(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C07D 207/32
C07D 249/08

(45) 공고일자 1990년08월22일
(11) 공고번호 90-006097

(21) 출원번호	특1986-0004828	(65) 공개번호	특1987-0000295
(22) 출원일자	1986년06월18일	(43) 공개일자	1987년02월17일

(30) 우선권주장 8515385 1985년06월18일 영국(GB)
8609453 1986년04월17일 영국(GB)

(71) 출원인 임페리알 케미칼 인더스트리스 피엘씨 알란 브라이안 벡
영국, 런던 에스떠블유 1피 3제이에프, 밀뱅크, 임페리알 케미칼 하우스

(72) 발명자 폴 데프레인
영국, 런던 에스떠블유 1피 3제이에프, 밀뱅크, 임페리알 케미칼 하우스
브라이안 켄네스 스넬
영국, 런던 에스떠블유 1피 3제이에프, 밀뱅크, 임페리알 케미칼 하우스
존 마틴 클라우
영국, 런던 에스떠블유 1피 3제이에프, 밀뱅크, 임페리알 케미칼 하우스
케빈 보우트먼트
영국, 런던 에스떠블유 1피 3제이에프, 밀뱅크, 임페리알 케미칼 하우스
비비엔너 마가렛 안토니
영국, 런던 에스떠블유 1피 3제이에프, 밀뱅크, 임페리알 케미칼 하우스

(74) 대리인 목돈상

심사관 : 김효정 (책자공보 제1994호)

(54) 살균제로서의 복소환식 화합물의 제법

요약

내용 없음.

명세서

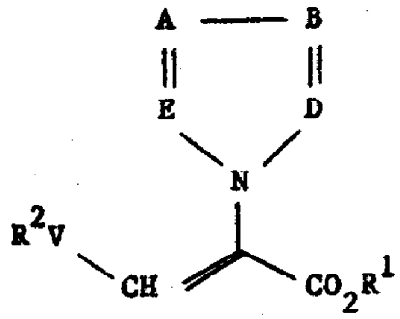
[발명의 명칭]

살균제로서의 복소환식 화합물의 제법

[발명의 상세한 설명]

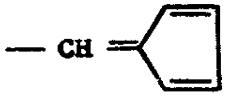
본 발명은 살균제로 유용한 아크릴산의 유도체, 그것의 제조방법, 그것을 포함하는 살균 조성물, 균을 박멸하는 방법, 특히 그것을 사용해 식물의 균 감염을 박멸하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 다음의 일반식(1)을 가진 화합물 및 그것의 입체 이성질체를 제공한다.



(1)

식중, A는 =CW- 또는 질소원자, B는 =CX- 또는 질소원자, D는 =CY- 또는 질소원자, E는 =CZ- 또는 질소원자, W, X, Y 및 X는 같거나 다를수 있고 수소 또는 할로겐 원자, 니트로, 니트릴,



기 또는 임의로 치환된 기들 즉 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 알켄일, 알킨일, 아릴, 아랄킬, 아릴아조, 알콕시, 헤테로사이크릴옥시, 아릴옥시, 아릴옥시알킬, 아

미노, 아실아미노, 또는 CO_2R^3, $CONR^4R^5$, COR^6기 또는 $S(O)_nR^7$(식중, n=0, 1 또는 2) 또는 $CR^8=NR^9$; R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 및 R^8은 같거나 다를수 있고 수소원자, 그러나 R^1 및 R^2는 수소가 아니고, 또는 알킬, 사이클로알킬, 알켄일, 알킨일, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 아랄킬, 사이클로알킬 기 또는 임의로 치환된 방향족 복소환식(O, N 또는 S원자를 포함하는 5 또는 6원환, 예컨대 티오펜, 퓨란, 피리딜, 피리미디닐) ; R^9는 알킬, 사이클로알킬, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 아랄킬 또는 사이클로알킬알킬 또는 임의로 치환된 방향족 헤테로사이클 ; V는 산소 또는 황.

본 발명의 화합물은 최소한 하나의 탄소-탄소 2중 결합을 포함하고 때때로 기하 이성질체들의 혼합물의 형태로 얻어진다. 그렇지만 이들 혼합물은 개개의 이성질체들로 분리될 수 있고, 본 발명은 그러한 개개의 이성질체 및 혼합물을 포함한다.

N원자와 함께 A, B, E 및 D는 피롤, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸 또는 테트라졸 환을 구성한다.

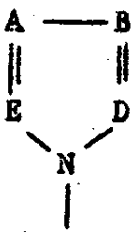
W, X, Y, A 및 R^1-R^9에 대해 바람직한 알킬기는 C_{1-6} 특히 C_{1-4}를 포함하고, C_{1-6} 이를테면 C_{1-4}를 가지는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기일수 있는데 ; 예를들면 메틸, 에틸, 프로필(n- 또는 이소-프로필) 및 부틸(n-, 2차-, 이소- 또는 t-부틸)이다.

R^1 및 R^2는 바람직하게 둘다 메틸이다. R^1-R^9에 대해 바람직한 사이클로알킬 기는 C_3-C_6, 예컨대 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로페닐 및 사이클로헥실을 포함한다. R^1-R^8 및 W, X, Y 및 Z에 대해 바람직한 알켄일 및 알킨일 기는 C_7까지 및 바람직하게는 C_4까지는 포함하는데 ; 알릴, 프로파길도 포함한다.

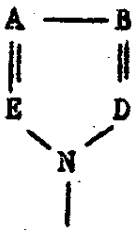
W, X, Y 및 Z 및 R^1-R^9의 흑종이 아릴, 예컨대 페닐이거나 또는 그것을 포함할때, 치환될 수 없거나, 같거나 다를 수 있는 환의 2-, 3-, 또는 4위치에서 1, 2, 또는 3개 환치환체에 의해 치환될 수 있다. 아릴 기들의 예로는 페닐, 2-, 3- 또는 4-클로로페닐, 2,4- 또는 2,6-디클로로페닐, 2,4- 또는 2,6-디플루오로페닐, 2-, 3- 또는 4-플루오로페닐, 2-, 3- 또는 4-브로모페닐, 2-, 3- 또는 4-메톡시페닐, 2,4-디메톡시페닐, 2-, 3- 또는 4-에톡시페닐, 2-플루오로-4-클로로페닐, 2-클로로-4-플루오로페닐, 2-, 30 또는 4-메틸페닐, 2-, 3- 또는 4-에틸페닐, 2-, 3- 또는 4-트리플루오로메틸페닐, 4-페닐-페닐(4-바이페닐일), 2-클로로-4-메톡시페닐, 2-플루오로-4-메톡시페닐, 2-클로로-4-메틸페닐, 2-플루오로-4-메틸페닐, 4-이소프로필페닐이다.

R^9이 사이클로알킬알킬일때, 예를들어 그것은 C_1-C_6를 포함하는 알킬 부분과 결합된 C_3-C_6를 포함하는 흑종의 사이클로알킬 부분으로 구성될 수 있는데, 특별한 사이클로알킬 및 알킬 부분은 상기된 것들이다.

또한 특징에서, 본 발명은 식중, W, X, Y 및 Z가 수소, 할로겐, 니트로, 니트릴, C_{1-4} 알킬, C_{3-6} 알켄일, C_{3-6} 알킨일, 아릴, 아릴 C_{1-4} 알킬, 아릴아조, C_{1-4} 알콕시, 헤테로사이크릴옥시, 아릴옥시, 아릴옥시 C_{1-4} 알킬, 또는 $COOR^3$, $CONR^4R^5$, COR^6 또는 $S(O)_nR^7$(식중, n는 0, 1 또는 2), 또는 $CR^7=NR^8$, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8가 C_{1-4} 알킬, C_{3-6} 사이클로알킬, C_{3-4} 알켄일, C_{3-4} 알킨일, 또는 아릴, 아릴 C_{1-4} 알킬, C_{3-6} 사이클로알킬, 피롤, 이미다졸, 피라졸, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸 또는 테트라졸과 같은 임의로 치환된 기이고 R^9가 C_{1-4} 알킬, C_{3-6} 사이클로알킬, 또는 아릴, 아릴 C_{1-4} 알킬 또는 C_{3-6} 사이클로알킬 C_{1-4} 알킬과 같은 임의로 치환된 기이고 V가 산소인 일반식(1) 화합물을 제공한다.



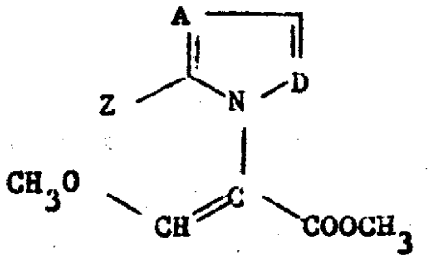
또한 특징에서 본 발명은 식중 R^1 과 R^2가 둘다 메틸이고 가 피롤, 이미다졸, 피라졸, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 또는 1,3,4-트리아졸 환같은 치환 환인 일반식(1) 화합물을 제공한다.



또한 특징에서, 본 발명은 식중 R^1 및 R^2가 둘 다 메틸이고 가 피롤, 이미다졸, 피라졸, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 또는 1,3,4-트리아졸 환이고 E가 직접적으로 또는 결합기, -CH=CH- -CO-, =CH-, -S-, -SO-, -O-CO-, CH_2-O-, -O-CH_2-, -O-CH_2-CO-, -CH_2- 또는 -CH_2-CH_2-를 통해 결합된 탄소 원자 ; C_{1-4} 알킬, C_{1-4} 알콕시, 할로겐, 할로 C_{1-4} 알킬, C_{3-6} 사이클로알킬, C_{3-6} 사이클로

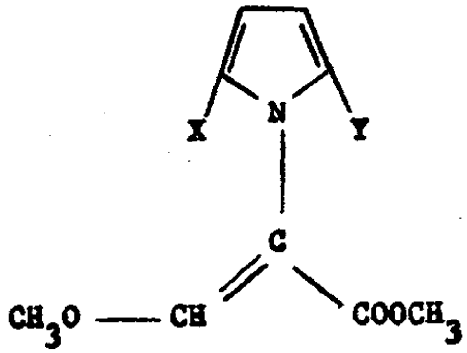
알켄일 또는 바이페닐일로 치환될 수 있는 흑종의 시아노(즉 CN), C_{1-4} 알킬, 할로겐, 니트로, 페닐, 피리딜, 티에닐, 피롤 및 피페리딘인 일반식(1) 화합물을 제공한다.

또 다른 특징에서, 본 발명은 다음의 식을 가지는 화합물을 제공한다.



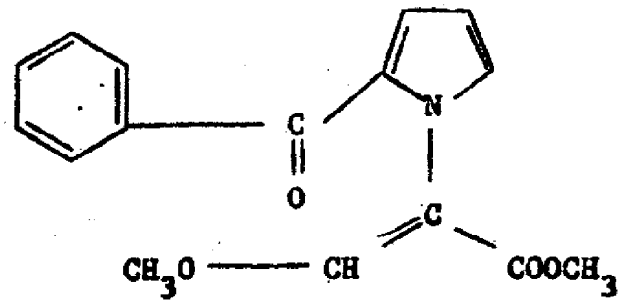
식중, A는 =CH- 또는 =N-, D는 =CH- 또는 =N-, Z는 C_{1-4} 알킬, C_{1-4} 알콕시, 할로겐, 할로 C_{1-4} 알킬, C_{3-6} 사이클로알킬, C_{3-6} 사이클로알켄일 또는 바이페닐일로 치환될 수 있는 시아노(즉 CN), C_{1-4} 알킬, 할로겐, 니트로, 페닐, 피리딜, 티에닐, 피롤일, 또는 피페리딘 ; 그룹 Z는 직접적으로 또는 -CH=CH-, -CO-, =CH-, -S-, -SO-, -O-CO-, -CO-O-, $-O-CH_2-$, -O-, CH_2-CO-, $-CH_2-$ 또는 $-CH_2-CH_2-$를 통해 탄소 원자 환에 결합.

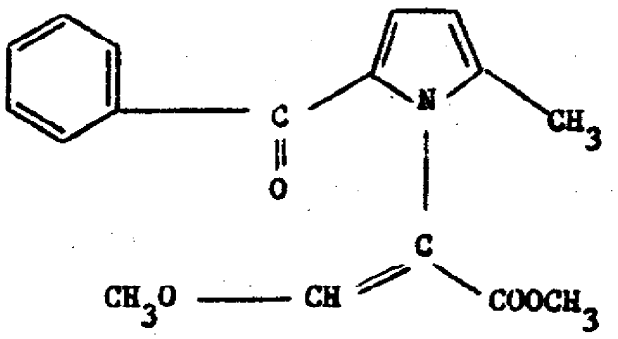
또다른 특징에서, 본 발명은 다음의 일반식을 가지는 화합물을 제공한다 :

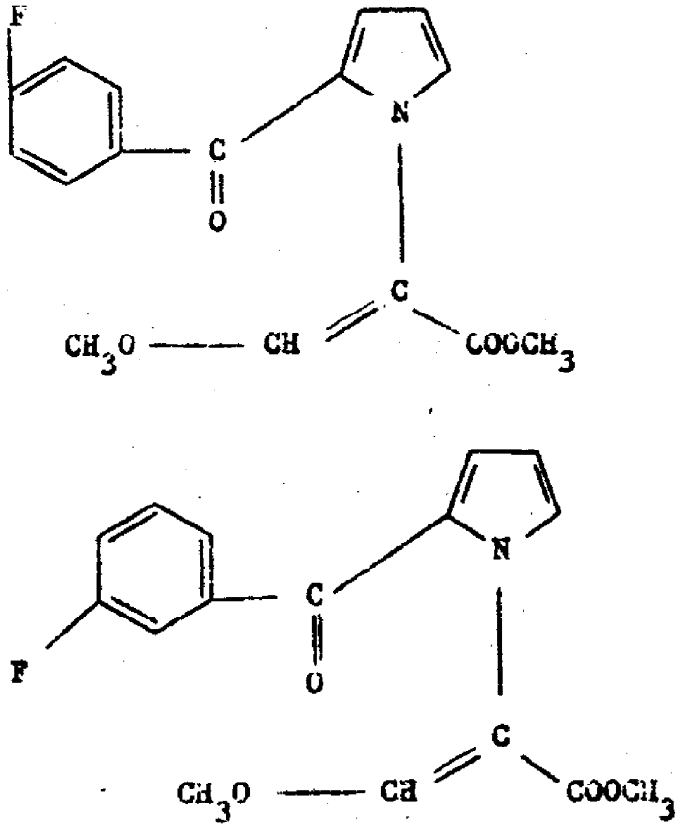


식중, X는 CN, C_{1-4} 알콕시 카보닐, 그것의 페닐환이 2-, 3- 또는 4-위치에서 할로겐, C_{1-4} 알킬 또는 할로 C_{1-4} 알킬로 임의로 치환된 펜아실, 스트릴, 티에닐카보닐 또는 피리딜티오, Y는 수소, C_{1-4} 알킬 또는 니트로.

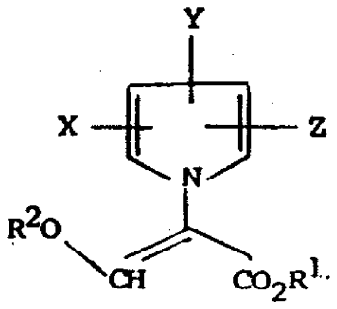
특별히 본 발명은 다음의 구조식을 가지는 화합물을 제공한다 :







[표 1]

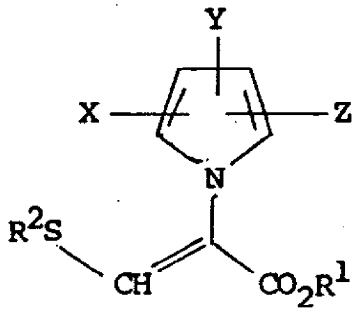


화합물 번 호	R^1	R^2	X	Y	Z	융점 (℃)	굴해된 *	이성질체+
1	CH_3	CH_3	2-(E-C_6H_5CH=CH)	H	H	126-128	7.71	Z
2	CH_3	CH_3	2-C_6H_5CO	H	H	78-79	7.49	Z
3	CH_3	CH_3	2-CN	H	H	97	7.67	Z
4	CH_3	CH_3	2-$C_6H_5CH_2$	H	H			Z
5	CH_3	CH_3	2-C_6H_{11}	H	H			Z
6	CH_3	CH_3	2-$C_6H_5CH_2CH_2$	H	H			Z
7	CH_3	CH_3	2-$C_6H_5N(Me)CO$	H	H			Z
8	CH_3	CH_3	2- 	H	H			Z
9	CH_3	CH_3	3-C_6H_5CO	H	H	오일	7.57	Z
10	CH_3	CH_3	2-(4-ClC_6H_4CO)	H	H	127-128	7.55	Z
11	CH_3	CH_3	2-C_6H_5CO	5-CH_3	H	77-80	7.58	Z
12	CH_3	CH_3	2-(4-$CH_3OC_6H_4CO$)	H	H	116	7.46	Z
13	CH_3	CH_3	2-(2,4-$Cl_2C_6H_3CO$)	H	H	124-125	7.48	Z
14	CH_3	CH_3	2-(4-FC_6H_4CO)	H	H	74	7.45	Z
15	CH_3	CH_3	2-(2-FC_6H_4CO)	H	H	오일	7.46	Z
16	CH_3	CH_3	2-(4-$C_6H_5C_6H_4CO$)	H	H	111	7.46	Z
17	CH_3	CH_3	2-(4-$CF_3C_6H_4CO$)	H	H	127	7.55	Z
18	CH_3	CH_3	2-(2-C_5H_4N S)	H	H	79	7.53	Z
19	CH_3	CH_3	2-(2-C_5H_4N-SO)	H	H	157-159		Z
20	CH_3	CH_3	2-CH_3OCO	H	H	76-78	7.50	Z

21	CH_3	CH_3	2-^{t}C$_4$H$_9$CO	H	H	오일	7.40	Z
22	CH_3	CH_3	2-(4-$CH_3C_6H_4CO$)	H	H	117-118	7.46	Z
23	CH_3	CH_3	2-(2-ClC_6H_4CO)	H	H	오일	7.46	Z
24	CH_3	CH_3	2-(2-C_4H_3S-CO)	H	H	81-83	7.47	Z
25	CH_3	CH_3	2-(3,5-$Cl_2C_6H_3CO$)	H	H	143-144		Z
26	CH_3	CH_3	2-(2,6-$Cl_2C_6H_3CO$)	H	H	96-97	7.57	Z
27	CH_3	CH_3	2-(3-FC_6H_4CO)	H	H	오일	7.44	Z
28	CH_3	CH_3	2-(3-ClC_6H_4CO)	H	H	108	7.44	Z
29	CH_3	CH_3	2-^{n}C$_3$H$_7$OCO	H	H	오일	7.50	Z
30	CH_3	CH_3	2-^{t}C$_4$H$_9$OCO	H	H	오일	7.37	Z
31	CH_3	CH_3	2-$C_6H_5CH_2OCO$	H	H			Z
32	CH_3	CH_3	2-C_6H_5OCO	H	H			Z
33	CH_3	CH_3	2-C_6H_5COCO	H	H			Z
34	CH_3	CH_3	2-(2-C_4H_3O-CO)	H	H	86-6	7.50	Z
35	CH_3	CH_3	2-(2-C_5H_4N-CO)	H	H			Z
36	CH_3	CH_3	2-C_4H_3S	H	H			Z
37	CH_3	CH_3	2-C_6H_5CO	H	5-CN			Z
38	CH_3	CH_3	2-C_6H_4CO	H	5-CO_2CH_3			Z
39	CH_3	CH_3	2-$C_6H_{10}N-CH_3$	H	H			Z
40	CH_3	CH_3	2-(3-$CH_3C_6H_4CO$)	H	H	110-1	7.51	Z
41	CH_3	CH_3	2-(4-$FC_6H_4CH_2$)	H	H			Z
42	CH_3	CH_3	2-(4-$FC_6H_4CH_2CH_2$)	H	H			Z
43	CH_3	CH_3	2-(3-C_4H_3S-CO)	H	H	130-1	7.50	Z
44	CH_3	CH_3	2-(3-C_4H_3O-CO)	H	H			Z
45	CH_3	CH_3	2-(3-C_5H_4N-CO)	H	H			Z
46	CH_3	CH_3	2-[2-(5-Cl-C_5H_3N)CO]	H	H			Z
47	CH_3	CH_3	4-FC_6H_4OCO	H	H			Z
48	CH_3	CH_3	2-$C_6H_5OCH_2$	H	H			Z
49	CH_3	CH_3	2-$C_6H_5CHCH_3$	H	H			Z
50	CH_3	CH_3	2-$C_6H_7CHCH_3$	H	H			Z
51	CH_3	CH_3	2-$(CH_3)_3CHOCO$	H	H			Z
52	CH_3	CH_3	2-C_6H_5CO	3CH_3	H			Z
53	CH_3	CH_3	2-C_6H_4CO	4CH_3	H			Z
54	CH_3	CH_3	2-(3-$CH_3OC_6H_4CO$)	H	H	92-3	7.53	Z
55	CH_3	CH_3	H	H	H	88-9	7.51	Z
56	CH_3	CH_3	2-[3-(6-Cl-C_5H_3N)CO]	H	H			Z
57	CH_3	CH_3	2-[2-(5-Br-C_5H_3N)CO]	H	H			Z
58	CH_3	CH_3	2-(3-CNC_6H_4CO)	H	H			Z

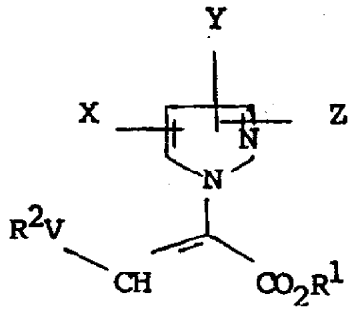
59	CH_3	CH_3	2-(3,5-$F_2C_6H_3CO$)	H	H			Z
60	CH_3	CH_3	2-($C_6H_5OCH_2CO$)	H	H			Z
61	CH_3	CH_3	2-(4-$FC_6H_4OCH_2CO$)	H	H			Z
62	CH_3	CH_3	2-(3,5-di-$CH_3OC_6H_3CO$)	H	H			Z
63	CH_3	CH_3	2-(3-$NO_2C_6H_4CO$)	H	H			Z
64	CH_3	CH_3	2-(3-BrC_6H_4CO)	H	H			Z
65	CH_3	CH_3	2-(3-$C_2H_5C_6H_4CO$)	H	H			Z
66	CH_3	CH_3	2-(3,5-di-$CH_3C_6H_3CO$)	H	H			Z
67	CH_3	CH_3	2-(3-$C_2H_5OC_6H_4CO$)	H	H			Z
68	CH_3	CH_3	2-(3-$FC_6H_4OCH_2$)	H	H			Z
69	CH_3	CH_3	2-(2,3-$Cl_2C_6H_3CO$)	H	H			Z
70	CH_3	CH_3	2-(2,3-$F_2C_6H_3CO$)	H	H			Z
71	CH_3	CH_3	2-(2-pyrimidyl-CO)	H	H			Z
72	CH_3	CH_3	2-(4-pyrimidyl-CO)	H	H			Z
73	CH_3	CH_3	2-di-CH_3NCO	H	H			Z

[표 2]



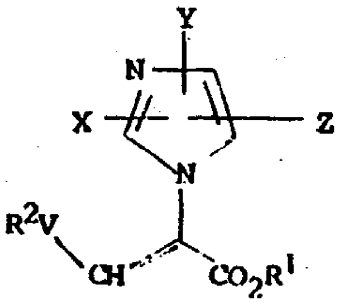
화합물 번 호	R^1	R^2	X	Y	Z	융점 (℃)	올레핀 *	이성질체+
1	CH_3	CH_3	2-(3-ClC_6H_4CO)	H	H	80	7.75	Z
2	CH_3	CH_3	2-C_6H_5CO	H	H	93-5	7.61	Z
3	CH_3	CH_3	2-(4-FC_6H_4CO)	H	H			Z
4	CH_3	CH_3	2-(2-C_4H_3S-CO)	H	H			Z
5	CH_3	CH_3	2-C_6H_5OCO	H	H			Z
6	CH_3	CH_3	2-$C_6H_5CH_2OCO$	H	H			Z
7	CH_3	CH_3	2-C_3H_7OCO	H	H			Z
8	CH_3	CH_3	2-(E-C_6H_5CH=CH)	H	H			Z
9	CH_3	CH_3	2-$C_6H_4CH_2CH_2$	H	H			Z
10	CH_3	CH_3	2-$C_6H_5CH_2$	H	H			Z
11	CH_3	CH_3	2-(2-C_5H_4N-CO)	H	H			Z
12	CH_3	CH_3	2-C_6H_5S-	H	H			Z

[표 3]



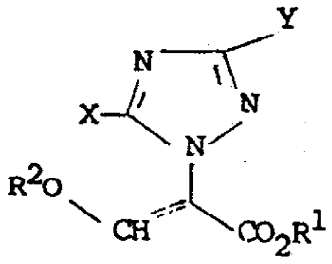
화합물 번 호	V	R^1	R^2	X	Y	Z	융점 (℃)	올레핀 *	이성질체+
1	O	CH_3	CH_3	5-(E-4-ClC_6H_4CH=CH)	H	H	138-9	7.62	Z
2	O	CH_3	CH_3	5-(E-2,6-di-ClC_6H_3CH=CH)	H	H	119-121	7.75	Z
3	O	CH_3	CH_3	5-(E-C_6H_5CH=CH)	H	H	138	7.76	Z
4	O	CH_3	CH_3	5-$C_6H_5CH_2$	H	H			Z
5	O	CH_3	CH_3	5-C_6H_5CO	H	H			Z
6	O	CH_3	CH_3	5-$C_6H_5CH_2OCO$	H	H			Z

[표 4]



화합물 번 호	V	R^1	R^2	X	Y	Z	융점 (℃)	올레핀 *	이성질체+
1	O	CH_3	CH_3	2-C_6H_5CO	H	H	오일	7.46	Z
2	O	CH_3	CH_3	2-(2-ClC_6H_4CO)	H	H	159	7.57	Z
3	O	CH_3	CH_3	2-$^nC_4H_9$	H	H	오일	7.64	Z
4	O	CH_3	CH_3	2-(4-ClC_6H_4CO)	H	H	108-9	7.52	Z
5	O	CH_3	CH_3	2-(4-FC_6H_4CO)	H	H	115-117	7.54	Z
6	O	CH_3	CH_3	2-(4-$CH_3C_6H_4CO$)	H	H	103-4	7.50	Z
7	O	CH_3	CH_3	2-(3,5-$Cl_2C_6H_3CO$)	H	H	130-1	7.58	Z
8	O	CH_3	CH_3	2-(2-C_4H_3S-CO)	H	H	116-118	7.50	Z
9	O	CH_3	CH_3	2-(4-C_6H_5-C_6H_4CO)	H	H			Z
10	O	CH_3	CH_3	2-CH_3OCO	H	H			Z
11	O	CH_3	CH_3	2-CN	H	H			Z
12	O	CH_3	CH_3	2-$C_6H_5CH_2$	H	H			Z
13	O	CH_3	CH_3	2-(E-C_6H_5CH=CH)	H	H	오일	7.44	Z
14	O	CH_3	CH_3	2-$C_6H_5CH_2CH_2$	H	H			Z
15	O	CH_3	CH_3	2-CH_3	H	H	81-2	7.65	Z
16	O	CH_3	CH_3	2-$C_6H_5OCH_2$	H	H			Z
17	O	CH_3	CH_3	2-CH_3	H	5-NO_2	오일	7.61	Z
18	O	CH_3	CH_3	2-(4-$CH_3OC_6H_4CO$)	H	H	104-5	7.52	Z
19	O	CH_3	CH_3	2-(3-FC_6H_4CO)	H	H	76-7	7.54	Z
20	O	CH_3	CH_3	2-C_6H_5S	H	H	100-1	7.50	Z
21	O	CH_3	CH_3	2-(3-$CH_3OC_6H_4CO$)	H	H			Z
22	O	CH_3	CH_3	2-(3-C_4H_3S-CO)	H	H			Z
23	O	CH_3	CH_3	2-(2-C_4H_3O-CO)	H	H			Z
24	O	CH_3	CH_3	2-(3-C_4H_3O-CO)	H	H			Z
25	O	CH_3	CH_3	2-(3-C_5H_4N-CO)	H	H			Z
26	O	CH_3	CH_3	2-(2-C_5H_4N-CO)	H	H			Z
27	O	CH_3	CH_3	3-(3-$C_2H_5OC_6H_4CO$)	H	H			Z
28	O	CH_3	CH_3	2-(3-CNC_6H_4CO)	H	H			Z
29	O	CH_3	CH_3	2-(3-ClC_6H_4CO)	H	H			Z
30	O	CH_3	CH_3	2-$C_6H_5OCH_2CO$	H	H			Z
31	O	CH_3	CH_3	2-(4-$FC_6H_4OCH_2CO$)	H	H			Z
32	O	CH_3	CH_3	2-(3,5-$F_2C_6H_3CO$)	H	H			Z
33	O	CH_3	CH_3	2-C_6H_4CO	H	H			Z
34	O	CH_3	CH_3	2-(3-FC_6H_4CO)	H	H			Z
35	O	CH_3	CH_3	2-(3-$CH_3C_6H_4CO$)	H	H			Z
36	O	CH_3	CH_3	2-(3-$CH_3OC_6H_4CO$)	H	H			Z

[표 5]



화합물 번호	R^1	R^2	X	Y	융점(℃)	올레핀*	이성질체+
1	CH_3	CH_3	C_6H_5	H	오일	7.63	Z
2	CH_3	CH_3	(E-C_6H_4CH=CH)	H	116-7	7.80	Z
3	CH_3	CH_3	$C_6H_5CH_2CH_2$	H	65-67	7.68	Z
4	CH_3	CH_3	C_6H_5CO	H			Z
5	CH_3	CH_3	4F-C_6H_4CO	H			Z
6	CH_3	CH_3	CH_3OCO	H			Z
7	CH_3	CH_3	$C_6H_5CH_2$	H			Z
8	CH_3	CH_3	CN	H			Z
9	CH_3	CH_3	2-C_4H_3S-CO	H			Z

* 베타-알콕시아크릴레이트 또는 베타-(알킬티오)아크릴레이트기에서 올레핀 중성자들부터의 단일선의 화학 쉬프트(shift)

(테트라메틸실란으로부터 ppm). 용매 : $CDCl_3$

+ 베타-알콕시아크릴레이트 또는 베타-(알킬티오)아크릴레이트기의 기하학

[C_6H_4N=피리딜, C_4H_3S=티오페닐, C_4H_3O=푸릴, $C_5H_{10}N$=피페리디닐]

[표 1A]

핵자기공명(NMR) 및 질량 스펙트럼(MS) 데이타

화합물 번호	
1	3.76(3)s, 3.87(3)s, 6.28(1)m, 6.60(2)m, 6.76(2)q, 7.2-7.5(5)m, 7.71(1)s.
2	3.72(3)s, 3.85(3)s, 6.31(1)m, 6.82(1)m, 6.90(1)m, 7.4-7.6(3)m, 7.49(1)s, 7.80(2)m, M+285.
3	3.78(3)s, 3.97(3)s, 6.28(1)q, 6.77(1)m, 6.88(1)m, 7.67(1)s, M+206.
9	3.77(3)s, 3.92(3)s, 6.6-6.8(2)m, 7.26(1)m, 7.4-7.6(3)m, 7.57(1)s, 7.8-7.9(2)m.
10	3.76(3)s, 3.89(3)s, 6.30(1)m, 6.79(1)m, 6.96(1)m, 6.4-6.9(4)q, 7.55(1)s. M+319.
11	2.16(3)s. 3.76(3)s, 3.87(3)s, 6.10(1)d, 6.78(1)d, 7.4-7.8(2)m. M+315.
12	3.72(3)s, 3.87(6)d, 6.3(1)m, 6.7-7.0(4)m, 7.46(1)s, 7.8(5)m, 7.58(1)s.
13	3.72(3)s, 3.86(3)s, 6.2(1)m, 6.5(1)m, 6.9(1)m, 7.2-7.4(3)m, 7.48(1)s.
14	3.74(3), 3.87(3)s, 6.3(1)m, 6.6-7.2(4)m, 7.45(1)s, 7.8(2)m, M+303.
15	3.70(3)s, 3.83(3)s, 6.2(1)m, 6.6(1)m, 6.8(1)m, 7.0-7.2(3)m, 7.2-7.6(1)m, 7.46(1)s. M+303.
16	1.35(9)s, 3.69(3)s, 3.82(3)s, 6.25(1)m, 6.8(1)m, 7.3-7.8(4)q, 7.46(1)s, M+341.
17	3.78(3)s, 3.93(3)s, 6.3(1)m, 6.8(1), 6.9(1)m, 7.55(1)s, 7.8-8.0(4)q, M+353.
18	3.60(3)s, 3.74(3)s, 6.40(1)m, 6.7(2)m, 6.9(2)m, 7.4(1)m, 7.53(1)s, 8.35(1)m. M+290.
19	3.6(3) broad.s, 3.8(3) broad.s, 6.30(1)m, 6.6(1) broad.s, 6.70(1)m, 7.3(1)m, 7.5(1) broad.m, 7.9(1)m, 8.1(1)m, 8.6(1)m.
20	3.74(3)s, 3.78(3)s, 3.88(3)s, 6.28(1)m, 6.78(1)m, 7.04(1)m, 7.50(1)s.
21	1.37(9)s, 3.70(3)s, 3.82(3)s, 6.2(1)m, 6.7(1)m, 7.0(1)m, 7.40(1)s, M+265.
22	2.41(3)s, 3.71(3)s, 3.84(3)s, 6.28(1)m, 6.8(1)m, 6.89(1)m, 7.21(2)d, 7.46(1)s, 7.72(2)d.
23	3.72(3)s, 3.97(3)s, 6.22(1)q, 6.54(1)m, 6.89(1)m, 7.2-7.4(4)m, 7.45(1)s, M+319.
24	3.72(3)s, 3.84(3)s, 6.33(1)m, 6.89(1)m, 7.0-7.2(2)m, 7.47(1)s, 7.57(1)q, 7.77(1)q. M+291.
25	3.77(3)s, 3.93(3)s, 6.37(1)m, 6.87(1)m, 6.99(1)m, 7.5-7.6(2)m, 7.70(2)d, M+353.
26	3.77(3)s, 3.92(3)s, 6.29(1)m, 6.58(1)m, 6.97(1)m, 7.32(3)t, 7.57(1)s.
27	3.73(3)s, 3.87(3)s, 6.3(1)m, 6.7(1)m, 6.9(1)m, 7.1-7.6(4)m, 7.44(1)s. M+303.
28	3.72(3)s, 3.85(3)s, 6.3(1)m, 6.8(1)m, 6.9(1)m, 7.2-7.8(4)m, 7.44(1)s. M+319.
29	1.3(3)t, 1.6(2)m, 3.75(3)s, 3.88(3)s, 6.28(1)m, 6.77(1)m, 7.04(1)m, 7.50(1)s.
30	1.47(9)s, 3.66(3)s, 3.80(3)s, 6.1(1)m, 6.5(1)m, 6.8(1)m, 7.37(1)s, MH+282.
34	3.74(3)s, 3.85(3)s, 6.38(1)m, 6.54(1)m, 6.91(1)m, 7.05(1)q, 7.47(1)q, 7.50(1)s, 7.62(1)q.
40	2.40(3)s, 3.73(3)s, 3.87(3)s, 6.33(1)m, 6.85(1)m, 6.94(1)m, 7.2-7.4(2)m, 7.51(1)s, 7.5-7.8(2)m.

[표 2A]

핵자기공명(NMR) 및 질량 스펙트럼(MS) 데이타

화합물 번호	
1	2.37(3)s, 3.76(3)s, 6.38(1)m, 6.87(1)m, 7.00(1)m, 7.3-7.9(5)m, 7.75(1)s.
2	2.34(3)s, 3.69(3)s, 6.2(1)m, 6.7(1)m, 6.8(1)m, 7.2-7.8(5)m, 7.61(1)s. MH+302.

[표 4A]

핵자기공명(NMR) 및 질량 스펙트럼(MS) 데이타

화합물 번호	
1	3.70(3)s, 3.82(3)s, 7.04(1)s, 7.24(1)s, 7.4-7.6(3)m, 7.46(1)s, 8.2-8.3(2)m. M^+ 286.
2	3.78(3)s, 3.94(3)s, 7.12(1)s, 7.25-7.5(3)m, 7.57(1)s, 7.8(1)m. M^+320.
3	0.8-1.0(3)m, 1.1-1.8(4)m, 2.4-2.6(2)m, 3.76(3)s, 3.94(3)s, 6.74(1)m, 7.02(1)m, 7.64(1)s.
4	3.73(3)s, 3.88(3)s, 7.10(1)d, 7.31(1)d, 7.44(2)d, 7.52(1)s, 8.30(2)d. M^+320.
5	3.74(3)s, 3.90(3)s, 7.0-7.4(4)m, 7.54(1)s, 8.42(2)q. M^+304.
6	2.42(3)s, 3.71(3)s, 3.85(3)s, 7.18(1)d, 7.2-7.4(3)m, 7.50(1)s, 8.22(2)d. M^+300.
7	3.78(3)s, 3.94(3)s, 7.17(1)d, 7.39(1)d, 7.58(1)s, 7.59(1)t, 8.30(2)d. M^+354.
8	3.76(3)s, 3.90(3)s, 7.07(1)d, 7.17(1)q, 7.32(1)d, 7.50(1)s, 7.70(1)q, 8.50(1)q. M^+ 292.
13	3.67(3)s, 3.78(3)s, 6.16(1)d, 6.67(1)d, 6.85(1)d, 7.1-7.4(4)m, 7.44(1)s, 7.4-7.7(2)m. M^+284.
15	2.25(3)s, 3.77(3)s, 3.95(3)s, 6.78(1)s, 7.02(1)s, 7.65(1)s.
17	2.28(3)s, 3.81(3)s, 4.02(3)s, 7.61(1)s, 7.73(1)s, M^+241.
18	3.74(3)s, 3.89(3)s, 6.98(2)d, 7.09(1)d, 7.32(1)d, 7.52(1)s, 8.39(2)d. M^+316.
19	3.75(3)s, 3.91(3)s, 7.12(1)d, 7.1-7.6(2)m, 7.34(1)d, 7.54(1)s, 7.9-8.3(2)m. M^+ 304.

[표 5A]

핵자기공명(NMR) 및 질량 스펙트럼(MS) 데이타

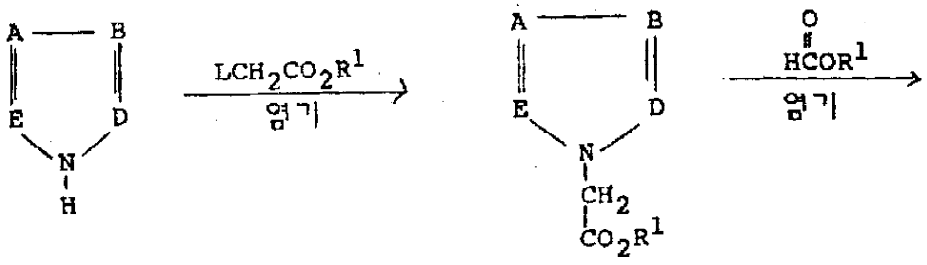
화합물 번호	
1	3.68(3)s, 3.84(3)s, 7.4-7.7(5)m, 7.63(1)s, 8.08(1)s. M^+259.
2	3.77(3)s, 3.96(3)s, 6.68(1)d, 7.3-7.6(5)m, 7.77(1)d, 7.80(1)s, 8.04(1)s. MH^+285.
3	2.7-3.2(4)m, 3.76(3)s, 3.95(3)s, 7.1-7.4(5)m, 7.68(1)s, 7.98(1)s. M^+287.

주 : 테트라메틸실란으로부터의 ppm : (정수)

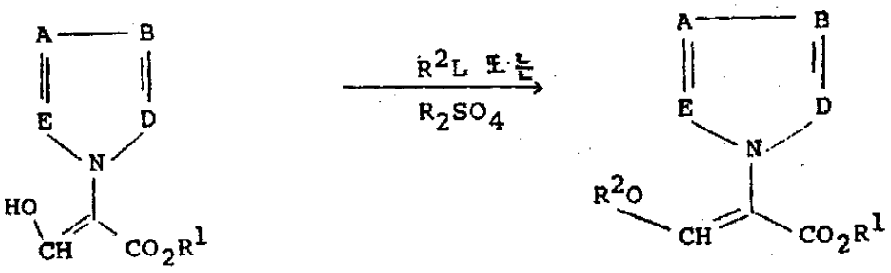
s-단일선, d-이중선, t-삼중선, q-사중선, m-다중선, M^+-질량 스펙트럼 분자 이온.

일반식(1)을 가지는 본 발명의 화합물은 도식 1에서 보여준 단계에 의해 일반식(2)의 치환된 복소환식 화합물로부터 제조될 수 있다.

반응식 1을 통해 A, B, D, E, R^1 및 R^2는 상기된바와 같고 L은 할로겐(요오드, 브롬 또는 염소) 원자와 같은 이탈기이다.



(2) (3)



(4) (1)

일반식(4)의 화합물은 적당한 용매내에서 일반식(3)의 치환된 아세트산 에스테르를 염기및 포름산 메틸 또는 R^1 이 상기된 바와 같은 HCO_2R^1과 같은 포름산 에스테르로 처리하여 제조할 수 있다. 만약 반응물을 R^2는 위에 정의한 것과 동일하나 수소는 아니고 L은 할로겐 원자와 같은 이탈기인 R^2L 또는 $R_2^2SO_4$의 적당한 종류로 퀀치하면(quenched) 일반식(1) 화합물을 얻을 수 있다.

또한, 일반식(4)의 화합물은 물 또는 산으로 반응물을 퀀칭함에 의해 분리될 수 있다. 그러한 경우 일반식(1)의 화합물로의 전환은 적당한 용매에서 적당한 염기(탄산나트륨 또는 탄산칼륨) 및 식중 R^2 및 L이 상기와 같은 일반식 R^2L 또는 $R_2^2SO_4$의 적당한 시약으로 처리함에 의해 분리된 과정에서 이루어진다.

또한 일반식(4)의 알칼리 금속염의 화합물은 적당한 용매내에서, 식중 R^2 및 L이 상기와 같은 일반식 R^2L 또는 $R_2^2SO_4$ 의 적당한 시약으로 처리함에 의해 연속단계로서 분리되고 일반식(1)의 화합물로 전환될 수 있다.

일반식(3)의 화합물은 적당한 용매내에서 일반식(2)의 복소환식 화합물을 수소화나트륨과 같은 적당한 염기 및 식중 R^1 및 L이 상기와 같은 일반식 $LCH_2CO_2R^1$의 치환된 아세트산 에스테르로 처리함에 의해 제조될수 있다.

$-OR^2-$가 그룹 SR^2(S는 황)인, 일반식(1)의 화합물들은 적당한 용매내에서 일반식(4)의 화합물을 식중 R^2 가 상기와 같은 일반식 R^2SO_2Cl의 적당한 시약으로 처리하고 나트륨 메탄티올레이트같은 일반식 $NaSR^2$의 시약으로 퀀칭함에 의해 얻어질 수 있다.

일반식(2)의 화합물은 화학 문헌에 기재된 표준방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 식중 A, B 및 D 각각이 =CH- 이고 E가 =CZ이고 Z가 (E)-아릴-CH=CH인 일반식(2)의 복소환식 화합물은 적당한 포스포란과 2-포밀피롤사이의 위티그(wittig) 반응에 의해 제조될 수 있다(예를 들어 R A Jones, T pojarlieva 및 R J Heal, Tetrahedron, 1968, 24, 2013, 및 관련문헌 참고).

식중 A, B 및 D 각각이 =CH- 이고 E가 =CZ, Z가 아릴 -CO 인 일반식(2)의 화합물은 염화 포스포릴내에서 적당한 벤즈아마이드 및 적당한 피롤의 빌스메이어-학크(Vilsmeier-Haack) 반응에 의해 제조될 수 있다(예를 들어 G McGillivray 및 J White, J. Org, Chem., 1977, 42, 4248 및 관련문헌 참고).

식중 B 및 D가 둘다 =CH-, A가 =N-, E가 =CZ-, Z가 아릴 CO-인 일반식(2)의 화합물은 적당한 염기내에서 적당한 염화벤조일 및 이미다졸의 반응에 의해 제조될 수 있다(예를 들어 L.A.M. Bastiaansen 및 E.F. Godefroi, Synthesis, 1982, 675, 및 관련문헌 참고).

식중 A, B 및 D 각각이 =CH-, E가 =CZ, Z가 상기와 같은 일반식(3)의 화합물은 아세트산과 같은 적당한 용매내에서 적당한 2,5-디메톡시테트라하이드로푸란 및 글리신의 적당한 에스테르를 반응시켜 제조될 수 있다(예를 들어 C W Jefford 및 W Jogncock, Helv Chim Acta, 1983, 2661, 및 관련문헌 참고).

식중 B가 =CH-, A 및 D 각각이 =N-, E가 =CZ, Z가 아릴인 일반식(3)의 화합물은 트리아졸 환을 형성하기 위해 아세트산과 같은 적당한 용매내에서 적당한 아실아미딘 및 적당하게 치환된 히드라진의 반응으로 제조될 수 있다(예를 들어 Yang-i Lin과 그의 동료, J. Org. Chem., 1979, 44, 4160 및 관련문헌 참고).

일반식 1의 화합물 및 그것들을 포함하고 있는 조성물은 광범위한 다음과 같은 세균성 질병에 대해 여러활성이 있다. 벼의 피리쿠라리아 오리지(Pyricularia Oryzae), 밀의 푹시니아 레콘디타(Puccinia recondita), 푹시니아 스트리포미스(Puccinia Striformis) 및 기타 녹병균, 및 기타 숙주 예컨대 커피, 배, 사과, 채소 및 관상용 식물의 녹병균, 보리 및 밀의 에리시페 그라미니스(Erysiphe graminis(가루 곰팡이)) 및 홉의 스페로세카 마쿠라리스(Spaerotheca macularis)와 같은 다양한 숙주의 기타 가루 곰팡이, 표주박류(예컨대, 오이)의 스페로세카 풀이기니(Sphaerotheca fuliginea), 사과의 포도스페라 푸코트리카(Podophaera leucotricha), 포도의 언시눌라 네카토르(Uncinula necator) 곡류의 헬민소스포륨(Helminthosporium) spp. 린코스포륨(Rhynchosprium) spp. 및 슈도세르코스포렐라헤르포트리코이데스(Pseudocercosporellaherpotrichoides), 땅콩의 세르코스포라 아라키디콜라(Cercospora arachidicola) 및 세르코스포리듐 페르소나타(Cercosporidum Personata), 예를 들어 사탕무우, 바나나, 콩 및 벼의 기타 세르코스포라(Cercospora)류, 토마토, 채소, 포도 및 기타 숙주의 보트리티스 시네리(Botrytis cinerea(회색 곰팡이)), 채소(예컨대 오이, 평지씨 기름, 사과, 토마토 및 기타 숙주)의 알테르나리아(Alternaria)류, 사과의 벤투리아 인에쿠아리스(Venturia inaequalis(감자의 반점병)), 포도의 프라스모파라 비티코라(Plasmopara viticola(솜털 곰팡이)), 상치의 브레미아 락투케(Premia lactucae)와 같은 기타 솜털 곰팡이, 콩, 담배, 양파 및 기타 숙주의 페로노스포라(Peronspora) spp, 및 홉의 슈도페로노스포라 휴무리(Pseudoperonospora humuli) 및 표주박의 슈도페로노스포라 쿠벤시스(Pseudoperonospora cubensis) 및 감자 및 토마토의 피토프토라 인페스탄스(Phytophtora infestans) 및 채소, 딸기, 아보카도, 후추, 관상용 식물, 담배, 코코아 및 기타 숙주의 피토프토라(Phytophtora) spp. 벼의 타나테포루스 쿠쿠메리스(Thanatephorus cucumeris) 및 밀, 보리, 채소, 목화 및 잔디와 같은 다양한 숙주의 기타 리조크토니아(Rhhizoctonia) 류.

혹종의 화합물은 시험관내에서 균에 대한 광범위한 활성도를 또한 나타낸다. 그것들은 과일의 다양한 수확후의 질병(예컨대, 페니실리움 디지타툼(Penicillium digitatum) 및 이타리쿰(italicum) 및 오렌지의 트리코데르마 비리더(Trichoderma Viride) 및 바나나의 글로에스포륨 무사룸(Gloesporium musarum)에 대해 활성도를 가진다.

또한 혹종의 화합물은 푸사륨(Fusarium) spp., 셉토리아(Septoria) spp., 틸레티아(Tilletia) spp., (밀의 깜부기균, 씨에 생기는 병), 곡류의 어스틸아고(Ustilago) spp. 헬민토스포륨(Helminthosporium) spp., 목화의 리조크토니아 솔라니(Rhizoctonia solani) 및 벼의 피리쿠라리아 오리지(Pyricularia oryzae)에 대해, 씨에 덮음으로써 활성이 있다.

화합물은 식물조직에서 상승조직으로 이동할 수 있다. 게다가, 화합물은 식물에서 균에 대해 증기상으로 활성이 있을만큼 휘발할 수 있다.

화합물은 또한 산업용(농업용과 대조) 살균제로써 유용한데 이를테면 나무, 짐승가죽, 가죽제품 및 특히 페인트 필름에 균이 침입하는 것을 방어하는데 유용하다.

그러므로 본 발명은 식물의 살균제로 사용되는 그들의 주요한 용도에 덧붙여 화합물(및 그들이 포함한 조성물)의 앞서 말한 용도를 포함한다.

화합물은 그러한 살균의 목적으로 사용될 뿐만 아니라 더욱 편리하게 그러한 용도의 조성물로 제제화된다. 본 발명은 상기된 바와 같은 일반식(1)의 화합물 및 임의로, 담체 또는 희석제로 구성되는 식물성장 조절 조성물 또는 살균 조성물을 제공한다.

본 발명은 또한 식물, 식물의 씨, 식물 또는 씨의 소재지에 상기의 화합물 또는 그 조성물을 적용하는 것으로 구성되는 균박멸방법을 제공한다.

화합물은 여러 방법으로 적용될 수 있다. 예를 들어 식물의 잎, 씨, 식물을 성장하게 하거나 옮겨 번식하게 하는 기타 매체에 직접적으로 적용되거나 제제화 또는 비제제화될 수 있다. 그것들은 분무, 살포되거나 크림 또는 페이스트(Paste) 형태로 적용될 수 있다. 또한 그것들은 증기 또는 느리게 방출하는 과립으로 적용될 수 있다. 잎, 줄기, 가지 또는 뿌리, 또는 뿌리 주위의 땅, 또는 부리기 전의 씨, 또는 일반적으로 땅, 논의 물 또는 수경 배양계를 포함하는 식물의 어느 부분에도 적용될 수 있다. 본 발명 화합물은 농작물에 주입되거나 또는 전기역학적인 분무기술 또는 기타 소 부피방법을 이용해 식물에 분무될 수 있다.

사용된 바와 같이 '식물'은 묘목, 관목 및 나무들을 포함한다. 더 나아가 본 발명의 살균방법은 방어, 보호, 예방 및 박멸법을 포함한다.

화합물은 농업 및 원예에 조성물의 형태로 바람직하게 사용된다. 혹종의 예에서 사용된 조성물의 형태는 계획된 특별한 목적에 의존할 것이다.

화합물은 활성성분(본 발명 화합물) 및 예를 들면 고령토, 벤토나이트, 키젤구어(kieselguhr), 백운석, 탄산칼슘, 활석, 분말 마그네시아, 풀러(fuller's)토, 석고, 규조토, 도토와 같은 충전재인 고체 희석제 또는 담체로 구성되는 살포가능한 분말 또는 과립형태일 수 있다. 그러한 과립은 더 이상의 처리없이 땅에 적용하기에 적당한 과립으로 미리 형성될 수 있다. 이러한 과립은 활성성분과 충전재의 펠렛(pellet)을 함침시키거나 활성성분과 분말 충전재의 혼합물을 펠렛으로 만듬으로써 제조될 수 있다. 씨에 덮는 조성물은 씨에 조성물이 부착하는 것을 돕기 위한 시약(예를 들어 광유)을 포함하는데 ; 활성성분은 유기 용매(예를 들어 N-메틸피롤리돈, 프로필엔글리콜 또는 디메틸포름아미드)를 이용해 씨를 덮을 목적으로 제제화 가능하다. 조성물은 액체내의 분산을 촉진하기 위해, 습윤제 또는 분산제로 구성되는 물에 분산가능한 과립 또는 습윤가능한 분말형태일 수 있다. 분말 및

과립은 충전재 및 현탁제를 포함할 수 있다.

유화가능한 농축액 또는 유제는 임의로 습윤제 또는 유화제를 포함하는 유기 용매에 활성성분을 용해시키고, 습윤제 또는 유화제를 포함할 수 있는 물에 혼합물을 부가함으로써 제조된다. 적당한 유기 용매는 알킬 벤젠 및 알킬나프탈렌과 같은 방향족 용매, 이소포론, 사이클로헥사논 및 메틸사이클로헥산논과 같은 케론, 클로로벤젠 및 트리클로로에탄과 같은 염소화된 탄화수소 및 푸르푸릴 알콜, 부탄올 및 글리콜 에테르와 같은 알콜이다.

크게 불용인 고체의 현탁 농축액은 입자의 고체 침전을 방지하기 위해 현탁제 및 분산제로 볼 밀링 또는 비드 밀링하여 제조될 수 있다.

분무에 사용되는 조성물은 연무질 형태인데 제제는 포사제(예를 들면 플루오르트리클로로메탄 또는 디클로로디플루오로메탄)의 존재하에 압력을 용기내에 넣는다.

본 발명 화합물은 화합물을 포함하는 연기를 밀폐된 공간내에서 생성하는데 적당한 조성물을 형성하기 위해, 건조된 상태로 불꽃제조혼합물과 혼합될 수 있다.

또한 화합물은 미세한 캡슐형태로 사용될 수 있다. 그것들은 또한 활성물질의 느리고 조절된 방출을 위해 미생물로 분리되는 중합체 제제로 제제화될 수 있다.

적당한 부가제(예를 들어 분산력, 부착력 및 처리된 표면에서 비에 대한 저항능력을 증진시키기 위한 부가제)을 포함함으로써, 다른 조성물은 다양한 용도에 더욱 적합하다.

본 발명 화합물은 비료(이를테면 질소-, 칼륨-, 또는 인-을 포함한 비료)와 함께 혼합물로 사용될 수 있다. 화합물을 함침한 예를 들어 화합물로 피복한 비료의 과립으로 구성되는 조성물이 바람직하다. 그러한 과립은 화합물 중량의 25% 까지를 적당하게 포함한다. 그러므로 본 발명은 비료 및 일반식(1)의 화합물 또는 그것의 염 또는 금속 착물로 구성된 비료 조성물을 제공한다.

보통 습윤가능한 분말, 유화가능한 농축액 및 현탁 농축액은 계면 활성제(이를테면 습윤제, 분산제 또는 유화제 또는 현탁제)를 포함한다. 이러한 시약들은 양이온성, 음이온성, 또는 비이온성 시약일 수 있다.

적당한 양이온성 시약은 4차 암모늄 화합물, 예를 들어 브롬화 세틸트리메틸암모늄이다. 적당한 음이온성 시약은 비누, 황산의 지방족 모노에스테르염들(예를 들어 나트륨 라우릴설페이트) 및 설폰화된 방향족 화합물의 염들(예를들어 나트륨 도데실벤젠설포네이트, 나트륨, 칼슘 또는 암모늄 리그노설포네이트, 부틸나프탈렌 설포네이트 및 나트륨 디이소프로필- 및 트리이소프로필- 나프탈렌 설포네이트의 혼합물)이다.

적당한 비이온성 시약은 올레릴 또는 세틸 알콜과 같은 지방성 알콜, 또는 옥틸- 또는 노닐-페놀 및 옥틸크레졸과 같은 알킬 페놀과 산화 에틸렌의 축합 생성물이다. 기타 비이온성 시약은 장쇄 지방산 및 헥시톨 무수물로부터 유도된 부분 에스테르, 산화 에틸렌과 상기 부분 에스테르의 축합 생성물 및 레시틴이다. 적당한 현탁제는 친수성 콜로이드(예를 들어 폴리비닐피롤리돈 및 나트륨 카복시메틸셀룰로스) 및 벤토나이트 또는 이타풀기트와 같은 팽창되는 점토이다.

수성의 분산액 또는 유제로 사용되는 조성물은 일반적으로 높은 비율의 활성성분을 포함하고 있는 농축액의 형태로 공급되었는데, 그 농축액은 사용하기 전 물로 희석된다. 이들 농축액은 바람직하게 오랜 기간 동안 저장고에 보관될 수 있고 그런 저장 후에도 통상적인 분무기로 적용될 수 있도록 충분한 시간동안 균질을 유지하는 수성 제제를 형성하기 위해 물로 희석 가능하다. 농축액은 편리하게 활성성분 중량의 95%까지, 적당하게는 10-85%, 예를 들어 25-60%를 포함한다. 수성 제제를 형성하기 위해 희석한 후, 그런 제제는 계획된 목적에 따라 활성성분의 함량을 다양하게 포함할 수 있지만, 활성성분 중량의 0.0005% 또는 0.01-10%를 포함하는 수성 제제가 사용될 수 있다.

본 발명의 조성물은 기타 생물학적 활성을 가지는 화합물(예컨대 유사하거나 또는 보충하는 살균 활성 또는 식물 생장 조절제초 또는 살충의 활성을 가지는 화합물)을 포함할 수 있다.

본 발명의 조성물에 존재하는 살균 화합물은 셉토리아(Septoria), 길버렐라(Gibberella) 및 헬민토스포륨(Helminthosporium) spp.와 같은 곡류(예컨대 밀)의 이삭병, 씨 및 땅에 생기는 질병 및 포도의 솜털 및 가루 곰팡이, 사과의 가루 곰팡이 및 감자 병균등을 박멸할 수 있다. 또 다른 살균제를 포함시킴으로써 조성물은 단지 일반식(1)의 화합물보다 광범위한 활성 스펙트럼을 가진다. 기타 살균제에 덧붙여 일반식(1) 화합물의 살균 활성도가 상승효과를 가질 수 있다.

본 발명의 조성물에 포함될 수 있는 살균제 화합물의 예로는 카벤다짐, 베노밀, 티파네이트-메틸, 티아벤다졸, 푸베리다졸, 에트리다졸, 디클로로플루아니드, 심옥사닐, 옥사딕실, 오퓨레이스, 메탈악실, 푸랄악실, 베날악실, 포세틸 알루미늄, 페나리몰, 이프로디온, 프로시미돈, 빈클로졸린, 펜코나졸, 마이클로부타닐, RO 151297, S 3308, 피라조포스 에티리몰, 디탈림포스, 트리데모드, 트리포린, 누아리몰, 트리아즈부틸, 구아자틴, 프로피고나졸, 프로클로라즈, 플루트리아폴, 클로르트리아폴, 즉 1-(1,2,4-트리아졸-1-일)-2-(2,4-디클로로페닐)헥산-2-올 화학제품, DPX 6573(1-((비스-4-플루오로페닐)메틸실일)메틸)-1H-1,2,4-트리아졸, 트리아디메폰, 트리아디메놀, 디클로로부트라졸, 펜프로피모프, 펜프로피딘, 클로로졸릴네이트, 디니코나졸, 이마잘일, 펜푸람, 카복신, 옥시카복신, 메트퓨록삼, 도데모프, BAS 454, 블라스티시딘 S, 카수가미신, 에디펜포스, 키라진 p, 사이클로헥시미드, 프탈리드, 프로베나졸, 이소프로티오란, 트리사이클라졸, 피로킬란, 클로르벤즈티아존, 네오아소진, 폴리옥신 D, 발리다미신 A, 레프로닐, 플루토라닐, 펜시쿠론, 디클로메진, 페나진옥사이드, 니켈 디메틸디티오카바메이트, 테클로프탈암, 바이테르타놀, 부피리메이트, 에타콘아졸, 스트렙토미신, 시포퓨람, 바이옥사졸, 키노메티오 네이트, 디메티리몰, 1-(2-시아노-2-메톡시이미노-아세틸)-3-에틸우레아, 페나파닐, 톨클로포스메틸, 피록시푸르, 폴리탐, 마네브, 만코제브, 켑타폴, 클로로탈오닐, 아닐아진,티람, 켑탄, 폴페트, 지네브, 프로피네브, 황, 디노캅, 바이나팍트릴, 니트로탈이소프로필, 도딘, 디티아논, 펜틴 하이드록사이드, 펜틴 아세테이트, 테크나젠, 킨토

젠, 디클로란, 옥시염화 구리와 같은 구리를 포함한 화합물, 황산 구리 및 보르독스 혼합물 및 유기수은 화합물들이다.

일반식(1)의 화합물은 씨에 생기는 병, 땅에 생기는 질병 또는 잎의 세균병에 대해 식물을 보호하기 위해 땅, 토탄 또는 기타 뿌리 매체와 혼합될 수 있다.

본 발명의 조성물에 혼입될 수 있는 적당한 살충제는 피리미카브, 디메토에이트, 데메톤-s-메틸, 포르모티온, 카바릴, 이소프로카브, XMC, BPMC, 카보퓨란, 카보설판, 디아지논, 펜티온, 페니트로티온, 펜토에이트, 클로르피리포스, 이속사티온, 프로파포스, 모모크로토파스, 부프로페진, 에스로프록시펜 및 사이클로프로트린이다.

식물 생장을 조절하는 화합물은 잡초 및 배아 형성을 조절하는 화합물 또는 원하지 않는 식물(예를 들면, 풀)의 성장을 선택적으로 조절하는 화합물이다.

본 발명의 화합물과 함께 사용되는 식물 생장을 조절하는 적당한 화합물은 기버렐린(예컨대, GA_3, GA_4, 또는 GA_7), 옥신(예컨대, 인돌레아세트산, 인돌레부티르산, 나프톡시아세트산 또는 나프틸아세트산), 시토키닌(예컨대, 키네틴, 디페닐우레아, 벤즈이미다졸, 벤질아데닌, 또는 벤질아미노퓨린), 페녹시아세트산(예컨대, 2,4-D 또는 MCPA), 치환된 벤조산(예컨대, 트리아이오도벤조산), 모르팍틴(예컨대, 클로로플루오로에콜), 말레익 하이드라지드, 글리포세이트, 글리포신, 장쇄 지방 알콜 및 지방산, 디케굴락, 파클로부트라졸, 플루르프이미돌, 폴루오리다미드, 메플루이다이드, 치환된 4차 암모늄 및 포스포늄 화합물(예컨대, 클로로메쿠아트 클로로포늄 또는 메티쿠아트클로라이드), 에테폰, 카베트아마이드, 메틸-3,6-디클로로아니세이트, 다미노자이드, 아설암, 에브시스산, 이소피리밀, 1-(4-클로로페닐)-4,6-디메틸-2-옥-1,2-디하이드로피리딘-3-카복실산, 하이드록시벤조니트릴(예컨대, 브롬옥시닐), 디펜조쿠아트, 벤조일프로프-에틸 3,6-디클로로피콜린산, 펜펜테졸, 이나벤파이드, 트리아펜테놀 및 테크나젠이다.

다음의 실시예는 본 발명을 설명한다. 이들 실시예를 통해 황화 마그네슘은 용액을 건조시키는데 사용되고, 물에 민감한 중간 생성물을 가지는 반응은 질소 대기하에서 이루어진다.

[실시예 1]

본 실시예는 (Z)-메틸 3-메톡시-2-[(E)-2-스틸피롤-1-일]아크릴레이트(표 1의 화합물 번호 1)의 제조방법을 설명한다.

수소화 나트륨(2.4g, 오일내 50% 분산액, 0.05mol)을 40-60° 가솔린으로 세척하고 순수한 테트라하이드로퓨란(THF 50㎖)에 현탁시켰다. THF(25㎖)내의 피롤-2-카복스알데히드(4.75g, 0.05mol)을 상온에서 1시간에 걸쳐 적가하였다.

1시간 30분이 지난후 염화 벤질트리페닐포스포늄(19.5g, 0.05mol)을 부분부분 부가하고(용액은 붉은색이됨, 발열), 50℃에서 3시간 동안 교반하였다. 혼합물은 감소된 압력하에서 농축시키고 물을 잔사에 부가해서 그것을 디에틸 에테르로 추출하였다. 황산 마그네슘으로 건조시키고 증발시킨 후 점성의 붉은색 오일을 얻었다. 용리액이 60-80° 의 석유 에테르 :디에틸 에테르(1 : 1)인 실리카겔을 사용한 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 밀랍의 고체(5.3g)을 얻었다.

이것은 밑에 불안정한 결정성 고체로서 60-80° 의 가솔린 : 클로로 포름으로 재결정하여 (E)-2-스티릴피롤(1.5g)을 얻었다.

수소화 나트륨(0.3g, 0.0063mol)을 60-80° 의 가솔린으로 세척하고 디메틸포름아미드(DMF, 25㎖)에 현탁시켰다.

DMF(10㎖)내의 (E)-2-스티릴피롤(1.0g, 0.006mol)을 상온에서 적가하고, 1시간 30분 동안 교반한후 DMF(5㎖)내의 메틸 브로모아세테이트(0.56㎖, 0.006mol)을 적가하였다.

16시간 후 그것을 물(200㎖)에 부어 에테르(3×100㎖)로 추출하였다. 염수로 세척한 추출물을 감소된 압력하에서 건조시키고 증발시켜 갈색 오일을 얻었다. 용리액이 아세트산 에틸 : 60-80° 의 가솔린(1 : 1)인 실리카겔을 사용한 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 담황색의 비결정질 고체인 메틸(2-스티릴피롤-1-일)아세테이트(0.5g, 30%수율)을 얻었다.

수소화 나트륨(0.63g, 0.013mol)을 60-80° 의 가솔린으로 세척하고 질소하에서 DMF(30㎖)에 현탁시켰다.

DMF(10㎖)내의 메틸(2-스티릴피롤-1-일)아세테이트(1.6g, 0.0066mol) 및 포름산 메틸(8.2㎖, 0.13mol)을 상온에서 적가하였다. 4시간후 200㎖의 포화 중탄산 나트륨에 붓고, 디에틸 에테르(2×100㎖)로 추출하였다. 액층은 진한 염산으로 중화시키고 다시 디에틸 에테르(2×100㎖)로 추출하였다. 이것을 염수로 세척하고 건조시켜 오렌지-노란색 오일인 메틸 3-하이드록시-2-[(E)-2-스티릴피롤-1-일]아크릴레이트(2.0g)을 얻었다. 이것은 더이상 정제하지 않고 다음의 반응에 사용되었다.

DMF(50㎖)내의 탄산 칼륨(1.8g, 0.013mol)의 교반된 현탁액에 DMF(20㎖)내의 메틸 3-하이드록시-2[E -2-스티릴피롤-1-일]아크릴레이트(2.0g, 0.0074mol)을 적가하였다. 상온에서 2시간동안 교반한 후 디메틸 설페이트(0.63㎖, 0.0067mol) 을 적가하였다(약간 발열).

16시간 동안 교반한 후 포화된 중탄산 나트륨 용액(200㎖)에 붓고 디에틸 에테르(2×100㎖)로 추출하였다. 추출물을 염수로 세척하고 감소된 압력하에서 건조시키고 증발시켜 점성의 오렌지색 오일을 얻었다. 용리액으로서 디에틸 에테르: 60-80° 의 가솔린인 실리카겔을 사용한 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 126-8℃에서 용융되는 연노란색 고체인 상기 제목 화합물(700㎎, 37% 수율)을 얻었다.

[실시예 2]

본 실시예는 (Z)-메틸 3-메톡시-2-[2-벤조일피롤-1-일]아크릴레이트(표 1의 화합물 번호 2)의 제조방법을 설명한다.

칼륨 3차-부톡사이드(7.22g, 0.064mol)을 DMF(40㎖)에 용해시키고 DMF(10㎖)내의 2-벤조일피롤(10g, 0.058mol)을 상온에서 교반하면서 부가하였다. 이것을 16시간동안 방치한 후 DMF(5㎖)내의 메틸브롬아세테이트(5.4㎖, 0.058mol)을 적가할때 0℃까지 냉각시켰다.

반응 혼합물을 16시간 동안 교반한 후 물(150㎖)에 붓고 디에틸 에테르(2×100㎖)로 추출하였다. 추출물을 염수(2×75㎖)로 세척하고 건조시키고 증발시킨 다음 그 상태에서 재결정하여 갈색 오일인 메틸(2-벤조일피롤-1-일)아세테이트(12.6g, 89%)을 얻었다.

수소화 나트륨(1.44g, 오일내의 55%, 0.033mol)을 60-80° 의 가솔린으로 세척하고 DMF(15㎖)에 현탁시켰다.

이것에 DMF(15㎖)내의 메틸(2-벤조일피롤-1-일)아세테이트(4.0g, 0.0165mol) 및 포름산 메틸(20.3㎖, 0.33mol)을 상온에서 적가하였다. 4시간후 200㎖의 10%탄산 칼륨에 붓고 디에틸 에테르(2×100㎖)로 세척하였다.

액층을 진한 염산으로 중화시키고 디에틸 에테르(2×100㎖)로 추출하였다. 추출물을 염수로 세척하고 건조시키고 증발시켜 112-113℃에서 용융되는 흰색 결정성 고체인 메틸-3-하이드록시-2-(2-벤조일피롤-1-일)아크릴레이트(3.86g, 86%)를 얻었다.

DMF(50㎖) 내의 탄산 칼륨(5.0g, 0.037mol)의 교반된 현탁액에 DMF(10㎖)내의 메틸 3-하이드록시-2-(2-벤조일피롤-1-일)아크릴레이트(5.0g, 0.0185mol)을 적가하였다.

상온에서 2시간동안 교반한 후 디메틸 설페이트(1.75㎖, 0.0185mol)을 적가하였다(약간 발열). 이것을 3시간 동안 교반한 후 포화된 중탄산 나트륨 용액(200㎖)에 붓고 디에틸 에테르(2×100㎖)로 추출하였다. 추출물을 염수로 세척하여 건조시키고, 감소된 압력하에서 증발시켜 점성의 오렌지색 오일을 얻었다. 용리액이 아세트산 에틸인, 실리카겔을 사용한 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 78-79℃에서 용융되는 흰색 결정성 고체인 상기 제목 화합물(3.7g, 70%)을 얻었다.

표 6의 NMR 및 MS 데이타를 참고하라.

[실시예 3]

본 실시예는 Z-메틸 3-메틸티오-2-[2-(3-클로로벤조일)피롤-1-일]아크릴레이트(표 2의 화합물 번호 2)의 제조방법을 설명한다.

0℃의 트리에틸아민(1.1㎖, 0.008mol) 및 디클로로메탄(40㎖) 내의 메틸 3-하이드록시-2-[2-(3-클로로벤조일)피롤-1-일]아크릴레이트(2.14g, 0.007mol, 실시예 2와 같은 방법으로 얻음)의 용액에 염화메탄설포닐(0.6㎖, 0.077mol)을 0℃에서 적가하였다. 2시간 후 메탄티올산 나트륨(0.5g, 0.071mol)을 부가하고 16시간 동안 혼합물을 교반하였다.

이것을 수성 수산화 나트륨 용액(75㎖, 10%)에 붓고 유기상을 분리하고 물로 세척하여 건조시키고 감소된 압력하에서 증발시켜 갈색 오일을 얻었다. 용리액이 디에틸 에테르인, 실리카겔을 사용한 중간 압력 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 80℃에서 용융하는 담황색의 결정색 고체인 상기 제목 화합물(1.4g, 60%)을 얻었다. 표 7의 NMR데이타를 참고하라.

[실시예 4]

본 실시예는 (Z)-메틸 3-메톡시-2-[5-페닐-1,2,4-트리아졸-1-일]아크릴레이트(표 5의 화합물 번호 1)의 제조방법을 설명한다.

N-[(디메틸아미노)메틸렌]벤즈아마이드(2.0g, 0.011mol) 및 메틸 히드라진 아세테이트 하이드로클로라이드 염(1.9g, 0.11mol)을 90℃에서 1시간 30분 동안 아세트산내에서 가온 하였다. 아세트산을 감소된 압력하에서 증발시키고 잔사는 포화된 수성 중탄산 나트륨으로 중화시켰다. 그런다음 클로로포름(2×100㎖)으로 추출하고 물로 세척하여 건조시키고 감소된 압력하에서 증발시켜 맑은 오일인 (2.3g, 96%)메틸[5-페닐-1,2,4-트리아졸-1-일]아세테이트를 얻었다.

수소화 나트륨(0.88g, 0.018mol, 오일내의 50% 분산액)을 40-60° 의 순수 가솔린으로 세척하고 DMF(15㎖)에 현탁시켰다. DMF(15㎖)내의 메틸[5-페닐-1,2,4-트리아졸-1-일]아세테이트(2.0g, 0.009mol) 및 포름산 메틸(11.4㎖, 0.18mol)의 혼합물을 상온에서 10분에 걸쳐 교반하면서 부가하였다. 2시간 후 수성 탄산 칼륨(200㎖, 10%)을 부가하고 액층은 디에틸 에테르(2×100㎖)로 추출하였다. 그런 다음은 액층을 진한 염산으로 중화하고 아세트산 에틸(3×150㎖)로 추출하였다. 아세트산 에틸 추출물은 염수로 세척하고 감소된 압력하에서 증발시켜 노란색 오일인 메틸 3-하이드록시-2-[5-페닐-1,2,4-트리아졸-1-일[아크릴레이트(2.2g)을 얻었다.

DMF(25㎖)내의 탄산 칼륨(2.6g, 0.018mol)의 교반된 현탁액에 DMF(10㎖)내의 3-하이드록시-2-[5-페닐-1,2,4-트리아졸-1-일]아크릴레이트(2.2g, 0.009mol)을 적가하였다. 1시간 30분동안 상온에서 교반한 후 디메틸 설페이드(0.87㎖, 0.009mol)을 부가하였다(약간 발열). 그것을 3시간 동안 교반한 후 물(150㎖)에 붓고 아세트산 에틸(3×75㎖)로 추출하였다. 추출물을 염수로 세척하여 건조시키고 감소된 압력하에서 증발시켜 선명한 오일을 얻었다.

용리액이 아세트산 에틸인, 실리카겔을 사용한 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 상기 제목 화합물(1.5g, 64%)을 얻었다.

표 9의 NMR 및 MS 데이타를 참고하라.

[실시예 5]

본 실시예는 (Z)-메틸 3-메톡시-2-(피롤-1-일)아크릴레이트(표 1의 화합물 번호 55)의 제조 방법을 설명한다.

물(10㎖)내의 글리신의 메틸 에스테르의 염산염(6.30g)과 아세트산 칼륨(8.00g)의 용액을 빙초산(50㎖)에 부가하였다. 결과의 혼합물을 환류시키면서 가열하고, 2,5-디메톡시 테트라하이드로퓨란(6.60g)을 한꺼번에 가하고, 4시간동안 환류시키면서 가열하였다. 냉각한후 반응 혼합물을 중탄산 나트륨으로 중화시키고 아세트산 에틸로 추출하였다.

추출물을 물로 세척하여 건조시키고 감암하에 농축시키고 길이가 짧은 증류 기구를 사용해서 125℃, 대략 15토르(torr)에서 증류하여 적외선(필름)1750cm^{-1} 의 무색 액체인 메틸 피롤-1-일아세테이트(2.62g, 38% 수율)를 얻었다.

포름산 메틸(4.4㎖)내의 메틸 피롤-1-일아세테이트(2.00g) 용액을 순수 톨루엔(10㎖)내의 수소화 나트륨(0.38g)의 교반된 현탁액에 적가하고 빙욕에서 냉각시켰다.

혼합물을 상온까지 가온한 후 2방울의 순수 메탄올을 부가(비등)하고, 혼합물이 첫번째로 맑아지는 50℃까지 천천히 가열되어 회색이 도는 흰색의 두꺼운 고체를 침전시켰다. 혼합물을 50℃에서 30분간 가열하고, 냉각시키고, 에테르로 희석시켰다.

고체를 여과해서 에테르로 세척하여 부분적으로 건조시켜 적외선(필름)1665,1650cm^{-1} 인 흰색 고체(3.12g)을 얻었다. 요오드화 메틸(0.93mol)을 DMF(20㎖)내의 이 고체의 교반된 현탁액에 한꺼번에 부가하였다. 상온에서 2시간 동안 교반한 후 혼합물을 물에 붓고 에테르로 추출하였다. 추출물을 물로 세척하고 건조시키고 농축시켜 백색 고체(2.35g)을 얻고 가솔린으로 분쇄시키고 페놀과 함께 건조시켜서 융점이 88-89℃, 적외선(누졸 뮬)1700, 1635cm^{-1}, 중성자 핵자기 공명($CDCl_3$) 델타 : 3.77(3H, 단일선) ; 3.91(3H, 단일선) ; 6.26(2H, 삼중선 J5Hz) ; 6.69(2H, 삼중선 J5Hz) ; 7.51(1H, 단일선)ppm의 흰색 고체인 상기 제목 화합물(1.73g, 66% 수율)을 얻었다.

참조 : 환류한 클로로포름내의 염화 트리클로로아세틸 및 2,6-디메틸피리딘으로 처리하고 다음 단계로 프로판-1-올내의 탄산 칼륨으로 처리하면 상기 화합물은 (Z)-메틸 3-메톡시-2-[(2-프로프-1-일옥시 카보닐)피롤-1-일]아크릴레이트, 표 1의 화합물 번호 29로 전환되었다.

[실시예 6]

성분을 혼합하고 모든 성분들이 용해될 때까지 혼합물을 교반함에 의해 유화가능한 농축액에 제조되었다.

표 1의 화합물 번호 2	10%
이소포론	25%
칼슘 도데실벤젠설포네이트	5%
노닐페놀에톡실레이트(13mol 산화 에틸렌)	10%
알킬 벤젠	50%

[실시예 7]

활성성분을 메틸렌 디클로라이드에 용해시키고 결과의 액체를 아타풀기트 점토의 과립에 분무하였다. 용매를 증발시켜 과립상의 조성물을 제조하였다.

표 1의 화합물 번호 11	5%
아타풀기트 과립	95%

[실시예 8]

씨를 덮는데 사용되는 조성물은 3개의 성분을 분쇄하고 혼합하여 제조하였다.

표 1의 화합물 번호 14	50%
광유	2%
도토	48%

[실시예 9]

활석과 함께 활성성분을 분쇄하고 혼합하여 살포가능한 분말을 제조하였다.

표 1의 화합물 번호 14	5%
활석	95%

[실시예 10]

현탁 농축액은 주로 불용성 고체인 화합물질을 볼 밀링하여 제조되는데, 예를들어 아래의 성분을 물

과 혼합하여 분쇄된 혼합물의 수성 현탁액을 형성시킨다.

표 1의 화합물 번호 2	40%
나트륨 리그노설포네이트	10%
벤토나이토 점토	1%
물	49%

이 제제는 물로 희석시켜 분무하여 사용되거나 또는 씨에 직접적으로 적용될 수 있다.

[실시예 11]

습윤 가능한 분말 제제는 하기의 성분을 혼합하고 완전히 혼합될 때까지 혼합물을 분쇄하여 제조된다.

표 1의 화합물 번호 11	25%
나트륨 라우릴 설페이트	2%
나트륨 리그노설포네이트	5%
실리카	25%
도토	43%

[실시예 12]

Co1 제제는 하기의 성분을 볼 밀링하고 물과 분쇄된 혼합물의 수성 현탁액을 형성시켜 제조되었다.

표 1의 화합물 번호 14	25%
"Dispersol"T	10%
"Lubrol"APN5	1%
물	

[실시예 13]

분산가능한 분말 제제는 하기의 성분을 혼합하고 모두 혼합될 때까지 혼합물을 분쇄시켜 제조되었다.

표 1의 화합물 번호 11	25%
"Aerosol"OT/B	2%
"Dispersol"A.C.	5%
도토	28%
실리카	40%

실시예 6-13에서 성분의 비율은 중량에 의한다.

표 1,2,3,4 및 5의 나머지 화합물은 모두 실시예 6-13과 유사하게 제제화되었다.

상기의 여러 상표 및 상품명에 의해 표기된 조성물 또는 물질이 다음에 설명되어있다.

DISPERSOL T 및 AC : 황산 나트륨 및 포름 알데히드와 나트륨 나프타렌 설포네이트의 농축액과의 혼합물

LUBROL APN 5 : 노닐 페놀(1 mole)과 산화 나프탈렌(5.5mole)의 농축액

AEROSOL OT/B : 디옥틸 알킬 나프탈렌 설포네이트

[실시예 14]

식물의 다양한 잎 세균병에 대해 화합물을 시험했다.

사용된 기술은 다음과 같다.

4㎝지름의 작은 화분의 존 인네스 포팅 컴포스트(John Innes Potting Compost, 번호 1 또는 2)에서 식물을 재배했다.

시험 화합물은 수성 Dispersol T와 함께 비드 밀링에 의해 제제화되거나, 사용전에 요구된 농도로 즉시 희석되는 아세톤 또는 아세톤/에탄올 내의 용액으로 제제화되었다. 잎의 병에 대해서, 제제(활성성분 100ppm)를 잎에 분무하거나 땅속의 식물 뿌리에 적용하였다. 최대로 유지되도록 분무하고 대략 40ppm 활성성분/건조한 땅의 최종 농도로 뿌리를 잠기게했다. 곡류에 분무할때는 최종 농도 005%를 얻기위해 트윈(tween)20을 부가하였다.

대부분의 시험에서 식물에 질병을 주입하기 하루 또는 이틀전에 화합물을 땅(뿌리) 및 잎(분무함)에 적용하였다.

식물에 처리하기 24시간 전에 주입하는 에리시퍼 그라미니스(Erysiphe graminis)에 대한 시험은 예외이었다.

잎 병원균을 시험 식물의 잎 위에 포자 현탁액으로 분무하였다.

접종후 질병이 평가될 때까지 전염되어 잠복할 수 있는 적절한 환경에 식물을 놓아 두었다. 접종과 평가 사이의 기간은 병과 환경에 따라 4-14일까지 변화된다.

질병의 억제는 다음 등급으로 나타낸다.

4=세균병 없음.

3=처리되지 않는 식물에서 소량-5%의 질병.

2=처리되지 않은 식물에서 6-25%의 질병.

1=처리되지 않은 식물에서 26-59%의 질병.

0=처리되지 않은 식물에서 60-100%의 질병.

결과를 표 6-5에 나타냈다.

[표 6]

화합물 번호	푹시니아 레쿤디타 (밀)	에리시퍼 거라미니스 (보리)	베니우리아 인에쿠아리스 (사과)	피티쭐라리아 오리지 (벼)	세르코스포라 아라키디코라 (땅콩)	플라스모파라 비티콜라 (포도)	퍼토프토라 인제스탄스 (토마토)
1	4	0	4	4	4	4	—
2	4	4	4	4	2	4	—
3	0	4	4	3	4	4	—
9	0	0	2	0	0	2	—
10	3	4	3	3	4	4	—
11	4	4	—	4	4	4	—
12	2	0	1	0	0	4	—
13	3	3	4	4	4	4	—
14	4	4	4	4	4	4	—
15	4	4	—	4	3	4	—
16	0	0	1	0	0	0	—
18	0	1	1	0	0	0	—
20	4	4	4	4	4	4	—
21	2	4	4	0	4	0	—
22	3	4	4	3	0	4	—
23	3	4	4	4	4	4	—
24	4	4	4	4	4	4	—
25	2	4	2	3	4	4	—
26	0	1	2	0	4	0	—
27	4	4	4	4	4	4	—
28	4	4	4	4	4	4	3
29	4	4	4	4	4	4	—
30	4	4	4	3	4	4	2
34							
40							

[표 8]

화합물 번호	푹시니아 레쿤디타 (밀)	에리시퍼 거라미니스 (보리)	베니우리아 인에쿠아리스 (사과)	피티쭐라리아 오리지 (벼)	세르코스포라 아라키디코라 (땅콩)	플라스모파라 비티콜라 (포도)	퍼토프토라 인제스탄스 (토마토)
1	1	0	0	0	—	0	—

[표 9]

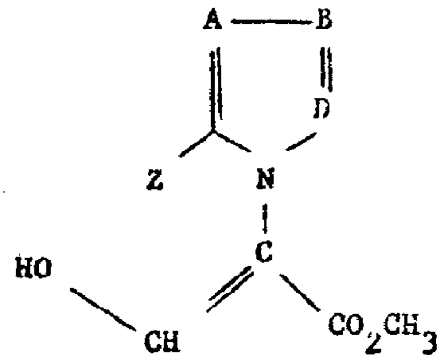
화합물 번호	푹시니아 레콘디타 (밀)	에리시퍼 거라미니스 (보리)	배니우리아 인애쿠아리스 (사과)	피리쿨라리아 오리지 (벼)	세르코스포라 아라키디코라 (땅콩)	플라스모파라 피터폴라 (포도)	파토프토라 인제스탄스 (토마토)
1	4	3	4	4	4	4	—
2	0	0	4	0	4	0	—
3	0	3	1	0	0	0	—
5	4	4	4	4	4	3	3
6	0	0	4	0	0	3	—
7	1	0	4	3	4	3	2
8	2	0	4	4	4	3	0
15	0	0	0	0	0	3	0
18	1	0	0	0	4	2	0

—시험하지 않았음을 의미

(57) 청구의 범위

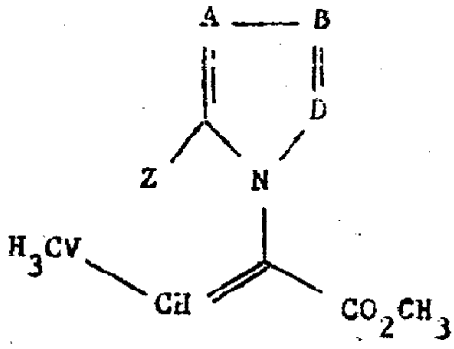
청구항 1

일반식 4의 염기 화합물의 존재하에 또는



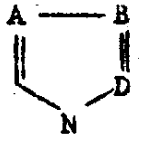
(4)

염기, 그것의 알칼리 금속염의 부재하에 L가 이탈기인 화합물 CH_3L 또는 $(CH_3)_2SO_4$와 반응시키는 것으로 구성되는 일반식 1의 화합물 및 그 입체 이성체의 제조 방법.

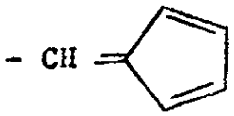


(1)

식중, A는 =CW- 또는 질소 원자, B는 =CX- 또는 질소 원자, D는 =CY- 또는 질소 원자, W,X 및 Y는



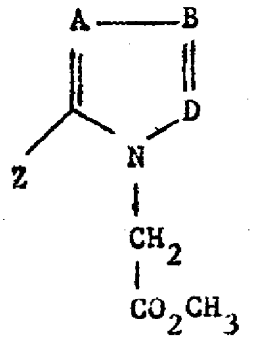
같거나 다르고, 수소, 할로겐, C_{1-6} 알킬, 시아노, 니트로, 또는 환 $CO_2(C_{1-6})$알킬 ; 은 피롤, 이미다졸, 피라졸, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸 또는 1,3,4-트리아졸 환 ; V는 산소 또는 황 ; -CH=CH-, -CO-, -S-, -SO-, -O-CO-, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-O-CH_2-CO-$, $-CH_2-$ 또는 $-CH_2-CH_2-$인 결합기를 통하거나 또는 직접 탄소 원자 환에 결합될 때, Z는 C_{1-4} 알킬, C_{1-4} 알콕시, 할로겐, 할로(C_{1-4})알킬, C_{3-6} 사이클로알킬, C_{3-6} 사이클로알케닐, 페닐, 시아노 또는 니트로로 치환될 수 있는 C_{1-4} 알킬, 페닐, 피리딜, 티에닐, 피롤일 또는 피페리딜, 단, Z가 C_{1-4} 알킬일때 $-O-CH_2-$, $-CH_2-$ 또는 $-CH_2-CH_2-$를 통해 탄소 원자 환에 결합되지 않음 ; 또는 환 탄소에 직접적으로 결합될 때, Z는 수소, 시아노 ;



니트로, 할로겐, , -CONR'R''(식중, R' 및 R''는 같거나 또는 다르고, 수소, C_{1-6} 알킬 또는 페닐), CO_2 -피리미디닐, CO_2 -푸릴, CO-피리미디닐, CO-푸릴, S-피리미디닐, S-푸릴, SO-피리미디닐 또는 SO-푸릴 ; 또는 A, B 및 D가 모두 =CH-이고, V는 산소이고, 환 탄소원자에 직접적으로 결합될때 Z는 C_6H_5COCO, $C_6H_5CHCH_3$, $C_3H_7CHCH_3$ 또는 $C_6H_5CH_2OCO$, 또는 A, B 및 D가 모두 =CH- 이고 V가 황이고, 황 탄소원자에 직접적으로 결합될 때, Z는 $C_6H_5CH_2OCO$ 또는 A 및 B가 =CH-이고 D가 질소 원자이고 V가 산소이고, 환 탄소 원자에 직접적으로 결합될 때 Z는 $C_6H_5CH_2OCO$.

청구항 2

제1항에 있어서, 다음 일반식(3)의 아세트산 에스테르를 용매의 존재하에 염기 및 메틸 포르메이트로 처리하여



(3)

식중, A, B, D 및 Z는 제1항과 같음; 일반식(4)의 화합물을 제조하는 방법.

청구항 3

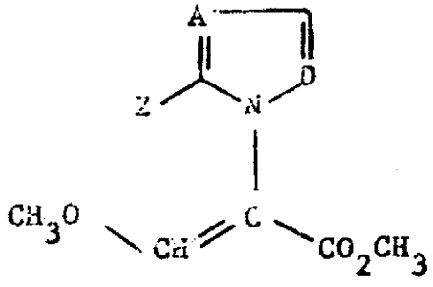
제2항에 있어서, 일반식(4) 화합물을 분리하지 않고, 결과의 반응 혼합물을 LOI 이탈기인 화합물 CH_3L 또는 $(CH_3)_2SO_4$로 퀀치시키는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 직접적으로 환 탄소 원자에 결합되거나 또는 -CH=CH-, -CO-, -S-, -SO-, -O-CO-, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-CO-$, $-CH_2-$ 또는 $-CH_2-CH_2-$인 결합 기를 통해 결합될때 Z는 C_{1-4} 알킬, C_{1-4} 알콕시, 할로겐, 할로(C_{1-4})알킬, C_{3-6} 사이클로알킬, C_{3-6} 사이클로알케닐 또는 페닐로 치환될 수 있는 C_{1-4} 알킬, 페닐, 피리딜, 티에닐, 피롤일 및 피페리딜인데 ; 단, Z가 C_{1-4} 알킬일때, $-O-CH_2-$, $-CH_2-$ 또는 $-CH_2-CH_2-$를 통해 환탄소 원자에 결합하지 않거나 ; 또는 환 탄소에 직접적으로 결합될 때, Z는 시아노, 니트로 또는 할로겐인 방법.

청구항 5

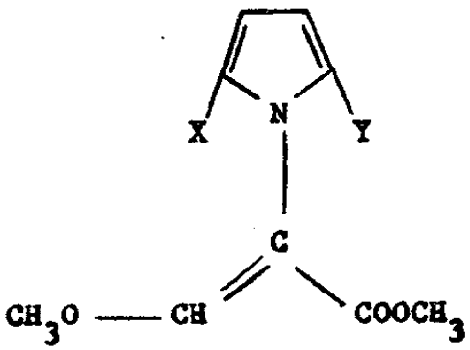
제1항에 있어서, 다음 일반식의 화합물을 제조하는 방법.



식중, A는 =CH- 또는 질소 원자 ; D는 =CH- 또는 질소 원자 ; Z는 C_{1-4}알킬, C_{1-4}알콕시, 할로겐, 할로(C_{1-4})알킬, C_{3-6}사이클로알킬, C_{3-6}사이클로알케닐 또는 페닐로 치환될 수 있는 C_{1-4}알킬, 페닐, 피리딜, 티에닐, 피롤일 또는 피페리딜 ; 그룹 Z는 환 탄소 원자에 직접 또는 -CH=CH-, -CO-, -S-, -SO-, -O-CO-, -CO-O-, $-O-CH_2-$, $-O-CH_2-CO-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$를 통해 결합 ; 단, Z가 C_{1-4} 알킬일때, $-CH_2-$, $-OCH_2-$ 또는 $-CH_2-CH_2-$를 통해 환 탄소 원자에 결합되지 않거나, 또는 환 탄소에 직접적으로 결합될때 Z는 시아노, 니트로 또는 할로겐.

청구항 6

제1항에 있어서, 다음 일반식의 화합물을 제조하는 방법.



식중, X는 시아노, C_{1-4} 알콕시카보닐, 펜아실 9(페닐 환의 2-, 3- 또는 4-위치에서 할로겐, C_{1-4} 알킬 또는 할로(C_{1-4})알킬로 치환), 스티릴, 티에닐 카보닐 또는 피리딜티오 ; Y는 수소, C_{1-4} 알킬 또는 니트로.

청구항 7

제1항에 있어서, 다음 일반식의 화합물을 제조하는 방법.

