

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
C07C 49/633

(45) 공고일자 1982년 11월 04일
(11) 공고번호 특 1982-0002074

(21) 출원번호	특 1979-0003874	(65) 공개번호	
(22) 출원일자	1979년 11월 06일	(43) 공개일자	
(30) 우선권주장	11528/78-2 1978년 11월 06일	스위스(CH)	
(71) 출원인	시바 가이키 에이취	아놀드 제일러, 어른스트 알테르	
	스위스연방공화국, 바슬 4002, 클리베크스트라세 141	시바 가이키 에이취	
	어른스트 알테르		
	스위스연방공화국, 바슬 4002, 클리베크스트라세 141		
(72) 발명자	엘마르 스투름		
	스위스연방공화국, 에쉬 4147, 쾰에겔빈드 텐베그 20	비	
	로버트 나페레르		
	스위스연방공화국, 바슬, 4057, 베렌펠세르스트라세		
(74) 대리인	이윤모		

심사관 : 신현문 (책자공보 제746호)

(54) 2,3-디클로로-7-하이드록시-1H-인덴-1-온유도체의 제조방법

요약

내용 없음.

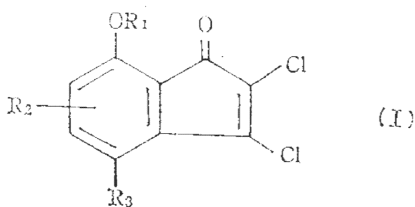
명세서

[발명의 명칭]

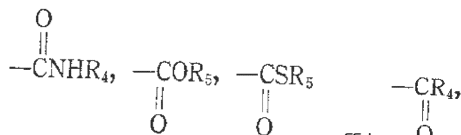
2,3-디클로로-7-하이드록시-1H-인덴-1-온유도체의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 다음 일반식(I)의 2,3-디클로로-7-하이드록시-1H-인덴-1-온 유도체류의 제조방법에 관한 것이다.



상기 식에서



R₁은 수소 또는

R₂와 R₃는 각기 독립적으로 수소, 불소, 염소, 브롬, C₁-C₄-알킬, 트리플루오로 메틸 또는 니트로,

R₄는 수소, C₁-C₆-알킬 또는 C₂-C₄-알케닐로서 각기 할로겐에 의해 치환되지 않거나 또는 치환된 것이며, 또는 페닐 또는 C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-알콕시, 할로겐, 트리플루오로메틸, 시아노 또는 니트로로 치환되거나 치환되지 아니한 것, 또는 C₃-C₆-사이클로알킬그룹에 의해 치환된 것이며,

R₅는 C₁-C₆-알킬, C₃-C₆-사이클로알킬 또는 C₂-C₄ 알케닐임.

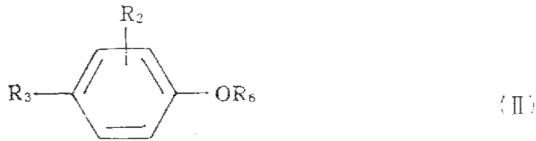
다른 치환체의 알킬 또는 알킬부분은 탄소원자수에 따라서 다음과 같은 기를 뜻함 : 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸과 헥실 및 이소-프로필, 이소-부틸, 고급-부틸, 3급-부틸과 이소-펜틸 같은 이들의 이성체, 할로겐은 불소, 염소, 브롬, 요오드임.

알케닐의 예는 다음과 같다 : 알릴, 2-부텐일 또는 메탈릴로서, 클로로 알릴 또는 트리클로로비닐 같은 할로겐에 의해 치환된 기임.

C₃-C₆-사이클로 알킬은 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사아클로펜틸과 사이클로헥실임. 일반식(I)의 화합물은 살균제로서 매우 효과적이다.

본 발명의 화합물은 다음 공정으로 제조된다.

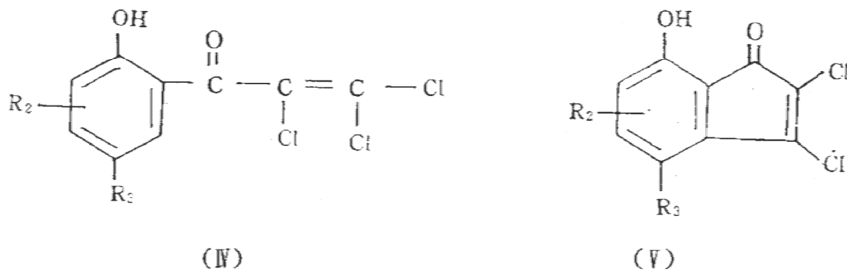
a) 다음 일반식(II) 화합물과 구조식(III)의 삼염화 아크릴산 염화물을 루이스산에서 반응시킴.



상기 식에서

R₂와 R₃는 일반식(I)에 언급한 것이며 R₆는 수소 또는 바람직하기로는 메틸임.

b) 다음 일반식(IV)의 생성화합물을 루이스산의 존재하에서 반응시켜 하기 일반식(V)의 화합물을 제함.



상기 식에서 각 치환기는 상기한 대로이고 R₁은 수소임.

c) R₁이 수소가 아닌 일반식(I)의 화합물을 생성하기 위해서, 일반식(V)의 화합물을 산할라이드, 이소시아네이트, 할로포름산 에스테르 또는 할로티오포름산 에스테르와 반응시킴.

공정은 반응물질에 대해 불활성 용매류의 존재하에서 임의로 진행되며 단계 a)를 위한 적합한 용매류는 예를들면 : 무수할로겐화된 탄화수소류 즉 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 카본테트라클로라이드와 카본 디설파이드 등이며 단계 b)를 위한 적합한 용매류는 예를들면 : 비반응성 방향족 탄화수소류, 즉 트리클로로벤젠 또는 니트로벤젠이고, 단계 b)는 무수용융물을 형성하는 반응물질로 진행시킬 수 있고 단계 c)를 위한 적합한 용매류는 예를들면 : (i) 산할라이드류와 할로(티오)포름산에스테르류의 경우에 지방족 또는 방향족 탄화수소류 즉 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 페트롤럼에테르; 할로겐화된 탄화수소류, 즉 클로로벤젠, 메틸렌클로라이드, 에틸렌클로라이드 또는 클로로포름; 에테르류와 에테르성 화합물류, 즉 디알킬에테르, 디옥산 또는 테트라하이드로푸란; 니트릴류 즉 아세토니트릴; N, N-디알킬화된 아마이드류, 즉 디메틸포름아마이드; 디메틸설폭사이드, 케톤류, 즉 메틸에틸케톤 및 산결합제가 첨가될 수 있다. 예를들면 하이드록사이드류, 탄산염류, 알칼리금속류와 알칼리토금속류 또는 질소염기류 즉, 피리딘과 트리알킬아민류;

(ii) 이소시아네이트류의 경우에 무수용매류, 즉 에테르류, 테트라하이드로푸란, 디옥산 또는 디메틸포름아마이드이고 촉매로서 트리알킬아민류.

적합한 루이스 산류의 예를들면 통상적으로 대표되는 보론 트리플루오라이드, 티타늄테트라클로라이드, 텅스텐테트라클로라이드, 철(III) 클로라이드(무수)와 염화하면 특히 알루미늄 트리클로라이드 등이다.

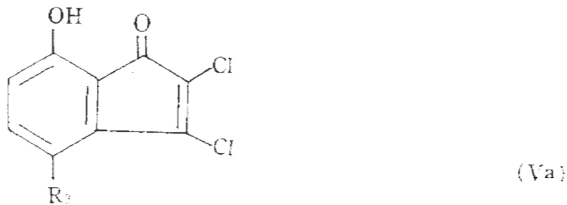
단계 a)를 위한 반응온도는 20내지 120°C, 단계 b)는 130내지 180°C이고 단계 c)는 0내지 180°C이며 공정은 정상 압력하에서 진행된다.

산클로라이드와 방향족 탄화수소류에 대해서 루이스산의 두 평형량을 사용하며 반응온도는 130내지 180°C이며 가능하면 두 단계 a)와 b)를 포함하여 하나의 공정으로 한다.

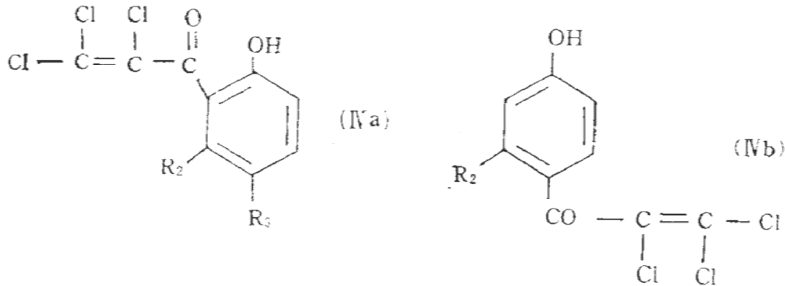
본 반응에서 바람직한 루이스산은 AlCl₃이다.

본 발명에서 일반식(I)의 화합물의 경우에 6-위치에서 R₂는 수소가 아니며 단계 b)의 종료후 치환체를 방

향족치환 방법에 의해 첨가하여 일반식(Va)의 화합물로 한다.



R_2 가 메타위치인 구조식(II)의 화합물의 경우에 일반식(IV)의 화합물과 더불어 $R_3=H$ 일때, 일반식(IVa)와 (IVb)의 두 이성체 화합물, $R_3 \neq H$ 일때, 이성체 화합물(IVa)인 불필요한 생산물이 제조되기 때문에, 프리델-크라프트 반응은 그 결과 생성물이 균일하지 않다.



반응시 컬럼크로마토그래피에 의해 이것을 제거한다.

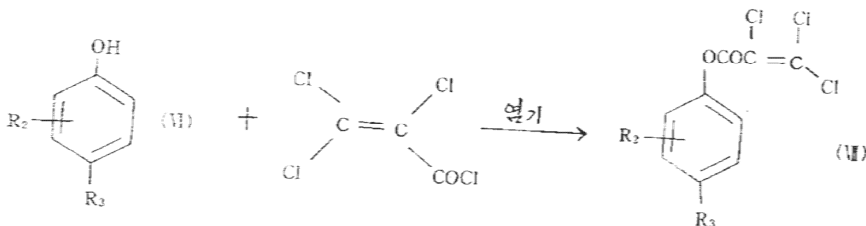
상기 기술된 공정의 단계 a)의 경우에는 일반식(IV)의 정의된 중간물질은 100°C 이하온도 또는 비교적 짧은 반응시간(1시간미만)에서 분리될 수 있다. 비교적 높은온도, 장기의 지속 및 과량의 루이스산(AlCl_3)으로 단일 용기공정에서 내분자 프리델-크라프트 알케닐화에 의해 일반식(V)의 화합물을 형성한다.

일반식(IV)의 화합물은 신규이며 본 발명의 목적과 같은 것이고 우수한 살균활성을 갖는다.

더우기 중합체류와 공중합체류와 염료-커플링성분로서 사용될 수 있다. 본 화합물은 일반식(VI)의 화합물을 염기존재하에서 트리클로로 아크릴산 염화물과 반응시켜 얻을 수 있다.



첫째로 다음 화합물을 제조함.



원하는 화합물(IV)는 불활성용매에서 루이스산(바람직하기로는 알루미늄 트리클로라이드) 존재하에서 (VII)로부터 프리스 치환반응으로 얻어진다.

상기 기술한 공정도는 본 발명 화합물의 일부를 형성하여, 일반식(II)의 치환된 아니올류는 상업적인 합성물질이거나 또는 디메틸설페이트, 프리메틸스페이트로 메틸화시켜 상응하는 페놀류로부터 생성될 수 있다. 일반식(I)과 (IV) 화합물은 단독 또는 적합한 담체 또는 다른 부가제와 함께 사용된다.

적합한 담체 또는 부가제는 고체 또는 액체이고 제제에서 통상물질 즉 자연 또는 재생된 광물물질, 용매류, 분산제, 습윤제, 부가제, 결합제 또는 비료이다.

본 형태의 조성물은 구조물질을 혼합과 마쇄에 의해 기지방법으로 생성된다. 일반식(I)과 (IV) 화합물은 다음 형태로 적용될 수 있다(활성물질의 양호한 양은 괄호안의 중량퍼센트).

고체제제 : 분말 및 살포제(10%이상), 압제 피복된 입제, 침지된 입제와 균일한 입제 또는 펠렛(1내지 80%).

액체제제

a) 활성물질의 액성 분산 농축물 :

보습 분말 및 연고(상업적 포장 25-90%, 즉석사용 용액 0.01-15%); 유제와 용액농축물(즉석 사용용 용액에서 10-50%, 0.01-15%).

b) 용액 및 에어로졸

상기 기술된 조성물에서 활성물질의 농도는 0.1내지 95중량 퍼센트이며 이러한 조성물을 본 발명과 일치하는 것이다.

일반식(I)과 (IV)의 화합물은 적합한 살충제 예를들면 진균제, 살균제, 상충제, 제초제, 살비제 또는 식물성장에 영향을 끼치는 활성물질과 함께 사용할 수 있다.

이러한 조성물은 본 발명에 포괄되는 것이다.

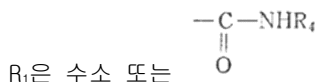
일반식(I)과 (IV)의 화합물은 이차적인 부작용이 없이 경작식물을 해치지 않는 좋은 살균작용이 있다.

본 발명 범위에서 경작된 식물은 예를들면 곡류, 옥수수, 쌀, 채소, 사탕나무, 대두, 땅콩, 과일나무, 풍치림, 포도나무, 호프, 박과(오이, 펄프킨과 참외류), 가지과 즉 감자, 담배와 토마토류, 바나나류, 코코아와 자연고무식물이다. 언급한 식물과 관련된 경작작물의 식물(과일, 꽃, 잎, 경, 관 또는 뿌리)에서 유발되는 진균은 일반식(I) 및 (IV) 활성물질로 저해되거나 또는 파괴될 수 있고 진균은 성장 저해를 초래한다.

활성물질은 다음과에 속하는 세포병원성 진균에 대해서 효과적이다. 아스코미세테스(예를들면 벤츨리아 헬민토스포리움과 푸사리움); 바시디오미세테스, 즉 특별히 진균(예를들면 펙시니아와 틸레티아); 균임 퍼펙티(예를들면 보트리티스, 피니큐라리아와 세노코스포라); 플라오파라 같은 피코미세테스과에 속하는 오오이세테스에 대해서 활성물질은 세포병원성 박테리아 예를들면 프세우도모나스 spp와 크산토모나스 spp와 마찬가지로 에르위니아와 코리에 박테리움에 대해서 효과가 있다. 더우기, 본 발명의 화합물은 시스템 활성을 갖는다. 또한 종자(과일, 관 또는 곡류)의 처리에 분의제로서 사용될 수 있고 감염에 대해 식물을 보호하고 토양에서 세포 병원성 미생물에 대해서 효과가 있다.

본 발명은 미생물 제거를 위한 일반식(I)과 (IV)의 화합물 사용에 관한 것이다.

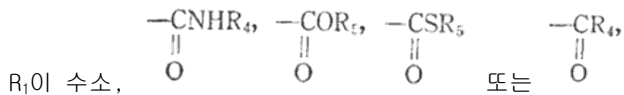
다음의 치환체 및 이들 조합형태가 본 발명의 바람직한 구체화이다.



R_2 는 6위치에서 수소, 니트로 또는 할로겐이고

R_4 는 메틸 또는 에틸.

양호한 일반식(I)의 화합물은 다음과 같다.



R_2 는 수소 또는(6 위치에서) 니트로, 불소, 염소 또는 브롬, 또는(5위치에서) 불소, 염소 또는 브롬.

R_3 는 수소, 불소, 염소 또는 브롬 또는 C_1 - C_4 -알킬,

R_4 는 할로겐에 의해 각기 치환되거나 또는 치환되지 않은 C_1 - C_4 -알킬 또는 C_2 - C_3 -알켄일이고

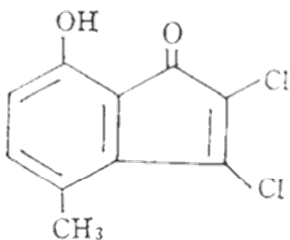
R_5 는 C_1 - C_4 -알킬.

다음 실시예는 제한없이 본 발명을 설명하는 것이며 온도는 섭씨, 압력은 밀리바이고 "부"와 퍼센트는 중량비이다.

제조실시예

[실시예 1] (단일용기 공정)

2,3-디클로로-7-하이드록시-4-메틸-1H-인덴-1-온의 제조.



P-크레졸-메틸 에테르 122g과 트리클로로 아크릴산 클로라이드 194g을 1,2,4-트리클로로벤젠 500ml에 용해시킨다.

교반된 혼합물에 무수알루미늄 클로라이드 330g을 50° 에서 나누어 첨가하여 염화수소의 균일한 대기하에 온도를 80° 로 상승시킨다.

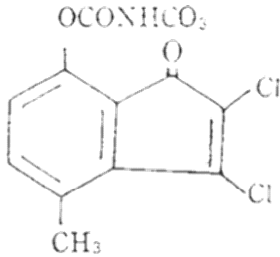
온도를 최종적으로 120° 로 상승시키고 혼합물을 4시간 동안 교반한다. 냉각 후, 암갈색 반응혼합물을 얼음물에 넣으면 노란 갈색 결정물 140g이 침전된다.

여과물을 염화메틸렌으로 추출하여 진공에서 증발에 의해 용매와 트리클로로벤젠을 제거하면 부스러기 생성물 60g이 남는다.

부스러기 물질을 활성목탄을 사용하여 사이클로헥산으로부터 재결정화시키면 융점 178-180° 인 오렌지-적색 결정물 180g이 얻어진다.

[실시예 2]

2,3-디클로로-4-메틸-7-메틸카르바모일옥시-1H-인덴-1-온의 제조.



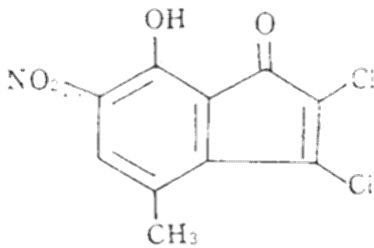
2,3-디클로로-7-하이드록시-4-메틸-1H-인덴-1-온 229g을 디에틸에테르 1리터와 테트라하이드로푸람 1리터의 혼합물에 첨가하고 트리에틸아민 1ml을 첨가한다.

메틸이소시아네이트 69g을 20°C에서 본 용액에 첨가하여 온도를 28° 로 상승시키고 결정화는 2시간후 시작된다.

20시간 후, 결정물 덩어리를 흡인하에서 여과제거하고 디에틸에테르로 세척한다. 오렌지-황색 침상물질 220g이 얻어진다. 융점 : 189-190° (분해)

[실시예 3]

2,3-디클로로-7-하이드록시-4-메틸-6-니트로-1H-인덴-1-온의 제조.

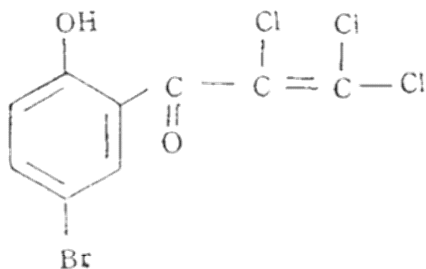


2,3-디클로로-7-하이드록시-4-메틸-1H-인덴-1-온 23g을 빙초산 250ml에 현탁시키고 본 혼합물을 교반하면서 40° 로 상승시킨다.

그 후 65니트린산(d=1.4) 10.5g을 천천히 첨가하면 투명한 진한 노란색 용액이 형성되고 반응혼합물을 40° 에서 3시간 동안 더욱 교반한다. 15시간 방치후 혼합물을 물 500ml와 교반하며, 노란색 결정물을 흡착으로 여과 제거하고 알콜로 재결정화시키면 노란색 침상물질 16g이 얻어진다. 융점 168-170°

[실시예 4]

a) 5-브로모-2-하이드록시페닐-트리클로로비닐 케톤(중간물질)의 제조.



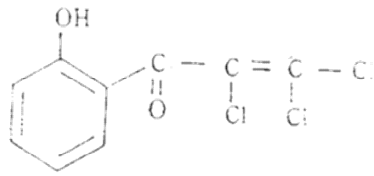
4-브로모안isol 94g과 트리클로로 아크릴산클로라이드 110g을 디클로로메탄 800ml에 용해시키고 무수 알루미늄 클로라이드 99g을 나누어 첨가한다. 반응혼합물을 염화수소로 24시간 환류시키며 냉각후 연속적으로 교반하면서 0.5N 염산을 이층의 투명한 층이 형성될 때까지 천천히 적하한다.

증발 농축시킨 후 디클로로메탄층은 파란색오일 130g이 얻어지며 감압진공 증류시킨다.

주획분을 102-105° 와 0.02밀리바에서 끓이고 증류물을 고결화하면 노란색 결정물 101g을 얻는다.

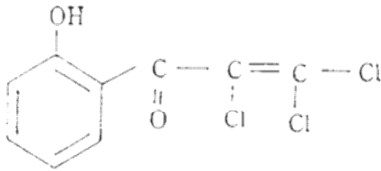
융점 : 61-64°

일반식(IV)의 출발물질은 유사한 방법으로 생성된다.



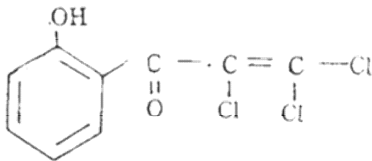
비점 95—100/0.012밀리바

(화합물(I))



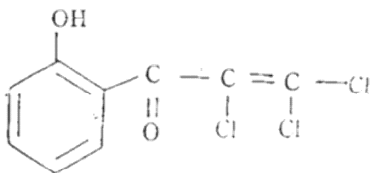
용점 : 55—58°

(화합물(ii))



용점 : 59—62°

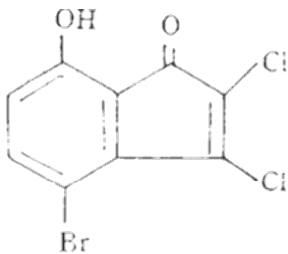
(화합물(iii))



용점 : 43—45°

(화합물(iv))

b) 4-브로모-2,3-디클로로-7-하이드록시-1H-인덴-1-온의 제조.



5-브로모-2-하이드록시-페닐-트리클로로비닐 케톤 60g을 1,2,4-트리클로로벤젠 150ml에 용해시키고 알루미늄클로라이드 33g을 교반하면서 나누어 첨가한다.

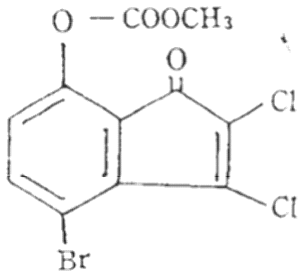
반응혼합물을 처음에 80°로 가열하고 천천히 140°로 상승시키고 4시간 후 암갈색 덩어리를 얼음물과 0.5N 염산으로 분해시킨다.

디클로로메탄으로 추출하고 진공 증류로 용매로 제거한 후 어두운 반결정물질이 얻어진다.

본 물질을 빙냉메탄올 250ml로 정제하고 흡착 여과하고 갈색 결정생성물을 사이클로헥산/톨루엔과 활성 목탄으로부터 재결정화시키면 연한 노란색 결정물 20g이 얻어진다. 용점 : 170—172°

[실시예 5]

4-브로모-2,3-디클로로-7-메톡시키르보닐옥시-1H-인덴-1-온의 제조.



4-브로모-2,3-디클로로-7-하이드록시-1H-인덴-1-온 13g을 테트라하이드로푸란 200ml에 용해시키고; 트리에틸아민 5g을 첨가하고 5-10°에서 진한 적색용액에 클로로포름산 메틸에스테르 4.5g을 적하한다.


반응혼합물을 상온에서 3시간 교반하고; 트리에틸암모늄 클로라이드를 연속적으로 흡착로 여과제거하고 여과물을 진공에서 증발 제거하며 결정성 생성물을 에탄올로부터 재결정화시켜 노란색 결정물 12g을 얻는다. 융점 : 135-137°

일반식(I)의 다음 화합물은 상기 기술한 방법과 유사한 방법으로 제조될 수 있다.

[표 1](R₁=H)

화합물번호	R ₂	R ₃	물리적성질
1.1	H	H	융점 147-148°
1.2	H	CH ₃	" 178-180°
1.3	H	F	" 171-173°
1.4	H	Cl	" 170-171°
1.5	H	Br	" 172-173°
1.6	6-NO ₂	CH ₃	" 168-170°
1.7	6-Br	CH ₃	" 133-135°
1.8	6-NO ₂	Cl	" 147-149°
1.9	6-Cl	Cl	
1.10	5-F	H	
1.11	5-Cl	H	

[표 2]

화합물번호	R ₂	R ₃	R ₁	물리적성질
2.1	H	CH ₃	-CONHCH ₃	융점 190°(분해)
2.2	H	CH ₃	-CONH-  -Cl	" 152-154°
2.3	H	CH ₃	-CONHC ₄ H ₉ (n)	" 141-143°
2.4	H	CH ₃	-COOCH ₃	" 136-138°
2.5	H	Cl	-CONHCH ₃	" 180-182°
2.6	H	Cl	-COSC ₂ H ₅	" 85-88°
2.7	H	Cl	-COCH=CH ₂	" 153-155°
2.8	H	CH ₃	-COCCl=CCl ₂	" 116-118°
2.9	H	F	-CONHCH ₃	" 216-218°
2.10	H	Br	-COOCH ₃	" 135-137°
2.11	H	Cl	-COCH ₃	" 115-117°
2.12	H	F	-COCH ₂ Cl	" 143-145°
2.13	6-NO ₂	CH ₃	-CONHCH ₃	" 159-161°
2.14	H	CH ₃	-CONHC ₂ H ₅	" 186-188°

[제조실시예]

분말 : 다음 물질은 a) 5% 분재와 b) 2% 분재를 제조하는데 사용된다.

a) 활성물질	5부	b) 활성물질	2부
활석가루	95부	규 산	2부
		활석가루	97부

활석물질이 담체와 혼합되고 마쇄되어 분재를 만드는데 적용된다.

미립자 : 다음 물질은 5% 미립자를 제조하는데 사용된다.

활성물질	5부	폴리에틸렌글리콜	3.5부
에파클로로하이드린	0.25부	카오린(입자크기 0.3—0.8mm)	91부
세틸 폴라클릭콜 에테르	0.25부		

활성물질은 에피클로로하이드린과 혼합하고 아세톤 6부에 용해한다. 그리고 폴리에틸렌글리콜과 세틸폴리글리콜에테르를 첨가한다. 얻어진 용액은 카오린에 분무되고 아세톤은 진공에서 증발제거된다. 이러한 형태의 미립자는 토양균류를 제거하는데 주로 사용된다.

수화제 : 다음 성분은 a) 70% 수화제, b) 40% 수화제, c)와 d) 25%, 수화제 그리고 e) 10% 수화제를 제조하는데 사용된다.

a) 활성물질 70부

디부틸 나프틸 설퍼네이트 나트륨 5부

나프탈렌 설퍼닉산/페놀설퍼닉산/포름알데히드 축합물(3 : 2 : 1) 3부

카오린 10부		삼페인 초크 12부	
b) 활성물질	40부	디부틸나프틸 설퍼네이트 나트륨	1부
리그닌황산 나트륨	5부	규 산	54부
c) 활성물질	25부	디부틸나프틸 설퍼네이트 나트륨	1.5부
리그닌 황산 칼슘	4.5부	규 산	19.5부
삼페인 초크/하이드록시에틸 셀		삼페인 초크	19.5부
푸로오스 혼합물(1 : 1)	1.9부	카 오 린	28.1부
d) 활성물질	25부	삼페인 초크/하이드록시에틸셀루	
이소옥틸페녹시-폴티옥시에틸렌		로오스 혼합물(1 : 1)	1.7부
—에탄올	2.5부	규산알루미늄 나트륨	8.3부
e) 활성물질	10부	규조토	16.5부
포화지방 황산알루미늄 나트륨염 혼합물	3부	카오린	46부
		황산나프탈렌/포름알데히드 축합물	5부
		카오린	82부

활성물질은 첨가제를 넣고 적당한 혼합계에서 혼합하다 혼합물은 분쇄기와 로울러에서 분쇄된다. 습윤성과 현탁성이 우수한 수화제가 얻어지며, 그것은 어떤 농축현탁성을 부여하기 위해서 물로 희석할 수 있으며 이러한 형태는 특히 박막을 만드는데 적용된다.

에멀션 : 다음물질은 25% 에멀션 농축물을 제조하는데 사용된다.

활성물질 25부

에폭시 식물성 기름 2.5부

알킬아릴설퍼네이트/지방 알콜폴리클릭콜에테르 혼합물 10부

디메틸로름아마이스 5부

크실렌 57.5부

어떤 농축물의 에멀션은 물로 희석해서 이러한 농축물로부터 얻을 수 있으며 특히 박막용으로 적합하다.

생물학적인 실시예

[실시에 6]

밀에 푸시니아 그라미니스(Puccinia graminis)에 대한 활성

a) 잔류 보호활성

재종 6일 후, 밀삭에 활성물질(0.06%)의 수화제로부터 얻어지는 분무액으로 분무한다. 24시간 후에, 위와 같이 처리된 싹을 진균류의 여름흙씨 현탁액으로 감염시킨다. 상대습도 95-100%, 25° 에서 48시간의 잠복기간을 거친 후, 감염된 싹은 22° 온실로 옮겨 놓는다. 감염 12일 후 녹균발포를 측정하였다.

b) 시스템활성

활성물질(토양 용적에 비례하는 0.006% 활성물질)의 수화제로부터 얻어지는 분무액을 채종 5일 후 밀삭 토양에 분무한다.

48시간 후, 위와 같이 처리된 밀삭을 진균류의 여름흙씨 현탁액으로 감염시킨다. 상대습도 95-100%, 온도 20℃에서 48시간의 잠복기간 후, 감염된 싹을 22℃ 온실로 옮긴다. 감염 12일 후, 녹균발포를 측정하였다.

[실시에 7]

땅콩싹의 씨코스포라 아라키디코라(*Cercospora arachidicola*)에 대한 활성

잔류보호활성

10-15cm 땅콩싹에 활성물질(0.02%)의 수화제로부터 얻어지는 분무액을 살포하고, 48시간 후, 진균류의 분생자 현탁액으로 감염시킨다. 감염된 싹은 온도 21 상대습도는 높은 상태에서 72시간 동안 잠복시킨 다음, 전형적인 잎점무늬가 나타날 때까지 온실에 둔다. 감염 12일 후, 살균작용이 나타나며, 점의 크기와 수로 살균작용을 평가하였다.

[실시에 8]

잠두에 보트리티스 시네리아(*Botrytis cinerea*)에 대한 활성

10cm의 잠두싹에 활성물질(0.02%)의 수화제로부터 얻어지는 분무액으로 살포하며, 24시간 후, 그 처리된 싹에 진균류 비생자 씨스펜션을 감염시킨다. 상대습도 95-100%, 온도 21℃에서 2-3일 동안 감염된 싹을 잠복시킨 후 진균류 감염현상을 측정하였다.

[실시에 9]

벼싹에 피라클라리아 오리재(*Piricularia oryzae*)에 대한 활성

a) 잔류보호 활성

2주일 배양한 후에 벼싹에 활성물질(0.02%)의 수화제로부터 얻어진 분무액을 살포한다. 48시간 후에 처리된 싹에 진균류의 분생자 현탁액을 감염시킨다. 상대습도 95-100%, 온도 24℃에서 5일 동안 잠복하면 진균류 감염현상을 측정하였다.

b) 조직활성

활성물질(토양용적에 비례하는 0.006% 활성물질)의 수화제로부터 얻어지는 분무액을 2주된 벼싹의 토양이 살포한다. 용기에 물이 벼싹줄기 맨아래에 차도록 물을 채운다. 48시간 후, 위와 같이 처리한 싹에 진균류 분생자 씨스펜션을 감염시킨다. 습도 95-100%, 온도 24℃에서 5일 동안 잠복시킨 후 진균류의 감염작용을 측정하였다.

[실시에 10]

틸레티아 카리에스에 대한 활성

틸레티아 포자를 15분 동안 활성물질 600ppm을 함유하는 분무액에 현탁시킨다. 포자와 활성물질을 혼합한 것을 채포된 습기모래를 유리접시에 넣어 모래표면에 피펫으로 몇방울 떨어뜨린다. 접시는 온도 20° 상대습도는 높은 상태로 유지한다. 약 10일 후에는 현미경으로 포자가 받아하는 것을 볼 수 있다. 포자관의 길이나 수로 시험물질의 작용을 알 수 있다.

[실시에 11]

포도덩굴에 플라스모파라에 대한 활성

잔류보호활성

활성물질(0.06%)의 수화제로부터 얻어지는 분무액을 잎이 4-5개 정도 난포도 덩굴에 살포한다. 24시간 후에 처리된 덩굴에 진균류의 포자낭 씨스펜션으로 감염시킨다. 상대습도 95-100%, 온도 20°에서 6일 동안 잠복시키면, 진균류 감염을 측정한다.

[실시에 12]

사과나무에 벤츨리아 이너이퀼리스에 대한 활성

잔류보호활성

잎이 5개 정도난 사과나무 묘목에 활성물질(0.06%)의 수화제로부터 얻어지는 분무액을 살포한다. 24시간 후에, 처리된 묘목에 진균류의 분생자 씨스펜션을 감염시킨다. 그 묘목을 상대습도 90-100%에서 5일 동안 잠복시킨 후 20-24°의 온실에서 10일동안 더 놓아둔다. 감염 15일 후 결과를 측정하였다.

본 발명에 다른 화합물은, 일반적으로, 앞의 시험에서 살균작용이 좋다. 처리되지 않는 대조표준 묘목과 비교해 볼때, 처리된 묘목이 감염된 양이, 제재(i) 조성물 사이에, 아래 열거한 발명화합물에 의해서 20% 이하까지 감소된다.

푸시니아 그라미니스 : 화합물번호 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 2.2, 2.2, 2.5, 2.9, 2.10, 2.11, 2.12, (i), (iii)와 (iy);

씨코스포라 아라키디코자 : 화합물번호 2.3, 2.5, 2.6, 2.6, 2.9, 2.10, (i)와 (iv);

보트리티스 시네리아 : 화합물번호 1.3, 14, 1.5,와 2.5;

피라쿨라리아 오리재 : 화합물번호 1.3, 1.4, 2.1, 2.11, 2.14, 2.9와 (iv);

텔레리아 카리에스 : 화합물번호 2.5;

플라스모파라 비티코라 : 화합물번호 1.4와 2.11;

벤처리아 이너 이퀼리스 : 화합물번호 1.4와 2.1.

[실시에 13]

벼싹에 크산토모나스 오리재에 대한 활성

a) 잔류보호활성

"칼로로"나 S_6 종자의 벼싹에, 온실에서 3일 재배한 후에, 분무액(0.06활성물질) 형태로 시험물질을 살포한다. 묘목에 분무된 액을 하루 동안 건조하고 묘목을 상대습도 75-85%, 온도 24° 인 방으로 옮겨서 감염시킨다. 크산토모나스 오리재 현탁액에 사전에 담가 놓았던 가위로 잎 끝을 자르므로써 감염이 된다.

같은 방에서 10일 동안 잠복시킨 후, 잘린잎은 시들어 잎이 말리고 괴사현상이 일어난다. 이러한 증상으로 시험물질의 잔류효과를 측정할 수 있다.

b) 시스템활성

3주일 재배후, 벼종자 '칼로로'나 S_6 을 화분에서 기른 토양에 시험물질(토양용적에 비례한 활성물질 0.006%)의 써스펜션을 적용시킨다. 이렇게 처리해서 3일 후면, 싹을 상대습도 75-85%, 온도 24의 방에 옮겨서 감염시킨다.

크산토모나스 오리재의 써스펜션에 사전에 담가놓았던 가위로 잎끝을 자르므로써 감염된다. 같은 방에서 10일 동안 잠복시킨 후에, 잘렸던 잎은 시들고, 말려서 괴사 현상이 일어난다. 이러한 증상으로 시험물질의 잔류 효과를 측정할 수 있다.

위의 시험 13a와 b에서 제재(I)과 (IV)의 화합물을 좋은 반응을 보인다. 처리된 싹은 시들거나 괴사 현상과 같은 증상을 보이지 않는다.

[실시에 14]

고추모에 크산토모다스 메시카코리아에 대한 활성

a) 잔류보호활성

온실에서 3주일 재배한 후에, "캘리포니아 원더" 종자 고추모에 분무액(0.06활성물질) 형태로 시험물질을 살포한다. 이 고추모에 분무된 액을 하루 동안 말리고 그 고추모는 상대습도 95-100%, 온도 26° 의 방에 옮겨서 크산토모나스베시카토리아 표준 써스펜션으로 잎 뒷면에 감염시킨다. 같은 방에서 6일 동안 잠복시키면 대조 표준모의 잎에 옅은 색의 물질이 있는 반점이 생기며, 곧 괴사현상이 일어난다. 시험모에 생기는 이러한 반점으로 시험물질의 잔류작용을 측정할 수 있다.

b) 시스템활성

시험물질(토양용적에 비례하는 0.006% 활성물질)의 써스펜션을 3주일 재배 후에 화분에 키운 고추종자 "캘리포니아 원더"를 심은 토양에 적용시킨다. 이렇게 처리해서 3일후면, 상대습도 95-100%, 온도 26° 의 방으로 모를 옮겨서 크산토모나스베시카토리아의 표준 써스펜션을 잎 뒷면에 분무시켜 감염시킨다. 같은 방에서 6일 동안 잠복시킨 후면 대조표준모의 잎에 옅은 색의 물질이 있는 반점이 생겨서 곧 괴사현상이 일어난다, 이러한 반점으로 시험물질의 잔류작용을 측정할 수 있다.

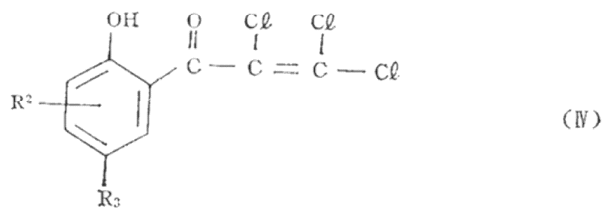
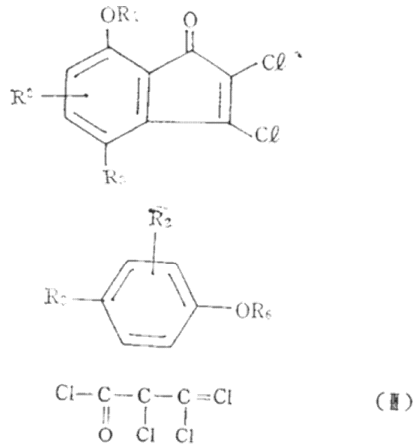
위의 시험 14a와 b에서 화합물 중에서도 화합물번호 1.2, 1.3, (iii)과 (iv)의 작용이 우수함을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

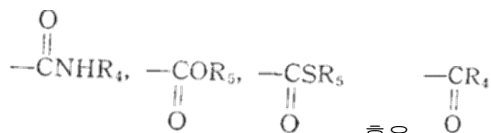
청구항 1

하기 일반식(II)의 화합물과 하기 구조식(III)의 트리클로로아크릴산 클로라이드를 루이스산의 존재하에 반응시켜서 하기 일반식(IV)의 화합물을 제조하고 이 화합물을 루이스산의 존재하에 반응시켜서 R_1 이 수소인 일반식(I)의 화합물에 대응하는 하기 일반식(V)의 화합물을 제조하고, 이 화합물을 산할라이드 이소시아나이드, 할로포름산 혹은 할로티오포름산에스테르와 반응시켜서 R_1 이 수소 이외의 기를 지니는 일반

식(I)의 화합물을 제조하는 방법.



상기식에서



R_1 은 수소 혹은 $-\text{CNHR}_4$, $-\text{COR}_5$, $-\text{CSR}_5$, $-\text{CR}_4$ 중의 하나,

R_2 와 R_3 는 서로 독립한 것으로서 수소, 불소, 염소, 브롬, C_1 - C_4 -알킬, 삼불화 메틸 혹은 니트로.

R_4 는 수소, C_1 - C_6 -알킬 혹은 C_2 - C_4 -알케닐로서 각각은 할로겐으로 치환되거나 치환되지 아니한 것이고, 혹은 R_4 는 C_1 - C_4 -알킬, C_1 - C_4 -알콕시, 할로겐, 삼불화메틸, 시아노 혹은 니트로로 치환되거나 치환되지 아니한 페닐; 혹은 C_3 - C_6 -시클로알킬기이고, R_5 는 C_1 - C_6 -알킬, C_3 - C_6 -시클로알킬 혹은 C_2 - C_4 -알케닐이고 R_6 는 수소 혹은 메틸임.

도면