(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C07H 19/01
A01N 43/90

(11) 공개번호 10-2005-0000419
(43) 공개일자 2005년01월03일

(21) 출원번호 10-2004-7017892
(22) 출원일자 2004년11월05일
번역문 제출일자 2004년11월05일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/004740
(87) 국제공개번호 WO 2003/095468
(86) 국제출원출원일자 2003년05월06일
(87) 국제공개일자 2003년11월20일

(30) 우선권주장 774/02 2002년05월07일 스위스(CH)

(71) 출원인 신젠타 파티서페이션즈 아게
스위스 4058 바젤 슈바르츠발달레 215

(72) 발명자 토블러한스
스위스 체하-4058 바젤 슈바르츠발달레 215

머피케사비피오나
스위스 체하-4058 바젤 슈바르츠발달레 215

(74) 대리인 김영관
홍동오

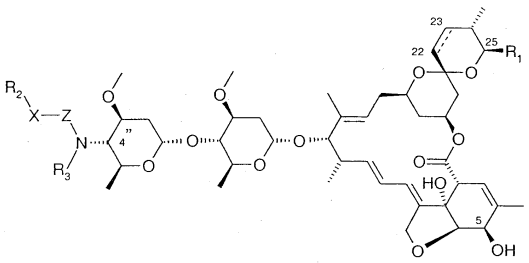
심사청구 : 없음

(54) 4″-데옥시-4″-（S）-아미도 아버멕틴 유도체

요약

본원에는 각 경우 유리 형태 또는 염 형태인, 4' 위치에 (S) 배위를 갖고 22번 및 23번 탄소원자 사이의 결합이 단일 결합 또는 이중결합인 화학식 I의 화합물 및 경우에 따라, 이의 E/Z 이성체, E/Z 이성체의 혼합물 및/또는 호변이성체; 상기 화합물, 및 이의 이성체 및 호변이성체의 제조방법 및 용도; 화학식 I의 화합물의 제조를 위한 출발 화합물; 활성 성분이 상기 화합물 및 이의 호변이성체로부터 선택된 살충 조성물; 및 상기 조성물을 사용하여 해충을 방제하는 방법이 기술되어 있다.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R_1은 C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_8 사이클로알킬 또는 C_2-C_{12} 알케닐이고;

R_2는 H이거나, 예를 들어, 비치환되거나 일치환 내지 오치환된 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_2-C_{12} 알키닐 또는 C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알킬이며;

R_3은 H이거나, 예를 들어, C_1-C_{12} 알킬이고;

X는 결합, O, NR_4 또는 S이며;

Z는 C=O, C=S 또는 SO_2이다.

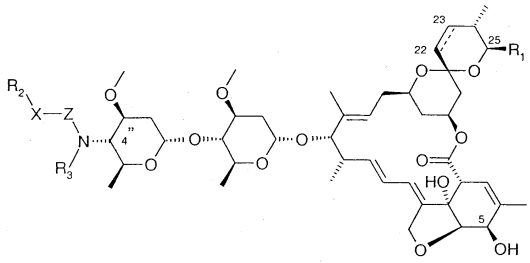
색인어

아버멕틴, (S) 배위, 살충 조성물, 해충 방제

명세서

본 발명은 (1) 각 경우 유리 형태 또는 염 형태인, 4' 위치에 (S) 배위를 갖고 22번 및 23번 탄소원자 사이의 결합이 단일결합 또는 이중결합인 화학식 I의 화합물 및 경우에 따라, 이의 E/Z 이성체, E/Z 이성체의 혼합물 및/또는 호변이성체; 상기 화합물 및 이의 이성체 및 호변이성체의 제조방법 및 용도; 화학식 I의 화합물의 제조를 위한 출발 화합물; 활성 성분이 화학식 I의 화합물 및 이의 호변이성체로부터 선택된 살충 조성물; 및 상기 조성물을 이용하여 해충을 방제하는 방법에 관한 것이다.

화학식 I



상기 화학식에서,

R_1은 C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_8 사이클로알킬; 또는 C_2-C_{12} 알케닐이고,

R_2는 H, C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_2-C_{12} 알키닐, C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알킬, C_3-C_8 사이클로알킬, -C(=O)-R_5, 아릴 또는 헤테로아릴[여기서 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_2-C_{12} 알키닐, C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알킬, C_3-C_8 사이클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴 치환체는 비치환되거나 일치환 내지 오치환될 수 있다]이며;

R_3은 H, C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_2-C_{12} 알케닐 또는 C_2-C_{12} 알키닐[여기서, C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_2-C_{12} 알케닐 및 C_2-C_{12} 알키닐 치환체는 비치환되거나 일치환 내지 오치환될 수 있다]이고;

X는 결합, O, NR_4 또는 S이며;

Z는 C=O, C=S 또는 SO_2이고;

R_4는 H, C_1-C_8 알킬, C_3-C_8 사이클로알킬, C_2-C_8 알케닐, C_2-C_8 알키닐, 벤질 또는 -C(=O)-R_5이거나;

R_2와 R_4는 함께 3원 내지 7원의 알킬렌 또는 알케닐렌 브릿지[여기서, 알킬렌 또는 알케닐렌 브릿지는 비치환되거나 일치환 내지 삼치환되고, 3원 내지 7원의 알킬렌- 또는 알케닐렌-브릿지의 메틸렌 그룹중 하나는 O, NH, S, S(=O) 또는 SO_2에 의해 치환될 수 있다]이며,

여기서, R_2, R_3 및 R_4 하에 정의한 바와 같은 상기한 알킬, 알케닐, 알키닐, 사이클로알킬, 알킬렌, 알케닐렌, 아릴 및 헤테로아릴 라디칼의 치환체는 OH, =O, 할로겐, 할로-C_1-C_2 알킬, CN, NO_2, $-N_3$, 비치환되거나 1개 내지 3개의 메틸 그룹에 의해 치환된 C_3-C_8 사이클로알킬; 노르보르닐레닐; 비치환되거나 1개 내지 3개의 메틸 그룹에 의해 치환된 C_3-C_8 사이클로알케닐; C_3-C_8 할로사이클로알킬, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알킬, C_3-C_8 사이클로알콕시, C_1-C_{12} 할로알콕시, C_1-C_{12} 알킬티오, C_3-C_8 사이클로알킬티오, C_1-C_{12} 할로알킬티오, C_1-C_{12} 알킬설피닐, C_3-C_8 사이클로알킬설피닐, C_1-C_{12}-할로알킬설피닐, C_3-C_8-할로사이클로알킬설피닐, C_1-C_{12} 알킬설포닐, C_3-C_8 사이클로알킬설포닐, C_1-C_{12} 할로알킬설포닐, C_3-C_8 할로사이클로알킬설포닐, C_2-C_8-알케닐, C_2-C_8 알키닐, NH(C_1-C_6 알킬), -N(C_1-C_6 알킬)$_2$, -C(=O)R_5, -NHC(=O)R_6, =NO-C_1-C_6 알킬, -P(=O)(OC_1-C_6 알킬)$_2$; 아릴, 헤테로사이클릴, 아릴옥시 및 헤테로사이클릴옥시; 및 환에서의 치환 가능성에 따라 OH, =O, 할로겐, CN, NO_2, $-N_3$, C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_8 사이클로알킬, C_1-C_{12} 할로알킬, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_{12} 할로알콕시, C_1-C_{12} 알킬티오, C_1-C_{12} 할로알킬티오, C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알킬, 디메틸아미노-C_1-C_6 알콕시, C_2-C_8 알케닐, C_2-C_8 알키닐, 페녹시 및 페닐-C_1-C_6 알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택된 치환체에 의해 일치환 내지 오치환된 아릴, 헤테로사이클릴, 아릴옥시 및 헤테로사이클릴옥시; 비치환되거나 할로겐, 메톡시, 트리플루오로메틸 및 트리플루오로메톡시로부터 서로 독 립적으로 선택되는 1개 내지 3개의 치환체에 의해 치환된 페녹시; 비치환되거나 할로겐, 메톡시, 트리플루오로메틸 및 트리플루오로메톡시로부터 서로 독립적으로 선택되는 1개 내지 3개의 치환체에 의해 방향족 환에서 치환되는 페닐-C_1-C_6 알콕시; 페닐-C_2-C_6-알케닐, 페닐-C_2-C_6-알키닐, 메틸렌디옥시, -C(=O)R_5, -O-C(=O)R_6, -NH-C(=O)R_6, NH_2, NH(C_1-C_{12} 알킬), N(C_1-C_{12} 알킬)$_2$, C_1-C_6 알킬설피닐, C_3-C_8 사이클로알킬설피닐, C_1-C_6 할로알킬설피닐, C_3-C_8 할로사이클로알킬설피닐, C_1-C_6 알킬설포닐, C_3-C_8 사이클로알킬설포닐, C_1-C_6 할로알킬설포닐 및 C_3-C_8 할로사이클로알킬설포닐로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;

R_5는 H, OH, SH, NH_2, NH(C_1-C_{12} 알킬), N(C_1-C_{12} 알킬)$_2$, C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_8 사이클로알킬, C_1-C_{12} 할로알킬, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_{12} 할로알콕시, C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알콕시, C_1-C_{12} 알킬티오, C_2-C_8 알케닐옥시, C_2-C_8 알키닐옥시; 페닐, 페녹시, 벤질옥시, NH-페닐, -N(C_1-C_6 알킬)-페닐, NH-C_1-C_6-알킬-C(=O)-R_7, -N(C_1-C_6 알킬)-C_1-C_6 알킬-C(=O)-R_7; 또는 각각이 할로겐, C_1-C_6-알콕시, C_1-C_6 할로알킬 및 C_1-C_6 할로알콕시로부터 서로 독립적으로 선택되는 1개 내지 3개의 치환체에 의해 방향족 환에서 치환되는 페닐, 페녹시, 벤질옥시, NH-페닐 또는 -N(C_1-C_6 알킬)-페닐이며;

R_6은 H, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 할로알킬, C_2-C_8 알케닐, C_2-C_8 알키닐, 페닐, 벤질, NH_2, NH(C_1-C_{12} 알킬), N(C_1-C_{12} 알킬)$_2$, -NH-페닐 또는 -N(C_1-C_{12} 알킬)-페닐이고;

R_7은 H, OH, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알콕시, C_2-C_8 알케닐옥시, 페닐, 페녹시, 벤질옥시, NH_2, NH(C_1-C_{12} 알킬), N(C_1-C_{12} 알킬)$_2$, -NH-페닐 또는 -N(C_1-C_{12} 알킬)-페닐이고,

단, X가 결합이고, R_2가 CH_3 또는 2-아미노에틸이고, R_3이 수소이고, 22번 및 23번 탄소원자 사이의 결합이 이중결합이고 R_1이 i-프로필 또는 2급 부틸인 경우, Z는 C=0가 아니다.

특정 마크롤라이드(macrolide) 화합물은 살충 방제용으로 문헌에 제안되어 있다. 상기 공지된 화합물의 생물학적 특성은 전적으로 만족스럽지 않으나, 이러한 이유로 인해 특히 곤충 및 대표적 진드기목 구성원의 방제를 위한 살충 특성을 갖는 추가의 화합물을 제공해야할 필요가 있다. 이러한 문제는 본 발명에 따라서 4' 위치에 S-배위가 존재하는 본 화학식 I의 화합물의 제공에 의해 해결된다.

본 발명에 따라서 청구된 화합물은 아버멕틴의 유도체이다. 아버멕틴은 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있다. 이들은 스트렙토마이세스 아버미틸리스(Streptomyces avermitilis) 미생물 균주의 발효에 의해 수득되는, 구조적으로 서로 밀접하게 관련되는 살충 활성 화합물 그룹이다. 아버멕틴의 유도체는 통상의 화학적 합성을 통해서 수득될 수 있다.

스트렙토마이세스 아버미틸리스로부터 수득할 수 있는 아버멕틴은 A1a, A1b, A2a, A2b, B1a, B1b, B2a 및 B2b로서 명명된다. 'A'로서 명명되는 화합물은 5 위치에 메톡시 라디칼을 가지며, 'B'로서 명명되는 화합물은 OH 그룹을 갖는다. 'a' 부류는 (위치 25의) 치환체 R_1이 2급-부틸 라디칼인 화합물을 포함하며, 'b' 부류에는 25 위치에 이소프로필 라디칼이 존재한다. 화합물의 명칭에서 번호 1은 22번 및 23번 원자가 이중결합에 의해 결합되어 있음을 나타내며, 번호 2는 22번 및 23번 원자가 단일결합에 의해 결합되어 있고 23번 탄소원자가 OH 그룹을 보유함을 나타낸다.

상기 명명법은, 천연 아버멕틴에 상응하는 특정 구조 유형을 나타내기 위해서 본 발명에 따른 비천연 아버멕틴 유도체의 경우에 본 발명의 설명에서 유지된다. 본 발명에 따라서, 22번과 23번 탄소원자 사이에 단일결합을 갖는 B1 부류 화합물 및 관련 화합물 뿐만 아니라, 위치 R_1에 사이클로헥실 또는 1-메틸부틸와 같은 다른 치환체를 갖는 화합물, 보다 특히 4' 위치에 S 배위가 존재하는 아버멕틴 B1a 및 아버멕틴 B1b의 유도체의 혼합물이 청구된다.

화학식 I의 화합물의 일부는 호변이성체 형태일 수 있다. 따라서, 상기 및 하기에서 화학식 I의 화합물에 대한 모든 언급은 상응하는 호변이성체가 모든 경우에 특별히 언급되지 않는다 해도, 경우에 따라서 상응하는 호변이성체도 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

화학식 I의 화합물 및 경우에 따라, 이의 호변이성체는 염, 예를 들어, 산부가 염을 형성할 수 있다. 이러한 산부가 염은 광산(예: 황산, 인산 또는 하이드로할산)과 같은 강한 무기산 또는 강한 유기 카복실산(예: 비치환되거나 치환된, 예를 들어, 할로-치환된 C_1-C_4 알칸카복실산, 포화 또는 불포화 디카복실산, 하이드록시카복실산) 또는 강한 유기 설폰산(예: 비치환되거나 치환된, 예를 들어, 할로-치환된 C_1-C_4 알칸- 또는 아릴-설폰산)으로 형성시킨다. 또한, 하나 이상의 산 그룹을 갖는 화학식 I의 화합물은 염기와의 염을 형성할 수 있다. 적합한 염기와의 염은 예를 들어, 알칼리 금속 염 또는 알칼리 토금속 염과 같은 금속 염, 예를 들어, 나트륨, 칼륨 및 마그네슘 염 또는 암모니아 또는 유기 아민, 예를 들어, 모르폴린, 피페리딘, 피롤리딘, 모노-, 디- 또는 트리-저급 알킬아민(예: 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민 또는 디메틸프로필아민) 또는 모노-, 디- 또는 트리-하이드록시-저급 알킬아민(예: 모노-, 디- 또는 트리-에탄올아민)과의 염이다. 또한, 상응하는 내부 염이 경우에 따라 형성될 수도 있다. 유리 형태가 바람직하다. 화학식 I의 화합물의 염 중에서 농화학적으로 유리한 염이 바람직하다. 상기 및 하기에서 화학식 I의 유리 화합물 또는 이의 염에 대한 언급은 경우에 따라 상응하는 염 또는 화학식 I의 유리 화합물 둘다를 각각 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 이는 화학식 I의 화합물의 호변이성체 및 이의 염의 경우에도 마찬가지이다.

화학식 I의 화합물의 염의 바람직한 음이온은 광산, 예를 들어, 황산, 인산 또는 하이드로할산의 음이온;

유기 카복실산, 예를 들어, 비치환되거나 치환된, 예를 들어, 할로-치환된 C_1-C_4 알칸카복실산, 포화 또는 불포화 디카복실산 또는 하이드록시카복실산의 음이온; 유기 설폰산, 예를 들어, 비치환되거나 치환된, 예를 들어, 할로-치환된, C_1-C_4 알칸- 또는 아릴-설폰산의 음이온; 또는 C-H-활성 화합물의 음이온이다. 이러한 C-H-활성 화합물로는 특히 강한 전자-구인(electron-attracting) 치환체, 예를 들어, 니트릴, 카보닐 또는 니트로 그룹을 보유하는 유기 화합물이 포함된다. 화학식 Y_1-CH_2-Y_2 (여기서, Y_1 및 Y_2는 각각 전자구인 그룹이다)의 화합물의 음이온이 특히 바람직하며, 말로디니트릴, 시아노아세트산, 시아노아세트산의 에스테르, 시아노아세트산의 아미드, 아세토아세트산, 아세토아세트산의 에스테르, 아세틸 아세톤, 시아노아세톤 및 바르비투르산의 음이온; 또는 산성 페놀(예: 피크르산)의 음이온이 특히 바람직하다.

화학식 I의 화합물과 다음 산들의 1:1 염이 가장 특히 바람직하다: 벤조산, 말레산, 푸마르산, 2-하이드록시벤조산, 살리실산, 말산, 벤젠설폰산, 바르비투르산, 2-에틸부티르산, 티오말산, 3,5-디하이드록시-벤조산, 트리메스산, D-(-)-퀸산, 2-브로모-벤조산, 2-페닐-벤조산, 3,3'-티오디프로피온산, 나프탈렌-1-카복실산, 5-설포살리실산, 2-메톡시-페닐아세트산, 벤젠-1,2,4-트리카복실산, 3-하이드록시-벤조산, D-글루콘산, 4,5-디클로로-프탈산, n-헥산산(카프론산), n-헵탄산(에난트산), n-옥탄산(카프릴산), 스테아르산, 팔미트산, 2,2'-디하이드록시-1,1'-디나프틸메탄-3,3'-4,4'-메틸렌-비스(3-하이드록시-2-나프트산), 엠본산, 4-메톡시-페닐아세트산(호모아니스산), 2-아니스산(2-메톡시-벤조산), 아다만탄-1-카복실산, 피리딘-3,4-디카복실산, 3,4-디하이드록시-벤조산, 1-하이드록시-2-나프트산(1-나프톨- 2-카복실산), 2,2'-옥시디아세트산(디글리콜산), O-에틸-글리콜산, (2-나프틸티오)-아세트산(S-(2-나프틸)-티오글리콜산), 2-나프틸옥시-아세트산, 퍼플루오로-옥탄산, p-톨루일산, 사이클로헥산프로피온산, 2,6-디하이드록시피리딘-4-카복실산(시트라진산), 3-메톡시프로피온산, 3,4,5-트리-하이드록시-벤조산(갈산), 피로무크산(푸란-2-카복실산), 2-메틸-벤조산(o-톨루일산), 3,6,9-트리옥사-운데칸이산, 3-(4-메톡시페닐)-프로피온산(p-메톡시-하이드로신남산), 3-(3,4-디하이드록시페닐)-프로피온산, O-아세틸-살리실산(아스피린), 3-플루오로-벤조산, 사이클로헥산카복실산, 5-클로로-2-하이드록시-벤조산(5-클로로-살리실산), 2,5-디메틸-벤조산(p-크실릴산), 3,4,5-트리메톡시-벤조산(트리메틸갈산), 2,4,6-트리메틸-벤조산, 3-페녹시-벤조산, 4-페닐-부티르산, 3-트리플루오로메틸-벤조산, 테레프탈산 모노메틸 에스테르, o-하이드록시-페닐-아세트산, 이소프탈산, 2,4,6-트리하이드록시-벤조산, 트리플루오로-메탄설폰산, 2-메틸-프로피온산(이소부티르산), 2,4-디메톡시-벤조산, 2-티에닐아세트산(티오펜-2-아세트산), 3,4-디메톡시-벤조산(베라트르산), 2,2-비스(하이드록시메틸)-프로피온산, 2-플루오로-페닐아세트산, 2-메틸-부티르산, 하이드록시-아세트산, 4-클로로-페닐아세트산, 2-머캅토벤조산(티오살리실산), (+/-)-2-하이드록시페닐-아세트산(DL-만델산), 2,4-디하이드록시피리미딘-6-카복실산, 톨루엔-4-설폰산, (p-톨루엔-설폰산), 2-클로로-페닐아세트산, 2,4-디클로로-벤조산, 2,6-디클로로-벤조산, 2-머캅토-프로피온산(티오락트산), 2-클로로-벤조산, 메탄설폰산, 에탄설폰산(에틸-황산), 4-페녹시-부티르산, 4-3급-부틸-벤조산, 3,4-메틸렌디옥시-벤조산, 비스(2-카복시에틸)-디설파이드, 피발산(트리메틸아세트 산), 니코틴산 N-옥사이드, 아크릴산, 3-벤조일프로피온산(4-옥소-4-페닐-부티르산), (1R)-(-)-캄포르-10-설폰산 수화물, 2-클로로-4-플루오로-벤조산, 3,5-디메톡시-벤조산, 2-설포벤조산, 설포아세트산, 2-클로로-6-플루오로-벤조산, 2,4-디하이드록시-벤조산, 메톡시아세트산, 2,4,6-트리메틸-벤젠-설폰산, 타르타르산, 크산텐-9-카복실산, 4-펜텐산(알릴아세트산), 5-설포살리실산, 비닐아세트산, 2-부틴이산(아세틸렌디카복실산), 2-옥소-프로피온산(피루브산), 사이클로헥실아세트

산, 2-하이드록시이소부티르산, 니코틴산, 6-클로로-니코틴산, 이소니코틴산, 피콜산, 피라진카복실산, 옥살산, 프로피온산, 펜타플루오로프로피온산, 부티르산, 헵타플루오로부티르산, 발레르산, 시트르산, 글리세르산, 아세트산, 클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리플루오로아세트산, 플루오로아세트산, 락트산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바크산, 프탈산, 테레프탈산, 인산, 황산, 염산, 브롬화수소산, 요오드화수소산, 질산, 과염소산, 아세토아세트산, 시아노아세트산, 테트라하이드로푸란-2-카복실산, 프로피올산, 메타크릴산, 크로톤산 및 피크르산.

달리 정의하지 않는 한, 상기 및 하기에서 사용되는 일반적 용어들은 다음의 의미를 지닌다.

달리 정의하지 않는 한, 탄소 함유 그룹 및 화합물은 각각 1개 내지 6개, 바람직하게는 1개 내지 4개, 특히 1개 또는 2개의 탄소원자를 함유한다.

그룹 자체로서 및 다른 그룹 및 화합물, 예를 들어, 할로알킬, 할로알콕시 및 할로알킬티오의 구조 요소로서의 할로겐은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 특히 불 소, 염소 또는 브롬, 보다 특히 불소 또는 염소이다.

그룹 자체로서 및 다른 그룹 및 화합물, 예를 들어, 할로알킬, 알콕시 및 알킬티오의 구조 요소로서의 알킬은 각 경우에 해당 그룹이나 화합물내에 함유된 탄소원자의 수를 고려하여 직쇄, 즉 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸 또는 옥틸이거나 측쇄, 예를 들어, 이소프로필, 이소부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, 이소펜틸, 네오펜틸 또는 이소헥실이다.

그룹 자체로서 및 다른 그룹 및 화합물, 예를 들어, 할로사이클로알킬, 사이클로알콕시 및 사이클로알킬티오의 구조 요소로서의 사이클로알킬은 각 경우에 해당 그룹이나 화합물내에 함유된 탄소원자의 수를 고려하여, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 또는 사이클로옥틸이다.

그룹 자체로서 및 다른 그룹과 화합물의 구조 요소로서의 알케닐은 해당 그룹내에 함유된 탄소원자 및 공액되거나 분리된 이중결합의 수를 고려하여, 직쇄, 예를 들어, 비닐, 알릴, 2-부테닐, 3-펜테닐, 1-헥세닐, 1-헵테닐, 1,3-헥사디에닐 또는 1,3-옥타디에닐이거나 측쇄, 예를 들어, 이소프로페닐, 이소부테닐, 이소프레닐, 3급-펜테닐, 이소헥세닐, 이소헵테닐 또는 이소옥테닐이다. 3개 내지 12개, 특히 3개 내지 6개, 보다 특히 3개 또는 4개의 탄소원자를 함유하는 알케닐 그룹이 바람직하다.

그룹 자체로서 및 다른 그룹 및 화합물의 구조 요소로서의 알키닐은 각 경우에 해당 그룹이나 화합물내에 함유된 탄소원자 및 공액되거나 분리된 이중결합의 수를 고려하여, 직쇄, 예를 들어, 에티닐, 프로파길, 2-부티닐, 3-펜티닐, 1-헥시닐, 1- 헵티닐, 3-헥센-1-이닐 또는 1,5-헵타디엔-3-이닐이거나 측쇄, 예를 들어, 3-메틸부트-1-이닐, 4-에틸펜트-1-이닐, 4-메틸헥스-2-이닐 또는 2-메틸헵트-3-이닐이다. 3개 내지 12개, 특히 3개 내지 6개, 보다 특히 3개 또는 4개의 탄소원자를 함유하는 알키닐 그룹이 바람직하다.

알킬렌 및 알케닐렌은 직쇄 또는 측쇄 브릿지 구성원, 특히 $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2(CH_3)CH_2CH_2-$, $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$, $-CH_2CH=CH-CH_2$ 또는 $-CH_2CH=CHCH_2CH_2-$이다.

할로-치환된 탄소 함유 그룹 및 화합물, 예를 들어, 할로겐에 의해 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 사이클로알킬, 알콕시 또는 알킬티오는 부분적으로 할로겐화되거나 과할로겐화될 수 있으며, 다중 할로겐화의 경우에 할로겐 치환체는 동일하거나 상이하다. 그룹 자체로서 및 다른 그룹 및 화합물, 예를 들어, 할로알콕시 및 할로알킬티오의 구조 요소로서의 할로알킬의 예는 불소, 염소 및/또는 브롬에 의해 1회 내지 3회 치환된 메틸, 예를 들어 CHF_2 또는 CF_3; 불소, 염소 및/또는 브롬에 의해 1회 내지 5회 치환된 에틸, 예를 들어 CH_2CF_3, CF_2CF_3, CF_2CCl_3, CF_2CHCl_2, CF_2CHF_2, CF_2CFCl_2, CF_2CHBr_2, CF_2CHClF, CF_2CHBrF 또는 CClFCHClF; 불소, 염소 및/또는 브롬에 의해 각각 1회 내지 7회 치환된 프로필 또는 이소프로필, 예를 들어 $CH_2CHBrCH_2Br$, CF_2CHFCF_3, $CH_2CF_2CF_3$ 또는 $CH(CF_3)_2$; 불소, 염소 및/또는 브롬에 의해 1회 내지 9회 치환된 부틸 또는 이의 이성체, 예를 들어 $CF(CF_3)CHFCF_3$ 또는 $CH_2(CF_2)_2CF_3$; 불소, 염소 및/또는 브롬에 의해 1회 내지 11회 치환된 펜틸 또는 이의 이성체, 예를 들어 $CF(CF_3)(CHF)_2CF_3$ 또는 $CH_2(CF_2)_3CF_3$; 및 불소, 염소 및/또는 브롬에 의해 1회 내지 13회 치환된 헥실 또는 이의 이성체, 예를 들어 $(CH_2)_4CHBrCH_2Br$, $CF_2(CHF)_4CF_3$, $CH_2(CF_2)_4CF_3$ 또는 $C(CF_3)_2(CHF)_2CF_3$이다.

아릴은 특히 페닐, 나프틸, 안트라세닐 또는 페릴레닐이며, 바람직하게는 페닐이다.

헤테로사이클릴은 특히, 바람직하게는 탄소원자를 통해 결합된 피리딜, 피리미딜, s-트리아지닐, 1,2,4-트리아지닐, 티에닐, 푸릴, 테트라하이드로푸라닐, 피라닐, 테트라하이드로피라닐, 피롤릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 티아졸릴, 트리아졸릴, 옥사졸릴, 티아디아졸릴, 옥사디아졸릴, 벤조티에닐, 퀴놀리닐, 퀴녹살리닐, 벤조푸라닐, 벤즈이미다졸릴, 벤

조피롤릴, 벤조티아졸릴, 인돌릴, 쿠마리닐 또는 인다졸릴이며, 티에닐, 티아졸릴, 벤조푸라닐, 벤조티아졸릴, 푸릴, 테트라하이드로피라닐 또는 인돌릴, 특히 피리딜 또는 티아졸릴이 바람직하다.

본 발명의 범주에서 다음 화합물들이 바람직하다:

(2) R_1 이 이소프로필 또는 2급-부틸이며, 바람직하게는 이소프로필과 2급-부틸 유도체의 혼합물이 존재하는 그룹(1)에 따른 화학식 I의 화합물;

(3) R_2 가 H인 그룹(1) 또는 (2)에 따른 화학식 I의 화합물;

(4) R_2 가 비치환되거나 치환된, 특히 비치환된 C_1-C_8 알킬, 가장 특히 메틸인 그 룹(1) 또는 (2)에 따른 화학식 I의 화합물;

(5) R_2 가 에틸인 그룹(1) 또는 (2)에 따른 화학식 I의 화합물;

(6) R_2 가 n-프로필인 그룹(1) 또는 (2)에 따른 화학식 I의 화합물;

(7) R_3 이 비치환되거나 치환된, 특히 비치환된 C_1-C_{12} 알킬인 그룹 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(8) R_3 이 수소인 그룹 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(9) R_3 이 메틸인 그룹 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(10) R_3 이 n-에틸인 그룹 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(11) R_3 이 n-프로필인 그룹 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(12) R_3 이 이소-프로필인 그룹 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(13) R_3 이 n-부틸, 2급-부틸, 이소-부틸 또는 3급-부틸인 그룹 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(14) R_2 가 치환된 C_1-C_4 알킬이고, 치환체가 OH, 할로겐, C_3-C_8 사이클로알킬; 비치환되거나 1개 내지 3개의 메틸 그룹에 의해 치환된 C_3-C_8 사이클로알케닐; C_1-C_{12} 알 콕시, C_2-C_8 알케닐, C_2-C_8 알키닐, -C(=O)R_5, -NHC(=O)R_6, -P(=O)(OC_1-C_6 알킬)$_2$; 비치환되거나 환에서의 치환 가능성에 따라 일치환 내지 오치환된 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 펜안트레닐, 플루오레닐, 페릴레닐 및 헤테로사이클릴로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 특히 R_2 의 치환체가 할로겐, C_3-C_8 사이클로알킬, C_2-C_8 알키닐, -C(=O)R_5, -NHC(=O)R_6, -P(=O)(OC_1-C_6 알킬)$_2$; 및 환에서의 치환 가능성에 따라 일치환 내지 삼치환된 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 피리딜, 티아졸릴, 이미다졸릴, 푸릴, 퀴놀릴 및 피라졸릴로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 그룹 (1), (2), (4) 및 (7) 내지 (13) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(15) R_2 가 비치환되거나 치환된, 특히 비치환된 C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알킬인 그룹 (1), (2) 및 (7) 내지 (14) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(16) R_3 이 OH, 할로겐, CN, NO_2, C_1-C_2 알킬, 디메틸아미노-C_1-C_4 알콕시, C_3-C_6 사이클로알킬, C_1-C_2 할로알킬, C_1-C_2 알콕시, C_1-C_2 할로알콕시, 페녹시, 페닐-C_1-C_6 알킬 및 페닐-C_1-C_4 알케닐로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1개 내지 3개의 치환체를 방향족 잔기상에 보유하는 벤질; 비치환되거나 염소 또는 메톡시에 의해 치환된 페녹시; 비치환되거나 염소, 메톡시 또는 트리플루오로메틸에 의해 치환된 벤질옥시; 메틸렌디옥시, -C(=O)-R_5, -O-C(=O)R_6 및 NHC(=O)R_6 이고;

R_5 가 H, OH, NH_2, NH(C_1-C_2 알킬), N(C_1-C_2 알킬)$_2$, -O-C_1-C_2 알킬-C(=O)-R_7, NHC_1-C_2 알킬-C(=O)-R_7, C_1-C_6 알킬, C_1-C_2 알콕시, C_1-C_2 알콕시-C_1-C_2 알콕시, C_2-C_4 알케닐옥시, C_2-C_4 알키닐옥시; 페닐, 페녹시, 벤질옥시, NH-페닐, NH-C_1-C_6 알킬-C(=O)-R_7; 또는 할로겐, 니트로, 메톡시, 트리플루오로메틸 또는 트리플루오로메톡시에 의해 치환된 페닐, 페녹시, 벤질옥시, NH-페닐이며;

R_6 이 H, C_1-C_3 알킬, 페닐 또는 벤질이고;

R_7이 H, OH, NH_2, NH(C_1-C_{12} 알킬), N(C_1-C_{12} 알킬)$_2$, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알콕시, C_2-C_8 알케닐옥시, 페닐, 페녹시, 벤질옥시 또는 NH-페닐인 그룹 (1) 내지 (6), (14) 및 (15) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(17) R_2가 C_1-C_4 알킬-C(=O)-R_5, 특히 -CH_2-C(=O)-R_5이며;

R_5가 H, OH, NH_2, NH(C_1-C_2 알킬), N(C_1-C_2 알킬)$_2$, C_1-C_4 알킬, C_1-C_{12} 알콕시, C_2-C_4-알케닐옥시, 페닐, 페녹시, 벤질옥시, NH-페닐, NH-C_1-C_2 알킬-C(=O)-O-C_1-C_2-알킬-페닐, -P(=O)(OC_1-C_6 알킬)$_2$; 또는 염소, 불소, 메톡시, 트리플루오로메틸 또는 트리플루오로메톡시에 의해 치환된 페닐, 페녹시, 벤질옥시 또는 NH-페닐이고;

가장 특히 R_5가 C_1-C_{12} 알콕시인 그룹 (1), (2) 및 (7) 내지 (13) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(18) R_2가 -CH_2-헤테로사이클릴 및 헤테로사이클릴이 피리딜, 푸릴, 테트라하이드로푸라닐, 피라닐, 테트라하이드로피라닐, 피라졸릴, 이미다졸릴, 티아졸릴, 벤조티에닐, 퀴놀릴, 퀴녹살리닐, 벤조푸라닐, 벤즈이미다졸릴, 벤조피롤릴, 벤조티아졸릴, 인돌릴, 쿠마리닐 또는 인다졸릴[언급한 라디칼은 비치환되거나, 할로겐, 트리플루오로메틸, 트리플루오로메톡시 및 니트로로부터 서로 독립적으로 선택된 치환체에 의해 일치환 또는 이치환된다]이며, 특히 바람직하게는 각각이 비치환되거나 할로겐, 트리플루오로메틸, 트리플루오로메톡시 및 니트로로부터 서로 도립적으로 선택되는 치환체에 의해 일치환 또는 이치환된 피리딜, 푸릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 티아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤조피롤릴, 벤조티아졸릴 또는 인돌릴, 특히 각각이 비치환되거나 할로겐, 트리플루오로메틸, 트리플루오로메톡시 및 니트로로부터 서로 독립적으로 선택되는 치환체에 의해 일치환 또는 이치환된, 특히 염소에 의해 일치환된 피리딜 또는 티아졸릴인 그룹(1), (2) 및 (7) 내지 (13) 중의 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(19) R_3이 비치환되거나 C_2-C_4 알키닐, -C(=O)-C_1-C_4 알콕시, -C(=O)-O-벤질, 페닐 또는 할로겐에 의해 일치환 또는 이치환된, 특히 일치환된 C_2-C_{10} 알케닐, 특히 C_2-C_4 알케닐이고, 특히 R_3이 -CH_2-CH=CH_2인 그룹 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(20) Z가 -C(=O)인 그룹 (1) 내지 (19) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(21) Z가 -C(=S)인 그룹 (1) 내지 (19) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(22) X가 결합인 그룹 (1) 내지 (21) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(23) X가 O인 그룹 (1) 내지 (21) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(24) X가 NR_4, 특히 NH인 그룹 (1) 내지 (21) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(25) X가 S인 그룹 (1) 내지 (21) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(26) 22번 및 23번 탄소원자 사이의 결합이 단일결합인 그룹 (1) 내지 (25) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(27) 22번 및 23번 탄소원자 사이의 결합이 이중결합인 그룹 (1) 내지 (25) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(28) R_1이 사이클로헥실인 그룹 (1) 또는 (3) 내지 (27) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(29) R_1이 1-메틸-부틸인 그룹 (1) 또는 (3) 내지 (27) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(30) R_2가 C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알킬인 그룹 (1), (2) 및 (26) 내지 (29) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(31) 그룹 R_2-X-Z가 -C(=O)H인 그룹 (1), (2) 및 (26) 내지 (29) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(32) 그룹 -NR_3-Z-X-R_2가 -N(CH_3)C(=O)CH_3인 그룹 (1), (2) 및 (26) 내지 (29) 중 어느 하나에 따른 화학식 I의 화합물;

(33) 본 발명의 범주내에서 하기 표들에 기재한 화학식 I의 화합물, 및 경우에 따라 이들의 E/Z 이성체 및 E/Z 이성체의 혼합물이 특히 바람직하다.

화학식 I의 화합물의 제조를 위해 사용되고 R_3이 화학식 I에서 상기 정의한 바와 같은 화학식 IIa 및 IIb의 중간체는

(A) 공지되어 있거나 공지된 방법으로 제조할 수 있는 화학식 IIIb의 화합물을 설폰산 유도체와 반응시켜 화학식 III의 화합물을 형성시키고;

(B) 수득된 화학식 III의 화합물을 아지드 염과 반응시켜 4'-위치에서 역전을 유발시켜 화학식 IVb의 화합물을 형성시키거나; 경우에 따라,

(C) 화학식 IVb의 화합물의 제조를 위해, 화학식 IIIb를 티오페닐포스핀 또는 트리알킬포스핀 및 아조디카복실산 유도체의 존재하에 아지드와 반응시키고;

(D) 화학식 IVb의 화합물의 보호 그룹 Sa를 산과 반응시켜 제거함으로써 화학식 IVa의 화합물을 형성시키고;

(E) R_3이 $-CH_2-R_{33}$ (여기서, R_{33}은 비치환되거나 일치환 내지 오치환된 C_1-C_{11} 알킬, 비치환되거나 일치환 내지 오치환된 C_2-C_{11} 알케닐; 또는 비치환되거나 일치환 내지 오치환된 C_2-C_{11} 알키닐이다)이고 A_2가 화학식 II에 대해 정의한 거대환 구조에 상응하는 화학식 IIa의 제조를 위해, 화학식 IVb의 화합물을 먼저 (E1) 포스핀 또 는 포스피트와 반응시킨 다음, (E2) 화학식 $R_{33}-CHO$의 알데히드와 반응시킨 다음, (E3) 경우에 따라, 촉매량의 산의 존재하에 수소화물과 반응시키고;

(F) 보호 그룹을 수득되는 화학식 IIb의 화합물로부터 공정 단계(D)와 유사하게 제거시키거나,

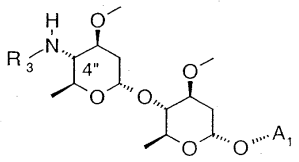
(G) R_3이 공정 단계(E)에서 정의한 바와 같은 화학식 IIa의 화합물을 제조하기 위해, 화학식 IVa의 화합물을 공정 단계(E1) 내지 (E3)과 유사하게 반응시키고,

(H) R_3이 $-CH_3$인 화학식 II의 화합물의 제조를 위해, 화학식 IV의 화합물을 먼저 (H1) 포스핀과 반응시킨 다음, (H2) 바람직하게는 분자체의 존재하에 포름알데히드와 반응시킨 다음, (H3) 촉매량의 산의 존재하에 수소화물과 반응시키고, 수득되는 A_2가 화학식 II에 대해 정의한 거대환 구조에 상응하는 화학식 V의 화합물을 공정 단계(D)와 유사하게 추가로 반응시키거나,

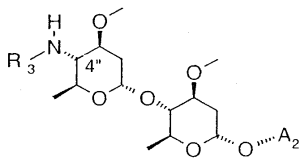
(I) R_3이 $-CH_3$인 화학식 IIa의 화합물의 제조를 위해, 화학식 IVa의 화합물을 공정 단계(H1) 내지 (H3)와 유사하게 반응시키거나,

(K) R_3이 상기에서 화학식 I에 대해 정의한 바와 같은 화학식 IIa 또는 IIb의 화합물의 제조를 위해, R_3이 H인 화학식 IIa 또는 IIb의 화합물을 화학식 $Hal-R_{33}$ (여기서, R_{33}은 비치환되거나 일치환 내지 오치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 비치환되거나 일치환 내지 오치환된 C_2-C_{12} 알케닐이고, Hal은 할로겐, 바람직하게는 요오드 또는 브롬이다)의 화합물과 반응시켜 수득할 수 있다.

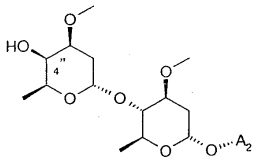
화학식 IIa



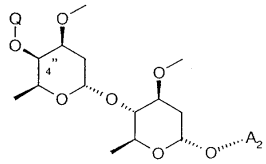
화학식 IIb



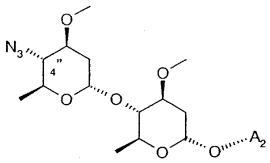
화학식 IIIb



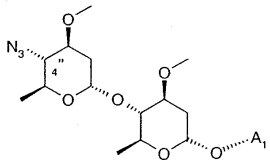
화학식 III



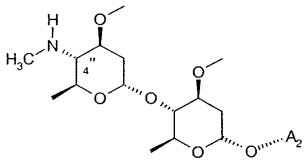
화학식 IVb



화학식 IVa



화학식 V

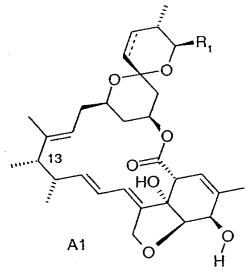


상기 화학식에서,

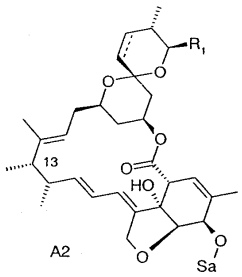
Q는 설폰산 라디칼이고,

A $_1$ 및 A $_2$ 는 하기 화학식 A1의 그룹 및 A2의 그룹이고, 상기 요소 A1 및 A2는 13번 탄소원자를 통해 구조의 나머지 부분에 연결되어 있으며,

화학식 A1



화학식 A2



상기 화학식에서,

R_1 은 화학식 I에서 상기 정의한 바와 같으며,

Sa는 보호 그룹이다.

본 발명에 따른 화학식 I의 화합물의 제조를 위한 중간체로서 유용한, R_3 이 H인 화학식 IIa 및 IIb의 상기 정의에 따른 화합물은

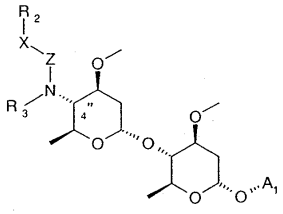
(L) 화학식 IVb의 화합물을 공정 단계(H1)과 유사하게 포스핀과 반응시킨 다음, 염기와 반응시키고, 수득된 화학식 IIb의 화합물을 공정 단계(D)와 유사하게 추가로 반응시키거나, 화학식 IIa의 화합물을 공정 단계(H1)과 유사하게 포스핀과 반응시킨 다음, 염기와 반응시킴으로써 수득할 수 있다.

본 발명은 추가로

(M) 상기 정의한 바와 같은 화학식 IIa 또는 IIb의 화합물을 화학식 R_2-X-Z-T[여기서, R_2, X 및 Z는 화학식 I에서 정의한 바와 같고, T는 이탈 그룹이다]의 화합물과 반응시키고, 경우에 따라, 수득된 화학식 Ia의 화합물을 공정 변형(D)에 따 라 추가로 반응시키거나;

(N) 그룹 R_2-Z-X-가 R_2-NHC(=O)- 또는 R_2-NHC(=S)-[여기서, R_2는 화학식 I에서 정의한 바와 같다]인 화학식 I의 화합물의 제조를 위해, 상기 정의한 바와 같은 화학식 IIa 또는 IIb의 화합물을 화학식 R_2-N=C=O 또는 화학식 R_2-N=C=S[여기서, R_2는 화학식 I에서 정의한 바와 같다]과 반응시키고, 경우에 따라, 수득된 그룹 R_2-Z-X-가 R_2-NHC(=O)- 또는 R_2-NHC(=S)-인 화학식 Ia의 화합물을 공정 변형(D)에 따라 추가로 반응시키는, 상기 정의한 바와 같은 화학식 I의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

화학식 Ia



상기 화학식에서,

A_1, R_2 및 R_3은 상기 정의한 바와 같다.

상기에서 화학식 I의 화합물의 호변이성체와 관련하여 주지되는 것은 이의 호변이성체에 관해서 상기 및 하기한 언급되는 출발 물질에 유사하게 적용된다.

상기 및 하기에서 기술되는 반응은 공지된 방식으로, 예를 들어, 적합한 용매 또는 희석제 또는 이들의 혼합물의 부재하에 또는 통상적으로는 존재하에 수행하 며, 반응은 필요에 따라 실온에서 냉각시키면서 또는 약 -80℃ 내지 반응 매질의 비점, 바람직하게는 약 0℃ 내지 약 +150℃의 온도 범위에서 가열시키면서 필요에 따라 밀폐된 용기내에서 가압하에 불활성 가스 대기하에 및/또는 무수 조건하에 수행한다. 특히 유리한 반응 조건은 본 실시예에서 찾아볼 수 있다.

반응 시간은 중요하지 않으며, 약 0.1시간 내지 약 72시간, 특히 약 0.5시간 내지 약 24시간의 반응 시간이 바람직하다.

생성물은 통상의 방법, 예를 들어, 여과, 결정화, 증류 또는 크로마토그래피 수단 또는 이러한 방법들의 임의의 적합한 조합에 의해 분리시킨다.

화학식 I의 화합물 및 경우에 따라 이의 호변이성체의 제조를 위해 사용되는 상기 및 하기에서 언급하는 출발 물질은 공지되어 있거나 예를 들어, 하기에 명시한 정보에 따라서 자체 공지된 방법을 사용하여 제조할 수 있다.

<u>공정 변형(A)</u>

적합한 용매 및 희석제의 예로는 방향족, 지방족 및 지환족 탄화수소 및 할로겐화 탄화수소, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 테트랄린, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 브로모벤젠, 석유 에테르, 헥산, 사이클로헥산, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 테트라클로로메탄, 디클로로에탄, 트리클로로에탄 및 테트라클로로에탄; 에테르, 예를 들어, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디이소프로필 에테르, 디부틸 에테르, 3급-부틸 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디메톡시디에틸 에테르, 테트라하이드로푸란 또는 디옥산 또는 언급한 용매들의 혼합물이 포함된다. 디클로로메탄이 바람직하다.

화학식 III의 화합물내의 적합한 이탈 그룹 Q는 특히 설폰산 라디칼이며, 예를 들어, 톨루엔설폰산, 메탄설폰산, 트리플루오로메탄설폰산, 펜타플루오로에탄설폰산 및 노나플루오로부탄설폰산이 바람직하다.

화학식 (II), (III), (IV) 및 (V)의 화합물내의 적합한 보호 그룹 Sa는 특히 트리알킬실릴 그룹[예를 들어, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 디메틸-3급-부틸실릴, 디메틸-이소프로필실릴, 디메틸-1,1,2-트리메틸프로필실릴, 디에틸-이소프로필실릴, 디메틸-3급-헥실실릴 뿐만 아니라 페닐-3급-알킬실릴 그룹, 예를 들어, 디페닐-3급-부틸실릴이 바람직하다] 또는 알릴옥시카보닐이다.

반응은 약 -70℃ 내지 +10℃, 바람직하게는 -35℃ 내지 0℃의 온도 범위에서 수행하는 것이 유리하다.

특히 바람직한 반응 조건은 실시예 P.1에 기술한다.

<u>공정 변형(B):</u>

용매 및 희석제의 예로는 니트릴(예: 아세토니트릴), 디메틸 설폭시드 및 알콜(예: 에탄올 또는 메탄올)이 포함되며, 아미드(예: 디메틸포름아미드 또는 디메틸아세트아미드)가 특히 적합하다.

적합한 아지드 염은 특히, NaN_3 및 $Zn(N_3)_2$, 특히 NaN_3 이다.

반응은 -10℃ 내지 +10℃의 온도 범위에서 수행하는 것이 유리하다.

특히 바람직한 반응 조건은 예를 들어, 실시예 P.1에 기술한다.

공정 변형(C):

용매 및 희석제의 예는 공정 변형(A)에서 언급한 바와 같다. 또한, 아미드, 예를 들어, 디메틸포름아미드, 또는 헥사메틸인 트리아미드가 또한 적합하다.

적합한 아조디카복실산 유도체는 특히 아조디카복실산 에스테르, 예를 들어, 디벤질, 디에틸, 디부틸, 디이소프로필 또는 디-3급-부틸 에스테르 또는 디-(2,2,2-트리클로로에틸) 에스테르; 또는 아조디카복실산 아미드, 예를 들어, N,N,N,N-아조디카복실산 테트라메틸아미드 또는 아조디카복실산 디모르폴리드이다.

적합한 아지드 공급원은 특히 $(PhO)_2PN_3$, $Zn(N_3)_2 \cdot$ 피리딘 또는 HN_3 이다.

적합한 포스핀은 특히 트리알킬- 및 트리아릴-포스핀, 예를 들어, 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀 및 트리-n-부틸 포스핀 및 또한 트리페닐포스핀이다.

반응은 -20℃ 내지 150℃의 온도 범위에서 수행하는 것이 유리하다.

공정 변형(D):

용매 및 희석제의 예는 공정 변형(A)에서 언급한 바와 같다. 또한, 니트릴(예: 아세토니트릴), 디메틸 설폭시드 및 알콜(예: 에탄올 또는 메탄올), 및 물이 또한 적합하다.

반응은 -10℃ 내지 25℃의 온도 범위에서 수행하는 것이 유리하다.

보호 그룹을 제거하는데 적합한 산은 예를 들어, 피리딘중의 HF, $Zn(BF_4)_2 \cdot H_2O$ 또는 메탄설폰산이다.

공정 변형(E) 및 (L):

용매 및 희석제의 예는 공정 변형(A)에서 언급한 바와 같다. 또한, 니트릴, 예를 들어, 아세토니트릴; 및 카복실산의 에스테르, 예를 들어, 에틸 아세테이트가 또한 적합하다.

반응은 0℃ 내지 100℃의 온도 범위에서 수행하는 것이 유리하다.

적합한 포스핀으로는 특히, 공정 변형(C)에서 언급한 것들이 포함된다. 적합한 포스피트는 예를 들어, 트리메틸 포스피트, 트리에틸 포스피트, 트리-n-부틸 포스피트 및 트리-3급-부틸 포스피트이다.

적합한 수소화물은 특히, 착수소화물, 특히 수소화붕소나트륨 및 및 시아노수소화붕소나트륨이다.

적합한 산은 특히, 약한 카복실산, 예를 들어, 아세트산, 프로피온산 또는 피발산 특히, 피발산이다. 산은 특히 촉매량, 특히 10mol% 이하, 보다 특히 5mol% 이하, 가장 특히 2mol% 이하로 사용된다.

상기 공정 변형에 특히 바람직한 조건은 예를 들어, 실시예 P.3에 기술한다.

공정 변형(F):

변형 (D)에서 기술한 바와 동일한 공정 조건이 적용된다. 반응은 바람직하게는 메탄올중 메탄설폰산의 존재하에 0℃에서 수행한다.

공정 변형(G):

변형 (E)에서 기술한 바와 동일한 공정 조건이 적용된다.

공정 변형(H):

변형 (E)에서 기술한 바와 동일한 공정 조건이 적용된다. 포스핀으로서는, 예를 들어, 트리메틸포스핀 또는 트리부틸포스핀, 바람직하게는 트리메틸포스핀이 사용된다.

공정 변형(I):

변형 (H)에서 기술한 바와 동일한 공정 조건이 적용된다.

공정 변형(K):

변형 (A)에서 기술한 바와 동일한 공정 조건이 사용된다. 또한, 아미드, 예를 들어, 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드; 니트릴, 예를 들어, 아세토니트릴; 및 에스테르, 예를 들어, 에틸 아세테이트가 적합하다.

적합한 염기는 특히 탄산염(예: 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨), 트리알킬아민(예: 트리에틸아민) 및 헤테로사이클릭 염기(예: 피리딘)이다.

공정 변형(L)

적합한 용매 및 희석제의 예는 공정 변형(A)에서 언급한 바와 같다. 또한, 니트릴(예: 아세토니트릴) 및 카복실산의 에스테르(예: 에틸 아세테이트)가 적합하다.

적합한 포스핀은 특히 트리알킬- 및 트리아릴-포스핀, 예를 들어, 트리메틸포스핀 및 트리-n-부틸포스핀 및 또한 트리페닐포스핀이다.

염기로서는, 특히 고도로 희석된 형태, 특히 예를 들어, 0.01N 농도의 수산화나트륨 용액 또는 암모니아가 사용된다.

공정 변형(M):

적합한 이탈 그룹은 특히, 할로겐, 특히 브롬 또는 염소이다.

적합한 용매는 반응 조건하에 불활성인 용매이며, 특히 공정 변형(A)에서 언급한 용매들이 포함된다.

본 공정은 0℃ 내지 각 용매의 비점의 온도에서 수행된다.

적합한 염기는 특히 탄산염(예: 탄산나트륨, 탄산수소나트륨 또는 탄산칼륨), 트리알킬아민(예: 트리에틸아민) 및 헤테로사이클릭 염기(예: 피리딘)이다.

공정 변형(N):

적합한 용매는 반응 조건하에 불활성인 용매이며, 특히 공정 변형(A)에서 언급한 용매들이 포함된다.

본 공정은 0℃ 내지 각 용매의 비점의 온도, 특히 20 내지 40℃에서 수행된다.

화학식 I의 화합물은 가능한 이성체 형태 중 하나 또는 이의 혼합물 형태, 순수한 이성체 형태 또는 이성체의 혼합물 형태, 즉 부분입체이성체 혼합물 형태일 수 있으며, 본 발명은 순수한 이성체 및 부분입체이성체 혼합물 둘다에 관한 것이며, 이는 각 경우에 입체화학적 세부사항이 특별히 언급되지 않는 경우라도 상기 및 하기에서 적절히 이해될 것이다.

부분입체이성체 혼합물은 공지된 방법을 사용하여, 예를 들어, 용매로부터 재결정화시키거나, 크로마토그래피, 예를 들어, 아세틸셀룰로즈상에서 적합한 미생물을 보조로 하여 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)하거나, 특이적 고정화 효소로 절단시키거나, 하나의 에난티오머만이 착체화된 경우에 예를 들어, 키랄 크라운 에 테르를 사용하여 내포화합물을 형성시킴으로써 순수한 이성체로 분해시킬 수 있다.

이성체의 상응하는 혼합물을 분리시키는 것 이외에도, 순수한 부분입체이성체는 일반적으로 공지된 입체선택적 합성 방법을 사용하여, 예를 들어, 상응하게 적합한 입체화학을 갖는 출발 물질을 사용하여 본 발명에 따라 수득할 수도 있다.

각 경우에, 개개의 성분이 상이한 생물학적 활성을 갖는다면 생물학적으로 보다 활성인 이성체를 분리시키거나 합성하는 것이 유리하다.

또한, 화학식 I의 화합물은 수화물 형태로 수득할 수 있고/있거나 기타 용매, 예를 들어, 고체 형태의 화합물을 결정화시키는데 사용할 수 있는 용매를 포함할 수 있다.

본 발명은 본 공정의 어떠한 단계에서도 출발 물질 또는 중간체로서 수득할 수 있는 화합물이 출발 물질로서 사용되고 나머지 단계의 모두 또는 일부가 수행되거나 출발 물질이 유도체 및/또는 염 및/또는 이의 부분입체이성체 형태로 사용되거나, 본 반응 조건하에 형성되는 방법의 모든 양태에 관한 것이다. 예를 들어, 작용 그룹을 유리 형태 또는 보호된 형태로 보유하는 화학식 I의 화합물은 화학식 I의 추가의 화합물을 제조하기 위한 출발 물질로서 사용할 수 있다. 이러한 조작에 대해서는 당해 분야의 숙련가에게 공지된 방법이 적용될 수 있다.

본 발명의 방법에서, 특히 바람직한 화학식 I의 화합물을 초래하는 상기한 출발 물질 및 중간체를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명은 특히 본 실시예에서 기술하는 제조방법에 관한 것이다.

살충 방제 분야에서, 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물은 심지어 낮은 농도 정도에서도 유용한 보호 및/또는 치유 활성과 함께 유리한 살균 스펙트럼 및 매우 광범위한 스펙트럼을 나타내는 활성 성분이고, 온혈 유기체, 어류 및 식물은 이에 대해 내성을 갖는다. 놀랍게도, 본 화합물은 식물 해충, 및 사람 및 특히 생산성 가축, 가정용 동물 및 애완동물의 체외- 및 체내-기생충을 방제하는데도 동등하게 적합하다. 본 화합물은 보통의 민감성인 동물 해충 뿐만 아니라 내성 동물 해충, 예를 들어, 곤충 및 대표적인 진드기목, 선충류, 촌충류 및 흡충류의 모든 또는 개개의 발달 단계에 대해 효과적이며, 동시에, 거의 유용하지 않은 유기체에 대해서도 효과적이다. 본 발명에 따른 활성 성분의 살충 또는 살비 활성은 직접적으로 자체로, 즉 예를 들어 탈피 동안에 즉시 또는 단지 약간의 시간이 지난 후 일어나는 해충의 사멸로서 나타나거나, 간접적으로 예를 들어 감소된 산란 및/또는 부화율로서 나타나며, 우수한 활성은 50 내지 60% 이상의 사멸에 상응한다.

본 발명에 따른 화합물 및 이를 포함하는 조성물의 동물 해충에 대한 작용은 상당히 광범위화될 수 있으며 기타 살충제, 살비제 또는 살선충제를 첨가하여 주된 환경에 맞게 적용시킬 수 있다. 적합한 첨가제의 예로는 대표적으로 다음의 활성 성분 부류가 포함된다: 유기인계 화합물, 니트로페놀 및 유도체, 포름아미딘, 우레아, 카바메이트, 피레트로이드, 염소화된 탄화수소, 네오니코티노이드 및 바실러스 튜린지엔시스(Bacillus thuringiensis) 제제.

특히 적합한 혼합 파트너의 예는, 예를 들어, 아자메티포스; 클로르펜빈포스; 사이퍼메트린, 사이퍼메트린, 고-시스; 사이로마진; 디아펜티우론; 디아지논; 디클로르보스; 디크로토포스; 디사이클라닐; 페녹시카브; 플루아주론; 푸라티오카브; 이사조포스; 이오드펜포스; 키노프렌; 루페누론; 메타크리포스; 메티다티온; 모노크로토소프; 포스파미돈; 프로페노포스; 디페놀란; 바실러스 튜린지엔시스 균주 GC91 또는 균주 NCTC11821으로부터 수득된 물질; 피메트로진; 브로모프로필레이트; 메토프렌; 디설포톤; 퀴날포스; 타우플루발리네이트; 티오사이클람; 티오메톤; 알디카브; 아진포스-메틸; 벤푸라카브; 비펜트린; 부프로페진; 카보푸란; 디부틸아미노티오; 카타프; 클로르플루아주론; 클로르피리포스; 사이플루트린; 람다-사이할로트린; 알파-사이퍼메트린; 제타-사이퍼메트린; 델타메트린; 디플루벤주론; 엔도설푸란; 에티오펜카브; 페니트로티온; 페노부카브; 펜발러레이트; 포르모티온; 메티오카브; 헵테노포스; 이미다클로피리드; 이소프로카브; 메타미도포스; 메토밀; 메빈포스; 파라티온; 파라티온-메틸; 포살론; 피리미카브; 프로폭서르; 테플루벤주론; 테르부포스; 트리아자메이트; 페노부카브; 테부페노자이드; 피프로닐; 벤타-사이플루트린; 실라플루오펜; 펜피록시메이트; 피리다벤; 펜아자퀸; 피리프록시펜; 피리미디펜; 니텐피람; 아세타미프리드; 아버멕틴 B_1 (아바멕틴); 에마멕틴; 에마멕틴 벤조에이트; 스피노사드; 곤충에 대해 활성인 식물 추출물; 곤충에 대해 활성인 선충류를 포함하는 제제; 바실러스 서브틸리스로부터 수득되는 제제; 곤충에 대해 활성인 진균류를 포함하는 제제; 곤충에 대해 활성인 바이러스를 포함하는 제제; 클로로페나피르; 아세페이트; 아크리나트린; 알라니카브; 알파메트린; 아미트라즈; AZ 60541; 아진포스 A; 아진포스 M; 아조사이클로틴; 벤디오카브; 벤설타프; 베타- 시프루트린; BPMC; 브로펜폭스; 브로모포스 A; 부펜카브; 부토카복심; 부틸피리다벤; 카두사포스; 카브아릴; 카보페노티온; 클로에토카브; 클로르에톡시포스; 클로르메포스; 시스-레스메트린; 클로시트린; 클로펜테진; 시아노포스; 사이클로프로트린; 시헥사틴; 데메톤 M; 데메톤 S; 데메톤-S-메틸; 디클로로펜티온; 디클리포스; 디에티온; 디메토에이트; 디메틸빈포스; 디옥사티온; 에디펜포스; 에스펜발레레이트; 에티온; 에토펜프록스; 에토프로포스; 에트림포스; 페나미포스; 펜부타틴옥사이드; 페노티오카브; 펜프로파트린; 펜피라드; 펜티온; 플루아지남; 플루사이클록수론; 플루사이트리네이트; 플루페녹수론; 플루펜프록스; 포노포스; 포스티아제이트; 푸브펜프록스; HCH; 헥사플루무론; 헥시티아족스; IKI-220; 이프로벤포스; 이소펜포스; 이속사티온; 이베르멕틴; 말라티온; 메카르밤; 메설펜포스; 메트알데히드; 메톨카브; 밀베멕틴; 목시덱틴; 날레드; Nc 184; 오메토에이트; 옥사밀; 옥시데메톤 M; 옥세데프로포스; 퍼메트린; 펜토에이트; 포레이트; 포스메트; 폭심; 피리미포스 M; 피리미포스 E; 프로메카브; 프로파포스; 프로티오포스; 프로토에이트; 피라클로포스; 피라다펜티온; 피레스메트린; 피레트럼; 테부페노지드; 살리티온; 세부포스; 설포텝; 설프로포스; 테부펜피라드; 테부피림포스; 테플루트린; 테메포스; 테르밤; 테트라클로르빈포스; 티아클로프리드; 티아페녹스; 티오디카브; 티오파녹스; 티오나진; 투린지엔신; 트랄로메트린; 트리아르텐; 트리아조포스; 트리아주론; 트리클로르폰; 트리플루무론; 트리메타카브; 바미도티온; 크실릴카브; YI 5301/5302; 제타메트린; DPX-MP062-인독사카브; 메톡시페노지드; 비페나제이트; XMC(3,5-크실릴 메타카바메이트); 또는 진균 병원체 메타리지움 아니소필라에 (Metarhizium Anisopliae); 매우 특히 피프로닐, 티아메톡삼 또는 람다-사이할로트린이다.

상기 동물 해충에는 예를 들어, 유럽 특허원 제EP-A-736 252호, 5면 55행 내지 6면 55행에 언급된 것들이 포함된다. 따라서, 상기 특허원에 언급된 해충들은 본 발명의 주요 주제에서 참조로 포함된다.

또한, 본 발명에 따른 화합물을 사용하여 선충류를 방제할 수 있다. 이러한 해충은 예를 들어,

뿌리혹 선충, 포낭 형성 선충 및 줄기 및 잎 선충; 특히 헤테로데라 종(Heterodera spp.), 예를 들어, 헤테로데라 샤크티(Heterodera schachtii), 헤테로데라 아베나에(Heterodera avenae) 및 헤테로데라 트리폴리(Heterodera trifolii); 글로보데라 종(Globodera spp.), 예를 들어, 글로보데라 로스토키엔시스(Globodera rostochiensis); 멜로이도기네 종(Meloidogyne spp.), 예를 들어, 멜로이도기네 인코그니타(Meloidogyne incognita) 및 멜로이도기네 자바니카(Meloidogyne javanica); 라도폴루스 종(Radopholus spp.), 예를 들어, 라도폴루스 시밀리스(Radopholus similis); 프라틸렌쿠스(Pratylenchus), 예를 들어, 프라틸렌쿠스 네글렉탄스(Pratylenchus neglectans) 및 프라틸렌쿠스 페네트란스(Pratylenchus penetrans); 틸렌쿨루스(Tylenchulus), 예를 들어, 틸렌쿨루스 세미페네트란스(Tylenchulus semipenetrans); 롱기도루스(Longidorus), 트리코도루스(Trichodorus), 자이피네마(Xiphinema), 디틸렌쿠스(Ditylenchus), 아핀코이데스(Apheenchoides) 및 안구니아(Anguina), 특히 멜로이도기네, 예를 들어, 멜로이도 기네 인코그니타 및 헤테로데라, 예를 들어, 헤테로데라 글리시네스(Heterodera glycines)가 포함된다.

본 발명의 특히 중요한 양상은 섭식 기생충으로부터 식물의 보호시 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물의 용도이다.

본 발명에 따른 화합물은 식물, 보다 특히 농업, 원예업 및 임업에 유용한 식물 및 관상용 식물 또는 이러한 식물의 과실, 꽃, 잎, 줄기, 괴경 또는 뿌리와 같은 부분에서 발생하는 상기한 유형의 해충을 방제, 즉 억제하거나 파괴할 수 있으며, 일부 경우에는 이후에 성장하는 식물 부분을 이들 해충으로부터 보호할 수 있다.

표적 작물에는 특히, 곡류(예: 밀, 보리, 호밀, 귀리, 쌀, 옥수수 및 사탕수수), 사탕무(사탕무 및 사료 사탕무), 과실(예: 이과(梨科), 핵과(核果) 및 연과, 예를 들어, 사과, 배, 플럼, 복숭아, 아몬드, 체리 및 딸기, 예를 들어, 스트로베리, 라즈베리 및 블랙베리), 콩과 식물(예: 콩, 렌즈콩, 완두콩 및 대두), 오일 식물(평지, 머스타드, 양귀비, 올리브, 해바라기, 코코넛, 피마자유, 코코아 및 땅콩), 박과 식물(예: 서양 호박, 오이 및 멜론), 섬유 식물(예: 면, 아마, 대마 및 황마), 감귤류(예: 오렌지, 레몬, 그레이프푸루트 및 만다린), 야채류(예: 시금치, 양상추, 아스파라거스, 양배추, 당근, 양파, 토마토, 감자 및 파프리카), 녹나무과(예: 아보카도, 계피 및 장뇌) 및 담배, 견과류, 커피, 가지, 사탕수수, 차, 후추, 덩굴식물, 홉, 바나나 및 천연 고무 식물 및 관상용 식물이 포함된다.

본 발명에 따른 활성 성분의 추가의 사용 분야는 저장된 물품과 저장소의 보 호 및 원료의 보호 및 또한 위생학 분야, 특히 상기한 유형의 해충으로부터 가축 및 생산성 가축의 보호, 특히 벼룩, 진드기 및 선충류에 의한 감염으로부터 애완동물, 특히 고양이 및 개의 보호이다.

따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 화합물 하나 이상을 포함하고 의도하는 목적 및 주된 환경에 따라 선택하는 유화성 농축액, 현탁 농축액, 직접 분무가능하거나 희석가능한 용액, 확전성 페이스트, 희석 에멀젼, 습윤성 분말, 가용성 분말, 분산성 분말, 습윤성 분말, 분제, 과립 및 중합체성 물질의 캡슐 형태인 살충 조성물에 관한 것이다.

활성 성분은 당해 조성물 중에서, 예를 들어 특정 입자 크기의 순수한 형태의 고체 활성 성분으로 사용되거나, 바람직하게는 제형 기술에서 하나 이상의 통상적인 보조제, 예를 들어 증량제, 예를 들어 용매 또는 고체 담체, 또는 계면활성 화합물(계면활성제)과 함께 사용된다. 사람, 가축, 생산성 가축 및 애완 동물의 기생충 방제 분야에서, 생리학적으로 허용될 수 있는 첨가제만이 사용되는 것이 자명할 것이다.

제형 보조제로서, 예를 들어, 고체 담체, 용매, 안정화제, '서방출' 보조제, 착색제 및 임의로 계면활성 물질(계면활성제)이 사용된다. 적합한 담체 및 보조제에는 통상적으로 사용되는 모든 물질을 포함한다. 본 발명에 따라 사용된 조성물 중의 보조제, 예를 들어, 용매, 고체 담체, 계면활성 화합물, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 추가의 보조제로서, 예를 들어 유럽 특허공개공보 제736 252호의 7면 51행 내지 8면 39행에 기재되어 있는 것들을 고려한다.

작물 보호 및 사람, 가축 및 생산 가축에서 사용하기 위한 조성물은 일반적으로 활성 성분 0.01 내지 99.99%, 특히 0.1 내지 95% 및 하나 이상의 고체 또는 액체 보조제 1 내지 99.99%, 특히 5 내지 99.9%를 포함하며, 당해 조성물은 일반적으로 계면활성제 0 내지 25%, 특히 0.1 내지 20%(%는 각 경우에 중량%이다)를 포함한다. 시판 제품은 바람직하게는 농축액으로서 제형화되지만, 최종 사용자는 일반적으로 활성 성분의 농도가 상당히 낮은 희석 제형을 사용하게 될 것이다.

바람직한 작물 보호 제품은 특히 다음의 조성을 갖는다(%=중량%):

<u>유화성 농축액:</u>

활성 성분: 1 내지 90%, 바람직하게는 5 내지 20%

계면활성제: 1 내지 30%, 바람직하게는 10 내지 20%

용매: 5 내지 98%, 바람직하게는 70 내지 85%

분제:

활성 성분: 0.1 내지 10%, 바람직하게는 0.1 내지 1%

고체 담체: 99.9 내지 90%, 바람직하게는 99.9 내지 99%

현탁 농축액:

활성 성분: 5 내지 75%, 바람직하게는 10 내지 50%

물: 94 내지 24%, 바람직하게는 88 내지 30%

계면활성제: 1 내지 40%, 바람직하게는 2 내지 30%

습윤성 분말:

활성 성분: 0.5 내지 90%, 바람직하게는 1 내지 80%

계면활성제: 0.5 내지 20%, 바람직하게는 1 내지 15%

고체 담체: 5 내지 99%, 바람직하게는 15 내지 98%

과립:

활성 성분: 0.5 내지 30%, 바람직하게는 3 내지 15%

고체 담체: 99.5 내지 70%, 바람직하게는 97 내지 85%

또한, 본 발명에 따른 조성물은 추가로, 고체 또는 액체 보조제, 예를 들어 안정화제, 예를 들어 식물성 오일 또는 에폭시화 식물성 오일(예: 에폭시화 코코넛유, 평지씨유 또는 대두유), 소포제(예: 실리콘 오일), 방부제, 점도 조절제, 결합제 및/또는 점도부여제 및 비료 또는 특수한 효과를 수득하기 위한 기타 활성 성분(예: 살비제, 살세균제, 진균제, 살선충제, 살연체동물제(molluscicide) 또는 선택적인 제초제)을 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 작물 보호 제품은 공지된 방법으로, 보조제의 부재하에, 예를 들어 고체 활성 성분 또는 활성 성분의 혼합물을 예를 들어 특정한 입자 크기로 분쇄, 체질 및/또는 압축시킴으로써 및 하나 이상의 보조제의 존재하에, 활성 성분 또는 활성 성분 혼합물을 보조제(들)과 친밀하게 혼합하고/하거나 분쇄함으로써 제조한다. 본 발명은 또한 이러한 본 발명에 따른 조성물의 제조방법 및 상기 조성물을 제조하기 위한 화학식 I의 화합물의 용도에 관한 것이다.

본 발명은 또한 작물 보호 제품의 적용 방법, 즉 의도하는 목적 및 주된 환경에 따라서 선택된 분사, 분무, 분진화, 피복, 드레싱(dressing), 살포 또는 따르기와 같은 상기한 유형의 해충을 방제하는 방법 및 상기한 유형의 해충을 방제하기 위한 조성물의 용도에 관한 것이다. 통상적 농도 비는 활성 성분 0.1 내지 1000ppm, 바람직하게는 0.1 내지 500 ppm이다. 헥타르당 적용율은 일반적으로 헥타르당 활성 성분 1g 내지 2000g, 특히 10 내지 1000g/ha, 바람직하게는 20 내지 600g/ha이다.

작물 보호 분야에서 바람직한 적용 방법은 식물의 잎에 대한 적용(엽면 시용)이며, 해당 해충에 의한 침입 위험성을 감안하여 적용 빈도 및 적용률을 조정할 수 있다. 그러나, 활성 성분은 식물의 서식지를 액체 조성물로 흠뻑 젖게하거나, 고체 형태의 활성 성분을 식물의 서식지, 예를 들어, 토양에 과립의 형태로 혼입(토양 적용)시킴으로써 뿌리를 통하여 식물로 도입될 수 있다(전신 작용). 벼 작물의 경우에, 이러한 과립을 계량된 양으로 담수답에 도입할 수 있다.

본 발명에 따른 작물 보호 제품은 또한 식물 번식 물질, 예를 들어, 과실, 괴경 또는 낟알과 같은 종자, 또는 묘목을 동물 해충으로부터 보호하는데 적합하다. 번식 물질은 식림 전에 조성물로 처리할 수 있는데, 예를 들어, 종자를 파종 전에 드레싱할 수 있다. 또한, 종자를 액체 제형에 침지시키거나, 이들을 고체 조성물 로 피복시켜 낟알에 본 발명에 따

른 활성 성분을 적용(피복)시킬 수 있다. 또한, 본 조성물은, 번식 물질을 예를 들어, 파종 도중에 파구에 식림하는 경우에 식림 부위에 적용시킬 수 있다. 본 발명은 또한 이러한 식물 번식 물질의 처리 방법 및 이렇게 처리된 식물 번식 물질에 관한 것이다.

제조 실시예

하기 실시예에서는, 아버멕틴 B1 유도체(아버멕틴 B1a과 B1b 유도체의 혼합물)을 기술한다. B1b 유도체는 일반적으로 혼합물의 약 5 내지 10중량%을 구성하며, 이러한 이유로 인해 NMR 스펙트럼에서 통상적으로 B1a 유도체의 밴드만이 검출될 수 있다.

NMR 데이터의 정보에서 약어는 다음을 의미한다:

s: 단일선, MHz: 메가헤르츠, brs: 광폭 단일선; t: 삼중선; m: 다중선; d: 이중선; J: 결합 상수.

실시예에서 TBDMS는 라디칼 -Si(CH $_3$) $_2$ (3급-부틸)을 의미하며, R $_1$ 은 이소프로필과 2급-부틸의 혼합물을 의미한다.

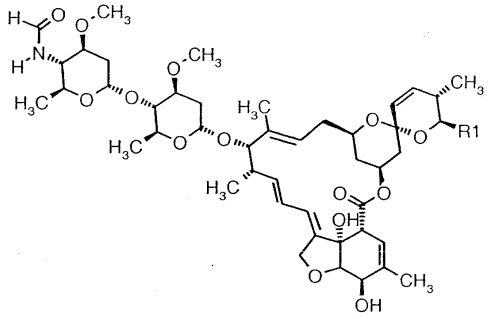
당해 화합물들은 대부분의 경우에 아버멕틴 B1a 및 B1b 유도체의 혼합물 형태이기 때문에, 융점 또는 굴절률과 같은 통상의 물리적 데이터에 의한 특징은 거의 사용되지 않는다. 이러한 이유로, 당해 화합물들은 크로마토그래피에 의한 정화 후의 NMR 분광분석법에 의해 또는 HPLC(고분해능 액체 크로마토그래피)에 의해 분석시 측정된 체류 시간을 참조로 하여 특성화된다. 하기 실시예 및 표의 화학식 에서 'B1a'이란 용어는 함량이 통상적으로 80%를 초과하는 주 성분을 의미하며, 여기서 R $_1$ 은 2급-부틸이다. 'B1b'는 2차 성분을 의미하며, 여기서 R $_1$ 은 이소프로필이다. 체류 시간이 B1a 컬럼에 대해서만 주어진 화합물인 경우에, 소량의 B1b 유도체로 인해 B1b 성분의 체류 시간을 측정하는 것은 불가능하다. B1a 및 B1b 성분의 정확한 구조의 할당은 질량 분광분석법에 의해 수행된다.

달리 언급하지 않는 한, 다음의 방법들이 표의 HPLC 분석을 위해 사용된다.

HPLC 구배 조건			
용매 A:	H_2O 속의 0.01% 트리플루오로아세트산		
용매 B:	CH_3CN 속의 0.01% 트리플루오로아세트산		
시간[분]	A [%]	B [%]	유량 [μl/ 분]
0	80	20	500
0.1	50	50	500
10	5	95	500
15	0	100	500
17	0	100	500
17.1	80	20	500
22	80	20	500
컬럼:	YMC-Pack ODS-AQ		
컬럼 길이:	125 mm		
컬럼 내부 직경:	2 mm		
온도:	40 °C		

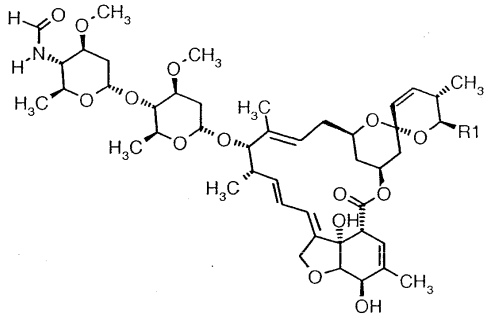
당해 화합물들의 크로마토그래피에 사용되는 YMC-Pack ODS-AQ 컬럼은 독일 46514 쉐름벡크 알테 라에스펠터슈트라쎄 6에 소재하는 YMC에 의해 제조된다.

실시예 P.1): 하기 화학식의 4'-데옥시-4'-(*S*)-포르밀아미노-아버멕틴 B $_1$



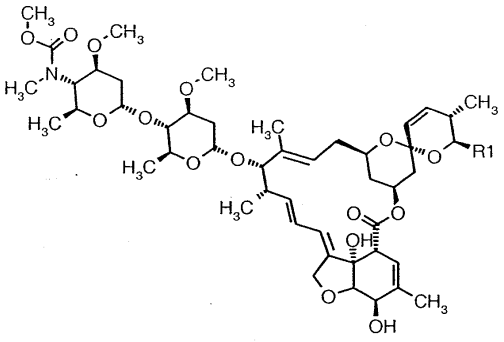
포름산-아세트산 무수물 0.05ml을 실온에서 THF 4ml 중의 4'-데옥시-4'-(S)-아미노-아버멕틴 B_1 100mg(0.115 mmol)의 용액에 첨가하고, 혼합물을 15시간 동안 정치시킨다. 후처리를 위해, 혼합물을 물에 붓고 에틸 아세테이트로 3회 추출한다. 합한 유기 상을 NaCl 포화 용액으로 세척하고 Na_2SO_4로 건조시킨다. 조 생성물을 CH_2Cl_2/MeOH(9:1) 중의 실리카 겔상에서 정제한다. 고 진공하에 건조시킨 후, 4'-데옥시-4'-(*S*)-포르밀아미노-아버멕틴 B_1을 LC-MS 분석에서 다음의 시그날을 나타내는 회전 이성체의 혼합물로서 수득한다: t_{RT}: B_{1a}: 7.80분(88.3 %), 900.5 (M+H), B_{1b}: 7.00분 (11.7%), 908.4 (M+Na) (화합물 1.001).

실시예 P.2) : 하기 화학식의 4'-데옥시-4'-(*S*)-N-메틸-아세틸아미노-아버멕틴 B_1



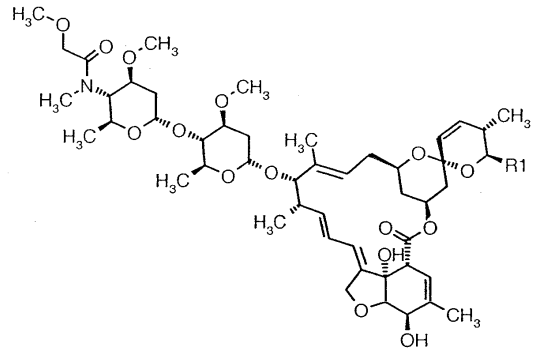
에틸 아세테이트 5ml 및 $NaHCO_3$ 포화 용액 11.3ml 중의 4'-데옥시-4'-*(S)*-N-메틸-아미노-아버멕틴 B_1 100 mg으로 이루어진 격렬하게 교반되는 2상 용액을 아르곤하에 70℃에서 60시간 동안 아세트산 무수물 115mg으로 처리한다. 에틸 아세테이트로 수성 후처리하고 에틸 아세테이트/헥산(5:1) 중의 실리카 겔상에서 정제하여, LC-MS 분석에서 다음 시그날을 나타내는 회전 이성체의 혼합물로서 4'-데옥시-4'-*(S)*-N-메틸-아세틸아미노-아버멕틴 B1을 수득한다: t_{RT}: B_{1a}: 8.80분(광범위, 100%), 928.7 (M+H), B_{1b}: 8.16분 (화합물 1.002).

실시예 P.3) : 하기 화학식의 4'-데옥시-4'-(*S*)-N-메틸-메톡시카보닐아미노아버 멕틴 B1의 제조



에틸 아세테이트 5ml 및 포화 $NaHCO_3$ 용액 11.3ml 중의 4'-데옥시-4'-*(S)*-N-메틸-아미노-아버멕틴 B_1 100 mg으로 이루어진 격렬하게 교반되는 2상 용액을 아르곤하에 65℃에서 60시간 동안 포름산 메틸 에스테르 0.087ml로 처리한다. 에틸 아세테이트로 수성 후처리한 다음, 에틸 아세테이트/헥산(1:1) 중의 실리카 겔상에서 크로마토그래피로 정제하여, LC-MS 분석에서 다음 시그날을 나타내는 회전 이성체의 혼합물로서 4'-데옥시-4'-*(S)*-N-메틸-메톡시카보닐아미노-아버멕틴 B_1을 수득한다: t_{RT}: B_{1a}: 10.09분 (86.7%), 966.5 (M+Na), B_{1b}: 8.97분 (8.5%): 952.4 (M+Na) (화합물 1.003).

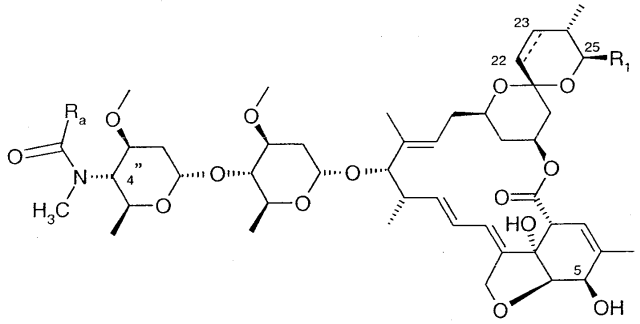
실시예 P.4) : 하기 화학식의 4'-데옥시-4'-(*S*)-N-메틸-메톡시아세틸아미노아버 멕틴 B_1의 제조

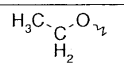
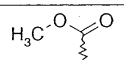


에틸 아세테이트 5ml 및 포화 $NaHCO_3$ 용액 11.3ml 중의 4'-데옥시-4'- *(S)* -N-메틸-아미노-아버멕틴 B_1 100 mg으로 이루어진 격렬하게 교반되는 2상 용액을 아르곤 대기하에 70°C에서 12시간 동안 메톡시아세틸 클로라이드 0.103ml로 처리한다. 에틸 아세테이트로 수성 후처리한 다음, CH_2Cl_2/MeOH(95:5) 중의 실리카 겔상에서 크로마토그래피하여, LC-MS 분석에서 다음 시그날을 나타내는 회전 이성체의 혼합물로서 4'-데옥시-4'- *(S)* -N-메틸-메톡시아세틸아미노-아버멕틴 B1을 수득한다: t_{RT} : B1a: 8.58-8.70분 (92.7%), 980 (M+Na), B_{1b} : 8.22분 (7.3 %), 966.5 (M+Na) (화합물 1.004).

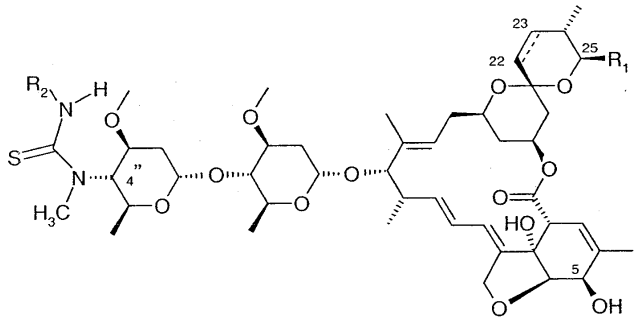
<u>실시예 P.5):</u> 유사한 방식으로, 다음 표 1A 내지 1F의 화합물을 제조하였다. 표에서, 기호 ~~~~ 는 해당 라디칼이 분자의 나머지 부분에 결합되도록 하는 결합을 나타낸다.

표 1A: 22번 및 23번 탄소원자 사이의 결합이 이중결합이고, R_1 이 이소프로필 또는 2급-부틸인 하기 화학식의 화합물



번호	R_a	LC-MS: t_{RT}	
		B_{1a} (분)	B_{1b} (분)
1A.005	H	8.58	8.30
1A.006	페닐	10.62	9.56
1A.007		10.73	9.66
1A.008		9.44	8.69

<u>표 1B:</u> 22번 및 23번 탄소원자 사이의 결합이 이중결합이고, R_1 이 이소프로필 또는 2급-부틸인 하기 화학식의 화합물



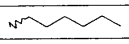
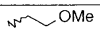
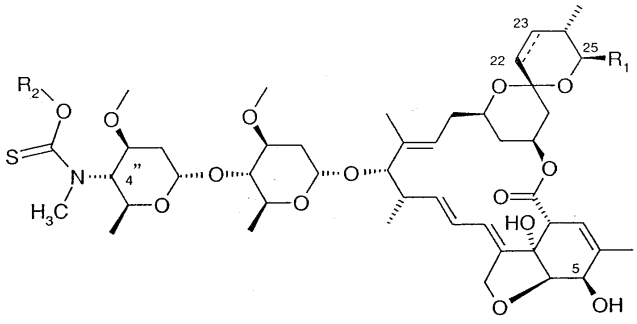
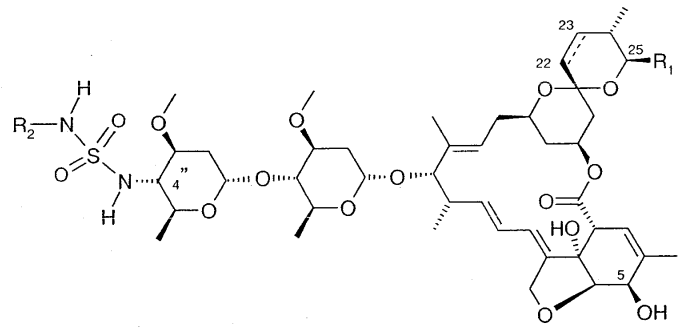
번호	R_2	LC-MS: t_{RT}	
		B_{1a} (분)	B_{1b} (분)
1B.1		10.2	
1B.2		9.8	9.2
1B.3		10.2	
1B.4		9.4	8.8
1B.5		10.8	10.1
1B.6		11.7	
1B.7		11.3	10.6
1B.8		10.6	9.9
1B.9		9.9	9.1
1B.10		9.5	8.7

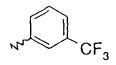
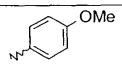
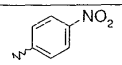
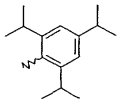
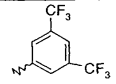
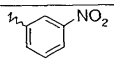
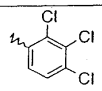
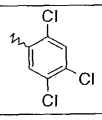
표 1C: 22번 및 23번 탄소원자 사이의 결합이 이중결합이고, R_1 이 이소프로필 또는 2급-부틸인 하기 화학식의 화합물



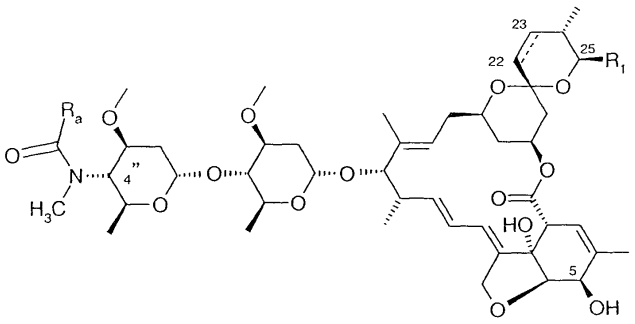
번호	R_2	LC-MS:t_{RT}	
		B_{1a} (분)	B_{1b} (분)
1C.1	에틸	11.2	10.5

표 1D: 22번 및 23번 탄소원자 사이의 결합이 이중결합이고, R_1 이 이소프로필 또는 2급-부틸인 하기 화학식의 화합물



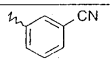
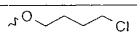
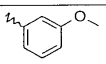
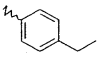
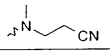
번호	R_2	LC-MS: t_{RT}	
		B_{1a} (분)	B_{1b} (분)
1D.1		11.6	11.0
1D.2		10.7	-
1D.3		11.0	
1D.4		-	-
1D.5		-	-
1D.6		12.5	12.0
1D.7		11.9	11.2
1D.8		-	-
1D.9		11.0	10.4
1D.10		-	-
1D.11		-	-
1D.12		-	-

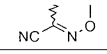
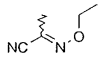
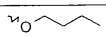
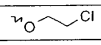
<u>표 1E:</u> 22번 및 23번 탄소원자 사이의 결합이 이중결합이고, R_1 이 이소프로필 또는 2급-부틸이며, HPLC 분석을 위해 다음 방법이 사용되는 하기 화학식의 화 합물

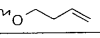


HPLC 구배 조건				
용매 A(%)	45.0 H_2O(0.1% 트리플루오로아세트산 및 10% CH_3CN을 함유함)			
용매 B(%)	55.0 CH_3CN(0.1% 트리플루오로아세트산을 함유함)			
용매 C(%)	CH_3OH			
시간[분]	A[%]	B[%]	C[%]	유속[ml/분]
0.00 3.50	45 0	55 90	0 10	3.50 3.50

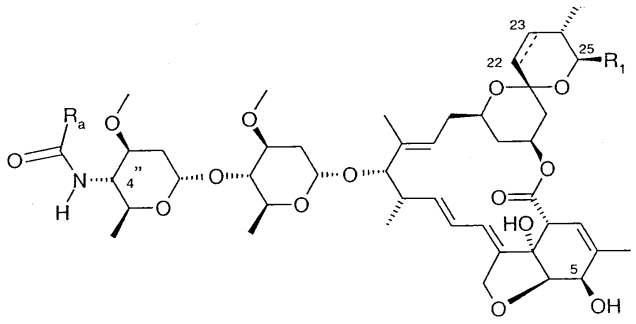
3.80 4.00	0 45	90 55	10 10	3.50 3.50
컬럼: 컬럼 길이: 컬럼 내부직경: 온도:	YMC CombiScreen ODS-AQ 30mm 4.6mm 40℃			

번호	R_a	LC-MS: t_{RT}	
		B_{1a} (분)	B_{1b} (분)
1E.1		2.20	2.00
1E.2		2.70	2.32
1E.3		2.20	2.07
1E.4		2.20	1.98
1E.5		2.30	1.98
1E.6		2.40	2.03
1E.7		2.50	2.11
1E.8		2.60	2.23
1E.9		2.80	2.40
1E.10		1.70	1.30
1E.11		2.10	2.04
1E.12		2.20	2.03
1E.13		2.30	2.03
1E.14		2.70	2.20
1E.15		2.60	2.20
1E.16		2.50	2.00

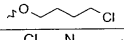
번호	R_a	LC-MS: t_{RT}	
		B_{1a} (분)	B_{1b} (분)
1E.17		1.70	1.70
1E.18		2.60	2.20
1E.19		2.40	2.19
1E.20		2.10	1.69
1E.21		2.40	1.94
1E.22		1.80	1.30
1E.23		1.60	1.40
1E.24		2.20	1.94
1E.25		2.40	2.07
1E.26		2.70	2.40
1E.27		1.60	1.60
1E.28		2.70	2.57
1E.29		2.40	1.94
1E.30		2.70	2.44
1E.31		2.70	2.19
1E.32		2.70	2.07
1E.33		2.40	2.03

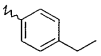
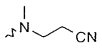
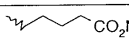
번호	R_a	LC-MS: t_{RT}	
		B_{1a} (분)	B_{1b} (분)
1E.34		2.70	1.90
1E.35		1.4	1.4
1E.36		2.40	1.90
1E.37		2.50	2.03
1E.38		1.80	1.80
1E.39		2.70	2.19
1E.40		2.20	1.90

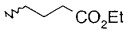
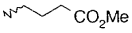
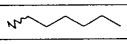
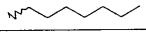
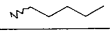
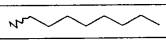
<u>표 1F:</u> 22번 및 23번 탄소원자 사이의 결합이 이중결합이고, R_1 이 이소프로필 또는 2급-부틸이며, HPLC 분석을 위해 다음 방법이 사용되는 하기 화학식의 화합물

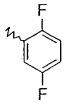
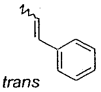
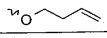


HPLC 구배 조건			
용매 A(%)	40.0 H_2O(0.1% HCO_2H를 함유함)		
용매 B(%)	60.0 CH_3CN(0.1% HCO_2H를 함유함)		
시간[분]	A[%]	B[%]	유속[ml/분]
0.00 3.50 3.80 4.00	40 0 0 40	60 100 100 60	3.50 3.50 3.50 3.50
컬럼: 컬럼 길이: 컬럼 내부직경: 온도:	YMC CombiScreen ODS-AQ 30mm 4.6mm 40℃		

번호	R_a	LC-MS: t_{RT}	
		B_{1a} (분)	B_{1b} (분)
1F.1		1.9	1.6
1F.2		2.1	1.9
1F.3		1.5	1.3
1F.4		1.8	1.5
1F.5		1.8	1.5
1F.6	 *syn*	1.4	1.2
1F.7		2.2	1.9
1F.8		1.9	1.7
1F.9		1.9	1.6
1F.10		1.6	1.4
1F.11		1.9	1.7

1F.12		2.0	1.8
1F.13		2.1	1.9
1F.14		2.2	1.9
1F.15		1.7	1.5
1F.16		1.2	1.0
1F.17		1.8	1.5
1F.18		1.9	1.6
1F.19		1.9	1.7
1F.20		1.6	1.4
1F.21		1.9	1.7
1F.22		1.9	1.7
1F.23		1.5	1.2
1F.24		1.4	1.2
1F.25		1.5	1.3
1F.26		2.0	1.7
1F.27		1.9	1.7
1F.28		1.5	1.2
1F.29		2	1.7
1F.30		1.8	1.6

1F.31		1.9	1.7
1F.32		2.0	1.8
1F.33		2.0	1.7
1F.34		1.7	
1F.35		1.5	1.3
1F.36		1.3	
1F.37		1.9	1.6
1F.38		1.7	1.5
1F.39		2.2	1.9
1F.40		1.5	1.3
1F.41		1.7	1.4
1F.42		2.1	1.8
1F.43		1.5	1.3
1F.44		1.9	1.7
1F.45		1.6	1.4
1F.46		2.4	2.1
1F.47		1.5	1.3
1F.48		1.9	1.7
1F.49		1.8	1.5
1F.50		1.3	1.1
1F.51		2.2	1.9
1F.52		2.7	2.4

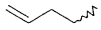
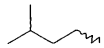
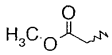
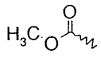
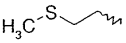
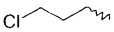
1F.53		1.8	1.5
1F.54		2.0	1.7
1F.55		1.9	1.6
1F.56		2.1	1.8
1F.57		1.7	1.5
1F.58		1.7	1.5
1F.59		1.9	1.6
1F.60		1.7	1.5
1F.61	 trans	1.9	1.7
1F.62		2.0	1.8
1F.63		2.2	1.9
1F.64		2.0	1.7

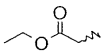
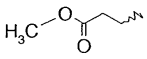
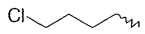
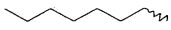
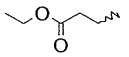
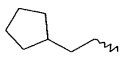
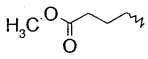
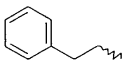
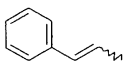
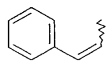
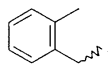
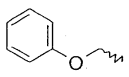
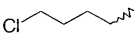
상기 제조 실시예와 유사하게, 표 2 내지 71에 기재된 화합물을 또한 제조할 수 있다. 기호  는 해당 라디칼이 Z에 결합되도록 하는 결합을 나타낸다.

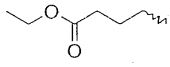
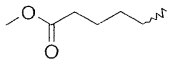
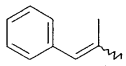
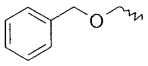
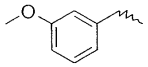
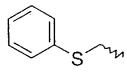
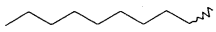
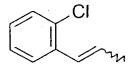
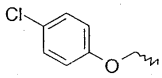
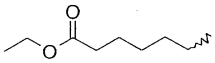
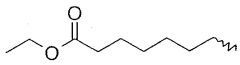
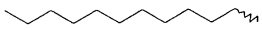
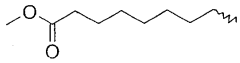
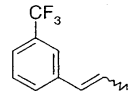
<u>표 A:</u> R_1, R_3, X 및 Z가 화학식 I에서 정의한 바와 같으며 22번 및 23번 탄소원자 사이의 결합이 이중결합인 화학식 I의 화합물

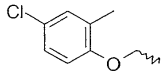
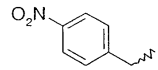
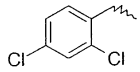
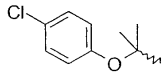
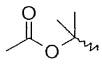
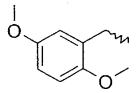
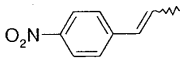
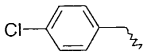
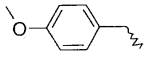
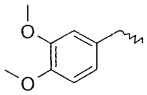
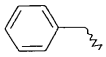
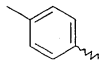
번호	R_2
A.1	H
A.2	페닐
A.3	CH_3-O-CH_2-
A.4	메틸
A.5	

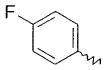
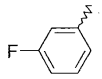
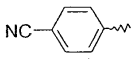
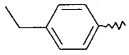
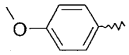
번호	R_2
A.6	에틸
A.7	
A.8	

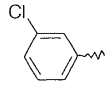
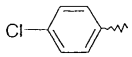
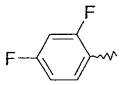
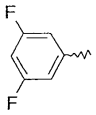
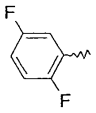
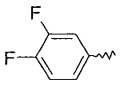
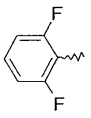
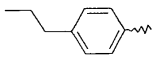
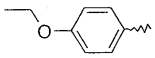
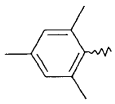
번호	R_2
A.9	사이클로프로필
A.10	이소프로필
A.11	n-프로필
A.12	n-부틸
A.13	
A.14	사이클로부틸
A.15	
A.16	이소프로필
A.17	
A.18	
A.19	
A.20	사이클로펜틸
A.21	
A.22	
A.23	
A.24	n-헥실
A.25	t-부틸
A.26	
A.27	
A.28	
A.29	
A.30	
A.31	2-Cl-에틸
A.32	사이클로헥실

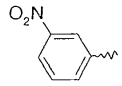
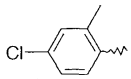
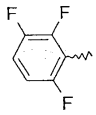
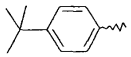
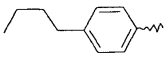
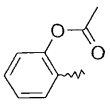
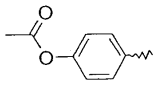
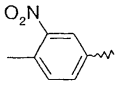
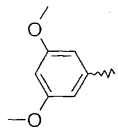
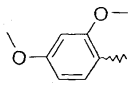
번호	R_2
A.33	
A.34	n-헵틸
A.35	
A.36	
A.37	
A.38	
A.39	
A.40	
A.41	
A.42	
A.43	
A.44	
A.45	
A.46	
A.47	
A.48	
A.49	
A.50	

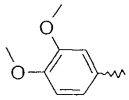
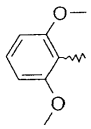
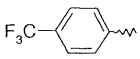
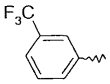
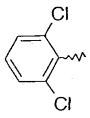
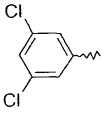
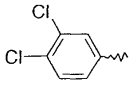
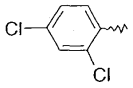
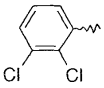
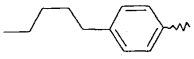
번호	R_2
A.51	
A.52	
A.53	
A.54	
A.55	
A.56	
A.57	
A.58	n-옥틸
A.59	
A.60	
A.61	
A.62	
A.63	
A.64	
A.65	
A.66	
A.67	

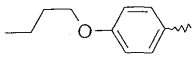
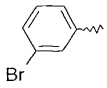
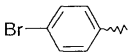
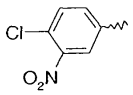
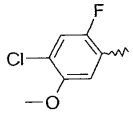
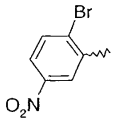
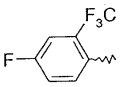
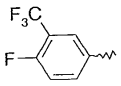
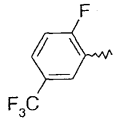
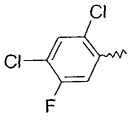
번호	R_2
A.68	
A.69	
A.70	
A.71	
A.72	
A.73	
A.74	
A.75	
A.76	
A.77	
A.78	
A.79	
A.80	
A.81	

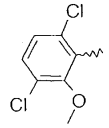
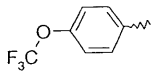
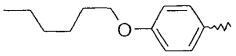
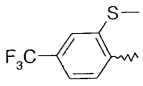
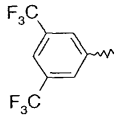
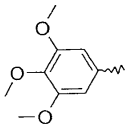
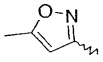
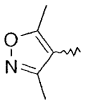
번호	R_2
A.82	
A.83	
A.84	
A.85	
A.86	
A.87	
A.88	
A.89	
A.90	
A.91	
A.92	
A.93	

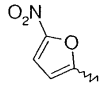
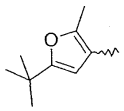
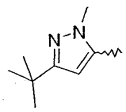
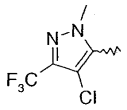
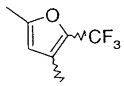
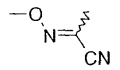
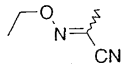
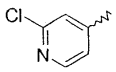
번호	R_2
A.94	
A.95	
A.96	
A.97	
A.98	
A.99	
A.100	
A.101	
A.102	
A.103	
A.104	

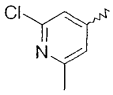
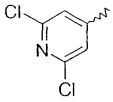
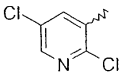
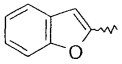
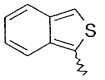
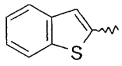
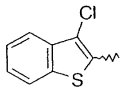
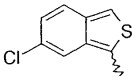
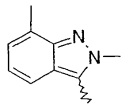
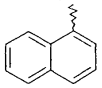
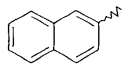
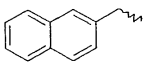
번호	R_2
A.105	
A.106	
A.107	
A.108	
A.109	
A.110	
A.111	
A.112	
A.113	
A.114	
A.115	

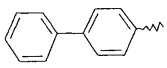
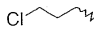
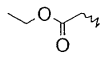
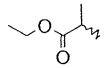
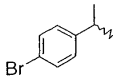
번호	R_2
A.116	
A.117	
A.118	
A.119	
A.120	
A.121	
A.122	
A.123	
A.124	
A.125	
A.126	

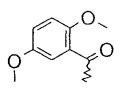
번호	R_2
A.127	
A.128	
A.129	
A.130	
A.131	
A.132	
A.133	
A.134	
A.135	
A.136	
A.137	

번호	R_2
A.138	
A.139	
A.140	
A.141	
A.142	
A.143	
A.144	
A.145	
A.146	
A.147	
A.148	

번호	R_2
A.149	
A.150	
A.151	
A.152	
A.153	
A.154	
A.155	
A.156	
A.157	
A.158	
A.159	

번호	R_2
A.160	
A.161	
A.162	
A.163	
A.164	
A.165	
A.166	
A.167	
A.168	
A.169	
A.170	
A.171	

번호	R_2
A.172	
A.173	
A.174	
A.175	
A.176	
A.177	

번호	R_2
A.178	
A.179	$(C_2H_5O)_3Si\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}$
A.180	$CCl_3\text{-}$
A.181	
A.182	
A.183	

<u>표 2:</u> R $_1$ 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=O)이며, X가 결합이고 R $_3$ 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R $_2$ 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 3: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=O)이며, X가 결합이고 R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 4: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=O)이며, X가 결합이고 R_3 이 에틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 5: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=O)이며, X가 결합이고 R_3 이 n-프로필이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 6: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=S)이며, X가 결합이고 R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 7: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=S)이며, X가 결합이고 R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 8: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=O)이며, X가 NH이고 R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 9: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=O)이며, X가 NH이고 R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 10: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=S)이며, X가 O이고 R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 11: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=S)이며, X가 O이고 R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 12 : R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=O)이며, X가 O이고 R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 13: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=O)이며, X가 O이고 R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 14: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=S)이며, X가 NH이고 R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 15: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=S)이며, X가 NH이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 16: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 $-S(O)_2-$ 이며, X가 결합이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 17: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 $-S(O)_2-$ 이며, X가 결합이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 18: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 $-S(O)_2-$ 이며, X가 결합이고, R_3 이 에틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 19: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 $-S(O)_2-$ 이며, X가 NH이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 20: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 $-S(O)_2-$ 이며, X가 NCH_3 이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 21: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=O)-이며, X가 S이고 R_3 이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 22: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=O)-이며, X가 S이고 R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 23: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=O)-이며, X가 NCH_3 이고 R_3 이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 24: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=O)-이며, X가 NCH_3 이고 R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 25: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=O)이며, X가 결합이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 26: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=O)이며, X가 결합이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 27: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=O)이며, X가 결합이고, R_3 이 에틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 28: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=O)이며, X가 결합이고, R_3 이 n-프로필이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 29: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=S)이며, X가 결합이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 30: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=S)이며, X가 결합이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 31: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=O)이며, X가 NH이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 32: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=O)이며, X가 NH이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 33: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=S)이며, X가 O이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 34: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=S)이며, X가 O이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 35: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=O)이며, X가 O이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 36: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=O)이며, X가 O이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 37: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=S)이며, X가 NH이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 38: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=S)이며, X가 NH이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 39: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 $-S(=O)_2-$ 이며, X가 결합이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 40: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 $-S(=O)_2-$ 이며, X가 결합이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 41: R_1이 사이클로헥실이고, Z가 -S(=O)$_2$-이며, X가 결합이고, R_3이 에틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 42: R_1이 사이클로헥실이고, Z가 -S(=O)$_2$-이며, X가 NH이고, R_3이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 43: R_1이 사이클로헥실이고, Z가 -S(=O)$_2$-이며, X가 NCH_3이고, R_3이 메틸이 며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 44: R_1이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=O)이며, X가 S이고, R_3이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 45: R_1이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=O)이며, X가 S이고, R_3이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 46: R_1이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=O)이며, X가 NCH_3이고, R_3이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 47: R_1이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=O)이며, X가 NCH_3이고, R_3이 CH_3이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 48: R_1이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=O)이며, X가 결합이고, R_3이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 49: R_1이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=O)이며, X가 결합이고, R_3이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 50: R_1이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=O)이며, X가 결합이고, R_3이 에틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 51: R_1이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=O)이며, X가 결합이고, R_3이 n-프로필이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 52: R_1이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=O)이며, X가 결합이고, R_3이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 53: R_1이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=S)이며, X가 결합이고, R_3이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 54: R_1이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=O)이며, X가 NH이고, R_3이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 55: R_1이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=O)이며, X가 NH이고, R_3이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 56: R_1이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=S)이며, X가 O이고, R_3이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 57: R_1이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=S)이며, X가 O이고, R_3이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 58: R_1이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=O)이며, X가 O이고, R_3이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 59: R_1이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=O)이며, X가 O이고, R_3이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 60: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=S)이며, X가 NH이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 61: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=S)이며, X가 NH이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 62: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 $-S(=O)_2-$ 이며, X가 결합이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 63: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 $-S(=O)_2-$ 이며, X가 결합이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 64: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 $-S(=O)_2-$ 이며, X가 결합이고, R_3 이 에틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 65: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 $-S(=O)_2-$ 이며, X가 NH이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 66: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 $-S(=O)_2-$ 이며, X가 NCH_3 이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 67: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=O)-이며, X가 S이고, R_3 이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 68: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=O)-이며, X가 S이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 69: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=O)-이며, X가 NCH_3 이고, R_3 이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 70: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=O)-이며, X가 NCH_3 이고, R_3 이 CH_3 이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 71: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=S)이며, X가 NCH_3 이고 R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 72: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=S)이며, X가 NCH_3 이고 R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 73: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=S)이며, X가 S이고 R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 74: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=O)-이며, X가 S이고 R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 75: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 $-S(=O)_2-$ 이며, X가 NH이고 R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 76: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 $-S(=O)_2-$ 이며, X 가 NCH_3 이고 R_3 이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 77: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=S)이며, X가 NCH_3 이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 78: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=S)이며, X가 NCH_3 이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 79: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=S)이며, X가 S이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 80: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=S)이며, X가 S이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 81: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 $-S(=O)_2-$ 이며, X가 NH이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 82: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 $-S(=O)_2-$ 이며, X가 NCH_3 이고, R_3 이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 83: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=S)이며, X가 NCH_3 이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 84: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=S)이며, X가 NCH_3 이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 85: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=S)이며, X가 S이고, R_3 이 수소이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 86: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=S)이며, X가 S이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 87: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 $-S(=O)_2-$ 이며, X가 NH이고, R_3 이 메틸이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 88: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 $-S(=O)_2-$ 이며, X가 NCH_3 이고, R_3 이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 가 표 A의 A.1 행 내지 A.183 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 89: 22번 및 2번 탄소원자 사이의 결합이 단일결합인 표 2 내지 88의 화합물.

표 B: R_1, R_3 및 Z가 화학식 I에서 정의한 바와 같고 22번 및 23번 탄소원자 사이의 결합이 이중결합인 화학식 I의 화합물.

번호	R_2	R_4
B.1	$-CH_2CH_2CH_2-$	
B.2	$-CH_2(CH_2)_2CH_2-$	
B.3	$-CH_2(CH_2)_3CH_2-$	
B.4	$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$	
B.5	$-CH_2CH(CH_3)OCH(CH_3)CH_2-$	
B.6	$-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$	
B.7	$-CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$	
B.8	$-CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2-$	

표 90: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=O)-이며, X가 N이고, R_3 이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 91: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=O)-이며, X가 N이고 R_3 이 CH_3 이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 92: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=O)-이며, X가 N이고 R_3 이 H이며, 화합물에

대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 93: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 -C(=S)-이며, X가 N이고 R_3 이 CH_3 이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 94: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 SO_2 이며, X가 N이고 R_3 이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 95: R_1 이 2급-부틸(B1a) 또는 이소-프로필(B1b)이고, Z가 SO_2 이며, X가 N이고, R_3 이 CH_3 이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 96: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=O)-이며, X가 N이고, R_3 이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 97: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=O)-이며, X가 N이고, R_3 이 CH_3 이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 98: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=S)-이며, X가 N이고, R_3 이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 99: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 -C(=S)-이며, X가 N이고, R_3 이 CH_3 이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 100: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 SO_2 이며, X가 N이고, R_3 이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 101: R_1 이 사이클로헥실이고, Z가 SO_2 이며, X가 N이고, R_3 이 CH_3 이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 102: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=O)-이며, X가 N이고, R_3 이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 103: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=O)-이며, X가 N이고, R_3 이 CH_3 이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 104: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=S)-이며, X가 N이고, R_3 이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 105: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 -C(=S)-이며, X가 N이고, R_3 이 CH_3 이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 106: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 SO_2 이며, X가 N이고, R_3 이 H이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 107: R_1 이 1-메틸-부틸이고, Z가 SO_2 이며, X가 N이고, R_3 이 CH_3 이며, 화합물에 대한 치환체 R_2 및 R_4 가 표 B의 B.1 행 내지 B.8 행 중 어느 하나에 상응하는 화학식 I의 화합물.

표 108: 22번 및 23번 탄소원자 사이의 결합이 단일결합인 표 72 내지 89의 화합물.

작물 보호에서 사용하기 위한 제형 실시예 (%=중량%)

실시예 F1: 유화성 농축액 (a) (b) (c)

활성 성분 25% 40% 50%

칼슘 도데실벤젠설포네이트 5% 8% 6%

피마자유 폴리에틸렌 글리콜

에테르(36mol EO) 5% - -

트리부틸페놀 폴리에틸렌 글리콜

에테르(30mol EO) - 12% 4%

사이클로헥사논 - 15% 20%

크실렌 혼합물 65% 25% 20%

미분된 활성 성분과 첨가제를 함께 혼합하여, 물로 희석시 목적하는 농도의 에멀젼이 생성되는 유화성 농축액을 수득한다.

실시예 F2: 용액 (a) (b) (c) (d)

활성 성분 80% 10% 5% 95%

에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 20% - -

폴리에틸렌 글리콜(분자량 400) 70% - -

N-메틸-2-피롤리돈 20% 20% 1% 5%

에폭시화 코코넛유 - - - 1%

벤진(비등 범위 160 내지 190°C) - - 94% -

미분된 활성 성분과 첨가제를 함께 혼합하여, 미세적 형태로 적용하기에 적합한 용액을 수득한다.

실시예 F3: 과립 (a) (b) (c) (d)

활성 성분 5% 10% 8% 21%

카올린 94% - 79% 54%

고분산 규산 1% - 13% 7%

애타풀자이트 - 90% - 18%

활성 성분을 디클로로메탄속에 용해시키고, 용액을 담체 혼합물에 분부하고, 용매를 진공하에 증발 제거한다.

실시예 F4: 습윤성 분말 (a) (b) (c)

활성 성분 25% 50% 75%

나트륨 리그노설페이트 5% 5% -

나트륨 라우릴 설페이트 3% - 5%

나트륨 디이소부틸나프탈렌설포네이트 - 6% 10%

옥틸페놀 폴리에틸렌 글리콜 에테르 - 2% -

(7 내지 8mol EO)

고분산 규산 5% 10% 10%

카올린 62% 27% -

활성 성분과 첨가제를 함께 혼합하고, 혼합물을 적합한 밀에서 분쇄시켜, 물로 희석하여 목적하는 농도의 현탁액이 형성될 수 있는 수화제를 수득한다.

실시예 F5: 유화성 농축액

활성 성분 10%

옥틸페놀 폴리에틸렌 글리콜 에테르 3%

(4 내지 5mol EO)

칼슘 도데실벤젠설포네이트 3%

피마자유 폴리에틸렌 글리콜 에테르 4%

(36mol EO)

사이클로헥사논 30%

크실렌 혼합물 50%

미분된 활성 성분과 첨가제를 함께 혼합하여, 물로 희석시 목적하는 농도의 에멀젼이 생성되는 유화성 농축액을 수득한다.

실시예 F6: 압출 과립

활성 성분 10%

나트륨 리그노설포네이트 2%

카복시메틸셀룰로즈 1%

카올린 87%

활성 성분과 첨가제를 함께 혼합하고, 혼합물을 분쇄시키고, 물로 습윤화시키고 압출시키고 과립화시키고, 과립을 공기 스트림에서 건조시킨다.

실시예 F7: 피복된 과립

활성 성분 3%

폴리에틸렌 글리콜(분자량 200) 3%

카올린 94%

미분된 활성 성분을 혼합기내에서 폴리에틸렌 글리콜로 습윤화된 카올린에 균일하게 적용하여 비-분진 피복된 과립을 수득한다.

실시예 F8: 현탁 농축액

활성 성분 40%

에틸렌 글리콜 10%

노닐페놀 폴리에틸렌 글리콜 에테르(15mol EO) 6%

나트륨 리그노설포네이트 10%

카복시메틸셀룰로즈 1%

포름알데히드 수용액(37%) 0.2%

수성 실리콘 오일 에멀젼(75%) 0.8%

물 32%]

미분된 활성 성분과 첨가제를 함께 혼합하여, 물로 희석시 목적하는 농도의 현탁액이 생성되는 현탁 농축액을 수득한다.

생물학적 실시예

실시예 B1: 스포도프테라 리토랄리스(Spodoptera littoralis)에 대한 작용

어린 대두 식물에 시험 화합물 12.5ppm을 포함하는 수성 에멀젼 분무 혼합물을 분무하고, 분무-피복물이 건조된 후, 제1 단계에서 식물에 스포도프테라 리토랄리스 유충 10마리를 접종시킨 다음, 플라스틱 용기내에 놓는다. 3일 후, 개체수 감소율(%) 및 식해(食害)의 감소율(% 활성)을, 처리된 식물에서의 죽은 유충의 수 및 식해와 미처리된 식물에서의 죽은 유충의 수 및 식해를 비교하여 측정한다.

상기 표의 화합물들은 본 시험에서 우수한 활성을 나타낸다. 특히, 화합물 1.002, 1.004 및 1.005가 본 시험에서 90% 이상의 활성을 나타낸다.

실시예 B2: 스포도프테라 리토랄리스에 대한 전신 작용

옥수수 실생을 시험 화합물 12.5ppm을 포함하는 시험 용액속에 놓는다. 6일 후, 잎을 잘라내어 페트리 접시내의 습윤한 여과지 위에 놓고, L_1 단계에서 12 내지 15마리의 스포도프테라 리토랄리스 유충으로 감염시킨다. 4일 후, 개체수 감소율(%)(% 활성)을, 처리된 식물에서의 죽은 유충의 수와 처리되지 않은 식물에서의 죽은 유충의 수를 비교하여 측정한다.

상기 표의 화합물들은 본 시험에서 우수한 활성을 나타낸다. 특히, 화합물 1.001 내지 1.008이 본 시험에서 90% 이상의 활성을 나타낸다.

실시예 B3: 헬리오티스 비레센스(Heliothis virescens)에 대한 작용

0 내지 24시간이 지난 헬리오티스 비레센스의 30 내지 35개의 알을 인공 영양물 층 위의 페트리 접시내의 여과지에 놓는다. 이어서, 시험 화합물 12.5ppm을 포함하는 시험 용액 0.8ml을 상기 여과지에 피펫으로 옮긴다. 6일 후, 평가를 수행한다. 개체수 감소율(%)(% 활성)을, 상기 여과지 위의 죽은 알 및 유충의 수와 미처리된 여과지 위의 죽은 알 및 유충의 수를 비교하여 측정한다.

상기 표의 화합물들은 본 시험에서 우수한 활성을 나타낸다. 화합물 1.002, 1.004 및 1.005가 본 시험에서 90% 이상의 활성을 나타낸다.

실시예 B4: 플루텔라 크실로스텔라 유충에 대한 작용

어린 양배추 식물에 시험 화합물 12.5ppm을 포함하는 수성 에멀젼 분말 혼합물을 분무하고, 분무-피복물이 건조된 후, 제 1단계에서 플루텔라 크실로스텔라의 유충 10 마리를 접종시키고, 플라스틱 용기내에 놓는다. 3일 후, 평가를 수행한다. 개체수 감소율(%) 및 식해의 감소율(% 활성)을, 처리된 식물에서의 죽은 유충의 수 및 식해와 미처리된 식물에서의 죽은 유충의 수 및 식해를 비교하여 측정한다.

표 1의 화합물은 본 시험에서 플루텔라 크실로스텔라에 대한 우수한 활성을 나타낸다. 특히, 화합물 1.002, 1.004 및 1.005가 본 시험에서 90% 이상의 활성을 나타낸다.

실시예 B5: 디아브로티카 발테아타(Diabrotica balteata)에 대한 작용

옥수수 실생에 시험 화합물 12.5ppm을 포함하는 수성 에멀젼 분무 혼합물을 분무하고, 분무-피복물을 건조시킨 후, 제2 단계에서 디아브로티카 발테아타의 유충 10마리를 접종시킨 다음, 플라스틱 용기내에 놓는다. 6일 후, 개체수의 감소율(%)(% 활성)을, 처리된 식물에서의 죽은 유충의 수와 미처리된 식물에서의 죽은 유충의 수를 비교하여 측정한다.

상기 표의 화합물들은 본 시험에서 우수한 활성을 나타낸다. 특히, 화합물 1.002, 1.004 및 1.005가 본 시험에서 90 % 이상의 활성을 나타낸다.

실시예 B6: 테트라니쿠스 우르티카에(Tetranychus urticae)에 대한 작용

어린 대두 식물에 테트라니쿠스 우티카에의 혼합된 개체군을 접종시키고, 1일 후, 시험 화합물 12.5ppm을 포함하는 수성 에멀젼 분무 혼합물을 분무하고, 6일 동안 25℃에서 배양한 다음, 평가한다. 개체수 감소율(%)(% 활성)을, 처리된 식물에서의 죽은 알, 유충 및 성충의 수와 미처리된 식물에서의 죽은 알, 유충 및 성충의 수를 비교하여 측정한다.

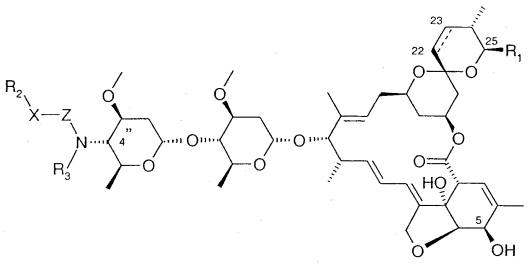
상기 표의 화합물들은 본 시험에서 우수한 활성을 나타낸다. 특히, 화합물 1.002, 1.004 및 1.005가 본 시험에서 90 % 이상의 활성을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

각 경우 유리 형태 또는 염 형태인, 4' 위치에 (S) 배위를 갖고 22번 및 23번 탄소원자 사이의 결합이 단일결합 또는 이중결합인 화학식 I의 화합물 및 경우에 따라, 이의 E/Z 이성체, E/Z 이성체의 혼합물 및/또는 호변이성체.

화학식 I



상기 화학식에서,

R_1 은 C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_8 사이클로알킬; 또는 C_2-C_{12} 알케닐이고,

R_2 는 H, C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_2-C_{12} 알키닐, C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알킬, C_3-C_8 사이클로알킬, -C(=O)-R_5, 아릴 또는 헤테로아릴[여기서 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_2-C_{12} 알키닐, C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알킬, C_3-C_8 사이클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴 치환체는 비치환되거나 일치환 내지 오치환될 수 있다]이며;

R_3 은 H, C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_2-C_{12} 알케닐 또는 C_2-C_{12} 알키닐[여기서, C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_2-C_{12} 알케닐 및 C_2-C_{12} 알키닐 치환체는 비치환되 거나 일치환 내지 오치환될 수 있다]이고;

X는 결합, O, NR_4 또는 S이며;

Z는 C=O, C=S 또는 SO_2 이고;

R_4 는 H, C_1-C_8 알킬, C_3-C_8 사이클로알킬, C_2-C_8 알케닐, C_2-C_8 알키닐, 벤질 또는 -C(=O)-R_5 이거나;

R_2 와 R_4 는 함께 3원 내지 7원의 알킬렌 또는 알케닐렌 브릿지[여기서, 알킬렌 또는 알케닐렌 브릿지는 비치환되거나 일치환 내지 삼치환되고, 3원 내지 7원의 알킬렌- 또는 알케닐렌-브릿지의 메틸렌 그룹중 하나는 O, NH, S, S(=O) 또는 SO_2 에 의해 치환될 수 있다]이며,

여기서, R_2, R_3 및 R_4 하에 정의한 바와 같은 상기한 알킬, 알케닐, 알키닐, 사이클로알킬, 알킬렌, 알케닐렌, 아릴 및 헤테로아릴 라디칼의 치환체는 OH, =O, 할로겐, 할로-C_1-C_2 알킬, CN, NO_2, -N_3, 비치환되거나 1개 내지 3개의 메틸 그룹에 의해 치환된 C_3-C_8 사이클로알킬; 노르보르닐레닐; 비치환되거나 1개 내지 3개의 메틸 그룹에 의해 치환된 C_3-C_8 사이클로알케닐; C_3-C_8 할로사이클로알킬, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알킬, C_3-C_8 사이클로알콕시, C_1-C_{12} 할로알콕시, C_1-C_{12} 알킬티오, C_3-C_8 사이클로알킬티오, C_1-C_{12} 할로알킬티오, C_1-C_{12} 알킬설피닐, C_3-C_8 사이클로알킬설피닐, C_1-C_{12}-할로알킬설피닐, C_3-C_8-할로사이클로알킬설피닐, C_1-C_{12} 알킬설포닐, C_3-C_8 사이클로알킬설포닐, C_1-C_{12} 할로알킬설포닐, C_3-C_8 할로사이클로알킬설포닐, C_2-C_8-알케닐, C_2-C_8 알키닐, NH(C_1-C_6 알킬), -N(C_1-C_6 알킬)$_2$, -C(=O)R_5, -NHC(=O)R_6, =NO-C_1-C_6 알킬, -P(=O)(OC_1-C_6 알킬)$_2$; 아릴, 헤테로사이클릴, 아릴옥시, 헤테로사이클릴옥시; 및 환에서의 치환 가능성에 따라 OH, =O, 할로겐, CN, NO_2, -N_3, C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_8 사이클로알킬, C_1-C_{12} 할로알킬, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_{12} 할로알콕시, C_1-C_{12} 알킬티오, C_1-C_{12} 할로알킬티오, C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알킬, 디메틸아미노-C_1-C_6 알콕시, C_2-C_8 알케닐, C_2-C_8 알키닐, 페녹시 및 페닐-C_1-C_6 알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택된 치환체에 의해 일치환 내지 오치환된 아릴, 헤테로사이클릴, 아릴옥시 및 헤테로사이클릴옥시; 비치환되거나 할로겐, 메톡시, 트리플루오로메틸 및 트리플루오로메톡시로부터 서로 독립적으로 선택되는 1개 내지 3개의 치환체에 의해 치환된 페녹시; 비치환되거나 할로겐, 메톡시, 트리플루오로메틸 및 트리플루오로메톡시로부터 서로 독립적으로 선택되는 1개 내지 3개의 치환체에 의해 방향족 환에서 치환되는 페닐-C_1-C_6 알콕시; 페닐-C_2-C_6-알케닐, 페닐-C_2-C_6-알키닐, 메틸렌디옥시, -C(=O)R_5, -O-C(=O)R_6, -NH-C(=O)R_6, NH_2, NH(C_1-C_{12} 알킬), N(C_1-C_{12} 알킬)$_2$, C_1-C_6 알킬설피닐, C_3-C_8 사이클로알킬설피닐, C_1-C_6 할로알킬설피닐, C_3-C_8 할로사이클로알킬설피닐, C_1-C_6 알킬설포닐, C_3-C_8 사 이클로알킬설포닐, C_1-C_6 할로알킬설포닐 및 C_3-C_8 할로사이클로알킬설포닐로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;

R_5 는 H, OH, SH, NH_2, NH(C_1-C_{12} 알킬), N(C_1-C_{12} 알킬)$_2$, C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_8 사이클로알킬, C_1-C_{12} 할로알킬, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_{12} 할로알콕시, C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알콕시, C_1-C_{12} 알킬티오, C_2-C_8 알케닐옥시, C_2-C_8 알키닐옥시; 페닐, 페녹시, 벤질옥시, NH-페닐, -N(C_1-C_6 알킬)-페닐, NH-C_1-C_6-알킬-C(=O)-R_7, -N(C_1-C_6 알킬)-C_1-C_6 알킬-C(=O)-R_7; 또는 각각이 할로겐, C_1-C_6-알콕시, C_1-C_6 할로알킬 및 C_1-C_6 할로알콕시로부터 서로 독립적으로 선택되는 1개 내지 3개의 치환체에 의해 방향족 환에서 치환되는 페닐, 페녹시, 벤질옥시, NH-페닐 또는 -N(C_1-C_6 알킬)-페닐이며;

R_6 은 H, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 할로알킬, C_2-C_8 알케닐, C_2-C_8 알키닐, 페닐, 벤질, NH_2, NH(C_1-C_{12} 알킬), N(C_1-C_{12} 알킬)$_2$, -NH-페닐 또는 -N(C_1-C_{12} 알킬)-페닐이고;

R_7 은 H, OH, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알콕시, C_2-C_8 알케닐옥시, 페닐, 페녹시, 벤질옥시, NH_2, NH(C_1-C_{12} 알킬), N(C_1-C_{12} 알킬)$_2$, -NH-페닐 또는 -N(C_1-C_{12} 알킬)-페닐이고,

단, X가 결합이고, R_2 가 CH_3 또는 2-아미노에틸이고, R_3 이 수소이고, 22번 및 23번 탄소원자 사이의 결합이 이중결합이고 R_1 이 i-프로필 또는 2급 부틸인 경우, Z 는 C=0가 아니다.

청구항 2.
제1항에 있어서, R_2 가 C_1-C_6 알콕시-C_1-C_6 알킬인 화학식 I의 화합물.

청구항 3.
제1항에 있어서, 그룹 R_2-X-Z가 -C(=O)H인 화학식 I의 화합물.

청구항 4.
제1항에 있어서, 그룹 -NR_3-Z-X-R_2 가 -N(CH_3)C(=O)CH_3 인 화학식 I의 화합물.

청구항 5.
활성 성분으로서의 제1항에 따른 화학식 I의 화합물 하나 이상 및 하나 이상의 보조제를 포함하는 살충 조성물.

청구항 6.
제5항에 따른 조성물을 해충 또는 이의 서식지에 적용함을 포함하는, 해충의 방제 방법.

청구항 7.
활성 성분과 보조제(들)을 친밀하게 혼합하고/하거나 분쇄함을 포함하는, 제5항에 따른, 하나 이상의 보조제를 포함하는 조성물의 제조 방법.

청구항 8.
제5항에 따른 조성물을 제조하기 위한 제1항에 따른 화학식 I의 화합물의 용도.

청구항 9.
해충 방제시 제5항에 따른 조성물의 용도.

청구항 10.
식물 번식 물질 또는 식물 번식 물질의 이식 위치를 처리함을 포함하여, 식물 번식 물질을 보호하기 위한 제6항에 따르는 방법.