

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁷ A01N 33/16	(11) 공개번호 특2001-0052014
	(43) 공개일자 2001년06월25일
(21) 출원번호 10-2000-0071532	
(22) 출원일자 2000년11월29일	
(30) 우선권주장 60/167756 1999년11월29일 미국(US)	
(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트 스타르크, 카르크	
(72) 발명자 독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38 뉴톤, 트레버	
(74) 대리인 독일데-55270슈바벤하임프라이덴스트라쎄20 발트루샤트, 헬머트, 시에그프리이드 독일데-55444슈베펜하우젠데이어스트라쎄10-12 장수길, 김영	

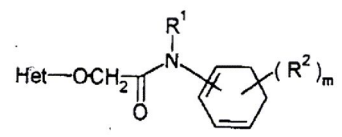
심사청구 : 없음

(54) 제초제 N-시클로헥사디에닐 헤테로아릴옥시아세타미드

요약

본 발명은 하기 화학식 (1)의 신규한 화합물 및 각종 농업적인 방법으로 이용될 수 있는 활성성분으로서 상기 화합물을 함유하는 제초제 조성물에 관한 것이다:

화학식 1



상기식에서,
Het는 임의로 치환된, 임의로 벤조융합된 질소 함유 5 또는 6원 헤테로방향족기를 나타내고,
R¹은 알킬, 알콕시알킬 또는 시클로알킬기를 나타내고,
R²는 각각 독립적으로 알킬 또는 알케닐기를 나타내고,
m은 0 또는 1 내지 6의 정수를 나타낸다.

색인어

제초제, 제초제 조성물

명세서

발명의 상세한 설명

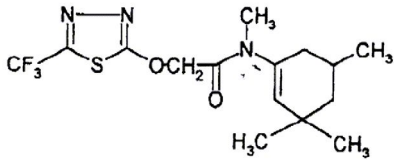
발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 어떤 신규한 헤테로아릴옥시아세트산 N-알케닐아미드, 이러한 조성물의 제법, 이러한 화합물을 함유하는 제초제 조성물 및 이러한 화합물을 사용하여 원하지 않는 식물 성장을 억제하는 방법에 관한 것이다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

미국 특허 제4,585,471호는 제초제로서 유용한 하기 화학식을 갖는 화합물을 개시하고 있다.



유럽특허출원 EP 제0 005 501호는 아미도 질소원자가 수소원자 및(또는) 임의로, 알킬, 알케닐, 알킬닐, 시클로알킬 또는 아릴기로 치환된 제초제 벤조융합된 옥사졸-2-일 및 티아졸-2-일-옥시아세타미드를 개시하고 있다.

유럽특허출원 EP 제0 165 537호는 아미도 질소원자가 1 또는 2개의 아릴기, 1개의 시클로헥스-1-에닐, 1개의 시클로헥스-3-에닐 또는 1개의 비닐기로 치환된 벤조융합 옥사졸-2-일 및 티아졸-2-일-옥시아세타미드를 개시하고 있다. 이 화합물은 제초제로서 유용한 것으로서 교시되고 있다.

국제특허출원 W0 제97/08160호는 제초제로서 유용한 N-(1-이소프로필-2-메틸-1-프로페닐)-헤테로아릴옥시아세타미드를 개시하고 있다.

국제특허출원 W0 제99/25702호는 아미도 질소원자가 시클로헥세닐기로 치환된 제초제 헤테로아릴옥시아세타미드를 개시하고 있다.

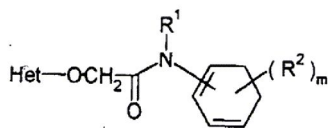
그러나, 이들 문헌중 어느 문헌도 아미도 질소원자가 시클로헥사디에닐 부분에 부착된 헤테로방향족 옥시아세타미드를 개시하고 있지 않다.

공지된 헤테로아릴옥시아세타미드중 상당수가 각종 잡초에 대해 상당한 활성을 보이지만, 선택성이 결여되거나 또는 원치 않게 자연계에 잔존한다는 단점이 있다. 본 발명의 N-3,3,5-트리메틸시클로헥사디에닐 헤테로아릴옥시아세타미드는 이러한 단점을 극복한 것이고, 아울러 쉽게 이용가능한 출발물질인 이소포론으로부터 제조가능하다는 장점이 있다. 본 발명에 따른 화합물은 높은 제초 활성과 필요한선택성 및 개선된 토양 분해성을 검하고 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 하기 화학식 (1)의 신규 화합물에 관한 것이다.

<화학식 1>



상기식에서,

Het는 임의로 치환된, 임의로 벤조융합된 질소 함유 5 또는 6원 헤테로방향족기를 나타내고,

R¹은 알킬, 알콕시알킬 또는 시클로알킬기를 나타내고,

R²는 독립적으로 알킬 또는 알케닐기를 나타내고,

m은 0 또는 1 내지 6의 정수를 나타낸다.

따라서, 본 발명은 화학식 (1)의 신규 화합물, 제조에 유효한 양의 신규 화합물, 활성 성분으로서 신규 화합물 함유 선택적 제초제 조성물을 식물에 접촉시킴으로써 원치 않는 식물 성장을 조절하는 방법 및 상기 신규 화합물의 새로운 제법을 제공한다.

이 화합물은 상기 선행 특허출원에 개시된 화합물 보다 농작물에 대한 선택도성 더 높으며 또한 낮은 용량에서도 우수한 제초 활성을 보인다. 이 화합물은 특정 농작물(예를 들어, 쌀, 옥수수, 곡물, 콩, 사탕무, 캐놀라, 사탕수수 또는 감자)에 대한 우수한 선택적 제초활성 및 개선된 토양 분해성을 나타낸다.

본 발명의 이러한 목적 및 또 다른 목적 및 특징은 하기 상세한 설명에 의해 더 명확해 질 것이다.

놀랍게도, 화학식 (1)의 신규 화합물은 광범위한 잡초에 대해 우수한 제초 활성을 보이고, 고도의 선택성을 나타낸다는 사실이 밝혀졌다.

"임의로 벤조융합된 질소 함유 5 또는 6원 헤테로방향족기"라 함은 헤테로원자 또는 원자가 1 내지 3개의 질소, 산소 또는 황원자인 헤테로아릴기를 의미하고, 그 예로는 아졸(예를 들어, 피롤, 파라졸 및 이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 타디아졸), 아진(예를 들어, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피리다진 및 트리아진)을 들 수 있다. 이 중 임의로 벤조융합된 아졸이 바람직하다. Het는 1 이상의 할로겐원자 또는 알킬 또는 페닐기로 치환가능한 티아디아졸일, 벤즈옥사졸일 또는 벤즈티아졸일기를 나타낸다.

어떤 기가 임의로 치환되는 경우, 임의로 존재하는 치환기는 제초제 화합물의 변형 및(또는) 개선을 위해 통상적으로 사용되는 임의의 화합물일 수 있고, 특히 본 발명의 화합물과 관련된 제초 활성을 유지시

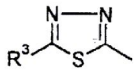
키거나 개선시키거나, 또는 작용의 지속, 토양 또는 식물 침투 또는 이러한 제초제 화합물의 임의의 다른 원하는 특성에 영향을 주는 치환기이다.

분자의 각부분에는 동일하거나 상이한 1 이상의 치환기가 존재할 수 있다.

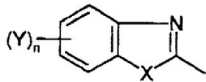
임의로 치환된 헤테로아릴기를 포함하는 것으로서 상기 정의된 부분과 관련하여, 이와 같은 선택적 치환기로는 할로겐(특히, 불소, 염소 및 브롬) 및 니트로, 시아노, 아미노, 히드록실, C₁₋₄-알킬, C₁₋₄-알콕시, C₁₋₄-할로알킬, C₁₋₄-할로알케닐, C₁₋₄-할로알콕시, C₁₋₄-할로알킬티오 및 아릴기(예를 들면, 페닐)를 들 수 있고, 1 내지 5개의 치환기가 사용될 수 있으나, 1 내지 2개의 치환기가 바람직하고, 가장 바람직하기로는 1개의 치환기를 사용하는 것이다.

Het는 바람직하게는 하기 화학식 (2) 및 (3)을 나타낸다.

화학식 2



화학식 3



상기식에서,

R³는 수소 또는 할로겐원자 또는 알킬 또는 할로알킬기, 바람직하게는 C₁₋₄-알킬 또는 C₁₋₄-플루오로알킬기, 특히 트리플루오로메틸기를 나타내고,

X는 O 또는 S를 나타내고,

Y는 서로 독립적으로 할로겐 원자 또는 임의로 치환된 알킬기, 바람직하게는 불소 또는 염소 원자 또는 C₁₋₄-알킬, C₁₋₄-플루오로알킬, C₁₋₄-알콕시 또는 C₁₋₄-플루오로알콕시기, 특히 염소 원자 또는 메틸 원자를 나타내고,

n은 0 내지 4의 정수, 바람직하게는 0 또는 1이다.

화학식 (1)(여기서, X는 산소임)의 티아디아졸 유도체(2) 및 벤즈옥사졸 유도체(3)가 특히 바람직하다.

상기 부분중 어떤 부분이 알킬 또는 알케닐기를 포함하는 경우, 만약 다른 언급이 없다면, 이러한 기는 일반적으로 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 6 이하, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소원자를 함유할 수 있다. 이러한 알킬 또는 알케닐기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, (1)-부틸, 이소부틸, t-부틸 및 프로프-1-엔-2-일기를 들 수 있다. 할로알킬, 할로알콕시, 할로알킬티오, 알킬티오 또는 알콕시기의 알킬 부분은 1 내지 4, 바람직하게는 1 내지 2개의 탄소원자를 갖는 것이 적합하다.

상기 부분중 어떤 부분이 알콕시알킬기를 포함하는 경우, 이러한 기는 다른 언급이 없다면, 일반적으로 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 2 내지 12개, 바람직하게는 3 내지 5개의 탄소원자를 함유할 수 있다. 이러한 기의 예로는 메톡시메틸, 2-메톡시에틸, 3-메톡시프로필, 2-메톡시-1-메틸에틸 및 메톡시부틸을 들 수 있다.

"할로겐"이란 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 원자를 의미하나, 바람직하게는 불소, 염소 또는 브롬 치환기를 의미한다.

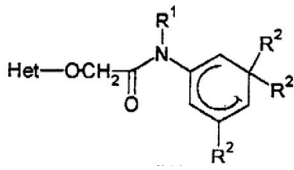
상기 부분중 어떤 부분이 할로알킬기로 포함하는 경우, 이러한 기는 다른 언급이 없다면, 일반적으로 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소원자를 함유할 수 있다. 이러한 기로는 할로메틸, 할로에틸, 할로프로필, 할로이소프로필, 할로부틸, 할로이소부틸 및 할로3차-부틸기를 들 수 있다.

본 명세서에서 사용된 정의에서 임의의 기의 할로알킬 부분은 1 이상의 할로겐 원자, 바람직하게는 불소, 염소 또는 브롬을 함유할 수 있다. 할로알킬은 바람직하게는 모노-, 디-, 트리- 또는 퍼플루오로알킬기, 특히 트리플루오로메틸, 펜타플루오로메틸, 2,2,2-트리플루오로에틸 또는 1,1,1-트리플루오로프로프-2-일기를 나타내나, 트리플루오로메틸이 가장 바람직하다.

R¹은 바람직하게는 C₁₋₄-알킬, C₁₋₆-알콕시-C₁₋₆-알킬 또는 C₃₋₇-시클로알킬기를 나타내나, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 시클로프로필 및 2-메톡시에틸기가 가장 바람직하다.

R²는 각각 독립적으로 바람직하게는 C₁₋₄-알킬 또는 C₂₋₄-알케닐기, 가장 바람직하게는 메틸기 또는 프로프-1-엔-2-일기를 나타낸다. m은 바람직하게는 1, 2 또는 3, 가장 바람직하게는 3을 나타낸다. 특히 바람직한 것은 화학식 (4)의 화합물이다.

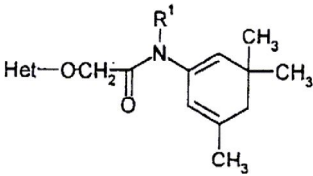
화학식 4



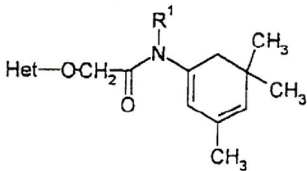
상기식에서, Het, R¹ 및 R²는 위에서 정의된 바와 같고, 곡선은 질소원자의 부착점과 관계된 어떤 한 위치 또는 다른 위치에서의 2개의 컬레이중결합의 존재를 나타낸다.

특히 바람직한 것은 하기 화학식 (5) 및 (6)의 화합물이다.

화학식 5



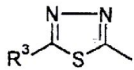
화학식 6



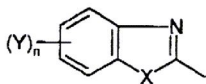
상기식에서, R¹은 알킬 또는 알콕시알킬기를 나타낸다.

Het는 화학식 (2) 및 (3)으로부터 선택된 기이다.

<화학식 2>



<화학식 3>



상기식에서,

X는 O 또는 S를 나타내고,

Y는 할로겐 원자 또는 메틸기를 나타내고,

n은 0 또는 1이고,

R³는 C₁₋₄-알킬 또는 C₁₋₄-플루오로알킬기를 나타낸다.

화학식 1의 화합물은 컬레이중결합의 위치만이 다른 화학식 (4)의 화합물의 이성질체 혼합물로서 제조되거나 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 바람직하게는 이중결합 위치만이 다른 화학식 (1)의 이성질체 화합물의 혼합물, 특히 화학식 (4)의 화합물의 혼합물에 관한 것이다. 가장 바람직한 것은 화학식 (5) 및 (6)의 혼합물이며, 여기서 화학식 (5)가 주성분이다.

본 발명의 대표적인 화합물은 하기 화합물이다:

- 2-(5-트리플루오로메틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1, 3-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-트리플루오로메틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-트리플루오로메틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-트리플루오로메틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-에틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-에틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-에틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-에틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-펜타플루오로에틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-펜타플루오로에틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-펜타플루오로에틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-펜타플루오로에틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-t-부틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-t-부틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-t-부틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-t-부틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-트리플루오로메틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-이소프로필-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-트리플루오로메틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-이소프로필-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-에틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-이소프로필-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-에틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-이소프로필-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-펜타플루오로에틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-이소프로필-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-펜타플루오로에틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-이소프로필-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-t-부틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-이소프로필-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-t-부틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-이소프로필-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-트리플루오로메틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-(2-메톡시에틸)-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-트리플루오로메틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-(2-메톡시에틸)-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드,
- 2-(5-트리플루오로메틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-시클로프로필-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-

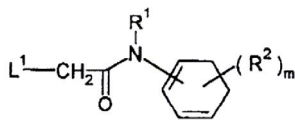
2-(벤조티아졸-2-일옥시)-N-(2-메톡시에틸)-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세타미드,
 2-(벤조티아졸-2-일옥시)-N-(2-메톡시에틸)-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드.

화학식 1의 화합물은 오일, 검 또는 결정성 고체 물질이다. 이 화합물은 그의 가치있는 제초 특성으로 인해 우수하다. 예를 들어, 이 화합물은 농업 또는 관련 분야에서 원치 않는 식물의 조절을 위해 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 화학식 (1)의 화합물은 광범위한 농도 범위내 및 저용량에서 높은 제초 활성을 가지며, 특히 특정 농작물(예를 들어, 옥수수, 쌀)에게서 사전 출현(pre emergence) 및 후출현(post emergence) 적용에 의해 원치 않는 식물[예를 들어, 알로페쿠루스 미오수로이즈(Alopecurus myosuroides), 에치노콜라 크루스갈리(Echinochloa crusgalli), 세타리아 피리디스(Setaria viridis), 갈륨 아파린(Galium aparine), 스텔라리아 메디아(Stellaria media), 베로니카 퍼시카(Veronica persica), 디지털리아 상귀날리스(Digitalia sanguinalis), 로툼 퍼렌(Lolium perenne), 라뮴 퍼푸룸(Lamium purpureum), 비올라 아르베니스(Viola arvensis), 아부틸론 테오프라스티(Abutilon theophrasti), 르포모에아 퍼푸레아(Ipomoea purpurea) 및 아마란투스 레트로플렉서스(Amaranthus retroflexus)]의 선택적 조절을 위해 농업분야에서 어떠한 어려움 없이 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 화합물은 통상적인 방법에 의해 제조할 수 있다.

화학식 (1)의 화합물의 제조를 위한 적합한 방법은 화학식 (7)의 화합물을 하기 화학식 (8)의 화합물과 반응시키는 것을 포함한다.

화학식 7



상기식에서, R¹, R² 및 m은 상기에서 정의된 바와 같다.

화학식 8

Het-L²

상기식에서, Het는 상기에서 정의한 바와 같고, L¹ 및 L²중 하나는 히드록시기를 나타내고, 다른 하나는 이탈기를 나타낸다.

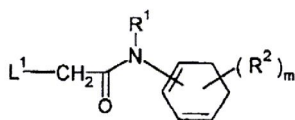
반응은 반응을 촉진시키거나 적어도 방해하지 않는 용매의 존재하에서 또는 용매 없이 수행할 수 있다. 이 중 극성 용매, 양성자 용매 또는 비양성자 용매(예를 들어, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰사이드, 술폴란, 아세톤, 아세토니트릴, 메틸 에틸 케톤), 또는 에테르(예를 들어, 테트라히드로푸란 또는 디옥산), 또는 알코올 또는 물 또는 그의 혼합물이 바람직하다. 반응은 주위 온도와 반응 혼합물의 환류 온도 사이, 바람직하게는 상승 온도, 특히 환류 온도에서 수행한다. 거의 당량인 반응물을 사용하는 것이 바람직하다.

반응은 염기성 화합물(예를 들면, 알칼리 히드록사이드), 탄산염 또는 중탄산염(예를 들면, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨), 알칼리 알콕사이드(예를 들어, 소듐 에톡사이드) 또는 유기 염기(예를 들어, 트리 에틸아민)의 존재하에서 수행한다. 특히 바람직한 실시태양에서, 본 발명에 따른 방법은 상전이 촉매, 바람직하게는 테트라알킬-암모늄 할라이드, 특히 테트라에틸-암모늄 브로마이드의 존재하에서 수행한다.

적합한 이탈기 L¹ 또는 L²는 각각 예를 들어, 알킬- 및 아릴술포닐(특히 메틸술포닐), 알킬- 및 아릴술포닐옥시 또는 퍼플루오로알킬술포닐옥시기 및 할로겐 원자(특히, 불소, 염소 및 브롬)이다.

출발물질로서 사용되는 화합물은 특히 알려져 있고, 일부는 신규한 것이다. 본 발명에 따른 화합물은 또한 신규한 중간체, 특히 화학식 (7)의 화합물에 관한 것이다.

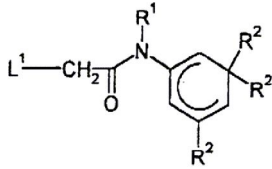
<화학식 7>



상기식에서, R¹, R² 및 m은 상기에서 정의한 바와 같고, L¹은 히드록시기 또는 알킬- 및 아릴술포닐, 알킬- 및 아릴술포닐옥시 및 퍼플루오로알킬술포닐옥시기로부터 선택된 이탈기를 나타낸다.

하기 화학식 (9)의 화합물이 본 발명의 화합물에서 가장 바람직하다.

화학식 9



상기식에서,

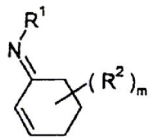
R¹은 알킬, 시클로알킬 또는 알콕시알킬기를 나타내고,

L¹은 히드록시기 또는 할로겐원자를 나타내고,

곡선은 질소원자의 부착점과 관련된 하나 또는 다른 위치에서의 2개의 컬레이중결합의 존재를 나타낸다.

화학식 (7)의 화합물은 2-클로로아세틸 클로라이드와 반응시키고, 이어서 알칼리 아세테이트와 반응시키거나, 또는 2-아세톡시아세틸 클로라이드와 직접 반응시키고 알코올성 알칼리 히드록사이드 수용액으로 탈아실화시킴으로써 화학식 (10)의 상응하는 시클로헥센아민으로부터 제조된다.

화학식 10



상기식에서, R¹, R² 및 m은 화학식 (1)에서 정의된 바와 같다.

화학식 (10)의 화합물은 1차 아민과 상응하는 시클로헥센온을 축합시킴으로써 제조할 수 있다. 비대칭 케톤을 사용할 경우, 화학식 (1) 및 (7)의 상응하는 화합물에서 생성되는 이중 결합은 2개의 다른 위치에서 형성될 수 있다. 이어서, 반응 생성물은 컬레 이중결합의 위치만이 다른 화학식 (1) 및 (7)의 이성질체 화합물의 혼합물을 함유할 수 있다. 상업적으로 쉽게 이용가능한 시클로헥세논 예를 들어, 시클로헥스-2-에논, 3-메틸시클로헥스-2-에논, 카르본 및 3,5,5-트리메틸시클로헥스-2-에논(이소포논)이 출발물질로서 가장 바람직하고, 이 중 가장 바람직한 것은 이소포논이다. 시클로헥세논과 아민과의 축합 반응은 공기 방법, 예를 들면 공기 증류에 의해 생성수를 제거시킴으로써 수행할 수 있다. 물의 제거는 산 또는 산 촉매(예를 들면, 염산, 파라-톨루엔술폰산 또는 암모늄 술페이트), 또는 염기성 화합물(예를 들면, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨) 및 알칼리 탄산염을 첨가하거나, 또는 탈수화제(예를 들면, TiCl₄ 또는 분자 시브)를 첨가함으로써 촉진시킬 수 있다. 화학식 (10)의 아민을 제조하는 바람직한 방법에서, 시클로헥세논은 상응하는 알킬암모늄 할라이드의 존재하에서 1차 알킬아민의 혼합물로 처리한 다음, 염기성 화합물, 가장 바람직하게는 수산화칼륨으로 처리한다.

본 발명은 또한 화학식 (1)의 화합물을 제조제로서 사용하는 방법에 관한 것이다. 따라서, 본 발명은 전형적으로 어떤 로커스(locus)를 제조에 유효한 양의 화학식 (1)의 화합물(이 화합물은 제조제 조성물에 전형적으로 혼합된다)으로 처리함으로써 그 로커스에서 원치 않는 식물의 성장을 억제하는 방법을 제공한다.

특히 흥미있는 활성은 사전 및 후 출현 둘 다를 포함하여 풀 및 광범위한 잎 잡초(leaf weed)에 대해 발견되었다. 주요 농작물중(예를 들면, 밀, 보리, 옥수수, 쌀 및 콩)에 선택성이 있다는 사실이 또한 밝혀졌다. 유용한 작용은 옆면 살포 적용에 의한 것이므로, 로커스는 농작물 지역(농작물은 전형적으로 곡물, 옥수수, 콩, 해바라기 또는 목화임)에서의 식물이 가장 적합하다. 그러나, 사전 출현 제초 작용을 갖는 화합물에 대해서는 토양에 적용하거나, 또는 예를 들어, 벼와 같은 농작물에 대해서는 물에 적용하는 것도 가능하다. 제조에 유효한 양의 활성 성분은 예를 들어, 0.005 내지 3 kg/ha, 바람직하게는 0.01 내지 1 kg/ha일 수 있다.

나아가, 본 발명은 상기 정의된 1 이상의 화학식 (1)의 화합물인 활성 성분 및 1 이상의 담체를 포함하는 제조제 조성물을 제공한다. 특히, 담체중 적어도 하나는 계면활성제이다. 상기 정의된 화학식 (1)의 화합물을 담체(들)과 결합시키는 것을 포함하는 이러한 조성물을 제조하는 방법이 또한 제공된다. 이러한 조성물은 단일 활성 성분 또는 본 발명의 수개의 활성 성분의 혼합물을 함유할 수 있다. 또한, 다른 이성질체 또는 그 혼합물은 다른 수준 또는 범위의 활성을 가질 수 있고, 따라서 조성물의 제조 활성의 범위를 넓히기 위해 조성물은 개개의 이성질체 또는 그 혼합물을 포함할 수 있다는 사실이 고찰된다.

본 발명에 따른 조성물은 1 이상의 활성 성분을 0.5 내지 95 중량%(w/w)로 함유하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 조성물에서 농업적으로 허용가능한 담체는 활성 성분이 처리하고자 하는 로커스(예를 들어, 식물, 씨 또는 토양)에의 적용을 용이하게 하거나 또는 저장, 운반 또는 취급을 용이하게 하도록 제형화될 수 있는 임의의 물질이다. 담체는 액체 또는 고체일 수 있고, 보통 기체이나 압축되어 액체로 형성된 물질을 포함할 수 있다.

조성물은 잘 확립된 방법 예를 들어, 에멀전 농축물, 용액, 물속기름 에멀전, 습윤 분말, 가용성 분말, 현탁액 농축물, 분진(dust), 과립, 수분산성 과립, 마이크로 캡슐, 젤 및 다른 제형으로 제조될 수 있다. 이 방법에는 활성 성분을 다른 물질[예를 들어, 첨가제(filler), 용매, 고체 담체, 계면활성제, 및 임의로 고체 및(또는) 액체 보조제(auxiliaries) 및(또는) 보조 활성제(adjutant)]과 철저히 혼합하고(거나) 밀링하는 것이 포함된다. 사용 형태(예를 들어, 분무, 오토마이징, 분산 또는 슞음)는 원하는 대상 및 주어진 사용 환경에 따라 선택할 수 있다.

사용되는 용매는 방향족 탄화수소[예를 들어, 등록상표 솔베소(Solvesso) 200], 치환된 나프탈렌, 프탈산 에스테르(예를 들어, 디부틸 또는 디옥틸 프탈레이트), 지방족 탄화수소(예를 들어, 시클로헥산 또는 파라핀), 알코올 및 글리콜외에 그의 에테르 및 에스테르(예를 들면, 에탄올, 에틸렌글리콜 모노- 및 디메틸 에테르), 케톤(예를 들면, 시클로헥산온), 강한 극성 용매(예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈, γ -부티로락톤), 고급 알킬 피롤리돈(예를 들면, n-옥틸피롤리돈 또는 시클로헥실피롤리돈), 에폭시화 식물 오일 에스테르(예를 들면, 메틸화 코코넛 또는 콩 오일 에스테르) 및 물일 수 있다. 다른 용매의 혼합물도 종종 담체로서 적합하다.

분진, 습윤 분말, 수분산성 과립 또는 과립으로 사용가능한 고체 담체로는 무기산 첨가제(예를 들면, 방해석, 탈크, 고령토, 몬트릴로나이트 또는 애퍼필자이트)일 수 있다. 물리적 특성은 고분산 실리카 겔 또는 중합체를 가함으로써 개선시킬 수 있다. 과립용 담체로는 다공성 물질, 예를 들어 부석, 고령토, 세피올라이트, 벤토나이트일 수 있고, 비흡습성 담체는 방해석 또는 모래일 수 있다. 다수의 사전 과립화된 무기 또는 유기 물질, 예를 들면 백운석 또는 분쇄된 식물 잔류물을 추가로 사용할 수 있다.

제조제 조성물은 종종 농축 형태로 제형화되고 운반되며, 이 농축물은 후에 사용하기 전에 사용자에게 의해 희석된다. 계면활성제인 담체가 소량만 존재하여도 이 희석이 용이해진다. 따라서, 본 발명에 따른 조성물중 1 이상의 담체는 계면활성제인 것이 바람직하다. 예를 들면, 조성물은 2 이상의 담체를 포함할 수 있고, 그 중 하나는 계면활성제이다.

사용되는 계면활성제는 제형화되는 화학식 (1)의 어떤 화합물의 성질에 따른 우수한 분산, 유화 및 습윤 성질을 갖는 비이온, 양이온 또는 양쪽성 이온일 수 있다. 여기서 "계면활성제"에는 또한 2 이상의 계면활성제의 혼합물을 포함한다.

본 발명의 조성물은 예를 들면, 습윤 분말, 수분산성 과립, 분진, 과립 용액, 에멀전가능한 농축물, 에멀전, 현탁 농축물 및 에어로졸로서 제형화될 수 있다. 습윤 과립은 보통 5 내지 90 중량%(w/w)의 활성 성분을 함유하고, 그 외에도 보통 고체 불활성 담체, 3 내지 10% (w/w)의 분산제 및 습윤제, 필요하다면 0 내지 10 % (w/w)의 안정화제(들) 및(또는) 다른 첨가제[예를 들면, 침투제 또는 잔류 개선제(retension enhancer)(점착제)]를 함유한다. 분진은 습윤 분말과 비슷한 조성을 갖지만, 분산제가 없는 분진 농축물로서 제형화되는 것이 보통이고, 들판에서 추가로 고체 담체와 함께 희석되어 보통 0.5 내지 10 중량% (w/w)의 활성 성분을 함유하는 조성물이 제공될 수 있다. 수분산성 과립 및 과립은 0.15 mm 내지 2.0 mm 의 크기를 갖도록 제조되는 것이 통상적이고, 다양한 기술로 제조가능하다. 이러한 형태의 과립은 0.5 내지 90 중량%의 활성 성분 및 0 내지 20 중량%의 첨가제(예를 들면, 안정화제, 계면활성제, 서방성 개질제 및 결합제)를 함유할 것이다. 소위 "건조 유동체(dry flowables)"는 비교적 고동능도의 활성 성분을 갖는 비교적 작은 과립으로 구성된다. 유화성 농축물은 용매 또는 용매 혼합물외에, 1 내지 80 %(w/v)의 활성 성분, 2 내지 20 %(w/v) 유화제 및 0 내지 20%(w/v)의 다른 첨가제(예를 들면, 안정화제, 침투제 및 부식 억제제)를 함유하는 것이 보통이다. 현탁 농축물은 안정하고 비침전 유동성 생성물을 얻기 위해 밀링되는 것이 통상적이고, 5 내지 75%(w/v)의 활성 성분, 0.5 내지 15%(w/v)의 분산제, 0.1 내지 10%(w/v)의 현탁화제(예를 들면, 보호성 콜로이드 및 덱스트로픽제), 0 내지 10%(w/v)의 다른 첨가제[예를 들면, 소포제, 부식 억제제, 안정화제, 침투제 및 잔류 개선제(점착제)] 및 물 또는 활성 성분에 대해 거의 가용성인 유기 액체를 함유할 수 있다. 임의의 유기 고체 또는 무기 염이 침전 및 결정화를 방지하거나, 또는 물의 경우는 부동체로서 제형중에 용해된 형태로 존재할 수 있다.

수성 분산제 및 에멀전, 예를 들면 본 발명에 따른 제형화 생성물을 물로 희석시켜 제조된 조성물도 또한 본 발명의 범주에 속한다.

본 발명의 화합물의 보호 활성의 지속성을 개선시키는데 있어 특히 흥미 있는 것은 제조제 화합물을 보호하고자 하는 식물 주위로 천천히 방출시킬 담체를 사용하는 것이다.

활성 성분의 생물학적 활성은 분무 희석액에 보조 활성제를 포함시킴으로써 또한 증가시킬 수 있다. 본 명세서에서 보조 활성제란 활성 성분의 생물학적 활성을 증가시킬 수 있지만, 그 자신은 유의적인 생물학적 활성이 없는 물질을 의미하는 것을 정의한다. 보조 활성제는 공동제형제(coformulant) 또는 담체로서 제형에 포함될 수 있거나, 또는 활성 성분을 함유하는 제형과 함께 분무 탱크에 가해질 수 있다.

제품으로서, 조성물은 농축 형태지만, 최종 사용자는 희석된 조성물을 사용하는 것이 일반적이다. 조성물은 활성 성분 농도가 0.001% 이하로 희석될 수 있다. 용량은 통상적으로 0.01 내지 10 kg a.i./ha의 범위이다.

본 발명에 따른 제형의 예는 다음과 같다:

에멀전 농축물(EC)		
활성 성분	실시에 1의 화합물	30 %(w/v)
유화제(들)	등록상표명 아틀록스(Atlox) 4856 B/등록상표명 아틀록스 4858 B(ICI 서팩턴츠로부터 상업적으로 이용가능함; 칼슘 알킬 아릴 술포네이트, 지방 알코올 에톡실레이트 및 라이트 방향족 물질 함유 혼합물/칼슘 알킬 아릴 술포네이트, 지방 알코올 에톡실레이트 및 라이트 방향족물질 함유 혼합물)	5%(w/v)
용매	등록상표명 셸솔(Shellsol) A[데우츠셰 셸(Deutsche Shell) AG로부터 상업적으로 이용가능함; C ₉ - C ₁₀ 방향족 탄화수소의 혼합물]	1,000 ml 이하

현탁 농축물(SC)		
활성 성분	실시에 1의 화합물	50%(w/v)
분산제	등록상표명 소프로퍼(Soprophor) FL(롱-플랑으로부터 상업적으로 이용가능함; 폴리에틸렌 폴리알릴 페닐 에테르 포스페이트 아민 염)	3%(w/v)
소포제	등록상표명 로도르실(Rhodorsil) 422(롱-플랑으로부터 상업적으로 이용가능함; 폴리디메틸실록산의 비이온성 수성 에멀젼)	0.2%(w/v)
구조제	등록상표명 켈잔(Kelzan) S(켈코사로부터 이용가능함; 크산탄 검)	0.2 %(w/v)
부동제	프로필렌 글리콜	5%(w/v)
살생제	등록상표명 프록셀(Proxel; 20%의 1,2-베니소티아졸린-3-온을 함유하는 수성 디프로필렌 글리콜)	0.1 %(w/v)
물		1000 ml 이하

습윤 분말(WP)		
활성 성분	실시에 2의 화합물	60%(w/w)
습윤제	등록상표명 아틀록스 4995(ICI 서팩턴츠로부터 이용가능함; 폴리 에틸렌 알킬 에테르)	2%(w/w)
분산제	등록상표명 위트코스퍼세(Witcosperse) D-60(위트코로부터 입수 가능함; 응축 나프탈렌 술포산의 나트륨염과 알킬아릴폴리옥시 아세테이트의 혼합물)	3%(w/w)
담체/충전제	카올린	35%(w/w)

수분산성 과립(WG)		
활성 화합물	실시에 2의 화합물	50%(w/w)
분산제/결합제	등록상표명 위트코스퍼세 D-450(위트코로부터 입수가능함; 응축 나프탈렌 술포산의 나트륨 염과 알킬 술포네이트의 혼합물)	8%(w/w)
습윤제	등록상표명 모르웨트(Morwet) EFW(위트코로부터 입수 가능함; 포르말데히드 응축 생성물)	2%(w/w)
부동제	등록상표명 로도르실 EP 6703(롱-플랑으로부터 입수 가능함; 캐 솔화된 실리콘)	1%(w/w)
붕해제	등록상표명 아그리머(Agrimer) ATF(인터네셔널 스페셜티 프로덕츠로부터 입수 가능함; N-비닐-2-피롤리돈의 가교결합 동종중합체)	2%(w/w)
담체/충전제	카올린	35%(w/w)

본 발명의 조성물은 또한 생물학적 활성을 갖는 다른 화합물, 예를 들면 유사하거나 보충적인 살충 활성을 갖는 화합물 또는 식물 성장 조절, 진균 또는 살충 활성을 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 이 혼합물은 화학식 (1)의 단독 화합물 보다 더 광범위한 활성을 갖는 것이 전형적이다. 나아가, 화학식 (1)의 화합물의 살충 활성에 상승 효과를 발휘하도록 다른 성분이 선택될 수 있다.

2 이상의 제초제의 조합물이 단일 제형으로서 포함되거나, 또는 후에 탱크 혼합물을 제조하는 과정에서

적합한 형태로 첨가될 수 있다. 이러한 혼합물에 사용될 수 있는 대표적인 제조제로는 아메티디온, 메타벤즈티다주론, 메타미트론, 메트리부진, 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, 알라클러, 알록시딤, 아술람, 아트라진, 벤솔푸론, 벤다존, 비페녹스, 브로모시닐, 부타클러, 카르펜트라톤, 클로리다존, 클로리우론, 클로르프로판, 클로르술포론, 클로르톨루론, 신메틸린, 클로피랄리드, 시아나진, 시클로에이트, 시클로술포아민, 시클로시딤, 디클로베닐, 디클로포프, 디메타나미드, EPTC, 에티오진, 페녹사프로프, 플랑프로프, 플루아지포프, 플루메투론, 플루리돈, 플루록시피르, 포메사펜, 글루포시네이트, 글리포세이트, 할옥시포프, 헥사지논, 아마자메타벤즈, 아마자메타피르, 아마지옥스, 아마자피르, 아마자퀸, 아마제타피르, 이옥시닐, 이소프로투론, 이속사플루톨, 락토펜, MCPA, MCPP, 메페나세트, 메타자클러, 메토락클러, 메트술포론, 몰리네이트, 노르플루라존, 오리잘린, 옥시플루오르펜, 펜디메탈린, 피클로람, 프레틸라클러, 프로파클러, 피리데이트, 퀴잘로포프, 세톡시딤, 시메트린, 테르부트린, 티오벤카르브, 트리알레이트, 트리플루랄린, 디플루페니칸, 프로파닐, 트리클로피르, 디카르바, 디캄바, 데스메디판, 아세토클러, 플루오로글리코펜, 할로사펜, 트랄콕시딤, 아미도술포론, 시노술포론, 니코술포론, 피라조술포론, 술펜트라존, 티아메투론, 티펜술포론, 트리아술포론, 트리베누론, 에스프로카르브, 프로술포카르브, 테르부틸라진, 벤푸레세이트, 클로마존, 디메타존, 디티오피르, 이속사벤, 퀴클로락, 퀴메락, 술포세이트를 들 수 있다.

다른 활성 성분, 예를 들면 진균제, 살충제, 살비제 및 살선충제와의 혼합물도 또한 가능하다.

본 발명에 따른 화합물을 함유하는 제형은 활성 성분(화학식 (1)의 화합물) 100g, 분산제 30 g, 소포제 3 g, 구조제 2 g, 부동제 50 g, 살생제 0.5 g 및 물 1000 ml로 구성될 수 있다. 이 조성물을 사용하기 전, 물로 희석하여 활성성분의 원하는 농도를 얻는다.

본 발명을 더 명확히 이해하기 위해, 특정한 실시예를 아래에서 기술한다. 이 실시예들은 단지 예시적인 것에 불과하고, 어떤 식으로든 본 발명의 범위를 제한하거나 본 발명의 원리를 나타내는 것으로 의도되어서는 안될 것이다. 아래에 기술되고 나타난 것 외에 본 발명의 다양한 변형이 하기 실시예나 상기 기술을 바탕으로 당업자에게 자명할 것이다. 또한, 이러한 변형은 첨부된 특허청구범위의 범위에 속하는 것으로 의도된다.

하기 실시예에서 제조된 본 발명의 구조는 NMR(핵자기공명) 및 MS(질량분석계)에 의해 부가적으로 확인되었다.

실시예 1

2-(5-트리플루오로메틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-에틸-N-3,3,5-트리메틸-시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드

1A 에틸-(3,5,5-트리메틸-시클로헥스-2-에닐리덴)-아민:

에틸아민(수중 70% 용액 42 ml, 530 mmol)을 -7°C에서 이소프로판(9.67 g, 70 mmol)과 에틸아민 히드로클로라이드(0.29 g, 3.5 mm)의 교반된 혼합물에 천천히 가한다. 첨가를 완료한 후, 혼합물의 온도를 실온으로 가온시키고, 혼합물을 72 시간 더 교반한다. 이어서, 혼합물을 10°C로 냉각시키고, 수산화칼륨(44.9 g, 800 mm)를 수회에 걸쳐 가한다. 45 분 후, 얼음을 가하고, 혼합물을 교반한다. 이어서, 유기상을 분리하고, 황산나트륨으로 건조하고 진공 증발시켜 조제한(crude) 생성물(11.0 g, 95%)을 황색 오일로서 수득하고, 더 이상의 정제 과정 없이 하기 단계에서 사용한다.

1 B 2-아세톡시-N-에틸-N-(3,3,5-트리메틸-시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드:

2-에톡시아세틸 클로라이드(6.42 g, 4.7 mmol)을 단계 1A의 물질(7.62 g, 4.2 mmol)과 톨루엔(50 ml)의 혼합물에 천천히 가하고, -5°C로 냉각한다. 첨가를 완료한 후, 혼합물을 -5°C에서 1 시간 더 교반한 다음, 실온으로 가온시키고, 1.5 시간 더 교반한다. 이어서, 반응 혼합물을 -3°C로 냉각시키고, 트리메틸아민(6.5 ml, 4.7 mmol)과 톨루엔(25 ml)의 혼합물을 상기 혼합물에 천천히 가한다. 혼합물을 16 시간 더 교반하고, 이 때 온도를 실온으로 점차 상승시킨다. 혼합물을 여과하고, 여과물을 물로 3회 세척하고, 황산나트륨으로 건조시키고, 진공 증발시켜 조제한 생성물(12.0 g, 89%)을 오일 상태로 수득한다. 이 조제한 물질의 일부(4 g)를 에틸 아세테이트 및 석유 에테르의 혼합물(1:4)로 용출시키면서 플래쉬 크로마토그래피하여, 순수한 생성물(2.3 g, 51% 총수득률에 상당함, m.p. 38-40°C)을 얻는다. 이것을 NMR로 분석한 결과, 생성물은 약 88몰%의 순도를 가지며, 불순물은 주로 2 개의 이성질체 생성물로 구성된 것으로 나타난다.

1C 2-히드록시-N-에틸-N-(3,3,5-트리메틸-시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드:

수산화칼륨(0.47 g, 8.3 mmol)과 물(5 ml)의 혼합물을 에탄올(10 ml)중에서 단계 1 B 생성물(2.2 g, 8.3 mmol)에 가하고, 혼합물을 실온에서 3 시간 동안 교반시킨다. 용매를 진공 증발시키고, 생성 잔액을 디클로로메탄에 용해시킨다. 유기 용액을 소량의 물로 2회 세척하고, 황산나트륨으로 건조시키고, 진공 증발시켜 생성물(1.6 g, 86%)을 베이지색 결정상태로 얻는다(m.p. 53-56°C). NMR로 분석한 결과, 생성물은 84 몰%의 순도를 가지며, 주요염 물질은 다른 디엔 이성질체인 것으로 밝혀졌다.

1D 2-(5-트리플루오로메틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-에틸-N-3,3,5-트리메틸-시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드:

수산화나트륨(오일중 60% 현탁액 0.15 g, 3.8 mmol)을 단계 1C의 생성물(0.78 g, 3.5 mmol)과 THF(테트라히드로푸란)(10 ml)의 교반 혼합물에 가하고, 혼합물을 30 분간 교반시킨다. 이어서, 2-메탄술포닐-5-트리플루오로메틸-[1,3,4]-티아디아졸(0.81 g, 3.5 mmol)과 THF(5 ml)의 혼합물을 교반 현탁액에 가하고, 혼합물을 실온에서 16 시간 더 교반시킨다. 용매를 진공 증발시켜 제거하고, 생성 오일을 에틸 아세테이트 및 석유 에테르(1:4)의 혼합물로 용출시키면서, 플래쉬 크로마토그래피하여 생성물(0.45 g, 34%)을 황색 오일 상태로 얻는다. NMR 분석 결과, 생성물의 구조는 일치하는 것이 확인되었다.

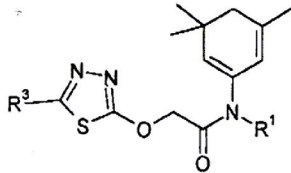
실시예 2

2-(벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-에틸-N-3,3,5-트리메틸-시클로헥사-1,5-디에닐)-아세타미드의 제조

수산화나트륨(오일중 60% 현탁액 0.15 g, 3.8 mmol)을 단계 1C(0.78 g, 3.5 mmol)과 THF(10 ml)의 교반 혼합물에 가하고, 혼합물을 30 분간 교반시킨다. 이어서, 2-클로로벤즈옥사졸(0.54 g, 3.5 mmol)과 THF(5 ml)의 혼합물을 교반 현탁액에 가하고, 혼합물을 실온에서 16 시간 더 교반시킨다. 용매를 진공 증발시켜 제거하고, 고체 잔류물을 디이소프로필 에테르로부터 재결정화하여, 생성물(0.58 g, 49%)을 베이지색 결정(m.p. 97-99°C)으로서 얻는다. NMR 분석 결과, 생성물의 구조는 일치하는 것이 확인되었다.

실시예 3-15

본 발명의 추가적인 화합물은 실시예 1 및 2의 일반적인 방법에 따라 제조되고, 표 1 및 2에 나열된다(단순화하기 위하여, 표는 3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐 부분을 함유하는 주 생성물만을 나타내며, 치환기는 하기 화학식에 대한 것임).

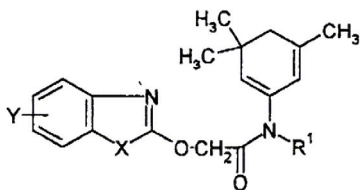


[표 1]

실시예 번호	R ¹	R ³	
3	메틸	트리플루오로메틸	m.p. 54-57°C
4	이소프로필	트리플루오로메틸	오일
5	메틸	에틸	오일
6	에틸	에틸	오일
7	메틸	펜타플루오로에틸	오일
8	에틸	펜타플루오로에틸	m.p. 55°C
9	메틸	t-부틸	오일
10	에틸	t-부틸	
11	이소프로필	에틸	오일
12	이소프로필	펜타플루오로에틸	
13	이소프로필	t-부틸	
14	2-메톡시에틸	트리플루오로메틸	
15	시클로프로필	트리플루오로메틸	

실시예 16-34

추가적인 실시예가 실시예 1 및 2의 일반적인 제조 방법에 따라 제조되고, 표 2에 열거된다(치환기는 하기 화학식에 대한 것임).



[표 2]

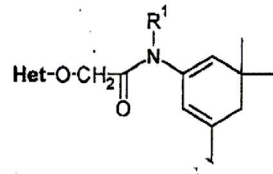
실시예 번호	Y	X	R ¹	
16	H	O	메틸	mp. 77-81°C
17	H	O	i-프로필	오일
18	H	O	2-메톡시에틸	
19	5-Cl	O	메틸	
20	5-Cl	O	에틸	
21	5-Cl	O	이소프로필	
22	6-Cl	O	메틸	

23	6-Cl	0	에틸	
24	6-Cl	0	이소프로필	
25	5-Cl	0	2-메톡시에틸	
26	6-Cl	0	2-메톡시에틸	
27	5-메틸	0	메틸	
28	5-메틸	0	에틸	
29	5-메틸	0	이소프로필	
30	5-메틸	0	2-메톡시에틸	
31	H	S	메틸	
32	H	S	에틸	
33	H	S	이소프로필	
34	H	S	2-메톡시에틸	

실시예 35-43

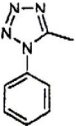
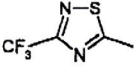
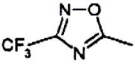
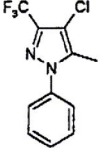
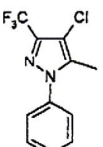
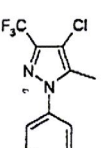
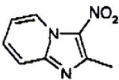
추가적인 실시예가 실시예 1 및 2의 일반적인 제조방법에 따라 제조되고, 그 결과가 표 3에 열거된다.

[표 3a]



실시예 번호	Het	R ¹
35		이소프로필
36		에틸

[표 3b]

실시예 번호	Het	R ¹
37		메틸
38		에틸
39		에틸
40		이소프로필
41		에틸
42		메틸
43		에틸

제조 활성

본 발명의 화합물은 사전 및 후 출현 제조 활성에 대해 시험된다. 시험에 포함된 종은 아래 열거되었다.

TRZAW	트리티쿰 아에스티쿰(<i>Triticum aestivum</i>)	겨울 밀
HORVW	호르데움 벌가레(<i>Hordeum vulgare</i>)	겨울 보리
ZFAMX	제아 메이즈(<i>Zea mays</i>)	옥수수
GLXMX	글리신 맥스(<i>Glycine max</i>)	콩
ORVSA	오르브자 사티쿰(<i>Orvza sativum</i>)	쌀
AMATA	아마란투스 투버쿨라투스(<i>Amaranthus tuberculatus</i>)	워터헴프(waterhemp)
GALAP	갈룸 아파린(<i>Galium aparine</i>)	클레버
ALOMY	알로페쿠르스 미오수로이즈(<i>Alopecurus myosuroides</i>)	검은풀(blackgrass)
APESV	아파라 스피카 벤티(<i>Apera spica venti</i>)	벤틀그래스(bentgrass)
ECHCG	에키노콜라 크루스-갈리(<i>Echinochloa crus-galli</i>)	바니아드그래스(barnyardgrass)
SETVI	세타리아 비리디스(<i>Setaria viridis</i>)	그린 폭스테일(green foxtail)
LOLPE	롤룸 페렌(<i>Lolium perenne</i>)	이아버(eavers)

각각의 화분은 처리후 3주후에 평가되고, 식물독성은 하기 평가 시스템에 따라 평가한다:

평가 시스템	성장 대 미처리 대조군의 차이(%)
0-효과 없음	0
1-극미한 효과	1-5
2-미소한 효과	6-15
3-보통의 효과	16-29
4-손상	30-44
5-한정적 손상	45-64
6-제초 효과	65-79
7-우수한 제초 효과	80-90
8-거의 완전한 제거	91-99
9-완전한 제거	100

시험 화합물의 사전 출현 제초 평가

본 발명의 화합물의 사전 출현 제초 활성은 각종 외떡잎 식물 및 쌍떡잎 식물이 분식 토양과 별도로 혼합되고, 각각의 화분에서 토양의 약 1 인치의 상층부에 심어진 하기 시험에 의해 예시된다. 심은 다음, 시험 화합물을 화분당 시험 화합물을 헥타르당 약 0.8 내지 0.1 kg의 당량으로 제공하기에 충분한 양으로 시험 화합물을 함유하는 선택된 수성 아세톤 용액으로 분무한다. 이어서, 처리된 화분을 온실 화분대에 올려 놓고, 물을 준다음, 통상적인 온실법에 따라 관리한다. 결과는 아래 표4에 나타나있다.

[표 4a]

사전 출현 적용

실시에의 화합물	속도 [kg/ha]	AMATA GALAP ALOMY APESV ECHCG SETVI LOLPE								TRZAW HORVW ZEAMX GLXMA ORYSA				
		AMATA	GALAP	ALOMY	APESV	ECHCG	SETVI	LOLPE	TRZAW	HORVW	ZEAMX	GLXMA	ORYSA	
1	0.800	9	4	7	9	9	8	9	4	4	4	2	X	
	0.400	9	4	9	9	9	8	9	2	4	2	2	3	

[표 4b]

	0.200	3	4	3	8	8	7	3	0	2	0	0	0
	0.100	0	0	2	6	4	4	2	0	2	0	0	0
2	0.800	8	0	6	9	9	8	9	2	3	1	0	2
	0.400	8	0	6	9	8	7	8	2	2	0	0	0
	0.200	6	0	5	6	5	4	2	0	2	0	0	0
	0.100	2	0	1	1	3	1	0	0	0	0	0	0
3	0.800	8	X	9	9	9	9	9	3	4	7	0	6
	0.400	6	X	8	8	8	8	9	1	1	3	0	6
	0.200	0	X	8	6	8	8	7	1	1	1	0	3
	0.100	0	X	6	3	6	6	3	0	0	0	0	1
4	0.800	8	3	9	9	9	9	9	4	4	4	1	5
	0.400	8	2	7	9	9	6	9	1	1	1	0	5
	0.200	6	0	7	9	9	6	9	0	0	1	0	4
	0.100	6	0	7	9	6	6	8	0	0	0	0	3
5	0.800	3	X	9	7	9	9	7	1	4	6	1	5
	0.400	1	X	9	3	8	7	5	1	3	0	0	4
	0.200	0	X	8	X	7	3	5	0	2	0	0	2
	0.100	0	X	3	X	2	0	5	0	0	0	0	1
6	0.800	5	X	9	9	9	9	7	2	3	0	0	7
	0.400	0	X	6	0	8	8	5	0	1	0	0	3
	0.200	0	X	5	0	6	5	0	0	0	0	0	0
	0.100	0	X	1	0	3	1	0	0	0	0	0	0
7	0.800	3	X	5	7	9	2	9	0	1	1	0	2
	0.400	3	X	5	0	6	0	3	0	1	0	0	0
	0.200	0	X	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.100	0	X	0	X	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0.800	6	X	8	9	8	7	6	0	2	0	0	1
	0.400	5	X	6	8	4	4	6	0	1	0	0	0
	0.200	1	X	4	0	4	4	4	0	0	0	0	0

[표 4c]

	0.100	0	X	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0
11	0.800	4	X	9	5	9	9	9	3	4	7	0	6
	0.400	0	X	8	5	9	8	8	2	1	0	0	4
	0.200	0	X	8	0	7	8	5	0	0	0	0	1
	0.100	0	X	7	0	7	6	4	0	0	0	0	0
16	0.800	7	X	9	9	9	9	8	1	3	0	0	5
	0.400	3	X	8	8	7	9	3	0	2	0	0	2
	0.200	3	X	8	4	6	8	0	0	0	0	0	0
	0.100	0	X	6	X	5	5	0	0	0	0	0	0
17	0.800	9	0	9	9	9	8	9	4	4	3	1	4
	0.400	5	0	6	9	7	8	9	2	2	1	0	4
	0.200	5	0	6	8	6	5	9	2	2	0	0	3
	0.100	4	0	3	7	4	3	5	1	1	0	0	2

시험 화합물의 후 출현 제초 평가

본 발명의 화합물의 후 출현 제초 활성은 각종 외떡잎 식물 및 쌍떡잎 식물이 0.4 중량%의 알킬페놀/에틸렌 옥사이드 축합물[상표명 트리톤(TRITON) X-155으로 입수가능)을 함유하는 아세톤중의 시험 화합물 용액으로부터 제조된 제형으로 처리된 하기 시험에 의해 증명된다. 상기 아세톤 용액을 물로 희석하고, 생성 제형은 화분당 시험 화합물을 헤타르당 약 0.4 내지 약 0.1 kg 용량 수준으로 사용한다. 분무후, 식물을 온실 화분대에 올려 놓고, 통상적인 온실 관행에 따른 통상적인 방법으로 관리한다. 결과는 아래 표5에 나타나있다.

[표 5a]

후출현 적용

실시에	속도 [kg/ha]	AMATA	GALAP	ALOMY	APESV	ECHCG	SETVI	LOLPE	TRZAW	HORVW	ZEAMX	GLXMA	ORYSA
		1	0.400	0	1	8	8	7	3	8	1	0	0
	0.200	0	0	6	8	4	2	8	0	0	0	5	0
	0.100	0	0	6	5	2	0	6	0	0	0	4	0
2	0.400	6	3	7	7	8	6	8	1	2	0	7	1
	0.200	6	2	4	7	2	2	7	0	2	0	7	0
	0.100	5	0	0	6	1	0	5	0	1	0	5	0
3	0.400	0	5	7	3	4	0	7	3	2	0	4	2
	0.200	0	4	4	6	1	0	7	1	0	0	2	0
4	0.400	4	2	8	8	6	5	8	3	2	0	6	1
	0.200	1	0	8	8	6	5	7	1	1	0	4	1
	0.100	1	0	4	2	3	3	5	0	0	0	2	0
5	0.400	3	4	7	1	0	0	4	1	0	0	5	1
	0.200	0	0	2	0	0	0	1	0	0	0	5	1
	0.100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0
6	0.400	0	4	8	1	0	0	0	1	0	0	4	2
	0.200	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	4	1
	0.100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0
7	0.400	5	5	4	2	0	0	6	0	0	0	5	3
	0.200	3	3	0	0	0	0	6	0	0	0	2	0
	0.100	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0
8	0.400	0	5	4	6	0	0	8	1	0	0	4	2
	0.200	0	0	4	4	0	0	7	0	0	0	3	0
	0.100	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	2	0
11	0.400	4	0	8	5	3	0	8	1	1	4	5	2

[표 5b]

	0.200	3	0	7	7	2	0	5	0	0	1	5	0
	0.100	0	0	1	0	0	0	3	0	0	0	3	0
16	0.400	3	4	7	4	0	0	7	0	2	0	4	2
	0.200	X	3	5	6	0	0	6	0	0	0	3	0
	0.100	3	3	2	0	0	0	4	0	0	0	2	0
17	0.400	5	4	8	8	6	6	8	2	0	1	6	4
	0.200	4	3	6	8	4	6	7	1	0	0	3	3
	0.100	3	1	3	6	3	5	4	0	0	0	3	0

발명의 효과

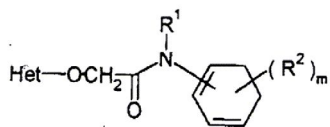
본 발명에 따른 화합물은 높은 제초제 활성과 필요한 선택성 및 개선된 토양 분해성을 겸하고 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 (1)의 화합물:

<화학식 1>



상기식에서,

Het는 임의로 치환된, 임의로 벤조융합된 질소 함유 5 또는 6원 헤테로방향족기를 나타내고,

R¹은 알킬, 알콕시알킬 또는 시클로알킬기를 나타내고,

R²는 각기 독립적으로 알킬 또는 알케닐기를 나타내고,

m은 0 또는 1 내지 6의 정수를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, R²가 각각 독립적으로 C₁₋₄ 알킬 또는 C₂₋₄ 알케닐기를 나타내고, m은 1, 2 또는 3인 것인 화합물.

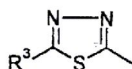
청구항 3

제1항에 있어서, Het가 1종 이상의 할로겐 원자 또는 알킬, 할로알킬, 할로알콕시 또는 페닐기로 치환될 수 있는 티아디아졸일, 벤족사졸일 또는 벤조티아졸일기를 나타내는 것인 화합물.

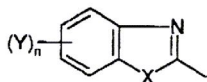
청구항 4

제3항에 있어서, Het가 하기 화학식 (2) 및 (3)으로부터 선택된 기를 나타내는 것인 화합물:

<화학식 2>



<화학식 3>



상기식에서,

R³는 수소 또는 할로겐원자 또는 알킬 또는 할로알킬기를 나타내고,

X는 0 또는 S를 나타내고,

Y는 서로 독립적으로 할로겐 원자 또는 임의로 치환된 알킬기를 나타내고,

n은 0 내지 4의 정수이다.

청구항 5

제1항에 있어서, R²가 메틸기를 나타내고, m이 3인 것인 화합물.

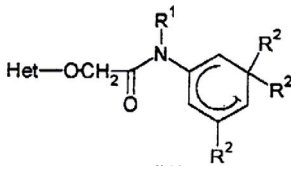
청구항 6

제1항에 있어서, R¹이 C₁₋₅ 알킬, 시클로프로필 또는 2-메톡시에틸기를 나타내는 것인 화합물.

청구항 7

하기 화학식 (4)의 화합물:

<화학식 4>

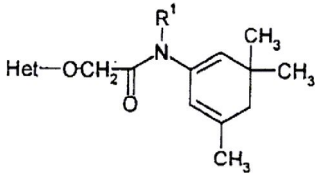


상기식에서, Het, R¹ 및 R²는 제1항에서 정의된 바와 같고, 곡선은 질소원자의 부착점과 관련한 어떤 한 위치 또는 다른 위치에서의 2개의 켈레이중결합(conjugated double bonds)의 존재를 나타낸다.

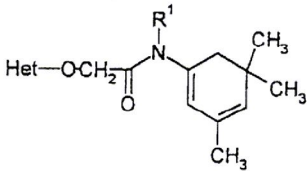
청구항 8

제7항에 있어서, 하기 화학식 (5) 및 (6)으로부터 선택된 것인 화합물:

<화학식 5>



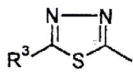
<화학식 6>



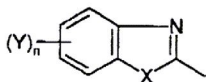
상기식에서, R¹은 알킬 또는 알콕시알킬기를 나타내고,

Het는 화학식 (2) 및 (3)으로부터 선택된 기이다

<화학식 2>



<화학식 3>



(상기식에서, X는 상기 의미와 동일하고, Y는 할로겐 원자 또는 메틸기를 나타내고, n은 0 또는 1이고, R³는 C₁₋₄-알킬 또는 C₁₋₄-플루오로알킬기를 나타낸다).

청구항 9

켈레이중결합의 위치만이 다른 제7항의 화학식 (4)의 2개의 화합물의 이성질체 혼합물.

청구항 10

제1항에 있어서, 하기 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 화합물:

2-(5-트리플루오로메틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1, 3-디에닐)-아세트아미드,

2-(5-트리플루오로메틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,

2-(5-트리플루오로메틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드,

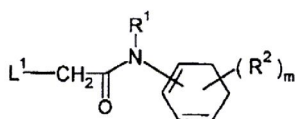
2-(5-트리플루오로메틸-[1,3,4]-티아디아졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드,

- 2-(5-클로로-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(5-클로로-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드,
 2-(5-클로로-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(5-클로로-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드,
 2-(5-클로로-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-이소프로필-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(5-클로로-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-이소프로필-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드,
 2-(6-클로로-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(6-클로로-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드,
 2-(6-클로로-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(6-클로로-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드
 2-(벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-이소프로필-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(6-클로로-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-이소프로필-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(5-클로로-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-(2-메톡시에틸)-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(5-클로로-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-(2-메톡시에틸)-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드,
 2-(6-클로로-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-(2-메톡시에틸)-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(6-클로로-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-(2-메톡시에틸)-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드,
 2-(5-메틸-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(5-메틸-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드,
 2-(5-메틸-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(5-메틸-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드,
 2-(5-메틸-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-이소프로필-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(5-메틸-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-이소프로필-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드,
 2-(5-메틸-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-(2-메톡시에틸)-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(5-메틸-벤즈옥사졸-2-일옥시)-N-(2-메톡시에틸)-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드,
 2-(벤조티아졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(벤조티아졸-2-일옥시)-N-메틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드,
 2-(벤조티아졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(벤조티아졸-2-일옥시)-N-에틸-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드,
 2-(벤조티아졸-2-일옥시)-N-이소프로필-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(벤조티아졸-2-일옥시)-N-이소프로필-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드,
 2-(벤조티아졸-2-일옥시)-N-(2-메톡시에틸)-N-(3,5,5-트리메틸시클로헥사-1,3-디에닐)-아세트아미드,
 2-(벤조티아졸-2-일옥시)-N-(2-메톡시에틸)-N-(3,3,5-트리메틸시클로헥사-1,5-디에닐)-아세트아미드.

청구항 11

하기 화학식 (7)의 화합물을 하기 화학식 (8)의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 제1항에 따른 화합물의 제조방법:

<화학식 7>



(상기식에서, R¹, R² 및 m은 제1항에서 정의된 바와 같다),

<화학식 8>

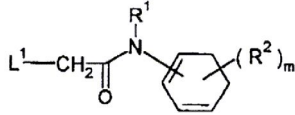
Het-L²

(상기식에서, Het는 임의로 치환된, 임의로 벤조융합된 질소 함유 5 또는 6원 헤테로방향족기를 나타내고, L¹ 및 L²중 하나는 히드록시기를 나타내고, 다른 하나는 이탈기를 나타낸다).

청구항 12

하기 화학식 (7)의 화합물:

<화학식 7>



상기식에서, R¹은 알킬, 알콕시알킬 또는 시클로알킬기를 나타내고,

R²는 각기 독립적으로 알킬 또는 알케닐기를 나타내고,

m은 0 또는 1 내지 6의 정수를 나타내고,

L¹은 히드록시기 또는 알킬- 및 아릴술포닐, 알킬- 및 아릴술포닐옥시 및 퍼플루오로알킬술포닐옥시기로 부터 선택된 이탈기를 나타낸다.

청구항 13

1종 이상의 제1항에 따른 화합물 및 1종 이상의 농업적으로 허용가능한 담체를 포함하는 제초제 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 2종 이상의 담체를 포함하고, 그 중 적어도 하나가 계면활성제인 것인 조성물.

청구항 15

제1항의 화합물을 제초에 유효한 양으로 어떤 장소(locus)에 적용하는 것을 포함하는, 그 장소에서의 원치 않는 식물 성장을 억제하는 방법.

청구항 16

제13항의 화합물을 제초에 유효한 양으로 어떤 장소에 적용하는 것을 포함하는, 그 장소에서의 원치 않는 식물 성장을 억제하는 방법.