

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C07D 493/04 A01N 43/90	(45) 공고일자 1996년 10월 24일	(11) 공고번호 특 1996-0015031	(24) 등록일자 1996년 10월 24일
(21) 출원번호 특 1993-0009382	(65) 공개번호 특 1993-0023367	(43) 공개일자 1993년 12월 18일	
(22) 출원일자 1993년 05월 27일	(43) 공개일자 1993년 12월 18일		
(30) 우선권주장 92-136801 1992년 05월 28일	일본(JP)		
(73) 특허권자	미쓰이도오아쓰가가꾸 가부시끼가이샤 사와무라 하루오		
(72) 발명자	일본국 도오교도 지요다꾸 가스미가세끼 3쵸메 2방 5고 아라이 기요시 지바켄 모바라시 도고 2142 미야노다이 다이2 아파토 25 오오까 마사유키 지바켄 모바라시 도고 2225-1 후기미 아파토 28 고이즈미 후미야끼 지바켄 모바라시 마찌보 138-1 하찌만매 시야따꾸 234고 고다 사다후미 지바켄 모바라시 도고 2225-1 후기미 아파토 34 이와사끼 야스나가 지바켄 모바라시 마찌보 138-1 하찌만매 시야따꾸 224고 가네모또 요시로 지바켄 모바라시 도고 2142 미야노다이 다이 2 아파토 46		
(74) 대리인	이준구, 박해선		

심사관 : 신동인 (책자공보 제4709호)

(54) 푸로벤조피란 유도체, 그의 제조 방법 및 활성 성분으로서 상기 화합물을 함유하는 제초제

요약

내용없음.

명세서

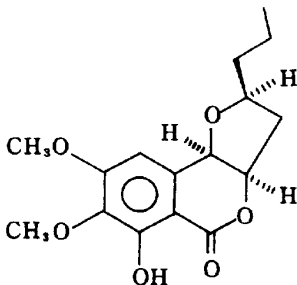
[발명의 명칭]

푸로벤조피란 유도체, 그의 제조 방법 및 활성 성분으로서 상기 화합물을 함유하는 제초제

[발명의 상세한 설명]

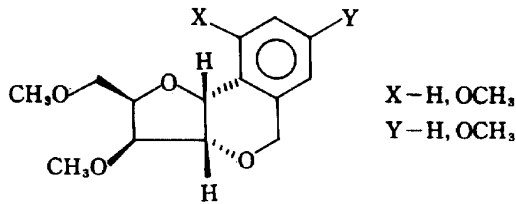
본 발명은 푸로벤조피란 유도체, 그의 제조 방법 및 활성 성분으로서 이 화합물을 함유하는 제초제에 관한 것이다.

푸로벤조피란 고리를 갖는 화합물의 합성에 관한 보고는 거의 없고, 상기 화합물이 제조 활성을 나타낸다는 보고도 없다. 생리 활성을 보이는 것으로 보고된 유일한 프로벤조피란 유도체는 하기 일반식의 모노세린이다:

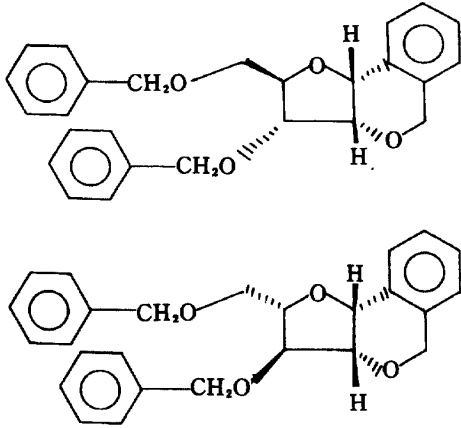


이 화합물은 헬민토스포리움 모노세라스(Helminthosporium monoceras)의 향진균 대사물로서 문헌(J. Chem. Soc. (c)2598(1970))에 최초로 보고되었다. 또한, 이 화합물을 미합중국 특허 제3,661,935호에서 향진균 화합물로서 기재되어 있다.

오. 알. 마르틴 등은 문헌(Carbohydr. Res., 196, 41-58(1990))에 하기 일반식의 화합물의 균을 기재하고 있다:



또한, 오. 알. 마르틴은 문헌(Carbohydr. Res., 171, 211-222(1987))에서 하기 일반식의 화합물을 기재하고 있다:



그러나, 이 화합물이 제조 활성 또는 어떠한 다른 생리 활성을 나타내는지에 대해서는 아무런 개시가 없다.

최근에, 고산지 및 눈에 사용하는 수많은 제조제가 개발되어 왔으나, 어떤 것도 제조 활성 또는 작물에 대한 제조 선택성에 있어서 만족스러운 것은 없다.

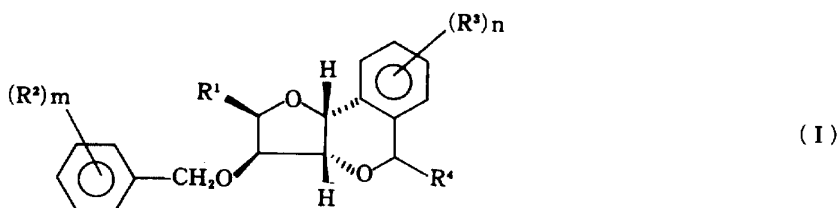
본 발명의 목적은 어떠한 조건하에서도 작물에는 해를 주지 않으나, 고산지 및 눈에 사용했을 때, 선택적인 제조 활성을 보이는 효과적인 화합물을 발견하는 것이다.

따라서, 본 발명은 벼에 대해서 충분히 선택적이다. 에키노클로아 종(Echinochloa sp.), 시페루스 디포르니스 엘(Cyperus difformis L), 모노코리아 비기날리스(Monichoria vaginalis) 및 로탈라 인디카(Rotala indica)와 같은 일년생 잡초 및 시르푸스 준코이데스(Scirpus juncooides)와 같은 다년생 잡초에 대해 높은 제조 활성을 보이는, 눈에 사용하는 제조제로서 탁월한 성능을 갖는 화합물을 발견하는 것을 과제로 한다.

또한, 본 발명은 토양 처리 또는 잎 처리에 의해, 디기타리아 아드센덴스(Digitalia adscendens), 스텔라리아 메디아(Stellaria media), 페르시카리아(Pericaria), 아마란투스 레트로플렉수스(Amaranthus retroflexus), 시페루스 이리아(Cyperus iria), 풀툴라카 올레라세아(Potulaca oleracea), 세네시오볼가리스(Senecio vulgaris), 케노포디움 알BUM(Chenopodium album), 시페루스 로툰두스(Cyperus rotundus), 칼리스테기아 자포니카(Calystegia japonica), 시기나 자포니카(Sagina japonica), 갈리움 아파린(Galium aparine), 알로페쿠루스 아에구알리스(Alopecurus aequalis), 포아 안누아(Poa annua), 카프셀라 부르사 파스토리스(Capsella bursa pastoris), 세타리아 비리디스(Setaria viridis) 등에 효과적인 눈의 제조제로서 뿐만 아니라, 고산지 및 다른 비경작지에서의 제조제로서 효과적인 화합물을 발견하는 것을 다른 과제로 한다.

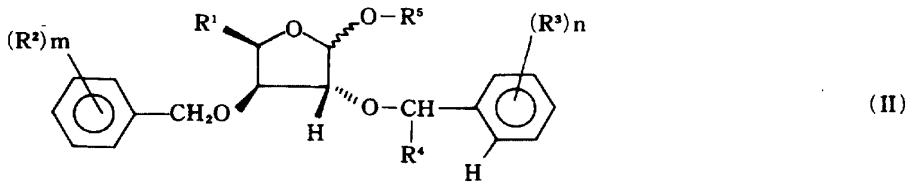
전술한 목적을 성취하기 위해서, 본 발명자들은 푸로벤조피란 화합물의 존재하는 제조 활성에 대해 연구 하였으나, 이들중 어느것도 상기 목적을 만족하지 못했다. 연속하여, 본 발명자들은 수많은 신규의 푸로벤조피란 화합물을 합성하고, 다양한 방법으로 그들의 제조 활성을 연구하였다. 그 결과로서, 본 발명자들은 눈에서의 제조제로서 뿐만 아니라, 고산지 및 비경작지에서의 제조제로서 유효한 화합물을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

즉, 본 발명은 하기 일반식(I)로 나타난 푸로벤조피란 유도체, 그의 제조 방법, 활성 성분으로서 하나 이상의 이 화합물을 함유하는 제조제 및 일반식(I)의 화합물의 중간체이고, 하기 일반식(II)을 갖는 치환된 테트라히드로푸란 유도체에 관한 것이다.



[상기식에서, R¹ 은 저급 알킬기, R² 는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 할로겐 원자 또는 할로겐 원자로 치환된 저급 알킬기이고, R³ 는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환된 저급 알킬기, 페녹시기 또는 벤질옥시기이고, R⁴ 은 수소 원자 또는 저급 알킬기이고, m 및 n은 0내지 4의 정

수이고, 각 R^2 는 m 이 2~4일 때, 다를 수 있고, 각 R^3 은 n 이 2~4일 때, 다를 수 있다.]



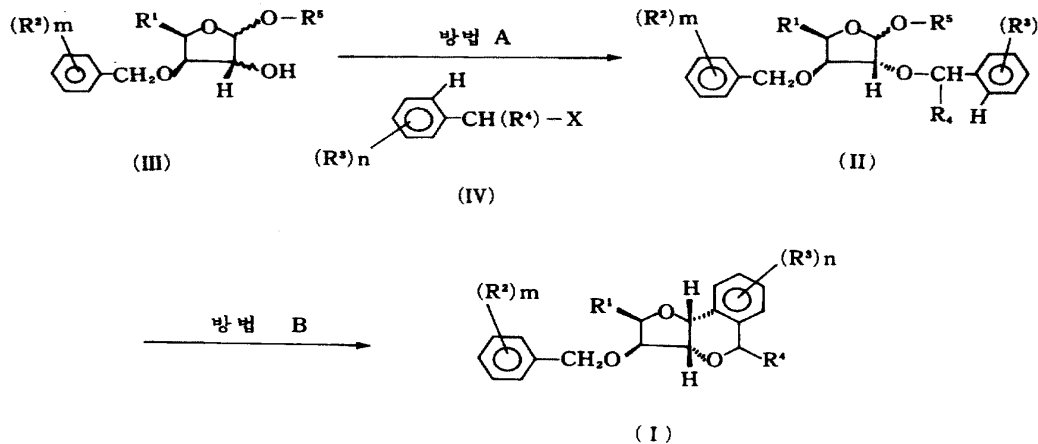
[식중에서 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , m 및 n 은 전술한 의미를 갖고, R^5 은 저급 알킬기 또는 저급 아실기이다.]

본 발명에 따른 일반식 (I)의 화합물은 각각 푸로벤조피란 고리를 갖고, 후술할 시험예에서 명백하게 나타나는 바와 같이 높은 제초 활성 미치 선택성을 나타내는 신규한 화합물이다. 만약 눈에 사용하면, 본 발명의 화합물은 벼 식물체에 대해 충분한 선택성을 나타내고, 에키노클로아 오리지콜라(Echinochloa oryzicola), 모노코리아 바기날리스, 시르푸스, 준코이데스 및 린데르니아 픽시다리아(Lindernia pyxidaria)와 같은 주요 잡초에 대해 높은 제초 효과를 갖는다. 또한, 고산지에 사용하면, 본 발명의 화합물은 콩 및 목화과 같은 작물에 대해서 충분한 선택성을 보이고, 에키노클로아 종, 디기타리아 아드센데우스, 세타리아 비리디스, 스텔라리아 메디아 및 아마란투스 레트로플렉수스와 같은 주요 잡초에 대해 높은 제초 활성을 보인다.

따라서, 본 발명의 화합물은 논 및 고산지에서 효과적으로 사용될 수 있는 제초제로서 사용될 수 있다.

본 발명의 화합물에서, 저급 알킬기는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내고, 저급 알콕시기는 탄소수 1 내지 4의 알콕시기를 나타내고, 저급 아실기는 탄소수 1 내지 4의 아실기를 나타내고, 할로겐 원자는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 나타낸다.

본 발명에 따른 일반식 (I)의 화합물은 신규한 화합물이고, 반응이 하기와 같이 일어나는, 일반식 (II)의 신규한 테트라히드로푸란 유도체의 분자내 고리화 반응에 의해 제조된다 :



(식중에서, X는 할로겐 원자와 같은 반응성 잔기 및 에스테르 잔기를 나타낸다.)

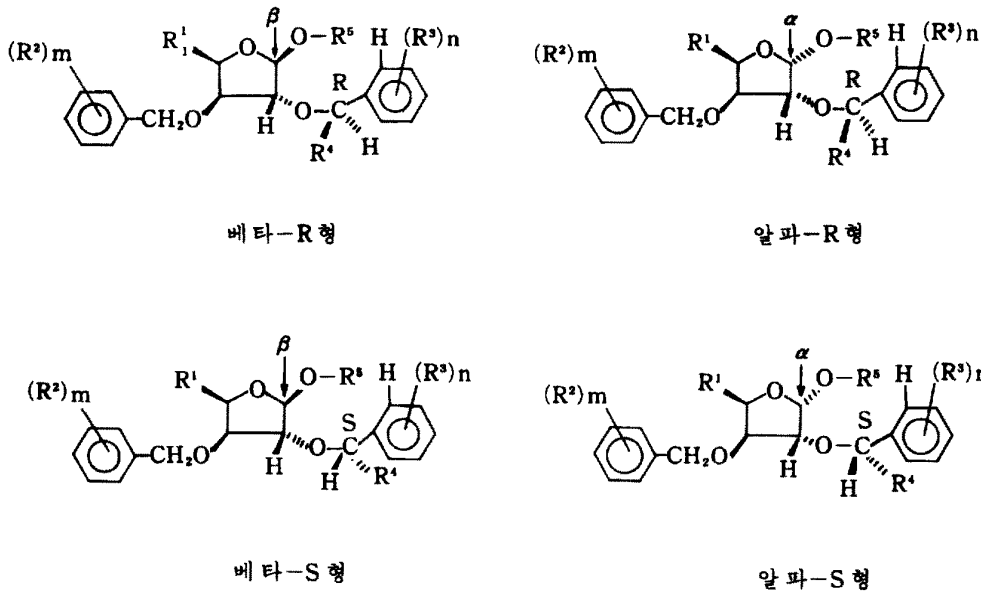
일반식(III)의 화합물이고, 문헌(J. Org. Chem., 50, 4786(1985)) 및 미합중국 특허 제4,543,785호에 기재된 방법에 따라 쉽게 합성할 수 있다. 일반적으로 이 화합물은 알파 및 베타형의 혼합물로서 수득된다; 혼합물은 예를 들어 실리카 겔 크로마토그래피로 이성질체로 분리할 수 있고, 이 이성질체를 후속 반응에 사용할 수 있다.

일반식(II)의 화합물은 일반식(III)의 화합물(식중, R_1 , R_2 및 m 은 전술한 것과 같은 의미를 갖고고, R_5 은 저급 알킬기 또는 저급 아실기이다.)을 n -헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 디에틸 에테르, 디옥산, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 디메틸 술폰, 클로로벤젠, 염화 메틸렌, 클로로포름, 메틸 에틸 케톤, 아세톤 또는 아세토니트릴과 같은 불활성 용매내에서, 탄산 칼륨, 탄산 나트륨, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수소화 나트륨 또는 소듐 아미드와 같은 무기 염기를 사용하여 일반식(IV)의 치환된 벤질 유도체 (식중에서, R^3 , R^4 및 n 은 전술한 것과 같은 의미를 갖고, X는 할로겐 원자 또는 에스테르 잔기와 같은 반응성 잔기이다.) 동량 또는 약간 과량과 반응시키는 방법 A를 통해 수득할 수 있다. 또한, 벤젠 또는 톨루엔과 같은 유기 용매 및 물의 이중계 내에서 사차 암모늄 염 또는 인산염과 같은 상 전달 효소의 존재 하에서 반응을 수행할 수 있다. 반응 온도는 -30°C 내지 사용 용매의 비등점 사이나, 실온 내지 60°C 의 온도가 유리하다. 반응 종결후, 수득한 생성물을 통상의 방법으로 처리하고, 목적 화합물을 재결정 또는 컬럼 크로마토그래피로 정제할 수 있다. 또한, 일반식(II)의 화합물(식중, R^5 은 알킬기이다.)은 통상 공지된 방법(즉, Chem. Ind., 27, 547, 1968)에 따라, 일반식(II)의 화합물(식중, R^5 은 알킬기이다.)로부터 쉽게 합성될 수 있다.

R^4 가 수소 원자일 때, 상기에서 수득한 일반식(II)의 화합물 각각은 출발 화합물 즉, 일반식(III)의 화합물과 비율이 거의 같은, 알파 및 베타 아노머(anomer)의 두개의 이성질체의 혼합물이다. 실리카 겔 크로마토그래피 등에 의해 이들 각각으로부터 이들 이성질체를 분리할 수 있고, 생성된 화합물을 후속 반응에 사용할 수 있다. R^4 가 저급 알킬기일 때, 네가지 유형의 부분 일체 이성질체가 하기 반응도식에서 나타난

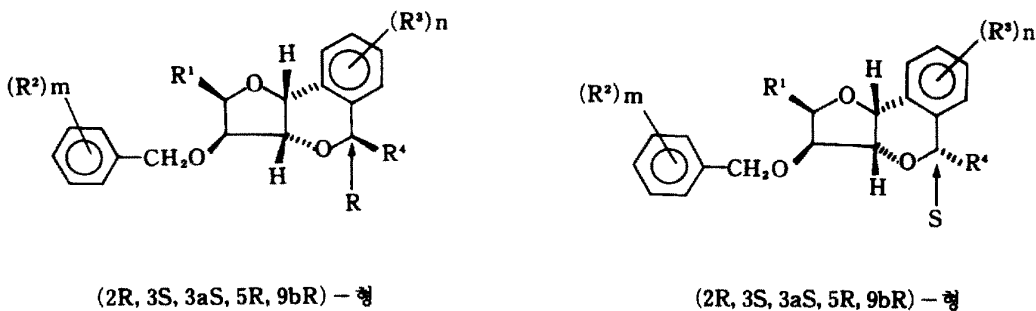
바와같이 수득된다. 이들 화합물중에서, 실리카겔 크로마토그래피 등으로 알파 및 베타 아노머를 분리할 수 있고, 분리후, 생성된 화합물을 연속 반응에 사용할 수 있다.

[R⁴가 저급 알킬기일 때, 일반식(11)의 이성질체의 입체 배위]



본 발명에 따른 일반식(1)의 화합물은 n-헥산, 니트로벤젠, 클로로벤젠, 염화 메틸렌, 클로로포름, 사염화탄소, 1, 2-디클로로에탄, 이황화탄소 또는 아세트니트릴과 같은 불활성 용매내에서, 사염화 주석, 사염화 티탄, 염화 알루미늄, 염화 철(III) 또는 보론 트리플루오라이드-디에틸 에테르 착물과 같은 루이스 산, 황산, 질산, 염산, 클로로 술폰산, 인산과 같은 무기산 또는 벤젠술폰산 또는 트리플루오로메탄술폰산과 같은 유기산의 존재하에서 일반식(11)의 화합물을 분자내 고리화 반응시키는 방법 B를 통해 수득할 수 있다. 반응 온도는 -70°C 내지 사용 용매의 비등점 사이이나, 보다 낮은 범위의 온도가 반응에 유리하고, 따라서, -70°C 내지 30°C의 온도가 바람직하다. 반응 종결후, 수득한 생성물을 통상의 방법으로 처리하고, 목적 화합물을 재결정 또는 컬럼 크로마토그래피로 정제할 수 있다. R⁴가 수소 원자일 때, 상기에서 수득한 일반식(1)의 화합물은 단일 광학 이성질체이고, R⁴가 알킬기일 때, 하기 배위를 갖는 두가지 형태의 부분 입체 이성질체의 혼합물로서 수득된다 :

[R⁴가 저급 알킬기일 때, 일반식(1)의 이성질체의 입체 배위]



이 부분 입체 이성질체는 실리카 겔 크로마토그래피 등으로 분리될 수 있다. 시험예에서 보는 바와 같이, 두 화합물은 높은 제조 활성을 갖는다. 따라서, 본 발명은 전술한 일반식의 부분 입체 이성질체도 포함한다.

일반식(1) 및 (11)의 화합물의 입체 배위에 있어서, R⁴가 수소 원자일 때, 및 R⁴가 저급 알킬기일 때의 방법 즉, 본 발명에 따른 이성질체의 형성 반응은 하기와 같이 요약될 수 있다 :

[R⁴가 수소 원자인 경우의 방법]

일반식(11)의 알파 형태, 베타 형태 또는 그의 혼합물

↓ 단계 (B)

일반식(1) : (2R, 3S, 3aS, 9bR)-형

[R⁴가 저급 알킬기인 경우의 방법]

일반식(11)의 네가지 이성질체 혼합물 :

베타-R형, 베타-S형, 알파-R형 및 알파-S형

↓ 단계 (B)

부분 이성질체 혼합물 :

일반식(I)의 (2R, 3S, 3aS, 5R, 9bR)형 및 (2R, 3S, 3aS, 5S, 9bR) 형

일반식(II)의 베타-R형, 알파-R형 또는 그의 혼합물

↓ 단계 (B)

일반식(I)의 (2R, 3S, 3aS, 5R, 9bR) 형

일반식(II)의 베타-S형, 알파-S형 또는 그의 혼합물

↓ 단계 (B)

일반식(I)의 (2R, 3S, 3aS, 5R, 9bR) 형

R^4 가 저급 알킬기인 경우, 일반적으로 전술한 바와 같이 두가지 유형의 부분 입체 이성질체가 수득되나, 또한, 일반식(II)의 광학 활성 화합물을 사용하여 단일 광학 이성질체를 수득할 수 있다. 일반식(II)의 광학 활성 화합물은 예를들어 일반식(IV)의 광학 활성 화합물을 단계 (A)에서 반응시켜 수득할 수 있다.

본 발명의 실시예에서, R^4 가 저급 알킬기인 경우, 일반식(II)의 화합물의 네가지 이성질체의 혼합물 또는 그의 혼합물로부터 분리한 알파 또는 베타 아노머를 반응에 사용할 수 있다. 상기에서 수득한 두개의 부분 입체 이성질체를 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용매 : n-헥산/에틸 아세테이트)로 분리하고 : 처음으로 용출된 부분 입체 이성질체 및 후속 용출된 부분 입체 이성질체를 각각 일반식(I)-A의 화합물 및 일반식(I)-B의 화합물로 표시한다. 본 발명의 화합물의 1H -NMR을 표 3에 나타낸다. 위치 5의 양성자의 속성을 기초로 하여 부분 입체 이성질체(일반식(I)-A 및 (I)-B의 화합물)를 분류할 수 있다. 예를 들어, R^4 가 메틸기일 때, 위치 5의 양성자의 일반식(I)-A의 화합물 및 일반식(I)-B의 화합물의 4.6ppm 및 5.0ppm 근처에서 각각 관측된다. 부분 입체 이성질체 모두(일반식(I)-A 및 (I)-B의 화합물)는 전술한 제조 활성을 가지고 있다. 이 화합물의 보다 상세한 비교예(시형예 5)는 일반식(I)-A의 화합물의 부분 입체 이성질체는 높은 제조 활성을 가짐을 보여준다.

본 발명의 일반식(I)의 화합물은 벼에 대해서는 충분히 무해하나, 에키노콜로아 종, 시페루스 디포르니스 엘, 모노코리아 바기날리스 및 로탈라인디카와 같은 일년생 잡초 및 시트루스 준코이데스와 같은 다년생 잡초에 대해 높은 제조 활성을 나타내는, 논에 사용하기 위한 제초제로서 탁월한 효능을 가진다. 또한, 이 화합물은 토양처리 또는 잎 처리에 의해, 논에 사용하는 제초제로서 뿐만 아니라, 고산지 및 다른 비경작지 사용하는 제초제로서 효과적이고, 상기 제초제는 콩, 목화, 사탕무, 옥수수, 사탕수수, 보리, 밀, 귀리 및 호밀과 같은 작물에 대해 충분한 선택성을 갖고, 디기타리아 아드센데우스, 스텔라리아 메디아, 페르사카리아, 아미란투스 레트로플렉수스, 시페루스 이리아, 풀툴라카 올레라세아, 세네시오 불가리스, 케노포디움 알BUM, 시페루스 로툰두스, 칼리스테기아 자포니카, 사기나 자포니카, 갈라움 아파린 알로 페쿠루사, 아에구알리스, 포아 아누아, 카프셀라 브루사, 파스토리스, 세타리아 비리디스 등에 대해 제조 효과를 갖는다.

본 발명의 일반식(I)의 화합물을 그의 순수한 형태로 처리 식물에 사용할 수도 있으나, 일반적으로 불활성 액체 또는 고체와 혼합하고, 분말, 과립, 수화 분말, 유제 및 유동성 제제와 같은 통상의 제제의 형태로 사용할 수 있다. 필요하다면, 제제화를 용이하게 하기 위해 보조제를 가할 수 있다.

담체로서는, 특별한 제한이 없고, 통상적으로 농업 및 원예 제형으로 사용되는 임의의 고체 또는 액체 담체가 사용될 수 있다. 고체 담체의 예로는 점토, 탈크, 벤토나이트, 탄산 칼슘, 규조토 및 화이트 탄소와 같은 무기질 분말, 콩 분말 및 전분과 같은 식물 분말, 폴리비닐 알코올 및 폴리알킬렌 글리콜과 같은 중합체, 우레아 및 왁스를 포함한다. 액체 담체의 예로는 다양한 오일, 다양한 유기 용매 및 물을 포함한다.

보조제로서, 농업적 및 원예적 제형에 통상적으로 사용되는 계면 활성제, 결합제, 안정화제 등을 단독으로 또는 필요하다면 혼합하여 사용할 수 있다. 몇몇 경우에, 공업용 살균제 또는 살진균제를 가할 수 있다.

계면 활성제로서, 비이온성, 음이온성, 양이온성 또는 양성 계면 활성제가 편리하게 사용된다. 바람직한 예로는 알킬페놀, 고급 알코올, 알킬나프톨, 고급 지방산, 지방산 에스테르, 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드가 디알킬포스포릭 아민 등과 중합된 중합체, 알킬황산 에스테르 염(즉, 소듐 라우릴 술페이트), 알킬술포네이트(즉, 소듐 2-에틸헥센술포네이트), 및 아릴술포네이트(즉, 리그닌 소듐 술포네이트 및 소듐 도데실벤젠 술포네이트)가 있다.

본 발명에 다른 제초제내의 일반식(I)의 화합물의 농도는 제제 형태에 따라 다양하나, 일반적으로 분말의 경우 1~20중량%, 수화 분말의 경우 20~60중량%, 과립의 경우 1~30중량%, 유제의 경우 1~50중량%, 유동 제제의 경우 10~50중량% 및 건조 유동성 제제의 경우 20~90중량%이다. 보조제의 농도는 0~80중량%이고, 담체의 농도는 활성 성분의 양 및 보조제의 양을 총량 즉 100중량%로부터 공제하여 계산한다.

본 발명에 따른 제초제는 담수 토양 처리, 통상의 토양 처리, 혼합상 토양 처리 및 줄기 및 잎의 분무와 같은 임의의 처리 방법에 효과적이다. 적절한 처리량은 활성 성분 0.01kg/hr 내지 10kg/ha로 매우 다양하나, 표준 사용량은 0.05 내지 5kg/ha의 범위 바람직하다.

본 발명에 따른 제초제는 하나이상의 다른 제초제 : 살충제, 식물 성장조절제, 토양 개선제 또는 비료와 같은 농업적 화합 물질과 혼합하여 사용할 수 있고, 혼합 제제 제제화와 결합할 수 있어, 때로는 상승 작

용을 나타낼 수 있다. 이와 관련하여, 다른 제조제와의 혼합물로 사용하는 것이 특히 유익하다.

다른 제조제의 예로는 페녹시아세탄산 제조제, 벤조산 제조제, 염소화 카르복실산 제조제, 카르바메이트 제조제, 우레아 제조제, 술폰일우레아 제조제, 아마이드 제조제, 헤테로 고리 제조제(즉, 트리아진 제조제 및 디아진 제조제), 페놀 제조제, 디페닐 에테르 제조제, 디피리딘 제조제, 디니트로아닐린 제조제, 유기 인산 에스테르 제조제, 인 함유 아미노산 제조제, 이미다졸리딘 제조제, 피리딘 제조제, 퀴놀린 제조제, 술폰아미드 제조제, 시클로헥산은 제조제, 다른 유기 제조제 및 무기 제조제를 포함한다.

본 발명은 하기 실시예로 보다 상술한다.

먼저, 일반식(III)의 화합물의 제조 방법을 참고예로서 나타낸다.

[참고예 1]

메틸 5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-D-크실로푸라노시드의 제조 :

메탄올(300ml)에 5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-1, 2-0-이소프로필리덴-5-C-메틸-알파-D-크실로푸라노스 70.97g을 용해시킨 다음, p-톨루엔술폰산 0.5g을 가하고, 혼합물을 가열하면서 10시간 동안 환류시켰다. 공기 냉각후, 반응 용액을 탄산수소 나트륨 수용액으로 중화시킨 다음, 용매를 감압하에 증발시켰다. 생성된 물질을 물에 가하고, 에테르/에틸 아세테이트(1 : 1) 혼합 용매로 추출하였다. 유기상을 물로 세척한 다음, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 감압하에 용매를 증발시켜 유성 생성물을 수득하였다. 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개용매 : n-헥산 : 메틸=3 : 1)로 정제하고 목적 화합물 64.21g을 알파 및 베타 형의 아노머 혼합물로서 수득하였다. (수율 : 99.2%)

[참고예 2]

메틸-5-데옥시-3-0-(2-메틸벤젠)-D-크실로푸라노시드의 제조 :

메탄올 (100ml)에 5-데옥시-3-0-(2-메틸벤젠)-1, 2-0-이소프로필리덴-알파-D-크실로푸라노스 10.68g을 용해시킨 다음, p-톨루엔 술폰산 0.5g을 거기에 가하고, 혼합물을 가열하면서 10시간 동안 환류시켰다. 공기 냉각후, 반응 혼합물을 참고예 1과 같은 방법으로 처리하고, 목적 화합물 9.25g을 알파 및 베타형 아노머 혼합물로서 수득하였다. (수율 : 95.6%)

이어서, 본 발명의 일반식(II) 및 일반식(I)의 화합물의 제조를 실시예로서 나타낸다.

[실시예 1]

(2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-에틸-3-(2-플루오로벤질옥시)-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란(일반식(I)의 화합물 제1번)의 제조 :

1) 메틸 2-0-벤질-5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-D-크실로푸라노시드(일반식(II)의 화합물 제 1, 2 및 3번)의 제조 :

참고예 1에서 수득한 메틸 5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-D-크실로푸라노시드 25.0g을 테트라히드로푸란 200ml에 용해시키고, 교반하면서 오일 수소화 나트륨(40% 액체 파라핀 함유) 4.44g을 적가하였다. 테트라부틸암모늄 요오다이드 1.0g 및 벤질브로마이드 18.98g을 가한 다음, 생성된 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반하였다. 용매를 감압하에 증발시키고, 상기 수득한 조 생성물을 물에 가하고 에테르로 추출하였다. 유기상을 철저히 세척한 다음, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 증발시켜 유성 생성물을 수득하였다. 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용매 : n-헥산 : 에틸 에세테이트=10 : 1)로 정제하고, 목적 화합물 30.4g을 알파 및 베타형의 아노머 혼합물로서 수득하였다.(수율 : 91.2%)

상기 수득한 알파 및 베타형의 아노머 혼합물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용액 : n-헥산 : 에틸 아세테이트=15 : 1)로 더 정제하여 알파형 및 베타형 분획으로 분리하였다.

2) (2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-에틸-3-(2-플루오로벤질옥시)-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란의 제조 :

디클로로메탄 20ml에 1)에 수득한 메틸-2-0-벤질-5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-D-크실로푸라노시드(알파 및 베타형의 혼합물) 3.04g을 용해시키고, 빙냉하 보존 트리플루오라이드-D-에틸 에테르 착물 3.59g을 가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반한 다음, 얼음이 든 탄산수소 나트륨 포화 수용액에 붓는다. 유기상을 물로 철저히 세척한 다음, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 증발시켜 유성 생성물을 수득하였다. 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용매 : n-헥산 : 에틸 아세테이트=5 : 1)로 정제하여 목적 화합물 2.39g을 수득하였다.(수율 : 86.4%)

[실시예 2]

(2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-에틸-3-(2-플루오로벤질옥시)-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란(일반식(I)의 화합물 제1번)의 제조 :

1) 1-0-아세틸-2-0-벤질-5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-D-크실로푸라노시드(일반식(II)의 화합물 제26번)의 제조 :

실시예 1-1)에서 수득한 메틸 2-0-벤질-5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-D-크실로푸라노시드 4.00g을 아세트산 15ml 및 아세트산 무수물 3.5ml에 용해시키고, 농축 황산 0.75ml을 빙냉하에 가하였다. 실온에서 12시간 동안 교반한 다음, 혼합물을 빙수에 붓고, 클로로포름으로 추출하였다. 유기상을 물, 탄산수소 나트륨 포화 수용액 및 포화 염수로 세척한 다음, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 증발시키고 유성 생성물을 수득하였다. 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용매 : n-헥산 : 에틸 아세테이트=3 : 1)로 정제하여 목적 화합물 3.43g을 알파 및 베타형 아노머 혼합물로서 수득하였다.(수율 : 79.6%)

2) (2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-에틸-3-(2-플루오로벤질옥시)-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란의 제조

1)에서 수득한 1-0-아세틸-2-0-벤질 -5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-0-크실로푸라노시드 1.94g을 디클로로메탄 20ml에 용해시키고, 보론 트리플루오로아디-디에틸 에테르 착물 2.13g을 냉각하에 가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반한 다음, 얼음이 든 탄산수소 나트륨 포화 수용액에 부었다. 유기상을 물로 철저히 세척한 다음, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 증발시켜 유성 생성물을 수득하였다. 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용매 : n-헥산 : 에틸 아세테이트=5 : 1)로 정제하여 목적 화합물 1.51g을 수득하였다.(수율 : 92.3%)

[실시예 3]

(2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-에틸-3-(2-플루오로벤질옥시)-6-메틸-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로)-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란(일반식(1))의 화합물 제2번)의 제조 :

1) 메틸 5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-2-0-(2-메틸벤질)-D-크실로푸라노시드(일반식(11))의 화합물 제4번)의 제조 :

참고예 1에서 수득한 메틸 5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-0-크실로푸라노시드 2.5g을 디메틸포름아미드 15ml에 용해시키고, 수산화 나트륨 0.44g을 교반하면서 가하였다. 2-메틸벤질 브로마이드 1.95g을 거기에 가한 다음, 생성된 혼합물을 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 실시예 1-1)에 기재된 것과 동일한 방법으로 수득한 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용매 : n-헥산 : 에틸 아세테이트=10 : 1)로 정제하여 목적 화합물 3.22g을 알파 및 베타형의 아노머 혼합물로서 수득하였다. (수율 : 93.0%)

2) (2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-에틸-3-(2-플루오로벤질옥시)-6-메틸-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란의 제조 :

1)에서 수득한 메틸 5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-2-0-(2-메틸벤질)-D-크실로푸라노시드 1.02g을 클로로포름 12ml에 용해시키고, 방냉하에 티탄 테트라클로라이드 8.17ml(1.0M 디클로로메탄 용액)을 가하였다. 생성 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반한 다음, 얼음이 든 탄산수소 나트륨 포화 수용액에 부었다. 유기상을 물로 철저히 세척한 다음, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 증발시켜 유성 생성물을 수득하였다. 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용매 : n-헥산 : 에틸 아세테이트=5 : 1)로 정제하여 목적 화합물 0.66g을 수득하였다. (수율 : 71.0%)

[실시예 4]

(2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-에틸-3-(2-플루오로벤질옥시)-7-메틸-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란(일반식(1))의 화합물 제3번)의 제조 :

1) 메틸 5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-2-0-(3-메틸벤질)-D-크실로푸라노시드(일반식(11))의 화합물 제5, 6번 및 7번)의 제조 :

참고예 1에서 수득한 메틸 5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-0-크실로푸라노시드 2.5g을 테트라히드로푸란 20ml에 용해시키고, 오일 수소화 나트륨(40% 액체 파라핀 함유) 0.44g을 교반하면서 적가하였다. 테트라부틸암모늄 요오다이드 0.1g 및 3-메틸 벤질 브로마이드 1.95g을 거기에 다음, 생성된 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 실시예 1-1)에 기재된 것과 동일한 방법으로 수득한 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용매 : n-헥산 : 에틸 아세테이트=10 : 1)로 정제하여 목적 화합물 3.13g을 알파 및 베타형의 아노머 혼합물로서 수득하였다.(수율 : 90.5%)

알파 및 베타형의 아노머 혼합물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용매 : n-헥산 : 에틸 아세테이트 = 15 : 1)로 더 정제하여 알파 및 베타형으로 분리하였다.

2) (2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-에틸-3-(2-플루오로벤질옥시)-7-메틸-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란의 제조 :

1)에서 수득한 메틸 5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-2-0-(3-메틸벤질)-D-크실로푸라노시드(알파 및 베타형의 혼합물) 0.62g을 아세토니트릴 10ml에 용해시키고, 방냉하에 사염화 주석(1.0M 디클로로메탄 용액) 4.97ml을 가하였다. 생성 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반한 다음, 얼음이 든 탄산수소 나트륨 포화 수용액에 부었다. 유기상을 물로 철저히 세척한 다음, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 증발시켜, 유성 생성물을 수득하였다. 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용매 : n-헥산 : 에틸 아세테이트=5 : 1)로 정제하여 목적 화합물 0.39g을 수득하였다.(수율 : 68.4%)

[실시예 5]

(2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-에틸-3-(2-플루오로벤질옥시)-8-메틸-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란(일반식(1))의 화합물 제4번)의 제조 :

1) 메틸 5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-2-0-(4-메틸벤질)-D-크실로푸라노시드(일반식(11))의 화합물 제8, 9번 및 10번)의 제조 :

참고예 1에서 수득한 메틸 5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-0-크실로푸라노시드 2.5g을 테트라히드로푸란 20ml에 용해시키고, 오일 수소화 나트륨(40% 액체 파라핀 함유) 0.44g을 교반하면서 적가하였다. 테트라부틸암모늄 요오다이드 0.1g 및 4-메틸벤질 브로마이드 1.95g을 거기에 가한 다음, 생성된 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 실시예 1-1)에 기재된 것과 같은 동일한 방법으로 수득한 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용매 : n-헥산 : 에틸 아세테이트=10 : 1)로 정제하여 목적 화합물 3.19g을 알파 및 베타형 아노머 혼합물로서 수득하였다. (수율 : 92.0%)

알파 및 베타형 아노머 혼합물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용액 : n-헥산 : 에틸 사세테이트=15 : 1)로 더 정제하여, 알파 및 베타형으로 분리하였다.

2) (2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-에틸-3-(2-플루오로벤질옥시)-8-메틸-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란의 제조 :

1)에서 수득한 메틸 5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-2-0(4-메틸벤질)-D-크실로푸라노시드 0.51g을 1, 2-디클로로에탄 10ml에 용해시키고, 염화 알루미늄 0.55g을 빙냉하에서 가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반한 다음, 얼음이 든 탄산 수소 나트륨 포화 수용액에 부었다. 유기상을 물로 철저히 세척한 다음, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 증발시키고, 유성 조 생성물을 수득하였다. 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용액 : n-헥산 : 에틸 아세테이트=5 : 1)로 정제하여 목적 화합물 0.40g을 수득하였다.(수율 : 85.1%)

[실시예 6]

(2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-에틸-3-(2-플루오로벤질옥시)-5-메틸-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란(일반식(1)의 화합물 제8-A 및 제8-B번)의 제조 :

1) 메틸 5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-2-0-(1-페닐에틸)-D-크실로푸라노시드(일반식(11)의 화합물 제20번)의 제조 :

참고예 1에서 수득한 메틸 5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-D-크실로푸라노시드, 3.00g 및 알파-페닐에틸 브로마이드 4.52g을, N,N-디메틸포름아미드 40ml에 용해시키고, 오일 수소화 나트륨(40% 액체 파라핀 함유) 1.11g을 질소 흐름하에서 교반하면서 적가한 다음, 혼합물을 60°C에서 2시간동안 교반하였다. 반응 혼합물을 빈수에 붓고, 희석 염산으로 중화시킨 다음, 혼합 용매 즉, n-헥산 : 에틸 아세테이트=9 : 1(v/v)로 추출하였다. 유기상을 물 및 탄산 수소 나트륨 포화 수용액으로 철저히 세척한 다음, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 증발시키고, 생성된 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용매 : n-헥산 : 에틸 아세테이트=9 : 1)로 정제하여 목적 화합물 3.55g을 네 종류의 부분 입체 이성질체의 혼합물로서 수득하였다. (수율 : 85.3%)

2)(2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-에틸-3-(2-플루오로벤질옥시)-5-메틸-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란의 제조 :

1)에서 수득한 메틸 5-데옥시-3-0-(2-플루오로벤질)-5-C-메틸-2-0-(1-페닐에틸)-D-크실로푸라노시드 2.60g을 디클로로에탄 30ml에 용해시키고, 보론 트리플루오라이드-디에틸 에테르 착물 2.95g을 교반하면서, -50°C에서 적가하였다. 생성된 혼합물을 실온으로 가온하고, 2시간 동안 교반한 다음, 얼음이 든 탄산 수소 나트륨 포화 수용액에 부었다. 유기상을 물로 철저히 세척한 다음 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 증발시켜 유성 생성물을 수득하였다. 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용매 : n-헥산 : 에틸 아세테이트=20 : 1)로 정제하여 목적 화합물 8-A 1.08g(수율 : 45.5%) 및 8-B 0.98(수율 : 41.2%)을 수득하였다.

[실시예 7]

(2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-메틸-3-(2-메틸벤질옥시)-7-메톡시-3, 3a, 5, 9b -테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란(일반식(1)의 화합물 제20번) 및 (2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-메틸-3-(2-메틸벤질옥시)-9-메톡시-3, 3a, 5, 9b -테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란(일반식(1)의 화합물 제21번)의 제조 :

1) 메틸 5-데옥시-2-0-(3-메톡시벤질)-3-0-(2-메틸벤질)-알파-D-크실로푸라노시드(일반식(11)의 화합물 제27번)의 제조 :

참고예 2에서 수득한 메틸 5-데옥시-3-0-(2-메틸벤질)-알파 D-크실로푸라노시드 1.0g을 테트라히드로푸란 20ml에 용해시키고, 오일 수소화 나트륨(40% 액체 파라핀 함유) 0.17g을 교반하면서 적가하였다. 테트라부틸암모늄 요오다이드 0.1g 및 m-메톡시벤질 클로라이드 0.68g을 거기에 가하고, 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반하였다. 용매를 감압하에 증발시키고, 상기 수득한 조 생성물을 물에 가하고, 에테르로 추출하였다. 유기상을 물로 철저히 세척한 다음, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 증발시킨 다음, 유성 조 생성물을 수득하였다. 이 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용매 : n-헥산 : 에틸 아세테이트=10 : 1)로 정제하여 목적 화합물 1.2g을 수득하였다.(수율 : 81.2%)

2) (2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-메틸-3-(2-메틸렌질옥시)-7-메톡시-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3,2-c][2] 벤조피란 및 (2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-메틸-3-(2-메틸벤질옥시)-9-메톡시-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3,2-c][2] 벤조피란의 제조 :

1)에서 수득한 메틸 2-0-(3-메톡시벤질)-5-데옥시-3-0-(2-메틸벤질)-알파-D-크실로푸라노시드 0.85g을 디클로로에탄 50ml에 용해시키고, 보론 트리플루오라이드-디에틸 에테르 착물 0.70g을 빙냉하에서 가하였다. 생성 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반한 다음, 얼음이 든 탄산 수소 나트륨 포화 수용액에 부었다. 유기상을 물로 철저히 세척한 다음, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 증발시켜 유성 생성물을 수득하였다. 이 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용액 : n-헥산 : 에틸 아세테이트=5 : 1)로 정제하여 목적 화합물인 화합물 제20번 0.42g(수율 : 52.5%) 및 화합물 제21번 0.13g(수율 : 16.3%)을 수득하였다.

[실시예 8]

(2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-에틸-3-(2-메틸벤질옥시)-5-메틸-7-메톡시-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란(일반식(1)의 화합물 제49-A 및 49-B번) 및 (2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-에틸-3-(2-메틸벤질옥시)-5-메틸-9-메톡시-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란(일반식(1)의 화합물 제50-A 및 50-B번)의 제조 :

1) 메틸 5-데옥시-3-0-(2-메틸벤질)-5-C-메틸-2-0-{1-(3-메톡시페닐)에틸}-베타-D-크실로푸라노시드(일반식(11)의 화합물 제36번)의 제조 :

참고예 1에 기재된 것과 동일한 방법으로 수득한 메틸-5-데옥시-3-0-(2-메틸벤질)-5-C-메틸-베타-D-크실

로푸라노시드 7.96g 및 알파-(3-메톡시페닐)에틸 브로마이드 16.0g을 N,N-디메틸포름아미드 100ml에 용해시키고, 오일 수소화 나트륨 (40% 액체 파라핀 함유) 3.60g을 질소 흐름하에서 교반하면서 가하였다. 첨가 종결후, 혼합물을 50℃에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 빙수에 붓고, 희석염산을 중화시킨 다음, 혼합 용매 즉, n-헥산 : 에틸 아세테이트=9 : 1(v/v)로 추출하였다. 유기상을 물 및 탄산 수소 나트륨 포화 수용액으로 철저히 세척한 다음, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 증발시키고, 생성된 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(전개 용매 : n-헥산 : 에틸 아세테이트=8 : 1)로 정제하여 목적 화합물 5.50g을 두 종류의 부분 입체 이성질체의 혼합물로서 수득하였다.(수율 : 45.8%)

2) (2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-에틸-3-(2-메틸벤질옥시)-5-메틸-7-메톡시-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란 및 (2R, 3S, 3aS, 9bR)-2-에틸-3-(2-메틸벤질옥시)-5-메틸-9-메톡시-3, 3a, 5, 9b-테트라히드로-2H-푸로[3, 2-c][2] 벤조피란의 제조 :

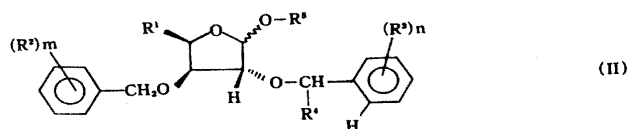
1)에서 수득한 메틸 5-데옥시-3-O-(2-메틸벤질)-5-C-메틸-2-O-{1-(3-메톡시페닐)에틸}-베타-D-크실로푸라노시드 5.30g을 디클로로메탄 100ml에 용해시키고, 보론 트리플루오라이드-디에틸에테르 착물 4.70g의 디클로로메탄 용액(20ml)을 교반하면서 -60℃에서 적가하였다. 생성 혼합물을 실온으로 2시간 동안 가온한 다음, 얼음이 든 탄산수소나트륨 포화수용액에 부었다. 유기상을 물로 철저히 세척한 다음, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 증발시켜 유성 생성물을 수득하였다. 이 조 생성물을 플래시 크로마토그래피(FC-40, 전개 용매 : n-헥산 : 에틸 아세테이트=6 : 1)로 정제하여, 목적 화합물인 49-A, 1.65g (수율 : 33.8%), 49-B 0.98g(수율 : 20.1%), 50-A 0.42g(수율 : 8.6%) 및 50-B 0.5g(수율 : 10.2%)을 수득하였다.

[실시에 9-63]

실시에 9-63에서, 일반식(1)의 화합물 제5-7번, 9-19번, 22-A-48-A번 및 51-68 B번을 실시에 1-8에 기재된 것과 동일한 방법으로 제조하였다. 이 실시예에서 제조된 일반식(1)의 화합물들의 구조는 표 1에 나타나고, 그의 물리적 특성은 표 2에 나타나고, 본 발명의 일반식(1)의 화합물의 물리적 특성을 표 3에 나타낸다.

[표 1]

일반식(II)의 화합물



화합물 번호	일반식 (II) 내의 치환기					관찰
	R ¹	(R ²) _m	(R ³) _n	R ⁴	R ⁵	
1	C ₂ H ₅	o-F	H	H	CH ₃	$\mu\beta$ 혼합물
2	C ₂ H ₅	o-F	H	H	CH ₃	α
3	C ₂ H ₅	o-F	H	H	CH ₃	β
4	C ₂ H ₅	o-F	o-CH ₃	H	CH ₃	$\alpha\beta$ 혼합물
5	C ₂ H ₅	o-F	m-CH ₃	H	CH ₃	$\alpha\beta$ 혼합물
6	C ₂ H ₅	o-F	m-CH ₃	H	CH ₃	α
7	C ₂ H ₅	o-F	m-CH ₃	H	CH ₃	β
8	C ₂ H ₅	o-F	p-CH ₃	H	CH ₃	$\alpha\beta$ 혼합물
9	C ₂ H ₅	o-F	p-CH ₃	H	CH ₃	α
10	C ₂ H ₅	o-F	p-CH ₃	H	CH ₃	β
11	C ₂ H ₅	o-F	m-OCH ₃	H	CH ₃	$\alpha\beta$ 혼합물
12	C ₂ H ₅	o-F	o-F	H	CH ₃	α
13	C ₂ H ₅	o-F	m-F	H	CH ₃	α
14	C ₂ H ₅	o-F	m-F	H	CH ₃	β
15	C ₂ H ₅	o-F	m-Cl	H	CH ₃	$\alpha\beta$ 혼합물
16	C ₂ H ₅	o-F	o-CH ₂ Br	H	CH ₃	$\alpha\beta$ 혼합물
17	C ₂ H ₅	o-F	m-OPh	H	CH ₃	$\alpha\beta$ 혼합물
18	C ₂ H ₅	o-F	2-CH ₃	H	CH ₃	$\alpha\beta$ 혼합물
19	C ₂ H ₅	o-F	4-CH ₃	H	CH ₃	$\alpha\beta$ 혼합물
20	C ₂ H ₅	o-F	H	CH ₃	CH ₃	$\alpha\beta$ 혼합물
21	C ₂ H ₅	o-Cl	m-CH ₃	H	CH ₃	$\alpha\beta$ 혼합물
22	C ₂ H ₅	o-Cl	m-OCH ₃	H	CH ₃	$\alpha\beta$ 혼합물
23	C ₂ H ₅	o-Cl	p-CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	$\alpha\beta$ 혼합물
24	CH ₃	o-F	H	H	CH ₃	α
25	CH ₃	o-F	H	CH ₃	CH ₃	$\alpha\beta$ 혼합물
26	C ₂ H ₅	o-F	H	H	COCH ₃	$\alpha\beta$ 혼합물
27	CH ₃	o-CH ₃	m-OCH ₃	H	CH ₃	α
28	C ₂ H ₅	o-F	m-Br	H	CH ₃	$\alpha\beta$ 혼합물
29	C ₂ H ₅	o-Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	β
30	C ₂ H ₅	o-F	o-CH ₃	CH ₃	CH ₃	β
31	C ₂ H ₅	o-F	m-OCH ₃	CH ₃	CH ₃	β
32	C ₂ H ₅	o-F	m-Cl	CH ₃	CH ₃	β
33	C ₂ H ₅	o-Cl	H	CH ₃	CH ₃	α
34	C ₂ H ₅	o-Cl	H	CH ₃	CH ₃	β
35	C ₂ H ₅	o-Cl	m-OCH ₃	CH ₃	CH ₃	α
36	C ₂ H ₅	o-CH ₃	m-OCH ₃	CH ₃	CH ₃	β

[표 2a]

일반식(II)의 화합물의 물리적 특성

화합물 번호	물리적 특성
	[NMR (40MHz, CDCl ₃) : δ ppm]
1	0.95(3H, t, J=7.3Hz), 1.57-1.73(2H, m), 3.41(3H, s), 3.95-4.16(3H, m), 4.54-4.71(4H, m), 4.82(1/2H, d, J=4.4Hz), 4.88(1/2H, d, J=2.2Hz), 7.00-7.43(9H, m)
2	0.95(3H, t, J=7.3Hz), 1.57-1.71(2H, m), 3.41(3H, s), 3.97-4.16(3H, m), 4.54-4.71(4H, m), 4.82(1H, d, J=4.4Hz), 7.00-7.40(9H, m)
3	0.95(3H, t, J=7.3Hz), 1.63-1.75(2H, m), 3.41(3H, s), 3.95-3.97(1H, m), 4.00(1H, d, J=2.2Hz), 4.02-4.10(1H, m), 4.55-4.67(4H, m), 4.88(1H, d, J=2.2Hz), 7.01-7.43(9H, m)
4	0.95(3H, t, J=7.3Hz), 1.57-1.71(2H, m), 2.33(3/2H, s), 2.38(3/2H, s), 3.41(3/2H, s), 3.42(3/2H, s), 3.94-4.15(3H, m), 4.51-4.70(4H, m), 4.85(1/2H, d, J=4.4Hz), 4.88(1/2H, d, J=2.2Hz), 6.99-7.43(8H, m)
5	0.95(3H, t, J=7.3Hz), 1.57-1.73(2H, m), 2.34(3/2H, s), 2.35(3/2H, s), 3.40(3/2H, s), 3.41(3/2H, s), 3.95-4.16(3H, m), 4.51-4.71(4H, m), 4.81(1/2H, d, J=4.4Hz), 4.88(1/2H, d, J=2.2Hz), 7.00-7.44(8H, m)
6	0.95(3H, t, J=7.3Hz), 1.57-1.69(2H, m), 2.34(3H, s), 3.40(3H, s), 3.96-4.16(3H, m), 4.53-4.71(4H, m), 4.81(1H, d, J=4.4Hz), 7.00-7.41(8H, m)
7	0.95(3H, t, J=7.3Hz), 1.59-1.74(2H, m), 2.35(3H, s), 3.41(3H, s), 3.95-4.10(3H, m), 4.51-4.68(4H, m), 4.88(1H, d, J=2.2Hz), 7.01-7.44(8H, m)
8	0.95(3H, t, J=7.3Hz), 1.54-1.72(2H, m), 2.34(3H, s), 3.40(3/2H, s), 3.41(3/2H, s), 3.93-4.15(3H, m), 4.50-4.69(4H, m), 4.80(1/2H, d, J=4.4Hz), 4.87(1/2H, d, J=2.2Hz), 7.00-7.43(8H, m)
9	0.94(3H, t, J=7.3Hz), 1.54-1.70(2H, m), 2.34(3H, s), 3.40(3H, s), 3.95-4.15(3H, m), 4.53-4.69(4H, m), 4.80(1H, d, J=4.4Hz), 7.00-7.40(8H, m)
10	0.95(3H, t, J=7.3Hz), 1.59-1.73(2H, m), 2.34(3H, s), 3.41(3H, s), 3.93-4.13(3H, m), 4.50-4.66(4H, m), 4.87(1H, d, J=2.2Hz), 7.01-7.43(8H, m)
11	0.95(3H, t, J=7.3Hz), 1.66-1.71(2H, m), 3.41(3H, s), 3.79(3/2H, s), 3.80(3/2H, s), 3.95-4.17(3H, m), 4.56-4.72(4H, m), 4.81-4.88(1H, m), 6.82-7.41(8H, m)
12	0.95(3H, t, J=7.3Hz), 1.56-1.72(2H, m), 3.41(3H, s), 3.97-4.04(1H, m), 4.08-4.16(2H, m), 4.54-4.74(4H, m), 4.89(1H, d, J=4.4Hz), 7.00-7.49(8H, m)
13	0.96(3H, t, J=7.3Hz), 1.59-1.69(2H, m), 3.42(3H, s), 3.96-4.02(1H, m), 4.10-4.17(2H, m), 4.55-4.71(4H, m), 4.85(1H, d, J=4.4Hz), 6.98-7.42(8H, m)
14	0.96(3H, t, J=7.3Hz), 1.58-1.73(2H, m), 3.42(3H, s), 3.96-4.00(2H, m), 4.08-4.17(1H, dd, J=7.3, 12.5Hz), 4.57-4.68(4H, m), 4.87(1H, d, J=2.2Hz), 6.96-7.44(8H, m)
15	0.99(3H, t, J=7.3Hz), 1.61-1.77(2H, m), 3.42(3H, s), 3.98-4.21(3H, m), 4.53-4.87(5H, m), 7.20-7.49(8H, m)
16	0.96(3H, t, J=7.3Hz), 1.55-1.73(2H, m), 3.42(3/2H, s), 3.43(3/2H, s), 3.98-4.16(3H, m), 4.54-4.91(7H, m), 7.00-7.44(8H, m)

[H 2b]

17	0.95(3H, t, J=7.3Hz), 1.50-1.71(2H, m), 3.39(3/2H, s), 3.40(3/2H, s), 3.92-4.15(3H, m), 4.52-4.68(4H, m), 4.81-4.87(1H, m), 6.93-7.42(13 H, m)
18	0.86-0.99(3H, m), 1.50-1.75(2H, m), 2.30-2.42(6H, m), 3.41(3/2H, s), 3.42(3/2H, s), 3.92-4.13(3H, m), 4.50-4.89(5H, m), 6.94-7.42(7H, m)
19	0.86-0.97(3H, m), 1.50-1.74(2H, m), 2.20-3.30(6H, m), 3.35-3.44(3 H, m), 3.95-4.15(3H, m), 4.49-4.89(5H, m), 7.00-7.43(7H, m)
20	0.89-1.03(3H, m), 1.23-1.75(5H, m), 3.21-3.56(4H, m), 3.79-5.08(7 H, m), 6.97-7.47(9H, m)
21	0.95-1.01(3H, m), 1.58-1.78(2H, m), 2.33(3/2H, s), 2.34(3/2H, s), 3.41(3/2H, s), 3.42(3/2H, s), 3.98-4.19(3H, m), 4.53-4.75(4H, m), 4.83(1/2H, d, J=4.4Hz), 4.89(1/2H, d, J=1.5Hz), 7.09-7.50(8H, m)
22	0.98(3H, t, J=7.3Hz), 1.60-1.77(2H, m), 3.41(3H, s), 3.77(2H, s), 3.78(3/2H, s), 3.99-4.20(3H, m), 4.53-4.90(5H, m), 6.81-6.96(3H, m), 7.18-7.49(5H, m)
23	0.97(3H, t, J=7.3Hz), 1.21(3H, t, J=7.3Hz), 1.60-1.78(2H, m), 2.60-2.77(2H, m), 3.42(3H, s), 3.97-4.18(3H, m), 4.53-4.90(5H, m), 7.15-7.50(8H, m)
24	1.23(3H, d, J=6.6Hz), 3.39(3H, s), 3.96-4.40(3H, m), 4.58-4.69(4H, m), 4.77(1H, d, J=4.4Hz), 7.01-7.43(9H, m)
25	1.18-1.51(6H, m), 3.20-5.05(10H, m), 6.68-7.50(9H, m)
26	0.96(3H, t, J=7.4Hz), 1.54-1.73(2H, m), 2.10(3/2H, s), 2.12(3/2H, s), 3.95-4.18(3H, m), 4.51-4.71(4H, m), 6.25(1/2H, d, J=2.2Hz), 6.37(1/2 H, d, J=4.6Hz), 7.00-7.44(9H, m)
27	1.23(3H, d, J=6.6Hz), 2.30(3H, s), 3.40(3H, s), 3.78(3H, s), 3.97-3.99(1 H, m), 4.14-4.17(1H, m), 4.24-4.41(1H, m), 4.48-4.65(4H, m), 4.78(1 H, d, J=4.6Hz), 6.82-7.34(8H, m)
28	0.95(3H, t, J=7.7Hz), 1.65-1.72(2H, m), 3.41(3H, s), 3.95-3.99(1H, m), 4.04-4.15(2H, m), 4.52-4.68(4H, m), 4.83-4.86(1H, m), 7.01-7.53(8H, m)
29	0.86-0.99(6H, m), 1.63-1.85(4H, m), 3.18(3/2H, s), 3.42(3/2H, s), 3.84-3.96(2H, m), 4.07-4.13(1H, m), 4.24-4.40(2H, m), 4.59-4.69(3/2 H, m), 4.91(1/2H, d, J=1.5Hz), 7.17-7.51(9H, m)
30	0.89-0.95(3H, m), 1.40-1.43(3H, m), 1.61-1.69(2H, m), 2.31(3H, s), 3.23(3/2H, s), 3.42(3/2H, s), 3.80-3.95(2H, m), 4.04-4.13(1H, m), 4.34-4.45(1H, m), 4.55-4.65(1H, m), 4.70-4.91(2H, m), 6.69-7.48(8H, m)
31	0.89-0.95(2H, m), 1.42-1.46(3H, m), 1.60-1.70(2H, m), 3.25(3/2H, s), 3.42(3/2H, s), 3.78(3/2H, m), 3.81(3/2H, m), 3.83-3.91(2H, m), 4.03-4.08(1H, m), 4.31-4.44(1H, m), 4.50-4.66(2H, m), 4.71(1/2H, s), 4.89(1/2H, d, J=1.5Hz), 6.80-7.45(8H, m)
32	0.90-1.03(3H, m), 1.40-1.44(3H, m), 1.61-1.70(2H, m), 3.26(3/2H, s), 3.42(3/2H, s), 3.85-4.19(3H, m), 4.36-5.08(4H, m), 6.98-7.45(8H, m)
33	0.92-0.97(3H, m), 1.50-1.61(5H, m), 3.21(3/2H, s), 3.48(3/2H, s), 3.82-4.25(3H, m), 4.44-4.93(4H, m), 7.18-7.53(9H, m)
34	0.93-1.00(3H, m), 1.45-1.76(5H, m), 3.21(3/2H, s), 3.42(3/2H, s), 3.86-4.14(3H, m), 4.33-4.92(4H, m), 7.17-7.51(9H, m)
35	0.91-0.97(3H, m), 1.49-1.53(3H, m), 1.53-1.75(2H, m), 3.25(3/2H, s), 3.48(3/2H, s), 3.75(3/2H, m), 3.81(3/2H, m), 3.82-3.87(1H, m), 4.06-4.25(5/2H, m), 4.45-4.59(2H, m), 4.67(1/2H, d, J=13.2Hz), 4.81(1/2H, m, J=13.2Hz), 4.92(1/2H, d, J=4.4Hz), 6.79-7.53(8H, m)
36	0.89-0.95(3H, m), 1.39-1.48(3H, m), 1.58-1.72(2H, m), 2.20(3/2H, s), 2.32(3/2H, s), 3.22(3/2H, s), 3.42(3/2H, s), 3.77(3/2H, s), 3.82(3/2H, s), 3.88-4.92(7H, m), 6.80-7.33(8H, m)

[H 3a]

일반식(1)의 화합물의 물리적 특성

화합물 번호	일반식(1)내의 치환기				물리적 특성
	R'	(R') _m	(R') _n	R''	
1	C ₂ H ₅	o-F	H	H	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.3Hz), 1.72-1.80(2H, m), 4.04(1H, d, J=2.9Hz), 4.10-4.15(1H, m), 4.35(1H, d, J=3.7Hz), 4.64(1H, d, J=14.7Hz), 4.65(1H, d, J=12.5Hz), 4.76(1H, d, J=12.5Hz), 4.83(1H, d, J=14.7Hz), 4.89(1H, d, J=3.7Hz), 7.03-7.52(8H, m) [α] _D ²⁰ = -34.7°(c=0.94, EtOH)
2	C ₂ H ₅	o-F	6-CH ₃	H	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.3Hz), 1.72-1.80(2H, m), 2.19(3H, s), 4.05(1H, d, J=2.9Hz), 4.11-4.18(1H, m), 4.29(1H, d, J=3.7Hz), 4.52(1H, d, J=14.7Hz), 4.66(1H, d, J=12.5Hz), 4.82(1H, d, J=12.5Hz), 4.85(1H, d, J=14.7Hz), 4.88(1H, d, J=3.7Hz), 7.03-7.48(7H, m)
3	C ₂ H ₅	o-F	7-CH ₃	H	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.89(3H, t, J=7.3Hz), 1.72-1.79(2H, m), 2.32(3H, s), 4.02(1H, d, J=2.9Hz), 4.09-4.13(1H, m), 4.33(1H, d, J=3.7Hz), 4.60(1H, d, J=13.9Hz), 4.64(1H, d, J=11.7Hz), 4.72(1H, d, J=13.9Hz), 4.82(1H, d, J=11.7Hz), 4.87(1H, d, J=3.7Hz), 6.86-7.48(7H, m)
4	C ₂ H ₅	o-F	8-CH ₃	H	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.89(3H, t, J=7.3Hz), 1.73-1.80(2H, m), 2.34(3H, s), 4.03(1H, d, J=3.7Hz), 4.09-4.15(1H, m), 4.32(1H, d, J=3.7Hz), 4.61(1H, d, J=14.7Hz), 4.65(1H, d, J=12.5Hz), 4.73(1H, d, J=14.7Hz), 4.82(1H, d, J=12.5Hz), 4.86(1H, d, J=3.7Hz), 6.94-7.48(7H, m)
[표 3b]					
5	C ₂ H ₅	o-F	7-F	H	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.89(3H, t, J=7.3Hz), 1.71-1.79(2H, m), 4.03(1H, d, J=3.7Hz), 4.09-4.15(1H, m), 4.32(1H, d, J=2.9Hz), 4.59(1H, d, J=14.7Hz), 4.64(1H, d, J=11.7Hz), 4.73(1H, d, J=14.7Hz), 4.82(1H, d, J=11.7Hz), 4.85(1H, d, J=2.9Hz), 6.74-7.50(7H, m)
6	C ₂ H ₅	o-F	7-OCH ₃	H	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.89(3H, t, J=7.3Hz), 1.71-1.83(2H, m), 3.79(3H, s), 4.03(1H, d, J=2.9Hz), 4.09-4.15(1H, m), 4.32(1H, d, J=2.9Hz), 4.60-4.77(3H, m), 4.82(1H, d, J=11.7Hz), 4.86(1H, d, J=2.9Hz), 6.57-7.49(7H, m)
7	C ₂ H ₅	o-F	7-OPh	H	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.4Hz), 1.70-1.80(2H, m), 4.04(1H, d, J=3.7Hz), 4.12-4.16(1H, m), 4.32(1H, d, J=3.7Hz), 4.59(1H, d, J=14.7Hz), 4.64(1H, d, J=12.5Hz), 4.70(1H, d, J=14.7Hz), 4.82(1H, d, J=12.5Hz), 4.88(1H, d, J=3.7Hz), 6.67-7.48(12H, m)
8-A	C ₂ H ₅	o-F	H	CH ₃	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.3Hz), 1.60(3H, d, J=6.6Hz), 1.73-1.80(2H, m), 4.05(1H, d, J=3.7Hz), 4.12-4.16(1H, m), 4.41(1H, d, J=3.7Hz), 4.65(1H, q, J=6.6Hz), 4.66(1H, d, J=12.5Hz), 4.84(1H, d, J=12.5Hz), 4.89(1H, d, J=3.7Hz), 7.03-7.52(8H, m) [α] _D ²⁰ = -44.8°(c=0.80, EtOH)
8-B	C ₂ H ₅	o-F	H	CH ₃	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.3Hz), 1.50(3H, d, J=6.6Hz), 1.76(2H, dq, J=7.3, 7.3Hz), 4.02(1H, d, J=3.7Hz), 4.11(1H, dt, J=3.7, 7.3Hz), 4.56(1H, d, J=3.7Hz), 4.67(1H, d, J=11.7Hz), 4.81(1H, d, J=11.7Hz), 4.89(1H, d, J=3.7Hz), 5.00(1H, q, J=6.6Hz), 7.03-7.49(8H, m) [α] _D ²⁰ = -0.2°(c=1.54, EtOH)
9	C ₂ H ₅	o-Cl	H	H	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.93(3H, t, J=7.3Hz), 1.77-1.85(2H, m), 4.08(1H, d, J=3.0Hz), 4.13-4.18(1H, m), 4.39(1H, d, J=2.9Hz), 4.65(1H, d, J=14.7Hz), 4.67(1H, d, J=12.5Hz), 4.74(1H, d, J=14.7Hz), 4.86(1H, d, J=12.5Hz), 4.92(1H, d, J=2.9Hz), 7.05-7.55(8H, m)
10	C ₂ H ₅	o-Cl	o-CH ₃	H	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.93(3H, t, J=7.7Hz), 1.74-1.83(2H, m), 2.17(3H, s), 4.06(1H, d, J=3.7Hz), 4.16-4.21(1H, m), 4.31(1H, d, J=2.9Hz), 4.50(1H, d, J=14.7Hz), 4.68(1H, d, J=12.5Hz), 4.84(1H, d, J=12.5Hz), 4.85(1H, d, J=14.7Hz), 4.88(1H, d, J=2.9Hz), 7.07-7.54(7H, m)

[表 3c]

11	C ₇ H ₅	H	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.3Hz), 1.74-1.82(2H, m), 4.04(1H, d, J=2.9Hz), 4.10-4.15(1H, m), 4.34(1H, d, J=3.7Hz), 4.55(1H, d, J=12.5Hz), 4.64(1H, d, J=14.7Hz), 4.70(1H, d, J=12.5Hz), 4.83(1H, d, J=14.7Hz), 4.89(1H, d, J=3.7Hz), 7.04-7.50(9H, m)
12	C ₇ H ₅	o-CH ₃	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.4Hz), 1.72-1.80(2H, m), 2.35(3H, s), 4.05(1H, d, J=2.9Hz), 4.11-4.18(1H, m), 4.33(1H, d, J=2.9Hz), 4.52(1H, d, J=12.5Hz), 4.64(1H, d, J=14.7Hz), 4.72(1H, d, J=12.5Hz), 4.84(1H, d, J=14.7Hz), 4.88(1H, d, J=2.9Hz), 7.03-7.52(8H, m)
13	C ₇ H ₅	o-F	6-CH ₃ 8-CH ₃	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.3Hz), 1.72-1.80(2H, m), 2.15(3H, s), 2.30(3H, s), 4.04(1H, d, J=2.9Hz), 4.13-4.18(1H, m), 4.27(1H, d, J=2.9Hz), 4.48(1H, d, J=14.7Hz), 4.65(1H, d, J=11.7Hz), 4.81(1H, d, J=11.7Hz), 4.82(1H, d, J=14.7Hz), 4.83(1H, d, J=2.9Hz), 6.91-7.48(6H, m)
14	C ₇ H ₅	o-F	7-CH ₃ 8-CH ₃	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.88(3H, t, J=7.3Hz), 1.72-1.79(2H, m), 2.23(3H, s), 2.24(3H, m), 4.02(1H, d, J=3.7Hz), 4.10-4.17(1H, m), 4.31(1H, d, J=2.9Hz), 4.58(1H, d, J=14.7Hz), 4.64(1H, d, J=11.7Hz), 4.69(1H, d, J=14.7Hz), 4.82(1H, d, J=11.7Hz), 4.85(1H, d, J=2.9Hz), 6.82-7.48(6H, m)
15	CH ₃	H	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 1.34(3H, d, J=6.6Hz), 3.95(1H, d, J=3.7Hz), 4.32(1H, d, J=2.9Hz), 4.38(1H, dq, J=6.6, 7.3Hz), 4.61(1H, d, J=14.7Hz), 4.63(1H, d, J=12.5Hz), 4.75(1H, d, J=14.7Hz), 4.76(1H, d, J=12.5Hz), 4.91(1H, d, J=2.9Hz), 7.04-7.51(9H, m)
16	CH ₃	o-F	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 1.32(3H, d, J=6.6Hz), 3.97(1H, d, J=3.7Hz), 4.34(1H, d, J=2.9Hz), 4.35-4.43(1H, m), 4.63(1H, d, J=13.9Hz), 4.69(1H, d, J=11.7Hz), 4.75(1H, d, J=13.9Hz), 4.81(1H, d, J=11.7Hz), 4.90(1H, d, J=2.9Hz), 7.03-7.52(8H, m)
17	CH ₃	o-Cl	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 1.32(3H, d, J=6.6Hz), 3.93(1H, d, J=3.7Hz), 4.30(1H, d, J=2.9Hz), 4.38(1H, dq, J=6.6, 3.7Hz), 4.59(1H, d, J=12.5Hz), 4.65(1H, d, J=12.5Hz), 4.71(1H, d, J=12.5Hz), 4.74(1H, d, J=12.5Hz), 4.90(1H, d, J=3.7Hz), 7.04-7.52(8H, m)

[H 3d]

18	CH ₃	o-CH ₃	H	H	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 1.32(3H, d, J=6.6Hz), 2.37(3H, s), 3.96(1H, d, J=3.7Hz), 4.33(1H, d, J=2.9Hz), 4.39(1H, dq, J=6.6, 3.7Hz), 4.60(1H, d, J=11.7Hz), 4.63(1H, d, J=14.6Hz), 4.75(1H, d, J=11.7Hz), 4.76(1H, d, J=14.6Hz), 4.90(1H, d, J=2.9Hz), 7.04-7.51(8H, m)
19	CH ₃	o-CH ₃	6-CH ₃	H	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 1.32(3H, d, J=6.6Hz), 2.19(3H, s), 2.36(3H, s), 3.97(1H, d, J=3.7Hz), 4.27(1H, d, J=2.9Hz), 4.43(1H, dq, J=6.6, 3.7Hz), 4.51(1H, d, J=14.7Hz), 4.60(1H, d, J=11.7Hz), 4.74(1H, d, J=11.7Hz), 4.85(1H, d, J=14.7Hz), 4.88(1H, d, J=3.7Hz), 7.17-7.39(7H, m)
20	CH ₃	o-CH ₃	7-OCH ₃	H	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 1.30(3H, d, J=6.6Hz), 2.36(3H, s), 3.77(3H, s), 3.95(1H, d, J=3.7Hz), 4.29(1H, d, J=2.9Hz), 4.39(1H, dq, J=6.6, 3.7Hz), 4.59(1H, d, J=14.7Hz), 4.61(1H, d, J=12.5Hz), 4.71(1H, d, J=14.7Hz), 4.73(1H, d, J=12.5Hz), 4.87(1H, d, J=2.9Hz), 6.56(1H, d, J=2.2Hz), 6.84(1H, dd, J=2.2, 8.8Hz), 7.16-7.43(5H, m)
21	CH ₃	o-CH ₃	9-OCH ₃	H	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 1.34(3H, d, J=6.6Hz), 2.36(3H, s), 3.87(3H, s), 3.94(1H, d, J=3.7Hz), 4.22(1H, d, J=2.9Hz), 4.45(1H, dq, J=6.6, 3.7Hz), 4.59(1H, d, J=14.7Hz), 4.60(1H, d, J=12.5Hz), 4.71(1H, d, J=14.7Hz), 4.73(1H, d, J=12.5Hz), 5.06(1H, d, J=2.9Hz), 6.64(1H, d, J=8.1Hz), 6.78(1H, d, J=8.1Hz), 7.16-7.40(5H, m)
22-A	CH ₃	H	H	CH ₃	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 1.33(3H, d, J=6.6Hz), 1.57(3H, d, J=6.6Hz), 3.95(1H, d, J=3.7Hz), 4.37(1H, d, J=3.7Hz), 4.40(1H, dq, J=3.7, 6.6Hz), 4.62(1H, q, J=6.6Hz), 4.63(1H, d, J=12.5Hz), 4.77(1H, d, J=12.5Hz), 4.90(1H, d, J=3.7Hz), 7.15-7.52(9H, m)
23-A	CH ₃	o-F	H	CH ₃	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 1.32(3H, d, J=6.6Hz), 1.59(3H, d, J=6.6Hz), 3.98(1H, d, J=2.9Hz), 4.40(1H, dq, J=3.7, 6.6Hz), 4.40(1H, d, J=3.7Hz), 4.64(1H, d, J=6.6Hz), 4.69(1H, d, J=12.5Hz), 4.82(1H, d, J=12.5Hz), 4.90(1H, d, J=3.7Hz), 7.02-7.52(8H, m)
23-B	CH ₃	o-F	H	CH ₃	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 1.31(3H, d, J=6.6Hz), 1.49(3H, d, J=6.6Hz), 3.96(1H, d, J=3.7Hz), 4.38(1H, dq, J=3.7, 6.6Hz), 4.56(1H, d, J=2.9Hz), 4.70(1H, d, J=11.7Hz), 4.81(1H, d, J=11.7Hz), 4.90(1H, d, J=2.9Hz), 4.99(1H, q, J=6.6Hz), 7.04-7.51(8H, m)

[H 3e]

24-A	CH ₃	o-Cl	H	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 1.32 (3H, d, J=6.6Hz), 1.57 (3H, dq, J=5.9Hz), 3.93 (1H, d, J=3.7Hz), 4.36 (1H, d, J=3.7Hz), 4.39 (1H, dq, J=6.6, 3.7Hz), 4.59 (1H, d, J=11.7Hz), 4.62 (1H, q, J=5.9Hz), 4.72 (1H, d, J=11.7Hz), 4.89 (1H, d, J=3.7Hz), 7.15-7.51 (8H, m)
24-B	CH ₃	o-Cl	H	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 1.32 (3H, d, J=6.6Hz), 1.49 (3H, d, J=6.6Hz), 3.91 (1H, d, J=3.7Hz), 4.36 (1H, dq, J=6.6, 3.7Hz), 4.53 (1H, d, J=3.7Hz), 4.58 (1H, d, J=12.5Hz), 4.72 (1H, d, J=12.5Hz), 4.90 (1H, d, J=3.7Hz), 4.98 (1H, q, J=6.6Hz), 7.24-7.28 (8H, m)
25	n-C ₅ H ₁₁	o-F	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.92 (3H, t, J=7.3Hz), 1.31-1.48 (2H, m), 1.65-1.74 (2H, m), 4.01 (1H, d, J=3.7Hz), 4.17-4.21 (1H, m), 4.35 (1H, d, J=2.9Hz), 4.63 (1H, d, J=14.7Hz), 4.65 (1H, d, J=12.5Hz), 4.76 (1H, d, J=14.7Hz), 4.82 (1H, d, J=12.5Hz), 4.88 (1H, d, J=2.9Hz), 7.01-7.52 (8H, m)
26	n-C ₅ H ₁₁	o-Cl	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.95 (3H, t, J=7.3Hz), 1.34-1.50 (2H, m), 1.70-1.79 (2H, m), 4.05 (1H, d, J=3.7Hz), 4.20-4.24 (1H, m), 4.39 (1H, d, J=2.9Hz), 4.64 (1H, d, J=14.7Hz), 4.68 (1H, d, J=12.5Hz), 4.75 (1H, d, J=14.7Hz), 4.86 (1H, d, J=12.5Hz), 4.91 (1H, d, J=2.9Hz), 7.04-7.55 (8H, m)
27	C ₂ H ₅	o-F	8-isoPr	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90 (3H, t, J=7.3Hz), 1.18-1.25 (6H, m), 1.73-1.81 (2H, m), 2.87-2.94 (1H, m), 4.03 (1H, d, J=3.7Hz), 4.12-4.17 (1H, m), 4.31 (1H, d, J=3.7Hz), 4.62 (1H, d, J=14.7Hz), 4.65 (1H, d, J=11.7Hz), 4.75 (1H, d, J=14.7Hz), 4.81 (1H, d, J=11.7Hz), 4.88 (1H, d, J=3.7Hz), 6.97-7.48 (7H, m)
28	C ₂ H ₅	o-F	6-CH ₂ Br	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90 (3H, t, J=7.3Hz), 1.72-1.80 (2H, m), 4.06 (1H, d, J=2.9Hz), 4.11-4.16 (1H, m), 4.35 (1H, d, J=3.7Hz), 4.36 (1H, d, J=11.0Hz), 4.48 (1H, d, J=11.0Hz), 4.64 (1H, d, J=15.4Hz), 4.66 (1H, d, J=11.7Hz), 4.82 (1H, d, J=11.7Hz), 4.88 (1H, d, J=3.7Hz), 5.03 (1H, d, J=15.4Hz), 7.04-7.51 (7H, m)
29	C ₂ H ₅	o-F	7-Cl	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.89 (3H, t, J=7.3Hz), 1.73 (1H, dq, J=7.3, 7.3Hz), 4.02 (1H, d, J=3.7Hz), 4.08 (1H, dt, J=7.3, 3.7Hz), 4.32 (1H, d, J=3.7Hz), 4.57 (1H, d, J=14.7Hz), 4.63 (1H, d, J=11.7Hz), 4.62 (1H, d, J=14.7Hz), 4.79 (1H, d, J=11.7Hz), 4.83 (1H, d, J=3.7Hz), 7.02-7.46 (7H, m)

[H 3f]

30	C ₇ H ₅	o-F	7-Br	H	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.89(3H, t, J=7.3Hz), 1.70-1.77(2H, m), 4.02(1H, d, J=3.7Hz), 4.06-4.10(1H, m), 4.32(1H, d, J=3.7Hz), 4.58(1H, d, J=14.7Hz), 4.63(1H, d, J=11.7Hz), 4.71(1H, d, J=14.7Hz), 4.80(1H, d, J=11.7Hz), 4.82(1H, d, J=3.7Hz), 7.03-7.47(7H, m)
31-A	C ₇ H ₅	o-F	7-OCH ₃	CH ₃	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.3Hz), 1.58(3H, d, J=6.6Hz), 1.75(2H, dq, J=7.3, 7.3Hz), 3.80(3H, s), 4.03(1H, d, J=3.7Hz), 4.14(1H, dt, J=3.7, 7.3Hz), 4.36(1H, d, J=2.9Hz), 4.61(1H, q, J=6.6Hz), 4.65(1H, d, J=11.7Hz), 4.81(1H, d, J=11.7Hz), 4.85(1H, d, J=2.9Hz), 6.69(1H, d, J=2.2Hz), 6.85(1H, dd, J=2.2, 8.8Hz), 7.02-7.49(5H, m)
32-B	C ₇ H ₅	o-F	6-CH ₃	CH ₃	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.94(3H, t, J=7.3Hz), 1.52(3H, d, J=6.6Hz), 1.77(2H, dq, J=7.3, 7.3Hz), 2.28(3H, s), 4.05(1H, d, J=3.7Hz), 4.20(1H, d, J=2.2Hz), 4.34(1H, dt, J=3.7, 7.3Hz), 4.62(1H, d, J=11.7Hz), 4.76(1H, d, J=11.7Hz), 4.85(1H, d, J=2.2Hz), 5.00(1H, q, J=6.6Hz), 7.01-7.46(7H, m)
33-A	C ₇ H ₅	o-F	7-Cl	CH ₃	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.3Hz), 1.58(3H, d, J=6.6Hz), 1.75(2H, dq, J=7.3, 7.3Hz), 4.03(1H, d, J=3.7Hz), 4.10(1H, dt, J=3.7, 7.3Hz), 4.39(1H, d, J=3.7Hz), 4.58(1H, q, J=6.6Hz), 4.65(1H, d, J=12.5Hz), 4.82(1H, d, J=12.5Hz), 4.84(1H, d, J=3.7Hz), 7.03-7.48(7H, m)
33-B	C ₇ H ₅	o-F	7-Cl	CH ₃	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.89(3H, t, J=7.3Hz), 1.49(3H, d, J=6.6Hz), 1.74(2H, dq, J=7.3, 7.3Hz), 4.00(1H, d, J=3.7Hz), 4.07(1H, dt, J=3.7, 7.3Hz), 4.53(1H, d, J=3.7Hz), 4.66(1H, d, J=11.7Hz), 4.80(1H, d, J=11.7Hz), 4.83(1H, d, J=3.7Hz), 4.95(1H, q, J=6.6Hz), 7.04-7.48(7H, m)
34	C ₇ H ₅	o-Cl	8-C ₂ H ₅	H	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.93(3H, t, J=7.3Hz), 1.24(3H, t, J=7.3Hz), 1.77-1.85(2H, m), 2.58-2.68(2H, m), 4.08(1H, d, J=2.9Hz), 4.15-4.20(1H, m), 4.35(1H, d, J=3.7Hz), 4.63(1H, d, J=14.7Hz), 4.67(1H, d, J=12.5Hz), 4.75(1H, d, J=14.7Hz), 4.86(1H, d, J=12.5Hz), 4.90(1H, d, J=3.7Hz), 6.97-7.55(7H, m)
35	C ₇ H ₅	o-Cl	7-OCH ₃	H	NMR(400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.92(3H, t, J=7.3Hz), 1.77-1.82(2H, m), 3.79(3H, s), 4.07(1H, d, J=2.9Hz), 4.11-4.18(1H, m), 4.35(1H, d, J=2.9Hz), 4.63(1H, d, J=14.7Hz), 4.66(1H, d, J=13.2Hz), 4.74(1H, d, J=14.7Hz), 4.86(1H, d, J=13.2Hz), 4.89(1H, d, J=2.9Hz), 6.58(1H, d, J=2.9Hz), 6.86(1H, dd, J=2.9, 8.8Hz), 7.22-7.55(5H, m)

[H 3g]

36	C ₇ H ₅	o-Cl	9-OCH ₃	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.92(3H, t, J=7.3Hz), 1.80-1.88(2H, m), 3.88(3H, s), 4.08(1H, d, J=2.9Hz), 4.19-4.24(1H, m), 4.29(1H, d, J=2.9Hz), 4.65(1H, d, J=14.7Hz), 4.67(1H, d, J=13.2Hz), 4.80(1H, d, J=14.7Hz), 4.84(1H, d, J=13.2Hz), 5.07(1H, d, J=2.9Hz), 6.65(1H, d, J=8.1Hz), 6.80(1H, d, J=8.1Hz), 7.22-7.57(5H, m)
37-A	C ₇ H ₅	o-Cl		H	CH ₃ , NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.93(3H, t, J=7.3Hz), 1.61(3H, d, J=6.6Hz), 1.79-1.83(2H, m), 4.09(1H, d, J=2.9Hz), 4.15-4.19(1H, m), 4.44(1H, d, J=3.7Hz), 4.66(1H, q, J=6.6Hz), 4.67(1H, d, J=12.5Hz), 4.87(1H, d, J=12.5Hz), 4.91(1H, d, J=3.7Hz), 7.17-7.56(8H, m)
37-B	C ₇ H ₅	o-Cl		H	CH ₃ , NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.92(3H, t, J=7.3Hz), 1.51(3H, d, J=6.6Hz), 1.75-1.81(2H, m), 4.05(1H, d, J=3.7Hz), 4.11-4.15(1H, m), 4.60(1H, d, J=3.7Hz), 4.72(1H, d, J=12.5Hz), 4.85(1H, d, J=12.5Hz), 4.91(1H, d, J=3.7Hz), 5.01(1H, q, J=6.6Hz), 7.03-7.56(8H, m)
38-A	C ₇ H ₅	o-Cl	7-OCH ₃	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.93(3H, t, J=7.3Hz), 1.59(3H, d, J=6.6Hz), 1.78-1.82(2H, m), 3.81(3H, s), 4.08(1H, d, J=3.7Hz), 4.17(1H, dt, J=7.3, 3.7Hz), 4.40(1H, d, J=2.9Hz), 4.64(1H, q, J=6.6Hz), 4.67(1H, d, J=11.7Hz), 4.86(1H, d, J=11.7Hz), 4.88(1H, d, J=2.9Hz), 6.70(1H, d, J=2.2Hz), 6.85(1H, dd, J=8.1, 2.2Hz), 7.22-7.56(5H, m) melting point 69-70.5°C
38-B	C ₇ H ₅	o-Cl	7-OCH ₃	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.91(3H, t, J=7.3Hz), 1.51(3H, d, J=6.6Hz), 1.74-1.81(2H, m), 3.79(3H, s), 4.04(1H, d, J=3.7Hz), 4.13(1H, dt, J=7.3, 3.7Hz), 4.56(1H, d, J=2.9Hz), 4.68(1H, d, J=12.5Hz), 4.85(1H, d, J=12.5Hz), 4.88(1H, d, J=2.9Hz), 4.97(1H, q, J=6.6Hz), 6.56(1H, d, J=2.2Hz), 6.84(1H, dd, J=8.1, 2.2Hz), 7.22-7.56(5H, m)
39-A	C ₇ H ₅	o-Cl	9-OCH ₃	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.93(3H, t, J=7.3Hz), 1.59(3H, d, J=6.6Hz), 1.81-1.85(2H, m), 3.89(3H, s), 4.07(1H, d, J=3.7Hz), 4.21-4.26(1H, m), 4.35(1H, d, J=2.9Hz), 4.70(1H, d, J=11.7Hz), 4.72(1H, q, J=6.6Hz), 4.83(1H, d, J=11.7Hz), 5.06(1H, d, J=2.9Hz), 6.65(1H, d, J=8.1Hz), 6.79(1H, d, J=8.1Hz), 7.35-7.57(5H, m)
39-B	C ₇ H ₅	o-Cl	9-OCH ₃	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.91(3H, t, J=7.3Hz), 1.49(3H, d, J=6.6Hz), 1.77-1.87(2H, m), 3.88(3H, s), 4.05(1H, d, J=3.7Hz), 4.17-4.22(1H, m), 4.51(1H, d, J=2.9Hz), 4.69(1H, d, J=12.5Hz), 4.84(1H, d, J=12.5Hz), 5.01(1H, q, J=6.6Hz), 5.10(1H, d, J=2.9Hz), 6.65(1H, d, J=8.1Hz), 6.78(1H, d, J=8.1Hz), 7.22-7.58(5H, m)

[H 3h]

40-A	C ₂ H ₅	o-Cl	H	C ₂ H ₅	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.94(3H, t, J=7.3Hz), 0.98(3H, t, J=7.3Hz), 1.71-1.91(3H, m), 2.11-2.17(1H, m), 4.08(1H, d, J=2.9Hz), 4.18(1H, dt, J=2.9, 7.3Hz), 4.39(1H, d, J=3.7Hz), 4.55(1H, dd, J=3.7, 7.3Hz), 4.68(1H, d, J=12.5Hz), 4.85(1H, d, J=12.5Hz), 4.89(1H, d, J=3.7Hz), 7.16-7.56(8H, m)
40-B	C ₂ H ₅	o-Cl	H	C ₂ H ₅	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.91(3H, t, J=7.3Hz), 1.12(3H, t, J=7.3Hz), 1.63-1.70(1H, m), 1.75-1.88(3H, m), 4.05(1H, d, J=3.7Hz), 4.11(1H, dt, J=3.7, 7.3Hz), 4.52(1H, d, J=3.7Hz), 4.65(1H, dd, J=3.7, 10.6Hz), 4.71(1H, d, J=12.5Hz), 4.82(1H, d, J=12.5Hz), 4.89(1H, d, J=3.7Hz), 7.02-7.56(8H, m)
41-A	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.91(3H, t, J=7.3Hz), 0.96(3H, t, J=7.3Hz), 1.75-2.15(4H, m), 4.02(1H, d, J=2.9Hz), 4.14(1H, dt, J=7.3, 2.9Hz), 4.33(1H, d, J=2.9Hz), 4.53(1H, dd, J=6.6, 2.9Hz), 4.61(1H, d, J=11.7Hz), 4.76(1H, d, J=11.7Hz), 4.87(1H, d, J=2.9Hz), 7.15-7.52(9H, m)
42	C ₂ H ₅	H	7-OCH ₃	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.3Hz), 1.77(2H, dq, J=7.3, 7.3Hz), 3.79(3H, s), 4.00(1H, d, J=3.7Hz), 4.11(1H, dt, J=7.3, 7.3Hz), 4.28(1H, d, J=2.9Hz), 4.59(1H, d, J=11.7Hz), 4.60(1H, d, J=16.1Hz), 4.71(1H, d, J=16.1Hz), 4.74(1H, d, J=11.7Hz), 4.86(1H, d, J=2.9Hz), 6.56(1H, d, J=2.2Hz), 6.85(1H, dd, J=8.1, 2.2Hz), 7.29-7.44(6H, m)
43	C ₂ H ₅	H	9-OCH ₃	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.89(3H, t, J=7.3Hz), 1.82(2H, dq, J=7.3, 6.6Hz), 3.87(3H, s), 4.01(1H, d, J=3.7Hz), 4.12(1H, dt, J=6.6, 7.3Hz), 4.21(1H, d, J=2.9Hz), 4.59(1H, d, J=11.7Hz), 4.61(1H, d, J=16.1Hz), 4.74(1H, d, J=11.7Hz), 4.77(1H, d, J=16.1Hz), 5.05(1H, d, J=2.9Hz), 6.63(1H, d, J=8.1Hz), 6.78(1H, d, J=8.1Hz), 7.21-7.40(6H, m)
44-A	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.3Hz), 1.57(3H, d, J=6.6Hz), 1.74-1.82(2H, m), 4.02(1H, d, J=2.9Hz), 4.10-4.15(1H, m), 4.37(1H, d, J=3.6Hz), 4.60(1H, d, J=11.7Hz), 4.62(1H, q, J=6.6Hz), 4.76(1H, d, J=11.7Hz), 4.88(1H, d, J=3.6Hz), 7.15-7.52(9H, m)
44-B	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.3Hz), 1.48(3H, d, J=6.6Hz), 1.75-1.79(2H, m), 3.99(1H, d, J=4.4Hz), 4.05-4.13(1H, m), 4.51(1H, d, J=2.9Hz), 4.61(1H, d, J=11.7Hz), 4.74(1H, d, J=11.7Hz), 4.88(1H, d, J=2.9Hz), 4.98(1H, q, J=6.6Hz), 7.02-7.48(9H, m)

[H 3i]

45-A	C ₇ H ₈	H	7-OCH ₃	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.89(3H, t, J=7.3Hz), 1.56(3H, d, J=6.6Hz), 1.73-1.79(2H, m), 3.79(3H, s), 4.00(1H, d, J=2.9Hz), 4.10-4.15(1H, m), 4.31(1H, d, J=2.9Hz), 4.59(1H, q, J=6.6Hz), 4.60(1H, q, J=6.6Hz), 4.75(1H, d, J=11.7Hz), 4.86(1H, d, J=2.9Hz), 6.68(1H, d, J=2.2Hz), 6.83(1H, dd, J=8.8, 2.2Hz), 7.25-7.44(6H, m)
46-A	C ₇ H ₈	H	9-OCH ₃	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.89(3H, t, J=7.3Hz), 1.57(3H, d, J=6.6Hz), 1.78-1.85(2H, m), 3.87(3H, s), 4.01(1H, d, J=2.9Hz), 4.18-4.22(1H, m), 4.23(1H, d, J=2.9Hz), 4.58(1H, d, J=12.5Hz), 4.65(1H, q, J=6.6Hz), 4.74(1H, d, J=12.5Hz), 5.04(1H, d, J=2.9Hz), 6.75-7.37(8H, m)
46-B	C ₇ H ₈	H	9-OCH ₃	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.88(3H, t, J=7.3Hz), 1.45(3H, d, J=6.6Hz), 1.77-1.84(2H, m), 3.86(3H, s), 3.98(1H, d, J=3.7Hz), 4.13-4.17(1H, m), 4.41(1H, d, J=2.9Hz), 4.60(1H, d, J=11.7Hz), 4.72(1H, d, J=11.7Hz), 4.98(1H, q, J=6.6Hz), 5.07(1H, d, J=2.9Hz), 6.63(1H, d, J=7.3Hz), 6.77(1H, d, J=7.3Hz), 7.20-7.40(6H, m)
47	C ₇ H ₈	o-CH ₃	6-CH ₃	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.88(3H, t, J=7.3Hz), 1.76(2H, dq, J=7.3, 7.3Hz), 2.18(3H, s), 2.36(3H, s), 4.03(1H, d, J=3.7Hz), 4.15(1H, dt, J=7.3, 3.7Hz), 4.26(1H, d, J=2.9Hz), 4.50(1H, d, J=15.4Hz), 4.57(1H, d, J=11.7Hz), 4.74(1H, d, J=11.7Hz), 4.84(1H, d, J=15.7Hz), 4.86(1H, d, J=2.9Hz), 7.17-7.27(7H, m)
48-A	C ₇ H ₈	o-CH ₃	H	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.87(3H, t, J=7.3Hz), 1.59(3H, d, J=6.6Hz), 1.72-1.80(2H, m), 2.36(3H, s), 4.02(1H, d, J=3.6Hz), 4.09-4.15(1H, m), 4.38(1H, d, J=3.6Hz), 4.56(1H, d, J=11.7Hz), 4.64(1H, q, J=6.6Hz), 4.76(1H, d, J=11.7Hz), 4.87(1H, d, J=3.6Hz), 7.13-7.52(8H, m)
49-A	C ₇ H ₈	o-CH ₃	7-OCH ₃	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.87(3H, t, J=7.3Hz), 1.58(3H, d, J=6.6Hz), 1.71-1.78(2H, m), 2.36(3H, s), 3.80(3H, s), 4.02(1H, d, J=3.7Hz), 4.12(1H, dt, J=7.3, 3.7Hz), 4.34(1H, d, J=2.9Hz), 4.56(1H, d, J=11.7Hz), 4.61(1H, q, J=6.6Hz), 4.76(1H, d, J=11.7Hz), 4.85(1H, d, J=2.9Hz), 6.69(1H, d, J=2.2Hz), 6.85(1H, dd, J=8.1, 2.2Hz), 7.16-7.44(5H, m) melting point 84-85°C
49-B	C ₇ H ₈	o-CH ₃	7-OCH ₃	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.86(3H, t, J=7.3Hz), 1.47(3H, d, J=6.6Hz), 1.74(2H, dq, J=7.3, 7.3Hz), 2.37(3H, s), 3.79(3H, s), 3.99(1H, d, J=3.7Hz), 4.10(1H, dt, J=7.3, 3.7Hz), 4.48(1H, d, J=2.9Hz), 4.56(1H, d, J=11.7Hz), 4.73(1H, d, J=11.7Hz), 4.85(1H, d, J=2.9Hz), 4.95(1H, q, J=6.6Hz), 6.55(1H, d, J=2.2Hz), 6.83(1H, dd, J=8.1, 2.2Hz), 7.16-7.44(5H, m)

[表 3j]

50-A	C ₇ H ₅	o-CH ₃	9-OCH ₃	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.87(3H, t, J=7.3Hz), 1.57(3H, d, J=6.6Hz), 1.81(2H, dq, J=7.3, 7.3Hz), 2.36(3H, s), 3.87(3H, s), 4.02(1H, d, J=3.7Hz), 4.21(1H, dt, J=7.3, 7.3Hz), 4.27(1H, d, J=2.9Hz), 4.59(1H, d, J=11.7Hz), 4.67(1H, q, J=6.6Hz), 4.73(1H, d, J=11.7Hz), 5.03(1H, d, J=2.9Hz), 6.63(1H, d, J=8.1Hz), 6.76(1H, d, J=8.1Hz), 7.29-7.40(5H, m)
50-B	C ₇ H ₅	o-CH ₃	9-OCH ₃	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.86(3H, t, J=7.3Hz), 1.45(3H, d, J=6.6Hz), 1.79(2H, dq, J=7.3, 6.6Hz), 2.37(3H, s), 3.86(3H, s), 3.99(1H, d, J=3.7Hz), 4.14(1H, dt, J=6.6, 3.7Hz), 4.41(1H, d, J=2.9Hz), 4.59(1H, d, J=11.7Hz), 4.71(1H, d, J=11.7Hz), 4.98(1H, q, J=6.6Hz), 5.07(1H, d, J=2.9Hz), 6.63(1H, d, J=8.1Hz), 6.76(1H, d, J=8.1Hz), 7.15-7.40(5H, m)
51	C ₇ H ₅	o-CH ₃	7-OCH ₃	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.86(3H, t, J=7.3Hz), 1.71-1.76(2H, m), 2.36(3H, s), 3.78(3H, s), 4.01(1H, d, J=3.6Hz), 4.09-4.14(1H, m), 4.29(1H, d, J=2.9Hz), 4.55(1H, d, J=11.7Hz), 4.61(1H, d, J=14.7Hz), 4.72(1H, d, J=14.7Hz), 4.74(1H, d, J=11.7Hz), 4.86(1H, d, J=2.9Hz), 6.56(1H, d, J=2.2Hz), 6.84(1H, dd, J=7.9, 2.2Hz), 7.16-7.43(5H, m) [α] _D ²⁰ = -57.1° (c=0.81, EtOH)
52	C ₇ H ₅	o-CF ₃	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.95(3H, t, J=7.3Hz), 1.77-1.83(2H, m), 4.07(1H, d, J=3.7Hz), 4.16-4.18(1H, m), 4.36(1H, d, J=3.7Hz), 4.65(1H, d, J=14.7Hz), 4.76(1H, d, J=11.0Hz), 4.77(1H, d, J=14.7Hz), 4.90(1H, d, J=3.7Hz), 4.95(1H, d, J=11.0Hz), 7.06(1H, d, J=6.6Hz), 7.25-7.59(5H, m), 7.65(1H, d, J=8.1Hz), 7.75(1H, d, J=8.1Hz)
53	C ₇ H ₅	m-F	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.92(3H, t, J=7.7Hz), 1.77-1.80(2H, m), 4.01(1H, d, J=3.7Hz), 4.11-4.16(1H, m), 4.32(1H, d, J=3.7Hz), 4.59(1H, d, J=11.7Hz), 4.62(1H, d, J=14.7Hz), 4.75(1H, d, J=14.7Hz), 4.76(1H, d, J=11.7Hz), 4.89(1H, d, J=3.7Hz), 6.95-7.30(7H, m), 7.52(1H, d, J=7.3Hz)
54	C ₇ H ₅	p-F	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.89(3H, t, J=7.3Hz), 1.72-1.79(2H, m), 4.00(1H, d, J=3.7Hz), 4.08-4.12(1H, m), 4.30(1H, d, J=3.7Hz), 4.55(1H, d, J=11.7Hz), 4.62(1H, d, J=14.7Hz), 4.72(1H, d, J=11.7Hz), 4.75(1H, d, J=14.7Hz), 4.88(1H, d, J=3.7Hz), 7.02-7.36(7H, m), 7.51(1H, d, J=7.3Hz)
55	C ₇ H ₅	m-CH ₃	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.3Hz), 1.74-1.82(2H, m), 2.36(3H, s), 4.00(1H, d, J=3.6Hz), 4.08-4.12(1H, m), 4.31(1H, d, J=3.7Hz), 4.55(1H, d, J=11.7Hz), 4.62(1H, d, J=14.7Hz), 4.71(1H, d, J=11.7Hz), 4.75(1H, d, J=14.7Hz), 4.89(1H, d, J=3.7Hz), 7.04-8.12(8H, m)

[II 3k]

56	C ₇ H ₅	p-CH ₃	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.89(3H, t, J=7.3Hz), 1.72-1.80(2H, m), 2.34(3H, s), 3.99(1H, d, J=3.7Hz), 4.07-4.12(1H, m), 4.29(1H, d, J=3.7Hz), 4.55(1H, d, J=11.7Hz), 4.61(1H, d, J=14.7Hz), 4.70(1H, d, J=11.7Hz), 4.74(1H, d, J=14.7Hz), 4.89(1H, d, J=3.7Hz), 7.01-8.12(8H, m)
57	C ₇ H ₅	3-F 5-F	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.94(3H, t, J=7.7Hz), 1.75-1.82(2H, m), 4.00(1H, d, J=3.7Hz), 4.11-4.15(1H, m), 4.32(1H, d, J=3.6Hz), 4.57(1H, d, J=12.2Hz), 4.62(1H, d, J=13.9Hz), 4.74(1H, d, J=12.2Hz), 4.75(1H, d, J=13.9Hz), 4.89(1H, d, J=3.6Hz), 6.70-8.15(7H, m)
58	C ₇ H ₅	2-F 6-F	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.85(3H, t, J=7.3Hz), 1.65-1.72(2H, m), 4.02(1H, d, J=2.9Hz), 4.07-4.13(1H, m), 4.37(1H, d, J=3.7Hz), 4.66(1H, d, J=14.7Hz), 4.68(1H, d, J=11.0Hz), 4.77(1H, d, J=14.7Hz), 4.80(1H, d, J=11.0Hz), 4.87(1H, d, J=3.7Hz), 6.87-7.51(7H, m)
59	C ₇ H ₅	2-CH ₃ 4-CH ₃	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.86(3H, t, J=7.3Hz), 1.70-1.76(2H, m), 2.31(3H, s), 2.33(3H, s), 4.00(1H, d, J=3.7Hz), 4.09-4.11(1H, m), 4.31(1H, d, J=3.7Hz), 4.53(1H, d, J=11.7Hz), 4.63(1H, d, J=14.3Hz), 4.71(1H, d, J=11.7Hz), 4.76(1H, d, J=14.3Hz), 4.87(1H, d, J=3.7Hz), 6.99-7.51(7H, m)
60	C ₇ H ₅	m-OCH ₃	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.91(3H, t, J=7.3Hz), 1.75-1.82(2H, m), 3.81(3H, s), 4.02(1H, d, J=3.7Hz), 4.09-4.13(1H, m), 4.31(1H, d, J=3.7Hz), 4.57(1H, d, J=11.7Hz), 4.62(1H, d, J=14.7Hz), 4.73(1H, d, J=11.7Hz), 4.74(1H, d, J=14.7Hz), 4.90(1H, d, J=3.7Hz), 6.83(1H, d, J=7.3Hz), 6.94-6.99(2H, m), 7.04(1H, d, J=7.3Hz), 7.24-8.12(3H, m)
61	C ₇ H ₅	2-F 6-Cl	H	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.86(3H, t, J=7.3Hz), 1.69(2H, dq, J=7.3, 7.3Hz), 4.02(1H, d, J=3.7Hz), 4.12(1H, dt, J=3.7, 7.3Hz), 4.40(1H, d, J=3.7Hz), 4.65-4.88(4H, m), 4.88(1H, d, J=3.7Hz), 7.00-7.51(7H, m)
62	C ₇ H ₅	o-F	7-1	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.89(3H, t, J=7.3Hz), 1.70-1.77(2H, m), 4.02(1H, d, J=3.7Hz), 4.06-4.10(1H, m), 4.32(1H, d, J=3.7Hz), 4.59(1H, d, J=14.7Hz), 4.63(1H, d, J=11.7Hz), 4.75(1H, d, J=14.7Hz), 4.80(1H, d, J=11.7Hz), 4.83(1H, d, J=3.7Hz), 7.08-7.59(7H, m)

[II 3l]

63	C ₇ H ₅	o-F	7-CF ₃	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.89(3H, t, J=7.3Hz), 1.71-1.79(2H, m), 4.02(1H, d, J=3.7Hz), 4.07-4.12(1H, m), 4.33(1H, d, J=3.7Hz), 4.61(1H, d, J=14.7Hz), 4.65(1H, d, J=11.7Hz), 4.77(1H, d, J=14.7Hz), 4.82(1H, d, J=11.7Hz), 4.85(1H, d, J=3.7Hz), 7.08-7.55(7H, m)
64	C ₇ H ₅	o-Cl	7-CH ₂ Ph	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.3Hz), 1.72-1.80(2H, m), 4.06(1H, d, J=2.9Hz), 4.11-4.16(1H, m), 4.35(1H, d, J=3.7Hz), 4.64(1H, d, J=15.4Hz), 4.66(1H, d, J=11.7Hz), 4.82(1H, d, J=15.4Hz), 4.86(1H, d, J=11.7Hz), 4.90(1H, d, J=3.7Hz), 4.89(2H, m), 6.64-7.57(12H, m)
65	C ₇ H ₅	o-Cl	7-OCH ₃ 8-Br	H	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.3Hz), 1.78-1.84(2H, m), 3.79(3H, s), 4.06(1H, d, J=2.9Hz), 4.11-4.18(1H, m), 4.35(1H, d, J=2.9Hz), 4.68(1H, d, J=14.7Hz), 4.70(1H, d, J=13.2Hz), 4.74(1H, d, J=14.7Hz), 4.86(1H, d, J=13.2Hz), 4.89(1H, d, J=2.9Hz), 6.65(1H, s), 6.90(1H, s), 7.15-7.55(4H, m)
66-A	C ₇ H ₅	H	7-OC ₂ H ₅	CH ₃	NMR (400MHz, CDCl ₃) δppm : 0.90(3H, t, J=7.3Hz), 1.40(3H, t, J=7.3Hz), 1.56(3H, d, J=6.6Hz), 1.77(2H, dq, J=7.3, 7.3Hz), 3.79(1H, d, J=3.7Hz), 4.02(1H, q, J=7.3Hz), 4.13(1H, dt, J=3.7, 7.3Hz), 4.32(1H, d, J=2.9Hz), 4.59(1H, d, J=12.4Hz), 4.59(1H, q, J=6.6Hz), 4.76(1H, d, J=12.4Hz), 4.85(1H, d, J=2.9Hz), 6.68(1H, d, J=2.9Hz), 6.83(1H, dd, J=2.9, 8.8Hz), 7.2-7.5(6H, m)

본 발명의 제초제의 제제에 및 제제의 제초 활성에 대한 시험예를 하기에 나타낸다.

[제제예 1]

(수화 분말)

본 발명의 화합물(1) 20중량부, Neopelex(상표명 : 가오 코오포레이션 ; 소듐 도데실벤젠 술포네이트) 2중량부, Noigen EA 80(상표명 : 다이이찌 고오교 세이야꾸 사제 ; 폴리옥시에틸렌노닐페닐 에테르) 1중량부, 화이트 탄소 10중량부 및 규조토 67중량부를 완전히 분쇄, 혼합하여 수화 분말을 제조하였다.

[제제예 2]

(수화 분말)

본 발명의 화합물(6) 20중량부, 소듐 알킬벤젠 술포네이트 2중량부, 폴리옥시시에틸렌알킬페닐 에테르 1중량부, 화이트 탄소 블랙 10중량부 및 지에그라이트 67중량부를 철저히 분쇄하고 혼합하여 수화 분말을 제조하였다.

[제제예 3]

(수화 분말)

본 발명의 화합물(9) 50중량부, 화이트 탄소 30중량부, 폴리옥시에틸렌알킬페닐 에테르 암모늄 술포이트 6중량부, 리그닌 소듐 술포네이트 2중량부, 규조토 12중량부를 철저히 분쇄 및 혼합하여 수화 분말을 제조하였다.

[제제예 4]

(유동성 제제)

본 발명의 화합물(8) 5중량부, 리그닌 소듐 술포네이트 2중량부 및 폴리옥시에틸렌알킬아릴 에테르 1중량부의 혼합물을 혼합하고, 모래 분쇄기를 사용하여 물 91.7중량부로 미세 분말로 분쇄하여, Kelzan S(상표명 : Kelco ; 크산탄 고무) 0.3중량부를 가하여 유동성 제제를 제조하였다.

[제제예 5]

(유동성 제제)

물 50중량부에 용해된 본 발명의 화합물(5) 30중량부 및 San Ekisu P 252 (상표명 : Sanyo-Kokusaku Pulp ; 리그닌 소듐 술포네이트) 10중량부를 분쇄하고 혼합한 다음, 물 9.6중량부에 용해된 Kelzan S(상표명 : Kelco ; 크산탄 고무) 0.2중량부 및 Deltop(상표명 : 다케다 가가꾸 가부시끼가이샤 ; 유기 요오드 살진 균제) 0.2중량부를 거기에 가하고 혼합하여 유동성 제제를 제조하였다.

[제제예 6]

(분말)

본 발명의 화합물(4) 1중량부, Emulgen 910(상표명 ; 카오 코오포레이션 ; 폴리옥시에틸렌노닐페닐 에테르) 0.5중량부 및 카올린 점토 98.5중량부를 철저히 분쇄하고 혼합하여 분말을 수득하였다.

[제제예 7]

(분말)

본 발명의 화합물(5) 3중량부, 리그닌 소듐 술포네이트 3중량부, 폴리옥시에틸렌알킬아릴 에테르 2중량부 및 점토 92중량부를 혼합하고 분쇄하고 분말을 제조하였다.

[제제예 8]

(수 분산성 과립)

본 발명의 화합물(7) 55중량부, Toxanon 60 PN 5중량부, 폴리옥시에틸렌알킬아릴 에테르 5중량부 및 화이트 탄소 블랙 45중량부를 철저히 혼합한 다음, 혼합물을 적절한 양의 물로 습윤화시키고, 측면 압출 과립기를 사용하여 과립으로 압축시킨다. 과립을 30-60°C로 건조시키고, 부순 다음, 정제기를 사용하여 직경 0.3~0.5mm로 미세 과립화하여 수 분산성 과립을 수득하였다.

[제제예 9]

(과립)

본 발명의 화합물(1) 3중량부, Neopelex(상표명 ; loc. cit.) 2중량부, SANX(상표명 ; Sanyo-Kokusaku Pulp ; 리그닌 소듐 술포네이트) 2중량부, 벤토나이트 70.0중량부 및 탈크 23중량부를 철저히 혼합하고, 적당량의 물로 습윤화시킨 다음, 측면 과립화기를 사용하여 과립화시킨다. 생성된 과립을 공기중에서 30-60°C로 건조시키고, 부순 다음, 정제기를 사용하여 직경 0.3~1mm로 미세하게 과립하여 과립을 수득하였다.

[제제예 10]

(과립)

본 발명의 화합물(4) 0.5중량부, Gosenol GL-05s(상표명 : 닛뵘 고세이 가가꾸 : PVA) 2중량부, San Ekisu P252(상표명 : Sanyo-Kokusaku Pulp ; 리그닌 소듐 술포네이트) 2중량부 및 점토 95.5중량부를 철저히 혼합하고, 적정량의 물로 습윤화시켰다. 혼합물을 측면 압출 과립화기를 사용하여 과립화했다. 생성된 과립을 공기중에서 60-90°C에서 건조시키고, 부순 다음, 정제기를 사용하여 직경 0.3~1mm로 미세 과립화

하여 과립을 수득하였다.

[제제예 11]

(유제)

본 발명의 화합물(3) 10중량부, Sorpol 800A(상표명 : Toho Pharmaceutical Inc ; 비이온성 계면 활성제 및 음이온성 계면 활성제)의 혼합물 10중량부 및 o-크실렌 80중량부를 혼합하고 용해시켜 유제를 수득하였다.

[제제예 12]

(수화 분말)

본 발명의 화합물(38-A) 20중량부, 소듐 알킬벤젠 술포네이트 2중량부, 폴리옥시에틸렌알킬페닐 에테르 1중량부, 화이트 탄소 15중량부 및 Sieglite 62중량부를 철저히 분쇄하고 혼합하여 수화 분말을 제조하였다.

[제제예 13]

(수화 분말)

본 발명의 화합물(31-A) 50중량부, 화이트 탄소 30중량부, 폴리옥시에틸렌알킬페닐 에테르 암모늄 술포이트 6중량부, 리그닌 소듐 술포네이트 2중량부, 구조토 12중량부를 철저히 분쇄하고 혼합하여 수화 분말을 제조하였다.

[제제예 14]

(유-중-수형 유제 EW)

본 발명의 화합물(47-A) 5중량부, Toxannon FW-10(상표명 ; Sanyo Kasei Kogyo ; 중합체 음이온) 4중량부, 크산탄 고무 0.3중량부, Deltop 0.2중량부 및 폴리옥시에틸렌알킬아릴 에테르 2중량부를 호모-믹서로 물 88.5중량부로 유화시켜 유-중-수 유제 EW를 수득하였다.

[제제예 15]

(유-중-수형 유제 EW)

본 발명의 화합물(49-A) 39중량부, Gosenol KH-20(상표명 : 닛뵘 고세이 가가꾸 ; 보호된 콜리이드 형성제) 4중량부, 크산탄 고무 0.3중량부, Deltop (상표명 ; Takeda Pharmaceutical Inc ; 유기 요오드 살진균제) 0.2중량부 및 폴리옥시에틸렌알킬아릴 에테르 4중량부를 분쇄하고, 물 61.5중량부와 혼합하여 유-중-수형 유제 EW를 수득하였다.

[제제예 16]

(수 분산성 과립)

본 발명의 화합물(47) 50중량부, Toxanon 60 PN 5중량부, 폴리옥시에틸렌알킬아릴 에테르 5중량부 및 화이트 탄소 49중량부를 철저히 혼합한 다음, 적정량의 물로 습윤화시켰다. 혼합물을 측면 압출 과립화기기를 사용하여 과립으로 압축시켰다. 생성된 과립을 30~60℃에서 건조시키고, 부순 다음, 정제기를 사용하여 직경 0.3~1mm로 미세 과립화시켜 수분산성 과립을 수득하였다.

[제제예 17]

(과립)

본 발명의 화합물(37-A) 3.0중량부, Neopelex(상표명 ; loc. cit.) 2중량부, San Ekisu P252(상표명 ; Sanyo-Kokusaku Pulp ; 리그닌 소듐 술포네이트) 2중량부, 벤토나이트 70.0중량부 및 탈크 23중량부를 철저히 혼합하고, 적정량의 물로 습윤화시킨 다음, 혼합물을 측면 압출 과립화기기를 사용하여 과립화시켰다. 생성된 과립을 60℃에서 풍건시키고, 부순 다음, 정제기를 사용하여 직경 0.3~1mm로 미세 과립화시켜 과립을 수득하였다.

[제제예 18]

(과립)

본 발명의 화합물(44-A) 1.0중량부, Gosenol GL-05s(닛뵘 고세이 가가꾸 ; PVA) 2중량부, San Ekisu P 252 (Sanyo-Kokusaku Pulp ; 리그닌 소듐 술포네이트) 2중량부 및 점토 95.0중량부를 철저히 혼합하고 적정량의 물로 습윤화시킨 다음, 혼합물을 측면 압출 과립화기기를 사용하여 과립화시켰다. 생성된 과립을 30~90℃에서 풍건시키고, 부순 다음, 정제기를 사용하여 직경 0.3~1mm로 미세 과립화시켜 과립을 수득하였다.

[시험예 1]

담수 토양 처리 시험(잡초 출현 이전)

토양으로 가득 채운 1/5000아아르 바그너 화분에 에키노클로아 오리지콜라, 모노코리아 바기날리스, 시르푸스 존코이데스 및 린데르니아, 픽시다리아를 파종한 다음, 물로 담수시킨다. 벼 2 식물체(식물체당 2~3잎, 2개의 실생을 갖는 것)를 이 화분에 이식하고, 온실에서 생육시켰다. 이식 하루 후(잡초 출현전), 화분을 시험 화합물 3kg/ha을 함유하는 과립(전술한 제제예 9에 기재된 방법에 따라 제조)으로 처리하였다. 처리 30일 후, 잡초 억제 및 벼 식물체에 대한 화합물질에 의한 해악의 정도를 조사하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표에서, 잡초 억제 및 작물 식물체에 대한 제초제의 해악의 정도를 처리 식물체의 성장율과 상응하는 미처리 식물체의 성장율(성장율을 미처리 식물체의 풍건 중량에 대한 처리 식물체의 풍건 중량의 비(백분율)로서 나타낸다)을 비교하여 하기와 같이 나타낸다.

[표 4a]

정도	성장율(%)	해악 정도
5	0~5	사망
4	6~10	심각한 해악
3	11~40	보통 해악
2	41~70	약간의 해악
1	71~90	미약한 해악
0	91~100	없음

[표 4b]

담수 토양 처리 시험의 결과(잡초 출현전)

좌합물 번호	에키노클로아 오리지올라	모노코리아 바기날리스	시르푸스 준코이페스	린메르니아 픽시다리아	이식비
1	5	5	5	5	0
2	5	5	5	5	0
3	5	5	5	5	0
4	5	5	5	5	0
5	5	5	5	5	0
6	5	5	5	5	0
7	5	5	5	5	0
8	5	5	5	5	0
9	5	5	5	5	0
10	5	5	5	5	0
11	5	5	5	5	0
12	5	5	5	5	0
13	5	5	5	5	0
14	5	5	5	5	0
15	5	5	5	5	0
17	5	5	5	5	0
21	5	5	5	5	0
25	5	5	5	5	0
26	5	5	5	5	0
27	5	5	5	5	0
30	5	5	5	5	0
34	5	5	5	5	0
35	5	5	5	5	0
36	5	5	5	5	0
43	5	5	5	5	0
52	5	5	5	5	0
55	5	5	5	5	0
57	5	5	5	5	0
59	5	5	5	5	0
60	5	5	5	5	0
61	5	5	5	5	0
62	5	5	5	5	0
63	5	5	5	5	0
64	5	5	5	5	0
65	5	5	5	5	0
66-A	5	5	5	5	0
67-A	5	5	5	5	0
68-A	5	5	5	5	0
68-B	5	5	5	5	0

[시험예 2]

담수 토양 처리 시험(잡초 출현후)

1/5000-아아르 바그너 화분을 토양으로 채우고, 에키노클로아 오리지콜라, 모노코리아 바기날리스, 시르포스 준코이데스 및 린데르니아 픽시다리아를 파종한 다음, 물로 담수시켰다. 벼 2개의 식물체(식물체당 2-3잎, 2개의 실생을 갖는 것)을 이 화분에 이식하고, 온실에서 생육시켰다. 에키노클로아 오리지콜라의 2엽 단계에서, 화분에서 시험 화합물 3kg/ha를 함유하는 과립(전술한 제제에 9에 개재된 방법에 따라 제조)으로 처리하였다. 처리 30일후, 잡초 억제도 및 벼 식물체에 대한 화학물질의 해약도를 조사하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표에서, 잡초 억제도 및 작물 식물체에 대한 제초제의 해약도를 시험예 1에 기재된 것과 동일한 방법으로 나타낸다.

[표 5a]

담수 토양 처리 시험의 결과(잡초 출현후)

화합물 번호	에키노클로아 오리지콜라	모노코리아 바기날리스	시르포스 준코이데스	린데르니아 픽시다리아	이식비
1	5	5	5	5	0
2	5	5	5	5	0
3	5	5	5	5	0
4	5	5	5	5	0
5	5	5	5	5	0
6	5	5	5	5	0
7	5	5	5	5	0
8	5	5	5	5	0
9	5	5	5	5	0
10	5	5	5	5	0
11	5	5	5	5	0
12	5	5	5	5	0
13	5	5	5	5	0
14	5	5	5	5	0
15	5	5	5	5	0
16	5	5	5	5	0
17	5	5	5	5	0
18	5	5	5	5	0
19	5	5	5	5	0
20	5	5	5	5	0
21	5	5	5	5	0
22-A	5	5	5	5	0
23-A	5	5	5	5	0
23-B	5	5	5	5	0
24-A	5	5	5	5	0
24-B	5	5	5	5	0
25	5	5	5	5	0
26	5	5	5	5	0
27	5	5	5	5	0
28	5	5	5	5	0
29	5	5	5	5	0

[표 5b]

30	5	5	5	5	0
31-A	5	5	5	5	0
32-B	5	5	5	5	0
33-A	5	5	5	5	0
33-B	5	5	5	5	0
34	5	5	5	5	0
35	5	5	5	5	0
36	5	5	5	5	0
37-A	5	5	5	5	0
37-B	5	5	5	5	0
38-A	5	5	5	5	0
38-B	5	5	5	5	0
39-A	5	5	5	5	0
39-B	5	5	5	5	0
40-A	5	5	5	5	0
40-B	5	5	5	5	0
41-A	5	5	5	5	0
42	5	5	5	5	0
43	5	5	5	5	0
44-A	5	5	5	5	0
44-B	5	5	5	5	0
45-A	5	5	5	5	0
46-A	5	5	5	5	0
46-B	5	5	5	5	0
47	5	5	5	5	0
48-A	5	5	5	5	0
49-A	5	5	5	5	0
49-B	5	5	5	5	0
50-A	5	5	5	5	0
50-B	5	5	5	5	0
51	5	5	5	5	0
52	5	5	5	5	0
53	5	5	5	5	0
54	5	5	5	5	0
55	5	5	5	5	0
56	5	5	5	5	0
57	5	5	5	5	0
58	5	5	5	5	0
59	5	5	5	5	0
60	5	5	5	5	0
66-A	5	5	5	5	0
67-A	5	5	5	5	0
68-A	5	5	5	5	0
68-B	5	5	5	5	0

[시험예 3]

고산 토양 처리 시험(잡초 출현전)

1/2500-아아르 수지 화분을 토양으로 채우고, 에키노클로아 종, 디기타리아 아드센데우스, 세타리아 비리 디스, 스텔라리아 메디아, 아마란투스 레트로플렉수스, 콩 및 목화의 종자를 혼합한 토양으로 1~2cm로 덮고, 온실에 두었다. 파종 하루후(잡초 출현전), 물로 희석하여 시험 화합물을 3kg/ha의 농도로 함유하는 특정량의 수화 분말(전술한 제제에 1에 기재된 방법에 따라 제조된 것)을 압력 미량 분무기를 사용하여 10리터/아아리에 상당한 양으로 균일하게 토양 표면에 분무하였다. 분무 30일후, 잡초 억제 및 작물에 대한 화학물질에 의한 해악의 정도를 조사하였다. 결과를 표 6에 나타낸다. 표에서, 잡초 억제 및 작물 식물체에 대한 제초제에 대한 해악의 정도를 시험예 1에 기재한 것과 동일한 방법으로 나타낸다.

[표 6]

고산지 토양 처리 시험의 결과(잡초 출현전)

화합물 번호	E. sp.	DA	SV	SM	AR	콩	목화
1	5	5	5	5	5	0	0
2	5	5	5	5	5	0	0
3	5	5	5	5	5	0	0
5	5	5	5	5	5	0	0
6	5	5	5	5	5	0	0
7	5	5	5	5	5	0	0
8	5	5	5	5	5	0	0
9	5	5	5	5	5	0	0
11	5	5	5	5	5	0	0
12	5	5	5	5	5	0	0
16	5	5	5	5	5	0	0
18	5	5	5	5	5	0	0
19	5	5	5	5	5	0	0
20	5	5	5	5	5	0	0
22-A	5	5	5	5	5	0	0
23-A	5	5	5	5	5	0	0
23-B	5	5	5	5	5	0	0
24-A	5	5	5	5	5	0	0
24-B	5	5	5	5	5	0	0
28	5	5	5	5	5	0	0
31-A	5	5	5	5	5	0	0
40-A	5	5	5	5	5	0	0
40-B	5	5	5	5	5	0	0
41-A	5	5	5	5	5	0	0
48-A	5	5	5	5	5	0	0
51	5	5	5	5	5	0	0
53	5	5	5	5	5	0	0
54	5	5	5	5	5	0	0
56	5	5	5	5	5	0	0
58	5	5	5	5	5	0	0

E. sp.=에키노클로아 종

DA =디기타리아 아드센데우스

SV =세타리아 비리디스

SM =스텔라리아 메디아

AR =아마란투스 레트로플렉수스

[시험예 4]

고산지 식물체에 대한 실험 처리(잡초 출현후)

1/10000아아르 수지 화분을 토양으로 채우고, 에키노클로아 종, 디기타리아 아드센데우스, 세타리아 비리디스, 스텔라리아 메디아, 아마란투스 레트로플렉수스, 콩 및 목화를 파종한 다음, 온실에 두었다. 각 식물체의 2~2잎이 나타날 때, 물로 희석하여 시험 화합물을 3kg/ha의 농도로 함유하는 특정량의 수화 분말(전술한 제제에 2에 기재된 방법에 따라 제조)을 압력 미량분무기로 10리터/아이르에 상당하는 양으로 식물체의 머리상에 균일하게 도포하였다. 분무 30일후, 잡초 억제 및 작물에 대한 화학 물질에 의한 해악의 정도를 조사하였다. 결과를 표 7에 나타내었다. 표에서, 잡초억제 및 작물 식물체에 대한 제초제의 해악의 정도를 시험예 1에 기재된 것과 동일한 방법으로 나타낸다.

[표 7]

고산 식물체에 대한 잎 처리의 결과(잡초 출현후)

화합물 번호	E. sp.	DA	SV	SM	AR	콩	목화
1	5	5	5	5	5	0	0
2	5	5	5	5	5	0	0
3	5	5	5	5	5	0	0
4	5	5	5	5	5	0	0
6	5	5	5	5	5	0	0
8	5	5	5	5	5	0	0
9	5	5	5	5	5	0	0
10	5	5	5	5	5	0	0
13	5	5	5	5	5	0	0
14	5	5	5	5	5	0	0
29	5	5	5	5	5	0	0
39-A	5	5	5	5	5	0	0
39-B	5	5	5	5	5	0	0
42	5	5	5	5	5	0	0
45-A	5	5	5	5	5	0	0
46-A	5	5	5	5	5	0	0
46-B	5	5	5	5	5	0	0
47	5	5	5	5	5	0	0
50-A	5	5	5	5	5	0	0
50-B	5	5	5	5	5	0	0

E. sp.=에키노클로아 종

DA =디기타리아 아드센데우스

SV =세타리아 비리디스

SM =스텔라리아 미디어

AR =아마란투스 레트로플렉수스

[시험예 5]

담수 토양 처리 시험(잡초 출현후)

1/5000아아르 바그너 화분을 토양으로 채우고, 에키노클로아 오리지콜라를 파종한 다음, 물로 담수하였다. 벼 2 식물체(식물체당 2~3잎, 2개의 실생을 갖는 것)를 이 화분에 이식하고, 온실에서 생육시켰다. 에키노클로아 오리지콜라의 2엽 단계에서, 화분을 특정량의 과립 (전술한 제제에 9에 기재된 방법에 따라 제조한것)으로 처리하여 시험 화합물의 농도가 1.0, 0.5 및 0.2kg/ha가 되게 하였다. 처리 30일 후, 잡초 억제 및 벼에 대한 화학 물질에 의한 해악도를 조사하였다. 결과를 표 8에 나타낸다.

표에서, 잡초 억제 및 작물 식물체에 대한 제초제의 해악의 정도를 시험예 1에서 기재한 것과 동일한 방법으로 나타낸다.

[표 8]

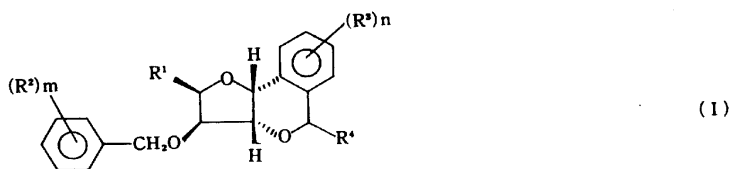
담수토양 처리 시험의 결과(잡초 출현후)

화합물 번호	에키노클로아 오리지콜라			이식비
	1kg/ha	0.5kg/ha	0.2kg/ha	
8-A	5	5	5	0
8-B	5	5	4	0
33-A	5	5	5	0
33-B	5	5	4	0
37-A	5	5	5	0
37-B	5	5	4	0
38-A	5	5	5	0
38-B	5	5	4	0
40-A	5	5	5	0
40-B	5	5	4	0
44-A	5	5	5	0
44-B	5	5	4	0
49-A	5	5	5	0
49-B	5	5	4	0

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식(1)의 푸로벤조피란 유도체 :



[식중에서, R¹은 저급 알킬기, R²는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 할로겐 원자 또는 할로겐 원자로 치환된 저급 알킬기이고, R³은 저급 알킬기, 저급알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환된 저급 알킬기, 페녹시기 또는 벤질옥시기이고, R⁴은 수소 원자 또는 저급 알킬기이고, m 및 n은 0 내지 4의 정수이고, 각 R²는 m이 2~4일 때 다를 수 있고, 각 R³은 n이 2~4일 때 다를 수 있다.]

청구항 2

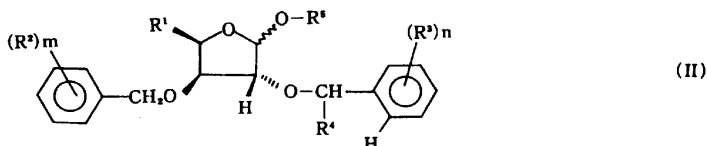
제1항에 있어서, R¹은 메틸 또는 에틸기이고, R²는 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 할로겐 원자이고, R³은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 또는 할로겐 원자이고, R⁴는 수소원자 또는 메틸 또는 에틸기이고, m 및 n은 0 내지 2의 정수이고, 각 R²는 m이 2일 때 다를 수 있고, 각 R³는 n이 2일 때 다를 수 있는 푸로벤조피란 유도체.

청구항 3

제2항에 있어서, R¹은 메틸 또는 에틸기이고, R²는 메틸기 또는 불소 또는 염소 원자이고, R³은 메틸, 메톡시 또는 에톡시기, 또는 불소 또는 염소 원자이고, R⁴는 수소 원자 또는 메틸 또는 에틸기이고, m 및 n은 0 내지 2의 정수이고, 각 R²는 m이 2일때 다를 수 있고, 각 R³는 n이 2일때 다를 수 있는 푸로벤조피란 유도체.

청구항 4

불활성 용매내에서, 하기 일반식(2)의 치환된 테트라히드로푸란 유도체의 분자내 고리화 반응에 의한 일반식(1)의 푸로벤조피란 유도체[식중에서, R¹은 저급 알킬기, R²는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 할로겐 원자 또는 할로겐 원자로 치환된 저급 알킬기이고, R³은 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환된 저급 알킬기, 페녹시기 또는 벤질옥시기이고, R⁴은 수소원자 또는 저급 알킬기이고, m 및 n은 0 내지 4의 정수이고, 각 R²는 m이 2~4일 때 다를 수 있고, 각 R³은 n이 2~4일때 다를 수 있다.]의 제조방법 :



(식중에서, R¹, R², R³, R⁴, m 및 n은 전술한 의미를 갖고, R⁵는 저급 알킬기 또는 저급 아실기이다.)

청구항 5

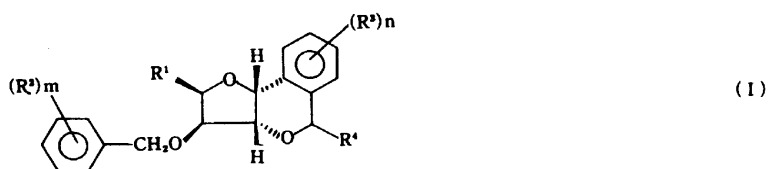
제4항에 있어서, R¹은 메틸 또는 에틸기이고, R²는 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 할로겐 원자이고, R³은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 또는 할로겐 원자이고, R⁴는 수소원자 또는 메틸 또는 에틸기이고, R⁵는 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 4의 아실기이고, m 및 n은 0 내지 2의 정수이고, 각 R²는 m이 2일 때 다를 수 있고, R³는 n이 2일때 다를 수 있는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, R¹은 메틸 또는 에틸기이고, R²는 메틸기 또는 불소 또는 염소 원자이고, R³은 메틸, 메톡시 또는 에톡시기, 또는 불소 또는 염소 원자이고, R⁴는 수소 원자 또는 메틸 또는 에틸기이고, R⁵은 메틸기 또는 아세틸기이고, m 및 n은 0 내지 2의 정수이고, 각 R²는 m이 2일때 다를 수 있고, 각 R³는 n이 2일 때 다를 수 있는 방법.

청구항 7

활성 성분으로서 하기 일반식(1)의 푸로벤조피란 유도체를 함유하는 제초제 :



[식중에서, R¹은 저급 알킬기, R²는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 할로겐 원자 또는 할로겐 원자로 치환된 저급 알킬기이고, R³은 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환된 저급 알킬기, 페녹시기 또는 벤질옥시기이고, R⁴은 수소 원자 또는 저급 알킬기이고, m 및 n은 0 내지 4의 정수이다.]

청구항 8

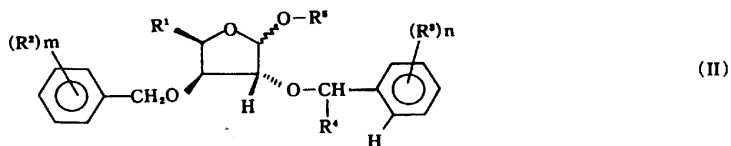
제7항에 있어서, R¹은 메틸 또는 에틸기이고, R²는 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 할로겐 원자이고, R³는 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 또는 할로겐 원자이고, R⁴는 수소 원자 또는 메틸 또는 에틸기이고, m 및 n은 0 내지 2의 정수이고, 각 R²는 m 이 2일 때 다를 수 있고, 각 R³는 n이 2일 때 다를 수 있는 제초제.

청구항 9

제8항에 있어서, R¹은 메틸 또는 에틸기이고, R²는 메틸기 또는 불소 또는 염소 원자이고, R³는 메틸, 메톡시 또는 에톡시기, 또는 불소 또는 염소 원자이고, R⁴는 수소원자 또는 메틸 또는 에틸기이고, m 및 n은 0 내지 2의 정수이고, 각 R²는 m이 이 2일 때 다를 수 있고, 각 R³는 n이 2일때 다를 수 있는 제초제.

청구항 10

하기 일반식(2)의 치환된 테트라히드로푸란 유도체 :



[R¹은 저급 알킬기, R²는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 할로겐 원자 또는 할로겐 원자로 치환된 저급 알킬기이고, R³은 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환된 저급 알킬기, 페녹시기 또는 벤질옥시기이고, R⁴는 수소 원자 또는 저급 알킬기이고, m 및 n은 0 내지 4의 정수이고, 각 R²는 m이 2~4일 때, 다를 수 있고, R³는 n이 2~4일 때, 다를 수 있고, R⁵는 저급 알킬기 또는 저급 아실기이다.]

청구항 11

제10항에 있어서, R¹은 메틸 또는 에틸기이고, R²는 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 할로겐 원자이고, R³는 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 또는 할로겐 원자이고, R⁴는 수소원자 또는 메틸 또는 에틸기이고, R⁵는 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 4의 아실기 이고, m 및 n은 0 내지 2의 정수이고, 각 R²는 m 이 2일 때 다를 수 있고, 각 R³는 n이 2일때 다를 수 있는 치환된 테트라히드로푸란 유도체.

청구항 12

제11항에 있어서, R¹은 메틸 또는 에틸기이고, R²는 메틸기 또는 불소 또는 염소 원자이고, R³는 메틸, 메톡시 또는 에톡시기, 또는 불소 또는 염소 원자이고, R⁴는 수소원자 또는 메틸 또는 에틸기이고, R⁵는 메틸기 또는 아세틸기이고, m 및 n은 0 내지 2의 정수이고, 각 R²는 m이 이 2일 때 다를 수 있고, 각 R³는 n이 2일때 다를 수 있는 치환된 테트라히드로푸란 유도체.