(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07D 471/22
C07D 401/04

(45) 공고일자 1997년04월15일
(11) 공고번호 특1997-0005304

(21) 출원번호 특1988-0018228
(22) 출원일자 1988년12월30일
(65) 공개번호 특1989-0009928
(43) 공개일자 1989년08월04일

(30) 우선권주장 7/139,996 1987년12월31일 미국(US)
(73) 특허권자 아메리칸 사이아나밋드 캄파니 알퐁스 아아르 노에
미합중국 뉴우저어지주 07470 웨인시 원 사이아나밋드 푸라자
(72) 발명자 로버트 프랜시스 도우너 쥬니어
미합중국 뉴우저어지주 08520 이이스트 윈저시 윈저-페리네빌 로오드 733
데이빗 윌리엄 래드너
미합중국 뉴우저어지주 08690 해밀턴 스퀘어시 라임웃드 드라이브 99
존 마이클 휜
미합중국 뉴우저어지주 08619 트렌턴시 몬태나 아바뉴 43
(74) 대리인 차윤근

심사관 : 신동인 (책자공보 제4943호)

(54) 신규한 5(및/또는 6)치환 2-(2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 에스테르 및 염과 그의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

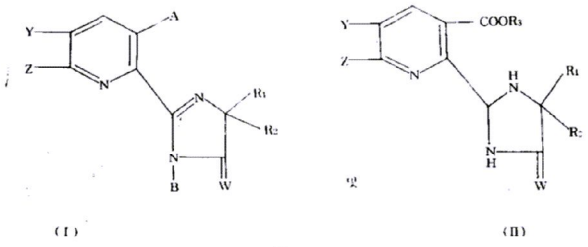
[발명의 명칭]

신규한 5(및/또는 6) 치환 2-(2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 에스테르 및 염과 그의 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

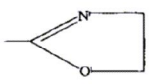
본 발명은 하기 일반식(I)과 (II)에 의해 각각 나타내어지는 신규한, 제초성, 5(밀/또는 6) 치환 2-(2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 에스테르 및 염과 5(및/또는 6) 치환 2-(2-이미다졸리디닐)니코틴산, 에스테르 및 염; 그의 N-산화물(R_3가 불포화 알킬이 아니고 Y와 Z가 알킬티오알킬, 알킬아미노알킬, 디알킬아미노알킬, 트리알킬암모늄알킬, 아미노, 2(또는 4)-피리딜옥시, 알콕시아미노 또는 불포화 알킬이라는 것을 조건으로 W가 0일 때); 그의 광학적 이성질체(R_1 및 R_2가 같지 않을 때); 그의 토오토머 및 그의 산 부가염(R_3가 양이온일때를 제외)에 관한 것이다.

화학식 1

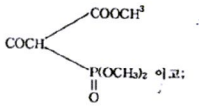


상기식에서, R_1은 C_1-C_4 알킬이고; R_2는 C_1-C_4 알킬 또는 C_3-C_6 시클로알킬이고; R_1 및 R_2가 서로 부착되어 탄소와 함께 취해졌을 때 그들은 메틸로써 임의로 치환된 C_3-C_6 시클로알킬을 나타낼 수 있으며; A는 $COOR_3$, $CONHR_6$(여기서 R_6는 수소, 히드록실, 하나의 히드록실 또는 하나의 염소기로 임의로 치환된 C_1-C_4 알킬, C_3-알키닐 또는 C_3-알케닐임), CHO, CH_2OH, $COCH_3$, COC_6H_5, CN, CH_3, CH=NOH, CH_2COOH, CONHOH, CH_2CH_2COOH, CHR_8OH(여기서 R_8은 C_1-C_4 알킬 또는 페닐임),

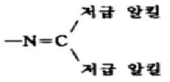
화학식 2



또는



이고;

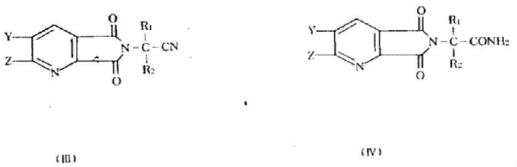


R_3는 수소, , C_1-C_3 알콕시, C_1-C_3 알킬티오, 할로겐, 히드록실, C_3-C_6 시클로알킬, 벤질옥시, 퓨릴, 페닐, 할로페닐, 저급 알킬페닐, 저급 알콕시페닐, 니트로페닐, 카르복실, 저급 알콕시카르보닐, 시아노 또는 트리 저급 알킬암모늄 할라이드기중 하나로써 임의로 치환된 C_1-C_{12} 알킬; C_1-C_3 알콕시, 페닐, 할로겐기 또는 저급 알콕시카르보닐기중 하나로써 또는 두 C_1-C_3 알콕시기 또는 두 할로겐 기로써 임의로 치환된 C_3-C_{12} 알케닐; 하나 또는 두 C_1-C_3 알킬기로 임의로 치환된 C_3-C_6 시클로알킬; 하나 또는 두 C_1-C_3 알킬기로 임의로 치환된 C_3-C_{16} 알키닐; 또는 양이온이며; B는 H, COR_4 (여기서 R_4는 하나의 클로로, 하나의 니트로 또는 하나의 메톡시기로 임의로 치환된 페닐, 클로로메틸 또는 C_1-C_{11} 알킬임), 또는 SO_2R_5(여기서 R_5는 하나의 메틸기로 임의로 치환된 페닐 또는 C_1-C_4 알킬임)이고, 단 B가 COR_4 또는 SO_2R_5일때 A는 $COOR_3$(여기서 R_3는 H 또는 양이온이 아님), CH_3 또는 CN이고; W는 O이며; Y와 Z는 알킬아미노, 히드록실 또는 히드록시 저급 알킬이 아니며; W는 O 또는 SO이고;Y와 Z는 각각 수소, 메틸; 히드록시로 임의로 치환된 C_2-C_6 직쇄 또는 측쇄 알키닐; 하나의 산소, 황, 아미노 또는 C_1-C_4 알킬아미노에 의해 임의로 차단된 C_3-C_6 시클로알킬; 하나 또는 두 C_1-C_4 알킬에 의해 임의로 치환된 옥시타닐; 하나 이상의 하기 기들로 치환된 C_1-C_4 알킬이다 : 페닐, 티에닐, 퓨릴, 시클로프로필, 테트라히드로퓨릴, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 디알킬아미노, C_1-C_4 알킬아미노, C_1-C_4 트리알킬암모늄, 1-3개 할로겐으로 임의로 치환된 C_1-C_4 알콕시(단, C_1-C_4 알콕시기상의 치환체가 C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬아미노, C_1-C_4 디알킬아미노 또는 C_1-C_4 트리알킬암모늄일때, 각각 헤테로 원자는 최소한 두 탄소원자에 의해 분리됨); 1-3개 할로겐으로 임의로 치환된 C_1-C_4 알케닐옥시; 1-3개 할로겐으로 임의로 치환된 C_1-C_4 알키닐옥시; C_3-C_6 시클로알콕시; 페닐티오; 페닐 또는 1-3개 할로겐으로 임의로 치환된 C_1-C_4 알킬티오; 페닐 또는 1-3개 할로겐으로 임의로 치환된 C_1-C_4 알킬술피닐; 페닐 또는 1-3개 할로겐으로 임의로 치환된 C_1-C_4 알킬술포닐; 페닐 또는 1-3개 할로겐에 의해 탄소상에서 임의로 치환된 C_1-C_4 알킬아미노; 시아노; 1-3개 할로겐, C_1-C_4 저급 알킬 또는 C_1-C_4 저급 알콕시에 의해 고리내에서 임의로 치환된 페닐아미노; 1-3개 할로겐, C_1-C_4 저급 알킬, 또는 C_1-C_4 저급 알콕시에 의해 고리내에서 임의로 치환된 페녹시; 포르밀; C_1-C_4 알킬 술포닐 및 C_1-C_2 알킬로 임의로 치환된 아미노, 아미노, C_1-C_4 모노알킬아미노, 또는 C_1-C_4 디알킬아미노이고; 단, Y 및 Z중 최소한 하나는 하기와 같다 : 히드록시로 임의로 치환된 C_2-C_6 직쇄 또는 측쇄 알키닐; 하나의 산소, 황, 아미노 또는 C_1-C_4 알킬 아미노에 의해 임의로 차단된 C_3-C_6 시클로알킬; 하나 또는 두 C_1-C_4 알킬에 의해 임의로 치환된 옥시타닐; 하나 이상의 하기 기들로 치환된 C_1-C_4 알킬이다 : 페닐, 티에닐, 퓨릴, 시클로프로필, 테트라히드로퓨릴, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 디알킬아미노, C_1-C_4 알킬아미노, C_1-C_4 트리알킬암모늄 또는 1-3개 할로겐으로 임의로 치환된 C_1-C_4 알콕시(단, C_1-C_4 알콕시기상의 치환체가 C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬아미노, C_1-C_4 디알킬아미노, 또는 C_1-C_4 트리알킬암모늄일 때, 각각 헤테로 원자는 최소한 두 탄소원자에 의해 분리됨); 1-3개 할로겐으로 임의로 치환된 C_1-C_4 알케닐옥시; 1-3개 할로겐으로 임의로 치환된 C_1-C_4 알키닐옥시; C_3-C_6 시클로알콕시; 페닐티오; 페닐 또는 1-3개 할로겐으로 임의로 치환된 C_1-C_4 알킬티오; 페닐 또는 1-3개 할로겐으로 임의로 치환된 C_1-C_4 알킬술피닐; 페닐 또는 1-3개 할로겐으로 임의로 치환된 C_1-C_4 알킬술포닐; 페닐 또는 1-3개 할로겐에 의해 탄소상에서 임의로 치환된 C_1-C_4 알킬아미노; 시아노; 1-3개 할로겐; C_1-C_4 저급 알킬 또는 C_1-C_4 저급 알콕시에 의해 고리내에서 임의로 치환된 페닐아미노; 1-3개 할로겐; C_1-C_4 저급 알킬, 또는 C_1-C_4 저급 알콕시에 의해 고리내에서 임의로 치환된 포르밀; 포르밀; C_1-C_4 알킬술포닐 및 C_1-C_2 알킬로 임의로 치환된 아미노, 아미노, C_1-C_4 모노알킬아미노, 또는 C_1-C_4 디알킬아미노(단, Y가 히드록시일 때, Z는 수소일 수 없다).

본 발명은 또한 신규한 치환 피롤로피리딘 아세토니트릴(일반식 III), 치환 피롤로피리딘 아세트아미드(일반식 IV), 이미다졸 피롤로피리딘 디온(일반식 V 및 VI), 카르바모일 니코틴산, 에스테르 및 염(일반식 VII)에 관한 것이다. 이들 화합물은 하기와 같은 구조를 가지며 일반식 I 및 II의 제초성 니코틴산, 에스테르 및 염의 제조를 위한 중간체로서 유용하다.

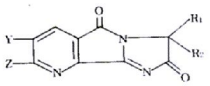
일반식 III, IV, V, VI 및 VII의 화합물은 하기 구조를 갖는다 :

화학식 3



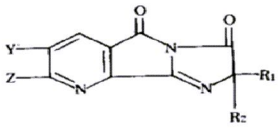
(III)

(IV)



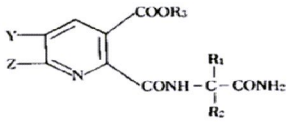
(V)

(VI)



및

(VII)



상기식에서 R_1, R_2, R_3, Y 및 Z는 상기한 바와 같다.

본 발명에 따라, 염소화 탄화수소와 같은 불황성 유기 용매가 존재하는 가운데 고온에서 이산화망간으로 2-(5-히드록시메틸-2-피리딜)-4-이소프로필-4-메틸-2-이미다졸린-5-온을 산화시킴으로써, 6-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)피리딘-3-카르복스알데히드를 제조한다.

따라서 제조된 카르복스알데히드를, 알칼리 금속 수소화물, 광유 및 디메틸술폭시드가 존재하는 가운데, 적절한 알킬 트리페닐포스포늄 할라이드와 반응시켜 원하는 2-(5-알케닐-2-피리딜)-4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-4-온으로 전환시킨다. 이 5-알케닐 유도체를, 테트라히드로푸란이 존재하는 가운데 이산화탄소와 메틸리튬을 사용하여 리튬화(lithiation)시켜, 상응하는 제초제로 활성있는 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-알케닐 니코틴산을 얻는다.

이렇게 제조된 니코틴산을 바람직하게는, 염소화 탄화수소와 같은 불활성 유기 용매의 존재하에서 에테르성 디아조알켄과 상기 산을 반응시켜 에스테르화시킬 수 있다.

5(및/또는 6) 치환 니코틴산(여기서, 5(및/또는 6) 치환물은 알케닐, 알킬카르보닐, 2(또는 3)-퓨릴 또는 2(또는 3)-티에닐임)은 적절한 5(및/또는 6) 치환 2,3-디카르복실레이트로부터 이루어질 수 있다.

이 방법에서 적절하게 치환된 5(및/또는 6) 피리딘-2,3-디카르복실레이트를, 알칼리 금속 수산화물과 같은, 강 염기와 함께 가열시킨 다음, 강 무기산으로 반응 혼합물을 산성화시킴으로써 상응하는 산으로 전환시킨다. 이렇게 형성된 산을, 바람직하게 피리딘 및 1,2-디메톡시에탄이 존재하는 가운데, 아세트산 무수물과 가열시켜, 5(및/또는 6) 치환 피리딘-2,3-디카르복실산 무수물을 얻는다. 이어 5(및/또는 6) 치환 피리딘-2,3-디카르복실산 무수물을 아미노카르복스아미드와 반응시켜 5(및/또는 6) 치환 카르바모일 니코틴산 및 5(및/또는 6) 치환 카르바모일 피콜린산의 이성질체 혼합물을 얻는다. 디메톡시에탄, 디에틸 에테르, 또는 THF와 같은 저-비점 에테르 또는 염소화 탄화수소와 같은 불활성 유기용매가 존재하는 가운데, 적절하게 등몰양인 카르복스아미드와 무수물을 사용하여 이 반응을 실행한다. 반응이 근본적으로 완전할 때, 생성 혼합물을 염기와 가열시켜 2-(4-이소프로필 -4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)5-(및/또는 6) 치환 니코틴산 및 3-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-(및/또는 6) 치환 니코티네이트 및 3-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-(및/또는6)치환 피콜린산의 혼합물을 얻는다. 이 산 혼합물을 상응하는 에스테르로 전환시키는 것은 바람직하게 톨루엔, 크실렌, 벤젠과 같은 불활성 유기 용매가 존재하는 가운데, 아세트산 무수물과 상기한 혼합물을 반응시킴으로써 이루어질 수 있다. 반응은 알칼리 금속 알콕시드와 고리열림될 수 있는 일반식 VI 및 V의 트리시클릭디온의 혼합물을 제공하여 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)5-(및/또는 6) 치환 피콜리네이트의 혼합물을 얻게 한다.

알킬 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)5-(및/또는 6) 알케닐 니코티네이트 또는 상응하는 5-(및/또는 6) 알킬티오알킬 또는 알콕시알킬 니코티네이트를 상응하는 산으로 전환시키는 것은 고온에서 에스테르를 알콜성 알칼리 금속 수산화물과 반응시킴으로써 이루어질 수 있다. 가열 후 반응 혼

합물을 냉각시켜 강한 무기산으로 산성화시킨다. 반응을 농축시킨 다음 염소화 탄화수소 용매 및 물로 분배시킨다.

일반식 Ⅰ, 5(및/또는 6)할로알킬 2-(2-이미다졸린-2-일)니코티네이트의 제조는 알킬 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-알킬 니코티네이트를 N-할로숙신이미드 및 벤조일페록시드와 함께, 염소화 탄화수소와 같은 불활성 유기 용매가 존재하는 가운데, 반응시킴으로써 이루어질 수 있다. 일반적으로 반응은 고온에서, 바람직하게는 불활성 기체의 블랭킷하에서 실행된다. 반응은 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5(및/또는 6)-(1-할로알킬)니코티네이트를 제공한다. 만일 이 반응이 B가 상기한 바와 같이 COR_4인 이미다졸리닐 관능기를 사용하여 실행된다면 COR_4관능기는 반응 도중에 보유되지만 그의 반응물과 수성 알콜 및 강한 무기산을 반응시켜 생성물 에스테르로부터 제거될수 있다. 이들 반응은 하기에 자세하게 기술된 실시예 9 및 10에 의해 예증된다. 따라서 얻어진 알킬 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-(및/또는 6)-(1-할로알킬)니코티네이트를, 알킬카르보닐옥시 2-(2-이미다졸린-2-일)니코티네이트로써 치환된 상응하는 일반식 Ⅰ, 5(및/또는 6) 알킬의 제조를 위한 출발물질로서 사용할 수 있다. 반응은 상기에 알려진 5(및/또는 6)-1-(할로알킬)니코티네이트를, 유기산 및 상기 유기산의 알칼리 금속 염으로 처리하는 것을 수반한다.

따라서 제조된 알킬카르보닐옥시 관능기로 치환된 5(및/또는 6) 알킬 치환체를 갖는, 일반식 Ⅰ, 2-(2-이미다졸린-2-일)니코티네이트를 저급 지방족 알콜내에서 알킬리 금속 알콕시드와 함께 처리하는 것은 2-(2-이미다졸린-2-일)니코티네이트의 피리딘 고리상에서 상응하는 5(및/또는 6)히드록시 저급 알킬 관능기를 제공한다.

이어 염소화 탄화수소와 같은 불활성 유기용매가 존재하는 가운데 피리디늄 디코로메이트 및 피리디늄 트리플루오로아세테이트로 이러한 5-(및/또는 6) 히드록시 저급 알킬 2-(2-이미다졸린-2-일)니코티네이트를 처리하여 상응하는 5(및/또는 6) 알킬 카르보닐 2-(2-이미다졸린-2-일)니코티네이트를 얻는다.

일반식 Ⅰ, 즉 본 발명의 5(및/또는 6) 알킬티오알킬 치환 2-(2-이미다졸린-2-일)니코티네이트를 얻기 위해, 일반식 Ⅰ, 5(및/또는 6)할로알킬 2-(2-이미다졸린-2-일)니코티네이트를, 알칼리 금속 수소화물의 50% 오일 분산액으로 이어 알킬 메르캅탄으로 처리한, 무수 메탄올내에 녹인다. 일반적으로, 약 -5℃ 이하에서 혼합물의 온도를 유지시키면서 이들 첨가물을 제조한다. 후에, 혼합물을 아세트산으로 pH 4까지 산성화시킨 다음 진공농축시킨다. 이 잔류물을 수성 중탄산나트륨으로 세척시킨 염화메틸렌내에 녹이고, 진공하에서 재농축시키고 생성물을 회수한다.

본 발명의 화합물 제조를 위한 부가적인 방법은 하기 실시예에 기술되어 있다.

본 발명의 일반식 Ⅰ 화합물들은 다양한 외떡잎 및 쌍떡잎 식물의 제어에 유용한 효과적인 제초제이다.

이들 화합물은 건조한 지역과 축축한 지역 모두에서 고유한 잡초 제어에 제초적으로 유용하다. 또한 그들은 수생 제초제로서 유용하고 잎이나 토양 또는 물 함유 종자나 상기한 식물의 기타 생식기간 예컨대, 괴경, 근경 및 주경에, 약 0.016-8.0kg/ha의 속도로 적용시킬 때 상기한 식물 제어에 효과적이다.

본 발명의 일반식 Ⅰ과 일반식 Ⅱ는 습윤성 분말, 유동성 농축물, 과립상 배합물과 같이 배합될 수 있다.

카올린, 벤토나이트, 규조토, 애타펄자이트와 같은 미세하게 분쇄된 담체, 20중량%-45중량%, 활성 화합물 45중량%-80중량%, 나트륨 리그노술포네이트와 같은 분산제 2중량%-5중량% 및 비이온성 계면활성제 예컨대 옥틸페녹시 폴리에톡시 에탄올, 노닐페녹시 폴리에톡시 에탄올 2중량%-5중량%를 모두 분쇄시킴으로써 습윤성 분말을 제조할 수 있다.

활성 성분 약 40중량%를 벤토나이트와 같은 겔화제 2중량%, 나트륨 리그노술포네이트와 같은 분산제 3중량%, 폴리에틸렌 글리콜 1중량% 및 물 54중량%와 혼합시킴으로써 전형적인 유동성 액체를 제조할 수 있다.

활성 성분 약 5중량%-25중량%를 N-메틸피롤리돈, 이소포론, 부틸 셀로솔브, 메틸 아세테이트등 약 65중량%-90중량%내에 녹이고 그 안에 알킬페녹시 폴리에톡시 알콜과 같은 비이온성 계면활성제 약 5중량%-10중량%를 분산시킴으로써 전형적인 유화성 농축물을 제조할 수 있다. 이 농축물을 액체 분무로서 적용시키기 위해 물 속에 분산시킨다.

본 발명의 화합물이 토양 처리가 수반되는 제초제로서 사용될 때, 화합물이 제조될 수 있고 과립상 생성물로서 적용될 수 있다. 활성 화합물을 용매 예컨대 염화메틸렌, N-메틸피롤리돈내에서 녹이고 과립상 담체 예컨대 옥수수 속대, 모래, 애타펄자이트, 카올린상에 제조된 용액을 분무시킴으로써 과립상 생성물 제조를 이룰 수 있다.

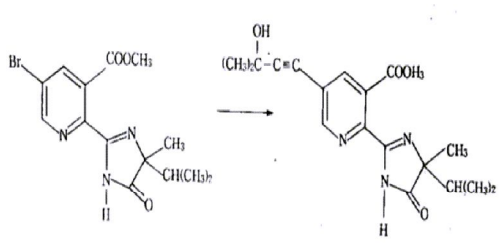
일반적으로 제조된 과립상 생성물은 활성 성분 약 3중량%-20중량% 및 과립상 담체 약 97중량%-80중량%를 포함한다.

하기 실시예는 본 발명을 설명한다.

실시예 1

5-(3-히드록시-3-메틸-1-부티닐)-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 메틸 에스테르의 제조

반응식 1

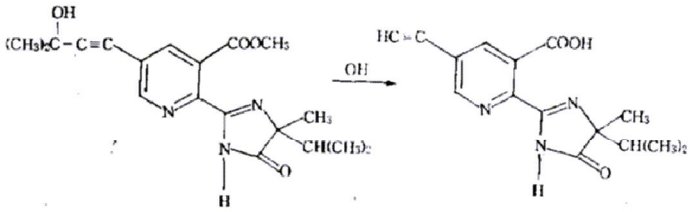


환류하에 72시간 동안 300ml의 건조 트리에틸아민내 0.02g의 요오드화제일동, 0.04g의 트리페닐포스핀, 0.02g의 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(Ⅱ)클로라이드, 3.4g의 3-히드록시-3-메틸-1-부틴, 및 12.6g의 5-브로모-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 메틸 에스테르의 휘저어 섞은 혼합물을 가열한다. 셀라이트를 통해 반응물을 고온 여과하고, 여과제를 염화메틸렌으로 세척한다. 합한 여액을 진공하에 농축시키고, 묽은 수성 염산과 염화메틸렌 사이에 잔류물을 분배한다. 유기상을 염수로 세척하고, 건조하고, 진공하에 농축시키고, 에테르-염화메틸렌 혼합물을 사용하여 실리카겔 상에서 잔류물을 크로마토그래피시켜 원하는 생성물(융점. 142-145°)을 얻는다.

실시예 2

5-에티닐-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산의 제조

반응식 2

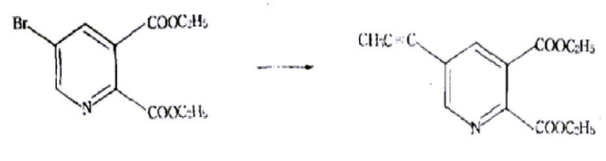


환류하에 2 1/2시간 동안 12m1의 물내 0.185g의 수산화나트륨, 및 1.5g의 5-(3-히드록시-3-메틸-1-부티닐)-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 메틸 에스테르의 용액을 가열한 후, 실온에서 밤새 휘저어 섞는다. 반응물을 10°가 되게 냉각시키고, 농염산을 첨가하여 pH 3이 되게 산성화시키고, 염화메틸렌으로 추출한다. 유기상을 건조하고 진공하에 농축시켜 원하는 조(粗)생성물을 얻는다. 샘플의 메틸 에스테르를 통해 정제한 분석 샘플은 융점. 190-195°를 갖는다.

실시예 3

5-(1-프로피닐)-피리딘-2,3-디카르복실산, 디에틸 에스테르의 제조

반응식 3

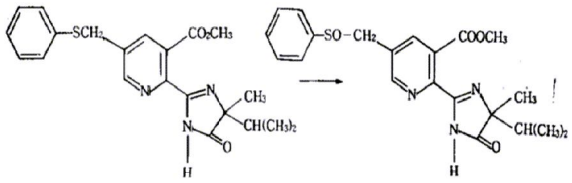


12ml의 트리에틸아민 및 40ml의 디메틸설폭시드내 0.7g의 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(Ⅱ)클로라이드, 0.1g의 요오드화제일동, 및 3g의 5-브로모-피리딘-2,3-디카르복실산, 디에틸 에스테르의 휘저어 섞은 혼합물을 10°가 되게 냉각시키고, 10ml의 액체 프로핀을 첨가한다. 이후 실온에서 16시간 동안 반응물을 휘저어 섞은 후, 물위에 붓고, 염화메틸렌으로 추출한다. 유기상을 묽은 염산, 물, 염수로 세척하고, 건조한다. 진공하에 농축시키고, 헥산-에테르 혼합물을 사용하여 실리카겔 상에서 잔류물을 크로마토그래피시켜 오일로서 원하는 생성물을 얻는다.

실시예 4

2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-[(페닐설피닐)메틸]니코틴산, 메틸 에스테르의 제조

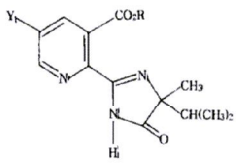
반응식 4



20ml의 염화메틸렌내, 1.0g의 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-[(페닐설티오)메틸]-니코틴산, 메틸 에스테르의 용액에 0.2g의 중탄산나트륨을 첨가한다. 질소하에서 휘저어 섞은 혼합물을 -78℃가 되게 냉각시키고, 20ml의 염화메틸렌내 0.51g의 메타-클로로페녹시벤조산의 용액을 분량으로 첨가한다. -78℃에서 30분 동안 반응 혼합물을 휘저어 섞고, 1시간 동안 실온이 되게 데운 후, 밤새 휘저어 섞는다. 반응물을 5% 수성중 아황산나트륨상에 붓고, 유기상을 분리하고, 수성 중탄산나트륨으로 세척하고, 황산마그네슘상에서 건조한 후, 진공하에 농축시킨다. 헥산-에틸-아세테이트 혼합물을 사용하여 실리카겔 상에서 잔류물을 크로마토그래피시켜 원하는 생성물(융점. 132-136°)을 얻는다.

상기 방법에서 임의로 과량의 메타-클로로퍼벤조산을 사용하고, 임의의 에스테르를 가수분해하고 이어 산화시키고, 적당한 니코티네이트 전구체를 사용함으로써, 하기 생성물을 얻는다.

[표 1]

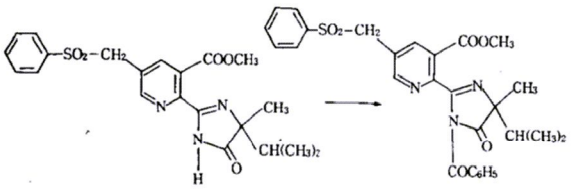


Y	R	융점 ℃
$C_6H_5SO_2CH_2$-	CH_3	68-77
CH_3SOCH_2-	H	190-192
$CH_3SO_2CH_2$-	H	오일
$(CH_3)_2CHSOCH_2$-	H	고형물
$C_6H_5CH_2SO_2CH_2$-	H	140-143

실시예 5

2-(1-벤조일-4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-[(페닐설포닐)메틸]니코틴산, 메틸 에스테르의 제조

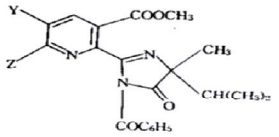
반응식 5



실온에서 50ml 피리딘내 0.3g p-디메틸아미노피리딘, 및 5.9g의 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-[(페닐 설포닐)메틸]니코틴산, 메틸 에스테르의 용액을 휘저어 섞고, 1.75ml의 염화벤조일을 분량으로 첨가한다. 밤새 휘저어 섞은 후, 반응물을 진공하에 농축시키고, 염화메틸렌과 수성 중탄산나트륨 사이에 잔류물을 분배한다. 수성상을 염화메틸렌으로 추출하고, 합한 유기상을 건조하고 진공하에 농축시킨다. 헥산-에틸 아세테이트 혼합물을 사용하여 실리카겔 상에서 잔류물을 크로마토그래피시켜 원하는 생성물(융점. 162-166°)을 얻는다.

근본적으로 같은 방법을 사용하고, 적당한 피리딘 전구체를 치환하여, 하기 생성물을 얻는다.

화학식 4

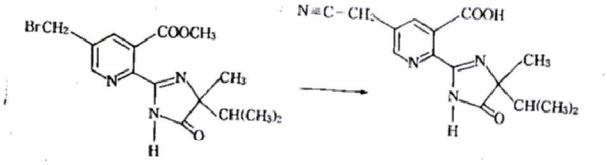


Y	Z	용
CH_3OCH_2	H	검
CH_3	H	검
C_2H_5	H	검

실시예 6

5-(시아노메틸)-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산의 제조

반응식 6

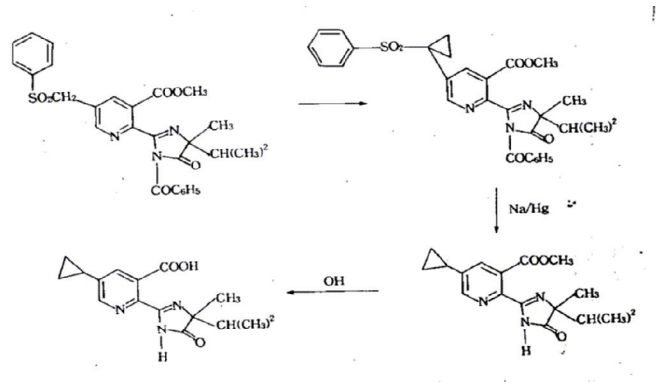


60ml의 에탄올내, 1.0g의 2-(1-벤조일-4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-브로모에틸-니코틴산, 메틸 에스테르의 용액에 0.24g의 시안화나트륨, 이어 10cc의 물을 첨가한다. 실온에서 24시간 동안 결과 생성된 용액을 휘저어 섞고 진공하에 농축시킨다. 잔류물을 염화메틸렌과 물 사이에 분배한다. 수성상을 pH 3이 되게 산성화시키고, 염화메틸렌으로 추출하고, 합한 유기상을 건조하고, 진공하에 농축시킨다. 염화메틸렌-메탄올 혼합물을 사용하여 실리카겔 상에서 잔류물을 크로마토그래피시켜 원하는 생성물(융점. 196-200° (분해))을 얻는다.

실시예 7

5-시클로프로필-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산의 제조

반응식 7



-10℃에서 휘저어 섞은, 10ml의 디메틸포름아미드내 2.0g의 칼륨 삼차-부톡시드의 용액에 15ml의 디메틸포름아미드내, 2.38g의 2-(1-벤조일-4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-[(페닐설포닐)메틸]니코틴산, 메틸 에스테르의 용액을 첨가한다. -10° 에서 20분 동안 더 휘저어 섞은 후, 2.25g의 (2-클로로에틸)디메틸 설포늄 이오다이드를 첨가하고, -10° 에서 1.5시간 동안 반응물을 휘저어 섞은 후, 0° 에서 1시간 동안 휘저어 섞는다. 반응 혼합물을 2g의 염화암모늄으로 퀀칭시키고, 진공하에 농축시킨다. 염화메틸렌과 수성 염화암모늄 사이에 잔류물을 분배하고, 유기상을 건조하고, 진공하에 농축시킨다. 헥산-에틸 아세테이트 혼합물을 사용하여 실리카겔 상에서 잔류물을 크로마토그래피시켜 벤조일화된 및 벤조일화되지 않은 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-[(1-페닐설포닐)-1-시클로프로필]니코틴산, 메틸 에스테르들의 혼합물을 얻는다.

실시예 40에 따라 이 혼합물을 재-벤조일화시켜 검으로서 2-(1-벤조일-4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이

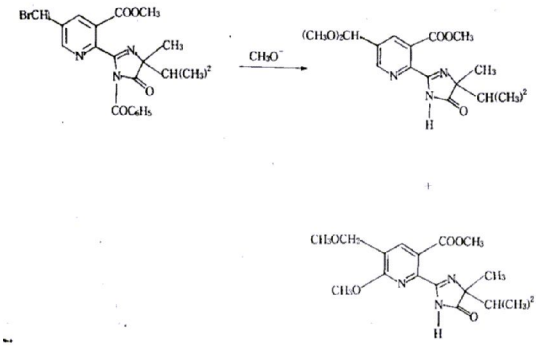
미다졸린-2-일)-5-[(1-페닐설포닐)-1-시클로프로필]니코틴산, 메틸 에스테르를 얻는다.

0° 에서, 0.69g의 인산 수소이나트륨을 함유하는 3ml의 메탄올내 0.3g의 이 물질의 용액에 1.84g의 고형 6% 나트륨-수은 아말감을 첨가한다. 0° 에서 6.5시간 동안 반응 혼합물을 휘저어 섞은 후, 100ml의 수성 염화암모늄으로 희석하고, 염화메틸렌으로 추출한다. 합한 추출물을 건조하고 진공하에 농축시켜 조 5-시클로프로필-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 메틸 에스테르를 얻는다. 실시예 9에 따라 이 물질을 가수분해하고, 염화메틸렌-메탄올 혼합물을 사용하여 실리카겔 상에서 잔류물을 크로마토그래피시켜 원하는 생성물(융점. 157-163°)을 얻는다.

실시예 8

5-(디메톡시메틸)-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 메틸 에스테르, 및 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-6-메톡시-5-(메톡시메틸)니코틴산, 메틸 에스테르의 제조

반응식 8



10ml의 메탄올내, 0.50g의 5-(디브로모메틸)-2-(1-벤조일-4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 메틸 에스테르의 용액에 0.20g의 나트륨 메톡시드를 첨가하고, 환류하에 5시간동안 반응물을 가열한다. 반응물을 냉각시킨 후, 진공하에 농축시키고, 잔류물을 수성 염화암모늄에 침지시키고, 염화메틸렌으로 추출한다. 합한 추출물을 건조하고, 진공하에 농축시키고, 헥산-에틸-아세테이트 혼합물을 사용하여 실리카겔 상에서 잔류물을 크로마토그래피시켜 무색 오일로서 0.15g의 5-(디메톡시메틸)-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 메틸 에스테르, 및 백색 고형물로서 0.07g의 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-6-메톡시-5-(메톡시메틸)니코틴산, 메틸 에스테르를 얻는다.

실시예 9

5-클로로메틸-2,3-피리딘카르복실산 무수물의 제조

반응식 9

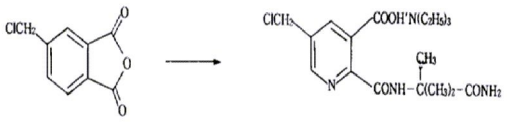


500ml의 1,2-디메톡시에탄내 75.0g(0.41몰)의 5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산의 용액을 125g의 아세트산 무수물(1.2몰) 및 81g의 피리딘(1.02몰)으로 처리한다. 실온에서 18시간 동안 결과 생성된 용액을 휘저어 섞는다. 용액을 진공하에 스트리핑(stripping)시켜 70.3g(100%)의 5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산 무수물을 얻는다. 무수물을 500ml의 CCl_4에 용해시키고 실온에서 1g의 AIBN 및 240g(150ml, 1.8몰)의 SO_2Cl_2로 처리한다. 2시간 동안 용액을 가열하여 환류시킨다. 1.0g의 AIBN과 80g(50ml, 0.6몰)의 SO_2Cl_2를 더 첨가하고 2시간 동안 환류시킨다. 약간의 현탁된 고형물을 가진 용액을 얼음 욕조내에서 15° 가 되게 냉각하고, 여과하여 56.0g(69%)의 황색 고형물 : 5-클로로메틸-2,3-피리딘디카르복실산 무수물(NMR로 78%)(융점(연화점 90℃) 141-145℃)을 얻는다. 대신에, 표준 방법(실시예 6을 보라)으로 재형성할 수 있는 무수물로부터의 생성물을 가수분해하여 5-클로로메틸-2,3-피리딘디카르복실산(융점. 170-172°)을 얻을 수 있다.

실시예 10

2-[(1-카르바모일-1,2-디메틸프로필)카르바모일]-5-(클로로메틸)니코틴산, 트리에틸아민염의 제조

반응식 10

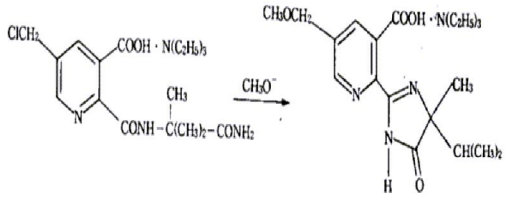


300ml의 CH_3CN내 5-(클로로메틸)-2,3-피리딘디카르복실산 무수물[72.0g(실제로 78%), 0.3몰]의 용액을 얼음-염 욕조내에서 0° 가 되게 냉각시킨다. 100ml의 CH_3CN내 33.4g(0.33몰)의 트리에틸아민 및 39.0g(0.3몰)의 α-메틸발레르아미드의 용액을 10° 이하에서 30분 동안 휘저어 섞으면서 첨가한다. 결과 생성된 현탁액을 부가적인 시간 동안 더 휘저어 섞고 여과한다. 백색 고형물을 100ml의 Et_2O로 세척하고 건조한다. 이렇게 하여 83.2g(66%)의 2-[(1-카르바모일-1,2-디메틸프로필)카르바모일]-5-클로로메틸니코틴산, 트리에틸아민염(융점.(148° 에서 수축)159-160°)을 얻는다.

실시예 11

5-메톡시메틸-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 트리에틸아민염의 제조

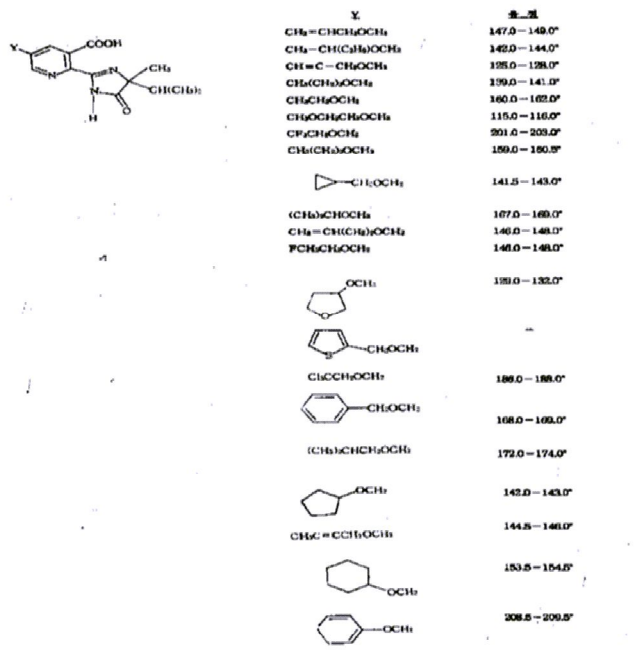
반응식 11



250ml의 순수 메탄올내 41.0g(0.096몰)의 2-[(1-카르바모일-1,2-디메틸프로필)카르바모일]-5-클로로메틸니코틴산, 트리에틸아민염의 용액을 26.0g(0.48몰)의 고형 나트륨 메톡시드로 처리한다. 결과 생성된 현탁액을 가열하여 환류시키고 2시간 동안 정치시킨다. 반응 혼합물을 실온이 되게 냉각하고, 농염산을 첨가하여 pH가 4가 되게 조절한 후, 여과한다. 여액을 진공하에 농축시켜 황색 고형물로서, 37.7g(96%)의 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-메톡시메틸니코틴산, 트리에틸아민염(융점 78-80 ℃)을 얻는다.

근본적으로 같은 방법을 사용하고, 적당한 친핵체를 치환하고, 최종 작업에서 pH가 2가 되게 산성화하여 직접 유리산을 얻고, 하기 생성물을 얻는다 :

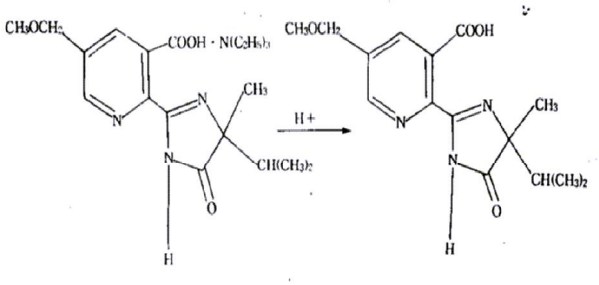
화학식 5



실시예 12

2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-(메톡시메틸)니코틴산의 제조

화학식 12

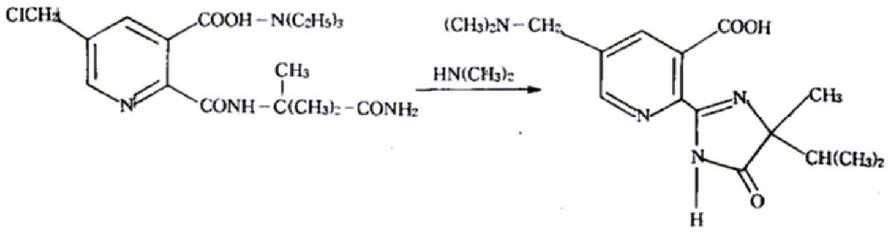


10ml의 H_2O내 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-이미다졸린-2-일)-5-(메톡시메틸)니코틴산, 트리에틸아민염(37.7g, 0.09몰)의 용액을 얼음 욕조내에서 냉각시키고, 농염산을 첨가하여 pH를 1 내지 2가 되게 조절한다. 결과 생성된 백색 고형물을 여과하여 22.5g(82%)의 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-(메톡시메틸)니코틴산(융점 158-160℃)을 얻는다.

실시예 13

5-(디메틸아미노메틸)-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산의 제조

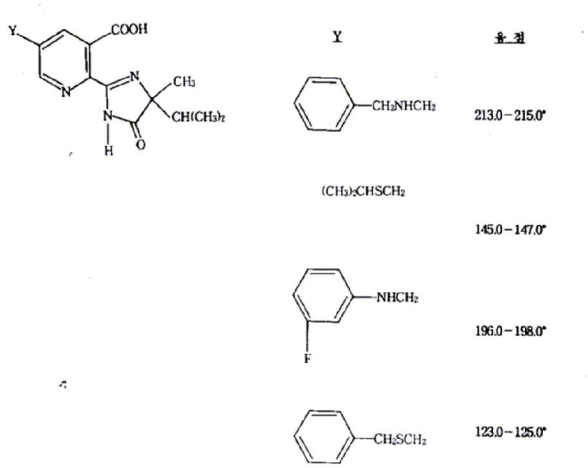
반응식 13



2-[(1-카르바모일-1,2-디메틸프로필)카르바모일]-5-(클로로메틸)니코틴산의 트리에틸아민염(5.0g, 0.012몰)을 40% 수성 디메틸아민(13.5ml, 0.120몰)에 용해시키고, 30° 에서 2시간 동안 휘저어 섞은후, 진공하에 농축시켜 5.1g의 황색 오일을 얻는다. 오일의 일부(3.94g, 0.010몰)를 10ml의 5N NaOH에 용해시키고, 60° 에서 4시간 동안 휘저어 섞고, 실온이 되게 냉각시키고, 75ml의 물로 처리하고, 농염산을 첨가하여 pH 4가 되게 산성화한다. 물을 진공하에 제거한다; 잔류물을 에탄올로 취하고, 여과하고, 진공하에 농축시킨다. 방법을 반복한다; 최종 잔류물을 50ml의 물에 용해시키고, 용액을 염화메틸렌으로 세척하고, 건조상태가 되게 증발시켜 백색 고형물로서 생성물(0.34g, 융점 186-190°)을 얻는다.

근본적으로 같은 방법을 사용하고, 적당한 친핵체를 치환하여, 하기 생성물을 얻는다 :

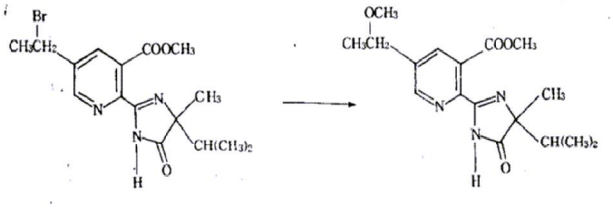
화학식 6



실시예 14

5-(1-메톡시에틸)-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 메틸 에스테르의 제조

반응식 14

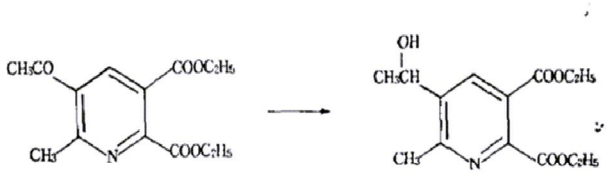


순수 메탄올(400ml)내 5-(1-브로모에틸)-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 메틸 에스테르(9.2g, 0.024몰)의 용액을 밀봉압력 용기내 120-140° 에서 18시간 동안 가열한다. 용액을 냉각한 후, 1시간 동안 $NaHCO_3$(2.0g, 0.024몰)와 함께 휘저어 섞는다. 혼합물을 여과하고, 여액을 농축시켜 검을 얻고, 용출제로서 에테르를 사용하여 실리카 상에서 검을 2회 크로마토그래피시켜 유리질로서, CCl_4에 용해된 1.52g의 생성물을 얻는다. 용액을 여과하여 불순물을 제거하고, 농축시켜 유리질로서 여전히 약간의 CCl_4를 함유하고 있는 원하는 생성물을 얻는다.

실시예 15

디에틸 5-(1-히드록시에틸)-6-메틸피리딘-2,3-디카르복실레이트의 제조

반응식 15



순수 에탄올(140ml)내 출발물질(55.8g, 0.20몰)의 용액을 순수 에탄올(200ml)내 $NaBH_4$(2.91g, 0.0767몰)의 냉(8°)용액에 천천히 첨가한다. 냉각 욕조를 제거한 후, 22° 에서 16시간 동안 용액을 정치시킨다. 용액을 8° 가 되게 냉각시킨 후 농염산(약 8ml)을 첨가하여 pH 2가 되게 산성화한다. 잠시후, 용액을 물(30ml) 및 Na_2CO_3(20g, 0.2몰)로 처리한 후 여과한다. 여액을 오일이 되게 농축시키고 오일을 에테르에 용해시킨다.

건조시킨($MgSO_4$)용액을 차례로 농축시켜 황갈색 오일로서, 57.2g의 생성물(순도 98.5%)을 얻는다.

실시예 16

디에틸 5-(1-브로모에틸)-6-메틸-2,3-피리딘디카르복실레이트의 제조

반응식 16

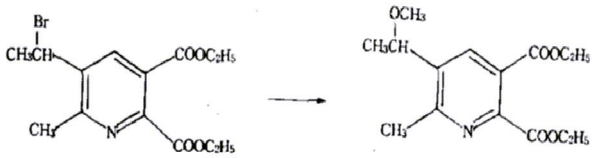


3분 동안 삼브롬화인(7.0ml, 0.074몰)을 건조 디메톡시에탄(500ml)내 5-(1-히드록시에틸)-6-메틸 디에스테르(52.0g, 0.185몰)의 용액에 적가한다. 온도를 22° -33° 로 올린다. 22° 에서 21시간 동안 혼합물을 휘저어 섞은후, 물(50ml) 및 $NaHCO_3$(50g)를 첨가하여 pH 6이 되게 염기화한다. 유기층을 분리하고, 30ml 분량의 수성 $NaHCO_3$용액으로 2회 세척하고, 건조하고($MgSO_4$), 농축시켜 황색 오일로서, 5-(1-브로모에틸)-6-메틸 디에스테르(54.3g, 순도 91.4%)를 얻는다.

실시예 17

디에틸 5-(1-메톡시메틸)-6-메틸-2,3-피리딘디카르복실레이트의 제조

반응식 17



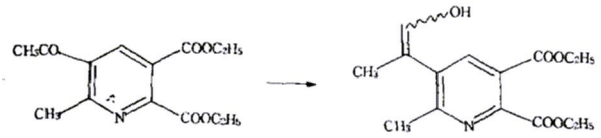
밀봉 용기내 120° 에서 28시간 동안 메탄올(500ml)내 5-(1-브로모에틸)디에스테르(51g, 0.148몰)의 용액을 가열한다. 실온이 되게 냉각시킨 후, $NaHCO_3$(12.5g, 0.15몰)를 첨가하고, 혼합물을 휘저어 섞고, 여과하고, 여액을 진공하에 농축시킨다. 잔류물을 에테르에 용해시키고, 물 및 고형 $NaHCO_3$(12.5g)로 처리한다.

혼합물을 휘저어 섞고, 상들을 분리한다. 수성층을 네 분량의 에테르로 추출하고, 유기상을 합하고, 수성 $NaHCO_3$용액으로 세척하고, 건조($MgSO_4$)하고, 농축시켜 짙은 색 오일로서 11.1g의 생성물을 얻는다.

실시예 18

5-아세틸-6-메틸피리딘디카르복실산 디에틸 에스테르, 옥심의 제조

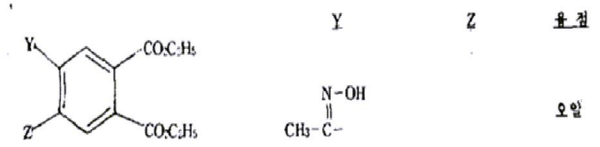
반응식 18



출발물질인 5-아세틸-6-메틸피리딘 디에틸 에스테르(59.5g, 0.213몰)를 590ml의 순수 에탄올에 용해시킨다. 염산히드록실아민(16.3g, 1.1 당량)과 나트륨 아세테이트(192g, 1.1당량)을 첨가하고, 24시간 동안 혼합물을 기계적으로 휘저어 섞는다. 침전물을 여과하고, 100ml의 순수 에탄올로 필터 케이크를 세척한다. 여액들을 합하고 진공하에 농축시켜 62.0g의 황색 오일을 얻는다.

근본적으로 같은 방법과 적당한 피리딘 전구체를 사용하여, 하기 생성물을 얻는다 :

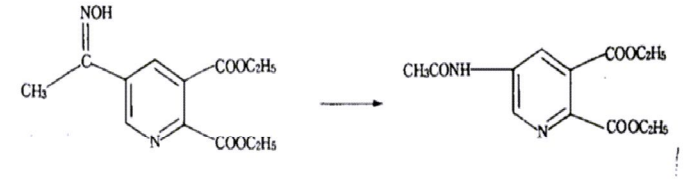
화학식 7



Y	Z	융점
N-OH ‖ CH_3-C-		오일

5-아세트아미도-피리딘-2,3-디카르복실산, 디에틸 에스테르의 제조

반응식 19

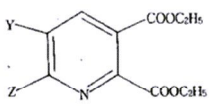


350ml의 건조 테트라히드로푸란내, 14g의 5-아세틸피리딘-2,3-디카르복실산, 디에틸에스테르, 옥심의 휘저어 섞은 용액을 20분 동안 15.6g의 오염확인(분량으로)으로 처리한다. 실온에서 4일 동안 결과생성된 짙은색 반응 혼합물을 휘저어 섞고, 얼음 욕조내에서 냉각시키고, 125ml의 포화 수성 중탄산나트륨을 적가함으로써 퀀칭시킨다. 수성상을 에틸 아세테이트로 추출하고, 합한 유기상을 염수로 세척하고, 건조하고, 진공하에 농축시킨다. 잔류물을 염화메틸렌에 용해시키고, 포화 중탄산염으로 세척하고, 이어 물로 세척한다.

건조하고 진공하에 농축시켜 검을 얻고, 에테르-에틸 아세테이트 혼합물을 사용하여 실리카겔 상에서 검을 크로마토그래피시켜 원하는 생성물(융점 108-110°)을 얻는다.

근본적으로 같은 방법을 사용하고 적당한 피리딘 전구체를 치환하여, 상기 생성물을 얻는다 :

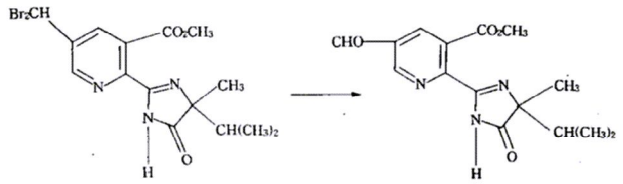
[표 2]

	Y	Z	융점 ℃
	CH_3CONH-	CH_3-	107-108

실시예 20

5-포르밀-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 메틸 에스테르의 제조

반응식 20

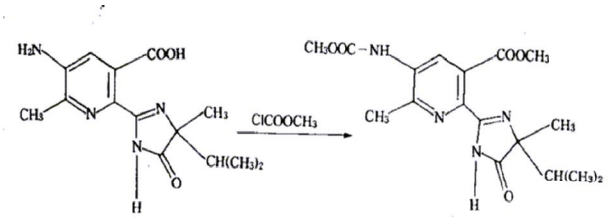


35ml의 테트라히드로푸란내, 1.38g의 2-(1-벤조일-4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-(디브로모메틸)니코틴산, 메틸 에스테르의 휘저어 섞은 용액을 -78° 가 되게 냉각시키고 0.3ml의 N-에틸에틸렌디아민, 10ml의 테트라히드로푸란, 및 0.8ml의 트리에틸아민의 혼합물로 처리한다. 실온이 되게 데운 후, 반응 용액을 0.3ml의 N-에틸에틸렌디아민으로 처리하고, 2시간 동안 휘저어 섞고, 환류하에 24시간 동안 가열하고, 진공하에 농축시킨다. 염화메틸렌과 물 사이에 잔류물을 분배하고, 수성상을 염화메틸렌으로 추출하고, 합한 유기상을 건조하고 진공하에 농축시킨다. 헥산-에틸 아세테이트 혼합물을 사용하여 실리카겔 상에서 잔류물을 크로마토그래피시켜 원하는 생성물(융점. 113-117°)을 얻는다.

실시예 21

5-카르복시-6-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-2-메틸-3-피리딘카르밤산, 디메틸 에스테르의 제조

반응식 21



50ml의 건조 디메톡시에탄내 피리딘(2.8ml, 34.4밀리몰) 및 5-아미노-6-메틸-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산(5.0g, 17.2밀리몰)의 휘저어 섞은 용액에 메틸클로로포르메이트(2.7ml 34.4밀리몰)을 첨가한다. 환류하에 3시간 동안 반응물을 가열한 후, 50° 에서 16시간 동안 정치시킨다. 실온이 되게 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 15ml의 메탄올로 처리하고, 나트륨 메톡시드 pH 7-8이 되게 염기화하고, 실온에서 16시간 동안 휘저어 섞고, 진공하에 농축시킨다. 헵탄-에틸 아세테이트 혼합물을 사용하여 잔류물을 크로마토그래피시켜 백색 고형물로서 1.75g의 생성물(수율. 28%)(융점. 184-186°)을 얻는다.

실시예 22

2-클로로-3-(2-클로로에틸)-5,8-디메톡시-퀴놀린의 제조

반응식 22

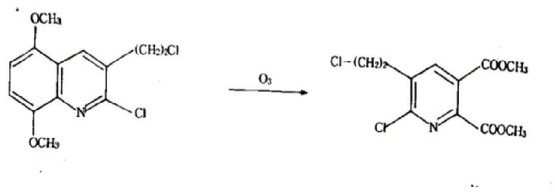


300ml의 옥시염화인내 2,5-디메톡시-N-(4-클로로부티로일)아닐린(164g, 0.64몰)의 용액을 5° 가 되게 냉각시키고 30분 동안 60ml의 디메틸포름아미드를 분량으로 첨가한다. 100° 에서 2 1/2시간 동안 용액을 가열하고, 냉각시키고, 진공하에 농축시킨다. 잔류물을 휘저어 섞으면서 2ℓ의 얼음물상에 붓고, 빙냉시키면서 수산화암모늄으로 pH 9가 되게 염기화한다. 염화메틸렌으로 반응 혼합물을 추출하고, 건조하고, 진공하에 농축시켜 원하는 생성물(융점. 108-109.5°)을 얻는다.

실시예 23

6-클로로-5-(2-클로로에틸)피리딘-2,3-디카르복실산, 디메틸 에스테르의 제조

반응식 23



TLC가 출발물질의 소멸을 나타낼때까지 오존을 버블링시키면서 실온에서 2ml의 농황산 및 80ml의 트리메틸오르토포르메이트를 함유하는 1ℓ의 메탄올내 2-클로로-3-(2-클로로에틸)-5,8-디메톡시퀴놀린(22.0g, 0.077몰)의 용액을 휘저어 섞는다. 반응물을 진공하에 농축시키고, 에테르와 포화 수성 중탄산염 사이에 잔류물을 분배한다. 유기층을 중탄산염으로 세척한 후, 수성 중아황산염으로 세척한다. 건조시키고 진공하에 농축시켜 오일로서 원하는 생성물을 얻는다.

실시예 24

5-(2-클로로에틸)-피리딘디카르복실산, 디메틸 에스테르의 제조

반응식 24

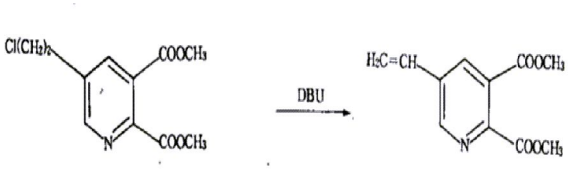


15psi하, 수소화 장치내에서 23시간 동안 100ml의 메탄올내 7g의 나트륨 아세테이트, 탄소상 1g의 10%팔라듐, 및 18g의 6-클로로-5-(2-클로로에틸)-피리딘-2,3-디카르복실산, 디메틸 에스테르의 혼합물을 흔들어준다. 셀라이트를 통해 반응물을 여과한 후, 적은 양의 메탄올로 촉매를 세척한다. 합한 여액을 진공하에 농축시키고, 염화메틸렌과 물 사이에 잔류물을 분배한다. 유기상을 포화 중탄산염으로 세척하고, 건조하고, 진공하에 농축시킨다. 헥산-에틸 아세테이트 혼합물을 사용하여 실리카겔 상에서 잔류물을 크로마토그래피시켜 오일로서 8.9g의 원하는 생성물을 얻는다.

실시예 25

5-비닐-2,3-피리딘디카르복실산, 디메틸 에스테르의 제조

반응식 25

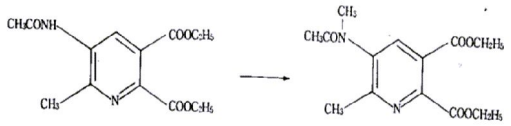


환류하에, 1 1/2시간 동안 40ml의 톨루엔내 0.13ml의 디아자비시클로운데칸(DBU) 및 2g의 5-(2-클로로에틸)-피리딘-2,3-디카르복실산, 디메틸 에스테르의 용액을 가열하고, 냉각시키고, 여과한다. 여액을 진공하에 농축시키고, 헥산-에틸 아세테이트 혼합물을 사용하여 실리카겔 상에서 잔류물을 크로마토그래피시켜 무색 오일로서 원하는 생성물을 얻는다.

실시예 26

6-메틸-5-(N-메틸 아세트아미도)-피리딘-2,3-디카르복실산, 디에틸 에스테르의 제조

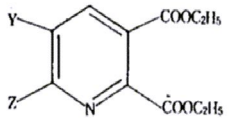
반응식 26



실온에서 1시간 동안 200ml의 건조 테트라히드로푸란내 0.44g의 60% 수소화나트륨, 및 2.94g의 5-아세트아미도-6-메틸-피리딘-2,3-디카르복실산, 디에틸 에스테르의 휘저어 섞은 혼합물을 정치시킨 후, 0.93ml의 요오드화메틸을 첨가하고, 반응물을 4시간 동안 더 휘저어 섞는다. 반응물을 진공하에 농축시키고, 잔류물을 물에 슬러리화시키고, 염산으로 pH가 3이 되게 조절하고, 혼합물을 염화메틸렌으로 추출한다. 유기상을 건조하고, 진공하에 농축시켜 오일로서 원하는 생성물을 얻는다.

근본적으로 같은 방법을 사용하고, 적당한 아세트아미도-또는 히드록시알킬피리딘 전구체를 치환하여, 하기 생성물을 얻는다 :

화학식 8

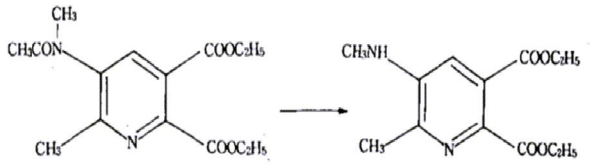


Y	Z	융점
CH_3	CH_3OCH_2-	오일
H	CH_3OCH_2-	오일
H	$CH_3CH(OCH_3)$-	오일

실시예 27

6-메틸-5-메틸아미노-피리딘-2,3-디카르복실산, 디에틸 에스테르의 제조

반응식 27

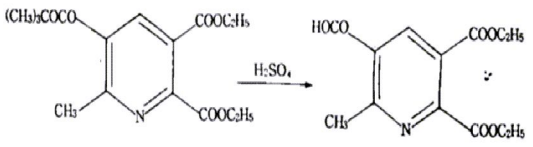


700ml의 순수 에탄올내 90.6g의 6-메틸-5-(N-메틸-아세트아미도)-피리딘-2,3-디카르복실산, 디에틸 에스테르의 용액을 60ml의 농염산으로 처리하고, 환류하에 17시간 동안 용액을 가한다. 반응물을 냉각하고, 75ml의 농염산을 첨가하고, 환류하에 8시간 동안 반응물을 더 가열한다. 용액을 진공하에 농축시키고, 잔류물을 물에 넣어 휘저어 섞고, 포화 중탄산염 용액을 사용하여 pH 8이 되게 염기화한다. 환합물을 염화메틸렌으로 추출한 후, 추출물을 건조하고, 진공하에 농축시켜 오일로서 원하는 생성물을 얻는다.

실시예 28

6-메틸-2,3,5-피리딘트리카르복실산, 2,3-디에틸 에스테르의 제조

반응식 28



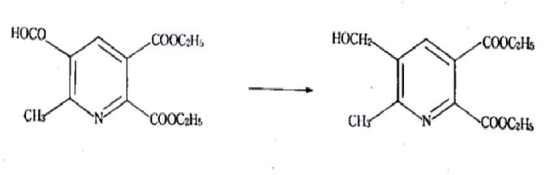
350ml의 농황산을 기계적으로 휘저어 섞으면서 15° 가 되게 냉각시키고, 70분 동안 320g의 출발물질을 적가한다. 첨가 깔대기를 에테르로 헹구고, 에테르를 반응 혼합물에 첨가하고, 실온에서 3일 동안 휘저

어 섞는다. 반응물을 충분히 휘저어 섞으면서 에테르-얼음 혼합물 상에 붓고, 농수산화암모늄으로 pH 9가 되게 염기화한 후, 분리한다. 수성상을 농염산으로 pH 2가 되게 산성화하고 에틸 아세테이트로 추출한다. 에틸아세테이트 상을 건조하고 진공하에 농축시켜 저 융점의 고형물로서 231g의 원하는 생성물을 얻는다.

실시예 29

5-(히드록시메틸)-6-메틸피리딘-2,3-디카르복실산, 디에틸 에스테르의 제조

반응식 29

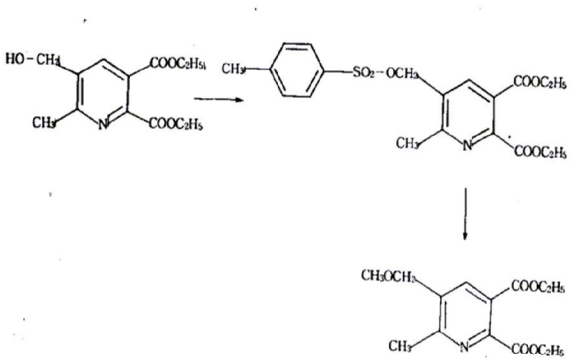


2.5ℓ의 톨루엔내 464g의 6-메틸-2,3,5-피리딘-트리카르복실산, 2,3-디에틸 에스테르의 용액을, 질소하에서, 기계적으로 휘저어 섞으면서 5° 가 되게 냉각하고, 그 동안에 1시간 30분 동안 200ml의 보란-황화디메틸 복합물을 적가한다. 실온에서 3일 동안 휘저어 섞은후, 반응물을 10° 가 되게 냉각시키고 250ml의 농염산으로 퀀칭시킨다. 500ml의 3M 염산과 250ml의 에틸 아세테이트를 첨가하고, 3시간 30분 동안 반응물을 격렬하게 휘저어 섞는다. 실리카겔을 통해 유기층을 필터 크로마토그래피시키고, 진공하에 농축시켜 96g의 미반응 출발물질을 회수할 수 있다. 수성층을 50% 수산화나트륨으로 중화하고, 에틸 아세테이트로 추출하고, 진공하에 농축시키고, 헥산-에틸 아세테이트 혼합물을 사용하여 실리카겔 상에서 크로마토그래피시켜 오일로서 44g의 원하는 생성물을 얻는다.

실시예 30

5-(메톡시메틸)-6-메틸피리딘-2,3-디카르복실산, 디에틸 에스테르의 제조

반응식 30



100ml의 염화메틸렌내 5.0g의 5-(히드록시메틸)-6-메틸피리딘-2,3-디카르복실산, 디에틸 에스테르의 용액을 0° 가 되게 냉각하고 20ml의 트리에틸아민과 4.0g의 p-톨루엔설포닐 클로라이드를 첨가한다. 실온에서 16시간 동안 반응 혼합물을 휘저어 섞고, 여과하고, 진공하에 농축시켜 조 토실레이트를 얻는다. 이 물질을 75ml의 메탄올에 용해시키고, 3.8g의 60% 수소화나트륨을 적은 분량으로 첨가하고, 실온에서 24시간 동안 반응물을 휘저어 섞는다. 산성화하고 진공하에 농축시켜 메틸과 에틸 에스테르들의 혼합물로서 조 생성물을 얻는다.

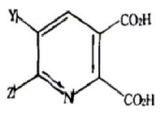
실시예 31

5-시클로헥실-2,3-피리딘 디카르복실산의 제조

100ml의 디옥산내 21.2(0.07몰)의 5-시클로헥실-2,3-피리딘 디카르복실산 디에테르 에스테르의 용액을 56ml의 5N NaOH 용액으로 처리하고 실온에서 72시간 동안 휘저어 섞는다. 용액을 얼음 욕조내에서 냉각시키고, 10% HCl로 pH가 ~1이 되게 조절하여 8.4g(48%)의 황갈색 고형물(융점. 250-252℃(분해))을 얻는다.

하기 화합물을 유사한 방법으로 제조한다 :

화학식 9



Y	Z	융점
CH_3CONH_2	CH_3	198-200℃ (분해)

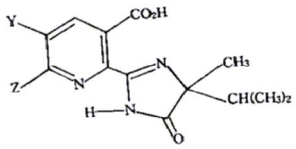
실시예 32

5-시클로헥실-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-니코티산의 제조

환류하에 1시간 동안 25ml의 THF내 1.75g(0.013몰)의 α-메틸 γ 알린아미드 및 3.1g(0.013몰)의 5-시클로헥실-2,3-피리딘 디카르복실산 무수물의 용액을 가열한다. 용액을 진공하에 스트리핑시키고, 결과 생성된 오일을 13ml의 5N NaOH에 용해시키고, 80℃에서 2시간 동안 가열한다. 반응 혼합물을 얼음-욕조에서 냉각시키고, 10% HCl로 pH가 ~1이 되게 조절한다. 결과 생성된 고형물을 여과하여 0.52g(11.5%)의 백색 고형물(융점. 207-209℃)을 얻는다.

같은 방법을 사용하여 하기 화합물들을 제조할 수 있다 :

[표 3]



Y	Z	융 점
$CH_3SO_2N(CH_3)-$	CH_3	213-216℃
CH_3OCH_2-	CH_3	89-92℃
CH_3	CH_3OCH_2-	-
H	CH_3OCH_2-	-
H	$CH_3CH(OCH_3)-$	-

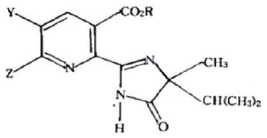
실시예 33

2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-(2-티에닐)-니코틴산, 메틸 에스테르의 제조

25℃에서 3시간 동안 건조 1,2-디메톡시에탄(6.5ml)내 피리딘(0.46g, 0.00582몰), 아세트산 무수물(0.71g, 0.00697몰) 및 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-(2-티에닐)-니코틴산(2.0g, 0.00582몰)의 혼합물을 휘저어 섞는다. 혼합물을 농축시켜 트리시클릭체의 상응하는 혼합물을 얻고, 이를 순수 메탄올(150ml)에 용해시키고, 여기에 나트륨 메톡시드(0.5g, 0.0093몰)를 첨가한다. 환류하에 8시간 동안 용액을 가열하고 25℃에서 밤새 정치시킨다. 용액을 아세트산으로 pH 4가 되게 중화하고 농축시켜 3.12g의 검을 얻고, 용출제로서 클로로포름을 사용하여 실리카 상에서 크로마토그래피로 정제하고 아세톤-헥산 용액으로부터 재결정화하여 0.49g의 원하는 메틸 에스테르(융점. 120-123.2℃)를 얻고, NMR, 및 원소 분석으로 판정한다.

근본적으로 같은 방법을 사용하고, 적당한 피리딘 전구체와 적당한 친핵체를 치환하여, 하기 생성물을 제조한다 :

[표 4]



Y	Z	R	융 점
NH_2-	CH_3	CH_3	169-173℃
CH_3CONH-	CH_3	CH_3	162-165℃
CH_3CONH-	CH_3	CH_3	195-196℃
$CH_3CON(CH_3)$-	CH_3	CH_3	191-195℃
	H	CH_3	150.5-155.5℃

실시예 34

3-이소프로필-3-메틸-7-시클로헥실-5H-이미다졸[1',2' : 1,2]피롤로[3,4-b]피리딘-3(2H), 5-디온의 제조

10ml의 CHCl내 1.35g의 디시클로헥실 카르보디이미드(0.006몰)의 용액을 10ml의 CHCl내 2.0g의 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-메톡시-메틸-니코틴산(0.006몰)의 용액에 첨가하고, N하, 실온에서 18시간 동안 혼합물을 휘저어 섞는다. 결과 생성물을 여과하고 여액을 진공하에 증발시켜 1.9g(100%)의 맑은 황색 오일을 얻는다.

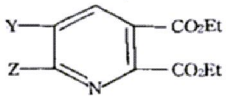
실시예 35

5-아세틸-2,3-피리딘 디카르복실산, 디에틸 에스테르의 제조

25℃에서 디에틸 에톡시메틸렌-옥살아세테이트(70.6g, 실제로, 0.29몰)와 4-디메틸아미노-3-부텐-2-은(33.8g, 0.313몰)을 합하여 니트(neat) 용액을 얻고, 이를 48℃가 되게 빠르게 데운 후 3.5시간 이내에 25℃가 되게 냉각시킨다. 적색 용액을 25℃에서 밤새 정치시킨 후 순수 에탄올(170ml)로 희석한다. 20분 동안 냉각(10-32℃)시키면서 농수산화 암모늄(170ml의 30% 수성)을 첨가한다. 25℃에서 4시간 동안 결과 생성된 용액을 정치시킨 후, 진공하에 농축시킨다. 결과 생성된 잔류물을 에테르로 취하고, 용액을 물로 세척하여 세척물이 흐린 색상을 나타낼 때까지 반복한다. 에테르 용액을 건조(NaSO)하고, 농축시켜 적갈색 오일(42.2g)을 얻고, 용출제로서 클로로포름을 사용하여 실리카 상에서 크로마토그래피시켜 31.7g의 황색 디에스테르를 얻고, 이는 기체-액체 크로마토그래피에 의해 ~93면적%의 순도를 갖는다.

같은 방법을 사용하여 하기 화합물들을 얻는다 :

[표 5]



Y	Z	융 점
CH_3CO	H	오일
$(CH_3)_3C-OCO$	CH_3	오일
CH_3CO	CH_3	오일
	H	오일
CH_3	CH_3	오일
H	CH_3	오일

실시예 36

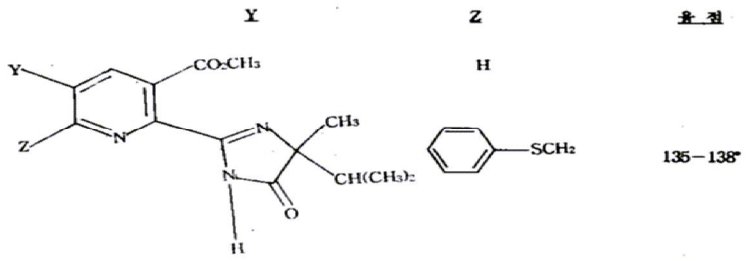
메틸-2(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-메톡시메틸-니코티네이트의 제조

50ml의 순수 메탄올내 메틸-2(1-벤조일-4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-브로모메틸 니코티네이트(6.3g, 0.016몰)의 용액을 메탄올내 25% 나트륨 메톡시드(5.5몰) 용액으로 처리하고 밤새 휘저어 섞는다. 농염산으로 pH가 ~4가 되게 조절하고 진공하에 용매를 제거한다. 10% THF/CH_2Cl_2를 사용하여 SiO_2를 통해 잔류물을 크로마토그래피시켜 0.63g(12.4%)의 담황색 고형물(융점 88-89℃)을 얻는다.

근본적으로 상기와 같은 조건들을 사용하고, 적당한 5-(1-브롬알킬)-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-

이미다졸린-2-일)니코티네이트 및 적당한 친핵체를 사용하여, 하기 생성물을 제조한다 :

화학식 10



실시예 37

시클로헥실 아세트알데히드, 모르폴린에나민의 제조

150ml의 톨루엔내 18.6g의 모르폴린(0.214몰) 및 27.0g(0.214몰)의 시클로헥실 아세트알데히드의 용액을 2.0g(0.01몰)의 톨루엔 설폰산으로 처리하고 물분리기 하에서 4시간 동안 가열하여 환류시킨다. 냉각후 용액을 여과한다. 진공하에 증발시켜 29.2g(65%)의 황색 액체를 얻고, 이는 기체-액체 크로마토그래피에 의해 94.6% 순도를 갖는다.

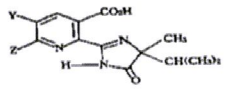
실시예 38

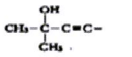
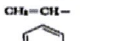
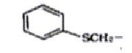
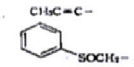
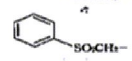
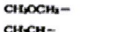
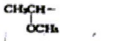
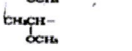
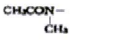
2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-비닐-니코틴산의 제조

80℃에서 2시간 동안 20ml의 SN 수산화나트륨내 75g의 출발물질인 2-[(1-카르바모일-1,2-디메틸프로필)카르바모일]-5-(2-클로로에틸)니코틴산의 용액을 가열한다. 용액을 냉각시킨 후 염산으로 pH 3이 되게 산성화한다. 생성물을 여과하고, 건조하고, 에테르-헥산으로부터 재결정화하여 회백색 고형물(융점 183-184℃)을 얻는다.

같은 방법을 사용하여 하기 화합물들을 제조한다 :

화학식 11



	H	158.0-160.0°
	H	183.0-184.0°
	H	160.0-160.5°
	H	185.0-189.0°
	H	122.0-123.0°
	H	220.0-224.0°
	H	유성
	CH_3O-	180.0-181.0°
	H	유리질
	CH_3	170.0-171.0°
NH_2-	H	210.0-220.0°
CH_3CONH-	H	275.0-278.0°(분해)
CHO	H	-
CH_3OCONH-	CH_3	218.0-221.0°(분해)
NH_2	CH_3	265.0-268.0°
CH_3CONH-	CH_3	208.0-210.0°
	CH_3	196.0-200.0°

실시예 39

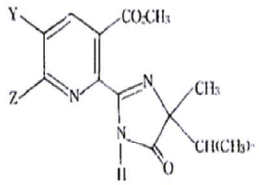
5-브로모메틸-2-(1-비아조일-4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-니코틴산, 메틸 에스테르

출발 메틸 5-메틸-2-(1-벤조일-4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코티네이트 물질 46.2g의 900ml 사염화탄소중 용액에다 N-브로모 숙신이미드 23g 및 벤조일 메톡시드 3.1g을 첨가하고, 결과의 용액을 70℃에서 밤새 휘저어 섞는다. 반응물을 냉각시키고, CU_2U_2로 희석시키고, 5%수성 $Na_2S_2O_5$에 이어

물로 세척한다. 진공하에서 유기상을 건조시키고 농축시켜, 검을 얻고 헥산-에틸아세테이트 혼합물을 사용하여 실리카상에서 크로마토그래피시켜, 융점이 88-119℃인 표제 생성물 19.6g을 얻는다.

근본적으로 동일한 조건을 사용하고, 적절한 니코티네이트 전구체를 대치하여, 하기 화합물을 얻는다 :

화학식 13



Y	Z	융점
Br^2CH-	H	59-68℃

실시예 40

프로파르길-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸리닐-2-일)-5-메톡시메틸-니코티네이트

출발 2-이소프로필-2-메틸-7-(메톡시메틸)-5H-이미다졸-[1',2' : 1,2]피롤로[3,4-b]피리딘-3(2H), 5-디온 물질 1.9g(0.006몰)의 20ml THF 및 0.9ml 프로파릴 알콜중 용액을 60% NaH ~100mg으로 처리하고 결과의 혼합물을 2시간 동안 환류시킨다. 냉각된 혼합물을 10% HCl로 pH ~4까지 조정하고 용매를 진공하에 제거시킨다. 잔류물을 10% CH_2Cl_2/CH_3CN으로 SiO_2 100g을 통해 크로마토그래피시키고 백색 고형물(38%) 0.75g을 남긴다[융점(연화점 @80℃), 169-170℃].

실시예 41

5-브로모메틸-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 메틸 에스테르의 제조

출발 메틸 5-브로모-메틸-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코티네이트 물질 33g의 메탄올 200ml중 용액을 실온에서 휘저어 섞고, TLC에 의해 보았을때 출발물질이 사라질때까지 CHCl을 24시간 동안 소량 첨가한다. 이어 반응 혼합물을 포화 수성 중탄산염으로 중화시키고 진공하에서 농축시켜 고형물로서 표제 생성물을 얻는다.

실시예 42

시험 화합물의 출아전 제초성 평가

본 발명의 화합물의 출아전 제초 활성은 다양한 외떡잎 및 쌍떡잎 식물의 종자를 분(盆)토양과 따로 따로 혼합하고 별개의 파인트 컵내에 적절하게 2.54cm(1인치)가 되게 정상에 심는 하기 시험에 의해 예증된다. 심은 다음, 컵 하나의 시험화합물 약 0.016-8.0kg/ha만큼 제공하는데 충분한 양으로 시험화합물을 함유하는 선택된 수성 아세톤 용액으로 분무시킨다. 처리된 컵을 이어 그린하우스 벤치에 옮기고 물을 주고 통상적인 그린하우스 절차에 따라 돌본다. 처리후 4주 정도 지난 다음에, 시험을 중지하고 각 컵을 검사하고 열거된 등급 시스템에 따라 등급을 매긴다. 얻어진 자료는 하기 표 I에 나온 바와 같다. 주어진 화합물에 대해 한번 이상의 시험이 수반되는 경우에는, 자료를 평균한다.

이들 평가에 사용된 식물 종은 앞글자 약어로 일반 명칭 및 학명이 기록되었다.

하기 실시예에 있는 출아후 평가와 출아전 제초성 평가에서 사용된 화합물은 주어진 화합물 넘버이며 이름이 확인된 것이다. 표안에 있는 자료는 화합물 넘버에 의해 기록된다.

*** 제초제 등급 스케일

제초제 평가의 결과는 등급 스케일(0-9)로 표현된다. 이 스케일은 대조와 비교했을때의 전체 식물 외관, 황화현상, 크기, 기형, 생장력, 작황의 육안 관찰을 기초로 한다.

[표 6]

등 급	의 미	%대조(체크를 위해 비교됨)
9	완전히 죽은 상태	100
8	거의 완전하게 죽은 상태	91-99
7	우수한 제초 효과	80-90
6	제초 효과	65-79
5	명백한 상해	45-64
4	상해	30-44
3	중간정도의 효과	16-29
2	약한 효과	6-15
1	미약한 효과	1-15
0	효과 없음	0
P	"PGR" 효과	-
X	생물상태를 읽을 수 없음	-

[표 7]

제초 평가에 사용된 식물 종

알파벳 약자	일반 명칭	학 명
BARNYARDGR	반야드그래스	에키노클로아 크루스-갈리 (ECHINOCHLOA CRUS-GALLI,(L)BEAU)
FOXTAIL SP	폭스테일 아종.	세타리아 아종(SETARIA SPP.)
P NUTSEDGE	너트세지, 퍼플	사이페루스 로툰더스, 엘. (CYPERUS ROTUNDUS, L.)
야생 귀리	귀리, 야생	아베나 파투아, 엘. (AVENA FATUA, L.)
퀙그래스	퀙그래스	아그로파이론 레펜스 (AGROPYRON REPENS,(L)BEAUV.)
FLD BINDWD	메꽃속 식물, 야생 (라이콤)	콘볼부루스 아르벤시스, 엘. (CONVOLVULUS ARVENSIS, L.)
마트리카리아	마트리카리아	마트리카리아 카모밀라, 엘 (MATRICARIA CHAMOMILLA, L)
MRNGLRY SP	나팔꽃 아종	이포니에아 아종.(IPONIEA SPP.)
쇼그위드	일반 쇼그위드	암브로시아 아르테미시이폴리아, 엘 (AMBROSIA ARTEMISIIFOLIA, L)
벨벳리이프	벨벳리이프	아부틸론 테오프라스티, 메디크 (ABUTILON THEOPHRASTI, MEDIC.)
WHT FENMAN	백아 펜맨	트리티컴 애스티붐, 펜맨 (TRITICUM AESTIVUM, FENMAN)
사탕무우	사탕무우	베타 불가리스, 엘.(BETA VULGARIS, L.)
야생 옥수수	옥수수, 야생	제아 메이즈, 엘.(ZEA MAYS, L.)
면	면	고시피움 히르수툼, 엘. (GOSSYPIUM HIRSUTU, L.)
라이스, 나토	라이스, 나토	오리자 사티바, 엘. 씨이 브이. 나토 (ORYZA SATIVA, L. CV. NATO)
SOYBEAN BR	대두콩, 브래그	글리신 맥스(엘) 메르. 씨이브이. 브래그 (GLYCINE NAX(L) MERR. CV. BRAGG)

[표 8]

제초제로서 평가되는 화합물

화합물	
1	2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-[(메틸티오)메틸]니코틴산
2	2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-(메톡시메틸)니코틴산
3	5-시클로헥실-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산
4	2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-아미노-6-메틸니코틴산
5	5-(시아노메틸)-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산
6	5-시클로프로필-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산
7	5-프로필-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 5-(디메틸아세탈)
8	5-[(알릴옥시)메틸]-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산
9	5-(2차-부톡시메틸)-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산
10	5-[(2-프로피닐옥시)메틸]-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-니코틴산
11	2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-(메톡시메틸)니코틴산
12	5-(메톡시메틸)-2-(1-벤조일-4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산
13	5-프로필-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산
14	2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-(메톡시메틸)-6-메틸-니코틴산
15	2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-6-(메톡시메틸)니코틴산

[표 9a]

출아전 시험-등급(KG/HA)

화합물	등급	BARNYARDGR	FOXTAIL SP	P NUT SEDGE	야생귀리	쇠그령스	FLD BINDWD	마트리카리아	MRNGLRY SP	효그위드	넬봇리이프	WHT FENMAN	사탕무우	야생옥수수	면	라이스,나프	SOYBEAN BR
1	.500	0.0	2.0	8.0	0.0	4.0	9.0	2.0	7.0	0.0	6.0	0.0	9.0	0.0	4.0	2.0	0.0
	.250	0.0	0.0	4.0	0.0	3.0	6.0	0.0	4.0	0.0	4.0	0.0	8.0	0.0	2.0	1.0	0.0
	.125	0.0	0.0	2.0	0.0	1.0	4.0	0.0	2.0	0.0	4.0	0.0	8.0	0.0	0.0	1.0	0.0
	.063	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0	0.0	0.0	1.0	0.0
	.032	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	.016	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	3.0
	.250	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	8.5	6.5	8.0	9.0	9.0	8.8	8.3	9.0	2.0
	.125	6.0	9.0	8.7	8.5	8.7	9.0	4.0	8.0	7.0	8.0	9.0	9.0	8.5	8.3	9.0	1.0
	.063	5.0*	9.0	8.0	8.0	9.0	9.0	4.0	7.7	4.7	8.0	9.0	9.0	8.3	7.8	9.0	0.0
	.032	1.7	3.0	7.7	8.0	8.7	6.0	0.0	4.3	2.3*	7.0	8.0	9.0	7.7	6.3	7.0	1.0
	.016	0.0	0.0	6.3	6.5	8.7	6.0	0.0	1.7	1.3	6.8	6.0	8.5	5.8	5.5*	6.0	0.0
3	.500	7.0	8.0	0.0	6.0	9.0	9.0	0.0	2.0	0.0	8.0	6.0	8.0	7.0	2.0	8.0	2.0
	.250	7.0	2.0	0.0	6.0	6.0	7.0	0.0	1.0	0.0	7.0	6.0	8.0	2.0	2.0	7.0	1.0
	.125	2.0	1.0	0.0	1.0	2.0	4.0	0.0	0.0	0.0	3.0	1.0	7.0	2.0	2.0	7.0	0.0
	.063	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	2.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	6.0	1.0	1.0	4.0	0.0
	.032	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0	1.0	0.0	2.0	0.0
	.016	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	.500	6.7*	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	0.0	9.0	4.7	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	4.0*	8.3	8.7	8.3	9.0	8.7	0.0	8.3	2.3	8.7	9.0	9.0	9.0	8.7	9.0	7.7
	.125	3.0	7.0	8.3	8.7	9.0	8.3	0.0	7.7	1.3	8.0	8.7	9.0	8.3	8.0	7.0	7.0
	.063	1.7	5.7	7.7	8.0	9.0	7.7	0.0	6.7	0.0	6.7	7.7	8.3	6.7*	8.3	6.0	5.3
	.032	1.0	0.7	5.7*	4.7	3.0*	5.7*	0.0	3.7*	0.0	4.7	5.3	6.7*	5.0	7.3	4.0	3.0
	.016	1.0	0.0	2.0	2.0	1.0	2.0	0.0	1.3	0.0	2.7	2.0	5.0*	2.3	5.7	4.0	1.7
5	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.0	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.0
	.250	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.0	8.0	4.0	8.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	4.0
	.125	2.0	8.0	9.0	4.0	0.0	9.0	2.0	7.0	0.0	8.0	8.0	9.0	4.0	9.0	9.0	4.0

[표 9b]

	.063	0.0	2.0	8.0	2.0	0.0	9.0	2.0	0.0	0.0	7.0	3.0	9.0	2.0	4.0	8.0	1.0
	.032	0.0	2.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	1.0	8.0	1.0	2.0	4.0	0.0
	.016	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	7.0	0.0	2.0	4.0	0.0
6	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	4.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	
	.125	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	8.0	9.0	7.0	9.0	9.0	4.0
	.063	6.0	9.0	8.0	7.0	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	8.0	6.0	9.0	6.0	9.0	9.0	
	.032	4.0	9.0	8.0	4.0	4.0	9.0	2.0	8.0	7.0	8.0	4.0	9.0	5.0*	9.0	9.0	4.0
	.016	0.0	7.0	7.0	2.0		9.0	2.0	7.0	7.0	7.0	2.0	9.0	5.0	9.0	9.0	3.0
7	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		8.0	2.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		3.0
	.250	8.5	8.0	6.0	9.0	9.0	9.0		8.0	6.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.5		1.0
	.125	8.5	9.0	2.0	9.0	9.0	9.0		8.0	5.0*	8.0	9.0	9.0	9.0	7.5		1.0
	.063	5.0	8.0	3.5	9.0	8.5	9.0		7.0	1.5	6.7	8.0	8.0	8.0	6.0		0.0
	.032	4.0	6.0	0.0	8.0	9.0	6.0		3.5	2.0	6.3	8.0	8.0	7.5	4.5		0.0
	.016	0.0		0.0	5.0	8.0			0.0	2.0	5.5		7.0	6.0	1.0		
8	.500	8.0	9.0	9.0	9.0		9.0		8.0	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0		6.0
	.250	9.0	9.0	9.0	9.0		9.0		8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	9.0	9.0		4.0
	.125	6.0	9.0	8.0	9.0		9.0		8.0	7.0	8.0	8.0	9.0	8.0	9.0		3.0
	.063	4.0	6.0	7.0	9.0		8.0		7.0	6.0	8.0	8.0	9.0	7.0	9.0		2.0
	.032	0.0	4.0	2.0	7.0		6.0		4.0	2.0	6.0	6.0	8.0	6.0	7.0		2.0
	.016	0.0	2.0	0.0	7.0		6.0		2.0	0.0	6.0	6.0	7.0	4.0	7.0		
9	.500	9.0	9.0	9.0	9.0		9.0		9.0	8.0	9.0	8.0	9.0	8.0	9.0		7.0
	.250	8.0	9.0	7.0	9.0		9.0		9.0	9.0	9.0	7.0	9.0	8.0	9.0		6.0
	.125	4.0	8.0	9.0	9.0		9.0		9.0	4.0	8.0	7.0	9.0	8.0	8.0		4.0
	.063	4.0	8.0	7.0	9.0		7.0		7.0	2.0	7.0	6.0	9.0	4.0	7.0		4.0
	.032	2.0	7.0	8.0	7.0	2.0	2.0		6.0	0.0	7.0	7.0	9.0	4.0	7.0		6.0
	.016	2.0	2.0	6.0	7.0	2.0	2.0		6.0	0.0	6.0	7.0	9.0	3.0	7.0		7.0
10	.500	9.0	9.0	9.0	9.0		9.0		9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0		7.0
	.250	8.0	9.0	9.0	9.0		9.0		8.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		4.0
	.125	8.0	9.0	9.0	9.0		9.0		8.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		4.0
	.063	9.0	9.0	7.0	9.0		8.0		7.0	7.0	7.0	9.0	9.0	8.0	9.0		3.0
	.032	2.0	9.0	8.0	8.0		9.0		2.0	2.0	7.0	8.0	8.0	7.0	9.0		3.0
	.016	2.0	8.0	4.0	7.0		7.0		4.0	2.0	7.0	7.0	8.0	6.0	9.0		2.0

[표 9c]

11	.500	9.0	9.0	9.0	9.0		9.0		9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		6.0
	.250	9.0	9.0	7.0	9.0		9.0		8.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		6.0
	.125	6.0	9.0	7.0	9.0		9.0		8.0	7.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0		2.0
	.063	7.0	6.0	6.0	9.0		9.0		6.0	7.0	8.0	9.0	9.0	7.0	8.0		2.0
	.032	2.0	2.0	2.0	8.0		0.0		2.0	2.0	7.0	8.0	9.0	4.0	7.0		1.0
	.016	0.0	2.0	2.0	7.0		0.0		2.0	0.0	6.0	4.0	8.0	4.0	6.0		
12	.500	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		8.0	6.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0		2.0
	.250	6.0	8.0	9.0	7.0	9.0	9.0		8.0	6.0	8.0	8.0	9.0	9.0	9.0		2.0
	.125	8.0	9.0	8.0	9.0	8.0	9.0		4.0	3.0	8.0	9.0	9.0	8.0	8.0		1.0
	.063	2.0	4.0	4.0	4.0	9.0	8.0		2.0	1.0	7.0	8.0	9.0	7.0	6.0		1.0
	.032	2.0	4.0	4.0	7.0	4.0	3.0		0.0	1.0	4.0	4.0	8.0	3.0	8.0		3.0
	.016	0.0	4.0	2.0	4.0	0.0	1.0		0.0	0.0	2.0	2.0	4.0	3.0	2.0		2.0
13	.500	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0
	.250	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0
	.125	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0
	.063	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0
	.032	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0
14	.500	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0		9.0	4.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0		5.0
	.250	4.0	7.0	8.0	9.0	9.0	9.0		7.0	4.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0		2.0
	.125	2.0	7.0	4.0	9.0	9.0	9.0		7.0	2.0	6.0	9.0	7.0	8.0	8.0		2.0
	.063	2.0	4.0	4.0	8.0	9.0	9.0		4.0	0.0	5.0	7.0	7.0	8.0	6.0		1.0
	.032	2.0	4.0	4.0	7.0	6.0	8.0		2.0	0.0	5.0	7.0	6.0	7.0	6.0		1.0
15	.500	2.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		9.0
	.250	2.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		9.0	2.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0		9.0
	.125	0.0	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0		8.0	2.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0		8.0
	.063	0.0	6.0	9.0	7.0	9.0	9.0		7.0	0.0	7.0	9.0	9.0	9.0	8.0		8.0
	.032	0.0	0.0	7.0	2.0				7.0	0.0	7.0	8.0		9.0	8.0		7.0
	.016	0.0	0.0	9.0	2.0					0.0	7.0	7.0		7.0	7.0		6.0

실시예 43

시험 화합물의 출아후 제초 평가

본 발명의 화합물의 출아후 제초 활성은 다양한 외떡잎 및 쌍떡잎 식물을 수성 아세톤 혼합물내에 분산된 시험 화합물로 처리하는 하기 시험에 의해 결정된 이 시험에서, 발아종자를 약 2주 동안 지피 평판내에서 자라게 한다. 이 시험 화합물은 선결된 시간 동안 40psig에서 조작되는 분무 노즐을 통해 식물에 적용시킬 때 활성 화합물 약 0.16kg/ha-8.0kg/ha를 제공하는데 충분한 양으로, 아틀라스 케미칼 인더스트리의, 0.5% 튄(TWEEN)20, 폴리에틸렌 소르비탄 모노라우레이트 계면활성제를 함유하는 50/50 아

세톤/물 혼합물내에 분산된다. 분무후, 식물을 그린하우스 벤치상에 놓고 통상적인 그린하우스 실행과 같은, 통상적인 방식으로 돌본다. 처리후 4주 정도 지난 다음에, 발아종자를 검사하고, 상기 실시예 36에 제공된 등급 시스템에 따라 등급을 매긴다. 얻은 자료를 하기 표 11에 기록한다. 평가된 화합물을 실시예 38에 주어진 화합물 넘버에 의해 기록한다.

[표 10a]

출이후 시험-등급(KG/HA)

화합물	등급	BARNYARDGR	FOXTAIL SP	P NUT SEDGE	야생귀리	캐그래스	FLD BINDWD	마프리카리아	MRNGLRY SP	호그위드	벨벳리이프	WHT FENMAN	사탕무우	야생옥수수	면	라이스, 나도	SOYBEAN BR
1	.500	9.0	9.0	7.0	9.0	6.0	8.0	3.0	9.0	7.0	9.0	6.0	9.0	6.0	9.0	8.0	3.0
	.250	9.0	7.0	7.0	8.0	7.0	7.0	1.0	7.0	6.0	7.0	3.0	8.0	3.0	8.0	7.0	2.0
	.125	5.0	6.0	2.0	8.0	3.0	7.0	0.0	4.0	2.0	6.0	1.0	5.0	1.0	7.0	3.0	1.0
	.063	2.0	0.0	1.0	4.0	1.0	6.0	0.0	0.0	1.0	2.0	0.0	2.0	0.0	2.0	2.0	0.0
	.032	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	2.0	0.0	1.0	2.0	0.0
2	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	5.0
	.250	8.5	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.6	8.3	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	4.8
	.125	8.3	9.0	8.3	9.0	9.0	9.0	9.0	8.3	7.6	8.7	9.0	8.5	9.0	9.0	9.0	3.4
	.063	8.3	9.0	7.3	8.5	9.0	9.0	8.0	8.4	7.0	8.4	9.0	8.5	8.8	8.5	9.0	2.4
	.032	8.3	9.0	6.0	8.5	8.3	9.0	6.0	7.8	6.3	7.8	9.0	8.5	8.8	8.5	9.0	0.8
	.016	8.0		1.5	7.0	8.5			6.9	4.0•	6.3		8.0	8.3	7.0		0.5
3	.500	9.0	9.0	0.0	4.0	2.0	9.0		2.0	2.0	7.0	3.0	9.0	7.0	4.0	7.0	1.0
	.250	2.0	8.0	0.0	0.0	1.0	9.0		2.0	2.0	4.0	1.0	9.0	7.0	3.0	6.0	0.0
	.125	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	4.0		0.0	2.0	2.0	1.0	4.0	7.0	2.0	6.0	0.0
	.063	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0		0.0	0.0	2.0	0.0	4.0	4.0	1.0	2.0	0.0
	.032	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	4.0	0.0	2.0	0.0
4	.500	8.3	9.0	7.3	8.7	9.0	9.0	8.0	8.7	7.3	9.0	9.0	9.0	9.0	8.7	9.0	8.3
	.250	7.3	9.0	6.7	8.7	8.3	8.7	0.0	8.3	3.7	8.0	8.7	9.0	9.0	8.7	9.0	8.0
	.125	6.3•	9.0	6.3	9.0	8.7	9.0	0.0	8.0	3.3	8.0	8.7	9.0	8.0	8.3	9.0	7.3
	.063	5.7•	8.3	6.0	5.7•	7.0	6.7	0.0	5.0	1.3	6.0	8.7	9.0	6.7•	7.3	8.0	6.3
	.032	6.5	7.0	3.3	5.3•	4.0•	7.0	0.0	5.0	0.7	4.3	8.7	9.0	6.0•	7.3	7.0	5.7
7	.500	9.0	9.0	7.5	9.0	9.0	9.0		9.0	8.5	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	5.0
	.250	9.0	9.0	6.7	8.7	9.0	9.0		8.5	7.5	8.4	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	3.7
	.125	9.0	9.0	4.3	8.7	9.0	9.0		8.5	7.3	7.8	9.0	9.0	9.0	8.5	9.0	2.3
	.063	9.0	9.0	3.3	8.7	8.7	9.0		8.3	5.5•	7.6	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	1.3
	.032	8.3	8.5	2.0	8.3	8.3	8.5		7.8	3.0•	5.6	8.5	9.0	9.0	7.5	9.0	0.7
	.016	7.0		0.0	4.0	6.0			7.5	0.5	2.0			8.0			0.0

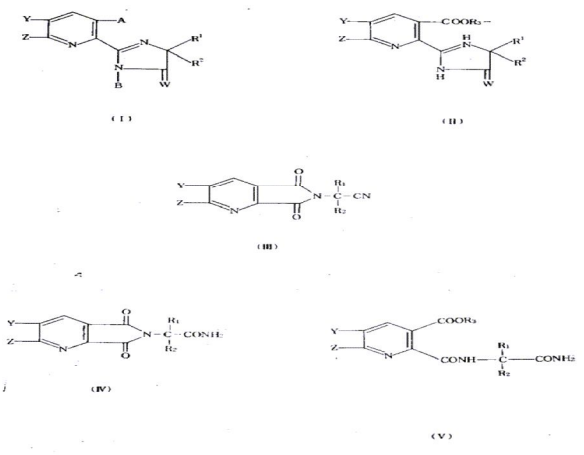
[표 10b]

8	.500	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0		8.5	7.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0		4.0
	.250	8.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0		8.0	5.5	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0		3.5
	.125	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0		8.0	3.5	6.0	9.0	9.0	9.0	8.0		2.5
	.063	4.0	9.0	3.0	6.0	4.0	9.0		7.0	1.5	4.0	9.0	9.0	8.5	7.0		2.0
	.032	3.0	8.0	0.0	6.0	6.0	7.0		6.0	1.0	2.5	7.0	9.0	8.0	7.0		2.0
	.016								0.0	0.5	0.0			4.0			0.0
9	.500	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0		9.0	4.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0		4.0
	.250	4.0	8.0	2.0	2.0	9.0	4.0		8.0	2.0	8.0	8.0	9.0	8.0	7.0		2.0
	.125	6.0	8.0	2.0	2.0	9.0	7.0		6.0	0.0	2.0	8.0	9.0	8.0	7.0		1.0
	.063	2.0	7.0	0.0	2.0	4.0			0.0	0.0	0.0	2.0	8.0	2.0	3.0		1.0
	.032	0.0	4.0	0.0	0.0	2.0	6.0		0.0	0.0	0.0	2.0	8.0	1.0	2.0		1.0
10	.500	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0		9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		7.0
	.250	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0		8.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0		4.0
	.125	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0		7.0	7.0	7.0	9.0	9.0	9.0	8.0		4.0
	.063	4.0	9.0	4.0	6.0	9.0	9.0		7.0	2.0	4.0	9.0	9.0	9.0	7.0		2.0
	.032	4.0	7.0	2.0	6.0	8.0	6.0		6.0	0.0	2.0	8.0	9.0	9.0	7.0		1.0
11	.500	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		5.0
	.250	9.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0		8.5	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0		5.0
	.125	9.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0		8.5	8.0	8.5	9.0	9.0	9.0	8.0		3.5
	.063	8.0	9.0	7.0	9.0	9.0	9.0		8.0	5.0	7.0	9.0	9.0	9.0	8.0		2.5
	.032	4.0	8.0	4.0	9.0	9.0	9.0		8.0	4.0	6.0	9.0	9.0	9.0	7.0		1.5
	.016								8.0	0.0	5.0			7.0			0.0
12	.500	9.0	9.0	2.0	9.0	9.0	9.0		7.0	4.0	8.0	9.0	9.0	9.0	8.0		0.0
	.250	6.0	9.0	0.0	9.0	8.0	9.0		7.0	0.0	8.0	9.0	8.0	9.00	8.0		0.0
	.125	0.0	9.0	0.0	7.0	7.0	9.0		7.0	0.0	6.0	7.0	8.0	9.0	7.0		0.0
	.063	0.0	7.0	0.0	4.0	6.0	9.0		2.0	0.0	4.0	2.0	4.0	7.0	6.0		0.0
	.032	0.0	4.0	0.0	2.0	0.0	4.0		2.0	0.0	4.0	2.0	2.0	2.0	4.0		0.0
13	.500	2.0	7.0	2.0	4.0	2.0	9.0		9.0	2.0	6.0	6.0	9.0	7.0	6.0		4.0
	.250	0.0	7.0	0.0	2.0	0.0	7.0		9.0	0.0	4.0	2.0	9.0	7.0	5.0		3.0
	.125	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0	7.0		9.0	0.0	2.0	1.0	8.0	5.0	4.0		1.0
	.063	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0	4.0		7.0	0.0	2.0	0.0	8.0	2.0	3.0		1.0
	.032	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	2.0		0.0	0.0	0.0	0.0	4.0	2.0	2.0		1.0
14	.500	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0		9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		9.0
	.250	9.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0		8.5	7.5	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0		5.0
	.125	8.0	9.0	6.0	9.0	9.0	9.0		8.0	5.5	7.5	9.0	9.0	9.0	9.0		4.0
	.063	9.0	9.0	4.0	9.0	9.0	9.0		8.0	4.5	5.0	9.0	9.0	9.0	8.0		2.5
	.032	7.0	9.0	4.0	9.0	9.0	9.0		7.5	3.4	4.5	9.0	9.0	9.0	8.0		1.5
	.016								7.0	1.0	2.0			9.0			1.0
15	.500	9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	8.0		9.0	7.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.250	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		9.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	.125	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0		9.0	4.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.5	8.0
	.063	9.0	9.0	8.0	9.0	8.0	8.0		8.0	4.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0
	.032	2.0	8.0	7.0	7.0	8.0	8.0		8.0	2.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0	7.0

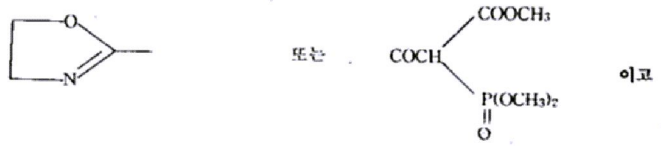
(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 구조를 갖는 화합물; 그의 N-산화물(R_3가 불포화 알킬이 아니고 Y와 Z가 알킬티오 알킬, 알킬아미노 알킬, 디알킬아미노 알킬, 트리알킬암모늄 알킬, 아미노, 2(또는 4)-피리딜옥시, 알콕시아미노 또는 불포화 알킬이라는 것을 조건으로, W가 0일 때); 그의 광학 이성질체(R_1 및 R_2가 같지 않을 때); 그의 토오토머; 및 그의 산 부가염(R_3가 양이온일 때를 제외함):



상기식에서, R_1은 C_1-C_4 알킬이고; R_2는 C_1-C_4 알킬 또는 C_3-C_6 시클로알킬이고; R_1 및 R_2가 서로 연결되어 탄소와 함께 취해질 때 그들은 메틸로써 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_6 시클로알킬을 나타낼 수 있으며; A는 $COOR_3$, $CONHR_6$(여기서 R_6는 수소, 히드록실, 하나의 히드록실 또는 하나의 염소기로써 임의로 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_4 알킬, C_3-알키닐 또는 C_3-알케닐임), CHO, CH_2OH, $COCH_3$, COC_6H_5, CN, CH_3, CH=NOH, CH_2COOH, CONHOH, CH_2CH_2COOH, CHR_8OH(여기서 R_8은 C_1-C_4 알킬 또는 페닐임),



R_3는 수소,  , C_1-C_3 알콕시, C_1-C_3 알킬티오, 할로겐, 히드록실, C_3-C_6 시클로알킬, 벤질옥시, 퓨릴, 페닐, 할로페닐, 저급 알킬페닐, 저급 알콕시페닐, 니트로페닐, 카르복실, 저급 알콕시카르보닐, 시아노 또는 트리-저급 알킬암모늄 할라이드기 중 하나로써 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{12} 알킬; C_1-C_3 알콕시, 페닐, 할로겐기 또는 저급 알콕시카르보닐기 중 하나로써 또는 두 C_1-C_3 알콕시기 또는 두 할로겐 기로써 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{12} 알케닐; 하나 또는 두 C_1-C_3 알킬기로 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_6 시클로알킬; 하나 또는 두 C_1-C_3 알킬기로 치환되거나 치환되지 않은 C_3-C_{16} 알키닐; 또는 양이온이며; B는 H, COR_4 (여기서 R_4는 하나의 클로로, 하나의 니트로 또는 하나의 메톡시기로 치환되거나 치환되지 않은 페닐, 클로로메틸 또는 C_1-C_{11} 알킬임), 또는 SO_2R_5(여기서 R_5는 하나의 메틸기로 치환되거나 치환되지 않은 페닐 또는 C_1-C_4 알킬임)이고, 단 B가 COR_4 또는 SO_2R_5일때 A는 $COOR_3$(여기서 R_3는 H 또는 양이온이 아님), CH_3 또는 CN이고; W는 O이며; Y와 Z는 알킬아미노, 히드록실 또는 히드록시 저급 알킬이 아니며; W는 O 또는 S이고;Y와 Z는 각각 수소, 메틸; 히드록시로 치환되거나 치환되지 않은 C_2-C_6 직쇄 또는 측쇄 알키닐; 하나의 산소, 황, 아미노 또는 C_1-C_4 알킬아미노에 의해 차단되거나 차단되지 않은 C_3-C_6 시클로알킬; 하나 또는 두 C_1-C_4 알킬에 의해 치환되거나 치환되지 않은 옥시타닐; 하나 이상의 하기 기들로 치환된 C_1-C_4 알킬이다: 페닐, 티에닐, 퓨릴, 시클로프로필, 테트라히드로퓨릴, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬아미노, C_1-C_4 디알킬아미노, C_1-C_4 트리알킬암모늄 또는 1-3개 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_4 알콕시(단, C_1-C_4 알콕시기상의 치환체가 C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬아미노, C_1-C_4 디알킬아미노 또는 C_1-C_4 트리알킬암모늄일 때, 각각 헤테로 원자는 두 개 이상의 탄소원자에 의해 분리됨); 1-3개 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_4 알케닐옥시; 1-3개 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_4 알키닐옥시; C_3-C_6 시클로알콕시; 페닐티오; 페닐 또는 1-3개 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_4 알킬티오; 페닐 또는 1-3개 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_4 알킬술피닐; 페닐 또는 1-3개 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_4 알킬술포닐; 페닐 또는 1-3개 할로겐에 의해 탄소상에서 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_4 알킬아미노; 시아노; 1-3개 할로겐, C_1-C_4 저급 알킬 또는 C_1-C_4 저급 알콕시에 의해 고리내에서 치환되거나 치환되지 않은 페닐아미노; 1-3개 할로겐, C_1-C_4 저급 알킬, 또는 C_1-C_4 저급 알콕시에 의해 고리내에서 치환되거나 치환되지 않은 페녹시; 포르밀; C_1-C_4 알킬 술포닐 및 C_1-C_2 알킬로 치환되거나 치환되지 않은 아미노, 아미노, C_1-C_4 모노알킬아미노, 또는 C_1-C_4 디알킬아미노이고; 단, Y 및 Z중 하나 이상은 하기와 같다 : 히드록시로 치환되거나 치환되지 않은 C_2-C_6 직쇄 또는 측쇄 알키닐; 하나의 산소, 황, 아미노 또는 C_1-C_4 알킬 아미노에 의해 차단되거나 차단되지 않은 C_3-C_6 시클로알킬; 하나 또는 두 C_1-C_4 알킬에 의해 치환되거나 치환되지 않은 옥시타닐; 하나 이상의 하기 기들로 치환된 C_1-C_4 알킬이다; 페닐, 티에닐, 퓨릴, 시클로프로필, 테트라히드로퓨릴, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 디알킬아미노, C_1-C_4 알킬아미노, C_1-C_4 트리알킬암모늄 또는 1-3개 할로겐으로 치환되거나 치환되지

않은 C_1-C_4 알콕시(단, C_1-C_4 알콕시기상의 치환체가 C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬아미노, C_1-C_4 디알킬아미노, 또는 C_1-C_4 트리알킬암모늄일 때, 각각 헤테로 원자는 최소한 두 탄소 원자에 의해 분리됨); 1-3개 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_4 알케닐옥시; 1-3개 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_4 알키닐옥시; C_3-C_6 시클로알콕시; 페닐티오;페닐 또는 1-3개의 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_4 알킬티오; 페닐 또는 1-3개 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은C_1-C_4 알킬술피닐; 페닐 또는 1-3개 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_4 알킬술포닐; 페닐 또는 1-3개 할로겐에 의해 탄소상에서 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_4 알킬아미노; 시아노; 1-3개 할로겐; C_1-C_4 저급 알킬 또는 C_1-C_4 저급 알콕시에 의해 고리내에서 치환되거나 치환되지 않은 페닐아미노; 1-3개 할로겐, C_1-C_4 저급 알킬, 또는 C_1-C_4 저급 알콕시에 의해 고리내에서 치환되거나 치환되지 않은 포르밀; 포르밀; C_1-C_4 알킬술포닐 및 C_1-C_2 알킬로 치환되거나 치환되지 않은 아미노, 아미노, C_1-C_4 모노알킬아미노, 또는 C_1-C_4 디알킬아미노(단, Y가 히드록시일때, Z는 수소일 수 없다).

청구항 2

제1항에 있어서, 화합물이 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-(메톡시메틸)니코틴산 및 그의 에스테르 및 염인 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 화합물이 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-(에톡시메틸)니코틴산 및 그의 에스테르 및 염인 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 화합물이 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-(메톡시메틸)-6-메틸니코틴산 및 그의 염 및 에스테르인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 화합물이 5-포르밀-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산, 5-(디메틸아세탈) 및 그의 에스테르 및 염인 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서, 화합물이 5-포르밀-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)니코틴산 및 그의 염 및 에스테르인 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 화합물이 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-아미노-6-메틸니코틴산 및 그의 염 및 에스테르인 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서, 화합물이 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-[(메틸티오)메틸]니코틴산 및 그의 염 및 에스테르인 화합물.