

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號 96104609

※ 申請日期 96.2.8

※IPC 分類：

C07D 213/60 (2007.08)

A01N 43/72 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

殺蟲性之N-取代(雜芳基)烷基煙基硫亞胺

INSECTICIDAL N-SUBSTITUTED (HETEROARYL)ALKYL SULFILIMINES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏農業科學公司 / DOW AGROSCIENCES LLC

代表人：(中文/英文)

羅特史屈爾 肯尼斯 L. / LOERTSCHER, KENNETH L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國印地安納州印地安納波利斯·茲艾斯維爾路 9330 號

9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 9 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 洛索 麥可 R. / LOSO, MICHAEL R.
2. 努肯特 班傑明 M. / NUGENT, BENJAMIN M.
3. 朱遠明 / ZHU, YUANMING
4. 羅傑茲 理察 B. / ROGERS, RICHARD B.
5. 黃新培 / HUANG, JIM X.
6. 倫加 詹姆士 M. / RENG, JAMES M.
7. 班克 羅列天 L. / BENKO, ZOLTAN L.
8. 懷克 喬治 T. / WHITEKER, GREGORY T.

9. 諜布爾 約翰 F. / DAEUBLE, JOHN F.

國 籍：(中文/英文)

1.-2. 美國 / U. S. A.

3. 中國 / CHINA

4.-9. 美國 / U. S. A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、 2006/09/01、 60/841,934

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

N-取代(雜芳基)烷基烴基硫亞胺，可有效控制昆蟲。

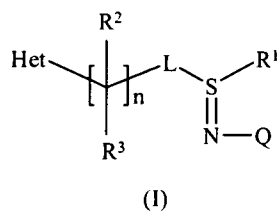
六、英文發明摘要：

N-Substituted (heteroaryl)alkyl sulfilimines are effective at controlling insects.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明背景

本申請案係申明補充美國專利暫時申請案系列號
5 60/841,934，於2006年9月1日提申。

本發明係相關於一種新穎之*N*-取代(雜芳基)烷基烴基
硫亞胺，及其用於控制昆蟲，尤其是蚜蟲或其他吸食性昆
蟲，以及某些其他無脊椎生物之用途。本發明亦包括製備
該化合物之新穎合成流程、含有該化合物之殺蟲劑組成
10 物，以及使用該化合物控制該昆蟲之方法。

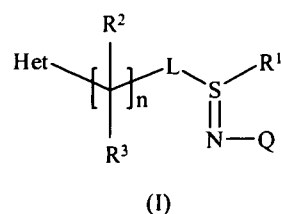
【先前技術】

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

【發明內容】

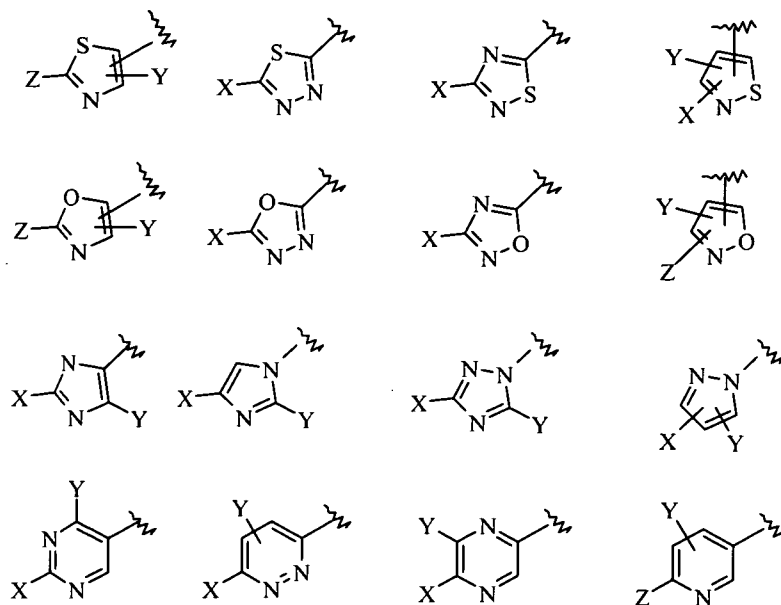
20 發明概要

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



其中

Het代表：



5 X代表鹵素、C₁-C₄烷基、C₁-C₄鹵素烷基、C₂-C₄烯基、C₂-C₄炔基、C₂-C₄鹵素烯基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄鹵素烷氧基、CN、NO₂、SO_mR⁶其中m為0-2之整數、COOR⁴或CONR⁴R⁵；

Y代表氫、鹵素、C₁-C₄烷基、C₁-C₄鹵素烷基、C₂-C₄烯基、C₂-C₄炔基、C₂-C₄鹵素烯基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄鹵素烷氧基、CN、NO₂、SO_mR¹，其中m為0-2之整數、COOR⁴、CONR⁴R⁵、芳基或雜芳基；

Z代表C₁-C₄鹵素烷基、C₂-C₄烯基、C₂-C₄炔基、C₂-C₄鹵素烯基、C₁-C₄鹵素烷氧基、CN、NO₂、O_mR¹，其中m為0-2之整數、COOR⁴或CONR⁴R⁵；

n為0-3之整數；

L代表一單鍵、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_2)_p-$ ，其中p為1-3之整數，且 R^1 、S與L，或 R^2 、L與一般連結於其上之碳結合代表一4-、5-或6-元環，具有至多，但不超過，1個雜原子；

- 5 R^1 代表 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 鹵素烷基、 C_3 - C_6 烯基、 C_3 - C_6 炔基、 C_3 - C_6 鹵素烯基、芳基烷基、雜芳基烷基，或者，與L或 R^2 結合形成一飽和之4-、5-或6-元環；

- R^2 與 R^3 獨立地代表氫、鹵素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 鹵素烷基、 C_2 - C_4 烯基、 C_2 - C_4 炔基、 C_2 - C_4 鹵素烯基、 C_1 - C_4 烷氧基、
10 C_1 - C_4 鹵素烷氧基、 CN 、 SO_mR^6 其中m為0-2之整數、 COOR^4 、 CONR^4R^5 、芳基烷基、雜芳基烷基，或者， R^2 與 R^3 與一般連結於其上之碳結合形成一3-6元環，或 R^2 與 R^1 共同形成一飽和之4-、5-或6-元環；

- R^4 與 R^5 獨立地代表氫、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 鹵素烷基；
15 C_3 - C_6 烯基、 C_3 - C_6 炔基、 C_3 - C_6 鹵素炔基、芳基、雜芳基、芳基烷基，或雜芳基烷基；

R^6 代表 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 鹵素烷基、 C_3 - C_6 烯基、 C_3 - C_6 炔基、 C_3 - C_6 鹵素烯基、芳基烷基、雜芳基烷基；以及

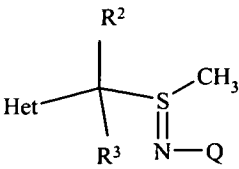
- Q代表 H 、 NO_2 、 CN 、 COOR^4 、 COR^4 、 CONR^4R^5 ，或
20 SO_mR^6 ，其中m為0-2之整數。

式(I)之較佳化合物包括下列類型：

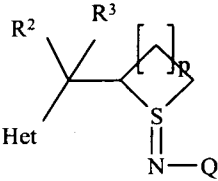
(1) 式(I)化合物，其中Het為(6-取代)吡啶-3-基或(2-取代)噻唑-5-基，且其中Z為 C_1 - C_2 鹵素烷基，且Y為氫；

(2) 式(I)化合物，其中 R^2 與 R^3 如先前所定義， R^1 為甲

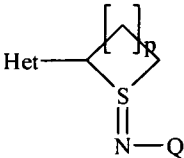
基，n為1，以及L為單鍵，具有下式：



(3) 式(I)化合物，其中n為1，R¹、S與L共同形成一標準之4-、5-或6-元環，使得L為-CH(CH₂)_p-，以及R¹為-CH₂-，具有下式：



(4) 式(I)化合物，其中n為0，R¹、S與L共同形成一標準之4-、5-或6-元環，使得L為-CH(CH₂)_p-，以及R¹為-CH₂-，具有下式：



10

(5) 式(I)化合物，其中Q為CN；

熟習此技術領域者應瞭解到，最佳之化合物一般為包含上述較佳族群之組合者。

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

15

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

在本文件中，所有溫度皆為攝氏，所有百分比皆為重

量百分比，除非另有指出。

術語“烷基”、“烯基”與“炔基”，以及其衍生術語如“烷氧基”、“醯基”、“烷基硫基”、“芳基烷基”、“雜芳基烷基”與“烷基磺醯基”，使用於此，包括其直鏈、支鏈與環狀片段。因此，典型之烷基為甲基、乙基、1-甲基乙基、丙基、1,1-二甲基乙基，與環丙基。除非另有指出，每一者皆可為經一或多個取代基取代未取代或取代，選自於，但不侷限於，鹵素、羥基、烷氧基、烷基硫基、 C_1 - C_6 醯基、甲醯基、氰基、芳基氧基或芳基，其中該取代基為空間上可相容，並滿足化學鍵結規則與張力能量。術語“鹵素烷基”與“鹵素烯基”包括經一至最大可能數目之鹵素原子取代之烷基或烯基基團，包括所有鹵素之組合。術語“鹵素”或“鹵素”包括氟、氯、溴與碘，較佳為氟。術語“烯基”與“炔基”則包含一或多個未飽和鍵結。

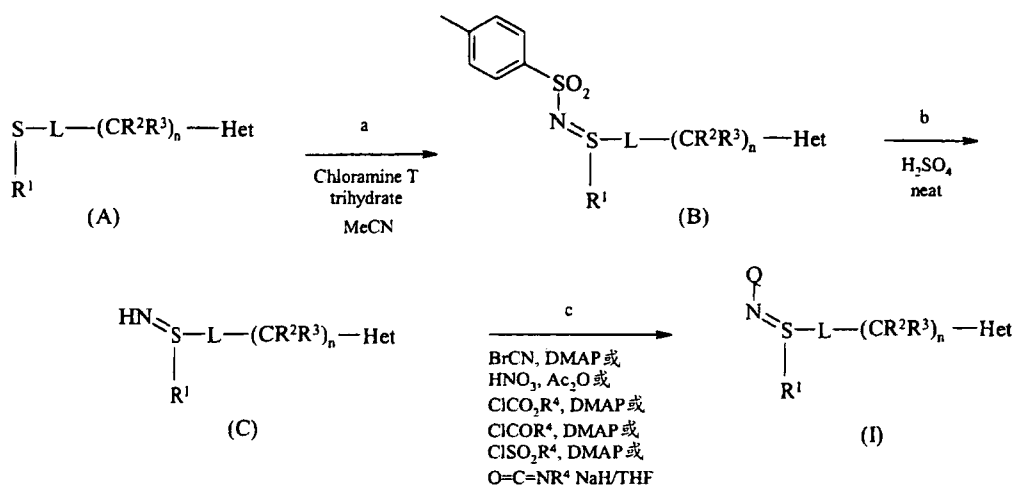
術語“芳基”較佳係指一苯基、茚基或萘基。術語“雜芳基”係指一5-或6-元芳香環，含有一或多個雜原子，即N、O或S；這些雜芳環可融合至其他芳香族系統。芳基或雜芳基取代基可為未取代，或經一或多個取代基取代，選自於鹵素、羥基、硝基、氰基、芳基氧基、甲醯基、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_1 - C_6 烷氧基、鹵化 C_1 - C_6 烷基、鹵化 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 醯基、 C_1 - C_6 烷基硫基、 C_1 - C_6 烷基亞磺醯基、 C_1 - C_6 烷基磺醯基、芳基、 C_1 - C_6 OC(O)烷基、 C_1 - C_6 NHC(O)烷基、C(O)OH、 C_1 - C_6 C(O)O烷基、C(O)NH₂、 C_1 - C_6 C(O)NH烷基，或 C_1 - C_6 C(O)N(烷基)₂，其中該取代基

為空間上可相容，並滿足化學鍵結規則與張力能量。

本發明之化合物可具有一或多種空間異構物。各種空間異構物包括幾何異構物、非鏡像異構物與鏡像異構物。因此，本發明化合物包括外消旋混合物，單獨之空間異構物，以及光學活性混合物。熟習此技術領域者應瞭解到，其中一種空間異構物可能比其他更具活性。單獨之空間異構物與光學活性混合物，可藉由選擇性合成流程、一般合成流程但使用經解析(resolved)之起始物質，或是一般解析(resolution)流程獲得。

式(I)化合物，其中Q、R¹、R²、R³、n與L係如先前所定義，可依據流程A所示之方法製備。

流程A



在流程A之步驟a中，式(A)硫化物係以氯胺T三水合物，於極性溶劑中，於25-60°C進行亞胺化，得式(B)之N-甲苯磺醯羰基硫亞胺。在大部分情況下，乙腈為乙胺化之較佳溶劑。

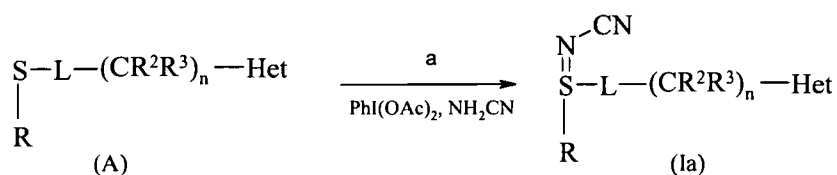
在流程A之步驟b中，N-甲苯磺醯羰基硫亞胺(B)係於純

硫酸中水解，得*N*-未取代羥基硫亞胺(C)。此產物一般可直接用於下一反應，而不需純化。

在流程A之步驟c中，羥基硫亞胺(C)之氮原子可以溴化氰進行氰化反應，在鹼存在下，或可以硝酸進行硝化反應，
5 在醋酸酐存在下，微加熱，或以烷基(R⁴)氯甲酸酯進行羧化反應，在鹼如4-二甲基胺基吡啶(DMAP)存在下，以烷基或芳基(R⁵)酸氯化物進行鹽基化，在鹼如4-二甲基胺基吡啶(DMAP)存在下，以烷基或芳基磺鹽基氯化物進行磺基化，
10 在鹼如4-二甲基胺基吡啶(DMAP)存在下，或與烷基或鹽基異氰酸酯反應，在鹼如4-二甲基胺基吡啶(DMAP)存在下，於室溫下，得*N*-取代磺鹽基亞胺(I)。

式(Ia)化合物，其中Q為CN，且Het、R¹、R²、R³、n與L皆如先前所定義，可以流程B所示之方法製備。因此，前驅硫化物係以碘化苯二醋酸酯氧化，在氰鹽胺存在下，於0
15 °C反應，得羥基硫亞胺(Ia)。該反應可於極性質子性溶劑如CH₂Cl₂中進行。

流程B

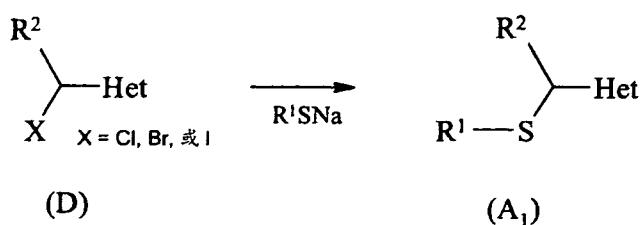


前驅硫化物(A)，可以不同方式製備，如流程C、D、E、
20 F與G所示。

在流程C中，式(A₁)硫化物，其中L為單鍵，n為1，R³=H，且R¹、R²與Het如先前所定義，可製備自式(D)鹵化物，

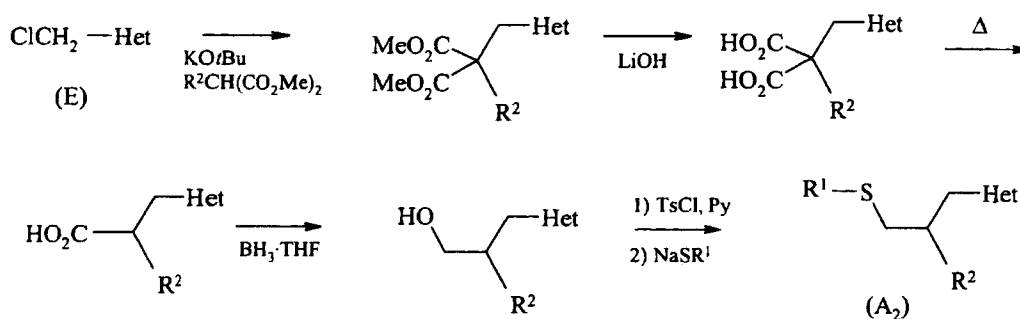
藉由以烷基硫醇鈉鹽進行親核性取代。

流程 C



在流程D中，式(A₂)硫化物，其中L為單鍵，n為3，R³ = H，且R¹、R²與Het皆如先前所定義，可製備自式(E)之氯化物，藉由與2-單取代甲基丙二酸酯反應，在鹼如第三-丁氧基鉀存在下，得2,2-二取代丙二酸酯，在鹼性條件下水解，形成二酸，藉由加熱使該二酸脫羧基化，得單酸，以硼烷-四氫呋喃錯合物還原該單酸，得一醇類，該醇類以甲苯磺醯氯(tosyl chloride)進行甲苯磺醯化，在鹼如吡啶存在下，得甲苯磺醯酯，並以所希望之硫醇鈉鹽取代該甲苯磺醯酯。

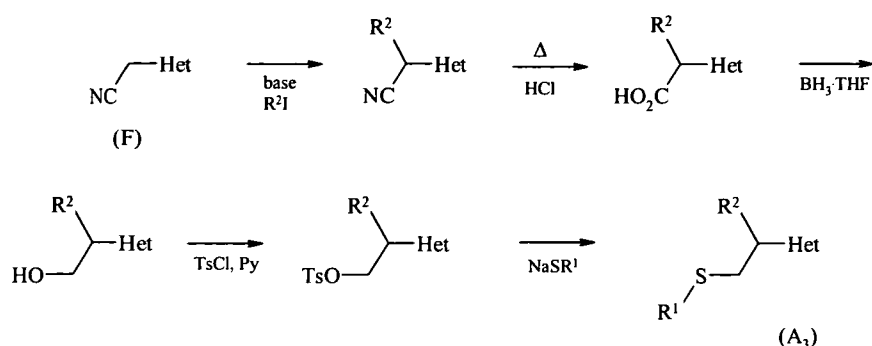
流程 D



在流程E中，式(A₃)硫化物，其中L為單鍵，n為2，R³ = H，且R¹、R²與Het係如先前所定義，可製備自式(F)之腈類，以強鹼去質子化，並以碘化烷基進行烷基化，得α-烷基化腈類，在強酸如HCl存在下水解α-烷基化腈類，可得一酸，將該酸以硼烷-四氫呋喃錯合物還原，得一醇類，該醇類以

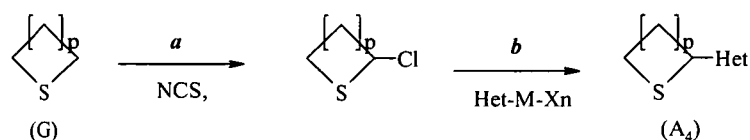
甲苯磺醯氯進行甲苯磺醯化，在鹼如吡啶存在下，得甲苯磺醯酯，並以所希望之硫醇鈉鹽取代該甲苯磺醯酯。

流程E



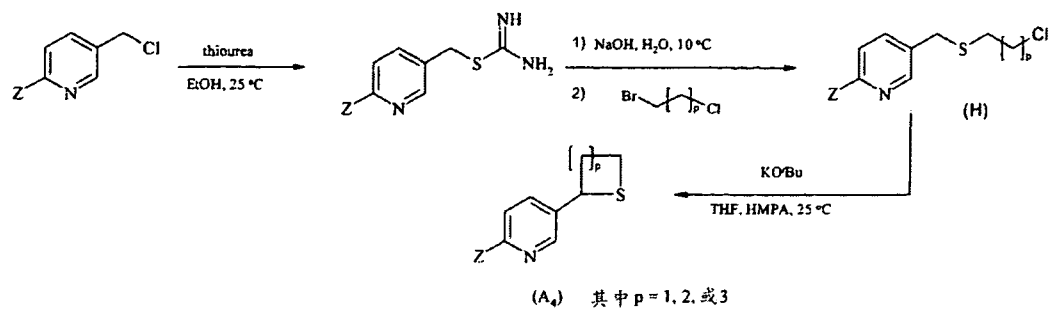
- 5 在流程F中，式(A₄)硫化物，其中n為0，R¹為-CH₂-、L為-CH(CH₂)_p-，其中p為2或3，並與R¹、S與L共同形成一5-或6-元環，Het如先前所定義，可製備自四氫噻吩(p=2)，或五亞甲基硫化物(p=3)(G)。於苯中以N-氯化琥珀醯胺氯化該環狀硫化物起始物質，之後以某些鋰化雜環化物或Grignard
- 10 試劑進行烷基化，可產生所希望之硫化物(A₄)，具有令人滿意的產率。

流程F



- 更有效取得式(A₄)之環狀硫化物之流程係如流程G所示，其中Het為6-取代吡啶-3-基，且Z如先前所述。因此，硫脲係加至經取代之氯化甲基吡啶，其在水解後，可以適當之溴氯化烷類(p = 1、2或3)烷基化，在鹼性水溶液下，產生硫化物(H)。之後環化(H)，在鹼如第三-丁氧基鉀存在下，於極性質子性溶劑如THF存在下，得環狀硫化物(A₄)。

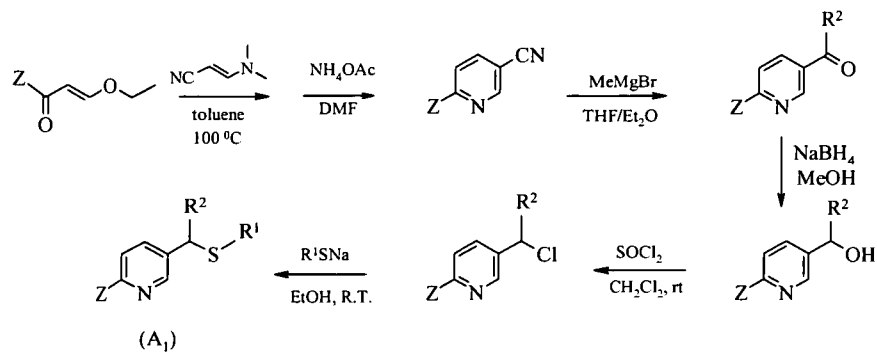
流程 G



某些式(A₁)硫化物，其中Het為經取代之吡啶-3-基，Z
如先前所定義，且R¹、R² = CH₃，可經由流程H所示之另一
5 方法製備。因此，適當之烯酮係與二甲基氨基丙烯腈耦合，
並於DMF中以醋酸銨環化，得相對應之6-取代菸鹼腈。以
甲基-溴化鎂處理，以硼氫化鈉還原，以氯化亞硫進行氯
化，並進行烷基硫醇鈉鹽之親核性取代，得希望之硫化物
(A₁)。

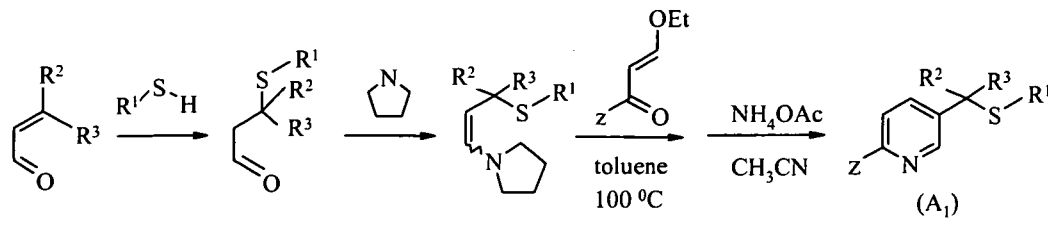
10

流程 H



流程H之變化係如流程I所示，其中烯胺，其形成自胺
如吡咯烷，與某些具有適當之經取代α,β-未飽和醛類之硫
化物之Michael加成物之加成反應，係與經取代之烯酮耦
15 合，在CH₃CN中以醋酸銨環化，得所希望之硫化物(A₁)，
其中R¹、R²、R³與Z係如先前所定義。

流程 I

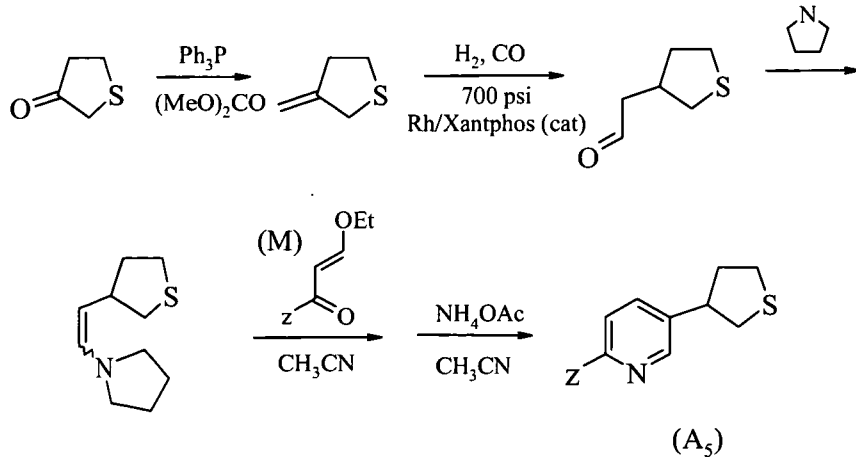


此方法之變化如流程J所示，可用於製備環化吡啶基硫化物 A_5 ，其中 $n = 1$ ， $L = -(CH_2)-$ ，且 R^1 、 R^2 結合形成 5-元環。

5 因此，四氫噻吩-3-酮與三苯基膦，以及二甲基-碳酸酯反應，得相對應之烯烴，之後以氫與一氧化碳進行醛化反應 (hydroformylated)，在銨催化劑存在下，於高壓下，得醛類 (N)。其餘將醛類轉換為硫化物 (A_5) 之步驟，係依據先前流程 I 所述相同流程。

10

流程 J

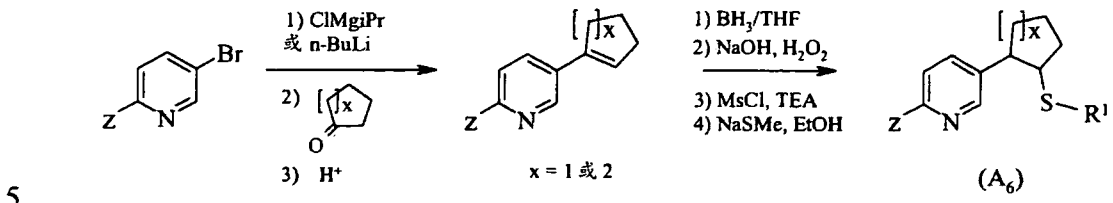


在流程K中，式 (A_6) 硫化物，其中 R^1 與 Z 係如先前所定義， $n = 1$ ，以及 L 、 R^2 與一般連結於其上之碳結合代表一 4-、5-或 6-元環 ($x = 0-2$)，可製備自 2-取代 5-溴-吡啶，經由與異丙基 Grignard 試劑或 n -丁基鋰進行鹵素金屬交換，之後加至環狀酮上如環戊酮 ($x = 1$)，在酸性條件下將烯烴脫氫、溴氫化 (硼烷於四氫呋喃中)、氧化切割 (氫氧化鈉與過氧化

15

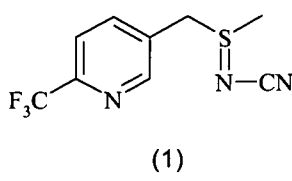
氮)、將所得醇類轉換為容易取代之片段,如甲磺基(以甲磺基氯與三乙胺處理),最終以烷基硫醇鈉鹽進行親核性取代。

流程K

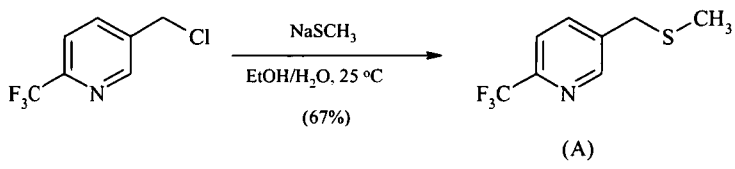


範例

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



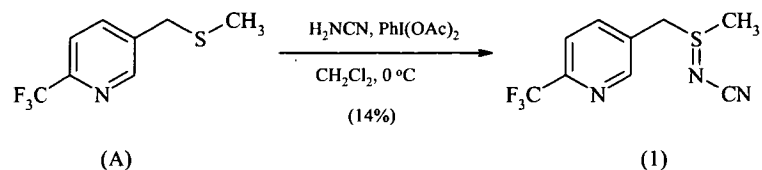
10 (A)



在3-氯甲基-6-(三氟甲基)吡啶(5.1 g, 26 mmol)之二甲基亞砷溶液中(DMSO; 20 mL),加入一部份之硫基甲氧化鈉(1.8 g, 26 mmol)。觀察到一劇烈之放熱反應,其導致反應轉為黑色。反應攪拌1 hr,之後其他之硫基甲氧化鈉(0.91 g, 13 mmol)係緩慢加入。反應攪拌至隔日,之後倒入水中,並加入數滴濃鹽酸。混合物以 Et_2O (3 x 50 mL)萃取,有機層合併,以濃鹽水清洗,以 MgSO_4 乾燥並濃縮。粗產物以

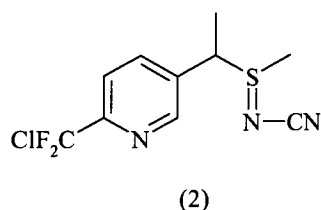
層析法純化(Prep 500, 10% 丙酮/己烷, v/v), 得硫化物(A), 為淡黃色油狀物(3.6 g, 67%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.6 (s, 1H), 7.9 (d, 1H), 7.7 (d, 1H), 3.7 (s, 2H), 2.0 (s, 3H); GC-MS: 分子量計算值為 C₈H₈F₃NS [M]⁺ 207。測量值207。

5 (B)

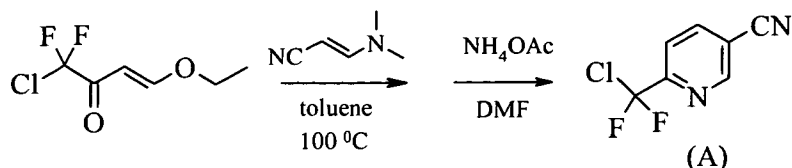


在0°C之硫化物(A) (3.5 g, 17 mmol)與氰醯胺(1.4 mg, 34 mmol)之CH₂Cl₂ (30 mL)溶液中, 一次加入碘化苯二醋酸酯(11.0 g, 34 mmol)。反應攪拌30分鐘, 之後回溫至室溫至隔日。混合物以CH₂Cl₂ (50 mL)稀釋, 並以H₂O清洗。水層以乙酸乙酯(4 x 50 mL)萃取, 合併CH₂Cl₂與乙酸乙酯層, 以MgSO₄乾燥並濃縮。粗產物以己烷研磨, 並以層析法純化(chromatotron, 60%丙酮/己烷, v/v), 得硫亞胺(1), 為黃色膠狀物(0.60 g, 14%)。IR (薄膜) 3008, 2924, 2143,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

範例II. (1-{6-[氯(二氟)甲基]吡啶-3-基}乙基)(甲基)-λ⁴-亞硫烷基氰醯胺(2)之製備

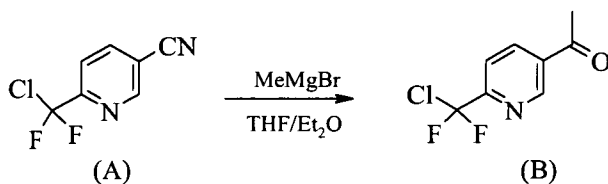


(A)



(3E)-1-氯-4-乙氧基-1,1-二氟丁-3-烯-2-酮(7.36 g, 40 mmol)係溶解於無水之甲苯(40 mL)中，並以3-二甲基胺基乙腈(4.61 g, 48 mmol)於室溫下處理。溶液加熱至約100 °C，3.5 hr。之後將溶劑減壓移除，剩餘之混合物重新溶解於二甲基甲醯胺(DMF; 20 mL)中，以醋酸銨(4.62 g, 60 mmol)處理，並於室溫下攪拌至隔日。將水加入該反應混合物中，並以醚-CH₂CH₂ (1:2, v/v)萃取二次。合併之有機層以濃鹽水清洗、乾燥、過濾並濃縮。殘餘物經矽膠純化，得3.1 g之6-[氯(二氟)甲基]菸鹼腈(A)，為淡色油狀物，產率為41%。GC-MS：分子量計算值C₇H₃ClF₂N₂ [M]⁺ 188。測量值188。

(B)



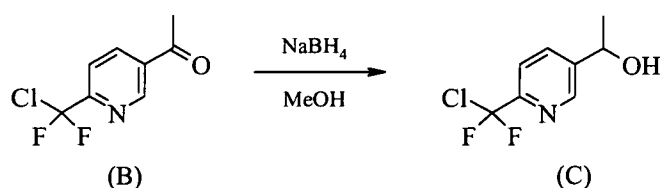
15

6-[氯(二氟)甲基]菸鹼腈(A) (3.0 g, 15.8 mmol)係溶解於無水醚中(25 mL)，並以冰水浴冷卻。3 M甲基溴化鎂之己烷溶液(6.4 mL, 19 mmol)係經由針筒加入。添加完成後，混合物於0°C攪拌5 hr，之後於室溫攪拌10 hr。反應緩慢地以0°C之1 N檸檬酸水溶液中止，所得混合物於室溫下攪拌1

20

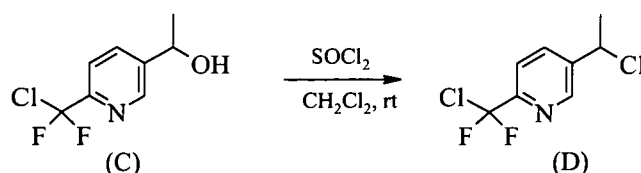
hr。pH以飽和NaHCO₃溶液調整回pH 7。二相分離，水相以
 乙酸乙酯萃取二次。合併之有機層係以濃鹽水清洗，以無
 水Na₂SO₄除水、過濾並濃縮。剩餘之混合物經矽膠純化，
 以15%丙酮之己烷(v/v)溶液沖提，得0.88 g之所希望產物
 5 1-{6-[氯(二氟)甲基]吡啶-3-基}乙酮(B)，為棕色油狀物，產
 率為30%。GC-MS：分子量計算值C₈H₆ClF₂NO [M]⁺ 205。
 測量值205。

(C)



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

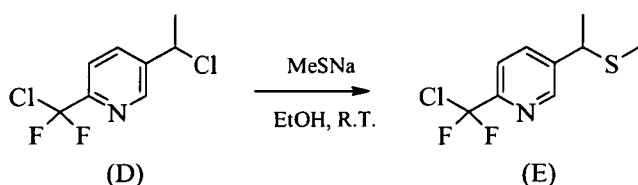
(D)



20 在1-{6-[氯(二氟)甲基]-吡啶-3-基}乙醇(0.78 g, 3.77

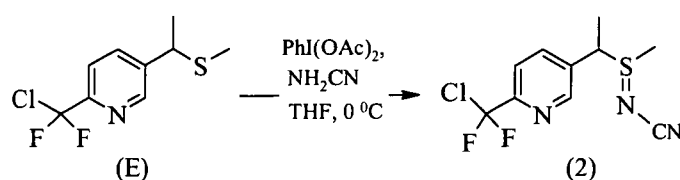
mmol)之 CH_2Cl_2 (40 mL)中，於室溫下滴加入亞硫醯氯 (0.54 mL, 7.54 mmol)。1小時後，反應係緩慢地以飽和 NaHCO_3 水溶液中止，並分離二相。有機層以 Na_2SO_4 除水、過濾並於真空下乾燥，得0.83 g之粗2-[氯(二氟)甲基]-5-(1-氯乙基)吡啶(D)，為棕色油狀物，產率為98%，其可直接使用於下一步驟反應。GC-MS: 分子量計算值 $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_2\text{F}_2\text{N}$ $[\text{M}]^+$ 225。測量值225。

(E)



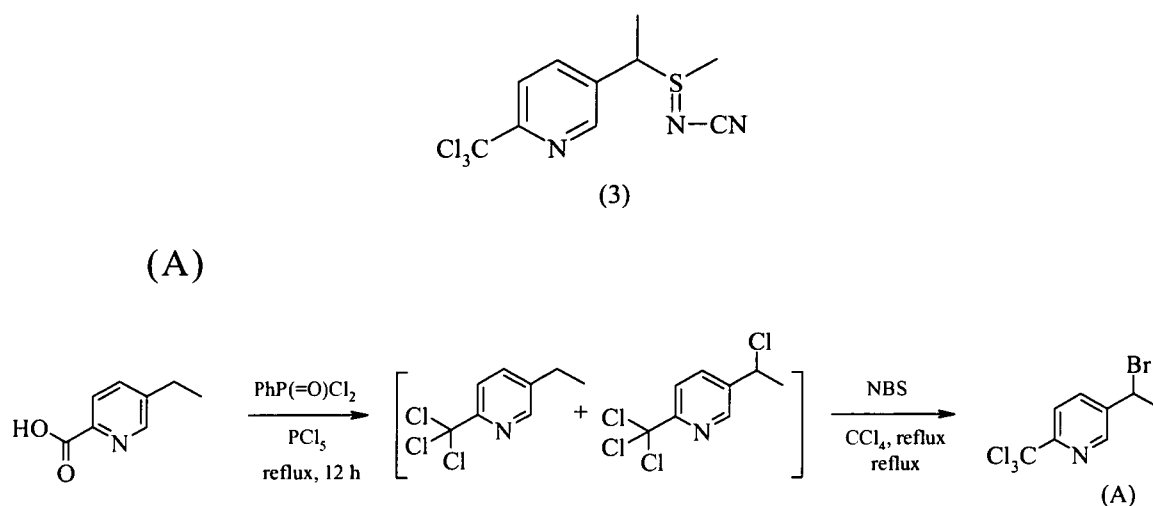
在2-[氯(二氟)甲基]-5-(1-氯乙基)吡啶(D) (0.81 g, 3.6 mmol)之乙醇溶液中(10 mL)，於 0°C 部分地攪拌加入硫基甲氧化鈉(0.52 g, 7.4 mmol)。10分鐘後，混合物回溫至室溫，並攪拌至隔日。溶劑乙醇之後減壓移除，殘餘物回溶至醚/ CH_2Cl_2 與濃鹽水中。二相分離，有機層以 CH_2Cl_2 再萃取一次。合併之有機層以無水 Na_2SO_4 除水、過濾、濃縮，經矽膠純化，使用5%乙酸乙酯之己烷溶液，得0.348 g之2-[氯(二氟)甲基]-5-[1-(甲基硫基)乙基]吡啶(E)，產率為40%，GC-MS: 分子量計算值 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClF}_2\text{NS}$ $[\text{M}]^+$ 237。測量值237。

(F)



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

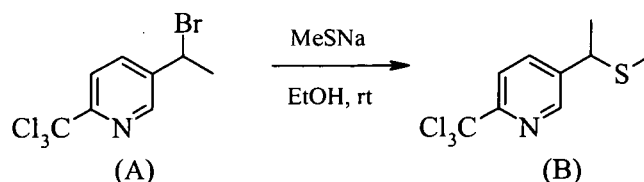
範例III. {1-[6-(三氯甲基)吡啶-3-基]乙基}(甲基)-λ⁴-亞硫烷
15 基氰醯胺(3)之製備



5-乙基吡啶-2-羧酸(1.98 g, 13 mmol)、苯基-二氯化磷
20 (2.8 g, 14.3 mmol)、五氯化磷(7.7 g, 32 mmol)之混合物係攪

- 拌，並緩慢加熱。一旦清澈黃色液體形成，混合物便加熱至回流整夜。冷卻後，揮發物減壓移除。殘餘物小心地倒入以冰水浴冷卻之碳酸鈉水溶液中。水相以 CH_2Cl_2 萃取二次。合併之有機層以濃鹽水清洗，以無水 Na_2SO_4 乾燥、過濾、濃縮，部分經矽膠純化，以10% EtOAc之己烷溶液沖提，得2.7 g粗產物，含有5-乙基-2-(三氯甲基)吡啶與5-(1-氯乙基)-2-(三氯甲基)吡啶，比例約3:1 (GC數據，分子量計算值 $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}$ 與 $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N} [\text{M}]^+$ 分別為223與257。測量值分別為223與257)。
- 10 上述粗產物(2.6 g)於四氯化碳中(100 mL)之混合物，之後以80% of *N*-溴琥珀亞醯胺(1.9 g, 11 mmol)與過氧化苯(0.66 g, 0.275 mmol)處理，並回流至隔日。固體過濾出，濾液濃縮，所得殘餘物經矽膠純化，使用4% EtOAc之己烷溶液，得1.0 g希望產物5-(1-溴乙基)-2-(三氯甲基)吡啶(A)，為
- 15 黃色固體。二步驟合併之產率為25%。GC-MS：分子量計算值 $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrCl}_3\text{N} [\text{M}-1-\text{Cl}]^+$ 266。測量值266。

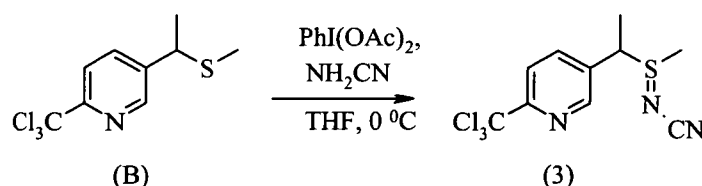
(B)



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

離，有機層以無水Na₂SO₄乾燥、過濾並濃縮。殘餘物經矽膠純化，使用5% EtOAc之己烷溶液，得0.57 g部分純之5-[1-(甲基硫基)乙基]-2-(三氯甲基)吡啶(B)，粗產率為67%。GC-MS：分子量計算值C₉H₁₀Cl₃NS [M]⁺ 269。測量值269。

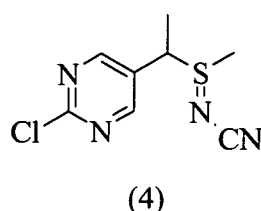
(C)



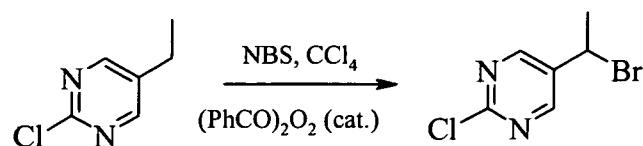
冷卻至0°C之攪拌5-[1-(甲基硫基)乙基]-2-(三氯甲基)-吡啶(B) (0.55 g, 2.3 mmol)與氰醯胺(0.097 g, 2.3 mmol)之THF (7 mL)溶液，部分地加入碘化苯二醋酸酯(0.75 g, 2.3 mmol)。所得混合物於0°C攪拌1 hr，之後於室溫攪拌2 hr。溶劑真空移除，所得混合物經矽膠純化，使用50%丙酮之己烷溶液，得0.254 g之{1-[6-(三氯甲基)吡啶-3-基]乙基}(甲基)-λ⁴-亞硫烷基氰醯胺(3)，為灰白色固體，產率為40%。

非鏡像異構物混合物之¹H NMR (300 MHz, d₆-丙酮) δ 8.87 (s, 1H), 8.21-8.25 (m, 2H), 4.65-4.76 (m, 1H), 2.86-2.66 (m, 3H), 1.88-1.92 (m, 3H)。

範例IV. (1*E*)-[1-(2-氯嘓啶-5-基)乙基](甲基)-λ⁴-亞硫烷基氰醯胺(4)之製備



(A)

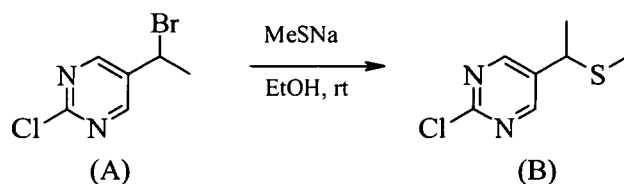


(A)

2-氯-5-乙基嘧啶 (1.15 g, 8.1 mmol) 之 20 mL 四氯化碳溶液，係以 *N*-溴琥珀亞醯胺 (1.50 g, 8.4 mmol) 與催化量之過氧化苯處理，該混合物加熱至 75°C。經過數小時與加入額外之催化劑後，起始物質完全被消耗。固體移除，濾液減壓濃縮。所得之殘餘物經快速矽膠層析法純化，使用乙酸乙酯與石油醚作為沖提溶劑。溶劑減壓移除，得 0.64 g (36%) 之 5-(1-溴乙基)-2-氯嘧啶(A)，為澄清液體：¹H NMR (CDCl₃) δ 8.70 (s, 2H), 5.15 (q, *J* = 8.0 Hz, 1H), 2.10 (d, *J* = 8.0 Hz, 3H); GCMS (FID) *m/z* 222 (M⁺)。某些相對應之二溴化合物 0.44 g (18%) 亦單離出，為白色固體：mp 84-85°C；¹H NMR (CDCl₃) δ 9.00 (s, 2H), 3.00 (s, 3H); LCMS (ESI) *m/z* 298 (M+H)。

15

(B)



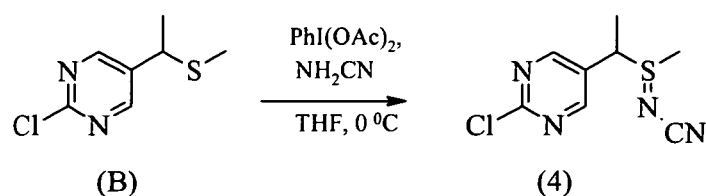
(A)

(B)

2-氯-5-[1-(甲基硫基)乙基]嘧啶(B)得自溴化物(A)，為淡黃色糖漿，使用範例 III (B) 所述之流程。¹H NMR (CDCl₃) δ 8.60 (s, 2H), 3.85 (q, *J* = 8.0 Hz, 1H), 1.98 (s, 3H), 1.65 (d, *J* = 8.0 Hz, 3H); GCMS (FID) *m/z* 188 (M⁺)。

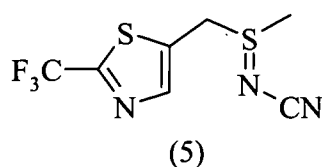
20

(C)

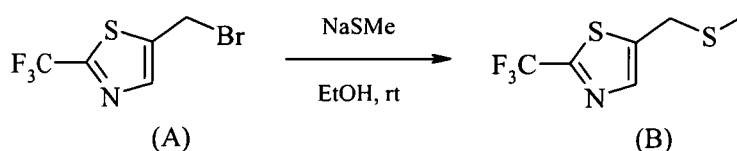


如標題化合物(1*E*)-[1-(2-氯嘓啶-5-基)乙基](甲基)-λ⁴-
 亞硫烷基氰醯胺(4)係得自硫化物(B)，為淡橘色糖漿，且為
 5 2:1之非鏡像異構物混合物，使用範例III (C)所述之流程。
 主要非鏡像異構物：¹H NMR (CDCl₃) δ 8.68 (s, 2H), 4.38 q,
 J = 8.3 Hz, 1H), 2.68 (s, 3H), 1.92 (d, J = 8.3 Hz, 3H);
 LC-MS (ESI) m/z 229 (M+H)。

範例V. (1*E*)-甲基{[2-(三氟甲基)-1,3-噻唑-5-基]甲基}-λ⁴-亞
 10 硫烷基氰醯胺(5)之製備

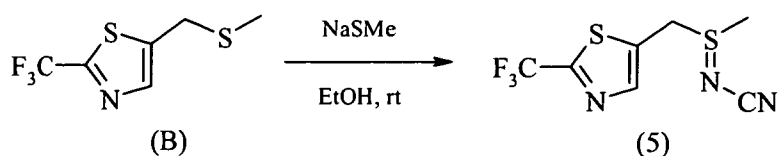


(A)



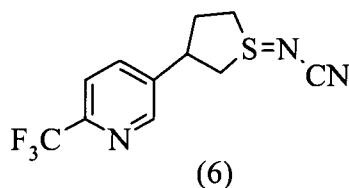
5-[(甲基硫基)甲基]-2-(三氟甲基)-1,3-噻唑(B)係製備
 15 自5-(溴甲基)-2-(三氟甲基)-1,3-噻唑(A) [USP 5,338,856]，
 為淡橘色液體，使用範例III (B)所述流程。¹H NMR
 (CDCl₃) δ 7.75 (s, 1H), 3.90 (s, 2H), 2.10 (s, 3H); GC-MS
 (FID) m/z 213 (M+)。

(B)



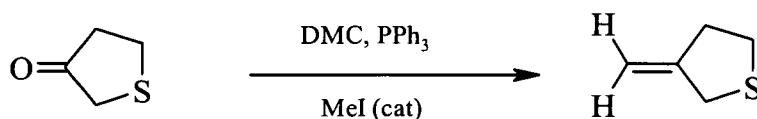
(1E)-甲基{[2-(三氟甲基)-1,3-噻唑-5-基]甲基}-λ⁴-亞硫
 烷基氰鹽胺係得自硫化物(B)，為淡黃色糖漿，使用範例III
 5 (C)描述之流程。¹H NMR (CDCl₃). δ 8.00 (s, 1H), 4.60 (s,
 2H), 2.85 (s, 3H); LCMS (ESI) m/z 254 (M+H)。

範例VI. 3-[6-(三氟甲基)吡啶-3-基]四氫-1H-1λ⁴-噻噁-1-烷
 基氰鹽胺(6)之製備



10

(A)

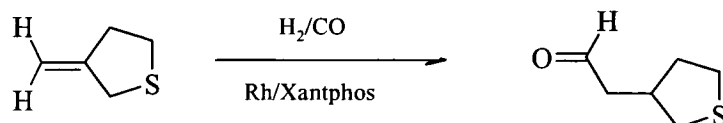


15

四氫噻噁-3-酮(9.947 g, 97.37 mmol)係置於250 mL
 Parr bomb中。加入三苯基膦(28.09 g, 108.0 mmol)，之後加
 入CH₃I (0.30 mL, 4.8 mmol)與二甲基碳酸酯(10.0 mL, 119
 mmol)。反應器灌入氮氣，並於175°C加熱3 hr。反應混合
 物冷卻至室溫，以Kugelrohr蒸餾純化，得3-亞甲基-四氫噻
 吩，為無色液體(7.65 g)，其含有希望之烯烴以及甲醇與苯。
 所希望之烯烴可直接使用，而不需進一步純化。¹H NMR
 (CDCl₃) δ 4.77 (m, 1H, 烯烴H), 4.72 (m, 1H, 烯烴H), 2.63

(t, $J = 7$ Hz, 2H, H5), 2.55 (s, 2H, H2), 2.41 (br t, $J = 7$ Hz, 2H, H4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 107.3 (烯烴 CH_2), 36.7, 35.2, 30.4. GC-MS (EI): 100 $[\text{m}]^+$.

(B)

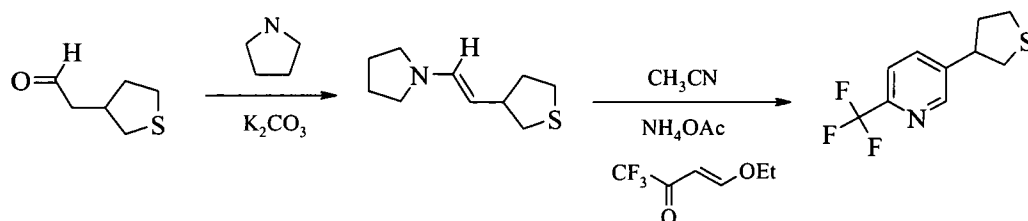


5

3-亞甲基-四氫噻吩(5.88 g, 為苯與甲醇之混合物)係置於25 mL Parr bomb中, 其含有一磁性攪拌子。 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (149 mg, 0.58 mmol)與4,5-雙(二苯基膦)-9,9-二甲基咕啉(Xantphos) (355 mg, 0.61 mmol)係以固體加入。反應器係密封, 並灌入CO, 之後加壓至350 psi。之後加入氫, 使總壓力到達700 psi, 反應器加熱至 80°C , 以磁子攪拌14h。反應混合物冷卻至室溫。GC-MS顯示單一醛類之空間異構物存在, 以及苯與甲醇。無起始烯烴存在。溶劑真空移除, 產物(四氫噻吩-3-基乙醛)係以Kugelrohr蒸餾純化($50^\circ\text{C}/0.01$ mm), 為無色液體(1.1 g)。 ^1H NMR (丙酮- d_6) δ 9.76 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H, CH_2CHO), 2.97 (m, 1H), 2.83 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 2.80 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 2.62 (br s, 3H), 2.46 (m, 1H), 2.17 (m, 1H), 1.61 (m, 1H)。GC-MS (EI): 130 $[\text{m}]^+$ 。

15

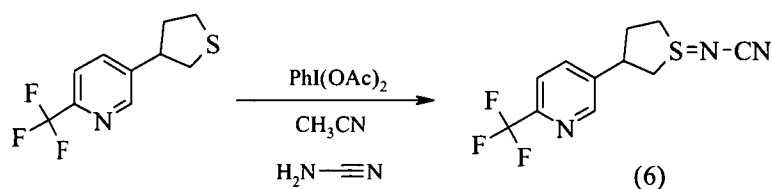
(C)



20

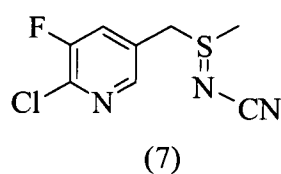
純四氫噻吩-3-基乙醛(1.10 g, 8.45 mmol)係置於小管中，其灌入氮氣。小管於冰浴中冷卻，並加入固體 K_2CO_3 (0.584 g, 4.23 mmol)。滴加入純吡啶(1.70 mL)，歷時5分鐘。冰浴移除，反應混合物於 N_2 下攪拌20 h。GC-MS顯示所希望之烯胺完全形成。固體以4次10 mL醚部分地清洗。合併之醚萃取物於真空下蒸發，得中間產物烯胺，為淡黃色油狀物(1.617 g)。3-乙氧基-2-三氟甲基丙烯醛(1.634 g, 9.72 mmol)係溶於無水 CH_3CN (5 mL)中，在氮氣環境下。溶液以冰浴冷卻。烯胺(1.617 g)之2 mL CH_3CN 溶液係滴加入，歷時10分鐘。冰浴移除，溶液回溫至室溫，並繼續攪拌2 h。係加入醋酸銨(1.407 g, 18.25 mmol)，反應混合物係於氮氣下回流1 h。溶液冷卻至室溫， CH_3CN 於真空下揮發。所得之紅色油狀物係經矽膠管柱層析純化，以己烷-乙酸乙酯沖提，得5-四氫噻吩-3-基-2-(三氟甲基)吡啶(1.08 g; 52.3%產率)，為橘色結晶固體。 1H NMR ($CDCl_3$) δ 8.68 (d, J = 1.6 Hz, 1H, 吡啶 H_6), 7.83 (dd, J = 1.6, 8.0 Hz, 1H, 吡啶 H_4), 7.65 (d, J = 8.0 Hz, 1H, 吡啶 H_3), 3.48 (m, 1H), 3.24 (dd, J = 6.8, 10 Hz, 1H), 3.09 - 2.90 (m, 3H), 2.47 (m, 1H), 2.11 (m, 1H)。GC-MS (EI): 233 $[m]^+$ 。

20 (D)

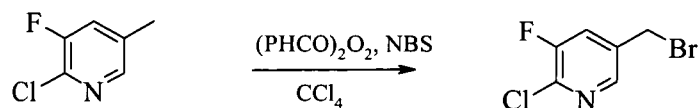


(1*E*)-3-[6-(三氟甲基)吡啶-3-基]四氫-1*H*-1λ⁴-噻噁-1-
 烷基氰醯胺(6)，係得自5-(四氫噻噁-3-基)-2-三氟-甲基吡
 啶，為灰白色粉末，使用範例III (C)所述之流程。此固體具
 有非鏡像異構物1:1混合物之¹H NMR共振光譜。¹H NMR
 5 (丙酮-*d*₆) δ 8.85 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, 吡啶*H*6), 8.83 (d, *J* =
 2.2 Hz, 1H, 吡啶*H*6), 8.26 (dd, *J* = 2.2, 8.3 Hz, 1H, 吡啶
*H*4), 8.15 (dd, *J* = 2.2, 8.3 Hz, 1H, 吡啶 *H*4), 7.90 (d, *J* =
 8.3 Hz, 1H, 吡啶*H*3), 7.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, 吡啶*H*3),
 4.38 (dd, *J* = 8.7, 14 Hz, 1H), 4.23 (tt, *J* = 6, 12 Hz, 1H),
 10 4.16 (ddd, *J* = 2.6, 8.3, 11.2 Hz, 1H), 3.83 (td, *J* = 8.7, 18 Hz,
 1H), 3.68 – 3.48 (m, 3H), 3.29 – 3.17 (m, 2H), 2.95 (m, 1H),
 2.85 – 2.79 (m, 3H), 2.33 (m, 1H)。LC-MS (ELSD): 273
 [m]⁺。

範例VII. [(5-氟-6-氯吡啶-3-基)甲基](甲基)-λ⁴-亞硫烷基氰
 15 醯胺(7)之製備



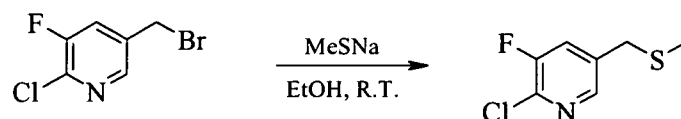
(A)



2-氯-3-氟-5-甲基吡啶(5.1 g, 35 mmol)、*N*-溴琥珀亞醯
 20 胺(6.1 g, 35 mmol)與過氧化苯(0.16 g, 0.66 mmol)之四氯化
 碳(100 mL)懸浮液，係回流至隔日。冷卻後，固體過濾移

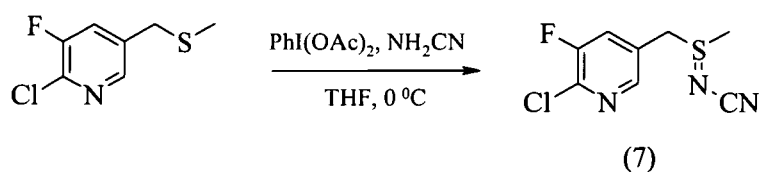
除，濾液濃縮，並載入矽膠管柱，以5% EtOAc之己烷溶液沖提，得3.77 g所希望之2-氯-3-氟-5-溴甲基吡啶，為無色油狀物，產率為48%。GC-MS計算值 $C_6H_4BrClFN$ ：224.46。測量值：224。

5 (B)



2-氯-3-氟-5-甲基硫基甲基吡啶，係得自2-氯-3-氟-5-溴甲基吡啶，使用範例III (B)之相同流程。GC-MS計算值 C_7H_7ClFNS ：191.66。測量值：191。

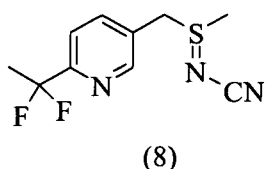
10 (C)



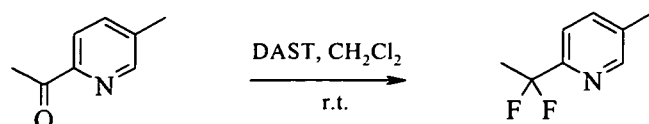
[(5-氟-6-氯吡啶-3-基)甲基]甲基- λ^4 -亞硫烷基氰醯胺 (7)，係得自2-氯-3-氟-5-甲基硫基-甲基吡啶，為灰白色固體，使用範例III(C)之相同流程。LC-MS計算值 $C_8H_7ClFN_3S$

15 $[M+1]^+$: 232.69。測量值：232.04。

範例XIII. [(6-(1,1-二氟乙基吡啶-3-基)甲基)(甲基)- λ^4 -亞硫烷基氰醯胺(8)之製備



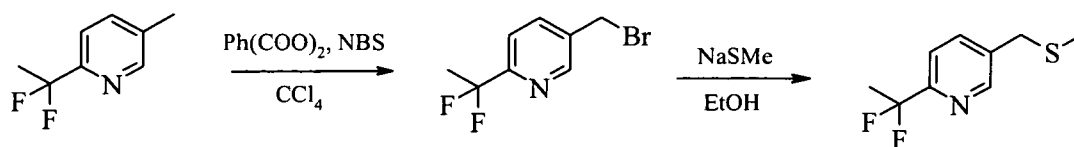
(A)



(A)

在5-甲基-2-乙醯吡啶(9.9 g, 73.3 mmol)之經分子篩除
水之CH₂Cl₂ (150 mL)溶液中，於室溫下加入二乙基胺基磺
5 醯基三氟化物(DAST) (25.8 g, 260 mmol)，混合物於室溫下
攪拌至隔日。係加入更多之DAST (12 g, 74 mmol)，反應繼
續2天，之後繼續加入其他的DAST (3.8 g, 23 mmol)，反應
繼續3天。之後反應緩慢地以0°C飽和NaHCO₃中止，有機相
分離出，以Na₂SO₄除水、過濾並濃縮。殘餘物經矽膠純化，
10 以8% EtOAc之己烷溶液(v/v)沖提，得3.91 g之2-(1,1-二氟乙
基)-5-甲基吡啶(A)，為淡棕色油狀物，產率為34%。
GC-MS：質量計算值C₈H₉F₂N [M]⁺ 157。測量值157。

(B)



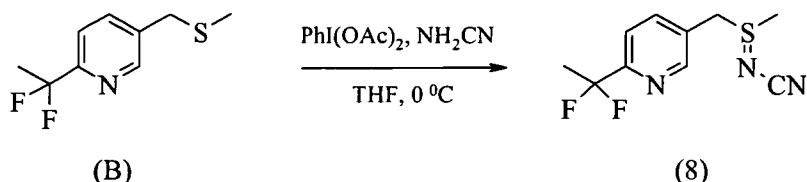
(A)

(B)

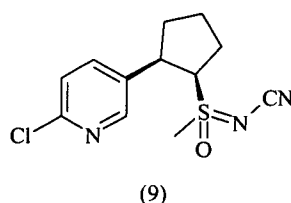
15 2-(1,1-二氟乙基)-5-甲基吡啶(A) (2.0 g, 12.7 mmol)、
N-溴琥珀亞醯胺(2.2 g, 12.7 mmol)與過氧化苯(0.15 g, 0.63
mmol)之四氯化碳(100 mL)混合物，係回流加熱至隔日。之
後固體過濾移除，濾液濃縮。殘餘物回溶至乙醇(40 mL)，
於室溫下加入硫基甲氧化鈉(1.33 g, 19 mmol)，並攪拌3 h。
20 溶劑減壓移除，剩餘之混合物溶解於CH₂Cl₂與水中。分離

後，有機層以 Na_2SO_4 除水、過濾並濃縮。粗產物2-(1,1-二氟乙基)-5-甲基硫基甲基吡啶(B)於GC/MS上為94%純，其可直接用於下一反應，而不需進一步純化。GC-MS：質量計算值 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{F}_2\text{NS}$ $[\text{M}]^+$ 203。測量值203。

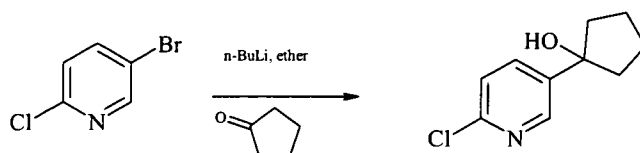
5 (C)



[(6-(1,1-二氟乙基吡啶-3-基)甲基)(甲基)- λ^4 -亞硫烷基
 氰醯胺(8)，係得自2-(1,1-二氟乙基)-5-甲基硫基1甲基吡啶
 (B)，為棕色固體，使用範例III(C)之相同流程。LC-MS：質
 10 量計算值 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{N}_3\text{S}$ $[\text{M}]^+$ 243.28。測量值 $[\text{M}+1]^+$ 244.11。
 範例IX. 順-[2-(6-氯吡啶-3-基)環戊基](甲基)- λ^4 -亞硫烷基
 氰醯胺(9)之製備



(A)

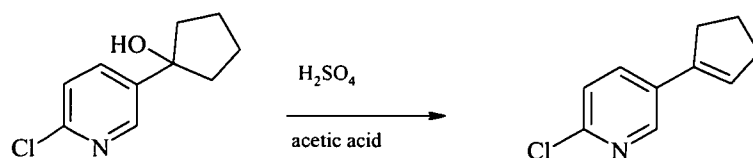


15

5-溴-2-氯吡啶(3.0 g, 15.6 mmol)係溶解於乙醚中(100 mL)，於經烘箱乾燥、氮氣沖洗之250 mL圓底瓶中，並於乾冰/丙酮浴中冷卻，在氮氣環境下。n-BuLi (1.05 g, 16.4

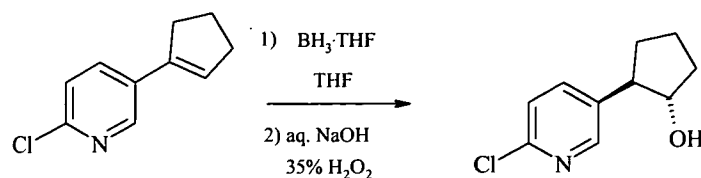
mmol, 6.6 mL之2.5 M己烷溶液)係經由針筒加入，橘色非均勻混合物攪拌1小時。環戊酮(1.3 g, 15.6 mmol)係經針筒加入，混合物回溫至-20°C，之後以1N HCl中止反應。混合物以EtOAc萃取，有機萃取物以飽和NaHCO₃清洗。NaHCO₃洗液係用於中和第一水層，合併之水層係以額外之EtOAc萃取，合併之有機層經除水(Na₂SO₄)、過濾、濃縮，並經快速矽膠層析法純化(己烷:EtOAc; 2:1)，得1-(6-氯吡啶-3-基)環戊醇(2.33 g, 76 %)，為灰白色固體：mp 92-93°C，LC/MS (ESI) m/z 197, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.50 (d, 1H, J=2.4 Hz), 7.77 (dd, 1H, J=8.4, 2.4 Hz), 7.28 (d, 1H, J=8.4 Hz), 2.05-1.80 (m, 8H), 1.60 (s, 1H, OH)。

(B)



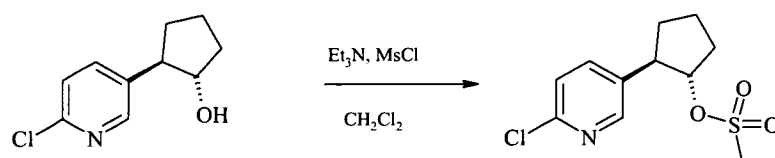
1-(6-氯吡啶-3-基)環戊醇(2.1 g, 10.5 mmol)係經醋酸(12 mL)與硫酸(4 mL)處理，混合物加熱至回流30分鐘。冷卻至室溫後，加入冰與2 N NaOH (180 mL)，所得之棕褐色沈澱物係以過濾收集，以H₂O清洗，並乾燥，得2-氯-5-(環戊-1-烯基)吡啶(1.66 g, 88 %)，為棕褐色固體：mp 59-60°C，LC/MS (ESI) m/z 179, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.41 (d, 1H, J=2.4 Hz), 7.66 (dd, 1H, J=8.4, 2.4 Hz), 7.25 (d, 1H, J=8.4 Hz), 6.27 (t, 1H, J=2.1 Hz), 2.69 (bm, 2H), 2.55 (bm, 2H), 2.05 (m, 2H)。

(C)



2-氯-5-(環戊-1-烯基)吡啶(1.5 g, 8.5 mmol)係溶於THF (30 mL)中，於經烘箱乾燥、氮氣沖洗之250 mL圓底瓶中，
 5 所得之溶液於乾冰/丙酮浴中冷卻，在氮氣環境下。 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 錯合物(2.4 g, 28.0 mmol, 28 mL之1 M THF溶液)係以針筒於攪拌中滴加入，混合物緩慢回溫至室溫，並攪拌至隔日。
 2 N NaOH (15 mL)、乙醇(15 mL)與 35% H_2O_2 (10 mL)係加入，混合物攪拌0.5 h，之後以EtOAc與1 N HCl稀釋。各層
 10 分離，有機層以濃鹽水與 NaHSO_3 水溶液清洗、以 Na_2SO_4 除水、經矽藻土過濾，並濃縮。以快速層析法純化(己烷：
 EtOAc/10:1→2:1)，得沖提副產物2-氯-5-環戊基吡啶(0.45 g, 29%)與1-(6-氯吡啶-3-基)環戊醇(0.44 g, 26%)，之後得所希望之產物反-2-(6-氯吡啶-3-基)環戊醇 (0.25 g, 15 %)，為澄
 15 清油狀物：LC/MS (ESI) m/z 197, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.26 (d, 1H, $J=2.4$ Hz), 7.55 (dd, 1H, $J=8.4, 2.4$ Hz), 7.25 (d, 1H, $J=8.4$ Hz), 4.12 (m, 1H), 2.88 (m, 1H), 2.24-1.62 (m, 6H)。

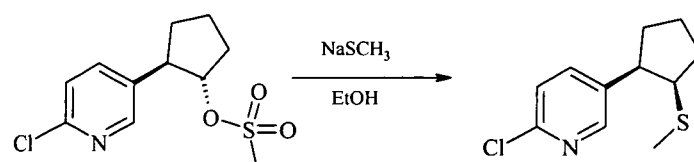
(D)



20

反-2-(6-氯吡啶-3-基)環戊醇(0.225 g, 1.14 mmol)係溶於CH₂Cl₂中(10 mL)，於50 mL之圓底瓶中，溶液以冰浴冷卻，在氮氣環境下，並以Et₃N (0.172 g, 1.71 mmol, 0.24 mL)與甲磺酸氯基氯化物(0.163 g, 1.42 mmol, 0.11 mL)處理，經由針筒加入並攪拌。1 h後，TLC (己烷:EtOAc/2:1)指示出完全轉換。反應混合物真空濃縮，之後在EtOAc與1 N HCl間分層。各層分離，有機物除水(Na₂SO₄)、過濾並濃縮，得反-甲磺酸2-(6-氯吡啶-3-基)環戊酯(0.303 g, 97 %)，為油狀物：LC/MS (ESI) m/z 275, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.28 (d, 1H, J=2.7 Hz), 7.56 (dd, 1H, J=8.1, 2.7 Hz), 7.3 (d, 1H, J=8.1 Hz), 4.93 (apparent q, 1H, J=5.7 Hz), 3.28 (apparent q, 1H, J=8.7 Hz), 2.86 (s, 3H), 2.26 (m, 2H), 2.10-1.80 (m, 3H), 1.73 (m, 1H)。

(E)

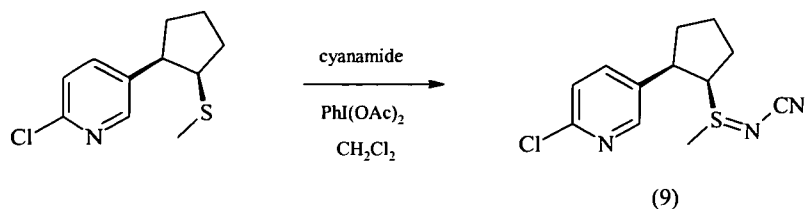


15

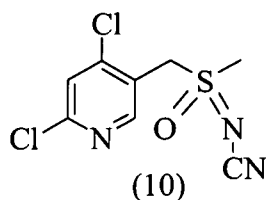
反-甲磺酸2-(6-氯吡啶-3-基)環戊酯(0.295 g, 1.07 mmol)係溶於EtOH (5 mL)中，於25 mL之圓底瓶中，並以冰浴冷卻，在氮氣環境下。甲磺醇鈉(0.224 g, 3.20 mmol)一次加入雲霧狀白色混合物中，之後回溫至室溫，並攪拌至隔日。混合物以EtOAc與濃鹽水稀釋，並分層。有機層以濃鹽水清洗、除水(Na₂SO₄)、過濾並濃縮。經矽膠快速層析法純化(己烷:EtOAc/10:1)，得順-2-氯-5-(2-甲基硫基)環戊

基)吡啶(0.148 g, 61 %), 為油狀物 : LC/MS (ESI) m/z 227, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.27 (d, 1H, $J=2.7$ Hz), 7.60 (dd, 1H, $J=8.1, 2.7$ Hz), 7.26 (d, 1H, $J=8.1$ Hz), 3.30 (m, 2H), 2.24 (m, 1H), 2.15-1.65 (m, 5H), 1.74 (s, 3H)。

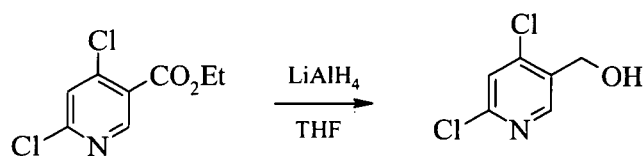
5 (F)



順-[2-(6-氯吡啶-3-基)環戊基](甲基)- λ^4 -亞硫烷基-氰醯
 胺(9)係得自順-2-氯-5-(2-甲基硫基環戊基)吡啶, 為油狀物,
 且為1:1之非鏡像異構物混合物, 使用範例III (C)之相同流
 10 程。LC/MS (ESI) m/z 267, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.31
 (d, 2H, $J=2.7$ Hz), 7.70 (dd, 1H, $J=8.4, 2.7$ Hz), 7.63 (dd, 1H,
 $J=8.4, 2.7$ Hz), 7.40 (d, 1H, $J=8.4$ Hz), 7.32 (d, 1H, $J=8.4$ Hz),
 3.96 (m, 1H), 3.81 (m, 1H), 3.67-3.51 (m, 2H), 2.73 (s, 3H),
 2.59 (m, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.40-1.95 (m, 9H), 1.85 (m, 2H)。
 15 範例X. [(4,6-二氯吡啶-3-基)甲基](甲基)- λ^4 -亞硫烷基氰醯
 胺(10)之製備

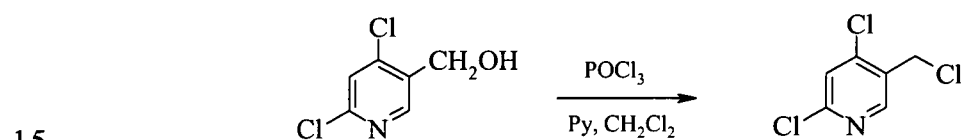


(A)



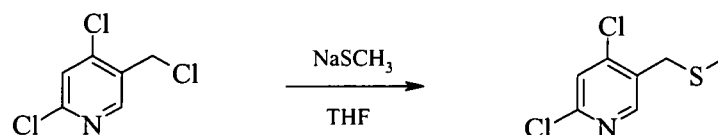
在乙基4,6-二氯菸鹼酸酯(8.8 g, 40 mmol)之無水THF (75 mL)攪拌溶液中，其以冰水浴冷卻，滴加入1 M LiAlH₄ 之THF 溶液(25 mL, 25 mmol)。在添加過程中，溫度不可升高超過25 °C。添加完成後，反應回溫至40°C，15分鐘後冷卻，之後滴
 5 加入水(0.95 mL)、15% NaOH水溶液(0.95 mL)與水(1.85 mL)中止反應。混合物經矽藻土過濾，濾液除水(MgSO₄)，通過矽膠短墊並濃縮，得紅色油狀物。醚(100 mL)加入，該處立即產生膠狀沈澱物，其經過濾移除。醚溶液置於室溫下至隔日，其間會有更多的沈澱物形成，其可再度地以過濾移除。
 10 醚溶液濃縮並乾燥，得3.25 g產物2,4-二氯-5-羥基-甲基吡啶，產率為46%，為近乎無色之油狀固體。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.5 (s, 1H), 7.4 (s, 1H), 4.8 (s, 2H), 2.7 (bs, 1H); GC-MS：分子量計算值C₆H₅Cl₂NO [M]⁺, 177。測量值177。

(B)



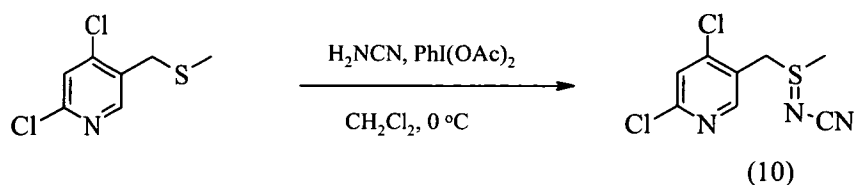
起始物質2,4-二氯-5-羥基甲基吡啶(3.2 g, 18 mmol)係轉換為2.0 g之2,4-二氯-5-氯甲基吡啶(57% yield)，為黃色油狀物，使用範例II (D)之相同流程。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.4 (s, 1H), 7.4 (s, 1H), 4.7 (s, 2H); GC-MS：分子
 20 量計算值C₆H₄Cl₃N [M]⁺, 195。測量值195。

(C)



2,4-二氯-5-甲基硫基甲基吡啶(2.0 g, 94% 產率)係製備自2,4-二氯-5-氯甲基吡啶 (2.0 g, 1.0 mmol), 為黃色油狀物, 使用範例I流程A之相同方法。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.3 (s, 1H), 7.4 (s, 1H), 3.7 (s, 2H), 2.0 (s, 3H); GC-MS :
5 分子量計算值C₇H₇Cl₂NS [M]⁺, 207。測量值207。

(D)



[(4,6-二氯吡啶-3-基)甲基](甲基)-λ⁴-亞硫烷基-氰醯胺
(10)係製備自2,4-二氯-5-甲基硫基甲基-吡啶, 為黃色膠狀
10 物, 使用如範例I (B)之相同方法。¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.48 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 4.68 (d, 1H), 4.49 (d, 1H), 2.95 (s, 3H); LC-MS (ELSD): 分子量計算值C₈H₇Cl₂N₃S [M]⁺ 248。測量值248。

範例XI. 殺蟲劑測試

15 前述範例中之化合物係測試於棉花蚜蟲與綠桃蚜蟲, 使用後述流程。

棉花蚜蟲(*Aphis gossypii*) 殺蟲性測試之葉面噴施試驗

具有完全展開之子葉葉子之南瓜, 修剪為每株植物僅有一片子葉, 並以棉花蚜蟲(無翅成蟲與幼蟲)侵擾1天, 在
20 施加化學物之前。每株植物在施加化學物之前皆接受檢驗, 以確保有適當的侵擾(每株植物ca. 30-70隻蚜蟲)。化合物(2 mg)係溶於2 ml之丙酮: 甲醇(1:1)溶劑, 形成1000 ppm

之儲存溶液。儲存溶液之後以0.025% Tween 20之水溶液稀
 釋5倍，得200 ppm之溶液。較低濃度(50、12.5與3.13 ppm)
 係依序自200 ppm稀釋4倍，以80份0.025% Tween 20之水溶
 液與20份丙酮：甲醇(1:1)組成之稀釋液稀釋。手握式
 5 Devilbiss噴霧器係用於施加待測溶液，直至南瓜子葉葉子
 二側皆溢出為止。每一化合物之每一濃度皆使用4株植物(4
 重複)。參考植物(溶劑確認組)僅噴施稀釋液。經處理之植
 物係置於約23°C與40% RH之維持室中3天，在每株植物之
 活蚜蟲數目被記錄前。殺蟲劑活性係以經校正%控制組表
 10 示，使用Abbott's校正公式，列於表1：

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

其中X=溶劑確認植物上之活蚜蟲數目

Y=經處理植物上之活蚜蟲數目

綠桃蚜蟲(*Myzus persicae*)殺蟲劑測試之葉面噴施試驗

15 捲心菜幼苗成長於3-英吋之盆中，具有2-3葉小真葉
 (3-5 cm)，係使用作為測試受質。幼苗係經20-50隻綠桃蚜
 蟲(無翅成蟲與幼蟲)侵擾2-3天，在施加化學物之前。每一
 處理組皆使用四株幼苗。化合物(2 mg)係溶於2 ml丙酮：甲
 醇(1:1)溶劑中，形成1000 ppm之儲存溶液。儲存溶液之後
 20 以0.025% Tween 20之水溶液稀釋5倍，得200 ppm之溶液。
 較低濃度(50、12.5與3.13 ppm)係依序自200 ppm稀釋4倍，
 以80份0.025% Tween 20之水溶液與20份丙酮：甲醇(1:1)組
 成之稀釋液稀釋。手握式Devilbiss噴霧器係用於施加待測
 溶液，直至捲心菜子葉葉子二側皆溢出為止。參考植物(溶

劑確認組)僅噴施稀釋液。經處理之植物係置於約23℃與40% RH之維持室中3天，在評分之前。係以在顯微鏡下計算每株植物之活蚜蟲數目進行評估。殺蟲劑活性係使用Abbott's校正公式測量：

$$5 \quad \text{經校正之\%控制組} = 100 * (X - Y) / X$$

其中X=溶劑確認植物上之活蚜蟲數目

Y=經處理植物上之活蚜蟲數目

各試驗之經校正% 控制組值係列於表1。

表1

化合物編號	CA 200	CA 50	GPA 200	GPA 50
1	A	D	G	G
2	A	A	A	A
3	A	A	A	A
4	A	C	F	G
5	A	E	G	G
6	A	A	C	E
7	A	A	C	D
8	A	A	A	D
9	D	G	D	G
10	B	G	G	G

- 10 CA 200代表葉面噴施試驗中，在 200 ppm之對抗棉花蚜蟲%控制組值，
CA 50代表葉面噴施試驗中，在 50 ppm之對抗棉花蚜蟲%控制組值，
GPA 200代表葉面噴施試驗中，在 200 ppm之對抗綠桃蚜蟲%控制組值，
GPA 50代表葉面噴施試驗中，在 50 ppm之對抗綠桃蚜蟲%控制組值，

在表1之每一案例中，計分規則如下：

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

殺蟲劑利用性

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

昆蟲或其他病蟲之“所在位置”為一術語，使用於此係指一環境，為昆蟲或其他病蟲存活或產卵處，包括環繞他們的空氣、他們所吃的食物，或他們接觸的物品。例如啃食、破壞或接觸食用、日用、裝飾用、草地或放牧用植物之昆蟲，可經由施加該活性化合物而控制，可施加至植物種子，在種植之前、施加至種苗，或種植處切口、葉子、枝幹、果實、穀粒，及/或根部，或施加至土壤或成長基中，在作物種植前或後。保護這些植物對抗病毒黴菌或細菌疾

病，亦可間接經由控制吸食汁液(sap-feeding)病蟲如粉蝨
(whitefly)、植物飛蝨(plant hopper)、蚜蟲，以及小蜘蛛
(spider mite)而達成。此種植物包括經由一般方法餵食者，
一般為基因上經修飾，使用現代生物科技，以獲得昆蟲抵
5 抗性、除草劑抵抗性、營養強化，及/或其他有益特性。

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

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

鱗翅目(Lepidoptera)–棉鈴蟲(*Heliothis* spp.)、棉鈴蟲
(*Helicoverpa* spp.)、夜蛾(*Spodoptera* spp.)、黏蟲(*Mythimna*
unipuncta)、球莖夜蛾(*Agrotis ipsilon*)、金剛鑽(*Earias*
spp.)、切夜蛾(*Euxoa auxiliaris*)、粉斑夜蛾(*Trichoplusia*

ni)、梨豆夜蛾(*Anticarsia gemmatalis*)、茶刺蛾(*Rachiplusia nu*)、小菜蛾(*Plutella xylostella*)、螟蟲(*Chilo* spp.)、三化螟(*Scirpophaga incertulas*)、大螟(*Sesamia inferens*)、稻縱捲葉野螟蛾(*Cnaphalocrocis medinalis*)、歐洲玉米螟(*Ostrinia nubilalis*)、蘋果蠹蛾(*Cydia pomonella*)、桃蛀果蛾(*Carposina niponensis*)、小捲葉蛾(*Adoxophyes orana*)、果樹黃捲蛾(*Archips argyrospilus*)、蘋果褐捲蛾(*Pandemis heparana*)、夜小捲蛾(*Epinotia aporema*)、葡萄與蘋果捲葉蛾(*Eupoecilia ambiguella*)、鮮食葡萄小捲蛾(*Lobesia botrana*)、葡萄漿小捲蛾(*Polychrosis viteana*)、棉紅鈴蟲(*Pectinophora gossypiella*)、菜青蟲(*Pieris rapae*)、細蛾(*Phyllonorycter* spp.)、白潛葉蛾(*Leucoptera malifoliella*)、柑桔潛葉蛾(*Phyllocnistis citrella*)。

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

同翅目(Homoptera) – 蚜蟲(*Aphis* spp.)、桃蚜(*Myzus persicae*)、無網長管蚜(*Rhopalosiphum* spp.)、車前圓尾蚜(*Dysaphis plantaginea*)、蚜蟲(*Toxoptera* spp.)、大楫長管蚜(*Macrosiphum euphorbiae*)、馬鈴薯蚜(*Aulacorthum*

solani)、麥長管蚜 (*Sitobion avenae*)、麥無網長管蚜 (*Metopolophium dirhodum*)、麥二叉蚜 (*Schizaphis graminum*)、俄羅斯麥蚜 (*Brachycolus noxius*)、黑尾葉蟬 (*Nephotettix* spp.)、褐飛蝨 (*Nilaparvata lugens*)、白背飛蝨 (*Sogatella furcifera*)、灰飛蝨 (*Laodelphax striatellus*)、煙粉蝨 (*Bemisia tabaci*)、溫室白粉蝨 (*Trialeurodes vaporariorum*)、甘藍粉蝨 (*Aleurodes proletella*)、菊潛蠅 (*Aleurothrixus floccosus*)、梨圓介殼蟲 (*Quadraspidiotus perniciosus*)、箭頭介殼蟲 (*Unaspis yanonensis*)、紅蠟蚧 (*Ceroplastes rubens*)、加州圓介殼蟲 (*Aonidiella aurantii*)。

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

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

等翅目 (Isoptera) – 黃肢散白蟻 (*Reticulitermes flavipes*)、台灣乳白蟻 (*Coptotermes formosanus*)、黃胸散白蟻 (*Reticulitermes virginicus*)、金色異白蟻 (*Heterotermes aureus*)、美國散白蟻 (*Reticulitermes hesperus*)、J弗氏乳白蟻 (*Coptotermes frenchii*)、*Shedorhinotermes* spp.、防犀白蟻 (*Reticulitermes santonensis*)、格蘭散白蟻 (*Reticulitermes grassei*)、班尤散白蟻 (*Reticulitermes banyulensis*)、黃胸散白蟻 (*Reticulitermes speratus*)、北美散白蟻 (*Reticulitermes*

hageni)、長腳散白蟻(*Reticulitermes tibialis*)、美古白蟻(*Zootermopsis* spp.)、小楹白蟻(*Incisitermes* spp.)、緣白蟻(*Marginitermes* spp.)、大白蟻(*Macrotermes* spp.)、小鋸白蟻(*Microcerotermes* spp.)、蠻白蟻(*Microtermes* spp.)。

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

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

- 15 食毛目(Mallophaga)(鳥蝨)。

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

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

蜚蠊目(Blattoidea)(蟑螂) – 東方蠊(*Blatta orientalis*)、德國姬蠊(*Blattella germanica*)、美洲蜚蠊(*Periplaneta americana*)、棕帶蟑螂(*Supella longipalpa*)、澳洲蜚蠊(*Periplaneta australasiae*)、棕色蟑螂(*Periplaneta*

brunnea)、異翅目蟻(*Parcoblatta pennsylvanica*)、煙褐蟑螂(*Periplaneta fuliginosa*)、潛伏蟑螂(*Pycnoscelus surinamensis*)。

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

蟎類(*Acari*) – 大黃葉蟎(*Tetranychus spp.*)、蜘蛛蟎(*Panonychus spp.*)、葡萄始葉蟎(*Eotetranychus carpini*)、柑桔銹蟎(*Phyllocoptruta oleivora*)、桔刺皮節蟎(*Aculus pelekassi*)、紫紅短鬚蟎(*Brevipalpus phoenicis*)、牛蟎(*Boophilus spp.*)、變異革蟎(*Dermacentor variabilis*)、短小扇頭蟎(*Rhipicephalus sanguineus*)、美洲鈍眼蟎(*Amblyomma americanum*)、真蟎(*Ixodes spp.*)、小穿孔疥癬蟲(*Notoedres cati*)、疥癬蟲(*Sarcoptes scabiei*)、表皮蟎(*Dermatophagoides spp.*)。

15 線蟲(*Nematoda*) – 心絲蟲(*Dirofilaria immitis*)、根瘤線蟲(*Meloidogyne spp.*)、包囊線蟲(*Heterodera spp.*)、冠線蟲(*Hoplolaimus columbus*)、刺線蟲(*Belonolaimus spp.*)、根腐線蟲(*Pratylenchus spp.*)、腎形線蟲(*Rotylenchus reniformis*)、裝飾小環線蟲(*Criconemella ornata*)、莖線蟲(*Ditylenchus spp.*)、葉芽線蟲(*Aphelenchoides besseyi*)、潛根線蟲(*Hirschmanniella spp.*)。

組成物

本發明化合物係施以組成物形式，為本發明之重要實施例，其包含本發明化合物與一植物學上可接受之惰性載

體。病蟲之控制可藉由施加噴霧、局部處理、凝膠、種子
包覆、微膠囊、系統性吸收、誘餌、耳牌、大丸藥、霧化
器、燻劑、氣霧、粉塵，以及許多其他形式之本發明化合
物而達成。該組成物可濃縮為固體或液體配方，其可分散
5 於水中施用，或作為粉塵或顆粒配方施用，不需進一步處
理。該組成物係依據流程製備，配方為一般農業化學領域
所用者，但為新穎且重要，由於存在有本發明之化合物。
然而，將提供該組成物配方之某些描述，以確保農業化學
家可立即製備任何希望之組成物。

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

該化合物之可乳化濃縮物包含一般濃度之該化合物，
如約50至約500克每升液體，等量於約10%至約50%，溶解

於惰性載劑中，其為水可互溶之溶劑或水不互溶有機溶劑，或乳化劑。可使用之有機溶劑包括芳香族，尤其是二甲苯、石油分餾物，尤其是石油之高沸點萘與烯烴部分，如重芳香輕油。其他有機溶劑亦可使用，如萜烯類溶劑，
5 包括松香(rosin)衍生物、脂肪酮如環己酮，以及複合醇，如2-乙氧基乙醇。用於乳化濃縮物之適當乳化劑係選自於一般陰離子性及/或非離子性界面活性劑，如上述所討論者。

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

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

含該化合物之粉塵係簡單緊密混合該粉末形式之化

合物與適當之粉塵農業用載劑，如高嶺土、經研磨之火山岩，及其類似物。粉塵可適當地包含約1%至約10%之該化合物。

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

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

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

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

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

由於昆蟲卵對抗毒性作用之特殊能力，便需要重複之

施加以控制新出現之幼蟲，如同目前已知之其他殺蟲劑與殺蟎劑。

本發明化合物在植物中之系統性移動可用以控制病蟲於植物之一部分，藉由施加該化合物至其不同部位。例如，
5 葉餵食性昆蟲之控制可藉由滴入灌溉或犁溝施加而控制，或藉由在種植前處理種子而控制。種子處理可施加於所有形式之種子上，包括經基因轉型表現特化特徵之植物，會發芽。代表性範例包括會表現對無脊椎病蟲有毒性之蛋白者，該病蟲如蘇雲金芽胞桿菌(*Bacillus thuringiensis*)，或
10 其他殺蟲蛋白會表現除草劑抵抗性，如“Roundup Ready[®]”種子，或具有“堆疊”外來基因，可表現殺蟲蛋白、除草劑抵抗性、營養強化，及/或任一其他有益之特徵。

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

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

可有益地與本發明化合物結合之某些殺蟲劑包括：抗
生素殺蟲劑，如阿羅沙菌素(allosamidin)與蘇力菌素
(thuringiensin)；大環內酯類殺蟲劑如多殺菌素(spinosad)、
多殺安(spinetoram)，以及其他賜諾殺類(spinosyns)，包括
5 21-丁烯基賜諾殺，及其衍生物；阿維菌素(*avermectin*)殺蟲
劑如阿巴丁(*abamectin*)、多拉菌素(*doramectin*)、因滅汀
(*emamectin*)、埃普立諾菌素(*eprinomectin*)、伊維菌素
(*ivermectin*)與賽拉菌素(*selamectin*)；倍脈辛(*milbemycin*)
殺蟲劑如拉匹麥汀(*lepimectin*)、密滅汀(*milbemectin*)、倍脈
10 辛肟(*milbemycin oxime*)與莫西菌素(*moxidectin*)；砷類殺蟲
劑如砷酸鈣、醋酸亞砷酸銅、砷酸銅砷酸鉛、砷酸鉀與砷
酸鈉；生物性殺蟲劑如金龜子芽胞桿菌(*Bacillus*
popilliae)、球型芽胞桿菌(*B. sphaericus*)、蘇力芽胞桿菌
aizawai (*B. thuringiensis* subsp. *aizawai*)、蘇力芽胞桿菌
15 *kurstaki* (*B. thuringiensis* subsp. *kurstaki*)、蘇力芽胞桿菌
tenebrioni (*B. thuringiensis* subsp. *tenebrionis*)、球孢白殭菌
(*Beauveria bassiana*)、蘋果蠹蛾(*Cydia pomonella*)顆粒病
毒、花旗松毒蛾(Douglas fir tussock moth)NPV、舞毒蛾
(*gypsy moth*)NPV、玉米夜蛾(*Helicoverpa zea*) NPV、印度
20 穀蛾 (Indian meal moth) 顆粒病毒、金龜子綠殭菌
(*Metarhizium anisopliae*)、蝗蟲微孢子蟲 (*Nosema*
locustae)、玫煙色擬青黴(*Paecilomyces fumosoroseus*)、咖
啡臀紋殼介蟲(*P. lilacinus*)、無色桿菌(*Photorhabdus*
luminescens)、甜菜夜蛾(*Spodoptera exigua*) NPV，胰蛋白

酶調控抑卵因子，嗜線蟲致病桿菌 (*Xenorhabdus
nematophilus*)，以及伯氏致病桿菌 (*X. bovienii*)、植物加入
 保護性殺蟲劑，如Cry1Ab、Cry1Ac、Cry1F、Cry1A.105、
 Cry2Ab2、Cry3A、mir Cry3A、Cry3Bb1、Cry34、Cry35與
 5 VIP3A；植物性殺蟲劑，如毒藜鹼(anabasine)、印楝素
 (azadirachtin)、d-檸檬油精、尼古丁、除蟲菊精、瓜菊酯
 (cinerins)、瓜菊酯I、瓜菊酯II、茉莉酮素(jasmolin) I、茉莉
 酮素I、除蟲菊精I、除蟲菊精II、苦木(quassia)、魚藤精
 (rotenone)、雷雅尼亞(ryania)與沙巴藜蘆(sabadilla)；胺基
 10 甲酸酯殺蟲劑如免敵克(bendiocarb)與加保利(carbaryl)；苯
 並呋喃甲基胺基甲酸酯殺蟲劑，如免扶克(benfuracarb)、加
 保扶(carbofuran)、丁基加保扶(carbosulfan)、去丁基加保扶
 (decarbofuran)與呋線威(furathiocarb)；二甲基胺基甲酸酯殺
 蟲劑，大滅停(dimitan)、滅蠅威(dimetilan)、水奎威
 15 (hyquincarb)與比加普(pirimicarb)；胍基胺基甲酸酯殺蟲
 劑，如棉鈴威(alanycarb)、替滅威(aldicarb)、替滅硯威
 (aldoxycarb)、丁胍、丁氧胍、滅多威(methomyl)、戊氰威
 (nitrilacarb)、歐殺滅(oxamyl)、噻蟎威(tazimcarb)、胍殺威
 (thiocarboxime)、硫敵克(thiodicarb)與久效威
 20 (thiofanox)；苯基甲基胺基甲酸酯殺蟲劑，如除害威
 (allyxycarb)、滅害威(aminocarb)、必克蟲(bufencarb)、畜蟲
 威(butacarb)、氯滅殺威(carbanolate)、除線威(cloethocarb)、
 大跨希(dicresyl)、二氧威(dioxacarb)、EMPC、苯蟲威
 (ethiofencarb)、芬賽威(fenethacarb)、丁基滅必蟲

(fenobucarb)、滅必蝨(isoprocarb)、滅賜克(methiocarb)、必芬治(metolcarb)、茲克威(mexacarbate)、蟬虱威(promacyl)、普滅克(promecarb)、殘殺威(propoxur)、混滅威(trimethacarb)、XMC與滅殺威(xylylcarb)；二硝基酚殺蟲劑，如消酚(dinex)、敵丙(dinoprop)、戊硝酚(dinosam)與DNOC；氟素殺蟲劑，如六氟矽酸鋁、冰晶石、氟化鈉、六氟矽酸鈉與氟蟲胺(sulfluramid)；甲脒殺蟲劑，如三亞蟎(amitraz)、氯苯脒(chlordimeform)、覆滅蟎(formetanate)與伐蟲脒(formparanate)；燻劑殺蟲劑，如丙烯腈、二硫化碳、四氯化碳、氯仿、氯化苦、對-二氯化苯、1,2-二氯丙烷、乙基甲酸酯、二溴乙烷、二氯乙烷、環氧乙烷、氫氰酸、碘化甲烷、溴化甲烷、甲基氯仿、二氯甲烷、萘、磷、氟化硫與四氯乙烷；無機殺蟲劑，如硼砂、多硫化鈣、油酸銅、氯化汞、硫氰酸鉀與硫氰酸鈉；幾丁質合成抑制劑，如雙三氟蟲脲(bistrifluron)、布芬淨(buprofezin)、氯伏隆(chlorfluazuron)、丙氯嗪(cyromazine)、二福隆(diflubenzuron)、環烷脲(flucycloxuron)、氟芬隆(flufenoxuron)、六伏隆(hexaflumuron)、祿芬隆(lufenuron)、敵草氫(novaluron)、多氟蟲酰脲(noviflumuron)、氟幼脲(penfluron)、得伏隆(teflubenzuron)與殺蟲隆(triflumuron)；青春激素模擬物，如保幼醚(epofenonane)、芬諾克(fenoxycarb)、烯蟲乙酯(hydroprene)、烯蟲炔酯(kinoprene)、美賜平(methoprene)、百利普芬(pyriproxyfen)與烯蟲硫酯(triprene)；青春激素如青春賀爾蒙I、青春賀爾

蒙II與青春賀爾蒙III；蠟皮賀爾蒙拮抗劑，如環蟲醯肼
 (chromafenozide)、氯蟲醯肼(halofenozide)、甲氧蟲醯肼(甲
 氧基fenozide)與得芬諾(tebufenozide)；蠟皮賀爾蒙如 α -蠟殼
 素與蠟皮甾酮；蠟皮抑制劑，如戴芬隆(diofenolan)；早熟
 5 素(*precocenes*)如早熟素I、早熟素II 與早熟素III；未分類
 昆蟲生長抑制劑，如第昔尼(dicyclanil)；沙蠶毒素
 (*nereistoxin*)類似物殺蟲劑如免速達(bensultap)、培丹
 (cartap)、硫賜安(thiocyclam)與殺蟲單(thiosultap)；菸鹼類
 殺蟲劑如氟啶蟲醯胺(flonicamid)；硝基胍殺蟲劑如可尼丁
 10 (clothianidin)、達特南(dinotefuran)、益達安(Imidacloprid)
 與賽速安(thiamethoxam)；硝基亞甲基殺蟲劑如烯啶蟲胺
 (nitenpyram)與尼噻嗪(nithiazine)；吡啶甲基胺殺蟲劑如亞
 滅培(acetamiprid)、益達安(Imidacloprid)、烯啶蟲胺
 (nitenpyram)與噻蟲啉(thiacloprid)；有機氯殺蟲劑如溴化
 15 -DDT、毒殺芬(camphechlor)、DDT、pp'-DDT、乙基-DDD、
 HCH、gamma-HCH、林丹(lindane)、氯化甲醇、五氯酚與
 TDE；環二烯殺蟲劑如阿特靈(aldrin)、保滿單
 (bromocyclen)、冰片丹(chlorbicyclen)、可氯丹(chlordane)、
 氯癸酮(chlordecone)、地特靈(dieldrin)、戴露(dilor)、安殺
 20 番(endosulfan)、安特靈(endrin)、HEOD、飛佈達
 (heptachlor)、HHDN、碳氯靈(isobenzan)、異艾劑(isodrin)、
 克來範(kelevan)與米瑞克斯(mirex)；有機磷酸鹽殺蟲劑如
 溴硫磷(bromfenvinfos)、克芬松(chlorfenvinphos)、巴毒磷
 (crotoxyphos)、二氯松(dichlorvos)、雙特氯松(dicrotophos)、

二甲基毒蟲畏(dimethylvinphos)、福司吡酯(fospirate)、飛達松(heptenophos)、甲氧松(methocrotophos)、美文松(mevinphos)、亞素靈(monocrotophos)、乃力松(naled)、萘肽磷(naftalofos)、福文松(phosphamidon)、丙蟲磷(propaphos)、TEPP與滅大松(tetrachlorvinphos)；有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如蔬果磷(dioxabenzofos)、丁苯硫磷(fosmethilan)與賽達松(phenthoate)；脂肪族有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如家蠅磷(acethion)、胺吸磷(amiton)、硫線磷(cadusafos)、氯氧磷(chlorethoxyfos)、氯甲硫磷(chlormephos)、田樂磷(demephion)、田樂磷-O(demephion-O)、田樂磷-S(demephion-S)、滅賜松(demeton)、滅賜松-O、滅賜松-S、滅賜松-甲基、滅賜松-O-甲基、滅賜松-S-甲基、滅賜松-S-甲基硫、二硫松(disulfoton)、愛殺松(ethion)、普伏松(ethoprophos)、IPSP、異拌磷(isothioate)、馬拉松(malathion)、滅克松(methacrifos)、乙醯甲胺磷、異亞硫磷(oxydeprofos)、硫拌磷(oxydisulfoton)、福瑞松(phorate)、治螟靈(sulfotep)、托福松(terbufos)與硫滅松(thiometon)；脂肪族硫胺有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如賽硫磷(amidithion)、果蟲磷(cyanthoate)、大滅松(dimethoate)、益果(ethoate-methyl)、福木松(formothion)、滅加松(mecarbam)、歐滅松(omethoate)、飛克松(prothoate)、蘇硫磷(sophamide)與繁米松(vamidothion)；芳基有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如氯辛硫磷(chlorphoxim)、辛硫磷(phoxim)與辛硫磷-甲基；雜環基有

機硫基磷酸鹽殺蟲劑如甲基吡啶磷(azamethiphos)、牛壁逃(coumaphos)、畜蟲磷(coumithoate)、敵殺磷(dioxathion)、因毒磷(endothion)、滅蚱松(menazon)、茂硫磷(morphothion)、裕必松(phosalone)、白克松(pyraclofos)、必

5 芬松(pyridaphenthion)與喹硫磷(quinothion)；苯並硫基吡喃有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如大賽伏(dithicrofos)與賽伏(thicrofos)；苯並三唑有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如古速松(azinphos)-乙基與古速松(azinphos)-甲基；異引哌有機硫基磷酸鹽殺蟲劑，如得拉松(dialifos)與益滅松(phosmet)；異

10 噁唑有機硫基磷酸鹽殺蟲劑，如加福松(isoxathion)與左拉伏(zolaprofos)；吡啶嘧啶有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如氯白粉松(chlorprazophos)與白粉松(pyrazophos)；吡啶有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如陶斯松(chlorpyrifos)與陶斯松-甲基；嘧啶有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如丁硫松(butathiofos)、二嗪磷、益多

15 松(etrifos)、力輪松(lirimfos)、亞特松(pirimiphos)-乙基、亞特松-甲基、嘧啶松(primidophos)、嘧硫磷(pyrimitate)與替嘧啶松(tebupirimfos)；喹啉有機硫基磷酸鹽殺蟲劑，如拜裕松(quinalphos)與拜裕松-甲基；噻二唑有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如愛打松(athidathion)、噻唑磷(lythidathion)、滅

20 大松(methidathion)與乙噻唑磷(prothidathion)；三唑有機硫基磷酸鹽殺蟲劑，如依殺松(isazofos)與三落松(triazophos)；苯基有機硫基磷酸鹽殺蟲劑如偶氮磷(azothoate)、溴硫磷(bromophos)、溴硫磷-乙基、加芬松(carbophenothion)、必芬松(chlorthiophos)、氰戊菊酯

(cyanophos)、賽滅磷(cythioate)、異氯磷(dicapthion)、除線
 磷(dichlofenthion)、etaphos、伐滅磷(famphur)、樂乃松
 (fenchlorphos)、撲滅松(fenitrothion)、繁福松
 (fensulfothion)、芬殺松(fenthion)、芬殺松-乙基、速殺硫磷
 5 (heterophos)、碘硫磷(jodfenphos)、美硫松(mesulfenfos)、
 巴拉松(parathion)、巴拉松-甲基、芬硫磷(phenkapton)、對
 氯硫磷(phosnichlor)、佈飛松(profenofos)、普硫松
 (prothiofos)、硫丙磷(sulprofos)、亞培松(temephos)、樂乃
 松-3 (trichlormetaphos-3)與三伏松(trifenofos)；**膦酸酯殺蟲**
 10 **劑**，如丁酯膦與三氯松(trichlorfon)；**硫代膦酸殺蟲劑**如四
 甲膦(mecarphon)；**苯基乙基硫代膦酸殺蟲劑**，如大福松
 (fonofos)與三氯酸鹽；**苯基苯硫代膦酸殺蟲劑**如施力松
 (cyanofenphos)、EPN與福賜松(leptophos)；**磷酸醯胺酯殺**
蟲劑，如育畜磷(crufomate)、芬滅松(fenamiphos)、丁硫環
 15 磷(fosthietan)、美福松(mephosfolan)、硫環磷(phosfolan)與
 必美松(pirimetaphos)；**硫代磷酸醯胺酯殺蟲劑**，如歐沙松
 (acephate)、水胺硫磷(isocarbophos)、亞芬松(isofenphos)、
 達馬松(methamidophos)與胺丙畏(propetamphos)；**磷酸二醯**
胺酯殺蟲劑，如甲氟磷(dimefox)、疊氮磷(mazidox)、丙胺
 20 氟磷(mipafox)與八甲磷(schradan)；**噁二嗪殺蟲劑**如因得克
 (indoxacarb)；**鄰苯二甲醯亞胺(phthalimide)**殺蟲劑如得拉
 松(dialifos)、益滅松(phosmet)與治滅寧(tetramethrin)；**吡唑**
殺蟲劑如醋酸清(acetoprole)、乙蟲清(ethiprole)、芬普尼
 (fipronil)、必伏清(pyrafluprole)、必清(pyriprole)、吡蟊安

(tebufenpyrad)、唑蟲醯胺(tolfenpyrad)與凡力清(vaniliprole)；除蟲菊酯殺蟲劑，如阿納寧(acrinathrin)、亞列寧(allethrin)、烯丙菊酯(bioallethrin)、燻蟲菊酯(barthrin)、畢芬寧(bifenthrin)、生乙寧(bioethanomethrin)、

5 環戊烯菊酯(cyclethrin)、乙氰菊酯(cycloprothrin)、氟氯氰菊酯(cyfluthrin)、 β -氟氯氰菊酯、賽洛寧(cyhalothrin)、 γ -賽洛寧、 λ -賽洛寧、賽滅寧(cypermethrin)、 α -賽滅寧、 β -賽滅寧、 θ -賽滅寧、 ζ -賽滅寧、賽酚寧(cyphenothrin)、地滅寧(deltamethrin)、四氟甲醚菊酯(dimefluthrin)、苜菊酯

10 (dimethrin)、炔戊菊酯(empenthrin)、五氟苯菊酯(fenfluthrin)、氯氯菊酯(fenpirithrin)、芬普寧(fenpropathrin)、芬化立(fenvalerate)、氯戊菊酯(esfenvalerate)、氯氯戊菊酯(flucythrinate)、氯胺氯菊酯(fluvalinate)、 τ -氯胺氯菊酯、抗蟲菊(furethrin)、依普寧

15 (imiprothrin)、甲氧苄氯菊酯(metofluthrin)、百滅寧(permethrin)、氯菊酯(biopermethrin)、轉菊酯(transpermethrin)、酚丁滅蟲(phenothrin)、普亞列寧(prallethrin)、丙氯菊酯(profluthrin)、吡菊酯(pyresmethrin)、呋菊酯(resmethrin)、卡呋菊酯(bioresmethrin)、擬除蟲菊酯

20 (cismethrin)、七氯菊酯(tefluthrin)、甲烯菊酯(terallethrin)、胺菊酯(tetramethrin)、泰滅寧(tralomethrin)與四氯菊酯(transfluthrin)；除蟲菊醚殺蟲劑如依芬寧(etofenprox)、三氯醚菊酯(flufenprox)、合芬寧(halfenprox)、丙苯煙菊酯(protrifenbute)與溴氯菊酯(silafluofen)；胺基嘧啶殺蟲劑如

伏芬寧(flufenerim)與畢汰芬(pyrimidifen)；吡咯殺蟲劑如克凡派(chlorfenapyr)；季酮酸殺蟲劑如螺螨酯(spirodiclofen)、螺甲螨酯(spiromesifen)與螺四邁(spirotetramat)；硫脲殺蟲劑如汰芬隆(diafenthiuron)；尿素殺蟲劑如伏克隆(flucofuron)與殺克隆(sulcofuron)；以及未分類殺蟲劑如AKD-3088、氯氰碘柳胺(closantel)、克微唑(crotamiton)、賽伏分(cyflumetofen)、E2Y45、EXD、抗蟎唑(fenazaflor)、芬殺蟎(fenazaquin)、芬噁寧(fenoxacrim)、芬普蟎(fenpyroximate)、FKI-1033、伏鹽胺(flubendiamide)、HGW86、愛美松(hydramethylnon)、IKI-2002、稻瘟靈(isoprothiolane)、特蟎腈(malonoben)、美伏酮(metaflumizone)、惡蟲酮(metoxadiazone)、氟蟻靈(nifluridide)、NNI-9850、NNI-0101、吡蚜酮(pymetrozine)、達蟎酮(pyridaben)、啖蟲丙醚(pyridalyl)、Qcide、碘醚柳胺(rafoxanide)、雷納破(rynaxypyr)、SYJ-159、苯蟎噻(triarathene)與唑蚜威(triazamate)，以及其組合物。

某些殺黴菌劑亦可有益地與本發明化合物結合，包括：2-(硫氰酸甲基硫)-苯並噻唑、2-苯基酚、8-羥基喹啉硫酸鹽、白粉寄生孢素(Ampelomyces)、使君子素(quisqualis)、戊環唑(azaconazole)、亞托敏(azoxystrobin)、枯草桿菌素(Bacillus subtilis)、本達樂(benalaxyl)、免賴得(benomyl)、苯菌胺(benthiavalicarb)-異丙基、苄基胺基苯-硫酸鹽(BABS)、碳酸氫鹽、聯苯、葉枯唑(bismerthiazol)、比多農(bitertanol)、殺稻瘟(blasticidin)-S、硼砂(borax)、波

爾多 (Bordeaux) 混合物、啞醞菌胺 (boscalid)、溴克唑 (bromuconazole)、布瑞莫 (bupirimate)、多硫鈣、敵菌丹 (captafol)、蓋普丹 (captan)、貝分替 (carbendazim)、衛福 (carboxin)、環丙醞菌胺 (carpropamid)、香芹酮 (carvone)、

5 地茂散 (chloroneb)、百菌清 (chlorothalonil)、乙菌利 (chlozolate)、盾殼黴 (Coniothyrium minitans)、氫氧化銅、辛酸銅、氧氯化同銅、硫酸銅、硫酸銅(三鹼基)、氧化亞銅、賽座滅 (cyazofamid)、環氟菌胺 (cyflufenamid)、克絕 (cymoxanil)、環唑醇 (cyproconazole)、賽普洛 (cyprodinil)、

10 邁隆 (dazomet)、咪菌威 (debacarb)、二銨乙烯基雙-(二硫胺基甲酸酯)、益發靈 (dichlofluanid)、雙氯酚、雙氯氟菌胺 (diclocymet)、達滅淨 (diclomezine)、二氯喃 (dichloran)、萬毒靈 (diethofencarb)、待克利 (difenoconazole)、待克奎 (difenzoquat)、二氟林 (diflumetorim)、達滅芬 (dimethomorph)、醚菌胺 (dimoxystrobin)、達克利 (diniconazole)、達克利-M、消蟎通 (dinobuton)、白粉克 (dinocap)、二苯胺、腈硫醯 (dithianon)、嗎菌靈 (dodemorph)、嗎菌靈醋酸鹽、多果定 (dodine)、多果定自由鹼、護拉松 (edifenphos)、依普座 (epoxiconazole)、噻唑菌胺

20 (ethaboxam)、乙氧基喹啉、依得利 (etridiazole)、凡沙克絕 (famoxadone)、咪唑酮菌素 (fenamidone)、芬瑞莫 (fenarimol)、腈苯唑 (fenbuconazole)、甲呋醞苯胺 (fenfuram)、環醞菌胺 (fenhexamid)、禾草靈 (fenoxanil)、拌種咯 (fempiclonil)、苯溴啞 (fenpropidin)、芬普福

(fenpropimorph)、三苯錫(fentin)、三苯錫醋酸鹽、三苯錫
 氫氧化物、福美鐵(ferbam)、福米綜(ferimzone)、福吉胺
 (fluazinam)、護汰寧(fludioxonil)、氟嗎啉(flumorph)、氟菌
 胺(fluopicolide)、唑呋草(fluoroimide)、氟啉菌酯
 5 (fluoxastrobin)、氟喹唑(fluquinconazole)、氟矽唑
 (flusilazole)、氟硫滅(flusulfamide)、福多寧(flutolanil)、護
 汰芬(flutriafol)、福爾培(folpet)、甲醛、福賽得(fosetyl)、
 福賽得-鋁、麥穗寧(fuberidazole)、呋霜靈(furalaxyl)、福拉
 比(furametpyr)、雙辛胍胺(guazatine)、雙辛胍胺醋酸鹽、
 10 GY-81、六氯化苯、菲克立(hexaconazole)、殺蚊寧
 (hymexazol)、依滅列(imazalil)、依滅列硫酸鹽、易胺座
 (imibenconazole)、克熱淨(iminoctadine)、克熱淨三醋酸鹽、
 克熱淨三(烷苯磺酸鹽)、種菌唑(ipconazole)、丙基喜樂松
 (iprobenfos)、依普同(iprodione)、丙森辛(iprovalicarb)、稻
 瘟靈(isoprothiolane)、嘉賜黴素(kasugamycin)、嘉賜黴素氯
 化氫水合物、克收欣(kresoxim)-甲基、代森錳銅
 (mancopper)、代森錳鋅(mancozeb)、錳乃浦(maneb)、滅派
 林(mepanipyrim)、滅普寧(mepronil)、氯化汞、氧化汞、氯
 化亞汞、甲霜靈(metalaxyl)、精甲霜靈(mefenoxam)、甲霜
 15 靈-M、斯美地(metam)、斯美地-銨、斯美地-鉀、斯美地-
 鈉、滅特座(metconazole)、磺菌威(methasulfocarb)、碘化甲
 烷、異硫氰酸甲烷、免得爛(metiram)、苯氧菌胺
 (metominostrobin)、表苯菌酮(metrafenone)、米多黴素
 (mildiomycin)、邁克尼(myclobutanil)、代森鈉(nabam)、酞

菌酯 (nitrothal-isopropyl)、尼瑞莫 (nuarimol)、辛噻酮
(octhilinone)、呋噻胺 (ofurace)、油酸 (脂肪酸)、肟醚菌胺
(orysastrobin)、歐殺斯 (oxadixyl)、快得寧 (oxine-copper)、
5 曝咪唑富馬酸鹽 (oxpoconazole fumarate)、嘉保信
(oxycarboxin)、稻瘟酯 (pefurazoate)、平克座 (penconazole)、
賓得克利 (pencycuron)、五氯酚、五氯苯基月桂酸酯、吡噻
菌胺 (penthioapyrad)、苯基醋酸汞、膦酸、熱必斯 (phthalide)、
啉氧菌酯 (picoxystrobin)、保利黴素 (polyoxin) B、保利黴素
(polyoxins)、多氧黴素 (polyoxorim)、碳酸氫鉀、羥基喹啉
10 硫酸鉀、撲殺熱 (probenazole)、撲克拉 (prochloraz)、撲滅寧
(procymidone)、普拔克 (propamocarb)、普拔克氯化氫、普
克利 (propiconazole)、甲基鋅乃浦 (propineb)、丙氧喹啉
(proquinazid)、丙硫菌唑 (prothioconazole)、百克敏
(pyraclostrobin)、白粉松 (pyrazophos)、稗草畏
15 (pyributicarb)、比芬諾 (pyrifenox)、嘧黴胺 (pyrimethanil)、
咯喹酮 (pyroquilon)、滅藻醌 (quinoclamine)、快諾芬
(quinoxifen)、五氯硝基苯 (quintozene)、大虎杖 (Reynoutria
sachalinensis) 萃取物、矽噻菌胺 (silthiofam)、矽氟唑
(simeconazole)、2-苯基苯氧鈉、碳酸氫鈉、五氯苯氧化鈉、
20 螺環菌胺 (spiroxamine)、硫、SYP-Z071、焦油 (tar oils)、戊
唑醇 (tebuconazole)、四氯硝基苯 (tecnazene)、四克利
(tetraconazole)、腐絕 (thiabendazole)、賽氟滅
(thifluzamide)、硫菌靈 (thiophanate)-甲基、福美雙 (thiram)、
噻噻菌胺 (tiadinil)、脫克松 (tolclofos)-甲基、甲基益發靈

(tolylfluanid)、三泰芬(triadimefon)、三泰隆(triadimenol)、
 三唑氧(triazoxide)、三賽唑(tricyclazole)、三得芬
 (tridemorph)、三氟敏(trifloxystrobin)、賽福座
 (triflumizole)、賽福寧(triforine)、環菌唑(triticonazole)、井
 5 岡黴素(validamycin)、免克寧(vinclozolin)、代森鋅(zineb)、
 福美鋅(ziram)、苯醯菌胺(zoxamide)、假絲酵母菌(*Candida*
oleophila)、尖孢鐮刀菌(*Fusarium oxysporum*)、沾帚黴
 (*Gliocladium* spp.)、大伏革菌(*Phlebiopsis gigantea*)、淺灰
 綠鏈黴菌(*Streptomyces griseoviridis*)、木黴菌(*Trichoderma*
 10 spp.)、(RS)-N-(3,5-二氯苯基)-2-(甲氧基甲基)-琥珀醯胺、
 1,2-二氯丙烷、1,3-二氯-1,1,3,3-四氯丙酮水合物、1-氯-2,4-
 二硝基苯、1-氯-2-硝基丙烷、2-(2-十七烷-2-咪唑啉-1-基)
 乙醇、2,3-二氫-5-苯基-1,4-二噻-1,1,4,4-四氧化物、2-甲氧
 基乙基醋酸汞、2-甲氧基乙基氯化汞、2-甲氧基乙基矽酸汞、
 15 3-(4-氯苯基)-5-甲基羅丹寧、4-(2-硝基丙-1-烯基)苯基硫氰
 醯酸酯：安破松(ampropylfos)、敵菌靈(anilazine)、力西寧
 (azithiram)、多硫化鋇、Bayer 32394、麥鏽靈(benodanil)、
 醯肱肱(benquinox)、苯他隆(bentaluron)、苯瑪松
 (benzamacril)；苯瑪松(benzamacril)-異丁基、本碼福
 20 (benzamorf)、樂殺蟎(binapacryl)、雙(甲基汞)硫酸鹽、雙(三
 丁基錫)氧化物、得滅多(buthiobate)、鎘鈣銅鋅鉻酸硫酸
 鹽、嗎菌威(carbamorph)、CECA、氯苯噻酮
 (chlobenthiazone)、氯安弗美(chloraniformethan)、氯芬唑
 (chlorfenazole)、四氯喹噁啉(chlorquinox)、甘寶素

(climbazole)、銅雙(3-苯基水楊酸鹽)、銅鋅鉻酸鹽、銅合浦
(cufraneb)、銅胼硫酸鹽、銅浦安(cuprobam)、環氟醯胺
(cyclafuramid)、氟菌靈(cypendazole)、酯菌胺(cyprofuram)、
癸磷錫(decalfentin)、二氯萘醌(dichlone)、菌核利
5 (dichlozoline)、苜氯二唑醇(diclobutrazol)、甲菌定
(dimethirimol)、敵菌死(dinocton)、敵磺(dinosulfon)、硝丁
酯(dinoterbon)、雙吡硫翁(dipyrithione)、普得松
(ditalimfos)、多地辛(dodicin)、聯胺噁唑酮(drazoxolon)、
EBP、ESBP、乙環唑(etaconazole)、代森硫(etem)、乙寧
10 (ethirim)、敵克松(fenaminosulf)、咪菌唑(fenapanil)、種依
酯(fenitropan)、粉唑醇(fluotrimazole)、二假呋醯胺
(furcarbanil)、呋咪唑(furconazole)、順呋咪唑、茂谷樂
(furmecyclox)、呋菌隆(furophanate)、葡糖啖(glyodine)、灰
黃黴素(griseofulvin)、丙烯酸喹啉酯(halacrinat)、Hercules
15 3944、己硫松(hexylthiofos)、ICIA0858、異潘松
(isopamphos)、異凡二酮(isovaledione)、鄰醯胺(mebenil)、
米卡賓(mecarbinzid)、焦所隆(metazoxolon)、呋菌胺
(methfuroxam)、甲基二氟二醯胺汞、噻菌胺(metsulfovax)、
代森環(milneb)、糠氯酸酐(mucochloric anhydride)、甲菌利
20 (myclozolin)、N-3,5-二氯苯基-琥珀醯胺、N-3-硝基苯基衣
康醯胺、遊鏈黴素(natamycin)、N-乙基汞-4-甲苯磺醯基苯
胺、雙(二甲基二硫胺基甲酸酯)鎳、OCH、苯基二甲基二硫
基胺基甲酸酯汞、苯基硝酸汞、嘉賜米松(phosdiphen)、硫
菌威(prothiocarb)；硫菌威氯化氫、賜家洛(pyracarbolid)、

吡啶腈、氯甲氧吡啶(pyroxychlor)、甲氧吡啶(pyroxyfur)、
 喹啉醋酸醇(quinacetol)；喹啉醋酸醇硫酸酯、醌菌脲
 (quinazamid)、喹糠唑(quinconazole)、雷苯唑(rabenzazole)、
 水楊酸苯胺、SSF-109、戊苯砒(sultropen)、特克寧
 5 (tecoram)、噻嗪氟(thiadifluor)、噻菌腈(thicyofen)、硫氟芬
 (thiochlorfenphim)、多保淨(thiophanate)、克殺蟎
 (thioquinox)、替係米(tioxymid)、威菌靈(triamiphos)、噻菌
 醇(triarimol)、三丁替(triazbutil)、水楊菌胺(trichlamide)、
 爾伯昔(urbacid)、XRD-563，與氟菌胺(zarilamid)，以及其
 10 任一組合物。

某些可用於與本發明化合物結合之除草劑包括：醯胺
 類除草劑如烯草胺(allidochlor)、氟丁草胺(beflubutamid)、
 胺酸殺(benzadox)、苯安(benzipram)、溴丁醯草胺
 (bromobutide)、唑草胺(cafenstrole)、CDEA、氯硫胺
 15 (chlorthiamid)、賽培唑(cyprazole)、汰草滅(dimethenamid)、
 汰草滅-P、大芬滅(diphenamid)、依普納(epronaz)、依普米
 (etnipromid)、四唑草胺(fentrazamide)、胺草唑(flupoxam)、
 氟磺胺草醚(fomesafen)、鹵殺芬(halosafen)、異卡米
 (isocarbamid)、異噁醯草胺(isoxaben)、萘氧丙草胺
 20 (napropamide)、鈉得爛(naptalam)、烯草胺(pethoxamid)、
 戊炔草胺(propyzamide)、喹啉醯胺(quinonamid)與牧草胺
 (tebutam)；苯胺除草劑如丁醯草胺(chloranocryl)、順苯胺、
 克普草(clomeprop)、環草胺(cypromid)、吡氟醯草胺
 (diflufenican)、乙氧本草胺(etobenzanid)、芬蘇藍

(fenasulam)、噻唑草酯胺(flufenacet)、弗芬肯(flufenican)、
滅芬草(mefenacet)、氟磺草胺(mefluidide)、噁唑草胺
(metamifop)、庚草胺(monafide)、萘丙胺(naproanilide)、甲
氯草胺(pentachlor)、氯吡草胺(picolinate)與敵稗
5 (propanil)；芳基丙胺酸除草劑如新燕靈(benzoylprop)、麥
草伏(flamprop)與麥草伏-M；氯乙酯苯胺除草劑如醋氯
(acetochlor)、拉草(alachlor)、丁基拉草(butachlor)、丁烯草
胺(butenachlor)、異丁草胺(delachlor)、二甲草胺
(diethyl)、二甲草胺(dimethachlor)、滅草胺(metazachlor)、
10 異丙甲草胺(metolachlor)、S-異丙甲草胺、普拉草
(pretilachlor)、雷蒙得(propachlor)、異丙草胺
(propisochlor)、丙炔草胺(prynachlor)、特丁草胺
(terbuchlor)、噁吩草胺(thenylchlor)與二甲本草胺
(xylachlor)；磺基苯胺除草劑如苯並福(benzofluor)、磺草福
15 (perfluidone)、吡嘧蘇芬(pyrimisulfan)與氟唑草胺
(proflumizoxon)；磺酯胺除草劑如磺草靈(asulam)、卡蘇藍
(carbasulam)、福蘇藍(fenasulam)與甘草磷(oryzalin)；抗生
素除草劑如雙丙胺磷(bilanafos)；苯甲酸除草劑如草滅平
(chloramben)、麥草畏(dicamba)、2,3,6-TBA與殺草畏
20 (tricamba)；嘧啶氧基苯甲酸除草劑如雙草醚(bispyribac)與
嘧草醚(pyriminobac)；嘧啶基硫基苯甲酸除草劑如嘧草硫
醚(pyritiobac)；酰胺除草劑如氯酰胺甲酯(chlorthal)；吡啶
草酸除草劑如氯胺基吡啶酸(aminopyralid)、二氯吡啶酸
(clopyralid)與毒莠定(picloram)；喹啉羧酸除草劑如快克草

- (quinclorac)與氯甲喹啉酸(quinmerac)；砷類除草劑如二甲基砷酸、CMA、DSMA、六氟酸鹽、MAA、MAMA、MSMA、亞砷酸鉀與亞砷酸鈉；苯醯基環己烷二酮除草劑如表硝草酮(mesotrione)、磺草酮(sulcotrione)、特福三酮(tefuryltrione)
- 5 與探普三酮(tembotrione)；苯並呋喃烷基磺酸鹽除草劑如呋草黃(benfuresate)與乙呋草黃(ethofumesate)；胺基甲酸酯除草劑如磺草靈(asulam)、羧酸唑(carboxazole)、氯普卡(chlorprocarb)、二氯美(dichlormate)、芬納蘇藍(fenasulam)、卡靈草(karbutilate)與特草靈(terbucarb)；苯胺
- 10 甲酸 carbanilate)除草劑如燕麥靈(barban)、BCPC、卡蘇藍(carbasulam)、苄草胺(carbetamide)、CEPC、氯炔草靈(chlorbufam)、氯苯胺零(chlorpropham)、CPPC、甜菜安(desmedipham)、棉安寧(phenisopham)、本敵草(phenmedipham)、本敵草-乙基、苯胺靈(propham)與滅草靈
- 15 (swep)；環己烯肟除草劑如禾草滅(alloxydim)、丁本草酮(butroxydim)、克草酮(clethodim)、克氧啉(cloproxydim)、環殺草(cycloxydim)、環苯草酮(profoxydim)、西殺草(sethoxydim)、得殺草(tepraloxym)與肟草酮(tralkoxydim)；環丙基異噁唑除草劑如異噁氯草酮
- 20 (isoxachlortole)與百農思(isoxaflutole)；二羧亞醯胺除草劑如雙苯嘧啶酮(benzfendizone)、吲哚草酮酯(cinidon)-乙基、福滿辛(flumezin)、氟烯草酸(flumiclorac)、丙炔呋草胺(flumioxazin)與炔草胺(flumipropyn)；二硝基苯胺除草劑如倍分尼(benfluralin)、比達寧(butralin)、敵樂胺

(dinitramine)、乙丁烯氟寧(ethalfluralin)、貝殺靈(fluchloralin)、異樂靈(isopropalin)、美普林(methalpropalin)、滅殺草(nitralin)、歐拉靈(oryzalin)、施得圃(pendimethalin)、氨基樂靈(prodiamine)、環丙氟靈

5 (profluralin)與三福林(trifluralin)；二硝基酚除草劑如地諾芬(dinofenat)、地諾普(dinoprop)、敵蟊普(dinosam)、達諾殺(dinoseb)、特樂酚(dinoterb)、DNOC、硝草酚(etinofen)與地樂施(medinoterb)；二苯基醚除草劑如氯氟草醚(ethoxyfen)；硝基苯基醚除草劑如三氯羧草醚

10 (acifluorfen)、本草醚(aclonifen)、必芬諾(bifenox)、氯甲氧基酚、全滅草(chlornitrofen)、依尼普(etniproimid)、三氯硝草醚(fluorodifen)、乙羧氟草醚(fluoroglycofen)、氯除草醚(fluoronitrofen)、氯磺胺草醚(fomesafen)、呋氧草醚(furyloxyfen)、鹵殺芬(halosafen)、乳氟禾草靈(lactofen)、

15 護谷(nitrofen)、硝福芬(nitrofluorfen)與復祿芬(oxyfluorfen)；二硫基胺基甲酸酯除草劑如邁龍(dazomet)與斯美地(metam)；鹵化脂肪族除草劑如阿落略(alorac)、三氯丙酸(chloropon)、陶本(dalapon)、四氯丙酸(flupropanate)、六氯丙酮、碘甲烷(iodomethane)、溴化甲烷、

20 單氯醋酸、SMA與TCA；咪唑酮除草劑如咪草酯(imazamethabenz)、甲氧咪草煙(imazamox)、甲基咪草煙(imazapic)、咪唑菸酸(imazapyr)、滅草喹(imazaquin)與普施特(imazethapyr)；無機除草劑如胺基磺酸銨、硼砂、氯酸鈣、硫酸銅、硫酸鐵、疊氮鉀、氯酸鉀、疊氮鈉、氯酸鈉

與硫酸；腈類除草劑如溴普尼(bromobonil)、伴地農(bromoxynil)、羥敵草腈(chloroxynil)、敵草腈(dichlobenil)、碘普尼(iodobonil)、碘苯腈(ioxynil)與雙唑草腈(pyraclonil)；有機磷除草劑如胺草磷(amiprofos)-甲基、莎稗磷(anilofos)、地散磷(bensulide)、雙丙安磷(bilanafos)、抑草磷(butamifos)、2,4-DEP、DMPA、EBEP、殺木磷(fosamine)、固殺草(glufosinate)、嘉磷賽(glyphosate)與哌草磷(piperophos)；苯氧基除草劑如溴酚肟(bromofenoxim)、克普草(clomeprop)、2,4-DEB、2,4-DEP、地芬噴(difenopenten)、地索(disul)、抑草蓬(erbon)、依尼普(etnipromid)、芬特庫(fenteracol)與三氟禾草肟(trifopsime)；苯氧基醋酸除草劑如4-CPA、2,4-D、3,4-DA、MCPA、MCPA-硫基乙基與2,4,5-T；苯氧基丁酸基除草劑如4-CPB、2,4-DB、3,4-DB、MCPB與2,4,5-TB；苯氧基丙酸基除草劑如調果酸(cloprop)、4-CPP、滴丙酸(dichlorprop)、滴丙酸-P、3,4-DP、涕丙酸(fenoprop)、甲氯丙酸(mecoprop)與甲氯丙酸-P；芳氧基苯氧基丙酸除草劑如氯瑞福(chlorazifop)、羅地納福(clodinafop)、克羅福(clofop)、賽伏草(cyhalofop)、禾草靈(diclofop)、精噁唑禾草靈(fenoxaprop)、精噁唑禾草靈-P、噻唑禾草靈(fenthiaprop)、精吡氟禾草靈(fluzifop)、精吡氟禾草靈-P、合氯氟(haloxyfop)、合氯氟-P、異噁草醚(isoxapyrifop)、噁唑草胺(metamifop)、普拔草(propaquizafop)、喹禾靈(quizalofop)、喹禾靈-P與三福(trifop)；苯烯基二胺除草劑

- 如敵草胺(dinitramine)與氯氣樂靈(prodiamine);吡啉基除草劑如吡草酮(benzofenap)、苄草啞(pyrazolynate)、吡索福托(pyrasulfotole)、苄草啞芬(pyrazoxyfen)、吡噁磺(pyroxasulfone)與拓撲米酮(topramezone);吡啉基苯基除草劑如異丙噁草酯(fluzolate)與吡草醚(pyraflufen);噁嗪除草劑如噁噁嗪(credazine)、吡噁福(pyridafol)與吡啉酸鹽(pyridate);噁嗪酮除草劑如霸草靈(brompyrazon)、氯草敏(chloridazon)、二咪噁酮(dimidazon)、氯噁嗪草酯(flufenpyr)、美福瑞噁(metflurazon)、達草滅(norflurazon)、噁吡嗪(oxapyrazon)與吡單農(pydanon);吡啉除草劑如氯胺基吡啉酸(aminopyralid)、克利啉(clidinate)、二氯吡啉酸(clopyralid)、汰硫草(dithiopyr)、氟氯比(fluroxypyr)、鹵啉草(haloxydine)、毒莠定(picloram)、普草克(picolinafen)、氯草啉(pyriclor)、噁草啉(thiazopyr)與三氯比(triclopyr);噁啉二胺除草劑如依瑞米丹(iprymidam)與替可寧(tioclorim);四級銨除草劑如賽伯刈(cyperquat)、二依馬(diethamquat)、燕麥枯(difenzoquat)、戴開特(diquat)、伐草快(morfamquat)與巴拉刈(paraquat);硫基胺基甲酸酯除草劑如滴丁酯(butylate)、環草特(cycloate)、燕麥威(di-allate)、EPTC、禾草畏(esprocarb)、硫草敵(ethiolate)、異普敵(isopolinate)、甲硫苯畏(methiobencarb)、草達滅(molinate)、平草丹(orbencarb)、克草猛(pebulate)、苄草丹(prosulfocarb)、稗草畏(pyributicarb)、菜草畏(sulfallate)、殺丹(thiobencarb)、仲草丹(tiocarbazil)、三烯滅(tri-allate)

與滅草猛(vernolate)；硫基碳酸除草劑如草滅散(dimexano)、EXD 與補滅生(proxan)；硫脲除草劑如滅草恆(methiuron)；三嗪除草劑如殺草淨(dipropetryn)、三嗪氟草胺(triaziflam)與三羥基三嗪；氟三嗪除草劑如草脫淨(atrazine)、可樂津(chlorazine)、氟乃淨(cyanazine)、環丙津(cyprazine)、甘草津(eglinazine)、草怕津(ipazine)、半吡嗪(mesoprazine)、丙西嗪(procyazine)、甘撲津(proglinazine)、撲滅津(propazine)、西普嗪(sebuthylazine)、西嗎津(simazine)、草淨津(terbuthylazine)與草達津(trietazine)；甲

10 氧基三嗪除草劑如莠去通(atraton)、醚草通(methometon)、撲滅通(prometon)、密草通(secbumeton)、西瑪通(simeton)與特丁通(terbumeton)；甲基硫基三嗪除草劑如草殺淨(amestryne)、滅蘇民(aziprotryne)、氟草淨(cyanatryne)、敵草淨(desmetryne)、異戊乙淨(dimethametryne)、格草淨(methoprotryne)、撲草淨(prometryne)、西草淨(simetryne)與

15 特丁淨(terbutryne)；三嗪酮除草劑如雅米三酮(ametridione)、雅米嗪(amibuzin)、環嗪酮(hexazinone)、丁嗪草酮(isomethiozin)、本草酮(metamitron)與必嗪草酮(metribuzin)；三唑除草劑如胺基三唑(amtrole)、唑草胺(cafenstrole)、依普納(epronaz)與氟胺草唑(flupoxam)；三唑

20 酮除草劑如胺唑草酮(amicarbazone)、苯卡酮(bencarbazone)、克繁草(carfentrazone)、氟酮磺隆(flucarbazone)、丙苯磺隆(propoxycarbazone)、磺酰唑草酮(sulfentrazone)與噻恩卡酮(thiencarbazone)-甲基；三唑酮密

啖除草劑如氯酯磺草胺(cloransulam)、雙氯磺草胺(diclosulam)、雙氯磺草胺(florasulam)、唑啞磺草胺(flumetsulam)、甲氧磺草胺(metosulam)、五氯磺草胺(penoxsulam)與吡咯蘇藍(pyroxsulam)；脲啞啖除草劑如氯丙啞草酯(butafenacil)、除草定(bromacil)、福丙西(flupropacil)、異草定(isocil)、環草定(lenacil)與特草定(terbacil)；3-苯基脲啞啖；尿素除草劑如苯噻隆(benzthiazuron)、苄草隆(cumyluron)、環莠隆(cycluron)、氯雙脲(dichloralurea)、二氯吡隆(diflufenzopyr)、異草烷隆(isonoruron)、異惡隆(isouron)、甲基苯噻隆(methabenzthiazuron)、莫蘇隆(monisouron)與草完隆(noruron)；苯基尿素除草劑如安蘇隆(anisuron)、炔草隆(buturon)、氯溴隆(chlorbromuron)、氯特龍(chloreturon)、氯麥隆(chlorotoluron)、枯草隆(chloroxuron)、殺草隆(daimuron)、枯莠隆(difenoxuron)、噁唑隆(dimefuron)、達有隆(diuron)、非草隆(fenuron)、伏草隆(fluometuron)、殺克丹(fluothiuron)、異丙隆(isoproturon)、理有隆(linuron)、滅草恆(methiuron)、甲基殺草隆(methyldymron)、甲氧苯草隆(metobenzuron)、溴谷隆(metobromuron)、甲氧隆(metoxuron)、單利谷隆(monolinuron)、滅草隆(monuron)、草不隆(neburon)、對福隆(parafluron)、稀草隆(phenobenzuron)、環草隆(siduron)、四福隆(tetrafluron)與噻二唑苯基脲(thidiazuron)；啞啖磺基尿素除草劑如啞磺隆(amidosulfuron)、四唑啞磺隆(azimsulfuron)、苄啞磺隆

(bensulfuron)、氯嘧磺隆(chlorimuron)、環磺隆(cyclosulfamuron)、亞速隆(ethoxysulfuron)、伏速隆(flazasulfuron)、氟吡磺隆(flucetosulfuron)、氟啶嘧磺隆(flupyrsulfuron)、甲磺胺磺隆(foramsulfuron)、氯嘧磺隆(halosulfuron)、依速隆(imazosulfuron)、甲磺胺磺隆(mesosulfuron)、煙嘧磺隆(nicosulfuron)、嘧苯胺磺隆(orthosulfamuron)、環氧嘧磺隆(oxasulfuron)、氟嘧磺隆(primisulfuron)、吡嘧磺隆(pyrazosulfuron)、嘧磺隆(rimsulfuron)、甲嘧磺隆(sulfometuron)、磺醯磺隆(sulfosulfuron)與三氟啶磺隆(trifloxysulfuron)；三嗪磺基尿素除草劑如硫醯尿素(chlorsulfuron)、西速隆(cinosulfuron)、胺苯磺隆(ethametsulfuron)、碘磺隆(iodosulfuron)、甲磺隆(metsulfuron)、氟磺隆(prosulfuron)、噻吩磺隆(thifensulfuron)、醚苯磺隆(triasulfuron)、苯磺隆(tribenuron)、氟胺磺隆(triflusulfuron)與三氟甲磺隆(tritosulfuron)；噻二唑基尿素除草劑如丁硫隆(buthiuron)、乙醛敵滅隆(ethidimuron)、丁噻隆(tebuthiuron)、伏噻隆(thiazafluron)與賽苯隆(thidiazuron)；與未分類除草劑如丙烯醛(acrolein)、烯丙醇、草分定(azafenidin)、草除靈(benazolin)、苯達靈(bentazone)、苯並雙環酮(benzobicyclon)、丁硫二唑(buthidazole)、氟醯胺鈣、卡苯二氯(cambendichlor)、伐草克(chlorfenac)、麥草散(chlorfenprop)、氯氟唑(chlorflurazole)、氯芴素(chlorflurenol)、環庚草醚(cinmethylin)、可滅蹤

(clomazone)、CPMF、甲酚(cresol)、鄰-二氯苯、哌草丹(dimepiperate)、草燕滅(endothal)、唑啞草(fluoromidine)、氟啞草酮(fluridone)、氟咯草酮(flurochloridone)、呋草酮(flurtamone)、氟噻草酯(fluthiacet)、節草酮(indanofan)、滅
 5 草啞(methazole)、異硫氰酸甲酯、喜白(nipyraclofen)、OCH、快噁草酮(oxadiargyl)、樂滅草(oxadiazon)、噁嗪草酮(oxaziclomefone)、五氯酚、環戊噁草酮(pentoxazone)、苯基醋酸汞、匹諾丹(pinoxaden)、普蘇林(prosulfalin)、嘧啞
 10 肟草醚(pyribenzoxim)、環酯草醚(pyriftalid)、滅藻醌(quinoclamine)、硫氰苯胺(rhodethanil)、蘇葡卡賓(sulglycapin)、噻二嗪(thidiazimin)、滅草環(tridiphane)、三甲靈(trimeturon)、三丙丹(tripropindan)與三汰(tritac)。

【圖式簡單說明】

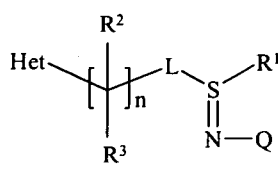
(無)

15 【主要元件符號說明】

(無)

十、申請專利範圍：

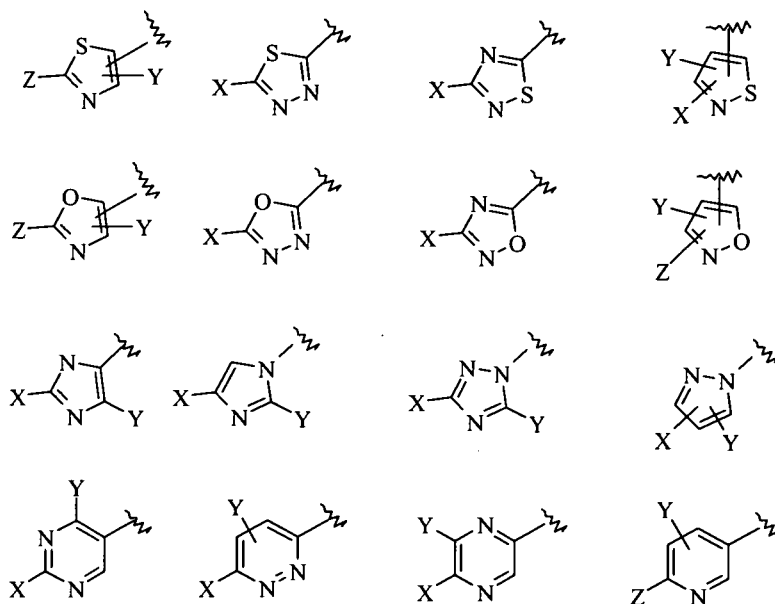
1. 一種如式(I)之化合物，



(I)

其中

5 Het代表：



X代表鹵素、C₁-C₄烷基、C₁-C₄鹵素烷基、C₂-C₄烯基、C₂-C₄炔基、C₂-C₄鹵素烯基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄鹵素烷氧基、CN、NO₂、COOR⁴或CONR⁴R⁵；

10 Y代表氫、鹵素、C₁-C₄烷基、C₁-C₄鹵素烷基、C₂-C₄烯基、C₂-C₄炔基、C₂-C₄鹵素烯基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄鹵素烷氧基、CN、NO₂、COOR⁴、CONR⁴R⁵、芳基或雜芳基；

15 Z代表C₁-C₄鹵素烷基、C₂-C₄烯基、C₂-C₄炔基、C₂-C₄鹵素烯基、C₁-C₄鹵素烷氧基、CN、NO₂、COOR⁴或

CONR^4R^5 ;

n 為一 0-3 之整數 ;

L 代表一單鍵或 $-\text{CH}_2-$;

R^1 代表 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 鹵素烷基、 C_3 - C_6 烯基、
5 C_3 - C_6 炔基、 C_3 - C_6 鹵素烯基、芳基(C_1 - C_4)烷基 ;

R^2 與 R^3 獨立地代表氫、鹵素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 鹵素
素烷基、 C_2 - C_4 烯基、 C_2 - C_4 炔基、 C_2 - C_4 鹵素烯基、 C_1 - C_4
烷氧基、 C_1 - C_4 鹵素烷氧基、 CN 、 SO_mR^6 其中 m 為 0-2 之
10 整數、芳基(C_1 - C_4)烷基，或者， R^2 與 R^3 與一般連結於其
上之碳結合形成一 3-6 員環 ;

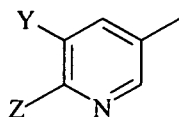
R^4 與 R^5 獨立地代表氫、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 鹵素烷基 ;
 C_3 - C_6 烯基、 C_3 - C_6 炔基、 C_3 - C_6 鹵素烯基、芳基、或芳基
(C_1 - C_4) 烷基 ;

R^6 代表 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 鹵素烷基、 C_3 - C_6 烯基、
15 C_3 - C_6 炔基、 C_3 - C_6 鹵素烯基、或芳基(C_1 - C_4) 烷基 ; 以及
 Q 代表 NO_2 或 CN 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 Q 代表 CN 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 R^2 與 R^3 獨立地代
表氫或 C_1 - C_4 烷基，或 R^2 與 R^3 與一般連結於其上之碳結合
20 形成一 3-6 員環。

4. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 Het 代表



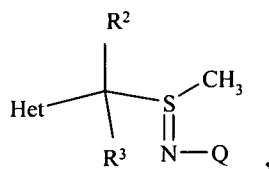
其中

Y代表氫、鹵素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 鹵素烷基、 C_2 - C_4 烯基、 C_2 - C_4 炔基、 C_2 - C_4 鹵素烯基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 鹵素烷氧基、CN、 NO_2 、 $COOR^4$ 、 $CONR^4R^5$ 或芳基；以及

5 Z代表 C_1 - C_4 鹵素烷基、 C_2 - C_4 烯基、 C_2 - C_4 炔基、 C_2 - C_4 鹵素烯基、 C_1 - C_4 鹵素烷氧基、CN、 NO_2 、 $COOR^4$ 或 $CONR^4R^5$ 。

5. 如申請專利範圍第4項之化合物，其中Y代表氫，且Z代表 C_1 - C_2 鹵素烷基。

10 6. 如申請專利範圍第1項之化合物，具下式



其中Het、Q、 R^2 與 R^3 如先前之定義。

7. 一種控制昆蟲之組成物，包含如申請專利範圍第1項之化合物，與植物學上可接受之載體組合。

15 8. 一種控制昆蟲之方法，包含施加昆蟲-失活量之如申請專利範圍第1項之化合物至所欲控制位置。