

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C07D 401/06

(45) 공고일자 1991년06월27일  
(11) 공고번호 91-004433

(21) 출원번호	특1985-0002454	(65) 공개번호	특1985-0007254
(22) 출원일자	1985년04월12일	(43) 공개일자	1985년12월02일
(30) 우선권주장	72966 1984년04월13일 일본(JP) 132943 1984년06월29일 일본(JP)		
(71) 출원인	니혼 도구슈 노야꾸 세이조 가부시끼가이샤 다데노 고자부로 일본국 도오쿄도 주오구 혼쵸 니혼바시 2-쵸메 4-반지		
(72) 발명자	시오카와 고우조우 일본국 가나자와-켄 가와사끼-시 다마-구 수꾸 가와라 210-6 쓰보이 신이찌 일본국 도오쿄도 히노-시 히라야마 3-26-1 가까부 신쵸우 일본국 도오쿄도 하찌오지-시 데라다-마찌 432-131-105 모리야 고우이찌 일본국 도오쿄도 하찌오지-시 나미끼-쵸우 39-15		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 김혜원 (책자공보 제2350호)

(54) 니트로메틸렌 유도체의 제조방법

요약

내용 없음.

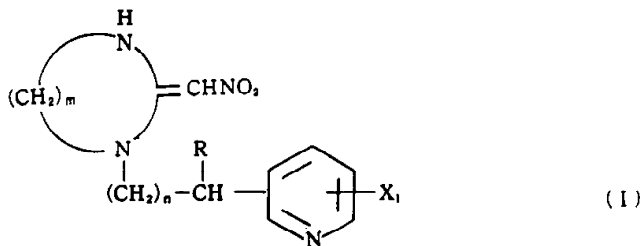
명세서

[발명의 명칭]

니트로메틸렌 유도체의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 살충제로 유용한 일반식(1)의 신규한 니트로메틸렌 유도체, 이의 중간체 및 이의 제조법에 관한 것이다:



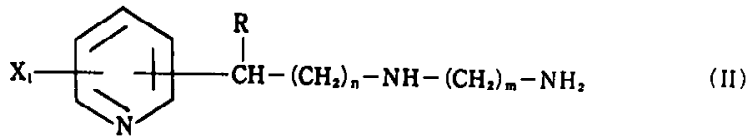
상기식에서, R은 수소원자 또는 저급 알킬 그룹이고, X는 할로겐원자, 저급 알킬 그룹, 저급 알콕시 그룹, 저급 알킬티오 그룹, 저급 알킬설피닐 그룹, 저급 알킬설포닐 그룹, 저급 알케닐 그룹, 저급 알킬닐 그룹, 아릴 그룹, 할로겐원자에 의해 임의로 치환될 수 있는 아릴 옥시 그룹, 할로겐원자에 의해 임의로 치환될 수 있는 아릴티오 그룹, 또는 아르알킬 그룹이며, l은 1, 2, 3 또는 4이고 m은 2, 3 또는 4이며, n은 0, 1, 2 또는 3이다.

상기 일반식(1)에서 l이 1보다 클 경우, 라디칼 X는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

본 발명의 일반식(1)의 니트로메틸렌 유도체는 본 발명에 따른 하기 공정 i)에 의해 제조할 수 있다.

공정 i)

일반식(II)의 화합물과 일반식(III)의 화합물을 반응시킴을 특징으로 하여, 일반식(1)의 니트로메틸렌 유도체를 제조하는 방법.



상기식에서, R, X, l, m 및 n은 상기에서 정의한 바와 같고 ; R'는 각각 저급 알킬 그룹이거나, 또는 벤질 그룹 이거나 두 개의 R'그룹이 함께는 탄소수 20이상의 저급 알킬렌 그룹을 나타내고, 이들에 인접한 황원자와 함께는 환을 형성할 수 있다.

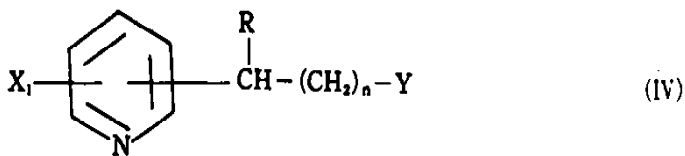
또한 본 발명은 일반식(1)의 니트로메틸렌 유도체를 활성성분으로서 함유하는 살충제에 관한 것이다.

본 발명에 따른 일반식(1)의 신규한 니트로메틸렌 유도체의 제조공정에서, 중간체인 일반식(II)의 화합물은 어떠한 선행 문헌에도 기술되어 있지 않은 신규한 화합물로, 본 발명은 또한 이러한 신규한 중간체 화합물에 관한 것이다.

일반식(II)의 신규한 화합물은 본 발명에 또한 포함되는 하기 공정 ii)에 의해 제조될 수 있다.

공정 ii)

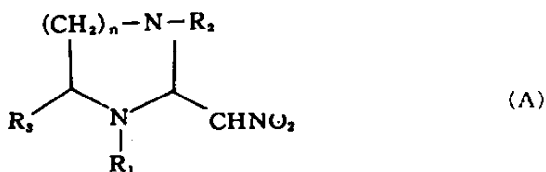
일반식(IV)의 화합물과 일반식(V)의 화합물을 반응시킴을 특징으로 하여, 일반식(II)의 화합물을 제조하는 방법.



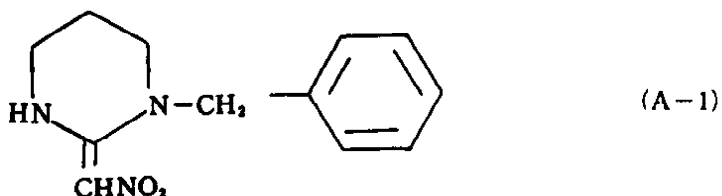
상기식에서 R, X, l, m 및 n은 상기에서 정의한 바와 같고 ; Y는 할로겐원자 또는  $-\text{OSO}_2\text{R}''$  그룹(여기에서, R''는 저급 알킬 또는 아릴 그룹이다)이다.

일반식(IV)의 화합물은 공지되어 있거나, 공지된 제조방법에 의해 제조할 수 있다.

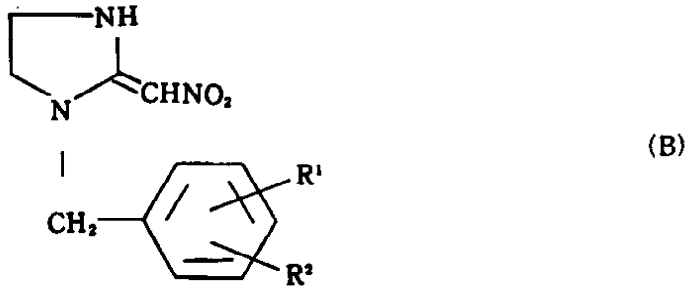
본원의 출원이전에 공지된 독일연방공화국 공개 특허공보 제 2,514,402 호에는 살충작용을 갖는 하기 일반식(A)의 2-니트로메틸렌-이미다졸리딘 유도체 및 2-니트로메틸렌-헥사하이드로피리디민 유도체가 기술되어 있다.



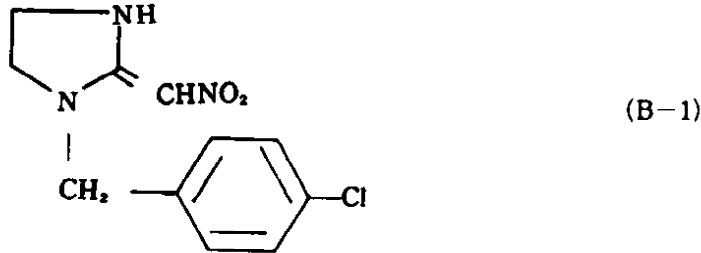
상기 일반식(A)는, n은 2이고 R<sub>1</sub>은 페닐-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)알킬 그룹이며, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>가 수소인 경우이다. 상기 독일연방공화국 특허의 명세서에는 다음 구조식(A-1)의 화합물이 기술되어 있다.



독일연방공화국 공개 특허공보 제 2,732,660 호에는 살충작용을 갖는 하기 일반식(B)의 1-치환된 벤질-2-니트로메틸렌-이미다졸리딘 유도체가 기술되어 있다.



이 독일연방공화국 공개 특허공보의 명세서에는 하기 일반식(B-1)의 화합물이 기술되어 있다.



본 발명의 화합물은 저용량으로, 상기 인용된 독일연방공화국 공개 특허공보들에 기술되어 있는, 본 발명의 화합물과 가장 유사한 화합물인 일반식(A-1) 및 (B-1)의 화합물들 보다 매우 우수한 방제활성을 나타내며, 본 발명의 화합물은 유기 인산염 및 카바메이트형 살충제를 장기간 사용하여 이들에 대해 내성이 생긴 해충, 특히 진딧물, 식물매미충(planthopper) 및 말매미충(leafhopper)과 같은 매미목해충으로 대표되는 흡충에 대한 탁월한 방제효과를 나타낸다.

본 발명의 목적은 일반식(1)의 신규한 니트로메틸렌 유도체, 그의 중간체, 그의 제조방법 및 살충제로서 그의 용도에 관한 것이다.

본 발명의 활성화합물은 경작하는 농작물에 대해 약해를 일으키지 않고, 해충에 대해 확실한 방제효과를 나타낸다. 또한 본 발명의 화합물은 저장곡물에 대한 해충, 건강장해를 일으키는 해충등의 광범한 해충(흡충, 흡형곤충 및 기타 농작물의 기생충을 포함)의 방제 및 박멸에 사용할 수 있다.

본 발명의 화합물을 적용할 수 있는 해충의 예는 하기와 같다.

#### 딱정벌레목(Coleopterous)해충

팔바구미(*Callosobruchus chinensis*), 시토틸러스 제아마이스(*Sitophilus zeamais*), 트리볼리움 카스타네우스(*Trivolum castaneus*), 왕무당벌레붙이(*Epilachna vigintioctomaculata*), 아그리오테스 푸스키콜리스(*Agriotus fuscicollis*), 아노말라 루포쿠프레아(*Anomaia rufocuprea*), 렙티노타르사 데캄키네아타(*Leptinotarsa decemkineata*), 디아브로티카 종(*Diabrotica* spp.) 해송수염치레 하늘소(*Monochamus alternatus*), 리소롭트루스 오리조필러스(*Lissorhoptrus oryzophilus*) 및 가루나무좀(*Lyctus brunneus*).

#### 나비목(Lepidopterous)해충

매미나방(*Lymantria dispar*), 텐트나방(*Malacosoma neustria*), 피에리스 라파에(*Pieris rapae*), 스포도테라 리투라(*Spodoptera litura*), 마메스트라 브라시카에(*Mamestra brassicae*), 이화명나방(*Chilosapprealis*), 피라우스타 누빌랄리스(*Pyrausta nubilalis*), 줄알락명나방(*Ephestia cautella*), 아독소피에스 오라나(*Adoxophyes orana*), 카르포카프사 포모넬라(*Carpocapsa pomonella*), 아그로티스 푸코사(*Agrotis fucosa*), 갈레리아 멜로넬라(*Galleria mellonella*), 배추좀나방(*Plutella maculipennis*) 및 필록니스티스 시트렐라(*Phyllocnistis citrella*).

#### 노린재목(Hemipterous)해충

끝동매미충(*Nephotettix cincticeps*), 버벌구(*Nilaparvata lugens*), 가루깍지벌레(*Pseudococcus comstocki*), 화살깍지벌레(*Unaspis yanone nsis*), 복숭아혹진딧물(*Myzus persicae*), 아피스 포미(*Aphis pomi*), 목화진딧물(*Aphis gossypii*), 로팔로시펴 슈도브라시카스(*Rhopalosiphum pseudobrassicas*), 배나무방패벌레(*Stephanitis nashi*), 나자라 종(*Nazara* spp.), 시멕스 렉틀라리우스(*Cimex lectularius*), 트리알레우로데스 베이퍼라리오룸(*Trialeurodes vaporariorum*) 및 프실라 종(*Psylla* spp.)

#### 메뚜기목(Orthopterous)해충

바퀴(*Blatella germanica*), 페리플라네타 아메리카나(*Periplaneta americana*), 땅강아지(*Cryptolotpa africana*) 및 로쿠스타 미그라토리아 미그라토리오데스(*Locusta migratoria migratoriodes*).

#### 흰개미목(Isopterous)해충

데우코터메스 스페라투스(*Deucotermes speratus*) 및 콥토터메스 포르모사누스(*Coptotermes*

formosanus)

파리목(Dipterous)해충

무스카 도메스티카(Musca domestica), 아에데스 아에집티(Aedes aegypti), 하일레미아 플라투라(Hylemia platura), 쿨렉스 피펜스(Culex pipens), 아노펠레스 시넨시스(Anopheles sinensis) 및 쿨렉스 트리타에니오린쿠스(Culex tritaeniorhynchus).

수의학적 약제로서 사용될 경우, 본 발명의 신규한 화합물은 곤충 및 기생충(worm)과 같은 여러 가지 유해한 동물 기생충(체내-및 체외 기생충)에 대해 유효하다. 이러한 동물 기생충의 예는 하기와 같다.

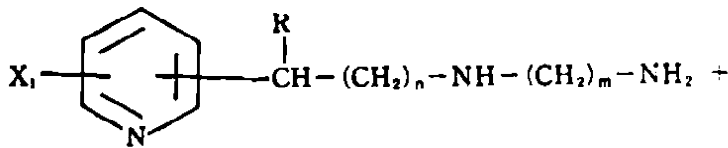
해충

말파리 종(Gastrophilus spp.), 침파리 종(Stomoxys spp.), 짐승털이 종(Trichodectes spp.), 로드니우스 종(Rhodnius spp.) 및 개벼룩(Ctenocephalides canis).

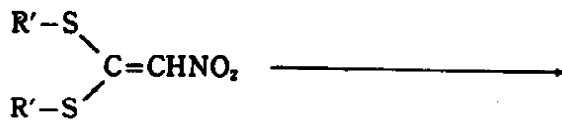
이러한 모든 해충에 대해 살충작용을 갖는 화합물들을 본 명세서에서는 간단히 살충제로 칭한다.

본 발명에 따른 일반식 (I)의 니트로메틸렌 유도체는 예를들면 하기 공정 i)에 의해 용이하게 제조할 수 있다.

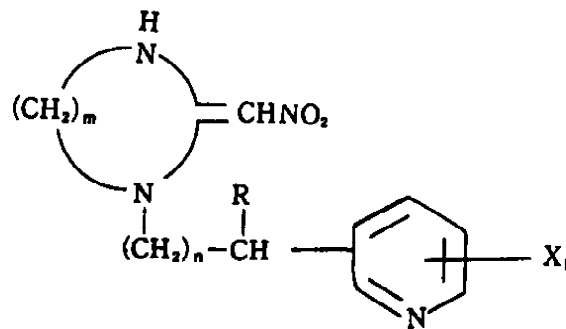
공정 i)



(II)



(III)



(I)

상기식에서, R, X, I, m, n 및 R'는 상기에서 정의한 바와 같다.

상기 반응도식에서, R은 수소원자 또는 저급 알킬 그룹이고, 저급 알킬 그룹을 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 및 n-(이소-, 2급-또는 3급-)부틸이 있다.

X는 할로겐원자, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6인 저급 알킬 그룹, 저급 알콕시 그룹, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6인 저급 알킬티오 그룹, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6인 저급 알킬설피닐 그룹, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6인 저급 알킬설포닐 그룹, 바람직하게는 탄소수 2 내지 6인 저급 알케닐 그룹, 바람직하게는 탄소수 2 내지 4인 저급 알케닐 그룹, 바람직하게는 탄소수 2 내지 4인 저급 알킬 그룹, 바람직하게는 환상 탄소원자가 6 또는 12개인 아릴 그룹, 할로겐원자에 의해 임의로 치환될 수 있는 아릴옥시 그룹, 할로겐원자에 의해 임의로 치환될 수 있는 아릴티오 그룹, 또는 아르알킬 그룹이고, 할로겐원자의 구체적인 예로는 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오드가 있으며, 저급 알킬의 예는 상기 언급된 바와 같고, 저급 알콕시 그룹, 저급 알킬티오 그룹, 저급 알킬설피닐 그룹 및 저급 알킬설포닐 그룹의 구체적인 예로는 각각 상기 언급된 바와 같은 저급 알킬 그룹을 갖는 그룹들이 있으며, 저급 알케닐의 예로는 비닐, 알릴, 1-프로페닐 또는 1-(2- 또는 3-)부테닐이 있고, 저급 알킬의 예로는 에틸, 1-프로필 또는 프로파일이 있으며, 아릴 그룹은 구체적인 예로는 페닐 또는  $\alpha$ - (또는  $\beta$ -)나프틸이 있고, 할로겐원자에 의해 임의로 치환될 수 있는 아릴옥시 그룹 및 아릴티오 그룹은 각각 상술한 바와 같은 할로겐원자 하나 또는 두 개로 치환될 수 있는 상술된 바와 같은 아릴 그룹을 갖는 그룹이

며, 아르알킬 그룹의 예로는 벤질, 페닐 또는  $\alpha$ -나프틸메틸이 있다. l은 1, 2, 3 또는 4이다. m은 2, 3 또는 4이다. n은 0, 1, 2 또는 3이다.

R'는 바람직하게는 탄소수 1 내지 6인 저급 알킬 그룹 또는 벤질 그룹이거나, 두 개의 R'그룹이 함께는 탄소수 20이상의 저급 알킬렌 그룹을 나타낸다. 저급 알킬 그룹의 구체적인 예는 R에 대해 상술한 그룹들과 같다. 두 개의 R' 그룹이 함께는 탄소수 20이상의 저급 알킬렌 그룹을 나타내고, 이들에 인접한 황원자와 함께 환을 형성할 수 있다. 이러한 알킬렌 그룹의 예로는 에틸렌 그룹이 있다.

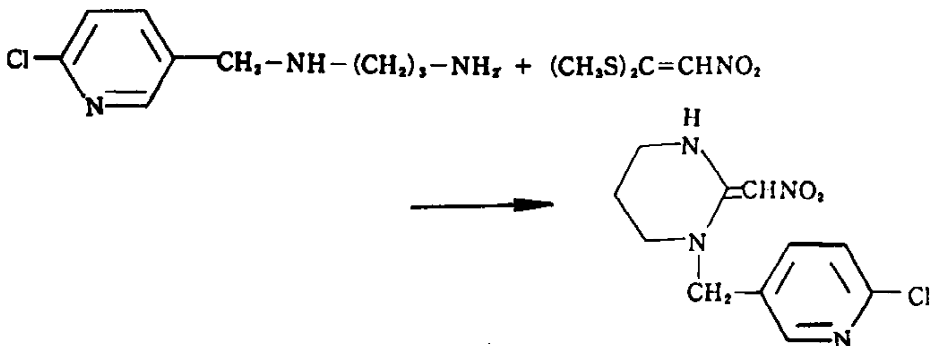
상기 반응도식으로 도시된 본 반응의 일반식 (I) 화합물의 제조방법에 있어서, 출발물질인 일반식 (II)의 화합물의 구체적인 예는 다음과 같은 화합물이 포함된다:

- II- 1. N-(5-메틸-2-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 2. N-(5-메틸-2-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 3. N-(6-메틸-2-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 4. N-(6-메틸-2-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 5. N-(4-메틸-2-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 6. N-(4-메틸-2-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 7. N-(5-에틸-2-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 8. N-(5-부틸-2-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 9. N-(4, 6-디메틸-2-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 10. N-(3-클로로-2-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 11. N-(5-클로로-2-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 12. N-(5-클로로-2-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 13. N-(3, 5-디메틸-2-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 14. N-(5-플루오로-2-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 15. N-(6-브로모-2-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 16. N-[2-(5-에틸-2-피리딜)에틸]트리메틸렌디아민,
- II- 17. N-(6-클로로-4-에틸-2-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 18. N-(5-메틸-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 19. N-(2-메틸-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 20. N-(2-메틸-5-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 21. N-(2-메틸-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 22. N-(2-페닐-5-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 23. N-(2-벤질-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 24. N-(2-클로로-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 25. N-(2-클로로-3-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 26. N-(5-클로로-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 27. N-(5-클로로-3-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 28. N-(5-브로모-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 29. N-(5-브로모-3-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 30. N-(2-브로모-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 31. N-(2-브로모-5-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 32. N-(5-플루오로-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 33. N-(2-플루오로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 34. N-(2-플루오로-5-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 35. N-[1-(2-플루오로-5-피리딜)에틸]에틸렌디아민,
- II- 36. N-[2-메틸-1-(2-플루오로-5-피리딜)프로필]에틸렌디아민,
- II- 37. N-[2-(2-플루오로-5-피리딜)에틸]에틸렌디아민,
- II- 38. N-[3-(2-브로모-5-피리딜)프로필]트리메틸렌디아민,
- II- 39. N-(2-브로모-5-피리딜메틸)테트라메틸렌디아민,

- II- 40. N-[4-(2-브로모-5-피리딜)부틸]트리메틸렌디아민,
- II- 41. N-(2-클로로-6-메틸-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 42. N-(2, 4-디클로로-5-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 43. N-(2, 6-디클로로-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 44. N-(2, 4-디브로모-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 45. N-(2, 4-디플루오로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 46. N-(2, 4, 5, 6-테트라플루오로-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 47. N-(2, 4, 5, 6-테트라클로로-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 48. N-(2-메톡시-3-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 49. N-(2-메톡시-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 50. N-(2-메톡시-5-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 51. N-(2-에톡시-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 52. N-(2-에톡시-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 53. N-(2-이소프로폭시-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 54. N-(2-펜옥시-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 55. N-(2-펜옥시-5-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 56. N-[2-(2, 4-디클로로펜옥시)-5-피리딜메틸]에틸렌디아민,
- II- 57. N-(2-메틸티오-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 58. N-(2-메틸티오-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 59. N-(2-메틸티오-5-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 60. N-(4-메틸-2-메틸티오-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 61. N-(2-페닐티오-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 62. N-[2-(4-클로로페닐티오)-5-피리딜메틸]에틸렌디아민,
- II- 63. N-(2-에틸티오-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 64. N-(2-메틸설피닐-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 65. N-(2-메틸설피포닐-5-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 66. N-(4-클로로-2-플루오로-5-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 67. N-(6-클로로-2-메틸-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 68. N-(2-클로로-4-메틸-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 69. N-(2-알릴-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 70. N-(2-프로파길-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 71. N-(2, 3-디클로로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 72. N-[2-(1-프로페닐)-5-피리딜메틸]에틸렌디아민,
- II- 73. N-(2-클로로-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 74. N-(2-클로로-4-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 75. N-(2-플루오로-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 76. N-(2-플루오로-4-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 77. N-(2, 6-디클로로-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 78. N-(2, 6-디플루오로-4-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 79. N-(2-메틸-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 80. N-(2-메틸-4-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 81. N-[1-(2-클로로-4-피리딜)에틸]에틸렌디아민,
- II- 82. N-(2-클로로-6-메틸-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,
- II- 83. N-(2-클로로-6-메틸-4-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
- II- 84. N-(2, 6-디메틸-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,

- II- 85. N-(2-브로모-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,  
 II- 86. N-(2, 6-디브로모-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,  
 II- 87. N-(2, 3, 5, 6-테트라플루오로-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,  
 II- 88. N-(2, 3, 5, 6-테트라플루오로-4-피리딜)트리메틸렌디아민,  
 II- 89. N-(2, 6-디클로로-4-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,  
 II- 90. N-(3-클로로-2-플루오로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,  
 II- 91. N-(3-브로모-2-플루오로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,  
 II- 92. N-(2-클로로-3-플루오로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,  
 II- 93. N-(2, 3, 4-트리클로로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,  
 II- 94. N-(3-클로로-2-메틸티오-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,  
 II- 95. N-(2-클로로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,  
 II- 96. N-[2-(2-클로로-5-피리딜)에틸]에틸렌디아민,  
 II- 97. N-(2-클로로-5-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,  
 II- 98. N-[2-(2-클로로-5-피리딜)에틸]트리메틸렌디아민,  
 II- 99. N-[1-(2-클로로-5-피리딜)에틸]트리메틸렌디아민,  
 II- 100. N-[3-(2-클로로-5-피리딜)프로필]트리메틸렌디아민,  
 II- 101. N-[1-(2-클로로-5-피리딜)에틸]에틸렌디아민,  
 II- 102. N-(2-클로로-5-피리딜메틸)테트라메틸렌디아민,  
 II- 103. N-[4-(2-클로로-5-피리딜)부틸]트리메틸렌디아민,  
 II- 104. N-[1-(2-클로로-5-피리딜)프로필]트리메틸렌디아민, 및  
 II- 105. N-[2-메틸-1-(2-클로로-5-피리딜)프로필]에틸렌디아민.

또 하나의 출발물질인 일반식(III)의 화합물의 구체적인 예로는 다음과 같은 화합물이 포함된다 : 1-니트로-2, 2-비스(메틸티오)에틸렌, 1-니트로-2, 2-비스(에틸티오)에틸렌, 1-니트로-2, 2-비스(벤질티오)에틸렌, 및 2-니트로에틸렌-1, 3-디티올란. 다음 도시된 대표적인 반응의 예는, 상기 본 발명의 공정을 구체적으로 설명하는 것이다.



바람직하게는, 본 발명 화합물의 상기 제조방법은 용매 또는 희석제를 사용하여 수행할 수 있다. 이러한 목적을 위해서는, 모든 불활성 용매 및 희석제를 사용할 수 있다.

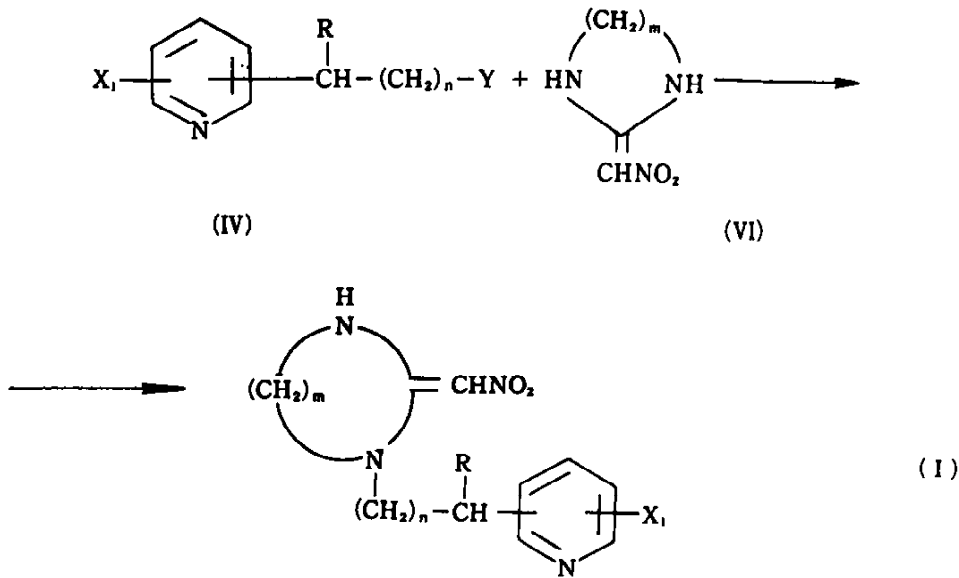
이러한 용매 또는 희석제의 예로는 물, 임의로 염소화될 수 있는 지방족, 지환족 및 방향족 탄화수소(예 : 헥산, 사이클로헥산, 석유에테르, 리그로인, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소, 에틸렌 클로라이드, 트리클로로에틸렌 및 클로로벤젠), 에테르(예 : 디에틸 에테르, 메틸 에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 디부틸 에테르, 프로필 옥사이드 디옥산 및 테트라하이드로푸란), 케톤(예 : 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소프로필 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤), 니트릴(예 : 아세토니트릴, 프로피오니트릴 및 아크로릴로니트릴), 알코올(예 : 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 및 에틸렌글리콜), 에스테르(예 : 에틸 아세테이트 및 아밀 아세테이트), 산 마이드(예 : 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드), 설펜 및 설펜사이드(예 : 디메틸설펜사이드 및 설펜), 및 염기(예 : 피리딘)가 포함된다.

상기 공정은 광범한 온도범위에서 수행할 수 있다. 통상적으로는 약  $-20^{\circ}\text{C}$  내지 혼합물의 비점, 바람직하게는 약  $0^{\circ}\text{C}$  내지 약  $100^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행할 수 있다.

본 반응은 상압하에서 수행하는 것이 바람직하지만, 승압 또는 감압하에서 수행할 수도 있다.

본 발명에 따른 일반식(I)의 화합물은 또한 하기의 반응도식에 따른 선택 공정에 의해 제조할 수도 있다.

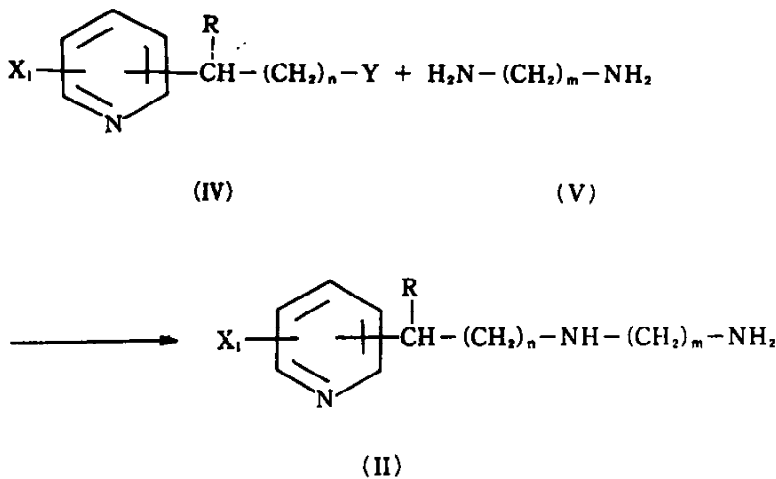
[선택공정 1]



상기식에서, R, X, l, m, n 및 Y는 상기에서 정의한 바와 같다.

본 발명에 따른 일반식(II)의 화합물은 예를들면 하기 공정 ii)에 의해 제조할 수 있다.

공정 ii)



상기식에서, R, X, l, m, n 및 Y는 상기에서 정의한 바와 같다.

상기 반응도식에서, R, X, l, m 및 n은 상기 공정 i)에서 정의한 바와 같다. Y는 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오드와 같은 할로겐원자, 또는 -OSO<sub>2</sub>R"그룹(여기에서, R"는 상기 공정 i)에 예시된 바와 같은 저급 알킬 또는, 페닐 및 p-톨릴과 같은 아릴 그룹이다)이다.

상기 반응도식 ii)에 따른 본 발명의 일반식(II)의 화합물의 제조방법에 있어서, 출발화합물인 일반식(IV) 화합물의 구체적인 예로는 다음과 같은 화합물이 포함된다 : IV-1. 5-메틸-2-피리딜메틸 클로라이드, IV-2. 6-메틸-2-피리딜메틸 클로라이드, IV-3. 4-메틸-2-피리딜메틸 클로라이드, IV-4. 5-에틸-2-피리딜메틸 클로라이드, IV-5. 5-부틸-2-피리딜메틸 클로라이드, IV-6. 4, 6-디메틸-2-피리딜메틸 클로라이드, IV-7. 3-클로로-2-피리딜메틸 클로라이드, IV-8. 5-클로로-2-피리딜메틸 클로라이드, IV-9. 3, 5-디클로로-2-피리딜메틸 클로라이드, IV-10. 5-플루오로-2-피리딜메틸 클로라이드, IV-11. 6-브로모-2-피리딜메틸 클로라이드, IV-12. 2-(5-에틸-2-피리딜)에틸 클로라이드, IV-13. 6-클로로-4-메틸-2-피리딜메틸 클로라이드, IV-14. 5-메틸-3-피리딜메틸 클로라이드, IV-15. 2-메틸-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-16. 2-페닐-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-17. 2-벤질-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-18. 2-클로로-3-피리딜메틸 클로라이드, IV-19. 5-클로로-3-피리딜메틸 클로라이드, IV-20. 5-브로모-3-피리딜메틸 클로라이드, IV-21. 2-브로모-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-22. 5-플루오로-3-피리딜메틸 클로라이드, IV-23. 2-플루오로-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-24. 1-(2-플루오로-5-피리딜)에틸 클로라이드, IV-25. 2-메틸-1-(2-플루오로-5-피리딜)프로필 클로라이드, IV-26. 2-(2-플루오로-5-피리딜) 에틸 클로라이드, IV-27. 3-(2-브로모-5-피리딜)프로필 클로라이드, IV-28. 2-브로모-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-29. 4-(2-브로모-5-피리딜)부틸 클로라이드, IV-30. 2-클로로-6-메틸-3-피리딜메틸 클로라이드, IV-31. 2, 4-디클로로-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-32. 2, 6-디클로로-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-33. 2, 4-디브로모-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-34. 2, 4-디플루오로-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-35. 2, 4, 5, 6-테트라플루오로-3-피리딜메틸 클로

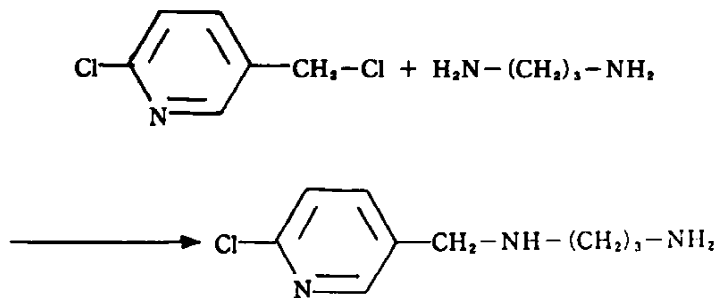


라이드, IV-36. 2, 4, 5, 6-테트라클로로-3-피리딜메틸 클로라이드, IV-37. 2-메톡시-3-피리딜메틸 클로라이드, IV-38. 2-메톡시-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-39. 2-에톡시-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-40. 2-이소프로폭시-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-41. 2-펜옥시-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-42. 2-(2, 4-디클로로펜옥시)-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-43. 2-메틸티오-3-피리딜메틸 클로라이드, IV-44. 2-메틸티오-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-45. 4-메틸-2-메틸티오-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-46. 2-페닐티오-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-47. 2-(4-클로로페닐티오)-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-48. 2-에틸티오-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-49. 2-메틸설폰닐-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-50. 2-메틸설폰닐-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-51. 4-클로로-2-플루오로-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-52. 6-클로로-2-메틸-3-피리딜메틸 클로라이드, IV-53. 2-클로로-4-메틸-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-54. 2-알릴-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-55. 2-프로파길-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-56. 2, 3-디클로로-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-57. 2-(1-프로페닐)-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-58. 2-클로로-4-피리딜메틸 클로라이드, IV-59. 2-플루오로-4-피리딜메틸 클로라이드, IV-60. 2, 6-디클로로-4-피리딜메틸 클로라이드, IV-61. 2, 6-디플루오로-4-피리딜메틸 클로라이드, IV-62. 2-메틸-4-피리딜메틸 클로라이드, IV-63. 1-(2-클로로-4-피리딜)에틸 클로라이드, IV-64. 2-클로로-6-메틸-4-피리딜메틸 클로라이드, IV-65. 2, 6-디메틸-4-피리딜메틸 클로라이드, IV-66. 2-브로모-4-피리딜메틸 클로라이드, IV-67. 2, 6-디브로모-4-피리딜메틸 클로라이드, IV-68. 2, 3, 5, 6-테트라플루오로-4-피리딜메틸 클로라이드, IV-69. 3-클로로-2-플루오로-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-70. 3-브로모-2-플루오로-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-71. 2-클로로-3-플루오로-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-72. 2, 3, 4-트리클로로-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-73. 3-클로로-2-메틸티오-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-74. 2-클로로-5-피리딜메틸 클로라이드, IV-75. 2-(2-클로로-5-피리딜)에틸 클로라이드, IV-76. 1-(2-클로로-5-피리딜)에틸 클로라이드, IV-77. 3-(2-클로로-5-피리딜)프로필 클로라이드.

상기 언급된 클로라이드 대신에, 상응하는 브로마이드 및 p-톨루엔 설포네이트를 사용할 수도 있다.

마찬가지로 출발물질로 사용되는 일반식(V)의 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 디아민, 트리메틸렌 디아민 및 테트라메틸렌 디아민이 포함된다.

다음에 도시된 대표적인 예는 상기 공정 ii)를 구체적으로 예시한 것이다.



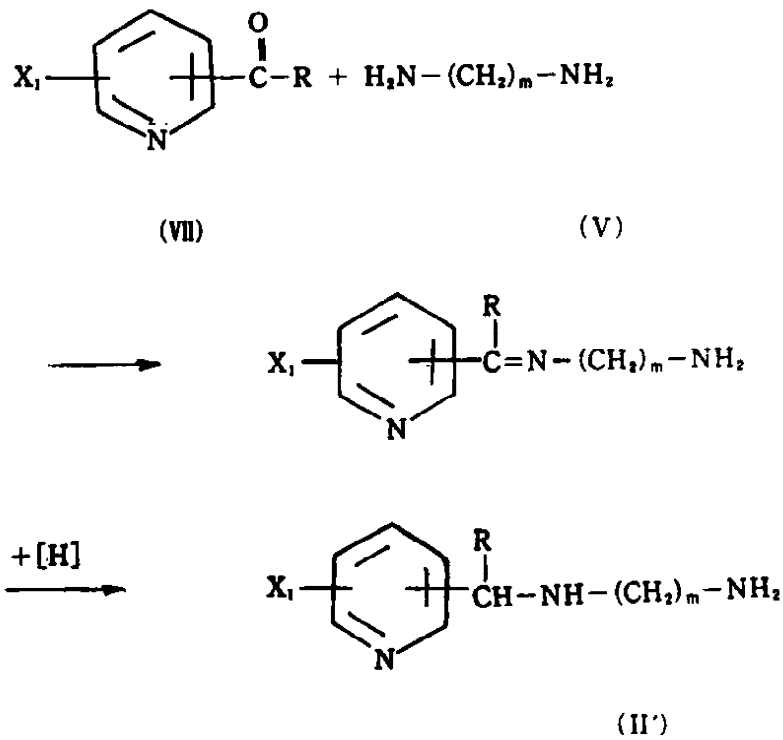
상기 공정은 공정 i)에서 제시된 바와 같은 불활성 용매 또는 희석제를 사용하여 수행할 수 있다.

상기 반응은 산결합제의 존재하에서 수행할 수 있다. 산합결재의 예로는 통상적으로 사용되는 알칼리 금속의 수산화물, 탄산염, 중탄산염 및 알코올레이트, 및 트리에틸아민, 디에틸아날린 및 피리딘과 같은 3급 아민이 있다.

공정 i)의 경우와 마찬가지로, 상기 공정은 광범한 온도범위에서 수행할 수 있다. 반응은 상압하에서 수행하는 것이 바람직하지만, 또한 승압 또는 감압하에서 수행할 수도 있다.

n이 0인 일반식(II)의 화합물은 상기 공정 ii) 이외에도 또한 선택공정인, 하기의 반응도식으로 나타낸 공정에 의해서도 제조할 수 있다.

[선택공정 2]

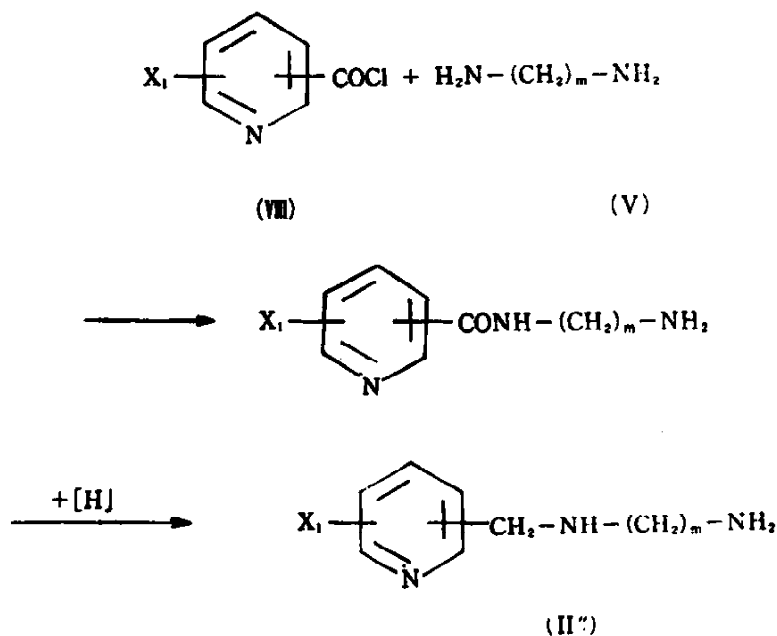


상기식에서, X, R, l 및 m은 상기 정의된 바와 같다.

상기 반응도식에 도시된 바와 같이, 일반식(II')의 화합물은 일반식(VII)의 피리딘 알데히드 유도체 또는 피리딜 알킬 케톤 유도체를 일반식(V)의 화합물과 반응시켜 제조한 이민을 수소화붕소나트륨(NaBH<sub>4</sub>)등과 같은 환원제와 반응시켜 제조할 수 있다.

또한, R이 수소원자이고 n이 0이 일반식(II)의 화합물은 선택공정인 하기 반응도식으로 나타낸 공정에 의해 제조할 수 있다.

[선택공정 3]



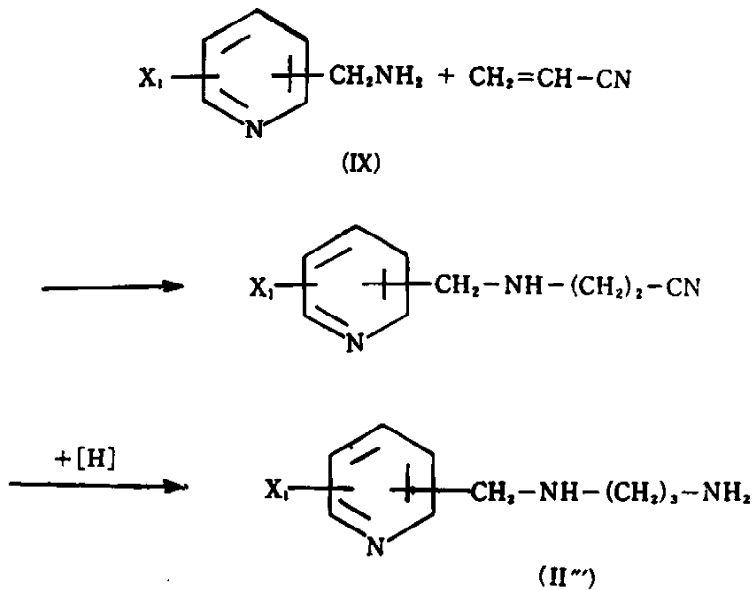
상기식에서, X, l 및 m은 상기에서 정의한 바와 같다.

상기 반응도식에 나타난 바와 같이, 일반식(II')의 화합물은 일반식(VIII)의 피리딜 카보닐클로라이드 유도체와 일반식(V)의 화합물을 반응시켜 제조한 니코틴산 아마이드 유도체 또는 피콜린산 아마이드 유도체를 수소화알루미늄리튬(LiAlH<sub>4</sub>)등과 같은 환원제와 반응시켜 제조할 수 있다.

R이 수소원자이고, n이 0이며, m이 3인 일반식(II)의 화합물은 또한 선택공정인 하기 반응도식으로

나타낸 공정에 의해 제조할 수 있다.

[선택공정 4]



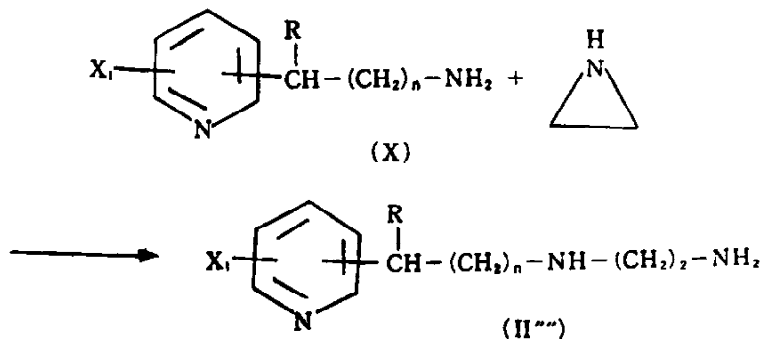
상기식에서, X 및 I은 상기에서 정의한 바와 같다.

상기 반응도식에 나타난 바와 같이, 일반식(II'')의 화합물은 아크릴로니트릴을 일반식(IX)의 화합물과 반응시켜 제조한 부가물을, 상기 선택공정 2와 동일한 공정에 따라 환원시켜 제조할 수 있다.

예를들어, N-(2-클로로-5-피리딜메틸)트리멘틸렌디아민(하기에서 화합물 11-97로 언급됨)은 또한 상기 선택공정 4에 의해 제조할 수도 있다.

m이 2인 일반식(II)의 화합물은, 또한 선택공정인 하기 반응도식으로 나타낸 공정에 의해 제조할 수 있다.

[선택공정 5]



상기식에서 R, X, I 및 n은 상기 정의된 바와 같다.

상기 반응도식에 나타난 바와 같이, 일반식(II''')의 화합물은 또한 일반식(X)의 피리딜알킬아민 유도체를 에틸렌아민과 반응시켜 제조할 수 있다.

본 발명의 화합물은 염 형태로도 존재할 수 있다. 이 염은, 예를 들면 무기염, 설포네이트, 유기산염 및 금속염이 될 수 있다. 염 형태의 본 발명 화합물의 구체적인 예로는 다음과 같은 화합물이 포함된다 : 1-(2-클로로-5-피리딜메틸)-2-(니트로메틸렌)테트라하이드로피리딘 하이드로클로라이드, 1-(2-클로로-5-피리딜메틸)-2-(니트로메틸렌)테트라하이드로피리딘 p-톨루엔설포네이트, 1-(2-클로로-5-피리딜메틸)-2-(니트로메틸렌)이미다졸린 하이드로클로라이드, 및 1-(2-클로로-5-피리딜메틸)-2-(니트로메틸렌)이미다졸린 쿠프릭 아세테이트, 1-(2-브로모-5-피리딜메틸)-2-(니트로메틸렌)테트라하이드로피리미딘 하이드로클로라이드, 1-(2-메톡시-5-피리딜메틸)-2-(니트로메틸렌)이미다졸리딘 하이드로클로라이드, 1-(2-플루오로-5-피리딜메틸)-2-(니트로메틸렌)이미다졸리딘-p-톨루엔설포네이트, 1-(2-브로모-5-피리딜메틸)-2-(니트로메틸렌)테트라하이드로피리미딘-쿠프릭 아세테이트, 1-(3-브로모-5-피리딜메틸)-2-(니트로메틸렌)이미다졸리딘-석시네이트.

살충제로서, 본 발명의 화합물은 물로 희석되거나 또는 농업적으로 허용되는 보조제를 사용하여 농약의 제조에 통상적으로 사용되는 방법에 의해 제조되는 여러 가지 제형으로 제조하여 직접 사용할 수 있다. 실제 사용시, 이러한 여러 가지 제형들을 직접 사용하거나, 목적하는 농도까지 물로 희석한 후 사용할 수 있다.

본 명세서에 언급된 농업적으로 허용되는 보조제에는, 예를들면 희석제(용매, 중량제, 담체), 계면

활성제(가용화제, 유화제, 분산제, 수화제), 안정화제, 고착제, 에어로졸추진제 및 효력상승제(synergist)가 포함된다.

용매의 예로는 물, 및 탄화수소류[예를들면 n-헥산, 석유에테르, 석유분획(예 : 파리핀왁스, 등유, 경유, 중유(中由), 중유(重由)), 벤젠, 톨루엔 및 크실렌], 할로겐화 탄화수소류(예 : 메틸렌클로라이드, 사염화탄소, 에틸렌 클로라이드, 에틸렌 디브로마이드, 클로로벤젠 및 클로로포름), 알코올류(예 : 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 에틸렌글리콜), 에테르류(예 : 디에틸에테르, 에틸렌옥사이드 및 디옥산), 알코올 에테르류(예 : 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르), 케톤류(예 : 아세톤 및 이소포론), 에스테르류(예 : 에틸아세테이트 및 아밀 아세테이트), 아마이드류(예 : 디메틸 포름아미드 및 디메틸 아세트아미드) 및 설펜사이드류(예 : 디메틸 설펜사이드)와 같은 유기용매가 포함된다.

증량제 또는 담체의 예로는 무기분말(예 : 소석회, 마그네슘석회, 석고, 탄산칼슘, 실리카, 퍼라이트(perlite), 경석, 방해석, 규조토, 무정형실리카, 알루미나, 제올라이트 및 점토광물(예 : 엽립석(pyrophyllite), 활석, 몬모릴나이트, 바이델라이트(beckelite), 버미큘라이트(vermiculite), 카올리나이트(kaolinite) 및 운모); 식물성 분말(예 : 곡분, 전분, 가공전분, 당, 글루코오스 및 식물줄기 파쇄물); 합성수지분말(예 : 페놀성수지, 우레아수지 및 비닐클로라이드수지)이 포함된다.

계면활성제의 예로는 알킬설포산 에스테르(예 : 나트륨 라우릴 설페이트), 아릴설포산(예 : 알킬 아릴 설포산염 및 나트륨 알킬나프탈렌 설펜에이트), 석신산염 및 폴리에틸렌글리콜 알킬 아릴 에테르의 황산 에스테르 염과 같은 음이온성 계면활성제; 알킬아민(예 : 라우릴 아민, 스테아릴 트리메틸 암모늄 클로라이드 및 알킬 디메틸벤질 암모늄 클로라이드) 및 폴리옥시메틸렌 알킬아민과 같은 양이온성 계면활성제; 폴리옥시메틸렌 글리콜 에테르(예 : 폴리옥시메틸렌알킬 알릴에테르 및 그의 축합생성물), 폴리옥시메틸렌글리콜 에스테르(예 : 폴리옥시메틸렌 지방산 에스테르) 및 폴리하이드릭 알코올 에스테르(예 : 폴리옥시메틸렌 소르비탄모노라우레이트)와 같은 비이온성 계면활성제; 및 양쪽성 계면활성제가 포함된다.

기타 보조제의 예로는 안정화제; 고착제(예 : 농업용비누, 카제인 석회, 나트륨 알기네이트, 폴리비닐알코올, 비닐아세테이트형 접착제 및 아크릴계 접착제); 에어로졸 추진제(예 : 트리클로로플루오로메탄, 디클로로플루오로메탄, 1, 2, 2-트리클로로-1, 1, 2-트리플루오로메탄, 클로로벤젠, LNG 및 저급 에테르); 혼연제용 연소 조절제(예 : 질산염, 아연분말 및 디스안티아미드); 산소 공급제(예 : 클로레이트); 효력지속제; 분산 안정화제[예를들면 카제인, 트라가칸트, 카복시 메틸셀룰로오스(CMC) 및 폴리비닐알코올(PVA)]; 및 효력상승제가 포함된다.

본 발명의 화합물은 농약의 제조에서 통상적으로 사용되는 방법에 의해 여러 가지 형태로 제형화 할 수 있다. 이러한 형태의 예로는 유화농축액, 유제, 수화성분말, 가용성분말, 현탁제, 분제, 입제, 분쇄제, 혼연제, 정제, 에어로졸, 페이스트 및 캡슐 등이 있다.

본 발명의 살충제는 상기 활성성분의 약 0.1 내지 약 95중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 90중량%를 함유한다.

실제 사용시, 상기 여러 가지 제형 및 즉시 사용형 제제중 활성화합물의 적절한 양은 통상적으로 약 0.0001 내지 약 20중량%, 바람직하게는 약 0.005 내지 약 10중량%이다.

활성성분의 함량은 제형형태, 사용방법, 목적, 시간 및 장소, 해충의 발생상태에 따라 적절하게 변화시킬 수 있다.

필요한 경우, 본 발명의 화합물은 다른 농약[예를들면 다른 살충제, 살진균제, 다른 살비제, 다른 살선충제, 항바이러스제, 제초제, 식물성장조절제 및 유인제(예를들면 유기 포스페이트 화합물, 카바메이트 화합물, 디티오(또는 티올) 카바메이트 화합물, 유기 염소화합물, 디니트로화합물, 유기 설푸르 또는 유기 금속 화합물, 향생제, 치환된 디페닐 에테르 화합물, 우레아 화합물 및 트리아진 화합물)] 및/또는 비료와 혼합하여 사용할 수 있다.

상술한 본 발명의 활성성분을 함유하는 여러 가지 제형 및 즉시 사용용 제제는 농약 사용에 통상적으로 실시되는 여러 가지 방법, 예를들면, 산포[액체산포, 분무(misting, atomizing), 산분, 산립(granule scattering), 수표면시용, 유입(pouring)등]; 혼연; 토양시용[혼입(mixing), 살수(sprinkling), 훈증(vaporizing), 유입등]; 표면시용[도포(coating), 환상도포(banding), 분말도포(powder coating), 피복(covering)등]; 침적(dipping); 및 미끼법(baiting)에 의해 사용할 수 있다. 이 화합물은 또한 소위 초미량살포법(ultralow volume spraying method)에 의해 사용할 수도 있다. 이 방법에 따르면, 활성성분을 100%의 양으로 함유할 수도 있다.

단위면적당 사용율은, 예를들면 헥타르당 약 0.03 내지 약 10kg, 바람직하게는 약 0.3 내지 약 6kg 이다. 그러나 특수한 경우엔, 이 특정한 범위를 넘을 수도 있고 넘어야 한다.

본 발명은 활성성분 및/희석제(용매 및/또는 증량제 및/또는 담체) 및/또는 계면활성제, 및 더 필요한 경우, 안정화제, 고착제, 효력상승제 등으로서 일반식(1)의 화합물로 이루어진 살충조성물을 제공할 수 있다.

본 발명은 또한 해충 및/또는 그의 서식지 또는 그의 발생장소에 상기 일반식(1)의 화합물을 단독으로, 또는 희석제(용매 및/또는 증량제 및/또는 담체) 및 및/또는 계면활성제, 및 더 필요한 경우, 안정화제, 고착제, 효력상승제 등과 혼합해서 사용하여 해충을 방제하는 방법도 제공한다.

하기 실시예는 본 발명을 상세하게 예시한다.

그러나 본 발명은 이러한 특정한 실시예만으로 한정되지는 않는다.

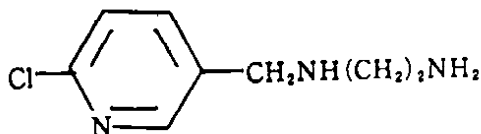
[실시예 1]

아세토니트릴 30ml중 2-클로로-5-피리디메틸 클로라이드 16.2g 용액을 실온에서 1시간 동안 아세토

니트릴 100ml중 에틸렌디아민 18g 용액에 적가한다.

반응혼합물을 실온에서 1시간 동안, 이어서 40℃에서 2시간동안 교반시킨다.

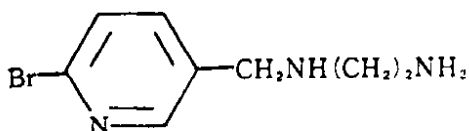
교반시킨후, 아세트니트릴을 감압하에서 증발시킨다. 에테르를 잔사에 가하고, 불용성 염을 여과한 후, 에테르 및 과량의 에틸렌디아민을 감압하에서 증발시켜 하기 구조식의 무색오일인 N-(2-클로로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민 16g을 수득한다.  $n_D^{20}$  1.5627



(화합물 번호. II-95)

[실시에 2]

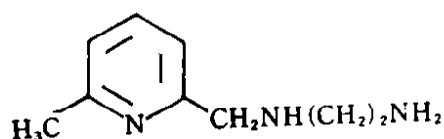
아세트니트릴중 2-브로모-5-피리딜메틸 브로마이드 25g 용액을 0℃에서 아세트니트릴 80ml중 에틸렌디아민 30g 용액에 적가한다. 반응물을 실온에서 잠시 교반시킨 후, 생성된 불용성 염을 여과하고, 그후 여액을 40℃ 수욕에서 농축시켜 N-(2-브로모-5-피리딜메틸)에틸렌디아민 22g을 수득한다.  $n_D^{26}$  1.5586



(화합물 번호. II-30)

[실시에 3]

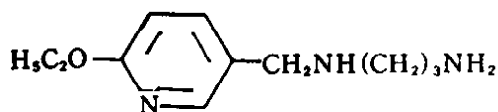
6-메틸피콜린산 알데히드 12.1g을 무수 디옥산 200ml중 에틸렌디아민 24g 용액에 가한다. 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반시킨다. 교반시킨후, 혼합물을 가열하고 디옥산 및 생성된 물의 혼합물 120ml를 증류시켜 시프(shiff) 염기에 대한 반응을 완결시킨다. 내용물을 실온에서 냉각시키고, 수산화붕소나트륨 7.6g을 내용물에 조금씩 가한다. 가한후, 혼합물은 실온에서 8시간동안 교반시킨다. 휘발성 물질을 진공중에서 혼합물로부터 증류시킨후, 방수를 잔사에 가하고, 생성물을 클로로포름으로 추출한다. 추출물을 증발시켜 N-(2-메틸-6-피리딜메틸)에틸렌디아민 8.3g을 수득한다. 비점 : 127 내지 129℃/0.1mmHg



(화합물 번호. II-19)

[실시에 4]

수용액중 2-에톡시-5-피리딜메틸 클로라이드 하이드로클로라이드 9.6g을 0 내지 5℃에서 트리메틸렌디아민 11.1g 및 수산화나트륨 22g의 20% 수용액의 혼합용액에 적가한다. 반응혼합물을 한동안 실온에서 교반시킨 후, 물 및 과량의 트리메틸렌디아민을 감압하에서 성분으로부터 증류시키고, 무기염을 여과시킨후 생성된 점성이고 오일성인 물질을 진공중에서 증발시켜 N-(2-에톡시-5-피리딜메틸)트리메틸렌디아민 6.3g을 수득한다. 비점 : 134 내지 135℃/0.08mmHg

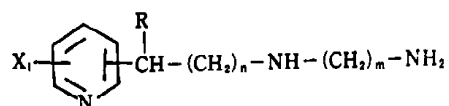




(화합물 번호 II-52)

## [실시예 5]

하기 표1은 실시예 1, 2 또는 4와 같은 방법으로 합성된 일반식(II)이 화합물을 나타낸다.

[표 1]



화합물번호	m	n	R	피리딘-결합된 위치	X <sub>1</sub>	물리적 상수
II-1	2	0	H	2-위치	5-CH <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5397
II-2	3	0	H	2-위치	5-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5348
II-20	3	0	H	5-위치	2-CH <sub>3</sub>	비점 134~135°C/0.1mmHg
II-24	2	0	H	3-위치	2-Cl	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5575
II-31	3	0	H	5-위치	2-Br	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5581
II-33	2	0	H	5-위치	2-F	비점 118~120°C/0.1mmHg
II-34	3	0	H	5-위치	2-F	비점 120~122°C/0.1mmHg
II-51	2	0	H	5-위치	2-OCH <sub>3</sub>	비점 142~144°C/0.1mmHg
II-54	2	0	H	5-위치	2-O- 	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1.5845
II-55	3	0	H	5-위치	2-O- 	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1.5775
II-58	2	0	H	5-위치	2-SCH <sub>3</sub>	비점 130~131°C/0.7mmHg
II-59	3	0	H	5-위치	2-SCH <sub>3</sub>	비점 143~145°C/0.1mmHg
II-97	3	0	H	5-위치	2-Cl	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.5562

## [실시예 6]

하기 표2는 일반식(I)의 화합물을 합성하기 위한 상기 실시예 1, 2 또는 4와 같은 방법으로 합성된 일반식(II)의 화합물을 나타낸다.

[표 2a]

과합물번호	과 합 물 (생 성 물)
II-3	N-(6-에틸-2-피리딜메틸)에틸렌디아민
II-4	N-(6-에틸-2-피리딜메틸)트리에틸렌디아민
II-5	N-(4-에틸-2-피리딜메틸)에틸렌디아민
II-6	N-(4-에틸-2-피리딜메틸)트리에틸렌디아민
II-7	N-(5-에틸-2-피리딜메틸)에틸렌디아민
II-8	N-(5-부틸-2-피리딜메틸)에틸렌디아민
II-9	N-(4,6-디에틸-2-피리딜메틸)에틸렌디아민
II-10	N-(3-클로로-2-피리딜메틸)에틸렌디아민
II-11	N-(5-클로로-2-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-12	N-(5-클로로-2-피리딜메틸)트리에틸렌디아민,
II-13	N-(3,5-디에틸-2-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-14	N-(5-플루오로-2-피리딜메틸)트리에틸렌디아민,
II-15	N-(6-브로모-2-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-16	N-[2-(5-에틸-2-피리딜)에틸]트리에틸렌디아민,
II-17	N-(6-클로로-4-에틸-2-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-18	N-(5-에틸-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-21	N-(2-에틸-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-22	N-(2-펜틸-5-피리딜메틸)트리에틸렌디아민,
II-23	N-(2-펜틸-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-25	N-(2-클로로-3-피리딜메틸)트리에틸렌디아민,
II-26	N-(5-클로로-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-27	N-(5-클로로-3-피리딜메틸)트리에틸렌디아민,
II-28	N-(5-브로모-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-29	N-(5-브로모-3-피리딜메틸)트리에틸렌디아민,
II-32	N-(5-플루오로-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-35	N-[1-(2-플루오로-5-피리딜)에틸]에틸렌디아민,
II-36	N-[2-에틸-1-(2-플루오로-5-피리딜)프로필]에틸렌디아민,
II-37	N-[2-(2-플루오로-5-피리딜)에틸]에틸렌디아민,
II-38	N-[3-(2-브로모-5-피리딜)프로필]트리에틸렌디아민,
II-39	N-(2-브로모-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-40	N-[4-(2-브로모-5-피리딜)부틸]트리에틸렌디아민,
II-41	N-(2-칸토-6-에틸-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-42	N-(2,4-디클로로-5-피리딜메틸)트리에틸렌디아민,
II-43	N-(2,6-디클로로-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-44	N-(2,4-디브로모-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-45	N-(2,4-디플루오로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-46	N-(2,4,5,6-테트라플루오로-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-47	N-(2,4,5,6-테트라플루오로-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-48	N-(2-메톡시-3-피리딜메틸)트리에틸렌디아민,
II-49	N-(2-메톡시-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-50	N-(2-메톡시-5-피리딜메틸)트리에틸렌디아민,
II-53	N-(2-이소프로폭시-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-56	N-[2-(2,4-디클로로펜옥시)-5-피리딜메틸]에틸렌디아민,
II-57	N-(2-에틸티오-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,

[표 2b]

II-60	N-(4-메틸-2-에틸티오-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-61	N-(2-에틸티오-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-62	N-[2-(4-클로로에틸티오)-5-피리딜메틸]에틸렌디아민,
II-63	N-(2-에틸티오-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-64	N-(2-메틸설폰닐-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-65	N-(2-메틸설폰닐-5-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
II-66	N-(4-클로로-2-플루오로-5-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
II-67	N-(6-클로로-2-에틸-3-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-68	N-(2-클로로-4-메틸-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-69	N-(2-알릴-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-70	N-(2-프로파질-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-71	N-(2,3-디클로로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-72	N-[2-(1-프로페닐)-5-피리딜메틸]에틸렌디아민,
II-73	N-(2-클로로-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-74	N-(2-클로로-4-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
II-75	N-(2-플루오로-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-76	N-(2-플루오로-4-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
II-77	N-(2,6-디클로로-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-78	N-(2,6-디플루오로-4-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
II-79	N-(2-메틸-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-80	N-(2-에틸-4-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
II-81	N-[1-(2-클로로-4-피리딜)에틸]에틸렌디아민,
II-82	N-(2-클로로-6-에틸-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-83	N-(2-클로로-6-에틸-4-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
II-84	N-(2,6-디에틸-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-85	N-(2-브로모-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-86	N-(2,6-디브로모-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-87	N-(2,3,5,6-테트라플루오로-4-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-88	N-(2,3,5,6-테트라플루오로-4-피리딜)트리메틸렌디아민,
II-89	N-(2,6-디클로로-4-피리딜메틸)트리메틸렌디아민,
II-90	N-(3-클로로-2-플루오로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-91	N-(3-브로모-2-플루오로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-92	N-(2-클로로-3-플루오로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-93	N-(2,3,4-트리클로로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-94	N-(3-클로로-2-에틸티오-5-피리딜메틸)에틸렌디아민,
II-96	N-[2-(2-클로로-5-피리딜)에틸]에틸렌디아민,
II-98	N-[2-(2-클로로-5-피리딜)에틸]트리메틸렌디아민,
II-99	N-[1-(2-클로로-5-피리딜)에틸]트리메틸렌디아민,

[표 2c]

II-100	N-[3-(2-클로로-5-피리딜)프로필]트리메틸렌디아민,
II-101	N-[1-(2-클로로-5-피리딜)에틸]에틸렌디아민,
II-102	N-(2-클로로-5-피리딜메틸)테트라에틸렌디아민,
II-103	N-[4-(2-클로로-5-피리딜)부틸]트리메틸렌디아민,
II-104	N-[1-(2-클로로-5-피리딜)프로필]트리메틸렌디아민,
II-105	N-[2-에틸-1-(2-클로로-5-피리딜)프로필]에틸렌디아민,

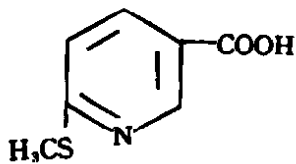
하기 참조실시예는 상기 일반식(II)의 화합물의 중간체인 신규한 일반식(IV)의 화합물의 합성방법이다.



## [참조실시예 1a]

15%의 메틸머캅탄 나트륨염 77g을 수산화나트륨 22g의 20% 수용액중에 용해시킨 6-클로로니코틴산 15.8g에 가한다. 반응혼합물을 70 내지 80℃에서 10시간 동안 교반시킨다. 냉각시킨후, 중화에 의해 생성된 침전물을 여과에 의해 모으고, 클로로포름으로 재결정시켜 6-메틸티오 니코틴산 15.3g을 수득한다.

용점 : 186 내지 188℃



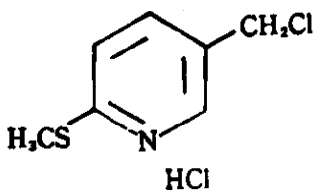
## [참조실시예 1b]

티오닐클로라이드 23.8g을 상기 참조실시예 1a에서 수득한 6-메틸티오 니코틴산 15.3g에 가한다. 반응 혼합물을 천천히 교반시키면서 가열하고 염화수소의 발생이 그칠때까지 환류시킨다. 에테르에 용해시킨 6-메틸티오니코티노일 클로라이드를 0 내지 10℃에서 수소화붕소 나트륨 6.5g의 20% 수용액에 적가한다. 가한후, 혼합물을 1시간 동안 교반시키고, 에테르층을 분리시키고 건조시킨다. 상기 에테르층을 감압하에서 증발시켜 2-메틸티오피리딘-5-메탄올 9.6g을 수득한다.  $n_D^{22}$  1.6084

## [참조실시예 1c]

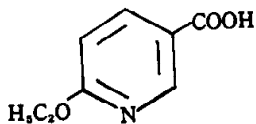
티오닐 클로라이드 7.7g을 실온에서 클로로포름 30ml중에 용해시킨 참조실시예 1b에서 제조한 2-메틸티오피리딘-5-메탄올 7.8g에 가한다. 한동안 교반시킨후, 휘발성 물질을 감압하에서 증류시켜 화학양론적으로 2-메틸티오-5-클로로메틸 피리딘 하이드로클로라이드 10.4g을 수득한다.

용점: 127 내지 130℃



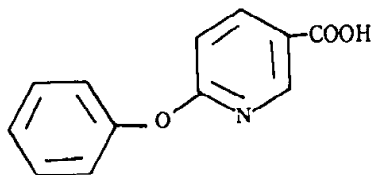
참조실시예 1a, 1b, 1c와 같은 방법에 의해 합성된 화합물을 하기에 예시한다.

참조실시에 1a의 방법:

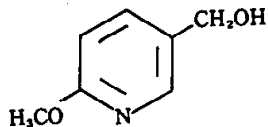


(용점: 187 내지 190°C)

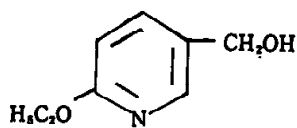
참조실시에 1b의 방법:



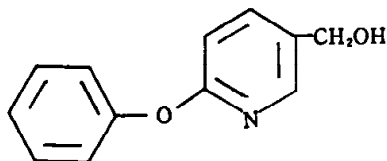
(용점: 167 내지 168°C)



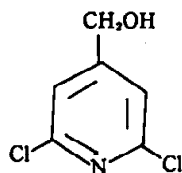
(비점: 95 내지 96°C/0.5mmHg) (공지된 화합물인 6-메톡시니코틴산으로부터 합성)



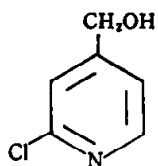
(비점: 97 내지 98°C/0.4mmHg)



( $n_D^{20}$  1.5960)

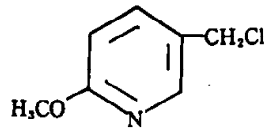


(용점: 135 내지 136°C) (공지된 화합물인 2,6-디클로로이소니코틴산으로부터 합성)

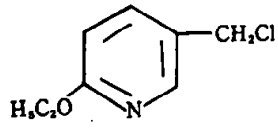


(용점: 64 내지 66°C) (공지된 화합물인 2-클로로-이소니코틴산으로부터 합성)

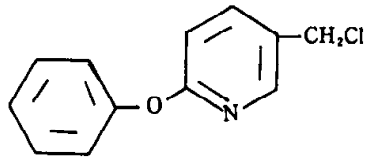
참조실시에 1c의 방법:



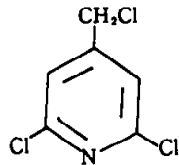
(비점 : 98 내지 99°C/5~6mmHg)



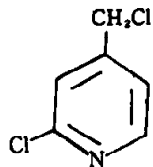
(비점 : 68 내지 70°C/1mmHg)



( $n_D^{20}$  1.6088)



(용점 : 52 내지 53°C)



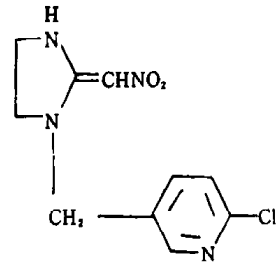
(비점 : 129 내지 130°C/30mmHg)

#### [실시예 7]

N-(2-클로로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민 18.6g, 1-니트로-2, 2-비스(메틸티오)에틸렌 16.5g 및 메탄올 100ml를 실온에서 혼합한다.

혼합물을 천천히 교반시키면서 가열하고, 메틸머captan의 발생이 그칠때까지 50°C에서 교반한다. 반응 후, 반응혼합물을 실온으로 냉각시키고, 생성된 결정을 여과에 의해 모아서 연황색 결정인 하기 구조식의 1-(2-클로로-5-피리딜메틸)-2-(니트로메틸렌)-이미다졸리딘 19g을 수득한다.

용점 : 165 내지 166°C



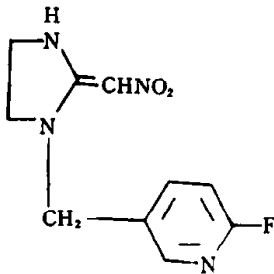
(화합물번호. 95)

[실시예 8]

N-(2-플루오로-5-피리딜메틸)에틸렌디아민 1.7g, 1-니트로-2, 2-비스(메틸티오)에틸렌 1.7g 및 에탄올 10ml를 실온에서 혼합한다.

혼합물을 천천히 교반시키면서 가열하고, 메틸머캡틴의 발생이 그칠때까지 환류시킨다. 실온에서 냉각시킨후, 생성된 결정을 여과에 의해 모으고 건조시켜 담황색 결정인 1-(2-플루오로-5-피리딜메틸)-2-(니트로메틸렌)이미다졸리딘 1.7g을 수득한다.

용점 : 139 내지 142°C

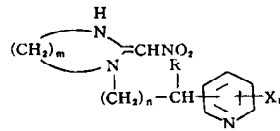


(화합물번호. 1)

[실시예 9]

하기 표3은 실시예 7 및 8과 같은 방법에 의해 합성된 일반식(1)의 화합물을 나타낸다.

[표 3]



화합물번호	m	n	R	피리딘-결합된 위치	X <sub>1</sub>	물리적 상수
2	2	O	H	2-위치	5-CH <sub>3</sub>	용점 130~132°C
3	3	O	H	2-위치	5-CH <sub>3</sub>	용점 145~146°C
4	2	O	H	2-위치	6-Br	용점 176~178°C
5	2	O	H	5-위치	2-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	용점 171~173°C
6	3	O	H	5-위치	2-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	용점 177~179°C
7	2	O	H	5-위치	2-O-	용점 179~180°C
8	3	O	H	5-위치	2-O-	용점 185~187°C
9	3	O	H	5-위치	2-F	용점 149~151°C
10	2	O	H	3-위치	2-Cl	용점 201~204°C
11	2	O	H	3-위치	5-Br	용점 180~182°C
12	3	O	H	3-위치	5-Br	용점 192~195°C
13	2	O	H	5-위치	2-Br	용점 167~170°C
14	3	O	H	5-위치	2-Br	용점 193~195°C
15	2	O	H	4-위치	2-Cl	용점 177~179°C
16	3	O	H	4-위치	2-Cl	용점 219~222°C
17	2	O	H	4-위치	2,6-Cl <sub>2</sub>	용점 258~260°C
18	2	O	H	2-위치	6-CH <sub>3</sub>	용점 191~194°C
19	3	O	H	2-위치	6-CH <sub>3</sub>	용점 202~204°C
20	2	O	H	2-위치	5-Cl	용점 145~147°C
21	3	O	H	2-위치	5-Cl	용점 161~162°C
22	2	O	H	5-위치	2-CH <sub>3</sub>	용점 120~124°C
23	3	O	H	5-위치	2-CH <sub>3</sub>	용점 138~140°C
24	2	O	H	5-위치	2-SCH <sub>3</sub>	용점 125~126°C
25	3	O	H	5-위치	2-SCH <sub>3</sub>	용점 137~139°C
26	2	O	H	4-위치	2-Cl	용점 228~230°C
					6-CH <sub>3</sub>	
29	2	O	H	5-위치	2-OCH <sub>3</sub>	용점 159~161°C
42	2	O	H	5-위치	2-	용점 196~198°C
97	3	O	H	5-위치	2-Cl	용점 184~186°C

## [실시예 10]

하기 표4는 실시예 7 및 8과 같은 방법에 따라 상기 실시예 1, 2, 3, 4, 5 및 6에서 제조된 일반식 (II)의 화합물과 하기에 나타낸 화합물(III-1), (III-2), (III-3) 및 (III-4)을 반응시켜 합성된 일반식 (I)의 화합물을 나타낸다.

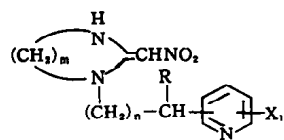
화합물 번호(III-1) : 1-니트로-2, 2-비스(메틸티오)에틸렌

번호(III-2) : 1-니트로-2, 2-비스(에틸티오)에틸렌

번호(III-3) : 1-니트로-2, 2-비스(벤질티오)에틸렌

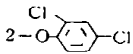

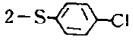
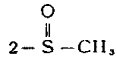
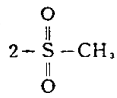
번호(III-4) : 2-니트로-1, 3-디티올란

[표 4a]



화합물번호	화합물	화합물	생성물				
			m	n	R	피리딘-결합된 위치	X <sub>2</sub>
27	II-34	III-2	3	0	H	4-위치	2-Cl 6-CH <sub>3</sub>
28	II-25	III-1	3	0	H	3-위치	2-Cl
30	II-50	III-2	3	0	H	5-위치	2-OCH <sub>3</sub>
31	II-5	III-1	2	0	H	2-위치	4-CH <sub>3</sub>
32	II-6	III-1	3	0	H	2-위치	4-CH <sub>3</sub>
33	II-7	III-2	2	0	H	2-위치	5-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
34	II-8	III-1	2	0	H	2-위치	5-C <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>
35	II-9	III-1	2	0	H	2-위치	4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
37	II-13	III-3	2	0	H	2-위치	3,5-Cl <sub>2</sub>
38	II-14	III-2	3	0	H	2-위치	5-F
39	II-16	III-4	3	1	H	2-위치	5-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
40	II-17	III-1	2	0	H	2-위치	4-CH <sub>3</sub> 6-Cl
41	II-18	III-2	2	0	H	3-위치	5-CH <sub>3</sub>
43	II-22	III-2	3	0	H	5-위치	
44	II-23	III-1	2	0	H	5-위치	2-CH <sub>2</sub> -
45	II-26	III-3	2	0	H	3-위치	5-Cl
46	II-27	III-1	3	0	H	3-위치	5-Cl
47	II-32	III-1	2	0	H	3-위치	5-F
48	II-35	III-1	2	0	-CH <sub>3</sub>	5-위치	2-F
49	II-36	III-2	2	0	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -이소	5-위치	2-F
50	II-37	III-2	2	1	H	5-위치	2-F
51	II-38	III-3	3	2	H	5-위치	2-Br
52	II-39	III-1	4	0	H	5-위치	2-Br
53	II-40	III-1	3	3	H	5-위치	2-Br
54	II-41	III-2	2	0	H	3-위치	2-Cl 6-CH <sub>3</sub>

[표 4b]

55	II-42	III-3	3	0	H	5-위치	2,4-Cl <sub>2</sub>
56	II-43	III-1	2	0	H	3-위치	2,6-Cl <sub>2</sub>
57	II-44	III-2	2	0	H	5-위치	2,4-Br <sub>2</sub>
58	II-45	III-2	2	0	H	5-위치	2,4-F <sub>2</sub>
59	II-46	III-3	2	0	H	3-위치	2,4,5,6-F <sub>4</sub>
60	II-47	III-2	2	0	H	3-위치	2,4,5,6-Cl <sub>4</sub>
61	II-48	III-1	3	0	H	3-위치	2-OCH <sub>3</sub>
62	II-53	III-1	2	0	H	5-위치	2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -이소
63	II-56	III-2	2	0	H	5-위치	
64	II-57	III-2	2	0	H	3-위치	2-SCH <sub>3</sub>
65	II-60	III-1	2	0	H	5-위치	4-CH <sub>3</sub> 2-SCH <sub>3</sub>
66	II-61	III-1	2	0	H	5-위치	2-S- 
67	II-62	III-3	2	0	H	5-위치	2-S- 
68	II-63	III-2	2	0	H	5-위치	2-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
69	II-64	III-2	2	0	H	5-위치	
70	II-65	III-2	3	0	H	5-위치	
71	II-66	III-1	3	0	H	5-위치	4-Cl, 2-F
72	II-67	III-1	2	0	H	3-위치	6-Cl 2-CH <sub>3</sub>
73	II-68	III-1	2	0	H	5-위치	2-Cl 4-CH <sub>3</sub>
74	II-69	III-1	2	0	H	5-위치	2-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
75	II-70	III-1	2	0	H	5-위치	2-CH <sub>2</sub> C≡CH
76	II-71	III-2	2	0	H	5-위치	2,3-Cl
77	II-72	III-2	2	0	H	5-위치	2-CH=CH-CH <sub>3</sub>
78	II-75	III-4	2	0	H	4-위치	2-F
79	II-76	III-4	3	0	H	4-위치	2-F
80	II-78	III-1	3	0	H	4-위치	2,6-F <sub>2</sub>
81	II-79	III-1	2	0	H	4-위치	2-CH <sub>3</sub>
82	II-80	III-1	3	0	H	4-위치	2-CH <sub>3</sub>
83	II-81	III-2	2	0	-CH <sub>3</sub>	4-위치	2-Cl
84	II-84	III-2	2	0	H	4-위치	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

[표 4c]

85	II-85	III-2	2	0	H	4-위치	2-Br
86	II-86	III-1	2	0	H	4-위치	2,6-Br <sub>2</sub>
87	II-87	III-1	2	0	H	4-위치	2,3,5,6-F <sub>4</sub>
88	II-88	III-1	3	0	H	4-위치	2,3,5,6-F <sub>4</sub>
89	II-89	III-2	3	0	H	4-위치	2,6-Cl <sub>2</sub>
90	II-90	III-1	2	0	H	5-위치	2-F,3-Cl
91	II-91	III-1	2	0	H	5-위치	2-F,3-Br
92	II-92	III-1	2	0	H	5-위치	2-Cl,3-F
93	II-93	III-1	2	0	H	5-위치	2,3,4-Cl <sub>3</sub>
94	II-94	III-1	2	0	H	5-위치	2-SCH <sub>3</sub> , 3-Cl
96	II-96	III-1	2	1	H	5-위치	2-Cl
98	II-98	III-2	3	1	H	5-위치	2-Cl
99	II-99	III-1	3	0	-CH <sub>3</sub>	5-위치	2-Cl
100	II-100	III-1	3	2	H	5-위치	2-Cl
101	II-101	III-1	2	0	-CH <sub>3</sub>	5-위치	2-Cl
102	II-102	III-1	4	0	H	5-위치	2-Cl
103	II-103	III-1	3	3	H	5-위치	2-Cl
104	II-104	III-2	3	0	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-위치	2-Cl
105	II-105	III-1	2	0	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -이소	5-위치	2-Cl

## [실시예 11]

## (습윤성 분말)

본 발명의 95번 화합물 15부, 구조도 분말 및 점토 분말 1 : 5 혼합물 80부, 나트륨 알킬벤젠 설포네이트 2부 및 나트륨 알킬 나프탈렌 설포네이트/포름알데히드 축합물 3부를 분쇄하고 혼합시켜 습윤성 분말을 제조한다. 이 습윤성 분말을 물로 희석시키고, 해충 및/또는 그의 서식지 또는 그의 발생지에 산포한다.

## [실시예 12]

## (유화 농축액)

본 발명의 13번 화합물 30부, 크실렌 55부, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르 8부 및 칼슘 알킬 벤젠 설포네이트 7부를 교반시키면서 혼합하여 유화농축액을 제조한다. 이 유화 농축액을 물로 희석시키고 해충 및/또는 그의 서식지 또는 그의 발생지에 산포한다.

## [실시예 13]

## (분제)

본 발명의 5번 화합물 2부, 점토 분말 98부를 분쇄하고 혼합시켜 분제를 제조한다. 이 분제를 해충 및/또는 서식지 또는 그의 발생지에 산포한다.

## [실시예 14]

## (입제)

본 발명의 14번 화합물 10부, 벤토나이트(몬모릴로나이트) 30부, 활석 58부 및 리그노설포네이트 2부의 혼합물에 물 25부를 가하고, 이들을 잘 반죽한다. 이 혼합물을 압출형 입제화 기계로 가공하여 10 내지 40메시(mesh) 크기를 갖는 입제를 형성한 후, 40 내지 50°C에서 건조시켜 입제를 제조한다. 이 입제를 해충 및/또는 그의 서식지 또는 그의 발생지에 분산시킨다.

## [실시예 15]

## (입제)

입자크기 분포가 0.2 내지 2mm인 점토 광물 입자 95부를 회전 혼합기에 넣고, 회전시키면서, 본 발명의 51번 화합물 5부를 입제에 산포시켜 균일하게 적신다. 이 젖은 혼합물을 40 내지 50°C에서 건조시켜 입제를 제조한다. 이 입제를 해충 및/또는 그의 서식지 또는 그의 발생지에 분산시킨다.

## [실시예 16]

## (유제)

본 발명의 1번 화합물 0.5부, 및 등유 99.5부를 혼합시키고 교반시켜 유제를 제조한다. 이 유제를



해충 및/또는 그의 서식지 또는 그의 발생지에 산포한다.

[실시에 17]

(생물시험)

유기 포스포러스 약제에 내성을 갖는 끝동 매미충(Nephotettix cincticeps)에 대한 시험 :

시험약제의 제조

용매 : 크실렌 3중량부

유화제 : 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르 1중량부 적절한 제제를 제조하기 위하여, 1중량부의 활성 화합물과, 상기량의 유화제를 함유하는 상기량의 용매를 혼합시킨다. 이 혼합물을 소정 농도까지 물로 희석한다.

시험 방법

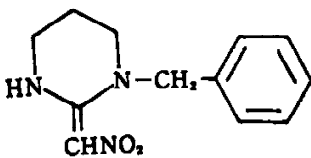
지름 12cm의 포트에 각각 약 10cm 길이의 벼를 심고, 상기와 같이 제조한 소정농도 활성화합물의 수-희석액 각각을 포트당 10ml씩 산포한다. 산포 약제가 건조하면, 지름 7cm, 높이 14cm의 쇠그물을 각각의 포트위에 놓고, 유기 포스포러스 약제에 내성을 갖는 끝동 매미충의 암성충 30마리를 그물위에 놓는다. 각각이 포트를 향온실에 넣고, 죽은 해충의 수를 2일 후에 검사하고 치사율을 계산한다. 그 결과를 표5에 나타낸다.

[표 5]

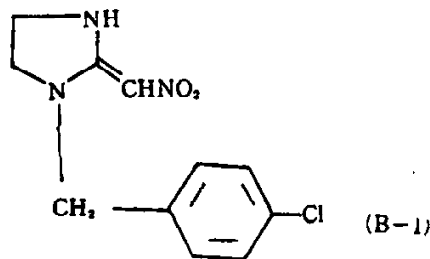
화합물 번호	활성성분의 농도 (ppm)	치사율 (%)
1	8	100
9	8	100
13	8	100
14	8	100
22	8	100
24	8	100
29	8	100
95	8	100
97	8	100
대조 화합물		
(A-1)	40	65
(B-1)	40	55

각주

- 1) 화합물 번호는 상기 주어진 바와 같다.
- 2) 대조화합물 (A-1) 및 (B-1)은 상술된 바와 같고, 다음 화합물은 나타낸다.



(A-1)



(B-1)

실시에 17에 예시된 화합물 이외에도, 예를들면 화합물 48, 49, 50, 51, 55, 96 및 98도 또한 실시에 17과 같은 시험에서 우수한 살충효과를 나타낸다.

[실시에 18]

생물학적 시험

식물매미충(planthopper)에 대한 시험:

시험 방법

실시에 12와 같이 제조된 소정농도 활성화합물의 수희석액을 지름 12cm의 포트에서 자란 약 10cm 길이의 벼에 포트당 10ml의 양으로 산포한다. 산포약제가 건조하면, 지름 7cm, 높이 14cm의 쇠그물을 각각의 포트위에 놓는다. 유기 포스포러스 약제에 대해 내성을 갖는 벼멸구(Nilaparvata lugens stal)균주의 암성충 3마리를 그물위에 놓는다. 이 포트를 향온실에 넣고 죽은 해충의 수를 2일 후 계산한다. 그 후 치사율을 계산한다.

상기와 같은 방법으로, 흰등멸구(Sogatella furcifera Horvath) 및 유기 인산-내성 애멸구

(*Laodelphax striatellus* Fallen)에 대한 치사율을 계산한다.

결과를 표6에 나타낸다.

[표 6]

화합물 번호	활성성분의 농도(ppm)	치사율(%)		
		벼열구	애열구	흰동열구
1	40	100	100	100
7	40	100	100	100
9	40	100	100	100
13	40	100	100	100
14	40	100	100	100
29	40	100	100	100
50	40	100	100	100
95	40	100	100	100
97	40	100	100	100
<b>대조화합물</b>				
(A-1)	40	50	40	40
(B-1)	40	30	30	30

각주 :

- 1) 화합물 번호는 상기와 같다.
- 2) 대조화합물 (A-1) 및 (B-1)은 표5에 예시된 바와 같다.

[실시에 19]

생물학적 시험

유기 인산염계 약제 및 카바메이트 약제에 내성을 갖는 복숭아혹 진딧물(*Myzus persicae*)에 대한 시험 :

시험 방법

유기 인산염계 약제 및 카바메이트 약제에 내성을 갖는 번식시킨 복숭아혹 진딧물을 직경 15cm의 광택없는 포트에서 자란, 약 20cm 길이의 가지 싹 (black elongate eggplants)에 싹당 진딧물 약 200마리씩 접종시킨다. 접종 1주일후, 실시에 17과 같이 제조된 소정농도의 활성화합물의 수 희석액 각각을 산포총(gun)을 사용하여 식물위에 충분량 산포한다. 산포후, 포트를 28℃의 온실을 넣는다. 산포시킨지 24시간후, 치사율을 계산한다. 화합물 각각에 대해서 시험을 2회 반복수행한다.

결과를 표7에 나타낸다.

[표 7]

화합물 번호	활성성분의 농도(ppm)	치사율(%)
1	200	100
9	200	100
13	200	100
14	200	100
25	200	100
30	200	100
95	200	100
97	200	100
<b>대조화합물</b>		
(A-1)	1000	80
	200	30
(B-1)	1000	60
	200	10
에스투스	1000	100
(Estox, 시판품)	200	20

각주:

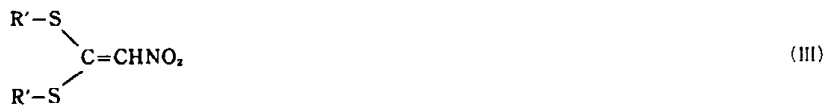
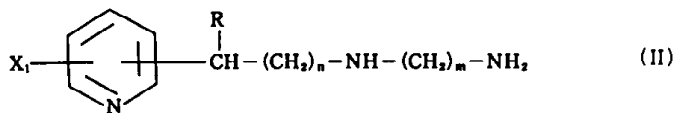
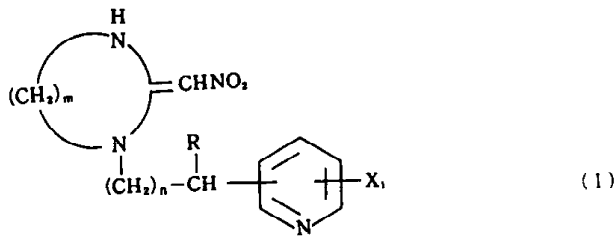
- 1) 화합물 번호 및 대조화합물 (A-1) 및 (B-1)은 상기와 같다.

2) 에스톡스 : S-2-에틸설피닐-1-메틸에틸디메틸-포스포리티올레이트(45% 유화 농축액)

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

일반식(II)의 화합물을 일반식(III)의 화합물과 반응시킴을 특징으로 하여, 일반식(I)의 니트로메틸렌 유도체 또는 이의 염을 제조하는 방법.



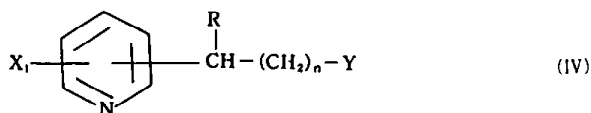
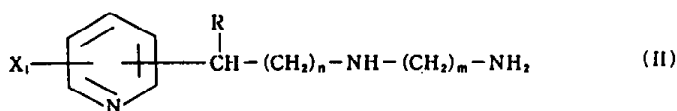
상기식에서, R은 수소원자 또는 저급 알킬 그룹이고, R'는 각각 저급 알킬 그룹 또는 벤질 그룹이거나, 두 개의 R'그룹이 함께는 탄소수 20이상의 저급 알킬렌 그룹을 나타내며, 인접한 황원자와 함께는 환을 형성할 수도 있고, X는 할로겐원자, 저급 알킬 그룹, 저급 알콕시 그룹, 저급 알킬티오 그룹, 저급 알킬설피닐 그룹, 저급 알킬설폰닐 그룹, 저급 알케닐 그룹, 저급 알키닐 그룹, 아릴 그룹, 할로겐원자에 의해 임의로 치환될 수 있는 아릴옥시 그룹, 할로겐원자에 의해 임의로 치환될 수 있는 아릴티오 그룹, 또는 아르알킬 그룹이며, l은 1, 2, 3 또는 4이고, m은 2, 3 또는 4이며, n은 0, 1, 2 또는 3이다.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, m이 2 또는 3인 일반식(I)이 니트로메틸렌 유도체 또는 이의 염을 제조하는 방법.

#### 청구항 3

일반식(IV)의 화합물을 일반식(V)의 화합물과 반응시킴을 특징으로 하여, 일반식(II)이 화합물을 제조하는 방법.



상기식에서, R은 수소원자 또는 저급 알킬 그룹이고, X는 할로겐원자, 저급 알킬 그룹, 저급 알콕시 그룹, 저급 알킬티오 그룹, 저급 알킬설피닐 그룹, 저급 알킬 설폰닐 그룹, 저급 알케닐 그룹, 저급 알키닐 그룹, 아릴 그룹, 할로겐원자에 의해 임의로 치환될 수 있는 아릴옥시 그룹, 할로겐원자에 의해 임의로 치환될 수 있는 아릴티오 그룹, 또는 아르알킬 그룹이며, Y는 할로겐원자 또는  $-\text{OSO}_2$  R"그룹(여기에서, R"는 저급 알킬 또는 아릴 그룹이다)이고, l은 1, 2, 3 또는 4이며, m은 2, 3 또는 4이고, n은 0, 1, 2 또는 3이다.