

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C07C 271/28

(45) 공고일자 1991년08월29일  
(11) 공고번호 특1991-0006632

(21) 출원번호	특1984-0005413	(65) 공개번호	특1985-0002460
(22) 출원일자	1984년09월04일	(43) 공개일자	1985년05월13일
(30) 우선권주장	165751 1983년09월07일 일본(JP)		
(71) 출원인	스미또모 가가꾸고오교 가부시끼가이샤 히지가다 다께시 일본국 오오사까후 오오사까시 히가시꾸 기따하마 5쥬메 15반찌		
(72) 발명자	기시다 히로시 일본국 효오고겐 다까라즈까시 다까쓰까사 3쥬메 3방 20-404고 하다꼬시 마꼬또 일본국 오오사까후 미노라시 사꾸라가오까 4쥬메 9방 17고 니시다 스미오 일본국 효오고겐 다까라즈까시 메후 2쥬메 14방 7고 스미또모가가꾸 메 후료 (74) 대리인 이준구, 백락신		

심사관 : 김영우 (책자공보 제2443호)

(54) 카르바메이트 화합물의 제조방법

요약

내용 없음.

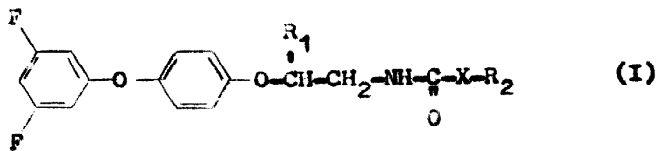
명세서

[발명의 명칭]

카르바메이트 화합물의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 하기 일반식(I)의 카르바메이트 화합물의 제조방법에 관한 것이다.



(상기 식중, R<sub>1</sub>은 수소원자 또는 메틸기이고, R<sub>2</sub>는 저급알킬기이며, X는 산소원자 또는 황원자이다.)

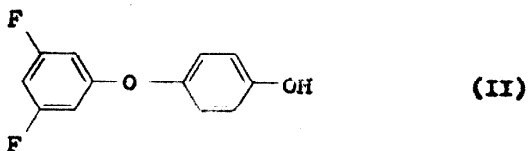
일부 카르바메이트 화합물이 황열병 모기[애디스 애지프티(Aedes aegypti)], 집파리[무스카 도메스티카(Musca domestica)]등의 유충에 대해 살충 활성을 나타냄이 알려져 있다(미합중국 특허 제 4,215,139호 및 제4,413,010호).

그러나, 카르바메이트 화합물(I)이 상기 공지의 카르바메이트 화합물에 비해 보통 모기[쿨렉스 피피엔스 팔렌스(Culex pipiens pallens)], 말라리아 모기[아노펠레스종(Anophelessp).]등의 유충을 포함한 해충에 대해 현저한 방제 및 억제효과를 나타냄이 발견되었다. 본 발명은 이러한 발견에 기초를 둔다.

카르바메이트 화합물(I)은 여러 방법으로 제조될 수 있으며, 그의 대표적 예를 하기에 제시한다.

[방법 A]

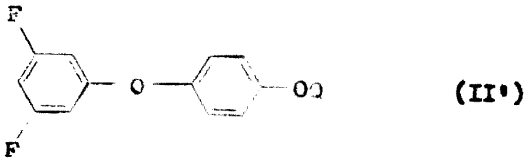
하기 일반식(II)의 화합물을 산수용체 존재하에 하기 일반식(III)의 화합물과 반응시켜서 화합물(I)을 수득한다.





(상기식중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 X는 각각 상기에서 정의한 바와 같으며, A<sub>1</sub>은 할로겐원자(예. 염소, 브롬, 요오드) 또는 술포닐옥시기(예. 토실옥시, 메실옥시)와 같은 이탈기이다.)

산수용체로서는 알칼리금속 (예. 리튬, 나트륨, 칼륨), 알칼리금속 수소화물(예. 수소화나트륨, 수소화칼륨), 알칼리금속 아마이드 (예. 소듐아מיד, 포타슘아מיד), 알칼리금속 수산화물(예. 수산화나트륨, 수산화칼륨), 알칼리금속 탄산염(예. 탄산나트륨, 탄산칼륨) 또는 아민(예. 트리에틸아민, 트리에틸아민, 피리딘)등을 사용할 수 있다. 상기 산수용체를 기타의 시약과 함께 반응계에 주입시킬 수도 있다. 알칼리금속, 알칼리금속 수소화물 또는 알칼리금속 아마이드와 같은 알칼리금속을 함유하는 산수용체를 사용할 경우에는 이를 먼저 화합물(II)와 반응시켜서 하기 일반식(II')의 화합물을 제조한 다음 이를 화합물(III)과 반응시킬 수 있다.

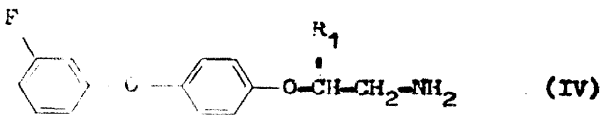


(상기 식중 Q는 알칼리금속 원자이다.)

상기 반응은 불활성 용매 존재하에서 편리하게 수행되며, 그 용매의 예를들면 디메틸포름아מיד, 디메틸술포사이드, 디메톡시에탄, 핵사메틸포스포릭 트리아מיד 등이 있다. 반응 온도에는 특별한 제한은 없지만 일반적으로는 -20 내지 100°C이며, 바람직하게는 80 내지 100°C이다. 반응은 대개 1 내지 50시간 이내에 완결된다. 화합물(II) 또는 화합물(II') 대 화합물(III)의 몰비는 대개 1 : 0.5~5, 바람직하게는 1 : 1~1.2일 수 있다.

[방법 B]

하기 일반식(IV)의 화합물을 산수용체 존재하에 불용성 용매내에서 하기 일반식(V)의 화합물과 반응시켜서 카르바메이트(I)을 수득한다.



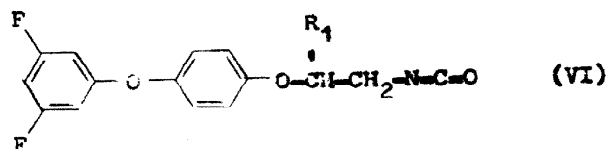
(상기 식중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 X는 각각 상기에서 정의한 바와 같다.)

산수용체로서는 모든 유기 또는 무기염기를 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예를 들면 알칼리금속 탄산염(예. 탄산나트륨, 탄산칼륨), 알칼리금속 수산화물(예. 수산화나트륨, 수산화칼륨), 지방족 아민(예. 트리에틸아민, 트리에틸아민), 방향족 염기(예. 피리딘, 피콜린) 등이 있다. 불활성 용매의 예를 들면 테트라 히드로푸란, 디에틸에테르, 벤젠, 톨루엔, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 카본 테트라클로라이드, 디메톡시에탄, 물 등이 있다.

이 용매를 단독으로 또는 혼합해서 사용할 수 있다. 반응 온도에는 특별한 제한은 없으며, 일반적으로는 -30°C 내지 반응혼합물의 비등점이다. 반응은 일반적으로 0.5 내지 50시간 이내에 완결될 수 있다. 화합물(IV) 대 화합물(V)의 몰비는 대개 1 : 0.5~2, 바람직하게는 1 : 1~1.2일 수 있다.

[방법 C]

하기 일반식(VI)의 화합물을 불활성 용매내에서 하기 일반식(VII)의 화합물과 반응시켜서 화합물(I)을 수득한다.



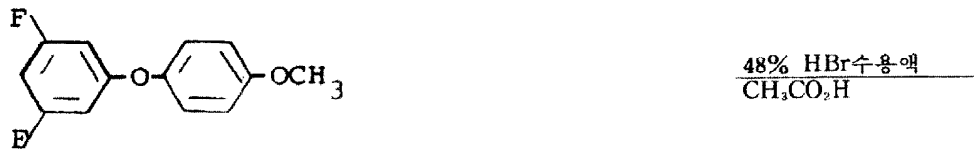
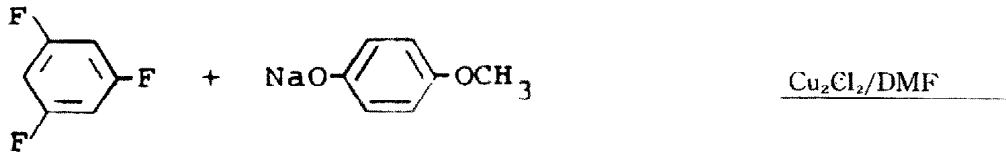
(상기 식중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 X는 각각 상기에서 정의한 바와 같다.)

불활성 용매의 예를 들면 디메틸포름아מיד, 디메틸술포사이드, 톨루엔, 벤젠 등이 있다. 이 용매를 단독으로 또는 혼합해서 사용한다. 필요하다면 반응은 촉진시키기 위해 알칼리금속 수소화물(예. 수소화나트륨), 알칼리금속 수산화물(예. 수산화나트륨, 수산화칼륨), 지방족아민(예. 트리에틸아민),

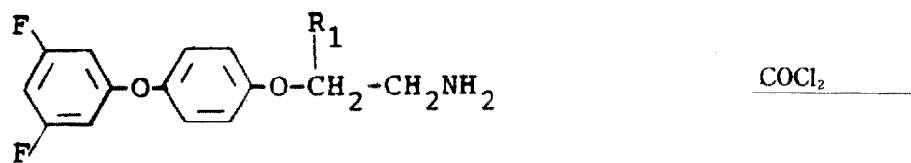
방향족 아민(예. 피리딘, 피콜린)과 같은 유기 또는 무기염기를 반응계에 첨가할 수도 있다. 반응온도에는 특별한 제한이 없으며, 대개 -20°C 내지 반응 혼합물의 비등점이다. 반응은 일반적으로 1 내지 120시간 이내에 완결될 수 있다. 화합물(VI) 대 화합물(VII)의 몰비는 대개 1 : 1~5일 수 있다.

본 발명의 카르바메이트 화합물(I)은 광학 이성체를 가질 수 있으며, 이 또한 본 발명의 범위에 포함된다.

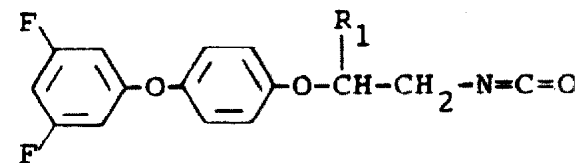
출발 화합물(II)은 신규의 물질이며 앤주.캠.(Angew. Chem), 52, 915(1938) 및 일본국 공개 제55-62033호에 기재된 방법과 유사한 방법으로 제조할 수 있다. 화합물(IV) 및 (VI) 역시 신규 화합물이며, 미합중국 특허 제4,215,139호에 기재된 방법에 따라 화합물(II)로부터 제조할 수 있다. 이들 화합물의 제조방법은 하기와 같이 도시된다.



(II)



(IV)



(식중 R<sub>1</sub>은 상기에서 정의한 바와 같다.)

화합물(III) 및 (V)는 공지 화합물이다.

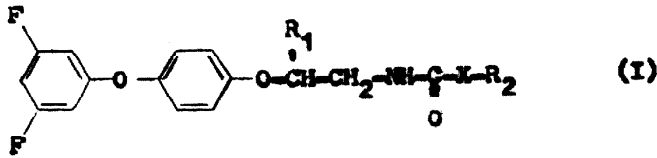
카르바메이트 화합물(I)의 제조에 대한 구체적인 예를 하기 실시예에 제시한다.

[실시예 1]

4-(3,5-디플루오로페녹시) 페놀(0.50g), 에틸 N-2-클로로에틸카르바메이트(0.375g), 탄산칼륨(0.621g) 및 무수 디메틸포름아미드(10ml)의 혼합물을 100°C에서 3시간 동안 교반한 다음 실온까지 냉각시킨다. 제조된 혼합물에 방수(50ml)를 붓고, 톨루엔(50ml)로 추출한다. 톨루엔 추출물을 물로 세척하고 무수황산 나트륨으로 건조시킨다. 톨루엔 농축물을 감압하에 농축시켜서 오일성 잔류물을 수득한다. 잔류물에 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 무색 액체인 에틸 N-2-[4-(3,5-디플루오로페녹시)페녹시]에틸카르바메이트 0.605g을 수득한다.  $n_D^{25.5}$  1.5305.

유사한 방법에 의해 카르바메이트 화합물(I)가 제조되며 그 몇몇 예를 표 1에 제시한다.

[표 1]



화합물 번호	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	물리상수
1	H	CH <sub>3</sub>	O	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5362
2	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5305
3	H	i-C <sub>3</sub> -H <sub>7</sub>	O	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5276
4	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1.5224
5	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5597

카르바메이트 화합물(1)을 살충제로 실제 사용할 때에는 유화 농축물, 분진, 과립, 습화분말 또는 미세과립과 같은 종래의 조성물 형태로 제제화시킬 수 있다. 조성물내 카르바메이트 화합물(1)의 함량은 대개는 약 0.1 내지 99.9중량%, 바람직하게는 약 2 내지 80중량%이다.

제제화는 1종 이상의 카르바메이트 화합물(1)을 적당한 고체 또는 액체의 담체 또는 희석제와 혼합함으로써 종래의 방법에 의해 이루어질 수 있다. 활성성분의 분산성 및/또는 기타 성질을 개선시키기 위해 계면활성제, 부착제, 분산제 및 안정화제와 같은 적당한 보조제를 첨가할 수도 있다.

고체 담체 또는 희석제의 예를 들면 미분말 또는 분말 형태의 정도(예. 카올린, 벤토나이트, 표포토, 피로필라이트, 견운도), 활석, 무기광물(예. 수화실리카, 부석, 규조토, 황분말, 활성탄소) 등이 있다.

액체 담체 또는 희석제의 예를 들면 알코올류(예. 메탄올, 에탄올), 케톤류(예. 아세톤, 메틸 에틸 케톤), 에테르류(예. 디에틸에테르, 디옥산, 셀로솔브, 테트라히드로푸란), 방향족 탄화수소류(예. 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메틸나프탈렌), 지방족 탄화수소류(예. 가솔린, 케로센, 램프오일), 에스테르류, 니트릴류, 산아미드류(예. 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드), 할로겐화 탄화수소류(예. 디클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 카아본 테트라클로라이드) 등이 있다.

계면 활성제의 예를 들면 알킬술포네이트, 알킬술포네이트, 알킬아릴술포네이트, 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 다가 알코올 에스테르 등이 있다. 부착제 및 분산제의 예를 들면 카제인, 젤라틴, 전분 분말, CMC(카르복시메틸 셀룰로오스), 아라비아고무, 알긴산, 리그닌술포네이트, 벤토나이트, 몰라세, 폴리비닐알코올, 송유 및 한천이 있다. 안정화제로서는 PAP(이소프로필산 포스페이트 혼합물), TCP(트리카레실 포스페이트), 톨루오일, 에폭시화오일, 각종 계면활성제, 각종 지방산 및 그의 에스테르 등을 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 해충 방제용 조성물의 몇몇 구체적인 예를 % 및 부를 중량에 기준한 하기 제제에 제시한다.

[제제예 1]

화합물 제1 내지 제5번 각각(20부), 유화제(폴리옥시에틸렌-스티렌화 페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌-스티렌화 페닐 에테르 중합체 및 알킬아릴술포네이트의 혼합물)(20부) 및 크실렌(60부)를 잘 혼합해서 유화농축물을 제조한다.

[제제예 2]

화합물 제1번 내지 제5번 각각(20부) 및 유화제(소듐 라우릴술포네이트)(5부)를 잘 혼합하고 거기에 규조토(300메시)(75부)를 가한 다음 생성 혼합물을 분쇄기 내에서 잘 혼합해서 습화 분말을 제조한다.

[제제예 3]

화합물 제1번 내지 제5번 각각(3부)를 아세톤(20부)에 용해시키고, 거기에 활석(300메시)(97부)을 가한 다음 생성 혼합물을 분쇄기 내에서 잘 혼합한다. 아세톤을 증발 제거시켜 분진을 수득한다.

[제제예 4]

화합물 제1 내지 제5번 각각(5부), 분산제(칼슘 리그닌 술포네이트)(2부) 및 정도(93부)를 분쇄기 내에서 잘 혼합한다. 생성 혼합물에 물을 10%만큼 가한 다음 잘 반죽하고, 과립기를 사용해서 과립화하고 건조시킴으로써 과립을 수득한다.

하기 시험에는 카르바메이트 화합물(1)의 우수한 살충 활성을 보여주는 몇몇 대표적인 시험 결과이다.

[시험예 1]

제제예 1에 따라 제제화한 유화 농축물을 물로 희석시켜서 예정된 농도로 만든다. 희석물(0.5ml)을 100ml의 증류수에 가한다. 보통모기(콜렉스, 피피엔스, 팔렌스)의 최종령 유충 20마리를 그 안에 넣어 날개가 생길 때까지 사육한다. 50%의 억제농도(IC<sub>50</sub>)(ppm)를 측정하고 (2회 반복), 그로부터 하기식에 따라 활성비를 계산한다 :

$$\text{활성비} = \frac{\text{비교 화합물의 IC}_{50}}{\text{본 발명 화합물의 IC}_{50}}$$

비교 화합물은 본 발명 화합물에 상응하는 비불소화 유도체이며, 미합중국 특허 제 4,215,139호에 기재되어 있다. 예를 들면, 본 발명 혼합물(2)에 대응하는 비교 화합물은 에틸 N-2-(4-페녹시페녹시)에틸카르바메이트이다.

결과는 하기 표 2에 제시한다.

[표 2]

시험 화합물 번호	활성비
1	80
2	120
3	80
4	90
5	100

[시험예 2]

분말 동물사료(2g)를 거(14g)과 완전히 혼합한다. 제제에 1에 따라 제제화한 유화 농축물을 물로 희석해서 예정된 농도로 만들고 이 희석물(28ml)을 상기 혼합물에 가한다. 생성 혼합물을 잘 교반해서 인공 배양액을 만든다. 집파리(무스카 도메스티카)의 4일째 된 유충 30마리를 번데기화될 때까지 그 안에서 사육한다. 번데기를 플라스틱컵에 넣고 익화율을 조사한다. 하기식에 따라 익화 억제율(%)을 계산한다.

$$\text{익화 억제율}(\%) = \left(1 - \frac{\text{처리 플롯내의 익화율}}{\text{비처리 플롯내의 익화율}}\right) \times 100$$

결과는 하기 표 3에 제시한다.

[표 3]

시험 화합물 번호	익화 억제율 (%)		
	3ppm	1ppm	0.3ppm
2	89	65	32
비교 화합물 A *1)	4	0	0
비교 화합물 B *2)	22	7	7

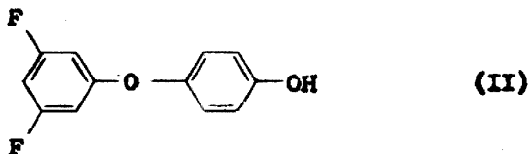
주 : \*1) 미합중국 특허 제4,215,139호에 기재된 에틸 N-2-(4-페녹시페녹시)에틸 카르바메이트.

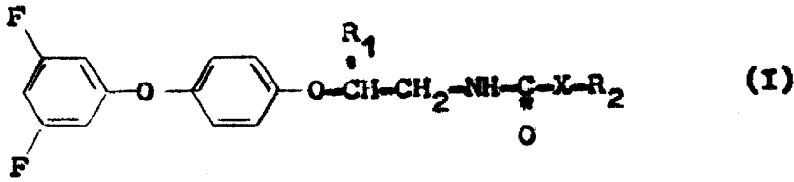
\*2) 미합중국 특허 제4,413,010호에 기재된 에틸 N-2-[4-(3-플루오로페녹시)-페녹시]에틸카르바메이트.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

하기 일반식(II)의 화합물을 산 수용체 존재하에 하기 일반식(III)의 화합물과 반응시킴을 특징으로 하는 하기 일반식(I)의 화합물의 제조방법.

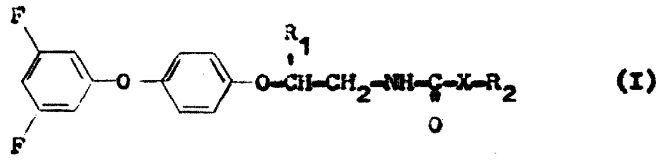
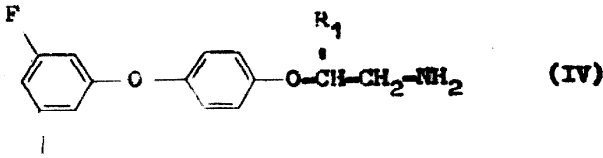




상기 식중, R<sub>1</sub>은 수소원자 또는 메틸기이고 ; R<sub>2</sub>은 저급 알킬기이며 ; X는 산소원자 또는 황원자이고 ; A<sub>1</sub>은 이탈기이다.

청구항 2

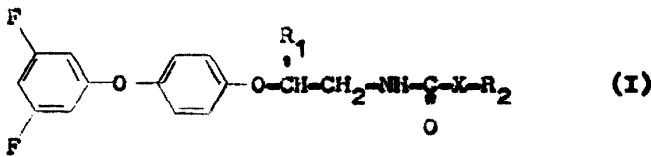
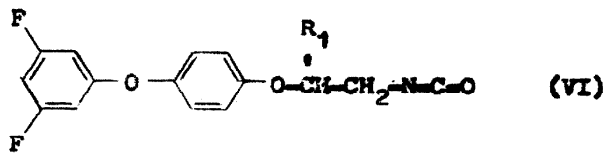
하기 일반식(VI)의 화합물을 하기 일반식(V)의 화합물과 반응시킴을 특징으로 하는 하기 일반식(I)의 화합물의 제조방법.



[상기 식중, R<sub>1</sub>은 수소원자 또는 메틸기이고 ; R<sub>2</sub>은 저급 알킬기이며 ; X는 산소원자 또는 황원자이다.]

청구항 3

하기 일반식(VI)의 화합물을 하기 일반식(VII)의 화합물과 반응시킴을 특징으로 하는 하기 일반식(I)의 화합물의 제조방법.



[상기 식중, R<sub>1</sub>은 수소원자 또는 메틸기이고 ; R<sub>2</sub>은 저급 알킬기이며 ; X는 산소원자 또는 황원자이다.]