

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C07D 277/02 C07D 213/61 A01N 43/40	(45) 공고일자 1999년11월01일 (11) 등록번호 10-0229178 (24) 등록일자 1999년08월13일
--	--

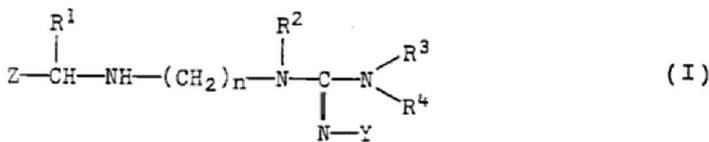
(21) 출원번호	10-1992-0024226	(65) 공개번호	특1993-0012733
(22) 출원일자	1992년12월14일	(43) 공개일자	1993년07월21일
(30) 우선권주장	352861/1991 1991년12월17일 일본(JP)		
(73) 특허권자	니혼 바이엘 아그로켄 케이. 케이. 해슬러 요세 일본국 도쿄 108 미나토구 다카나와 4-초메 10-8		
(72) 발명자	추보이 신이찌 일본국 도찌기 시모추가군 고꾸분지마찌 오아자 고가네이 601-2 모리야 고이찌 일본국 도찌기 오야마시 예끼미나미마찌 3-19-5 하토리 유미 일본국 이바라기 유끼시 유끼 아자훈마찌 12397-4 소네 신자부로 일본국 이바라기 유끼시 유끼 11758-32 시부야 가츠히꼬 일본국 도찌기 오야마시 와카기쵸 1-9-31		
(74) 대리인	김석중, 최규팔		

심사관 : 이유형

(54) 구아니딘 유도체

요약

본 발명은 신규한 일반식(I)의 구아니딘 유도체 및 활성 성분으로 일반식(I)의 화합물을 함유하는 살충제 조성물에 관한 것이다.



상기 식에서,

Z 은 2-클로로-5-피리딜 그룹, 2-클로로-5-티아졸릴 그룹, 또는 3-클로로-5-이소옥사졸릴 그룹을 나타내며,

R¹ 은 수소원자 또는 C₁₋₄알킬그룹을 나타내고,

R² 는 수소원자, C₁₋₄ 알킬그룹, C₃₋₄알킬닐 그룹, C₃₋₄알케닐 그룹 또는 2-클로로-5-피리딜메틸을 나타내며,

R³ 및 R⁴ 는 각각 수소원자, 할로겐원자, C₁₋₄알킬 그룹, C₃₋₄알킬닐 그룹, C₃₋₄알케닐 그룹, 치환될 수 있는 벤질, 또는 Z-C(R¹)H-그룹(여기에서, Z 및 R¹은 상기 언급된 바와 동일한 의미를 진다)을 나타내며,

n 은 2또는 3의 정수를 나타내고,

Y 는 니트로 또는 시아노를 나타낸다.

명세서

[발명의 명칭]

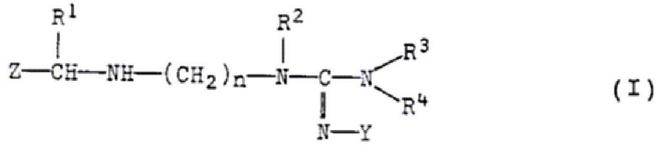
구아니딘 유도체

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 신규한 구아니딘 유도체, 그의 제조방법, 및 살충제로서의 그들의 용도에 관한 것이다.

특정그룹의 구아니딘 유도체가 살충제로 유용하다는 것은 이미 공지되어 있다(참조 : 일본국 공개 특허출원 제 10762/1988 호).

본 발명에 이르러, 일반식(I)의 신규한 구아니딘 유도체가 밝혀졌다.



상기 식에서,

Z 은 2-클로로-5-피리딜 그룹, 2-클로로-5-티아졸릴 그룹, 또는 3-클로로-5-이소옥사졸릴 그룹을 나타내며,

R¹ 은 수소원자 또는 C₁₋₄알킬그룹을 나타내고,

R² 는 수소원자, C₁₋₄ 알킬 그룹, C₃₋₄ 알킬닐 그룹, C₃₋₄ 알케닐 그룹 또는 2-클로로-5-피리딜메틸을 나타내며,

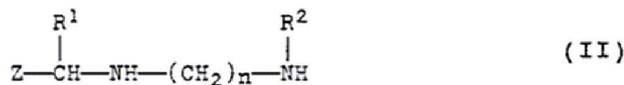
R³ 및 R⁴ 는 각각 수소원자, 할로겐원자, C₁₋₄알킬 그룹, C₃₋₄ 알킬닐 그룹, C₃₋₄알케닐 그룹, 치환될 수 있는 벤질, 또는 Z-C(R¹)-H-그룹(여기에서, Z 및 R¹은 상기 언급된 바와 동일한 의미를 갖는다)을 나타내고,

n 은 2 또는 3의 정수를 나타내며,

Y 는 니트로 또는 시아노를 나타낸다.

일반식(I)의 구아니딘 유도체는

a) 일반식(II)의 화합물을 불활성 용매의 존재하에서 일반식(III)의 화합물과 반응시켜 수득한다.



상기 식에서,

R¹, R², R³, R⁴, n, Y 및 Z은 상기 언급된 바와 동일한 의미를 갖는다.

신규한 일반식(I)의 구아니딘 유도체는 강력한 살충 특성을 나타낸다.

놀랍게도, 본 발명에 따른 구아니딘 유도체는 일본국 공개 특허출원 제 10762/1988 호의 선행기술에 공지된 화합물보다 실질적으로 더 큰 살충작용을 나타낸다.

본 발명에 따른 일반식(I)의 구아니딘 유도체중에 바람직한 화합물은

Z 은 2-클로로-5-피리딜 그룹 또는 2-클로로-5-티아졸릴 그룹을 나타내고,

R¹은 수소원자 또는 메틸 그룹을 나타내며,

R²는 수소원자, 메틸 그룹, 알릴 그룹, 프로파길 그룹 또는 2-클로로-5-피리딜 메틸을 나타내고,

R³ 및 R⁴는 각각 수소원자 또는 메틸 그룹을 나타내며,

n 은 2 또는 3의 정수를 나타내고,

Y 는 니트로 또는 시아노를 나타내는 화합물이다.

일반식(I)의 매우 특히 바람직한 구아니딘 유도체는

Z 은 2-클로로-5-피리딜 그룹 또는 2-클로로-5-티아졸릴 그룹을 나타내며,

R¹은 수소원자를 나타내고,

R²는 수소원자 또는 메틸 그룹을 나타내며,

R³ 및 R⁴는 각각 수소원자를 나타내고,

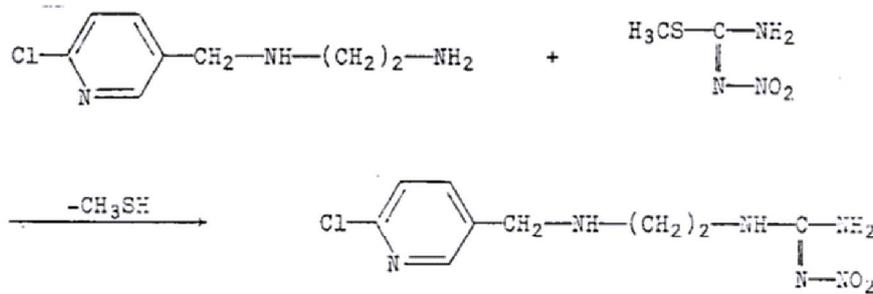
n 은 2 또는 3의 정수를 나타내며,

Y는 니트로 또는 시아노를 나타내는 화합물이다.

본 발명에 따른 일반식(1)로 나타내는 화합물의 구체적인 예로는 하기 화합물이 언급될 수 있다 :

- 1-{2-(6-클로로-3-피리딜메틸아미노)에틸}-2-니트로구아니딘,
- 1-{2-(6-클로로-3-피리딜메틸아미노)프로필}-2-니트로구아니딘 및
- 1-{2-(2-클로로-5-티아졸릴메틸아미노)에틸}-2-니트로구아니딘.

예를들어, n-(6-클로로-3-피리딜메틸)-에틸렌디아민 및 3-니트로-2-메틸이소티오 우레아를 출발물질로 사용하는 경우, 반응경로는 하기 반응식으로 나타낼 수 있다 :



방법(a)에서 일반식(11)의 출발물질은 Z, R¹, R² 및 n에 대해 상기 정의에 기초한 화합물, 바람직하게는 상기 바람직한 정의에 기초한 화합물을 의미한다.

일반식(11)의 출발물질은 일본국 공개 특허 출원 제 267561/1986 및 48680/1987 호에 기술된 공지의 화합물이고, 그의 구체적인 예로는

- N-(6-클로로-3-피리딜메틸)-에틸렌 디아민,
- N-(6-클로로-3-피리딜메틸)-프로필렌 디아민, 및
- N-(2-클로로-5-티아졸릴)-에틸렌 디아민이 언급될 수 있다.

방법(a)에서, 일반식(111)의 출발물질은 R³, R⁴ 및 Y에 대해 상기 정의에 기초한 화합물, 바람직하게는 상기 바람직한 정의에 기초한 화합물을 의미한다.

일반식(111)의 화합물은 유기화학 분야에서 잘 알려져 있으며,

구체적인 예로는

- 3-니트로-2-메틸이소티오우레아, 및
- 3-시아노-2-메틸이소티오우레아가 언급될 수 있다.

상기 언급된 방법(a) 수행에 적합한 희석제로는 불활성 용매가 사용될 수 있다.

이러한 희석제의 예에는 물 ; 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 석유에테르, 리그로인, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 디클로메탄, 글로로포름, 사염화탄소, 에틸렌 클로라이드, 글로로벤젠 및 디클로로벤젠 등과 같은 임의로 염소화된 지방족, 치환족 및 방향족 탄화수소 ; 디에틸 에테르, 메틸 에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 디부틸 에테르, 프로필렌 옥사이드, 디메톡시에탄(DME), 디옥산 및 테트라히드로푸란(THF) 등과 같은 에테르 ; 아세트니트릴, 프로피오니트릴 및 아크릴로니트릴 등과 같은 니트릴 ; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 및 에틸렌 글리콜 등과 같은 알콜 ; 에틸 아세테이트 및 아밀 아세테이트 등과 같은 에스테르 ; 디메틸 포름아미드(올), 디에틸 아세트아미드(DMA), N-메틸피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논 및 헥사메틸인산 트리아미드(HMPA) 등과 같은 산 아마이드 ; 디메틸 술폰사이드(DMSO) 및 술폰란 등과 같은 술폰 및 술폰사이드 ; 및 염기, 예를들어 피리딘이 있다.

상기 언급된 방법 a)에서 반응온도는 상당히 넓은 범위내에서 변화시킬 수 있다. 일반적으로, 반응은 약 -20℃ 내지 약 100℃, 바람직하게는 10℃ 내지 약 80℃의 온도에서 수행한다.

또한, 반응은 대기압하에서 수행하나, 승압 또는 감압을 사용할 수도 있다.

본 발명에 따른 상기 언급된 방법(a) 수행시에, 예를들어 임의로 물과 같은 불활성 용매의 존재하에서 상기 언급된 화합물(11)의 1몰당 상기 언급된 화합물(111)을 1.0내지 1.5 몰, 바람직하게는 1.0내지 1.1 몰의 양을 사용하여 목적하는 일반식(1)의 화합물을 수득한다.

일반식(1)의 활성 화합물은 식물에 의해서는 내성화가 잘되며, 온혈동물에 대해서는 바람직한 독성수위를 갖으며, 절지동물, 특히 농업, 임업, 저장품 및 재료의 보호, 및 위생분야에서 출현하는 동물 해충들을 구제하는데 사용할 수 있다. 이들을 정상적으로 감수성 및 저항성이 있는 종들 및 모든 또는 일부의 성장기에 대해 활성이 있다. 상기 언급된 해충으로는 하기의 것들이 포함된다 :

취며느리(Isopoda)목, 예를들면 오니스쿠그 아셀루스(Oniscus asellus), 아르마딜리디움 불가레(Armadillidium vulgare) 및 프로셀리오스카베르(Porcellio scaber).

노래기(Diplopoda) 목, 예를들면, 게오필루스 카프로파구스(Geophilus carpophagus) 및 스쿠티게라

종(*Scutigera spec.*).

심필라(*Symphyla*) 목, 예를들면, 스쿠티게렐라 이마클라타(*Scutigereilla immaculata*).

좀(*Thysanura*) 목, 예를들면 레피스마 사카리나(*Lepisma saccharina*).

클렘볼라(*Collembola*) 목, 예를들면 오니키우루스 아르마투스(*Onychiurus armatus*).

메뚜기(*Orthoptera*) 목, 예를들면 블라타 오리엔탈리스(*Blatta orientalis*), 페리플라네타 아메리카나(*Periplaneta americana*), 류코파에아 마데라(*Leucophaea maderae*), 그릴로탈파 아종(*Grylloblatta spp.*), 로쿠스타 미그라토리아 이그라토이로이데스(*Locusta migratoria migratorioides*), 멜라노플루스 디페렌티알리스(*Melanoplus differentialis*) 및 쉬스토세르카 그레가리아(*Schistocerca gregaria*).

집게벌레(*Dermaptera*) 목, 예를들면 포르피쿨라 아우리쿨라리아(*Forficula auricularia*).

흰개미(*Isoptera*) 목, 예를들면 레티쿨리테르메스 아종(*Reticulitermes spp.*).

이(*Anoplura*) 목, 예를들면 필로세라 바스타트릭스(*Phylloxera vastatrix*), 펠피구스 아종(*Pediculus humanus corporis*), 하에마토피누스 아종(*Haematopinus spp.*) 및 리노그나투스 아종(*Linognathus spp.*).

털이(*Mallophaga*) 목, 예를들면 트리코덱테스 아종(*trichodectes spp.*) 및 다말리네아 아종(*Damalinea spp.*).

총채벌레(*Thysanoptera*) 목, 예를들면 헤르시노트리프르 페모랄리스(*Hercinothrips femoralis*) 및 트리프스 타바치(*Thrips tabaci*).

이시아(*Heteroptera*) 목, 예를들면 유리가스테르 아종(*Eurygaster spp.*), 디스테르쿠스 인테르메디우스(*Dysdercus intermedius*), 피에스마 쿠라드라타(*Piesma quadrata*), 시멕스 렉툴라리우스(*Cimex lectularius*) 로드니우스 프롤릭수스(*Rhodnius prolixus*) 및 트리아토마 아종(*Triatoma spp.*).

매미(*Homoptera*) 목, 예를들면 알레우로데스 브라시카(*Aleurodes brassicae*), 베미시아 타바치(*Bemisia tabaci*), 트리알레우로데스 바포라리오룸(*Trialeurodes vaporariorum*), 아피스 고시피(*Aphis gossypii*), 브레비코리네 브라시카(*Brevicoryne brassicae*), 크립프미주스리비스(*Cryptomyzus ribis*), 아피스 파바에(*Aphis fabae*), 도랄리스 포미(*Doralis pomi*), 에리오소마 라니게룸(*Eriosoma lanigerum*), 히알로프 테루스 아룬디니스(*Hyalopterus arundinis*), 마크로시폼 아베나에(*Macrosiphum avenae*), 미주스 아종(*Myzus spp.*), 포로돈 휴몰리(*Phorodon humuli*), 로팔로시폼 파디(*Rhopalosiphum padi*), 엠포아스 카 아종(*Empoasca spp.*), 유셀리스 빌로바투스(*Euscelis bilobatus*), 네포텍티스 신티세프스(*Nephotettix cincticeps*), 레카니움 코르니(*Lecanium corni*), 사이세티아 올레아에(*Saissetia oleae*), 라오델팍스 스트리아텔루스(*Laodelphax striatellus*), 닐라파르바타 루겐스(*Nilaparvata lugens*), 아오니다델라 아루란티(*Aonidiella aurantii*), 아스피디오투스 헤데라에(*Aspidiotus hederae*), 슈도코쿠스 아종(*Pseudococcus spp.*), 실라 아종(*Psila spp.*).

나비(*Lepidoptera*) 목, 예를들면 펙티노프라 고시파엘라(*Pectinophora gossypiella*), 부팔루스 피니아리 우스(*Bupalus piniarius*), 케이마토비아 브루마타(*Cheimatobia brumata*), 리토클레투스 블란카르델라(*Lithocolletis blancardella*), 히포노메우타 파델라(*Hyponomeuta padella*), 플루델라 마클 리페니스(*Plutella maculipennis*), 말라코소마 네우스트리아(*Malacosoma neustria*), 유프록티스 크리소 레아(*Euproctis chryorrhoea*), 리만트리아 아종(*Lymantria spp.*), 부클라트릭스 투르베리엘라(*Bucculatrix thurberiella*), 필로크니스티스 시트렐라(*Phyllocnistis citrella*), 아그로티스 아종(*Agrotis spp.*), 육소아 아종(*Euxoa spp.*), 펠티아 아종(*Feltia spp.*), 에아리아스 인슐라나(*Earias insulana*), 헬리오티스 아종(*Heliothis spp.*), 스포도프테라 엑시구아(*Spodoptera exigua*), 마메스트라 브라시카에(*Mamestra brassicae*), 파놀리스 플라메아(*Panolis flammea*), 프로데니아 리투라(*Prodenia litura*), 스포도프테라 아종(*Spodoptera spp.*), 트리코플루시아 니(*Trichoplusia ni*), 카르포카프사 프모בל라(*Carpocapsa pomonella*), 피에리스 아종(*Pieris spp.*), 칠로 아종(*Chilo spp.*), 피라우스타 누비칼리스(*Pyrausta nubilis*), 에페스티아 쿠에니엘라(*Ephestia kuehniella*), 갈레리아 멜로벨라(*Galleria mellonella*), 티네올라 비셀리엘라(*Tineola bisselliella*), 티네아 펠리오벨라(*Tinea pellionella*), 호프만노필라 슈도스프레텔라(*Hofmannophila pseudospretella*), 카코에시아 포다나(*Cacoecia podana*), 카푸아 레티쿨라나(*Capua reticulana*), 크리스토네우라 푸미페라나(*Choristoneura fumiferana*), 클라시아 암비구엘라(*Clysia ambiguella*), 호모나 마그나니마(*Homona magnanima*) 및 토르트릭스 버리다나(*Tortrix viridana*).

딱정벌레(*Coleoptera*) 목, 예를들면, 아노비움 폰크타툼(*Anobium punctatum*), 리조페르타 도미니카(*Rhizopertha dominica*), 아칸토셀리데스 오브텍투스(*Acanthoscelides obtectus*), 힐로트루페스 바줄루스(*Hylotrupes bajulus*), 아겔라스티카 알니(*Agelastica alni*), 랩티노타르사 에셀리네아타(*Leptinotarsa decemlineata*), 파에든 코클레아리아에(*Phaedon cochleariae*), 디아브로티카 아종(*Diabrotica spp.*), 실리오데스 크리소세팔라(*Psylliodes chrysocephala*), 에필라크라 바리베스티스(*Epilachna varivestis*), 아토마리아 아종(*Atomaria spp.*), 오리자에필루스 수리나멘시스(*Oryzaephilus surinamensis*), 안토노무스 아종(*Anthonomus spp.*), 시토피루스 아종(*Sitophilus spp.*), 오티오린쿠스 솔카투스(*Otiorrhynchus sulcatus*), 코스모폴리테스 소스티두스(*Cosmopolites sordidus*), 세우토란쿠스 아시밀리스(*Ceuthorrhynchus assimilis*), 히페라 포스티카(*Hypera postica*), 더메스테스 아종(*Dermetes spp.*), 트로고더마 아종(*Attagenus spp.*), 락투스 아종(*Lycyus spp.*), 멜리게테스 아에네우스(*Meligethes aeneus*), 프티누스 아종(*Ptinus spp.*), 니프투스 홀로레우쿠스(*Niptus hololeucus*), 기비움 실로이데스(*Gibbium psyllioides*), 트리볼리움 아종(*Tribolium spp.*), 테네브리오 몰리토르(*Tenebrio molitor*), 아그리오테스 아종(*Agriotes spp.*), 코노데루스

아종(Conoderus spp.), 멜로론타 멜로론타(Melolonthamelolntha), 암피말론 솔스티티알리스(Amphimallon solstitialis) 및 코스텔리트라 제알란디카(Costelytra zealandica).

벌(Hymenoptem)목, 예를들면 디프리콘 아종(Diprion spp.), 호플로캄파 아종(Hoplocampa spp.), 리시우스 아종(Lasius spp.), 모노모리움 파라오니스(Monomorium pharaonis) 및 베스파 아종(Vespa spp.)

파리(Diptera)목, 예를들면 아에데스 아종(Aedes spp.), 아노펠레스 아종(Anopheles spp.), 콜렉스 아종(Culex spp.), 드로소필라 멜라노가스터(Drosophila melanogaster), 무스카 아종(Musca spp.), 파니아 아종(Fannia spp.), 칼리폴라 에리트로세팔라(Calliphora erythrocephala), 루실리아 아종(Lucilia spp.), 크리소미아 아종(Chrysomyia spp.), 쿠테레브라 아종(Cuterebra spp.), 스톱목시스 아종(Stomoxys spp.), 오에스트루스 아종(Oestrus spp.), 히포더마 아종(Hypoderma spp.), 타바누스 아종(Tabanus spp.), 타니아 아종(Tannia spp.), 비비오 호르톨라누스(Bibio hortulanus), 오시빌레 프리트(Oscinella frit), 포르비아 아종(Phorbia spp.), 페고미아 히오스시야미(Pegomyia hyoscyami), 세라티티스 카피타타(Ceratitis capitata), 다크스 올레아에(Dacus oleae) 및 티플라 팔루도사(Tipula paludosa).

활성 화합물은 용액제, 유제, 수성 분제, 현탁제, 포뮬제, 페이스트, 과립제, 에오로졸, 활성 화합물로 함침된 천연 및 합성물질, 중합물질 및 중작용 피복 조성물주의 극미세 캡셀과 같은 통상의 제제, 및 혼중 카트리지, 혼중캔, 혼중코일 등과 같은 연소장치와 함께 사용되는 제제, 및 ULV 냉무베 및 온무제로 전환시킬 수 있다.

이들 제제는 공지된 방법으로, 예를들면, 임의로 계면활성제, 즉 유화제 및/또는 분산제 및/또는 포뮬-형성제를 사용하여 활성 화합물을 중량제, 즉 액상용매, 가압액화가스 및/또는 고형 담체와 혼합하여 제조한다. 물을 중량제로 사용하는 경우에는, 예를들어 유기용매를 또한 보조용매로 사용할 수 있다.

액상 용매 희석제 또는 담체로서는 주로 크실렌, 톨루엔 또는 알킬나프탈렌과 같은 방향족 화합물, 클로로벤젠, 클로로에틸렌 또는 메틸렌 클로라이드와 같은 염소화 방향족 또는 염소화 지방족 탄화수소, 사이클로 헥산 또는 파라핀, 예를들면, 광유 분획물과 같은 지방족 탄화수소, 부탄올 또는 글리콜과 같은 알콜 및 이들의 에테르 및 에스테르, 아세톤, 메틸, 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 또는 사이클로 헥산온과 같은 케톤, 디메틸포름아미드 및 덤[틸술폭사이드와 같은 강한 극성 용매, 및 물이 적합하다. 액화가스 희석제 또는 담체란 상온 및 대기압하에서 가스상태인 액체를 의미하여, 예를들면 부탄, 프로판, 질소 및 이산화탄소 뿐만아니라 할로겐화 탄화수소와 같은 에어로졸 추진제이다.

고형 담체로는 예를들어 카올린, 점토, 활석, 백악, 석영, 아타펄기트(attspulgite), 몬트모릴로나이트(montmorillonite)또는 규조도와 같은 분쇄된 천연 광물, 및 고분산 실리카, 알루미늄 실리케이트와 같은 분쇄된 합성 광물이 적합하다. 과립제용 고형 담체로는 예를들어 방해석, 대리석, 경석, 해포석 및 백운석과 같은 분쇄 및 분류된 천연 암석, 및 무기 및 유기가루의 합성과립, 및 톱밥, 코코넛 껍질, 옥수수 속대 및 담배줄기와 같은 유기물질의 과립이 적합하다.

유화제 및/또는 포뮬-형성제로는 비이온성 및 음이온성 유화제, 예를들어 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 알킬아릴 폴리글리콜 에테르와 같은 폴리옥시에틸렌 지방 알콜 에테르, 알킬술포네이트, 알킬설페이트, 아릴 술포네이트 및 알부멘 가수분해 생성물이 적합하다.

분산제로는 예를들어 리그닌-술포이드 페액 및 메틸셀룰로오즈가 적합하다.

접착제, 예를들면 카복시메틸셀룰로오즈, 아라비아고무, 폴리비닐알콜 및 폴리비닐 아세테이트와 같은 분말, 과립 또는 유액형태의 천연 및 합성 중합체가 제제에 사용될 수 있다.

산화철, 산화티탄 및 프루시안 블루 등의 무기 안료, 및 알리자린 염료, 아즈 염료 및 금속 프탈로시아닌 염료 등의 유기염료와 같은 착색제 및 철, 망간, 붕소, 구리, 코발트, 몰리브덴 및 아연의 염과 같은 미량의 영양소를 사용할 수도 있다.

제제는 일반적으로 0.1 내지 95중량%, 바람직하게는 0.5 내지 90중량%의 활성 화합물을 함유한다.

본 발명에 따르는 활성 화합물은 살충제, 유인제, 멸균제, 살비제, 살선충제, 살진균제, 성장-조절물질 또는 제초제와 같은 그외의 다른 활성 화합물의 혼합물로서 시판 제제 및 이들 제제로부터 제조된 사용형중에 존재할 수 있다. 살충제에는 예를들어 포스페이트, 카바메이트, 카복실레이트, 염소화 탄화수소, 페닐우레아 및 미생물에 의해 생성된 물질이 포함된다.

본 발명에 따르는 활성 화합물은 또한 상승제와의 혼합물로서 시판 제제 및 이들 제제로부터 제조된 사용형중에 존재할 수 있다. 상승제란 활성 화합물의 작용을 증가시키는 화합물이지만, 그 자체가 활성인 물질을 첨가할 필요는 없다.

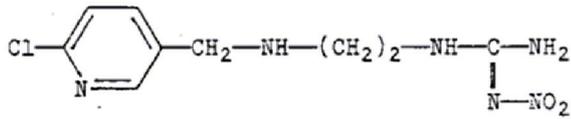
시판 제제로부터 제조된 사용형중의 활성 화합물의 함량은 넓은 범위내에서 변화시킬수 있다. 사용형중의 활성 화합물 농도는 0.0000001 내지 100 중량%, 바람직하게는 0.0001 내지 1중량%일 수 있다.

활성 화합물은 사용형에 대해 적합한 통상의 방법으로 적용된다.

활성 화합물은 위해 해충 및 저장품 해충에 대해 사용할 시에, 활성 화합물은 석회질 물질상의 알칼리에 대한 우수한 안정성 뿐만 아니라 목재 및 점토상에 탁월한 잔류 작용을 나타내고 있음을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 활성 화합물의 제조방법 및 사용예가 하기 실시예에 기술되어 있다.

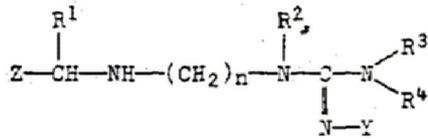
[실시예 1]



N-(6-클로로-3-피리달메틸)에틸렌디아민(3.7g), 3-니트로-2-메틸이소티오우레아(2.7g) 및 에탄올(20ml)로 이루어진 혼합물을, 이로부터 메틸머캄탄 발생이 멈출때까지 30℃에서 교반한다. 냉각시킨 후에, 결정분리는 여과하에 수행하여 용점 119 내지 122℃인 목적하는 1-[2-(6-클로로-3-피리달-메틸아미노)에틸]-2-니트로구아니딘을 수득한다.

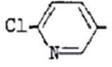
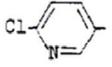
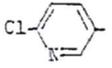
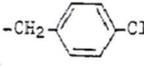
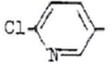
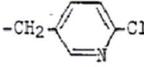
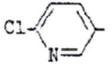
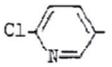
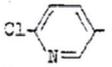
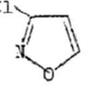
상기 언급된 실시예에서 사용된 방법과 동일한 방법에 따라, 표 1에 구체적으로 나타낸 다수의 화합물을 수득할 수 있으며, 또한 표 1에는 상기 언급한 실시예에서 제조한 화합물도 나타내었다.

[표 1a]



화합물 번호	Z	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	n	용점 (°C)
1		H	H	H	H	NO ₂	2	119 - 122
2		H	H	H	H	NO ₂	3	136 - 140
3		H	H	H	H	NO ₂	2	122.5 - 123.5
4		H	H	H	H	NO ₂	3	
5		H	H	H	H	CN	2	
6		H	H	H	H	CN	3	
7		H	H	H	H	CN	2	
8		CH ₃	H	H	H	NO ₂	2	
9		H	n-Pr	H	H	NO ₂	2	

[표 1b]

화합물 번호	Z	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	n	용점 (°C)
10		H	i-Pr	H	H	NO ₂	2	
11		H	t-Bu	H	H	NO ₂	2	
12		H	-CH ₂ - 	H	H	NO ₂	2	
13		H	-CH ₂ - 	H	H	NO ₂	2	
14		H	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	H	NO ₂	2	
15		H	-CH ₂ -C≡CH	H	H	NO ₂	2	
16		H	-CH ₂ -C≡CH	H	H	NO ₂	3	
17		H	H	H	H	NO ₂	2	

[생물학적 시험 실시예]

[실시예 2]

유기인 및 카바메이트계 살충제에 저항성을 나타내는 네포테틱스 신크디티셉스(Nephptettix cincticeps)(꿀등매미충)에 대해 수행한 생물학적 시험

시험 제제의 제조

용 매 : 크실렌 3 중량부

유화제 : 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르 1 중량부

각각의 활성 화합물 1 중량부를 상술량의 유화제를 함유하는 상술량의 용매와 혼합시키고, 생성된 혼합물은 예정농도까지 물로 희석하여 활성 화합물의 적합한 제제를 제조한다.

[시험방법]

각각 직경 12cm의 포트 여러개에다 각각 높이 약 10cm을 갖는 버를 심는다. 포트에 심은 버 각각에다 상기에서 제조되어 예정농도를 갖는 활성 화합물의 수용액 10ml를 분무한다. 분무한 용액을 건조시킨 후, 각 포트를 직경 7cm 및 높이 14cm의 금속 네트로 덮고 유기인 및 카바메이트계 살충제에 저항성을 나타내는 네포테틱스 신크디티셉스 암컷 성충 30마리를 풀어놓은 다음, 각 포트를 일정온도의 챔버에 놓는다. 2일 후에, 사멸된 해충의 수를 측정하여 해충의 사멸도를 계산한다.

[실시예 3]

유기인 및 카바메이트계 살충제에 저항성을 나타내는 버벌구에 대한 시험

각각 직경 12cm의 포트 여러개에다 각각 높이 약 10cm을 갖는 버를 심는다. 포트에 심은 버 각각에다 상기 실시예 2와 유사한 방법으로 제조되어 예정 농도를 갖는 활성 화합물의 수용액 10ml를 분무한다. 분무한 용액을 건조시킨 후에, 각 포트를 직경 7cm 및 높이 14cm의 금속 네트로 덮고 유기인 및 카바메이트계 살충제에 저항성을 나타내는 갈색 버벌구(Nilaparvate lugens) 암컷 성충 30마리를 풀어놓은 다음, 각 포트를 일정 온도의 챔버에 놓는다. 2일 후에, 사멸된 해충의 수를 측정하여 해충의 사멸도를 계산한다.

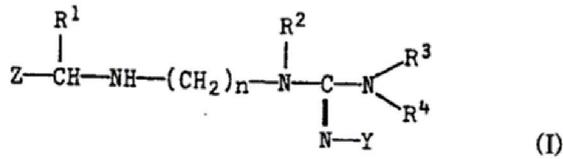
상기 언급된 방법한 유사한 방식으로 유기인 살충제에 저항성을 갖는 세지로운카(Sezirounka)(흰등덜그, 소가텔라 푸르시페라(Sogatella furcifera)) 및 히메토비운카(Himetobiunka)(애벌구, 라오델팍스 스트리아텔루스(Laodelphax striatellus))에 대해 각각 사멸도를 측정한다.

상기 언급된 시험 실시예 2 및 3에서, 일반식(1)로 나타내는 활성 화합물의 대표적인 예로써 표 1에서 1, 2 및 3으로 나타내는 화합물이 각각의 해충에 대해 효과적인 방제효과, 예를들어 200ppm의 적용량에서 100% 방제를 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

일반식(I)의 구아니딘 유도체.



상기 식에서,

Z는 2-클로로-5-피리딜 그룹을 나타내며,

R¹은 수소원자 또는 C₁₋₄알킬 그룹을 나타내고,

R²는 수소원자, C₁₋₄ 알킬 그룹, C₃₋₄ 알킬닐 그룹, C₃₋₄ 알케닐 그룹 또는 2-클로로-5-피리딜메틸을 나타내며,

R³는 수소원자, 할로겐원자, C₁₋₄알킬 그룹, C₃₋₄ 알킬닐 그룹, C₃₋₄ 알케닐 그룹, 벤질 또는 Z-C(R¹)H-그룹(여기에서, Z 및 R¹은 상기 언급된 바와 동일한 의미를 갖는다)을 나타내고,

R⁴는 수소원자, 할로겐 원자, C₁₋₄ 알킬 그룹, C₃₋₄ 알킬닐 그룹, C₃₋₄ 알케닐 그룹, 벤질, 또는 Z-C(R¹)H-그룹(여기에서, Z 및 R¹은 상기 언급된 바와 동일한 의미를 갖는다)을 나타내며,

n 은 2또는 3의 정수를 나타내고,

Y는 니트로 또는 시아노를 나타낸다.

청구항 2

Z는 2-클로로-5-피리딜 그룹을 나타내고,

R¹은 수소원자 또는 메틸 그룹을 나타내며,

R²는 수소원자, 메틸 그룹, 알킬 그룹, 프로파길 그룹 또는 2-클로로-5-피리딜메틸을 나타내고,

R³은 수소원자 또는 메틸 그룹을 나타내며,

R⁴는 수소원자 또는 메틸 그룹을 나타내고

n은 2또는 3의 정수를 나타내며,

Y는 니트로 또는 시아노를 나타내는 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

Z는 2-클로로-5-피리딜 그룹을 나타내고,

R¹은 수소원자를 나타내며,

R²는 수소원자 또는 메틸 그룹을 나타내고,

R³은 수소원자를 나타내며,

R⁴는 수소원자를 나타내고

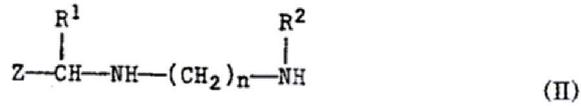
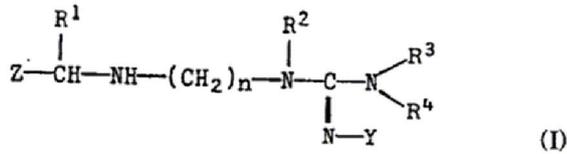
n은 2또는 3의 정수를 나타내며,

Y는 니트로 또는 시아노를 나타내는 화합물.

청구항 4

일반식(II)의 화합물을 불활성 용매의 존재하에서 일반식(III)의 화합물과 반응시킴을 특징으로 하여 일

반식(I)의 구아니딘 유도체를 제조하는 방법.



상기 식에서,

Z는 2-클로로-5-피리딜 그룹을 나타내며,

R¹은 수소원자 또는 C₁₋₄알킬 그룹을 나타내고,

R²는 수소원자, C₁₋₄ 알킬 그룹, C₃₋₄ 알킬닐 그룹, C₃₋₄ 알케닐 그룹 또는 2-클로로-5-피리딜메틸을 나타내며,

R³ 및 R⁴는 각각 수소원자, 할로겐원자, C₁₋₄알킬 그룹, C₃₋₄ 알킬닐 그룹, C₃₋₄ 알케닐 그룹, 벤질 또는 Z-C(R¹)H-그룹(여기에서, Z 및 R¹은 상기 언급된 바와 동일한 의미를 갖는다)을 나타내고,

n 은 2또는 3의 정수를 나타내며,

Y는 니트로 또는 시아노를 나타낸다.

청구항 5

일반식(I)의 구아니딘 유도체를 하나 이상 함유함을 특징으로 하는 살충제 조성물.

청구항 6

일반식(I)의 구아니딘 유도체를 해충 또는 그들의 서식처에 작용시킴을 특징으로 하여, 해충을 퇴치하는 방법.

청구항 7

일반식(I)의 구아니딘 유도체를 중량제 및 계면활성제로 구성된 그룹중에서 선택된 하나 이상의 물질과 혼합시킴을 특징으로 하여, 살충제 조성물을 제조하는 방법.