

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³

C07C 79/46

C07C 69/92

(45) 공고일자 1984년05월31일

(11) 공고번호 특 1984-0000739

(21) 출원번호

특 1980-0003113

(22) 출원일자

1980년08월05일

(65) 공개번호

특 1983-0003406

(30) 우선권주장

065480 1979년08월10일 미국(US)

163460 1980년06월27일 미국(US)

(71) 출원인

피피피이이이 인더스트리이이이 인코포레이티드 로오즈 엠페코라
미합중국 펜실베니아주 핏츠버어그시 원게이트웨이센터어

(72) 발명자

윌리엄스터레이어 그로오브

미합중국 오하이오주 도일즈타운시 서밋 스트리이트 560

(74) 대리인

차순영, 차윤근

심사관 : 신현문 (책자공보 제938호)**(54) 치환된 디페닐에테르의 제조방법****요약**

내용 없음.

형세서

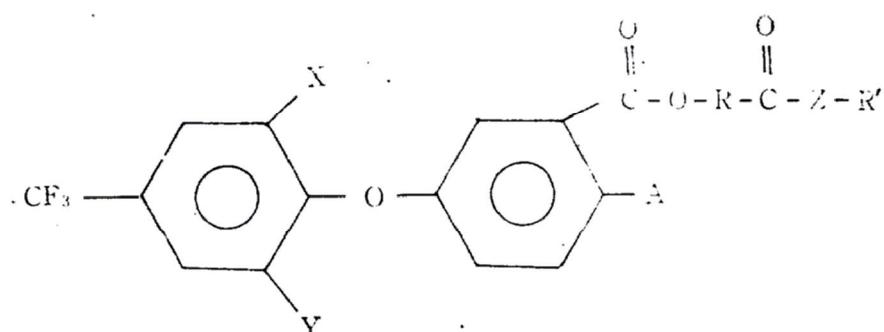
[발명의 명칭]

치환된 디페닐에테르의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 제초성을 가진 치환된 디페닐에테르 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 다음 일반식(I)로 나타나는 치환된 디페닐에 관한 기술하고 있다.

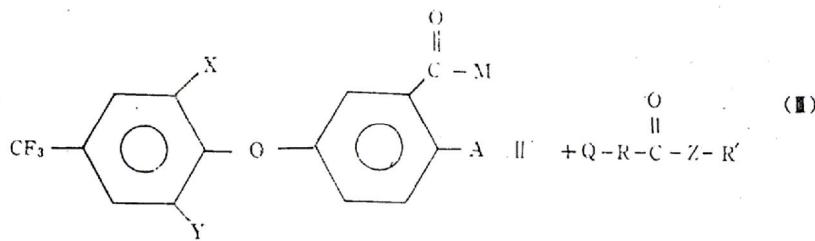


여기서 A는 니트로; X는 수소, 또는 할로겐; Y는 수소, 할로겐, 시아노, 트리플루오로메틸, 또는 1-4탄소원자함유 알킬; Z는 산소나황; R은 알킬렌, 혹은 치환체를 1-4탄소원자함유 알킬, 옥소알킬이나 하이드록시알킬에서 선택한 1-3탄소원자함유 모노치환알킬렌; R'은 수소, 1-10탄소원자함유 알킬, 3-8탄소원자함유 시크로알킬, 농경학적으로 수용가능한 양이온염, 페닐, 혹은 치환체를 할로겐, 1-10탄소원자함유 알콕시나 알킬, 시아노, 니트로, 트리플루오로메틸에서 선택한 모노, 디-, 또는 트리-페닐이다.

본 발명은 상기 구조식에서 X,Y,Z,R과 R'은 동일하고 A는 할로겐이나 시아노를 나타내는 치환된 디페닐에테르에 관해서도 기술하고 있다. 상기 구조식에서 나타난 할로겐의 예는 브롬, 염소, 요오드, 또는 불소이고, 바람직하게는 브롬이나 염소이다. 상기 구조식중의 알킬이나, 시크로알킬기는 예컨대메틸, 에틸, 이소부틸, n-부틸, t-부틸, n-아밀, 햄틸, 옥틸, 이소-옥틸, 노닐, 대실, 시크로프로필, 시크로펜틸, 시크로헥실, 시크로옥틸등이다. 적당한 알콕시, 옥소알킬과 하이드록시 알킬기는 예컨대메톡시, 에톡시, 부톡시, 옥톡시, 옥소에틸, 옥소프로필, 옥소부틸, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸, 하이드록시프로필, 하이드록시부틸등이다. 적당한 알킬리덴의 예는 메틸리덴, 에틸리덴, 프로필리덴이다. 농경적으로 수용 가능한 양이온염은 나트륨, 칼륨, 또는 리튬과 같은 알칼리 금속; 바륨이나 칼슘과 같은 알칼리로 금속; 암모늄; 또는 1-4탄소원자함유의 알킬암모늄이나 알카놀 암모늄 등을 예로 들 수 있다.

본 발명의 우수한 화합물은 Z가 산소, A는 니트로, R'은 4탄소원자까지의 알킬, X는 수소, 그리고 Y는 할로겐의 화합물이다. 상기 구조식의 화합물은 본 발명에 따라 제조성을 가지는 것으로 믿어진다. 상기 구조식의 범위내에 있고 본 발명에 따라 우수한 화합물의 예는 1'-(에톡시카르보닐)에틸 5-(2-클로로-4-트리플루오로메틸-페녹시)-2-니트로벤조인산염 : 1'-(에톡시카르보닐)에틸 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염 : 2'-(에톡시카르보닐)에틸 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염 : 1'-(에톡시카르보닐)-메틸 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염 : 1'-(에톡시카르보닐)-2-옥소프로필-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염 : 1'-(에톡시카르보닐)-2-시아노벤조인산염 : 1'-(에톡시카르보닐)-에틸 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염 : 1'-(에톡시카르보닐)-2-메틸부틸-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-브로모벤조인산염 : 1'-(에톡시카르보닐)-2'-하이드록시프로필-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염 : 1'-(에톡시카르보닐)-에틸 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-시아노벤조인산염 : 1'-(에톡시카르보닐)-에틸 5-(2,6-디크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염 : 1'-(에톡시카르보닐)-에틸 5-(2-크로로-6-브로모-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-시아노벤조인산염 : 1'-(티오에틸카르보닐)-에틸 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염이다.

물론 상기 구조식으로 나타난 화합물의 구조 및 광학이성체 역시 본 발명의 범위에 속한다. 본 발명의 화합물은 전형적으로 예컨대 M이 할로인 일반식(II)의 적절히 치환된 벤조일할라이드를 알콜 혹은 Q가 -OH인 일반식(III)의 적절히 치환된 α -하이드록시카르보닐산 에스테르와 반응시키거나, M이 -OH인 일반식(II)의 적절히 치환된 벤조인산을 Q가 할로인 일반식(III)의 적당히 치환된 α -할로카르복실산에스테르와 다음 공식에 의한 방법으로 반응하여 합성할 수 있다.



여기서 M과 Q중 하나는 할로이고 나머지는 -OH이다. 벤조일할라이드(또는 산)과 치환된 α -하이드록시(또는 α -할로) 카르복실산 에스테르는 시중에서 구할 수 있거나 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 특히, 최소한 화학당량의 치환된 벤조일 할라이드를 치환된 α -하이드록시카르복실산에 트리메틸아민, 피리딘, N,N-디메틸아닐린과 같은 산수용기 존재하에 교반하여 가한다. 반응은 별열반응이므로, 치환된 벤조일할라이드를 반응온도가 35°C를 초과하지 않게 점진적으로 치환된 벤조일할라이드를 가한다. 본 발명의 화합물을 치환된 벤조인산과 α -할로카르복실산에스테르를 반응시켜 제조할 경우 후자는 1,5-디아조바이시크로(5,4,0)운데크-5-센(DBU)과 같은 아조화합물의 존재하에 전자에 가해진다. 또 다른 합성 방법에서 필요할 경우, 반응은 벤젠, 염화메틸렌, 크로로포름, 초산에틸, 테트라하이드로푸란 등과 같은 불활성 용매의 존재하에 실시된다. 비치환된 벤조일할라이드가 α -하이드록시카르복실에스테르에 전부 부가되면 (또는 치환된 벤조인산에 α -할로카르복실에스테르의 부가반응 종결후에) 반응혼합물을 가열하여 환류하고 반응이 원하는 바로 종결될때까지 환류온도에서 유지한다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 희석산, 희석염기, 물로 연속하여 세척하고 상분리하였다. 치환된 디페닐에테르를 증발, 결정화, 진공건조와 같은 공지된 방법으로 유기상으로부터 회수하였다. 필요한 경우 디페닐에테르로 치환된 생성물을 재결정화 반응으로 정화할 수도 있다. 다음 실시예 I 내지 XI는 본 발명의 특수 치환된 디페닐에테르화합물의 활성을 예시해 준다.

[실시예 I]

1'-(에톡시카르보닐)-에틸 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염

부가깔대기, 환류응축기와 자장 교반봉이 있는 100ml, 3-목플라스크에 30ml의 벤젠에 용해된 1.18g(0.01몰)의 에틸젖산염과 0.79g(0.01몰)의 피리딘으로 채웠다. 실온(약 20°C)에서 교반된 용액에 20ml의 벤젠에 용해된 3.79(0.01몰)의 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조일염화물을 적가하였다. 그후 반응 혼합물을 냉각하고 분리깔대기로 이송하고 30ml부의 1N 염산, 물, 1N-수산화나트륨과 물로 연속적으로 세척하였다. 세척된 유기상을 황산마그네슘 상에서 건조하고 회전증발기에서 55°C 때 농축하여 다음 특성의 1'-(에톡시카르보닐)에테르-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염으로 확인된 2.89g의 연황색 기름을 얻었다.

NMR(아세톤, D_6)-7.3-8.3 δ (복잡한 다중한, 6H) 1.62 δ (2중향, 3H)

5.35 δ (4중향, H) 1.25 δ (3중향, 3H)
4.28 δ (4중향, 2H)

[실시예 II]

1'-(에톡시크르보닐메틸)에테르-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염

부가깔대기, 환류응축기와 자장교반봉이 달린 100ml, 3목플라스크에 30ml의 벤젠에 용해된 1.32g(0.01몰)의 에틸-3-하이드록시부티레이트와 1.1g (0.01몰)의 트리에틸아민을 채웠다. 실온에서 (20°C) 교반된 용액에 20ml의 벤젠에 용해된 3.69g(0.01몰)의 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조일 크로라이드를 적가하였다. 부가를 끝난후, 반응 혼합물을 환류온도로 가열하고 환류온도에서 6시간동안 유

지하였다. 반응 혼합물을 냉각한 후 분별깔대기로 이송하고 30ml 부분의 1N염산, 물 1N수산화나트륨과 물로 연속적으로 세척하였다. 세척된 유기상을 황상마그네슘상에서 건조하고 회전 증류기에서 55°C 때 농축하여 다음 특성의 1'-(에톡시카르보닐메틸)-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염으로 확인된 3.75g의 갈색기름을 얻었다.

NMR(아세톤 a₆) 7.2-8.3 δ (복잡한 다중향, 6H) 2.75 δ (2중향, 2H)

5.5 δ (4중향, 1H)

1.3 δ (2중중첩 3중향, 6H)

4.15 δ (4중향, 2H)

[실시예 III]

2'-(에톡시카르보닐)-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염

부가깔대기, 환류응축기와 자장교반봉이 달린 250ml, 3-플라스크에 110ml의 염화메틸렌에 용해된 2.70g (0.03몰)의 3-하이드록시프로파온산과 2.38g (0.03몰)의 피리딘을 채웠다. 실온에서 (20°C) 교반된 용액에 30ml의 염화메틸렌에 용해된 11.37g (0.03몰)의 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조일 염화물을 적가하였다. 발열반응이 관찰되었다. 부가반응을 끝낸후, 반응 혼합물을 환류 온도로 가열하고 22시간동안 유지하였다. 반응 혼합물을 냉각한 후 분별깔대기로 이송하고 100ml 부분의 1N-염산으로 2번, 100ml의 물로 한번 세척하였다. 세척된 유기상을 황산마그네슘상에서 건조하고 회전증발기에서 55°C에서 농축하여 다음 특성의 2'-(에톡시카르보닐)-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염으로 확인된 점성황색 기름 11.8g을 수득하였다.

NMR (아세톤 a₆) 7.2-8.4 δ (복잡한 다중향, 6H)

4.3 δ (3중향, 2H)

2.67 δ (3중향, 2H)

[실시예 IV]

2'-(에톡시카르보닐)-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염

부가깔대기, 환류응축기와 자장교반봉이 있는 100ml, 3-목플라스크에 20ml의 에탄올과 30ml의 염화메틸렌에 용해된 5ml의 피리딘을 채웠다. 교반된 용액에 실온에서 (20°C) 15ml의 염화메틸렌에 용해된 2.26g (0.005몰)의 2'-(크로로카르보닐)-에틸-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염을 적가하였다. 부가반응을 끝낸후, 반응 혼합물을 가열하여 환류하며 45.2시간동안 유지하였다. 세척된 유기상을 황산마그네슘상에서 건조하고 55°C 때 회전증발기에서 건조하여 다음 특성의 2'-(에톡시카르보닐)-에틸 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염으로 확인된 1.3g의 황기름을 얻었다.

NMR (크로로포름) 7.0-8.1 δ (다중향, 6H) 2.65 δ (3중향, 2H)

4.3 δ (다중향, 4H)

1.3 δ (3중향, 3H)

[실시예 V]

1'-(에톡시카르보닐)-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염

부가깔대기, 환류응축기와 자장교반봉이 있는 100ml, 3목플라스크에 35ml의 염화메틸렌에 용해된 1.25g (0.012몰)의 에틸글리코레이트와 0.80g (0.01몰)의 피리딘을 채웠다. 실온에서 (20°C) 교반된 용액에 20ml의 염화메틸렌에 용해된 3.79 (0.01몰)의 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조일 염화물을 적가하였다. 발열반응이 관찰되었다. 부가 반응을 끝낸후, 반응 혼합물을 가열하여 환류하며 42.5시간동안 유지하였다. 그후 반응 혼합물을 냉각하고 분별깔대기에 이송하고 (30ml) 부분의 1N염산, 물, 7%수용성 수산화암모늄과 물로 연속적으로 세척하였다. 세척된 유기상을 황상마그네슘상에서 건조하고, 55°C에서 회전 증발기 상에서 농축하여 다음 특징을 갖는 1'-(에톡시카르보닐)-메틸-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염으로 확인된 3.5g의 황색기름을 수득하였다.

NMR (크로로포름) 7.0-8.4 δ (다중향, 6H) 4.25 δ (4중향, 2H)

4.82 δ (1중향, 2H)

1.31 δ (3중향, 3H)

실시예 VI

에톡시카르보닐-2'-옥소프로필-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염

부가깔대기, 환류응축기와 자장교반봉이 있는 100ml, 3-목플라스크에 3.61g (0.01몰)의 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산과 0.53g (0.01몰)의 1,5-디아조바이씨크로(5,4,0)운데크-5-센(DUB)의 50ml의 벤젠용액으로 채웠다. 실온 (20°C)에서 교반된 용액에 1.65g (0.01몰)의 에틸2-크로로아세토초산염을 가하였다. 그후 반응 혼합물을 가열하여 환류하고 20.5시간동안 유지하였다. 반응 혼합물을 냉각한 후 분별깔대기에 이송하고 30ml 부분의 1N-염산, 물, 7%수산화암모늄과 물로 계속하여 세척하였다. 세척된 유기상을 황상마그네슘상에서 건조하고 55°C에서 회전증발기에서 농축하여 하기 특징을 갖는 1'-(에톡시카르보닐)-2'-옥소프로필-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염으로 확인된 3.1g의 갈색기름을 얻었다.

NMR (아세톤, a₆) 7.2-8.2 δ (다중향, 6H) 4.2 δ (4중향, 2H)

5.8 δ (1중향, 1H)

2.3 δ (1항중, 3H)

[실시예 VII]

1'-(에톡시카르보닐)부틸-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염

부가깔대기, 환류응축기와 자장교반봉이 있는 100ml, 3-목플라스크에 50ml의 벤젠에 용해된 3.61g(0.01몰)의 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산과 1.53g(0.01몰)의 DBU를 채웠다. 실온에서 교반된 용액에 2.19g(0.01몰)의 에틸-2-브로모발레인산염을 가하였다. 반응 혼합물을 가열하여 환류하고 22시간동안 유지하였다. 그후 반응 혼합물을 냉각하고 분별깔대기에 이송하고 3ml 부분의 1N염산, 물, 7%수산화나트륨과 물로 연속적으로 세척하였다. 세척된 유기상을 황산마그네슘상에서 건조하고 55°C 때 회전증발기에서 농축하여 다음 특징의 1'-(에톡시카르보닐)부틸-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸)-2-니트로벤조인산염으로 확인된 2.2g의 갈색기름을 얻었다.

NMR (아세톤 d₆) 7.2-7.2 δ (다중향, 6H) 4.28 δ (4중향, 2H)

5.25 δ (3중향, 1H) 0.08-1.9 δ (다중향, 10H)

[실시예 VIII]

1'-(페녹시카르보닐)에틸-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염

부가깔대기, 환류응축기, 자장교반봉이 있는 100ml, 3-목플라스크에 50ml의 벤젠에 용해된 3.61g(0.01몰)의 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산과 1.53g(0.01몰)의 DBU를 채웠다. 실온에서 교반된 용액에 2.29g(0.01몰)의 페닐-2-브로모 초산염을 가하였다. 반응 혼합물을 가열하여 환류하고 22.5시간동안 환류 지속하였다. 그후 반응 혼합물을 냉각하고 분별깔대기에 이송하고 30ml 부분의 1N염산, 물 1N 수산화나트륨과 물로 연속적으로 세척하였다. 세척된 유기상을 황상마그네슘상에서 건조하고 55°C에서 회전증발기에서 농축하여 다음 특징의 1'-(페녹시카르보닐)에틸-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염으로 확인된 2.58g의 연녹색 시럽 액체를 얻었다.

NMR (아세톤 d₆) 7.0-8.25 δ (다중향, 11H)

5.5 δ (4중향, 1H)

1.68 δ (2중향, 3H)

[실시예 IX]

1'-(에톡시카르보닐)프로필-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염

부가깔대기, 환류응축기, 자장교반봉이 있는 100ml, 3-목플라스크에 35ml의 벤젠에 용해된 3.61g(0.01몰)의 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산과 1.53g(0.01몰)의 DBU로 채웠다. 실온에서 (20°C) 교반된 용액에 15ml의 벤젠에 용해된 1.95g(0.01몰)의 에틸-2-브로모부티레이트를 적가하였다. 발열반응이 관찰되었다. 부가반응을 끝낸후에 반응 혼합물을 가열하여 환류하고 24시간동안 유지하였다. 그후 반응 혼합물을 냉각하고 분별깔대기에 이송하고 30ml 부분의 1N-염산, 물, 7%수산화나트륨 수용액과 물로 연속적으로 세척하였다. 세척된 유기상을 황상마그네슘상에서 건조하고 55°C 때 회전농발기로 농축하여 다음 특징의 1'-(에톡시카르보닐)프로필-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염으로 확인된 1.2g의 연갈색 시럽액을 얻었다.

NMR (아세톤, d₆) 7.2-8.2 δ (다중향, 6H) 1.9 δ (4중향, 2H)

5.15 δ (3중향, H) 0.8-1.3 δ (중첩된 3중향, 6H)

4.2 δ (4중향, 2H)

[실시예 X]

1'-(에톡시카르보닐)-3'-메틸부틸-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염

부가깔대기, 환류응축기와 자장교반봉이 있는 10ml, 3목 플라스크를 40ml의 염화메틸렌에 용해된 1.60g(0.01몰)의 에틸 α-하이드록시아이소카프로에이트와 0.79g(0.01몰)의 피리딘으로 채웠다. 실온에서(20°C) 교반된 용액에 3.79g(0.01몰)의 10ml의 염화 메틸렌에 용해된 5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조일 크로라이드를 적가하였다. 발열반응이 관찰되었다. 부가반응을 끝낸후에 반응 혼합물을 가열하여 환류하고 46.5시간동안 유지하였다. 그후 반응 혼합물을 냉각하고 분별깔대기에 이송하고 25ml 부분의 1N염산, 물, 3.5%수산화암모늄 수용액과 물로 연속적으로 세척하였다. 세척된유기상을 황상마그네슘상에서 건조하고 55°C 때 회전증발기에서 다음 특성의 1'-(에톡시-카르보닐)-3'-메틸부틸-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염으로 확인된 3.99g의 점성갈색기름을 얻었다.

NMR (아세톤 d₆) 7.2-8.3 δ (다중향, 6H) 1.8 δ (다중향, 3H)

5.2 δ (3중향, 1H) 0.8-1.4 δ (다중향, 9H)

4.2 δ (4중향, 2H)

[실시예 XI]

1'-(에톡시카르보닐)-2'-하이드록시프로필-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염

부가깔대기, 환류응축기와 자장교반봉이 있는 500ml, 3목플라스크에 19.56g(0.04몰)의 1'-(에톡시카르보닐)-2'-옥소프로필-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염(실시예 VI에 따라 제조됨)의 100ml의 메탄을 용액을 채웠다. 실온(20°C)에서 교반된 용액에 3.14g(0.05몰)의 냉수산화나트륨을 넣었다. 그후 반응 혼합물을 가열하여 환류하고 24시간동안 유지하였다. 그후 반응 혼합물을 냉각하고 분별깔대기에 이송하고 30ml 부분의 1N염산, 물, 7%수산화나트륨과 물로 연속적으로 세척하였다. 세척된 유기상을 황상마그네슘상에서 건조하고 55°C 때 회전증발기에서 농축하여 다음 특징의 1'-(에톡시카르보닐)-2'-하이드록시프로필-5-(2-크로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염으로 확인된 2.2g의 갈색기름을 얻었다.

하이드라이드와 소량의 메틸 오렌지 지시약을 가하였다. 75:25V/V의 2N 염산과 메탄올의 용액을 지시약이 유지되기에 충분한 속도로 적가하였다. 그후 반응 혼합물을 가열하여 환류하며 20시간동안 지속시킨후 반응 혼합물을 냉각하고 55°C 때 회전증발기 상에서 농축하였다. 농축된 잔사를 200ml의 디에틸에테르에서 취하고 분별깔대기에 이송하고 100ml 부분의 1N염산, 물, 1N수산화나트륨과 물로 연속적으로 세척하였다. 세척된 유기상을 황산마그네슘상에서 건조하고 55°C 때 회전증발기에서 농축하여 하기 성질의 1'-(에톡시카르보닐)-2'-(하이드록시프로필)-5-(2-크로로-4-트리플로오로메틸페녹시)-2-니트로벤조인산염으로 확인된 18.1g의 황색 시럽액을 얻었다.

NMR (아세톤, d_6) 7.2-8.3 δ (다중향, 6H) 3.2 δ (4중향, 2H)

4.2 δ (다중향, 3H) 1.3 δ (이중중첩 3중향, 5H)

[실시예 XII]

1'-(에톡시카르보닐)에틸 5-(2-크로로-4-트리플로오로메톡시페녹시)-2-브로모벤조인산염

부가깔대기, 환류용축기와 자장교반봉이 있는 100ml, 3목플라스크를 50ml의 염화메틸렌에 용해된 1.18g(0.01몰)의 에틸젖산염과 0.79g(0.01몰)의 피리딘으로 채웠다. 실온(20°C)에서 교반된 용액에 10ml의 염화메틸렌에 용해된 2.07g(0.005몰)의 5-(2-크로로-4-트리플로오로메틸페녹시)-2-브로모벤조일염화물을 적가하였다. 발열반응이 관찰되었다. 부가반응이 끝난후 반응 혼합물을 가열하여 환류하며 66시간동안 지속하였다. 그후 반응 혼합물을 냉각하고 분별깔대기에 이송하며 30ml 부분의 1N염산, 물 7%암모니아수용액과 물로 연속적으로 세척하였다. 세척된 유기상을 황산마그네슘상에서 건조하고 55°C 때 회전증발기에서 농축하여 다음 성질의 1'-(에톡시카르보닐)에틸 5-(2-크로로-4-트리플로오로메틸페녹시)-2-브로모벤조인산염으로 확인된 2.2g의 점성황색 시럽액을 얻었다.

NMR (아세톤, d_6) 7.0-3.0 δ (다중향, 6H) 1.68 δ (2중향, 3H)

5.25 δ (4중향, 1H) 1.18 δ (3중향, 6H)

4.18 δ (2중향, 3H)

본 발명 화합물의 합성에 관해 전술한 실시예 1-XII에 상세히 기술되어 있으나 단지 출발물질을 변경하거나 기타 적절한 방법을 사용하여 제조된 화합물은 본 발명의 범주내에 속하는 것이다. 본 발명의 화합물은 여러 바람직하지 못한 식물 즉 잡초의 성장을 제초 유효량으로 잡초가 발아하기전에 또는 성장매체로 부터 발아한 직후 가함으로 조절하는데 유효한 것으로 밝혀졌다. 제초 유효량이란 말은 잡초가 회복될수 없는 정도로 잡초에 타격을 주는데 필요한 화합물의 양을 의미한다. 우수한 제초효과를 나타내는데 가해지는 화합물의 양은 광범위하게 변하며 식물종자의 경로, 잡초지역의 범위, 기후조건, 토양조건과 적용방법과 같은 여러 요인에 따라 다르다. 전형적으로는, 1에이커당 0.2파운드 또는 그보다 작은 양으로 부터 10파운드 또는 그보다 많은 양까지가 사용될 수 있다. 물론 어떤 잡초종자에 대한 특정 화합물의 효율은 당분야에 공지된 바의 실험실이나 발실험에서 쉽게 결정된다.

본 발명의 화합물은 농경적으로 수용성인 보조제, 불활성매체, 기타, 제초제나 기타 보통 사용되는 농약류, 예컨대 살충제, 안정제, 비료등과 혼합물을 형성하여 사용될 수 있다. 다른 농경적으로 수용성인 물질과 혼합물을 형성하는 여부에 관계없이 본 발명의 혼합물은 분말, 입제, 습식분말, 용액, 혼탁액, 분무액, 유탁액, 분산액이나 기타 당분야에 공지된 형태로 사용된다 농경적으로 수용성인 물질과 혼합되었을때 이 혼합물에 나타나는 본 발명 화합물의 양은 광범위하게 변하는데, 예컨대 혼합물 중량에 대해 0.05-95중량%이다. 상기혼합물은 보통 본 발명의 화합물을 5-75중량% 포함한다.

본 발명의 화합물은 옥수수, 밀, 벼와 콩과 같은 작물에 해를 끼치지 않고 여러종류의 넓은 잎 및 잔디성 잡초를 발아전 또는 후에 에이커당 2파운드의 비율로 적용하므로 조절하는데 효과적이라는 사실이 밝혀졌다. 본 발명의 화합물로 효과적으로 조절되는 잡초의 예는 양생거자(브라시카 카바):황뚝 새풀(세타리아 글라우카):왕바랭이(디지탈리아 생귀날리시스):커피위드(세바비아 SPP):벨벳리프(아브릴론 디오프레스티):존슨그래스(소르검 해일펜스):반야드그래스(에키노크로아 크러스갈리):짐슨위드(다투라스트라모늄) 티우드(시다 스피노사):나팔꽃(로스) 및 이와 유사한 것 등이다.

실시예 I 내지 XII에서 제조된 화합물을 조절된 실험실 조건의 빛, 온도와 습도하에 잡초 종자에 대한 제초성을 실험하였다. 대상 잡초의 씨를 묘판에 뿐렸다. 발아전 실험으로 묘판에 씨를 뿐린 후 즉시 상기화합물로 처리하였다. 발아후 실험으로 발아 2주후에 선택된 화합물로 묘판을 처리하였다. 화합물을 지시된 적용비로 화합물의 용매용액으로 분무하여 묘판에 뿐리고 잡초의 성장상태를 관찰하고 화합물의 제어효과를 주기적으로 평가하였다. 다음 표는 잡초종자(보통명으로 기재)와 잡초에 적용한 화하물(X로 표시한것은 제조된 실시예를 가리킴)을 보여준다. 각 경우에 화합물은 에이커당 2파운드의 비율로 발아

전 실험에 사용되었다.

잡초	화합물									
	I	II	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	
티위드	X	X	X	X						
짐슨위드	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
야생겨자		X	X	X	X	X	X	X	X	
황뚝새풀	X	X	X	X	X	X	X	X		
왕바랭이	X	X	X	X	X		X	X	X	
존슨그래스	X	X	X	X	X	X	X			
커피위드			X	X	X			X		
벨벳리프	X	X	X	X	X					
롤나팔꽃	X	X	X	X	X					
야생로트			X		X					
반야드그래스	X	X	X	X	X		X			

상기 각 실험에서 거의 모든 종류의 잡초는 죽었거나, 화합물 적용 21-22일 후에나 겨우 회복될 수 있을 정도의 상해를 입었다.

다음 표는 본 화합물을 에이커당 2파운드의 비율로 잡초종자에 발아후 실험한 결과이다.

잡초	화합물									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
티위드	X			X	X				X	
짐슨위드	X	X	X	X	X	X		X	X	X
야생겨자	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
황뚝새풀	X			X	X	X		X	X	X
왕바랭이	X									
존슨그래스	X		X	X	X					
커피위드	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
벨벳리프	X		X	X	X			X	X	
나팔꽃	X	X	X	X	X	X	X	X		
야생오트	X		X	X	X					
반야드그래스	X			X	X					
우엉	X		X	X	X					

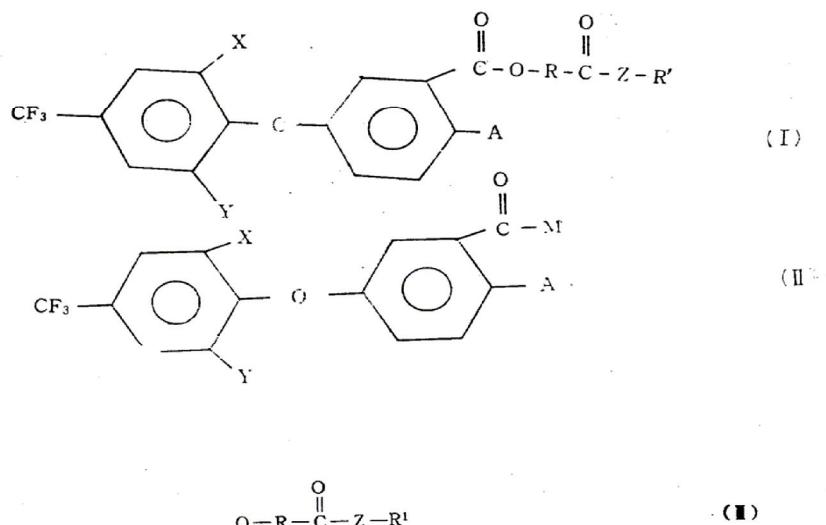
상기 각 실험에서 거의 모든 종류의 잡초가 죽었거나, 화합물 적용 21, 22일 후에나 겨우 회복될 수 있을 정도의 상해를 입었다. "A" 치환체가 니트로 이와인, 예컨대 할로겐 특히 브롬인 본 발명의 화합물(실시예 XII에 따라 제조된 화합물)은 에이커당 5파운드 예컨대 2파운드나 그 이하의 적용비로 발아전 보다는 발아후 적용으로 하였을 때 우수한 제초성을 나타낸다. "A" 치환체가 니트로인 본 발명의 화합물은 에이커당 2파운드나 그이하로 적용하여 발아후나 발아전에 효과가 있는 것으로 관찰되었다.

비록 본 발명을 실시예로 비교적 상세히 예시하였으나 본 발명의 범주에서 벗어나지 않는 범위내에서 여러 변형을 가할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

일반식(Ⅱ)의 화합물을 일반식(Ⅲ)의 화합물과 반응시켜 일반식(Ⅰ)의 화합물을 제조하는 방법.



상기식에서

A는 니트로

X는 수소, 또는 할로겐

Y는 수소, 할로겐, 시아노, 트리플로로메틸, 또는 1-4탄소원자함유 알킬

Z는 산소, 또는 황

R은 알킬렌, 혹은 치환체를 1-4탄소원자함유 알킬, 옥소알킬이나 하이드록시알킬에서 선택한 1-3탄소원자함유 모노치환알킬렌:R'은 수소, 1-10탄소원자함유 알킬, 3-8탄소원자함유 시크로알킬, 농경학적으로 수용 가능한 양이온 염, 페닐, 혹은 치환체를 할로겐, 1-10탄소원자함유 알콕시나 알킬, 시아노, 니트로, 또는 트리플로로메틸에서 선택한 모노-디, 트리, 페닐이고, M과 Q중 하나는 할로이고 나머지는 -OH이다.