(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201040171 A1
(43)公開日： 中華民國 99 (2010) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：099101459 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 01 月 20 日
(51)Int. Cl.： *C07D417/10 (2006.01)* *C07D413/10 (2006.01)*
A01N43/80 (2006.01) *A01P5/00 (2006.01)*
A01P7/00 (2006.01) *A01P9/00 (2006.01)*
(30)優先權：2009/01/22 印度 127/DEL/2009
2009/06/22 英國 0910767.3
2009/07/24 世界智慧財產權組織 PCT/EP2009/059563
(71)申請人：先正達合夥公司 (瑞士) SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (CH)
瑞士
(72)發明人：雷諾德 彼得 RENOLD, PETER (CH)；卡薩瑞 傑洛米 耶維斯 (FR)；帕巴 賈各狄須 PABBA, JAGADISH (IN)；埃爾 魁克米 麥利姆 EL QACEMI, MYRIEM (FR)；披特爾納 湯瑪士 PITTERNA, THOMAS (AT)
(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 127 頁

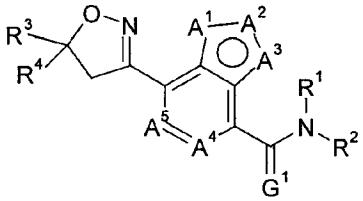
(54)名稱

殺蟲化合物

INSECTICIDAL COMPOUNDS

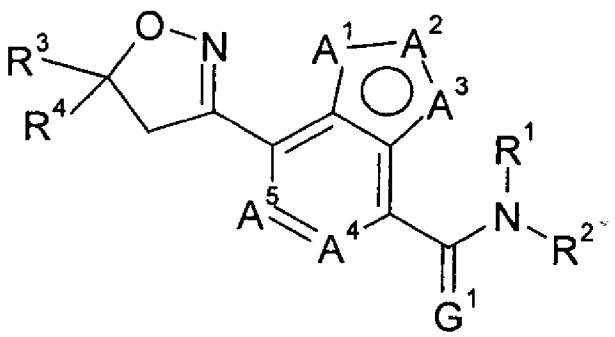
(57)摘要

一種式(I)化合物：



(I)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1，R^2，R^3 及 R^4 係定義於申請專利範圍第 1 項；或其鹽或 N-氧化物。此外，本發明係關於製備式(I)化合物的方法及中間產物，包含彼之殺蟲、殺蟎、殺線蟲及殺軟體動物的組成物和使用彼對抗及控制蟲、蟎類、線蟲及軟體動物類有害生物的方法。



(I)

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201040171 A1
(43)公開日： 中華民國 99 (2010) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：099101459 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 01 月 20 日
(51)Int. Cl.： *C07D417/10 (2006.01)* *C07D413/10 (2006.01)*
A01N43/80 (2006.01) *A01P5/00 (2006.01)*
A01P7/00 (2006.01) *A01P9/00 (2006.01)*
(30)優先權：2009/01/22 印度 127/DEL/2009
2009/06/22 英國 0910767.3
2009/07/24 世界智慧財產權組織 PCT/EP2009/059563
(71)申請人：先正達合夥公司 (瑞士) SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (CH)
瑞士
(72)發明人：雷諾德 彼得 RENOLD, PETER (CH)；卡薩瑞 傑洛米 耶維斯 (FR)；帕巴 賈各狄須 PABBA, JAGADISH (IN)；埃爾 魁克米 麥利姆 EL QACEMI, MYRIEM (FR)；披特爾納 湯瑪士 PITTERNA, THOMAS (AT)
(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 127 頁

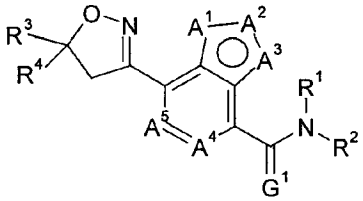
(54)名稱

殺蟲化合物

INSECTICIDAL COMPOUNDS

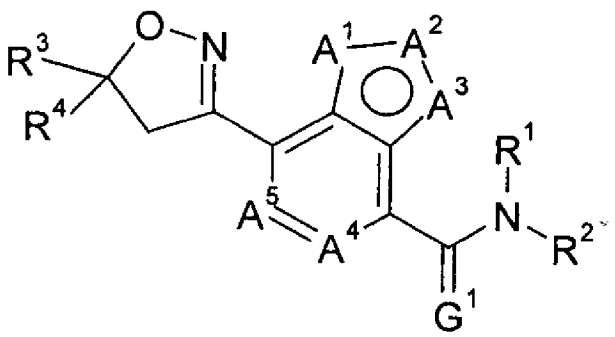
(57)摘要

一種式(I)化合物：



(I)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1，R^2，R^3 及 R^4 係定義於申請專利範圍第 1 項；或其鹽或 N-氧化物。此外，本發明係關於製備式(I)化合物的方法及中間產物，包含彼之殺蟲、殺蟎、殺線蟲及殺軟體動物的組成物和使用彼對抗及控制蟲、蟎類、線蟲及軟體動物類有害生物的方法。



(I)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於特定苯醯胺異噁唑啉衍生物，製備彼之方法及中間產物，包含彼之殺蟲、殺蟎、殺線蟲及殺軟體動物的組成物和使用彼對抗及控制蟲、蟎、線蟲及軟體動物類有害生物的方法。

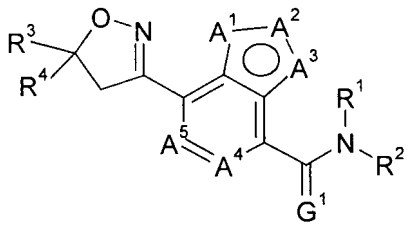
【先前技術】

具有殺蟲性質之特定二環異噁唑啉衍生物係被揭示於，例如 WO 2007/079162，WO 2008/154528 及 WO 2009/002809。

【發明內容】

目前驚訝地發現特定的經異噁唑啉取代的二環雜芳香族化合物具有殺蟲性質。

因此，本發明係提供一種式(I)化合物，



(I)

其中

A^1，A^2 及 A^3 係獨立為 C-R^5，氮，N-R^6，氧或硫，其前提是 A^1，A^2 或 A^3 其中二者為 C-R^5 或氮及 A^1，A^2 或 A^3 其中一者為 N-R^6，氧或硫；

A^4 及 A^5 係獨立為 C-R^5 或氮；

G^1 為氧或硫；

R^1 為氫，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 烷基羰基-，或 C_1-C_8 烷氧基羰基-；

R^2 為 C_1-C_8 烷基或經 1 至 5 個 R^7 取代的 C_1-C_8 烷基，C_3-C_{10} 環烷基或經 1 至 5 個 R^8 取代的 C_3-C_{10} 環烷基，芳基-C_1-C_4 伸烷基-或芳基-C_1-C_4 伸烷基-其中芳基部分為 1 至 5 個 R^9 取代，雜環基-C_1-C_4 伸烷基-或雜環基-C_1-C_4 伸烷基-其中雜環基部分為 1 至 5 個 R^9 取代，芳基或經 1 至 5 個 R^9 取代的芳基，雜環基或經 1 至 5 個 R^9 取代的雜環基，C_1-C_8 烷基胺基羰基-C_1-C_4 伸烷基，C_1-C_8 鹵烷基胺基羰基-C_1-C_4 伸烷基，或 C_3-C_8 環烷基-胺基羰基-C_1-C_4 伸烷基；

R^3 為 C_1-C_8 鹵烷基；

R^4 為芳基或經 1 至 5 個 R^{10} 取代的芳基，或雜芳基或經 1 至 5 個 R^{10} 取代的雜芳基；

每個 R^5 係獨立為氫，鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 鹵烷基，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，C_1-C_8 烷硫基-，C_1-C_8 鹵烷硫基-，C_1-C_8 烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 鹵烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 烷基磺醯基-，或 C_1-C_8 鹵烷基磺醯基-；

每個 R^6 係獨立為氫或 C_1-C_8 烷基；

每個 R^7 係獨立為鹵素，氰基，硝基，羥基，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，氫硫基，C_1-C_8 烷硫基-，C_1-C_8 鹵烷硫基-；C_1-C_8 烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 鹵烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 烷基磺醯基-，或 C_1-C_8 鹵烷基磺醯基-；

每個 R^8 係獨立為鹵素或 C_1-C_8 烷基；

每個 R^9 及 R^{10} 係獨立為鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 鹵烷基，C_2-C_8 烯基，C_2-C_8 鹵烯基，C_2-C_8 炔基，C_2-C_8 鹵炔基，羥基，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，氫硫基，C_1-C_8 烷硫基-，C_1-C_8 鹵烷硫基-，C_1-C_8 烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 鹵烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 烷基磺醯基-，C_1-C_8 鹵烷基磺醯基-，C_1-C_8 烷基羰基-，C_1-C_8 烷氧基羰基-，芳基或經 1 至 5 個 R^{11} 取代的芳基，或雜環基或經 1 至 5 個 R^{11} 取代的雜環基；及

每個 R^{11} 係獨立為鹵素，氰基，硝基，C_1-C_4 烷基，C_1-C_4 鹵烷基，C_1-C_4 烷氧基，或 C_1-C_4 鹵烷氧基；或其鹽或 N-氧化物；

其前提是，$-A^1-A^2-A^3-$ 不為 $-O-(CR^5)=N-$，$-S-(CR^5)=N-$，$N=(CR^5)-O-$ 或 $-N=(CR^5)-S-$，不論 A^4 及 A^5 之值，以及

其前提是，當 A^4 及 A^5 同為 $C-R^5$ 時，$-A^1-A^2-A^3-$ 不為 $-(CR^5)=(CR^5)-O-$，$-O-(CR^5)=(CR^5)-$，$-(CR^5)=(CR^5)-S-$，$-S-(CR^5)=(CR^5)-$，$-(CR^5)=(CR^5)-(NR^6)-$，$-(NR^6)-(CR^5)=(CR^5)-$，$-(CR^5)=N-(NR^6)-$ 及 $-(NR^6)-N=(CR^5)-$。

式(I)化合物可以不同的幾何或光學異構物或互變異構體存在。本發明涵蓋所有此種於所有比例之異構物及互變異構物及其混合物和同位素型式如氘化化合物。

本發明化合物可包含一個或多個不對稱碳原子，例如，於 $-CR^3R^4-$ 基團中且可以鏡像異構物存在(或以成對非鏡像異構物存在)或此種之混合物存在。

【實施方式】

烷基基團(單獨或作為較大基團的部分，如烷氧基，烷硫基-，烷基亞磺醯基-烷基磺醯基-，烷基羰基-，或烷氧基羰基-)係為直鏈或支鏈且為，例如，甲基，乙基，丙基，丙-2-基，丁基，丁-2-基，2-甲基-丙-1-基或2-甲基-丙-2-基。該烷基基團較佳地為 C_1 至 C_6 烷基基團，更佳地為 C_1-C_4，最佳地為 C_1-C_3 烷基基團。當提到烷基部分被取代時，烷基部分較佳被一至四個取代基，最佳被一至三個取代基取代。

伸烷基基團可為直鏈或支鏈且為，例如，$-CH_2-$，$-CH_2-CH_2-$，$-CH(CH_3)-$，$-CH_2-CH_2-CH_2-$，$-CH(CH_3)-CH_2-$，或$-CH(CH_2CH_3)-$。該伸烷基基團較佳為 C_1 至 C_3 伸烷基基團，更佳為 C_1-C_2，最佳為 C_1 伸烷基基團。

烯基基團可為直鏈或支鏈的形式，且該烯基部分，其中合適者，可為(E)或(Z)構型。實例為乙烯基及烯丙基。該烯基基團較佳為 C_2-C_6，更佳為 C_2-C_4，最佳為 C_2-C_3 烯基基團。

炔基基團可為直鏈或支鏈的形式。實例為乙炔基及炔丙基。該炔基基團較佳為 C_2-C_6，更佳為 C_2-C_4，最佳為 C_2-C_3 炔基基團。

鹵素為氟，氯，溴或碘。

鹵烷基基團(單獨或作為較大基團之一部分，如鹵烷氧基、鹵烷硫基-、鹵烷基亞磺醯基-或鹵烷基磺醯基)為經一或多個相同或不同的鹵素原子取代之烷基基團且為，例

如，二氟甲基，三氟甲基，氯二氟甲基或 2,2,2-三氟-乙基。

鹵烯基基團為經一或多個相同或不同的鹵素原子取代之烯基基團且為，例如，2,2-二氟-乙烯基或 1,2-二氯-2-氟-乙烯基。

鹵炔基基團為個別地經一或多個相同或不同的鹵素原子取代之炔基基團且為，例如，1-氯-丙-2-炔基。

環烷基基團可為單環或二環形式，且例如為環丙基，環丁基，環己基及二環[2.2.1]庚烷-2-基。環烷基基團較佳為 C_3-C_8，更佳為 C_3-C_6 環烷基基團。當環烷基部分被提到被取代時，環烷基部分較佳為 1 至 4 個取代基，最佳為 1 至 3 個取代基所取代。

芳基基團(單獨或作為較大基團之一部分，例如芳基-伸烷基-)為單、二或三環形式的芳香環系統。此類環的實例包括苯基，萘基，蒽基，茚基或菲基。較佳的芳基基團為苯基及萘基，又以苯基最佳。在說到芳基部分被取代之處，該芳基部分較佳被 1 至 4 個取代基所取代，最佳被 1 至 3 個取代基所取代。

雜芳基基團(單獨或作為較大基團之一部分，例如雜芳基-伸烷基-)為包含至少一個雜原子且由單環或二或多個稠合環組成的芳香環系統。較佳者，單環將包含多達 3 個雜原子且二環系統包含多達 4 個雜原子，雜原子較佳係選自氮，氧及硫。單環基團的實例包括吡啶基，嗒吽基，嘧啶基，吡吽基，吡咯基，吡唑基，咪唑基，三唑基，呋喃基，苯硫基，噁唑基，異噁唑基，噁二唑基，噻唑基，異噻唑

基，以及噻二唑基。二環基團之實例包括喹啉基，哚啉基，喹噁啉基，吲哚基，吲唑基，苯並咪唑基，苯並苯硫基以及苯並噻唑基。較佳為單環雜芳基基團，又以吡啶最佳。提到雜芳基部分被取代之處，該雜芳基部分較佳經 1 至 4 個取代基所取代，最佳經 1 至 3 個取代基所取代。

雜環基基團(單獨或作為較大基團之一部分，例如雜環基-伸烷基-)被定義為包括雜芳基基團以及其不飽和或部分飽和類似物。單環基團的實例包括噻咀基(thietanyl)，吡咯啶基，四氫呋喃基，[1,3]二氧雜環戊烷基([1,3]dioxolanyl)，六氫吡啶基，哌啡基，[1,4]二噁烷基，以及嗎啉基或其氧化型態例如 1-側氧基-噻咀基以及 1,1-二側氧基-噻咀基。二環基團的實例包括 2,3-二氫苯並呋喃，苯並[1,3]二氧雜環戊烷基，以及 2,3-二氫苯並[1,4]二噁啡基。提到雜環基部分被取代之處，該雜環基部分較佳經 1 至 4 個取代基所取代，最佳經 1 至 3 個取代基所取代。

較佳的 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1，R^2，R^3，R^4，R^5，R^6，R^7，R^8，R^9，R^{10} 及 R^{11} 的值為任何組合，如以下所述。

為避免混淆，由 A^1，A^2 及 A^3 所形成的環係為芳香環。

較佳者，A^1 為氮或 N-R^6，最佳者為氮或 N-CH_3。

較佳者，A^2 為 C-R^5，N-R^6，氮或硫，更佳者 A^2 為 C-R^5，氮或硫，最佳者為氮或硫。

較佳者，A^3 為氮或 N-R^6，最佳者為氮或 N-CH_3。

在一具體實例中，A^1 及 A^3 為氮或 N-R^6 且 A^2 為 C-R^5，

$N-R^6$，氮或硫，更佳為 A^1 及 A^3 為氮或 $N-R^6$ 及 A^2 為 $N-R^6$，氮或硫，更佳者，A^1 及 A^3 為氮及 A^2 為 $N-R^6$ 或硫。例如，$-A^1-A^2-A^3-$ 可選自 $=N-S-N=$，$-N=C(R^5)-N(R^6)-$，$-N(R^6)-C(R^5)=N-$，$=N-N(R^6)-N=$，$-N=N-N(R^6)-$ 及 $-N(R^6)-N=N-$，更佳為 $=N-S-N=$，$-N=C(R^5)-N(R^6)-$，$=N-N(R^6)-N=$，及 $-N=N-N(R^6)-$，更佳為 $=N-S-N=$，$=N-N(R^6)-N=$，及 $-N=N-N(R^6)-$，最佳為 $=N-S-N=$。在一具體實例中，A^1，A^2 及 A^3 其中二者為氮且 A^1，A^2 及 A^3 其中另一者為 $N-R^6$，氧或硫，更佳者為 A^1，A^2 及 A^3 其中二者為氮且 A^1，A^2 及 A^3 其中另一者為 $N-R^6$ 或硫。例如，$-A^1-A^2-A^3-$ 可選自 $=N-S-N=$，$-S-N=N-$，$-N=N-S-$，$=N-N(R^6)-N=$，$-N=N-N(R^6)-$ 及 $-N(R^6)-N=N-$，特別選自 $=N-S-N=$，$-N=N-N(R^6)-$ 及 $=N-N(R^6)-N=$。較佳者為 A^1，A^2 及 A^3 其中二者為氮且 A^1，A^2 及 A^3 其中另一者為硫。例如，$-A^1-A^2-A^3-$ 可選自 $=N-S-N=$，$-S-N=N-$，及 $-N=N-S-$。最佳者，$-A^1-A^2-A^3-$ 為 $=N-S-N=$。

較佳者，A^4 為 $C-R^5$，最佳為 C-H 或 $C-CH_3$，特別為 C-H。

較佳者，A^5 為 $C-R^5$，最佳為 C-H。

例如，A^4 及 A^5 可每個獨立為 C-H 或氮，更佳者，A^4 及 A^5 二者為 C-H。

較佳者，G^1 為氧。

較佳者，R^1 為氫，甲基，乙基，甲基羰基-，或甲氧基羰基-，更佳為氫，甲基或乙基，甚至更佳為氫或甲基，最佳為氫。

較佳者，R^2 為 C_1-C_8 烷基或經 1 至 5 個 R^7 取代的 C_1-C_8 烷基，C_3-C_{10} 環烷基或經 1 至 5 個 R^8 取代的 C_3-C_{10} 環烷基，芳基-C_1-C_4 伸烷基-或芳基-C_1-C_4 伸烷基-，其中芳基部分係經 1 至 5 個 R^9 取代，雜環基-C_1-C_4 伸烷基-或雜環基-C_1-C_4 伸烷基-，其中雜環基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，芳基或經 1 至 5 個 R^9 取代的芳基，雜環基或經 1 至 5 個 R^9 取代的雜環基，C_1-C_8 烷基胺基羰基-C_1-C_4 伸烷基，C_1-C_8 鹵烷基胺基羰基-C_1-C_4 伸烷基，或 C_3-C_8 環烷基-胺基羰基-C_1-C_4 伸烷基，其中每個芳基基團係苯基基團以及每個雜環基團係選自吡啶基，嗒吽基，嘧啶基，吡吽基，吡咯基，吡唑基，咪唑基，三唑基，呋喃基，苯硫基，噁唑基，異噁唑基，噁二唑基，噻唑基，異噻唑基，噻二唑基，喹啉基，啐啉基，喹噁啉基，吲哚基，吲唑基，苯並咪唑基，苯並苯硫基，苯並噻唑基，氧雜環丁烷基(oxetanyl)，噻吨基，側氧基-噻吨基，二側氧基-噻吨基，吡咯啶基，四氫呋喃基，[1,3]二氧雜環戊烷基，六氫吡啶基，哌吽基，[1,4]二噁烷基，以及嗎啉基，2,3-二氫苯並呋喃，苯並[1,3]二氧雜環戊烷基，以及2,3-二氫苯並[1,4]二噁吽基。較佳者，R^2 係 C_1-C_8 烷基或經 1 至 5 個 R^7 取代的 C_1-C_8 烷基，C_3-C_{10} 環烷基或經 1 至 5 個 R^8 取代的 C_3-C_{10} 環烷基，芳基-C_1-C_4 伸烷基-或芳基-C_1-C_4 伸烷基-其中芳基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，雜環基-C_1-C_4 伸烷基-或雜環基-C_1-C_4 伸烷基-其中雜環基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，芳基或經 1 至 5 個 R^9 取代的芳基，雜環基或經 1 至 5 個 R^9 取代的雜環基，C_1-C_8 烷基胺基羰基-C_1-C_4 伸烷

基，C_1-C_8 鹵烷基胺基羰基-C_1-C_4 伸烷基，或 C_3-C_8 環烷基-胺基羰基-C_1-C_4 伸烷基，其中每個芳基基團為苯基基團且每個雜環基團係選自吡啶基，吡唑基，苯並咪唑基，呋喃基，噻唑基，氧雜環丁烷基，噻吩基，側氧基-噻吩基以及二側氧基-噻吩基。

較佳者，R^2 係 C_1-C_8 烷基或經 1 至 5 個 R^7 取代的 C_1-C_8 烷基，C_3-C_{10} 環烷基或經 1 至 5 個 R^8 取代的 C_3-C_{10} 環烷基，苯基-C_1-C_4 伸烷基-或苯基-C_1-C_4 伸烷基-其中苯基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，吡啶基-C_1-C_4 伸烷基-或吡啶基-C_1-C_4 伸烷基-其中吡啶基部分經 1 至 4 個 R^9 取代，咪唑基-C_1-C_4 伸烷基或咪唑基-C_1-C_4 伸烷基其中咪唑基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，氧雜環丁烷基或經 1 至 5 個 R^9 取代的氧雜環丁烷基，噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的噻吩基，側氧基-噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的側氧基-噻吩基，二側氧基-噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的二側氧基-噻吩基，C_1-C_8 烷基胺基羰基-C_1-C_4 伸烷基，C_1-C_8 鹵烷基胺基羰基-C_1-C_4 伸烷基，或 C_3-C_8 環烷基-胺基羰基-C_1-C_4 伸烷基；例如 C_1-C_8 烷基或經 1 至 5 個 R^7 取代的 C_1-C_8 烷基，C_3-C_{10} 環烷基或經 1 至 5 個 R^8 取代的 C_3-C_{10} 環烷基，苯基-C_1-C_4 伸烷基-或苯基-C_1-C_4 伸烷基-其中苯基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，吡啶基-C_1-C_4 伸烷基-或吡啶基-C_1-C_4 伸烷基-其中吡啶基部分經 1 至 4 個 R^9 取代，氧雜環丁烷基或經 1 至 5 個 R^9 取代的氧雜環丁烷基，噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的噻吩基，側氧基-噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的側氧基-噻吩基，或二側氧基-噻吩

基或經 1 至 5 個 R^9 取代的二側氧基-噻吨基。

較佳者，R^2 係 C_1-C_8 烷基或經 1 至 5 個 R^7 取代的 C_1-C_8 烷基，C_3-C_{10} 環烷基或經 1 或 2 個甲基基團取代的 C_3-C_{10} 環烷基，苯基-C_1-C_4 伸烷基-或苯基-C_1-C_4 伸烷基-其中苯基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，吡啶基-C_1-C_4 伸烷基-或吡啶基-C_1-C_4 伸烷基-其中吡啶基部分經 1 至 4 個 R^9 取代，咪唑基-C_1-C_4 伸烷基或咪唑基-C_1-C_4 伸烷基其中咪唑基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，氧雜環丁烷基或經 1 至 5 個 R^9 取代的氧雜環丁烷基，噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的噻吨基，側氧基-噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的側氧基-噻吨基，二側氧基-噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的二側氧基-噻吨基，例如 C_1-C_8 烷基，經 1 或 2 個甲基基團取代的 C_3-C_{10} 環烷基，苯基-C_1-C_4 伸烷基-或苯基-C_1-C_4 伸烷基-其中苯基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，吡啶基-C_1-C_4 伸烷基-或吡啶基-C_1-C_4 伸烷基-其中吡啶基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，氧雜環丁烷基，噻吨基，側氧基-噻吨基或二側氧基-噻吨基。

較佳者，R^2 係 C_3-C_6 烷基或經 1 至 5 個 R^7 取代的 C_3-C_6 烷基，C_4-C_8 環烷基或經 1 或 2 個甲基基團取代的 C_4-C_8 環烷基，苯基-C_1-C_2 伸烷基-或苯基-C_1-C_2 伸烷基-其中苯基部分經 1 至 5 個 R^7 取代，吡啶基-C_1-C_2 伸烷基-或吡啶基-C_1-C_2 伸烷基-其中吡啶基部分經 1 至 4 個 R^9 取代，咪唑基-C_1-C_2 伸烷基-或咪唑基-C_1-C_2 伸烷基-其中咪唑基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，氧雜環丁烷基或經 1 至 5 個 R^9 取代的氧雜環丁烷基，噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的噻吨基，側氧基-噻吨基

或經 1 至 5 個 R^9 取代的側氧基-噻吨基，二側氧基-噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的二側氧基-噻吨基，更佳為 C_3-C_6 烷基或經 1 至 3 個 R^7 取代的 C_3-C_6 烷基，C_4-C_8 環烷基，苯基-亞甲基-或苯基-亞甲基-其中苯基部分經 1 至 3 個 R^9 取代，咪唑基-亞甲基-或咪唑基-亞甲基-其中咪唑基部分經 1 至 3 個 R^9 取代，噻吨基或甲基噻吨基，側氧基-噻吨基或甲基-側氧基-噻吨基，二側氧基-噻吨基或甲基-二側氧基-噻吨基，最佳為丁基，2，2，2-三氟乙基，乙基，1-甲氧基-丙-2-基，(1H-苯並咪唑-2-基)-甲基，3,3,3-三氟丙基，苯基-甲基-，(4-甲氧基-苯基)-甲基-，2-甲基-1-甲硫基-丙-2-基，環丁基，二環[2.2.1]庚烷-2-基，噻吨基，甲基噻吨基，側氧基-噻吨基或二側氧基-噻吨基，特別是噻吨基，側氧基-噻吨基或二側氧基-噻吨基。

較佳化合物組群為 R^2 為 C_1-C_6 烷基或經 1 至 5 個 R^7 取代的 C_1-C_6 烷基，例如乙基-，丁基-，丁-2-基-，3-溴-丙基-，2,2,2-三氟-乙基-，3,3,3-三氟-丙基-，2-甲基-1-甲硫基-丙-2-基，2-甲氧基-乙基-，以及 1-甲氧基-丙-2-基-，例如乙基-，丁基-，丁-2-基-，3-溴-丙基-，2,2,2-三氟-乙基-，3,3,3-三氟-丙基-，2-甲氧基-乙基-，以及 1-甲氧基-丙-2-基-。

較佳化合物的組群為其中 R^2 為 C_3-C_8 環烷基或經 1 至 5 個 R^8 取代的 C_3-C_8 環烷基，例如環丁基-，二環[2.2.1]庚烷-2-基以及 2-甲基-環己-1-基-，例如環丁基-以及 2-甲基-環己-1-基-。

較佳化合物的組群為其中 R^2 為芳基-C_1-C_2 伸烷基-或芳

基-C_1-C_2伸烷基-其中芳基部分經1至5個R^9取代，例如苯基-甲基-，1-苯基-乙-1-基-，2-苯基-乙-1-基-，(3-氯-苯基)-甲基-，(2-氟-苯基)-甲基-，(4-甲氧基-苯基)-甲基-，(2-三氟甲基-苯基)-甲基-以及(2-三氟甲氧基-苯基)-甲基-。

較佳化合物的組群為其中 R^2 為雜環基-C_1-C_2伸烷基-或雜環基-C_1-C_2伸烷基-其中雜環基部分經1至5個R^9取代，例如(吡啶-2-基)-甲基-，(吡啶-3-基)-甲基-，(2-氯-吡啶-5-基)-甲基-，(1-甲基-1*H*-咪唑-4-基)-甲基-，(呋喃-2-基)-甲基-，2-(硫基苯-2'-基)-乙-1-基-，2-(吲哚-3'-基)-乙-1-基-，(1*H*-苯並咪唑-2-基)-甲基-，(氧雜環丁烷-2-基)-甲基-，(四氫呋喃-2-基)-甲基-，2-([1',3']二氧雜環戊烷-2'-基)-乙-1-基-，2-(嗎啉-4'-基)-乙-1-基-，2-(苯並[1',3']二氧雜戊烯-5'-基)-乙-1-基-，以及(2，3-二氫苯並[1,4]二噁呯-6-基)-甲基-，更佳者 R^2 為雜芳基-C_1-C_2伸烷基-或雜芳基-C_1-C_2伸烷基-其中雜芳基部分經1至5個R^9取代。

較佳化合物的組群為其中 R^2 為芳基或經1至5個R^9取代的芳基，例如2-氯-苯基-，3-氟-苯基-，2-甲基-苯基-，2-氯-6-甲基-苯基-，2-三氟甲基-苯基-，以及 2，4-二甲氧基-苯基-。

較佳化合物的組群為其中 R^2 為雜環基或經1至5個R^9取代的雜環基，例如 3-甲基-吡啶-2-基-，1,3-二甲基-1*H*-吡唑-5-基-，4-甲基-噻唑-2-基-，5-甲基-噻二唑-2-基-，喹啉-2-基-，喹啉-5-基-，苯並噻唑-6-基-，4-甲基-苯並噻唑-2-基-，噻吩-3-基-，1-側氧基-噻吩-3-基-，1,1-二側氧基-噻吩

-3-基-，以及 3-甲基-噻吨-3-基-，更佳為噻吨-3-基-，1-側氧基-噻吨-3-基-，1,1-二側氧基-噻吨-3-基-以及 3-甲基-噻吨-3-基-。

較佳者，R^3 為氯二氟甲基或三氟甲基，最佳為三氟甲基。

較佳者，R^4 為芳基或經 1 至 5 個 R^{10} 取代的芳基，更佳為經 2 至 3 個 R^{10} 取代的芳基，更佳為經 2 至 3 個 R^{10} 取代的苯基，甚至更佳為 3,5-二溴-苯基-，3,5-二氯-苯基-，3,4-二氯-苯基-，4-溴-3，5-二氯-苯基或 3,4,5-三氯-苯基-，甚至更佳為 3,5-二溴-苯基-，3,5-二氯-苯基-，3,4-二氯-苯基-，或 3,4,5-三氯-苯基-，最佳者 R^4 為 3,5-二氯-苯基。

較佳者，每個 R^5 係獨立為氫，鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 鹵烷基，C_1-C_8 烷氧基，或 C_1-C_8 鹵烷氧基，更佳為氫，溴，氯，氟，氰基，硝基，甲基，乙基，三氟甲基，甲氧基，二氟甲氧基，或三氟甲氧基，甚至更佳為氫，溴，氯，氟，硝基，或甲基，更佳為氫或甲基，最佳為氫。

較佳者，每個 R^6 係獨立為氫，甲基或乙基，更佳為氫或甲基，最佳為氫。

較佳者，每個 R^7 係獨立為鹵素，氰基，硝基，羥基，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，氫硫基，C_1-C_8 烷硫基-，C_1-C_8 鹵烷硫基-，更佳為溴，氯，氟，甲基，甲氧基，或甲硫基，較佳為溴，氯，氟，甲氧基，或甲硫基，最佳為氯，氟，或甲氧基。

較佳者，每個 R^8 係獨立為氯，氟或甲基，最佳為甲基。

較佳者，每個 R^9 係獨立為鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 鹵烷基，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，更佳為溴，氯，氟，氰基，硝基，甲基，乙基，三氟甲基，甲氧基，二氟甲氧基，或三氟甲氧基，較佳為溴，氯，氟，硝基，甲氧基或甲基，較佳為溴，氯，氟，硝基，或甲基，例如溴，氯，氟，甲氧基或甲基。

較佳者，每個 R^{10} 係獨立為鹵素，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，C_1-C_8 烷硫基-，或 C_1-C_8 鹵烷硫基-，更佳為溴，氯，氟，甲氧基，或甲硫基，最佳為溴或氯。

較佳者，每個 R^{11} 係獨立為溴，氯，氟，氰基，硝基，甲基，乙基，三氟甲基，甲氧基，二氟甲氧基，或三氟甲氧基，更佳為溴，氯，氟，硝基，或甲基，最佳為氯，氟，或甲基。

例如，本發明提供式(I)化合物，其中

A^1，A^2 及 A^3 係獨立為 C-R^5，氮，N-R^6，氧或硫，前提是 A^1，A^2 或 A^3 其中二者為 C-R^5 或氮，A^1，A^2 或 A^3 其中一者為 N-R^6，氧或硫；

A^4 及 A^5 係獨立為 C-R^5 或氮；

G^1 為氧或硫；

R^1 為氫，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 烷基羰基-，或 C_1-C_8 烷氧基羰基-；

R^2 為 C_1-C_8 烷基或經 1 至 5 個 R^7 取代的 C_1-C_8 烷基，C_3-C_{10} 環烷基或經 1 至 5 個 R^8 取代的 C_3-C_{10} 環烷基，芳基-C_1-C_4 伸烷基-或芳基-C_1-C_4 伸烷基-其中芳基部分經 1 至 5

個 R^9 取代，雜環基-C_1-C_4 伸烷基-或雜環基-C_1-C_4 伸烷基-其中雜環基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，芳基或經 1 至 5 個 R^9 取代的芳基，或雜環基或經 1 至 5 個 R^9 取代的雜環基；

R^3 為 C_1-C_8 鹵烷基；

R^4 為芳基或經 1 至 5 個 R^{10} 代的芳基，或雜芳基或經 1 至 5 個 R^{10} 代的雜芳基；

每個 R^5 係獨立為氫，鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 鹵烷基，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，C_1-C_8 烷硫基-，C_1-C_8 鹵烷硫基-，C_1-C_8 烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 鹵烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 烷基磺醯基-，或 C_1-C_8 鹵烷基磺醯基-；

每個 R^6 係獨立為氫或 C_1-C_8 烷基；

每個 R^7 係獨立為鹵素，氰基，硝基，羥基，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，氫硫基，C_1-C_8 烷硫基-，C_1-C_8 鹵烷硫基-；C_1-C_8 烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 鹵烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 烷基磺醯基-，或 C_1-C_8 鹵烷基磺醯基-；

每個 R^8 係獨立為鹵素或 C_1-C_8 烷基；

每個 R^9 及 R^{10} 係獨立為鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 鹵烷基，C_2-C_8 烯基，C_2-C_8 鹵烯基，C_2-C_8 炔基，C_2-C_8 鹵炔基，羥基，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，氫硫基，C_1-C_8 烷硫基-，C_1-C_8 鹵烷硫基-，C_1-C_8 烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 鹵烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 烷基磺醯基-，C_1-C_8 鹵烷基磺醯基-，C_1-C_8 烷基羰基-，C_1-C_8 烷氧基羰基-，芳基或經 1 至 5 個 R^{11} 取代的芳基，或雜環基或經 1 至 5 個 R^{11} 取代的雜環基；以及

每個 R^{11} 係獨立為鹵素，氰基，硝基，C_1-C_4 烷基，C_1-C_4 鹵烷基，C_1-C_4 烷氧基，或 C_1-C_4 鹵烷氧基；或其鹽或 N-氧化物；

其前提是，$-A^1-A^2-A^3-$ 不為 $-O-(CR^5)=N-$，$-S-(CR^5)=N-$，$N=(CR^5)-O-$ 或 $-N=(CR^5)-S-$，無論 A^4 及 A^5 之值，以及

其前提是，$-A^1-A^2-A^3-$ 不為 $-(CR^5)=(CR^5)-O-$，$-O-(CR^5)=(CR^5)-$，$-(CR^5)=(CR^5)-S-$，$-S-(CR^5)=(CR^5)-$，$-(CR^5)=(CR^5)-(NR^6)-$，$-(NR^6)-(CR^5)=(CR^5)-$，$-(CR^5)=N-(NR^6)-$ 以及 $-(NR^6)-N=(CR^5)-$，當 A^4 及 A^5 同為 $C-R^5$ 時。

例如，本發明提供式(I)化合物，其中

A^1 及 A^3 為氮或 $N-R^6$ 及 A^2 為 $C-R^5$，$N-R^6$，氮或硫，其前提是 A^1，A^2 或 A^3 其中二者為 $C-R^5$ 或氮及 A^1，A^2 或 A^3 其中之一者為 $N-R^6$ 或硫；

A^4 及 A^5 係獨立為 C-H 或氮；

G^1 為氧；

R^1 為氫，甲基，乙基，甲基羰基-，或甲氧基羰基-；

R^2 為 C_1-C_8 烷基或經 1 至 5 個 R^7 取代的 C_1-C_8 烷基，C_3-C_{10} 環烷基或經 1 至 5 個 R^8 取代的 C_3-C_{10} 環烷基，芳基-C_1-C_4 伸烷基-或芳基-C_1-C_4 伸烷基-其中芳基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，雜環基-C_1-C_4 伸烷基-或雜環基-C_1-C_4 伸烷基-其中雜環基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，芳基或經 1 至 5 個 R^9 取代的芳基，雜環基或經 1 至 5 個 R^9 取代的雜環基，C_1-C_8 烷基胺基羰基-C_1-C_4 伸烷基，C_1-C_8 鹵烷基胺基羰基-C_1-C_4

伸烷基，或 C_3-C_8 環烷基-胺基羰基-C_1-C_4 伸烷基，其中每個芳基基團苯基基團及每個雜環基團係選自吡啶基，吡唑基，苯並咪唑基，呋喃基，噻唑基，氧雜環丁烷基，噻吩基，側氧基-噻吩基及二側氧基-噻吩基；

R^3 為 C_1-C_8 鹵烷基；

R^4 為經 2 至 3 個 R^{10} 取代的苯基；

R^5 係獨立為氫，鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 鹵烷基，C_1-C_8 烷氧基，或 C_1-C_8 鹵烷氧基；

R^6 為氫或 C_1-C_8 烷基；

每個 R^7 係獨立為溴，氯，氟，甲基，甲氧基，或甲硫基；

每個 R^8 係獨立為氯，氟或甲基；

每個 R^9 係獨立為鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 鹵烷基，C_1-C_8 烷氧基或 C_1-C_8 鹵烷氧基；

每個 R^{10} 係獨立為鹵素，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，C_1-C_8 烷硫基-，或 C_1-C_8 鹵烷硫基-。

例如，本發明提供式(I)化合物，其中

A^1 及 A^3 為氮或 N-R^6 及 A^2 為 C-R^5，N-R^6，氮或硫，較佳為 A^2 為 N-R^6，氮或硫，及前提是 A^1，A^2 或 A^3 其中二者為 C-R^5 或氮及 A^1，A^2 或 A^3 其中一者為 N-R^6 或硫；

A^4 及 A^5 為 C-H；

G^1 為氧；

R^1 為氫，甲基或乙基；

R^2 為 C_1-C_8 烷基或經 1 至 5 個 R^7 取代的 C_1-C_8 烷基，

C_3-C_{10}環烷基或經 1 至 5 個 R^8 取代的 C_3-C_{10}環烷基，苯基-C_1-C_4伸烷基-或苯基-C_1-C_4伸烷基-其中苯基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，吡啶基-C_1-C_4伸烷基-或吡啶基-C_1-C_4伸烷基-其中吡啶基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，咪唑基-C_1-C_4伸烷基或咪唑基-C_1-C_4伸烷基其中咪唑基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，氧雜環丁烷基或經 1 至 5 個 R^9 取代的氧雜環丁烷基，噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的噻吩基，側氧基-噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的側氧基-噻吩基，二側氧基-噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的二側氧基-噻吩基，C_1-C_8烷基胺基羰基-C_1-C_4伸烷基，C_1-C_8鹵烷基胺基羰基-C_1-C_4伸烷基，或C_3-C_8環烷基-胺基羰基-C_1-C_4伸烷基；

R^3為氯二氟甲基或三氟甲基；

R^4為 3,5-二溴-苯基-，3,5-二氯-苯基-，3,4-二氯-苯基-，4-溴-3,5-二氯-苯基或 3,4,5-三氯-苯基-；

R^5係獨立為氫，溴，氯，氟，氰基，硝基，甲基，乙基，三氟甲基，甲氧基，二氟甲氧基，或三氟甲氧基；

R^6為氫，甲基或乙基；

每個 R^7係獨立為溴，氯，氟，甲基，甲氧基，或甲硫基；

每個 R^8為甲基；

每個 R^9係獨立為溴，氯，氟，氰基，硝基，甲基，乙基，三氟甲基，甲氧基，二氟甲氧基，或三氟甲氧基。

例如，本發明提供式(I)化合物，其中

$-A^1-A^2-A^3-$係選自 =N-S-N=，$-N=C(R^5)-N(R^6)-$，

$-N(R^6)-C(R^5)=N-$ ， $=N-N(R^6)-N=$ ， $-N=N-N(R^6)-$ 及 $-N(R^6)-N=N-$，較佳為 $N-S-N=$，$=N-N(R^6)-N=$，$-N=N-N(R^6)-$ 及 $-N(R^6)-N=N-$；

A^4 及 A^5 為 C-H；

G^1 為氧；

R^1 為氫；

R^2 為 C_1-C_8 烷基或經 1 至 5 個 R^7 取代的 C_1-C_8 烷基，C_3-C_{10} 環烷基或經 1 或 2 個甲基基團取代的 C_3-C_{10} 環烷基，苯基-C_1-C_4 伸烷基-或苯基-C_1-C_4 伸烷基-其中苯基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，吡啶基-C_1-C_4 伸烷基-或吡啶基-C_1-C_4 伸烷基-其中吡啶基部分經 1 至 4 個 R^9 取代的，咪唑基-C_1-C_4 伸烷基或咪唑基-C_1-C_4 伸烷基其中咪唑基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，氧雜環丁烷基或經 1 至 5 個 R^9 取代的氧雜環丁烷基，噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的噻吩基，側氧基-噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的側氧基-噻吩基，二側氧基-噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的二側氧基-噻吩基；

R^3 為三氟甲基；

R^4 為 3,5-二氯-苯基；

R^5 為氫或甲基；

R^6 為氫或甲基；

每個 R^7 係獨立為溴，氯，氟，甲氧基，或甲硫基；

每個 R^9 係獨立為溴，氯，氟，硝基，或甲基。

例如，本發明提供式(I)化合物，其中

$-A^1-A^2-A^3-$ 係選自 $=N-S-N=$ ， $-N=C(R^5)-N(R^6)-$ ，

=N-N(R^6)-N= ，及 -N=N-N(R^6)- ，較佳為 =N-S-N= ，=N-N(R^6)-N=，及-N=N-N(R^6)-；

A^4及A^5為C-H；

G^1為氧；

R^1為氫；

R^2為C_3-C_6烷基或經1至5個R^7取代的C_3-C_6烷基，C_4-C_8環烷基或經1或2個甲基基團取代的C_4-C_8環烷基，苯基-C_1-C_2伸烷基-或苯基-C_1-C_2伸烷基-其中苯基部分經1至5個R^9取代，吡啶基-C_1-C_2伸烷基-或吡啶基-C_1-C_2伸烷基-其中吡啶基部分經1至4個R^9取代，咪唑基-C_1-C_2伸烷基-或咪唑基-C_1-C_2伸烷基-其中咪唑基部分經1至5個R^9取代，氧雜環丁烷基或經1至5個R^9取代的氧雜環丁烷基，噻吩基或經1至5個R^9取代的噻吩基，側氧基-噻吩基或經1至5個R^9取代的側氧基-噻吩基，二側氧基-噻吩基或經1至5個R^9取代的二側氧基-噻吩基；

R^3為三氟甲基；

R^4為3,5-二氯-苯基；

R^5為氫或甲基；

R^6為氫或甲基；

每個R^7係獨立為溴，氯，氟，甲氧基，或甲硫基；

每個R^9係獨立為溴，氯，氟，甲氧基或甲基。

例如，本發明提供式(I)化合物，其中

-A^1-A^2-A^3-為=N-S-N=；

A^4及A^5為CH；

G^1 為氧；

R^1 為氫；

R^2 為 C_3-C_6 烷基或經 1 至 3 個 R^7 取代的 C_3-C_6 烷基，C_4-C_8 環烷基，苯基-亞甲基-或苯基-亞甲基-其中苯基部分經 1 至 3 個 R^9 取代，咪唑基-亞甲基-或咪唑基-亞甲基-其中咪唑基部分經 1 至 3 個 R^9 取代，噻吩基或甲基噻吩基，側氧基-噻吩基或甲基-側氧基-噻吩基，二側氧基-噻吩基或甲基-二側氧基-噻吩基；

R^3 為三氟甲基；

R^4 為 3,5-二氯-苯基；

R^6 為氫或甲基；

每個 R^7 係獨立為溴，氯，氟，甲氧基，或甲硫基；

每個 R^9 係獨立為溴，氯，氟，甲氧基或甲基。

較佳具體實例為式(IA)化合物，其中 A^1 為 N，A^2 為 S 及 A^3 為 N，A^4 為 C-H，A^5 為 C-H，及 G^1，R^1，R^2，R^3，R^4，R^6，R^7，R^8，及 R^9 係定義如式(I)化合物；或其鹽或 N-氧化物。

較佳具體實例為式(IB)化合物，其中 A^1 為 N，A^2 為 C-H 及 A^3 為 N-H，A^4 為 C-H，A^5 為 C-H，及 G^1，R^1，R^2，R^3，R^4，R^6，R^7，R^8，及 R^9 為定義如式(I)化合物；或其鹽或 N-氧化物。

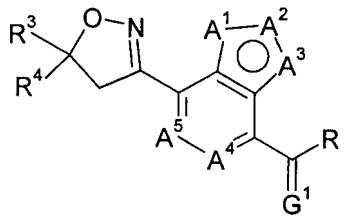
較佳具體實例為式(IC)化合物，其中 A^1 為 N，A^2 為 C-H 及 A^3 為 N-Me，A^4 為 C-H，A^5 為 C-H，及 G^1，R^1，R^2，R^3，R^4，R^6，R^7，R^8，及 R^9 為定義如式(I)化合物；或其鹽或 N-

氧化物。

較佳具體實例為式(ID)化合物，其中 A^1 為 N，A^2 為 N 及 A^3 為 N-H，A^4 為 C-H，A^5 為 C-H，及 G^1，R^1，R^2，R^3，R^4，R^6，R^7，R^8，及 R^9 為定義如式(I)化合物；或其鹽或 N-氧化物。

較佳具體實例為式(IE)化合物，其中 A^1 為 N，A^2 為 N 及 A^3 為 N-Me，A^4 為 C-H，A^5 為 C-H，及 G^1，R^1，R^2，R^3，R^4，R^6，R^7，R^8，及 R^9 為定義如式(I)化合物；或其鹽或 N-氧化物。

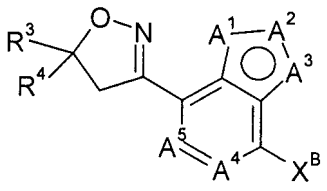
特定中間產物為新穎且如此構成本發明的另一內容。一組群新穎中間產物為式(II)化合物



(II)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^3 及 R^4 為定義如式(I)化合物，及 R 為羥基，C_1-C_6 烷氧基或鹵素，例如溴，氯或氟；或其鹽或 N-氧化物。較佳之 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^3 及 R^4 為與前述式(I)化合物的較佳相應取代基相同者。較佳者，R 為羥基，C_1-C_6 烷氧基或氯。

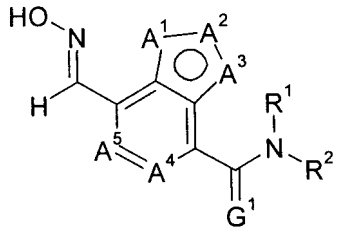
另一組群新穎中間產物為式(IV)化合物



(IV)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，R^3 及 R^4 為定義如式(I)化合物，及 X^B 為鹵素，例如溴，氯或氟；或其鹽或 N-氧化物。較佳的 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，R^3 及 R^4 為與前述式(I)化合物的較佳相應取代基相同者。較佳者，X^B 為溴。

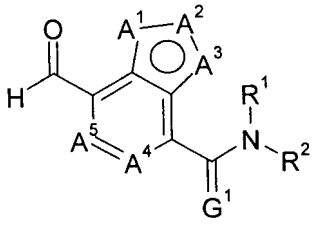
另一組群新穎中間產物為式(XI)化合物



(XI)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為定義如式(I)化合物；或其鹽或 N-氧化物。較佳的 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為與前述式(I)化合物的較佳相應取代基相同者。

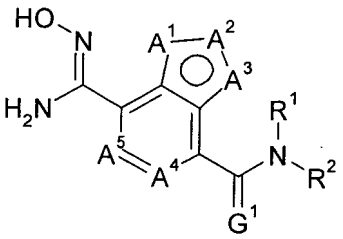
另一組群新穎中間產物為式(XII)化合物



(XII)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為定義如式(I)化合物；或其鹽或 N-氧化物。較佳的 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為與前述式(I)化合物的較佳相應取代基相同者。

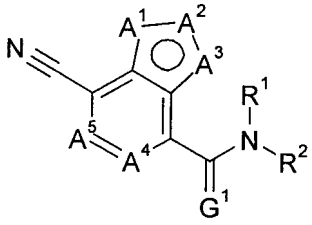
另一組群新穎中間產物為式(XIV)化合物



(XIV)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為定義如式(I)化合物；或其鹽或 N-氧化物。較佳的 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為與前述式(I)化合物的相應取代基相同者。

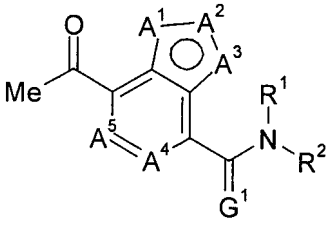
另一組群新穎中間產物為式(XV)化合物



(XV)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為定義如式(I)化合物；或其鹽或 N-氧化物。較佳的 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為與前述式(I)化合物的較佳相應取代基相同者。

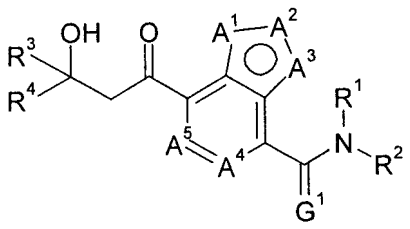
另一組群新穎中間產物為式(XVIII)化合物



(XVIII)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為定義如式(I)化合物；或其鹽或 N-氧化物。較佳的 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為與前述式(I)化合物的較佳相應取代基相同者。

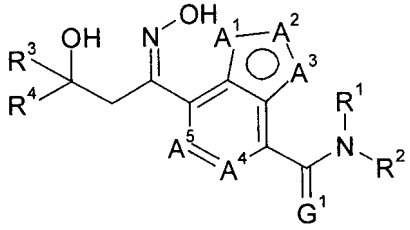
另一組群新穎中間產物為式(XIX)化合物



(XIX)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1，R^2，R^3 及 R^4 為定義如式(I)化合物；或其鹽或 N-氧化物。較佳的 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1，R^2，R^3 及 R^4 為與前述式(I)化合物的較佳相應取代基相同者。

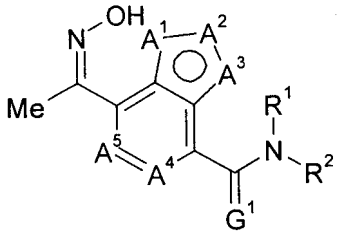
另一組群新穎中間產物為式(XX)化合物



(XX)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1，R^2，R^3 及 R^4 為定義如式(I)化合物；或其鹽或 N-氧化物。較佳的 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1，R^2，R^3 及 R^4 為與前述式(I)化合物的較佳相應取代基相同者。

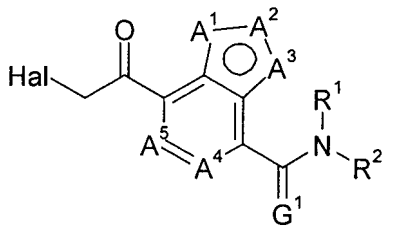
另一組群新穎中間產物為式(XXII)化合物



(XXII)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為定義如式(I)化合物；或其鹽或 N-氧化物。較佳的 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為與前述式(I)化合物的較佳相應取代基相同者。

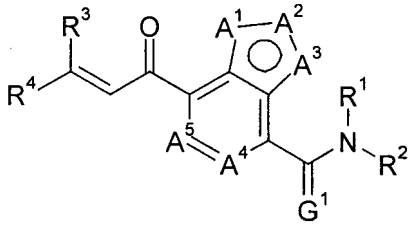
另一組群新穎中間產物為式(XXIII)化合物



(XXIII)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為定義如式(I)化合物；或其鹽或 N-氧化物。較佳的 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為與前述式(I)化合物的較佳相應取代基相同者。

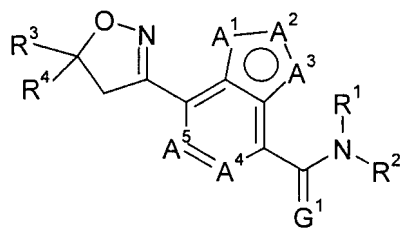
另一組群新穎中間產物為式(XXIV)化合物



(XXIV)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1，R^2，R^3 及 R^4 為定義如式(I)化合物；或其鹽或 N-氧化物。較佳的 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1，R^2，R^3 及 R^4 為與前述式(I)化合物的較佳相應取代基相同者。

在另一內容中，本發明提供式(A)化合物



(A)

其中

A^1，A^2 及 A^3 係獨立為 C-R^5，氮，N-R^6，氧或硫，其

前提是 A^1，A^2 或 A^3 中二者為 C-R^5 或氮及 A^1，A^2 或 A^3 其中一者為 N-R^6，氧或硫；

A^4 及 A^5 係獨立為 C-R^5 或氮；

G^1 為氧或硫；

R^1 為氫，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 烷基羰基-，或 C_1-C_8 烷氧基羰基-；

R^2 為環丁基或經 1 至 5 個 R^8 取代的環丁基，氧雜環丁烷基或經 1 至 5 個 R^9 取代的氧雜環丁烷基，噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的噻吨基，側氧基-噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的側氧基-噻吨基，或二側氧基-噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的二側氧基-噻吨基；

R^3 為 C_1-C_8 鹵烷基；

R^4 為芳基或經 1 至 5 個 R^{10} 取代的芳基，或雜芳基或經 1 至 5 個 R^{10} 取代的雜芳基；

每個 R^5 係獨立為氫，鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 鹵烷基，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，C_1-C_8 烷硫基-，C_1-C_8 鹵烷硫基-，C_1-C_8 烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 鹵烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 烷基磺醯基-，或 C_1-C_8 鹵烷基磺醯基-；

每個 R^6 係獨立為氫或 C_1-C_8 烷基；

每個 R^8 係獨立為鹵素或 C_1-C_8 烷基；

每個 R^9 及 R^{10} 係獨立為鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 鹵烷基，C_2-C_8 烯基，C_2-C_8 鹵烯基，C_2-C_8 炔基，C_2-C_8 鹵炔基，羥基，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，氫硫基，C_1-C_8 烷硫基-，C_1-C_8 鹵烷硫基-，C_1-C_8 烷基亞磺醯基-，C_1-C_8

鹵烷基亞磺醯基-，C_1-C_8烷基磺醯基-，C_1-C_8鹵烷基磺醯基-，C_1-C_8烷基羰基-，C_1-C_8烷氧基羰基-，芳基或經1至5個R^{11}取代的芳基，或雜環基或經1至5個R^{11}取代的雜環基；及

每個R^{11}係獨立為鹵素，氰基，硝基，C_1-C_4烷基，C_1-C_4鹵烷基，C_1-C_4烷氧基，或C_1-C_4鹵烷氧基；或其鹽或N-氧化物；

較佳者，A^1為氮，C-R^5或N-R^6，最佳為氮或N-CH_3。

較佳者，A^2為C-R^5，氮或硫。

較佳者，A^3為氮C-R^5或N-R^6，最佳為氮或N-CH_3。

較佳者，-A^1-A^2-A^3-係選自=N-S-N=，-S-N=N-，-N=N-S-，=N-N(R^6)-N=，-N=N-N(R^6)-，-N(R^6)-N=N-，-C(R^5)=N-N(R^6)-，-N(R^6)-N=C(R^5)-，-N=C(R^5)-N(R^6)-，-N(R^6)-C(R^5)=N-，-N=C(R^5)-O-，-O-C(R^5)=N-，=N-O-C(R^5)=及=C(R^5)-O-N=，更佳者，-A^1-A^2-A^3-係選自=N-S-N=，-S-N=N-，-N=N-S-，=N-N(R^6)-N=，-N=N-N(R^6)-，-N(R^6)-N=N-，-C(R^5)=N-N(R^6)-，-N(R^6)-N=C(R^5)-，-N=C(R^5)-N(R^6)-，-N(R^6)-C(R^5)=N-，-N=C(R^5)-O-及-O-C(R^5)=N-，更佳為=N-S-N=，-N=C(R^5)-N(R^6)-，-N=N-N(R^6)-，=N-N(R^6)-N=，-C(R^5)=N-N(R^6)-及-N=C(R^5)-O-，更佳為=N-S-N=，-N=C(R^5)-N(R^6)-，-N=N-N(R^6)-，=N-N(R^6)-N=及-C(R^5)=N-N(R^6)-，更佳為=N-S-N=，-N=N-N(R^6)-及=N-N(R^6)-N=，最佳為=N-S-N=。

R^2較佳為環丁基或經1至5個R^8取代的環丁基，噻吨

基或經 1 至 5 個 R^9 取代的噻吨基，側氧基-噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的側氧基-噻吨基，或二側氧基-噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的二側氧基-噻吨基，更佳為噻吨基或甲基噻吨基，側氧基-噻吨基或甲基-側氧基噻吨基，二側氧基-噻吨基或甲基-二側氧基-噻吨基，更佳為噻吨基，側氧基-噻吨基或二側氧基-噻吨基。

A^4，A^5，G^1，R^1，R^3，R^4，R^5，R^6，R^8，R^9，R^{10} 及 R^{11} 的較佳定義係如式(A)化合物所述者。

例如，本發明提供式(A)化合物，其中

$-A^1-A^2-A^3-$ 係選自 $=N-S-N=$，$-S-N=N-$，$-N=N-S-$，$=N-N(R^6)-N=$，$-N=N-N(R^6)-$，$-N(R^6)-N=N-$，$-C(R^5)=N-N(R^6)-$，$-N(R^6)-N=C(R^5)-$，$-N=C(R^5)-N(R^6)-$，$-N(R^6)-C(R^5)=N-$，$-N=C(R^5)-O-$ 及 $-O-C(R^5)=N-$；

A^4 及 A^5 係獨立為 C-H 或氮；

G^1 為氧；

R^1 為氫，甲基，乙基，甲基羰基-，或甲氧基羰基-；

R^2 為環丁基或經 1 至 5 個 R^8 取代的環丁基，氧雜環丁烷基或經 1 至 5 個 R^9 取代的氧雜環丁烷基，噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的噻吨基，側氧基-噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的側氧基-噻吨基，或二側氧基-噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的二側氧基-噻吨基；

R^3 為 C_1-C_8 鹵烷基；

R^4 為經 2 至 3 個 R^{10} 取代的苯基；

R^5 為氫，溴，氯，氟，氰基，硝基，甲基，乙基，三

氟甲基，甲氧基，二氟甲氧基，或三氟甲氧基；

R^6 為氫或 C_1-C_8 烷基；

每個 R^8 係獨立為氯，氟或甲基；

每個 R^9 係獨立為鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 鹵烷基，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基；

每個 R^{10} 係獨立為鹵素，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，C_1-C_8 烷硫基-，或 C_1-C_8 鹵烷硫基-。

例如，本發明提供式(A)化合物，其中

$-A^1-A^2-A^3-$ 係選自 $=N-S-N=$，$-N=C(R^5)-N(R^6)-$，$-N=N-N(R^6)-$，$=N-N(R^6)-N=$，$-C(R^5)=N-N(R^6)-$ 及 $-N=C(R^5)-O-$；

A^4 及 A^5 為 C-H；

G^1 為氧；

R^1 為氫，甲基或乙基；

R^2 為環丁基或經 1 至 5 個 R^8 取代的環丁基，氧雜環丁烷基或經 1 至 5 個 R^9 取代的氧雜環丁烷基，噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的噻吩基，側氧基-噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的側氧基-噻吩基 R^9，或二側氧基-噻吩基或或經 1 至 5 個 R^9 取代的二側氧基-噻吩基；

R^3 為氯二氟甲基或三氟甲基；

R^4 為 3,5-二溴-苯基-，3,5-二氯-苯基-，3,4-二氯-苯基-或 3,4,5-三氯-苯基-，最佳為 R^4 為 3,5-二氯-苯基；

R^5 為氫，溴，氯，氟，硝基，或甲基；

R^6 為氫，甲基或乙基；

每個 R^8 為甲基；

每個 R^9 係獨立為溴，氯，氟，氰基，硝基，甲基，乙基，三氟甲基，甲氧基，二氟甲氧基，或三氟甲氧基。

例如，本發明提供式(A)化合物，其中

$-A^1-A^2-A^3-$ 係選自 $=N-S-N=$，$-N=C(R^5)-N(R^6)-$，$-N=N-N(R^6)-$，$=N-N(R^6)-N=$ 及 $-C(R^5)=N-N(R^6)-$；

A^4 及 A^5 為 C-H；

G^1 為氧；

R^1 為氫；

R^2 為環丁基，噻吨基或甲基噻吨基，側氧基-噻吨基或甲基-側氧基-噻吨基，或二側氧基-噻吨基或甲基-二側氧基-噻吨基；

R^3 為三氟甲基；

R^4 為 3,5-二氯-苯基；

R^5 為氫或甲基；

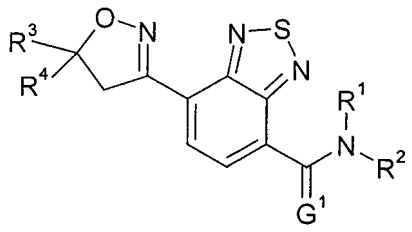
R^6 為氫或甲基。

本文中關於式(I)化合物的任何用途及/或化合物組成物亦等同適用於式(A)化合物。

以下表 1 至 5 中的化合物例示本發明化合物。

表 1

表 1 提供 51 種式(Ia)化合物，其中 G^1 為氧，R^3 為三氟甲基，R^4 為 3,5-二氯-苯基-，及 R^1 及 R^2 具有下表中所列的值。



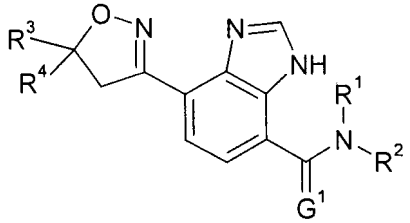
(Ia)

化合物編號	R^1	R^2
1.01	H	乙基-
1.02	H	丁基-
1.03	H	丁-2-基-
1.04	H	3-溴-丙基-
1.05	H	2,2,2-三氟-乙基-
1.06	H	3,3,3-三氟-丙基-
1.07	H	2-甲氧基-乙基-
1.08	H	1-甲氧基-丙-2-基-
1.09	H	環丁基-
1.10	H	2-甲基-環己-1-基-
1.11	H	苯基-甲基-
1.12	H	1-苯基-乙-1-基-
1.13	H	2-苯基-乙-1-基-
1.14	H	(3-氯-苯基)-甲基-
1.15	H	(2-氟-苯基)-甲基-
1.16	H	(4-甲氧基-苯基)-甲基-
1.17	H	(2-三氟甲基-苯基)-甲基-
1.18	H	(2-三氟甲氧基-苯基)-甲基-
1.19	H	(吡啶-2-基)-甲基-
1.20	H	(吡啶-3-基)-甲基-
1.21	H	(2-氯-吡啶-5-基)-甲基-
1.22	H	(1-甲基-1*H*-咪唑-4-基)-甲基-
1.23	H	(呋喃-2-基)-甲基-
1.24	H	2-(硫基苯-2'-基)-乙-1-基-
1.25	H	2-(吲哚-3'-基)-乙-1-基-
1.26	H	(1*H*-苯並咪唑-2-基)-甲基-
1.27	H	(氧雜環丁烷-2-基)-甲基-
1.28	H	(四氫呋喃-2-基)-甲基-
1.29	H	2-([1',3']二氧雜環戊烷-2'-基)-乙-1-基-
1.30	H	2-(嗎啉-4'-基)-乙-1-基-
1.31	H	2-(苯並[1',3']二氧雜戊烯-5'-基)-乙-1-基-

化合物編號	R^1	R^2
1.32	H	(2,3-二氫苯並[1,4]二噁呯-6-基)-甲基-
1.33	H	2-氯-苯基-
1.34	H	3-氟-苯基-
1.35	H	2-甲基-苯基-
1.36	H	2-氯-6-甲基-苯基-
1.37	H	2-三氟甲基-苯基-
1.38	H	2，4-二甲氧基-苯基-
1.39	H	3-甲基-吡啶-2-基-
1.40	H	1，3-二甲基-1*H*-吡唑 l-5-基-
1.41	H	4-甲基-噻唑-2-基-
1.42	H	5-甲基-噻二唑-2-基-
1.43	H	喹啉-2-基-
1.44	H	喹啉-5-基-
1.45	H	苯並噻唑-6-基-
1.46	H	4-甲基-苯並噻唑-2-基-
1.47	H	噻吩-3-基-
1.48	H	1-側氧基-噻吩-3-基-
1.49	H	1,1-二側氧基-噻吩-3-基-
1.50	H	3-甲基-噻吩-3-基-
1.51	H	N-(2,2,2-三氟-乙基)-乙醯胺-2-基

表 2

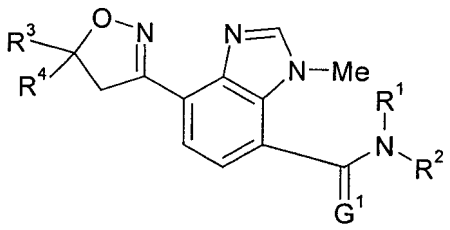
表 2 提供 51 種式(Ib)化合物，其中 G^1 為氧，R^3 為三氟甲基，R^4 為 3,5-二氯-苯基-，及 R^1 及 R^2 具有上表中所列的值。



(Ib)

表 3

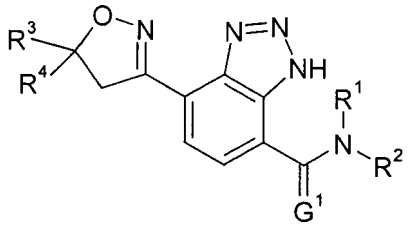
表 3 提供 51 種式(Ic)化合物，其中 G^1 為氧，R^3 為三氟甲基，R^4 為 3,5-二氯-苯基-，及 R^1 及 R^2 具有上表中所列的值。



(Ic)

表 4

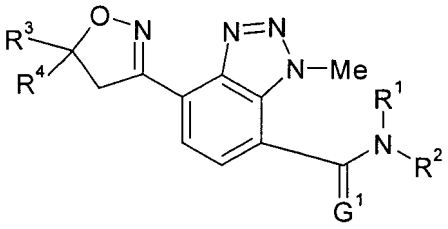
表 4 提供 51 種式(Id)化合物，其中 G^1 為氧，R^3 為三氟甲基，R^4 為 3,5-二氯-苯基-，及 R^1 及 R^2 具有上表中所列的值。



(Id)

表 5

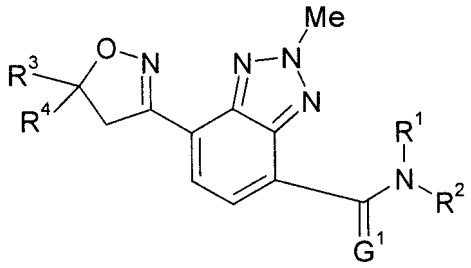
表 5 提供 51 種式(Ie)化合物，其中 G^1 為氧，R^3 為三氟甲基，R^4 為 3,5-二氯-苯基-，及 R^1 及 R^2 具有上表中所列的值。



(Ie)

表 6

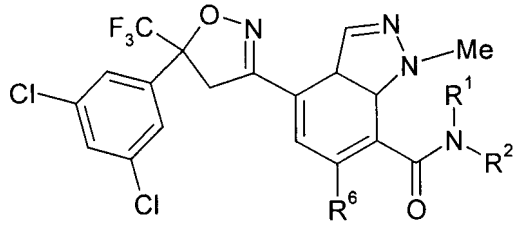
表 6 提供 51 種式(If)化合物，其中 G^1 為氧，R^3 為三氟甲基，R^4 為 3,5-二氯-苯基-，及 R^1 及 R^2 具有上表中所列的值。



(If)

表 7

表 7 提供 5 種式(Ig)化合物，其中 G^1 為氧，R^3 為三氟甲基，R^4 為 3,5-二氯-苯基-，及 R^1 及 R^2 具有下表中所列的值。



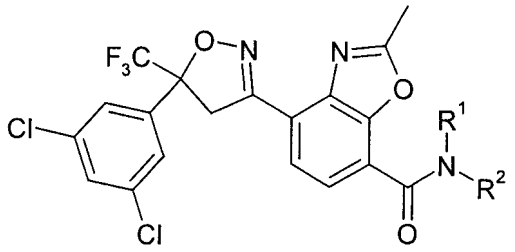
(Ig)

化合物編號	R^1	R^2
7.01	H	環丁基-
7.02	H	噻吨-3-基-
7.03	H	1-側氧基-噻吨-3-基-
7.04	H	1，1-二側氧基-噻吨-3-基-
7.05	H	3-甲基-噻吨-3-基-

表 8

表 7 提供 5 種式(Ih)化合物，其中 G^1 為氧，R^3 為三氟

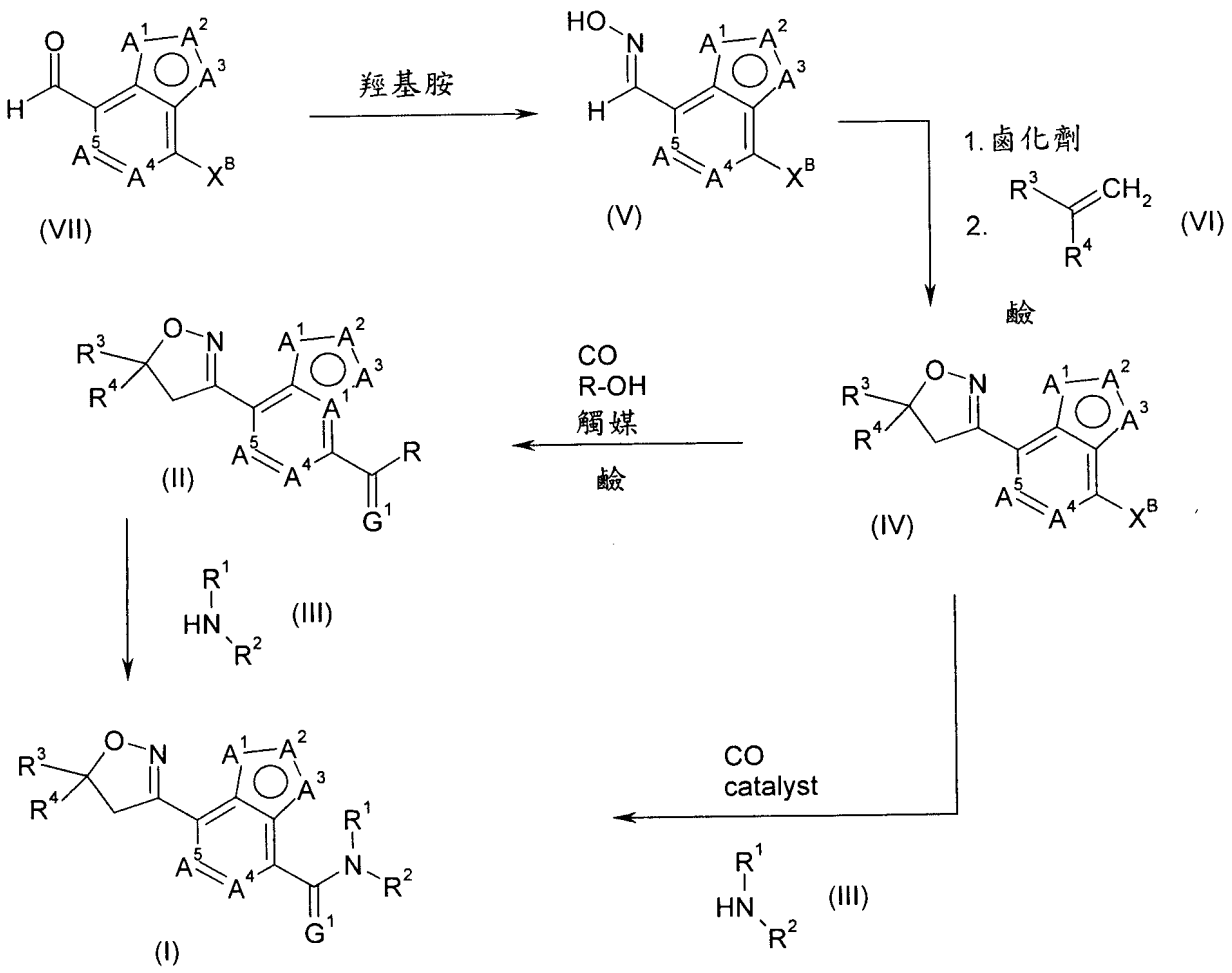
甲基，R^4為3,5-二氯-苯基-，及R^1及R^2具有上表中所列的值。



Ih

本發明之化合物可藉由如顯示於流程1至8之各種方法而被製備。

流程 1



1)式(I)化合物，其中 G^1 為氧，可如流程 1 所示經由將式(II)化合物，其中 G^1 為氧且 R 為 OH，C_1-C_6 烷氧基或 Cl，F 或 Br，與式(III)之胺反應而被製備。當 R 為 OH 時，此類反應一般係在偶合劑(例如 N,N'-二環己基碳二醯亞胺(“DCC”)，1-乙基-3-(3-二甲基胺基-丙基)碳二醯亞胺鹽酸鹽(“EDC”)或雙(2-側氧基-3-噁唑烷基)膦醯氯(“BOP-Cl”))存在之下，以及鹼存在下，以及視需要在親核性觸媒(例如羥基苯並三唑(“HOBT”)存在下進行。當 R 為 Cl 時，此類反應一

般係在鹼之存在下，及視需要在親核性觸媒存在下進行。二者擇一地，可以在包括有機溶劑(較佳為乙酸乙酯)、及水性溶劑(例較佳為碳酸氫鈉溶液)的雙相系統中進行此反應。當 R 為 C_1-C_6 烷氧基時，有時可以藉由在熱方法中一起加熱酯類和胺而將酯類直接轉換成為醯胺。合適的鹼包括吡啶，三乙胺，4-(二甲基胺基)-吡啶("DMAP")或二異丙基乙基胺(Hunig 鹼)。較佳的溶劑為 N,N-二甲基乙醯胺，四氫呋喃，二噁烷，1,2-二甲氧基乙烷，乙酸乙酯和甲苯。此反應係在 0℃至 100℃、較佳自 15℃至 30℃，特別是在周圍溫度下進行。式(III)胺係為文獻中所習知者，或者可使用為此技藝中所習知的方法加以製備。

2)式(II)之酸鹵化物，其中 G^1 為氧且 R 為 Cl，F 或 Br，可於標準條件如經硫醯氯或草醯氯處理的條件下製備於式(II)之羧酸，其中 G^1 為氧且 R 為 OH 者。較佳的溶劑為二氯甲烷。反應係在 0℃至 100℃，較佳自 15℃至 30℃，特別是在周圍溫度下的溫度進行。

3)式(II)的羧酸，其中 G^1 為氧且 R 為 OH 者，可製備於式(II)的酯，其中 G^1 為氧且 R 為 C_1-C_6 烷氧基者。對習知此技藝中人士者而言，視烷氧基團的本性而定，有許多供此類酯類水解的方法。一種廣受使用的方法以達到此轉換係於溶劑例如乙醇或四氫呋喃存在下、於水存在下、以鹼性氫氧化物例如氫氧化鋰、氫氧化鈉或氫氧化鉀處理酯類而達成。另一係在溶劑例如二氯甲烷中以酸例如三氟乙酸處理酯，接著藉添加水而達成。此反應係在自 0℃至 150℃，

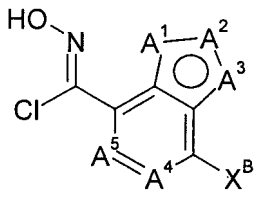
較佳自 15℃至 100℃，特別是在 50℃的溫度之下進行。

4)式(II)化合物，其中 G^1 為氧且 R 為 C_1-C_6 烷氧基者，可製備於在觸媒例如雙(三苯基膦)鈀(II)二氯化物，及鹼例如吡啶、三乙基胺、4-(二甲基胺基)-吡啶("DMAP")或二異丙基乙基胺(Hunig 鹼)存在下，使式(IV)化合物其中 X^B 為脫離基，例如鹵素，例如溴者，與一氧化碳和式 R-OH 的醇例如乙醇反應。此反應係在自 50℃至 200℃，較佳自 100℃至 150℃，特別是在 115℃的溫度之下進行。此反應係在 50 至 200 巴，較佳自 100 至 150 巴，特別是在 120 巴的壓力之下進行。

5)或者，式(I)化合物，其中 G^1 為氧者，可製備於在觸媒例如乙酸鈀(II)或雙(三苯基膦)鈀(II)二氯化物，於鹼例如碳酸鈉、吡啶、三乙基胺、4-(二甲基胺基)-吡啶("DMAP")或二異丙基乙基胺(Hunig 鹼)存在下，視需要在配位體例如三苯基膦存在下、於溶劑例如水、N,N-二甲基甲醯胺或四氫呋喃中，使式(IV)化合物其中 X^B 為脫離基，例如鹵素，例如溴者，與式(III)之胺反應。此反應係在自 50℃至 200℃，較佳自 100℃至 150℃的溫度之下進行。此反應係在 50 至 200 巴，較佳自 100 至 150 巴的壓力之下進行。

6)式(IV)化合物其中 X^B 為脫離基例如鹵素例如溴者，可在二步驟反應中製備於式(V)之肟(其中 X^B 為脫離基例如鹵素例如溴者)與式(IV)乙烯基化合物反應。在第一步驟中，於合適溶劑例如極性溶劑例如 N,N-二甲基甲醯胺存在下使式(V)肟與鹵化劑例如琥珀醯亞胺例如 N-氯琥珀醯亞

胺("NCS")反應。第一步驟係在自 0℃至 100℃，較佳自 15℃至 30℃，特別是在周圍溫度下的溫度之下進行。



(V')

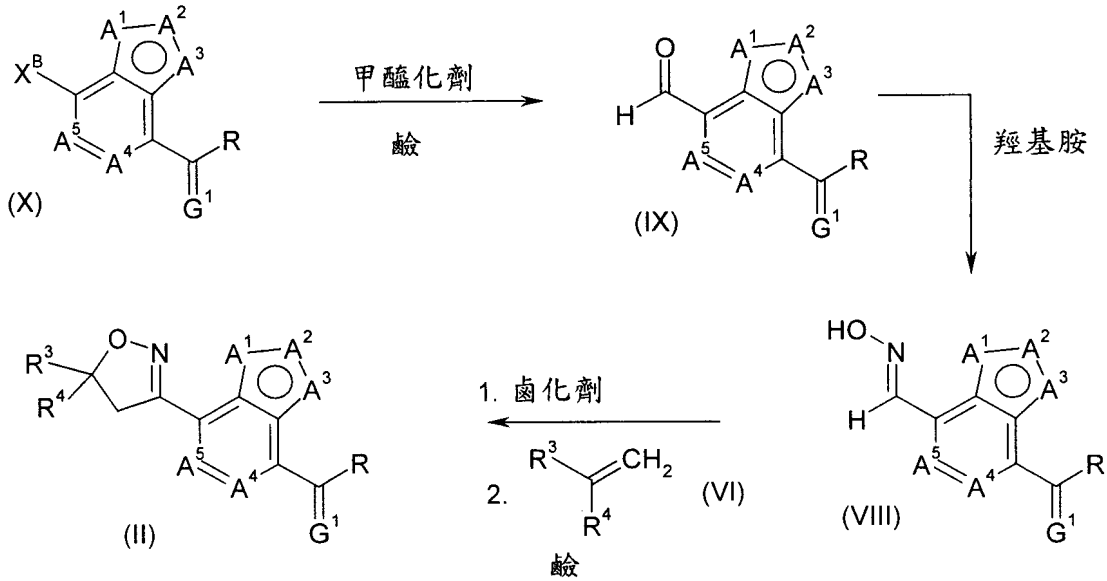
在第二步驟中，在鹼例如有機鹼例如三乙胺或無機鹼例如碳酸氫鈉存在下，於合適溶劑例如極性溶劑例如 N,N-二甲基甲醯胺或異丙醇存在之下，使式(V')的氯羥基亞胺中間產物與式(VI)之乙烯基化合物反應。可以個別進行此等二步驟，以及視需要分離氯羥基亞胺中間產物或者更方便地在一反應容器中連續進行此等二步驟而未分離中間產物。第二步驟係在自 0℃至 100℃，較佳自 15℃至 30℃，特別是在周圍溫度下的溫度之下進行。式(VI)的乙烯基化合物可自商品取得或者可藉由為此技藝人士所習知的方法加以製備。

7)式(V)化合物其中 X^B 為脫離基例如鹵素例如溴者可製備於使式(VII)的醛其中 X^B 為脫離基例如鹵素例如溴者與羥基胺例如羥基胺鹽酸鹽的反應。此類反應係視需要在鹼例如有機鹼例如三乙胺或乙酸鈉，或者在無機鹼例如碳酸氫鈉的存在下，視需要在溶劑例如醇類例如甲醇或乙醇或水或其混合物的存在下進行。此反應係在自 0℃至 100℃，較佳自 15℃至 30℃，特別是在周圍溫度下的溫度之下進行。式(VII)的醛可自商品取得或者可藉由為此技藝人士所習知的方法加以製備。

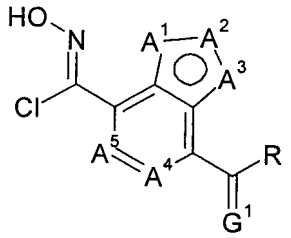
8)式(I)化合物，其中 G^1 為硫者，可在如以下 1)所述研製式(I)化合物之前，可藉由以硫轉移劑例如 Lawesson's 試劑或五硫化磷處理式(II)化合物，其中 G^1 為氧且 R 為 OH，C_1-C_6 烷氧基或 Cl，F 或 Br。

9)具有亞碸基團或碸基團的式(I)化合物可製備自在相應位置具有硫化物基團(或亞碸基團)的式 I 化合物，其係藉由以氧化劑例如高錳酸鉀，3-氯過氧苯甲酸("MCPBA")，高碘酸鈉(視需要在氧化釩(II)存在下)，過氧化氫，臭氧和次氯酸鈉處理而完成。需要一當量的氧化劑將硫化物轉換成為亞碸，或將亞碸轉換成為碸。需要二當量的氧化劑將硫化物轉換成為碸。較佳的溶劑為四氫呋喃，二㗁烷，1,2-二甲氧基乙烷，乙酸乙酯，甲苯，二氯甲烷和水，或其混合物。此反應係視需要在鹼例如碳酸鹽例如碳酸氫鈉存在下進行。此反應係在自 0℃至 100℃，較佳自 15℃至 30℃，特別是在周圍溫度下的溫度之下進行。

流程 2



10)可選擇地，式(II)化合物(其中 G^1 為氧且 R 為 C_1-C_6 烷氧基，例如甲氧基或第三丁氧基者)可製備於使式(VIII)的肟(其中 G^1 為氧且 R 為 C_1-C_6 烷氧基，例如甲氧基或第三丁氧基者)與鹵化劑反應，接著與式(VI)的乙烯基和鹼反應，其係如流程 2 所示於 5)所述的二步驟中反應。式(VIII')的中間產物，其中 G^1 為氧且 R 為 C_1-C_6 烷氧基，例如甲氧基或第三丁氧基者，可視需要被分離。



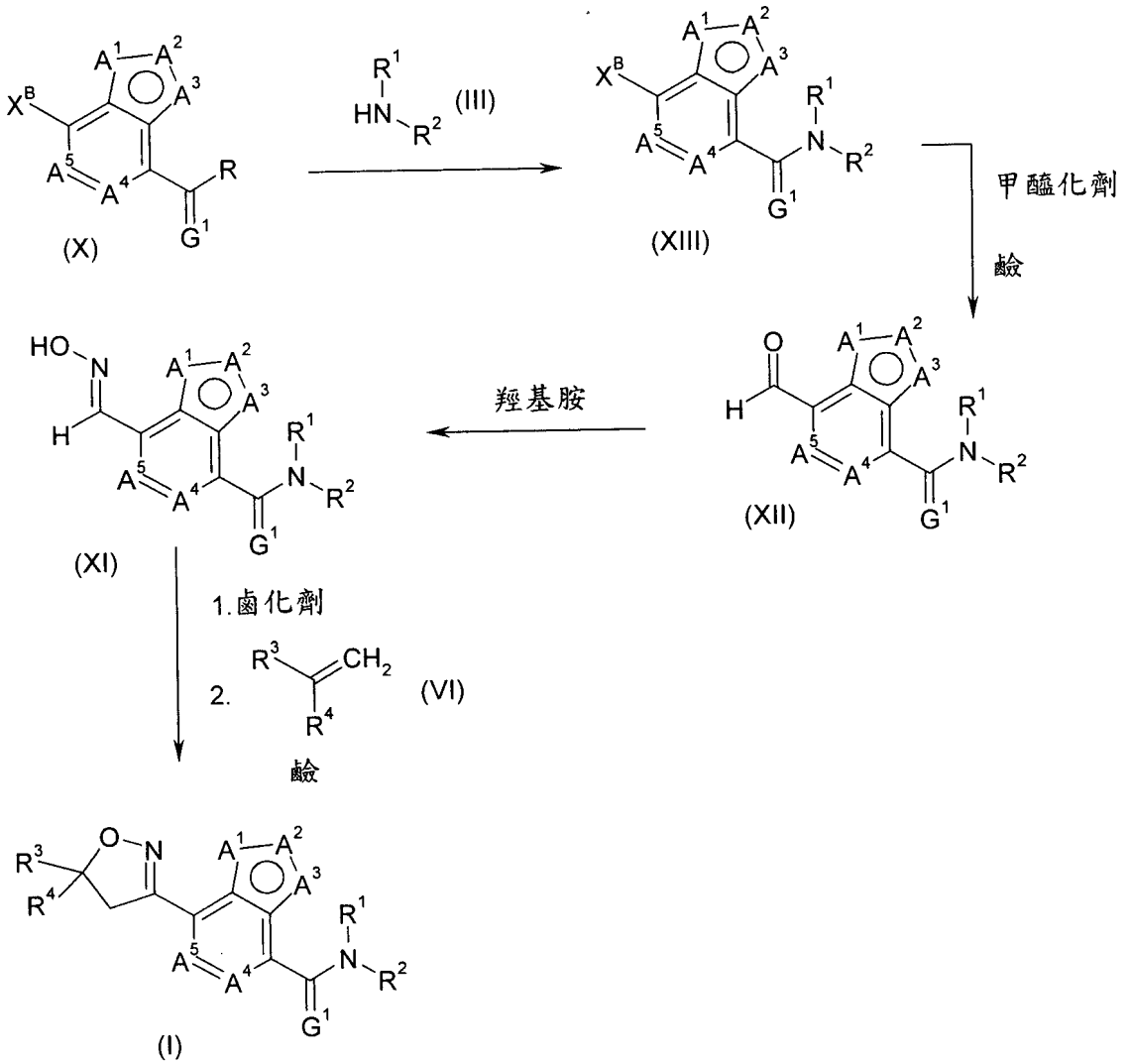
(VIII')

11)式(VIII)化合物(其中 G^1 為氧且 R 為 C_1-C_6 烷氧基，例如甲氧基或第三丁氧基者)可製備於使式(IX)的醛(其中 G^1 為氧且 R 為 C_1-C_6 烷氧基，例如甲氧基或第三丁氧基者)與羥基胺反應，如在 7)中所述者。

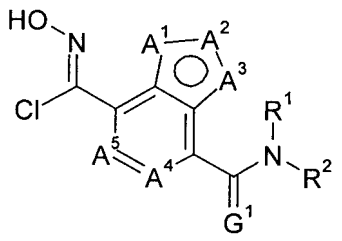
12)式(IX)化合物(其中 G^1 為氧且 R 為 C_1-C_6 烷氧基，例如甲氧基或第三丁氧基者)可製備於使式(X)化合物(其中 G^1 為氧且 R 為 C_1-C_6 烷氧基，例如甲氧基或第三丁氧基，且 X^B 為脫離基，例如鹵素，例如溴者)與甲醯化劑例如 N,N-二甲基甲醯胺反應。此類反應可在鹼例如鋰鹼，例如丁基鋰存在下、合適的溶劑例如極性溶劑，例如四氫呋喃或過量的 N,N-二甲基甲醯胺存在下進行。式(X)化合物(其中 G^1 為氧且 R 為 C_1-C_6 烷氧基，例如甲氧基或第三丁氧基者)係已商品化或者可藉由為此技藝人士所習知的方法加以製

備。

流程 3



13)可選擇地，式(I)化合物(其中 G^1 為氧者)可製備於使式(XI)的肟(其中 G^1 為氧者)與鹵化劑反應，接著與式(VI)乙烯基化合物和鹼反應，其係如流程 3 以在 5)中所述的二步驟反應進行。式(XI')的中間產物(其中 G^1 為氧)可視需要被分離。



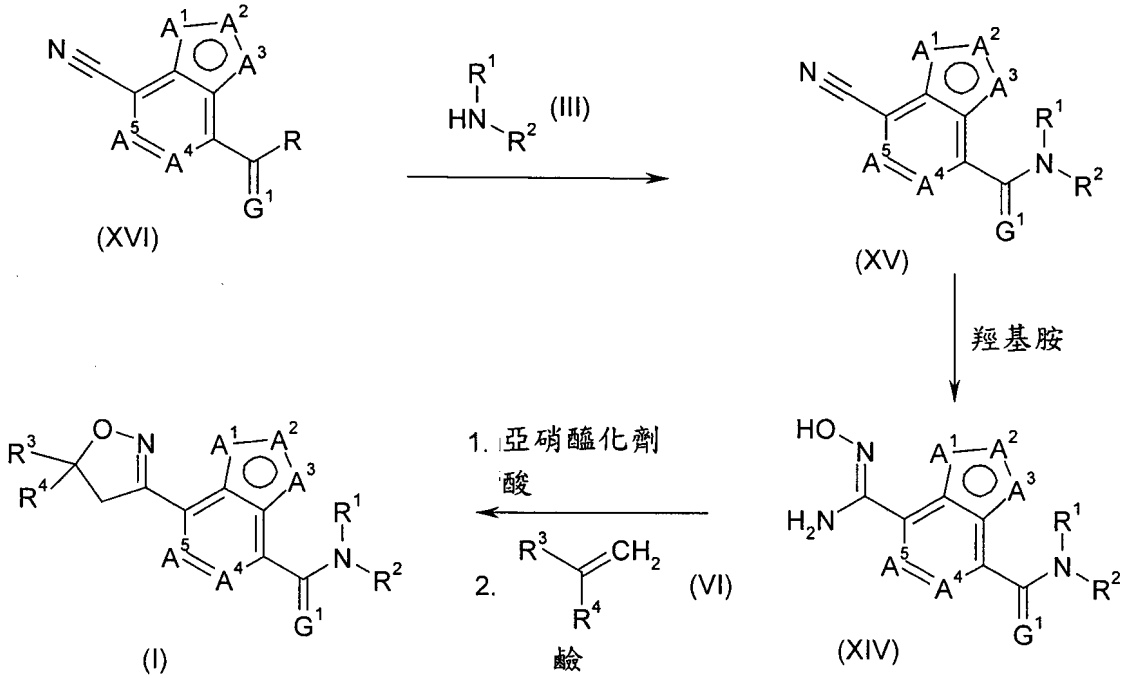
(XI')

14)式(XI)化合物(其中 G^1 為氧者)可製備於使式(XII)的醛(其中 G^1 為氧者)與羥基胺反應，其係如在 7)中所述。

15)式(XII)化合物(其中 G^1 為氧者)可製備於使式(XIII)化合物(其中 G^1 為氧且 X^B 為脫離基，例如鹵素，例如溴者)與甲醯化試劑及鹼反應，如在 12)中所述者。

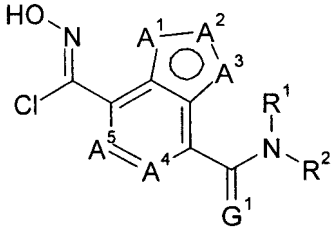
16)式(XIII)化合物(其中 G^1 為氧且 X^B 為脫離基，例如鹵素，例如溴者)可製備於使式(X)的酸衍生物(其中 G^1 為氧且 R 為 OH，C_1-C_6 烷氧基或 Cl，F 或 Br 且 X^B 為脫離基，例如鹵素，例如溴者)與式(III)的胺反應，如 1)中所述者。

流程 4



17)可選擇地，式(I)化合物(其中 G^1 為氧者)，可在如流

程4所顯示之二步驟反應中製備於式(XIV)之N-羥基-脒(其中G^1為氧者)與式(VI)的乙烯基化合物的反應。在第一步驟中，於合適的酸例如水性氫氯酸的存在下使式(XIV)的N-羥基脒(其中G^1為氧者)與亞硝醯化劑例如亞硝酸鈉反應。第一步驟係在自-20℃至+30℃，較佳自-5℃至+10℃的溫度之下進行。



(XI')

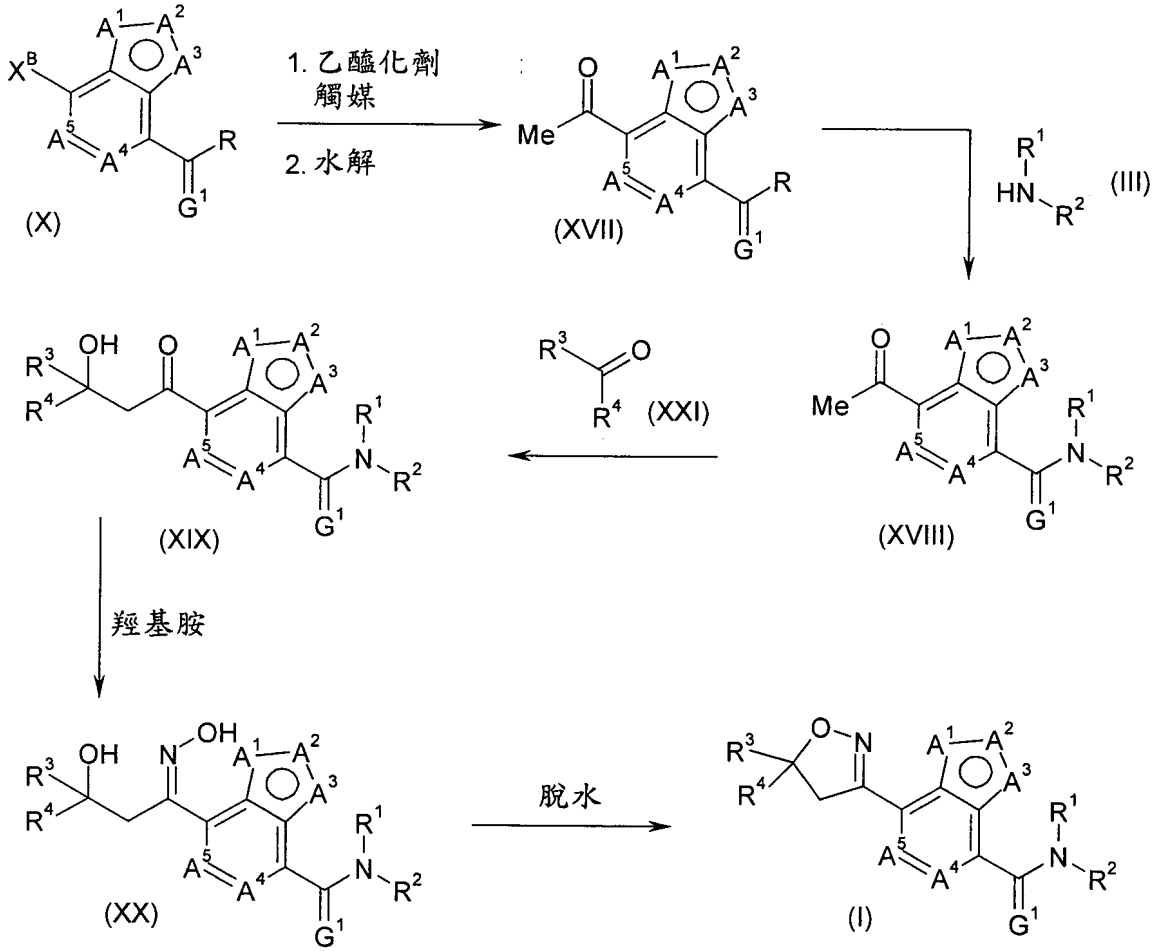
在第二步驟中，在鹼例如有機鹼例如三乙胺或無機鹼例如碳酸氫鈉存在下，於合適溶劑例如極性溶劑例如N,N-二甲基甲醯胺或異丙醇存在之下，使式(XIV')的氯羥基亞胺中間產物(其中G^1為氧)與式(VI)之乙烯基化合物反應。可以個別進行此等二步驟，以及視需要分離氯羥基亞胺中間產物或者更方便地在一反應容器中連續進行此等二步驟而未分離中間產物。第二步驟係在自0℃至100℃，較佳自15℃至30℃，特別是在周圍溫度下的溫度之下進行。

18)式(XIV)化合物(其中G^1為氧者)可製備於使式(XV)的腈(其中G^1為氧者)與羥基胺反應，其係如在7)中所述。

19)式(XV)化合物(其中G^1為氧者)可製備於使式(XVI)的酸衍生物(其中G^1為氧且R為OH，C_1-C_6烷氧基或Cl，F或Br)與式(III)的胺反應，如1)中所述者。式(XVI)化合物(其中G^1為氧且R為C_1-C_6烷氧基，例如甲氧基或第三丁氧基

者)係為已商品化者或者可藉由為此技藝人士所習知的方法加以製備。可選擇地，式(XV)化合物(其中 G^1 為氧者)可製備於使氰基置換式(XII)化合物(其中 G^1 為氧者且 X^B 為脫離基)。

流程 5



20)或者，式(I)化合物(其中 G^1 為氧者)可製備於式(XX)化合物(其中 G^1 為氧者)的環化反應，如流程 5 所顯示者。式(XX)化合物的環化反應亦可指式(XX)化合物的的脫水反應。此類反應一般可以在酸例如無機酸例如氫氯酸或硫酸，或磺酸，例如甲烷磺酸，視需要在溶劑例如水、乙醇或四氫呋喃，或其混合物的存在下進行。此反應可在 0℃至

100℃，較佳自 40℃至 80℃之溫度之下進行。此轉換的代表性實驗條件如 Synthetic Communications 2003,23,4163-4171 中所述者。或者，脫水反應可以在使用脫水劑例如五氧化磷，於溶劑例如氯仿，於-20℃至+50℃，較佳在 0℃之溫度下進行，如 Journal of Heterocyclic Chem 為 try 190,27,275 中所述。或者，環化反應可在 Mitsunobu 條件下，其係涉及在溶劑例如四氫呋喃中、於 0℃至 80℃、較佳自 0℃至室溫之溫度下，以膦例如三苯基膦和偶氮二羧基化試劑例如二乙基偶氮二羧酸酯、二異丙基偶氮二羧酸酯或二環己基偶氮二羧酸酯處理式(XX)化合物。

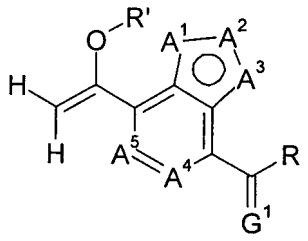
21)式(XX)化合物(其中 G^1 為氧者)可製備於式(XIX)的β-羥基酮(其中 G^1 為氧者)與羥基胺反應，如在 1)中所述者。

22)式(XIX)化合物(其中 G^1 為氧者)可製備於式(XVIII)的甲基酮(其中 G^1 為氧者)與式(XXI)的酮的醛醇類型反應。此類反應一般係在鹼例如氫化鈉，氫化鋰，二異丙基醯胺鋰或六甲基二矽疊氮鋰，於溶劑例如四氫呋喃中，於-78℃至+100℃，較佳自 0℃至+80℃之溫度下進行。或者，反應可以在使用路易酸例如四氯化鈦以及胺例如三乙基胺，二異丙基乙基胺，四甲基乙烯二胺(“TMEDA”)或三丁基胺，於溶劑例如二氯甲烷中，於-78℃至周圍，較佳在-78℃的溫度下進行。此類轉換的代表性條件係記載於 Tetrahedron Letters 1997,38,8727-8730。式(XXI)的酮已商品化或者可藉由為此技藝中人士習知的方法加以製備。

23)式(XVIII)化合物(其中 G^1 為氧者)可製備於使式

(XVII)化合物(其中 G^1 為氧且 R 為 OH，C_1-C_6 烷氧基或氟，氟或溴者)與式(III)的胺反應，如 1)中所述者。

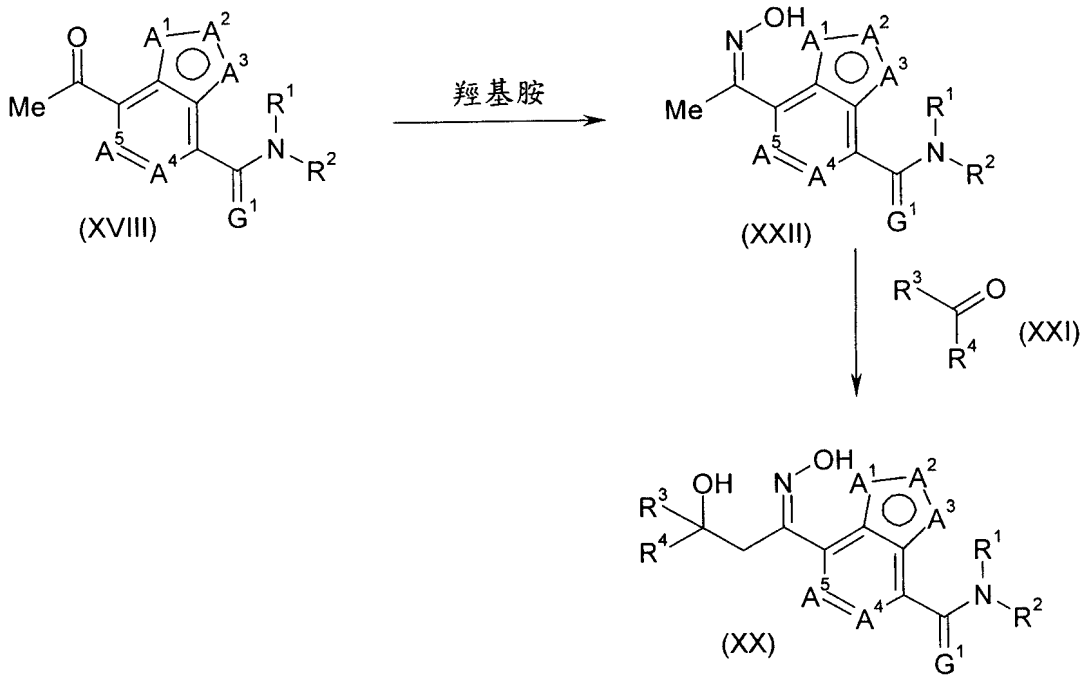
24)式(XVII)化合物(其中 G^1 為氧且 R 為 C_1-C_6 烷氧基者)可製備於在觸媒例如四(三苯基膦)鈀(0)，於溶劑例如四氫呋喃或甲苯、於 60℃至 110℃之溫度下，使式(X)的化合物(其中 G^1 為氧且 X^B 為離去基，例如鹵素，例如溴者)與乙醯化試劑例如三丁基(1-乙氧基乙烯基)錫，乙基乙烯基醚或丁基乙烯基醚反應。此反應可提供式(XVII')(其中 G^1 為氧且 R' 為 C_1-C_6 烷氧基)，其可被水解成為式(XVII)化合物(其中 G^1 為氧)。或者，反應可直接產生式(XVII)化合物。



(XVII')

式(XVII')的中間產物(其中 G^1 為氧者)的水解，若有需要，係通常地在酸例如氫氯酸存在下、於溶劑例如水或乙酸乙酯或其混合物中，於 0℃至 50℃、較佳在周圍的溫度下進行。

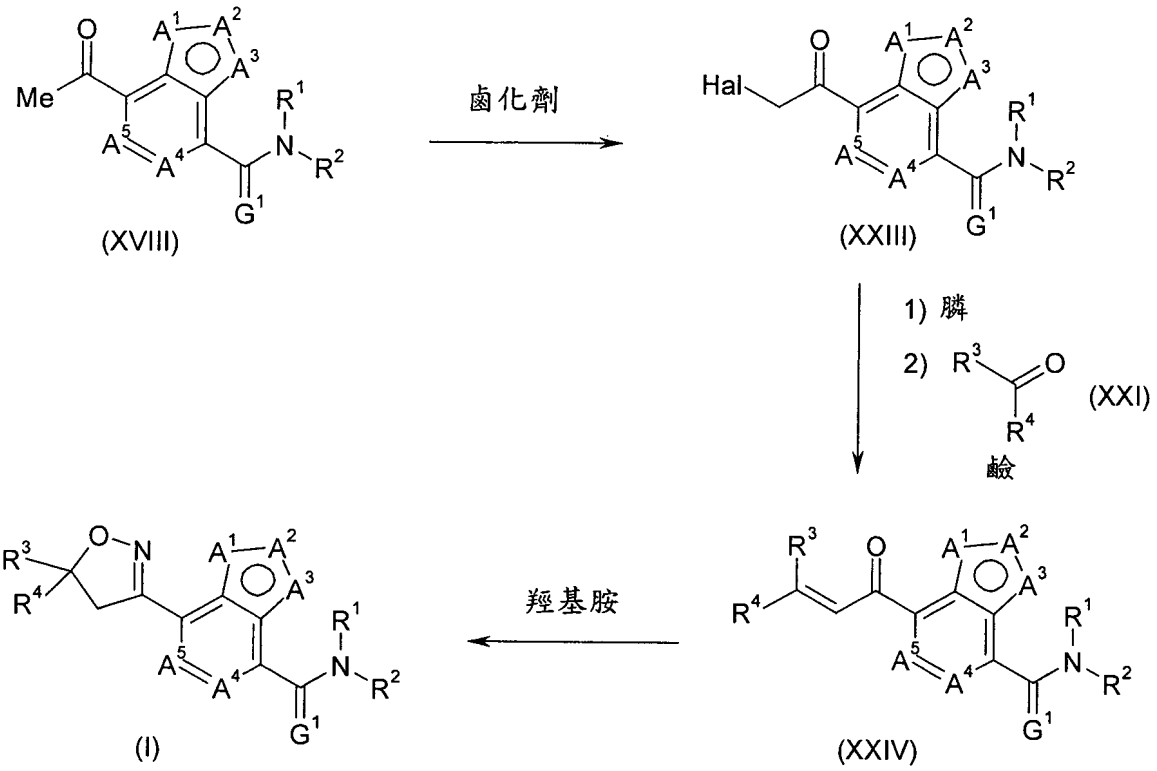
流程 6



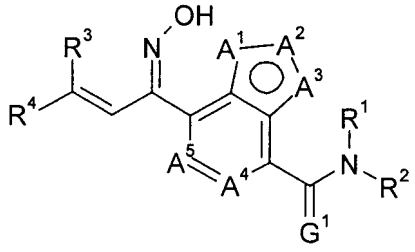
25)或者，式(XX)化合物(其中 G^1 為氧者)可製備於使式(XXII)的甲基肟(其中 G^1 為氧者)與式(XXI)的酮以醛醇類型反應，如流程 6 所示。此類反應一般係於溶劑例如四氫呋喃中，於-78℃至室溫之溫度下進行，較佳自-20℃至 0℃，以鹼例如丁基鋰，二異丙基醯胺鋰或六甲基二矽疊氮鋰處理式(XXII)的甲基肟(其中 G^1 為氧者)，接著在-78℃至 0℃、較佳在 0℃添加式(XXI)的酮。此類轉換的代表性條件可於 Synthetic Communications 2003,23,4163-4171 中發現。

26)式(XXII)化合物(其中 G^1 為氧者)可製備於式(XVIII)的甲基酮(其中 G^1 為氧者)與羥基胺反應，如在 7)中所述。

流程 7



27)或者，式(I)化合物(其中 G^1 為氧者)可得自於使式(XXIV)的不飽和酮(其中 G^1 為氧者)與羥基胺例如羥基胺鹽酸鹽的反應，如流程 7 所示。此類反應可在視需要鹼例如氫氧化鈉或氫氧化鉀存在下、在溶劑例如乙醇或水或其混合物中，在 0℃至 100℃，較佳自周圍溫度至 80℃之溫度下進行。此類條件係記載於，例如 J. Indian Chemical Society 1988,65(9),640-2。此類反應可視需要導致式(XXIV')中間產物。



(XXIV')

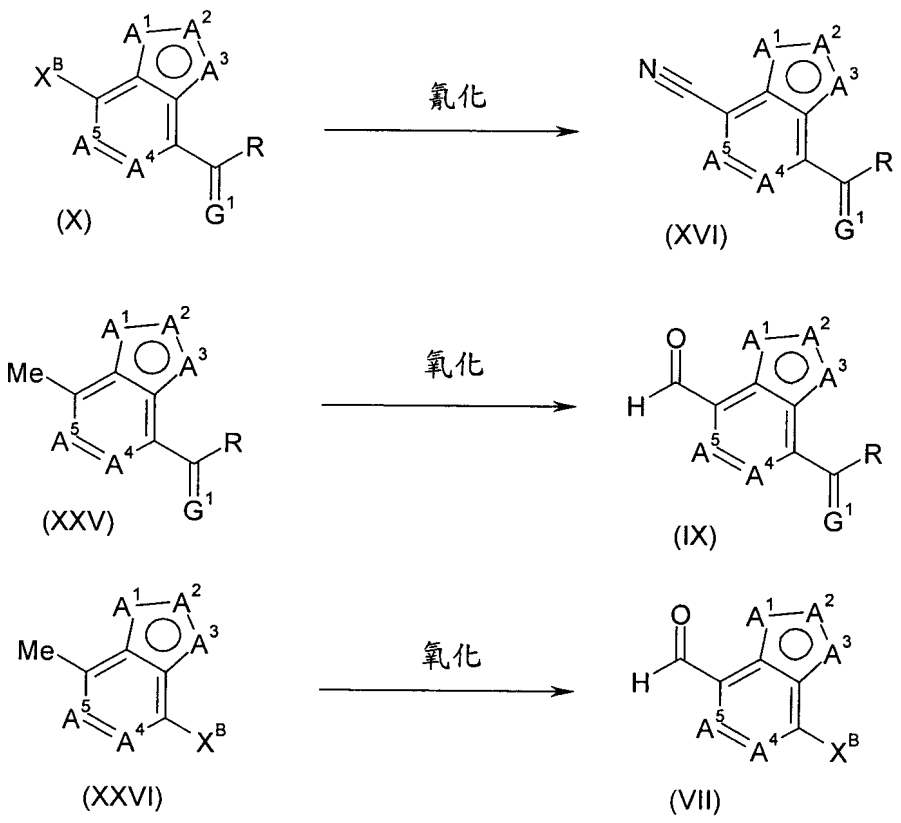
此類中間產物可在酸例如氫氯酸或乙酸或其混合物，

或鹼例如甲氧化鈉存在下、視需要在溶劑例如甲醇或二乙基醚中、在0℃至100℃溫度下被轉換成為式(I)化合物。此反應的代表性程序係記載於Eur. J.或g. Chem. 2002,第1919頁。

28)式(XXIV)化合物(其中 G^1 為氧者)可得自於各種方法。例如，其可製備於在第一步驟中使式(XXIII)化合物(其中 G^1 為氧且Hal為鹵素，例如溴或氯者)與膦例如三苯基膦反應。此類反應一般係在溶劑例如甲苯，在自周圍溫度至150℃，較佳自80℃至120℃的溫度下進行。在第二步驟中，在溶劑例如四氫呋喃中、以及在自-78℃至+100℃，較佳在自室溫至+80℃，較佳自80℃至120℃的溫度下，中間產物經式(XXI)的酮和鹼例如正丁基鋰或三乙基胺處理。此類條件係記載於例如 Journal of 或 ganic Chem 為 try 2006,71(9),3545-3550。

29)式(XXIII)化合物(其中 G^1 為氧且Hal為鹵素例如溴或氯者)可在溶劑例如乙酸中、於0℃至50℃、較佳自周圍溫度至40℃的溫度下，製備於使式(XVIII)的甲基酮(其中 G^1 為氧者)與鹵化劑例如溴或氯反應。

流程 8



30)式(VII)、(IX)、(X)、(XVI)、(XVII)、(XXV)及(XXVI)化合物為文獻中所習知者或者可自多種為此技藝所習知的方法加以製備。此種方法的實例如流程 8 所示。因此，式(XVI)化合物可得自於式(X)化合物的氰化反應。式(IX)化合物可得自於式(XXV)化合物的氧化反應。而且，式(VII)化合物可得自式(XXVI)化合物的氧化反應。一些此等化合物的製備可在製備實施例中發現。

31)7- 甲基 -1*H*- 苯並咪唑 -4- 羧酸可如在 US 2004/0167194 中所述者製備。

式(I)之化合物可用來對抗及控制昆蟲有害生物例如鱗翅目(Lepidoptera)、雙翅目(Diptera)、半翅目(Hemiptera)、

纓翅目(Thysanoptera)、直翅目(或 thoptera)、蜚蠊目(Dictyoptera)、鞘翅目(Coleoptera)、蚤目(Siphonaptera)、膜翅目(Hymenoptera)和等翅目(為 optera)的感染以及其他的無脊骨的有害生物，例如，蜱類、線蟲和軟體動物有害生物。昆蟲、蜱類、線蟲和軟體動物在下文中總稱為有害生物。該等可藉由使用本發明化合物對抗和控制的有害生物包括該等與農業(該術語包括食物、和纖維產物的農作物之生長)、園藝和動物農事、寵物、林產和蔬菜源(例如水果，穀粒和木材)的產物之儲存有關之有害生物；該等與人造結構的損害及人和動物的疾病傳播有關之有害生物；以及討厭的有害生物(例如蒼蠅)。

本發明化合物可用於例如草坪，裝飾品如花、灌土、闊葉樹或常綠樹，例如針葉樹以及樹木注射、有害生物管理及類似者。

可被(I)之化合物控制的有害生物種類之實例包括：桃蚜(Myzus persicae)(蚜蟲)、棉蚜(Aph 為 gossypii)(蚜蟲)、豆蚜(Aph 為 fabae)(蚜蟲)、盲蝽屬(Lygus spp.)(盲蝽)、紅椿屬(Dysdercus spp.)(盲蝽)、褐飛蝨(Nilaparvata lugens)(飛虱(planthopper))、黑尾葉蟬(Nephotettixc incticeps)(葉蟬(leafhopper))、綠椿屬(Nezara spp.)(椿象(stinkbugs))、褐椿屬(Eusch 為 tus spp.)(椿象)、緣椿屬(Leptoc 或為 a spp.)(椿象)、西方花薊馬(Frankliniella occidental 為)(薊馬)、薊馬屬(Thrips spp.)(薊馬)、馬鈴薯甲蟲(Leptinotarsa decemlineata)(科羅拉多馬鈴薯甲蟲(Col 或 ado potato

beetle))、棉象蟲(Anthonomus gr 及為)(棉鈴蟲(bollw 或 m))、介殼蟲屬(Aonidiella spp.)(介殼蟲)、粉蝨屬(Trialeurodes spp.)(白粉蝨(white flies))、菸草粉蝨(Bem 為 ia tabaci)(白粉蝨)、歐洲玉米螟(Ostrinia nubilal 為)(歐洲玉米螟)、海灰翅夜蛾(Spodoptera litt 或 al 為)(棉葉蟲(cotton leafw 或 m))、菸草青蟲(Helioth 為 virescens)(煙夜蛾(tobacco budw 或 m))、玉米穗蟲(Helicoverpa armigera)(棉鈴蟲)、美洲棉鈴蟲(Helicoverpa zea)(棉鈴蟲)、棉捲葉螟(Sylepta derogata)(棉捲葉蟲)、大菜粉蝶(Pier 為 brassicae)(白粉蝶)、小菜蛾(Plutella xylostella)(吊絲蟲(diamond back moth))、地老虎屬(Agrot 為 spp.)(切根蟲)、二化螟蟲(Chilo suppressal 為)(稻鑽心蟲)、飛蝗(Locusta migrat 或 ia)(蝗蟲)、澳洲蝗蟲(Ch 或 tiocetes terminifera)(蝗蟲)、條葉甲屬(Diabrotica spp.)(根蟲)、蘋果全爪蹣(Panonychus ulmi)(歐洲紅蟎)、柑橘全爪蹣(Panonychus citri)(柑桔葉蟎)、二點葉蹣(Tetranychus urticae)(二點葉蟎(two-spotted spider mite))、紅葉蟎(Tetranychus cinnabarinus)(紅蜘蛛(carmine spider mite))、柑桔銹蜱(Phyllocoptruta oleiv 或 a)(柑桔鏽壁蝨(citrus rust mite))、側多食跗線蟎(Polyphagotarsonemus latus)(細蟎)、短鬚蟎屬(Brevipalpus spp.)(平蟎(flat mites))、牛壁蝨(Boophilus microplus)(牛蜱)、狗壁蝨(Dermacent 或 variabil 為)(美洲狗蜱)、貓蚤(Ctenocephalides fel 為)(貓蚤)、斑潛蠅屬(Liriomyza spp.)(潛葉蟲(leafminer))、家蠅(Musca domestica)(家蠅)、埃及斑蚊

(Aedes aegypti)(蚊蟲)、瘧蚊屬(Anopheles Spp.)(蚊蟲)、家蚊屬(Culex Spp.)(蚊蟲)、綠頭蒼蠅屬(Lucillia spp.)(麗蠅(blowflies))、德國蟑螂(Blattella germanica)(蟑螂)、美洲蟑螂(Periplaneta americana)(蟑螂)、東方蟑螂(Blatta 或 iental 為)(蟑螂)、澳白蟻科(Mastotermitidae)(例如 Mastotermes spp.)、蘋白蟻科(Kalotermitidae)(例如新白蟻屬(Neotermes spp.))、鼻白蟻科(Rhinotermitidae)(例如家白蟻(Coptotermes f 或 mosanus)、黃胸散白蟻(Reticulitermes flavipes)、R. speratu、R. virginicus、西方犀白蟻(R. hesperus)和桑特散白蟻(R. santonens 為))和白蟻科(Termitidae)(例如黃球土白蟻(Globitermes sulphureus))之白蟻、熱帶火蟻(Solenops 為 geminata)(火蟻)、小黃家蟻(Monom 或 ium pharaon 為)(法老蟻)、毛蝨屬(Damalinia spp.)和長顎虱屬(Linognathus spp.)(羽虱(biting lice)和血虱(sucking lice))，根瘤線蟲(Meloidogyne spp.)(根瘤線蟲)、包囊線蟲(Globodera spp.)和包囊線蟲(Heterodera spp.)(囊胞線蟲)、根腐線蟲屬(Pratylenchus spp.)(壞疽線蟲(lesion nematodes))、Rhodopholus spp.(香蕉穿孔線蟲)、半穿刺蟲屬(Tylenchulus spp.)(柑桔線蟲)、捻轉胃蟲(Haemonchus Cont 或 lus)(理發標線蟲(barber pole w 或 m))、克氏蛔蟲(Caen 或 habdit 為 elegans)_(醋小線蟲(vinegar eelw 或 m))、毛圓線蟲屬(Trichostrongylus spp.)(消化道線蟲)和庭院灰蛞蝓(Deroceras reticulatum)(蛞蝓)。

本發明因此提供一種對抗或控制昆蟲、蟎類、線蟲或

軟體動物之方法，其包含將殺蟲、殺蟎類、殺線蟲或殺軟體動物有效量的式(I)化合物或包含式(I)化合物之組成物施予該有害生物，該有害生物所在地，較佳為植物，或施予容易被該有害生物攻擊的植物。式(I)化合物較佳被用於對抗昆蟲、蟎類或線蟲。

本發明因此提供一種對抗及/或控制蟲、蟎、線蟲或軟體動物之方法，其包含將殺蟲、殺蟎、殺線蟲或殺軟體動物有效量的式(I)化合物或包含式(I)化合物之組成物施予該有害生物，該有害生物所在地，較佳為植物，或施予容易被該有害生物攻擊的植物。式(I)化合物較佳被用於對抗昆蟲、蟎類或線蟲。

如本文所使用的"植物"術語包括種子、幼苗、矮叢樹或樹。

作物應了解為也包括由於繁殖或基因工程的習知方法而對除草劑或除草劑類別（例如 ALS-、GS-、EPSPS-、PPO-和 HPPD-抑制劑）產生耐受性的作物。以習知的繁殖方法而對咪唑啉酮（例如甲氧咪草煙（imazamox））產生耐受性的作物之例子為 Clearfield®夏日油菜（Canola）。以基因工程法而對除草劑產生耐受性的作物之例子包括以商標 RoundupReady®及 LibertyLink®商業上可得的抗嘉磷塞（glyphosate）-及抗固殺草（glufosinate）之玉米品種。

也應了解作物為該等藉由基因工程方法已對有害昆蟲產生抵抗性之作物，例如 Bt 玉米(抵抗歐洲玉米螟(European c 或 n b 或 er))、Bt 棉花(抵抗棉鈴象鼻蟲(cotton boll weevil))

以及 Bt 馬鈴薯(抵抗科羅拉多甲蟲(Col 或 ado beetle))。Bt 玉米的例子為 NK®之 Bt-176 玉米雜種(先正達種子公司(Syngenta Seeds))。包括一或多種為了抗殺蟲劑性編碼及表現一或多種毒素之基因的基因轉殖植物之例子為 KnockOut®(玉米)、Yield Card®(玉米)、NuCOTIN33B®(棉花)、Bollgard®(棉花)、NewLeaf®(馬鈴薯)、NatureGard® 和 Protexcta®。

植物作物和他們的種子物質可抗除草劑和同時也抗昆蟲吃食（"堆疊（stacked）"基因轉殖結果）。種子可（例如）具有表現殺蟲活性 Cry3 蛋白質和同時耐嘉磷塞（glyphosate）之能力。

"作物"應了解為也包括由於繁殖或基因工程的習知方法而獲得之作物，其包含所謂的產品性狀（output traits）（例如改良之儲藏穩定性、營養含量及滋味）。

為了將作為殺蟲劑、殺蟎劑、殺線蟲劑或殺軟體動物劑之式(I)化合物施予有害生物、有害生物所在地、或容易受有害生物攻擊的植物，故經常將式(I)化合物調配成組成物，除了式(I)化合物之外，其包含適合的惰性稀釋劑或載體及視需要包含表面活性劑(SFA)。SFA 為能夠改良界面特性(例如液體/固體、液體/空氣或液體/液體界面)之化學品，其係藉由降低界面張力及因此導致其它特性的改變(例如分散、乳化及濕潤)。最好使所有的組成物(固體及液體調配物兩種)包含 0.0001 至 95 重量%之式(I)化合物，以 1 至 85% 更佳，例如 5 至 60%。組成物通常用於控制有害生物，使

得式(I)化合物以每公頃計從0.1公斤至10公斤之施藥量施藥，以每公頃計從1公克至6公斤較佳，以每公頃計從1公克至1公斤更佳。

當在種子浸敷中使用時，則以每公斤種子計0.0001公克至10公克(例如0.001公克或0.05公克)之施藥量使用式(I)化合物，以0.005公克至10公克較佳，以0.005公克至4公克更佳。

在本發明的另一個觀點係提供一種殺蟲、殺蟎類、殺線蟲或殺軟體動物的組成物，其包括殺蟲、殺蟎、殺線蟲或殺軟體動物有效量之式(I)化合物及適合的載體或稀釋劑。該組成物較佳為殺蟲、殺蟎、殺線蟲或殺軟體動物的組成物。

組成物可以選自數種調配物型式，包含可粉化粉劑(DP)、可溶性粉劑(SP)、水溶性粒劑(SG)、水分散性粒劑(WG)、可濕性粉劑(WP)、粒劑(GR)(緩釋型或快釋型)、可溶性濃縮物(SL)、油溶性液劑(OL)、超低容量溶液(UL)、可乳化濃縮物(EC)、可分散濃縮物(DC)、乳液(水包油型(EW)和油包水型(EO)兩種)、微乳液(ME)、懸浮濃縮物(SC)、噴霧劑、霧化劑/煙霧調配物、膠囊懸浮液(CS)及種子處理調配物。在任何實例中所選擇的調配物型式將依據所面對的特殊目的及式(I)化合物之物理、化學及生物特性而定。

可粉化粉劑(DP)的製備可藉由將式(I)化合物與一或多種固態稀釋劑(例如天然黏土、高嶺土、葉蠟石、膨潤土、氧化鋁、蒙脫土、矽藻岩、白堊土、矽藻土、磷酸鈣、碳

酸鈣和碳酸鎂、硫、石灰、麵粉、滑石粉及其它有機和無機固態載體)混合及以機械研磨混合物，形成細粉末。

可溶性粉劑(SP)的製備可藉由將式(I)化合物與一或多種水溶性無機鹽類(如碳酸氫鈉、碳酸鈉或硫酸鎂)或一或多種水溶性有機固體(如多糖類)及視需要與一或多種濕潤劑、一或多種分散劑或該等試劑之混合物混合，以改進水分散度/溶解度。接著將混合物研磨成細粉末。也可將同樣的組成物粒化形成水溶性粒劑(SG)。

可濕性粉劑(WP)的製備可藉由將式(I)化合物與一或多種固態稀釋劑或載體、一或多種濕潤劑及較佳地與一或多種分散劑及視需要與一或多種懸浮劑混合，以促進在液體中的分散。接著將混合物研磨成細粉末。也可將同樣的組成物粒化形成水分散性粒劑(WG)。

粒劑(GR)的形成或藉由將式(I)化合物與一或多種粉末狀固態稀釋劑或載體之混合物粒化，或自預形成之空白顆粒形成，其係藉由將式(I)化合物(或其在適合的試劑中的溶液)吸收在多孔顆粒物質中(如浮石、鎂鋁海泡石黏土、富勒氏(Fuller's)土、矽藻岩、矽藻土或研磨之玉米穗軸)或使式(I)化合物(或其在適合的試劑中的溶液)吸附在硬核心物質上(如砂、矽酸鹽、無機碳酸鹽、硫酸鹽或磷酸鹽)及若必要時乾燥。常用於輔助吸收或吸附之試劑包含溶劑(如脂肪族和芳香族石油溶劑、醇類、醚類、酮類和酯類)及黏著劑(如聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、糖精、糖和植物油)。一或多種其它的添加劑(例如乳化劑、濕潤劑或分散劑)也可以包含在

粒劑中。

可分散濃縮物(DC)可藉由將式(I)化合物溶解在水或有機溶劑中(如酮、醇或乙二醇醚)而製備。這些溶液可以包含表面活性劑(例如為了改進在噴霧桶中的水稀釋或預防結晶)。

可乳化濃縮物(EC)或水包油型乳液(EW)的製備可藉由將殺害活性成份溶解在有機溶劑中(視需要包含一或多種濕潤劑、一或多種乳化劑或該等試劑之混合物)。適合在 EC 中使用的有機溶劑包含芳香族烴類(如烷基苯或烷基萘，以 SOLVESSO 100、SOLVESSO 150 和 SOLVESSO 200 為實例；SOLVESSO 為登記的商標)、酮類(如環己酮或甲基環己酮)、醇類(如苯甲醇、糠醇或丁醇)、N-烷基吡咯啶酮類(如 N-甲基吡咯啶酮或 N-辛基吡咯啶酮)、脂肪酸之二甲基醯胺類(如 C_8-C_{10} 脂肪酸二甲基甲醯胺)及氯化烴類。可將 EC 產品在加入水時自發性乳化，產生具有充份穩定性之乳液，允許經由適當的設備噴霧施藥。EW 之製備作用包含獲得或成為液體之式(I)化合物(假設其在室溫下不是液體，但是其可在合理的溫度下熔融，典型係小於 70℃)或在溶液中的式(I)化合物(藉由將其溶解在適當的溶劑中)及接著將所得液體或溶液在高切變下乳化在含有一或多種 SFA 之水中，以產生乳液。適合在 EW 中使用的溶劑包含植物油、氯化烴類(如氯苯)、芳香族溶劑(如烷基苯或烷基萘)及在水中具有低溶解度的其它適當的有機溶劑。

微乳液(ME)的製備可藉由將水與一或多種溶劑與一或

多種 SFA 之摻合物混合，以自發性產生熱力學上穩定的等向性液體調配物。式(I)化合物初期存在於或水或溶劑/SFA 摻合劑中。適合在 ME 中使用的溶劑包含那些用於 EC 或 EW 中所述之溶劑。ME 可為水包油型或油包水型系統(所存在的系統可由導電度測量決定)，並可以適合在相同的調配物中與水溶性及油溶性殺蟲劑混合。ME 適合在水中稀釋，或維持成微乳液或形成慣用的水包油型乳液。

懸浮濃縮物(SC)可以包含細碎的不溶性固體粒子之式(I)化合物的水性或非水性懸浮液。SC 的製備可藉由將式(I)化合物在適合的介質中視需要與一或多種分散劑以球或珠研磨，以產生化合物的細粒子懸浮液。一或多種濕潤劑可以包含在組成物中，並可以含懸浮液，以減低粒子的沉降速度。另一選擇係可將殺害活性成份乾研磨及加入包含上述試劑之水中，以產生所欲的最終產品。

噴霧調配物包含殺害活性成份及適合的推進劑(例如正丁烷)。也可將殺害活性成份溶解或分散在適合的介質中(例如水或水互溶性液體，如正丙醇)，以提供在未施壓之手動式噴霧幫浦中使用的組成物。

可將式(I)化合物以乾燥狀態與爆破混合物混合，形成適合在封閉的空間中產生含有化合物之煙霧的組成物。

膠囊懸浮液(CS)的製備可藉由類似於製備 EW 調配物之方式，但是以額外的聚合階段得以獲得油小滴的水性分散液，其中將每一個油小滴以聚合殼包膠，並包含殺害活性成份及視需要包含其載體或稀釋劑。聚合殼或以界面聚

濃縮反應或以凝聚步驟製造。組成物可以提供經控制釋放的式(I)化合物，並可用於種子處理。也可將式(I)化合物調配在生物可降解之聚合物基質中，以提供緩慢且經控制釋放的化合物。

組成物可以包含一或多種添加劑，以改進組成物的生物性能(例如藉由改進濕潤、持著性或在表面上的分布；在處理之表面上的防雨性；或殺害活性成份的吸收或移動性)。這些添加劑包含表面活性劑、以油為主之噴霧添加劑，例如特定的礦物油或天然植物油(如大豆和油菜籽油)及彼等與其它的生物增強佐劑(可以輔助或改良式(I)化合物作用的成分)之摻合劑。

也可將式(I)化合物調配用於種子處理，例如成為粉劑組成物(包含用於乾種子處理(DS)之粉劑、水溶性粉劑(SS)或用於漿料處理之水分散性粉劑(WS))或成為液體組成物(包含可流動濃縮物(FS)、溶液(LS)或膠囊懸浮液(CS))。DS、SS、WS、FS及LS組成物之製備法分別非常類似於上述的DP、SP、WP、SC及DC組成物的那些製備法。用於處理種子之組成物可以包含有助於組成物與種子黏著的試劑(例如礦物油或膜形成阻劑)。

濕潤劑、分散劑及乳化劑可為陽離子、陰離子、兩性或非離子型SFA。

適合的陽離子型SFA包含四級銨化合物(例如溴化鯨蠟基三甲基銨)、咪唑啉及胺鹽類。

適合的陰離子SFA包含脂肪酸之鹼金屬鹽類、硫酸的

脂肪族單酯之鹽類(例如月桂基硫酸鈉)、磺酸化芳香族化合物之鹽類(例如十二烷基苯磺酸鈉、十二烷基苯磺酸鈣、丁基萘磺酸鹽及二－異丙基－與三－異丙基－萘磺酸鈉之混合物)、醚硫酸鹽、醇醚硫酸鹽(例如月桂醇聚氧乙烯醚－3－硫酸鈉)、醚羧酸鹽(例如月桂醇聚氧乙烯醚－3－羧酸鈉)、磷酸酯(來自一或多種脂肪醇與磷酸(以單酯優先)或五氧化二磷(以二酯優先)之間反應的產物，例如在月桂醇與四磷酸之間的反應，此外可將這些產物乙氧基化)、磺基琥珀醯胺酸鹽、石蠟或烯烴磺酸鹽、牛脂酸鹽及木質磺酸鹽。

適合的兩性型SFA包含甜菜鹼、丙酸鹽及甘胺酸鹽。

適合的非離子型SFA包含環氧烷烴(如環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷或其混合物)與脂肪醇(如油醇或鯨蠟醇)或與烷基酚(如辛酚、壬酚或辛基甲酚)之濃縮產物、衍生自長鏈脂肪酸酸或己糖醇酐之部分酯類、該部分酯類與環氧乙烷之濃縮產物、嵌段聚合物(其包含環氧乙烷和環氧丙烷)、烷醇醯胺類、單酯類(例如脂肪酸聚乙二醇酯)、胺氧化物(例如月桂基二甲胺氧化物)及卵磷脂。

適合的懸浮劑包括親脂性膠體(如多糖類、聚乙烯基吡咯啶酮或羧甲基纖維素鈉)及膨脹黏土(如膨潤土或鎂鋁海泡石)。

可將式(I)化合物以任何已知施予除害化合物的方式施藥。例如，可將經調配或未經調配之化合物施予有害生物或有害生物之區域(例如有害生物住所，或易受有害生物感染之生長植物)或施予植物的任何部分(包括葉片、梗、分枝

或根部)、在種植之前的種子或其它使植物生長或種植之介質(如圍繞根部的土壤，一般為土壤、稻田水或水栽培育系統)，或可將其噴霧或灑粉在土壤中或水性環境上，將其以浸泡施藥、以乳膏或糊料調配物施藥、以蒸氣施藥或經由分配或併入組成物中(如粒劑組成物或包裝在水溶性袋子中的組成物)而施藥在土壤中或水性環境中。

也可將式(I)化合物注入植物中或使用電動力學噴霧技術或其它的低容量法噴霧在生長植物上，或以地面或空中灌溉系統施藥。

用作水性製劑的組成物(水溶液或分散液)通常以含有高比例的活性成分的濃縮物形式供應，將濃縮物在使用之前加入水中。這些可以包括 DC、SC、EC、EW、ME、SG、SP、WP、WG 及 CS 之濃縮物常需要耐得住長期貯存，並在這樣貯存之後，能夠將其加入水中形成水性製劑，其維持充分時間使彼等能夠以慣用的噴霧設備施藥的均勻性。這些水性製劑可以包含不同的式(I)化合物量(例如 0.0001 至 10 重量%)，其係依據使用彼等的目的而定。

式(I)化合物可以用在與肥料(例如含氮-、鉀-或磷-之肥料)的混合物中。適合的調配物型式包括肥料粒劑。混合物適合包含達 25 重量%之式(I)化合物。

本發明因此也提供含有肥料及式(I)化合物之肥料組成物。

本發明的組成物可以包含其它具有生物活性之化合物(例如微營養素)，或具有殺真菌活性或具有植物生長調節、

除草、殺蟲、殺線蟲或殺蟎活性之化合物。

式(I)化合物可為組成物中唯一的活性成分或可與一或多種額外的活性成分摻合，如在適當情況下的殺蟲劑、殺真菌劑、協力劑、除草劑或植物生長調節劑。額外的活性成分可以：提供具有更寬的光譜活性或增加在所在地的持續性之組成物；協乘式(I)化合物的活性或補充其活性(例如以增加作用速度或克服排斥性)；或有助於克服或避免個別組份發生抗性。特殊額外的活性成分將依據所希望的組成物應用而定。適當除害劑的例子包括下列：

a)合成除蟲菊精類(pyrethroid)，例如百滅寧(permethrin)、賽滅寧(cypermethrin)、芬化利(fenvalerate)、益化利(esfenvalerate)、第滅寧(deltamethrin)、賽洛寧(cyhalothrin)(特別是δ-賽洛寧(lambda-cyhalothrin))、畢芬寧(bifenthrin)、芬普寧(fenpropathrin)、賽扶寧(cyfluthrin)、太氟寧(tefluthrin)、魚安全合成除蟲菊精類(例如埃索芬普(ethofenprox))、天然除蟲菊精(pyrethrin)、治滅寧(tetramethrin)、右亞列寧(s-bioallethrin)、芬福寧(fenfluthrin)、炔丙菊酯(prallethrin)或5-苯甲基-3-呋喃甲基-(E)-(1R,3S)-2,2-二甲基-3-(2-亞氧硫雜環戊(oxothiolan)-3－基甲基)環丙烷羧酸酯；

b)有機磷酸鹽類，例如，佈飛松(profenofos)、蘇佈松(sulprofos)、毆殺松(acephate)、甲基巴拉松(methyl parathion)、谷速松(azinphos-methyl)、滅賜松(demeton-s-methyl)、飛達松(heptenophos)、硫滅松

(thiometon)、芬滅松(fenamiphos)、亞素靈(monocrotophos)、佈飛松(profenofos)、三落松(triazophos)、達馬松(methamidophos)、大滅松(dimethoate)、福賜米松(phosphamidon)、馬拉松(malathion)、陶斯松(chl 或 pyrifos)、裕必松(phosalone)、托福松(terbufos)、繁福松(fensulfothion)、大福松(fonofos)、福瑞松(ph 或 ate)、巴賽松(phoxim)、亞特松(pirimiphos-methyl)、必滅松(pirimiphos-ethyl)、撲滅松(fenitrothion)、福賽絕(fosthiazate)或大利松(diazinon)；

c) 胺基甲酸酯類(包括胺基甲酸芳基酯)，例如比加普(pirimicarb)、曲紮美特(triazamate)、克索卡(cloethocarb)、加保扶(carbofuran)、呋線威(furathiocarb)、愛殺芬卡(ethiofencarb)、得滅克(aldicarb)、索福羅斯(thiofurox)、丁基加保扶(carbosulfan)、免敵克(bendiocarb)、丁基滅必蝨(fenobucarb)、安丹(propoxur)、納乃得(methomyl)或殴殺滅(oxamyl)；

d) 苯甲醯類，例如二福隆(diflubenzuron)、三福隆(triflumuron)、六伏隆(hexaflumuron)、氟芬隆(flufenoxuron)或克福隆(chl 或 fluazuron)；

e) 有機錫化合物，例如錫蟎丹(cyhexatin)、芬佈賜(fenbutatin oxide)或亞環錫(azocyclotin)；

f) 吡唑類，例如替布芬比(tebufenpyrad)和芬普蟎(fenpyroximate)；

g) 大環內酯類，例如阿凡曼菌素(avermectin)或米貝黴

素類(milbemycins)，例如阿巴汀(abamectin)、因滅汀(emamectin benzoate)、伊維菌素(ivermectin)、米貝黴素(milbemycin)、賜諾殺(spinosad)或印楝素(azadirachtin)；

h) 激素類或費洛蒙類；

i) 有機氯化合物例如安殺番(endosulfan)、六氯化苯、DDT、克氯丹(chl 或 dane)或地特靈(dieldrin)；

j) 脒類，例如氯苯甲脒(chl 或 dimef 或 m)或三亞螨(amitraz)；

k) 薰煙劑，例如氯化苦(chl 或 opicrin)、二氯丙烷、溴甲烷或美呾(metam)；

l) 氯菸鹼基化合物例如益達胺(imidacloprid)、賽克培(thiacloprid)、亞滅培(acetamiprid)、耐特必爛(nitenpyram)、達特南(dinotefuran)或賽速安(thiamethoxam)；

m) 二醯基肼類，例如得芬諾(tebufenozide)、環蟲肼(chromafenozide)或甲氧芬立(methoxyfenozide)；

n) 二苯醚類，例如多芬藍(diofenolan)或派立普斯芬(pyriproxifen)；

o) 因得克(Indoxacarb)；

p) 克凡派(Chl 或 fenapyr)；

q) 比內秋(Pyrnetrozine)；

r) 螺蟲乙酯(Spirotetramat)，季酮螨酯(spirodiclofen)或表螺甲螨酯(spiromesifen)；或

s) 氟蟲醯胺(flubendiamide)或瑞西皮(rynaxypyr)。

除上列除害劑之主要化學類別之外，其他具有特別目

的之除害劑可使用於組成物中，如果對於所欲之組成物的利用性適當的話。例如，可使用特定作物之視需要的殺蟲劑，例如鑽心蟲(stemb 或 er)特殊殺蟲劑(例如培丹(cartap))或使用於米的飛蝨特殊殺蟲劑(例如布芬淨(buprofezin))。或者對特定昆蟲的種類/階段有特異性之殺蟲劑或殺蟎劑也可包含在組成物中(例如殺蟎卵-幼蟲劑，例如，例如克芬蟎(clofentezine)、氟苯米(flubenzimine)、合賽多(hexythiazox)或得脫蟎(Tetradifon)；殺蟎 motilixides，例如大克蟎(dicofol)或毆蟎多(propargite)；殺蟎劑，例如新殺蟎(bromopropylate)或克氯苯(chl 或 obenzilate)；或生長調節劑，例如愛美松(hydramethylnon)、賽滅淨(cyromazine)、甲氧普烯(methoprene)、克福隆(chl 或 fluazuron)或二福隆(diflubenzuron))。

可包括在本發明組成物之殺真菌劑的例子為(E)-N-甲基-2-[2-(2,5-二甲基苯氧基甲基)苯基]-2-甲氧基-亞胺基乙醯胺基(SSF-129)、4-溴基-2-氰基-N,N-二甲基-6-三氟甲基苯並咪唑-1-磺醯胺、α-[N-(3-氯基-2,6-二甲苯基)-2-甲氧基乙醯胺基]-γ-丁內酯、4-氯基-2-氰基-N,N-二甲基-5-對-甲苯基咪唑-1-磺醯胺(IKF-916、斯美達沙米(cyamidazosulfamid))、3-5-二氯基-N-(3-氯基-1-乙基-1-甲基-2-酮基丙基)-4-甲基苯甲醯胺(RH-7281、佐殺滅(Zoxamide))、N-烯丙基-4,5,-二甲基-2-三甲基甲矽烷基噻吩-3-羧醯胺(MON65500)、N-(1-氰基-1,2-二甲基丙基)-2-(2,4-二氯苯氧基)丙醯胺(AC382042)、N-(2-甲氧基-5-吡啶基)-

環丙烷羧醯胺、阿昔貝拉(acibenzolar)(CGA245704)、棉鈴威(alanycarb)、阿地莫非(aldim 或 ph)、敵菌靈(anilazine)、阿扎康唑(azaconazole)、亞托敏(azoxystrobin)、本達樂(benalaxyl)、免賴得(benomyl)、惡霜靈(biloxazol)、比多農(bitertanol)、保米黴素(blasticidin S)、溴克座(bromuconazole)、布瑞莫(bupirimate)、四氯丹(captafol)、蓋普丹(captan)、貝芬替(carbendazim)、貝芬替氫氯酸鹽(chlorhydrate)、萎鏽靈(carboxin)、加普胺(carpropamid)、香芹酮(carvone)、CGA41396、CGA41397、甲基克殺蟎(chinomethionate)、四氯異苯(chl 或 othalonil)、氯諾立那(chlorozolinate)、克拉康(clozylacon)、含銅化合物例如氯氧化銅(copper oxychloride)、氧基氫醌銅(copper oxyquinolate)、硫酸銅、樹脂酸銅(copper tallate)和波爾多(Bordeaux)混合物、克絕(cymoxanil)、環克座(cyproconazole)、賽普洛(cyprodinil)、得巴卡(debacarb)、二-2-吡啶基二硫化物 1,1'-二氧化物、益發靈(dichlofluanid)、達滅淨(Diclomezine)、大克爛(dicl 或 an)、鮑滅爾(diethofencarb)、待克利(difenoconazole)、燕麥枯(difenzoquat)、二氟林(diflumetorim)、硫代磷酸 O,O-二-異-丙基-S-苯甲基酯、地美福唑(dimefluazole)、地美康唑(dimetconazole)、達滅芬(dimethomorph)、二甲嘧酚(dimethirimol)、達克利(diniconazole)、白粉克(dinocap)、腈硫醌(dithianon)、氯化十二基二甲基銨、十二環嗎啉(dodemorph)、多寧(dodine)、多瓜地(doguadine)、護粒松

(edifenphos)、依普座(epoxiconazole)、依瑞莫(ethirimol)、(Z)-N-苯甲基-N([甲基(甲基-硫亞乙基胺氧羰基)胺基]硫基)-β-丙胺酸乙酯、依得利(etridiazole)、凡殺多(famoxadone)、芬滅多(fenamidone)(RPA407213)、芬瑞莫(fenarimol)、芬克座(fenbuconazole)、芬福瑞(fenfuram)、芬海米(fenhexamid)(KBR2738)、芬哌克尼(fenpiclonil)、芬撲定(fenpropidin)、芬必莫(fenpropimorph)、三苯醋錫(fentin acetate)、三苯羥錫(fentin hydroxide)、富爾邦(ferbarn)、噁菌腙(ferimzone)、扶吉胺(fluazinam)、護汰寧(fludioxonil)、氟美托(flumetover)、氟美地(flu 或 oimide)、氟喹康唑(fluquinconazole)、護矽得(flusilazole)、福多寧(flutolanil)、護汰芬(flutriafol)、福爾培(folpet)、麥穗寧(fuberidazole)、福拉斯(furalaxyl)、福拉比(furametpyr)、克熱淨(guazatine)、菲克利(hexaconazole)、羥基異噁唑、殺紋寧(hymexazole)、依滅列(imazalil)、易胺座(imibenconazole)、雙胍辛胺(iminoctadine)、雙胍辛胺三乙酸鹽、依康唑(ipconazole)、丙基喜樂松(iprobenfos)、依普同(iprodione)、依普瓦立(iprovalicarb)(SZX0722)、異丙基丁基胺基甲酸酯、亞賜圃(為 oprothiolane)、嘉賜黴素(kasugamycin)、克收欣(kresoxim-methyl)、LYI 86054、LY211795、LY248908、鋅錳乃浦(mancozeb)、錳乃浦(maneb)、甲霜靈(mefenoxam)、滅派林(mepanipyrim)、滅普寧(mepronil)、滅達樂(metalaxyl)、滅克座(metconazole)、免得爛(metiram)、免得爛-鋅、苯氧菌胺(metominostrobin)、邁克尼

(myclobutanil)、尼索立(neoasozin)、二甲基二硫代胺基甲酸鎳、尼秋沙(nitrothal)-異丙基、尼瑞莫(nuarimol)、歐福拉(ofurace)、有機汞化合物、歐殺斯(oxadixyl)、氧殺福隆(oxasulfuron)、歐林索酸(oxolinic acid)、歐伯克座(oxpoconazole)、嘉保信(oxycarboxin)、披扶座(pefurazoate)、平克座(penconazole)、賓克隆(pencycuron)、殺枯淨(phenazin oxide)、伏捨替(phosetyl)-Al、磷酸、熱必斯(phthalide)、化可斯賓(picoxystrobin)(ZA1963)、保粒黴素(polyoxin)D、代森聯(polyram)、撲殺熱(probenazole)、撲克拉(prochloraz)、撲滅寧(procymidone)、普拔克(propamocarb)、普克利(propiconazole)、甲基鋅乃浦(propineb)、丙酸、白粉松(pyrazophos)、比芬諾(pyrifenox)、必滅寧(pyrimethanil)、百快隆(pyroquilon)、彼斯福(pyroxyfur)、吡咯尼群(pyrrolnitrin)、四級銨化合物、蟎離丹(quinomethionate)、奎諾斯芬(quinoxyfen)、五氯硝苯(quintozene)、西克座(sipconazole)(F-155)、五氯酚鈉、螺殺胺(spiroxamine)、鏈黴素(streptomycin)、硫、得克利(tebuconazole)、克枯爛(tecloftalam)、四氯硝基苯(tecnazene)、四克利(tetraconazole)、腐絕(thiabendazole)、塞福滅(thifluzamid)、2-(硫氰基甲硫基)苯并噻唑、甲基多保淨(thiophanate-methyl)、得恩地(thiram)、替咪苯康唑(timibenconazole)、脫克松(tolclofos-methyl)、托福寧(tolylfluanid)、三泰芬(triadimefon)、三泰隆(triadimenol)、三布替(triazbutil)、三唑氧(triazoxide)、三賽唑

(tricyclazole)、三得芬(tridem 或 ph)、三氟敏(trifloxystrobin)(CGA279202)、賽福寧(trif 或 ine)、賽福座(triflumizole)、環菌唑(triticonazole)、維利黴素A(validamycin A)、衛本(vapam)、免克寧(vinclozolin)、鋅乃浦(zineb)和福美鋅(ziram)。

式(I)之化合物可與用於保護植物以抗種子生、土生或葉真菌疾病的土壤、泥煤或其他的生根介質混合。

該等用於組成物中的適當增效劑之例子包括丁氧化胡椒基、斯沙美(sesamex)、沙福羅沙(safroxan)和十二基咪唑。

包括於組合物中的合適除草劑和植物生長調節劑將視所欲目標和所需要效應而定。

可被包括的稻米視需要的除草劑之實例為除草靈(propanil)。用於棉花的植物生長調節劑之實例為 PIX™。

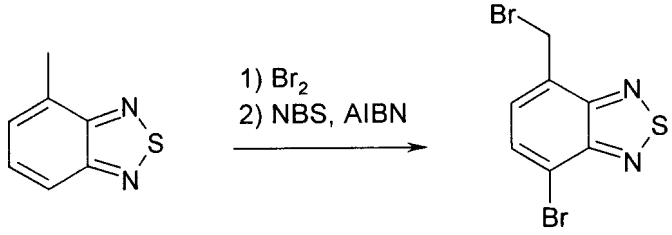
一些混合物可以包含具有明顯不同的物理、化學或生物特性之活性成分，使得彼等不輕易使彼等合乎相同慣用的調配物型式。在這些情況下，可以製備其它的調配物型式。例如，在一種活性成分為不溶於水之固體及其它為不溶於水之液體時，則因此有可能使每一種活性成分分散在連續的相同水相中，其係藉由使固體活性成分分散成懸浮液(使用類似於 SC 之製備法)，但是使液體活性成分分散成乳液(使用類似於 EW 之製備法)。所得組成物為懸浮乳液(SE)調配物。

下列實施例列舉說明本發明，但並非因而限制本發明。

製備實施例

下列縮寫係被使用於本節中：s=單峰；bs=寬的單峰；d=雙峰；dd=雙重雙峰；dt=雙重三峰；t=三峰，tt=三重三峰，q=四重峰，sept=七重峰；m=多重峰；Me=甲基；Et=乙基；Pr=丙基；Bu=丁基。

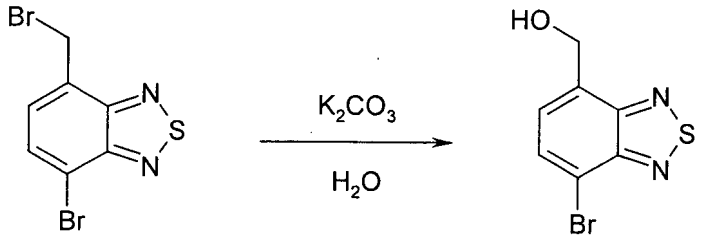
實施例 I1.1：4-溴-7-溴甲基-苯並[1,2,5]噻唑的製備



將溴(9.78 毫升)加入 4-甲基苯並[c][1,2,5]噻二唑(已商業販售)(15 公克)於水性氫溴酸(48%)(100 毫升)中的溶液。於回流溫度下加熱反應混合物 2 小時。讓反應混合物冷卻至環境溫度及以水性偏二亞硫酸鈉(20 公克於 250 毫升水中)予以稀釋。以二氯甲烷萃取混合物。以水及鹽水沖洗混合的有機相，以硫酸鈉予以乾燥，以及予以濃縮而得到溴化產物的混合物。將該混合物懸浮於 α,α,α-三氟甲苯(250 毫升)及 N-溴←琥珀醯亞胺(“NBS”)(13.88 公克)以及加入 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)(“AIBN”)(0.640 公克)。在 90°C 加熱該反應混合物 3 小時。讓反應混合物冷卻至環境溫度，以及以二氯甲烷(600 毫升)及水性氫氯酸(1M)(300 毫升)予以稀釋。分離各相，以水性氫氯酸(1M)(2x250 毫升)，水(200 毫升)及鹽水(200 毫升)連續沖洗有機層，以硫酸鈉予以乾燥且濃縮而得到呈黃色固體的 4-溴-7-溴甲基-苯並[1，2，5]噻二唑(29.05 公克)。^{1}H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：7.82 (d，1H)，

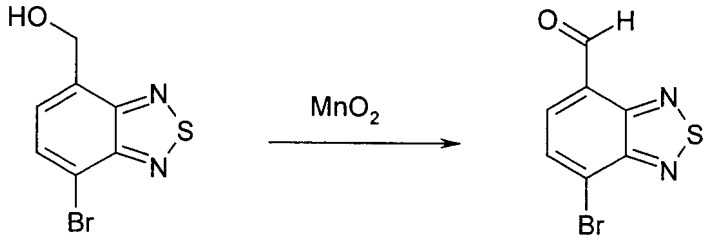
7.54(d，1H)，4.94 (s，2H)ppm。

實施例 I1.2：(7-溴-苯並[1,2,5]噻二唑-4-基)-甲醇的製備



於 110°C 攪拌 4-溴-7-溴甲基-苯並[1,2,5]噻二唑(29.05 公克)(實施例 I1)，碳酸鉀(65.2 公克)及水(400 毫升)的混合物 16 小時。將反應混合物冷卻至環境溫度，以及添加水性氫氯酸(2M)(400 毫升)予以驟冷。將乙酸乙酯(600 毫升)加入混合物。分離各相，以水性氫氯酸(2M)(400 毫升)，水(250 毫升)及鹽水(250 毫升)連續沖洗有機層，以硫酸鈉乾燥，濃縮而得到為澄色固體的(7-溴-苯並[1,2,5]噻二唑-4-基)-甲醇(20.22 公克)。^{1}H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：7.87 (d, 1H)，7.57 (d, 1H)，5.14 (s, 2H) ppm。

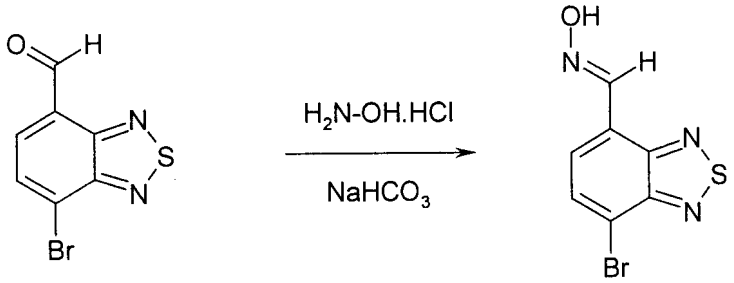
實施例 I1.3：7-溴-苯並[1,2,5]噻二唑-4-甲醛的製備



對(7-溴-苯並[1,2,5]噻二唑-4-基)-甲醇(20.22 公克)(實施例 I2)於二氯甲烷(185 毫升)中的溶液加入氧化錳(IV)(71.7 公克)。在環境溫度加熱懸浮液 16 小時。反應混

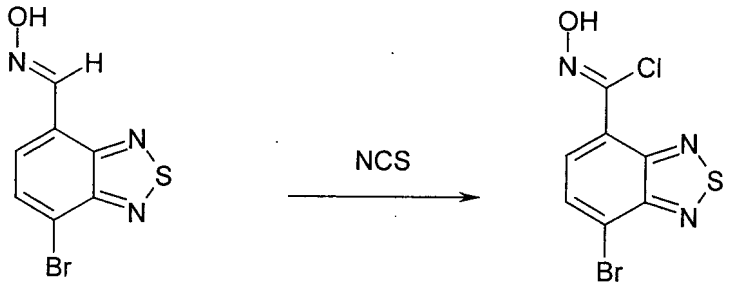
合物經由 Celite®塞過濾。濃縮濾液而得到呈橙色固體的 7-溴-苯並[1,2,5]噻二唑-4-甲醛(16.65 公克)。^{1}H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：10.74 (s, 1H)，8.11-8.05 (m, 2H) ppm。

實施例 I1.4：7-溴-苯並[1,2,5]噻二唑-4-甲醛肟的製備



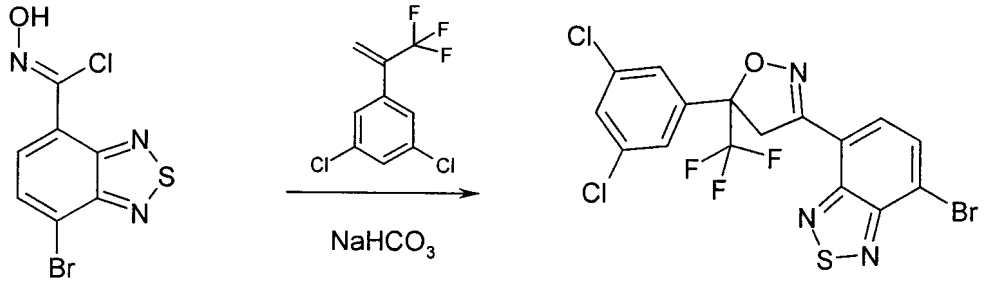
對 7-溴-苯並[1,2,5]噻二唑-4-甲醛(16.65 公克)(實施例 I3)於乙醇(150 毫升)中的溶液加羥基胺鹽酸鹽(9.52 公克)，碳酸氫鈉(11.51 公克)及水(15 毫升)。在環境溫度攪拌該反應混合物 16 小時。反應混合物經乙酸乙酯(1500 毫升)及水(400 毫升)稀釋。在分離各相之後，含水層經乙酸乙酯(200 毫升)萃取。經混合的有機層經水(200 毫升)及鹽水(200 毫升)沖洗，於硫酸鈉乾燥及經濃縮而得到呈棕色固體的 7-溴-苯並[1,2,5]噻二唑-4-甲醛肟(16.65 公克)。^{1}H-NMR (DMSO-d6，400 MHz)：11.94 (s, 1H)，8.66 (s, 1H)，8.09-9.90 (m, 2H) ppm。

實施例 I1.5：7-溴-*N*-羥基苯並[1,2,5]噻二唑-4-卡必米醯氯(carbimidoyl chloride)的製備



對 7-溴-苯並[1,2,5]噻二唑-4-甲醛肟(16.65 公克)(實施例 I4)於 *N*，*N*-二甲基甲醯胺(150 毫升)中的溶液加入 *N*-氯琥珀醯亞胺("NCS") (10.34 公克)。在環境溫度攪拌反應混合物 16 小時。將水(750 毫升)加入反應混合物，藉過濾分離所得到的固體而得到呈黃色固體的 7-溴-*N*-羥基苯並[1,2,5]噻二唑-4-卡必米醯氯(15.77 公克)，未經進一步純化而供使用。

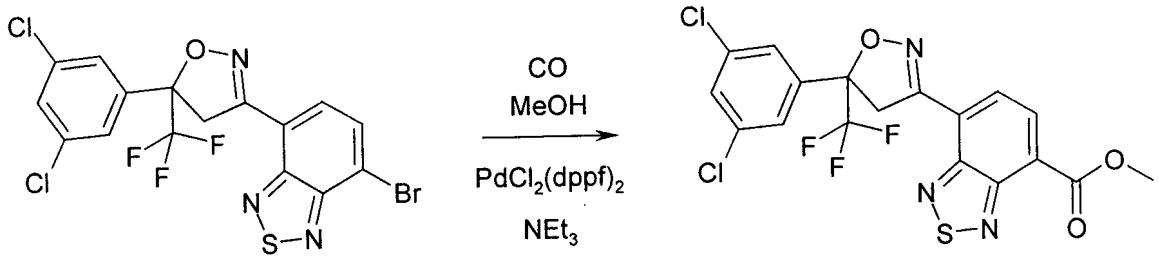
實施例 I1.6：4-溴-7-[5-(3，5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4，5-二氫異噁唑-3-基]-苯並[1,2,5]噻二唑的製備



對 7-溴-*N*-羥基苯並[1,2,5]噻二唑-4-卡必米醯氯(10.01 公克) (實施例 I5)於 2-丙醇(140 毫升)中的溶液加入 1,3-二氯-5-(3,3,3-三氟丙-1-烯-2-基)苯(6.87 公克)(根據 WO 2005/085216 而製備)及碳酸氫鈉(5.99 公克)。於 65 °C 攪拌反應混合物 3 小時。濃縮反應混合物，殘留物經管柱層析術(庚烷/乙酸乙酯 9：1)純化而得到 4-溴-7-[5-(3，5-二氯-

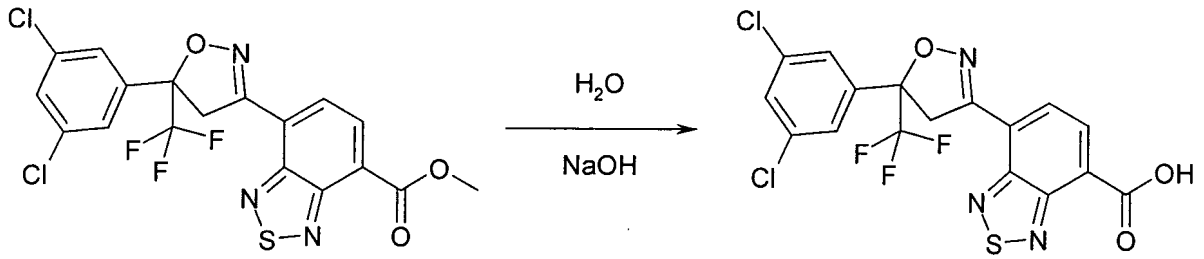
苯基)-5-三氟甲基-4，5-二氫異噁唑-3-基]-苯並[1,2,5]噻二唑(7.4 公克)。^{1}H-NMR (DMSO-d6，400 MHz)：8.17-7.53 (m，5H)，4.70 (d，1H)，4.49 (d，1H) ppm。

實施例 I1.7：7-[5-(3,5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4，5-二氫異噁唑-3-基]-苯並[1,2,5]噻二唑-4-羧酸甲酯的製備



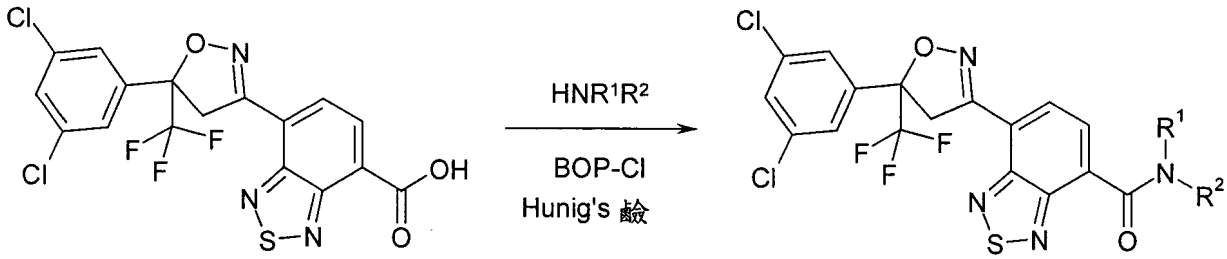
在環境溫度將三乙胺(7.8 毫升)及甲醇(72 毫升)加入 4-溴-7-[5-(3,5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫異噁唑-3-基]-苯並[1,2,5]噻二唑(7.96 公克)(實施例 I6)於 *N*，*N*-二甲基甲醯胺(72 毫升)中的溶液。加入[1,1'-雙(二苯基膦)二茂鐵]二氯鈀(II) ("$PdCl_2$(dppf)")(654 毫克)，於 87℃及在一氧化碳大氣中的壓力反應中攪拌 16 小時。將反應混合物冷卻至環境溫度，經由 Celite®塞過濾及濃縮。殘留物經管柱層析術(庚烷/乙酸乙酯)純化而得到呈橙色油的 7-[5-(3，5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫異噁唑-3-基]-苯並[1,2,5]噻二唑-4-羧酸甲酯(4.01 公克)。^{1}H-NMR ($CDCl_3$，400 MHz)：8.43-7.57 (m, 5H)，4.66 (d, 1H)，4.27 (d, 1H)，4.09 (s, 3H) ppm。

實施例 I1.8：7-[5-(3,5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫異噁唑-3-基]-苯並[1,2,5]噻二唑-4-羧酸的製備



對 7-[5-(3，5-二氯苯基)-5-(三氟甲基)-4,5-二氫唔唑-3-基]-苯並[1,2,5]噻二唑-4-羧酸甲酯(4.01 公克)(實施例 I7)於四氫呋喃(30 毫升)中的溶液加入含水氫氧化鈉(1M)(25.3 毫升)。在環境溫度攪拌反應混合物 1.5 小時。加入含水氫氯酸(1M)(100 毫升)，以乙酸乙酯(150 毫升)稀釋混合物。在分離各層之後，以乙酸乙酯(2x75 毫升)萃取含水層。混合的有機層經水(75 毫升)及鹽水(75 毫升)沖洗，經硫酸鈉乾燥及濃縮。殘留物經管柱層析術(二氯甲烷/甲醇)純化而得到呈黃色固體的 7-[5-(3，5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4，5-二氫異唔唑-3-基]-苯並[1，2，5]噻二唑-4-羧酸(1.29 公克)。^{1}H-NMR (DMSO-d6，400 MHz)：13.67 (bs，1H)，8.37-7.26 (m，5H)，4.76 (d，1H)，4.53 (d，1H)ppm。

實施例 P1：用於平行製備本發明化合物的一般方法



對 7-[5-(3，5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4，5-二氫異唔唑-3-基]-苯並[1，2，5]噻二唑-4-羧酸(30 微莫耳)(實施例 I8)於 *N*，*N*-二甲基乙醯胺(“DMA”) (0.4 毫升)中的溶液連接續

加入式 HNR^1R^2(30 微莫耳)的胺於 *N*，*N*-二甲基乙醯胺("DMA") (0.145 毫升)中的溶液，二異丙基乙基胺(Hunig's 鹼) (0.02 毫升，100 微莫耳)，及 a solution of b 異(2-側氧基-3-噁唑啉基)膦酸氯("BOP-Cl") (15.3 毫克)於 *N*，*N*-二甲基乙醯胺("DMA")(0.2 毫升)中的溶液。於 80℃攪拌反應混合物 16 小時。然後，以乙腈(0.6 毫升)稀釋反應混合物，樣本用於 LC-MS 分析。殘留的混合物進一步被乙腈/*N*，*N*-二甲基甲醯胺(4：1)(0.8 毫升)稀釋以及經 HPLC 純化。此方法被用於平行方式製備數種化合物(表 A 的化合物編號 A1 至 A24)。

使用以下方法供 HPLC-MS 分析：

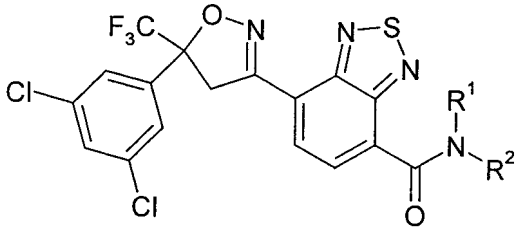
具備以下 HPLC 梯度條件的方法(Agilent 1100er 系統)(溶劑 A：0.1%在水中的甲酸；溶劑 B：0.1%在乙腈中的甲酸。

時間(分鐘)	A (%)	B (%)	流量(毫升/分鐘)
0	80	20	1.7
2.5	0	100	1.7
2.8	0	100	1.7
2.9	80	20	1.7

管柱型態：Waters atlantis dc18；管柱長度：20 毫米；管柱內徑：3 毫米；粒徑：3 微米；溫度：40℃。

所得每一個化合物的特徵數值為滯留時間("RT"，記錄為分鐘)及分子離子，典型為如表 A 中所列的陽離子 MH^+。

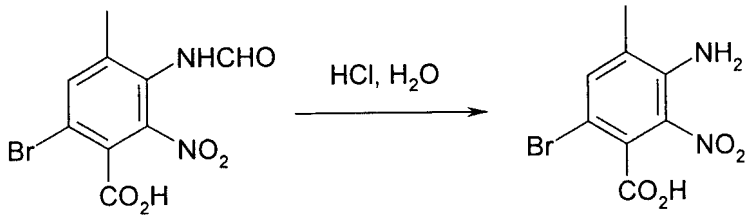
表 A：式(Ia)化合物：



(Ia)

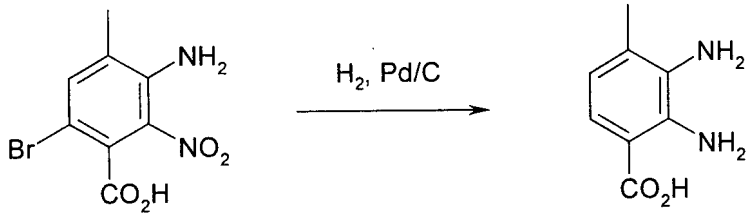
化合物編號	R^1	R^2	RT (分鐘)	MH^+
A1	丁基-	H	4.29	517
A2	2，2，2-三氟乙基-	H	4.07	543
A3	乙基-	H	3.84	489
A4	1-甲氧基-丙-2-基-	H	3.95	533
A5	(1*H*-苯並咪唑-2-基)-甲基-	H	2.78	591
A6	3，3，3-三氟丙基-	H	4.11	557
A7	丁-2-基-	H	4.25	517
A8	(四氫呋喃-2-基)-甲基-	H	3.85	545
A9	苯基-甲基-	H	4.23	551
A10	(2-氟-苯基)-甲基-	H	4.32	569
A11	1-苯基-乙-1-基-	H	4.44	565
A12	(4-甲氧基-苯基)-甲基-	H	4.25	581
A13	1-側氧基-噻唑-3-基-	H	3.18	5.49
A14	(2-氯-吡啶-5-基)-甲基-	H	3.98	586
A15	3-氟-苯基-	H	4.57	555
A16	4-(*N*，*N*-二甲基胺基-磺醯基)-苯基-	H	4.29	644
A17	1，3-二甲基-1*H*-吡唑-5-基-	H	3.80	555
A18	4-甲基-噻唑-2-基-	H	4.30	558
A19	3-甲基-噻唑-3-基-	H	4.31	547
A20	2-甲基-1-甲硫基-丙-2-基-	H	4.48	563
A21	1，1-二側氧基-噻唑-3-基-	H	5.52	564
A22	噻唑-3-基-	H	4.05	533
A23	二環[2.2.1]庚烷-2-基-	H	4.62	555
A24	環丁基-	H	4.19	515

實施例 I2.1：1-胺基-4-溴-6-甲基-2-硝基苯甲酸的製備



在 50℃加熱 4-溴-1-(甲醯基-胺基)-6-甲基-2-硝基苯甲酸(20 公克)(根據 US 2004/0167194 A1 製備)，濃氫氯酸(50 毫升)及水(150 毫升)的混合物 16 小時。將反應混合物冷卻至室溫，以冰冷水處理，以乙酸乙酯萃取(3X 50 毫升)。混合的有機層經硫酸鈉乾燥且經濃縮而得到 1-胺基-4-溴-6-甲基-2-硝基苯甲酸(16 公克)。^{1}H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：13.53 (bs，1H)，7.56 (s，1H)，7.07 (bs，2H)，2.20 (s，3H)。LCMS：m/z = 272.89 (M-H)。

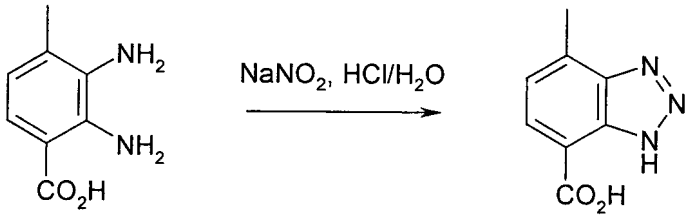
實施例 I2.2：1,2-二胺基-6-甲基苯甲酸的製備



1-胺基-4-溴-6-甲基-2-硝基苯甲酸(16 公克)及 Pd/C (3.2 公克)於乙醇(400 毫升)中的懸浮液於氫氣(1 巴)下被攪拌 48 小時，在氮氣大氣下經 *Celite* 過濾。蒸發甲醇以及藉層析術純化(己烷/乙酸乙酯 40：60)得到棕色固體(6.7 公克)。^{1}H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：12.09 (bs，1H)，6.73 (d，

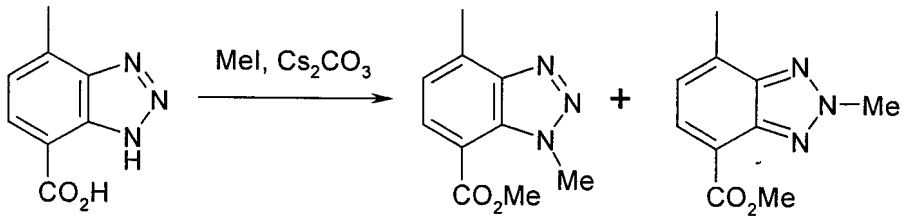
1H)，6.13 (d，1H)，1.98 (s，3H)。LCMS：m/z =167.11 (M+H)。

實施例 I2.3：4-甲基苯並三唑-7-羧酸的製備



將 1,2-二胺基-6-甲基苯甲酸(6.7 公克)於濃氫氯酸(40 毫升)中的溶液冷卻至 0℃，以硝酸鈉(2.7 公克)分批處理，以及攪拌 2 小時。以水(100 毫升)使反應混合物驟冷以及以乙酸乙酯萃取(3 X 50 毫升)。混合的有機層經硫酸鈉乾燥，以及經濃縮而得到 4-甲基苯並三唑-7-羧酸(5 公克)。^{1}H-NMR (400 MHz，DMSO)：15.77 (bs，1H)，13.30 (bs，1H)，7.97 (d，1H)，7.27 (d，1H)，2.76 (s，3H)。LCMS：m/z = 178.09 (M+H)。

實施例 I2.4：1，4-二甲基苯並三唑-7-羧酸甲酯及 2,4-二甲基苯並三唑-7-羧酸甲酯的製備



4-甲基苯並三唑-7-羧酸(0.1 公克)於二甲基甲醯胺(20 毫升)中的溶液經碳酸銫(0.37 公克)及碘甲烷(0.1 毫升)處理，於 50℃攪拌 5 小時。以水(10 毫升)使反應混合物驟冷，以乙酸乙酯萃取(3X5 毫升)。混合的有機層經硫酸鈉乾燥及

經濃縮。經層析術純化(己烷/乙酸乙酯 85：15)而得到 1,4-二甲基苯並三唑-7-羧酸甲酯基(30 毫克)及 2,4-二甲基苯並三唑-7-羧酸甲酯(26 毫克)。

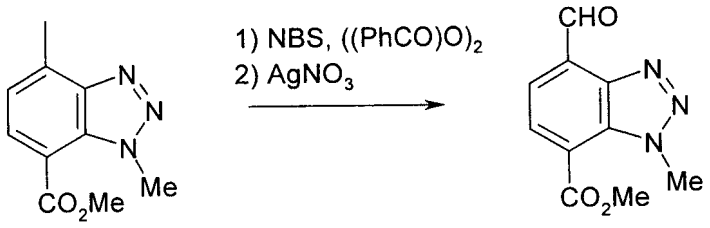
1,4-二甲基苯並三-7-羧酸甲酯

^{1}H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：8.03 (d，1H)，7.15 (dd，1H)，4.57 (s，3H)，3.97 (s，3H)，2.81 (d，3H)。LCMS：m/z = 206.03 (M+H)。

2,4-二甲基苯並三唑-7-羧酸甲酯

^{1}H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：8.07 (d，1H)，7.21 (dd，1H)，4.59 (s，3H)，4.02 (s，3H)，2.72 (d，3H)。LCMS：m/z = 206.03 (M+H)。

實施例 I2.5：4-甲醯基-1-甲基苯並三唑-7-羧酸甲酯的製備

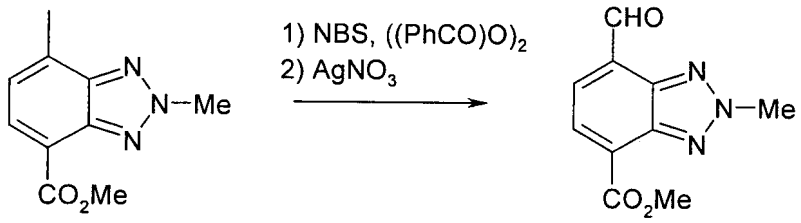


1,4-二甲基苯並三唑-7-羧酸甲酯(0.1 公克)於四氯化碳(10 毫升)中的溶液被 N-溴琥珀醯亞胺(0.5 公克)及苯甲醯基過氧化物(20 毫克)處理以及在氮氣大氣下及 80℃被加熱 72 小時。冷卻反應混合物，以 *Celite* 過濾，濃縮。粗製產物(0.15 公克)直接供使用於下一道步驟。

將來自上述粗製產物溶於丙酮/水的 2：1 混合物(6 毫升)，以硝酸銀(0.175 公克)處理，在黑暗條件下攪拌 16 小

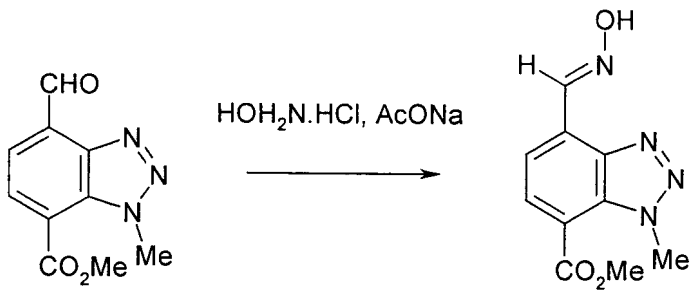
時。將反應混合物濃縮而除去丙酮及以乙酸乙酯萃取(3X10毫升)。混合的有機層經硫酸鈉乾燥及經濃縮。經層析術純化(己烷/乙酸乙酯 15：85)得到呈白色固體的 4-甲醯基-1-甲基苯並三唑-7-羧酸甲酯(0.05 公克)。^{1}H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：10.55(s，1H)，8.28 (d，1H)，8.04 (d，1H)，4.69 (s，3H)，4.08 (s，3H)，2.77 (s，3H)。GC-MS：m/z = 219 (M)。

實施例 I2.6：4-甲醯基-2-甲基苯並三唑-7-羧酸甲酯的製備



使用如實施例 I13 的相同程序將 2,4-二甲基苯並三唑-7-羧酸甲酯(0.1 公克)轉化成 4-甲醯基-2-甲基苯並三唑-7-羧酸甲酯(51 毫克)。^{1}H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：11.041 (d，1H)，8.2 (d，1H)，7.96 (d，1H)，4.63 (s，3H)，4.04 (s，3H)，2.77 (s，3H)。LC-MS：m/z = 220 (M+H)。

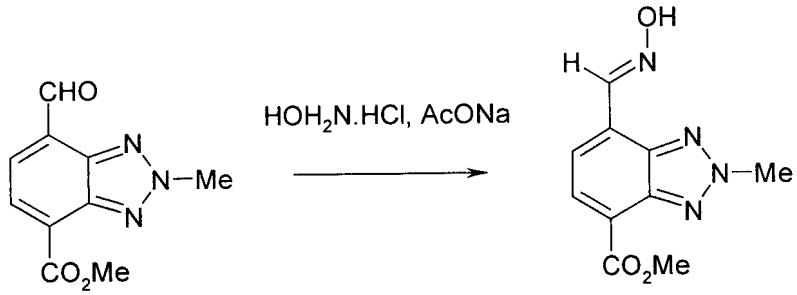
實施例 I2.7：1-甲基-6-甲氧基羰基苯並三唑-4-甲醛肟的製備



用羥基胺鹽酸鹽(0.05 公克)及乙酸鈉(0.06 公克)處理 4-

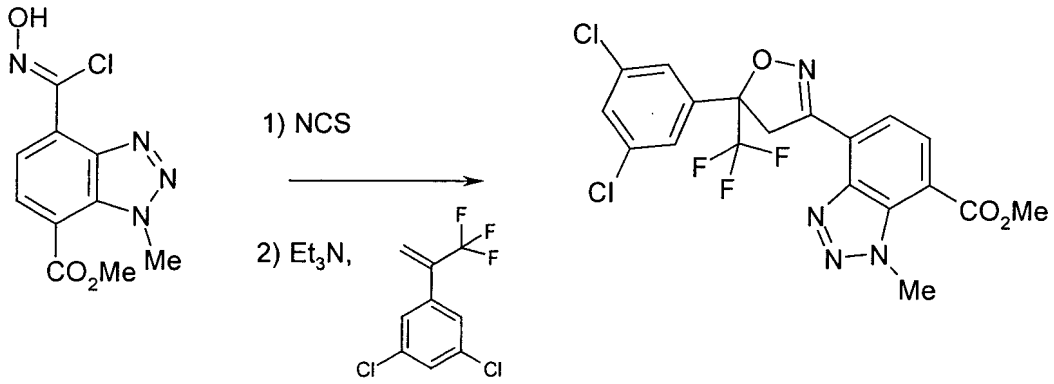
甲醯基-1-甲基苯並三唑-7-羧酸甲酯(0.15 公克)於異丙醇(10 毫升)及水(5 毫升)中的溶液，以及攪拌 2 小時。除去異丙醇，以乙酸乙酯(3 X 5 毫升)萃取殘留的混合物。混合的有機層經硫酸鈉乾燥，經濃縮而得到 1-甲基-6-甲氧基羰基苯並三唑-4-甲醛肟(0.14 公克)。^{1}H-NMR (400 MHz，DMSO)：12.06(s，1H)，8.55 (s，1H)，8.11 (d，1H)，7.79 (d，1H)，4.57 (s，3H)，3.93 (s，3H)。LC-MS：m/z = 235.08 (M+H)。

實施例 I2.8：2-甲基-6-甲氧基羰基苯並三唑-4-甲醛肟的製備



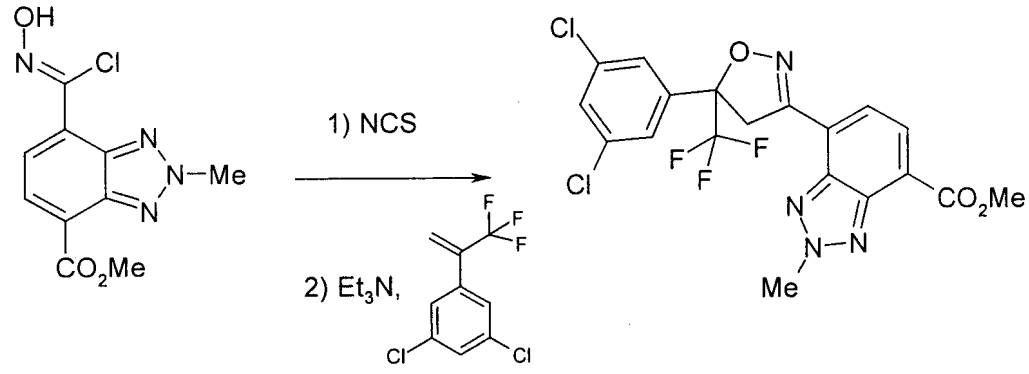
使用與實施例 I15 相同的程序將 4-甲醯基-2-甲基苯並三唑-7-羧酸甲酯(0.15 公克)轉化成為 2-甲基-6-甲氧基羰基苯並三唑-4-甲醛肟(0.142 公克)。^{1}H-NMR(400 MHz，DMSO)：12.06(s，1H)，8.55(s，1H)，8.11(d，1H)，7.79(d，1H)，4.57(s，3H)，3.93(s，3H)。LC-MS：m/z = 235.06 (M+H)。

實施例 I2.9：3-甲基-4-甲氧基羰基-7-[5-(3,5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基]-苯並三唑的製備



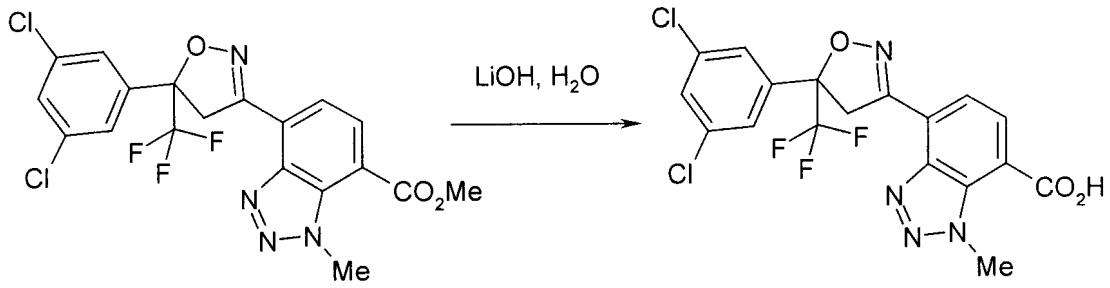
1-甲基-6-甲氧基羰基苯並三唑-4-甲醛肟(0.1 公克)於二甲基甲醯胺(10 毫升)中的溶液經 N-氯琥珀醯亞胺(0.17 公克)處理，以及在氮氣大氣下及 40℃攪拌 2 小時。然後，將反應混合物冷卻至室溫，以及以 1,3-二氯-5-(3,3,3-三氟丙-1-烯-2-基)苯(0.47 公克)(根據 WO 2005/085216 加以製備)及三乙胺(0.02 毫升)處理，在氮氣大氣下及室溫下攪拌 16 小時，以及以水(50 毫升)處理。以乙酸乙酯萃取(3 X 10 毫升)混合物，混合的有機層經硫酸鈉乾燥。蒸發溶劑及經管柱層析術純化 3-甲基-4-甲氧基羰基-7-[5-(3,5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基]-苯並三唑(85 毫克)。^{1}H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：8.15 (d，1H)，8.05 (d，1H)，7.58 (d，2H)，7.42 (t，1H)，4.74 (bd，1H)，4.60 (s，1H)，4.38 (bd，1H)，4.02 (s，3H)。LC-MS：m/z = 472.96 (M+H)。

實施例 I2.10：2-甲基-4-甲氧基羰基-7-[5-(3，5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4，5-二氫異噁唑-3-基]-苯並三唑的製備



使用與實施例 I17 相同的程序將 2-甲基-6-甲氧基羰基苯並三唑-4-甲醛肟(0.1 公克)轉化成為 2-甲基-4-甲氧基羰基-7-[5-(3,5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基]-苯並三唑(750 毫克)。^{1}H-NMR(400 MHz，$CDCl_3$)：8.18 (d，1H)，7.94(d，1H)，7.56 (d，2H)，7.43 (t，1H)，4.66 (s，1H)，4.50 (bd，1H)，4.07 (s，3H)。LC-MS：m/z = 472.99 (M+H)。

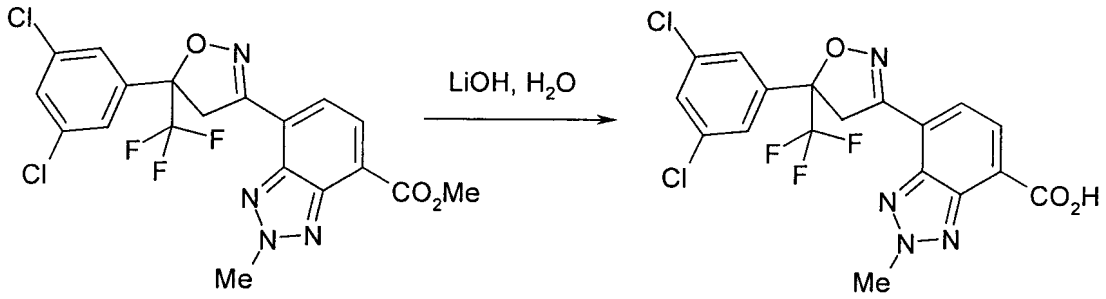
實施例 I2.11：3-甲基-7-[5-(3,5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基]-苯並三唑-4-羧酸的製備



3-甲基-4-甲氧基羰基-7-[5-(3，5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基]-苯並三唑(0.1 公克)，氫氧化鋰(11 毫克)於四氫呋喃(10 毫升)及水(5 毫升)中的溶液被攪拌 30 分鐘。除去四氫呋喃，以及用乙酸乙酯予以萃取(3X 5 毫升)。混合的有機層經硫酸鈉乾燥，經濃縮而得到 3-甲基-7-[5-(3,5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4，5-二氫-異噁唑-3-基]-

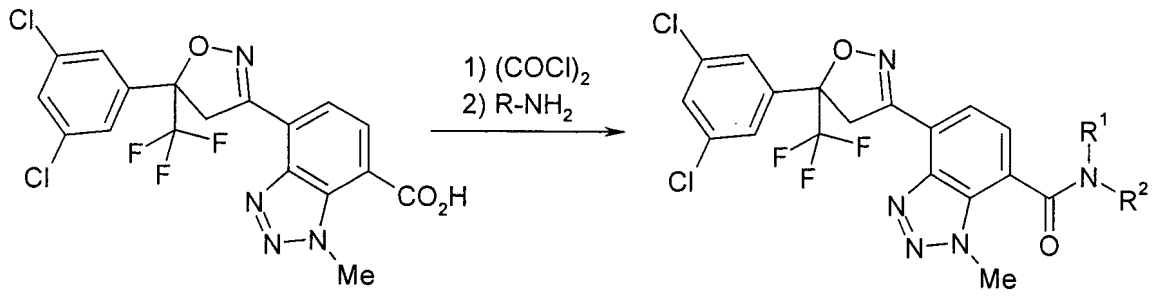
苯並三唑-4-羧酸。^{1}H-NMR (400MHz，DMSO)：7.80 (t，1H)，7.73 (d，1H)，7.69 (d，1H)，7.62 (d，1H)，4.74 (bd，1H)，4.50 (s，3H)，4.46 (bd，1H)。LC-MS：m/z =458.98 (M+H)。

實施例 I2.12：2-甲基-7-[5-(3，5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4，5-二氫-異噁唑-3-基]-苯並三唑-4-羧酸的製備



使用與實施例 I19 相同的程序將 2-甲基-4-甲氧基羰基-7-[5-(3,5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4，5-二氫異噁唑-3-基]-苯並三唑(0.1 公克)轉化成為 2-甲基-7-[5-(3,5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-為噁唑-3-基]-苯並三唑-4-羧酸(81 毫克)。^{1}H-NMR(400 MHz，DMSO)：13.53 (bs，1H)，8.10 (m，1H)，7.88 (d，1H)，7.81 (t，1H)，7.69 (m，2H)，4.64 (d，1H)，4.61(s，3H)，4.44(d，1H)。

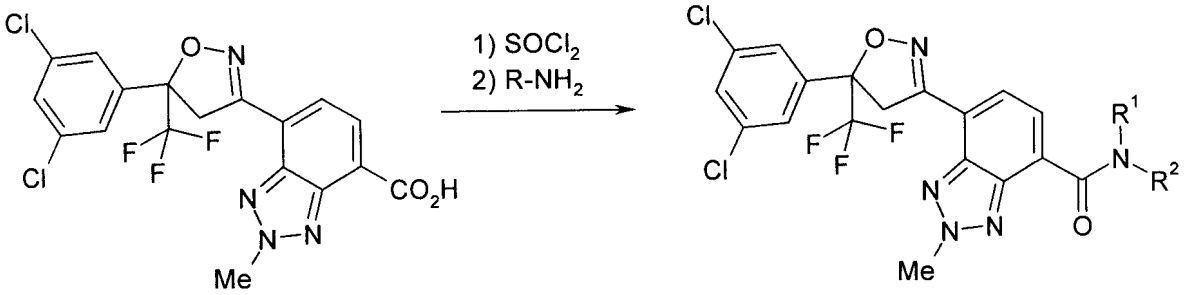
實施例 P2.1：以平行方式製備本發明化合物的一般方法



將草醯氯(0.2 毫升)滴加至 3-甲基-7-[5-(3,5-二氯-苯

基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基]-苯並三唑-4-羧酸(0.1 公克)於四氫呋喃(5 毫升)及 1 滴 N,N-二甲基甲醯胺，在氮氣大氣下及室溫下攪拌 4 小時。混合物經濃縮及溶於四氫呋喃(10 毫升)，經式 HNR^1R^2 的胺(2 當量)，三乙胺(1 當量)處理，在氮氣大氣下攪拌 16 小時。反應混合物被濃縮及被層析術純化。此方法被用於製備多種化合物。

實施例 P2.2：以平行方式製備本發明化合物的一般方法



根據實施例 P2.1 所述程序將 2-甲基-7-[5-(3，5-二氯-苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基]-苯並三唑-4-羧酸轉化成為型態 1f 的多種化合物。

以下方法被用於 HPLC-MS 分析：

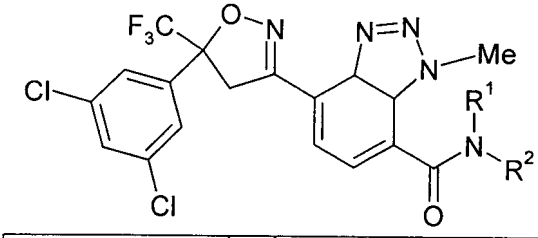
方法(Agilent 1200er 系列)，具有以下 HPLC 梯度條件(溶劑 A：0.1%甲酸在水中；溶劑 B：0.1%甲酸在乙腈中)。

時間(分鐘)	A (%)	B (%)	流量 (毫升/分鐘)
0	90	10	1.0
7.0	5	95	1.0
7.5	0	100	1.0
12.0	0	100	1.0

管柱型態：Eclipse (XBD-c18) 管柱長度：150 毫米 管柱內徑：4.5 毫米；粒徑：5 微米；溫度：40℃。

所得到每一化合物的特徵數值為滯留時間("RT"，記錄為分鐘)以及分子離子，一般為陽離子 MH^+，如表 B 及 C 中所示者。

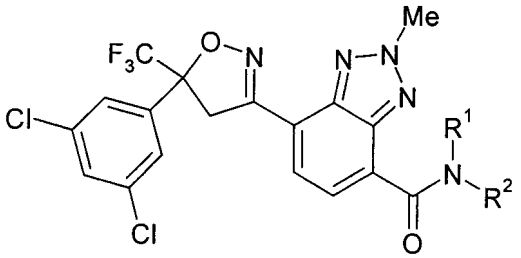
表 B：式(Ie)化合物：



(Ie)

化合物編號	R^1	R^2	RT (分鐘)	MH^+
B1	丁基-	H	4.75	514
B2	2,2,2-三氟乙基-	H	4.70	540
B3	噻吡-3-基-	H		
B4	環丁基-	H	4.68	512

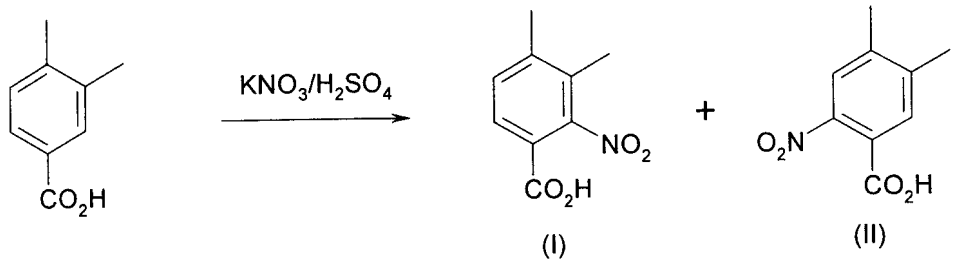
表 C：式(If)化合物：



(If)

化合物編號	R^1	R^2	RT (分鐘)	MH^+
C1	丁基-	H	4.84	514
C2	2,2,2-三氟乙基-	H	4.72	540
C3	噻吡-3-基-	H	4.78	530
C4	環丁基-	H	4.77	512

實施例 I3.1：3,4-二甲基-2-硝基苯甲酸的製備



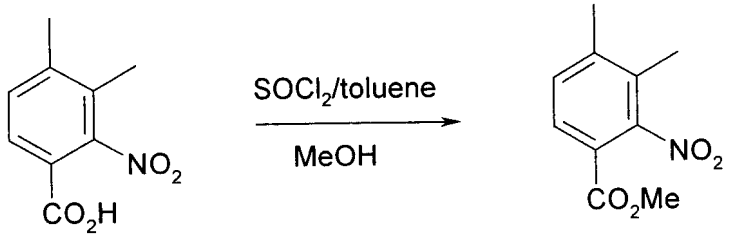
(I)　　(II)

將 3,4-二甲基苯甲酸(40 公克)於濃硫酸(250 毫升)中的溶液冷卻至 0℃，以 1 小時以上滴加硝酸鉀(27 公克)於硫酸(100 毫升)中的溶液，以及攪拌 2 小時。以冰冷水(100 毫升)使反應混合物驟冷。過濾沉澱的固體，溶於水(2 升)中，以 2N 水性氫氧化鈉予以鹼化。以 2N 水性氫氯酸予以酸化至 pH4，經過濾而得到為無色固體的 3,4-二甲基-5-硝基苯甲酸(II)(25 公克)。濾液進一步被酸化至 pH3 及經過濾而得到為無色固體的 3，4-二甲基-2-硝基苯甲酸(I)(13 公克)。

3,4-二甲基-2-硝基苯甲酸(I)：^{1}H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：2.11 (s，3H)，2.49(s，3H)，7.51(d，1H)，7.97 (d，1H)，7.76 (d，1H)。

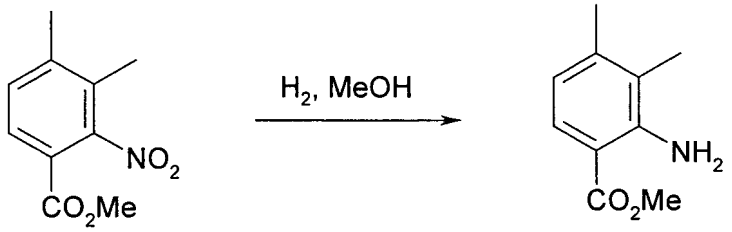
3,4-二甲基-5-硝基苯甲酸(II)：^{1}H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：2.72 (s，6H)，7.50 (s，1H)，7.76 (s，1H)。

實施例 I3.2：甲基 3,4-二甲基-2-硝基苯甲酸的製備



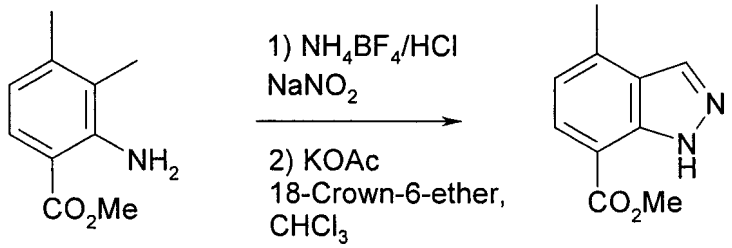
3,4-二甲基-2-硝基苯甲酸(13 公克)及亞硫醯氯(11.8 公克)於甲苯(100 毫升)中的溶液被回流 4 小時。將反應混合物冷卻至 0℃，以甲醇(15 毫升)處理，在真空下除去溶劑。水以(50 毫升)處理反應混合物，以乙酸乙酯(3 X 50 毫升)萃取。混合的有機層經硫酸鈉乾燥，經濃縮，得到 3,4-二甲基-2-硝基苯甲酸甲酯(10 公克)。^{1}H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：2.19 (s，3H)，2.38 (s，3H)，3.87 (s，3H)，7.25 (d，1H)，7.79 (d，1H)。

實施例 I3.3：甲基 3，4-二甲基-2-胺基苯甲酸甲酯的製備



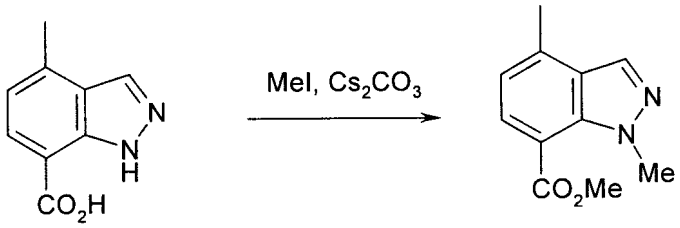
甲基 3,4-二甲基-2-硝基苯甲酸甲酯(23 公克)及 Pd/C(2.3 公克)於甲醇(400 毫升)中的懸浮物於氫(1 巴)下被攪拌 48 小時，及在氮氣大氣下經由 *Celite* 過濾。蒸發甲醇而得到 3，4-二甲基-2-胺基苯甲酸甲酯(20 公克)。^{1}H-NMR (400MHz，$CDCl_3$)：7.67 (d，1H)，6.6 (d，1H)，3.86 (s，3H)，2.27 (s，3H)，2.1 (s，3H)。

實施例 I3.4：4-甲基-1H-吲唑-7-羧酸甲酯的製備



將 3,4-二甲基-2-胺基苯甲酸甲酯(10 公克)於濃氫氯酸(20 毫升)中的溶液冷卻至 0℃，經四氟銨硼酸酯(9.4 公克)在水(2 毫升)中的溶液處理，滴加硝酸鈉(7.7 公克)在水(2 毫升)中的溶液，攪拌 2 小時，過濾而得到固體。將固體殘留物溶於氯仿(50 毫升)，經乙酸鉀(2 莫耳當量)及觸媒量的 18-冠-6 處理，以及攪拌 12 小時。反應混合物經(50 毫升)處理，以及經氯仿萃取(2X50 毫升)。混合的有機層經硫酸鈉乾燥及濃縮。經層析術純化(己烷/乙酸乙酯 80：20)而得到 4-甲基-1H-咪唑-7-羧酸甲酯(3.2 公克)。^{1}H-NMR (400 MHz，CDCl3)：2.68 (s，3H)，4.00 (s，3H)，7.02 (d，1H)，7.97 (d，1H)，8.15 (s，1H)。LC-MS (甲醇)：m/z = 191(M+H)。

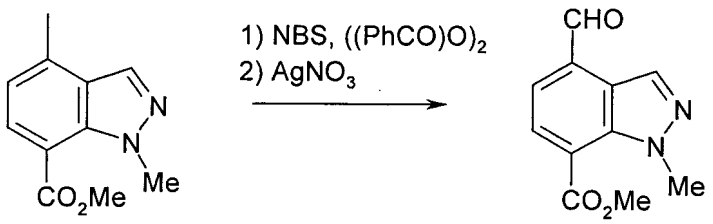
實施例 I3.5：1,4-二甲基-1H-吲唑-7-羧酸甲酯的製備。



4-甲基-1H-吲唑-7-羧酸甲酯(6 公克)於乙腈(100 毫升)中的溶液經碳酸銫(21 公克)及碘化甲烷(4.9 毫升)處理，及在 50℃攪拌 8 小時。反應混合物經濃縮，經水(10 毫升)處理，及經乙酸乙酯(3 X 50 毫升)萃取。混合的有機層經硫酸鈉乾燥及濃縮。經層析術純化(己烷/乙酸乙酯 90：10)而得到 1,4-二甲基-1H-吲唑-7-羧酸甲酯(4.2 公克)。^{1}H-NMR (400 MHz，CDCl3)：2.62 (s，3H)，3.96 (s，3H)，4.27 (s，3H)，6.92 (d，1H)，7.87 (d，1H)，8.05 (s，1H)。

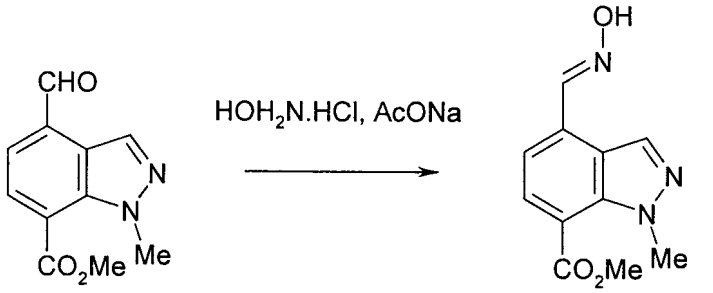
實施例 I3.6：4-甲醯基-1-甲基-1H-吲唑-7-羧酸甲酯的

製備



1,4-二甲基-1H-吲唑-7-羧酸甲酯(4.2 公克)於四氯化碳(100 毫升)中的溶液經 N-溴琥珀醯亞胺(14.4 公克)及苯甲醯基過氧化物(110 毫克)處理，在氮氣大氣下及 90℃加熱 16 小時。將反應混合物冷卻，經由 *Celite* 過濾及濃縮。粗製產物(10 公克)直接供下一道步驟使用。將粗製產物溶於 2：1 的丙酮/水混合物(100 毫升)，以硝酸銀(8.5 公克)處理及在黑暗條件下攪拌 12 小時。使反應混合物濃縮以除去丙酮，以及以乙酸乙酯萃取(3 X 50 毫升)。混合的有機層經硫酸鈉乾燥及濃縮。經層析術純化(己烷/乙酸乙酯 10：90)而得到呈白色固體的 4-甲醯基-1-甲基-1H-吲唑-7-羧酸甲酯(1.5 公克)。^{1}H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：10.26 (s，1H)，8.72 (s，1H)，7.68 (d，1H)，7.25 (d，1H)，4.26(s，1H)，4.03 (s，3H)。LC-MS (甲醇)：m/z = 219 (M+H)。

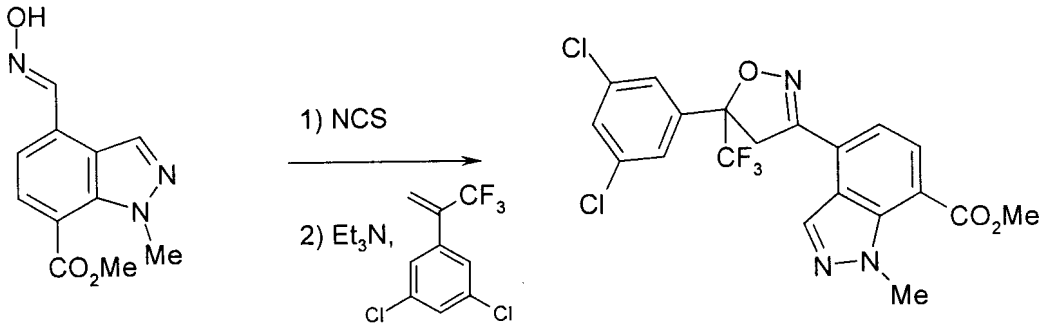
實施例 I3.7：4-(羥基亞胺基-甲基-1-甲基-1H-吲唑-7-羧酸甲酯的製備



4-甲醯基-1-甲基-1H-吲唑-7-羧酸甲酯(1.4 公克)於異丙

醇(30 毫升)及水(20 毫升)中的溶液經羥基胺鹽酸鹽(0.62 公克)及乙酸鈉(0.72 公克)處理，以及攪拌 4 小時。除去異丙醇，殘留混合物經乙酸乙酯萃取(2 X 50 毫升)。混合的有機層經硫酸鈉乾燥，濃縮，而得到 4-(羥基亞胺基-甲基-1-甲基-1H-吲唑-7-羧酸甲酯(1.5 公克)。^{1}H-NMR (400 MHz，DMSO)：10.1 (s，1H)，8.5 (s，1H)，8.4 (s，1H)，7.8 (d，1H)，7.1(d，1H)，4.20 (s，3H)，4.00 (s，3H)。

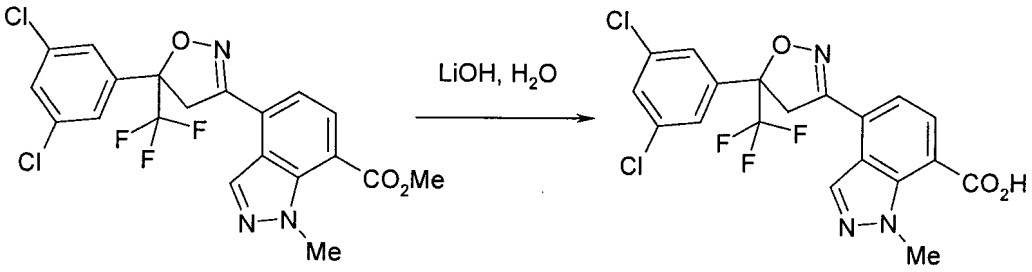
實施例 I3.8：4-[5-(3,5-二氯苯基)-5-三氟甲基-4，5-二氫-異噁唑為-3-基]-1-甲基-1H-吲唑-7-羧酸甲酯]的製備



4-(羥基亞胺基-甲基-1-甲基-1H-吲唑-7-羧酸甲酯(1.4 公克)於二甲基甲醯胺(50 毫升)中的溶液經 N-氯琥珀醯亞胺(0.85 公克)處理，在氮氣大氣及 50℃攪拌 3 小時。然後，將反應混合物冷卻至室溫，以 1,3-二氯-5-(3,3,3-三氟丙-1-烯-2-基)苯(1.43 公克)(根據 WO 2005/085216 製備)及三乙胺(0.8 毫升)處理，在氮氣大氣及室溫下攪拌 16 小時，及經水(50 毫升)處理。出現的固體經過濾及經管柱層析術純化(己烷/乙酸乙酯 20:80)而得到 4-[5-(3,5-二氯苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基]-1-甲基-1H-吲唑-7-羧酸甲酯(1.1 公克)。^{1}H-NMR (400 MHz，DMSO)：8.47 (s，1H)，7.95 (d，

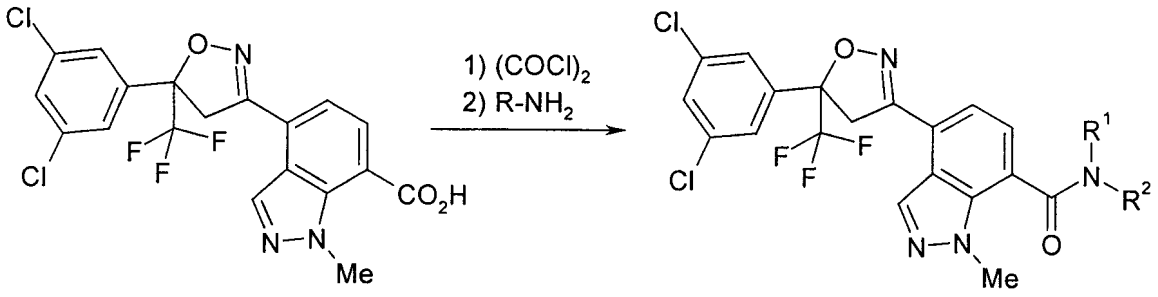
1H)，7.82 (d，1H)，7.68(s，2H)，7.51 (d，1H)，4.52 (dd，2H)，4.09 (s，3H)，3.97 (s，3H)。LC-MS (甲醇)：m/z = 471 (M+H)。

實施例 I3.9：4-[5-(3,5-二氯苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基]-1-甲基-1H-吲唑-7-羧酸的製備



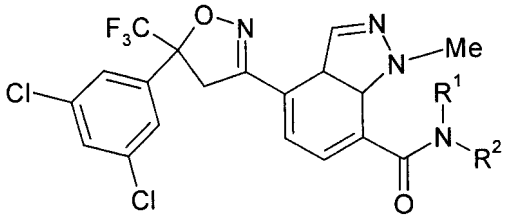
4-[5-(3,5-二氯苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基]-1-甲基-1H-吲唑-7-羧酸甲酯(0.7 公克)，羥基鋰(93 毫克)於四氫呋喃(20 毫升)及水(10 毫升)中的溶液經攪拌 1 小時。除去四氫呋喃，殘留物經 2N 水性氫氯酸處理而得到固體沉澱物。經過濾及乾燥而得到呈白色固體的 4-[5-(3,5-二氯苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基]-1-甲基-1H-吲唑-7-羧酸。^{1}H-NMR (400 MHz，DMSO)：8.45 (s，1H)，7.92 (d，1H)，7.80 (s，1H)，7.68 (s，2H)，7.49 (d，1H)，4.51 (dd，2H)，4.18 (s，3H)。LC-MS (甲醇)：m/z = 457。87 (M+H)。

實施例 P3：以平行方式製備本發明化合物的一般方法



將草醯氯(0.2 毫升)滴加至 4-[5-(3，5-二氯苯基)-5-三氟甲基-4，5-二氫-異噁唑-3-基]-1-甲基-1H-吲唑-7-羧酸(0.1公克)於四氫呋喃(5 毫升)及 1 滴 N,N-二甲基甲醯胺，在氮氣大氣下及室溫下攪拌 4 至 6 小時。混合物經濃縮及溶於四氫呋喃(10 毫升)，經式 HNR^1R^2 的胺(2 當量)，三乙胺(1當量)處理，在氮氣大氣下攪拌 16 小時。反應混合物被濃縮及被層析術純化。此方法被用於製備多種化合物。

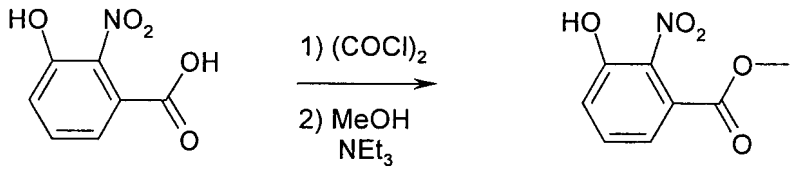
表 D：式(Ig)化合物：



(Ig)

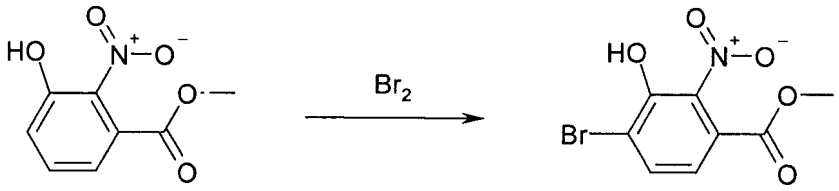
化合物編號	R^1	R^2	NMR 數據
D1	噻吩-3-基-	H	^{1}H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：8.50 (d，1H)，7.55 (s，2H)，7.44 (s，1H)，7.34 (d，1H)，7.02 (d，1H)，6.74 (d，1H)，5.49 (m，1H)，4.20 (d，1H)，4.08 (s，3H)，3.81 (d，1H)，3.50 (m，4H)。LC-MS (甲醇)：m/z = 526.81 (M+H)。
D2	環丁基-	H	^{1}H-NMR (400 MHz，DMSO)：9.06 (s，1H)，8.39 (s，1H)，7.82 (s，1H)，7. 69 (s，2H)，7.50 (d，1H)，7.46 (d，1H)，4.46 (m，3H)，4.03 (s，3H)，2.29 (m，2H)，2.06 (m，2H)，1.71 (m，2H)。LC-MS (甲醇)：m/z = 510.98 (M+H)。

實施例 I4.1：3-羥基-2-硝基-苯甲酸甲酯的製備



將 3-羥基-2-硝基-苯甲酸(已商業販售)(31.5 公克)懸浮於乙腈(100 毫升)。滴加於乙腈(20 毫升)中的草醯氯(22 毫升)，產生激烈的氣流。經過 15 分鐘後，反應減緩，以溫熱水浴(40℃)加熱反應混合物 40 分鐘。濃縮混合物，將殘留物溶於二氯甲烷(100 毫升)。滴加甲醇(50 毫升)及三乙胺(20 毫升)在二氯甲烷(30 毫升)中的混合物，同時以冰浴冷卻混合物。在環境溫度攪拌反應混合物 16 小時。濃縮混合物，殘留物於矽膠上經管柱層析術純化(沖提液：10-55% v/v 乙酸乙酯於庚烷中)而得到 3-羥基-2-硝基-苯甲酸甲酯(15.9 公克)。1H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：10.15(bs，1H)，7.60 (t，1H)，7.27 (d，1H)，7.08 (d，1H)，3.93 (s，3H) ppm。

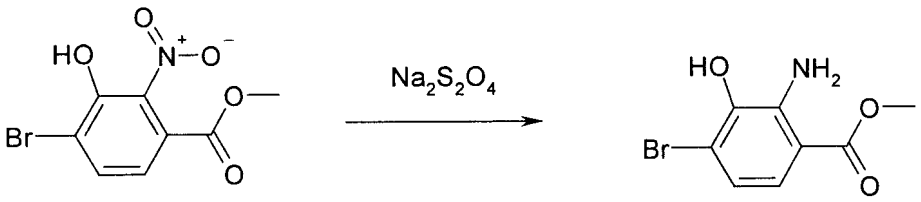
實施例 I4.2：4-溴-3-羥基-2-硝基-苯甲酸甲酯的製備



對 3-羥基-2-硝基苯甲酸甲酯(11 公克)於氯仿(220 毫升)中的溶液滴加溴(18.7 公克)。在回流加熱反應混合物 16 小時。讓反應混合物冷卻至環境溫度，藉添加水性偏二亞硫酸鈉(22 公克於 100 毫升水中)使反應驟冷，攪拌混合物 15 分鐘。分離各相，有機相經鹽水沖洗，經硫酸鈉乾燥及濃縮。殘留物經二乙醚/庚烷結晶而得到 4-溴-3-羥基-2-硝基-苯甲酸甲酯(6.6 公克)。1H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：9.92

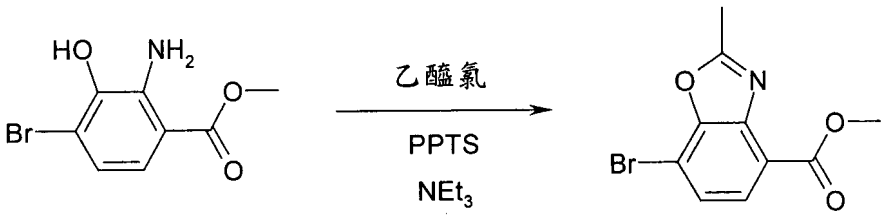
(s，1H)，7.84 (d，1H)，7.09 (d，1H)，3.93 (s，3H) ppm。

實施例 I4.3：2-胺基-4-溴-3-羥基-苯甲酸甲酯的製備



對 4-溴-3-羥基-2-硝基-苯甲酸甲酯(3.13 公克)於四氫呋喃(40 毫升)中的溶液加入二硫亞磺酸鈉(10.23 公克)於水(40 毫升)中的溶液。在 60℃攪拌反應混合物 2 小時。然後，反應被乙酸乙酯(80 毫升)及水性氫氯酸(1M)(30 毫升)稀釋，激烈攪拌混合物。分離各相，以乙酸乙酯(60 毫升)萃取水相。混合的有機萃取物經鹽水沖洗，經硫酸鈉乾燥及濃縮而得到 2-胺基-4-溴-3-羥基-苯甲酸甲酯(2.46 公克)。1H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：7.35 (d，1H)，6.72 (d，1H)，6.05 (s，1H)，5.47 (s，1H)，3.87 (s，3H) ppm。

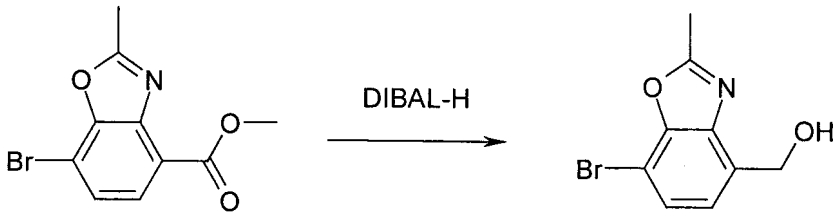
實施例 I4.4：7-溴-2-甲基-苯並[d]噁唑-4-羧酸甲酯的製備



對 2-胺基-4-溴-3-羥基-苯甲酸甲酯(2.46 公克)於甲苯(250 毫升)中的溶液依序加入三乙胺(1.53 毫升)，對-甲苯磺酸錠(“PPTS”)(0.75 公克)及乙醯氯(0.78 毫升)。於回流加熱反應混合物 16 小時。將反應混合物冷卻至環境溫度，以水

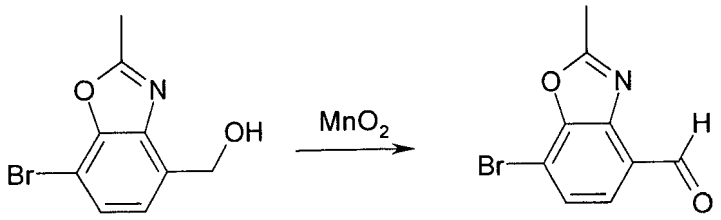
性氫氯酸(1M)(100 毫升)及乙酸乙酯(200 毫升)稀釋。分離水相，以水性氫氯酸(1M)(150 毫升)及鹽水(150 毫升)沖洗有機萃取物，然後經硫酸鈉乾燥。以過濾除去固體，濾液經濃縮而得到 7-溴-2 甲基-苯並[d]噁唑-4-羧酸甲酯(2.94 公克)。1H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：7.87 (d，1H)，7.52(d，1H)，4.04 (s，3H)，2.77 (s，3H) ppm。

實施例 I4.5：(7-溴-2-甲基-苯並[d]噁唑 l-4-基)-甲醇的製備



於氮氣大氣下及 0℃對 7-溴-2 甲基-苯並[d]噁唑-4-羧酸甲酯(8.64 公克)於四氫呋喃(250 毫升)中的溶液滴加二異氫化鋁溶液("DIBAL-H") (1M 於己烷中) (80 毫升)。於 0℃攪拌反應混合物 20 分鐘。然後，移走冰浴，讓反應混合物回溫至環境溫度。經過 40 分鐘後，以冰浴冷卻混合物，緩慢添加水(5.0 毫升)使反應驟冷。將反應倒入水性碳酸氫鈉(飽和)(300 毫升)及以二乙醚(400 毫升)萃取。進一步以二乙醚(2x300 毫升)萃取水相。混合的有機萃取物經鹽水沖洗，經硫酸鈉乾燥及濃縮。殘留物經二異丙醚及庚烷的混合物(3：1)研製而得到(7-溴-2-甲基-苯並[d]噁唑-4-基)-甲醇(4.45 公克)。1H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：7.41 (d，1H)，7.17 (d，1H)，4.98 (s，3H)，3.06 (s，1H)，2.67 (s，3H) ppm。

實施例 I4.6：7-溴-2-甲基-苯並[d]噁唑-4-甲醛的製備



對(7-溴-2-甲基-苯並[d]噁唑-4-基)甲醇(5.16 公克)於二氯甲烷(300 毫升)中的溶液加入氧化錳(IV)(59.9 公克)，於環境溫度攪拌懸浮物 16 小時。經由矽膠塞過濾反應混合物，使濾液濃縮而得到 7-溴-2-甲基-苯並[d]噁唑-4-甲醛(3.23 公克)。LC-MS：RT = 1.83 分鐘，$[M+H]^+$ = 240.0 / 242.0，其係使用以下方法：

方法(Agilent 1100er 系列)，其具有以下 HPLC 梯度條件

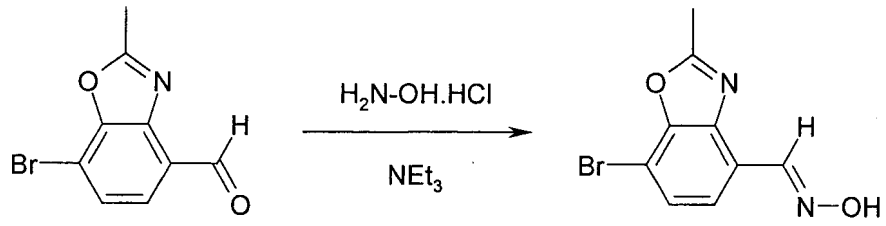
(溶劑 A：0.05%甲酸於水中；溶劑 B：0.04%甲酸於乙腈中)。

時間(分鐘)	A (%)	B (%)	流量(毫升/分鐘)
0.0	95	5.0	1.7
2.0	0.0	100	1.7
2.8	0.0	100	1.7
2.9	95	5.0	1.7

管柱型態：Phenomenex Gemini C18；管柱長度：30 毫米，管柱內徑 3 毫米，粒徑 3 微米；溫度 60℃。

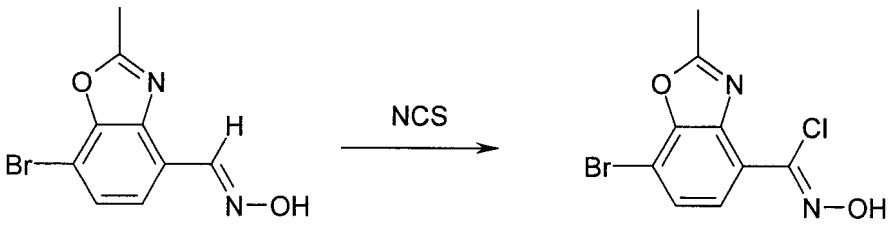
所得每一個化合物的特徵為滯留時間("RT"以分鐘記錄)及分子離子 MH^+。

實施例 I4.7：(E)-7-溴-2-甲基-苯並[d]噁唑-4-甲醛肟的製備



對 7-溴-2-甲基-苯並[d]噁唑-4-甲醛(3.23 公克)於甲醇及水(7：3)混合物(60 毫升)中的溶液連續加入羥基胺鹽酸鹽(1.03 公克)及三乙胺(2.06 毫升)，在環境溫度下攪拌反應混合物 1 小時。反應混合物經乙酸乙酯(200 毫升)及水(200 毫升)稀釋。分離各相，水相經乙酸乙酯(150 毫升)萃取。混合的有機萃取物經鹽水(200 毫升)沖洗，經硫酸鈉乾燥及濃縮而得到呈棕色固體的(E)-7-溴-2-甲基-苯並[d]噁唑-4-甲醛肟(3.61 公克)。1H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：9.47 (s，1H) 7.47 (d，1H)，7.33 (d，1H)，2.74 (s，3H) ppm。

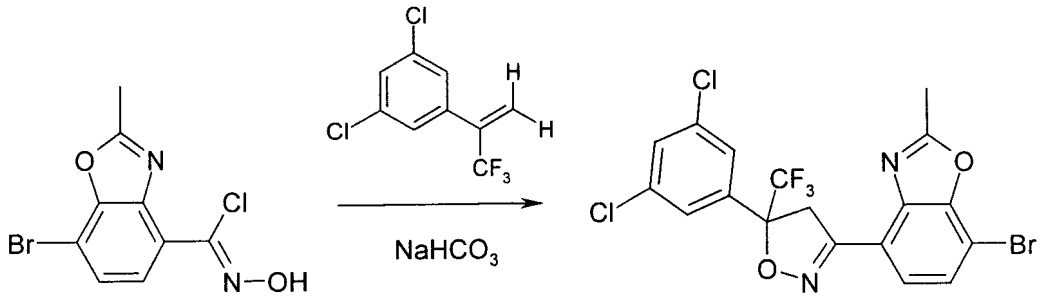
實施例 I4.8：(Z)-7-溴-*N*-羥基-2-甲基-苯並[d]噁唑-4-卡必米醯氯的製備



對(E)-7-溴-2-甲基-苯並[d]噁唑-4-甲醛肟(3.61 公克)於二甲基甲醯胺(30 毫升)中的溶液加入 *N*-溴琥珀醯亞胺("NCS")(7.54 公克)，反應混合物於環境溫度下攪拌 2 小時。加水(300 毫升)加入混合物，所得固體經過濾分離而得到呈橙色固體的(Z)-7-溴-*N*-羥基-2-甲基-苯並[d]噁唑-4-卡必米醯氯(3.63 公克)。1H-NMR (DMSO-d6，400 MHz)：12.76 (s，

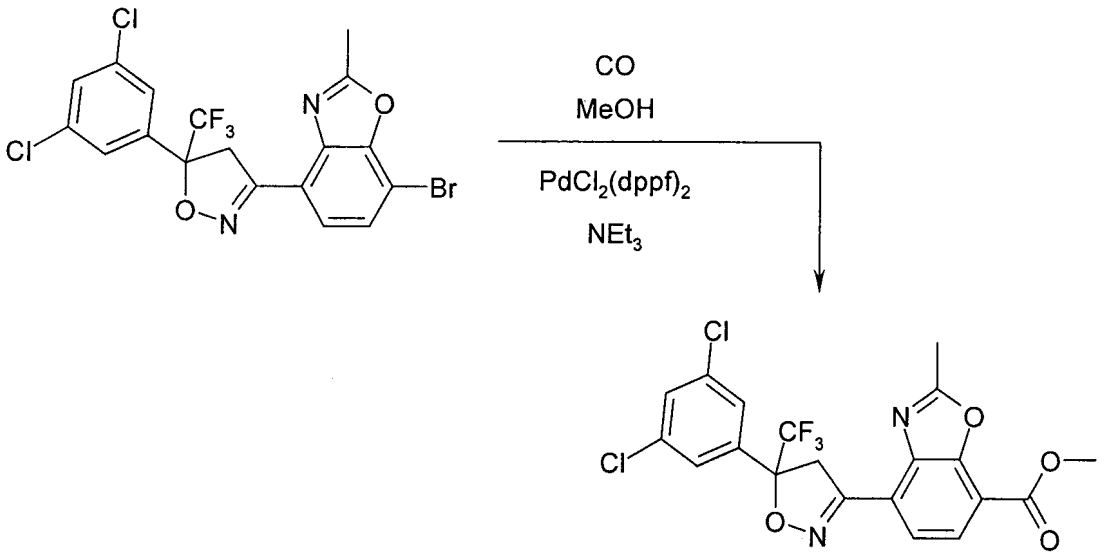
1H) 7.69 (d，1H)，7.58 (d，1H)，2.68 (s，3H) ppm。

實施例 I4.9：7-溴-4-(5-(3，5-二氯苯基)-5-三氟甲基-4，5-二氫異噁唑-3-基)-2-甲基-苯並[d]噁唑的製備



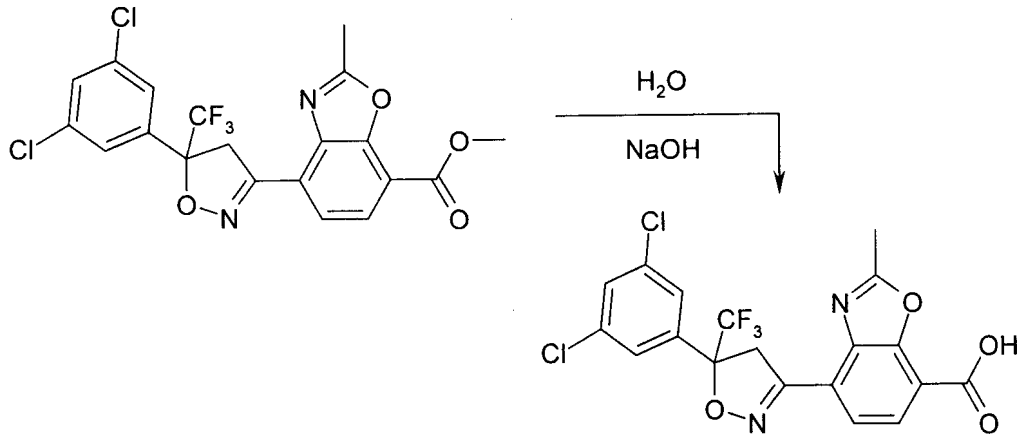
對 7-溴-*N*-羥基-2-甲基-苯並[d]噁唑-4-卡必米醯氯(3.63 公克)於 2-丙醇(100 毫升)中的溶液加入 1,3-二氯-5-(1-三氟甲基-乙烯基)-苯(其製備如 EP 1,731,512 所述)(3.43 公克)及碳酸鈉(1.44 公克)。於 65℃攪拌反應混合物 16 小時。使反應混合物濃縮，殘留物於矽膠上經管柱層析術純化(沖提液：2-25% v/v 乙酸乙酯於庚烷中)而得到 7-溴-4-(5-(3,5-二氯苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基)-2-甲基-苯並[d]噁唑(3.7 公克). 1H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：7.71-7.42 (m，5H)，4.50 (d，1H)，4.06 (d，1H)，2.73 (s，3H) ppm。

實施例 I4.10：4-(5-(3，5-二氯苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基)-2-甲基-苯並[d]噁唑-7-羧酸甲酯的製備



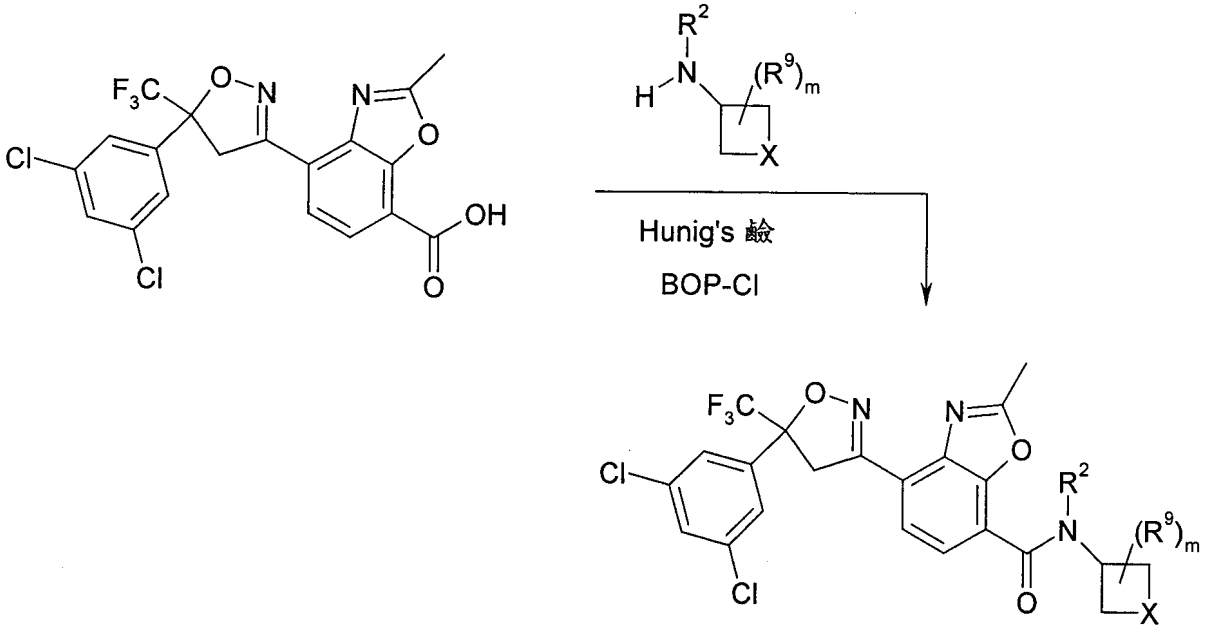
對 7-溴-4-(5-(3,5-二氯苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基)-2-甲基-苯並[d]噁唑(3.5 公克)於二甲基甲醯胺(40 毫升)中的溶液被連接加入三乙胺(2.5 毫升)，甲醇(60 毫升)及 [1,1'- 雙 (二 苯 基 膦) 二 茂 鐵] 二 氯 鈀 (II)("PdCl2(dppf)")(259 毫克)。於 80℃下，使反應混合物於一氧化碳大氣(4 巴)中的壓力反應器內攪拌 16 小時。將反應混合物冷卻至環境溫度，經 Celite®塞過濾及濃縮。殘留物於矽膠上經管柱層析術純化(沖提液：15-55% v/v 乙酸乙酯於庚烷中)而得到 4-(5-(3，5-二氯苯基)-5-三氟甲基-4，5-二氫-異噁唑-3-基)-2-甲基-苯並[d]噁唑-7-羧酸甲酯(2.75 公克)。1H-NMR (400 MHz，$CDCl_3$)：7.95-7.42 (m，5H)，4.56 (d，1H)，4.12(d，1H)，4.02 (s，3H)，2.77 (s，3H) ppm。

實施例 I4.11：4-(5-(3,5-二氯苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基)-2-甲基-苯並[d]噁唑-7-羧酸的製備



對 4-(5-(3,5-二氯苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基)-2-甲基-苯並[d]噁唑-7-羧酸甲酯(2.75 公克)於四氫呋喃(50 毫升)中的溶液加入水性氫氧化鈉(1M)(8.7 毫升)及甲醇(5 毫升)。在環境溫度攪拌反應混合物 2.5 小時。以水性氫氯酸(1M)(150 毫升)及乙酸乙酯(200 毫升)稀釋反應混合物以及分離各相。有機相經鹽水沖洗，經硫酸鈉乾燥及濃縮。殘留物於矽膠上經管柱層析術純化(沖提液：1-6% v/v 甲醇於二氯甲烷中)而得到呈黃色固體的 4-(5-(3,5-二氯苯基)-5-三氟甲基-4,5-二氫-異噁唑-3-基)-2-甲基-苯並[d]噁唑-7-羧酸(2.12 公克)。1H-NMR(400 MHz，$CDCl_3$)：8.05-7.43 (m，5H)，4.57 (d，1H)，4.13 (d，1H)，2.79 (s，3H) ppm。

實施例 P4：以平行方式製備本發明化合物的一般方法



對羧酸(30 微莫耳)於二甲基乙醯胺(0.4 毫升)中的溶液加入(30 微莫耳)於二甲基乙醯胺(0.145 毫升)中的溶液，接著加入二異丙基乙基胺(Hunig's 鹼)(0.02 毫升，100 微莫耳)及雙(2-側氧基-3-噁唑啉基)膦酸氯("BOP-Cl") (15.3 毫克)於二甲基乙醯胺(0.2 毫升)中的溶液。於 80℃攪拌反應混合物 16 小時。然後，以乙腈(0.6 毫升)稀釋混合物，取樣品供 LC-MS 分析。殘留物混合物進一步經乙腈/二甲基甲醯胺(4：1)(0.8 毫升)稀釋及經 HPLC 分析而得到所欲化合物。

使用以下方法用於 HPLC-MS 分析：

方法(Agilent 1100er 系列)，其具有以下 HPLC 梯度條件(溶劑 A：0.1%甲酸於水中；溶劑 B：0.1%甲酸於乙腈中)。

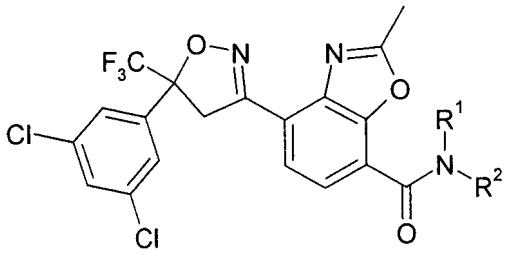
時間(分鐘)	A (%)	B (%)	流量(毫升/分鐘)
0.0	90	10	1.7
5.5	0.0	100	1.7
5.8	0.0	100	1.7
5.9	90	10	1.7

管柱型態：Waters Atlantis dc18；管柱長度：20 毫米，

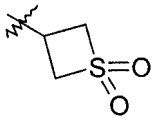
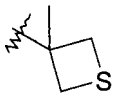
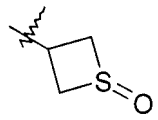
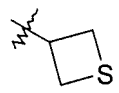
管柱內徑 3 毫米，粒徑 3 微米；溫度 40℃。

所得到每一個化合物的特徵為滯留時間("RT"，以分鐘記錄)及分子離子，一般為陽離子 MH^+，如表 E 所示。

表 E：式 Ih 化合物



Ih

化合物編號	R^1	R^2	RT(分鐘)	MH^+
E1		H	3.47	562
E2		H	4.12	544
E3		H	3.18	546
E4		H	3.91	530

生物實施例

此實施例列舉說明式(I)化合物之殺害/殺蟲性質。試驗進行如下：

海灰翅夜蛾(Spodoptera littoralis)(埃及棉葉蟲(cotton leafw 或 m))

棉花葉圓盤被放置於 24 井微量滴定平盤中的瓊脂上及

以 200ppm 的施用率之試驗溶液噴霧。在乾燥之後，將葉片圓盤以 5 隻 L1 期幼蟲感染。在經過處理(DAT)之後，檢視樣品的死亡率、餵食行為和生長調節。

下列化合物對海灰翅夜蛾產生至少 80%控制：A2，A3，A5，A6，A13，A19，A20，A22，A24。

菸草青蟲(Heliothis virescens)(煙夜蛾(Tobacco budw 或 m))

將卵(0 至 24 小時大)置於在人造飲食的 24 井微量滴定平盤上且藉吸液器使其以 200ppm(在井中的濃度為 18ppm)施用率之試驗溶液處理。在培育 4 天之後，檢視樣品之卵死亡率、幼蟲死亡率和生長調節。

下列化合物對菸草青蟲產生至少 80%控制：A12，A13，A21，A22，A24。

小菜蛾(Plutella xylostella)(吊絲蟲(Diamond back moth))

具有人造飲食的 24 井微量滴定平盤(MTP)藉吸液器使其以 200ppm(在井中的濃度為 18ppm)施用率之試驗溶液處理。經過乾燥之後，MTP 經 L2 期幼蟲(每井 7 至 12 隻)感染。在培育 6 天之後，檢視樣品之幼蟲死亡率和生長調節。

下列化合物對小菜蛾產生至少 80%控制：A1，A2，A3，A4，A5，A6。

條葉甲屬(Diabrotica balteata)(玉米根蟲)

具有人造飲食的 24 井微量滴定平盤(MTP)藉吸液器使其以 200ppm(在井中的濃度為 18ppm)施用率之試驗溶液處

理。經過乾燥之後，MTP 經 L2 期幼蟲(每井 6 至 10 隻)感染。在培育 5 天之後，檢視樣品之幼蟲死亡率和生長調節。

下列化合物對條葉甲屬產生至少 80%控制：A9，A13，A21，A22，A23，A24。

煙薊馬(Thrips tabaci)(煙薊馬蔥薊(Onion thrips))

向日葵葉圓盤被放置於 24 井微量滴定平盤中的瓊脂上及以 200ppm 的施用率之試驗溶液噴霧。在乾燥之後，將葉片圓盤以混合年紀的蚜族群感染。在培育 7 天之後，檢視樣品的死亡率。下列化合物對煙薊馬產生至少 80%控制：A13，A22。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

201040171

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：99101459

※申請日：99.1.20　　※IPC分類：C07D417/10 (2006.01)
C07D413/10 (2006.01)
A01N 43/50 (2006.01)
A01P 5/00 (2006.01)
A01P 7/00 (2006.01)
A01P 9/00 (2006.01)

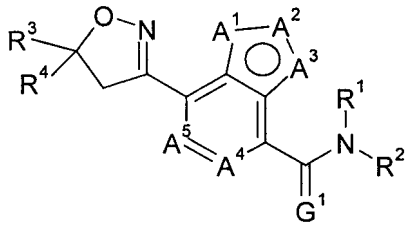
一、發明名稱：（中文/英文）

殺蟲化合物

INSECTICIDAL COMPOUNDS

二、中文發明摘要：

一種式(I)化合物：



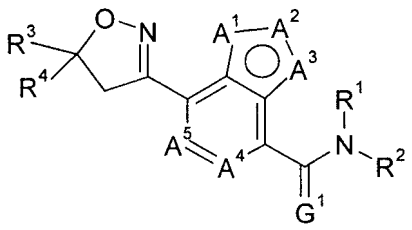
(I)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1，R^2，R^3及 R^4係定義於申請專利範圍第1項；或其鹽或*N*-氧化物。

此外，本發明係關於製備式(I)化合物的方法及中間產物，包含彼之殺蟲、殺蟎、殺線蟲及殺軟體動物的組成物和使用彼對抗及控制蟲、蟎類、線蟲及軟體動物類有害生物的方法。

三、英文發明摘要：

A compound of formula (I):



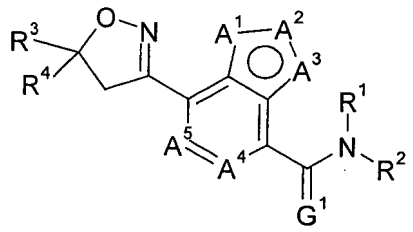
(I)

wherein A^1, A^2, A^3, A^4, A^5, G^1, R^1, R^2, R^3 and R^4 are as defined in claim 1; or a salt or *N*-oxide thereof.

Furthermore, the present invention relates to processes and intermediates for preparing compounds of formula (I), to insecticidal, acaricidal, nematicidal and molluscicidal compositions comprising them and to methods of using them to combat and control insect, acarine, nematode and mollusc pests.

七、申請專利範圍：

1.一種式(I)化合物，



(I)

其中

A^1，A^2及A^3係獨立為C-R^5，氮，N-R^6，氧或硫，其前提是A^1，A^2或A^3其中二者為C-R^5或氮及A^1，A^2或A^3其中一者為N-R^6，氧或硫；

A^4及A^5係獨立為C-R^5或氮；

G^1為氧或硫；

R^1為氫，C_1-C_8烷基，C_1-C_8烷基羰基-，或C_1-C_8烷氧基羰基-；

R^2為C_1-C_8烷基或經1至5個R^7取代的C_1-C_8烷基，C_3-C_{10}環烷基或經1至5個R^8取代的C_3-C_{10}環烷基，芳基-C_1-C_4伸烷基-或芳基-C_1-C_4伸烷基-其中芳基部分為1至5個R^9取代，雜環基-C_1-C_4伸烷基-或雜環基-C_1-C_4伸烷基-其中雜環基部分為1至5個R^9取代，芳基或經1至5個R^9取代的芳基，雜環基或經1至5個R^9取代的雜環基，C_1-C_8烷基胺基羰基-C_1-C_4伸烷基，C_1-C_8鹵烷基胺基羰基-C_1-C_4伸烷基，或C_3-C_8環烷基-胺基羰基-C_1-C_4伸烷基；

R^3為C_1-C_8鹵烷基；

R^4為芳基或經1至5個R^{10}取代的芳基，或雜芳基或經

1至5個R^{10}取代的雜芳基；

每個R^5係獨立為氫，鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8烷基，C_1-C_8鹵烷基，C_1-C_8烷氧基，C_1-C_8鹵烷氧基，C_1-C_8烷硫基-，C_1-C_8鹵烷硫基-，C_1-C_8烷基亞磺醯基-，C_1-C_8鹵烷基亞磺醯基-，C_1-C_8烷基磺醯基-，或C_1-C_8鹵烷基磺醯基-；

每個R^6係獨立為氫或C_1-C_8烷基；

每個R^7係獨立為鹵素，氰基，硝基，羥基，C_1-C_8烷氧基，C_1-C_8鹵烷氧基，氫硫基，C_1-C_8烷硫基-，C_1-C_8鹵烷硫基-；C_1-C_8烷基亞磺醯基-，C_1-C_8鹵烷基亞磺醯基-，C_1-C_8烷基磺醯基-，或C_1-C_8鹵烷基磺醯基-；

每個R^8係獨立為鹵素或C_1-C_8烷基；

每個R^9及R^{10}係獨立為鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8烷基，C_1-C_8鹵烷基，C_2-C_8烯基，C_2-C_8鹵烯基，C_2-C_8炔基，C_2-C_8鹵炔基，羥基，C_1-C_8烷氧基，C_1-C_8鹵烷氧基，氫硫基，C_1-C_8烷硫基-，C_1-C_8鹵烷硫基-，C_1-C_8烷基亞磺醯基-，C_1-C_8鹵烷基亞磺醯基-，C_1-C_8烷基磺醯基-，C_1-C_8鹵烷基磺醯基-，C_1-C_8烷基羰基-，C_1-C_8烷氧基羰基-，芳基或經1至5個R^{11}取代的芳基，或雜環基或經1至5個R^{11}取代的雜環基；及

每個R^{11}係獨立為鹵素，氰基，硝基，C_1-C_4烷基，C_1-C_4鹵烷基，C_1-C_4烷氧基，或C_1-C_4鹵烷氧基；或其鹽或N-氧化物；

其前提是，-A^1-A^2-A^3-不為-O-(CR^5)=N-，-S-(CR^5)=N-，N=(CR^5)-O-或-N=(CR^5)-S-，不論A^4及A^5的值，以及

其前提是，當 A^4 及 A^5 同為 $C\text{-}R^5$ 時，$-A^1\text{-}A^2\text{-}A^3-$ 不為 $-(CR^5)=(CR^5)\text{-}O-$ ， $-O\text{-}(CR^5)=(CR^5)-$ ， $-(CR^5)=(CR^5)\text{-}S-$ ， $-S\text{-}(CR^5)=(CR^5)-$ ， $-(CR^5)=(CR^5)\text{-}(NR^6)-$ ， $-(NR^6)\text{-}(CR^5)=(CR^5)-$，$-(CR^5)=N\text{-}(NR^6)-$ 及 $-(NR^6)\text{-}N=(CR^5)-$。

2.根據申請專利範圍第 1 項的化合物，其中 A^1 及 A^3 為氮或 $N\text{-}R^6$ 且 A^2 為 $C\text{-}R^5$，$N\text{-}R^6$，氮或硫。

3.根據申請專利範圍第 1 或 2 項的化合物，其中 $-A^1\text{-}A^2\text{-}A^3-$ 係選自 $=N\text{-}S\text{-}N=$ ， $-N=C(R^5)\text{-}N(R^6)-$ ， $-N(R^6)\text{-}C(R^5)=N-$ ， $=N\text{-}N(R^6)\text{-}N=$ ， $-N=N\text{-}N(R^6)-$ 及 $-N(R^6)\text{-}N=N-$。

4.根據前述任一項申請專利範圍的化合物，其中 A^4 及 A^5 為 $C\text{-}R^5$。

5.根據前述任一項申請專利範圍的化合物，其中 G^1 為氧。

6.根據前述任一項申請專利範圍的化合物，其中 R^1 為氫，甲基，乙基，甲基羰基-，或甲氧基羰基-。

7.根據前述任一項申請專利範圍的化合物，其中 R^2 為 $C_1\text{-}C_8$ 烷基或經 1 至 5 個 R^7 取代的 $C_1\text{-}C_8$ 烷基，$C_3\text{-}C_{10}$ 環烷基或經 1 至 5 個 R^8 取代的 $C_3\text{-}C_{10}$ 環烷基，苯基-$C_1\text{-}C_4$ 伸烷基-或苯基-$C_1\text{-}C_4$ 伸烷基-其中苯基部分經 1 至 4 個 R^9 取代，吡啶基-$C_1\text{-}C_4$ 伸烷基-或吡啶基-$C_1\text{-}C_4$ 伸烷基-其中吡啶基部分經 1 至 4 個 R^9 取代，氧雜環丁烷基或經 1 至 5 個 R^9 取代的氧雜環丁烷基，噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的噻吩基，側氧基-噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的側氧基-噻吩基或二

側氧基-噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的二側氧基-噻吨基。

8.根據前述任一項申請專利範圍的化合物，其中 R^3 為氯二氟甲基或三氟甲基。

9.根據前述任一項申請專利範圍的化合物，其中 R^4 為芳基或經 1 至 5 個 R^{10} 取代的芳基。

10.根據申請專利範圍第 1 項的化合物，其中

A^1 及 A^3 為氮或 N-R^6 及 A^2 為 C-R^5，N-R^6，氮或硫，前提是 A^1，A^2 或 A^3 其中二者為 C-R^5 或氮及 A^1，A^2 或 A^3 其中一者為 N-R^6 或硫；

A^4 及 A^5 為 C-H；

G^1 為氧；

R^1 為氫，甲基或乙基；

R^2 為 C_1-C_8 烷基或經 1 至 5 個 R^7 取代的 C_1-C_8 烷基，C_3-C_{10} 環烷基或經 1 至 5 個 R^8 取代的 C_3-C_{10} 環烷基，苯基-C_1-C_4 伸烷基-或苯基-C_1-C_4 伸烷基-其中苯基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，吡啶基-C_1-C_4 伸烷基-或吡啶基-C_1-C_4 伸烷基-其中吡啶基部分經 1 至 4 個 R^9 取代，咪唑基-C_1-C_4 伸烷基或咪唑基-C_1-C_4 伸烷基其中咪唑基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，氧雜環丁烷基或經 1 至 5 個 R^9 取代的氧雜環丁烷基，噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的噻吨基，側氧基-噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的側氧基-噻吨基，二側氧基-噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的二側氧基-噻吨基，C_1-C_8 烷基胺基羰基-C_1-C_4 伸烷基，C_1-C_8 鹵烷基胺基羰基-C_1-C_4 伸烷基，或 C_3-C_8 環烷基-胺基羰基-C_1-C_4 伸烷基；

R^3 為氯二氟甲基或三氟甲基；

R^4 為 3,5-二溴-苯基-，3,5-二氯-苯基-，3,4-二氯-苯基-，4-溴-3,5-二氯-苯基或 3,4,5-三氯-苯基-；

R^5 係獨立為氫，溴，氯，氟，氰基，硝基，甲基，乙基，三氟甲基，甲氧基，二氟甲氧基，或三氟甲氧基；

R^6 為氫，甲基或乙基；

每個 R^7 係獨立為溴，氯，氟，甲基，甲氧基，或甲硫基；

每個 R^8 為甲基；

每個 R^9 係獨立為溴，氯，氟，氰基，硝基，甲基，乙基，三氟甲基，甲氧基，二氟甲氧基，或三氟甲氧基。

11.根據申請專利範圍第 1 項的化合物，其中

$-A^1-A^2-A^3-$ 係選自 $=N-S-N=$，$-N=C(R^5)-N(R^6)-$，$-N(R^6)-C(R^5)=N-$，$=N-N(R^6)-N=$，$-N=N-N(R^6)-$ 及 $-N(R^6)-N=N-$；

A^4 及 A^5 為 C-H；

G^1 為氧；

R^1 為氫；

R^2 為 C_1-C_8 烷基或經 1 至 5 個 R^7 取代的 C_1-C_8 烷基，C_3-C_{10} 環烷基或經 1 或 2 個甲基基團取代的 C_3-C_{10} 環烷基，苯基-C_1-C_4 伸烷基-或苯基-C_1-C_4 伸烷基-其中苯基部分經 1 至 5 個 R^9 取代，吡啶基-C_1-C_4 伸烷基-或吡啶基-C_1-C_4 伸烷基-其中吡啶基部分經 1 至 4 個 R^9 取代，咪唑基-C_1-C_4 伸烷基或咪唑基-C_1-C_4 伸烷基其中咪唑基部分經 1 至 5 個 R^9 取

代，氧雜環丁烷基或經 1 至 5 個 R^9 取代的氧雜環丁烷基，噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的噻吩基，側氧基-噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的側氧基-噻吩基，二側氧基-噻吩基或經 1 至 5 個 R^9 取代的二側氧基-噻吩基；

R^3 為三氟甲基；

R^4 為 3,5-二氯-苯基；

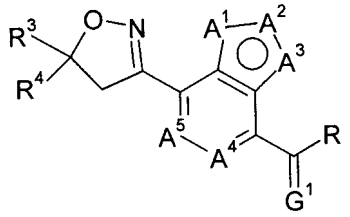
R^5 為氫或甲基；

R^6 為氫或甲基；

每個 R^7 係獨立為溴，氯，氟，甲氧基，或甲硫基；

每個 R^9 係獨立為溴，氯，氟，硝基，或甲基。

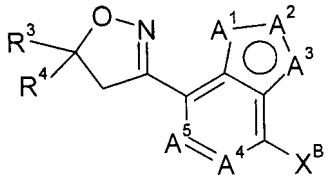
12.一種式(II)化合物，



(II)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^3 及 R^4 為定義於申請專利範圍第 1 至 11 項，及 R 為羥基，C_1-C_6 烷氧基或鹵素，或其鹽或 N-氧化物；

式(IV)化合物

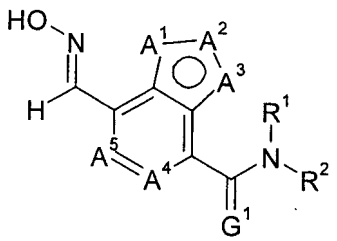


(IV)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，R^3 及 R^4 為定義於申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項，及 X^B 為鹵素；或其鹽或 N-

氧化物；

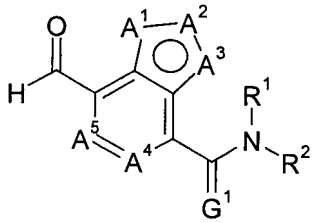
式(XI)化合物



(XI)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為定義於申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項；或其鹽或 N-氧化物；

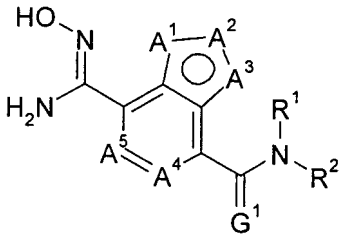
式(XII)化合物



(XII)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為定義於申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項；或其鹽或 N-氧化物；

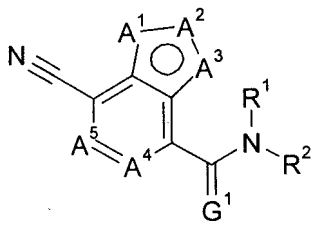
式(XIV)化合物



(XIV)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為定義於申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項；或其鹽或 N-氧化物；

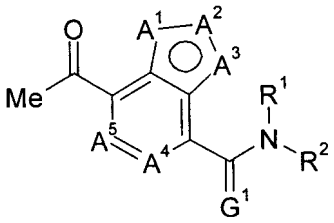
式(XV)化合物



(XV)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為定義於申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項；或其鹽或 N-氧化物；

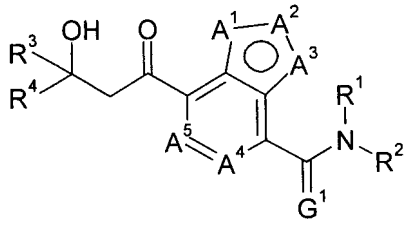
式(XVIII)化合物



(XVIII)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為定義於申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項；或其鹽或 N-氧化物；

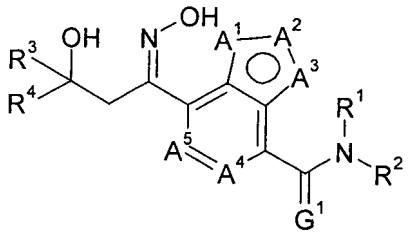
式(XIX)化合物



(XIX)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1，R^2，R^3 及 R^4 為定義於申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項；或其鹽或 N-氧化物；

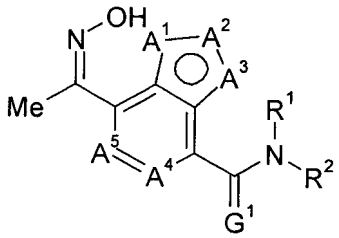
式(XX)化合物



(XX)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1，R^2，R^3 及 R^4 為定義於申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項；或其鹽或 N-氧化物；

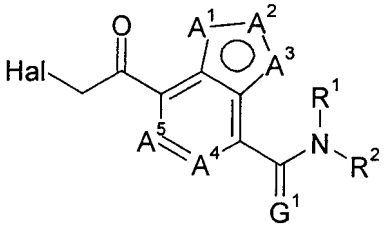
式(XXII)化合物



(XXII)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為定義於申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項；或其鹽或 N-氧化物；

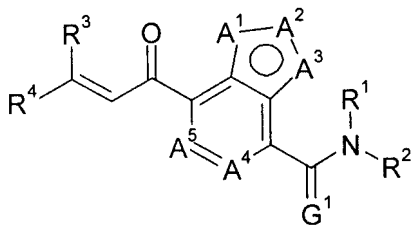
式(XXIII)化合物



(XXIII)

其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1 及 R^2 為定義於申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項；或其鹽或 N-氧化物；

式(XXIV)化合物



(XXIV)

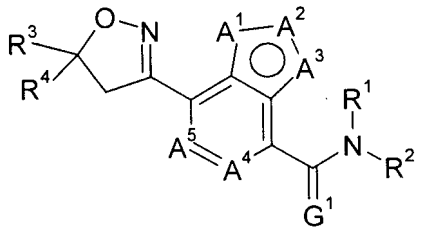
其中 A^1，A^2，A^3，A^4，A^5，G^1，R^1，R^2，R^3 及 R^4 為定義於申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項；或其鹽或 N-氧化物。

13.一種對抗及/或控制蟲、蟎、線蟲或軟體動物之方法，其包含將殺蟲、殺蟎、殺線蟲或殺軟體動物有效量的如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項定義的式(I)化合物施予有害生物，有害生物所在地，或容易被有害生物攻擊的植物。

14.一種殺蟲、殺蟎、殺線蟲或殺軟體動物的組合物，其包括殺蟲、殺蟎、殺線蟲或殺軟體動物有效量的如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項定義的式(I)化合物。

15.如申請專利範圍第 14 項的殺蟲、殺蟎、殺線蟲或殺軟體動物的組合物，其包括額外的具有生物活性的化合物。

16.一種式(A)化合物，



(A)

其中

A^1，A^2 及 A^3 係獨立為 C-R^5，氮，N-R^6，氧或硫，其前提是 A^1，A^2 或 A^3 其中二者為 C-R^5 或氮且 A^1，A^2 或 A^3

其中一者為 N-R^6，氧或硫；

A^4 及 A^5 係獨立為 C-R^5 或氮；

G^1 為氧或硫；

R^1 為氫，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 烷基羰基-，或 C_1-C_8 烷氧基羰基-；

R^2 為環丁基或經 1 至 5 個 R^8 取代的環丁基，氧雜環丁烷基或經 1 至 5 個 R^9 取代的氧雜環丁烷基，噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的噻吨基，側氧基-噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的側氧基-噻吨基，或二側氧基-噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的二側氧基-噻吨基；

R^3 為 C_1-C_8 鹵烷基；

R^4 為芳基或經 1 至 5 個 R^{10} 取代的芳基，或雜芳基或經 1 至 5 個 R^{10} 取代的雜芳基；

每個 R^5 係獨立為氫，鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 鹵烷基，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，C_1-C_8 烷硫基-，C_1-C_8 鹵烷硫基-，C_1-C_8 烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 鹵烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 烷基磺醯基-，或 C_1-C_8 鹵烷基磺醯基-；

每個 R^6 係獨立為氫或 C_1-C_8 烷基；

每個 R^8 係獨立為鹵素或 C_1-C_8 烷基；

每個 R^9 及 R^{10} 係獨立為鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 鹵烷基，C_2-C_8 烯基，C_2-C_8 鹵烯基，C_2-C_8 炔基，C_2-C_8 鹵炔基，羥基，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，氫硫基，C_1-C_8 烷硫基-，C_1-C_8 鹵烷硫基-，C_1-C_8 烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 鹵烷基亞磺醯基-，C_1-C_8 烷基磺醯基-，C_1-C_8 鹵烷基磺醯基

-，C_1-C_8 烷基羰基-，C_1-C_8 烷氧基羰基-，芳基或經 1 至 5 個 R^{11} 取代的芳基，或雜環基或經 1 至 5 個 R^{11} 取代的雜環基；以及

每個 R^{11} 係獨立為鹵素，氰基，硝基，C_1-C_4 烷基，C_1-C_4 鹵烷基，C_1-C_4 烷氧基，或 C_1-C_4 鹵烷氧基；或其鹽或 N-氧化物。

17.如申請專利範圍第 16 項的化合物，其中

$-A^1-A^2-A^3-$ 係選自 $=N-S-N=$，$-S-N=N-$，$-N=N-S-$，$=N-N(R^6)-N=$，$-N=N-N(R^6)-$，$-N(R^6)-N=N-$，$-C(R^5)=N-N(R^6)-$，$-N(R^6)-N=C(R^5)-$，$-N=C(R^5)-N(R^6)-$，$-N(R^6)-C(R^5)=N-$，$-N=C(R^5)-O-$ 及 $-O-C(R^5)=N-$；

A^4 及 A^5 係獨立為 C-H 或氮；

G^1 為氧；

R^1 為氫，甲基，乙基，甲基羰基-，或甲氧基羰基-；

R^2 為環丁基或經 1 至 5 個 R^8 取代的環丁基，氧雜環丁烷基或經 1 至 5 個 R^9 取代的氧雜環丁烷基，噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的噻吨基，側氧基-噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的側氧基-噻吨基，或二側氧基-噻吨基或經 1 至 5 個 R^9 取代的二側氧基-噻吨基；

R^3 為 C_1-C_8 鹵烷基；

R^4 為經 2 至 3 個 R^{10} 取代的苯基；

R^5 為氫，溴，氯，氟，氰基，硝基，甲基，乙基，三氟甲基，甲氧基，二氟甲氧基，或三氟甲氧基；

R^6 為氫或 C_1-C_8 烷基；

每個 R^8 係獨立為氯，氟或甲基；

每個 R^9 係獨立為鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 鹵烷基，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基；

每個 R^{10} 係獨立為鹵素，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，C_1-C_8 烷硫基-，或 C_1-C_8 鹵烷硫基-。

八、圖式：

無

每個 R^8 係獨立為氯，氟或甲基；

每個 R^9 係獨立為鹵素，氰基，硝基，C_1-C_8 烷基，C_1-C_8 鹵烷基，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基；

每個 R^{10} 係獨立為鹵素，C_1-C_8 烷氧基，C_1-C_8 鹵烷氧基，C_1-C_8 烷硫基-，或 C_1-C_8 鹵烷硫基-。

八、圖式：

無

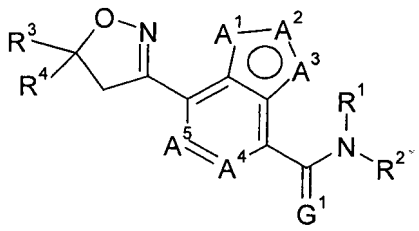
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　無　）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)