(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07D 401/12

(45) 공고일자 2003년05월16일
(11) 등록번호 10-0374498
(24) 등록일자 2003년02월19일

(21) 출원번호 10-1996-0703885
(22) 출원일자 1996년07월18일
번역문제출일자 1996년07월18일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1995/00058
(86) 국제출원일자 1995년01월09일
(81) 지정국 국내특허 : 아일랜드 기네 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 헝가리 일본 대한민국 스리랑카 노르웨이 루마니아 미국 중국 체코 뉴질랜드 폴란드 슬로바키아 우크라이나 멕시코 EA 유라시아특허 : 벨라루스 카자흐스탄 러시아
EP 유럽특허 : 그리스 모나코 포르투칼 핀랜드
OA OAPI특허 : 코트디브와르 니제르

(65) 공개번호 특1997-0700669
(43) 공개일자 1997년02월12일
(87) 국제공개번호 WO 1995/19977
(87) 국제공개일자 1995년07월27일

(30) 우선권주장 P44 01 635.2 1994년01월21일 독일(DE)

(73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠센
(72) 발명자 베른트-빌란트 크뤼거
독일연방공화국 데-51467 버기쉬 글라드바흐 암보렌트 52
헤르만 우르
독일연방공화국 데-47800 크레펠트 보델쉬빙스트라쎄 12
요하네스 카넬라코풀로스
독일연방공화국 데-40724 힐덴 모짜르트스트라쎄94체
에른스트 루돌프 게싱
독일연방공화국 데-40699 에르크라쓰-호흐달 트릴저 그라벤 4
힐마르 볼프
독일연방공화국 데-40764 랑엔펠트 줌 브로이하우스 14
안드레아스 투르버그
독일연방공화국 데-40699 에르크라쓰 나헤벡크 19
노르베르트 멘케
독일연방공화국 데-51381 레버쿠젠 그룬더뮐레2
크리스토프 에르델렌
독일연방공화국 데-42799 라이흘링엔 운터뷔쉐르호프 15
울리케 바헨도르프-노이만
독일연방공화국 데-40789 몬하임 크리쉐르스트라쎄 81
위르겐 하르트빅
독일연방공화국 데-42799 라이흘링엔 암 클로스터 39
(74) 대리인 김석중, 최규팔

심사관 : 조성신

(54) 치환된1,2,3,4-테트라하이드로-5-니트로피리미딘

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 신규한 치환된 1,2,3,4-테트라하이드로-5-니트로-피리미딘, 그의 제조방법 및 농약, 특히 살충제로서의 그의 용도에 관한 것이다.

<2> 또한, 신규한 상기 화합물은 매우 뚜렷한 외부기생충 구제 활성을 갖는다.

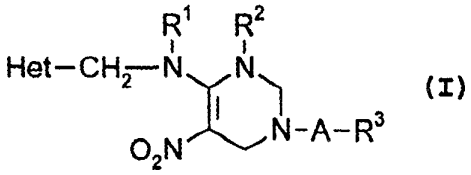
배경기술

<3> 추가로, 특정의 니트로화된 질소 헤테로사이클이 살충성을 갖는 것은 알려져 있다(참조 : EP 0

316 843; EP 0 375 613).

발명의 상세한 설명

<4> 본 발명에 따라 하기 일반식 (I)의 신규한 치환된 1,2,3,4-테트라하이드로-5-니트로-피리미딘이 밝혀졌다.



(I)

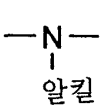
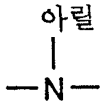
<6> 상기 식에서,

<7> Het 는 임의로 치환된 피리딜 또는 티아졸릴을 나타내고,

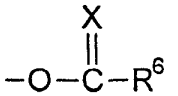
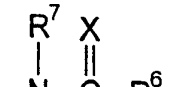
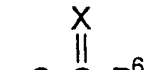
<8> R^1 은 C_{1-4} 알킬을 나타내며,

<9> R^2 는 C_{1-4} 알킬을 나타내거나,

<10> R^1 및 R^2 는 인접한 원자와 함께 임의로 추가의 헤테로 원자로서 N 또는 O 를 함유하고 임의로 치환된 포화된 5- 또는 6-원 환을 형성하며,

<11> A 는 페닐, 할로겐, OH, CN 또는 래디칼 NR^4R^5 (여기에서, R^4 및 R^5 는 수소, C_{1-4} 알킬 또는 페닐을 나타낸다) 에 의해 임의로 치환되고 O, S,  또는  에 의해 임의로 1회 이상 차단되며 적어도 2 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌을 나타내거나,

<12> A 는 또한 임의로 치환된 사이클로알킬렌을 나타내고,

R^3 는 래디칼 ,  및  중의 하나를 나타내며,

<13> 여기에서,

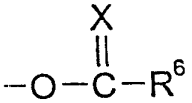
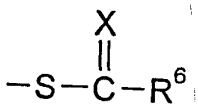
<14> R^6 는 각각 임의로 치환될 수 있는 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 아릴, 아르알킬, 헤테로아릴, 알콕시, 사이클로알콕시, 알켄옥시, 아릴옥시, 아르알콕시, 헤테로아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 아르알킬티오, 헤테로아릴티오, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴아미노, 아릴알킬아미노, 아르알킬아미노, 아르알킬알킬아미노를 나타내고,

<15> X는 산소 또는 황을 나타내며,

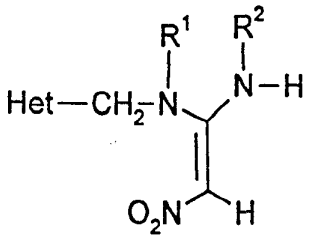
<16> R^7 은 수소 또는 C_{1-4} 알킬을 나타낸다.

<17> 또한, 본 발명에 따라 일반식 (I) 의 치환된 1,2,3,4-테트라하이드로-5-니트로-피리미딘은

<18> a) 하기 일반식 (II) 의 니트로메틸렌 유도체를 적어도 2 배 몰량의 포름알데히드의 존재하에, 경우에 따라 산 촉매의 존재하 및 경우에 따라 희석제의 존재하에서 하기 일반식 (III) 의 아민과 반응시키거나,

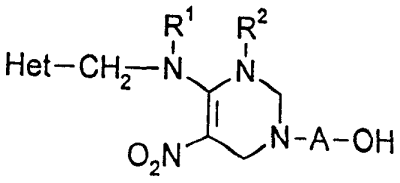
<19> b) 하기 일반식 (IV) 또는 (IVa) 의 니트로메틸렌 유도체를, 경우에 따라 산-결합제의 존재하 및 경우에 따라 희석제 및/또는 촉매의 존재하에서 하기 일반식 (V) 의 화합물 또는 하기 일반식 (VI) 의 화합물과 반응시켜 R^3 가 래디칼  또는 래디칼  을 나타내는 일반식 (I) 의 화합물을 제조하거나,

<20> c) 하기 일반식 (A) 의 니트로메틸렌 유도체를, 경우에 따라 산-결합제의 존재하 및, 경우에 따라 희석제 및/또는 촉매의 존재하에서 하기 일반식 (B) 의 아민과 반응시켜 R^1 및 R^2 가 인접한 원자와 함께 환을 형성하지 않는 일반식 (I) 의 화합물을 제조함으로써 수득됨이 밝혀졌다.

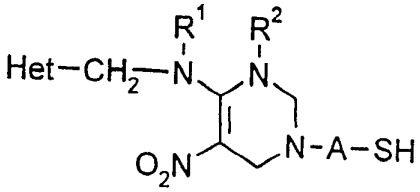


(II)

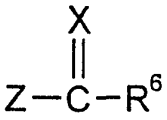
H_2N-A-R^3 (III)



(IV)

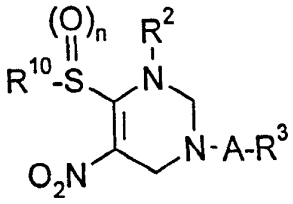


(IVa)



(V)

$XCN-R^9$ (VI)

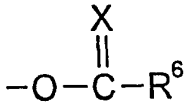


(A)

$Het-CH_2NHR^1$ (B)

<23> 상기 식에서,

<24> Het, R^1, R^2, R^3, R^6 및 A는 상기 언급한 의미를 가지며,

<25> Z 는 이탈 그룹, 예를 들어 할로겐 또는 래디칼  을 나타내고,

<26> 일반식 (V) 및 Z 의 정의에서 X 는 상기 언급한 의미를 가지며,

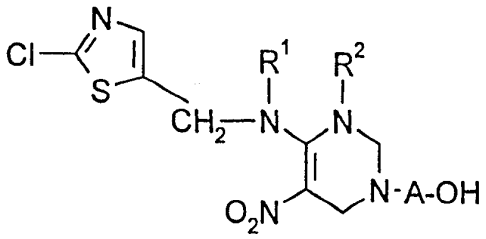
<27> 일반식 (VI) 에서 X는 O 또는 S 를 나타내고,

<28> R^9 는 R^6 에 언급된 래디칼 알킬, 아릴 및 아르알킬 중의 하나를 나타내며,

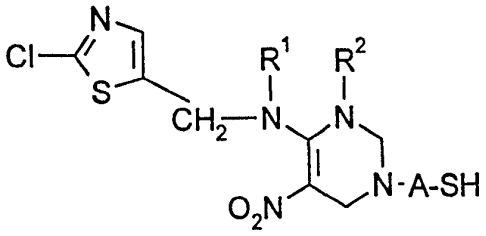
<29> R^{10} 은 C_1-C_4-알킬 또는 페닐을 나타내고,

<30> n 은 0, 1 또는 2 의 수를 나타낸다.

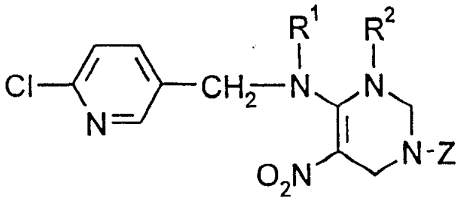
<31> 본 발명은 또한 하기 일반식 (IVb), (IVc) 및 (IVd) 의 니트로메틸렌 유도체에 관한 것이다.



(IVb)



(IVc)



(IVd)

<34> 상기 식에서,

<35> R^1,R^2 및 A는 상기 언급한 의미를 가지며,

Z 는 $-CH(CH_3)-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(\text{페닐})-OH$ 또는 $-(CH_2)_4-OH$ 를 나타낸다.

<37> 일반식에서, 임의로 치환된 알킬은 바람직하게는 1 내지 12, 특히는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬을 나타낸다. 이들의 바람직한 예로는 임의로 치환된 메틸, 에틸, n- 및 i-프로필 및 n-, i- 및 t-부틸이 언급될 수 있다.

<38> 일반식에서, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알케닐옥시 및 알케닐티오의 알케닐 부위는 바람직하게는 2 내지 6, 특히는 2 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알케닐을 나타낸다. 이들의 바람직한 예로는 임의로 치환된 에테닐, 프로펜-1-일, 프로펜-2-일 및 부텐-3-일이 언급될 수 있다.

<39> 일반식에서 임의로 치환된 사이클로알킬 또는 사이클로알킬렌은 바람직하게는 3 내지 10, 특히는 3, 5 또는 6 개의 탄소 원자를 갖는 모노-, 비- 및 트리사이클릭 사이클로알킬을 나타낸다. 이들의 바람직한 예로는 임의로 치환된 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 비사이클로[2,2,2]옥틸 및 아다만틸이 언급될 수 있다.

<40> 일반식에서, 임의로 치환된 알콕시는 바람직하게는 1 내지 6, 특히는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알콕시를 나타낸다. 이들의 바람직한 예로는 임의로 치환된 메톡시, 에톡시, n- 및 i-프로폭시, 및 n-, s- 및 t-부톡시가 언급될 수 있다.

<41> 일반식에서, 임의로 치환된 알킬티오는 바람직하게는 1 내지 6, 특히는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬티오를 나타낸다. 이들의 바람직한 예로는 임의로 치환된 메틸티오, 에틸티오, n- 및 i-프로필티오, 및 n-, s- 및 t-이소프로필티오, n-, s- 및 t-부틸티오가 언급될 수 있다.

<42> 일반식에서 아릴옥시, 아릴티오 및 아릴아미노의 아릴 부위와 같은 임의로 치환된 아릴은 바람직하게는 임의로 치환된 페닐 또는 나프틸, 특히는 페닐을 나타낸다.

<43> 일반식에서, 임의로 치환된 아르알킬 및 아릴알콕시, 아르알킬티오 및 아르알킬아미노의 아르알킬 부위는 아릴 부위(바람직하게는 페닐 또는 나프틸, 특히는 페닐) 에 바람직하게는 6 또는 10, 특히는 6 개의 탄소 원자를 갖고 직쇄 또는 측쇄일 수 있는 알킬 부위에 바람직하게는 1 내지 4, 특히는 1 또는 2 개의 탄소 원자를 가지며 아릴 부위 및/또는 알킬 부위가 임의로 치환된 아르알킬을 나타낸다. 이들의 바람직한 예로는 임의로 치환된 벤질 및 페닐에틸이 언급될 수 있다.

<44> 일반식에서 헤테로아릴은 바람직하게는 1 내지 3, 특히는 1 또는 2 개의 동일하거나 상이한 헤테로 원자 또는 헤테로 그룹을 갖는 헤테로방향족 5- 내지 7-원 환을 나타낸다. 헤테로 원자는 산소, 황 또는 질소이다. 이들의 래디칼로는 바람직하게는 푸릴, 티오페닐, 피라졸릴, 이미다졸릴, 1,2,3- 및 1,2,4-트리아졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 1,2,3-, 1,3,4-, 1,2,4- 및 1,2,5-옥사디아졸릴, 아제피닐, 피롤릴, 이소피롤릴, 피리딜, 피페라지닐, 피리다지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 1,3,5-, 1,2,4- 및 1,2,3-트리아지닐, 1,2,4-, 1,3,2-, 1,3,6- 및 1,2,6-옥사지닐, 옥세피닐, 티에피닐 및 1,2,4-디아제피닐이 언급될 수 있다.

<45> 일반식에서 임의로 치환된 래디칼은 하나 이상, 바람직하게는 1 내지 3, 특히는 1 또는 2 개의 동일하거나 상이한 치환체에 결합될 수 있다. 이들 치환체로서 바람직하게는 1 내지 4, 특히는 1 또는 2 개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, n- 및 i-프로필 및 n-, i- 및 t-부틸; 바람직하게는 사이클로알킬 부위에 3 내지 7, 특히는 5 또는 6 개의 탄소 원자를 가지며 직쇄 또는 측쇄 알킬 부위에 바람직하게는 1 내지 5 개, 특히는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬, 사이클로알킬아미노, 사이클로알킬알킬; 알킬 부위에 바람직하게는 1 내지 4, 특히는 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 아르알킬; 바람직하게는 1 내지 4, 특히는 1 또는 2 개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 ,예를 들어 메톡시, 에톡시, n- 및 i-프로폭시, 및 n-, i- 및 t-부톡시; 바람직하게는 1 내지 4, 특히는 1 또는 2 개의 탄소 원자를 갖는 알킬티오, 예를 들어 메틸티오, 에틸티오, n- 및 i-프로필티오, 및 n-, i- 및 t-부틸티오; 바람직하게는 1 내지 4, 특히는 1 또는 2 개의 탄소 원자 및 바람직하게는 1 내지 5, 특히는 1 내지 3 개의 할로겐 원자(여기에서 할로겐 원자는 동일하거나 상이하며 바람직하게는 불소, 염소 또는 브롬, 특히는 불소) 를 갖는 할로게노알킬, 예를 들어 트리플루오로메틸; 하이드록실, 할로겐, 바람직하게는 불소, 염소, 브롬 및 요오드, 특히는 불소, 염소 및 브롬; 시아노; 니트로; 아미노; 바람직하게는 알킬 그룹 당 1 내지 4, 특히는 1 또는 2 개의 탄소 원자를 갖는 모노알킬- 및 디알킬아미노 또는 모노- 또는 디알킬아미노카보닐, 예를 들어 메틸아미노, 메틸에틸아미노, n- 및 i-프로필아미노 및 메틸-n-부틸아미노; 카복실; 바람직하게는 2 내지 4, 특히는 2 또는 3 개의 탄소 원자를 갖는 카복실, 예를 들어 카보메톡시 및 카보에톡시; 바람직하게는 1 내지 4, 특히는 1 또는 2 개의 탄소 원자를 갖는 설포($-SO_3H$)알킬설포닐, 예를 들어 메틸설포닐 및 에틸설포닐; 바람직하게는 6 또는 10 개의 탄소 원자를 갖는 아릴설포닐, 예를 들어 페닐설포닐이 언급될 수 있다.

<46> Het 의 정의에서 피리딜 및 티아졸릴 래디칼은 1 또는 2 개의 동일하거나 상이한 치환체를 가지며, 이들 치환체로는 바람직하게는 할로겐(불소, 염소, 브롬 및 요오드, 바람직하게는 불소 또는 염소, 특히는 염소) 또는 메틸이 언급될 수 있다. Het 는 특히 바람직하게는 2-클로로-1,3-티아졸-5-일 및 2-클로로피리딘-5-일을 나타낸다.

<47> 바람직한 것으로 언급된 정의는 또한 이후 언급되는 정의의 바람직한 조합에도 유사하게 적용된다.

<48> 놀랍게도, 본 발명에 따른 일반식 (I) 의 치환된 1,2,3,4-테트라하이드로-5-니트로-피리미딘은 살충제 및 외부기생충 구제제로서 강력한 활성을 갖는 뚜렷한 특징을 나타낸다.

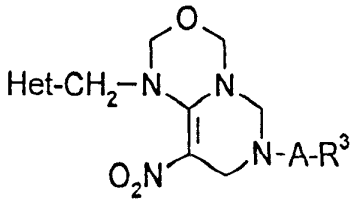
<49> 본 발명은 바람직하게는

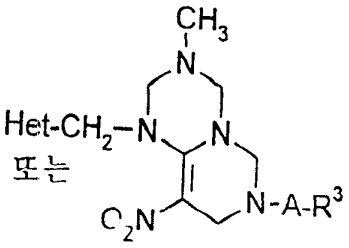
<50> Het 가 할로겐에 의해 임의로 치환된 피리딜 또는 할로겐에 의해 임의로 치환된 티아졸릴을 나타내고,

<51> R^1 은 메틸 또는 에틸을 나타내며,

<52> R^2 는 메틸 또는 에틸을 나타내고,

R^1 및 R^2 는 인접한 원자와 함께 예를 들어





또는

와 같은 OH 또는 C_{1-4} 알킬에 의해 임의로 치환된 포화

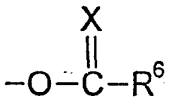
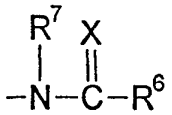
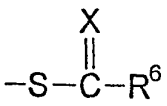
<54> 5- 또는 6-원 환을 형성하며,

<55> 여기에서,

<56> Het, A 및 R^3 는 상기 언급한 의미를 갖고,

<57> A 는 페닐, 할로겐, OH, CN, 아미노, 또는 모노- 또는 디-C_{1-4} 알킬아미노에 의해 임의로 치환될

수 있으며 2 내지 6 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌을 나타내거나, 추가로 사이클로프로필렌, 메틸사이클로프로필렌, 사이클로헥실렌 또는 사이클로옥틸렌을 나타내며,

R^3 는 래디칼  ,  및  중의 하나를 나타내고,

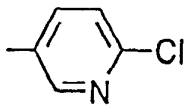
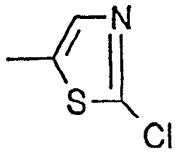
<58> 여기에서,

<59> R^6 는 각각 상기 언급한 바람직하거나 특히 바람직한 치환체 중에서 선택된 하나 이상의 동일하거나 상이한 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있는 C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{2-8} 알케닐, 페닐, 벤질, 피리딜, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 피롤릴, 페닐에틸, C_{1-4} 알콕시, C_{3-8} 사이클로알콕시, C_{3-8} 알켄옥시, 페녹시, 벤질옥시, 페닐에틸옥시, C_{1-8} 알킬티오, 페닐티오, 벤질티오, 페닐에틸티오, 아미노, C_{1-4} 알킬아미노, 디-C_{1-4} 알킬아미노, 페닐아미노, N-페닐-N-C_{1-4} -알킬아미노, 페닐-C_{1-4}-알킬아미노 또는 N-페닐-C_{1-4}-알킬-N-C_{1-4}-알킬아미노를 나타내며,

<60> R^7 은 수소 또는 C_{1-4} 알킬을 나타내고,

<61> X 는 산소 또는 황을 나타내는 일반식 (I) 의 화합물에 관한 것이다.

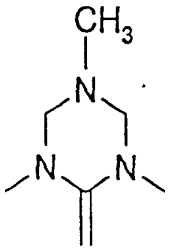
<62> 특히 바람직한 일반식 (I) 의 화합물은

Het 가  또는  을 나타내고,

<64> R^1 은 메틸 또는 에틸을 나타내며,

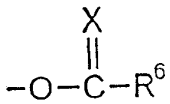
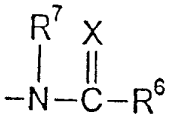
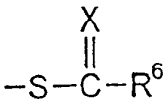
<65> R^2 는 메틸 또는 에틸을 나타내고,

<66> R^1 및 R^2 는 인접한 원자와 함께 포화된 5- 또는 6-원 환, 특히는 환



<68> 을 나타내며,

<69> A 는 각각 할로겐, 특히는 불소 또는 염소에 의해, 또는 페닐에 의해 임의로 치환될 수 있는 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌을 나타내거나, 추가로 사이클로헥실렌을 나타내며,

R^3 는 래디칼  ,  및 

<71> 중의 하나를 나타내고,

<72> 여기에서,

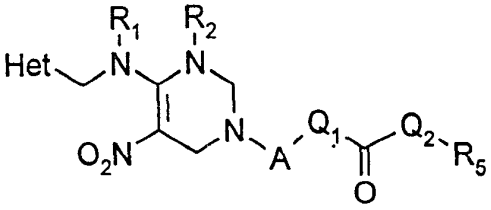
<73> R^6 는 각각 C_{1-4}-알킬, 불소 또는 염소와 같은 할로겐, 또는 CN 에 의해 임의로 치환될 수 있는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, s-부틸, t-부틸, n-헥실과 같은 C_{1-6} 알킬, 메톡시, 에톡시, n- 또는 i-프로폭시, 메틸아미노, 디메틸아미노, 에틸아미노, 디에틸아미노, 에틸메틸아미노, n-프로필아미노, 디-(n-프로필)아미노, 메틸(n-프로필)아미노, 에틸(n-프로필)아미노, 메틸이소프로필아미노, 에틸이소프로필아미노, 이소프로필(n-프로필)아미노, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로펜틸메틸, 사이클로펜틸에틸, 사이클로펜틸-n-프로필, 사이클로펜틸이소프로필, 사이클로헥실메틸, 사이클로헥실에틸, 사이클로헥실-n-프로필, 사이클로헥실이소프로필, 페닐메틸, 페닐에틸, 페닐-n-프로필 및/또는 페닐이소프로필, 페닐, 피리딜, 이미다졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 페녹시, 메틸티오, 에틸티오, n- 또는 I-프로필티오와 같은 C_{1-4} 알킬티오, 또는 페닐티오를 나타내며,

<74> R^7 은 메틸 또는 수소를 나타내고,

<75> X 는 산소 또는 황을 나타내는 일반식 (I) 의 화합물이다.

<76> 본 발명에 따른 일반식 (I) 의 화합물의 예는 하기 표 1 내지 128 에 기재되었다.

<77> [표 1]



(I-1)

<79> 표 1 의 화합물은 Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 이고, A가 CH_2CH_2- 이며, Q_1 이 O 이고, Q_2 가 O 이며, R_5 는 하기 정의되는 일반식 (I-1) 의 화합물이다.

<80> Me 는 메틸을 나타내고, Et 는 에틸을 나타내며, Pr 은 프로필을 나타내고, Bu는 부틸을 나타낸다.

화합물 번호	R_5
1	Me
2	Et
3	Pr
4	i-Pr
5	사이클로-Pr
6	n-Bu
7	t-Bu
8	$-CH_2$-t-Bu
9	$-CH_2(CH_2)_5Cl$

<82> [표 2]

<83> 표 2 는 Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 이고, A 가 $-CH_2CH_2-$ 이며, Q_1 이 O 이고, Q_2 가 NH 이며, R_5 는 표 1 에 정의된 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<84> [표 3]

<85> 표 3 은 Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 이고, A 가 $-CH_2CH_2-$ 이며, Q_1 이 NH 이고, Q_2 가 O 이며, R_5 는 표 1 에 정의된 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<86> [표 4]

<87> 표 4 는 Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 이고, A 가 $-CH_2CH_2-$ 이며, Q_1 이 NH 이고, Q_2 가 NH 이며, R_5 는 표 1 에 정의된 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<88> [표 5]

<89> 표 5 는 Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 이고, A 가 $-CH_2CH_2CH_2-$ 이며, Q_1 이 O 이고, Q_2 가 O 이며, R_5 는 표 1 에 정의된 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<90> [표 6]

<91> 표 6 은 Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 이고, A 가 $-CH_2CH_2CH_2-$ 이며, Q_1 이 O 이고, Q_2 가 NH 이며, R_5 는 표 1 에 정의된 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<92> [표 7]

<93> 표 7 은 Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 이고, A 가 $-CH_2CH_2CH_2-$ 이며, Q_1 이 NH 이고, Q_2 가 O 이며, R_5 는 표 1 에 정의된 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<94> [표 8]

<95> 표 8 은 Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 이고, A 가 $-CH_2CH_2CH_2-$ 이며, Q_1 이 NH 이고, Q_2 가 NH 이며, R_2 는 표 1 에 정의된 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<96> [표 9]

<97> 표 9 는 Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 이고, A 가 $-CH(CH_3)CH_2-$ 이며, Q_1 이 O 이고, Q_2 가 O 이며, R_5 는 표 1 에 정의된 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<98> [표 10]

<99> 표 10 은 Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 이고, A 가 $-CH(CH_3)CH_2-$ 이며, Q_1 이 O 이고, Q_2 가 NH 이며, R_5 는 표 1 에 정의된 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<100> [표 11]

<101> 표 11 은 Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 이고, A가 $-CH(CH_3)CH_2-$ 이며, Q_1 이 NH 이고, Q_2 가 O 이며, R_5 는 표 1 에 정의된 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<102> [표 12]

<103> 표 12 는 Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 이고, A 가 $-CH(CH_3)CH_2-$ 이며, Q_1 이 NH 이고, Q_2 가 NH 이며, R_5 는 표 1 에 정의된 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<104> [표 13]

<105> 표 13 은 Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 이고, A 가 $-CH_2CH(CH)_3-$ 이며, Q_1 이 O 이고, Q_2 가 O 이며, R_5 는 표 1 에 정의된 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<106> [표 14]

<107> 표 14 는 Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 이고, A 가 $-CH_2CH(CH)_3-$ 이며, Q_1 이 O 이고, Q_2 가 NH 이며, R_5 는 표 1 에 정의된 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<108> [표 15]

<109> 표 15 는 Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 이고, A 가 $-CH_2CH(CH)_3-$ 이며, Q_1 이 NH 이고, Q_2 가 O 이며, R_5 는 표 1 에 정의된 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<110> [표 16]

<111> 표 16 은 Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 이고, A 가 $-CH_2CH(CH)_3-$ 이며, Q_1 이 NH 이고, Q_2 가 NH 이며, R_5 는 표 1 에 정의된 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<112> [표 17 내지 32]

<113> 표 17 내지 32 각각은 A, Q_1, Q_2 및 R_5 가 표 1 내지 16 에 언급된 의미를 가지며, Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Et 인 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<114> [표 33 내지 48]

<115> 표 33 내지 48 각각은 A, Q_1, Q_2 및 R_5 가 표 1 내지 16 에 언급된 의미를 가지며, Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Et 이며, R_2 가 Me 인 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<116> [표 49 내지 64]

<117> 표 49 내지 64 각각은 A, Q_1, Q_2 및 R_5 가 표 1 내지 16 에 언급된 의미를 가지며, Het 가 2-클로로피리딘-5-일이고, R_1 이 Et 이며, R_2 가 Et 인 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<118> [표 65 내지 80]

<119> 표 65 내지 80 각각은 A, Q_1, Q_2 및 R5 가 표 1 내지 16 에 언급된 의미를 가지며, Het 가 2-클로로티아졸-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Me 인 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<120> [표 81 내지 96]

<121> 표 81 내지 96 각각은 A, Q_1, Q_2 및 R_5 가 표 1 내지 16 에 언급된 의미를 가지며, Het 가 2-클로로티아졸-5-일이고, R_1 이 Me 이며, R_2 가 Et 인 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<122> [표 97 내지 112]

<123> 표 97 내지 112 각각은 A, Q_1, Q_2 및 R_5 가 표 1 내지 16 에 언급된 의미를 가지며, Het 가 2-클로로티아졸-5-일이고, R_1 이 Et 이며, R_2 가 Me 인 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

<124> [표 113 내지 128]

<125> 표 113 내지 128 각각은 A, Q_1, Q_2 및 R5 가 표 1 내지 16 에 언급된 의미를 가지며, Het 가 2-클로로티아졸-5-일이고, R_1 이 Et 이며, R_2 가 Et 인 일반식 (I-1) 의 화합물을 포함한다.

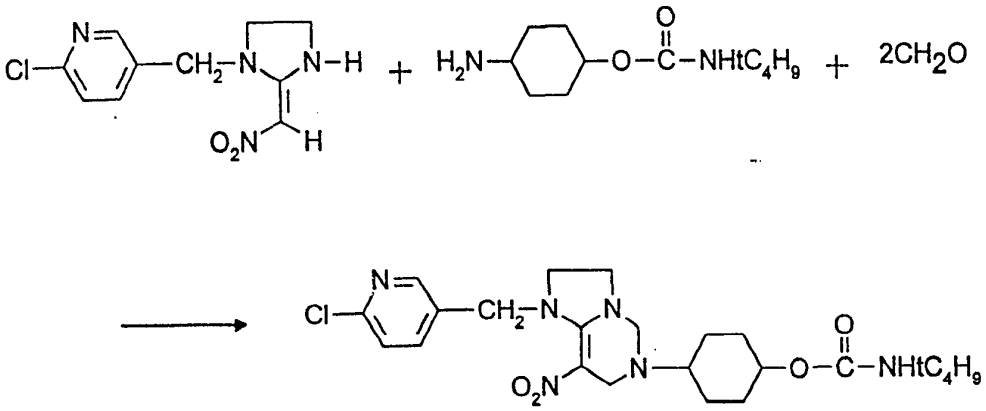
<126> 일반식 (I) 의 화합물에 대해 제시된 래디칼의 일반적인 정의 및 바람직한 정의는 또한 나머지 일반식들의 화합물(중간체 또는 전구체) 에도 유사하게 적용된다.

<127> 본 발명에 따른 그밖의 다른 바람직한 화합물은 일반식 (I) 의 치환된 1,2,3,4-테트라하이드로-5-니트로-피리미딘 및 산부가 생성물이다.

<128> 부가 반응에 적용될 수 있는 산은 바람직하게는 할로겐화수소산, 예를 들어 염산, 브롬산, 특히는 염산, 추가로 인산, 황산, 질산, 아세트산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 말린산, 타르타르산, 말레인산,

푸마르산, 메탄설폰산, 벤조산, 치환 벤조산, 포름산, 클로로아세트산, 톨루엔설폰산, 벤젠설폰산, 트리클로로아세트산, 프탈산, 나프탈렌설폰산, 니코틴산, 시트르산 및 아스코르빈산을 포함한다.

<129> 예를 들어, 본 발명에 따른 방법 a) 에 대해 3-(2-클로로피리딘-5-일-메틸)-2-니트로메틸렌-이미다졸리딘, 4-t-부틸카바모일옥시사이클로헥실아민 및 적어도 2 배 몰량의 포름알데히드를 출발물질로 사용하는 경우에, 상응하는 반응은 하기 도식에 의해 나타내 질 수 있다 :



<131> 본 발명에 따른 방법에 출발 물질로 사용되는 일반식 (II) 의 화합물은 공지되어 있고/있거나 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다(참조예 : 독일연방공화국 공개 제 2,514,402 호, 유럽 공개 제 136,636 호, 유럽 공개 제 154, 178 호 및 유럽 공개 제 163,855 호).

<132> 본 발명에 따른 방법에 출발 물질로서 추가로 사용되는 일반식 (III) 의 아민은 유기 화학의 일반적으로 공지된 화합물이다.

<133> 일반식 (I) 의 신규한 화합물을 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법은 바람직하게는 희석제를 사용하여 수행한다. 적합한 희석제는 물 및 반응에 불활성인 유기용매이다. 이들로는 바람직하게는 펜탄, 헥산, 헵탄, 사이클로헥산, 석유 에테르, 벤진, 리그로인, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메틸렌 클로라이드, 에틸렌 클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로벤젠 및 o-디클로로벤젠과 같은 임의로 할로겐화된 지방족 및 방향족 탄화수소, 디에틸 에테르, 디부틸에테르, 글리콜 디메틸 에테르 및 디글리콜 디메틸 에테르, 테트라하이드로푸란 및 디옥산과 같은 에테르, 및 메탄올, 에탄올, n-프로판올 및 이소프로판올과 같은 알콜이 포함된다. 알콜 및 물의 혼합물이 바람직하게는 사용된다. 경우에 따라, 본 발명에 따른 방법은 산화되지 않는 산 촉매의 존재하에서 수행한다. 염산 및 브롬화수소산과 같은 할로겐화수소산, 인산, 및 아세트산 및 프로피온산과 같은 저급 카복실산이 특히 유용한 것으로 입증되었다.

<134> 본 발명에 따른 방법을 수행하는 경우에, 반응 온도는 넓은 범위 내에서 변화될 수 있다. 일반적으로, 반응은 - 20 ℃ 내지 +120 ℃, 바람직하게는 0 ℃ 내지 +80 ℃ 의 온도에서 수행한다.

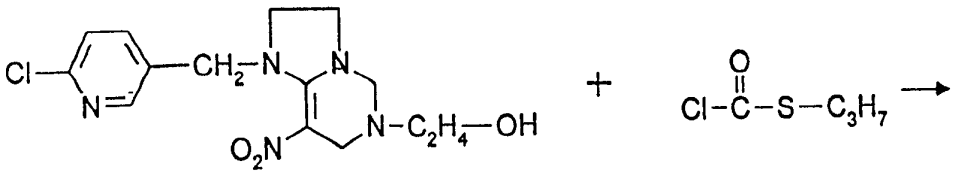
<135> 일반적으로, 본 발명에 따른 방법은 대기압하에서 수행한다. 그러나, 승압 또는 감압하에서 본 발명에 따른 방법을 수행할 수도 있다.

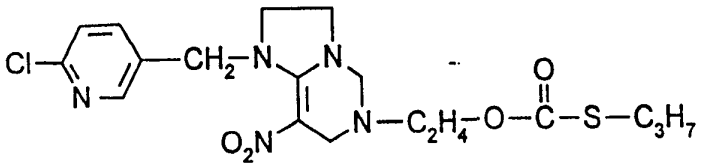
<136> 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위하여, 일반식 (II) 의 니트로메틸렌 유도체 1 몰당 1 내지 1.5 몰, 바람직하게는 1 내지 1.2 몰의 일반식 (III) 의 아민 및 2 내지 4 몰, 바람직하게는 2 내지 3 몰의 포름알데히드가 사용된다.

<137> 경우에 따라, 일반식 (III) 의 아민은 그의 수용액 형태로 사용될 수 있다. 포름알데히드는 본 발명에 따른 방법을 위해 수용액 상태로 사용된다. 일반적으로, 반응은 적합한 희석제 중에서 수행하고, 반응 혼합물을 각 경우에 필요한 온도에서 수시간동안 교반한다. 본 발명에 따른 방법에서 후처리는 각 경우에 통상적인 방법에 의해 수행한다.

<138> 일반식 (I) 의 화합물의 산부가염은 통상적인 염 형성 방법에 의해, 예를 들어 일반식 (I) 의 화합물을 적합한 불활성 용매 중에서 교반하고, 산, 예를 들어 염산을 가함으로써 간단한 방법으로 수득할 수 있으며, 이들은 공지된 방법으로, 예를 들어 여과에 의해 분리하고, 필요에 따라 불활성 유기 용매로 세척함으로써 정제할 수 있다.

<139> 예를 들어, 본 발명에 따른 방법 b) 를 수행하는데 6,7-디하이드로-6-(2-하이드록시에틸)-8-니트로-(5H)-3-(2-클로로피리딘-5-일-메틸)-이미다졸리디노-(2,3f)-피리미딘 및 티오프로필 클로로포르메이트가 출발 물질로 사용되는 경우에, 본 발명에 따른 방법은 하기 반응식으로 나타낼 수 있다:





<141> 일반식 (IV) 의 화합물의 그 자체가 공지되었거나 공지된 방법과 유사하게 제조할 수 있다(참조 : 유럽 공개 제 375,613 호, 316,843 호, 407,594 호). 일반식 (V) 의 화합물은 공지되어 있다.

<142> 일반식 (IV) 및 (V) 의 화합물은 바람직하게는 희석제를 사용하여 염기성 반응보조제의 존재하에서 수행한다.

<143> 본 발명에 따른 방법 2b) 를 수행하기 위한 적합한 희석제는 모든 불활성 유기용매이다.

<144> 이들로는 예를 들어, 할로게노탄화수소, 특히 테트라클로로에틸렌, 테트라클로로에탄, 디클로로프로판, 메틸렌 클로라이드, 디클로로부탄, 클로로포름, 사염화탄소, 트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 펜타클로로에탄, 디플루오로벤젠, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 클로로톨루엔 및 트리클로로벤젠과 같은 클로로탄화수소; 에틸 프로필 에테르, 메틸-t-부틸 에테르, n-부틸 에테르, 디-n-부틸 에테르, 디이소부틸 에테르, 디-이소아밀 에테르, 디이소프로필 에테르, 아니솔, 페네톨, 사이클로헥실 메틸 에테르, 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라하이드로푸란, 디옥산 및 디클로로디에틸 에테르와 같은 에테르; 니트로메탄, 니트로에탄, 니트로벤젠, 클로로니트로벤젠 및 o-니트로톨루엔과 같은 니트로탄화수소; 아세토니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, 벤조니트릴 및 m-클로로벤조니트릴과 같은 니트릴; 헵탄, 헥산, 노난 및 시멘과 같은 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소; 비점이 70 ℃ 내지 190 ℃ 범위인 벤진 분획, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 석유 에테르, 리그로인, 옥탄, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌; 에틸 아세테이트 및 이소부틸 아세테이트와 같은 에스테르; N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 및 아세톤 또는 메틸에틸 케톤과 같은 케톤이 언급될 수 있다. 상기 언급된 용매 및 희석제의 혼합물이 또한 적합하다.

<145> 테트라하이드로푸란 및 디옥산과 같은 에테르가 바람직하다.

<146> 아민, 특히 삼급 아민 뿐 아니라 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토금속 화합물과 같은 사용될 수 있는 염기성 반응 보조제는 모든 적합한 산-결합제이다. 이들의 예로 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 및 바륨의 수산화물, 산화물 및 탄산염, 추가로 트리메틸아민, 트리벤질아민, 트리이소프로필아민, 트리부틸아민, 트리벤질아민, 트리사이클로헥실아민, 트리아밀아민, 트리헥실아민, N,N-디메틸아닐린, N,N-디메틸-톨루이딘, N,N-디메틸-p-아미노피리딘, N-메틸-피롤리딘, N-메틸피페리딘, N-메틸-이미다졸, N-메틸-피롤, N-메틸-모르폴린, N-메틸-헥사메틸렌이민, 피리딘, 퀴놀린, α-피콜린, β-피콜린, 이소퀴놀린, 피리미딘, 아크리딘, N,N,N',N'-테트라-메틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라에틸렌디아민, 퀴녹살린, N-프로필-디이소프로필아민, N,N'-디메틸-사이클로헥실아민, 2,6-루티딘, 2,4-루티딘, 트리에틸렌디아민, 디아자비사이클로옥탄(DABCO), 디아자비사이클로노넨 (DBN) 또는 디아자비사이클로운데센이 언급될 수 있다.

<147> 나트륨 및 칼륨의 수산화물 또는 예를 들어 트리에틸아민, 트리벤질아민 또는 트리헥실아민과 같은 상급 아민이 바람직하게 사용된다.

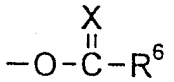
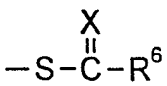
<148> 방법 2b) 는 일반식 (IV) 의 화합물 및 일반식 (V) 의 화합물을 과량의 상기 언급한 염기성 반응보조제중의 하나의 존재하에 상기 언급한 희석제 중의 하나중에서 배합시키고, 교반하고, 경우에 따라 혼합물을 가열시킴으로써 수행한다.

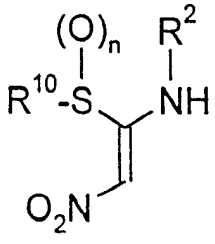
<149> 반응시간은 대략 0.5 내지 48 시간이다. 반응은 일반적으로 + 10 ℃ 내지 + 200 ℃, 바람직하게는 + 20 ℃ 내지 + 150 ℃ 의 온도, 특히 바람직하게는 실온 또는 사용한 희석제의 비점에서 수행된다. 반응은 바람직하게는 혼합물이 필요한 반응 온도로 가열될 때 반응조건하에 설정된 압력하에서 수행된다. 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위하여, 일반식 (IV) 의 화합물 1 몰당 1.0 내지 4.0 몰, 바람직하게는 1.0 내지 2.0 몰의 일반식 (V) 의 화합물이 일반적으로 사용된다.

<150> 반응이 종료되면, 반응 혼합물을 경우에 따라 진공중에서 농축(약 50% 까지)시키고, 잔류물을 수성산으로 처리한 후, 일반식 (I) 의 화합물을 그 자체가 공지된 방법에 따라 후처리한다. 수득된 생성물을 재결정화, 진공 증류 또는 칼럼 크로마토그래피에 의해 통상적인 방법으로 정제시킬 수 있다(참조 : 제조 실시예).

<151> 본 발명에 따른 방법 2b) 를 수행하는데 사용되는 일반식 (IV), (IVa) 및 (IVb, c, d) 의 화합물은 (2a) 에 제시된 방법과 유사하게 제조할 수 있다.

<152> 방법 2c) 에 출발물질로 사용된 일반식 A 의 화합물은 하기 일반식 (C) 의 화합물을 적어도 2 배몰량의 포름알데히드의 존재하, 경우에 따라 산성 촉매의 존재하 및 경우에 따라 희석제의 존재하에서 방

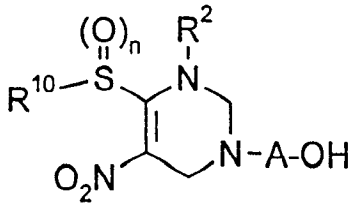
법 (2a) 에서와 같이 반응시키거나, R^3가 래디칼  및  중의 하나를 나타내는 일반식 (1) 의 화합물인 경우에, 일반식 (C) 의 니트로메틸렌 유도체를 방법 2a) 에 제시된 바와 같이 적어도 2 배 몰량의 포름알데히드의 존재하, 경우에 따라 산성 촉매의 존재하 및 경우에 따라 희석제의 존재하에서 하기 일반식 (D) 의 아미노 알콜 또는 하기 일반식 (D^1) 의 아미노티오 알콜과 반응시켜 하기 일반식 (E) 의 화합물을 수득하고, 이 화합물을, 경우에 따라 산-결합제의 존재하, 및 경우에 따라 희석제 및/또는 촉매의 존재하에서 하기 일반식 (V)의 화합물과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.



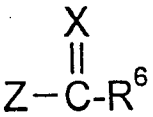
(C)

$H_2N-A-OH$ (D)

$H_2N-A-SH$ (D^1)



(E)



(V)

$XCN-R^9$ (VI)

<155> 상기 식에서,

<156> R^2,R^6, R^9, R^{10}, A, n, Z 및 X 는 상기 언급한 의미를 갖는다.

<157> 일반식 B 의 아민은 공지되어 있고(예 : EP 30 23 389; GB 22 28 003), 일반식 C 의 니트로메틸렌 유도체는 공지(FR 23 11 003; DE 26 21 092) 되어 있거나 공지된 방법과 유사하게 제조할 수 있다.

<158> 방법 (2c) 는 방법 (2b)에 제시된 조건 하에서 이 방법에 따라 수행한다.

<159> 본 발명에 따른 일반식 (I) 의 화합물은 해충을 구제하는데 사용될 수 있다. 해충은 식물 또는 고등 동물에 해로운 원치않는 동물 해충, 특히 곤충, 응애 및 선충이다.

<160> 활성화합물은 또한 농업, 임업, 저장품 및 재료의 보호, 및 위생분야에서 출현하는 동물 해충들, 바람직하게는 절지동물, 특히 곤충, 거미아강류 및 선충을 구제하는데 적합하며, 우수한 식물 내성 및 온혈 동물에 허용되는 독성을 갖는다. 이들은 정상적으로 감수성 및 내성이 있는 종들 및 모든 또는 일부의 성장기에 대해 활성이 있다. 상기 언급된 해충으로는 하기의 것들이 포함된다:

쥐며느리(Isopoda) 목, 예를 들어 오니스쿠스 아셀루스(Oniscus asellus), 아르마딜리디움 불가레(Armadillidium vulgare) 및 포르셀리오 스카베르(Porcellio scaber).

노래기(Diplopoda) 목, 예를 들어 블라니울루스 구툴라투스(Blaniulus guttulatus).

지네(Chilopoda) 목, 예를 들어 게오필루스 카르포파구스(Geophilus carpophagus) 및 스쿠티게라 종(Scutigera spec.).

심필라(Symphyla) 목, 예를 들어 스쿠티게렐라 임마쿨라타(Scutigerella

immaculata).

좀(Thysanura)목, 예를 들어 레피스마 사카리나(Lepisma saccharina)

콜렘볼라(Collembola) 목, 예를 들어 오니키우루스 아르마투스(Onychiurus armatus).

메뚜기(Orthoptera)목, 예를 들어 블라타 오리엔탈리스(Blatta orientalis), 페리플라네타 아메리카나(Periplaneta americana), 류코파에아 마데라에(Leucophaea maderae), 블라텔라 게르마니카(Blattella germanica), 아케타 도메스티쿠스(Acheta domesticus), 그릴로탈파 아종(Gryllotalpa spp.), 로쿠스타 미그라토리아 미그라토리오이데스(Locusta migratoria migratorioides), 멜라노플루스 디페렌티알리스(Melanoplus differentialis) 및 쉬스토세르카 그레가리아(Schistocerca gregaria).

집게벌레(Dermaptera)목, 예를 들어 포르피쿨라 아우리쿨라리아(Forficula auricularia)

흰개미(Isoptera)목, 예를 들어 레티쿨리테르메스 아종(Reticulitermes spp.).

이(Anoplura)목, 예를 들어 필록세라 바스타트릭스(Phylloxera vastatrix), 펨피구스 아종(Pemphigus spp.), 페디쿨루스 휴마누스 코르포리스(Pediculus humanus corporis), 하에마토피누스 아종(Haematopinus spp.) 및 리노그나투스 아종(Linognathus spp.).

털이(Mallophaga)목, 예를 들어 트리코덱테스 아종(Trichodectes spp.) 및 다말리네아 아종(Damalinea spp.).

총채벌레(Thysanoptera)목, 예를 들어 헤르시노트리프스 페모랄리스(Hercinothrips femoralis) 및 트리프스 타바치(Thrips tabaci).

이시아(Heteroptera)목, 예를 들어 유리가스테르 아종(Eurygaster spp.), 디스데르쿠스 인테르메디우스(Dysdercus intermedius), 피에스마 쿠아드라타(Piesma quadrata), 시멕스 렉툴라리우스(Cimex lectularius), 로드니우스 프롤릭수스(Rhodnius prolixus) 및 트리아토마 아종(Triatoma spp.).

매미(Homoptera)목, 예를 들어 알레우로데스 브라시카에(Aleurodes brassicae), 베미시아 타바치(Bemisia tabaci), 트리알레우로데스 바포라리오룸(Trialeurodes vaporariorum), 아피스 고시피(Aphis gossypii), 브레비코리네

브라시카에 (Brevicoryne brassicae), 크리프토미주스 리비스(Cryptomyzus ribis), 아피스 파바에(Aphis fabae), 도랄리스 포미(Doralis pomi), 에리오소마 라니게룸(Eriosoma lanigerum), 히알로프테루스 아룬디니스(Hyalopterus arundinis), 마크로시품 아베나에(Macrosiphum avenae), 미주스 아종(Myzus spp.), 포로돈 휴뮬리(Phorodon humuli), 로팔로시품 파디(Rhopalosiphum padi), 엠포아스카 아종(Empoasca spp.), 유셀리스 빌로바투스(Euscelis bilobatus), 네포테틱스 신크티세프스(Nephotettix cincticeps), 레카니움 코르니(Lecanium corni), 사이세티아 올레아에(Saissetia oleae), 라오델팍스 스트리아텔루스(Laodelphax striatellus), 닐라파르바타 루겐스(Nilaparvata lugens), 아오니디엘라 아우란티(Aonidiella aurantii), 아스피디오투스 헤데라에(Aspidiotus hederae), 슈도코쿠스 아종(Pseudococcus spp.) 및 프실라 아종(Psylla spp.)

나비(Lepidoptera) 목, 예를 들어 펙티노포라 고시피엘라(Pectinophora gossypiella), 부팔루스 피니아리우스(Bupalus piniarius), 케이마토비아 브루마타(Cheimatobia brumata), 리토콜레티스 블란카르델라(Lithocolletis

blancardella), 히포노메우타 파델라(Hyponomeuta padella), 플루텔라 마쿨리페니스(Plutella maculipennis), 말라코소마 네우스트리아(Malacosoma neustria), 유프록티스 크리소레아 (Euproctis chrysorrhoea), 리만트리아 아종(Lymantria spp.), 부쿨라트릭스 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.), 스포도프테사 엑시구아(Spodoptesa exigua), 마메스트라 브라시카에(Mamestra brassicae), 파놀리스 플람메아(Panolis flammea), 프로데니아 리투라(Prodenia litura), 스포도프테라 아종(Spodoptera spp.), 트리코플루시아 니(Trichoplusia ni), 카르포카프사 포모넬라(Carpocapsa pomonella), 피에리스 아종(Pieris spp.), 칠로 아종(Chilo spp.), 피라우스타 누비랄리스(Pyrausta nubilalis), 에페스티아 쿠에니엘라(Ephestia kuehniella), 갈레리아 멜로넬라(Galleria mellonella), 티네올라 비셀리엘라(Tineola bisselliella), 티네아 펠리오넬라(Tinea pellionella), 호프만노필라 슈도스프레텔라(Hofmann-ophila pseudospretella), 카코에시아 포

다나(Cacoecia podana), 카푸아 레티쿨라나 (Capua reticulana), 코리스토네우라 푸미페라나(Choristoneura fumiferana), 클리시아 암비구엘라(Clysia ambiguella), 호모나 마그나니마(Homona magnanima) 및 토르트릭스 비리다나(Tortrix viridana).

딱정벌레(Coleoptera)목, 예를 들어, 아노비움 푼크타툼(Anobium punctatum), 리조페르타 도미니카(Rhizopertha dominica), 아칸토스셀리데스 오브텍투스(Acanthoscelides obtectus), 힐로트루페스 바줄루스(Hylotrupes bajulus), 아겔라스티카 알니(Agelastica alni), 렙티노타르사 데셈리네아타(Leptinotarsa decemlineata), 파에돈 코클레아리아에(Phaedon cochleariae), 디아브로티카 아종(Diabrotica spp.), 프실리오데스 크리소세팔라 (Psylliodes chrysocephala), 에필라크나 바리베스티스 (Epilachna varivestis), 아토마리아 아종(Atomaria spp.), 오리자에필루스 수리나멘시스(Oryzaephilus surinamensis), 안토노무스 아종(Anthonomus spp.), 시토필루스 아종(Sitophilus spp.), 오티오린쿠스 술카투스(Otiorrhynchus sulcatus), 코스모폴리테스 소르디두스(Cosmopolites sordidus), 세우토린쿠스 아시밀리스

(Ceuthorrhynchus assimilis), 히페라 포스티카(Hypera postica), 더메스테스 아종(Dermestes spp.), 트로고더마 아종(Trogoderma spp.), 안트레누스 아종(Anthrenus spp.), 아타게누스 아종(Attagenus spp.), 릭투스 아종(Lyctus spp.), 멜리게테스 아에네우스(Meligethes aeneus), 프티누스 아종(Pti-nus spp.), 니프투스 홀로레우쿠스(Niptus hololeucus), 기비움 프실로이데스(Gibbim psylloides), 트리볼리움 아종(Tribolium spp.), 테네브리오 몰리토르(Tenebrio molitor), 아그리오테스 아종(Agriotes spp.), 코노데루스 아종(Conoderus spp.), 멜로론타 멜로론타(Melolontha melolontha), 암피말론 솔스티티알리스(Amphimallon solstitialis) 및 코스텔리트라 제알란디카(Costelytra zealandica).

벌(Hymenopera)목, 예를 들어 디프리온 아종(Diprion spp.), 호플로캄파 아종(Hoplocampa spp.), 라시우스 아종(Lasius spp.), 모노모리움 파라오니스(Monomorium pharaonis) 및 베스파 아종(Vespa spp.).

파리(Diptera)목, 예를 들어 아에데스 아종(Aedes spp.), 아노펠레스 아종(Anopheles spp.), 쿨렉스 아종(Culex spp.), 드로소필라 멜라노가스터

(Drosophila melanogaster), 무스카 아종(musca spp.), 파니아 아종(Fannia spp.), 칼리포라 에리트로세팔라(Calliphora erythrocephala), 루실리아 아종(Lucilia spp.), 크리소미아 아종(Chrysomyia spp.), 쿠테레브라 아종(Cuterebra spp.), 가스트로필루스 아종(Gastrophilus spp.), 히포보스카 아종(Hyppobosca spp.), 스토목시스 아종(Stomoxys spp.), 오에스트루스 아종(Oestrus spp.), 히포더마 아종(Hypoderma spp.), 타바누스 아종(Tabanus spp.), 탄니아 아종(Tannia spp.), 비비오 호르툴라누스(Bibio hortulanus), 오시넬라 프리트(Oscinella frit), 포르비아 아종(Phorbia spp.), 페고미아 히오스시아미(Pegomyia hyoscyami), 세라티티스 카피타타(Ceratitis capitata), 다쿠스 올레아에(Dacus oleae) 및 티풀라 팔루도사(Tipula paludosa).

벼룩(Siphonaptera)목, 예를 들어 크세노프실라 케오피스(Xenopsylla cheopis) 및 세라토필루스 아종(Ceratophyllus spp.).

거미(Arachnida)목, 예를 들어 소르피오 마우루스(Scorpio maurus) 및 라트로덱투스 막탄스(Latrodectus mactans).

응애(Acarina)목, 예를 들어, 아카루스 시로(Acarus siro), 아르가스 아종

(Argas spp.), 오르니토도로스 아종(Ornithodoros spp.), 데르마니수스 갈리나에 (Dermanyssus gallinae), 에리오피예스 리비스(Eriophyes ribis), 필로콥트루타 올레이보라(Phyllocoptruta oleivora), 부필루스 아종(Boophilus spp.), 리피세팔루스 아종(Rhipicephalus spp.), 암블욤마 아종(Amblyomma spp.), 하이알롬마 아종(Hyalom-ma spp.), 익소데스 아종(Ixodes spp.), 프소롭테스 아종(Psoroptes spp.), 코리옵테스 아종(Chorioptes spp.), 사르콥테스 아종(Sarcoptes spp.), 타르소네무스 아종(Tarsonemus spp.), 브료비아 프라에티오사(Bryobia praetiosa), 파노니쿠스 아종(Panonychus spp) 및 테트라니쿠스 아종(Tetranychus spp.).

식물병원성 선충류는 프라틸렌쿠스 아종(Pratylenchus spp), 라도폴루스 시밀리스(Radopholus similis), 디틸렌쿠스 디프사시(Ditylenchus dipasaci), 틸렌쿨루스 세미펜네트란스(Tylenchulus semipenetrans), 헤테로데라 아종(Heterodera spp.), 멜로이도긴 아종(Meloidogyne spp.), 아페렌코이데스 아종(Aphelenchoides spp.), 론기도루스 아종(Longidorus spp.), 크시피네마 아종(Xiphinema spp) 및 트리코도루스 아종(Trichodorus spp.)을 포함한다.

<170> 살충제, 살비제 및 살선충제로서 사용되웅 경우에, 본 발명에 따른 활성 화합물은 그의 상업적으로 이용되는 제제 중 및 살충제, 유인제, 살균제, 살비제, 살선충제, 살진균제, 성장 억제 물질 또는 제초제와 같은 기타 활성 화합물과의 혼합물로서 이들 제제로 부터 제조된 사용 형태로 존재할 수 있다. 살충제에는 특히, 예를 들어 포스페이트, 카바메이트, 카복실레이트, 염소화 탄화수소, 페닐우레아 및 미생물에 의해 생성된 물질 등이 포함된다.

<171> 본 발명에 따른 활성 화합물들은 또한 그의 상업적으로 이용되는 제제 중 및 상승제와의 혼합물로서 이들 제제로 부터 제조된 사용형으로 존재할 수 있다. 상승제는 첨가되는 상승제 그 자체가 활성화될 필요없이 활성 화합물의 작용을 증가시키는 화합물이다.

<172> 상업적으로 이용되는 제제로 부터 제조된 사용형의 활성 화합물 양은 상당한 범위내에서 변화될 수 있다. 사용형의 활성 화합물의 농도는 0.0000001 내지 95 중량 %, 바람직하게는 0.0001 내지 1 중량 %이다.

<173> 화합물은 사용형에 적합한 통상적인 방법으로 사용될 수 있다.

<174> 본 발명에 따른 화합물은 또한 성장성 및 생식성 전파 물질, 예를 들어 곡물, 옥수수, 채소 등의 종자, 등 또는 양파, 묘종 등을 처리하는데 특히 적합하다. 위생 해충 및 저장품의 해충에 사용하는 경우에, 활성 화합물은 목재 및 점토에 뛰어난 잔류 활성을 나타내고, 석회 물질상의 알칼리에 우수한 안정성을 나타낸다.

<175> 활성 화합물을 그 자체로, 그의 제제의 형태로, 또는 즉시 사용형 용액, 현탁제, 유제, 산제, 페이스트 및 과립제와 같이 이들 제제로부터 제조된 희석하여 사용할 수 있는 적용 형태로 사용할 수 있다. 이는 통상의 방법, 예를 들어 붓기, 분무, 연무 또는 산포에 의해 적용된다.

<176> 본 발명에 따른 활성 화합물을은 식물의 발아전 또는 후에 적용할 수 있다.

<177> 이들은 또한 파종전에 토양에 처리할 수 있다.

<178> 본 발명에 따른 활성 화합물의 양은 상당한 범위 내에서 변할 수 있다. 이는 기본적으로 목적하는 효과에 따라 달라진다. 일반적으로 사용한 양은 토양 표면 헥타르 당 활성 화합물 10 g 내지 10 kg, 바람직하게는 50 g 내지 5 kg 이다.

<179> 농약을 제조하기 위하여, 본 발명에 따른 활성 화합물은 용액제, 유제, 현탁액, 분제, 포움제, 페이스트, 과립제, 에어로졸, 활성 화합물로 함침된 천연 및 합성물질, 중합물질 및 종자용 피복 조성물중의 극미세 캅셀과 같은 통상의 제제, 및 또한 훈증 카트리지, 훈증 캔, 훈증 코일 등과 같은 연소 장치와 함께 사용되는 제제 뿐 아니라 ULV 냉무제 및 온무제로 전환시킬 수 있다.

<180> 그의 특정의 물리적 및/또는 화학적 성질에 따라, 본 발명에 따른 활성 화합물은 용액제, 유제, 현탁액, 분제, 포움제, 페이스트, 과립제, 에어로졸, 활성 화합물로 함침된 천연 및 합성물질, 중합물질 및 종자용 피복 조성물중의 극미세 캅셀과 같은 통상의 제제, 및 또한 훈증 카트리지, 훈증 캔, 훈증 코일 등과 같은 연소 장치와 함께 사용되는 제제 뿐 아니라 ULV 냉무제 및 온무제로 전환시킬 수 있다,

<181> 이들 제제는 공지된 방법으로, 예를 들어, 임의로 계면활성제, 즉 유화제 및/또는 분산제 및/또는 포움-형성제를 사용하여 활성 화합물을 증량제, 즉 액체 용매, 가압 액화 가스 및/또는 고형 담체와 혼합하여 제조한다. 물을 증량제로서 사용하는 경우에는, 예를 들어 유기용매를 또한 보조 용매로 사용할 수 있다. 액체 용매로서는, 주로 크실렌, 톨루엔 또는 알킬나프탈렌과 같은 방향족 화합물, 클로로벤젠, 클로로에틸렌 또는 메틸렌 클로라이드와 같은 염소화 방향족 또는 염소화 지방족 탄화수소, 사이클로헥산 또는 파라핀, 예를들어, 광유 분획물과 같은 지방족 탄화수소, 부탄올 또는 글리콜과 같은 알코올 및 이들의 에테르 및 에스테르, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 또는 사이클로헥사논과 같은 케톤, 디메틸포름아미드 및 디메틸설폭사이드와 같은 강한 극성 용매 뿐만 아니라 물이 적당하다. 액화 가스 증량제 또는 담체란 주변 온도 및 표준 압력 하에서 기체인 액체, 예를들어 부탄, 프로판, 질소 및 이산화탄소 뿐 아니라 할로겐화 탄화수소와 같은 에어졸 추진제를 의미한다. 고형 담체로는 예를들어 카올린, 점토, 활석, 초크, 석영, 아타풀가이트, 몬모릴로나이트 또는 규조토와 같은 분쇄된 천연 광물, 및 고분산 실리카, 알루미나 및 실리케이트와 같은 분쇄된 합성 광물이 적당하다. 과립제용 고형 담체로는 예를 들어 방해석, 대리석, 경석, 해포석 및 백운석과 같은 분쇄 및 분류된 천연 암석, 및 무기 및 유기 가루의 합성 과립, 및 톱밥, 코코넛 껍질, 옥수수 속대 및 담배줄기와 같은 유기물질의 과립이 적당하다. 유화제 및/또는 포움-형성제로는 예를 들어 비이온성 및 음이온성 유화제, 예를 들어 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 알킬아릴 폴리글리콜 에테르와 같은 폴리옥시에틸렌 지방 알코올 에테르,
알킬설포네이트, 알킬 설페이트, 아릴 설포네이트 및 알부멘 가수분해 생성물이 적당하다. 분산제로는 예를들어 리그닌-설파이트 폐액 및 메틸셀룰로오즈가 적당하다.

<182> 접착제, 예를 들어 카복시메틸셀룰로오즈, 아라비아고무, 폴리비닐 알코올 및 폴리비닐 아세테이트와 같은 분말, 과립 또는 유액 형태의 천연 및 합성 중합체, 및 세팔린 및 레시틴과 같은 천연 인지질, 및 합성 인지질이 제제에 사용될 수 있다. 그외의 다른 첨가제로는 광유 및 식물유가 사용될 수 있다. 산화철, 산화티탄 및 프루시안 블루 등의 무기안료, 및 알리자린 염료, 아조 염료 및 금속 프탈로시아닌 염료 등의 유기염료와 같은 착색제 및 철, 망간, 붕소, 구리, 코발트, 몰리브덴 및 아연의 염과 같은 미량 영양소를 사용할 수도 있다.

<183> 제제는 일반적으로 0. 1 내지 95 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 90 중량%의 활성 화합물을 함유한다.

<184> 적어도 하나의 일반식 (I) 의 화합물, 및 관련 증량제 및 보조제 이외에, 본 발명에 따른 조성물은 적어도 하나의 계면-활성 물질을 함유한다.

<185> 본 발명에 따른 활성 화합물은 온혈 종에 대해 저독성을 가지며, 동물 보호 및 가축 사육에 있어서, 육종 동물 및 생산성 가축에 있어서, 동물원 동물, 연구소 동물, 실험용 동물 및 애완 동물에게 나타나는 절지동물, 바람직하게는 곤충 및 거미류(외부 기생충) 와 같은 동물 해충(외부 기생충) 을 구제하는데 적당하다. 이와 관련해서, 이들은 해충의 성장단계의 전체 또는 각 단계에 대하여 및 내성 종 및 정상적 감수성 해충 종에 대하여 활성이 있다.

<186> 동물 해충을 구제하면, 질병 및 그의 전파, 사망 및 산출량 감소(예를 들어 고기, 우유, 양모, 가죽 및 알의 생산에 있어서) 이 줄어들게 되므로, 본 발명의 활성 화합물을 사용함으로써, 더욱 경제적이고 간편한 동물 사육이 가능해지거나, 특정의 범위에서는 단지 1 차 적용만으로도 가능하다.

<187> 해충으로는 하기의 것들이 포함된다 :

이 (Anoplura) 목, 예를 들어 하에마토피누스 아종(Haematopinus spp.), 리노그나투스 아종(Linognathus spp.), 솔레노포테스 아종(Solenopotes spp.), 페디쿨루스 아종(Pediculus spp.), 프티루스 아종 (Pthirus spp.);

털이 (Mallophaga) 목, 예를 들어 트리메노폰 아종(Trimenopon spp.), 메노폰 아종(Menopon spp.), 에오메나칸투스 아종(Eomenacanthus spp.), 메나칸투스 아종(Menacanthus spp.), 트리코덱테스 아종 (Trichodectes spp.), 펠리콜라 아종 (Felicola spp.), 다말리네아 아종 (Damalinea spp.) 및 보비콜라 아종 (Bovicola spp.);

파리 (Diptera) 목, 예를 들어 크리소프스 아종(Crysops spp.), 타바누스 아종 (Tabanus spp.), 무스카 아종 (Musca spp.), 히드로태아 아종(Hydrotaea spp.), 무스시나 아종(Muscina spp.), 하에마토보스카 아종 (Haematobosca spp.), 하에마토비아 아종 (Haematobia spp.), 스토목시스 아종 (Stomoxys spp.), 파니아 아종 (Fannia spp.), 글로시나 아종(Glossina spp.), 루실라 아종(Lucilla spp.), 칼리포라 아종 (Calliphora spp.), 아우크메로미아 아종 (Auchmeromyia spp.), 코르딜로올비아 아종(Cordylobia spp.), 코클리오밀리아 아종 (Cochliomylia spp.), 크리소미아 아종(Chrysomyia spp.), 사르코파가 아종 (Sarcophaga spp.), 올파르티아 아종(Wohlfartia spp.), 가스테로필루스 아종 (Gasterophilus spp.), 오에스테로미아 아종(Oesteromyia spp.), 오에데마게나

아종(Oedemagena spp.), 히포더마 아종(Hypoderma spp.), 오에스트루스 아종 (Oestrus spp.), 리노에스트루스 아종(Rhinoestrus spp.), 멜로파구스 아종 (Melophagus spp.), 히포보스카 아종 (Hyppobosca spp.);

벼룩 (Siphonaptera) 목, 예를 들어 크테노세팔리데스 아종 (Ctenocephalides spp.), 에키드노파가 아종(Echidnophaga spp.), 세라토필루스 아종 (Ceratophyllus spp.).

메타스티그마타 (Metastigmata) 목, 예를 들어 히알롬마 아종(Hyalomma spp.), 리피세팔루스 아종 (Rhipicephalus spp.), 부필루스 아종 (Boophilus spp.), 암블리옴마 아종 (Amblyomma spp.), 해모피살리스 아종(Haemophysalis spp.), 데르마센토 아종 (Dermacentor spp.), 익소데스 아종 (Ixodes spp.), 아르가스 아종 (Argas spp.), 오르니토도루스 아종 (Ornithodorus spp.), 오토비우스 아종 (Otobius spp.);

메사스티그마타 (Mesatigmata) 목, 예를 들어 더마니수스 아종(Dermanyssus spp.), 오르니토니수스 아종 (Ornithonyssus spp.), 뉴모니수스 아종 (Pneumonyssus spp.);

프로스티그마타 (Prostigmata) 목, 예를 들어 체일레티엘라 아종 (Cheyletiella spp.), 소레르가테스 아종 (Psorergates spp.), 미오비아 아종(Myobia spp.), 데모덱스 아종 (Demodex spp.), 네오트롬비쿨라 아종 (Neotrombicula spp.); 아스티그마타 (Astigmata) 목, 예를 들어 아카루스 아종 (Acarus spp.), 미오코프테스 아종 (Myocoptes spp.), 소로프테스 아종 (Psoroptes spp.), 코리오프테스 아종 (Chorioptes spp.), 오토덱테스 아종 (Otodectes spp.), 사르코프테스 아종(Sarcoptes spp.), 노토에드레스 아종 (Notoedres spp.), 크네미도코프테스 아종 (Knemidocoptes spp.), 네오크네미도코프테스 아종(Neoknemidocoptes spp.), 리토디테스 아종 (Lytodites spp.), 라미노시오프테스 아종 (Laminosioptes spp.).

<192> 생산성 가축 및 육종 동물에는 예를 들어, 소, 말, 양, 돼지, 염소, 낙타, 물소, 당나귀, 토끼, 사슴 및 순록과 같은 포유 동물, 밍크, 친칠라 및 너구리와 같은 모피 동물, 닭, 거위, 칠면조 및 오리와 같은 조류, 송어, 잉어 및 뱀장어와 같은 담수어 및 염수어, 파충류, 및 꿀벌 및 누에와 같은 곤충류가 포함된다.

<193> 연구소 동물 및 실험용 동물에는 마우스, 랫트, 기니아 피그, 골든 햄스터, 개 및 고양이가 포함된다.

<194> 애완동물에는 개 및 고양이가 포함된다.

<195> 투여는 예방적으로 및 치료적으로 수행할 수 있다.

<196> 활성 화합물은 주변 환경을 처리함으로써 직접적으로 또는 적당한 제제의 형태로 장내로, 경구적으로, 경피적으로, 비내적으로, 또는 스트립, 플레이트, 밴드, 목걸이(collar), 귀표식(ear mark), 다리 밴드, 표시 장치와 같은 활성 화합물-함유 성형품 형태로 투여된다.

<197> 활성 화합물의 장내 투여는, 예를 들어 분제, 좌제, 정제, 캅셀제, 페이스트, 드링크제, 과립제, 물약, 거환제, 약물을 섞은 사료 또는 음료수의 형태로 경구적으로 투여한다. 경피 투여는, 예를 들어 첨지, 분무, 담그기, 세척, 붓기 및 점적 및 연무의 형태로 수행한다. 비경구적 투여는 예를 들어 주사(근육내, 피하내, 정맥내, 복강내) 의 형태로 또는 이식에 의해 행해진다.

<198> 적합한 제제들은 다음과 같다:

<199> 주사 용액, 경구 용액, 희석 후 경구 투여하기 위한 농축물, 피부 상에 또는 체강내에 사용하기 위한 용액, 붓기 및 점적 제제, 및 젤과 같은 용액제 ;

<200> 경구 또는 경피 투여용 및 주사용 유제 및 현탁제, 및 반-고형 제제 ;

<201> 활성 화합물이 크림 기제 또는 수중유형 또는 유중수형 유제 기제 내에 혼입된 제제 ;

<202> 산제, 프리믹스(premix) 또는 농축물, 입제, 펠렛, 정제, 거환제 또는 캅셀제와 같은 고형 제제 ;

<203> 에어로졸 및 흡입제 및 활성 화합물을 함유하는 성형품이다.

<204> 주사 용액은 정맥내로, 근육내로 및 피하내로 투여된다.

<205> 주사 용액은 활성 화합물을 적당한 용매에 용해시키고, 경우에 따라 가용화제, 산, 염기,

완충염, 항산화제 또는 방부제와 같은 첨가제를 가하여 제조한다. 용액은 멸균-여과하여 포장한다.

<206> 용매로는 물, 에탄올, 부탄올, 벤질 알콜, 글리세롤, 탄화수소, 프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜과 같은 알콜, N-메틸-피롤리돈, 및 이들의 혼합물과 같은 생리학적으로 허용되는 용매들이 언급될 수 있다.

<207> 경우에 따라, 활성 화합물을 또한 주사에 적당한 생리학적으로 허용되는 식물유 또는 합성유에 용해시킬 수도 있다.

<208> 가용화제로는 주 용매내에서의 활성 화합물의 용해를 증진시키거나 이의 침전을 방지하는 용매들이 언급될 수 있다. 예로는 폴리비닐피롤리돈, 폴리옥시에틸화된 피마자유 및 폴리옥시에틸화된 소르비탄 에스테르가 있다.

<209> 방부제로는 벤질 알콜, 트리클로로부탄올, p-하이드록시벤조산 에스테르 및 n-부탄올이 있다,

<210> 경구 용액은 직접 투여한다. 농축물은 미리 투여 농도까지 희석한 후 경구 투여한다. 경구 용액 및 농축물은 주사 용액의 경우에서 상기에 기술한 바와 같이 제조하고, 이 경우에는 멸균 조건하에서 수행하지 않아도 된다.

<211> 피부상에 사용하기 위한 용액은 점적, 솔질, 문질러 바르거나, 뿌리거나, 분무하여 도포한다. 이 용액들은 주사 용액의 경우에서 상기에 기술한 바와 같이 제조한다.

<212> 제조중에 농조화제를 가하는 것이 유리할 수 있다. 농조화제로는 벤토나이트, 콜로이드성 실리카, 알루미늄 모노스테아레이트와 같은 무기 농조화제, 및 셀룰로오즈 유도체, 폴리비닐 알콜 및 이들의 공중합체, 아크릴레이트 및 메트아크릴레이트와 같은 유기 농조화제가 있다.

<213> 젤은 피부상에 도포하거나 솔질하거나 체강내로 도입시킨다. 젤은 주사 용액의 경우에서 기술한 바와 같이 제조된 용액을, 크림과 같은 점도를 갖는 투명한 물질이 생성되도록 하는 양의 농조화제로 처리하여 제조된다. 농조화제로서 상기에 명시된 농조화제들이 사용된다.

<214> 붓기 및 점적 제제는 피부의 제한된 영역위에 붓거나 뿌려지고, 거기에서 활성 화합물이 피부에 침투하여 전신적으로 작용을 나타낸다.

<215> 붓기 및 점적 제제는 활성 화합물을 피부에 허용되는 적당한 용매 또는 용매 혼합물에 용해, 현학 또는 유화시켜 제조한다. 경우에 따라, 착색제, 흡수 촉진 물질, 항산화제, 광 안정화제 및 점착제와 같은 또 다른 보조제들을 첨가한다.

<216> 용매로는 물, 알칸올, 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 벤질 알콜, 페닐에탄올 또는 페녹시에탄올과 같은 방향족 알콜, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트 또는 벤질 벤조에이트와 같은 에스테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르와 같은 알킬렌글리콜 알킬 에테르와 같은 에테르, 아세톤 또는 메틸 에틸 케톤과 같은 케톤, 방향족 및/또는 지방족 탄화수소, 식물유 또는 합성유, DMF, 디메틸아세트아미드, N-메틸-피롤리돈 및 2,2-디메틸-4-옥시-메틸렌-1,3-디옥솔란이 언급될 수 있다.

<217> 착색제는 동물에 사용하는데 허용되며 용해 또는 현탁 상태일 수 있는 모든 착색제들이다.

<218> 흡수 촉진제의 예로는 DMSO, 바르는 오일, 예를 들어 이소프로필 미리스테이트, 디프로필렌 글리콜 펠라르고네이트, 실리콘 오일, 지방산 에스테르, 트리글리세리드 또는 지방 알콜이다.

<219> 항산화제는 설파이트 또는 칼륨 메타비설파이트와 같은 메타비설파이트, 아스코르빈산, 부틸하이드록시톨루엔, 부틸하이드록시아니솔 또는 토코페롤이다.

<220> 광 안정화제의 예는 노반티솔산이다.

<221> 점착제의 예는 셀룰로오즈 유도체, 전분 유도체, 폴리아크릴레이트, 또는 알기네이트 및 젤라틴과 같은 천연 중합체이다.

<222> 유제를 경구적으로, 경피적으로 또는 주사의 형태로 투여할 수 있다.

<223> 유제는 유중수형이거나 수중유형이다.

<224> 유제는 활성 화합물을 소수성 또는 친수성 상중의 어느 하나에 용해시키고, 이상을 적당한 유제 및, 경우에 따라, 착색제, 흡수 촉진제, 방부제, 항산화제, 광 안정화제 및 점성-증가 물질과 같은 또다른 보조제를 사용하여 다른 상의 용매와 함께 균질화시킴으로써 제조된다.

<225> 소수성 상 (오일) 의 예로는, 파라핀 오일, 실리콘 오일, 참깨씨유, 아몬드유 또는 피마자유와 같은 천연 식물유, 카프릴/카프르산 비글리세리드, 쇄 길이 C_{8-12}의 식물성 지방산 또는 다른 특별히 선택된 천연 지방산과의 트리글리세리드 혼합물과 같은 합성 트리글리세리드 또는 하이드록실 그룹을 또한 함유할 수 있는 포화 또는 불포화 지방산의 부분적 글리세리드 혼합물, 또는 C_8/C_{10}-지방산의 모노- 또는 디글리세리드; 에틸 스테아레이트, 디-n-부틸 아디페이트, 헥실 라우레이트, 디프로필렌 글리콜 펠라르고네이트와 같은 지방산 에스테르, 이소프로필 미리스테이트, 이소프로필 팔미테이트와 같은 쇄 길이 C_{16}-C_{18}의 포화 지방 알콜과의 중간 쇄 길이의 측쇄 지방산의 에스테르, 이소프로필 스테아레이트, 올레일 올레에이트, 데실 올레에이트, 에틸 올레에이트, 에틸 락테이트, 왁스성 지방산 에스테르, 디부틸 프탈레이트, 디이소프로필 아디페이트와 같은 쇄 길이 C_{12}-C_{18}의 포화 지방 알콜의 카프릴/카프르산 에스테르, 후자에 연관된 에스테르 혼합물 등; 이소트리데실 알콜, 2-옥틸-도데칸올, 세틸스테아릴 알코올 및 올레일 알코올과 같은 지방 알콜 ; 올레산 및 이의 혼합물과 같은 지방산을 언급할 수 있다.

<226> 친수성 상으로는 물, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 소르비톨과 같은 알콜 및 이들의 혼합물이 언급될 수 있다.

<227> 유화제로는 비이온성 계면 활성제, 예를 들어 폴리옥시에틸화된 피마자유, 폴리옥시에틸화된 소르비탄 모노올레에이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 글리세롤 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸 스테아레이트 또는 알킬페놀 폴리글리콜 에테르 ; 양쪽성 계면활성제, 예를 들어 디나트륨 N-라우릴-β-이미노디프로피오네이트 또는 레시틴 ; 음이온성 계면활성제, 예를 들어 Na 라우릴 설페이트, 지방 알코올 에테르 설페이트, 모노/디알킬 폴리글리콜 에테르 오르토인산 에스테르의 모노에탄올아민 염; 양이온성 계면활성제, 예를 들어 세틸트리메틸암모늄 클로라이드가 언급될 수 있다.

<228> 또 다른 보조 물질로는 카복시메틸셀룰로오즈, 메틸셀룰로오즈 및 그외의 다른 셀룰로오즈 및 전분 유도체, 폴리아크릴레이트, 알기네이트, 젤라틴, 아라비아 고무, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 알코올, 메틸 비닐 에테르와 말레산 무수물의 공중합체, 폴리에틸렌 글리콜, 왁스, 콜로이드성 실리카, 또는 언급된 물질들의 혼합물과 같은 점성을 증가시키고 유제를 안정화시키는 물질들이 언급될 수 있다.

<229> 현탁제는 경구적으로 또는 경직적 도는 주사의 형태로 투여될 수 있다. 이들은 활성 물질을 경우에 따라 습윤제, 착색제, 흡수 촉진제, 방부제, 항산화제 및 광 안정화제와 같은 또다른 보조제를 첨가하여 부형제 액체중에 현탁시켜 제조된다.

<230> 부형제 액체로는 모든 균질 용매 및 용매 흔합물이 언급될 수 있다.

<231> 습윤제(분산매)로는 상기에 명시된 계면활성제가 언급될 수 있다.

<232> 언급할 수 있는 또다른 보조제는 상기에 추가 명시된 것이다.

<233> 반-고형 제제는 경구적으로 또는 경피적으로 투여될 수 있다. 이들은 단지 이들이 더 높은 점도를 가지고 있다는 면에서 상술된 현탁제 및 유제와 구별된다.

<234> 고형 제제를 제조하기 위해서는, 활성 화합물을 경우에 따라 보조 물질을 첨가하여 적당한 담체 물질과 혼합하고 이 혼합물을 목적 형태로 제형화한다.

<235> 담체 물질로는 모든 생리학적으로 허용되는 고체 불활성 물질들이 언급될 수 있다. 무기 및 유기 물질들은 그 자체로서 사용될 수 있다. 무기 물질의 예로는 염화나트륨, 탄산칼슘과 같은 탄산염 또는 중탄산염, 산화 알루미늄, 규산, 점토, 침전 또는 콜로이드성 이산화규소 또는 인산염이 있다.

<236> 유기 물질의 예로는 당, 셀룰로오즈, 분유, 동물 사료, 곡분 및 조곡분과 같은 식료품 및 동물 사료, 또는 전분이 있다.

<237> 보조제들은 상기에 이미 명시한 방부제, 항산화제 또는 착색제이다.

<238> 또 다른 적합한 보조제들은, 예를 들어 마그네슘 스테아레이트, 스테아르산, 활석 및 벤토나이트와 같은 윤활제 및 활주제, 전분 또는 가교 결합된 폴리비닐피롤리돈과 같은 붕해제, 전분, 젤라틴 또는 선형 폴리비닐피롤리돈과 같은 결합제, 및 또한 미세결정성 셀룰로오즈와 같은 무수 결합제이다.

<239> 따라서 본 발명은 또한 외부 기생충 구제제로서 사용하기 위한 일반식 (I) 의 화합물 및 외부 기생충을 구제하기 위한 조성물을 제조하기 위한 일반식 (I)의 화합물의 용도에 관한 것이다.

<240> 제제중에, 활성 화합물은 또한 상승제 또는 병원성 내부기생충에 대해 작용하는 그밖의 다른 활성 화합물과의 혼합물 형태로 존재할 수 있다. 이러한 활성 화합물의 예로는 L-2,3,5,6-테트라하이드로-6-페닐-이미다조티아졸, 벤즈이미다졸 카바메이트, 프라지쿠안텔, 피란텔, 페반텔이 있다.

<241> 즉석 사용 제제는 활성 화합물을 10 ppm 내지 20 중량 %, 바람직하게는 0. 1 내지 10 중량 %의 농도로 함유한다.

<242> 투여 전에 희석시킨 제제는 활성 화합물을 0.5 내지 90 중량 %, 바람직하게는 5 내지 50 중량 %의 농도로 함유한다.

<243> 일반적으로, 유효한 결과를 얻기 위해서는 1 일에 체중 1kg 당 활성 화합물을 약 1 내지 약 100 mg 의 양으로 투여하는 것이 유리한 것으로 입증되었다.

<244> 본 발명에 따른 화합물은 바람직하게는 식물 보호 분야에서, 가옥에서, 위생분야에서 및 저장품 보호에서, 매우 특히 바람직하게는 식물 보호에 있어서 절지동물 구제제로서 사용된다.

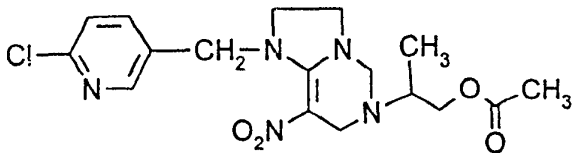
<245> 다른 지시가 없는한, 모든 퍼센트는 중량에 의한다.

<246> 본 발명에 따른 일반식 (I) 의 화합물의 제조는 이후 제조 실시예에 의해 설명될 것이며, 생물학적 활성은 하기 생물학적 실시예에 의해 설명될 것이다.

도면의 간단한 설명

<247> [제조 실시예]

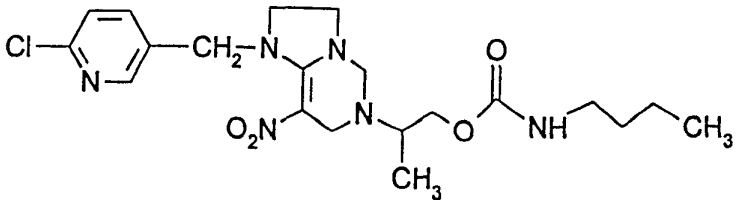
<248> [실시예 1]



<250> 1.8 g(5 mmol) 의 6,7-디하이드로-6-(1-메틸-2-하이드록시에필)-8-니트로- (5H)-3-(2-클로로피리딘-5-일-메틸)-이미다졸리디노-[2, 3-f] -피리미딘 및 0.5 g 의 4-피롤리디노-피리딘을 50 ㎖ 의 피리딘에 용해시키고, 1 ㎖(11 mmol) 의 무수 아세트산을 천천히 가한다. 혼합물을 60 ℃ 에서 4 시간동안 교반

하고, 20 ℃ 로 냉각시킨 다음, 약 50 g 의 얼음에 붓고, 혼합물을 디클로로메탄을 사용하여 추출하고, 용매를 수류 펌프 진공하에서 증류시킨다. 잔류물을 실리카겔(용출제 : 톨루엔 : EtOH = 1:1) 상에서 크로마토그래피한다. 1.3 g(이론치의 66%) 의 6,7-디하이드로-6-(1-메틸-2-아세틸옥시-에틸)-8-니트로-(5H)-3-(2-클로로피리딘-5-일-메틸)이미다졸리디노-[2, 3-f]-피리미딘을 수득한다.

<251> [실시예 2]

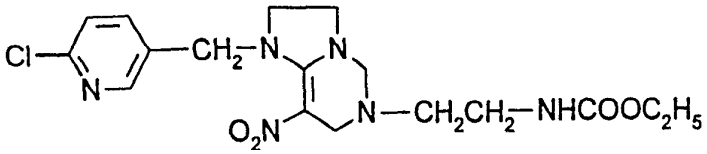


<253> 1.8 g(5 mmol) 의 6,7-디하이드로-6-(1-메틸-2-하이드록시에틸)-8-니트로-(5H)-3-(2-클로로피리딘-5-일-메틸) -이미다졸리디노-[2,3-f] -피리미딘을 20 ㎖ 의 톨루엔에 용해시키고, 1.5 ㎖(13 mmol) 의 n-부틸 이소시아네이트 및 40 mg의 1,8-디아자비사이클로[5,4,0]-운덱-7-엔(1,5,5) (BBU) 를 20 ℃ 에서 가한다.

<254> 혼합물을 50 ℃ 에서 24 시간동안 가열하고, 냉각시킨 다음, 실리카겔(용출제 : 톨루엔 : 아세톤 = 1:1) 상에서 크로마토그래피한다.

<255> 1.5 g(이론치의 67%) 의 6,7-디하이드로-6-(1-메틸-2-부틸아미노카보닐옥시-에틸)-8-니트로-(5H)-3-(2-클로로피리딘-5-일-메틸)이미다졸리디노-[2,3-f]-피리미딘을 수득한다.

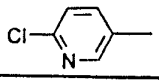
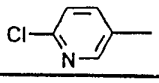
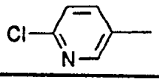
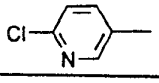
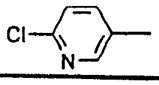
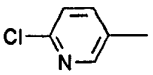
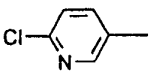
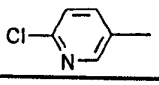
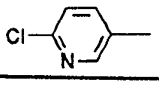
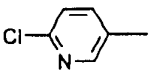
<256> [실시예 3]

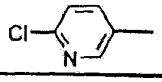
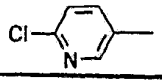
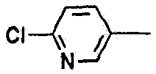
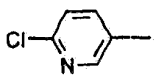
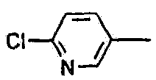
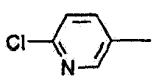
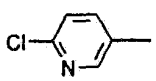
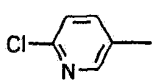
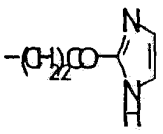
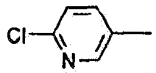


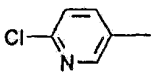
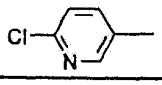
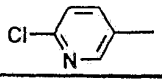
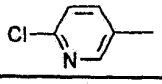
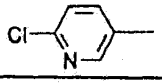
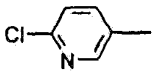
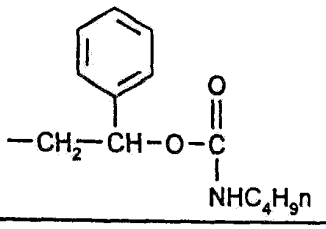
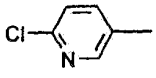
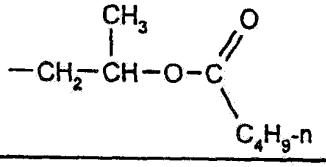
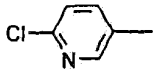
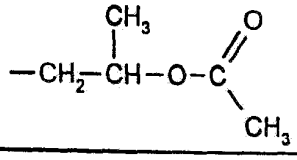
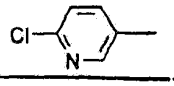
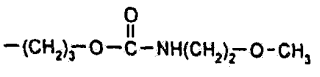
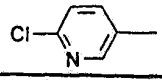
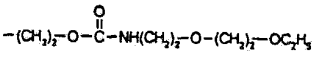
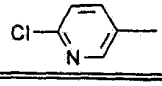
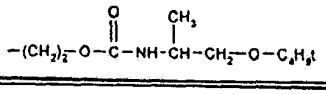
<258> 4.5 ㎖ 의 30% 세기 포름알데히드 용액을 20 ℃ 에서 25 ㎖ 의 에탄올 중의 6.4 g(0.025 몰) 의 3-(2-클로로피리딘-5-일-메틸)-2-니트로메틸렌-이미다졸리딘 및 3.6 g(0.027 몰) 의 1-아미노-2-에톡시카보닐아미노에탄의 혼합물에 적가한다.

<259> 혼합물을 환류하에서 2 시간동안 교반하고, 20 ℃ 로 냉각시킨 다음, 대부분의 용매를 수류 펌프 진공하에서 증류시킨다. 생성물을 실리카겔 상에서 크로마토그래피한다. 융점 46 내지 48 ℃ 인 8 g(이론치의 82%) 의 6,7-디하이드로-6-(2-에톡시-카보닐아미노-에틸)-8-니트로-(5H)-3-(2-클로로피리딘-5-일-메틸)이미다졸리디노-[2, 3-f]-피리미딘을 수득한다.

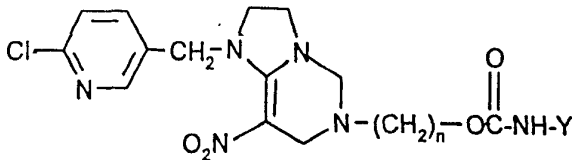
<260> 하기 일반식 (I) 의 화합물을 유사하게 제조한다.

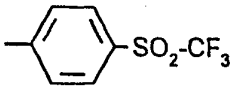
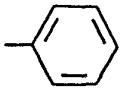
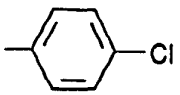
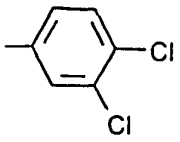
실시예 번호	Het	R^1	R^3	A-R^3	물리적데이타
4		C_2H_5	CH_3	$-(CH_2)_3OCONHC_4H_9-n$	부록 참조
5		C_2H_5	CH_3	$-(CH_2)_2NHCOCH_3$	부록 참조
6		C_2H_5	CH_3	$-(CH_2)_3OCOCH_3$	부록 참조
7		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_3OCONHC_3H_7-i$	부록 참조
8		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_3OCONH(CH_2)_6Cl$	부록 참조
9		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_3OCONHC_4H_9-t$	부록 참조
10		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_3OCONHCH_2C_4H_9-t$	부록 참조
11		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_3OCONHC_4H_9-n$	부록 참조
12		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_3OCONHC_4H_9-i$	부록 참조
13		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_2OCONH(CH_2)_6Cl$	부록 참조

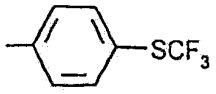
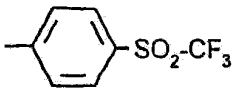
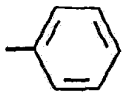
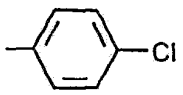
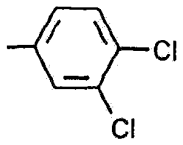
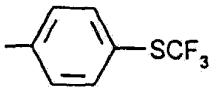
실시예 번호	Het	R^1	R^2	A-R^3	물리적데이타
14		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_2OCONHC_3H_7-i$	부록 참조
15		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_2OCOC_2H_5$	
16		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_2NHCOOC_4H_9-t$	mp. 127-129°C
17		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_2NHCOCH_3$	mp. 68-70°C
18		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_2NHCOOCH_2C_6H_5$	mp. 68-70°C
19		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_3-NHCOOC_2H_5$	
20		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_2OCONHCH_3$	mp. 154-156°C
21		$-CH_2CH_2-$			
22		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_2OCONHCH_3$	

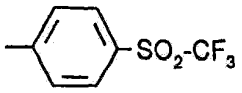
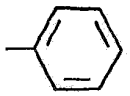
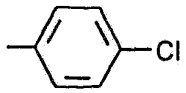
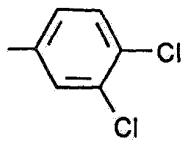
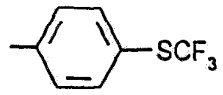
실시예 번호	Het	R^1	R^2	A-R^3	물리적데이타
23		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_3OCOCH_3$	mp. 118-120°C
24		$-CH_2CH_2-$		$-(CH_2)_3OCOCH_3$	
25		$-CH_2CH_2-$		$-CH(CH_3)CH_2OCONHC_4H_9-n$	
26		$-CH_2CH_2$		$-(CH_2)_4NHCOOCH_2C_6H_5$	
27		$-CH_2CH_2$		$-(CH_2)_2OCONHC_4H_9n$	부록 참조
28		$-CH_2CH_2$			mp. 78-82°C
29		$-CH_2CH_2$			
30		$-CH_2CH_2$			
31		$-CH_2CH_2$			lg P = 1.11 (산성)
32		$-CH_2CH_2$			lg P = 1.26 (산성)
33		$-CH_2CH_2$			lg P = 2.26 (중성)

<264> 추가로 하기 일반식의 화합물



실시예 번호	N	Y	물리적데이타
34	5	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-OCH_3$	lg P = 1.28
35	5	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-OC_2H_5$	lg P = 1.44
36	5	$-(CH_2)_2-OCH_3$	lg P = 1.24
37	5		lg P = 2.29
38	5		lg P = 1.79
39	5	$-(CH_2)_2-OCOCH_3$	lg P = 0.82
40	5	$-(CH_2)_2-OCOC_4H_9-t$	lg P = 1.81
41	5		lg P = 2.09
42	5		mp: 58-60°C
43	5	$-CH_2-C_4H_9-t$	lg P = 2.01

실시예 번호	N	Y	물리적 데이타
44	5		lg P = 2.74
45	5	$-CH_2-C(CH_3)_2-OCH_3$	lg P = 1.56
46	6	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-OCH_3$	lg P = 1.47
47	6	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-OC_2H_5$	lg P = 1.63
48	6	$-(CH_2)_2-OCH_3$	lg P = 1.44
49	6		lg P = 2.51
50	6		lg P = 2.01
51	6	$-(CH_2)_2-OCOCH_3$	lg P = 1.47
52	6	$-(CH_2)_2-OCOC_4H_9-t$	lg P = 1.98
53	6		lg P = 2.27
54	6		lg P = 2.59
55	6	$-CH_2-C_4H_9-t$	lg P = 2.05
56	6		lg P = 2.71

실시예 번호	N	Y	물리적 데이타
57	6	$-CH_2-C(CH_3)_2-OCH_3$	lg P = 1.60
58	4	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-OCH_3$	lg P = 1.20
59	4	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-OC_2H_5$	lg P = 1.36
		$-(CH_2)_2-OCH_3$	lg P = 1.24
60	4		lg P = 2.22
61	4		lg P = 1.72
62	4	$-(CH_2)_2-OCOCH_3$	lg P = 1.22
63	4	$-(CH_2)_2-OCOC_4H_9-t$	lg P = 1.73
64	4		lg P =
65	4		lg P = 1.53
66	4	$-CH_2-C_4H_9-t$	lg P = 1.75
67	4		lg P =
68	4	$-CH_2-C(CH_3)_2-OCH_3$	lg P =
69	5	CH_3	lg P =
70	6	CH_3	lg P =

실시예 번호	N	Y	물리적 데이타
71	4	CH_3	lg P =
72	3	CH_3	Mp: 154-156°C
73	4	C_4H_9-n	Mp: 106°C

<270> 래디칼이 하기의 의미를 갖는 일반식 (I) 의 화합물 :

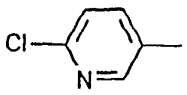
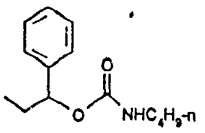
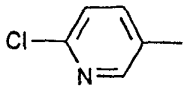
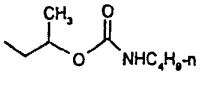
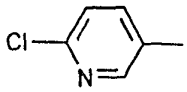
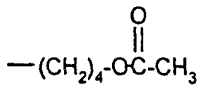
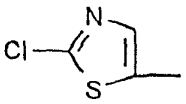
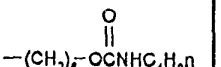
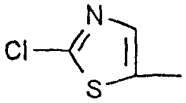
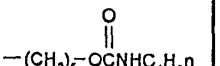
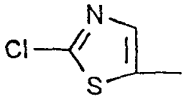
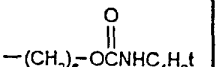
실시예 번호	Het	R^1 R^2	$A-R^3$	물리적 데이타
74		$-CH_2-CH_2$		Mp: 78-82°C
75		$-CH_2-CH_2$		lg P = 1.63
76		$-CH_2-CH_2$		Mp: 138°C
77		$-CH_2-CH_2-$		m.p. 114
78		$-CH_2-CH_2-$		m.p. > 200°C log P : 1,73
79		$-CH_2-CH_2-$		log P : 1,90

표 1 에 대한 부록 :

실시예 12 번 ^{1}H NMR (DMSO) δ = 0.8 (6H;d), 1.4-1.8 (3H, m), 2.50 (2H, m), 2.82 (2H, m), 3.60 (6H, m), 3.95 (2H, t), 4.05 (2H, s), 4.80 (2H, s), 6.4 (1H, br), 7.50 (1H, d), 7.80 (1H, dd), 8.40 (1H, d).

실시예 9 번 ^{1}H NMR (DMSO) δ = 1.20 (9H,s), 1.70 (2H, m), 2.50 (2H, m), 3.65 (6H, m), 3.95 (2H, t), 4.08 (2H, s), 4.80 (2H, s), 6.70 (1H, br), 7.50 (1H, d), 7.85 (1H, dd), 8.38 (1H, d).

실시예 4 번 NMR (DMSO) δ = 8.34 (d, 1H), 7.77 (dd, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.07 (t, 1H), 4.38 (AB, 2H), 3.78 (9, 2H), 0.86 (t, 3H).

실시예 5 번 ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ = 8.3 (d, 1H), 7.68 (dd, 1H), 7.33 (d, 1H), 6.07 (br t, 1H), 4.35 (AB, 2H), 3.02 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.21 (t, 3H).

실시예 6 번 ^{1}H NMR (DMSO) δ = 8.33 (d, 1H), 7.77 (dd, 1H), 7.49 (d, 1H), 4.37 (AB, 2H), 3.13 (m, 1H), 1.99 (s, 3H), 1.74 (m, 2H), 1.18 (t, 3H).

실시예 7 번 ^{1}H NMR (DMSO) δ = 1.05 (6H, d) 2.70 (2H, m), 2.50 (2H, m), 3.5-3.7 (9H, m), 3.95 (2H, t), 4.05 (2H, s), 4.80 (2H, s), 6.85 (1H, br), 7.50 (1H, d), 7.85 (1H, dd), 8.40 (1H, d).

실시예 8 번 ^{1}H NMR (DMSO) δ = 1.2-1.4 (6H, m,), 1.6-1.8 (4H, m), 2.5 (2H, m), 2.95 (2H, m), 3.5-3.7 (6H, m), 3.95 (2H, t), 4.05 (2H, s), 4.80 (2H, s), 7.0 (1H, br), 7.5 (1H, d), 7.85 (1H, dd), 8.38 (1H, d).

실시예 10 번 ^{1}H NMR (DMSO) δ = 0.8 (9H, s), 1.70 (2H, m), 2.50 (2H, m), 2.80 (2H, s), 3.20 (2H, m), 3.65 (4H, m), 3.95 (2H, t), 4.05 (2H, s), 4.80 (2H, s), 7.0 (1H, br), 7.5 (1H, d), 7.85 (1H, dd), 8.40 (1H, d).

실시예 11 번 ^{1}H NMR (DMSO) δ = 0.85 (3H, t), 1.1-1.5 (4H, m), 1.70 (2H, m), 2.5 (2H, m), 2.95 (2H, m), 3.65 (6H, m), 3.95 (2H, t), 4.05 (2H, s), 4.80 (2H, s), 6.95 (1H, br), 7.50 (1H, d), 7.85 (1H, dd), 8.38 (1H, d).

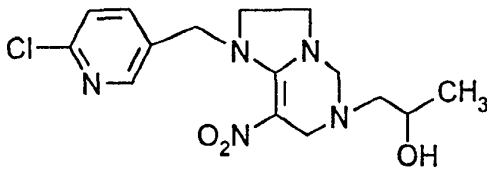
실시예 13 번 ^{1}H NMR (DMSO) δ = 1.2-1.4 (6H, m), 1.6-1.8 (2H, m), 2.70 (2H, m), 2.95 (2H, m), 3.6-3.7 (8H, m), 4.0-4.2 (4H, m), 4.8 (2H, s), 7.0 (H, br), 7.50 (1H, d), 7.85 (1H, dd), 8.4 (1H, d).

실시예 14 번 ^{1}H NMR (DMSO) δ = 1.0 (6H, d), 2.65 (2H, m), 3.5-3.8 (7H, m), 4.0-4.2 (4H, m), 4.8 (2H, s), 6.95 (1H, br), 7.5 (1H, d), 7.85 (1H, dd), 8.40 (1H, d).

실시예 27 번 ^{1}H NMR (DMSO) δ = 0.85 (3H, t), 1.2-1.5 (4H, m), 2.70 (2H, m), 2.95 (2H, m), 3.6-3.7 (4H, m), 4.0-4.2 (4H, m), 4.3 (2H, s), 4.8 (2H, s), 7.0 (1H, br), 7.5 (1H, d), 7.85 (1H, dd), 8.40 (1H, d).

<275> 일반식 (IV) 의 출발 화합물의 제조

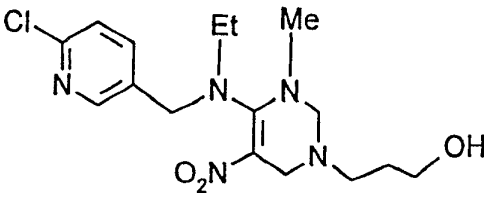
<276> [실시예 II-1]



<278> 4.5 ㎖ 의 30% 세기 포름알데히드 용액을 20 ℃ 에서 25 ㎖ 의 에탄올 중의 6.4 g(0.025 몰) 의 3-(2-클로로피리딘-5-일-메틸)-2-니트로메틸렌-이미다졸리딘 및 2.0 g(0.027 몰) 의 1-아미노-2-프로판올의 혼합물에 적가한다. 혼합물을 4시간동안 환류시킨 후, 실온으로 냉각시키고, 에탄올을 수류 펌프 진공하에서 증류시키고, 잔류물을 크로마토그래피(용리제 : 메틸렌 클로라이드 : 에탄올 = 1.1) 한다. 융점 156 내지 158 ℃ 인 5.5 g(이론치의 63%) 의 6,7-디하이드로-6-(2-하이드록시프로필)-8-니트로-(5H)-3-

(2-클로로피리딘-5-일-메틸)이미다졸리디노-[2,3-f]-피리미딘을 수득한다.

<279> [실시예 II-2]



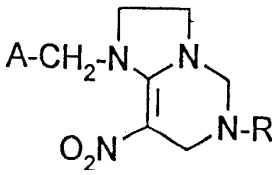
<281> 9.6 g(37 mmol) 의 1-[N-(6-클로로-3-피리딜)-N-에틸]아미노-1-메틸아미노-2-니트로에틸렌(EP 302,389) 을 100 ㎖ 의 에탄올에 현탁시킨다. 3.33 g(44 mmol) 의 3-아미노-1-프로판올 및 7.6 ㎖(101 mmol) 의 37% 세기 포름알데히드 수용액을 첨가한 후, 혼합물을 4 시간동안 환류시킨다. 용매를 증류시킨 후 수득한 잔류물을 크로마토그래피하여 8.9 g(이론치의 63%) 의 상기 표제 화합물을 황색 오일로 수득한다.

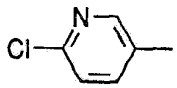
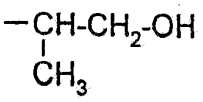
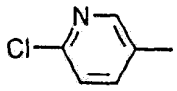
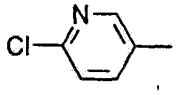
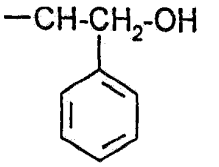
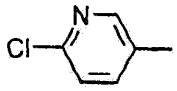
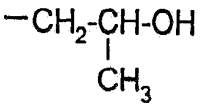
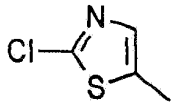
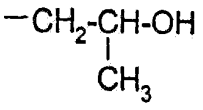
NMR(d-DMSO) : 8.33(d, 1H), 7.77(dd, 1H), 7.49(d, 1H), 4.49-4.24(m, 3H),

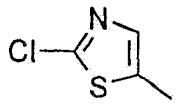
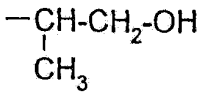
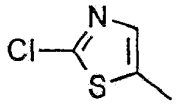
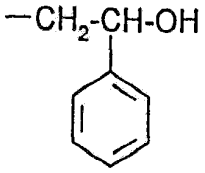
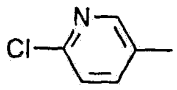
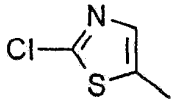
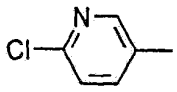
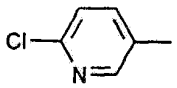
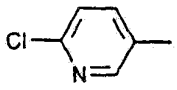
4.11(q, 2H), 3.37('q', 2H), 1 56(오중선, 2H), 1.12(t, 3H).

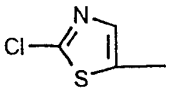
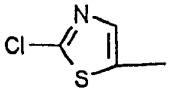
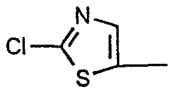
<283> 하기 표 2 의 일반식 (II) 의 중간체를 유사하게 수득한다 :

<284> [표 2]



실시예 번호	A	R	물리적데이타
II-3			^{1}H NMR (DMSO): δ = 0.95 ppm, 2.7 ppm, 3.3 ppm, 3.5-3.8 ppm, 4.1-4.8 ppm, 7.6-8.4 ppm
II-4		-CH_2-CH_2-OH	
II-5			74-76°C 80°C
II-6			156-158°C
II-7			128-130°C

실시예 번호	A	R	물리적데이타
II-8			64-66°C
II-9			65°C
II-10		-$CH_2CH_2CH_2$-OH	
II-11		-$CH_2CH_2CH_2$-OH	^{1}H NMR (DMSO): δ: 1.8 ppm, 2.7 ppm, 3.6-4.1 ppm, 4.9 ppm, 7.5 ppm
II-12		-$CH_2CH_2CH_2CH_2$ (OH)	98-100°C
II-13		-$(CH_2)_5$-OH	lg P = 0.97,산성
II-14		-$(CH_2)_6$-OH	lg P = 0.74

실시예 번호	A	R	물리적데이타
II-15		$-(CH_2)_6-OH$	lg P = 0,94
II-16		$-(CH_2)_5-OH$	lg P = 0,71
II-17		$-(CH_2)_4-OH$	lg P = 0,58

<289> [실시예 A]

<290> 플루텔라 시험

<291> 용매 : 디메틸포름아미드 7 중량부

<292> 유화제 : 알킬아릴 폴리글리콜 에테르 1 중량부

<293> 활성 화합물 1 중량부를 상기 지정량의 용매 및 상기 지정량의 유화제화 혼합하고, 농축물을 목적 농도가 되도록 물로 희석하여 활성 화합물의 적당한 제제를 제조하였다.

<294> 양배추잎(브라시카 올레라세아(Brasica oleracea))을 목적 농도의 활성 화합물 제제에 침지시켜 처리하고, 잎이 축축해 있을 동안에 양배추 좀나방 모충(플루텔라 마쿨리페너스 (Plutella maculipennis))으로 감염시켰다.

<295> 일정한 기간이 경과한 후에, 구제율 % 을 결정한다. 100 %란 모든 모충이 사멸되었음을 의미한다; 0 % 란 모충이 한 마리도 사멸되지 않았음을 의미한다. 이 시험에서는, 예를 들어 하기 제조 실시예의 화합물이 선행기술의 화합물과 비교하여 월등한 활성을 나타내었다 :

표 A
(식물-유해 곤충)
플루텔라-시험

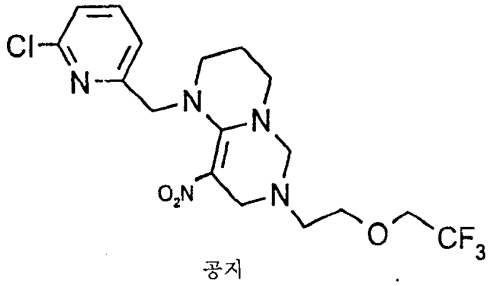
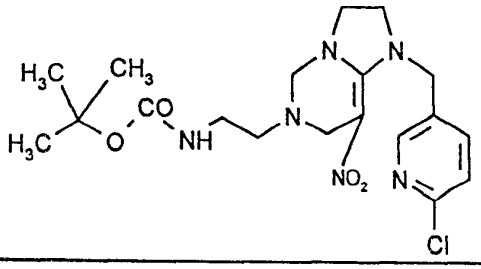
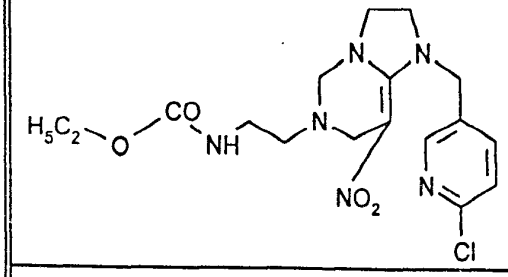
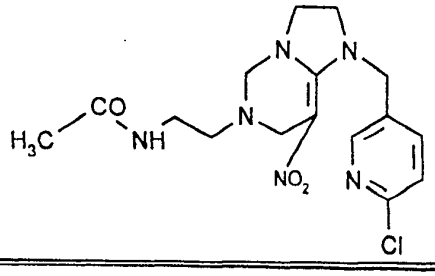
활성 화합물	활성 화합물 농도(%)	3 일후 구제율(%)
 공지	0.1 0.01	100 0
	0.1 0.01	100 100
	0.1 0.01	100 100
	0.1 0.01	100 100

표 A (계속)
(식물-유해 곤충)
플루텔라-시험

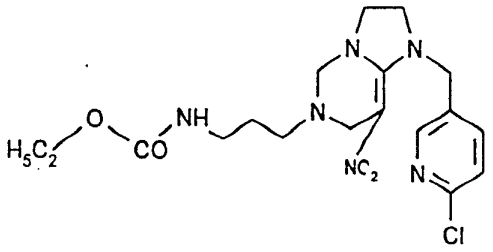
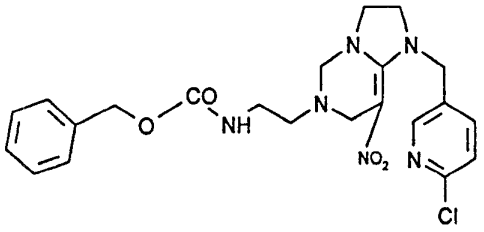
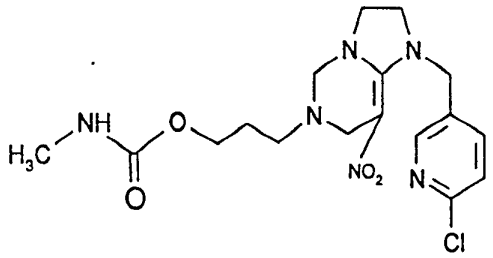
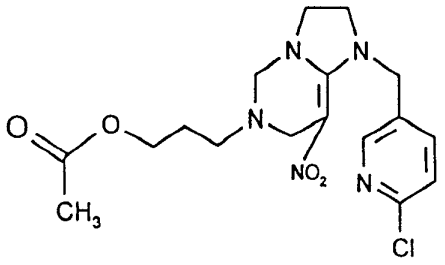
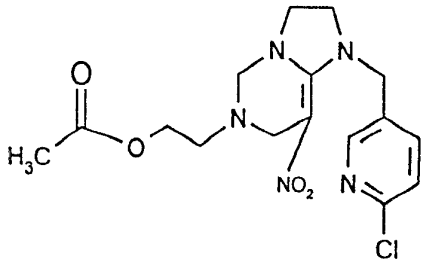
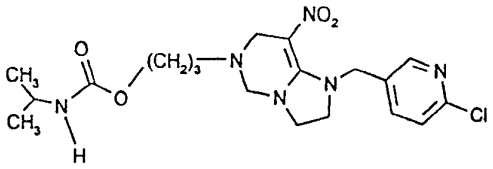
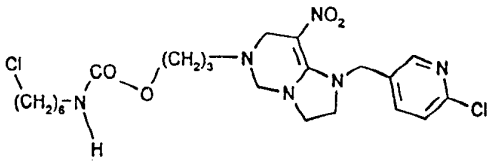
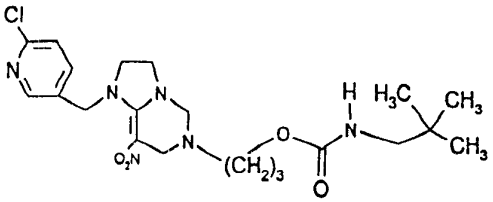
활성 화합물	활성 화합물 농도(%)	3 일후 구제율(%)
	0.1 0.01	100 100
	0.1 0.01	100 100
	0.1 0.01	100 100
	0.1 0.01	100 100

표 A (계속) (식물-유해 곤충) 플루텔라-시험		
	0.1 0.01	100 100
	0.1 0.01	100 100
	0.1 0.01	100 100
	0.1 0.01	100 100

<299> [실시예 B]

<300> 네포테틱스 시험

<301> 용매 : 디메틸포름아미드 7 중량부

<302> 유화제 : 알킬아릴 폴리글리콜 에테르 1 중량부

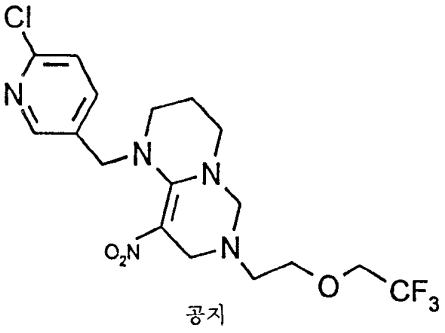
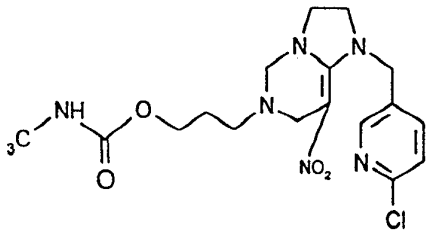
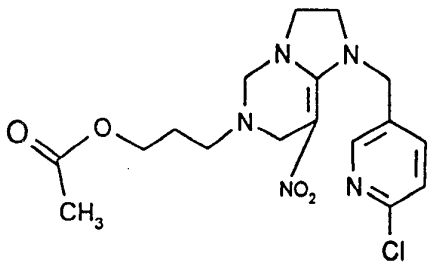
<303> 활성 화합물 1 중량부를 상기 지정량의 용매 및 상기 지정량의 유화제와 혼합하고, 농축물을 목적하는 농도가 되도록 물로 희석하여 활성 화합물의 적합한 제제를 제조하였다.

<304> 모(오리자 사티바(Oryza sativa))를 목적하는 농도의 활성 화합물 제제중에 침지시켜 처리하고 잎이 축축해 있을 동안에 끝동 매미충(네포테틱스 신크티세프스(cincticeps)) 의 유충으로 감염시켰다.

<305> 일정한 기간이 경과한 후에, 구제율 % 을 결정하였다. 100 % 란 모든 매미충의 유충이 사멸되었음을 의미하며, 0 % 란 매미충의 유충이 한마리도 사멸되지 않았음을 의미한다.

<306> 이 시험에서는, 예를 들어 하기 제조 실시예의 화합물이 선행 기술의 화합물과 비교하여 월등한 활성을 나타내었다.

표 B
(식물-유해 곤충)
네포테틱스-시험

활성 화합물	활성 화합물 농도(%)	6 일후 구제율(%)
 공지	0.001 0.0001 0.00001	100 60 0
	0.001 0.0001 0.00001	100 100 100
	0.001 0.0001 0.00001	100 100 100

<308> [실시예 C]

<309> 미주스 시험

<310> 용매 : 디메틸포름아미드 7 중량부

<311> 유화제 : 알킬아릴 플리글리콜 에테르 1 중량부

<312> 활성 화합물 1 중량부를 상기 지정량의 용매 및 상지 지정량의 유화제와 혼합하고, 농축물을 목적 농도가 되도록 물로 희석하여 활성 화합물의 적당한 제제를 제조한다.

<313> 복숭아 진디(미주스 퍼시카에 : Myzus persicae) 로 심하게 감염된 양배추잎(브라시카 올레라세아)을 목적 농도의 활성 화합물 제제에 침지시켜 처리한다.

<314> 일정한 기간이 경과한 후에, 구제율 % 을 결정한다. 100 % 란 모든 복숭아 진디가 사멸되었음을 의미한다; 0 % 란 복숭아 진디가 한 마리도 사멸되지 않았음을 의미한다.

<315> 이 시험에서는, 예를 들어 하기 제조 실시예의 화합물이 선행 기술의 화합물과 비교하여 월등한 활성을 나타내었다.

표 C
(식물-유해 곤충)
미주스-시험

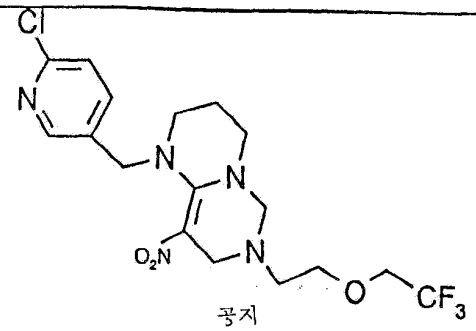
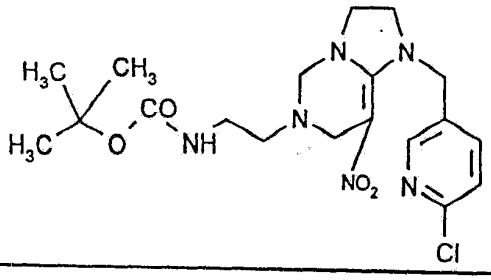
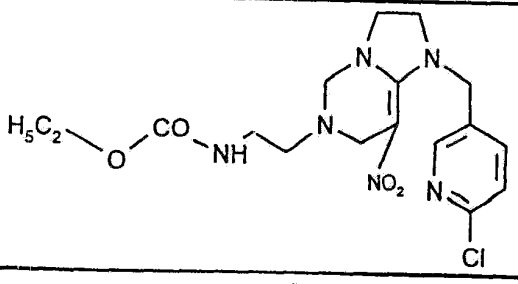
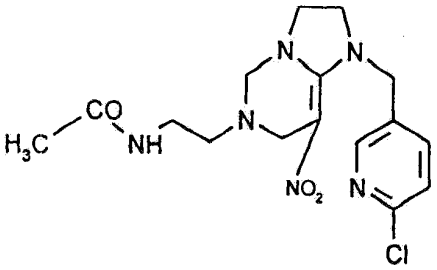
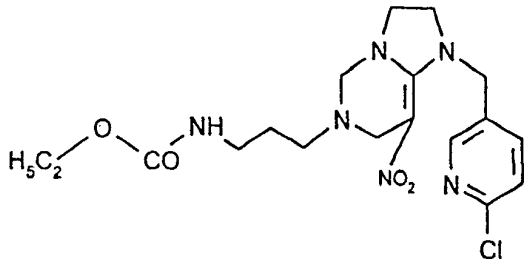
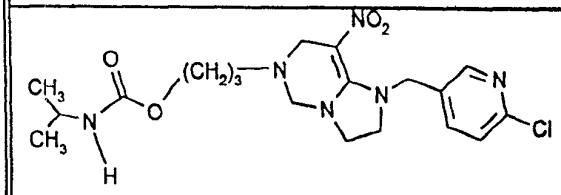
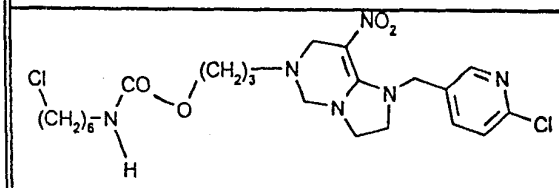
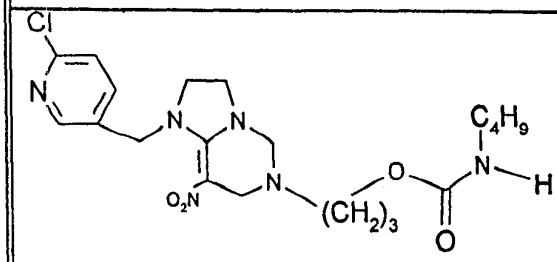
활성 화합물	활성 화합물 농도(%)	6 일후 구제율(%)
 공지	0.01 0.001	80 0
	0.01 0.001	100 100
	0.01 0.001	100 95
	0.01 0.001	100 100

표 C (계속)
(식물-유해 곤충)
미주스-시험

활성 화합물	활성 화합물 농도(%)	6 일후 구제율(%)
	0.01 0.001	100 99
	0.01 0.001	100 99
	0.01 0.001	100 100
	0.01 0.001	100 98

<318> [실시예 D]

<319> 임계 농도 시험 / 뿌리-전신 작용

<320> 시험 곤충 : 아피스 파바에(Aphis fabae)

<321> 용 매 : 아세톤 4 중량부

<322> 유화제 : 알킬아릴 폴리글리콜 에테르 1 중량부

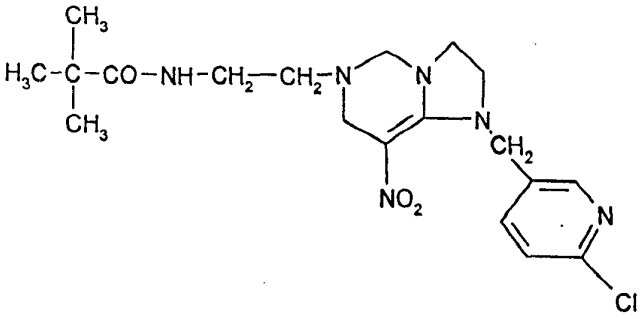
<323> 1 중량부의 활성 물질을 상기 지정량의 용매와 혼합하고, 상기 지정량의 유화제를 가한 후, 농축물을 목적하는 농도가 되도록 물로 희석하여 활성 화합물의 적합한 제제를 제조한다.

<324> 활성 화합물의 제제를 토양과 잘 혼합한다. 제제중의 활성 화합물의 농도는 실제적으로 중요하지 않으며, 토양 부피당 적용되는 활성 물질의 중량(ppm(mg/l)으로 표시) 만이 중요한 요인이다. 처리한 토양을 포트에 충전하고, 발아전 잠두를 심는다. 이렇게 처리된 활성 화합물은 식물의 뿌리에 의해 토양으로 부터 흡수되어 잎으로 전달될 수 있다.

<325> 뿌리-전신 효과를 알아보기 위하여, 7 일후 잎에다 상기 언급한 시험 동물을 감염시킨다. 2 일후, 사멸 동물수를 계수하거나 측정하여 평가한다. 사멸수로 부터 활성 화합물의 뿌리-전신 작용을 유추한다. 모든 시험 동물이 사멸되었다면 뿌리-전신 작용은 100% 이며, 비처리 대조용과 마찬가지의 많은 시험 곤충이 살아 있다면 뿌리-전신 작용은 0% 이다.

<326> 활성 화합물, 적용 비율 및 결과를 하기 표로 부터 알 수 있다 :

표 D
뿌리-전신 작용
아피스-파바에

활성 화합물 (구성)	하기 활성 화합물 농도에서 구제율(%)
	20 ppm = 100 %

<328> [실시예 E]

<329> 루실리아 쿠프리나 유충 내성에 대한 시험

<330> 용매 : 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 35 중량부

<331> 유화제 : 노닐페놀 폴리글리콜 에테르 35 중량부

<332> 활성 화합물 3 중량부를 상기 언급한 혼합물 7 중량부와 혼합하고, 생성된 농축물을 특정의 목적 농도가 되도록 물로 희석하여 활성 화합물의 적당한 제제를 제조한다.

<333> 약 20 마리의 루실리아 쿠프리나 내성 유충을 약 1 cm^3 의 말 고기 및 활성 화합물 제제 0.5 ㎖ 를 함유하는 시험관에 도입시킨다. 24 시간 후, 구제율을 측정한다.

<334> 이 시험에서는, 예를 들어 제조 실시예 3, 16, 18 및 14 에 따른 화합물이 선행기술과 비교하여 월등한 활성 및 100 ppm에서 100% 의 유효도를 나타낸다.

<335> [실시예 F]

<336> 시험관내 벼룩 시험(모든 성장 단계)

<337> 시험 대상 : 모든 단계(알, 유충, 번데기 및 성충) 의 크테노세팔리데스 펠리스(Ctenocephalides felis)

<338> 시험 방법 :

<339> 혈분을 얕은 접시중, 약 70 ℃ 에서 밤새 건조시키고, 0.63 ㎜ 의 메쉬 크기를 사용하여 스크리닝한다. 이 방법으로 제조한 혈분 1.8 g 을 Φ 9.8 ㎝ 의 플라스틱 페트리 접시에 놓는다. 에펜도르프 피펫을 사용하여 물질 0.2 ㎖ 를 혈분 1.8 g 에 가한다(희석 1:10). 이것은 1 ppm의 사용 농도를 위하여 수용액이 10 ppm 의 농도를 가져야 함을 의미한다. 용액을 한 방울씩 전 면적이 혈분으로 균일하게 덮어지도록 적용한다. 이러한 방법으로 제조한 접시를 밤새 건조시킨다. 적당한 장치를 사용하여 건조된 혈분 덩어리 형태의 물질을 분쇄하고, 빙글빙글 돌려 페트리 접시에 균일하게 분포시킨다. 이렇게 제조한 시험 접시에 스크리닝(및 실험적으로 감염시킨 고양이로 부터 유도)하여 수득한 벼룩알을 스파툴라 끝 양만큼 가한다. 접시를 파라필름을 사용하여 밀봉시키고, 격렬하게 진탕시킨다. 시험 물질을 25 ℃ 및 85% 의 상대습도에서 배양시킨다. 특정 간격으로 접시에서 벼룩의 성장 단계에 대해 관찰한다.

<340> 시험 기준 : 물질의 시험관내 활성에 대한 기준은 성충 단계에 도달하기전 성장 멈춤 또는 벼룩 성장의 억제로서 정의한다.

<341> 평가 : 유효 - 성장 시간의 1 1/2 배후 성충 벼룩이 관찰되지 않음.

<342> 효과없음 - 성장 시간의 1 1/2 배후 성충 벼룩이 관찰됨.

<343> 이 시험에서는, 실시예 3, 16, 18 및 19 의 화합물이 10 ppm에서 100% 의 활성을 나타낸다.

<344> [실시예 G]

<345> 파리 시험

<346> 시험 동물 : 무스칸 도메스티카, WHO(N) 균주

<347> 용매 : 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 35 중량부

<348> 유화제 : 노닐페놀 폴리글리콜 에테르 35 중량부

<349> 활성 화합물 3 중량부를 상기 언급한 용매-유화제 혼합물 7 중량부와 혼합하고, 생성된 유제 농축물을 특정의 목적 농도가 되도록 물로 희석하여 활성 화합물의 적당한 제제를 제조한다.

<350> 상기 활성 화합물 제제 2 ㎖ 를 적당한 크기의 페트리 접시에 놓인 여과지 디스크(Φ 9,5 cm) 상에 피펫팅한다. 디스크를 건조시킨 후, 25 마리의 시험동물을 페트리 접시에 옮기고, 뚜껑을 덮는다.

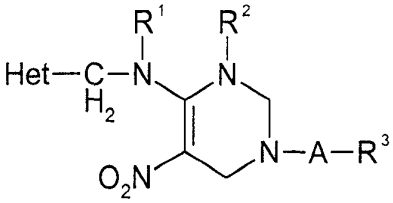
<351> 6 시간 후, 활성 화합물 제제의 활성을 측정한다. 활성은 % 로 표시한다. 100% 란 모든 파리가 사멸되었음을 의미한다; 0 % 란 파리가 한 마리도 사멸되지 않았음을 의미한다.

<352> 이 시험에서는, 예를 들어 화합물 16 이 1000 ppm 에서 100% 의 활성을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

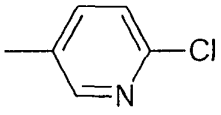
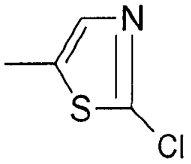
청구항 1

일반식 (I)의 치환된 1,2,3,4-테트라하이드로-5-니트로-피리미딘.



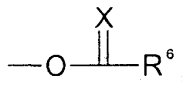
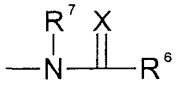
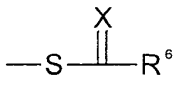
(I)

상기 식에서,

Het 는  또는  를 나타내고,

R^1 및 R^2는 함께 에틸렌을 나타내며,

A는 각각 할로겐 또는 페닐에 의해 임의로 치환될 수 있는 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌을 나타내거나, 사이클로헥실렌을 나타내고,

R^3는 래디칼 ,  및  중의 하나를 나타내며,

여기에서

R^6는 C_1-C_6-알킬을 나타내거나 아미노를 나타내고,

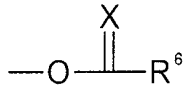
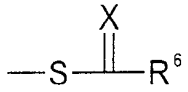
X는 산소 또는 황을 나타내며,

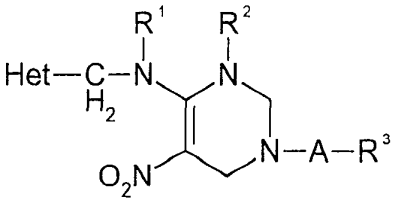
R^7은 수소 또는 C_1-C_4-알킬을 나타낸다.

청구항 2

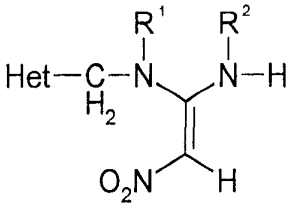
a) 일반식 (II)의 니트로메틸렌 유도체를 적어도 2 배 몰량의 포론알데히드의 존재하에, 경우에 따라 산 촉매의 존재하 및 경우에 따라 희석제의 존재하에서 일반식 (III)의 아민과 반응시키거나,

b) 일반식 (IV) 또는 (IVa)의 니트로메틸렌 유도체를, 경우에 따라 산-결합제의 존재하 및 경우에 따라 희석제 및/또는 촉매의 존재하에서 일반식 (V)의 화합물 또는 일반식 (VI)의 화합물과 반응시켜

R^3가 래디칼  또는 래디칼  을 나타내는 일반식 (I)의 화합물을 제조함을 특징으로 하여, 제1항에 따른 일반식 (I)의 치환된 1,2,3,4-테트라하이드로-5-니트로-피리미딘을 제조하는 방법.

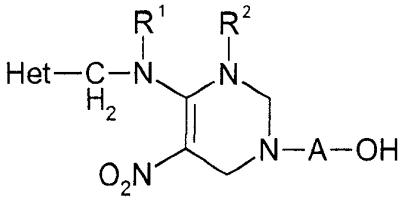


(I)

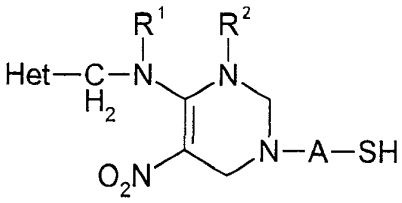


(II)

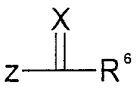
H_2N-A-R^3 (III)



(IV)



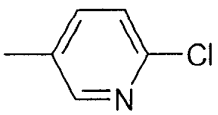
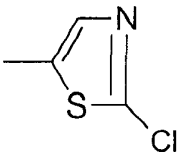
(IVa)



(V)

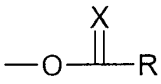
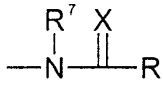
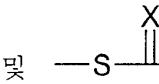
$XCN-R^9$ (VI)

상기 식에서,

Het 는  또는  를 나타내고,

R^1 및 R^2는 함께 에틸렌을 나타내며,

A는 각각 할로겐 또는 페닐에 의해 임의로 치환될 수 있는 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌을 나타내거나, 사이클로헥실렌을 나타내고,

R^3는 래디칼 ,  및  중의 하나를 나타내며,

R^6는 C_1-C_6-알킬을 나타내거나 아미노를 나타내고,

X는 산소 또는 황을 나타내며,

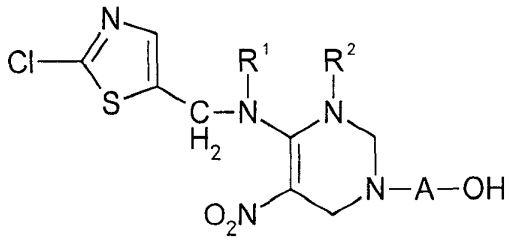
R^7은 수소 또는 C_1-C_4-알킬을 나타내고,

Z는 이탈 그룹을 나타내며,

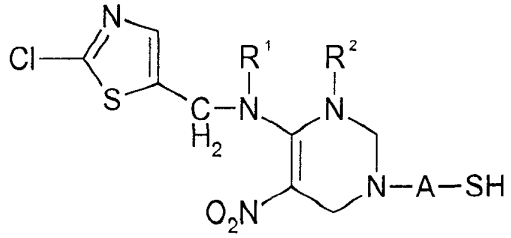
R^9는 알킬, 아릴 또는 아르알킬을 나타낸다.

청구항 3

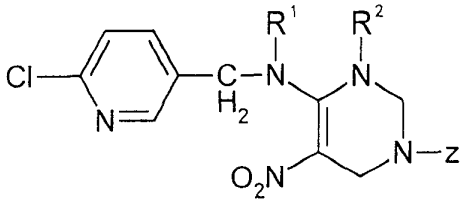
일반식 (IVb), (IVc) 또는 (IVd)의 니트로메틸렌 유도체.



(IVb)



(IVc)



(IVd)

상기 식에서,

R^1, R^2 및 A는 제1항에서 언급한 의미를 가지며,

Z는 $-CH(CH_3)-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(\text{페닐})-OH$, 또는 $-(CH_2)_4-OH$ 를 나타낸다.

청구항 4

적어도 하나의 제1항에 따른 일반식 (I)의 치환된 1,2,3,4-테트라하이드로-5-니트로-피리미딘을 함유함을 특징으로 하는 해충 구제용 농약 및 외부기생충 구제제 조성물.

청구항 5

제1항에 따른 일반식 (I)의 치환된 1,2,3,4-테트라하이드로-5-니트로-피리미딘을 해충 및/또는 그의 환경에 작용시킴을 특징으로 하여 해충 및 외부기생충을 구제하는 방법.

청구항 6

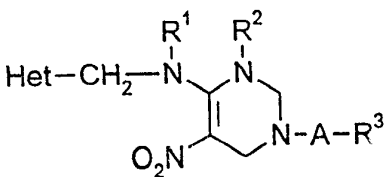
제1항에 따른 일반식 (I)의 치환된 1,2,3,4-테트라하이드로-5-니트로-피리미딘을 증량제 및/또는 계면활성제와 혼합함을 특징으로 하여 해충 구제용 농약을 제조하는 방법.

청구항 7

제1항에 따른 일반식 (I)의 치환된 1,2,3,4-테르라하이드로-5-니트로-피리미딘을 증량제 및/또는 계면활성제와 혼합함을 특징으로 하여 외부기생충 구제제 조성물을 제조하는 방법.

요약

본 발명은 신규한 일반식 (I)의 치환된 1,2,3,4-테트라하이드로-5-니트로-피리미딘, 그의 제조방법 및 농약 및 외부기생충 구제제로서 그의 용도에 관한 것이다.



(I)

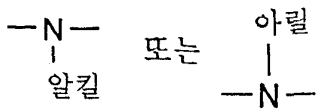
상기 식에서,

Het 는 임의로 치환된 피리딜 또는 티아졸릴을 나타내고,

R^1 은 C_{1-4} 알킬을 나타내며,

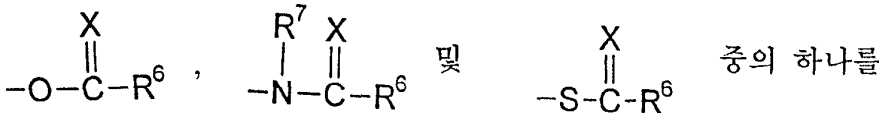
R^2 는 C_{1-4} 알킬을 나타내거나,

R^1 및 R^2 는 인접한 원자와 함께 임의로 추가의 헤테로 원자로서 N 또는 O 를 함유하고 임의로 치환된 포화된 5- 또는 6-원 환을 형성하며,

A 는 페닐, 할로겐, OH, CN 또는 래디칼 NR^4R^5 (여기에서, R^4 및 R^5 는 수소, C_{1-4} 알킬 또는 페닐을 나타낸다) 에 의해 임의로 치환되고 O, S, 

에 의해 임의로 1 회 이상 차단되며 적어도 2 개의 C원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌을 나타내거나,

A 는 또한 임의로 치환된 사이클로알킬렌을 나타내고,

R^3 는 래디칼 

중의 하나를 나타내며,

여기에서,

R^6 는 각각 임의로 치환될 수 있는 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 아릴, 아르알킬, 헤테로아릴, 알콕시, 사이클로알콕시, 알켄옥시, 아릴옥시, 아르알콕시, 헤테로아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 아르알킬티오, 헤테로아릴티오, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴아미노, 아릴알킬아미노, 아르알킬아미노, 아르알킬알킬아미노를 나타내고,

X 는 산소 또는 황을 나타내며,

R^7 은 수소 또는 C_{1-4} 알킬을 나타낸다.