

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C07C 275/28

(45) 공고일자 1991년 10월 10일
(11) 공고번호 특 1991-0008136

(21) 출원번호	특 1984-0000260	(65) 공개번호	특 1984-0007574
(22) 출원일자	1984년 01월 21일	(43) 공개일자	1984년 12월 08일
(30) 우선권주장	83,00236 1983년 01월 24일 네덜란드(NL)		
(71) 출원인	듀파르 인터내셔널 리서취 비.브이. 이.제이.메비어스 네덜란드왕국 웨스프 씨.제이. 판 호우텐란 36		
(72) 발명자	마리우스 에스. 브로우워 네덜란드왕국 웨스프 씨. 제이. 판 호우텐란 36 아놀더스 씨. 그로쓰커어트 네덜란드왕국 웨스프 씨. 제이. 판 호우텐란 36		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 김영우 (책자공보 제2509호)

(54) 벤조일우레아 화합물의 제조방법

요약

내용 없음.

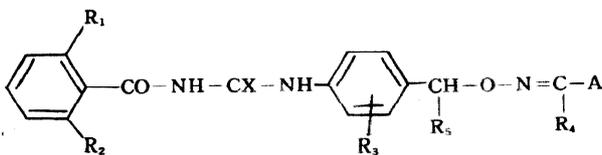
명세서

[발명의 명칭]

벤조일우레아 화합물의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 살충제 및 살비제로서 유용한 하기 일반식(I)의 신규 벤조일우레아 화합물의 제조방법에 관한 것이다.



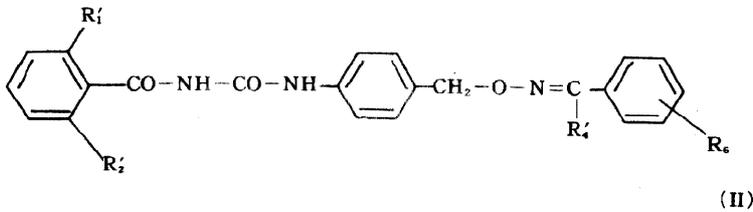
(I)

상기 일반식에서 R₁은 할로겐 원자이고, R₂는 수소원자 또는 할로겐원자이며, R₃는 수소원자이거나, 염소, 메틸 및 트리플루오로메틸로 이루어진 그룹 중에서 선택한 한개 또는 두개의 치환체이고, R₄는 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬그룹 또는 탄소수 3 내지 6의 시클로알킬그룹이며, R₅는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬그룹이고, A는 페닐그룹, 또는 1 또는 2개의 질소원자를 함유한 헤테로아릴 그룹[이들 그룹은 할로겐, 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 탄소수 1 내지 4의 할로알킬 및 탄소수 1 내지 4의 할로알콕시로 이루어진 그룹 중에서 선택한 1 내지 3개의 치환체로 치환될 수 있다]이고, X는 산소원자 또는 황원자이다.

본 발명은 또한 상기 화합물을 함유하는 살충제 및 살비제 조성물, 곤충 및 응애류를 방제하기 위한 이들 조성물의 용도를 제공한다.

살충작용을 나타내는 N-벤조일-N'-페닐우레아 화합물은 네덜란드왕국 특허원 제7105350호에 공지되어 있다. 다음 문헌에는 살충 및 살비 작용을 하는 벤조일 우레아 화합물[예, N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-(4-벤질옥시페닐)우레아]이 기술되어 있다[참조 : Chem. Abstracts 91, 20141(1979)]. 그러나 이러한 화합물은 실질적으로 허용되는 투여량으로는 현저한 살비작용을 나타내지 못하였다.

본 발명 화합물중 특히, 하기 일반식(II)의 화합물이 우수한 살비작용을 나타낸다.



상기 일반식에서 R₁' 및 R₂'는 둘 다 불소원자이거나 R₁'는 염소원자이고 R₂'는 수소원자이며, R₄'는 n-프로필, 이소프로필 또는 시클로프로필 그룹이고, R₆'는 수소원자이거나 할로겐, 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 탄소수 1 내지 4의 할로알킬 및 탄소수 1 내지 4의 할로알콕시로 이루어진 그룹 중에서 선택한 1 내지 2개의 치환체이다.

상기 일반식(II)의 화합물 중 N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-(α-시클로프로필-4-클로로벤질리덴아미노옥시메틸)페닐]우레아(1)가 곤충 및 응애류를 방제하기 위해 가장 적절하게 사용된다.

그 외에 살충 및 살비 작용을 하는 본 발명에 의한 신규 벤조일우레아 화합물의 예를 들면 하기와 같다 :

- (2) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-(1-페닐프로필리덴아미노옥시메틸)페닐]우레아,
- (3) N-(2-클로로벤조일)-N'-[4-(1-페닐프로필리덴아미노옥시메틸)페닐]우레아,
- (4) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-(1-페닐부틸리덴아미노옥시메틸)페닐]우레아,
- (5) N-(2-클로로벤조일)-N'-[4-(1-페닐-2-메틸프로필리덴아미노옥시메틸)페닐]우레아,
- (6) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-{1-(4-클로로페닐)프로필리덴아미노옥시메틸}-페닐]우레아,
- (7) N-(2-클로로벤조일)-N'-[4-{1-(4-클로로페닐)부틸리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (8) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-{1-(4-클로로페닐)부틸리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (9) N-(2-클로로벤조일)-N'-[4-{1-(4-클로로페닐)-2-메틸프로필리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (10) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-{1-(4-클로로페닐)-2-메틸프로필리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (11) N-(2-클로로벤조일)-N'-[4-{1-(2, 4-디클로로페닐)펜틸리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (12) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-{1-(2, 4-디클로로페닐)펜틸리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (13) N-(2-클로로벤조일)-N'-[4-{1-(3, 4-디클로로페닐)펜틸리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (14) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-{1-(3, 4-디클로로페닐)부틸리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (15) N-(2-클로로벤조일)-N'-[4-{1-(피리달-2)부틸리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (16) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-{1-(피리달-2)부틸리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (17) N-(2-클로로벤조일)-N'-[4-(α-시클로프로필-4-클로로벤질리덴아미노옥시메틸)페닐]우레아,
- (18) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-{1-(4-클로로페닐)에틸리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (19) N-(2-클로로벤조일)-N'-[4-(1-페닐프로필리덴아미노옥시메틸)페닐]우레아,
- (20) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-벤질리덴아미노옥시메틸페닐]우레아,
- (21) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-{1-(4-메틸페닐)펜틸리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (22) N-(2-클로로벤조일)-N'-[4-{1-(2, 4-디클로로페닐)부틸리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (23) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-{1-(2, 4-디클로로페닐)부틸리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (24) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-{1-(3, 4-디클로로페닐)부틸리덴아미노옥시메틸}페닐]티오우레아,
- (25) N-(2-클로로벤조일)-N'-[3-클로로-4-{1-(2, 4-디클로로페닐)부틸리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (26) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[3-클로로-4-{1-(2, 4-디클로로페닐)부틸리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (27) N-(2-클로로벤조일)-N'-[4-{1-(4-메톡시페닐)부틸리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (28) N-(2-클로로벤조일)-N'-[3-클로로-4-(1-페닐부틸리덴아미노옥시메틸)페닐]우레아,
- (29) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[3-클로로-4-(1-페닐)부틸리덴아미노옥시메틸]페닐]우레아,
- (30) N-(2-클로로벤조일)-N'-[4-{1-(4-메틸페닐)펜틸리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,
- (31) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-{1-(4-트리플루오로메틸페닐)-2-메틸프로필리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,

틸}페닐]우레아,

(32) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-{1-(4-브로모페닐)-2-메틸프로필리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,

(33) N-(2-클로로벤조일)-N'-[4-{1-(1-페닐부틸리덴아미노옥시)에틸}페닐]우레아,

(34) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-{1-(1-페닐부틸리덴아미노옥시)에틸}페닐]우레아,

(35) N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-(1-페닐-2-메틸프로필리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,

(36) N-(2-클로로벤조일)-N'-[4-{1-(4-클로로페닐)프로필리덴아미노옥시메틸}페닐]우레아,

본 발명에 의한 신규 벤조일우레아 화합물은 두 종류의 입체이성체, 즉 syn- 및 anti- 형태로 존재할 수 있으며, 이들 입체이성체는 어떠한 비율로도 혼합된다. 필요한 경우에, 이들 입체이성체는 이러한 목적을 위해 공지된 방법(예, 재결정화법 및/또는 컬럼 크로마토그래피법)을 사용하여 서로 분리할 수 있다. 활성도는 입체 배위에 의해 영향을 받을 수 있다.

본 발명에 의한 화합물은, 수의학 및 위생약학분야에 있어서, 응애류 방제 및 예를 들어 저장곡류에 대한 곤충류의 습격으로부터의 조직보호는 물론 농학 및 원예학, 임학 및 지표수에 있어서, 응애류 및 곤충류를 방제하기 위하여 사용할 수 있다.

본 발명에 의한 화합물은 또한 온혈동물(예, 소, 돼지, 닭)의 퇴비에 서식하는 곤충류를 방제하는데도 유용하다. 이러한 사용을 목적으로, 유효 화합물을, 예를 들어 사료와 함께 혼합하여 동물에 경구 투여하여 이 화합물이 퇴비에 존재하도록 할 수 있다(through-feeding).

본 발명에 의한 화합물은 특히 응애류 및 곤충류의 유충 및 알에 효과적이다. 원칙적으로, 이 화합물은 문헌에 기술되어 있는 모든 곤충류에 대해 사용할 수 있다[참조 : Pestic, sci. 9, 373-386(1978)].

실제적인 살충목적으로 사용하기 위하여, 본 발명에 의한 물질들을 일반적으로 조성물로 제조한다. 이러한 조성물에 있어서, 유효물질들을 고체 담체와 혼합하거나 액성 담체 물질에 용해 또는 분산시킨 후, 필요에 따라 보조물질(예, 유화제, 습윤제, 분산제 및 안정화제)과 혼합한다.

본 발명에 따르는 조성물들의 예로는 수용액과 분산액, 오일상 용액과 오일상 분산액, 유기용매중에 용해시킨 용액, 페이스트(pastes), 분진, 분산성분말, 혼합성 오일, 과립, 펠릿, 역전상 유상액, 에어로졸 조성물 및 훈증캔들 등이 있다.

분산성 분말, 페이스트, 혼합성 오일은 사용전 또는 사용도중에 희석하여 쓰는 농축형태의 조성물이다.

역전상 유상액 및 유기용매 중에 용해시켜 만든 용액은 주로 공기중의 사용, 즉, 비교적 작은 양의 조성물로 넓은 부위를 처리하는데 사용한다. 역전상 유상액은 분무기로 분무하기 직전 또는 심지어는 분무하는 동안에 유효물질의 오일 상 용액 또는 오일상 분산액 중에 물을 첨가하여 유화시킴으로써 제조될 수 있다. 유기용매중에 유효물질을 용해시킨 용액은 식물독성-감소 물질(예, 울 지방(wool fat), 울 지방산 또는 울 지방산 알코올)과 함께 제공할 수 있다. 몇몇 형태의 조성물들은 하기 실시예를 통해 자세히 설명된다.

과립 조성물은, 예를 들어, 용매에 활성물질을 용해시키거나 희석액에 분산시킨 다음, 이렇게 하여 형성된 용액/현탁액을 필요한 경우에, 결합제의 존재하에 과립담체물질[예, 다공성 과립(예, 경석 및 아타클레이), 무기성인 비-다공성 과립(예, 모래 또는 분쇄된 이회토), 또는 유기성 과립(예, 건조된 커피입자, 자른 담배줄기 및 분쇄된 옥수수수속)]중에 함침시켜 제조한다. 과립조성물은 또한 유효물질을 윤활제 및 결합제의 존재하에 분말화된 무기물과 함께 압축시켜 제조할 수 있으며, 이 압축 생성물을 목적인 입자크기로 분쇄하여 체로 칠 수 있다.

또한 과립조성물을, 다른 방법으로서, 분말형태로 된 유효물질을 분말화된 충전제와 함께 혼합한 다음 이 혼합물을 액체와 혼합시킨 후 입상화하여 목적인 입자크기로 제조할 수도 있다.

분진은 유효물질을 분말화된 불활성 고형담체물질(예, 톨컴)와 함께 잘 혼합하여 제조할 수 있다.

분산성 분말은 10 내지 80중량부의 고형 불활성 담체(예, 카올린, 백운석, 깁스, 초오크, 벤토나이트, 아타풀가이트, 콜로이드성 SiO₂ 또는 이들의 혼합물)을 10 내지 80중량부의 유효물질, 1 내지 5 중량부의 분산제(예, 이러한 목적으로 알려져 있는 알킬나프탈렌 술포네이트 또는 리그닌 술포네이트), 바람직하게 0.5 내지 5중량부의 습윤제(예, 지방알코올 술페이트, 알킬아릴술포네이트, 지방산 축합 생성물 또는 폴리옥시메틸렌 화합물) 및 필요한 경우에 사용되는 그 외의 첨가체들과 함께 혼합하여 제조한다.

혼화성 오일을 제조하기 위하여, 유효화합물을 바람직하게 물과 약간만 혼합되는 적절한 용매에 용해시킨 후, 한 종류 이상의 유화제를 이 용액에 첨가한다. 이 때 사용되는 적절한 용매의 예로는, 크실렌, 톨루엔, 방향성이 풍부한 석유증류액(예, 나프타용매), 증류시킨 타르오일 및 이들 액체의 혼합물 등이 있다. 사용할 수 있는 유화제로서의 예를 들면, 폴리옥시메틸렌 화합물 및/또는 알킬 알릴 술포네이트가 있다. 이들 혼화성 오일내에 함유된 유효화합물의 농도는, 예를 들어 2 내지 50 중량% 정도로 매우 다양하다.

혼화성 오일 이외의 액체이면서 고농축된 일급조성물로서는, 물에 쉽게 혼합되는 액체(예, 글리콜 또는 글리콜 에테르)내에 유효물질을 첨가하여 만든 용액을 들 수 있는데, 이 용액에는 분산제 및, 필요한 경우에, 계면-활성물질을 첨가한다. 분무하기 직전 또는 분무하는 동안에 물로 희석할 경우, 유효물질의 수성분산액이 제조된다.

본 발명에 따른 에어러졸(aerosol) 조성물은, 유효물질을 경우에 따라 용매, 또는 분출제(propellant)로 사용할 휘발성 액체[예, 메탄 및 에탄의 염소-불소 유도체, 저급 탄화수소 혼합물 또는 기체(예, 이산화탄소, 질소 및 일산화질소)]에 혼합시키는 통상적인 방법으로 제조된다.

연소되는 동안 살충성 연기를 발생할 수 있는 혼증캔들 또는 혼증분말(즉, 조성물)은, 연소성 혼합물[여기에는 연료로서 당 또는 목재(과립형태가 바람직하다), 연소를 지속시키는 물질(예, 질산암모늄, 염산칼륨) 및 더 나아가 연소를 지연시키는 물질(예, 카올린, 벤토나이트 및/또는 교질상 규산)등이 함유될 수 있다]에 유효물질을 용해시켜 제조한다.

상술한 성분 외에도 본 발명에 따른 약제 조성물에는 이러한 약제 제조시에 사용되는 공지된 그외의 물질도 함유할 수 있다. 예를 들면, 윤활제[즉, 칼슘 스테아레이트 또는 마그네슘 스테아레이트]를 분산성 분말 또는 과립화할 혼합물에 첨가할 수 있다. "점착물"[예, 폴리비닐알콜 셀룰로오스 유도체 또는 다른 콜로이드성 물질(예, 카제인)]을 첨가하여 작물에 대한 살충제의 점착을 증진시킬 수 있다. 또 담체물질 또는 보조물질(예, 울지방 또는 울지방 알콜)을 첨가하여 활성물질로 인한 약해(藥害)를 감소시킬 수 있다.

그 자체가 살충제로 공지된 화합물도 역시 본 발명에 의한 조성물과 혼합시킬 수 있다. 그 결과 조성물의 활성 스펙트럼이 확장되고 상승작용이 일어날 수 있다.

이러한 혼합 조성물에 하기에 기술한 공지된 살충성, 살비성 및 살진균성 화합물들이 사용된다.

살충제, 예;

1. 유기염소 화합물(예, 6,7,8,9,10,10-헥사클로로-1,5,5a,6,9,9a-헥사히드로-6,9-메타노-2,4,3-벤조[e]-디옥사티오펜-3-옥사이드);
2. 카바메이트(예, 2-디메틸아미노-5,6-디메틸피리미딘-4-일 디메틸카바메이트 및 2-이소프로폭시페닐메틸카바메이트);
3. 디(메)에틸포스페이트[예, 2-클로로-2-디에틸카바모일-1-메틸비닐-, 2-메톡시카보닐-1-메틸비닐-, 2-클로로-1-(2,4-디클로로페닐)비닐-, 및 2-클로로-1-(2,4,5-트리클로로페닐) 비닐 디(메)에틸포스페이트];
4. 0,0-디(메)에틸 포스포리티오에이트[예, 0(S)-2-메틸티오에틸-, S-2-에틸술피닐에틸-, S-2-(1-메틸카바모일에틸티오)에틸-, 0-4-브로모-2,5-디클로로페닐-, 0-3,5,6-트리클로로-2-피리딜-, 0-2-이소프로필-6 메틸피리미딘-4-일-, 및 0-4-니트로페닐 0, 0-디(메)에틸 포스포리티오에이트];
5. 0, 0-디(메)에틸 포스포디티오에이트[예, S-메틸카바모일메틸-, S-2-에틸티오에틸-, S-(3,4-디히드로-4-옥소-벤조[d]-1,2,3-트리아진-3-일메틸)-, S-1,2-디(메톡시카보닐)에틸-, S-6-클로로-2-옥소벤즈옥사졸린-3-일메틸-, 및 S-2,3-디히드로-5-메톡시-2-옥소-1,3,4 -티아디아졸-3-일메틸 0, 0-디(메)에틸 포스포디티오에이트];
6. 포스포네이트(예, 디메틸 2,2,2-트리클로로-1-히드록시에틸포스포네이트);
7. 천연 및 합성 피레트린제;
8. 아미딘[예, N'-(2-메틸-4-클로로페닐)-N,N-디메틸포름아미딘];
9. 미생물 살충제[예, 바실러스 슈링기엔시스(Bacillus thuringiensis)];
10. 카바모일-옥심[예, S-메틸 N-(메틸카바모일옥시)티오아세트아미데이트]; 및
11. 그 외의 벤조일우레아 화합물[예, N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-(4-클로로페닐)우레아];

살비제, 예;

1. 유기주석 화합물[예, 트리시클로헥실 틴 히드록사이드 및 디[트리-(2-메틸-2-페닐프로필)틴] 옥사이드];
2. 유기 할로겐 화합물[예, 이소프로필 4,4'-디브로모벤질레이트, 2,2,2-트리클로로-1,1-디(4-클로로페닐)에탄올 및 2,4,5,4'-테트라클로로디페닐술폰];
3. 합성 피레트린제, 및 3-클로로- α -에톡시이미노-2,6-디메톡시벤질 벤조에이트 및 0, 0-디메틸 S-메틸카바모일 메틸 포스포리티오에이트.

살진균제, 예;

1. 유기주석 화합물[예, 트리페닐 틴 히드록사이드 및 트리페닐 틴 아세테이트];
2. 알킬렌 비스디티오카바메이트[예, 아연 에틸렌비스디티오카바메이트 및 망간 에틸렌 비스디티오카바메이트];
3. 1-아실- 또는 1-카바모일-N-벤즈이미다졸(-2)카바메이트 및 1,2-비스(3-알콕시카보닐-2-티우레이도)벤젠 및 2,4-디니트로-6-(2-옥틸페닐크로토네이트), 1-[비스(디메틸아미노)포스포릴]-3-페닐-5-아미노-1,2,4-트리아졸, N-트리클로로메틸티오파탈리미드, N-트리클로로메틸티오테트라히드로프탈리미드, N-(1,1,2,2-테트라클로로에틸티오)-테트라히드로프탈리미드, N-디-클로로플루오로에틸티오-N-페닐-N,N'-디메틸술폰아미드, 테트라클로로 이소프탈로니트릴, 2-(4'-티아졸릴)-벤즈이미다졸, 5-부틸-2-에틸아미노-6-메틸피리미딘-4-일-디메틸술폰에이트, 1-(4-클로로페녹시)-3,3-디메틸-1(1,2,4-트리아졸-1-일)-2-부타논, α -(2-클로로페닐)- α -(4-클로로페닐)-5-피리미딘 메탄올, 1-(이소프릴카바모일)-3-(3,5-디클로로페닐)히단트린, N-(1,1,2,2-테트라클로로에틸티오)-4-시클로헥센-1,2-카복시이미딘, N-트리클로로메틸메르캅토-4-시클로헥센-1,2-디카복시이미딘 및 N-트리데실-

면, 하기 화합물들이 제조된다;

하기 화합물의 번호는 명세서 상반에서 기술한 번호와 일치한다 :

화합물 번호	용 점	
2	120-122°C	
3	106.5-108.5°C	
4	144.5-146.5°C	
5	114-117°C	syn-anti혼합물
6	144-159°C	
7	141-143°C	
8	141-144.5°C	
9	154.5-157.5°C	
10	203-208°C	
11	113-116°C	anti-형태
12	124-132°C	syn- 또는 anti-형태
13	153-155°C	syn- 또는 anti-형태
14	128-130°C	syn- 또는 anti-형태
15	139.5-141.5°C	
16	128-130°C	
17	182-187°C	syn-anti혼합물
18	176-180°C	
19	112-114°C	
20	150-152°C	
21	158-160°C	
22	109-112°C	
23	142-147°C	
24	경성액체*	23% anti-, 67% syn-형태
25	133-146°C	
26	125-135°C	
27	164-167°C	
28	162-164°C	
29	158-161°C	
30	130-135°C	
31	130-138°C	
32	207-210°C	
33	107°C	
34	117°C	
35	137°C	
36	153-161°C	

* 주 화합물(24) : PMR(CDCI₃)_{syn} : δ (NH)12, 22; 9, 20; ant : δ (NH)12, 28; 9, 15.

상기 측정의 경우에, 수득한 물질이 입체이성체중의 한가지이거나 이들의 혼합물일 경우에도 상기와 같이 측정된다. 용점의 주된 범위는 일반적으로 입체이성체의 혼합물에 관한 것이다.

상기 화합물들은 상기와 동일한 반응조건하에서 치환된 벤즈아미드와 치환된 벤질리덴아미노옥시메틸페닐이소시아네이트로부터 쉽게 제조될 수 있다. 출발물질인 페닐이소시아네이트는 상응하는 아닐린을 불활성 유기용매(예, 톨루엔과 같은 방향족 용매)내에서 0°C 내지 용매의 비등점 사이의 반응 온도에서 포스겐과 반응시켜 제조된다. 화합물(1)은 무수 디에틸에테르 내의 0°C 내지 10°C에서 2,6-디플루오로벤즈아미드 및 4-(α-시클로프로필-4-클로로벤질리덴아미노옥시메틸)페닐이소시아네이트로부터 약 70% 정도의 수득율로 제조될 수 있다.

[실시예 2]

(a) 유효물질용액, 즉 수-혼화성 액체내에 N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-α-시클로프로필-4-클로로벤질리덴아미노옥시메틸]페닐]우레아를 첨가하여 만든 용액["리퀴드"("liquid")]의 제조

상기 유효물질 10g을 10ml의 이소포론 및 약 70ml의 디메틸포름아미드의 혼합물에 용해시킨 후, 유효제로서 10g의 폴리옥시메틸렌글리콜 리시닐에테르를 첨가한다.

이와 유사한 방법으로, 다른 유효물질을 10 또는 20% "리퀴드"로 제조한다.

이와 유사한 방법으로, "리퀴드"를 용매로서 사용하는 N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드 및 N-메틸피롤리돈과 이소포론의 혼합물을 사용하여 제조한다.

(b) 유기용매내에 유효물질을 첨가하여 만든 용액의 제조 시험할 유효물질 200mg을 1.6g의 노닐페놀 폴리옥시메틸렌의 존재하에 1,000ml의 아세톤 내에서 용해시킨다. 이 용액에 물을 첨가하여 분무액으로 사용할 수 있다.

(c) 유효물질의 유화성 농축물의 제조

시험할 유효물질 10g을 15ml의 이소포론 및 70ml의 크실렌의 혼합물에 용해시켜서 만든 용액에 유화제로서 폴리옥시메틸렌 소르비탄 에스테르 및 알킬벤젠 술포네이트의 혼합물 5g을 첨가한다.

(d) 유효물질의 분산성 분말(WP)의 제조

시험할 유효물질 25g을 2g의 나트륨 부틸나프탈렌 술포네이트 및 5g의 리그닌 술포네이트의 존재하

에 68g의 카올린과 혼합한다.

(e) 유효물질의 현탁농축물(flowable)의 제조

10g의 유효물질, 2g의 리그닌 술포네이트 및 0.8g의 나트륨 알킬술포에이트의 혼합물에 총량이 100ml가 되도록 물을 첨가한다.

(f) 유효물질 입자의 제조

7.5g의 유효물질, 5g의 아황산수산화나트륨 및 87.5g의 백운석을 혼합한 후, 이 혼합물을 콤팩팅법(compacting method)을 사용하여 과립조성물로 제조한다.

[실시에 3]

길이가 약 15cm인 어린 방울 양배추에서 실시에 II(b)에 따라 제조한 조성물을 여러 가지 농도로 분무한다; 이들 조성물에는 실시에에 의한 조성물 리터당 약 250mg의 알킬화 페놀폴리옥시에틸렌 화합물(citowett)이 첨가되어 있다. 이 식물을 말린 다음 플라스틱 유리 실린더에 넣고 제3유충단계(L3)인 피에리스 브라씨카(Pieris brassicae)[배추흰나비(cabbage white butterfly)의 모충] 5마리로 감염시킨다. 이 실린더를 거어즈로 덮어서 16시간 동안 밝게 하고 8시간 동안 어둡게 하면서 저장하되, 빛에서의 온도는 24℃이고 상대습도(RH)는 70%이며 암흑에서의 온도는 19℃이고 상대습도는 80 내지 90%정도가 되도록 한다. 5일 후 유충의 치사율을 측정한다. 각 시험을 세번 반복 실시하여 이 시험의 평균 결과를 하기 표 1에 기록한다. 이 표에 표시한 기호의 의미는 하기와 같다 :

+ = 치사율 90 내지 100%

± = 치사율 50 내지 90%

- = 치사율 50% 이하

[표 1]

피에리스 브라씨카 유충(L3)에 대한 살충작용

시험물 번호	단위리터에 포함된 유효성분의 농도 (mg)								
	300	100	30	10	3	1	0.3	0.1	0.03
1	+	+	+	+	+	+	+	±	-
17	+	+	+	+	+	+	-	-	-
18	+	+	+	+	+	+	+	±	-
19	+	+	+	+	+	+	-	-	-
20	+	+	+	+	+	+	+	+	-
3	+	+	+	+	+	+	-	-	-
4	+	+	+	+	+	+	±	-	-
5	+	+	+	+	+	+	+	-	-
6	+	+	+	+	+	+	+	±	-
7	+	+	+	+	+	+	+	-	-
8	+	+	+	+	+	+	+	+	-
10	+	+	+	+	+	+	+	+	-
11	+	+	+	+	+	+	-	-	-
12	+	+	+	+	+	+	+	±	-
14	+	+	+	+	+	+	+	-	-
15	+	+	+	+	+	+	-	-	-
16	+	+	+	+	+	+	±	-	-
21	+	+	+	+	+	+	-	-	-
22	+	+	+	+	+	+	+	-	-
23	+	+	+	+	+	+	+	+	-
24	+	+	+	+	+	+	±	-	-
25	+	+	+	+	+	+	-	-	-
26	+	+	+	+	+	+	-	-	-
27	+	+	+	+	+	+	-	-	-
29	+	+	+	+	+	+	-	-	-
30	+	+	+	+	+	+	-	-	-
33	+	+	+	+	+	+	-	-	-
34	+	+	+	+	+	+	+	±	-
35	+	+	+	+	+	+	±	-	-
36	+	+	+	+	+	+	-	-	-

본 실험을 실시하는데 있어서, 살충제 및 살비제 조성물은 헥트아르당 약 100ℓ 정도의 양으로 사용된다. 식물에 사용하는 본 조성물의 사용량은 상기에서 기술한 바와 같은 실험실 또는 온실실험에서 보다 상당히 적은 양이다. 따라서, 실질적으로는 이와 동일 효과를 얻기 위해 투여량을 10의 지수로 증가시켜야 한다. 그러므로 실질 사용시에 상기 살충작용을 나타내는 투여량은 헥트아르당 약 1 내지 3000g에 해당된다.

[실시에 4]

길이가 약 15cm인 어린 감자식물에 실시에 2(b)에 따라 제조한 조성물을 여러 가지 농도로 분무한다; 이들 조성물에는 실시에에 의한 조성물 단위리터당 약 250mg의 시토웨트가 첨가되어 있다. 이 식물을 말린 후 플라스틱 유리 실린더에 넣은 다음, 제3유충 단계(L3)인 렙티노타르사 데 셴리네아타(Leptinotarsa decemlineate)[콜로라도 벌레(Colorado beetle)의 모충] 10마리로 감염시킨다. 이 감염된 식물을 실시에 3에서 기술한 바와 같이 5일 동안 저장한 후, 유충의 치사율을 측정한다. 이 실험을 세번씩 반복 실시하여 그 평균 결과를 하기표 2에 기록한다. 이 표에 표시한 기호의 의미는 실시에 3에서와 동일하다.

[표 2]

렙티노타르사 데셀리네아타 유충에 대한 살충작용

화합물 번호	단위리터에 함유된 유효성분의 농도(mg)						
	300	100	30	10	3	1	0.3
1	+	+	+	+	+	±	-
23	+	+	+	+	+	±	-

실지에 있어서, 상기 살충작용을 얻기 위한 투여량은 헥트아르당 유효물질 약 10 내지 3000g에 해당된다.

[실시에 5]

4개의 잘 발달한 잎을 갖는 광엽성 콩의 성장상부를 제거한 후에, 실시예 2(b)에 따라 제조한 조성물을 충분히 젖을 때까지, 여러 가지 농도로 분무한다; 이 조성물에는 실시예에 의한 조성물 단위 리터당 약 250mg의 시토웨트(citowett)가 첨가되어 있다. 이 식물을 말린 후, 방풍유리 실린더에 넣어둔 다음, 제3유충단계(L3)인 스포돔테라 리토랄리스(Spodoptera littoralis)(이집트 목화밤나방) 5마리로 감염시킨다. 실린더를 거어즈로 덮어서 실시예 4에서와 같이 저장한다. 5일 후에 유충의 치사율을 측정한다. 각 실험을 3번 반복 실시하여 이 실험의 평균 결과를 하기 표 3에 기록한다. 이 표에 표시한 기호의 의미는 실시예 3에서와 동일하다.

[표 3]

스포돔테라 리토랄리스 유충(L3)에 대한 살충작용

화합물 번호	단위리터에 함유되어 있는 유효성분의 농도(mg)						
	300	100	30	10	3	1	0.3
1	+	+	+	+	+	+	-
17	+	+	+	+	±	-	
19	+	+	±	±	-		
3	+	+	+	+	-		
4	+	+	+	+	±	-	
5	+	+	+	+	-		
6	+	+	+	+	±	-	
7	+	+	+	+	+	-	
8	+	+	+	+	+	±	-
9	+	+	+	+	+	-	
14	+	+	+	+	±	-	
22	+	+	+	+	-		
23	+	+	+	+	-		
24	+	+	+	±	-		
28	+	+	+	+	+	-	
29	+	+	+	+	+	-	
30	+	+	+	+	+	±	-
33	+	+	+	+	±	-	
34	+	+	+	+	±	-	
35	+	+	+	±	±	±	-
36	+	+	+	+	±	-	

실제로 상기 살충작용을 하는 투여량은 헥트아르당 약 3 내지 약 1000g의 유효물질에 해당한다.

[실시에 6]

두개의 잘 발달된 잎을 가지는 난쟁이 프랑스 콩 식물(Phaseolus vulgaris)에 성숙한 암 응애류인 테트라니쿠스 신나바리누스(Tetranychus Cinnabarinus; 카네이션 응애) 일정수로 감염시킨다. 감염 2일 후 응애에 감염된 식물에 실시예 II(b)로부터 제조한 조성물 리터당 알킬화 페놀폴리옥시에틸렌 화합물(Citowett) 약 150mg을 가한 조성물을 여러 농도로 물방울이 떨어질 정도까지 분무한다. 분무 5일 후, 성숙한 응애류를 식물로부터 제거한다. 이 식물을 조절된 온도(T) 및 습도(RH) 그리고 16시간 밝음과 8시간의 어둠을 반복하는 밝음-어둠 주기하의 방에서 2주간 보관한다.

밝음 : 온도, 약 24℃ 습도, 약 70%

어둠 : 온도, 약 19℃ 습도, 약 80 내지 90%

이후 본 발명의 화학물질로 처리하지 않은 식물과 비교하여 성숙한 응애류, 유충 및 알의 사망수, 즉 감소율을 측정한다. 이 실험을 3번 실시한다. 이 실험의 평균 결과를 하기 표 4에 기록한다. 이 표에서 사용된 기호의 의미는 다음과 같다 :

+ = 감소율 90 내지 100%; 응애류의 완전 또는 실제적인 퇴치;

± = 감소율 50 내지 90%;

- = 감소율 50% 이하.

N-(2,6-디플루오로벤조일)-N-(4-벤질옥시페닐)우레아("공지화합물")로 비교실험한다.

[표 4]

테트라니쿠스 신나바리누스(카네이션 응애)에 대한 작용

화합물 번호	단위리터당 함유되어 있는 유효성분의 농도(mg)						
	300	100	30	10	3	1	0.3
1	+	+	+	+	+	+	-
2	+	±	-				
3	+	±	±	-			
4	+	+	+	±	-		
5	+	±	-				
6	+	+	±				
7	+	±	-				
8	+	+	+	+	+	+	-
9	+	+	+	+	-		
10	+	+	±	±			
13	+	±	±	-			
14	+	+	+	+	±	-	
16	+						
17	+	+	+	+	-		
21	+	±	-				
공지 화합물	-						

실제로 상기 살비작용을 하는 투여량은 헥트아르당 유효물질 약 10 내지 3000g에 해당한다.

분무전에 성숙한 응애류를 제거하거나(방법 A), 감염시키기 전에 분무를 수행(방법 B)하면서 상기의 실험을 반복 실시하여도 같은 결과를 얻는다.

[실시예 7]

실시예 6의 방법 A에서 기술한 방법으로 본 발명에 의한 벤조일우레아 화합물을 파노니쿠스 울미(Panonychus ulmi; 사과응애)로 시험한다. 그 결과를 하기 표 5에 기록하였는데, 이 표에서의 기호는 실시예 6에서와 동일한 의미를 갖는다.

[표 5]

파노니쿠스 울미(사과응애)에 대한 작용

화합물 번호	단위리터당 함유된 유효성분의 농도(mg)						
	300	100	30	10	3	1	0.3
1	+	+	+	+	+	±	-
4	+	+	+	+	-		
2	+	+	+				
3	+	+	+				
5	+	+	+				
6	+	+	+	+	+	±	-
7	+	+	+	+	±	-	
8	+	+	+	+	±	-	
9	+	+	+	+	+	-	
15	+	+	+				
16	+						
17	+	+	+				
36	+	+	+	+	+	-	

감염시키기 전에 분무한 경우(방법B)에도 이와 동일한 결과를 얻는다.

액체 조성물을 헥트아르당 약 1500리터의 양으로 과일나무에 사용한다. 상기 살비작용을 얻기 위한 투여량은, 실제로 있어서, 헥트아르당 유효물질 약 150 내지 약 4500g에 해당한다.

[실시예 8]

실시예 6의 방법 A에서 기술한 바와 동일한 방법으로, N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4- α -시클로프로필]-4-클로로벤질리덴아미노옥시메틸]페닐]우레아 (1)를 사용하여 테트라니쿠스 우르티카(Tetranychus urticae)(점박이 응애)로 시험한 후, 그 결과를 하기 표 6에 기록한다. 이 표에 표시한 기호의 의미는 실시예 6에서와 동일하다.

[표 6]

테트라니쿠스 우르티카(잠박이 응애)에 대한 작용

화합물 번호	리터당 유효성분의 농도(mg)					
	300	100	30	10	3	1
1	+	+	+	+	+	-

테트라니쿠스 우르티카의 복합저항성 종(multiresistent strain)으로 실험한 경우에도 상기와 동일한 결과를 얻는다.

실질적으로 상기의 살비 효과를 얻기 위한 투여량은 단위 헥타아르당 유효물질 약 30 내지 3000g에 해당된다.

[실시에 9]

두개의 잘 발달된 잎을 가지는 난쟁이 프랑스 콩 식물(Phaseolus vulgaris)에 실시에(II)(a)의 조성물에 리터당 150mg의 시토웨티를 첨가한 조성물을 충분히 젖을 때까지 위, 아래로부터 분무한다. 이 조성물은 유효성분으로서 N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-(α -시클로프로필-4-클로로벤질리덴아미노옥시메틸)페닐]우레아 (1)를 다양한 농도로 함유하고 있다. 이 식물을 완전히 말린 다음, 실시에(VI)에서 기술한 바와 동일한 방법으로 테트라니쿠스 우르티카에(잠박이 응애)의 복합저항성종 응애로 감염시킨다. 이 실험은 옥외에서 행한다. 일정기간(표 7참조)이 지닌 후, 조성물을 분무하지 않은, 감염된 식물에서의 감소율을 측정한다. 이 실험을 5번 반복 실시(표 7참조)하여, 그 결과의 평균치를 하기 표 7에 기록한다.

[표 7]

테트라니쿠스 우르티카에에 대한 살비작용

단위리터당 함유되어 있는 유효성분의 농도(mg)	16일 후의 첫번째 치사율 %	24일 후의 치사율 %
100	100	100
30	95	100
10	89	100

표 7에 제시된 양은 실제의 조건하에서는 헥타아르당 약 100 내지 약 1000g에 해당한다.

[실시에 10]

길이가 40cm인 사과나무에 실시에(II)(a)에 따라 제조한 조성물을 충분히 젖을 때까지 위 및 아래에서부터 분무한다; 이 조성물에는 실시에에 의한 조성물 단위 리터당 250mg의 알킬화된 페놀폴리옥시 에틸렌 화합물(Neutronix)이 첨가되어 있다. 이 조성물은 유효물질로서 본 발명에 의한 벤조일우레아 화합물이 함유되어 있다. 이 사과나무를, 실시에 VI에서 기술한 바와 같이, 먼저 아쿨러스 쉘러츠텐달리(Aculus Schlechtendali)(사과나무 응애)로 감염시킨 후, 분무시에 응애류가 모든 전개-단계로 있도록 한다. 2주 및 4주 후에, 감소된 응애의 수를 측정한다. 이 실험을 6번 실시하여 그 평균결과를 하기 표 8에 기록한다.

[표 8]

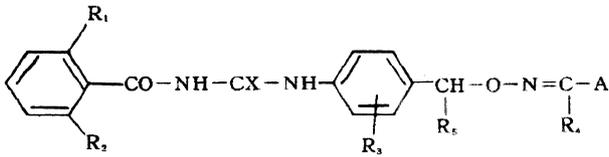
아쿨러스 쉘러츠텐달리에 대한 살비작용

화합물 번호	단위리터당 함유되어 있는 유효성분의 농도(mg)	감 소 율	
		2주 후	4주 후
1	100	98	97
	30	97	95
4	100	80	57
	30	63	34
처리하지 않은 경우		0	0

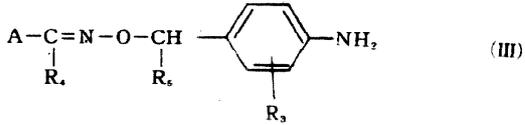
(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식(III)의 치환된 아닐린을 하기 일반식(IV)의 화합물과 반응시킴을 특징으로 하여, 하기 일반식(I)의 벤조일우레아 화합물을 제조하는 방법.



(I)



(III)



(IV)

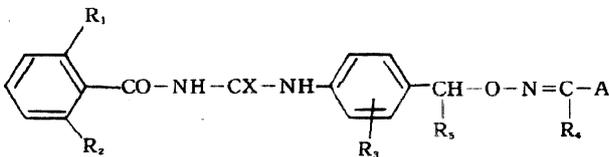
상기 일반식에서, R₁ 은 할로겐 원자이고, R₂ 는 수소원자 또는 할로겐 원자이며, R₃ 는 수소 원자이거나, 염소, 메틸 및 트리플루오로메틸로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1개 또는 2개의 치환체이고, R₄ 는 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬그룹 또는 탄소수 3 내지 6의 시클로알킬 그룹이며, R₅ 는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬그룹이고, A는 페닐그룹, 또는 1개 또는 2개의 질소원자를 함유한 헤테로아릴 그룹[이들 그룹은 할로겐, 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 탄소수 1 내지 4의 할로알킬 및 탄소수 1 내지 4의 할로알콕시로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1 내지 3개의 치환체에 의해 치환될 수 있다]이고, X는 산소 원자 또는 황 원자이다.

청구항 2

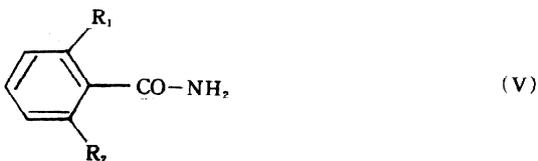
제1항에 있어서, N-(2,6-디플루오로벤조일)-N'-[4-(α-시클로프로필-4-클로로벤질리텐아미노옥시메틸)페닐]우레아의 제조방법.

청구항 3

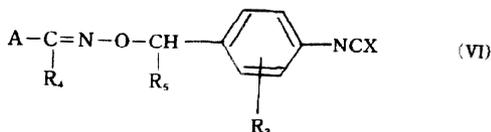
하기 일반식(V)의 치환된 벤즈아미드를 하기 일반식(VI)의 화합물과 반응시킴을 특징으로 하여, 하기 일반식(I)의 벤조일우레아 화합물을 제조하는 방법.



(I)



(V)



(VI)

상기 일반식에서 R₁ 은 할로겐 원자이고, R₂ 는 수소원자 또는 할로겐원자이며, R₃ 는 수소원자이거나, 염소, 메틸 및 트리플루오로메틸로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1개 또는 2개의 치환체이고, R₄ 는 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬그룹 또는 탄소수 3 내지 6의 시클로알킬 그룹이며, R₅ 는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬그룹이고, A는 페닐그룹, 또는 1개 또는 2개의 질소원자를 함유한 헤테로아릴 그룹[이들 그룹은 할로겐, 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 알콕시, 탄소수 1 내지 4의 할로알킬 및 탄소수 1 내지 4의 할로알콕시로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1 내지 3개의 치환체에 의해 치환될 수 있다]이고, X는 산소원자 또는 황 원자이다.

