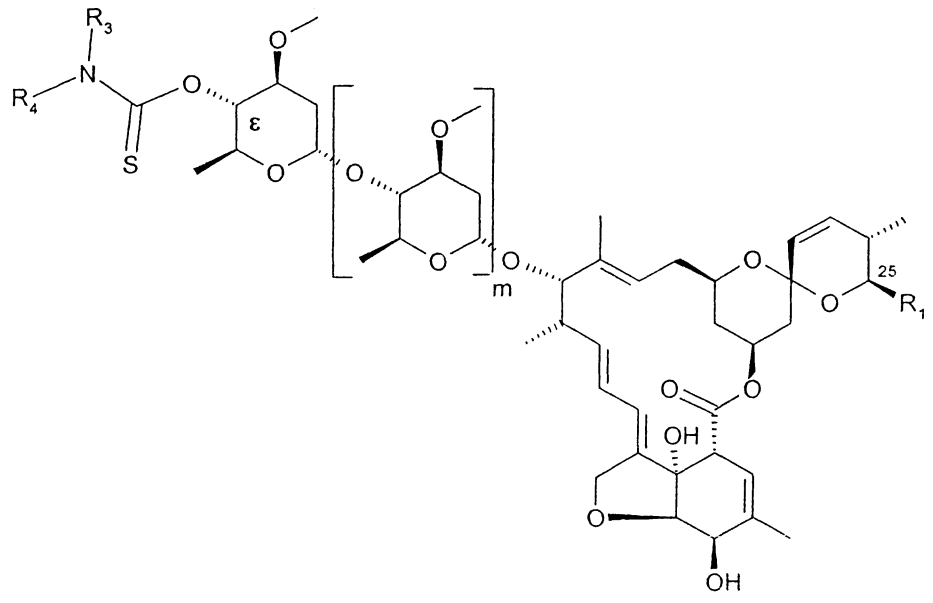
No.	R_3	R_4	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
4.1	H	$pNO_2C_6H_5$	8.53	
4.2	H	CH_3	6.98	6.43
4.3	H	CH_3CH_2	7.18	
4.4	H	環 -C_5H_9	9.39	
4.5	H	$CH_2CH(CH_3)_2$	8.59	7.95
4.6	H	$CH_2C_6H_5$	8.69	8.16
4.7	H	環-C_6C_{11}	9.49	8.85
4.8	H	$CH_2(CH_2)_4CH_3$	10.30	9.66

No.	R_3	R_4	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
4.9	H	$CH_2CH_2CH_3$	8.00	7.36
4.10	H	$CH_2CH_2OCH_3$	6.88	6.29
4.11	H	$CH(CH_3)_2$	8.21	7.63
4.12	H	$CH_2(CH_2)_2OCH_2CH_3$	8.11	
4.13	H	$CH_2CH=CH_2$	7.64	7.20
4.14	H		7.47	6.93
4.15	H	CH_2CH_2OH	5.73	5.33
4.16	H	$CH(CH_3)CH(OCH_3)_2$	7.79	7.25
4.17	H	環-C_3H_5	7.73	7.15
4.18	H	$CH_2CH(OH)CH_2OH$	5.23	
4.19	H	$CH_2CH(OCH_3)_2$		
4.20	$CH_2CH_2OCH_2CH_2$			
4.21	H	CH_2CH_2F		
4.22	H	CH_2CF_3		
4.23	H	$CH_2CH_2N(CH_3)_2$		
4.24	H	OCH_3		
4.25	H	1-萘基		
4.26	H			
4.27	H			
4.28	CH_2CH_2OH	CH_2CH_2OH		
4.29	$CH_2CH_2NH_2$	$CH_2CH_2NH_2$		
4.30	$CH_2(CH_2)_3CH_2$			
4.31	H	$CH_2(CH_2)_3NH_2$		
4.32	H	$CH_2(CH_2)_5NH_2$		
4.33	H	$CH_2(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$		
4.34	$CH_2(CH_2)_2CH_2$			
4.35	H			

No.	R_3	R_4	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
4.36	H			
4.37	H	$CH_2CH_2NHCH_3$		
4.38	H	$CH_2C{\equiv}CH$		
4.39	H	$CH_2(CH_2)_2Cl$		
4.40	H	$CH_2CH_2N^+Me_3I^-$		
4.41	CH_2CH_3	CH_2CH_3		
4.42	H	NH_2		
4.43	H	NHMe		
4.44	H	NMe_2		
4.45	H	NHOMe		
4.46	H	$CH_2CH_2OS(O)_2NH_2$		
4.47	H	NHOH		
4.48	H	$S(O)_2NH$苯基		
4.49	H	$S(O)_2NH_2$		
4.50	H	$S(O)_2NHPh$		
4.51	H	*p*$MeOC_6H_5$		
4.52	CH_3	CH_3		
4.53	CH_3	CH_2CH_3		
4.54	CH_3	n-C_3H_7		
4.55	CH_3	i-C_3H_7		
4.56	CH_3	n-C_4H_9		
4.57	CH_3	i-C_4H_9		
4.58	CH_3	sec-C_4H_9		
4.59	CH_3	t-C_4H_9		
4.60	CH_3	n-C_5H_{11}		
4.61	CH_3	n-C_6H_{13}		
4.62	CH_2CH_3	CH_3		
4.63	CH_2CH_3	n-C_3H_7		
4.64	CH_2CH_3	i-C_3H_7		
4.65	CH_2CH_3	n-C_4H_9		
4.66	CH_2CH_3	i-C_4H_9		
4.67	H	n-C_4H_9		
4.68	H	i-C_4H_9		
4.69	H	sec-C_4H_9		

No.	R_3	R_4	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
4.70	H	t-C_4H_9		
4.71	H	n-C_5H_{11}		
4.72	H	n-C_6H_{13}		
4.73	H	CH_2CH_2Cl	10.97	
4.74	H	$CH_2CH_2SCH_3$	11.04	
4.75	H	$CH_2CH_2SCH_2CH_3$	8.23	
4.76	H	$C(CH_3)_2CH_2SCH_3$	12.60	
4.77	$CH_2CH_2SCH_2CH_2$		12.16	
4.78	H	$CH_2CH_2OCH_2CH_3$	6.97	
4.79	H	$CH_2CH_2OCH_2(CH_3)_2$	7.64	

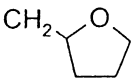
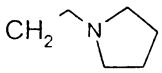
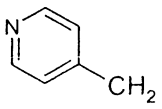
表5：具下式化合物

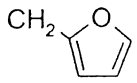
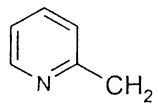
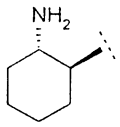
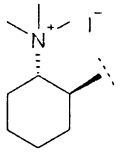
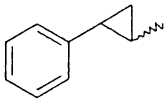


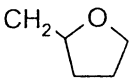
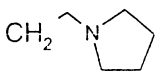
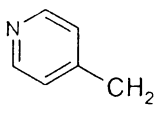
(Ig),

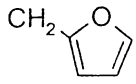
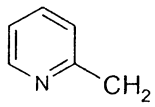
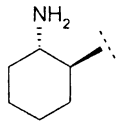
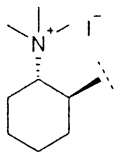
其中 R_1 為次丁基(B1a)或異丙基(B1b)

No.	R_3	R_4	m	滯留時間(分鐘)	
				B1a	B1b
5.1	H	$pNO_2C_6H_5$	0		
5.2	H	CH_3	0	9.12	8.43
5.3	H	CH_3CH_2	0		
5.4	H	環-C_5H_9	0	10.93	10.35

No.	R_3	R_4	m	滯留時間(分鐘)	
				B1a	B1b
5.5	H	$CH_2CH(CH_3)_2$	0	10.88	10.24
5.6	H	$CH_2C_6H_5$	0		
5.7	H	環 -C_6C_{11}	0	11.04	10.40
5.8	H	$CH_2(CH_2)_4CH_3$	0	11.63	
5.9	H	$CH_2CH_2CH_3$	0	10.40	9.76
5.10	H	$CH_2CH_2OCH_3$	0	9.77	9.07
5.11	H	$CH(CH_3)_2$	0	10.40	9.71
5.12	H	$CH_2(CH_2)_2OCH_2CH_3$	0	10.14	9.44
5.13	H	$CH_2CH=CH_2$	0	9.77	9.18
5.14	H		0		
5.15	H	CH_2CH_2OH	0	8.12	7.42
5.16	H	$CH(CH_3)CH(OCH_3)_2$	0		
5.17	H		0	9.87	9.23
5.18	H	$CH_2CH(OH)CH_2OH$	0		
5.19	H	$CH_2CH(OCH_3)_2$	0		
5.20	$CH_2CH_2OCH_2CH_2$		0		
5.21	H	CH_2CH_2F	0		
5.22	H	CH_2CF_3	0	10.29	9.60
5.23	H	$CH_2CH_2N(CH_3)_2$	0		
5.24	H	OCH_3	0		
5.25	H	1-萘基	0		
5.26	H		0		
5.27	H		0		
5.28	CH_2CH_2OH	CH_2CH_2OH	0		
5.29	H	$CH_2CH_2NH_2$	0		
5.30	$CH_2(CH_2)_3CH_2$		0		
5.31	H	$CH_2(CH_2)_3NH_2$	0		
5.32	H	$CH_2(CH_2)_5NH_2$	0		
5.33	H	$CH_2(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$	0		
5.34	$CH_2(CH_2)_2CH_2$		0		

No.	R_3	R_4	m	滯留時間(分鐘)	
				B1a	B1b
5.35	H		0		
5.36	H		0		
5.37	H	$CH_2CH_2NHCH_3$	0		
5.38	H	$-CH_2C{\equiv}CH$	0		
5.39	H	$CH_2(CH_2)_2Cl$	0		
5.40	H	$CH_2CH_2N^+Me_3\,I^-$	0		
5.41	CH_2CH_3	CH_2CH_3	0		
5.42	H	NH_2	0		
5.43	H	NHMe	0		
5.44	H	NMe_2	0		
5.45	H	NHOMe	0		
5.46	H	$CH_2CH_2OS(O)_2NH_2$	0		
5.47	H	OH	0		
5.48	H	$S(O)_2$NH苯甲基	0		
5.49	H	$S(O)_2NH_2$	0		
5.50	H	$S(O)_2$NH苯基	0		
5.51	H	pMeOC_6H_5	0		
5.52	H	$(CH_2)_{12}NH_2$	0		
5.53	H		0		
5.54	H	$CH(CH_3)CH_2CH_3$	0		
5.55	H	$(CH_2)_4N^+Me_3\,I^-$	0		
5.56	H	$(CH_2)_6N^+Me_3\,I^-$	0		
5.57	H	$(CH_2)_3O(CH_2)_3N^+Me_3\,I^-$	0		
5.58	H	$(CH_2)_{12}N^+Me_3\,I^-$	0		
5.59	H		0		
5.60	H		0		
5.61	H	H	0		

No.	R_3	R_4	m	滯留時間(分鐘)	
				B1a	B1b
5.62	H	$pNO_2C_6H_5$	1		
5.63	H	CH_3	1		
5.64	H	CH_3CH_2	1		
5.65	H	環-C_5H_9	1		
5.66	H	$CH_2CH(CH_3)_2$	1		
5.67	H	$CH_2C_6H_5$	1		
5.68	H	環-C_6H_{11}	1		
5.69	H	$CH_2(CH_2)_4CH_3$	1		
5.70	H	$CH_2CH_2CH_3$	1		
5.71	H	$CH_2CH_2OCH_3$	1		
5.72	H	$CH(CH_3)_2$	1		
5.73	H	$CH_2(CH_2)_2OCH_2CH_3$	1		
5.74	H	$CH_2CH=CH_2$	1		
5.75	H		1		
5.76	H	CH_2CH_2OH	1		
5.77	H	$CH(CH_3)CH(OCH_3)_2$	1		
5.78	H	環丙基	1		
5.79	H	$CH_2CH(OH)CH_2OH$	1		
5.80	H	$CH_2CH(OCH_3)_2$	1		
5.81	$CH_2CH_2OCH_2CH_2$		1		
5.82	H	CH_2CH_2F	1		
5.83	H	CH_2CF_3	1		
5.84	H	$CH_2CH_2N(CH_3)_2$	1		
5.85	H	OCH_3	1		
5.86	H	1-萘基	1		
5.87	H		1		
5.88	H		1		
5.89	CH_2CH_2OH	CH_2CH_2OH	1		
5.90	H	$CH_2CH_2NH_2$	1		
5.91	$CH_2(CH_2)_3CH_2$		1		
5.92	H	$CH_2(CH_2)_3NH_2$	1		
5.93	H	$CH_2(CH_2)_5NH_2$	1		

No.	R_3	R_4	m	滯留時間(分鐘)	
				B1a	B1b
5.94	H	$CH_2(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$	1		
5.95	$CH_2(CH_2)_2CH_2$		1		
5.96	H		1		
5.97	H		1		
5.98	H	$CH_2CH_2NHCH_3$	1		
5.99	H	$CH_2C{\equiv}CH$	1		
5.100	H	$CH_2(CH_2)_2Cl$	1		
5.101	H	$CH_2CH_2N^+Me_3\,I^-$	1		
5.102	CH_2CH_3	CH_2CH_3	1		
5.103	H	NH_2	1	9.18	8.38
5.104	H	NHMe	1	9.67	
5.105	H	NMe_2	1	9.13	8.38
5.106	H	NHOMe	1		
5.107	H	$CH_2CH_2OS(O)_2NH_2$	1		
5.108	H	OH	1		
5.109	H	$S(O)_2NH$苯甲基	1		
5.110	H	$S(O)_2NH_2$	1		
5.111	H	$S(O)_2NH$苯基	1		
5.112	H	*p*$MeOC_6H_5$	1		
5.113	H	$(CH_2)_{12}NH_2$	1		
5.114	H		1		
5.115	H	$CH(CH_3)CH_2CH_3$	1		
5.116	H	$(CH_2)_4N^+Me_3\,I^-$	1		
5.117	H	$(CH_2)_6N^+Me_3\,I^-$	1		
5.118	H	$(CH_2)_3O(CH_2)_3N^+Me_3\,I^-$	1		
5.119	H	$(CH_2)_{12}N^+Me_3\,I^-$	1		
5.120	H		1		

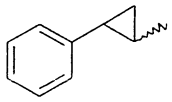
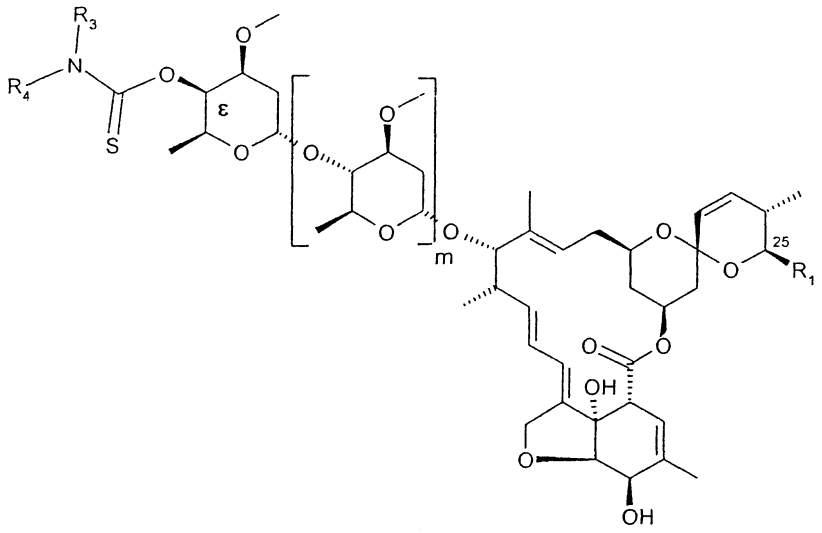
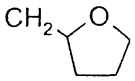
No.	R_3	R_4	m	滯留時間(分鐘)	
				B1a	B1b
5.121	H		1		
5.122	CH_3	CH_3	1		
5.123	CH_3	CH_2CH_3	1		
5.124	CH_3	n-C_3H_7	1		
5.125	CH_3	i-C_3H_7	1		
5.126	CH_3	n-C_4H_9	1		
5.127	CH_3	i-C_4H_9	1		
5.128	CH_3	Sec-C_4H_9	1		
5.129	CH_3	t-C_4H_9	1		
5.130	CH_3	n-C_5H_{11}	1		
5.131	CH_3	n-C_6H_{13}	1		
5.132	CH_2CH_3	CH_3	1		
5.133	CH_2CH_3	n-C_3H_7	1		
5.134	CH_2CH_3	i-C_3H_7	1		
5.135	CH_2CH_3	n-C_4H_9	1		
5.136	CH_2CH_3	i-C_4H_9	1		

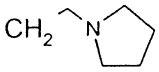
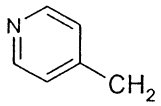
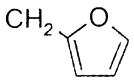
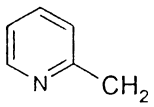
表 6：具下式化合物

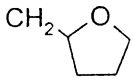
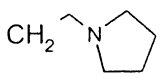


(Ih)

其中 R_1 為次丁基(B1a)或異丙基(B1b)

No.	R_3	R_4	m	滯留時間(分鐘)	
				B1a	B1b
6.1	H	$pNO_2C_6H_5$	1		
6.2	H	CH_3	1		
6.3	H	CH_3CH_2	1		
6.4	H	環-C_5H_9	1		
6.5	H	$CH_2CH(CH_3)_2$	1		
6.6	H	$CH_2C_6H_5$	1		
6.7	H	環-C_6H_{11}	1		
6.8	H	$CH_2(CH_2)_4CH_3$	1		
6.9	H	$CH_2CH_2CH_3$	1		
6.10	H	$CH_2CH_2OCH_3$	1		
6.11	H	$CH(CH_3)_2$	1		
6.12	H	$CH_2(CH_2)_2OCH_2CH_3$	1		
6.13	H	$CH_2CH=CH_2$	1		
6.14	H		1		
6.15	H	CH_2CH_2OH	1		
6.16	H	$CH(CH_3)CH(OCH_3)_2$	1		
6.17	H	環丙基	1		
6.18	H	$CH_2CH(OH)CH_2OH$	1		

No.	R_3	R_4	m	滯留時間(分鐘)	
				B1a	B1b
6.19	H	$CH_2CH(OCH_3)_2$	1		
6.20	$CH_2CH_2OCH_2CH_2$		1		
6.21	H	CH_2CH_2F	1		
6.22	H	CH_2CF_3	1		
6.23	H	$CH_2CH_2N(CH_3)_2$	1		
6.24	H	OCH_3	1		
6.25	H	1-萘基	1		
6.26	H		1		
6.27	H		1		
6.28	CH_2CH_2OH	CH_2CH_2OH	1		
6.29	H	$CH_2CH_2NH_2$	1		
6.30	$CH_2(CH_2)_3CH_2$		1		
6.31	H	$CH_2(CH_2)_3NH_2$	1		
6.32	H	$CH_2(CH_2)_5NH_2$	1		
6.33	H	$CH_2(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$	1		
6.34	$CH_2(CH_2)_2CH_2$		1		
6.35	H		1		
6.36	H		1		
6.37	H	$CH_2CH_2NHCH_3$	1		
6.38	H	$CH_2C{\equiv}CH$	1		
6.39	H	$CH_2(CH_2)_2Cl$	1		
6.40	H	$CH_2CH_2N^+Me_3\,I^-$	1		
6.41	H	H	1		
6.42	CH_3	CH_3	1		
6.43	CH_3	CH_2CH_3	1		
6.44	CH_3	n-C_3H_7	1		
6.45	CH_3	i-C_3H_7	1		
6.46	CH_3	n-C_4H_9	1		
6.47	CH_3	i-C_4H_9	1		

No.	R_3	R_4	m	滯留時間(分鐘)	
				B1a	B1b
6.48	CH_3	Sec-C_4H_9	1		
6.49	CH_3	t-C_4H_9	1		
6.50	CH_3	n-C_5H_{11}	1		
6.51	CH_3	n-C_6H_{13}	1		
6.52	CH_2CH_3	CH_3	1		
6.53	CH_2CH_3	n-C_3H_7	1		
6.54	CH_2CH_3	i-C_3H_7	1		
6.55	CH_2CH_3	n-C_4H_9	1		
6.56	CH_2CH_3	i-C_4H_9	1		
6.57	H	$pNO_2C_6H_5$	0		
6.58	H	CH_3	0		
6.59	H	CH_3CH_2	0		
6.60	H	環-C_5H_9	0		
6.61	H	$CH_2CH(CH_3)_2$	0		
6.62	H	$CH_2C_6H_5$	0		
6.63	H	環-C_6H_{11}	0		
6.64	H	$CH_2(CH_2)_4CH_3$	0		
6.65	H	$CH_2CH_2CH_3$	0		
6.66	H	$CH_2CH_2OCH_3$	0		
6.67	H	$CH(CH_3)_2$	0		
6.68	H	$CH_2(CH_2)_2OCH_2CH_3$	0		
6.69	H	$CH_2CH=CH_2$	0		
6.70	H		0		
6.71	H	CH_2CH_2OH	0		
6.72	H	$CH(CH_3)CH(OCH_3)_2$	0		
6.73	H	環丙基	0		
6.74	H	$CH_2CH(OH)CH_2OH$	0		
6.75	H	$CH_2CH(OCH_3)_2$	0		
6.76	$CH_2CH_2OCH_2CH_2$		0		
6.77	H	CH_2CH_2F	0		
6.78	H	CH_2CF_3	0		
6.79	H	$CH_2CH_2N(CH_3)_2$	0		
6.80	H	OCH_3	0		
6.81	H	1-萘基	0		
6.82	H		0		

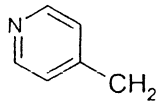
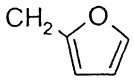
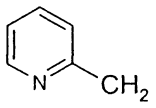
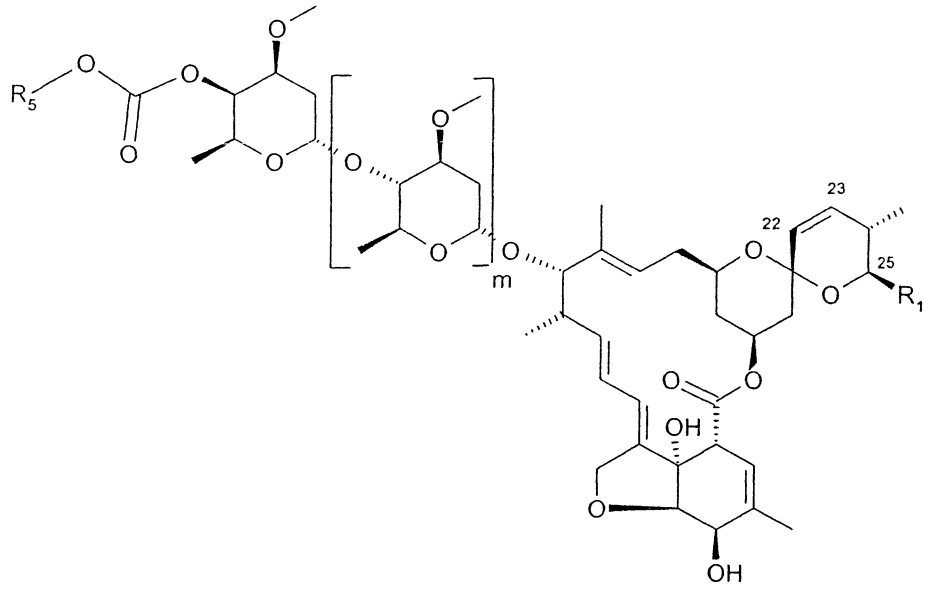
No.	R_3	R_4	m	滯留時間(分鐘)	
				B1a	B1b
6.83	H		0		
6.84	CH_2CH_2OH	CH_2CH_2OH	0		
6.85	H	$CH_2CH_2NH_2$	0		
6.86	$CH_2(CH_2)_3CH_2$		0		
6.87	H	$CH_2(CH_2)_3NH_2$	0		
6.88	H	$CH_2(CH_2)_5NH_2$	0		
6.89	H	$CH_2(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$	0		
6.90	$CH_2(CH_2)_2CH_2$		0		
6.91	H		0		
6.92	H		0		
6.93	H	$CH_2CH_2NHCH_3$	0		
6.94	H	$CH_2C{\equiv}CH$	0		
6.95	H	$CH_2(CH_2)_2Cl$	0		
6.96	H	$CH_2CH_2N^+Me_3\,I^-$	0		
6.97	H	H	0		
6.98	CH_3	CH_3	0		
6.99	CH_3	CH_2CH_3	0		
6.100	CH_3	n-C_3H_7	0		
6.101	CH_3	i-C_3H_7	0		
6.102	CH_3	n-C_4H_9	0		
6.103	CH_3	i-C_4H_9	0		
6.104	CH_3	Sec-C_4H_9	0		
6.105	CH_3	t-C_4H_9	0		
6.106	CH_3	n-C_5H_{11}	0		
6.107	CH_3	n-C_6H_{13}	0		
6.108	CH_2CH_3	CH_3	0		
6.109	CH_2CH_3	n-C_3H_7	0		
6.110	CH_2CH_3	i-C_3H_7	0		
6.111	CH_2CH_3	n-C_4H_9	0		
6.112	CH_2CH_3	i-C_4H_9	0		

表7：具下式化合物

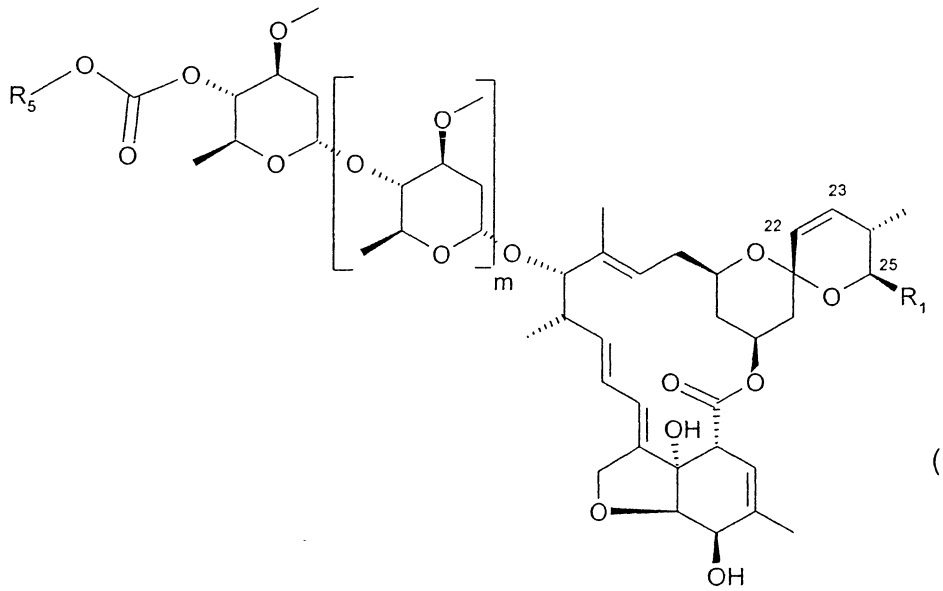


(Ii)

其中 R_1 為次丁基(B1a)或異丙基(B1b)

No.	R_5	m	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
7.1	CH_3	0	8.2	
7.2	CH_3CH_2	0		
7.3	環-C_5H_9	0		
7.4	$CH_2CH(CH_3)_2$	0		
7.5	$CH_2C_6H_5$	0		
7.6	環-C_6C_{11}	0		
7.7	$CH_2(CH_2)_4CH_3$	0		
7.8	$CH_2CH_2CH_3$	0		
7.9	$ClCH_2CH_2$	0		
7.10	CH_3	1	10,1	9,5
7.11	CH_3CH_2	1		
7.12	環-C_5H_9	1		
7.13	$CH_2CH(CH_3)_2$	1		
7.14	$CH_2C_6H_5$	1		
7.15	環-C_6C_{11}	1		
7.16	$CH_2(CH_2)_4CH_3$	1		
7.17	$CH_2CH_2CH_3$	1		
7.18	$ClCH_2CH_2$	1	11,0	10,4
7.19	CH_2OCH_3	1	12.7	12.2
7.20	CH_2OCH_3	0	11.3	10.6

表 8：具下式化合物

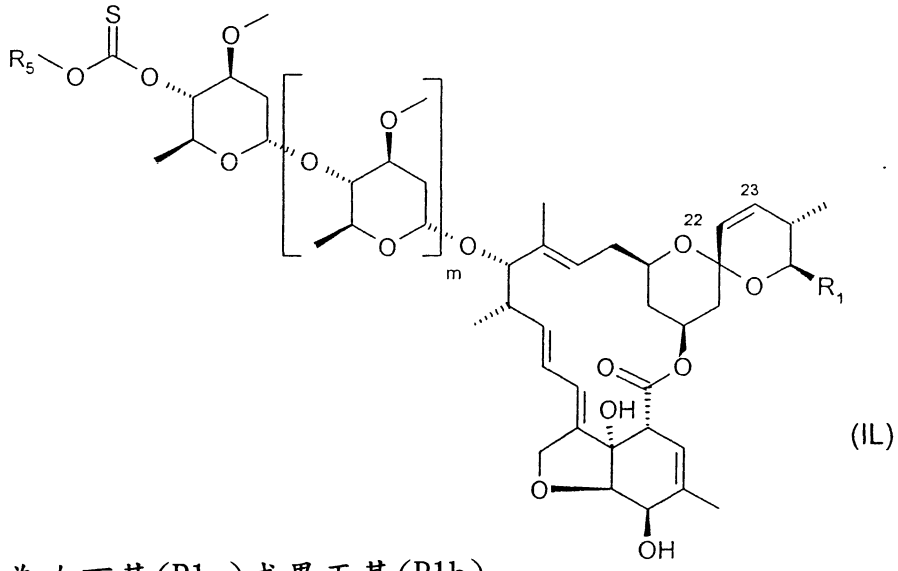


(Ik)

其中 R_1 為次丁基(B1a)或異丙基(B1b)

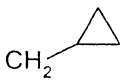
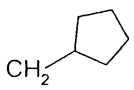
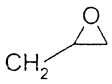
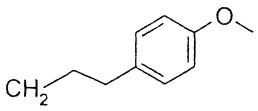
No.	R_5	m	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
8.1	CH_3	1	10,3	9,6
8.2	$ClCH_2CH_2$	1	11,4	10,8
8.3	$CH_2CH=CH_2$	1	11.41	
8.4	CH_3	0	8.9	
8.5	$CH_2CH=CH_2$	0	10.2	9.6
8.6	CH_3CH_2	1		
8.7	環 $-C_5H_9$	1		
8.8	$CH_2CH(CH_3)_2$	1		
8.9	$CH_2C_6H_5$	1		
8.10	環$-C_6C_{11}$	1		
8.11	$CH_2(CH_2)_4CH_3$	1		
8.12	$CH_2CH_2CH_3$	1		
8.13	CH_2OCH_3	1	13.0	12.6
8.14	CH_2OCH_3	0	11.9	11.2

表 9：具下式化合物



(IL)

其中 R_1 為次丁基(B1a)或異丙基(B1b)

No.	R_5	m	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
9.1	$CH_2CH_2N_3$	0	12.8	12.3
9.2	$CH_2CH_2CH_3$	0	11.9	
9.3	CH_2CH_2	0	11.5	11.0
9.4	CH_3	0	10.9	10.2
9.5	$CH_2CH_2CF_3$	0	12.9	12.4
9.6	$CH_2CH(CH_3)_2$	0	12.6	
9.7	$CH_2CH_2SCH_2CH_3$	0	12.1	
9.8	CH_2CF_3	0	11.4	
9.9	$(CH_2)_2(CF_2)_3CF_3$	0	13.0	
9.10		0	11.7	
9.11		0	13.3	12.7
9.12		0	10.4	
9.13		0	12.4	11.9
9.14	$-CH_2-C\equiv C-CH_3$	0	11.8	11.1
9.15	$CH_2CH_2N_3$	1		
9.16	$CH_2CH_2CH_3$	1		
9.17	CH_2CH_2	1		
9.18	CH_3	1		

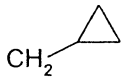
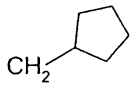
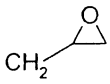
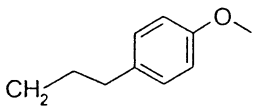
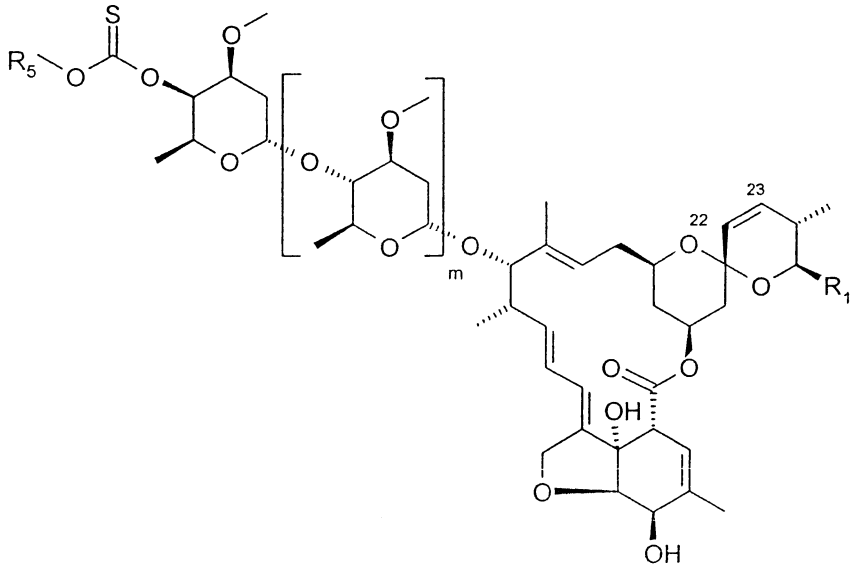
No.	R_5	m	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
9.19	$CH_2CH_2CF_3$	1		
9.20	$CH_2CH(CH_3)_2$	1		
9.21	$CH_2CH_2SCH_2CH_3$	1		
9.22	CH_2CF_3	1		
9.23	$(CH_2)_2(CF_2)_3CF_3$	1		
9.24		1		
9.25		1		
9.26		1		
9.27		1		
9.28	$-CH_2-C\equiv C-CH_3$	1		

表 10：具下式化合物



(Im)

其中 R_1 為次丁基(B1a)或異丙基(B1b)

No.	R_5	m	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
10.1	$CH_2CH_2N_3$	0		
10.2	$CH_2CH_2CH_3$	0		
10.3	CH_2CH_2	0		

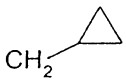
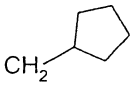
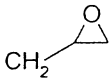
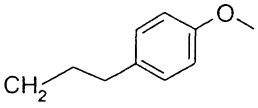
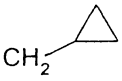
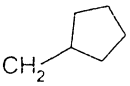
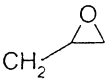
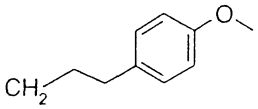
No.	R_5	m	滯留時間(分鐘)	
			B1a	B1b
10.4	CH_3	0		
10.5	$CH_2CH_2CF_3$	0		
10.6	$CH_2CH(CH_3)_2$	0		
10.7	$CH_2CH_2SCH_2CH_3$	0		
10.8	CH_2CF_3	0		
10.9	$(CH_2)_2(CF_2)_3CF_3$	0		
10.10		0		
10.11		0		
10.12		0		
10.13		0		
10.14	$-CH_2-C\equiv C-CH_3$	0		
10.15	$CH_2CH_2N_3$	1		
10.16	$CH_2CH_2CH_3$	1		
10.17	CH_2CH_2	1		
10.18	CH_3	1		
10.19	$CH_2CH_2CF_3$	1		
10.20	$CH_2CH(CH_3)_2$	1		
10.21	$CH_2CH_2SCH_2CH_3$	1		
10.22	CH_2CF_3	1		
10.23	$(CH_2)_2(CF_2)_3CF_3$	1		
10.24		1		
10.25		1		
10.26		1		
10.27		1		
10.28	$-CH_2-C\equiv C-CH_3$	1		

表 11：式(Ic)化合物，其中 R_1 為環己基及每個化合物之 R_3 和 R_4 取代基組合相對應於表 1 中之 1.1 至 1.92 行。

表 12：式(Ic)化合物，其中 R_1 為 1-甲基丁基及每個化合物之 R_3 和 R_4 取代基組合相對應於表 1 中之 1.1 至 1.92 行。

表 13：式(Id)化合物，其中 R_1 為環己基及每個化合物之 R_3 和 R_4 取代基組合相對應於表 2 中之 2.1 至 2.89 行。

表 14：式(Id)化合物，其中 R_1 為 1-甲基丁基及每個化合物之 R_3 和 R_4 取代基組合相對應於表 2 中之 2.1 至 2.89 行。

表 15：式(Ie)化合物，其中 R_1 為環己基及每個化合物之 R_3 和 R_4 取代基組合相對應於表 3 中之 3.1 至 3.86 行。

表 16：式(Ie)化合物，其中 R_1 為 1-甲基丁基及每個化合物之 R_3 和 R_4 取代基組合相對應於表 3 中之 3.1 至 3.86 行。

表 17：式(If)化合物，其中 R_1 為環己基及每個化合物之 R_3 和 R_4 取代基組合相對應於表 4 中之 4.1 至 4.79 行。

表 18：式(If)化合物，其中 R_1 為 1-甲基丁基及每個化合物之 R_3 和 R_4 取代基組合相對應於表 4 中之 4.1 至 4.79 行。

表 19：式(Ig)化合物，其中 R_1 為環己基及每個化合物之 R_3、R_4 和 m 組合相對應於表 5 中之 5.1 至 5.136 行。

表 20：式(Ig)化合物，其中 R_1 為 1-甲基丁基及每個化合物之 R_3、R_4 和 m 組合相對應於表 5 中之 5.1 至 5.136

行。

表 21：式(I h)化合物，其中 R_1 為環己基及每個化合物之 R_3、R_4 和 m 組合相對應於表 6 中之 6.1 至 6.112 行。

表 22：式(I h)化合物，其中 R_1 為 1-甲基丁基及每個化合物之 R_3、R_4 和 m 組合相對應於表 6 中之 6.1 至 6.112 行。

表 23：式(I i)化合物，其中 R_1 為環己基及每個化合物之 R_5 和 m 組合相對應於表 7 中之 7.1 至 7.20 行。

表 24：式(I i)化合物，其中 R_1 為 1-甲基丁基及每個化合物之 R_5 和 m 組合相對應於表 7 中之 7.1 至 7.20 行。

表 25：式(I k)化合物，其中 R_1 為環己基及每個化合物之 R_5 和 m 組合相對應於表 8 中之 8.1 至 8.14 行。

表 26：式(I k)化合物，其中 R_1 為 1-甲基丁基及每個化合物之 R_5 和 m 組合相對應於表 8 中之 8.1 至 8.14 行。

表 27：式(I L)化合物，其中 R_1 為環己基及每個化合物之 R_5 和 m 組合相對應於表 9 中之 9.1 至 9.28 行。

表 28：式(I L)化合物，其中 R_1 為 1-甲基丁基及每個化合物之 R_5 和 m 組合相對應於表 9 中之 9.1 至 9.28 行。

表 29：式(I m)化合物，其中 R_1 為環己基及每個化合物之 R_5 和 m 組合相對應於表 10 中之 10.1 至 10.28 行。

表 30：式(I m)化合物，其中 R_1 為 1-甲基丁基及每個化合物之 R_5 和 m 組合相對應於表 10 中之 10.1 至 10.28 行。

配製物實施例使用於農作物保護(%=重量百分率)

實施例 F1：可乳化濃縮液

	a)	b)	c)
活性成份	25%	40%	50%
十二碳基苯磺酸鈣	5%	8%	6%
蓖麻油聚乙二醇醚(36 莫耳 EO)	5%	-	-
三丁基酚聚乙二醇醚(30 莫耳 EO)	-	12%	4%
環己酮	-	15%	20%
二甲苯混合物	65%	25%	20%

混合經精細研磨之活性成份與添加劑而得到可乳化濃縮液，其可以水稀釋得到所需濃度的乳液。

實施例 F2：溶液

	a)	b)	c)	d)
活性成份	80%	10%	5%	95%
乙二醇單甲基醚	-	20%	-	-
聚乙二醇(MW 400)	-	70%	-	-
N-甲基吡咯烷-2-酮	20%	-	-	-
環氧化椰子油	-	-	1%	-
脂肪族烴(沸點範圍:160-190°)	-	-	94%	5%

混合經精細研磨之活性成份與添加劑而得到適用於微滴形式的溶液。

實施例 F3：粒劑

	a)	b)	c)	d)
活性成份	5%	10%	8%	21%
高嶺土	94%	-	79%	54%
高分散性矽酸	1%	-	13%	7%
綠坡縷石	-	90%	-	18%

將活性成份溶解於二氯甲烷，並將溶液噴霧至載體混合物上而且溶劑於減壓下蒸發移除。

實施例 F4：可潤濕粉末

	a)	b)	c)
活性成分	25%	50%	75%
木質素磺酸鈉	5%	5%	-
月桂基硫酸鈉	3%	-	5%
二異丁基萘磺酸鈉	-	6%	10%
辛基酚聚乙二醇醚(7-8 莫耳 EO)	-	2%	-
高分散性矽酸	5%	10%	10%
高嶺土	62%	27%	-

共同混合活性成份和添加劑，並將混合物在適當碾機上研磨。因此得到可潤性粉末，其可經水稀釋得到所需濃度的懸浮液。

實施例 F5：可乳化濃縮液

活性成份	10%
辛基酚聚乙二醇醚(4-5 莫耳 EO)	3%
十二碳基苯磺酸鈣	3%
蓖麻油聚乙二醇醚(36 莫耳 EO)	4%
環己酮	30%
二甲苯混合物	50%

混合經精細研磨之活性成份與添加劑而得到可乳化濃縮液，其可以水稀釋得到所需濃度的乳液。

實施例 F6：擠出型顆粒

粒活成份	10%
木質素磺酸鈉	2%
羧基甲基纖維素	1%
高嶺土	87%

共同混合活性成份和添加劑，研磨混合物，以水溼潤，擠出並粒化，及將顆粒在空氣流中乾燥。

實施例 F7：經塗佈顆粒

粒活成份	3%
聚乙二醇(MW 200)	3%
高嶺土	94%

在混合器中，將經精細研磨的活性成份均勻地施加至經聚乙二醇濕潤的高嶺土中，得到無塵式經塗佈顆粒。

實施例 F8：懸浮性濃縮液

活性成份	40%
乙二醇	10%
壬基酚聚乙二醇醚(15 莫耳 EO)	6%
木質素磺酸鈉	10%
羧基甲基纖維素	1%
甲醛水溶液(37%)	0.2%
矽氧烷油乳液水溶液(75%)	0.8%
水	32%

混合經精細研磨之活性成份與添加劑而得到懸浮性濃縮液，其可以水稀釋得到所需濃度的懸浮液。

生物實施例：

實施例 B1：阻抗海灰翅夜蛾(Spodoptera littoralis)用

幼大豆作物噴霧予包含 12.5 ppm 活性化合物的水性乳液噴霧液，噴霧塗覆層乾燥之後，植株以 10 隻第一階段的海灰翅夜蛾繁殖並置於塑膠容器內。3 天之後，比較在經處理植株上與在未經處理植株上的死亡幼蟲數及給料損傷，測定減少蟲數的百分率及減少給料損傷的百分率(活性%)。

在此測試中，表中之化合物顯現出良好的活性。尤其化合物 1.1，1.4，1.22，1.31，1.41，1.44，1.46，2.2，2.3，2.26，2.27，3.5，3.10，3.17，4.2，4.17，5.2，5.105，9.3

和 9.4 超過 80% 地有效降低有害生物數。

實施例 B2：阻抗海灰翅夜蛾作用，系統性

將玉米幼苗置於包含 12.5 ppm 活性化合物之測試溶液內。6 天之後，割除葉片置於濕潤的濾紙上並放在皮氏培養皿內，繁殖 12 至 15 隻 L1 階段的海灰翅夜蛾幼蟲。4 天之後，比較在經處理植株上與在未經處理植株上的死亡幼蟲數，測定減少蟲數的百分率(活性%)。

在此測試中，表中之化合物顯現出良好的活性。尤其化合物 1.22，1.31，1.41，1.46，5.105，8.4 和 9.4 超過 80% 地有效降低有害生物數。

實施例 B3：阻抗菸芽夜蛾(Heliothis virescens)作用

將 0 至 24 小時齡的 35 個菸芽夜蛾卵置於皮氏培養皿內的濾紙上，並加入一層人工營養液。然後定量吸取 0.8 毫升包含 12.5 ppm 活性化合物之測試溶液滴於濾紙上。6 天後評估結果。比較在經處理與在未經處理濾紙上的死亡卵和幼蟲數，測定減少數量的百分率(活性%)。

在此測試中，表中之化合物顯現出良好的活性。尤其化合物 1.30，3.2，3.4，3.5，3.9，3.10，3.17，4.2，4.11，9.4 和 9.10 超過 80% 地有效降低有害生物數。

實施例 B4：阻抗小菜蛾(Plutella xylostella)幼蟲作用

幼高麗菜植株噴霧予包含 12.5 ppm 活性化合物的水性乳液噴霧混合液。噴霧塗覆層乾燥之後，高麗菜植株以 10 隻第一階段的小菜蛾繁殖並置於塑膠容器內。3 天後評估結果。比較在經處理植株上與在未經處理植株上的死亡幼

蟲數及給料損傷，得到減少蟲數的百分率及減少給料損傷的百分率(活性%)。

在此測試中，表中之化合物顯現出良好的阻抗小菜蛾活性。尤其化合物 1.1，1.15，1.23，1.26，1.42，2.10，2.11，2.14，2.15，2.66，3.3，3.13，4.5，4.9，7.1 和 9.4 超過 80%地有效降低有害生物數。

實施例 B5：阻抗四方花薊馬(Frankliniella occidentalis)活性

在皮氏培養皿中，將豆的葉子圓形片置於洋菜上，並在噴霧室內以包含 12.5 ppm 活性化合物的測試溶液噴霧。然後葉片以混合齡的四方花薊馬繁殖。10 天後進行評估。比較在經處理葉片與在未經處理葉片的蟲數，得到減少蟲數的百分率(活性%)。

化合物 1.1，1.24，1.40，2.14，2.3，2.11，2.15，2.17，2.66，3.21，4.17，5.2，5.9，8.5，9.4 和 9.6 超過 80%地有效降低有害生物數。

實施例 B6：阻抗條葉甲屬 Diabrotica balterta 作用

對玉米幼苗噴霧予包含 12.5 ppm 活性化合物的水性乳液噴霧液，噴霧塗覆層乾燥之後，以 10 隻第二階段的 Diabrotica balterta 繁殖並置於塑膠容器內。6 天之後，比較在經處理植株上與在未經處理植株上的死亡幼蟲數，得到減少蟲數的百分率(活性%)。

在此測試中，表中之化合物顯現出良好的活性。尤其化合物 1.1，1.4，1.21，1.26，1.45，1.56，2.10，2.14，3.1，

3.12，5.10，7.1 和 8.5 超過 80% 地有效降低有害生物數。

實施例 B7：阻抗二點葉蟎(Tetranychus urticae)作用

混合繁殖二點葉蟎於幼大豆植株，在一天之後噴霧予包含 12.5 ppm 活性化合物的水性乳液噴霧液。植株在 25℃下栽培 6 天接著進行評估。比較在經處理植株上與在未經處理植株上的死亡卵、幼蟲及成蟲數量，決定數量減少的百分率(活性%)。

在此測試中，表中之化合物顯現出良好的活性。尤其化合物 1.1，1.2，1.17，1.18，1.33，1.38，1.47，2.66，3.6，3.7，3.21，4.2，5.2，5.13，7.10，8.5 和 9.7 超過 80% 地有效降低有害生物數。

【圖式簡單說明】

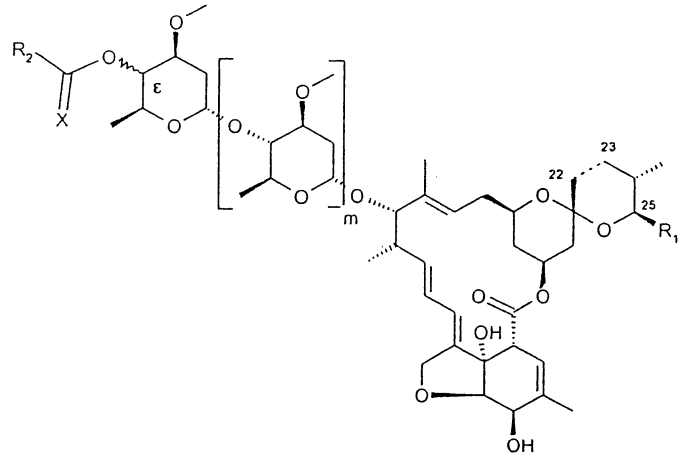
無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明述及一種具下式之化合物



(I),

其中在 22 與 23 碳原子之間的鍵結為單或雙鍵；

m 為 0 或 1；

R_1 為 C_1-C_{12} 烷基，C_3-C_8 環烷基或 C_2-C_{12} 烯基；及

(A)R_2 為 -$N(R_3)R_4$，及

(1)X 為 O，其中 R_3 例如為氫，未經取代或經一至五取代之 C_1-C_{12} 烷基，及 R_4 例如為經一至五取代之 C_1-C_{12} 烷基，未經取代或經一至五取代之 C_3-C_{12} 環烷基；或

(2)X 為 S，其中 R_3 例如為氫，未經取代或經一至五取代之 C_1-C_{12} 烷基，及 R_4 例如為氫，未經取代或經一至五取代之 C_1-C_{12} 烷基；或

(3)X 為 O 或 S，其中 R_3 和 R_4 共同為一個三-至七-員亞烷基或四-至七-員亞烯基橋鍵；或

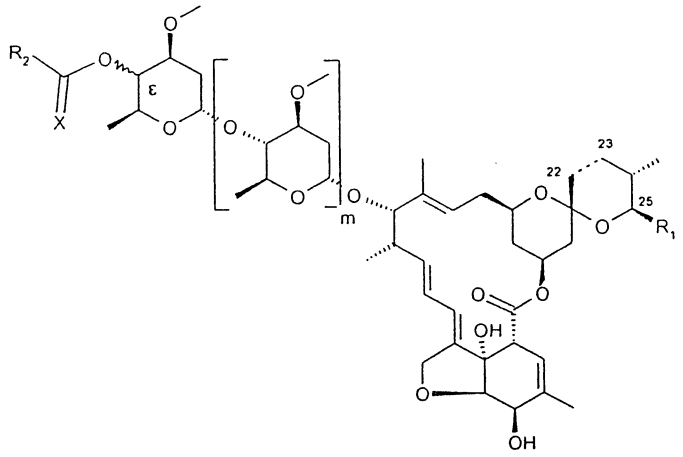
(B)R_2 為 OR_5，X 為 O 或 S，其中 R_5 例如為 C_1-C_{12} 烷基，經一至五取代之 C_1-C_{12} 烷基；

或在每個情況下可適當地為自由形式或鹽形式之 E/Z 異構物，E/Z 異構物混合物及/或其互變異構物；此等化合

物證明具殺蟲活性。

六、英文發明摘要：

Described is a compound of the formula



(I),

wherein the bond between carbon atoms 22 and 23 is a single or double bond;

m is 0 or 1;

R_1 is C_1-C_{12}alkyl, C_3-C_8cycloalkyl or C_2-C_{12}alkenyl; and either

(A)R_2 is $-N(R_3)R_4$, and

(1)X is O, wherein R_3 is, for instance, hydrogen, unsubstituted or mono- to pentasubstituted C_1-C_{12}alkyl, and R_4 is, for instance, mono- to pentasubstituted C_1-C_{12}alkyl, unsubstituted or mono- to pentasubstituted C_3-C_{12}cyccloalkyl; or

(2)X is S, wherein R_3 is, for instance, hydrogen, unsubstituted or mono- to pentasubstituted C_1-C_{12}alkyl, and R_4 is, for instance, hydrogen, unsubstituted or mono- to pentasubstituted C_1-C_{12}alkyl; or

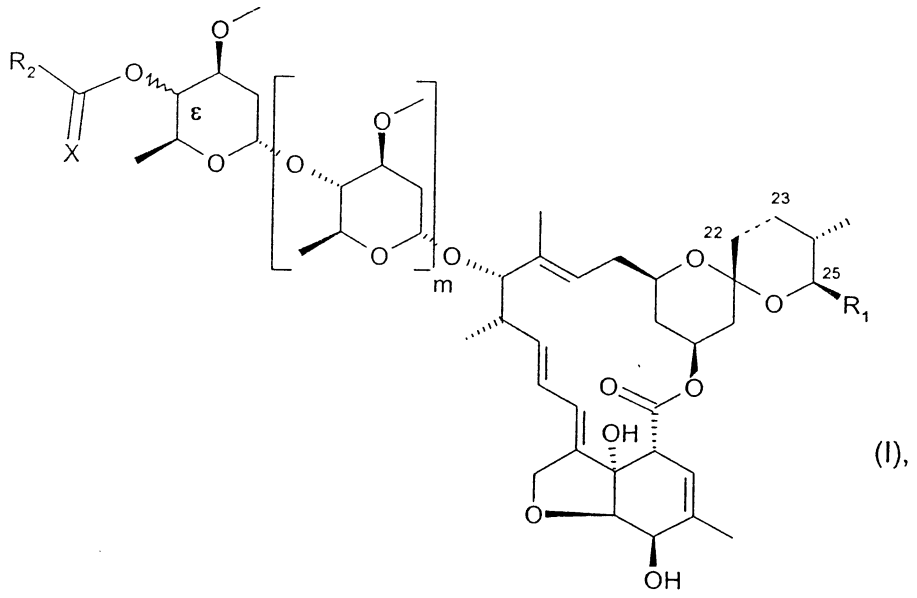
(3)X is O or S, wherein R_3 and R_4 together are, for instance, a three- to seven-membered alkylene or a four- to seven-membered alkenylene bridge; or

(B)R_2 is OR_5, X is O or S, wherein R_5 is, for instance, C_1-C_{12}alkyl, mono- to pentasubstituted C_1-C_{12}alkyl;

or, if appropriate, an E/Z isomer, E/Z isomer mixture and/or tautomer thereof, in each case in free form or in salt form; such a compound demonstrates pesticidal activity.

十、申請專利範圍：

1.一種具下式之化合物



(I),

其中在 22 與 23 碳原子之間的鍵結為單或雙鍵；

m 為 0 或 1；

R_1 為 C_1-C_{12} 烷基，C_3-C_8 環烷基或 C_2-C_{12} 烯基；及

(A)R_2 為 -N(R_3)R_4，及

(1)X 為 O，其中

R_3 為氫，未經取代或經一至五取代之 C_1-C_{12} 烷基，未經取代或經一至五取代之 C_3-C_{12} 環烷基，未經取代或經一至五取代之 C_2-C_{12} 烯基，未經取代或經一至五取代之 C_2-C_{12} 炔基，芳基或雜環基，及

R_4 為經一至五取代之 C_1-C_{12} 烷基，未經取代或經一至五取代之 C_3-C_{12} 環烷基，未經取代或經一至五取代之 C_2-C_{12} 烯基，未經取代或經一至五取代之 C_2-C_{12} 炔基，未經取代且經一至三取代之雜環基，未經取代且經一至五取代之芳

基，NH_2，NHC_1-C_{12} 烷基，$N(C_1$-C_{12} 烷基$)_2$，C_1-C_6 烷基-$N(C_1$-C_{12} 烷基$)_2$，-C_1-C_6 烷基-$N^+(C_1$-C_{12} 烷基$)_3$，SO_2NH_2，$SO_2NHC_6H_5$，SO_2 苯基，SO_2 苯甲基，OH，-OC_1-C_{12} 烷基，-OC_1-C_{12} 烯基或-OC_1-C_{12} 炔基；或

(2)X 為 S，其中

R_3 為氫，未經取代或經一至五取代之 C_1-C_{12} 烷基，未經取代或經一至五取代之 C_3-C_{12} 環烷基，未經取代或經一至五取代之 C_2-C_{12} 烯基，未經取代或經一至五取代之 C_2-C_{12} 炔基；芳基或雜環基，及

R_4 為氫，未經取代或經一至五取代之 C_1-C_{12} 烷基，未經取代或經一至五取代之 C_3-C_{12} 環烷基，未經取代或經一至五取代之 C_2-C_{12} 烯基，未經取代或經一至五取代之 C_2-C_{12} 炔基，未經取代且經一至三取代之雜環基，未經取代且經一至五取代之芳基，NH_2，NHC_1-C_{12} 烷基，$N(C_1$-C_{12} 烷基$)_2$，SO_2NH_2，$SO_2NHC_6H_5$，SO_2 苯基，SO_2 苯甲基，OH 或-OC_1-C_{12} 烷基；或

(3)X 為 O 或 S，其中 R_3 和 R_4 共同為一個三-至七-員亞烷基或四-至七-員亞烯基橋鍵，其中之 CH_2 基可經 O，S，C=O 或 NR_6 取代；或

(B)R_2 為 OR_5 且 X 為 O 或 S，其中 R_5 為 C_1-C_{12} 烷基，經一至五取代之 C_1-C_{12} 烷基，未經取代或經一至五取代之 C_3-C_{12} 環烷基，未經取代或經一至五取代之 C_2-C_{12} 烯基，未經取代或經一至五取代之 C_2-C_{12} 炔基；

其中於 R_3，R_4 及 R_5 中，所提及烷基-、烯基-、炔基-、

亞烷基-、亞烯基-、雜環基-、芳基-及環烷基基團之取代基係選自由下列組成之族群：OH，鹵素，鹵-C_1-C_2烷基，CN，SCN，NO_2，C_2-C_6炔基，未經取代或經一至三個甲基取代之 C_3-C_8環烷基，降冰片烯基，未經取代或經一至三個甲基取代之 C_3-C_8環烯基，C_3-C_8鹵環烷基，C_1-C_{12}烷氧基，C_1-C_{12}烷氧基 C_1-C_{12}烷氧基，C_3-C_8環烷氧基，C_1-C_{12}烷硫基，C_3-C_8環烷硫基，C_1-C_{12}鹵烷硫基，C_1-C_{12}烷亞硫醯基，C_3-C_8環烷亞硫醯基，C_1-C_{12}鹵烷亞硫醯基，C_3-C_8鹵環烷亞硫醯基，C_1-C_{12}烷磺醯基，C_3-C_8環烷磺醯基，C_1-C_{12}鹵烷磺醯基，C_3-C_8鹵環烷磺醯基，C_2-C_8烯基，C_2-C_8炔基，$-N(R_6)_2$且其中兩個 R_6為個別地獨立，$-C(=O)R_7$，$-O-C(=O)R_8$，$-NHC(=O)R_7$，$-S-C(=S)R_8$，$-P(=O)(OC_1$-C_6烷基$)_2$，$-S(=O)_2R_{11}$，$-NH-S(=O)_2R_{11}$，$-OC(=O)-C_1$-C_6烷基-$S(=O)_2R_{11}$，芳基，苯甲基，雜環基，芳氧基，苯甲氧基，雜環氧基，芳硫基，苯甲硫基，雜環硫基；其中芳基、雜環基、芳氧基、苯甲氧基、雜環氧基、芳硫基、苯甲硫基或雜環硫基之基團為依環上之可能取代作用而定地經選自由下列組成之取代基族群一至五取代：OH，鹵素，CN，NO_2，C_1-C_{12}烷基，C_3-C_8環烷基，C_1-C_{12}鹵烷基，C_1-C_{12}烷氧基，C_1-C_{12}鹵烷氧基，C_1-C_{12}烷硫基，C_1-C_{12}鹵烷硫基，C_1-C_6烷氧基-C_1-C_6烷基，二甲基胺基-C_1-C_6烷氧基，C_2-C_8烯基，C_2-C_8炔基，苯氧基，苯基-C_1-C_6烷基，亞甲基二氧，$-C(=O)R_7$，$-O-C(=O)R_8$，$-NH-C(=O)R_8$，$-N(R_{10})_2$且其中兩個 R_{10}為個別地獨立，C_1-C_6烷亞硫醯基，C_3-C_8環烷亞硫

醯基，C_1-C_6鹵烷亞硫醯基，C_3-C_8鹵環烷亞硫醯基，C_1-C_6烷磺醯基，C_3-C_8環烷磺醯基，C_1-C_6鹵烷磺醯基及C_3-C_8鹵環烷磺醯基；

R_6為H，C_1-C_8烷基，羥基-C_1-C_8烷基，C_3-C_8環烷基，C_2-C_8烯基，C_2-C_8炔基，苯基，苯甲基，-C(=O)R_7，或-CH_2-C(=O)-R_7；

R_7為H，OH，SH，-N(R_{10})$_2$且其中兩個R_{10}為個別地獨立，C_1-C_{24}烷基，C_2-C_{12}烯基，C_1-C_8羥烷基，C_1-C_{12}鹵烷基，C_1-C_{12}烷氧基，C_1-C_{12}鹵烷氧基，C_1-C_6烷氧基-C_1-C_6烷基，C_1-C_6烷氧基-C_1-C_6烷氧基，C_1-C_6烷氧基-C_1-C_6烷氧基-C_1-C_6烷基，C_1-C_{12}烷硫基，C_2-C_8烯氧基，C_2-C_8炔氧基，NH-C_1-C_6烷基-C(=O)R_9，-N(C_1-C_6烷基)-C_1-C_6烷基-C(=O)-R_9，-O-C_1-C_2烷基-C(=O)R_9，-C_1-C_6烷基-S(=O)$_2$$R_9$，芳基，苯甲基，雜環基，芳氧基，苯甲氧基，雜環氧基，或芳基、苯甲基、雜環基、芳氧基、苯甲氧基或雜環氧基為未經取代或在環上經個別的鹵素、硝基、C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、C_1-C_6鹵烷基或C_1-C_6鹵烷氧基一至三取代；

R_8為H，C_1-C_{24}烷基，C_1-C_{12}鹵烷基，C_1-C_{12}羥烷基，C_2-C_{12}烯基，C_2-C_8炔基，C_1-C_6烷氧基-C_1-C_6烷基，N(R_{10})$_2$且其中兩個R_{10}為個別地獨立，-C_1-C_6烷基-C(=O)R_{10}，-C_1-C_6烷基-S(=O)$_2$$R_9$，芳基，苯甲基，雜環基，或芳基、苯甲基或雜環基並依環上之可能取代作用而定地經選自由下列組成之取代基族群一至三取代：OH，鹵素，CN，NO_2，C_1-C_{12}

烷基，C_1-C_{12}鹵烷基，C_1-C_{12}烷氧基，C_1-C_{12}鹵烷氧基，C_1-C_{12}烷硫基及C_1-C_{12}鹵烷硫基；

R_9為H，OH，視情況經OH或-S(=O)-C_1-C_6烷基取代之C_1-C_{24}烷基，C_1-C_{12}烯基，C_1-C_{12}炔基，C_1-C_{12}烷氧基，C_1-C_6烷氧基-C_1-C_6烷基，C_1-C_6烷氧基-C_1-C_6烷氧基，C_2-C_8烯氧基，芳基，芳氧基、苯甲氧基，雜環基，雜環氧基或-N(R_{10})$_2$且其中兩個R_{10}為個別地獨立；

R_{10}為H，視情況經一至五個取代基選自由鹵素、C_1-C_6烷氧基、羥基和氰基所組成之族群取代之C_1-C_6烷基，C_1-C_8環烷基，芳基，苯甲基，雜環基，或芳基、苯甲基或雜環基並依環上之可能取代作用而定地經選自由下列組成之取代基族群一至三取代：OH，鹵素，CN，NO_2，C_1-C_{12}烷基，C_1-C_{12}鹵烷基，C_1-C_{12}烷氧基，C_1-C_{12}鹵烷氧基，C_1-C_{12}烷硫基及C_1-C_{12}鹵烷硫基；

或在每個情況下可適當地為自由形式或鹽形式之E/Z異構物，E/Z異構物混合物及/或其互變異構物。

2.一種殺有害生物組成物，其含有至少一種如申請專利範圍第1項所述之式(Ⅰ)化合物做為活性成份及至少一種輔助劑。

3.一種控制有害生物之方法，其包含將申請專利範圍第2項所述之組成物施加至有害生物或其棲息地。

4.一種製備如申請專利範圍第2項所述含有至少一種輔助劑之組成物之方法，其中該活性化合物與一或多種輔助劑精細混合及/或研磨。

5.一種如申請專利範圍第 1 項之式(Ⅰ)化合物使用於製備於專利範圍第 2 項所定義組成物之用途。

6.一種如申請專利範圍第 2 項之組成物使用於控制有害生物之用途。

7.一種保護植物繁殖物質以阻抗有害生物所致損害的方法，其中該繁殖物質或種植該繁殖物質之位置經申請專利範圍第 2 項之組成物處理。

8.一種依據於申請專利範圍第 7 項定義之方法處理而得之繁殖物質。

十一、圖式：

無

七、指定代表圖：

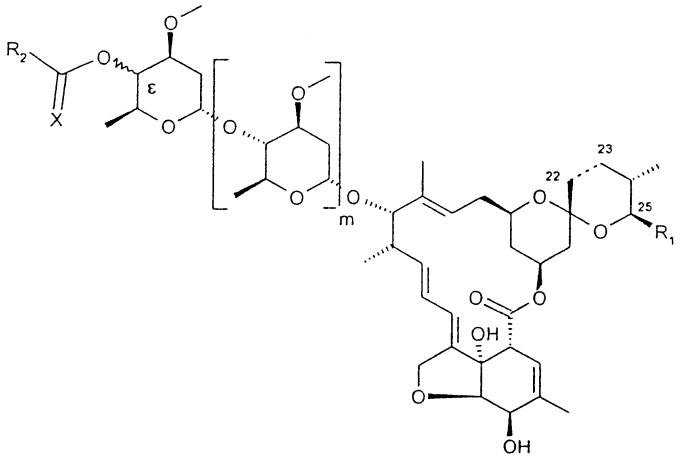
(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

（ 無 ）

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

式 (I)



(I),