(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C07F 7/08
A01N 55/10

(11) 공개번호 10-2005-0049512
(43) 공개일자 2005년05월25일

(21) 출원번호 10-2005-7005681
(22) 출원일자 2005년04월01일
번역문 제출일자 2005년04월01일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/031677
국제출원출원일자 2003년10월01일
(87) 국제공개번호 WO 2004/033468
국제공개일자 2004년04월22일

(30) 우선권주장 60/416,364 2002년10월04일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자 람, 조지, 필립
미국 19808 델라웨어주 윌밍톤 페어힐 드라이브 148
셀비, 토마스, 폴
미국 19707 델라웨어주 호케신 벤지 로드 820
스티븐슨, 토마스, 마틴
미국 19702 델라웨어주 뉴어크 이로쿼이스 코트 103

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 안트라닐아미드 살충제

명세서

기술분야

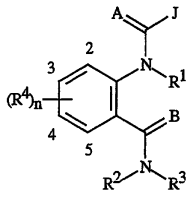
본 발명은 특정 헤테로시클릭 아미드, 그의 N-옥시드, 염, 및 하기 열거된 용도를 비롯한 농작 및 비농작 용도에 적합한 조성물, 및 농작 및 비농작 환경 둘 다에서 무척추 해충을 방제하기 위한 그의 사용 방법에 관한 것이다.

배경기술

무척추 해충의 방제는 높은 작물 효율을 달성하는데 있어서 매우 중요하다. 성장 및 저장 농작물에 대한 무척추 해충에 의한 피해는 생산성을 상당히 감소시키고, 그에 의해 소비자에 대한 비용이 증가될 수 있다. 삼림, 온실 작물, 관상 식물, 종묘 작물, 저장 식품 및 섬유 제품, 가축류, 애완동물, 및 공중 및 동물 보건에서의 무척추 해충의 방제 또한 중요하다. 이러한 목적을 위해 많은 제품이 시판되고 있으나, 보다 효과적이고, 비용이 저렴하고, 독성이 낮고, 환경적으로 안전하거나 상이한 활성 형태를 갖는 신규한 화합물에 대한 요구가 계속되고 있다.

PCT 공개 WO 01/070671에는 살절지동물제로서의 하기 화학식 i의 N-아실 안트라닐산 유도체가 개시되어 있다.

화학식 i

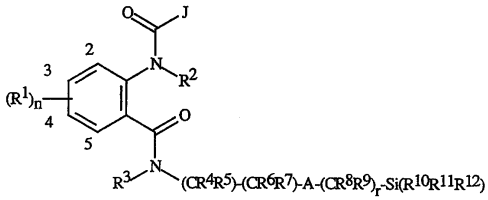


상기 식에서, 특히 A 및 B는 독립적으로 O 또는 S이고; J는 임의로 치환된 페닐 고리, 5- 또는 6-원 헤테로방향족 고리, 나프틸 고리계 또는 방향족 8-, 9- 또는 10-원 융합된 헤테로비시클릭 고리계이고; R^1 및 R^3은 독립적으로 H 또는 임의로 치환된 C_1-C_6 알킬이고; R^2는 H 또는 C_1-C_6 알킬이고; 각각의 R^4는 독립적으로 H, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 할로알킬, 할로겐 또는 CN이고; n은 1 내지 4이다.

발명의 개요

본 발명은 하기 화학식 I의 화합물, 그의 N-옥시드 또는 그의 농업적으로 적합한 염을 제공한다.

화학식 I

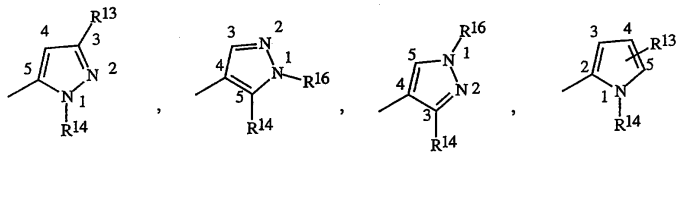


상기 식에서,

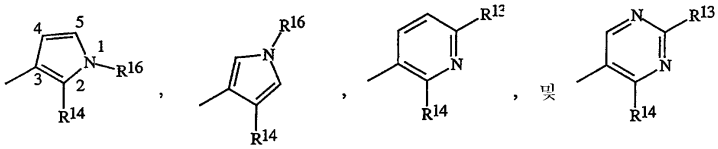
A는 O 또는 $S(O)_m$이고;

J는 R^{15} 기로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 치환기로 임의로 치환된 페닐이거나; 또는

J는 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된 헤테로시클릭 고리이고;



J-1 J-2 J-3 J-4



J-5 J-6 J-7 J-8

각각의 R^1은 C_1-C_6 알킬, C_2-C_6 알케닐, C_2-C_6 알키닐, C_3-C_6 시클로알킬, C_1-C_6 할로알킬, C_2-C_6 할로알케닐, C_2-C_6 할로알키닐, C_3-C_6 할로시클로알킬, 할로겐, CN, NO_2, 히드록시, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 할로알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 알킬술피닐, C_1-C_4 알킬술포닐, C_1-C_4 할로알킬티오, C_1-C_4 할로알킬술피닐, C_1-C_4 할로알킬술포닐, C_2-C_4 알콕시카르보닐, C_2-C_4 알킬아미노카르보닐, C_3-C_5 디알킬아미노카르보닐, C_1-C_4 알킬아미노, C_2-C_8 디알킬아미노, C_3-C_6 시클로알킬아미노 및 C_3-C_6 트리알킬실릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나; 또는

각각의 R^1은 페닐, 벤질 및 페녹시로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 상기 기는 각각 C_1-C_4 알킬, C_2-C_4 알케닐, C_2-C_4 알키닐, C_3-C_6 시클로알킬, C_1-C_4 할로알킬, C_2-C_4 할로알케닐, C_2-C_4 할로알키닐, C_3-C_6 할로시클로알킬, 할로겐, CN, NO_2, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 할로알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 알킬술피닐, C_1-C_4 알킬술포닐, C_1-C_4 알킬아미노, C_2-C_8 디알킬아미노, C_3-C_6 시클로알킬아미노, C_4-C_7 (알킬)시클로알킬아미노, C_2-C_4 알킬카르보닐, C_2-C_6 알콕시카르보닐, C_2-C_6 알킬아미노카르보닐, C_3-C_8 디알킬아미노카르보닐 또는 C_3-C_6 트리알킬실릴로 임의로 치환되고;

R^2는 H이거나; 또는 C_1-C_6 알킬, C_2-C_6 알케닐, C_2-C_6 알키닐 또는 C_3-C_6 시클로알킬이고, 상기 기는 각각 할로겐, CN, NO_2, 히드록시, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 알킬술피닐, C_1-C_4 알킬술포닐, C_2-C_4 알콕시카르보닐, C_1-C_4 알킬아미노, C_2-C_8 디알킬아미노 및 C_3-C_6 시클로알킬아미노로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 임의로 치환되거나; 또는

R^2는 C_2-C_6 알킬카르보닐, C_2-C_6 알콕시카르보닐, C_2-C_6 알킬아미노카르보닐 또는 C_3-C_8 디알킬아미노카르보닐이고;

R^3은 H, C_1-C_6 알킬, C_2-C_6 알케닐, C_2-C_6 알키닐, C_3-C_6 시클로알킬, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬아미노, C_2-C_8 디알킬아미노, C_3-C_6 시클로알킬아미노, C_2-C_6 알콕시카르보닐 또는 C_2-C_6 알킬카르보닐이고;

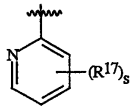
R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9는 각각 독립적으로 H, C_1-C_4 알킬 또는 C_1-C_4 할로알킬이고;

R^{10} 및 R^{11}은 각각 독립적으로 C_1-C_4 알킬 또는 C_1-C_4 알콕시이고;

R^{12}는 R^{17} 기로부터 선택된 1 내지 3개의 치환기로 임의로 치환된 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시 또는 페닐이고;

각각의 R^{13}은 H, C_1-C_6 알킬, C_3-C_6 시클로알킬, C_1-C_6 할로알킬, 할로겐, CN, C_1-C_4 알콕시, C_2-C_4 알콕시카르보닐, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 할로알콕시, C_1-C_4 할로알킬티오, C_1-C_4 할로알킬술피닐 및 C_1-C_4 할로알킬술포닐로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

R^{14}는 할로겐, CN, NO_2, 히드록시, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 알킬술피닐, C_1-C_4 알킬술포닐, C_2-C_4 알콕시카르보닐, C_1-C_4 알킬아미노, C_2-C_8 디알킬아미노 및 C_3-C_6 시클로알킬아미노로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 임의로 치환된 C_1-C_6 알킬이거나; 또는 R^{17}로부터 선택된 1 내지 3개의 치환기로 임의로 치환된 페닐이거나; 또는

R^{14}는  이고;

R^{15}는 C_1-C_6 알킬, C_3-C_6 시클로알킬, C_1-C_6 할로알킬, 할로겐, CN, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 할로알콕시, C_1-C_4 할로알킬티오, C_1-C_4 할로알킬술피닐 또는 C_1-C_4 할로알킬술포닐이거나; 또는

R^{15}는 1 내지 3개의 R^{17}로 임의로 치환된 페닐 또는 피리딜이고;

R^{16}은 H, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 할로알킬, C_3-C_6 알케닐, C_3-C_6 할로알케닐, C_3-C_6 알키닐 또는 C_3-C_6 할로알키닐이고;

각각의 R^{17}은 독립적으로 C_1-C_6 알킬, C_3-C_6 시클로알킬, C_1-C_6 할로알킬, 할로겐, CN, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 할로알콕시, C_1-C_4 할로알킬티오, C_1-C_4 할로알킬술피닐 또는 C_1-C_4 할로알킬술포닐이고;

m은 0, 1 또는 2이고;

n은 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

r은 0 또는 1이고;

s는 0, 1 또는 2이다.

본 발명은 또한 생물학적 유효량의 화학식 I의 화합물, 그의 N-옥시드 또는 상기 화합물의 적합한 염 (예를 들어 본 명세서에 기재된 조성물과 같음)을 무척추 해충 또는 그의 환경에 접촉시키는 것을 포함하는 무척추 해충의 방제 방법을 제공한다. 본 발명은 또한 무척추 해충 또는 그의 환경에 생물학적 유효량의 화학식 I의 화합물, 또는 화학식 I의 화합물, 그의 N-옥시드 또는 상기 화합물의 적합한 염 및 생물학적 유효량의 1종 이상의 무척추 해충 방제용 추가의 화합물 또는 활성제를 포함하는 조성물을 접촉시키는 방법을 제공한다.

본 발명은 또한 생물학적 유효량의 화학식 I의 화합물, 그의 N-옥시드 또는 상기 화합물의 적합한 염, 및 계면활성제, 고체 희석제 및 액체 희석제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 추가의 성분을 포함하는 무척추 해충 방제용 조성물을 제공한다. 본 발명은 또한 생물학적 유효량의 화학식 I의 화합물, 그의 N-옥시드 또는 상기 화합물의 적합한 염, 및 유효량의 1종 이상의 추가의 생물학적 활성 화합물 또는 활성제를 포함하는 조성물을 제공한다.

발명의 상세한 설명

상기 상술한 내용에서, 단독으로 또는 "알킬티오" 또는 "할로알킬"과 같은 화합물 단어 중에 사용된 "알킬"이라는 용어에는 직쇄 또는 분지형 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 또는 여러가지 부틸, 펜틸 또는 헥실 이성질체가 포함된다. "알케닐"에는 직쇄 또는 분지형 알켄, 예를 들어, 에테닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 및 여러가지 부테닐, 펜테닐 및 헥세닐 이성질체가 포함된다. "알케닐"에는 또한 폴리엔, 예를 들어 1,2-프로파디에닐 및 2,4-헥사디에닐이 포함된다. "알키닐"에는 직쇄 또는 분지형 알킨, 예를 들어 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 및 여러가지 부티닐, 펜티닐 및 헥시닐 이성질체가 포함된다. "알키닐"에는 또한 다중 삼중 결합을 포함하는 잔기, 예를 들어 2,5-헥사디이닐이 포함될 수 있다. "알콕시"에는 예를 들어 메톡시, 에톡시, n-프로필옥시, 이소프로필옥시, 및 여러가지 부톡시, 펜톡시 및 헥실옥시 이성질체가 포함된다. "알킬티오"에는 분지형 또는 직쇄 알킬티오 잔기, 예를 들어 메틸티오, 에틸티오, 및 여러가지 프로필티오 및 부틸티오 이성질체가 포함된다. "알킬술피닐"에는 알킬술피닐기의 거울상 이성질체 둘다가 포함된다. "알킬술피닐"의 예에는 $CH_3S(O)$, $CH_3CH_2S(O)$, $CH_3CH_2CH_2S(O)$, $(CH_3)_2CHS(O)$ 및 여러가지 부틸술피닐 이성질체가 포함된다. "알킬술포닐"의 예에는 $CH_3S(O)_2$, $CH_3CH_2S(O)_2$, $CH_3CH_2CH_2S(O)_2$, $(CH_3)_2CHS(O)_2$ 및 여러가지 부틸술포닐 이성질체가 포함된다. "알킬아미노", "디알킬아미노" 등은 상기 예와 유사하게 정의된다. "시클로알킬"에는 예를 들어 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸 및 시클로헥실이 포함된다. "시클로알킬아미노"라는 용어에는 질소 원자를 통해 연결된 동일한 기, 예를 들어 시클로펜틸아미노 및 시클로헥실아미노가 포함된다.

고리 또는 고리계와 관련된 "헤테로"라는 용어는 하나 이상의 고리 원자가 탄소가 아니고, 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 함유할 수 있되, 각각의 고리는 4개 이하의 질소, 2개 이하의 산소 및 2개 이하의 황을 함유하는 고리 또는 고리계를 지칭한다. "헤테로방향족 고리 또는 고리계" 및 "방향족 융합된 헤테로시클릭 고리계"라는 용어는 완전히 방향족인 헤테로사이클 및 폴리시클릭 고리계의 하나 이상의 고리가 방향족 (방향족은 회켈 규칙을 만족함을 나타냄)인 헤테로사이클을 포함한다. 헤테로시클릭 고리 또는 고리계는 임의의 이용가능한 탄소 또는 질소를 통해 상기 탄소 또는 질소 상의 수소를 대체함으로써 부착될 수 있다.

단독으로 또는 "할로알킬"과 같은 화합물 단어 중에 사용된 "할로겐"이라는 용어에는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 포함된다. 또한, "할로알킬" 또는 "할로시클로알킬"과 같은 화합물 단어 중에 사용된 경우, 상기 알킬 또는 시클로알킬은 동일하거나 상이할 수 있는 할로겐 원자로 부분적으로 또는 완전히 치환될 수 있다. "할로알킬"의 예에는 F_3C, $ClCH_2$, CF_3CH_2 및 CF_3CCl_2가 포함된다. "할로알케닐", "할로알키닐", "할로알콕시", "할로알킬티오" 등의 용어는 "할로알킬"이라는 용어와 유사하게 정의된다. "할로알케닐"의 예에는 $(Cl)_2C=CHCH_2$ 및 $CF_3CH_2CH=CHCH_2$가 포함된다. "할로알키닐"의 예에는 $HC\equiv CCHCl$, $CF_3C\equiv C$, $CCl_3C\equiv C$ 및 $FCH_2C\equiv CCH_2$가 포함된다. "할로알콕시"의 예에는 CF_3O, CCl_3CH_2O, $HCF_2CH_2CH_2O$ 및 CF_3CH_2O가 포함된다. "할로알킬티오"의 예에는 CCl_3S, CF_3S, CCl_3CH_2S 및 $ClCH_2CH_2CH_2S$가 포함된다. "할로알킬술피닐"의 예에는 $CF_3S(O)$, $CCl_3S(O)$, $CF_3CH_2S(O)$ 및 $CF_3CF_2S(O)$가 포함된다. "할로알킬술포닐"의 예에는 $CF_3S(O)_2$, $CCl_3S(O)_2$, $CF_3CH_2S(O)_2$ 및 $CF_3CF_2S(O)_2$가 포함된다.

"알킬카르보닐"의 예에는 $C(O)CH_3$, $C(O)CH_2CH_2CH_3$ 및 $C(O)CH(CH_3)_2$가 포함된다. "알콕시카르보닐"의 예에는 $CH_3OC(=O)$, $CH_3CH_2OC(=O)$, $CH_3CH_2CH_2OC(=O)$, $(CH_3)_2CHOC(=O)$ 및 여러가지 부톡시- 또는 펜톡시카르보닐 이성질체가 포함된다. "알킬아미노카르보닐"의 예에는 $CH_3NHC(=O)$, $CH_3CH_2NHC(=O)$, $CH_3CH_2CH_2NHC(=O)$, $(CH_3)_2CHNHC(=O)$ 및 여러가지 부틸아미노- 또는 펜틸아미노카르보닐 이성질체가 포함된다. "디알킬아미노카르보닐"의 예에는 $(CH_3)_2NC(=O)$, $(CH_3CH_2)_2NC(=O)$, $CH_3CH_2(CH_3)NC(=O)$, $CH_3CH_2CH_2(CH_3)NC(=O)$ 및 $(CH_3)_2CHN(CH_3)C(=O)$가 포함된다.

치환기에서 탄소 원자의 총수는 "C_i-C_j" 첨자로 표시되며, i 및 j는 1 내지 8의 수이다. 예를 들어, C_1-C_3 알킬술포닐은 메틸술포닐 내지 프로필술포닐을 나타내고; C_2 알콕시알킬은 CH_3OCH_2를 나타내고; C_3 알콕시알킬은 예를 들어 $CH_3CH(OCH_3)$, $CH_3OCH_2CH_2$ 또는 $CH_3CH_2OCH_2$를 나타내고; C_4 알콕시알킬은 총 4개의 탄소 원자를 함유하는 알콕시기로 치환된 알킬기의 다양한 이성질체를 나타내며, 그 예에는 $CH_3CH_2CH_20CH_2$ 및 $CH_3CH_2OCH_2CH_2$가 포함된다.

상기 상술한 내용에서, 화학식 I의 화합물이 하나 이상의 헤테로시클릭 고리를 포함할 경우, 모든 치환기는 임의의 이용가능한 탄소 또는 질소를 통해 상기 탄소 또는 질소 상의 수소를 대체함으로써 부착된다.

화합물이 상기 치환기의 수가 1을 초과할 수 있음을 표시하는 아래첨자를 갖는 치환기로 치환될 경우, 상기 치환기 (1을 초과할 경우)는 정의된 치환기의 군으로부터 독립적으로 선택된다. 또한, 아래첨자가 범위, 예를 들어 $(R)_{i-j}$를 표시할 경우, 치환기의 수는 i와 j를 포함하는 그 사이의 정수로부터 선택될 수 있다.

기가 수소일 수 있는 치환기, 예를 들어 R^{13}을 함유할 경우, 그리고 상기 치환기가 수소로서 취해질 경우, 상기 기는 비치환된 것과 동일하다고 이해된다. 기 상의 임의의 치환기의 수가 0일 경우, 예를 들어 n이 0일 경우, 상기 기는 비치환된 것과 동일하다고 이해된다. 결합이 플로팅(floating)으로 표시될 경우, 치환기는 수소를 대체함으로써 고리 상의 임의의 이용가능한 탄소에 부착될 수 있다.

본 발명의 화합물은 하나 이상의 입체 이성질체로서 존재할 수 있다. 다양한 입체 이성질체는 거울상 이성질체, 부분입체 이성질체, 회전장애 이성질체 및 기하 이성질체를 포함한다. 당업자는 하나의 입체 이성질체가 보다 활성일 수 있고(거나) 다른 입체 이성질체(들)에 비하여 풍부한 경우 또는 다른 입체 이성질체(들)로부터 분리될 경우 유리한 효과를 나타낼 수 있음을 이해할 것이다. 또한, 당업자는 상기 입체 이성질체를 분리, 풍부 및(또는) 선택적으로 제조하는 방법을 알고 있다. 따라서, 본 발명은 화학식 I의 화합물, 그의 N-옥시드 및 농업적으로 적합한 염으로부터 선택된 화합물을 포함한다. 본 발명의 화합물은 입체 이성질체의 혼합물, 개별 입체 이성질체, 또는 임의로 활성 형태로서 존재할 수 있다.

당업자는, 질소가 옥시드로 산화되기 위해 이용가능한 고립쌍을 필요로 하기 때문에 모든 질소 함유 헤테로사이클이 N-옥시드를 형성할 수는 없음을 이해할 것이며, 당업자는 N-옥시드를 형성할 수 있는 질소 함유 헤테로사이클을 이해할 것이다. 당업자는 또한 삼차 아민이 N-옥시드를 형성할 수 있음을 이해할 것이다. 헤테로사이클 및 삼차 아민의 N-옥시드의 제조를 위한 합성 방법은 퍼아세트산 및 m-클로로퍼벤조산 (MCPBA)과 같은 퍼옥시산, 과산화수소, t-부틸 히드로퍼옥시드와 같은 알킬 히드로퍼옥시드, 과붕산나트륨, 및 디메틸디옥시란과 같은 디옥시란으로 헤테로사이클 및 삼차 아민을 산화시키는 것을 비롯하여 당업자에게 매우 널리 공지되어 있다. N-옥시드의 이러한 제조 방법은 문헌에 광범위하게 기재되고 검토되었으며, 예를 들어 문헌 [T. L. Gilchrist in *Comprehensive Organic Synthesis*, vol. 7, pp 748-750, S. V. Ley, Ed., Pergamon Press]; [M. Tisler and B. Stanovnik in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol. 3, pp 18-20, A. J. Boulton and A. McKillop, Eds., Pergamon Press]; [M. R. Grimmett and B. R. T. Keene in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 43, pp 149-161, A. R. Katritzky, Ed., Academic Press]; [M. Tisler and B. Stanovnik in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 9, pp 285-291, A. R. Katritzky and A. J. Boulton, Eds., Academic Press]; 및 [G. W. H. Cheeseman and E. S. G. Werstiuk in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 22, pp 390-392, A. R. Katritzky and A. J. Boulton, Eds., Academic Press]을 참조한다.

본 발명의 화합물의 염은 브롬화수소산, 염산, 질산, 인산, 황산, 아세트산, 부티르산, 푸마르산, 락트산, 말레산, 말론산, 옥살산, 프로피온산, 살리실산, 타르타르산, 4-톨루엔술폰산 또는 발레르산과 같은 무기 또는 유기산과의 산부가염을 포함한다.

보다 우수한 활성 및(또는) 합성의 용이성 때문에 바람직한 화합물은 다음과 같다.

바람직한 화합물 1. A는 $S(O)_m$이고;

R^1 기 중 하나는 2-위치에서 페닐 고리에 부착되고, 상기 R^1은 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 할로알킬, 할로겐, CN, NO_2, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 할로알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 알킬술피닐, C_1-C_4 알킬술포닐, C_1-C_4 할로알킬티오, C_1-C_4 할로알킬술피닐 또는 C_1-C_4 할로알킬술포닐이고;

R^2 및 R^3은 각각 독립적으로 H, C_1-C_4 알킬, C_2-C_4 알케닐, C_2-C_4 알키닐, C_3-C_6 시클로알킬, C_2-C_6 알킬카르보닐 또는 C_2-C_6 알콕시카르보닐이고;

R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 H 또는 Me이고;

R^8 및 R^9는 H이고;

R^{10}, R^{11} 및 R^{12}는 Me이고;

n은 1 또는 2이고;

r은 1인 상기 화학식 I의 화합물, 및 그의 N-옥시드 및 그의 적합한 염.

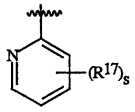
바람직한 화합물 2. R^1은 독립적으로 CH_3, CF_3, OCF_3, $OCHF_2$, $S(O)_pCF_3$, $S(O)_pCHF_2$, CN 또는 할로겐이고;

R^2 및 R^3은 H이고;

p는 0, 1 또는 2인 바람직한 화합물 1의 화합물.

바람직한 화합물 3. 각각의 R^{13}은 H, CH_3, CF_3, CH_2CF_3, CHF_2, OCH_2CF_3, $OCHF_2$ 또는 할로겐이고;

R^{14}는 R^{17}로부터 선택된 1 또는 2개의 치환기로 임의로 치환된 페닐이거나; 또는

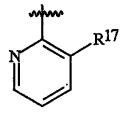
R^{14}는  이고;

R^{15} 및 R^{17}은 각각 독립적으로 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 할로알킬, 할로겐 또는 CN이고;

각각의 R^{16}은 CH_2CF_3 또는 CHF_2이고;

s는 0 또는 1인 바람직한 화합물 2의 화합물.

바람직한 화합물 4. 각각의 R^{13}은 독립적으로 할로겐, OCH_2CF_3, $OCHF_2$ 또는 CF_3이고;

R^{14}는  이고;

R^{17}은 F, Cl 또는 Br인 바람직한 화합물 3의 화합물.

바람직한 화합물 5. R^6 및 R^7은 H인 바람직한 화합물 4의 화합물.

바람직한 화합물 6. J는 J-1, J-2, J-4 또는 J-8인 바람직한 화합물 5의 화합물.

바람직한 화합물 7. J는 J-1이고;

2-위치에서 페닐 고리에 부착된 R^1 기는 CH_3, F, Cl 또는 Br이고; 제2 R^1 기는 4-위치에서 페닐 고리에 부착되고, 상기 제2 R^1은 CN, CF_3, F, Cl, Br 또는 I이고;

R^{13}은 독립적으로 Cl, Br, OCH_2CF_3 또는 CF_3이고;

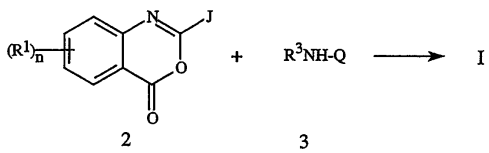
n은 2인 바람직한 화합물 6의 화합물.

본 발명의 바람직한 조성물 및 바람직한 사용 방법은 상기 바람직한 화합물을 포함하는 것들이다.

화학식 I의 화합물은 반응식 1 내지 15에 기재된 바와 같은 하기 방법 및 변형법 중 하나 이상에 의해 제조될 수 있다. 하기 화학식 1 내지 49의 화합물에서 J, A, R^1, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{16}, R^{17}, n 및 r의 정의는 달리 지시되지 않는다면 발명의 개요에서 상기 정의된 바와 같다. R^{1a} 및 R^{1b}는 R^1과 같이 정의된다. 화학식 5a, 5b 및 13a의 화합물은 화학식 5 및 13의 화합물의 다양한 아류이다.

화학식 I의 화합물은 반응식 1에 개요된 바와 같이, 화학식 2의 벤즈옥사지논과 화학식 3의 아민의 반응에 의해 제조될 수 있다.

반응식 1



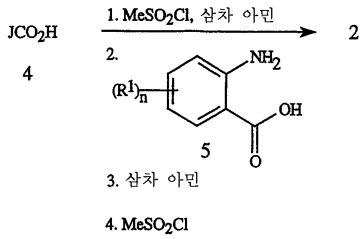
Q는 (CR^4R^5)-(CR^6R^7)-A-$(CR^8R^9)_r$-Si$(R^{10}R^{11}R^{12})$임

반응은 순수하게, 또는 테트라히드로푸란, 디에틸 에테르, 디클로로메탄 및 클로로포름을 비롯한 다양한 적합한 용매 중에서 실온 내지 용매의 환류 온도 범위의 최적 온도로 수행될 수 있다. 안트라닐아미드를 제조하기 위한 벤즈옥사지논과 아민의 일반적 반응은 화학 문헌에 잘 문서화되어 있다. 벤즈옥사지논 화학의 검토를 위해서는 문헌 [Jakobsen et al.,

Biorganic and Medicinal Chemistry 2000, 8, 2095-2103] 및 그에 인용된 참고문헌을 참조한다. 또한, 문헌 [G. M. Coppola, *J. Heterocyclic Chemistry* 1999, 36, 563-588]을 참조한다. 화학식 3의 아민의 합성에 대해서는 WO 02/062807을 참조한다.

화학식 2의 벤즈옥사지논은 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 특히 유용한 두 가지 방법이 반응식 2 및 3에 상세화되어 있다. 반응식 2에서, 화학식 2의 벤즈옥사지논은 화학식 4의 카르복실산과 화학식 5의 안트라닐산의 커플링을 통해 직접적으로 제조된다.

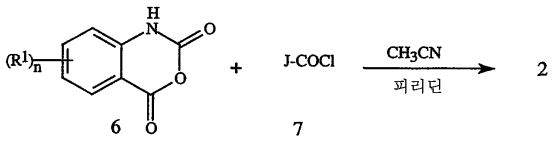
반응식 2



이는 트리에틸아민 또는 피리딘과 같은 삼차 아민의 존재하에서 메탄술포닐 클로라이드를 화학식 4의 피라졸카르복실산에 첨가하고, 화학식 5의 안트라닐산을 첨가한 후, 삼차 아민 및 메탄술포닐 클로라이드를 두번째로 첨가하는 연속 첨가를 포함한다. 상기 방법은 일반적으로 우수한 수율의 벤즈옥사지논을 생성하며, 이는 실시예 1에 보다 상세히 예시되어 있다.

반응식 3은 화학식 7의 산 염화물과 화학식 6의 이사토산 무수물의 커플링으로 화학식 2의 벤즈옥사지논을 직접적으로 수득하는 것을 포함하는, 벤조옥사지논에 대한 별법의 제조를 나타낸다.

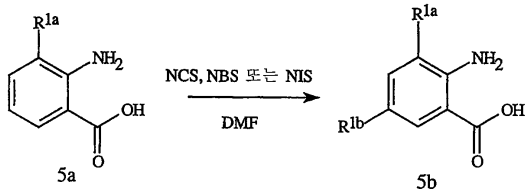
반응식 3



피리딘 또는 피리딘/아세토니트릴과 같은 용매가 상기 반응에 적합하다. 화학식 7의 산 염화물은 티오닐 클로라이드 또는 옥살릴 클로라이드를 사용한 염소화와 같은 공지된 방법에 의해 화학식 4의 상응하는 산으로부터 수득가능하다.

화학식 5의 안트라닐산은 다양한 공지된 방법에 의해 수득가능하다. 많은 이러한 화합물은 공지되어 있다. 반응식 4에 나타난 바와 같이, 클로로, 브로모 또는 요오도의 R^{1b} 치환기를 함유하는 화학식 5b의 안트라닐산은 화학식 5a의 비치환된 안트라닐산을 N,N-디메틸포름아미드 (DMF)와 같은 적합한 용매에서 각각 N-클로로숙신이미드 (NCS), N-브로모숙신이미드 (NBS) 또는 N-요오도숙신이미드(NIS)로 직접 할로겐화함으로써 제조될 수 있다. 화학식 5b의 안트라닐산은 화학식 I의 화합물의 바람직한 세트를 위한 중간체를 나타낸다.

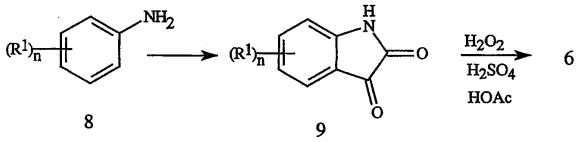
반응식 4



R^{1b}는 Cl, Br 또는 I임

화학식 6의 이사토산 무수물의 제조는 반응식 5에 개요된 바와 같이, 화학식 9의 이사틴으로부터 달성될 수 있다.

반응식 5

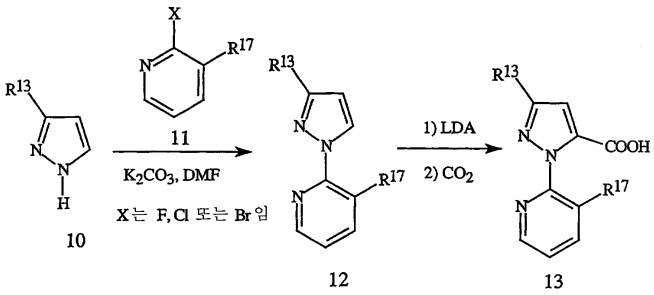


화학식 9의 이사틴은 문헌 [F. D. Popp, *Adv. Heterocycl. Chem.* 1975, 18, 1-58] 및 [J. F. M. DaSilva et al., *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2001, 12(3), 273-324]과 같은 문헌의 절차에 따라 화학식 8의 아닐린 유도체로부터 수득가능하다. 이사틴 (9)을 과산화수소로 산화시키면 일반적으로 상응하는 이사토산 무수물 (6)의 우수한 수율을 얻는다 (문헌 [G. Reissenweber and D. Mangold, *Angrew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980, 19, 222-223]). 이사토산 무수물은 또한 안트라닐산 (5)과 포스겐 또는 포스겐 등가물과의 반응을 비롯한 많은 공지된 절차를 통해 안트라닐산 (5)으로부터 수득가능하다.

J가 임의로 치환된 피라졸, 피롤, 피리딘 또는 피리미딘인 헤테로시클릭산 (4)에는 화학식 J-1 내지 J-8의 것들이 포함된다. 보다 바람직한 유사체에는 임의로 치환된 페닐 또는 피리딜과 같이 R^{14}로 치환된 피라졸산으로부터 유도된 것들이 포함된다. 각각의 대표적인 예의 합성 절차는 반응식 6 내지 15에 상세화되어 있다.

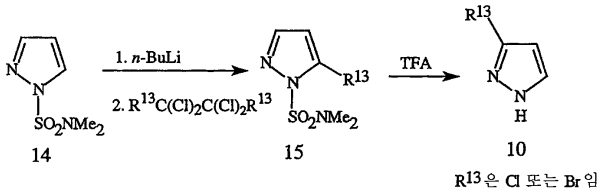
R^{14}가 2-피리딜이고 질소에 부착된 화학식 J-1과 관련된 화학식 13의 대표적인 피라졸 카르복실산의 합성은 반응식 6에 나타나 있다. 피라졸 (10)과 화학식 11의 2-할로피리딘의 반응으로 바람직한 입체화학을 위한 우수한 특성을 갖는 1-피리딜피라졸 (12)을 우수한 수율로 수득한다. 리튬 디이소프로필아미드 (LDA)로 화학식 12의 화합물을 금속화한 후 리튬 염을 이산화탄소로 켄칭하여 화학식 13의 피리졸 산을 수득한다.

반응식 6



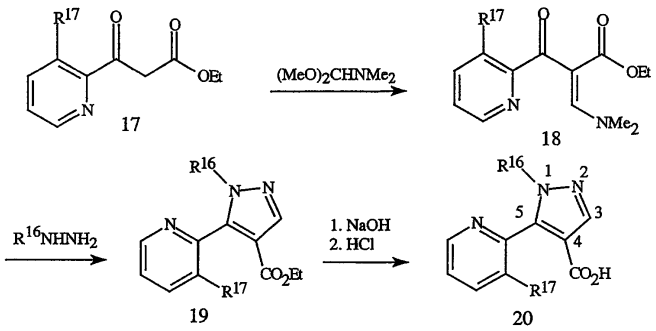
R^{13}이 CF_3, Cl 또는 Br인 화학식 10의 출발 피라졸은 공지된 화합물이다. R^{13}이 CF_3인 피라졸 (10)은 문헌의 절차에 의해 제조될 수 있다 (문헌 [*J. Fluorine Chem.* 1991, 53(1), 61-70]). R^{13}이 Cl 또는 Br인 피라졸 (10)은 또한 문헌의 절차에 의해 제조될 수 있다 (문헌 [H. Reimlinger and A. Van Overstraeten, *Chem. Ber.* 1966, 99(10), 3350-7]). R^{13}이 Cl 또는 Br인 화합물 10의 유용한 별법의 제조 방법은 반응식 7에 나타나 있다. n-부틸리튬으로 술파모일 피라졸 (14)을 금속화한 후 헥사클로로에탄 (R^{13}이 Cl인 경우) 또는 1,2-디브로모테트라클로로에탄 (R^{13}이 Br인 경우)으로 음이온을 직접 할로겐화하여 할로겐화된 유도체 (15)를 수득한다. 실온에서 트리플루오로아세트산 (TFA)으로 술파모일기의 제거를 깨끗하고 우수한 수율로 진행시켜 R^{13}이 각각 Cl 또는 Br인 피라졸 (10)을 수득한다.

반응식 7



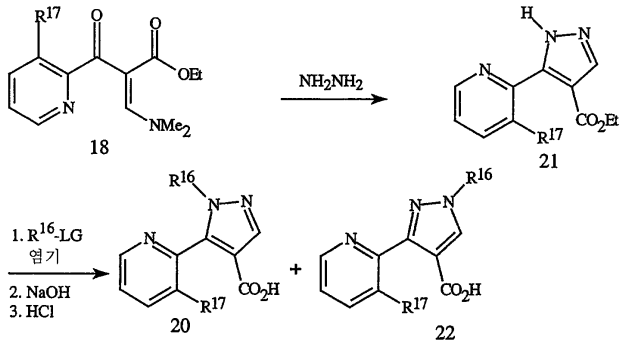
R^{14}가 2-피리딜이고 피라졸 고리의 5 위치에 부착된 화학식 J-2과 관련된 화학식 20의 대표적인 피라졸 산의 합성은 반응식 8에 나타나 있다. 화학식 18의 디메틸아미노일리덴 케토에스테르와 치환된 히드라진의 반응으로 피리딜피라졸(19)을 수득한다. 바람직한 R^{16} 치환기에는 알킬 및 할로알킬이 포함되며, 트리플루오로에틸이 특히 바람직하다. 에스테르(19)는 표준 가수분해에 의해 화학식 20의 산으로 전환된다.

반응식 8



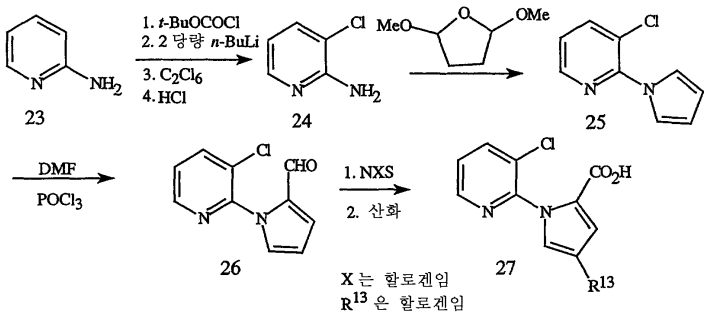
R^{14}가 2-피리딜이고 피라졸 고리의 3 위치에 부착된 화학식 J-3과 관련된 화학식 22의 대표적인 피라졸 산의 합성, 및 화학식 20의 별법의 합성은 반응식 9에 나타나 있다. 화학식 18의 디메틸아미노일리덴 케토에스테르와 히드라진의 반응으로 피라졸 (21)을 수득한다. 피라졸 (21)과 알킬화제 R^{16}-LG (식 중, LG는 할로겐 (예를 들어, Br, I), $OS(O)_2CH_3$ (메탄술포네이트), $OS(O)_2CF_3$, $OS(O)_2Ph$-p-CH_3 (p-톨루엔술포네이트) 등과 같은 이탈기임)의 반응으로 피리딜피라졸의 혼합물을 수득한다. 피라졸 이성질체의 이러한 혼합물은 크로마토그래피법에 의해 쉽게 분리되며 상응하는 산 (20 및 22)으로 전환된다. 바람직한 R^{16} 치환기에는 알킬 및 할로알킬 기가 포함된다.

반응식 9



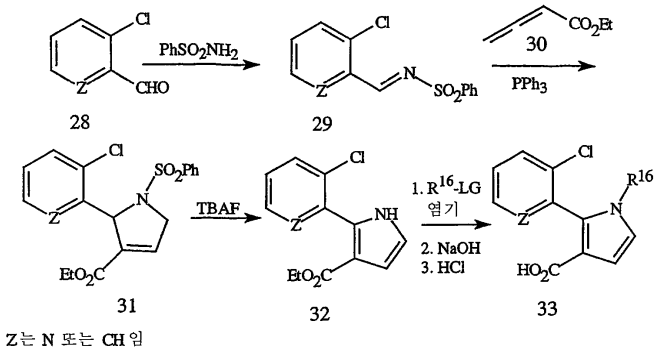
R^{14}가 2-피리딜이고 피롤 고리의 질소에 부착된 화학식 J-4과 관련된 화학식 27의 피롤 산의 합성은 반응식 10에 나타나 있다. 3-클로로-2-아미노피리딘 (24)은 공지된 화합물이다 (문헌 [*J. Heterocycl. Chem.* 1987, 24(5), 1313-16] 참조). 2-아미노피리딘 (23)으로부터의 화합물 24의 편리한 제조는 보호, 오르토-금속화, 염소화 및 후속의 탈보호를 포함한다. 화학식 24의 화합물을 2,5-디메톡시테트라히드로푸란으로 처리하여 피롤 (25)을 수득한다. 피롤 (25)을 화학식 26의 알데히드로 포르밀화하는 것은 표준 빌스마이어-하크(Vilsmeier-Haack) 포르밀화 조건을 사용함으로써 수행될 수 있다. 화학식 26의 화합물을 N-할로숙신이미드 (NXS)로 할로겐화하는 것은 피롤 고리의 4 위치에서 선호적으로 일어난다. 할로겐화된 알데히드의 산화로 화학식 27의 피리딜피롤 산을 수득한다. 산화는 다양한 표준 산화 조건을 사용함으로써 수행될 수 있다.

반응식 10



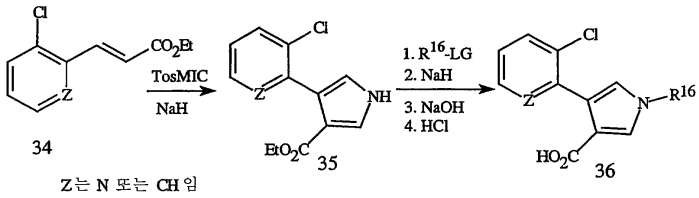
R^{14}가 페닐 또는 2-피리딜이고 피롤 고리의 2 위치에 부착된 화학식 J-5와 관련된 화학식 33의 피롤 산의 합성은 반응식 11에 나타나 있다. 화학식 30의 알렌을 화학식 29의 아릴 술폰아미드로 고리첨가하여 (문헌 [Pavri, N. P.; Trudell, M. L. *J. Org. Chem.* 1997, 62, 2649-2651] 참조) 화학식 31의 피롤린을 수득한다. 화학식 31의 피롤린을 테트라부틸암모늄 플루오라이드 (TBAF)로 처리하여 화학식 32의 피롤을 수득한다. 피롤 (32)과 알킬화제 R^{16}-LG (식 중, LG는 상기 정의된 바와 같은 이탈기임)를 반응시킨 후 가수분해하여 화학식 33의 피롤 산을 수득한다.

반응식 11



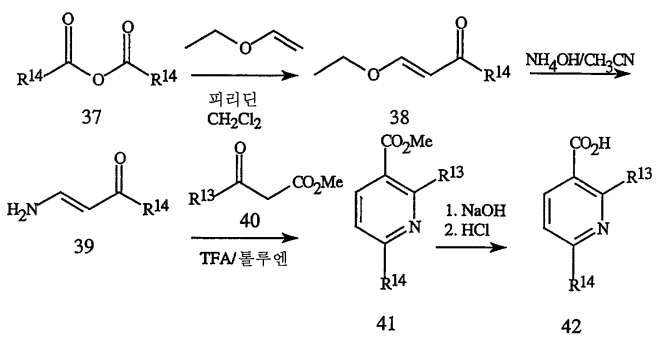
R^{14}가 2-클로로페닐 또는 3-클로로-2-피리딜인 화학식 J-6과 관련된 화학식 36의 피롤 산의 합성은 반응식 12에 나타나 있다. 화학식 34의 신남산 에스테르와 토실메틸 이소시아니드 (TosMIC)의 반응으로 화학식 35의 피롤을 수득한다. 상기 방법에 대한 주요한 참고문헌에 대해서는 문헌 [Xu, Z. et al. *J. Org. Chem.* 1998, 63, 5031-5041]을 참조한다. 화학식 35의 화합물을 화학식 R^{16}-LG (식 중, LG는 상기 정의된 바와 같은 이탈기임)의 알킬화제와 반응시킨 후, 에스테르를 가수분해하여 화학식 36의 피롤 산을 수득한다.

반응식 12



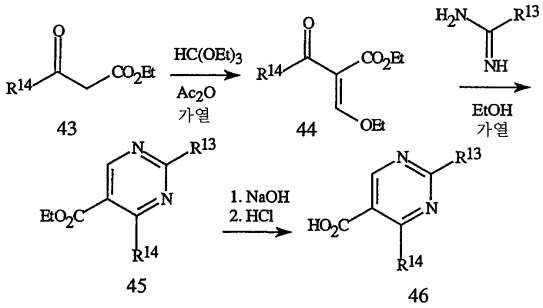
화학식 J-7과 관련된 화학식 42의 피리딘 산의 합성은 반응식 13에 나타나 있다. 상기 절차는 β-케토에스테르 (40) 및 4-아미노부테논 (39)으로부터의 피리딘의 공지된 합성을 포함한다. 치환기 R^{13} 및 R^{14}에는 예를 들어 페닐, 알킬 및 할로알킬이 포함된다.

반응식 13



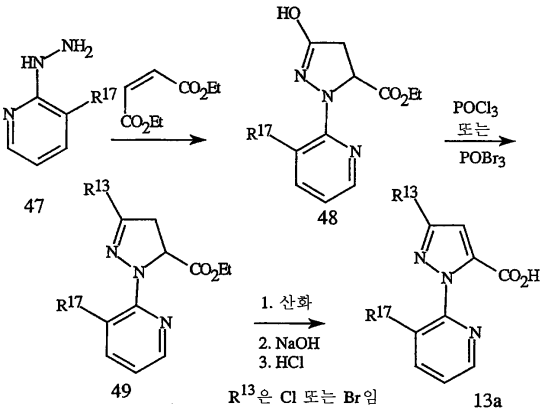
J-8과 관련된 화학식 46의 피리미딘 산의 합성은 반응식 14에 나타나 있다. 상기 절차는 비닐리덴 케토에스테르 (44) 및 아미딘으로부터의 피리미딘의 공지된 합성을 포함한다. 치환기 R^{13} 및 R^{14}에는 예를 들어 페닐, 알킬 및 할로알킬이 포함된다.

반응식 14



반응식 6에 예시된 방법에 대한 별법으로서, R^{13}이 Cl 또는 Br인 화학식 13a의 피라졸카르복실산은 반응식 15에 개요된 방법에 의해 제조될 수 있다. 히드라지노피리딘 (47)과 디에틸 말레에이트의 반응으로 피라졸론 (48)을 수득한다. 옥시염화인 또는 옥시브롬화인으로 염소화 또는 브롬화하여 화학식 49의 할로 유도체를 수득한다. 임의로 산의 존재하에서 화학식 49의 화합물의 산화시켜 피라졸 에스테르를 수득한 후, 에스테르 관능기를 카르복실산으로 전환시켜 화학식 13a의 화합물을 수득한다. 산화제는 과산화수소, 유기 과산화물, 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄, 모노과황산칼륨 (예를 들어 옥손(Oxone)(등록상표)) 또는 과망간산칼륨일 수 있다.

반응식 15



화학식 I의 화합물의 제조를 위한 상기 기재된 일부의 시약 및 반응 조건은 중간체에 존재하는 특정 관능기에는 적합하지 않을 수 있음이 이해된다. 이러한 예에서, 합성에 보호/탈보호 순서 또는 관능기 상호전환을 도입하는 것이 목적하는 생성물을 수득하도록 도울 것이다. 보호기의 사용 및 선택은 화학 합성 분야의 당업자에게 명백할 것이다 (예를 들어 문헌 [Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1991] 참조).

당업자는 일부의 경우에 임의의 개별 반응식에 나타난 바와 같이, 주어진 시약의 도입 후에 화학식 I의 화합물의 합성을 완결하기 위해 상세하게 기재되지 않은 추가의 통상적인 합성 단계를 수행할 필요가 있음을 이해할 것이다. 당업자는 또한 화학식 I의 화합물을 제조하기 위해 제시된 특정 순서에 내포된 것 이외의 순서로 상기 반응식에 예시된 단계의 조합을 수행할 필요가 있음을 이해할 것이다.

당업자는 또한 본 명세서에 기재된 화학식 I의 화합물 및 중간체로 다양한 친전자, 친핵, 라디칼, 유기금속, 산화 및 환원 반응을 수행하여 치환기를 첨가하거나 존재하는 치환기를 개질할 수 있음을 이해할 것이다.

상세한 설명 없이, 전술한 기재를 이용하는 당업자는 가장 완전한 정도로 본 발명을 이용할 수 있다고 믿어진다. 따라서, 하기 실시예는 예시로서만 파악되며, 어떠한 방법으로든지 본 개시사항을 제한하는 것은 아니다. 크로마토그래피 용매 혼합물의 경우 또는 다른 지시가 있는 경우를 제외한 퍼센트는 중량%이다. 크로마토그래피 용매 혼합물에 대한 부 및 퍼센트는 달리 지시되지 않는다면 부피%이다. ^{1}H NMR 스펙트럼은 테트라메틸실란으로부터 ppm 다운필드로 보고되고; s는 단일선이고, d는 이중선이고, t는 삼중선이고, q는 사중선이고, dd는 이중선의 이중선이고, dt는 삼중선의 이중선이고, brs는 넓은 단일선이다.

실시예 1

3-브로모-N-[4-클로로-2-메틸-6-[[[1-메틸-2-[[(트리메틸실릴)메틸]티오]에틸]아미노]카르보닐]페닐]-1-(3-클로로-2-피리디닐)-1H-피라졸-5-카르복스아미드의 제조

단계 A: 에틸 2-(3-클로로-2-피리디닐)-5-옥소-3-피라졸리딘카르복실레이트의 제조

기계적 교반기, 온도계, 첨가 깔대기, 환류 응축기 및 질소 유입구가 구비된 2-L 4-구 플라스크를 무수 에탄올 (250 mL) 및 나트륨 에톡시드의 에탄올성 용액 (21%, 190 mL, 0.504 mol)으로 충전하였다. 혼합물을 약 83℃에서 환류 가열하였다. 그 후, 이를 3-클로로-2(1H)-피리디논 히드라존 (68.0 g, 0.474 mol)으로 처리하였다. 혼합물을 5분의 시간에 걸쳐 재환류 가열하였다. 그 후, 황색 슬러리를 디에틸 말레에이트 (88.0 mL, 0.544 mol)로 5분의 시간에 걸쳐 적가 처리하였다. 환류 속도는 첨가 동안 현저하게 증가되었다. 첨가의 마지막에, 모든 출발 물질이 용해되었다. 생성된 오렌지-적색 용액을 환류에서 10분 동안 방치하였다. 65℃로 냉각한 후, 반응 혼합물을 빙초산 (50.0 mL, 0.873 mol)으로 처리하였다. 침전물이 형성되었다. 혼합물을 물 (650 mL)로 희석하여 침전물의 용해를 유발시켰다. 오렌지색 용액을 빙조에서 냉각하였다. 생성물은 28℃에서 침전되기 시작하였다. 슬러리를 약 2℃에서 2시간 동안 방치하였다. 생성물을 여과를 통해 단리하고, 수성 에탄올 (40%, 3 x 50 mL)로 세척한 후, 여과기 상에서 약 1시간 동안 공기-건조시켰다. 표제 생성물 화합물을 매우 결정질의 밝은 오렌지색 분말 (70.3 g, 55% 수율)로서 수득하였다. ^{1}H NMR에 의해 유의한 불순물은 관찰되지 않았다.

^{1}H NMR (DMSO-d_6) δ 1.22 (t, 3H), 2.35 (d, 1H), 2.91 (dd, 1H), 4.20 (q, 2H), 4.84 (d, 1H), 7.20 (dd, 1H), 7.92 (d, 1H), 8.27 (d, 1H), 10.18 (s, 1H).

단계 B: 에틸 3-브로모-1-(3-클로로-2-피리디닐)-4,5-디히드로-1H-피라졸-5-카르복실레이트의 제조

기계적 교반기, 온도계, 환류 응축기 및 질소 유입구가 구비된 1-L 4-구 플라스크를 아세토니트릴 (400 mL), 에틸 2-(3-클로로-2-피리디닐)-5-옥소-3-피라졸리딘카르복실레이트 (즉, 단계 A의 생성물) (50.0 g, 0.185 mol) 및 옥시브롬화인 (34.0 g, 0.119 mol)으로 충전하였다. 오렌지색 슬러리를 83℃에서 20분의 시간에 걸쳐 환류 가열하였다. 생성된 탁한 오렌지색 용액을 환류에서 75분 동안 방치하였고, 이때 농밀한 황갈색 결정질 침전물이 형성되었다. 환류 응축기를 증류 헤드로 대체하고, 흐린 무색 증류액 (300 mL)을 수집하였다. 기계적 교반기가 구비된 제2의 1-L 4-구 플라스크를 중탄산나트륨 (45 g, 0.54 mol) 및 물 (200 mL)로 충전하였다. 농축된 반응 혼합물을 중탄산나트륨 슬러리에 5분의 시간에 걸쳐 첨가하였다. 생성된 2-상 혼합물을 5분 동안 강하게 교반하였고, 이때 기체 방출이 중단되었다. 혼합물을 디클로로메탄 (200 mL)으로 희석한 후, 75분 동안 교반하였다. 혼합물을 셀라이트(Celite)(등록상표) 545 규조토 여과기 보조물 5 g으로 처리한 후, 여과하여 갈색의 타르질 물질을 제거하였다. 여액을 분별 깔대기에 옮겼다. 갈색 유기층 (400 mL)을 분리한 후, 황산마그네슘 (15 g) 및 다르코(Darco)(등록상표) G60 활성탄 (2.0 g)으로 처리하였다. 생성된 슬러리를 15분 동안 자기 교반한 후, 여과하여 황산마그네슘 및 목탄을 제거하였다. 녹색 여액을 실리카겔 (3 g)로 처리하고, 수분 동안 교반하였다. 짙은 청녹색 실리카겔을 여과에 의해 제거하고, 여액을 회전 증발기 상에서 농축하였다. 생성물은 밝은 호박색 오일 (58.6 g, 95% 수율)로 이루어졌고, 이는 방치시 결정화되었다. ^{1}H NMR에 의해 관찰된 유일한 감지할 정도의 불순물은 0.3% 아세토니트릴이었다.

^{1}H NMR (DMSO-d_6) δ 1.15 (t, 3H), 3.29 (dd, 1H), 3.60 (dd, 1H), 4.11 (q, 2H), 5.20 (dd, 1H), 6.99 (dd, 1H), 7.84 (d, 1H), 8.12 (d, 1H).

단계 C: 에틸 3-브로모-1-(3-클로로-2-피리디닐)-1H-피라졸-5-카르복실레이트의 제조

기계적 교반기, 온도계, 환류 응축기 및 질소 유입구가 구비된 1-L 4-구 플라스크를 에틸 3-브로모-1-(3-클로로-2-피리디닐)-4,5-디히드로-1H-피라졸-5-카르복실레이트 (즉, 단계 B의 생성물) (40.2 g, 0.121 mol), 아세토니트릴 (300 mL) 및 황산 (98%, 13.0 mL, 0.245 mol)으로 충전하였다. 황산을 첨가하자 마자 혼합물을 22 내지 36℃로 자가-가열하였다. 수분 동안 교반한 후, 혼합물을 과황산칼륨 (48.0 g, 0.178 mol)으로 처리하였다. 슬러리를 84℃에서 2시간 동안 환류 가열하였다. 생성된 오렌지색 슬러리를 여전히 따뜻할 동안 (50 내지 65℃) 여과하여 백색 침전물을 제거하였다. 여과기 케이크를 아세토니트릴 (2 x 50 mL)로 세척하였다. 여액을 회전 증발기 상에서 약 200 mL로 농축하였다. 기계적 교반기가 구비된 제2의 1-L 4-구 플라스크를 물 (400 mL)로 충전하였다. 농축된 반응물 덩어리를 약 5분의 시간에 걸쳐 물에

첨가하였다. 생성물을 여과를 통해 단리하고, 수성 아세토니트릴 (20%, 100 mL) 및 물 (75 mL)로 연속적으로 세척한 후, 여과기 상에서 1시간 동안 공기-건조시켰다. 생성물은 결정질 오렌지색 분말 (36.6 g, 90% 수율)로 이루어졌다. ^{1}H NMR에 의해 관찰된 유일한 감지할 정도의 불순물은 약 1%의 미확인물 및 0.5% 아세토니트릴이었다.

^{1}H NMR (DMSO-d_6) δ 1.09 (t, 3H), 4.16 (q, 2H), 7.35 (s, 1H), 7.72 (dd, 1H), 8.39 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).

단계 D: 3-브로모-1-(3-클로로-2-피리디닐)-1H-피라졸-5-카르복실산의 제조

기계적 교반기, 온도계 및 질소 유입구가 구비된 300-mL 4-구 플라스크를 에틸 3-브로모-1-(3-클로로-2-피리디닐)-1H-피라졸-5-카르복실레이트 (즉, 단계 C의 생성물) (98.5% 순도, 25.0 g, 0.0756 mol), 메탄올 (75 mL), 물 (50 mL), 및 수산화나트륨 펠렛 (3.30 g, 0.0825 mol)으로 충전하였다. 수산화나트륨을 첨가하자 마자, 혼합물을 29 내지 34℃로 자가-가열하였고, 출발 물질이 용해되기 시작하였다. 주위 조건하에서 90분 동안 교반한 후에, 모든 출발 물질이 용해되었다. 생성된 어두운 오렌지색 용액을 회전 증발기 상에서 약 90 mL로 농축하였다. 그 후, 농축된 반응 혼합물을 물 (160 mL)로 희석하였다. 수용액을 에테르 (100 mL)로 추출하였다. 그 후, 수성층을 자기 교반기가 구비된 500-mL 에를렌마이어 플라스크에 옮겼다. 용액을 약 10분의 시간에 걸쳐 진한 염산 (8.50 g, 0.0839 mol)으로 적가 처리하였다. 생성물을 여과를 통해 단리하고, 물 (2 x 40 mL)로 재슬러리화하고, 커버를 물 (25 mL)로 1회 세척한 후, 여과기 상에서 2시간 동안 공기-건조시켰다. 생성물은 결정질 황갈색 분말 (20.9 g, 91% 수율)로 이루어졌다. ^{1}H NMR에 의해 관찰된 유일한 감지할 정도의 불순물은 약 0.8%의 미확인물 및 0.7% 에테르였다.

^{1}H NMR (DMSO-d_6) δ 7.25 (s, 1H), 13.95 (br s, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.25 (d, 1H), 7.68 (dd, 1H).

단계 E: 2-[3-브로모-1-(3-클로로-2-피리디닐)-1H-피라졸-5-일]-6-클로로-8-메틸-4H-3,1-벤즈옥사진-4-온의 제조

메탄술포닐 클로라이드 (1.0 mL, 1.5 g, 13 mmol)를 아세토니트릴 (10 mL)에 용해시키고, 혼합물을 -5℃로 냉각하였다. 아세토니트릴 (10 mL) 중 3-브로모-1-(3-클로로-2-피리디닐)-1H-피라졸-5-카르복실산 (즉, 단계 D의 생성물) (3.02 g, 10 mmol) 및 피리딘 (1.4 mL, 1.4 g, 17 mmol)의 용액을 -5 내지 0℃에서 5분에 걸쳐 적가하였다. 첨가하는 동안 슬러리가 형성되었다. 혼합물을 상기 온도에서 5분 동안 교반한 후, 아세토니트릴 (10 mL) 중 2-아미노-3-메틸-5-클로로벤조산 (1.86 g, 10 mmol) 및 피리딘 (2.8 mL, 2.7 g, 35 mmol)의 혼합물을 첨가하고, 추가의 아세토니트릴 (5 mL)로 세정하였다. 혼합물을 -5 내지 0℃에서 15분 동안 교반한 후, 아세토니트릴 (5 mL) 중 메탄술포닐 클로라이드 (1.0 mL, 1.5 mL, 13 mmol)를 -5 내지 0℃의 온도에서 5분에 걸쳐 적가하였다. 반응 혼합물을 상기 온도에서 15분 더 교반한 후, 실온으로 천천히 가온하고, 4시간 동안 교반하였다. 물 (20 mL)을 적가하고, 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 그 후, 혼합물을 여과하고, 고체를 2:1 아세토니트릴-물 (3 x 3 mL)로, 그 후 아세토니트릴 (2 x 3 mL)로 세척하고, 질소하에서 건조시켜 표제 생성물을 밝은 황색 분말로서, 4.07 g (90.2% 조 수율), 융점 203 내지 205℃로 수득하였다. 조르박스(Zorbax)(등록상표) RX-C8 크로마토그래피 컬럼 (4.6 mm x 25 cm, 용리액 25 내지 95% 아세토니트릴/pH 3 물)을 사용한 생성물의 HPLC는, 표제 화합물에 상응하고 총 크로마토그램 피크 면적 95.7%를 갖는 주 피크를 나타냈다.

^{1}H NMR (DMSO-d_6) δ 1.72 (s, 3H) 7.52 (s, 1H), 7.72–7.78 (m, 2H), 7.88 (m, 1H), 8.37 (dd, 1H), 8.62 (dd, 1H).

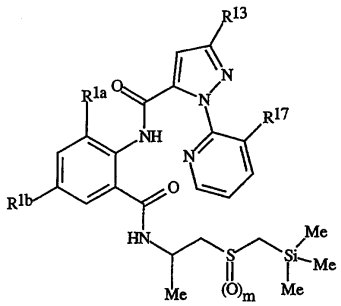
단계 F: 3-브로모-N-[4-클로로-2-메틸-6-[[[1-메틸-2-[[(트리메틸실릴)메틸]티오]에틸]아미노]카르보닐]페닐]-1-(3-클로로-2-피리디닐)-1H-피라졸-5-카르복스아미드의 제조

테트라히드로푸란 중 2-[3-브로모-1-(3-클로로-2-피리디닐)-1H-피라졸-5-일]-6-클로로-8-메틸-4H-3,1-벤즈옥사진-4-온 (즉, 단계 E의 벤즈옥사지논 생성물) (0.23 g, 0.51 mmol)의 용액에 1-트리메틸실릴메틸티오-2-프로필아민 (0.103 g, 0.58 mmol)을 첨가하고, 반응 혼합물을 80℃로 3시간 동안 가열한 후, 실온으로 냉각하였다. 테트라히드로푸란 용매를 감압하에서 증발시키고, 잔류 고체를 용리액으로서 헥산/에틸 아세테이트 (5:1)를 사용하여 실리카겔 상에서 크로마토그래피하여 본 발명의 화합물인 표제 화합물을 백색 고체 (73 mg)로서, 융점 151 내지 153℃로 수득하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 0.097 (s,9H), 1.30 (d,3H), 1.83 (s,2H), 2.19 (s,3H), 2.70 (d,2H), 4.32 (m,1H), 6.22 (bd,1H), 7.22 (m,2H), 7.05 (s,1H), 7.28 (m,2H), 7.38 (dd,1H), 7.84 (dd,1H), 8.45 (dd,1H), 10.10 (bs,1H).

당업계에 공지된 방법과 함께 본 명세서에 기재된 절차에 의해, 표 1 내지 8의 하기 화합물을 제조할 수 있다. 하기 약어가 표에서 사용된다: Me는 메틸이고, CN은 시아노이다.

표 1a.



R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	R^{17}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	R^{17}	m
Me	Cl	Cl	Cl	0	Me	Cl	Cl	Cl	1
Me	Br	Cl	Cl	0	Me	Br	Cl	Cl	1
Me	F	Cl	Cl	0	Me	F	Cl	Cl	1
Me	I	Cl	Cl	0	Me	I	Cl	Cl	1
Me	CN	Cl	Cl	0	Me	CN	Cl	Cl	1
Cl	Cl	Cl	Cl	0	Cl	Cl	Cl	Cl	1
Cl	Br	Cl	Cl	0	Cl	Br	Cl	Cl	1
Cl	F	Cl	Cl	0	Cl	F	Cl	Cl	1

표 1b.

R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	R^{17}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	R^{17}	m
Cl	I	Cl	Cl	0	Cl	I	Cl	Cl	1
Cl	CN	Cl	Cl	0	Cl	CN	Cl	Cl	1
Br	Cl	Cl	Cl	0	Br	Cl	Cl	Cl	1
Br	Br	Cl	Cl	0	Br	Br	Cl	Cl	1
Br	F	Cl	Cl	0	Br	F	Cl	Cl	1
Br	I	Cl	Cl	0	Br	I	Cl	Cl	1
Br	CN	Cl	Cl	0	Br	CN	Cl	Cl	1
Me	Cl	Br	Cl	0	Me	Cl	Br	Cl	1
Me	Br	Br	Cl	0	Me	Br	Br	Cl	1
Me	F	Br	Cl	0	Me	F	Br	Cl	1
Me	I	Br	Cl	0	Me	I	Br	Cl	1
Me	CN	Br	Cl	0	Me	CN	Br	Cl	1
Cl	Cl	Br	Cl	0	Cl	Cl	Br	Cl	1
Cl	Br	Br	Cl	0	Cl	Br	Br	Cl	1
Cl	F	Br	Cl	0	Cl	F	Br	Cl	1
Cl	I	Br	Cl	0	Cl	I	Br	Cl	1
Cl	CN	Br	Cl	0	Cl	CN	Br	Cl	1
Br	Cl	Br	Cl	0	Br	Cl	Br	Cl	1
Br	Br	Br	Cl	0	Br	Br	Br	Cl	1
Br	F	Br	Cl	0	Br	F	Br	Cl	1
Br	I	Br	Cl	0	Br	I	Br	Cl	1
Br	CN	Br	Cl	0	Br	CN	Br	Cl	1
Me	Cl	CF_3	Cl	0	Me	Cl	CF_3	Cl	1
Me	Br	CF_3	Cl	0	Me	Br	CF_3	Cl	1
Me	F	CF_3	Cl	0	Me	F	CF_3	Cl	1
Me	I	CF_3	Cl	0	Me	I	CF_3	Cl	1
Me	CN	CF_3	Cl	0	Me	CN	CF_3	Cl	1
Cl	Cl	CF_3	Cl	0	Cl	Cl	CF_3	Cl	1
Cl	Br	CF_3	Cl	0	Cl	Br	CF_3	Cl	1
Cl	F	CF_3	Cl	0	Cl	F	CF_3	Cl	1
Cl	I	CF_3	Cl	0	Cl	I	CF_3	Cl	1
Cl	CN	CF_3	Cl	0	Cl	CN	CF_3	Cl	1
Br	Cl	CF_3	Cl	0	Br	Cl	CF_3	Cl	1
Br	Br	CF_3	Cl	0	Br	Br	CF_3	Cl	1
Br	F	CF_3	Cl	0	Br	F	CF_3	Cl	1
Br	I	CF_3	Cl	0	Br	I	CF_3	Cl	1
Br	CN	CF_3	Cl	0	Br	CN	CF_3	Cl	1

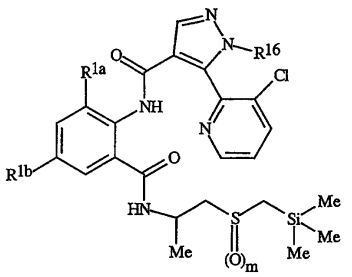
표 1c.

R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	R^{17}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	R^{17}	m
Me	Cl	$OCHF_2$	Cl	0	Me	Cl	$OCHF_2$	Cl	1
Me	Br	$OCHF_2$	Cl	0	Me	Br	$OCHF_2$	Cl	1
Me	F	$OCHF_2$	Cl	0	Me	F	$OCHF_2$	Cl	1
Me	I	$OCHF_2$	Cl	0	Me	I	$OCHF_2$	Cl	1
Me	CN	$OCHF_2$	Cl	0	Me	CN	$OCHF_2$	Cl	1
Cl	Cl	$OCHF_2$	Cl	0	Cl	Cl	$OCHF_2$	Cl	1
Cl	Br	$OCHF_2$	Cl	0	Cl	Br	$OCHF_2$	Cl	1
Cl	F	$OCHF_2$	Cl	0	Cl	F	$OCHF_2$	Cl	1
Cl	I	$OCHF_2$	Cl	0	Cl	I	$OCHF_2$	Cl	1
Cl	CN	$OCHF_2$	Cl	0	Cl	CN	$OCHF_2$	Cl	1
Br	Cl	$OCHF_2$	Cl	0	Br	Cl	$OCHF_2$	Cl	1
Br	Br	$OCHF_2$	Cl	0	Br	Br	$OCHF_2$	Cl	1
Br	F	$OCHF_2$	Cl	0	Br	F	$OCHF_2$	Cl	1
Br	I	$OCHF_2$	Cl	0	Br	I	$OCHF_2$	Cl	1
Br	CN	$OCHF_2$	Cl	0	Br	CN	$OCHF_2$	Cl	1
Me	Cl	OCH_2CF_3	Cl	0	Me	Cl	OCH_2CF_3	Cl	1
Me	Br	OCH_2CF_3	Cl	0	Me	Br	OCH_2CF_3	Cl	1
Me	F	OCH_2CF_3	Cl	0	Me	F	OCH_2CF_3	Cl	1
Me	I	OCH_2CF_3	Cl	0	Me	I	OCH_2CF_3	Cl	1
Me	CN	OCH_2CF_3	Cl	0	Me	CN	OCH_2CF_3	Cl	1
Cl	Cl	OCH_2CF_3	Cl	0	Cl	Cl	OCH_2CF_3	Cl	1
Cl	Br	OCH_2CF_3	Cl	0	Cl	Br	OCH_2CF_3	Cl	1
Cl	F	OCH_2CF_3	Cl	0	Cl	F	OCH_2CF_3	Cl	1
Cl	I	OCH_2CF_3	Cl	0	Cl	I	OCH_2CF_3	Cl	1
Cl	CN	OCH_2CF_3	Cl	0	Cl	CN	OCH_2CF_3	Cl	1
Br	Cl	OCH_2CF_3	Cl	0	Br	Cl	OCH_2CF_3	Cl	1
Br	Br	OCH_2CF_3	Cl	0	Br	Br	OCH_2CF_3	Cl	1
Br	F	OCH_2CF_3	Cl	0	Br	F	OCH_2CF_3	Cl	1
Br	I	OCH_2CF_3	Cl	0	Br	I	OCH_2CF_3	Cl	1
Br	CN	OCH_2CF_3	Cl	0	Br	CN	OCH_2CF_3	Cl	1
Me	Cl	Cl	Br	0	Me	Cl	Cl	Br	1
Me	Cl	Cl	Cl	2	Me	Cl	CF_3	Cl	2
Me	Br	Cl	Cl	2	Me	Br	CF_3	Cl	2
Me	F	Cl	Cl	2	Me	F	CF_3	Cl	2
Me	I	Cl	Cl	2	Me	I	CF_3	Cl	2
Me	CN	Cl	Cl	2	Me	CN	CF_3	Cl	2
Cl	Cl	Cl	Cl	2	Cl	Cl	CF_3	Cl	2

표 1d.

R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	R^{17}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	R^{17}	m
Cl	Br	Cl	Cl	2	Cl	Br	CF_3	Cl	2
Cl	F	Cl	Cl	2	Cl	F	CF_3	Cl	2
Cl	I	Cl	Cl	2	Cl	I	CF_3	Cl	2
Cl	CN	Cl	Cl	2	Cl	CN	CF_3	Cl	2
Br	Cl	Cl	Cl	2	Br	Cl	CF_3	Cl	2
Br	Br	Cl	Cl	2	Br	Br	CF_3	Cl	2
Br	F	Cl	Cl	2	Br	F	CF_3	Cl	2
Br	I	Cl	Cl	2	Br	I	CF_3	Cl	2
Br	CN	Cl	Cl	2	Br	CN	CF_3	Cl	2
Me	Cl	Br	Cl	2	Me	Cl	$OCHF_2$	Cl	2
Me	Br	Br	Cl	2	Me	Br	$OCHF_2$	Cl	2
Me	F	Br	Cl	2	Me	F	$OCHF_2$	Cl	2
Me	I	Br	Cl	2	Me	I	$OCHF_2$	Cl	2
Me	CN	Br	Cl	2	Me	CN	$OCHF_2$	Cl	2
Cl	Cl	Br	Cl	2	Cl	Cl	$OCHF_2$	Cl	2
Cl	Br	Br	Cl	2	Cl	Br	$OCHF_2$	Cl	2
Cl	F	Br	Cl	2	Cl	F	$OCHF_2$	Cl	2
Cl	I	Br	Cl	2	Cl	I	$OCHF_2$	Cl	2
Cl	CN	Br	Cl	2	Cl	CN	$OCHF_2$	Cl	2
Br	Cl	Br	Cl	2	Br	Cl	$OCHF_2$	Cl	2
Br	Br	Br	Cl	2	Br	Br	$OCHF_2$	Cl	2
Br	F	Br	Cl	2	Br	F	$OCHF_2$	Cl	2
Br	I	Br	Cl	2	Br	I	$OCHF_2$	Cl	2
Br	CN	Br	Cl	2	Br	CN	$OCHF_2$	Cl	2
Me	Cl	OCH_2CF_3	Cl	2	Cl	Cl	OCH_2CF_3	Cl	2
Me	Br	OCH_2CF_3	Cl	2	Cl	Br	OCH_2CF_3	Cl	2
Me	F	OCH_2CF_3	Cl	2	Cl	F	OCH_2CF_3	Cl	2
Me	I	OCH_2CF_3	Cl	2	Cl	I	OCH_2CF_3	Cl	2
Me	CN	OCH_2CF_3	Cl	2	Cl	CN	OCH_2CF_3	Cl	2
Br	Cl	OCH_2CF_3	Cl	2	Br	I	OCH_2CF_3	Cl	2
Br	Br	OCH_2CF_3	Cl	2	Br	CN	OCH_2CF_3	Cl	2
Br	F	OCH_2CF_3	Cl	2					

표 2a.

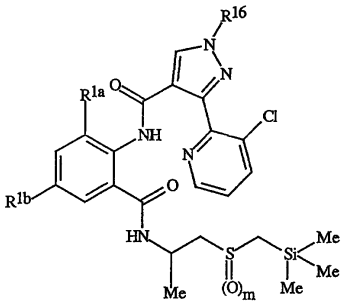


R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m
Me	Cl	CHF_2	0	Me	Cl	CHF_2	1
Me	Br	CHF_2	0	Me	Br	CHF_2	1
Me	F	CHF_2	0	Me	F	CHF_2	1
Me	I	CHF_2	0	Me	I	CHF_2	1
Me	CN	CHF_2	0	Me	CN	CHF_2	1
Cl	Cl	CHF_2	0	Cl	Cl	CHF_2	1
Cl	Br	CHF_2	0	Cl	Br	CHF_2	1
Cl	F	CHF_2	0	Cl	F	CHF_2	1
Cl	I	CHF_2	0	Cl	I	CHF_2	1
Cl	CN	CHF_2	0	Cl	CN	CHF_2	1
Br	Cl	CHF_2	0	Br	Cl	CHF_2	1
Br	Br	CHF_2	0	Br	Br	CHF_2	1
Br	F	CHF_2	0	Br	F	CHF_2	1
Br	I	CHF_2	0	Br	I	CHF_2	1
Br	CN	CHF_2	0	Br	CN	CHF_2	1
Me	Cl	CH_2CF_3	0	Me	Cl	CH_2CF_3	1
Me	Br	CH_2CF_3	0	Me	Br	CH_2CF_3	1
Me	F	CH_2CF_3	0	Me	F	CH_2CF_3	1
Me	I	CH_2CF_3	0	Me	I	CH_2CF_3	1
Me	CN	CH_2CF_3	0	Me	CN	CH_2CF_3	1
Cl	Cl	CH_2CF_3	0	Cl	Cl	CH_2CF_3	1
Cl	Br	CH_2CF_3	0	Cl	Br	CH_2CF_3	1
Cl	F	CH_2CF_3	0	Cl	F	CH_2CF_3	1
Cl	I	CH_2CF_3	0	Cl	I	CH_2CF_3	1
Cl	CN	CH_2CF_3	0	Cl	CN	CH_2CF_3	1
Br	Cl	CH_2CF_3	0	Br	Cl	CH_2CF_3	1
Br	Br	CH_2CF_3	0	Br	Br	CH_2CF_3	1

표 2b.

R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m
Br	F	CH_2CF_3	0	Br	F	CH_2CF_3	1
Br	I	CH_2CF_3	0	Br	I	CH_2CF_3	1
Br	CN	CH_2CF_3	0	Br	CN	CH_2CF_3	1
Me	Cl	CHF_2	2	Me	Cl	CH_2CF_3	2
Me	Br	CHF_2	2	Me	Br	CH_2CF_3	2
Me	F	CHF_2	2	Me	F	CH_2CF_3	2
Me	I	CHF_2	2	Me	I	CH_2CF_3	2
Me	CN	CHF_2	2	Me	CN	CH_2CF_3	2
Cl	Cl	CHF_2	2	Cl	Cl	CH_2CF_3	2
Cl	Br	CHF_2	2	Cl	Br	CH_2CF_3	2
Cl	F	CHF_2	2	Cl	F	CH_2CF_3	2
Cl	I	CHF_2	2	Cl	I	CH_2CF_3	2
Cl	CN	CHF_2	2	Cl	CN	CH_2CF_3	2
Br	Cl	CHF_2	2	Br	Cl	CH_2CF_3	2
Br	Br	CHF_2	2	Br	Br	CH_2CF_3	2
Br	F	CHF_2	2	Br	F	CH_2CF_3	2
Br	I	CHF_2	2	Br	I	CH_2CF_3	2
Br	CN	CHF_2	2	Br	CN	CH_2CF_3	2

표 3a.



R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m
Me	Cl	CHF_2	0	Me	Cl	CHF_2	1
Me	Br	CHF_2	0	Me	Br	CHF_2	1
Me	F	CHF_2	0	Me	F	CHF_2	1
Me	I	CHF_2	0	Me	I	CHF_2	1
Me	CN	CHF_2	0	Me	CN	CHF_2	1

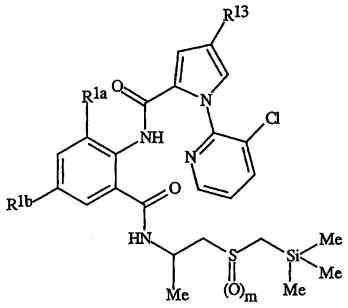
표 3b.

R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m
Cl	Cl	CHF_2	0	Cl	Cl	CHF_2	1
Cl	Br	CHF_2	0	Cl	Br	CHF_2	1
Cl	F	CHF_2	0	Cl	F	CHF_2	1
Cl	I	CHF_2	0	Cl	I	CHF_2	1
Cl	CN	CHF_2	0	Cl	CN	CHF_2	1
Br	Cl	CHF_2	0	Br	Cl	CHF_2	1
Br	Br	CHF_2	0	Br	Br	CHF_2	1
Br	F	CHF_2	0	Br	F	CHF_2	1
Br	I	CHF_2	0	Br	I	CHF_2	1
Br	CN	CHF_2	0	Br	CN	CHF_2	1
Me	Cl	CH_2CF_3	0	Me	Cl	CH_2CF_3	1
Me	Br	CH_2CF_3	0	Me	Br	CH_2CF_3	1
Me	F	CH_2CF_3	0	Me	F	CH_2CF_3	1
Me	I	CH_2CF_3	0	Me	I	CH_2CF_3	1
Me	CN	CH_2CF_3	0	Me	CN	CH_2CF_3	1
Cl	Cl	CH_2CF_3	0	Cl	Cl	CH_2CF_3	1
Cl	Br	CH_2CF_3	0	Cl	Br	CH_2CF_3	1
Cl	F	CH_2CF_3	0	Cl	F	CH_2CF_3	1
Cl	I	CH_2CF_3	0	Cl	I	CH_2CF_3	1
Cl	CN	CH_2CF_3	0	Cl	CN	CH_2CF_3	1
Br	Cl	CH_2CF_3	0	Br	Cl	CH_2CF_3	1
Br	Br	CH_2CF_3	0	Br	Br	CH_2CF_3	1
Br	F	CH_2CF_3	0	Br	F	CH_2CF_3	1
Br	I	CH_2CF_3	0	Br	I	CH_2CF_3	1
Br	CN	CH_2CF_3	0	Br	CN	CH_2CF_3	1
Me	Cl	CHF_2	2	Me	Cl	CH_2CF_3	2
Me	Br	CHF_2	2	Me	Br	CH_2CF_3	2
Me	F	CHF_2	2	Me	F	CH_2CF_3	2
Me	I	CHF_2	2	Me	I	CH_2CF_3	2
Me	CN	CHF_2	2	Me	CN	CH_2CF_3	2
Cl	Cl	CHF_2	2	Cl	Cl	CH_2CF_3	2
Cl	Br	CHF_2	2	Cl	Br	CH_2CF_3	2
Cl	F	CHF_2	2	Cl	F	CH_2CF_3	2
Cl	I	CHF_2	2	Cl	I	CH_2CF_3	2
Cl	CN	CHF_2	2	Cl	CN	CH_2CF_3	2
Br	Cl	CHF_2	2	Br	Cl	CH_2CF_3	2
Br	Br	CHF_2	2	Br	Br	CH_2CF_3	2

표 3c.

R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m
Br	F	CHF_2	2	Br	F	CH_2CF_3	2
Br	I	CHF_2	2	Br	I	CH_2CF_3	2
Br	CN	CHF_2	2	Br	CN	CH_2CF_3	2

표 4a.

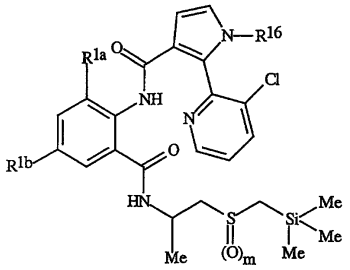


R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	m
Me	Cl	Cl	0	Me	Cl	Cl	1
Me	Br	Cl	0	Me	Br	Cl	1
Me	F	Cl	0	Me	F	Cl	1
Me	I	Cl	0	Me	I	Cl	1
Me	CN	Cl	0	Me	CN	Cl	1
Cl	Cl	Cl	0	Cl	Cl	Cl	1
Cl	Br	Cl	0	Cl	Br	Cl	1
Cl	F	Cl	0	Cl	F	Cl	1
Cl	I	Cl	0	Cl	I	Cl	1
Cl	CN	Cl	0	Cl	CN	Cl	1
Br	Cl	Cl	0	Br	Cl	Cl	1
Br	Br	Cl	0	Br	Br	Cl	1
Br	F	Cl	0	Br	F	Cl	1
Br	I	Cl	0	Br	I	Cl	1
Br	CN	Cl	0	Br	CN	Cl	1
Me	Cl	Br	0	Me	Cl	Br	1
Me	Br	Br	0	Me	Br	Br	1
Me	F	Br	0	Me	F	Br	1
Me	I	Br	0	Me	I	Br	1
Me	CN	Br	0	Me	CN	Br	1

표 4b.

R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	m
Cl	Cl	Br	0	Cl	Cl	Br	1
Cl	Br	Br	0	Cl	Br	Br	1
Cl	F	Br	0	Cl	F	Br	1
Cl	I	Br	0	Cl	I	Br	1
Cl	CN	Br	0	Cl	CN	Br	1
Br	Cl	Br	0	Br	Cl	Br	1
Br	Br	Br	0	Br	Br	Br	1
Br	F	Br	0	Br	F	Br	1
Br	I	Br	0	Br	I	Br	1
Br	CN	Br	0	Br	CN	Br	1
Me	Cl	Cl	2	Me	Cl	Br	2
Me	Br	Cl	2	Me	Br	Br	2
Me	F	Cl	2	Me	F	Br	2
Me	I	Cl	2	Me	I	Br	2
Me	CN	Cl	2	Me	CN	Br	2
Cl	Cl	Cl	2	Cl	Cl	Br	2
Cl	Br	Cl	2	Cl	Br	Br	2
Cl	F	Cl	2	Cl	F	Br	2
Cl	I	Cl	2	Cl	I	Br	2
Cl	CN	Cl	2	Cl	CN	Br	2
Br	Cl	Cl	2	Br	Cl	Br	2
Br	Br	Cl	2	Br	Br	Br	2
Br	F	Cl	2	Br	F	Br	2
Br	I	Cl	2	Br	I	Br	2
Br	CN	Cl	2	Br	CN	Br	2

표 5a.

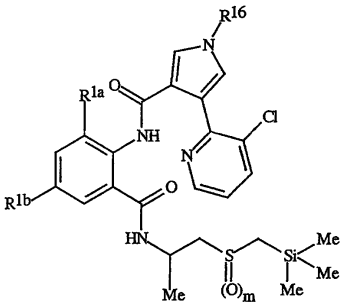


R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m
Me	Cl	CHF_2	0	Me	Cl	CHF_2	1
Me	Br	CHF_2	0	Me	Br	CHF_2	1
Me	F	CHF_2	0	Me	F	CHF_2	1
Me	I	CHF_2	0	Me	I	CHF_2	1
Me	CN	CHF_2	0	Me	CN	CHF_2	1
Cl	Cl	CHF_2	0	Cl	Cl	CHF_2	1
Cl	Br	CHF_2	0	Cl	Br	CHF_2	1
Cl	F	CHF_2	0	Cl	F	CHF_2	1
Cl	I	CHF_2	0	Cl	I	CHF_2	1
Cl	CN	CHF_2	0	Cl	CN	CHF_2	1
Br	Cl	CHF_2	0	Br	Cl	CHF_2	1
Br	Br	CHF_2	0	Br	Br	CHF_2	1
Br	F	CHF_2	0	Br	F	CHF_2	1
Br	I	CHF_2	0	Br	I	CHF_2	1
Br	CN	CHF_2	0	Br	CN	CHF_2	1
Me	Cl	CH_2CF_3	0	Me	Cl	CH_2CF_3	1
Me	Br	CH_2CF_3	0	Me	Br	CH_2CF_3	1
Me	F	CH_2CF_3	0	Me	F	CH_2CF_3	1
Me	I	CH_2CF_3	0	Me	I	CH_2CF_3	1
Me	CN	CH_2CF_3	0	Me	CN	CH_2CF_3	1
Cl	Cl	CH_2CF_3	0	Cl	Cl	CH_2CF_3	1
Cl	Br	CH_2CF_3	0	Cl	Br	CH_2CF_3	1
Cl	F	CH_2CF_3	0	Cl	F	CH_2CF_3	1
Cl	I	CH_2CF_3	0	Cl	I	CH_2CF_3	1
Cl	CN	CH_2CF_3	0	Cl	CN	CH_2CF_3	1
Br	Cl	CH_2CF_3	0	Br	Cl	CH_2CF_3	1
Br	Br	CH_2CF_3	0	Br	Br	CH_2CF_3	1

표 5b.

R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m
Br	F	CH_2CF_3	0	Br	F	CH_2CF_3	1
Br	I	CH_2CF_3	0	Br	I	CH_2CF_3	1
Br	CN	CH_2CF_3	0	Br	CN	CH_2CF_3	1
Me	Cl	CHF_2	2	Me	Cl	CH_2CF_3	2
Me	Br	CHF_2	2	Me	Br	CH_2CF_3	2
Me	F	CHF_2	2	Me	F	CH_2CF_3	2
Me	I	CHF_2	2	Me	I	CH_2CF_3	2
Me	CN	CHF_2	2	Me	CN	CH_2CF_3	2
Cl	Cl	CHF_2	2	Cl	Cl	CH_2CF_3	2
Cl	Br	CHF_2	2	Cl	Br	CH_2CF_3	2
Cl	F	CHF_2	2	Cl	F	CH_2CF_3	2
Cl	I	CHF_2	2	Cl	I	CH_2CF_3	2
Cl	CN	CHF_2	2	Cl	CN	CH_2CF_3	2
Br	Cl	CHF_2	2	Br	Cl	CH_2CF_3	2
Br	Br	CHF_2	2	Br	Br	CH_2CF_3	2
Br	F	CHF_2	2	Br	F	CH_2CF_3	2
Br	I	CHF_2	2	Br	I	CH_2CF_3	2
Br	CN	CHF_2	2	Br	CN	CH_2CF_3	2

표 6a.



R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m
Me	Cl	CHF_2	0	Me	Cl	CHF_2	1
Me	Br	CHF_2	0	Me	Br	CHF_2	1
Me	F	CHF_2	0	Me	F	CHF_2	1
Me	I	CHF_2	0	Me	I	CHF_2	1
Me	CN	CHF_2	0	Me	CN	CHF_2	1

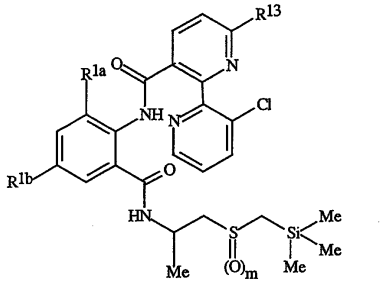
표 6b.

R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m
Cl	Cl	CHF_2	0	Cl	Cl	CHF_2	1
Cl	Br	CHF_2	0	Cl	Br	CHF_2	1
Cl	F	CHF_2	0	Cl	F	CHF_2	1
Cl	I	CHF_2	0	Cl	I	CHF_2	1
Cl	CN	CHF_2	0	Cl	CN	CHF_2	1
Br	Cl	CHF_2	0	Br	Cl	CHF_2	1
Br	Br	CHF_2	0	Br	Br	CHF_2	1
Br	F	CHF_2	0	Br	F	CHF_2	1
Br	I	CHF_2	0	Br	I	CHF_2	1
Br	CN	CHF_2	0	Br	CN	CHF_2	1
Me	Cl	CH_2CF_3	0	Me	Cl	CH_2CF_3	1
Me	Br	CH_2CF_3	0	Me	Br	CH_2CF_3	1
Me	F	CH_2CF_3	0	Me	F	CH_2CF_3	1
Me	I	CH_2CF_3	0	Me	I	CH_2CF_3	1
Me	CN	CH_2CF_3	0	Me	CN	CH_2CF_3	1
Cl	Cl	CH_2CF_3	0	Cl	Cl	CH_2CF_3	1
Cl	Br	CH_2CF_3	0	Cl	Br	CH_2CF_3	1
Cl	F	CH_2CF_3	0	Cl	F	CH_2CF_3	1
Cl	I	CH_2CF_3	0	Cl	I	CH_2CF_3	1
Cl	CN	CH_2CF_3	0	Cl	CN	CH_2CF_3	1
Br	Cl	CH_2CF_3	0	Br	Cl	CH_2CF_3	1
Br	Br	CH_2CF_3	0	Br	Br	CH_2CF_3	1
Br	F	CH_2CF_3	0	Br	F	CH_2CF_3	1
Br	I	CH_2CF_3	0	Br	I	CH_2CF_3	1
Br	CN	CH_2CF_3	0	Br	CN	CH_2CF_3	1
Me	Cl	CHF_2	2	Me	Cl	CH_2CF_3	2
Me	Br	CHF_2	2	Me	Br	CH_2CF_3	2
Me	F	CHF_2	2	Me	F	CH_2CF_3	2
Me	I	CHF_2	2	Me	I	CH_2CF_3	2
Me	CN	CHF_2	2	Me	CN	CH_2CF_3	2
Cl	Cl	CHF_2	2	Cl	Cl	CH_2CF_3	2
Cl	Br	CHF_2	2	Cl	Br	CH_2CF_3	2
Cl	F	CHF_2	2	Cl	F	CH_2CF_3	2
Cl	I	CHF_2	2	Cl	I	CH_2CF_3	2
Cl	CN	CHF_2	2	Cl	CN	CH_2CF_3	2
Br	Cl	CHF_2	2	Br	Cl	CH_2CF_3	2
Br	Br	CHF_2	2	Br	Br	CH_2CF_3	2

표 6c.

R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{16}	m
Br	F	CHF_2	2	Br	F	CH_2CF_3	2
Br	I	CHF_2	2	Br	I	CH_2CF_3	2
Br	CN	CHF_2	2	Br	CN	CH_2CF_3	2

표 7a.

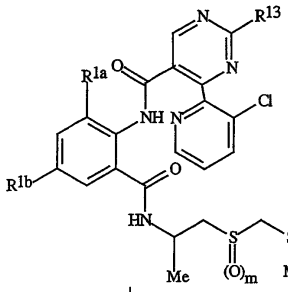


R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	m
Me	Cl	CF_3	0	Me	Cl	CF_3	1
Me	Br	CF_3	0	Me	Br	CF_3	1
Me	F	CF_3	0	Me	F	CF_3	1
Me	I	CF_3	0	Me	I	CF_3	1
Me	CN	CF_3	0	Me	CN	CF_3	1
Cl	Cl	CF_3	0	Cl	Cl	CF_3	1
Cl	Br	CF_3	0	Cl	Br	CF_3	1
Cl	F	CF_3	0	Cl	F	CF_3	1
Cl	I	CF_3	0	Cl	I	CF_3	1
Cl	CN	CF_3	0	Cl	CN	CF_3	1
Br	Cl	CF_3	0	Br	Cl	CF_3	1
Br	Br	CF_3	0	Br	Br	CF_3	1
Br	F	CF_3	0	Br	F	CF_3	1
Br	I	CF_3	0	Br	I	CF_3	1
Br	CN	CF_3	0	Br	CN	CF_3	1
Me	Cl	CH_2CF_3	0	Me	Cl	CH_2CF_3	1
Me	Br	CH_2CF_3	0	Me	Br	CH_2CF_3	1
Me	F	CH_2CF_3	0	Me	F	CH_2CF_3	1
Me	I	CH_2CF_3	0	Me	I	CH_2CF_3	1
Me	CN	CH_2CF_3	0	Me	CN	CH_2CF_3	1
Cl	Cl	CH_2CF_3	0	Cl	Cl	CH_2CF_3	1

표 7b.

R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	m
Cl	Br	CH_2CF_3	0	Cl	Br	CH_2CF_3	1
Cl	F	CH_2CF_3	0	Cl	F	CH_2CF_3	1
Cl	I	CH_2CF_3	0	Cl	I	CH_2CF_3	1
Cl	CN	CH_2CF_3	0	Cl	CN	CH_2CF_3	1
Br	Cl	CH_2CF_3	0	Br	Cl	CH_2CF_3	1
Br	Br	CH_2CF_3	0	Br	Br	CH_2CF_3	1
Br	F	CH_2CF_3	0	Br	F	CH_2CF_3	1
Br	I	CH_2CF_3	0	Br	I	CH_2CF_3	1
Br	CN	CH_2CF_3	0	Br	CN	CH_2CF_3	1
Me	Cl	CF_3	2	Me	Cl	CH_2CF_3	2
Me	Br	CF_3	2	Me	Br	CH_2CF_3	2
Me	F	CF_3	2	Me	F	CH_2CF_3	2
Me	I	CF_3	2	Me	I	CH_2CF_3	2
Me	CN	CF_3	2	Me	CN	CH_2CF_3	2
Cl	Cl	CF_3	2	Cl	Cl	CH_2CF_3	2
Cl	Br	CF_3	2	Cl	Br	CH_2CF_3	2
Cl	F	CF_3	2	Cl	F	CH_2CF_3	2
Cl	I	CF_3	2	Cl	I	CH_2CF_3	2
Cl	CN	CF_3	2	Cl	CN	CH_2CF_3	2
Br	Cl	CF_3	2	Br	Cl	CH_2CF_3	2
Br	Br	CF_3	2	Br	Br	CH_2CF_3	2
Br	F	CF_3	2	Br	F	CH_2CF_3	2
Br	I	CF_3	2	Br	I	CH_2CF_3	2
Br	CN	CF_3	2	Br	CN	CH_2CF_3	2

표 8a.



R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	m
Me	Cl	CHF_2	0	Me	Cl	CHF_2	1
Me	Br	CHF_2	0	Me	Br	CHF_2	1
Me	F	CHF_2	0	Me	F	CHF_2	1
Me	I	CHF_2	0	Me	I	CHF_2	1
Me	CN	CHF_2	0	Me	CN	CHF_2	1
Cl	Cl	CHF_2	0	Cl	Cl	CHF_2	1
Cl	Br	CHF_2	0	Cl	Br	CHF_2	1
Cl	F	CHF_2	0	Cl	F	CHF_2	1
Cl	I	CHF_2	0	Cl	I	CHF_2	1
Cl	CN	CHF_2	0	Cl	CN	CHF_2	1
Br	Cl	CHF_2	0	Br	Cl	CHF_2	1
Br	Br	CHF_2	0	Br	Br	CHF_2	1
Br	F	CHF_2	0	Br	F	CHF_2	1
Br	I	CHF_2	0	Br	I	CHF_2	1
Br	CN	CHF_2	0	Br	CN	CHF_2	1
Me	Cl	CH_2CF_3	0	Me	Cl	CH_2CF_3	1
Me	Br	CH_2CF_3	0	Me	Br	CH_2CF_3	1
Me	F	CH_2CF_3	0	Me	F	CH_2CF_3	1
Me	I	CH_2CF_3	0	Me	I	CH_2CF_3	1
Me	CN	CH_2CF_3	0	Me	CN	CH_2CF_3	1
Cl	Cl	CH_2CF_3	0	Cl	Cl	CH_2CF_3	1
Cl	Br	CH_2CF_3	0	Cl	Br	CH_2CF_3	1
Cl	F	CH_2CF_3	0	Cl	F	CH_2CF_3	1
Cl	I	CH_2CF_3	0	Cl	I	CH_2CF_3	1
Cl	CN	CH_2CF_3	0	Cl	CN	CH_2CF_3	1
Br	Cl	CH_2CF_3	0	Br	Cl	CH_2CF_3	1
Br	Br	CH_2CF_3	0	Br	Br	CH_2CF_3	1

표 8b.

R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	m	R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	m
Br	F	CH_2CF_3	0	Br	F	CH_2CF_3	1
Br	I	CH_2CF_3	0	Br	I	CH_2CF_3	1
Br	CN	CH_2CF_3	0	Br	CN	CH_2CF_3	1
Me	Cl	CHF_2	2	Me	Cl	CH_2CF_3	2
Me	Br	CHF_2	2	Me	Br	CH_2CF_3	2
Me	F	CHF_2	2	Me	F	CH_2CF_3	2
Me	I	CHF_2	2	Me	I	CH_2CF_3	2
Me	CN	CHF_2	2	Me	CN	CH_2CF_3	2
Cl	Cl	CHF_2	2	Cl	Cl	CH_2CF_3	2
Cl	Br	CHF_2	2	Cl	Br	CH_2CF_3	2
Cl	F	CHF_2	2	Cl	F	CH_2CF_3	2
Cl	I	CHF_2	2	Cl	I	CH_2CF_3	2
Cl	CN	CHF_2	2	Cl	CN	CH_2CF_3	2
Br	Cl	CHF_2	2	Br	Cl	CH_2CF_3	2
Br	Br	CHF_2	2	Br	Br	CH_2CF_3	2
Br	F	CHF_2	2	Br	F	CH_2CF_3	2
Br	I	CHF_2	2	Br	I	CH_2CF_3	2
Br	CN	CHF_2	2	Br	CN	CH_2CF_3	2

제제/유용성

본 발명의 화합물은 일반적으로 1종 이상의 액체 희석제, 고체 희석제 또는 계면활성제를 포함하는 농작 및 비농작 용도에 적합한 담체와 함께 제제 또는 조성물로서 사용될 수 있다. 제제 또는 조성물의 성분은 활성 성분의 물리적 특성, 시용 방법 및 토양 종류, 습도 및 온도와 같은 환경 요인에 부합하도록 선택된다. 유용한 제제는 임의로 겔로 증점될 수 있는 액체, 예를 들어, 용액 (유화가능한 농축물 포함), 현탁액, 에멀젼 (마이크로에멀젼 및(또는) 액상수화제형(suspoemulsion) 포함) 등을 포함한다. 유용한 제제는 수분산성 ("습윤성") 또는 수용성일 수 있는 고체, 예를 들어, 더스트, 분말, 과립, 펠릿, 정제, 필름 등을 추가로 포함한다. 활성 성분은 (마이크로)캡슐화되고, 추가로 현탁액 또는 고체 제제로 형성될 수 있고; 별법으로, 활성 성분의 전체 제제가 캡슐화 (또는 "보호코팅화(overcoating)")될 수 있다. 캡슐화는 활성 성분의 방출을 조절 또는 지연시킬 수 있다. 분무가능한 제제는 적합한 매질 중에 확산될 수 있고, 헥타르 당 약 1 내지 수백 리터의 분무 부피로 사용될 수 있다. 고농도 조성물은 주로 추가 제제화를 위한 중간체로서 사용될 수 있다.

제제는 일반적으로 100 중량% 이하로 첨가되는 하기의 대략적인 범위 내의 활성 성분, 희석제 및 계면활성제의 유효량을 포함할 수 있다.

	중량%		
	활성 성분	희석제	계면활성제
수분산성 및 수용성 과립, 정제 및 분말	5-90	0-94	1-15
현탁액, 에멀젼, 용액 (유화가능한 농축물 포함)	5-50	40-95	0-15
더스트	1-25	70-99	0-5
과립 및 펠릿	0.01-99	5-99.99	0-15
고농도 조성물	90-99	0-10	0-2

전형적인 고체 희석제는 문헌 [Watkins, et al., *Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers*, 2nd Ed., Dorland Books, Caldwell, New Jersey]에 기재되어 있다. 전형적인 액체 희석제는 문헌 [Marsden, *Solvents Guide*, 2nd Ed., Interscience, New York, 1950]에 기재되어 있다. 문헌 [*McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual*, Allured Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey]; 및 [Sisely and Wood, *Encyclopedia of Surface Active Agents*, Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964]에는 계면활성제 및 추천 용도가 열거되어 있다. 모든 제제는 발포, 케이킹(caking), 부식, 미생물 생장 등을 감소시기 위한 소량의 첨가제, 또는 점도를 증가시키기 위한 증점제를 포함할 수 있다.

계면활성제에는 예를 들어, 폴리에톡실화 알코올, 폴리에톡실화 알킬페놀, 폴리에톡실화 소르비탄 지방산 에스테르, 디알킬 술포숙시네이트, 알킬 술페이트, 알킬벤젠 술포네이트, 오르가노실리콘, N,N-디알킬타우레이트, 리그닌 술포네이트, 나프탈렌 술포네이트 포름알데히드 농축물, 폴리카르복실레이트 및 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 블록 공중합체가 포함된다. 고체 희석제에는 예를 들어, 점토, 예를 들어, 벤토나이트, 몬트모릴로나이트, 아타풀기트 및 카올린, 전분, 당, 실리카, 활석, 규조토, 우레아, 탄산칼슘, 탄산나트륨 및 중탄산나트륨 및 황산나트륨이 포함된다. 액체 희석제에는 예를 들어, 물, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸 술폭시드, N-알킬피롤리돈, 에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 파라핀, 알킬벤젠, 알킬나프탈렌, 올리브유, 피마자유, 아마유, 동유(tung oil), 참기름, 옥수수유, 낙화생유, 면실유, 대두유, 평지씨유(rape-seed oil) 및 코코넛유, 지방산 에스테르, 케톤, 예를 들어, 시클로헥사논, 2-헵타논, 이소포론 및 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 및 알코올, 예를 들어, 메탄올, 시클로헥산올, 데칸올 및 테트라히드로푸르푸릴 알코올이 포함된다.

유화가능한 농축물을 비롯한 용액은 성분을 단순 혼합시켜 제조할 수 있다. 더스트 및 분말은 블렌딩하고, 통상적으로 해머 밀 또는 유동-에너지 밀 중에서와 같이 연마함으로써 제조될 수 있다. 현탁액은 통상적으로 습윤-밀링에 의해 제조되

는데, 예를 들어, U.S. 3,064,084를 참조한다. 과립 및 펠릿은 활성 물질을 예비형성된 과립 담체상에 분사함으로써 또는 응집 기술에 의해 제조될 수 있다. 문헌 [Browning, "Agglomeration", *Chemical Engineering*, December 4, 1967, pp 147-48], [*Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, pp. 8-57 및 그 이하] 및 PCT 공보 WO 91/13546을 참조한다. 펠릿은 U.S. 4,172,714에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다. 수분산성 및 수용성 과립은 U.S. 4,144,050, U.S. 3,920,442 및 DE 3,246,493에 교시된 바와 같이 제조될 수 있다. 정제는 U.S. 5,180,587, U.S. 5,232,701 및 U.S. 5,208,030에 교시된 바와 같이 제조될 수 있다. 필름은 GB 2,095,558 및 U.S. 3,299,566에 교시된 바와 같이 제조될 수 있다.

제제화 분야에 관한 추가 정보를 위해서는 문헌 [T. S. Woods, "The Formulator's Toolbox-Product Forms for Modern Agriculture" in *Pesticide Chemistry and Bioscience, The Food-Environment Challenge*, T. Brooks]; 및 [T.R. Roberts, Eds., Proceedings of the 9th International Congress on Pesticide Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, pp. 120-133]을 참조한다. 또한, U.S. 3,235,361, 컬럼 6의 16행 내지 컬럼 7의 19행 및 실시예 10 내지 41; U.S. 3,309,192, 컬럼 5의 43행 내지 컬럼 7의 62행 및 실시예 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138 내지 140, 162 내지 164, 166, 167 및 169 내지 182; U.S. 2,891,855, 컬럼 3의 66행 내지 컬럼 5의 17행 및 실시예 1 내지 4; 및 문헌 [Klingman, *Weed Control as a Science*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, pp 81-96]; 및 [Hance et al., *Weed Control Handbook*, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989]을 참조한다.

하기 실시예에서, 모든 퍼센트는 중량 기준이고, 모든 제제는 통상적인 방식으로 제조된다. 화합물 번호는 인덱스 표 A의 화합물을 지칭한다.

실시예 A

습윤성 분말

화합물 1 65.0%

도데실페놀 폴리에틸렌 글리콜 에테르 2.0%

나트륨 리그닌술포네이트 4.0%

나트륨 실리코알루미네이트 6.0%

몬트모릴로나이트 (하소됨) 23.0%

실시예 B

과립

화합물 1 10.0%

아타풀기트 과립 (저휘발성 물질,

0.71/0.30 mm; U.S.S. 번호 25 내지 50 시브(sieve)) 90.0%

실시예 C

압출 펠릿

화합물 1 25.0%

무수 황산나트륨 10.0%

조 칼슘 리그닌술포네이트 5.0%

나트륨 알킬나프탈렌술포네이트 1.0%

칼슘/마그네슘 벤토나이트 59.0%

실시예 D

유화가능한 농축물

화합물 1 20.0%

오일 가용성 술포네이트 및 폴리옥시에틸렌 에테르의 블렌드 10.0%

이소포론 70.0%

실시예 E

과립

화합물 1 0.5%

셀룰로스 2.5%

락토스 4.0%

옥수수 가루 93.0%

본 발명의 화합물은 바람직한 물질대사 및(또는) 토양 잔류 패턴을 특징으로 하고, 일정 스펙트럼의 농작 및 비농작 무척추 해충을 방제하는 활성을 나타낸다 (본 개시사항의 내용에서, "무척추 해충 방제"는 해충에 의해 유발되는 섭식 또는 다른 손해 또는 피해를 상당히 감소시키는 무척추 해충 발달의 억제 (살충을 포함)를 의미함; 관련 표현들도 유사하게 정의됨). 본 개시사항에 지칭된 "무척추 해충"이라는 용어는 해충으로서 경제적으로 중요한 절지동물, 복족동물 및 선충류를 포함한다. "절지동물"이라는 용어는 곤충, 응애, 거미, 전갈, 지네, 노래기, 쥐며느리 및 심필란(symphylan)을 포함한다. "복족동물"이라는 용어는 달팽이, 민달팽이 및 다른 병안목을 포함한다. "선충류"라는 용어는 모든 연충, 예를 들어, 회충, 심장사상충 및 초식성 선충 (Nematoma), 흡충 (Tematoda), 구두충 및 촌충 (Cestoda)을 포함한다. 당업자는 모든 화합물이 모든 해충에 대해 동등한 효력이 있는 것은 아님을 이해할 것이다. 본 발명의 화합물은 경제적으로 중요한 농작 및 비농작 해충에 대한 활성을 나타낸다. "농작"이라는 용어는 식품 및 섬유와 같은 들 작물의 보호를 지칭하며, 곡류 작물 (예를 들어, 밀, 귀리, 보리, 호밀, 옥수수(maize)), 대두, 채소 작물 (예를 들어, 상추, 양배추, 토마토, 콩), 감자, 고구마, 포도, 면화, 및 과일 (예를 들어, 이과, 핵과 및 감귤 과일)의 생장을 포함한다. "비농작"이라는 용어는 기타 원예 (예를 들어, 삼림, 온실 작물, 들에서 자라지 않는 종묘 작물 또는 관상 식물) 및 동물 보건, 가축류 및 상업 구조물, 애완동물 및 저장 생산물 용도 또는 해충을 지칭한다. 무척추 해충 방제 스펙트럼 및 경제적 중요성 때문에, 무척추 해충의 방제에 의한 면화, 옥수수, 대두, 벼, 채소 작물, 감자, 고구마, 포도 및 과일의 농작물의 (무척추 해충에 의해 유발되는 상해로부터의) 보호는 본 발명의 바람직한 실시양태이다. 농작 및 비농작 해충에는 나비목(Lepidoptera)의 유충, 예를 들어, 밤나방 과의 거염벌레 (armyworm), 야도충(cutworms), 자벌레(looper) 및 헬리오틴(heliothine) (예를 들어, 가을 밤나방(fall armyworm; *Spodoptera fugiperda* J.E.Smith), 파밤나방(beet armyworm; *Spodoptera exigua* Huebner), 검거세미나방(black cutworm; *Agrotis ipsilon* Hufnagel), 배추 자벌레(cabbage looper; *Trichoplusia ni* Huebner), 담배 나방(tobacco budworm; *Heliothis virescens* Fabricius)); 명나방과(Pyralidae)의 천곤충(borer), 케이스베아러(casebearer), 거미집벌레(webworm), 콘벌레(coneworm), 양배추벌레(cabbageworm) 및 스켈레토나이저(skeletonizer) (예를 들어, 유럽 옥수수 천공충(European corn borer; *Ostrinia nubilalis* Huebner), 나벨 오렌지벌레(navel orangeworm; *Amyelois transitella* Walker), 옥수수뿌리 거미집벌레(corn root webworm; *Crambus caliginosellus* Clemens), 소드 거미집벌레(sod webworm; *Herpetogramma licarsisalis* Walker)); 잎말이나방과(Tortricidae)의 리프롤러(leafroller), 버드웜(budworm), 시드웜(seed worm), 및 과일 웜(fruit worm) (예를 들어, 코들링 나방(codling moth; *Cydia pomonella* Linnaeus), 그레이프 베리 나방(grape berry moth; *Endopiza viteana* Clemens), 오리엔탈 과일 나방(oriental fruit moth; *Grapholita molesta* Busck)); 및 다수의 기타 경제적으로 중요한 나비류 (예를 들어, 배추좀나방(diamondback moth; *Plutella xylostella* Linnaeus), 핑크 볼웜(pink bollworm; *Pectinophora gossypiella* Saunders), 집시 나방(gypsy moth; *Lymantria dispar* Linnaeus)); 바퀴과(Blattellidae) 및 왕바퀴과(Blattidae)의 바퀴벌레를 비롯한 바퀴목(Blattodea)의 유충 및 성충 (예를 들어, 오리엔탈 바퀴벌레(oriental cockroach; *Blatta orientalis* Linnaeus), 아시아 바퀴벌레(Asian cockroach; *Blatella asahinai* Mizukubo), 독일 바퀴벌레(German cockroach; *Blattella germanica* Linnaeus), 갈색밴드 바퀴벌레(brownbanded cockroach; *Supella longipalpa* Fabricius), 미국 바퀴벌레(American cockroach; *Periplaneta americana* Linnaeus), 갈색 바퀴벌레(brown cockroach; *Periplaneta brunnea* Burmeister), 마데이라 바퀴벌레(Madeira cockroach; *Leucophaea maderae* Fabricius)); 소바구미과(Anthribidae), 콩바구미과(Bruchidae) 및 바구미과(Curculionidae)의 바구미를 비롯한 딱정벌레목(Coleoptera)의 엽면 섭식 유충 및 성충 (예를 들어, 볼 바구미(boll weevil; *Anthonomus grandis* Boheman), 쌀물바구미(rice water weevil; *Lissorhoptrus oryzophilus* Kuschel), 곡물 바구미(granary weevil; *Sitophilus granarius* Linnaeus), 쌀 바구미(rice weevil; *Sitophilus oryzae* Linnaeus)); 잎벌레과(Chrysomelidae)의 벼룩 잎벌레(flea beetle), 오이 잎벌레(cucumber beetle), 뿌리벌레(rootworm), 잎벌레(leaf beetle), 감자 잎벌레(potato beetle) 및 굴나방(leafminer) (예를 들어, 콜로라도 감자 잎벌레(Colorado potato beetle; *Leptinotarsa decemlineata* Say), 웨스턴 옥수수뿌리벌레(western corn rootworm; *Diabrotica virgifera virgifera* LeConte)); 풍뎅이과(Scaribaeidae)의 풍뎅이(chafer) 및 다른 딱정벌레(예를 들어, 일본 딱정벌레(Japanese beetle; *Popillia japonica* Newman) 및 유럽 풍뎅이(European chafer; *Rhizotrogus majalis* Razoumowsky)); 수시렁이과(Dermestidae)의 수시렁이(carpet beetle); 방아벌레과(Elateridae)의 와이어웜(wireworm); 나무좀과(Scolytidae)의 나무좀벌레(bark beetle); 및 거저리과(Tenebrionidae)의 거저리(flour beetle)가 포함된다. 또한, 농작 및 비농작 해충에는 집게벌레과(Forficulidae)의 집게벌레(earwig) (예를 들어, 유럽 집게벌레(European earwig; *Forficula auricularia* Linnaeus), 검정 집게벌레(black earwig; *Chelisoches morio* Fabricius))를 비롯한 집게벌레목(Dermaptera)의 성충 및 유충; 노린재목(Hemiptera) 및 매미목(Homoptera)의 성충 및 유충, 예를 들어 장님노린재과(Miridae)의 식물 벌레, 매미과(Cicadidae)의 매미, 매미충(Cicadellidae)과의 매미충(leafhopper) (예를 들어, 엠포아스카 아종(*Empoasca* spp.)), 멸구과(Fulgoroidae) 및 멸구과(Delphacidae)의 멸구(planthopper), 뿔매미과(Membracidae)의 트리호퍼(treehopper), 나무이과(Psyllidae)의 실리드(psyllid), 가루이과(Aleyrodidae)의 가루이(whitefly), 진딧물과(Aphididae)의 진딧물(aphid), 뿌리혹벌레과(Phylloxeridae)의 필록세라(phylloxera), 가루깍지벌레과(Pseudococcidae)의 깍지벌레(mealybug), 밀깍지벌레과(Coccidae), 깍지벌레과(Diaspididae) 및 이세리아깍지벌레과(Margarodidae)의 밀깍지벌레(scale), 방패벌레과(Tingidae)의 방패벌레(lace bug), 노린재과(Pentatomidae)의 노린재(stink bug), 긴노린재과(Lygaeidae)의 킨치 버그(cinch bug) (예를 들어, 블리수스(*Blissus*) spp.) 및 다른 시드 버그(seed bug), 쥐머리거품벌레과(Cercopidae)의 침벌레(spittlebug), 허리노린재과(Coreidae)의 스퀘이쉬 버그(squash bug) 및 별노린재과(Pyrrhocoridae)의 레드 버그(red bug) 및 코튼 스테이너(cotton stainer)가 포함된다. 또한, 진드기목(Acari)(응애)의 성충 및 유충, 예를 들어, 잎응애과(Tetranychidae)의 거미 응애 및 적색 응애 (예를 들어, 유럽 적색 응

애(European red mite; *Panonychus ulmi* Koch), 두점박이거미응애(two spotted spider mite; *Tetranychus urticae* Koch), 맥다니엘 응애(McDaniel mite; *Tetranychus mcdanieli* McGregor)), 애응애과(Tenuipalpidae)의 플랫 응애(flat mite) (예를 들어, 귤플랫응애(citrus flat mite; *Brevipalpus lewisi* McGregor)), 혹응애과(Eriophyidae)의 러스트(rust) 및 버드 응애(bud mite) 및 기타 엽면 섭식 응애 및 인간 및 동물 보건에 중요한 응애, 즉, 에피더모프티데(Epidermoptidae) 과의 집먼지 진드기, 여드름 진드기과(Demodicidae)의 모낭진드기(follicle mite), 고기진드기과(Glycyphagidae)의 곡물 진드기, 참진드기과(Ixodidae)의 진드기 (예를 들어, 사슴 진드기(deer tick; *Ixodes scapularis* Say), 호주 병행 진드기(Australian paralysis tick; *Ixodes holocyclus* Neumann), 미국 개 진드기(American dog tick; *Dermacentor variabilis* Say), 론스타진드기(lone star tick; *Amblyomma americanum* Linnaeus) 및 소로프티데(Psoroptidae), 피에모티데(Pyemotidae) 및 사르콥티데(Sarcoptidae)과의 가피(scab) 및 옴(itch) 응애; 베짱이(grasshopper), 메뚜기(locust) 및 귀뚜라미(cricket)를 비롯한 메뚜기목(Orthoptera)의 성충 및 유충 (예를 들어, 이주성 베짱이(migratory grasshopper)(예를 들어, *Melanoplus sanguinipes* Fabricius, M. *differentialis* Thomas), 미국 베짱이(American grasshopper) (예를 들어, *Schistocerca americana* Drury), 사막 메뚜기(desert locust; *Schistocerca gregaria* Forskal), 이주성 메뚜기(migratory locust; *Locusta migratoria* Linnaeus), 집귀뚜라미(house cricket; *Acheta domesticus* Linnaeus), 몰 귀뚜라미(mole crickets; *Gryllotalpa* spp.)); 파리목(Diptera)의 성충 및 유충, 예를 들어, 굴나방(leafminer), 미지(midge), 과일 파리(fruit fly)(Tephritidae), 랑굴파리(frit fly) (예를 들어, *Oscinella frit* Linnaeus), 토양 매고트(maggot), 집파리(house fly) (예를 들어, *Musca domestica* Linnaeus), 아기집파리(lesser house fly) (예를 들어, *Fannia canicularis* Linnaeus, F. femoralis Stein), 침파리(stable fly) (예를 들어, *Stomoxys* calcitrans Linnaeus), 면파리(face fly), 혼 파리(horn fly), 블로우 파리(blow fly) (예를 들어, *Chrysomya* spp., Phormia spp.), 및 기타 무스코이드 파리 해충(muscoid fly pests), 말파리(horse fly) (예를 들어, *Tabanus* spp.), 보트파리(bot fly) (예를 들어, *Gastrophilus* spp., *Oestrus* spp.), 소 그러브(cattle grub) (예를 들어, *Hypoderma* spp.), 디어플라이(deer fly) (예를 들어, *Chrysops* spp.), 케드(ked) (예를 들어, *Melophagus ovinus* Linnaeus) 및 기타 등애아목(Brachycera), 모기 (예를 들어, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp.), 블랙 플라이(black fly) (예를 들어, *Prosimulium* spp., *Simulium* spp.), 바이팅 미지(biting midges), 모래 파리(sand fly), 시아리드(sciarids), 및 기타 모기아목(Nematocera); 양파 총채벌레(onion thrips)(*Thrips tabaci* Lindeman) 및 기타 엽면 섭식 총채벌레(foliar feeding thrips)를 비롯한 총채벌레목(Thysanoptera)의 성충 및 유충; 개미를 비롯한 벌목(Hymenoptera)의 곤충 해충 (예를 들어, 적색 카펜터 개미(red carpenter ant; *Camponotus ferrugineus* Fabricius), 검정 카펜터 개미(black carpenter ant; *Camponotus pennsylvanicus* De Geer), 파라오 개미(Pharaoh ant; *Monomorium pharaonis* Linnaeus), 작은 불개미(little fire ant; *Wasmannia auropunctata* Roger), 불개미(fire ant; *Solenopsis geminata* Fabricius), 적색수입불개미(red imported fire ant; *Solenopsis invicta* Buren), 아르젠틴 개미(Argentine ant; *Iridomyrmex humilis* Mayr), 미친 개미(crazy ant; *Paratrechina longicornis* Latreille), 페이브먼트 개미(pavement ant; *Tetramorium caespitum* Linnaeus), 옥수수밭 개미(cornfield ant; *Lasius alienus* Foerster), 악취 집개미(odorous house ant; *Tapinoma sessile* Say)), 벌(카펜터 벌 포함), 호박벌(hornet), 말벌(yellow jackets) 및 장수말벌(wasp); 동양 땅속 흰개미(eastern subterranean termite; *Reticulitermes flavipes* Kollar), 서양 땅속 흰개미(western subterranean termite; *Reticulitermes hesperus* Banks), 대만산 땅속 흰개미(Formosan subterranean termite; *Coptotermes formosanus* Shiraki), 서양 인디안 건조목 흰개미(West Indian drywood termite; *Incisitermes immigrans* Snyder) 및 경제적으로 중요한 기타 흰개미를 비롯한 흰개미목(Isoptera)의 곤충 해충; 좀목(Thysanura)의 곤충 해충, 예를 들어, 실버피시(silverfish; *Lepisma saccharina* Linnaeus) 및 파이어브래트(firebrat; *Thermobia domestica* Packard); 머리이(head louse; *Pediculus humanus capitis* De Geer), 몸이(body louse; *Pediculus humanus humanus* Linnaeus), 닭몸이(chicken body louse; *Menacanthus stramineus* Nitszch), 개 깨무는이(dog biting louse; *Trichodectes canis* De Geer), 플러프 이(fluff louse; *Goniocotes gallinae* De Geer), 양몸이(sheep body louse; *Bovicola ovis* Schrank), 짧은 코 소이(short-nosed cattle louse; *Haematopinus eurysternus* Nitzsch), 긴코 소이(long-nosed cattle louse; *Linognathus vituli* Linnaeus) 및 인간 및 동물을 공격하는 기타 핥고 씹는 기생 이를 비롯한 털이목(Mallophaga)의 곤충 해충; 열대쥐벼룩(oriental rat flea; *Xenopsylla cheopis* Rothschild), 고양이 벼룩(cat flea; *Ctenocephalides felis* Bouche), 개벼룩(dog flea; *Ctenocephalides canis* Curtis), 닭벼룩(hen flea; *Ceratophyllus gallinae* Schrank), 스티크타이트 벼룩(sticktight flea; *Echidnophaga gallinacea* Westwood), 인간 벼룩(human flea; *Pulex irritans* Linnaeus) 및 포유동물 및 조류를 괴롭히는 기타 벼룩을 비롯한 벼룩목(Siphonoptera)의 곤충 해충이 포함된다. 포함되는 추가의 절지동물 해충에는 거미목(Araneae)의 거미, 예를 들어, 북미산독거미(brown recluse spider; *Loxosceles reclusa* Gertsch & Mulaik) 및 블랙위도거미(black widow spider; *Latrodectus mactans* Fabricius), 및 지네목(Scutigeromorpha)의 지네, 예를 들어 집지네(house centipede; *Scutigera coleoptrata* Linnaeus)가 포함된다. 본 발명의 화합물은 또한 스트롱길리다(Strongylida), 회충(Ascaridida), 옥시우리다(Oxyurida), 간선충(Rhabditida), 선미선충(Spirurida), 및 에노플리다(Enoplida) 목의 경제적으로 중요한 일원을 비롯한 선충강, 조충강, 흡충강 및 구두충강의 일원, 예를 들어 (이로 제한되는 것은 아님) 경제적으로 중요한 농업 해충 (즉, 뿌리혹선충속(Meloidogyne)의 뿌리혹선충(root knot nematode), 뿌리썩이선충속(*Pratylenchus*)의 뿌리썩이선충(lesion nematode), 검선충(*Trichodorus*)속의 뭉뚝뿌리선충(stubby root nematode) 등) 및 동물 및 인간 보건 해충 (즉, 모든 경제적으로 중요한 흡충(fluke), 촌충(tapeworm) 및 회충(roundworm), 예를 들어, 말의 스트롱기루스 불가리스(*Strongylus vulgaris*), 개의 톡소카라 카니스(*Toxocara canis*), 양의 해몬쿠스 콘토르투스(*Haemonchus contortus*), 개의 디로필라리아 이미티스 라이디(*Dirofilaria immitis* Leidy), 말의 아노플로세팔라 퍼폴리아타(*Anoplocephala perfoliata*), 반추동물의 파스시올라 헤파티카 리내우스(*Fasciola hepatica* Linnaeus) 등)에 활성을 갖는다.

본 발명의 화합물은 나비목(Lepidoptera)의 해충 (예를 들어, 면화잎벌레(*Alabama argillacea* Huebner(cotton leaf worm)), 과일나무잎벌레(*Archips argyrospila* Walker(fruit tree leaf roller)), 유럽리프롤러(A. *rosana* Linnaeus (European leaf roller)) 및 기타 아르킵스(*Archips*) 종, 벼줄기좀벌레(*Chilo suppressalis* Walker (rice stem borer)), 혹명나방(*Cnaphalocrosis medinalis* Guenee(rice leaf roller)), 옥수수뿌리거미집벌레(*Crambus caliginosellus* Clemens (corn root webworm)), 푸른풀 거미집벌레(*Crambus teterrellus* Zincken (bluegrass webworm)), 코들링 나방(*Cydia pomonella* Linnaeus (codling moth)), 스피니 볼웜(*Earias insulana Boisduval* (spiny bollworm)), 점박이면화씨벌레(*Earias vittella* Fabricius (spotted bollworm)), 미국면화씨벌레(*Helicoverpa armigera* Huebner(American bollworm)), 옥수수 이어웜(*Helicoverpa zea* Boddie; corn earworm), 담배 나방(*Heliothis virescens* Fabricius; tobacco budworm), 소드 거미집벌레(*Herpetogramma licarsisalis* Walker (sod webworm)), 그레이프 베리 나방(*Lobesia botrana* Denis & Schiffermueller (grape berry moth)), 핑크 면화씨벌레(*Pectinophora gossypiella* Saunders (pink bollworm)), 귤잎벌레(*Phyllocnistis citrella* Stainton (citrus leafminer)), 대백나비(*Pieris brassicae* Linnaeus (large white butterfly)), 소백나비(*Pieris rapae* Linnaeus (small white butterfly)), 배추좀벌레(*Plutella xylostell*a Linnaeus (diamondback moth)), 파밤나방(*Spodoptera exigua* Huebner (beet armyworm)), 담배 컷웜(*Spodoptera litura* Fabricius (tobacco cutworm, cluster caterpillar)), 가을밤나방(*Spodoptera frugiperda* J. E. Smith (fall armyworm)), 양배추자벌레(*Trichoplusia* ni Huebner (cabbage looper)) 및 토마토잎벌레(*Tuta absoluta* Meyrick

(tomato leafminer)))에 대해 특히 높은 활성을 나타낸다. 또한, 본 발명의 화합물은 완두 진딧물(*Acyrthisiphon pisum* Harris (pea aphid)), 광저기 진딧물(*Aphis craccivora* Koch (cowpea aphid)), 검은콩 진딧물(*Aphis fabae* Scopoli (black bean aphid)), 면화 진딧물, 멜론 진딧물(*Aphis gossypii* Glover (cotton aphid, melon aphid)), 사과 진딧물(*Aphis pomi* De Geer(apple aphid)), 스피리아 진딧물(*Aphis spiraecola* Patch (spirea aphid)), 디기탈리스 진딧물(*Aulacorthum solani* Kaltenbach (foxglove aphid)), 딸기 진딧물(*Chaetosiphon fragaefolii* Cockerell (strawberry aphid)), 러시아밀 진딧물(*Diuraphis noxia* Kurdjumov/Mordvilko (Russian wheat aphid)), 장미사과 진딧물(*Dysaphis plantaginea* Paaserini (rosy apple aphid)), 솜털사과진딧물(*Eriosoma lanigerum* Hausmann (woolly apple aphid)), 가루자두진딧물(*Hyalopterus pruni* Geoffroy (mealy plum aphid)), 튜닙 진딧물(*Lipaphis erysimi* Kaltenbach (turnip aphid)), 곡류 진딧물(*Metopolophium dirrhodum* Walker (cereal aphid)), 감자 진딧물(*Macrosipum euphorbiae* Thomas (potato aphid)), 복숭아-감자 진딧물, 녹색 복숭아 진딧물(*Myzus persicae* Sulzer (peach-potato aphid, green peach aphid)), 양상추 진딧물(*Nasonovia ribisnigri* Mosley (lettuce aphid)), 뿌리 진딧물 및 혹 진딧물(*Pemphigu*s spp. (root aphids 및 gall aphids)), 옥수수 잎 진딧물(*Rhopalosiphum maidis* Fitch (corn leaf aphid)), 조류 체리오트 진딧물(*Rhopalosiphum padi* Linnaeus (bird cherry-oat aphid)), 그린버그(*Schizaphis graminum* Rondani(greenbug)), 영국 곡식 진딧물(*Sitobion avenae* Fabricius (English grain aphid)), 점박이 알팔파 진딧물(*Therioaphis maculata* Buckton (spotted alfalfa aphid)), 검정귤 진딧물(*Toxoptera aurantii* Boyer de Fonscolombe (black citrus aphid)), 및 갈색귤 진딧물(*Toxoptera citricida* Kirkaldy (brown citrus aphid)); 아델기드(*Adelges* spp. (adelgids)); 호두 필록세라(*Phylloxera devastatrix* Pergande (pecan phylloxera)); 담배 가루이, 고구마 가루이(*Bemisia tabaci* Gennadius (tobacco whitefly, sweetpotato whitefly)), 은빛잎 가루이(*Bemisia argentifolii* Bellows & Perring (silverleaf whitefly)), 귤 가루이(*Dialeurodes citri* Ashmead (citrus whitefly)) 및 온실 가루이(*Trialeurodes vaporariorum* Westwood (greenhouse whitefly)); 감자 매미충(*Empoasca fabae* Harris (potato leafhopper)), 작은 벼멸구(*Laodelphax striatellus* Fallen (smaller brown planthopper)), 아스터 매미충(*Macrolestes quadrilineatus* Forbes (aster leafhopper)), 녹색 매미충(*Nephotettix cinticeps* Uhler (green leafhopper)), 벼 매미충(*Nephotettix nigropictus* Stal (rice leafhopper)), 벼멸구(*Nilaparvata lugens* Stal (brown planthopper)), 옥수수멸구(*Peregrinus maidis* Ashmead (corn planthopper)), 흰등멸구(*Sogatella furcifera* Horvath (white-backed planthopper)), 벼멸구(*Sogatodes orizicola* Muir (rice delphacid)), 백사과 매미충(*Typhlocyba pomaria* McAtee white apple leafhopper), 포도 매미충(*Erythroneoura* spp. (grape leafhoppers)); 주기 매미(*Magicidada septendecim* Linnaeus (periodical cicada)); 면화 쿠션 스케일(*Icerya purchasi* Maskell (cottony cushion scale)), 산 조스 스케일(*Quadraspidiotus perniciosus* Comstock (San Jose scale)); 귤 밀리버그(*Planococcus citri* Risso (citrus mealybug)); 기타 밀리버그 콤플렉스(*Pseudococcus* spp. (other mealybug complex)); 배나무이(*Cacopsylla pyricola* Foerster (pear psylla)), 페르시몬나무이(*Trioza diospyri* Ashmead (persimmon psylla))를 비롯한 매미목(Homoptera)으로부터의 일원에 대해 상업적으로 상당한 활성을 갖는다. 또한, 상기 화합물은 녹색 악취 벌레(*Acrosternum hilare* Say (green stink bug)), 스퀘이시 벌레(*Anasa tristis* De Geer (squash bug)), 친치 벌레(*Blissus leucopterus leucopterus* Say (chinch bug)), 면화 레이스 벌레(*Corythuca gossypii* Fabricius (cotton lace bug)), 토마토 벌레(*Cyrtopeltis modesta* Distant (tomato bug)), 면화 스테이너(*Dysdercus suturellus* Herrich-Schaeffer (cotton stainer)), 갈색 악취벌레(*Euchistus servus* Say (brown stink bug)), 점박이 악취 벌레(*Euchistus variolarius* Palisot de Beauvois (one-spotted stink bug)), 시드 벌레의 콤플렉스(*Graptosthetus* spp. (complex of seed bugs)), 잎 소나무씨 벌레(*Leptoglossus corculus* Say (leaf-footed pine seed bug)), 변색식물벌레(*Lygus lineolaris* Palisot de Beauvois (tarnished plant bug)), 남부 녹색 악취 벌레(*Nezara viridula* Linnaeus (southern green stink bug)), 쌀악취벌레(*Oebalus pugnax* Fabricius (rice stink bug)), 큰 밀크위드 벌레(*Oncopeltus fasciatus* Dallas (large milkweed bug)), 면화 플리호퍼(*Pseudatomoscelis seriatus* Reuter (cotton fleahopper))를 비롯한 노린재목(Hemiptera)의 일원에 대해 활성을 갖는다. 본 발명의 화합물에 의해 방제되는 다른 곤충 목에는 총채벌레목(Thysanoptera) (예를 들어, 서양화 총채벌레(*Frankliniella occidentalis* Pergande (western flower thrip)), 귤 총채벌레(*Scirthothrips citri* Moulton (citrus thrip)), 대두 총채벌레(*Sericothrips variabilis* Beach (soybean thrip)), 및 양파 총채벌레(*Thrips tabaci* Lindeman (onion thrip)); 및 딱정벌레목(Coleoptera) (예를 들어, 콜로라도 감자 딱정벌레(*Leptinotarsa decemlineata* Say (Colorado potato beetle)), 멕시칸 콩 딱정벌레(*Epilachna varivestis* Mulsant (Mexican bean beetle)) 및 뿌리방아벌레속(*Agriotes*), 긴몸방아벌레속(*Athous*) 또는 방아벌레속(*Limonius*)의 방아벌레가 포함된다.

본 발명의 화합물은 또한 살충제, 살진균제, 살선충제, 살균제, 살비제(acaricide), 성장 조절제, 예를 들어, 뿌리 자극제, 불임제, 통신화합물, 퇴치제, 유인제, 페로몬, 섭식 자극제, 기타 생물학적 활성 화합물 또는 곤충병원성 박테리아, 바이러스, 또는 진균을 비롯한 1종 이상의 다른 생물학적 활성 화합물 또는 활성제를 혼합하여 더 넓은 스펙트럼의 농업적 용도를 제공하는 다중-성분 살충제를 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명의 조성물은 생물학적 유효량의 1종 이상의 추가의 생물학적 활성 화합물 또는 활성제를 더 포함할 수 있다. 본 발명의 화합물을 제제화할 수 있는 이러한 생물학적 활성 화합물 또는 활성제의 예는 살충제, 예를 들어, 아바멕틴, 아세페이트, 아세타미프리드, 아베르멕틴, 아자디라크틴, 아진포스-메틸, 비펜트린, 빈페나제이트, 부프로페진, 카르보푸란, 클로르페나피르, 클로르플루아주론, 클로르피리포스, 클로르피리포스-메틸, 크로마페노지드, 클로티아니딘, 시플루트린, 베타-시플루트린, 시할로트린, 람다-시할로트린, 시페르메트린, 시로마진, 델타메트린, 디아펜티우론, 디아지논, 디플루벤주론, 디메토에이트, 디오페놀란, 에마멕틴, 엔도술판, 에스펜발레레이트, 에티프롤, 페녹티카르브, 페녹시카르브, 펜프로파트린, 펜프록시메이트, 펜발레레이트, 피프로닐, 플로니카미드, 플루시트리네이트, 타우-플루발리네이트, 플루페녹수론, 포노포스, 할로페노지드, 헥사플루무론, 이미다클로프리드, 인독사카르브, 이소펜포스, 루페누론, 말라티온, 메탈데히드, 메타미도포스, 메티다티온, 메토밀, 메토프렌, 메톡시클로르, 모노크로토포스, 메톡시페노지드, 니티아진, 노발루론, 옥사밀, 파라티온, 파라티온-메틸, 페르메트린, 포레이트, 포살론, 포스메트, 포스파미돈, 피리미카르브, 프로페노포스, 피메트로진, 피리달릴, 피리프록시펜, 로테논, 스피노사드, 술프로포스, 테부페노지드, 테플루벤주론, 테플루트린, 테부포스, 테트라클로르빈포스, 티아클로프리드, 티아메톡삼, 티오디카르브, 티오술탑-나트륨, 트랄로메트린, 트리클로르폰 및 트리플루무론; 살진균제, 예를 들어, 아시벤졸라르, 아족시스트로빈, 베노밀, 블라스티시딘-S, 보르도(Bordeaux) 혼합물(삼염기 황산구리), 브로무코나졸, 카르프로파미드, 캅타폴, 캅탄, 카르벤다짐, 클로로네브, 클로로탈로닐, 구리 옥시클로라이드, 구리 염, 시플루페나미드, 시목사닐, 시프로코나졸, 시프로디닐, (S)-3,5-디클로로-N-(3-클로로-1-에틸-1-메틸-2-옥소프로필)-4-메틸벤즈아미드 (RH 7281), 디클로시메트 (S-2900), 디클로메진, 디클로란, 디페노코나졸, (S)-3,5-디히드로-5-메틸-2-(메틸티오)-5-페닐-3-(페닐아미노)-4H-이미다졸-4-온 (RP 407213), 디메토모르프, 디목시스트로빈, 디니코나졸, 디니코나졸-M, 도딘, 에디펜포스, 에폭시코나졸, 파목사돈, 페나미돈, 페나리몰, 펜부코나졸, 펜카라미드 (SZX0722), 펜피클로닐, 펜프로피딘, 펜프로피모르프, 펜틴아세테이트, 펜틴 히드록시드, 플루아지남, 플루디옥소닐, 플루메토버 (RPA 403397), 플루퀸코나졸, 플루실라졸, 플루토라닐, 플루트리아폴, 폴페트, 포세틸-알루미늄, 푸르알락실, 푸라메타피르 (S-82658), 헥사코나졸, 이프코나졸, 이프로벤포스, 이프로디온, 이소프로티올란, 카수가미신, 크레속심-메틸, 만코제브, 마네브, 메페녹삼, 메프로닐, 메탈락실, 메트코나졸, 메토미노스트로빈/페노미노스트로빈(SSF-126), 미클로부타닐, 네오-아소진 (페릭 메탄아르소네이트), 옥사딕실, 펜코나졸, 펜시쿠론, 프로베나졸, 프로클로라즈, 프로파모카르브, 프로피코나졸, 피리페녹스, 피라클로스트로빈, 피리메타

닐, 피로퀼론, 퀴녹시펜, 스피록사민, 황, 테부코나졸, 테트라코나졸, 티아벤다졸, 티플루자미드, 티오파네이트-메틸, 티람, 티아디닐, 트리아디메폰, 트리아디메놀, 트리시클라졸, 트리프록시스트로빈, 트리티코나졸, 발리다미신 및 빈클로졸린; 살선충제, 예를 들어, 알디카르브, 옥사밀 및 페나미포스; 살균제, 예를 들어, 스트렙토마이신; 살비제, 예를 들어, 아미트라즈, 치노메티오나트, 클로벤질레이트, 시헥사틴, 디코폴, 디에노클로르, 에톡사졸, 페나자퀸, 펜부타틴 옥시드, 펜프로파트린, 펜피록시메이트, 헥시티아족스, 프로파르기트, 피리다벤 및 테부펜피라드; 및 생물학적 활성제, 예를 들어, 아종 아이자와이(*aizawai*) 및 쿠르스타키(*kurstaki*)를 비롯한 바실러스 투린기엔시스(*Bacillus thuringiensis*), 바실러스 투린기엔시스 델타 엔도톡신(*Bacillus thuringiensis* delta endotoxin), 바쿨로바이러스(baculovirus), 및 곤충병원성 박테리아, 바이러스 및 진균이다.

이들 농업 보호제에 대한 일반적인 참고문헌은 문헌 [*The Pesticide Manual*, 12th Edition, C.D.S. Tomlin, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, U.K., 2000]이다.

본 발명의 화합물과 혼합하기에 바람직한 살충제 및 살비제에는 피레트로이드, 예를 들어, 시페르메트린, 시할로트린, 시플루트린, 베타-시플루트린, 에스펜발레레이트, 펜발레레이트 및 트랄로메트린; 카르바메이트, 예를 들어, 페노티카르브, 메토밀, 옥사밀 및 티오디카르브; 네오니코티노이드, 예를 들어, 클로티아니딘, 이미다클로프리드 및 티아클로프리드; 신경 나트륨 채널 차단제, 예를 들어, 인독사카르브; 살충성 마크로시클릭 락톤, 예를 들어, 스피노사드, 아바멕틴, 아베르멕틴 및 에마멕틴; γ-아미노부티르산 (GABA) 길항제, 예를 들어, 엔도술판, 에티프롤 및 피프로닐; 살충성 우레아, 예를 들어, 플루페녹수론 및 트리플루무론; 유충 호르몬 유사체, 예를 들어, 디오페놀란 및 피리프록시펜; 피메트로진; 및 아미트라즈가 포함된다. 본 발명의 화합물과 혼합하기에 바람직한 생물학적 활성제에는 바실러스 투린기엔시스 및 바실러스 투린기엔시스 델타 엔도톡신 및 바클로비리대(Baculoviridae) 과의 일원 및 곤충병원성 진균을 비롯한 천연 발생 및 유전자 변형된 바이러스 살충제가 포함된다.

가장 바람직한 혼합물에는 본 발명의 화합물과 시할로트린의 혼합물; 본 발명의 화합물과 베타-시플루트린의 혼합물; 본 발명의 화합물과 에스펜발레레이트의 혼합물; 본 발명의 화합물과 메토밀의 혼합물; 본 발명의 화합물과 이미다클로프리드의 혼합물; 본 발명의 화합물과 티아클로프리드의 혼합물; 본 발명의 화합물과 인독사카르브의 혼합물; 본 발명의 화합물과 아바멕틴의 혼합물; 본 발명의 화합물과 엔도술판의 혼합물; 본 발명의 화합물과 에티프롤의 혼합물; 본 발명의 화합물과 피프로닐의 혼합물; 본 발명의 화합물과 플루페녹수론의 혼합물; 본 발명의 화합물과 피리프록시펜의 혼합물; 본 발명의 화합물과 피메트로진의 혼합물; 본 발명의 화합물과 아미트라즈의 혼합물; 본 발명의 화합물과 바실러스 투린기엔시스의 혼합물; 및 본 발명의 화합물과 바실러스 투린기엔시스 델타 엔도톡신의 혼합물이 포함된다.

특정 예에서는, 유사한 방제 스펙트럼을 갖지만 다른 형태의 작용을 하는 다른 무척추 해충 방제 화합물 또는 활성제와의 조합은 저항성 관리에 대해 특히 유리할 것이다. 따라서, 본 발명의 조성물은 유사한 방제 스펙트럼을 갖지만 다른 형태의 작용을 하는 1종 이상의 무척추 해충 방제 화합물 또는 활성제의 생물학적 유효량을 더 포함할 수 있다. 또한, 식물 보호 화합물 (예를 들어, 단백질)을 발현시키도록 유전자 변형된 식물 또는 식물의 부분에 본 발명의 화합물의 생물학적 유효량을 접촉시키는 것은 더 넓은 스펙트럼의 식물 보호를 제공할 수 있고, 저항성 관리에 유리할 수 있다.

1종 이상의 본 발명의 화합물을 유효량으로 농작 및(또는) 비농작의 침입 지점을 비롯한 해충의 환경에, 보호하고자 영역에, 또는 방제하고자 하는 해충에 직접 시용함으로써 무척추 해충이 농작 및 비농작 용도에서 방제된다. 따라서, 본 발명은 생물학적 유효량의 1종 이상의 본 발명의 화합물을, 또는 1종 이상의 상기 화합물을 포함하는 조성물, 또는 1종 이상의 상기 화합물 및 유효량의 1종 이상의 추가의 생물학적 활성 화합물 또는 활성제를 포함하는 조성물을 무척추 해충 또는 그의 환경에 접촉시키는 것을 포함하는, 농작 및(또는) 비농작 용도에서의 무척추 해충의 방제 방법을 더 포함한다. 본 발명의 화합물 및 유효량의 1종 이상의 추가의 생물학적 활성 화합물 또는 활성제를 포함하는 적합한 조성물의 예에는 추가의 생물학적 활성 화합물이 본 발명의 화합물과 동일한 과립 상에 또는 본 발명의 화합물로부터 분리된 과립 상에 존재하는 과립 조성물이 포함된다.

바람직한 접촉 방법은 분사이다. 별법으로, 본 발명의 화합물을 포함하는 과립 조성물을 식물 엽면 또는 토양에 시용할 수 있다. 또한, 본 발명의 화합물은 식물을 본 발명의 화합물을 포함하는 조성물로 액체 제제의 토양 드렌치(drench), 토양에의 과립 조성물, 종묘 박스 처리 또는 이식물의 침액으로서 시용하여 접촉시킴으로써 식물 흡수를 통해 효과적으로 전달된다. 화합물은 또한 본 발명의 화합물을 포함하는 조성물을 침입 지점에 국소 시용함으로써 유효하게 된다. 다른 접촉 방법에는 직접 및 주변 분사, 공기 분사, 겔, 시드 코팅, 마이크로캡슐화, 전신 흡수, 미끼, 이어태그(eartag), 볼루스(bolus), 분무기(fogger), 훈증약, 에어로졸, 더스트 등에 의한 본 발명의 화합물 또는 조성물의 시용이 포함된다. 본 발명의 화합물은 또한 무축추 해충 방제 장치 (예를 들어 곤충망)를 제작하기 위한 물질 내에 포함될 수 있다.

본 발명의 화합물을 무척추 해충에 의해 섭취되는 미끼 조성물 내로 혼입시키거나, 트랩, 미끼 스테이션 등과 같은 장치 내에 사용할 수 있다. 이러한 미끼 조성물은 (a) 활성 성분, 즉 화학식 I의 화합물, 그의 N-옥시드 또는 그의 염, (b) 1종 이상의 먹이 물질, (c) 임의로 유인제, 및 (d) 임의로 1종 이상의 습윤제를 포함하는 과립 형태일 수 있다. 주목할 것은, 활성 성분 약 0.001 내지 5%; 먹이 물질 및(또는) 유인제 약 40 내지 99%; 및 임의로 습윤제 약 0.05 내지 10%를 포함하는 과립 또는 미끼 조성물은 매우 낮은 시용률로, 특히 직접 접촉에 의해서보다 섭취에 의해서 치사적인 활성 성분의 투여량으로 토양 무척추 해충의 방제에 효과적이라는 것이다. 주목할 것은, 일부 먹이 물질은 음식 공급원 및 유인제 둘다로서 기능할 것이라는 것이다. 먹이 물질에는 탄수화물, 단백질 및 지질이 포함된다. 먹이 물질의 예는 식물성 가루, 당, 전분, 동물성 지방, 식물성유, 효모 추출물 및 우유 고체이다. 유인제의 예는 착취제 및 향미제, 예를 들어 과일 또는 식물 추출물, 방향제 또는 기타 동물 및 식물 성분, 페로몬, 또는 표적 무척추 해충을 유인하는 것으로 공지된 기타 활성제이다. 습윤제, 즉 수분 보유제의 예는 글리콜 및 기타 폴리올, 글리세린 및 소르비톨이다. 주목할 것은, 미끼 조성물 (및 이러한 미끼 조성물을 이용하는 방법)은 개별적으로 또는 조합으로 개미, 흰개미 및 바퀴벌레를 비롯한 무척추 해충의 방제에 사용된다는 것이다. 무척추 해충 방제용 장치는 본 발명의 미끼 조성물, 및 미끼 조성물을 수용하도록 적합한 하우징을 포함하며, 상기 하우징은 무척추 해충이 통과할 수 있는 크기의 하나 이상의 개구를 가져서 무척추 해충이 하우징 외부의 위치로부터 미끼 조성물에 접근할 수 있고, 상기 하우징은 무척추 해충에 대한 잠재적인 또는 알려진 활동 지점 내에 또는 부근에 위치되도록 추가로 적합하다.

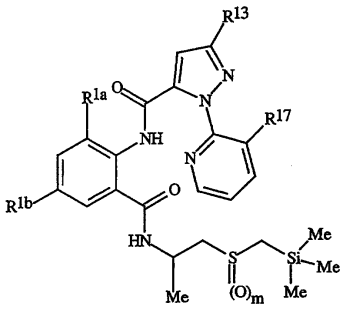
본 발명의 화합물을 순수한 상태로 시용할 수 있지만, 대부분은 1종 이상의 화합물을 적합한 담체, 희석제 및 계면활성제와 함께 및 가능하다면 예상되는 최종 용도에 따른 먹이와 함께 포함하는 제제로서 시용될 것이다. 바람직한 시용 방법은

화합물의 수분산액 또는 정제 오일 용액을 분사하는 것을 포함한다. 분사 오일, 분사 오일 농축물, 스프레더 스티커, 아쥬반트, 다른 용매 및 상승작용제, 예를 들어, 피페로닐 부톡시드의 배합물은 대개 화합물 효능을 증진시킨다. 비농작 용도를 위해, 이러한 분사는 캔, 병 또는 기타 용기와 같은 분사 용기로부터, 펌프에 의해 또는 가압 용기, 예를 들어 가압 에어로졸 분사 캔으로부터 이를 방출함으로써 시용될 수 있다. 이러한 분사 조성물은 예를 들어 분사물, 미스트, 발포체, 연기 또는 안개의 다양한 형태를 취할 수 있다. 따라서, 이러한 분사 조성물은 상기 경우일 수 있는 것처럼 추진제, 발포제 등을 더 포함할 수 있다. 주목할 것은, 본 발명의 화합물 또는 조성물 및 추진제를 포함하는 분사 조성물이다. 대표적인 추진제에는 메탄, 에탄, 프로판, 이소프로판, 부탄, 이소부탄, 부텐, 펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 펜텐, 히드로플루오로카본, 클로로플루오로카본, 디메틸 에테르 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 주목할 것은, 분사 조성물 (및 분사 용기로부터 분배된 이러한 분사 조성물을 이용하는 방법)은 개별적으로 또는 조합으로 모기, 블랙 플라이, 침파리, 디어 플라이, 말파리, 장수말벌, 땅벌, 호박벌, 진드기, 거미, 개미, 각다귀 등을 비롯한 무척추 해충을 방제하는데 사용된다는 것이다.

효과적인 방제에 필요한 시용률 (즉, "생물학적 유효량")은 방제될 무척추 해충의 종, 해충의 생활 주기, 생활 단계, 크기, 서식지, 계절, 숙주 작물 또는 동물, 식습관, 교배 습관, 주변 습도, 온도 등과 같은 요인에 따라 달라질 것이다. 정상적인 환경하에서는 활성 성분 약 0.01 내지 2 kg/헥타르의 시용률이 농작 생태계에서 해충을 방제하기에 충분하지만, 0.0001 kg/헥타르 이하가 충분할 수도 있으며, 8 kg/헥타르 이상이 필요할 수도 있다. 비농작 시용을 위해 효과적인 시용률은 1.0 내지 50 mg/m^2의 범위일 것이지만, 0.1 mg/m^2 이하로 충분할 수도 있으며, 150 mg/m^2 이상이 필요할 수도 있다. 당업자는 바람직한 수준의 무척추 해충 방제를 위해 필요한 생물학적 유효량을 쉽게 결정할 수 있다.

하기 시험은 특정 해충에 대한 본 발명의 화합물의 효능을 입증하는 것이다. "방제 효능"이란 상당히 감소된 섭식을 유발하는 무척추 해충 발달의 억제 (살충 포함)를 나타낸다. 그러나, 화합물에 의해 제공되는 해충 방제 보호는 이들 종에만 제한되는 것은 아니다. 화합물 설명에 대한 인덱스 표 A를 참고한다. 하기 인덱스 표에서 "Me"는 메틸이다. 약어 "Ex."는 실시예를 나타내고, 그 실시예에서 화합물이 제조되었음을 지시하는 번호가 뒤에 이어진다.

인덱스 표 A



화합물	R^{1a}	R^{1b}	R^{13}	R^{17}	m	융점 °C
1 (실시예)	Me	Cl	Br	Cl	0	151-153
2	Cl	Cl	Br	Cl	0	171-172
3	Me	CN	CF_3	Cl	0	202-203
4	Me	I	Br	Cl	0	161-162
5	Me	Cl	CF_3	Cl	0	152-153
6	Me	Cl	OCH_2CF_3	Cl	0	151-152

본 발명의 생물학적 실시예

시험 A

배추좀나방(diamondback moth; *Plutella xylostella*) 방제를 평가하기 위한 시험 유닛은 12 내지 14-일령 무 식물이 내부에 포함된 작은 개방 용기로 이루어졌다. 코어 샘플러를 사용하여 상기 유닛을 곤충 사료 조각 상에서 10 내지 15마리의 신생 유충으로 사전-감염시키고, 그 위에서 성장하는 다수의 유충을 갖는 고화된 곤충 미끼 시트로부터 플러그를 제거하고, 유충 및 사료를 함유하는 플러그를 시험 유닛으로 옮겼다. 상기 유충은 사료 플러그가 고갈됨에 따라 시험 식물로 이동하였다.

시험 화합물은 달리 지시되지 않는다면 아세톤 10%, 물 90%, 및 알킬아릴폴리옥시에틸렌, 유리 지방산, 글리콜 및 이소프로판올을 함유하는 X-77(등록상표) 스프레더 로-폼 포뮬라(Spreader Lo-Foam Formula) 비이온성 계면활성제 (미국 콜로라도주 그릴리에 소재하는 러브랜드 인더스트리스, 인크.(Loveland Industries, Inc.) 제품) 300 ppm을 함유하는 용액을 사용하여 제제화하였다. 제제화된 화합물을 각각의 시험 유닛의 상부 1.27 cm (0.5 인치) 위에 위치한 1/8 JJ 커스톰 바디 (미국 일리노이주 휘톤에 소재하는 스프레잉 시스템스 캄파니(Spraying Systems Co.) 제품)로 SUJ2 분무기 노즐을 통해 액체 1 mL을 시용하였다. 시험 화합물 2, 3, 4, 5 및 6을 10 ppm으로 분사하고, 시험 화합물 1을 50 ppm으로 분사하였으며, 모두 3회 반복하였다. 제제화된 시험 화합물의 분사 후, 각각의 시험 유닛을 1시간 동안 건조시키고, 이어서, 상부에 블랙 스크린 캡을 씌웠다. 시험 유닛을 25℃ 및 70% 상대 습도의 성장 챔버 중에 6일 동안 정치시켰다. 그 후, 식물 섭식 피해를 섭취된 엽면을 기준으로 육안으로 평가하였다.

시험된 화합물 중에서 하기 화합물들은 우수한 수준의 식물 보호를 제공하였다 (섭식 피해 20% 이하): 1, 2, 3, 4, 5 및 6.

시험 B

거염벌레(armyworm; *Spodoptera frugiperda*)의 방제를 평가하기 위한 시험 유닛은 4 내지 5-일령 옥수수(maize) 식물이 내부에 포함된 작은 개방 용기로 이루어졌다. 상기 유닛을 곤충 사료 조각 상에 1-일령 유충 10 내지 15 마리로 사전-감염시켰다.

시험 A에 기재된 바와 같이 시험 화합물 2, 3, 4, 5 및 6을 제제화하고, 10 ppm으로 분사하였고, 시험 화합물 1을 제제화하고 50 ppm으로 분사하였다. 시용을 3회 반복하였다. 분사 후, 시험 유닛을 성장 챔버에서 유지한 후, 시험 A에 기재된 바와 같이 육안으로 평가하였다.

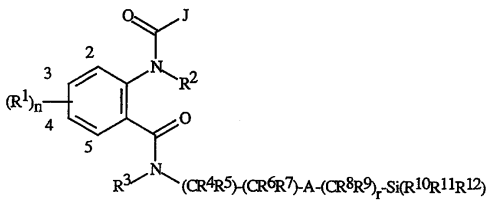
시험된 화합물 중에서 하기 화합물들은 우수한 수준의 식물 보호를 제공하였다 (섭식 피해 20% 이하): 1, 2, 3, 4, 5 및 6.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 I의 화합물, 그의 N-옥시드 또는 그의 적합한 염.

<화학식 I>

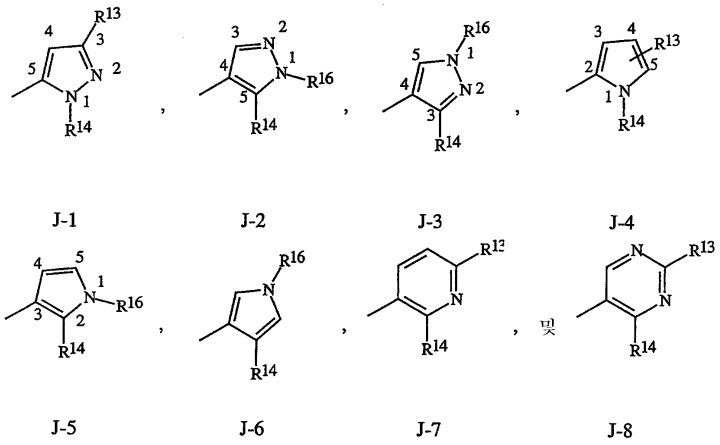


상기 식에서,

A는 O 또는 $S(O)_m$이고;

J는 R^{15} 기로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 치환기로 임의로 치환된 페닐이거나; 또는

J는 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된 헤테로시클릭 고리이고;



J-1 J-2 J-3 J-4

J-5 J-6 J-7 J-8

각각의 R^1은 C_1-C_6 알킬, C_2-C_6 알케닐, C_2-C_6 알키닐, C_3-C_6 시클로알킬, C_1-C_6 할로알킬, C_2-C_6 할로알케닐, C_2-C_6 할로알키닐, C_3-C_6 할로시클로알킬, 할로겐, CN, NO_2, 히드록시, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 할로알콕시, C_1-C_4 알킬티오,

C_1-C_4 알킬술피닐, C_1-C_4 알킬술포닐, C_1-C_4 할로알킬티오, C_1-C_4 할로알킬술피닐, C_1-C_4 할로알킬술포닐, C_2-C_4 알콕시카르보닐, C_2-C_4 알킬아미노카르보닐, C_3-C_5 디알킬아미노카르보닐, C_1-C_4 알킬아미노, C_2-C_8 디알킬아미노, C_3-C_6 시클로알킬아미노 및 C_3-C_6 트리알킬실릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나; 또는

각각의 R^1은 페닐, 벤질 및 페녹시로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 상기 기는 각각 C_1-C_4 알킬, C_2-C_4 알케닐, C_2-C_4 알키닐, C_3-C_6 시클로알킬, C_1-C_4 할로알킬, C_2-C_4 할로알케닐, C_2-C_4 할로알키닐, C_3-C_6 할로시클로알킬, 할로겐, CN, NO_2, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 할로알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 알킬술피닐, C_1-C_4 알킬술포닐, C_1-C_4 알킬아미노, C_2-C_8 디알킬아미노, C_3-C_6 시클로알킬아미노, C_4-C_7 (알킬)시클로알킬아미노, C_2-C_4 알킬카르보닐, C_2-C_6 알콕시카르보닐, C_2-C_6 알킬아미노카르보닐, C_3-C_8 디알킬아미노카르보닐 또는 C_3-C_6 트리알킬실릴로 임의로 치환되고;

R^2는 H이거나; 또는 C_1-C_6 알킬, C_2-C_6 알케닐, C_2-C_6 알키닐 또는 C_3-C_6 시클로알킬이고, 상기 기는 각각 할로겐, CN, NO_2, 히드록시, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 알킬술피닐, C_1-C_4 알킬술포닐, C_2-C_4 알콕시카르보닐, C_1-C_4 알킬아미노, C_2-C_8 디알킬아미노 및 C_3-C_6 시클로알킬아미노로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 임의로 치환되거나; 또는

R^2는 C_2-C_6 알킬카르보닐, C_2-C_6 알콕시카르보닐, C_2-C_6 알킬아미노카르보닐 또는 C_3-C_8 디알킬아미노카르보닐이고;

R^3은 H, C_1-C_6 알킬, C_2-C_6 알케닐, C_2-C_6 알키닐, C_3-C_6 시클로알킬, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬아미노, C_2-C_8 디알킬아미노, C_3-C_6 시클로알킬아미노, C_2-C_6 알콕시카르보닐 또는 C_2-C_6 알킬카르보닐이고;

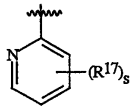
R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9는 각각 독립적으로 H, C_1-C_4 알킬 또는 C_1-C_4 할로알킬이고;

R^{10} 및 R^{11}은 각각 독립적으로 C_1-C_4 알킬 또는 C_1-C_4 알콕시이고;

R^{12}는 R^{17} 기로부터 선택된 1 내지 3개의 치환기로 임의로 치환된 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시 또는 페닐이고;

각각의 R^{13}은 H, C_1-C_6 알킬, C_3-C_6 시클로알킬, C_1-C_6 할로알킬, 할로겐, CN, C_1-C_4 알콕시, C_2-C_4 알콕시카르보닐, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 할로알콕시, C_1-C_4 할로알킬티오, C_1-C_4 할로알킬술피닐 및 C_1-C_4 할로알킬술포닐로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

R^{14}는 할로겐, CN, NO_2, 히드록시, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 알킬술피닐, C_1-C_4 알킬술포닐, C_2-C_4 알콕시카르보닐, C_1-C_4 알킬아미노, C_2-C_8 디알킬아미노 및 C_3-C_6 시클로알킬아미노로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 임의로 치환된 C_1-C_6 알킬이거나; 또는 R^{17}로부터 선택된 1 내지 3개의 치환기로 임의로 치환된 페닐이거나; 또는

R^{14}는  이고;

R^{15}는 C_1-C_6 알킬, C_3-C_6 시클로알킬, C_1-C_6 할로알킬, 할로겐, CN, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 할로알콕시, C_1-C_4 할로알킬티오, C_1-C_4 할로알킬술피닐 또는 C_1-C_4 할로알킬술포닐이거나; 또는

R^{15}는 1 내지 3개의 R^{17}로 임의로 치환된 페닐 또는 피리딜이고;

R^{16}은 H, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 할로알킬, C_3-C_6 알케닐, C_3-C_6 할로알케닐, C_3-C_6 알키닐 또는 C_3-C_6 할로알키닐이고;

각각의 R^{17}은 독립적으로 C_1-C_6 알킬, C_3-C_6 시클로알킬, C_1-C_6 할로알킬, 할로겐, CN, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 할로알콕시, C_1-C_4 할로알킬티오, C_1-C_4 할로알킬술피닐 또는 C_1-C_4 할로알킬술포닐이고;

m은 0, 1 또는 2이고;

n은 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

r은 0 또는 1이고;

s는 0, 1 또는 2이다.

청구항 2.

제1항에 있어서,

A는 $S(O)_m$이고;

R^1 기 중 하나는 2-위치에서 페닐 고리에 부착되고, 상기 R^1은 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 할로알킬, 할로겐, CN, NO_2, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 할로알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 알킬술피닐, C_1-C_4 알킬술포닐, C_1-C_4 할로알킬티오, C_1-C_4 할로알킬술피닐 또는 C_1-C_4 할로알킬술포닐이고;

R^2 및 R^3은 각각 독립적으로 H, C_1-C_4 알킬, C_2-C_4 알케닐, C_2-C_4 알키닐, C_3-C_6 시클로알킬, C_2-C_6 알킬카르보닐 또는 C_2-C_6 알콕시카르보닐이고;

R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 H 또는 Me이고;

R^8 및 R^9는 H이고;

R^{10}, R^{11} 및 R^{12}는 Me이고;

n은 1 또는 2이고;

r은 1인 화합물.

청구항 3.

제2항에 있어서,

각각의 R^1은 독립적으로 CH_3, CF_3, OCF_2, $OCHF_2$, $S(O)_pCF_3$, $S(O)_pCHF_2$, CN 또는 할로겐이고;

R^2 및 R^3은 H이고;

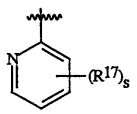
p는 0, 1 또는 2인 화합물.

청구항 4.

제3항에 있어서,

각각의 R^{13}은 H, CH_3, CF_3, CH_2CF_3, CHF_2, OCH_2CF_3, $OCHF_2$ 또는 할로겐이고;

R^{14}는 R^{17}로부터 선택된 1 또는 2개의 치환기로 임의로 치환된 페닐이거나; 또는

R^{14}는  이고;

R^{15} 및 R^{17}은 각각 독립적으로 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 할로알킬, 할로겐 또는 CN이고;

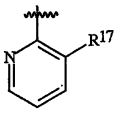
각각의 R^{16}은 CH_2CF_3 또는 CHF_2이고;

s는 O 또는 1인 화합물.

청구항 5.

제4항에 있어서,

각각의 R^{13}은 독립적으로 할로겐, OCH_2CF_3, $OCHF_2$ 또는 CF_3이고;

R^{14}는  이고;

R^{17}은 F, Cl 또는 Br인 화합물.

청구항 6.

제5항에 있어서,

R^6 및 R^7은 H인 화합물.

청구항 7.

제6항에 있어서,

J는 J-1, J-2, J-4 또는 J-8인 화합물.

청구항 8.

제7항에 있어서,

J은 J-1이고;

2-위치에서 페닐 고리에 부착된 R^1은 CH_3, F, Cl 또는 Br이고; 제2 R^1 기는 4-위치에서 페닐 고리에 부착되고, 상기 제2 R^1은 CN, CF_3, F, Cl, Br 또는 I이고;

R^{13}은 독립적으로 Cl, Br, OCH_2CF_3 또는 CF_3이고;

n은 2인 화합물.

청구항 9.

생물학적 유효량의 제1항의 화합물을 무척추 해충 또는 그의 환경에 접촉시키는 것을 포함하는 무척추 해충의 방제 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 무척추 해충이 상기 화합물을 포함하는 미끼 조성물을 섭취함으로써 상기 화합물에 접촉하는 바퀴벌레, 개미 또는 흰개미인 방법.

청구항 11.

제9항에 있어서, 무척추 해충이 분사 용기로부터 분배된 화합물을 포함하는 분사 조성물에 의해 접촉되는 모기, 블랙 플라이(black fly), 침파리(stable fly), 디어 플라이(deer fly), 말파리(horse fly), 장수말벌(wasp), 말벌(yellow jacket), 호박벌(hornet), 진드기, 거미, 개미 또는 각다귀인 방법.

청구항 12.

생물학적 유효량의 제1항의 화합물, 및 계면활성제, 고체 희석제 및 액체 희석제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 추가의 성분을 포함하고, 유효량의 1종 이상의 추가의 생물학적 활성 화합물 또는 활성제를 임의로 더 포함하는 무척추 해충의 방제용 조성물.

청구항 13.

(a) 제1항의 화합물; 및

(b) 추진제

를 포함하는 분사 조성물.

청구항 14.

(a) 제1항의 화합물;

(b) 1종 이상의 먹이 물질;

(c) 임의로 유인제; 및

(d) 임의로 습윤제

를 포함하는 미끼 조성물.

청구항 15.

(a) 제14항의 미끼 조성물; 및

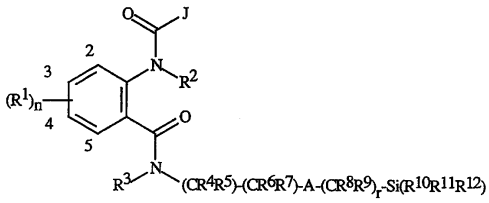
(b) 미끼 조성물을 수용하도록 적합한 하우징을 포함하며,

상기 하우징은 무척추 해충이 통과할 수 있는 크기의 하나 이상의 개구를 가져서 무척추 해충이 하우징 외부의 위치로부터 미끼 조성물에 접근할 수 있고, 상기 하우징은 무척추 해충에 대한 잠재적인 또는 알려진 활동 지점 내에 또는 부근에 위치되도록 추가로 적합한 것인, 무척추 해충의 방제용 장치.

요약

본 발명은 하기 화학식 I의 화합물, 그의 N-옥시드 및 적합한 염에 관한 것이다. 또한, 무척추 해충 또는 그의 환경을 생물학적 유효량의 화학식 I의 화합물, 그의 N-옥시드 또는 상기 화합물의 적합한 염 (예를 들어, 본 명세서에 기재된 조성물과 같음)과 접촉시키는 것을 포함하는 무척추 해충의 방제 방법이 개시된다. 본 발명은 또한 생물학적 유효량의 화학식 I의 화합물, 그의 N-옥시드 또는 상기 화합물의 적합한 염, 및 계면활성제, 고체 희석제 및 액체 희석제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 추가의 성분을 포함하는 무척추 해충의 방제용 조성물에 관한 것이다.

<화학식 I>



상기 식에서,

A는 O 또는 $S(O)_m$이고;

J는 본 명세서에 정의된 바와 같은 페닐 또는 헤테로시클릭 고리이고;

R^1 내지 R^{12}, n, m 및 r은 본 명세서에 정의된 바와 같다.

색인어

안트라닐아미드, 무척추 해충, 방제, 살충제, 분사 조성물