

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)(51) Int. Cl.⁵
C07D 249/08(45) 공고일자 1991년04월23일
(11) 공고번호 특허1991-0002541

| | | | |
|------------|--|-----------|---------------|
| (21) 출원번호 | 특1983-0005924 | (65) 공개번호 | 특1984-0006979 |
| (22) 출원일자 | 1983년12월14일 | (43) 공개일자 | 1984년12월04일 |
| (30) 우선권주장 | 7269/82 1982년12월14일 스위스(CH) | | |
| (71) 출원인 | 시바-가이키 에이 취 아놀드 자일러, 에른스트 알테르 스위스연방 바슬레 4002 클뤼벵스트라세/41 | | |
| (72) 발명자 | 엘마르 스투름 스위스연방 아이스크 4147 클뤼 스트라세 66 알프레드 메이어 스위스연방 바슬레 4054 에스티 갈레-링 220 | | |
| (74) 대리인 | 나영환 | | |

심사관 : 정진수 (책자공보 제2268호)

(54) 1-아졸릴-2-아릴-3-플루오로알칸-2-올유도체의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

1-아졸릴-2-아릴-3-플루오로알칸-2-올유도체의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 하기식(1)의 치환된 1-아졸릴-2-아릴-3-플루오로알칸-2-올과 그들의 에테르, 산부가염, 4차 아졸륨염 및 금속착물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 물질들의 제조방법과 이들중 최소한 1개를 활성물질로서 함유하는 살균조성물 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 상기 활성물질 및 조성물은 미소유 기체 특히 식물에 해로운 균류를 저해하는데 양호하다.

본 발명은 하기식(1)의 화합물 및 산부가염 4차 아졸륨염과 금속착물에 관한 것인데,



상기식에서, Az는 1H-1, 2, 4-트리아졸, 4H-1, 2, 4-트리아졸 또는 1H-이미다졸; Ar은 치환된 또는 치환되지 않은 방향족으로 페닐, 비페닐, 페녹시페닐과 나프틸; R₁은 수소, C₁-C₄-알킬, C₃-C₅-알케닐 또는 벤질; R₂는 수소, 불소 또는 C₁-C₆-알킬; R₃은 수소, 불소, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-알킬티오, 페닐, 페녹시, 페닐티오 또는 C₃-C₇-시클로알킬인데 각각의 방향족 치환체 또는 치환체의 방향족부는 치환되지 않거나 모노- 또는 폴리-치환되는데 치환제로는 수소, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로알킬, 니트로 및/혹은 시아노이다.

알킬자체 또는 그외의 치환체의 구성원으로서의 알킬은 언급된 탄소원자수에 의거하여; 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실과 그들의 이성체, 즉 이소프로필, 이소부틸, 이소펜틸등이 있다. 할로알킬이란 퍼할로겐화 알킬치환체에 모노할로겐화된 것인데 CHCl₂, CHF₂, CHCl, CCl₃, CH₂F, CH₂CH₂Cl, CH₃Br, 특히 CF₃등이다. 본원에 있어서, 할로겐이란 불소, 염소, 브롬 또는 요오드인데 불소, 염소 또는 브롬이다. 알케닐이란 프로프-1-에닐, 알릴, 부트-1-에닐, 부트-2-에닐 또는 부트-3-에닐이다. 나프틸은 α- 또는 β-나프틸이다.

본 발명은 식(1)의 유리화합물과 산부가염 및 4차 아졸륨염과 금속착물에 관한 것이다. 식(1)에 있어서 1H-1, 2, 4-트리아졸 유도체가 특히 양호하다.

염-형성산의 예로는 불화수소산, 염화수소산, 브롬화수소산 또는 요오드화 수소산과 같은 수소-할라이드산과, 황산, 인산, 아린산과 질산과 같은 무기산, 초산, 트리플루오로아세트산, 트리플루오로아세트산,

프로피온산, 포름산, 벤젠설폰산, p-톨루엔설폰산 또는 메탄설폰산과 같은 유기산이 있다.

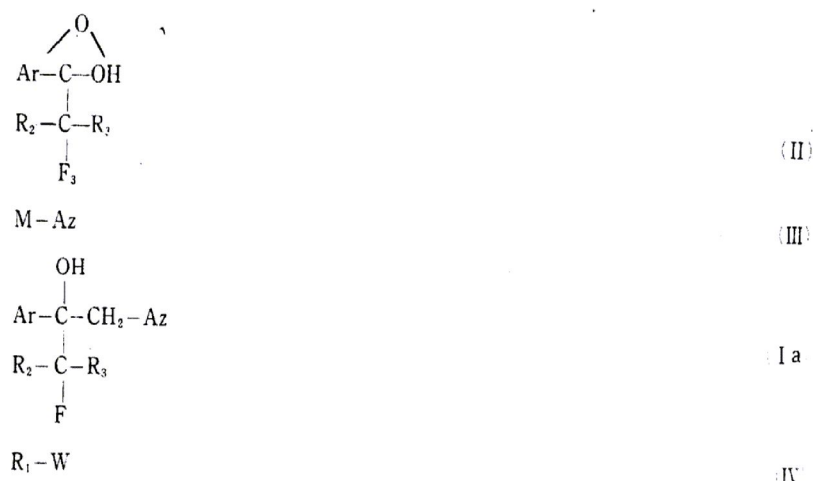
식(I)의 금속착물은 염기성 유기분자와 무기 또는 유기금속염을 형성하는데 그 예로는 할라이드, 나트레이트, 설페이트, 포스페이트, 아세테이트, 트리플루오로아세테이트, 트리클로로아세테이트, 프로피오네이트, 타르테이트, 설포네이트, 살리실레이트, 벤조에이트와 3과 4메인그룹(main group)의 원소들이 있는데 그 예로는 알루미늄, 주석, 납 등이 있으며 크로뮴, 망간, 철, 코발트, 니켈, 지르코늄, 구리, 아연, 은, 수은 등과 같은 8아족(sub-group)등이 있다. 4주기의 아족원소들이 양호하다. 금속들은 그들의 결합되어진 것에 의하여 다양한 원자가를 갖는다. 식(I)의 금속착물을 단핵 또는 다핵일 수 있는데 즉 그들은 리간드로서 1개 또는 그 이상의 유기분자성분을 함유한다. 구리, 아연, 망간, 아연과 지르코늄 금속과의 착물이 양호하다.

식(I)의 화합물은 오일, 수지 또는 천금속상태이며 이들은 실온에서 안정하며 매우 뛰어난 살균성을 갖는다. 이들은 작물에 해를 주는 미소유기체를 저해하기 위하여 농업적 인자 또는 재배지에 예방적과 치료적으로 사용되는데 식(I)의 화합물에 관련하여서는 트리아졸릴메틸 유도체가 양호하다. 본 발명에 따르는 식(I)의 활성물질은 식물성 균류의 살균성이 뛰어나며 저농도로 사용되었을 때도 별다른 문제점이 없다. 이들은 또한 이들 특히 열대성 피복작물에 대하여 성장-억제성과 같은 성장조절성도 갖는다. 다음 물질들은 특히 식물성 균류의 살균성과 같은 뛰어난 살균성을 갖으므로 특히 양호하다 : 식(I)의 화합물 중에서 Az가 1H-1, 2, 4-트리아졸 또는 1H-이미다졸; Ar은 치환되지 않았거나 치환된 방향족 라디칼로서 페닐, 비페닐, 페녹시페닐; R₁은 수소; R₂는 수소, 불소 또는 C₁-C₃-알킬; R₃은 수소, 불소, C₁-C₄-알킬, C₁-C₃-할로알킬, C₁-C₃-알콕시, C₁-C₃-알킬티오, 페닐, 페닐옥시 또는 페닐티오인데 각각의 페닐부는 치환되지 않았거나 불소, 염소, 브롬, 메틸, 메톡시, CF₃, NO₂ 및/혹은 시아노로 치환됨; 산부가염, 4차아졸륨염과 금속착물도 포함된다.

특히 양호한 식(I)의 화합물로는 Az가 1H-1, 2, 4-트리아졸; Ar이 페닐 또는 페녹시로서 치환되지 않거나 2- 및/혹은-4자리가 메틸 또는 할로겐 양호하기로는 불소 또는 염소로서 치환되는 것이 양호하다; R₁은 수소, R₂는 수소, 불소 또는 메틸; R₃은 수소, 불소, C₁-C₄-알킬 또는 라디칼로서 불소, 염소 및/혹은 브롬으로 치환된 페닐, 페녹시와 페닐티오.

살균성의 관점에서 특히 양호한 예로는 다음과 같은 것들이 있다 : 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3-플루오로부탄-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2-클로로-4-플루오로페닐)-3-플루오로부탄-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3-플루오로-4-메틸펜탄-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2-클로로-4-플루오로페닐)-3-플루오로펜탄-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3-(4-클로로페녹시)-3-플루오로프로판-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-[p-(4-클로로페녹시)페닐]-3-플루오로프로판-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(4-플루오로페닐)-3,3,3-트리플루오로프로판-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3, 3, 3-트리플루오로프로판-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(4-클로로페닐)-3-플루오로헥산-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3-플루오로헥산-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3,3-디플루오로펜탄-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3-플루오로-4-메틸펜탄-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-[p-(4-브로모페녹시)페닐]-3,3-디플루오로프로판-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-[p-(4-플루오로페녹시)페닐]-3,3-디플루오로프로판-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-[p-(4-클로로페녹시)페닐]-3,3-디플루오로프로판-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-[p-(4-클로로페녹시)-2-메틸페닐]-2-히드록시-3-플루오로프로판.

식(I)의 화합물은 하기식(II)의 옥시란을 하기식(III)의 아졸과 반응시켜 생성된 (Ia)에서 알코올을 하기식(IV)의 화합물과 반응시키는 것과 같은 종래의 방법으로 전환시키는 것으로 구성되는데,



상기식(Ia), (II), (III)과 (IV)에서 치환체 R₁, Az, R₂, R₃과 Ar는 식(I)서 정의된 것과 같으며 M은 수소 또는 양호하기로는 금속원자 특히 알칼리 금속원자로서 그 예로는 Li, Na 또는 K이며 W는 OH 또는 종래의 이탈기이다. 종래의 이탈기는 문헌에 공지되어 있다.

(Ia)를 산출하기 위한 (II)와 (III)의 반응은 축합체 또는 산 결합체의 존재하에 진행되기도 한다. 적당한 시료로는 유기와 무기염기가 있는데 그 예로는 t-아민, 즉 트리알킬아민(트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민 등), 피리딘과 피리딘 염기(4-디메틸아미노피리딘, 4-피롤리딜아미노피리딘 등), 산

화물, 하이드라이드와 수산화물, 알칼리금속과 알칼리토금속의 탄산염과 중탄산염(CaO , BaO , NaOH , KOH , NaH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KHCO_3 , NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, K_2CO_3 와 $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$ 와 알칼리금속 아세테이트 즉 CH_3COONa 또는 CH_3COOK 등이 있다. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-nONa}$ 와 같은 알칼리금속 알코올레이트 등도 또한 적당하다. 유리아졸(III)(M=수소)을 알코올레이트 등과 같이 대응되는 염으로 일단 전환시킨 뒤 식(II)의 옥시란과 반응시키는 것이 양호하기도 하다. 1, 2, 4-트리아졸 유도체의 제조에 있어서, 1,3,4-트리아졸릴 이성체가 생성되기도 하며 이들은 상이한 용매등을 사용한 공지의 방법에 의하여 분리된다.

상기 반응((II)와 (III)을 반응시켜 (Ia)를 산출)은 상대적으로 극성이며 반응에 불활성인 유기용매 즉 N, N-디메틸포름아미드, N, N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 벤조니트릴등내에서 진행되는 것이 양호하다. 이들은 본 반응에 불활성인 그외의 용매와 조합하여 사용되는데 그 예로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 페트롤륨에테르, 클로로벤젠, 니트로벤젠등이 있다. 반응온도는 $0^\circ - 150^\circ\text{C}$ 이며 $20^\circ - 100^\circ\text{C}$ 가 양호하다.

본 반응((II)와 (III)을 반응시켜 (Ia)를 산출)은 그밖의 옥시란과 아졸을 반응시키는 공지된 유사한 방법에 의하여 진행된다(비교 독일공개공보 2,912,288).

언급된 부분반응에 있어서, 중간물질은 반응매체로부터 분리되며 그 다음 반응을 진행하기에 앞서 세척, 침지, 추출, 결정화, 크로마토그래피, 증류 등과 같은 공지된 방법에 의하여 순화된다.

식(IV)의 W가 종래의 이탈기일때 (Ia)로서 (I)을 산출하는 반응은 본 반응에 불활성인 용매의 존재하에 또는 부재로 진행된다.

적당한 용매는 다음과 같다 : N, N-디메틸포름아미드, N, N-디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스포린산트리아미드, 디메틸설폭사이드, 2-메틸-2-펜탄 등. 상기의 용매들을 서로 혼합하거나 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소인 종래의 불활성 유기용매 등과 혼합하여 사용하기도 한다. 알칼리금속 하이드라이드, 탄화수소 또는 카르보네이트 등과 같은 염기의 존재하에서 본 반응을 진행시킴으로서 반응속도를 증가시킬 수 있다. 그러나 식(Ia)($\text{R}_1=\text{OH}$)의 알코올은 강염기와 반응시키는 것과 같은 공지된 방법을 사용하여 일단 적당한 금속염으로 전환시키는 것도 양호하다.

적당한 강 염기로는 알칼리금속 하이드라이드와 알칼리토금속 하이드라이드(NaH , KH , CaH_2 등)와 알칼리금속-유기화합물 즉 부틸-리튬 또는 알칼리금속 t-부톡사이드 등이 있으며 상전이 촉매의 존재하의 액성 2-상계에서 반응을 진행시킬때는 NaOH 또는 KOH 와 같은 알칼리금속 수산화물이 사용될 수도 있다.

그러나, 식(Ia)의 알코올을 그 다음단계의 반응전에 종래의 방법으로서 알칼리금속 알코올레이트로 전환시킨 뒤 그후 알코올레이트를 식(IV)(W는 이탈기)의 화합물과 반응시키는 것도 가능한데 본 반응은 크라운(crown) 에테르의 존재하에서 진행시키는 것이 양호하다. 만약 $\text{M}=\text{K}$ 이면 18-크라운-6이 존재하고; $\text{M}=\text{Na}$ 이면 15-크라운-5-이 존재한다. 본 반응에 불활성인 매체에서 진행하는 것이 양호하다. 적당한 용매로는 에테르 및 그와 유사한 화합물 즉 디-저급 알킬에테르(디에틸에테르, 디이소프로필에테르, t-부틸메틸에테르 등), 테트라하이드로푸란과 디옥산 그리고 벤젠, 톨루엔 또는 크실렌과 같은 방향족 탄화수소가 있다.

다음은 유기 물-난용성 용매의 예이다 : 지방족과 방향족 탄화수소(펜탄, 헥산, 시클로헥산, 페트롤륨 에테르, 리그로인, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등), 할로겐화 탄화수소(메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 카르본 테트라클로라이드, 에틸렌 디클로라이드, 1, 2-디클로로에탄, 테트라클로로에틸렌 등) 또는 지방족 에테르(디에틸에테르, 디이소프로필에테르, t-부틸메틸에테르 등) 적당한 상전이 촉매는 다음과 같다 : 테트라알킬암모늄 할라이드, 비설포이트 또는 하이드록사이드(테트라부틸암모늄 클로라이드, 브로마이드 또는 아이오다이드; 트리에틸벤질암모늄 클로라이드 또는 브로마이드; 테트라프로필암모늄 클로라이드, 브로마이드 또는 아이오다이드 등), 포스포늄염도 상전이 촉매에 포함될 수 있다. 반응온도는 $30^\circ - 130^\circ\text{C}$ 이며 또는 용매 또는 용매혼합물의 비점이다.

식(IV)의 W가 수산기일때, 축합반응이 양호하다. 2개의 반응물은 적당한 용매내에서 환류된다.

원칙적으로 반응물질에 불활성인 용매는 물과 함께 아제트로프(azeotrope)를 형성한다. 적당한 용매로는 벤젠, 톨루엔과 크실렌같은 방향족 탄화수소, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 카르본 테트라클로라이드, 1, 2-디클로로에탄, 테트라클로로에틸렌과 클로로벤젠과 같은 할로겐화 탄화수소뿐만 아니라 t-부틸메틸에테르, 디옥산등과 같은 에테르-유사물질 등이 있다. 때로는 식(III) 화합물 자체가 용매로서 사용된다. 본 축합반응은 파라톨루엔술폰산과 같은 강산의 존재하에 아제트로프 혼합물의 비점에서 진행되는 것이 양호하다.

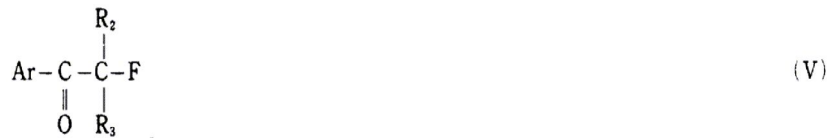
식(I)의 에테르를 제조하기 위하여 식(Ia)의 유리. 애기를 상기 종래의 이탈기 W와 일단 치환시킨 뒤 식(IV)($\text{W}=\text{OH}$)의 화합물과 반응시킬 수도 있다.

식(III)의 출발물질은 공지되어 있거나 공지된 방법으로 제조된다.

식(II)의 옥시란은 신규이며 식(I)인 유용한 활성물질의 제조에 특히 유용한 중간물질이다. 구조적 특성으로 인하여 그들은 간단하게 식(Ia)의 화합물로 전환되며 식(II) 화합물의 약간은 아스코미세트, 바시디오미세트 또는 균류임퍼펙티의 종의 해로운 균류에 특히 살균성을 갖는다.

식(II)의 에폭사이드는 하기식(V)의 케톤과 디메틸설포늄 메틸리드 또는 디메틸옥소설포늄 메틸리드를

공지된 방법으로 반응시켜 제조된다(코리와 차 코프스키, JACS, 1962, 84, 3782).



식(V)의 케톤은 α -브로모-케톤의 브롬을 불소로 치환하는 공지된 방법에 의하여 제조되거나(비교 제이.르로이, 제이.유기화학 46, 206(1981) 또는 후벤-웨일, 제V/3권, 211페이지), 프리델-크라프츠 반응과 같이 방향족을 불화카복실산 유도체로 아실화하여 제조된다.

원칙적으로 특별한 경우가 아니면, 언급된 모든 출발물질, 중간물질과 최종생성물의 제조시 1개 또는 그 이상의 용매 또는 희석제가 사용될 수 있다. 적당한 용매 또는 희석제는 다음과 같다: 지방족과 방향족 탄화수소(벤젠, 톨루엔, 크실렌, 페트롤륨에테르); 할로겐화 탄화수소(클로로벤젠, 메틸렌 클로라이드, 에틸렌 클로라이드, 클로로포름, 카르본 테트라클로라이드, 테트라클로로에틸렌); 에테르와 에테르유사물[디알킬에테르(디에틸에테르, 디이소프로필에테르, t-부틸메틸에테르), 아니솔, 디옥산, 테트라하이드로푸란]; 니트릴(아세토니트릴, 프로피오니트릴); N, N-디알킬화아미드(디메틸포름아미드); 디메틸설폭사이드; 케톤(아세톤, 디에틸케톤, 메틸에틸케톤); 상기의 용매들을 혼합하여 사용할 수도 있다. 반응 또는 반응의 일부 단계를 대기하의 보호기체 및/혹은 무수 용매내에서 진행시키는 것이 양호한 경우도 있다. 적당한 보호기체는 불활성 기체로서 질소, 헬륨아르곤 또는 때때로 이산화탄소가 사용될 수도 있다.

식(I)의 화합물은 치환체 Ar과 OR₁ 이웃에 비대칭 탄소원자인 C*를 갖는데 따라서 2개의 에난티오머가 존재한다.



일반적으로 2개의 에난티오머는 이러한 물질의 제조시 형성되며 강한 광학활성인 산으로서 염을 분별결정화하는 것과 같은 공지된 방법에 의하여 순수한 광학대장체로 분리된다. 이러한 에난티오머들은 상이한 생물학적 활성을 갖는다; 즉 그중 1형은 뛰어난 살균성을 가지며 다른 1형은 식물성장 조절성을 갖는다. 활성의 점진적인 차이는 똑같은 활성을 갖는 것에서도 나타난다. 만약 R₂와 R₃가 다르다면 또다른 비대칭 중심(*)를 갖는데 이로인하여 부분입체 이성질체(트레오-와 에리트로-형)가 존재하는데 이들은 물리적 방법으로 분리된다.

본 발명은 모든 순수한 에난티오머와 부분입체 이성질체와 이들의 혼합물과 연관이 있다.

모든 단계를 포함한 서술된 제조방법은 본 발명의 중요한 요소이다.

식(I)의 화합물이 식물병원성 균류와 박테리아에 매우 뛰어난 살균성을 갖는다는 것이 알려졌다. 이들은 매우 유용한 치료적, 계통적 그리고 다양한 곡물을 보호하는데 유용한 예방적 성질을 갖는다. 다양한 유용곡물의 일부 또는 전체(열매, 꽃봉오리, 잎, 줄기, 관과 뿌리)에 발생하는 미소유기체는 식(I)의 활성성분에 의하여 저해되며 작물의 부가적인 성장부도 미소유기체로부터 보호된다.

식(I)의 활성물질을 다음 부류의 식물병원성 균류에 대하여 효과적이다: 평지 임퍼펙터(보트리티스, 헬민토스포리움, 푸자리움, 셉토리아, 세르코스포라, 알티나리아); 바시디오미세트(제네라 헤미레이아, 리조코토니아, 푸치니아); 아스코미세트(벤투리아, 포도스페라, 에리시페, 모닐리니아, 우시놀라). 또한 식(I)의 화합물은 계통적 활성도 갖는다. 이들은 종자의 처리를 위한 피복(열매, 관, 종자), 작물파종 등에도 사용되는데 토양에 의한 식물병원성 균류와 균류성 감염으로부터 보호하기 위하여 사용되기도 한다.

본 발명은 식물병원성 미소유기체 특히 작물에 해로운 균류를 조절하고 작물의 대한 예방을 하기 위한 식(I) 화합물과 살균성 조성물과도 연관이 있다.

본 발명은 본원에 서술되어진 1개 또는 그 이상의 물질을 활성성분으로서 혼합한 농화학적 조성물의 제조와도 연관이 있다.

다음의 작물종들이 본 발명에 있어서의 목적작물의 예이다: 곡물: (밀, 보리, 호밀, 귀리, 벼, 조르굼 등); 무우(사탕무우, 포더비이트); 이과류, 스톤 과일과 베리; (사과, 배, 살구, 복숭아, 아몬드, 체리, 딸기, 라스베리, 블랙베리); 콩류(콩, 렌틸, 완두콩, 모야빈); 유작물: (레이프, 겨자, 파피, 올리브, 해바라기, 코코넛, 카스터, 카카오, 땅콩); 오이류: (호박, 오이, 멜론) 섬유작물(목화, 아마, 황마와 삼); 감귤류, 오렌지, 레몬, 그레이 프프루트, 만다린); 채소류: (시금치, 레터스, 아스파라거스, 양배추, 당근, 양파, 토마토, 감자와 파프리카); 월계수류(아보카도, 계피, 장뇌); 옥수수, 담배, 호도, 커피, 사탕수수, 홍차, 포도, 호프, 바나나, 고무작물과 관상작물.

식(I)의 활성물질은 일반적으로 구조물의 형으로 사용되며 처리되어질 토양이나 작물에 그외의 활성성분과 동시에 또는 그후에 사용된다. 그외의 활성성분으로는 비료, 담체등을 들 수 있다. 그러나 이들도 역시 선택적 제초성, 살충성, 살균성, 네마티사이드, 몰류시사이드 또는 이러한 것들의 혼합 또는 필요하다면 표면활성제 또는 그외의 종래에 사용되온 적용-촉진 보조제와 혼합하여 사용된다.

적당한 담체와 보조제는 구조의 적당한 물질에 대응하며 고체 또는 액체인데, 예를 들자면 자연성 또는 재생성된 광물질, 용매, 분산제, 습윤제, 점착제, 농화제, 결합제 또는 비료이다.

식(1)의 활성물질 또는 이러한 활성물질을 함유하는 농화학적 조성물은 위에 적용되는 것이 양호하다. 적용횟수와 적용량은 대응되는 병원균(균류)에 의한 정도에 의존한다. 그러나 식(1)의 활성물질은 토양을 통해(계통적 활성)뿌리를 거쳐 식물에 유입되는데 작물이 위치한 토양을 액체 구조물로 적어지거나 물질들을 토양 또는 토양형으로 조합시키는데 그 예로는 입자형이 있다. 그러나 식(1)의 화합물은 종자를 액체구조물에 담구거나 고체구조물로 피복하는 것과 같은 방법에 의하여 도종장 적용(피복)되기도 한다. 그러나 특별한 경우 줄기나 싹에 조절된 처리를 하기도 한다.

본원에 사용되는 식(1)의 화합물은 변형되지 않은 상태로 사용되거나 구조물 형성에 공지된 보조제와 함께 사용되기도 하며 이때에는 유탁농축물, 솔질용 페이스트(paste), 직접분무형 또는 희석용액, 희석유탁액, 습윤분말, 가용성분말, 분진 또는 입자, 중합물질의 캡슐화와 같은 공정에 의하여 분무, 흠뿌림, 솔질급수 등에 의한 적용방법은 주도된 목적과 환경 그리고 조성물의 형태에 의한다: 적당한 적용량은 1hr당 50g-5kg의 활성성분(AS)인데 100g-2kg As/hr가 양호하며 특별한 경우 200g-600g As/hr이다.

식(1)의 활성성분과 고체 또는 액체보조제를 함유하는 구조물 즉 조성물 조제품 또는 혼합물은 초기혼합 및/혹은 활성성분을 용매, 고체담체 또는 표면-활성화합물(계면활성제)와 같은 협력제와 함께 분쇄한다.

적당한 용매는 다음과 같다: C_6-C_{12} 의 방향족 탄화수소(크실렌혼합물), 디부틸 프탈레이트 또는 디옥틸 프탈레이트 등과 같은 치환된 나프탈렌, 프탈릭산에스테르, 시클로헥산 또는 파라핀과 같은 지방족 탄화수소, 에탄올, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노메틸, 또는 모노에틸 에테르와 같은 알코올과 글리콜 및 그들의 에테르와 에스테르, 시클로헥사논과 같은 케톤, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸 설펍사이드 또는 디메틸포름아미드와 같은 강한 극성용매와 에폭시화 코코넛 오일 또는 소야빈 오일과 같은 연관된 에폭시화 식물오일 및 물 등이 있다.

분진과 분산용 분말에 사용되는 고체담체는 겔사이트, 탈크, 카올린, 몬모릴로나이트 또는 아타풀자이트와 같은 분쇄된 자연성 광물이 일반적이다. 강하게 분산된 실리카 또는 강하게 분산된 흡착중합체들도 물리적 특성을 증진시키기 위해 사용될 수 있다.

입자에 사용되는 입자성, 흡착담체는 규마이스, 깨어진 벽돌, 세피올라이트 또는 벤토나이트와 같은 다공성 형이며 적당한 비-흡착성 담체는 겔사이트와 모래 등이다. 다수의 선-입자화된 무기 또는 유기물질들 특히 돌로마이트 또는 세분된 식물잔사 등도 사용될 수 있다. 적용성을 증진시키고 자연물(동물 또는 식물)또는 세팔린과 레시틴류의 합성 포스포리피드에 적용될 양을 감소시키는 유용한 보조제로는 포스파티딜에탄올아민, 포스파티딜세린, 포스파티딜콜린, 스피노미엘린, 포스파티딜지노시톨, 포스파티딜글리세롤, 리솔레시틴, 플라스말로겐 또는 카르디올리핀 등이 있는데 이들은 동물 또는 식물세포 특히 뇌, 심장, 간 또는 달걀노른자 또는 소야빈등으로부터 분리된다. 상업적으로 사용되는 혼합물에는 포스파티딜 콜린혼합물이 있다. 합성포스포리피드에는 디옥타노일포스파티딜글리콜린과 디팔미토일포스파티딜 콜린이 있다.

구조되어질 식(1)의 활성성분의 특성에 의한 적당한 표면-활성화합물에는 우수한 유탁성, 분산성과 습윤성을 갖는 비-이온성, 양이온 및/혹은 음이온 계면활성제가 있다. 계면활성제란 계면활성제의 혼합물도 뜻한다.

적당한 음이온 계면활성제란 수용성 비누 또는 수용성 합성표면-활성화합물을 뜻한다.

비누로는 고지방산($C_{10}-C_{22}$)의 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 치환되지 않은 또는 치환된 암모늄염(올레인산 또는 스테아린산의 나트륨 또는 칼륨염) 또는 자연적인 지방산 혼합물로서 이들은 코코넛 오일 또는 탈로우 오일등에 의하여 얻어진다. 지방산 메틸-로린염들도 적당하다.

그러나, 특히 지방성 설포네이트, 지방성 설페이트, 술폰화 벤즈이미다졸 유도체 또는 알킬설포네이트 등과 같은 소위 합성 계면활성제들로 자주 사용된다.

지방성 설포네이트 또는 설페이트들은 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 치환되지 않은 또는 치환된 염의 형태로 사용되며 8-22탄소원자의 알킬라디칼을 함유하며 아실라디칼의 알킬부를 포함한 알킬도 포함하는데 자연적으로 발생하는 지방산으로부터 제조되는 지방성 알코올 설페이트 혼합물 또는 도데실 설펍산, 리그닌 설포닉산의 나트륨과 칼륨염등이다. 본 화합물에는 지방성 알코올/에틸렌옥사이드 어덕트의 황산 에스테르와 술폰산의 염도 포함된다. 술폰화 벤즈이미다졸 유도체는 2-술폰산기와 8-22탄소원자의 지방산 라디칼을 함유하는 것이 양호하다. 알킬 아릴술포네이트에는 도데실벤젠술폰산, 디부틸나프탈렌술폰산 또는 나프탈렌술폰산/포름알데히드 농축물의 나트륨, 칼슘 또는 트리에탄올아민염등이 있다.

p-노닐페놀-(4-14)-에틸렌옥사이드 어덕트의 포스포린산 에스테르염과 같은 포스페이트도 또한 적당하다.

특히 양호한 비-이온성 계면활성제로는 지방족 또는 시클로알리파틱 알코올, 포화된 또는 불포화 지방산과 알킬페놀의 폴리글리콜 에테르 유도체등이 있는데 3-30글리콜 에테르기와 8-20탄소원자를(지방족) 탄화수소 라디칼에 함유하며 6-18탄소원자를 알킬페놀의 알킬라디칼에 함유한다.

그외의 적당한 비-이온성 계면활성제에는 20-250의 에틸렌글리콜 에테르기와 10-100프로필렌글리콜 에테르기를 함유하는 폴리에틸렌옥사이드와 폴리프로필렌 글리콜의 수용성 어덕트, 알킬사슬에 1-10탄소원자를 함유하는 에틸렌아미노 폴리프로필렌글리콜과 알킬폴리프로필렌 글리콜이 있다. 언급된 화합물들은 일반적으로 프로필렌글리콜 1개당 1-5에틸렌글리콜을 함유한다.

비이온성 계면활성제에는 노닐페놀 폴리에톡시에탄올, 카스터 오일 폴리글리콜 에테르, 폴리프로필렌 폴리에틸렌옥사이드 어덕트, 트리부틸 페녹시 폴리에틸렌에탄올, 폴리에틸렌 글리콜과 옥틸 페녹시 폴리에

톡시에탄올 등이 있다.

폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올레이트와 같은 폴리옥시에틸렌 비탄의 지방산 에스테르도 유용하다.

양이온성 계면활성제로는 N-치환체와 저급 알킬 또는 저급 히드록시 알킬라디칼과 같은 그외의 치환체로서 8-22탄소원자를 함유하는 알킬라디칼을 최소한 1개 함유하는 4차암모늄염등이 있다. 할라이드 메틸설페이트 또는 에틸설페이트형의 염들이 양호한데 그 예로는 스테아릴트리메틸암모늄 클로라이드 또는 벤질디(2-클로로에틸)에틸암모늄 브로마이드 등이 있다.

본 공정에 사용되는 계면활성제들은 다음과 같은 문헌에 서술되어 있다.

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers annul" BC Publishing Corp. Ridgwood New Jersey, 1981 and Helmut Stache "Tensid-Taschenbuch" ("Surfactant Handbook") Carl Hauser-Verlag Munich/Vienna 1981.

농화학적 구조물은 일반적으로 0.1-99%, 특히 0.1-95%의 식(1)의 활성물질, 99.9-1%, 특히 99.8-5%의 고체 또는 액체 보조제, 0-25% 특히 0.1-25%의 계면활성제를 함유한다.

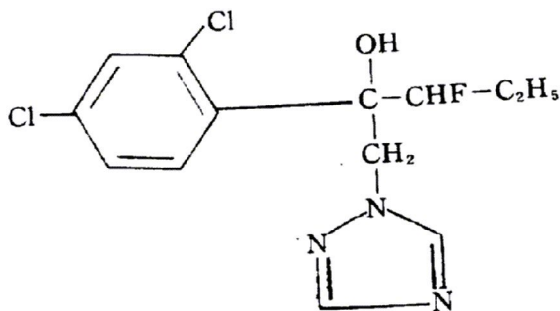
농축조성물이 상업적으로 유용한데, 최종사용시 희석된 조성물을 사용하여야 한다.

조성물에는 안정제, 향기포제, 점성조절제, 결합제, 점착제, 비교 및 특별한 효과를 얻기 위한 그외의 활성물질들이 보조제로서 첨가된다. 그와 같은 농화학적 조성물들은 본 발명의 요소이다.

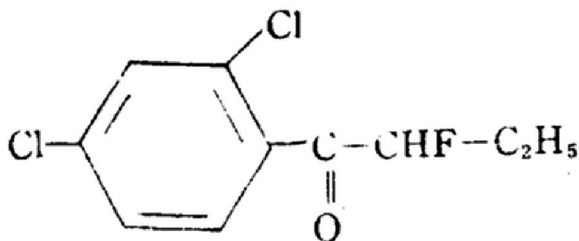
실시예에 사용된 온도는 섭씨이다. %와 부는 중량에 대한 것이다. 다음은 기호에 대한 설명이다 : h : 시간 : d=일, min=분 : RT=실온 : N=노르말농도 : abs=무수, DMSO=디메틸설펙사이드 : DMF=디메틸포름아미드, 압력은 밀리바인 mb 또는 바 b이다.

제조실시예

[실시예 H1]

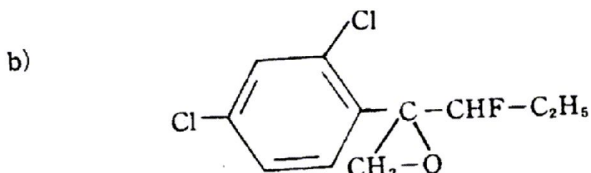


1-(1H-1, 2, 4-토리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3-플루오로펜탄-2-올의 제조



중간물질인 1-(2, 4-디클로로페닐)-2-플루오로부탄의 제조

31g의 무수 불화칼륨을 77g의 1-(2, 2-디클로로페닐)-2-브로모부탄과 500mg의 18-크라운(crown)-6-이 있는 750ml의 무수 아세토니트릴 혼합물에 첨가하고 혼합물을 교반하면서 천천히 100° -110° 로 가열하였다. 48시간후 반응이 종료되었다(GH(가스 크로마토그래피) 또는 NMR에 의하여 측정); 반응용액을 21의 얼음-물에 붓고 디에틸에테르로 여러번 추출하였다. 합쳐진 추출액을 수세하고 황산나트륨상에서 건조, 증발시켰다. 수율 : 유상의 생성물 57g(H-F 짝지음 상수 50Hz), 비점 : 77-78° /0.08mb



또다른 중간물질인 2-(2, 4-디클로로페닐)-2-(1-플루오로프로필)-옥시란의 제조

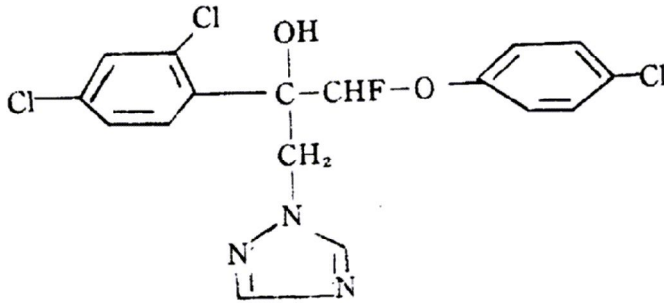
8g의 80% 소듐하이드라이드를 300ml의 무수 DMSO에 현탁시켰다. 68g의 트리메틸옥소설포늄 아이오다이드를 교반 및 질소대기하에서 일부씩 본 현탁액에 유입시켰다. 수소증발이 종결되고 발열반응이 부수적으로 발생할때 혼합물을 실온에서 2시간 더 가열하였다. 57g의 1-(2, 4-디클로로페닐)-2-플루오로부탄이 있는 100ml의 테트라하이드로푸란을 30분동안 적가한뒤 생성된 혼합물을 3시간 교반한뒤 본 부피의 5배가 되게 얼음물로 희석하고 디에틸에테르로 서너번 추출하였다. 합쳐진 추출액을 수세하고 무수 황산나

트럼상에서 건조하고 진공에서 용매로부터 유리하였다. 수율 : 갈색유상의 생성물 55g.

c) 최종생성물의 제조

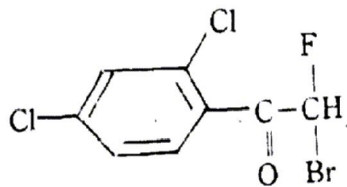
55g의 2-(2, 4-디클로로페닐)-2-(1-플루오로프로필)-옥시란, 30g의 1, 2, 4-트리아졸과 3.5g의 칼륨 t-부틸레이트가 있는 500ml의 DMF 혼합물을 80℃에서 20시간 교반하였다. 반응용액을 실온으로 냉각한 뒤 21의 얼음물에 붓고 디에틸에테르로 서너번 추출하였다. 생성된 추출물을 수세하고 황산나트륨상에서 건조, 농축하였다. 무색결정의 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3-플루오로펜탄-2-올 26g을 산출하였다. 융점 204-206°

[실시에 H2]



1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3-(4-클로로페녹시)-3-플루오로펜탄-2-올의 제조

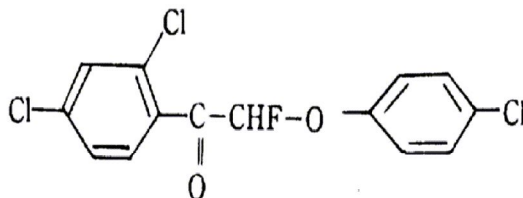
a)



중간물질인 1-(2, 4-디클로로페닐)-2-브로모-2-플루오로에탄의 제조

16g의 브롬이 있는 100ml의 카르본 테트라클로라이드에 20.7g의 α-플루오로-2, 4-디클로로아세트페논이 있는 100ml의 카르본 테트라클로라이드를 40° -45° 의 온도에서 첨가하였다. 1시간후 갈색용액이 탈색되었다. 교반을 1시간 행한 뒤 혼합물을 중탄산나트륨용액과 함께 흔들어서 추출한 뒤 진공에서 증발시켰다. 유상의 잔사를 고진공에서 증류하였다. 수율 : 17g, 비점 : 89-92° 0.02mb.

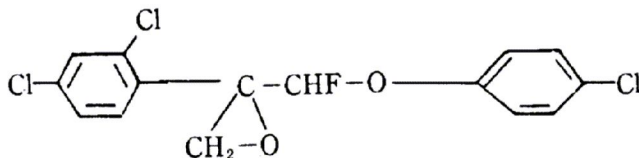
b)



또다른 중간물질인 1-(2, 4-디클로로페닐)-2-(4-클로로페녹시)-2-플루오로메탄의 제조

12.8g의 클로로페논과 13.8g의 중탄산칼륨을 200ml의 아세톤내에서 1시간 교반하였다. 28g의 1-(2, 4-디클로로페닐)-2-브로모-2-플루오로에탄이 있는 50ml의 아세톤을 상기 현탁액에 적가하고 혼합물을 3시간 환류하였다. 실온으로 냉각후 침전된 무색의 염을 여과해내고 아세톤을 진공에서 제거하고 디에틸에테르를 첨가하였다. 에테르용액을 수세하고 황산나트륨상에서 건조하고 여과하고 여액을 농축하였다. 유상의 조생성물은 n-헥산으로 침지시켜 결정화하였다. 수율 : 노란색 결정상의 21.5g, 융점 : 85-87°

c)



또다른 중간물질인 2-(2, 4-디클로로페닐)-2-(4-클로로페녹시플루오로메틸)옥시란의 제조

1g의 80% 소듐하이드라이드를 80ml의 DMSO내에서, 질소대기하에서 교반하고 10.3g의 트리에틸옥소설포늄 아이오다이드를 소량씩 첨가하였다. 발열반응후 혼합물을 실온에서 수시간 교반하고, 2-(2, 4-디클로로페닐)-2-(4-클로로페녹시)-2-플루오로에탄이 있는 30ml의 테트라히드로푸란을 적가하고 생성된 혼합물을 25-30° 에서 5시간 교반한 뒤 11의 물에 부었다. 생성물을 디에틸에테르로 추출하고 추출물을 수세한 뒤 황산나트륨상에서 건조, 여과하고 여액을 농축하였다.

수율 : 노란색 유상 15g.

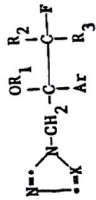
d) 최종생성물의 제조

13g의 2-(2, 4-디클로로페닐)-2-(4-클로로페녹시플루오로메틸)-옥시란, 4g의 1, 2, 4-트리아졸과 0.5g의 포타슘 t-부틸레이트가 있는 100ml의 DMF를 80° -100° 에서 15분간 교반하였다. 실온으로 냉각한뒤 반응 용액을 500ml의 물에 부으니 유상의 조생성물이 분리되었다. 혼합물을 디에틸에테르로 추출하고 합쳐진 여액을 수세하고 황산나트륨상에서 건조시킨뒤 여과하고 여액을 농축하였다.

수율 : n-헥산으로 침지되어 결정화된 오일상 조생성물 11g 순화된 생성물 : 7g, 융점 : 155-157° .


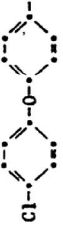
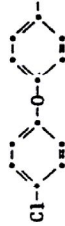

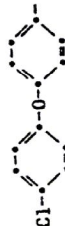
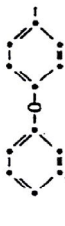
하기의 물질들은 상기와 유사한 방법으로 제조되었다.




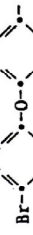




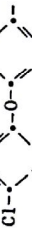



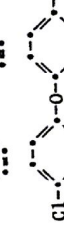
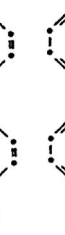
화합물

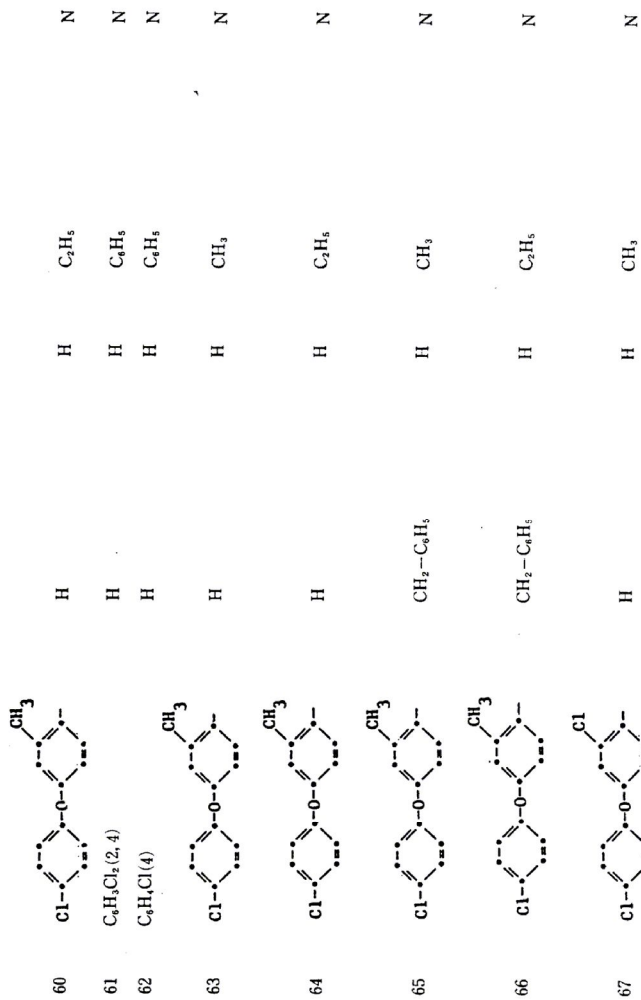


| 화합물번호 | Ar | R ₁ | R ₂ | R ₃ | X | 물리적상수 |
|-------|--|-----------------|----------------|---------------------------------|----|-------------|
| 1 | C ₆ H ₃ Cl ₂ (2, 4) | H | H | | N | 융점 155-157° |
| 2 | C ₆ H ₃ Cl ₃ (2, 4) | H | H | C ₂ H ₅ | N | 융점 204-206° |
| 3 | C ₆ H ₃ Cl ₃ (2, 4) | H | H | H | N | 융점 142-143° |
| 4 | C ₆ H ₄ Cl(4) | H | H | C ₆ H _{7-n} | N | 융점 149-151° |
| 5 | C ₆ H ₃ Cl(2)F(4) | H | H | H | N | 융점 132-133° |
| 6 | | H | H | H | N | 융점 118-120° |
| 7 | | H | H | H | CH | 융점 156-157° |
| 8 | C ₆ H ₃ Cl(2, 4) | H | H | ClH ₃ | N | 융점 202-204° |
| 9 | | H | H | H | N | 융점 87-100° |
| 10 | | H | H | H | CH | 융점 100-105° |
| 11 | C ₆ H ₃ F(4) | H | F | F | N | 융점 128-130° |
| 12 | C ₆ H ₃ Cl ₂ (2, 4) | CH ₃ | H | C ₂ H ₅ | N | |
| 13 | C ₆ H ₃ Cl ₂ (2, 4) | Benzyl | H | H | N | |

| | | | | | | |
|----|---|------------------------------------|-----------------|--|----|-------------|
| 14 | <chem>C6H3Cl(2)F(4)</chem> | H | H | C ₆ H ₅ | N | 융점 171-173° |
| 15 | <chem>Cl-c1ccc(Oc2ccc(Cl)cc2)cc1</chem> | H | H | H | N | 융점 160-163° |
| 16 | <chem>Cl-c1ccc(Oc2ccc(Cl)cc2)cc1</chem> | H | H | H | CH | |
| 17 | <chem>C6H3Cl(2)F(4)</chem> | CH ₂ CH=CH ₂ | H | C ₆ H ₅ | N | 수지 |
| 18 | <chem>C6H3Cl2(2,4)</chem> | H | H | CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ | N | |
| 19 | <chem>C6H3Cl2(2,4)</chem> | H | H | CH(CH ₃) ₂ | N | 융점 175-176° |
| 20 | <chem>C6H4F(4)</chem> | <chem>CH2-c1ccc(Cl)cc1</chem> | H | H | N | 수지 |
| 21 | <chem>C6H4F(4)</chem> | <chem>CH2-c1ccc(Cl)cc1</chem> | H | H | CH | |
| 22 | <chem>C6H4F(4)</chem> | H | H | CH ₂ CH ₂ Cl | N | |
| 23 | <chem>C6H4F(4)</chem> | H | H | <chem>O-c1ccc(Cl)cc1</chem> | N | |
| 24 | <chem>C6H3Cl2(2,4)</chem> | H | CH ₃ | <chem>O-c1ccc(Cl)cc1</chem> | N | |
| 25 | <chem>C6H3Cl2(2,4)</chem> | CH ₃ | H | CH ₃ | N | 수지 |
| 26 | <chem>C6H4Br(4)</chem> | H | H | C ₆ H ₅ | N | |
| 27 | <chem>C6H4Br(4)</chem> | CH ₃ | H | C ₆ H ₅ | N | |
| 28 | 비페닐-4-yl | H | H | CH ₃ | N | |
| 29 | <chem>C6H3Cl2(2,4)</chem> | H | H | OC ₂ H ₅ | N | |

| | | | | | | |
|----|--|--------|--------|---|----|-------------|
| 30 | $C_6H_2Cl_2(2,4)$ | H | H | SC_2H_5-n | N | |
| 31 | $C_6H_2Cl(2)$ | H | H | OCH_3 | N | |
| 32 | $C_6H_2Cl(2)F(4)$ | H | H |  | N | |
| 33 | $C_6H_2Cl(2)F(4)$ | H | H | CH_3 | N | 용점 163-165° |
| 34 |  | H | H | CH_3 | CH | 용점 146-147° |
| 35 |  | H | H | CH_3 | N | 용점 173-174° |
| 36 | $C_6H_2Cl_2(2,4)$ | H | H | C_6H_5-n | N | |
| 37 | $C_6H_2Cl(4)$ | H | H | $C_6H_4Cl(4)$ | N | |
| 38 | $C_6H_2Cl(2)F(4)$ | H | H | CH_3 | N | 용점 186-198° |
| 39 | $C_6H_2Cl(2)F(4)$ | CH_3 | H | CH_3 | N | |
| 40 | $C_6H_2Cl(2)F(4)$ | H | CH_3 |  | N | |
| 41 | $C_6H_4F(4)$ | H | F | F | N | 용점 128-130° |
| 42 | $C_6H_2Cl_2(2,4)$ | H | F | F | N | 수지 |
| 43 |  | H | F | F | N | |
| 44 |  | H | F | F | N | |
| 45 | $C_6H_2Cl_2(2,4)$ | H | F | C_6H_5 | N | 용점 141-143° |

| | | | | | | |
|----|---|------------------------------------|---|---------------------------------|----|-------------|
| 46 |  | H | H | C ₂ H ₅ | CH | 용점 195-196° |
| 47 |  | H | H | C ₃ H _{7-n} | N | 용점 141-142° |
| 48 |  | H | H | C ₄ H _{9-n} | N | 용점 101-102° |
| 49 |  | H | H | H | N | 용점 118-119° |
| 50 |  | H | H | H | CH | 용점 120-125° |
| 51 |  | H | H | C ₂ H ₅ | N | 용점 141-143° |
| 52 |  | H | H | C ₂ H ₅ | N | 용점 154-156° |
| 53 |  | H | H | H | N | 점성오일 |
| 54 |  | H | F | H | N | 용점 130° |
| 55 |  | H | F | H | N | 용점 70-72° |
| 56 |  | H | F | H | N | 용점 125-127° |
| 57 |  | CH ₃ | F | H | N | 점성오일 |
| 58 |  | CH ₃ | H | CH ₃ | N | 수지 |
| 59 |  | CH ₃ CH=CH ₂ | H | CH ₃ | N | |



식(1)의 액체활성 물질에 대한 구조물 실시예(%=중량%)

| F1. 유약 농축물 | a) | b) | c) |
|------------------------------------|-----|-----|-----|
| 표의 활성 물질 | 25% | 40% | 50% |
| Ca 도데실벤젠설포네이트 | 5% | 8% | 6% |
| 카스터오일폴리에틸렌글리콜에테르 (36몰의 에틸렌옥사이드) | 5% | - | - |
| 트리부틸페놀폴리에틸렌글리콜 (30몰의 에틸렌 옥사이드) | - | 12% | 4% |
| 시클로헥사논 | - | 15% | 20% |
| 크실렌 혼합물 | 65% | 25% | 20% |

물로서 희석하여 원하는 농도의 유탁액을 제조한다.

| <u>F2. 용액</u> | a) | b) | c) | d) |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|
| 표의 활성 물질 | 80% | 10% | 5% | 95% |
| 에틸렌글리콜모노메틸에테르 | 20% | - | - | - |
| 폴리에틸렌글리콜 분자량 400 | - | 70% | - | - |
| N-메틸-2-피롤리돈 | - | 20% | - | - |
| 에폭시화 코코넛 오일 | - | - | 1% | 5% |
| 벤진(비점 160-190° 범위) | - | - | 94% | - |

용액은 미소방울로서 적용가능하다.

| <u>F3. 입자</u> | a) | b) |
|---------------|-----|-----|
| 표의 활성 물질 | 5% | 10% |
| 카울린 | 94% | - |
| 강하게 분산된 실리카 | 1% | - |
| 아타폴자이트 | - | 90% |

활성성분은 메틸렌 클로라이드에 용해시키고 용액을 담체상에 분무하고 용매는 진공에서 증발시켰다.

| <u>F4. 분진</u> | a) | b) |
|---------------|-----|-----|
| 표의 활성 물질 | 2% | 5% |
| 강하게 분산된 실리카 | 1% | 5% |
| 탈크 | 97% | - |
| 카울린 | - | 90% |

담체와 활성성분을 혼합하여 직시형 분진을 제조하였다.

식(1)의 고체활성 물질에 대한 구조물 실시예(%=중량%)

| <u>F5. 습윤분말</u> | a) | b) | c) |
|------------------------------------|-----|-----|-----|
| 표의 활성 물질 | 25% | 50% | 75% |
| Na 리그닌설페이트 | 5% | 5% | - |
| Na 도릴설페이트 | 3% | - | 5% |
| Na 디이소부틸나프탈렌설페이트 | - | 6% | 10% |
| 옥틸케놀폴리에틸렌글리콜에테르 (7-8몰의 에틸렌옥사이드) | - | 2% | - |
| 강하게 분산된 규산 | 5% | 10% | 10% |
| 카울린 | 62% | 27% | - |

활성 물질을 보조제와 충분히 혼합한뒤 혼합물을 정당한 제분기에서 충분히 분말화하였다. 생성된 습윤

분말을 물로서 희석하여 원하는 농도의 현탁액을 제조하였다.

F6. 유탁 농축물

| | |
|------------------------------------|-----|
| 표의 활성 물질 | 10% |
| 옥틸페놀폴리에틸렌글리콜에테르 (4-5몰의 에틸렌옥사이드) | 3% |
| Ca 도데실벤젠 설포네이트 | 3% |
| 카스터오일 폴리글리콜에테르 (35몰의 에틸렌옥사이드) | 4% |
| 시클로헥사논 | 30% |
| 코실렌혼합물 | 5% |

모든 농도의 유탁액은 물로서 희석하여 제조된다.

| <u>F7. 분진</u> | a) | b) |
|---------------|-----|-----|
| 표의 활성 물질 | 5% | 8% |
| 탈크 | 95% | - |
| 카올린 | - | 92% |

활성 물질을 담체와 혼합하고 혼합물을 적당한 제분기로 분쇄하여 직시형 분진을 제조한다.

F8. 용출입자

| | |
|--------------|-----|
| 표의 활성 물질 | 10% |
| Na 리그닌 설포네이트 | 2% |
| 카르복시메틸 셀룰로오즈 | 1% |
| 카올린 | 1% |

활성 물질은 보조제와 혼합되고 혼합물을 분쇄하고 습기를 주었다. 혼합물을 용출하고 계속하여 기류로서 건조하였다.

F9. 피복입자

| | |
|-------------------|-----|
| 표의 활성 물질 | 3% |
| 폴리에틸렌글리콜(분자량 200) | 3% |
| 카올린 | 94% |

세분된 활성 물질을 혼합기에서 카올린과 균일하게 한뒤 폴리에틸렌 글리콜로서 습기를 주었다. 분진-유리된 피복입자가 본 방법으로 제조되었다.

F10. 현탁농축물

| | |
|-------------------------------------|-----|
| 표의 활성 물질 | 40% |
| 에틸렌 글리콜 | 10% |
| 노닐페놀 폴리에틸렌글리콜에테르 (15몰의 에틸렌 옥사이드) | 6% |
| Na 리그닌설포네이트 | 10% |
| 카르복시메틸셀룰로오즈 | 1% |

| | |
|------------------|------|
| 37%의 포름알데하이드 수용액 | 0.2% |
| 실리콘오일 (75% 유탁액형) | 0.8% |
| 물 | 32% |

세분된 활성물질을 보조제와 혼합하였다. 생성된 현탁농축물을 물로서 희석하여 원하는 농도의 현탁액을 제조하였다.

생물학적 실시예

[실시예 B1]

밀에서의 푸치니아그라미니스에 대한 활성

a) 잔류성-보호 활성

파종 6일후, 습윤분말형 활성성분으로 제조된 분무용액(0.02%의 활성 물질)을 밀에 분무하였다. 24시간 후, 처리된 작물을 균류의 우레도스포르 현탁액으로 감염시켰다. 20℃, 95-100% 상대습도에서 48시간 배양후 감염된 작물을 22℃의 온실에 놓아두었다. 감염 12일후 녹병농포의 발생을 측정하였다.

b) 계통적 활성

파종 5일후 습윤 분말형 활성성분으로 제조된 분무용액(0.006%의 활성 물질)을 밀에 급수하였다. 48시간 후, 처리된 작물을 균류의 우레도스포르 현탁액으로 감염시켰다. 20℃, 95-100% 상대습도에서 48시간 배양후 감염된 작물을 22℃의 온실에 놓아두었다. 감염 12일후 녹병농포의 발생을 측정하였다.

표의 화합물은 푸치니아에 대해 100%의 감염을 나타내었다. 화합물 1-10, 14, 15, 17, 19, 20, 25, 33-35, 45-51과 53-57의 푸치니아의 감염은 0-5% 정도이다.

[실시예 B2]

땅콩의 세르코스포라아라키디클라에 대한 활성 잔류-보호 활성

10-15cm 크기의 땅콩에 습윤분말의 활성성분으로 제조한 분무용액(0.006%의 활성 물질)을 분무하고 48시간뒤 급류의 코니디아 현탁액으로 감염시켰다. 감염된 작물을 21℃, 고습도에서 72시간 배양한뒤 앞에 뚜렷한 점이 발생할때까지 온실에 놓아 두었다. 감염 12일후 발생된 점의 크기와 숫자로서 살균성을 측정하였다.

처리되지 않은 작물(점의 숫자와 크기=100%)과 비교하여 볼때 표의 활성 물질로 처리된 땅콩작물은 세르코스포라감염이 현저히 줄어들었다. 화합물 1-9, 14, 19, 20, 25, 33, 38, 45-51과 54-58은 점의 발생을 거의 완전히 저해하였다(0-10%)

실시예 B3

보리의 에리시페 그라미니스에 대한 활성

a) 잔류-보호 활성

8cm 크기의 보리에 습윤 분말의 활성성분으로 제조한 분무용액(0.002%의 활성 물질)을 분무하였다. 3-4 시간후 처리된 작물에 코니디아 균류를 감염시켰다. 감염된 보리를 22℃의 온실에서 놓아두고 10일뒤 균류의 감염을 측정하였다.

b) 계통적 활성

8cm 크기의 보리에 습윤분말의 활성 물질로 제조된 분무용액(0.006%의 활성 물질, 토양의 부피에 대하여)을 주었다. 분무용액이 토양위의 작물과 접촉하지 않도록 주의해야 한다. 48시간후, 처리된 작물에 코니디아 균류를 감염시켰다. 감염된 보리를 22℃의 온실에 놓고 10일후 균류의 감염을 측정하였다.

식(1)의 화합물은 에리시페 균류에 대해 우수한 활성을 보인다. 처리되지 않은 조절작물은 100%의 에리시페 감염을 나타내었다. 화합물 1-10, 14, 15, 17, 19, 20, 25, 33, 35, 38, 45-51과 53-58은 보리의 균류 감염을 0-5%로 억제하였으며 화합물 2는 감염을 완전히 억제하였다.

[실시예 B4]

사과 묘목의 벤틀리아 이니퀼리스에 대한 잔류-보호활성

10-20cm 크기의 사과 묘목에 습윤분말인 활성성분으로 제조된 분무용액(0.006% 활성 물질)을 분무하였다. 24시간후, 처리된 작물에 코니디아 균류를 감염시켰다. 작물을 90-100% 상대습도에서 5일간 배양한 뒤 20-24℃의 온실에서 10시간 놓아두었다.

감염 15일후 반점을 측정하였다. 화합물 1-6, 8, 9, 14, 17, 20, 33, 45, 47, 49-51과 53-57은 10% 이하의 감염을 나타내었다. 처리되지 않고 감염된 작물의 감염은 100%이었다.

[실시예 B5]

콩의 모트리티스 시네리아에 대한 활성

10cm 크기의 콩에 습윤분말의 활성 물질로 제조된 분무용액(10.02%의 활성 물질)을 분무하였다. 48시간 후, 처리된 작물을 코니디아 현탁액의 균류로 감염시켰다. 95-100% 상대습도, 21℃에서 3일간 감염된 작

물을 배양한뒤 균류 감염을 측정하였다. 표의 화합물은 매우 뛰어난 감염억제를 나타냈다. 농도 0.02%에서, 화합물 1-6, 8,9, 14, 15, 20, 25, 33, 35, 45, 47, 48, 50, 51과 53-57은 완전한 억제를 나타내었다. 질병 감염은 0.8%이었다.

처리되지 않은 작물의 감염은 100%이었다.

[실시예 B6]

벼의 피리클라리아 오리지에 대한 활성 잔류-보호활성

2주의 성장후, 습윤분말의 활성 물질로 제조된 분무용액(0.002% 활성 물질)을 벼에 분무하였다. 48시간 후, 처리된 작물을 코니디아 현탁액의 균류로 감염시켰다. 95-100% 상대습도, 24℃에서 5일간 배양후 균류 감염을 산출하였다.

화합물 14 또는 33과 같은 화합물중 1개를 활성 물질로서 함유하는 분무용액으로 벼를 처리한뒤 감염은 10% 이하이며 처리되지 않은 작물의 감염은 100%이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기식(II)의 옥시란을 하기식(III)의 아졸과 반응시켜 하기식(Ia)의 알코올을 제조하고, 또 생성된 하기식(Ia)의 알코올을 하기식(IV)의 화합물과 반응시켜 에테르로 전환시키는 것으로 구성된 하기식(I)의 1-아졸릴-2-아릴-3-플루오로알킬-2-올 유도체 및 그의 산부가염, 4차 아졸륨염과 금속착물의 제조방법.



상기식에서 Az는 1H-1, 2, 4-트리아졸, 4H-1, 2, 4-트리아졸 또는 1H-이미다졸 Ar은 치환되지 않았거나 치환된 방향족 라디칼로 페닐, 비페닐, 페녹시 페닐, 나프틸 계열로부터 선택되며, R₁은 수소, C₁-C₄-알킬, C₃-C₅-알케닐 또는 벤질, R₂은 수소, 불소 또는 C₁-C₆-알킬, R₃은 수소, 불소, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-알킬티오, 페닐, 페녹시, 페닐티오 또는 C₃-C₇-시클로알킬인데 각각의 방향족 치환체 또는 치환체의 방향족부는 치환되지 않거나 할로겐, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로알킬, 니트로 혹은 시아노로 단일- 또는 다중 치환되며, M은 수소 또는 금속원자, W는 OH 또는 종래의 이탈기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 식(II)의 옥시란과 식(III)의 아졸을 상대적으로 극성이지만 반응에 불활성인 용매내에서 0° -150℃로 반응시키는 제조방법.

청구항 3

제1 또는 2항에 있어서, Az가 1H-1, 2, 4-트리아졸 또는 1H-이미다졸; Ar가 치환되지 않았거나 치환된 방향족 라디칼로 페닐, 비페닐과 페녹시로 페닐 계열로부터 선택되며, R₁이 수소, R₂가 수소, 불소 또는 C₁-C₃-알킬; R₃이 수소, 불소, C₁-C₄-알킬, C₁-C₃-할로알킬, C₁-C₃-알콕시, C₁-C₃-알킬티오, 페닐, 페녹시 또는 페닐티오며 각각의 페닐부는 치환되지 않았거나 불소, 염소, 브롬, 메틸, 메톡시, CF₃, NO₂ 혹은 시아노로 치환된 식(I)의 화합물 및 산부가염, 4차 아졸륨염과 금속 착물의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, Az가 1H-1, 2, 4-트리아졸 Ar이 치환되지 않았거나 2-위치 혹은 4-위치가 메틸 또는 할

로겐으로 치환된 페닐 또는 피녹시페닐이며, R_1 은 수소 : R_2 는 수소, 불소 또는 메틸; R_3 은 수소; 불소; C_1-C_4 -알킬; 또는 불소, 염소 혹은 브롬으로 치환된 페닐, 페녹시와 페닐티오 계열로부터 선택된 라디칼인 식(1)의 화합물의 제조방법.

청구항 5

제1 또는 2항에 있어서, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3-플루오로부탄-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2-클로로-4-플루오로페닐)-3-플루오로부탄-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3-플루오로부탄-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3-플루오로-4-메틸펜탄-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2-클로로-4-플루오로페닐)-3-플루오로펜탄-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-[p-(4-클로로페녹시)페닐]-3-플루오로프로판-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3-(4-클로로페녹시)-3-플루오로프로판-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3,3,3-트리플루오로 프로판-2-올, 및 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(4-플루오로페닐)-3, 3, 3-트리플루오로 프로판-2-올 중에서 선택된 식(1) 화합물의 제조방법.

청구항 6

제1 또는 2항에 있어서, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(4-클로로페닐)-3-플루오로 헥산-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3-플루오로 헥산-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디클로로페닐)-3,3-디플루오로 펜탄-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-(2, 4-디플로로페닐)-3-플루오로-4-메틸펜탄-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-[p-(4-브로모페녹시)페닐]-3, 3-디플루오로프로판-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-[p-(4-플루오로페녹시)페닐]-3, 3-디플루오로프로판-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-[p-(4-클로로페녹시)페닐]-3,3-디플루오로프로판-2-올, 1-(1H-1, 2, 4-트리아졸-1-일)-2-[p-(4-클로로페녹시)-2-메틸 페닐]-2-히드록시-3-플루오로프로판 중에서 선택된 식(1) 화합물의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 1-아졸릴-2-아릴-3-플루오로알칸-2-올 유도체의 제조방법.

청구항 8

제3항에 있어서, Az 가 1H-1, 2, 4-트리아졸, Ar 이 2-위치 및 4-위치가 메틸 또는 할로겐으로 치환된 페닐 또는 페녹시 페닐이며; R_1 은 수소; R_2 는 수소, 불소 또는 메틸; R_3 는 수소; 불소; C_1-C_4 알킬; 또는 불소, 염소 혹은 브롬으로 치환된 페닐, 페녹시와 페닐티오 계열로부터 선택된 라디칼인 식(1)의 화합물의 제조방법.