(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월03일
(11) 등록번호 10-2062422
(24) 등록일자 2019년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 263/57 (2006.01) *A01N 25/02* (2006.01)
A01N 43/72 (2006.01) *C07D 413/04* (2006.01)
C07D 498/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 263/57 (2013.01)
A01N 25/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7019109
(22) 출원일자(국제) 2013년12월26일
심사청구일자 2018년08월01일
(85) 번역문제출일자 2015년07월15일
(65) 공개번호 10-2015-0103061
(43) 공개일자 2015년09월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/085339
(87) 국제공개번호 WO 2014/104407
국제공개일자 2014년07월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-284302 2012년12월27일 일본(JP)
JP-P-2013-015197 2013년01월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2011/049221 A1*
WO2011049221 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

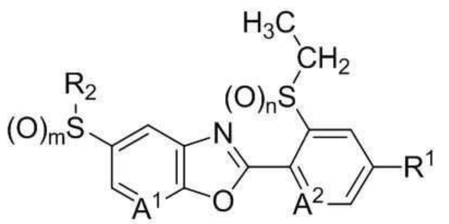
(73) 특허권자
수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드
일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2쵸메 27-1
(72) 발명자
다카하시 마사키
일본국 효고켄 다카라즈카시 다카츠카사 4쵸메 2-1 수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드 내
다나베 다카마사
일본국 효고켄 다카라즈카시 다카츠카사 4쵸메 2-1 수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 **융합된 옥사졸 화합물 및 그의 해충 방제를 위한 용도**

(57) 요 약

하기 식 (1)의 뛰어난 해충 방제 효과를 갖는 화합물을 개시한다:



(1)

여기서 A^1은 $N(O)_p$ 또는 CH를 나타내고; A^2는 $N(O)_q$를 나타내고; R^1은 트리플루오로메틸기, 할로겐 원자 또는 수소 원자를 나타내고; R^2는 C1-C3 퍼플루오로알킬기를 나타내고; p 는 0 또는 1을 나타내고; q 는 0 또는 1을 나타내고; n 은 0, 1 또는 2를 나타내고; m 은 0, 1 또는 2를 나타낸다.

(52) CPC특허분류

A01N 43/72 (2013.01)

C07D 413/04 (2013.01)

C07D 498/04 (2013.01)

(72) 발명자

이토 마이

일본국 효고켄 다카라즈카시 다카츠카사 4쵸메 2-1 수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드 내

이와타 아츠시

미국, 캘리포니아 94596-8025, 스윗 200 월너트 크릭, 리비에라 애버뉴 1600, 베일런트 유. 에스.에이. 코포레이션 내

노쿠라 요시히코

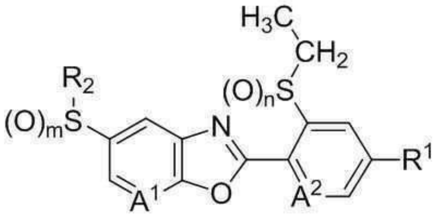
일본국 효고켄 다카라즈카시 다카츠카사 4쵸메 2-1 수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

식 (1):



(1)

[여기서

A^1은 CH를 나타내고,

A^2는 $N(O)_q$를 나타내고,

R^1은 수소 원자를 나타내고,

R^2는 트리플루오로메틸기를 나타내고,

q 는 0을 나타내고,

n 은 0, 1 또는 2를 나타내고,

m 은 0, 1 또는 2를 나타낸다.]

로 나타내어지는 융합된(fused) 헤테로사이클릭 화합물 및 계면활성제를 함유하는 벼(rice)용의 유해 절지동물 방제제.

청구항 2

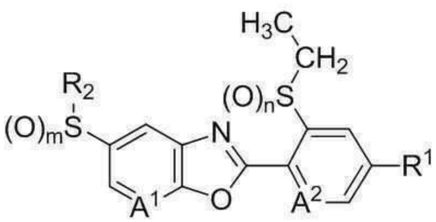
청구항 1에 있어서, 벼용의 방제제가 벼 모종의 육묘상자용 방제제인 유해 절지동물 방제제.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 물을 더 함유하는 유해 절지동물 방제제.

청구항 4

식 (1):



(1)

[여기서

A^1은 CH를 나타내고,

A^2는 $N(O)_q$를 나타내고,

R^1은 수소 원자를 나타내고,

R^2는 트리플루우오로메틸기를 나타내고,

q 는 0을 나타내고,

n 은 0, 1 또는 2를 나타내고,

m 은 0, 1 또는 2를 나타낸다.]

로 나타내어지는 융합된 헤테로사이클릭 화합물의 유효량을 벼의 줄기 및 잎에 또는 벼를 재배하는 토양에 적용하는(applying) 것을 포함하는 유해 절지동물 방제 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 벼가 벼 모종인 유해 절지동물 방제 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 일본 특허 출원 제2012-284302 및 2013-015197호의 우선권을 주장하면서 출원되고, 그 전체 내용은 인용에 의해 본 명세서에 삽입된다.

[0002] 본 발명은 융합된 헤테로사이클릭 화합물 및 해충 방제를 위한 그의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 해충 방제를 위해서, 다양한 화합물이 개발되었고, 실용적으로 사용되었다.

[0004] 또한, 몇몇 융합된 헤테로사이클릭 화합물이 알려져 있다(특허 문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) JP 2004-34438 A

발명의 내용

해결하려는 과제

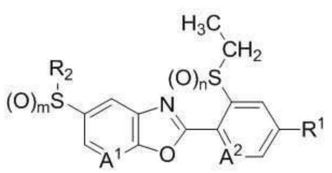
[0006] 본 발명의 목적은, 우수한 해충 방제 효과를 갖는 화합물 및 상기 화합물을 사용하여 해충을 방제하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 발명자들은 집중적으로 연구해 왔고, 그 결과, 하기 식 (1)의 융합된 헤테로사이클릭 화합물이 해충에 대한 우수한 방제 효과를 갖는다는 것을 발견하였다. 그에 따라 본 발명이 완성되었다.

[0008] 본 발명은 다음을 포함한다:

[0009] [1] 하기 식 (1)의 융합된 헤테로사이클릭 화합물:

[0010] 

(1)

[0011] 여기서

[0012] A^1은 $N(O)_p$ 또는 CH를 나타내고,

[0013] A^2는 $N(O)_q$를 나타내고,

[0014] R^1은 트리플루오로메틸기, 할로겐 원자 또는 수소 원자를 나타내고,

[0015] R^2는 C1-C3 퍼플루오로알킬기를 나타내고,

[0016] p 는 0 또는 1을 나타내고,

[0017] q 는 0 또는 1을 나타내고,

[0018] n 은 0, 1 또는 2를 나타내고,

[0019] m 은 0, 1 또는 2를 나타내고,

[0020] 단, A^1이 NO 및/또는 A^2이 NO 일 때, n은 2를 나타내고 m은 2를 나타낸다.

[0021] (이후 "본 발명의 화합물"로 언급됨).

[0022] [2] 상기 [1]에 따른 화합물, 여기서 A^1은 CH이다.

[0023] [3] 상기 [1]에 따른 화합물, 여기서 A^1은 N이다.

[0024] [4] 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 따른 화합물, 여기서 R^1은 수소 원자이다.

[0025] [5] 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 따른 화합물, 여기서 R^1은 트리플루오로메틸기이다.

[0026] [6] 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 따른 화합물, 여기서 R^2은 트리플루오로메틸기이다.

[0027] [7] 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 따른 화합물, 여기서 p는 0이고 q는 0이다.

[0028] [8] 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 따른 화합물 및 불활성 담체(inert carrier)를 포함하는 해충 방제제.

[0029] [9] 상기 [8]에 따른 해충 방제제, 여기서 불활성 담체는 물이고, 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 따른 화합물을 계면활성제를 포함하는 물에 분산하였다.

[0030] [10] 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 따른 화합물의 유효량을 적용하는 것을 포함하는, 해충 방제 방법.

[0031] [11] 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 따른 화합물의 유효량을 식물의 줄기 및 잎에 또는 식물이 자라는 곳의 토양에 적용하는 것을 포함하는, 상기 [10]에 따른 방법.

[0032] [12] 상기 [8]에 따른 해충 방제제, 여기서 불활성 담체는 식용 담체이다.

[0033] [13] 상기 [8]에 따른 해충 방제제, 여기서 불활성 담체는 용매 및 분사제 가스(propellant gas)이다.

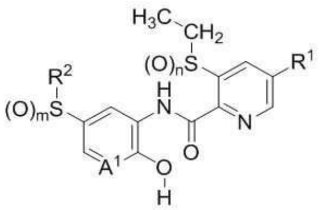
[0034] [14] 상기 [13]에 따른 해충 방제제를 해충 및/또는 해충의 서식지에 스프레이하는 것을 포함하는, 상기 [10]에 따른 방법.

[0035] [15] 상기 [8]에 따른 해충 방제제, 여기서 불활성 담체는 가스발생제(gas-forming agent)이다.

[0036] [16] 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 따른 화합물을 해충이 기생하는 동물의 체 표면에 적용하는 것을 포함하는, 상기 [10]에 따른 방법.

[0037] [17] 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 따른 화합물을 해충이 기생하는 동물에 경구 투여(orally administering)하는 것을 포함하는, 상기 [10]에 따른 방법.

[0038] [18] 식 (M4)의 화합물:



(M 4)

[0039]

[0040] 여기서

[0041] A^1 은 N 또는 CH를 나타내고,

[0042] R^1 은 트리플루오로메틸기, 할로겐 원자 또는 수소 원자를 나타내고,

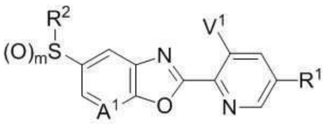
[0043] R^2 은 C1-C3 퍼플루오로알킬기를 나타내고,

[0044] n 은 0, 1 또는 2를 나타내고,

[0045] m 은 0, 1 또는 2를 나타낸다.

[0046] (이후 "중간체 화합물 (M4)"로 언급됨).

[0047] [19] 식 (M6)의 화합물:



(M 6)

[0048]

[0049] 여기서

[0050] A^1 은 N 또는 CH를 나타내고,

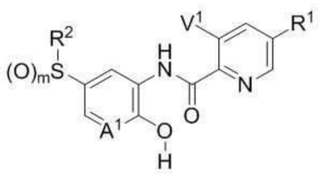
[0051] V^1 은 불소 원자 또는 염소 원자를 나타내고,

[0052] R^2 은 C1-C3 퍼플루오로알킬기를 나타내고,

[0053] m 은 0, 1 또는 2 나타낸다.

[0054] (이후 "중간체 화합물 (M6)"로 언급됨).

[0055] [20] 식 (M10)의 화합물:



(M 10)

[0056]

[0057] 여기서

[0058] A^1 은 N 또는 CH를 나타내고,

[0059] V^1 은 불소 원자 또는 염소 원자를 나타내고,

[0060] R^2 은 C1-C3 퍼플루오로알킬기를 나타내고,

[0061] m 은 0, 1 또는 2 나타낸다.

[0062] (이후 "중간체 화합물 (M10)"로 언급됨).

[0063] 발명의 효과

[0064] 본 발명의 화합물은 우수한 해충 방제 효과를 갖고, 따라서 해충 방제제의 활성 성분으로서 유용하다.

[0065] 식 (1)의 화합물, 여기서 n 은 1 및/또는 m 은 1인 입체이성질체를 함유한다. 각각의 입체이성질체는 우수한 해충 방제 효과를 갖는다.

[0066] 이들 입체이성질체의 예는 하기 화합물들을 포함한다:

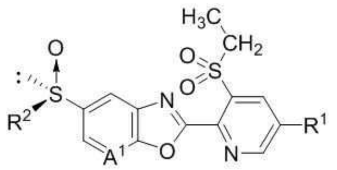
[0067] 식 (1E)의 화합물:


(1E)

[0068]

[0069] 여기서 A^1은 N 또는 CH을 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0070] 식 (1F)의 화합물:


(1F)

[0071]

[0072] 여기서 A^1은 N 또는 CH을 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

발명의 효과

[0073] 본 발명의 화합물은 우수한 해충 방제 효과를 갖고, 따라서 해충 방제제의 활성 성분으로서 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0074] 본 명세서에 사용된 기는 실시예에 의해 상세히 설명될 것이다.

[0075] 본 발명의 화합물에서 "할로겐 원자"는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자를 포함한다.

[0076] 본 명세서에서 사용된 "Ca-Cb 퍼플루오로알킬"은 a 내지 b의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지된 알킬기로서, 이에 부착된 모든 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환된 알킬기를 의미한다.

[0077] "C1-C3 퍼플루오로알킬기"의 예는 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 헵타플루오로프로필기, 헵타플루오로이소프로필기를 포함한다.

[0078] 본 발명의 화합물의 예는 하기 화합물을 포함한다:

[0079] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 N이고;

[0080] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 CH이고;

[0081] 식 (1)의 화합물 여기서 A^2은 N이고;

[0082] 식 (1)의 화합물 여기서 R^1은 트리플루오로메틸기이고;

[0083] 식 (1)의 화합물 여기서 R^1은 불소 원자이고;

[0084] 식 (1)의 화합물 여기서 R^1은 염소 원자이고;

[0085] 식 (1)의 화합물 여기서 R^1은 브롬 원자이고;

[0086] 식 (1)의 화합물 여기서 R^1은 요오드 원자이고;

[0087] 식 (1)의 화합물 여기서 R^1은 수소 원자이고;

[0088] 식 (1)의 화합물 여기서 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0089] 식 (1)의 화합물 여기서 R^2은 펜타플루오로에틸기이고;

[0090] 식 (1)의 화합물 여기서 R^2은 헵타플루오로프로필기이고;

[0091] 식 (1)의 화합물 여기서 R^2은 헵타플루오로이소프로필기이고;

[0092] 식 (1)의 화합물 여기서 n은 0이고;

[0093] 식 (1)의 화합물 여기서 n은 1이고;

[0094] 식 (1)의 화합물 여기서 n은 2이고;

[0095] 식 (1)의 화합물 여기서 m은 0이고;

[0096] 식 (1)의 화합물 여기서 m은 1이고;

[0097] 식 (1)의 화합물 여기서 m은 2이고;

[0098] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 N, A^2은 N, R^1은 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0099] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 N, A^2은 N, R^1은 염소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0100] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 N, A^2은 N, R^1은 브롬 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0101] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 N, A^2은 N, R^1은 수소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0102] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 CH, A^2은 N, R^1은 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0103] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 CH, A^2은 N, R^1은 염소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0104] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 CH, A^2은 N, R^1은 브롬 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0105] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 CH, A^2은 N, R^1은 수소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0106] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 N, A^2은 N, R^1은 트리플루오로메틸기, R^2은 트리플루오로메틸기, 및 n은 2이고;

[0107] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 N, A^2은 N, R^1은 염소 원자, R^2은 트리플루오로메틸기, 및 n은 2이고;

[0108] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 N, A^2은 N, R^1은 브롬 원자, R^2은 트리플루오로메틸기, 및 n은 2이고;

[0109] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 N, A^2은 N, R^1은 수소 원자, R^2은 트리플루오로메틸기, 및 n은 2이고;

[0110] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 CH, A^2은 N, R^1은 트리플루오로메틸기, R^2은 트리플루오로메틸기, 및 n은 2이고;

[0111] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 CH, A^2은 N, R^1은 염소 원자, R^2은 트리플루오로메틸기, 및 n은 2이고;

[0112] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 CH, A^2은 N, R^1은 브롬 원자, R^2은 트리플루오로메틸기, 및 n은 2이고;

[0113] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 CH, A^2은 N, R^1은 수소 원자, R^2은 트리플루오로메틸기, 및 n은 2이고;

[0114] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 N, A^2은 N, R^1은 트리플루오로메틸기, R^2은 트리플루오로메틸기, n은 2, 및 m은 1 또는 2이고;

[0115] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 N, A^2은 N, R^1은 염소 원자, R^2은 트리플루오로메틸기, n은 2, 및 m은 1 또는 2이고;

[0116] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 N, A^2은 N, R^1은 브롬 원자, R^2은 트리플루오로메틸기, n은 2, 및 m은 1 또는 2이고;

[0117] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 N, A^2은 N, R^1은 수소 원자, R^2은 트리플루오로메틸기, n은 2, 및 m은 1 또는 2이고;

[0118] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 CH, A^2은 N, R^1은 트리플루오로메틸기, R^2은 트리플루오로메틸기, n은 2, 및 m은 1 또는 2이고;

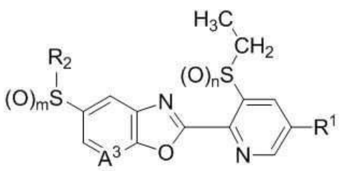
[0119] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 CH, A^2은 N, R^1은 염소 원자, R^2은 트리플루오로메틸기, n은 2, 및 m은 1 또는 2이고;

[0120] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 CH, A^2은 N, R^1은 브롬 원자, R^2은 트리플루오로메틸기, n은 2, 및 m은 1 또는 2이고;

[0121] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 CH, A^2은 N, R^1은 수소 원자, R^2은 트리플루오로메틸기, n은 2, 및 m은 1 또는 2이고;

[0122] 본 발명의 화합물의 특정 실시예, 여기서 p은 0이고 q은 0인 것은 식 (1D)의 화합물을 포함한다(이후 "본 발명의 화합물 (1D)"로 언급됨):

[0123]



(1D)

[0124] 여기서 A^3은 N 또는 CH를 나타내고, R^1, R^2, n 및 m은 식 (1)에서 정의된 바와 같다.

[0125] 식 (1D)의 화합물 여기서 A^3은 N이고;

[0126] 식 (1D)의 화합물 여기서 A^3은 CH이고;

[0127] 식 (1D)의 화합물 여기서 R^1은 트리플루오로메틸기이고;

[0128] 식 (1D)의 화합물 여기서 R^1은 불소 원자이고;

[0129] 식 (1D)의 화합물 여기서 R^1은 염소 원자이고;

[0130] 식 (1D)의 화합물 여기서 R^1은 브롬 원자이고;

[0131] 식 (1D)의 화합물 여기서 R^1은 요오드 원자이고;

[0132] 식 (1D)의 화합물 여기서 R^1은 수소 원자이고;

[0133] 식 (1D)의 화합물 여기서 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0134] 식 (1D)의 화합물 여기서 R^2은 펜타플루오로에틸기이고;

[0135] 식 (1D)의 화합물 여기서 R^2은 헵타플루오로프로필기이고;

[0136] 식 (1D)의 화합물 여기서 R^2은 헵타플루오로이소프로필기이고;

[0137] 식 (1D)의 화합물 여기서 A^3은 N, R^1은 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0138] 식 (1D)의 화합물 여기서 A^3은 N, R^1은 수소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0139] 식 (1D)의 화합물 여기서 A^3은 CH, R^1은 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0140] 식 (1D)의 화합물 여기서 A^3은 CH, R^1은 수소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0141] 식 (1D)의 화합물 여기서 A^3은 N 또는 CH, R^1은 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 C1-C3 퍼플루오로알킬기이고;

[0142] 식 (1D)의 화합물 여기서 A^3은 N 또는 CH, R^1은 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0143] 식 (1D)의 화합물 여기서 A^3은 N, R^1은 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기, R^2은 C1-C3 퍼플루오로알킬기, m은 0 또는 1, 및 n은 0 또는 2이고;

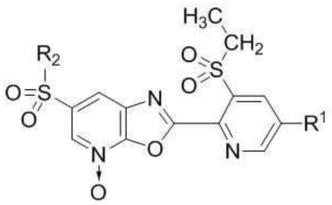
[0144] 식 (1D)의 화합물 여기서 A^3은 N, R^1은 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기, R^2은 트리플루오로메틸기, m은 0 또는 1, 및 n은 0 또는 2이고;

[0145] 식 (1D)의 화합물 여기서 A^3은 CH, R^1은 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 C1-C3 퍼플루오로알킬기이고;

[0146] 식 (1D)의 화합물 여기서 A^3은 CH, R^1은 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0147] 본 발명의 화합물의 특정 실시예, 여기서 p은 1 이고 q은 0인 것은 식 (1A)의 화합물을 포함한다(이후 "본 발명

의 화합물 (1A)"로 언급됨):

[0148] 

(1A)

[0149] 여기서 R^1 및 R^2 은 식 (1)에서 정의된 바와 같다.

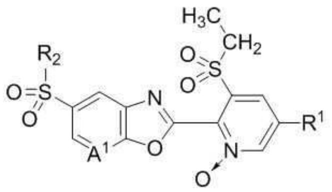
[0150] 식 (1A)의 화합물 여기서 R^1은 트리플루오로메틸기, R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0151] 식 (1A)의 화합물 여기서 R^1은 염소 원자, R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0152] 식 (1A)의 화합물 여기서 R^1은 브롬 원자, R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0153] 식 (1A)의 화합물 여기서 R^1은 수소 원자, R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0154] 본 발명의 화합물의 특정 실시예, 여기서 p은 0 및 q은 1인 것은 식 (1B)의 화합물을 포함한다(이후 "본 발명의 화합물 (1B)"로 언급됨):

[0155] 

(1B)

[0156] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, R^1 및 R^2은 식 (1)에서 정의된 바와 같다.

[0157] 식 (1B)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0158] 식 (1B)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 염소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0159] 식 (1B)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 브롬 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0160] 식 (1B)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 수소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

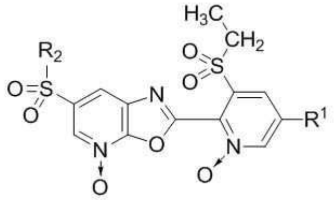
[0161] 식 (1B)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0162] 식 (1B)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 염소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0163] 식 (1B)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 브롬 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0164] 식 (1B)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 수소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0165] 본 발명의 화합물의 특정 실시예, 여기서 p은 1 및 q은 1인 것은 식 (1C)의 화합물을 포함한다(이후 "본 발명의 화합물 (1C)"로 언급됨):


(1C)

[0166]

[0167] 여기서 R^1 및 R^2은 식 (1)에서 정의된 바와 같다.

[0168] 식 (1C)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0169] 식 (1C)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 염소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0170] 식 (1C)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 브롬 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0171] 식 (1C)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 수소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0172] 식 (1C)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0173] 식 (1C)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 염소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0174] 식 (1C)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 브롬 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0175] 식 (1C)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 수소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0176] 식 (1)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기이고;

[0177] 식 (1)의 화합물 여기서 A^2은 NO, n은 2 및 m은 2이다;

[0178] 본 발명의 화합물의 제조 방법을 아래에서 상세히 설명한다.

[0179] 본 발명의 화합물 및 이들의 중간체 화합물은 예를 들어, 하기 (제조 방법 1) 내지 (제조 방법 17)에 의해 제조할 수 있다.

[0180] (제조 방법 1)

[0181] A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, m은 0, 및 n은 1 또는 2인, 식 (1)의 본 발명의 화합물은 A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, m은 0, 및 n은 0인 본 발명의 화합물을 산화하여 제조할 수 있다.


(1-n0m0) (1-n1m0) (1-n2m0)

[0182]

[0183] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0184] A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, m은 0, 및 n은 1인, 식 (1)의 본 발명의 화합물 (1-n1m0)은 A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, m은 0, 및 n은 0인 본 발명의 화합물(1-n0m0)을 산화하여 제조할 수 있다.

[0185] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0186] 반응에 사용되는 용매의 예는 지방족 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄 및 클로로포름; 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 아세트산; 물; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0187] 반응에 사용되는 산화제의 예는 과요오드산나트륨 및 m-클로로퍼벤조산을 포함한다.

[0188] 반응에 사용되는 산화제의 양은 본 발명의 화합물 (1-n0m0) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 3 몰이다. 반응에 사용되는 산화제의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n0m0) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 1.2 몰이다.

[0189] 반응의 반응 온도는 일반적으로 -50℃ 내지 50℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 12 시간의 범위이다.

[0190] 반응 완료 후, 본 발명의 화합물 (1-n1m0)은 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 임의로 환원제 (예를 들면, 소듐 설파이트 및 소듐 티오설페이트)의 수용액에 이어, 염기(예를 들면, 탄산수소나트륨)의 수용액으로 세척하고, 이어서 유기 층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 본 발명의 화합물 (1-n1m0)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0191] A^1은 N 또는 CH, A^2는 N, m은 0, 및 n은 2인, 식 (1)의 본 발명의 화합물(1-n2m0)은 산화제의 존재 중에서 A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, m은 0, 및 n은 1 인 본 발명의 화합물 (1-n1m0)을 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0192] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0193] 반응에 사용되는 용매의 예는 지방족 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄 및 클로로포름; 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 아세트산; 물; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0194] 반응에 사용되는 산화제의 예는 m-클로로퍼벤조산, 과산화수소 용액 및 옥손®(Oxone®)을 포함한다.

[0195] 반응은 촉매의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0196] 반응에 사용되는 촉매의 예는 텅스텐산, 텅스텐산나트륨 및 텅스텐산칼륨을 포함한다.

[0197] 반응에 사용되는 산화제의 양은 본 발명의 화합물 (1-n1m0) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 4 몰이다. 반응에 사용되는 촉매의 양은 본 발명의 화합물 (1-n1m0) 1몰에 대해 일반적으로 0.01 내지 0.5 몰이다. 반응에 사용되는 산화제의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n1m0) 1몰에 대해 1 내지 2 몰이다. 반응에 사용되는 촉매의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n1m0) 1몰에 대해 0.05 내지 0.2 몰이다.

[0198] 반응의 반응 온도는 일반적으로 -50℃ 내지 100℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 12 시간의 범위이다.

[0199] 반응 완료 후, 본 발명의 화합물 (1-n2m0)은 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 임의로 환원제 (예를 들면, 소듐 설파이트 및 소듐 티오설페이트)의 수용액에 이어, 염기(예를 들면, 탄산수소나트륨)의 수용액으로 세척하고, 이어서 유기 층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 본 발명의 화합물(1-n2m0)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0200] A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, m은 0, 및 n은 2인, 식 (1)의 본 발명의 화합물(1-n2m0)은 산화제의 존재 중에서 A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, m은 0, 및 n 은 0인 본 발명의 화합물 (1-n0m0)을 반응시키는 것에 의해 1 단계(원 포트)로 제조할 수 있다.

[0201] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0202] 반응에 사용되는 용매의 예는 지방족 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄 및 클로로포름; 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 아세트산; 물; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0203] 반응에 사용되는 산화제의 예는 m-클로로퍼벤조산, 과산화수소 용액 및 옥손®(Oxone®)을 포함한다.

[0204] 반응은 촉매의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0205] 반응에 사용되는 촉매의 예는 텅스텐산, 텅스텐산나트륨 및 텅스텐산칼륨을 포함한다.

[0206] 반응에 사용되는 산화제의 양은 본 발명의 화합물 (1-n0m0) 1몰에 대해 일반적으로 2 내지 5 몰이다. 반응에 사용되는 촉매의 양은 본 발명의 화합물 (1-n0m0) 1몰에 대해 일반적으로 0.01 내지 0.5 몰이다. 산화제의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n0m0) 1몰에 대해 일반적으로 2 내지 3 몰이다. 촉매의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n0m0) 1몰에 대해 일반적으로 0.05 내지 0.2 몰이다.

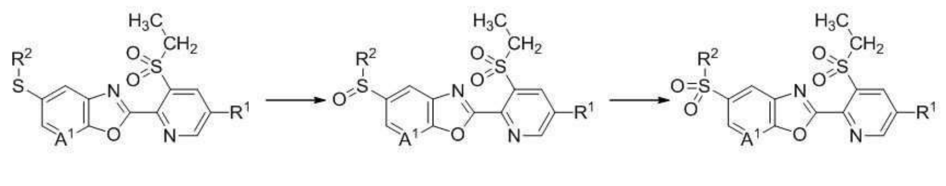
[0207] 반응의 반응 온도는 일반적으로 0℃ 내지 120℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 12 시간의 범위이다.

[0208] 반응 완료 후, 본 발명의 화합물(1-n2m0)은 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 임의로 환원제 (예를 들면, 소듐 설파이트 및 소듐 티오설페이트)의 수용액에 이어, 염기(예를 들면, 탄산수소나트륨)의 수용액으로 세척하고, 이어서 유기 층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 본 발명의 화합물 (1-n2m0)는 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0209] (제조 방법 2)

[0210] A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, n은 2, 및 m은 1 또는 2인, 식 (1)의 본 발명의 화합물(1-n2m1) 및/또는 (1-n2m2)은 A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, n 은 2, 및 m은 0인 본 발명의 화합물(1-n2m0)을 산화하여 제조할 수 있다.

[0211]



(1-n2m0) (1-n2m1) (1-n2m2)

[0212] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0213] A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, n은 2, 및 m은 1인, 식 (1)의 본 발명의 화합물 (1-n2m1)은 A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, n은 2, 및 m은 0인 본 발명의 화합물(1-n2m0)을 산화하여 제조할 수 있다.

[0214] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0215] 반응에 사용되는 용매의 예는 지방족 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄 및 클로로포름; 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 아세트산; 물; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0216] 반응에 사용되는 산화제의 예는 과요오드산나트륨, m-클로로퍼벤조산, 과산화수소 용액 및 옥손®(Oxone®)을 포함한다.

[0217] 반응은 촉매의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0218] 반응에 사용되는 촉매의 예는 텅스텐산, 텅스텐산나트륨 및 텅스텐산칼륨을 포함한다.

[0219] 반응에 사용되는 산화제의 양은 본 발명의 화합물 (1-n2m0) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 3 몰이다. 반응에 사용되는 촉매의 양은 본 발명의 화합물 (1-n2m0) 1몰에 대해 일반적으로 0.01 내지 0.5 몰이다. 산화제의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n2m0) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 1.2 몰이다. 촉매의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n2m0) 1몰에 대해 일반적으로 0.05 내지 0.2 몰이다.

[0220] 반응의 반응 온도는 일반적으로 -50℃ 내지 100℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 12 시간의 범위이다.

[0221] 반응 완료 후, 본 발명의 화합물 (1-n2m1)은 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 임의로 환원제 (예를 들면, 소듐 설파이트 및 소듐 티오설페이트)의 수용액에 이어, 염기(예를 들면, 탄산수소나트륨)의 수용액으로 세척하고, 이어서 유기 층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 본 발명의 화합물(1-n2m1)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0222] A^1 은 N 또는 CH, A^2 은 N, n 은 2, 및 m 은 2 인, 식 (1)의 본 발명의 화합물 (1-n2m2)은 산화제의 존재 중에서 A^1 은 N 또는 CH, A^2 은 N, n 은 2, 및 m 은 1인 본 발명의 화합물(1-n2m1)을 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0223] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0224] 반응에 사용되는 용매의 예는 지방족 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄 및 클로로포름; 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 아세트산; 물; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0225] 반응에 사용되는 산화제의 예는 m-클로로퍼벤조산, 과산화수소 용액 및 옥손®을 포함한다.

[0226] 반응은 촉매의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0227] 반응에 사용되는 촉매의 예는 텅스텐산, 텅스텐산나트륨 및 텅스텐산칼륨을 포함한다.

[0228] 산화제의 양은 본 발명의 화합물 (1-n2m1) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 4 몰이다. 촉매의 양은 본 발명의 화합물 (1-n2m1) 1몰에 대해 일반적으로 0.01 내지 0.5 몰이다. 산화제의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n2m1) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 2 몰이다. 촉매의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n2m1) 1몰에 대해 일반적으로 0.05 내지 0.2 몰이다.

[0229] 반응의 반응 온도는 일반적으로 -50℃ 내지 100℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 12 시간의 범위이다.

[0230] 반응 완료 후, 본 발명의 화합물 (1-n2m2)은 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 임의로 환원제 (예를 들면, 소듐 설파이트 및 소듐 티오설페이트)의 수용액에 이어, 염기(예를 들면, 탄산수소나트륨)의 수용액으로 세척하고, 이어서 유기 층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 본 발명의 화합물(1-n2m2)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0231] A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, n은 2, 및 m은 2인, 식 (1)의 본 발명의 화합물(1-n2m2)은 산화제의 존재 중에서 A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, n은 2, 및 m은 0인 본 발명의 화합물 (1-n2m0)을 반응시키는 것에 의해 1 단계(원 포트)로 제조할 수 있다.

[0232] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0233] 반응에 사용되는 용매의 예는 지방족 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄 및 클로로포름; 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 아세트산; 물; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0234] 반응에 사용되는 산화제의 예는 m-클로로퍼벤조산, 과산화수소 용액 및 옥손®을 포함한다.

[0235] 반응은 촉매의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0236] 반응에 사용되는 촉매의 예는 텅스텐산, 텅스텐산나트륨 및 텅스텐산칼륨을 포함한다.

[0237] 반응에 사용되는 산화제의 양은 본 발명의 화합물 (1-n2m0) 1몰에 대해 일반적으로 2 내지 5 몰이다. 반응에 사용되는 촉매의 양은 본 발명의 화합물 (1-n2m0) 1몰에 대해 일반적으로 0.01 내지 0.5 몰이다. 산화제의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n2m0) 1몰에 대해 일반적으로 2 내지 3 몰이다. 촉매의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n2m0) 1몰에 대해 일반적으로 0.05 내지 0.2 몰이다.

[0238] 반응의 반응 온도는 일반적으로 0℃ 내지 120℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 12 시간의 범위이다.

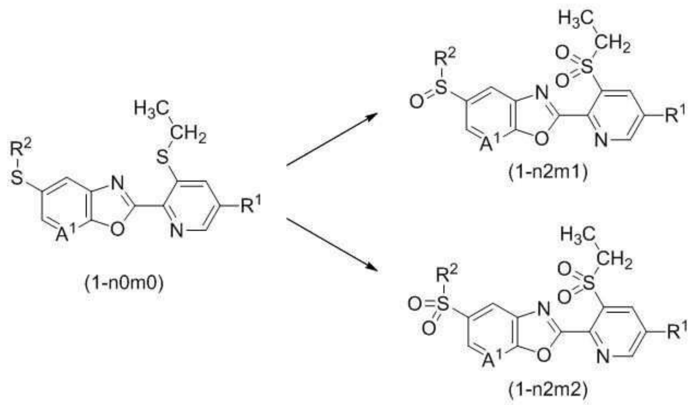
[0239] 반응 완료 후, 본 발명의 화합물(1-n2m2)은 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 임의로 환원제 (예를 들면, 소듐 설파이트 및 소듐 티오설페이트)의 수용액에 이어, 염기(예를 들면, 탄산수소나트륨)의 수용액으로 세척하고, 이어서 유기 층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 본 발명의 화합물 (1-n2m2)는 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0240] A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, n은 2, 및 m 은 2인, 본 발명의 화합물(1-n2m2)의 제조 방법에서 본 발명의 화합물 (1A) 및/또는 (1B) 및/또는 (1C) 또한 제조할 수 있다.

[0241] (제조 방법 3)

[0242] A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, n은 2, 및 m은 1 또는 2인, 식 (1)의 본 발명의 화합물(1-n2m1) 및/또는 (1-n2m2)은 A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, n은 0, 및 m은 0인 본 발명의 화합물(1-n0m0)을 산화하여 제조할 수 있다.

[0243]



[0244] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0245] A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, n은 2, 및 m은 1인, 식 (1)의 본 발명의 화합물(1-n2m1)은 산화제의 존재 중에서 A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, n은 0, 및 m은 0인 본 발명의 화합물 (1-n0m0)을 반응시키는 것에 의해 1 단계(원 포트)로 제조할 수 있다.

[0246] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0247] 반응에 사용되는 용매의 예는 지방족 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄 및 클로로포름; 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 아세트산; 물; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0248] 반응에 사용되는 산화제의 예는 m-클로로퍼벤조산, 과산화수소 용액 및 옥손®을 포함한다.

[0249] 반응은 촉매의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0250] 반응에 사용되는 촉매의 예는 텅스텐산, 텅스텐산나트륨 및 텅스텐산칼륨을 포함한다.

[0251] 반응에 사용되는 산화제의 양은 본 발명의 화합물 (1-n0m0) 1몰에 대해 일반적으로 3 내지 10 몰이다. 반응에 사용되는 촉매의 양은 본 발명의 화합물 (1-n0m0) 1몰에 대해 일반적으로 0.01 내지 0.5 몰이다. 산화제의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n0m0) 1몰에 대해 일반적으로 3 내지 5몰이다. 촉매의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n0m0) 1몰에 대해 일반적으로 0.05 내지 0.2 몰이다.

[0252] 반응의 반응 온도는 일반적으로 0℃ 내지 120℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 12 시간의 범위이다.

[0253] 반응 완료 후, 본 발명의 화합물 (1-n2m1)은 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 임의로 환원제 (예를 들면, 소듐 설파이트 및 소듐 티오설페이트)의 수용액에 이어, 염기(예를 들면, 탄산수소나트륨)의 수용액으로 세척하고, 이어서 유기 층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 본 발명의 화합물(1-n2m1)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0254] A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, n은 2, 및 m은 2인, 식 (1)의 본 발명의 화합물(1-n2m2)은 산화제의 존재 중에서 A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, n은 0, 및 m은 0인 본 발명의 화합물 (1-n0m0)을 반응시키는 것에 의해 1 단계(원 포트)로 제조할 수 있다.

[0255] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0256] 반응에 사용되는 용매의 예는 지방족 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄 및 클로로포름; 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 아세트산; 물; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0257] 반응에 사용되는 산화제의 예는 m-클로로퍼벤조산, 과산화수소 용액 및 옥손®을 포함한다.

[0258] 반응은 촉매의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0259] 반응에 사용되는 촉매의 예는 텅스텐산, 텅스텐산나트륨 및 텅스텐산칼륨을 포함한다.

[0260] 반응에 사용되는 산화제의 양은 본 발명의 화합물 (1-n0m0) 1몰에 대해 일반적으로 4 내지 15 몰이다. 반응에 사용되는 촉매의 양은 본 발명의 화합물 (1-n0m0) 1몰에 대해 일반적으로 0.01 내지 0.5 몰이다. 산화제의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n0m0) 1몰에 대해 4 내지 5 몰이다. 촉매의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n0m0) 1몰에 대해 0.05 내지 0.2 몰이다.

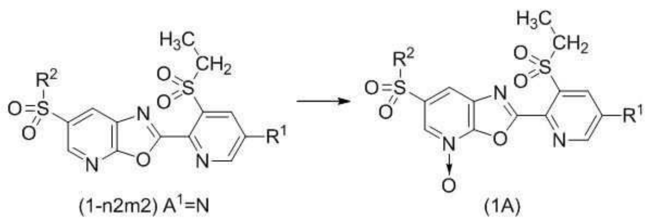
[0261] 반응의 반응 온도는 일반적으로 0℃ 내지 120℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 12 시간의 범위이다.

[0262] 반응 완료 후, 본 발명의 화합물 (1-n2m2)은 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 임의로 환원제 (예를 들면, 소듐 설파이트 및 소듐 티오설페이트)의 수용액에 이어, 염기(예를 들면, 탄산수소나트륨)의 수용액으로 세척하고, 이어서 유기 층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 본 발명의 화합물(1-n2m2)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0263] A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, n은 2, 및 m은 2인, 본 발명의 화합물(1-n2m2)의 제조 방법에서 본 발명의 화합물 (1A) 및/또는 (1B) 및/또는 (1C) 또한 제조할 수 있다.

[0264] (제조 방법 4-1)

[0265] 본 발명의 화합물(1A)는 A^1은 N, A^2은 N, n은 2, 및 m은 2인 본 발명의 화합물(1-n2m2)을 산화하여 제조할 수 있다.

[0266] 

[0267] 여기서 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0268] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0269] 반응에 사용되는 용매의 예는 지방족 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄 및 클로로포름; 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 아세트산; 물; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0270] 반응에 사용되는 산화제의 예는 m-클로로퍼벤조산, 과산화수소 용액 및 옥손®을 포함한다.

[0271] 반응은 촉매의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0272] 반응에 사용되는 촉매의 예는 텅스텐산, 텅스텐산나트륨 및 텅스텐산칼륨을 포함한다.

[0273] 반응에 사용되는 산화제의 양은 본 발명의 화합물 (1-n2m2) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 10 몰이다. 반응에 사용되는 촉매의 양은 본 발명의 화합물 (1-n2m2) 1몰에 대해 일반적으로 0.01 내지 0.5 몰이다. 산화제의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n2m2) 1몰에 대해 2 내지 5몰이다. 반응에 사용되는 촉매의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n2m2) 1몰에 대해 0.05 내지 0.2 몰이다.

[0274] 반응의 반응 온도는 일반적으로 20℃ 내지 120℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 48 시간의 범위이다.

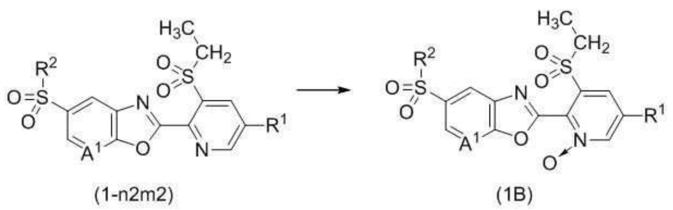
[0275] 반응 완료 후, 본 발명의 화합물 (1A)은 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 임의로 환원제 (예를 들면, 소듐 설파이트 및 소듐 티오설페이트)의 수용액에 이어, 염기(예를 들면, 탄산수소나트륨)의 수용액으로 세척하고, 이어서 유기 층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된

본 발명의 화합물(1A)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0276] 본 발명의 화합물(1A)의 제조 방법에서 본 발명의 화합물 (1B) 및/또는 (1C) 또한 제조할 수 있다.

[0277] (제조 방법 4-2)

[0278] 본 발명의 화합물(1B)는 A^1은 N 또는 CH, A^2은 N, n은 2, 및 m은 2인 본 발명의 화합물(1-n2m2)을 산화하여 제조할 수 있다.



[0279]

[0280] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0281] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0282] 반응에 사용되는 용매의 예는 지방족 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄 및 클로로포름; 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 아세트산; 물; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0283] 반응에 사용되는 산화제의 예는 m-클로로퍼벤조산, 과산화수소 용액 및 옥손®을 포함한다.

[0284] 반응은 촉매의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0285] 반응에 사용되는 촉매의 예는 텅스텐산, 텅스텐산나트륨 및 텅스텐산칼륨을 포함한다.

[0286] 반응에 사용되는 산화제의 양은 본 발명의 화합물 (1-n2m2) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 10 몰이다. 반응에 사용되는 촉매의 양은 본 발명의 화합물 (1-n2m2) 1몰에 대해 일반적으로 0.01 내지 0.5 몰이다. 산화제의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n2m2) 1몰에 대해 2 내지 5몰이다. 촉매의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n2m2) 1몰에 대해 일반적으로 0.05 내지 0.2 몰이다.

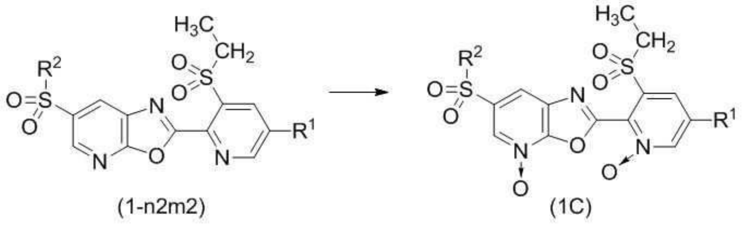
[0287] 반응의 반응 온도는 일반적으로 20℃ 내지 120℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 48 시간의 범위이다.

[0288] 반응 완료 후, 본 발명의 화합물 (1B)은 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기 층을 임의로 환원제 (예를 들면, 소듐 설파이트 및 소듐 티오설페이트)의 수용액에 이어, 염기(예를 들면, 탄산수소나트륨)의 수용액으로 세척하고, 이어서 유기 층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 본 발명의 화합물(1B)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0289] 본 발명의 화합물(1B)의 제조 방법에서 본 발명의 화합물 (1A) 및/또는 (1C) 또한 제조할 수 있다.

[0290] (제조 방법 4-3)

[0291] 본 발명의 화합물(1C)는 A^1은 N, A^2은 N, n은 2, 및 m은 2인 본 발명의 화합물(1-n2m2)을 산화하여 제조할 수 있다.



[0292]

[0293] 여기서 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0294] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0295] 반응에 사용되는 용매의 예는 지방족 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄 및 클로로포름; 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 아세트산; 물; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0296] 반응에 사용되는 산화제의 예는 m-클로로퍼벤조산, 과산화수소 용액 및 옥손®을 포함한다.

[0297] 반응은 촉매의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0298] 반응에 사용되는 촉매의 예는 텅스텐산, 텅스텐산나트륨 및 텅스텐산칼륨을 포함한다.

[0299] 반응에 사용되는 산화제의 양은 본 발명의 화합물 (1-n2m2) 1몰에 대해 일반적으로 2 내지 20 몰이다. 반응에 사용되는 촉매의 양은 본 발명의 화합물 (1-n2m2) 1몰에 대해 일반적으로 0.01 내지 0.5 몰이다. 산화제의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n2m2) 1몰에 대해 3 내지 10몰이다. 촉매의 양은 바람직하게는 본 발명의 화합물 (1-n2m2) 1몰에 대해 0.05 내지 0.2 몰이다.

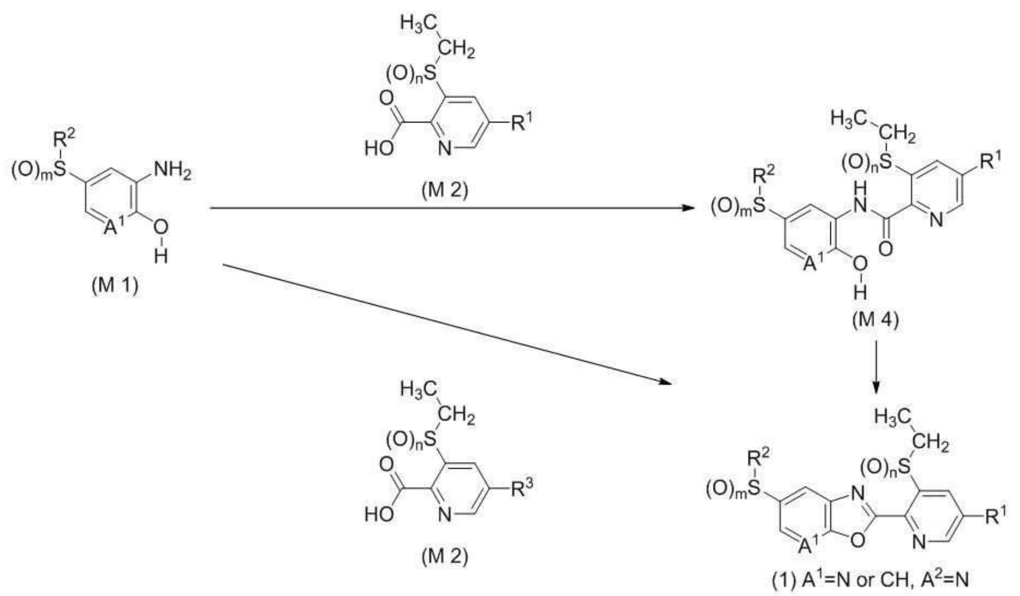
[0300] 반응의 반응 온도는 일반적으로 50℃ 내지 150℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 1 내지 48 시간의 범위이다.

[0301] 반응 완료 후, 본 발명의 화합물 (1C)은 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기 층을 임의로 환원제 (예를 들면, 소듐 설파이트 및 소듐 티오설페이트)의 수용액에 이어, 염기(예를 들면, 탄산수소나트륨)의 수용액으로 세척하고, 이어서 유기 층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 본 발명의 화합물(1C)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0302] 본 발명의 화합물(1C)의 제조 방법에서 본 발명의 화합물 (1A) 및/또는 (1B) 또한 제조할 수 있다.

[0303] (제조 방법 5-1)

[0304] A^1은 N 또는 CH, 및 A^2 은 N인 본 발명의 화합물은, 중간체 화합물 (M1)과 중간체 화합물 (M2)을 반응시켜 중간체 화합물 (M4)을 얻고, 이어서 그 결과로 얻어진 중간체 화합물(M4)을 분자 내 축합이 되도록하여 제조할 수 있다.

[0305]


[0306] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0307] 중간체 화합물 (M4)은 응축제의 존재 중에서 중간체 화합물 (M1)을 중간체 화합물 (M2)와 반응시켜서 제조할 수 있다.

[0308] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다. 반응에 사용되는 용매의 예는 에테르, 예컨대 1,4-디옥산,

디에틸 에테르, 테트라히드로푸란 (이하 "THF"로 칭함), 및 tert-부틸메틸 에테르; 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디클로로에탄, 및 클로로벤젠; 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔, 벤젠, 및 크실렌; 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트, 및 부틸 아세테이트; 니트릴, 예컨대 아세토니트릴; 비양자성 극성 용매, 예컨대 N,N-디메틸포름아미드 (이하 "DMF"로 칭함), N-메틸피롤리돈 (이하 "NMP"로 칭함), 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 및 디메틸술폭시드 (이하 "DMSO"로 칭함); 질소-함유 방향족 화합물, 예컨대 피리딘 및 퀴놀린; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0309] 반응에서 사용되는 응축제의 예는 카르보디이미드, 예컨대 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드 염산염 (이하 "EDCI 염산염"으로 칭함) 및 1,3-디사이클로헥실 카르보디이미드를 포함한다.

[0310] 반응은 촉매의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0311] 반응에 사용되는 촉매의 예는 1-히드록시벤조트리아졸 (이하 "HOBt"로 칭함)을 포함한다.

[0312] 반응에 사용되는 중간체 화합물 (M2)의 양은 중간체 화합물 (M1) 1몰에 대하여 일반적으로 0.5 내지 2 몰이다. 반응에 사용되는 응축제의 양은 중간체 화합물 (M1) 1몰에 대하여 일반적으로 1 내지 5 몰이다. 반응에 사용되는 촉매의 양은 중간체 화합물 (M1) 1몰에 대하여 일반적으로 0.01 내지 1 몰이다.

[0313] 반응의 반응 온도는 일반적으로 0℃ 내지 120℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 24 시간의 범위이다.

[0314] 반응 완료 후, 중간체 화합물 (M4)은 후처리에 의해, 예를 들어, 반응 혼합물에 물을 붓고, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 농축하고; 반응 혼합물에 물을 붓고, 여과에 의해 고체를 수집하거나; 또는 여과에 의해 반응 혼합물에 형성된 고체를 수집하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 중간체 화합물 (M4)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0315] A^1은 N 또는 CH, 및 A^2 은 N인, 본 발명의 화합물(1)은 분자 내 축합으로 중간체 화합물 (M4)를 만들어지게 하여 제조할 수 있다.

[0316] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다. 반응에 사용되는 용매의 예는 에테르, 예컨대 1,4-디옥산, 디에틸 에테르, THF, 및 tert-부틸메틸 에테르; 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디클로로에탄, 및 클로로벤젠; 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔, 벤젠, 및 크실렌; 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트, 및 부틸 아세테이트; 니트릴, 예컨대 아세토니트릴; 비양자성 극성 용매, 예컨대 DMF, NMP, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 및 DMSO; 질소-함유 방향족 화합물, 예컨대 피리딘 및 퀴놀린; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0317] 반응은 응축제, 산, 염기 또는 염소화제의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0318] 반응에 사용되는 응축제의 예는 아세트산 무수물, 트리플루오로아세트산 무수물, EDCI 염산염, 트리페닐 포스핀, 염기, 및 사염화탄소 또는 사브롬화탄소의 혼합물, 트리페닐 포스핀 및 아조디에스테르, 예컨대 디에틸 아조디카르복실레이트의 혼합물을 포함한다.

[0319] 반응에 사용되는 산의 예는 술폰산, 예컨대 파라-톨루엔술폰산 및 메탄술폰산; 카르복시산, 예컨대 아세트산; 황산; 인산; 폴리인산; 등을 포함한다.

[0320] 반응에 사용되는 염기의 예는 질소-함유 헤테로사이클릭 화합물, 예컨대 피리딘, 피콜린, 2,6-루티딘, 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]-7-운데센 (이하 "DBU"로 칭함), 및 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]-5-노넨; 3차 아민, 예컨대 트리에틸아민 및 N,N-디이소프로필에틸아민; 무기 염기, 예컨대 트리포타슘 포스페이트, 탄산칼륨, 및 소듐 하이드라이드를 포함한다.

[0321] 반응에 사용되는 염소화제의 예는 포스포러스 옥시클로라이드 등을 포함한다.

[0322] 반응에 응축제가 사용되는 경우, 응축제의 양은 중간체 화합물 (M4) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 5 몰이다. 반응에 산이 이용되는 경우, 산의 양은 중간체 화합물 (M4) 1몰에 대해 일반적으로 0.1 내지 5 몰이다. 반응에 염기가 이용되는 경우, 염기의 양은 중간체 화합물 (M4) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 5 몰이다. 반응에 염소화제가 이용되는 경우, 염소화제의 양은 중간체 화합물 (M4) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 5 몰이다.

[0323] 반응의 반응 온도는 일반적으로 0℃ 내지 200℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 24 시간의 범위이다.

[0324] 반응 완료 후, A^1은 N 또는 CH, 및 A^2은 N인, 본 발명의 화합물 (1)은 후처리에 의해, 예를 들어, 반응 혼합물에 물을 붓고, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 농축하고; 반응 혼합물에 물을 붓고, 여과에 의해 고체를 수집히거나; 또는 여과에 의해 반응 혼합물에 형성된 고체를 수집하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 A^1은 N 또는 CH, 및 A^2은 N인, 본 발명의 화합물 (1)은 재결정, 크로마토그래피 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0325] A^1은 N 또는 CH, 및 A^2은 N인, 본 발명의 화합물 (1)은 응축제의 존재 중에서 중간체 화합물 (M1)을 중간체 화합물 (M2)와 반응시키는 것에 의해 1 단계(원 포트)로 또한 제조할 수 있다.

[0326] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다. 반응에 사용되는 용매의 예는 에테르, 예컨대 1,4-디옥산, 디에틸 에테르, THF, 및 tert-부틸메틸 에테르; 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디클로로 에탄, 및 클로로벤젠; 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔, 벤젠, 및 크실렌; 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트; 니트릴, 예컨대 아세토니트릴; 비양자성 극성 용매, 예컨대 DMF, NMP, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 및 DMSO; 질소-함유 방향족 화합물, 예컨대 피리딘 및 퀴놀린; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0327] 반응에 사용되는 탈수 응축제(dehydrating condensing agent)의 예는 카르보디이미드, 예컨대 EDCI 염산염, 1,3-디사이클로헥실 카르보디이미드 및 붕산을 포함한다.

[0328] 반응은 촉매의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0329] 반응에 사용되는 촉매의 예는 1-히드록시벤조트리아졸을 포함한다.

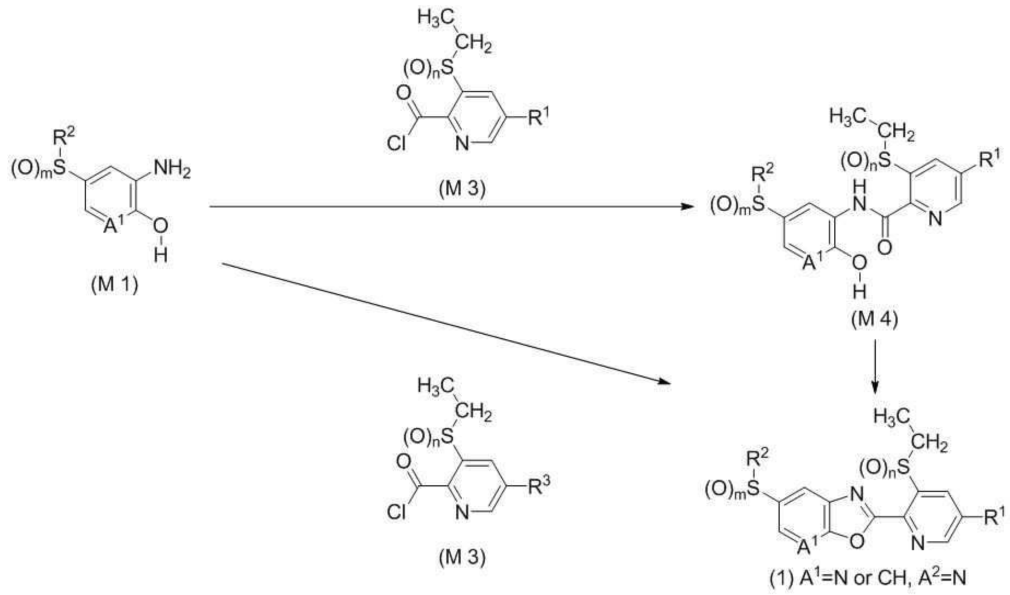
[0330] 반응에 사용되는 중간체 화합물 (M2)의 양은 중간체 화합물 (M1) 1몰에 대해 일반적으로 0.5 내지 2 몰이다. 반응에 사용되는 응축제의 양은 중간체 화합물 (M1) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 5 몰이다. 반응에 사용되는 촉매의 양은 중간체 화합물 (M1) 1몰에 대해 일반적으로 0.01 내지 1 몰이다.

[0331] 반응의 반응 온도는 일반적으로 0℃ 내지 200℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 24 시간의 범위이다.

[0332] 반응 완료 후, A^1은 N 또는 CH, 및 A^2은 N인, 본 발명의 화합물 (1)은 후처리에 의해, 예를 들어, 반응 혼합물에 물을 붓고, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 농축하고; 반응 혼합물에 물을 붓고, 여과에 의해 고체를 수집히거나; 또는 여과에 의해 반응 혼합물에 형성된 고체를 수집하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 A^1은 N 또는 CH, 및 A^2은 N인, 본 발명의 화합물 (1)은 재결정, 크로마토그래피 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0333] (제조 방법 5-2)

[0334] A^1은 N 또는 CH, 및 A^2 은 N인, 본 발명의 화합물은 중간체 화합물 (M1)과 중간체 화합물 (M3)을 반응시켜 중간체 화합물 (M4)을 얻고, 이어서 그 결과로 얻어진 중간체 화합물(M4)을 분자 내 축합이 되도록하여 제조할 수 있다.



[0335]

[0336] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0337] 중간체 화합물 (M4)은 중간체 화합물 (M1)을 중간체 화합물(M3)과 반응시켜서 제조할 수 있다.

[0338] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0339] 반응에 사용되는 용매의 예는 에테르, 예컨대 THF, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, tert-부틸메틸 에테르, 및 1,4-디옥산; 지방족 탄화수소, 예컨대 헥산, 헵탄, 및 옥탄; 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔 및 크실렌; 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 클로로벤젠; 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트; 니트릴, 예컨대 아세토니트릴; 비양자성 극성 용매, 예컨대 DMF, NMP, 및 DMSO; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0340] 반응은 염기의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0341] 반응에 사용되는 염기의 예는 알칼리 금속 카보네이트, 예컨대 소듐 카보네이트 및 탄산칼륨; 3차 아민, 예컨대 트리에틸아민 및 N,N-디이소프로필에틸아민; 및 질소-함유 방향족 화합물, 예컨대 피리딘 및 4-디메틸아미노피리딘을 포함한다.

[0342] 반응에 사용되는 중간체 화합물 (M3)의 양은 중간체 화합물 (M1) 1 몰에 대해 일반적으로 1 내지 3 몰이다. 반응에 사용되는 염기의 양은 중간체 화합물 (M1) 1 몰에 대해 일반적으로 1 내지 10 몰이다.

[0343] 반응의 반응 온도는 일반적으로 -20℃ 내지 100℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 24 시간의 범위이다.

[0344] 반응 완료 후, 중간체 화합물(M4)은 후처리에 의해, 예를 들어, 반응 혼합물에 물을 붓고, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 중간체 화합물 (M4)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0345] A^1은 N 또는 CH, 및 A^2 은 N인, 본 발명의 화합물(1)은 중간체 화합물(M4)을 제조 방법 5-1에 따라 분자 내 축합이 되도록하여 제조할 수 있다.

[0346] A^1은 N 또는 CH, 및 A^2 은 N인, 분리된 본 발명의 화합물 (1)은 중간체 화합물 (M1)을 응축제의 존재 중에서 중간체 화합물 (M3)과 반응시키는 것에 의해 1 단계(원 포트)로 또한 제조할 수 있다.

[0347] 반응은 일반적으로 용매의 존재 또는 부존재 중에서 행해진다.

[0348] 반응에 사용되는 용매의 예는 에테르, 예컨대 THF, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, tert-부틸메틸 에테르, 및 1,4-디옥산; 지방족 탄화수소, 예컨대 헥산, 헵탄, 및 옥탄; 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔 및 크실렌; 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 클로로벤젠; 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트; 니트릴, 예컨대 아세토니트릴; 비양자성 극성 용매, 예컨대 DMF, NMP, 및 DMSO; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0349] 반응은 염기의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0350] 반응에 사용되는 염기의 예는 알칼리 금속 카보네이트, 예컨대 소듐 카보네이트 및 탄산칼륨; 3차 아민, 예컨대 트리에틸아민 및 N,N-디이소프로필에틸아민; 질소-함유 방향족 화합물, 예컨대 피리딘 및 4-디메틸아미노피리딘; 등을 포함한다.

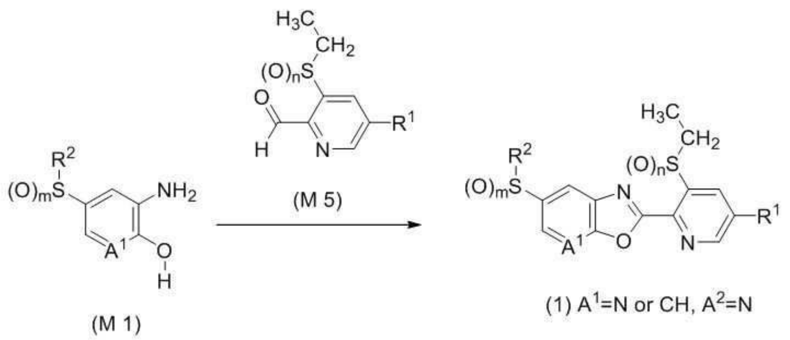
[0351] 반응에 사용되는 중간체 화합물 (M3)의 양은 중간체 화합물 (M1) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 3 몰이다. 반응에 사용되는 염기의 양은 중간체 화합물 (M1) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 10 몰이다.

[0352] 반응의 반응 온도는 일반적으로 20℃ 내지 200℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 24 시간의 범위이다.

[0353] 반응 완료 후, A^1은 N 또는 CH, 및 A^2 은 N인, 본 발명의 화합물 (1)은 후처리에 의해, 예를 들어, 반응 혼합물에 물을 붓고, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. A^1은 N 또는 CH, 및 A^2인, 분리된 본 발명의 화합물 (1)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0354] (제조 방법 6)

[0355] A^1은 N 또는 CH, 및 A^2 은 N인, 분리된 본 발명의 화합물 (1)은 산화제의 존재 중에서 중간체 화합물 (M1)을 중간체 화합물 (M5)과 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0356] 

[0357] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0358] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다. 반응에 사용되는 용매의 예는 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 에테르, 예컨대 1,4-디옥산, 디에틸 에테르, THF, 및 tert-부틸메틸 에테르; 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디클로로에탄, 및 클로로벤젠; 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔, 벤젠, 및 크실렌; 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트; 니트릴, 예컨대 아세토니트릴; 비양자성 극성 용매, 예컨대 DMF, NMP, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 및 DMSO; 질소-함유 방향족 화합물, 예컨대 피리딘 및 퀴놀린; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0359] 반응에 사용되는 산화제의 예는 산소, 염화 제2 구리, 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논 (이후 "DDQ"로 언급됨); 등을 포함한다.

[0360] 반응은 산의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0361] 반응에 사용되는 산의 예는 술폰산, 예컨대 파라-톨루엔술폰산; 카르복시산, 예컨대 아세트산; 폴리인산; 등을 포함한다.

[0362] 반응은 설파이트의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0363] 반응에 사용되는 설파이트의 예는 소듐 하이드로젠 설파이트, 및 디소듐 설파이트를 포함한다.

[0364] 반응에 사용되는 중간체 화합물 (M5)의 양은 중간체 화합물 (M1) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 2 몰이다. 반응에 사용되는 산화제의 양은 중간체 화합물 (M1) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 5 몰이다. 반응에 사용되는 산의

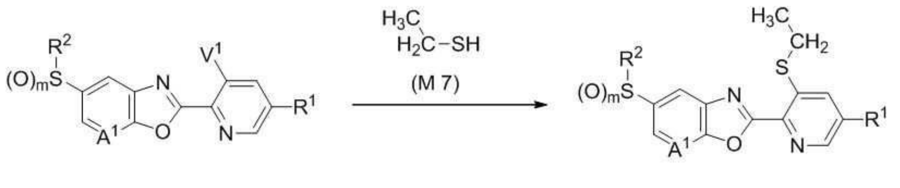
양은 중간체 화합물 (M1) 1몰에 대해 일반적으로 0.1 내지 2 몰이다. 반응에 사용되는 설파이트의 양은 중간체 화합물 (M1) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 5 몰이다.

[0365] 반응의 반응 온도는 일반적으로 0℃ 내지 200℃의 범위이다.

[0366] 반응 완료 후, A^1은 N 또는 CH, 및 A^2 은 N인, 본 발명의 화합물 (1)은 후처리에 의해, 예를 들어, 반응 혼합물에 물을 붓고, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 농축하고; 반응 혼합물에 물을 붓고, 여과에 의해 고체를 수집하거나; 또는 여과에 의해 반응 혼합물에 형성된 고체를 수집하는 것에 의해 분리될 수 있다. A^1은 N 또는 CH, 및 A^2 은 N인, 분리된 본 발명의 화합물 (1)은 재결정, 크로마토그래피 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0367] (제조 방법 7)

[0368] A^1은 N 또는 CH, A^2는 N, 및 n은 0인, 본 발명의 화합물 (1-n0)은 염기의 존재 중에서 중간체 화합물 (M6)을 중간체 화합물 (M7)과 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0369]


[0370] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, V^1는 할로겐 원자를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0371] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0372] 반응에 사용되는 용매의 예는 에테르, 예컨대 THF, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, tert-부틸메틸 에테르, 및 1,4-디옥산; 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔 및 크실렌; 니트릴, 예컨대 아세토니트릴; 비양자성 극성 용매, 예컨대 DMF, NMP, 및 DMSO; 물; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0373] 반응에 사용되는 염기의 예는 알칼리 금속 카보네이트, 예컨대 소듐 카보네이트 및 탄산칼륨; 및 알칼리 금속 하이드라이드, 예컨대 소듐 하이드라이드를 포함한다.

[0374] 반응에 사용되는 중간체 화합물 (M7)의 양은 중간체 화합물 (M6) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 10 몰이다. 반응에 사용되는 염기의 양은 중간체 화합물 (M6) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 10 몰이다.

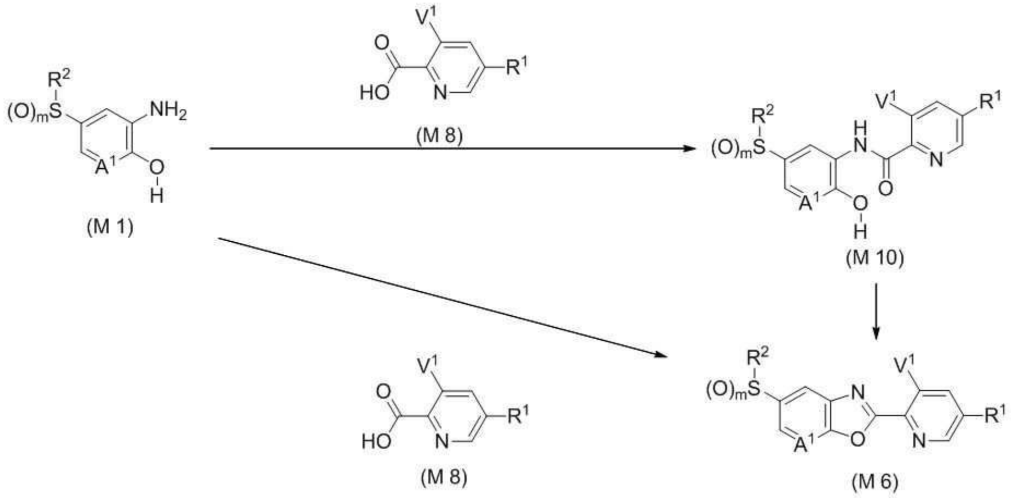
[0375] 반응의 반응 온도는 일반적으로 -50℃ 내지 100℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 12 시간의 범위이다.

[0376] 반응 완료 후, A^1 은 N 또는 CH, A^2는 N 및 n은 0인, 본 발명의 화합물 (1-n0)은 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. A^1은 N 또는 CH, A^2는 N 및 n은 0인, 분리된 본 발명의 화합물 (1-n0)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0377] 반응에서, V^1는 바람직하게는 불소 원자 또는 염소 원자이다.

[0378] (제조 방법 8-1)

[0379] 중간체 화합물 (M6)은 중간체 화합물 (M1)을 중간체 화합물 (M8)과 반응시켜서 중간체 화합물 (M10)을 얻고, 이어서 그 결과로 얻어진 중간체 화합물(M10)을 분자 내 축합이 되도록하여 제조할 수 있다.



[0380]

[0381] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, V^1는 할로겐 원자를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0382] 중간체 화합물 (M10)은 중간체 화합물 (M2) 대신 중간체 화합물 (M8)을 사용하여, 제조 방법 5-1에서와 동일한 방식으로 제조할 수 있다.

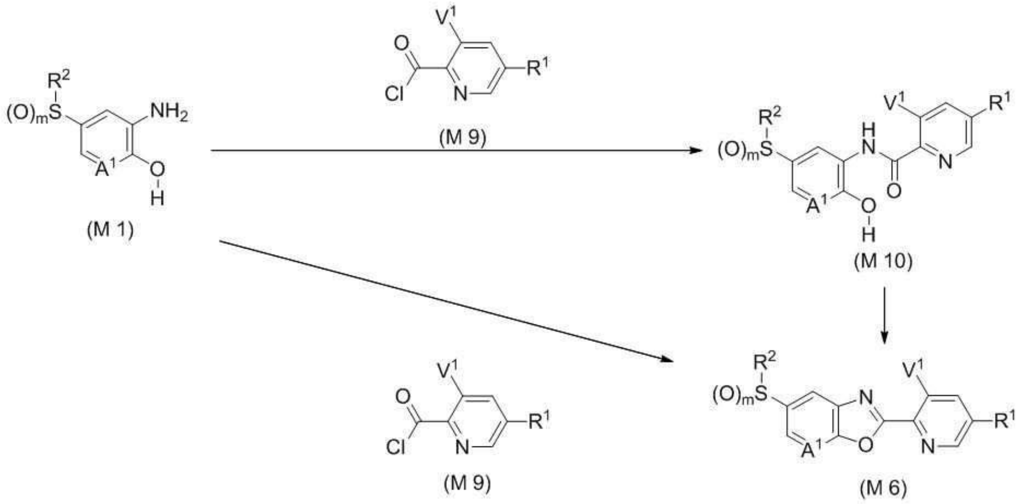
[0383] 중간체 화합물 (M6)은 중간체 화합물 (M4) 대신 중간체 화합물 (M10)을 사용하여, 제조 방법 5-1 또는 5-2에서와 동일한 방식으로 제조할 수 있다.

[0384] 중간체 화합물 (M6)은 중간체 화합물 (M2) 대신 중간체 화합물 (M8)을 사용하여, 제조 방법 5-1를 따라 1단계(원 포트)로 또한 제조할 수 있다.

[0385] 반응에서, V^1는 바람직하게는 불소 원자 또는 염소 원자이다.

[0386] (제조 방법 8-2)

[0387] 중간체 화합물(M6)은 중간체 화합물 (M1)과 중간체 화합물 (M9)을 반응시켜 중간체 화합물 (M10)을 얻고, 이어서 그 결과로 얻어진 중간체 화합물(M10)을 분자 내 축합이 되도록하여 제조할 수 있다.



[0388]

[0389] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, V^1는 할로겐 원자를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0390] 중간체 화합물 (M10)은 중간체 화합물 (M3) 대신 중간체 화합물 (M9)를 사용하여, 제조 방법 5-2에서와 동일한 방식으로 제조할 수 있다.

[0391] 중간체 화합물 (M6)은 중간체 화합물 (M4) 대신 중간체 화합물 (M10)을 사용하여, 제조 방법 5-1 또는 5-2에서

와 동일한 방식으로 제조할 수 있다.

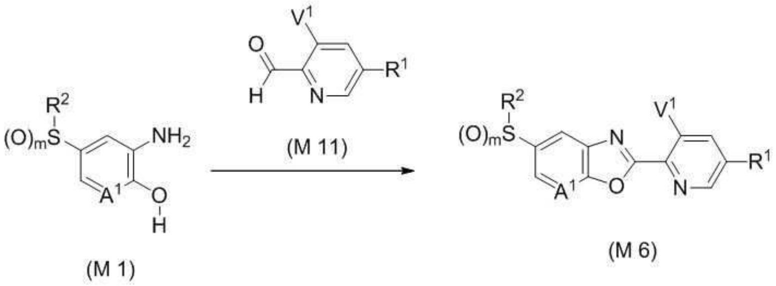
[0392] 중간체 화합물 (M6)은 중간체 화합물 (M2) 대신 중간체 화합물 (M9)를 사용하여, 제조 방법 5-2를 따라 1단계 (원 포트)로 또한 제조할 수 있다.

[0393] 반응에서, V^1는 바람직하게는 불소 원자 또는 염소 원자이다.

[0394] (제조 방법 9)

[0395] 중간체 화합물(M6)은 중간체 화합물 (M1)과 중간체 화합물 (M11)을 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0396]



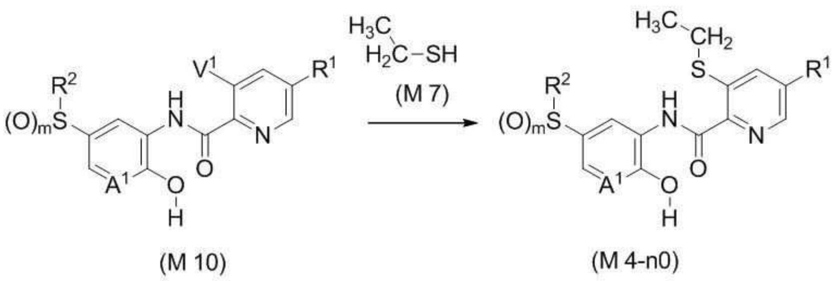
[0397] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0398] 중간체 화합물 (M6)은 중간체 화합물 (M5) 대신 중간체 화합물 (M11)를 사용하여, 제조 방법 6에서와 동일한 방식으로 제조할 수 있다.

[0399] (제조 방법 10)

[0400] n은 0인, 중간체 화합물(M4-n0)은 중간체 화합물 (M10)과 중간체 화합물 (M7)을 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0401]



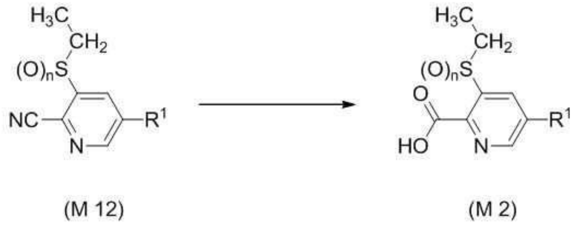
[0402] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, V^1은 할로겐 원자를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0403] n은 0인, 중간체 화합물(M4-n0)은 중간체 화합물 (M6) 대신 중간체 화합물 (M10)을 사용하여, 제조 방법 7에서와 동일한 방식으로 제조할 수 있다.

[0404] 반응에서, V^1는 바람직하게는 불소 원자 또는 염소 원자이다.

[0405] (제조 방법 11)

[0406] 중간체 화합물 (M2)는 중간체 화합물 (M12)을 가수분해하는 것에 의해 제조할 수 있다.



[0407]

[0408] 여기서 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0409] 가수분해가 산을 사용하여 행해지는 경우, 산의 수용액은 반응에서 일반적으로 용매로서 사용된다.

[0410] 반응에 사용되는 산의 예는 미네랄산, 예컨대 염산, 질산, 인산, 및 황산; 및 카르복시산, 예컨대 아세트산 및 트리플루오로아세트산을 포함한다.

[0411] 반응의 반응 온도는 일반적으로 0℃ 내지 150℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 24 시간의 범위이다.

[0412] 반응 완료 후, 중간체 화합물 (M2)는 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 중간체 화합물 (M2)는 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0413] 가수분해가 염기를 사용하여 행해지는 경우, 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0414] 반응에 사용되는 용매의 예는 에테르, 예컨대 THF, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, tert-부틸메틸 에테르, 및 1,4-디옥산; 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 물; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0415] 반응에 사용되는 염기의 예는 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨 및 수산화칼륨을 포함한다.

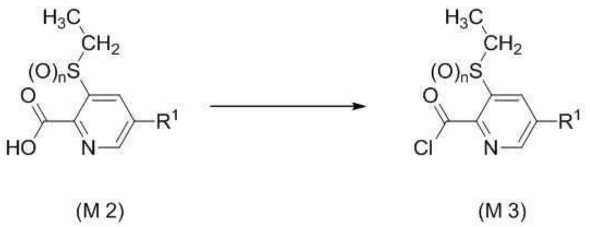
[0416] 반응에 사용되는 염기의 양은 중간체 화합물 (M12) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 10 몰이다.

[0417] 반응의 반응 온도는 일반적으로 0℃ 내지 150℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 24 시간의 범위이다.

[0418] 반응 완료 후, 중간체 화합물 (M2)는 후처리에 의해, 예를 들어, 반응 용액을 산화시키고, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 중간체 화합물 (M2)는 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0419] (제조 방법 12)

[0420] 중간체 화합물 (M3)은 중간체 화합물 (M2)를 염소화제화 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.



[0421]

[0422] 여기서 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0423] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0424] 반응에 사용되는 용매의 예는 에테르, 예컨대 THF, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, tert-부틸메틸 에테르, 및 1,4-디옥산; 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔 및 크실렌; 지방족 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄 및 클로로포름; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0425] 반응에 사용되는 염소화제의 예는 티오닐 클로라이드, 옥살릴 디클로라이드, 포스포러스 옥시클로라이드; 등을

포함한다.

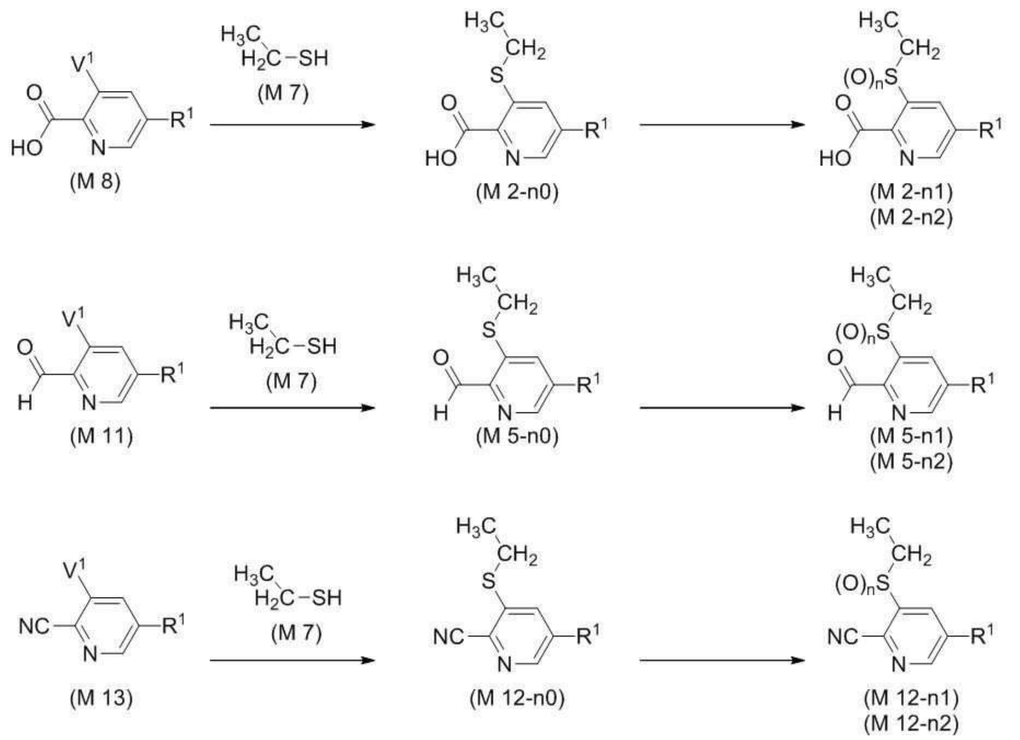
[0426] 반응에 사용되는 염소화제의 양은 중간체 화합물 (M2) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 5 몰이다.

[0427] 반응의 반응 온도는 일반적으로 0℃ 내지 100℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 24 시간의 범위이다.

[0428] 반응 완료 후, 중간체 화합물 (M3)은 반응 혼합물로부터 용매를 제거하는 것에 의해 분리할 수 있다.

[0429] (제조 방법 13)

[0430] 중간체 화합물 (M2), 중간체 화합물 (M5) 또는 중간체 화합물 (M12)은, 중간체 화합물 (M7)을 각각 중간체 화합물 (M8), 중간체 화합물 (M11) 또는 중간체 화합물 (M13)과 반응시키고, 결과로 얻어진 화합물을 임의로 산화시키는 것에 의해 제조할 수 있다.



[0431]

[0432] 여기서 V^1는 할로겐 원자를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0433] n은 0인 중간체 화합물 (M2)는, 중간체 화합물 (M6) 대신 중간체 화합물 (M8)를 사용하여, 제조 방법 7에서와 동일한 방식으로 제조할 수 있다.

[0434] n은 0인 중간체 화합물 (M5)는, 중간체 화합물 (M6) 대신 중간체 화합물 (M11)를 사용하여, 제조 방법 7에서와 동일한 방식으로 제조할 수 있다.

[0435] n은 0인 중간체 화합물 (M12)는, 중간체 화합물 (M6) 대신 중간체 화합물 (M13)를 사용하여, 제조 방법 7에서와 동일한 방식으로 제조할 수 있다.

[0436] n은 1인 중간체 화합물 (M2-n1) 또는 n은 2인 중간체 화합물 (M2-n2)는, n은 0인 본 발명의 화합물 (1) 대신 n은 0 인, 중간체 화합물 (M2)를 사용하여, 제조 방법 1에서와 동일한 방식으로 제조할 수 있다.

[0437] n은 1인 중간체 화합물 (M5-n1) 또는 n은 2인 중간체 화합물 (M5-n2)는, n은 0인 본 발명의 화합물 (1) 대신 n은 0 인, 중간체 화합물 (M5)를 사용하여, 제조 방법 1에서와 동일한 방식으로 제조할 수 있다.

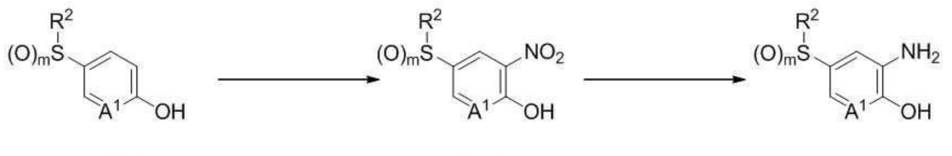
[0438] n은 1인 중간체 화합물 (M12-n1) 또는 n은 2인 중간체 화합물 (M12-n2)는, n은 0인 본 발명의 화합물 (1) 대신 n은 0 인, 중간체 화합물 (M12)를 사용하여, 제조 방법 1에서와 동일한 방식으로 제조할 수 있다.

[0439] 반응에서, V^1는 바람직하게는 불소 원자 또는 염소 원자이다.

[0440] (제조 방법 14)

[0441] 중간체 화합물 (M1)은 중간체 화합물 (M14)를 니트로화하여 중간체 화합물 (M15)을 얻고, 이어서 그 결과로 얻어진 중간체 화합물(M15)을 환원시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0442]



(M 14) (M 15) (M 1)

[0443] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0444] 중간체 화합물 (M15)은 중간체 화합물 (M14)를 니트로화제와 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0445] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0446] 반응에 사용되는 용매의 예는 지방족 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄, 및 클로로포름; 아세트산, 농축된 황산, 농축된 질산, 물; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0447] 반응에 사용되는 니트로화제의 예는 농축된 질산 등을 포함한다.

[0448] 반응에 사용되는 니트로화제의 양은 중간체 화합물 (M14) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 3 몰이다.

[0449] 반응의 반응 온도는 일반적으로 -10℃ 내지 100℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 24 시간의 범위이다.

[0450] 반응 완료 후, 중간체 화합물 (M15)은, 후처리에 의해, 예를 들어, 반응 혼합물에 물을 붓고, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 중간체 화합물 (M15)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0451] 중간체 화합물 (M1)은 수소화 촉매의 존재 중에서 중간체 화합물(M15)을 수소와 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0452] 반응은 일반적으로 1 내지 100 atm의 수소 압력 하에서 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0453] 반응에 사용되는 용매의 예는 에테르, 예컨대 THF, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, tert-부틸메틸 에테르, 및 1,4-디옥산; 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트; 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 물 ; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0454] 반응에 사용되는 수소화 촉매의 예는 전이 금속 화합물, 예컨대 팔라듐 카본, 팔라듐 수산화물, 레이니 니켈, 및 플래티늄 옥사이드를 포함한다.

[0455] 반응에 사용되는 수소의 양은 중간체 화합물 (M15) 1몰에 대해 일반적으로 3 몰이다. 반응에 사용되는 수소화 촉매의 양은 중간체 화합물 (M15) 1몰에 대해 일반적으로 0.001 내지 0.5 몰이다.

[0456] 반응의 반응 온도는 일반적으로 -20℃ 내지 100℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 24 시간의 범위이다.

[0457] 반응 완료 후, 중간체 화합물 (M1)은, 후처리에 의해, 예를 들어, 반응 혼합물을 여과하고, 임의로 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 중간체 화합물 (M1)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0458] 중간체 화합물 (M1)은 중간체 화합물 (M15)를 환원제와 반응시켜서 제조할 수 있다.

[0459] 환원 반응은 예를 들어, 환원제; 산, 예컨대 염산 및 아세트산; 및 물의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0460] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0461] 반응에 사용되는 용매의 예는 에테르, 예컨대 THF, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, tert-부틸메틸 에테르, 및 1,4-디옥산; 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트; 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 비양자성 극성 용매, 예컨대 DMF, NMP, 및 DMSO; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0462] 반응에 사용되는 환원제의 예는 금속 분말, 예컨대 철 분말, 아연 분말 및 틴 디클로라이드 분말을 포함한다.

[0463] 반응에 사용되는 환원제의 양은 중간체 화합물 (M15) 1몰에 대해 일반적으로 3 내지 10 몰이다. 반응에 사용되는 산의 양은 중간체 화합물 (M15) 1몰에 대해 일반적으로 0.01 내지 0.5 몰이다. 반응에 사용되는 물의 양은 중간체 화합물 (M15) 1몰에 대해 일반적으로 3 몰 이상이다.

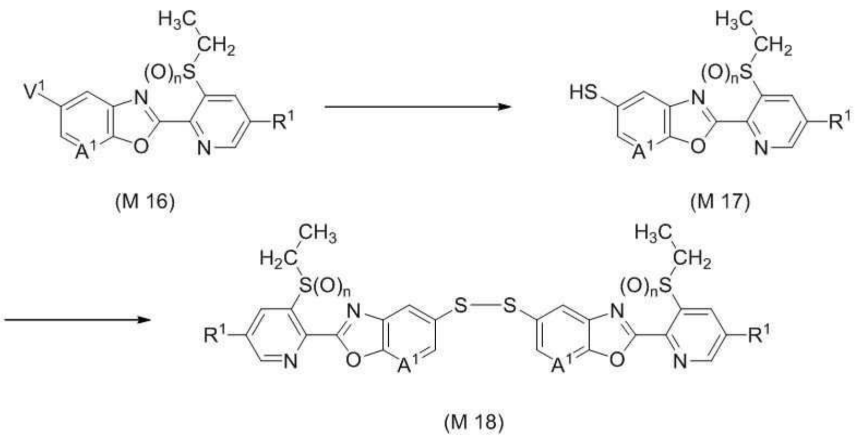
[0464] 반응의 반응 온도는 일반적으로 0℃ 내지 100℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 24 시간의 범위이다.

[0465] 반응 완료 후, 중간체 화합물 (M1)은 후처리에 의해, 예를 들어, 반응 혼합물에 물을 붓고, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기 층을 건조 및 농축하여 분리될 수 있다. 분리된 중간체 화합물 (M1)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0466] (제조 방법 15)

[0467] 중간체 화합물 (M17)은 중간체 화합물 (M16)을 황화제(sulfidizing agent)와 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다. 중간체 화합물 (M17)의 디설파이드인, 중간체 화합물 (M18)은 중간체 화합물 (M17)의 두 개의 분자를 산화시켜서 제조할 수 있다.

[0468]



여기서 A¹은 N 또는 CH를 나타내고, V¹는 할로겐 원자를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0470] 중간체 화합물 (M17)은 황화제 및 촉매의 존재 중에서 중간체 화합물 (M16)을 반응시켜서 제조할 수 있다.

[0471] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0472] 반응에 사용되는 용매의 예는 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔 및 크실렌; 비양자성 극성 용매, 예컨대 DMF, NMP, 및 DMSO; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0473] 반응에 사용되는 황화제는 소듐 설파이드, 소듐 설파이드 9-하이드레이트, 및 티오우레아를 포함한다.

[0474] 반응에 사용되는 촉매의 예는 염화제1구리, 브롬화제1구리, 및 요오드화제1구리를 포함한다.

[0475] 반응은 리간드의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0476] 반응에 사용되는 리간드의 예는 아세틸아세톤, 살렌, 페난트롤린; 등을 포함한다.

[0477] 반응은 염기의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0478] 반응에 사용되는 염기의 예는 무기 염기, 예컨대 탄산칼륨, 탄산세슘, 및 트리포타슘 포스페이트; 및 유기 염기

트리에틸아민을 포함한다.

[0479] 반응에 사용되는 황화제의 양은 중간체 화합물 (M16) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 10 몰이다. 반응에 사용되는 촉매의 양은 중간체 화합물 (M16) 1몰에 대해 일반적으로 0.1 내지 5 몰이다. 반응에 사용되는 리간드의 양은 중간체 화합물 (M16) 1몰에 대해 일반적으로 0.1 내지 5 몰이다. 반응에 사용되는 염기의 양은 중간체 화합물 (M16) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 2 몰이다.

[0480] 반응의 반응 온도는 일반적으로 50℃ 내지 200℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.5 내지 24 시간의 범위이다.

[0481] 반응 완료 후, 중간체 화합물 (M17)은 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 중간체 화합물 (M17)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0482] 반응에서, V^1은 바람직하게는 브롬 원자 및 요오드 원자를 나타낸다.

[0483] 반응에서, 중간체 화합물 (M17)로부터 중간체 화합물 (M18)로의 반응은 쉽게 진행되고, 그에 따라 중간체 화합물 (M18)은 본 발명의 화합물 (M17)의 합성 도중 제조될 수 있다.

[0484] 중간체 화합물(M18)은 산화제의 존재 중에서 중간체 화합물 (M17)의 두 개의 분자를 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0485] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0486] 반응에 사용되는 용매의 예는 물; 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 에테르, 예컨대 THF, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, tert-부틸메틸 에테르, 및 1,4-디옥산; 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔 및 크실렌; 니트릴, 예컨대 아세토니트릴; 비양자성 극성 용매, 예컨대 DMF, NMP, 및 DMSO; 카르복시산, 예컨대 아세트산; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0487] 반응에서 사용되는 산화제의 예는 산소, 요오드, 과산화수소 용액, 포타슘 페리시안 화합물, 등을 포함한다.

[0488] 반응에 사용되는 산화제의 양은 중간체 화합물(M17) 1몰에 대해 일반적으로 0.5 내지 10 몰이다.

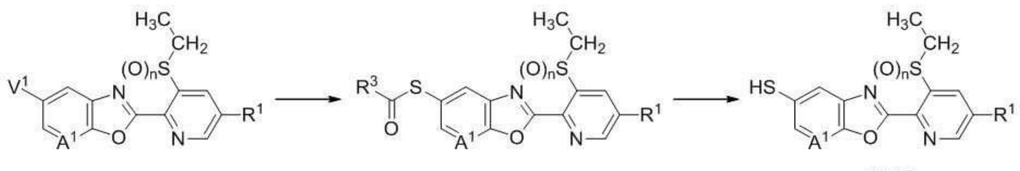
[0489] 반응의 반응 온도는 일반적으로 0℃ 내지 100℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 24 시간의 범위이다.

[0490] 반응 완료 후, 중간체 화합물 (M18)은, 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 중간체 화합물 (M18)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0491] (제조 방법 16)

[0492] 중간체 화합물(M17)은 중간체 화합물(M16)을 티오에스테르화하여 중간체 화합물(M19)을 얻고, 이어서 결과로 얻어진 중간체 화합물(M19)을 가수분해하는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0493]



(M 16) (M 19) (M 17)

[0494] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, R^3는 1개 이상의 할로겐 원자들을 갖는 페닐을 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0495] 중간체 화합물(M19)은, 티오에스테르화제, 염기 및 촉매의 존재 중에서, 중간체 화합물(M16)과 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0496] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0497] 반응에 사용되는 용매의 예는 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔 및 크실렌; 비양자성 극성 용매, 예컨대 DMF, NMP, 및 DMSO; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0498] 반응에 사용되는 티오에스테르화제의 예는 티오벤조산 등을 포함한다.

[0499] 반응에 사용되는 촉매의 예는 염화제1구리, 브롬화제1구리, 및 요오드화제1 구리를 포함한다.

[0500] 반응은 리간드의 존재 중에서 행해질 수 있다.

[0501] 반응에 사용되는 리간드의 예는 아세틸아세톤, 살렌, 페난트롤린; 등을 포함한다.

[0502] 반응에 사용되는 염기의 예는 무기 염기, 예컨대 탄산칼륨, 탄산세슘, 및 트리포타슘 포스페이트; 및 유기 염기, 예컨대 트리에틸아민을 포함한다.

[0503] 티오에스테르화제의 양은 중간체 화합물(M16) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 10 몰이다. 촉매의 양은 중간체 화합물(M16) 1몰에 대해 일반적으로 0.1 내지 5 몰이다. 리간드의 양은 중간체 화합물(M16) 1몰에 대해 일반적으로 0.1 내지 5 몰이다. 염기의 양은 중간체 화합물(M16) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 2 몰이다.

[0504] 반응의 반응 온도는 일반적으로 50℃ 내지 200℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.5 내지 24 시간의 범위이다.

[0505] 반응 완료 후, 중간체 화합물(M19)는, 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 중간체 화합물(M19)는 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0506] 반응에서, V^1은 바람직하게는 브롬 원자 및 요오드 원자이다.

[0507] 중간체 화합물(M17)은 중간체 화합물(M19)을 가수분해하는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0508] 산을 사용하여 가수분해가 행해질 경우, 산의 수용액이 일반적으로 반응에서 용매로서 사용된다.

[0509] 반응에 사용되는 산의 예는 미네랄산, 예컨대 염산, 질산, 인산, 및 황산; 및 카르복시산, 예컨대 아세트산 및 트리플루오로아세트산을 포함한다.

[0510] 반응의 반응 온도는 일반적으로 0℃ 내지 100℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 24 시간의 범위이다.

[0511] 반응 완료 후, 중간체 화합물(M17)은 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 중간체 화합물(M17)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0512] 염기를 사용하여 가수분해가 행해질 경우, 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0513] 반응에 사용되는 용매의 예는 에테르, 예컨대 THF, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, tert-부틸메틸 에테르, 및 1,4-디옥산; 알코올, 예컨대 메탄올 및 에탄올;물; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0514] 반응에 사용되는 염기의 예는 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨 및 수산화칼륨을 포함한다.

[0515] 반응에 사용되는 염기의 양은 중간체 화합물(M19) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 10 몰이다.

[0516] 반응의 반응 온도는 일반적으로 0℃ 내지 120℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 24 시간의 범위이다.

[0517] 반응 완료 후, 중간체 화합물(M17)은 후처리에 의해, 예를 들어, 반응 용액을 산화하고, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기 층을 건조 및 농축하여 분리될 수 있다. 분리된 중간체 화합물(M17)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0518] 반응에서, 중간체 화합물(M17)로부터 중간체 화합물(M18)로의 반응은 쉽게 진행되고, 그에 따라 중간체 화합물(M18)이 본 발명의 화합물 (M17)의 합성 도중 제조될 수 있다.

[0519] (제조 방법 17)

[0520] m은 0인 본 발명의 화합물 (1-m0)은 환원제의 존재 중에서 중간체 화합물(M18)과 중간체 화합물(M20)을 반응시켜서 제조할 수 있다.

(M 18) (1-m0)

[0521]

[0522] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, L은 브롬 원자 또는 요오드 원자를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0523] 반응은 일반적으로 용매의 존재 중에서 행해진다.

[0524] 반응에 사용되는 용매의 예는 에테르, 예컨대 THF, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, tert-부틸메틸 에테르, 및 1,4-디옥산; 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔 및 크실렌; 니트릴, 예컨대 아세토니트릴; 비양자성 극성 용매, 예컨대 DMF, NMP, 및 DMSO; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0525] 반응에 사용되는 환원제의 예는 테트라키스(디메틸아미노)에틸렌, 하이드라진, 하이드라진 모노하이드레이트, 등을 포함한다.

[0526] 반응에 사용되는 중간체 화합물(M20)의 예는 트리플루오로메탄 요오드화물, 펜타플루오로에탄 요오드화물, 헵타플루오로-2-요오도프로판, 등을 포함한다.

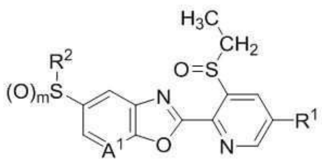
[0527] 반응에 사용되는 중간체 화합물(M20)의 양은 중간체 화합물(M18) 1몰에 대해 일반적으로 2 내지 10 몰이다. 반응에 사용되는 환원제의 양은 중간체 화합물(M18) 1몰에 대해 일반적으로 1 내지 5 몰이다.

[0528] 반응의 반응 온도는 일반적으로 -80℃ 내지 50℃의 범위이다. 반응의 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 24 시간의 범위이다.

[0529] 반응 완료 후, m은 0인 본 발명의 화합물 (1-m0)은 후처리에 의해, 예를 들어, 유기 용매로 반응 혼합물을 추출하고, 유기층을 건조 및 농축하는 것에 의해 분리될 수 있다. 분리된 본 발명의 화합물 (1-m0)은 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 추가로 정제될 수 있다.

[0530] (제조 방법 18)

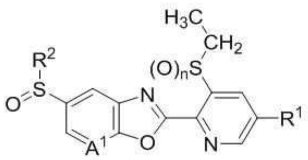
[0531] 식 (1-n1)의 화합물:



(1-n1)

[0532]

[0533] 여기서 m은 0 또는 2를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같고, 식 (1-m1)의 화합물:



(1-m1)

[0534]

[0535] 여기서 n은 0 또는 2를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같은 입체 이성질체를 포함하고, 그것들은 광학 분할(optical resolution)이 되어 그들의 거울상 이성질체를 생성할 수 있다.

[0536] 즉, 식 (1-n1) 또는 (1-m1)의 화합물은 광학 분할 컬럼을 사용하는 HPLC에 의해 (+)-거울상 이성질체 및 (-)-거

울상 이성질체로 나눌 수 있다.

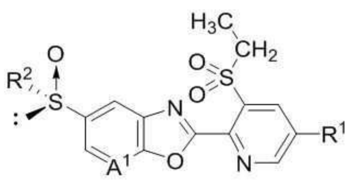
[0537] 광학 분할용 컬럼의 예는 그것의 상업적으로 입수 가능한 것, 예를 들면, Daicel Corporation에 의해 제조된 CHRALPAK IC® 및 CHIRALPAK AD®를 포함한다.

[0538] 광학 분할에서 사용될 수 있는 이동상(mobile phase)의 예는 지방족 탄화수소, 예컨대 헥산, 헵탄, 및 옥탄; 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올 및 2-프로판올; 지방족 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄 및 클로로포름; 에테르, 예컨대 THF, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, tert-부틸메틸 에테르, 및 1,4-디옥산; 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트; 니트릴, 예컨대 아세토니트릴; 카복실산 예컨대 아세트산 및 포름산; 물 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0539] 광학 분할의 온도는 일반적으로 -20℃ 내지 60℃의 범위이다.

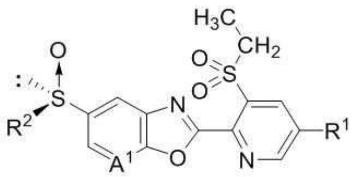
[0540] 본 발명의 거울상 이성질체의 예는 하기 본 발명의 화합물 (1E) 및 본 발명의 화합물 (1F)을 포함한다.

[0541] 본 발명의 화합물 (1E):

[0542] 
(1E)

[0543] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

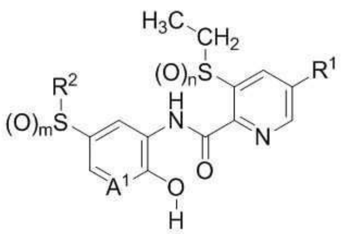
[0544] 본 발명의 화합물 (1F):

[0545] 
(1F)

[0546] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0547] 중간체 화합물의 예는 하기 화합물들을 포함한다:

[0548] 식 (M4)의 화합물:

[0549] 
(M 4)

[0550] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0551] 중간체 화합물(M4)의 예는 하기 화합물들을 포함한다:

[0552] 식 (M4)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0553] 식 (M4)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 염소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0554] 식 (M4)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 브롬 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0555] 식 (M4)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 수소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

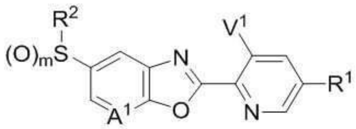
[0556] 식 (M4)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0557] 식 (M4)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 염소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0558] 식 (M4)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 브롬 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0559] 식 (M4)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 수소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0560] 식 (M6)의 화합물:

[0561] 

(M 6)

[0562] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, V^1은 불소 원자 또는 염소 원자를 나타내고, 및 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0563] 중간체 화합물 (M6)의 예는 하기 화합물을 포함한다:

[0564] 식 (M6)의 화합물 여기서 V^1은 불소 원자;

[0565] 식 (M6)의 화합물 여기서 V^1은 염소 원자;

[0566] 식 (M6)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0567] 식 (M6)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 염소 원자, 및 R^2 은 트리플루오로메틸기;

[0568] 식 (M6)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 브롬 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0569] 식 (M6)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 수소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

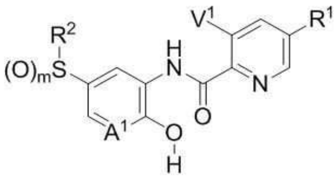
[0570] 식 (M6)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0571] 식 (M6)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 염소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0572] 식 (M6)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 브롬 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0573] 식 (M6)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 수소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0574] 식 (M10)의 화합물:

[0575] 

(M 10)

[0576] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, V^1은 불소 원자 또는 염소 원자를 나타내고, 및 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다.

[0577] 중간체 화합물 (M10)의 예는 하기 화합물을 포함한다:

[0578] 식 (M10)의 화합물 여기서 V^1은 불소 원자;

[0579] 식 (M10)의 화합물 여기서 V^1은 염소 원자;

[0580] 식 (M10)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0581] 식 (M10)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 염소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0582] 식 (M10)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 브롬 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0583] 식 (M10)의 화합물 여기서 A^1은 N, R^1은 수소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

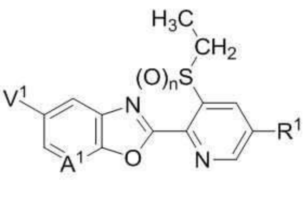
[0584] 식 (M10)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 트리플루오로메틸기, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0585] 식 (M10)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 염소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0586] 식 (M10)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 브롬 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0587] 식 (M10)의 화합물 여기서 A^1은 CH, R^1은 수소 원자, 및 R^2은 트리플루오로메틸기;

[0588] 식 (M16)의 화합물:

[0589] 

(M 16)

[0590] 여기서 A^1은 N 또는 CH를 나타내고, V^1은 브롬 원자 또는 요오드 원자를 나타내고, 및 나머지 부호는 식 (1)에서 정의한 바와 같다(중간체 화합물 (M16)″).

[0591] 중간체 화합물 (M16)의 예는 하기 화합물을 포함한다:

[0592] 식 (M16)의 화합물 여기서 V^1은 브롬 원자;

[0593] 식 (M16)의 화합물 여기서 V^1은 요오드 원자;

[0594] 식 (M16)의 화합물 여기서 A^1은 N, 및 R^1은 트리플루오로메틸기;

[0595] 식 (M16)의 화합물 여기서 A^1은 N, 및 R^1은 염소 원자;

[0596] 식 (M16)의 화합물 여기서 A^1은 N, 및 R^1은 브롬 원자;

[0597] 식 (M16)의 화합물 여기서 A^1은 N, 및 R^1은 수소 원자;

[0598] 식 (M16)의 화합물 여기서 A^1은 CH, 및 R^1은 트리플루오로메틸기;

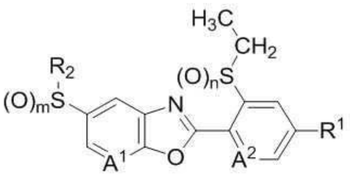
[0599] 식 (M16)의 화합물 여기서 A^1은 CH, 및 R^1은 염소 원자;

[0600] 식 (M16)의 화합물 여기서 A^1은 CH, 및 R^1은 브롬 원자;

[0601] 식 (M16)의 화합물 여기서 A^1은 CH, 및 R^1은 수소 원자;

[0602] 이후에, 본 발명의 화합물의 특정 실시예를 하기에 기재한다.

[0603] 식 (1)의 화합물:



(1)

[0604]

[0605] 여기서 n은 0, m은 0, A^2은 N, 및 R^1, R^2 및 A^1은 표 1 내지 표 2에 나열된 바와 같은 어느 하나의 조합을 나타낸다.

표 1

R^1	R^2	A^1
H	CF_3	N
H	CF_3	CH
CF_3	CF_3	N
CF_3	CF_3	CH
F	CF_3	N
F	CF_3	CH
Cl	CF_3	N
Cl	CF_3	CH
Br	CF_3	N
Br	CF_3	CH
I	CF_3	N
I	CF_3	CH
H	CF_2CF_3	N
H	CF_2CF_3	CH
CF_3	CF_2CF_3	N
CF_3	CF_2CF_3	CH
F	CF_2CF_3	N
F	CF_2CF_3	CH
Cl	CF_2CF_3	N
Cl	CF_2CF_3	CH
Br	CF_2CF_3	N
Br	CF_2CF_3	CH
I	CF_2CF_3	N
I	CF_2CF_3	CH

[0606]

표 2

[0607]

R^1	R^2	A^1
H	$CF(CF_3)_2$	N
H	$CF(CF_3)_2$	CH
CF_3	$CF(CF_3)_2$	N
CF_3	$CF(CF_3)_2$	CH
F	$CF(CF_3)_2$	N
F	$CF(CF_3)_2$	CH
Cl	$CF(CF_3)_2$	N
Cl	$CF(CF_3)_2$	CH
Br	$CF(CF_3)_2$	N
Br	$CF(CF_3)_2$	CH
I	$CF(CF_3)_2$	N
I	$CF(CF_3)_2$	CH
H	$CF_2CF_2CF_3$	N
H	$CF_2CF_2CF_3$	CH
CF_3	$CF_2CF_2CF_3$	N
CF_3	$CF_2CF_2CF_3$	CH
F	$CF_2CF_2CF_3$	N
F	$CF_2CF_2CF_3$	CH
Cl	$CF_2CF_2CF_3$	N
Cl	$CF_2CF_2CF_3$	CH
Br	$CF_2CF_2CF_3$	N
Br	$CF_2CF_2CF_3$	CH
I	$CF_2CF_2CF_3$	N
I	$CF_2CF_2CF_3$	CH

[0608] 식(1)의 본 발명의 화합물 여기서 n은 1, m은 0, A^2은 N, 및 R^1, R^2 및 A^1은 표 1 내지 표 2에 나열된 바와 같은 어느 하나의 조합을 나타낸다.

[0609] 식(1)의 본 발명의 화합물 여기서 n은 2, m은 0, A^2은 N, 및 R^1, R^2 및 A^1은 표 1 내지 표 2에 나열된 바와 같은 어느 하나의 조합을 나타낸다.

[0610] 식(1)의 본 발명의 화합물 여기서 n은 0, m은 1, A^2은 N, 및 R^1, R^2 및 A^1은 표 1 내지 표 2에 나열된 바와 같은 어느 하나의 조합을 나타낸다.

[0611] 식(1)의 본 발명의 화합물 여기서 n은 1, m은 1, A^2은 N, 및 R^1, R^2 및 A^1은 표 1 내지 표 2에 나열된 바와 같은 어느 하나의 조합을 나타낸다.

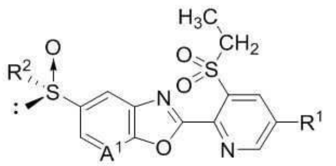
[0612] 식(1)의 본 발명의 화합물 여기서 n은 2, m은 1, A^2은 N, 및 R^1, R^2 및 A^1은 표 1 내지 표 2에 나열된 바와 같은 어느 하나의 조합을 나타낸다.

[0613] 식(1)의 본 발명의 화합물 여기서 n은 0, m은 2, A^2은 N, 및 R^1, R^2 및 A^1은 표 1 내지 표 2에 나열된 바와 같은 어느 하나의 조합을 나타낸다.

[0614] 식(1)의 본 발명의 화합물 여기서 n은 1, m은 2, A^2은 N, 및 R^1, R^2 및 A^1은 표 1 내지 표 2에 나열된 바와 같은 어느 하나의 조합을 나타낸다.

[0615] 식(1)의 본 발명의 화합물 여기서 n은 2, m은 2, A^2은 N, 및 R^1, R^2 및 A^1은 표 1 내지 표 2에 나열된 바와 같은 어느 하나의 조합을 나타낸다.

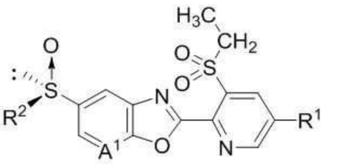
[0616] 식(1E)의 본 발명의 화합물:


(1E)

[0617]

[0618] 여기서 R^1, R^2 및 A^1은 표 1 내지 표 2에 나열된 바와 같은 어느 하나의 조합을 나타낸다.

[0619] 식(1F)의 본 발명의 화합물:


(1F)

[0620]

[0621] 여기서 R^1, R^2 및 A^1은 표 1 내지 표 2에 나열된 바와 같은 어느 하나의 조합을 나타낸다.

[0622] 본 발명의 화합물이 방제 효과를 나타내는 해충의 예로는, 절지동물 해충, 예컨대 유해 곤충 및 유해 진드기, 및 선충을 포함한다. 보다 구체적으로 하기 해충을 포함한다.

[0623] 노린재목(Hemiptera) : 애멸구(Laodelphax striatella), 벼멸구(Nilaparvata lugens), 및 흰등멸구(Sogatella furcifera) 등과 같은 멸구류 (Delphacidae); 끝동매미충(Nephotettix cincticeps), 두점끝동매미충(Nephotettix virescens), 및 오누키애매미충(Empoasca onukii) 등의 매미충류(Deltocephalidae); 목화진딧물(Aphis gossypii), 복숭아혹진딧물(Myzus persicae), 양배추가루진딧물(Brevicoryne brassicae), 조팝나무진딧물(Aphis spiraecola), 감자수염진딧물(Macrosiphum euphorbiae), 싸리수염진딧물(Aulacorthum solani), 기장테두리진딧물(Rhopalosiphum padi), 귤소리진딧물(Toxoptera citricidus), 및 복숭아가루진딧물(Hyalopterus pruni) 등의 진딧물류(Aphididae); 풀색노린재(Nezara antennata), 시점둥글노린재(Eysarcoris parvus), 및 썩덩나무노린재(Halyomorpha mista) 등의 노린재류(Pentatomidae); 톱다리개미허리노린재(Riptortus clavetus), 호리허리노린재(Leptocorisa chinensis)등의 호리허리노린재류(Alydidae); 빨간촉각장님노린재(Trigonotylus caelestialium), 홍색얼룩장님노린재(Stenotus rubrovittatus)등의 장님노린재류(Kirkaldy); 온실가루이(Trialeurodes vaporariorum), 담배가루이(Bemisia tabaci), 귤가루이(Dialeurodes citri), 귤가시가루이(Aleurocanthus spiniferus) 등의 가루이류(Aleyrodidae); 귤붉은깍지벌레(Aonidiella aurantii), 산호제깍지벌레(Comstockaspis perniciosa), 시트러스 스노우 스케일(Unaspis citri), 루비깍지벌레(Ceroplastes rubens), 이세리아깍지벌레(Icerya purchasi), 온실가루깍지벌레(Planococcus kraunhiae), 뽕가루깍지벌레(Pseudococcus longispinis), 뽕나무깍지벌레(Pseudaulacaspis pentagona) 등의 깍지벌레류(Coccidae); 귤나무이(Diaphorina citri), 배나무이(Psylla pyrisuga), 및 박테리세르카 코커렐리(Bactericerca cockerelli) 등의 나무진디류(Psyllidae); 배나무방패벌레(Stephanitis nasi) 등의 방패벌레류(Tingidae); 시멕스 렉툴라리우스(Cimex lectularius) 등의 빈대류(Cimicidae).

[0624] 인시목(Lepidoptera): 이화명나방(Chilo suppressalis), 노란 이화명나방(Tryporyza incertulas), 혹명나방(Cnaphalocrocis medinalis), 목화명나방(Notarcha derogata), 화랑곡나방(Plodia interpunctella), 조명나방(Ostrinia furnacalis), 배추순나방(Hellula undalis), 및 잔디포충나방(Pediasia teterrellus) 등의 명나방과(Pyralidae); 담배거세미나방(Spodoptera litura), 파밤나방(Spodoptera exigua), 멸강나방(Pseudaletia separata), 도둑나방(Mamestra brassicae), 검거세미밤나방(Agrotis ipsilon), 가두배추금날개밤나방(Plusia nigrisigna), 트리코플루시아속(Trichoplusia spp.), 헬리오티스속(Heliothis spp.), 및 담배나방속(Helicoverpa spp.) 등의 밤나방과(Noctuidae); 배추흰나비(Pieris rapae) 등의 흰나비과(Pieridae); 아독소피에스속(Adoxophyes spp.), 복숭아순나방(Grapholita molesta), 콩나방(Leguminivora glycinivorella), 팥나방(Matsumuraeses azukivora), 애모무늬잎말이나방(Adoxophyes orana fasciata), 차애모무늬입말이나방

(Adoxophyes honmai.), 차잎말이나방(Homona magnanima), 검모무늬잎말이나방(Archips fuscocupreanus), 및 코드린나방(Cydia pomonella) 등의 잎말이나방류(Torsuch); 동백가는나방(Caloptilia theivora), 및 사과굴나방(Phyllonorycter ringoneella) 등의 가는나방류(Gracillariidae); 복숭아심식나방(Carposina niponensis) 등의 심식나방류(Carposinidae); 굴나방속(Lyonetia spp.) 등의 굴나방류(Lyonetiidae); 매미나방속(Lymantria spp.), 및 독나방속(Euproctis spp.) 등의 독나방류(Lymantriidae); 배추좀나방(Plutella xylostella) 등의 집나방류(Yponomeutidae); 목화다래나방(Pectinophora gossypiella), 및 감자나방(Phthorimaea operculella) 등의 뿔나방류(Gelechiidae); 미국흰불나방(Hyphantria cunea) 등의 불나방류(Arctiidae); 및 옷좀나방(Tinea translucens), 및 줄옷좀나방(Tineola bisselliella) 등의 곡식좀나방과(Tineidae) 등.

[0625] 총채벌레목(Thysanoptera): 꽃노랑총채벌레(Frankliniella occidentalis), 오이총채벌레(Thrips parmi), 볼록총채벌레(Scirtothrips dorsalis), 파총채벌레(Thrips tabaci), 대만총채벌레(Frankliniella intonsa) 등의 총채벌레과(Thripidae).

[0626] 파리목(Diptera): 빨간집모기(Culex pipiens pallens), 작은빨간집모기(Culex tritaeniorhynchus), 및 열대집모기(Culex quinquefasciatus) 등의 모기류(Culices); 이집트 숲모기(Aedes aegypti), 및 흰줄숲모기(Aedes albopictus) 등의 숲모기류(Aedes spp.); 중국얼룩날개모기(Anopheles sinensis) 등의 얼룩날개모기류(Anopheles spp.); 모기붙이과(Chironomidae); 집파리(Musca domestica), 및 왕큰집파리(Muscina stabulans) 등의 집파리과(Muscidae); 검정파리과(Calliphoridae); 쉬파리과(Sarcophagidae); 딸집파리과(Fanniidae); 씨고자리파리(Delia platura), 및 고자리파리(Delia antiqua) 등의 꽃파리과(Anthomyiidae); 벼잎굴파리(Agromyza oryzae), 벼잎물가파리(Hydrellia griseola), 토마토잎굴파리(Liriomyza sativae), 아메리카잎굴파리(Liriomyza trifolii), 및 완두굴파리(Chromatomyia horticola) 등의 굴파리과(Agromyzidae); 벼줄기굴파리(Chlorops oryzae) 등의 노랑굴파리과(Chloropidae); 외파리(Dacus cucurbitae), 및 지중해광대파리(Ceratitis capitata) 등의 과실파리과(Tephritidae); 초파리과(Drosophilidae); 메가셀리아 스피라쿨라리스(Megaselia spiracularis) 등의 벼룩파리과 (Phoridae); 클로미아 알비펀크타타(Clogmia albipunctata) 등의 나방파리과(Psychodidae); 먹파리과(Simuliidae); 쇠등에(Tabanus trigonus) 등의 등에과(Tabanidae); 이파리과(Hippoboscidae); 및 침파리(Stomoxyini).

[0627] 딱정벌레목(Coleoptera): 서부옥수수뿌리벌레(Diabrotica virgifera virgifera), 점무늬오이잎벌레(Diabrotica undecimpunctata howardi), 벼잎벌레(Oulema oryzae), 오이잎벌레(Aulacophora femoralis), 벼룩잎벌레(Phyllotreta striolata) 및 콜로라도감자잎벌레(Leptinotarsa decemlineata) 등의 옥수수잎벌레(Diabrotica spp.); 구리풍뎅이(Anomala cuprea), 땅풍뎅이(Anomala rufocuprea), 및 왜콩풍뎅이(Popillia japonica) 등의 풍뎅이과(Scarabaeidae); 어리쌀바구미(Sitophilus zeamais), 벼뿌리바구미(Echinocnemus squameus),벼물바구미(Lissorhoptrus oryzophilus), 및 시바오사바구미(Sphenophorus venatus) 등의 바구미(Sitophilini); 목화바구미(Anthonomus grandis)등의 바구미(Curculionoidea); 팥바구미(Callosobruchuys chienensis)등의 콩바구미아과(Bruchinae); 갈색거저리(Tenebrio molitor), 및 거짓쌀도둑거저리(Tribolium castaneum) 등의 거저리과(Heteromera); 동글수시렁이(Anthrenus verbasci), 및 암검은수시렁이(Dermestes maculates) 등의 수시렁이과(Dermestidae); 궐련벌레(Lasioderma serricorne) 등의 궐련벌레과(Anobiidae); 이십팔점무당벌레(Epilachna vigintioctopunctata) 등의 무당벌레과(Epilachna); 넓적나무좀(Lyctus brunneus), 및 소나무좀(Tomicus piniperda) 등의 나무좀과(Scolytidae); 개나무좀과(Bostrychidae); 표본벌레과 (Ptinidae); 알락하늘소(Anoplophora malasiaca) 등의 하늘소과(Cerambycidae); 아그리오트 오그래 푸시콜리스(Agriotes ogurae fuscicollis)등의 방아벌레류(Agriotes spp.); 및 청딱지개미반날개(Paederus fuscipes) 등의 반날개과(Staphylinidae).

[0628] 메뚜기목 (Orthoptera): 풀무치(Locusta migratoria), 땅강아지(Gryllotalpa africana), 벼 메뚜기(Oxya yezoensis), 잔날개 벼 메뚜기(Oxya japonica) 및 귀뚜라미과(Gryllidae).

[0629] 벼룩목 (Siphonaptera): 고양이벼룩(Ctenocephalides felis), 개벼룩 (Ctenocephalides canis), 인간 벼룩(Pulex irritans), 쥐벼룩 (Xenopsylla cheopis), 등.

[0630] 이목 (Anoplura): 인간몸니(Pediculus humanus corporis), 머리이(Pediculus humanus humanus), 사면발이(Phthirus pubis), 소이(Haematopinus eurysternus), 양이(Dalmalinia ovis), 돼지이(Haematopinus suis), 개이(Linognathus setosus), 등.

[0631] 털이목 (Mallophage): 양몸니(Dalmalinia ovis), 소무는이(Dalmalinia bovis), 닭이(Menopon gallinae), 개이(Trichodectes canis), 고양이이 (Felicola subrostrata) 등.

[0632] 막시목 (Hymenoptera): 애집개미(Monomorium pharaosis), 곰개미(Formica fusca japonica), 흰발마디개미(Ochetellus glaber), 그물등개미(Pristomyrmex pungens), 혹개미(Pheidole noda), 가위개미(Acromyrmex spp.), 불개미(Solenopsis spp.) 및 아르헨티나개미 (Linepithema humile) 등의 개미과 (Formicidae); 말벌과(Vespidae), 침벌과(Betylidae), 및 무잎벌(Athalia rosae), 및 왜무잎벌(Athalia japonica) 등의 잎벌아목(Symphyta).

[0633] 선충류 (Nematoda): 벼이삭선충(Aphelenchoides besseyi), 딸기눈선충(Nothotylenchus acris), 고구마뿌리혹선충(Meloidogyne incognita), 당근뿌리혹선충(Meloidogyne hapla), 자바니카뿌리혹선충(Meloidogyne javanica), 콩시스트선충(Heterodera glycines), 감자시스트선충(Globodera rostochiensis), 근류선충(Pratylenchus coffeae), 콩뿌리썩이선충(Pratylenchus neglectus) 등.

[0634] 바퀴목 (Blattodea): 독일 바퀴(Blattella germanica), 먹바퀴(Periplaneta fuliginosa), 이질 바퀴(Periplaneta americana), 페리플라네타 브루네아(Periplaneta brunnea), 및 일본 바퀴(Blatta orientalis) 등.

[0635] 흰개미목 (Termitidae): 일본흰개미(Reticulitermes speratus), 대만흰개미 (Coptotermes formosanus), 서양건조목흰개미(Incisitermes minor), 다이코쿠 건조목흰개미(Cryptotermes domesticus), 오돈토터메스 포모사누스(Odontotermes formosanus), 네오터메스 코슈넨시스(Neotermes koshunensis), 글립토터메스 새츠메시스(Glyptotermes satsumesis), 글립토터메스 나카지마이(Glyptotermes nakajimai), 그립토터메스 푸스쿠스(Glyptotermes fuscus), 글립토터메스 코다마이(Glyptotermes kodamai), 글립토터메스 쿠시멘시스(Glyptotermes kushimensis), 일본 축축한목재 흰개미 (Hodotermopsis japonica), 콥토터메스 구앙조엔시스(Coptotermes guangzhoensis), 레티큘리터메스 미야타케이(Reticulitermes miyatakei), 동양 지하 흰개미(Reticulitermes flavipes amamianus), 레티큘리터메스 종(Reticulitermes sp.), 나스티터메스 타카사고에시스(Nasutitermes takasagoesis), 페리카프리터메스 니토베이(Pericapritermes nitobei), 시노카프리터메스 시노카프리터메스 무샤에(Sinocapritermes mushae) 등.

[0636] 응애목 (Acari): 점박이응애(Tetranychus urticae), 차응애(Tetranychus kanzawai), 귤응애(Panonychus citri), 사과응애(Panonychus ulmi), 및 잎응애속(Oligonychus spp.) 등의 잎응애류(Tetranychidae); 귤녹응애(Aculops pelekassi), 류우큐우 귤녹응애(Phyllocoptruta citri), 토마토녹응애(Aculops lycopersici), 갈색녹응애(Calacarus carinatus), 갈색긴녹응애(Acaphylla theavagrans), 니세나시 녹응애(Eriophyes chibaensis), 및 사과나무 녹응애(Aculus schlechtendali) 등의 혹응애류(Eriophyidae); 차먼지응애(Polyphagotarsonemus latus) 등의 먼지응애류(Tarsonemidae); 남부주름응애(Brevipalpus phoenicis) 등의 주름응애류(Tenuipalpidae); 치레응애류 (Tuckerellidae); 작은소참진드기(Haemaphysalis longicornis), 개피참진드기(Haemaphysalis flava), 대만광대진드기(Dermacentor taiwanicus), 개참진드기(Dermacentor variabilis), 사슴참진드기(Ixodes ovatus), 산림진드기(Ixodes persulcatus), 등빨간긴가슴잎벌레 진드기 (Ixodes scapularis), 텍사스진드기(Amblyomma americanum), 꼬리소진드기(Boophilus microplus), 및 갈색개진드기(Rhipicephalus sanguineus) 등의 후기문아목(Ixodidae); 긴털가루진드기(Tyrophagus putrescentiae), 및 시금치 긴털가루진드기(Tyrophagus similis) 등의 가루응애류(Acaridae); 큰다리먼지진드기(Dermatophagoides farinae), 및 세로무늬먼지진드기(Dermatophagoides ptrenyssnus) 등의 먼지진드기류(Pyroglyphidae); 짧은빗살발톱진드기(Cheyletus eruditus), 발톱진드기(Cheyletus malaccensis), 남부발톱진드기(Cheyletus moorei), 및 개발톱진드기(Cheyletiella yasguri) 등의 발톱진드기류(Cheyletidae); 귀진드기(Octodectes cynotis), 및 개선충(Sacroptes scabiei)의 옴진드기류(Sarcoptidae); 개 모낭충(Demodex canis) 등의 모낭충류(Demodex); 리스트로포리대(Listrophoridae); 은기문진드기아목(Oribatida); 열대성쥐진드기(Ornithonyssus bacoti), 오르니토니쑤스 실바리움(Ornithonyssus sylviarum), 및 닭진드기(Dermanyssus gallinae) 등의 새진드기류(Dermanyssidae); 렙토트롬비디움 아카무시(Leptotrombidium akamushi) 등의 털진드기류 (Trombiculidae).

[0637] 거미목(Araneae): 애어리염낭거미(Chiracanthium japonicum), 배적미망인거미(Latrodectus hasseltii) 등의 뒷실젖거미아목(Opisthothelae) .

[0638] 순각류(Chilopoda): 그리마(Thereuonema hilgendorfi), 및 베트남 왕지네(Scolopendra subspinipes) 등;

[0639] 노래기류(Diplopoda): 정원 노래기(Oxidus gracilis), 네디오푸스 탐바너스(Nedyopus tambanus) 등;

[0640] 등각류(isopoda): 쥐며느리(Armadillidium vulgare), 등.

[0641] 복족류(Gastropoda): 두줄민달팽이(Limax marginatus), 노랑뾰족민달팽이(Limax flavus) 등.

[0642] 본 발명의 해충 방제제는 본 발명의 화합물 및 불활성 담체를 포함한다. 일반적으로, 본 발명의 해충 방제제는, 본 발명의 화합물 및 고체 담체, 액체 담체 및/또는 가스상 담체를 포함하고, 필요에 따라 계면활성제 및 기타 제형화 첨가제를 포함하고, 유제, 오일 용액, 분제, 입상물, 수화제, 현탁 제제, 마이크로캡슐, 에어로졸, 훈연제, 독 미끼, 수지 제형, 샴푸 제형, 페이스트, 폼(foam), 이산화탄소 가스 제형, 정제 등의 형태를 가진다. 본 발명의 해충 방제제는 모기향, 전자 모기향 매트, 전자 모기향 액체, 훈연제, 훈증제, 시트, 스팟-온(spot-on) 해충구제제, 또는 경구 살충제로 가공되어 사용될 수 있다.

[0643] 본 발명의 해충 방제제는 일반적으로 본 발명의 화합물을 0.01 중량% 내지 95 중량%의 양으로 함유한다.

[0644] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 중 어느 하나와 불활성 담체를 포함하는 본 발명의 해충 방제제는 (여기서 상기 불활성 담체는 물이고, 화합물은 계면활성제를 포함하는 물 중에 분산됨), 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 중 어느 하나, 계면활성제 및 물, 현탁 제제, 및 임의로 마이크로캡슐 같은 제형을 형성하도록 하는 기타 제형 첨가제를 거기에 임의로 첨가하여 혼합함으로써 일반적으로 제조될 수 있다.

[0645] 본 발명의 상기 해충 방제제는 일반적으로 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 중 어느 하나를 0.01 내지 95 중량%의 양으로 함유한다.

[0646] 본 명세서에서 사용되는 "물 중의 분산된 화합물"의 환경(situation)은 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 중 어느 하나를 물 중에서 유화시키거나 또는 물 중에서 현탁시키는 것을 포함한다.

[0647] 계면활성제의 예로는 비이온 계면활성제 및/또는 음이온 계면활성제를 포함한다. 비이온 계면활성제의 예로는 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르, 폴리옥시알킬렌 알킬 아릴 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 지방산 에스테르 등을 포함한다. 음이온 계면활성제의 예로는 알킬술폰산염, 알킬벤젠 술폰산염, 알킬 황산염, 폴리옥시알킬렌 아릴 페닐 에테르 황산염, 폴리옥시알킬렌 아릴 페닐 에테르 인산염, 등을 포함한다.

[0648] 그 밖의 제형화 첨가제의 예로는, 고착제, 분산제, 착색제, 증점 안정제, 방부제, 소포제, 부동제(antifreezing agent) 및 안정제 등을 포함하고 구체적인 예로는 카제인, 젤라틴, 전분, 아라비아 검, 셀룰로오스 유도체, 알긴산, 리그닌 유도체, 합성 수용성 폴리머(폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산 등), PAP(산성이소프로필 포스페이트), BHT(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀), 및 BHA(2-tert-부틸-4-메톡시페놀과 3-tert-부틸-4-메톡시페놀의 혼합물)을 포함한다.

[0649] 농업에서 본 발명의 해충 방제 방법은 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 중 어느 하나의 유효량을 식물의 줄기 및 잎 또는 식물이 자라는 곳의 토양에 적용하는 것을 포함하는 방법, 구체적으로, 예를 들면 잎 시용(foliage application)과 같은 식물의 줄기 및 잎으로의 시용, 토양 시용 및 담수 시용(submerged application) 토양 처리 같은 식물이 자라는 곳의 지역으로의 시용을 포함한다. 상기 시용은 일반적으로 1회 이상 수행된다.

[0650] 식물의 줄기 및 잎으로의 시용의 구체예는 잎 시용 및 나무의 몸통(trunk)에스프레이하는 것과 같은 식물의 표면 쪽으로의 시용을 포함한다.

[0651] 토양 시용의 구체예는 토양 쪽으로의 스프레이, 토양과의 혼합, 토양 내로 액상 제제의 관류(액상 제제의 관개, 토양 내로 주입, 액상 제제의 적하)를 포함한다. 적용될 수 있는 장소의 예는 재식구덩이(planting hole), 고랑, 재식구덩이의 주변, 심을골(planting furrow)의 주변, 재배 지역의 전체 표면, 토양과 식물 사이의 부분, 뿌리 사이의 지역, 나무 몸통 아래의 지역, 주 고랑, 성장 토양(growing soil), 상자육묘, 트레이육묘, 및 못자리를 포함한다. 시용 시기의 예는 파종 전, 파종 시, 파종 직후, 육묘 기간 동안, 식재가 자리잡기 전, 식재가 자리잡을 시 및 식재가 자리잡은 이후 성장 시간을 포함한다.

[0652] 담수 시용의 예는 관개 시설(관개 튜브, 관개 파이프, 스프링쿨러 등)에 주입, 고랑 사이의 범람하는 액체에 혼합, 및 수경 재배 배지로의 혼합을 포함한다.

[0653] 본 발명의 해충 방제 방법에서, 본 발명의 화합물은 통상적으로 본 발명의 해충 방제제로서 적용된다.

[0654] 농업 분야에서 해충의 방제를 위해 본 발명의 해충 방제제를 사용할 경우, 적용 양은 통상적으로 10,000 m^2 당, 본 발명의 화합물 1 내지 10,000 g이다. 본 발명의 해충 방제제가 에멀젼, 수화제 또는 액상수화제 등의 제형인 경우, 해충 방제제는 통상적으로 활성 성분 농도가 0.01 내지 10,000 ppm이 되도록 물로 희석 후 적용된다. 본 발명의 해충 방제제가 입상물 또는 분제인 경우, 이들은 통상적으로 그대로 적용된다.

[0655] 논에서 해충의 방제를 위해 본 발명의 해충 방제제를 사용할 경우, 적용 양은 통상적으로 상자육묘 당, 본 발명의 화합물 0.1 내지 10 g 이다. 본 발명의 해충 방제제가 에멀젼, 수화제, 액상수화제 등의 제형인 경우, 해충

방제제는 통상적으로 활성 성분 농도가 0.01 내지 10,000 ppm이 되도록 물로 희석 후 적용되고, 본 발명의 해충 방제제가 입상물 또는 분제인 경우, 이들은 통상적으로 1 내지 500 g 의 양으로 적용된다.

[0656] 이들 제형 또는 상기 제형의 희석수는 해충 또는 해충으로부터 보호될 농작물 같은 식물 상에 직접 스프레이될 수 있고, 또는 해충이 서식하는 경작지의 토양의 해충 방제용 토양 처리에서 사용될 수 있다.

[0657] 적용은, 시트 형태 또는 코드 형태(corded-shaped) 제형으로 형성된 수지 제형을 식물에 직접 권취하거나, 식물 주변에 상기 제형을 배치하거나, 또는 식물의 뿌리에서 토양 표면 상에 제형을 살포하는 방법에 의해 또한 수행될 수 있다.

[0658] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 중 어느 하나와 식용 담체(이후 "본 발명의 독 미끼"로 언급됨)를 포함하는 본 발명의 해충 방제제는 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98중 어느 하나를 식용 담체(예를 들어, 물 또는 탄수화물, 단백질, 지질 등의 영양소)와 혼합함으로써 일반적으로 제조될 수 있다.

[0659] 식용 담체의 예는 수크로오스, 글루코오스, 그래뉴당, 프룩토오스, 락토오스, 말토오스, 무스코바도 설탕, 브라운 슈가, 소프트 브라운 슈가, 덱스트린, 아라비노스, 갈락토오스, 소르비토오스, 당밀, 꿀 등의 당류(sugars); 탈지유, 탈지분유, 치즈의 유제품; 옥수수, 감자, 고구마 등으부터의 전분; 밀가루, 쌀가루, 옥수수가루, 감자가루 등의 곡물 가루; 암소, 돼지, 어류 및 패류, 곤충 등의 동물 가루(animal powders) 또는 곤충 가루; 팜유, 카카오유, 옥수수유, 참기름, 땅콩유, 및 샐러드 유의 식물성 기름; 체지방(짐승유:mammal oil), 버터 지방, 조류, 파충류, 양서류, 곤충 유래 기름, 등의 동물성 기름; 소스, 간장 등의 조미료를 포함한다. 본 발명의 독 미끼는 디부틸히드록시톨루엔, 노르디히드로구아이아레트산 등의 항산화제; 탈수아세트산 같은 보존제; 어린이 또는 애완동물이 실수로 먹는 것을 방지하기 위한 고춧가루 같은 제제; 치즈 향료, 양파 향료, 피넛 오일 등의 해충-유인 제제를 추가로 포함한다.

[0660] 본 발명의 독 미끼의 형태는 예를 들면, 과립, 응집체(aggregate), 정제, 액체, 페이스트, 젤 등을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0661] 전염성 예방(epidemic prevention)에서의 본 발명의 해충 방제 방법은 (1) 가루, 과립, 응집체 및 정제 같은 고체 형태의 본 발명의 독 미끼 조성물을 해충이 모이기 쉬운 장소에 살포하거나 또는 개방된 용기 내에 상기 조성물을 두고 그 후 해충이 모이기 쉬운 곳에 상기 용기를 두거나 (2) 액체 형태의 본 발명의 독 미끼 조성물을 해충이 모이기 쉬운 장소 상에 도포하거나(applying) (3) 젤 또는 페이스트 형태의 본 발명의 독 미끼 조성물을 해충에 상기 조성물을 공급하도록 바이트건(baitgun) 등을 사용하여 해충이 모이기 쉬운 장소의 틈새로 주입하거나 또는 부착하는 것을 포함한다.

[0662] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 중 어느 하나, 용매, 분사제 가스(이후 "본 발명의 에어로졸"로 언급됨)를 포함하는 본 발명의 해충 방제제는 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98중 어느 하나와 용매를 에어로졸 캔에 넣고, 그것에 에어로졸 밸브를 끼우고, 그 안에 분사제 가스를 충진시키고, 그 후 그것에 액츄에이터를 끼움으로써 일반적으로 제조될 수 있다.

[0663] 용매의 예로는, 물, 알코올(메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올, 헥산올, 벤질알코올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 페녹시에탄올 등), 케톤(아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로헥사논 등), 방향족 탄화수소(톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 도데실벤젠, 페닐크실릴에탄, 메틸나프탈렌 등), 지방족 탄화수소(헥산, 사이클로헥산, 등유, 경유 등), 에스테르(아세트산에틸, 아세트산부틸, 미리스트산이소프로필, 올레산에틸, 아디프산디이소프로필, 아디프산디이소부틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등), 니트릴(아세토니트릴, 이소부티로니트릴 등), 에테르(디이소프로필에테르, 1,4-디옥산, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 3-메톡시-3-메틸-1-부탄올 등), 산아미드(N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등), 할로겐화탄화수소(디클로로메탄, 트리클로로에탄, 사염화탄소 등), 술폭시드(디메틸술폭시드 등), 탄산프로필렌, 및 식물유(대두유, 면실유 등)를 포함한다.

[0664] 분사제 가스의 예로는, 플루오로카본, 부탄 가스, LPG(액화 석유 가스), 디메틸에테르, 및 이산화탄소를 포함한다.

[0665] 에어로졸 밸브는 예를 들면, 푸시 다운 형(push-down type) 에어로졸 밸브를 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0666] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 중 어느 하나 및 가스발생제(gas-forming agent)(이후 "본 발명의 훈연제"로 언급됨)를 포함하는 본 발명의 해충 방제제는 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98중 어느 하나와 가스발생제를 혼

합함으로써 일반적으로 제조될 수 있다.

[0667] 가스발생제의 예는 아조다이카본아마이드, 4,4'-옥시비스(벤젠술포닐 하이드라지드), 디니트로소펜타메틸렌테트라민, 2, 2'-아조비스이소부티로니트릴, p-톨루엔설포닐하이드라지드, 등을 포함한다.

[0668] 본 발명의 해충 방제제를 전염성 예방에 이용하는 경우, 그 적용 양은 편평한 표면에 적용하는 경우, 1 m^2당, 본 발명 화합물로서, 통상 0.01 내지 1,000 mg이고, 공간에 적용하는 경우는, 1 m^3당, 본 발명 화합물로서, 통상 0.01 내지 500 mg이다. 본 발명의 해충 방제제가 에멀젼, 수화제 또는 액상수화제의 제형인 경우, 통상 활성 성분 농도가 0.1 내지 10,000 ppm이 되도록 물로 희석 후 적용한다. 본 발명의 해충 방제제가 오일 용액, 에어로졸, 훈연제, 독 미끼의 제형인 경우에는, 통상적으로 그대로 적용한다. 본 발명의 해충 방제제를 해충 또는 해충의 서식지 상에 스프레이하는 경우, 그 적용 양은 편평한 표면에 적용하는 경우, 1 m^2당, 본 발명 화합물로서, 통상 0.01 내지 1,000 mg이고, 공간에 적용하는 경우는, 1 m^3당, 본 발명 화합물로서, 통상 0.01 내지 500 mg이다.

[0669] 본 발명의 해충 방제제를 전염성 예방에 이용하는 경우, 해충 방제제는 해충이 기생하는 동물의 체 표면에 적용될 수 있고, 또는 해충이 기생하는 동물에 경구 투여될 수 있다. 구체적으로 해충 방제제가 수의학 분야에서 알려진 방법에 의해 가축, 예컨대 소, 말, 돼지, 양, 염소 및 닭이나, 작은 동물, 예컨대 개, 고양이, 랫트 및 마우스의 외부 기생충의 구제에 사용될 수 있다. 구체적으로, 전신 구제를 의도하는 경우, 해충 방제제는, 예를 들어 사료와의 혼합물로 정제, 좌약 또는 주사로(예를 들면, 근육내, 피하, 정맥내, 복강내 등) 투여된다. 반면에, 비-전신 구제를 의도하는 경우, 해충 방제제는 오일 용액 또는 수성 용액을 스프레이하거나, 붓기(pour-on) 처리 또는 스팟-온(spot-on) 처리 또는 샴푸 제형으로 동물을 세척하거나 수지 투명(transpiration) 제형으로 만들어진 컬러 또는 이어 태그를 동물에 부착하는 방법에 의해 적용된다. 동물의 체 표면에 투여할 경우, 본 발명의 화합물의 양은 통상적으로 동물 1kg 체중 당 0.1 내지 1,000 mg의 범위이다. 동물에 경구 투여할 경우, 본 발명의 화합물의 양은 통상적으로 동물 1kg 체중 당 0.1 내지 1,000 mg의 범위이다.

[0670] 본 발명의 해충 방제제는, 아래에 나타낸 "작물"이 경작되는 농지에 사용될 수 있다.

[0671] 농작물류 : 옥수수, 쌀, 밀, 보리, 호밀, 귀리, 수수, 면, 대두, 땅콩, 메밀, 사탕무, 평지씨, 해바라기, 사탕수수, 및 담배 등;

[0672] 채소류 : 가지과 채소류 (가지, 토마토, 녹후추, 고추, 감자 등), 박과 채소류 (오이, 호박, 주키니, 수박, 멜론 등), 겨자과 채소류 (왜무, 순무, 서양고추냉이, 콜라비, 배추, 양배추, 흑겨자, 브로콜리, 콜리플라워 등), 국화과 채소류 (우엉, 쑥갓, 아티초크, 상추), 백합과 채소류 (파, 양파, 마늘, 아스파라거스), 미나리과 채소류 (당근, 파슬리, 셀러리, 파스닙 등), 명아주과 채소류 (시금치, 및 근대 등), 꿀풀과 채소류 (일본 바질, 민트, 바질 등), 딸기, 고구마, 참마, 및 토란 등;

[0673] 과수: 인과류 (사과, 배, 일본 돌배, 중국 모과, 모과 등), 스톤 프레쉬 과실 (복숭아, 자두, 넥타린, 일본 자두, 체리, 살구, 프룬 등), 감귤류 식물 (온주 밀감, 오렌지, 레몬, 라임, 자몽 등), 견과류 (밤, 호두, 헤이즐넛, 아몬드, 피스타치오, 캐슈넛, 마카다미아 너트 등), 장과류 (블루베리, 크랜베리, 블랙베리, 라즈베리 등), 포도, 감, 올리브, 비파, 바나나, 커피, 데이트, 코코넛 팜, 및 오일 팜 등;

[0674] 과수 외의 나무: 홍차, 멀버리, 꽃나무 (진달래, 동백, 수국, 애기 동백, 붓순나무, 체리, 튤립 나무, 백일홍, 오렌지 오스만투스, 등.), 가로수 (물푸레 나무, 자작나무, 층층나무, 유칼립투스, 은행나무, 라일락, 단풍 나무, 참나무, 포플러나무, 박태기나무, 중국 백교향나무, 버즘 나무, 느티나무, 일본 측백나무, 전나무, 솔송나무, 노간주나무, 소나무, 가문비나무, 주목나무, 느릅나무, 칠엽수나무), 코랄 나무, 나한송나무, 향나무, 노송나무, 크로톤, 사철나무, 홍가시나무, 등.;

[0675] 잔디류: 잔디 (한국 잔디 및 금잔디 등), 버뮤다 그라스 (우산잔디 등), 벤트 그라스 (흰겨이삭, 겨이삭, 및 하이랜드 벤트(hiland bent) 등), 블루 그라스 (왕포아풀, 버드 그라스 등), 김의털(톨 페스큐, 츄잉 페스큐, 크피핑 레드 페스큐 등) 라이그라스 (독보리, 라이 그라스 등), 오리새, 및 큰조아재비 등;

[0676] 기타: 화초류(장미, 카네이션, 국화, 리시언더스, 안개꽃, 거베라, 금잔화, 샐비어, 페튜니아, 베르베나, 튤립, 개미취, 과남풀, 백합, 팬지, 시클라멘, 난초, 영란, 라벤더, 스톡, 꽃양배추, 프리뮬러, 포인세티아, 글라디올러스, 카틀레야, 데이지, 심비디움, 및 베고니아 등), 바이오-퓨얼 식물(자트로파, 새플라워, 카멜리나, 지팽이풀, 억새, 리드 캐너리 그라스, 자이언트 리드, 케나프, 카사바, 버드나무, 등), 및 관엽 식물.

[0677] 상기 "작물"은 유전자 변형된 작물을 포함한다.

[0678] 본 발명의 해충 방제제는 다른 살충제, 살응애제, 살선충제, 살진균제, 식물 성장 조절제, 제초제, 및 공력제와의 혼합물로서 또는 함께 사용될 수 있다. 살충제, 살응애제, 살선충제, 살진균제, 제초제, 및 공력제의 활성 성분의 예는 아래에 나타낸다.

[0679] 살충제의 활성 성분의 예는 다음을 포함한다:

[0680] (1) 유기 인계 화합물:

[0681] 아세페이트(acephate), 인화 알루미늄(Aluminium phosphide), 부타티오포스(butathiofos), 카두사포스(cadusafos), 클로르에톡시포스(chlorethoxyfos), 클로르펜빈포스(chlorfenvinphos), 클로르피리포스(chlorpyrifos), 클로르피리포스-메틸(chlorpyrifos-methyl), 시아노포스(cyanophos): CYAP, 다이아지논(diazinon), DCIP(디클로로디이소프로필 에테르(dichlorodiisopropyl ether), 디클로펜티온(dichlofenthion):ECP, 디클로르보스(dichlorvos): DDVP, 디메토에이트(dimethoate), 디메틸빈포스(dimethylvinphos), 디술포톤(disulfoton), EPN, 에티온(ethion), 에토프로포스(ethoprophos), 에트림포스(etrimfos), 펜티온(fenthion):MPP, 페니트로티온(fenitrothion): MEP, 포스티아제이트(fosthiazate), 포르모티온(formothion), 인화수소(Hydrogen phosphide), 이소펜포스(isofenphos), 이속사티온(isoxathion), 말라티온(malathion), 메술펜포스 (mesulfenfos), 메티다티온(methidathion): DMTP, 모노크로토포스(monocrotophos), 날레드(naled): BRP, 옥시데프로포스(oxydeprofos): ESP, 파라티온(parathion), 포살론(phosalone), 포스메트(phosmet): PMP, 피리미포스-메틸(pirimiphos-methyl), 피리다펜티온(pyridafenthion), 퀴날포스(quinalphos), 펜토에이트(phenthoate):PAP, 프로페노포스(profenofos), 프로파포스(propaphos), 프로티오포스(prothiofos), 피라클로르포스(pyraclorfos), 살리티온(salithion), 술프로포스(sulprofos), 테부피림포스(tebupirimfos), 테메포스(temephos), 테트라클로르빈포스(tetrachlorvinphos), 테르부포스(terbufos), 티오메톤(thiometon), 트리클로르폰(trichlorphon): DEP, 바미도티온(vamidothion) 및 포레이트(phorate).

[0682] (2) 카르바메이트계 화합물 :

[0683] 알라니카르브(alanycarb), 벤다이오카르브(bendiocarb), 벤푸라카르브(benfuracarb), BPMC, 카르바릴(carbaryl), 카르보푸란(carbofuran), 카르보술판(carbosulfan), 클로에토카르브(cloethocarb), 에티오펜카르브(ethiofencarb), 페노부카르브(fenobucarb), 페노티오카르브(fenothiocarb), 페녹시카르브(fenoxycarb), 푸라티오카르브(furathiocarb), 이소프로카르브(isoprocarb): MIPC, 메톨카르브(metolcarb), 메소밀(methomyl), 메티오카르브(methiocarb), NAC, 옥사밀(oxamyl), 피리미카르브(pirimicarb), 프로폭수르(propoxur): PHC, XMC, 티오디카르브(thiodicarb), 크실릴카르브(xylylcarb) 및 알디카르브(aldicarb).

[0684] (3) 피레트로이드계 화합물:

[0685] 아크리나트린(acrinathrin), 알레트린(allethrin), 벤플루트린(benfluthrin), 베타-시플루트린(beta-cyfluthrin), 비펜트린(bifenthrin), 사이클로프로트린(cycloprothrin), 시플루트린(cyfluthrin), 시할로트린(cyhalothrin), 시페르메트린(cypermethrin), 델타메트린(deltamethrin), 에스펜발레레이트(esfenvalerate), 에토펜프록스(ethofenprox), 펜프로파트린(fenpropathrin), 펜발레레이트(fenvalerate), 플루시트리네이트(flucythrinate), 플루페노프록스(flufenoprox), 플루메트린(flumethrin), 플루발리네이트(fluvalinate), 할펜프록스(halfenprox), 이미프로트린(imiprothrin), 페르메트린(permethrin), 프랄레트린(prallethrin), 피레트린(pyrethrins), 레스메트린(resmethrin), 시그마-사이퍼메트린(sigma-cypermethrin), 실라플루오펜(silafluofen), 테플루트린(tefluthrin), 트랄로메트린(tralomethrin), 트란스플루트린(transfluthrin), 테트라메트린(tetramethrin), 페노트린(phenothrin), 시페노트린(cyphenothrin), 알파-시페르메트린(alpha-cypermethrin), 제타-시페르메트린(zeta-cypermethrin), 람다-시할로트린(lambda-cyhalothrin), 감마-시할로트린(gamma-cyhalothrin), 푸라메트린(furamethrin), 타우-플루발리네이트(tau-fluvalinate), 메토플루트린(metofluthrin), 프로플루트린(profluthrin), 디메플루트린(dimefluthrin), 2,3,5,6-테트라 플루오로-4-(메톡시메틸)벤질(EZ)-(1RS,3RS;1RS,3SR)-2,2-디메틸-3-프로프-1-에닐사이클로프로판 카르복실레이트, 2,3,5,6-테트라플루오로-4-메틸벤질(EZ)-(1RS,3RS;1RS,3SR)-2,2-디메틸-3-프로프-1-에닐사이클로프로판 카르복실레이트, 및 2,3,5,6-테트라플루오로-4-(메톡시메틸)벤질(1RS,3RS;1RS,3SR)-2,2-디메틸-3-(2-메틸-1-프로페닐)사이클로프로판 카르복실레이트, 2,3,5,6-테트라플루오로-4-(메톡시메틸)벤질(EZ)-(1RS,3RS;1RS,3SR)-2,2-디메틸-3-(2-시아노-1-프로페닐)사이클로프로판 카르복실레이트.

[0686] (4) 네레이스톡신계 화합물 :

[0687] 카르탑(cartap), 벤술탑(bensultap), 티오시클램(thiocyclam), 모노술탑(monosultap), 및 비술탑(bisultap).

[0688] (5) 네오니코티노이드계 화합물 :

[0689] 이미다클로프리드(imidacloprid), 니텐피람(nitenpyram), 아세타미프리드(acetamiprid), 티아메톡삼(thiamethoxam), 티아클로프리드(thiacloprid), 디노테푸란(dinotefuran), 및 클로티아니딘(clothianidin).

[0690] (6) 벤조일우레아 화합물:

[0691] 클로르플루아주론(chlorfluazuron), 비스트리플루론(bistrifluron), 디아펜티우론(diafenthiuron), 디플루벤주론(diflubenzuron), 플루아주론(fluazuron), 플루시클록수론(flucycloxuron), 플루페녹수론(flufenoxuron), 헥사플루무론(hexaflumuron), 루페누론(lufenuron), 노발루론(novaluron), 노비플루무론(noviflumuron), 테플루벤주론(teflubenzuron), 트리플루무론(triflumuron), 및 트리아주론(triazuron).

[0692] (7) 페닐피라졸계 화합물:

[0693] 아세토프롤(acetoprole), 에티프롤(ethiprole), 피프로닐(fipronil), 바닐리프롤(vaniliprole), 피리프롤(pyriprole) 및 피라플루프롤(pyrafluprole).

[0694] (8) Bt 톡신계:

[0695] 바실러스 투린지엔시스균으로부터 유도된 생아포 및 그로부터 생산된 결정 독소, 및 이들의 혼합물;

[0696] (9) 히드라진계 화합물 :

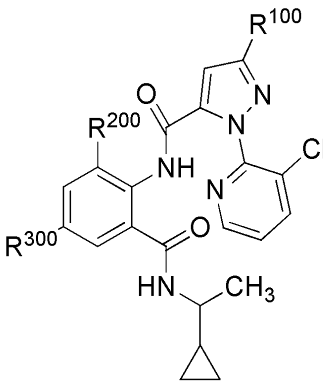
[0697] 크로마페노지드(chromafenozide), 할로페노지드(halofenozide), 메톡시페노지드(methoxyfenozide), 및 테부페노지드(tebufenozide).

[0698] (10) 유기 염소계 화합물:

[0699] 알드린(aldrin), 디엘드린(dieldrin), 디에노클로르(dienochlor), 엔도술판(endosulfan), 및 메톡시클로르(methoxychlor).

[0700] (11) 기타 살충제:

[0701] 머신유(machine oil), 황산니코틴(nicotine-sulfate); 아버멕틴(avermectin)-B, 브로모프로필레이트(bromopropylate), 부프로페진(buprofezin), 클로르페나피르(chlorphenapyr), 시로마진(cyromazine), D-D(1,3-디클로로프로펜), 에마멕틴-벤조에이트(emamectin-benzoate), 페나자퀸(fenazaquin), 플루피라조포스(flupyrazofos), 하이드로프렌(hydroprene), 메토프렌(methoprene), 인독사카브(indoxacarb), 메톡사디아존(metoxadiazone), 밀베마이신-A(milbemycin-A), 피메트로진(pymetrozine), 피리달릴(pyridalyl), 피리프록시펜(pyriproxyfen), 스피노사드(spinosad), 술플루르아미드(sulfluramid), 톨펜피라드(tolfenpyrad), 트리아자메이트(triazamate), 레피멕틴(lepimectin), 아비산(Arsenic acid), 벤클로티아즈(benclothiaz), 석회질소(Calcium cyanamide), 석회 황합제(Calcium polysulfide), 클로르단(chlordane), DDT, DSP, 플루페네림(flufenerim), 플로니카미드(flonicamid), 플루림펜(flurimfen), 포메타네이트(formetanate), 메탐-암모늄(metam-ammonium), 메탐-나트륨(metam-sodium), 브롬화메틸(Methyl bromide), 올레산칼륨(Potassium oleate), 프로트리펜뷰트(protrifenbute), 스피로메시펜(spiromesifen), 술폭사플로르(sulfoxaflor), 황(Sulfur), 메타플루미존(metaflumizone), 스피로테트라매트(spirotetramat), 피리플루퀴나존(pyrifluquinazone), 스피네토람(spinetoram), 트랄로피릴(tralopyril), 플루피라디퓨론(flupyradifurone), 클로란트라닐리프롤(chlorantraniliprole), 시안트라닐리프롤(cyantraniliprole), 플루벤디아마이드(flubendiamide), 하기 식(K)의 화합물:


(K)

[0702]

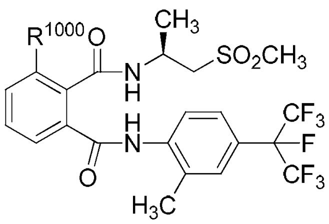
[0703] 여기서:

[0704] R^{100}은 염소, 브롬, 또는 트리플루오로메틸기이고,

[0705] R^{200}은 염소, 브롬, 또는 메틸기이고,

[0706] R^{300}은 염소, 브롬, 또는 시아노기이고,

[0707] 및 하기 식 (L)의 화합물:


(L)

[0708]

[0709] 여기서:

[0710] R^{1000}은 염소, 브롬, 또는 요오드이다.

[0711] 살진드기제의 활성 성분의 예는 아세퀴노실(acequinocyl), 아미트라즈(amitraz), 벤즈옥시메이트(benzoximate), 비페나에이트(bifenaate), 브로모프로필레이트(bromopropylate), 키노메티오네이트(chinomethionat), 클로로벤질레이트(chlorobenzilate), CPCBS(클로르펜손(chlorfenson)), 클로펜테진(clofentezine), 시플루메토펜(cyflumetofen), 디코폴(dicofol), 에톡사졸(etoxazole), 산화펜부타주석(fenbutatin oxide), 페노티오카르브(fenothiocarb), 펜피록시메이트(fenpyroximate), 플루아크리피림(fluacrypyrim), 플루프록시펜(fluproxyfen), 헥시티아족스(hexythiazox), 프로파르지트(propargite: BPPS), 폴리나크틴스(polynactins), 피리다벤(pyridaben), 피리미디펜(Pyrimidifen), 테부펜피라드(tebufenpyrad), 테트라디폰(tetradifon), 스피로디클로펜(spirodiclofen), 스피로메시펜(spiromesifen), 스피로테트라매트(spirotetramat), 아미도플루메트(amidoflumet), 및 시에노피라펜(cyenopyrafen)을 포함한다.

[0712] 살선충제의 활성 성분의 예는 DCIP, 포스티아제이트(fosthiazate), 레바미솔(levamisol), 메틸이소티오시아네이트(methyisothiocyanate), 타르타르산 모란텔(morantel tartarate), 및 이미시아포스(imicyafos)를 포함한다.

[0713] 살진균제의 활성 성분의 예는 다음을 포함한다.

[0714] (1) 아졸 화합물:

[0715] 트리포린(triforine), 이마잘릴(imazalil), 페퓨라조에이트(pefurazoate), 프로클로라즈(prochloraz), 트리프루미졸(triflumizole), 비터타놀(bitertanol), 브로무코나졸(bromuconazole), 사이프로코나졸(cyproconazole), 디페노코나졸(difenoconazole), 디니코나졸(diniconazole)-M, 에폭시코나졸(epoxiconazole), 펜부코나졸(fenbuconazole), 플루퀸코나졸(fluquinconazole), 플루실라졸(flusilazole), 플루트리아폴(flutriafol), 헥사코나졸(hexaconazole), 이프코나졸(ipconazole), 메트코나졸(metconazole), 미클로부타닐(myclobutanil), 펜코

나졸(penconazole), 프로피코나졸(propiconazole), 프로티오코나졸(prothioconazole), 테부코나졸(tebuconazole), 테트라코나졸(tetraconazole), 트리아디메놀(triadimenol), 트리티코나졸(triticonazole), 등;

[0716] (2) 스트로빌루린 화합물:

[0717] 아족시스트로빈(azoxystrobin), 크레속심-메틸(kresoxim-methyl), 메토미노스트로빈(metominostrobin), 트리플록시스트로빈(trifloxystrobin), 피콕시스트로빈(picoxystrobin), 피라클로스트로빈(pyraclostrobin), 에네스트로빈(enestrobin), 디목시스트로빈(dimoxystrobin), 오리사스트로빈(orysastrobin), 프루옥사스트로빈(fluoxastrobin), 파목사돈(famoxadone), 페나미돈(fenamidone), 피리벤카브(pyribencarb), 등;

[0718] (3) 살진균제의 기타 활성 성분:

[0719] 카르벤데짐(carbendezim), 베노밀(benomyl), 티아벤다졸(thiabendazole), 티오파네이트-메틸(thiophanate-methyl), 족사미드(zoxamide), 디에토펜카르브(diethofencarb), 펜시큐런(pencycuron), 플루오피콜라이드(fluopicolide), 카복신(carboxin), 프루토라닐(frutolanil), 프라메트피르(frametpyr), 티프루자미드(thifluzamide), 보스칼리드(boscalid), 펜티오피라드(penthiopyrad), 플루오피람(fluopyram), 빅사펜(bixafen), 이소피라잠(isopyrazam), 펜플루펜(penflufen), 세닥산(sedaxan), 플룩사피록사드(fluxapyroxad), 플루아지남(fluazinam), 페림존(ferimzone), 실티오팜(silthiofam), 프로시미돈(procymidone), 이프로디온(iprodione), 빈클로졸린(vinclozolin), 메탈락실(metalaxyl), 베나락실(benalaxyl), 피리메타닐(pyrimethanil), 메파니피림(mepanipyrim), 싸이프로디닐(cyprodinil), 퀴녹시펜(quinoxyfen), 프로퀴나지드(proquinazid), 펜피클로닐(fenpiclonil), 플루디옥소닐(fludioxonil), 펜헥사미드(fenhexamid), 펜프로피모르프(fenpropimorph), 트리데모르프(tridemorph), 펜프로피딘(fenpropidin), 스피록사민(spiroxamine), 티오람(thiuram), 지람(ziram), 만코제브(mancozeb), 클로로탈로닐(chlorothalonil), 다이클로플루아니드(dichlofluanid), 캡탄(captan), 폴펫(folpet), 이미노옥타딘(iminoctadine), 에타복삼(ethaboxam), 메트라페논(metrafenone), 도다인(dodine), 프탈라이드(fthalide), 트리사이클라졸(tricyclazole), 피로퀴론(pyroquilon), 카르프로파미드(carpropamid), 디클로사이메트(diclocymet), 페녹사닐(fenoxanil), 디메토모르프(dimethomorph), 이프로발리카브(iprovalicarb), 벤티아발리카브(benthiavalicarb), 만디프로파미드(mandipropamid), 톨클로포스-메틸(tolclofos-methyl), 퀸토젠(quintozene), 시아조파미드(cyazofamid), 아미설브롬(amisulbrom), 아메톡트라딘(ametoctradin), 사이프루페나미드(cyflufenamid), 발리다마이신-A(validamycin A), 폴리옥신-B(polyoxin B), 블라스트사이딘-S(blastcidin-S), 카스가마이신(kasugamycin), 옥솔린산(oxolinic acid), 등;

[0720] (4) 저항성 유도 화합물:

[0721] 아시벤졸라-S-메틸(acibenzolar-S-methyl), 푸로베나졸(probenazole), 이소티아닐(isotianil) 및 티아디닐(tiadinil).

[0722] 제초제의 활성 성분의 예는 다음을 포함한다:

[0723] (1) 페녹시 지방산계 제초제 화합물:

[0724] 2,4-PA, MCP, MCPB, 페노티올(phenothiol), 메코프로프(mecoprop), 플루록시피르(fluroxypyr), 트리클로피르(triclopyr), 클로메프로프(clomeprop), 및 나프로아닐리드(naproanilide).

[0725] (2) 벤조산계 제초제 화합물:

[0726] 2,3,6-TBA, 디캄바(dicamba), 클로피랄리드(clopyralid), 피클로람(picloram), 아미노피랄리드(aminopyralid), 퀸클로락(quinclorac), 및 퀸메락(quinmerac).

[0727] (3) 우레아 제초제 화합물:

[0728] 디우론(diuron), 리누론(linuron), 클로르톨루론(chlortoluron), 이소프로투론(isoproturon), 플루오메투론(fluometuron), 이소우론(isouron), 테부티우론(tebuthiuron), 메타벤즈티아주론(methabenzthiazuron), 큐밀루론(cumyluron), 다이무론(daimuron), 및 메틸-다이무론(methyl-daimuron).

[0729] (4) 트리아진계 제초제 화합물:

[0730] 아트라진(atrazine), 아메토린(ametoryn), 시아나진(cyanazine), 시마진(simazine), 프로파진(propazine), 시

메트린(simetryn), 디메타메트린(dimethametryn), 프로메트린(prometryn), 메트리부진(metribuzin), 트리아지플람(triaziflam), 및 인다지플람(indaziflam).

[0731] (5) 비피리디늄계 제초제 화합물:

[0732] 파라콰트(Paraquat) 및 디콰트(diquat).

[0733] (6) 히드록시벤조니트릴계 제초제 화합물:

[0734] 브로모자이닐(bromoxynil) 및 이옥시닐(ioxynil).

[0735] (7) 디니트로아닐린계 제초제 화합물:

[0736] 펜디메탈린(Pendimethalin), 프로디아민(prodiamine), 및 트리플루라린(trifluralin).

[0737] (8) 유기인계 제초제 화합물:

[0738] 아미프로포스-메틸(Amiprofos-methyl), 부타미포스(butamifos), 벤술리드(bensulide), 피페로포스(piperophos), 아닐로포스(anilofos), 글리포세이트(glyphosate), 글루포시네이트(glufosinate), 글루포시네이트(glufosinate)-P, 및 비알라포스(bialaphos).

[0739] (9) 카르바메이트계 제초제 화합물:

[0740] 디-알레이트(di-allate), 트리-알레이트(tri-allate), EPTC, 부틸레이트(butylate), 벤티오카르브(benthiocarb), 에스프로카르브(esprocarb), 몰리네이트(molinate), 디메피페레이트(dimepiperate), 스웨프(swep), 클로르프로팜(chlorpropham), 펜메디팜(phenmedipham), 펜이소팜(phenisopham), 피리부티카르브(pyributicarb), 및 아술람(asulam).

[0741] (10) 산 아미드계 제초제 화합물:

[0742] 프로파닐(propanil), 프로피자미드(propyzamide), 브로모부티드(bromobutide), 및 에토벤자니드(etobenzanid).

[0743] (11) 클로로아세트아닐리드계 제초제 화합물:

[0744] 아세토클로르(acetochlor), 알라클로르(alachlor), 부타클로르(butachlor), 디메텐아미드(dimethenamid), 프로파클로르(propachlor), 메타자클로르(metazachlor), 메톨라클로르(metolachlor), 프레틸라클로르(pretilachlor), 테닐클로르(thenylchlor), 및 페톡사미드(pethoxamid).

[0745] (12) 디페닐에테르계 제초제 화합물:

[0746] 아시플루오르펜-나트륨(acifluorfen-sodium), 비페녹스(bifenox), 옥시플루오르펜(oxyfluorfen), 락토펜(lactofen), 포메사펜(fomesafen), 클로메톡시닐(chlomethoxynil), 및 아클로니펜(aclonifen).

[0747] (13) 사이클릭 이미드계 제초제 화합물:

[0748] 옥사디아존(oxadiazon), 시니돈-에틸(cinidon-ethyl), 카펜트라존-에틸(carfentrazone-ethyl), 수르펜트라존(surfentrazone), 플루미클로락-펜틸(flumiclorac-pentyl), 플루미옥사진(flumioxazin), 피라플루펜-에틸(pyraflufen-ethyl), 옥사디아길(oxadiargyl), 펜톡사존(pentoxazone), 플루티아세트-메틸(fluthiacet-methyl), 부타펜아실(butafenacil), 벤즈펜디존(benzfendizone), 벤카르바존(bencarbazone), 및 사플루펜아실(saflufenacil).

[0749] (14) 피라졸계 제초제 화합물:

[0750] 벤조페나프(benzofenap), 피라졸레이트(pyrazolate), 피라족시펜(pyrazoxyfen), 토프라메존(topramezone), 및 피라술포톨(pyrasulfotole).

[0751] (15) 트리케톤계 제초제 화합물:

[0752] 이속사플루톨(isoxaflutole), 벤조비사이클론(benzobicyclon), 술코트리온(sulcotrione), 메소트리온(mesotrione), 템보트리온(tembotrione), 및 테푸릴트리온(tefuryltrione).

[0753] (16) 아릴옥시페녹시 프로피온산계 제초제 화합물:

[0754] 클로디나포프-프로파길(clodinafop-propargyl), 사이할로포프-부틸(cyhalofop-butyl), 디클로포프-메틸

(diclofop-methyl), 페녹사프로프-에틸(fenoxaprop-ethyl), 플루아지포프-부틸(fluazifop-butyl), 할록시포프-메틸(haloxyfop-methyl), 퀴잘로포프-에틸(quizalofop-ethyl), 및 메타미포프(metamifop).

[0755] (17) 트리온옥심계 제초제 화합물:

[0756] 알록시딤-나트륨(Alloxydim-sodium), 세톡시딤(sethoxydim), 부트록시딤(butroxydim), 클레토딤(clethodim), 클로프록시딤(cloproxydim), 사이클록시딤(cycloxydim), 테프랄록시딤(tepraloxydim), 트랄콕시딤(tralkoxydim), 및 프로폭시딤(profoxydim).

[0757] (18) 술포닐우레아계 제초제 화합물:

[0758] 클로로술푸론(chlorsulfuron), 술포메투론-메틸(sulfometuron-methyl), 메트술푸론-메틸(metsulfuron-methyl), 클로리무론-에틸(chlorimuron-ethyl), 트리베누론-메틸(tribenuron-methyl), 트리아술푸론(triasulfuron), 벤술푸론-메틸(bensulfuron-methyl), 트리펜술푸론-메틸(thifensulfuron-methyl), 피라조술푸론-에틸(pyrazosulfuron-ethyl), 프리미술푸론-메틸(primisulfuron-methyl), 니코술푸론(nicosulfuron), 아미도술푸론(amidosulfuron), 시노술푸론(cinosulfuron), 이마조술푸론(imazosulfuron), 림술푸론(rimsulfuron), 할로술푸론-메틸(halosulfuron-methyl), 프로술푸론(prosulfuron), 에타메트술푸론-메틸(ethametsulfuron-methyl), 트리플루술푸론-메틸(triflusulfuron-methyl), 플라자술푸론(flazasulfuron), 사이클로설파무론(cyclosulfamuron), 플루피르술푸론(flupyrsulfuron), 술포술푸론(sulfosulfuron), 아짐술푸론(azimsulfuron), 에톡시술푸론(ethoxysulfuron), 옥사술푸론(oxasulfuron), 요오드술푸론-메틸-나트륨(iodosulfuron-methyl-sodium), 포람술푸론(foramsulfuron), 메소술푸론-메틸(mesosulfuron-methyl), 트리플록시술푸론(trifloxysulfuron), 트리토술푸론(tritosulfuron), 오르소설파무론(orthosulfamuron), 플루세토술푸론(flucetosulfuron), 및 프로피리술푸론(propyrisulfuron).

[0759] (19) 이미다졸리논계 제초제 화합물:

[0760] 이마자메타벤즈-메틸(Imazamethabenz-methyl), 이마자메타피르(imazamethapyr), 이마자목스(imazamox), 이마자피르(imazapyr), 이마자퀸(imazaquin), 및 이마제타피르(imazethapyr).

[0761] (20) 술폰아미드계 제초제 화합물:

[0762] 플루메트술람(flumetsulam), 메토술람(metosulam), 디클로술람(diclosulam), 플로라술람(florasulam), 클로란술람-메틸(cloransulam-methyl), 페녹스술람(penoxsulam), 및 피록스술람(pyroxsulam).

[0763] (21) 피리미디닐 옥시벤조산계 제초제 화합물:

[0764] 피리티오박-나트륨(Pyrithiobac-sodium), 비스피리박-나트륨(bispyribac-sodium), 피리미노박-메틸(pyriminobac-methyl), 피리벤족심(pyribenzoxim), 피리프탈리드(pyriftalid), 및 피리미설판(pyrimisulfan).

[0765] (22) 기타 제초제 화합물

[0766] 벤타존(bentazon), 브로마실(bromacil), 테르바실(terbacil), 클로르티아미드(chlorthiamid), 이속사벤(isoxaben), 디노셉(dinoseb), 아미트롤(amitrole), 신메틸린(cinmethylin), 트리디페인(tridiphane), 달라폰(dalapon), 디플루펜조피르-나트륨(diflufenzopyr-sodium), 디티오피르(dithiopyr), 티아조피르(thiazopyr), 플루카르바존-나트륨(flucarbazone-sodium), 프로폭시카르바존-나트륨(propoxycarbazone-sodium), 메페나세트(mefenacet), 플루페나세트(flufenacet), 펜트라자미드(fentrazamide), 카펜스트롤(cafenstrole), 인다노판(indanofan), 옥사지클로메폰(oxaziclomefone), 벤푸레세이트(benfuresate), ACN, 피리데이트(pyridate), 클로르인다존(chloridazon), 노르플루라존(norflurazon), 플루르타몬(flurtamone), 디플루페니칸(diflufenican), 피콜리나펜(picolinafen), 베플루부타미드(beflubutamid), 클로마존(clomazone), 아미카르바존(amicarbazone), 피녹사덴(pinoxaden), 피라클로닐(pyraclonil), 피록사설폰(pyroxasulfone), 티엔카르바존-메틸(thiencarbazone-methyl), 아미노사이클로피라클로르(aminocyclopyrachlor), 이프펜카르바존(ipfencarbazone), 및 메티오졸린(methiozolin).

[0767] 공력제(synergist)의 활성 성분의 예는 다음을 포함한다: 피페로닐 부톡시드(piperonyl butoxide), 세사멕스(sesamex), 술폭시드(sulfoxide), N-(2-에틸헥실)-8,9,10-트리노르본-5-엔-2,3-디카르복시이미드(MGK 264), N-데클리이미다졸(declyimidazole), WARF-안티레지스턴트(antiresistant), TBPT, TPP, IBP, PSCP, 메틸 요오드(methyl iodide)(CH_3I), t-페닐부테논(t-phenylbutenone), 디에틸말리에이트(diethylmaleate), DMC, FDMC, ETP, 및 ETN.

[0768] 실시예

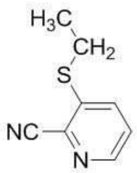
[0769] 이하, 제조예, 제형 실시예 및 시험예에 의해 본 발명을 더욱 자세히 설명하지만, 본 발명이 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0770] 우선, 본 발명의 화합물의 제조 실시예를 아래에 나타낸다.

[0771] 제조예 1(1)

[0772] 3-클로로-2-시아노피리딘 (1.39 g), 에틸 메르캅탄 (0.9 ml) 및 DMF (10 ml)의 혼합물에 수소화나트륨 (60%, 오일)(0.52 g)을 얼음 냉각(ice cooling)하에서 첨가하고, 그 후 그 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응 혼합물에 물을 가하고, 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액에 이어, 포화된 염수로 세척하고, 무수 황산나트륨으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-시아노-3-에틸설파닐피리딘(1.52 g)을 얻었다.

[0773] 2-시아노-3-에틸설파닐피리딘:

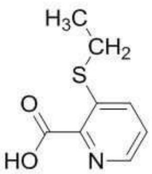


[0774] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 8.49(1H,dd), 7.75(1H,dd), 7.43(1H,dd), 3.06(2H,q), 1.38(3H,t).

[0775] 제조예 1(2)

[0776] 농축된 황산 (15 ml) 및 물 (5 ml)의 혼합물에 2-시아노-3-에틸설파닐피리딘 (1.4 g)을 첨가하고 , 그 후 그 혼합물을 130℃에서 2 시간 동안 교반하였다. 그 후에 그 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 그 반응 혼합물에 수용성 수산화칼륨 용액을 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 얻어진 수용성 층에 농축된 염산을 첨가하였고 그 후 그 혼합물을 클로로포름으로 추출하였고, 무수 황산나트륨으로 건조하고, 감압 하에서 농축하여 3-에틸설파닐피콜린산 (1.15 g)을 얻었다.

[0777] 3-에틸설파닐피콜린산:

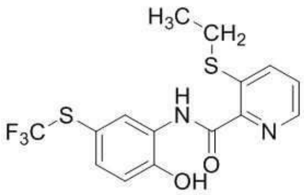


[0778] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 8.31(1H,d), 7.75(1H,d), 7.49(1H,dd), 2.97(2H,q), 1.44(3H,t).

[0779] 제조예 1(3)

[0780] WO2009-131237에 기재된 절차에 따라 합성된 2-아미노-4-(트리플루오로메틸설파닐)페놀 (1.0 g), 3-에틸설파닐피콜린산 (0.87 g), EDCI 히드로클로라이드 (1.10 g) 및 클로로포름 (10 ml)의 혼합물을 30분 동안 실온에서 교반하였다. 반응 혼합물에 물을 첨가하였고, 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액에 이어, 포화된 염수로 세척하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 3-에틸설파닐-N-[2-히드록시-5-(트리플루오로메틸설파닐)페닐]피콜린아마이드 (이후 "중간체 화합물 M4-6"로 언급됨)(1.32 g)을 얻었다.

[0781] 중간체 화합물 M4-6:



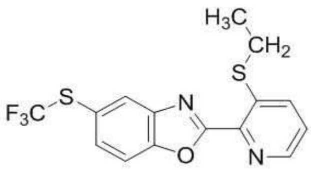
^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 10.40(1H,brs), 9.63(1H,s), 8.36(1H,dd), 7.75(1H,dd), 7.53(1H,d), 7.45(1H,dd), 7.41(1H,dd), 7.08(1H,d), 2.97(2H,q), 1.44(3H,t).

[0782]

[0783] 제조예 1(4)

[0784] 중간체 화합물 M4-6 (1.23 g), 디-2-메톡시에틸 아조디카르복실레이트 (이후 "DMEAD"로 언급됨)(1.28 g), 트리페닐포스핀 (1.39 g) 및 THF (30 ml)의 혼합물을 1시간 동안 실온에서 이어, 50℃에서 1시간 동안 교반하였다. 실온으로 반응 혼합물을 냉각하도록 한 후, 반응 혼합물 감압하에 농축시켰다. 물을 그 혼합물에 붓고, 그 후 그 혼합물을 에틸 아세테이에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액에 이어, 포화된 염수로 세척하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-(3-에틸설파닐피리딘-2-일)-5-(트리플루오로메틸설파닐)벤조옥사졸 (이후 "본 발명의 화합물 1-6"로 언급됨)(1.21 g)을 얻었다.

[0785] 본 발명의 화합물 1-6:



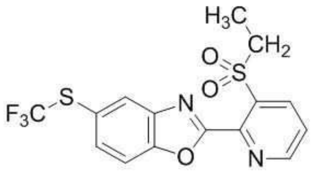
^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 8.59(1H,dd), 8.27(1H,s), 7.78(1H,dd), 7.75-7.69(2H,m),7.42(1H,dd),3.07(2H,q), 1.47(3H,t).

[0786]

[0787] 제조예 2

[0788] 본 발명의 화합물 1-6 (1.06 g) 및 클로로포름 (30 ml)의 혼합물에 m-클로로과산화벤조산 (순도: 65% 이상, 1.47 g)을 얼음 냉각하에 첨가하였고, 그 후 그 혼합물 6 시간동안 실온에서 교반하였다. 반응 혼합물에 10% 수용성 아황산나트륨 수용액을 첨가하였고 그 후 그 혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액으로 세척하였고 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-(3-에틸술포닐피리딘-2-일)-5-(트리플루오로메틸설파닐)벤조옥사졸 (이후 "본 발명의 화합물 1-8"로 언급됨)(0.87 g) 및 2-(3-에틸술포닐피리딘-2-일)-5-(트리플루오로메틸술피닐)벤조옥사졸 (이후 "본 발명의 화합물 1-9"로 언급됨)(0.17 g)을 얻었다.

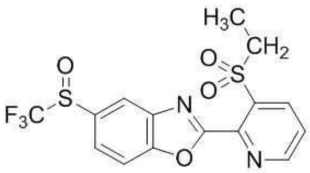
[0789] 본 발명의 화합물 1-8:



^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 9.03(1H,dd), 8.60(1H,dd), 8.19(1H,d), 7.80-7.71(3H,m), 4.02(2H,q), 1.43(3H,t).

[0790]

[0791] 본 발명의 화합물 1-9:



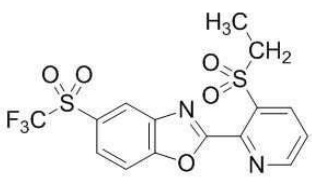
^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 9.04(1H,dd), 8.61(1H,dd), 8.35(1H,d), 7.96-7.86(2H,m), 7.77(1H,dd), 4.01(2H,q), 1.44(3H,t).

[0792]

[0793] 제조예 3

[0794] 본 발명의 화합물 1-8 (0.35 g) 및 클로로포름 (8 ml)의 혼합물에 m-클로로과산화벤조산 (순도: 65% 이상, 0.43 g) 을 얼음 냉각하에 첨가하였고, 그 후 그 혼합물 6 시간동안 40℃에서 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 반응 혼합물에 10% 수용성 아황산나트륨 수용액을 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액으로 세척하였고 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 얻어진 잔류물에 아세토니트릴 (4 ml), 텅스텐산 나트륨 2수화물 (30 mg) 및 30% 과산화수소 용액 (4 ml)을 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 80℃에서 6 시간 동안 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 반응 혼합물에 물을 첨가하였고, 침전된 고체를 여과에 의해 수집하였다. 그 후, 10% 수용성 아황산나트륨 수용액을 침전된 고체에 첨가하였고, 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 물과 포화된 염수로 세척하였고, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-(3-에틸술포닐피리딘-2-일)-5-(트리플루오로메틸술포닐)벤조옥사졸 (이후 "본 발명의 화합물 1-10"로 언급됨)(0.35 g)을 얻었다.

[0795] 본 발명의 화합물 1-10:



^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 9.05(1H,dd), 8.61(1H,dd), 8.59(1H,d), 8.17(1H,dd), 7.96(1H,d), 7.80(1H,dd), 3.98(2H,q), 1.45(3H,t).

[0796]

[0797] 제조예 4(1)

[0798] 2-아미노-4-(트리플루오로메틸설파닐)페놀 (1.0 g), 3-클로로-5-트리플루오로메틸피콜린산 (1.08 g), EDCI 히드

로클로라이드 (1.10 g) 및 클로로포름 (10 ml)의 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물에 물을 첨가하였고 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액, 물 및 포화된 염수로 세척하였고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였고, 감압 하에서 농축하여, 3-클로로-5-트리플루오로메틸-N-[2-히드록시-5-(트리플루오로메틸설파닐)페닐]피콜린아마이드 (이후 "중간체 화합물 M10-40"로 언급됨)(1.94 g)를 얻었다.

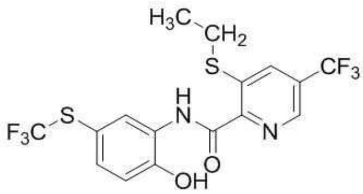
[0799] 중간체 화합물 M10-40:

[0800] ^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 8.78(1H,d), 8.15(1H,d), 8.09(1H,d), 7.37(1H,dd), 7.04(1H,d).

[0801] 제조예 4(2)

[0802] 중간체 화합물 M10-40 (1.93 g), DMF (6 ml), THF (1 ml) 및 에틸 메르캅탄 (0.38 ml)의 혼합물에 tert-부톡사이드 칼륨(0.62 g)을 얼음 냉각하에서 첨가하였고 그 후 그 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물에 물을 첨가하였고 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 물 및 포화된 염수로 세척하였고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 3-에틸설파닐-5-트리플루오로메틸-N-[2-히드록시-5-(트리플루오로메틸설파닐)페닐]피콜린아마이드 (이후 "중간체 화합물 M4-16"로 언급됨)(1.45 g)를 얻었다.

[0803] 중간체 화합물 M4-16

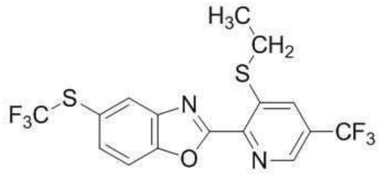


[0804] ^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 10.31(1H,s), 8.96(1H,brs), 8.58(1H,d), 7.91(1H,d), 7.70(1H,d), 7.43(1H,dd), 7.07(1H,d), 3.00(2H,q), 1.47(3H,t).

[0805] 제조예 4(3)

[0806] 중간체 화합물 M4-16 (1.45 g), DMEAD (1.19 g), 트리페닐포스핀 (1.29 g) 및 THF (30 ml)의 혼합물을 실온에서 1시간 동안, 이어 50℃에서 1시간동안 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 반응 혼합물을 감압 하에서 농축하였고 물을 거기에 첨가하였다. 그 후 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액 이어 포화된 염수로 세척하였고, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-(3-에틸설파닐-5-트리플루오로메틸피리딘-2-일)-5-(트리플루오로메틸설파닐)벤조옥사졸 (이후 "본 발명의 화합물 1-16"으로 언급됨)(1.31 g)을 얻었다.

[0807] 본 발명의 화합물 1-16

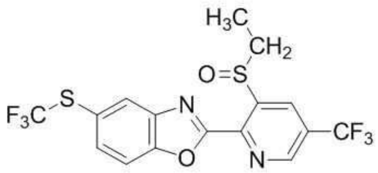


[0808] ^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 8.78(1H,d), 8.30(1H,s), 7.94(1H,d), 7.77-7.75(2H,m),3.11(2H,q), 1.51(3H,t).

[0809] 제조예 5

[0810] 본 발명의 화합물 1-16 (1.13g) 및 클로로포름 (25 ml)의 혼합물에 m-클로로과산화벤조산 (순도: 65% 이상, 0.56 g)을 얼음 냉각하에서 첨가하였고, 그 후 그 혼합물 0℃에서 40분 동안 교반하였다. 반응 혼합물에 10% 수용성 아황산나트륨 수용액을 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액으로 세척하였고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-(3-에틸술피닐-5-트리플루오로메틸피리딘-2-일)-5-(트리플루오로메틸설파닐)벤조옥사졸 (이후 "본 발명의 화합물 1-17"로 언급됨)(1.01 g)을 얻었다.

[0811] 본 발명의 화합물 1-17

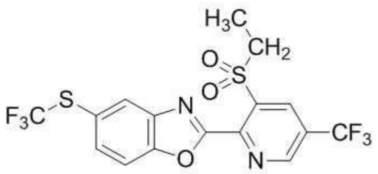


[0812] ^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 9.13(1H,d), 8.91(1H,d), 8.25(1H,s), 7.85-7.79(2H,m),3.60-3.49(1H,m),3.13-3.02(1H,m),1.44(3H,t).

[0813] 제조예 6

[0814] 본 발명의 화합물 1-17 (1.01 g) 및 클로로포름 (20 ml)에 m-클로로과산화벤조산 (순도: 65% 이상, 0.56 g)을 얼음 냉각 하에서 첨가하였고, 및 그 후 그 혼합물을 6 시간 동안 실온에서 교반하였다. 추가로, m-클로로과산화벤조산 (순도: 65% 이상, 0.20 g) 반응 혼합물에 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 3 시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응 혼합물에 10% 수용성 아황산나트륨 수용액을 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액으로 세척하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-(3-에틸술포닐-5-트리플루오로메틸피리딘-2-일)-5-(트리플루오로메틸설파닐)벤조옥사졸 (이후 "본 발명의 화합물 1-18"로 언급됨)(0.53 g) 및 2-(3-에틸술포닐-5-트리플루오로메틸피리딘-2-일)-5-(트리플루오로메틸술피닐)벤조옥사졸 (이후 "본 발명의 화합물 1-19"로 언급됨)(0.48 g)를 얻었다.

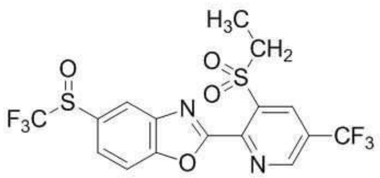
[0815] 본 발명의 화합물 1-18:



^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 9.25(1H,d), 8.84(1H,d), 8.22(1H,d), 7.82(1H,dd), 7.77(1H,d), 4.11(2H,q), 1.47(3H,t).

[0816]

[0817] 본 발명의 화합물 1-19:



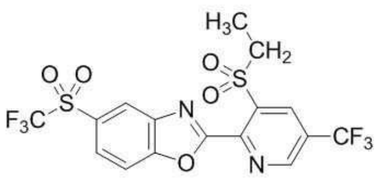
^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 9.27(1H,d), 8.85(1H,d), 8.39(1H,s), 7.96(1H,d), 7.92(1H,d), 4.09(2H,q), 1.48(3H,t).

[0818]

[0819] 제조예 7

[0820] 본 발명의 화합물 1-19(0.26g), 아세토니트릴 (4 ml), 텅스텐산 나트륨 2수화물 (18 mg) 및 30% 과산화수소 용액 (3.5 ml)을 5 시간 동안 85℃에서 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 반응 혼합물에 30% 과산화수소 용액 (0.5 ml)을 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 3 시간 동안 85℃에서 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 반응 혼합물에 물을 첨가하였고 침전된 고체를 여과에 의해 수집하였다. 그 고체에 10% 수용성 아황산나트륨 수용액을 첨가하였고, 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 물 및 포화된 염수로 세척하였고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-(3-에틸술포닐-5-트리플루오로메틸피리딘-2-일)-5-(트리플루오로메틸술포닐)벤조옥사졸 (이후 "본 발명의 화합물 1-20"으로 언급됨)(0.24 g)을 얻었다.

[0821] 본 발명의 화합물 1-20:



^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 9.28(1H,d), 8.84(1H,d), 8.62(1H,d), 8.21(1H,dd), 8.00(1H,d), 4.05(2H,q), 1.49(3H,t).

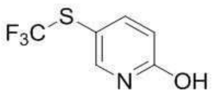
[0822]

[0823] 제조예 8(1)

[0824] tert-부탄올 (27 ml) 및 수산화칼륨 (3.15 g)의 혼합물을 환류 하에서 가열하여 1시간 동안 교반하였다. 그 혼합물에 WO2012-086848에 기재된 절차에 따라 합성된 2-클로로-5-트리플루오로메틸설파닐피리딘 (6.0 g), 및 tert-부탄올 (3 mL)을 적하 깔대기(dropping funnel)로 첨가하였다. 그 혼합물을 환류 하에서 가열하여 5 시간 동안 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 그 반응 혼합물에 농축된 염산을 첨가하였다. 침전된 고체를 여과하였고 에탄올로 세척하였다. 얻어진 침전물을 감압하에서 농축시켰고 거기에 1N 염산을 첨가하였다. 그 후, 침전된 고체를 여과에 의해 수집하였고, 물 이어 헥산으로 세척하였고, 그 후 건조하여

2-히드록시-5-트리플루오로메틸설파닐피리딘 (4.42 g)을 얻었다.

[0825] 2-히드록시-5-트리플루오로메틸설파닐피리딘:

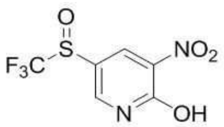


[0826] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 7.73(1H,d), 7.62(1H,dd), 6.61(1H,d).

[0827] 제조예 8(2)

[0828] 2-히드록시-5-트리플루오로메틸설파닐피리딘 (2 g) 및 농축된 황산 (10 mL)의 혼합물에 발연 질산 (0.74 mL)을 얼음 냉각 하에서 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 2 시간 동안 60℃에서 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 반응 혼합물에 얼음-물 (50 mL)을 붓고, 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 포화된 염수로 세척하였고, 무수 황산나트륨으로 건조하였고, 감압 하에서 농축하였다. 얻어진 고체를 tert-부틸메틸에테르로 세척하여 2-히드록시-3-니트로-5-트리플루오로메틸술피닐피리딘 (2.13 g)을 얻었다.

[0829] 2-히드록시-3-니트로-5-트리플루오로메틸술피닐피리딘:

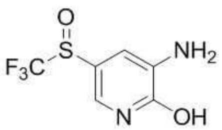


[0830] ^{1}H-NMR (DMSO-D_6) δ: 8.67(1H,brs),8.59(1H,brs).

[0831] 제조예 8(3)

[0832] 철 분말 (4.6 g), 아세트산 (0.5 mL), 에탄올 (20 mL) 및 물 (15 mL)의 혼합물을 70℃에서 교반하였고, 그 후 2-히드록시-3-니트로-5-트리플루오로메틸술피닐피리딘 (2 g)을 거기에 첨가하였고 그 혼합물을 2 시간 동안 70℃에서 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 반응 혼합물을 Celite®를 통해 여과하였다. 얻어진 여과물을 감압하에 농축시켰고, 거기에 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액을 첨가하였고 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조하였고, 감압 하에서 농축하였다. 얻어진 고체를 tert-부틸메틸에테르로 세척하여 3-아미노-2-히드록시-5-트리플루오로메틸술피닐피리딘 (1.45 g)을 얻었다.

[0833] 3-아미노-2-히드록시-5-트리플루오로메틸술피닐피리딘:



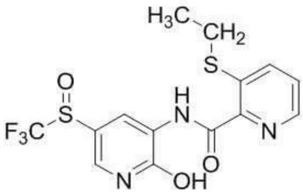
[0834] ^{1}H-NMR (DMSO-D_6) δ: 12.23(1H,brs), 7.49(1H,s), 6.68(1H,s), 5.72(2H,brs).

[0835] 제조예 8(4)

[0836] 3-아미노-2-히드록시-5-트리플루오로메틸술피닐피리딘 (0.63 g), 3-에틸설파닐피콜린산 (0.55 g), EDCI 히드로클로라이드 (0.68 g) 및 피리딘 (20 ml)의 혼합물을 3 시간 동안 실온에서 교반하였다. 물을 반응 혼합물에 붓고, 그 혼합물을 30분 동안 실온에서 교반하였다. 침전된 고체를 여과에 의해 수집하였고 감압하에 건조하여 3-에틸설파닐-N-[2-히드록시-5-트리플루오로메틸술피닐피리딘-3-일]피콜린아마이드 (이후 "중간체 화합물 M4-

61"로 언급됨)(0.73 g)를 얻었다.

[0837] 중간체 화합물 M4-61:



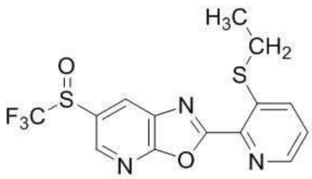
^{1}H-NMR (DMSO-D_6) δ: 10.83 (1H, s), 8.71 (1H, s), 8.48 (1H, dd), 8.09 (1H, d), 7.98 (1H, d), 7.65 (1H, dd), 2.99 (2H, q), 1.31 (3H, t).

[0838]

[0839] 제조예 8(5)

[0840] 중간체 화합물 M4-61 (0.67g), DMEAD (0.64 g), 트리페닐포스핀 (0.68 g) 및 THF (40 ml)의 혼합물을 3 시간 동안 50℃에서 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 반응 혼합물을 감압하에 농축시켰고 거기에 물을 첨가하였다. 그 후, 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 염화암모늄 용액 및 포화된 염수로 세척하였고, 무수 황산나트륨으로 건조하였고 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-(3-에틸설파닐피리딘-2-일)-6-(트리플루오로메틸술피닐)옥사졸로[5,4-b]피리딘(이후 "본 발명의 화합물 1-61"으로 언급됨)(0.59 g)을 얻었다.

[0841] 본 발명의 화합물 1-61:



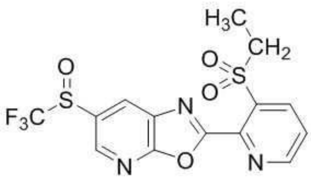
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 8.76 (1H, d), 8.70 (1H, d), 8.64 (1H, dd), 7.82 (1H, dd), 7.47 (1H, dd), 3.09 (2H, q), 1.47 (3H, q).

[0842]

[0843] 제조예 9

[0844] 본 발명의 화합물 1-61 (0.43 g) 및 클로로포름 (30 ml)의 혼합물에 m-클로로과산화벤조산 (순도: 65% 이상, 0.53 g)을 얼음 냉각 하에서 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 5 시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응 혼합물에 10% 수용성 아황산나트륨 수용액을 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액으로 세척하였고, 무수 황산나트륨으로 건조하였고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-(3-에틸술포닐피리딘-2-일)-6-(트리플루오로메틸술피닐)옥사졸로[5,4-b]피리딘 (이후 "본 발명의 화합물 1-4"으로 언급됨)(0.34 g)을 얻었다.

[0845] 본 발명의 화합물 1-4:



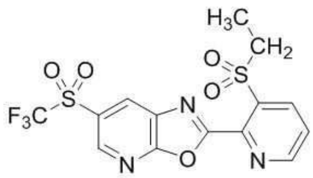
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 9.08 (1H, dd), 8.80 (1H, d), 8.69 (1H, d), 8.60 (1H, dd), 7.81 (1H, dd), 3.91 (2H, q), 1.45 (3H, t).

[0846]

[0847] 제조예 10

[0848] 본 발명의 화합물 1-4 (0.17 g), 아세토니트릴 (4 ml), 텅스텐산 나트륨 2수화물 (14 mg) 및 30% 과산화수소 용액 (4 ml)의 혼합물을 4 시간 동안 80℃에서교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 물을 거기에 첨가하였다. 침전된 고체를 여과에 의해 수집하였고, 10% 수용성 아황산나트륨 수용액을 그 고체에 첨가하였다. 그 후, 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 물 및 포화된 염수로 세척하였고, 무수 황산나트륨으로 건조하였고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-(3-에틸술포닐피리딘-2-일)-6-(트리플루오로메틸술포닐)옥사졸로[5,4-b]피리딘 (이후 "본 발명의 화합물 1-5"로 언급됨)(0.09 g)을 얻었다.

[0849] 본 발명의 화합물 1-5:

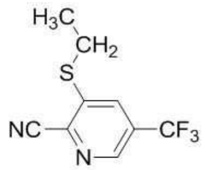


[0850] ^{1}H-NMR (CDCl$_3$) δ: 9.13(1H,d), 9.09(1H,dd), 8.79(1H,d), 8.60(1H,dd), 7.83(1H,dd), 3.88(2H,q), 1.46(3H,t).

[0851] 제조예 11(1)

[0852] 3-클로로-2-시아노-5-트리플루오로메틸피리딘 (10.0 g), 에틸 메르캅탄 (4.38 ml) 및 DMF (40 ml)의 혼합물에 수소화나트륨 (60%, 오일)(2.53 g)을 얼음 냉각 하에서 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 2 시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응 혼합물에 물을 첨가하였고, 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액, 이어 포화된 염수로 세척하였고, 무수 황산나트륨으로 건조하였고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-시아노-3-에틸설파닐-5-트리플루오로메틸피리딘 (9.25 g)을 얻었다.

[0853] 2-시아노-3-에틸설파닐-5-트리플루오로메틸피리딘:

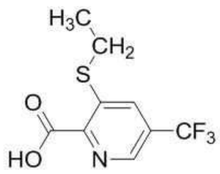


[0854] ^{1}H-NMR (CDCl$_3$) δ: 8.68(1H,s), 7.88(1H,s), 3.13(2H,q), 1.44(3H,t).

[0855] 제조예 11(2)

[0856] 농축된 황산 (30 ml) 및 물 (10 ml)의 혼합물에 2-시아노-3-에틸설파닐-5-트리플루오로메틸피리딘 (6.0 g)을 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 2 시간 동안 130℃에서 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 반응 혼합물을 얼음으로 냉각시키고, 거기에 물 (200 ml)을 첨가하였고 그 후 그 혼합물을 30분동안 실온에서 교반하였다. 침전된 고체를 여과에 의해 수집하였고, 물로 세척하였고 감압하에 건조하여 3-에틸설파닐-5-트리플루오로메틸피콜린산 (6.74 g)을 얻었다.

[0857] 3-에틸설파닐-5-트리플루오로메틸피콜린산:



[0858] ^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 8.55(1H,s), 7.92(1H,s), 3.02(2H,d), 1.47(3H,t).

[0859] 제조예 11(3)

[0860] 3-아미노-2-히드록시-5-트리플루오로메틸술피닐피리딘 (0.67 g), 3-에틸설파닐-5-트리플루오로메틸피콜린산 (0.75 g), EDCI 히드로클로라이드 (0.68 g) 및 피리딘 (20 ml)의 혼합물을 1.5 시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응 혼합물에 물을 붓고, 그 후 그 혼합물을 15 분동안 실온에서 교반하였다. 침전된 고체를 여과에 의해 수집하였고, 감압하에 건조하여 3-에틸설파닐-5-트리플루오로메틸-N-[2-히드록시-5-트리플루오로메틸술피닐피리딘-3-일]피콜린아마이드 (이후 "중간체 화합물 M4-65"로 언급됨)(1.28 g)를 얻었다.

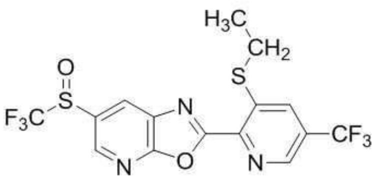
[0861] 중간체 화합물 M4-65:

[0862] ^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 10.99(1H,s), 8.90(1H,s), 8.68(1H,s), 7.91(1H,s), 7.81(1H,s), 3.02(2H,q), 1.48(3H,t).

[0863] 제조예 11(4)

[0864] 중간체 화합물 M4-65 (1.24 g), DMEAD (1.01 g), 트리페닐포스핀 (1.06 g) 및 THF (40 ml)의 혼합물을 3 시간 동안 50℃에서 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 반응 혼합물을 감압하에 농축시켰고 거기에 물을 첨가하였다. 그 후, 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 염화암모늄 용액 및 포화된 염수로 세척하였고, 무수 황산나트륨으로 건조하였고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-(3-에틸설파닐-5-트리플루오로메틸피리딘-2-일)-6-(트리플루오로메틸술피닐)옥사졸로[5,4-b]피리딘(이후 "본 발명의 화합물 1-65"로 언급됨)(0.94 g)을 얻었다.

[0865] 본 발명의 화합물 1-65:



[0866] ^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 8.83(1H,d), 8.81(1H,d), 8.75(1H,d), 7.97(1H,d), 3.13(2H,q), 1.51(3H,t).

[0867] 제조예 12

[0868] 본 발명의 화합물 1-65 (0.74 g) 및 클로로포름 (30 ml)의 혼합물에 m-클로로과산화벤조산 (순도: 65% 이상, 0.77 g)을 얼음 냉각 하에서 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 4 시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응 혼합물에 10% 수용성 아황산나트륨 수용액을 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액으로 세척하였고, 무수 황산나트륨으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-(3-에틸술포닐-5-트리플루오로메틸피리딘-2-일)-6-(트리플루오로메틸술피닐)옥사졸로[5,4-b]피리딘(이후 "본 발명의 화합물 1-14"로 언급됨)(0.75 g)를 얻었다.

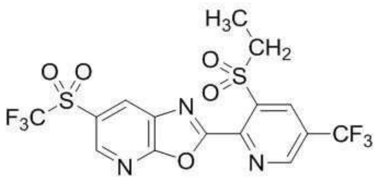
[0869] 본 발명의 화합물 1-14:

[0870] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 9.31(1H,d), 8.84-8.81(2H,m), 8.73(1H,d), 3.98(2H,q), 1.49(3H,t).

[0871] 제조예 13

[0872] 본 발명의 화합물 1-14 (0.38 g), 아세토니트릴 (4 ml), 텅스텐산 나트륨 2수화물 (27 mg) 및 30% 과산화수소 용액 (4 ml)의 혼합물을 4.5 시간 동안 80℃에서 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 거기에 물을 첨가하였다. 그 후, 침전된 고체를 여과에 의해 수집하였고, 거기에 10% 수용성 아황산나트륨 수용액을 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 물 및 포화된 염수로 세척하였고 무수 황산나트륨으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-(3-에틸술포닐-5-트리플루오로메틸피리딘-2-일)-6-(트리플루오로메틸술포닐)옥사졸로[5,4-b]피리딘 (이후 "본 발명의 화합물 1-15"로 언급됨)(0.21 g)을 얻었다.

[0873] 본 발명의 화합물 1-15:

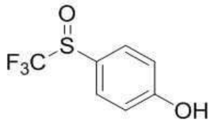


[0874] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 9.32(1H,d), 9.17(1H,d), 8.85-8.82(2H,m), 3.95(2H,q), 1.50(3H,t).

[0875] 제조예 14(1)

[0876] 4-(트리플루오로메틸설파닐)페놀 (4.85 g) 및 클로로포름 (100 ml)의 혼합물에 m-클로로과산화벤조산 (순도: 65% 이상, 6.33 g)을 얼음 냉각 하에서 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 4 시간 동안 얼음 냉각 하에서 교반하였다. 반응 혼합물에 10% 수용성 아황산나트륨 수용액을 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액으로 세척하였고, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 얻어진 고체를 여과에 의해 수집하였고 헥산으로 세척하여 4-(트리플루오로메틸술피닐)페놀 (5.16 g)을 얻었다.

[0877] 4-(트리플루오로메틸술피닐)페놀:



[0878] ^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 7.70(2H,d), 7.06(2H,d).

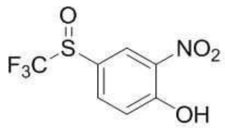
[0879] 4-(트리플루오로메틸술피닐)페놀 또한 하기의 방법에 따라 제조될 수 있다:

[0880] 4-(트리플루오로메틸설파닐)페놀 (5.0 g) 및 50% 황산 (10.1 g)의 혼합물에 35% 과산화수소 용액 (1.26 g)을 70℃에서 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 1 시간 동안 70℃에서 교반하였다. 반응 혼합물에 35% 과산화수소 용액 (0.50 g)을 70℃에서 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 1 시간 동안 70℃에서 교반하였다. 반응 혼합물에 35% 과산화수소 용액 (0.26 g)을 70℃에서 첨가하였고 그 후 그 혼합물을 1 시간 동안 70℃에서 교반하였다. 반응 혼합물에 35% 과산화수소 용액 (0.6 g)을 70℃에서 첨가하였고 그 후 그 혼합물을 30 분 동안 70℃에서 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 거기에 탄산수소나트륨 용액을 첨가하였다. 그 후 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였고, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 얻어진 고체를 여과에 의해 수집하였고, 헥산으로 세척하여 4-(트리플루오로메틸술피닐)페놀 (4.62 g, 순도 : 93.6% LC의 면적 비(area percentage)에 의해 계산됨)을 얻었다.

[0881] 제조예 14(2)

[0882] 4-(트리플루오로메틸술피닐)페놀 (0.42 g) 및 아세트산 (4 ml)의 혼합물에 질산 (0.29 g) 및 농축된 황산 (160 ㎕)을 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 8 시간 동안 실온에서 교반하였다. 얼음물을 반응 혼합물에 붓고, 침전된 고체를 여과에 의해 수집하였다. 그 고체를 물로 세척하였고 감압하에 건조하여 2-니트로-4-(트리플루오로메틸술피닐)페놀 (0.28 g)을 얻었다.

[0883] 2-니트로-4-(트리플루오로메틸술피닐)페놀:

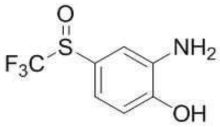


[0884] ^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 10.97(1H,s), 8.59(1H,d), 8.00(1H,dd), 7.45(1H,d).

[0885] 제조예 14(3)

[0886] 2-니트로-4-(트리플루오로메틸술피닐)페놀 (5.0 g), 팔라듐 카본 (Pd 5%)(0.50 g) 및 에탄올 (65 ml)의 혼합물을 수소 분위기 하에서 6 시간 동안 35℃에서 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 반응 혼합물을 Celite®를 통해 여과하였다. 물을 여과물에 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 물로 세척하였고, 무수 황산나트륨으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 얻어진 고체를 클로로포름으로 세척하여 2-아미노-4-(트리플루오로메틸술피닐)페놀 (3.87 g)을 얻었다.

[0887] 2-아미노-4-(트리플루오로메틸술피닐)페놀:

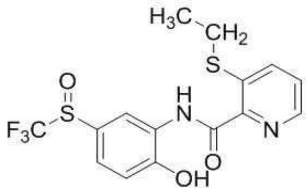


[0888] ^{1}H-NMR(DMSO-D_6) δ: 10.30(1H,brs), 7.06(1H,d), 6.91(1H,dd), 6.87(1H,d), 5.18(2H,brs).

[0889] 제조예 14(4)

[0890] 3-에틸설파닐피콜린산 (1.0 g), 톨루엔 (12 ml) 및 DMF (0.1 ml)의 혼합물에 염화 티오닐 (0.8 ml)을 얼음 냉각 하에서 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 100℃에서 4 시간 동안 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 반응 혼합물을 감압 하에서 농축하였다. THF (8 ml)를 반응 혼합물에 첨가하였고, 그 혼합물을 2-아미노-4-(트리플루오로메틸술피닐)페놀 (1.23 g) 및 THF (12 ml)에 첨가하였고, 2 시간 동안 실온에서 교반하였다. 물을 반응 혼합물에 첨가하였고, 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액 및 포화된 염수로 세척하였고, 무수 황산나트륨으로 건조하였고, 감압 하에서 농축하여 3-에틸설파닐-N-[2-히드록시-5-(트리플루오로메틸술피닐)페닐]피콜린아마이드 (이후 "중간체 화합물 M4-63"으로 언급됨)(2.07 g)를 얻었다.

[0891] 중간체 화합물 M4-63:

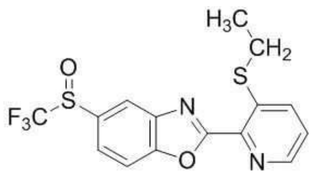


[0892] ^{1}H-NMR(DMSO-D_6) δ: 10.67(1H,s), 8.90(1H,d), 8.48(1H,dd), 7.97(1H,dd), 7.64(1H,dd), 7.52(1H,dd), 7.22(1H,d), 2.98(2H,q), 1.31(3H,t).

[0893] 제조예 14(5)

[0894] 중간체 화합물 M4-63 (0.60 g), DMEAD (0.52 g), 트리페닐포스핀 (0.56 g) 및 THF (12 ml)의 혼합물을 50℃에서 2.5 시간 동안 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 반응 혼합물을 감압 하에서 농축하였고 물을 거기에 첨가하였다. 그 후, 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 염화암모늄 용액 및 포화된 염수로 세척하였고, 무수 황산나트륨으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-(3-에틸설파닐피리딘-2-일)-5-(트리플루오로메틸술피닐)벤조옥사졸 (이후 "본 발명의 화합물 1-63"으로 언급됨)(0.51 g)을 얻었다.

[0895] 본 발명의 화합물 1-63:

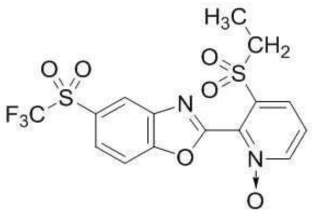


[0896] ^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 8.61(1H,dd), 8.39(1H,s), 7.93(1H,d), 7.88(1H,d), 7.81(1H,dd), 7.45(1H,dd), 3.08(2H,q), 1.48(3H,t).

[0897] 제조예 15

[0898] 본 발명의 화합물 1-8 (915 mg) 및 클로로포름 (8.5 ml)의 혼합물에 m-클로로과산화벤조산 (순도: 65% 이상, 1.42 g)을 첨가하였고 그 후 그 혼합물을 4 일 동안 실온에서 교반하였다. 반응 혼합물에 10% 수용성 티오황산나트륨 용액을 첨가하였고 그 후 그 혼합물을 10 분 동안 실온에서 교반하였다. 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액, 이어 물 및 포화된 수용성 염화나트륨 용액으로 세척하였고, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 2-(3-에틸술포닐-옥시피리딘-2-일)-5-(트리플루오로메틸술포닐)벤조옥사졸 (이후 "본 발명의 화합물 1-76"으로 언급됨)(117 mg)을 얻었다.

[0899] 본 발명의 화합물 1-76:

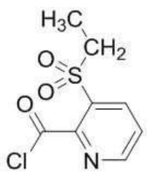


[0900] ^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 8.58(1H,d), 8.54(1H,dd), 8.18(1H,dd), 7.99-7.93(2H,m), 7.73(1H,dd), 3.56(2H,q), 1.38(3H,t).

[0901] 제조예 16(1)

[0902] 톨루엔 (5 ml) 중의 3-에틸술포닐피콜린산 (1.00 g) 현탁액에 DMF (0.003 g)을 첨가하였고, 그 후 그것에 염화티오닐 (1.12 g)을 실온에서 적하 첨가하였다. 그 후, 그 혼합물을 75℃에서 1 시간 동안 교반하였고, 그 후 용매를 증발에 의해 제거하였고 3-에틸술포닐피콜린산 클로라이드 (1.06 g)를 얻었다.

[0903] 3-에틸술포닐피콜린산 클로라이드:



[0904] ^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 8.94(1H,dd), 8.42(1H,dd), 7.73(1H,dd), 3.47(2H,q), 1.37(3H,t).

[0905] THF (5 ml)중의 2-아미노-4-(트리플루오로메틸술피닐)페놀 (0.93 g)용액에 THF (2 ml) 중의 3-에틸술포닐피콜린

산 클로라이드 용액을 얼음 냉각 하에서 적하 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 18 시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응 혼합물을 물로 퀀치(quenched)하였고, 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액으로 중화시켰고, 그 후 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액, 이어 물 및 포화된 염수으로 세척하였고, 그 후 그 혼합물을 무수 황산마그네슘으로 건조하였고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 3-에틸술포닐-N-[2-히드록시-5-(트리플루오로메틸술피닐)페닐]피콜린아마이드(이후 "중간체 화합물 M4-9"로 언급됨)(1.50 g)을 얻었다.

[0906] 중간체 화합물 M4-9:

[0907]

^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 10.29(1H,s), 8.95(1H,d), 8.67(1H,s), 8.44(1H,d), 7.87(1H,dd), 7.56(1H,d), 7.21(1H,d), 3.70(2H,q), 1.19(3H,t).

[0908] 제조예 16(2)

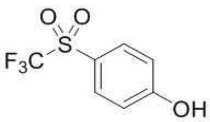
[0909] 크실렌 (5 ml) 중의 중간체 화합물 M4-9 (0.50 g)의 현탁액에 p-톨루엔설폰산 1수화물 (0.45 g)을 첨가하였다. 그 혼합물을 딘-스탁 장치(Dean-Stark apparatus)를 이용하여 8 시간 동안 환류에서 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 냉각시키도록 하였고, 거기에 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액을 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액, 이어 물 및 포화된 염수로 세척하였다. 그 후, 그 혼합물을 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 본 발명의 화합물 1-9 (0.38 g)을 얻었다.

[0910] 제조예 17(1)

[0911] 4-(트리플루오로메틸설파닐)페놀 (10.0 g) 및 텅스텐산 나트륨 2수화물 (0.86 g)의 혼합물에 35% 과산화수소 용액 (4.99 g)을 70℃에서 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 30 분 동안 70℃에서 교반하였다. 반응 혼합물에 35% 과산화수소 용액 (5.0 g)을 70℃에서 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 1 시간 동안 80℃에서 교반하였다. 반응 혼합물에 35% 과산화수소 용액 (2.0 g)을 80℃에서 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 3 시간 동안 80℃에서 교반하였다. 반응 혼합물에 35% 과산화수소 용액 (1.0 g)을 80℃에서 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 3 시간 동안 80℃에서 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 거기에 수용성 아황산나트륨 수용액을 첨가하였다. 침전된 고체를 여과에 의해 수집하였고, 감압 하에서 농축하여 4-(트리플루오로메틸술포닐)페놀 (10.81 g)을 얻었다.

[0912] 4-(트리플루오로메틸술포닐)페놀:

[0913]



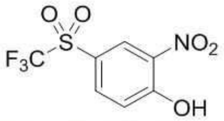
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 7.95-7.91(2H,m), 7.08-7.04(2H,m), 6.34(1H,s).

[0914] 제조예 17(2)

[0915] 4-(트리플루오로메틸술포닐)페놀 (5.0 g) 및 아세트산 (20 ml)의 혼합물에 65% 질산 (1.90 ml)을 50℃에서 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 9 시간 동안 50℃에서 교반하였고, 2 시간 동안 60℃에서 교반하였다. 반응 혼합물

에 65% 질산 (1.26 ml)을 60℃에서 첨가하였고, 그 후 그 혼합물을 1 시간 동안 60℃에서 교반하였고, 8 시간 동안 70℃에서 교반하였다. 얼음물을 반응 혼합물에 붓고, 침전된 고체를 여과에 의해 수집하였다. 그 고체를 물로 세척하였고 감압하에 건조하여 2-니트로-4-(트리플루오로메틸술포닐)페놀 (4.98 g)을 얻었다.

[0916] 2-니트로-4-(트리플루오로메틸술포닐)페놀:

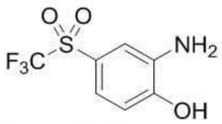


[0917] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 11.22(1H,s), 8.85(1H,d), 8.18(1H,dd), 7.47(1H,d).

[0918] 제조예 17(3)

[0919] 2-니트로-4-(트리플루오로메틸술포닐)페놀 (4.5 g), 팔라듐 카본 (Pd 5%)(1.37 g), 아세트산 (0.05 ml) 및 에탄올 (45.6 ml)의 혼합물을 9 시간 동안 40℃에서 수소 분위기 하에서 교반하였다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 반응 혼합물을 Celite®를 통해 여과하였고, 얻어진 여과물을 감압하에 농축시켰다. 얻어진 고체를 톨루엔으로 세척하여 2-아미노-4-(트리플루오로메틸술포닐)페놀 (3.78 g)을 얻었다.

[0920] 2-아미노-4-(트리플루오로메틸술포닐)페놀:

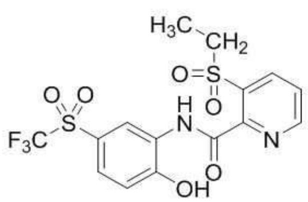


[0921] ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 11.11(1H,brs), 7.25-7.14(2H,m), 6.98-6.93(1H,m), 5.38(2H,brs).

[0922] 제조예 17(4)

[0923] 2-아미노-4-(트리플루오로메틸술포닐)페놀 (0.60 g)을 THF (4.22 g)중으로 용해시키고 그 후 THF (3.63 g) 중의 3-에틸술포닐피콜린산 클로라이드 (0.59 g)를 용해시켜서 그것을 20 내지 25℃에서 적하 첨가하였다. 그 후, 그 혼합물을 2 시간 동안 실온에서 교반하였고, 그 후 용매를 증발에 의해 제거하였다. 침전된 고체를 여과에 의해 수집하였고 감압하에 건조하여 3-에틸술포닐-N-[2-히드록시-5-(트리플루오로메틸술포닐)페닐]피콜린아마이드 (이후 "중간체 화합물 M4-10"로 언급됨)(1.09 g, 순도 : ^{1}H-NMR에 의해 86% 로 계산됨)를 얻었다.

[0924] 중간체 화합물 M4-10:



[0925] ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 12.35(1H,br.s), 10.44(1H,s), 8.96(1H,dd), 8.85(1H,d), 8.44(1H,dd), 7.87(1H,dd), 7.81(1H,dd), 7.31(1H,d), 3.68(2H,q), 1.19(3H,t).

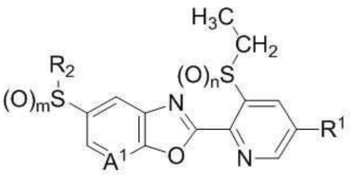
[0926] 제조예 17(5)

[0927] 중간체 화합물 M4-10 (0.60 g)에 모노클로로벤젠 (7.23 g) 및 p-톨루엔설폰산 1수화물 (0.52 g)을 첨가하였고

그 후 그 혼합물을 17 시간 동안 가열에 의해 환류시켰다. 이 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 하였고, 거기에 물을 첨가하였다. 그 혼합물에 에틸 아세테이트(40 mL)를 첨가하였고, 그 후 유기층을 물, 이어 포화된 수용성 탄산수소나트륨 용액 및 포화된 염수로 2회 세척하였다. 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 감압 하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 처리하여 본 발명의 화합물 1-10 (0.35 g)을 얻었다.

[0928] 제조예들에 기재된 화합물 및 제조예들에서와 동일한 방식으로 제조된 화합물은 하기에 나타낸 것과 같이 표에 나열되었다.

[0929] 식 (1)의 화합물:

[0930] 

(1)

[0931] 여기서 A^1, R^1, R^2, n 및 m 은 표 3 내지 표 5에 나열된 임의의 조합이다.

표 3

[0932]

본 발명의 화합물	A^1	R^1	R^2	n	m
1-1	N	H	CF_3	0	0
1-2	N	H	CF_3	1	0
1-3	N	H	CF_3	2	0
1-4	N	H	CF_3	2	1
1-5	N	H	CF_3	2	2
1-6	CH	H	CF_3	0	0
1-7	CH	H	CF_3	1	0
1-8	CH	H	CF_3	2	0
1-9	CH	H	CF_3	2	1
1-10	CH	H	CF_3	2	2
1-11	N	CF_3	CF_3	0	0
1-12	N	CF_3	CF_3	1	0
1-13	N	CF_3	CF_3	2	0
1-14	N	CF_3	CF_3	2	1
1-15	N	CF_3	CF_3	2	2
1-16	CH	CF_3	CF_3	0	0
1-17	CH	CF_3	CF_3	1	0
1-18	CH	CF_3	CF_3	2	0
1-19	CH	CF_3	CF_3	2	1
1-20	CH	CF_3	CF_3	2	2
1-21	N	Cl	CF_3	0	0
1-22	N	Cl	CF_3	1	0
1-23	N	Cl	CF_3	2	0
1-24	N	Cl	CF_3	2	1
1-25	N	Cl	CF_3	2	2

표 4

본 발명의 화합물	A^1	R^1	R^2	n	m
1-26	CH	Cl	CF_3	0	0
1-27	CH	Cl	CF_3	1	0
1-28	CH	Cl	CF_3	2	0
1-29	CH	Cl	CF_3	2	1
1-30	CH	Cl	CF_3	2	2
1-31	N	Br	CF_3	0	0
1-32	N	Br	CF_3	1	0
1-33	N	Br	CF_3	2	0
1-34	N	Br	CF_3	2	1
1-35	N	Br	CF_3	2	2
1-36	CH	Br	CF_3	0	0
1-37	CH	Br	CF_3	1	0
1-38	CH	Br	CF_3	2	0
1-39	CH	Br	CF_3	2	1
1-40	CH	Br	CF_3	2	2
1-41	N	H	CF_2CF_3	0	0
1-42	N	H	CF_2CF_3	1	0
1-43	N	H	CF_2CF_3	2	0
1-44	N	H	CF_2CF_3	2	1
1-45	N	H	CF_2CF_3	2	2
1-46	CH	H	CF_2CF_3	0	0
1-47	CH	H	CF_2CF_3	1	0
1-48	CH	H	CF_2CF_3	2	0
1-49	CH	H	CF_2CF_3	2	1
1-50	CH	H	CF_2CF_3	2	2

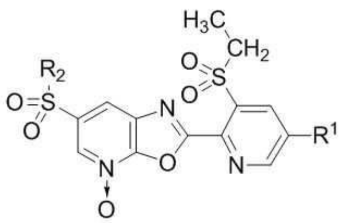
[0933]

표 5

본 발명의 화합물	A^1	R^1	R^2	n	m
1-51	N	CF_3	CF_2CF_3	0	0
1-52	N	CF_3	CF_2CF_3	1	0
1-53	N	CF_3	CF_2CF_3	2	0
1-54	N	CF_3	CF_2CF_3	2	1
1-55	N	CF_3	CF_2CF_3	2	2
1-56	CH	CF_3	CF_2CF_3	0	0
1-57	CH	CF_3	CF_2CF_3	1	0
1-58	CH	CF_3	CF_2CF_3	2	0
1-59	CH	CF_3	CF_2CF_3	2	1
1-60	CH	CF_3	CF_2CF_3	2	2
1-61	N	H	CF_3	0	1
1-62	N	H	CF_3	0	2
1-63	CH	H	CF_3	0	1
1-64	CH	H	CF_3	0	2
1-65	N	CF_3	CF_3	0	1
1-66	N	CF_3	CF_3	0	2
1-67	CH	CF_3	CF_3	0	1
1-68	CH	CF_3	CF_3	0	2
1-93	CH	Cl	CF_3	1	1
1-94	CH	Cl	CF_3	0	1
1-95	CH	F	CF_3	0	0
1-96	CH	F	CF_3	2	0
1-97	CH	F	CF_3	2	2
1-98	CH	H	CF_3	1	2

[0934]

[0935] 식(1A) 의 화합물:



(1A)

[0936]

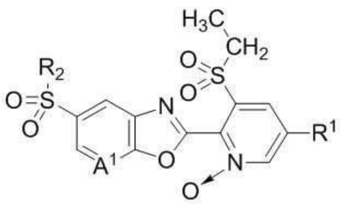
[0937] 여기서 R^1 및 R^2는 표 6에 나열된 임의의 조합이다.

표 6

본 발명의 화합물	R^1	R^2
1-69	H	CF_3
1-70	CF_3	CF_3
1-71	Cl	CF_3
1-72	Br	CF_3
1-73	H	CF_2CF_3
1-74	CF_3	CF_2CF_3

[0938]

[0939] 식 (1B)의 화합물:



(1B)

[0940]

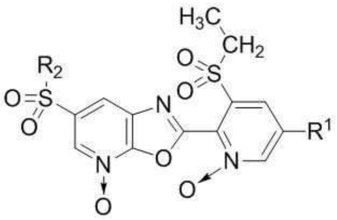
[0941] 여기서 A^1, R^1 및 R^2는 표 7에 나열된 임의의 조합이다.

표 7

본 발명의 화합물	A^1	R^1	R^2
1-75	N	H	CF_3
1-76	CH	H	CF_3
1-77	N	CF_3	CF_3
1-78	CH	CF_3	CF_3
1-79	N	Cl	CF_3
1-80	CH	Cl	CF_3
1-81	N	Br	CF_3
1-82	CH	Br	CF_3
1-83	N	H	CF_2CF_3
1-84	CH	H	CF_2CF_3
1-85	N	CF_3	CF_2CF_3
1-86	CH	CF_3	CF_2CF_3

[0942]

[0943] 식 (1C)의 화합물:

[0944] 

(1C)

[0945] 여기서 R^1 및 R^2는 표 8에 나열된 임의의 조합이다.

표 8

[0946]

본 발명의 화합물	R^1	R^2
1-87	H	CF_3
1-88	CF_3	CF_3
1-89	Cl	CF_3
1-90	Br	CF_3
1-91	H	CF_2CF_3
1-92	CF_3	CF_2CF_3

[0947] 이하, 표 3 내지 표 8에 나열된 본 발명의 화합물의 ^{1}H-NMR 데이터를 나타낸다.

[0948]
본 발명의 화합물 1-26:
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 8.50(1H,dd), 8.26(1H,s), 7.74-7.70(3H,m), 3.07(2H,q), 1.50(3H,t).
본 발명의 화합물 1-28:
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 8.96(1H,d), 8.59(1H,d), 8.19(1H,d), 7.79(1H,dd), 7.74(1H,d), 4.08(2H,q), 1.46(3H,t).
본 발명의 화합물 1-29:
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 8.97(1H,dd), 8.60(1H,dd), 8.36(1H,s), 7.94(1H,d), 7.89(1H,d), 4.07(2H,q), 1.47(3H,t).
본 발명의 화합물 1-30:
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 8.99(1H,d), 8.60(1H,d), 8.59(1H,d), 8.18(1H,dd), 7.98(1H,dd), 4.04(2H,q), 1.47(3H,t).
본 발명의 화합물 1-46:
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 8.59(1H,dd), 8.26(1H,d), 7.79(1H,dd), 7.74(1H,d), 7.70(1H,dd), 7.43(1H,dd),3.07(2H,q), 1.48(3H,t).
본 발명의 화합물 1-48:
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 9.03(1H,dd), 8.61(1H,dd), 8.18(1H,s), 7.79-7.71(3H,m),4.04(2H,q), 1.43(3H,t).
본 발명의 화합물 1-49:
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 9.05(1H,dd), 8.62(1H,dd), 8.36(1H,d), 7.94(1H,dd), 7.88(1H,d), 7.78(1H,dd), 4.02(2H,q), 1.44(3H,t).
본 발명의 화합물 1-50:

^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 9.06(1H,dd), 8.62(1H,dd), 8.58(1H,d), 8.17(1H,dd), 7.97(1H,d), 7.80(1H,dd),3.99(2H,q), 1.45(3H,t).

본 발명의 화합물 1-64:

^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 8.66(1H,d), 8.61(1H,dd), 8.12(1H,dd), 7.98-7.92(1H,m), 7.82(1H,dd), 7.47(1H,dd), 3.09(2H,q), 1.49(3H,t).

본 발명의 화합물 1-94:

^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 8.52(1H,d), 8.39(1H,d), 7.93(1H,d), 7.88(1H,dd), 7.74(1H,d), 3.08(2H,q), 1.51(3H,t).

본 발명의 화합물 1-95:

^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 8.42(1H,d), 8.26(1H,s), 7.73-7.71(2H,m), 7.48(1H,dd), 3.05(2H,q), 1.50(3H,t).

본 발명의 화합물 1-96:

^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 8.88(1H,d), 8.34(1H,dd), 8.19(1H,d), 7.78(1H,dd), 7.74(1H,d), 4.08(2H,q), 1.45(3H,t).

본 발명의 화합물 1-97:

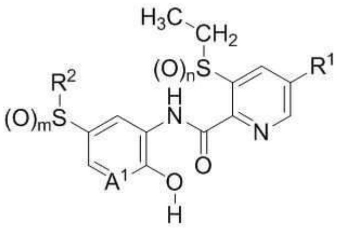
^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 8.90(1H,d), 8.59(1H,d), 8.35(1H,dd), 8.18(1H,dd), 7.97(1H,d), 4.04(2H,q), 1.47(3H,t).

본 발명의 화합물 1-98:

^{1}H-NMR(CDCl$_3$) δ: 8.96(1H,dd), 8.70(1H,dd), 8.61(1H,d), 8.18(1H,dd), 8.10-7.96(1H,m), 7.82(1H,dd), 3.62-3.45(1H,m), 3.17-2.99(1H,m), 1.43(3H,t).

[0949]

[0950] 식 (M4)의 화합물:



(M 4)

[0951]

[0952] 여기서 A^1, R^1, R^2, n 및 m 은 표 9 내지 표 11에 나열된 임의의 조합이다.

표 9

중간체 화합물	A^1	R^1	R^2	n	m
M4-1	N	H	CF_3	0	0
M4-2	N	H	CF_3	1	0
M4-3	N	H	CF_3	2	0
M4-4	N	H	CF_3	2	1
M4-5	N	H	CF_3	2	2
M4-6	CH	H	CF_3	0	0
M4-7	CH	H	CF_3	1	0
M4-8	CH	H	CF_3	2	0
M4-9	CH	H	CF_3	2	1
M4-10	CH	H	CF_3	2	2
M4-11	N	CF_3	CF_3	0	0
M4-12	N	CF_3	CF_3	1	0
M4-13	N	CF_3	CF_3	2	0
M4-14	N	CF_3	CF_3	2	1
M4-15	N	CF_3	CF_3	2	2
M4-16	CH	CF_3	CF_3	0	0
M4-17	CH	CF_3	CF_3	1	0
M4-18	CH	CF_3	CF_3	2	0
M4-19	CH	CF_3	CF_3	2	1
M4-20	CH	CF_3	CF_3	2	2
M4-21	N	Cl	CF_3	0	0
M4-22	N	Cl	CF_3	1	0
M4-23	N	Cl	CF_3	2	0
M4-24	N	Cl	CF_3	2	1
M4-25	N	Cl	CF_3	2	2

[0953]

표 10

중간체 화합물	A^1	R^1	R^2	n	m
M4-26	CH	Cl	CF_3	0	0
M4-27	CH	Cl	CF_3	1	0
M4-28	CH	Cl	CF_3	2	0
M4-29	CH	Cl	CF_3	2	1
M4-30	CH	Cl	CF_3	2	2
M4-31	N	Br	CF_3	0	0
M4-32	N	Br	CF_3	1	0
M4-33	N	Br	CF_3	2	0
M4-34	N	Br	CF_3	2	1
M4-35	N	Br	CF_3	2	2
M4-36	CH	Br	CF_3	0	0
M4-37	CH	Br	CF_3	1	0
M4-38	CH	Br	CF_3	2	0
M4-39	CH	Br	CF_3	2	1
M4-40	CH	Br	CF_3	2	2
M4-41	N	H	CF_2CF_3	0	0
M4-42	N	H	CF_2CF_3	1	0
M4-43	N	H	CF_2CF_3	2	0
M4-44	N	H	CF_2CF_3	2	1
M4-45	N	H	CF_2CF_3	2	2
M4-46	CH	H	CF_2CF_3	0	0
M4-47	CH	H	CF_2CF_3	1	0
M4-48	CH	H	CF_2CF_3	2	0
M4-49	CH	H	CF_2CF_3	2	1
M4-50	CH	H	CF_2CF_3	2	2

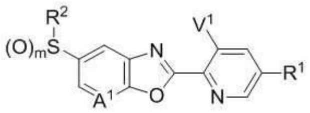
[0954]

표 11

중간체 화합물	A^1	R^1	R^2	n	m
M4-51	N	CF_3	CF_2CF_3	0	0
M4-52	N	CF_3	CF_2CF_3	1	0
M4-53	N	CF_3	CF_2CF_3	2	0
M4-54	N	CF_3	CF_2CF_3	2	1
M4-55	N	CF_3	CF_2CF_3	2	2
M4-56	CH	CF_3	CF_2CF_3	0	0
M4-57	CH	CF_3	CF_2CF_3	1	0
M4-58	CH	CF_3	CF_2CF_3	2	0
M4-59	CH	CF_3	CF_2CF_3	2	1
M4-60	CH	CF_3	CF_2CF_3	2	2
M4-61	N	H	CF_3	0	1
M4-62	N	H	CF_3	0	2
M4-63	CH	H	CF_3	0	1
M4-64	CH	H	CF_3	0	2
M4-65	N	CF_3	CF_3	0	1
M4-66	N	CF_3	CF_3	0	2
M4-67	CH	CF_3	CF_3	0	1
M4-68	CH	CF_3	CF_3	0	2

[0955]

[0956] 식 (M6)의 화합물:

[0957] 

(M 6)

[0958] 여기서 A^1, R^1, R^2, m 및 V^1은 표 12 내지 표 14에 나열된 임의의 조합이다.

표 12

중간체 화합물	A^1	R^1	R^2	m	V^1
M6-1	N	H	CF_3	0	F
M6-2	N	H	CF_3	1	F
M6-3	N	H	CF_3	2	F
M6-4	CH	H	CF_3	0	F
M6-5	CH	H	CF_3	1	F
M6-6	CH	H	CF_3	2	F
M6-7	N	CF_3	CF_3	0	F
M6-8	N	CF_3	CF_3	1	F
M6-9	N	CF_3	CF_3	2	F
M6-10	CH	CF_3	CF_3	0	F
M6-11	CH	CF_3	CF_3	1	F
M6-12	CH	CF_3	CF_3	2	F
M6-13	N	Cl	CF_3	0	F
M6-14	N	Cl	CF_3	1	F
M6-15	N	Cl	CF_3	2	F
M6-16	CH	Cl	CF_3	0	F
M6-17	CH	Cl	CF_3	1	F
M6-18	CH	Cl	CF_3	2	F
M6-19	N	Br	CF_3	0	F
M6-20	N	Br	CF_3	1	F
M6-21	N	Br	CF_3	2	F
M6-22	CH	Br	CF_3	0	F
M6-23	CH	Br	CF_3	1	F
M6-24	CH	Br	CF_3	2	F
M6-25	N	H	CF_2CF_3	0	F

[0959]

표 13

중간체 화합물	A^1	R^1	R^2	m	V^1
M6-26	N	H	CF_2CF_3	1	F
M6-27	N	H	CF_2CF_3	2	F
M6-28	CH	H	CF_2CF_3	0	F
M6-29	CH	H	CF_2CF_3	1	F
M6-30	CH	H	CF_2CF_3	2	F
M6-31	N	H	CF_3	0	Cl
M6-32	N	H	CF_3	1	Cl
M6-33	N	H	CF_3	2	Cl
M6-34	CH	H	CF_3	0	Cl
M6-35	CH	H	CF_3	1	Cl
M6-36	CH	H	CF_3	2	Cl
M6-37	N	CF_3	CF_3	0	Cl
M6-38	N	CF_3	CF_3	1	Cl
M6-39	N	CF_3	CF_3	2	Cl
M6-40	CH	CF_3	CF_3	0	Cl
M6-41	CH	CF_3	CF_3	1	Cl
M6-42	CH	CF_3	CF_3	2	Cl
M6-43	N	Cl	CF_3	0	Cl
M6-44	N	Cl	CF_3	1	Cl
M6-45	N	Cl	CF_3	2	Cl
M6-46	CH	Cl	CF_3	0	Cl
M6-47	CH	Cl	CF_3	1	Cl
M6-48	CH	Cl	CF_3	2	Cl
M6-49	N	Br	CF_3	0	Cl
M6-50	N	Br	CF_3	1	Cl

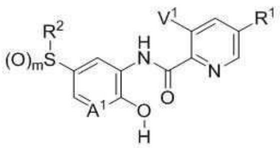
[0960]

표 14

중간체 화합물	A^1	R^1	R^2	m	V^1
M6-51	N	Br	CF_3	2	Cl
M6-52	CH	Br	CF_3	0	Cl
M6-53	CH	Br	CF_3	1	Cl
M6-54	CH	Br	CF_3	2	Cl
M6-55	N	H	CF_2CF_3	0	Cl
M6-56	N	H	CF_2CF_3	1	Cl
M6-57	N	H	CF_2CF_3	2	Cl
M6-58	CH	H	CF_2CF_3	0	Cl
M6-59	CH	H	CF_2CF_3	1	Cl
M6-60	CH	H	CF_2CF_3	2	Cl
M6-61	CH	F	CF_3	0	F
M6-62	CH	F	CF_3	2	F

[0961]

[0962] 식 (M10)의 화합물:

[0963] 
(M 10)

[0964] 여기서 A^1, R^1, R^2, m 및 V^1은 표 15 내지 표 17에 나열된 임의의 조합이다.

표 15

중간체 화합물	A^1	R^1	R^2	m	V^1
M10-1	N	H	CF_3	0	F
M10-2	N	H	CF_3	1	F
M10-3	N	H	CF_3	2	F
M10-4	CH	H	CF_3	0	F
M10-5	CH	H	CF_3	1	F
M10-6	CH	H	CF_3	2	F
M10-7	N	CF_3	CF_3	0	F
M10-8	N	CF_3	CF_3	1	F
M10-9	N	CF_3	CF_3	2	F
M10-10	CH	CF_3	CF_3	0	F
M10-11	CH	CF_3	CF_3	1	F
M10-12	CH	CF_3	CF_3	2	F
M10-13	N	Cl	CF_3	0	F
M10-14	N	Cl	CF_3	1	F
M10-15	N	Cl	CF_3	2	F
M10-16	CH	Cl	CF_3	0	F
M10-17	CH	Cl	CF_3	1	F
M10-18	CH	Cl	CF_3	2	F
M10-19	N	Br	CF_3	0	F
M10-20	N	Br	CF_3	1	F
M10-21	N	Br	CF_3	2	F
M10-22	CH	Br	CF_3	0	F
M10-23	CH	Br	CF_3	1	F
M10-24	CH	Br	CF_3	2	F
M10-25	N	H	CF_2CF_3	0	F

[0965]

표 16

중간체 화합물	A^1	R^1	R^2	m	V^1
M10-26	N	H	CF_2CF_3	1	F
M10-27	N	H	CF_2CF_3	2	F
M10-28	CH	H	CF_2CF_3	0	F
M10-29	CH	H	CF_2CF_3	1	F
M10-30	CH	H	CF_2CF_3	2	F
M10-31	N	H	CF_3	0	Cl
M10-32	N	H	CF_3	1	Cl
M10-33	N	H	CF_3	2	Cl
M10-34	CH	H	CF_3	0	Cl
M10-35	CH	H	CF_3	1	Cl
M10-36	CH	H	CF_3	2	Cl
M10-37	N	CF_3	CF_3	0	Cl
M10-38	N	CF_3	CF_3	1	Cl
M10-39	N	CF_3	CF_3	2	Cl
M10-40	CH	CF_3	CF_3	0	Cl
M10-41	CH	CF_3	CF_3	1	Cl
M10-42	CH	CF_3	CF_3	2	Cl
M10-43	N	Cl	CF_3	0	Cl
M10-44	N	Cl	CF_3	1	Cl
M10-45	N	Cl	CF_3	2	Cl
M10-46	CH	Cl	CF_3	0	Cl
M10-47	CH	Cl	CF_3	1	Cl
M10-48	CH	Cl	CF_3	2	Cl
M10-49	N	Br	CF_3	0	Cl
M10-50	N	Br	CF_3	1	Cl

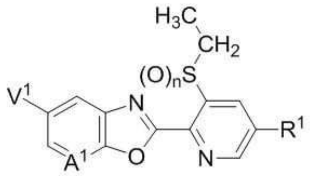
[0966]

표 17

중간체 화합물	A^1	R^1	R^2	m	V^1
M10-51	N	Br	CF_3	2	Cl
M10-52	CH	Br	CF_3	0	Cl
M10-53	CH	Br	CF_3	1	Cl
M10-54	CH	Br	CF_3	2	Cl
M10-55	N	H	CF_2CF_3	0	Cl
M10-56	N	H	CF_2CF_3	1	Cl
M10-57	N	H	CF_2CF_3	2	Cl
M10-58	CH	H	CF_2CF_3	0	Cl
M10-59	CH	H	CF_2CF_3	1	Cl
M10-60	CH	H	CF_2CF_3	2	Cl
M10-61	CH	F	CF_3	0	F
M10-62	CH	F	CF_3	2	F

[0967]

[0968] 식 (M16)의 화합물:

[0969] 

(M 16)

[0970] 여기서 A^1, R^1, n 및 V^1은 표 18 내지 표 19에 나열된 임의의 조합이다.

표 18

[0971]

중간체 화합물	A^1	R^1	n	V^1
M16-1	N	H	0	Br
M16-2	N	H	1	Br
M16-3	N	H	2	Br
M16-4	CH	H	0	Br
M16-5	CH	H	1	Br
M16-6	CH	H	2	Br
M16-7	N	CF_3	0	Br
M16-8	N	CF_3	1	Br
M16-9	N	CF_3	2	Br
M16-10	CH	CF_3	0	Br
M16-11	CH	CF_3	1	Br
M16-12	CH	CF_3	2	Br
M16-13	N	Cl	0	Br
M16-14	N	Cl	1	Br
M16-15	N	Cl	2	Br
M16-16	CH	Cl	0	Br
M16-17	CH	Cl	1	Br
M16-18	CH	Cl	2	Br
M16-19	N	Br	0	Br
M16-20	N	Br	1	Br
M16-21	N	Br	2	Br
M16-22	CH	Br	0	Br
M16-23	CH	Br	1	Br
M16-24	CH	Br	2	Br
M16-25	N	H	0	I

표 19

중간체 화합물	A^1	R^1	n	V^1
M16-26	N	H	1	I
M16-27	N	H	2	I
M16-28	CH	H	0	I
M16-29	CH	H	1	I
M16-30	CH	H	2	I
M16-31	N	CF_3	0	I
M16-32	N	CF_3	1	I
M16-33	N	CF_3	2	I
M16-34	CH	CF_3	0	I
M16-35	CH	CF_3	1	I
M16-36	CH	CF_3	2	I
M16-37	N	Cl	0	I
M16-38	N	Cl	1	I
M16-39	N	Cl	2	I
M16-40	CH	Cl	0	I
M16-41	CH	Cl	1	I
M16-42	CH	Cl	2	I
M16-43	N	Br	0	I
M16-44	N	Br	1	I
M16-45	N	Br	2	I
M16-46	CH	Br	0	I
M16-47	CH	Br	1	I
M16-48	CH	Br	2	I

[0972]

[0973] 이하, 표 9 내지 표 19에 나열된 중간체 화합물의 ^{1}H-NMR 데이터를 나타낸다.

M4-8

^{1}H-NMR(DMSO-d_6) δ: 11.05(1H,s), 10.15(1H,s), 8.95(1H,d), 8.47(1H,s), 8.43(1H,d), 7.87(1H,dd), 7.38(1H,d), 7.06(1H,d), 3.71(2H,q), 1.19(3H,t).

[0974] M4-46

^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 10.42(1H,s),8.37(1H,dd), 7.75(1H,dd), 7.53(1H,d), 7.46(1H,dd), 7.40(1H,dd), 7.08(1H,d), 2.97(2H,q), 1.45(3H,t).
M4-64
^{1}H-NMR(DMSO-d_6) δ: 12.54(1H,s), 10.69(1H,s), 9.07(1H,s), 8.48(1H,d), 7.98(1H,d), 7.77(1H,d), 7.65(1H,dd), 7.31(1H,d), 2.99(2H,q), 1.31(3H,t).
M6-34
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 8.77(1H,dd), 8.26(1H,s), 7.98(1H,dd), 7.77-7.72(2H,m),7.47(1H,dd).
M6-35
^{1}H-NMR(DMSO-D_6) δ: 8.82(1H,dd), 8.52(1H,s), 8.30-8.24(2H,m), 8.07(1H,d), 7.75(1H,dd).
M6-36
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 8.79(1H,dd), 8.65(1H,d), 8.16(1H,dd), 8.01(1H,dd), 7.97(1H,d), 7.53(1H,dd).
M6-46
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 8.71(1H,dd), 8.25(1H,s), 8.00(1H,dd), 7.79-7.72(2H,m).
M6-61
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 8.61(1H,d), 8.23(1H,s), 7.79-7.72(2H,m), 7.54-7.47(1H,m).
M10-34
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 10.29(1H,s), 9.45(1H,brs), 8.58(1H,dd), 7.94(1H,dd), 7.54(1H,d), 7.51(1H,dd), 7.44(1H,dd), 7.10(1H,d).
M10-35
^{1}H-NMR(DMSO-D_6) δ: 11.59(1H,s), 10.47(1H,s), 8.83(1H,d), 8.69(1H,dd), 8.15(1H,dd), 7.69(1H,dd), 7.55(1H,dd), 7.22(1H,d).
M10-36
^{1}H-NMR(DMSO-d_6) δ: 12.48(1H,br.s), 10.56(1H,s), 9.01(1H,d), 8.70(1H,dd), 8.16(1H,dd), 7.79(1H,dd), 7.70(1H,dd), 7.31(1H,d).
M10-46
^{1}H-NMR(DMSO-D_6) δ: 11.64(1H,brs), 10.36(1H,s), 8.80-

[0975]

8.77(2H,m), 8.46(1H,d), 7.54(1H,d), 7.21(1H,d).
M10-61
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 9.91(1H,brs), 9.42(1H,s), 8.42(1H,d), 7.54(1H,d), 7.48-7.43(2H,m), 7.10(1H,d).
M16-25
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 8.63(1H,d), 8.61(1H,dd), 8.51(1H,d), 7.78(1H,dd), 7.43(1H,dd), 3.05(2H,q), 1.45(3H,t).
M16-28
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 8.57(1H,dd), 8.27(1H,d), 7.77(1H,dd), 7.71(1H,dd), 7.46(1H,d), 7.40(1H,dd), 3.05(2H,q), 1.46(3H,t).
M16-29
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 8.91(1H,d), 8.64(1H,d), 8.26-8.20(1H,m), 7.80-7.70(2H,m), 7.50(1H,d), 3.53-3.42(1H,m), 3.06-2.96(1H,m), 1.41(3H,t).
M16-30
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 9.02(1H,dd), 8.59(1H,dd), 8.20(1H,d), 7.76(1H,dd), 7.72(1H,dd), 7.47(1H,d), 4.02(2H,q), 1.42(3H,t).
M16-31
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ: 8.80(1H,s),8.67(1H,d), 8.56(1H,d), 7.93(1H,s), 3.10(2H,q), 1.49(3H,t).

[0976]

[0977] 다음에, 제형 실시예를 상세히 설명할 것이다. 여기에서, 용어 "부(들)"은 "중량부(들)"을 의미한다.

[0978] 제형 실시예 1

[0979] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (10 부)중 어느 하나를 크실렌 (35 부) 및 N,N-디메틸포름아미드 (35 부) 의 혼합물에 용해하고, 상기 혼합물에 폴리옥시에틸렌 스티릴 페닐 에테르 (14 부) 및 칼슘 도데실 벤젠술포네이트

(6 부)를 가하고, 교반하여 각각의 화합물의 유제를 얻었다.

[0980] 제형 실시예 2

[0981] 소듐 라우릴 술페이트 (4 부), 칼슘 리그닌 술포네이트 (2 부), 실리카 미세 분말 (20 부) 및 규조토 (54 부)를 혼합하고, 이어서 혼합물에 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (20 부)중 어느 하나를 가하고, 혼합하여 각각의 화합물의 수화제를 얻었다.

[0982] 제형 실시예 3

[0983] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (2 부) 중 어느 하나에 실리카 미세 분말 (1 부), 칼슘 리그닌 술포네이트 (2 부), 벤토나이트 (30 부), 및 카올린 클레이 (65 부)를 가하고, 혼합하였다. 이어서, 혼합물에 적정량의 물을 가하고, 추가로 교반하고, 제립기로 과립화하고, 드래프트 건조하여 각각의 화합물의 입상물을 얻었다.

[0984] 제형 실시예 4

[0985] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (1 부) 중 어느 하나를 적정량의 아세톤에 용해하였다. 상기 혼합물에 실리카 미세 분말 (5 부), PAP (0.3 부), 및 파이로필라이트 (93.7 부)를 가하고, 잘 교반하였다. 이어서, 아세톤을 증발에 의해 제거하여 각각의 화합물의 분제를 얻었다.

[0986] 제형 실시예 5

[0987] 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 술페이트 암모늄 염 및 화이트 카본 (35 부), 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (10 부) 중 어느 하나, 및 물 (55 부)의 혼합물(중량비 = 1:1)을 혼합하고, 습식 그라인딩 방법에 의해 분쇄하여 각각의 화합물의 현탁 제제를 얻었다.

[0988] 제형 실시예 6

[0989] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (0.1 부) 중 어느 하나를 크실렌 (5 부) 및 트리클로로에탄 (5 부)에 용해하고, 탈취된 등유 (89.9 부) 와 혼합하여 각각의 화합물의 오일 용액을 얻었다.

[0990] 제형 실시예 7

[0991] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (10 mg) 중 어느 하나를 아세톤 (0.5 ml)에 용해하였다. 혼합물을 동물 분말화된 고체 사료(CLEA Japan, Inc로부터 입수한, 사육을 위한 분말화된 고체 사료, CE-2)(5 g)에 가하고, 균질하게 혼합하였다. 이어서, 증발에 의해 아세톤을 제거하여 각각의 화합물의 독 미끼를 얻었다.

[0992] 제형 실시예 8

[0993] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (0.1 부) 중 어느 하나 및 네오티오솔 (Chuo Kasei Co. Ltd.) (49.9 부)을 에어로졸 용기에 채웠다. 에어로졸 밸브를 용기에 부착한 후, 디메틸 에테르 (25 부) 및 LPG (25 부)를 용기 내에 채웠다. 용기를 바이브레이션하고, 액추에이터에 부착하여 각각의 화합물의 오일상 에어로졸을 얻었다.

[0994] 제형 실시예 9

[0995] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (0.6 부)중 어느 하나, BHT (2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀) (0.01 부), 크실렌 (5 부), 탈취된 등유 (3.39 부), 및 유화제 (RHEODOL MO-60, Kao Corporation에 의해 제조됨) (1 부)를 혼합하고, 용해하였다. 혼합물 및 증류된 물 (50 부)을 에어로졸 용기 내로 채우고, 밸브를 부착하였다. 이어서,

분사제(LPG) (40 부)를 밸브를 통해 용기 내로 압력 충전하여 각각의 화합물의 수성 에어로졸을 얻었다.

[0996] 제형 실시예 10

[0997] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (0.1 g) 중 어느 하나를 프로필렌 글리콜 (2 ml)에 용해하고, 용액을 다공질 세라믹 플레이트 (4.0 x 4.0 cm, 1.2 cm 두께) 내로 함침하고 히트-타입 훈연제를 얻었다.

[0998] 제형 실시예 11

[0999] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (5 부) 중 어느 하나 및 에틸렌-메틸 메타크릴레이트 코폴리머 (코폴리머 중 메틸 메타크릴레이트의 비율 : 10 wt %, 아크리프트(Acryft) WD301(Sumitomo Chemical Co., Ltd에 의해 제조됨) (95 부)를 시일된 가압 반죽기(Moriyama Co., Ltd.에 의해 제조됨)에 의해 용융 혼합하였다. 결과로 얻어진 혼합물을 몰딩 다이를 통해 조형기로부터 압출하여 로드-형상으로 성형된 물품(15 cm 길이, 3 mm 직경)을 얻었다.

[1000] 제형 실시예 12

[1001] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (5 부) 중 어느 하나 및 소프트 비닐 클로라이드 수지(95 부)를 시일된 가압 반죽기(Moriyama Co., Ltd.에 의해 제조됨)에 의해 용융 혼합하였다. 결과로 얻어진 혼합물을 몰딩 다이를 통해 조형기로부터 압출하여 로드-형상으로 성형된 물품(15 cm 길이, 3 mm 직경)을 얻었다.

[1002] 제형 실시예 13

[1003] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (100 mg)중 어느 하나, 락토오스 (68.75 mg), 옥수수 전분(237.5 mg), 미정질 셀룰로오스 (43.75 mg), 폴리비닐 피롤리돈 (18.75 mg), 소듐 카르복시메틸 전분 (28.75 mg), 및 마그네슘 스테아레이트(2.5 mg)를 혼합하고, 결과로 얻어진 혼합물을 적절한 크기로 압축하여 정제를 얻었다.

[1004] 제형 실시예 14

[1005] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (25 mg)중 어느 하나, 락토오스 (60 mg), 옥수수 전분(25 mg), 카르멜로스 칼슘 (6 mg), 및 5% 히드록시프로필메틸 셀룰로오스(적정량)를 혼합하고, 결과로 얻어진 혼합물을 경질 젤라틴 캡슐 또는 히드록시프로필 메틸 셀룰로오스 캡슐로 포장하여 캡슐을 얻었다.

[1006] 제형 실시예 15

[1007] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (1000 mg)중 어느 하나, 푸마르산 (500 mg), 염화나트륨 (2000 mg), 메틸파라벤 (150 mg), 프로필파라벤 (50 mg), 과립화된 슈가 (25000 mg), 70% 소르비톨 용액 (13000 mg), 비검(Veegum)K (VanderbiltCo) (100 mg), 향료 (35 mg), 및 착색제 (500 mg)의 혼합물에 증류수를 가하여 최종 체적을 100 ml로 만들고, 잘 혼합하여 경구 투여를 위한 서스펜션을 얻었다.

[1008] 제형 실시예 16

[1009] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (5 중량%) 중 어느 하나를 폴리소르베이트 85 (5 중량%), 벤질 알코올 (3 중량%), 및 프로필렌 글리콜 (30 중량%)에 용해하고, 거기에 포스페이트 버퍼를 가하여 pH를 6.0-6.5로 만들고, 거기에 최종 최적까지 물을 가하여 경구 투여를 위한 액체를 얻었다.

[1010] 제형 실시예 17

[1011] 알루미늄 디스테아레이트(5 중량%)를 분획된 코코넛 오일(57 중량%) 및 폴리소르베이트(Polysorbate) 85 (3 중

량%) 내로 가열에 의해 분산하였다. 실온까지 냉각 후, 사카린(25 중량%)을 오일성 비히클 내로 분산하였다. 이어서, 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (10 중량%) 를 혼합물에 가하여 경구 투여를 위한 페이스트를 얻었다.

[1012] 제형 실시예 18

[1013] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (5 중량%) 중 어느 하나 및 석회석 분말 (95 중량%)을 혼합하고, 이어서 혼합물을 습식 과립화법을 수행하여 경구 투여를 위한 과립을 얻었다.

[1014] 제형 실시예 19

[1015] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (5 부)중 어느 하나를 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 (80 부)에 용해하고, 이어서 프로필렌 카보네이트 (15 부)를 그와 혼합하여 스팟-온(spot-on) 액체를 얻었다.

[1016] 제형 실시예 20

[1017] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (10 부) 중 어느 하나를 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 (70 부)에 용해하고, 이어서 2-옥틸도데칸올(20 부)을 그와 혼합하여 붓는(pour-on) 액체를 얻었다.

[1018] 제형 실시예 21

[1019] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (0.5 부) 중 어느 하나에 Nikkol TEALS-42 (Nikko Chemicals Co., Ltd., 트리에탄올아민 라우릴 술페이트의 42% 수용액) (60 부) 및 프로필렌 글리콜 (20 부)을 가하였다. 교반 및 충분히 혼합하여 균질한 용액을 형성한 후, 거기에 물 (19.5 부)을 가하고, 혼합물을 교반하고 적절히 혼합하여 균질한 샴푸 제형을 얻었다.

[1020] 제형 실시예 22

[1021] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (0.15 중량%)중 어느 하나, 동물 사료 (95 중량%), 및 디칼슘 포스페이트, 규조토, 에어로실, 및 카보네이트(또는 초크)의 혼합물(4.85 중량%)을 교반하고 적절히 혼합하여 동물 사료를 위한 프리믹스를 얻었다.

[1022] 제형 실시예 23

[1023] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (7.2 g) 중 어느 하나 및 Vosco S-55 (Maruishi Pharmaceutical Co., Ltd.에 의해 제조됨) (92.8 g)를 용해하고 100℃에서 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 좌약 몰드에 붓고, 냉각 및 고화시켜서 좌약을 얻었다.

[1024] 제형 실시예 24

[1025] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (10 부) 중 어느 하나, 폴리옥시알킬렌 아릴페닐 에테르 인산염, 폴리프로필렌글리콜 (5 부), 실리콘 소포제 (0.2 부) 및 물 (58.5 부)을 혼합하였고, 습식 그라인딩 방법에 의해 분쇄하여 서스펜션을 얻었다. 얻어진 서스펜션에 마그네슘 알루미늄 실리케이트 (0.4 부), 잔탄 검 (0.2 부), 방부제 (0.2 부) 및 물 (23.5 부)의 혼합물을 첨가하였고 혼합하여 각각의 화합물의 현탁 제제를 얻었다.

[1026] 제형 실시예 25

[1027] 물 (43.5 부) 중의 폴리비닐 알코올 (3 부)을 용해시킴으로서 얻어진 폴리비닐 알코올의 수용성 용액에 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (10 부) 중 어느 하나, 및 방향족 탄화수소 (Solvesso 200ND, ExxonMobil Chemical사에서 제조됨)(20 부)를 가하였고 그 혼합물을 서스펜션을 얻기 위해 교반기로 교반하였다. 얻어진 서스펜션에

마그네슘 알루미늄 실리케이트 (0.3 부), 잔탄 검 (0.15 부), 방부제 (0.2 부) 및 물 (17.65 부) 및 폴리프로필렌 글리콜 (5 부) 및 실리콘 소포제 (0.2 부)의 혼합물을 첨가하였고 혼합하여 각각의 화합물의 현탁 제제를 얻었다.

[1028] 제형 실시예 26

[1029] 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (3.6 부)중 어느 하나를 아세톤 (14.3 부)에 혼합하여 용액을 얻었다. 그 용액에 산화아연 (0.2 부), α-녹말 (1.0 부) 및 아조디카르본아미드 (42.8 부)를 가하였다. 거기에 물 (38.1 부)을 가한 후, 그 혼합물을 압출기를 사용하여 과립 형태로 형성하도록 반죽하였고 그 후 건조하였다. 본 발명의 화합물을 함유하는 얻어진 과립을 그것의 중심부에 알루미늄으로 만들어진 격벽을 갖는 용기의 상부 공간에 두었고 산화 칼슘(50 g)을 용기의 하부 공간에 두어 훈연제를 얻었다.

[1030] 제형 실시예 27

[1031] 산화아연 (0.5 부), α-녹말 (2 부), 및 아조디카르본아미드 (97.5 부) 를 혼합하였고 거기에 물을 첨가하였다. 그 혼합물을 압출기를 사용하여 과립 형태로 형성하도록 반죽하였고 그 후 건조하여 과립을 얻었다. 그 과립(2 g)은 아세톤 중의 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98 (0.58 g) 중 어느 하나의 용액으로 균일하게 함침시켰고 그 후 건조하여 본 발명의 화합물 1-1 내지 1-98중 어느 하나를 함유하는 과립을 얻었다. 본 발명의 화합물을 함유하는 얻어진 과립을 그것의 중심부에 알루미늄으로 만들어진 격벽을 갖는 용기의 상부 공간에 두었고 산화 칼슘(50 g)을 용기의 하부 공간에 두어 훈연제를 얻었다.

[1032] 본 발명의 화합물의 해충 방제에 대한 효과를 시험예를 참조하여 아래에 상세하게 설명할 것이다.

[1033] 시험예 1

[1034] 제형 실시예 5에 의해 얻어진 본 발명의 화합물 1-4, 1-5, 1-6, 1-8, 1-9, 1-10, 1-18, 1-19, 1-20, 1-29, 1-46, 1-48, 1-49, 1-50, 1-63, 1-65 및 1-76 중 어느 것을 함유하는 제형을 물로 희석하여 활성 성분 농도가 500 ppm이 되도록 각각의 테스트 용액을 제조하였다.

[1035] 한편, 플라스틱 컵에 파종한 오이 묘목(제1 본엽 단계)에 목화진딧물(전체 단계) 약 30 마리를 기생시키고, 하루 동안 두었다. 각각의 테스트 용액 20 ml를 묘목에 스프레이하였다.

[1036] 스프레이 6일 후에, 오이 잎에 기생하는 살아있는 목화진딧물의 수를 조사하고, 다음 식에 의해 방제가를 구하였다.

[1037] 방제가 (%) = {1-(Cb x Tai)/(Cai x Tb)} x 100

[1038] 여기서 상기 식에서 부호는 다음을 나타낸다:

[1039] Cb: 무처리구의 처리 전의 벌레수

[1040] Cai: 무처리구의 관찰시의 벌레수

[1041] Tb: 처리구의 처리 전의 벌레수

[1042] Tai: 무처리구의 관찰시의 벌레수

[1043] 여기서 무처리구는, 처리구와 동일한 양의 물을 사용하여 제형 실시예 5의 본 발명의 화합물을 갖지 않는 제형을 희석하는 것에 의해 제조된 희석된 테스트 용액이 사용된 섹션을 나타낸다.

[1044] 그 결과, 본 발명의 화합물 1-4, 1-5, 1-6, 1-8, 1-9, 1-10, 1-18, 1-19, 1-20, 1-29, 1-46, 1-48, 1-49, 1-50, 1-63, 1-65 및 1-76 각각을 함유하는 각각의 테스트 용액을 사용한 처리구에서, 방제가는 90 % 이상이었다.

[1045] 시험예 2

[1046] 제형 실시예 5에 의해 얻어진 본 발명의 화합물 1-4, 1-5, 1-8, 1-9, 1-10 및 1-76 중 어느 것을 함유하는 제형을 물로 희석하여 활성 성분 농도가 500 ppm이 되도록 각각의 테스트 용액을 제조하였다.

[1047] 한편, 플라스틱 컵에 파종한 오이 묘목(제2 본엽 단계)을 각각의 희석 용액 5 ml로 그 뿌리를 흠뻑 적시고, 25℃의 온실에 7일 동안 유지하였다. 오이 잎 표면에 목화진딧물 약 30 마리(전체 단계)를 기생시키고, 추가로 6일 동안 온실에 두고, 이어서 오이 잎에 기생하는 살아있는 목화진딧물 벌레의 수를 조사하고, 다음 식에 의해 방제가를 구하였다.

[1048] 방제가 (%) = {1-(Cb x Tai)/(Cai x Tb)} x 100

[1049] 여기서 상기 식에서 부호는 다음을 나타낸다:

[1050] Cb: 무처리구의 처리 전의 벌레수

[1051] Cai: 무처리구의 관찰시의 벌레수

[1052] Tb: 처리구의 처리 전의 벌레수

[1053] Tai: 무처리구의 관찰시의 벌레수

[1054] 여기서 무처리구는, 처리구와 동일한 양의 물을 사용하여 제형 실시예 5의 본 발명의 화합물을 갖지 않는 제형을 희석하는 것에 의해 제조된 희석된 테스트 용액이 사용된 섹션을 나타낸다.

[1055] 그 결과, 본 발명의 화합물 1-4, 1-5, 1-8, 1-9, 1-10 및 1-76, 각각을 함유하는 각각의 테스트 용액을 사용한 처리구에서, 방제가는 90 % 이상이었다.

[1056] 시험예 3

[1057] 제형 실시예 5에 의해 얻어진 본 발명의 화합물 1-4, 1-6, 1-8, 1-9, 1-10, 1-18, 1-19, 1-48, 1-49 및 1-76 중 어느 것을 함유하는 제형을 물로 희석하여 활성 성분 농도가 500 ppm이 되도록 각각의 테스트 용액을 제조하였다.

[1058] 한편, 폴리에틸렌 컵에 파종한 벼 모종(제2 엽 단계)에 각각의 테스트 용액 10 ml를 스프레이하였다. 공기-건조 후, 20 마리의 벼멸구 3번째-4번째 영 애벌레를 풀어놓고, 25℃의 온실에 두었다. 6일 후, 쌀에 기생하는 살아있는 벼멸구 벌레의 수를 조사하고, 다음 식에 의해 방제가를 구하였다.

[1059] 방제가 (%) = {1-(Cb x Tai)/(Cai x Tb)} x 100

[1060] 여기서 상기 식에서 부호는 다음을 나타낸다:

[1061] Cb: 무처리구의 처리 전의 벌레수

[1062] Cai: 무처리구의 관찰시의 벌레수

[1063] Tb: 처리구의 처리 전의 벌레수

[1064] Tai: 무처리구의 관찰시의 벌레수

[1065] 여기서 무처리구는, 처리구와 동일한 양의 물을 사용하여 제형 실시예 5의 본 발명의 화합물을 갖지 않는 제형을 희석하는 것에 의해 제조된 희석된 테스트 용액이 사용된 섹션을 나타낸다.

[1066] 그 결과, 본 발명의 화합물 1-4, 1-6, 1-8, 1-9, 1-10, 1-18, 1-19, 1-48, 1-49 및 1-76, 각각을 함유하는 각각의 테스트 용액을 사용한 처리구에서, 방제가는 90 % 이상이었다.

[1067] 시험예 4

[1068] 제형 실시예 5에 의해 얻어진 본 발명의 화합물 1-4, 1-6, 1-8, 1-9, 1-10, 1-19, 1-48, 1-49, 1-63 및 1-76 중 어느 것을 함유하는 제형을 물로 희석하여 활성 성분 농도가 500 ppm이 되도록 각각의 테스트 용액을 제조하였다.

[1069] 한편, 플라스틱 컵에 파종한 벼 모종(파종 2주 후, 제2 엽 단계)을 각각의 테스트 용액 5 ml로 그 뿌리를 흠뻑 적시고, 25℃의 온실에 7일 동안 유지하였다. 20 마리의 벼멸구 3번째-4번째 영 애벌레를 풀어놓고, 추가로 6 일 동안 온실에 두고, 이어서 쌀에 기생하는 살아있는 벼멸구 벌레의 수를 조사하고, 다음 식에 의해 방제가를 구하였다.

[1070] 방제가 (%) = {1-(Cb x Tai)/(Cai x Tb)} x 100

[1071] 여기서 상기 식에서 부호는 다음을 나타낸다:

[1072] Cb: 무처리구의 처리 전의 벌레수

[1073] Cai: 무처리구의 관찰시의 벌레수

[1074] Tb: 처리구의 처리 전의 벌레수

[1075] Tai: 무처리구의 관찰시의 벌레수

[1076] 여기서 무처리구는, 처리구와 동일한 양의 물을 사용하여 제형 실시예 5의 본 발명의 화합물을 갖지 않는 제형을 희석하는 것에 의해 제조된 희석된 테스트 용액이 사용된 섹션을 나타낸다.

[1077] 그 결과, 본 발명의 화합물 1-4, 1-6, 1-8, 1-9, 1-10, 1-19, 1-48, 1-49, 1-63 및 1-76, 각각을 함유하는 각각의 테스트 용액을 사용한 처리구에서, 방제가는 90 % 이상이었다.

[1078] 시험예 5

[1079] 제형 실시예 5에 의해 얻어진 본 발명의 화합물 중 어느 것을 함유하는 제형을 물로 희석하여 활성 성분 농도가 500 ppm이 되도록 각각의 테스트 용액을 제조하였다.

[1080] 한편, 폴리에틸렌 컵에 파종한 토마토 모종(제3 본엽 단계)에 담배가루이 성충을 풀어두고, 약 72 시간 동안 알을 낳게 했다. 토마토 모종을 8일 동안 온실에 두었다. 알로부터 유충이 부화된 상태일 때, 상기 테스트 스프레이 용액을 20 ml/컵의 양으로 스프레이하였다. 상기 컵을 25℃의 온실에 두었다. 7일 동안 둔 후, 토마토 잎에 있는 살아있는 유충의 수를 조사하고, 다음 식에 의해 방제가를 구하였다.

[1081] 방제가 (%) = {1-(Cb x Tai)/(Cai x Tb)} x 100

[1082] 여기서 상기 식에서 부호는 다음을 나타낸다:

[1083] Cb: 무처리구의 처리 전의 벌레수

[1084] Cai: 무처리구의 관찰시의 벌레수

[1085] Tb: 처리구의 처리 전의 벌레수

[1086] Tai: 무처리구의 관찰시의 벌레수

[1087] 여기서 무처리구는, 처리구와 동일한 양의 물을 사용하여 제형 실시예 5의 본 발명의 화합물을 갖지 않는 제형을 희석하는 것에 의해 제조된 희석된 테스트 용액이 사용된 섹션을 나타낸다

[1088] 시험예 6

[1089] 제형 실시예 5에 의해 얻어진 본 발명의 화합물 1-4, 1-5, 1-6, 1-8, 1-9, 1-10, 1-16, 1-18, 1-19, 1-20, 1-29, 1-46, 1-48, 1-49, 1-50, 1-63 및 1-76 중 어느 것을 함유하는 제형을 물로 희석하여 활성 성분 농도가 500 ppm이 되도록 각각의 테스트 용액을 제조하였다.

[1090] 한편, 폴리에틸렌 컵에 파종한 양배추 (제3 엽 단계)에 각각의 테스트 스프레이 용액을 20 mL/컵으로 스프레이하였다. 테스트 용액을 건조한 후, 지상부를 잘라내고, 이어서 50 mL 체적 컵에 두었다. 5마리의 배추좀나방의 2번째 영 애벌레를 컵에 풀어놓고, 상기 컵을 뚜껑으로 시일하였다. 상기 컵을 5일 동안 25℃에 둔 후, 살아있는 벌레의 수를 세었다. 다음 식에 의해 사망률을 구하였다.

[1091] 사망률 (%) = (죽은 벌레의 수 /테스트한 벌레의 수) x 100

[1092] 그 결과, 본 발명의 화합물 1-4, 1-5, 1-6, 1-8, 1-9, 1-10, 1-16, 1-18, 1-19, 1-20, 1-29, 1-46, 1-48, 1-49, 1-50, 1-63 및 1-76, 중 어느 것을 함유하는 각각의 테스트 용액을 사용한 처리구에서, 각각 사망률 80 % 이상을 나타내었다.

[1093] 시험예 7

[1094] 제형 실시예 5에 의해 얻어진 본 발명의 화합물 1-4, 1-5, 1-6, 1-8, 1-9, 1-10, 1-16, 1-18, 1-19, 1-20, 1-46, 1-48, 1-49, 1-50, 1-63 및 1-76 중 어느 것을 함유하는 제형을 물로 희석하여 활성 성분 농도가 500 ppm이 되도록 각각의 테스트 스프레이 용액을 제조하였다.

[1095] 한편, 플라스틱 컵에 사과 나무를 심고, 7번째-8번째 잎이 펴질 때까지 키웠다. 사과나무에 각각의 테스트 용액을 20 mL/컵으로 스프레이하였다. 테스트 용액을 건조한 후, 60마리의 애모무늬잎말이나방의 첫번째 영 애벌레를 풀어놓고, 상기 컵을, 바닥을 잘라내고 거기에 필터지를 부착한 플라스틱 컵을 뒤집어서 덮었다. 7일 후, 살아있는 벌레의 수를 세었다. 다음 식에 의해 사망률을 구하였다.

[1096] 사망률 (%) = (죽은 벌레의 수 /테스트한 벌레의 수) x 100

[1097] 그 결과, 본 발명의 화합물 1-4, 1-5, 1-6, 1-8, 1-9, 1-10, 1-16, 1-18, 1-19, 1-20, 1-46, 1-48, 1-49, 1-50, 1-63 및 1-76, 중 어느 것을 함유하는 각각의 테스트 용액을 사용한 처리구에서, 각각 사망률 90 % 이상을 나타내었다.

[1098] 시험예 8

[1099] 제형 실시예 5에 의해 얻어진 본 발명의 화합물 1-4, 1-6, 1-8, 1-9, 1-10, 1-63 및 1-95 중 어느 것을 함유하는 제형을 물로 희석하여 활성 성분 농도가 500 ppm이 되도록 각각의 테스트 용액을 제조하였다.

[1100] 5.5 cm의 직경을 갖는 필터지를 5.5 cm 의 직경을 갖는 폴리에틸렌 컵의 바닥에 펴고, 각각의 테스트 용액(0.7 ml)을 필터지 위에 적가하였다. 미끼 수크로오스(30 mg)를 필터지 상에 균일하게 두었다. 폴리에틸렌 컵 내로, 10마리의 암컷 집파리 성충을 풀어두고, 컵을 뚜껑으로 시일하였다. 24시간 후, 살아있는 집파리의 수를 세고, 다음 식에 의해 해충의 사망률을 구하였다:

[1101] 사망률 (%) = (죽은 벌레의 수 /테스트한 벌레의 수) x 100

[1102] 그 결과, 본 발명의 화합물 1-4,1-6, 1-8, 1-9, 1-10, 1-63 및 1-95, 중 각각을 함유하는 각각의 테스트 용액을 사용한 처리에서, 사망률은 100 % 였다.

[1103] 시험예 9

[1104] 제형 실시예 5에 의해 얻어진 본 발명의 화합물 1-9 및 1-19 중 어느 것을 함유하는 제형을 물로 희석하여 활성 성분 농도가 500 ppm이 되도록 각각의 테스트 용액을 제조하였다.

[1105] 5.5 cm의 직경을 갖는 필터지를 5.5 cm 의 직경을 갖는 폴리에틸렌 컵의 바닥에 펴고, 각각의 테스트 용액(0.7 ml)을 필터지 위에 적가하였다. 미끼 수크로오스(30 mg)를 필터지 상에 균일하게 두었다. 폴리에틸렌 컵 내로, 2마리의 수컷 독일 바퀴를 풀어두고, 컵을 뚜껑으로 시일하였다. 6시간 후, 살아있는 독일 바퀴의 수를 세고, 다음 식에 의해 해충의 사망률을 구하였다:

[1106] 사망률 (%) = (죽은 벌레의 수 /테스트한 벌레의 수) x 100

[1107] 그 결과, 본 발명의 화합물 1-9 및 1-19,중 각각을 함유하는 각각의 테스트 용액을 사용한 처리에서, 사망률은 100 % 였다.

[1108] 시험예 10

[1109] 제형 실시예 5에 의해 얻어진 본 발명의 화합물 1-5, 1-6, 1-8, 1-9, 1-10, 1-18, 1-19, 1-20, 1-29, 1-46, 1-48, 1-49, 1-50, 1-61, 1-63 및 1-76 중 어느 것을 함유하는 제형을 물로 희석하여 활성 성분 농도가 500 ppm

이 되도록 각각의 테스트 용액을 제조하였다.

[1110] 이온교환수(100 mL)에, 각각의 테스트 용액(0.7 ml)을 가하였다 (활성 성분 농도 : 3.5 ppm). 용액 내로, 빨간집모기의 20 최종령(last-instar) 유충을 풀어두었다. 하루 후, 살아있는 빨간집모기의 수를 세고, 다음 식에 의해 해충의 사망률을 구하였다:

[1111] 사망률 (%) = (죽은 벌레의 수 /테스트한 벌레의 수) x 100

[1112] 그 결과, 본 발명의 화합물 1-5, 1-6, 1-8, 1-9, 1-10, 1-18, 1-19, 1-20, 1-29, 1-46, 1-48, 1-49, 1-50, 1-61, 1-63 및 1-76, 중 각각을 함유하는 각각의 테스트 용액을 사용한 처리에서, 사망률은 95% 이상이었다.

[1113] 시험예 11

[1114] 2 mg의 본 발명의 화합물 각각을 스크루 튜브 (Maruemu® No. 5; 27 x 55 mm)에 넣었다. 거기에 아세톤 (0.2 ml)을 가하고 캡으로 시일하였다. 아세톤에 화합물을 용해한 후, 스크루 튜브를 회전하고 뒤집어서 튜브 내벽 전체에 용액을 균일하게 코팅시켰다. 캡을 제거한 후, 용액을 약 2시간 동안 공기 건조하였다. 이어서, 비-흡혈 유충 진드기인, 작은소참진드기(5마리 진드기/그룹)를 튜브 내에 풀어두고, 튜브를 캡으로 시일하였다. 2일 후, 죽은 진드기의 수를 세고, 다음 식에 의해 사망률을 구하였다:

[1115] 사망률 (%) = (죽은 진드기의 수 /테스트한 진드기의 수) x 100

[1116] 그 결과, 본 발명의 화합물 중 각각을 함유하는 각각의 테스트 용액을 사용한 처리에서, 사망률은 100%였다.

[1117] 시험예 12

[1118] 본 발명의 화합물 1-6, 1-8, 1-9 및 1-10 (10 mg)중 어느 하나를 4:4:1의 비율인 크실렌, DMF 및 Sorpol® 3005X (Toho Chemical Industry Co., Ltd.에 의해 제조됨)의 혼합 용액(0.1 ml)에 용해시켜서 제형을 얻었다. 각각의 제형은 활성 성분 농도가 50 ppm이 되도록 물로 희석하였다.

[1119] 한편, 폴리에틸렌 컵에 파종한 벼 모종 (2.5 엽 단계) 에 각각의 테스트 용액 10 ml를 스프레이하였다. 공기-건조 후, 10 마리의 애멸구 3번째 영 애벌레를 풀어놓고, 25℃의 온실에 두었다. 5일 후, 살아있는 벌레의 수를 세었다. 다음 식에 의해 사망률을 구하였다:

[1120] 사망률 (%) = {10-(5일 후 살아있는 벌레의 수)/10} x 100

[1121] 그 결과, 본 발명의 화합물 1-6, 1-8, 1-9 및 1-10, 중 각각을 함유하는 각각의 테스트 용액을 사용한 처리에서, 방제가는 100%였다.

[1122] 시험예 13

[1123] 본 발명의 화합물 1-6, 1-8, 1-9 및 1-10 (10 mg)중 어느 하나를 4:4:1의 비율인 크실렌, DMF 및 Sorpol® 3005X (Toho Chemical Industry Co., Ltd.에 의해 제조됨)의 혼합 용액(0.1 ml)에 용해시켜서 제형을 얻었다. 각각의 제형은 활성 성분 농도가 50 ppm이 되도록 물로 희석하였다.

[1124] 한편, 폴리에틸렌 컵에 파종한 벼 모종 (2.5 엽 단계) 에 각각의 테스트 용액 10 ml를 스프레이하였다. 공기-건조 후, 10 마리의 흰등멸구 3번째 영 애벌레를 풀어놓고, 25℃의 온실에 두었다. 5일 후, 살아있는 벌레의 수를 세었다. 다음 식에 의해 사망률을 구하였다:

[1125] 사망률 (%) = {10-(5일 후 살아있는 벌레의 수)/10} x 100

[1126] 그 결과, 본 발명의 화합물 1-6, 1-8, 1-9 및 1-10, 중 각각을 함유하는 각각의 테스트 용액을 사용한 처리에서, 방제가는 100%였다.

[1127] 산업상 이용가능성

[1128] 본 발명의 화합물은 해충 방제 효과를 갖고, 해충 방제제의 활성 성분으로서 유용하다.