

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)(51) Int. Cl.³
C07D 417/04(45) 공고일자 1981년01월31일
(11) 공고번호 특허1981-0000003

(21) 출원번호	특 1975-0002005	(65) 공개번호
(22) 출원일자	1975년09월10일	(43) 공개일자
(71) 출원인	벨시콜 케미칼 코오포레이숀 로버트 제이 슈와르츠 미국 일리노이주 60611 시카고 이스트 오하이오 스트리트 341	
(72) 발명자	존 크렌저 미국 일리노이주 60302 오크파크북 엘유우드 435	
(74) 대리인	전기선	

심사관 : 진금섭

(54) 1-티아디아졸릴-6-아실록시 테트라 하이드로 피리미딘온의 제조방법

요약

내용 없음.

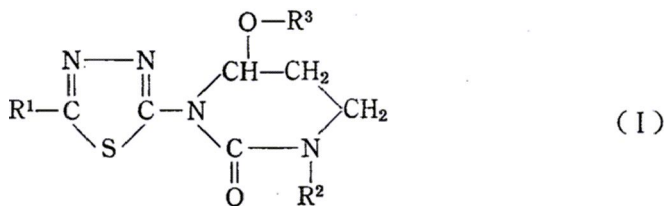
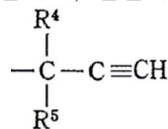
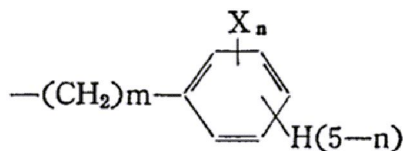
명세서

[발명의 명칭]

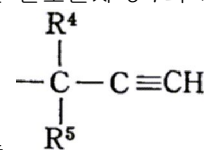
1-티아디아졸릴-6-아실록시 테트라 하이드로 피리미딘온의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

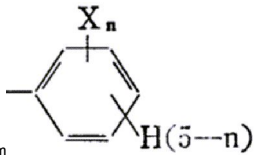
본 발명은 일반식(I)로 표시되는 새로운 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

상기 식에서, R¹은 알킬, 알케닐, 할로알킬, 알콕시, 알킬티오, 알킬술폰, 알킬술피닐 또는 싸이클로알킬이고, R²은 알킬, 알케닐, 할로알킬 또는 (여기서 R⁴ 및 R⁵는 각각 수소 또는 알킬이다)이며 R³은 수소 또는 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^6$ 이고 R⁶은 알킬, 할로알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시알킬, 싸이클로알킬

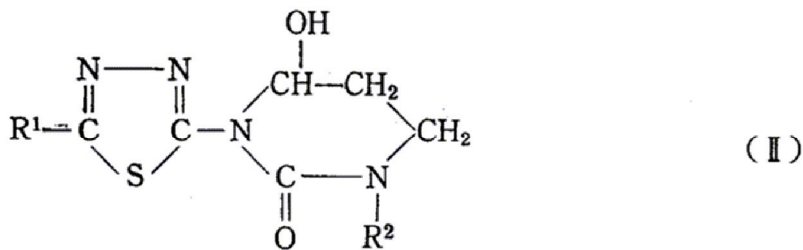
또는 (여기서 X는 알킬, 수소, 할로알킬, 니트로, 싸아노 또는 알콕시, m과 n은 각각 0-3의 정수이다)이다.

본 발명을 더 구체적으로 설명하면, R¹은 저급알킬, 저급알케닐, 저급클로로알킬, 저급브로모알킬, 트리플루오메틸, 저급알콕시, 저급알킬티오, 저급알킬술폰, 저급알킬술피닐 또는 탄소원자 3-7의 싸이클로알킬이고, R²은 저급알킬, 저급알케닐, 저급싸이클로알킬, 저급브로모알킬 또는 (여기서

R^4 및 R^5 는 각각 수소 또는 저급알킬이다)이고 R^3 은 수소 또는 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}^6$ 이며 R^6 은 저급알킬, 저급클로로알킬, 저급브로모알킬, 저급알키닐, 저급알톡시알킬, 탄소원자 3-7의 싸이클로알킬 또는 -


 $(\text{CH}_2)_m$ (여기서 X는 저급알킬, 저급알콕시, 수소 또는 저급할로알킬이고 m과 n은 각각 0-3의 정수이다)을 나타낸다. 여기에서 사용되는 "저급"이란 탄소원자 6까지의 직쇄 또는 측쇄 탄소 결합을 의미한다.

본 발명의 화합물은 예상대로 제조제로서 유용하다. R^3 이 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}^6$ 이고 R^6 가 전술한 바와같은 본 발명의 화합물은 R^3 이 수소인 일반식(II)로 표시되는 상응하는 본 발명의 화합물을 톨루엔 술폰산의 촉매량 존재하에서 일반식(III)으로 표시되는 산무수물로 반응시켜서 제조된다.



상기 식에서 R^1 및 R^2 은 전술한 바와같다.



상기 식에서, R^6 은 전술한 바와같다.

이 반응은 불활성 유기반응매질 존재하에 상온에서 반응물질과 촉매를 결합시킨다음 반응혼합물을 증기 욕상에서 50-90°C의 온도로 $\frac{1}{2}-4$ 시간동안 교반하면서 가열하는 것이 효과적이고 반응혼합물 냉각시켜 원하는 생성물이 침전되면 여과에 의하여 회수하고 또는 그속에 용해되었다면 유기반응매질을 증발시켜서 회수할 수 있다.

어떤 경우에는 반응매질로서 불활성용매를 사용하지 않고 일반식(R)화합물의 용매로서 산무수물을 사용할 수 있다. 저급알카는 무수물을 사용할때는 물을 반응혼합물에 첨가하여 반응완료후 원하는 생성물을 침전시킬 수 있다. 생성물은 재결정등과 같은 통상방법에 의하여 정제된다.

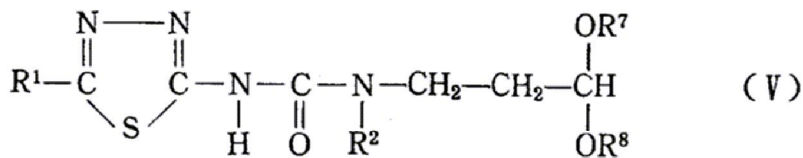
R^3 이 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}^6$ 인 본 발명의 화합물은 3급 아민과 같은 산수용체의 존재하에 일반식(II)로 표시되는 화합물을 일반식(IV)로 표시되는 산할라이드와 반응시켜 제조할 수 있다.



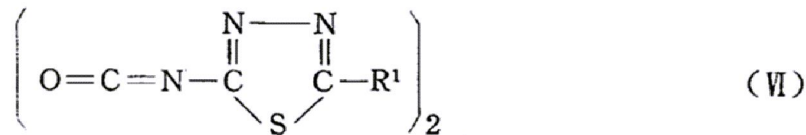
상기 식에서, R^6 은 전술한 바와같다.

이 제조방법은 일반식(III)의 원하는 무수물이 이용될 수 없을때 이용될 수 있다. 이 반응은 산수용체의 존재에서, 약 10-30°C의 온도에서 불활성 유기용매에 용해된 등몰량의 일반식(II)로 표시되는 화합물의 용액에 일반식(IV)의 산염화물을 교반하면서 천천히 첨가하는 것이 효과적이다. 첨가가 완료된후 반응혼합물은 그 반응이 확실히 완료되게 하기 위하여 혼합물의 환류온도까지의 도도로 가열한다. 그후 원하는 생성물은 그속에 용해되어 있다면 우선 반응혼합물을 여과하여 산수용체염화물을 제거시키고 용매를 제거하거나 침전상태라면 여과하고 세척 및 정제하여 회수할 수 있다. R^3 이 수소인 본 발명의 화합물은 일반식(V)로 표시되는 화합물을 약 10-60분동안 희석된 수성 산성 반응매질에서 가열하므로써 제조된

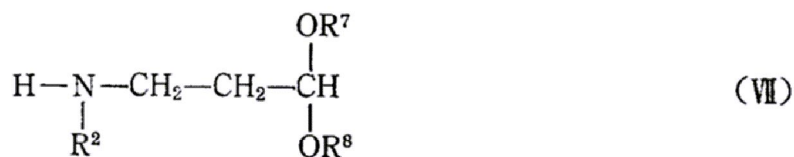
다.



상기 식에서, R^1 및 R^2 는 전술한 바와같고 R^7 및 R^8 은 메틸 또는 에틸이다. 온도는 70°C 에서 반응 혼합물의 환류온도까지가 이용된다. 반응매질은 약 0.5-5%농도 염산과 같은 희석된 무기산 수용액으로 이루어진다. 반응완료후 생성물은 반응혼합물을 냉각시키므로써 침전물로서 회수될 수 있으며 이 생성물은 그대로 또는 재결정과 같은 통상의 방법에 의하여 더 정제하여 사용할 수 있다. 일반식(IV)로 표시되는 화합물은 일반식(VI)의 이소시아네이트 이량체의 1몰량을 약 2몰의 일반식(VII)로 표시되는 아세탈과 반응시키므로써 제조될 수 있다.



상기 식에서, R^1 은 전술한 바와같다.



상기 식에서, R^2 , R^7 및 R^8 은 전술한 바와같다.

이 반응은 반응혼합물의 환류온도로 벤젠 같은 불활성 유기 반응매질내에서 이소시아네이트 이량체와 아세탈혼합물을 가열하여 수행될 수 있다. 환류온도에서의 가열은 반응이 완결되도록 약 2-30분간 계속한 다음 원하는 생성물은 반응매질을 증발하여 회수할 수 있고 그대로 또는 통상 기술에 의하여 더 정제하여 사용할 수 있다.

일반식(VI)의 이소시아네이트이량체는 일반식(VII)로 표시되는 티아디아졸을 포스겐과 반응시켜 제조할 수 있다.



상기 식에서, R^1 은 전술한 바와같다. 이 반응은 에틸아세테이트와 같은 유기용매에 포화된 포스겐용액에 에틸아세테이트와 같은 적당한 유기용매에 넣은 티아디아졸의 슬러리 또는 용액을 첨가하는 것이 효과적이다. 생성된 혼합물은 실온에서 4-24시간동안 교반한다. 반응혼합물에 질소가스를 불어넣은 미반응 포스겐을 제거시킨다. 원하는 생성물은 침전과 같은 것이 생성되었다면 여과에 의하여 회수하거나 그속에 용해되었다면 사용된 유기용매를 증발시켜 회수한다. 이 생성물은 그대로 사용하거나 또는 원한다면 더 정제할 수 있다.

본 발명의 화합물을 제조하는데 유용한 일반식(VIII)로 표시되는 티아디아졸의 예를들면 5-메틸-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-에틸-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-프로필-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-아틸-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-크로로메틸-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-β 크로로에틸-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-γ 크로로프로필-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-트리크로로메틸-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-메톡시-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-에톡시-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-프로톡시-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-부틸옥시-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-헥실옥시-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-메틸티오-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-에틸티오-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-프로필티오-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-부틸티오-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-메틸설포닐-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-에틸설포닐-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-부틸설포닐-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-메틸설피닐-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-에틸설피닐-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-프로필설피닐-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-t-부틸-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-트리플로로메틸-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-싸이크로프로필-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-싸이크로부틸-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-싸이크로펜틸-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-싸이크로헥실-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 5-싸이크로헵틸-2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 등과 같은 것이 있다.

일반식(VII)으로 표시되는 아세탈이 쉽게 구할수 없을때는 일반식(IX)으로 표시되는 아민은 β-브로모프

로피온 알데 하이드의 디메틸 아세탈 또는 디에틸 아세탈과 반응시켜 제조할 수 있다.



상기 식에서, R^2 는 전술한 바와 같다.

이 반응은 일반식(IX)으로 표시되는 아민의 1-2몰량을 메타놀과 같은 불활성 유기반응 매질에 용해된 등 몰비의 β -브로모 프로피온알데 하이드의 아세탈 1몰량과 혼합하여 수행할 수 있다. 반응혼합물을 환류 온도에서 4-8시간동안 가열한 다음 상온까지 냉각시키고 알칼리금속 하이드록사이드 또는 카보네이트를 충분량 첨가하여 반응혼합물을 중화시키고 상온에서 24시간 까지 계속 교반하여 반응을 완결시키고 반응 혼합물을 여과한 다음 여액을 감압하에서 증류하면 원하는 생성물이 생성된다.

일반식(IX)으로 표시되는 화합물의 예를들면 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, n -부틸아민, t -부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 아릴아민, 프로파길아민, 2-부텐일아민, 3-부텐일아민, 3-펜텐일아민, 4-펜텐일아민, 5-헥실일아민, 1-메틸-2-프로피닐아민, 1,1,-디메틸-2-프로피닐아민, 1-에틸-2-프로피닐아민, 1,1-디에틸-2-프로피닐아민, 1-프로피닐-2-프로피닐아민, 1,1-디프로필-2-프로피닐아민, 1-코로로아릴아민, 1-브로모아릴아민, 4-크로로-2-부텐일아민, 6-크로로-4-헥센일아민 등이 있다.

일반식(III)으로 표시되는 적당한 산무수물의 예를들면 초산무수물, 프로피온무수물, 펜탄무수물, 헥산무수물, 아크릴무수물, 부텐무수물, 펜텐무수물, 염화초산무수물, 브로모초산무수물, β -크로부탄무수물, 싸이크로헥실 카복시무수물, 벤조익무수물, 토루익무수물, 4-크로로벤조익 무수물, 3-브로모벤조익 무수물, 4-플로로벤조익 무수물, 4-메톡시벤조익 무수물, 4-에톡시벤조익 무수물, 4-크로로메틸벤조익 무수물, 4-트리플로로메틸벤조익 무수물, 3,4,5-트리크로로벤조익 무수물, 페닐 아세틱무수물, 4-메틸페닉아세탈 무수물, β -페닐프로피온 무수물, γ -페닐부탄 무수물, 프로피노익 무수물, 부티노익 무수물, 메톡시 아세틱 무수물, β -메톡시 프로피온 무수물, γ -에톡시 부타노익 무수물, 등이 있다.

본 발명의 화합물을 제조하는데 유용한 일반식(IV)으로 표시되는 적당한 산염화물의 예는 산무수물의 예에서 상술한 것과같은 동일한 산의 산 염화물이다.

본 발명의 화합물 제조방법을 다음 실시예에 따라 더욱 상술한다.

[실시예 1]

5-메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트 이량체의 제조

에틸아세테이트 100ml에 용해된 포스겐의 포화용액을 기계적 교반기가 장치된 유리반응기에 넣는다. 에틸아세테이트 300ml에 용해된 5-메틸-2-아미노-1,3,4-티아디아졸의 슬러리 40g을 반응용기에 첨가하고 생성된 혼합물을 16시간 동안 교반하면 침전물이 생성된다. 반응혼합물을 질소가스로 세척하여 미반응 포스겐을 제거시키고 세척된 혼합물을 여과하여 침전물을 회수한 다음 침전물을 재결정하면 원하는 생성물 5-메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트 이량체가 생성된다.

[실시예 2]

3-메틸아미노 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈의 제조

메틸아민 1.0몰, 트로모 프르피온 알데하이드의 디메틸 아세탈 0.5몰과 메타놀 100ml을 기계적 교반기, 온도계 및 환류냉각기가 설치된 유리반응기에 넣는다. 반응혼합물을 환류온도에서 4시간동안 교반하면서 가열한다. 이 시간 후 반응혼합물을 상온까지 냉각하고 NaOH20g을 첨가한다. 반응혼합물을 8시간 더 교반한다. 반응혼합물을 여과하고 여액을 감압하에서 증류하면 원하는 생성물 3-메틸아미노 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈이 생성된다.

[실시예 3]

3-1-메틸-3-(5-메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일) 유레이도 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈의 제조

5-메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트 이량체 0.05몰, 3-메틸 아미노 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈 0.1몰과 벤젠 60ml의 혼합물을 기계적 교반기와 환류냉각기가 장치된 유리반응기에 넣는다. 반응혼합물을 환류온도에는 15분간 가열한다. 이 시간후 혼합물은 감압하에서 벤젠을 제거하면 잔사로 고체 생성물이 생성된다. 이 잔사를 재결정하면 원하는 생성물 3-1-메틸-3-(5-메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)유레이도 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈이 생성된다.

[실시예 4]

테트라하이드로-1-(5-메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온의 제조

3-[1-메틸-3-(5-메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)유레이도] 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈 15g, 물 400ml과 염산 4ml을 기계적 교반기, 온도계와 환류냉각기가 장치된 유리반응기에 넣는다. 반응 혼합물을 환류온도에서 15분간 가열한다. 반응혼합물을 뜨겁게 여과하고 여액을 생각하면 침전물이 생성된다. 침전물은 여과에 의하여 회수하고 건조, 재결정하면 원하는 생성물 테트라 하이드로-1-(5-메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-하이드록시-2-(1H)-피티미딘온이 생성된다.

[실시예 5]

테트라하이드로-1-(5-메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-아세틸옥시-2(1H)-피리미딘온의 제조

테트라하이드로-1-(5-메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘 온 0.1몰, 초산

무수물 0.11몰, 토루엔 설폰산 0.05g과 벤젠 100ml을 기계적 교반기와 온도계가 장치된 유리반응용기에 넣는다. 반응혼합물을 증기요상에 2시간동안 교반하면서 가열한다. 이 시간후 반응혼합물을 상온까지 냉각하고 감압하에서 용매를 제거하면 잔사가 남는다. 잔사를 재결정하면 원하는 생성물 테트라 하이드로-1-(5-메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-아세틸옥시-2(1H)-피리미딘온이 생성된다.

[실시예 6]

5-메톡시-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트 이량체의 제조

에틸아세테이트에 용해된 포스겐의 포화용액 100ml을 기계적 교반기가 장치된 유리반응기에 넣는다. 에틸아세테이트 300ml에 용해된 5-메톡시-2-아미노-1,3,4-티아디아졸의 슬러리 40g을 반응용기에 첨가하고 생성된 혼합물을 16시간동안 교반하면 침전물이 생성된다. 반응혼합물을 질소가스로 세척하면 미반응 포스겐이 제거된다. 세척된 혼합물을 여과하면 침전이 회수된다. 침전을 재결정하면 원하는 생성물 5-메톡시-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트 이량체가 생성된다.

[실시예 7]

3-메틸 아미노 프로피온 알데하이드의 디메탈 아세탈의 제조

에틸아민 2.0몰, 3-프로모 프로피온 알데하이드의 디메탈 아세탈 1.0몰과 메타놀 100ml을 기계적 교반기, 온도계와 환류냉각기가 장치된 유리반응용기에 넣는다. 반응혼합물을 환류도도에서 5시간동안 교반하면서 가열한다. 이 시간후 반응혼합물을 상온까지 냉각하고 NaOH20g을 첨가한다. 반응혼합물을 12시간 더 교반한다. 반응혼합물을 여과하고 여액을 감압하에서 증류하면 원하는 생성물 3-에틸 아미노 프로피온 알데하이드의 디메탈 아세탈이 생성된다.

[실시예 8]

3-[1-(에틸-3-(5-메톡시-1,3,4-티아디아졸-2-일)유레이도] 프로피온 알데하이드의 디메탈 아세탈의 제조

5-메톡시-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트 이량체 0.05몰, 3-에틸아미노 프로피온 알데하이드의 디메탈 아세탈 0.1몰과 벤젠 60ml을 기계적 교반기와 환류냉각기가 장치된 유리반응기에 넣는다. 반응혼합물을 환류온도에서 15분간 가열한다.

이 시간후 혼합물을 감압하에서 벤젠을 제거하면 잔사로 고체 생성물이 생성된다. 잔사를 재결정하면 원하는 생성물 3-[1-(에틸-3-(5-메톡시-1,3,4-티아디아졸-2-일) 유레이도] 프로피온 알데하이드의 디메탈 아세탈이 생성된다.

[실시예 9]

테트라 하이드로-1-(5-메톡시-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-에틸-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온의 제조

3-[1-에틸-3-(5-메톡시-1,3,4-티아디아졸-2-일) 유레이도] 프로피온 알데하이드의 디메탈 아세탈 15g 물 400ml과 염산 4ml을 기계적 교반기, 온도계 및 환류냉각기가 장치된 유리 반응 용기에 넣는다.

반응혼합물을 환류온도에서 15분간 가열한다. 반응혼합물을 뜨거운 물에 여과한 다음 여액을 냉각하면 침전물이 생성된다. 침전물을 여과에 의하여 회수하고 건조하면 재결정하면 원하는 생성물 테트라 하이드로-1-(5-메톡시-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-에틸-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온이 생성된다.

[실시예 10]

테트라 하이드로-1-(5-메톡시-1,3,4-티아디아졸-2일)-3-에틸-프로피오닐옥시-2(1H)-피리미딘온의 제조

테트라하이드로-1-(5-메톡시-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-에틸-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온 0.1몰, 프로피온산 무수물 0.11몰, 토루엔 설폰산 0.05g과 벤젠 100ml을 기계적 교반기와 온도계가 장치된 유리반응기에 넣는다. 반응혼합물을 상온까지 냉각하고 감압하에서 용매를 제거하면 잔사가 남는다. 잔사를 재결정하면 원하는 생성물 테트라 하이드로-1-(5-메톡시-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-에틸-6-프로피오닐옥시-2(1H)-피리미딘온이 생성된다.

[실시예 11]

5-메틸티오-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트 이량체의 제조

에틸 아세테이트 100ml에 용해된 포스겐의 포화용액을 기계적 교반기가 장치된 유리반응기에 넣는다.

에틸아세테이트 300ml에 용해된 5-메틸티오-2-아미노-1,3,4-티아디아졸의 슬러리 45g을 반응용기에 첨가하고 생성된 혼합물을 16시간 동안 교반하면 침전물이 생성된다. 반응혼합물을 질소가스로 세척하면 미반응 포스겐이 제거된다. 세척된 혼합물을 여과하면 침전이 회수된다. 침전물을 재결정하면 원하는 생성물 5-메틸티오-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트 이량체가 생성된다.

[실시예 12]

3-프로필 아미노 프로피온 알데하이드 디메탈 아세탈의 제조

프로필아민 2.0몰, 3-프로모프로피온 알데하이드의 디메탈 아세탈 1.0몰과 메타놀 100ml을 기계적 교반기, 온도계 및 환류냉각기가 장치된 유리반응용기에 넣는다.

반응혼합물을 환류온도에서 3시간 동안 교반하면서 가열한다. 이 시간 후 반응혼합물을 상온까지 냉각시키고 NaOH20g을 첨가한다. 반응혼합물을 여과하고 여액을 감압하에서 증류하면 원하는 생성물 3-프로필 아미노 프로피온 알데하이드의 디메탈 아세탈이 생성된다.

[실시예 13]

3-[1-프로필-3-(5-메틸티오-1,3,4-티아디아졸-2-일) 유레이도] 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈의 제조

5-메틸티오-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트 이량체 0.05몰, 3-프로필 아미노 프로피온 알데하이드 0.1몰과 벤젠 60ml의 혼합물을 기계적 교반기와 환류냉각기가 장치된 유리반응용기에 넣는다. 반응 혼합물을 환류온도에서 15분간 가열한다. 이 시간후 혼합물은 감압하에서 벤젠을 제거하면 잔사로서 고체 생성물이 생성된다. 잔사를 재결정하면 원하는 생성물 3-[1-프로필-3-(5-메틸티오-1,3,4-티아디아졸-2-일) 유레이도] 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈이 생성된다.

[실시에 14]

테트라 하이드로-1-(5-메틸티오-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-프로필-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온의 제조

3-[1-프로필-3-(5-메틸티오-1,3,4-티아디아졸-2-일) 유레이도] 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈 15g, 물 400ml과 염산 4ml을 기계적교반기, 온도계와 환류냉각기가 장치된 유리반응용기에 넣는다. 반응 혼합물을 환류온도에서 15분간 가열한다. 반응혼합물을 뜨거운 물에 여과하고 여액을 냉각하면 침전이 생성된다. 침전을 여과에 의하여 회수하고 재결정하면 원하는 생성물 테트라 하이드로-1-(5-메틸티오-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-프로필-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온이 생성된다.

[실시에 15]

테트라 하이드로-1-(5-메틸티오-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-프로필-6-부타노일옥시-2(1H)피리미딘온의 제조

테트라 하이드로-1-(5-메틸티오-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-프로필-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온 0.1몰, 부타노일무수물 0.11몰, 토루엔 설포산 0.05g과 벤젠 100ml을 기계적교반기와 온도계가 장치된 유리반응용기에 넣는다.

반응혼합물을 증기욕상에서 2시간동안 교반하면서 가열한다. 이 시간후 반응혼합물을 상온까지 냉각시키고 감압하에서 용매를 제거하면 잔사가 남는다. 잔사를 재결정하면 원하는 생성물 테트라 하이드로-1-(5-메틸티오-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-프로필-6-부타노일옥시-2(1H)-피리미딘온이 생성된다.

[실시에 16]

5-메틸설포닐-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트이량체의 제조

에틸 아세테이트 100ml에 용해된 포스겐의 포화용액을 기계적교반기가 장치된 유리반응 용기에 넣는다. 에틸 아세테이트 300ml에 용해된 5-메틸설포닐-2-아미노-1,3,4-티아디아졸의 슬러리 50g을 반응 용기에 첨가하고 생성된 혼합물을 16시간동안 교반하면 침전이 생성된다. 반응혼합물을 질소가스로 세척하면 미반응 포스겐이 제거된다.

세척된 혼합물을 여과하면 침전물이 회수된다. 침전물을 재결정하면 원하는 생성물 5-메틸설포닐-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트 이량체가 생성된다.

[실시에 17]

3-아릴 아미노 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈의 제조

아릴 아민 1.0몰, 3-브로모 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈 0.5몰과 메타논 100ml을 기계적교반기, 온도계와 환류냉각기가 장치된 유리반응기에 넣는다. 반응혼합물을 환류온도에서 8시간동안 교반하면서 가열한다. 이 시간후 반응혼합물을 상온까지 냉각하고 NaOH20g을 첨가한다.

반응혼합물을 14시간 더 교반한다. 반응혼합물을 여과하고 여액을 감압하에서 증류하면 원하는 생성물 3-아릴아미노프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈이 생성된다.

[실시에 18]

3-(1-아릴-3-(5-메틸설포닐-1,3,4-티아디아졸-2-일) 유레이도] 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈의 제조

5-메틸설포닐-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트 이량체 0.05몰, 3-아릴아미노 프로피온 알데하이드의 디메틸아세탈 0.1-몰과 벤젠 60ml을 기계적 교반기와 환류냉각기가 장치된 유리반응 용기에 넣는다. 반응혼합물을 15분간 가열한다. 이 시간후 혼합물은 감압하에서 벤젠을 제거하면 잔사로서 고체 생성물이 생성된다.

잔사를 재결정하면 원하는 생성물 3-[1-아릴-3-(5-메틸설포닐-1,3,4-티아디아졸-2-일) 유레이도] 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈이 생성된다.

[실시에 19]

테트라 하이드로-1-(5-메틸설포닐-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-아릴-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온의 제조

3-1-메틸-3-(5-메틸설포닐-1,3,4-티아디아졸-2-일)유레이도 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈 15g, 물 400ml과 염산 4ml을 기계적교반기, 온도계와 환류냉각기가 장치된 유리반응용기에 넣는다. 반응혼합물을 환류 온도에서 15분간 가열한다. 반응혼합물을 뜨거운 물에 여과하고 여액을 냉각하면 침전이 생성된다. 침전물을 여과에 의하여 회수하고 건조하고 재결정하면 원하는 생성물 테트라 하이드로-1-(5-메틸설포닐-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-아릴-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온이 생성된다.

[실시예 20]

테트라 하이드로-1-(5-메틸설포닐-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-아릴-6-싸이크로 헥실 카보닐옥시-2(1H)-피리미딘온의 제조

테트라 하이드로-1-(5-메틸설포닐-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-아릴-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온 0.1몰, 싸이클로 헥산 카복실산 무수물 0.11몰, 토루엔설포산 0.05g과 벤젠 100ml를 기계적 교반기와 온도계가 장치된 유리반응기에 넣는다. 반응혼합물을 증기욕상에서 2시간동안 교반하면서 가열한다. 이 시간 후 반응혼합물을 상온까지 냉각하고 감압하에서 용매를 제거하면 잔사가 남는다.

잔사를 재결정하면 원하는 생성물 테트라 하이드로-1-(5-메틸설포닐-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-아릴-6-싸이클로 헥실 카보닐옥시-2(1H)-피리미딘온이 생성된다.

[실시예 21]

5-싸이크로프로필-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트 이량체의 제조

에틸아세테이트 100ml에 용해된 포스겐의 포화용액을 기계적 교반기가 장치된 유리반응 용기에 넣는다. 에틸 아세테이트 300ml에 용해된 5-싸이크로프로필-2-아미노-1,3,4-티아디아졸의 슬러리 50g을 반응용기에 첨가하고 생성된 혼합물을 16시간동안 교반하면 침전물이 생성된다.

반응혼합물을 질소가스로 세척하면 미반응 포스겐이 제거된다. 세척된 혼합물을 여과하던 침전물이 회수된다. 침전물을 재결정하던 원하는 생성물 5-싸이크로프로필-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트 이량체가 생성된다.

[실시예 22]

3-프로파길 아미노 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈의 제법.

프로파길 아민 2.0몰, 3-브로모 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈 1.0몰과 메타놀 100ml을 기계적 교반기, 온도계와 환류냉각기가 장치된 유리반응 용기에 넣는다.

반응혼합물을 환류온도에서 6시간동안 교반하면서 가열한다. 이 시간후 반응혼합물을 상온까지 냉각하고 NaOH20g을 첨가한다. 반응혼합물을 18시간 더 교반한다. 반응혼합물을 여과하고 여액을 감압하에서 증류하면 원하는 생성물 3-프로파길 아미노 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈이 생성된다.

[실시예 23]

3-(1-프로파길-3-(5-싸이크로 프로필-1,3,4-티아디아졸-2-일) 유레이도] 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈의 제조

5-싸이크로 프로필-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아 네이트 이량체 0.05몰, 3-프로파길-아미노 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈 0.1몰과 벤젠 60ml의 혼합물을 기계적교반기와 환류 냉각기가 장치된 유리 반응기에 넣는다.

반응혼합물을 환류온도에서 15분간 가열한다. 이 시간후 혼합물을 감압하에서 벤젠을 제거하면 잔사로서 고체생성물이 생성된다. 잔사를 재결정하면 원하는 생성물 3-[1-프로파길-3-(5-싸이크로 프로필-1,3,4-티아디아졸-2-일)유레이도 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈이 생성된다.

[실시예 24]

테트라 하이드로-1-(5-싸이크로프로필-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-프로파길-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온의 제조

3-[1-프로파길-3-(5-싸이크로프로필-1,3,4-티아디아졸-2-일) 유레이도] 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈 15g, 물 400ml과 염산 4ml을 기계적교반기, 온도계와 환류냉각기가 장치된 유리반응용기에 넣는다. 반응혼합물을 환류온도에서 15분간 가열한다. 반응혼합물을 뜨거울 때 여과하고 여액을 냉각하면 침전물이 생성된다. 침전물을 여과에 의하여 회수하고 건조하고 재결정하면 원하는 생성물 테트라 하이드로-1-(5-싸이크로프로필-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-프로파길-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온이 생성된다.

[실시예 25]

테트라 하이드로-1-(5-싸이크로프로필-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-프로파길-6-벤조일옥시-2(1H)-피리미딘온의 제조

테트라 하이드로-1-(5-싸이크로프로필-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-프로파길-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온 0.1몰, 벤조익산 무수물 0.11몰, 토루엔 설포산 0.05g과 벤젠 100ml을 기계적 교반기와 온도계가 장치된 유리반응 용기에 넣는다. 반응혼합물을 증기욕상에서 2시간동안 교반하면서 가열한다. 이 시간후 반응혼합물을 상온까지 냉각하고 감압하에서 용매를 제거하면 잔사가 남는다. 잔사를 재결정하면 원하는 생성물 테트라 하이드로-1-(5-싸이크로 프로필-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-프로파길-6-벤조익옥시-2(1H)-피리미딘온이 생성된다.

[실시예 26]

5-트리플로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트 이량체의 제조

아세테이트 100ml에 용해된 포스겐의 포화용액을 기계적교반기가 장치된 유리반응 용기에 넣는다. 에틸 아세테이트 300ml에 용해된 5-트리플로로메틸-2-아미노-1,3,4-티아디아졸의 슬러리 45g을 반응용기에 첨가하고 생성된 혼합물을 16시간 교반하면 침전물이 생성된다. 반응혼합물을 질소가스로 제거하면 미반응

포스겐이 제거된다.

세척된 혼합물을 여과하면 백색고체 48g이 회수된다. 이 고체를 디메틸 포름 아미드로 부터 재결정하면 원하는 생성물 5-트리플로 메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트 이량체가 생성된다.

[실시예 27]

3-[1-메틸-3-(5-트리플로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일) 유레이도] 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈의 제조

5-트리플로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이트이량체 9.5g, 3-메틸-아미노 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈 5.8g과 벤젠 60ml의 혼합물을 기계적교반기와 환류냉각기가 장치된 유리반응 용기에 넣는다.

반응혼합물을 환류온도에서 15분간 가열한다. 이 시간후 혼합물을 감압하에서 벤젠을 제거하면 잔사로써 고체생성물이 생성된다. 이 생성물을 재결정하면 원하는 생성물 3-[1-메틸-3-3-(5-트리플로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일) 유레이도] 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈이 생성된다.

[실시예 28]

테트라 하이드로-1-(5-트리플로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온의 제조

3-[1-메틸-3-(5-트리플로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일) 유레이도] 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈 15g, 물 400ml과 염산 4ml을 기계적 교반기, 온도계와 환류냉각기가 장치된 유리반응용기에 넣는다. 반응혼합물을 환류온도에서 15분간 가열한다. 반응혼합물을 뜨거울때 여과하고 여액을 냉각하면 침전물이 생성된다. 침전물을 여과에 의하여 회수하고 건조하고 재결정하면 원하는 생성물 테트라 하이드로-1-(5-트리플로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온이 생성된다.

[실시예 29]

테트라 하이드로-1-(5-트리플로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-아세탈옥시-2(1H)-피리미딘온의 제조

테트라 하이드로-1-(5-트리플로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온 0.1몰, 초산무수물 0.11몰, 토크렌 설폰산 0.05g과 벤젠 100ml을 기계적 교반기와 온도계가 장치된 유리반응 용기에 넣는다. 반응혼합물을 증기욕상에서 2시간동안 교반하면서 가열한다. 이 시간 후 반응혼합물을 상온까지 냉각하고 감압하에서 용매를 제거하면 잔사가 남는다. 잔사를 재결정하면 원하는 생성물 테트라 하이드로-1-(5-트리플로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-아세탈옥시-2(1H)-피리미딘온이 생성된다.

[실시예 30]

5-^t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이드 이량체의 제조

에틸 아세테이트 100ml에 용해된 포스겐의 포화용액을 기계적 교반기가 장치된 유리반응 용기에 넣는다. 에틸아세테이트 300ml에 용해된 5-^t-부틸-2-아미노-1,3,4-티아디아졸의 슬러리 10g을 반응용기에 첨가하고 생성된 혼합물을 16시간동안 교반하면 침전물이 생성된다. 반응혼합물을 질소가스로 세척하면 미반응 포스겐이 제거된다.

세척된 혼합물을 여과하면 융점 261-263℃를 갖는 고체로서 원하는 생성물 5-^t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이드 이량체가 생성된다.

[실시예 31]

3-1-메틸-3-(5-^t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일) 유레이도 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈의 제조

5-^t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일 이소시아네이드 이량체 6g, 3-메틸아미노 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈 4.0g과 벤젠 50ml의 혼합물을 기계적 교반기와 환류냉각기가 장치된 유리반응 후라스크에 넣는다. 반응혼합물을 환류온도에서 5분간 교반하면서 가열한다. 이 시간후 반응혼합물을 벤젠을 제거하면 잔사가 생성된다. 잔사를 재결정하면 원하는 생성물 3-[1-메틸-3-(5-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일) 유레이도] 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈이 생성된다.

[실시예 32]

테트라 하이드로-1-(5-^t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온의 제조

3-[1-메틸-3-(5-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일) 유레이도] 프로피온 알데하이드의 디메틸 아세탈 16g, 농염산 10ml와 물 500ml을 기계적 교반기와 온도계와 환류냉각기가 장치된 유리반응용기에 넣는다. 반응혼합물을 뜨거울때 여과하고 여액을 냉각하면 침전물이 생성된다.

침전물을 여과에 의하여 회수하고 건조하고 재결정하면 원하는 생성물 테트라 하이드로-1-(5-^t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘온이 생성된다.

[실시예 33]

테트라 하이드로-1-(5-^t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-아세탈옥시-2(1H)-피리미딘온의 제조 테

트라 하이드로-1-(5-^t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘은 0.1몰, 초산 무수물 0.11몰, 토루엔 설폰산 0.05g과 벤젠 100ml을 기계적 교반기와 온도계가 장치된 유리반응 용기에 넣는다. 반응혼합물을 증기욕상에서 2시간동안 교반하면서 가열한다.

이 시간후 반응혼합물을 상온까지 냉각하고 감압하에서 용매를 제거하면 잔사가 남는다. 잔사를 재결정 하면 원하는 생성물 테트라 하이드로-1-(5-^t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-아세틸옥시-2(1H)-피리미딘이 생성된다.

[실시예 34]

테트라 하이드로-1-(5-트리플로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-벤조일옥시-2(1H)-피리미딘의 제조

테트라 하이드로-1-(5-트리플로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘은 0.05몰, 트리에틸아민 0.06몰과 벤젠 50ml을 기계적 교반기, 온도계와 환류냉각기가 장치된 유리 반응용기에 넣는다.

벤조일 크로라이드 0.05몰을 교반하면서 첨가한다. 첨가가 완료된후 반응혼합물을 환류온도에서 30분동안 계속해서 교반하면서 가열한다. 이 시간후 반응혼합물을 여과하고 여액을 감압하에서 용매를 제거하면 고체 잔사가 생성된다. 잔사를 재결정하면 원하는 생성물 테트라 하이드로-1-(5-트리플로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-벤조일옥시-2(1H)-피리미딘이 생성된다.

[실시예 35]

테트라 하이드로-1-(5-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-벤조일옥시-2(1H)-피리미딘의 제조

테트라 하이드로-1-(5-^t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-하이드록시-2(1H)-피리미딘은 0.05몰, 트리에틸 아민 0.06몰과 벤젠 50ml을 기계적교반기, 온도계와 환류냉각기가 장치된 유리 반응 용기에 넣는다.

벤조일 크로라이드 0.05몰을 교반하면서 적가한다. 첨가가 완료된 후 반응혼합물을 환류온도에서 30분간 교반을 계속하면서 가열한다. 이 시간후 반응혼합물을 여과하고 여액을 감압하에서 용매를 제거하면 고체잔사가 생성된다. 잔사를 재결정하면 원하는 생성물 테트라 하이드로-1-(5-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-벤조일옥시-2(1H)-피리미딘이 생성된다. 전기실시예의 제조방법에 의하여 제조된 본 발명의 범위내의 부가적 화합물로는 테트라 하이드로-1-(5-에틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-아크릴로일옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-프로필-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-부틸-6-But-3-에노일옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라 하이드로-1-(5-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-펜틸-6-Pent-3-에노일옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-펜틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-헥실-6-hex-4-에노일옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라 하이드로-1-(5-헥실-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-pent-3-에틸-6-펜타노일옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라 하이드로-1-(5-싸이프로프로필-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-hex-4-에닐-6-헥사노일옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라 하이드로-1-(5-싸이프로부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-브로모메틸-6-부타노일옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-싸이프로펜틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-트리크로로메틸-6-크로로 아세탈옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라 하이드로-1-(5-싸이프로헥실-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-β-크로로헥실-6-브로모아세탈옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-싸이프로헥틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-β-브로모메틸-6-β-크로로부타노일옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-아릴-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-(1,1-디에틸프롬-2-이닐)-6-싸이프로프로필-카보닐옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-but-3-에닐-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-(1,1-디프로필롬-2-이닐)-6-싸이프로부틸-카보닐옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-4-에닐-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-싸이프로펜틸 차보닐옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-pent-4-에닐-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-싸이프로헥실-카보닐옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-hex-4-에닐-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-싸이프로 헥실카보닐옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-크로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-싸이프로헥틸-카보닐옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-브로모메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-(4-메틸티오벤조일옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-트리크로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-(4-에틸티오벤조일옥시)-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-β-크로로에틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-(3-프로필티오벤조일옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-β-브로모에틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-(3-헥실 티오벤조일옥시)-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-W-크로로헥실-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-(3,4,5-트리크로로벤조일옥시)-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-에톡시-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-(3-에틸 벤조일옥시)-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-프로폭시-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-(4-프로필벤조일옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-부톡시-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-(4-부틸벤조일옥시)-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-헥실옥시-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-3-(4-헥실벤조일옥시)-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-에틸티오-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-(4-브로모벤조일옥시)-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-프로필피오-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-(4-아이오도벤조일옥시)-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-헥실티오-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-(2-플로로벤조일옥시)-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-에틸설폰-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-(2-에톡시벤조일옥시)-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-프로필설폰-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-(4-프로폭시벤조일옥시)-2(1H)-피리미딘, 테트라 하이드로-1-(5-부틸설폰-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-(4-헥실옥시벤조일옥시)-2(1H)-피리미딘, 테트라 하이드로-1-(5-헥실설폰-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-(3-크로로메틸 벤조일옥시)-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-에틸설폰-1,3,4-티아디아졸-2-메틸-6-(4-트리플로로 메틸벤조일옥시)-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-프로필 설폰-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-(4-β-브로모에틸 벤조일옥시)-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-헥실설폰-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-아세탈옥시-2(1H)-피리미딘, 테트라하이드로-1-(5-트리플로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-브로모아세탈옥시-2(1H)-피리미

딘온, 테트라하이드로-1-(5-트리플로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-β-크로로프로파노일옥시-2(1H)-피리미딘온, 테트라하이드로-1-(5-트리플로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-β-브로모펜타노일옥시-2(1H)-피리미딘온, 테트라하이드로-1-(5-트리플로로메틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-W-크로로헥사노일옥시-2(1H)-피리미딘온,

테트라하이드로-1-(5-^t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-but-3-에노일옥시-2(1H)-피리미딘온, 테트라하이드로-1-(5-^t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-pent-4-에노일옥시-2(1H)-피리미딘온, 테트라하이드로-1-(5-^t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-hex-4-에노일옥시-2(1H)-피리미딘온, 테트라하이드로-1-(5-^t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-but-3-이닐옥시-2(1H)-피리미딘온, 테트라하이드로-1-(5-^t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-3-메틸-6-hex-4-이닐옥시-2(1H)-피리미딘온 등이 있다.

본 발명의 제초제 화합물로서 실질적으로 사용함은 일반적으로 불활당체와 그와같은 화합물의 제초활성 용량으로 구성된 제초제 조성물로 제조된다. 이러한 제초제 조성물을 제제로 하여 원하는 양만큼 잡초번식 장소에 적용할 수 있도록 한다. 이들 조성물은 분제, 과립제 또는 습윤분말과 같은 고체로 하거나 용액, 에어로졸 또는 유화될 수 있는 농축물과 같은 액체로 할 수 있다. 예를들면 분제는 활성물질을 탈크, 점토실리카, 프로필라이드 등과 같은 고체 불활성 당체와 혼합 교반하여 제조할 수 있고 과립제는 화합물을 통상 적당한 용매에 용해시켜 보통 0.3-1.5mm의 입자 크기를 가진 아타풀가이트나 버미큐라이트 같은 과립당체에 포함시켜 제조할 수 있다. 활성물질의 어떤 원하는 농도로 물이나 기름에 현탁될 수 있는 습윤분말제는 습윤제를 농축된 분말조성물에 포함시켜 제조할 수 있다. 어떤 경우에 활성화합물은 석유 또는 키시렌과 같은 보통 유기용매에 충분히 용해되므로 이들 용매에 용해된 용액 상태로 직접 사용할 수 있다. 때로는 제초제의 용액을 에어로졸로서 초대기압하에서 분산시킬 수 있다.

그러나 바람직한 액체조성물은 본 발명의 활성물질과 불활성 당체로서 용매와 유화제로 구성된 유화될 수 있는 농축액이다. 이러한 유화될 수 있는 농축액은 잡초만연 지역에 살포적용하기 위해 원하는 활성물질 농도만큼 물이나 기름으로 희석시킬 수 있다. 이들 농축액에 사용되는 가장 일반적인 유화제는 비이온계면 활성제 또는 비이온과 음이온계면 활성제의 혼합물이다. 유화제를 사용함으로써 잡초가 만연된 곳에 직접 사용할 수 있도록 전환된 유화액을 제조할 수 있다.

본 발명에 의한 전형적인 제초제 조성물은 다음 실시예와 같고 여기서 용량은 중량부이다.

[실시예 36]

분제의 제조

실시예 5의 생성물 10

분말 탈크 90

상기 성분을 기계적인 그라인더-혼합기에서 혼합하고 균질이 될 때까지 갈면 쉽게 유동될 수 있는 원하는 입자의 분제가 얻어진다. 이 분제는 잡초만연 지역에 직접 사용하는데 적당하다.

본 발명의 화합물은 당분야에 통상의 방법으로 제초제로 적용될 수 있다. 잡초억제에 관한 한 방법은 잡초만연 장소에 활성성분으로서 그 잡초에 제초작용을 나타낼 만한 용량의 본 발명 화합물과 불활성 당체로 구성된 제초제 조성물을 살포하는 것이다. 제초제의 조성물 중의 본 발명의 신규한 화합물의 농도는 제형이나 사용목적에 따라 아주 다양하지만 일반적으로 제초제 조성물은 본 발명의 활성화합물의 중량으로 0.05-95%를 함유한다.

본 발명의 더욱 바람직한 유형의 제초제 조성물은 약 5-75%의 활성물질을 함유한 것이다.

본 조성물은 살충제, 선충제 등과 같은 다른 살균제, 안정제, 분산제, 활성억제제, 점착제, 부착제, 비료, 활성강화제 등과 같은 부가적 물질을 함유할 수 있다.

본 발명의 화합물은 다른제초제 또는 고사제, 성장억제제와 전술한 제초제 조성물에서와 같은 것과 혼합할 때 더욱 유용하다. 이들 기타 물질은 제초제 조성물 중에 활성성분의 5-95%를 함유할 수 있다. 이들 제초제 또는 고사제 등을 본 발명의 화합물과 결합 사용함은 잡초억제에 더 효과적인 제초제 조성물을 제공하고 때때로 개개의 제초제로서는 얻을 수 있는 결과를 제공하게 된다. 잡초는 원하지 않는 장소에서 성장하는 원치않는 식물이고 경제적 가치가 없고 경작물의 생산, 관상용 식물 또는 목축의 번식을 방해하는 식물이다. 잡초에는 명아주류, 램브스쿼터, 독새풀, 왕바랭이속의 식물, 야생겨자, 필드페니크레스, 독보리속의 목초, 갈퀴덩굴, 별꽃, 야생귀리, 뽕비리프, 쇠비름, 반야드그라노, 여뀌류식물의 일종, 마디풀, 도꼬마리, 야생메밀, 코치아, 개자리속의 식물, 콘코졸, 락워드, 방가지뚱 코오피워드, 파두, 쿠피아, 새삼속의 풀, 현호색류의 풀, 개쑥갓, 험프네틀, 나뭇, 등대속의 식물, 개미자리의 일종, 메엑스, 정글라이스, 가래속의 수초, 국화과에 속하는 식물속의 일종, 카펠워드, 나팔꽃, 갈퀴덩굴속의 풀, 더크사라다, 나이에드, 개보리류의 잡초, 풀파니콤, 흰꽃독말풀, 위치그라스, 스위트그라스, 수조, 티워드, 와일드 터닙과 스프랭레툼과 같은 일년초 ; 야생당근, 매트리카리아, 야생보리, 동자꽃, 노란양국, 우엉, 현상과의 식물 둥근잎 아욱속, 벌티슬, 큰유리새의 일종, 모스뮤레인과, 퍼플스타 티슬과 같은 2년생 식물 ; 또는 화이트코클, 다년생독보리속의 식물, 코커그라스, 존슨그라스, 카나다티슬, 헛지바인드워드, 버뮤다그라스, 쉬프소렐, 퀴리독크, 넷트그라스, 필드치크워드, 민들레, 도라지, 필드바인드워드, 러시언넵워드콩과의 관목, 헤란초의 일종, 서양가새풀속, 해국, 그롬웍, 속새속의 식물, 아이론워드, 세스바니아, 갈대, 부들, 윈터-크레스, 호스네를, 넛쑤지, 당면속의 식물과 시콜포드와 같은 다년생물을 포함하여 종류의 잡초들이 알려져 있다. 유사하게 그와같은 잡초는 잎이 넓은 잡초 또는 풀같은 잡초로 분류된다. 유익한 식물 또는 목초의 손상없이 그와같은 잡초의 성장을 억제하는 것이 경제적으로 바람직하다.

본 발명의 새로운 화합물은 많은 유익한 식물에 비교적으로 비독성인 반면에 많은 종과속의 잡초에 독성이 있기 때문에 특히 잡초억제에 가치가 있다. 필요한 화합물의 정확한량은 특정잡초 종류의 강도, 기

후, 토양의 종류, 적용방법, 동일지역에 있는 유익한 식물의 종류 등과 같은 여러가지 인자에 좌우된다.

그래서 에이커당 활성화합물의 1-2온스까지 적용은 역조건하에서 성장하는 잡초의 경매한 만연을 억제하는데 충분하고 에이커당 활성화합물의 10파운드 또는 그 이상의 적용은 호조건하에서 성장하는 끈질긴 다년생 잡초의 조미할 만연을 억제하는데 필요할 수도 있다.

본 발명의 새로운 화합물의 제조적 독성은 발아전 또는 발아 후 시험과 같은 많은 공지의 시험기술에 의하여 설명될 수 있다.

본 발명 화합물의 제조제적 활성은 여러가지 잡초의 발아전 억제를 위해 행한 실험에 의하여 증명되었다. 이들 실험에서 건조흙으로 채워진 조그만 플라스틱 온실화분은 여러 종류의 잡초씨를 뿌렸다. 화분에 씨를 뿌린 후 24시간 또는 그 이내에 흙이 젖을때까지 물을 뿌리고 유화제를 함유한 아세톤용액의 수성 유액으로 만든 시험화합물을 토양의 표면에 지시된 농도로 분무하였다. 분무 후, 토양용기를 온실에 두고 요구되는 열을 공급하고 매일 또는 가끔 물을 뿌렸다. 식물은 21일 동안 이들 조건하에서 유지되었고 그때 식물의 상태와 식물에 미치는 손상의 정도는 다음과 같이 0-10의 등급으로 평가되었다.

0=손상이 없음, 1,2=조금 손상, 3,4=보통의 손상, 5,6=좀 심하게 손상, 7,8,9=심한 손상과, 10=고사

화합물의 효과는 다음 표(1)에 나타난 데이터에 의하여 증명된다.

본 발명 화합물의 제조제적 활성은 여러가지 잡초의 발아 후 억제를 위해 수행된 실험에 의해서도 증명되었다.

이들 실험에서 시험될 화합물은 수성유액으로 조제되어 일정한 크기의 잡초 위에 지시된 용량을 분무하였다. 분무 후, 식물을 온실에 두고 매일 또는 자주 물을 주었다. 물은 처리된 식물의 잎에는 주지 않았다. 손상의 정도는 처리 후 14일에 측정되었고 전술한 바와 같이 0-10등급으로 평가하였다.

이 화합물의 효과는 다음 표(1)에 나타난 데이터에 의하여 증명된다.

[표 1]

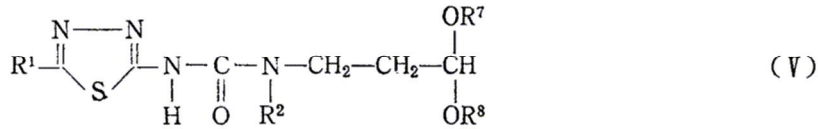
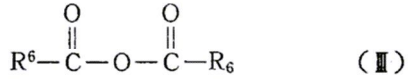
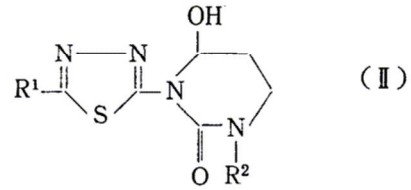
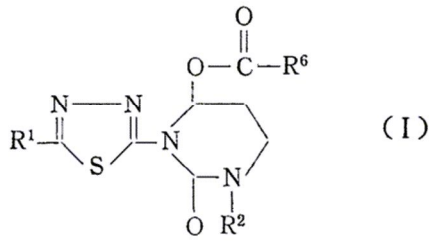
손상 정도	에이커당 10lbs에서 실시예 29의 생성물		손상 정도	에이커당 10lbs에서 실시예 29의 생성물	
잡초종류	발아전	발아후	잡초종류	발아전	발아후
엘로우넛세지	8	8	엘로우폭스테일	10	10
야생퀴리	10	10	반야드그라스	10	10
짐손워드	10	10	크라브그라스	9	10
벨벳리푸	10	—	치이트그라스	10	—
존슨그라스	8	10	나팔꽃	10	10
명아주류	7	10	바인드워드	—	9
겨자	10	10			

(57) 청구의 범위

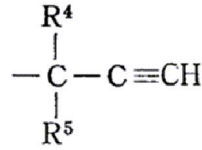
청구항 1

다음 일반식(V)의 화합물을 묶은 수성산성 반응매질 중에서 가열하여 일반식(II) 화합물을 제조하거나 다음 일반식(II) 화합물을 촉매량의 톨루엔설폰산 존재하에 50-90℃에서 다음 일반식(II)인 산무수물과 반응시키거나 다음 일반식(II) 화합물을 산수용체 존재하에 10-30℃에서 다음 일반식(IV) 화합물과 반응

시켜 다음 일반식(I) 화합물을 제조하는 방법.

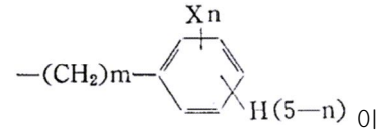


상기 식에서 R^1 은 알킬, 알케닐, 할로알킬, 알콕시, 알킬티오, 알킬설폰닐, 알킬설피닐 또는 싸이클로알



킬이고 R^2 는 알킬, 알케닐, 할로알킬 또는

이고 R^4 와 R^5 는 각각 수소 또는 알킬이고 R^6



는 알킬, 할로알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시알킬, 싸이크로알킬 또는

고, X는 알킬, 할로겐, 할로알킬, 니트로, 시아노 또는 알콕시이고 m과 n은 각각 0-3의 정수이고 R^7 과 R^8 은 메틸 또는 에틸이다.