(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0105882
(43) 공개일자 2010년09월30일

(51) Int. Cl.
A01N 43/90 (2006.01) *A01N 25/00* (2006.01)
A01N 25/32 (2006.01) *A01P 13/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7018184
(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년01월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2010년08월16일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2009/000127
(87) 국제공개번호 WO 2009/090402
국제공개일자 2009년07월23일
(30) 우선권주장
0800856.7 2008년01월17일 영국(GB)

(71) 출원인
신젠타 리미티드
영국 지유2 7와이에이치 서리 길드포드 서리 리서치 파크 프리스틀리 로드 신젠타 유러피언 리저널 센터
(72) 발명자
코딩리 매튜 로버트
영국 버크셔 알쥐42 6이와이 브랙넬 젤로츠 힐 인터내셔널 리써치 센터 신젠타 리미티드
턴불 마이클 드라이스데일
영국 버크셔 알쥐42 6이와이 브랙넬 젤로츠 힐 인터내셔널 리써치 센터 신젠타 리미티드
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

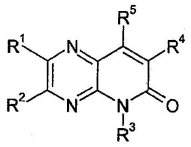
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 제초용 화합물

(57) 요 약

본 발명은 화학식 I의 화합물 또는 이의 염 또는 이의 N-옥사이드를 제초 유효량으로 식물 또는 이의 서식지에 시용함을 포함하는, 식물의 방제방법에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 화학식 I의 화합물의 제조방법, 화학식 I의 화합물의 제조시 사용되는 중간체, 화학식 I의 화합물을 포함하는 제초용 조성물, 및 특정한 신규한 피리도피리딘에 관한 것이다.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 제1항에 정의된 바와 같다.

(72) 발명자

카터 네일 브라이언

영국 버크셔 알쥐42 6이와이 브랙넬 젤로츠 힐 인터내셔널 리써치 센터 신젠타 리미티드

크로울리 패트릭 젤프

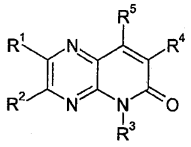
영국 버크셔 알쥐42 6이티 브랙넬 젤로츠 힐 인터내셔널 리써치 센터 신젠타 리미티드 내

특허청구의 범위

청구항 1

제초 유효량의 화학식 I의 화합물 또는 이의 염 또는 이의 N-옥사이드를 식물 또는 이의 서식지(locus)에 시용함을 포함하는 식물의 방제방법.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R^1 및 R^2는 독립적으로 수소, C_1-C_4알킬, C_1-C_4할로알킬, 할로, 시아노, 하이드록시, C_1-C_4알콕시, C_1-C_4알킬티오, 아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 5개의 R^6에 의해 치환된 아릴, 헤테로아릴, 또는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 5개의 R^6에 의해 치환된 헤테로아릴이고,

R^3은 수소, C_1-C_{10}알킬, C_1-C_4할로알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_4할로알케닐, C_2-C_{10}알키닐, C_2-C_4할로알키닐, C_3-C_{10}사이클로알킬, C_3-C_{10}사이클로알킬-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}알콕시-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}시아노알킬-, C_1-C_{10}알콕시카보닐-C_1-C_6알킬-, N-C_1-C_3알킬-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, N,N-디-(C_1-C_3알킬)-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, 아릴-C_1-C_6알킬-, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 아릴-C_1-C_6알킬-, 헤테로사이클릴-C_1-C_6알킬-, 또는 헤테로사이클릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 헤테로사이클릴-C_1-C_6알킬-이고,

R^4는 헤테로아릴, 또는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 4개의 R^8에 의해 치환된 헤테로아릴이고,

R^5는 하이드록시, 또는 대사작용에 의해 하이드록시 그룹으로 전환될 수 있는 그룹이고,

R^6, R^7 및 R^8은 각각 독립적으로 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_{10}알킬, C_1-C_4할로알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_{10}알키닐, 하이드록시, C_1-C_{10}알콕시, C_1-C_4할로알콕시, C_1-C_{10}알콕시-C_1-C_4알킬-, C_3-C_7사이클로알킬, C_3-C_7사이클로알콕시, C_3-C_7사이클로알킬-C_1-C_4알킬-, C_3-C_7사이클로알킬-C_1-C_4알콕시-, C_1-C_6알킬카보닐-, 포밀, C_1-C_4알콕시카보닐-, C_1-C_4알킬카보닐옥시-, C_1-C_{10}알킬티오-, C_1-C_4할로알킬티오-, C_1-C_{10}알킬설피닐-, C_1-C_4할로알킬설피닐-, C_1-C_{10}알킬설포닐-, C_1-C_4할로알킬설포닐-, 아미노, C_1-C_{10}알킬아미노-, 디-C_1-C_{10}알킬아미노-, C_1-C_{10}알킬카보닐아미노-, 아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 아릴, 헤테로아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 헤테로아릴, 아릴-C_1-C_4알킬-, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 아릴-C_1-C_4알킬-, 헤테로아릴-C_1-C_4알킬-, 헤테로아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 헤테로아릴-C_1-C_4알킬-, 아릴옥시-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 아릴옥시-, 헤테로아릴옥시-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 헤테로아릴옥시-, 아릴티오-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 아릴티오-, 헤테로아릴티오-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 헤테로아릴티오-이고,

R^{13}은 각각 독립적으로 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_6알킬, C_1-C_6할로알킬 또는 C_1-C_6알콕시이다.

청구항 2

제1항에 있어서, R^1이 수소, C_1-C_4알킬, C_1-C_4할로알킬, 할로, 시아노, 하이드록시 또는 C_1-C_4알콕시인, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, R^2가 수소, C_1-C_4알킬, C_1-C_4할로알킬, 할로, 시아노, 하이드록시 또는 C_1-C_4알콕시인, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, R^3이 수소, C_1-C_4알킬, C_1-C_4할로알킬, C_2-C_4알케닐, C_2-C_4할로알케닐, C_2-C_4알키닐 또는 C_2-C_4할로알키닐인, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, R^4가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^8에 의해 치환된 헤테로아릴인, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서,

R^5가 하이드록시, R^9-옥시-, R^{10}-카보닐옥시-, 트리-R^{11}-실릴옥시- 또는 R^{12}-설포닐옥시-이고, 여기서,

R^9는 C_1-C_{10}알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_{10}알키닐, 아릴-C_1-C_4알킬-; 또는 아릴 잔기가 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_6알킬, C_1-C_6할로알킬 또는 C_1-C_6알콕시로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 5개의 치환체에 의해 치환된 아릴-C_1-C_4알킬-이고,

R^{10}은 C_1-C_{10}알킬, C_3-C_{10}사이클로알킬, C_3-C_{10}사이클로알킬-C_1-C_{10}알킬-, C_1-C_{10}할로알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_{10}알키닐, C_1-C_4알콕시-C_1-C_{10}알킬-, C_1-C_4알킬티오-C_1-C_4알킬-, C_1-C_{10}알콕시, C_2-C_{10}알케닐옥시, C_2-C_{10}알키닐옥시, C_1-C_{10}알킬티오-, N-C_1-C_4알킬-아미노-, N,N-디-(C_1-C_4알킬)-아미노-, 아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴, 헤테로아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴, 아릴-C_1-C_4알킬-, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴-C_1-C_4알킬-, 헤테로아릴-C_1-C_4알킬-, 헤테로아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴-C_1-C_4알킬-, 아릴옥시-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴옥시-, 헤테로아릴옥시-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴옥시-, 아릴티오-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴티오-, 헤테로아릴티오-, 또는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴티오-이고,

R^{11}은 각각 독립적으로 C_1-C_{10}알킬, 페닐; 또는 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_6알킬, C_1-C_6할로알킬 또는 C_1-C_6알콕시로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 5개의 치환체에 의해 치환된 페닐이고,

R^{12}는 C_1-C_{10}알킬, C_1-C_{10}할로알킬, 페닐; 또는 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_6알킬, C_1-C_6할로알킬 또는 C_1-C_6알콕시로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 5개의 치환체에 의해 치환된 페닐이고,

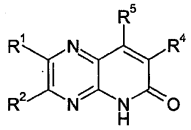
R^{14}는 각각 독립적으로 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_{10}알킬, C_1-C_4할로알킬, C_1-C_{10}알콕시, C_1-C_4알콕시카보닐-, C_1-

C_4할로알콕시, C_1-C_{10}알킬티오-, C_1-C_4할로알킬티오-, C_1-C_{10}알킬설피닐-, C_1-C_4할로알킬설피닐-, C_1-C_{10}알킬설포닐-, C_1-C_4할로알킬설포닐-, 아릴; 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_6알킬, C_1-C_6할로알킬 또는 C_1-C_6알콕시로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 5개의 치환체에 의해 치환된 아릴; 헤테로아릴; 또는 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_6알킬, C_1-C_6할로알킬 또는 C_1-C_6알콕시로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 4개의 치환체에 의해 치환된 헤테로아릴인, 방법.

청구항 7

화학식 Ib의 화합물 또는 이의 염 또는 이의 N-옥사이드.

화학식 Ib



위의 화학식 Ib에서,

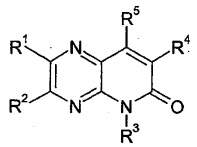
R^1, R^2 및 R^4는 제1항에 정의된 바와 같고,

R^5는 대사작용에 의해 하이드록시 그룹으로 전환될 수 있는 그룹이다.

청구항 8

화학식 Ic의 화합물 또는 이의 염 또는 이의 N-옥사이드.

화학식 Ic



위의 화학식 Ic에서,

R^1, R^2 및 R^4는 제1항에 정의된 바와 같고,

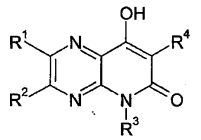
R^3은 C_1-C_{10}알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_{10}알키닐, C_3-C_{10}사이클로알킬, C_3-C_{10}사이클로알킬-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}알콕시-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}시아노알킬-, C_1-C_{10}알콕시카보닐-C_1-C_6알킬-, N-C_1-C_3알킬-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, N,N-디-(C_1-C_3알킬)-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, 아릴-C_1-C_6알킬-, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 아릴-C_1-C_6알킬-, 헤테로사이클릴-C_1-C_6알킬-, 헤테로사이클릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 헤테로사이클릴-C_1-C_6알킬-이고,

R^5는 대사작용에 의해 하이드록시 그룹으로 전환될 수 있는 그룹이다.

청구항 9

화학식 Id의 화합물 또는 이의 염 또는 이의 N-옥사이드.

화학식 Id



상기 화학식 Id에서,

R^1, R^2 및 R^4는 제1항에 정의된 바와 같고,

R^3은 C_1-C_{10}알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_{10}알키닐, C_3-C_{10}사이클로알킬, C_3-C_{10}사이클로알킬-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}알콕시-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}시아노알킬-, C_1-C_{10}알콕시카보닐-C_1-C_6알킬-, N-C_1-C_3알킬-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, N,N-디-(C_1-C_3알킬)-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, 아릴-C_1-C_6알킬-, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 아릴-C_1-C_6알킬-, 헤테로사이클릴-C_1-C_6알킬-, 헤테로사이클릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 헤테로사이클릴-C_1-C_6알킬-이다.

청구항 10

제초 유효량의 제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 따르는 화학식 I의 화합물을 제형 조제에 추가해서 포함하는 제초 조성물.

청구항 11

제초 유효량의 제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 따르는 화학식 I의 화합물, 임의로 하나 이상의 추가의 제초제 및 임의로 하나 이상의 약해경감제를 포함하는 제초 조성물.

명 세 서

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

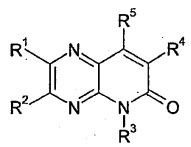
[0001] 본 발명은 신규한 제초용 피리도[2,3-b]피라진, 이의 제조방법, 이러한 화합물을 포함하는 조성물, 및 식물의 방제 또는 식물 성장의 억제시의 이의 용도에 관한 것이다.

[0002] 특정한 피리도피라진이, 예를 들면, WO 08/009908 및 WO 08/071918에 제초용 화합물로서 기재되어 있다. 특정한 피리도피라진이, 예를 들면, WO 04/056825, WO 05/123698 및 WO 05/123733에 살진균 화합물의 합성에서 중간체로서 기재되어 있다. 특정한 피리도피라진이, 예를 들면, WO 05/010000에 살진균 화합물로서 기재되어 있다. 특정한 피리도피라진이, 예를 들면, WO 96/22990 및 WO 03/066630에 약제학적 화합물로서 기재되어 있다.

[0003] 본 발명에 이르러, 놀랍게도, 특정한 피리도[2,3-b]피라진이 우수한 제초 특성 및 성장 억제 특성을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

[0004] 따라서, 본 발명은, 제초 유효량의 화학식 I의 화합물 또는 이의 염 또는 이의 N-옥사이드를 식물 또는 이의 서식지(locus)에 시용함을 포함하는, 식물의 방제방법을 제공한다.

[0005] [화학식 I]



[0006]

[0007] 위의 화학식 I에서,

[0008] R^1 및 R^2는 독립적으로 수소, C_1-C_4알킬, C_1-C_4할로알킬, 할로, 시아노, 하이드록시, C_1-C_4알콕시, C_1-C_4알킬티오,

아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 5개의 R^6에 의해 치환된 아릴, 헤테로아릴, 또는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 5개의 R^6에 의해 치환된 헤테로아릴이고,

[0009] R^3은 수소, C_1-C_{10}알킬, C_1-C_4할로알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_4할로알케닐, C_2-C_{10}알키닐, C_2-C_4할로알키닐, C_3-C_{10}사이클로알킬, C_3-C_{10}사이클로알킬-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}알콕시-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}시아노알킬-, C_1-C_{10}알콕시카보닐-C_1-C_6알킬-, N-C_1-C_3알킬-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, N,N-디-(C_1-C_3알킬)-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, 아릴-C_1-C_6알킬-, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 아릴-C_1-C_6알킬-, 헤테로사이클릴-C_1-C_6알킬-, 또는 헤테로사이클릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 헤테로사이클릴-C_1-C_6알킬-이고,

[0010] R^4는 헤테로아릴, 또는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 4개의 R^8에 의해 치환된 헤테로아릴이고,

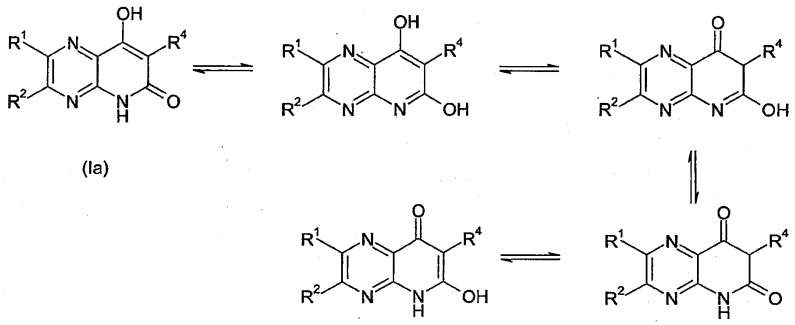
[0011] R^5는 하이드록시, 또는 대사작용에 의해 하이드록시 그룹으로 전환될 수 있는 그룹이고,

[0012] R^6, R^7 및 R^8은 각각 독립적으로 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_{10}알킬, C_1-C_4할로알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_{10}알키닐, 하이드록시, C_1-C_{10}알콕시, C_1-C_4할로알콕시, C_1-C_{10}알콕시-C_1-C_4알킬-, C_3-C_7사이클로알킬, C_3-C_7사이클로알콕시, C_3-C_7사이클로알킬-C_1-C_4알킬-, C_3-C_7사이클로알킬-C_1-C_4알콕시-, C_1-C_6알킬카보닐-, 포밀, C_1-C_4알콕시카보닐-, C_1-C_4알킬카보닐옥시-, C_1-C_{10}알킬티오-, C_1-C_4할로알킬티오-, C_1-C_{10}알킬설피닐-, C_1-C_4할로알킬설피닐-, C_1-C_{10}알킬설포닐-, C_1-C_4할로알킬설포닐-, 아미노, C_1-C_{10}알킬아미노-, 디-C_1-C_{10}알킬아미노-, C_1-C_{10}알킬카보닐아미노-, 아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 아릴, 헤테로아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 헤테로아릴, 아릴-C_1-C_4알킬-, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 아릴-C_1-C_4알킬-, 헤테로아릴-C_1-C_4알킬-, 헤테로아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 헤테로아릴-C_1-C_4알킬-, 아릴옥시-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 아릴옥시-, 헤테로아릴옥시-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 헤테로아릴옥시-, 아릴티오-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 아릴티오-, 헤테로아릴티오-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 헤테로아릴티오-이고,

[0013] R^{13}은 각각 독립적으로 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_6알킬, C_1-C_6할로알킬 또는 C_1-C_6알콕시이다.

[0014] 화학식 I의 화합물은 상이한 기하이성체들, 광학 이성체들 또는 토토머 형태들로 존재할 수 있다. 본 발명은 이러한 모든 이성체 및 토토머와 이들의 모든 비율의 혼합물 뿐만 아니라 중수소화 화합물과 같은 동위원소 형태도 포함한다.

[0015] 예를 들면, 화학식 Ia의 화합물, 즉 R^3이 수소이고 R^5가 하이드록시인 화학식 I의 화합물은 5개 이상의 토토머 형태로 그려질 수 있다.

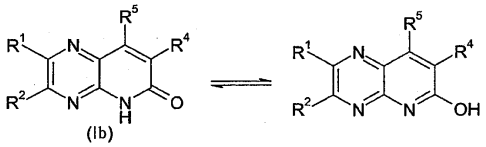


(Ia)

[0016]

[0017] 이러한 화합물들의 일부는 우수한 제초 활성을 나타낸다. 추가로, 이들 화합물은 화학식 Ib, Ic 및 Id의 화합물들을 합성하기 위한 중간체로서 사용될 수 있다.

[0018] 예를 들면, 화학식 Ib의 화합물, 즉 R^3이 수소이고 R^5가 하이드록시를 제외하고 화학식 I의 화합물에서 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물은 2개 이상의 토토머 형태로 그려질 수 있다.

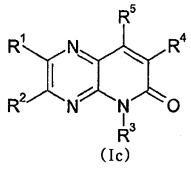


(Ib)

[0019]

[0020] 이러한 화합물들의 일부는 우수한 제초 활성을 나타낸다. 추가로, 이들 화합물은 화학식 Ia, Ic 및 Id의 화합물들을 합성하기 위한 중간체로서 사용될 수 있다.

[0021] 화학식 Ic의 화합물, 즉 R^3이 수소를 제외하고 화학식 I의 화합물에서 정의된 바와 같고 R^5가 하이드록시를 제외하고 화학식 I의 화합물에서 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물은 단 하나의 토토머 형태로 그려질 수 있다.

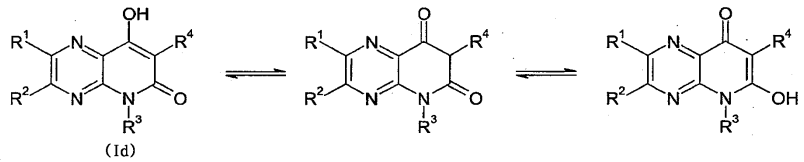


(Ic)

[0022]

[0023] 이들 화합물들의 대부분은 우수한 제초 활성을 나타낸다. 추가로, 이들 화합물은 화학식 Ia, Ib 및 Id의 화합물들을 합성하기 위한 중간체로서 사용될 수 있다.

[0024] 화학식 Id의 화합물, 즉 R^3이 수소를 제외하고 화학식 I의 화합물에서 정의된 바와 같고 R^5가 하이드록시인 화학식 I의 화합물은 3개의 토토머 형태로 그려질 수 있다.



(Id)

[0025]

[0026] 이들 화합물들의 대부분은 우수한 제초 활성을 나타낸다. 추가로, 이들 화합물은 화학식 Ia, Ib 및 Ic의 화합물들을 합성하기 위한 중간체로서 사용될 수 있다.

[0027] 각각의 알킬 잔기(단독으로, 또는 알콕시, 알콕시카보닐, 알킬카보닐, 알킬아미노카보닐, 디알킬아미노카보닐과 같은 보다 큰 그룹의 일부로서)는 직쇄 또는 분지쇄이고, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, 이소-프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소-부틸, 3급-부틸 또는 네오-펜틸이다. 상기 알킬 그룹은 바람직하게는 C_1-C_6알킬 그룹이고, 보다 바람직하게는 C_1-C_4알킬 그룹이고, 가장 바람직하게는 C_1-C_3 알킬 그룹이다.

[0028] 알케닐 및 알키닐 잔기(단독으로, 또는 알케닐옥시 또는 알키닐옥시와 같은 보다 큰 그룹의 일부로서)는 직쇄 또는 분지쇄 형태일 수 있으며, 상기 알케닐 잔기는 필요한 경우 (E)- 또는 (Z)-배위일 수 있다. 예로서, 비닐, 알릴, 프로프-2-엔일 및 프로파길을 들 수 있다. 상기 알케닐 및 알키닐 그룹은 바람직하게는 C_2-C_6알케

닐 또는 알키닐 그룹, 보다 바람직하게는 C_2-C_4 알케닐 또는 알키닐 그룹, 가장 바람직하게는 C_2-C_3 알케닐 또는 알키닐 그룹이다.

[0029] 할로겐은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0030] 할로알킬 그룹(단독으로, 또는 할로알콕시 또는 할로알킬티오와 같은 보다 큰 그룹의 일부로서)은 하나 이상의 동일하거나 상이할 수 있는 할로겐 원자로 치환된 알킬 그룹이고, 예를 들면, $-CF_3$, $-CF_2Cl$, $-CHF_2$, $-CH_2CF_3$ 또는 $-CH_2CHF_2$이다. 할로알케닐 및 할로알키닐 그룹(단독으로, 또는 할로알케닐옥시 또는 할로알키닐옥시와 같은 보다 큰 그룹의 일부로서)은 각각 하나 이상의 동일하거나 상이할 수 있는 할로겐 원자로 치환된 알케닐 및 알키닐 그룹이고, 예를 들면, $-CH=CF_2$, $-CF=CH_2$ 또는 $-C\equiv CCl$이다.

[0031] 시아노알킬 그룹은 하나 이상의 시아노 그룹으로 치환된 알킬 그룹이고, 예를 들면, 시아노메틸 또는 1,3-디시아노프로필이다.

[0032] 사이클로알킬 그룹은 모노사이클릭 또는 비사이클릭 형태일 수 있고, 임의로 하나 이상의 메틸 그룹에 의해 치환될 수 있다. 상기 사이클로알킬 그룹은 바람직하게는 탄소수가 3 내지 8, 보다 바람직하게는 3 내지 6이다. 모노사이클릭 사이클로알킬 그룹의 예는 사이클로프로필, 1-메틸사이클로프로필, 2-메틸사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸 및 사이클로헥실이다.

[0033] 본원 명세서의 맥락에서, 용어 "아릴"은 모노사이클릭, 비사이클릭 또는 트리사이클릭일 수 있는 환 시스템을 지칭한다. 이러한 환의 예는 페닐, 나프탈레닐, 안트라세닐, 인데닐 또는 페난트레닐을 포함한다. 바람직한 아릴 그룹은 페닐이다.

[0034] 용어 "헤테로아릴"은 하나 이상의 헤테로원자를 함유하고 단일 환 또는 둘 이상의 융합 환들로 이루어진 방향족 환 시스템을 지칭한다. 바람직하게는, 단일 환은 바람직하게는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 3개 이하의 헤테로원자를 함유하며, 비사이클릭 시스템은 4개 이하의 헤테로원자를 함유한다. 모노사이클릭 그룹의 예는 피리딜, 피리다지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 트리아지닐, 푸라닐, 티오페닐, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 티아디아졸릴, 피롤릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 트리아졸릴 및 테트라졸릴을 포함한다. 보다 바람직한 모노사이클릭 그룹은 피리딜, 피리미디닐, 티오페닐, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴, 티아졸릴, 피라졸릴 및 트리아졸릴이고, 가장 바람직하게는 피리딜, 피리미디닐, 티오페닐, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴 및 티아졸릴이다. 비사이클릭 그룹의 예는 벤조티오페닐, 벤즈이미다졸릴, 벤즈옥사졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 신놀리닐, 퀴녹살리닐 및 피라졸로[1,5-a]피리미디닐이다. 보다 바람직한 비사이클릭 그룹은 벤즈옥사졸릴, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐 및 피라졸로[1,5-a]피리미디닐이고, 가장 바람직하게는 퀴놀리닐 및 이소퀴놀리닐이다.

[0035] 용어 "헤테로사이클릴"은 헤테로아릴 및 추가로 이들의 불포화 또는 부분 불포화 동족체(예: 4,5,6,7-테트라하이드로-벤조티오페닐, 크로멘-4-온일, 9H-플루오레닐, 3,4-디하이드로-2H-벤조-1,4-디옥세피닐, 2,3-디하이드로-벤조푸라닐, 피페리디닐, 1,3-디옥솔라닐, 1,3-디옥사닐, 4,5-디하이드로-이속사졸릴, 테트라하이드로푸라닐 및 모르폴리닐)를 포함하도록 정의된다.

[0036] 본원에서 사용되는 용어 "제초제"는 식물의 성장을 조절하거나 개질시키는 화합물을 의미한다. 용어 "제초 유효량"은 식물 성장에 대한 조절 또는 개질 효과를 생성시킬 수 있는 상기 화합물 또는 상기 화합물의 배합물의 양을 의미한다. 조절 또는 개질 효과는 자연적인 발달로부터의 모든 이탈, 예를 들면, 사멸, 지연, 잎마름, 색소결핍증, 왜소증 등을 포함한다. 용어 "식물"은 종자, 묘목, 대묘, 뿌리, 괴경, 줄기, 대(stalk), 잎 및 열매를 포함하는 식물의 모든 물리적인 부분을 지칭한다. 용어 "서식지(locus)"는 토양, 종자 및 묘목 뿐만 아니라 조성된 식생(established vegetation)을 포함하는 것으로 이해된다. 본원에서 사용되는 용어 "대사작용"은 살아 있는 유기체에 의해, 특히 식물에서(in planta) 한 가지 형태로부터 또 다른 형태로 물질이 전환 또는 파괴되는 것을 의미한다.

[0037] 본원에서 사용되는 용어 "염"은, 예를 들면 하이드록실 또는 카복실 그룹의 산소 원자 상에 음전하를 갖는 화학식 I의 화합물이거나, 예를 들면 질소 함유 헤테로아릴 그룹 중의 질소 원자가 알킬화에 의해 4급화되는 경우 상기 질소 원자 상에 양전하를 갖는 화학식 I의 화합물을 의미한다. 상기 카운터이온은 필수적으로 반대 전하로 이루어진다. 상기 카운터이온이 양이온이 될 필요가 있는 경우, 상기 카운터이온은, 예를 들면, 알칼리 금속(예: 나트륨 또는 칼륨), 알칼리 토금속(예: 마그네슘 및 칼슘) 또는 4급 암모늄 염기(예: 암모늄 및 테트라메틸암모늄)일 수 있다. 상기 카운터이온이 음이온이 될 필요가 있는 경우, 상기 카운터이온은, 예를 들면, 수

산화물 또는 할로겐화물(예: 염화물 또는 브롬화물)일 수 있다.

[0038] 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물은 또한, 예를 들면, 염 형성 동안 형성될 수 있는 수화물을 포함한다.

[0039] R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13} 및 R^{14}의 바람직한 값은 아래에 나타낸 바와 같이 임의로 조합된다.

[0040] 바람직하게는, R^1은 수소, C_1-C_4알킬, C_1-C_4할로알킬, 할로, 시아노, 하이드록시 또는 C_1-C_4알콕시이다.

[0041] 더 바람직하게는, R^1은 수소, C_1-C_4알킬, 할로, 시아노 또는 하이드록시이다.

[0042] 보다 더 바람직하게는, R^1은 수소, 메틸, 클로로 또는 브로모이다.

[0043] 보다 더 바람직하게는, R^1은 수소 또는 클로로이다.

[0044] 가장 바람직하게는, R^1은 수소이다.

[0045] 바람직하게는, R^2는 수소, C_1-C_4알킬, C_1-C_4할로알킬, 할로, 시아노, 하이드록시 또는 C_1-C_4알콕시이다.

[0046] 더 바람직하게는, R^2는 수소, C_1-C_4알킬, 할로, 시아노 또는 하이드록시이다.

[0047] 보다 더 바람직하게는, R^2는 수소, 메틸, 클로로 또는 브로모이다.

[0048] 보다 더 바람직하게는, R^2는 수소 또는 클로로이다.

[0049] 가장 바람직하게는, R^2는 수소이다.

[0050] 바람직하게는, R^3은 수소, C_1-C_4알킬, C_1-C_4할로알킬, C_2-C_4알케닐, C_2-C_4할로알케닐, C_2-C_4알키닐 또는 C_2-C_4할로알키닐이다. R^3에 대한 이러한 바람직한 그룹의 예는 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 2-메틸-프로필, 2-플루오로-에틸, 2,2-디플루오로-에틸, 2,2,2-트리플루오로-에틸, 알릴, 부트-3-엔-1-일 및 프로파길이다.

[0051] 보다 바람직하게는, R^3은 수소, C_1-C_2알킬, C_1-C_2할로알킬, C_2-C_3알케닐 또는 C_2-C_3알키닐이다. R^3에 대한 이러한 보다 바람직한 그룹의 예는 수소, 메틸, 에틸, 2,2-디플루오로-에틸, 2,2,2-트리플루오로-에틸, 알릴 및 프로파길이다.

[0052] 가장 바람직하게는, R^3은 수소, C_1-C_2알킬, C_1-C_2할로알킬 또는 C_2-C_3알키닐이다. R^3에 대한 이러한 가장 바람직한 그룹의 예는 수소, 메틸, 에틸, 2,2-디플루오로-에틸 및 프로파길이다.

[0053] 한 바람직한 양태에서, R^3은 2,2-디플루오로-에틸이다.

[0054] 바람직하게는, R^4는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^8에 의해 치환된 헤테로아릴이다.

[0055] 보다 바람직하게는, R^4는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^8에 의해 치환되며 2개 이하의 헤테로원자를 함유하는 모노사이클릭 헤테로아릴이거나, R^4는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^8에 의해 치환되며 3개 이하의 헤테로원자를 함유하는 비사이클릭 헤테로아릴이다.

[0056] 보다 더 바람직하게는, R^4는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^8에 의해 치환된 피리딜, 피리미디닐, 티오페닐, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴, 티아졸릴, 피라졸릴 또는 트리아졸릴이거나, R^4는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^8에 의해 치환된 벤즈옥사졸릴, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐 또는 피라졸로[1,5-a]피리미디닐이다. R^4에 대한 가장 바람직한 그룹의 예는 3,5-디클로로-피리드-2-일, 3,5-디클로로-피리드-4-일, 2,6-디클로로-피리드-3-일, 2,4-디클로로-피리드-3-일, 4,6-디클로로-피리드-3-일, 2,5-디클로로-피리드-4-일, 3,6-디클

로로-피리드-2-일, 3-클로로-5-플루오로-피리드-2-일, 3-클로로-5-트리플루오로메틸-피리드-2-일, 3,5,6-트리클로로-피리드-2-일, 2,5-디클로로-피리드-3-일, 2,3-디클로로-피리드-4-일, 2-클로로-4-트리플루오로메틸-피리드-3-일, 2-클로로-6-트리플루오로메틸-피리드-3-일, 3-클로로-5-트리플루오로메틸-피리드-4-일, 2,3,5-트리클로로-피리드-4-일, 5-클로로-피리미딘-4-일, 3,4,5-트리클로로-티오펜-2-일, 2,5-디클로로-티오펜-3-일, 3-트리플루오로메틸-이속사졸-5-일, 3-트리플루오로메틸-4-클로로-이속사졸-5-일, 3,4-디클로로-이속사졸-5-일, 3-메틸-1,2,4-옥사디아졸-5-일, 3-트리플루오로메틸-1,2,4-옥사디아졸-5-일, 2,4-디클로로-티아졸-5-일, 2-클로로-4-메틸-티아졸-5-일, 2,5-디클로로-티아졸-4-일, 2-클로로-4-트리플루오로메틸-티아졸-5-일-, 5-디플루오로메톡시-1-메틸-3-트리플루오로메틸-1H-피라졸-4-일, 2-메틸-5-트리플루오로메틸-2H-1,2,3-트리아졸-4-일, 2-메틸-벤즈옥사졸-5-일, 2,4-디클로로-퀴놀린-3-일, 4-클로로-2-트리플루오로메틸-퀴놀린-3-일, 1-클로로-이소퀴놀린-3-일, 및 1,4-디클로로-이소퀴놀린-3-일, 2,5-디메틸-피라졸로[1,5-a]-피리미딘-7-일-을 포함한다.

[0057] 가장 바람직하게는, R^4는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^8에 의해 치환된 피리딜, 피리미디닐, 티오페닐, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴 또는 티아졸릴이거나, R^4는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^8에 의해 치환된 퀴놀리닐 또는 이소퀴놀리닐이다. R^4에 대한 이러한 가장 바람직한 그룹의 예는 3,5-디클로로-피리드-2-일, 3,5-디클로로-피리드-4-일, 2,6-디클로로-피리드-3-일, 2,4-디클로로-피리드-3-일, 4,6-디클로로-피리드-3-일, 2,5-디클로로-피리드-4-일, 3,6-디클로로-피리드-2-일, 3-클로로-5-플루오로-피리드-2-일, 3-클로로-5-트리플루오로메틸-피리드-2-일, 3,5,6-트리클로로-피리드-2-일, 2,5-디클로로-피리드-3-일, 2,3-디클로로-피리드-4-일, 2-클로로-4-트리플루오로메틸-피리드-3-일, 2-클로로-6-트리플루오로메틸-피리드-3-일, 3-클로로-5-트리플루오로메틸-피리드-4-일, 2,3,5-트리클로로-피리드-4-일, 5-클로로-피리미딘-4-일, 3,4,5-트리클로로-티오펜-2-일, 2,5-디클로로-티오펜-3-일, 3-트리플루오로메틸-이속사졸-5-일, 3-트리플루오로메틸-4-클로로-이속사졸-5-일, 3,4-디클로로-이속사졸-5-일, 3-메틸-1,2,4-옥사디아졸-5-일, 3-트리플루오로메틸-1,2,4-옥사디아졸-5-일, 2,4-디클로로-티아졸-5-일, 2-클로로-4-메틸-티아졸-5-일, 2,5-디클로로-티아졸-4-일, 2,4-디클로로-퀴놀린-3-일, 4-클로로-2-트리플루오로메틸-퀴놀린-3-일, 1-클로로-이소퀴놀린-3-일, 및 1,4-디클로로-이소퀴놀린-3-일을 포함한다.

[0058] 한 바람직한 양태에서, R^4는 3,5-디클로로-피리드-2-일이다.

[0059] 한 바람직한 양태에서, R^4는 3,5-디클로로-피리드-4-일이다.

[0060] 한 바람직한 양태에서, R^4는 2,6-디클로로-피리드-3-일이다.

[0061] 한 바람직한 양태에서, R^4는 2,4-디클로로-피리드-3-일이다.

[0062] 한 바람직한 양태에서, R^4는 4,6-디클로로-피리드-3-일이다.

[0063] 한 바람직한 양태에서, R^4는 2,5-디클로로-피리드-4-일이다.

[0064] 한 바람직한 양태에서, R^4는 2,5-디클로로-티오펜-3-일-이다.

[0065] 한 바람직한 양태에서, R^4는 3-트리플루오로메틸-이속사졸-5-일이다.

[0066] 한 바람직한 양태에서, R^4는 3-메틸-1,2,4-옥사디아졸-5-일이다.

[0067] 한 바람직한 양태에서, R^4는 2-클로로-4-메틸-티아졸-5-일이다.

[0068] 한 바람직한 양태에서, R^4는 2-클로로-4-트리플루오로메틸-티아졸-5-일-이다.

[0069] 한 바람직한 양태에서, R^4는 5-디플루오로메톡시-1-메틸-3-트리플루오로-메틸-1H-피라졸-4-일이다.

[0070] 한 바람직한 양태에서, R^4는 2-메틸-5-트리플루오로메틸-2H-1,2,3-트리아졸-4-일이다.

[0071] 한 바람직한 양태에서, R^4는 2-메틸-벤즈옥사졸-5-일이다.

[0072] 한 바람직한 양태에서, R^4는 2,5-디메틸-피라졸로[1,5-a]피리미딘-7-일-이다.

[0073] 바람직하게는, R^5는 하이드록시, R^9-옥시-, R^{10}-카보닐옥시-, 트리-R^{11}-실릴옥시- 또는 R^{12}-설포닐옥시-이고, 여기서,

[0074] R^9는 C_1-C_{10}알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_{10}알키닐, 아릴-C_1-C_4알킬-; 또는 아릴 잔기가 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_6알킬, C_1-C_6할로알킬 또는 C_1-C_6알콕시로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 5개의 치환체에 의해 치환된 아릴-C_1-C_4알킬-이고,

[0075] R^{10}은 C_1-C_{10}알킬, C_3-C_{10}사이클로알킬, C_3-C_{10}사이클로알킬-C_1-C_{10}알킬-, C_1-C_{10}할로알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_{10}알키닐, C_1-C_4알콕시-C_1-C_{10}알킬-, C_1-C_4알킬티오-C_1-C_4알킬-, C_1-C_{10}알콕시, C_2-C_{10}알케닐옥시, C_2-C_{10}알키닐옥시, C_1-C_{10}알킬티오-, N-C_1-C_4알킬-아미노-, N,N-디-(C_1-C_4알킬)-아미노-, 아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴, 헤테로아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴, 아릴-C_1-C_4알킬-, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴-C_1-C_4알킬-, 헤테로아릴-C_1-C_4알킬-, 헤테로아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴-C_1-C_4알킬-, 아릴옥시-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴옥시-, 헤테로아릴옥시-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴옥시-, 아릴티오-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴티오-, 헤테로아릴티오-, 또는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴티오-이고,

[0076] R^{11}은 각각 독립적으로 C_1-C_{10}알킬, 페닐; 또는 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_6알킬, C_1-C_6할로알킬 또는 C_1-C_6알콕시로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 5개의 치환체에 의해 치환된 페닐이고,

[0077] R^{12}는 C_1-C_{10}알킬, C_1-C_{10}할로알킬, 페닐; 또는 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_6알킬, C_1-C_6할로알킬 또는 C_1-C_6알콕시로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 5개의 치환체에 의해 치환된 페닐이고,

[0078] R^{14}는 각각 독립적으로 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_{10}알킬, C_1-C_4할로알킬, C_1-C_{10}알콕시, C_1-C_4알콕시카보닐-, C_1-C_4할로알콕시, C_1-C_{10}알킬티오-, C_1-C_4할로알킬티오-, C_1-C_{10}알킬설피닐-, C_1-C_4할로알킬설피닐-, C_1-C_{10}알킬설포닐-, C_1-C_4할로알킬설포닐-, 아릴; 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_6알킬, C_1-C_6할로알킬 또는 C_1-C_6알콕시로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 5개의 치환체에 의해 치환된 아릴; 헤테로아릴; 또는 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_6알킬, C_1-C_6할로알킬 또는 C_1-C_6알콕시로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 4개의 치환체에 의해 치환된 헤테로아릴이다.

[0079] 보다 바람직하게는, R^5는 하이드록시, R^9-옥시- 또는 R^{10}-카보닐옥시-이다.

[0080] 보다 더 바람직하게는, R^5는 하이드록시, C_1-C_4알콕시, C_1-C_4알케닐옥시, C_1-C_4알키닐옥시, 아릴-C_1-C_4알콕시, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴-C_1-C_4알콕시, 헤테로아릴-C_1-C_4알콕시, 헤테로아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴-C_1-C_4알콕시, C_1-C_4알킬카보닐옥시-, C_3-C_6사이클로알킬카보닐옥시-, C_3-C_{10}사이클로알킬-C_1-C_{10}알킬카보닐옥시-, C_1-C_4할로알킬카보닐옥시-, C_2-C_4알케닐카보닐옥시-, C_2-C_4알키닐카보닐옥시-, C_1-C_4알콕시-C_1-C_4알킬카보닐옥시-, C_1-C_4알킬티오-C_1-C_4알킬카보닐옥시-, C_1-C_4알콕시카보닐옥시-, C_2-C_4알케닐옥시카보닐옥시-, C_2-C_4알키닐옥시카보닐옥시-, C_1-C_4알킬티오카보닐옥시-, N-C_1-C_4알킬-아미노카보닐옥시-, N,N-디-(C_1-C_4알킬)-아미노카보닐옥시-, 아릴카보닐옥시-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴카보닐옥시-, 헤테로아릴카보닐옥시-,

동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴카보닐옥시-, 아릴-C_1-C_4알킬카보닐옥시-, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴-C_1-C_4알킬카보닐옥시-, 헤테로아릴-C_1-C_4알킬카보닐옥시-, 헤테로아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴-C_1-C_4알킬카보닐옥시-, 아릴옥시카보닐옥시-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴옥시카보닐옥시-, 헤테로아릴옥시카보닐옥시-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴옥시카보닐옥시-, 아릴티오카보닐옥시-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴티오카보닐옥시-, 헤테로아릴티오카보닐옥시-, 또는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴티오카보닐옥시-이다. R^5에 대한 바람직한 그룹의 예는 하이드록시, 메톡시, 에톡시, 알릴옥시, 프로파길옥시, 벤질옥시, 메틸카보닐옥시-, 에틸카보닐옥시-, 이소-프로필카보닐옥시-, n-프로필카보닐옥시-, 부트-2-일카보닐옥시-, 2-메틸-프로필카보닐옥시-, 3급-부틸카보닐옥시-, 사이클로프로필카보닐옥시-, 사이클로펜틸-메틸카보닐옥시-, 클로로메틸카보닐옥시-, 트리플루오로메틸카보닐옥시-, 알릴카보닐옥시-, (E)-프로프-1-엔-1-일카보닐옥시-, 2-메틸-프로프-1-엔-1-일카보닐옥시-, 메톡시메틸카보닐옥시-, 에톡시카보닐옥시-, 3급-부톡시카보닐옥시-, 부트-2-인-1-일옥시보닐옥시-, 에틸티오카보닐옥시-, N,N-디에틸아미노카보닐옥시-, 페닐카보닐옥시-, 3-메톡시-페닐카보닐옥시-, 4-니트로-페닐카보닐옥시-, 벤질카보닐옥시-, 푸란-2-일-카보닐옥시-, 2,5-디메틸-푸란-3-일카보닐옥시-, 티오펜-2-일카보닐옥시-, 3,5-디메틸-이속사졸-4-일카보닐옥시- 및 1-페닐-프로프-1-일카보닐옥시-이다.

[0081] 보다 더 바람직하게는, R^5는 하이드록시, C_1-C_4알킬카보닐옥시-, C_3-C_6사이클로알킬보닐옥시-, C_2-C_4알케닐카보닐옥시-, C_2-C_4알키닐카보닐옥시-, C_1-C_4알콕시카보닐옥시-, C_2-C_4알케닐옥시카보닐옥시-, C_2-C_4알키닐옥시카보닐옥시- 또는 C_1-C_4알킬티오카보닐옥시-이다. R^5에 대한 보다 바람직한 그룹의 예는 하이드록시, 메틸카보닐옥시-, 에틸카보닐옥시-, 이소-프로필카보닐옥시-, n-프로필카보닐옥시-, 부트-2-일카보닐옥시-, 2-메틸-프로필카보닐옥시-, 3급-부틸카보닐옥시-, 사이클로프로필카보닐옥시-, 알릴카보닐옥시-, (E)-프로프-1-엔-1-일카보닐옥시-, 2-메틸-프로프-1-엔-1-일카보닐옥시-, 에톡시카보닐옥시-, 3급-부톡시카보닐옥시-, 부트-2-인-1-일옥시카보닐옥시-, 및 에틸티오카보닐옥시-이다.

[0082] 가장 바람직하게는, R^5는 하이드록시, C_1-C_4알킬카보닐옥시-, C_1-C_4알콕시카보닐옥시- 또는 C_1-C_4알킬티오카보닐옥시-이다. R^5에 대한 가장 바람직한 그룹의 예는 하이드록시, 메틸카보닐옥시-, 에틸카보닐옥시-, 이소-프로필카보닐옥시-, n-프로필카보닐옥시-, 부트-2-일카보닐옥시-, 2-메틸-프로필카보닐옥시-, 3급-부틸카보닐옥시-, 에톡시카보닐옥시- 및 에틸티오카보닐옥시-이다.

[0083] 한 바람직한 양태에서, R^5는 하이드록시이다.

[0084] 한 바람직한 양태에서, R^5는 R^9-옥시-이고, 여기서, R^9는 C_1-C_{10}알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_{10}알키닐, 아릴-C_1-C_4알킬-; 또는 아릴 잔기가 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_6알킬, C_1-C_6할로알킬 또는 C_1-C_6알콕시로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 5개의 치환체에 의해 치환된 아릴-C_1-C_4알킬-이다. 이러한 R^5 그룹은 바람직하게는 식물에서 대사작용에 의해 전환되어, R^5가 하이드록시인 상응하는 화합물을 제공할 수 있다.

[0085] 한 바람직한 양태에서, R^5는 R^{10}-카보닐옥시-이고, 여기서, R^{10}은 C_1-C_{10}알킬, C_3-C_{10}사이클로알킬, C_3-C_{10}사이클로알킬-C_1-C_{10}알킬-, C_1-C_{10}할로알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_{10}알키닐, C_1-C_4알콕시-C_1-C_{10}알킬-, C_1-C_4알킬티오-C_1-C_4알킬-, C_1-C_{10}알콕시, C_2-C_{10}알케닐옥시, C_2-C_{10}알키닐옥시, C_1-C_{10}알킬티오-, N-C_1-C_4알킬-아미노-, N,N-디-(C_1-C_4알킬)-아미노-, 아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴, 헤테로아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴, 아릴-C_1-C_4알킬-, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할

수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴-C_1-C_4알킬-, 헤테로아릴-C_1-C_4알킬-, 헤테로아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴-C_1-C_4알킬-, 아릴옥시-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴옥시-, 헤테로아릴옥시-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴옥시-, 아릴티오-, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴티오-, 헤테로아릴티오-, 또는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴티오-이고, R^{14}는 각각 독립적으로 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_{10}알킬, C_1-C_4할로알킬, C_1-C_{10}알콕시, C_1-C_4알콕시카보닐-, C_1-C_4할로알콕시, C_1-C_{10}알킬티오-, C_1-C_4할로알킬티오-, C_1-C_{10}알킬설피닐-, C_1-C_4할로알킬설피닐-, C_1-C_{10}알킬설포닐-, C_1-C_4할로알킬설포닐-, 아릴; 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_6알킬, C_1-C_6할로알킬 또는 C_1-C_6알콕시로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 5개의 치환체에 의해 치환된 아릴; 헤테로아릴; 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_6알킬, C_1-C_6할로알킬 또는 C_1-C_6알콕시로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 4개의 치환체로 치환된 헤테로아릴이다. 이러한 R^5 그룹은 바람직하게는 식물에서 대사작용에 의해 전환되어, R^5가 하이드록시인 상응하는 화합물을 제공할 수 있다.

[0086] 한 바람직한 양태에서, R^5는 이소-프로필카보닐옥시- 또는 3급-부틸-카보닐옥시-이다.

[0087] 바람직하게는, R^6은 각각 독립적으로 할로, C_1-C_4알킬, C_1-C_4할로알킬, C_1-C_4알콕시 또는 C_1-C_4할로알콕시이다. R^6에 대한 이러한 바람직한 그룹의 예는 클로로, 플루오로, 메틸, 에틸, 트리플루오로메틸, 메톡시 또는 트리플루오로메톡시이다.

[0088] 바람직하게는, R^7은 각각 독립적으로 할로, C_1-C_4알킬, C_1-C_4할로알킬, C_1-C_4알콕시 또는 C_1-C_4할로알콕시이다. R^7에 대한 이러한 바람직한 그룹의 예는 클로로, 플루오로, 메틸, 에틸, 트리플루오로메틸, 메톡시 또는 트리플루오로메톡시이다.

[0089] 가장 바람직하게는, R^7은 각각 독립적으로 할로, C_1-C_4알킬, C_1-C_4할로알킬 또는 C_1-C_4알콕시이다. R^7에 대한 이러한 바람직한 그룹의 예는 클로로, 플루오로, 메틸, 에틸, 트리플루오로메틸 및 메톡시이다.

[0090] 바람직하게는, R^8은 각각 독립적으로 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_{10}알킬, C_1-C_4할로알킬, C_1-C_{10}알콕시, C_1-C_4알콕시카보닐-, C_1-C_4할로알콕시, C_1-C_{10}알킬티오-, C_1-C_4할로알킬티오-, C_1-C_{10}알킬설피닐-, C_1-C_4할로알킬설피닐-, C_1-C_{10}알킬설포닐 또는 C_1-C_4할로알킬설포닐-이다.

[0091] 보다 바람직하게는, R^8은 각각 독립적으로 할로, 시아노, 니트로, C_1-C_{10}알킬, C_1-C_4할로알킬, C_1-C_{10}알콕시, C_1-C_4할로알콕시, C_1-C_{10}알킬티오 또는 C_1-C_4할로알킬티오이다. R^8에 대한 이러한 바람직한 그룹의 예는 요오도, 브로모, 클로로, 플루오로, 시아노, 니트로, 메틸, 에틸, 트리플루오로메틸, 메톡시, 트리플루오로메톡시 및 트리플루오로메틸티오이다.

[0092] 보다 더 바람직하게는, R^8은 각각 독립적으로 할로, C_1-C_{10}알킬, C_1-C_4할로알킬, C_1-C_{10}알콕시 또는 C_1-C_4할로알콕시이다. R^8에 대한 이러한 보다 더 바람직한 그룹의 예는 브로모, 클로로, 플루오로, 메틸, 에틸, 트리플루오로메틸, 메톡시 또는 트리플루오로메톡시이다.

[0093] 가장 바람직하게는, R^8은 각각 독립적으로 할로, C_1-C_{10}알킬 또는 C_1-C_4할로알킬이다. R^8에 대한 이러한 보다 더 바람직한 그룹의 예는 클로로, 플루오로, 메틸 또는 트리플루오로메톡시이다.

[0094] 바람직하게는, R^9는 C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_{10}알키닐, 아릴-C_1-C_4알킬-, 또는 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는

1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 아릴-C_1-C_4알킬-이다.

[0095] 보다 바람직하게는, R^9는 C_3-C_4알케닐, C_3-C_4알키닐, 벤질, 또는 페닐 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{13}에 의해 치환된 벤질이다.

[0096] 보다 더 바람직하게는, R^9는 알릴, 프로파길 또는 벤질이다.

[0097] 가장 바람직하게는, R^9는 알릴이다.

[0098] 바람직하게는, R^{10}은 C_1-C_4알킬, C_3-C_6사이클로알킬, C_3-C_{10}사이클로알킬-C_1-C_{10}알킬, C_1-C_4할로알킬, C_2-C_4알케닐, C_2-C_4알키닐, C_1-C_4알콕시-C_1-C_4알킬, C_1-C_4알킬티오-C_1-C_4알킬, C_1-C_4알콕시, C_2-C_4알케닐옥시, C_2-C_4알키닐옥시, C_1-C_4알킬티오, N-C_1-C_4알킬-아미노, N,N-디-(C_1-C_4알킬)-아미노, 아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴, 헤테로아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴, 아릴-C_1-C_4알킬, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴-C_1-C_4알킬, 헤테로아릴-C_1-C_4알킬, 헤테로아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴-C_1-C_4알킬, 아릴옥시, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로아릴옥시, 아릴티오, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 아릴티오, 헤테로아릴티오, 또는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^{14}에 의해 치환된 헤테로 아릴티오이다.

[0099] 가장 바람직하게는, R^{10}은 이소-프로필 또는 3급-부틸이다.

[0100] 바람직하게는, R^{11}은 각각 독립적으로 C_1-C_4알킬이다.

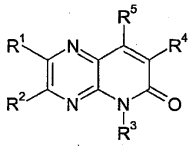
[0101] 바람직하게는, R^{12}는 C_1-C_4알킬 또는 C_1-C_4할로알킬이다.

[0102] 바람직하게는, R^{13}은 각각 독립적으로 할로, 니트로, C_1-C_4알킬, C_1-C_4할로알킬 또는 C_1-C_4알콕시이다. 이러한 바람직한 그룹의 예는 클로로, 플루오로, 니트로, 메틸, 에틸, 트리플루오로메틸 및 메톡시이다.

[0103] 바람직하게는, R^{14}는 각각 독립적으로 할로, 니트로, C_1-C_4알킬, C_1-C_4할로알킬, C_1-C_4알콕시 또는 C_1-C_4할로알콕시이다. 이러한 바람직한 그룹의 예는 클로로, 플루오로, 니트로, 메틸, 에틸, 트리플루오로메틸, 메톡시 및 트리플루오로메톡시이다.

[0104] 한 양태에서, 본 발명은 제초 유효량의 화학식 Ix의 화합물 또는 이의 염 또는 이의 N-옥사이드를 식물 또는 이의 서식지에 시용함을 포함하는, 식물의 방제방법을 제공한다.

[0105] [화학식 Ix]

[0106] 

[0107] 위의 화학식 Ix에서,

[0108] R^1, R^2, R^4 및 R^5는 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고,

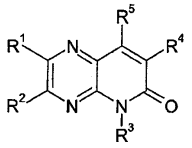
[0109] R^3은 C_1-C_{10}알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_{10}알키닐, C_3-C_{10}사이클로알킬, C_3-C_{10}사이클로알킬-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}알콕시-

C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}시아노알킬-, C_1-C_{10}알콕시카보닐-C_1-C_6알킬-, N-C_1-C_3알킬-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, N,N-디-(C_1-C_3알킬)-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, 아릴-C_1-C_6알킬-, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 아릴-C_1-C_6알킬, 헤테로사이클릴-C_1-C_6알킬, 헤테로사이클릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 헤테로사이크릴-C_1-C_6알킬이다.

[0110] 상기 화학식 Ix에서, R^1, R^2, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13} 및 R^{14}에 대한 바람직한 정의는 화학식 I의 화합물의 상응하는 치환체에 대해 설정된 바람직한 정의와 동일하다. R^3에 대한 바람직한 정의는 R^3이 수소일 수 없다는 점을 제외하고는 화학식 I의 화합물의 상응하는 치환체에 대해 설정된 바람직한 정의와 동일하다.

[0111] 또 다른 양태에서, 본 발명은 제초 유효량의 화학식 Ic의 화합물 또는 이의 염 또는 이의 N-옥사이드를 식물 또는 이의 서식지에 시용함을 포함하는, 식물의 방제방법을 제공한다.

[0112] [화학식 Ic]

[0113] 

[0114] 위의 화학식 Ic에서,

[0115] R^1, R^2 및 R^4는 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고,

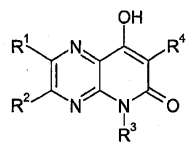
[0116] R^3은 C_1-C_{10}알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_{10}알키닐, C_3-C_{10}사이클로알킬, C_3-C_{10}사이클로알킬-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}알콕시-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}시아노알킬-, C_1-C_{10}알콕시카보닐-C_1-C_6알킬-, N-C_1-C_3알킬-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, N,N-디-(C_1-C_3알킬)-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, 아릴-C_1-C_6알킬-, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 아릴-C_1-C_6알킬-, 헤테로사이클릴-C_1-C_6알킬-, 헤테로사이클릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 헤테로사이크릴-C_1-C_6알킬-이고,

[0117] R^5는 대사 작용에 의해 하이드록시 그룹으로 전환될 수 있는 그룹이다.

[0118] 상기 화학식 Ic에서, R^1, R^2, R^4, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13} 및 R^{14}에 대한 바람직한 정의는 화학식 I의 화합물의 상응하는 치환체에 대해 설정된 바람직한 정의와 동일하다. R^3에 대한 바람직한 정의는 R^3이 수소일 수 없다는 점을 제외하고는 화학식 I의 화합물의 상응하는 치환체에 대해 설정된 바람직한 정의와 동일하다. R^5에 대한 바람직한 정의는 R^5가 하이드록시일 수 없다는 점을 제외하고는 화학식 I의 화합물의 상응하는 치환체에 대해 설정된 바람직한 정의와 동일하다.

[0119] 또 다른 양태에서, 본 발명은 제초 유효량의 화학식 Id의 화합물 또는 이의 염 또는 이의 N-옥사이드를 식물 또는 이의 서식지에 시용함을 포함하는, 식물의 방제방법을 제공한다.

[0120] [화학식 Id]

[0121] 

[0122] 위의 화학식 Id에서,

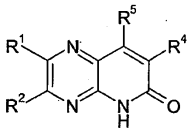
[0123] R^1, R^2 및 R^4는 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고,

[0124] R^3은 C_1-C_{10}알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_{10}알키닐, C_3-C_{10}사이클로알킬, C_3-C_{10}사이클로알킬-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}알콕시-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}시아노알킬-, C_1-C_{10}알콕시카보닐-C_1-C_6알킬-, N-C_1-C_3알킬-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, N,N-디-(C_1-C_3알킬)-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, 아릴-C_1-C_6알킬-, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 아릴-C_1-C_6알킬, 헤테로사이클릴-C_1-C_6알킬-, 헤테로사이클릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 헤테로사이크릴-C_1-C_6알킬-이다.

[0125] 상기 화학식 Id에서, R^1, R^2, R^4, R^6, R^7, R^8 및 R^{13}에 대한 바람직한 정의는 화학식 I의 화합물의 상응하는 치환체에 대해 설정된 바람직한 정의와 동일하다. R^3에 대한 바람직한 정의는 R^3이 수소일 수 없다는 점을 제외하고는 화학식 I의 화합물의 상응하는 치환체에 대해 설정된 바람직한 정의와 동일하다.

[0126] 화학식 I의 특정한 화합물은 신규하고, 그대로 본 발명의 추가의 양태를 형성한다. 신규한 화합물들의 하나의 그룹은 화학식 Ib의 화합물 또는 이의 염 또는 이의 N-옥사이드이다.

[0127] [화학식 Ib]

[0128] 

[0129] 위의 화학식 Ib에서,

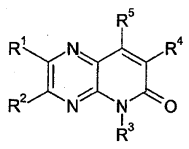
[0130] R^1, R^2 및 R^4는 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고,

[0131] R^5는 대사작용에 의해 하이드록시 그룹으로 전환될 수 있는 그룹이다.

[0132] 상기 화학식 Ib에서, R^1, R^2, R^4, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13} 및 R^{14}에 대한 바람직한 정의는 화학식 I의 화합물의 상응하는 치환체에 대해 설정된 바람직한 정의와 동일하다. R^5에 대한 바람직한 정의는 R^5가 하이드록시일 수 없다는 점을 제외하고는 화학식 I의 화합물의 상응하는 치환체에 대해 설정된 바람직한 정의와 동일하다.

[0133] 신규한 화합물의 또 다른 그룹은, R^1, R^2 및 R^4가 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고, R^3이 C_1-C_{10}알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_{10}알키닐, C_3-C_{10}사이클로알킬, C_3-C_{10}사이클로알킬-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}알콕시-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}시아노알킬-, C_1-C_{10}알콕시카보닐-C_1-C_6알킬-, N-C_1-C_3알킬-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, N,N-디-(C_1-C_3알킬)-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, 아릴-C_1-C_6알킬-, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 아릴-C_1-C_6알킬-, 헤테로사이클릴-C_1-C_6알킬- 또는 헤테로사이클릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 헤테로사이클릴-C_1-C_6알킬-이고, R^5가 대사작용에 의해 하이드록시 그룹으로 전환될 수 있는 그룹인 화학식 Ic의 화합물 또는 이의 염 또는 이의 N-옥사이드이다.

[0134] 화학식 Ic

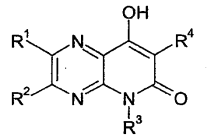
[0135] 

[0136] 상기 화학식 Ic에서, R^1, R^2, R^4, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13} 및 R^{14}에 대한 바람직한 정의는 화학식 I의 화합물의 상응하는 치환체에 대해 설정된 바람직한 정의와 동일하다. R^3에 대한 바람직한 정의는 R^3이 수소일 수 없다는 점을 제외하고는 화학식 I의 화합물의 상응하는 치환체에 대해 설정된 바람직한 정의와 동일하다. R^5

에 대한 바람직한 정의는 R^5가 하이드록시일 수 없다는 점을 제외하고는 화학식 I의 화합물의 상응하는 치환체에 대해 설정된 바람직한 정의와 동일하다.

[0137] 신규한 화합물의 추가 그룹은, R^1, R^2 및 R^4가 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고, R^3이 C_1-C_{10}알킬, C_2-C_{10}알케닐, C_2-C_{10}알키닐, C_3-C_{10}사이클로알킬, C_3-C_{10}사이클로알킬-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}알콕시-C_1-C_6알킬-, C_1-C_{10}시아노알킬-, C_1-C_{10}알콕시카보닐-C_1-C_6알킬-, N-C_1-C_3알킬-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, N,N-디-(C_1-C_3알킬)-아미노카보닐-C_1-C_6알킬-, 아릴-C_1-C_6알킬-, 아릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 아릴-C_1-C_6알킬-, 헤테로사이클릴-C_1-C_6알킬- 또는 헤테로사이클릴 잔기가 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 3개의 R^7에 의해 치환된 헤테로사이클릴-C_1-C_6알킬-인 화학식 Id의 화합물 또는 이의 염 또는 이의 N-옥사이드이다.

[0138] 화학식 Id

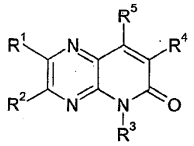
[0139] 

[0140] 상기 화학식 Id에서, R^1, R^2, R^4, R^6, R^7, R^8 및 R^{13}에 대한 바람직한 정의는 화학식 I의 화합물의 상응하는 치환체에 대해 설정된 바람직한 정의와 동일하다. R^3에 대한 바람직한 정의는 R^3이 수소일 수 없다는 점을 제외하고는 화학식 I의 화합물의 상응하는 치환체에 대해 설정된 바람직한 정의와 동일하다.

[0141] 하기 표 1 내지 표 36에서의 화합물은 본 발명의 화합물을 설명한다.

[0142] 표 1

[0143] 표 1은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 3,5-디클로로-피리드-2-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.



(I)

[0144]

화합물 번호	R^3	R^5
1.001	H	-OH
1.002	H	$-OCOCH_3$
1.003	H	$-OCOCH_2CH_3$
1.004	H	$-OCOCH(CH_3)_2$
1.005	H	$-OCO(CH_2)_2CH_3$
1.006	H	$-OCOCH(CH_3)CH_2CH_3$
1.007	H	$-OCOCH_2CH(CH_3)_2$
1.008	H	$-OCOC(CH_3)_3$
1.009	H	$-O(CO)OCH_2CH_3$
1.010	H	$-O(CO)SCH_2CH_3$
1.011	$-CH_3$	-OH
1.012	$-CH_3$	$-OCOCH_3$
1.013	$-CH_3$	$-OCOCH_2CH_3$
1.014	$-CH_3$	$-OCOCH(CH_3)_2$
1.015	$-CH_3$	$-OCO(CH_2)_2CH_3$
1.016	$-CH_3$	$-OCOCH(CH_3)CH_2CH_3$
1.017	$-CH_3$	$-OCOCH_2CH(CH_3)_2$
1.018	$-CH_3$	$-OCOC(CH_3)_3$
1.019	$-CH_3$	$-O(CO)OCH_2CH_3$
1.020	$-CH_3$	$-O(CO)SCH_2CH_3$
1.021	$-CH_2CH_3$	-OH
1.022	$-CH_2CH_3$	$-OCOCH_3$

화합물 번호	R^3	R^5
1.023	$-CH_2CH_3$	$-OCOCH_2CH_3$
1.024	$-CH_2CH_3$	$-OCOCH(CH_3)_2$
1.025	$-CH_2CH_3$	$-OCO(CH_2)_2CH_3$
1.026	$-CH_2CH_3$	$-OCOCH(CH_3)CH_2CH_3$
1.027	$-CH_2CH_3$	$-OCOCH_2CH(CH_3)_2$
1.028	$-CH_2CH_3$	$-OCOC(CH_3)_3$
1.029	$-CH_2CH_3$	$-O(CO)OCH_2CH_3$
1.030	$-CH_2CH_3$	$-O(CO)SCH_2CH_3$
1.031	$-CH_2CHF_2$	-OH
1.032	$-CH_2CHF_2$	$-OCOCH_3$
1.033	$-CH_2CHF_2$	$-OCOCH_2CH_3$
1.034	$-CH_2CHF_2$	$-OCOCH(CH_3)_2$
1.035	$-CH_2CHF_2$	$-OCO(CH_2)_2CH_3$
1.036	$-CH_2CHF_2$	$-OCOCH(CH_3)CH_2CH_3$
1.037	$-CH_2CHF_2$	$-OCOCH_2CH(CH_3)_2$
1.038	$-CH_2CHF_2$	$-OCOC(CH_3)_3$
1.039	$-CH_2CHF_2$	$-O(CO)OCH_2CH_3$
1.040	$-CH_2CHF_2$	$-O(CO)SCH_2CH_3$
1.041	$-CH_2CF_3$	-OH
1.042	$-CH_2CF_3$	$-OCOCH_3$
1.043	$-CH_2CF_3$	$-OCOCH_2CH_3$

화합물 번호	R^3	R^5
1.044	$-CH_2CF_3$	$-OCOCH(CH_3)_2$
1.045	$-CH_2CF_3$	$-OCO(CH_2)_2CH_3$
1.046	$-CH_2CF_3$	$-OCOCH(CH_3)CH_2CH_3$
1.047	$-CH_2CF_3$	$-OCOCH_2CH(CH_3)_2$
1.048	$-CH_2CF_3$	$-OCOC(CH_3)_3$
1.049	$-CH_2CF_3$	$-O(CO)OCH_2CH_3$
1.050	$-CH_2CF_3$	$-O(CO)SCH_2CH_3$
1.051	$-CH_2CH=CH_2$	-OH
1.052	$-CH_2CH=CH_2$	$-OCOCH_3$
1.053	$-CH_2CH=CH_2$	$-OCOCH_2CH_3$
1.054	$-CH_2CH=CH_2$	$-OCOCH(CH_3)_2$
1.055	$-CH_2CH=CH_2$	$-OCO(CH_2)_2CH_3$
1.056	$-CH_2CH=CH_2$	$-OCOCH(CH_3)CH_2CH_3$

화합물 번호	R^3	R^5
1.057	$-CH_2CH=CH_2$	$-OCOCH_2CH(CH_3)_2$
1.058	$-CH_2CH=CH_2$	$-OCOC(CH_3)_3$
1.059	$-CH_2CH=CH_2$	$-O(CO)OCH_2CH_3$
1.060	$-CH_2CH=CH_2$	$-O(CO)SCH_2CH_3$
1.061	$-CH_2C\equiv CH$	-OH
1.062	$-CH_2C\equiv CH$	$-OCOCH_3$
1.063	$-CH_2C\equiv CH$	$-OCOCH_2CH_3$
1.064	$-CH_2C\equiv CH$	$-OCOCH(CH_3)_2$
1.065	$-CH_2C\equiv CH$	$-OCO(CH_2)_2CH_3$
1.066	$-CH_2C\equiv CH$	$-OCOCH(CH_3)CH_2CH_3$
1.067	$-CH_2C\equiv CH$	$-OCOCH_2CH(CH_3)_2$
1.068	$-CH_2C\equiv CH$	$-OCOC(CH_3)_3$
1.069	$-CH_2C\equiv CH$	$-O(CO)OCH_2CH_3$
1.070	$-CH_2C\equiv CH$	$-O(CO)SCH_2CH_3$

[0145]

[0146] 표 2

[0147] 표 2는, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 3,5-디클로로-피리드-4-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0148] 표 3

[0149] 표 3은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2,6-디클로로-피리드-3-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0150] 표 4

[0151] 표 4는, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2,4-디클로로-피리드-3-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0152] 표 5

[0153] 표 5는, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 4,6-디클로로-피리드-3-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0154] 표 6

[0155] 표 6은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2,5-디클로로-피리드-4-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0156] 표 7

[0157] 표 7은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 3,6-디클로로-피리드-2-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0158] 표 8

[0159] 표 8은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 3-클로로-5-플루오로-피리드-2-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0160] 표 9

[0161] 표 9는, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 3-클로로-5-트리플루오로메틸-피리드-2-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0162] 표 10

[0163] 표 10은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 3,5,6-트리클로로-피리드-2-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0164] 표 11

[0165] 표 11은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2,5-디클로로-피리드-3-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0166] 표 12

[0167] 표 12는, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2,3-디클로로-피리드-4-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0168] 표 13

[0169] 표 13은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2-클로로-4-트리플루오로메틸-피리드-3-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0170] 표 14

[0171] 표 14는, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2-클로로-6-트리플루오로메틸-피리드-3-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0172] 표 15

[0173] 표 15는, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 3-클로로-5-트리플루오로메틸-피리드-4-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0174] 표 16

[0175] 표 16은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2,3,5-트리클로로-피리드-4-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0176] 표 17

[0177] 표 17은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 5-클로로-피리미딘-4-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0178] 표 18

[0179] 표 18은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 3,4,5-트리클로로-티오펜-2-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0180] 표 19

[0181] 표 19는, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2,5-디클로로-티오펜-3-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0182] 표 20

[0183] 표 20은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 3-트리플루오로메틸-이속사졸-5-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0184] 표 21

[0185] 표 21은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 3-트리플루오로메틸-4-클로로-이속사졸-5-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0186] 표 22

[0187] 표 22는, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 3,4-디클로로-이속사졸-5-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0188] 표 23

[0189] 표 23은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 3-메틸-1,2,4-옥사디아졸-5-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0190] 표 24

[0191] 표 24는, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 3-트리플루오로메틸-1,2,4-옥사디아졸-5-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0192] 표 25

[0193] 표 25는, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2,4-디클로로-티아졸-5-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0194] 표 26

[0195] 표 26은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2-클로로-4-메틸-티아졸-5-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0196] 표 27

[0197] 표 27은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2,5-디클로로-티아졸-4-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0198] 표 28

[0199] 표 28은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2-클로로-4-트리플루오로메틸-티아졸-5-일-이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0200] 표 29

[0201] 표 29는, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 5-디플루오로메톡시-1-메틸-3-트리플루오로메틸-1H-피라졸-4-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0202] 표 30

[0203] 표 30은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2-메틸-5-트리플루오로메틸-2H-1,2,3-트리아졸-4-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0204] 표 31

[0205] 표 31은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2-메틸-벤즈옥사졸-5-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0206] 표 32

[0207] 표 32는, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2,4-디클로로-퀴놀린-3-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0208] 표 33

[0209] 표 33은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 4-클로로-2-트리플루오로메틸-퀴놀린-3-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0210] 표 34

[0211] 표 34는, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 1-클로로-이소퀴놀린-3-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0212] 표 35

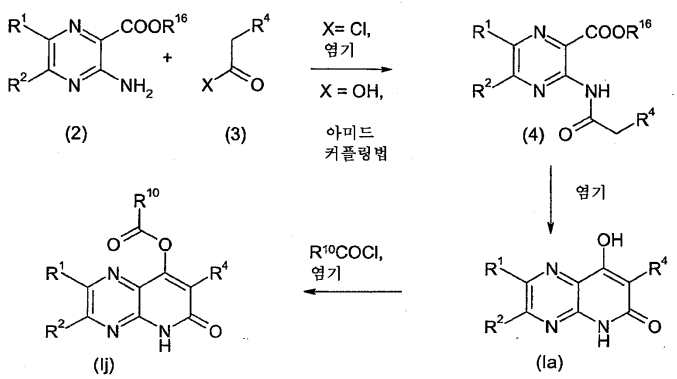
[0213] 표 35는, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 1,4-디클로로-이소퀴놀린-3-일이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0214] 표 36

[0215] 표 36은, R^1 및 R^2가 둘 다 수소이고 R^4가 2,5-디메틸-피라졸로[1,5-a]피리미딘-7-일-이고 R^3 및 R^5가 표 1에 열거된 바와 같은 화학식 I의 화합물 70개를 제시한다.

[0216] 본 발명의 화합물은 다양한 방법에 의해, 예를 들면, 반응식 1 내지 10에 기술된 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0217] [반응식 1]

[0218] 

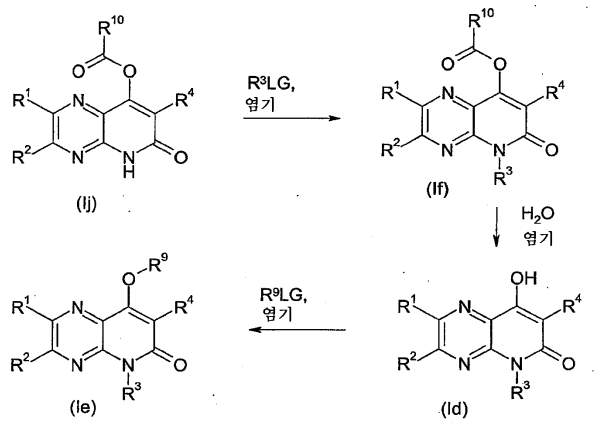
[0219] 1) R^1, R^2 및 R^4가 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^{16}이 C_1-C_6알킬인 화학식 4의 화합물은, R^1 및 R^2가 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^{16}이 C_1-C_6알킬인 화학식 2의 아미노-피라진 에스테르를 반응식 1에 나타낸 바와 같이 화학식 3의 산 유도체(여기서, R^4는 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고, X는 할로겐 또는 하이드록시이다)와 반응시켜 제조할 수 있다. 예를 들면, 화학식 3의 화합물이 산 클로라이드인 경우(즉, X가 염소인 경우), 상기 반응은 편리하게는 염기(예: 트리에틸아민 또는 피리딘)의 존재하에 적합한 용매(예: 아세토니트릴 또는 디클로로메탄) 중에서, 임의로 마이크로파 가열을 사용하여 수행할 수 있다. 또는, 화학식 3의 화합물이 카복실산인 경우(즉, X가 하이드록시인 경우), 상기 반응은 편리하게는 아미드 커플링법을 사용하여 수행할 수 있으며, 예를 들면, 염기(예: 트리에틸아민)의 존재하에 적합한 용매(예: 디클로로메탄) 중에서 비스(2-옥소-3-옥사졸리디닐)포스핀 클로라이드와 같은 커플링제와 반응시킴으로써 수행하거나 문헌[참조:Tetrahedron(2005), 61(46), 10827-10852]에 제시된 기타 아미드 커플링법에 의해 수행할 수 있다.

[0220] 2) R^1, R^2 및 R^4가 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같은 화학식 Ia의 화합물은, 상기 1)에 정의된 바와 같은 화학식 4의 화합물을, 임의로 마이크로파 가열하면서, N.N-디메틸포름아미드 중의 탄산칼륨 또는 테트라하이드로푸란 중의 리튬 헥사메틸디실라자이드와 같은 적합한 용매 중의 염기로 처리함으로써 제조할 수 있다.

[0221] 3) R^1, R^2, R^4 및 R^{10}이 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같은 화학식 Ij의 화합물은, 임의로 염기(예: 트리에틸아민 또는 피리딘)의 존재하에 임의로 적합한 용매(예: 디클로로메탄)에서 상기 2)에 정의된 바와 같은 화학식 Ia의 화합물을 화학식 $R^{10}COCl$의 산 클로라이드 또는 화학식$(R^{10}CO)_2O$의 산 무수물(여기서, R^{10}은 화학식

I의 화합물에 대해 정의한 바와 같다)과 반응시켜 제조할 수 있다.

[0222] [반응식 2]



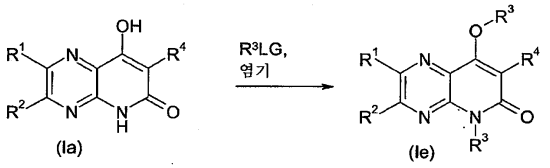
[0223]

[0224] 4) 화학식 If의 화합물, 즉 R^3이 수소를 제외하고는 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^5가 -O-CO-R^{10}인 화학식 I의 화합물은, 반응식 2에 나타낸 바와 같이, 상기 3에 정의된 바와 같은 화학식 Ij의 화합물로부터 염기(예: 탄산칼륨)의 존재하에, 임의로 활성화제/요오다이드(예: 요오드화칼륨)의 존재하에 적합한 용매(예: 아세토니트릴 또는 N,N-디메틸포름아미드) 중에서 임의로 마이크로파 가열을 사용하여 화학식 R^3LG의 화합물(여기서, R^3은 화학식 I의 화합물에 정의된 바와 같고, LG는 할라이드(예: 브로마이드 또는 요오다이드), 토실레이트, 메실레이트 또는 트리플레이트와 같은 이탈 그룹이다)과의 반응에 의해 제조할 수 있다.

[0225] 5) 화학식 Id의 화합물, 즉 R^3이 수소를 제외하고는 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^5가 하이드록시인 화학식 I의 화합물은, 상기 4에 정의된 바와 같은 화학식 If의 화합물을 적합한 용매(예: 메탄올 또는 N,N-디메틸포름아미드) 중에서 염기(예: 수산화나트륨 또는 탄산칼륨) 및 물로 처리함으로써 제조할 수 있다.

[0226] 6) 화학식 Ie의 화합물, 즉 R^3이 수소를 제외하고는 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^5가 -O-R^9인 화학식 I의 화합물은, 상기 5에 정의된 바와 같은 화학식 Id의 화합물로부터, 염기(예: 탄산칼륨)의 존재하에, 적합한 용매(예: N,N-디메틸포름아미드) 중에서 화학식 R^9LG의 화합물(여기서, R^9은 화학식 I의 화합물에 정의된 바와 같고, LG는 할라이드(예: 브로마이드 또는 요오다이드), 토실레이트, 메실레이트 또는 트리플레이트와 같은 이탈 그룹이다)과의 반응에 의해 제조할 수 있다.

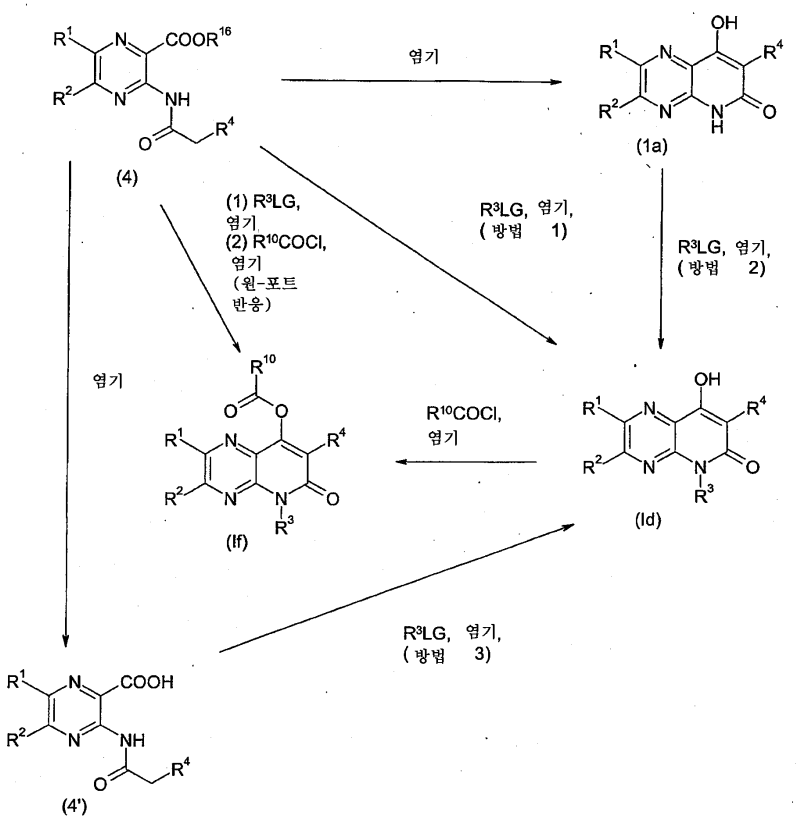
[0227] [반응식 3]



[0228]

[0229] 7) R^3 및 R^9가 동일한 경우, 예를 들면, 둘 다 간단한 알킬 그룹인 경우, 상기 6)에 정의된 바와 같은 화학식 Ie의 화합물 또한, 반응식 3에 도시한 바와 같이, 상기 2에 정의된 바와 같은 화학식 Ia의 화합물을 염기(예: 탄산칼륨)의 존재하에 적합한 용매(예: N,N-디메틸포름아미드) 중에서 2당량 이상의 상기 4에 정의된 바와 같은 화학식 R^3LG의 화합물과 반응시켜 형성시킬 수 있다.

[0230] [반응식 4]



[0231]

[0232] 8) 상기 4)에 정의된 바와 같은 화학식 If의 화합물은, 반응식 4에서 나타낸 바와 같이, 상기 1)에 정의된 바와 같은 화학식 4의 화합물로부터 직접, 염기(예: 나트륨 또는 칼륨 헥사메틸디실라자이드)의 존재하에 적합한 용매(예: 테트라하이드로푸란) 중에서 임의로 마이크로파 가열을 사용하여 상기 4)에 정의된 바와 같은 R^3LG의 화합물과 반응시킨 다음, 임의로 염기(예: 트리에틸아민)의 존재하에 동일한 반응 포트 중에서 상기 3)에 정의된 바와 같은 화학식 $R^{10}COCl$의 산 클로라이드 또는 화학식 $(R^{10}CO)_2O$의 산 무수물과 반응시킴으로써 단축된 경로로 추가로 제조될 수 있다.

[0233] 9) 또는, 상기 4)에 정의된 바와 같은 화학식 If의 화합물은 상기 5)에 정의된 바와 같은 화학식 Id의 화합물로부터, 임의로 염기(예: 트리에틸아민)의 존재하에 임의로 적합한 용매(예: 디클로로메탄) 중에서 상기 3)에 정의된 바와 같은 화학식 $R^{10}COCl$의 산 클로라이드 또는 화학식 $(R^{10}CO)_2O$의 산 무수물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

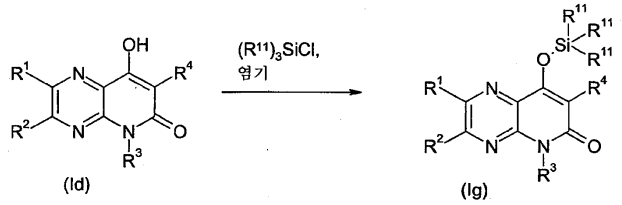
[0234] 10) 상기 5)에 정의된 바와 같은 화학식 Id의 화합물은 상기 1)에 정의된 바와 같은 화학식 4의 화합물을 염기(예: 칼륨 헥사메틸디실라자이드)의 존재하에 적합한 용매(예: 테트라하이드로푸란) 중에서, 임의로 마이크로파 가열을 사용하여 상기 4)에 정의된 바와 같은 화학식 R^3LG의 화합물과 반응시켜 제조할 수 있다(방법 1).

[0235] 11) 상기 5)에 정의된 바와 같은 화학식 Id의 화합물은 상기 2)에 정의된 바와 같은 화학식 Ia의 화합물로부터 염기(예: 칼륨 헥사메틸디실라자이드)의 존재하에 적합한 용매(예: 테트라하이드로푸란) 중에서, 임의로 마이크로파 가열을 사용하여 상기 4)에 정의된 바와 같은 화학식 R^3LG의 화합물과 반응시켜 제조할 수 있다(방법 2). 화학식 Ia의 화합물의 합성은 상기 2)에서 기술되어 있다.

[0236] 12) 상기 5)에 정의된 바와 같은 화학식 Ib의 화합물은 상기 4)에 정의된 바와 같은 화학식 4'의 화합물을 염기(예: 나트륨 헥사메틸디실라자이드)의 존재하에 적합한 용매(예: 테트라하이드로푸란) 중에서, 임의로 마이크로파 가열을 사용하여 상기 4)에 정의된 바와 같은 화학식 R^3LG의 화합물과 반응시켜 제조할 수 있다(방법 3). 화학식 4'의 화합물은 화학식 4의 화합물로부터 적합한 용매(예: 테트라하이드로푸란 또는 N,N-디메틸-포름아미드) 중에서 임의로 마이크로파 가열을 사용하여 염기(예: 리튬 헥사메틸디실라자이드)와 반응시킴으로써 제조할

수 있다.

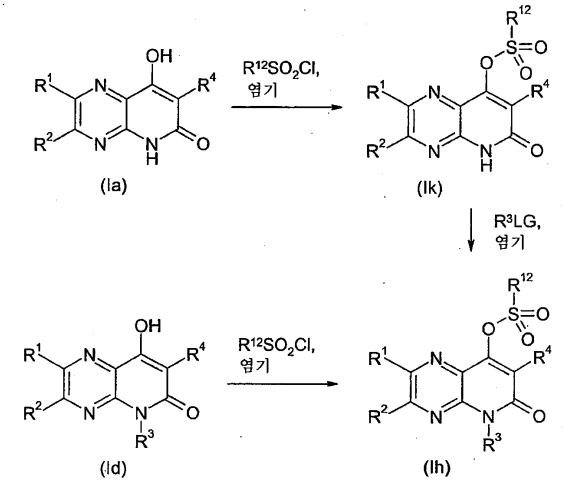
[0237] [반응식 5]



[0238]

[0239] 13) 화학식 Ig의 실릴 화합물, 즉 R^3이 수소를 제외하고는 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^5가 -O-$Si(R^{11})_3$인 화학식 I의 화합물은, 반응식 5에 도시한 바와 같이, 상기 5에 정의된 바와 같은 화학식 Id의 화합물로부터, 염기(예: 트리에틸아민)의 존재하에, 적합한 용매(예: 테트라하이드로푸란 또는 아세토니트릴) 중에서 화학식$(R^{11})_3SiCl$의 트리알킬실릴 클로라이드와의 반응에 의해 제조할 수 있다.

[0240] [반응식 6]



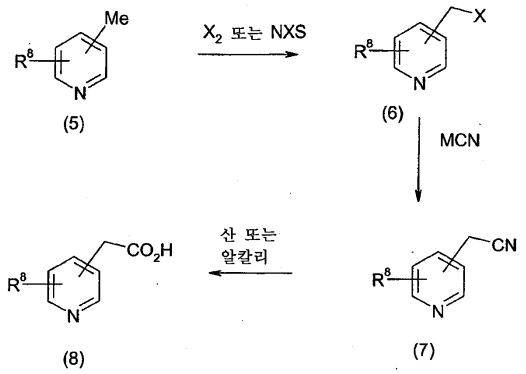
[0241]

[0242] 14) R^1, R^2, R^4 및 R^{12}가 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같은 화학식 Ik의 화합물은, 반응식 6에 도시한 바와 같이, 상기 2)에 정의된 바와 같은 화학식 Ia의 화합물로부터 염기(예: 트리에틸아민)의 존재하에, 적합한 용매(예: 테트라하이드로푸란 또는 디클로로메탄) 중에서 화학식 $R^{12}SO_4Cl$의 설포닐 클로라이드(여기서, R^{12}는 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같다)와 반응시켜 제조할 수 있다.

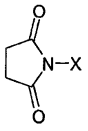
[0243] 15) 화학식 Ih의 설포닐 화합물, 즉 R^3이 수소를 제외하고는 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^5가 -O-SO_2-R^{12}인 화학식 I의 화합물은, 상기 13)에 정의된 바와 같은 화학식 Ik의 화합물을 염기(예: 나트륨 또는 칼륨 헥사메틸디실라자이드)의 존재하에, 적합한 용매(예: 테트라하이드로푸란) 중에서 마이크로파 가열을 사용하여 화학식 R^3LG의 화합물과 반응시켜 제조할 수 있다.

[0244] 16) 또는, 상기 14)에 정의된 바와 같은 화학식 Ih의 화합물은, 상기 5에 정의된 바와 같은 화학식 Id의 화합물을 염기(예: 트리에틸아민)의 존재하에, 적합한 용매(예: 테트라하이드로푸란 또는 디클로로메탄) 중에서 상기 13)에 정의된 바와 같은 화학식 $R_{12}SO_2Cl$의 설포닐 클로라이드와 반응시켜 제조할 수 있다.

[0245] [반응식 7]



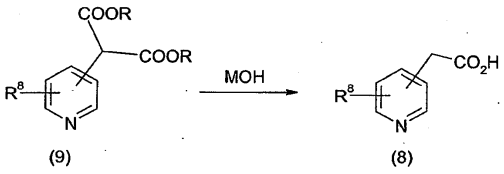
[0246]

[0247] 17) 화학식 8의 피리딜 아세트산이 시판되지 않는 특정 경우, 이들을 제조할 필요가 있다. 전형적인 합성은 반응식 7에 도시하였다. R^8이 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 X가 할로겐인 화학식 6의 피리딜메틸 할라이드는, R^8이 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같은 화학식 5의 치환된 메틸-피리딘을 빛의 존재하에 또는 화학식  의 N-할로석신이미드(여기서, X는 염소, 브롬 또는 요오드이다)의 존재하에, 라디칼 개시제(예: 벤조일 퍼옥사이드)의 존재하에, 적합한 용매(예: 사염화탄소) 중에서, 임의로 광원(예: 500와트 텅스텐 할로겐 램프)의 존재하에 환류에서 화학식 X_2의 할로겐(여기서, X는 염소 또는 브롬이다)과 같은 할로겐화제와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[0248] 18) R^8이 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같은 화학식 7의 시아노메틸-피리딘은, 상기 17)에 정의된 바와 같은 화학식 6의 화합물을 적합한 용매(예: 에탄올) 중에서 환류에서 금속 시아나이드(예: 칼륨 시아나이드)와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[0249] 19) R^8이 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같은 화학식 8의 피리딜 아세트산은 상기 18)에 정의된 바와 같은 화학식 7의 화합물을 수성 산 또는 알칼리를 사용하지만 바람직하게는 수성 산(예: 수성 황산)을 사용하여 환류에서 가수분해에 의해 반응시켜 제조할 수 있다.

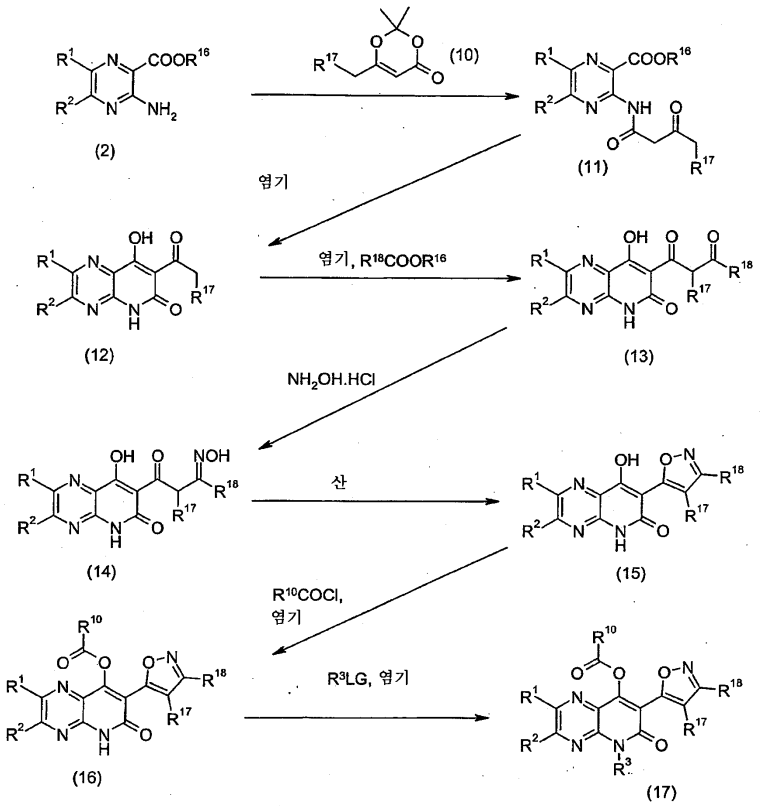
[0250] [반응식 8]



[0251]

[0252] 20) 화학식 8의 피리딜 아세트산은, 예를 들면, 알칼리 금속 수산화물 MOH(여기서, M은 나트륨 또는 칼륨이다)의 존재하에 적합한 용매(예: 메탄올 또는 에탄올) 중에서 임의로 물의 존재하에 화학식 9의 피리딜 말로네이트를 가수분해하여 제조할 수 있다.

[0253] [반응식 9]



[0254]

[0255] 21) R^1 및 R^2가 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^{16}이 상기 1)에 정의된 바와 같고 R^{17}이 수소, C_1-C_6알킬, C_1-C_4할로알킬, 아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 5개의 R^8에 의해 치환된 아릴, 헤테로아릴, 또는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 4개의 R^8에 의해 치환된 헤테로아릴인 화학식 11의 디케토 아미드는, 반응식 9에 도시한 바와 같이, 상기 1)에 정의된 바와 같은 화학식 2의 화합물을 적합한 용매(예: 톨루엔) 중에서 75 내지 150℃의 온도 범위에서, 바람직하게는 환류에서 R^{17}이 수소, C_1-C_6알킬, C_1-C_4할로알킬, 아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 5개의 R^8에 의해 치환된 아릴, 헤테로아릴, 또는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 4개의 R^8에 의해 치환된 헤테로아릴인 화학식 10의 화합물과 반응시켜 제조할 수 있다.

[0256] 22) R^1 및 R^2가 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^{17}이 상기 21)에 정의된 바와 같은 화학식 12의 화합물은 상기 21)에 정의된 바와 같은 화학식 11의 화합물로부터 적합한 용매(예: 메탄올) 중에서 바람직하게는 환류에서 적합한 염기(예: 알칼리 금속 알콕사이드, 예를 들면, 나트륨 메톡사이드)와 함께 가열시킴으로써 제조할 수 있다.

[0257] 23) R^1 및 R^2가 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^{17}이 상기 21)에 정의된 바와 같고 R^{18}이 C_1-C_6알킬, C_1-C_4할로알킬, 아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 5개의 R^8에 의해 치환된 아릴, 헤테로아릴, 또는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 4개의 R^8에 의해 치환된 헤테로아릴인 화학식 13의 화합물은 상기 22)에 정의된 바와 같은 화학식 12의 화합물로부터 용매로서 $R^{18}COOR^{16}$ 중에서 적합한 염기(예: 나트륨 또는 수소화나트륨)을 사용하거나 공용매(예: 톨루엔)를 사용하여 40 내지 100℃, 바람직하게는 50 내지 75℃의 온도에서 화학식 $R^{18}COOR^{16}$의 에스테르(여기서, R^{18}은 C_1-C_6 알킬, C_1-C_4 할로알킬, 아릴, 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 5개의 R^8에 의해 치환된 아릴, 헤테로아릴, 또는 동일하거나 상이할 수 있는 1개 내지 4개의 R^8에 의해 치환된 헤테로아릴이고, R^{16}은 상기 1)에 정의된 바와 같다))와의 반응에 의해 제조할 수 있다.

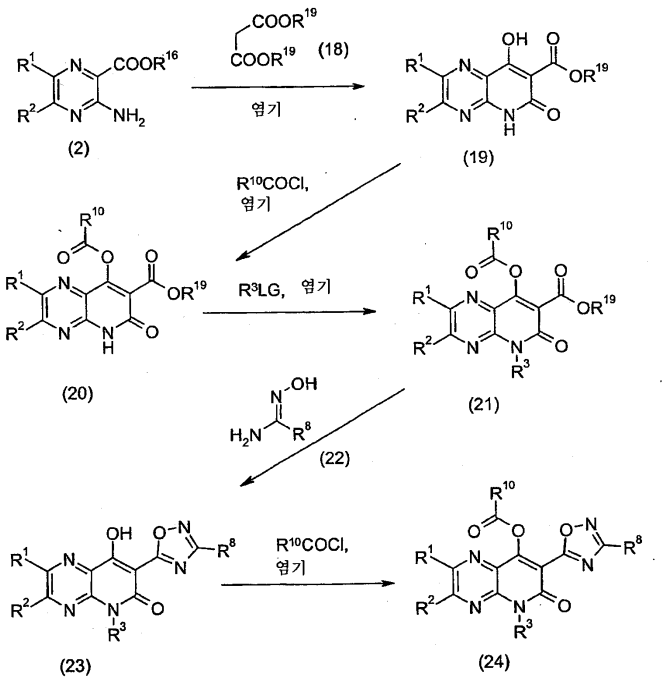
[0258] 24) R^1 및 R^2가 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^{17}이 상기 21)에 정의된 바와 같고 R^{18}이 상기 23)에 정의된 바와 같은 화학식 14의 화합물은 상기 23)에 정의된 바와 같은 화학식 13의 화합물로부터 적합한 용매(예: 에탄올) 중에서 바람직하게는 환류에서 하이드록실아민 또는 이의 염과 함께 가열시킴으로써 제조할 수 있다.

[0259] (25) R^1 및 R^2가 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^{17}이 상기 21)에 정의된 바와 같고 R^{18}이 상기 23)에 정의된 바와 같은 화학식 15의 화합물은 상기 24)에 정의된 바와 같은 화학식 14의 화합물로부터 바람직하게는 환류에서 적합한 산(예: 아세트산 또는 트리플루오로아세트산)과 함께 가열시킴으로써 제조할 수 있다.

[0260] (26) R^1, R^2 및 R^{10}이 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^{17}이 상기 21)에 정의된 바와 같고 R^{18}이 상기 23)에 정의된 바와 같은 화학식 16의 화합물은 상기 25)에 정의된 바와 같은 화학식 15의 화합물을 적합한 용매(예: 디클로로메탄) 중에서 바람직하게는 주변 온도에서 염기(예: 피리딘)의 존재하에 상기 3에 정의된 바와 같은 화학식 $R^{10}COCl$의 산 클로라이드와 반응시켜 제조할 수 있다.

[0261] (27) R^1, R^2 및 R^{10}이 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^3이 수소 이외에 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^{17}이 상기 21)에 정의된 바와 같고 R^{18}이 상기 23)에 정의된 바와 같은 화학식 17의 화합물은, 적합한 용매(예: N,N-디메틸포름아미드) 중에서 50 내지 150℃에서, 바람직하게는 80 내지 120℃에서 가열하면서, 임의로 마이크로파로 가열하면서, 상기 26)에 정의된 바와 같은 화학식 16의 화합물을 상기 4에 정의된 바와 같은 화학식 R^3LG의 화합물 및 적합한 염기(예: 탄산칼륨)와 반응시켜 제조할 수 있다.

[0262] [반응식 10]



[0263]

[0264] 28) R^1 및 R^2가 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^{19}가 C_1-C_6 알킬인 화학식 19의 화합물은, 반응식 10에 도시한 바와 같이, 25 내지 80℃, 바람직하게는 40 내지 65℃의 온도 범위에서 적합한 용매(예: 메탄올) 중에서 염기(예: 나트륨 메톡사이드)의 존재하에 상기 1)에 정의된 바와 같은 화학식 2의 아미노피라진 에스테르를 화학식 $CH_2(CO_2R^{19})_2$의 디알킬 말로네이트(여기서, R^{19}는 C_1-C_6 알킬이다)와 반응시켜 제조할 수 있다.

[0265] 29) R^1, R^2 및 R^{10}이 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^{19}가 C_1-C_6 알킬인 화학식 20의 화합물은, 25 내지 100℃에서, 바람직하게는 60 내지 85℃에서 적합한 용매(예: 1,2-디클로로에탄) 중에서 염기(예: 피리딘)의 존재하에 상기 3에 정의된 바와 같은 화학식 $R^{10}COCl$의 산 클로라이드와 반응시켜 제조할 수 있다.

[0266] 30) R^1, R^2 및 R^{10}이 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^3이 수소 이외에 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^{19}가 C_1-C_6 알킬인 화학식 21의 화합물은 50 내지 150℃, 바람직하게는 80 내지 120℃에서, 임의로 마이크로파에서 적합한 용매(예: N,N-디메틸포름아미드) 중에서 적합한 염기(예: 탄산칼륨)의 존재하에 상기 4에 정의된 바와 같은 화학식 R^3LG의 화합물과 반응시켜 제조할 수 있다.

[0267] 31) R^1, R^2 및 R^8이 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^3이 수소 이외에 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같은 화학식 23의 화합물은, 바람직하게는 환류에서, 적합한 용매(예: 톨루엔) 중에서 R^8이 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같은 화학식 22의 하이드록시-아미딘과 함께 가열시킴으로써 상기 30)에 정의된 바와 같은 화학식 21의 화합물로부터 제조할 수 있다.

[0268] 32) R^1, R^2, R^8 및 R^{10}이 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같고 R^3이 수소 이외에 화학식 I의 화합물에 대해 정의한 바와 같은 화학식 24의 화합물은, 적합한 용매(예: 디클로로메탄) 중에서 염기(예: 피리딘)의 존재하에 화학식 23의 화합물을 상기 3)에 정의된 바와 같은 화학식 $R^{10}COCl$의 산 클로라이드와 반응시켜 제조할 수 있다.

[0269] 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물은 상기 합성법에서 수득되는 바와 같은 비개질 형태의 제초제로서 사용될 수 있지만, 이들은 일반적으로 제형 보조제(예: 담체, 용매 및 표면-활성 물질)를 사용하여 다양한 방식으로 제초 조성물로 제형화된다. 상기 제형물은 다양한 물리적 형태일 수 있으며, 예를 들면, 분진 분말, 겔, 습윤성 분말, 수 분산성 과립, 수 분산성 정제, 발포성 압축정(effervescent pellet), 유화성 농축물, 마이크로유화성 농축물, 수중유 에멀젼, 유동성 오일, 수성 분산제, 오일성 분산제, 서스포에멀젼, 캡슐 현탁제, 유화성 과립, 가용성 액체, 수용성 농축물(담체로서 물 또는 수 혼화성 유기 용매를 갖는 수용성 농축물), 또는 함침된 중합체 필름의 형태 또는, 예를 들면, 문헌[참조: Manual on Development and Use of FAO Specification for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999]으로부터 공지된 기타 형태일 수 있다. 이러한 제형물은 직접 사용될 수 있거나 사용전 희석된다. 상기 희석된 제형물은, 예를 들면, 물, 액체 비료, 미세 영양소, 생물 유기체, 오일 또는 용매를 사용하여 제조될 수 있다.

[0270] 상기 제형물은 미분된 고체, 과립, 용액, 분산제 또는 에멀젼 형태의 조성물을 수득하기 위해, 예를 들면, 활성 성분들을 제형 보조제와 혼합시켜 제조할 수 있다. 상기 활성 성분들은 또한 기타 보조제, 예를 들면, 미분된 고체, 광유, 식물성 또는 동물성 오일, 개질된 식물성 또는 동물성 오일, 유기 용매, 물, 표면-활성 물질 또는 이들의 배합물과 함께 제형화될 수 있다. 상기 활성 성분들은 또한 중합체로 이루어진 매우 미세한 마이크로캡슐 안에 함유될 수 있다. 마이크로캡슐은 다공성 담체 내에 상기 활성 성분들을 함유한다. 이는 상기 활성 성분들이 제어된 양으로 주변에 방출(예를 들면, 서방성 방출)되게 할 수 있다. 마이크로캡슐은 통상 0.1 내지 500㎛의 직경을 갖는다. 이들은 활성 성분을 캡슐 중량의 약 25 내지 95중량%의 양으로 함유한다. 상기 활성 성분은 고체 단일체 형태, 고체 미립자 또는 액체 분산액 형태 또는 적합한 용액 형태로 존재할 수 있다. 상기 캡슐화 멤브레인은, 예를 들면, 천연 및 합성 검, 셀룰로즈, 스티렌/부타디엔 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리우레탄 또는 화학적으로 개질된 중합체 및 전분 크산테이트, 또는 이와 관련해서 당분야의 숙련가에게 공지된 기타 중합체를 포함한다. 또는, 활성 성분이 기재 물질의 고체 매트릭스 중에서 미분된 입자 형태로 존재하는 매우 미세한 마이크로캡슐이 형성될 수 있으나, 이 경우 상기 마이크로캡슐은 캡슐화되지 않는다.

[0271] 본 발명에 따르는 조성물의 제조에 적합한 제형 보조제는 자체 공지되어 있다. 액체 담체로서, 물, 톨루엔, 크실렌, 석유 에테르, 식물성 오일, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로헥사논, 산 무수물, 아세토니트릴, 아세토페논, 아밀 아세테이트, 2-부타논, 부틸렌 카보네이트, 클로로벤젠, 사이클로헥산, 사이클로헥산올, 아세트산의 알킬 에스테르, 디아세톤 알콜, 1,2-디클로로프로판, 디에탄올아민, p-디에틸벤젠, 디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 아비에테이트, 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸 설폭사이드, 1,4-디옥산, 디프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 디벤조에이트, 디프록시톨, 알킬피롤리돈, 에틸 아세테이트, 2-에틸헥산올, 에틸렌 카보네이트, 1,1,1-트리클로로에탄, 2-헵타논, 알파-피넨, d-리모넨, 에틸 락테이트, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 감마-부티로락톤, 글리세롤, 글리세롤 아세테이트, 글리세롤 디아세테이트, 글리세롤 트리아세테이트, 헥사데칸, 헥실렌 글리콜, 이소아밀 아세테이트, 이소보밀 아세테이트, 이소옥탄, 이소포론, 이소프로필벤젠, 이소프로필 미리스테이트, 락트산, 라우릴아민, 메시틸 옥사이드, 메톡시프로

판올, 메틸 이소아밀 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 라우레이트, 메틸 옥타노에이트, 메틸 올리에이트, 메틸렌 클로라이드, m-크실렌, n-헥산, n-옥틸아민, 옥타데칸산, 옥틸아민 아세테이트, 올레산, 올레일아민, o-크실렌, 페놀, 폴리에틸렌 글리콜(PEG 400), 프로피온산, 프로필 락테이트, 프로필렌 카보네이트, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, p-크실렌, 톨루엔, 트리에틸 포스페이트, 트리에틸렌 글리콜, 크실렌설폰산, 파라핀, 광유, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 에틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 부틸 아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 및 보다 고분자량의 알콜(예: 아밀 알콜, 테트라히이드로푸르푸릴 알콜, 헥산올, 옥탄올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, N-메틸-2-피롤리돈 등)이 사용될 수 있다. 물은 통상 농축물의 희석을 위해 선호되는 담체이다. 적합한 고체 담체는, 예를 들면, 활석, 이산화티탄, 피로필라이트 점토, 실리카, 아타펄자이트 점토, 다공질 규조토, 석회석, 탄산칼슘, 벤토나이트, 칼슘 몬모릴로나이트, 면실피, 통밀가루, 콩가루, 부석, 목분, 호도껍질 가루, 리그닌, 및 유사 물질, 예를 들면, 문헌[참조: CFR 180.1001.(c) &(d)]에 기재된 물질이다.

[0272] 다수의 표면-활성 물질이 고체 제형물과 액체 제형물 둘 다에서, 특히 사용 전에 담체로 희석될 수 있는 제형물에서 유리하게 사용될 수 있다. 표면-활성 물질은 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 중합체성이고, 이들은 유화제, 습윤제 또는 현탁제로서 사용되거나 기타 목적으로 사용될 수 있다. 전형적인 표면-활성 물질은, 예를 들면, 알킬 설페이트의 염(예: 디에탄올암모늄 라우릴 설페이트); 알킬아릴설포네이트의 염(예: 칼슘 도데실벤젠설포네이트); 알킬페놀/알킬렌 옥사이드 부가 생성물(예: 노닐페놀 에톡실레이트); 알콜/알킬렌 옥사이드 부가 생성물(예: 트리데실 알콜 에톡실레이트); 비누(예: 나트륨 스테아레이트); 알킬나프탈렌설포네이트의 염(예: 나트륨 디부틸나프탈렌설포네이트); 설포석시네이트 염의 디알킬 에스테르(예: 나트륨 디(2-에틸헥실)설포석시네이트); 소르비톨 에스테르(예: 소르비톨 올리에이트); 4급 아민(예: 라우릴 트리메틸암모늄 클로라이드); 지방산의 폴리에틸렌 글리콜 에스테르(예: 폴리에틸렌 글리콜 스테아레이트); 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 블록 공중합체; 모노알킬 및 디알킬 포스페이트 에스테르의 염; 및 문헌[참조: McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981]에 기재된 추가 물질을 포함한다.

[0273] 살충제 제형물에서 통상적으로 사용될 수 있는 추가의 보조제는 결정화 억제제, 점도 개질제, 현탁제, 염료, 항산화제, 발포제, 흡광제, 혼합 조제, 항발포체, 착화제, 중화 또는 pH 조절 물질 및 완충제, 부식 억제제, 향료, 습윤제, 흡수 개선제, 마이크로영양소, 가소제, 활탁제, 윤활제, 분산제, 증점제, 항동결제, 살미생물제, 및 액체 및 고체 비료를 포함한다.

[0274] 본 발명에 따르는 조성물은 식물성 또는 동물성 오일, 광유, 이러한 오일의 알킬 에스테르 또는 이러한 오일과 오일 유도체의 혼합물을 포함하는 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에 따르는 조성물에서 사용되는 오일 첨가제의 양은 일반적으로, 상기 분무 혼합물을 기준으로 하여, 0.01 내지 10%이다. 예를 들면, 상기 오일 첨가제를 상기 분무 혼합물의 제조 후 목적하는 농도로 상기 분무 탱크에 첨가할 수 있다. 바람직한 오일 첨가제는 광유 또는 식물성 오일, 예를 들면, 평지씨유, 올리브유 또는 해바라기유, 유화된 식물성 오일[예: Rhone-Poulenc Canada Inc.로부터의 AMIGO®], 식물성 오일의 알킬 에스테르, 예를 들면, 이의 메틸 유도체, 또는 동물성 오일(예: 어유 또는 우지)를 포함한다. 바람직한 첨가제는, 예를 들면, 활성 성분으로서, 필수적으로 어유의 알킬 에스테르 80중량%, 메틸화 평지씨유 15중량% 및 통상적인 유화제 및 pH 조절제 5중량%를 함유한다. 특히 바람직한 오일 첨가제는 C_8-C_{22} 지방산의 알킬 에스테르, 특히 C_{12}-C_{18} 지방산의 메틸 유도체를 포함하며, 예를 들면, 라우르산, 팔미트산 및 올레산의 메틸 에스테르가 중요하다. 이들 에스테르는 메틸 라우레이트(CAS-111-82-0), 메틸 팔미테이트(CAS-112-39-0) 및 메틸 올리에이트(CAS-112-62-9)로서 공지되어 있다. 바람직한 지방산 메틸 에스테르 유도체는 Emery® 2230 및 2231(제조원: Cognis GmbH)로서 공지되어 있다. 이들 오일 유도체 및 기타 오일 유도체는 또한 문헌[참조: the Compendium of Herbicide Adjuvants, 5th Edition, Southern Illinois University, 2000]으로부터 공지되어 있다.

[0275] 오일 첨가제의 적용 및 작용은 이들을 비이온성, 비이온성 또는 양이온성 계면활성제와 같은 표면-활성 물질과 조합시켜 추가로 개선시킬 수 있다. 적합한 음이온성, 비이온성 및 양이온성 계면활성제의 예는 WO 97/34485의 7쪽과 8쪽에 열거되어 있다. 바람직한 표면-활성 물질은 도데실벤질설포네이트 타입, 특히 이의 칼슘염의 음이온성 계면활성제이고, 지방 알콜 에톡실레이트 타입의 비이온성 계면활성제이다. 에톡시화도가 5 내지 40인 에톡시화 C_{12}-C_{22} 지방 알콜이 특히 바람직하다. 시판 중인 계면활성제의 예는 Genapol 타입(제조원: Clariant AG)이다. 또한, 실리콘 계면활성제, 특히, 예를 들면, Silwet L-77®로서 시판 중인 폴리알킬-옥사이드-개질된 헵타메틸트리실록산과, 과불소화 계면활성제가 바람직하다. 전체 첨가제와 관련하여 표면-활성 물질의 농도는

일반적으로 1 내지 30중량%이다. 오일 또는 광유나 이들의 유도체와 계면활성제와의 혼합물로 이루어진 오일 첨가제의 예는 Edenor ME SU®, Turbocharge®(제조원: Syngenta AG, 스위스 소재) 및 ActipronC(제조원: BP Oil UK Limited, 영국 소재)이다.

[0276] 필요하다면, 상기 표면-활성 물질은 상기 제형물에서 단독으로, 즉 오일 첨가제 없이 사용될 수도 있다.

[0277] 또한, 오일 첨가제/계면활성제 혼합물에 대한 유기 용매의 첨가는, 작용의 추가의 증강에 기여할 수 있다. 적합한 용매는, 예를 들면, Solvesso®(제조원: ESSO) 및 Aromatic Solvent®(제조원: Exxon Corporation)이다. 이러한 용매의 농도는 총 중량의 10 내지 80중량%일 수 있다. 용매와의 혼합물로서 존재하는 이러한 오일 첨가제는, 예를 들면, US-A-4 834 908에 기술되어 있다. 본원에 기재된 시판 중인 오일 첨가제는 MERGE®(제조원: BASF Corporation)라는 명칭으로 공지되어 있다. 본 발명에 따르는 바람직한 추가의 오일 첨가제는 SCORE®(제조원: Syngenta Crop Protection Canada)이다.

[0278] 상기 열거된 오일 첨가제 이외에도, 본 발명에 따르는 조성물의 작용을 증강시키기 위해, 알킬피롤리돈(예: Agrimax®)의 제형물을 상기 분무 혼합물에 첨가할 수도 있다. 예를 들면, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 화합물 또는 폴리-1-p-멘텐(예: Bond®, Courier® 또는 Emerald®)과 같은 합성 래티스(lattice)의 제형물도 사용될 수 있다. 프로피온산(예: Eurogkem Pen-e-trate®)을 함유하는 용액을 작용 증강제로서 상기 분무 혼합물에 첨가할 수 있다.

[0279] 상기 제초 제형물은 일반적으로 0.1 내지 99중량%, 특히 0.1 내지 95중량%의 화학식 I의 화합물 및 1 내지 99.9중량%의 제형 보조제(이는, 바람직하게는 0 내지 25중량%의 표면-활성 물질을 포함한다)를 함유한다. 시판 제품이 바람직하게는 농축물로서 제형화되지만, 최종 사용자는 통상 희석 제형물을 사용할 것이다.

[0280] 화학식 I의 화합물의 시용률은 광범위한 범위내에서 토양의 성질, 시용방법(싹이 나기 전 또는 후; 종자 드레싱; 종자를 심는 고랑에 시용; 비경작 시용 등), 작물 식물, 방제 대상 풀 또는 잡초, 주변 기후 조건; 및 시용 방법, 시용 시간 및 목적 작물에 의해 지배되는 기타 인자에 따라 가변적일 수 있다. 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물은 일반적으로 10 내지 2000g/ha, 특히 50 내지 1000g/ha의 시용률로 시용된다.

[0281] 바람직한 제형물은 특히 하기 조성을 갖는다(% = 중량%):

[0282] 유화 가능한 농축물:

[0283] 활성 성분: 1 내지 95%, 바람직하게는 60 내지 90%

[0284] 표면활성제: 1 내지 30%, 바람직하게는 5 내지 20%

[0285] 액체 담체: 1 내지 80%, 바람직하게는 1 내지 35%

[0286] 분진:

[0287] 활성 성분: 0.1 내지 10%, 바람직하게는 0.1 내지 5%

[0288] 고체 담체: 99.9 내지 90%, 바람직하게는 99.9 내지 99%

[0289] 현탁 농축물:

[0290] 활성 성분: 5 내지 75%, 바람직하게는 10 내지 50%

[0291] 물: 94 내지 24%, 바람직하게는 88 내지 30%

[0292] 표면활성제: 1 내지 40%, 바람직하게는 2 내지 30%

[0293] 습윤성 분말:

[0294] 활성 성분: 0.5 내지 90%, 바람직하게는 1 내지 80%

[0295] 표면활성제: 0.5 내지 20%, 바람직하게는 1 내지 15%

[0296] 고체 담체: 5 내지 95%, 바람직하게는 15 내지 90%

[0297] 과립:

[0298] 활성 성분: 0.1 내지 30%, 바람직하게는 0.1 내지 15%

[0299] 고체 담체: 99.5 내지 70%, 바람직하게는 97 내지 85%

[0300] 하기 실시예는 추가로 본 발명을 예시하나, 본 발명을 제한하지는 않는다.

[0301] 화학식 I의 제조제에 대한 제형 실시예(% = 중량%)

[0302] F1. 유화 가능한 농축물	a)	b)	c)	d)
[0303] 활성 성분	5%	10%	25%	50%
[0304] 칼슘 도데실벤젠설포네이트	6%	8%	6%	8%
[0305] 캐스터유 폴리글리콜 에테르	4%	-	4%	4%
[0306] (36mol의 에틸렌 옥사이드)				
[0307] 옥틸페놀 폴리글리콜 에테르	-	4%	-	2%
[0308] (7 내지 8mol의 에틸렌 옥사이드)				
[0309] NMP	-	-	10%	20%
[0310] 방향족 탄화수소 혼합물 C_9-C_{12}	85%	78%	55%	16%

[0311] 임의의 목적하는 농도의 에멀젼을 상기 농축물로부터 물로 희석하여 제조할 수 있다.

[0312] F2. 용액	a)	b)	c)	d)
[0313] 활성 성분	5%	10%	50%	90%
[0314] 1-메톡시-3-(3-메톡시-프로폭시)-프로판	-	20%	20%	-
[0315] 폴리에틸렌 글리콜 MW 400	20%	10%	-	-
[0316] NMP	-	-	30%	10%
[0317] 방향족 탄화수소 혼합물 C_9-C_{12}	75%	60%	-	-

[0318] 상기 용액은 마이크로드롭스 형태로 시용하기에 적합하다.

[0319] F3. 습윤성 분말	a)	b)	c)	d)
[0320] 활성 성분	5%	25%	50%	80%
[0321] 나트륨 리그노설포네이트	4%	-	3%	-
[0322] 나트륨 라우릴 설페이트	2%	3%	-	4%
[0323] 나트륨 디이소부틸나프탈렌-설포네이트	-	6%	5%	6%
[0324] 옥틸페놀 폴리글리콜 에테르	-	1%	2%	-
[0325] (7 내지 8mol의 에틸렌 옥사이드)				
[0326] 고분산된 규산	1%	3%	5%	10%
[0327] 카올린	88%	62%	35%	_

[0328] 상기 활성 성분을 보조제와 함께 균질하게 혼합하고, 상기 혼합물을 적합한 밀 속에서 완전하게 제분하여 습윤성 분말을 수득하며, 이는 물로 희석되어 임의의 목적하는 농도의 현탁액을 제공할 수 있다.

[0329] F4. 피복된 과립	a)	b)	c)
[0330] 활성 성분	0.1%	5%	15%

[0331] 고분산 규산 0.9% 2% 2%

[0332] 무기 담체(직경 0.1 내지 1mm) 99.0% 93% 83%

[0333] 예를 들면, $CaCO_3$ 또는 SiO_2

[0334] 상기 활성 성분을 메틸렌 클로라이드에 용해시키고, 상기 용액을 담체 위에 분무한 다음, 상기 용매를 진공에서 증발 제거한다.

[0335] F5. 피복된 과립 a) b) c)

[0336] 활성 성분 0.1% 5% 15%

[0337] 폴리에틸렌 글리콜 MW 200 1.0% 2% 3%

[0338] 고분산 규산 0.9% 1% 2%

[0339] 무기 담체(직경 0.1 내지 1mm) 98.0% 92% 80%

[0340] 예를 들면, $CaCO_3$ 또는 SiO_2

[0341] 상기 미분된 활성 성분을 혼합기 중에서 폴리에틸렌 글리콜로 가습된 담체에 균질하게 적용된다. 비분진 피복된 과립이 이러한 방식으로 수득된다.

[0342] F6. 압출된 과립 a) b) c) d)

[0343] 활성 성분 0.1% 3% 5% 15%

[0344] 나트륨 리그노설포네이트 1.5% 2% 3% 4%

[0345] 카복시메틸셀룰로즈 1.4% 2% 2% 2%

[0346] 카올린 97.0% 93% 90% 79%

[0347] 활성 성분들을 혼합하고 보조제와 함께 제분한 다음, 형성된 혼합물을 물로 가습하였다. 생성된 혼합물을 압출시킨 다음, 공기 스트림으로 건조시켰다.

[0348] F7. 분진 a) b) c)

[0349] 활성 성분 0.1% 1% 5%

[0350] 활석 39.9% 49% 35%

[0351] 카올린 60.0% 50% 60%

[0352] 바로 사용 가능한 분진은, 상기 활성 성분을 담체와 혼합하고 생성된 혼합물을 적합한 밀에서 제분함으로써 수득한다.

[0353] F8. 현탁 농축물 a) b) c) d)

[0354] 활성 성분 3% 10% 25% 50%

[0355] 에틸렌 글리콜 5% 5% 5% 5%

[0356] 노닐페놀 폴리글리콜 에테르 - 1% 2% -

[0357] (15mol의 에틸렌 옥사이드)

[0358] 나트륨 리그노설포네이트 3% 3% 4% 5%

[0359] 카복시메틸셀룰로즈 1% 1% 1% 1%

[0360] 37% 포름알데히드 수용액 0.2% 0.2% 0.2% 0.2%

[0361] 실리콘 오일 에멀젼 0.8% 0.8% 0.8% 0.8%

[0362] 물 87% 79% 62% 38%

[0363] 상기 미분된 활성 성분을 상기 보조제들과 함께 균질하게 혼합하여 현탁 농축액을 수득하고, 이로부터 임의의

바람직한 농도의 현탁액을 물로 희석하에 제조할 수 있다.

[0364] 본 발명은 제초 유효량의 화학식 I의 화합물을 식물 또는 이의 서식지에 시용함을 포함하는, 식물의 방제방법에 관한 것이다.

[0365] 본 발명은 제초 유효량의 화학식 I의 화합물을 식물 또는 이의 서식지에 시용함을 포함하는, 식물 성장의 억제 방법에 관한 것이다.

[0366] 본 발명은 또한, 제초 유효량의 화학식 I의 화합물을 유용한 식물 또는 이의 서식지 또는 재배 영역에 시용함을 포함하는, 유용한 식물 작물에서 풀 또는 잡초 또는 풀을 선택적으로 방제하는 방법에 관한 것이다.

[0367] 본 발명에 따르는 조성물이 사용될 수 있는 유용한 식물의 작물은 감귤류 열매, 포도덩굴, 견과류, 오일 야자, 올리브, 이과 열매, 핵과 열매 및 고무와 같은 다년생 작물과; 곡물, 예를 들면, 보리 및 밀, 목화, 오일종자 평지, 옥수수, 벼, 대두, 사탕무우, 사탕수수, 해바라기, 관상용 식물 및 채소, 특히 곡물, 옥수수 및 대두와 같은 일년 경작성 작물일 수 있다.

[0368] 방제될 풀 및 잡초는 외떡잎 종, 예를 들면, 아그로스티스, 알로페쿠루스, 아베나, 브로무스, 사이페루스, 디지타리아, 에키노클로아, 롤리움, 모노코리아, 로트보엘리아, 사지타리아, 시르푸스, 세타리아, 시다 및 소르굼; 및 쌍떡잎 종, 예를 들면, 아부틸론, 아마란투스, 체노포디움, 크리산테뭄, 갈륨, 이포모에아, 나스투르티움, 시나피스, 솔라눔, 스텔라리아, 베로니카, 비올라 및 크산티움일 수 있다.

[0369] 작물은 또한 통상적인 번식방법에 의해 또는 유전공학에 의해 제초제 또는 제초제 부류(예: 옥신 또는 ALS-, GS-, EPSPS-, PPO-및 HPPD-억제제)에 대한 내성을 갖는 작물들을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 통상적인 번식방법에 의해 이미다졸리논(예: 이마자목스)에 대해 내성이 부여된 작물의 예는 Clearfield® 여름 평지(카놀라)이다. 유전공학적 방법에 의해 제초제에 대해 내성을 갖는 작물의 예는, 예를 들면, 상표명 RoundupReady® 및 LibertyLink®하에 시판 중인 글리포세이트- 및 글루포시네이트-내성 옥수수 변종을 포함한다.

[0370] 작물은 또한, 유전공학적 방법에 의해 유해 곤충에 내성이 부여된 것들, 예를 들면, Bt 옥수수(유럽 조명충나방에 내성), Bt 목화(목화 다래바구미에 내성), 및 또한 Bt 감자(콜로라도 감자잎 벌레에 내성)로 이해되어야 한다. Bt 옥수수의 예는 NK®(제조원: Syngenta Seeds)의 Bt-176 옥수수 잡종이다. Bt 독소는 바실루스 터링지엔시스(*Bacillus thuringiensis*) 토양 박테리아에 의해 자연적으로 형성되는 단백질이다. 독소, 및 이러한 독소를 합성할 수 있는 유전자이식 식물의 예가 EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 및 EP-A-427 529에 기재되어 있다. 살충 내성이 코딩되고 하나 이상의 독소를 발현하는 하나 이상의 유전자를 포함하는 유전자이식 식물의 예는 KnockOut®(옥수수), Yield Gard®(옥수수), NuCOTIN 33B®(목화), Bollgard®(목화), NewLeaf®(감자), NatureGard® 및 Protexcta®이다. 식물 작물 및 이들의 종자 물질은 제초제에 내성이 있을 수 있는 동시에 곤충의 섭취에 대해서도 내성이 있을 수 있다("누적된(stacked)" 유전자이식 경우). 예를 들면, 종자는 살충성 Cry3 단백질을 발현하는 능력을 갖는 동시에 글리포세이트 내성이 있을 수 있다.

[0371] 작물은 또한 일명 출력 특성(output trait)(예: 개선된 저장 안정성, 보다 높아진 영양소 함량, 개선된 향)을 포함하는 번식 또는 유전공학의 통상적인 방법의 결과로서 수득된 작물도 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0372] 재배 면적은 작물 식물이 이미 자라고 있는 대지 뿐만 아니라 이들 작물 식물을 재배하고자 하는 대지를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명의 화합물은 잡초가 싹이 나기 전에 시용(싹 나기 전 시용)되거나 싹이 난 후 시용(싹 난 후 시용)될 수 있으며, 싹이 난 후 시용되는 경우가 특히 효과적이다.

[0373] 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물은 또한 하나 이상의 기타 제초제와 병용될 수도 있다. 특히, 화학식 I의 화합물의 하기 혼합물들이 중요하다:

[0374] 화학식 I의 화합물과 합성 옥신과의 혼합물(예를 들면, 화학식 I의 화합물 + 클로피랄리드(162), 화학식 I의 화합물 + 2,4-D(211), 화학식 I의 화합물 + 디캄바(228), 화학식 I의 화합물 + 디페나미드(274), 화학식 I의 화합물 + MCPA(499), 화학식 I의 화합물 + 퀸클로락(712), 또는 화학식 I의 화합물 + 아미노피랄리드(CAS RN 150114-71-9)).

[0375] 화학식 I의 화합물과 디플루펜조피르(252)와의 혼합물.

[0376] 화학식 I의 화합물과 아세트아닐라이드와의 혼합물(예를 들면, 화학식 I의 화합물 + 아세토클로르(5), 화학식 I의 화합물 + 디메테나미드(260), 화학식 I의 화합물 + 메톨라클로르(548), 화학식 I의 화합물 + S-메톨라클로르(549), 또는 화학식 I의 화합물 + 프레틸라클로르(656)).

[0377] 화학식 I의 화합물과 플람프로프-M(355)과의 혼합물.

[0378] 화학식 I의 화합물과 플루펜아세트(BAY FOE 5043)(369)와의 혼합물.

[0379] 화학식 I의 화합물과 피록사설폰(CAS RN 447399-55-5)과의 혼합물.

[0380] 화학식 I의 화합물과 HPPD 억제제와의 혼합물(예를 들면, 화학식 I의 화합물 + 이속사플루톨(479), 화학식 I의 화합물 + 메소트리온(515), 화학식 I의 화합물 + 피라설포톨(CAS RN 365400-11-9), 화학식 I의 화합물 + 설코트리온(747), 화학식 I의 화합물 + 템보트리온(CAS RN 335104-84-2), 화학식 I의 화합물 + 토프라메존(CAS RN 210631-68-8), 화학식 I의 화합물 + 4-하이드록시-3-[[2-[(2-메톡시에톡시)메틸]-6-(트리플루오로메틸)-3-피리디닐]카보닐]-비사이클로[3.2.1]옥트-3-엔-2-온(CAS RN 352010-68-5), 또는 화학식 I의 화합물 + 4-하이드록시-3-[[2-(3-메톡시프로필)-6-(디플루오로메틸)-3-피리디닐]카보닐]-비사이클로[3.2.1]옥트-3-엔-2-온(CAS RN 894355-80-7)).

[0381] 화학식 I의 화합물과 트리아진과의 혼합물(예를 들면, 화학식 I의 화합물 + 아트라진(37), 또는 화학식 I의 화합물 + 테르부틸라진(775)).

[0382] 화학식 I의 화합물과 트리아진 및 HPPD 억제제와의 혼합물(예를 들면, 화학식 I의 화합물 + 트리아진 + 이속사플루톨, 화학식 I의 화합물 + 트리아진 + 메소트리온, 화학식 I의 화합물 + 트리아진 + 피라설포톨, 화학식 I의 화합물 + 트리아진 + 설코트리온, 화학식 I의 화합물 + 트리아진 + 템보트리온, 화학식 I의 화합물 + 트리아진 + 토프라메존, 화학식 I의 화합물 + 트리아진 + 4-하이드록시-3-[[2-[(2-메톡시에톡시)메틸]-6-(트리플루오로메틸)-3-피리디닐]카보닐]-비사이클로[3.2.1]옥트-3-엔-2-온, 또는 화학식 I의 화합물 + 트리아진 + 4-하이드록시-3-[[2-(3-메톡시프로필)-6-(디플루오로메틸)-3-피리디닐]카보닐]-비사이클로[3.2.1]옥트-3-엔-2-온).

[0383] 화학식 I의 화합물과 글리포세이트(419)와의 혼합물.

[0384] 화학식 I의 화합물과 글리포세이트 및 HPPD 억제제와의 혼합물(예를 들면, 화학식 I의 화합물 + 글리포세이트 + 이속사플루톨, 화학식 I의 화합물 + 글리포세이트 + 메소트리온, 화학식 I의 화합물 + 글리포세이트 + 피라설포톨, 화학식 I의 화합물 + 글리포세이트 + 설코트리온, 화학식 I의 화합물 + 글리포세이트 + 템보트리온, 화학식 I의 화합물 + 글리포세이트 + 토프라메존, 화학식 I의 화합물 + 글리포세이트 + 4-하이드록시-3-[[2-[(2-메톡시에톡시)메틸]-6-(트리플루오로메틸-3-피리디닐]카보닐]-비사이클로[3.2.1]옥트-3-엔-2-온, 또는 화학식 I의 화합물 + 글리포세이트 + 4-하이드록시-3-[[2-(3-메톡시프로필)-6-(디플루오로메틸)-3-피리디닐]카보닐]-비사이클로[3.2.1]옥트-3-엔-2-온).

[0385] 화학식 I의 화합물과 글루포시네이트-암모늄(418)과의 혼합물.

[0386] 화학식 I의 화합물과 글루포시네이트-암모늄 및 HPPD 억제제와의 혼합물(예를 들면, 화학식 I의 화합물 + 글루포시네이트-암모늄 + 이속사플루톨, 화학식 I의 화합물 + 글루포시네이트-암모늄 + 메소트리온, 화학식 I의 화합물 + 글루포시네이트-암모늄 + 피라설포톨, 화학식 I의 화합물 + 글루포시네이트-암모늄 + 설코트리온, 화학식 I의 화합물 + 글루포시네이트-암모늄 + 템보트리온, 화학식 I의 화합물 + 글루포시네이트-암모늄 + 토프라메존, 화학식 I의 화합물 + 글루포시네이트-암모늄 + 4-하이드록시-3-[[2-[(2-메톡시에톡시)메틸]-6-(트리플루오로메틸)-3-피리디닐]카보닐]-비사이클로[3.2.1]옥트-3-엔-2-온, 또는 화학식 I의 화합물 + 글루포시네이트-암모늄 + 4-하이드록시-3-[[2-(3-메톡시프로필)-6-(디플루오로메틸)-3-피리디닐]카보닐]-비사이클로[3.2.1]옥트-3-엔-2-온).

[0387] 화학식 I의 화합물과 ALS 또는 AHAS 억제제와의 혼합물(예를 들면, 화학식 I의 화합물 + 벤설푸론-메틸(64), 화학식 I의 화합물 + 클로리무론-에틸(135), 화학식 I의 화합물 + 클로란설람-메틸(164), 화학식 I의 화합물 + 플로라설람(359), 화학식 I의 화합물 + 플루카바존-나트륨(364), 화학식 I의 화합물 + 이마자목스(451), 화학식 I의 화합물 + 이마자피르(453), 화학식 I의 화합물 + 이마제타피르(455), 화학식 I의 화합물 + 요오도설푸론-메틸-나트륨(466), 화학식 I의 화합물 + 메소설푸론-메틸(514), 화학식 I의 화합물 + 니코설푸론(577), 화학식 I의 화합물 + 페녹스설람(622), 화학식 I의 화합물 + 피록스설람(트리플로설람)(CAS RN 422556-08-9), 화학식 I의 화합물 + 티펜설푸론-메틸(티아메투론-메틸)(795), 화학식 I의 화합물 + 트리아설푸론(817), 화학식 I의 화합물 + 트리베누론-메틸(822), 화학식 I의 화합물 + 트리플록시설푸론-나트륨(833), 화학식 I의 화합물 + 티엔

카바존(4-[(4,5-디하이드로-3-메톡시-4-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)카보닐설파모일]-5-메틸티오펜-3-카복실산, BAY636)), 또는 화학식 I의 화합물 + 티엔카바존-메틸(메틸 4-[(4,5-디하이드로-3-메톡시-4-메틸-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1 -일)카보닐설파모일]-5-메틸티오펜-3-카복실레이트, CAS RN 317815-83-1, BAY636-메틸)).

[0388] 화학식 I의 화합물과 PPO 억제제와의 혼합물(예를 들면, 화학식 I의 화합물 + 아시플루오르펜-나트륨(7), 화학식 I의 화합물 + 부타페나실(101), 화학식 I의 화합물 + 카르펜트라존-에틸(121), 화학식 I의 화합물 + 시니돈-에틸(152), 화학식 I의 화합물 + 플루미옥사진(376), 화학식 I의 화합물 + 포메사펜(401), 화학식 I의 화합물 + 락토펜(486), 또는 화학식 I의 화합물 + [3-[2-클로로-4-플루오로-5-(1-메틸-6-트리플루오로메틸-2,4-디옥소-1,2,3,4-테트라하이드로피리미딘-3-일)페녹시]-2-피리딜옥시]아세트산 에틸 에스테르)(CAS RN 353292-31-6)).

[0389] 화학식 I의 화합물과 ACCase 억제제와의 혼합물(예를 들면, 화학식 I의 화합물 + 부트록시딤(106), 화학식 I의 화합물 + 클레토딤(155), 화학식 I의 화합물 + 클로디나포프-프로파길(156), 화학식 I의 화합물 + 사이클로시딤(190), 화학식 I의 화합물 + 사이할로포프-부틸(195), 화학식 I의 화합물 + 디클로포프-메틸(238), 화학식 I의 화합물 + 페녹사프로프-P-에틸(339), 화학식 I의 화합물 + 플루아지포프-부틸(361), 화학식 I의 화합물 + 플루아지포프-P-부틸(362), 화학식 I의 화합물 + 할록시포프(427), 화학식 I의 화합물 + 할록시포프-P(428), 화학식 I의 화합물 + 프로파퀴자포프(670), 화학식 I의 화합물 + 퀴잘로포프(717), 화학식 I의 화합물 + 퀴잘로포프-P(718), 화학식 I의 화합물 + 세톡시딤(726), 화학식 I의 화합물 + 테프랄옥시딤(771), 화학식 I의 화합물 + 트랄콕시딤(811)), 또는 화학식 I의 화합물 + 피녹사덴(CAS RN 243973-20-8).

[0390] 화학식 I의 화합물과 프로설포카르브(683)와의 혼합물, 또는 화학식 I의 화합물과 트리-알레이트(816)와의 혼합물.

[0391] 화학식 I의 화합물과 브로목시닐(95)과의 혼합물, 화학식 I의 화합물과 클로리다존(134)과의 혼합물, 화학식 I의 화합물과 클로로톨루론(143)과의 혼합물, 화학식 I의 화합물과 디우론(281)과의 혼합물, 또는 화학식 I의 화합물과 메트리부진(554)과의 혼합물.

[0392] 화학식 I의 화합물과 클로마존(159)과의 혼합물, 화학식 I의 화합물과 디플루페니칸(251)과의 혼합물, 화학식 I의 화합물과 플루로클로리돈(389)과의 혼합물, 또는 화학식 I의 화합물과 풀루타몬(392)와의 혼합물.

[0393] 화학식 I의 화합물과 펜디메탈린(621)과의 혼합물, 또는 화학식 I의 화합물과 트리풀루랄린(836)과의 혼합물.

[0394] 화학식 I의 화합물과 디펜조쿠아트 메틸설페이트(248)와의 혼합물.

[0395] 화학식 I의 화합물과 디쿠아트 디브로마이드(276)와의 혼합물.

[0396] 화학식 I의 화합물과 파라쿠아트 디클로라이드(614)와의 혼합물.

[0397] 화학식 I의 화합물의 혼합 파트너는 또한, 예를 들면, 문헌[참조: The Pesticide Manual, 13th Edition (BCPC), 2003]에 언급된 바와 같이 에스테르 또는 염 형태일 수 있다. 글루포시네이트-암모늄에 대한 인용은 글루포시네이트에도 적용되며, 클로란설람-메틸에 대한 인용은 클로란설람에도 적용되고, 디메테나미드에 대한 인용은 디메텐아미드-P에도 적용되며, 플람프로프-M에 대한 인용은 플람프로프에도 적용되고, 피리티오박-나트륨에 대한 인용은 피리티오박 등에도 적용된다.

[0398] 화학식 I의 화합물 대 상기 혼합 파트너의 혼합 비는 바람직하게는 1:100 내지 1000:1이다.

[0399] 상기 혼합물은 유리하게는 상기 언급된 제형물에서 사용될 수 있다(이 경우, "활성 성분"은 화학식 I의 화합물과 혼합 파트너의 혼합물 각각에 관한 것이다).

[0400] 추가로, 하기 제초제 또는 식물 성장 조절제 중의 하나 이상이 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 병용되거나 상술한 바와 같은 혼합물들과 병용될 수 있다: 아클로니펜(8), 아크롤레인(10), 알라클로르(14), 알록시딤(18), 아메트린(20), 아미카바존(21), 아미도설푸론(22), 아미노사이클로피라클로르(CAS RN 858956-08-8), 아미트롤(아미노트리아졸)(25), 암모늄 설파메이트(26), 아닐로포스(31), 아술람(36), 아비글리신(39), 아자페니딘(CAS RN 68049-83-2), 아짐설푸론(43), BAS 800H(CAS RN 372137-35-4), 베플루부타미드(55), 베나졸린(57), 벤카바존(CAS RN 173980-17-1), 벤플루랄린(59), 벤푸레세이트(61), 벤술라이드(65), 벤타존(67), 벤즈펜디존(CAS RN 158755-95-4), 벤조비사이클론(69), 벤조페납(70), 빌라나포스(비알라포스)(77), 비스피리박-나트륨(82), 보락스(86), 브로마실(90), 브로모부타이드(93), 브로모페녹심(CAS RN 13181-17-4), 부타클로르(100), 부타미포스(102), 부트랄린(105), 부틸레이트(108), 카펜스트롤(110), 카베타미드(117), 클로르브로무론(CAS RN

13360-45-7), 클로르플루레놀-메틸(133), 클로로아세트산(138), 클로르프로팜(144), 클로르설푸론(147), 클로르탈-디메틸(148), 신메틸린(153), 시노설푸론(154), 클로메프로프(160), 쿠밀루론(180), 시안아미드(182), 시안아진(183), 사이클라닐라이드(186), 사이클로에이트(187), 사이클로설파무론(189), 다이무론(213), 달라폰(214), 다조메트(216), 데스메디팜(225), 데스메트린(CAS RN 1014-69-3), 디클로베닐(229), 디클로르프로프(234), 디클로르프로프-P(235), 디클로설람(241), 디메푸론(256), 디메피페레이트(257), 디메타클로르(258), 디메타메트린(259), 디메티핀(261), 디메틸비소산(264), 디니트라민(268), 디노테르브(272), 디프로페트린(CAS RN 4147-51-7), 디티오피르(280), DNOC(282), DSMA(CAS RN 144-21-8), 엔도탈(295), EPTC(299), 에스프로카르브(303), 에탈플루랄린(305), 에타메트설푸론-메틸(306), 에테폰(307), 에토푸메세이트(311), 에톡시펜(CAS RN 188634-90-4), 에톡시펜-에틸(CAS RN 131086-42-5), 에톡시설푸론(314), 에토벤자니드(318), 펜트라자미드(348), 황산제2철(353), 플라자설푸론(356), 플루아졸레이트(이소프로파졸)(CAS RN 174514-07-9), 플루세토설푸론(CAS RN 412928-75-7), 플루클로랄린(365), 플루펜피르-에틸(371), 플루메트랄린(373), 플루르네트설람(374), 플루미클로락-펜틸(375), 플루미프로핀(플루미프로핀)(CAS RN 84478-52-4), 플루오메투론(378), 플루오로글리코펜-에틸(380), 플루폭삼(CAS RN 119126-15-7), 플루프로파실(CAS RN 120890-70-2), 플루프로파네이트(383), 플루피르설푸론-메틸-나트륨(384), 플루레놀(387), 플루리돈(388), 플루록시피르(390), 플루티아세트-메틸(395), 포람설푸론(402), 포사민(406), 할로설푸론-메틸(426), HC-252(429), 헥사지논(440), 이마자메타벤즈-메틸(450), 이마자픽(452), 이마자퀸(454), 이마조설푸론(456), 인다노판(462), 이옥시닐(467), 이소프로투론(475), 이소우론(476), 이속사벤(477), 이속사클로르톨(CAS RN 141112-06-3), 이속사피리포프(CAS RN 87757-18-4), 카르부틸레이트(482), 레나실(487), 리누론(489), MCPA-티오에틸(500), MCPB(501), 메코프로프(503), 메코프로프-P(504), 메페나세트(505), 메플루이다이드(507), 메탐(519), 메타미포프(메플루옥사포프)(520), 메타미트론(521), 메타자클로르(524), 메타벤즈티아주론(526), 메타졸(CAS RN 20354-26-1), 메틸비소산(536), 1-메틸사이클로프로펜(538), 메틸딤론(539), 메틸 이소티오시아네이트(543), 메토벤주론(547), 메토브로무론(CAS RN 3060-89-7), 메토술람(552), 메톡수론(553), 메트설푸론-메틸(555), MK-616(559), 몰리네이트(560), 모놀리누론(562), MSMA(CAS RN 2163-80-6), 나프로아닐라이드(571), 나프로파미드(572), 나프탈람(573), 네부론(574), 니피라클로펜(CAS RN 99662-11-0), n-메틸-글리포세이트, 노난산(583), 노르플루라존(584), 올레산(지방산)(593), 오르벤카르브(595), 오르토설파무론(CAS RN 213464-77-8), 오리잘린(597), 옥사디아르길(599), 옥사디아존(600), 옥사설푸론(603), 옥사지클로메폰(604), 옥시플루오르펜(610), 페불레이트(617), 펜타클로로페놀(623), 펜타노클로르(624), 펜톡사존(625), 페톡사미드(627), 석유 오일(628), 펜메디팜(629), 피클로람(645), 피콜리나펜(646), 피페로포스(650), 프리미설푸론-메틸(657), 프로디아민(661), 프로플루아졸(CAS RN 190314-43-3), 프로폭시딤(663), 프로헥사디온 칼슘(664), 프로메톤(665), 프로메트린(666), 프로파클로르(667), 프로파닐(669), 프로파진(672), 프로팜(674), 프로피소클로르(667), 프로폭시카바존-나트륨(프로카바존-나트륨)(679), 프로피자미드(681), 프로설푸론(684), 피라클로닐(피라조길)(CAS RN 158353-15-2), 피라플루펜-에틸(691), 피라졸리네이트(692), 피라조설푸론-에틸(694), 피라족시펜(695), 피리벤족심(697), 피리부티카르브(698), 피리다폴(CAS RN 40020-01-7), 피리데이트(702), 피리프탈리드(704), 피리미노박-메틸(707), 피리미설판(CAS RN 221205-90-9), 피리티오박-나트륨(709), 퀸메락(713), 퀴노클라민(714), 림설푸론(721), 세퀘스트렌, 시두론(727), 시마진(730), 시메트린(732), 나트륨 클로레이트(734), 설펜트라존(749), 설포메투론-메틸(751), 설포세이트(CAS RN 81591-81-3), 설포설푸론(752), 황산(755), 타르 오일(758), TCA-나트륨(760), 테부탐(CAS RN 35256-85-0), 테부티우론(765), 테푸릴트리온(CAS RN 473278-76-1), 테르바실(772), 테르부메톤(774), 테르부트린(776), 테닐클로르(789), 티디아지민(CAS RN 123249-43-4), 티아자플루론(CAS RN 25366-23-8), 티아조피르(793), 트오벤카르브(797), 티오카바질(807), 트리아지플람(819), 트리클로피르(827), 트리에타진(831), 트리플루설푸론-메틸(837), 트리하이드록시트리아진(CAS RN 108-80-5), 트리넥사팍-에틸(CAS RN 95266-40-3), 트리토설푸론(843), N-[(1R,2S)-2,6-디메틸-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일]-6-(1-플루오로에틸)-1,3,5-트리아진-2,4-디아민(CAS RN 950782-86-2), 1-(2-클로로-6-프로필이미다조[1,2-b]피리다진-3-일설포닐)-3-(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)우레아(CAS RN 570415-88-2), 및 5-(2,6-디플루오로-벤질옥시메틸)-5-메틸-3-(3-메틸-티오펜-2-일)-4,5-디하이드로-이속사졸(CAS RN 403640-27-7).

[0401] 화학식 I의 화합물의 혼합 파트너는 또한, 예를 들면, 문헌[참조: The Pesticide Manual, 13th Edition (BCPC), 2003]에 언급된 바와 같이 에스테르 또는 염 형태일 수 있다. 아시플루오르펜-나트륨에 대한 인용은 아시플루오르펜에도 적용되며, 벤설플론-메틸에 대한 인용은 벤설푸론 등에도 적용된다.

[0402] 화학식 I의 화합물 대 상기 혼합 파트너의 혼합 비는 바람직하게는 1:100 내지 1000:1이다.

[0403] 상기 혼합물은 유리하게는 상기 언급된 제형물에서 사용될 수 있다(이 경우, "활성 성분"은 화학식 I의 화합물

과 혼합 파트너의 혼합물 각각에 관한 것이다).

[0404] 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물은 또한 하나 이상의 약해경감제(safener)와 병용될 수 있다. 마찬가지로, 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 하나 이상의 추가의 제초제와의 혼합물도 하나 이상의 약해경감제와 병용될 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "약해경감제"는 제초제와 병용되는 경우 비표적 유기체에 대한 바람직하지 않은 제초제 효과를 감소시키는 약품을 의미하며, 예를 들면, 약해경감제는 제초제의 의한 손상으로부터 작물을 보호하지만 제초제가 잡초를 사멸하는 것을 방지하지는 않는다. 상기 약해경감제는 AD-67(11), 베녹사코르(63), 클로퀸토세트-멕실(163), 시오메트리닐(CAS RN 78370-21-5), 사이프로설파미드(CAS RN 221667-31-8), 디클로르미드(231), 디사이클로논(CAS RN 79260-71-2), 펜클로라졸-에틸(331), 펜클로림(332), 플루라졸(386), 플럭소페님(399), 푸릴아졸(413) 및 상응하는 R 이성체, 이속사디펜-에틸(478), 메펜피르-디에틸(506), 2-메톡시-N-[[4-[[(메틸아미노)카보닐]아미노]-페닐]설포닐]-벤즈아미드(CAS RN 129531-12-0), 나프탈산 무수물(CAS RN 81-84-5) 및 옥사베트리닐(598)일 수 있다. 화학식 I의 화합물과 베녹사코르와의 혼합물, 및 화학식 I의 화합물과 클로퀸토세트-멕실과의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0405] 화학식 I의 화합물의 약해경감제는 또한, 예를 들면, 문헌[참조: The Pesticide Manual, 13th Edition (BCPC), 2003]에 언급된 바와 같이 에스테르 또는 염 형태일 수 있다. 클로퀸토세트-멕실에 대한 인용은 클로퀸토세트에도 적용되고, 펜클로라졸-에틸에 대한 인용은 펜클로라졸 등에도 적용된다.

[0406] 바람직하게는, 화학식 I의 화합물 대 상기 약해경감제의 혼합 비는 100:1 내지 1:10, 특히 20:1 내지 1:1이다.

[0407] 상기 혼합물은 유리하게는 상기 언급된 제형물에서 사용될 수 있다(이 경우, "활성 성분"은 화학식 I의 화합물과 상기 약해경감제의 혼합물 각각에 관한 것이다). 상기 약해경감제 및 화학식 I의 화합물과 존재하는 경우 하나 이상의 추가의 제초제(들)은 동시에 시용될 수 있다. 예를 들면, 상기 약해경감제, 화학식 I의 화합물 및, 존재하는 경우, 하나 이상의 추가의 제초제(들)은 싹이 나기 전 서식지에 시용되거나 싹이 난 후 상기 작물에 시용될 수 있다. 또한, 상기 약해경감제 및 화학식 I의 화합물과 존재하는 경우 하나 이상의 추가의 제초제(들)은 순차적으로 시용될 수 있다. 예를 들면, 상기 약해경감제는 종자 처리로서 상기 종자를 파종하기 전에 시용될 수 있고, 화학식 I의 화합물 및, 존재하는 경우, 하나 이상의 추가의 제초제는 싹이 나기 전 서식지에 시용되거나 싹이 난 후 상기 작물에 시용될 수 있다.

[0408] 화학식 I의 화합물과 추가의 제초제 및 약해경감제의 바람직한 혼합물은 하기 혼합물들을 포함한다:

[0409] 화학식 I의 화합물과 S-메톨라클로르 및 약해경감제, 특히 베녹사코르와의 혼합물.

[0410] 화학식 I의 화합물과 이속사플루톨 및 약해경감제와의 혼합물.

[0411] 화학식 I의 화합물과 메소트리온 및 약해경감제와의 혼합물.

[0412] 화학식 I의 화합물과 설코트리온 및 약해경감제와의 혼합물.

[0413] 화학식 I의 화합물과 트리아진 및 약해경감제와의 혼합물.

[0414] 화학식 I의 화합물과 트리아진, 이속사플루톨 및 약해경감제와의 혼합물.

[0415] 화학식 I의 화합물과 트리아진, 메소트리온 및 약해경감제와의 혼합물.

[0416] 화학식 I의 화합물과 트리아진, 설코트리온 및 약해경감제와의 혼합물.

[0417] 화학식 I의 화합물과 글리포세이트 및 약해경감제와의 혼합물.

[0418] 화학식 I의 화합물과 글리포세이트, 이속사플루톨 및 약해경감제와의 혼합물.

[0419] 화학식 I의 화합물과 글리포세이트, 메소트리온 및 약해경감제와의 혼합물.

[0420] 화학식 I의 화합물과 글리포세이트, 설코트리온 및 약해경감제와의 혼합물.

[0421] 화학식 I의 화합물과 글루포시네이트-암모늄 및 약해경감제와의 혼합물.

[0422] 화학식 I의 화합물과 글루포시네이트-암모늄, 이속사플루톨 및 약해경감제와의 혼합물.

[0423] 화학식 I의 화합물과 글루포시네이트-암모늄, 메소트리온 및 약해경감제와의 혼합물.

[0424] 화학식 I의 화합물과 글루포시네이트-암모늄, 설코트리온 및 약해경감제와의 혼합물.

[0425] 화학식 I의 화합물과 플로라설람 및 약해경감제, 특히 클로퀸토세트-멕실과의 혼합물.

[0426] 화학식 I의 화합물과 클로디나포프-프로파길 및 약해경감제, 특히 클로퀸토세트-멕실과의 혼합물.

[0427] 화학식 I의 화합물과 피녹사덴 및 약해경감제, 특히 클로퀸토세트-멕실과의 혼합물.

[0428] 화학식 I의 화합물과 브로목시닐 및 약해경감제, 특히 클로퀸토세트-멕실과의 혼합물.

[0429] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 설명하지만 본 발명을 한정하지는 않는다.

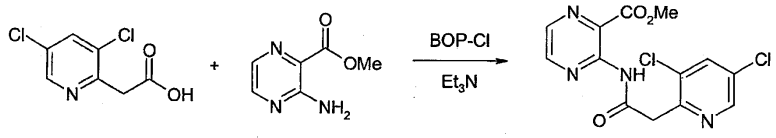
[0430] 제조 실시예

[0431] 하기 약어는 본 부문 전반에 걸쳐서 사용된다:

[0432] s = 단일선; bs = 브로드 단일선; d = 이중선 ; dd = 이중 이중선; dt = 이중 삼중선; t = 삼중선; tt = 삼중 삼중선; q = 사중선; sept = 칠중선; m = 다중선; Me = 메틸; Et = 에틸; Pr = 프로필; Bu = 부틸.

[0433] 1. R^4가 6원환인 반응식 1 및 2에 포함되는 반응들

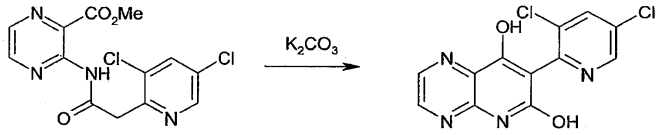
[0434] 실시예 1.1: 3-[2-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르의 제조



[0435]

[0436] 디클로로메탄(120ml) 중의 (3,5-디클로로-피리드-2-일)-아세트산(실시예 5.1)(5.7g) 및 3-아미노-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르(4.65g)의 용액에 트리에틸아민(8.5ml) 및 비스(2-옥소-3-옥사졸리디닐)포스핀산 클로라이드("BOP-Cl")(7.5g)을 연속적으로 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 주변 온도에서 24시간 동안 교반하였다. 상기 유기 상을 물, 수성 탄산수소나트륨(1M) 및 염수로 세척하였다. 상기 유기 상을 황산마그네슘으로 건조시키고 농축시켜 3-[2-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르(6.37g)을 수득하였다. ^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$): 4.04(s, 3H), 4.35(s, 2H), 7.77(s, 1H), 8.39(s, 1H), 8.49(s, 1H), 8.56(s, 1H), 11.02(s, 1H) ppm.

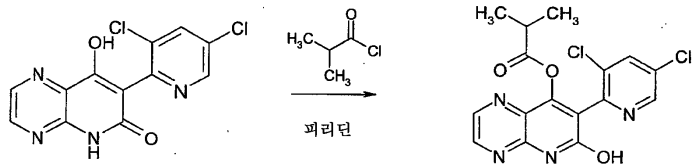
[0437] 실시예 1.2: 7-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-피리도[2,3-b]피라진-6,8-디올(표 A의 화합물 번호 A1)의 제조



[0438]

[0439] 무수 N,N-디메틸포름아미드(100ml) 중의 3-[2-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르(실시예 1.1)(5.78g) 및 탄산칼륨(2.4g)의 혼합물을 2시간 동안 100℃로 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 주변 온도로 냉각시키고, 농축시켰다. 상기 잔사를 디에틸 에테르로 분쇄하고, 상기 유기 상을 기울여 따라냈다. 상기 고체를 물 속에 용해시키고, 수성 염산(2M)을 첨가하여 pH 값을 pH 5로 조절하였다. 상기 수성 상을 농축시켰다. 상기 잔사를 메탄올에 용해시키고, 상기 불용성 염을 여과에 의해 제거하고, 상기 여과물을 농축시켜 표 A의 화합물 번호 A1(4.9g)을 수득하였다.

[0440] 실시예 1.3: 이소부티르산 7-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 A의 화합물 번호 A5)의 제조

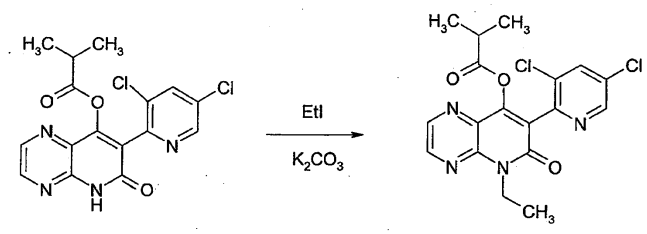


[0441]

[0442] 7-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-피리도[2,3-b]피라진-6,8-디올(실시예 1.2)(1.6g)을 피리딘(0.445g)을 함유하는 디클로로메탄(50ml)에 용해시키고, 상기 반응 혼합물을 10분 동안 교반하였다. 이소부티릴 클로라이드(0.556 g)를 5분에 걸쳐서 적가하고, 상기 반응 혼합물을 2시간 동안 교반하였다. 물을 첨가하고, 상기 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 상기 상을 분리하고, 상기 유기 분획을 수성 탄산나트륨(1M)으로 세척하였다. 상기 유기 분획을 황산나트륨 상에서 건조시키고 농축시켜 담황색 고체를 수득하고, 이를 에틸 아세테이트/헥산으로부터 재결정화하여 표 A의 화합물 번호 A5(1.02g)를 수득하였다.

[0443] 하기 화합물을 유사한 방식으로 제조하였다: 시약으로서 에틸 클로로포르메이트를 사용한 7-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-피리도[2,3-b]피라진-6,8-디올(실시예 1.2)로부터 탄산 7-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르 에틸 에스테르(표 A의 화합물 번호 A3)의 제조.

[0444] 실시예 1.4: 이소부티르산 7-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-5-에틸-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 A의 화합물 번호 A6)의 제조

[0445] 

[0446] 이소부티르산 7-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(실시예 1.3)(0.250g)을 아세토니트릴(2ml)에 용해시키고, 탄산칼륨(0.138g) 및 에틸 요오다이드(0.1ml)를 연속적으로 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 100℃에서 마이크로파에서 11분 동안 가열시키고, 주변 온도로 냉각시킨 다음, 농축시켰다. 상기 잔사를 실리카 겔(용출제:헥산/에틸 아세테이트 1:1) 상에서 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 표 A의 화합물 번호 A6을 황색 검으로서 수득하며, 이를 정치시키면 고화된다(0.101g).

[0447] 하기 화합물들을 유사한 방법으로 제조하였다:

[0448] 시약으로서 메틸 요오다이드를 사용한 이소부티르산 7-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(실시예 1.3)로부터의 이소부티르산 7-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-5-메틸-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 A의 화합물 번호 A7)의 제조.

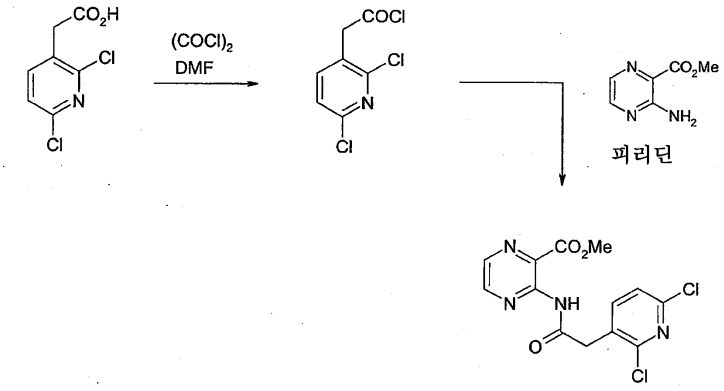
[0449] 시약으로서 메틸 요오다이드를 사용한 탄산 7-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르 에틸 에스테르(실시예 1.3)로부터의 탄산 7-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-5-메틸-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도-[2,3-b]피라진-8-일 에스테르 에틸 에스테르(표 A의 화합물 번호 A2)의 제조.

[0450] 시약으로서 메틸 요오다이드를 사용한 2,2-디메틸-프로피온산 7-(3,5-디클로로-피리드-4-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(실시예 1.7)로부터의 2,2-디메틸-프로피온산 7-(3,5-디클로로-피리드-4-일)-5-메틸-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 A의 화합물 번호 A9)의 제조.

[0451] 시약으로서 에틸 요오다이드를 사용한 2,2-디메틸-프로피온산 7-(3,5-디클로로-피리드-4-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(실시예 1.7)로부터의 2,2-디메틸-프로피온산 7-(3,5-디클로로-피리드-4-일)-5-에틸-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 A의 화합물 번호 A10)의 제조.

[0452] 시약으로서 메틸 요오다이드를 사용한 2,2-디메틸-프로피온산 7-(2,6-디클로로-피리드-3-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(실시예 1.7)로부터의 2,2-디메틸-프로피온산 7-(2,6-디클로로-피리드-3-일)-5-메틸-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 A의 화합물 번호 A15)의 제조.

[0453] 실시예 1.5: 3-[2-(2,6-디클로로-피리드-3-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르의 제조



[0454]

[0455] (2,6-디클로로-피리드-3-일)-아세틸 클로라이드는, 2액적의 N,N-디메틸포름아미드를 갖는 디클로로메탄(10ml) 중의 (2,6-디클로로-피리드-3-일)-아세트산(실시예 4.3)(1.174g)의 용액에 옥살릴 클로라이드를 적가하여 형성시켰다. 상기 반응 혼합물을 주변 온도에서 2시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 농축시켜 상기 산 클로라이드를 오일로서 수득하고, 이를 정제하지 않고 후속 단계에서 사용하였다. 디클로로메탄(20ml) 및 피리딘(0.463ml) 중의 메틸 3-아미노-피라진 2-카복실레이트(0.870g)의 현탁액에 디클로로메탄(10ml) 중의 산 클로라이드의 용액을 적가하였다. 상기 반응 혼합물을 주변 온도에서 20시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 보다 많은 디클로로메탄(100ml)으로 희석하고, 물, 수성 염산(2M) 및 수성 탄산수소나트륨(포화)으로 순차적으로 세척하였다. 상기 유기 상을 황산마그네슘으로 건조시키고 농축시켜 3-[2-(2,6-디클로로-피리드-3-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르(1.16g)를 수득하였다. ^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$): 4.04(s, 3H), 4.12(s, 2H), 7.30(d, 1H), 7.71(d, 1H), 8.42(d, 1H), 8.59(d, 1H), 10.91(s, 1H) ppm.

[0456] 하기 화합물을 유사한 방법에 의해 제조하였다:

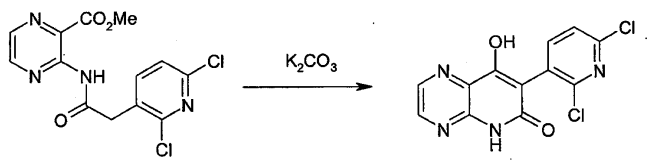
[0457] (3,5-디클로로-피리드-4-일)-아세트산(WO 99/32449에 따라 제조)으로부터의 3-[2-(3,5-디클로로-피리드-4-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르. ^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$): 4.04(s, 3H), 4.43(s, 2H), 8.43(d, 1H), 8.55(s, 2H), 8.60(d, 1H) ppm.

[0458] (2,5-디클로로-피리드-4-일)-아세트산(WO 99/32449에 따라 제조)으로부터의 3-[2-(2,5-디클로로-피리드-4-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르. ^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$): 4.07(s, 3H), 4.17(s, 2H), 8.37(s, 1H), 8.41(s, 1H), 8.44(d, 1H), 8.59(d, 1H) ppm.

[0459] (2,4-디클로로-피리드-3-일)-아세트산(WO 99/32449에 따라 제조)으로부터의3-[2-(2,4-디클로로-피리드-3-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르를 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0460] (4,6-디클로로-피리드-3-일)-아세트산(시판 중)으로부터의 3-[2-(4,6-디클로로-피리드-3-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르. ^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$): 4.05(s, 3H), 4.17(s, 2H), 7.46(s, 1H), 8.37(s, 1H), 8.43(d, 1H), 8.60(d, 1H) ppm.

[0461] 실시예 1.6 7-(2,6-디클로로-피리드-3-일)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(표 A의 화합물 번호 A13)의 제조



[0462]

[0463] 무수 N,N-디메틸포름아미드(20ml) 중의 3-[2-(2,6-디클로로-피리드-3-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르(실시예 1.5)(1.16g) 및 탄산칼륨(0.943g)의 혼합물을 3시간 동안 100℃로 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 주변 온도로 냉각시키고, 에틸 아세테이트로 희석하였다. 상기 혼합물을 여과하고, 상기 고체를 추가

의 에틸 아세테이트로 세척하였다. 이어서, 상기 고체를 물에 현탁시키고, 상기 현탁액의 pH를 수성 염산(2M)의 첨가에 의해 pH 2로 조절하였다. 상기 수성 상을 여과하여 표 A의 화합물 번호 A13을 베이지색 고체로서 수득하고, 이를 소량의 물로 세척한 다음, 디에틸 에테르로 세척하고 건조시켰다(0.380g).

[0464] 하기 화합물들을 유사한 방법으로 제조하였다:

[0465] 3-[2-(3,5-디클로로-피리드-4-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸(실시예 1.5)으로부터의 7-(3,5-디클로로-피리드-4-일)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(표 A의 화합물 번호 A25)의 제조.

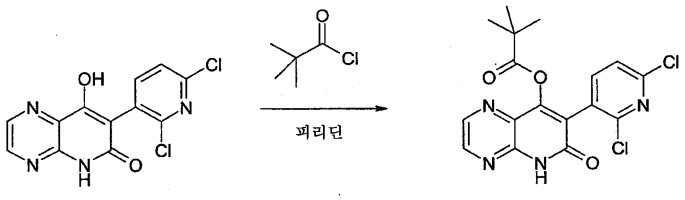
[0466] 3-[2-(2,5-디클로로-피리드-4-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸(실시예 1.5)로부터의 7-(2,5-디클로로-피리드-4-일)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(표 A의 화합물 번호 A22)의 제조.

[0467] 3-[2-(2,4-디클로로-피리드-3-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르(실시예 1.5)로부터의 7-(2,4-디클로로-피리드-3-일)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(표 A의 화합물 번호 A24)의 제조.

[0468] 3-[2-(4,6-디클로로-피리드-3-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르(실시예 1.5)로부터의 7-(4,6-디클로로-피리드-3-일)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(표 A의 화합물 번호 A26)의 제조.

[0469] 표 A의 화합물 번호 A28, A29 및 A31은 실시예 1.2 및 1.6에서 나타낸 방법과 유사한 방법에 의해 제조된다.

[0470] 실시예 1.7 2,2-디메틸-프로피온산 7-(2,6-디클로로-피리드-3-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 A의 화합물 번호 A14)의 제조

[0471] 

[0472] 피발로일 클로라이드(0.096ml)를 주변 온도에서 디클로로메탄(5ml) 중의 7-(2,6-디클로로-피리드-3-일)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(실시예 1.6)(0.20g) 및 피리딘(0.068ml)의 용액에 적가하였다. 상기 반응 혼합물을 주변 온도에서 1시간 동안 교반한 다음, 보다 많은 디클로로메탄으로 희석하였다. 상기 유기 상을 수성 탄산수소나트륨(포화) 및 염수로 세척하고, 황산마그네슘으로 건조시키고, 농축시켰다. 상기 잔사를 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피(용출제: 에틸 아세테이트/헥산 2:1)에 의해 정제하여 표 A의 화합물 번호 A14를 백색 고체(0.088g)로서 수득하였다

[0473] 하기 화합물들을 유사한 방법으로 제조하였다:

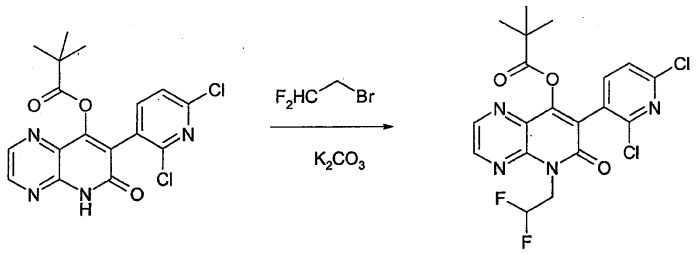
[0474] 7-(3,5-디클로로-피리드-4-일)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(실시예 1.6)으로부터의 2,2-디메틸-프로피온산 7-(3,5-디클로로-피리드-4-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 A의 화합물 번호 A8).

[0475] 7-(2,5-디클로로-피리드-4-일)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(실시예 1.6)으로부터의 2,2-디메틸-프로피온산 7-(2,5-디클로로-피리드-4-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 A의 화합물 번호 A23).

[0476] 7-(2,4-디클로로-피리드-3-일)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(실시예 1.6)으로부터의 2,2-디메틸-프로피온산 7-(2,4-디클로로-피리드-3-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 A의 화합물 번호 A17).

[0477] 7-(4,6-디클로로-피리드-3-일)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(실시예 1.6)으로부터의 2,2-디메틸-프로피온산 7-(4,6-디클로로-피리드-3-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 A의 화합물 번호 A27).

[0478] 실시예 1.8 2,2-디메틸-프로피온산 7-(2,6-디클로로-피리드-3-일)-5-(2,2-디플루오로-에틸)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 A의 화합물 번호 A16)의 제조



[0479]

[0480] 무수 N,N-디메틸포름아미드(3ml) 중의 2,2-디메틸-프로피온산 7-(2,6-디클로로-피리드-3-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(실시예 1.7)(0.064g)의 현탁액에 탄산칼륨(0.068g) 및 디플루오로-에틸 브로마이드(0.063g)를 연속적으로 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 마이크로파에서 20분 동안 120℃에서 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 주변 온도로 냉각시킨 다음, 에틸 아세테이트 및 물로 희석하였다. 상기 상들을 분리시키고, 유기 상을 물 및 염수로 세척하고, 황산마그네슘으로 건조시키고, 농축시켜 표 A의 화합물 번호 A16을 담황색 고체(0.006g)로서 수득하였다.

[0481] 하기 화합물들을 유사한 방법으로 제조하였다:

[0482] 2,2-디메틸-프로피온산 7-(3,5-디클로로-피리드-4-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(실시예 1.7)로부터의 2,2-디메틸-프로피온산 7-(3,5-디클로로-피리드-4-일)-5-(2,2-디플루오로-에틸)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 A의 화합물 번호 A11). 7-(3,5-디클로로-피리드-4-일)-5-(2,2-디플루오로-에틸)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(표 A의 화합물 번호 A12)을 부산물로서 수득하였다.

[0483] 7-(2,5-디클로로-피리드-4-일)-5-(2,2-디플루오로-에틸)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(표 A의 화합물 번호 A21)을 2,2-디메틸-프로피온산 7-(2,5-디클로로-피리드-4-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(실시예 1.7)로부터 단일 생성물로서 수득하였다.

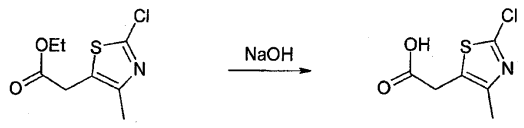
[0484] 2,2-디메틸-프로피온산 7-(2,4-디클로로-피리드-3-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(실시예 1.7)로부터의 2,2-디메틸-프로피온산 7-(2,4-디클로로-피리드-3-일)-5-(2,2-디플루오로-에틸)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 A의 화합물 번호 A18).

[0485] 2,2-디메틸-프로피온산 7-(4,6-디클로로-피리드-3-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(실시예 1.7)로부터의 2,2-디메틸-프로피온산 7-(4,6-디클로로-피리드-3-일)-5-(2,2-디플루오로-에틸)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 A의 화합물 번호 A20). 7-(4,6-디클로로-피리드-3-일)-5-(2,2-디플루오로-에틸)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(표 A의 화합물 번호 A19)을 부산물로서 수득하였다.

[0486] 표 A의 화합물 번호 A30을 실시예 1.4 및 1.8에 나타낸 방법과 유사한 방법에 의해 제조하였다.

[0487] 2. R^4가 5원환인 반응식 1 및 2에 포함되는 반응들

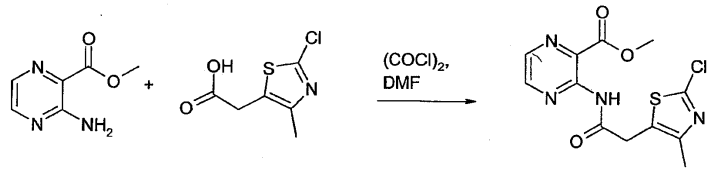
[0488] 실시예 2.1: 2-클로로-4-메틸-티아졸 아세트산의 제조



[0489]

[0490] 2-클로로-4-메틸-티아졸 아세트산은, (EP27019에 기술된 바와 같은) 에틸 2-클로로-4-메틸-티아졸 아세테이트를 수성 메탄올(1:1) 중에서 수성 수산화나트륨(1M)으로 가수분해하여 제조하고, 이를 추가의 정제 없이 사용된다.

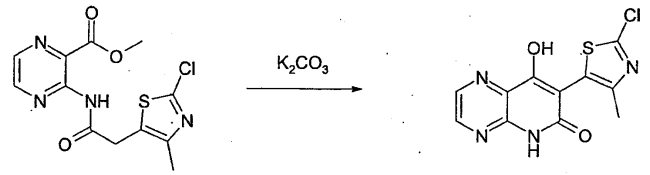
[0491] 실시예 2.2: 3-[2-(2-클로로-4-메틸-티아졸-5-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르의 제조



[0492]

[0493] 2-클로로-4-메틸-티아졸 아세트산(실시예 2.1)(2.50g)을 무수 N,N-디메틸포름아미드("DMF")(3액적)을 함유하는 디클로로메탄(70ml)에 용해시켰다. 상기 반응 혼합물을 균질해질 때까지 교반한 다음, 0℃로 냉각시켰다. 옥살릴 클로라이드(2.66ml)를 0℃에서 적가하고, 상기 반응 혼합물을 주변 온도에서 4시간 동안 교반한 다음, 증발시켰다. 상기 반응 혼합물을 아세토니트릴(30ml)에 재용해시킨 다음, 3-아미노-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르(1.82g)에 첨가하였다. 상기 반응을 마이크로파에서 40분 동안 85℃로 가열한 다음, 주변 온도로 냉각시켰다. 상기 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 희석하고, 수성 탄산수소나트륨(포화), 물 및 수성 염산(1M)으로 세척한 다음, 다시 물로 세척하였다. 상기 유기 층을 황산마그네슘으로 건조시키고 농축시켰다. 상기 잔사를 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피(용출제: 헥산/에틸 아세테이트 1:1)를 사용하여 정제시켜 3-[2-(2-클로로-4-메틸-티아졸-5-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르(0.98g)를 수득하였다. ^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$): 2.40(s, 3H), 4.05(s, 3H), 4.10(s, 2H), 8.45(d, 1H), 8.60(d, 1H), 10.9(s, 1H) ppm.

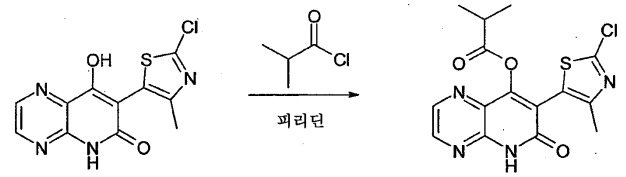
[0494] 실시예 2.3: 7-(2-클로로-4-메틸-티아졸-5-일)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(표 B의 화합물 번호 B1)의 제조



[0495]

[0496] 3-[2-(2-클로로-4-메틸-티아졸-5-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르(실시예 2.2)(1.020g)를 3시간 동안 무수 N,N-디메틸포름아미드(30ml) 중에서 탄산칼륨(1.08g)과 함께 110℃로 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 주변 온도로 냉각시키고, 물로 희석시키고, 상기 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 상기 수성 분획을 농축 염산(수중 36중량%) 첨가에 의해 pH 3으로 산성화한 다음, 다시 에틸 아세테이트로 추출하였다. 상기 유기 분획을 물로 세척하고, 황산마그네슘으로 건조시키고 농축시켜 표 B의 화합물 번호 B1(0.61g)을 수득하였다.

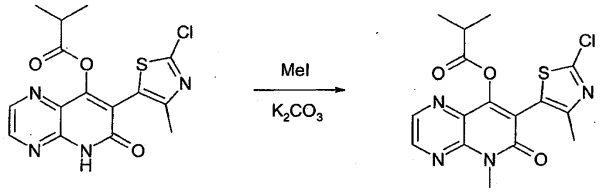
[0497] 실시예 2.4: 이소부티르산 7-(2-클로로-4-메틸-티아졸-5-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 B의 화합물 번호 B9)의 제조



[0498]

[0499] 7-(2-클로로-4-메틸-티아졸-5-일)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(실시예 2.3)(0.30g), 이소부티릴 클로라이드(0.13ml) 및 피리딘(0.10ml)을 디클로로메탄(15ml) 중에서 주변 온도에서 2시간 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물을 수성 염산(1M), 수성 탄산수소나트륨(포화) 및 물로 연속적으로 세척하였다. 상기 유기 분획을 황산마그네슘으로 건조시키고 농축시켜 표 B의 화합물 번호 B9(0.220g)를 수득하였다.

[0500] 실시예 2.5: 이소부티르산 7-(2-클로로-4-메틸-티아졸-5-일)-5-메틸-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 B의 화합물 번호 B2)의 제조

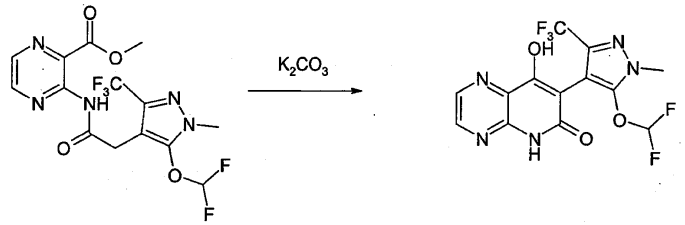


[0501]

[0502] 이소부티르산 7-(2-클로로-4-메틸-티아졸-5-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(실시예 2.4)(0.10g), 메틸 요오다이드(0.18ml) 및 탄산칼륨(0.075g)을 아세토니트릴(4ml) 중에서 마이크로파에서 10분 동안 100℃로 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 주변 온도로 냉각시킨 다음, 에틸 아세테이트 및 물로 희석하였다. 상기 상을 포화시키고, 상기 유기 상을 물, 수성 탄산수소나트륨(포화) 및 물로 세척하고, 황산마그네슘으로 건조시키고 농축시켜, 표 B의 화합물 번호 B2(0.078g)를 수득하였다.

[0503] 표 B의 화합물 번호 B3 및 B4는 실시예 2.5에 나타낸 방법과 유사한 방법에 의해 제조하였다.

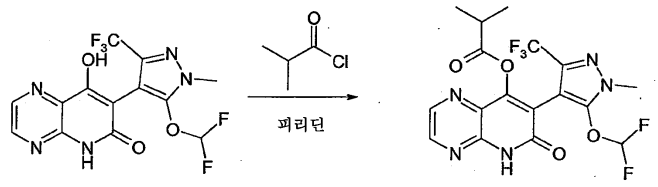
[0504] 실시예 2.6: 7-(5-디플루오로메톡시-1-메틸-3-트리플루오로메틸-1H-피라졸-4-일)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(표 B의 화합물 번호 B26)의 제조



[0505]

[0506] 3-[2-(5-디플루오로메톡시-1-메틸-3-트리플루오로메틸-1H-피라졸-4-일)-아세틸아미노]-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르(0.980g)을 무수 N,N-디메틸포름아미드(10ml) 중에서 탄산칼륨(0.662g)과 함께 3시간 동안 100℃로 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 주변 온도로 냉각시키고, 물로 희석시키고, 상기 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 상기 수성 분획을 수성 염산(2M)의 첨가에 의해 pH 1 내지 2로 산성화시킨 다음, 에틸 아세테이트로 다시 추출하였다. 상기 유기 분획을 물로 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고 농축시켜 표 B의 화합물 번호 B26(0.805g)을 수득하였다.

[0507] 실시예 2.7: 이소부티르산 7-(5-디플루오로메톡시-1-메틸-3-트리플루오로메틸-1H-피라졸-4-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 B의 화합물 번호 B23)의 제조

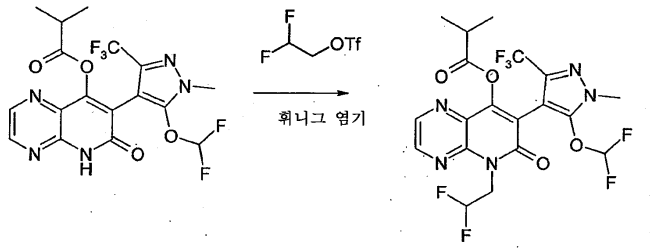


[0508]

[0509] 7-(5-디플루오로메톡시-1-메틸-3-트리플루오로메틸-1H-피라졸-4-일)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(실시예 2.6)(0.34g), 이소부티릴 클로라이드(0.11ml), 및 피리딘(0.10ml)을 디클로로메탄(10ml) 중에서 주변 온도에서 2시간 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물을 수성 염산(1M), 수성 탄산수소나트륨(포화) 및 물로 연속적으로 세척하였다. 상기 유기 분획을 황산나트륨 상에서 건조시키고 농축시켜 표 B의 화합물 번호 B23(0.335g)을 수득하였다.

[0510] 표 B의 화합물 번호 B28 및 표 C의 화합물 번호 C5를 실시예 2.7에 나타낸 방법과 유사한 방법에 의해 제조하였다.

[0511] 실시예 2.8: 이소부티르산 7-(5-디플루오로메톡시-1-메틸-3-트리플루오로메틸-1H-피라졸-4-일)-5-(2,2-디플루오로-에틸)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 B의 화합물 번호 B24)의 제조

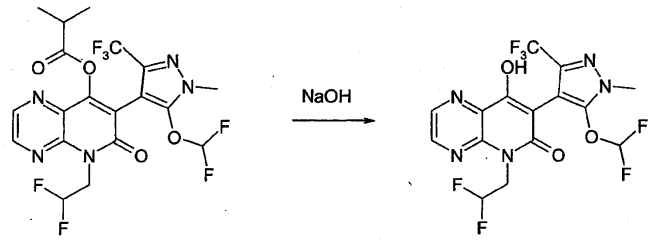


[0512]

[0513] 이소부티르산 7-(5-디플루오로메톡시-1-메틸-S-트리플루오로메틸-1H-피라졸-4-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(실시예 2.7)(0.335g), 2,2-디플루오로에틸 트리플레이트(0.32g) 및 휘니그 염기(0.2ml)를 아세토니트릴(12ml) 중에서 주변 온도에서 30분 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물을 물에 붓고, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 상기 상을 분리시키고, 상기 유기 상을 물, 수성 탄산수소나트륨(포화) 및 염수로 세척하고, 무수 황산나트륨 상에서 건조시키고 농축시켜 표 B의 화합물 번호 B24(0.280g)를 수득하였다.

[0514] 표 B의 화합물 번호 B29 및 표 C의 화합물 번호 C6을 실시예 2.8에 나타낸 방법과 유사한 방법에 의해 제조하였다.

[0515] 실시예 2.9: 7-(5-디플루오로메톡시-1-메틸-3-트리플루오로메틸-1H-피라졸-4-일)-5-(2,2-디플루오로-에틸)-8-하이드록시-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(표 B의 화합물 번호 B25)의 제조



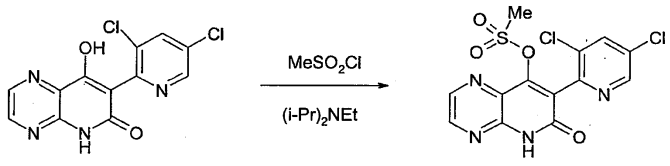
[0516]

[0517] 메탄올(4ml) 및 물(1ml) 중의 이소부티르산 7-(5-디플루오로메톡시-1-메틸-3-트리플루오로메틸-1H-피라졸-4-일)-5-(2,2-디플루오로에틸)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(실시예 2.8)(0.138g), 수산화나트륨(0.022g)의 용액을 주변 온도에서 3시간 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물을 물 속에 붓고, 수성 염산(2M)의 첨가에 의해 중화시켰다. 상기 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 상기 유기 상을 물, 수성 탄산수소나트륨(포화) 및 염수로 세척하고, 무수 황산나트륨 상에서 건조시키고 농축시켜 표 B의 화합물 번호 B25(0.095g)를 수득하였다.

[0518] 표 B의 화합물 번호 B30을 실시예 2.9에 나타낸 방법과 유사한 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0519] 3. 반응식 6에 포함되는 반응들의 예

[0520] 실시예 3.1: 메탄설폰산 7-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 A의 화합물 번호 A4)의 제조

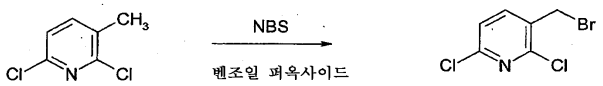


[0521]

[0522] 무수 디클로로메탄(15ml) 중의 7-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-피리도[2,3-b]피라진-6,8-디올(실시예 1.2)(0.20g) 및 N-에틸-디이소프로필아민(0.126g)의 현탁액에 메탄 설포닐 클로라이드(0.074g)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 1시간 동안 주변 온도에서 교반한 다음, 주변 온도에서 16시간 동안 저장하였다. 상기 반응 혼합물을 수성 염산(1M)으로 희석하였다. 상기 상들을 포화시키고, 상기 유기 층을 농축시켰다. 상기 잔사를 역상 HPLC에 의해 정제하여 표 A의 화합물 번호 A4를 담갈색 고체(0.055g)로서 수득하였다.

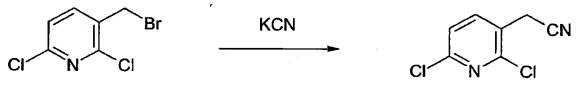
[0523] 4. 반응식 7에 포함되는 반응들의 예

[0524] 실시예 4.1: 3-브로모메틸-2,6-디클로로-피리딘의 제조

[0525] 

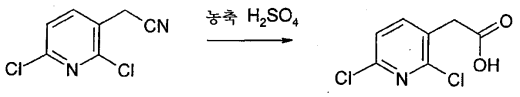
[0526] 2,6-디클로로-3-메틸-피리딘(3.6g), N-브로모석신이미드("NBS")(3.98g), 벤조일 퍼옥사이드(촉매량) 및 사염화탄소(25ml)를 가열 환류시키고, 500와트의 텅스텐 할로겐 램프를 사용하여 상기 반응을 개시하였다. 환류를 8시간 동안 지속하였다. 상기 반응 혼합물을 여과하여 상기 고형분을 제거하고, 상기 여과물을 농축시켜, 3-브로모메틸-2,6-디클로로-피리딘, 3,3-디브로모메틸-2,6-디클로로-피리딘, 및 2,6-디클로로-3-메틸-피리딘(58:26:16)의 혼합물을 수득하였다. 상기 혼합물을 정제 없이 후속 단계에서 사용하였다.

[0527] 실시예 4.2: (2,6-디클로로-피리드-3-일)-아세토니트릴의 제조

[0528] 

[0529] 칼륨 시아나이드(1.0g)를 40℃로 가열함으로써 물 속에 용해시켰다. 에탄올(20ml)에 현탁시킨, 3-브로모메틸-2,-6-디클로로-피리딘, 3,3-디브로모메틸-2,6-디클로로-피리딘 및 2,6-디클로로-3-메틸-피리딘(실시예 4.1)(3.2g)의 혼합물을 40℃에서 30분에 걸쳐서 적가하였다. 상기 반응 혼합물을 3시간 동안 가열 환류시켰다. 상기 반응 혼합물을 40℃로 냉각시키고, 또 다른 당량의 칼륨 시아나이드를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 추가로 3시간 동안 가열 환류시킨 다음, 주변 온도에서 16시간 동안 저장하였다. 상기 반응 혼합물을 여과시켜 상기 고형분을 회수하고, 상기 고형분을 에틸 아세테이트로 세척하였다. 상기 합한 여과물을 농축시켰다. 상기 잔사를 에틸 아세테이트로 희석하였다. 상기 유기 용액을 수성 탄산수소나트륨(포화) 및 염수로 세척하고, 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 농축시켰다. 상기 잔사를 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피(용출제: 에틸 아세테이트/헥산 3:100 내지 1:1)에 의해 정제하여 약간 불순한 (2,6-디클로로-피리드-3-일)-아세토니트릴(1.5g)을 수득하며, 이를 정치시키면 고화된다. 상기 물질을 추가의 정제 없이 사용하였다. ^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$): 3.83(s, 2H), 7.37(d, 1H), 7.85(d, 1H) ppm.

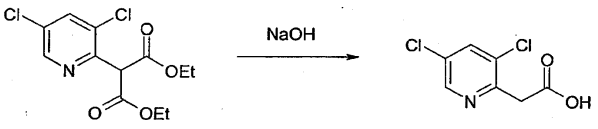
[0530] 실시예 4.3: (2,6-디클로로-피리드-3-일)-아세트산의 제조

[0531] 

[0532] (2,6-디클로로-피리드-3-일)-아세토니트릴(실시예 4.2)(1.5g)을 물과 농축 황산의 1:1 혼합물 중에 용해시켰다. 상기 반응 혼합물을 3시간 동안 가열 환류시킨 다음, 주변 온도로 냉각시키고, 주변 온도에서 16시간 동안 저장하였다. 상기 반응 혼합물을 디클로로메탄으로 희석하고, 상기 상들을 분리하였다. 상기 유기 상을 황산마그네슘으로 건조시키고 농축시켜 (2,6-디클로로-피리드-3-일)-아세트산을 크림색 고체(1.174g)로서 수득하였다. ^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$): 3.78(s, 2H), 7.40(d, 1H), 7.80(d, 1H) ppm.

[0533] 5. 반응식 8에 포함된 반응들의 예

[0534] 실시예 5.1: (3,5-디클로로-피리드-2-일)아세트산의 제조

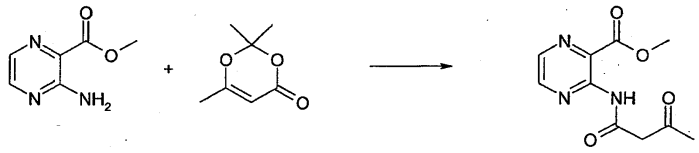
[0535] 

[0536] 메탄올(1ml) 중의 (WO 07/101859에 기술된 바와 같이 제조된) 2-(3,5-디클로로-피리드-2-일)-말론산 디에틸 에

스테르(118.5g)의 용액에 수성 수산화나트륨(300ml의 물에 용해된 47g)을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 1시간 동안 80℃로 가열하였다. 상기 메탄올을 증발시키고, 상기 수성 상의 pH를 빙초산의 첨가에 의해 pH 4로 조절한 다음, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 상기 합한 유기 상들을 황산마그네슘으로 건조시키고 농축시켜 (3,5-디클로로-피리드-2-일)-아세트산을 회백색 고체(50g)로서 수득하였다. ^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$): 4.04(s, 2H), 7.81(d, 1H), 8.45(d, 1H) ppm.

[0537] 6. 반응식 9에 포함된 반응의 예들

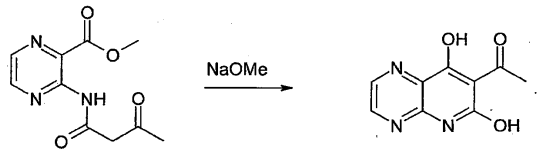
[0538] 실시예 6.1: 3-(3-옥소-부티릴아미노)-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르의 제조



[0539]

[0540] 3-아미노피라진-2-카복실산 메틸 에스테르(12g) 및 2,2,6-트리메틸-[1,3]디옥신-4-온(15.6ml)을 6시간 동안 가열 환류시켰다. 상기 반응 혼합물을 농축시켰다. 상기 잔사를 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피(용출제: 에틸 아세테이트/헥산 4:1에 이어서, 에틸 아세테이트)에 의해 정제하여 3-(3-옥소-부티릴아미노)-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르를 베이지색 고체(15g)로서 수득하였다. ^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$): 2.33(s, 3H), 3.91(s, 2H), 4.05(s, 3H), 8.40(d, 1H), 8.51(d, 1H), 10.06(s, 1H) ppm.

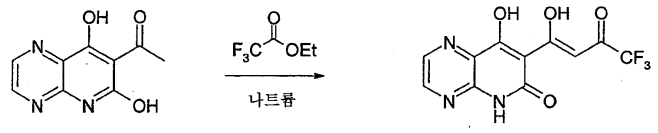
[0541] 실시예 6.2: 1-(6,8-디하이드록시-피리도[2,3-b]피라진-7-일)-에탄온의 제조



[0542]

[0543] 메탄올(80ml) 중의 3-(3-옥소-부티릴아미노)-피라진-2-카복실산 메틸 에스테르(실시예 6.1)(15g)를 메탄올(80ml) 중의 나트륨 메톡사이드의 현탁액에 첨가하였다. 상기 현탁액을 2시간 동안 가열 환류시킨 다음, 주변 온도에서 16시간 동안 저장하였다. 상기 혼합물을 여과하고, 상기 여과물을 농축 염산(수중 36중량%) 첨가에 의해 pH 1로 산성화시킨 다음, 다시 여과하였다. 상기 고체를 물로 세척한 다음, 디에틸 에테르로 세척하여 1-(6,8-디하이드록시-피리도[2,3-b]피라진-7-일)-에탄온(10.1g)을 수득하였다. ^{1}H-NMR(400MHz, d_6-DMSO): 2.70(s, 3H), 8.60(d, 1H), 8.71(d, 1H), 12.2(s, 1H), 16.25(s, 1H) ppm.

[0544] 실시예 6.3: 8-하이드록시-7-((Z)-4,4,4-트리플루오로-1-하이드록시-3-옥소-부트-1-에닐)-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온의 제조

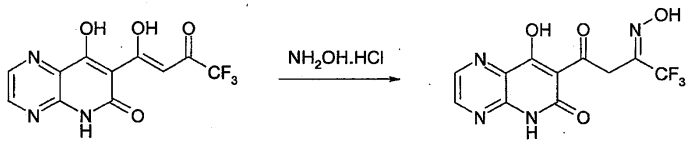


[0545]

[0546] 에틸 트리플루오로아세테이트(14ml) 중의 1-(6,8-디하이드록시-피리도[2,3-b]피라진-7-일)-에탄온(실시예 6.2)(1.0g)의 현탁액에 나트륨(0.56g)을 몇 분획으로 나누어 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 4시간 동안 가열 환류하였다. 상기 반응 혼합물을 주변 온도에서 16시간 동안 저장한 다음, 수성 아세트산(1:1)에 부었다. 상기 고체를 여과에 의해 분리하고, 물, 에탄올, 에틸 아세테이트 및 디에틸 에테르로 세척한 다음, 건조시켜 황색 고체(0.760g)를 수득하였다. 상기 고체를 에틸 트리플루오로아세테이트(14ml) 및 나트륨(0.56g) 중에서 추가로 2일 동안 가열 환류시키고 유사하게 후처리하여 보다 짙은 황색 고체(0.515g)를 수득하고, 이를 에틸 트리플루오로아세테이트(7ml) 및 나트륨(0.290g) 중에서 다시 가열 환류시키고 유사하게 후처리하여 8-하이드록시-7-(Z)-4,4,4-트리플루오로-1-하이드록시-3-옥소-but-1-enyl)-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온을 암황색 고체

(0.190g)로서 수득하였다. ^{1}H-NMR(400MHz, d_6-DMSO): 7.30(s, 1H), 8.45(d, 1H), 8.51(d, 1H), 11.36(s, 1H), 11.97(s, 1H) ppm.

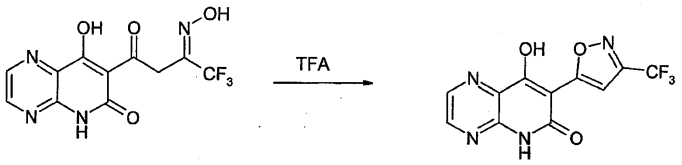
[0547] 실시예 6.4: 4,4,4-트리플루오로-1-(8-하이드록시-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-7-일)-부탄-1,3-디온 3-옥심의 제조



[0548]

[0549] 에탄올(2ml) 중의 4,4,4-트리플루오로-1-(8-하이드록시-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-7-일)-부탄-1,3-디온(실시예 6.3)(0.170g)의 현탁액에 하이드록실아민 하이드로클로라이드(0.050g)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 4시간 동안 가열 환류시킨 다음, 주변 온도에서 16시간 동안 저장하였다. 상기 고체를 여과에 의해 분리시키고 에탄올, 에틸 아세테이트 및 디에틸 에테르로 세척시키고 건조시켜 4,4,4-트리플루오로-1-(8-하이드록시-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-7-일)-부탄-1,3-디온 3-옥심을 갈색 고체(0.078g)로서 수득하였다. ^{1}H-NMR(400MHz, d_6-DMSO): 3.61(d, 1H), 3.86(d, 1H), 8.57(d, 1H), 8.67(d, 1H), 12.35(s, 1H) ppm.

[0550] 실시예 6.5: 8-하이드록시-7-(3-트리플루오로메틸-이속사졸-5-일)-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(표 B의 화합물 번호 B10)의 제조

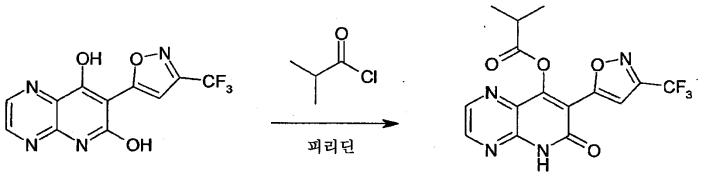


[0551]

[0552] 트리플루오로아세트산("TFA")(0.5ml) 중의 4,4,4-트리플루오로-1-(8-하이드록시-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-7-일)-부탄-1,3-디온 3-옥심(실시예 6.4)(0.068g)의 현탁액을 7시간 동안 가열 환류하였다. 상기 고체를 여과에 의해 분리하고, 디에틸 에테르로 세척한 다음, 건조시켰다. 상기 고체를 트리플루오로아세트산("TFA")(2.0ml) 중에서 2일 동안 다시 가열 환류시키고 유사하게 후처리하여 표 B의 화합물 번호 B10(0.050g)을 수득하였다.

[0553] 표 B의 화합물 번호 B13, B14 및 B15와 표 C의 화합물 번호 C1을 실시예 6.3, 실시예 6.4 및 실시예 6.5에 나타낸 방법과 유사한 방법에 의해 제조하였다.

[0554] 실시예 6.6: 이소부티르산 6-하이드록시-7-(3-트리플루오로메틸-이속사졸-5-일)-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 B의 화합물 번호 B7)의 제조

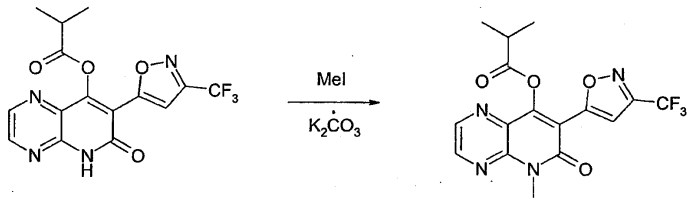


[0555]

[0556] 디클로로메탄(2ml) 중의 8-하이드록시-7-(3-트리플루오로메틸-이속사졸-5-일)-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(실시예 6.5)(0.037g) 및 피리딘(0.1ml)의 용액에 이소부티릴 클로라이드(0.05ml)를 적가하였다. 상기 반응 혼합물을 주변 온도에서 6시간 동안 교반하고, 주변 온도에서 16시간 동안 저장하였다. 상기 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 희석하고, 상기 유기 상을 물, 수성 탄산수소나트륨(포화) 및 염수로 연속적으로 세척하였다. 상기 유기 상을 황산마그네슘으로 건조시키고 농축시켜 표 B의 화합물 번호 B7을 담황색 고체(0.038g)로서 수득하였다

[0557] 표 B의 화합물 번호 B16, B17, B18 및 B19와 화합물 번호 C2 및 C4를 실시예6.6에서 나타낸 방법과 유사한 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0558] 실시예 6.7: 이소부티르산 5-메틸-6-옥소-7-(3-트리플루오로메틸-이속사졸-5-일)-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 B의 화합물 번호 B8)의 제조



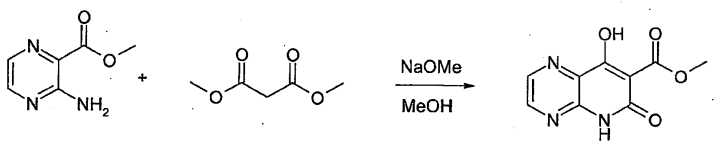
[0559]

[0560] 탄산칼륨(0.023g) 및 메틸 요오다이드(0.01ml)를 아세토니트릴(1.5ml) 중의 이소부티르산 6-하이드록시-7-(3-트리플루오로메틸-이속사졸-5-일)-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(실시예 6.6)(0.030g)에 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 마이크로파로 10분 동안 100℃로 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 에틸 아세테이트 및 물로 희석하였다. 상기 상들을 분리시켰다. 상기 유기 상을 물 및 염수로 세척하고, 황산마그네슘으로 건조시키며, 농축시켰다. 상기 잔사를 실리카 겔에서 컬럼 크로마토그래피(용출제: 에틸 아세테이트/헥산 1:2 내지 1:1)에 의해 정제하여 표 B의 화합물 번호 B8(0.025g)을 무색 오일로서 수득하며, 이를 정치시키면 고화된다.

[0561] 표 B의 화합물 번호 B20, B21 및 B22와 표 C의 화합물 번호 C3을 실시예 6.7에 나타낸 방법과 유사한 방법에 의해 제조하였다.

[0562] 7. 반응식 10에 포함된 반응들의 예

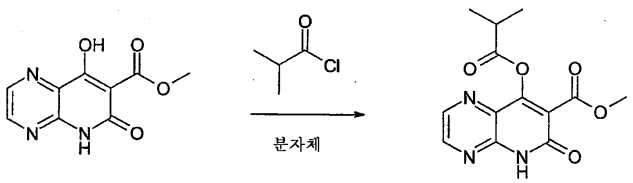
[0563] 실시예 7.1: 8-하이드록시-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-7-카복실산 메틸 에스테르의 제조



[0564]

[0565] 나트륨 메톡사이드(6.5ml)(메탄올 중의 30중량%)를 실온에서 메탄올(75ml) 중에 용해시켰다. 디메틸 말로네이트(3.7ml)를 주변 온도에서 20분에 걸쳐서 적가하고, 상기 반응물을 1시간 동안 주변 온도에서 교반하였다. 메틸 3-아미노피라진-2-카복실레이트(5.0g)를 주변 온도에서 40분에 걸쳐서 몇 분획으로 나누어 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 3시간 동안 가열 환류시킨 다음, 냉각시켰다. 상기 용매를 농축시켰다. 상기 잔사를 물 속에 용해시키고, 농축 염산(수중 36중량%)으로 산성화시켰다. 상기 침전물을 분리시키고, 물, 메탄올 및 에틸 아세테이트로 세척하고, 고진공하에 건조시켜 8-하이드록시-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-7-카복실산 메틸 에스테르를 베이지색 고체(4.16g)로서 수득하였다. ^{1}H-NMR(d_6-DMSO): 3.80(s, 3H), 8.59(s, 1H), 8.70(s, 1H) ppm.

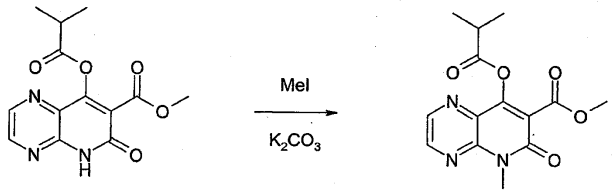
[0566] 실시예 7.2: 8-이소부티릴옥시-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-7-카복실산 메틸 에스테르의 제조



[0567]

[0568] 1,2-디클로로-에탄(9ml) 중의 8-하이드록시-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-7-카복실산 메틸 에스테르(실시예 7.1)의 현탁액에 분말상 분자체(4A)를 첨가한 다음, 이소부티릴 클로라이드(0.048ml)를 적가하였다. 상기 반응 혼합물을 5시간 동안 가열 환류하고, 주변 온도로 냉각시키며, 여과하였다. 상기 여과물을 농축시켜 8-이소부티릴옥시-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-7-카복실산 메틸 에스테르를 담갈색 고체(0.166g)로서 수득하고, 이를 추가 정제 없이 사용하였다.

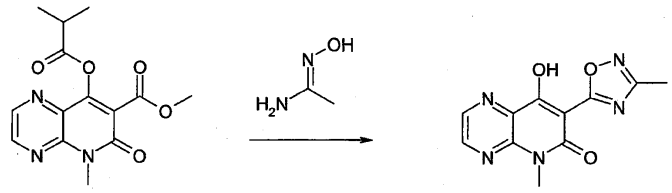
[0569] 실시예 7.3: 8-이소부티릴옥시-5-메틸-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-7-카복실산 메틸 에스테르의 제조



[0570]

[0571] 아세토니트릴(12ml) 중의 8-이소부티릴옥시-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-7-카복실산 메틸 에스테르(0.422g)(실시예 7.2)의 현탁액에 탄산칼륨(0.401g)을 첨가한 다음, 메틸 요오다이드(0.30ml)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 마이크로파로 10분 동안 100℃로 가열한 다음, 주변 온도로 냉각시켰다. 상기 반응 혼합물을 에틸 아세테이트 및 물로 희석하였다. 상기 상들을 분리시켰다. 상기 유기 상을 물 및 염수로 세척하고, 황산마그네슘으로 건조시키며, 농축시켰다. 상기 잔사를 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피(용출제: 에틸 아세테이트/헥산 1:2 내지 1:1)에 의해 정제하여 8-이소부티릴옥시-5-메틸-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-7-카복실산 메틸 에스테르를 오렌지색 오일(0.418g)로서 수득하였다. ^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$): 1.36(d, 6H), 2.95(sept, 1H), 3.79(s, 3H), 3.94(s, 3H), 8.49(d, 1H), 8.59(d, 1H) ppm.

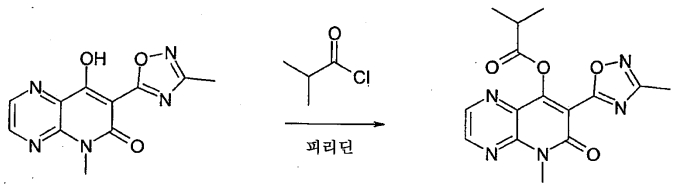
[0572] 실시예 7.4: 8-하이드록시-5-메틸-7-(3-메틸-1,2,4-옥사디아졸-5-일)-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(표 5의 화합물 번호 B5)의 제조



[0573]

[0574] 톨루엔(4ml) 중의 8-이소부티릴옥시-5-메틸-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-7-카복실산 메틸 에스테르(실시예 7.3)(0.10g)의 용액에 N-하이드록시-아세트아미딘(0.025g)을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 16시간 동안 가열 환류시켰다. 상기 반응 혼합물을 주변 온도로 냉각시키고, 상기 고체를 여과에 의해 분리하고 건조시켜 표 5의 화합물 번호 B5(0.050g)를 수득하였다.

[0575] 실시예 7.5: 이소부티르산 5-메틸-7-(3-메틸-1,2,4-옥사디아졸-5-일)-6-옥소-5,6-디하이드로-피리도[2,3-b]피라진-8-일 에스테르(표 B의 화합물 번호 B6)의 제조

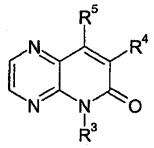


[0576]

[0577] 디클로로메탄(1ml) 중의 8-하이드록시-5-메틸-7-(3-메틸-1,2,4-옥사디아졸-5-일)-5H-피리도[2,3-b]피라진-6-온(실시예 7.4)(0.044g) 및 피리딘(0.018ml)의 용액에 이소부티릴 클로라이드(0.022ml)를 적가하였다. 상기 반응 혼합물을 주변 온도에서 4시간 동안 교반한 다음, 주변 온도에서 16시간 동안 저장하였다. 상기 반응 혼합물을 보다 많은 디클로로메탄으로 희석하고, 상기 혼합물을 수성 탄산수소나트륨(포화), 수성 염화암모늄(포화) 및 염수로 연속적으로 세척하였다. 상기 유기 분획을 황산마그네슘으로 건조시키고 농축시켰다. 상기 잔사를 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피(용출제: 에틸 아세테이트/헥산 1:1)에 의해 정제하여 표 6의 화합물 번호 B6을 담황색 고체(0.020g)로서 수득하였다.

[0578] 표 A:

[0579] R^3, R^4 및 R^5가 하기 표에 기술한 바와 같은 값을 갖고 R^4가 6원환인 화학식 A의 화합물



(A)

[0580]

화합물 번호	R^3	R^4	R^5	^{1}H-NMR (400 MHz, 지정된 곳을 제외하고는 $CDCl_3$; ppm 단위의 화학적 쉬프트)
A1	H	3,5-디클로로-피리드-2-일-	HO-	DMSO-d6: 8.03 (d, 1H), 8.23 (d, 1H), 8.28 (d, 1H), 8.51 (d, 1H), 10.35 (s, 1H).
A2	Me	3,5-디클로로-피리드-2-일-	EtO(CO)O-	1.34 (t, 3H), 3.88 (s, 3H), 4.31 (q, 2H), 7.88 (d, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
A3	H	3,5-디클로로-피리드-2-일-	EtO(CO)O-	1.34 (t, 3H), 4.32 (q, 2H), 7.88 (d, 1H), 8.59 (m, 3H), 9.84 (s, 1H).
A4	H	3,5-디클로로-피리드-2-일-	$Me(SO_2)O$-	3.50 (s, 3H), 7.90 (d, 1H), 8.64 (m, 3H).
A5	H	3,5-디클로로-피리드-2-일-	i-Pr-(CO)O-	DMSO-d6: 1.10 (d, 6H), 2.84 (m, 1H), 7.40 (t, 2H), 8.60 (d, 1H), 8.74 (d, 1H), 13.0 (s, 1H).
A6	Et	3,5-디클로로-피리드-2-일-	i-Pr-(CO)O-	1.16 (d, 6H), 1.35 (t, 3H), 4.55 (q, 2H), 7.86 (d, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.58 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
A7	Me	3,5-디클로로-피리드-2-일-	i-Pr-(CO)O-	1.10 (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 2.64 (m, 1H), 3.88 (s, 3H), 7.78 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.61 (d, 1H), 8.63 (d, 1H).
A8	H	3,5-디클로로-피리드-4-일-	t-Bu-(CO)O-	1.18 (s, 9H), 8.57 (d, 1H), 8.61 (d, 1H), 8.62 (s, 2H), 10.31 (s, 1H).
A9	Me	3,5-디클로로-피리드-4-일-	t-Bu-(CO)O-	1.17 (s, 9H), 3.88 (s, 3H), 8.53 (d, 1H), 8.61 (s, 2H), 8.64 (d, 1H).
A10	Et	3,5-디클로로-피리드-4-일-	t-Bu-(CO)O-	1.17 (s, 9H), 1.37 (t, 3H), 4.59 (q, 2H), 8.52 (d, 1H), 8.60 (s, 2H), 8.63 (d, 1H).
A11	F_2HC-H_2C-	3,5-디클로로-피리드-4-일-	t-Bu-(CO)O-	1.18 (s, 9H), 4.98 (dt, 2H), 6.24 (tt, 1H), 8.58 (d, 1H), 8.62 (s, 2H), 8.64 (d, 1H).
A12	F_2HC-H_2C-	3,5-디클로로-피리드-4-일-	HO-	4.93 (dt, 2H), 6.24 (tt, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.62 (s, 2H), 8.76 (d, 1H).
A13	H	2,6-디클로로-피리드-3-일-	HO-	CD_3OD: 7.51 (d, 1H), 7.83 (d, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
A14	H	2,6-디클로로-피리드-3-일-	t-Bu-(CO)O-	1.22 (s, 9H), 7.37 (d, 1H), 7.63 (d, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.58 (d, 1H), 10.05 (s, 1H).

[0581]

화합물 번호	R^3	R^4	R^5	^{1}H-NMR (400 MHz, 지정된 곳을 제외하고는 $CDCl_3$; ppm 단위의 화학적 쉬프트)
A15	Me	2,6-디클로로-피리드-3-일-	t-Bu-(CO)O-	1.21 (s, 9H), 3.86 (s, 3H), 7.36 (d, 1H), 7.60 (d, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
A16	F_2HC-H_2C-	2,6-디클로로-피리드-3-일-	t-Bu-(CO)O-	1.22 (s, 9H), 4.95 (dt, 2H), 6.24 (tt, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.62 (d, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
A17	H	2,4-디클로로-피리드-3-일-	t-Bu-(CO)O-	1.18 (s, 9H), 7.42 (d, 1H), 8.37 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.58 (d, 1H), 9.74 (s, 1H).
A18	F_2HC-H_2C-	2,4-디클로로-피리드-3-일-	t-Bu-(CO)O-	1.18 (s, 9H), 4.98 (dt, 2H), 6.25 (tt, 1H), 7.42 (d, 1H), 8.37 (d, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
A19	F_2HC-H_2C-	4,6-디클로로-피리드-3-일-	HO-	4.91 (dt, 2H), 6.22 (tt, 1H), 7.54 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.72 (d, 1H).
A20	F_2HC-H_2C-	4,6-디클로로-피리드-3-일-	t-Bu-(CO)O-	1.22 (s, 9H), 4.96 (dt, 2H), 6.24 (tt, 1H), 7.54 (s, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).
A21	F_2HC-H_2C-	2,5-디클로로-피리드-4-일-	HO-	4.91 (m, 2H), 6.23 (tt, 1H), 7.40 (s, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.53 (d, 1H), 8.74 (d, 1H).
A22	H	2,5-디클로로-피리드-4-일-	HO-	7.40 (s, 1H), 8.50 (s, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.69 (d, 1H).
A23	H	2,5-디클로로-피리드-4-일-	t-Bu-(CO)O-	1.22 (s, 9H), 7.29 (s, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.56 (m, 2H).
A24	H	2,4-디클로로-피리드-3-일-	HO-	CD_3OD: 7.61 (d, 1H), 8.36 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 8.67 (d, 1H).
A25	H	3,5-디클로로-피리드-4-일-	HO-	8.02 (m, 4H).
A26	H	4,6-디클로로-피리드-3-일-	HO-	7.53 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.67 (d, 1H).
A27	H	4,6-디클로로-피리드-3-일-	t-Bu-(CO)O-	7.53 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.67 (d, 1H).
A28	H	5-클로로-3-플루오로-피리드 2-일-	HO-	8.08 (d, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
A29	H	3-클로로-5-트리플루오로메틸-피리드-2-일-	HO-	7.73 (d, 1H), 7.94 (d, 1H), 8.53 (d, 1H), 8.68 (d, 1H).

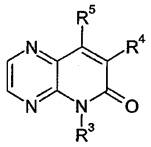
[0582]

화합물 번호	R^3	R^4	R^5	^{1}H-NMR (400 MHz, 지정된 곳을 제외하고는 $CDCl_3$; ppm 단위의 화학적 쉬프트)
A30	F_2HC-H_2C-	2-클로로-6-트리플루오로메틸-피리드-3-일-	i-Pr-(CO)O-	1.12 (d, 3H), 1.19 (d, 3H), 2.80 (m, 1H), 4.97 (m, 2H), 6.26 (m, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.68 (d, 1H).
A31	H	6-메틸-2-트리플루오로메틸-피리미딘-4-일-	HO-	(d_6-DMSO) 2.44 (s, 3H), 6.66 (s, 1H), 8.58 (m, 2H), 12.14 (bs, 1H).

[0583]

[0584] 표 B:

[0585] R^3, R^4 및 R^5가 하기 표에 기술한 바와 같은 값을 갖고 R^4가 5원환인 화학식 B의 화합물



(B)

화합물 번호	R^3	R^4	R^5	^{1}H-NMR (400 MHz, 지정된 곳을 제외하고는 $CDCl_3$; ppm 단위의 화학적 쉬프트)
B1	H	2-클로로-4-메틸-티아졸-5-일-	HO-	(d_6-DMSO): 2.25 (s, 3H), 8.25 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
B2	Me	2-클로로-4-메틸-티아졸-5-일-	i-Pr-(CO)O-	1.25 (m, 6H), 2.35 (s, 3H), 2.90 (m, 1H), 3.85 (s, 3H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
B3	Me	2-클로로-4-메틸-티아졸-5-일-	t-Bu-(CO)O-	1.30 (9H, s), 2.30 (3H, s), 3.85 (3H, s), 8.50 (1H, d), 8.60 (1H, d).
B4	Et	2-클로로-4-메틸-티아졸-5-일-	t-Bu-(CO)O-	1.35 (s, 9H), 1.40 (t, 3H), 2.35 (s, 3H), 4.60 (q, 2H), 8.50 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
B5	Me	3-메틸-1,2,4-옥사디아졸-5-일-	HO-	2.56 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 8.65 (d, 1H), 8.71(d, 1H).
B6	Me	3-메틸-1,2,4-옥사디아졸-5-일-	i-Pr-(CO)O-	1.37 (d, 6H), 2.51 (s, 3H), 2.98 (sept, 1H), 3.86 (s, 3H), 8.55 (d, 1H), 8.66 (d, 1H).

[0586]

[0587]

화합물 번호	R^3	R^4	R^5	^{1}H-NMR (400 MHz, 지정된 곳을 제외하고는 $CDCl_3$; ppm 단위의 화학적 쉬프트)
B7	H	3-트리플루오로-메틸 -이속사졸-5-일-	i-Pr-(CO)O-	1.40 (d, 3H), 1.42 (d, 3H), 3.03 (sept, 1H), 7.52 (s, 1H), 8.62 (m, 2H), 10.47 (s, 1H).
B8	Me	3-트리플루오로-메틸 -이속사졸-5-일-	i-Pr-(CO)O-	1.40 (d, 6H), 3.02 (sept, 1H), 3.88 (s, 3H), 7.46 (s, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).
B9	H	2-클로로-4-메틸 -티아졸 -5-일-	i-Pr-(CO)O-	1.25 (m, 6H), 2.35 (s, 3H), 2.70 (m, 1H), 8.55 (d, 2H), 10.2 (s, 1H).
B10	H	3-트리플루오로-메틸 -이속사졸 -5-일-	HO-	7.64 (s, 1H), 8.60 (d, 1H), 8.71 (d, 1H).
B11	H	2-클로로-4-트리플루오로-메틸 -티아졸 -5-일-	HO-	8.52 (d, 1H), 8.66 (d, 1H).
B12	H	2,5-디클로로 -티오펜 -3-일-	HO-	7.02 (s, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
B13	H	3- 메틸 -이속사졸-5-일-	HO-	(d_6-DMSO) 2.29 (s, 3H), 6.81 (s, 1H), 8.58 (d, 1H), 8.69 (d, 1H), 12.38 (bs, 1H).
B14	H	3- 메틸 -1*H*-피라졸 -5-일-	HO-	(d_6-DMSO) 2.20 (s, 3H), 6.80 (s, 1H), 8.36 (m, 2H)
B15	H	이속사졸-5-일-	HO-	(d_6-DMSO) 6.95 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 8.61 (d, 1H), 8.70 (d, 1H), 12.40 (s, 1H).
B16	H	3- 메틸 -이속사졸-5-일-	i-Pr-(CO)O-	1.47 (d, 6H), 2.39 (s, 3H), 3.11 (m, 1H), 7.26 (s, 1H), 8.59 (d, 2H), 10.35 (bs, 1H).
B17	H	3- 메틸 -이속사졸-5-일-	t-Bu-(CO)O-	1.53 (s, 9H), 2.40 (s, 3H), 7.24 (s, 1H), 8.53 (d, 1H), 8.58 (d, 1H), 9.40 (bs, 1H).
B18	H	3- 메틸 -1*H*-피라졸 -5-일-	i-Pr-(CO)O-	1.37 (d, 6H), 2.70 (d, 3H), 3.77 (m, 1H), 7.42 (d, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.62 (d, 1H), 8.98 (bs, 1H), 13.58 (s, 1H).
B19	H	3- 메틸 -1*H*-피라졸 -5-일-	t-Bu-(CO)O-	1.55 (s, 9H), 2.66 (d, 3H), 7.40 (d, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.61 (d, 1H), 9.06 (bs, 1H), 13.55 (s, 1H).

화합물 번호	R^3	R^4	R^5	^{1}H-NMR (400 MHz, 지정된 곳을 제외하고는 $CDCl_3$; ppm 단위의 화학적 쉬프트)
B20	Et	3- 메틸 -이속사졸 -5-일-	t-Bu-(CO)O-	1.35 (t, 3H), 1.50 (s, 9H), 2.37 (s, 3H), 4.59 (q, 2H), 7.22 (s, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.57 (d, 1H).
B21	Et	3- 메틸 -이속사졸 -5-일-	i-Pr-(CO)O-	1.35 (t, 3H), 1.45 (d, 6H), 2.37 (s, 3H), 3.08 (m, 1H), 4.58 (q, 2H), 7.21 (s, 1H), 8.52 (d, 1H), 8.58 (d, 1H).
B22	Et	1- 에틸 -5- 메틸 -1*H*- 피라졸 -3-일	EtO-	1.33 (t, 3H), 1.35 (t, 3H), 1.46 (t, 3H), 2.36 (s, 3H), 4.18 (q, 2H), 4.25 (q, 2H), 4.53 (q, 2H), 6.43 (s, 1H), 8.52 (s, 2H).
B23	H	5-디플루오로-메톡시 -1- 메틸 -3- 트리플루오로-메틸 -1*H*- 피라졸 -4-일-	i-Pr-(CO)O-	1.20 (d, 3H), 1.26 (d, 3H), 2.84 (m, 1H), 3.89 (s, 3H), 6.61 (t, 1H), 8.55 (d, 2H), 10.17 (bs, 1H).
B24	F_2HC-H_2C-	5-디플루오로-메톡시 -1- 메틸 -3- 트리플루오로-메틸 -1*H*- 피라졸 -4-일-	i-Pr-(CO)O-	1.20 (d, 3H), 1.27 (d, 3H), 2.85 (sept, 1H), 3.89 (s, 3H), 4.95 (dt, 2H), 6.20 (tt, 1H), 6.55 (t, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).
B25	F_2HC-H_2C-	5-디플루오로-메톡시 -1- 메틸 -3- 트리플루오로-메틸 -1*H*- 피라졸 -4-일-	HO-	3.90 (s, 3H), 4.90 (dt, 2H), 6.18 (tt, 1H), 6.70 (t, 1H) 8.26 (bs, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.70 (d, 1H).
B26	H	5-디플루오로-메톡시 -1- 메틸 -3- 트리플루오로-메틸 -1*H*- 피라졸 -4-일-	HO-	3.88 (s, 3H), 6.81 (t, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.63 (d, 1H).
B27	H	2- 메틸 -5- 트리플루오로-메틸 -2*H*- 1,2,3-트리아졸-4-일-	HO-	4.31 (s, 3H), 8.56 (d, 1H), 8.65 (d, 1H).

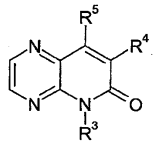
[0588]

화합물 번호	R^3	R^4	R^5	^{1}H-NMR (400 MHz, 지정된 곳을 제외하고는 $CDCl_3$; ppm 단위의 화학적 쉬프트)
B28	H	2- 메틸 -5- 트리플루오로-메틸 -2*H*- 1,2,3-트리아졸-4-일-	i-Pr-(CO)O-	1.24 (d, 6H), 2.83 (sept, 1H), 4.31 (s, 3H), 8.54 (d, 1H), 8.57 (d, 1H), 9.79 (bs, 1H).
B29	F_2HC-H_2C-	2- 메틸 -5- 트리플루오로-메틸 -2*H*- 1,2,3-트리아졸-4-일-	i-Pr-(CO)O-	1.25 (d, 6H), 2.84 (sept, 1H), 4.31 (s, 3H), 4.95 (dt, 2H), 6.22 (tt, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.61 (d, 1H).
B30	F_2HC-H_2C-	2- 메틸 -5- 트리플루오로-메틸 -2*H*- 1,2,3-트리아졸-4-일-	HO-	4.34 (s, 3H), 4.91 (dt, 2H), 6.22 (tt, 1H), 8.38 (bs, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.71 (d, 1H).

[0589]

[0590] 표 C:

[0591] R^3, R^4 및 R^5가 하기 표에 기술한 바와 같은 값을 갖고 R^4가 비사이클릭 환인 화학식 C의 화합물



(C)

[0592]

화합물 번호	R^3	R^4	R^5	^{1}H-NMR (400 MHz, 지정된 곳을 제외하고는 $CDCl_3$; ppm 단위의 화학적 쉬프트)
C1	H	2,5- 디메틸 - 피라졸로 [1,5-a] 피리미딘 - 7-일-	HO-	2.31 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 6.39 (s, 1H), 6.86 (s, 1H), 8.62 (s, 1H), 8.74 (s, 1H), 12.15 (bs, 1H), 12.42 (bs, 1H).
C2	H	2,5- 디메틸 - 피라졸로 [1,5-a] 피리미딘 - 7-일-	t-Bu-(CO)O-	1.10 (s, 9H), 2.45 (s, 3H), 2.59 (s, 3H), 6.41 (s, 1H), 6.66 (s, 1H), 8.55 (s, 2H), 9.30 (bs, 1H).
C3	Me	2,5- 디메틸 - 피라졸로 [1,5-a] 피리미딘 - 7-일-	t-Bu-(CO)O-	1.10 (s, 9H), 2.43 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 6.40 (s, 1H), 6.63 (s, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.62 (d, 1H).

[0593]

화합물 번호	R^3	R^4	R^5	^{1}H-NMR (400 MHz, 지정된 곳을 제외하고는 $CDCl_3$; ppm 단위의 화학적 쉬프트)
C4	H	2,5- 디메틸 - 피라졸로 [1,5-a] 피리미딘 - 7-일-	i-Pr-(CO)O-	1.06 (d, 3H), 1.12 (d, 3H), 2.44 (s, 3H), 2.60 (s, 3H), 2.72 (sept, 1H), 6.42 (s, 1H), 6.65 (s, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 10.38 (bs, 1H).
C5	H	2- 메틸 - 벤조옥사졸 - 5-일-	t-Bu-(CO)O-	1.20 (s, 9H), 2.64 (s, 3H), 7.40 (dd, 1H), 7.42 (m, 2H), 7.62 (d, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.50 (d, 1H).
C6	F_2HC- H_2C-	2- 메틸 - 벤조옥사졸 - 5-일-	t-Bu-(CO)O-	1.21 (s, 9H), 2.62 (s, 3H), 4.96 (dt, 2H), 6.09-6.38 (tt, 1H), 7.37 (dd, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.77 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.58 (d, 1H).

[0594] 생물학적 실시예

[0595] 실시예 B1: 제초 작용

[0596] 다양한 시험 종의 종자들이 각각 96개의 셀을 갖는 종자 트레이에서 멸균 표준 토양에 파종된다. 기후 챔버에서의 제어된 조건하에 8 내지 9일 동안의 (싹이 난 후) 배양(23/17℃에서의 배양, 낮/밤: 13시간의 조명; 50 내지 60% 습도)으로 배양한 후, 상기 식물을 용매로서 10% DMSO(디메틸 설폭사이드, CAS RN 67-68-5) 중에 용해된 활성 성분 1000mg/ℓ의 수성 분무 용액으로 1000g/ha에 상응하게 처리하였다. 상기 식물들은 시용(24/19℃, 낮/밤: 13시간 조명; 50 내지 60% 습도) 후 기후 챔버에서 성장했으며, 매일 2회 물을 주었다. 9일 후까지 시험을 평가하였다(10 = 식물 완전 손상, 0 = 식물 손상 전혀 없음).

[0597] 표 B1: 싹이 난 후 시용

화합물 번호	시용률 (g/ha)	STEME	NAAOF	AMARE	SOLNI
A2	1000	5	5	0	0
A6	1000	3	5	2	0
A7	1000	7	7	7	0
B2	1000	0	5	0	0
B3	1000	2	6	0	0
B4	1000	2	8	0	3
B5	1000	0	0	3	0
B8	1000	0	2	0	2
B11	1000	5	5	3	2
B12	1000	0	0	6	0
C4	1000	0	0	0	2

[0598]

[0599] STEME = 별꽃(Stellaria media); NAAOF = 물냉이(Nasturtium officinale); AMARE = 털비름(Amaranthus retroflexus); SOLNI = 솔라리움 니그럼(Solarium nigrum).

[0600] 표 A의 화합물 번호 A1, A3, A4, A5, A17, A28 및 A29, 표 B의 화합물 번호 B1, B6, B7, B13, B14, B15, B16, B17, B18, B19, B20, B21 및 B22, 및 표 C의 화합물 번호 C1, C2 및 C3은 동일한 프로토콜을 사용하여 시험하며, 상기 시험 조건하에 시험 식물에 대한 손상이 거의 또는 전혀 없다. 표 B의 화합물 번호 B9 및 B10은 이들 프로토콜하에 시험되지 않으므로, 이들 화합물에 대해서는 데이터를 입수할 수 없다.

[0601] 실시예 B2: 제초 작용

[0602] 다양한 시험 종의 종자들이 화분 내의 표준 토양에 파종된다. 온실(24/16℃에서의 배양, 낮/밤: 14시간의 조명; 65% 습도)에서 제어된 조건하에 8일 동안의 배양 후(싹이 난 후), 상기 식물을 0.5% Tween 20(폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, CAS RN 9005-64-5)을 함유하는 아세톤/물(50:50) 용액 중에서 공업용 활성 성분의 제형물로부터 유도된 수성 분무 용액으로 분무하였다. 이어서, 상기 시험 식물들을 온실(24/16℃, 낮/밤: 14시간 조명; 65% 습도)에서의 제어된 조건하에 온실 속에서 자라며, 매일 2회 물을 주었다. 13일 후, 상기 시험을 평가하였다(10 = 식물 완전 손상, 0 = 식물 손상 전혀 없음).

[0603] 표 B2: 싹이 난 후 시용

화합물 번호	시용률 (g/ha)	SOLNI	AMARE	SETFA	ECHCG	IPOHE
A9	1000	1	0	0	5	5
A10	1000	2	0	1	5	2
A11	1000	8	8	7	8	5
A12	1000	2	4	4	6	5
A14	1000	0	0	2	4	0
A16	1000	5	0	0	2	2
A18	1000	9	6	5	7	6
A19	1000	0	7	0	5	1
A20	250	1	1	0	3	0
A21	1000	0	2	2	0	0
A30	250	1	1	0	3	0
B24	1000	8	10	7	8	5
B25	1000	7	10	8	8	6
B26	1000	0	1	0	1	0
B28	1000	0	7	0	0	0
B29	1000	2	4	3	1	1
B30	1000	2	7	2	1	3

[0604]

[0605] SOLNI = 솔라리움 니그럼; AMARE = 털비름; SETFA = 가을강아지풀(Setaria faberi); ECHCG = 돌피(Echinochloa

crusgalli); IPOHE = 둥근잎미국나팔꽃(Ipomea hederaceae).

[0606] 표 A의 화합물 번호 A8, A13 및 A15, 표 B의 화합물 번호 B23 및 B27, 및 표 C의 화합물 번호 C5 및 C6은 동일한 프로토콜을 사용하여 시험하며, 상기 시험 조건하에 시험 식물에 대한 손상이 거의 또는 전혀 없다. 표 A의 화합물 번호 A22, A23, A24, A25, A26 및 A27은 이들 프로토콜하에 시험되지 않으므로, 이들 화합물에 대해서는 데이터를 입수할 수 없다.

[0607] 표 B3: 싹이 난 후 시용

화합물 번호	시용률 (g/ha)	SOLNI	AMARE	SETFA	ECHCG	IPOHE
A8	1000	1	0	0	0	1
A9	1000	8	8	4	7	8
A10	1000	9	9	6	7	8
A11	1000	8	9	8	8	8
A12	1000	10	9	8	8	9
A13	1000	5	6	6	6	6
A14	1000	7	5	7	6	4
A15	250	4	2	0	3	4
A16	1000	9	10	6	6	7
A18	1000	9	10	7	7	9
A19	1000	10	10	4	6	8
A20	250	10	10	2	7	10
A21	1000	8	9	7	7	7
A30	250	6	9	4	1	6
B23	250	1	3	4	2	2
B24	1000	10	9	8	8	8
B25	1000	10	8	8	8	8
B26	1000	3	5	8	6	3
B27	1000	0	0	3	1	1
B28	1000	1	0	1	0	0
B29	1000	7	8	7	3	7
B30	1000	9	9	7	6	8
C6	1000	2	3	0	0	0

[0608]

[0609] SOLNI = 솔라리움 니그럼; AMARE = 털비름; SETFA = 가을강아지풀; ECHCG = 돌피; IPOHE = 둥근잎미국나팔꽃.

[0610] 표 C의 화합물 번호 C5는 동일한 프로토콜을 사용하여 시험하며, 상기 시험 조건하에 시험 식물에 대한 손상이 거의 또는 전혀 없다. 표 A의 화합물 번호 A22, A23, A24, A25, A26 및 A27은 이들 프로토콜하에 시험되지 않으므로, 이들 화합물에 대해서는 데이터를 입수할 수 없다.