

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C07D 249/12(45) 공고일자 1993년04월03일
(11) 공고번호 특 1993-0002567

(21) 출원번호	특 1990-0700871	(65) 공개번호	특 1990-7001764
(22) 출원일자	1990년04월28일	(43) 공개일자	1990년12월04일
(86) 국제출원번호	PCT/US 89/003516	(87) 국제공개번호	WO 90/02120
(86) 국제출원일자	1989년08월16일	(87) 국제공개일자	1990년03월08일

(30) 우선권주장	238804 1988년08월31일 미국(US)
(71) 출원인	에프엠씨 코포레이션 캠스 씨. 펠로우스 미합중국 펜실바니아 19103 필라델피아 마켓트 스트리트 2000

(72) 발명자	캐틀린 미간 포스 미합중국 뉴저지 08648 로렌스빌 발레리 레인 15
(74) 대리인	김창세, 김영, 장성구

심사관 : 정진수 (책자공보 제3204호)**(54) 제초성 트리아졸리논****요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

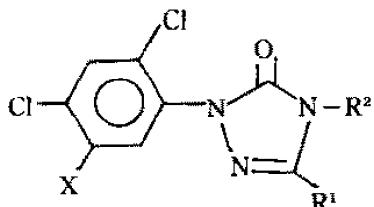
제초성 트리아졸리논

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 제초성 1-아릴-4,5-디하이드로-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온에 관한 것이다.

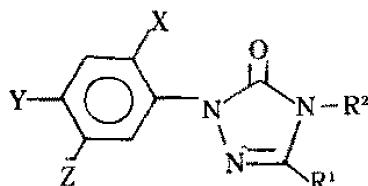
특정의 1-아릴-4,5-디하이드로-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온(또한, 1-아릴- Δ^2 -1,2,4-트리아졸린-5-온으로서 공지됨)의 제초활성은 하기에 논의되는 바와같이 특허 문헌에 기술되어 있다.

영국 공개특허원 제 2,090,250호에는 하기 일반식의 제초성 화합물이 기술되어 있다.



상기식에서, R¹은 알킬 그룹이고, R²는 알카닐 그룹, 할로메틸 그룹 또는 할로에틸 그룹이며, X는 알콕시그룹, 알케닐옥시 그룹, 알콕시알콕시 그룹, 알카닐옥시 그룹, 하이드록시 그룹, 할로메틸옥시 그룹 또는 할로에틸옥시 그룹이다.

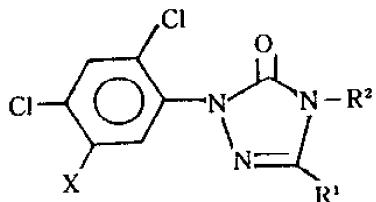
일本国 공개공보 제 58-225,070호에는 하기 일반식의 제초성 화합물이 기술되어 있다.



상기식에서 R¹은 C₁-C₄ 알킬이고, R²는 H, C₁-C₄ 알킬, 할로메틸 또는 C₃-C₄ 알카닐이며, X는 Cl 또는 F이고, Y는 Cl, Br, OH 또는 OR³(여기서, R³는 C₁-C₄ 알킬 또는 벤질이다)이며, Z는 H, 카복시, 시아노메톡시, COOR⁴, COSR⁵ 또는 CON(R⁶), (R⁷)(여기서, R⁴는 C₁-C₄ 알킬 또는 C₃-C₄ 알콕시 알킬이고 ; R⁴는

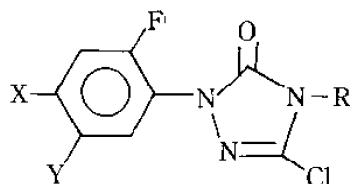
C_1-C_4 알킬이며 ; R^6 및 R^7 은 H, C_1-C_4 알킬 또는 알콕시이다)이다.

미합중국 특허 제 4,318,731호에는 하기 일반식의 제초성 화합물이 기술되어 있다.



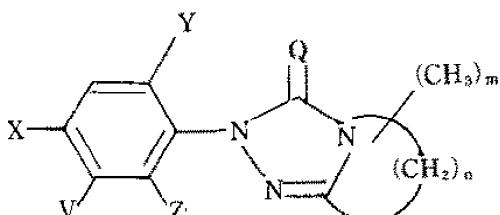
상기식에서, C_1-C_4 알킬이고, R^2 는 H, C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_4 알케닐이며, X는 하이드록시, C_1-C_4 알킬, C_1-C_6 알킬옥시, 알킬옥시 알킬옥시(여기서, 2개의 알킬은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각의 알킬은 C_1-C_4 알킬이다), C_2-C_4 알케닐옥시, 또는 알킬옥시카보닐알킬옥시(여기서, 2개의 알킬은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각의 알킬은 C_1-C_4 알킬이다)이다.

미합중국 특허 제 4,404,019호에는 하기 일반식의 제초성 화합물이 기술되어 있다.



상기식에서, R은 C_1-C_4 알킬 그룹, C_3-C_4 알케닐 그룹 또는 C_3-C_4 사이클로알킬 그룹이고, X는 염소 또는 브롬원자이며, Y는 수소원자 또는 C_1-C_4 알콕시 그룹이다.

미합중국 특허 제 4,213,773호에는 하기 일반식의 융합된-환(fused-ring) 1,2,4-트리아졸린-5-온이 기술되어 있다.



상기식에서, V는 알킬일 수 있고, X는 F, Cl, Br, CN, CH_3 , CH_3O 또는 NO_2 이며, Y는 H, F, Cl, Br 또는 CH_3 이고, Z는 H, F, Cl 또는 Br이며, n은 3 내지 5이고, m은 0 내지 2이며, Q는 O 또는 SO이다.

공개된 PCT 국제출원 제 WO 85/01637호(1985.4.25), 제 WO 85/04307호(1985.10.10), 제 WO86/04481호(1986.8.14), 제 WO 86/02642호(1986.5.9) 및 제 WO 87/00730호[1987.2.12]에는 각종의 다른 치환된 아릴-1,2,4-트리아졸린-5-온[여기서, 아릴 그룹의 벤젠환의 5-위치에 존재하는 치환제는, 예를들면, 알콕시, 알카닐옥시, 알케닐옥시, 테트라하이드로 푸라닐옥시 또는 유사한 헤테로사이클-옥시, 일반식 OR^3COOR^4 (여기서, R^3 은 알킬렌 또는 할로알킬렌일 수 있으며, R^4 는 치환된 알킬, 알케닐 등일 수 있다)의 그룹, 알킬, 시아노알킬, COR^6 , CH_2COR^6 또는 $CH(CH_3)COR^6$ (여기서, R^6 은, 예를들면, 알콕시 또는 알킬-치환된 아미노이다)이다]이 기술되어 있다.

본 발명의 화합물은, 선행기술에서와 같은것(예를들면, 상기 언급된 참고문헌의 화합물)이지만, 벤젠환의 5-위치의 탄소 원자가 하기에 기술하는 바와 같은 치환체(Q)를 수반하는, 제초성 1-아릴-4,5-디하이드로-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온이다. 치환체 Q는 일반식 $-CH(R^2)C(R^3)(R^4)Q'$ 또는 $-CH=C(R^4)Q'$ [여기서, Q'는 카복실산 그룹(즉, $COOH$), 또는 이러한 카복실산 그룹의 염, 에스테르, 아미드 또는 나이트릴이다]의 그룹이다. 따라서, Q'는 CO_2H , CO_2Z , CO_2R^5 , $CON(R^6)(R^7)$ 또는 CN 일 수 있다.

본 발명의 또다른 양태에 있어서, Q'는 알데하이드성 그룹 또는 케톤성 그룹, 예를들면, $-CHO$ 또는 $-COR^5$ 일 수 있다.

Z는 카복실산과의 염기부가염을 형성하는 염-형성그룹, 예를들면, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 암모늄, 마그네슘, 또는 모노-, 디 또는 트리(C_1 내지 C_4 알킬)암모늄 또는 설포늄 또는 설포소늄 이온일 수 있다.

R^5 는 알킬 ; 알콕시카보닐알킬 ; 사이클로알킬(예 : 사이클로프로필 또는 사이클로펜틸과 같은 C_3 내지 C_6 의 사이클로알킬) ; 벤질과 같은 아르알킬 ; 또는 치환된 벤질(예 : 클로로벤질, 알킬벤질, 또는 4-클로로벤질 또는 4-트리플루오로메틸벤질과 같은 할로알킬벤질)일 수 있다.

R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 H, OH, 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 알키닐(예 : 프로파닐), 알콕시, 페닐, 벤질 또는 SO_2R^6 (여기서, R^6 은 H이외의 것이다)이거나, 추가의 치환체를 수반하는 전술한 것들 중의 특정한 것일 수 있으며 ; 이러한 추가의 치환체는 할로겐(예를들면, 클로로에틸과 같은 할로알킬, 클로로페닐과 같은 할로페닐, 클로로벤질과 같은 할로벤질중의 할로겐), 알킬 또는 시아노일 수 있다.

Q에 대한 전술한 일반식에 있어서, R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 또는 할로겐(예 : 염소, 브롬, 또는 불소)일 수 있는 반면, R^4 는 H 또는 저급 알킬일 수 있다.

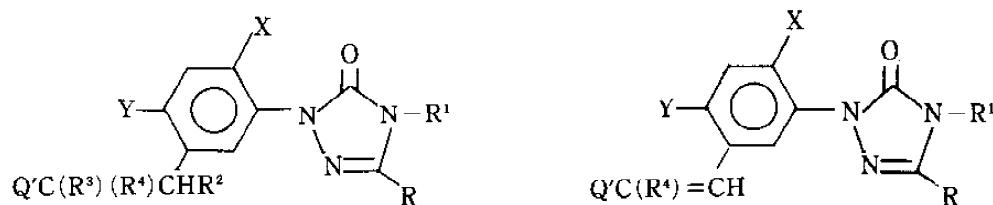
본 발명의 제초성 1-아릴-4,5-디하이드로-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온에 대한 다른 치환체들은, 예를들면, 상기 언급된 선행기술의 제초성 아릴 트리아졸리논에 존재하는 치환체들중의 특정한 것일 수 있다. 예를들면, 이들 다른 치환체들을 선택함으로써 본 발명 화합물의 5-메톡시 및 4-프로파길옥시 유사화합물을 제조제가 되며 ; 여기서 본 발명 화합물의 5-메톡시 유사화합물은 벤젠 환의 5-위치의 환-탄소원자가 상기 정의된 바와같은 치환체 Q 대신에 메톡시 치환체를 수반한다는 것을 제외한 모든 면에서 본 발명의 화합물에서와 동일한 일반식을 갖는다. 이와 유사하게, 5-프로파길옥시 유사화합물은 그의 벤젠 환의 5-위치의 탄소원자가 상기 정의된 바와같은 치환체 Q 대신에 프로파길옥시 치환체를 수반한다는 것을 제외하고는 또한 동일하다.

따라서, 표 1의 화합물 번호 3의 5-메톡시 유사화합물은 1-(2,4-디클로로-5-메톡시페닐)-4-디플로오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온이며, 화합물번호 3의 5-프로파길옥시 유사화합물은 1-(2,4-디클로로-5-프로파길옥시페닐)-4-디플로오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온이다.

본 발명의 화합물은 바람직하게는 현저한 제초특성의 5-메톡시 유사화합물 및 5-프로파길옥시 유사화합물을 갖는다. 예를들면, 바람직한 화합물의 상기 유사화합물은 적어도 하나의 하기 방법하에 0.5kg/ha의 속도로 적용시키는 경우에 적어도 하나의 하기 중의 식물에 대해 적어도 50% 치사율을 나타내며, 더욱 바람직하게는 0.1kg/ha의 속도로 적용시키는 경우에 적어도 50%의 치사율을 나타낸다 : 종(Species) ; 벨벳[아부틸론 테오프라스티(Abutylon theophrasti)] ; 초록색 뚝새풀무리(green foxtail) [세타리아 비리디스(Setaria Viridis)] ; 방법: 발아전, 발아후, 이러한 제초활성에 대한 시함은 "제초활성(Herbicidal Activity)"이란 표제하에 아래에 기술된 방법으로 수행한다.

본 발명의 대표적인 화합물을 하기의 표 1에 기술하였다.

하기 일반식(I) 및 (II)로써 본 발명의 많은 화합물을 기술할 수 있다.



(I)

(II)

상기식에서, Q' , R^2 , R^3 및 R^4 는 상기 정의된 의미를 가지며, 트리아졸리논 환상의 R 및 R^1 은 상기 논의된 문헌에 공지된 것들중의 특정한 것일 수 있다.

예를들면, R 및 R^1 은 각각 독립적으로 저급 알킬(바람직하게는 메틸), 또는 플루오로 저급 알킬(예 : CF_2CHF_2 또는 CHF_2)과 같은 할로 저급 알킬일 수 있다. R은 또한 염소와 같은 할로겐 원자일 수도 있다. 바람직하게는, R은 에틸이며, R^1 은 CHF_2 이다. 치환체 X는 수소 ; 염소, 브롬 또는 불소(바람직하게는 브롬 또는 염소)와 같은 할로겐 ; 저급 알킬(예 : 메틸)과 같은 알킬 ; 할로 저급 알킬(예 : CF_3 , CH_2F 또는 CHF_2)과 같은 할로알킬 ; 저급 알콕시(예 : 메톡시)와 같은 알콕시 ; 또는 니트로일 수 있으며, Y는 수소 ; 염소, 브롬 또는 불소(바람직하게는 브롬 또는 염소)와 같은 할로겐 ; 저급 알킬(예 : 메틸)과 같은 알킬 ; 저급 알콕시(예 : 메톡시)와 같은 알콕시 ; 할로 저급 알킬(예 : 플루오로알킬)과 같은 할로알킬 ; 할로저급 알킬설피닐(예 : $-SOCF_3$) ; 또는 할로 저급 알콕시(예 : $-OCHF_2$)일 수 있다. 매우 바람직한 X,Y치환체는 2-F, 4-Cl; 2-F, 4-Br; 2,4-diCl ; 2-Br, 4-Cl; 및 2-F, 4-CF₃이다.

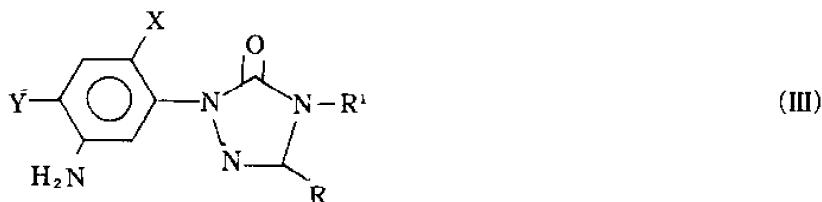
본 발명의 각각의 양태에 있어서, 특정의 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 알킬렌 잔기(예:알콕시 또는 할로알콕시 그룹의 탄화수소 잔기)가 6개 미만의 탄소원자, 예를들면 1 내지 3 또는 4개의 탄소원자를 함유하며, 특정의 사이클로알킬 잔기가 3 내지 7개의 환 탄소원자, 바람직하게는 3 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 것이 일반적으로 바람직하다.

NR^6R^7 및 $NHSO_2R^6$ 인 살폰아미드를 포함하는 본 발명의 특정의 산성 화합물은 상응하는 염기 부가염, 예를들면, 염-형성 양이온이 Z(Z는 상술된 바와같다)인 염으로 전환시킬 수 있다.

본 발명의 화합물은 문헌 또는 하기 실시예에 기술된 방법이나 그와 유사한 방법으로 제조할 수 있

다.

하기의 실시예 1 및 3의 단계 A에서, 하기 일반식(III)의 아미노 화합물(예를들면, 1987년 7월 2일 공개된 국제 특허 공개공보 제 WO 87/03782호의 실시예 1에 표시된 화합물)을 (미언웨인(Meerwein) 아릴화 반응 또는 그의 변형반응에 따라) 일반식 $\text{CHR}^2=\text{CR}^4\text{Q}'$ 을 갖는 올레핀성 화합물과 반응시켜 Q가 $-\text{CH}(\text{R}^2)\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)\text{Q}'$ 이고 R^3 가 할로겐인 일반식(I)의 화합물을 형성시킨다.



이러한 형태의 반응에 있어서, 아미노 화합물을 디아조늄염으로 전환시킨 다음, 라디칼 메카니즘을 통하여 올레핀성 화합물과 반응시킨다. 미르웨인 아릴화 반응은 또한 알킬 아질산염 및 할로겐화구리(II)를 사용하는 변형 반응도 함께 기술된 도일(Doyle)등의 문헌[J.Org.Chem., 42, 2431(1977)]에 논의되어 있다.

실시예 1 및 3의 단계 A는 도일 등의 변형반응을 사용한다. 미변형된 반응을 사용하는 대신에, 먼저 할로겐산 수용액 중에서 아렌디아조늄 할라이드를 제조하고, 이어서 적당한 용매(예 : 아세톤)의 존재하에 올레핀성 화합물에 이어 구리염(예 : 염화 제일구리)과 혼합한다.

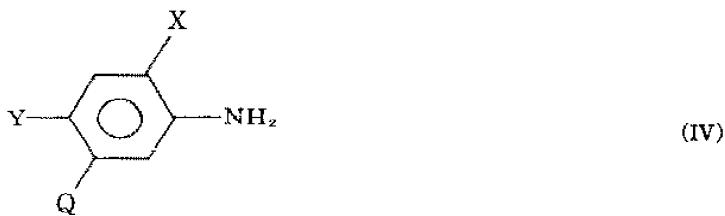
일반식 $\text{CHR}^2=\text{CR}^4\text{Q}'$ 를 갖는 올레핀성 화합물의 예는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 메틸 크로토네이트, 메틸 3-클로로아크릴레이트, 메타크롤레이, 비닐 메틸 케톤, 메타크릴로 나이트릴 및 아크릴아미드이다.

상술된 반응에 의해 제조된 화합물, 즉, Q가 $-\text{CH}(\text{R}^2)\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)\text{Q}'$ 이며 R^3 가 할로겐인 일반식(I)의 화합물을 처리하여 본 발명의 다른 화합물을 형성시킬 수 있다. R^2 가 H인 경우에는, 상기 화합물을(예를 들면, 수소화나트륨 또는 다른 적합한 염기를 사용하여) 탈하이드로할로겐화시켜 Q가 $-\text{CH}=\text{C}(\text{R}^4)\text{Q}'$ 인 일반식(II)의 화합물(실시예 1B에서와 같은 화합물)을 수득한다. 이러한 화합물을 수소화시키거나 할로겐화시켜 Q가 $-\text{CH}(\text{R}^2)\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)\text{Q}'$ 이고 R3가 H(수소화로부터, 실시예 1C)이거나 R^2 및 R^3 가 할로겐(할로겐화로부터, 실시예 2)인 화합물을 형성시킬 수 있다. Q'가 $-\text{CO}_2\text{H}$ (실시예 3A의 생성물)인 경우, 일반식(I)의 산성 화합물을 1차로 티오닐 클로라이드와 같은 시약으로 처리하여 산 할라이드(여기서, Q'는 예를들면 $-\text{COCl}$ 이다)를 형성시킨 다음 암모니아 또는 아민과 반응시킴으로써 상응하는 아미드로 전환시킬 수 있다. 카보디아이미드-매개 커플링을 포함하는 아미드 형성반응의 다른 방법이 실시예 3B, 6 및 7에 예시되어 있다. 실시예 3B 및 6에 있어서, 용매(예 : 테트라하이드로푸란) 중에서 디사이클로헥실카보디아이미드, 1-하이드록시벤조트리아졸, 및 3급 아민(예 : N,N-디아이소프로필에틸아민 또는 트리에틸아민)과 같은 염기의 존재하에(예를들면, 일반식(I)의) 카복실산 및 아민으로부터 아미드를 형성시킨다. 실시예 7에서는, 용매중에서 1,1'-카복실디아이да졸 및 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔과 같은 강염기의 존재하에 카복실산 및 살포아미드로부터 아미드를 형성시킨다.

(예를들면, 일반식(III)의) 아미노 화합물을 사용하여 출발하는 대신에, 다른 방법으로는 NH_2 그룹 대신에 CHO 그룹을 갖는 동일한 화합물을 사용하여 출발한 다음, 그것을 위티그시약(Witting reagent)(이것은 위티그 시약의 표준 형태 또는 와드스워쓰-에몬스(Wadsworth-Emmons) 시약과 같은 변형된 형태일 수 있다)과 반응시켜 일반식(II)의 화합물을 형성시킬 수 있다. 따라서, 상기 시약은 알킬리덴 그룹이 일반식= $\text{C}(\text{R}^4)\text{Q}'$ 를 갖는 알킬리덴 포스포란(예 : $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{R}^5$)일 수 있거나, P원자에 직접 부착된 그룹이 일반식= $\text{CH}(\text{R}^4)\text{Q}'$ 을 갖는 포스포네이트 디에스테르를 포함하는 포스포네이트 일리드[예 : 즉, 공지된 방법으로 NaH 와 함께 사용되는 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(0)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}^5$]일 수 있다. R^5 는 바람직하게는 메틸 또는 에틸과 같은 저급알킬이다. 일반식(II)의 화합물을 수소화시켜 R^2 및 R^3 가 각각 수소인 일반식(I)의 화합물을 생성시키거나, 또는 그것을 할로겐화(예를들면, 염소를 사용하여)시켜 R^2 및 R^3 가 각각 할로겐인 일반식(I)의 화합물을 형성시킬 수 있다. 실제로는 후자의 화합물을 탈하이드로할로겐화시켜 R^4 가 할로겐인 일반식(II)의 화합물을 형성시킨 다음, 이것을 수소화시켜 R^4 가 할로겐이고 R^3 및 R^2 가 H인 일반식(I)의 화합물을 형성시킬 수 있다.

NH_2 그룹 대신에 CHO 그룹을 갖는 일반식(III) 화합물의 제조방법이 하기의 실시예 8에 예시되어 있다.

트리아졸리논 환을 함유하는 화합물로부터 출발하여 거기에 Q 치환체를 부가하는 대신에, 하기 일반식(IV)의 화합물로 부터 출발하여 트리아졸리논 환을 형성시킬 수 있다.



일반식(IV)의 화합물은 예를들면 유럽 특허 공개공보 제 300387호 및 제 300398호에 나타나 있다. NH₂ 그룹은 공지된 방법으로 트리아졸리논 환으로 전환시킬 수 있다. 예를들면, 그것은 디아조화시킨 다음 아황산나트륨으로 환원시키는 통상의 방법으로 NHNH₂(즉, 하이드라진)로 전환시킬 수 있으며, 또한 삼기 하이드라진 그룹은 트리아졸리논 환으로 전환시킬 수 있다. 삼기 전환반응을 수행하는 방법의 예가 예를들면 미합중국 특허 제 4,818,275호(column 3 line 49 내지 column 5 line 8)에 기술되어 있으며, 하이드라진 그룹을 트리아졸리논 환으로 전환시키는 또다른 방법이 일본국 특허 공개공보 제 60-136572호 및 제 60-136573호(각각, 1985.7.20공개)에 기술되어 있다.

X 및 Y가 H이외의 치환체인 경우, 이러한 치환체들은 공정의 다양한 단계에서 도입할 수 있다. 하기 실시예 1 내지 8에 있어서, 이러한 치환체들은 Q 치환체를 함유하는 화합물의 형성전에 도입시킨다. 이들 치환체들중의 하나 또는 둘 모두는 Q치환체의 도입후에 도입시킬 수 있다. 예를들어, 벤젠 환상의 염소 치환체는 상술한 바와같이 Q 치환체가 변화하는 할로겐화 단계중에 도입시킬 수 있다.

본 발명을 하기 실시예에서 더욱 상세히 예시한다. 당해 적용에 있어서, 별도의 언급이 없는한 모든 부는 중량부이며, 모든 온도는 °C이다.

[실시예 1]

메틸 3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-페닐]프로피오네이트

단계 A : 메틸 2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-페닐]프로피오네이트

아세토나이트릴 50mI중의 에틸 아크릴레이트 28.7g(0.333몰), 3급-부틸 아질산염 2.51g(0.0244몰) 및 염화구리(II) 2.6g(0.019몰)의 차가운(0°C) 교반된 혼합물에 아세트나이트릴 15mI중의 1-(5-아미노-2,4-디클로로페닐)-4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온 5.0g(0.016몰)의 용액을 적가한다. 부가 완결후, 반응 혼합물을 실온으로 가온하고, 대략 18시간동안 교반한다. 반응 혼합물을 2N 염산용액 15mI로 희석한다. 혼합물을 디에틸 에테르로 4회 추출한다. 합한 추출물을 무수황산마그네슘상에서 건조시키고 여과한 다음, 감압하에 여액을 증발시켜 오일을 수득한다. 오일을 실리카겔상에서 n-헵탄 : 에틸 아세테이트(4 : 1)로 용출시키면서 컬럼 크로마토그라피로 정제하여 메틸 2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-페닐]프로피오네이트 5.0g을 오일로서 수득한다(표 1의 화합물 3).

단계 B: 메틸 3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-페닐]-2-프로페노에이트

N, N-디메틸포름아미드 15mI중의 메틸 2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-페닐]프로피오네이트 4.16g(0.0100몰)의 교반되고 냉각된(0°C) 용액에 수소화나트륨 0.29g(0.012몰)을 분할하여 가한다. 부가 완결후, 반응 혼합물을 실온으로 가온한 다음 30분간 교반한다. 반응 혼합물을 60°C에서 6시간동안 가열하고, 이어서 대략 18시간동안 실온에서 교반한다. 반응 혼합물을 방수에 쏟아붓고, 생성되는 수성 혼합물을 디에틸에테르 4분획으로 추출한다. 추출물을 합하여 물 및 염화나트륨 포화 수용액으로 연속하여 세척한다. 세척된 유기상을 무수황산마그네슘상에서 건조시킨 다음 여과한다. 여액을 감압하에 증발시켜 백색 포ーム(foam)을 수득한다. 포ーム을 실리카겔상에서 n-헵탄 : 에틸 아세테이트(4 : 1)로 용출시키면서 컬럼 크로마토그라피로 정제하여 메틸 3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-페닐]-2-프로페노에이트(융점 148 내지 151°C, 표 1의 화합물 39) 1.63g을 고체로서 수득한다.

단계 C : 메틸 3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-페닐]프로피오네이트

메틸 3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-페닐]-2-프로페노에이트(화합물 39) 0.59g(0.0016몰)을 에틸 아세테이트 대략 15mI중의 산화백금(IV) 대략 0.2g(0.0009몰)상에서 수소화시켜 메틸 3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-페닐]프로피오네이트 0.59g을 동명한 오일로서 수득하고, 이것을 정지상태로 결정화 시킨다. 삼기 결정을 석유 에테르로 연마한 다음 여과하여 융점이 70 내지 73°C인 표 1의 화합물 1을 회수한다.

[실시예 2]

메틸 2,3-디브로모-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-페닐]프로피오네이트

압보트 및 알토레센(Abbott and Althoresen)의 문헌 [Org.Syn.Coll.Vol.2, pp 270]에서와 유사한 방법으로, 메틸 3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-페닐]-2-프로피오네이트(화합물 39) 0.24g(0.00063몰)을 사염화탄소 15mI중의 브롬 6방울로

처리하여 메틸 2,3-디브로모-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]트로피오네이트(표 1의 화합물 10) 0.40g을 고체로서 수득한다.

NMR 스펙트럼은 목적하는 구조와 일치한다.

[실시예 3]

N-사이클로프로필-2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로피온아미드

단계 A : 2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로피온산

아세트나이트릴 75mI중의 아크릴산 26.3g(0.366몰), 3급-부틸 아질산염 2.83g(0.275몰) 및 염화구리(II) 2.94g(0.220몰)의 교반된 혼합물을 1-(5-아미노-2,4-디클로로페닐)-4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온 5.65g(0.0183몰)을 서서히 가한다. 반응 혼합물을 실온에서 3시간동안 교반한다. 반응 혼합물을 2N 염산용액속에 쏟아붓고, 전체를 디에틸 에테르로 추출한다. 유기상을 무수 황산마그네슘상에서 건조시키고 여과한 다음, 여액을 감압하에 증발시켜 황색 고체를 수득한다. 고체를 물로 연마하여 여과한다. 여과 케이크를 건조시켜 2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로피온산(표 1의 화합물 2) 5.9g을 수득한다.

NMR 스펙트럼은 목적하는 구조와 일치한다. 유사하게 제조한 화합물 2샘플은 138 내지 141°C의 융점을 갖는다.

단계 B : N-사이클로프로필-2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로피온아미드

테트라하이드로푸란 15mI중의 2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로피온산(화합물 2) 0.50g(0.0013몰), 사이클로프로필아민 0.071g(0.0013몰), 1-하이드록시벤조 트리아졸 하이드레이트 0.17g(0.0013몰) 및 N,N-디이소프로필에틸아민 0.18g(0.0014몰)의 교반용액을 0°C로 냉각시킨다. 이 냉각된 혼합물을 1,3-디사이클로헥실카보디아미드 0.26g(0.0013몰)을 가한다. 부가완료후, 반응 혼합물을 실온으로 가온하고, 대략 18시간동안 교반한다. 반응 혼합물을 여과한다. 여액을 사염화탄소로 희석한 다음, 1N 염산용액, 수산화나트륨 10% 수용액, 물 및 염화나트륨 포화수용액으로 연속 세척한다. 유기상을 무수 황산마그네슘상에서 건조시키고 여과한 다음, 여액을 감압하에 증발시켜 N-사이클로프로필-2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로피온아미드(융점 139 내지 143°C, 표 1의 화합물 17) 0.43g을 고체로서 수득한다.

NMR 및 IR 스펙트럼은 목적하는 구조와 일치한다.

[실시예 4]

N-메틸-N-메톡시-2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로피온아미드

2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로피온산(화합물 2) 0.50g(0.0013몰) 및 티오닐 클로라이드 5mI의 혼합물을 3시간 동안 환류 교반한다. 혼합물을 냉각시킨 다음, 감압 증류하여 과량의 티오닐 클로라이드를 제거하면 잔사가 남는다. 상기 잔사를 테트라하이드로푸란 20mI중의 N,O-디에틸 하이드록실아민 하이드로클로라이드 0.13g(0.0014몰) 및 피리딘 0.11g(0.0014몰)의 냉각된 용액에 가한다. 생성 혼합물을 실온에서 대략 18시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 디에틸 에테르로 희석하고, 1N 염산용액, 수산화나트륨 10% 수용액, 물 및 염화나트륨 포화수용액으로 연속 세척한다. 세척된 유기상을 무수 황산마그네슘상에서 건조시키고 여과한 다음, 여액을 감압하에 증발시켜 N-메틸-N-메톡시-2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로피온아미드(표 1의 화합물 22) 0.37g을 오일로서 수득한다.

NMR 및 IR스펙트럼은 목적하는 구조와 일치한다.

[실시예 5]

N-메틸설포닐-2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로피온아미드

실시예 4와 유사한 방법으로, 2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로피온산(화합물 2) 0.50g(0.0013몰)을 티오닐 클로라이드 5mI와 반응시켜 잔사를 제조한다. 이 잔사에 메탄설폰아미드 0.50g(0.0052몰)을 가한다. 혼합물을 교반하고, 120°C에서 2시간 동안 가열한다. 혼합물을 냉각시키고, 메틸렌 클로라이드로 희석한 다음, 생성되는 침전물을 여과하여 제거힌다. 여액을 물로 회석한다. 유기상을 무수 황산마그네슘상에서 건조시키고 여과한 다음, 여액을 감압하에 증발시켜 N-메틸설포닐-2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로피온아미드(표 1의 화합물 25) 0.21g을 포옹으로서 수득한다.

NMR 및 IR스펙트럼은 목적하는 구조와 일치한다.

[실시예 6]

2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸)-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]-N-(4-클로로페닐)프로피온아미드

테트라하이드로푸란 대략 15mI 중의 2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸)-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로피온산(화합물 2) 0.50g(0.0013몰), 4-클로로아날린 16g(0.0013몰), 1-하이드록시벤조트리아졸 하이드레이트 0.17g(0.0013몰) 및 N, N-디이소프로필에틸아민 0.18g(0.0014몰)의 교반용액을 0°C로 냉각시킨다. 이 냉각된 반응 혼합물을 1.3-디사이클로헥실카보디아이미드 0.26g(0.0013몰)을 가한다. 부가 원료후, 반응 혼합물을 실온으로 가온하고, 대략 18시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 여과한다. 여액을 사염화 탄소로 희석하고, 1N 염산 용액, 수산화나트륨 10% 수용액, 물 및 염화나트륨 포화 수용액으로 연속하여 세척한다. 유기상을 무수 황산마그네슘상에서 건조시키고 여과한 다음, 여액을 감압하에 증발시켜 2-클로로-3-[2,4-디클로로-5-(4-디플루오로메틸)-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]-N-(4-클로로페닐)프로피온아미드(표 1의 화합물 23) 0.28g을 오일로서 수득한다.

NMR 및 IR스펙트럼은 목적하는 구조와 일치한다.

[실시예 7]

2-클로로-3-[2-클로로-4-플루오로-5-(4-디플루오로메틸)-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-3-일)페닐]-N-(4-메틸페닐설포닐)프로피온아미드

테트라하이드로푸란 3mI중의 1,1'-카보닐디아이미다졸 0.19g(0.0012몰)의 교반된 용액에 테트라하이드로푸란 5mI중의 (실시예 3 단계 A의 방법으로 1-(5-아미노-4-클로로-2-플루오로페닐)-4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온으로부터 제조한) 2-클로로-3-[2-클로로-4-플루오르-5-(4-디플루오로메틸)-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로피온산 0.45g(0.0012몰)의 용액을 가한다.

반응 혼합물을 테트라하이드로푸란 5mI로 희석한다. 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반하고, 이어서 30분 동안 환류 가열한다. 반응 혼합물을 실온으로 가온한 다음, p-톨루엔-설폰아미드 0.20g(0.0012몰)을 가한다. 혼합물을 대략 10분 동안 교반한 다음, 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔 0.17g(0.0012몰)을 가한다. 생성 혼합물을 실온에서 대략 18시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 디에틸 에테르와 1N 염산 용액 사이에 분배시킨다. 유기상을 물 및 염화나트륨 포화 수용액으로 연속 세척한다. 세척된 유기상을 무수 황산 마그네슘상에서 건조시키 여과하고, 감압하에 여액을 증발시키면 잔사가 남는다. 이 잔사를 실리카겔 상에서 n-헵탄 : 에탄올 : 클로로포름(1:1:1)으로 용출시키면서 컬럼 크로마토그라피로 정제하여 2-클로로-3-[2-클로로-4-플루오로-5-(4-디플루오로메틸)-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]-N-(4-메틸페닐설포닐)프로피온아미드 0.23g(응점 267 내지 269°C, 표 1의 화합물 38)을 고체로서 수득한다.

NMR스펙트럼은 목적하는 구조와 일치한다.

[실시예 8]

에틸 3-[2-클로로-4-플루오로-5-(4-디플루오로메틸)-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로페노에이트

단계 A : 2-(2-클로로-4-플루오로-5-니트로페닐)-1,3-디티안

메틸렌 클로라이드 8-mI중의 2-클로로-4-플루오로-5-니트로벤즈알데하이드 53.2g(0.261몰)의 용액에 1,3-프로판디티올 42.2g(0.390몰)을 가한다. 보론 트리플루오라이드 에테레이트(6.4mI, 0.052몰)를 상기 혼합물에 가한다. 생성 혼합물을 무수 질소대기하 실온에서 대략 48시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 박층 크로마토그라피로 분석하면 아직도 2-클로로-4-플루오로-5-니트로벤즈알데하이드가 존재하기 때문에, 추가의 보론 트리플루오라이드 에테레이트 및 1,3-프로판디티올을 가한다. 생성 혼합물을 5시간 동안 더 교반한다. 반응 혼합물을 수산화 나트륨 5% 수용액 300mI로 희석한다. 유기상을 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 다음 여과한다. 여액을 감압하에 증발시키면 고체 잔사가 남는다. 이 고체를 클로라이드와 n-헵탄의 혼합물에 용해시켜 고체를 결정화시킨다. 이 고체를 여과 제거한 다음, 여액을 감압하에 증발시켜서 고체 56.9g을 수득한다. 이 고체를 NMR 분광 분석한 결과, 상기 고체는 2-(2-클로로-4-플루오로-5-니트로페닐)-1,3-디티안 90% 및 1,3-프로판디티올 10%로 이루어진 것으로 확인되었다.

단계 B : 2-(5-아미노-2-클로로-4-플루오로페닐)-1,3-디티안

아세트산 150mI중의 2-(2-클로로-4-플루오로-5-니트로페닐)-1,3-디티안 20.0g(0.0681몰)의 교반된 혼합물에 테트라하이드로푸란 75mI를 가한다. 철 분말(15.8g, 0.269몰)을 분할하여 가한다. 부가가 원결되었을때, 반응 혼합물을 대략 30분 동안 약 50°C로 가열한다. 반응 혼합물을 빙욕중에서 냉각시킨 다음, 디에틸 에테르로 희석한다. 생성 혼합물을 셀라이트®(Celite®)필터 보조제의 패드를 통하여 여과한다. 여액에 물을 가하고, 유기상을 제거한다. 혼합물이 약염기성으로 될때까지 격렬히 교반하면서 중탄산나트륨수용액을 유기상에 가한다. 수성상을 유기상으로부터 분리시켜 제거한다. 수성상을 디에틸 에테르로 추출한 다음, 추출물을 유기상에 가한다. 이 유기 용액을 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 다음 여과한다. 여액을 감압하에 증발시켜 2-(5-아미노-2-클로로-4-플루오로페닐)-1,3-디티안(응점 : 112 내지 115°C) 13.5g을 고체로서 수득한다.

NMR스펙트럼은 목적하는 구조와 일치한다.

단계 C: 아세트알데하이드 4-클로로-2-플루오로-5-(1,3-디티안-2-일)페닐하이드라존

진한 염산 100mI중의 2-(5-아미노-2-클로로-4-플루오로페닐)-1,3-디티안 10.0g(0.0379몰)의 교반된 차가운 (-5°C) 혼합물에 물 20mI중의 아질산나트륨 2.55g(0.379몰)의 용액을 적가한다. 이 혼합물을 -5°C에서 대략 45분간 교반한다. 진한 염산 30mI중의 염화주석(II) 이수화물 17.1g(0.0758몰)의 용액을 적가한다. 이 혼합물을 1시간 동안 교반한다. 물 200mI중의 아세트알데하이드 5.16g(0.177몰)의 용액을 서서히 가한다. 생성 혼합물을 1시간 동안 교반한다. 이때 침전이 형성된다. 당해 고체를

여과 수거하여 물로 세척한 다음 건조시켜 아세트알데하이드 4-클로로-2-플루오로-5-(1,3-디티안-2-일)페닐하이드라존을 수득한다.

단계 D : 1-[4-클로로-2-플루오로-5-(1,3-디티안-2-일)페닐]-4,5-디하이드로-3-메틸-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온

아세트산 50mI중의 아세트알데하이드 4-클로로-2-플루오로-5-(1,3-디티안-2-일)페닐하이드라존 5.00g(0.0145몰)의 교반된 혼합물에 물 5mI중의 시안화칼륨 1.38g(0.017몰)의 용액을 적가한다. 이 혼합물을 15°C에서 대략 1.5시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 박층 크로마토그라피로 분석한 결과 아세트알데하이드 4-클로로-2-플루오로-5-(1,3-디티안-2-일)페닐하이드라존의 존재가 확인되는 경우, 시안화칼륨 수용액을 추가로 가할 수 있다. 온도를 15°C로 유지하면서, 차아염소산나트륨 5% 수용액 30mI를 가한다. 이 혼합물을 15°C에서 대략 1시간동안 교반한다. 용매를 감압하에 증류제거하면 잔사가 남는다. 이 잔사를 에틸 아세테이트에 용해시킨 다음, 중탄산나트륨 포화수용액, 물 및 염화나트륨 포화수용액으로 연속하여 세척한다. 세척된 유기 용액을 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 다음 여과한다. 여액을 감압하에 증발시켜 1-[4-클로로-2-플루오로-5-(1,3-디티안-2-일)페닐]-4,5-디하이드로-3-메틸-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온을 수득한다.

단계 E : 1-[4-클로로-2-플루오로-5-(1,3-디티안-2-일)페닐]-4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온

무수 N, N-디메틸포름아미드 30mI중의 1-[4-클로로-2-플루오로-5-(1,3-디티안-2-일)페닐]-4,5-디하이드로-3-메틸-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온 2.5g(0.0072몰) 및 무수 탄산나트륨 3.0g(0.022몰)의 교반된 혼합물은 무수 질소대기하 90°C에서 가열한다. 반응 플라스크상에 정치된 드라이아이스/아세톤 응축기종에서 개스의 환류가 보일때까지 클로로디플루오로메탄 개스를 혼합물속으로 버블링시킨다. 대략 1시간후, 반응 혼합물을 냉각시킨 다음 차가운 물 약 300mI에 쓴아부어 침전을 형성시킨다. 이 고체를 여과수거 하고, 물로 세척한 다음 건조시켜 1-[4-클로로-2-플루오로-5-(1,3-디티안-2-일)페닐]-4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온을 수득한다.

단계 F : 1-[4-클로로-2-플루오로-5-포르밀페닐]-4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온

아세톤 25mI 및 아세토나이트릴 25mI중의 1-[4-클로로-2-플루오로-5-(1,3-디티안-2-일)페닐]-4,5-디하이드로-3-메틸-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온 2.0g(0.0051몰)의 혼합물을 아세토나이트릴 80mI 및 물 20mI중의 N-브로모숙신아미드 5.5g(0.031몰)의 교반된 차가운(0°C) 용액에 서서히 가한다. 반응 혼합물을 0°C에서 약 1시간 동안 교반한다. 종아황산나트륨 포화 수용액 대략 15mI를 가한다. 메틸렌 클로라이드 25mI 및 n-헵탄 25mI의 혼합물을 가한 다음, 혼합물을 분리 깔대기내에 진탕시킨다. 유기상을 제거하여 중탄산나트륨 포화수용액, 물 및 염화나트륨 포화수용액으로 연속하여 세척한다. 세척된 유기상을 무수 황산마그네슘상에서 건조시켜 여과한다. 여액을 감압하에 증발시켜 잔사를 수득한다. 이 잔사를 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그라피로 정제하여 1-(4-클로로-2-플루오로-5-포르밀페닐)-4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온을 수득한다.

단계 G : 에틸 3-[2-클로로-4-플루오로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로페노에이트

톨루엔 15mI중의 1-(4-클로로-2-플루오로-5-포르밀페닐)-4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-1,2,4-트리아졸-5(1H)-온 1.0g(0.0034몰)의 교반된 용액에(카브에톡시-메틸렌) 트리페닐포스포란 1.2g(0.0034몰)을 가한다. 반응 혼합물을 실온에서 약 3시간 동안 교반한 다음, 약 5시간 동안 환류 가열한다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 디에틸 에테르로 희석한다. 이 혼합물을 물, 1N 염산, 중탄산나트륨포화수용액 및 염화나트륨 포화수용액으로 연속하여 세척한다. 세척된 유기상을 무수 황산 마그네슘상에서 건조시킨 다음 여과한다. 여액을 감압하에 증발시켜 잔사를 수득한다. 이 잔사를 실리카겔상에서 컬럼 크로마토그라피로 정제하여 에틸 3-[2-클로로-4-플루오로-5-(4-디플루오로메틸)-4,5-디하이드로-3-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)페닐]프로페노에이트를 수득한다.

[제초활성]

본 발명 화합물의 제초 활성을 증명하는데 사용된 시현 식물종은 목화[고시피움 힐르수툼(Gossypium hirsutum) var. DPLGI], 콩[클리신 맥스(Glycine max)var. Williams], 옥수수[지아 메이스(Zea mays)var. Pioneer 3732], 밀 [트리티쿰 아에스티비움(Triticum aestivum) var. wheato], 벼[오리자 사티바(Oryza Sativa) var. Labelle], 나팔꽃[아이포메아 라쿠모사(Ipomea lacumosa) 또는 아이포메아 헤데라세 아(Ipomea hederacea)], 개구리자리 (wild mustard) [브라시카 카베르(Brassica kabrer)], 벨벳 [아부틸론 데오프라스티(Abutilon theophrasti), 농가초(bar-nyardgras)[에키노클로아 크루스-갈리(Echino chloa crus-galli)], 초록색 뚝새풀무리 [세타리 아 비리디스(Setaria viridis)] 및 존슨초(Johnsongrass) [소르그룸 할레펜세(Sorghum halepense)]를 포함한다.

[플랫(Flat)의 제조]

[발아전]

발아전 시험용의 대상 제초제 각각에 대한 각각의 적용 비율을 위한 2개의 1회용 섬유 플랫(8cm × 15cm × 25cm)를 스텁살균된 모래상 양토를 사용하여 대략 6.5cm 깊이로 채운다. 상기 토양을 레밸링(levelling)시킨 다음, 형판으로 찍어 각각의 플랫내에 길이가 13cm이고 깊이가 0.5cm인 6개의 균등한 간격의 이랑을 만든다. 제1플랫중 5개의 이랑에 면화, 콩, 옥수수, 벼 및 밀의 씨앗을 이식하고 (6번째 이랑은 이식하지 않고 남겨 둔다), 제2플랫의 6개의 이랑에는 개구리자리, 해바라기, 벨벳, 농가초, 뚝새풀무리 및 존슨초의 씨앗을 이식한다. 다시 형판을 사용하여 씨앗들을 그 자리에 단단하게 박는다. 덮는 흙인모래 및 모래상 양토를 대략 0.5cm깊이로 동일 비율로 각각의 플랫의 상부에 균일하게 덮는다. 1차로 플랫에 물을 준 다음, 아래에 기술하는 바와 같이 시험 화합물의 용액을 분

무한다.

[발아후]

또한, 각각의 대상 제초제에 대한 각각의 적용 비율을 위한 2개의 플랫을 발아후 적용을 위해 제조 한다. 발아후 플랫 용의 발아후 플랫을 상기 논의된 방법과 동일하게 제조한다. 제조된 플랫에 8 내지 11시간 동안 물을 준 다음, 발아된 시험 식물의 잎에 아래 기술된 바와 같은 시험 화합물을 분무 한다.

[제초제의 적용]

발아전 및 발아후 시험시에, 대상 제초제는 수성 아세톤 용액으로서 통상 8.0kg/ha 및/또는 그들의 약수, 즉, 4.0kg/ha, 2.0kg/ha등에 상당하는 비율로 적용시킨다.

4개의 플랫(발아전 2개, 발아후 2개)을 함께 놓고 적당량의 시험 화합물을 함유하는 시험 용액 30ml를 분무한다. 즉, 4개의 플랫 각각에 대략 7.5ml의 시험용액을 분무시킨다. 발아전 적용방법은 토양 표면에 분무한다. 발아후 적용법은 잎에 분무한다. 상기 처리후, 2개의 발아전 플랫의 토양 표면에 대략 2중 동안 규칙적으로 물을 주고, 그때에 식물독성 데이터를 기록한다. 발아후 시험에서는, 잎을 처리한 후 24시간 동안 건조시키고, 대략 2주 동안 규칙적으로 물을 준 다음, 식물 독성을 기록 한다.

[시험 용액의 제조]

상술한 크기의 플랫에 대하여, 활성성분의 적용비율 8.0kg/ha는 0.06g 활성성분/플랫(0.24g/4개의 플랫)에 상당한다. 물 및 0.5%(v/v) 소르비탄 모노라우레이트 유화제/가용화제를 함유하는 아세톤의 50 : 50 혼합물 60ml중의 대상 제초제 0.48g의 스톡 용액을 각각 제초제 0.24g을 함유하는 2개의 30ml 분획으로 분할한다. 8.0kg/ha 적용을 위하여, 희석하지 않은 하나의 30ml 분획을 4개의 플랫상에 분무(7.5ml/플랫)시킨다. 스톡 용액의 나머지 30ml 분획을 추가의 수성 아세톤/유화제 혼합물 30ml로 희석하여 대상 제초제 0.24g을 함유하는 용액 60ml를 만든다. 상기와 같이, 이 용액을 대상 제초제 각각 0.12g을 함유하는 2개의 30ml 분획으로 분할한다. 하나의 30ml 분획은 추가의 희석 없이 4.0kg/ha 비율로 4개의 플랫에 적용시킨다. 나머지 30ml 분획은 등량의 수성 아세톤/유화제 혼합물로 더 희석하고, 생성되는 대상 제초제 0.12g을 함유하는 60ml 용액을 대상 제초제 각각 0.06g을 함유하는 2개의 30ml 분획으로 분할한다. 하나의 30ml(0.06g 활성 화합물) 분획을 2.0kg/ha 적용 비율로 사용하고, 다른 하나는 동일한 일련의 희석 기술에 의해 더 낮은 비율의 시험용액의 제조에 사용 한다.

식물 독성 데이터는 % 방제(% control)로서 취한다. % 방제는 문헌["Research Methods in Weed Science", B. Truelove, Ed. : Southern Weed Science Society : Auburn University, Auburn, Alabama, 1977]에 기술된 0 내지 100평점 시스템과 유사한 방법으로 측정한다. 평점 시스템은 다음과 같다:

제초제 평점 시스템

평점%방제	주요방제의 등급	농작물 상태	제초방제 상태
0	효과가 전혀 없음	농작물 감소 또는 피해가 전혀 없음	제초방제 전혀 없음
10		미세한 탈색 또는 발육 부진	매우 빈약한 제초방제
20	미세한 효과	약간의 탈색, 발육부진 및 성장손실	빈약한 제초방제
30		더욱 뚜렷하지만 저속 적이지는 않은 농작물 피해	빈약 내지 부족한 제초방제
40		보통의 피해, 농작물을 일반적으로 회복함	부족한 제초방제
50	보통의 효과	더욱 지속적인 농작물 피해, 회복 불확실	부족 내지 보통의 제초방제
60		지속적인 농작물 피해, 전혀 회복 불가	보통의 제초방제
70		심한 피해 및 성장 손실	다소 만족하지 못한 제초방제
80	심한 효과	농작물 거의 고사, 조금 생존	만족 내지 우수한 제초방제
90		아주 가끔 생존 식물 잔존	매우 우수한 제초방제
100	완전한 효과	농작물 완전히 고사	제초 완전히 고사

본 발명의 각종 화합물에 대한 선택된 적용 비율에서의 제초 데이터는 하기의 표 3 및 표4에서와 같다. 시험 화합물들은 표 1에서의 상응하는 번호와 동일하다. 표 3 및 4에서의 약어 "kg/ha"는 킬로그램/헥타아르를 의미한다.

제초제 적용을 위하여, 활성 화합물은 특히 바람직한 사용을 위해 활성 성분의 분산을 촉진시키기 위하여 당해 분야에서 통상 사용되는 제조 유효량의 보조제 및 담체와 혼합하여 제초성 조서율로 제형화시키며, 독성물질(toxicant)의 적용 제형 및 형태가 주어진 적용시에 물질의 활성에 악영향을 준다는 사실을 인지할 수 있다. 따라서, 농업적인 사용을 위해서는, 본 발명의 제초성 화합물은 목적하는 적용 형태에 따라 비교적 입경이 큰 과립, 수용성 또는 수분산성 과립, 분말상 산재, 습윤성 분말, 유화성 농축물 또는 다른 여러가지의 공지된 제형 형태중의 특정한 형태로서 제형화할 수 있다.

이들 제초성 조성물은 식물의 억제가 필요한 지역에 수-희석된 분무제, 또는 산제 또는 과립으로서 적용시킬 수 있다. 이들 제형들은 활성 화합물을 0.1중량%, 0.2중량% 또는 0.5중량% 정도의 소량 내지 95중량% 이상의 많은 양으로 함유할 수 있다.

산재는 활성성분과, 독성물질용 분산제 또는 담체로서 작용하는 미분된 고체(예:활성), 천연 점토, 규조토, 고운가루(예 : 호두껍질 및 면화씨 가루) 및 기타의 유지 및 무기성 고체와의 자유 유동성 혼합물이며 ; 이를 미분된 고체의 평균 입경은 약 50미크론이다. 본원에서 유용한 전형적인 산재 제형은 제초성 화합물 1.0부 이하 및 활성 99.0부 이상을 함유하는 것이다.

발아전 및 발아후 제초제 모두에 또한 유용한 제형인 습윤성 분말은 물 또는 다른 분산제중에 쉽게 분산되는 미분된 입자의 형태이다. 습윤성 분말은 궁극적으로는 무수 산제로서 또는 수중 유화액 또는 다른 액체로서 토양에 적용시킨다. 습윤성 분말용의 전형적인 담체는 백토, 고령토, 실리카 및 기타의 고흡수성의 쉽게 습윤되는 무기성 희석제를 포함한다. 습윤성 분말은 통상적으로 담체의 흡수성에 의존하여 활성성분약 5 내지 80%를 함유하도록 제조하며, 일반적으로는 또한 소량의 습윤제, 분산제 또는 유학제를 함유하여 분산을 촉진시킨다. 예를들면, 유용한 습윤성 분말 제형은 제초성 화합물 80.8부, 팔매토(Palmetto)의 점토 17.9부 및 리그노설폰산 나트륨 1.0부와 습윤제로서의 설폰화 지방족 폴리에스테르 0.3부를 함유한다. 기타의 습윤성 분말 제형은 다음과 같다 :

<u>성 분</u>	<u>중량%</u>
활성성분	40.00
리그노설폰산나트륨	20.00
애티펄자이트 점토	<u>40.00</u>
총 계	100.00
<u>성 분</u>	<u>중량%</u>
활성성분	90.00
디옥틸나트륨 설포숙시네이트	0.10
합성 미세 실리카	<u>9.90</u>
총 계	100.00
<u>성 분</u>	<u>중량%</u>
활성성분	20.00
알킬나프탈렌설폰산나트륨	4.00
리그노설폰산나트륨	4.00
저점도 매틸 셀룰로오스	3.00
애티펄자이트 점토	<u>69.00</u>
총 계	100.00
<u>성 분</u>	<u>중량%</u>
활성성분	25.00
기재 :	75.00
96% 수화된 알루미늄 마그네슘 실리케이트	
2% 분말화된 리그노설폰산나트륨	
2% 분말화된 음이온성 알킬나프탈렌	
설폰산 나트륨	
총 계	<u>100.00</u>

흔히, 잎상의 분산성 및 식물에 의한 흡수성을 촉진시키기 위하여, 추가의 습윤제 및/또는 오일을 발아후 적용을 위한 탱크-믹스(tank-mix)에 가할 것이다.

제초제 적용에 유용한 다른 제형은 물 또는 다른 분산제에 분산가능한 균일한 액체 또는 페이스트 조성물이고, 주로 제초성 화합물 및 액체 또는 고체 유화제로 이루어질 수 있으며, 또한 크실렌, 중방향족 나프타, 이소포론 또는 다른 비휘발성 유기용매를 함유할 수도 있는 유화성 농축(ECs)이다.

제초제 적용을 위하여, 이들 농축물을 물 또는 다른 액체 담체중에 분산시키고, 통상적으로는 본무액으로서 처리할 영역에 적용시킨다. 필수적인 활성성분의 중량%인 조성물을 적용시키는 방법에 따라 변할 수 있지만, 일반적으로는 제초성 조성을 중량의 0.5 내지 95중량%의 활성성분을 포함한다.

다음의 것들은 유화성 농축물 제형의 특정 예이다:

<u>성 분</u>	<u>중량%</u>
활성성분	53.01
알킬나프탈렌설포네이트와 폴리옥시	6.00
에틸렌 에테르화의 블렌드	
에폭시화된 대두유	1.00
크실렌	<u>39.99</u>
총 계	100.00
<u>성 분</u>	<u>중량%</u>
활성성분	10.00
알킬나프탈렌설포네이트와 폴리옥시	4.00
에틸렌 에테르화의 블렌드	
크실렌	<u>86.00</u>
총 계	100.00

유동성 제형은 활성성분을 액체 담체, 일반적으로는 물중에 혼탁시키는 것을 제외하고는 EC_S 와 유사하다. EC_S 와 유사한 유동화제는 소량의 계면활성제를 포함할 수 있으며, 조성물의 0.5 내지 95중량%, 보통은 10 내지 50중량%의 활성 성분을 함유한다. 적용을 위하여, 유동화제는 물 또는 기타의 액체 부형제로 희석시킬 수 있으며 통상적으로는 처리할 영역에 분무액으로서 적용시킨다.

다음의 것들은 유동성 제형의 특정 예이다 :

<u>성 분</u>	<u>중량%</u>
활성성분	46.00
클로이드성 마그네슘 알루미늄 실리케이트	0.40
알킬나프텔렌설포산나트륨	2.00
파라포름알데하이드	0.10
물	40.70
프로필렌 글리콜	7.50
아세틸렌성 알콜	2.50
크산탄 겸	<u>0.80</u>

<u>총 계</u>	100.00
<u>성 분</u>	<u>중량%</u>
활성성분	45.00
물	48.50
정제된 스펙타이트 점토	2.00
크산탄 검	0.50
알킬나프탈렌설폰산나트륨	1.00
아세틸렌성 알콜	<u>3.00</u>
<u>총 계</u>	100.00

농업적 제형에 사용되는 전형적인 습윤제, 분산제 또는 유화제는 알킬 및 알킬아릴 설포네이트 및 살레이트, 및 그들의 나트륨염 ; 알킬아릴 폴리에테르 알콜 ; 황산화된 고급 알콜 : 폴리에틸렌옥사이드 ; 설폰화된 동물성 및 식물성 오일 ; 설폰화된 석유 : 다가 알콜의 지방산 에스테르 및 이러한 에스테르의 에틸렌옥사이드의 부가 생성물 ; 및 장쇄 머캅탄 및 그의 에틸렌 옥사이드의 부가 생성물을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 많은 다른 형태의 유용한 계면활성제가 시판되고 있다. 사용하는 경우의 계면활성제는 통상적으로 조성물의 1 내지 15중량%를 포함한다.

다른 유용한 제형은 물, 옥수수기름, 케로센, 프로필렌 글리콜 또는 다른 적합한 용매와 같은 비교적 비휘발성 용매중의 활성성분의 간단한 용액 또는 혼탁액을 포함한다. 다음 것들은 특정 혼탁액을 예시한 것이다.

<u>오일 혼탁액</u>	<u>중량%</u>
활성성분	25.00
폴리옥시에틸렌 소르비톨 헥사올레아이트	5.00
고지방성 탄화수소 오일	<u>70.00</u>
<u>총 계</u>	100.00
<u>수성 혼탁액</u>	<u>중량%</u>
활성성분	40.00
폴리아크릴산 증점제	0.30
도데실페놀 폴리에틸렌 글리콜 에테르	0.50
인산이나트륨	1.00
인산나트륨	0.50
폴리비닐 알콜	1.00
물	<u>56.70</u>
<u>총 계</u>	100.00

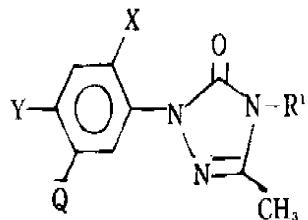
제초제 적용에 유용한 다른 제형은 활성성분이 목적하는 농도로 완전히 용해될 수 있는 용매, 예를 들면 아세톤, 알킬화된 나프탈렌, 크실렌 또는 다른 유기용매중의 활성성분의 간단한 용액을 포함한다. 독성물질이 비교적 거친 입자상에서 운반되는 과립형 제형은 지역적 분포 및 덮개형 동작물 카노피의 침투용으로 특히 유용하다. 활성성분이 프레온 불와 탄화수소와 같은 저비점 분산성 용매 자체의 기화의 결과로서 미분된형태로 분산된 압축식 분무액, 전형적으로는 에어로졸을 사용할 수도 있다. 수용성 또는 수분산성 과립도 또한 본 발명 화합물의 제초제 적용에 유용한 제형이다. 이러한 과립형 제형은 자유 유동성이고 분진이 없으며 쉽게 수-용해되거나 수-흔화될 수 있다. 미합중국 특허 제 3,920,442호에 기술된 가용성 또는 분산성 과립형 제형이 본 발명의 제초성 화합물과 함께 본원에서 유용하다. 농부가 농지에 사용하는 경우, 과립형 제형, 유화성 농축물, 유동가능한 농축물, 액제 등을 물로 희석하여 0.1 또는 0.2% 내지 1.5 또는 2%범위의 활성성분의 농도를 수득할 수 있다.

본 발명의 활성 제초성 화합물은 살충제, 살진균제, 살선충제, 식물 성장조절제, 비료 또는 다른 농업용화학물질과 함께 제형화하고/하거나 함께 적용시킬 수 있으며, 효과적인 토양제초제 뿐만 아니라 농업분야의 선택적인 제초제로서 사용할 수 있다. 단독으로 제형화되거나 다른 농업용 화학물질

과 함께 제형화된 본 발명의 활성 화합물을 적용시키는 경우, 물론 유효량 및 유효농도의 활성 화합물을 사용한다. 예를들어, 옥수수와 같은 농작물을 거의 해치지 않거나 전혀 해치지 않고서도 활엽수(예 : 우엉, 벨벳, 나팔꽃 또는 가지속)를 방제하기 위하여 발아후적으로 적용하는 화합물 5(표 1)은 7g/ha 또는 그 이하 정도로 낮은, 예를들면 7 내지 125g/ha의 양으로 사용할 수 있다. 농지 사용을 위해서는, 제초제의 손실이 있는 경우, 더 높은 적용비율(예:상기한 비율의 4배)로 사용할 수 있다.

본 발명의 활성 제초성 화합물은 다른 제초제와의 혼합물로서 사용할 수 있다. 예를들면, 본 발명 화합물은 클로로아세트아닐리드 제초제[예:2-클로로-N-(2,6-디에틸페닐)-N-(메톡시메틸)아세트아미드(알라클로로, alachlor), 2-클로로-N-(2-에틸-6-메틸페닐)-N-(2-메톡시-1-메틸에틸)아세트아미드(메톨라클로로, metolachlor), 및 N-클로로아세틸-N-(2,6-디에틸페닐)글리신(디메타일-에틸, diethyl-ethyl)] ; 벤조티아디아지는 제초제[예 : 3-(1-메티에틸)-(1H)-2,1,3-벤조티아디아진-4-(3H)-온-2,2,-디옥사이드(벤타존, bentazon) ; 트리아진 제초제[예 : 6-클로로-N-에틸-(1-메틸에틸)-1,3,5-트리아진-2,4-디아민(아트라진, atrazine) 및 2-[4-클로로-6-(에틸아미노)-1,3,5-트리아진-2-일[아미노-2-메틸프로판나이트릴(시아나진, cyanazine)] ; 디니트로아닐린 제초제[예 : 2,6-디니트로-N, N-디프로필-4-(트리플루오로메틸)벤젠아민(트리플루랄린, trifluralin)] ; 아릴우레아 제조체[예 : N'-(3,4-디클로로페닐)-N, N-디에틸우레아(디우론, diuron) 및 N, N-디에틸-N'-[3-(트리플루오로메틸)페닐]우레아(플루오메투론, fluometuron)] ; 및 2-[(2-클로로페닐)메틸]-4,4-디메틸-3-이속사졸리디논과 같은 공지된 제초제 등량 또는 더 많은 양과 혼합할 수 있다.

[표 1]



화합물번호	X	Y	O	R ¹
1	Cl	Cl	CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₃	CHF ₂
2	Cl	Cl	CH ₂ CH(Cl)CO ₂ H	CHF ₂
3	Cl	Cl	CH ₂ CH(Cl)CO ₂ CH ₃	CHF ₂
4	Cl	Cl	CH ₂ CH(Cl)CO ₂ C ₂ H ₅	CHF ₂
5	F	Cl	CH ₂ CH(Cl)CO ₂ C ₂ H ₅	CHF ₂
6	Cl	Cl	CH ₂ CH(Br)CO ₂ C ₂ H ₅	CHF ₂
7	Cl	Cl	CH ₂ CH(Cl)CO ₂ CH(CH ₃) ₂	CHF ₂

8	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	CHF ₂
9	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	CHF ₂
10	Cl	Cl	$\text{CH}(\text{Br})\text{CH}(\text{Br})\text{CO}_2\text{CH}_3$	CHF ₂
11	Cl	Cl	$\text{CH}(\text{Br})\text{CH}(\text{Br})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CHF ₂
12	Cl	Cl	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CHF ₂
13	F	Cl	$\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	CHF ₂
14	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$	CHF ₂
15	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_3$	CHF ₂
16	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CHF ₂
17	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{사이클로프로필}$	CHF ₂
18	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	CHF ₂
19	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CN}$	CHF ₂
20	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHOH}$	CHF ₂
21	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHOCH}_3$	CHF ₂
22	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$	CHF ₂
23	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4-4-\text{Cl}$	CHF ₂
24	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{Cl}$	CHF ₂
25	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHSO}_2\text{CH}_3$	CHF ₂
26	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{Cl}$	CHF ₂
27	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CH}_3$	CHF ₂
28	F	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	CHF ₂
29	F	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{사이클로프로필}$	CHF ₂
30	F	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CN}$	CHF ₂
31	F	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$	CHF ₂
32	F	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHSO}_2\text{CH}_3$	CHF ₂
33	F	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHSO}_2\text{CF}_3$	CHF ₂
34	F	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{G}_4-2-\text{Cl}$	CHF ₂
35	F	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4-3-\text{Cl}$	CHF ₂
36	F	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{Cl}$	CHF ₂
37	F	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHSO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	CHF ₂
38	F	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CH}_3$	CHF ₂
39	Cl	Cl	$\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ (트랜스)	CHF ₂
40	Cl	Cl	$\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (트랜스)	CHF ₂
41	F	Cl	$\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (트랜스)	CHF ₂
42	Cl	Cl	$\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (트랜스)	CHF ₂
43	F	Cl	$\text{CH}=(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ (트랜스)	CHF ₂
44	Cl	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CN}$	CHF ₂
45	F	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{CH}_3$	CHF ₂

46	F	Cl	CH ₂ CH(Cl)COOH	CHF ₂
47	Cl	Cl	CH ₂ CH(Cl)COCH ₃	CHF ₂
48	Cl	Cl	CH ₂ CH(Cl)CONHCH ₂ CH ₂ CH ₃	CHF ₂
49	Cl	Cl	CH ₂ CH(Cl)CONHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CHF ₂
50	Cl	Cl	CH ₂ CH(Cl)CONHCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	CHF ₂
51	Cl	Cl	CH ₂ CH(Cl)CONH - 사이클로펜틸	CHF ₂
52	Cl	Cl	CH=CHCONH - 사이클로펜틸(트랜스)	CHF ₂
53	Cl	Cl	CH=CHCONHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (트랜스)	CHF ₂
54	Cl	Cl	CH=CHCONHCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ (트랜스)	CHF ₂
55	F	Cl	CH=CHCO ₂ CH ₃ (시스/트랜스 믹스)	CHF ₂
56	F	Cl	CH ₂ CH(Cl)CO ₂ CH(CH ₃) ₂	CHF ₂
57	Cl	Cl	CH ₂ CH(Cl)CONHCH(CH ₃) ₂	CHF ₂
58	Cl	Cl	CH=CHCONHCH(CH ₃) ₂ (트랜스)	CHF ₂
59	Cl	Cl	CH ₂ CH(Cl)CONHC ₂ H ₅	CHF ₂
60	Cl	Cl	CH=CHCONHC ₂ H ₅ (트랜스)	CHF ₂
61	F	Cl	CH ₂ CH(Cl)CHO	CHF ₂
62	F	Cl	CH ₂ CH(Cl)CO ₂ Ca 1/2*	CHF ₂
63	F	Cl	CH ₂ CH(Cl)CO ₂ K	CHF ₂
64	F	Cl	CH ₂ CH(Cl)CO ₂ NH(C ₂ H ₅) ₃	CHF ₂
65	Cl	Cl	CH ₂ CH(Cl)CO ₂ CH ₃	CF ₂ CHF ₂
66	F	Cl	CH ₂ CH(Cl)CO ₂ CH ₃	CF ₂ CHF ₂
67	F	Cl	CH ₂ CH(Cl)CO ₂ C ₂ H ₅	CF ₂ CHF ₂
68	F	Cl	CH ₂ CH(Cl)(CH ₃)CO ₂ CH ₃	CF ₂ CHF ₂
69	Cl	Cl	CH ₂ CH(Cl)CO ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₃	CHF ₂
70	Cl	Cl	CH ₂ CH(Br)CO ₂ CH ₃	CHF ₂
71	F	Cl	CH ₂ CH(Cl)CO ₂ Na	CHF ₂
72	Cl	Cl	CH ₂ CH(Cl)C(O)NHSO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CHF ₂
73	Cl	Cl	CH=CHCO ₂ H(트랜스)	CHF ₂
74	Cl	Cl	CH=CHC(O)NH ₂ (트랜스)	CHF ₂

* 2당량의 산 잔기를 함유하는 칼슘염

[표 2]

측정된 용점

화합물 번호	용점(°C)	화합물 번호	용점(°C)
1	70~73	38	267~269분해
2	138~141	39	148~151
3	오일	40	140~141
4	오일	41	119~122

5	오일	42	101-105
6	오일	43	96-98
7	오일	44	오일
8	오일	45	오일
9	오일	46	>280
10	고체	47	오일
11	58-60	48	오일
12	오일	49	오일
13	오일	50	오일
14	164-167	51	153.5-155
15	포움(foam)*	52	162-164
16	오일	53	74-76
17	139-143	54	85-88
18	오일	55	오일상 고체
19	155-157	57	포움*
20	포움*	58	188-191
21	포움*	59	141-142
22	오일	60	81-83
23	오일	62	>280
24	오일	63	195분해
25	포움*	64	오일
26	포움*	65	오일
27	포움*	66	오일
28	오일	67	오일
29	포움*	68	오일
30	158-160	69	오일
31	125-127	70	오일
34	포움*	71	173-174
35	오일	72	오일
36	포움*	73	210-212
37	포움*	74	180-184

[표 3]

발아진 제초 활성 (% 방제)

화합물 번호 비율(kg/ha) 시험종	1 0.5	2 0.5	3 0.5	4 0.5	5 0.5	6 0.5	7 0.5	8 0.5	9 0.5	10 0.5	11 0.5	12 0.5	13 0.5	14 0.5	15 0.5	16 0.5	17 0.5	18 0.5	19 0.5	20 0.5	21 0.5	22 0.5
면화	0	90	50	70	90	30	90	80	80	5	10	50	30	90	80	80	60	70	20	40		
콩	0	0	5	5	0	5	0	0	0	10	0	0	0	95	95	90	100	90	50	5		
옥수수	30	10	10	10	5	10	15	10	10	0	20	40	10	95	95	95	95	90	80	85		
벼	60	10	5	15	10	5	15	5	30	15	40	30	5	95	95	95	90	90	60	30		
밀	5	0	5	10	20	0	0	0	5	15	40	30	20	95	95	95	100	95	95	90		
해바라기	50	100	95	100	100	50	90	40	100	30	50	100	100	100	95	70	100	95	100	95		
개구리자리	70	90	100	100	100	60	100	90	95	100	100	95	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
별빛	95	100	100	100	100	100	95	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
농가초	30	5	70	40	20	0	50	5	70	85	100	95	60	100	95	95	100	90	95	100		
초록색 뚜새풀무리	50	10	85	5	5	0	50	10	30	100	95	100	5	100	100	100	100	100	95	100		
존순초	50	30	50	70	40	5	20	60	85	50	90	85	30	100	100	95	100	95	100	95		

화합물 번호 비율(kg/ha) 시험종	23 0.5	24 0.5	25 0.5	26 0.5	27 0.5	28 0.25	29 0.5	30 0.25	31 0.5	33 0.25	34 0.25	36 0.25	37 0.25	39 0.5	40 0.5	41 0.5	42 0.5	43 0.5	48 0.25	49 0.25
면화	15	30	80	85	10	0	100	80	70	10	95	30	70	30	10	20	90	5	20	15
콩	5	10	5	5	5	0	100	80	100	0	0	0	5	10	15	0	5	5	70	20
옥수수	0	5	80	50	70	5	100	85	95	15	5	15	30	30	30	10	5	10	80	40
벼	5	5	40	40	40	5	100	95	85	0	5	5	40	60	40	10	15	10	40	15
밀	0	5	85	50	70	15	100	95	95	5	5	10	15	10	5	30	5	10	80	20
해바라기	15	50	100	80	85	20	100	100	100	85	100	100	100	5	20	95	20	80	50	20
개구리자리	95	100	100	100	100	50	100	100	100	90	95	100	100	95	100	100	80	100	100	50
별빛	100	100	100	100	100	100	100	100	100	95	95	100	100	95	100	100	10	100	100	100
농가초	5	70	70	15	80	40	100	80	100	5	5	90	30	80	90	10	20	50	95	85
초록색 뚜새풀무리	95	100	95	60	95	0	100	100	100	5	0	85	0	100	100	70	50	100	100	100
존순초	20	50	80	50	70	20	100	85	95	15	10	10	30	95	30	20	20	40	95	70

화합물 번호 비율(kg/ha) 시험종	50	51	52	53	54	57	58	59	60	62	63	64	65	66	67	68	69	70	72	73	74
	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.125	0.125	0.125	0.125	0.0625	0.0625	0.0625	0.25	0.25	0.25	0.25	0.5
면화	10	20	20	40	15	80	15	70	5	80	50	70	15	0	10	0	50	5	5	0	5
콩	50	30	10	10	40	90	80	90	15	0	30	0	10	0	0	0	15	0	5	0	10
옥수수	70	80	30	30	20	95	50	90	30	0	0	0	5	5	0	0	15	100	10	0	50
벼	10	15	0	5	5	70	60	90	50	30	50	30	20	5	0	0	15	0	10	0	70
밀	50	40	5	10	20	95	70	90	30	5	5	5	0	0	5	0	5	0	5	0	40
해바라기	70	60	30	30	60	80	70	85	50	100	90	100	80	100	50	5	95	20	40	5	20
개구리자리	100	80	100	95	100	100	100	60	100	100	100	70	0	50	10	30	0	95	0	100	
婊랫	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	95	50	0	100	90	100	0	95	
농가초	95	95	5	15	20	95	40	100	80	70	50	60	10	10	5	0	15	0	30	5	70
초록색 뚝새풀무리	100	100	80	95	95	100	100	100	100	40	80	70	50	0	0	5	0	0	60	0	95
존순초	80	95	15	60	70	95	70	100	95	30	30	60	40	5	0	0	15	0	30	0	95

[표 4]

발아후 제초 활성 (% 방제)

화합물 번호 비율(kg/ha) 시험종	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	22
	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
면화	95	100	100	90	100	100	100	100	100	95	100	100	100	100	100	95	100	100	100	100	100
콩	50	40	60	80	80	40	80	50	95	60	40	60	70	85	95	80	100	80	90	50	
옥수수	50	30	60	50	50	40	40	40	50	50	50	70	50	70	90	80	100	70	95	85	
벼	20	30	40	50	60	15	40	20	20	20	15	50	50	30	90	70	95	80	80	40	
밀	30	40	20	50	80	30	40	40	20	40	30	95	90	90	80	80	100	90	100	80	
해바라기	90	95	100	100	100	90	100	100	100	90	90	100	100	100	100	100	100	95	100	100	
개구리자리	80	95	100	100	100	95	100	100	95	70	95	100	100	95	85	100	85	80	80	80	
婊랫	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
농가초	50	30	70	85	90	20	60	40	20	70	90	95	95	95	100	100	95	70	60	85	
초록색 뚝새풀무리	50	15	95	50	100	15	30	40	15	40	50	85	100	95	100	95	100	90	90	90	
존순초	30	ND	80	ND	70	10	40	30	40	ND	ND	95	70	ND	90	85	95	80	95	95	

화합물 번호 비율(kg/ha) 시험종	23	24	25	26	27	28	29	30	31	33	34	36	37	39	40	41	42	43	48	49	50	
	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.25	0.5	0.25	0.5	0.25	0.25	0.25	0.25	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.25	0.25		
면화	70	100	100	100	100	80	100	100	100	100	100	100	100	70	90	100	100	100	100	100		
콩	40	80	70	90	80	60	95	85	85	80	60	40	70	40	40	95	40	100	80	70	80	
옥수수	60	60	85	60	85	80	100	80	70	50	30	60	70	70	50	70	70	100	80	30	80	
벼	25	10	60	40	60	50	95	70	60	15	20	10	40	40	40	15	70	15	60	40	20	40
밀	30	20	60	40	80	60	100	100	100	20	50	20	20	30	40	70	15	95	40	15	20	

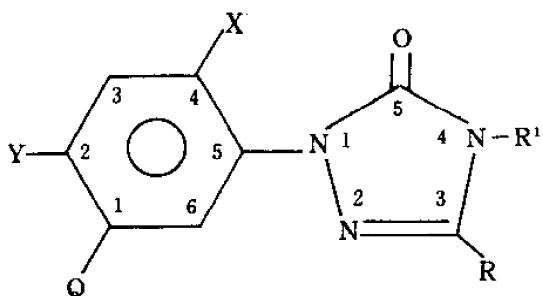
해바라기	90	100	100	100	100	85	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	95	100		
개구리자리	80	80	100	95	100	90	100	100	100	100	100	100	100	80	100	90	100	90	70	80	
별꽃	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	95	100	100	100	100	100	100		
농가초	20	40	30	70	30	30	100	50	95	30	60	90	50	70	80	95	5	95	95	50	70
초록색 뚝새풀무리	40	80	70	95	60	95	100	100	95	15	70	100	5	80	40	100	10	100	100	85	100
준수초	40	60	100	60	80	60	100	95	95	20	50	30	30	85	ND	80	60	70	90	80	85

화합물 번호 비율(kg/ha) 시험종	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	72	73	74
면화	100	95	100	95	90	90	100	90	90	95	80	95	90	95	90	95	40	90	80	100	60	85	
콩	95	50	50	70	90	90	90	95	70	50	50	90	40	40	50	80	50	50	30	30	30	30	85
옥수수	40	60	40	50	90	50	100	50	70	60	90	40	70	70	60	70	20	70	60	60	60	60	60
벼	15	15	30	30	80	40	95	60	5	10	10	30	30	50	5	20	5	15	10	10	30	30	30
밀	15	10	15	30	95	60	95	40	10	10	10	40	20	40	10	15	10	30	10	50			
해바라기	70	50	50	70	100	90	100	90	100	100	100	100	100	100	100	70	100	90	100	30	80		
개구리자리	70	95	80	100	95	100	100	100	80	70	85	60	70	100	10	20	50	90	40	95			
별꽃	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	95	100	100	100	10	100		
농가초	15	15	10	15	95	60	100	20	50	40	60	70	30	70	15	30	30	10	30	90			
초록색 뚝새풀무리	60	100	50	90	100	90	100	40	20	0	15	20	15	70	15	50	30	70	70	80			
준수초	20	5	10	50	95	95	100	100	20	40	20	60	10	40	10	30	20	20	15	--			

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식의 제초성 화합물을 또는 Q'가 CO_2H 인 하기 일반식 화합물의 염기-부가염.



상기식에서, R은 할로겐 또는 저급 알킬이며, R^1 은 할로알킬이고, X는 H, 할로겐, 알킬, 할로알킬, 알콕시 또는 니트로이며, Y는 H, 할로겐, 알킬, 알콕시, 할로알킬, 할로 저급 알킬 실파닐 또는 할로 저급 알콕시이고, Q는 $-\text{CH}(\text{R}_2)\text{C}(\text{R}_3)(\text{R}_4)\text{Q}'$ 또는 $-\text{CH}=\text{C}(\text{R}_4)\text{Q}'$ 이며, R^2 는 H 또는 할로겐이고, R^3 는 할로겐이며, R^4 는 H 또는 저급 알킬이고, Q' 는 CO_2H , CO_2R^5 , $\text{CON}(\text{R}^6)(\text{R}^7)$, CN, CHO 또는 $\text{C}(\text{O})\text{R}^5$ 이며, R^5 는 알킬, 알콕시카보닐알킬, 사이클로알킬, 벤질, 클로로벤질, 알킬벤킬 또는 할로알킬벤질이고, R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 H; 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 페닐, 벤질 또는 SO_2R^6 (이때, R^6 은 H가 아니다)인 라디칼; 또는 할로겐, 알킬 또는 시아노에 의해 치환된 상기 라디칼들중의 하나이며, 단, 알킬, 알케닐 또는 알키닐 잔기는 6개 이만의 탄소원자를 가지며, 사이클로 알킬 잔기는 3 내지 7개의 탄소원자를 갖는다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, R0이 CH_3 이며; R^1 은 CHF_2 이고; X는 F 또는 C_1 이며, Y가 C_1 또는 Br인 화합물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, Q가 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_1)\text{COOR}^5$ 이며, R^5 가 저금 알킬인 화합물

청구항 4

제 1 항에 있어서, R^5 가 에틸이고, X는 F이여, Y가 C₁인 화합물.

청구항 5

제 2 항에 있어서, Q가 $\text{CH}=\text{CHQ}'$ 인 화합물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, Q가 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_1)\text{Q}'$ 인 화합물.

청구항 7

제초 유효량의 제 1 항의 화합물과 적합함 담체와의 혼합물을 포함하는 제초성 조성물.

청구항 8

제초 유효량의 제 3 항의 화합물과 적합함 담체와의 혼합물을 포함하는 제초성 조성물.

청구항 9

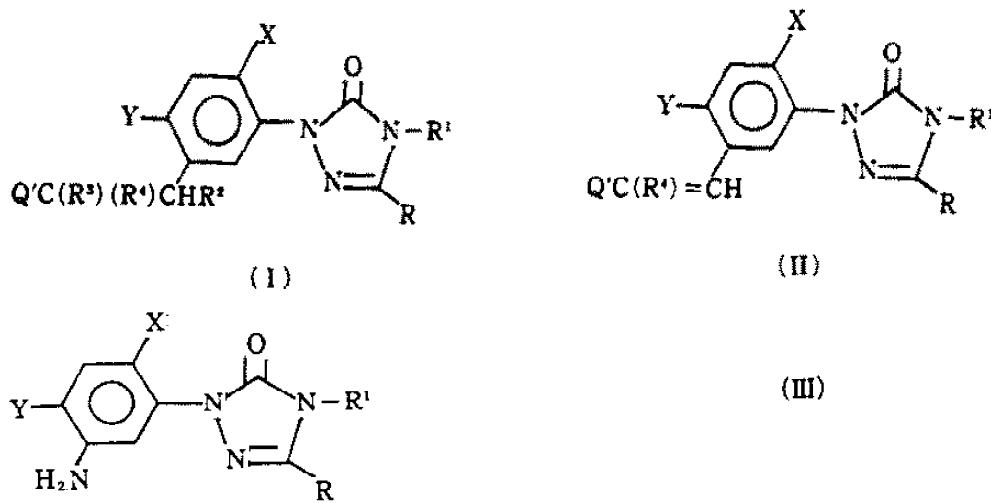
세초 유효량의 제 5 항의 화합물과 적합함 담체와의 혼합물을 포함하는 제초성 조성물.

청구항 10

제초 유효량의 제 6 항의 화합물과 적합함 담체와의 혼합물을 포함하는 제초성 조성물.

청구항 11

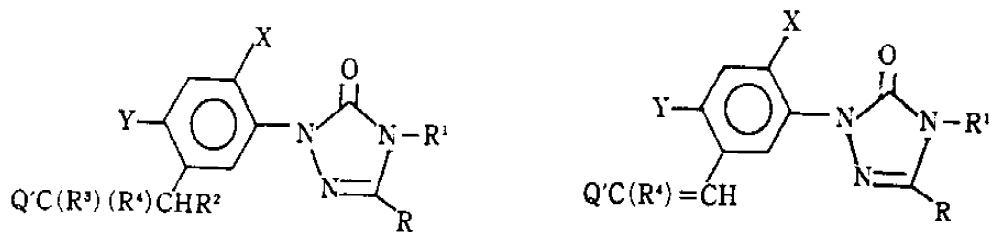
하기 일반식(III)이 화합물을 미어웨인(Meerwein)아릴화 반응에 따라 일반식 $\text{CH}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^4)(\text{Q}')$ (여기서, R^2, R^4 및 Q' 는 하기 정의되는 바와 같다)의 화합물과 반응시킴을 특징으로 하는 하기 일반식(I) 또는 (II) 화합물의 제조방법.



상기식에서, Q' 는 CO_2H , CO_2R^5 , $\text{CON}(\text{R}^5)(\text{R}^7)$, CN , CHO 또는 $\text{C}(\text{O})\text{R}^5$ 이며, X는 H, 할로젠, 알킬, 할로알킬, 알콕시 또는 니트로이고, Y는 H, 할로겐, 알킬, 할콕시, 할로알킬, 할로 저금 알킬 설피닐 또는 할로 저금 알콕시이며, R은 할로겐 또는 저금 알킬이며, R^1 은 할로알킬이고, R^2 는 H 또는 할로겐이며, R^3 는 할로겐이고, R^4 는 H 또는 저금 알킬이고, R^5 는 알킬, 할콕시카보닐알킬, 사이클로알킬 또는 아르알킬이고, R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 H; 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 알키닐, 할콕시, 페닐, 벤질 또는 SO_2R^6 인 라디칼이거나; 또는 할로겐, 알킬 또는 시아노에 의해 치환된 상기 라디칼중의 하나이며, 단, 알킬, 알케닐 또는 알키닐 잔기는 6개 미만의 탄소원자를 가지며, 사이클로알킬 잔기는 3 내지 7개의 탄소원자를 갖는다.

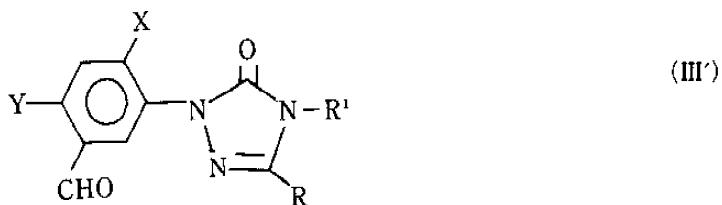
청구항 12

하기 일반식(III')의 화합물을 위티그(Wittig) 반응에 따라 알킬리덴이 일반식 $=\text{C}(\text{R}^4)\text{Q}'$ (여기서, R^4 및 Q' 는 하기 정의 되는 바와 같다)를 갖는 알킬리덴 포스포란 또는 P 원자에 직접 부착된 일반식 $-\text{CH}(\text{R}^4)\text{Q}'$ (여기서, R^4 및 Q' 는 하기 정의되는 바와 같다)의 그룹을 갖는 포스포네이트 일리드와 반응시킴을 특징으로 하는, 하기 일반식(I) 또는 (II) 화합물의 제조방법.



(I)

(II)

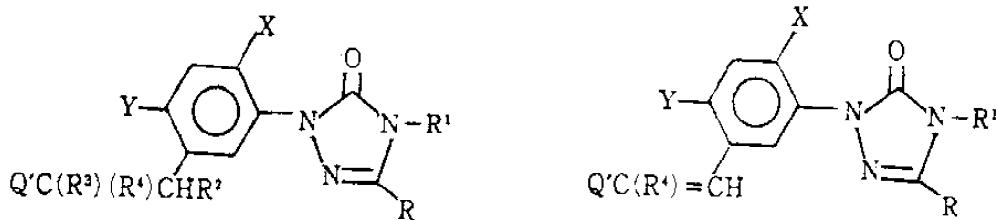


(III')

상기식에서, Q' 는 CO_2H , CO_2R^5 , $\text{CON}(\text{R}^5)(\text{R}^7)$, CN , CHO 또는 C(O)R^5 이며, X 는 H , 할로겐, 알킬, 할로알킬, 알콕시 또는 니트로이고, Y 는 H , 할로겐, 알킬, 알콕시, 할로알킬, 할로 저급 알킬 실피닐 또는 할로 저급 알콕시이며, R 는 할로겐 또는 저급 알킬이며, R^1 은 할로알킬이고, R^2 는 H 또는 할로겐이며, R^3 는 할로겐이고, R^4 는 H 또는 저급 알킬이고, R^5 는 알킬, 알콕시카보닐알킬, 사이클로알킬 또는 아르알킬이고, R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 H ; 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 페닐, 벤질 또는 SO_2R^6 인 라디칼이거나; 또는 할로겐, 알킬 또는 시아노에 의해 치환된 상기 라디칼들중의 하나이며, 단, 알킬, 알케닐 또는 알키닐 잔기는 6개 미만의 탄소원자를 가지며, 사이클로알킬 잔기는 3 내지 7개의 탄소원자를 갖는다.

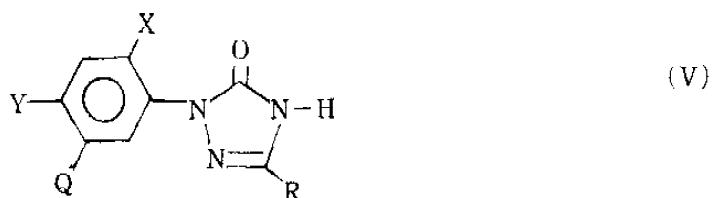
청구항 13

하기 일반식(V)의 화합물을 염기의 존재하에 승온에서 일반식 R^1-X^1 (여기서, R^1 은 하기 정의되는 바와 같으며; X^1 은 Cl , Br , I 또는 아릴설포닐옥시이다)과 반응시킴을 특징으로 하는, 하기 일반식 (I) 또는 (II) 화합물의 제조방법.



(I)

(II)



상기식에서, Q' 는 CO_2H , CO_2R^5 , $\text{CON}(\text{R}^5)(\text{R}^7)$, CN , CHO 또는 C(O)R^5 이며, X 는 H , 할로겐, 알킬, 할로알킬, 알콕시 또는 니트로이고, Y 는 H , 할로겐, 알킬, 알콕시, 할로알킬, 할로 저급 알킬 실피닐 또는 할로 저급 알콕시이며, R 는 할로겐 또는 저급 알킬이며, R^1 은 할로알킬이고, R^2 는 H 또는 할로겐이며, R^3 는 할로겐이고, R^4 는 H 또는 저급 알킬이고, R^5 는 알킬, 알콕시카보닐알킬, 사이클로알킬 또는 아르알킬이고, R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 H ; 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 알키닐. 알

록시, 페닐, 벤질 또는 SO_2R^6 인 라디칼이거나 ; 또는 할로겐, 알킬 또는 시아노에 의해 치환된 상기 라디칼들중의 하나이며, 단, 알킬, 알케닐 또는 알키닐 잔기는 6개 미만의 탄소원자를 가지며, 사이클로알킬 잔기는 3 내지 7개의 탄소원자를 갖는다.

청구항 14

제3항에 있어서, X가 Cl이고, Y가 Cl이며, R^5 가 메틸인 화합물.

청구항 15

에틸 2-클로로-3-[2-클로로-4-플루오로-5-(4-디플루오로메틸-4,5-디하이드로-3-메틸-5 - 옥소 -1H -1,2,4 - 트리아졸 -1-일)페닐]프로피오네이트.

청구항 16

제초 유효량의 제15항의 화합물과 적합한 담체와의 혼합물을 포함하는 제초성 조성물.