



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0064849
 (43) 공개일자 2014년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 381/10 (2006.01) *A01N 37/28* (2006.01)
C07D 401/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7006252
 (22) 출원일자(국제) 2012년08월10일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2014년03월07일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/065649
 (87) 국제공개번호 WO 2013/024008
 국제공개일자 2013년02월21일
 (30) 우선권주장
 11177499.8 2011년08월12일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 61/522,752 2011년08월12일 미국(US)

(71) 출원인
바스프 에스이
 독일 데-67056 루트빅샤펜
 (72) 발명자
괴르버, 카르스텐
 독일 69214 에펠하임 힌테레 리스게반 26
데쉬무크, 프라샨트
 독일 68163 만하임 메르펠트스트라췌 62
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
위혜숙, 양영준

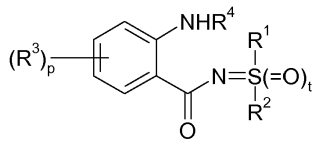
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **아닐린 유형 화합물**

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I의 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 하기 화학식 II의 화합물을 하기 화학식 III 또는 IV의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 화학식 I의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

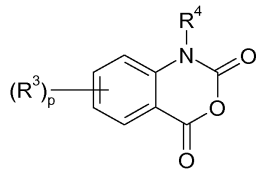
<화학식 I>



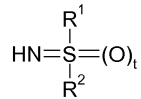
상기 식에서,

R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₀-알킬, C₁-C₁₀-할로알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₃-C₁₀-할로시클로알킬, C₂-C₁₀-알케닐, C₂-C₁₀-할로알케닐이거나, 또는 함께 지방족쇄 등을 나타내고; R³은 할로젠, 시아노, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₁-C₈-알콕시, 페닐 등이 고; R⁴는 수소, C₁-C₁₀-알킬, C₁-C₁₀-할로알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₁₀-알케닐, C₂-C₁₀-할로알케닐, 페닐 등이 고; t는 0 또는 1이고; p는 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

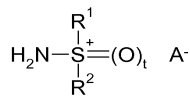
<화학식 II>



<화학식 III>



<화학식 IV>



상기 식에서, t, p, R¹, R³, R³ 및 R⁴는 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같고, A⁻는 10 이상의 pK_B (물 중에서 표준 조건 하에 결정됨)를 갖는 등가량의 음이온이다.

(72) 발명자

카이저, 플로리안

독일 68167 만하임 스펀첸스트라쎄 9

락, 미카엘

독일 69214 에펠하임 힐다스트라쎄 11/1

프라세토, 티모

독일 68199 만하임 아우구스트-베벨-스트라쎄 103

베이치, 겐마

스위스 체하-4053 바젤 바인빌러스트라쎄 13

코르데스, 마르쿠스

독일 67240 보벤하임-록스하임 록스하이머스트라쎄 39

나우욕, 마르코

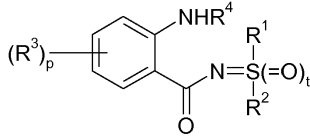
독일 67363 루스타트 아우구스틴-비올레트-스트라쎄 41

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I의 화합물 및 그의 염.

<화학식 I>



상기 식에서,

t는 0 또는 1이고;

p는 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₀-알킬, C₁-C₁₀-할로알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₃-C₁₀-할로시클로알킬, C₂-C₁₀-알케닐, C₂-C₁₀-할로알케닐, C₂-C₁₀-알키닐, C₂-C₁₀-할로알키닐로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 마지막 8개의 라디칼은 임의로 1개 이상의 라디칼 R^a에 의해 치환될 수 있거나,

또는 R¹ 및 R²는 함께, 이들이 부착되어 있는 황 원자와 함께 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 포화, 부분 불포화 또는 완전 불포화 고리를 형성하는 C₂-C₉-알킬렌, C₂-C₉-알케닐렌 또는 C₆-C₉-알키닐렌 쇠를 나타내고, 여기서 C₂-C₉-알킬렌 쇠 내의 CH₂ 기 중 1 내지 4개 또는 C₂-C₉-알케닐렌 쇠 내의 임의의 CH₂ 또는 CH 기 중 1 내지 4개 또는 C₆-C₉-알키닐렌 쇠 내의 임의의 CH₂ 기 중 1 내지 4개는 C=O, C=S, O, S, N, NO, SO, SO₂ 및 NR^y로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 기에 의해 대체될 수 있고, C₂-C₉-알킬렌, C₂-C₉-알케닐렌 또는 C₆-C₉-알키닐렌 쇠 내의 탄소 원자는 1 내지 5개의 동일하거나 상이한 치환기 R^x로 치환될 수 있고, C₂-C₉-알킬렌, C₂-C₉-알케닐렌 또는 C₆-C₉-알키닐렌 쇠 내의 황 및 질소 원자는 서로 독립적으로 산화될 수 있고;

R³은, 존재하는 경우에, 독립적으로 할로젠, 시아노, 아지도, 니트로, -SCN, SF₅, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐 (여기서, 마지막 8개의 라디칼은 임의로 1개 이상의 라디칼 R^a에 의해 치환될 수 있음), -OR^b, SR^b, -S(O)_mR^b, -S(O)_nN(R^c)R^d, -N(R^c)R^d, -Si(R^f)₂R^g, -N(R^c)C(=O)R^b, -C(=NR^c)R^b, -C(=O)N(R^c)R^d, -C(=S)N(R^c)R^d, 1, 2, 3, 4 또는 5개의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있는 페닐, 및 고리원으로서 N, O, S, NO, SO 및 SO₂로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자 또는 헤테로원자 기를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 고리 (여기서, 헤테로시클릭 고리는 1개 이상의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있음)로 이루어진 군으로부터 선택되고, p > 1인 경우에 R³은 동일하거나 상이할 수 있거나,

또는 인접한 탄소 원자 상에 결합된 2개의 라디칼 R³은 함께, 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 5- 또는 6-원 고리를 형성하는 -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH=CH-CH=CH-, -N=CH-CH=CH-, -CH=N-CH=CH-, -N=CH-N=CH-, -OCH₂CH₂CH₂-, -OCH=CHCH₂-, -CH₂OCH₂CH₂-, -OCH₂CH₂O-, -OCH₂OCH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH=CHCH₂-, -CH₂CH₂O-, -CH=CHO-, -CH₂OCH₂-, -CH₂C(=O)O-, -C(=O)OCH₂-, -O(CH₂)O-, -SCH₂CH₂CH₂-, -SCH=CHCH₂-, -CH₂SCH₂CH₂-, -SCH₂CH₂S-, -SCH₂SCH₂-, -CH₂CH₂S-, -CH=CHS-, -CH₂SCH₂-, -CH₂C(=S)S-, -C(=S)SCH₂-, -S(CH₂)S-, -CH₂CH₂NR^y-, -CH₂CH=N-, -CH=CH-NR^y-, -CH=N-NR^y-, -OCH=N- 및 -SCH=N-으로부터 선택된 기일 수 있고, 여기서 상기 기의 수소 원자는 할로젠, 메틸,

할로메틸, 히드록실, 메톡시 및 할로메톡시로부터 선택된 1개 이상의 치환기에 의해 대체될 수 있거나, 또는 상기 기의 1개 이상의 CH₂ 기는 C=O 기에 의해 대체될 수 있고;

R^d는 수소, C₁-C₁₀-알킬, C₁-C₁₀-할로알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₁₀-알케닐, C₂-C₁₀-할로알케닐, C₂-C₁₀-알키닐, C₂-C₁₀-할로알키닐 (여기서, 마지막 8개의 라디칼은 임의로 1개 이상의 라디칼 R^a에 의해 치환될 수 있음), 1, 2, 3, 4 또는 5개의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있는 페닐; 및 고리원으로서 N, O, S, NO, SO 및 SO₂로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자 또는 헤테로원자 기를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 고리 (여기서, 헤테로시클릭 고리는 1개 이상의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있음)로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R^a는 시아노, 아지도, 니트로, -SCN, SF₅, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₁-C₆-알콕시-C₁-C₆-알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-할로알케닐, C₂-C₆-알키닐, C₂-C₆-할로알키닐, -Si(R^f)₂R^g, -OR^b, -SR^b, -S(O)_mR^b, -S(O)_nN(R^c)R^d, -N(R^c)R^d, -C(=O)R^b, C(=O)OR^b, C(=O)N(R^c)R^d, 1, 2, 3, 4 또는 5개의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있는 페닐, 및 고리원으로서 N, O, S, NO, SO 및 SO₂로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자 또는 헤테로원자 기를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 포화, 부분 불포화 또는 완전 불포화 헤테로시클릭 고리 (여기서, 헤테로시클릭 고리는 1개 이상의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있음)로 이루어진 군으로부터 선택되거나;

또는 2개의 같은자리 결합된 라디칼 R^a는 함께 =CR^hR^k, =NR^c, =NOR^b 및 =NNR^c로부터 선택된 기를 형성하거나;

또는 2개의 라디칼 R^a는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-원 포화 또는 부분 불포화 카르보시클릭 고리 또는 고리원으로서 N, O, S, NO, SO 및 SO₂로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자 또는 헤테로원자 기를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-원 포화 또는 부분 불포화 헤테로시클릭 고리를 형성하고;

여기서, 1개 초과 R^a의 경우에, R^a는 동일하거나 상이할 수 있고;

R^b는 수소, C₁-C₆-알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-알키닐, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-시클로알킬-C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 마지막에 언급된 5개의 라디칼은 비치환되거나, 부분 또는 완전 할로젠화될 수 있고/거나, 여기서 1 또는 2개의 CH₂ 기는 CO 기에 의해 대체될 수 있고/거나; C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-할로알콕시, C₁-C₆-알킬티오, C₁-C₆-할로알킬티오, C₁-C₆-알킬술폰, C₁-C₆-할로알킬술폰, C₁-C₆-알킬술폰, C₁-C₆-할로알킬술폰, C₁-C₆-알콕시카르보닐, -Si(R^f)₂R^g, 페닐, 벤질, 피리딜 및 페녹시로부터 선택된 1-2개의 라디칼을 보유할 수 있고, 페닐, 벤질, 피리딜 및 페녹시는 비치환되거나, 부분 또는 완전 할로젠화되고/거나, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆ 할로알콕시 및 C₁-C₆-알콕시카르보닐로 이루어진 군으로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 치환기를 보유할 수 있고;

여기서, 1개 초과 R^b의 경우에, R^b는 동일하거나 상이할 수 있고;

R^c, R^d는 서로 독립적으로 수소, 시아노, C₁-C₆-알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-알키닐, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-시클로알킬-C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 마지막에 언급된 5개의 라디칼은 비치환되거나, 부분 또는 완전 할로젠화될 수 있고/거나, 여기서 1 또는 2개의 CH₂ 기는 CO 기에 의해 대체될 수 있고/거나; C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-할로알콕시, C₁-C₆-알킬티오, C₁-C₆-알킬술폰, C₁-C₆-알킬술폰, C₁-C₆-할로알킬티오, C₁-C₆-알콕시카르보닐, -Si(R^f)₂R^g, 페닐, 벤질, 피리딜 및 페녹시로부터 선택된 1 또는 2개의 라디칼을 보유할 수 있고, 페닐, 벤질, 피리딜 및 페녹시는 비치환되거나, 부분 또는 완전 할로젠화되고/거나, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할

로알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆ 할로알콕시 및 C₁-C₆-알콕시카르보닐로 이루어진 군으로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 치환기를 보유할 수 있거나;

또는 R^c 및 R^d는 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께, 고리원으로서 N, O 및 S로부터 선택된 1 또는 2개의 추가의 헤테로원자를 함유할 수 있는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 포화, 부분 불포화 또는 완전 불포화 N-헤테로시클릭 고리를 형성하고, 여기서 헤테로시클릭 고리는 할로젠, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시 및 C₁-C₄-할로알콕시로부터 선택된 1, 2, 3 또는 4개의 치환기를 보유할 수 있고;

R^e는 할로젠, 시아노, C₁-C₆-알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-알키닐 및 C₃-C₈-시클로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 마지막에 언급된 4개의 라디칼은 비치환되거나, 부분 또는 완전 할로겐화될 수 있고/거나, 여기서 1 또는 2개의 CH₂ 기는 CO 기에 의해 대체될 수 있고/거나, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-할로알콕시, C₁-C₆-알킬티오, C₁-C₆-할로알킬티오, C₁-C₆-알킬술폰, C₁-C₆-할로알킬술폰, C₁-C₆-알킬술폰, C₁-C₆-할로알킬술폰, C₁-C₆-알콕시카르보닐, -Si(R^f)₂R^g, 페닐, 벤질, 피리딜 및 페녹시로부터 선택된 1-2개의 라디칼을 보유할 수 있고, 페닐, 벤질, 피리딜 및 페녹시는 비치환되거나, 부분 또는 완전 할로겐화되고/거나, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆ 할로알콕시 및 C₁-C₆-알콕시카르보닐로 이루어진 군으로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 치환기를 보유할 수 있고;

여기서, 1개 초과 R^e의 경우에, R^e는 동일하거나 상이할 수 있고;

R^f, R^g는 서로 독립적으로 및 각 경우에 독립적으로 C₁-C₄-알킬, C₃-C₆-시클로알킬, C₁-C₄-알콕시-C₁-C₄-알킬, C₃-C₈-시클로알킬-C₁-C₄-알킬, 페닐 및 벤질로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R^h, R^k는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노, 아지도, 니트로, -SCN, SF₅, C₁-C₆-알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-알키닐 및 C₃-C₈-시클로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 마지막에 언급된 4개의 라디칼은 비치환되거나, 부분 또는 완전 할로겐화되고/거나, 산소화될 수 있고/거나, C₁-C₄-알킬; C₁-C₄-할로알킬; C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-할로알콕시, C₁-C₆-알킬티오, C₁-C₆-알킬술폰, C₁-C₆-알킬술폰, C₁-C₆-할로알킬티오, -Si(R^f)₂R^g, -OH, -SH, 페닐, 벤질, 피리딜 및 페녹시로부터 선택된 1 또는 2개의 라디칼을 보유할 수 있고, 페닐, 벤질, 피리딜 및 페녹시는 비치환되거나, 부분 또는 완전 할로겐화되고/거나, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆ 할로알콕시; (C₁-C₆-알콕시)카르보닐, (C₁-C₆-알킬)아미노, 디-(C₁-C₆-알킬)아미노로 이루어진 군으로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 치환기를 보유할 수 있거나;

또는 R^h 및 R^k는 함께 기 =C(C₁-C₄-알킬)₂, =N(C₁-C₆-알킬), =NO(C₁-C₆-알킬) 또는 =O를 형성하고;

R^x는 할로젠, 시아노, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-할로알콕시, C₁-C₆-알킬티오, C₁-C₆-할로알킬티오, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-할로알케닐, C₂-C₆-알키닐 및 C₂-C₆-할로알키닐로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 치환기 R^x는 1개 초과 R^x가 존재하는 경우에 서로 동일하거나 상이하고;

R^y는 수소, 시아노, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-할로알콕시, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-할로알케닐, C₂-C₆-알키닐, C₂-C₆-할로알키닐 및 C₃-C₈-시클로알킬-C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

m은 1 또는 2이고, 여기서 여러 번 발생하는 경우에 m은 동일하거나 상이할 수 있고;

n은 0, 1 또는 2이고; 여기서 여러 번 발생하는 경우에 n은 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서, t가 0인 화합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

R¹ 및 R²가 서로 독립적으로 C₁-C₆-알킬, C₃-C₇-시클로알킬 및 C₃-C₈-시클로알킬-C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는

R¹ 및 R²가 함께, 이들이 부착되어 있는 황 원자와 함께 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-원 포화 또는 부분 불포화 고리를 형성하는 C₃-C₇-알킬렌 또는 C₃-C₇-알케닐렌을 나타내고, 여기서 C₃-C₇-알킬렌 쇠 내의 CH₂ 기 중 1 또는 2개 또는 C₃-C₇-알케닐렌 쇠 내의 임의의 CH₂ 또는 CH 기 중 1 또는 2개는 O, S 및 NR^y로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 또는 2개의 기에 의해 대체될 수 있고, C₃-C₇-알킬렌 또는 C₃-C₇-알케닐렌 쇠 내의 탄소 원자는 1 내지 5개의 동일하거나 상이한 치환기 R^x로 치환될 수 있는 것인 화합물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, p가 0, 1 또는 2인 화합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, R³이 할로젠, 메틸, 시아노 및 할로메틸로 이루어진 군으로부터 선택되고, p > 1인 경우에 R³이 동일하거나 상이할 수 있는 것인 화합물.

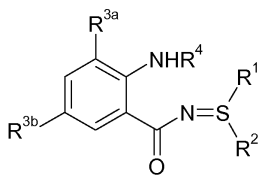
청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, R⁴가 수소인 화합물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 IIa에 의해 나타내어지는 화합물 및 그의 염.

<화학식 Ia>



상기 식에서, R¹ 및 R² 및 R⁴는 제1항, 제3항 또는 제6항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같고, R^{3a}는 수소이거나, 또는 제1항 또는 제5항에서 R³에 대해 주어진 의미 중 하나를 갖고, R^{3b}는 수소이거나, 또는 제1항 또는 제5항에서 R³에 대해 주어진 의미 중 하나를 갖는다.

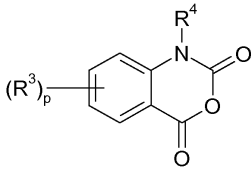
청구항 8

제7항에 있어서, R^{3a}가 수소, 할로젠, 메틸 및 할로메틸로 이루어진 군으로부터 선택되고, R^{3b}가 수소, 할로젠, 메틸, 시아노 및 할로메틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 화합물.

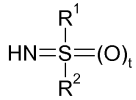
청구항 9

하기 화학식 II의 화합물을 하기 화학식 III 또는 IV의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 화학식 I의 화합물을 제조하는 방법.

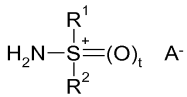
<화학식 II>



<화학식 III>



<화학식 IV>



상기 식에서, t, p, R¹, R³, R³ 및 R⁴는 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같고, A⁻는 10 이상의 pK_B (물 중에서 표준 조건 하에 결정됨)를 갖는 등가량의 음이온이다.

청구항 10

제9항에 있어서, 화학식 II의 화합물과 화학식 III 또는 IV의 화합물의 반응을 염기의 존재 하에 수행하는 것인 방법.

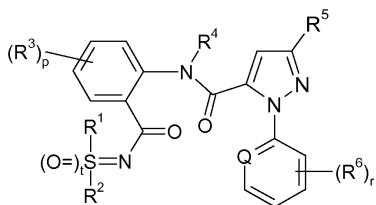
청구항 11

제10항에 있어서, 염기가 알칼리금속 알칸올레이트 및 3급 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

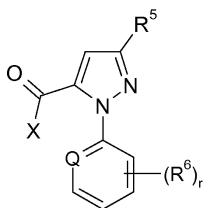
청구항 12

- i) 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 화학식 I의 화합물 또는 그의 염을 제공하는 단계; 및
- ii) 화학식 I의 화합물을 하기 화학식 VI의 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 화학식 V의 화합물을 제조하는 방법.

<화학식 V>



<화학식 VI>



상기 식에서, 화학식 V 및 VI의 t, p, R¹, R³, R³ 및 R⁴는 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같고,

r은 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

X는 이탈기이고;

Q는 N 또는 CH이고;

R⁵는 수소, 할로젠, 시아노, 아지도, 니트로, -SCN, -SF₅, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐 (여기서, 마지막 8개의 라디칼은 임의로 1개 이상의 라디칼 R^a에 의해 치환될 수 있음), -Si(R^f)₂R^g, -OR^b, -OS(O)_nRb, SR^b, -S(O)_mR^b, -S(O)_nN(R^c)R^d, -N(R^c)R^d, -N(R^c)C(=O)R^b, -C(=O)R^b, -C(=O)OR^b, -C(=S)R^b, -C(=S)OR^b, -C(=NR^c)R^b, -C(=O)N(R^c)R^d, -C(=S)N(R^c)R^d, 1, 2, 3, 4 또는 5개의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있는 페닐, 및 고리원으로서 N, O, S, NO, SO 및 SO₂로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자 또는 헤테로원자 기를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 고리 (여기서, 헤테로시클릭 고리는 1개 이상의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있음)이고;

R⁶은 할로젠, 시아노, 아지도, 니트로, -SCN, SF₅, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐 (여기서, 마지막 8개의 라디칼은 임의로 1개 이상의 라디칼 R^a에 의해 치환될 수 있음), -Si(R^f)₂R^g, -OR^b, -OS(O)_nRb, SR^b, -S(O)_mR^b, -S(O)_nN(R^c)R^d, -N(R^c)R^d, -N(R^c)C(=O)R^b, -C(=O)R^b, -C(=O)OR^b, -C(=S)R^b, -C(=S)OR^b, -C(=NR^c)R^b, 1, 2, 3, 4 또는 5개의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있는 페닐, 및 고리원으로서 N, O, S, NO, SO 및 SO₂로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자 또는 헤테로원자 기를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 고리 (여기서, 헤테로시클릭 고리는 1개 이상의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있음)로 이루어진 군으로부터 선택되고, r > 1인 경우에 R⁶은 동일하거나 상이할 수 있고,

여기서, R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g, m 및 n은 제1항에 정의된 바와 같다.

청구항 13

제12항에 있어서, 화학식 V 및 VI의 R⁵가 할로젠, C₁-C₄-플루오로알킬, CBrF₂, C₁-C₄-알콕시 및 C₁-C₄-플루오로알콕시알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 특히 할로젠, CF₃, CHF₂, CBrF₂ 및 메톡시로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 화학식 V 및 VI에서,

r이 1이고,

R⁶이 피라졸 질소의 부착 지점에 대해 오르토 위치에 위치하는 것인 방법.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 V 및 VI의 R⁶이 할로젠 및 CF₃으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 16

무척추동물 해충을 방제하기 위한 살충제로서의 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 화학식 I의 화합물 또는 그 의 염의 용도.

청구항 17

무척추동물 해충 또는 그의 먹이 공급원, 서식지, 번식지 또는 생육지를 살충 유효량의 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 화학식 I의 화합물 또는 그의 염과 접촉시키는 것을 포함하는, 무척추동물 해충을 방제하는 방법.

청구항 18

25°C 및 Cu-K_α 방사선에서의 X선 분말 회절도에서 2θ 값으로 주어진 10개의 하기 반사: 9.31, 11.22, 15.50, 15.79, 17.16, 18.38, 18.74, 18.98, 26.23, 26.58 중 4개 이상을 보여주는 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2-메틸-4-클로로-6-[(디에틸-λ⁴-술팜리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복사미드의 결정질 형태.

청구항 19

25°C 및 Cu-K_α 방사선에서의 X선 분말 회절도에서 2θ 값으로 주어진 10개의 하기 반사: 8.64, 10.05, 10.23, 13.09, 13.48, 15.11, 15.89, 16.43, 17.68, 18.35 중 4개 이상을 보여주는 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2-메틸-4-클로로-6-[(비스-2-프로필-λ⁴-술팜리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복사미드의 결정질 형태 I.

청구항 20

25°C 및 Cu-K_α 방사선에서의 X선 분말 회절도에서 2θ 값으로 주어진 10개의 하기 반사: 8.96, 9.23, 10.37, 12.40, 13.36, 13.67, 16.00, 17.90, 18.22, 20.80 중 4개 이상을 보여주는 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2-메틸-4-클로로-6-[(비스-2-프로필-λ⁴-술팜리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복사미드의 결정질 형태 II.

청구항 21

무척추동물 해충을 방제하기 위한 살충제로서의 제18항 내지 제20항 중 어느 한 항의 결정질 형태의 용도.

청구항 22

무척추동물 해충 또는 그의 먹이 공급원, 서식지, 번식지 또는 생육지를 살충 유효량의 제18항 내지 제20항 중 어느 한 항의 결정질 형태와 접촉시키는 것을 포함하는, 무척추동물 해충을 방제하는 방법.

명세서

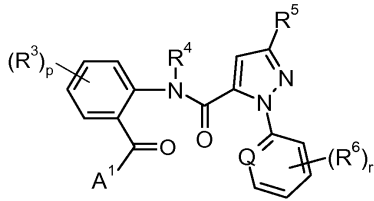
기술분야

[0001] 본 발명은 아닐린 유형 화합물의 아미노기에 대한 오르토 위치에 술포(옥스)이미노카르보닐 라디칼을 보유하는 신규 아닐린 유형 화합물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 화합물은 아미드기에 대한 오르토 위치에 술포(옥스)이미노카르보닐 라디칼을 보유하는 신규 N-(헥트)아릴피라졸 카르복사닐리드의 제조에서 중간체로서 유용하다.

배경기술

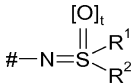
[0002] 아미드기에 대한 오르토 위치에 술포(옥스)이미노카르보닐 라디칼 A¹-C(O)를 보유하는 하기 화학식 V의 N-(헥트)아릴피라졸 카르복사닐리드가 WO 2007/006670에 개시되어 있다:

[0003] <화학식 V>



[0004]

[0005] <화학식 A¹>



[0006]

[0007] 화학식 V에서, 가변기 p, r, t, Q, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶은 하기 및 특허청구범위에 정의된 바와 같다. 이들 화합물은 시안트라닐리프롤 및 클로란트라닐리프롤에 의해 예시되는 안트라닐아미드 살곤중제의 부류에 속하며, 무척추동물 해충에 대해 높은 활성을 보여준다.

[0008] WO 2007/006670은 이들 화합물을 제조하기 위한 3개의 합성 경로를 교시하며, 구체적으로는 하기와 같다:

[0009] (1) 기 C(O)-A¹ 대신에 활성화된 카르복실 기를 보유하는 N-(헥트)아릴피라졸 카르복시아닐리드 화합물을 적합한 술피민 (NH=SR¹R²) 또는 술픽시민 (NH=S(O)R¹R²)과 반응시키는 것;

[0010] (2) 2-(1-(헥트)아릴피라졸-5-일)-벤조[d]1,3-옥사진-4-온을 적합한 술피민 또는 술픽시민과 반응시키는 것;

[0011] (3) 기 C(O)-A¹ 대신에 1급 카르복사아미드 기를 보유하는 N-(헥트)아릴피라졸 카르복시아닐리드 화합물을 적합한 술픽시드 (O=SR¹R²)와 반응시키는 것. 1급 카르복사아미드 그 자신은 2-(1-(헥트)아릴피라졸-5-일)-벤조[d]1,3-옥사진-4-온을 암모니아와 반응시킴으로써 제조한다.

[0012] 각각의 이들 합성 경로 (1) 내지 (3)에 따르면, 술포(옥스)이미노카르보닐 라디칼 A¹-C(O)는 합성의 가장 최종 단계에서 도입된다. 이들 경로는 N-(헥트)아릴피라졸 카르복시아닐리드 분자의 주요 부분의 사전-형성을 요구하는 한편, 경로 (1) 내지 (3)의 이들 최종 단계에서의 수율은 단지 중간 정도이기 때문에, 이들 경로는 화학식 V의 화합물을 제조하는데 있어서 대단히 매력적이지는 않다. 경로 (2) 내지 (3)은 대규모로 이용가능하지 않은 2-(1-(헥트)아릴피라졸-5-일)-벤조[d]1,3-옥사진-4-온의 합성을 요구한다. 마찬가지로, 경로 (1)의 출발 화합물, 즉 A¹이 OH인 N-(헥트)아릴피라졸 카르복시아닐리드 (V)는 대규모로 이용가능하지 않다. 이를 떠나서, (V)의 전구체의 제조에서의 일부 단계는 위험하고/거나 고가의 시약, 예컨대 유기-리튬 화합물의 사용을 요구한다. 용이하게 이용가능한 출발 물질로 시작하는 경우에, 경로 (1) 내지 (3)에 사용되는 전구체의 제조에 요구되는 반응 단계의 총 개수는 많고, 전체 수율은 낮다.

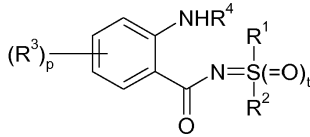
[0013] 따라서, 본 발명의 목적은 선행 기술의 방법과 연관된 문제를 극복하는 화학식 V의 화합물의 제조 방법을 제공하는 것이다. 추가로, 대규모로 수행될 수 있고, 용이하게 접근가능한 출발 물질로 시작할 수 있는 방법이 대단히 필요하다.

발명의 내용

[0014] 본 발명에 이르러 놀랍게도, 하기 및 특허청구범위에 정의된 바와 같은 화학식 I의 아닐린 화합물을 화학식 VI의 적합한 피라졸 유도체와 반응시킴으로써 화학식 V의 화합물을 제조할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 화학식 I의 화합물은 신규이고, 놀랍게도 화학식 II의 이사토산 무수물을 하기 및 특허청구범위에 정의된 바와 같은 화학식 III 또는 IV의 화합물과 반응시킴으로써 대규모로 제조할 수 있다. 따라서, 화학식 I의 화합물은 용이하게 접근가능한 출발 물질로부터 고수율로 화학식 V의 화합물을 수렴적으로 합성할 수 있게 하며, 그로 인해 선행 기술의 방법과 연관된 문제를 회피하게 한다.

[0015] 따라서, 본 발명의 제1 측면은 하기 화학식 I의 화합물 및 그의 염에 관한 것이다.

[0016] <화학식 I>



[0017]

[0018] 상기 식에서,

[0019] t는 0 또는 1이고;

[0020] p는 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

[0021] R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₀-알킬, C₁-C₁₀-할로알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₃-C₁₀-할로시클로알킬, C₂-C₁₀-알케닐, C₂-C₁₀-할로알케닐, C₂-C₁₀-알키닐, C₂-C₁₀-할로알키닐로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 마지막 8개의 라디칼은 임의로 1개 이상의 라디칼 R^a에 의해 치환될 수 있거나,

[0022] 또는 R¹ 및 R²는 함께, 이들이 부착되어 있는 황 원자와 함께 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 포화, 부분 불포화 또는 완전 불포화 고리를 형성하는 C₂-C₉-알킬렌, C₂-C₉-알케닐렌 또는 C₃-C₉-알키닐렌 쇠를 나타내고, 여기서 C₂-C₉-알킬렌 쇠 내의 CH₂ 기 중 1 내지 4개 또는 C₂-C₉-알케닐렌 쇠 내의 임의의 CH₂ 또는 CH 기 중 1 내지 4개 또는 C₂-C₉-알키닐렌 쇠 내의 임의의 CH₂ 기 중 1 내지 4개는 C=O, C=S, O, S, N, NO, SO, SO₂ 및 NR^y로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 기에 의해 대체될 수 있고, C₂-C₉-알킬렌, C₂-C₉-알케닐렌 또는 C₂-C₉-알키닐렌 쇠 내의 탄소 원자는 1 내지 5개의 동일하거나 상이한 치환기 R^x로 치환될 수 있고, C₂-C₉-알킬렌, C₂-C₉-알케닐렌 또는 C₂-C₉-알키닐렌 쇠 내의 황 및 질소 원자는 서로 독립적으로 산화될 수 있고;

[0023] R³은, 존재하는 경우에, 독립적으로 할로젠, 시아노, 아지도, 니트로, -SCN, SF₅, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐 (여기서, 마지막 8개의 라디칼은 임의로 1개 이상의 라디칼 R^a에 의해 치환될 수 있음), -OR^b, SR^b, -S(O)_mR^b, -S(O)_nN(R^c)R^d, -N(R^c)R^d, -Si(R^f)₂R^g, -N(R^c)C(=O)R^b, -C(=NR^c)R^b, -C(=O)N(R^c)R^d, -C(=S)N(R^c)R^d, 1, 2, 3, 4 또는 5개의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있는 페닐, 및 고리원으로서 N, O, S, NO, SO 및 SO₂로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자 또는 헤테로원자 기를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 고리 (여기서, 헤테로시클릭 고리는 1개 이상의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있음)로 이루어진 군으로부터 선택되고, p > 1인 경우에 R³은 동일하거나 상이할 수 있거나,

[0024] 또는 인접한 탄소 원자 상에 결합된 2개의 라디칼 R³은 함께, 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 5- 또는 6-원 고리를 형성하는 -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH=CH-CH=CH-, -N=CH-CH=CH-, -CH=N-CH=CH-, -N=CH-N=CH-, -OCH₂CH₂CH₂-, -OCH=CHCH₂-, -CH₂OCH₂CH₂-, -OCH₂CH₂O-, -OCH₂OCH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH=CHCH₂-, -CH₂CH₂O-, -CH=CHO-, -CH₂OCH₂-, -CH₂C(=O)O-, -C(=O)OCH₂-, -O(CH₂)O-, -SCH₂CH₂CH₂-, -SCH=CHCH₂-, -CH₂SCH₂CH₂-, -SCH₂CH₂S-, -SCH₂SCH₂-, -CH₂CH₂S-, -CH=CHS-, -CH₂SCH₂-, -CH₂C(=S)S-, -C(=S)SCH₂-, -S(CH₂)S-, -CH₂CH₂NR^y-, -CH₂CH=N-, -CH=CH-NR^y-, -CH=N-NR^y-, -OCH=N- 및 -SCH=N-으로부터 선택된 기일 수 있고, 여기서 상기 기의 수소 원자는 할로젠, 메틸, 할로메틸, 히드록실, 메톡시 및 할로메톡시로부터 선택된 1개 이상의 치환기에 의해 대체될 수 있거나, 또는 상기 기의 1개 이상의 CH₂ 기는 C=O 기에 의해 대체될 수 있고;

[0025] R⁴는 수소, C₁-C₁₀-알킬, C₁-C₁₀-할로알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₁₀-알케닐, C₂-C₁₀-할로알

케닐, C₂-C₁₀-알키닐, C₂-C₁₀-할로알키닐 (여기서, 마지막 8개의 라디칼은 임의로 1개 이상의 라디칼 R^a에 의해 치환될 수 있음), 1, 2, 3, 4 또는 5개의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있는 페닐; 및 고리원으로서 N, O, S, NO, SO 및 SO₂로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자 또는 헤테로원자 기를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 고리 (여기서, 헤테로시클릭 고리는 1개 이상의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있음)로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0026] R^a는 시아노, 아지도, 니트로, -SCN, SF₅, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₁-C₆-알콕시-C₁-C₆-알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-할로알케닐, C₂-C₆-알키닐, C₂-C₆-할로알키닐, -Si(R^f)₂R^g, -OR^b, -SR^b, -S(O)_mR^b, -S(O)_nN(R^c)R^d, -N(R^c)R^d, C(=O)R^b, C(=O)OR^b, -C(=O)N(R^c)R^d, 1, 2, 3, 4 또는 5개의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있는 페닐, 및 고리원으로서 N, O, S, NO, SO 및 SO₂로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자 또는 헤테로원자 기를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 포화, 부분 불포화 또는 완전 불포화 헤테로시클릭 고리 (여기서, 헤테로시클릭 고리는 1개 이상의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있음)로 이루어진 군으로부터 선택되거나;

[0027] 또는 2개의 같은자리 결합된 라디칼 R^a는 함께 =CR^hR^k, =NR^c, =NOR^b 및 =NNR^c로부터 선택된 기를 형성하거나;

[0028] 2개의 라디칼 R^a는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-원 포화 또는 부분 불포화 카르보시클릭 고리 또는 고리원으로서 N, O, S, NO, SO 및 SO₂로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자 또는 헤테로원자 기를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-원 포화 또는 부분 불포화 헤테로시클릭 고리를 형성하고; 여기서, 1개 초과 R^a의 경우에, R^a는 동일하거나 상이할 수 있고;

[0029] R^b는 수소, C₁-C₆-알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-알키닐, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-시클로알킬-C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 마지막에 언급된 5개의 라디칼은 비치환되거나, 부분 또는 완전 할로겐화될 수 있고/거나, 여기서 1 또는 2개의 CH₂ 기는 CO 기에 의해 대체될 수 있고/거나; C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-할로알콕시, C₁-C₆-알킬티오, C₁-C₆-할로알킬티오, C₁-C₆-알킬술피닐, C₁-C₆-할로알킬술피닐, C₁-C₆-알킬술폰닐, C₁-C₆-할로알킬술폰닐, C₁-C₆-알콕시카르보닐, -Si(R^f)₂R^g, 페닐, 벤질, 피리딜 및 페녹시로부터 선택된 1-2개의 라디칼을 보유할 수 있고, 페닐, 벤질, 피리딜 및 페녹시는 비치환되거나, 부분 또는 완전 할로겐화되고/거나, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆ 할로알콕시 및 C₁-C₆-알콕시카르보닐로 이루어진 군으로부터 선택된 1-3개의 치환기를 보유할 수 있고;

[0030] 여기서, 1개 초과 R^b의 경우에, R^b는 동일하거나 상이할 수 있고;

[0031] R^c, R^d는 서로 독립적으로 수소, 시아노, C₁-C₆-알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-알키닐, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-시클로알킬-C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 마지막에 언급된 5개의 라디칼은 비치환되거나, 부분 또는 완전 할로겐화될 수 있고/거나, 여기서 1 또는 2개의 CH₂ 기는 CO 기에 의해 대체될 수 있고/거나; C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-할로알콕시, C₁-C₆-알킬티오, C₁-C₆-알킬술피닐, C₁-C₆-알킬술폰닐, C₁-C₆-할로알킬티오, C₁-C₆-알콕시카르보닐, -Si(R^f)₂R^g, 페닐, 벤질, 피리딜 및 페녹시로부터 선택된 1 또는 2개의 라디칼을 보유할 수 있고, 페닐, 벤질, 피리딜 및 페녹시는 비치환되거나, 부분 또는 완전 할로겐화되고/거나, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆ 할로알콕시 및 C₁-C₆-알콕시카르보닐로 이루어진 군으로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 치환기를 보유할 수 있거나;

[0032] 또는 R^c 및 R^d는 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께, 고리원으로서 N, O 및 S로부터 선택된 1 또는 2개의 추가의 헤테로원자를 함유할 수 있는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 포화, 부분 불포화 또는 완전 불포화 N-헤테로

시클릭 고리를 형성하고, 여기서 헤테로시클릭 고리는 할로젠, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시 및 C₁-C₄-할로알콕시로부터 선택된 1, 2, 3 또는 4개의 치환기를 보유할 수 있고;

[0033] R^e는 수소, 시아노, C₁-C₆-알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-알키닐 및 C₃-C₈-시클로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 마지막에 언급된 4개의 라디칼은 비치환되거나, 부분 또는 완전 할로겐화될 수 있고/거나, 여기서 1 또는 2개의 CH₂ 기는 CO 기에 의해 대체될 수 있고/거나, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-할로알콕시, C₁-C₆-알킬티오, C₁-C₆-할로알킬티오, C₁-C₆-알킬술피닐, C₁-C₆-할로알킬술피닐, C₁-C₆-알킬술포닐, C₁-C₆-할로알킬술포닐, C₁-C₆-알콕시카르보닐, -Si(R^f)₂R^g, 페닐, 벤질, 피리딜 및 페녹시로부터 선택된 1-2개의 라디칼을 보유할 수 있고, 페닐, 벤질, 피리딜 및 페녹시는 비치환되거나, 부분 또는 완전 할로겐화되고/거나, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆ 할로알콕시 및 C₁-C₆-알콕시카르보닐로 이루어진 군으로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 치환기를 보유할 수 있고;

[0034] 여기서, 1개 초과인 R^e의 경우에, R^e는 동일하거나 상이할 수 있고;

[0035] R^f, R^g는 서로 독립적으로 및 각 경우에 독립적으로 C₁-C₄-알킬, C₃-C₆-시클로알킬, C₁-C₄-알콕시-C₁-C₄-알킬, C₃-C₈-시클로알킬-C₁-C₄-알킬, 페닐 및 벤질로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0036] R^h, R^k는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노, 아지도, 니트로, -SCN, SF₅, C₁-C₆-알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-알키닐 및 C₃-C₈-시클로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 마지막에 언급된 4개의 라디칼은 비치환되거나, 부분 또는 완전 할로겐화되고/거나, 산소화될 수 있고/거나, C₁-C₄-알킬; C₁-C₄-할로알킬; C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-할로알콕시, C₁-C₆-알킬티오, C₁-C₆-알킬술피닐, C₁-C₆-알킬술포닐, C₁-C₆-할로알킬티오, -Si(R^f)₂R^g, -OH, -SH, 페닐, 벤질, 피리딜 및 페녹시로부터 선택된 1 또는 2개의 라디칼을 보유할 수 있고, 페닐, 벤질, 피리딜 및 페녹시는 비치환되거나, 부분 또는 완전 할로겐화되고/거나, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆ 할로알콕시; (C₁-C₆-알콕시)카르보닐, (C₁-C₆-알킬)아미노, 디-(C₁-C₆-알킬)아미노로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 3개의 치환기를 보유할 수 있거나;

[0037] 또는 R^h 및 R^k는 함께 기 =C(C₁-C₄-알킬)₂, =N(C₁-C₆-알킬), =NO(C₁-C₆-알킬) 또는 =O를 형성하고;

[0038] R^x는 할로젠, 시아노, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-할로알콕시, C₁-C₆-알킬티오, C₁-C₆-할로알킬티오, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-할로알케닐, C₂-C₆-알키닐 및 C₂-C₆-할로알키닐로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 치환기 R^x는 1개 초과인 치환기 R^x가 존재하는 경우에 서로 동일하거나 상이하고;

[0039] R^y는 수소, 시아노, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-할로알콕시, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-할로알케닐, C₂-C₆-알키닐, C₂-C₆-할로알키닐 및 C₃-C₈-시클로알킬-C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

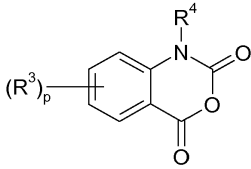
[0040] m은 1 또는 2이고, 여기서 여러 번 발생하는 경우에 m은 동일하거나 상이할 수 있고;

[0041] n은 0, 1 또는 2이고; 여기서 여러 번 발생하는 경우에 n은 동일하거나 상이할 수 있다.

[0042] 화학식 I의 화합물은 화학식 V의 살충제 화합물의 제조에서 가치 있는 핵심 중간체이다. 추가로, 이들은 놀랍게도 이들의 일부 상에 살충 활성, 특히 제초 활성 또는 살곤충 활성을 보유한다. 추가로, 화학식 I의 화합물은 대규모로 쉽게 접근가능하고, 선행 기술에 따른 방법에 비해 화합물 V의 합성의 보다 이른 단계에서 술프(옥스)이미노카르보닐 모이어티의 도입을 가능하게 한다.

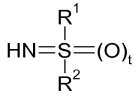
[0043] 제2 측면에서, 본 발명은 하기 화학식 II의 화합물을 하기 화학식 III 또는 IV의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 화학식 I의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0044] <화학식 II>

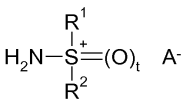


[0045] 상기 식에서, p, R³ 및 R⁴는 본원 및 특허청구범위에 정의된 바와 같다.

[0047] <화학식 III>



[0048] <화학식 IV>

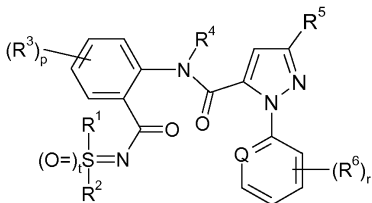


[0051] 상기 식에서, t, R¹ 및 R²는 본원 및 특허청구범위에 정의된 바와 같고, A⁻는 물 중에서 표준 조건 (298 K; 1.013 bar) 하에 결정시 10 이상의 pK_b를 갖는 등가량의 음이온이다.

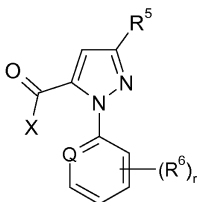
[0052] 제3 측면에서, 본 발명은

- [0053] i) 본원 및 특허청구범위에 기재된 바와 같은 화학식 I의 화합물 또는 그의 염을 제공하는 단계; 및
 - [0054] ii) 화학식 I의 화합물을 하기 화학식 VI의 화합물과 반응시키는 단계
- [0055] 를 포함하는, 하기 화학식 V의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0056] <화학식 V>



[0057] <화학식 VI>



[0060] 상기 식에서, 화학식 V 및 VI의 t, p, R¹, R³, R³ 및 R⁴는 본원 및 특허청구범위에 정의된 바와 같고,

[0061] r은 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

[0062] X는 이탈기이고;

[0063] Q는 N 또는 CH이고;

[0064] R⁵는 수소, 할로젠, 시아노, 아지도, 니트로, -SCN, -SF₅, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-

할로시클로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐 (여기서, 마지막 8개의 라디칼은 임의로 1개 이상의 라디칼 R^a에 의해 치환될 수 있음), -Si(R^f)₂R^g, -OR^b, -OS(O)_nR^b, SR^b, -S(O)_mR^b, -S(O)_nN(R^c)R^d, -N(R^c)R^d, -N(R^c)C(=O)R^b, -C(=O)R^b, -C(=O)OR^b, -C(=S)R^b, -C(=S)OR^b, -C(=NR^c)R^b, -C(=O)N(R^c)R^d, -C(=S)N(R^c)R^d, 1, 2, 3, 4 또는 5개의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있는 페닐, 및 고리원으로서 N, O, S, NO, SO 및 SO₂로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자 또는 헤테로원자 기를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 고리 (여기서, 헤테로시클릭 고리는 1개 이상의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있음)이고;

[0065] R⁶은 할로젠, 시아노, 아지도, 니트로, -SCN, SF₅, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐 (여기서, 마지막 8개의 라디칼은 임의로 1개 이상의 라디칼 R^a에 의해 치환될 수 있음), -Si(R^f)₂R^g, -OR^b, -OS(O)_nR^b, SR^b, -S(O)_mR^b, -S(O)_nN(R^c)R^d, -N(R^c)R^d, -N(R^c)C(=O)R^b, -C(=O)R^b, -C(=O)OR^b, -C(=S)R^b, -C(=S)OR^b, -C(=NR^c)R^b, 1, 2, 3, 4 또는 5개의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있는 페닐, 및 고리원으로서 N, O, S, NO, SO 및 SO₂로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자 또는 헤테로원자 기를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 고리 (여기서, 헤테로시클릭 고리는 1개 이상의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있음)로 이루어진 군으로부터 선택되고, r > 1인 경우에 R⁶은 동일하거나 상이할 수 있고, 여기서, R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g, m 및 n은 본원 및 특허청구범위에 정의된 바와 같다.

[0066] 본 발명의 추가 측면은, 25°C 및 Cu-K_α 방사선에서의 X선 분말 회절도에서 2θ 값으로 주어진 10개의 하기 반사: 9.31, 11.22, 15.50, 15.79, 17.16, 18.38, 18.74, 18.98, 26.23, 26.58 중 4개 이상, 빈번하게는 5개 이상, 특히 7개 이상, 특별히 9개 이상, 또는 전부를 보여주는 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2-메틸-4-클로로-6-[(디에틸-λ⁴-술폰닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드의 결정질 형태에 관한 것이다.

[0067] 본 발명의 추가 측면은, 25°C 및 Cu-K_α 방사선에서의 X선 분말 회절도에서 형태 I이 2θ 값으로 주어진 10개의 하기 반사: 8.64, 10.05, 10.23, 13.09, 13.48, 15.11, 15.89, 16.43, 17.68, 18.35 중 4개 이상, 빈번하게는 5개 이상, 특히 7개 이상, 특별히 9개 이상, 또는 전부를 보여주고; 형태 II가 2θ 값으로 주어진 10개의 하기 반사: 8.96, 9.23, 10.37, 12.40, 13.36, 13.67, 16.00, 17.90, 18.22, 20.80 중 4개 이상, 빈번하게는 5개 이상, 특히 7개 이상, 특별히 9개 이상, 또는 전부를 보여주는 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2-메틸-4-클로로-6-[(비스-2-프로필-λ⁴-술폰닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드의 결정질 형태 I 및 II에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] 치환 패턴에 따라, 화학식 I의 화합물은 하나 이상의 키랄 중심을 가질 수 있고, 이러한 경우에 이들은 거울상 이성질체 또는 부분입체이성질체의 혼합물로서 존재한다. 본 발명은 화학식 I의 순수한 거울상 이성질체 또는 순수한 부분입체이성질체 둘 다 및 그의 혼합물, 및 화합물 I의 순수한 거울상 이성질체 또는 부분입체이성질체 또는 그의 혼합물의 본 발명에 따른 용도를 제공한다. 적합한 화학식 I의 화합물은 또한 모든 가능한 기하학적 입체이성질체 (시스/트랜스 이성질체) 및 그의 혼합물을 포함한다. 시스/트랜스 이성질체는 알켄, 탄소-질소 이중-결합, 질소-황 이중 결합 또는 아미드 기와 관련하여 존재할 수 있다. 용어 "입체이성질체(들)"는 두 광학 이성질체, 예컨대 거울상 이성질체 또는 분자 중 1개 초과와 키랄 중심으로 인해 존재하는 부분입체이성질체, 뿐만 아니라 기하 이성질체 (시스/트랜스 이성질체)를 포함한다.

[0069] 본 발명의 화합물은 무정형일 수 있거나, 또는 상이한 거시적 특성, 예컨대 안정성을 가질 수 있거나 상이한 생물학적 특성, 예컨대 활성을 나타낼 수 있는 하나 이상의 상이한 결정질 상태 (다형체)로 존재할 수 있다. 본 발명은 화학식 I의 무정형 및 결정질 화합물 둘 다, 이들의 거울상 이성질체 또는 부분입체이성질체, 화학식 I의 화합물, 그의 거울상 이성질체 또는 부분입체이성질체 각각의 상이한 결정질 상태의 혼합물, 뿐만 아니라 그의

무정형 또는 결정질 염을 포함한다.

- [0070] 본 발명의 화합물의 염은 바람직하게는 농업상 및 수의학상 허용되는 염이다. 이들은 통상의 방법으로, 예를 들어 본 발명의 화합물이 염기성 관능기를 갖는 경우에 화합물을 산과 반응시키거나, 또는 본 발명의 화합물이 산성 관능기를 갖는 경우에 화합물을 적합한 염기와 반응시킴으로써 형성될 수 있다.
- [0071] 적합한 염은 특히 양이온 및 음이온 각각이 본 발명에 따른 화합물의 살충 작용에 어떠한 역효과도 갖지 않는, 이들 양이온의 염 또는 이들 산의 산 부가염이다. 적합한 양이온은 특히 알칼리 금속, 바람직하게는 리튬, 나트륨 및 칼륨, 알칼리 토금속, 바람직하게는 칼슘, 마그네슘 및 바륨, 및 전이 금속, 바람직하게는 망가니즈, 구리, 아연 및 철의 이온, 및 또한 암모늄 (NH_4^+) 및 수소 원자 중 1 내지 4개가 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -히드록시알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알콕시- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬, 히드록시- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알콕시- $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, 페닐 또는 벤질에 의해 대체된 치환된 암모늄 이온의 예는 메틸암모늄, 이소프로필암모늄, 디메틸암모늄, 디이소프로필암모늄, 트리메틸암모늄, 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라부틸암모늄, 2-히드록시에틸암모늄, 2-(2-히드록시에톡시)에틸암모늄, 비스(2-히드록시에틸)암모늄, 벤질트리메틸암모늄 및 벤질트리에틸암모늄, 추가로 포스포늄 이온, 술포늄 이온, 바람직하게는 트리($\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬)술포늄, 및 술포소늄 이온, 바람직하게는 트리($\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬)술포소늄을 포함한다.
- [0072] 유용한 산 부가염의 음이온은 주로 클로라이드, 브로마이드, 플루오라이드, 히드로젠술페이트, 술페이트, 디히드로젠포스페이트, 히드로젠포스페이트, 포스페이트, 니트레이트, 비카르보네이트, 카르보네이트, 헥사플루오로실리케이트, 헥사플루오로포스페이트, 벤조에이트, 및 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알칸산의 음이온, 바람직하게는 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트 및 부티레이트이다. 이들은 본 발명의 화합물을 상응하는 음이온의 산, 바람직하게는 염산, 브로민화수소산, 황산, 인산 또는 질산과 반응시킴으로써 형성될 수 있다.
- [0073] 상기 가변기의 정의에서 언급된 유기 모이어티는 - 용어 할로젠과 마찬가지로 - 개별적 기 구성원의 개별 목록을 위한 집합적 용어이다. 접두어 $\text{C}_n\text{-C}_m$ 은 각 경우에 거의 가능한 탄소 원자의 수를 나타낸다.
- [0074] 용어 할로젠은 각 경우에 플루오린, 브로민, 염소 또는 아이오딘, 특히 플루오린, 염소 또는 브로민을 나타낸다.
- [0075] 용어 "부분 또는 완전 할로젠화"는 주어진 라디칼의 1개 이상, 예를 들어 1, 2, 3, 4 또는 5개 또는 모든 수소 원자가 할로젠 원자, 특히 플루오린 또는 염소에 의해 대체되었음을 의미하는 것으로 받아들여질 것이다.
- [0076] 본원에 (및 알킬 기를 포함하는 다른 기, 예를 들어 알콕시, 알킬카르보닐, 알킬티오, 알킬술폰, 알킬술폰 및 알콕시알킬의 알킬 모이어티에) 사용된 용어 "알킬"은 각 경우에 통상적으로 1 내지 10개의 탄소 원자, 빈번하게는 1 내지 8개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자, 특히 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기를 나타낸다. 알킬 기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 2-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 2,2-디메틸프로필, 1-에틸프로필, n-헥실, 1,1-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 1,1-디메틸부틸, 1,2-디메틸부틸, 1,3-디메틸부틸, 2,2-디메틸부틸, 2,3-디메틸부틸, 3,3-디메틸부틸, 1-에틸부틸, 2-에틸부틸, 1,1,2-트리메틸프로필, 1,2,2-트리메틸프로필, 1-에틸-1-메틸프로필, 1-에틸-2-메틸프로필, n-헵틸, 1-메틸헥실, 2-메틸헥실, 3-메틸헥실, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실, 1-에틸펜틸, 2-에틸펜틸, 3-에틸펜틸, n-옥틸, 1-메틸옥틸, 2-메틸헵틸, 1-에틸헥실, 2-에틸헥실, 1,2-디메틸헥실, 1-프로필펜틸 및 2-프로필펜틸이다.
- [0077] 본원에 (및 할로알킬 기를 포함하는 다른 기, 예를 들어 할로알콕시 및 할로알킬티오의 할로알킬 모이어티에) 사용된 용어 "할로알킬"은 각 경우에 통상적으로 1 내지 10개의 탄소 원자, 빈번하게는 1 내지 8개 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖고, 이러한 기의 수소 원자가 할로젠 원자로 부분 또는 완전 대체된 직쇄 또는 분지형 알킬 기를 나타낸다. 바람직한 할로알킬 모이어티는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -할로알킬로부터, 보다 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_2$ -할로알킬로부터, 보다 바람직하게는 할로메틸로부터, 특히 $\text{C}_1\text{-C}_2$ -플루오로알킬, 예컨대 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 1-플루오로에틸, 2-플루오로에틸, 2,2-디플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 펜타플루오로에틸 등으로부터 선택된다.
- [0078] 본원에 (및 시클로알킬 기를 포함하는 다른 기, 예를 들어 시클로알콕시 및 시클로알킬알킬의 시클로알킬 모이어티에) 사용된 용어 "시클로알킬"은 각 경우에 통상적으로 3 내지 10개의 탄소 원자, 3 내지 8개의 탄소 원자

또는 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 모노- 또는 비시클릭 시클로지방향족 라디칼, 예컨대 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 비시클로[2.1.1]헥실, 비시클로[3.1.1]헵틸, 비시클로[2.2.1]헵틸 및 비시클로[2.2.2]옥틸을 나타낸다.

[0079] 본원에 (및 할로시클로알킬 기를 포함하는 다른 기, 예를 들어 할로시클로알킬메틸의 할로시클로알킬 모이어티에) 사용된 용어 "할로시클로알킬"은 각 경우에 통상적으로 3 내지 10개의 탄소 원자, 3 내지 8개의 탄소 원자 또는 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖고, 1개 이상, 예를 들어 1, 2, 3, 4 또는 5개의 수소 원자가 할로젠에 의해, 특히 플루오린 또는 염소에 의해 대체된 모노- 또는 비시클릭 시클로지방향족 라디칼을 나타낸다. 예는 1- 및 2-플루오로시클로프로필, 1,2-, 2,2- 및 2,3-디플루오로시클로프로필, 1,2,2-트리플루오로시클로프로필, 2,2,3,3-테트라플루오로시클로프로필, 1- 및 2-클로로시클로프로필, 1,2-, 2,2- 및 2,3-디클로로시클로프로필, 1,2,2-트리클로로시클로프로필, 2,2,3,3-테트라클로로시클로프로필, 1-, 2- 및 3-플루오로시클로펜틸, 1,2-, 2,2-, 2,3-, 3,3-, 3,4-, 2,5-디플루오로시클로펜틸, 1-, 2- 및 3-클로로시클로펜틸, 1,2-, 2,2-, 2,3-, 3,3-, 3,4-, 2,5-디클로로시클로펜틸 등이다.

[0080] 본원에 사용된 용어 "알케닐"은 각 경우에 통상적으로 2 내지 10개, 빈번하게는 2 내지 8개 또는 2 내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 단일 불포화 탄화수소 라디칼, 예를 들어 비닐, 알릴 (2-프로펜-1-일), 1-프로펜-1-일, 2-프로펜-2-일, 메탈릴 (2-메틸프로프-2-엔-1-일), 2-부텐-1-일, 3-부텐-1-일, 2-펜텐-1-일, 3-펜텐-1-일, 4-펜텐-1-일, 1-메틸부트-2-엔-1-일, 2-에틸프로프-2-엔-1-일 등을 나타낸다.

[0081] "할로젠에 의해 치환될 수 있는 알케닐"로도 또한 표현될 수 있는 본원에 사용된 용어 "할로알케닐", 및 할로알케닐옥시, 할로알케닐카르보닐 등에서의 할로알케닐 모이어티는 2 내지 10개 (" C_2-C_{10} -할로알케닐") 또는 2 내지 6개 (" C_2-C_6 -할로알케닐")의 탄소 원자 및 임의의 위치에 이중 결합을 갖고, 이들 기 내의 수소 원자 중 일부 또는 전부가 상기 언급된 바와 같은 할로젠 원자, 특히 플루오린, 염소 및 브로민에 의해 대체된 불포화 직쇄 또는 분지형 탄화수소 라디칼, 예를 들어 클로로비닐, 클로로알릴 등을 지칭한다.

[0082] 본원에 사용된 용어 "알킬닐"은 통상적으로 2 내지 10개, 빈번하게는 2 내지 8개 또는 2 내지 6개, 바람직하게는 2 내지 4개의 탄소 원자 및 임의의 위치에 1 또는 2개의 삼중 결합을 갖는 불포화 직쇄 또는 분지형 탄화수소 라디칼, 예를 들어 에틸닐, 프로파르길 (2-프로핀-1-일), 1-프로핀-1-일, 1-메틸프로프-2-인-1-일, 2-부텐-1-일, 3-부텐-1-일, 1-펜텐-1-일, 3-펜텐-1-일, 4-펜텐-1-일, 1-메틸부트-2-인-1-일, 1-에틸프로프-2-인-1-일 등을 나타낸다.

[0083] "할로젠에 의해 치환될 수 있는 알킬닐"로도 또한 표현되는 본원에 사용된 용어 "할로알킬닐"은 통상적으로 3 내지 10개의 탄소 원자, 빈번하게는 2 내지 6개, 바람직하게는 2 내지 4개의 탄소 원자 및 임의의 위치에 1 또는 2개의 삼중 결합을 갖고 (상기 언급된 바와 같음), 이들 기 내의 수소 원자 중 일부 또는 전부가 상기 언급된 바와 같은 할로젠 원자, 특히 플루오린, 염소 및 브로민에 의해 대체된 불포화 직쇄 또는 분지형 탄화수소 라디칼을 지칭한다.

[0084] 본원에 사용된 용어 "시클로알킬-알킬"은, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기를 통해 분자의 나머지에 결합되어 있는 상기 정의된 바와 같은 시클로알킬 기를 나타낸다. 예는 시클로프로필메틸, 시클로프로필에틸, 시클로프로필프로필, 시클로부틸메틸, 시클로부틸에틸, 시클로부틸프로필, 시클로펜틸메틸, 시클로펜틸에틸, 시클로펜틸프로필, 시클로헥실메틸, 시클로헥실에틸, 시클로헥실프로필 등이다.

[0085] 본원에 사용된 용어 "알킬렌" (또는 알칸디일)은 각 경우에 알킬 기의 임의의 위치에서 1개의 수소 원자가 1개의 추가의 결합 부위에 의해 대체되어 2가 모이어티를 형성하는, 통상적으로 2 내지 9개 또는 3 내지 7개 또는 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 상기 정의된 바와 같은 알킬 라디칼을 나타낸다.

[0086] 본원에 사용된 용어 "알케닐렌" (또는 알켄디일)은 각 경우에 탄소 백본의 임의의 위치에서 1개의 수소 원자가 1개의 추가의 결합 부위에 의해 대체되어 2가 모이어티를 형성하는, 통상적으로 2 내지 9개 또는 3 내지 7개 또는 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 상기 정의된 바와 같은 알케닐 라디칼을 나타낸다.

[0087] 본원에 사용된 용어 "알킬닐렌" (또는 알킨디일)은 각 경우에 탄소 백본의 임의의 위치에서 1개의 수소 원자가 1개의 추가의 결합 부위에 의해 대체되어 2가 모이어티를 형성하는, 통상적으로 3 내지 9개 또는 3 내지 7개 또는 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 상기 정의된 바와 같은 알킬닐 라디칼을 나타낸다.

[0088] 본원에 사용된 용어 "알콕시"는 각 경우에 통상적으로 1 내지 10개의 탄소 원자, 빈번하게는 1 내지 6개의 탄소

원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖고, 산소 원자를 통해 분자의 나머지에 결합되어 있는 직쇄 또는 분지형 알킬 기를 나타낸다. 알콕시 기의 예는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소-프로폭시, n-부틸옥시, 2-부틸옥시, 이소-부틸옥시, tert-부틸옥시 등이다.

[0089] 본원에 사용된 용어 "할로알콕시"는 각 경우에 1 내지 10개의 탄소 원자, 빈번하게는 1 내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖고, 이러한 기의 수소 원자가 할로겐 원자, 특히 플루오린 원자로 부분 또는 완전 대체된 직쇄 또는 분지형 알콕시 기를 나타낸다. 바람직한 할로알콕시 모이어티는 C₁-C₄-할로알콕시, 특히 할로메톡시, 및 또한 특히 C₁-C₂-플루오로알콕시, 예컨대 플루오로메톡시, 디플루오로메톡시, 트리플루오로메톡시, 1-플루오로에톡시, 2-플루오로에톡시, 2,2-디플루오로에톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시, 2-클로로-2-플루오로에톡시, 2-클로로-2,2-디플루오로-에톡시, 2,2-디클로로-2-플루오르에톡시, 2,2,2-트리클로로에톡시, 펜타플루오로에톡시 등을 포함한다.

[0090] 본원에 사용된 용어 "알콕시-알킬"은 각 경우에 통상적으로 1 내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하고, 1개의 탄소 원자가 상기 정의된 바와 같이 통상적으로 1 내지 10개, 빈번하게는 1 내지 6개, 특히 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하는 알콕시 라디칼을 보유하는 알킬을 나타낸다. 예는 CH₂OCH₃, CH₂-OC₂H₅, n-프로폭시메틸, CH₂-OCH(CH₃)₂, n-부톡시메틸, (1-메틸프로폭시)-메틸, (2-메틸프로폭시)메틸, CH₂-OC(CH₃)₃, 2-(메톡시)에틸, 2-(에톡시)에틸, 2-(n-프로폭시)-에틸, 2-(1-메틸에톡시)-에틸, 2-(n-부톡시)에틸, 2-(1-메틸프로폭시)-에틸, 2-(2-메틸프로폭시)-에틸, 2-(1,1-디메틸에톡시)-에틸, 2-(메톡시)-프로필, 2-(에톡시)-프로필, 2-(n-프로폭시)-프로필, 2-(1-메틸에톡시)-프로필, 2-(n-부톡시)-프로필, 2-(1-메틸프로폭시)-프로필, 2-(2-메틸프로폭시)-프로필, 2-(1,1-디메틸에톡시)-프로필, 3-(메톡시)-프로필, 3-(에톡시)-프로필, 3-(n-프로폭시)-프로필, 3-(1-메틸에톡시)-프로필, 3-(n-부톡시)-프로필, 3-(1-메틸프로폭시)-프로필, 3-(2-메틸프로폭시)-프로필, 3-(1,1-디메틸에톡시)-프로필, 2-(메톡시)-부틸, 2-(에톡시)-부틸, 2-(n-프로폭시)-부틸, 2-(1-메틸에톡시)-부틸, 2-(n-부톡시)-부틸, 2-(1-메틸프로폭시)-부틸, 2-(2-메틸-프로폭시)-부틸, 2-(1,1-디메틸에톡시)-부틸, 3-(메톡시)-부틸, 3-(에톡시)-부틸, 3-(n-프로폭시)-부틸, 3-(1-메틸에톡시)-부틸, 3-(n-부톡시)-부틸, 3-(1-메틸프로폭시)-부틸, 3-(2-메틸프로폭시)-부틸, 3-(1,1-디메틸에톡시)-부틸, 4-(메톡시)-부틸, 4-(에톡시)-부틸, 4-(n-프로폭시)-부틸, 4-(1-메틸에톡시)-부틸, 4-(n-부톡시)-부틸, 4-(1-메틸프로폭시)-부틸, 4-(2-메틸프로폭시)-부틸, 4-(1,1-디메틸에톡시)-부틸 등이다.

[0091] 본원에 사용된 용어 "알킬티오" (또한 알킬술폰과닐 또는 알킬-S-)는 각 경우에 통상적으로 1 내지 10개의 탄소 원자, 빈번하게는 1 내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하고, 알킬 기 내의 임의의 위치에 황 원자를 통해 부착되어 있는 상기 정의된 바와 같은 직쇄 또는 분지형 포화 알킬 기를 나타낸다. 예는 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, 이소-프로필티오, n-부틸티오, 2-부틸티오, 이소-부틸티오, tert-부틸티오 등이다.

[0092] 본원에 사용된 용어 "할로알킬티오"는 수소 원자가 플루오린, 염소, 브로민 및/또는 아이오딘에 의해 부분 또는 완전 치환된 상기 정의된 바와 같은 알킬티오 기를 지칭한다. 예는 플루오로메틸티오, 디플루오로메틸티오, 트리플루오로메틸티오, 1-플루오로에틸티오, 2-플루오로에틸티오, 2,2-디플루오로에틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오, 2-클로로-2-플루오로에틸티오, 2-클로로-2,2-디플루오로-에틸티오, 2,2-디클로로-2-플루오르에틸티오, 2,2,2-트리클로로에틸티오, 펜타플루오로에틸티오 등이다.

[0093] 용어 "알킬술폰피닐" 및 "S(O)_n-알킬" (여기서, n은 1임)은 동등하며, 본원에 사용된 바와 같이, 술폰피닐 [S(O)] 기를 통해 부착되어 있는 상기 정의된 바와 같은 알킬 기를 나타낸다. 예를 들어, 용어 "C₁-C₆-알킬술폰피닐"은 술폰피닐 [S(O)] 기를 통해 부착되어 있는 상기 정의된 바와 같은 C₁-C₆-알킬 기를 지칭한다. 예는 메틸술폰피닐, 에틸술폰피닐, n-프로필술폰피닐, 1-메틸에틸술폰피닐 (이소프로필술폰피닐), 부틸술폰피닐, 1-메틸프로필술폰피닐 (sec-부틸술폰피닐), 2-메틸프로필술폰피닐 (이소부틸술폰피닐), 1,1-디메틸에틸술폰피닐 (tert-부틸술폰피닐), 펜틸술폰피닐, 1-메틸부틸술폰피닐, 2-메틸부틸술폰피닐, 3-메틸부틸술폰피닐, 1,1-디메틸프로필술폰피닐, 1,2-디메틸프로필술폰피닐, 2,2-디메틸프로필술폰피닐, 1-에틸프로필술폰피닐, 헥실술폰피닐, 1-메틸펜틸술폰피닐, 2-메틸펜틸술폰피닐, 3-메틸펜틸술폰피닐, 4-메틸펜틸술폰피닐, 1,1-디메틸부틸술폰피닐, 1,2-디메틸부틸술폰피닐, 1,3-디메틸부틸술폰피닐, 2,2-디메틸부틸술폰피닐, 2,3-디메틸부틸술폰피닐, 3,3-디메틸부틸술폰피닐, 1-에틸부틸술폰피닐, 2-에틸부틸술폰피닐, 1,1,2-트리메틸프로필술폰피닐, 1,2,2-트리메틸프로필술폰피닐, 1-에틸-1-메틸프로필술폰피닐 및 1-에틸-2-메틸프로필술폰피닐이다.

- [0094] 용어 "알킬술포닐" 및 "S(O)_n-알킬" (여기서, n은 2임)은 동등하며, 본원에 사용된 바와 같이, 술포닐 [S(O)₂] 기를 통해 부착되어 있는 상기 정의된 바와 같은 알킬 기를 나타낸다. 예를 들어, 용어 "C₁-C₆-알킬술포닐"은 술포닐 [S(O)₂] 기를 통해 부착되어 있는 상기 정의된 바와 같은 C₁-C₆-알킬 기를 지칭한다. 예는 메틸술포닐, 에틸술포닐, n-프로필술포닐, 1-메틸에틸술포닐 (이소프로필술포닐), 부틸술포닐, 1-메틸프로필술포닐 (sec-부틸술포닐), 2-메틸프로필술포닐 (이소부틸술포닐), 1,1-디메틸에틸술포닐 (tert-부틸술포닐), 펜틸술포닐, 1-메틸부틸술포닐, 2-메틸부틸술포닐, 3-메틸부틸술포닐, 1,1-디메틸프로필술포닐, 1,2-디메틸프로필술포닐, 2,2-디메틸프로필술포닐, 1-에틸프로필술포닐, 헥실술포닐, 1-메틸펜틸술포닐, 2-메틸펜틸술포닐, 3-메틸펜틸술포닐, 4-메틸펜틸술포닐, 1,1-디메틸부틸술포닐, 1,2-디메틸부틸술포닐, 1,3-디메틸부틸술포닐, 2,2-디메틸부틸술포닐, 2,3-디메틸부틸술포닐, 3,3-디메틸부틸술포닐, 1-에틸부틸술포닐, 2-에틸부틸술포닐, 1,1,2-트리메틸프로필술포닐, 1,2,2-트리메틸프로필술포닐, 1-에틸-1-메틸프로필술포닐 및 1-에틸-2-메틸프로필술포닐이다.
- [0095] 본원에 사용된 용어 "알킬아미노"는 각 경우에 기 -NHR (여기서, R은 통상적으로 1 내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기임)을 나타낸다. 알킬아미노 기의 예는 메틸아미노, 에틸아미노, n-프로필아미노, 이소프로필아미노, n-부틸아미노, 2-부틸아미노, 이소-부틸아미노, tert-부틸아미노 등이다.
- [0096] 본원에 사용된 용어 "디아킬아미노"는 각 경우에 기 -NRR' (여기서, R 및 R'는 서로 독립적으로 각각 통상적으로 1 내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기임)를 나타낸다. 디아킬아미노 기의 예는 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디프로필아미노, 디부틸아미노, 메틸-에틸-아미노, 메틸-프로필-아미노, 메틸-이소프로필아미노, 메틸-부틸-아미노, 메틸-이소부틸-아미노, 에틸-프로필-아미노, 에틸-이소프로필아미노, 에틸-부틸-아미노, 에틸-이소부틸-아미노 등이다.
- [0097] 기에서 접미어 "-카르보닐"은 각 경우에 기가 카르보닐 C=O 기를 통해 분자의 나머지에 결합되어 있음을 나타낸다. 예를 들어, 알킬카르보닐, 할로알킬카르보닐, 알콕시카르보닐 및 할로알콕시카르보닐의 경우에 그러하다.
- [0098] 본원에 사용된 용어 "고리원으로서 N, O, S, NO, SO 및 SO₂로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자 또는 헤테로원자 기를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-원 포화, 부분 불포화 또는 완전 불포화 헤테로시클릭 고리" [여기서, "완전 불포화"는 "방향족"도 또한 포함함]는, 포화, 부분 불포화 또는 완전 불포화 (방향족 포함)이고 고리원으로서 탄소 원자 뿐만 아니라 1개 이상, 즉, 1, 2 또는 3개의 헤테로원자 또는 헤테로원자 기를 보유하는 모노시클릭 라디칼을 나타낸다. 헤테로시클릭 고리는 탄소 고리원을 통해 또는 질소 고리원을 통해 분자의 나머지에 부착될 수 있다. 후자의 경우에, 헤테로시클릭 고리는 N-헤테로시클릭 고리로도 또한 지칭된다.
- [0099] 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-원 포화 헤테로시클릭 고리의 예는 옥시라닐, 아지리디닐, 아제티디닐, 테트라히드로푸란-2-일, 테트라히드로푸란-3-일, 테트라히드로티엔-2-일, 테트라히드로티엔-3-일, 피롤리딘-2-일, 피롤리딘-3-일, 피라졸리딘-3-일, 피라졸리딘-4-일, 피라졸리딘-5-일, 이미다졸리딘-2-일, 이미다졸리딘-4-일, 옥사졸리딘-2-일, 옥사졸리딘-4-일, 옥사졸리딘-5-일, 이속사졸리딘-3-일, 이속사졸리딘-4-일, 이속사졸리딘-5-일, 티아졸리딘-2-일, 티아졸리딘-4-일, 티아졸리딘-5-일, 이소티아졸리딘-3-일, 이소티아졸리딘-4-일, 이소티아졸리딘-5-일, 1,2,4-옥사디아졸리딘-3-일, 1,2,4-옥사디아졸리딘-5-일, 1,2,4-티아디아졸리딘-3-일, 1,2,4-티아디아졸리딘-5-일, 1,2,4-트리아졸리딘-3-일, 1,3,4-옥사디아졸리딘-2-일, 1,3,4-티아디아졸리딘-2-일, 1,3,4-트리아졸리딘-2-일, 2-테트라히드로피라닐, 4-테트라히드로피라닐, 1,3-디옥산-5-일, 1,4-디옥산-2-일, 피페리딘-2-일, 피페리딘-3-일, 피페리딘-4-일, 헥사히드로피리다진-3-일, 헥사히드로피리다진-4-일, 헥사히드로피리미딘-2-일, 헥사히드로피리미딘-4-일, 헥사히드로피리미딘-5-일, 피페라진-2-일, 1,3,5-헥사히드로트리아진-2-일 및 1,2,4-헥사히드로트리아진-3-일, 모르폴린-2-일, 모르폴린-3-일, 티오모르폴린-2-일, 티오모르폴린-3-일, 1-옥소티오모르폴린-2-일, 1-옥소티오모르폴린-3-일, 1,1-디옥소티오모르폴린-2-일, 1,1-디옥소티오모르폴린-3-일, 아제판-1-, -2-, -3- 또는 -4-일, 옥세판-2-, -3-, -4- 또는 -5-일, 헥사히드로-1,3-디아제피닐, 헥사히드로-1,4-디아제피닐, 헥사히드로-1,3-옥사제피닐, 헥사히드로-1,4-옥사제피닐, 헥사히드로-1,3-디옥세피닐, 헥사히드로-1,4-디옥세피닐 등을 포함한다.
- [0100] 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 부분 불포화 헤테로시클릭 고리의 예는 2,3-디히드로푸르-2-일, 2,3-디히드로푸르-3-일, 2,4-디히드로푸르-2-일, 2,4-디히드로푸르-3-일, 2,3-디히드로티엔-2-일, 2,3-디히드로티엔-3-일, 2,4-디히드로티엔-2-일, 2,4-디히드로티엔-3-일, 2-피롤린-2-일, 2-피롤린-3-일, 3-피롤린-2-일, 3-피롤린-3-일, 2-이속

사졸린-3-일, 3-이속사졸린-3-일, 4-이속사졸린-3-일, 2-이속사졸린-4-일, 3-이속사졸린-4-일, 4-이속사졸린-4-일, 2-이속사졸린-5-일, 3-이속사졸린-5-일, 4-이속사졸린-5-일, 2-이소티아졸린-3-일, 3-이소티아졸린-3-일, 4-이소티아졸린-3-일, 2-이소티아졸린-4-일, 3-이소티아졸린-4-일, 4-이소티아졸린-4-일, 2-이소티아졸린-5-일, 3-이소티아졸린-5-일, 4-이소티아졸린-5-일, 2,3-디히드로피라졸-1-일, 2,3-디히드로피라졸-2-일, 2,3-디히드로피라졸-3-일, 2,3-디히드로피라졸-4-일, 2,3-디히드로피라졸-5-일, 3,4-디히드로피라졸-1-일, 3,4-디히드로피라졸-3-일, 3,4-디히드로피라졸-4-일, 3,4-디히드로피라졸-5-일, 4,5-디히드로피라졸-1-일, 4,5-디히드로피라졸-3-일, 4,5-디히드로피라졸-4-일, 4,5-디히드로피라졸-5-일, 2,3-디히드로옥사졸-2-일, 2,3-디히드로옥사졸-3-일, 2,3-디히드로옥사졸-4-일, 2,3-디히드로옥사졸-5-일, 3,4-디히드로옥사졸-2-일, 3,4-디히드로옥사졸-3-일, 3,4-디히드로옥사졸-4-일, 3,4-디히드로옥사졸-5-일, 3,4-디히드로옥사졸-2-일, 3,4-디히드로옥사졸-3-일, 3,4-디히드로옥사졸-4-일, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-디- 또는 테트라히드로피리디닐, 3-디- 또는 테트라히드로피리다지닐, 4-디- 또는 테트라히드로피리다지닐, 2-디- 또는 테트라히드로피리미디닐, 4-디- 또는 테트라히드로피리미디닐, 5-디- 또는 테트라히드로피리미디닐, 디- 또는 테트라히드로피라지닐, 1,3,5-디- 또는 테트라히드로트리아진-2-일, 1,2,4-디- 또는 테트라히드로트리아진-3-일, 2,3,4,5-테트라히드로[1H]아제핀-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6- 또는 -7-일, 3,4,5,6-테트라히드로[2H]아제핀-2-, -3-, -4-, -5-, -6- 또는 -7-일, 2,3,4,7-테트라히드로[1H]아제핀-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6- 또는 -7-일, 2,3,6,7-테트라히드로[1H]아제핀-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6- 또는 -7-일, 테트라히드로옥세피닐, 예컨대 2,3,4,5-테트라히드로[1H]옥세핀-2-, -3-, -4-, -5-, -6- 또는 -7-일, 2,3,4,7-테트라히드로[1H]옥세핀-2-, -3-, -4-, -5-, -6- 또는 -7-일, 2,3,6,7-테트라히드로[1H]옥세핀-2-, -3-, -4-, -5-, -6- 또는 -7-일, 테트라히드로-1,3-디아제피닐, 테트라히드로-1,4-디아제피닐, 테트라히드로-1,3-옥사제피닐, 테트라히드로-1,4-옥사제피닐, 테트라히드로-1,3-디옥세피닐 및 테트라히드로-1,4-디옥세피닐을 포함한다.

- [0101] 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-원 완전 불포화 (방향족 포함) 헤테로시클릭 고리는, 예를 들어 5- 또는 6-원 완전 불포화 (방향족 포함) 헤테로시클릭 고리이다. 예는 2-푸릴, 3-푸릴, 2-티에닐, 3-티에닐, 2-피롤릴, 3-피롤릴, 3-피라졸릴, 4-피라졸릴, 5-피라졸릴, 2-옥사졸릴, 4-옥사졸릴, 5-옥사졸릴, 4-이속사졸릴, 2-티아졸릴, 4-티아졸릴, 5-티아졸릴, 4-이소티아졸릴, 2-이미다졸릴, 4-이미다졸릴, 1,3,4-트리아졸-2-일, 2-피리디닐, 3-피리디닐, 4-피리디닐, 3-피리다지닐, 4-피리다지닐, 2-피리미디닐, 4-피리미디닐, 5-피리미디닐 및 2-피라지닐이다.
- [0102] 본원에 사용된 용어 "3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-원 포화 카르보시클릭 고리"는 모노시클릭 및 완전 포화인 카르보시클릭 고리를 지칭한다. 이러한 고리의 예는 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄 등을 포함한다.
- [0103] 용어 "3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-원 부분 불포화 카르보시클릭 고리" 및 "5- 또는 6-원 부분 불포화 카르보시클릭 고리"는 모노시클릭이고 1 이상의 불포화도를 갖는 카르보시클릭 고리를 지칭한다. 이러한 고리의 예는 시클로프로펜, 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로헵텐, 시클로옥텐 등을 포함한다.
- [0104] 본원에 사용된 용어 "고리원으로서 N, O, S, NO, SO 및 SO₂로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자 또는 헤테로원자 기를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-원 포화 또는 부분 불포화 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 고리"는, 완전 불포화 고리계를 제외하고, 상기 정의된 바와 같이, 임의로 N, O, S, NO, SO 및 SO₂로부터 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 함유하는 포화 또는 불포화 3- 내지 8-원 고리계를 나타낸다.
- [0105] 화학식 I의 화합물의 가변기 (치환기)의 바람직한 실시양태와 관련하여 하기 이루어진 언급은 그 자체로서 뿐만 아니라 바람직하게는 서로의 조합으로, 뿐만 아니라 그의 입체이성질체, 염, 호변이성질체 또는 N-옥시드와의 조합으로 유효하다.
- [0106] 가변기의 바람직한 실시양태와 관련하여 하기 이루어진 언급은 추가로 화학식 I의 화합물과 관련하여, 뿐만 아니라 본 발명에 따른 방법과 관련하여, 및 이에 따라 또한 화학식 II, III, IV, V 및 VI의 화합물과 관련하여 그 자체로서 뿐만 아니라 바람직하게는 서로의 조합으로 유효하다.
- [0107] 당연하게도, 화학식 I, II 및 V의 p개의 라디칼 R³은 탄소 고리 원자 상의 수소 원자를 대체한다. 1개 초과 라디칼 R³이 존재하는 경우에, 즉, p가 2 이상인 경우에, 이들 라디칼 R³은 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0108] 당연하게도, 화학식 V 및 VI의 r개의 라디칼 R⁶은 탄소 고리 원자 상의 수소 원자를 대체한다. 예를 들어, Q가

CH인 것으로 정의되고, 이 위치가 라디칼 R⁶에 의해 치환되는 것인 경우에, Q는 물론 C-R⁶이다. 1개 초과인 라디칼 R⁶이 존재하는 경우에, 즉, r이 2 이상인 경우에, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다.

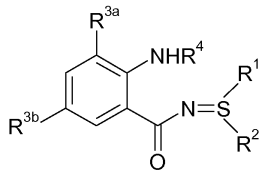
- [0109] 본 발명에 따른 바람직한 화합물은 화학식 I의 화합물 또는 그의 염이며, 상기 염은 농업상 또는 수의학상 허용되는 염이다.
- [0110] 화학식 I에서 및 마찬가지로 화학식 III, IV 및 V에서, 가변기 t는 바람직하게는 0이다.
- [0111] 화학식 I의 화합물의 특정한 실시양태에서 및 마찬가지로 화학식 III, IV 및 V의 화합물의 특정한 실시양태에서, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 바람직하게는 C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 알킬, 알케닐 및 시클로알킬은 임의로 1개 이상, 예를 들어 1 또는 2개의 라디칼 R^a에 의해 치환될 수 있다.
- [0112] 이러한 문맥에서, R^a는 바람직하게는 시아노, SF₅, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, -Si(R^f)₂R^g, -OR^b, -SR^b, -S(O)_mR^b, -S(O)_nN(R^c)R^d, -N(R^c)R^d, -C(=O)N(R^c)R^d, 및 비치환되거나 또는 1, 2, 3, 4 또는 5개의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있는 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0113] 화학식 I의 화합물의 특정한 실시양태에서 및 마찬가지로 화학식 III, IV 및 V의 화합물의 특정한 실시양태에서, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 보다 바람직하게는 C₁-C₆-알킬, C₃-C₇-시클로알킬 및 C₃-C₈-시클로알킬-C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0114] 화학식 I의 화합물의 다른 특정한 실시양태에서 및 마찬가지로 화학식 III, IV 및 V의 화합물의 특정한 실시양태에서, R¹ 및 R²는 함께, 이들이 부착되어 있는 황 원자와 함께 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-원, 특히 5-, 6 또는 7-원 포화 또는 부분 불포화 고리를 형성하는 C₃-C₇-알킬렌 또는 C₃-C₇-알케닐렌 기를 나타내고, 여기서 C₃-C₇-알킬렌 쇠 내의 CH₂ 기 중 1 또는 2개 또는 C₃-C₇-알케닐렌 쇠 내의 임의의 CH₂ 또는 CH 기 중 1 또는 2개는 0, S 및 NR^y로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 또는 2개의 기에 의해 대체될 수 있고, C₃-C₇-알킬렌 또는 C₃-C₇-알케닐렌 쇠 내의 탄소 원자는 1 내지 5개의 동일하거나 상이한 치환기 R^x로 치환될 수 있다 (즉, 각각의 탄소 원자는 비치환될 수 있거나 또는 1 또는 2개의 치환기 R^x (최대 5개의 치환기 R^x, 특히 알킬렌 또는 알케닐렌 쇠당 최대 2개의 치환기 R^x)를 보유할 수 있음). 화학식 I, III, IV 및 V의 이러한 특정한 실시양태에서, 바람직하게는 R¹ 및 R²는 함께, 이들이 부착되어 있는 황 원자와 함께 5-, 6-, 7- 또는 8-원, 특히 5-, 6 또는 7-원 포화 고리를 형성하는 C₄-C₇-알킬렌 기를 나타낸다.
- [0115] 이러한 문맥에서, R^x는 바람직하게는 할로젠 및 C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터, 특히 플루오린, 염소 및 베릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0116] 이러한 문맥에서, R^y는 바람직하게는 C₁-C₄-알킬, 특히 메틸이다.
- [0117] 화학식 I에서 및 마찬가지로 화학식 II 및 V에서, 가변기 p는 바람직하게는 0, 1 또는 2, 특히 1 또는 2이다.
- [0118] 존재하는 경우에, 즉, 화학식 I, II 및 V에서 가변기 p가 ≠ 0인 경우에, 1개 이상의 라디칼 R³은 바람직하게는 기 NHR⁴에 대해 오르토- 또는 파라 위치에 위치한다. p가 1인 경우에, 화학식 I 및 V의 1개의 라디칼 R³은 바람직하게는 기 NHR⁴에 대해 오르토- 또는 파라 위치에 위치한다. p가 2인 경우에, 화학식 I 및 V의 1개의 라디칼 R³은 바람직하게는 기 NHR⁴에 대해 오르토 위치에 위치하는 한편 다른 라디칼 R³은 바람직하게는 파라 위치에 위치한다.
- [0119] 화학식 I, II 및 V에서, 라디칼 R³은 존재하는 경우에 바람직하게는 할로젠, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬 및 시아

노로 이루어진 군으로부터 선택되고, $p > 1$ 인 경우에 R^3 은 동일하거나 상이할 수 있다. 화학식 I 및 V에서, 라디칼 R^3 은 존재하는 경우에 특히 할로젠, 특히 염소 또는 브로민, 메틸, 시아노 및 할로메틸, 예를 들어, 트리플루오로메틸, 디플루오로메틸 또는 브로모디플루오로메틸로 이루어진 군으로부터 선택되고, $p > 1$ 인 경우에 R^3 은 동일하거나 상이할 수 있다.

[0120] 화학식 I, II 및 V에서, 라디칼 R^4 는 바람직하게는 C_1 - C_6 -알킬, C_2 - C_6 -알케닐, C_2 - C_6 -알키닐, C_3 - C_8 -시클로알킬, C_3 - C_8 -시클로알킬- C_1 - C_4 -알킬 및 수소로 이루어진 군으로부터 선택된다. 화학식 I, II 및 V에서, 라디칼 R^4 는 특히 수소이다.

[0121] $t = 0$ 이고, p 가 0, 1 또는 2이고, $p = 1$ 인 경우에, 1개의 라디칼 R^3 이 기 NHR^4 에 대해 오르토- 또는 파라 위치에 위치하고, 한편 $p = 2$ 인 경우에, 1개의 라디칼 R^3 이 기 NHR^4 에 대해 오르토 위치에 위치하는 한편 다른 라디칼 R^3 이 파라 위치에 위치하는 화학식 I의 화합물이 특히 바람직하다. 화학식 I의 특히 바람직한 화합물은 하기 화학식 Ia에 의해 나타내어진다.

[0122] <화학식 Ia>



[0123]

[0124] 상기 식에서, R^1 및 R^2 및 R^4 는 본원에 정의된 바와 같고, R^{3a} 는 수소이거나, 또는 R^3 에 대해 본원에 주어진 의미 중 하나를 갖고, R^{3b} 는 수소이거나, 또는 R^3 에 대해 본원에 주어진 의미 중 하나를 갖는다.

[0125] 화학식 Ia에서, 라디칼 R^{3a} 및 R^{3b} 는 서로 독립적으로 바람직하게는 수소, 할로젠, C_1 - C_4 -알킬, C_1 - C_4 -할로알킬 및 시아노로 이루어진 군으로부터 선택되고, R^{3a} 및 R^{3b} 는 동일하거나 상이할 수 있다. 화학식 Ia에서, 라디칼 R^{3a} 는 특히 수소, 할로젠, 특히 염소 또는 브로민, 메틸, 및 할로메틸, 예를 들어 트리플루오로메틸, 디플루오로메틸 또는 브로모디플루오로메틸로 이루어진 군으로부터 선택된다. 화학식 Ia에서, 라디칼 R^{3b} 는 특히 수소, 할로젠, 특히 염소 또는 브로민, 시아노, 메틸, 및 할로메틸, 예를 들어 트리플루오로메틸, 디플루오로메틸 또는 브로모디플루오로메틸로 이루어진 군으로부터 선택된다. 화학식 Ia에서, R^4 는 특히 수소이다.

[0126] 화학식 Ia의 화합물의 특정한 실시양태에서, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 바람직하게는 C_1 - C_8 -알킬, C_1 - C_8 -할로알킬, C_3 - C_8 -시클로알킬, C_3 - C_8 -할로시클로알킬, C_2 - C_8 -알케닐, C_2 - C_8 -할로알케닐로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 알킬, 알케닐 및 시클로알킬은 임의로 1개 이상, 예를 들어 1 또는 2개의 라디칼 R^a 에 의해 치환될 수 있다. 이러한 문맥에서, R^a 는 바람직하게는 시아노, SF_5 , C_3 - C_8 -시클로알킬, C_3 - C_8 -할로시클로알킬, $-Si(R^f)_2R^g$, $-OR^b$, $-SR^b$, $-S(O)_mR^b$, $-S(O)_n(R^c)R^d$, $-N(R^c)R^d$, $-C(=O)N(R^c)R^d$, 및 비치환되거나 또는 1, 2, 3, 4 또는 5개의 라디칼 R^e 에 의해 치환될 수 있는 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0127] 화학식 Ia의 화합물의 특정한 실시양태에서, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 보다 바람직하게는 C_1 - C_6 -알킬, C_3 - C_7 -시클로알킬 및 C_3 - C_8 -시클로알킬- C_1 - C_4 -알킬로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0128] 화학식 Ia의 화합물의 다른 특정한 실시양태에서, R^1 및 R^2 는 함께, 이들이 부착되어 있는 황 원자와 함께 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-원, 특히 5-, 6 또는 7-원 포화 또는 부분 불포화 고리를 형성하는 C_3 - C_7 -알킬렌 또는 C_3 - C_7 -알케닐렌 기를 나타내고, 여기서 C_3 - C_7 -알킬렌 쇠 내의 CH_2 기 중 1 또는 2개 또는 C_3 - C_7 -알케닐렌 쇠 내의 임의

의 CH₂ 또는 CH 기 중 1 또는 2개는 O, S 및 NR^y로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 또는 2개의 기에 의해 대체될 수 있고, C₃-C₇-알킬렌 또는 C₃-C₇-알케닐렌 쇠 내의 탄소 원자는 1 내지 5개의 동일하거나 상이한 치환기 R^x로 치환될 수 있다 (즉, 각각의 탄소 원자는 비치환될 수 있거나 또는 1 또는 2개의 치환기 R^x (최대 5개의 치환기 R^x, 특히 알킬렌 또는 알케닐렌 쇠당 최대 2개의 치환기 R^x)를 보유할 수 있음). 이러한 문맥에서, R^x는 바람직하게는 할로젠 및 C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터, 특히 플루오린, 염소 및 메틸로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이러한 문맥에서, R^y는 바람직하게는 C₁-C₄-알킬, 특히 메틸이다. 화학식 Ia의 이러한 특정한 실시양태에서, 바람직하게는 R¹ 및 R²는 함께, 이들이 부착되어 있는 황 원자와 함께 5-, 6-, 7- 또는 8-원, 특히 5-, 6 또는 7-원 포화 고리를 형성하는 C₄-C₇-알킬렌 기를 나타낸다.

- [0129] 이를 떠나서, 가변기 R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g, R^h, R^k, R^x 및 R^y는 그의 발생과 관계없이 바람직하게는 개별적으로 또는 조합으로 하기 의미를 갖는다:
- [0130] R^a는 시아노, SF₅, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, -Si(R^f)₂R^g, -OR^b, -SR^b, -S(O)_nR^b, -S(O)_nN(R^c)R^d, -N(R^c)R^d, -C(=O)N(R^c)R^d, 및 비치환되거나 또는 1, 2, 3, 4 또는 5개의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있는 페닐로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 R^b, R^c, R^d, R^e, R^f 및 R^g는 본원에 정의된 바와 같다. R^a는 바람직하게는 시아노, C₃-C₈-시클로알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-알킬카르보닐, C₁-C₄-알콕시카르보닐, C₁-C₄-알킬티오, C₁-C₄-알킬술폴로닐, -S(O)_nN(R^c)R^d, -N(R^c)R^d 및 -C(=O)N(R^c)R^d로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0131] R^b는 C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₃-C₈-시클로알킬, 페닐 및 벤질로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0132] R^c는 수소, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-시클로알킬-CH₂, 페닐 및 벤질로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0133] R^d는 수소, 시아노, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-시클로알킬-CH₂, 페닐 및 벤질로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0134] R^c, R^d는 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 포화 5-, 6- 또는 7-원 N-헤테로사이클을 형성할 수 있고, 이는 고리원으로서 N, O 및 S로부터 선택된 1 또는 2개의 추가의 헤테로원자를 함유할 수 있고, 여기서 헤테로사이클릭 고리는 C₁-C₄-알킬로부터 선택된 1, 2, 3 또는 4개의 치환기를 보유할 수 있고;
- [0135] R^e는 할로젠, 특히 플루오린, 염소 또는 브로민, 시아노, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로알콕시 및 C₁-C₄-알콕시카르보닐로 이루어진 군으로부터, 특히 할로젠, 특히 플루오린, 염소 또는 브로민, 시아노, 메틸, 메톡시, 할로메틸, 예를 들어 트리플루오로메틸, 디플루오로메틸 또는 브로모디플루오로메틸, 및 할로메톡시, 예를 들어 트리플루오로메톡시, 디플루오로메톡시 또는 플루오로메톡시로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0136] R^f는 C₁-C₄-알킬, 특히 메틸이고;
- [0137] R^g는 C₁-C₄-알킬, 특히 메틸, C₅-C₆-시클로알킬, C₁-C₄-알콕시-C₁-C₄-알킬, C₅-C₆-시클로알킬-CH₂ 및 페닐이고;
- [0138] R^h는 수소, 할로젠, 시아노 및 C₁-C₆-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0139] R^k는 수소, 할로젠, 시아노 및 C₁-C₆-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0140] R^x는 할로젠 및 C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터, 특히 플루오린, 염소 및 메틸로 이루어진 군으로부터 선택되

고;

- [0141] R^y 는 C_1 - C_4 -알킬, 특히 메틸이다.
- [0142] 화학식 I의 화합물의 특정한 예가 하기 표 1 내지 46에 주어져 있다:
- [0143] 표 1 R^{3a} 및 R^{3b} 가 수소이고, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0144] 표 2 R^{3a} 가 메틸이고, R^{3b} 가 수소이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0145] 표 3 R^{3a} 가 Cl이고, R^{3b} 가 수소이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0146] 표 4 R^{3a} 가 Br이고, R^{3b} 가 수소이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0147] 표 5 R^{3a} 가 수소이고, R^{3b} 가 메틸이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0148] 표 6 R^{3a} 가 수소이고, R^{3b} 가 Cl이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0149] 표 7 R^{3a} 가 수소이고, R^{3b} 가 Br이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0150] 표 8 R^{3a} 가 수소이고, R^{3b} 가 CN이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0151] 표 9 R^{1a} 가 메틸이고, R^{1b} 가 메틸이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0152] 표 10 R^{3a} 가 Cl이고, R^{3b} 가 메틸이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0153] 표 11 R^{3a} 가 메틸이고, R^{3b} 가 Cl이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0154] 표 12 R^{3a} 가 Br이고, R^{3b} 가 메틸이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0155] 표 13 R^{3a} 가 메틸이고, R^{3b} 가 Br이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0156] 표 14 R^{3a} 가 메틸이고, R^{3b} 가 CN이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0157] 표 15 R^{3a} 가 Cl이고, R^{3b} 가 Cl이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0158] 표 16 R^{3a} 가 Br이고, R^{3b} 가 Cl이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0159] 표 17 R^{3a} 가 Cl이고, R^{3b} 가 Br이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식

Ia의 화합물;

- [0160] 표 18 R^{3a} 가 Cl이고, R^{3b} 가 CN이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0161] 표 19 R^{3a} 가 Br이고, R^{3b} 가 Br이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0162] 표 20 R^{3a} 가 Br이고, R^{3b} 가 CN이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0163] 표 21 R^{3a} 가 CF_3 이고, R^{3b} 가 수소이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0164] 표 22 R^{3a} 가 CF_3 이고, R^{3b} 가 CH_3 이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0165] 표 23 R^{3a} 가 CF_3 이고, R^{3b} 가 Cl이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0166] 표 24 R^{3a} 가 CF_3 이고, R^{3b} 가 Br이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0167] 표 25 R^{3a} 가 CF_3 이고, R^{3b} 가 CN이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0168] 표 26 R^{3a} 가 수소이고, R^{3b} 가 CF_3 이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0169] 표 27 R^{3a} 가 Cl이고, R^{3b} 가 CF_3 이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0170] 표 28 R^{3a} 가 Br이고, R^{3b} 가 CF_3 이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0171] 표 29 R^{3a} 가 CH_3 이고, R^{3b} 가 CF_3 이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물;
- [0172] 표 30 R^{3a} 가 CF_3 이고, R^{3b} 가 CF_3 이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물.
- [0173] 표 31 R^{3a} 가 CH_3 이고, R^{3b} 가 NO_2 이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물.
- [0174] 표 32 R^{3a} 가 CH_3 이고, R^{3b} 가 F이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물.
- [0175] 표 33 R^{3a} 가 CH_3 이고, R^{3b} 가 I이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물.
- [0176] 표 34 R^{3a} 가 CH_3 이고, R^{3b} 가 5-클로로-2-티에닐이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에

상응하는 화학식 Ia의 화합물.

- [0177] 표 35 R^{3a} 가 CH_3 이고, R^{3b} 가 3-피라졸-1H-일이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물.
- [0178] 표 36 R^{3a} 가 CH_3 이고, R^{3b} 가 3-이속사졸릴이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물.
- [0179] 표 37 R^{1a} 가 OCH_3 이고, R^{3b} 가 Cl이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물.
- [0180] 표 38 R^{1a} 가 OCH_3 이고, R^{1b} 가 CN이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물.
- [0181] 표 39 R^{3a} 가 시클로프로필이고, R^{3b} 가 Cl이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물.
- [0182] 표 40 R^{3a} 가 에틸이고, R^{3b} 가 Cl이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물.
- [0183] 표 41 R^{3a} 가 $OCHF_2$ 이고, R^{3b} 가 CN이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물.
- [0184] 표 42 R^{3a} 가 CH_3 이고, R^{3b} 가 $C=NOH$ 이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물.
- [0185] 표 43 R^{3a} 가 CH_3 이고, R^{3b} 가 $C=NOCH_3$ 이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물.
- [0186] 표 44 R^{3a} 가 CH_3 이고, R^{3b} 가 $C=NNHCH_2CF_3$ 이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물.
- [0187] 표 45 R^{3a} 가 CH_3 이고, R^{3b} 가 $C=NN(CH_3)_2$ 이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물.
- [0188] 표 46 R^{3a} 가 Cl이고, R^{3b} 가 $C=NOH$ 이며, 화합물의 R^1 , R^2 및 R^4 의 조합이 각 경우에 표 A의 한 행에 상응하는 화학식 Ia의 화합물.

[0189] <표 A>

번호	R ¹	R ²	R ⁴
A-1	CH ₃	CH ₃	H
A-2	CH ₃	C ₂ H ₅	H
A-3	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-4	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-5	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-6	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H
A-7	CH ₃	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	H
A-8	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H
A-9	CH ₃	C(CH ₃) ₃	H
A-10	CH ₃	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H
A-11	CH ₃	c-C ₃ H ₅ *	H
A-12	CH ₃	c-C ₄ H ₇ *	H
A-13	CH ₃	c-C ₅ H ₉ *	H
A-14	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁ *	H
A-15	CH ₃	CH ₂ -c-C ₃ H ₅ *	H
A-16	CH ₃	CH=CH ₂	H
A-17	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	H
A-18	CH ₃	C≡CH	H

[0190]

번호	R ¹	R ²	R ⁴
A-19	CH ₃	CH ₂ C≡CH	H
A-20	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OH	H
A-21	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H
A-22	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	H
A-23	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H
A-24	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H
A-25	CH ₃	CH ₂ SCH ₃	H
A-26	CH ₃	CH ₂ CH ₂ SCH ₃	H
A-27	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SCH ₃	H
A-28	CH ₃	CH ₂ S(O)CH ₃	H
A-29	CH ₃	CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₃	H
A-30	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₃	H
A-31	CH ₃	CH ₂ C(O)CH ₃	H
A-32	CH ₃	CH ₂ C(O)CH ₂ CH ₃	H
A-33	CH ₃	CH ₂ C(O)OCH ₃	H
A-34	CH ₃	CH ₂ C(O)OCH ₂ CH ₃	H
A-35	CH ₃	CHF ₂	H
A-36	CH ₃	CH ₂ Cl	H
A-37	CH ₃	CH ₂ CH ₂ Cl	H
A-38	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CN	H
A-39	CH ₃	C ₆ H ₅	H
A-40	CH ₃	4-F-페닐	H
A-41	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
A-42	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-43	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H

[0191]

번호	R ¹	R ²	R ⁴
A-44	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-45	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	H
A-46	C ₂ H ₅	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	H
A-47	C ₂ H ₅	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H
A-48	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃	H
A-49	C ₂ H ₅	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H
A-50	C ₂ H ₅	c-C ₃ H ₅ *	H
A-51	C ₂ H ₅	c-C ₄ H ₇ *	H
A-52	C ₂ H ₅	c-C ₅ H ₉ *	H
A-53	C ₂ H ₅	c-C ₆ H ₁₁ *	H
A-54	C ₂ H ₅	CH ₂ -c-C ₃ H ₅ *	H
A-55	C ₂ H ₅	CH=CH ₂	H
A-56	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	H
A-57	C ₂ H ₅	C≡CH	H
A-58	C ₂ H ₅	CH ₂ C≡CH	H
A-59	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ OH	H
A-60	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H
A-61	C ₂ H ₅	CH ₂ OCH ₃	H
A-62	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H
A-63	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H
A-64	C ₂ H ₅	CH ₂ SCH ₃	H
A-65	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ SCH ₃	H
A-66	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SCH ₃	H
A-67	C ₂ H ₅	CH ₂ S(O)CH ₃	H
A-68	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₃	H

[0192]

번호	R ¹	R ²	R ⁴
A-69	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₃	H
A-70	C ₂ H ₅	CH ₂ C(O)CH ₃	H
A-71	C ₂ H ₅	CH ₂ C(O)CH ₂ CH ₃	H
A-72	C ₂ H ₅	CH ₂ C(O)OCH ₃	H
A-73	C ₂ H ₅	CH ₂ C(O)OCH ₂ CH ₃	H
A-74	C ₂ H ₅	CHF ₂	H
A-75	C ₂ H ₅	CH ₂ Cl	H
A-76	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ Cl	H
A-77	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ CN	H
A-78	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H
A-79	C ₂ H ₅	4-F-페닐	H
A-80	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-81	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-82	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-83	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H
A-84	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	H
A-85	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H
A-86	CH ₂ CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₃	H
A-87	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H
A-88	CH ₂ CH ₂ CH ₃	c-C ₃ H ₅ *	H
A-89	CH ₂ CH ₂ CH ₃	c-C ₄ H ₇ *	H
A-90	CH ₂ CH ₂ CH ₃	c-C ₅ H ₉ *	H
A-91	CH ₂ CH ₂ CH ₃	c-C ₆ H ₁₁ *	H
A-92	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ -c-C ₃ H ₅ *	H
A-93	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH=CH ₂	H

[0193]

번호	R ¹	R ²	R ⁴
A-94	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	H
A-95	CH ₂ CH ₂ CH ₃	C≡CH	H
A-96	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ C≡CH	H
A-97	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ OH	H
A-98	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H
A-99	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ OCH ₃	H
A-100	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H
A-101	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H
A-102	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ SCH ₃	H
A-103	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ SCH ₃	H
A-104	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SCH ₃	H
A-105	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ S(O)CH ₃	H
A-106	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₃	H
A-107	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₃	H
A-108	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ C(O)CH ₃	H
A-109	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ C(O)CH ₂ CH ₃	H
A-110	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ C(O)OCH ₃	H
A-111	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ C(O)OCH ₂ CH ₃	H
A-112	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CHF ₂	H
A-113	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ Cl	H
A-114	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ Cl	H
A-115	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CN	H
A-116	CH ₂ CH ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	H
A-117	CH ₂ CH ₂ CH ₃	4-F-페닐	H
A-118	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H

[0194]

번호	R ¹	R ²	R ⁴
A-119	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-120	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H
A-121	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	H
A-122	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H
A-123	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃	H
A-124	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H
A-125	CH(CH ₃) ₂	c-C ₃ H ₅ *	H
A-126	CH(CH ₃) ₂	c-C ₄ H ₇ *	H
A-127	CH(CH ₃) ₂	c-C ₅ H ₉ *	H
A-128	CH(CH ₃) ₂	c-C ₆ H ₁₁ *	H
A-129	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -c-C ₃ H ₅ *	H
A-130	CH(CH ₃) ₂	CH=CH ₂	H
A-131	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH=CH ₂	H
A-132	CH(CH ₃) ₂	C≡CH	H
A-133	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ C≡CH	H
A-134	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ OH	H
A-135	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H
A-136	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ OCH ₃	H
A-137	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H
A-138	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H
A-139	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ SCH ₃	H
A-140	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ SCH ₃	H
A-141	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SCH ₃	H
A-142	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ S(O)CH ₃	H
A-143	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₃	H

[0195]

번호	R ¹	R ²	R ⁴
A-144	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₃	H
A-145	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ C(O)CH ₃	H
A-146	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ C(O)CH ₂ CH ₃	H
A-147	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ C(O)OCH ₃	H
A-148	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ C(O)OCH ₂ CH ₃	H
A-149	CH(CH ₃) ₂	CHF ₂	H
A-150	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ Cl	H
A-151	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ Cl	H
A-152	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ CN	H
A-153	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	H
A-154	CH(CH ₃) ₂	4-F-페닐	H
A-155		-CH ₂ -CH ₂ -	H
A-156		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	H
A-157		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	H
A-158		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	H
A-159		-CH=CH-CH=CH-	H
A-160		-CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -	H
A-161		-CH(CH ₃)-S-CH ₂ -CH ₂ -	H
A-162		-CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	H
A-163		-CH(CH ₃)-S-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	H
A-164		-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -	H
A-165		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -	H
A-166		-CH ₂ -CH ₂ -C(O)-CH ₂ -CH ₂ -	H
A-167		-CH ₂ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -CH ₂ -	H
A-168		-CH ₂ -S(O)-CH ₂ -CH ₂ -	H

[0196]

번호	R ¹	R ²	R ⁴
A-169		-CH ₂ -S(O)-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	H
A-170		-CH ₂ -CH ₂ -S(O)-CH ₂ -CH ₂ -	H
A-171	CH ₃	CH ₂ CH ₂ -c-C ₃ H ₅ *	H
A-172	CH ₃	CH(CH ₃)-c-C ₃ H ₅ *	H
A-173	CH ₃	CH ₂ -c-C ₄ H ₇ *	H
A-174	CH ₃	CH ₂ -c-C ₅ H ₉ *	H
A-175	CH ₃	CH(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H
A-176	CH ₃	(CH ₂) ₅ CH ₃	H
A-177	CH ₃	2-EtHex **	H
A-178	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -c-C ₃ H ₅ *	H
A-179	C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-c-C ₃ H ₅ *	H
A-180	C ₂ H ₅	CH ₂ -c-C ₄ H ₇ *	H
A-181	C ₂ H ₅	CH ₂ -c-C ₅ H ₉ *	H
A-182	C ₂ H ₅	CH(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H
A-183	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₅ CH ₃	H
A-184	C ₂ H ₅	2-EtHex **	H
A-185	(CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ -c-C ₃ H ₅ *	H
A-186	(CH ₂) ₂ CH ₃	CH(CH ₃)-c-C ₃ H ₅ *	H
A-187	(CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₂ -c-C ₄ H ₇ *	H
A-188	(CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₂ -c-C ₅ H ₉ *	H
A-189	(CH ₂) ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H
A-190	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₅ CH ₃	H
A-191	(CH ₂) ₂ CH ₃	2-EtHex **	H
A-192	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ -c-C ₃ H ₅ *	H
A-193	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)-c-C ₃ H ₅ *	H

[0197]

번호	R ¹	R ²	R ⁴
A-194	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -c-C ₄ H ₇ *	H
A-195	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -c-C ₅ H ₉ *	H
A-196	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H
A-197	CH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₄ CH ₃	H
A-198	CH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₅ CH ₃	H
A-199	(CH ₂) ₂ CH ₃	2-EtHex **	H
A-200	CH ₂ CH ₂ OH	(CH ₂) ₄ CH ₃	H
A-201	CH ₂ -c-C ₃ H ₅ *	CH ₂ -c-C ₃ H ₅ *	H
A-202	CH ₂ CH ₂ -c-C ₃ H ₅ *	CH ₂ CH ₂ -c-C ₃ H ₅ *	H
A-203	CH(CH ₃)-c-C ₃ H ₅ *	CH(CH ₃)-c-C ₃ H ₅ *	H
A-204	CH ₂ -c-C ₄ H ₇ *	CH ₂ -c-C ₄ H ₇ *	H
A-205	CH ₂ -c-C ₅ H ₉ *	CH ₂ -c-C ₅ H ₉ *	H
A-206	CH(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H
A-207	(CH ₂) ₅ CH ₃	(CH ₂) ₅ CH ₃	H
A-208	2-EtHex **	2-EtHex **	H
A-209	(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	H
A-210	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H

* c-C_nH_{2n-1}: n원 시클로알킬

** 2-EtHex: CH₂CH(C₂H₅)(CH₂)₃CH₃

[0198]

[0199]

추가 측면에 따르면, 본 발명은 화학식 I의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 하기에서 "방법 A"로 지칭된다. 제1 실시양태에 따르면, 방법 A는 화학식 II의 화합물을 화학식 III의 화합물과 반응시키는 것을 포함한다. 제2 실시양태에 따르면, 방법 A는 화학식 II의 화합물을 화학식 IV의 화합물과 반응시키는 것을 포함한다.

[0200]

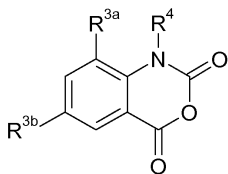
화학식 II에서, p, R³ 및 R⁴는 상기 및 특허청구범위에 정의된 바와 같다. 특히, p, R³ 및 R⁴는 바람직하거나 특정한 의미로서 상기 주어진 의미를 갖는다.

[0201]

p가 0, 1 또는 2인 화학식 II의 화합물이 특히 바람직하다. p = 1이고, 1개의 라디칼 R³이 기 NR⁴에 대해 오르토- 또는 파라 위치에 위치하는 화합물 II가 바람직하다. 또한, p = 2이고, 1개의 라디칼 R³이 기 NR⁴에 대해 오르토 위치에 위치하는 한편 다른 라디칼 R³이 파라 위치에 위치하는 화합물 II가 바람직하다. 화학식 II의 특히 바람직한 화합물은 하기 화학식 IIa에 의해 나타내어진다.

[0202]

<화학식 IIa>



[0203]

[0204]

상기 식에서, R⁴는 본원에 정의된 바와 같고, R^{3a}는 수소이거나, 또는 R³에 대해 본원에 주어진 의미 중 하나를 갖고, R^{3b}는 수소이거나, 또는 R³에 대해 본원에 주어진 의미 중 하나를 갖는다.

[0205]

화학식 IIa에서, 라디칼 R^{3a} 및 R^{3b}는 서로 독립적으로 바람직하게는 수소, 할로젠, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬

및 시아노로 이루어진 군으로부터 선택되고, R^{3a} 및 R^{3b} 는 동일하거나 상이할 수 있다. 화학식 IIa에서, 라디칼 R^{3a} 는 특히 수소, 할로젠, 특히 염소 또는 브로민, 메틸, 및 할로메틸, 예를 들어 트리플루오로메틸, 디플루오로메틸 또는 브로모디플루오로메틸로 이루어진 군으로부터 선택된다. 화학식 IIa에서, 라디칼 R^{3b} 는 특히 수소, 할로젠, 특히 염소 또는 브로민, 시아노, 메틸, 및 할로메틸, 예를 들어 트리플루오로메틸, 디플루오로메틸 또는 브로모디플루오로메틸로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0206] 화학식 IIa에서, R^4 는 특히 수소이다.

[0207] 화학식 II의 화합물의 특정한 예는 R^4 가 수소이고, R^{3a} 및 R^{3b} 가 상기 표 1 내지 46에 정의된 바와 같은 화학식 IIa의 화합물이다.

[0208] 본 발명의 방법 A에서, 가변기 t 가 0이고, R^1 및 R^2 가 서로 독립적으로 C_1 - C_8 -알킬, C_1 - C_8 -할로알킬, C_3 - C_8 -시클로알킬, C_3 - C_8 -할로시클로알킬, C_2 - C_8 -알케닐, C_2 - C_8 -할로알케닐로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 알킬, 알케닐 및 시클로알킬이 임의로 1개 이상, 예를 들어 1 또는 2개의 라디칼 R^a 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 R^a 가 상기 정의된 바와 같고, 특히 R^a 에 대해 상기 주어진 바람직한 의미 중 하나를 갖는 화학식 III 및 IV의 화합물이 바람직하다. 가변기 t 가 0이고, R^1 및 R^2 가 서로 독립적으로 보다 바람직하게는 C_1 - C_6 -알킬, C_3 - C_7 -시클로알킬 및 C_3 - C_8 -시클로알킬- C_1 - C_4 -알킬로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식 III 및 IV의 화합물이 특히 바람직하다.

[0209] 마찬가지로, 가변기 t 가 0이고, R^1 및 R^2 가 함께, 이들이 부착되어 있는 황 원자와 함께 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-원, 특히 5-, 6- 또는 7-원 포화 또는 부분 불포화 고리를 형성하는 C_3 - C_7 -알킬렌 또는 C_3 - C_7 -알케닐렌 기를 나타내고, 여기서 C_3 - C_7 -알킬렌 쇠 내의 CH_2 기 중 1 또는 2개 또는 C_3 - C_7 -알케닐렌 쇠 내의 임의의 CH_2 또는 CH 기 중 1 또는 2개가 O, S 및 NR^y 로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 또는 2개의 기에 의해 대체될 수 있고, C_3 - C_7 -알킬렌 또는 C_3 - C_7 -알케닐렌 쇠 내의 탄소 원자가 1 내지 5개의 동일하거나 상이한 치환기 R^x 로 치환될 수 있는 (즉, 각각의 탄소 원자는 비치환될 수 있거나 또는 1 또는 2개의 치환기 R^x (최대 5개의 치환기 R^x , 특히 알킬렌 또는 알케닐렌 쇠당 최대 2개의 치환기 R^x)를 보유할 수 있음) 화학식 III 및 IV의 화합물이 바람직하다. 이러한 문맥에서, R^x 및 R^y 는 상기 정의된 바와 같고, 특히 각각 R^x 및 R^y 에 대해 상기 주어진 바람직한 의미 중 하나를 갖는다. 또한, 가변기 t 가 0이고, 바람직하게는 R^1 및 R^2 가 함께, 이들이 부착되어 있는 황 원자와 함께 5-, 6-, 7- 또는 8-원, 특히 5-, 6- 또는 7-원 포화 고리를 형성하는 C_4 - C_7 -알킬렌 기를 나타내는 화학식 III 및 IV의 화합물이 특히 바람직하다.

[0210] 화학식 IV의 화합물에서, A^- 는 물 중에서 표준 조건 (298 K; 1.013 bar) 하에 결정시 10 이상의 pK_b 를 갖는 등가량의 음이온이다. 이러한 문맥에서, "등가량"은 전기중성을 달성하는데 요구되는 음이온의 양을 의미한다. 예를 들어, 음이온이 1의 음전하를 보유하는 경우에 등가량은 1이고, 한편 음이온이 2의 음전하를 보유하는 경우에 등가량은 1/2이다. 적합한 음이온은 물 중에서 표준 조건 (298 K; 1.013 bar) 하에 결정시 10 이상, 특히 12 이상의 염기도 상수 pK_b 를 갖는 것들이다. 적합한 음이온은 무기 이온, 예컨대 SO_4^{2-} , HSO_4^- , Cl^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , HPO_4^- , 및 유기 음이온, 예컨대 메틸술포네이트, 트리플루오로메틸술포네이트, 트리플루오로아세테이트, 페닐술포네이트, 톨루엔술포네이트, 메시틸렌 술포네이트 등을 포함한다.

[0211] 화합물 III의 예는 가변기 t 가 0이고, R^1 및 R^2 가 표 A의 행 A.1 내지 A.210에 정의되어 있는 것들이다. 화합물 III의 추가의 예는 가변기 t 가 1이고, R^1 및 R^2 가 표 A의 행 A.1 내지 A.210에 정의되어 있는 것들이다. 화합물 IV의 예는 가변기 t 가 0이고, A^- 가 1/2 SO_4^{2-} 또는 HSO_4^- 이고, R^1 및 R^2 가 표 A의 행 A.1 내지 A.210에 정의

되어 있는 것들이다. 화합물 III 및 IV의 추가의 예는 가변기 t가 1이고, A⁻가 1/2 SO₄²⁻ 또는 HSO₄⁻이고, R¹ 및 R²가 표 A의 행 A.1 내지 A.210에 정의되어 있는 것들이다.

[0212] 방법 A에서, 화학식 III 또는 IV의 화합물은 각각 전형적으로, 방법 A에서 사용되는 화학식 II의 화합물의 mol 당 0.9 내지 2 mol, 바람직하게는 0.9 내지 1.5 mol, 보다 바람직하게는 0.9 내지 1.2 mol, 특히 0.95 내지 1.1 mol의 양으로 사용한다.

[0213] 방법 A의 반응은 염기의 존재 하에 수행하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 적합한 염기는 반응 매질 중에서 가용성 또는 불용성인 염기를 포함한다. 염기는 촉매량 또는 화학량론적 양으로 사용할 수 있다. 염기의 양은 바람직하게는 화합물 II의 mol당 0.1 내지 2 mol, 특히 0.9 내지 1.5 mol의 범위, 또는 화합물 III 또는 IV의 mol당 0.1 내지 2 mol, 특히 0.9 내지 1.5 mol의 범위일 수 있다. 특정한 실시양태에서, 특히 화학식 IV의 화합물을 사용하는 경우에, 염기는 화합물 II의 mol당 0.9 mol 이상, 특히 1 mol 이상, 예를 들어 0.9 내지 2 mol, 특히 1 내지 1.5 mol의 양으로 사용한다.

[0214] 적합한 염기는 옥소 염기 및 아민 염기를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 적합한 옥소 염기는 수산화물, 특히 알칼리금속 수산화물, 예컨대 수산화리튬, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨, 탄산염, 특히 알칼리금속 탄산염, 예컨대 탄산리튬, 탄산나트륨 또는 탄산칼륨, 탄산수소염, 특히 알칼리금속 탄산수소염, 예컨대 탄산수소리튬, 탄산수소나트륨 또는 탄산수소칼륨, 인산염 또는 인산수소염, 특히 알칼리금속 인산염 또는 인산수소염, 예컨대 인산리튬, 인산나트륨 또는 인산칼륨, 또는 인산수소리튬, 인산수소나트륨 또는 인산수소칼륨, 알콕시드, 특히 알칼리금속 알콕시드, 예컨대 나트륨 또는 칼륨 메톡시드, 나트륨 또는 칼륨 에톡시드 또는 나트륨 또는 칼륨 tert-부탄올레이트, 카르복실산염, 특히 알칼리금속 카르복실산염, 예컨대 포름산리튬, 포름산나트륨 또는 포름산칼륨, 아세트산리튬, 아세트산나트륨 또는 아세트산칼륨, 또는 프로피온산리튬, 프로피온산나트륨 또는 프로피온산칼륨을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 적합한 아민 염기는 유기 아민, 바람직하게는 2급, 보다 바람직하게는 3급 아민, 특히 지방족 또는 시클로지방족 아민, 예를 들어 디-C₁-C₄-알킬아민, 트리-C₁-C₄-알킬아민, C₃-C₆-시클로알킬아민, C₃-C₆-시클로알킬-디-C₁-C₄-알킬아민 또는 시클릭 아민, 예컨대 디메틸아민, 디에틸아민, 디소프로필아민, 시클로헥실아민, 디메틸시클로헥실아민, 트리메틸아민, 디에틸아민 또는 트리에틸아민, 피페리딘 및 N-메틸피페리딘을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 바람직한 염기는 옥소 염기, 특히 알칼리금속 알콕시드 (알칼리금속 알칸올레이트로도 또한 지칭됨), 특히 나트륨 및 칼륨 알칸올레이트, 예컨대 나트륨 메톡시드, 칼륨 메톡시드, 나트륨 에톡시드, 칼륨 에톡시드, 나트륨 tert-부탄올레이트 또는 칼륨 tert-부탄올레이트이다. 옥소 염기 및 아민 염기의 혼합물을 또한 사용할 수 있다. 마찬가지로, 상기 언급된 아민 염기로부터, 특히 상기 언급된 3급 아민, 특히 트리-C₁-C₄-알킬아민, C₃-C₆-시클로알킬-디-C₁-C₄-알킬아민 및 N-C₁-C₄-알킬-치환된 시클릭 아민, 예컨대 디메틸시클로헥실아민, 트리메틸아민, 디소프로필에틸아민 또는 트리에틸아민, 피페리딘 및 N-메틸피페리딘으로부터 선택된 염기가 바람직하다.

[0215] 본 발명의 특정한 실시양태에서, 방법 A의 반응은 유기 용매 또는 유기 용매의 혼합물 중에서 수행한다. 반응 A를 수행하기에 적합한 용매는 양성자성 또는 비양성자성 용매 및 그의 혼합물이고, 비양성자성 용매가 바람직하다. 비양성자성 용매의 예는 지방족 탄화수소, 예컨대 알칸, 예를 들어 헵탄, 헥산 또는 헵탄, 시클로지방족 탄화수소, 예컨대 시클로알칸, 예를 들어 시클로펜탄 또는 시클로헥산, 할로젠화 알칸, 예컨대 메틸렌 클로라이드, 클로로포름 또는 1,2-디클로르에탄, 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 클로로벤젠, 개쇄 에테르, 예컨대 디에틸에테르, 메틸-tert-부틸 에테르, 디소프로필 에테르 또는 메틸-이소부틸 에테르, 시클릭 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 또는 2-메틸 테트라히드로푸란, 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 또는 에틸 프로피오네이트, 지방족 또는 지환족 카르보네이트, 예컨대 디에틸 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트 (1,3-디옥솔란-2-온) 또는 프로필렌 카르보네이트 (4-메틸-1,2-디옥솔란-2-온)이다. 적합한 비양성자성 용매는 또한 피리딘, 예컨대 피리딘, 2,6-디메틸피리딘 또는 2,4,6-트리메틸피리딘, 지방족 카르복실산의 N,N-디-C₁-C₄-알킬아미드, 예컨대 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-C₁-C₄-알킬 락탐, 예컨대 N-메틸 피롤리돈 및 지방족 또는 지환족 술폰 및 술폰시드, 예컨대 술폰산 및 디메틸술폰시드 (DMSO)일 수 있다. 극성 양성자성 용매에 대한 예는 C₁-C₄-알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이소프로판올, C₂-C₄-알칸디올, 예컨대 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜, 및 에테르 알칸올, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 및 그의 혼합물이다. 바람직하게는, 반응은 비양성자성 용매 또는 비양성자성 용매의 혼합물 중에서 수행한다.

[0216] 특정한 실시양태에서, 방법 A의 반응은 디메틸술폰시드 (DMSO)를 함유하거나 본질적으로 포함하는 극성 비양성

자성 용매 중에서 수행한다. DMSO 또는 DMSO를 함유하거나 본질적으로 포함하는 비양성자성 용매의 사용은 고수율 및 고순도의 화학식 I의 화합물을 생성한다. 방법 A에서 사용되는 비양성자성 용매가 DMSO를 함유하는 경우에, DMSO의 양은 일반적으로 방법 A에서 사용되는 비양성자성 유기 용매의 총량을 기준으로 하여 20 중량% 이상, 특히 50 중량% 이상일 것이다. 방법 A에서 사용되는 비양성자성 용매가 DMSO를 본질적으로 포함하는 경우에, DMSO의 양은 일반적으로 방법 A에서 사용되는 비양성자성 유기 용매의 총량을 기준으로 하여, 90 중량% 이상, 특히 95 중량% 이상일 것이다. 이러한 특정한 실시양태에서, DMSO는 특히 유일한 용매이다.

[0217] 또 다른 특정한 실시양태에서, 방법 A의 반응은 지방족 또는 지환족 카르보네이트 (프로필렌 카르보네이트가 특히 바람직함)를 함유하거나 본질적으로 포함하는 극성 비양성자성 용매 중에서 수행한다. 지방족 또는 지환족 카르보네이트, 또는 지방족 또는 지환족 카르보네이트, 특히 프로필렌 카르보네이트를 함유하거나 본질적으로 포함하는 비양성자성 용매의 사용은 우수한 수율 및 순도의 화학식 I의 화합물을 생성하고, 화학식 I의 화합물을 함유하는 반응 혼합물을 I의 추가의 정제 또는 단리 없이 방법 B에 따른 화학식 V의 화합물의 제조에 사용할 수 있게 한다. 방법 A에서 사용되는 비양성자성 용매가 지방족 또는 지환족 카르보네이트, 특히 프로필렌 카르보네이트를 함유하는 경우에, 지방족 또는 지환족 카르보네이트의 양은 일반적으로 방법 A에서 사용되는 비양성자성 유기 용매의 총량을 기준으로 하여 20 중량% 이상, 특히 50 중량% 이상일 것이다. 방법 A에서 사용되는 비양성자성 용매가 지방족 또는 지환족 카르보네이트, 특히 프로필렌 카르보네이트를 본질적으로 포함하는 경우에, 지방족 또는 지환족 카르보네이트의 양은 일반적으로 방법 A에서 사용되는 비양성자성 유기 용매의 총량을 기준으로 하여 90 중량% 이상, 특히 95 중량% 이상일 것이다. 이러한 특정한 실시양태에서, 지방족 또는 지환족 카르보네이트, 특히 프로필렌 카르보네이트는 바람직하게는 유일한 용매이다.

[0218] 방법 A에 따른 반응은 일반적으로 -40 내지 +150°C, 바람직하게는 0 내지 110°C, 보다 바람직하게는 0 내지 80°C 범위의 온도에서 수행한다. 원칙적으로, 반응 온도는 주어진 반응 압력에서의 반응 혼합물의 비점만큼 높을 수 있지만, 바람직하게는 제시된 보다 낮은 값으로 유지한다. 반응 압력은 일반적으로 결정적이지는 않고, 0.9 내지 2 bar, 특히 0.9 내지 1.5 bar, 특별히 0.9 내지 1.1 bar의 범위일 수 있다.

[0219] 방법 A의 반응은 화합물 II를 상기 반응 조건 하에 적합한 양의 화학식 III 또는 IV의 화합물과 반응시킴으로써 수행한다. 반응은, 예를 들어 하기 방식으로 수행할 수 있다: 적합한 유기 용매 중 화학식 II의 화합물의 용액 또는 현탁액을 적합한 반응 용기에 첨가한다. 이러한 혼합물에, 화학식 III 또는 IV의 화합물을, 바람직하게는 유기 용매 중 용액 또는 현탁액으로서 첨가한다. 화합물 III 또는 IV의 첨가는 한 번에 또는 바람직하게는 연속적으로 또는 여러 부분으로 나누어 수행할 수 있다. 원하는 경우에, 생성된 혼합물에 염기를 첨가할 수 있다. 염기는 순수한 형태로, 용액 중에서 또는 적합한 유기 용매 중 현탁액으로서 첨가할 수 있다. 염기의 첨가는 한 번에 또는 바람직하게는 연속적으로 또는 여러 부분으로 나누어 수행할 수 있다. 또한, 화합물, 및 원하는 경우에, 염기를 동시에 첨가할 수도 있다.

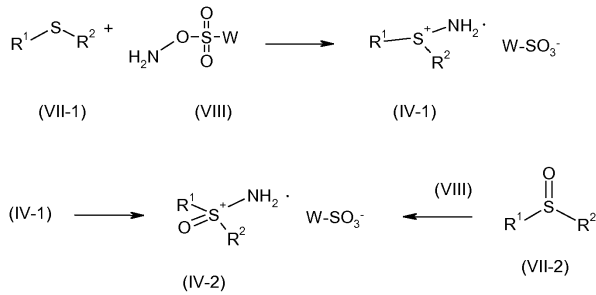
[0220] 방법 A의 반응에서 형성된 화학식 I의 화합물은 통상의 방법에 의해, 예를 들어 물을 첨가하고, 후속적으로 적합한 용매로 추출하고, 이어서 용매를 증류하여 농축시킴으로써 반응 혼합물로부터 단리할 수 있다. 추출 목적에 적합한 용매는 본질적으로 물과 불혼화성이고, 화학식 I의 화합물을 용해시킬 수 있다. 예는 지방족 탄화수소, 예컨대 알칸, 예를 들어 펜탄, 헥산 또는 헵탄, 시클로지방족 탄화수소, 예컨대 시클로알칸, 예를 들어 시클로펜탄 또는 시클로헥산, 할로젠화 알칸, 예컨대 메틸렌 클로라이드 또는 클로로포름, 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 클로로벤젠, 개쇄 에테르, 예컨대 디에틸에테르, 메틸-tert-부틸 에테르 또는 메틸-이소부틸 에테르, 또는 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 또는 에틸 프로피오네이트이다.

[0221] 단리된 생성물은, 예를 들어 결정화에 의해 또는 크로마토그래피 또는 조합된 조치에 의해 추가로 정제할 수 있다. 그러나, 빈번하게는, 생성물은 이미 추가의 정제 단계를 요구하지 않는 순도로 수득된다.

[0222] 화학식 III 및 IV의 화합물은 선행 기술로부터, 예를 들어 WO 2007/006670; WO 2008/141843; 문헌 [Y. Tamura et al., Tetrahedron, 1975, 31, 3035-3040; Fujii et al., Heteroatom Chemistry (2004), 15(3), 246-250; Johnson et al., J. Org. Chem., 1989, (54), 986-988; Yoshimura et al., J. Org. Chem., 1976, (41), 1728-1733; Appel et al., Chem. Ber., 1962 (95), 849-854 and Chem. Ber., 1966 (99), 3108-3117 또는 Young et al., J. Org. Chem., 1987, (52), 2695-2699]으로부터 공지되어 있거나; 또는 이들을 그에 기재된 방법과 유사하게, 또는 WO 2008/141843, US 6,136,983 및 그에 인용된 참고문헌에 기재된 방법과 유사하게 제조할 수 있다.

[0223] 화학식 IV의 화합물을 제조하기에 특히 적합한 방법이 하기 반응식 1에 기재되어 있다.

[0224] <반응식 1>



[0225]

[0226] 반응식 1에서, R¹ 및 R²는 상기 정의된 바와 같다. W는 반응을 방해하지 않는 임의의 기, 예컨대 OH, NH₂, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, 아틸 또는 헤타틸일 수 있고, 여기서 마지막 2개의 라디칼은 비치환되거나 또는 바람직하게는 할로젠 및 C₁-C₄-알킬로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 라디칼 R^c에 의해 치환된다. W는 바람직하게는 OH, 또는 바람직하게는 임의로 할로젠 및 C₁-C₄-알킬로부터 선택된 1개 이상의 라디칼로 치환된 페닐과 같은 방향족 기, 예를 들어 페닐, 4-메틸페닐 또는 2,4,6-트리메틸페닐이다. 특정한 실시양태에서, W는 OH이다.

[0227] 반응식 1에 도시된 제1 반응에 따르면, 화학식 VIII의 술폰일 히드록실아민을 화학식 VII-1의 술폰과 반응시켜, t = 0인 화학식 IV의 화합물에 상응하는 화학식 IV-1의 화합물을 수득한다. 반응은 화학식 VII 및 VIII의 화합물을 접촉시킴으로써 수행할 수 있다.

[0228] 화학식 VIII의 화합물은 바람직하게는 화학식 VII-1의 화합물의 mol당 0.7 내지 1.1 mol, 바람직하게는 0.8 내지 1.0 mol, 특히 0.85 내지 0.99 mol의 양으로 사용한다.

[0229] 반응식 1의 제1 반응은 염기의 존재 하에 수행하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 염기는 촉매량 또는 화학량론적 양으로 사용할 수 있다. 염기의 양은 바람직하게는 화합물 II의 mol당 0.9 내지 2 mol, 특히 0.9 내지 1.5 mol의 범위, 또는 화합물 VIII의 mol당 1.0 내지 1.2 mol의 범위일 수 있다.

[0230] 적합한 염기는 특히 옥소 염기를 포함한다. 적합한 옥소 염기는 방법 A의 반응과 관련하여 언급된 것들을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 바람직한 염기는 알칼리금속 알콕사이드, 특히 나트륨 및 칼륨 알칸올레이트, 예컨대 나트륨 메톡사이드, 칼륨 메톡사이드, 나트륨 에톡사이드, 칼륨 에톡사이드, 나트륨 tert-부탄올레이트 또는 칼륨 tert-부탄올레이트이다.

[0231] 본 발명의 특정한 실시양태에서, 반응식 1에 도시된 제1 반응은 유기 용매 또는 유기 용매의 혼합물 중에서 수행한다. 적합한 용매는 극성 양성자성 또는 비양성자성 용매 및 그의 혼합물을 포함하나, 이에 제한되지는 않고, 양성자성 용매가 바람직하다. 극성 비양성자성 용매의 예는 할로젠화 알칸, 예컨대 메틸렌 클로라이드, 클로로포름 또는 1,2-디클로로에탄, 할로젠화 방향족 탄화수소, 예컨대 클로로벤젠, 개쇄 에테르, 예컨대 디에틸 에테르, 메틸-tert-부틸 에테르, 디이소프로필 에테르 또는 메틸-이소부틸 에테르, 시클릭 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 또는 2-메틸 테트라히드로푸란, 또는 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 또는 에틸 프로피오네이트, 지방족 카르복실산의 N,N-디-C₁-C₄-알킬아미드, 예컨대 N,N-디메틸 폼아미드, N,N-디메틸 아세트아미드, 및 N-C₁-C₄-알킬 락탐, 예컨대 N-메틸 피롤리딘이다. 극성 양성자성 용매에 대한 예는 C₁-C₄-알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이소프로판올, C₂-C₄-알칸디올, 예컨대 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜, 및 에테르 알칸올, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 및 그의 혼합물이다. 바람직하게는, 반응은 양성자성 용매 또는 그의 비양성자성 용매와의 혼합물 중에서 수행한다. 특히, 용매는 C₁-C₄-알칸올 또는 C₁-C₄-알칸올의 혼합물이다.

[0232] 반응식 1에 도시된 제1 반응에 따른 반응은 일반적으로 -50 내지 +20°C, 바람직하게는 -40 내지 10°C, 보다 바람직하게는 -40 내지 +5°C 범위의 온도에서 수행한다. 반응 압력은 일반적으로 결정적이지는 않고, 0.9 내지 2 bar, 특히 0.9 내지 1.5 bar, 특별히 0.9 내지 1.1 bar의 범위일 수 있다.

[0233] 반응식 1의 제1 반응은 화합물 VII-1을 상기 반응 조건 하에 적합한 양의 화학식 VIII의 화합물과 반응시킴으로써 수행한다. 반응은, 예를 들어 하기 방식으로 수행할 수 있다: 임의로 염기를 함유하는 적합한 유기 용매 중 화학식 VII-1의 화합물의 용액 또는 현탁액을 적합한 반응 용기에 채운다. 이러한 혼합물에 화합물 VIII을, 바

바람직하게는 유기 용매 중 용액 또는 현탁액으로서 상기 온도에서 첨가한다. 화합물 VIII의 첨가는 한 번에 또는 바람직하게는 연속적으로 또는 여러 부분으로 나누어 수행할 수 있다.

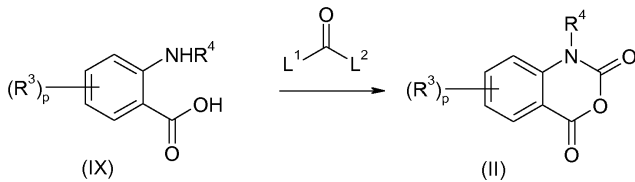
[0234] 상기 반응에서 형성된 화학식 IV-1의 화합물은, 바람직하게는 불용성 부산물을 제거한 후, 통상의 방법에 의해, 예를 들어 반응 혼합물로부터의 결정화 또는 침전에 의해 반응 혼합물로부터 단리할 수 있다. 침전 또는 결정화는 반응 혼합물을 농축시키거나, 반응 혼합물을 냉각시키거나, 또는 반응 혼합물에 "역용매"를 첨가함으로써 달성할 수 있다. 화합물 IV-1이 불용성 또는 단지 난용성인 경우에, 역용매는 유기 용매이다. 적합한 역용매는 지방족 탄화수소, 예컨대 알칸, 예를 들어 펜탄, 헥산 또는 헵탄, 시클로지방족 탄화수소, 예컨대 시클로알칸, 예를 들어 시클로펜탄 또는 시클로헥산, 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 클로로벤젠 및 개쇄 에테르, 예컨대 디에틸에테르, 메틸-tert-부틸 에테르 또는 메틸-이소부틸 에테르를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0235] 단리된 생성물은, 예를 들어 결정화 또는 용매, 예를 들어 아세토니트릴을 사용한 연화처리에 의해 추가로 정제할 수 있다. 그러나, 빈번하게는, 생성물은 이미 추가의 정제 단계를 요구하지 않는 순도로 수득된다.

[0236] t가 1인 화학식 IV의 화합물 (화합물 IV-2)은 화학식 IV-1의 화합물로부터, 예를 들어 문헌 [Dillard et al., Journal of Medicinal Chemistry (1980), 23, 717-722]에 의해 기재된 바와 같은 기재된 방법과 유사하게 적절한 산화제로 산화시킴으로써 제조할 수 있다. 화학식 IV-2의 화합물은 또한 숄폭시드 VII-2를, VII-1의 VIII와의 반응에 대해 기재된 것과 유사한 조건 하에 아미노화제, 예컨대 화합물 VIII, 특히 아민옥시숄폰산 NH₂OSO₃H와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[0237] 화학식 II의 화합물은 선행 기술, 예를 들어 WO 2003/016284 및 문헌 [Coppola, Synthesis 1980, pp. 505 - 536]으로부터 공지되어 있거나, 또는 이들을 그에 기재된 방법과 유사하게 제조할 수 있다. 화합물 II은 또한 하기 반응식 2에 도시된 바와 같이 안트라닐산 유도체 IX를 탄산 에스테르 또는 그의 등가물, 예컨대 포스겐, 디포스겐 (트리클로로메틸 클로로포르미에이트), 트리포스겐 (비스(트리클로로메틸)카르보네이트), 디알킬 카르보네이트, 카르보닐 디이미다졸 또는 알킬 클로로포르미에이트와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[0238] <반응식 2>



[0239] 반응식 2에서, p, R³ 및 R⁴는 상기 정의된 바와 같다. L¹은 할로젠, 특히 염소, 이미다졸, C₁-C₄-알콕시, 특히 메톡시 또는 에톡시 또는 트리클로로메톡시이다. L²는 할로젠, 특히 염소, 이미다졸, 트리클로로메톡시, O-C(O)-Cl 또는 C₁-C₄-알콕시, 특히 메톡시 또는 에톡시이다. 화학식 C(O)L¹L²의 적합한 화합물의 예는 포스겐, 디포스겐, 트리포스겐, 메틸 또는 에틸 클로로포르미에이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 카르보닐디이미다졸이다. IX의 C(O)L¹L²와의 반응은 WO 2007/43677에 기재된 방법과 유사하게 달성할 수 있다.

[0241] 추가 측면에 따르면, 본 발명은 화학식 V의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 하기에서 "방법 B"로 지칭된다. 방법 B는 상기 기재된 바와 같은 화학식 I의 화합물을 화학식 VI의 화합물과 반응시키는 것을 포함한다.

[0242] 화학식 V 및 VI에서, 가변기 p, r, t, Q, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶은 상기 및 특허청구범위에 정의된 바와 같다. 특히, p, t, R¹, R², R³ 및 R⁴는 화학식 I과 관련하여 바람직하거나 특정한 의미로서 상기 주어진 의미를 갖는다.

[0243] 화학식 V 및 VI에서, 가변기 r, Q, R⁵ 및 R⁶은, 단독으로 또는 조합으로, 바람직하게는 하기 의미를 갖는다:

[0244] r은 1이고;

[0245] Q는 N이고;

[0246] R⁵는 할로젠, C₁-C₄-플루오로알킬, CBrF₂, C₁-C₄-알콕시 및 C₁-C₄-플루오로알콕시알킬, 예컨대 CH₂OCHF₂로 이루어진 군으로부터 선택되고, 특히 할로젠, 예컨대 염소 또는 브로민, CF₃, CHF₂, CBrF₂ 및 메톡시로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0247] R⁶은 할로젠 및 C₁-C₄-플루오로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 특히 할로젠 및 CF₃으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

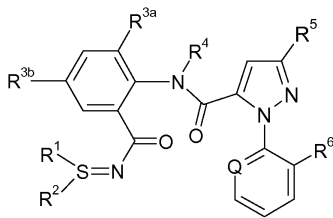
[0248] r이 1이고, R⁶이 피라졸 질소의 부착 지점에 대해 오르토 위치에 위치하는 화학식 V 및 VI의 화합물이 특히 바람직하다. 이러한 경우에, R⁶은 특히 할로젠 및 C₁-C₄-플루오로알킬의 군으로부터 선택되고, 특별히 할로젠 및 CF₃으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 보다 특히 R⁶은 염소이다.

[0249] 화학식 VI의 적합한 이탈기 X는 할로젠, 특히 염소, OH, 및 활성화된 에스테르 기, 예컨대 4-니트로페녹시, 펜타플루오로페녹시, 토실레이트, 메실레이트 또는 트리플레이트로부터 유도된 라디칼이다.

[0250] p가 0, 1 또는 2인 화학식 V의 화합물이 특히 바람직하다. p = 1이고, 1개의 라디칼 R³이 기 NR⁴에 대해 오르토- 또는 파라 위치에 위치하는 화합물 V가 바람직하다. 또한, p = 2이고, 1개의 라디칼 R³이 기 NR⁴에 대해 오르토 위치에 위치하는 한편 다른 라디칼 R³이 파라 위치에 위치하는 화합물 V가 바람직하다.

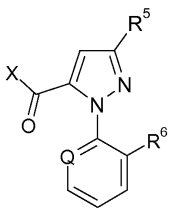
[0251] 화학식 V 및 VI의 특히 바람직한 화합물은 하기 화학식 Va 및 VIa에 의해 나타내어진다:

[0252] <화학식 Va>



[0253]

[0254] <화학식 VIa>



[0255]

[0256] 상기 식에서, Q, X, R¹, R², R⁴, R⁵ 및 R⁶은 본원에 정의된 바와 같고, R^{3a}는 수소이거나, 또는 R³에 대해 본원에 주어진 의미 중 하나를 갖고, R^{3b}는 수소이거나, 또는 R³에 대해 본원에 주어진 의미 중 하나를 갖는다.

[0257] 화학식 Va에서, 라디칼 R^{3a} 및 R^{3b}는 서로 독립적으로 바람직하게는 수소, 할로젠, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬 및 시아노로 이루어진 군으로부터 선택되며, R^{3a} 및 R^{3b}는 동일하거나 상이할 수 있다. 화학식 IIa에서, 라디칼 R^{3a}는 특히 수소, 할로젠, 특히 염소 또는 브로민, 메틸, 및 할로메틸, 예를 들어 트리플루오로메틸, 디플루오로메틸 또는 브로모디플루오로메틸로 이루어진 군으로부터 선택된다. 화학식 IIa에서, 라디칼 R^{3b}는 특히 수소, 할로젠, 특히 염소 또는 브로민, 시아노, 메틸, 및 할로메틸, 예를 들어 트리플루오로메틸, 디플루오로메틸 또는 브로모디플루오로메틸로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0258] 화학식 Va에서, R⁴는 특히 수소이다.

[0259] 방법 B에 의해 제조될 수 있는 화학식 V의 화합물의 특정한 예는 하기 표 47 내지 414에 정의된 바와 같은 화학

식 Va의 화합물이다:

- [0260] 표 47 내지 92: Q가 N이고, R⁶이 염소이고, R⁵가 메톡시이고, R¹, R², R⁴, R^{3a} 및 R^{3b}가 상기 표 1 내지 46에 정의된 바와 같은 화학식 Va의 화합물.
- [0261] 표 93 내지 138: Q가 N이고, R⁶이 염소이고, R⁵가 염소이고, R¹, R², R⁴, R^{3a} 및 R^{3b}가 상기 표 1 내지 46에 정의된 바와 같은 화학식 Va의 화합물.
- [0262] 표 139 내지 184: Q가 N이고, R⁶이 염소이고, R⁵가 브로민이고, R¹, R², R⁴, R^{3a} 및 R^{3b}가 상기 표 1 내지 46에 정의된 바와 같은 화학식 Va의 화합물.
- [0263] 표 185 내지 230: Q가 N이고, R⁶이 염소이고, R⁵가 디플루오로메틸이고, R¹, R², R⁴, R^{3a} 및 R^{3b}가 상기 표 1 내지 46에 정의된 바와 같은 화학식 Va의 화합물.
- [0264] 표 231 내지 276: Q가 N이고, R⁶이 염소이고, R⁵가 트리플루오로메틸이고, R¹, R², R⁴, R^{3a} 및 R^{3b}가 상기 표 1 내지 46에 정의된 바와 같은 화학식 Va의 화합물.
- [0265] 표 277 내지 322: Q가 N이고, R⁶이 염소이고, R⁵가 시아노이고, R¹, R², R⁴, R^{3a} 및 R^{3b}가 상기 표 1 내지 46에 정의된 바와 같은 화학식 Va의 화합물.
- [0266] 표 323 내지 368: Q가 N이고, R⁶이 염소이고, R⁵가 브로모디플루오로메틸이고, R¹, R², R⁴, R^{3a} 및 R^{3b}가 상기 표 1 내지 46에 정의된 바와 같은 화학식 Va의 화합물.
- [0267] 표 369 내지 414: Q가 N이고, R⁶이 염소이고, R⁵가 CH₂OCHF₂이고, R¹, R², R⁴, R^{3a} 및 R^{3b}가 상기 표 1 내지 46에 정의된 바와 같은 화학식 Va의 화합물.
- [0268] 화합물 VI의 예는 X가 Cl이고, Q가 N이고, R⁶이 Cl이고, R⁵가 염소, 브로민, 메톡시, 트리플루오로메틸, 디플루오로메틸, 브로모디플루오로메틸 및 CH₂OCHF₂로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식 VIa의 것들이다. 화합물 VI의 추가의 예는 X가 OH이고, Q가 N이고, R⁶이 Cl이고, R⁵가 염소, 브로민, 메톡시, 트리플루오로메틸, 디플루오로메틸, 브로모디플루오로메틸 및 CH₂OCHF₂로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식 VIa의 것들이다.
- [0269] 방법 B에서는, 화학식 I 또는 Ia의 화합물을 화학식 VI 또는 VIa의 피라졸 화합물과 반응시켜 화학식 V 또는 Va의 화합물을 각각 수득한다. 방법 B의 반응은, 예를 들어 WO 2003/015519, WO 2006/062978, WO 2008/07158 또는 WO 2009/111553에 기재된 바와 같은 방향족 아민을 사용한 카르복실산, 활성화 카르복실산 또는 카르복실산 클로라이드의 통상의 amid화 반응과 유사하게 수행할 수 있다. 놀랍게도, 기 N=S(O)₂R¹R²는 amid화 반응을 방해하지 않는다. 오히려, 화학식 V 또는 Va의 화합물 각각을 고수율, 고순도로 수득할 수 있다. 방법 B의 바람직한 실시양태에서는, X가 할로젠, 특히 염소인 피라졸 화합물 VI 또는 VIa를 반응시킨다.
- [0270] 통상적으로, 화학식 I 또는 Ia의 화합물 및 화학식 VI 또는 VIa의 화합물은 바람직하게는 화학량론적 또는 거의 화학량론적 양으로 사용한다. 일반적으로, 화학식 I 또는 Ia의 화합물 대 화학식 VI 또는 VIa의 화합물의 상대 몰비는 1.1 : 1 내지 1 : 2, 바람직하게는 1.1 : 1 내지 1 : 1.2, 특히 1.05 : 1 내지 1 : 1.1의 범위일 것이다.
- [0271] 특히 X가 할로젠인 경우에, 특히 X가 염소인 경우에, 방법 B의 반응은 염기의 존재 하에 수행하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 적합한 염기는 반응 매질 중에서 가용성 또는 불용성인 염기를 포함한다. 염기는 촉매량 또는 화학량론적 양으로 사용할 수 있다. 염기의 양은 바람직하게는 화합물 VI의 mol당 0.9 내지 2 mol, 특히 1 내지 1.8 mol의 범위일 수 있다.
- [0272] 적합한 염기는 옥소 염기 및 아민 염기를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 적합한 옥소 염기는 탄산염, 특히 알칼리금속 탄산염, 예컨대 탄산리튬, 탄산나트륨 또는 탄산칼륨, 인산염, 특히 알칼리금속 인산염, 예컨대 인산리튬, 인산나트륨 또는 인산칼륨을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 적합한 아민 염기는 3급 유기 아민, 특히 지방족 또는 시클로지방족 3급 아민, 예를 들어 트리-C₁-C₄-알킬아민, C₃-C₆-시클로알킬-디-C₁-C₄-알킬아민, 3급 시클릭 아민 및 피리딘, 예컨대 디메틸시클로헥실아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, N-메틸피페리

딘, N-메틸모르폴린, 피리딘, 2,6-디메틸피리딘, 2,4,6-트리메틸피리딘 또는 퀴놀린을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 바람직한 염기는 알칼리금속 탄산염, 예컨대 탄산리튬, 탄산나트륨 또는 탄산칼륨 및 3급 아민, 특히 트리에틸아민, 피리딘, 2,6-디메틸피리딘 또는 2,4,6-트리메틸피리딘이다.

[0273] 특히 화학식 VI 또는 VIa의 X가 할로젠인 경우에, 염기 뿐만 아니라 또는 그 대신에, 아마이드화 촉매를 사용할 수 있다. 적합한 아마이드화 촉매는 디알킬아미노피리딘, 예컨대 4-(N,N-디메틸아미노)피리딘 (4-DMAP)이다. 촉매는 통상적으로 화학식 V 또는 Va의 화합물의 mol당 0.001 내지 1 mol, 특히 0.005 내지 0.2 mol, 특별히 0.01 내지 0.1 mol의 양으로 사용한다.

[0274] 본 발명의 특정한 실시양태에서, 방법 B의 반응은 유기 용매 또는 유기 용매의 혼합물 중에서 수행한다. 방법 B의 반응을 수행하기에 적합한 용매는 바람직하게는 비양성자성 용매 및 그의 혼합물이다. 비양성자성 용매의 예는 지방족 탄화수소, 예컨대 알칸, 예를 들어 펜탄, 헥산 또는 헵탄, 옥탄, 시클로지방족 탄화수소, 예컨대 시클로알칸, 예를 들어 시클로펜탄 또는 시클로헥산, 할로젠화 알칸, 예컨대 메틸렌 클로라이드, 클로로포름 또는 1,2-디클로로에탄, 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 또는 클로로벤젠, 개쇄 에테르, 예컨대 디에틸에테르, 메틸-tert-부틸 에테르, 디이소프로필 에테르 또는 메틸-이소부틸 에테르, 시클릭 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 또는 2-메틸 테트라히드로푸란, 상기 언급된 카르보네이트, 특히 시클릭 카르보네이트, 예컨대 프로필렌 카르보네이트, 니트릴, 예컨대 아세토니트릴 또는 프로피오니트릴, 상기 언급된 피리딘, 예컨대 피리딘, 2,6-디메틸피리딘 또는 2,4,6-트리메틸피리딘, 지방족 카르복실산의 N,N-디-C₁-C₄-알킬아미드, 예컨대 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 및 N-C₁-C₄-알킬 락탐, 예컨대 N-메틸 피롤리돈이다. 방법 B의 반응을 수행하기 위한 특히 바람직한 용매는 시클로헥산, 디클로로메탄, 클로로벤젠, 톨루엔, 피리딘, 테트라히드로푸란, 프로필렌 카르보네이트 및 N,N-디메틸 포름아미드, 및 그의 혼합물이다.

[0275] 방법 B에 따른 반응은 일반적으로 -40 내지 +150°C, 바람직하게는 0 내지 110°C, 보다 바람직하게는 30 내지 80°C 범위의 온도에서 수행한다. 원칙적으로, 반응 온도는 주어진 반응 압력에서의 반응 혼합물의 비점만큼 높을 수 있지만, 바람직하게는 제시된 보다 낮은 값으로 유지한다. 반응 압력은 일반적으로 결정적이지는 않고, 0.9 내지 2 bar, 특히 0.9 내지 1.5 bar, 특별히 0.9 내지 1.1 bar의 범위일 수 있다.

[0276] 방법 B의 반응은 화학식 I 또는 Ia의 화합물을 상기 반응 조건 하에 적합한 양의 화학식 VI 또는 VIa의 화합물과 반응시킴으로써 수행한다. 반응은, 예를 들어 하기 방식으로 수행할 수 있다: 적합한 유기 용매 중 염기 및 화학식 I 또는 Ia의 화합물의 용액 또는 현탁액을 적합한 반응 용기에 채운다. 이러한 혼합물에 화학식 VI 또는 VIa의 화합물을, 바람직하게는 유기 용매 중 용액 또는 현탁액으로서 첨가한다. 화학식 VI 또는 VIa의 화합물의 첨가는 한 번에 또는 바람직하게는 연속적으로 또는 여러 부분으로 나누어 수행할 수 있다. 원하는 경우에, 생성된 혼합물에 촉매를 첨가할 수 있다. 촉매는 순수한 형태로, 용액 중에서 또는 적합한 유기 용매 중 현탁액으로서 첨가할 수 있다.

[0277] 방법 B의 반응에서 형성된 화학식 V 또는 Va의 화합물은 통상의 방법에 의해, 예를 들어 물을 사용한 여과 또는 추출에 의해 반응 혼합물로부터 염기를 제거하고, 이어서 용매를 증류하여 농축시킴으로써 반응 혼합물로부터 분리할 수 있다. 다르게는, 반응 혼합물을 물로 희석하고, -30 내지 +30°C의 온도로 냉각시켜 용매 또는 용매 혼합물로부터 아마이드 화합물을 침전시킬 수 있다. 침전된 아마이드 화합물 V 또는 Va를 통상의 수단에 의해, 예를 들어 여과, 원심분리 등에 의해 액체 반응 혼합물로부터 분리할 수 있다. 화학식 V의 아마이드 화합물은 또한 반응 혼합물에 물을 첨가하고, 이에 따라 수득한 혼합물을 적합한 용매로 추출함으로써 반응 혼합물로부터 분리할 수 있다. 추출 목적에 적합한 용매는 본질적으로 물과 불혼화성이고, 충분한 양의 화합물 V를 용해시킬 수 있다. 또한, 용매를 증류하고, 이에 따라 수득한 잔류물을 물과 혼합하고, 이에 따라 수득한 혼합물을 적합한 용매로 추출함으로써 반응 혼합물을 농축시킬 수 있다. 적합한 용매의 예는 지방족 탄화수소, 예컨대 알칸, 예를 들어 펜탄, 헥산 또는 헵탄, 시클로지방족 탄화수소, 예컨대 시클로알칸, 예를 들어 시클로펜탄 또는 시클로헥산, 할로젠화 알칸, 예컨대 메틸렌 클로라이드 또는 클로로포름, 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 클로로벤젠, 개쇄 에테르, 예컨대 디에틸에테르, 메틸-tert-부틸 에테르 또는 메틸-이소부틸 에테르, 또는 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 또는 에틸 프로피오네이트이다.

[0278] 이에 따라 수득한 화학식 V 또는 Va의 화합물은, 예를 들어 결정화에 의해 또는 크로마토그래피 또는 조합된 조치에 의해 추가로 정제할 수 있다. 그러나, 빈번하게는, 생성물은 이미 추가의 정제 단계를 요구하지 않는 순도로 수득된다.

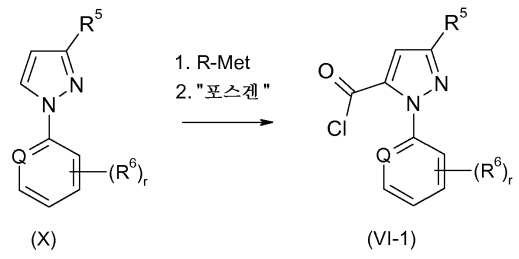
[0279] 화학식 VI 또는 VIa의 화합물은 선행 기술로부터, 예를 들어 WO 2003/015519로부터 공지되어 있거나, 또는 이들

을 그에 기재된 방법과 유사하게 제조할 수 있다.

[0280] X가 Cl인 화학식 VI 또는 VIa의 화합물은 또한 WO 2006/062978, WO 2008/07158 또는 WO 2009/111553에 기재된 바와 같이, X가 OH인 화학식 VI 또는 VIa의 화합물을 술포닐 클로라이드, 예컨대 SOCl₂, 옥살릴 클로라이드, 알킬술포닐클로라이드, 예를 들어 메탄술포닐클로라이드, 또는 아릴술포닐클로라이드, 예를 들어 토실클로라이드 또는 벤젠술포닐 클로라이드와 반응시킴으로써 계내 제조할 수 있다.

[0281] X가 Cl인 각각의 화학식 VI 또는 VIa의 화합물 (하기에서 각각 화합물 VI-1 또는 VIa-1)은 하기 반응식 3에 도시된 반응에 의해 제조하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다:

[0282] <반응식 3>



[0283] (X) (VI-1)

[0284] 반응식 3에서, 가변기 r, Q, R⁵ 및 R⁶은 상기 정의된 바와 같다. Q가 N인 경우에, 반응식 3의 반응은 특히 성공적이다. R-Met는 탄소 또는 질소 결합된 리튬을 갖는 리튬-유기 염기 및 탄소 결합된 마그네슘을 갖는 마그네슘-유기 염기로부터 선택된 금속 유기 화합물을 나타낸다. "포스젠"은 포스젠 그 자신 및 포스젠 증가물을 나타낸다. 따라서, 반응식 3의 방법은,

- [0285] i) 화학식 X의 화합물을, 탄소 또는 질소 결합된 리튬을 갖는 리튬-유기 염기로부터 선택된 염기, 또는 탄소 결합된 마그네슘을 갖는 마그네슘-유기 염기로 탈양성자화하는 단계; 및
 - [0286] ii) 단계 (i)에서 수득한 생성물을 포스젠 또는 포스젠 증가물로 이루어진 군으로부터 선택된 시약과 반응시킴으로써 클로로카르보닐화에 적용시켜 화학식 VI-1의 화합물을 수득하는 단계
- [0287] 를 포함한다.

[0288] 반응식 3에 따른 방법은 선행 기술 방법의 여러 결점을 극복하기 때문에 일련의 이점과 연관된다. 예를 들어, 반응 단계 i) 후에 수득한 탈양성자화된 중간체는 사전 후처리 또는 정제 없이 화학식 VI-1의 생성물로 계내 전환되기 때문에, 반응식 3의 방법은 사실상 하나의 공정 단계로 화학식 VI-1의 N-치환된 1H-피라졸-5-카르보닐클로라이드 화합물의 제조를 가능하게 한다. 또한, 전환의 완결 후에 불필요한 부산물을 제거하기 위해 산 클로라이드 VI-1을 결정화 및 용매 증발을 비롯한 단순한 프로토콜에 의해 용이하게 단리 및 정제할 수 있다. 추가로, 탈양성자화 단계는 바람직하게는 저렴한 그리냐르(Grignard) 시약으로 수행하며, 이는 산업적 규모로 안전하고 원활하게 수행할 수 있는 적당한 온도에서의 선택적 및 고수율 전환을 가능하게 한다.

[0289] 반응식 3에 따른 방법의 단계 (i)에서의 전환은 화합물 X의 피라졸 고리의 위치 3에서의 탄소 원자의 탈양성자화, 즉, 상기 위치에서의 양성자의 제거이다. 이러한 변환은 화합물 X를 포함하는 출발 화합물과 염기를 바람직하게는 용매 중에서 적합한 반응 조건 하에 접촉시킴으로써 수행한다.

[0290] 단계 (i)에서의 탈양성자화 반응을 위해, 탄소 또는 질소 결합된 리튬을 갖는 리튬-유기 염기 및 탄소 결합된 마그네슘을 갖는 마그네슘-유기 염기, 예컨대 알킬 리튬, 특히 n-부틸 리튬, 리튬 디알킬 아미드, 특히 리튬 디이소프로필아미드, 및 알킬 및 시클로알킬 마그네슘 할라이드로부터 선택된 염기를 사용하여야 한다.

[0291] 바람직한 실시양태에 따르면, 염기는 C₁-C₆-알킬 마그네슘 할라이드 및 C₅-C₆-시클로알킬 마그네슘 할라이드로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 C₁-C₄-알킬 마그네슘 클로라이드, C₁-C₄-알킬 마그네슘 브로마이드, C₅-C₆-시클로알킬 마그네슘 클로라이드 및 C₅-C₆-시클로알킬 마그네슘 브로마이드로부터 선택되고, 특히 메틸 마그네슘 클로라이드, 에틸 마그네슘 클로라이드, n-프로필 마그네슘 클로라이드, 이소프로필 마그네슘 클로라이드, 메틸 마그네슘 브로마이드, 에틸 마그네슘 브로마이드, n-프로필 마그네슘 브로마이드 및 이소프로필 마그네슘 브로마이드로부터 선택된다.

[0292] 염기는 일반적으로 각 경우에 화학식 X의 화합물 1 mol을 기준으로 하여 0.8 내지 3.5 mol, 바람직하게는 1.0

내지 3.0 mol, 특히 1.01 내지 2.5 mol, 특별히 1.1 내지 2.2 mol의 양으로 사용한다. 단계 (i)에서의 전환에 리튬-유기 염기를 사용하는 경우에, 이는 각 경우에 화학식 X의 화합물 1 mol을 기준으로 하여 전형적으로 0.8 내지 1.5 mol, 보다 바람직하게는 0.95 내지 1.4 mol, 특히 1.0 내지 1.3 mol의 양으로 사용한다. 마그네슘-유기 염기를 사용하는 경우에, 이는 각 경우에 화학식 X의 화합물 1 mol을 기준으로 하여 전형적으로 1.0 내지 3.5 mol, 보다 바람직하게는 1.3 내지 3.0 mol, 특히 1.5 내지 2.5 mol, 특별히 1.7 내지 2.2 mol의 양으로 사용한다.

[0293] 마그네슘-유기 염기, 예컨대 C₁-C₆-알킬 마그네슘 할라이드 및 C₅-C₆-시클로알킬 마그네슘 할라이드를 염기로서 사용하는 경우에, 단계 (i)을 불활성 리튬 염의 존재 하에 수행하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 적합한 불활성 리튬 염은 특히 할로젠화리튬, 예컨대 염화리튬 또는 브로민화리튬, 또한 황산리튬, 탄산리튬 및 리튬 알콕사이드, 예컨대 리튬 메톡사이드 또는 리튬 에톡사이드이다. 이러한 실시양태에서, 리튬 염의 양은 일반적으로 염기 중 마그네슘의 mol당 0.8 내지 1.5 mol, 특히 0.9 내지 1.1 mol (리튬으로서 계산됨)일 것이다.

[0294] 단계 (i)의 탈양성자화는 통상적으로 비양성자성 유기 용매 중에서 수행한다. 여기서 적합한 비양성자성 유기 용매는, 예를 들어 지방족 C₃-C₆ 에테르, 예컨대 디메톡시에탄, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸 이소부틸 에테르, tert-부틸 메틸 에테르 및 tert-부틸 에틸 에테르, 지환족 C₃-C₆ 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란 (THF), 테트라히드로피란, 2-메틸테트라히드로푸란, 3-메틸테트라히드로푸란 및 디옥산, 지방족 탄화수소, 예컨대 펜탄, 헥산, 헵탄 및 옥탄, 및 또한 석유 에테르, 시클로지방족 탄화수소, 예컨대 시클로펜탄 및 시클로헥산, 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 메시틸렌, 또는 이들 용매의 혼합물을 포함한다.

[0295] 단계 (i)에서의 전환을 위한 용매는 바람직하게는 지방족 및 지환족 에테르로부터, 특히 C₃-C₆-지방족 에테르 및 C₄-C₆ 지환족 에테르, 또는 그의 혼합물로부터 선택된다. 특히 바람직하게는, 1,2-디메톡시에탄 또는 THF를 용매로서 사용한다. 화합물 X이 처음에 용매 중에서 반응 용기 내에 존재하고 또한 염기가 용매 중에서 첨가되는 경우에, 바람직하게는 동일한 용매, 특히 1,2-디메톡시에탄 또는 THF를 각 경우에 사용한다.

[0296] 본 발명에 따른 방법의 단계 (i)에서 사용되는 용매의 총량은 전형적으로 화합물 X 1 mol을 기준으로 하여 500 내지 6000 g의 범위, 바람직하게는 1000 내지 5000 g의 범위이다.

[0297] 반응식 3의 반응에 있어서, 본질적으로 무수인, 즉, 1000 ppm 미만, 특히 100 ppm 이하의 수분 함량을 갖는 용매가 바람직하다.

[0298] 일반적으로, 단계 (i)의 반응은 교반 및 냉각 장치가 구비된 폐쇄 또는 비폐쇄 반응 용기를 사용하여 온도 제어 하에 수행한다.

[0299] 단계 (i)에서의 반응에 적합한 온도 프로파일은 여러 요인, 예를 들어 사용되는 화합물 X의 반응성 및 선택되는 염기의 유형에 의해 결정되며, 개별 경우에 당업자에 의해, 예를 들어 단순한 예비 시험에 의해 결정될 수 있다. 일반적으로, 단계 (i)의 탈양성자화는 -70 내지 +100°C, 특히 -50 내지 +50°C 범위의 온도에서 수행할 것이다.

[0300] 반응물은 원칙적으로 임의의 바람직한 순서로 서로 접촉시킬 수 있다. 예를 들어, 임의로 용매 중에 용해된 또는 분산된 형태의 화합물 X을 처음으로 채울 수 있고, 이어서 임의로 용해 또는 분산된 형태의 염기를 첨가하거나, 또는 반대로, 임의로 용매 중에 용해 또는 분산된 염기를 처음으로 채우고, 화합물 X과 혼합할 수 있다. 다르게는, 2종의 반응물을 또한 반응 용기에 동시에 첨가할 수도 있다.

[0301] 바람직하게는 용매 중의 화합물 X을 처음으로 채운 다음, 반응 혼합물을 개별 경우의 반응 조건에 따라, 특히 사용할 특정 염기에 따라 -70 내지 30°C 범위, 바람직하게는 -50 내지 25°C 범위의 온도로 조정하는 것이 적절한 것으로 밝혀졌다. 이후에 임의로 용매 중의 염기를 단계식으로, 연속적으로 또는 한 번에 첨가하고, 소정의 기간 동안, 가능하다면 동일한 온도에서, 승온에서 또는 점차 상승하는 온도에서 반응이 계속되도록 한다.

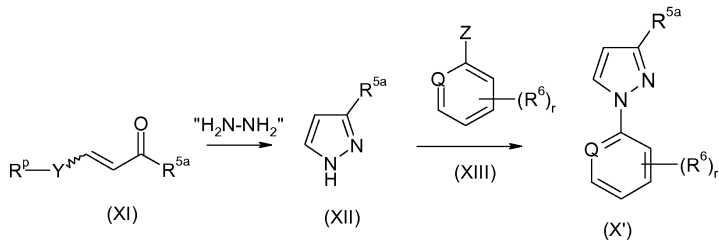
[0302] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (i)에서의 전환에 마그네슘-유기 염기가 사용되는 경우에, 화합물 X과 염기를 전형적으로 -30 내지 35°C, 바람직하게는 -20 내지 30°C, 특히 -10 내지 25°C 또는 주위 온도 범위의 설정 온도에서 접촉시킨다. 이후에 통상적으로 -20 내지 35°C, 바람직하게는 -15 내지 30°C, 특히 -5 내지 25°C 또는 주위 온도 범위의 설정 온도에서, 또는 하한치 및 상한치로서의 설정 온도로 온도 구배를 적용시킴으로써 전환을 계속한다.

- [0303] 반응식 3의 방법의 단계 (i)에서의 전환으로부터 수득한 반응 생성물은 통상적으로 사전 후처리 없이 본 발명의 제1 측면에 따른 방법의 단계 (ii)에서의 전환에 적용시킨다. 이를 위해, 전형적으로 단계 (i)에서의 전환의 완결 후에 수득한 반응 혼합물을 직접적으로 단계 (ii)에서의 전환에 도입시킨다.
- [0304] 반응식 3의 방법에 따른 방법의 단계 (ii)에서의 전환은 상기 방법의 단계 (i)에서 수득한 중간체 생성물의 클로로카르보닐화이다. 상기 전환은 화합물 X으로부터 유도된 중간체의 피라졸 고리의 위치 5에서의 탈양성자화된 탄소 원자 상의 클로로카르보닐 모이어티 $\text{C}(\text{O})^+$ 의 친전자성 공격을 포함한다. 상기 친전자성 공격은 클로로카르보닐 기의 공유 부착을 일으키고, 결과적으로 N-치환된 1H-피라졸-5-카르보닐클로라이드 화합물 VI의 형성을 일으킨다. 이러한 반응은 단계 (i)에서 수득한 중간체를 바람직하게는 용매 중에서 적합한 반응 조건 하에 포스겐 또는 포스겐 등가물과 접촉시킴으로써 수행한다.
- [0305] 적합한 포스겐 등가물은 클로로카르보닐 모이어티를 갖는 화합물, 예컨대 특히 디포스겐 (즉, 트리클로로메틸 클로로포르미에이트)이다. 그러나, 포스겐이 단계 (ii)에서의 클로로카르보닐화 시약으로서 바람직하다.
- [0306] 반응물은 원칙적으로 임의의 바람직한 순서로 서로 접촉시킬 수 있다. 예를 들어, 임의로 추가의 용매와 혼합된, 단계 (i)에서의 탈양성자화로부터 생성된 중간체 생성물을 함유하는 단계 (i)로부터 수득한 반응 혼합물을 처음으로 채울 수 있고, 이어서 임의로 용해 또는 분산된 형태의 포스겐 및 포스겐 등가물로부터 선택된 시약을 첨가하거나, 또는 반대로, 임의로 용매 중에 용해 또는 분산된 시약을 처음으로 채우고, 상기 중간체와 혼합할 수 있다. 다르게는, 2종의 반응물을 또한 반응 용기에 동시에 첨가할 수도 있다.
- [0307] 단계 (i)의 반응 혼합물을 단계 (ii)에서의 클로로카르보닐화가 개시되기 전에 추가의 용매와 혼합하는 경우에, 상기 추가의 용매는 특히 이전에 본원에 언급된 비양성자성 유기 용매로부터, 특히 바람직한 것으로 언급된 것들로부터 선택된 비양성자성 용매이다. 바람직하게는, 추가의 용매는 본질적으로 무수이다 (즉, 이것은 1000 ppm 미만, 특히 100 ppm 이하의 수분 함량을 가짐).
- [0308] 전형적으로, 일반적으로 상기 언급된 비극성 비양성자성 유기 용매로부터 선택된 적합한 용매 중에 용해 또는 분산된 포스겐 또는 포스겐 등가물을 단계 (ii)의 반응에 도입시킨다.
- [0309] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (ii)에서의 클로로카르보닐화는 방향족 탄화수소 용매, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 메시틸렌, 특히 톨루엔 중 포스겐 또는 포스겐 등가물의 용액으로 수행한다. 포스겐 용액은 통상적으로 3 내지 40 중량%, 바람직하게는 10 내지 30 중량% 및 구체적으로는 약 20 중량%의 농도를 갖는다.
- [0310] 클로로카르보닐화 시약, 즉, 포스겐 또는 포스겐 등가물은 통상적으로 각 경우에 단계 (i)에 원래 도입된 화학식 X의 화합물 1 mol을 기준으로 하여 0.5 내지 5 mol, 바람직하게는 0.8 내지 4.0 mol, 보다 바람직하게는 0.95 내지 2.5 mol, 특히 1.0 내지 2.2 mol의 양으로 단계 (ii)에서 사용한다.
- [0311] 일반적으로, 단계 (ii)에서의 전환은 교반 및 냉각 장치가 구비된 폐쇄 또는 비폐쇄 반응 용기를 사용하여 온도 제어 하에 수행한다.
- [0312] 단계 (ii)에서의 반응에 적합한 온도 프로파일은 여러 요인, 특히 단계 (i)의 탈양성자화에 사용된 염기의 유형, 단계 (i)에서 수득한 중간체의 반응성 및 선택되는 클로로카르보닐화 시약에 의해 결정되며, 각각의 개별 경우에 당업자에 의해 통상의 측정, 예컨대 예비 시험에 의해 결정될 수 있다. 일반적으로, 반응은 -70 내지 +100°C, 특히 -50 내지 +50°C 범위의 온도에서 수행할 것이다.
- [0313] 빈번하게는, 단계 (i)의 완결 후에 수득한 반응 혼합물을 -30 내지 50°C 범위, 바람직하게는 -10 내지 25°C 범위의 온도로 조정한다. 다음, 필요한 경우에, 임의로 용매 중에 용해된 클로로카르보닐화 시약을 첨가한다. 소정의 기간 동안, 가능하다면 동일한 온도에서, 또는 다르게는 승온 또는 점차 상승하는 온도에서 반응이 계속되도록 한다.
- [0314] 단계 (i)에서의 전환에 마그네슘-유기 염기가 사용된 경우에, 단계 (i)로부터의 중간체와 시약을 단계 (ii)에서 전형적으로 -30 내지 35°C, 바람직하게는 -10 내지 30°C, 특히 -5 내지 25°C 또는 주위 온도 범위의 설정 온도에서 접촉시킨다. 이후에 통상적으로 -10 내지 50°C, 바람직하게는 -5 내지 40°C, 특히 0 내지 25°C 또는 주위 온도 범위의 설정 온도에서, 또는 하한치 및 상한치로서의 설정 온도로 온도 구배를 적용시킴으로써 전환을 계속한 다음, 임의로 상한치 온도에서 반응이 진행되도록 한다.
- [0315] 생성물로서 화학식 VI의 N 화합물을 함유하는 단계 (ii)에서의 전환 후에 수득한 반응 혼합물은 통상적으로 후

처리 절차에 적용시킨 후에 후속 반응 단계에 도입시킨다. 후처리는 전형적으로 유사한 반응에 적용가능한 것으로 당업계에게 공지된 비-수성 수단에 의해 수행한다. 바람직하게는, 임의로 반응 혼합물을 통상적으로 지방족 에테르, 비-시클릭 에테르, 방향족 탄화수소, 특히 디에틸 에테르 또는 톨루엔, 구체적으로는 톨루엔인 비극성 비양성자성 용매와 혼합한 후에, 존재할 수 있는 고체를 여과함으로써 후처리한다. 존재하는 경우에, 여과된 고체를 용매로 세척하고, 합한 여과물을 증발에 의해 농축시키고, 잔류물을 전형적으로 이전에 사용한 것과 동일한 비극성 비양성자성 용매로 추출한다. 용해되지 않은 고체를 다시 여과하고, 용매로 세척하고, 생성된 여과물로부터 증발을 통해 용매를 제거함으로써 생성물을 단리한다. 이에 따라 수득한 미가공 화합물 VI을 직접적으로 방법 B에서 사용하거나 또는 다른 용도로 사용할 수 있다. 다르게는, 이것을 나중에 사용하기 위해 유지하거나 또는 미리 추가로 정제할 수 있다. 추가의 정제를 위해, 당업자에게 공지된 하나 이상의 방법, 예를 들어 재결정화, 증류, 승화, 대역 용융, 용융 결정화 또는 크로마토그래피를 이용할 수 있다. 그러나, 화합물 VI를 후처리 절차 직후에 수득한 미가공 물질의 형태로 후속 합성 단계에 적용시키는 것이 바람직하다.

[0316] 화학식 X의 화합물은, 예를 들어 WO 2003/015519 또는 WO 2003/106427로부터 공지되어 있거나, 또는 이들을 상기에 또는 WO 2008/126858, WO 2008/126933, WO 2008/130021, WO 2007/043677 및 문헌 [Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters 2005, 15, 4898-4906]에 기재된 방법과 유사하게 제조할 수 있다. R^{5a}가 하기 정의된 바와 같은 C-결합된 라디칼 R^{5a}인 화학식 X의 화합물 (화합물 X')은, 예를 들어 하기 반응식 4에 도시된 반응 순서에 의해 제조할 수 있다.

[0317] <반응식 4>



[0318]

[0319] 반응식 4에서, 가변기 r, Q 및 R⁶은 상기 정의된 바와 같다. 가변기 Y, Z, R^{5a} 및 R^p는 하기 의미를 갖는다:

[0320] Y는 O 또는 S이고;

[0321] Z는 적합한 이탈기, 예컨대 할로젠, C₁-C₃-알콕시, C₁-C₃-알킬티오, C₁-C₃-할로알콕시, C₁-C₃-할로알킬티오, -S(O)R^{bb}, -S(O)₂R^{bb}, -OS(O)R^{bb}, -OS(O)₂R^{bb} 및 -NO₂이고, 여기서 R^{bb}는 상기에 R^b에 대해 주어진 의미 중 하나를 갖고, R^{bb}는 특히 C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, 또는 비치환되거나 또는 할로젠 및 C₁-C₄-알킬로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 라디칼을 보유하는 페닐이고;

[0322] R^{5a}는 C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐 (여기서, 마지막 8개의 라디칼은 임의로 1개 이상의 라디칼 R^a에 의해 치환될 수 있음), 1, 2, 3, 4 또는 5개의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있는 페닐, 및 고리원으로서 N, O, S, NO, SO 및 SO₂로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자 또는 헤테로원자 기를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 고리 (여기서, 헤테로시클릭 고리는 1개 이상의 라디칼 R^e에 의해 치환될 수 있음)이고;

[0323] R^p는 C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-시클로알킬, C₁-C₆-할로알킬 및 C₁-C₆-할로시클로알킬로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0324] 반응식 4의 반응은 Q가 N인 경우에 특히 성공적이다. 이를 떠나서, 가변기 r, Q, Y, Z, R^p, R^{5a} 및 R⁶은 그 자체로서 및 특히 조합으로 하기 의미를 갖는다:

[0325] r은 1이고;

- [0326] Q는 N이고;
- [0327] Y는 O이고;
- [0328] Z는 할로젠, $-S(O)_2R^{bb}$ 또는 $-OS(O)R^{bb}$ 이고, 여기서 R^{bb} 는 상기 정의된 바와 같고, R^{bb} 는 특히 C_1-C_4 -알킬이고;
- [0329] R^p 는 C_1-C_6 -알킬이고;
- [0330] R^{5a} 는 C_1-C_4 -플루오로알킬, $CBrF_2$ 및 C_1-C_4 -플루오로알콕시알킬, 예컨대 CH_2OCHF_2 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 특히 CF_3 , CHF_2 , $CBrF_2$ 및 CH_2OCHF_2 로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0331] R^6 은 할로젠 및 C_1-C_4 -플루오로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 특히 할로젠 및 CF_3 으로 이루어진 군으로부터 선택되며, r이 1이고 R^6 이 피라졸 질소의 부착 지점에 대해 오르토 위치에 위치하는 화학식 X'의 화합물이 특히 바람직하다. 이러한 경우에, R^6 은 특히 할로젠 및 C_1-C_4 -플루오로알킬의 군으로부터 선택되고, 특별히 할로젠 및 CF_3 으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 보다 특히 R^6 은 염소이다.
- [0332] 따라서, 제1 단계에서 반응식 4의 방법은 화학식 XI의 화합물을 히드라진 또는 히드라진 수화물 또는 그의 염과 반응시키는 것을 포함한다. 제2 단계에서, 이에 따라 수득한 화학식 XII의 피라졸 화합물을 페닐 화합물 (XIII; Q = CH) 또는 피리딘 화합물 (XIII; Q = N)과 반응시켜 화학식 X'의 화합물을 수득한다. 제1 및 제2 단계의 반응은 WO 2008/126858, WO 2008/126933, WO 2008/130021, WO 2007/043677 및 문헌 [Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters 2005, 15, 4898-4906]에 기재된 방법과 유사하게 수행할 수 있다.
- [0333] 반응식 4에 도시된 제1 반응에 따르면, 화학식 XI의 화합물을 히드라진 또는 히드라진 수화물 또는 그의 염과 반응시킨다. 반응은 통상적으로 화학식 XI의 화합물을 용매 중에서 히드라진 또는 히드라진 수화물 또는 그의 염과 접촉시킴으로써 달성한다.
- [0334] 적합한 용매는 물 및 극성 양성자성 유기 용매 및 그의 혼합물을 포함한다. 반응식 4의 단계 1에서 사용될 수 있는 적합한 극성 양성자성 용매의 예는 특히 알콜, 예컨대 C_1-C_4 -알칸올, C_2-C_4 -알칸디올, 예를 들어 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜, 디- 및 트리- C_2-C_3 -알킬렌 에테르, 예컨대 디에틸렌 글리콜 또는 트리에틸렌 글리콜, 모노- C_1-C_4 -알킬에테르, 특히 C_2-C_4 -알칸디올의 모노메틸에테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 또는 모노- C_1-C_4 -알킬에테르, 특히 디- 또는 트리- C_2-C_3 -알킬렌 에테르의 모노메틸에테르 및 그의 혼합물이다. 바람직한 유기 용매는 C_1-C_4 -알칸올의 군으로부터 선택되고, 에탄올이 특히 바람직하다.
- [0335] 히드라진 또는 히드라진 염은 바람직하게는 화학식 XI의 화합물의 mol당 0.7 내지 10 mol, 바람직하게는 0.9 내지 5 mol, 특히 1 내지 3 mol의 양으로 사용한다.
- [0336] 반응식 4의 제1 반응은 산의 존재 하에 수행하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 산은 촉매량 또는 화학량론적 양으로 사용할 수 있다. 염기의 양은 바람직하게는 촉매량으로, 예를 들어 화합물 XI의 mol당 0.001 내지 0.2 mol의 양으로, 특히 0.01 내지 0.1 mol의 양으로 사용할 수 있다. 적합한 산은 특히 강산, 예컨대 염산, 황산, 질산 또는 유기 술폰산, 예컨대 알킬술폰산 또는 아릴술폰산이다.
- [0337] 반응식 4에 도시된 제1 반응에 따른 반응은 일반적으로 0 내지 150°C, 바람직하게는 10 내지 120°C 범위의 온도에서 수행한다. 원칙적으로, 반응 온도는 주어진 반응 압력에서의 반응 혼합물의 비점만큼 높을 수 있다. 반응 압력은 일반적으로 결정적이지는 않고, 0.9 내지 2 bar, 특히 0.9 내지 1.5 bar, 특별히 0.9 내지 1.1 bar의 범위일 수 있다.
- [0338] 이에 따라 수득한 피라졸을 통상의 기술에 의해, 예를 들어 증류 또는 추출에 의해 반응 혼합물로부터 분리할 수 있다. 일반적으로, 존재하는 경우에 산을 피라졸 화합물의 분리 전에 중화시킨다.
- [0339] 반응식 4에 도시된 제2 반응에 따르면, 화학식 XIII의 화합물을 피라졸 화합물 XII와 반응시킨다. 화합물 XII의 양은 일반적으로 화합물 XIII의 mol당 0.8 내지 1.2 mol, 특히 0.9 내지 1.1 mol이다.
- [0340] 반응은 통상적으로 화학식 XII의 화합물을 용매 중에서 화합물 XIII과 접촉시킴으로써 달성한다. 본 발명의 특

정한 실시양태에서, 반응식 4에 도시된 제2 반응은 비양성자성 유기 용매 또는 비양성자성 유기 용매의 혼합물 중에서 수행한다. 적합한 비양성자성 용매의 예는 할로겐화 알칸, 예컨대 메틸렌 클로라이드, 클로로포름 또는 1,2-디클로로에탄, 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔, 크실렌 또는 클로로벤젠, 개쇄 에테르, 예컨대 디에틸에테르, 메틸-tert-부틸 에테르, 디이소프로필 에테르 또는 메틸-이소부틸 에테르, 시클릭 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 또는 2-메틸 테트라히드로푸란, 지방족 카르복실산의 N,N-디-C₁-C₄-알킬아미드, 예컨대 N,N-디메틸 포름아미드, N,N-디메틸 아세트아미드, N-C₁-C₄-알킬 락탐, 예컨대 N-메틸 피롤리디논, 솔폭시드, 예컨대 디메틸솔폭시드, 니트릴, 예컨대 아세토니트릴 또는 프로피오니트릴 및 피리딘, 예컨대 피리딘, 2,6-디메틸피리딘 또는 2,4,6-트리메틸피리딘이다. 바람직하게는, 반응은 극성 비양성자성 용매, 특히 지방족 카르복실산의 N,N-디-C₁-C₄-알킬아미드, 예컨대 N,N-디메틸 포름아미드 또는 N,N-디메틸 아세트아미드, 및 N-C₁-C₄-알킬 락탐, 예컨대 N-메틸 피롤리디논으로부터 선택된 용매 중에서 수행한다.

[0341] 반응식 4의 제2 반응은 염기의 존재 하에 수행하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 염기는 촉매량 또는 화학량론적 양으로 사용할 수 있다. 염기의 양은 바람직하게는 적어도 거의 화학량론적 양으로, 예를 들어 화합물 XII의 mol당 0.9 내지 5 mol의 양으로, 특히 1 내지 2 mol의 양으로 사용할 수 있다. 적합한 염기는 특히 옥소 염기이다. 적합한 옥소 염기는 방법 A의 반응과 관련하여 언급된 것들을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 바람직한 염기는 알칼리금속 탄산염, 특히 탄산나트륨, 탄산칼륨 및 탄산세슘이다.

[0342] 반응식 4에 도시된 제1 반응에 따른 반응은 일반적으로 50 내지 200°C, 바람직하게는 100 내지 180°C 범위의 온도에서 수행한다. 원칙적으로, 반응 온도는 주어진 반응 압력에서의 반응 혼합물의 비점만큼 높을 수 있다. 반응 압력은 일반적으로 결정적이지는 않고, 0.9 내지 2 bar, 특히 0.9 내지 1.5 bar, 특별히 0.9 내지 1.1 bar의 범위일 수 있다.

[0343] 상기 반응에서 형성된 화학식 X'의 화합물은, 바람직하게는 불용성 부산물을 제거한 후, 통상의 방법에 의해, 예를 들어 증류에 의해 또는 반응 혼합물로부터의 결정화 또는 침전에 의해 반응 혼합물로부터 분리할 수 있다. 화학식 X'의 화합물은 또한 반응 혼합물에 물을 첨가하고, 이에 따라 수득한 혼합물을 적합한 용매로 추출함으로써 반응 혼합물로부터 분리할 수 있다. 추출 목적에 적합한 용매는 본질적으로 물과 불혼화성이고, 충분한 양의 화합물 X'를 용해시킬 수 있다. 또한, 용매를 증류하고, 이에 따라 수득한 잔류물을 물과 혼합하고, 이에 따라 수득한 혼합물을 적합한 용매로 추출함으로써 반응 혼합물을 농축시킬 수 있다. 적합한 용매의 예는 지방족 탄화수소, 예컨대 알칸, 예를 들어 펜탄, 헥산 또는 헵탄, 시클로지방족 탄화수소, 예컨대 시클로알칸, 예를 들어 시클로펜탄 또는 시클로헥산, 할로겐화 알칸, 예컨대 메틸렌 클로라이드 또는 클로로포름, 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 클로로벤젠, 개쇄 에테르, 예컨대 디에틸에테르, 메틸-tert-부틸 에테르 또는 메틸-이소부틸 에테르, 또는 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 또는 에틸 프로피오네이트이다.

[0344] 분리된 생성물 X'는, 예를 들어 결정화 또는 증류에 의해 추가로 정제할 수 있다. 그러나, 빈번하게는, 생성물은 이미 추가의 정제 단계를 요구하지 않는 순도로 수득된다.

[0345] 화학식 XI의 비닐 (티오)에테르 화합물은 대규모로 상업적으로 입수가 가능하거나, 또는 당업자에게 친숙한 유기 화학의 표준 방법을 이용하여 쉽게 생산된다. 마찬가지로, 화학식 XIII의 화합물은 용이하게 입수가 가능하거나, 또는 유기 화학의 일상적 방법과 유사하게 제조될 수 있다.

[0346] 본원에 기재된 반응은 이러한 반응에 대해 통상적인 반응 용기에서 수행하고, 반응은 연속적으로, 반연속적으로 또는 회분식으로 구성될 수 있다.

[0347] 본원에 기재된 바와 같은 화학식 I의 화합물은, 이들이 고수율 및 고순도로 화학식 V의 살충제 카르복사미드 화합물의 효율적 합성을 가능하게 하기 때문에 특히 유용하다.

[0348] 그러나, 화학식 I의 화합물 및 그의 염은 그 자체로 살충 활성, 특히 제조 활성을 보여준다. 따라서, 이들은 바람직하지 않은 식물 성장을 제어/방지하는데 사용될 수 있다.

[0349] 따라서, 본 발명의 추가의 목적은 바람직하지 않은 식물 성장을 제어/방지하기 위한 화학식 I의 화합물의 용도 및 바람직하지 않은 식물 성장을 방지하는 방법에 관한 것이며, 여기서 화학식 I의 화합물 또는 그의 염은 방제할 식물에 또는 그의 서식지에 및/또는 종자 상에 적용된다.

[0350] 따라서, 본 발명은 또한 화학식 I의 화합물 또는 그의 염 및 식물 보호제의 제제에 대해 통상적인 첨가제를 함유하는 식물 보호제에 관한 것이다.

- [0351] 화학식 I의 화합물 또는 그의 염, 뿐만 아니라 화학식 I의 화합물 또는 그의 염을 함유하는 식물 보호제는 식물 성장, 특히 단자엽 잡초 중, 예컨대 아베나(Avena), 롤리움(Lolium), 알로페쿠루스(Alopecurus), 팔라리스(Phalaris), 에키노클로아(Echinochloa), 디기타리아(Digitalia), 세타리아(Setaria), 시페루스(Cyperus) 중, 아그로피론(Agrophyron), 시노돈(Cynodon), 임파라토(Imparato) 및 소르굼(Sorghum), 및 쌍자엽 잡초 중, 예컨대 갈리움(Galium), 비올라(Viola), 베로니카(Veronica), 라미움(Lamium), 스텔라리아(Stellaria), 아마란투스(Amaranthus), 시나프시스(Sinapsis), 이포모에아(Ipomoea), 마트리카리아(Matricaria), 아부틸론(Abutilon), 시다(Sida), 콘볼블루스(Convulvulus), 시르시움(Cirsium), 루멕스(Rumex) 및 아르테미시아(Artemisia)를, 특히 높은 적용 수준에서, 비-재배 지역에서 매우 우수하게 방지한다. 작물, 예컨대 밀, 보리, 호밀, 벼, 옥수수, 사탕무, 대두 및 목화에서, 이들은 작물에 유의하게 해를 끼치지 않으면서 잡초 및 유해한 목초에 대해 활성이다. 이러한 효과는 특히 낮은 적용 수준에서 발생한다.
- [0352] 추가로, 화학식 I의 화합물 및 그의 염은 특히 무척추동물 해충을 방제하는데, 특히 절지동물 및 선충류, 특별히 곤충을 방제하는데 유용하다. 따라서, 본 발명은 무척추동물 해충을 방제하기 위한, 특히 절지동물 및 선충류, 특별히 곤충을 방제하기 위한 살충제로서의 화학식 I의 화합물 및 그의 염에 관한 것이다.
- [0353] 추가로, 본 발명은 또한 하기 실시양태에 관한 것이고, 이를 포함한다:
- [0354] - 하나 이상의 화학식 I의 화합물 또는 그의 염, 특히 농업상 또는 수의학상 허용되는 염, 및 하나 이상의 액체 및/또는 고체 담체를 포함하는 농업용 또는 수의학적 조성물.
- [0355] - 무척추동물 해충 또는 그의 먹이 공급원, 서식지 또는 번식지를 하나 이상의 화학식 I의 화합물 또는 그의 염, 특히 농업상 또는 수의학상 허용되는 염, 또는 본원에 정의된 바와 같은 조성물의 살충 유효량과 접촉시키는 것을 포함하는, 상기 해충을 퇴치 또는 방제하는 방법.
- [0356] - 식물, 또는 식물이 성장하고 있는 토양 또는 물을 하나 이상의 화학식 I의 화합물 또는 그의 염, 특히 농업상 또는 수의학상 허용되는 염, 또는 본원에 정의된 바와 같은 조성물의 살충 유효량과 접촉시키는 것을 포함하는, 성장 중인 식물을 무척추동물 해충에 의한 공격 또는 침입으로부터 보호하는 방법.
- [0357] - 식물 번식 재료, 특히 종자를 파종 전에 및/또는 예비발아 후에 하나 이상의 화학식 I의 화합물 또는 그의 염, 특히 농업상 또는 수의학상 허용되는 염, 또는 본원에 정의된 바와 같은 조성물과 접촉시키는 것을 포함하는, 식물 번식 재료, 특히 종자를 토양 곤충류로부터 보호하고, 묘목의 뿌리 및 싹을 토양 및 잎 곤충류로부터 보호하는 방법.
- [0358] - 화학식 I의 화합물 또는 그의 염, 특히 농업상 또는 수의학상 허용되는 염을, 바람직하게는 식물 번식 재료 100 kg당 0.1 g 내지 10 kg의 양으로 포함하는 종자.
- [0359] - 곤충류, 거미류 또는 선충류 군의 무척추동물 해충을 퇴치 또는 방제하기 위한 화학식 I의 화합물 또는 그의 염, 특히 농업상 또는 수의학상 허용되는 염, 또는 본원에 정의된 바와 같은 조성물의 용도.
- [0360] - 성장 중인 식물을 무척추동물 해충에 의한 공격 또는 침입으로부터 보호하기 위한 화학식 I의 화합물 또는 그의 입체이성질체 또는 농업상 또는 수의학상 허용되는 염, 또는 본원에 정의된 바와 같은 조성물의 용도.
- [0361] - 동물 내 및 동물 상의 무척추동물 기생충을 퇴치 또는 방제하기 위한 화학식 I의 화합물 또는 그의 염, 특히 수의학상 허용되는 염, 또는 본원에 정의된 바와 같은 조성물의 용도.
- [0362] - 비-인간 동물에게 화학식 I의 화합물 또는 그의 염, 특히 수의학상 허용되는 염, 또는 본원의 특허청구범위에 정의된 바와 같은 조성물의 살기생충 유효량을 경구, 국소 또는 비경구 투여 또는 적용하는 것을 포함하는, 기생충이 침입하거나 그에 감염된 비-인간 동물을 치료하거나, 또는 비-인간 동물을 기생충이 침입하거나 그에 감염되는 것으로부터 예방하거나, 또는 비-인간 동물을 기생충에 의한 침입 또는 감염에 대해 보호하는 방법.
- [0363] - 의약으로 사용하기 위한 화학식 I의 화합물 또는 그의 염, 특히 수의학상 허용되는 염.
- [0364] - 기생충에 의한 침입 또는 감염에 대한 동물의 치료, 방제, 예방 또는 보호에 사용하기 위한 화학식 I의 화합물 또는 그의 염, 특히 수의학상 허용되는 염.
- [0365] 화학식 I의 화합물 및 그의 입체이성질체, N-옥시드 및 염은 절지동물 해충, 예컨대 거미류, 다족류 및 곤충류 뿐만 아니라 선충류를 효과적으로 방제하는데 특히 적합하다. 화학식 I의 화합물은 하기 해충을 효과적으로 퇴치하는데 특별히 적합하다:

[0366]

하기 목의 곤충류: 인시류 (인시목), 예를 들어 아그로티스 입실론(*Agrotis ypsilon*), 아그로티스 세계툼 (*Agrotis segetum*), 알라바마 아르길라세아(*Alabama argillacea*), 안티카르시아 잼탈리스(*Anticarsia gemmatalis*), 아르기레스티아 콘주겔라(*Argyresthia conjugella*), 아우토그라파 감마(*Autographa gamma*), 부팔루스 피니아리우스(*Bupalus piniarius*), 카코에시아 무리나나(*Cacoecia murinana*), 카푸아 레티쿨라나(*Capua reticulana*), 케이마토비아 브루마타(*Cheimatobia brumata*), 코리스토뉴라 푸미페라나(*Choristoneura fumiferana*), 코리스토뉴라 옥시덴탈리스(*Choristoneura occidentalis*), 시르피스 유니푼크타(*Cirphis unipuncta*), 시디아 포모넬라(*Cydia pomonella*), 덴드롤리무스 피니(*Dendrolimus pini*), 디아파니아 니티달리스(*Diaphania nitidalis*), 디아트라에아 그란디오셀라(*Diatraea grandiosella*), 에아리아스 인술라나(*Earias insulana*), 엘라스모팔푸스 리그노셀루스(*Elasmopalpus lignosellus*), 유포에실리아 암비구엘라(*Eupoecilia ambiguella*), 에베트리아 보울리아나(*Evetria bouliana*), 펠티아 서브테라네아(*Feltia subterranea*), 갈레리아 멜로넬라(*Galleria mellonella*), 그라폴리타 푸네브라나(*Grapholitha funebrana*), 그라폴리타 몰레스타(*Grapholitha molesta*), 헬리오티스 아르미게라(*Heliothis armigera*), 헬리오티스 비레센스(*Heliothis virescens*), 헬리오티스 제아(*Heliothis zea*), 헬룰라 운달리스(*Hellula undalis*), 히베르니아 데폴리아리아(*Hibernia defoliaria*), 히판트리아 쿠네아(*Hyphantria cunea*), 히포노메우타 말리넬루스(*Hyponomeuta malinellus*), 케이페리아 리코페르시셀라(*Keiferia lycopersicella*), 람브디나 피스셀라리아(*Lambdina fiscellaria*), 라피그마 엑시구아(*Laphygma exigua*), 류코프테라 코페엘라(*Leucoptera coffeella*), 류코프테라 시텔라(*Leucoptera scitella*), 리토콜레티스 블란카르텔라(*Lithocolletis blancardella*), 로베시아 보트라나(*Lobesia botrana*), 록소스테게 스틱티칼리스(*Loxostege sticticalis*), 리만트리아 디스파르(*Lymantria dispar*), 리만트리아 모나카(*Lymantria monacha*), 리오네티아 클레르켈라(*Lyonetia clerkella*), 말라코소마 뉴스트리아(*Malacosoma neustria*), 마메스트라 브라시카에(*Mamestra brassicae*), 오르기이아 슈도트수가타(*Orgyia pseudotsugata*), 오스트리니아 누빌라리스(*Ostrinia nubilalis*), 파놀리스 플람메아(*Panolis flammea*), 펙티노포라 고시피엘라(*Pectinophora gossypiella*), 페리드로마 사우시아(*Peridroma saucia*), 팔레라 부세팔라(*Phalera bucephala*), 프토리마에아 오페르쿨레라(*Phthorimaea operculella*), 필로크니스티스 시트렐라(*Phyllocnistis citrella*), 피에리스 브라시카에(*Pieris brassicae*), 플라티페나 스카브라(*Plathypena scabra*), 플루텔라 크실로스텔라(*Plutella xylostella*), 슈도플루시아 인클루덴스(*Pseudoplusia includens*), 리아시오니아 프루스트라나(*Rhyacionia frustrana*), 스크로비팔풀라 압솔루타(*Scrobipalpus absoluta*), 시트로가 세레알렐라(*Sitotroga cerealella*), 스파르가노티스 필레리아나(*Sparganothis pilleriana*), 스포도프테라 프루기페르다(*Spodoptera frugiperda*), 스포도프테라 리토랄리스(*Spodoptera littoralis*), 스포도프테라 리투라(*Spodoptera litura*), 타우마토포에아 피티오캄파(*Thaumtopoea pityocampa*), 토르트릭스 비리다나(*Tortrix viridana*), 트리코플루시아 니(*Trichoplusia ni*) 및 제이라페라 캐나다시스(*Zeiraphera canadensis*);

[0367]

딱정벌레류 (딱정벌레목), 예를 들어 아그릴루스 시누아투스(*Agrilus sinuatus*), 아그리오테스 리네아투스(*Agriotes lineatus*), 아그리오테스 옵스쿠루스(*Agriotes obscurus*), 암피말루스 솔스티티알리스(*Amphimallus solstitialis*), 아니산드루스 디스파르(*Anisandrus dispar*), 안토노무스 그란디스(*Anthonomus grandis*), 안토노무스 포모룸(*Anthonomus pomorum*), 아프토나 유포리다에(*Apthona euphoridae*), 아토우스 헤모로이달리스(*Athous haemorrhoidalis*), 아토마리아 리네아리스(*Atomaria linearis*), 블라스토파구스 피니페르다(*Blastophagus piniperda*), 블리토파가 운다타(*Blitophaga undata*), 브루쿠스 루피마누스(*Bruchus rufimanus*), 브루쿠스 피소룸(*Bruchus pisorum*), 브루쿠스 렌티스(*Bruchus lentis*), 빅티스쿠스 베틀라에(*Byctiscus betulae*), 카시다 네블로사(*Cassida nebulosa*), 세로토마 트리푸르카타(*Cerotoma trifurcata*), 세토니아 아우라타(*Cetonia aurata*), 세우토린쿠스 아시밀리스(*Ceuthorrhynchus assimilis*), 세우토린쿠스 나피(*Ceuthorrhynchus napi*), 카에톡네마 티비알리스(*Chaetocnema tibialis*), 코노테루스 베스페르티누스(*Conoderus vespertinus*), 크리오세리스 아스파라기(*Crioceris asparagi*), 크테니세라(*Ctenicera*) 아종, 디아브로티카 롱기코르니스(*Diabrotica longicornis*), 디아브로티카 세미푼크타타(*Diabrotica semipunctata*), 디아브로티카 12-푼크타타 디아브로티카 스페시오사(*Diabrotica 12-punctata Diabrotica speciosa*), 디아브로티카 버르기페라(*Diabrotica virgifera*), 에필라크나 바리베스티스(*Epilachna varivestis*), 에피트릭스 히르티페니스(*Epitrix hirtipennis*), 유티노보트루스 브라질리엔시스(*Eutinobothrus brasiliensis*), 힐로비우스 아비에티스(*Hylobius abietis*), 히페라 브룬나이페니스(*Hypera brunneipennis*), 히페라 포스티카(*Hypera postica*), 입스 티포그라푸스(*Ips typographus*), 레마 빌리네아타(*Lema bilineata*), 레마 멜라노푸스(*Lema melanopus*), 렙티노타르사 데셈리네아타(*Leptinotarsa decemlineata*), 리모니우스 칼리포르니쿠스(*Limonius californicus*), 리소로프트루스 오리조필루스(*Lissorhoptrus oryzophilus*), 멜라노투스 코뮤니스(*Melanotus communis*), 멜리게테스 아에네우스(*Meligethes aeneus*), 멜로론타 히포카스타니(*Melolontha hippocastani*), 멜로론타 멜로론타

(*Melolontha melolontha*), 오울레마 오리자에(*Oulema oryzae*), 오티오린쿠스 술카투스(*Otiorrhynchus sulcatus*), 오티오린쿠스 오바투스(*Otiorrhynchus ovatus*), 파에돈 코클레아리아에(*Phaedon cochleariae*), 필로비우스 피리(*Phyllobius pyri*), 필로트레타 크리소세팔라(*Phyllotreta chrysocephala*), 필로파가(*Phyllophaga*) 중, 필로페르타 호르티콜라(*Phyllopertha horticola*), 필로트레타 네모룸(*Phyllotreta nemorum*), 필로트레타 스트리올라타(*Phyllotreta striolata*), 포필리아 자포니카(*Popillia japonica*), 시토나 리네아투스(*Sitona lineatus*) 및 시토피루스 그라나리아(*Sitophilus granaria*);

[0368] 파리류, 모기류 (파리목), 예를 들어 아에데스 아에집티(*Aedes aegypti*), 아에데스 알보픽투스(*Aedes albopictus*), 아에데스 벡산스(*Aedes vexans*), 아나스트레파 루덴스(*Anastrepha ludens*), 아노펠레스 마쿨리페니스(*Anopheles maculipennis*), 아노펠레스 크루시안스(*Anopheles crucians*), 아노펠레스 알비만스(*Anopheles albimanus*), 아노펠레스 감비아에(*Anopheles gambiae*), 아노펠레스 프리보르니(*Anopheles freeborni*), 아노펠레스 류코스피루스(*Anopheles leucosphyrus*), 아노펠레스 미니무스(*Anopheles minimus*), 아노펠레스 쿼드리마쿨라투스(*Anopheles quadrimaculatus*), 칼리포라 비시나(*Calliphora vicina*), 세라티티스 카피타타(*Ceratitis capitata*), 크리소미아 베지아나(*Chrysomya bezziana*), 크리소미아 호미니보락스(*Chrysomya hominivorax*), 크리소미아 마셀라리아(*Chrysomya macellaria*), 크리슘스 디스칼리스(*Chrysops discalis*), 크리슘스 실라세아(*Chrysops silacea*), 크리슘스 아틀란티쿠스(*Chrysops atlanticus*), 코클리오미아 호미니보락스(*Cochliomyia hominivorax*), 콘타리니아 소르기콜라(*Contarinia sorghicola*), 코르딜로비아 안트로포파가(*Cordylobia anthropophaga*), 쿨리코이데스 푸렌스(*Culicoides furens*), 쿨렉스 피피엔스(*Culex pipiens*), 쿨렉스 니그리팔푸스(*Culex nigripalpus*), 쿨렉스 퀴넥파시아투스(*Culex quinquefasciatus*), 쿨렉스 타르살리스(*Culex tarsalis*), 쿨리세타 이노르나타(*Culiseta inornata*), 쿨리세타 멜라누라(*Culiseta melanura*), 다쿠스 쿠쿠르비타에(*Dacus cucurbitae*), 다쿠스 올레아에(*Dacus oleae*), 다시네우라 브라시카에(*Dasineura brassicae*), 델리아 안티퀘(*Delia antique*), 델리아 코아르크타타(*Delia coarctata*), 델리아 플라투라(*Delia platura*), 델리아 라디쿰(*Delia radicum*), 더마토비아 호미니스(*Dermatobia hominis*), 판니아 카니쿨라리스(*Fannia canicularis*), 제오미자 트리퐁크타타(*Geomyza tripunctata*), 가스테로필루스 인테스티날리스(*Gasterophilus intestinalis*), 글로시나 모르시탄스(*Glossina morsitans*), 글로시나 팔팔리스(*Glossina palpalis*), 글로시나 푸시페스(*Glossina fuscipes*), 글로시나 타키노이데스(*Glossina tachinoides*), 헤마토비아 이리탄스(*Haematobia irritans*), 하플로디플로시스 에퀘스트리스(*Haplodiplosis equestris*), 히펠라테스(*Hippelates*) 중, 힐레미아 플라투라(*Hylemyia platura*), 히포더마 리네아타(*Hypoderma lineata*), 렙토코놉스 토렌스(*Leptoconops torrens*), 리리오미자 사티바에(*Liriomyza sativae*), 리리오미자 트리폴리이(*Liriomyza trifolii*), 루실리아 카프리카(*Lucilia caprina*), 루실리아 쿠프리카(*Lucilia cuprina*), 루실리아 세리카타(*Lucilia sericata*), 리코리아 펙토랄리스(*Lycoria pectoralis*), 만소니아 티틸라누스(*Mansonia titillanus*), 마이에티올라 데스트룩토르(*Mayetiola destructor*), 무스카 아우툼날리스(*Musca autumnalis*), 무스카 도메스티카(*Musca domestica*), 무시나 스타블란스(*Muscina stabulans*), 오에스트루스 오비스(*Oestrus ovis*), 오포미자 플로룸(*Opomyza florum*), 오시넬라 프리트(*Oscinella frit*), 페고미아 히소시아미(*Pegomya hysocyami*), 포르비아 안티쿠아(*Phorbia antiqua*), 포르비아 브라시카에(*Phorbia brassicae*), 포르비아 코아르크타타(*Phorbia coarctata*), 플레보토무스 아르겐티페스(*Phlebotomus argentipes*), 프소로포라 콜롬비아에(*Psorophora columbiae*), 프실라 로사에(*Psila rosae*), 프소로포라 디스콜로르(*Psorophora discolor*), 프로시물리움 믹스툼(*Prosimulium mixtum*), 라골레티스 세라시(*Rhagoletis cerasi*), 라골레티스 포모넬라(*Rhagoletis pomonella*), 사르코파가 헤모로이달리스(*Sarcophaga haemorrhoidalis*), 사르코파가(*Sarcophaga*) 중, 시물리움 비타툼(*Simulium vittatum*), 스토목시스 칼시트란스(*Stomoxys calcitrans*), 타바누스 보비누스(*Tabanus bovinus*), 타바누스 아트라투스(*Tabanus atratus*), 타바누스 리네올라(*Tabanus lineola*), 및 타바누스 시밀리스(*Tabanus similis*), 티풀라 올레라세아(*Tipula oleracea*), 및 티풀라 팔루도사(*Tipula paludosa*);

[0369] 총채벌레류 (총채벌레목), 예를 들어 디크로모트립스 코르베티(*Dichromothrips corbetti*), 디크로모트립스(*Dichromothrips*) 아종, 프란클리니엘라 푸스카(*Frankliniella fusca*), 프란클리니엘라 옥시덴탈리스(*Frankliniella occidentalis*), 프란클리니엘라 트리티시(*Frankliniella tritici*), 시르토티프스 시트리(*Scirtothrips citri*), 트립스 오리자에(*Thrips oryzae*), 트립스 팔미(*Thrips palmi*) 및 트립스 타바시(*Thrips tabaci*),

[0370] 흰개미류 (흰개미목), 예를 들어 칼로테르메스 플라비콜리스(*Caloterme flavicollis*), 류코테르메스 플라비페스(*Leucotermes flavipes*), 헤테로테르메스 아우레우스(*Heterotermes aureus*), 레티쿨리테르메스 플라비페스(*Reticulitermes flavipes*), 레티쿨리테르메스 비르기니쿠스(*Reticulitermes virginicus*), 레티쿨리테르메스 루시푸구스(*Reticulitermes lucifugus*), 레티쿨리테르메스 산토넨시스(*Reticulitermes santonensis*), 레티쿨리

테르메스 그라세이(Reticulitermes grassei), 테르메스 나탈렌시스(Termes natalensis) 및 코프토테르메스 포르모사누스(Coptotermes formosanus);

[0371] 바퀴류 (바퀴목 - 바퀴벌레목), 예를 들어 블라텔라 게르마니카(Blattella germanica), 블라텔라 아사히나에(Blattella asahinae), 페리플라네타 아메리카나(Periplaneta americana), 페리플라네타 자포니카(Periplaneta japonica), 페리플라네타 브룬네아(Periplaneta brunnea), 페리플라네타 풀리기노사(Periplaneta fuliginosa), 페리플라네타 아우스트랄라시아에(Periplaneta australasiae) 및 블라타 오리엔탈리스(Blatta orientalis);

[0372] 노린재류, 진딧물류, 매미충류, 가루이류, 개각충류, 매미류 (노린재목), 예를 들어 아크로스테르눔 힐라레(Acrosternum hilare), 블리수스 류코프테루스(Blissus leucopterus), 시르토펠티스 노타투스(Cyrtopeltis notatus), 디스테르쿠스 싱굴라투스(Dysdercus cingulatus), 디스테르쿠스 인테르메디우스(Dysdercus intermedius), 유리가스테르 인테그리셉스(Eurygaster integriceps), 유쉬스투스 임픽티벤텐트리스(Euschistus impictiventris), 렙토글로수스 필로푸스(Leptoglossus phyllopus), 리구스 리네올라리스(Lygus lineolaris), 리구스 프라텐시스(Lygus pratensis), 네자라 비리둘라(Nezara viridula), 피에스마 퀘드라타(Piesma quadrata), 솔루베아 인슐라리스(Solubea insularis), 티안타 페르디토르(Thyanta perditor), 아시르토시폰 오노브리키스(Acyrtosiphon onobrychis), 아델게스 라리시스(Adelges laricis), 아피둘라 나스투르티이(Aphidula nasturtii), 아피스 파바에(Aphis fabae), 아피스 포르베시(Aphis forbesi), 아피스 포미(Aphis pomi), 아피스 고시피이(Aphis gossypii), 아피스 그로술라리아에(Aphis grossulariae), 아피스 슈네이데리(Aphis schneideri), 아피스 스피라에콜라(Aphis spiraecola), 아피스 삼부시(Aphis sambuci), 아시르토시폰 피숨(Acyrtosiphon pisum), 아울라코르툼 솔라니(Aulacorthum solani), 베미시아 아르겐티폴리이(Bemisia argentifolii), 브라키카우두스 카르두이(Brachycaudus cardui), 브라키카우두스 헬리크리시(Brachycaudus helichrysi), 브라키카우두스 페르시카에(Brachycaudus persicae), 브라키카우두스 프루니콜라(Brachycaudus prunicola), 브레비코리네 브라시카에(Brevicoryne brassicae), 카피토포루스 호르니(Capitophorus horni), 세로시파 고시피이(Cerosiphia gossypii), 카에토시폰 프라가에폴리이(Chaetosiphon fragaefolii), 크립토미주스 리비스(Cryptomyzus ribis), 드레이푸시아 노르드만니아나에(Dreyfusia nordmanniana), 드레이푸시아 피세아에(Dreyfusia piceae), 디사피스 라디콜라(Dysaphis radicola), 디사울라코르툼 슈도솔라니(Dysaulacorthum pseudosolani), 디사피스 플라타기네아(Dysaphis plantaginea), 디사피스 피리(Dysaphis pyri), 엠포아스카 파바에(Emposca fabae), 히알로프테루스 프루니(Hyalopterus pruni), 히페로미주스 락투카에(Hyperomyzus lactucae), 마크로시폼 아베나에(Macrosiphum avenae), 마크로시폼 유포르비아에(Macrosiphum euphorbiae), 마크로시폰 로사에(Macrosiphum rosae), 메고우라 비시아에(Megoura viciae), 멜라나피스 피라리우스(Melanaphis pyri), 메토폴로피움 디로둠(Metopolophium dirhodum), 미주스 페르시카에(Myzus persicae), 미주스 아스칼로니쿠스(Myzus ascalonicus), 미주스 세라시(Myzus cerasi), 미주스 베리안(Myzus varians), 나소노비아 리비스-니그리(Nasonovia ribis-nigri), 닐라파르바타 루겐스(Nilaparvata lugens), 펨피구스 부르사리우스(Pemphigus bursarius), 페르킨시엘라 사카리시다(Perkinsiella saccharicida), 포로돈 휴몰리(Phorodon humuli), 프실라 말리(Psylla mali), 프실라 피리(Psylla piri), 로팔로미주스 아스칼로니쿠스(Rhopalomyzus ascalonicus), 로팔로시폼 마이디스(Rhopalosiphum maidis), 로팔로시폼 파디(Rhopalosiphum padi), 로팔로시폼 인세르툼(Rhopalosiphum insertum), 사파피스 말라(Sappaphis mala), 사파피스 말리(Sappaphis mali), 쉬자피스 그라미눔(Schizaphis graminum), 쉬조네우라 라누기노사(Schizoneura lanuginosa), 시토비온 아베나에(Sitobion avenae), 트리아레우로데스 바포라리오룸(Trialeurodes vaporariorum), 톡소프테라 아우란티이(Toxoptera aurantii), 비테우스 비티폴리이(Viteus vitifolii), 시멕스 렉툴라리우스(Cimex lectularius), 시멕스 헤미프테루스(Cimex hemipterus), 레두비우스 세닐리스(Reduvius senilis), 트리아토마(Triatoma) 종, 및 아틸루스 크리타투스(Arilus critatus),

[0373] 개미류, 벌류, 말벌류, 잎벌류 (막시목), 예를 들어 아탈리아 로사에(Athalia rosae), 아타 세팔로테스(Atta cephalotes), 아타 카피구아라(Atta capiguara), 아타 세팔로테스(Atta cephalotes), 아타 라에비가타(Atta laevigata), 아타 로부스타(Atta robusta), 아타 섹스덴스(Atta sexdens), 아타 텍사나(Atta texana), 크레마토가스터(Crematogaster) 종, 호플로캄파 미누타(Hoplocampa minuta), 호플로캄파 테스트디네아(Hoplocampa testudinea), 라시우스 니거(Lasius niger), 모노모리움 파라오니스(Monomorium pharaonis), 솔레놉시스 게미나타(Solenopsis geminata), 솔레놉시스 인빅타(Solenopsis invicta), 솔레놉시스 리크테리(Solenopsis richteri), 솔레놉시스 크실로니(Solenopsis xyloni), 포고노미르멕스 바르바투스(Pogonomyrmex barbatus), 포고노미르멕스 칼리포르니쿠스(Pogonomyrmex californicus), 페이돌레 메가세팔라(Pheidole megacephala), 다시무틸라 옥시덴탈리스(Dasymutilla occidentalis), 붐부스(Bombus) 종, 베스플라 스쿠아모사(Vespula

squamosa), 파라베스폴라 불가리스(*Paravespula vulgaris*), 파라베스폴라 펜실바니카(*Paravespula pennsylvanica*), 파라베스폴라 게르마니카(*Paravespula germanica*), 돌리코베스폴라 마쿨라타(*Dolichovespula maculata*), 베스파 크라브로(*Vespa crabro*), 폴리스테스 루비기노사(*Polistes rubiginosa*), 캄포노투스 플로리다누스(*Camponotus floridanus*) 및 리네피테마 후밀레(*Linepithema humile*);

[0374] 귀뚜라미류, 여치류, 메뚜기류 (메뚜기목), 예를 들어 아케타 도메스티카(*Acheta domestica*), 그릴로탈파 그릴로탈파(*Gryllotalpa gryllotalpa*), 로쿠스타 미그라토리아(*Locusta migratoria*), 멜라노플루스 비비타투스(*Melanoplus bivittatus*), 멜라노플루스 페무루브룸(*Melanoplus femurrubrum*), 멜라노플루스 멕시코누스(*Melanoplus mexicanus*), 멜라노플루스 산구이니페스(*Melanoplus sanguinipes*), 멜라노플루스 스프레투스(*Melanoplus spretus*), 노마다크리스 셉템파시아타(*Nomadacris septemfasciata*), 쉬스토세르카 아메리카나(*Schistocerca americana*), 쉬스토세르카 그레가리아(*Schistocerca gregaria*), 도시오스타우루스 마로카누스(*Doclostaurus maroccanus*), 타키시네스 아시나모루스(*Tachycines asynamorus*), 오에달레우스 세네갈렌시스(*Oedaleus senegalensis*), 조노제루스 바리에가투스(*Zonozerus variegatus*), 히에로글리푸스 다가넨시스(*Hieroglyphus daganensis*), 크라우사리아 안굴리페라(*Kraussaria angulifera*), 칼리프타무스 이탈리쿠스(*Calliptamus italicus*), 코르토이세테스 테르미니페라(*Chortoicetes terminifera*) 및 로쿠스타나 파르달리나(*Locustana pardalina*);

[0375] 주형류, 예컨대 거미류 (응애목), 예를 들어 다음의 과: 언진드기과, 참진드기과 및 움진드기과, 예컨대 암블리오마 아메리카눔(*Amblyomma americanum*), 암블리오마 바리에가툼(*Amblyomma variegatum*), 암블리오마 마쿨라툼(*Amblyomma maculatum*), 아르가스 페르시쿠스(*Argas persicus*), 부필루스 아놀라투스(*Boophilus annulatus*), 부필루스 데콜로라투스(*Boophilus decoloratus*), 부필루스 마이크로플루스(*Boophilus microplus*), 더마센토르 실바룸(*Dermacentor silvarum*), 더마센토르 안테르소니(*Dermacentor andersoni*), 더마센토르 바리아빌리스(*Dermacentor variabilis*), 히알로마 트룬카툼(*Hyalomma truncatum*), 익소데스 리시누스(*Ixodes ricinus*), 익소데스 루비쿤두스(*Ixodes rubicundus*), 익소데스 스카폴라리스(*Ixodes scapularis*), 익소데스 홀로사이클루스(*Ixodes holocyclus*), 익소데스 파시피쿠스(*Ixodes pacificus*), 오르니토도루스 모우바타(*Ornithodoros moubata*), 오르니토도루스 헤름시(*Ornithodoros hermsi*), 오르니토도루스 투리카타(*Ornithodoros turicata*), 오르니토니수스 바코티(*Ornithonyssus bacoti*), 오토비우스 메그니니(*Otobius megnini*), 더마니수스 갈리나에(*Dermanyssus gallinae*), 프소로프테스 오비스(*Psoroptes ovis*), 리피세팔루스 산구이니에우스(*Rhipicephalus sanguineus*), 리피세팔루스 아펜디쿨라투스(*Rhipicephalus appendiculatus*), 리피세팔루스 에베르티시(*Rhipicephalus evertsi*), 사르코프테스 스카비에이(*Sarcoptes scabiei*), 및 혹응애과 종, 예컨대 아쿨루스 쉘레크텐달리(*Aculus schlechtendali*), 필로코프트라타 올레이보라(*Phyllocoptera oleivora*) 및 에리오피에스 셸도니(*Eriophyes sheldoni*); 먼지응애과 종, 예컨대 피토네무스 팔리두스(*Phytonemus pallidus*) 및 폴리파고타르손에무스 라투스(*Polyphagotarsonemus latus*); 애응애과 종, 예컨대 브레비팔루스 포에니시스(*Brevipalpus phoenicis*); 잎응애과 종, 예컨대 테트라니쿠스 시나바리누스(*Tetranychus cinnabarinus*), 테트라니쿠스 칸자 와이(*Tetranychus kanzawai*), 테트라니쿠스 파시피쿠스(*Tetranychus pacificus*), 테트라니쿠스 텔라리우스(*Tetranychus telarius*) 및 테트라니쿠스 우르티카에(*Tetranychus urticae*), 파노니쿠스 울미(*Panonychus ulmi*), 파노니쿠스 시트리(*Panonychus citri*), 및 올리고니쿠스 프라텐시스(*Oligonychus pratensis*); 진정 거미류, 예를 들어 라트로데크투스 막탄스(*Latrodectus mactans*) 및 록소스셀레스 레클루사(*Loxosceles reclusa*);

[0376] 벼룩류 (벼룩목), 예를 들어 크테노세팔리데스 펠리스(*Ctenocephalides felis*), 크테노세팔리데스 카니스(*Ctenocephalides canis*), 크세놉실라 케오피스(*Xenopsylla cheopis*), 풀렉스 이리탄스(*Pulex irritans*), 퉁가 페네트란스(*Tunga penetrans*), 및 노소프실루스 파시아투스(*Nosopsyllus fasciatus*),

[0377] 줌류, 얼룩줌류 (줌목), 예를 들어 레피스마 사카리나(*Lepisma saccharina*) 및 써모비아 도메스티카(*Thermobia domestica*),

[0378] 지네류 (순각강), 예를 들어 스쿠티게라 콜레오프트라타(*Scutigera coleoptrata*),

[0379] 다지류 (배각강), 예를 들어 나르세우스(*Narceus*) 종,

[0380] 집게벌레류 (집게벌레목), 예를 들어 포르피쿨라 아우리쿨라리아(*forficula auricularia*),

[0381] 이류 (이목), 예를 들어 페디쿨루스 휴마누스 카피티스(*Pediculus humanus capitis*), 페디쿨루스 휴마누스 코르포리스(*Pediculus humanus corporis*), 프티루스 푸비스(*Pthirus pubis*), 헤마토피누스 유리스트레누스

(*Haematopinus eurysternus*), 헤마토피누스 수이스(*Haematopinus suis*), 리노그나투스 비톨리(*Linognathus vituli*), 보비콜라 보비스(*Bovicola bovis*), 메노폰 갈리나에(*Menopon gallinae*), 메나칸투스 스트라미네우스(*Menacanthus stramineus*) 및 솔레노포테스 카필라투스(*Solenopotes capillatus*),

[0382] 툭토기목 (툭토기류), 예를 들어 오니키우루스(*Onychiurus*) 아종.

[0383] 본 발명의 화합물 (그의 염, N-옥시드 및 입체이성질체 포함)은 또한, 선충류, 특히 식물 기생 선충류, 예컨대 뿌리혹 선충류, 멜로이도기네 하플라(*Meloidogyne hapla*), 멜로이도기네 인코그니타(*Meloidogyne incognita*), 멜로이도기네 자바니카(*Meloidogyne javanica*), 및 다른 멜로이도기네(*Meloidogyne*) 종; 낭포-형성 선충류, 글로보데라 로스토키엔시스(*Globodera rostochiensis*) 및 다른 글로보데라(*Globodera*) 종; 헤테로데라 아베나에(*Heterodera avenae*), 헤테로데라 글리시네스(*Heterodera glycines*), 헤테로데라 샤크티이(*Heterodera schachtii*), 헤테로데라 트리폴리이(*Heterodera trifolii*), 및 다른 헤테로데라(*Heterodera*) 종; 종자혹 선충류, 안구이나(*Anguina*) 종; 줄기 및 잎 선충류, 아펠렌코이데스(*Aphelenchoides*) 종; 침 선충류, 벨로놀라이무스 롱기카우다투스(*Belonolaimus longicaudatus*) 및 다른 벨로놀라이무스(*Belonolaimus*) 종; 소나무 선충류, 부르사펠렌쿠스 크실로필루스(*Bursaphelenchus xylophilus*) 및 다른 부르사펠렌쿠스(*Bursaphelenchus*) 종; 고리 선충류, 크리코네마(*Criconema*) 종, 크리코네멜라(*Criconemella*) 종, 크리코네모이데스(*Criconemoides*) 종, 메소크리코네마(*Mesocriconema*) 종; 줄기 및 구근 선충류, 디틸렌쿠스 데스트룩토르(*Ditylenchus destructor*), 디틸렌쿠스 덤사시(*Ditylenchus dipsaci*) 및 다른 디틸렌쿠스(*Ditylenchus*) 종; 송곳 선충류, 돌리코도루스(*Dolichodorus*) 종; 나선 선충류, 헬리오코틸렌쿠스 멀티신크투스(*Helicotylenchus multicinctus*) 및 다른 헬리코틸렌쿠스(*Helicotylenchus*) 종; 엽초 및 엽초유사 선충류, 헤미시클리오포라(*Hemicycliophora*) 종 및 헤미크리코네모이데스(*Hemicriconemoides*) 종; 허쉬만니엘라(*Hirshmanniella*) 종; 작살 선충류, 호플로아이무스(*Hoploaimus*) 종; 가성 뿌리혹 선충류, 나코부스(*Nacobbus*) 종; 바늘 선충류, 롱기도루스 엘롱가투스(*Longidorus elongatus*) 및 다른 롱기도루스(*Longidorus*) 종; 뿌리썩이 선충류, 프라틸렌쿠스 네글렉투스(*Pratylenchus neglectus*), 프라틸렌쿠스 페네트란스(*Pratylenchus penetrans*), 프라틸렌쿠스 쿠르비타투스(*Pratylenchus curvatus*), 프라틸렌쿠스 구데이(*Pratylenchus goodeyi*) 및 다른 프라틸렌쿠스(*Pratylenchus*) 종; 천공 선충류, 라도폴루스 시밀리스(*Radopholus similis*) 및 다른 라도폴루스(*Radopholus*) 종; 잠두형 선충류, 로틸렌쿠스 로부스투스(*Rotylenchus robustus*) 및 다른 로틸렌쿠스(*Rotylenchus*) 종; 스쿠텔로네마(*Scutellonema*) 종; 뭉툭한 뿌리 선충류, 트리코도루스 프리미티부스(*Trichodorus primitivus*) 및 다른 트리코도루스(*Trichodorus*) 종, 파라트리코도루스(*Paratrichodorus*) 종; 위축 선충류, 틸렌코린쿠스 클레이토니(*Tylenchorhynchus claytoni*), 틸렌코린쿠스 두비우스(*Tylenchorhynchus dubius*) 및 다른 틸렌코린쿠스(*Tylenchorhynchus*) 종; 감귤 선충류, 틸렌쿨루스(*Tylenchulus*) 종; 단검 선충류, 크시피네마(*Xiphinema*) 종; 및 다른 식물 기생 선충류 종의 방제에 적합하다.

[0384] 본 발명의 화합물 (그의 염, N-옥시드 및 입체이성질체 포함)은 또한 거미류 (주형류), 예컨대 진드기류 (응애목), 예를 들어 연진드기과, 참진드기과 및 움진드기과의 것, 예컨대 암블리오마 아메리카눔, 암블리오마 바리에가툼, 아르가스 페르시쿠스, 부필루스 아놀라투스, 부필루스 데콜로라투스, 부필루스 마이크로폴루스, 더마센토르 실바룸, 히알로마 트룬카툼, 익소데스 리시누스, 익소데스 루비쿰투스, 오르니토도루스 모우바타, 오토비우스 메그니니, 더마니누스 갈리나에, 프소로프테스 오비스, 리피세팔루스 아펜디쿨라투스, 리피세팔루스 에베르트리, 사르코프테스 스카비에이, 및 흑응애과 종, 예컨대 아쿨루스 스크레크텐달리, 필로코프트라타 올레이보라 및 에리오피에스 웰도니; 먼지응애과 종, 예컨대 피토네무스 팔리두스 및 폴리파고타르소네무스 라투스; 애응애과 종, 예컨대 브레비팔푸스 포에니시스; 잎응애과 종, 예컨대 테트라니쿠스 신나바리누스, 테트라니쿠스 칸자와이, 테트라니쿠스 파시피쿠스, 테트라니쿠스 텔라리우스 및 테트라니쿠스 우르티카에, 파노니쿠스 울미, 파노니쿠스 시트리 및 올리고니쿠스 프라텐시스의 방제에 유용하다.

[0385] 화학식 I의 화합물은 곤충류, 바람직하게는 흡즙 또는 천공 곤충류, 예컨대 총채벌레목, 파리목 및 노린재목 속으로부터의 곤충류, 및 씹거나 무는 해충, 예컨대 인시목 속으로부터의 곤충류, 특히 하기 종의 방제에 특히 유용하다:

[0386] 총채벌레목: 프란클리니엘라 푸스카, 프란클리니엘라 옥시덴탈리스, 프란클리니엘라 트리티시, 시르트트립스 시트리, 트립스 오리자에, 트립스 팔미 및 트립스 타바시,

[0387] 파리목, 예를 들어 아에테스 아에깃티, 아에테스 알보픽투스, 아에테스 백산스, 아나스트레파 루덴스, 아노펠레스 마쿨리페니스, 아노펠레스 크루시안스, 아노펠레스 알비마누스, 아노펠레스 감비아에, 아노펠레스 프리보르니, 아노펠레스 류코스피루스, 아노펠레스 미니무스, 아노펠레스 퀴드리마쿨라투스, 칼리포라 비시나, 세라티티

스 카피타타, 크리소미아 베지아나, 크리소미아 호미니보락스, 크리소미아 마셀라리아, 크리슈스 디스칼리스, 크리슈스 실라세아, 크리슈스 아틀란티쿠스, 코클리오미아 호미니보락스, 콘타리니아 소르기콜라, 코르딜로비아 안트로포파가, 쿨리코이데스 푸렌스, 쿨렉스 피피엔스, 쿨렉스 니그리팔푸스, 쿨렉스 퀴네파시아투스, 쿨렉스 타르살리스, 쿨리세타 이노르나타, 쿨리세타 멜라누라, 다쿠스 쿠쿠르비타에, 다쿠스 올레아에, 다시네우라 브라시카에, 텔리아 안티케, 텔리아 코아르크타타, 텔리아 플라투라, 텔리아 라디쿰, 더마토비아 호미니스, 판니아 카니쿨라리스, 제오미자 트리폰크타타, 가스테로필루스 인테스티날리스, 글로시나 모르시탄스, 글로시나 팔팔리스, 글로시나 푸시페스, 글로시나 타키노이데스, 헤마토비아 이리탄스, 하플로디플로시스 에케스트리스, 히펠라테스 중, 힐레미아 플라투라, 히포더마 리네아타, 램프코눔스 토렌스, 리리오미자 사티바에, 리리오미자 트리폴리이, 루실리아 카프리카, 루실리아 쿠프리나, 루실리아 세리카타, 리코리아 펙토랄리스, 만소니아 티틸라누스, 마이에티올라 데스트룩토르, 무스카 아우툼날리스, 무스카 도메스티카, 무시나 스타블란스, 오에스트루스 오비스, 오포미자 플로룸, 오시넬라 프리트, 페고미아 히소시야미, 포르비아 안티쿠아, 포르비아 브라시카에, 포르비아 코아르크타타, 플레보토무스 아르겐티페스, 프소로포라 콜롬비아에, 프실라 로사에, 프소로포라 디스콜로르, 프로시물리움 믹스툼, 라골레티스 세라시, 라골레티스 포모넬라, 사르코파가 헤모로이달리스, 사르코파가 중, 시물리움 비타툼, 스토목시스 칼시트란스, 타바누스 보비누스, 타바누스 아트라투스, 타바누스 리네올라 및 타바누스 시밀리스, 티폴라 올레라세아 및 티폴라 팔루도사;

[0388] 노린재목, 특히 진딧물류: 아시르토시폰 오노브리키스, 아멜게스 라리시스, 아피둘라 나스투르티이, 아피스 파바에, 아피스 포르베시, 아피스 포미, 아피스 고시피이, 아피스 그로술라리아에, 아피스 쉬네이테리, 아피스 스피라에콜라, 아피스 삼부시, 아시르토시폰 피숨, 아울라코르툼 솔라니, 브라키카우두스 카르두이, 브라키카우두스 헬리크리시, 브라키카우두스 페르시카에, 브라키카우두스 프루니콜라, 브레비코리네 브라시카에, 카피토포루스 호르니, 세로시파 고시피이, 카에토시폰 프라가에폴리이, 크립토미주스 리비스, 드레이푸시아 노르드만니아나에, 드레이푸시아 피세아에, 디사피스 라디콜라, 디사울라코르툼 슈도솔라니, 디사피스 플란타기네아, 디사피스 피리, 엠포아스카 파바에, 히알로프테루스 프루니, 히페로미주스 락투카에, 마크로시폼 아베나에, 마크로시폼 유포르비아에, 마크로시폰 로사에, 메고우라 비시아에, 멜라나피스 피라리우스, 메토폴로피움 디로둠, 미조데스 페르시카에, 미주스 아스칼로니쿠스, 미주스 세라시, 미주스 배리안, 나소노비아 리비스-니그리, 닐라파르바타 루젠스, 켈피구스 부르사리우스, 페르킨시엘라 사카리시다, 포로돈 휴물리, 프실라 말리, 프실라 피리, 로팔로미주스 아스칼로니쿠스, 로팔로시폼 마이디스, 로팔로시폼 파디, 로팔로시폼 인세르툼, 사파피스 말라, 사파피스 말리, 쉬자피스 그라미눔, 쉬조네우라 라누기노사, 시토비온 아베나에, 트리알레우로데스 바포라리오룸, 톡소프테라 아우란티안드 및 비테우스 비티폴리이.

[0389] 인시목, 특히: 아그로티스 입실론, 아그로티스 세계툼, 알라바마 아르길라세아, 안티카르시아 겐마탈리스, 아르기레스티아 콘쥬겔라, 아우토그라파 감마, 부팔루스 피니아리우스, 카코에시아 무리나나, 카푸아 레티콜라나, 케이마토비아 브루마타, 코리스토뉴라 푸미페라나, 코리스토뉴라 옥시덴탈리스, 시르피스 우니폰크타, 시디아 포모넬라, 덴드롤리무스 피니, 디아파니아 니티달리스, 디아트라에아 그란디오셀라, 에아리아스 인술라나, 엘라스모팔푸스 리그노셀루스, 유포에실리아 암비구엘라, 에베트리아 보울리아나, 펠티아 서브테라네아, 갈레리아 멜로넬라, 그라폴리타 푸네브라나, 그라폴리타 몰레스타, 헬리오티스 아르미게라, 헬리오티스 비레센스, 헬리오티스 제아, 헬롤라 운달리스, 히베르니아 테폴리아리아, 히판트리아 쿠네아, 히포노메우타 말리넬루스, 케이페리아 리코페르시셀라, 람브디나 피스셀라리아, 라피그마 엑시구아, 류코프테라 코페엘라, 류코프테라 시텔라, 리토콜레티스 블란카르텔라, 로베시아 보트라나, 록소스테게 스틱티칼리스, 리만트리아 디스파르, 리만트리아 모나카, 리오네티아 클레르켈라, 말라코소마 뉴스트리아, 마메스트라 브라시카에, 오르기이아 슈도트수가타, 오스트리니아 누빌라리스, 파놀리스 플람메아, 펙티노포라 고시피엘라, 페리드로마 사우시아, 팔레라 부세팔라, 프토리마에아 오페르쿨레라, 필로크니스티스 시트렐라, 피에리스 브라시카에, 플라티페나 스카브라, 플루텔라 크실로스텔라, 슈도플루시아 인클루텐스, 리아시오니아 프루스트라나, 스크로비팔폴라 압솔루타, 시토티로가 세레알렐라, 스파르가노티스 필레리아나, 스포도프테라 프루기페르다, 스포도프테라 리도랄리스, 스포도프테라 리투라, 타우마토포에아 피티오캄파, 토르트릭스 비리다나, 트리코플루시아 니 및 제이라페라 카나덴시스.

[0390] 본 발명은 또한 보조제 및 본 발명에 따른 하나 이상의 화합물 I을 포함하는 농약 조성물에 관한 것이다.

[0391] 농약 조성물은 살충 유효량의 화합물 I을 포함한다. 용어 "유효량"은 재배 식물 상에서 무척추동물 해충을 방제하는데 충분하거나 물질의 보호에 충분하고, 처리된 식물 또는 물질에 실질적인 손상을 일으키지 않는 조성물 또는 화합물 I의 양을 의미한다. 이러한 양은 넓은 범위 내에서 달라질 수 있고, 다양한 인자, 예컨대 방제할 무척추동물 (예를 들어, 곤충) 중, 처리된 재배 식물 또는 물질, 기후 조건 및 사용되는 특정 화합물 I에 따라 좌우된다.

- [0392] 화합물 I, 그의 입체이성질체, N-옥시드 및 염은 농약 조성물의 통상의 유형, 예를 들어 용액, 유화액, 현탁액, 산제, 분말, 페이스트, 과립, 프레싱, 캡슐, 및 그의 혼합물로 전환될 수 있다. 조성물 유형에 대한 예는 현탁액 (예를 들어, SC, OD, FS), 유화성 농축액 (예를 들어, EC), 유화액 (예를 들어, EW, EO, ES, ME), 캡슐 (예를 들어, CS, ZC), 페이스트, 파스틸, 습윤성 분말 또는 산제 (예를 들어, WP, SP, WS, DP, DS), 프레싱 (예를 들어, BR, TB, DT), 과립 (예를 들어, WG, SG, GR, FG, GG, MG), 살곤충 제품 (예를 들어, LN) 뿐만 아니라 종자와 같은 식물 번식 재료의 처리를 위한 겔 제제 (예를 들어, GF)이다. 이들 및 추가의 조성물 유형은 문헌 ["Catalogue of pesticide formulation types and international coding system", Technical Monograph No. 2, 6th Ed. May 2008, CropLife International]에 정의되어 있다.
- [0393] 조성물은 문헌 [Mollet and Grubemann, Formulation technology, Wiley VCH, Weinheim, 2001; 또는 Knowles, New developments in crop protection product formulation, Agrow Reports DS243, T&F Informa, London, 2005]에 기재된 바와 같은 공지된 방식으로 제조된다.
- [0394] 적합한 보조제에 대한 예는 용매, 액체 담체, 고체 담체 또는 충전제, 계면활성제, 분산제, 유화제, 습윤제, 보조제, 가용화제, 침투 증진제, 보호 콜로이드, 접착제, 증점제, 함습제, 퇴치제, 유인제, 먹이 자극제, 상용화제, 살박테리아제, 동결방지제, 소포제, 착색제, 점착제 및 결합제이다.
- [0395] 적합한 용매 및 액체 담체는 물 및 유기 용매, 예컨대 중간 내지 높은 비점의 미네랄 오일 분획, 예를 들어 케로센, 디젤 오일; 식물성 또는 동물성 기원의 오일; 지방족, 시클릭 및 방향족 탄화수소, 예를 들어 톨루엔, 파라핀, 테트라히드로나프탈렌, 알킬화 나프탈렌; 알콜, 예를 들어 에탄올, 프로판올, 부탄올, 벤질알콜, 시클로헥산올; 글리콜; DMSO; 케톤, 예를 들어 시클로헥사논; 에스테르, 예를 들어 락테이트, 카르보네이트, 지방산 에스테르, 감마-부티로락톤; 지방산; 포스포네이트; 아민; 아마이드, 예를 들어 N-메틸피롤리돈, 지방산 디메틸아미드; 및 그의 혼합물이다.
- [0396] 적합한 고체 담체 또는 충전제는 미네랄 토류, 예를 들어 실리케이트, 실리카 겔, 활석, 카올린, 석회석, 석회, 백악, 점토, 돌로마이트, 규조토, 벤토나이트, 황산칼슘, 황산마그네슘, 산화마그네슘; 폴리사카라이드 분말, 예를 들어 셀룰로스, 전분; 비료, 예를 들어 황산암모늄, 인산암모늄, 질산암모늄, 우레아; 식물성 기원의 생성물, 예를 들어 곡분, 목피분, 목분, 건과피분, 및 그의 혼합물이다.
- [0397] 적합한 계면활성제는 표면-활성 화합물, 예컨대 음이온성, 양이온성, 비이온성 및 양쪽성 계면활성제, 블록 중합체, 다가전해질 및 그의 혼합물이다. 이러한 계면활성제는 유화제, 분산제, 가용화제, 습윤제, 침투 증진제, 보호 콜로이드 또는 보조제로서 사용될 수 있다. 계면활성제의 예는 문헌 [McCutcheon's, Vol.1: Emulsifiers & Detergents, McCutcheon's Directories, Glen Rock, USA, 2008 (International Ed. or North American Ed.)]에 열거되어 있다.
- [0398] 적합한 음이온성 계면활성제는 술포네이트, 술페이트, 포스페이트, 카르복실레이트의 알칼리, 알칼리성 토류 또는 암모늄 염 및 그의 혼합물이다. 술포네이트의 예는 알킬아릴술포네이트, 디페닐술포네이트, 알파-올레핀 술포네이트, 리그린 술포네이트, 지방산 및 오일의 술포네이트, 에톡실화 알킬페놀의 술포네이트, 알콕실화 아릴페놀의 술포네이트, 축합된 나프탈렌의 술포네이트, 도데실- 및 트리데실벤젠의 술포네이트, 나프탈렌 및 알킬 나프탈렌의 술포네이트, 술포숙시네이트 또는 술포숙시나메이트이다. 술페이트의 예는 지방산 및 오일의 술페이트, 에톡실화 알킬페놀의 술페이트, 알콜의 술페이트, 에톡실화 알콜의 술페이트, 또는 지방산 에스테르의 술페이트이다. 포스페이트의 예는 포스페이트 에스테르이다. 카르복실레이트의 예는 알킬 카르복실레이트 및 카르복실화된 알콜 또는 알킬페놀 에톡실레이트이다.
- [0399] 적합한 비이온성 계면활성제는 알콕실레이트, N-치환된 지방산 아마이드, 아민 옥시드, 에스테르, 당-기재 계면활성제, 중합 계면활성제 및 그의 혼합물이다. 알콕실레이트의 예는 1 내지 50 당량으로 알콕실화된 화합물, 예컨대 알콜, 알킬페놀, 아민, 아마이드, 아릴페놀, 지방산 또는 지방산 에스테르이다. 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드는 알콕실화에 사용될 수 있고, 바람직하게는 에틸렌 옥시드이다. N-치환된 지방산 아마이드의 예는 지방산 글루카미드 또는 지방산 알칸올아미드이다. 에스테르의 예는 지방산 에스테르, 글리세롤 에스테르 또는 모노글리세리드이다. 당-기재 계면활성제의 예는 소르비탄, 에톡실화 소르비탄, 수크로스 및 글루코스 에스테르 또는 알킬폴리글루코시드이다. 중합 계면활성제의 예는 비닐피롤리돈, 비닐알콜 또는 비닐아세테이트의 단독중합체 또는 공중합체이다.
- [0400] 적합한 양이온성 계면활성제는 4급 계면활성제, 예를 들어 1 또는 2개의 소수성 기를 갖는 4급 암모늄 화합물, 또는 장쇄 1급 아민의 염이다. 적합한 양쪽성 계면활성제는 알킬베타인 및 이미다졸린이다. 적합한 블록 중합

체는 폴리에틸렌 옥시드 및 폴리프로필렌 옥시드의 블록을 포함하는 A-B 또는 A-B-A 유형, 또는 알칸올, 폴리에틸렌 옥시드 및 폴리프로필렌 옥시드를 포함하는 A-B-C 유형의 블록 중합체이다. 적합한 다가전해질은 폴리산 또는 폴리염기이다. 폴리산의 예는 폴리아크릴산 또는 폴리산 빗살형 중합체의 알칼리 염이다. 폴리염기의 예는 폴리비닐아민 또는 폴리에틸렌아민이다.

- [0401] 적합한 보조제는 그 자체의 살충 활성이 무시될 수 있거나 또는 심지어 전혀 없고, 표적에 대한 화합물 I의 생물학적 성능을 개선하는 화합물이다. 예는 계면활성제, 미네랄 또는 식물성 오일, 및 다른 보조제이다. 추가의 예는 문헌 [Knowles, Adjuvants and additives, Agrow Reports DS256, T&F Informa UK, 2006, chapter 5]에 의해 열거되어 있다.
- [0402] 적합한 증점제는 폴리사카라이드 (예를 들어, 크산탄 검, 카르복시메틸셀룰로스), 무기질 점토 (유기적으로 변형되거나 변형되지 않음), 폴리카르복실레이트 및 실리케이트이다.
- [0403] 적합한 살박테리아제는 브로노폴 및 이소티아졸리논 유도체, 예컨대 알킬이소티아졸리논 및 벤즈이소티아졸리논이다.
- [0404] 적합한 동결방지제는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 우레아 및 글리세린이다.
- [0405] 적합한 소포제는 실리콘, 장쇄 알콜 및 지방산의 염이다.
- [0406] 적합한 착색제 (예를 들어, 적색, 청색 또는 녹색)는 낮은 수용해도의 안료 및 수용성 염료이다. 예는 무기 착색제 (예를 들어, 산화철, 산화티탄, 철 핵사시아노페레이트) 및 유기 착색제 (예를 들어, 알리자린-, 아조- 및 프탈로시아닌 착색제)이다.
- [0407] 적합한 점착제 또는 결합제는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐 알콜, 폴리아크릴레이트, 생물학적 또는 합성 왁스, 및 셀룰로스 에테르이다.
- [0408] 조성물 유형 및 그의 제조법에 대한 예는 하기와 같다:
- [0409] i) 수용성 농축액 (SL, LS)
- [0410] 10-60 중량%의 본 발명에 따른 화합물 I 및 5-15 중량% 습윤제 (예를 들어, 알콜 알콕실레이트)를 100 중량%까지의 물 및/또는 수용성 용매 (예를 들어, 알콜) 중에 용해시킨다. 활성 물질은 물로 희석시 용해된다.
- [0411] ii) 분산성 농축액 (DC)
- [0412] 5-25 중량%의 본 발명에 따른 화합물 I 및 1-10 중량% 분산제 (예를 들어, 폴리비닐피롤리돈)를 100 중량%까지의 유기 용매 (예를 들어, 시클로헥산) 중에 용해시킨다. 물로 희석하여 분산액을 제공한다.
- [0413] iii) 유화성 농축액 (EC)
- [0414] 15-70 중량%의 본 발명에 따른 화합물 I 및 5-10 중량% 유화제 (예를 들어, 칼슘 도데실벤젠술포네이트 및 피마자 오일 에톡실레이트)를 100 중량%까지의 수불용성 유기 용매 (예를 들어, 방향족 탄화수소) 중에 용해시킨다. 물로 희석하여 유화액을 제공한다.
- [0415] iv) 유화액 (EW, EO, ES)
- [0416] 5-40 중량%의 본 발명에 따른 화합물 I 및 1-10 중량% 유화제 (예를 들어, 칼슘 도데실벤젠술포네이트 및 피마자 오일 에톡실레이트)를 20-40 중량% 수불용성 유기 용매 (예를 들어, 방향족 탄화수소) 중에 용해시킨다. 이 혼합물을 유화 기계로 100 중량%까지의 물에 도입시키고, 균질한 유화액으로 만든다. 물로 희석하여 유화액을 제공한다.
- [0417] v) 현탁액 (SC, OD, FS)
- [0418] 교반 볼 밀에서, 20-60 중량%의 본 발명에 따른 화합물 I을 2-10 중량% 분산제 및 습윤제 (예를 들어, 나트륨 리그노술포네이트 및 알콜 에톡실레이트), 0.1-2 중량% 증점제 (예를 들어, 크산탄 검) 및 100 중량%까지의 물을 첨가하여 분쇄함으로써 미세 활성 물질 현탁액을 제공한다. 물로 희석하여 활성 물질의 안정한 현탁액을 제공한다. FS 유형 조성물의 경우에, 40 중량%까지의 결합제 (예를 들어, 폴리비닐알콜)를 첨가한다.
- [0419] vi) 수분산성 과립 및 수용성 과립 (WG, SG)
- [0420] 50-80 중량%의 본 발명에 따른 화합물 I을 100 중량%까지의 분산제 및 습윤제 (예를 들어, 나트륨 리그노술포네

이트 및 알콜 에톡실레이트)를 첨가하여 미세하게 분쇄하고, 기술적 적용 (예를 들어, 압출, 분무탑, 유동층)에 의해 수분산성 또는 수용성 과립으로서 제조한다. 물로 희석하여 활성 물질의 안정적인 분산액 또는 용액을 제공한다.

- [0421] vii) 수분산성 분말 및 수용성 분말 (WP, SP, WS)
- [0422] 50-80 중량%의 본 발명에 따른 화합물 I을 1-5 중량% 분산제 (예를 들어, 나트륨 리그노술포네이트), 1-3 중량% 습윤제 (예를 들어, 알콜 에톡실레이트) 및 100 중량%까지의 고체 담체, 예를 들어 실리카 겔을 첨가하여 로터-스테이터 밑에서 분쇄한다. 물로 희석하여 활성 물질의 안정적인 분산액 또는 용액을 제공한다.
- [0423] viii) 겔 (GW, GF)
- [0424] 교반 볼 밑에서, 5-25 중량%의 본 발명에 따른 화합물 I을 3-10 중량% 분산제 (예를 들어, 나트륨 리그노술포네이트), 1-5 중량% 증점제 (예를 들어, 카르복시메틸셀룰로스) 및 100 중량%까지의 물을 첨가하여 분쇄함으로써 활성 물질의 미세 현탁액을 제공한다. 물로 희석하여 활성 물질의 안정적인 현탁액을 제공한다.
- [0425] iv) 마이크로유화액 (ME)
- [0426] 5-20 중량%의 본 발명에 따른 화합물 I을 5-30 중량% 유기 용매 블렌드 (예를 들어, 지방산 디메틸아미드 및 시클로헥사논), 10-25 중량% 계면활성제 블렌드 (예를 들어, 알콜 에톡실레이트 및 아틸페놀 에톡실레이트), 및 100%까지의 물에 첨가한다. 이 혼합물을 1시간 동안 교반하여 자발적으로 열역학적으로 안정한 마이크로유화액을 생성한다.
- [0427] iv) 마이크로캡슐 (CS)
- [0428] 5-50 중량%의 본 발명에 따른 화합물 I, 0-40 중량% 수불용성 유기 용매 (예를 들어, 방향족 탄화수소), 2-15 중량% 아크릴 단량체 (예를 들어, 메틸메타크릴레이트, 메타크릴산 및 디- 또는 트리아크릴레이트)를 포함하는 유상을 보호 콜로이드 (예를 들어, 폴리비닐 알콜)의 수용액 중에 분산시킨다. 라디칼 개시제에 의해 개시된 라디칼 중합은 폴리(메트)아크릴레이트 마이크로캡슐의 형성을 일으킨다. 다르게는, 5-50 중량%의 본 발명에 따른 화합물 I, 0-40 중량% 수불용성 유기 용매 (예를 들어, 방향족 탄화수소), 및 이소시아네이트 단량체 (예를 들어, 디페닐메텐-4,4'-디이소시아네이트)를 포함하는 유상을 보호 콜로이드 (예를 들어, 폴리비닐 알콜)의 수용액 중에 분산시킨다. 폴리아민 (예를 들어, 헥사메틸렌디아민)의 첨가는 폴리우레아 마이크로캡슐의 형성을 일으킨다. 단량체는 1-10 중량%에 이른다. 중량%는 전체 CS 조성물에 관한 것이다.
- [0429] ix) 살분성 분말 (DP, DS)
- [0430] 1-10 중량%의 본 발명에 따른 화합물 I을 미세하게 분쇄하고, 100 중량%까지의 고체 담체, 예를 들어 미분된 카올린과 친밀하게 혼합한다.
- [0431] x) 과립 (GR, FG)
- [0432] 0.5-30 중량%의 본 발명에 따른 화합물 I을 미세하게 분쇄하고, 100 중량%까지의 고체 담체 (예를 들어, 실리케이트)와 회합한다. 과립화는 압출, 분무-건조 또는 유동층에 의해 달성한다.
- [0433] xi) 초저부피 액체 (UL)
- [0434] 1-50 중량%의 본 발명에 따른 화합물 I을 100 중량%까지의 유기 용매, 예를 들어 방향족 탄화수소 중에 용해시킨다.
- [0435] 조성물 유형 i) 내지 xi)은 임의로 추가의 보조제, 예컨대 0.1-1 중량% 살박테리아제, 5-15 중량% 동결방지제, 0.1-1 중량% 소포제 및 0.1-1 중량% 착색제를 포함할 수 있다.
- [0436] 농약 조성물은 일반적으로 0.01 내지 95 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 90 중량%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 75 중량%의 활성 물질을 포함한다. 활성 물질은 90% 내지 100%, 바람직하게는 95% 내지 100% (NMR 스펙트럼에 따름)의 순도로 사용된다.
- [0437] 수용성 농축액 (LS), 유현탁액 (SE), 가류성 농축액 (FS), 건조 처리용 분말 (DS), 슬러리 처리용 수분산성 분말 (WS), 수용성 분말 (SS), 유화액 (ES), 유화성 농축액 (EC) 및 겔 (GF)은 통상적으로 식물 번식 재료, 특히 종자의 처리의 목적을 위해 사용된다. 해당 조성물은, 2-내지-10배로 희석한 후에, 즉시-사용형 제제에서 0.01 내지 60 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 40 중량%의 활성 물질 농도를 제공한다. 적용은 파종 전에 또는 그 동안에 수행될 수 있다. 식물 번식 재료, 특히 종자에 각각 화합물 I 및 그의 조성물을 적용 또는 치료하는 방법

은 번식 재료의 드레싱, 코팅, 펠릿화, 살분, 침지 및 고랑내 적용 방법을 포함한다. 바람직하게는, 화합물 I 또는 그의 조성물은 각각 발아가 유도되지 않도록 하는 방법, 예를 들어 종자 드레싱, 펠릿화, 코팅 및 살분에 의해 식물 번식 재료에 적용된다.

- [0438] 식물 보호에 사용되는 경우에, 적용되는 활성 물질의 양은 목적하는 효과의 종류에 따라, ha당 0.001 내지 2 kg, 바람직하게는 ha당 0.001 내지 1 kg, 보다 바람직하게는 ha당 0.005 내지 0.9 kg, 특히 ha당 0.005 내지 0.5 kg이다.
- [0439] 예를 들어 종자를 살분화, 코팅 또는 침지하는 것에 의한, 식물 번식 재료, 예컨대 종자의 처리에서, 요구되는 활성 물질의 양은 일반적으로 식물 번식 재료 (바람직하게는 종자) 100 킬로그램 당 0.1 내지 1000 g, 바람직하게는 1 내지 1000 g, 보다 바람직하게는 1 내지 100 g, 가장 바람직하게는 5 내지 100 g이다.
- [0440] 물질 또는 저장 생성물의 보호에 사용되는 경우에, 적용되는 활성 물질의 양은 적용 영역의 종류 및 목적하는 효과에 따라 달라진다. 물질의 보호에서 통상적으로 적용되는 양은, 예를 들어, 처리된 물질 세제곱미터 당 활성 물질 0.001g 내지 2 kg, 바람직하게는 0.005g 내지 1 kg이다.
- [0441] 다양한 유형의 오일, 습윤제, 보조제, 비료 또는 미량영양소 및 다른 살충제 (예를 들어, 제초제, 살균제, 살진균제, 성장 조절제, 독성원화제)는 활성 물질 또는 이를 포함하는 조성물에 프리믹스로서 첨가되거나 또는 적절하다면 사용 직전까지 첨가되지 않을 수 있다 (탱크 믹스). 이러한 작용제는 1:100 내지 100:1, 바람직하게는 1:10 내지 10:1의 중량비로 본 발명에 따른 조성물과 혼합될 수 있다.
- [0442] 사용자는 통상적으로 예비투여 장치, 배낭 분무기, 스프레이 탱크 또는 스프레이 비행기 또는 관개 시스템으로부터 본 발명에 따른 조성물을 적용한다. 통상적으로, 농약 조성물은 목적하는 적용 농도까지의 물, 완충제 및/또는 추가의 보조제로 이루어지고, 이에 따라 즉시-사용형 스프레이 액 또는 본 발명에 따른 농약 조성물이 수득된다. 통상적으로, 농업상 유용한 영역의 헥타르당 20 내지 2000 리터, 바람직하게는 50 내지 400 리터의 즉시-사용형 스프레이 액이 적용된다.
- [0443] 한 실시양태에 따르면, 본 발명에 따른 조성물의 개별 성분, 예컨대 키트의 일부, 또는 2원 또는 3원 혼합물의 일부를 스프레이 탱크에서 사용자 자신이 혼합할 수 있고, 적절한 경우에 추가의 보조제를 첨가할 수 있다.
- [0444] 추가 실시양태에서, 본 발명에 따른 조성물의 개별 성분 또는 부분적으로 예비혼합된 성분, 예를 들어 화합물 I 및/또는 균 A) 내지 O)로부터의 활성 물질을 포함하는 성분을 사용자가 스프레이 탱크에서 혼합하고, 적절한 경우에 추가의 보조제 및 첨가제를 첨가할 수 있다.
- [0445] 추가 실시양태에서, 본 발명에 따른 조성물의 개별 성분 또는 부분적으로 예비혼합된 성분, 예를 들어 화합물 I 및/또는 균 A) 내지 O)로부터의 활성 물질을 포함하는 성분을, (예를 들어, 탱크 믹스 후에) 함께 또는 연속적으로 적용할 수 있다.
- [0446] 제제가 이미 즉시-사용형이 아닌 경우에, 화학식 I의 화합물 또는 그의 염 또는 이를 함유하는 제초제 또는 살충제의 적용은 수성 분무액의 형태로 작용한다. 이들은 화학식 I의 화합물 또는 그의 염을 함유하는 상기 제제를 물로 희석함으로써 제조된다. 분무액은 또한 용해, 유화 또는 현탁된 형태의 다른 성분, 예를 들어 비료, 다른 제초 또는 성장-조절 활성 물질 균의 활성 물질, 다른 활성 물질, 예를 들어 동물 해충 또는 식물-병원성 진균 또는 박테리아를 퇴치하기 위한 활성 물질, 및 또한 영양 및 미량 원소 결핍의 제거를 위해 사용되는 무기 염, 및 비-식물독성 오일 및 오일 농축물을 함유할 수 있다. 대체로, 이들 성분은 본 발명에 따른 제제의 희석 전, 희석 동안 또는 희석 후에 분무액에 첨가된다.
- [0447] 제초제 처리에 있어서, 화학식 I의 화합물 또는 그의 염 또는 이를 함유하는 식물 보호제의 적용은 발아 전 또는 발아 후 방법으로 수행될 수 있다. 화학식 I의 화합물 또는 그의 염이 특정 작물에 대해 덜 허용가능한 경우에는, 민감한 작물의 있는 가능한 한 닿지 않도록 하는 한편 활성 물질은 그 아래에서 성장 중인 바람직하지 않은 식물의 잎 또는 덮이지 않은 토양 표면에 도달하도록 하는 방식으로 분무 장비를 사용하여 제초제를 분무하는 적용 기술이 이용될 수 있다 (후-지향, 레이-바이(lay-by)).
- [0448] 화학식 I의 화합물 또는 그의 염은 제초제, 성장 조절제, 원화제, 비료, 무척추동물 해충을 퇴치하기 위한 작용제, 예컨대 살균제 또는 살선충제, 식물병원성 진균을 퇴치하기 위한 작용제, 즉, 살진균제, 또는 박테리아를 퇴치하기 위한 작용제를 비롯한 하나 이상의 추가의 활성 성분과 함께 사용될 수 있다.
- [0449] 제초제 처리에 있어서, 적용되는 화학식 I의 화합물 또는 그의 염의 양은 처리 목적, 계절, 표적 식물 및 성장

기에 따라 헥타르당 0.001 내지 3.0 kg 활성 물질, 바람직하게는 0.01 내지 1.0 kg 활성 물질 (a.S)/ha이다.

- [0450] 작용 스펙트럼을 넓히고 제초제 처리에서 상승작용 효과를 달성하기 위해, 화학식 I의 화합물 또는 그의 염은 다른 제초 또는 성장 조절 활성 물질 군의 다수의 구성원과 함께 혼합 및 적용될 수 있다. 또한, 화학식 I의 화합물 또는 그의 염을 완화제와 함께 제제화 또는 적용하는 것이 유리할 수 있다.
- [0451] 또한, 화학식 I의 화합물 또는 그의 염을 단독으로, 또는 추가의 식물 보호제, 예를 들어 무척추동물 해충을 퇴치하기 위한 작용제, 예컨대 살곤충제 또는 살선충제, 또는 식물병원성 진균을 퇴치하기 위한 작용제, 즉, 살진균제, 또는 박테리아를 퇴치하기 위한 작용제와 함께 또한 혼합된 다른 제초제와 조합하여 적용하는 것이 가지 있을 수 있다. 영양 및 미량 원소 결핍의 제거를 위해 사용되는 무기 염 용액, 즉, 비료, 예컨대 질산암모늄, 우레아, 칼리 및 과인산염과의 혼화성도 또한 관심 대상이다. 첨가제, 예컨대 비-식물독성 오일 및 오일 농축물이 또한 첨가될 수 있다.
- [0452] 이러한 추가의 활성 화합물 또는 비료는 상기 기재된 조성물과 순차적으로 또는 이와 조합하여 사용될 수 있고, 또한 적절하다면, 단지 사용 직전에 첨가될 수 있다 (탱크 믹스). 예를 들어, 식물(들)을 다른 활성 성분으로 처리하기 전 또는 후에 본 발명의 조성물을 분무할 수 있다.
- [0453] 따라서, 본 발명은 또한 하나 이상의 화학식 I의 화합물, 또는 그의 염, 특히 농업상 또는 수의학상 허용되는 염, 및 하나 이상의 추가의 살충제를 포함하는 혼합물 또는 조성물에 관한 것이다.
- [0454] 살충제의 하기 카테고리화된 목록 M은, 가능할 때마다 살곤충제 저항성 대책 위원회 (IRAC)에 따라 분류된 살곤충 혼합물 파트너를 나타내고, 본 발명에 따른 화합물과 함께 사용될 수 있다. 본 발명의 화합물의 하기 살충제와의 조합 사용은 잠재적 상승작용 효과를 생성할 수 있다. 살곤충 혼합 파트너의 하기 예는 가능한 조합을 예시하기 위한 의도이지, 수득가능한 혼합물에 어떠한 제한도 부과하려는 목적이 아니다:
- [0455] M.1 하기 부류로부터의 아세틸콜린 에스테라제 (AChE) 억제제
- [0456] M.1A 카르바메이트, 예를 들어 알디카르브, 알라니카르브, 벤디오카르브, 벤투라카르브, 부토카르복심, 부톡시카르복심, 카르바릴, 카르보푸란, 카르보솔판, 에티오펜카르브, 페노부카르브, 포르메타네이트, 푸라티오카르브, 이소프로카르브, 메티오카르브, 메토밀, 메톨카르브, 옥사밀, 피리미카르브, 프로폭수르, 티오디카르브, 티오파녹스, 트리메타카르브, XMC, 크실릴카르브 및 트리아자메이트; 또는
- [0457] M.1B 유기포스페이트, 예를 들어 아세페이트, 아자메티포스, 아진포스-에틸, 아진포스메틸, 카두사포스, 클로르에톡시포스, 클로르펜빈포스, 클로르메포스, 클로르피리포스, 클로르피리포스-메틸, 쿠마포스, 시아노포스, 데메톤-S-메틸, 디아지논, 디클로르보스/ DDVP, 디크로토포스, 디메토에이트, 디메틸빈포스, 디술포톤, EPN, 에티온, 에토프로포스, 팜푸르, 페나미포스, 페니트로티온, 펜티온, 포스티아제이트, 헵테노포스, 이미시아포스, 이소펜포스, 이소프로필 0-(메톡시아미도티오-포스포릴) 살리실레이트, 이속사티온, 말라티온, 메카르밤, 메타미도포스, 메티다티온, 메빈포스, 모노크로토포스, 날레드, 오메토에이트, 옥시데메톤-메틸, 파라티온, 파라티온-메틸, 펜토에이트, 포레이트, 포살론, 포스메트, 포스파미돈, 폭심, 피리미포스-메틸, 프로페노포스, 프로페탐포스, 프로티오포스, 피라클로포스, 피리다헨티온, 퀴날포스, 술포텡, 테부피림포스, 테메포스, 테르부포스, 테트라클로르빈포스, 티오메톤, 트리아조포스, 트리클로르폰 및 바미도티온;
- [0458] M.2. GABA-게이팅 클로라이드 채널 길항제, 예컨대:
- [0459] M.2A 예를 들어 엔도솔판 또는 클로르단같은 시클로디엔 유기염소 화합물; 또는
- [0460] M.2B 예를 들어 에티프롤, 피프로닐, 플루피프롤, 피라플루프롤 및 피리프롤같은 피프롤 (페닐피라졸);
- [0461] M.3 하기 부류로부터의 나트륨 채널 조절제
- [0462] M.3A 피레트로이드, 예를 들어 아크리나트린, 알레트린, d-시스-트랜스 알레트린, d-트랜스 알레트린, 비펜트린, 비오알레트린, 비오알레트린 S-시클로펜테닐, 비올레스메트린, 시클로프로트린, 시플루트린, 베타-시플루트린, 시할로트린, 람다-시할로트린, 감마-시할로트린, 시페르메트린, 알파-시페르메트린, 베타-시페르메트린, 세타-시페르메트린, 제타-시페르메트린, 시페노트린, 델타메트린, 엠펜트린, 에스펜발레레이트, 에토펜프록스, 켈프로파트린, 켈발레레이트, 플루시트리네이트, 플루메트린, 타우-플루발리네이트, 할펜프록스, 이미프로트린, 메페르플루트린, 메토폴루트린, 페르메트린, 페노트린, 프랄레트린, 프로플루트린, 피레트린 (피레트럼), 레스메트린, 실라플루오펜, 테플루트린, 테트라메틸플루트린, 테트라메트린, 트랄로메트린 및 트랜스플루트린; 또는

- [0463] M.3B 나트륨 채널 조절제, 예컨대 DDT 또는 메톡시클로르;
- [0464] M.4 하기 부류로부터의 니코틴성 아세틸콜린 수용체 효능제 (nAChR)
- [0465] M.4A 네오니코티노이드, 예를 들어 악테아미프리트, 클로티아니딘, 디노테푸란, 이미다클로프리트, 니텐피람, 티아클로프리트 및 티아메톡삼; 또는
- [0466] M.4B 니코틴.
- [0467] M.5 스피노신 부류로부터의 니코틴성 아세틸콜린 수용체 알로스테릭 활성화제,
- [0468] 예를 들어, 스피노사드 또는 스피네토람;
- [0469] M.6 아베르멕틴 및 밀베마이신의 부류로부터의 클로라이드 채널 활성화제, 예를 들어 아바멕틴, 에마멕틴 벤조에이트, 이베르멕틴, 레피멕틴 또는 밀베멕틴;
- [0470] M.7 유충 호르몬 모방제, 예컨대
- [0471] M.7A 히드로프렌, 키노프렌 및 메토프렌같은 유충 호르몬 유사체; 또는 기타, 예컨대
- [0472] M.7B 페녹시카르브, 또는
- [0473] M.7C 피리프록시펜;
- [0474] M.8 여러가지 비-특이적 (다중-부위) 억제제, 예를 들어
- [0475] M.8A 메틸 브로마이드같은 알킬 할라이드 및 기타 알킬 할라이드, 또는
- [0476] M.8B 클로로피크린, 또는
- [0477] M.8C 술푸릴 플루오라이드, 또는
- [0478] M.8D 보락스, 또는
- [0479] M.8E 토주석;
- [0480] M.9 선택적 동시류 섭식 차단제, 예를 들어
- [0481] M.9B 피메트로진, 또는
- [0482] M.9C 플로니카미드;
- [0483] M.10 응애 성장 억제제, 예를 들어
- [0484] M.10A 클로펜테진, 헥시티아족스 및 디플로비다진, 또는
- [0485] M.10B 에톡사졸;
- [0486] M.11 곤충 중장 막의 미생물 파괴제, 예를 들어 바실루스 투링기엔시스(*bacillus thuringiensis*) 또는 바실루스 스파에리쿠스(*bacillus sphaericus*) 및 이들이 생산하는 살균성 단백질, 예컨대 바실루스 투링기엔시스 아종 이스라엘렌시스(*israelensis*), 바실루스 스파에리쿠스(*bacillus sphaericus*), 바실루스 투링기엔시스 아종 아이자와이(*aizawai*), 바실루스 투링기엔시스 아종 쿠르스타키(*kurstaki*) 및 바실루스 투링기엔시스 아종 테네브리온니스(*tenebrionis*) 또는 Bt 작물 단백질: Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1Fa, Cry2Ab, mCry3A, Cry3Ab, Cry3Bb 및 Cry34/35Ab1;
- [0487] M.12 미토콘드리아 ATP 신타제의 억제제, 예를 들어
- [0488] M.12A 디아퀀티우론, 또는
- [0489] M.12B 유기주석 살용액제, 예컨대 아조시클로틴, 시헥사틴 또는 헨부타틴 옥시드, 또는 M.12C 프로파르기트, 또는
- [0490] M.12D 테트라디폰;
- [0491] M.13 양성자 구배의 파괴를 통한 산화성 인산화의 탈커플링제, 예를 들어 클로르페나피르, DNOC 또는 술폴루라미드;

- [0492] M.14 니코틴성 아세틸콜린 수용체 (nAChR) 채널 차단제, 예를 들어 벤솔탑, 카르탑 히드로클로라이드, 티오시클람 또는 티오솔탑 나트륨같은 네레이스톡신 유사체;
- [0493] M.15 키틴 생합성 유형 0의 억제제, 예컨대, 예를 들어 비스트리플루론, 클로르플루아주론, 디플루벤주론, 플루시클록수론, 플루페녹수론, 헥사플루무론, 루페누론, 노발루론, 노비플루무론, 테플루벤주론 또는 트리플루무론 같은 벤조일우레아;
- [0494] M.16 예를 들어 부프로페진같은 키틴 생합성 유형 1의 억제제;
- [0495] M.17 예를 들어 시로마진같은 쌍시류 탈피 교란제;
- [0496] M.18 엑디손 수용체 효능제, 예컨대 디아실히드라진, 예를 들어 메톡시페노지드, 테부페노지드, 할로페노지드, 푸페노지드 또는 크로마페노지드;
- [0497] M.19 예를 들어 아미트라즈같은 옥토파민 수용체 효능제;
- [0498] M.20 미토콘드리아 복합체 III 전자 수송 억제제, 예를 들어
- [0499] M.20A 히드라메틸논, 또는
- [0500] M.20B 아세퀴노실, 또는
- [0501] M.20C 플루아크리피탐;
- [0502] M.21 미토콘드리아 복합체 I 전자 수송 억제제, 예를 들어
- [0503] M.21A METI 살용에제 및 살곤충제, 예컨대 페나자퀸, 펜피록시메이트, 피리미디펜, 피리다벤, 테부펜피라드 또는 톨펜피라드, 또는
- [0504] M.21B 로테논;
- [0505] M.22 전압-의존성 나트륨 채널 차단제, 예를 들어
- [0506] M.22A 인독사카르브, 또는
- [0507] M.22B 메타플루미존;
- [0508] M.23 아세틸 CoA 카르복실라제의 억제제, 예컨대 테트로닉 및 테트라람산 유도체, 예를 들어 스피로디클로펜, 스피로메시펜 또는 스피로테트라마트;
- [0509] M.24 미토콘드리아 복합체 IV 전자 수송 억제제, 예를 들어
- [0510] M.24A 포스핀, 예컨대 알루미늄 포스피드, 갈슘 포스피드, 포스핀 또는
- [0511] 아연 포스피드, 또는
- [0512] M.24B 시아나이드.
- [0513] M.25 미토콘드리아 복합체 II 전자 수송 억제제, 예컨대 베타-케토니트릴 유도체, 예를 들어 시에노피라펜 또는 시플루메토펴;
- [0514] M.26 디아미드 부류로부터의 리아노딘 수용체-조절제, 예컨대
- [0515] 예를 들어, 플루벤디아미드, 클로란트라닐리프롤 (리낙시피르(rynaxypyr)®), 시안트라닐리프롤 (시아지피르(cyazypyr)®), 또는
- [0516] 프탈아미드 화합물
- [0517] M.26.1: (R)-3-클로르-N1-{2-메틸-4-[1,2,2,2-테트라플루오르-1-(트리플루오르메틸)에틸]페닐}-N2-(1-메틸-2-메틸술폰에틸)프탈아미드 및
- [0518] M.26.2: (S)-3-클로르-N1-{2-메틸-4-[1,2,2,2-테트라플루오르-1-(트리플루오르메틸)에틸]페닐}-N2-(1-메틸-2-메틸술폰에틸)프탈아미드, 또는 화합물
- [0519] M.26.3: 3-브로모-N-{2-브로모-4-클로로-6-[(1-시클로프로필에틸)카르바모일]페닐}-1-(3-클로르피리딘-2-일)-1H-피라졸-5-카르복사미드, 또는 화합물

- [0520] M.26.4: 메틸-2-[3,5-디브로모-2-({[3-브로모-1-(3-클로르피리딘-2-일)-1H-피라졸-5-일]카르보닐}아미노)벤조일]-1,2-디메틸히드라진카르복실레이트;
- [0521] M.X 예를 들어 아자디라크틴, 아미도플루메트, 벤족시메이트, 비페나제이트, 브로모프로필레이트, 키노메티오네이트, 크리올라이트, 디코폴, 플루페네림, 플로메토퀸, 플루엔솔론, 플루피라디푸론, 피페로닐 부톡시드, 피리달릴, 피리플루퀴나존, 술폭사플로르같은, 미지의 또는 불확실한 작용 방식의 살근중 활성 화합물, 또는 화합물
- [0522] M.X.1: 4-[5-(3,5-디클로로-페닐)-5-트리플루오로메틸-4,5-디히드로-이속사졸-3-일]-2-메틸-N-[(2,2,2-트리플루오로-에틸카르바모일)-메틸]-벤즈아미드, 또는 화합물
- [0523] M.X.2: 시클로프로판아세트산, 1,1'-[(3S,4R,4aR,6S,6aS,12R,12aS,12bS)-4-[[2-시클로프로필아세틸]옥시]메틸]-1,3,4,4a,5,6,6a,12,12a,12b-데카히드로-12-히드록시-4,6a,12b-트리메틸-11-옥소-9-(3-피리디닐)-2H,11H-나프토[2,1-b]피라노[3,4-e]피란-3,6-디일] 에스테르, 또는 화합물
- [0524] M.X.3: 11-(4-클로로-2,6-디메틸페닐)-12-히드록시-1,4-디옥사-9-아자디스피로[4.2.4.2]-테트라데스-11-엔-10-온, 또는 화합물
- [0525] M.X.4: 3-(4'-플루오로-2,4-디메틸비페닐-3-일)-4-히드록시-8-옥사-1-아자스피로[4.5]데스-3-엔-2-온, 또는 화합물
- [0526] M.X.5: 1-[2-플루오로-4-메틸-5-[(2,2,2-트리플루오로에틸)술페닐]페닐]-3-(트리플루오로메틸)-1H-1,2,4-트리아졸-5-아민, 또는 바실루스 피르무스(*Bacillus firmus*) 기체의 활성제 (보티보(Votivo), I-1582).
- [0527] 상기 열거된 군 M의 상업적으로 입수가능한 화합물은 다른 공개문헌 중 문헌 [The Pesticide Manual, 15th Edition, C. D. S. Tomlin, British Crop Protection Council (2011)]에서 발견될 수 있다.
- [0528] 프탈아미드 M.26.1 및 M.26.2는 둘 다 WO 2007/101540으로부터 공지되어 있다. 안트라닐아미드 M.26.3은 WO2005/077943에 기재되어 있다. 히드라지드 화합물 M.26.4는 WO 2007/043677에 기재되어 있다. 퀴놀린 유도체 플로메토퀸은 WO2006/013896에 나타나 있다. 아미노푸라논 화합물 플루피라디푸론은 WO 2007/115644로부터 공지되어 있다. 술폭시민 화합물 술폭사플로르는 WO2007/149134로부터 공지되어 있다. 이속사졸린 화합물 M.X.1은 WO2005/085216에 기재되어 있다. 피리피로펜 유도체 M.X.2는 WO 2006/129714에 기재되어 있다. 스피로케탈-치환된 시클릭 케토에놀 유도체 M.X.3은 WO2006/089633으로부터 공지되어 있고, 비페닐-치환된 스피로시클릭 케토에놀 유도체 M.X.4는 WO2008/067911로부터 공지되어 있다. 최종적으로 트리아조일페닐술페이드 유사 M.X.5는 WO2006/043635에 기재되어 있고, 바실루스 피르무스 기체의 생물학적 방제제는 WO2009/124707에 기재되어 있다.
- [0529] 본 발명에 따른 화합물과 함께 사용될 수 있는 하기 목록 F의 활성 물질은 가능한 조합을 예시하기 위한 의도이지, 이를 제한하는 것은 아니다:
- [0530] F.I) 호흡 억제제
- [0531] F.I-1) Qo 부위에서의 복합체 III의 억제제:
- [0532] 스트로빌루린: 아족시스트로빈, 쿠메톡시스트로빈, 쿠목시스트로빈, 디목시스트로빈, 에네스트로부린, 플루옥사스트로빈, 크레속심-메틸, 메토미노스트로빈, 오리사스트로빈, 피콕시스트로빈, 피라클로스트로빈, 피라메토스트로빈, 피라옥시스트로빈, 피리벤카르브, 트리클로피리카르브/클로로딘카르브, 트리플록시스트로빈, 2-[2-(2,5-디메틸-페녹시메틸)-페닐]-3-메톡시-아크릴산 메틸 에스테르 및 2-(2-(3-(2,6-디클로로페닐)-1-메틸-알릴리덴아미노옥시메틸)-페닐)-2-메톡시아미노-N 메틸-아세트아미드;
- [0533] 옥사졸리딘디온 및 이미다졸리논: 파목사돈, 페나미돈;
- [0534] F.I-2) 복합체 II의 억제제 (예를 들어, 카르복시아미드):
- [0535] 카르복시아닐리드: 베노다닐, 빅사펜, 보스칼리드, 카르복신, 펜푸람, 펜헥사미드, 플루오피람, 플루톨라닐, 푸라메트피르, 이소피라잠, 이소티아닐, 메프로닐, 옥시카르복신, 펜플루펜, 펜티오피라드, 세탁산, 테클로프탈람, 티플루자미드, 티아디닐, 2-아미노-4-메틸-티아졸-5-카르복시아닐리드, N-(3',4',5'-트리플루오로비페닐-2-일)-3-디플루오로메틸-1-메틸-1H-피라졸-4-카르복시아미드,

N-(4'-트리플루오로메틸티오비페닐-2-일)-3-디플루오로메틸-1-메틸-1H-피라졸-4-카르복스아미드, N-(2-(1,3,3-트리메틸-부틸)-페닐)-1,3-디메틸-5-플루오로-1H-피라졸-4-카르복스아미드, 3-(디플루오로메틸)-1-메틸-N-(1,1,3-트리메틸인단-4-일)피라졸-4-카르복스아미드, 3-(트리플루오로메틸)-1-메틸-N-(1,1,3-트리메틸인단-4-일)피라졸-4-카르복스아미드, 1,3-디메틸-N-(1,1,3-트리메틸인단-4-일)피라졸-4-카르복스아미드, 3-(트리플루오로메틸)-1,5-디메틸-N-(1,1,3-트리메틸인단-4-일)피라졸-4-카르복스아미드, 3-(디플루오로메틸)-1,5-디메틸-N-(1,1,3-트리메틸인단-4-일)피라졸-4-카르복스아미드 및 1,3,5-트리메틸-N-(1,1,3-트리메틸인단-4-일)피라졸-4-카르복스아미드;

- [0536] F.I-3) Qi 부위에서의 복합체 III의 억제제: 시아조파미드, 아미술브롬, 3S,6S,7R,8R)-3-[[3-히드록시-4-메톡시-2-피리디닐]카르보닐]아미노]-6-메틸-4,9-디옥소-8-(페닐메틸)-1,5-디옥소난-7-일 2-메틸프로파노에이트;
- [0537] F.I-4) 기타 호흡 억제제 (복합체 I, 탈커플링제) 디플루메토립; 테크나젠; 페림존; 아메톡트라딘; 실티오팜; 니프로페닐 유도체: 비나파크틸, 디노부톤, 디노캡, 플루아지남, 니트르탈-이소프로필, 유기금속 화합물: 펜틴 염, 예컨대 펜틴-아세테이트, 펜틴 클로라이드 또는 펜틴 히드록시드;
- [0538] F.II) 스테롤 생합성 억제제 (SBI 살진균제)
- [0539] F.II-1) C14 데메틸라제 억제제 (DMI 살진균제, 예를 들어 트리아졸, 이미다졸)
- [0540] 트리아졸: 아자코나졸, 비테르타놀, 브로무코나졸, 시프로코나졸, 디페노코나졸, 디니코나졸, 디니코나졸-M, 에폭시코나졸, 펜부코나졸, 플루퀸코나졸, 플루실라졸, 플루트리아폴, 헥사코나졸, 이미벤코나졸, 이프코나졸, 메트코나졸, 미클로부타닐, 파클로부트라졸, 펜코나졸, 프로피코나졸, 프로티오코나졸, 시메코나졸, 테부코나졸, 테트라코나졸, 트리아디메폰, 트리아디메놀, 트리티코나졸, 유니코나졸;
- [0541] 이미다졸: 이마잘릴, 페푸라조에이트, 옥스포코나졸, 프로클로라즈, 트리플루미졸;
- [0542] 피리미딘, 피리딘 및 피페라진: 페나리몰, 누아리몰, 피리페녹스, 트리포린, 1-[rel-(2S;3R)-3-(2-클로로페닐)-2-(2,4-디플루오로페닐)-옥시라닐메틸]-5-티오시아네이트-1H-[1,2,4]트리아졸, 2-[rel-(2S;3R)-3-(2-클로로페닐)-2-(2,4-디플루오로페닐)-옥시라닐메틸]-2H-[1,2,4]트리아졸-3-티올;
- [0543] F.II-2) 델타14-리덕타제 억제제 (아민, 예를 들어 모르폴린, 피페리딘)
- [0544] 모르폴린: 알디모르프, 도데모르프, 도데모르프-아세테이트, 펜프로피모르프, 트리데모르프;
- [0545] 피페리딘: 펜프로피딘, 피페탈린; 스피로케탈아민: 스피록사민;
- [0546] F.II-3) 3-케토 리덕타제의 억제제: 히드록시아닐리드: 펜헥사미드;
- [0547] F.III) 핵산 합성 억제제
- [0548] F.III-1) RNA, DNA 합성
- [0549] 페닐아미드 또는 아실 아미노산 살진균제: 베날락실, 베날락실-M, 키랄락실, 메탈락실, 메탈락실-M (메페녹삼), 오프레이스, 옥사디실;
- [0550] 이속사졸 및 이소티아졸론: 히벡사졸, 옥틸리논;
- [0551] F.III-2) DNA 토포이소머라제 억제제: 옥솔린산;
- [0552] F.III-3) 뉴클레오티드 대사 (예를 들어, 아데노신-데아미나제), 히드록시 (2-아미노)-피리미딘: 부피리메이트;
- [0553] F.IV) 세포 분열 및 또는 세포골격 억제제
- [0554] F.IV-1) 튜블린 억제제: 벤즈이미다졸 및 티오파네이트: 베노밀, 카르벤다짐, 푸베리다졸, 티아벤다졸, 티오파네이트-메틸;
- [0555] 트리아졸로피리미딘: 5-클로로-7-(4-메틸피페리딘-1-일)-6-(2,4,6-트리플루오로페닐)-[1,2,4]트리아졸로[1,5a]피리미딘;
- [0556] F.IV-2) 기타 세포 분열 억제제
- [0557] 벤즈아미드 및 페닐 아세트아미드: 디에토펜카르브, 에타복삼, 펜시쿠론, 플루오피콜리드, 족사미드;
- [0558] F.IV-3) 액틴 억제제: 벤조페논: 메트라페논;

- [0559] F.V) 아미노산 및 단백질 합성 억제제
- [0560] F.V-1) 메티오닌 합성 억제제 (아닐리노-피리미딘)
- [0561] 아닐리노-피리미딘: 시프로디닐, 메파니피림, 니트라피린, 피리메타닐;
- [0562] F.V-2) 단백질 합성 억제제 (아닐리노-피리미딘)
- [0563] 항생제: 블라스티시딘-S, 카수가마이신, 카수가마이신 히드로클로라이드-수화물, 밀디오마이신, 스트렙토마이신, 옥시테트라시클린, 폴리옥신, 발리다마이신 A;
- [0564] F.VI) 신호 전달 억제제
- [0565] F.VI-1) MAP / 히스티딘 키나제 억제제 (예를 들어, 아닐리노-피리미딘)
- [0566] 디카르복스이미드: 플루오로이미드, 이프로디온, 프로시미돈, 빈클로졸린;
- [0567] 페닐피롤: 펜피클로닐, 플루디옥소닐;
- [0568] F.VI-2) G 단백질 억제제: 퀴놀린: 퀴녹시펜;
- [0569] F.VII) 지질 및 막 합성 억제제
- [0570] F.VII-1) 인지질 생합성 억제제
- [0571] 유기인 화합물: 에디헨포스, 이프로벤포스, 피라조포스;
- [0572] 디티올란: 이소프로티올란;
- [0573] F.VII-2) 지질 과산화: 방향족 탄화수소: 디클로란, 키토젠, 테크나젠, 톨클로포스-메틸, 비페닐, 클로로네브, 에트리디아졸;
- [0574] F.VII-3) 카르복실 산 아마이드 (CAA 살진균제)
- [0575] 신남산 또는 만델산 아마이드: 디메토모르프, 플루모르프, 만디프로아미드, 피리모르프;
- [0576] 발린아미드 카르바메이트: 벤티아발리카르브, 이프로발리카르브, 피리벤카르브, 발리페날레이트 및 N-(1-(1-(4-시아노-페닐)에탄술포닐)-부트-2-일) 카르바산-(4-플루오로페닐) 에스테르;
- [0577] F.VII-4) 세포 막 투과성 및 지방산에 영향을 주는 화합물
- [0578] 1-[4-[4-[5-(2,6-디플루오로페닐)-4,5-디히드로-3-이속사졸릴]-2-티아졸릴]-1-피페리디닐]-2-[5-메틸-3-(트리플루오로메틸)-1H-피라졸-1-일]에타논, 카르바메이트: 프로파모카르브-히드로클로라이드 프로파모카르브,
- [0579] F.VIII) 다중 부위 작용을 갖는 억제제
- [0580] F.VIII-1) 무기 활성 물질: 보르도 혼합물, 아세트산구리, 수산화구리, 옥시염화구리, 염기성 황산구리, 황;
- [0581] F.VIII-2) 티오-및 디티오카르바메이트: 페르밤, 만코제브, 마네브, 메탐, 메타술포카르브, 메티람, 프로피네브, 티람, 지네브, 지람;
- [0582] F.VIII-3) 유기염소 화합물 (예를 들어, 프탈아미드, 술폰아미드, 클로로니트릴):
- [0583] 아닐라진, 클로로탈로닐, 캅타폴, 캅탄, 폴페트, 디클로플루아니드, 디클로로펜, 플루술폰아미드, 헥사클로로벤젠, 펜타클로로페놀 및 그의 염, 프탈리드, 톨릴플루아니드, N-(4-클로로-2-니트로-페닐)-N-에틸-4-메틸-벤젠술폰아미드;
- [0584] F.VIII-4) 구아니딘 및 기타: 구아니딘, 도딘, 도딘 유리 염기, 구아자틴, 구아자틴-아세테이트, 이미녹타딘, 이미녹타딘-트리아세테이트, 이미녹타딘-트리스(알베실레이트), 2,6-디메틸-1H,5H-[1,4]디티아노[2,3-c:5,6-c']디피롤-1,3,5,7(2H,6H)-테트라온;
- [0585] F.VIII-5) 안트라퀴논: 디티아논;
- [0586] F.IX) 세포벽 합성 억제제
- [0587] F.IX-1) 글루칸 합성의 억제제: 발리다마이신, 폴리옥신 B;

- [0588] F.IX-2) 멜라닌 합성 억제제: 피로퀼론, 트리시클라졸, 카르프로파미드, 디시클로메트, 페녹사닐;
- [0589] F.X) 식물 방어 유도제
- [0590] F.X-1) 살리실산 경로: 아시벤졸라르-S-메틸;
- [0591] F.X-2) 기타: 프로베나졸, 이소티아닐, 티아디닐, 프로헥사디온-갈슘;
- [0592] 포스포네이트: 포세틸, 포세틸-알루미늄, 아인산 및 그의 염;
- [0593] F.XI) 미지의 작용 방식: 브로노폴, 키노메티오네이트, 시플루페나미드, 시목사닐, 다조메트, 데바카르브, 디클로메진, 디펜조퀴트, 디펜조퀴트-메틸술페이트, 디페닐아민, 플루메토베르, 플루솔파미드, 플루티아닐, 메타솔포카르브, 옥신-구리, 프로퀴나지드, 테부플로퀼, 테클로프탈람, 트리아족시드, 2-부톡시-6-아이오도-3-프로필크로멘-4-온, N-(시클로프로필메톡시이미노-(6-디플루오로-메톡시-2,3-디플루오로-페닐)-메틸)-2-페닐 아세트아미드, N'-(4-(4-클로로-3-트리플루오로메틸-페녹시)-2,5-디메틸-페닐)-N-에틸-N 메틸 포름아미딘, N'-(4-(4-플루오로-3-트리플루오로메틸-페녹시)-2,5-디메틸-페닐)-N-에틸-N-메틸 포름아미딘, N'-(2-메틸-5-트리플루오로메틸-4-(3-트리메틸실라닐-프로폭시)-페닐)-N-에틸-N-메틸 포름아미딘, N'-(5-디플루오로메틸-2-메틸-4-(3-트리메틸실라닐-프로폭시)-페닐)-N-에틸-N-메틸 포름아미딘, 2-{1-[2-(5-메틸-3-트리플루오로메틸-피라졸-1-일)-아세틸]-피페리딘-4-일}-티아졸-4-카복실산 메틸-(1,2,3,4-테트라히드로-나프탈렌-1-일)-아미드, 2-{1-[2-(5-메틸-3-트리플루오로메틸-피라졸-1-일)-아세틸]-피페리딘-4-일}-티아졸-4-카복실산 메틸-(R)-1,2,3,4-테트라히드로-나프탈렌-1-일-아미드, 메톡시-아세트산 6-tert-부틸-8-플루오로-2,3-디메틸-퀴놀린-4-일 에스테르 및 N-메틸-2-{1-[5-메틸-3-트리플루오로메틸-1H-피라졸-1-일]-아세틸]-피페리딘-4-일}-N-[(1R)-1,2,3,4-테트라히드로-나프탈렌-1-일]-4-티아졸카복사미드, 3-[5-(4-클로로-페닐)-2,3-디메틸-이속사줄리딘-3-일]-피리딘, 피리속사줄, 5-아미노-2-이소프로필-3-옥소-4-오르토-톨릴-2,3-디히드로-피라졸-1-카르보티오산 S-알릴 에스테르, N-(6-메톡시-피리딘-3-일) 시클로프로판카복실산 아미드, 5-클로로-1-(4,6-디메톡시-피리미딘-2-일)-2-메틸-1H-벤조이미다졸, 2-(4-클로로-페닐)-N-[4-(3,4-디메톡시-페닐)-이속사줄-5-일]-2-프로프-2-이닐옥시-아세트아미드;
- [0594] F.XI) 성장 조절제: 아브시스산, 아미도클로르, 안시미돌, 6-벤질아미노퓨린, 브라시놀리드, 부트랄린, 클로르메퀴트 (클로르메퀴트 클로라이드), 염화콜린, 시클라닐리드, 다미노지드, 디케굴락, 디메티핀, 2,6-디메틸퓨리딘, 에테폰, 플루메탈린, 플루르프리미돌, 플루티아세트, 포르클로르페누론, 지베렐산, 이나벤피드, 인돌-3-아세트산, 말레산 히드라지드, 메플루이디드, 메피퀴트 (메피퀴트 클로라이드), 나프탈렌아세트산, N-6-벤질아데닌, 파클로부트라졸, 프로헥사디온 (프로헥사디온-갈슘), 프로히드로자스몬, 티디아주론, 트리아헨테놀, 트리부틸 포스포트리티오에이트, 2,3,5-트리-아이오도벤조산, 트리넥사팍-에틸 및 유니코나졸;
- [0595] F.XII) 생물학적 방제제
- [0596] 항진균 생물방제제: NRRL 번호 B-21661의 바실루스 서브틸리스(Bacillus subtilis) 균주 (예를 들어, 아그라퀘스트, 인크.(AgraQuest, Inc., 미국)로부터의 랍소디(Rhapsody)®, 세레나데(Serenade)® MAX 및 세레나데® ASO), NRRL 번호 B-30087의 바실루스 푸밀루스(Bacillus pumilus) 균주 (예를 들어, 아그라퀘스트, 인크. (미국)로부터의 소나타(Sonata)® 및 발라드(Ballad)® 플러스), 울로클라디움 오우데만시이(Ulocladium oudemansii) (예를 들어, 보트리젠 리미티드(BotriZen Ltd., 뉴질랜드)로부터의 제품 보트리-젠(Botry-Zen)), 키토산 (예를 들어, 보트리젠 리미티드 (뉴질랜드)로부터의 아모르-젠(Armour-Zen)).
- [0597] 본 발명의 화합물은 그의 활성으로 인해 무척추동물 해충을 방제하는데 사용될 수 있다.
- [0598] 무척추동물 해충 ("동물 해충"으로도 또한 지칭됨), 특히 절지동물 해충, 예컨대 곤충류 및 거미류, 및 선충류, 식물, 식물이 성장하거나 성장할 수 있는 토양 또는 물은 당업계에 공지된 임의의 적용 방법에 의해 본 발명의 화학식 I의 화합물 또는 그의 염 또는 그를 포함하는 조성물(들)과 접촉될 수 있다. 이 경우에, "접촉"은 직접적 접촉 (화합물/조성물을 동물 해충 또는 식물 - 전형적으로 식물의 잎, 줄기 또는 뿌리에 직접적으로 적용함) 및 간접적 접촉 (화합물/조성물을 동물 해충 또는 식물의 생육지에 적용함) 둘 다를 포함한다.
- [0599] 화학식 I의 화합물 또는 그의 염 또는 그를 포함하는 살충 조성물은 성장 중인 식물 및 작물을 살충 유효량의 화학식 I의 화합물과 접촉시킴으로써 동물 해충, 특히 곤충류, 진드기류 또는 거미류에 의한 공격 또는 침입으로부터 식물/작물을 보호하기 위해 사용될 수 있다. 용어 "작물"은 성장 중인 작물 및 수확된 작물 둘 다를 지칭한다.
- [0600] 본 발명의 화합물 및 그를 포함하는 조성물은 다양한 재배 식물, 예컨대 곡류, 뿌리 작물, 오일 작물, 채소, 향

신료, 관상식물, 예를 들어 듀럼 및 기타 밀, 보리, 귀리, 호밀, 옥수수 (사료용 옥수수 및 당 옥수수 / 사탕 옥수수 및 가축사료용 옥수수), 대두, 오일 작물, 겨자와 식물, 목화, 해바라기, 바나나, 벼, 유지종자 평지, 순무 평지, 사탕무, 사료용 비트, 가지, 감자, 목초, 풀, 잔디, 사료용 목초, 토마토, 리크, 호박/스퀴시, 양배추, 양상추, 후추, 오이, 멜론, 브라시카 종, 멜론, 콩, 완두콩, 마늘, 양파, 당근, 피경 식물, 예컨대 감자, 사탕수수, 담배, 포도, 페튜니아, 제라늄/펠라르고늄, 팬지 및 봉선화의 종자 상에서 다수의 곤충류를 방제하는데 특히 중요하다.

- [0601] 본 발명의 화합물은 무척추동물 해충, 특히 곤충류, 또는 곤충류의 공격으로부터 보호하고자 하는 식물, 식물 번식 재료, 예컨대 종자, 토양, 표면, 물질 또는 공간을 살충 유효량의 활성 화합물로 처리함으로써 그 자체로 또는 조성물의 형태로 사용된다. 적용은 곤충류에 의한 식물, 식물 번식 재료, 예컨대 종자, 토양, 표면, 물질 또는 공간의 감염 전에 및 감염 후에 둘 다 수행할 수 있다.
- [0602] 본 발명은 또한 무척추동물 해충, 그의 서식지, 번식지, 먹이 공급지, 동물 해충이 성장 중이거나 성장할 수 있는 재배 식물, 종자, 토양, 영역, 물질 또는 환경, 또는 무척추동물 해충 공격 또는 침입으로부터 보호할 물질, 식물, 종자, 토양, 표면 또는 공간을 살충 유효량의 하나 이상의 활성 화합물 I 또는 그의 염의 혼합물과 접촉시키는 것을 포함하는, 무척추동물 해충을 퇴치하는 방법을 포함한다. 추가로, 무척추동물 해충은 표적 해충, 그의 먹이 공급지, 서식지, 번식지 또는 그의 장소를 살충 유효량의 화학식 I의 화합물 또는 그의 염과 접촉시킴으로써 방제될 수 있다. 이 경우에, 적용은 해충에 의한 생육지, 성장 중인 작물 또는 수확된 작물의 감염 전에 또는 후에 수행될 수 있다.
- [0603] 본 발명의 화합물은 또한 해충의 발생이 예상되는 장소에 예방용으로 적용될 수 있다.
- [0604] 화학식 I의 화합물은 또한 식물을 살충 유효량의 화학식 I의 화합물과 접촉시킴으로써 무척추동물 해충에 의한 공격 또는 침입으로부터 성장 중인 식물을 보호하는데 사용될 수 있다. 이 경우에, "접촉"은 직접적 접촉 (화합물/조성물을 해충 및/또는 식물 - 전형적으로 식물의 잎, 줄기 또는 뿌리에 직접적으로 적용함) 및 간접적 접촉 (화합물/조성물을 해충 및/또는 식물의 생육지에 적용함) 둘 다를 포함한다.
- [0605] "생육지"는 해충 또는 기생충이 성장 중이거나 성장할 수 있는 서식지, 번식지, 식물, 종자, 토양, 영역, 물질 또는 환경을 의미한다.
- [0606] 용어 "식물 번식 재료"는 식물의 모든 생식부, 예컨대 종자, 및 식물의 증식에 사용될 수 있는 영양 식물 재료, 예컨대 삼목 및 피경 (예를 들어, 감자)을 지칭하는 것으로 이해된다. 이는 종자, 뿌리, 과일, 피경, 구근, 근경, 싹, 순 및 식물의 다른 부분을 포함한다. 발아 후 또는 토양으로부터의 출아 후 이식되는 묘목 및 어린 식물이 또한 포함될 수 있다. 이들 식물 번식 재료는 재식 또는 이식시에 또는 그 전에 식물 보호 화합물로 예방적으로 처리될 수 있다.
- [0607] 용어 "재배 식물"은, 육종, 돌연변이유발 또는 유전 공학에 의해 변형된 식물을 포함하는 것으로 이해된다. 유전자 변형 식물은, 유전 물질이 재조합 DNA 기술의 이용에 의해 변형되어 천연 환경 하에 교배, 돌연변이 또는 천연 재조합으로 용이하게 획득될 수 없는 식물이다. 전형적으로, 하나 이상의 유전자가 식물의 특정 특성을 개선하기 위해 유전자 변형 식물의 유전 물질에 통합된다. 이러한 유전자 변형은 또한, 예를 들어 글리코실화 또는 중합체 부가에 의한 단백질(들) (올리고- 또는 폴리펩티드)의 표적화된 번역-후 변형, 예컨대 프레닐화, 아세틸화 또는 파르네실화된 모이어티 또는 PEG 모이어티를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다 (예를 들어, 문헌 [Biotechnol Prog. 2001 Jul-Aug;17(4):720-8., Protein Eng Des Sel. 2004 Jan;17(1):57-66, Nat Protoc. 2007;2(5): 1225-35., Curr Opin Chem Biol. 2006 Oct;10(5):487-91. Epub 2006 Aug 28., Biomaterials. 2001 Mar;22(5):405-17, Bioconjug Chem. 2005 Jan-Feb;16(1):113-21]에 개시된 바와 같음).
- [0608] 용어 "재배 식물"은 또한 통상적인 육종 또는 유전 공학 방법의 결과로서 특정 부류의 제조제, 예컨대 히드록시-페닐피루베이트 디옥시게나아제 (HPPD) 억제제; 아세토락테이트 신타제 (ALS) 억제제, 예컨대 스투포닐 우레아 (예를 들어, US 6,222,100, WO 01/82685, WO 00/26390, WO 97/41218, WO 98/02526, WO 98/02527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073 참조) 또는 이미다졸리논 (예를 들어, US 6,222,100, WO 01/82685, WO 00/26390, WO 97/41218, WO 98/02526, WO 98/02527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073 참조); 에놀피루빌시킴에이트-3-포스페이트 신타제 (EPSPS) 억제제, 예컨대 글리포세이트 (예를 들어, WO 92/00377 참조); 글루타민 신타제 (GS) 억제제, 예컨대 글루포시네이트 (예를 들어, EP-A-0242236, EP-A-242246 참조) 또는 옥시닐 제조제 (예를 들어, US 5,559,024 참조)의 적용에 대해 내성이 생긴 식물을 포함하는 것으로 이해된다. 여러 재배 식물이 통상의 육종

방법 (돌연변이유발)에 의해 제조제에 대한 저항성을 갖게 되며, 예를 들어 클리어필드(Clearfield)® 여름 평지 (카놀라)는 이미다졸리논, 예컨대 이마자목스에 대해 저항성을 갖는다. 재배 식물, 예컨대 대두, 목화, 옥수수, 비트 및 평지에 글리포세이트 및 글루포시네이트와 같은 제조제에 대한 저항성을 부여하기 위해 유전 공학 방법이 이용되어 왔으며, 그 중 일부는 상표명 라운드업레디(RoundupReady)® (글리포세이트) 및 리버티링크(LibertyLink)® (글루포시네이트)로 상업적으로 입수가 가능하다.

[0609] 용어 "재배 식물"은 재조합 DNA 기술을 이용하여 하나 이상의 살균성 단백질, 특히 박테리아 속 바실루스, 특히 바실루스 투링기엔시스로부터 공지된 것들, 예컨대 δ -내독소, 예를 들어 CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) 또는 Cry9c; 식물성 살균성 단백질 (VIP), 예를 들어 VIP1, VIP2, VIP3 또는 VIP3A; 박테리아 집락형성 선충류, 예를 들어 포토랍두스(Photorhabdus) 종 또는 크세노랍두스(Xenorhabdus) 종의 살균성 단백질; 동물에 의해 생성되는 독소, 예컨대 전갈 독소, 거미 독소, 말벌 독소 또는 다른 곤충-특이적 신경독소; 진균에 의해 생성되는 독소, 예컨대 스트렙토미세스(Streptomyces) 독소, 식물 렉틴, 예컨대 완두콩 또는 보리 렉틴; 응집소; 프로테아나제 억제제, 예컨대 트립신 억제제, 세린 프로테아제 억제제, 파타틴, 시스타틴 또는 파파인 억제제; 리보솜-불활성화 단백질 (RIP), 예컨대 리신, 옥수수-RIP, 아브린, 루핀, 사포린 또는 브리오딘; 스테로이드 대사 효소, 예컨대 3-히드록시스테로이드 옥시다제, 액디스테로이드-IDP-글리코실-트랜스퍼라제, 콜레스테롤 옥시다제, 액디손 억제제 또는 HMG-CoA-리덕타제; 이온 채널 차단제, 예컨대 나트륨 또는 칼슘 채널 차단제; 유충 호르몬 에스테라제; 이노 호르몬 수용체 (헬리코키닌 수용체); 스틸벤 신타제, 비벤질 신타제, 키티나제 또는 글루카나제를 합성할 수 있는 식물을 또한 포함하는 것으로 이해해야 한다. 본 발명의 문맥에서 이들 살균성 단백질 또는 독소는 또한 명백히 전구-독소, 하이브리드 독소, 말단절단되거나 또는 달리 변형된 단백질로서 이해해야 한다. 하이브리드 단백질은 단백질 도메인의 신규 조합을 특징으로 한다 (예를 들어, WO 02/015701 참조). 이러한 독소 또는 이러한 독소를 합성할 수 있는 유전자-변형 식물의 추가의 예는, 예를 들어 EP-A 374 753, WO 93/007278, WO 95/34656, EP-A 427 529, EP-A 451 878, WO 03/018810 및 WO 03/052073에 개시되어 있다. 이러한 유전자 변형 식물을 생성하는 방법은 일반적으로 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 상기 언급된 공개문헌에 기재되어 있다. 유전자 변형 식물에 함유된 이들 살균성 단백질은, 이들 단백질을 생성하는 식물을, 특정 분류학상 군의 절지동물류, 특히 딱정벌레류 (딱정벌레목), 파리류 (파리목) 및 나비류 및 나방류 (인시목) 및 식물 기생 선충류 (선형동물문)로부터의 유해 해충으로부터 보호한다.

[0610] 용어 "재배 식물"은, 재조합 DNA 기술을 이용하여 박테리아성, 바이러스성 또는 진균 병원체에 대한 식물의 내성 또는 저항성을 증가시키기 위한 하나 이상의 단백질을 합성할 수 있는 식물을 또한 포함하는 것으로 이해해야 한다. 이러한 단백질의 예는 소위 "발병기전-관련 단백질" (PR 단백질, 예를 들어 EP-A 0 392 225 참조), 식물 질병 내성 유전자 (예를 들어, 멕시코 야생 감자 솔라눔 불보카스타눔(Solanum bulbocastanum)으로부터 유래된 피토프thora 인페스탄스(Phytophthora infestans)에 대해 작용하는 내성 유전자를 발현하는 감자 재배품종) 또는 T4-리소자임 (예를 들어, 에르위니아 아밀보라(Erwinia amylovora)와 같은 박테리아에 대해 증가된 내성을 갖는 이들 단백질을 합성할 수 있는 감자 재배품종)이다. 이러한 유전자 변형 식물을 생성하는 방법은 일반적으로 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 상기 언급된 공개문헌에 기재되어 있다.

[0611] 용어 "재배 식물"은 재조합 DNA 기술을 이용하여 식물의 생산성 (예를 들어, 바이오 매스 생산, 곡실 수확량, 진분 함량, 오일 함량 또는 단백질 함량), 가뭄, 염분 또는 다른 성장-제한 환경적 요인에 대한 저항성 또는 해충 및 진균성, 박테리아성 또는 바이러스성 병원체에 대한 저항성을 증가시키기 위한 하나 이상의 단백질을 합성할 수 있는 식물을 또한 포함하는 것으로 이해해야 한다.

[0612] 용어 "재배 식물"은, 재조합 DNA 기술을 이용하여 구체적으로 인간 또는 동물의 영양을 개선하는 내용물의 변경된 양의 물질 또는 이러한 내용물의 신규 물질을 함유하는 식물, 예를 들어 건강-증진 장쇄 오메가-3 지방산 또는 불포화 오메가-9 지방산을 생성하는 오일 작물 (예를 들어, 넥세라(Nexera)® 평지)을 또한 포함하는 것으로 이해해야 한다.

[0613] 용어 "재배 식물"은 또한 재조합 DNA 기술을 이용하여 구체적으로 원료 생산을 개선하는 내용물의 변경된 양의 물질 또는 이러한 내용물의 신규 물질을 함유하는 식물, 예를 들어 증가된 양의 아밀로펙틴을 생산하는 감자 (예를 들어, 암플로라(Amflora)® 감자)를 포함하는 것으로 이해해야 한다.

[0614] 일반적으로, "살충 유효량"은 괴사, 사멸, 지연, 예방, 및 제거, 파괴 또는 다른 방식의 표적 유기체의 발생 및 활성 감소의 효과를 포함하는, 성장에 대한 관찰가능한 효과를 달성하는데 필요한 활성 성분의 양을 의미한다. 살충 유효량은 본 발명에서 사용되는 다양한 화합물/조성물에 따라 달라질 수 있다. 조성물의 살충 유효량은

또한 우세한 조건, 예컨대 목적하는 살충 효과 및 지속기간, 기후, 표적 종, 생육지, 적용 방식 등에 따라 달라질 것이다.

- [0615] 토양 처리의 경우에 또는 해충 주거지 또는 등지로의 적용의 경우에, 활성 성분의 양은 100 m²당 0.0001 내지 500 g, 바람직하게는 100 m²당 0.001 내지 20 g의 범위이다.
- [0616] 물질의 보호에서의 통상적 적용률은, 예를 들어 처리되는 물질 m²당 활성 화합물 0.01 g 내지 1000 g, 바람직하게는 m²당 0.1 g 내지 50 g이다.
- [0617] 물질의 함침에 사용하기 위한 살곤충 조성물은 전형적으로, 1종 이상의 방충제 및/또는 살곤충제를 0.001 내지 95 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 45 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 25 중량% 함유한다.
- [0618] 작물 처리에 사용하는 경우에, 본 발명의 활성 성분의 적용률은 헥타르 당 0.1 g 내지 4000 g, 바람직하게는 헥타르 당 25 g 내지 600 g, 보다 바람직하게는 헥타르 당 50 g 내지 500 g의 범위일 수 있다.
- [0619] 화학식 I의 화합물은 접촉 (토양, 유리, 벽, 침대 모기장, 카펫, 식물 부분 또는 동물 부분을 포함), 및 섭취 (미끼 또는 식물 부분) 둘 다를 통해 효과적이다.
- [0620] 본 발명의 화합물은 또한 비-작물 곤충류 해충, 예컨대 개미류, 흰개미류, 말벌류, 파리류, 모기류, 귀뚜라미류 또는 바퀴벌레에 대해 적용될 수 있다. 상기 비-작물 해충에 대해 사용하는 경우에, 화학식 I의 화합물은 바람직하게는 미끼 조성물로 사용된다.
- [0621] 미끼는 액체, 고체 또는 반고체 제제 (예를 들어, 겔)일 수 있다. 고체 미끼는 각각의 적용에 적합한 다양한 형상 및 형태, 예를 들어 과립, 블록, 스틱, 디스크로 형성될 수 있다. 액체 미끼는 적절하게 적용되도록 보장하는 다양한 장치, 예를 들어 개방 용기, 스프레이 장치, 액적 공급원 또는 증발 공급원 내에 충전될 수 있다. 겔은 수성 또는 유성 매트릭스 기재일 수 있고, 점착성, 수분 보유성 또는 노화 특성의 관점에서 특정한 필수품으로 제제화될 수 있다.
- [0622] 조성물에 사용되는 미끼는 곤충류, 예컨대 개미류, 흰개미류, 말벌류, 파리류, 모기류, 귀뚜라미류 등 또는 바퀴벌레가 이를 먹도록 자극하기에 충분히 유인적인 생성물이다. 유인성은 섭식 자극제 또는 성 페로몬의 사용으로 조작될 수 있다. 식품 자극제는, 예를 들어 비제한적으로 동물 및/또는 식물 단백질 (육분, 어분 또는 혈분, 곤충 부분, 난황)로부터, 동물성 및/또는 식물성 지방 및 오일, 또는 모노-, 올리고- 또는 폴리오르가노사카라이드로부터, 특히 수크로스, 락토스, 프룩토스, 텍스트로스, 글루코스, 전분, 펙틴 또는 심지어 당밀 또는 벌꿀로부터 선택된다. 과실, 작물, 식물, 동물, 곤충, 또는 그의 특정 부분의 신선하거나 또는 부패한 부분이 또한 섭식 자극제로서 작용할 수도 있다. 성 페로몬은 보다 곤충 특이적인 것으로 공지되어 있다. 구체적인 페로몬은 문헌에 기재되어 있고, 당업자에게 공지되어 있다.
- [0623] 미끼 조성물 중에 사용되는 경우에, 통상적인 활성 성분의 함량은 0.001 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.001 중량% 내지 5 중량%의 활성 화합물이다.
- [0624] 에어로졸 (예를 들어, 분무 캔 내), 오일 스프레이 또는 펌프 스프레이로서의 화학식 I의 화합물의 제제는 파리류, 벼룩류, 진드기류, 모기류 또는 바퀴벌레와 같은 해충의 방제를 위해 비전문적 사용자에게도 매우 적합하다. 에어로졸 제제는 바람직하게는 활성 화합물, 용매, 예컨대 저급 알콜 (예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올), 케톤 (예를 들어, 아세톤, 메틸 에틸 케톤), 파라핀 탄화수소 (예를 들어, 케로센) (비점 범위가 대략 50 내지 250°C임), 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸 술폭시드, 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔, 크실렌, 물, 추가의 보조제, 예컨대 유화제, 예컨대 소르비톨 모노올레에이트, 3-7 mol의 에틸렌 옥시드를 갖는 올레일 에톡실레이트, 지방 알콜 에톡실레이트, 향료 오일, 예컨대 에테르성 오일, 중급 지방산과 저급 알콜의 에스테르, 방향족 카르보닐 화합물, 적절한 경우 안정화제, 예컨대 나트륨 벤조에이트, 양쪽성 계면활성제, 저급 에폭시드, 트리에틸 오르토포르메이트, 및 필요한 경우 추진제, 예컨대 프로판, 부탄, 질소, 압축 공기, 디메틸 에테르, 이산화탄소, 아산화질소, 또는 이들 기체의 혼합물로 구성된다.
- [0625] 오일 스프레이 제제는 어떠한 추진제도 사용되지 않는다는 점에서 에어로졸 제제와 상이하다.
- [0626] 스프레이 조성물 중에 사용되는 경우에, 활성 성분의 함량은 0.001 내지 80 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 50 중량%, 가장 바람직하게는 0.01 내지 15 중량%이다.
- [0627] 화학식 I의 화합물 및 그의 각각의 조성물은 또한 모기향 및 훈증 코일, 연기 카트리지, 증발기 플레이트 또는

장기간 증발기, 및 또한 방충 페이퍼, 방충 패드 또는 기타 가열-독립적 증발기 시스템에 사용될 수 있다.

- [0628] 곤충류에 의해 전염된 감염성 질환 (예를 들어, 말라리아, 뎅기열 및 황열, 림프 사상충증, 및 리슈마니아증)을 화학식 I의 화합물 및 그의 각각의 조성물을 사용하여 제어하는 방법은 또한 임시가옥 및 가옥 표면의 처리, 공기 분무, 및 커튼, 텐트, 의류 품목, 침대 모기장, 체체파리 덧의 함침 등을 포함한다. 섬유, 식물, 편물, 부식물, 망상 물질 또는 호일 및 타폴린에 적용하기 위한 살곤충 조성물은 바람직하게는 살곤충제, 임의로는 방충제 및 하나 이상의 결합제를 포함하는 혼합물을 포함한다. 적합한 방충제는 예를 들어, N,N-디에틸-메타-톨루아미드 (DEET), N,N-디에틸페닐아세트아미드 (DEPA), 1-(3-시클로헥산-1-일-카르보닐)-2-메틸피페린, (2-히드록시메틸시클로헥실) 아세트산 락톤, 2-에틸-1,3-헥산디올, 인달론, 메틸네오테칸아미드 (MNDA), 곤충류 방제에 사용되지 않는 피레트로이드, 예컨대 {(+/-)-3-알릴-2-메틸-4-옥소시클로펜트-2-(+)-에닐-(+)-트랜스-크리산테메이트 (에스비오트린(Esbiothrin)), 리모넨, 유계놀, (+)-유카말롤 (1), (-)-1-에피-유카말롤과 같은 식물 추출물, 또는 유칼립투스 마쿨라타(Eucalyptus maculata), 비텍스 로툰디폴리아(Vitex rotundifolia), 심보포간 마르티나이(Cymbopogon martinii), 심보포간 시트라투스(Cymbopogon citratus) (레몬 그래스), 시모포간 나르트두스(Cymbopogon nartdus) (시트로벨라)와 같은 식물로부터의 조 식물 추출물로부터 유래되거나 또는 그와 동일한 방충제이다. 적합한 결합제는, 예를 들어 지방족 산의 비닐 에스테르 (예컨대, 비닐 아세테이트 및 비닐 베르사테이트), 알콜의 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르, 예컨대 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 및 메틸 아크릴레이트, 모노- 및 디-에틸렌계 불포화 탄화수소, 예컨대 스티렌, 및 지방족 디엔, 예컨대 부타디엔의 중합체 및 공중합체로부터 선택된다.
- [0629] 커튼 및 침대모기장의 함침은 일반적으로 텍스타일 물질을 살곤충제의 유화액 또는 분산액에 침지시키거나 또는 이들을 네트 상에 분무함으로써 수행된다.
- [0630] 화학식 I의 화합물 및 그의 조성물은 목재 물질, 예컨대 나무, 판자 울타리, 슬리퍼 등 및 건축물, 예컨대 가옥, 헛간, 공장 뿐만 아니라 건축 재료, 가구, 가죽, 섬유, 비닐 물품, 전선 및 케이블 등을 개미류 및/또는 흰개미류로부터 보호하고, 개미류 및 흰개미류가 농작물 또는 인간에게 해를 입히는 것으로부터 방제하는데 (예를 들어, 해충이 가옥 및 공공 시설에 습격한 경우에) 사용될 수 있다. 화학식 I의 화합물은 주변 토양 표면에 또는 하부층 토양 내에 적용되어 목재 물질을 보호할 뿐만 아니라 벌채 물품, 예컨대 하부층 콘크리트, 정자 기둥, 들보, 합판, 가구 등, 목재 물품, 예컨대 파티클 보드, 하프 보드 등 및 비닐 물품, 예컨대 코팅된 전선, 비닐 시트, 단열재, 예컨대 스티렌 폼 등에 적용될 수도 있다. 작물 또는 인간에게 해를 입히는 개미류에 대해 적용하는 경우에, 본 발명의 개미 방제제를 작물 또는 주변 토양에 적용하거나 또는 개미집 등에 직접 적용한다.
- [0631] 종자 처리
- [0632] 화학식 I의 화합물 뿐만 아니라 그의 염은 또한 종자를 곤충류 해충으로부터, 특히 토양-거주 곤충류 해충으로부터 보호하고, 생성된 식물의 뿌리 및 싹을 토양 해충 및 일 곤충류에 대해 보호하기 위한 종자의 처리에 적합하다.
- [0633] 화학식 I의 화합물 뿐만 아니라 그의 염은 특히 종자를 토양 해충으로부터 보호하고, 생성된 식물의 뿌리 및 싹을 토양 해충 및 일 곤충류에 대해 보호하는데 유용하다. 생성된 식물의 뿌리 및 싹의 보호가 바람직하다. 생성된 식물의 싹을 천공 및 흡즙 곤충류로부터 보호하는 것이 보다 바람직하고, 진딧물류로부터 보호하는 것이 가장 바람직하다.
- [0634] 따라서, 본 발명은 종자를 파종 전에 및/또는 예비발아 후에 화학식 I의 화합물 또는 그의 염과 접촉시키는 것을 포함하는, 종자를 곤충류, 특히 토양 곤충류로부터 보호하고 묘목의 뿌리 및 싹을 곤충류, 특히 토양 및 일 곤충류로부터 보호하는 방법을 포함한다. 식물의 뿌리 및 싹을 보호하는 방법, 보다 바람직하게는 식물 싹을 천공 및 흡즙 곤충류로부터 보호하는 방법, 가장 바람직하게는 식물 싹을 진딧물류로부터 보호하는 방법이 특히 바람직하다.
- [0635] 용어 종자는 진정 종자, 종자 조각, 흡지, 구경, 구근, 과실, 괴경, 곡실, 삼목, 삼아 등을 포함하나 이에 제한되는 않는 모든 종류의 종자 및 식물 번식체를 포함하며, 바람직한 실시양태에서는 진정 종자를 의미한다.
- [0636] 용어 종자 처리는 종자 드레싱, 종자 코팅, 종자 살분, 종자 침지 및 종자 펠릿화와 같은 당업계에서 공지된 모든 적합한 종자 처리 기술을 포함한다.
- [0637] 본 발명은 또한 활성 화합물로 코팅되거나 또는 그를 함유하는 종자를 포함한다.

- [0638] 용어 "~로 코팅되고/거나 ~를 함유하는"은 일반적으로, 적용 방법에 따라 다소의 활성 성분이 번식 생성물 내로 침투할 수는 있으나, 상기 성분이 대부분은 적용 시점에서 번식 생성물의 표면 상에 존재하는 것을 의미한다. 상기 번식 생성물이 (재)식재되는 경우에, 이는 활성 성분을 흡수할 수 있다.
- [0639] 적합한 종자는 곡류, 뿌리 작물, 오일 작물, 식물, 향신료, 관상식물의 종자, 예를 들어 듀럼 및 기타 밀, 보리, 귀리, 호밀, 옥수수 (사료 옥수수 및 당 옥수수 / 사탕 옥수수 및 가축사료용 옥수수), 대두, 오일 작물, 겨자과 식물, 목화, 해바라기, 바나나, 벼, 유지종자 평지, 순무 평지, 사탕무, 사료용 비트, 가지, 감자, 목초, 잔디, 풀, 사료용 목초, 토마토, 리크, 호박/단호박, 양배추, 양상추, 후추, 오이, 멜론, 브라시카 종, 멜론, 콩, 완두, 마늘, 양파, 당근, 피경 식물, 예컨대 감자, 사탕수수, 담배, 포도, 페튜니아, 제라늄/펠라르 고늬, 팬지 및 봉선화의 종자이다.
- [0640] 또한, 활성 화합물은 유전 공학 방법을 비롯한 육종으로 인해 제조제 또는 살진균제 또는 살곤충제의 작용에 대해 저항성인 식물로부터의 종자 처리를 위해 사용될 수 있다.
- [0641] 예를 들어, 활성 화합물은 술폰닐우레아, 이미다졸리논, 글루포시네이트-암모늄 또는 글리포세이트-이소프로필 암모늄 및 유사 활성 물질로 이루어진 균으로부터의 제조제에 내성이 있는 식물 (예를 들어, EP-A 242 236, EP-A 242 246 참조) (WO 92/00377) (EP-A 257 993, U.S. 5,013,659) 또는 바실루스 투링기엔시스 독소 (Bt 독소) 를 생성할 수 있어서 식물이 특정 해충에 내성을 갖게 한 트랜스제닉 작물, 예를 들어 목화 (EP-A 142 924, EP-A 193 259)로부터의 종자의 처리에 사용될 수 있다.
- [0642] 추가로, 활성 화합물은, 예를 들어 전통적인 육종 방법 및/또는 돌연변이체의 생성에 의해, 또는 재조합 절차에 의해 생성될 수 있는 것으로 이루어진, 기존의 식물과 비교하여 변형된 특성을 갖는 식물로부터의 종자 처리에 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, 식물에서 합성된 전분을 변형하기 위한 작물의 재조합 변형에 대해 (예를 들어, WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806) 또는 변형된 지방산 조성을 갖는 트랜스제닉 작물에 대해 (WO 91/13972) 다수의 경우가 기재되어 있다.
- [0643] 활성 화합물의 종자 처리 적용은 식물의 파종 전 및 식물의 출현 전에 종자에 분무하거나 또는 살분함으로써 수행된다.
- [0644] 종자 처리에 특히 유용한 조성물은 예를 들어:
- [0645] A 가용성 농축액 (SL, LS)
- [0646] D 유화액 (EW, EO, ES)
- [0647] E 현탁액 (SC, OD, FS)
- [0648] F 수분산성 과립 및 수용성 과립 (WG, SG)
- [0649] G 수분산성 분말 및 수용성 분말 (WP, SP, WS)
- [0650] H 겔-제제 (GF)
- [0651] I 살분성 분말 (DP, DS)이다.
- [0652] 통상적인 종자 처리 제제는 예를 들어 유동성 농축액 FS, 용액 LS, 건식 처리용 분말 DS, 슬러리 처리용 수분산성 분말 WS, 수용성 분말 SS 및 유화액 ES 및 EC, 및 겔 제제 GF를 포함한다. 이러한 제제는 희석되거나 또는 희석되지 않고 종자에 적용될 수 있다. 종자에의 적용은 파종 전에 종자 상에 직접 또는 종자를 예비발아시킨 후에 수행한다.
- [0653] 바람직한 실시양태에서, FS 제제를 종자 처리에 사용한다. 전형적으로, FS 제제는 활성 성분 1-800 g/l, 계면활성제 1-200 g/l, 동결방지제 0 내지 200 g/l, 결합제 0 내지 400 g/l, 안료 0 내지 200 g/l 및 용매, 바람직하게는 물 최대 1 리터를 포함할 수 있다.
- [0654] 종자 처리를 위한, 특히 바람직한 화학식 I의 화합물의 FS 제제는 통상적으로 0.1 내지 80 중량% (1 내지 800 g/l)의 활성 성분, 0.1 내지 20 중량% (1 내지 200 g/l)의 1종 이상의 계면활성제, 예를 들어 0.05 내지 5 중량%의 습윤제 및 0.5 내지 15 중량%의 분산화제, 20 중량% 이하, 예를 들어 5 내지 20%의 동결방지제, 0 내지 15 중량%, 예를 들어 1 내지 15 중량%의 안료 및/또는 염료, 0 내지 40 중량%, 예를 들어 1 내지 40 중량%의 결합제 (점착제/접착제), 임의로는 5 중량% 이하, 예를 들어 0.1 내지 5 중량%의 증점제, 임의로는 0.1 내지 2%의 소포제, 및 임의로는 보존제, 예컨대 살생제, 항산화제 등을 예를 들어 0.01 내지 1 중량%의 양으로, 및 충전제

/비히클을 100 중량%가 되도록 포함한다.

- [0655] 종자 처리 제제는 추가로 결합제 및 임의로 착색제를 또한 포함할 수 있다.
- [0656] 처리 후에 종자에 대한 활성 물질의 부착을 개선하기 위해 결합제를 첨가할 수 있다. 적합한 결합제는 알킬렌 옥시드, 예컨대 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드로부터의 단독중합체 및 공중합체, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈 및 이들의 공중합체, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 아크릴 단독중합체 및 공중합체, 폴리에틸렌아민, 폴리에틸렌아미드 및 폴리에틸렌이민, 다당류, 예컨대 셀룰로스, 킬로스 및 전분, 폴리올레핀 단독중합체 및 공중합체, 예컨대 올레핀/말레산 무수물 공중합체, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리스티렌 단독중합체 및 공중합체이다.
- [0657] 임의로, 또한 착색제가 제제에 포함될 수 있다. 종자 처리 제제에 적합한 착색제 또는 염료는 로다민 (Rhodamin) B, C.I. 피그먼트 레드 112, C.I. 솔벤트 레드 1, 피그먼트 블루 15:4, 피그먼트 블루 15:3, 피그먼트 블루 15:2, 피그먼트 블루 15:1, 피그먼트 블루 80, 피그먼트 옐로우 1, 피그먼트 옐로우 13, 피그먼트 레드 112, 피그먼트 레드 48:2, 피그먼트 레드 48:1, 피그먼트 레드 57:1, 피그먼트 레드 53:1, 피그먼트 오렌지 43, 피그먼트 오렌지 34, 피그먼트 오렌지 5, 피그먼트 그린 36, 피그먼트 그린 7, 피그먼트 화이트 6, 피그먼트 브라운 25, 베이직 바이올렛 10, 베이직 바이올렛 49, 애시드 레드 51, 애시드 레드 52, 애시드 레드 14, 애시드 블루 9, 애시드 옐로우 23, 베이직 레드 10, 베이직 레드 108이다.
- [0658] 겔화제의 예는 카라긴 (사티아겔(Satiagel)®)이다.
- [0659] 종자 처리에서, 화합물 I의 적용률은 일반적으로 종자 100 kg 당 0.1 g 내지 10 kg, 바람직하게는 종자 100 kg 당 1 g 내지 5 kg, 보다 바람직하게는 종자 100 kg 당 1 g 내지 1000 g, 특히 종자 100 kg 당 1 g 내지 200 g이다.
- [0660] 따라서, 본 발명은 또한, 본원에 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물 또는 그의 농업상 유용한 염을 포함하는 종자에 관한 것이다. 화합물 I 또는 농업상 유용한 이들의 염의 양은 일반적으로 종자 100 kg 당 0.1 g 내지 10 kg, 바람직하게는 종자 100 kg 당 1 g 내지 5 kg, 특히 종자 100 kg 당 1 g 내지 1000 g으로 변할 것이다. 상추와 같은 특정 작물에 대해서는, 적용률이 더 높을 수 있다.
- [0661] 동물 건강
- [0662] 화학식 I의 화합물 또는 그의 입체이성질체 또는 수의학상 허용되는 염은 동물 내 및 동물 상의 기생충을 퇴치하는데 사용하기에 특히 적합하다.
- [0663] 따라서, 본 발명의 목적은 또한 동물 내 및 동물 상의 기생충을 방제하기 위한 새로운 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 동물에 대해 보다 안전한 살충제를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 또한 기존의 살충제보다 낮은 용량으로 사용될 수 있는 동물용 살충제를 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 기생충의 장기간 잔류하는 방제를 제공하는 동물용 살충제를 제공하는 것이다.
- [0664] 본 발명은 또한, 살기생충 유효량의 화학식 I의 화합물 또는 그의 입체이성질체 또는 수의학상 허용되는 염 및 허용되는 담체를 함유하는, 동물 내 및 동물 상의 기생충을 퇴치하기 위한 조성물에 관한 것이다.
- [0665] 본 발명은 또한 살기생충 유효량의 화학식 I의 화합물 또는 그의 입체이성질체 또는 수의학상 허용되는 염, 또는 이를 포함하는 조성물을 동물에게 경구로, 국소적으로 또는 비경구로 투여 또는 적용하는 것을 포함하는, 기생충에 의한 침입 및 감염에 대해 동물을 치료, 방제, 예방 및 보호하는 방법을 제공한다.
- [0666] 본 발명은 또한 살기생충 유효량의 화학식 I의 화합물 또는 그의 입체이성질체 또는 수의학상 허용되는 염, 또는 그를 포함하는 조성물을 포함하는, 기생충에 의한 침입 또는 감염에 대해 동물을 치료, 방제, 예방 또는 보호하기 위한 조성물의 제조 방법을 제공한다.
- [0667] 농업적 해충에 대한 화합물의 활성이, 예를 들어 경구 적용의 경우에 저구토성, 비구토성 투여량, 동물에 대한 대사 적합성, 저독성 및 취급 안전성이 요구되는 동물 내 및 동물 상의 내부기생충 및 외부기생충의 방제를 위한 그의 적합성을 시사하는 것은 아니다.
- [0668] 놀랍게도, 본 발명에 이르러 화학식 I의 화합물이 동물 내 및 동물 상의 내부기생충 및 외부기생충을 퇴치하는데 적합한 것으로 밝혀졌다.
- [0669] 화학식 I의 화합물 또는 그의 입체이성질체 또는 수의학상 허용되는 염, 및 그를 포함하는 조성물은 바람직하게

는 온혈 동물 (인간 포함) 및 어류를 비롯한 동물에서의 침입 및 감염을 방제 및 예방하는데 사용된다. 이는 예를 들어 포유동물, 예컨대 소, 양, 돼지, 낙타, 사슴, 말, 돼지, 가금류, 토끼, 염소, 개 및 고양이, 물소, 당나귀, 다마사슴 및 순록, 및 또한 털을 지닌 동물, 예컨대 밉크, 친칠라 및 라쿤, 조류, 예컨대 암탉, 거위, 칠면조 및 오리 및 어류, 예컨대 담수 및 염수 어류, 예컨대 송어, 잉어 및 뱀장어에서의 침입 및 감염을 방제 및 예방하는데 적합하다.

- [0670] 화학식 I의 화합물 또는 그의 입체이성질체 또는 수의학적 허용되는 염, 및 그를 포함하는 조성물은 바람직하게는 반려동물, 예컨대 개 또는 고양이에서의 침입 및 감염을 방제 및 예방하는데 사용된다.
- [0671] 온혈 동물 및 어류에서의 침입은 이, 흡혈이, 진드기, 양과리, 양이과리, 흡혈과리, 집과리, 파리, 구더기 파리 유충, 털진드기, 각다귀, 모기 및 벼룩을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0672] 화학식 I의 화합물 또는 그의 입체이성질체 또는 수의학적 허용되는 염, 및 그를 포함하는 조성물은 외부기생충 및/또는 내부기생충의 침투성 및/또는 비-침투성 방제에 적합하다. 이는 전부 또는 일부의 발달 단계에 대해 활성이다.
- [0673] 화학식 I의 화합물은 외부기생충을 퇴치하는데 특히 유용하다.
- [0674] 화학식 I의 화합물은 각각 하기 목 및 종의 기생충을 퇴치하는데 특히 유용하다:
- [0675] 벼룩류 (벼룩목), 예를 들어 크테노세팔리테스 펠리스, 크테노세팔리테스 카니스, 크세놉실라 케오피스, 플렉스 이리탄스, 통가 페네트란스, 및 노소프실루스 파시아투스,
- [0676] 바퀴류 (바퀴목 - 바퀴벌레목), 예를 들어 블라텔라 게르마니카, 블라텔라 아사히나에, 페리플라네타 아메리카나, 페리플라네타 자포니카, 페리플라네타 브룬네아, 페리플라네타 폴리기노사, 페리플라네타 아우스트랄라시아에 및 블라타 오리엔탈리스,
- [0677] 파리류, 모기류 (파리목), 예를 들어 아에데스 아에깃티, 아에데스 알보픽투스, 아에데스 백산스, 아나스트레파 루텐스, 아노펠레스 마쿨리페니스, 아노펠레스 크루시안스, 아노펠레스 알비마누스, 아노펠레스 감비아에, 아노펠레스 프리보르니, 아노펠레스 류코스피루스, 아노펠레스 미니무스, 아노펠레스 퀴드리마쿨라투스, 칼리포라 비시나, 크리소미아 베지아나, 크리소미아 호미니보락스, 크리소미아 마셀라리아, 크리슈스 디스칼리스, 크리슈스 실라세아, 크리슈스 아틀란티쿠스, 코클리오미아 호미니보락스, 코르딜로비아 안트로포파가, 콜리코이데스 푸렌스, 쿨렉스 피피엔스, 쿨렉스 니그리팔푸스, 쿨렉스 퀴퀘파시아투스, 쿨렉스 타르살리스, 쿨리세타 이노르나타, 쿨리세타 멜라누라, 더마토비아 호미니스, 판니아 카니콜라리스, 가스테로필루스 인테스티날리스, 글로시나 모르시탄스, 글로시나 팔팔리스, 글로시나 푸시페스, 글로시나 타키노이데스, 헤마토비아 이리탄스, 하플로디플로시스 에퀘스트리스, 히펠라테스 종, 히포더마 리네아타, 랩토코놉스 토렌스, 루실리아 카프리카, 루실리아 쿠프리카, 루실리아 세리카타, 리코리아 팩토랄리스, 만소니아 종, 무스카 도메스티카, 무시나 스타블란스, 오에스트루스 오비스, 플레보토무스 아르겐티페스, 프소로포라 콜롬비아에, 프소로포라 디스콜로르, 프로시물리움 믹스툼, 사르코파가 헤모로이달리스, 사르코파가 종, 시물리움 비타툼, 스토목시스 칼시트란스, 타바누스 보비누스, 타바누스 아트라투스, 타바누스 리네올라, 및 타바누스 시틸리스,
- [0678] 이류 (이목), 예를 들어 페디쿨루스 휴마누스 카피티스, 페디쿨루스 휴마누스 코르포르스, 프티루스 푸비스, 헤마토피누스 유리스테르누스, 헤마토피누스 수이스, 리노그나투스 비틀리, 보비콜라 보비스, 메노폰 갈리나에, 메나칸투스 스트라미네우스 및 솔레노포테스 카필라투스,
- [0679] 진드기류 및 기생 응애류 (기생진드기상목): 진드기류 (후기문진드기목), 예를 들어 익소테스 스카폴라리스, 익소테스 홀로시클루스, 익소테스 파시피쿠스, 리피세팔루스 산구이네우스, 더마센토르 안데르소니, 더마센토르 바리아빌리스, 암블리오마 아메리카눔, 암블리오마 마쿨라툼, 오르니토도루스 헤름시, 오르니토도루스 투리카타 및 기생 응애류 (중기문아목), 예를 들어 오르니토니수스 바코티 및 더마니수스 갈리나에,
- [0680] 응애류 (전기문아목) 및 무기문진드기류 (무기문아목), 예를 들어 아카라피스(Acarapis) 종, 케일레티엘라 (Cheyletiella) 종, 오르니토케일레티아(Ornithocheyletia) 종, 미오비아(Myobia) 종, 프소레르가테스 (Psorergates) 종, 데모텍스(Demodex) 종, 트롬비쿨라(Trombicula) 종, 리스트로포루스(Listrophorus) 종, 아카루스(Acarus) 종, 티로파구스(Tyrophagus) 종, 칼로글리푸스(Caloglyphus) 종, 히포텍테스(Hypodectes) 종, 프테롤리쿠스(Pterolichus) 종, 프소로프테스(Psoroptes) 종, 코리오프테스(Chorioptes) 종, 오토텍테스(Otodectes) 종, 사르코프테스(Sarcoptes) 종, 노토에드레스(Notoedres) 종, 크네미도코프테스(Knemidocoptes) 종, 시토디테스(Cytodites) 종, 및 라미노시오프테스(Laminosioptes) 종,

- [0681] 노린재류 (노린재목): 시멕스 렉툴라리우스, 시멕스 헤미프테루스, 레두비우스 세닐리스, 트리아토마 종, 로드니우스(Rhodnius) 아종, 판스트롱길루스(Panstrongylus) 아종 및 아틸루스 크리타투스,
- [0682] 이아목, 예를 들어 헤마토피누스 종, 리노그나투스 종, 페디쿨루스 종, 프티루스 종 및 솔레노포테스 종,
- [0683] 털이목 (아른블리세리나(Arnbllycerina) 및 이쉬노세리나(Ischnocerina) 아목), 예를 들어 트리메노폰(Trimenopon) 종, 메노폰(Menopon) 종, 트리노톤(Trinoton) 종, 보비콜라(Bovicola) 종, 베르넥키엘라(Werneckiella) 종, 레피켄트론(Lepikentron) 종, 트리코덱테스(Trichodectes) 종 및 펠리콜라(Felicola) 종,
- [0684] 회충류 선형동물문:
- [0685] 편충류 및 선모충증 (모관목), 예를 들어 선모충 (트리키넬라(Trichinella) 종), (편충과) 트리쿠리스(Trichuris) 종, 카필라리아(Capillaria) 종,
- [0686] 간선충목, 예를 들어 랍디티스(Rhabditis) 종, 스트롱일로이데스(Strongyloides) 종, 헬리세팔로부스(Helicephalobus) 종,
- [0687] 원충목, 예를 들어 스트롱길루스(Strongylus) 종, 안실로스토마(Ancylostoma) 종, 네카토르 아메리카누스(Necator americanus), 부노스토뎀(Bunostomum) 종 (구충), 트리코스트롱길루스(Trichostrongylus) 종, 헤몬쿠스 콘토르투스(Haemonchus contortus), 오스테르타기아(Ostertagia) 종, 쿠페리아(Cooperia) 종, 네마토디루스(Nematodirus) 종, 디티오카울루스(Dictyocaulus) 종, 시아토스토마(Cyathostoma) 종, 오에소파고스토뎀(Oesophagostomum) 종, 스테파누루스 덴타투스(Stephanurus dentatus), 올룰라누스(Ollulanus) 종, 카베르티아(Chabertia) 종, 스테파누루스 덴타투스, 싱가무스 트라케아(Syngamus trachea), 안실로스토마 종, 운시나리아(Uncinaria) 종, 글로보세팔루스(Globocephalus) 종, 네카토르(Necator) 종, 메타스트롱길루스(Metastrongylus) 종, 무엘레리우르 카필라리스(Muellerius capillaris), 프로토스트롱길루스(Protostrongylus) 종, 안지오스트롱길루스(Angiostrongylus) 종, 파렐라포스트롱길루스(Parelaphostrongylus) 종, 알레우로스트롱길루스 아브스트루수스(Aleurostrongylus abstrusus), 및 디옥토피마 레날레(Dioctophyma renale),
- [0688] 장 회충류 (회충목), 예를 들어 아스카리스 룬브리코이데스(Ascaris lumbricoides), 아스카리스 수움(Ascaris suum), 아스카리디아 갈리(Ascaridia galli), 파라스카리스 에쿠오룸(Parascaris equorum), 엔테로비우스 베르미쿨라리스(Enterobius vermicularis) (요충), 톡소카라 카니스(Toxocara canis), 톡사스카리스 레오닌(Toxascaris leonine), 스크르자비네마(Skrjabinema) 종 및 옥시우리스 에퀴(Oxyuris equi),
- [0689] 무순선충목, 예를 들어 드라쿤쿨루스 메디넨시스(Dracunculus medinensis) (기니아충),
- [0690] 선미선충목, 예를 들어 텔라지아(Thelazia) 종, 우케레리아(Wuchereria) 종, 브루기아(Brugia) 종, 온코세르카(Onchocerca) 종, 디로필라리아(Dirofilaria) 종, 디페탈로네마(Dipetalonema) 종, 세타리아(Setaria) 종, 엘라에오폴라(Elaeophora) 종, 스피로세르카 루피(Spirocerca lupi) 및 하브로네마(Habronema) 종,
- [0691] 구두충류 (구두충강), 예를 들어 아칸토세팔루스(Acanthocephalus) 종, 마크라칸토린쿠스 히루디나세우스(Macracanthorhynchus hirudinaceus) 및 온시콜라(Oncicola) 종,
- [0692] 플라나리아류 (편형동물문):
- [0693] 흡충류 (흡충강), 예를 들어 파시올라(Faciola) 종, 파시올로이데스 마그나(Fascioloides magna), 파라고니무스(Paragonimus) 종, 디크로코엘리움(Dicrocoelium) 종, 파시올롭시스 부스키(Fasciolopsis buski), 클로노르키스 시넨시스(Clonorchis sinensis), 쉬스토소마(Schistosoma) 종, 트리코빌라르지아(Trichobilharzia) 종, 알라리아 알라타(Alaria alata), 파라고니무스(Paragonimus) 종 및 나노시에테스(Nanocyetes) 종,
- [0694] 원배목, 특히 촌충강 (촌충), 예를 들어 디필로보트리움(Diphyllobothrium) 종, 테니아(Tenia) 종, 에키노코쿠스(Echinococcus) 종, 디필리디움 카니눔(Dipylidium caninum), 물티세프스(Multiceps) 종, 히메놀레피스(Hymenolepis) 종, 메소세스토이데스(Mesocestoides) 종, 밤피롤레피스(Vampirolepis) 종, 모니에지아(Moniezia) 종, 아노플로세팔라(Anoplocephala) 종, 시로메트라(Sirometra) 종, 아노플로세팔라 종 및 히메놀레피스 종.
- [0695] 화학식 I의 화합물 및 그를 함유하는 조성물은 과리목, 벼룩목 및 후기문진드기목으로부터의 해충을 방제하는데 특히 유용하다.

- [0696] 추가로, 모기류를 퇴치하기 위한, 화학식 I의 화합물 및 그를 함유하는 조성물의 용도가 특히 바람직하다.
- [0697] 파리류를 퇴치하기 위한 화학식 I의 화합물 및 그를 함유하는 조성물의 용도는 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태이다.
- [0698] 추가로, 벼룩류를 퇴치하기 위한, 화학식 I의 화합물 및 그를 함유하는 조성물의 용도가 특히 바람직하다.
- [0699] 진드기류를 퇴치하기 위한, 화학식 I의 화합물 및 그를 함유하는 조성물의 용도는 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태이다.
- [0700] 화학식 I의 화합물은 또한 내부기생충 (회충류 선형동물문, 구두충류 및 플라나리아류)을 퇴치하는데 특히 유용하다.
- [0701] 투여는 예방적으로 및 치료적으로 둘 다로 수행될 수 있다.
- [0702] 활성 화합물의 투여는 직접적으로 또는 적합한 제제 형태로, 경구로, 국소로/피부로 또는 비경구로 수행된다.
- [0703] 온혈 동물에의 경구 투여를 위해, 화학식 I의 화합물은 동물 사료, 동물 사료 프리믹스, 동물 사료 농축물, 환제, 용액, 페이스트, 현탁액, 드렌치, 겔, 정제, 볼루스 및 캡슐로 제제화될 수 있다. 또한, 화학식 I의 화합물은 음용수로 동물에게 투여될 수 있다. 경구 투여를 위해, 선택된 투여 형태는 동물에게 1일에 동물 체중 kg당 0.01 mg 내지 100 mg, 바람직하게는 1일에 동물 체중 kg당 0.5 mg 내지 100 mg의 화학식 I의 화합물을 제공하여야 한다.
- [0704] 다르게는, 화학식 I의 화합물은 동물에게 비경구로, 예를 들어 관내, 근육내, 정맥내 또는 피하 주사에 의해 투여될 수 있다. 화학식 I의 화합물은 피하 주사를 위해 생리학상 허용되는 담체 중에 분산되거나 또는 용해될 수 있다. 다르게는, 화학식 I의 화합물은 피하 투여용 이식물로 제제화될 수 있다. 또한, 화학식 I의 화합물은 동물에게 경피 투여될 수 있다. 비경구 투여의 경우에, 선택된 투여 형태는 동물에게 1일에 동물 체중 kg당 0.01 mg 내지 100 mg의 화학식 I의 화합물을 제공해야 한다.
- [0705] 화학식 I의 화합물은 또한, 동물에게 침지액, 산분, 분말, 갈라, 메달, 스프레이, 샴푸, 스팟-온(spot-on) 및 푸어-온(pour-on) 제제의 형태로, 및 연고로, 또는 수중유 또는 유중수 유화액으로 국소로 도포될 수 있다. 국소 도포의 경우에, 침액 및 스프레이는 통상적으로 0.5 ppm 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 1 ppm 내지 3,000 ppm의 화학식 I의 화합물을 함유한다. 또한, 화학식 I의 화합물은 동물, 구체적으로 소 및 양과 같은 네발짐승용 이어 태그로서 제제화될 수 있다.
- [0706] 적합한 제제는 하기와 같다:
- [0707] - 용액, 예컨대 경구 용액, 경구 투여용 희석 후 농축액, 피부 상 또는 체강 내 사용하기 위한 용액, 푸어-온 제제, 겔;
- [0708] - 경구 또는 피부 투여용 유화액 및 현탁액; 반고체 제제;
- [0709] - 활성 화합물이 연고 베이스 또는 수중유 또는 유중수 유화액 베이스로 가공된 제제;
- [0710] - 고체 제제, 예컨대 분말, 프리믹스 또는 농축물, 과립, 펠릿, 정제, 볼루스, 캡슐; 에어로졸 및 흡입제, 및 활성 화합물 함유 성형품.
- [0711] 주사용으로 적합한 조성물은 활성 성분을 적합한 용매에 용해시키고, 임의로 추가의 성분, 예컨대 산, 염기, 완충염, 보존제 및 가용화제를 첨가하여 제조한다. 상기 용액을 여과하고 멸균 충전시킨다.
- [0712] 적합한 용매는 생리학상 허용되는 용매, 예컨대 물, 알칸올, 예컨대 에탄올, 부탄올, 벤질 알콜, 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, N-메틸-피롤리돈, 2-피롤리돈 및 그의 혼합물이다.
- [0713] 활성 화합물은 임의로 주사용으로 적합한 생리학상 허용되는 식물성 또는 합성 오일 중에 용해될 수 있다.
- [0714] 적합한 가용화제는 주용매 중에서 활성 화합물의 용해를 촉진시키거나 또는 그의 침전을 방지하는 용매이다. 예는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐 알콜, 폴리옥시에틸화 피마자 오일 및 폴리옥시에틸화 소르비탄 에스테르이다.
- [0715] 적합한 보존제는 벤질 알콜, 트리클로로부탄올, p-히드록시벤조산 에스테르 및 n-부탄올이다.
- [0716] 경구 용액은 직접 투여된다. 농축액은 사용 농도로 미리 희석한 후에 경구 투여한다. 경구 용액 및 농축액은

기술 현황에 따라 주사 용액에 대해 상기 기재한 바와 같이 제조하며, 멸균 절차가 필수적인 것은 아니다.

- [0717] 피부 상에 사용하기 위한 용액은 조금씩 떨어뜨리거나, 살포하거나, 문지르거나, 산재시키거나 또는 분무한다.
- [0718] 피부 상에 사용하기 위한 용액은 기술 현황에 따라 주사 용액에 대해 상기 기재한 바와 같이 제조하며, 멸균 절차가 필수적인 것은 아니다.
- [0719] 추가의 적합한 용매는 폴리프로필렌 글리콜, 페닐 에탄올, 페녹시 에탄올, 에스테르, 예컨대 에틸 또는 부틸 아세테이트, 벤질 벤조에이트, 에테르, 예컨대 알킬렌글리콜 알킬에테르, 예를 들어 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 케톤, 예컨대 아세톤, 메틸에틸케톤, 방향족 탄화수소, 식물성 및 합성 오일, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 트랜스큐틀, 솔케탈, 프로필렌카르보네이트, 및 그의 혼합물이다.
- [0720] 제조 동안 증점제를 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 적합한 증점제는 벤토나이트, 콜로이드성 규산, 알루미늄 모노스테아레이트와 같은 무기 증점제, 셀룰로스 유도체, 폴리비닐 알콜 및 그의 공중합체, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트와 같은 유기 증점제이다.
- [0721] 겔은 피부에 도포되거나, 피부 상에 살포되거나 또는 체강 내에 도입된다. 겔은 주사 용액의 경우에서 기재한 바와 같이 제조된 용액을 충분한 증점제로 처리하여 연고-유사 점도를 갖는 투명한 물질을 생성함으로써 제조한다. 사용되는 증점제는 상기에 제공된 증점제이다.
- [0722] 푸어-온 제제는 피부의 제한된 영역 상에 부어지거나 또는 분무되어, 활성 화합물이 피부로 침투하여 전신성으로 작용한다.
- [0723] 푸어-온 제제는 활성 화합물을 적합한 피부-상용성 용매 또는 용매 혼합물에 용해시키거나, 현탁화시키거나 또는 유화시켜 제조한다. 적절한 경우에, 착색제, 생체흡수-촉진 물질, 항산화제, 광 안정화제, 점착제와 같은 다른 보조제가 첨가된다.
- [0724] 적합한 용매는 물, 알칸올, 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 방향족 알콜, 예컨대 벤질 알콜, 페닐에탄올, 페녹시에탄올, 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 벤질 벤조에이트, 에테르, 예컨대 알킬렌 글리콜 알킬 에테르, 예컨대 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-부틸 에테르, 케톤, 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 시클릭 카르보네이트, 예컨대 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 방향족 및/또는 지방족 탄화수소, 식물성 또는 합성 오일, DMF, 디메틸아세트아미드, n-알킬피롤리돈, 예컨대 메틸피롤리돈, n-부틸피롤리돈 또는 n-옥틸피롤리돈, N-메틸피롤리돈, 2-피롤리돈, 2,2-디메틸-4-옥시-메틸렌-1,3-디옥솔란 및 글리세롤 포르말이다.
- [0725] 적합한 착색제는 동물 상의 사용이 허용된, 용해되거나 현탁될 수 있는 모든 착색제이다.
- [0726] 적합한 흡수-촉진 물질은, 예를 들어 DMSO, 살포 오일, 예컨대 이소프로필 미리스테이트, 디프로필렌 글리콜 펠라르코네이트, 실리콘 오일, 및 그의 폴리에테르, 지방산 에스테르, 트리글리세리드, 지방 알콜과의 공중합체이다.
- [0727] 적합한 항산화제는 술파이트 또는 메타비술파이트, 예컨대 메타중아황산칼륨, 아스코르브산, 부틸히드록시톨루엔, 부틸히드록시아니솔, 토크페롤이다.
- [0728] 적합한 광 안정화제는 예를 들어 노반티솔산이다.
- [0729] 적합한 점착제는 예를 들어 셀룰로스 유도체, 전분 유도체, 폴리아크릴레이트, 천연 중합체, 예컨대 알기네이트, 젤라틴이다.
- [0730] 유화액은 경구로, 피부로 또는 주사로서 투여될 수 있다.
- [0731] 유화액은 유중수 유형의 또는 수중유 유형의 것이다.
- [0732] 이들은 활성 화합물을 소수성 또는 친수성 상에 용해시키고, 이를 적합한 유화제의 도움 하에 다른 상의 용매, 및 적절한 경우에 다른 보조제, 예컨대 착색제, 흡수-촉진 물질, 보존제, 항산화제, 광 안정화제, 점도-증진 물질과 함께 균질화함으로써 제조한다.
- [0733] 적합한 소수성 상 (오일)은 하기와 같다:
- [0734] 액체 파라핀, 실리콘 오일, 천연 식물성 오일, 예컨대 참깨 오일, 아몬드 오일, 피마자 오일, 합성 트리글리세라이드, 예컨대 카프틸/카프르 비글리세라이드, 트리글리세라이드의 C₈-C₁₂의 쇠 길이를 갖는 식물성 지방산 또

는 다른 구체적으로 선택된 천연 지방산과의 혼합물, 포화 또는 불포화 지방산 (또한 히드록실 기를 함유할 수 있음)의 부분 글리세리드 혼합물, C₈-C₁₀ 지방산의 모노- 및 디글리세리드,

- [0735] 지방산 에스테르, 예컨대 에틸 스테아레이트, 디-n-부틸 아디페이트, 헥실 라우레이트, 디프로필렌 글리콜 펠라르코네이트, 중쇄 길이를 갖는 분지형 지방산과 C₁₆-C₁₈의 쇠 길이를 갖는 포화 지방 알코올의 에스테르, 이소프로필 미리스테이트, 이소프로필 팔미테이트, C₁₂-C₁₈의 쇠 길이를 갖는 포화 지방 알코올의 카프틸산/카프르산 에스테르, 이소프로필 스테아레이트, 올레일 올레에이트, 테실 올레에이트, 에틸 올레에이트, 에틸 락테이트, 왁스 상 지방산 에스테르, 예컨대 합성 오리 미골선 지방, 디부틸 프탈레이트, 디이소프로필 아디페이트 및 이와 관련된 에스테르 혼합물, 지방 알코올, 예컨대 이소트리데실 알코올, 2-옥틸도데칸올, 세틸스테아릴 알코올, 올레일 알코올, 및 지방산, 예컨대 올레산 및 그의 혼합물.
- [0736] 적합한 친수성 상은 물, 알코올, 예컨대 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 소르비톨 및 그의 혼합물이다.
- [0737] 적합한 유화제는 하기와 같다:
- [0738] 비이온성 계면활성제, 예를 들어 폴리에톡실화 피마자 오일, 폴리에톡실화 소르비탄 모노올레에이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 글리세롤 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸 스테아레이트, 알킬페놀 폴리글리콜 에테르;
- [0739] 양성 계면활성제, 예컨대 디-나트륨 N-라우릴-p-이미노디프로피오네이트 또는 레시틴;
- [0740] 음이온성 계면활성제, 예컨대 나트륨 라우릴 술페이트, 지방 알코올 에테르 술페이트, 모노/디알킬 폴리글리콜 에테르 오르토인산 에스테르 모노에탄올아민 염;
- [0741] 양이온-활성 계면활성제, 예컨대 세틸트리메틸암모늄 클로라이드.
- [0742] 적합한 추가의 보조제는 하기와 같다: 점도를 증진시키고 유화액을 안정화시키는 물질, 예컨대 카르복시메틸셀룰로스, 메틸셀룰로스 및 다른 셀룰로스, 및 전분 유도체, 폴리아크릴레이트, 알기네이트, 젤라틴, 아라비아검, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐 알코올, 메틸 비닐 에테르 및 말레산 무수물의 공중합체, 폴리에틸렌 글리콜, 왁스, 콜로이드성 규산, 또는 언급된 물질의 혼합물.
- [0743] 현탁액은 경구로 또는 국소로/피부로 투여될 수 있다. 이는 활성 화합물을 현탁화제 중에 현탁화시키고, 적절한 경우에, 다른 보조제, 예컨대 습윤제, 착색제, 생체흡수-촉진 물질, 보존제, 향산화제, 광 안정화제를 첨가하여 제조한다.
- [0744] 액체 현탁화제는 모든 균질 용매 및 용매 혼합물이다.
- [0745] 적합한 습윤제 (분산제)는 상기에 주어진 유화제이다.
- [0746] 언급될 수 있는 다른 보조제는 상기에 제공된 것이다.
- [0747] 반고체 제제는 경구로 또는 국소로/피부로 투여될 수 있다. 이는 보다 높은 점도를 갖는다는 점에서만 상기 기재된 현탁액 및 유화액과 상이하다.
- [0748] 고체 제제의 제조의 경우에, 활성 화합물을 적합한 부형제와 혼합하고, 적절한 경우에 보조제를 첨가하여, 목적하는 형태로 만든다.
- [0749] 적합한 부형제는 생리학상 허용되는 모든 불활성 고체 물질이다. 무기 및 유기 물질이 사용된다. 무기 물질은, 예를 들어 염화나트륨, 카르보네이트, 예컨대 탄산칼슘, 탄산수소염, 산화알루미늄, 산화티타늄, 규산, 점토질토, 침강 또는 콜로이드성 실리카, 또는 포스페이트이다. 유기 물질은, 예를 들어 당, 셀룰로스, 식료품 및 사료, 예컨대 분유, 동물분, 곡물분 및 조각, 전분이다.
- [0750] 적합한 보조제는 상기 언급된 보존제, 향산화제 및/또는 착색제이다.
- [0751] 다른 적합한 보조제는 윤활제 및 활택제, 예컨대 스테아르산마그네슘, 스테아르산, 활석, 벤토나이트, 봉해-촉진 물질, 예컨대 전분 또는 가교된 폴리비닐피롤리돈, 결합제, 예컨대 전분, 젤라틴 또는 선형 폴리비닐피롤리돈 및 건조 결합제, 예컨대 미세결정질 셀룰로스이다.
- [0752] 일반적으로, "살기생충 유효량"은 피사, 사멸, 지연, 예방, 및 제거, 파괴 또는 다른 방식의 표적 유기체의 발생 및 활성의 감소 효과를 비롯한, 성장 상의 관찰가능한 효과를 달성하기 위해 필요한 활성 성분의 양을 의미한다. 살기생충 유효량은 본 발명에서 사용되는 다양한 화합물/조성물에 대해 달라질 수 있다. 조성물의 살기

생충 유효량은 또한 우세한 조건, 예컨대 목적하는 살기생충 효과 및 지속기간, 표적 종, 적용 방식 등에 따라 달라질 것이다.

- [0753] 본 발명에 사용될 수 있는 조성물은 일반적으로 화학식 I의 화합물을 약 0.001 내지 95% 포함할 수 있다.
- [0754] 일반적으로, 1일에 0.5 mg/kg 내지 100 mg/kg, 바람직하게는 1일에 1 mg/kg 내지 50 mg/kg의 총량으로 화학식 I의 화합물을 적용하는 것이 바람직하다.
- [0755] 즉시-사용형 제제는 기생충, 바람직하게는 외부기생충에 대해 활성인 화합물을 10 ppm 내지 80 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 65 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 40 중량%의 농도로 함유한다.
- [0756] 사용 전에 희석되는 제제는 외부기생충에 대해 작용하는 화합물을 0.5 내지 90 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%의 농도로 함유한다.
- [0757] 추가로, 제제는 내부기생충에 대해 활성인 화학식 I의 화합물을 10 ppm 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.9 중량%, 매우 특히 바람직하게는 0.005 내지 0.25 중량%의 농도로 포함한다.
- [0758] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 화학식 I의 화합물을 포함하는 조성물은 피부로/국소로 적용된다.
- [0759] 추가의 바람직한 실시양태에서, 국소 적용은 화합물-함유 성형품, 예컨대 갈라, 메달, 이어 태그, 신체 일부에 고정시키기 위한 밴드, 및 접착 스트립 및 호일 형태로 수행된다.
- [0760] 일반적으로, 3주 과정 동안, 처리된 동물의 체중 기준으로 10 mg/kg 내지 300 mg/kg, 바람직하게는 20 mg/kg 내지 200 mg/kg, 가장 바람직하게는 25 mg/kg 내지 160 mg/kg의 총량으로 화학식 I의 화합물을 방출하는 고체 제제를 적용하는 것이 유리하다.
- [0761] 성형품의 제조의 경우에, 열가소성 및 가요성 플라스틱 뿐만 아니라 엘라스토머 및 열가소성 엘라스토머가 사용된다. 적합한 플라스틱 및 엘라스토머는, 화학식 I의 화합물과 충분히 상용성인 폴리비닐 수지, 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트, 에폭시 수지, 셀룰로스, 셀룰로스 유도체, 폴리아미드 및 폴리에스테르이다. 플라스틱 및 엘라스토머의 상세한 목록 뿐만 아니라 성형품의 제조 절차는, 예를 들어 WO 03/086075에 제시되어 있다.
- [0762] 상기 언급된 바와 같이, 본 발명의 추가 측면은 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2-메틸-4-클로로-6-[(디에틸- λ^4 -솔파닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드의 결정질 형태에 관한 것이다. 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2-메틸-4-클로로-6-[(디에틸- λ^4 -솔파닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드는 R¹ 및 R²가 둘 다 에틸이고, R^{3a}가 메틸이고, R^{3b}가 클로로이고, R⁴가 수소이고, R⁵가 트리플루오로메틸이고, R⁶이 클로로이고, Q가 N인 화학식 Va의 화합물이다. 상기 화합물은 하기에서 화합물 Va-1로도 또한 지칭된다. 상기 화합물은 WO 2007/006670에 처음으로 기재되었다. 그러나, 그에 기재된 절차는 단지 무정형 물질만을 생성하고, 이는 하기에서 무정형 Va-1로 지칭되며, 반면에 본원에 기재된 화합물 Va-1의 결정질 형태는 Va-1의 형태 A로 지칭된다.
- [0763] 놀랍게도, 방법 B에 따라, R¹ 및 R²가 둘 다 에틸이고, R^{3a}가 메틸이고, R^{3b}가 클로로이고, R⁴가 수소인 화학식 Ia의 화합물을 2-(3-클로로-2-피리딜)-5-트리플루오로메틸-3-카르보닐클로라이드 (X = Cl, R⁵ = CF₃, Q = N 및 R⁶ = Cl인 화학식 VIa의 화합물)와 반응시켜 화합물 Va-1을 대단히 순수한 형태로 생성한다는 것이 밝혀졌고, 이는 적합한 비양성자성 유기 용매, 예컨대 톨루엔, 크실렌, 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 메틸 tert-부틸 에테르 또는 아세토니트릴로부터의 화합물 Va-1의 결정화를 가능하게 한다. 이에 따라, 화합물 Va-1의 상기 기재된 결정질 형태 A를 수득할 수 있다.
- [0764] Va-1의 형태 A는 안정한 결정질 형태이고, 이는 사방형 결정을 형성하며, 이에 따라 무정형 Va-1에 비해 훨씬 더 쉬운 취급을 가능하게 한다. Va-1의 형태 A는 안정한 결정질 무수물이고, 이는 결정 격자 중 본질적으로 용매-무함유이다. Va-1의 형태 A는 일반적으로 95 중량% 이상의 화합물 Va-1에 대한 순도를 갖는다.
- [0765] Va-1의 형태 A에 관하여, 용어 "본질적으로 용매-무함유"는 본 발명의 Va-1의 형태 A가 결정 격자에 혼입된 용매를 검출가능하지 않은 양으로 포함하는 것을 의미하며, 즉, 결정 격자 중 용매의 양이 화합물 Va-1을 기준으로 하여 10 mol% 미만, 특히 5 mol% 이하인 것을 의미한다.

[0766] 본 발명의 Va-1의 형태 A는 X선 분말 회절측정법에 의해 회절 다이어그램에 기반하여 확인될 수 있다. 따라서, Cu-K_α 방사선 (1.54178 Å)을 사용하여 25°C에서 기록된 X선 분말 회절도는 2θ 값 또는 결정면간 간격 d로서 하기 표에 상세히 기재된 10개의 반사 중 2개 이상, 대체로 4개 이상, 빈번하게는 5개 이상, 특히 7개 이상, 특별히 9개 이상, 구체적으로는 전부를 보여준다.

[0767] Va-1의 형태 A의 X선 분말 데이터

2θ	d [Å]
9.30±0.2	9.50±0.3
11.22±0.2	7.88±0.3
15.50±0.2	5.72±0.3
15.79±0.2	5.61±0.3
17.17±0.2	5.17±0.3
18.38±0.2	4.83±0.3
18.74±0.2	4.74±0.3
18.98±0.2	4.68±0.3
26.23±0.2	3.49±0.3
26.58±0.2	3.35±0.3

[0768]

[0769] X선 분말 회절측정법 이외에도, 시차 주사 열량측정법 (DSC)도 또한 Va-1의 형태 A를 확인하는데 사용될 수 있다. Va-1의 형태 A는 186 내지 190°C의 범위에서 특징적 용융 피크를 갖는 온도기록도를 보여준다. 피크 최대치는 전형적으로 대략 188-189°C의 범위이다. 본원에 제시된 융점은 시차 주사 열량측정법 (DSC, 도가니 재료 알루미늄, 가열 속도 10 K/분)에 의해 측정된 데이터를 지칭한다.

[0770] Va-1의 형태 A의 결정화는 통상의 기술, 예컨대 증발 결정화 또는 적합한 비양성자성 유기 용매, 예컨대 톨루엔, 크실렌 또는 아세토니트릴 중 Va-1의 뜨거운 용액으로부터의 결정화에 의해 달성할 수 있다. 뜨거운 용매로부터의 결정화 또는 증발 결정화를 위해, 화합물 Va-1을 적합한 비양성자성 유기 용매, 예컨대 톨루엔, 크실렌, 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 메틸 tert-부틸 에테르 또는 아세토니트릴 중에 용해시킨다. 결정화는 냉각시킴으로써 수행할 수 있다. 다르게는, 결정화는 용매를 제거함으로써, 예를 들어 증발에 의해 수행할 수 있다. 시드 결정의 첨가는 화합물 Va-1의 그의 결정질 형태로의 정량적 전환을 달성하는 것을 도울 것이다. 바람직하게는, 결정화는 -10 내지 100°C, 특히 0 내지 50°C 범위의 온도에서 수행한다.

[0771] 본 발명의 추가 측면은 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2-메틸-4-클로로-6-[(비스-2-프로필-λ⁴-솔파닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드의 결정질 형태 I에 관한 것이다. 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2-메틸-4-클로로-6-[(비스-2-프로필-λ⁴-솔파닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드는 R¹ 및 R²가 둘 다 2-프로필이고, R^{3a}가 메틸이고, R^{3b}가 클로로이고, R⁴가 수소이고, R⁵가 트리플루오로메틸이고, R⁶이 클로로이고, Q가 N인 화학식 Va의 화합물이다. 상기 화합물은 하기에서 화합물 Va-2로도 또한 지칭된다. 상기 화합물은 또한 WO 2007/006670에 처음으로 기재되었다. 그러나, 그에 기재된 절차는 단지 무정형 물질만을 생성하고, 이는 하기에서 무정형 Va-2로 지칭되며, 반면에 본원에 기재된 화합물 Va-2의 결정질 형태 I은 Va-2의 형태 I로 지칭된다.

[0772] 놀랍게도, 방법 B에 따라, R¹ 및 R²가 둘 다 2-프로필이고, R^{3a}가 메틸이고, R^{3b}가 클로로이고, R⁴가 수소인 화학식 Ia의 화합물을 2-(3-클로로-2-피리딜)-5-트리플루오로메틸-3-카르보닐클로라이드 (X = Cl, R⁵ = CF₃, Q = N 및 R⁶ = Cl인 화학식 VIa의 화합물)와 반응시켜 화합물 Va-2를 대단히 순수한 형태로 생성한다는 것이 밝혀졌고, 이는 적합한 비양성자성 유기 용매, 예컨대 톨루엔, 크실렌 또는 아세토니트릴로부터의 화합물 Va-2의 결정화를 가능하게 한다. 이에 따라, 화합물 Va-2의 상기 기재된 결정질 형태 I을 수득할 수 있다.

[0773] Va-2의 형태 I은 안정한 결정질 형태이고, 이는 불규칙한 형상을 갖는 결정을 형성한다. Va-2의 결정화도는 무정형 Va-2에 비해 훨씬 더 쉬운 취급을 가능하게 한다. Va-2의 형태 I은 안정한 결정질 무수물이고, 이는 결정 격자 중 본질적으로 용매-무함유이다. Va-2의 형태 I은 일반적으로 95 중량% 이상의 화합물 Va-2에 대한 순도를 갖는다.

[0774] Va-2의 형태 I을 190 내지 220°C 범위의 온도에서 가열하여 화합물 Va-2의 또 다른 결정질 형태 II를 생성한다.

[0775] Va-2의 형태 II는 안정한 결정질 형태이고, 이는 바늘의 형상을 갖는 결정을 형성한다. Va-2의 결정화도는 무정형 Va-2에 비해 훨씬 더 쉬운 취급을 가능하게 한다. Va-2의 형태 II는 안정한 결정질 무수물이고, 이는 결정 격자 중 본질적으로 용매-무함유이다. Va-2의 형태 II는 일반적으로 95 중량% 이상의 화합물 Va-2에 대한 순도를 갖는다.

[0776] Va-2의 형태 I 및 II에 관하여, 용어 "본질적으로 용매-무함유"는 본 발명의 Va-2의 형태 I 및 II가 결정 격자에 혼입된 용매를 검출가능하지 않은 양으로 포함하는 것을 의미하며, 즉, 결정 격자 중 용매의 양이 화합물 Va-2를 기준으로 하여 10 mol% 미만, 특히 5 mol% 이하인 것을 의미한다.

[0777] 본 발명의 Va-2의 형태 I 및 II는 X선 분말 회절측정법에 의해 회절 다이어그램에 기반하여 확인될 수 있다. 따라서, Cu-K_α 방사선 (1.54178 Å)을 사용하여 25°C에서 기록된 형태 I의 X선 분말 회절도는 2θ 값 또는 결정면간 간격 d로서 하기 표에 상세히 기재된 반사 중 2개 이상, 대체로 4개 이상, 빈번하게는 5개 이상, 특히 7개 이상, 특별히 9개 이상, 구체적으로는 전부를 보여준다:

[0778] Va-2의 형태 I의 X선 분말 데이터

2θ	d [Å]
8.64±0.2	10.24±0.3
10.05±0.2	8.80±0.3
10.23±0.2	8.65±0.3
13.09±0.2	6.76±0.3
13.48±0.2	6.57±0.3
15.11±0.2	5.86±0.3
15.89±0.2	5.58±0.3
16.42±0.2	5.40±0.3
17.67±0.2	5.02±0.3
18.35±0.2	4.84±0.3

[0779]

[0780] Cu-K_α 방사선 (1.54178 Å)을 사용하여 25°C에서 기록된 Va-2의 형태 II의 X선 분말 회절도는 2θ 값 또는 결정면간 간격 d로서 하기 표에 상세히 기재된 반사 중 2개 이상, 대체로 4개 이상, 빈번하게는 5개 이상, 특히 7개 이상, 특별히 9개 이상, 구체적으로는 전부를 보여준다:

[0781] Va-2의 형태 II의 X선 분말 데이터

2θ	d [Å]
8.96±0.2	9.87±0.3
9.23±0.2	9.58±0.3
10.37±0.2	8.53±0.3
12.41±0.2	7.13±0.3
13.36±0.2	6.63±0.3
13.67±0.2	6.48±0.3
16.00±0.2	5.54±0.3
17.90±0.2	4.96±0.3
18.22±0.2	4.87±0.3
20.84±0.2	4.27±0.3

[0782]

[0783] X선 분말 회절측정법 이외에도, 시차 주사 열량측정법 (DSC)도 또한 Va-2의 형태 I을 확인하는데 사용될 수 있다. Va-2의 형태 I은 165 내지 170°C의 범위에서 특징적 용융 피크를 갖는 온도기록도를 보여준다. 피크 최대치는 전형적으로 대략 168°C의 범위이다. 용융 피크를 초과하는 온도에서의 발열 피크가 보다 높은 온도에서 관찰될 수 있으며, 이는 대략 221°C의 피크 최대치를 갖는 215°C 초과 용융 피크를 보여주는 또 다른 결정질 형태의 형성을 나타낸다. 대략 221°C의 피크 최대치를 갖는 215°C 초과 용융 피크는 Va-2의 형태 II의 온도 기록도에서도 또한 관찰된다. 본원에 제시된 융점은 시차 주사 열량측정법 (DSC, 도가니 재료 알루미늄, 가열 속도 10 K/분)에 의해 측정된 데이터를 지칭한다.

[0784] Va-2의 형태 I의 결정화는 통상의 기술, 예컨대 증발 결정화 또는 적합한 비양성자성 유기 용매, 예컨대 톨루엔, 크실렌 또는 아세토니트릴 중 Va-2의 뜨거운 용액으로부터의 결정화에 의해 달성할 수 있다. 뜨거운 용매로부터의 결정화 또는 증발 결정화를 위해, 화합물 Va-2를 적합한 비양성자성 유기 용매, 예컨대 톨루엔,

크실렌 또는 아세트니트릴 중에 용해시킨다. 결정화는 냉각시킴으로써 수행할 수 있다. 다르게는, 결정화는 용매를 제거함으로써, 예를 들어 증발에 의해 수행할 수 있다. 시드 결정의 첨가는 화합물 Va-2의 그의 결정질 형태로의 정량적 전환을 달성하는 것을 도울 것이다. 바람직하게는, 결정화는 -10 내지 100℃, 특히 0 내지 50℃ 범위의 온도에서 수행한다.

- [0785] Va-2의 형태 I을 190 내지 220℃ 범위의 온도에서 가열하여 화합물 Va-2의 형태 II로의 정량적 전환을 유발한다.
- [0786] 보다 쉬운 취급 이외에도, Va-1의 형태 A 뿐만 아니라 Va-2의 형태 I 및 II는 특히 고체 활성 성분, 예컨대 수성 및 비-수성 현탁액 농축물 제제 및 분말 또는 과립 제제를 함유하는 제제에 있어서 유익한 제제 특성을 갖는다.
- [0787] 하기 도면 및 실시예는 본 발명을 추가로 예시한다:
- [0788] 도 1: 실시예 4b로부터 수득한 Va-1의 결정질 형태 A의 X선 분말 회절도 (XRPD).
- [0789] 도 2: 실시예 5로부터 수득한 Va-2의 결정질 형태 I의 X선 분말 회절도 (XRPD).
- [0790] 도 3: Va-2의 형태 I을 200℃에서 3시간 동안 가열함으로써 수득한 Va-2의 결정질 형태 I의 X선 분말 회절도 (XRPD).
- [0791] 실시예
- [0792] 화합물은, 예를 들어 커플링된 고성능 액체 크로마토그래피 / 질량 분광측정법 (HPLC/MS)에 의해, ¹H-NMR에 의해 및/또는 그의 용점에 의해 특성화할 수 있었다. 하기 분석 절차를 이용하였다:
- [0793] 방법 A: 분석용 HPLC 칼럼: 머크 카게아아(Merck KgaA, 독일)로부터의 RP-18 칼럼 크로모리스 스피드 로드 (Chromolith Speed ROD). 용리: 아세트니트릴 + 0.1% 트리플루오로아세트산 (TFA) / 물 + 0.1% 트리플루오로아세트산 (TFA) (5:95 → 95:5의 비) (40℃에서 5분).
- [0794] 방법 B: 분석용 UPLC 칼럼: 페노메넥스 키네틱스(Phenomenex Kinetex) 1.7 μm XB-C18 100A; 50 x 2.1 mm; 이동상: A: 물 + 0.1% 트리플루오로아세트산 (TFA); B: 아세트니트릴 + 0.1% TFA; 구배: 5-100% B (1.50분); 100% B (0.20분); 유량: 0.8-1.0mL/분 (60℃에서 1.50분).
- [0795] MS-방법: ESI 양성.
- [0796] ¹H-NMR. 신호는 테트라메틸실란에 대한 화학적 이동 (ppm)에 의해, 그의 다중도에 의해, 또한 그의 적분 (주어진 수소 원자의 상대적 수)에 의해 특성화하였다. 하기 약어를 사용하여 신호의 다중도를 특성화하였다: m = 다중선, q = 사중선, t = 삼중선, d = 이중선 및 s = 단일선.
- [0797] logP 결정은 콤비셉(CombiSep)으로부터의 cePro9600™ 상에서 모세관 전기영동을 통해 수행하였다.
- [0798] 본원에 보고되고 도 1, 2 및 3에 도시된 X선 분말 회절도 (XRPD)는 Cu-Kα 방사선 (25℃에서)을 사용하여 0.0167°의 증분으로 2θ = 3° - 35° 범위 반사 기하학적 구조에서 파날리티칼 엑스퍼트 프로(Panalytical X'Pert Pro) 회절계 (제조업체: 파날리티칼)를 사용하여 기록하였다. 기록된 2θ 값을 이용하여 일정한 결정면 간격 d를 계산하였다. 피크의 강도 (y-축: 선형 강도 카운트)를 2θ 각 (x-축도 단위의 2θ)에 대해 플롯팅하였다.
- [0799] 메틀러 톨레도(Mettler Toledo) DSC 822e 모듈에서 DSC를 수행하였다. 주름이 잡혔지만 통기되는 알루미늄 팬 내에 샘플을 놓았다. 각각의 경우의 샘플 사이즈는 5 내지 10 mg이었다. 열 거동을 30 - 300℃ 범위에서 분석하였다. 가열 속도는 10℃/분이었다. 샘플을 실험 동안 150 ml/의 질소 스트림으로 퍼징하였다. 광학 현미경과 조합하여 메틀러 핫 스테이지(Mettler Hot Stage)에 의해 용점 값을 확증하였다.
- [0800] 제조 실시예:
- [0801] 출발 물질
- [0802] 6,8-디클로로-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온 및 6-클로로-8-메틸-1H-3,1-벤조옥사진-2,4-디온은 WO 2007/43677에 따라 제조하였다.
- [0803] S,S-디이소프로필-S-아미노술포늄 2,4,6-트리메틸페닐술포네이트는 문헌 [Y. Tamura et al., Tetrahedron

1975, 31, 3035-3040]에 따라 제조하였다.

- [0804] 2-(3-클로로피리딘-2-일)-5-브로모-2H-피라졸-3-카르보닐 클로라이드는 WO 2007/24833에 따라 제조하였다.
- [0805] 제조 실시예 P.1 내지 P.7
- [0806] 실시예 P.1: S,S-디메틸 술피늄 술피이트 ($R^1 = R^2 =$ 메틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1)
- [0807] 메탄올 (60 mL) 중 나트륨 메틸레이트 (메탄올 중 30% 용액 15.76 g, 87.54 mmol, 1.100 당량)의 용액에 $-5-0^{\circ}C$ 에서 디메틸 술피드 (5.44 g, 6.40 mL, 87.6 mmol, 1.10 당량)를 첨가하였다. 이러한 혼합물에 메탄올 (60 mL) 중 히드록실아민-O-술폰산 (9.00 g, 79.6 mmol)의 사전 냉각된 용액 ($-20^{\circ}C$)을 첨가하고, 내부 온도를 $-5-0^{\circ}C$ 에서 유지하였다. 실온에서 밤새 교반한 후, 모든 고체를 여과에 의해 제거하였다. 여과물을 진공 하에 농축시키고, 잔류물을 아세트니트릴 (50 mL)로 연화처리하여 표제 화합물 (7.88 g, 39%)을 수득하였다.
- [0808] 하기 화합물을 실시예 P.1과 유사하게 제조하였다:
- [0809] S,S-디에틸 술피늄 술피이트 ($R^1 = R^2 =$ 에틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0810] S-에틸-S-이소프로필 술피늄 술피이트 ($R^1 =$ 에틸, $R^2 =$ 이소프로필, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0811] S,S-다이소프로필 술피늄 술피이트 ($R^1 = R^2 =$ 2-프로필, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0812] 테트라히드로- λ^4 -티오펜-1-일아민 메시틸술포네이트 ($R^1-R^2 =$ 1,4-부탄디일, $A^- =$ 2,4,6-트리메틸페닐술포네이트인 화합물 IV-1)는 문헌 [Y. Tamura et al., Tetrahedron, 1975, 31, 3035-3040]에 따라 제조하였음,
- [0813] 테트라히드로- λ^4 -티오펜-1-일아민 술피이트 ($R^1-R^2 =$ 1,4-부탄디일, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0814] λ^4 -1,3-디티올란-1-일아민 술피이트 ($R^1-R^2 =$ 2-티아부탄-1,4-디일, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0815] λ^4 -티안-1-일아민 술피이트 ($R^1-R^2 =$ 펜탄-1,5-디일, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0816] S,S-비스(시클로프로필메틸) 술피늄 술피이트 ($R^1 = R^2 =$ 시클로프로필메틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0817] S,S-비스(2-시클로프로필에틸) 술피늄 술피이트 ($R^1 = R^2 =$ 2-시클로프로필에틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0818] S,S-비스(시클로부틸메틸) 술피늄 술피이트 ($R^1 = R^2 =$ 시클로부틸메틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0819] S,S-비스(시클로펜틸메틸) 술피늄 술피이트 ($R^1 = R^2 =$ 시클로펜틸메틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0820] S-시클로프로필메틸-S-에틸 술피늄 술피이트 ($R^1 =$ 에틸, $R^2 =$ 시클로프로필메틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0821] S-(2-시클로프로필에틸)-S-에틸 술피늄 술피이트 ($R^1 =$ 에틸, $R^2 =$ 2-시클로프로필에틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0822] S-(2-시클로프로필에틸)-S-이소프로필 술피늄 술피이트 ($R^1 =$ 2-프로필, $R^2 =$ 2-시클로프로필에틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0823] S-(1-시클로프로필에틸)-S-이소프로필 술피늄 술피이트 ($R^1 =$ 2-프로필, $R^2 =$ 1-시클로프로필에틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),

- [0824] S-시클로부틸메틸-S-에틸 술폰염 술폰레이트 ($R^1 =$ 에틸, $R^2 =$ 시클로부틸메틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0825] S-시클로펜틸메틸-S-에틸 술폰염 술폰레이트 ($R^1 =$ 에틸, $R^2 =$ 시클로펜틸메틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0826] S-시클로프로필메틸-S-이소프로필 술폰염 술폰레이트 ($R^1 = 2$ -프로필, $R^2 =$ 시클로프로필메틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0827] S-시클로부틸메틸-S-이소프로필 술폰염 술폰레이트 ($R^1 = 2$ -프로필, $R^2 =$ 시클로부틸메틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0828] S-시클로펜틸메틸-S-이소프로필 술폰염 술폰레이트 ($R^1 = 2$ -프로필, $R^2 =$ 시클로펜틸메틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0829] S,S-디-n-프로필 술폰염 술폰레이트 ($R^1 = R^2 = n$ -프로필, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0830] S-비닐-S-에틸 술폰염 술폰레이트 ($R^1 =$ 에틸, $R^2 =$ 비닐, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0831] S,S-디-n-부틸 술폰염 술폰레이트 ($R^1 = R^2 = n$ -부틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0832] S,S-디-n-펜틸 술폰염 술폰레이트 ($R^1 = R^2 = n$ -펜틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0833] S,S-디-n-헥실 술폰염 술폰레이트 ($R^1 = R^2 = n$ -헥실, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0834] S,S-비스(2-에틸헥실) 술폰염 술폰레이트 ($R^1 = R^2 = 2$ -에틸헥실, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0835] S,S-비스(3-메틸-2-부틸) 술폰염 술폰레이트 ($R^1 = R^2 = 3$ -메틸-2-부틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0836] S,S-비스(3-메틸-1-부틸) 술폰염 술폰레이트 ($R^1 = R^2 = 3$ -메틸-1-부틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0837] S,S-비스(2-메틸프로필) 술폰염 술폰레이트 ($R^1 = R^2 = 2$ -메틸프로필, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0838] S-이소프로필-S-메틸 술폰염 술폰레이트 ($R^1 =$ 메틸, $R^2 =$ 이소프로필, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0839] S-2-부틸-S-메틸 술폰염 술폰레이트 ($R^1 =$ 메틸, $R^2 = 2$ -부틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0840] S-3-메틸-2-부틸-S-메틸 술폰염 술폰레이트 ($R^1 =$ 메틸, $R^2 = 3$ -메틸-2-부틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0841] S-3-메틸-2-부틸-S-에틸 술폰염 술폰레이트 ($R^1 =$ 에틸, $R^2 = 3$ -메틸-2-부틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0842] S-3-메틸-2-부틸-S-이소프로필 술폰염 술폰레이트 ($R^1 = 2$ -프로필, $R^2 = 3$ -메틸-2-부틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0843] S,S-비스(2-히드록시에틸) 술폰염 술폰레이트 ($R^1 = R^2 = 2$ -히드록시에틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0844] S-(4-플루오로페닐)-S-메틸 술폰염 술폰레이트 ($R^1 =$ 메틸, $R^2 = 4$ -플루오로페닐, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0845] S-n-펜틸-S-2-히드록시에틸 술폰염 술폰레이트 ($R^1 = n$ -펜틸, $R^2 = 2$ -히드록시에틸, $A^- = 1/2 SO_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),

- [0846] S-에틸-S-시클로프로필 술폰염 술페이트 ($R^1 = \text{에틸}$, $R^2 = \text{시클로프로필}$, $A^- = 1/2 \text{SO}_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0847] S-2-프로필-S-시클로프로필 술폰염 술페이트 ($R^1 = 2\text{-프로필}$, $R^2 = \text{시클로프로필}$, $A^- = 1/2 \text{SO}_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0848] S-메틸-S-에틸 술폰염 술페이트 ($R^1 = \text{메틸}$, $R^2 = \text{에틸}$, $A^- = 1/2 \text{SO}_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0849] S-메틸-S-n-프로필 술폰염 술페이트 ($R^1 = \text{메틸}$, $R^2 = n\text{-프로필}$, $A^- = 1/2 \text{SO}_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1),
- [0850] S-(2-클로로에틸)-S-에틸 술폰염 술페이트 ($R^1 = 2\text{-클로로에틸}$, $R^2 = \text{에틸}$, $A^- = 1/2 \text{SO}_4^{2-}$ 인 화합물 IV-1).
- [0851] 실시예 P.2: 8-브로모-6-클로로-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온
- [0852] 디옥산 (170 mL) 중 2-아미노-3-브로모-5-클로로벤조산 (10.0 g, 39.9 mmol)의 용액에 포스겐 (톨루엔 중 20%, 42.0 mL, 79.9 mmol)을 15분의 기간에 걸쳐 첨가하였다. 반응물을 주위 온도에서 48시간 동안 교반한 다음, 진공 하에 농축시켰다. 생성된 고체를 분쇄하고, 진공 하에 추가로 건조시켜 목적 생성물 (12.6 g, 114%)을 수득하였으며, 이를 후속 단계에 추가 정제 없이 사용하였다.
- [0853] 하기 화합물을 실시예 P.2와 유사하게 제조하였다:
- [0854] 6,8-디클로로-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0855] 6,8-디브로모-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0856] 6-브로모-8-클로로-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0857] 8-브로모-6-클로로-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0858] 6-클로로-8-메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0859] 6-브로모-8-메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0860] 6-시아노-8-메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0861] 6-클로로-8-트리플루오로메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0862] 8-클로로-6-트리플루오로메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0863] 6-브로모-8-트리플루오로메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0864] 8-브로모-6-트리플루오로메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0865] 8-클로로-6-시아노-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0866] 6-클로로-8-메톡시-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0867] 6-클로로-8-시클로프로필-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0868] 6-클로로-8-에틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0869] 6-디플루오로메톡시-8-메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0870] 6-시아노-8-메톡시-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0871] 6-플루오로-8-메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0872] 6-아이오도-8-메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0873] 6-니트로-8-메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0874] 6-(5-클로로-2-티에닐)-8-메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0875] 6-(3-피라졸-1H-일)-8-메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0876] 6-(3-이속사졸릴)-8-메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,

- [0877] 6-(히드록시이미노메틸)-8-메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0878] 6-(메톡시이미노메틸)-8-메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온,
- [0879] 6-(디메틸히드라조노메틸)-8-메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온 및
- [0880] 6-(2,2,2-트리플루오로에틸히드라조노메틸)-8-메틸-1H-벤조[d][1,3]옥사진-2,4-디온.
- [0881] 실시예 P.3: 1-(3-클로로-2-피리딜)-3-트리플루오로메틸-1H-피라졸
- [0882] a) 1,1,1-트리플루오로-4-메톡시-부트-3-엔-2-온 2.71 kg, 에탄올 2.44 kg 및 물 3.10 kg을 반응 용기에 채웠다. 진한 염산 20 ml 및 히드라진 수화물 0.80 kg을 연속적으로 첨가하고, 혼합물을 4시간 동안 가열 환류시켰다. 혼합물을 냉각되도록 하고, 10% 수성 NaOH를 첨가하여 약 pH 4-5로 중화시켰다. 이어서, 혼합물을 증발시켰다. 톨루엔을 첨가하고, 혼합물을 다시 증발시켜 미가공 3-트리플루오로메틸피라졸 2 kg을 > 85%의 순도로 수득하였다.
- [0883] b) 단계 a)에서 수득한 미가공 3-트리플루오로메틸피라졸 1.72 kg (10.75 mol), 2,3-디클로로피리딘 1.75 kg (11.83 mol) 및 디메틸 포름아미드 4.73 kg을 반응 용기에 채웠다. 탄산칼륨 2.97 kg (21.50 mol)을 첨가하고, 혼합물을 교반하면서 120°C로 가열하고, 추가로 3시간 동안 120-125°C에서 유지하였다. 반응 혼합물을 25°C로 냉각시키고, 물 20 l에 부었다. 이에 따라 수득한 혼합물을 tert-부틸메틸 에테르 5 L로 2회 추출하였다. 합한 유기 상을 물 4 l로 세척한 다음, 증발 건조시켰다. 톨루엔을 첨가하고, 혼합물을 다시 증발 건조시켰다. 그로 인해 표제 화합물 2.7 kg을 수득하였다 (GC에 의해 결정시 순도 > 75%; 수율 81.5%). 생성물을 증류에 의해 정제할 수 있었다.
- ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.73 (d, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.95 (m, 1H), 8.14 (m, 1H), 8.46 (m, 1H).
- [0884]
- [0885] 화학식 VI의 화합물의 제조 (실시예 P.4 내지 P.7)
- [0886] 실시예 P.4: 2-(3-클로로피리딘-2-일)-5-트리플루오로메틸-2H-피라졸-3-카르보닐 클로라이드
- [0887] 온도계, 격막, 질소 유입구 및 교반 막대가 구비된 반응 용기에서, 1-(3-클로로-2-피리딜)-3-트리플루오로메틸-1H-피라졸 500 mg (2.02 mmol)을 건조 테트라히드로푸란 3 ml 중에 용해시켰다. 시린지에 의해 테트라히드로푸란 중 이소프로필 마그네슘 클로라이드의 2 M 용액 2.0 ml를 교반하면서 적가하고, 그 동안 용기를 빙조로 냉각시켜 내부 온도를 약 20°C에서 유지하였다. 빙조를 제거하고, 혼합물을 23°C에서 추가로 20분 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 -5°C로 다시 냉각시키고, 톨루엔 중 포스겐의 20% (w/w) 용액 4.25 ml를 교반하면서 적가하였다. 혼합물을 23°C에서 가온되도록 하고, 추가로 1시간 동안 23°C에서 교반하였다. 이에 따라 수득한 반응 혼합물을 증발 건조시키고, 톨루엔 중에 재용해시키고, 50°C에서 추가로 30분 동안 교반하였다. 고체를 여과에 의해 제거하고, 톨루엔으로 세척하였다. 합한 여과물을 증발 건조시켜 표제 화합물 0.53 g을 순도 > 85% (수율 84.6%)로 수득하였다.
- 하기에 의한 특성화: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.43-7.54 (m, 2H), 7.93 (d, 1H), 8.52 (m, 1H).
- [0888]
- [0889] 실시예 P.5: 2-(3-클로로피리딘-2-일)-5-메톡시-2H-피라졸-3-카르보닐 클로라이드
- [0890] 온도계, 격막, 질소 유입구 및 교반 막대가 구비된 반응 용기에서, 1-(3-클로로-2-피리딜)-3-트리플루오로메틸-1H-피라졸 (2.0 g, 0.01 mol)을 건조 1,2-디메톡시에탄 (15 mL) 중에 용해시키고, 0°C로 냉각시켰다. 시린지에 의해 이소프로필 마그네슘 클로라이드 (테트라히드로푸란 중 2 M 용액 11.4 mL)를 교반하면서 적가하고, 그 동안 용기를 빙조로 냉각시켜 내부 온도를 5°C 미만으로 유지하였다. 상기 온도에서 3시간 후, 톨루엔 중 포스겐의 20% (w/w) 용액 (17 mL)을 교반하면서 적가하였다. 혼합물을 23°C로 가온되도록 하고, 실온에서 추가로 1시간 동안 교반하였다. 이에 따라 수득한 반응 혼합물을 증발 건조시키고, 톨루엔 중에 재용해시키고, 50°C에서 추가로 30분 동안 교반하였다. 고체를 여과에 의해 제거하고, 톨루엔으로 세척하였다. 합한 여과물을 증발 건조시켜 표제 화합물 0.63 g을 수득하였으며, 이를 후속 단계에 추가 정제 없이 사용하였다.
- 상용하는 가수분해 생성물 (카르복실산)의 하기에 의한 특성화:
UPLC-MS: 1.170 min, M = 218
- [0891]
- [0892] 실시예 P.6: 2-(3-클로로피리딘-2-일)-5-트리플루오로메틸-2H-피라졸-3-카르보닐 클로라이드

- [0893] 온도계, 격막, 질소 유입구 및 교반 막대가 구비된 반응 용기에서, 1-(3-클로로-2-피리딜)-3-메톡시-1H-피라졸 (2.00 g, 8.08 mmol)을 건조 테트라히드로푸란 (15 mL) 중에 용해시키고, 0°C로 냉각시켰다. 시린지에 의해 이소프로필 마그네슘 클로라이드 (테트라히드로푸란 중 2 M 용액 8.1 mL, 16 mmol, 2.0 당량)를 교반하면서 적가하고, 그 동안 용기를 빙조로 냉각시켜 내부 온도를 5°C 미만으로 유지하였다. 상기 온도에서 3시간 후, 반응 혼합물을 톨루엔 중 포스겐의 20% (w/w) 용액 (13 mL)의 사전 냉각된 용액으로 옮기고, 그 동안 온도를 0-5°C 미만으로 유지하였다. 15분 후, 빙조를 제거하고, 이에 따라 수득한 반응 혼합물을 증발 건조시키고, 디클로로메탄 중에 재용해시키고, 추가로 5분 동안 교반하였다. 고체를 여과에 의해 제거하고, 디클로로메탄으로 세척하였다. 합한 여과물을 증발 건조시켜 표제 화합물 (2.66 g, 106%)을 수득하였으며, 이를 후속 단계에 추가 정제 없이 사용하였다.
- [0894] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ[ppm]= 7.43-7.54 (m, 2H), 7.93 (d, 1H), 8.52 (m, 1H).
- [0895] 실시예 P.7: 2-(3-클로로피리딘-2-일)-5-트리플루오로메틸-2H-피라졸-3-카르보닐 클로라이드
- [0896] 온도계, 격막, 질소 유입구 및 교반 막대가 구비된 반응 용기에서, 1-(3-클로로-2-피리딜)-3-메톡시-1H-피라졸 (2.00 g, 8.08 mmol)을 건조 테트라히드로푸란 (15 mL) 중에 용해시키고, 0°C로 냉각시켰다. 시린지에 의해 염화리튬과의 이소프로필 마그네슘 클로라이드 착물 (테트라히드로푸란 중 1.3 M 용액 12.4 mL, 16 mmol, 2.0 당량)을 교반하면서 적가하고, 그 동안 용기를 빙조로 냉각시켜 내부 온도를 20°C 미만으로 유지하였다. 상기 온도에서 1시간 후, 반응 혼합물을 톨루엔 중 포스겐의 20% (w/w) 용액 (13 mL)의 사전 냉각된 용액으로 옮기고, 그 동안 온도를 5°C 미만으로 유지하였다. 2분 후, 빙조를 제거하고, 이에 따라 수득한 반응 혼합물을 증발 건조시키고, 디클로로메탄 중에 재용해시키고, 추가로 5분 동안 교반하였다. 고체를 여과에 의해 제거하고, 디클로로메탄으로 세척하였다. 합한 여과물을 증발 건조시켜 표제 화합물 (1.75 g, 70%)을 수득하였으며, 이를 후속 단계에 추가 정제 없이 사용하였다.
- [0897] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ[ppm]= 7.43-7.54 (m, 2H), 7.93 (d, 1H), 8.52 (m, 1H).
- [0898] 제조 실시예
- [0899] 화학식 I의 화합물의 제조 (실시예 S.1 내지 S.158)
- [0900] 실시예 S.1: 2-아미노-5-클로로-N-(디메틸-λ⁴-술폰닐리덴)-3-메틸-벤즈아미드
- [0901] 디클로로메탄 (40 mL) 중 6-클로로-8-메틸-1H-3,1-벤조사진-2,4-디온 (3.00 g, 12.8 mmol)의 용액에 실온에서 디메틸 술폰늄 술페이트 (2.25 g, 8.93 mmol, 0.70 당량) 및 칼륨 tert-부틸레이트 (1.58 g, 14.0 mmol, 1.10 당량)를 첨가하였다. 혼합물을 1.5시간 동안 교반하고, 이 때 물을 첨가하고, 층을 분리하였다. 수성 층을 디클로로메탄으로 추출하고, 합한 유기 층을 황산나트륨 상에서 건조시키고, 진공 하에 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 상에서 플래쉬-크로마토그래피에 의해 정제하여 표제 화합물 (2.63 g, 84%)을 수득하였다.
- [0902] 하기에 의한 특성화: HPLC-MS: 1.855 min, M = 245.00.
- [0903] 실시예 S.2a: 2-아미노-5-클로로-N-(비스-2-메틸프로필-λ⁴-술폰닐리덴)-3-메틸-벤즈아미드
- [0904] 디클로로메탄 (40 mL) 중 6-클로로-8-메틸-1H-3,1-벤조사진-2,4-디온 (3.00 g, 12.8 mmol)의 용액에 실온에서 비스-2-메틸프로필 술폰늄 술페이트 (3.76 g, 8.93 mmol, 0.70 당량) 및 칼륨 tert-부틸레이트 (1.58 g, 14.0 mmol, 1.10 당량)를 첨가하였다. 혼합물을 1.5시간 동안 교반하고, 이 때 물을 첨가하고, 층을 분리하였다. 수성 층을 디클로로메탄으로 추출하고, 합한 유기 층을 황산나트륨 상에서 건조시키고, 진공 하에 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 상에서 플래쉬-크로마토그래피에 의해 정제하여 표제 화합물 (2.89 g, 69%)을 수득하였다.
- 하기에 의한 특성화: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ[ppm]= 1.04 (m, 12 H), 2.06 (s, 3H), 2.96 (m, 2H), 3.01 (m, 2H), 6.62 (br. s, 2H), 7.03 (s, 1H), 7.72 (s, 1H).
- [0905]
- [0906] 실시예 S.2b: 2-아미노-5-클로로-N-(비스-2-메틸프로필-λ⁴-술폰닐리덴)-3-메틸-벤즈아미드
- [0907] 무수 DMSO (100 mL) 중 6-클로로-8-메틸-1H-3,1-벤조사진-2,4-디온 (12.17 g, 0.06 mol)의 용액에 실온에서 비스-2-메틸프로필 술폰늄 술페이트 (14.56 g, 0.04 mol, 0.70 당량) 및 트리에틸 아민 (9.19 mL, 6.67 g, 0.07 mol, 1.15 당량)을 첨가하였다. 혼합물을 4.5시간 동안 교반한 다음, 빙수에 적가하였다. 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하고, 합한 유기 층을 황산나트륨 상에서 건조시키고, 진공 하에 농축시켰다. 잔류물을 에테르로

연화처리하여 표제 화합물 (8.3 g, 46%)을 수득하였다.

하기에 의한 특성화: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 1.04 (m, 12 H), 2.06 (s, 3H), 2.96 (m, 2H), 3.01 (m, 2H), 6.62 (br. s, 2H), 7.03 (s, 1H), 7.72 (s, 1H).

[0908]

실시예 S.3: 2-아미노-5-클로로-N-(디에틸-λ⁴-술폴닐리덴)-3-메틸-벤즈아미드

[0909]

무수 프로필렌 카르보네이트 (30 mL) 중 6-클로로-8-메틸-1H-3,1-벤조사진-2,4-디온 (2 g, 0.01 mol)의 용액에 실온에서 비스-2-에틸 술폴늄 술포이트 (2.04 g, 0.01 mol, 0.70 당량) 및 트리에틸 아민 (1.38 mL, 1.0 g, 0.01 mol, 1.05 당량)을 첨가하였다. 혼합물을 4.5시간 동안 교반한 다음, 빙수에 적가하였다. 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하고, 합한 유기 층을 황산나트륨 상에서 건조시키고, 진공 하에 농축시켰다. 잔류물을 에테르로 연화처리하여 표제 화합물 (1.43 g, 55%)을 수득하였다.

[0910]

하기에 의한 특성화: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.39 (t, 6 H), 2.13 (s, 3H), 3.02 (q, 4H), 5.95 (br. s, 2H), 7.01 (s, 1H), 7.98 (s, 1H).

[0911]

실시예 S.4: 2-아미노-3,5-디클로로-N-(비스-2-메틸프로필-λ⁴-술폴닐리덴)-벤즈아미드

[0912]

표제 화합물을 실시예 S.3의 방법과 유사하게 제조하였다.

[0913]

수율: 60%

[0914]

하기에 의한 특성화: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 1.23 (d, 6H), 1.38 (d, 6H), 3.42 (m, 2H), 7.02 (br. s, 2H), 7.41 (s, 1H), 7.95 (s, 1H).

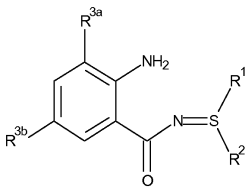
[0915]

실시예 S.1 내지 S.4에 기재된 방법에 의해, 하기 표 C.1에 요약된 R⁴ = H인 하기 화학식 Ia의 화합물을 제조하였다:

[0916]

<화학식 Ia>

[0917]



[0918]

[0919] <표 C.1> R⁴ = H인 화학식 Ia의 화합물

화합물	R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}	HPLC/MS (방법)
S.3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	2.159 min, m/z = 273.0 (A)
S.4	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Cl	Cl	
S.5	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	Cl	Cl	3.346 min, m/z = 321.05 (A)
S.6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	Cl	2.821 min, m/z = 292.9 (A)
S.7	CH ₂ -c-Pr	CH ₂ -c-Pr	CH ₃	Cl	1.191 min, m/z = 325.5 (B)
S.8	CH ₂ -c-Pr	CH ₂ -c-Pr	Cl	Cl	1.391 min, m/z = 320.8 (B)
S.9	CH ₂ -c-Pr	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	1.197 min, m/z = 299.1 (B)
S.10	CH ₂ -c-Pr	CH(CH ₃) ₂	Cl	Cl	3.200 min, m/z = 333.0 (A)
S.11	CH ₂ -c-Pr	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	Cl	2.433 min, m/z = 313.0 (A)
S.12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CF ₃	Cl	3.218 min, m/z = 327.00 (A)
S.13	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CF ₃	Br	3.291 min, m/z = 372.90 (A)
S.14	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	Cl	2.980 min, m/z = 338.90 (A)
S.15	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	Br	2.970 min, m/z = 338.90 (A)
S.16	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CF ₃	Cl	3.604 min, m/z = 355.05 (A)
S.17	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CF ₃	Br	3.677 min, m/z = 400.95 (A)
S.18	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	Br	Cl	3.390 min, m/z = 366.95 (A)
S.19	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	Cl	Br	3.381 min, m/z = 366.95 (A)
S.20	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	Br	Br	3.409 min, m/z = 410.90 (A)
S.21	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	Cl	1.046 min, m/z = 301.1 (B)
S.22	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	Cl	3.441 min, m/z = 320.95 (A)
S.23	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	Br	1.102 min, m/z = 383.0 (B)
S.24	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	Cl	2.510 min, m/z = 301.05 (A)

CH₂-c-Pr = CH₂-시클로프로필

[0920]

[0921] 실시예 S.1 내지 S.3에 기재된 방법에 의해, 하기 표 C.2에 요약된 R⁴ = H인 화학식 Ia의 화합물 S.24 내지 S.158을 제조할 수 있었다.

[0922] 표 C.2에서 하기 약어를 사용하였다:

[0923] mp: 융점

[0924] R^{3b}-1: CH(=N-OCH₃)

[0925] R^{3b}-2: 3-피라졸-1H-일

[0926] R^{3b}-3: CH(=N-NHCH₂CF₃)

[0927] R^{3b}-4: CH[=N-N(CH₃)₂]

[0928] Me: 메틸

[0929] OMe: 메톡시

[0930] Et: 에틸

[0931] i-Pr: 이소프로필

[0932] i-Bu: 이소부틸

[0933] 3-Me-2-Bu: 3-메틸-2-부틸

[0934] 3-Me-1-Bu: 3-메틸-1-부틸

[0935] n-Bu: n-부틸

[0936] 2-Bu: 2-부틸

[0937] n-Pe: n-펜틸

- [0938] n-Hex: n-헥실
- [0939] 2-EtHex: 2-에틸헥실
- [0940] c-Pr: 시클로프로필
- [0941] c-Bu: 시클로부틸
- [0942] c-Pe: 시클로펜틸
- [0943] 2-Cl-5-Tp: 2-클로로-5-티오펜일
- [0944] 4-F-Ph: 4-플루오로페닐

[0945] <표 C.2> R⁴ = H인 화학식 Ia의 화합물 (화합물 S.25 내지 S.158)

#	R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}
S.24	Et	Et	Me	NO ₂
S.25	Et	Et	Me	2-Cl-5-Tp
S.26	CH ₂ -c-P	Et	Me	Cl
S.27	3-Me-2-Bu	3-Me-2-Bu	Cl	Cl
S.28	i-Bu	i-Bu	OMe	CN
S.29	Me	n-Pr	Me	Cl
S.30	CH ₂ -c-Pe	CH ₂ -c-Pe	Me	Cl
S.31	Et	Et	Me	F
S.32	Et	CH ₂ -c-Bu	Cl	Cl
S.33	4-F-Ph	Me	Me	CN
S.34	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		Me	Cl
S.35	n-Hex	n-Hex	Me	Cl
S.36	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	Cl	Cl
S.37	i-Pr	i-Pr	Br	CF ₃
S.38	3-Me-2-Bu	3-Me-2-Bu	Me	Cl
S.39	i-Pr	i-Pr	Me	Cl
S.40	(CH ₂) ₂ -c-Pr	(CH ₂) ₂ -c-Pr	Me	CN
S.41	i-Pr	i-Pr	Cl	CN
S.42	i-Pr	i-Pr	Me	F
S.43	n-Pe	n-Pe	Me	CN
S.44	3-Me-1-Bu	3-Me-1-Bu	Me	Cl
S.45	i-Pr	c-Pr	Cl	Cl

[0946]

#	R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}
S.46	Me	Me	Me	I
S.47	CH ₂ -c-Pr	i-Pr	Cl	CN
S.48	Et	Me	Me	I
S.49	Et	Et	Me	CH(=N-OH)
S.50	CH ₂ -c-Pe	CH ₂ -c-Pe	Cl	Cl
S.51	Et	c-Pr	Cl	Cl
S.52	CH ₂ -c-Pt	Et	Me	CN
S.53	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	CN
S.54	CH ₂ -c-Bu	Et	Me	CN
S.55	Et	c-Pr	Me	Cl
S.56	CH ₂ -c-Bu	CH ₂ -c-Bu	Me	CN
S.57	Me	Me	c-Pr	Cl
S.58	(CH ₂) ₂ -c-Pr	Et	Me	Cl
S.59	i-Pr	i-Pr	OMe	Cl
S.60	n-Pe	CH ₂ CH ₂ OH	Me	Cl
S.61	Et	Et	Me	R ^{3b-1}
S.62	Et	i-Pr	Cl	Cl
S.63	2-EtHex	2-EtHex	Cl	Cl
S.64	i-Bu	i-Bu	Cl	Cl
S.65	Et	Et	Me	CN
S.66	CH ₂ -c-Pe	i-Pr	Me	Cl
S.67	CH ₂ -c-Pe	i-Pr	Cl	Cl
S.68	n-Hex	n-Hex	Me	CN
S.69	Et	CH ₂ CH ₂ -c-Pr	Me	CN
S.70	Et	Et	Me	R ^{3b-2}
S.71	Et	Et	c-Pr	Cl
S.72	CH ₂ -c-Pe	Et	Cl	Cl
S.73	CH ₂ -c-Pr	CH ₂ -c-Pr	Cl	CN
S.74	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	Cl
S.75	CH ₂ -c-Bul	i-Pr	Me	CN
S.76	Et	CH=CH ₂	Me	CN
S.77	n-Pe	n-Pe	Me	Cl
S.78	Et	Et	Me	Br
S.79	Me	Me	Me	CN
S.80	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	I
S.81	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	CN
S.82	Et	Et	Me	3-이속사졸틸
S.83	i-Pr	(CH ₂) ₂ -c-Pr	Me	Cl
S.84	i-Pr	i-Pr	Et	Cl
S.85	Et	Et	Et	Cl
S.86	i-Pr	c-Pr	Me	Cl
S.87	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Br	Cl
S.88	Et	Et	Br	CF ₃

[0947]

#	R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}
S.89	i-Pr	i-Pr	Me	NO ₂
S.90	3-Me-2-Bu	Et	Cl	Cl
S.91	(CH ₂) ₂ -c-Pr	i-Pr	Me	CN
S.92	Et	Et	Me	Cl
S.93	i-Pr	i-Pr	Me	3-이속사졸릴
S.94	CH ₂ CH ₂ OH	n-Pe	Me	CN
S.95	(CH ₂) ₂ -c-Pr	Et	Cl	Cl
S.96	Me	4-F-Ph	Me	Cl
S.97	i-Pr	i-Pr	Cl	CH(=N-OH)
S.98	CH ₂ -c-Bu	i-Pr	Cl	Cl
S.99	Me	n-Pr	Me	I
S.100	i-Bu	i-Bu	c-Pr	Cl
S.101	2-EtHex	2-EtHex	Me	CN
S.102	Et	Et	Me	R ^{3b} -3
S.103	2-Bu	Me	Me	Cl
S.104	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		Me	CN
S.105	(CH ₂) ₂ -c-Pr	i-Pr	Me	Cl
S.106	Me	4-FI-Ph	Me	I
S.107	(CH ₂) ₂ -c-Pr	(CH ₂) ₂ -c-Pr	Cl	Cl
S.108	n-Pe	n-Pe	Cl	Cl
S.109	i-Pr	CH(CH ₃)-c-Pr	Cl	Cl
S.110	3-Me-1-Bu	3-Me-1-Bu	Me	CN
S.111	(CH ₂) ₂ -c-Pr	(CH ₂) ₂ -c-Pr	Me	Cl
S.112	i-Pr	i-Pr	Me	CH(=N-OH)
S.113	Me	Me	OMe	Cl
S.114	2-EtHex	2-EtHex	Me	Cl
S.115	Et	Et	Cl	CN
S.116	n-Pe	CH ₂ CH ₂ OH	Me	I
S.117	Me	Me	Et	Cl
S.118	CH ₂ -c-Bu	i-Pr	Me	Cl
S.119	(CH ₂) ₂ -c-Pr	i-Pr	Cl	Cl
S.120	i-Bu	i-Bu	Et	Cl
S.121	n-Hex	n-Hex	Cl	Cl
S.122	i-Pr	i-Pr	Me	I
S.123	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	Me	CN
S.124	2-Bu	Me	Me	CN
S.125	CH ₂ CH ₂ Cl	Et	Me	I
S.126	CH ₂ -c-Pr	Et	Cl	CN
S.127	CH ₂ -c-Bu	CH ₂ -c-Bu	Cl	Cl
S.128	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		Cl	Cl
S.129	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		Me	I
S.130	Me	Et	Me	CN
S.131	Et	Et	Cl	CH(=N-OH)

[0948]

#	R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}
S.132	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Cl	Cl
S.133	Et	i-Pr	Me	Cl
S.134	i-Bu	i-Bu	OMe	Cl
S.135	Me	Me	OMe	CN
S.136	CH ₂ -c-Bu	Et	Me	Cl
S.137	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	I
S.138	CH ₂ -c-Pr	Et	Cl	Cl
S.139	i-Pr	i-Pr	Cl	CF ₃
S.140	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	Me	Cl
S.141	CH ₂ -c-Pe	CH ₂ -c-Pe	Me	CN
S.142	Et	Et	Cl	CF ₃
S.143	Et	Et	OMe	Cl
S.144	i-Pr	i-Pr	Me	Br
S.145	Et	Et	Me	R ^{3b-4}
S.146	i-Pr	i-Pr	Me	2-Cl-5-Tp
S.147	Et	3-Me-2-Bu	Me	Cl
S.148	i-Pr	i-Pr	Me	CN
S.149	Et	Me	Me	Cl
S.150	CH ₂ -c-Pe	i-Pr	Me	CN
S.151	i-Pr	i-Pr	c-Pr	Cl
S.152	CH ₂ -c-Bu	CH ₂ -c-Bu	Me	Cl
S.153	i-Pr	3-Me-2-Bu	Me	Cl
S.154	Me	Me	Cl	Cl
S.155	3-Me-1-Bu	3-Me-1-Bu	Cl	Cl
S.156	i-Pr	3-Me-2-Bu	Cl	Cl
S.157	n-Pr	Me	Me	CN
S.158	Me	Me	OCHF ₂	Cl

[0949]

[0950]

화학식 V의 화합물의 제조 (실시예 1 내지 5)

[0951]

실시예 1a: 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2,4-디클로로-6-[(디에틸-λ⁴-술폰닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드

[0952]

피리딘 (30 mL) 중 2-아미노-3,5-디클로로-N-(디에틸-λ⁴-술폰닐리덴)벤즈아미드 (8.82 g, 25.6 mmol)의 용액에 N,N-디메틸아미노 피리딘 (312 mg, 2.56 mmol, 10.0 mol%)을 첨가하였다. 90°C에서, 피리딘 (50 mL) 중 2-(3-클로로-2-피리딜)-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르보닐 클로라이드 (10.90 g, 29.12 mmol, 1.100 당량)의 용액을 적가하고, 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 혼합물을 냉각시키고, 진공 하에 농축시켰다. 물을 첨가하고, 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 합한 유기 층을 물 및 염수로 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고, 여과하고, 진공 하에 농축시켰다. 실리카 겔 상에서 플래쉬-크로마토그래피하여 표제 화합물 (4.12 g, 28%)을 수득하였다.

하기에 의한 특성화: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1.13 (t, 6H), 2.91 (m, 2H), 3.08 (m, 2H), 7.67 (dd, 1H), 7.77 (s, 2H), 7.89 (s, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.51 (d, 1H), 10.73 (s, 1H).

[0953]

[0954]

실시예 1b: 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2,4-디클로로-6-[(디에틸-λ⁴-술폰닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드

[0955]

톨루엔 (50 mL) 중 탄산칼륨 (7.78 g, 56.3 mmol, 1.10 당량) 및 2-아미노-3,5-디클로로-N-(디에틸-λ⁴-술폰닐리덴)벤즈아미드 (15.00 g, 51.16 mmol)의 현탁액에 60°C에서 톨루엔 (55 mL) 중 2-(3-클로로-2-피리딜)-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르보닐 클로라이드 (17.62 g, 51.15 mmol, 1.000 당량)의 용액을 첨가하였다. 상기 온도에서 1.5시간 후, 혼합물을 냉각시키고, 물을 첨가하였다. 생성된 침전물을 여과에 의해 수집하고, 물 및 석유 에테르로 세척하고, 건조시켜 표제 화합물 (18.73 g, 65%)을 수득하였다.

하기에 의한 특성화: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1.13 (t, 6H), 2.91 (m, 2H), 3.08 (m, 2H), 7.67 (dd, 1H), 7.77 (s, 2H), 7.89 (s, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.51 (d, 1H), 10.73 (s, 1H).

[0956]

[0957] 실시예 1c: 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2,4-디클로로-6-[(디에틸- λ^4 -술폰닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드

[0958] 디클로로메탄 (50 mL) 중 탄산칼륨 (7.06 g, 50 mmol, 1.50 당량) 및 2-아미노-3,5-디클로로-N-(디에틸- λ^4 -술폰닐리덴)벤즈아미드 (9.98 g, 34.05 mmol)의 현탁액에 실온에서 디클로로메탄 (50 mL) 중 2-(3-클로로-2-피리딜)-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르보닐 클로라이드 (13.8 g, 37.8 mmol, 1.10 당량)의 용액을 첨가하였다. 상기 온도에서 3시간 후, 고체를 여과하고, 물을 여과물에 첨가하였다. 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 여과한 후, 여과물을 진공 하에 농축시키고, 생성된 고체를 디에틸 에테르로부터 결정화하여 표제 화합물 (10.1 g, 52%)을 수득하였다.

하기에 의한 특성화: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆):

[0959] δ [델타] = 1.13 (t, 6H), 2.91 (m, 2H), 3.08 (m, 2H), 7.67 (dd, 1H), 7.77 (s, 2H), 7.89 (s, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.51 (d, 1H), 10.73 (s, 1H).

[0960] 실시예 1d: 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2,4-디클로로-6-[(디에틸- λ^4 -술폰닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드

[0961] 디클로로메탄 (10 mL) 중 탄산칼륨 (1.42 g, 10 mmol, 1.50 당량) 및 2-아미노-3,5-디클로로-N-(디에틸- λ^4 -술폰닐리덴)벤즈아미드 (2.00 g, 6.83 mmol)의 현탁액에 실온에서 디클로로메탄 (5 mL) 중 2-(3-클로로-2-피리딜)-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르보닐 클로라이드 (2.77 g, 7.59 mmol, 1.10 당량)의 용액을 첨가하였다. 상기 온도에서 2시간 후, 고체를 여과하고, 물을 여과물에 첨가하였다. 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 여과한 후, 여과물을 진공 하에 농축시키고, 생성된 고체를 디에틸 에테르로부터 결정화하여 표제 화합물 (2.6 g, 67%)을 수득하였다.

하기에 의한 특성화: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆):

[0962] δ [델타] = 1.13 (t, 6H), 2.91 (m, 2H), 3.08 (m, 2H), 7.67 (dd, 1H), 7.77 (s, 2H), 7.89 (s, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.51 (d, 1H), 10.73 (s, 1H).

[0963] 실시예 1e: 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2,4-디클로로-6-[(디에틸- λ^4 -술폰닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드

[0964] 아세트니트릴 (100 mL) 중 탄산칼륨 (8.08 g, 58.5 mmol, 1.50 당량) 및 2-아미노-3,5-디클로로-N-(디에틸- λ^4 -술폰닐리덴)벤즈아미드 (11.43 g, 38.98 mmol)의 현탁액에 실온에서 아세트니트릴 (50 mL) 중 2-(3-클로로-2-피리딜)-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르보닐 클로라이드 (15.8 g, 43.31 mmol, 1.10 당량)의 용액을 첨가하였다. 상기 온도에서 6시간 후, 고체를 여과하였다. 생성된 여과물을 물로 세척하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 여과한 후, 여과물을 진공 하에 농축시키고, 생성된 고체를 디이소프로필 에테르로부터 결정화하여 표제 화합물 (19.53 g, 88%)을 수득하였다.

하기에 의한 특성화: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆):

[0965] δ [델타] = 1.13 (t, 6H), 2.91 (m, 2H), 3.08 (m, 2H), 7.67 (dd, 1H), 7.77 (s, 2H), 7.89 (s, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.51 (d, 1H), 10.73 (s, 1H).

[0966] 실시예 2a: 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2,4-디클로로-6-[(비스-2-프로필- λ^4 -술폰닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드의 합성

[0967] 톨루엔 (30 mL) 중 탄산칼륨 (0.892 g, 6.46 mmol, 1.10 당량) 및 2-아미노-3,5-디클로로-N-(비스-2-프로필- λ^4 -술폰닐리덴)벤즈아미드 (2.05 g, 5.87 mmol)의 현탁액에 60°C에서 톨루엔 (20 mL) 중 2-(3-클로로-2-피리딜)-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르보닐 클로라이드 (2.02 g, 5.87 mmol, 1.00 당량)의 용액을 첨가하였다. 상기 온도에서 45분 후, 혼합물을 냉각시키고, 물을 첨가하였다. 생성된 침전물을 여과에 의해 수집하고, 물 및 톨루엔으로 세척하고, 건조시켜 표제 화합물 (3.07 g, 84%)을 수득하였다.

[0968] 하기에 의한 특성화: UPLC-MS: 1.395 min, M = 602.1

[0969] 실시예 2b: 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2,4-디클로로-6-[(비스-2-프로필- λ^4 -술폰닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트

리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드의 합성

[0970] 무수 프로필렌 카르보네이트 (20 mL) 중 6,8-디클로로-1H-3,1-벤즈사진-2,4-디온 (2.50 g, 10.8 mmol)의 용액에 실온에서 비스-2-메틸프로필 술폰늄 술페이트 (2.75 g, 7.53 mmol, 0.70 당량) 및 트리에틸 아민 (1.14 g, 11.3 mmol, 1.10 당량)을 첨가하였다. 혼합물을 3시간 동안 교반하였다. 생성된 혼합물 중 1/3을 개별 반응 플라스크로 옮기고, 그대로 후속 변환에 사용하였다.

[0971] 상기 수득한 2-아미노-3,5-디클로로-N-(비스-2-프로필- λ^4 -술폰닐리덴)벤즈아미드의 용액 (6.7 mL; ~3.6 mmol)의 용액에 실온에서 탄산칼륨 (0.60 g, 4.3 mmol, 1.20 당량) 및 톨루엔 (10 mL) 중 2-(3-클로로-2-피리딜)-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르보닐 클로라이드 (1.34 g, 4.31 mmol, 1.20 당량)의 용액을 첨가하였다. 상기 온도에서 6시간 후, 혼합물을 물에 붓고, 초음파처리 하에 소량의 에탄올로 처리하였다. 생성된 침전물을 여과에 의해 수집하고, 물 및 디이소프로필 에테르로 세척하고, 건조시켜 표제 화합물 (1.29 g, 60%)을 수득하였다.

하기에 의한 특성화: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$):

δ [ppm] = 1.18 (d, 6H), 1.22 (d, 6H), 3.30 (m, 2H), 7.68 (dd, 1H), 7.75 (m, 2H), 7.81 (s, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.54 (d, 1H), 10.76 (s, 1H).

[0972]

[0973] 실시예 3a: 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2-메틸-4-클로로-6-[(비스-2-프로필- λ^4 -술폰닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드의 합성

[0974] 디클로로메탄 (20 mL) 중 탄산칼륨 (1.79 g, 10 mmol, 1.30 당량) 및 2-아미노-3-메틸-5-클로로-N-(비스-2-프로필- λ^4 -술폰닐리덴)벤즈아미드 (3.00 g, 9.97 mmol)의 현탁액에 실온에서 디클로로메탄 (10 mL) 중 2-(3-클로로-2-피리딜)-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르보닐 클로라이드 (4.000 g, 10.97 mmol, 1.10 당량)의 용액을 첨가하였다. 상기 온도에서 2시간 후, 고체를 여과하였다. 생성된 여과물을 물로 세척하고, Na_2SO_4 상에서 건조시켰다. 여과한 후, 여과물을 진공 하에 농축시키고, 생성된 고체를 디이소프로필 에테르로부터 결정화하여 표제 화합물 (3.1 g, 54%)을 수득하였다.

[0975] 하기에 의한 특성화: UPLC-MS: 1.303 min, M= 574.3

[0976] 실시예 3b: 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2-메틸-4-클로로-6-[(비스-2-프로필- λ^4 -술폰닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드의 합성

[0977] 디클로로메탄 (300 mL) 중 탄산칼륨 (126.01 g, 911.76 mmol, 1.30 당량) 및 2-아미노-3-메틸-5-클로로-N-(비스-2-프로필- λ^4 -술폰닐리덴)벤즈아미드 (211 g, 701 mmol)의 현탁액에 실온에서 디클로로메탄 (200 mL) 중 2-(3-클로로-2-피리딜)-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르보닐 클로라이드 (256.78 g, 771.49 mmol, 1.10 당량)의 용액을 첨가하였다. 상기 온도에서 2시간 후, 고체를 여과하였다. 생성된 여과물을 물로 세척하고, Na_2SO_4 상에서 건조시켰다. 여과한 후, 여과물을 진공 하에 농축시키고, 생성된 고체를 디이소프로필 에테르로부터 결정화하여 표제 화합물 (344.2 g, 85%)을 수득하였다.

[0978] 하기에 의한 특성화: UPLC-MS: 1.303 min, M= 574.3

[0979] 실시예 4a: 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2-메틸-4-클로로-6-[(디에틸- λ^4 -술폰닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드 (화합물 Va-1)

[0980] 프로필렌 카르보네이트 (20 mL) 중 탄산칼륨 (0.71 g, 10 mmol, 1.3 당량) 및 2-아미노-3-메틸-5-클로로-N-(디에틸- λ^4 -술폰닐리덴)벤즈아미드 (1.42 g, 3.96 mmol)의 현탁액에 실온에서 프로필렌 카르보네이트 (10 mL) 중 2-(3-클로로-2-피리딜)-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르보닐 클로라이드 (1.35 g, 4.35 mmol, 1.10 당량)의 용액을 첨가하였다. 상기 온도에서 24시간 후, 혼합물을 물에 붓고, 격렬한 교반 하에 에탄올로 스파이킹하였다. 생성된 고체를 여과에 의해 수집하였고, 이는 순수한 표제 화합물 (1.57 g, 73%)을 함유하였다.

LCMS (방법B): r.t. 1.19 min, m/z 546.1 (M+H) $^+$; m.p. 189°C;

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO) [ppm]: 10.87 (s, 1H), 8.53 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.65 (m, 2H), 7.40 (s, 1H), 3.09 (m, 2H), 2.92 (m, 2H) 1.15 (m, 6H).

[0981]

[0982] 실시예 4b: 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2-메틸-4-클로로-6-[(디에틸- λ^4 -술폰닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드 (화합물 Va-2)

루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드

[0983] 실온에서 아세트니트릴 (900 mL) 중 2-(3-클로로-2-피리딜)-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르보닐 클로라이드 (150 g, 435 mmol)의 용액에 탄산칼륨 (59 g, 427 mmol)을 첨가하였다. 아세트니트릴 (100 mL) 중 2-아미노-5-클로로-N-(디에틸-술폰닐리덴)-3-메틸-벤즈아미드 (117 g, 427 mmol)의 용액을 1시간 내에 적가하고, 그 동안 간헐적 냉각으로 25-28°C의 반응 온도를 유지하였다 (약간 발열성 반응). 혼합물을 실온에서 16시간 동안 교반 하였다. 이어서, 반응 혼합물을 빙수 혼합물 (5 L)에 붓고, pH를 진한 HCl을 사용하여 7-8로 조정하였다. 혼합물을 추가로 2시간 동안 교반하였다. 담갈색 고체를 여과하고, 물로 세척하고, 공기 하에 건조시켜 조 생성물 (229 g)을 수득하였다.

[0984] 조 생성물의 3개의 합한 배치 (789 g)를 아세트니트릴 (2.6 L) 중에 현탁시키고, 60°C에서 가열하여 용해시켰다. 60°C에서 1시간 동안 교반한 후, 용액을 빙조에 의해 냉각시키고, 그로 인해 형성된 고체를 여과 하였다. 모액을 300 mL로 농축시키고, 빙조로 냉각시켰다. 그로 인해 형성된 추가의 고체를 여과하였다. 합한 고체를 차가운 아세트니트릴로 세척하고, 50°C에서 진공-오븐 내에서 밤새 건조시켜 표제 생성물 (703 g, 89%)을 결정질 백색 고체로서 수득하였다. 결정질 물질을 DSC에 의해 및 X선 분말 회절측정법 (XRPD)에 의해 분석하였다. 데이터는 Va-1의 형태 A를 수득하였다는 것을 밝혀내었다.

[0985] 실시예 5: 2-(3-클로로-2-피리딜)-N-[2-메틸-4-클로로-6-[(디-2-프로필-λ⁴-술폰닐리덴)카르바모일]페닐]-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르복스아미드 (화합물 Va-2)

[0986] DMSO (700 mL) 중 비스-2-이소프로필 술폰늄 술페이트 (192 g, 0.53 mol, 0.68 당량)의 현탁액에 무수 DMSO (300 mL) 중 6-클로로-8-메틸-1H-3,1-벤조사진-2,4-디온 (162 g, 0.77 mol)의 용액을 22°C에서 첨가하고, 이어서 트리에틸아민 (117.4 mL, 84.75 g, 0.85 mol, 1.1 당량)을 22°C에서 첨가하였다. 혼합물을 6시간 동안 교반한 다음, 빙수에 적가하였다. 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하고, 합한 유기 층을 황산나트륨 상에서 건조시키고, 진공 하에 농축시켰다. 잔류물을 디이소프로필 에테르로 연화처리하여 표제 화합물 (189.9 g, 82%)를 수득하였다.

하기에 의한 특성화: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.40 (2 x d, 12H), 2.11 (s, 3H), 3.23 (m, 2H), 6.05 (br. s, 2H), 7.03 (s, 1H), 8.01 (s, 1H).

[0987] HPLC: r.t. 0.908, m/z 301.3

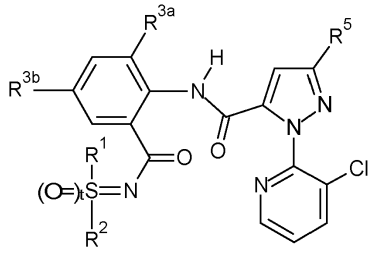
[0988] 톨루엔 (80 mL) 중 탄산칼륨 (9.73 g, 70.0 mmol, 1.10 당량) 및 2-아미노-5-클로로-N-(디이소프로필-λ⁴-술폰닐리덴)-3-메틸-벤즈아미드 (18.7 g, 62.4 mmol, 1.00 당량)의 현탁액에 톨루엔 (40 mL) 중 2-(3-클로로-2-피리딜)-5-(트리플루오로메틸)피라졸-3-카르보닐 클로라이드 (20.1 g, 64.1 mmol, 1.03 당량)의 용액을 60°C에서 첨가하였다. 60°C에서 35분 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, EtOAc (50 mL) 및 물 (50 mL)로 희석하였다. 유기 상을 물 (50 mL), 0.1 M HCl (50 mL)로 세척하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 농축시켰다. 조 생성물을 메틸 tert-부틸 에테르로부터 재결정화하여 표제 화합물 (24.4 g, 66%)을 수득하였다. 결정질 물질을 DSC에 의해 및 X선 분말 회절측정법 (XRPD)에 의해 분석하였다. 데이터는 Va-2의 형태 I을 수득하였다는 것을 밝혀내었다.

하기에 의한 특성화: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1.20 (d, 6H), 1.30 (d, 6H), 2.15 (s, 3H), 3.30 (m, 2H), 7.41 (s, 1H), 7.62 (m, 2H), 7.80 (s, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.52(d, 1H), 10.88 (s, 1H).

[0989] HPLC: r.t. 3.820, m/z 574.1

[0990] 실시예 1 내지 5에 기재된 방법에 의해 하기 표 T.1 내지 T.5에 요약된 하기 화학식 V-A 또는 V-B의 화합물을 제조하였다:

[0991] <화학식 V-A>



[0992]

[0993] 화합물 V-A는 R⁶ = Cl, R⁴ = H 및 Q = N인 화학식 Va의 화합물이다.

[0994] 표 T.1 내지 T.5에서 하기 약어를 사용하였다:

[0995] mp: 융점

[0996] R^{3b}-1: CH(=N-OCH₃)

[0997] R^{3b}-2: 3-피라졸-1H-일

[0998] R^{3b}-3: CH(=N-NHCH₂CF₃)

[0999] R^{3b}-4: CH[=N-N(CH₃)₂]

[1000] Me: 메틸

[1001] OMe: 메톡시

[1002] Et: 에틸

[1003] i-Pr: 이소프로필

[1004] i-Bu: 이소부틸

[1005] 3-Me-2-Bu: 3-메틸-2-부틸

[1006] 3-Me-1-Bu: 3-메틸-1-부틸

[1007] n-Bu: n-부틸

[1008] 2-Bu: 2-부틸

[1009] n-Pe: n-펜틸

[1010] n-Hex: n-헥실

[1011] 2-EtHex: 2-에틸헥실

[1012] c-Pr: 시클로프로필

[1013] c-Bu: 시클로부틸

[1014] c-Pe: 시클로펜틸

[1015] 2-Cl-5-Tp: 2-클로로-5-티오펜일

[1016] 4-F-Ph: 4-플루오로페닐

[1017] <표 T.1> R⁵가 CF₃인 화학식 V-A의 화합물.

#	t	R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}	MS	RT[min]	m/z
1	0	Et	Et	Cl	Cl	A	3.450	565.90
2	0	i-Pr	i-Pr	Cl	Cl	A	3.835	596.05
3	0	CH ₂ -c-Pr	CH ₂ -c-Pr	Cl	Cl	B	1.518	620.0
4	0	i-Bu	i-Bu	Me	Cl	B	1.395	602.1
5	0	Et	Et	Me	NO ₂	B	1.19	557
6	0	CH ₂ -c-Pr	i-Pr	Me	Cl	B	1.372	586.1
7	0	Et	Et	Me	2-Cl-5-Tp	A	3.989	628.90
8	0	CH ₂ -c-P	Et	Me	Cl	B	1.372	600.3
9	0	3-Me-2-Bu	3-Me-2-Bu	Cl	Cl	B	1.488	652.1
10	0	i-Bu	i-Bu	OMe	CN	A	3.701	611
11	0	Me	n-Pr	Me	Cl	logP: 3.2 [pH=10.0]		
12	0	CH ₂ -c-Pe	CH ₂ -c-Pe	Me	Cl	B	1.500	654.3
13	0	Et	Et	Me	F	B	1.114	530
14	0	Et	CH ₂ -c-Bu	Cl	Cl	B	1.344	607.9
15	0	4-F-Ph	Me	Me	CN	mp: 72°C		
16	0	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		Me	Cl	A	3.631	561.95
17	0	n-Hex	n-Hex	Me	Cl	B	1.58	660.4
18	0	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	Cl	Cl	B	1.064	600
19	0	n-Pr	n-Pr	Cl	Cl	A	3.981	595.95
20	0	CH ₂ -c-Pr	Et	Me	Cl	A	3.714	571.95
21	1	n-Pe	CH ₂ CH ₂ OH	Me	Cl			
22	0	i-Pr	i-Pr	Br	CF ₃	B	1.350	674.00

[1018]

#	t	R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}	MS	RT[min]	m/z
23	0	3-Me-2-Bu	3-Me-2-Bu	Me	Cl	B	1.473	630.3
24	0	i-Pr	i-Pr	Me	Cl	logP: 3.3 [pH=10.0]; m.p: 142°C		
25	0	(CH ₂) ₂ -c-Pr	(CH ₂) ₂ -c-Pr	Me	CN	B	1.376	617.5
26	0	i-Pr	i-Pr	Cl	CN	B	1.262	585.3
27	0	i-Pr	i-Pr	Me	F	A	3.400	558
28	0	n-Pe	n-Pe	Me	CN	B	1.443	621.5
29	0	3-Me-1-Bu	3-Me-1-Bu	Me	Cl	B	1.491	630.4
30	0	i-Pr	c-Pr	Cl	Cl	B	1.282	593.8
31	0	Me	Me	Me	I	logP: 3.2 [pH=10.0]; m.p: 165°C		
32	0	CH ₂ -c-Pr	i-Pr	Cl	CN	B	1.271	597.1
33	0	Et	Me	Me	I	logP: 3.3 [pH=10.0]; m.p: 181°C		
34	1	Et	Et	Cl	Cl	B	1.242	584.2
35	0	Et	Et	Me	CH(=N-OH)	A	2.94	555
36	0	CH ₂ -c-Pe	CH ₂ -c-Pe	Cl	Cl	B	1.514	676.2
37	0	Et	c-Pr	Cl	Cl	B	1.253	578.1
38	0	i-Pr	i-Pr	Br	Cl	A	3.630	639.90
39	0	CH ₂ -c-Pt	Et	Me	CN	B	1.310	591.4
40	0	i-Pr	i-Pr	Br	Br	A	3.665	683.90
41	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	CN	m.p: 194°C		
42	0	CH ₂ -c-Bu	Et	Me	CN	B	1.282	577.4
43	0	Et	c-Pr	Me	Cl	B	1.238	558.0
44	0	CH ₂ -c-Bu	CH ₂ -c-Bu	Me	CN	B	1.390	617.2
45	0	Me	Me	c-Pr	Cl	A	3.385	545
46	0	(CH ₂) ₂ -c-Pr	Et	Me	Cl	B	1.311	586.4
47	0	i-Pr	i-Pr	OMe	Cl	A	3.343	592
48	0	n-Pe	CH ₂ CH ₂ OH	Me	Cl	logP: 3.6 [pH=10.0]; m.p: 133°C		
49	0	Et	Et	Me	R ^{3b} -1	A	3.205	570
50	0	Et	i-Pr	Cl	Cl	B	1.303	581.8
51	0	2-EtHex	2-EtHex	Cl	Cl	B	1.679	461.4
52	0	i-Bu	i-Bu	Cl	Cl	B	1.408	623.8
53	0	Et	Et	Me	CN	B	1.179	537.3
54	0	CH ₂ -c-Pe	i-Pr	Me	Cl	B	1.395	616
55	0	CH ₂ -c-Pe	i-Pr	Cl	Cl	B	1.401	636
56	0	n-Hex	n-Hex	Me	CN	B	1.534	649.2
57	0	Et	CH ₂ CH ₂ -c-Pr	Me	CN	B	1.264	577.4
58	0	i-Pr	i-Pr	Cl	Br	A	3.710	639.90
59	0	Et	Et	Br	Cl	A	3.633	611.85
60	0	Et	Et	Me	R ^{3b} -2	A	2.896	578.00
61	0	Et	Et	c-Pr	Cl	A	3.580	573

[1019]

#	t	R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}	MS	RT[min]	m/z
62	0	CH ₂ -c-Pe	Et	Cl	Cl	B	1.385	620.2
63	0	CH ₂ -c-Pr	CH ₂ -c-Pr	Cl	CN	B	1.287	609.1
64	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	Cl	A	3.481	544.05
65	0	CH ₂ -c-Bul	i-Pr	Me	CN	B	1.306	591.4
66	0	Et	CH=CH ₂	Me	CN	m.p: 60°C		
67	0	n-Pe	n-Pe	Me	Cl	B	1.492	630.4
68	0	Et	Et	Me	Br	B	1.225	592
69	0	Me	Me	Me	CN	m.p: 225°C		
70	0	Et	Et	Br	Br	B	1.218	655.9
71	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	I	logP: 3.6 [pH=10.0]; m.p: 215°C		
72	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	CN	m.p: 85°C		
73	0	Et	Et	Me	3-이속사졸릴	B	1.094	581
74	0	i-Pr	(CH ₂) ₂ -c-Pr	Me	Cl	B	1.378	600.2
75	0	i-Pr	i-Pr	Et	Cl	A	3.785	589
76	0	Et	Et	Et	Cl	A	3.549	561
77	0	i-Pr	c-Pr	Me	Cl	B	1.257	572.1
78	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Br	Cl	A	3.537	609.85
79	0	Et	Et	Br	CF ₃	B	1.301	646.1
80	0	i-Pr	i-Pr	Me	NO ₂	B	1.274	585
81	0	3-Me-2-Bu	Et	Cl	Cl	B	1.351	610
82	0	(CH ₂) ₂ -c-Pr	i-Pr	Me	CN	B	1.313	591.3
83	0	Et	Et	Me	Cl	B	1.207	546.1
84	0	i-Pr	i-Pr	Me	3-이속사졸릴	B	1.155	609.0
85	0	Et	Et	CF ₃	Br	B	1.248	645.9
86	0	CH ₂ CH ₂ OH	n-Pe	Me	CN	m.p: 47°C		
87	1	Me	Me	Me	Cl	B	1.191	534.0
88	0	(CH ₂) ₂ -c-Pr	Et	Cl	Cl	B	1.319	608.2
89	0	CH ₂ -c-Pr	CH ₂ -c-Pr	Me	Cl	A	3.735	598.0
90	0	Me	4-F-Ph	Me	Cl	m.p: 185°C		
91	0	i-Pr	i-Pr	Cl	CH(=N-OH)	A	3.238	603
92	0	CH ₂ -c-Bu	i-Pr	Cl	Cl	B	1.372	622.2
93	0	Me	n-Pr	Me	I	logP: 3.6 [pH=10.0]; m.p: 85°C		
94	0	i-Bu	i-Bu	c-Pr	Cl	A	4.135	629
95	0	2-EtHex	2-EtHex	Me	CN	B	1.662	705.3
96	0	Et	Et	Cl	Br	A	3.704	611.85
97	0	Et	Et	Me	R ^{3b} -3	A	3.421	637
98	1	Me	n-Pr	Me	I			
99	0	2-Bu	Me	Me	Cl	m.p: 88°C		
100	0	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		Me	CN	m.p: 88°C		
101	0	(CH ₂) ₂ -c-Pr	i-Pr	Me	Cl	B	1.365	600.3
102	0	Me	4-FI-Ph	Me	I	m.p: 182°C		

[1020]

#	t	R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}	MS	RT[min]	m/z
103	0	(CH ₂) ₂ -c-Pr	(CH ₂) ₂ -c-Pr	Cl	Cl	B	1.427	648
104	0	n-Pe	n-Pe	Cl	Cl	B	1.508	652.1
105	0	i-Pr	CH(CH ₃)-c-Pr	Cl	Cl	B	1.263	553.9
106	0	3-Me-1-Bu	3-Me-1-Bu	Me	CN	B	1.443	621.6
107	0	(CH ₂) ₂ -c-Pr	(CH ₂) ₂ -c-Pr	Me	Cl	B	1.422	626.4
108	0	i-Pr	i-Pr	Me	CH(=N-OH)	A	3.087	583
109	0	Me	Me	OMe	Cl	A	2.911	535
110	0	Me	Me	Me	Cl	logP: 2.9 [pH=10.0]; m.p: 182°C		
111	0	2-EtHex	2-EtHex	Me	Cl	B	1.604	680.5
112	0	Et	Et	Cl	CN	B	1.171	557.3
113	0	n-Pe	CH ₂ CH ₂ OH	Me	I	logP: 3.9 [pH=10.0]; m.p: 135°C		
114	0	Me	Me	Et	Cl	A	3.352	533
115	0	CH ₂ -c-Bu	i-Pr	Me	Cl	B	1.373	600.3
116	0	(CH ₂) ₂ -c-Pr	i-Pr	Cl	Cl	B	1.374	622.2
117	0	i-Bu	i-Bu	Et	Cl	A	4.105	618
118	0	n-Hex	n-Hex	Cl	Cl	B	1.588	680.3
119	0	n-Pr	n-Pr	Me	Cl	B	1.318	574.0
120	0	i-Pr	i-Pr	Me	I	logP: 3.4 [pH=10.0]; m.p: 75°C		
121	0	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	Me	CN	B	1.005	569.1
122	0	2-Bu	Me	Me	CN	m.p: 66°C		
123	0	CH ₂ CH ₂ Cl	Et	Me	I	m.p: 164°C		
124	0	CH ₂ -c-Pr	Et	Cl	CN	B	1.236	583.2
125	0	i-Pr	i-Pr	CF ₃	Br	B	1.308	673.9
126	1	Et	Et	Me	Cl	B	1.256	562.2
127	0	CH ₂ -c-Bu	CH ₂ -c-Bu	Cl	Cl	B	1.449	648.1
128	0	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		Cl	Cl	A	3.613	583.85
129	0	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		Me	I	logP: 3.5 [pH=10.0]; m.p: 148°C		
130	0	Me	Et	Me	CN	m.p: 65°C		
131	0	Et	Et	Cl	CH(=N-OH)	A	3.061	575
132	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Cl	Cl	A	3.543	564.00
133	0	Et	i-Pr	Me	Cl	B	1.527	560.0
134	0	i-Bu	i-Bu	OMe	Cl	A	3.742	620
135	0	Me	Me	OMe	CN	A	2.805	526
136	0	CH ₂ -c-Bu	Et	Me	Cl	B	1.327	586.3
137	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	I	logP: 3.1 [pH=10.0]; m.p: 185°C		
138	0	CH ₂ -c-Pr	Et	Cl	Cl	A	3.704	594.0
139	0	i-Pr	i-Pr	Cl	CF ₃	B	1.358	628.1

[1021]

#	t	R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}	MS	RT[min]	m/z
140	0	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	Me	Cl	B	1.065	578.3
141	0	CH ₂ -c-Pe	CH ₂ -c-Pe	Me	CN	B	1.459	645.4
142	0	Et	Et	Cl	CF ₃	B	1.284	600.1
143	0	Et	Et	OMe	Cl	A	3.117	563
144	0	i-Pr	i-Pr	CF ₃	Cl	B	1.169	628.1
145	0	i-Pr	i-Pr	Me	Br	B	1.300	620.0
146	0	Et	Et	Me	R ^{3b} -4	A	3.053	583
147	0	Et	Et	CF ₃	Cl	B	1.231	600.0
148	0	i-Pr	i-Pr	Me	2-Cl-5-Tp	A	4.181	666.00
149	0	Et	3-Me-2-Bu	Me	Cl	B	1.342	588.1
150	0	i-Pr	i-Pr	Me	CN	B	1.253	565.3
151	0	i-Pr	i-Pr	Me	Cl	B	1.303	574.3
152	0	Et	Me	Me	Cl	logP: 2.9 [pH=10.0]; m.p: 181°C		
153	0	CH ₂ -c-Pe	i-Pr	Me	CN	B	1.35	605.5
154	0	CH ₂ -c-Pe	i-Pr	Cl	Cl	A	3.993	607.95
155	0	i-Pr	i-Pr	c-Pr	Cl	A	3.787	601
156	0	CH ₂ -c-Bu	CH ₂ -c-Bu	Me	Cl	B	1.444	626.3
157	0	i-Pr	3-Me-2-Bu	Me	Cl	B	1.364	602.3
158	0	Me	Me	Cl	Cl	A	3.372	539.95
159	0	3-Me-1-Bu	3-Me-1-Bu	Cl	Cl	B	1.489	652.1
160	0	i-Pr	3-Me-2-Bu	Cl	Cl	B	1.409	623.9
161	0	n-Pr	Me	Me	CN	m.p: 70°C		
162	0	Me	Me	OCHF ₂	Cl	A	3.31	571

[1022]

[1023]

<표 T.2> R⁵가 CHF₂인 화학식 V-A의 화합물.

#	t	R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}	MS	RT[min]	m/z
163	0	CH ₂ -c-Pr	CH ₂ -c-Pr	Me	Cl	A	3.702	580.0
164	1	Et	Et	Me	Cl	A	3.473	544
165	0	CH ₂ -c-Pr	CH ₂ -c-Pr	Br	Cl	B	1.275	646.1
166	0	Et	Et	Br	Br	B	1.171	638.1
167	0	CH ₂ -c-Pr	CH ₂ -c-Pr	Cl	Cl	B	1.269	602.2
168	0	i-Bu	i-Bu	Br	Cl	B	1.333	650.2
169	0	Et	i-Pr	Cl	Cl	B	1.174	564.2
170	0	i-Bu	i-Bu	Me	CN	B	1.254	575.4
171	0	Et	Et	Br	Cl	B	1.148	594.1
172	0	Me	Me	Me	CN	B	1.005	491.2
173	0	Et	Et	Me	CN	B	3.035	519
174	0	i-Pr	i-Pr	Me	Cl	B	1.225	556.3
175	0	i-Bu	i-Bu	Cl	Cl	B	1.329	606.2
176	0	Et	Et	Cl	Cl	B	1.144	549.9
177	0	n-Pr	n-Pr	Me	Cl	A	3.639	556.1
178	0	Me	Me	Br	Br	B	1.087	610.0
179	0	i-Pr	i-Pr	Me	CN	A	3.277	547.1
180	0	i-Pr	i-Pr	Br	Br	B	1.245	666.1
181	0	Et	Et	Me	Cl	B	1.134	528.2
182	0	i-Pr	i-Pr	Cl	Cl	B	1.24	578
183	0	CH ₂ -c-Pr	CH ₂ -c-Pr	Br	Br	B	1.282	690.1
184	0	i-Bu	i-Bu	Br	Br	B	1.346	694.2
185	0	i-Pr	i-Pr	Br	Cl	B	1.205	622.2
186	0	Me	Me	Cl	Cl	B	1.062	520.2
187	0	i-Bu	i-Bu	Me	Cl	B	1.329	584.3
188	0	Me	Me	Me	Cl	B	1.06	500.2
189	1	Et	Et	Cl	Cl	B	1.163	566.1

[1024]

[1025] <표 T.3> R⁵가 CN인 화학식 V-A의 화합물

#	t	R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}	MS	RT[min]	m/z
190	0	n-Pe	n-Pe	Me	CN	B	1.356	578.3
191	0	Et	Et	Me	Cl	B	1.098	503.3
192	0	Et	Et	Cl	Cl	B	1.119	524.9
193	0	i-Pr	i-Pr	Me	Cl	B	1.19	531.3
194	0	i-Pr	i-Pr	Cl	Cl	B	1.209	553.1

[1026]

[1027] <표 T.4> 화학식 V-A의 화합물

#	t	R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}	R ⁵	MS	RT[min]	m/z
195	0	CH ₂ CH ₂ OH	n-Pe	Me	I	OCH ₂ CCH	logP: 3.5 [pH=10.0]		
196	0	i-Pr	i-Pr	Me	I	OCH ₂ CCH	logP: 3.1 [pH=10.0]		
197	0	i-Pr	i-Pr	Me	Cl	OCH ₂ CCH	logP: 2.7 [pH=10.0]		
198	0	Et	Et	Me	Cl	CHCl ₂	B	1.194	562.2
199	0	Me	Me	Me	H	CF ₃	logP: 2.2 [pH=10.0]; m.p: 206°C		
200	0	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		Me	Cl	OCH ₂ CCH	logP: 2.5 [pH=10.0]		
201	0	Me	4-F-Ph	Me	Cl	OCH ₂ CCH	logP: 2.9 [pH=10.0]		
202	0	i-Pr	i-Pr	Cl	Cl	OCH ₃	A	3.284	557.90
203	0	Et	Et	Me	Cl	OCH ₃	A	2.953	508.05
204	0	Me	4-F-Ph	Me	I	OCH ₂ CCH	logP: 3.4 [pH=10.0]		
205	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	H	CF ₃	A	2.994	510.05
206	0	Et	CH ₂ CH ₂ Cl	Me	H	CF ₃	m.p: 171°C		
207	0	Et	Et	Me	Cl	NO ₂	B	1.154	523.2
208	0	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		Me	H	CF ₃	logP: 2.2 [pH=10.0]; m.p: 188°C		
209	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	Cl	OCH ₂ CCH	logP: 2.8 [pH=10.0]		
210	0	Me	Et	Me	H	CF ₃	logP: 2.5 [pH=10.0]; m.p: 181°C		

[1028]

#	t	R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}	R ⁵	MS	RT[min]	m/z
211	0	n-Pr	Me	Me	H	CF ₃	logP: 2.8 [pH=10.0]; m.p: 143°C		
212	0	Et	Et	Cl	Cl	OCH ₃	A	3.096	529.95
213	0	n-Pe	CH ₂ CH ₂ OH	Me	H	CF ₃	logP: 3.4 [pH=10.0]; m.p: 106°C		
214	0	i-Pr	i-Pr	Me	H	CF ₃	logP: 2.7 [pH=10.0]; m.p: 192°C		
215	0	Me	4-F-Ph	Me	H	CF ₃	logP: 3.2 [pH=10.0]; m.p: 180°C		
216	0	CH ₂ CH ₂ OH	n-Pe	Me	Cl	OCH ₂ CCH	logP: 3.3 [pH=10.0]		
217	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Br	Cl	Br	A	3.285	619.85
218	0	Et	Et	OMe	Cl	Br	A	2.821	574
219	0	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		Br	Cl	Br	A	3.419	639.75
220	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	Cl	Br	logP: 3 [pH=10.0]; m.p: 223°C		
221	0	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		Me	I	Br	logP: 3.3 [pH=10.0]; m.p: 120°C		
222	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	H	Br	logP: 2.1 [pH=10.0]		
223	0	Et	Me	Me	I	Br	logP: 3.1 [pH=10.0] ; m.p: 124°C		
224	0	Et	Me	Me	Cl	Br	logP: 2.7 [pH=10.0] ; m.p: 192°C		
225	0	Et	CH=CH ₂	Me	CN	Br	m.p: 60°C		
226	0	CH=CH ₂	Et	Me	Cl	Br	A	3.622	555.90
227	0	i-Bu	i-Bu	OMe	Cl	Br	A	3.512	630
228	0	Et	CH ₂ CH ₂ Cl	Me	Cl	Br	A	3.484	591.74
229	0	Et	Et	Me	Cl	Br	A	3.309	557.95
230	0	Et	CH=CH ₂	Me	I	Br	m.p: 80°C		
231	0	i-Pr	i-Pr	Cl	Cl	Br	A	3.538	605.80
232	0	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		Me	H	Br	m.p: 169°C		
233	0	Me	Me	OMe	Cl	Br	A	2.605	546
234	0	i-Pr	i-Pr	Me	CN	Br	m.p: 185°C		
235	0	Me	4-F-Ph	Me	Cl	Br	logP: 3.2 [pH=10.0]; m.p: 195°C		
236	0	i-Pr	i-Pr	Me	H	Br	logP: 2.3 [pH=10.0]; m.p: 180°C		
237	0	Me	4-F-Ph	Me	H	Br	logP: 2.7 [pH=10.0]; m.p: 120°C		
238	0	Me	4-F-Ph	Me	I	Br	logP: 3.5 [pH=10.0]; m.p: 201°C		
239	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Cl	Cl	Br	A	3.184	575.80
240	0	n-Pe	CH ₂ CH ₂ OH	Me	CN	Br	m.p: 50°C		

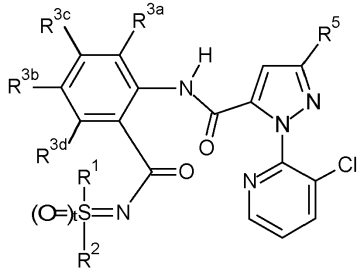
[1029]

#	t	R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}	R ⁵	MS	RT[min]	m/z
241	0	n-Pr	Me	Me	CN	Br		m.p: 70°C	
242	0	n-Pr	Me	Me	Cl	Br		logP: 2.9 [pH=10.0]; m.p: 179°C	
243	0	i-Pr	i-Pr	Me	Cl	Br		logP: 2.9 [pH=10.0]	
244	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	CN	Br		m.p: 92°C	
245	0	Me	2-Bu	Me	CN	Br		m.p: 71°C	
246	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	I	Br		logP: 2.9 [pH=10.0]; m.p: 195°C	
247	1	Me	Me	Me	CN	Br	B	1.035	536.9
248	1	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	Cl	Br			
249	0	Et	Me	Me	CN	Br		m.p: 80°C	
250	0	n-Pe	CH ₂ CH ₂ OH	Me	H	Br		logP: 2.9 [pH=10.0]	
251	0	4-F-Ph	Me	Me	CN	Br		m.p: 180°C	
252	0	n-Pe	CH ₂ CH ₂ OH	Me	I	Br		logP: 3.7 [pH=10.0]	
253	0	i-Pr	i-Pr	Br	Cl	Br	A	3.519	649.80
254	0	Me	Me	Me	Cl	Br	A	3.067	529.95
255	0	Me	Me	Cl	Cl	Br	A	3.015	549.80
256	0	Me	Me	Me	CN	Br		m.p: 205°C	
257	0	i-Pr	i-Pr	Me	I	Br		logP: 3.3 [pH=10.0]; m.p: 75°C	
258	0	n-Pe	CH ₂ CH ₂ OH	Me	Cl	Br		logP: 3.4 [pH=10.0]; m.p: 160°C	
259	0	Me	Me	Me	I	Br		logP: 3 [pH=10.0]; m.p: 115°C	
260	0	i-Pr	i-Pr	OMe	Cl	Br	A	2.82	626
261	0	Et	CH=CH ₂	Me	H	Br		logP: 2.1 [pH=10.0]; m.p: 60°C	
262	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	CN	Br		m.p: 85°C	
263	0	n-Pr	Me	Me	H	Br		logP: 2.3 [pH=10.0]; m.p: 150°C	
264	1	Me	Me	Me	Cl	Br	B	1.21	543.9
265	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Br	F	Br	A	3.012	603.70
266	0	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		Me	CN	Br	A	3.199	564.90
267	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	I	Br		logP: 3.4 [pH=10.0]; m.p: 213°C	
268	0	CH ₂ CH ₂ Cl	Et	Me	I	Br		logP: 3.2 [pH=10.0]; m.p: 80°C	
269	0	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		Me	Cl	Br	A	3.277	556.00
270	0	Et	Me	Me	H	Br		logP: 2 [pH=10.0]; m.p: 161°C	
271	0	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		Me	Cl	Br	A	3.399	573.85
272	0	Me	n-Pr	Me	I	Br		logP: 3.2 [pH=10.0]	
273	0	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		Cl	Cl	Br	A	3.408	593.85
274	0	Me	Me	Me	H	Br		logP: 1.9 [pH=10.0] ; m.p: 200°C	

[1030]

[1031]

<화학식 V-B>



[1032]

[1033] 화합물 V-B는 R⁶ = Cl, R⁴ = H 및 Q = N인 화학식 V의 화합물이다.

#	t	R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3c}	R ^{3b}	R ^{3d}	R ⁵	MS	RT[min]	m/z
275	0	Et	Et	Me	Cl	H	H	CF ₃	B	1.208	546
276	0	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	H	CF ₃	B	1.13	554
277	0	i-Pr	i-Pr	Me	Cl	H	H	CF ₃	B	1.298	574
278	0	i-Pr	i-Pr	Me	H	-CH=N-NH-		OMe	B	1,076	542.2
279	0	CH ₂ CH ₂ SCH ₂		H	H	-CH=N-NH-		CF ₃	A	3.570	554.9
280	0	Et	Et	Me	H	H	Me	CF ₃	B	1.004	526
281	0	Et	Et	Me	H	-CH=N-NH-		OMe	B	0,992	514.3
282	0	i-Pr	i-Pr	Me	H	H	Me	CF ₃	B	1.056	554
283	0	Et	Et	Me	Me	H	H	CF ₃	B	1.073	526

[1034]

B. 생물학적 실시예

[1035]

[1036] 본 발명의 화학식 I의 화합물의 활성은 하기 기재된 생물학적 시험에서 입증 및 평가할 수 있다.

[1037]

[1038] 달리 명시되지 않는 한, 시험 용액은 하기와 같이 제조하였다:

[1038]

[1038] 활성 화합물을 목적하는 농도로 1:1 (부피:부피) 증류수 : 아세톤의 혼합물 중에 용해시켰다. 시험 용액은 사용 당일에, 일반적으로 ppm (중량/부피)의 농도로 제조하였다.

[1039]

B.1 복숭아 혹 진딧물 (미주스 페르시카에)

[1040]

[1040] 활성 화합물을 튜브에 공급된 10,000 ppm 용액으로서의 시클로헥사는 중에서 제제화하였다. 튜브를 분무화 노즐이 장착된 자동화된 정전기 분무기에 삽입하고, 이들을 원액으로서 사용하고, 이에 대해 보다 낮은 농도의 희석액을 50% 아세톤:50% 물 (v/v) 중에서 제조하였다. 비이온성 계면활성제 (키네틱®)를 0.01% (v/v)의 부피로 용액 중에 포함시켰다.

[1041]

[1041] 주요 콜로니로부터 심하게 감염된 잎을 처리 식물의 상부에 놓고 제1 본엽 단계의 벨 페퍼 식물을 감염시킨 후 처리하였다. 진딧물이 밤새 전달될 수 있게 하여 식물 당 30-50마리의 진딧물의 만연을 달성하고, 숙주 잎을 제거하였다. 이어서, 만연된 식물에 분무화 스프레이 노즐이 장착된 자동화된 정전기 식물 분무기로 분무하였다. 식물을 분무기 흡 후드에서 건조시키고, 제거하고, 이어서 약 25°C 및 약 20-40% 상대 습도에서 24시간의 광주기로 형광등 하에 성장실에서 유지시켰다. 비처리된 대조군 식물 상에서의 진딧물 사멸률에 대해 처리된 식물 상에서의 진딧물 사멸률을 5일 후에 측정하였다.

[1042]

[1042] 본 시험에서, 2500 ppm의 각각의 화합물 S.9, S.10 및 S.11은 비처리된 대조군과 비교하여 75% 초과 사멸률을 보여주었다.

[1043]

B.2 베치 진딧물 (메고우라 비시아에)

[1044]

[1044] 접촉 또는 침투성 수단을 통한 베치 진딧물 (메고우라 비시아에)의 방제를 평가하기 위해, 시험 유닛을 잠두 잎 절편(disk)을 함유하는 24-웰-마이크로타이터 플레이트로 구성하였다.

[1045]

[1045] 75% v/v 물 및 25% v/v DMSO를 함유하는 용액을 사용하여 화합물을 제제화하였다. 상이한 농도의 제제화된 화합물을 2.5 µl에서 주문 제작한 마이크로 분무기를 이용하여 잎 절편 상에 2회 반복하여 분무하였다.

[1046]

[1046] 적용 후, 잎 절편을 공기-건조시키고, 5 - 8 마리의 진딧물 성충을 마이크로타이터 플레이트 웰 내부의 잎 절편 상에 두었다. 이어서, 진딧물을 처리된 잎 절편 상에 흡습할 수 있도록 두고, 약 23 ± 1°C 및 약 50 ± 5% 상대 습도에서 5일 동안 인큐베이션하였다. 이어서, 진딧물 사멸률 및 산란율을 육안으로 평가하였다.

[1047]

[1047] 본 시험에서, 1415 ppm의 화합물 S.9는 비처리된 대조군과 비교하여 75% 초과 사멸률을 보여주었다.

[1048]

B.3 회색담배나방 (헬리오티스 비레센스) I

[1049]

[1049] 활성 화합물을 튜브에 공급된 10,000 ppm 용액으로서의 시클로헥사는 중에서 제제화하였다. 튜브를 분무화 노즐이 장착된 자동화된 정전기 분무기에 삽입하고, 이들을 원액으로서 사용하고, 이에 대해 보다 낮은 농도의 희석액을 50% 아세톤:50% 물 (v/v) 중에서 제조하였다. 비이온성 계면활성제 (키네틱®)를 0.01% (v/v)의 부피로 용액 중에 포함시켰다.

[1050]

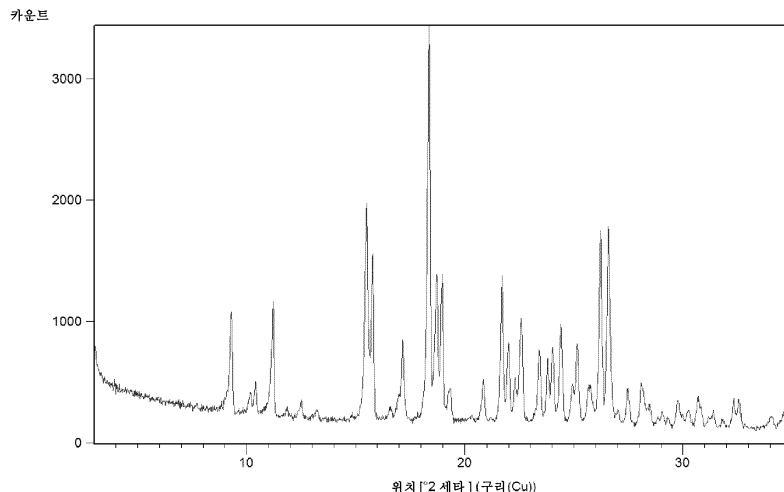
[1050] 목화 식물을 화분당 2개의 식물로 재배하고, 자엽 단계에서 선택을 위해 처리하였다. 분무화 스프레이 노즐이 장착된 자동화 정전기 식물 분무기로 잎 상에 시험 용액을 분무하였다. 식물을 분무기 흡 후드에서

건조시키고, 이어서 분무기로부터 제거하였다. 각각의 화분을 지퍼 마개를 갖는 구멍이 있는 플라스틱 백에 넣었다. 약 10 내지 11마리의 나방 유충을 백에 넣고 백을 지퍼로 닫았다. 시험 식물을 백 내부에 열이 갇히는 것을 방지하기 위해 형광등 (24시간의 광주기)에 직접 노출을 피하면서 약 25℃ 및 약 20-40% 상대 습도에서 4 일 동안 성장실에서 유지시켰다. 처리한지 4일 후에 비처리된 대조군과 비교하여 사멸률 및 감소된 섭식을 평가하였다.

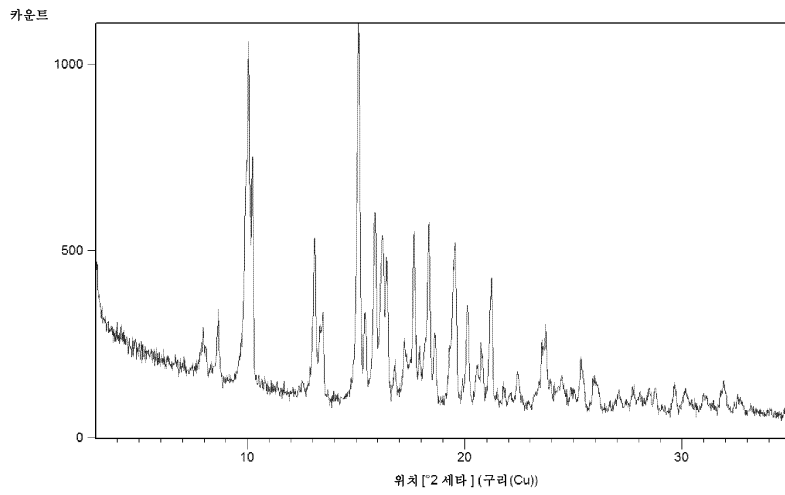
- [1051] 본 시험에서, 1415 ppm의 각각의 화합물 S.7, S.9, S.10, S.11, S.14, S.20 및 S.23은 비처리된 대조군과 비교하여 75% 초과 사멸률을 보여주었다.
- [1052] 본 시험에서, 800 ppm의 화합물 S.22는 비처리된 대조군과 비교하여 75% 초과 사멸률을 보여주었다.
- [1053] B.4 동부 진딧물 (아피스 크라시보라(Aphis craccivora))
- [1054] 활성 화합물을 목적하는 농도로 1:1 (부피:부피) 증류수 : 아세톤의 혼합물 중에 용해시켰다. 계면활성제 (알카물스(Alkamuls)® EL 620)를 0.1% (부피/부피)의 비율로 첨가하였다. 시험 용액은 사용 당일에 제조하였다.
- [1055] 화분에 심은 동부 식물을 적용 24시간 전에 감염된 식물로부터 자른 잎 조직을 수동으로 이동시킴으로써 다양한 단계의 대략 50 내지 100마리의 진딧물로 만연시켰다. 해충 집단을 기록한 후에 식물을 분무처리하였다. 처리된 식물을 광 카트 상에서 약 28℃에서 유지하였다. 퍼센트 사멸률을 72시간 후에 평가하였다.
- [1056] 본 시험에서, 500 ppm의 각각의 화합물 S.15 및 S.23은 비처리된 대조군과 비교하여 75% 초과 사멸률을 보여주었다.
- [1057] B.4 난초 총채벌레 (디크로모트립스 코르베티)
- [1058] 생물검정에 사용되는 디크로모트립스 코르베티 성충을 실험실 조건 하에 지속적으로 유지시킨 콜로니로부터 수득하였다. 시험 목적을 위해, 시험 화합물을 아세톤:물의 1:1 혼합물 (부피:부피) 플러스 0.01% 부피/부피 알카물스® EL 620 계면활성제 중에 용해시켰다.
- [1059] 각 화합물의 총채벌레 효력은 꽃-함침 기술을 사용하여 평가하였다. 플라스틱 페트리 디쉬를 시험장으로 사용하였다. 개개의 무손상 난초 꽃의 모든 꽃잎을 처리 용액에 침지시키고, 건조되도록 하였다. 처리된 꽃을 약 20마리의 총채벌레 성충과 함께 개별 페트리 디쉬에 넣었다. 이어서 페트리 디쉬를 뚜껑으로 덮었다. 모든 시험장을 검정 지속기간 동안 연속광 및 약 28℃의 온도 하에 유지시켰다. 3일 후, 활기있는 총채벌레의 수를 각 꽃에 대해 및 각 페트리디쉬의 내부 벽면을 따라 계수하였다. 퍼센트 사멸률을 처리 72시간 후에 기록하였다.
- [1060] 본 시험에서, 500 ppm의 각각의 화합물 S.12, S.14, S.15, S.17 및 S.22는 비처리된 대조군과 비교하여 75% 초과 사멸률을 보여주었다.

도면

도면1



도면2



도면3

