

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C07D 487/04

(11) 공개번호 10-2004-0105772
(43) 공개일자 2004년12월16일

(21) 출원번호	10-2004-7014498		
(22) 출원일자	2004년09월15일		
번역문 제출일자	2004년09월15일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2003/002847	(87) 국제공개번호	WO 2003/080615
(86) 국제출원출원일자	2003년03월19일	(87) 국제공개일자	2003년10월02일

(30) 우선권주장 10212739.5 2002년03월21일 독일(DE)
10215814.2 2002년04월10일 독일(DE)
10258050.2 2002년12월11일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자 토르모아이블라스코,조르디
독일 69514 라우덴바흐 칼-벤츠-스트라쎄 10-3

블레트네르,카르스텐
독일 68165 만하임 리하르트-바그너-스트라쎄 48

물러,베른트
독일 67227 프랑켄탈 스톡킨게르스트라쎄 7

게베흐르,마르쿠스
독일 68165 만하임 리하르트-바그너-스트라쎄 2

그람멘노스,바실리오스
독일 67071 루드빅샤펜 사무엘-하흐네만 베그 9

그로테,토마스
독일 67157 바헨하임 임 호에른하우센 18

집세르,안드레아스
독일 68159 만하임 베 4 4

라인하이머,요아힘
독일 67063 루드빅샤펜 메르지거 스트라쎄 24

샤페르,피터
독일 67308 오테르샤임 로메르스트라쎄 1

쉬베크,프랑크
독일 67258 헤스하임 린덴베그 4

쉬보글러,안자
독일 68165 만하임 하인리히-란츠-스트라쎄 3

암머만,에베르하트
독일 64646 헤펜하임 폰-가게른-스트라쎄 2

스트라트만, 지그프리트
독일 67117 림부르게르호프 돈네르스베르그스트라쎄 9

로렌즈, 기젤라
독일 67434 노이스타트 엘렌베그 13

스틸, 라인하르트
독일 67251 프라인샤임 안스트라쎄 8

쇼플, 올리히
독일 68782 브루홀 루프트쉬프링 22체

(74) 대리인

장수길
김영

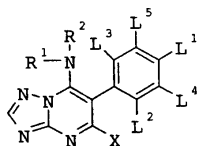
심사청구 : 없음

(54) 살진균성 트리아졸로피리미딘, 이의 제조방법 및 유해진균 방제를 위한 이의 용도 및 상기 성분을 함유하는 조성물

요약

본 발명은 하기 화학식 I의 트리아졸로피리미딘에 관한 것이다.

<화학식 I>



식 중에서, 치환기는 하기 의미를 갖는다.

L^1 은 시아노, $S(=O)_n A^1$ 또는 $C(=O)A^2$ 이고, 여기서

A^1 은 수소, 히드록실, 알킬, 알킬아미노 또는 디알킬아미노이고,

A^2 는 $C_1 - C_8$ -알콕시, $C_1 - C_6$ -할로알킬 또는 A^1 에서 언급한 기 중 하나이고,

n 은 0, 1 또는 2이고,

L^2 , L^3 은 수소 또는 할로겐이고,

L^4 , L^5 는 수소, 할로겐 또는 $C_1 - C_4$ -알킬이고,

X 는 할로겐, 시아노, 알킬, 할로알킬, 알콕시 또는 할로알콕시이고,

R^1 은 알킬, 할로알킬, 시클로알킬, 할로시클로알킬, 알케닐, 알카디에닐, 할로알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 할로알키닐 또는 시클로알키닐, 페닐, 나프틸, 또는 O, N 및 S로 이루어지는 군으로부터의 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하는 5- 또는 10-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로사이클이고,

R^2 는 수소 또는 R^1 에서 언급한 기 중 하나이고,

R^1 및 R^2 는 또한 이들이 결합된 질소 원자와 함께 5- 또는 6-원 고리를 형성하고, 이 고리는 O, N 및 S로 이루어지는 군으로부터의 원자에 의해 중단될 수 있고(있거나) 치환될 수 있고,

R¹ 및(또는) R²는 명세서에 따라서 치환될 수 있다.

본 발명은 또한 상기 화합물을 제조하기 위한 방법 및 중간체, 이를 포함하는 조성물 및 상기 화합물의 유해 진균을 방제하기 위한 용도에 관한 것이다.

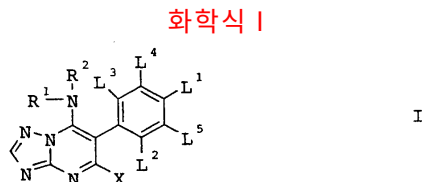
색인어

트리아졸로피리미딘, 살진균제

명세서

기술분야

본 발명은 하기 화학식 I의 트리아졸로피리미딘에 관한 것이다.



여기서, 치환기는 이하에 정의된 바와 같다:

L¹은 시아노, S(=O)_nA¹ 또는 C(=O)A²이고, 여기서

A¹은 수소, 히드록실, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-알킬아미노 또는 디(C₁-C₈-알킬)아미노이고,

A²는 C₁-C₈-알콕시, C₁-C₆-할로알킬 또는 A¹에서 언급한 기 중 하나이고,

n은 0, 1 또는 2이고,

L², L³은 수소 또는 할로겐이고,

L⁴, L⁵는 수소, 할로겐 또는 C₁-C₄-알킬이고,

X는 할로겐, 시아노, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시 또는 C₁-C₂-할로알콕시이고,

R¹은 C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₃-C₆-시클로알킬, C₃-C₆-할로시클로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₄-C₁₀-알카디에닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₃-C₆-시클로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐 또는 C₃-C₆-시클로알키닐, 페닐, 나프틸, 또는 O, N 및 S로 이루어지는 군으로부터의 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하는 5- 또는 10-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로사이클이고,

R²는 수소 또는 R¹에서 언급한 기 중 하나이고,

R¹ 및 R²는 또한 이들이 결합된 질소 원자와 함께 5- 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고, 이 고리는 O, N 및 S로 이루어지는 군으로부터의 원자에 의해 중단될 수 있고(있거나) 할로겐, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬 및 옥시-C₁-C₃-알킬렌옥시로 이루어지는 군으로부터의 1 이상의 치환기를 수반할 수 있거나, 또는 여기서 N 및 인접하는 C 원자는 C₁-C₄-알킬렌쇄를 통하여 연결될 수 있고,

여기서 R¹ 및(또는) R²는 1 내지 4개의 동일 또는 상이한 하기 R^a 군으로 치환될 수 있고,

R^a는 할로겐, 시아노, 니트로, 히드록실, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₁-C₆-알킬카르보닐, C₃-C₆-시클로알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-할로알콕시, C₁-C₆-알콕시카르보닐, C₁-C₆-알킬티오, C₁-C₆-알킬아미노, 디(C₁-C₆-알킬)아미노, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-알케닐옥시, C₃-C₆-알킬닐옥시, C₃-C₆-시클로알킬, 페닐, 나프틸, 또는 O, N 및 S로 이루어지는 군으로부터의 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하는 5- 내지 10-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로사이클이고,

여기서 상기 지방족, 알리시클릭 또는 방향족 군은 이들 일부가 부분적으로 또는 완전히 할로겐화될 수 있거나 또는 1 내지 3개의 R^b 군 [R^b는 할로겐, 시아노, 니트로, 히드록실, 메르캅토, 아미노, 카르복실, 아미노카르보닐, 아미노티오카르보닐, 알킬, 할로알킬, 알케닐, 알케닐옥시, 알킬닐옥시, 알콕시, 할로알콕시, 알킬티오, 알킬아미노, 디알킬아미노, 포르밀, 알킬카르보닐, 알킬술폰, 알킬술폰옥시, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시, 알킬아미노카르보닐, 디알킬아미노카르보닐, 알킬아미노티오카르보닐 또는 디알킬아미노티오카르보닐이고, 여기서 이들 라디칼 중의 알킬기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하고 이들 라디칼 중에 언급한 알케닐 또는 알킬닐기는 2 내지 8개의 탄소 원자를 포함함] 및(또는) 1 내지 3개의 라디칼 시클로알킬, 시클로알콕시, 헤테로시클릴, 또는 헤테로시클릴옥시 (여기서, 시클릭계는 3 내지 10개의 고리원을 포함함), 아릴, 아릴옥시, 아릴티오, 아릴-C₁-C₆-알콕시, 아릴-C₁-C₆-알킬, 헤테아릴, 헤테아릴옥시 또는 헤테아릴티오 (여기서, 아릴 라디칼은 바람직하게는 6 내지 10 개의 고리원을 포함하고, 헤테아릴 라디칼은 5 또는 6개의 고리원을 포함하고; 시클릭계는 부분적으로 또는 완전히 할로겐화될 수 있거나 또는 알킬 또는 할로알킬기에 의해 치환될 수 있음)을 수반할 수 있다.

본 발명은 또한 이들 화합물의 제조 방법 및 제조 중간체, 이들을 포함하는 조성물 및 유해 진균 방제에서의 이들의 용도에 관한 것이다.

유해 진균 방제용 5-클로로트리아졸로피리미딘은 EP-A 71 792, EP-A 550 113, WO-A 98/46608 및 WO-A 99/4 1255에 공지되어 있다.

6-페닐기의 특이적 치환기를 갖는 진균 유효 트리아졸로피리미딘은 EP-A 834 513, WO 98/46607, EP-A 945 453, WO 99/48893, US 5 985 883 및 WO 02/46195에 공지되어 있다.

그러나, 많은 경우 특히 저량이 사용되는 경우, 이들의 작용은 항상 만족스러운 것은 아니다.

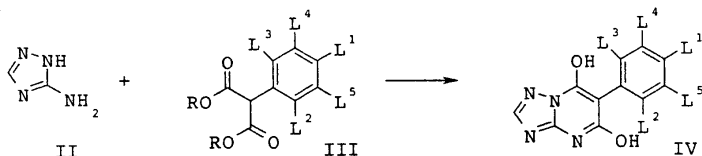
본 발명의 목적은 개선된 작용 및(또는) 광범위한 활성 스펙트럼을 갖는 화합물을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 상기 목적이 상기 정의된 화합물에 의해 달성됨을 발견하였다. 이들의 제조 방법 및 중간체, 이들을 포함하는 조성물 및 화학식 I의 사용을 통한 유해 진균의 방제 방법 또한 발견되었다.

화학식 I의 화합물은 파라-위치에 L¹ 기 및 7-아미노기의 치환을 수반하는 6-페닐 치환에서 상기 언급한 문헌의 화합물들로부터 구별된다.

화학식 I의 화합물은 공지 화합물들과 비교하여 유해 진균에 대하여 증가된 활성을 갖는다.

본 발명에 따른 화합물은 다양한 방법으로 얻을 수 있다. 이들은 유리하게는 화학식 II의 5-아미노트리아졸을 화학식 III의 적합하게 치환된 페닐말로네이트와 반응시키는 것에 의해 제조된다(식 중에서, R¹은 알킬, 바람직하게는 C₁-C₆-알킬, 특히 메틸 또는 에틸이다).



이 반응은 통상 80°C 내지 250°C, 바람직하게는 120°C 내지 180°C의 온도에서, 용매 부재 중 또는 염기 존재하 불활성 유기 용매 중[cf. EP-A 770 615] 또는 문헌[Adv. Het. Chem. Vol. 57, 81 ff (1983)]으로부터 알려진 조건하의 아세트산 존재하에서 실시된다.

적절한 용매는 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 예를 들면 톨루엔, o-, m- 및 p-크실렌, 할로젠화 탄화수소, 에테르, 니트릴, 케톤, 알콜, N-메틸 피롤리돈, 디메틸 술폰, 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드이다. 이 반응은 특히 바람직하게는 용매 부재중 또는 클로로벤젠, 크실렌, 디메틸 술폰 또는 N-메틸피롤리돈 중에서 수행된다. 언급된 용매의 혼합물을 사용하는 것 역시 가능하다.

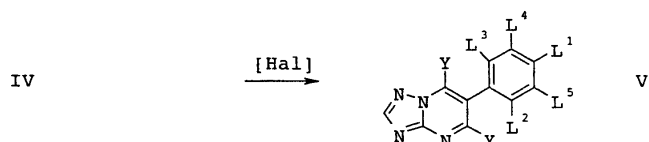
적절한 염기는 일반적으로 무기 화합물, 예를 들면, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 히드록시드, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 옥사이드, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 히드라이드, 알칼리 금속 아미드, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 카르보네이트, 알칼리 금속 히드로겐카르보네이트 또는 유기금속 화합물, 특히 알칼리 금속 알킬, 알킬 마그네슘 할라이드 및 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 알콕시드 및 마그네슘 디메톡시드, 또한 유기 염기, 예를 들면 3급 아민, 예를 들면 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리이소프로필아민, 트리부틸아민, N-메틸피페리딘 및 N-메틸모르폴린, 피리딘, 치환된 피리딘, 예를 들면 콜리딘, 루티딘 및 4-디메틸아미노피리딘 및 비시클릭 아민이다. 특히 바람직한 것은 3급 아민, 예를 들면 트리이소프로필아민, 트리부틸아민, N-메틸모르폴린 또는 N-메틸피페리딘이다.

이 염기들은 일반적으로 촉매량으로 사용된다. 그러나, 이들은 또한 동물량으로, 과량으로 또는 만약 적절하면 용매로서 사용될 수 있다.

출발물질은 일반적으로 동물량으로 서로 반응한다. 수율의 면에서, 트리아졸에 대하여 말로네이트 III 및 염기 과량을 사용하는 것이 이로울 수 있다.

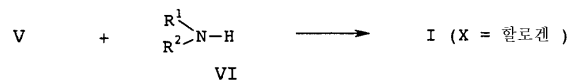
화학식 III의 페닐말로네이트는 유리하게는 Cu(I) 촉매 하에서 적절하게 치환된 브로모벤젠의 디알킬 말로네이트와의 반응으로부터 얻어진다 [cf. Chemistry Letters, pp. 367-370, 1981; EP-A 10 02 788].

화학식 IV의 디히드록시트리아졸로피리미딘은 WO-A 94/20501로부터 알려진 조건하에서 화학식 V의 디할로피리미딘으로 전환된다. 염소화제 또는 브롬화제, 예를 들면 포스포러스 옥시브로마이드 또는 포스포러스 옥시클로라이드가 임의로 용매의 존재하에서 할로겐화제 [Hal]로서 유리하게 사용된다.



상기 반응은 통상적으로 0°C 내지 150°C, 바람직하게는 80°C 내지 120°C에서 수행된다 [cf. EP-A 770 615].

화학식 V의 디할로피리미딘은 추가로 화학식 VI의 아민과 반응하여 X가 할로젠인 화학식 I의 화합물을 얻는다.

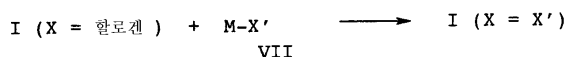


(식 중에서, R¹ 및 R²는 화학식 I에 대해 정의된 바와 같음).

상기 반응은 유리하게는 0°C 내지 70°C, 바람직하게는 10°C 내지 35°C, 바람직하게는 불활성 용매, 예를 들면 에테르 (예: 디옥산), 디에틸 에테르 또는 특히 테트라히드로푸란, 할로겐화 탄화수소, 예를 들면 디클로로메탄 및 방향족 탄화수소, 예를 들면 톨루엔의 존재하에서 수행된다 [cf. WO-A 98/46608].

3급 아민 (예: 트리에틸아민) 또는 무기 아민 (예: 칼륨 카르보네이트)와 같은 염기를 사용하는 것이 바람직하고, 추가로 과량의 화학식 VI의 아민이 염기로 사용될 수 있다.

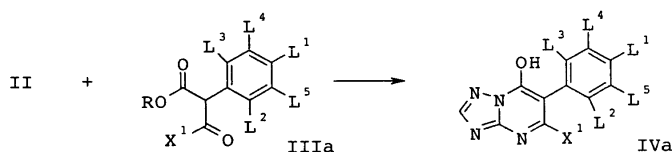
화학식 I의 화합물 (식 중에서, X가 시아노, C₁-C₆-알콕시 또는 C₁-C₂-할로알콕시를 나타냄)은 유리하게는 화학식 I의 화합물 (식 중에서, X는 할로젠, 바람직하게는 염소를 나타냄)을 화합물 M-X' (화학식 VII)와 반응시키는 것에 의해 얻을 수 있다. 화합물 VII은 도입되는 X' 기의 의미에 따라서 무기 시아나이드, 알콕시드 또는 할로알콕시드를 나타낸다. 반응은 유리하게는 불활성 용매의 존재하에서 수행된다. 화학식 VII에서 양이온 M은 조금 중요하고, 실제적인 면으로는 암모늄, 테트라알킬암모늄, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속염이 통상적으로 바람직하다.



반응 온도는 통상적으로 0 내지 120°C, 바람직하게는 10 내지 40°C이다 [cf. J. Heterocycl. Chem., Vol. 12, pp. 861-863 (1975)].

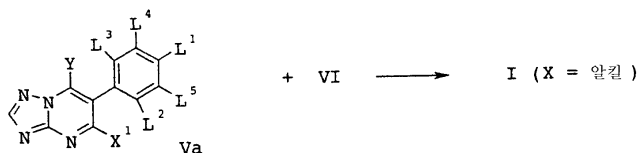
적합한 용매는 에테르, 예를 들면 디옥산, 디에틸 에테르, 바람직하게는 테트라히드로푸란, 할로겐화 탄화수소 (예: 디클로로메탄), 및 방향족 탄화수소 (예: 톨루엔)를 포함한다.

화학식 I의 화합물 (식 중에서, X는 C₁-C₄-알킬 또는 C₁-C₄-할로알킬임)은 유리하게는 하기 합성 경로를 통하여 얻어질 수 있다.



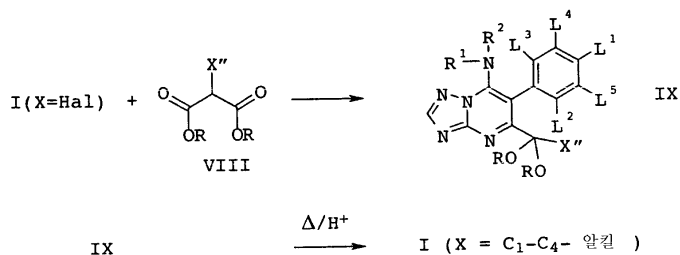
5-알킬-7-히드록시-6-페닐트리아졸로피리미딘 IVa는 케토에스테르 IIIa로부터 얻어진다. 5-메틸-7-히드록시-6-페닐트리아졸로피리미딘은 용이하게 입수가 가능한 2-페닐아세토아세트 에스테르 (X¹=CH₃인 IIIa)를 사용하는 것을 통하여 얻어진다 [cf. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. 출발 화합물 IIIa의 제조는 유리하게는 EP-A 10 02 788에 기술된 조건하에서 수행된다.

이러한 방법으로 얻어진 5-알킬-7-히드록시-6-페닐트리아졸로피리미딘은 할로겐화제 [Hal]과 반응하여 화학식 Va의 7-할로트리아졸로피리미딘을 얻는다. 염소화제 또는 브롬화제, 예를 들면 포스포러스 옥시브로마이드, 포스포러스 옥시클로라이드, 티오닐 클로라이드, 티오닐 브로마이드 또는 술폰릴 클로라이드가 바람직하게 사용된다. 반응은 벌크로서(in bulk) 또는 용매의 존재하에서 수행될 수 있다. 통상적인 반응 온도는 0 내지 150°C이고, 바람직하게는 80 내지 125°C이다.



Va의 아민 VI와의 반응은 하기 기술되는 조건하에서 수행된다.

X가 C₁-C₄-알킬을 나타내는 화학식 I의 화합물은 별법으로 또한 X가 할로젠, 특히 염소를 나타내는 화합물 I, 및 화학식 VIII의 말로네이트로부터 제조될 수 있다. 화학식 VIII에서, X'은 수소 또는 C₁-C₃-알킬을 나타내고, R은 C₁-C₄-알킬을 나타낸다. 이들은 반응하여 화학식 IX의 화합물을 얻고 탈카르복실화되어 화합물 I을 얻는다 [cf. US 5,994,360].



말로네이트 VIII은 문헌 [J. Am. Chem. Soc., Vol. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Vol. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Vol. 61, 1565 (1978)]에 공지되어 있거나, 또는 인용된 문헌에 따라서 제조될 수 있다.

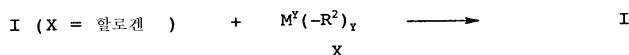
이어지는 에스테르 IX의 비누화(saponification)는 일반적으로 표준 조건하에서 수행된다. 다양한 구조 성분에 따라서, 화합물 IX의 염기성 또는 산성 비누화가 유리할 수 있다. 에스테르의 비누화 조건하에서, I을 얻는 탈카르복실화는 완전히 또는 부분적으로 이미 일어날 수 있다.

탈카르복실화는 일반적으로 20°C 내지 180°C, 바람직하게는 50°C 내지 120°C의 온도하에서, 불활성 용매중에서, 임의로 산 존재하에서 실시된다.

적절한 산은 염산, 황산, 인산, 포름산, 아세트산 및 p-톨루엔술폰산이다. 적절한 용매는 물, 지방족 탄화수소, 예를 들면 펜탄, 헥산, 시클로헥산 및 석유 에테르, 방향족 탄화수소, 예를 들면 톨루엔, o-, m- 및 p-크실렌, 할로겐화 탄화수소, 예를 들면 메틸렌 클로라이드, 클로로포름 및 클로로벤젠, 에테르, 예를 들면 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, tert-부틸 메틸 에테르, 디옥산, 아니솔 및 테트라히드로푸란, 니트릴, 예를 들면 아세토니트릴 및 프로피오니트릴, 케톤, 예를 들면 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤 및 tert-부틸 메틸 케톤, 알콜, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 및 tert-부탄올, 디메틸 술폰, 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드이며;

반응은 바람직하게 염산 또는 아세트산 중에서 수행된다. 또한 언급된 용매의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

X가 C₁-C₄-알킬인 화학식 I의 화합물은 또한 화학식 I의 5-할로트리아졸로피리미딘 (식 중에서, X는 할로젠을 나타냄)의 화학식 X의 유기금속 시약과의 커플링에 의해 얻을 수 있다. 이 방법의 한 실시태양에서, 반응은 전이 금속 촉매, 예를 들면 Ni 또는 Pd 촉매하에서 실시될 수 있다.



화학식 X에서, M은 가수(valence) Y를 갖는 금속 이온, 예를 들면 B, Zn 또는 Sn이다. 본 반응은 예를 들면 이하의 방법과 유사하게 실시될 수 있다: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), *ibid*, 1, 2345 (1996); WO-A 99/4 1255; Aust. J. Chem., 43, 733 (1990); J. Org. Chem., 43, 358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 866 (1979); Tetrahedron Lett., Vol. 34, 8267 (1993); *ibid*, Vol. 33, 413 (1992).

R¹ 및 R²가 무할로젠 기를 나타내는 경우, (R)-배열의 광학 활성의 화학식 VI의 아민이 바람직하다.

R¹ 또는 R²가 할로알킬 또는 할로알케닐기를 포함하는 경우, (S)-배열이 화학식 VI의 광학 활성 아민에 대하여 바람직하다.

화학식 VI의 아민은 상업적으로 입수가능하거나, 키랄 중심을 갖는 경우 WO 02/38565에 따른 분할(resolution)을 통하여 얻을 수 있다. 예를 들면, (R)-3,3-디메틸부트-2-아민 (R-DMBA)는 이러한 방법으로 특히 유리하게 제조될 수 있다.

L¹이 S(=O)_nA¹이고 n=1 또는 2인 화합물의 제조에 대한 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시태양에서, n=0인 티오 화합물이 화학식 I 단계에서 산화된다 [Lit.: WO 94/14761; Synth. Commun., Vol. 16, p. 233 (1986)].

화학식 I, III 및 IV의 화합물 (식 중에서, L¹은 S(=O)_nA¹이고, n=2이며, A¹은 알킬, 특히 메틸임)은 또한 추가 6-페닐트리아졸로피리미딘의 제조에서 중간체로서 사용될 수 있다. 이들 중간체들은 유리하게는 6-페닐기가 파라-위치에서 친핵체로서 도입될 수 있는 기, 예를 들면 시아노, 니트로, 히드록실, 알콕시, 할로알콕시, 또는 질소를 통하여 결합된 기, 예를 들면 알킬아미노, 디알킬아미노, 또는 N을 통하여 결합된 헤테로사이클을 나타내는 트리아졸로피리미딘의 제조에 사용될 수 있다 [Lit.: Tetrahedron Lett., p. 759 (1967); *ibid* p. 1763 (2000); J. Org. Chem., p. 4705 (1979)]. SO₂ 알킬기의 도입되는 치환기와 교환은 특히 유리하게는 화학식 I 단계에서 일어난다.

화학식 I의 화합물 (식 중에서, L¹이 C(=O)A²이고, A²가 수소 또는 알킬임)은 유리하게는 L¹이 CN인 상응하는 화합물로부터 제조된다. 상기 전환은 특히 바람직하게는 화학식 I 단계에서 수행된다.

L¹이 CHO를 나타내는 화합물은 바람직하게는 공지 조건하에서 환원에 의해 상응하는 시아니드로부터 제조된다 [cf. Collect. Czech. Chem. Commun., p. 729 (2000); J. Org. Chem., p. 5298 (2000); Heterocycles, p. 1173 (1987); Chem. Pharm. Bull., p. 1440 (1991)]. L¹이 C(O)알킬을 나타내는 화합물은 유리하게는 공지 조건하에서 그리나드(Grignard) 또는 알킬리튬 화합물과의 반응에 의해 상응하는 시아니드로부터 제조된다 [cf. J. Org. Chem., p. 4844 (1994); Synthetic Commun. p. 4067 (1998); Tetrahedron Lett., p. 6505 (1988)].

반응 혼합물은 통상적인 방법, 예를 들면 물과 혼합, 상 분리 및 요구된다면 조생성물을 크로마토그래피 정제로 워크업된다. 최종 생성물 및 중간체 일부는 무색 또는 약간 갈색의 점성 오일로 얻어지고, 이것은 감압하 및 보통으로 상승된 온도에서 휘발성 성분을 제거 또는 정제한다. 만약 중간체 및 최종 생성물을 고체로 얻으면, 재결정 또는 트리투레이션(trituration)에 의해 정제를 할 수도 있다.

만약 개별적인 화합물 I을 상기 기술된 경로로 얻을 수 없다면, 이것은 다른 화합물 I의 유도체화에 의해 제조될 수 있다.

만약 합성으로 이성질체 혼합물을 얻으면, 일부의 경우에 각각의 이성질체가 사용을 위한 제조 중 또는 사용 중(예를 들면 빛, 산 또는 염기의 작용하에서) 서로 전환될 수 있으므로 일반적으로 반드시 단리를 필요로 하지 않는다. 유사한 전환은 또한 사용 후에도, 예를 들면 식물의 처리시, 처리된 식물에 또는 방제되어야 하는 유해 진균에서 일어날 수 있다.

상기 화학식에서 주어진 약칭의 정의에서, 사용된 종합적인 용어는 이하의 치환기를 일반적으로 나타낸다.

할로젠: 불소, 염소, 브롬 및 요오드;

알킬: 1 내지 4, 6 또는 8개의 탄소 원자를 갖는 포화된, 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼, 예를 들면 $C_1 - C_6$ -알킬, 예를 들면 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-디메틸에틸, 펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 2,2-디메틸프로필, 1-에틸프로필, 헥실, 1,1-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 1,1-디메틸부틸, 1,2-디메틸부틸, 1,3-디메틸부틸, 2,2-디메틸부틸, 2,3-디메틸부틸, 3,3-디메틸부틸, 1-에틸부틸, 2-에틸부틸, 1,1,2-트리메틸프로필, 1,2,2-트리메틸프로필, 1-에틸-1-메틸프로필 및 1-에틸-2-메틸프로필;

할로알킬: (상기에서 언급된 것처럼) 기 중 수소원자의 모두 또는 일부가 상기에서 언급된 것처럼 할로겐 원자로 치환될 수 있는, 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 예를 들면 $C_1 - C_2$ -할로알킬 예를 들면 클로로메틸, 브로모메틸, 디클로로메틸, 트리클로로메틸, 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 클로로플루오로메틸, 디클로로플루오로메틸, 클로로디플루오로메틸, 1-클로로에틸, 1-브로모에틸, 1-플루오로에틸, 2-플루오로에틸, 2,2-디플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 2-클로로-2-플루오로에틸, 2-클로로-2,2-디플루오로에틸, 2,2-디클로로-2-플루오로에틸, 2,2,2-트리클로로에틸, 펜타플루오로에틸 또는 1,1,1-트리플루오로프로프-2-일;

알케닐: 2 내지 4, 6 또는 8개의 탄소 원자 및 임의의 위치에서 이중 결합을 갖는 불포화된, 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼, 예를 들면 $C_2 - C_6$ -알케닐 예를 들면 에테닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 1-메틸에테닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-메틸-1-프로페닐, 2-메틸-1-프로페닐, 1-메틸-2-프로페닐, 2-메틸-2-프로페닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 4-펜테닐, 1-메틸-1-부테닐, 2-메틸-1-부테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1-메틸-2-부테닐, 2-메틸-2-부테닐, 3-메틸-2-부테닐, 1-메틸-3-부테닐, 2-메틸-3-부테닐, 3-메틸-3-부테닐, 1,1-디메틸-2-프로페닐, 1,2-디메틸-1-프로페닐, 1,2-디메틸-2-프로페닐, 1-에틸-1-프로페닐, 1-에틸-2-

프로페닐, 1-헥세닐, 2-헥세닐, 3-헥세닐, 4-헥세닐, 5-헥세닐, 1-메틸-1-펜테닐, 2-메틸-1-펜테닐, 3-메틸-1-펜테닐, 4-메틸-1-펜테닐, 1-메틸-2-펜테닐, 2-메틸-2-펜테닐, 3-메틸-2-펜테닐, 4-메틸-2-펜테닐, 1-메틸-3-펜테닐, 2-메틸-3-펜테닐, 3-메틸-3-펜테닐, 4-메틸-3-펜테닐, 1-메틸-4-펜테닐, 2-메틸-4-펜테닐, 3-메틸-4-펜테닐, 4-메틸-4-펜테닐, 1,1-디메틸-2-부테닐, 1,1-디메틸-3-부테닐, 1,2-디메틸-1-부테닐, 1,2-디메틸-2-부테닐, 1,2-디메틸-3-부테닐, 1,3-디메틸-1-부테닐, 1,3-디메틸-2-부테닐, 1,3-디메틸-3-부테닐, 2,2-디메틸-3-부테닐, 2,3-디메틸-1-부테닐, 2,3-디메틸-2-부테닐, 2,3-디메틸-3-부테닐, 3,3-디메틸-1-부테닐, 3,3-디메틸-2-부테닐, 1-에틸-1-부테닐, 1-에틸-2-부테닐, 1-에틸-3-부테닐, 2-에틸-1-부테닐, 2-에틸-2-부테닐, 2-에틸-3-부테닐, 1,1,2-트리메틸-2-프로페닐, 1-에틸-1-메틸-2-프로페닐, 1-에틸-2-메틸-1-프로페닐 및 1-에틸-2-메틸-2-프로페닐;

할로알케닐: (상기에서 언급된 것처럼) 이 기 중 수소 원자의 전부 또는 일부가 상기에서 언급된 바와 같은 할로겐 원자, 특히 불소, 염소 및 브롬으로 치환될 수 있는, 2 내지 8개의 탄소 원자 및 임의의 위치의 이중 결합을 갖는 불포화된, 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼;

알키닐: 2 내지 4, 6 또는 8개의 탄소 원자 및 임의의 위치에서 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼, 예를 들면 $C_2 - C_6$ -알키닐, 예를 들면 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 1-부티닐, 2-부티닐, 3-부티닐, 1-메틸-2-프로피닐, 1-펜티닐, 2-펜티닐, 3-펜티닐, 4-펜티닐, 1-메틸-2-부티닐, 1-메틸-3-부티닐, 2-메틸-3-부티닐, 3-메틸-1-부티닐, 1,1-디메틸-2-프로피닐, 1-에틸-2-프로피닐, 1-헥시닐, 2-헥시닐, 3-헥시닐, 4-헥시닐, 5-헥시닐, 1-메틸-2-펜티닐, 1-메틸-3-펜티닐, 1-메틸-4-펜티닐, 2-메틸-3-펜티닐, 2-메틸-4-펜티닐, 3-메틸-1-펜티닐, 3-메틸-4-펜티닐, 4-메틸-1-펜티닐, 4-메틸-2-펜티닐, 1,1-디메틸-2-부티닐, 1,1-디메틸-3-부티닐, 1,2-디메틸-3-부티닐, 2,2-디메틸-3-부티닐, 3,3-디메틸-1-부티닐, 1-에틸-2-부티닐, 1-에틸-3-부티닐, 2-에틸-3-부티닐 및 1-에틸-1-메틸-2-프로피닐;

할로알키닐: (상기에서 언급된 것처럼) 이 기 중 수소 원자의 전부 또는 일부가 상기에서 언급된 바와 같은 할로겐 원자, 특히 불소, 염소 및 브롬으로 치환될 수 있는, 2 내지 8개의 탄소 원자 및 임의의 위치의 삼중 결합을 갖는 불포화된, 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼;

시클로알킬: 3 내지 6 또는 8개의 탄소 고리 원을 갖는 포화된 모노- 또는 비시클릭 탄화수소기, 예를 들면 $C_3 - C_8$ -시클로알킬, 예를 들면 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸;

알콕시카르보닐: 카르보닐기 ($-CO-$)를 통하여 골격에 결합된 (상기 언급한 바와 같은) 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기;

옥시알킬렌옥시: OCH_2O , OCH_2CH_2O 및 $OCH_2CH_2CH_2O$ 와 같은, 양 가수(valency) 모두가 산소 원자를 통하여 골격에 결합된 1 내지 3개의 CH_2 기로부터 형성된 비분지쇄 2가 채;

O, N 및 S로 이루어지는 군으로부터의 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하는 5 내지 10원의, 포화, 부분 불포화 또는

방향족 헤테로사이클:

- 1 내지 3개의 질소 원자 및(또는) 1개의 산소 또는 황 원자 또는 1 또는 2개의 산소 및(또는) 황 원자를 포함하는 **5-원 또는 6원의 헤테로사이클**, 예를 들면, 2-테트라히드로푸라닐, 3-테트라히드로푸라닐, 2-테트라히드로티에닐, 3-테트라히드로티에닐, 2-피롤리디닐, 3-피롤리디닐, 3-이소사졸리디닐, 4-이소사졸리디닐, 5-이소사졸리디닐, 3-이소티아졸리디닐, 4-이소티아졸리디닐, 5-이소티아졸리디닐, 3-피라졸리디닐, 4-피라졸리디닐, 5-피라졸리디닐, 2-옥사졸리디닐, 4-옥사졸리디닐, 5-옥사졸리디닐, 2-티아졸리디닐, 4-티아졸리디닐, 5-티아졸리디닐, 2-이미다졸리디닐, 4-이미다졸리디닐, 1,2,4-옥사디아졸리딘-3-일, 1,2,4-옥사디아졸리딘-5-일, 1,2,4-티아디아졸리딘-3-일, 1,2,4-티아디아졸리딘-5-일, 1,2,4-트리아졸리딘-3-일, 1,3,4-옥사디아졸리딘-2-일, 1,3,4-티아디아졸리딘-2-일, 1,3,4-트리아졸리딘-2-일, 2,3-디히드로푸르-2-일, 2,3-디히드로푸르-3-일, 2,4-디히드로푸르-2-일, 2,4-디히드로푸르-3-일, 2,3-디히드로티엔-2-일, 2,3-디히드로티엔-3-일, 2,4-디히드로티엔-2-일, 2,4-디히드로티엔-3-일, 2-피롤린-2-일, 2-피롤린-3-일, 3-피롤린-2-일, 3-피롤린-3-일, 2-이소사졸린-3-일, 3-이소사졸린-3-일, 4-이소사졸린-3-일, 2-이소사졸린-4-일, 3-이소사졸린-

4-일, 4-이소사졸린-4-일, 2-이소사졸린-5-일, 3-이소사졸린-5-일, 4-이소사졸린-5-일, 2-이소티아졸린-3-일, 3-이소티아졸린-3-일, 4-이소티아졸린-3-일, 2-이소티아졸린-4-일, 3-이소티아졸린-4-일, 4-이소티아졸린-4-일, 2-이소티아졸린-5-일, 3-이소티아졸린-5-일, 4-이소티아졸린-5-일, 2,3-디히드로피라졸-1-일, 2,3-디히드로피라졸-2-일, 2,3-디히드로피라졸-3-일, 2,3-디히드로피라졸-4-일, 2,3-디히드로피라졸-5-일, 3,4-디히드로피라졸-1-일, 3,4-디히드로피라졸-3-일, 3,4-디히드로피라졸-4-일, 3,4-디히드로피라졸-5-일, 4,5-디히드로피라졸-1-일, 4,5-디히드로피라졸-3-일, 4,5-디히드로피라졸-4-일, 4,5-디히드로피라졸-5-일, 2,3-디히드로옥사졸-2-일, 2,3-디히드로옥사졸-3-일, 2,3-디히드로옥사졸-4-일, 2,3-디히드로옥사졸-5-일, 3,4-디히드로옥사졸-2-일, 3,4-디히드로옥사졸-3-일, 3,4-디히드로옥사졸-4-일, 3,4-디히드로옥사졸-5-일, 3,4-디히드로옥사졸-2-일, 3,4-디히드로옥사졸-3-일, 3,4-디히드로옥사졸-4-일, 2-피페리디닐, 3-피페리디닐, 4-피페리디닐, 1,3-디옥산-5-일, 2-테트라히드로피라닐, 4-테트라히드로피라닐, 2-테트라히드로티에닐, 3-헥사히드로피리다지닐, 4-헥사히드로피리다지닐, 2-헥사히드로피리미디닐, 4-헥사히드로피리미디닐, 5-헥사히드로피리미디닐, 2-피페라지닐, 1,3,5-헥사히드로-트리아진-2-일 및 1,2,4-헥사히드로트리아진-3-일;

- 1 내지 4개의 질소 원자 또는 1 내지 3개의 질소 원자 및 1개의 황 또는 산소 원자를 포함하는 **5원 헤테로아릴**: 5원 헤테로아릴기는 탄소 원자 이외에 1 내지 4개의 질소 원자 또는 1 내지 3개의 질소 원자 및 1개의 황 또는 산소 원자를 고리원으로 포함할 수 있으며, 예를 들면, 2-푸릴, 3-푸릴, 2-티에닐, 3-티에닐, 2-피롤릴, 3-피롤릴, 3-이소사졸릴, 4-이소사졸릴, 5-이소사졸릴, 3-이소티아졸릴, 4-이소티아졸릴, 5-이소티아졸릴, 3-피라졸릴, 4-피라졸릴, 5-피라졸릴, 2-옥사졸릴, 4-옥사졸릴, 5-옥사졸릴, 2-티아졸릴, 4-티아졸릴, 5-티아졸릴, 2-이미다졸릴, 4-이미다졸릴, 1,2,4-옥사디아졸-3-일, 1,2,4-옥사디아졸-5-일, 1,2,4-티아디아졸-3-일, 1,2,4-티아디아졸-5-일, 1,2,4-트리아졸-3-일, 1,3,4-옥사디아졸-2-일, 1,3,4-티아디아졸-2-일 및 1,3,4-트리아졸-2-일;

- 1 내지 3개 또는 1 내지 4개의 질소 원자를 포함하는 **6-원 헤테로아릴**: 6-원 헤테로아릴기는 탄소 원자 이외에 1 내지 3개 또는 1 내지 4개의 질소 원자를 고리원으로 포함할 수 있으며, 예를 들면 2-피리디닐, 3-피리디닐, 4-피리디닐, 3-피리다지닐, 4-피리다지닐, 2-피리미디닐, 4-피리미디닐, 5-피리미디닐, 2-피라지닐, 1,3,5-트리아진-2-일 및 1,2,4-트리아진-3-일;

알킬렌: 3 내지 5개의 CH_2 기의 2개의 비분지쇄, 예를 들면, CH_2 , CH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 및 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$;

옥시알킬렌: 1가(valence)가 산소 원자를 통해 골격에 부착된, 2 내지 4개의 CH_2 기의 2개의 비분지쇄, 예를 들면 OCH_2CH_2 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 및 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$;

옥시알킬렌옥시: 양쪽 가는 산소 원자를 통해 골격에 부착된, 1 내지 3개의 CH_2 기의 2가 비분지쇄로, 예를 들면 OCH_2O , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 및 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$.

키랄 중심을 함유하는 화학식 I의 화합물의 (R)- 및 (S)-이성질체 및 라세미체는 본 발명에 포함된다.

변수에 대하여 특히 바람직한 중간체의 실시태양은 화학식 I의 라디칼 L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 , R^1 , R^2 및 X의 것에 상응한다.

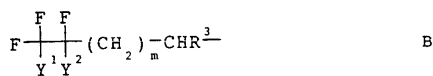
화학식 I의 트리아졸로피리미딘의 의도된 용도의 관점에서 보면, 각 경우에 그들 자체 또는 복합인, 이하의 의미의 치환기가 특히 바람직하다:

R^1 이 C_1 - C_6 -알킬 또는 C_1 - C_6 -할로알킬인이 화합물 I이 바람직하다.

또한, R¹ 이 C₂-C₁₀-알케닐 또는 C₂-C₁₀-알킬닐인 화합물 I이 바람직하다.

유사하게, R¹ 이 5- 또는 6-원 포화 또는 방향족 헤테로사이클인 화합물 I이 바람직하다.

R¹ 이 하기 B 기인 화합물 I이 특히 바람직하다.



식 중에서,

Y¹ 은 수소, 불소 또는 C₁-C₆-플루오로알킬이고,

Y² 는 수소 또는 불소이거나, 또는

Y¹ 및 Y² 는 함께 이중 결합을 형성하고,

m은 0 또는 1이며,

R³ 은 수소 또는 메틸을 나타낸다.

더구나, R¹ 이 C₁-C₄-알킬로 치환될 수 있는 C₃-C₆-시클로알킬인 화합물 I이 바람직하다.

특히, R² 가 수소를 나타내는 화합물 I이 바람직하다.

유사하게, R² 가 메틸 또는 에틸인 화합물 I이 바람직하다.

R¹ 및(또는) R² 가 키랄 센터를 갖는 무할로겐기를 나타내는 경우, (R)-이성 질체가 바람직하다. R¹ 및(또는) R² 가 키랄 센터를 갖는 할로알킬 또는 할로알케닐기를 포함하는 경우, (S)-이성질체가 바람직하다.

나아가, R¹ 및 R² 가 이들이 결합된 질소 원자와 함께 O, N 및 S로 이루어지는 군으로부터의 원자에 의해 중단될 수 있고(있거나) 할로겐, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬 및 옥시-C₁-C₃-알킬렌옥시로 이루어지는 군으로부터의 1 이상의 치환기를 수반할 수 있거나 N 및 이웃하는 C 원자가 C₁-C₄-알킬렌쇄를 통하여 연결될 수 있는 5- 또는 6-원 고리를 형성하는 화합물 I이 특히 바람직하다.

R¹ 및 R² 가 이들이 결합된 질소 원자와 함께 임의로 이중 결합을 나타낼 수 있고 상기 기술한 바와 같이 치환될 수 있는 5- 또는 6-원 고리를 형성하는 화합물 I이 특히 바람직하다.

특히, R¹ 및 R² 가 이들이 결합한 질소 원자와 함께 피페리딘, 모르폴린 또는 티오모르폴린 고리, 특히 피페리디닐 고리 (1 내지 3개의 할로겐, C₁-C₄-알킬 또는 C₁-C₄-할로알킬기, 특히 4-메틸에 의해 임의로 치환됨)를 형성하는 화합물 I이 특히 바람직하다.

나아가, R¹ 및 R² 가 이들이 결합된 질소 원자와 함께 1 또는 2개의 할로겐, C₁-C₄-알킬 또는 C₁-C₄-할로알킬기, 특히 2-메틸에 의해 임의로 치환된 피롤리딘 고리를 형성하는 화합물 I이 특히 바람직하다.

1 이상의 L² 및(또는) L³ 기가 수소를 나타내지 않는 화학식 I의 화합물이 바람직하다.

추가로, L¹ 이 S(=O)_nA¹ 을 나타내고, L² 가 할로겐을 나타내고, L³ 및 L⁴ 가 수소 또는 할로겐을 나타내며, L⁵ 가 수소를 나타내는 화학식 I의 화합물이 바람직하다. 이들을 화합물 I.1로 표시한다.

A¹ 이 수소, 또는 특히 메틸을 나타내는 화합물 I.1가 유사하게 바람직하다.

특히, n=0인 화합물 I.1이 바람직하다.

L² 및 L³ 이 모두 할로겐, 특히 불소를 나타내는 화합물 I.1이 바람직하다. 나아가, L² 가 불소를 나타내고, L³ 이 염소를 나타내거나, 또는 L² 및 L³ 이 모두 염소를 나타내는 화합물 I.1이 바람직하다. L⁴ 는 바람직하게는 수소를 나타낸다.

화학식 I의 화합물의 추가 바람직한 실시태양은 L^1 이 시아노 또는 $C(=O)A^2$ 를 나타내는 것이다. 이들을 화합물 I.2로 표시한다.

나아가, L^1 이 $C_1 - C_6$ -알콕시카르보닐을 나타내는 화합물 I.2가 특히 바람직하다.

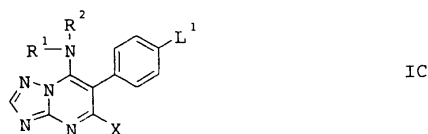
L^2 가 할로젠을 나타내고, L^3 이 할로젠 또는 수소, 특히 할로젠을 나타내는 화합물 I.2가 유사하게 바람직하다.

L^4 가 수소를 나타내고, L^5 가 수소 또는 메틸을 나타내는 화합물 I.2가 또한 특히 바람직하다.

특히, 변수들이 화학식 I에 나타난 의미를 갖는 하기 화학식 IA 및 IB의 화합물이 바람직하다.



나아가, 하기 화합물 IC가 바람직하다.



또한, 추가로 L^1 이 $C(=O)OCH_3$ 를 나타내고, L^2 가 불소를 나타내고, L^3 및 L^5 가 수소를 나타내며, L^4 가 메틸을 나타내는 화합물 I.2가 바람직하다.

X 가 염소를 나타내는 화합물 I이 특히 바람직하다.

용도의 관점에서, 가장 특히 바람직한 것은 이하의 표에 정리된 화합물 I로 주어진다. 더구나, 치환기로서 표에서 언급된 기들은 그들이 언급된 조합과는 독립적으로 그 자체가 당해 치환기의 특히 바람직한 실시태양이다.

표 1

X 가 염소를 나타내고, L^1 이 메틸티오를 나타내고, L^2 및 L^3 이 불소를 나타내고, L^4 가 수소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R^1 및 R^2 의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 I.1의 화합물.

표 2

X 가 염소를 나타내고, L^1 이 메틸술피닐을 나타내고, L^2 및 L^3 이 불소를 나타내고, L^4 가 수소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R^1 및 R^2 의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 I.1의 화합물.

표 3

X 가 염소를 나타내고, L^1 이 메틸술포닐 나타내고, L^2 및 L^3 이 불소를 나타내고, L^4 가 수소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R^1 및 R^2 의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 I.1의 화합물.

표 4

X 가 염소를 나타내고, L^1 이 메틸티오를 나타내고, L^2 가 불소를 나타내고, L^3 이 염소를 나타내고, L^4 가 수소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R^1 및 R^2 의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 I.1의 화합물.

표 5

X 가 염소를 나타내고, L^1 이 메틸술피닐을 나타내고, L^2 가 불소를 나타내고, L^3 이 염소를 나타내고, L^4 가 수소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R^1 및 R^2 의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 I.1의 화합물.

표 6

X가 염소를 나타내고, L¹ 이 메틸술폰닐을 나타내고, L² 가 불소를 나타내고, L³ 이 염소를 나타내고, L⁴ 가 수소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R¹ 및 R²의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 I.1의 화합물.

표 7

X가 염소를 나타내고, L¹ 이 메틸티오를 나타내고, L² 및 L³ 이 염소를 나타내고, L⁴ 가 수소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R¹ 및 R²의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 I.1의 화합물.

표 8

X가 염소를 나타내고, L¹ 이 메틸술피닐 나타내고, L² 및 L³ 이 염소를 나타내고, L⁴ 가 수소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R¹ 및 R²의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 I.1의 화합물.

표 9

X가 염소를 나타내고, L¹ 이 메틸술폰닐을 나타내고, L² 및 L³ 이 염소를 나타내고, L⁴ 가 수소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R¹ 및 R²의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 I.1의 화합물.

표 10

X가 염소를 나타내고, L¹ 이 C(=O)OCH₃를 나타내고, L² 및 L³ 이 불소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R¹ 및 R²의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 IA의 화합물.

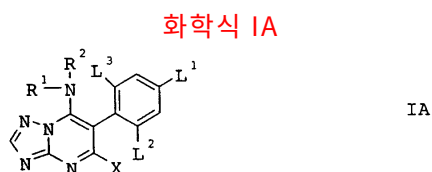


표 11

X가 염소를 나타내고, L¹ 이 시아노를 나타내고, L² 및 L³ 이 불소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R¹ 및 R²의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 IA의 화합물.

표 12

X가 염소를 나타내고, L¹ 이 CHO를 나타내고, L² 및 L³ 이 불소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R¹ 및 R²의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 IA의 화합물.

표 13

X가 염소를 나타내고, L¹ 이 C(=O)CH₃를 나타내고, L² 및 L³ 이 불소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R¹ 및 R²의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 IA의 화합물.

표 14

X가 염소를 나타내고, L¹ 이 C(=O)NHCH₃를 나타내고, L² 및 L³ 이 불소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R¹ 및 R²의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 IA의 화합물.

표 15

X가 염소를 나타내고, L¹ 이 C(=O)OCH₃를 나타내고, L² 가 불소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R¹ 및 R²의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 하기 화학식 IB의 화합물.

화학식 IB

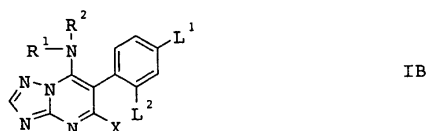


표 16

X가 염소를 나타내고, L¹ 이 C(=O)OCH₃ 를 나타내고, L² 가 염소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R¹ 및 R² 의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 IB의 화합물.

표 17

X가 염소를 나타내고, L¹ 이 C(=O)OCH₃ 를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R¹ 및 R² 의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 하기 화학식 IC의 화합물.

화학식 IC

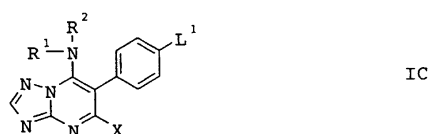


표 18

X가 염소를 나타내고, L¹ 이 시아노를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R¹ 및 R² 의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 IC의 화합물.

표 19

X가 염소를 나타내고, L¹ 이 C(=O)OCH₃ 를 나타내고, L², L³, L⁴ 및 L⁵ 가 불소를 나타내며, 각각의 경우 한 화합물에 대한 R¹ 및 R² 의 조합이 표 A의 한 열에 해당하는 화학식 I의 화합물.

<표 A>

번호	R ¹	R ²
A-1	CH ₂ CH ₃	H
A-2	CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-3	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-4	CH ₂ CF ₃	H
A-5	CH ₂ CF ₃	CH ₃
A-6	CH ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-7	CH ₂ CCl ₃	H
A-8	CH ₂ CCl ₃	CH ₃
A-9	CH ₂ CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-10	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-11	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-12	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-13	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-14	CH(CH ₃) ₂	H
A-15	CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-16	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-17	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-18	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-19	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-20	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-21	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-22	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-23	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-24	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-25	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-26	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-27	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-28	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-29	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-30	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-31	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-32	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-33	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-34	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-35	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-36	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-37	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-38	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H

번호	R ¹	R ²
A-39	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-40	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-41	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-42	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-43	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-44	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-45	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-46	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-47	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-48	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-49	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-50	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-51	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-52	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-53	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-54	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-55	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-56	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-57	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-58	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-59	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-60	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-61	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-62	CH ₂ CF ₂ CF ₃	H
A-63	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₃
A-64	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-65	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	H
A-66	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₃
A-67	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-68	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H
A-69	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-70	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-71	CH ₂ CH=CH ₂	H
A-72	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃
A-73	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-74	CH(CH ₃)CH=CH ₂	H
A-75	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₃
A-76	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-77	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	H

번호	R ¹	R ²
A-78	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-79	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-80	시클로헥틸	H
A-81	시클로헥틸	CH ₃
A-82	시클로헥틸	CH ₂ CH ₃
A-83	시클로헥실	H
A-84	시클로헥실	CH ₃
A-85	시클로헥실	CH ₂ CH ₃
A-86	-(CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-87	-(CH ₂) ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂ -	
A-88	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-89	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	
A-90	-(CH ₂) ₃ CHFCH ₂ -	
A-91	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-92	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
A-93	-(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ -	
A-94	-(CH ₂) ₅ -	
A-95	-(CH ₂) ₄ -	
A-96	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-97	-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	
A-98	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	

화합물 I은 살진균제로 적절하다. 그것은 넓은 범위의 식물병리학적 진균류, 특히 자낭균류(Ascomycetes), 불완전균류(Deuteromycetes), 조균류(Phycomycetes) 및 담자균류(Basidiomycetes)에 대하여 뛰어난 활성을 갖는다. 그들의 일부는 침투적으로(systemically) 작용하고, 잎 및 토양 살진균제로서 식물 보호에 사용될 수 있다.

그들은 다양한 작물, 예를 들면 밀, 호밀, 보리, 귀리, 쌀, 옥수수, 목초, 바나나, 면화, 대두, 커피, 사탕수수, 포도덩굴, 과실종, 및 관상 및 야채종, 예를 들면, 오이, 콩, 토마토, 감자 및 조롱박 및 이러한 식물의 종자에 있어 수많은 진균의 방제에 특히 중요하다.

구체적으로, 이들은 이하의 식물 질병을 방제하는 데 적절하다:

- 채소 및 과실에서 알테르나리아(*Alternaria*) 종,
- 딸기, 채소, 관상물 및 포도덩굴에서의 보트리티스 시네레아(*Botrytis cinerea* (gray mold)),
- 땅콩에서의 세르코스포라 아라키디콜라(*Cercospora arachidicola*),
- 조롱박에서의 에리시페 시코라세아룸(*Erysiphe cichoracearum*) 및 스파에로테카 풀리기네아(*Sphaerotheca fuliginea*),
- 곡물에서의 블루메리아 그라미니스(*Blumeria graminis* (powdery mildew)),
- 다양한 식물에서의 푸사리움(*Fusarium*) 및 베르티실리움(*Verticillium*)종,
- 곡물에서의 헬민토스포리움(*Helminthosporium*)종,
- 바나나 및 땅콩에서의 미코스파에렐라(*Mycosphaerella*)종,
- 감자 및 토마토에서의 피토프토라 인페스탄스(*Phytophthora infestans*),
- 포도덩굴에서의 플라스모파라 비티콜라(*Plasmopara viticola*),
- 사과에서의 포도스파에라 류코트리차(*Podosphaera leucotricha*),
- 밀 및 보리에서의 슈도세르코스포렐라 헤르포트리초이데스(*Pseudocercospora herpotrichoides*),

- 흙 및 오이에서의 슈도페로노스포라(*Pseudoperonospora*)종,
- 곡물에서의 푸치니아(*Puccinia*)종,
- 쌀에서의 피리쿨라리아 오리자에(*Pyricularia oryzae*),
- 면화, 쌀 및 잔디에서의 리조크토니아(*Rhizoctonia*)종,
- 밀에서의 셉토리아 노도룸(*Septoria nodorum*),
- 포도덩굴에서의 우시놀라 네카토르(*Uncinula necator*),
- 곡물 및 사탕수수에서의 우스틸라고(*Ustilago*)종, 및
- 사과 및 배에서의 벤투리아(*Venturia*)종 (Scab).

화합물 I은 재료(예를 들면, 목재, 종이, 페인트 분산액, 섬유 또는 티슈)의 보호 및 저장된 제품의 보호에서의 파에실로미세스 바리오티(*Paecilomyces variotii*)같은 유해 진균 방제에 또한 적절하다.

화합물 I은 살진균 유효량의 활성 화합물로 진균 또는 진균 발생으로부터 보호되는 식물, 종자, 재료 또는 토양을 처리하여 이용될 수 있다. 시용은 진균에 의해 재료, 식물 또는 종자가 감염되기 전 또는 후에 실시될 수 있다.

살진균성 조성물은 일반적으로 0.1 내지 95%, 바람직하게는 0.5 내지 90중량%의 활성 화합물을 포함한다.

작물 보호 용도로는, 시용율은 원하는 효과의 종류에 따라 다르나, ha 당 활성화합물 0.01 내지 2.0 kg이다.

종자의 처리는 종자 킬로그램당 일반적으로 0.001 내지 0.1 g, 바람직하게는 0.01 내지 0.05 g의 활성화합물량을 요구한다.

재료 또는 저장 제품의 보호에 사용하기 위하여, 활성 화합물 시용률은 시용 범위 및 목적하는 효과의 종류에 따른다. 재료의 보호에서 통상적인 시용률은 예를 들면, 처리되는 재료 입방 미터 당 활성 화합물 0.001 g 내지 2 kg, 바람직하게는 0.005 g 내지 1 kg이다.

화합물 I은 통상적인 제제, 예를 들면 용액, 에멀전, 현탁액, 더스트(dust), 산제, 페이스트 및 과립제로 전환될 수 있다. 시용 형태는 특정 의도하는 용도에 의존하고, 모든 경우 이는 본 발명에 따른 화합물의 미세하고 균일한 분포를 보장하여야 한다.

제제는 공지된 방법, 예를 들면 활성 화합물을 용매 및(또는) 담체로 희석하고, 요망되는 경우 유화제 및 분산제를 사용하는 것에 의해 제조되고, 물이 희석제로 사용된다면 다른 유기 용매를 보조 용매로 사용하는 것이 가능하다. 상기 목적에 적합한 보조제는 주로 용매, 예를 들면 방향족(예: 크실렌), 염소화 방향족(예: 클로로벤젠), 파라핀(예: 석유 분획), 알콜(예: 메탄올, 부탄올), 케톤(예: 시클로헥사논), 아민(예: 에탄올아민, 디메틸포름아미드) 및 물; 담체 예를 들면, 토양 천연 미네랄(예: 카올린, 점토, 활석, 초크) 및 토양 합성 미네랄(예: 고분산 실리카, 실리케이트); 유화제, 예를 들면 비이온성 및 음이온성 유화제(예: 폴리옥시에틸렌 지방 알콜 에테르, 알킬술포네이트 및 아릴술포네이트), 및 분산제, 예를 들면 리그노술파이트 페액 및 메틸셀룰로스이다.

적합한 계면활성제는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 암모늄염인 리그노술포산, 나프탈렌술포산, 페놀술포산, 및 디부틸나프탈렌술포산, 알킬아릴술포네이트, 알킬 술페이트, 알킬술포네이트, 지방 알콜 술페이트 및 지방산 및 이의 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염, 염인 황화된 지방 알콜 글리콜 에테르, 황화 나프탈렌 및 나프탈렌 유도체의 포름알데히드와의 축합 생성물, 나프탈렌 또는 나프탈렌 술포산의 페놀 및 포름알데히드와의 축합 생성물, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀 에테르, 에톡실화 이소옥틸페놀, 옥틸페놀 및 노닐페놀, 알킬페놀 폴리글리콜 에테르, 트리부틸페닐 폴리글리콜 에테르, 알킬아릴 폴리메테르 알콜, 이소트리데실 알콜, 지방 알콜 에틸렌 옥사이드 축합물, 에톡실화 피마자유, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 에톡실화 폴리옥시프로필렌, 라우릴 알콜 폴리글리콜 에테르 아세탈, 소르비톨 에스테르, 리그노술파이트 페액 및 메틸셀룰로스이다.

직접 분무가능한 용액, 에멀전, 페이스트 또는 오일 분산액을 제조하기에 적합한 것은 중간 내지 높은 비등점을 갖는 석유, 예를 들면 케로센 또는 디젤 연료, 나아가 석탄-타르 오일 및 식물 또는 동물기원 오일, 지방족, 시클릭 및 방향족 탄화수소, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 파라핀, 테트라히드로나프탈렌, 알킬화 나프탈렌 또는 이의 유도체, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 클로로포름, 탄소 테트라클로라이드, 시클로헥사놀, 시클로헥사논, 클로로벤젠 또는

이소포론, 또는 강한 극성 용매, 예를 들면, 디메틸포름아미드, 디메틸 술폭사이드, N-메틸피롤리돈 또는 물이다.

산제, 살포용 조성물 및 더스트는 활성 화합물을 고체 담체와 혼합 또는 함께 연마하는 것에 의해 제조될 수 있다.

과립제, 예를 들면 코팅 과립제, 함침 과립제 및 균일 과립제는 활성 화합물을 고체 담체에 결합시키는 것에 의해 제조될 수 있다. 고체 담체는 예를 들면, 미네랄 토양, 예를 들면, 실리카겔, 실리카이트, 활석, 카올린, 아타클레이, 석회암, 라임, 초크, 볼, 로스, 점토, 돌로마이트, 규조토, 칼슘 술페이트, 마그네슘 술페이트, 마그네슘 옥사이드, 토양 합성 물질, 비료, 예를 들면, 암모늄 술페이트, 암모늄 포스페이트, 암모늄 니트레이트 또는 우레아, 및 식물 기원의 생성물, 예를 들면, 시리얼 가루, 나무 껍질 가루, 목재 가루 및 땅콩껍질 가루, 셀룰로스 분말 및 다른 고체 담체가 있다.

제제는 일반적으로 0.01 내지 95 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 90 중량%의 활성 화합물을 포함한다. 활성 화합물은 90% 내지 100%, 바람직하게는 95% 내지 100%의 순도로 이용된다 (NMR 스펙트럼에 따름).

제제의 예는 다음과 같다:

I. 본 발명에 따른 화합물 5 중량부를 미분 카올린 95 중량부와 완전히 혼합한다. 이로써 5 중량%의 활성 화합물을 포함하는 더스트를 얻는다.

II. 본 발명에 따른 화합물 30 중량부를 92 중량부의 미세가루의 실리카겔 및 8 중량부의 액상 파라핀(실리카겔의 표면 상에 분무되어 있음)과 완전히 혼합한다. 이로써 양호한 접착 성질을 갖는 활성 화합물 제제를 얻는다 (활성 화합물 함량: 23 중량%).

III. 본 발명에 따른 화합물 10 중량부를 크실렌 90 중량부, 8 내지 10 mol의 에틸렌 옥사이드의 1 mol의 올레산 N-모노에탄올아민에의 첨가 생성물 6 중량부, 도데실벤젠술포산의 칼슘염 2 중량부 및 40 mol의 에틸렌 옥사이드의 1 mol의 피마자유의 첨가 생성물 2 중량부를 포함하는 혼합물에 용해한다 (활성 화합물 함량: 9 중량%).

IV. 본 발명에 따른 화합물 20 중량부를 시클로헥사논 60 중량부, 이소부탄올 30 중량부, 7 mol의 에틸렌 옥사이드의 1 mol의 이소옥틸페놀에의 첨가 생성물 5 중량부 및 40 mol의 에틸렌 옥사이드의 1 mol의 피마자유의 첨가 생성물 5 중량부를 포함하는 혼합물에 용해한다 (활성 화합물 함량: 16 중량%).

V. 본 발명에 따른 화합물 80 중량부를 디이소부틸나프탈렌- α -술포산의 나트륨염 3 중량부, 술파이트 페액으로부터의 리그노술포산의 나트륨염 10 중량부 및 미세가루의 실리카겔 7 중량부와 잘 혼합하고 햄머 밀(hammer mill)에서 분쇄한다 (활성 화합물 함량: 80 중량%).

VI. 본 발명에 따른 화합물 90 중량부를 N-메틸- α -피롤리돈 10 중량부와 혼합하여 매우 작은 드롭제(drops)에 사용하기 적합한 용액을 얻는다 (활성 화합물 함량: 90 중량%).

VII. 본 발명에 따른 화합물 20 중량부를 시클로헥사논 40 중량부, 이소부탄올 30 중량부, 7 mol의 에틸렌 옥사이드의 1 mol의 이소옥틸페놀에의 첨가 생성물 20 중량부 및 40 mol의 에틸렌 옥사이드의 1 mol의 피마자유의 첨가 생성물 10 중량부를 포함하는 혼합물에 용해한다. 용액을 100000 중량부의 물에 붓고, 이에 미세하게 분산시켜서 0.02 중량%의 활성 화합물을 포함하는 수성 분산액을 얻는다.

VIII. 본 발명에 따른 화합물 20 중량부를 디이소부틸나프탈렌- α -술포산의 나트륨염 3 중량부, 술파이트 페액으로부터의 리그노술포산의 나트륨염 17 중량부 및 미세가루의 실리카겔 60 중량부와 잘 혼합하고, 햄머 밀에서 분쇄한다. 혼합물을 20000 중량부의 물에 미세하게 분산시켜서 0.1 중량%의 활성 화합물을 포함하는 분무 액체 조성물을 얻는다.

활성 화합물은 이와 같이 제제 형태 또는 이로부터 제조된 시용 형태, 예를 들면 직접 분무가능한 용액, 산제, 현탁액 또는 분산액, 에멀전, 오일 분산액, 페이스트, 더스트, 살포용 조성물 또는 과립의 형태로 분무, 아토마이징(atomizing), 더스팅, 살포 또는 살수(watering)에 의해 시용될 수 있다. 시용 형태는 전적으로 의도하는 용도에 의존하고, 모든 경우 이들은 본 발명에 따른 활성 화합물의 매우 미세한 분산을 보장하여야 한다.

수성 사용 형태는 에멀전 농축액, 페이스트 또는 습윤가능한 산제 (분무 산제, 오일 분산액)으로부터 물의 첨가에 의해 제조될 수 있다. 에멀전, 페이스트 또는 오일 분산액을 제조하기 위하여, 성분들은 습윤제, 점증화제, 분산화제 또는 유화제에 의하여 오일 또는 용매중에 용해되거나 물 중에 그대로 균일화될 수 있다. 그러나, 활성 화합물, 습윤제, 점증화제, 분산화제 또는 유화제 및 가능하게는 물로 희석하기 적합한 용매 또는 오일을 포함하는 농축액 또한 제조될 수 있다.

용시 제제(ready-to-use preparation) 중의 활성 화합물 농축액은 상대적으로 넓은 범위로 다양할 수 있다. 일반적으로, 이는 0.0001 내지 10%, 바람직하게는 0.01 내지 1%이다.

초저부피법(ultra low volume process; ULV)로 높은 성공도로 활성 화합물을 사용하는 것 또한 가능하고, 95 중량 % 초과 활성 화합물, 또는 나아가 첨가제 없이 활성 화합물을 포함하는 제제를 사용하는 것이 가능하다.

다양한 유형의 오일, 살충제, 살진균제, 다른 살해충제 및 살균제가 요망되는 경우 사용 직전일지라도 활성 화합물에 첨가될 수 있다(탱크 혼합). 이들 활성성분은 본 발명에 따른 조성물에 1:10 내지 10:1의 중량비로 첨가될 수 있다.

살진균제로 사용하기 위한 형태인 본 발명에 따른 조성물은 또한 다른 활성 화합물, 예를 들면 살충제, 살균제, 성장 조절제, 살진균제 또는 다른 비료와 조합하여 존재할 수 있다. 많은 경우, 다른 살진균제와 함께 사용되는 살진균제 형태로 화합물 I 또는 이를 포함하는 조성물의 혼합으로 더 넓은 살진균 활성 스펙트럼을 얻는다.

본 발명에 따른 화합물과 병용하여 사용될 수 있는 하기 목록의 살진균제가 가능한 조합물을 예시하지만, 어떠한 한 정도 가하는 것을 의도하지 않는다:

° 황, 디티오카르바메이트 및 이들의 유도체, 예를 들면 철(III) 디메틸디티오카르바메이트, 아연 디메틸디티오카르바메이트, 아연 에틸렌비스디티오카르바메이트, 망간 에틸렌비스디티오카르바메이트, 망간 아연 에틸렌디아민비스디티오카르바메이트, 테트라메틸티우람 디설피드, 아연 (N,N'-에틸렌비스디티오카르바메이트)의 암모니아 복합체, 아연 (N,N'-프로필렌비스디티오카르바메이트)의 암모니아 복합체, 아연 (N,N'-프로필렌비스디티오카르바메이트), N, N'-폴리프로필렌비스(티오카르바모일)디설피드;

° 니트로 유도체, 예를 들면 디니트로-(1-메틸헵틸)페닐 크로토네이트, 2-sec-부틸-4,6-디니트로페닐-3,3-디메틸 아크릴레이트, 2-sec-부틸-4,6-디니트로페닐이소프로필 카르보네이트, 디이소프로필 5-니트로이소프탈레이트;

° 헤테로시클릭 성분, 예를 들면 2-헵타데실-2-이미다졸린 아세테이트, 2-클로로-N-(4'-클로로비페닐-2-일)니코틴아미드 2,4-디클로로-6-(o-클로로아닐리노)-s-트리아진, O,O-디에틸 프탈아미도포스포노티오에이트, 5-아미노-1-[비스(디메틸아미노)포스피닐]-3-페닐-1,2,4-트리아졸, 2,3-디시아노-1,4-디티오안트라퀴논, 2-티오-1,3-디티올로[4,5-b]퀴놀살린, 메틸 1-(부틸카르바모일)-2-벤즈이미다졸카르바메이트, 2-(메톡시카르보닐아미노)벤즈이미다졸, 2-(푸릴)벤즈이미다졸, 2-(티아졸릴)벤즈이미다졸, N-(1,1,2,2-테트라클로로에틸티오)테트라히드로프탈아미드, N-(트리클로로메틸티오)테트라히드로프탈아미드 또는 N-(트리클로로메틸티오)프탈아미드, N-디클로로플루오로메틸티오-N',N'-디메틸-N-페닐술파미드, 5-에톡시-3-트리클로로메틸-1,2,3-티아디아졸, 2-티오시아나토메틸티오벤조티아졸, 1,4-디클로로-2,5-디메톡시벤젠, 4-(2-클로로페닐히드라조노)-3-메틸-5-이속사졸론, 2-티오피리딘 1-옥사이드, 8-히드록시퀴놀린 또는 이의 구리 염, 2,3-디히드로-5-카르복시아닐리도-6-메틸-1,4-옥사티인, 2,3-디히드로-5-카르복시아닐리도-6-메틸-1,4-옥사티인 4,4-디옥사이드, 2-메틸-5,6-디히드로-4H-피란-3-카르복시아닐리드, 2-메틸푸란-3-카르복시아닐리드, 2,5-디메틸푸란-3-카르복시아닐리드, 2,4,5-트리메틸푸란-3-카르복시아닐리드, N-시클로헥실-2,5-디메틸푸란-3-카르복시아미드, N-시클로헥실-N-메톡시-2,5-디메틸푸란-3-카르복시아미드, 2-메틸벤즈아닐리드, 2-요오도벤즈아닐리드, N-포르밀-N-모르폴린 2,2,2-트리클로로에틸 아세탈, 피페라진-1,4-디일비스-1-(2,2,2-트리클로로에틸)포름아미드, 1-(3,4-디클로로아닐리노)-1-포르밀아미노-2,2,2-트리클로로에탄, 2,6-디메틸-N-트리데실모르폴린 또는 이의 염, 2,6-디메틸-N-시클로도데실모르폴린 또는 이의 염, N-[3-(p-(tert-부틸)페닐)-2-메틸프로필]-시스-2,6-디메틸-모르폴린, N-[3-(p-(tert-부틸)페닐)-2-메틸-프로필]피페리딘, 1-[2-(2,4-디클로로페닐)-4-에틸-1,3-디옥솔란-2-일-에틸]-1H-1,2,4-트리아졸, 1-[2-(2,4-디클로로페닐)-4-(n-프로필)-1,3-디옥솔란-2-일-에틸]-1H-1,2,4-트리아졸, N-(n-프로필)-N-(2,4,6-트리클로로페녹시에틸)-N'-이미다졸일우레아, 1-(4-클로로페녹시)-3,3-디메틸-1-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-2-부탄올, 1-(4-클로로페녹시)-3,3-디메틸-1-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-2-부탄올, (2RS, 3RS)-1-[3-(2-클로로페닐)-2-(4-플루오로페닐)옥시란-2-일메틸]-1H-1,2,4-트리아졸, α-(2-클로로페닐)-α-(4-클로로페닐)-5-피리미딘메탄올, 5-부틸-2-디메틸아미노-4-히드록시-6-메틸피리미딘, 비스(p-클로로페닐)-3-피리미딘메탄올, 1,2-비스(3-에톡시카르보닐-2-티오우레이도)벤젠 또는 1,2-비스-(3-메톡시카르보닐-2-티오우레이도)벤젠;

° 스트로빌루린, 예를 들면 메틸-E-메톡시이미노-[α-(o-톨릴옥시)-o-톨릴]아세테이트, 메틸 E-2-{2-[6-(2-시아노페녹시)-피리미딘-4-일옥시]페닐}-3-메톡시아크릴레이트, 메틸-E-메톡시이미노-[α-(2-페녹시페닐)]아세트아미드, 메틸-E-메톡시이미노[α-(2,5-디메틸페녹시)-o-톨릴]아세트아미드, 메틸 E-2-{2-[2-트리플루오로메틸피리드-6-일]옥시메틸]페닐}-3-메톡시아크릴레이트, 메틸 (E,E)-메톡시이미노{2-[1-(3-트리플루오로메틸페닐)에틸리덴아미노옥시메틸]페닐}아세테이트 또는 메틸 N-(2-{[1-(4-클로로페닐)-1H-피라졸-3-일]옥시메틸]페닐)-N-메톡시카르바메이트;

° 아닐리노피리미딘, 예를 들면 N-(4,6-디메틸피리미딘-2-일)아닐린, N-[4-메틸-6-(1-프로피닐)피리미딘-2-일]아닐린 또는 N-[4-메틸-6-시클로프로필피리미딘-2-일]아닐린;

- ° 페닐피롤, 예를 들면 4-(2,2-디플루오로-1,3-벤조디옥솔-4-일)피롤-3-카르보니트릴;
- ° 신남아미드, 예를 들면 3-(4-클로로페닐)-3-(3,4-디메톡시페닐)아크릴로일모르폴린 또는 3-(4-플루오로페닐)-3-(3,4-디메톡시페닐)아크릴로일모르폴린;
- ° 및 다양한 살진균제, 예를 들면 도데실구아니딘 아세테이트, 1-(3-브로모-6-메톡시-2-메틸페닐)-1-(2,3,4-트리메톡시-6-메틸페닐)메타논, 3-[3-(3,5-디메틸-2-옥시시클로헥실)-2-히드록시에틸]글루타르이미드, 헥사클로로벤젠, 메틸 N-(2,6-디메틸페닐)-N-(2-푸로일)-DL-알라니네이트, N-(2,6-디메틸페닐)-N-(2'-메톡시아세틸)-DL-알라닌 메틸 에스테르, N-(2,6-디메틸페닐)-N-클로로아세틸-D,L-2-아미노부티로락톤, N-(2,6-디메틸페닐)-N-(페닐아세틸)-DL-알라닌 메틸 에스테르, 5-메틸-5-비닐-3-(3,5-디클로로페닐)-2,4-디옥소-1,3-옥사졸리딘, 3-(3,5-디클로로페닐)-5-메틸-5-메톡시메틸-1,3-옥사졸리딘-2,4-디온, 3-(3,5-디클로로-페닐)-1-이소프로필 카르바모일히단토인, N-(3,5-디클로로-페닐)-1,2-디메틸시클로프로판-1,2-디카르복시미드, 2-시아노-[N-(에틸아미노카르보닐)-2-메톡시이미노]아세트아미드, 1-[2-(2,4-디클로로페닐)펜틸]-1H-1,2,4-트리아졸, 2,4-디플루오로- α -(1H-1,2,4-트리아졸릴-1-메틸)벤즈히드릴 알콜, N-(3-클로로-2,6-디니트로-4-트리플루오로메틸페닐)-5-트리플루오로-메틸-3-클로로-2-아미노피리딘, 1-((비스-(4-플루오로페닐)메틸실릴)메틸)-1H-1,2,4-트리아졸, 5-클로로-2-시아노-4-(p-톨릴)이미다졸-1-술폰산 디메틸아미드 또는 3,5-디클로로-N-(3-클로로-1-에틸-1-메틸-2-옥소프로필)-4-메틸벤즈아미드.

<합성 실시예>

하기 합성 실시예에 나타난 방법을 사용하여 출발 물질의 적절한 개질에 의해 추가 화합물 I을 얻었다. 상기 방법으로 얻은 화합물은 하기 표에 물리적 데이터와 함께 열거하였다.

실시예 1: 디에틸 4-시아노페닐말로네이트의 제조

디에틸 말로네이트 (0.49 mol)을 약 60°C에서 2 시간에 걸쳐서 140 ml의 1,4-디옥산 중의 나트륨 히드라이드 (0.51 mol)의 현탁액에 첨가하였다. 추가 10 분 동안 교반한 후, 0.05 mol의 CuBr를 첨가하였다. 15 분 후, 10 ml의 디옥산 중의 0.25 mol의 4-시아노브로모벤젠을 첨가하였다. 반응 혼합물을 100°C에서 약 14 시간 동안 유지하고, 이어서 약 15°C에서 35 ml의 12N 염산을 서서히 첨가하였다. 침전물을 여과하고, 여액을 디에틸 에테르로 추출하였다. 상 분리 후, 유기상을 건조하고, 이어서 용매를 제거하였다. 32 g의 표제 화합물이 잔류하였다.

실시예 2: 5,7-디히드록시-6-(4-시아노페닐)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘의 제조

14 g의 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 0.17 mol의 실시예 1로부터 얻은 에스테르 및 50 ml의 트리부틸아민의 혼합물 (50 ml)을 180°C에서 약 6 시간 동안 교반하였다. 200 ml의 물 중의 21 g의 NaOH의 용액을 약 70°C에서 첨가하고, 혼합물을 추가 30 분 동안 교반하였다. 유기상을 분리하고, 수상을 디에틸 에테르로 추출하였다. 진한 염산으로 산성화 후 수상으로부터 생성물이 침전하였다. 28 g의 표제 화합물을 여과에 의해 얻었다.

실시예 3: 5,7-디클로로-6-(4-시아노페닐)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘의 제조

실시예 2로부터 얻은 트리아졸로피리미딘 25 g 및 50 ml의 POCl₃의 혼합물을 8 시간 동안 환류하고, POCl₃를 증류하였다. 잔류물을 CH₂Cl₂-물 혼합물에 첨가하고, 유기상을 분리하였으며, 세척하고, 건조하고, 이어서 용매를 제거하였다. 23 g의 표제 화합물을 얻었다.

실시예 4: 5-클로로-6-(4-시아노페닐)-7-이소프로필아미노-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘의 제조 [I-1]

10 ml의 디클로로메탄 중의 1.5 mmol의 트리에틸아민 및 1.5 mmol의 이소프로필아민의 용액을 교반하면서 20 ml의 디클로로메탄 중의 실시예 3의 생성물 1.5 mmol의 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 20 내지 25°C에서 약 16 시간 동안 교반하고, 이어서 묽은 염산으로 세척하였다. 유기상을 분리하고, 건조하고, 용매를 제거하였다. 실리카겔 상에서 크로마토그래피 후, 190°C의 융점을 갖는 330 mg의 표제 화합물을 얻었다.

실시예 5: 5,7-디히드록시-6-(2,6-디플루오로-4-티오메틸페닐)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘의 제조

3-아미노-1,2,4-트리아졸 14 g, 디에틸 (2,6-디플루오로-4-(티오메틸)페닐)말로네이트 0.17 mmol 및 트리부틸아민 50 ml의 혼합물을 180°C에서 약 6 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 70°C로 냉각한 후, 용액을 200 ml의 물 중의 21 g의 NaOH로 처리하고, 추가 30 분 동안 교반하였다. 유기상을 분리하고 수상을 디에틸 에테르로 추출한 후, 표제 화합물을 진한 HCl 용액으로 산성화하여 수상으로부터 침전시켰다. 37 g을 단리하였다.

실시예 6: 5,7-디클로로-6-(2,6-디플루오로-4-(티오메틸)페닐)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘의 제조

5,7-디히드록시-6-(2,6-디플루오로-4-(티오메틸)페닐)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘 30 g (실시예 5) 및 50 ml의 POCl_3 를 약 8 시간 동안 환류하고, 일부 POCl_3 를 공정 중 증류하였다. 잔류물을 CH_2Cl_2 /물 혼합물에 첨가하였다. 유기상을 분리하고, 건조시키고, 용매를 제거하였다. 138°C의 융점을 갖는 21 g의 표제 화합물이 잔류하였다.

실시예 7: 5-클로로-6-(2,6-디플루오로-4-(티오메틸)페닐)-7-(1,1,1-트리플루오로프로프-2-일)아미노-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘의 제조 [I-6]

20 ml의 디클로로메탄 중의 6 mmol의 5,7-디클로로-6-(2,6-디플루오로-4-(티오메틸)페닐)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘 (실시예 6)의 용액을 40 ml의 디클로로메탄 중의 6 mmol의 1,1,1-트리플루오로-2-아미노프로판 및 6 mmol의 트리에틸아민의 용액으로 교반하면서 처리하였다. 용액을 20-25°C에서 약 16 시간 동안 교반하고, 이어서 묽은 HCl 용액으로 세척하였다. 유기상을 분리하고, 건조하였으며, 용매를 제거하였다. 실리카겔 상에서 크로마토그래피 후, 174°C의 융점을 갖는 1.2 g의 표제 화합물을 잔류물로부터 얻었다.

실시예 8: 5-클로로-6-(2,6-디플루오로-4-(메틸술폰)페닐)-7-(1,1,1-트리플루오로프로프-2-일)아미노-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘 (8a) 및 5-클로로-6-(2,6-디플루오로-4-(메틸술폰)페닐)-7-(1,1,1-트리플루오로프로프-2-일)아미노-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘 (8b)의 제조

20 ml의 디클로로메탄 중의 3 mmol의 5-클로로-6-(2,6-디플루오로-4-(티오메틸)페닐)-7-(1,1,1-트리플루오로프로프-2-일)아미노-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘 (실시예 7)의 용액을 0.13 g의 암모늄 몰리브데이트 및 0.22 ml의 98% 포름산으로 처리하였다. 9 mmol의 H_2O_2 를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 20-25°C에서 24 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 물에 첨가하고, 유기상을 분리하고, 10% NaHSO_3 용액으로 세척하고, 건조하고, 용매를 제거하였다. 실리카겔 상에서 크로마토그래피 후, 211°C의 융점을 갖는 0.28 g의 술폰 (8a) 및 264°C의 융점을 갖는 0.39 g의 술폰시드 (8b)를 얻었다.

실시예 9: 5-시아노-6-(2,6-디플루오로-4-시아노페닐)-7-(4-메틸피페리딘-1-일)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘의 제조

750 ml의 디메틸포름아미드 (DMF) 중의 0.1 mol의 5-클로로-6-(2,6-디플루오로-4-시아노페닐)-7-(4-메틸피페리딘-1-일)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘 (No. I-5) 및 0.25 mol의 테트라에틸암모늄 시아나이드의 혼합물을 20-25°C에서 16 시간 동안 교반하였다. 물 및 메틸 tert-부틸 에테르 (MTBE)의 첨가 후, 유기상을 분리하고, 물로 세척하였으며, 건조하고, 용매를 제거하였다. 실리카겔 상에서 크로마토그래피 후, 6.33 g의 표제 화합물을 잔류물로부터 얻었다.

$^1\text{H NMR}$: 8.55 (s), 7.45 (d), 3.80 (d), 2.95 (t), 1.70 (m), 1.65 (m), 1.40 (m), 0.98 (d).

실시예 10: 5-메톡시-6-(2,6-디플루오로-4-시아노페닐)-7-(4-메틸피페리딘-1-일)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘의 제조

400 ml의 무수 메탄올 중의 65 mmol의 화합물 I-5의 용액을, 20-25°C에서 71.5 mmol의 30% 나트륨 메톡시드 용액의 첨가 후, 이 온도에서 약 16 시간 동안 교반하였다. 메탄올을 증류하고, 잔류물을 디클로로메탄 중에 취하고, 이어서 물로 세척하였으며, 건조 후 용매를 제거하였다. 실리카겔 상에서 크로마토그래피 후, 3.68 g의 표제 화합물을 잔류물로부터 얻었다.

$^1\text{H NMR}$: 8.75 (s), 7.35 (d), 3.95 (s), 3.65 (d), 2.70 (t), 1.65 (m), 1.55 (m), 1.45 (m), 0.95 (d).

실시예 11: 5-메틸-6-(2,6-디플루오로-4-시아노페닐)-7-(4-메틸피페리딘-1-일)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘의 제조

50 ml의 아세트니트릴 중의 20 ml의 디에틸 말로네이트 및 0.27 g (5.65 mmol)의 NaH (미네랄 오일 중 50% 분산액)의 혼합물을 20-25°C에서 약 2 시간 동안 교반하였다. 4.71 mmol의 화합물 I-5를 이 혼합물에 첨가하고, 이어서 혼합물을 약 60°C로 가열하였으며, 이 온도에서 20 시간 동안 교반하였다. 50 ml의 수성 NH_4Cl 용액의 첨가 후, 묽은 HCl로 산성화를 수행하였다. MTBE로 추출한 후, 합친 유기상을 건조하고 증발시켰다. 잔류물을 실리카겔 상에서 크로마토그래피하였다. 순수한 생성물을 진한 HCl 중에 취하고 80°C에서 24 시간 동안 보관하였다. 반응 혼합물을 냉각한 후, 수성 NaOH 용액을 첨가하여 pH를 5로 조정하고, 이어서 혼합물을 MTBE로 추출하였다. 건조 후, 합친 유기상에서 용매를 제거하였다. 실리카겔 상에서 크로마토그래피 후, 0.78 g의 표제 화합물을 잔류물로부터 얻었다.

¹ H NMR: 8.75 (s), 7.35 (d), 3.65 (d), 2.70 (t), 2.43 (s), 1.65 (m), 1.55 (m), 1.45 (m), 0.95 (d).

실시예 12: 5-클로로-6-(2,6-디플루오로-4-카르복스알데히드페닐)-7-(4-메틸피페리딘-1-일)-[1,2,5]트리아졸로[1,5-a]피리미딘의 제조

20 ml의 디클로로메탄 중의 1.5 mmol의 화합물 I-5의 용액을 0°C에서 디클로로메탄 중의 1.65 mmol의 디이소부틸알루미늄 히드라이드 (DIBALH)의 1M 용액으로 처리하고, 20-25°C에서 2 시간 동안 교반하였다. 이 혼합물을 포화 NH₄Cl 용액 및 10% HCl 용액으로 처리하고, 유기상을 분리하였으며 물로 세척하였다. 건조 후, 용매를 제거하고, 실리카겔 상에서 크로마토그래피 후, 0.36 g의 표제 화합물을 잔류물로부터 얻었다.

¹ H NMR: 10.05 (s), 8.40 (s), 7.60 (d), 3.70 (d), 2.85 (t), 1.65 (m), 1.55 (m), 1.40 (m), 0.95 (d).

실시예 13: 5-클로로-6-(2,6-디플루오로-4-아세틸페닐)-7-(4-메틸피페리딘-1-일)-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리미딘의 제조

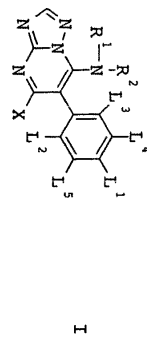
20 ml의 테트라히드로푸란 (THF) 중의 1.5 mmol의 화합물 I-5의 용액을 20-25°C에서 1.65 mmol의 CuBr 및 THF 중의 1.65 mmol의 메틸마그네슘 클로라이드 3M 용액으로 처리하고, 혼합물을 약 30 분 동안 교반하였다. 이 혼합물을 포화 NH₄Cl 용액 및 10% HCl 용액으로 처리하고, 유기상을 분리하고 물로 세척하였다. 건조 후, 용매를 제거하고, 실리카겔 상에서 크로마토그래피 후, 0.22 g의 표제 화합물을 잔류물로부터 얻었다.

¹ H NMR: 8.40 (s), 7.65 (d), 3.70 (d), 2.80 (t), 2.70 (s), 1.70 (m), 1.55 (m), 1.40 (m), 0.98 (d).

[표 1]

번호	R ¹	R ²	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵	X	물리적 데이터 (M.P., [°C])
I-1	CH(CH ₃) ₂	H	CN	H	H	H	H	Cl	190
I-2	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		COOCH ₃	F	F	H	H	Cl	8.7(s), 7.8(d), 3.9(s), 3.7(d), 2.8(t), 1.6(m), 1.2(m), 0.9(d)
I-3	시클로헥틸	H	CN	H	H	H	H	Cl	207
I-4	CH(CH ₃)C(CH ₃) ₃	H	CN	H	H	H	H	Cl	130
I-5	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CN	F	F	H	H	Cl	8.4(s), 7.4(d), 3.7(d), 2.8(t), 1.7(m), 1.4(m), 0.9(d)
I-6	CH(CH ₃)-CF ₃	H	SCH ₃	F	F	H	H	Cl	174
I-7	CH(CH ₃)-CF ₃	H	SCH ₃	F	H	F	H	Cl	164
I-8	CH ₂ CF ₃	H	SCH ₃	F	H	F	H	Cl	161

키랄 R¹의 경우에, 페닐기의 방해된 회전으로 인하여, 2개의 부분입체 이성질체 A) 및 B)가 존재할 수 있고, 이들은 물리적 성질이 상이할 수 있다.



<유해 진균에 대한 활성의 실시예>

화학식 I의 화합물의 살진균 활성을 하기 실험에 의하여 증명하였다.

활성 화합물을 개별적으로 또는 함께 70 중량%의 시클로헥사논, 20 중량%의 네카닐(Nekanil, 등록상표) LN (루텐솔 (Lutensol, 등록상표) AP6, 유화 및 분산 작용을 갖는 에톡실화 알킬페놀 기재의 습윤제) 및 10 중량%의 웨톨(Wetto I, 등록상표) EM (에톡실화 피마자유 기재의 비이온성 유화제)의 혼합물 중 10% 에멀전으로 제제화하고 물로 원하는 농도로 적절하게 희석하였다.

용도 실시예 1 - 알테르나리아 솔라니(*Alternaria solani*)에 의한 토마토의 잎 마름병에 대한 활성

변종 '그로스 플레이쉬토마테 세인트 피에르'(Grosse Fleischtomate St. Pierre)의 준목 잎에 10%의 활성 화합물, 8 5%의 시클로헥사논 및 5%의 유화제로 이루어진 원액으로부터 제조된 수성 현탁액을 런오프(runoff)점에 분무하였다 . 다음 날, 잎을 0.17 x 10⁶ 포자/ml의 밀도를 갖는 2% 바이옴트 용액 중 알테르나리아 솔라니의 수성 정포자(zoo spore) 현탁액으로 감염시켰다. 이어서, 식물을 20-22°C에서 수증기 포화된 챔버 중에 거치시켰다. 5일 후, 비처리하였으나 감염된 대조 식물 상에 마름병이 감염이 백분율로 시각적으로 측정될 수 있을 정도로 발전되었다.

상기 시험에서, 63 ppm의 표 I의 활성 화합물 I-2로 처리한 식물은 감염을 나타내지 않은 반면, 비처리 식물은 90%

감염되었다.

용도 실시예 2 - 피레노포라 테레스(*Pyrenophora teres*)에 의한 보리의 네트 반점(blotch)에 대한 활성

포트에서 성장시킨 변종 '이그리(Igri)'의 보리 묘목의 잎을 10%의 활성 화합물, 85%의 시클로헥사논 및 5%의 유화제로 이루어진 원액을 사용하여 제조한 활성 화합물의 수성 제제로 런오프점까지 분무하였다. 분무 24 시간 후 코팅을 건조시키고, 네트 반점 병원체인 피레노포라 테레스(*Pyrenophora [syn. Drechslera] teres*)의 수성 포자 현탁액으로 접종시켰다. 이어서, 시험 식물을 온실에서 20-24°C 및 95-100%의 상대 대기 습도하에 두었다. 6일 후, 발병 정도를 전체 잎 부분의 감염 백분율로 시각적으로 측정하였다.

상기 시험에서, 16 ppm의 표 I의 활성 화합물 1-2로 처리한 식물은 1% 감염을 나타낸 반면, 비처리 식물은 85% 감염되었다.

용도 실시예 3 - 알테르나리아 솔라니(*Alternaria solani*)에 의한 토마토의 잎 마름병에 대한 활성

2-4-엽 상태의 변종 '픽시(Pixie) II'의 준목에 5% 활성 화합물, 94%의 시클로헥사논 및 1%의 유화제 (트윈(Tween) 20(상품명))의 원액으로 제조한 하기 농도의 활성 화합물을 포함하는 수성 현탁액을 런오프 점까지 분무하였다. 잎을 건조한 후 (3 내지 5 시간), 이들을 0.15×10^3 포자/ml을 포함하는 알테르나리아 솔라니의 정포자의 수성 현탁액으로 감염시켰다. 이어서, 식물을 수증기로 포화된 챔버 중에서 22 내지 24°C의 온도에서 36 시간 동안 방치하고, 이어서 온실에서 95%의 상대 습도에서 21 내지 23°C의 온도에서 2 내지 3 일 동안 두었다. 잎 밑면에서의 감염의 발병 정도를 시각적으로 관찰하였다.

상기 시험에서, 1-6, 1-7 및 1-8 활성 화합물 200 ppm으로 처리한 식물은 7% 이상의 감염을 나타내지 않았으나, 비처리 식물은 100% 감염되었다.

용도 실시예 4 - 벼에서 리족토니아 솔라니(*Rhizoctonia solani*)에 대한 활성

2-엽 상태의 변종 'M-202'의 준목을 5%의 활성 화합물, 94%의 시클로헥사논 및 1%의 유화제 (트윈 20)의 원액으로 제조된 활성 화합물의 수성 제제로 런오프 점까지 분무하였다. 잎을 건조한 후 (3 내지 5 시간), 이들을 각각의 매 포트의 토양 표면 상에 피펫팅된 리족토니아 솔라니의 수성 균사체 현탁액 4 ml을 접종하였다. 이어서, 식물을 수증기로 포화된 챔버 중에서 22 내지 24°C의 온도에서 36 시간 및 이어서 온실에서 95%의 상대 습도에서 21 내지 23°C의 온도로 2 내지 3 일 동안 방치하였다. 잎 밑면 상의 감염의 발병 정도를 시각적으로 관찰하였다. 이어서, 시험 식물을 기상 챔버 중에서 18-28°C 및 고대기습도에서 4-5 일 동안 방치하였다. 잎 상의 감염의 발병 정도를 시각적으로 관찰하였다.

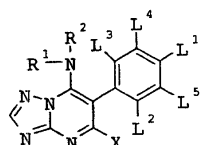
상기 시험에서, 1-6, 1-7 및 1-8의 활성 화합물 200 ppm으로 처리한 식물은 7% 이상의 감염을 나타내지 않았으나, 비처리 식물은 100 % 감염되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 I의 트리아졸로피리미딘.

<화학식 I>



I

여기서, 치환기는 이하에 정의된 바와 같다:

L¹ 은 시아노, S(=O)_n A¹ 또는 C(=O)A² 이고, 여기서

A¹ 은 수소, 히드록실, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-알킬아미노 또는 디(C₁-C₈-알킬)아미노이고,

A^2 는 C_1-C_8 -알콕시, C_1-C_6 -할로알킬 또는 A^1 에서 언급한 기 중 하나이고,

n 은 0, 1 또는 2이고,

L^2, L^3 은 수소 또는 할로겐이고,

L^4, L^5 는 수소, 할로겐 또는 C_1-C_4 -알킬이고,

X 는 할로겐, 시아노, C_1-C_4 -알킬, C_1-C_4 -할로알킬, C_1-C_4 -알콕시 또는 C_1-C_2 -할로알콕시이고,

R^1 은 C_1-C_8 -알킬, C_1-C_8 -할로알킬, C_3-C_6 -시클로알킬, C_3-C_6 -할로시클로알킬, C_2-C_8 -알케닐, C_4-C_{10} -알카디에닐, C_2-C_8 -할로알케닐, C_3-C_6 -시클로알케닐, C_2-C_8 -알키닐, C_2-C_8 -할로알키닐 또는 C_3-C_6 -시클로알키닐, 페닐, 나프틸, 또는 O, N 및 S로 이루어지는 군으로부터의 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하는 5- 또는 10-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로사이클이고,

R^2 는 수소 또는 R^1 에서 언급한 기 중 하나이고,

R^1 및 R^2 는 또한 이들이 결합된 질소 원자와 함께 5- 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고, 이 고리는 O, N 및 S로 이루어지는 군으로부터의 원자에 의해 중단될 수 있고(있거나) 할로겐, C_1-C_6 -알킬, C_1-C_6 -할로알킬 및 옥시- C_1-C_3 -알킬렌옥시로 이루어지는 군으로부터의 1 이상의 치환기를 수반할 수 있거나, 또는 여기서 N 및 인접하는 C 원자는 C_1-C_4 -알킬렌쇄를 통하여 연결될 수 있고,

여기서 R^1 및(또는) R^2 는 1 내지 4개의 동일 또는 상이한 하기 R^a 군으로 치환될 수 있고,

R^a 는 할로겐, 시아노, 니트로, 히드록실, C_1-C_6 -알킬, C_1-C_6 -할로알킬, C_1-C_6 -알킬카르보닐, C_3-C_6 -시클로알킬, C_1-C_6 -알콕시, C_1-C_6 -할로알콕시, C_1-C_6 -알콕시카르보닐, C_1-C_6 -알킬티오, C_1-C_6 -알킬아미노, 디(C_1-C_6 -알킬)아미노, C_2-C_6 -알케닐, C_2-C_6 -알케닐옥시, C_3-C_6 -알키닐 옥시, C_3-C_6 -시클로알킬, 페닐, 나프틸, 또는 O, N 및 S로 이루어지는 군으로부터의 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하는 5- 내지 10-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로사이클이고,

여기서 상기 지방족, 알리시클릭 또는 방향족 군은 이들 일부가 부분적으로 또는 완전히 할로겐화될 수 있거나 또는 1 내지 3개의 R^b 군 [R^b 는 할로겐, 시아노, 니트로, 히드록실, 메르kap토, 아미노, 카르복실, 아미노카르보닐, 아미노티오카르보닐, 알킬, 할로알킬, 알케닐, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 알콕시, 할로알콕시, 알킬티오, 알킬아미노, 디알킬아미노, 포르밀, 알킬카르보닐, 알킬술포닐, 알킬술포실, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시, 알킬아미노카르보닐, 디알킬아미노카르보닐, 알킬아미노티오카르보닐 또는 디알킬아미노티오카르보닐이고, 여기서 이들 라디칼 중의 알킬기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하고 이들 라디칼 중에 언급한 알케닐 또는 알키닐 기는 2 내지 8개의 탄소 원자를 포함함] 및(또는) 1 내지 3개의 라디칼 시클로알킬, 시클로알콕시, 헤테로시클릴, 또는 헤테로시클릴옥시 (여기서, 시클릭계는 3 내지 10개의 고리원을 포함함), 아릴, 아릴옥시, 아릴티오, 아릴- C_1-C_6 -알콕시, 아릴- C_1-C_6 -알킬, 헤테아릴, 헤테아릴옥시 또는 헤테아릴티오 (여기서, 아릴 라디칼은 바람직하게는 6 내지 10 개의 고리원을 포함하고, 헤테아릴 라디칼은 5 또는 6개의 고리원을 포함하고; 시클릭계는 부분적으로 또는 완전히 할로겐화될 수 있거나 또는 알킬 또는 할로알킬기에 의해 치환될 수 있음)을 수반할 수 있다.

청구항 2.

제1항에 있어서,

L^1 은 $S(=O)_n A^1$ 이고,

L^2 는 할로겐이고,

L^3, L^4 는 수소 또는 할로겐이며,

L^5 는 수소인 화학식 I의 화합물.

청구항 3.

제1항에 있어서, L^1 이 시아노 또는 $C(=O)A^2$ 인 화학식 I의 화합물.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, X가 할로겐인 화학식 I의 화합물.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

R^1 이 C_1-C_6 -알킬, C_1-C_8 -할로알킬, C_3-C_6 -시클로알킬, C_3-C_6 -할로시클로알킬, C_2-C_8 -알케닐, C_2-C_8 -할로알케닐, C_2-C_8 -알키닐이고,

R^2 가 수소 또는 C_1-C_4 -알킬이거나, 또는

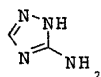
R^1 및 R^2 가 함께 이들이 결합된 질소 원자와 함께 할로겐, C_1-C_6 -알킬 및 C_1-C_6 -할로알킬로 이루어지는 군으로부터의 1 또는 2개의 치환기를 수반할 수 있는 포화 또는 불포화 5- 또는 6-원 고리를 형성할 수 있는

화학식 I의 화합물.

청구항 6.

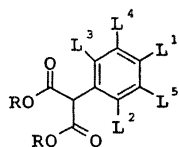
하기 화학식 II의 5-아미노트리아졸을 하기 화학식 III의 페닐말로네이트와 반응시켜 하기 화학식 IV의 디히드록시트리아졸로피리미딘을 얻고, 할로겐화하여 하기 화학식 V의 디할로겐 화합물을 얻고, 하기 화학식 VI의 아민과 반응시켜서 X가 할로겐인 화학식 I의 5-할로-7-아미노트리아졸로피리미딘을 얻고, X가 시아노, C_1-C_4 -알콕시 또는 C_1-C_2 -할로알콕시인 화학식 I의 화합물의 제조를 위하여 하기 화학식 VII의 화합물과 반응시키는 것에 의한, X가 할로겐, 시아노, C_1-C_4 -알콕시 또는 C_1-C_2 -할로알콕시인 제1항에 정의된 화학식 I의 화합물의 제조 방법.

<화학식 II>



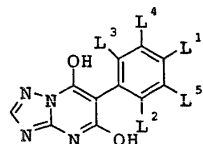
II

<화학식 III>



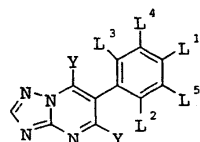
III

<화학식 IV>



IV

<화학식 V>



V

(식 중에서, Y는 할로겐, 특히 염소 또는 브롬임)

<화학식 VI>



VI

(식 중에서, R^1 및 R^2 는 제1항에 정의된 바와 같은 의미를 가짐)

<화학식 VII>

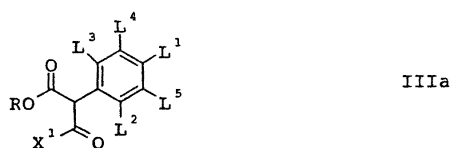
M - X'

(화학식 VII의 화합물은 도입되는 X' 기의 의미에 따라서 무기 시아니드, 알콕시드 또는 할로알콕시드이고, 식 중에서 M은 암모늄, 테트라알킬암모늄, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 양이온임)

청구항 7.

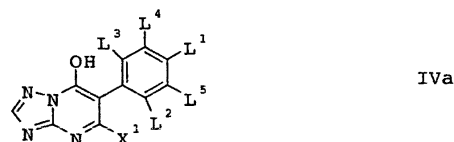
제6항에 정의된 화학식 II의 5-아미노트리아졸을 하기 화학식 IIIa의 디카르보닐 화합물과 반응시켜서 하기 화학식 I Va의 히드록시트리아졸로피리미딘을 얻고, 할로겐화하여 하기 화학식 V의 화합물을 얻고, 제6항에 정의된 화학식 V I의 아민과 반응시켜 X가 C₁ - C₄ -알킬인 화학식 I의 트리아졸로피리미딘을 얻는 것에 의한 X가 C₁ - C₄ -알킬인 제1항에 정의된 화학식 I의 화합물의 제조 방법.

<화학식 IIIa>

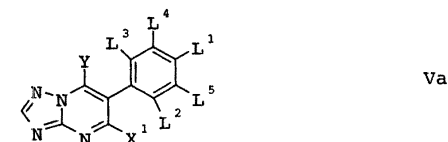


(식 중에서, R 및 X¹은 C₁ - C₄ -알킬임)

<화학식 IVa>



<화학식 V>



(식 중에서, Y는 할로겐, 특히 염소 또는 브롬임)

청구항 8.

제6항 또는 제7항에 정의된 바와 같은 화학식 III, IIIa, IV, IVa, V 및 Va의 화합물.

청구항 9.

고체 또는 액체 담체 및 제1항에 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물을 포함하는 유해 진균을 방제하기 적당한 조성물.

청구항 10.

진균, 또는 진균 발생에 대해 보호할 재료, 식물, 토양 또는 종자를 유효량의 제1항의 화학식 I의 화합물로 처리하는 것을 포함하는 유해 진균의 방제 방법.