

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C07C 43/285  
C07C 43/257

(45) 공고일자 1992년08월28일  
(11) 공고번호 특1992-0007222

(21) 출원번호	특 1986-0001375	(65) 공개번호	특 1986-0006427
(22) 출원일자	1986년02월27일	(43) 공개일자	1986년09월11일
(30) 우선권주장	039475/1985 1985년02월28일 일본(JP) 297278/1985 1985년12월27일 일본(JP)		
(71) 출원인	스미트모 카가꾸 코오교오 가부시끼가이샤 모리 히데오 일본국 오사까시 히가시꾸 기따하마 5쵸메 15반지		

(72) 발명자  
 마쯔오 노리따다  
 일본국 효고켄 이따미시 미나미노 아자 야마미찌 29-2  
 쓰시마 카즈노리  
 일본국 효고켄 니시노미야시 료도쵸 4-2-201  
 니시다 스미오  
 일본국 효고켄 타까라즈까시 메후 2-14-7  
 야노 토시히꼬  
 일본국 나라켄 이꼬마시 신 아사히가오까 17-11  
 히라노 마사찌까  
 일본국 오사까후 토요노군 토요노쵸 코후다이 5-21-10

(74) 대리인  
 이병호

심사관 : 김효정 (책자공보 제2917호)

(54) 신규한 탄화수소계 화합물의 제조방법

요약

내용 없음.

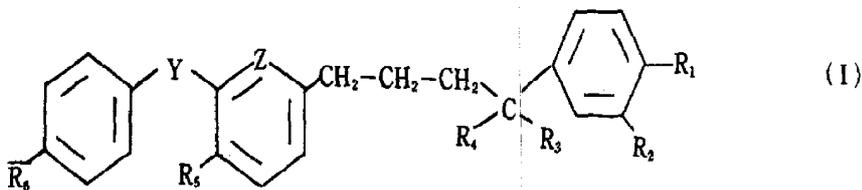
명세서

[발명의 명칭]

신규한 탄화수소계 화합물의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 살충 및 살비 활성이 우수한 하기 일반식(1)의 신규한 탄화수소계 화합물의 제조방법에 관한 것이다.



상기식에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로겐원자, 저급 알킬기, 트리플루오로메틸기, 저급알콕실기, 저급 알케닐옥시기 또는 할로겐 치환 저급 알콕실기를 나타내거나, 또는 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 함께 메틸렌디옥시기를 나타내고, R<sub>3</sub>는 비닐기 또는 에틸닐기를 나타내며, R<sub>4</sub>는 수소원자 또는 저급 알킬기를 나타내고, R<sub>5</sub>는 수소원자 또는 불소원자를 나타내며, R<sub>6</sub>은 수소원자, 할로겐원자, 저급 알킬기, 저급 알콕 실기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 2는 질소원자 또는 -CH=기를 나타내며, Z가 질소원자를 나타낼 경우, Y는 산소원자를 나타내고, 2가 -CH=기를 나타낼 경우, Y는 산소원자, 황원자, 메틸렌기 또는 -NH-기를 나타낸다.

본 발명자들은 살충 및 살비 활성이 우수한 화합물을 개발하기 위해 예의 연구한 결과, 상기 일반식(1)의 신규한 화합물(이하, 본 발명 화합물이라고 함)이 살충, 살비 활성이 우수할 뿐만 아니라 어류에 대한 독성도 극히 낮은 화합물임을 밝혀내어 본 발명에 이르렀다.

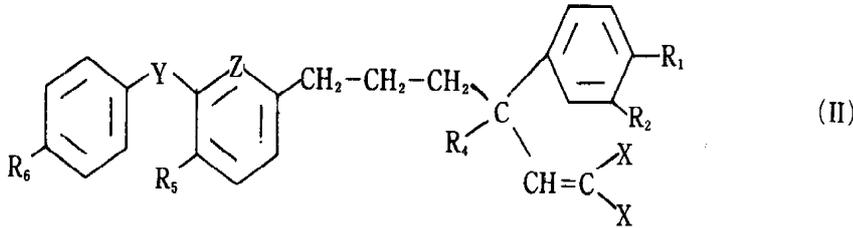
본 발명 화합물이 특히 유효한 구체적인 해충으로서의 멸구류, 매미충류, 진딧물류, 노린재류, 고나

지라 미류 등의 반시목(半翅目) ; 방, 이화명나방, 흑명나방, 거염벌레류 등의 인시목(鱗翅目) ; 아  
 까이에까, 집파리 등의 쌍시목(雙翅目) ; 바퀴 등의 망시목(網翅目) ; 초시목(草翅目) ; 직시목(直  
 翅目) 및 응애류로서 점박이 응애붙이, 굴응애 등을 들 수 있다.

본 발명 화합물은 예를들면 다음 방법으로 제조할 수 있다.

[제조법 1]

하기 일반식(II)의 화합물을 염기로 처리하여 일반식(I)의 화합물에서 치환기 R<sub>3</sub> 가 에틸기인 본  
 발명의 화합물을 수득할 수 있다.

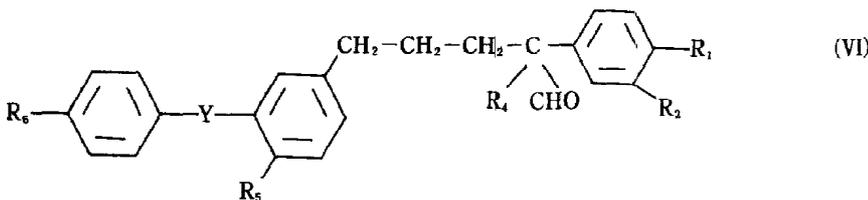
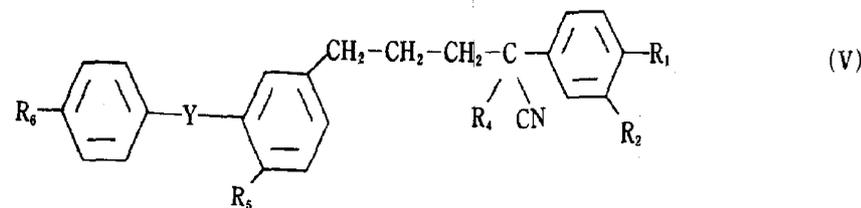
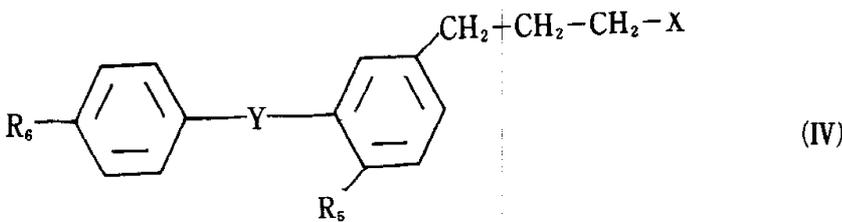
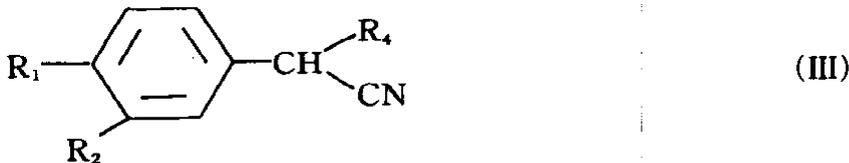


상기식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, Y 및 Z는 상술한 바와 같고, X는 할로겐원자를 나타낸다.

보다 대표적으로는 일반식(II)의 화합물을 바람직하게는 불활성 가스의 대기하, 디에틸 에테르, 테  
 트라하이드로푸란 등의 에테르계 용매, n-헥산, 벤젠, 톨루엔 등의 탄화수소계 용매의 존재하에 -78  
 °C 내지 실온, 바람직하게는 -20°C 내지 10°C에서 2당량 내지 5당량, 바람직하게는 2당량 내지 3당  
 량의 염기 (예를들면, n-부틸리튬, 2급-부틸리튬, 메틸리튬, 나트륨아미드, 3급-부톡시칼륨 등)의  
 존재하에 1시간 내지 5 시간 동안 반응시켜 목적하는 본 발명의 화합물을 제조할 수 있다.

또한, 상기의 제조방법에 있어서, 일반식(II)의 화합물은 예를들면, 다음 방법으로 제조할 수 있다.

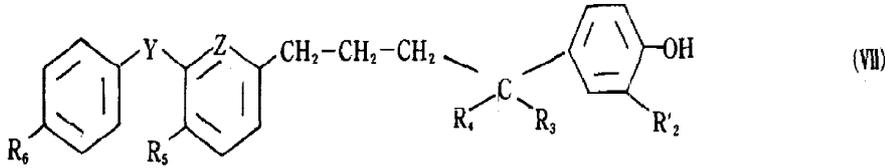
즉, 하기 일반식(III)의 화합물을, 예를들면, 디에틸포름아미드중, 수소화나트륨의 존재하에 상기  
 일반식(IV)의 화합물과 반응시켜 하기 일반식(V)의 니트릴 화합물을 수득하고, 이어서 당해 니트릴  
 화합물에 디이소부틸 알루미늄하이드라이드 등의 환원제를 작용시켜 하기 일반식(VI)의 알데히드 화  
 합물을 수득한다. 또한, 당해 알데히드 화합물에, 예를들면, 사브롬화탄소 또는 사염화-탄소와 트리  
 페닐포스핀, 트리알킬포 스킨 또는 트리디메틸-아미노포스핀으로부터 제조한 디할로메틸렌기 도입용  
 비티히 시약을 반응시키는 비티히 반응(참조 : Org. Reaction, Vol. 14, p 270-490)으로 일반식(I  
 I)의 화합물을 수득한다.



상기식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, 및 Y는 상술한 바와 같고, X는 할로겐원자, 도실옥시기 또는 메실옥시기를 나타낸다.

[제조법 2]

하기 일반식(VII)의 화합물을 염기의 존재하에 하기 일반식(VII)의 할라이드 화합물과 반응시켜 일반식(I)에서 치환기 R<sub>1</sub>이 저급 알콕실기, 저급 알케닐옥시기 또는 할로겐 치환 저급 알콕실기를 나타내며, R<sub>2</sub>가 수소원자, 할로겐원자, 저급 알킬기, 트리플루오로메틸기, 저급 알콕실기, 저급 알케닐옥시기 또는 할로겐 치환 저급 알콕실기를 나타내는 본 발명의 화합물을 제조할 수 있다.



R<sub>1</sub>X' (VII)

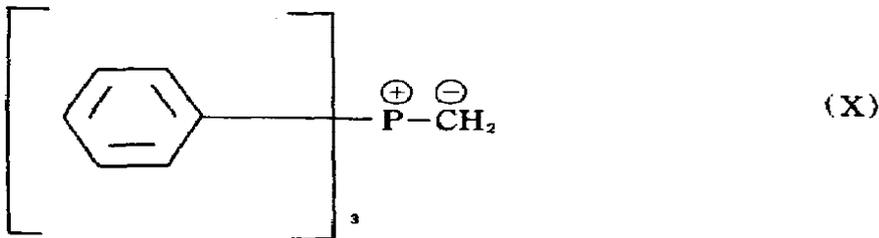
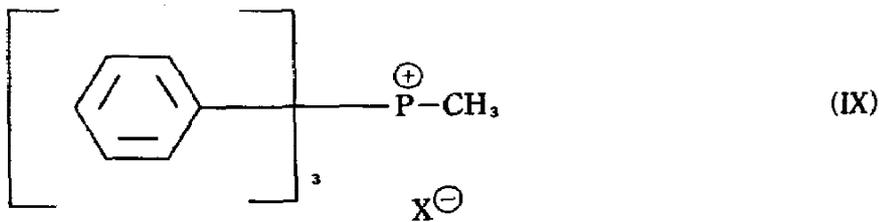
상기식에서, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, Y 및 Z는 상술한 바와 같고, R<sub>2</sub>'는 수소원자, 할로겐원자, 저급 알킬기, 트리플루오로메틸기, 저급 알콕실기, 저급 알케닐옥시기 또는 할로겐 치환 저급 알콕실기를 나타내며, R<sub>1</sub>'는 저급 알킬기, 저급 알케닐기 또는 할로겐 치환 저급 알킬기를 나타내고, X'는 할로겐원자를 나타낸다.

보다 대표적으로는 일반식(VII)의 화합물을, 바람직하게는 불활성 가스의 대기하에, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄 등의 에테르계 용매, 디메틸 포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드 등의 비양성자성 극성 용매 또는 n-헥산, n-헵탄, 톨루엔, 벤젠 등의 탄화수소계 용매 또는 이들 용매와 물과의 혼합용매(물가의 혼합용매인 경우, 벤질알킬암모늄할라이드, 테트라알킬암모늄할라이드 등의 상 전이 촉매를 사용하는 것이 바람직하다)하에, 1 내지 5당량, 바람직하게는 1 내지 2당량의 염기(예를들면, 수소화나트륨, 수소화칼륨, n-부틸리튬, 3급-부톡시칼륨, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 등)의 존재 하에 0 내지 100°C, 바람직하게는 0 내지 50°C에서 일반식(VII)의 할라이드 화합물과 반응시켜 목적하는 본 발명의 화합물을 수득한다.

또한, 당해 제조방법에서, 상기 일반식(VII)의 화합물은, 예를들면, 치환기 R<sub>1</sub>이 메톡시기 등의 저급 알콕실기인 일반식(II)의 화합물을 예를들면, 트리메틸-실릴요다이드 등의 에테르 개열화(開裂化) 시험약제와 반응시켜 상응하는 하이드록실 화합물을 수득한 후, 이를 염기로 처리하여 수득할 수 있다.

[제조법 3]

하기 일반식(IX)의 오늄염과 염기로부터 제조한 하기 일반식(X)의 일리드와 상기 일반식(VI)의 알데히드 화합물을 반응시켜 일반식(I)에서 치환기 R<sub>6</sub>이 비닐기인 본 발명의 화합물을 제조할 수 있다.



상기식에서, X는 할로겐원자를 나타낸다.

보다 대표적으로는 불활성 가스의 대기하에, 테트라-하이드로푸란, 1,2-디메톡시에탄 등의 에테르계 용매, n-헥산, n-헵탄 등의 탄화수소계 용매 등의 존재하에 일반식(IX)의 메틸트리페닐포스포늄할라이드와 염기(예를들면, n-부틸리튬, 2급-부틸리튬, 페닐리튬 등)로부터 제조한 일반식(X)의 일리드와 일반식(VI)의 알데히드 화합물을 -50°C 내지 실온에서 1시간 내지 24시간 동안 반응시키는 소위 비티히 반응(참조 : Org Reaction, Vol, 14 P270-490)을 수행하여 목적하는 본 발명의 화합물을 수득할 수 있다.

전술한 제조방법으로 제조할 수 있는 본 발명 화합물로서는, 예를들면 다음과 같다 : 3-(4-클로로페







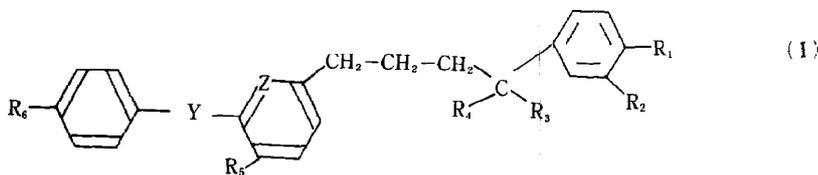




시-4-플루오로페닐)-1-헥신, 3-(4-에톡시페닐)-3-에틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(4-에톡시페닐)-3-에틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥신, 3-(4-에톡시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥신, 3-(4-에톡시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥신, 3-(4-에톡시페닐)-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥신, 3-(4-에톡시페닐)-3-n-부틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(3-클로로-4-에톡시페닐)-3-n-프로필-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(3-클로로-4-에톡시페닐)-3-n-프로필-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥신, 3-(3-클로로-4-에톡시페닐)-3-에틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥신, 3-(3-클로로-4-에톡시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(3-클로로-4-에톡시페닐)-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥신, 3-(3-클로로-4-에톡시페닐)-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(3-클로로-4-에톡시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(3-클로로-4-플루오로페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥신, 3-(3-클로로-4-플루오로페닐)-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥신, 3-(3,4-디클로로페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥신, 3-(3,4-디클로로페닐)-3-에틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(3,4-디클로로페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(3,4-디클로로페닐)-3-에틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥신, 3-(3-클로로-4-메틸페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(3,4-디메틸페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥신, 3-(3-플루오로-4-클로로페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(4-n-부틸옥시페닐)-3-에틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(4-n-부틸옥시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(4-n-부틸옥시페닐)-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(4-n-부틸옥시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(4-n-부틸옥시페닐)-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(4-i-부틸옥시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(4-트리플루오로메틸페닐)-3-메틸-6-(3-벤질페닐)-1-헥센, 3-(4-트리플루오로메틸페닐)-3-메틸-6-(3-벤질페닐)-1-헥센, 3-(4-아릴옥시페닐)-3-메틸-6-(3-벤질페닐)-1-헥센, 3-(4-디플루오로메톡시페닐)-3-메틸-6-(3-벤질페닐)-1-헥센, 3-(3-클로로-4-에톡시페닐)-3-메틸-6-(3-벤질-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(4-에톡시페닐)-6-(3-벤질-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(4-에톡시페닐)-6-(3-벤질-4-플루오로페닐)-1-헥신, 3-(3-플루오로페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥신, 3-(3-에톡시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(4-트리플루오로메톡시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(4-트리플루오로메톡시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(4-트리플루오로메톡시페닐)-3-메틸-6-(3-아닐리노-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(4-트리플루오로메톡시페닐)-3-에틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센, 3-(3-트리플루오로메틸페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시-4-플루오로페닐)-1-헥센.

이렇게하여 수득한 화합물의 예를 제 1표에 기재하지만, 본 발명의 화합물을 이들의 예시에 한정되는 것은 아니다.

[표 1]



순서	시험명	시험방법	시험결과	비고
1	외관	시각	흰색 분말	
2	흡수	UV-Vis	254nm 흡수	
3	용해도	시험관	물, 에탄올에 용해	
4	비점	시험관	180°C	
5	열안정성	TGA	10% 잔류물	
6	수분	KF	0.1%	
7	중금속	비색법	제한 이하	
8	비열	DSC	180°C 흡열	
9	열안정성	DTG	180°C	
10	열안정성	DTG	180°C	
11	열안정성	DTG	180°C	
12	열안정성	DTG	180°C	
13	열안정성	DTG	180°C	
14	열안정성	DTG	180°C	
15	열안정성	DTG	180°C	
16	열안정성	DTG	180°C	
17	열안정성	DTG	180°C	
18	열안정성	DTG	180°C	
19	열안정성	DTG	180°C	
20	열안정성	DTG	180°C	
21	열안정성	DTG	180°C	
22	열안정성	DTG	180°C	
23	열안정성	DTG	180°C	
24	열안정성	DTG	180°C	
25	열안정성	DTG	180°C	
26	열안정성	DTG	180°C	
27	열안정성	DTG	180°C	
28	열안정성	DTG	180°C	
29	열안정성	DTG	180°C	
30	열안정성	DTG	180°C	
31	열안정성	DTG	180°C	
32	열안정성	DTG	180°C	
33	열안정성	DTG	180°C	
34	열안정성	DTG	180°C	
35	열안정성	DTG	180°C	
36	열안정성	DTG	180°C	
37	열안정성	DTG	180°C	
38	열안정성	DTG	180°C	
39	열안정성	DTG	180°C	
40	열안정성	DTG	180°C	
41	열안정성	DTG	180°C	
42	열안정성	DTG	180°C	

상기 일반식(1)의 화합물의 치환기 R1, R2, R3, R4, R5, R6, Y 및 Z의 내용 이하, 구체적인 제조예와 참고예를 들어 보다 상세히 설명한다.

[제조예 1]

메틸 트리페닐 포스포늄 브로마이드 740mg을 무수 테트라하이드로푸란 15ml에 용해시키고, 여기에 질소 기류하에 -40°C에서 n-부틸리튬 1.4ml(1.4mmol/ml)를 적가한다. 적가 후, 동일한 온도에서 1시간 동안 혼합한 후, 여기에 -50°C에서 2-(4-에톡시페닐)-2-메틸-5-(3-페녹시페닐)펜틸알데히드 400mg을 적가하고, 동일한 온도에서 2시간 동안, 또한, 20°C에서 12시간 동안 혼합한다. 이어서, 반응액에 n-헥산 20ml를 가한 후, 여과하고, 여액을 농축시킨다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개용매 ; n-헥산 : 아세트산에틸=20 : 1)하여 목적하는 3-(4-에톡시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시페닐)-1-헥센[화합물 번호(1)]을 담황색 오일로서 345mg 수득한다.

수율 : 86.7%

NMR(CDC1<sub>3</sub>, δ치)1.34(s, 3H), 1.42(t, 3H), 1.6 내지 1.8(m, 4H), 2.58(bt, 2H), 4.05(q, 2H), 4.9 내지 5.2(m, 2H), 5.8 내지 6.3(m, 1H), 6.7 내지 7.4(13H).

[제조예 2]

1,1-디브로모-3-(4-에톡시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시페닐)-1-헥센 1.92g을 무수 테트라하이드로푸란 20ml에 용해시키고, 여기에 질소대기하에 -40°C에서 n-부틸리튬(2.2배몰)을 적가한다. 동일한 온도에서 1시간 동안, 또한 20°C에서 2시간 동안 혼합한 후, 반응액을 5% 염산수에 가하고, 아세트산에틸로 추출한다. 아세트산에틸층을 식염수로 세정한 후, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 제거한 후, 잔류오일을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개용매 ; n-헥산 : 아세트산에틸=20 : 1)하여 목적하는 3-(4-에톡시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시페닐)-1-헥센[화합물 번호(3)]을 담황색 오일로서 1.21g 수득한다.

NMR(CDC1<sub>3</sub>, δ치)1.39(t, 3H), 1.53(s, 3H), 1.7 내지 2.0(m, 4H), 2.33(s, 1H), 2.25(bt, 2H), 4.0(q, 2H), 6.7 내지 7.4(13H).

[제조예 3]

1,1-디브로모-3-(4-에톡시페닐)-3-메틸-6-(6-페녹시피리딘-2-일)-1-헥센 128mg을 무수 테트라하이드로푸란 20ml에 용해시킨 다음, -50°C로 냉각시킨다. 이어서, 이 용액에 n-부틸리튬헥산 용액(1.45몰 용액) 0.37ml를 가하고, 동일한 온도에서 1시간 동안 반응시킨 후, 30분 간에 걸쳐서 -10°C로 승온시킨다. 또한, 동일한 온도에서 30분 동안 교반한 후, 반응액을 냉각된 묽은 염산수에 가하여 여러번 진탕하고, 묽은 수산화나트륨 수용액을 사용하여 pH 8로 만든 다음, 디에틸 에테르로 2회 추출한다. 에테르층을 포화 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 감압하에 용매를

제거하고, 수득한 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개용매 ; n-헥산 : 아세트산에틸=20 : 1)하여 목적하는 3-(4-에톡시페닐)-3-메틸-5-(6-페녹시피리딘-2-일)-1-헥신[화합물 번호(44)]을 54mg 수득한다.

NMR 데이터( $\delta$ 치, 중클로로포름용매, TMS 내부표준)1.51(s, 3H), 2.32(s, 1H), 2.44 내지 2.76(bt, 2H), 3.78(s, 3H), 6.43 내지 7.63(m, 12H).

[제조예 4]

질소대기하에서 수소화나트륨(60% 오일 분산액) 111mg을 무수 디메틸포름아미드 20ml에 현탁시키고, 0℃로 냉각시킨다. 여기에 3-(4-하이드록시페닐)-3-메틸-6-(6-페녹시피리딘-2-일)-1-헥신 990mg을 무수 디메틸포름아미드 5ml에 용해시킨 용액을 적가한다. 적가 후, 반응액을 실온까지 승온시키고, 동일한 온도에서 30분 동안 교반한다. 이어서, 여기에 브롬화에틸 360mg을 무수 디메틸포름아미드 3ml에 용해시킨 용액을 가하고, 실온하에 12시간 동안, 또한 50℃에서 1시간 동안 교반한다. 반응액을 냉각시키고, 냉각된 묽은 염산빙수에 부어 잘 진탕한 후, 묽은 수소화나트륨 수용액을 사용하여 pH 8로 만들고, 디에틸에테르로 2회 추출한다. 에테르층을 합하여 포화 식염수로 세정한 후, 감압하에 용매를 제거하고, 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개용매 ; n-헥산 : 아세트산에틸=20 : 1)하여 목적한 3-(4-에톡시페닐)-3-메틸-6-(6-페녹시피리딘-2-일)-1-헥신 [화합물 번호(18)]을 890mg 수득한다.

NMR 데이터( $\delta$ 치, 중클로로포름용매, TMS 내부표준)1.39(t, 3H), 1.51(s, 3H), 2.29(s, 1H), 2.45 내지 2.72(bt, 2H), 4.01(q, 2H), 6.45 내지 7.59(m, 12H)

[제조예 5]

질소 대기하에서 수소화나트륨(60% 오일 분산액) 51mg을 무수 디메틸포름아미드 10ml에 현탁시키고, 여기에 3-(4-하이드록시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시페닐)-1-헥신 500mg이 무수 디메틸포름아미드 2ml에 용해되어 있는 용액을 빙냉하에 가한다. 실온하에 1시간 동안 교반한 후, 빙냉하에 아릴글로라이드 129mg을 가하고 이어서, 실온하에 14시간 동안 반응시킨다. 반응액을 냉각된 묽은 염산수에 붓고, 디에틸 에테르로 2회 추출한다. 에테르층을 합하고, 포화 식염수로 세정한 다음, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 감압하에 용매를 제거한 다음, 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개용매 : n-헥산 : 아세트산에틸=30 : 1)하여 목적하는 3-(4-알릴옥시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시페닐)-1-헥신[화합물 번호(7)]을 390mg 수득한다.

NMR 데이터( $\delta$ 치, 중클로로포름용매, TMS 내부표준)1.52(s, 3H), 2.34(s, 1H), 2.35 내지 2.70(bt, 2H), 4.40 내지 4.60(bd, 2H), 5.10 내지 6.40(m, 3H), 6.70 내지 7.55(m, 13H)

[제조예 6]

질소대기하에서 수소화나트륨(60% 오일 분산액) 101mg을 무수 디메틸포름아미드 50ml에 현탁시키고, 여기에 3-(4-하이드록시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시페닐)-1-헥신 1.6g에 무수 디메틸포름아미드 5ml에 용해되어 있는 용액을 빙냉하에 가한다. 실온하에 30분간 교반한 후, 반응계내에 클로로디플루오로메탄 가스를 도입하면서 내부 온도를 50 내지 60℃로 유지시킨다. 1시간 동안 가스를 통과시킨 후, 반응액을 냉각시키고, 냉각된 묽은 염산수에 부은 후, 디에틸 에테르로 2회 추출한다. 에테르층을 합하여 포화 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 감압하에 용매를 제거하고, 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개용매, n-헥산 : 아세트산에틸=30 : 1)하여 목적하는 3-(4-디플루오로메톡시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시페닐)-1-헥신[화합물 번호(17)]을 175mg 수득한다.

NMR 데이터( $\delta$ 치, 중클로로포름용매, TMS 내부표준)1.52(s, 3H), 2.38(s, 1H), 2.35 내지 2.75(bt, 2H), 6.48(t, 1H), 6.70 내지 7.60(m, 13H).

[참고예 1]

디이소프로필아민 8.8g을 무수 테트라하이드로푸란 150ml에 용해시키고, 여기에 n-부틸리튬 50ml(1.4 mmol/ml)를 -50℃에서 가한다. -20℃에서 30분간 혼합시킨 후, 여기에 4-에톡시페닐아세트 니트릴 10.0g을 -50℃에서 가하고, 동일한 온도에서 1시간 동안 혼합시킨 후, 여기에 요오드화메틸 10.1g을 -50℃에서 적가한다. 동일한 온도에서 3시간 동안, 또한 20℃에서 10시간 동안 혼합시킨 후, 반응액을 10% 염산수에 붓고 아세트산 에틸로 추출한다. 아세트산 에틸층을 농축시킨 후, 잔류 오일을 실리카겔 칼럼 크로마토 그래피(전개용매, n-헥산 아세트산 에틸=20 : 1)하여 2-(4-에톡시페닐)-프로피오니트릴을 담황색 오일로서 9.50g 수득한다.

수율 87.4%

NMR 데이터(CDCI<sub>3</sub>,  $\delta$ 치)1.40(t, 3H), 1.63(d, 3H), 3.87(q, 1H), 4.03(q, 2H), 7.1(q, 4H).

수소화나트륨(60%) 2.01g을 무수 디메틸포름아미드 100ml에 가한 후, 여기에 상기에서 수득한 2-(4-에톡시페닐)-프로피오니트릴 8.0g을 40℃에서 적가한다. 적가 후, 30분간 동일한 온도에서 혼합한 후, 여기에 3-(3-페녹시페닐)-프로필브로마이드 15.2g을 20℃에 적가한다. 적가 후, 20℃에서 12시간 동안 혼합한 후, 반응액을 5% 염산수에 붓고, 아세트산 에틸로 추출한다. 아세트산 에틸층을 식 염수로 세정한 후, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 농축시킨 후, 잔류오일을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개용매 ; n-헥산 아세트산 에틸=15 : 1)하여 2-(4-에톡시페닐)-2-메틸-5-(3-페녹시페닐)펜타노니 트릴을 15.6g 수득한다.

수율 : 88.6%

NMR(CDCI<sub>3</sub>,  $\delta$ 치)1.40(t, 3H), 1.63(s, 3H), 1.7 내지 2.0(m, 4H), 2.57( bt, 2H), 4.0(q, 2H), 6.8 내지 7.5(m, 13H)

상기에서 수득한 니트릴 15.6g을 무수 톨루엔 150ml에 용해시키고, 여기에 디이소부틸 알루미늄 하이드라이드-n-헥산 용액 50ml을 0℃에서 적가하고, 20℃에서 12시간 동안 혼합한다. 농염산 30ml를 함유하는 빙수 150ml빈에 반응액을 붓고, 2시간 동안 혼합한다. 톨루엔층을 분리취득하고, 이를 식염수로 세정한 다음, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 이어서 농축시킨다. 감압하에 잔류오일로 부터 용매를 완전히 제거 하여 2-(4-에톡시페닐)-2-메틸-5-(3-페녹시페닐)펜틸알데히드를 담황색 오일로서 15.7g 수득한다.

수율 : 100%

NMR(CDCI<sub>3</sub>, δ 치) 1.38(s, 3H), 1.39(t, 3H), 1.7 내지 2.0(m, 4H), 2.55( bt, 2H), 4.0(q, 2H), 6.8 내지 7.4(m, 13H), 9.40(s, 1H)

[참고예 2]

상기 참고예 1에서 수득한 알데히드 2.0g 및 트리페닐포스핀 5.4g을 디클로로메탄 30ml에 용해시키고, 여기에 -30℃에서 질소기류하에 사브롬화탄소 3.4g을 가한 다음, 20℃에서 12시간 동안 혼합한다. 반응액에 n-헥산 50ml를 가한 후, 셀라이트 여과하고, 여액을 농축시킨 다음, 수득한 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개용매 ; n-헥산 : 아세트산에틸=20 : 1)하여 1,1-디브로모-3-(4-에톡시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시페닐)-1-헥센을 2.7g 수득한다.

수율 : 96.3%

NMR(CDCI<sub>3</sub>, δ 치) 1.39(t, 3H), 1.47(s, 3H), 1.6 내지 2.0(m, 4H), 2.50( bt, 2H), 4.0(q, 2H), 6.7 내지 7.4(m, 14H)

[참고예 3]

질소대기하에서 무수 디메틸포름아미드 20ml에 수소화나트륨(60% 오일 분산액) 0.53g을 가한다. 빙냉하에서 여기에 트리메틸 포스포노 아세테이트 2.77g을 5분간에 걸쳐서 적가한다. 적가를 종료한 후, 실온하에 30분간 교반하고, 이어서 여기에 2-포르일-6-페녹시피리딘 2.02g을 무수 디메틸포름아미드 5ml에 용해시킨 용액을 빙냉하에 5분간에 걸쳐서 적가한다. 적가를 종료한 후, 실온하에 14시간 동안 교반한다. 이어서, 반응액을 빙수에 붓고, 묽은 염산수를 사용하여 pH 6.8로 중화시킨 후, 디에틸 에테르로 2회 추출한다. 에테르층을 합하고, 포화 식염수로 세정한 다음, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 이어서 감압하에 용매를 제거한 다음, 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개용매 : n-헥산 아세트산에틸=7 : 1)하여 목적하는 메틸 3-(6-페녹시피리딘-2-일)-프로피오네이트를 2.1g 수득한다.

수득한 화합물 2.1g을 아세트산에틸 100ml빈에 용해시킨 후, 여기에 5% 팔라듐-탄소분말 400mg을 가하여 상압실온하에서 접촉수소첨가반응을 수행한다.

수소가스의 흡수가 정지된 것을 확인한 후, 촉매를 여과하고, 여액을 감압하에 농축시켜 메틸 3-(6-페녹시피리딘-2-일)프로피오네이트를 2.0g 수득한다.

NMR 데이터(δ 치, 중클로로포름용매, TMS 내부표준) 2.53 내지 3.20(m, 4H), 3.60(s, 3H), 6.50 내지 7.62(m, 8H).

질소대기하에서 수소화나트륨(60% 오일 분산액) 235mg을 무수 테트라하이드로푸란 50ml에 가하고, 50 내지 60℃로 가열한다. 이어서, 여기에 4-메톡시페닐아세토니트릴 864mg과 상기에서 수득한 프로피오네이트 1.51g을 무수 테트라하이드로푸란 10ml에 용해시킨 용액을 5분간에 걸쳐서 적가한다. 적가를 종료한 후, 2시간 동안 가열환류시키고, 빙냉시킨 다음, 반응액을 빙수에 붓고, 묽은 염산수를 사용하여 PH 7로 중화시킨 후, 아세트산에틸로 2회 추출한다. 아세트산에틸층을 합하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 감압하에 용매를 제거한다. 잔사는 결정화되었으므로 그 결정을 소량의 디에틸 에테르로 세정하고, 여과후 건조시켜 2-(4-메톡시페닐)-3-옥소-5-(6-페녹시피리딘-2-일)발레로니트릴을 결정으로서 0.91g 수득한다.

용점 : 122.5℃ (단, 미보정)

NMR 데이터(δ 치, 중클로로포름용매, TMS 내부표준) 3.09(bs, 4H), 6.71 내지 7.82(m, 12H).

상기에서 수득한 옥소발레로니트릴화합물 0.91g을 테트라하이드로푸란 30ml에 용해시키고, 실온하에 여기에 수소화붕소나트륨 93mg을 4회 나누어 가하면서, 실온하에서 총 4시간 동안 교반시킨다. 이어서, 반응액을 빙수에 붓고, 묽은 염산수를 사용하여 pH 7로 중화시킨 후, 아세트산에틸로 2회 추출한다. 아세트산 에틸층을 합하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 감압하에 용매를 제거하여 잔사로서 3-하이드록시-2-(4-메톡시페닐)-5-(6-페녹시피리딘-2-일)발레로니트릴을 무색 유상 물질로서 0.88g 수득한다.

NMR 데이터(δ 치, 중클로로포름용매, TMS 내부표준) 2.83(bt, 2H), 3.80(s, 3H), 6.60 내지 7.70(m, 12H).

이렇게 하여 수득한 하이드록시발레로니트릴 화합물 0.87g을 무수 디메톡시에탄 40ml빈에 용해시키고, 빙냉시킨다. 이어서, 여기에 1,8-디아자비사이클로[5,4,0]운데세-7-엔(DBU) 2ml를 가하고, 또한 메탄올 포닐클로라이드 1ml를 1분 동안에 걸쳐 적가한다. 적가 후, 빙냉하에 3시간 동안 교반한다. 반응액을 빙수에 붓고, 묽은 염산수를 사용하여 pH 7로 중화시킨 다음, 디에틸 에테르로 2회 추출한다.

에테르층을 합하고, 포화 식염수로 세정한 다음, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 감압하에 용매를 제거한 다음, 잔사를 칼럼 크로마토그래피(전개용매, n-헥산 : 아세트산에틸)=3 : 1)하여 2-(4-메톡시페닐)-5-(6-페녹시피리딘-2-일)-2-펜테노니 트릴을 0.35g 수득한다.

NMR 데이타(δ치, 중클로로포름용매, TMS 내부표준)2.65 내지 3.00(m, 4H), 3.80(s, 3H), 6.52 내지 7.75(m, 13H).

상기에서 수득한 펜테노니트릴 화합물 300mg을 아세트산에틸 10ml에 용해시키고, 여기에 5% 팔라듐-탄소분말 100mg을 가하고 상온, 상압하에서 접촉수소첨가 반응을 수행한다.

수소가스의 흡수가 정지된 것을 확인한 후, 촉매를 여과하고, 여액을 감압하에 농축하여 2-(4-메톡시페닐)-5-(6-페녹시피리딘-2-일)발레로니 트릴을 300mg 수득한다.

NMR 데이타(δ치, 중클로로포름용매, TMS 내부표준)1.70 내지 2.08(m, 4H), 2.50 내지 2.88(bt, 2H), 3.77(s, 3H), 6.53 내지 7.68(m, 12H).

질소대기하에서 수소화나트륨(60% 오일 분산액 34mg을 무수 디메틸포름아미드 10ml빈에 현탁시킨다. 이 용액에 상기에서 수득한 발레로니트릴 화합물 300mg과 요오드화메틸 120mg을 무수 디메틸포름아미드 10ml에 용해시킨 용액을 실온하에 적가한다. 적가 후, 반응액을 50 내지 60°C로 1시간 동안 가열하고, 그후 실온하에서 12시간 동안 반응시킨다. 반응액을 빙수에 붓고, 묽은 염산수를 사용하여 pH 7로 중화시킨 후, 디에틸 에테르로 2회 추출한다. 에테르층을 합하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 감압하에 용매를 제거하고, 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (전개용매 ; n-헥산 : 아세트산에틸=5 : 1)하여 2-(4-메톡시페닐)-2-메틸-5-(6-페녹시피리딘-2-일)발레로니트릴을 288mg 수득한다.

NMR 데이타(δ치, 중클로로포름용매, TMS 내부표준)1.64(s, 3H), 1.60 내지 2.10(m, 4H), 2.50 내지 2.90(bt, 2H), 3.80(s, 3H), 6.58 내지 7.70(m, 12H),

질소 대기하에서 상기에서 수득한 메틸발레로니트릴 화합물 288mg을 무수 톨루엔 10ml에 용해시킨다. 이어서, 여기에 빙냉하에 디이소부틸 알루미늄 하이드라이드(DIBAL)의 톨루엔용액(1.5M 용액) 0.62ml를 가하고, 동일한 온도에서 2시간 동안 교반한다. 반응을 박층 크로마토그래피(TLC)로 추적한 바, 원료의 잔존이 확인되므로 DIBAL의 톨루엔 용액(1.5M 용액) 0.5ml를 추가로 가하고, 동일한 온도에서 1시간 동안, 실온에서 3시간 동안 반응시킨다. 반응액을 빙냉시킨 후, 여기에 냉각된 묽은 염산수 20ml를 가하고, 동일한 온도에서 3시간 동안 교반한다. 반응액을 분리시킨 후, 수층을 아세트산에틸로 2회 추출한다. 유기 층을 합하고, 포화 식염수로 2회 세정한 다음, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 이어서 감압하에 용매를 제거하여 2-(4-메톡시페닐)-2-메틸-5-(6-페녹시피리딘-2-일)펜타날을 213mg 수득한다.

NMR 데이타(δ치, 중클로로포름용매, TMS 내부표준)1.40(s, 3H), 1.67 내지 2.05(m, 4H), 2.60 내지 2.84(bt, 3H)M 3.80(s, 3H)M 6.58 내지 7.70(m, 12H), 9.45(s, 1H).

질소대기하에서 무수 디클로로메탄 20ml에 트리페닐포스핀 893mg과 상기에서 수득한 알데히드 화합물 213mg을 용해시킨다. 이 용액을 -50°C로 냉각시킨 후, 여기에 사브롬화탄소 566mg을 가하고, 동일한 온도에서 2시간 동안 교반한 다음, 이어서 1시간 동안에 걸쳐서 반응액을 서서히 실온까지 승온시키고, 실온 하에서 24시간 동안 교반한다. 반응액을 빙냉시킨 후, 여기에 냉메탄올 20mg을 가하고, 또한 빙수 30ml를 가하여 10분간 교반시킨다. 묽은 수산화나트륨 수용액을 사용하여 수층을 pH 8로 만든 후, 디에틸 에테르 100ml빈로 2회 추출한다. 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, 감압하에 용매를 제거한다. 잔사에 n-헥산 50ml를 가하여 잘 혼합한 후, 불용성 물질을 여과, 제거하고 여액을 감압하에 농축시킨 다음, 수득한 잔사에 다시 n-헥산 30ml를 가하여 잘 혼합하고, 불용성 물질을 여과, 제거한 다음, 여액을 감압하에 농축시킨다. 또한, 이렇게 수득한 잔사에 n-헥산 20ml를 가하여 잘 혼합한 후, 불용성 물질을 여과, 제거하고, 여액을 감압하에 농축시키고, 수득한 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개용매 ; n-헥산 : 아세트산에틸 =20 : 1)하여 1,1-디브로모-3-(4-메톡시페닐)-3-메틸-6-(6-페녹시피리딘-2-일)-1-헥센을 128mg 수득한다.

NMR 데이타(δ치, 중클로로포름용매, TMS 내부표준)1.50(s, 3H), 2.50 내지 2.75(bt, 2H), 3.78(s, 3H), 6.60 내지 7.75(m, 13H)

[참고예 4]

질소대기하에서 1,1-디브로모-3-(4-메톡시페닐)-3-메틸-6-(6-페녹시피리딘-2-일)-1-헥센 2.0g을 무수 아세코니트릴 50ml에 용해시키고, 여기에 요오드화나트륨 1.69g 및 트리메틸실릴클로라이드 1.23g을 가하여 6시간 동안 가열환류시킨다. 반응액을 빙수에 붓고, 아세트산에틸로 2회 추출한다. 아세트산 에틸층을 묽은 아황산나트륨 수용액, 포화 식염수를 사용하여 차례로 세정한 후, 감압하에 용매를 제거하여, 1,1-디브로모-3-(4-하이드록시페닐)-3-메틸-6-(6-페녹시피리딘-2-일)-1-헥센을 1.81g을 수득한다.

NMR 데이타(δ치, 중클로로포름용매, TMS 내부표준)1.51(s, 3H), 2.56 내지 2.88(bt, 2H), 5.75 내지 6.10(b, 1H), 6.60 내지 7.76(m, 13H).

질소대기하에서 상기에서 수득한 헥센 화합물 1.8g을 무수 테트라하이드로푸란 50ml에 용해시키고, -50°C로 냉각시킨 후, 여기에 n-부틸리튬헥산 용액(1.4M 용액) 7.5ml를 가한다. 이후 참고예 14와 동일한 조작을 수행하여 수득한 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개용매 ; n-헥산 : 아세트산에틸=4 : 1)하여 3-(4-하이드록시페닐)-3-메틸-6-(6-페녹시피리딘-2-일)-1-헥센을 990mg 수득한다.

NMR 데이타(δ치, 중클로로포름용매, TMS 내부표준)1.51(s, 3H), 2.42 내지 2.72(bt, 2H), 5.55 내지 5.95(b, 1H), 6.44 내지 7.58(m, 12H).

[참고예 5]

질소대기하에서 1,1-디브로모-3-(4-메톡시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시페닐)-1-헥센 4.39g를 무수 아세토니트릴 20ml에 용해시키고, 여기에 실온하에서 요오드화 나트륨 3.73g과 트리메틸실릴클로라이드

2.69g을 가하고, 가열환류하에 6시간 동안 교반한다. 반응액을 빙수에 붓고 디에틸 에테르로 2회 추출한다. 에테르층을 합하고, 묽은 아황산나트륨 수용액, 포화 식염수를 사용하여 차례로 세정한 다음, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 감압하에 용매를 제거하여 1,1-디브로모-3-(4-하이드록시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시페닐)-1-헥센을 4.05g 수득한다.

NMR 데이터(δ 치, 중클로로포름용매, TMS 내부표준)1.48(s, 3H), 2.32 내지 2.65(bt, 2H), 5.35 내지 5.68(b, 1H), 6.60 내지 7.51(m, 14H).

질소대기하에서 상기에서 수득한 헥센화합물 4.05g을 무수 테트라하이드로푸란 40ml에 용해시킨 후, -50℃로 냉각시키고, 여기에 n-부틸리튬헥산용액(1.46M 용액) 16.8ml를 가한다. 동일한 온도에서 3시간 동안 교반하고, -10℃까지 서서히 승온시킨 다음, 동일한 온도에서 10분간 교반하고, 냉각된 묽은 염산수에 부은 다음, 디에틸 에테르로 2회 추출한다. 에테르층을 합하고, 포화 식염수로 2회 세정한 다음, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 감압하에 용매를 제거하여 3-(4-하이드록시페닐)-3-메틸-6-(3-페녹시페닐)-1-헥센을 2.51g 수득한다.

NMR 데이터(δ 치, 중클로로포름용매, TMS 내부표준)1.52(s, 2H), 2.32(s, 1H), 2.35 내지 2.70(bt, 2H), 5.15 내지 5.90(b, 1H), 6.56 내지 7.48(m, 13H).

본 발명 화합물을 살충, 살비재의 유효성분으로서 사용하는 경우는 다른 어떠한 성분도 가하지 않고 그대로 사용해도 되지만, 통상적으로는 고체 담체, 액체 담체, 가스상 담체, 계면활성제, 기타 제제용 보조제, 사료 등과 혼합하거나 또는 선향 및 매트 등의 기재에 함침시켜 유제, 수화제, 분제, 입제, 유제, 에어졸, 모기향 및 전기 모기향 등의 가열훈증제, 포깅 등의 연무제, 비가열훈증제, 독이 등으로 제조하여 사용한다.

이러한 제제중, 유효성분으로서의 본 발명 화합물의 함량은 0.01 내지 95중량%이다. 고체 담체로서는 카올린 점토, 애터필자이트 점토, 벤토나이트, 산성 백토, 피로필라이트, 탈크, 규조토, 방해석, 옥수수 이삭 줄기분말, 호두곡분, 요소, 황산암모늄, 합성함수산화규소 등의 미세분말 또는 입상물질을 들 수 있고, 액체 담체로서는 겔로신, 등유 등의 지방족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메틸나프탈렌 등의 방향족 탄화수소, 디클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 사염화탄소 등의 할로겐화 탄화수소, 에틸렌 글리콜, 셀로솔브 등의 알코올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로헥산온, 이소포론 등의 케톤, 디에틸 에테르, 디옥산, 테트라하이드로푸란 등의 에테르, 아세트산에틸 등의 에스테르, 아세토니트릴, 이소부티로니트릴 등의 니트릴, 디메틸포름아미드, 디메틸 아세트아미드 등의 산 아미드, 디메틸설폭사이드, 대두유, 면실유 등의 식물유 등을 들 수 있다. 가스상 담체로서는 프론가스, LPG(액화 석유가스), 디메틸 에테르 등을 들 수 있다. 유화, 분산, 습전 등을 위해 사용하는 계면활성제로서는 알킬황산 에스테르염, 알킬(아릴)설포산염, 디알킬설펜산염, 폴리옥시에틸렌알킬아릴-에테르인산에스테르염, 나프탈렌설포산포르말린 축합물 등의 음이온 계면활성제, 폴리옥시에틸렌알킬 에테르, 폴리옥시 에틸렌 폴리옥시프로필렌 블록공중합체, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르 등의 비이온 계면활성제를 들 수 있다. 고착제 및 분산제 등의 제제용 보조제로서는 리그닌 설포산염, 아르긴산염, 폴리비닐알코올, 아라비아고무, 당밀, 카세인, 젤라틴, CMC(카복시메틸-셀룰로오즈), 송근유, 한천 등을 들 수 있고, 안정제로서는 PAP(산성 인산-이소프로필), TCP(인산트리크레실) 등의 인산알킬, 식물유, 에폭시화유, 상기의 계면활성제, BHT, BHA 등의 산화방지제, 올레인산 나트륨, 스테아르산 칼슘 등의 지방산 염, 올레인산 메틸, 스테아르산 메틸 등의 지방산 에스테르를 들 수 있다.

하기에 제제예를 나타낸다. 부는 중량부이다.

[제제예 1]

본 발명의 화합물(1) 내지 (44) 각각 0.2부 크실렌 2부 및 백등유 97.8부를 혼합하여 유제를 수득한다.

[제제예 2]

본 발명의 화합물(1) 내지 (44) 각각 10부, 폴리옥시에틸렌스티릴페닐에테르 14부, 도데실 벤젠설포산칼슘 6부 및 크실렌 70부를 잘 혼합하여 유제를 수득한다.

[제제예 3]

본 발명의 화합물(1) 20부, 페니트로티온 10부, 리그닌설포산칼슘 3부, 라우릴황산 나트륨 2부 및 합성함수산화규소 65부를 잘 분쇄 혼합하여 수화제를 수득한다.

[제제예 4]

본 발명의 화합물(2) 0.5부, PAP 0.3부, 카올린 점토 89.2부 및 탈크 10부를 잘 분쇄혼합하여 분제를 수득한다.

[제제예 5]

본 발명의 화합물(3) 5부, 합성함수산화규소 1부, 리그닌설포산칼슘 2부, 벤토나이트 30부 및 카올린 점토 62부를 잘 분쇄 혼합하고, 물을 가하여 잘 섞어서 반죽한 후, 조립건조시켜 입제를 수득한다.

[제제예 6]

본 발명의 화합물(4) 0.05부, 테트라메스린 0.2부, 레스메스린 0.05부, 크실렌 7부, 탈취등유 32.7부를 혼합용해시키고, 에어졸 용기에 충전시키고 밸브부분을 장치한 후, 이 밸브부분을 통하여 분사제(액화 석유 가스) 60부를 가압 충전시키면 에어졸이 수득된다.

[제제예 7]

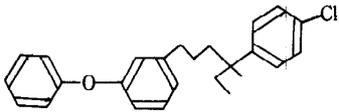
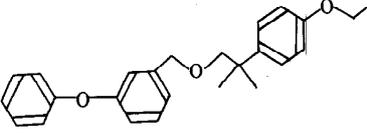
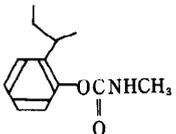
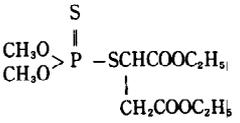
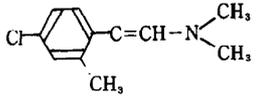
본 발명의 화합물(5) 0.39에 알레스린의 d-트랜스 제1크리산시범산 에스테르 0.3g을 가하고, 메탄올 20ml에 용해시킨 다음, 모기향용 담체(음식 분말 : 지게미분말 : 나무분말을 : 3 : 5 : 1의 비로 혼합) 99.4g과 균일하게 교반혼합하고, 메탄올을 증산시킨 후 물 150ml를 가하여 충분히 섞어 반죽한 것을 성형 건조시키면 모기향을 수득한다.

이러한 제제는 그대로 또는 물로 희석하여 사용한다. 또한 기타의 살충제, 살비제, 살선충제, 살균제, 제초제, 식물성장조절제, 비료, 토양개량제 등과 혼합하여 사용할 수도 있다.

본 발명의 화합물을 살충, 살비제로서 사용할 경우, 이의 사용량은 통상 10아르당 5내지 500g이고, 유제, 수화제 등을 물로 희석하여 사용할 경우, 이의 사용 농도는 10내지 1000ppm이며, 분제, 입제, 유제, 에어졸 등은 다른 것으로 희석시키지 않고 제제 그대로 사용한다.

하기에 시험예를 나타낸다. 또한 본 발명의 화합물은 표 1의 화합물 번호로 나타내며, 비교대조에 사용한 화합물은 표 2의 화합물 번호로 나타낸다.

[표 2]

화합물기호	구조식	비고
(A)		일본국 공개 특허 공보 제(소)58-201737호에 기재된 화합물
(B)		일본국 공개 특허 공보 제(소)57-72928호에 기재된 화합물
(C)		BPMC
(D)		말라티온
(E)		클로로디메포름

[시험예 1]

제제에 2에 따라서 수득한 하기 본 발명 화합물의 유제를 35ppm이 되도록 물로 희석한다. 희석액 100ml를 180ml들이 폴리에틸렌컵에 넣고, 아카이에가 종령 유충 20두를 방사한다. 방사 다음날 생사를 조사한다.

그후, 가 구역에 사료를 추가하고, 무처리 구역이 완전히 우화(羽化)한 시점에서 우화저해율을 조사한다.

또한, 사충율 및 우화저해율은 각각 다음 3단계로 나누어 표시한다. (사충율) A 90%이상, B : 90%미만 내지 10%, C : 10%미만, (우화저해율) A : 90%이상, B : 90%미만 내지 80%, C : 80%미만. 결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

시험화합물	사상률	우익사멸률	시험화합물	사상률	우익사멸률
(1)	A	A	(28)	A	A
(2)	A	A	(29)	A	A
(3)	A	A	(30)	A	A
(4)	A	A	(31)	A	A
(5)	A	A	(32)	A	A
(6)	A	A	(33)	A	A
(7)	B	A	(34)	A	A
(8)	A	B	(35)	A	A
(9)	A	A	(36)	B	A
(10)	A	A	(37)	A	A
(11)	A	A	(38)	A	A
(12)	A	A	(39)	A	A
(13)	A	A	(40)	B	A
(14)	A	A	(41)	A	A
(15)	A	A	(42)	B	A
(16)	B	A	(43)	A	A
(17)	A	A	(44)	B	A
(18)	A	A			
(19)	B	A			
(20)	A	A			
(21)	A	A			
(22)	B	A			
(23)	A	A			
(24)	B	A			
(25)	A	A			
(26)	A	A			
(27)	B	A	무처리	C	C

[시험예 2]

제제에 2에 따라서 수득한 하기 본 발명 화합물의 유제를 물로 667배 희석시킨 용액(150ppm상당) 2 ml를 13%의 하스몬요도우용 인공사료에 함침시키고, 직경이 11cm인 폴리에틸렌 컵에 넣는다. 여기에 하스몬요도우 4령 유충 10두를 넣고 6일후에 생사를 조사하여 사충율을 구한다. (2회반복). 결과를 표 4에 나타낸다.

[표 4]

시험 화합물	치사율 (%)	시험 방법	치사율 (%)
(1)	100		
(2)	100	(20)	100
(3)	100	(30)	100
(4)	100	(40)	100
(5)	100		
(6)	100	(60)	100
(7)	100	(70)	100
(8)	100	(80)	100
(9)	100		
(10)	100	(100)	100
(11)	100	(120)	100
(12)	100	(140)	100
(13)	100		
(14)	100		
(15)	100	(160)	100
(16)	100	(180)	100
(17)	100	(200)	100
(18)	100		
(19)	100		
(20)	100		
(21)	100		
(22)	100		
(23)	100		
(24)	100		
(25)	100		

무처리 5

[시험예 3]

제제에 2에 따라서 수득한 하기 본 발명의 화합물 및 대조 화합물의 유제를 물을 사용하여 소정의 농도로 희석시킨 용액에 벼줄기(길이 약 12cm)를 1분간 침지시킨다. 바람으로 건조시킨 후, 시험간에 벼줄기를 넣고 저항성 계통의 골동말 매미충 성충 10두를 방사한 다음, 1일 후에 생사를 조사하여 LC<sub>50</sub>값(50% 치사 농도)을 구한다(2회 반복). 결과를 표 5에 나타낸다.

[표 5]

시험 화합물	LC <sub>50</sub> 값(μg/ml)	시험 방법	LC <sub>50</sub> 값(μg/ml)
(2)	80	(31)	18
(3)	38	(35)	93
(4)	10	(36)	64
(5)	56	(37)	14
(6)	36	(38)	1.9
(8)	54	(39)	21
(9)	49	(40)	46
(10)	32	(43)	74
(11)	49		
(12)	63		
(13)	10		
(15)	3.6		
(16)	15		
(17)	68		
(20)	79		
(21)	24		
(22)	90		
(23)	40		
(24)	27		
(25)	61		
(27)	31	(A)	4500
(30)	28	(C)	190
(33)	23	(D)	4500

[시험예 4]

제제에 2에 따라서 수득한 하기 본 발명 화합물 및 대조화합물의 유제를 물을 사용하여 소정의 농도로 희석시킨 용액에 벼줄기(길이 약 12cm)를 1분간 침지시킨다. 바람으로 건조시킨후, 시험관에 벼줄기를 넣고 벼멸구 성충 10두를 방사한 다음, 1일 후에 생사를 조사하여 LC<sub>50</sub> 값(50% 치사농도)을 구한다(2회 반복). 결과를 표 6에 나타낸다.

[표 6]

시험 화합물	LC <sub>50</sub> 값(ppm)
(3)	34
(4)	24
(20)	25
(21)	15
(A)	>500
(B)	110

[시험예 5]

제제에 2에 따라서 제조한 하기 본 발명 화합물 및 대조화합물의 유제를 물을 사용하여 소정의 농도로 희석시킨 용액 1ml를 직경이 5.5cm인 폴리에틸렌컵에 조정된 이화명충용 인공 사료 5g중에 함침시킨다. 여기에 이화명나방 10일령 유충 10두를 넣고, 8일 후에 생사를 조사하여 LC<sub>50</sub> 값(50% 치사농도)을 구한다(2회 반복) 결과를 표 7에 나타낸다.

[표 7]

시험 화합물	LC <sub>50</sub> 값(ppm)
(3)	3.6
(4)	1.9
(6)	1.9
(9)	4.2
(11)	2.3
(17)	3.6
(21)	1.5
(34)	4.2
(A)	230
(B)	7.4

[시험예 6]

직경이 5.5cm인 폴리에틸렌컵의 바닥에 똑같은 크기의 여과지를 깔고, 제제에 2에 따라서 제조한 본 발명 화합물 및 대조화합물의 유제를 물을 사용하여 소정의 농도로 희석시킨 용액 0.7ml를 여과지상에 적가한 다음, 사료로서 자당(蔗糖) 30mg을 균일하게 넣는다. 여기에 WHO계 집파리 아컷 성충 10두를 넣고, 뚜껑을 덮은 후, 48시간후에 생사를 조사하여 LC<sub>50</sub> 값(50% 치사농도)을 구한다(2회 반복). 결과를 표 8에 나타낸다.

[표 8]

시험화합물	LC <sub>50</sub> 값(ppm)
(4)	18
(5)	13
(6)	15
(11)	12
(12)	13
(27)	11
(37)	13
(38)	14
(39)	17
(A)	≈500
(B)	28

[시험예 7]

제제에 2에 따라서 수득한 하기 본 발명 화합물 및 대조화합물의 유제를 물을 사용하여 1000배 (100ppm 상당)로 희석시키고 1/10000아르 와그넬 포트에 심은 벼묘목에 20ml/2포트 비율로 산포한다. 바람으로 건조시킨후, 쇠팅을 씌우고, 벼묘구 성충 약 15두를 방사시킨다. 또한, 잔효성을 조사하기 위하여 산포 4일 후에 같은 방법으로 벼묘구 성충 약 15두를 방사시키고, 각각 24시간 후에 생사를 조사하여 사충율을 구한다. 결과를 표 9에 나타낸다.

[표 9]

시험화합물	사충율(%)	
	정수 벼묘구법	4일후 벼묘구법
(1)	100	100
(2)	100	100
(3)	100	95
(4)	100	100
(7)	100	97
(A)	71	44
(B)	100	85
(C)	100	6
구제리	0	3

[시험에 8]

파종 7일후 용기에 심은 강남콩(초생엽기)에 1엽당 10두의 점박이용애벌이 암컷 성충을 기생시켜, 25℃의 항온실에서 보관한다. 6일후, 제제에 2에 따라서 조정한 하기 본 발명 화합물 및 대조화합물의 유제를 물을 사용하여 유효성분 500ppm으로 희석시킨 약액을 텀 테이블상에 1용기당 15ml 산포하고, 동시에 같은 약액 2ml를 토양 관주한다. 8일후에 각각의 식물의 응애에 의한 피해 정도를 조사한다.

효과 판정 기준은 다음과 같이 한다. - : 거의 피해가 확인되지 않음, + : 약간 피해가 확인됨, ++ : 무처리 구역과 같은 피해가 확인됨. 결과를 표 10에 나타낸다.

[표 10]

시험화합물	효과판정
(1)	-
(2)	-
(3)	-
(4)	-
(6)	-
(7)	-
(8)	-
(10)	-
(11)	-
(13)	-
(16)	-
(17)	-
(18)	---
(30)	-
(85)	-
(90)	---
(95)	- -
(13)	+ --- -
(E)	! - - -
(E)	--- +
구제리	- +

[시험에 9(어독성 시험)]

유리 용기 (30×30×30cm)에 소정의 농도로 조정한 본 발명 화합물 및 비교대조 화합물의 약액을 20 l 넣고, 여기에 잉어 10마리를 넣는다. 48시간후에 생사를 관찰하여 반수치사농도(LG<sub>50</sub> 값)를 프로비트(probity)법으로 구한다. 시험은 완전히 항온수조 내에서 수행하며, 수온은 25±1℃로 유지한다.

결과를 표 11에 나타낸다.

<시험 생물>

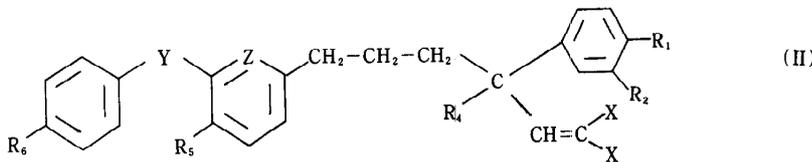
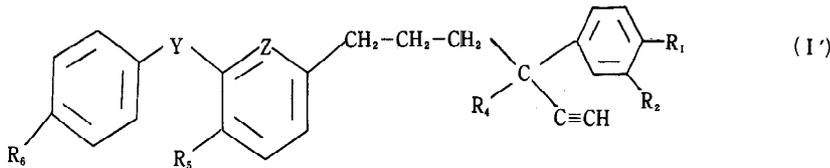
[표 11]

시험화합물	LG <sub>50</sub> 값(ppm)
(3)	>10
(4)	>10
(D)	4.5

(57) 청구의 범위

청구항 1

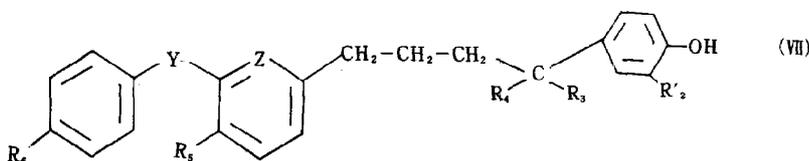
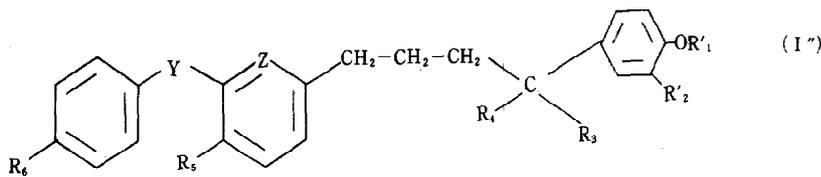
하기 일반식(II)의 화합물을 염기로 처리함을 특징으로 하여, 하기 일반식(I')의 탄화수소계 화합물을 제조하는 방법.



상기식에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로겐원자, 저급 알킬기, 트리플루오로메틸기, 저급 알콕실기, 저급 알케닐옥시기 또는 할로겐 치환 저급 알콕실기를 나타내거나, 또는 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 함께 메틸렌디옥시기를 나타내고, R<sub>1</sub>는 수소원자 또는 저급 알킬기를 나타내고, R<sub>2</sub>는 수소원자 또는 불소원자를 나타내며, R<sub>6</sub>는 수소원자, 할로겐원자, 저급 알킬기, 저급 알콕실기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, Z는 질소원자 또는 -CH=기를 나타내며, 2가 질소원자를 나타낼 경우, Y는 산소원자를 나타내고, 2가 -CH=기를 나타낼 경우, Y는 산소원자, 황원자, 메틸렌기 또는 -NH=기를 나타내며, X는 할로겐원자를 나타낸다.

청구항 2

하기 일반식(VII)의 화합물을 염기의 존재하에 하기 일반식(VIII)의 할라이드 화합물과 반응시킴을 특징으로 하여 하기 일반식(I'')의 탄화수소계 화합물을 제조하는 방법.



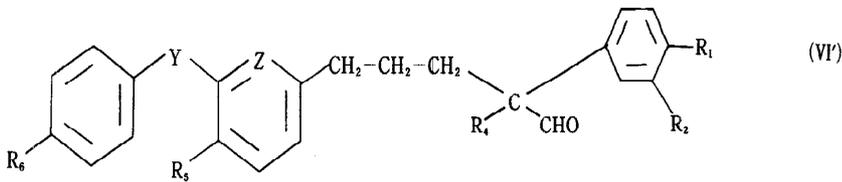
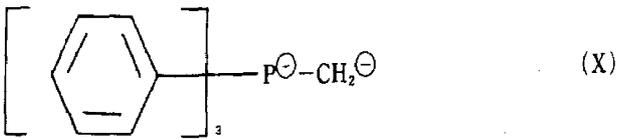
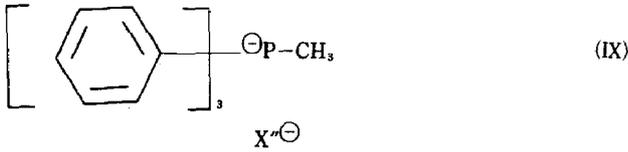
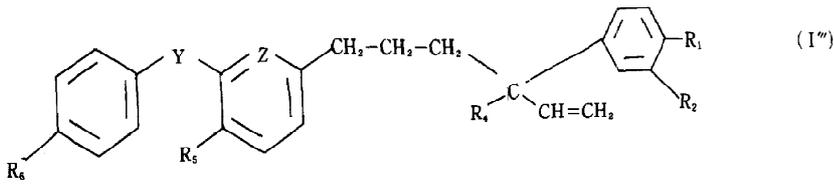
R<sub>1</sub>, X'

(VIII)

상기식에서, R<sub>2</sub>'는 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로겐원자, 저급 알킬기, 트리플루오로메틸기, 저급 알콕실기, 저급 알케닐옥시기 또는 할로겐 치환 저급 알콕실기를 나타내며 R<sub>1</sub>'는 저급 알킬기, 저급 알케닐기 또는 할로겐 치환 저급 알킬기를 나타내고, R<sub>3</sub>는 비닐기 또는 에틸닐기를 나타내며, R<sub>4</sub>는 수소원자 또는 저급 알킬기를 나타내고, R<sub>5</sub>는 수소원자 또는 불소원자를 나타내며, R<sub>6</sub>는 수소원자, 할로겐원자, 저급 알킬기, 저급 알콕실기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, Z는 질소원자 또는 -CH=기를 나타내며, 2가 질소원자를 나타낼 경우, Y는 산소원자를 나타내고, 2가 -CH=기를 나타낼 경우, Y는 산소원자, 황원자, 메틸렌기 또는 -NH=기를 나타내며, X'는 할로겐원자를 나타낸다.

청구항 3

하기 일반식(IX)의 오늄염과 염기로부터 제조한 하기 일반식(X)의 일리드를 하기 일반식(VI')의 알데히드 화합물과 반응시킴을 특징으로 하여 하기 일반식(I'')의 탄화수소계 화합물을 제조하는 방법.



상기식에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로겐 원자, 저급 알킬기, 트리플루오로메틸기, 저급 알콕실기, 저급 알케닐옥시기 또는 할로겐 치환 저급 알콕실기를 나타내거나, 또는 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 함께 메틸렌디옥시기를 나타내고, R<sub>4</sub>는 수소원자, 또는 저급 알킬기를 나타내고, R<sub>5</sub>는 수소원자 또는 불소원자를 나타내며, R<sub>6</sub>는 수소원자, 할로겐원자, 저급 알킬기, 저급 알콕실기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, Z는 질소원자 또는 -CH=기를 나타내며, Z가 질소원자를 나타낼 경우, Y는 산소원자를 나타내고, Z가 -CH=기를 나타낼 경우, Y는 산소원자, 황원자, 메틸렌기 또는 -NH-기를 나타내며, X''는 할로겐 원자를 나타낸다.