

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C07D 487/04

(45) 공고일자 1999년08월02일

(11) 등록번호 10-0212941

(24) 등록일자 1999년05월12일

(21) 출원번호	10-1992-0004287	(65) 공개번호	특 1992-0018054
(22) 출원일자	1992년03월16일	(43) 공개일자	1992년10월21일
(30) 우선권주장	P4109208.2 1991년03월21일	독일(DE)	
(73) 특허권자	바이엘 악티엔게젤샤프트	빌프리더 하이다	
(72) 발명자	독일 데-51368 레버쿠센 베른트-빌란트크뤼거 독일연방공화국 데 5060 베르기쉬-글라트바흐 2 운터보쉬바흐 19 라이너 피셔 독일연방공화국 데 4019 몬하임 2 벨리-자흐스-스트라쎄 23 하인츠-위르겐 베르트람 독일연방공화국 데 3450 홀츠민덴 쉬넵켄베르그스트라쎄 18 토마스 브레트쉬나이더 독일연방공화국 데 5200 지크부르그 쉬이렌가쎄 7-9 스테판 뵘 독일연방공화국 데 5090 레버쿠젠 1 카를-레버쿠스-스트라쎄 30 안드레아스 크레브스 독일연방공화국 데 5068 오펜탈-홀츠 암 가르텐펠트 70 토마스 쉰케 독일연방공화국 데 5060 베르기쉬-글라트바흐 2 월렌스트라쎄 113 한스-요아힘 잔텔 독일연방공화국 데 5090 레버쿠젠 1 그웬스트라쎄 9 아 클라우스 뢰르쎄 독일연방공화국 데 5090 베르기쉬 글라트바흐 2 아우구스트-키르스펠-스트 라쎄 145 로베르트 아르. 슈미트 독일연방공화국 데 5060 베르기쉬 -글라트바흐 2 임 발트빈켈 110 크리스토프에르델렌 독일연방공화국 데 5653 라이클링엔 3 운테르뵜쉐르호프 22 울리케바헨도르프-노이만 독일연방공화국 데 4019 몬하임 크리셰르스트라쎄 81 빌헬름스텐델 독일연방공화국 데 5600 부페르탈 1 인 덴 비르켈 55 최규팔		
(74) 대리인			

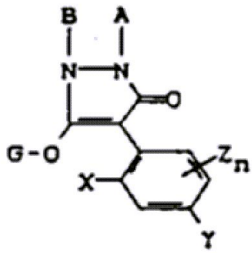
심사관 : 김이용

(54) 3-히드록시-4-아릴-5-옥소-피라졸린 유도체

요약

본 발명은 일반식 (I) 의 3-히드록시-4-아릴-5-옥소-피라졸린 유도체, 그의 제조방법, 및 살충제, 살비제

및 제초제로서의 그의 용도에 관한 것이다.



(I)

상기 식에서, A, B, X, Y, Z, G 및 n은 명세서에서 정의된 바와 같다.

명세서

[발명의 명칭]

3-히드록시-4-아릴-5-옥소-피라졸린 유도체

[발명의 상세한 설명]

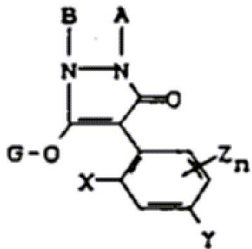
본 발명은 신규한 폴리사이클릭 3-히드록시-4-아릴-5-옥소-피라졸린 유도체, 이들의 다수의 제조방법, 및 살충제, 살비제 및 제초제로서의 이들의 용도에 관한 것이다.

특정한 3H-피라졸-3-온 유도체, 예를 들면, 1,2-디에틸-1,2-디히드로-5-히드록시-4-페닐-3H-피라졸-3-온 또는 {[5-옥소-1,2-디페닐-4-(p-술포페닐)-3-피라졸린-3-일]-옥시}-디나트륨 염 또는 p-(3-히드록시-5-옥소-1,2-디페닐-3-피라졸린-4-일)-벤젠술포산은 문헌에 공지되어 있다(참조: J. Heterocycl. Chem., 25(5), 1301-1305, 1988 또는 J. Heterocycl. Chem., 25(5), 1307-1310, 1988 또는 Zh. Obshch. Khim., 34(7), 2397-2402, 1964). 그러나, 이들 화합물의 생물학적 작용은 기술되어 있지 않다.

또한, 4,4',4-(5-히드록시-3-옥소-1H-피라졸-1,2,4(3H)-트리일)-트리스-벤젠술포산의 삼나트륨염이 약물학적 특성을 갖는 것으로 공지되어 있다(참조: Farmakol. Toksikol.(Moscow), 39(2), 180-186, 1976). 그러나, 식물 보호에 있어서의 그의 용도는 공지되어 있지 않다.

본 발명에 이르러 하기 일반식 (I)의 신규한 3-히드록시-4-아릴-5-옥소-피라졸린 유도체가 밝혀졌다.

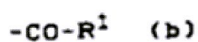
화학식 1



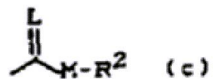
(I)

상기 식에서, A 및 B는 동일하거나 상이하며 각 경우에 서로 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시알킬, 알킬티오알킬, 시클로알킬 또는 임의로 치환된 아릴을 나타내거나, A 및 B는 함께 임의로 치환된, 포화 또는 불포화 모노-, 디-, 트리- 또는 폴리사이클릭 시스템의 이가 라디칼을 나타내고, X는 알킬, 할로겐 또는 알콕시를 나타내며, Y는 수소, 알킬, 할로겐, 알콕시 또는 할로게노알킬을 나타내고, Z는 알킬, 할로겐 또는 알콕시를 나타내며, n은 0, 1, 2 또는 3을 나타내고, G는 수소 (a) 또는 그룹

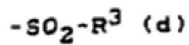
화학식 2



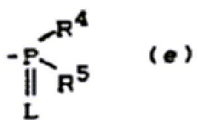
화학식 3



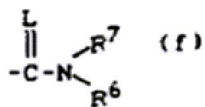
화학식 4



화학식 5



화학식 6



또는

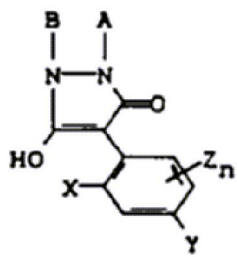
화학식 7



를 나타내며, 여기에서, E는 1당량의 금속 이온 또는 암모늄 이온을 나타내고, L 및 M은 산소 및/또는 황을 나타내며, R¹은 임의로 할로겐-치환된 알킬, 알케닐, 알콕시알킬, 알킬티오알킬, 폴리알콕시알킬 또는 헤테로원자에 의해 치환될 수 있는 시클로알킬, 임의로 치환된 페닐, 임의로 치환된 페닐알킬, 치환된 헤트라릴, 치환된 페녹시알킬 또는 치환된 헤트라릴옥시알킬을 나타내고, R²은 임의로 할로겐-치환된 알킬, 알케닐, 알콕시알킬, 폴리알콕시알킬 또는 임의로 치환된 페닐 또는 벤질을 나타내며, R³, R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로 임의로 할로겐-치환된 알킬, 알콕시, 알킬아미노, 디알킬아미노, 알킬티오, 알케닐티오, 알킬닐티오 또는 시클로알킬티오, 또는 임의로 치환된 페닐, 페녹시 또는 페닐티오를 나타내고, R⁶ 및 R⁷은 서로 독립적으로 수소, 임의로 할로겐-치환된 알킬, 알케닐, 알콕시 또는 알콕시알킬, 임의로 치환된 페닐 또는 임의로 치환된 벤질을 나타내거나, R⁶ 및 R⁷은 함께 임의로 산소에 의해 치환된 알킬렌 라디칼을 나타낸다.

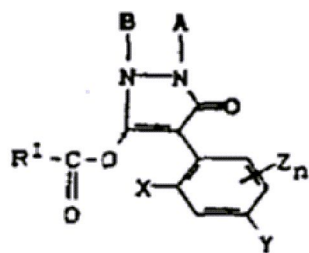
일반식(1)중의 기 G의 다양한 의미인 (a), (b), (c), (d), (e), (f) 및 (g)에 따라, 다음과 같은 주 구조식(1a) 내지 (1g)가 형성된다.

화학식 8



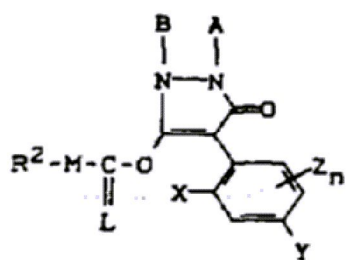
(Ia)

화학식 9



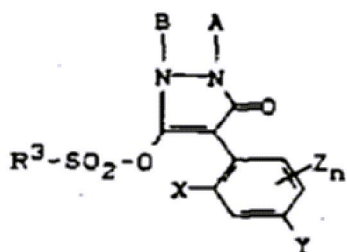
(Ib)

화학식 10



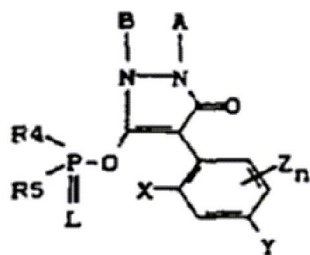
(Ic)

화학식 11



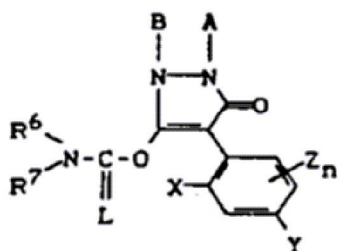
(Id)

화학식 12



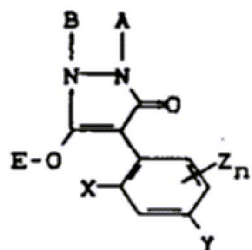
(Ie)

화학식 13



(If)

화학식 14



(Ig)

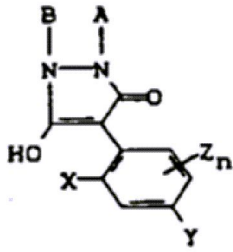
상기 식에서, A, B, E, L, M, X, Y, Zn, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 상술된 의미를 갖는다.

하나이상의 키랄 중심으로 인해, 일반식(Ia) 내지 (Ig)의 화합물은 일반적으로 입체이성체의 혼합물 형태로 수득된다. 이들은 부분입체이성체의 혼합물 또는 순수한 부분입체이성체 또는 거울상이성체의 형태로 사용될 수 있다.

또한, 일반식(I)의 신규한 3-히드록시-4-아릴-5-옥소-피라졸린 유도체는 하기 기술된 방법중 하나에 의해 수득됨이 밝혀졌다:

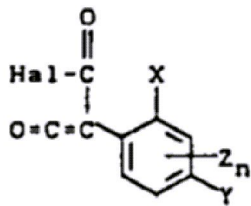
(A) 하기 일반식(Ia)의 3-히드록시-4-아릴-5-옥소-피라졸린은 α) 하기 일반식(II)의 할로게노카르보닐 케텐 또는 β) 하기 일반식(III)의 말론산 유도체를, 경우에 따라 희석제의 존재하 및 경우에 따라 염기의 존재하에서, 하기 일반식(IV)의 히드라진과 반응시킴으로써 수득된다.

화학식 15



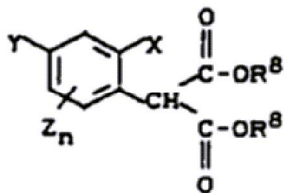
(Ia)

화학식 16



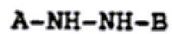
(II)

화학식 17



(III)

화학식 18

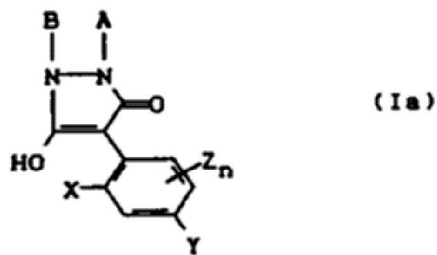


(IV)

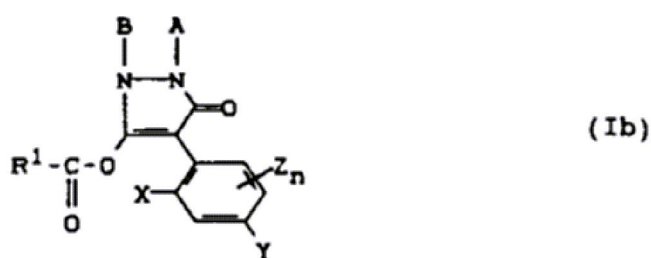
상기 식에서, A, B, X, Y, Z 및 n은 상술한 의미를 가지며, Hal은 할로겐, 특히 염소 또는 브롬을 나타내고, R⁸은 알킬을 나타낸다.

(B) 하기 일반식(Ⅰb)의 화합물은 일반식(Ⅰa)의 화합물을, α) 경우에 따라 희석제의 존재하 및 경우에 따라 산-결합제의 존재하에서 하기 일반식(V)의 산 할라이드와 반응시키거나, β) 경우에 따라 희석제의 존재하 및 경우에 따라 산-결합제의 존재하에서 하기 일반식(VI)의 카르복실산 무수물과 반응시킴으로써 수득된다.

화학식 19



화학식 20



화학식 21



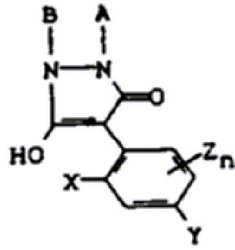
화학식 22



상기 식에서, A, B, X, Y, Z, R¹ 및 n은 상술한 의미를 가지며, Hal은 할로겐, 특히 염소 또는 브롬을 나타낸다.

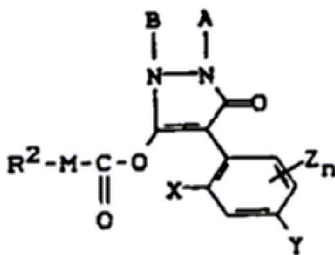
(C) 하기 일반식(Ic-1)의 화합물은 일반식(Ia)의 화합물을, 경우에 따라 희석제의 존재하 및 경우에 따라 산-결합제의 존재하에서, 하기 일반식(VII)의 클로로포름산 에스테르 또는 클로로포름산 티오에스테르와 반응시킴으로써 수득된다.

화학식 23



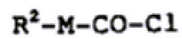
(Ia)

화학식 24



(Ic-1)

화학식 25

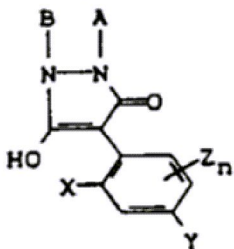


(VII)

상기 식에서, A, B, X, Y, Z, R^2 및 n은 상술한 의미를 가지며, M은 산소 또는 황을 나타낸다.

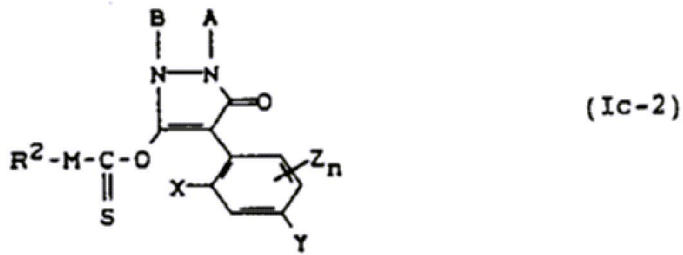
(D) 하기 일반식(Ic-2)의 화합물은 일반식(Ia)의 화합물을, α) 경우에 따라 희석제의 존재하 및 경우에 따라 산-결합제의 존재하에 하기 일반식(VIII)의 클로로모노티오포름산 에스테르 또는 클로로디티오포름산 에스테르와 반응시키거나, β) 이황화 탄소와 반응시키고, 계속해서 하기 일반식(IX)의 알킬 할라이드와 반응시킴으로써 수득된다.

화학식 26



(Ia)

화학식 27



화학식 28



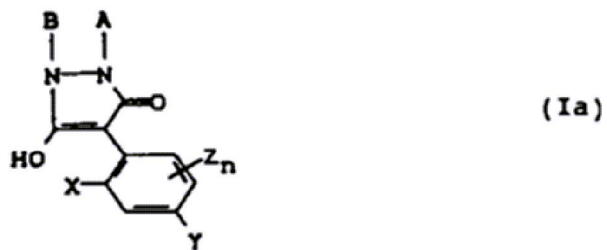
화학식 29



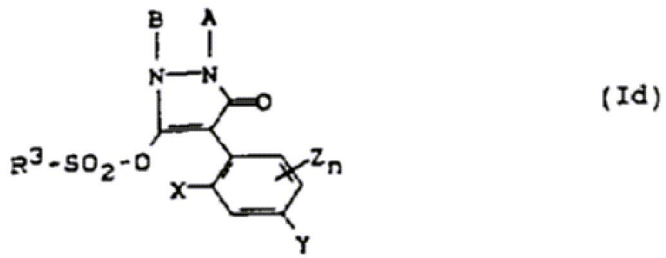
상기 식에서, A, B, R², X, Y, Z 및 n은 상술한 의미를 가지며, M은 산소 또는 황을 나타내고, Hal은 염소, 브롬 또는 요오드를 나타낸다.

(E) 하기 일반식(I d)의 화합물은 일반식(I a)의 화합물을, 경우에 따라 희석제의 존재하 및 경우에 따라 산-결합제의 존재하에서, 하기 일반식(X)의 술폰일 클로라이드와 반응시킴으로써 수득된다.

화학식 30



화학식 31



화학식 32



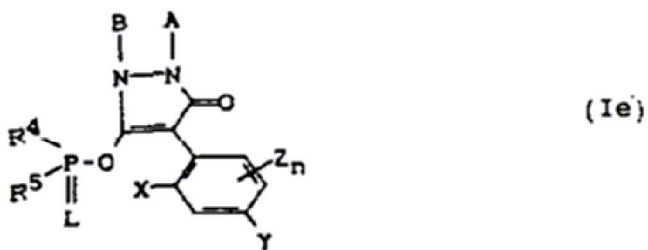
상기 식에서, A, B, X, Y, Z, R³ 및 n은 상술한 의미를 갖는다.

(F) 하기 일반식(1e)의 화합물은 일반식(1a)의 3-히드록시-4-아릴-5-옥소-피라졸린을, 경우에 따라 희석제의 존재하 및 경우에 따라 산-결합제의 존재하에서, 하기 일반식(XI)의 인 화합물과 반응시킴으로써 수득된다.

화학식 33



화학식 34



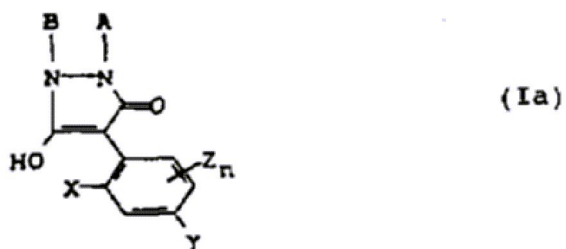
화학식 35



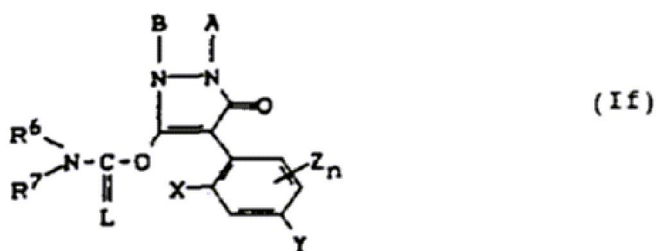
상기 식에서, A, B, L, X, Y, Z, R⁴, R⁵ 및 n은 상술한 의미를 가지며, Hal은 할로겐, 특히 염소 또는 브롬을 나타낸다.

(G) 하기 일반식(I f)의 화합물은 일반식(I a)의 화합물을, α) 경우에 따라 희석제의 존재하 및 경우에 따라 촉매의 존재하에서 하기 일반식(XII)의 이소시아네이트와 반응시키거나, β) 경우에 따라 희석제의 존재하 및 경우에 따라 산-결합제의 존재하에서, 하기 일반식(XIII)의 카르바모일 클로라이드 또는 티오 카르바모일 클로라이드와 반응시킴으로써 수득된다.

화학식 36



화학식 37



화학식 38



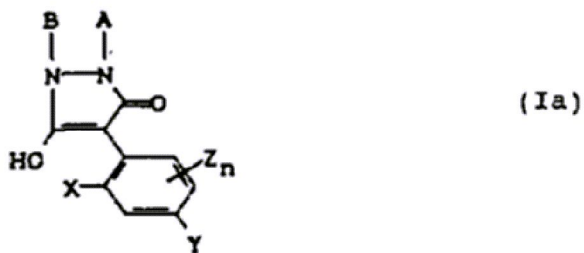
화학식 39



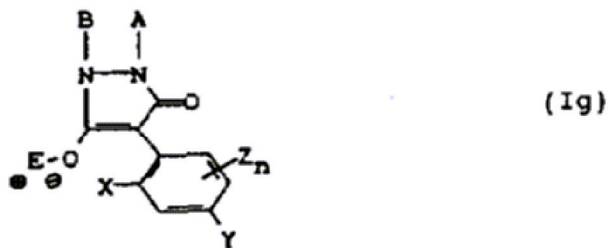
상기 식에서, A, B, L, X, Y, Z, R⁶, R⁷ 및 n은 상술한 의미를 갖는다.

(H) 하기 일반식(Ig)의 화합물은 일반식(Ia)의 화합물을, 경우에 따라 희석제의 존재하에서, 하기 일반식(XIV) 및 (XV)의 금속 수산화물 또는 아민과 반응시킴으로써 수득된다.

화학식 40



화학식 41



화학식 42



화학식 43

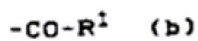


상기 식에서, A, B, X, Y, Z 및 n은 상술한 의미를 가지며, E는 1당량의 금속 이온 또는 암모늄 이온을 나타내고, Me는 1가 또는 2가 금속 이온을 나타내며, s 및 t는 1 및 2를 나타내고, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 서로 독립적으로 수소 또는 알킬을 나타낸다.

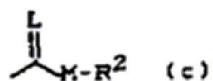
또한, 일반식(1)의 신규한 3-히드록시-4-아릴-5-옥소-피라졸린 유도체는 탁월한 살충, 살비 및 제초작용을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

일반식(1)의 바람직한 3-히드록시-4-아릴-5-옥소-피라졸린 유도체는 A 및 B가 동일하거나 상이하며 각 경우에 서로 독립적으로 수소, C₁-C₈-알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₁-C₈-알콕시-C₁-C₈-알킬, C₁-C₈ 알킬티오-C₁-C₈-알킬, 또는 3 내지 7개의 탄소원자를 갖는 시클로알킬을 나타내거나, 임의로 동일하거나 상이한 치환체에 의해 일치환 또는 다치환된 페닐을 나타내며, 여기에서 적합한 페닐 치환체는 R³, R⁴ 및 R⁵의 경우에서 언급되는 페닐 치환체이고, 또는 A 및 B가 함께는 임의로 동일하거나 상이한 치환체에 의해 일치환 또는 다치환된 포화 또는 불포화 모노-, 디-, 트리- 또는 폴리사이클릭 시스템을 이가 라디칼을 나타내며, 여기에서 적합한 치환체는 할로겐, 임의로 할로겐-치환된 C₁-C₂₀-알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₁-C₈-알콕시-C₂-C₈-알킬, C₁-C₈-폴리알콕시-C₂-C₈-알킬, 또는 임의로 할로겐, 니트로, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시 또는 C₁-C₆-할로게노알킬에 의해 치환된 페닐 또는 벤질이며, X가 C₁-C₆-알킬, 할로겐 또는 C₁-C₆-알콕시를 나타내고, Y가 수소, C₁-C₆-알킬, 할로겐, C₁-C₈ 알콕시 또는 C₁-C₃-할로게노알킬을 나타내며, Z가 C₁-C₆-알킬, 할로겐 또는 C₁-C₆-알콕시를 나타내고, n이 0, 1, 2 또는 3을 나타내며, G가 수소(a) 또는 그룹

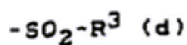
화학식 44



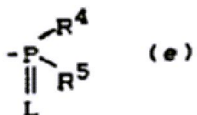
화학식 45



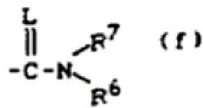
화학식 46



화학식 47



화학식 48



또는

화학식 49

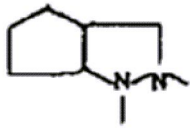
E (g)

를 나타내며, 여기에서 E는 1당량의 금속 이온 또는 암모늄 이온을 나타내고, L 및 M은 산소 및/또는 황을 나타내며, R¹은 임의로 할로겐-치환된 C₁-C₂₀-알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₁-C₈-알콕시-C₂-C₈-알킬, C₁-C₈-알킬티오-C₂-C₈-알킬, C₁-C₈-폴리알콕시-C₂-C₈-알킬 또는 3 내지 8개의 환원자를 가지며 산소 및/또는 황원자에 의해 차단될 수 있는 시클로알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐, 니트로, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-할로게노알킬 또는 C₁-C₆-할로게노알콕시에 의해 치환된 페닐을 나타내거나, 임의로 할로겐, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-할로게노알킬 또는 C₁-C₆-할로게노알콕시에 의해 치환된 페닐-C₁-C₆-알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐 및/또는 C₁-C₆-알킬에 의해 치환된 헤트아릴을 나타내거나, 임의로 할로겐 및 C₁-C₆-알킬에 의해 치환된 페녹시-C₁-C₆-알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐, 아미노 및 C₁-C₆-알킬에 의해 치환된 헤트아릴옥시-C₁-C₆-알킬을 나타내고; R²은 임의로 할로겐-치환된 C₁-C₂₀-알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₁-C₈-알콕시-C₂-C₈-알킬 또는 C₁-C₈-폴리알콕시-C₂-C₈-알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐, 니트로, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시 또는 C₁-C₆-할로게노알킬에 의해 치환된 페닐 또는 벤질을 나타내며; R³, R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로 임의로 할로겐-치환된 C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-알콕시, C₁-C₈-알킬아미노, 디-(C₁-C₈-)알킬아미노, C₁-C₈-알킬티오, C₂-C₅-알케닐티오, C₂-C₅-알킬닐티오 또는 C₃-C₇-시클로알킬티오를 나타내거나, 임의로 할로겐, 니트로, 시아노, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로게노알콕시, C₁-C₄-알킬티오, C₁-C₄-할로게노알킬티오, C₁-C₄-알킬 또는 C₁-C₄-할로게노알킬에 의해 치환된 페닐, 페녹시 또는 페닐티오를 나타내고; R⁶ 및 R⁷은 서로 독립적으로 수소, 임의로 할로겐-치환된 C₁-C₂₀-알킬, C₁-C₂₀-알콕시, C₂-C₈-알케닐 또는 C₁-C₂₀-알콕시-C₁-C₂₀-알킬, 또는 임의로 할로겐, C₁-C₂₀-할로게노알킬, C₁-C₂₀-알킬 또는 C₁-C₂₀-알콕시에 의해 치환된 페닐, 또는 임의로 할로겐, C₁-C₂₀-알킬, C₁-C₂₀-할로게노알킬 또는 C₁-C₂₀-알콕시에 의해 치환된 벤질을 나타내거나, R⁶ 및 R⁷이 함께는 임의로 산소에 의해 차단된 C₂-C₆-알킬렌 환을 나타내는 화합물이다.

하나이상의 키랄 중심으로 인해, 일반식 (I a) 내지 (I g)의 화합물은 일반적으로 입체이성체 혼합물의 형태로 수득된다. 이들은 순수한 부분입체이성체 또는 거울상이성체의 형태뿐만 아니라 이들의 부분입체이성체 혼합물 형태로도 사용될 수 있다.

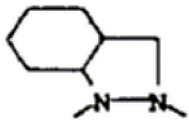
특히 바람직한 일반식 (I)의 화합물은 A 및 B가 동일하거나 상이하며 각 경우에 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, C₂-C₆-알케닐, C₂-C₆-알킬닐, C₁-C₆-알콕시-C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알킬티오-C₁-C₆-알킬 또는 3 내지 7개의 탄소원자를 갖는 시클로알킬을 나타내거나, 임의로 동일하거나 상이한 치환체에 의해 일치한 내지 삼치환된 페닐을 나타내며, 여기에서 적합한 페닐 치환체는 R³, R⁴ 및 R⁵의 경우에서 언급되는 페닐 치환체이고, 또는 A 및 B가 피라졸린 환의 두개의 질소원자와 함께는, 임의로 동일하거나 상이한 치환체에 의해 일치한 또는 다치환된 하기 일반식 1 내지 16의 그룹을 나타내며,

화학식 50



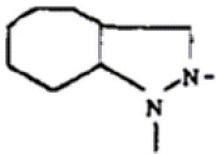
1

화학식 51



2

화학식 52



3

화학식 53



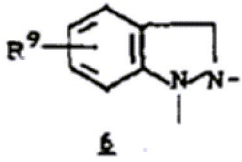
4

화학식 54

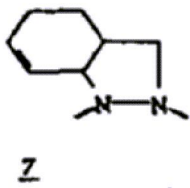


5

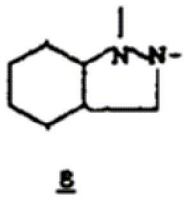
화학식 55



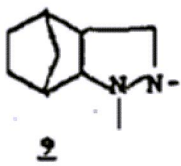
화학식 56



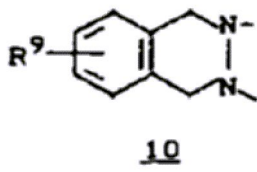
화학식 57



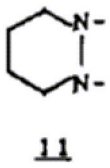
화학식 58



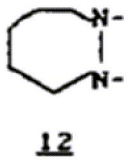
화학식 59



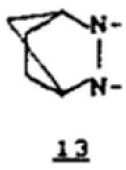
화학식 60



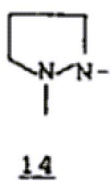
화학식 61



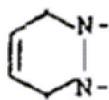
화학식 62



화학식 63

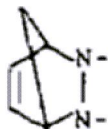


화학식 64



15

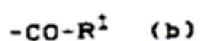
화학식 65



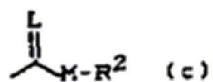
16

여기에서 적합한 치환체는 할로겐, 임의로 할로겐-치환된 C₁-C₁₆-알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₁-C₆-알콕시-C₂-C₆-알킬, C₁-C₆-폴리알콕시-C₂-C₆-알킬, 또는 임의로 할로겐, 니트로, C₁-C₄-알킬, C₁-C₃-알콕시 또는 C₁-C₃-할로게노알킬에 의해 치환된 페닐 또는 벤질이며, R⁹가 할로겐 또는 임의로 할로겐-치환된 C₁-C₂-알킬 또는 C₁-C₂ 알콕시를 나타내고, X가 C₁-C₄-알킬, 할로겐 또는 C₁-C₄-알콕시를 나타내며, Y가 수소, C₁-C₄-알킬, 할로겐, C₁-C₄ 알콕시 또는 C₁-C₂-할로게노알킬을 나타내고, Z가 C₁-C₄-알킬, 할로겐 또는 C₁-C₄-알콕시를 나타내며, n이 0, 1, 2 또는 3을 나타내고, G가 수소(a) 또는 그룹

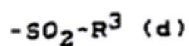
화학식 66



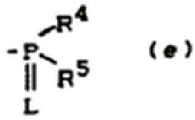
화학식 67



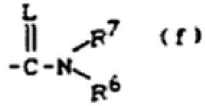
화학식 68



화학식 69



화학식 70



또는

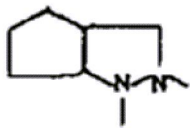
화학식 71

E (g)

를 나타내며, 여기에서 E는 1당량의 금속 이온 또는 암모늄 이온을 나타내고, L 및 M은 각 경우에 산소 및/또는 황을 나타내며, R¹은 임의로 할로겐-치환된 C₁-C₁₆-알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₁-C₆-알콕시-C₂-C₆-알킬, C₁-C₆-알킬티오-C₂-C₆-알킬, C₁-C₆-폴리알콕시-C₂-C₆-알킬, 또는 3 내지 7개의 환원자를 가지며 1 내지 2개의 산소 및/또는 황원자에 의해 차단될 수 있는 시클로알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐, 니트로, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₃-할로게노알킬 또는 C₁-C₃-할로게노알콕시에 의해 치환된 페닐을 나타내거나, 임의로 할로겐, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₃-할로게노알킬 또는 C₁-C₃-할로게노알콕시에 의해 치환된 페닐-C₁-C₄-알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐 및/또는 C₁-C₆-알킬에 의해 치환된 헥사아릴을 나타내거나, 임의로 할로겐 및 C₁-C₄-알킬에 의해 치환된 페녹시-C₁-C₅-알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐, 아미노 및 C₁-C₄-알킬에 의해 치환된 헥사아릴옥시-C₁-C₅-알킬을 나타내고; R²은 임의로 할로겐-치환된 C₁-C₁₆-알킬, C₂-C₁₆-알케닐, C₁-C₆-알콕시-C₂-C₆-알킬 또는 C₁-C₆-폴리알콕시-C₂-C₆-알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐, 니트로, C₁-C₄-알킬, C₁-C₃-알콕시 또는 C₁-C₃-할로게노알킬에 의해 치환된 페닐 또는 벤질을 나타내며; R³, R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로 임의로 할로겐-치환된 C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-알킬아미노, 디-(C₁-C₆-)-알킬아미노, C₁-C₆-알킬티오, C₃-C₄-알케닐티오, C₂-C₄-알킬티오 또는 C₃-C₆-시클로알킬티오를 나타내거나, 임의로 불소, 염소, 브롬, 니트로, 시아노, C₁-C₃-알콕시, C₁-C₃-할로게노알콕시, C₁-C₃-알킬티오, C₁-C₃-할로게노알킬티오, C₁-C₃-알킬 또는 C₁-C₃-할로게노알킬에 의해 치환된 페닐, 페녹시 또는 페닐티오를 나타내고; R⁶ 및 R⁷은 서로 독립적으로 수소, 임의로 할로겐-치환된 C₁-C₂₀-알킬, C₁-C₂₀-알콕시, C₂-C₈-알케닐 또는 C₁-C₂₀-알콕시-C₁-C₂₀-알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐, C₁-C₅-할로게노알킬, C₁-C₅-알킬 또는 C₁-C₅-알콕시에 의해 치환된 페닐을 나타내거나, 임의로 할로겐, C₁-C₅-알킬, C₁-C₅-할로게노알킬 또는 C₁-C₅-알콕시에 의해 치환된 벤질을 나타내는 화합물이다.

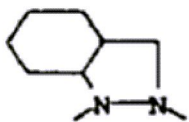
더욱 특히 바람직한 일반식 (I)의 화합물은 A 및 B가 동일하거나 상이하며 각 경우에 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, C₂-C₄-알킬, C₁-C₄-알콕시-C₁-C₄-알킬, C₁-C₄ 알킬티오-C₁-C₄-알킬 또는 3 내지 7개의 탄소원자를 갖는 시클로알킬을 나타내거나, 임의로 동일하거나 상이한 치환체에 의해 일차 또는 삼치환된 페닐을 나타내며, 여기에서 적합한 페닐 치환체는 R³, R⁴ 및 R⁵의 경우에서 언급되는 페닐 치환체이고, 또는 A 및 B가 피라졸린 환의 두개의 질소원자와 함께는, 임의로 동일하거나 상이한 치환체에 의해 일차 또는 삼치환된 하기 일반식 1 내지 16의 그룹을 나타내며,

화학식 72



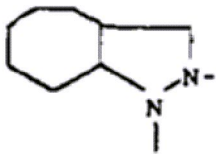
1

화학식 73



2

화학식 74



3

화학식 75



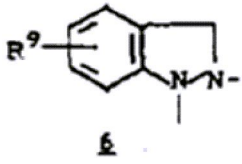
4

화학식 76

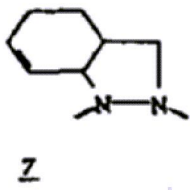


5

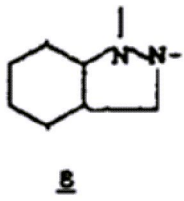
화학식 77



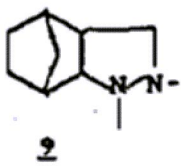
화학식 78



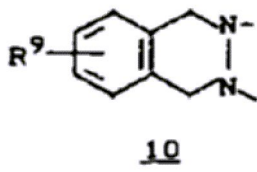
화학식 79



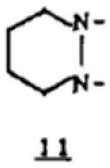
화학식 80



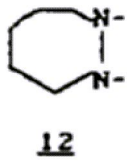
화학식 81



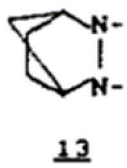
화학식 82



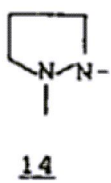
화학식 83



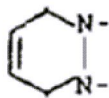
화학식 84



화학식 85

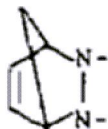


화학식 86



15

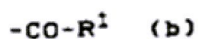
화학식 87



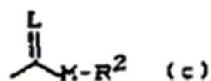
16

여기에서 적합한 치환체는 할로겐, 또는 임의로 불소 또는 염소에 의해 치환된 C_1-C_{14} -알킬, C_2-C_{14} -알케닐, C_1-C_4 -알콕시- C_2-C_6 -알킬, 또는 C_1-C_4 -폴리알콕시- C_2-C_6 -알킬이거나, 임의로 불소, 염소, 니트로, 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 메톡시, 에톡시 또는 트리플루오로메틸에 의해 치환된 페닐 또는 벤질이 며, R^9 가 불소, 염소, 또는 임의로 불소 및/또는 염소에 의해 치환된 C_1-C_2 -알킬 또는 C_1-C_2 -알콕시를 나타내고, X가 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 불소, 염소, 브롬, 메톡시 또는 에톡시를 나타내며, Y가 수소, 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 부틸, i-부틸, 3급-부틸, 불소, 염소, 브롬, 메톡시, 에톡시 또는 트리플루오로메틸을 나타내고, Z이 메틸, 에틸, i-프로필, 부틸, i-부틸, 3급-부틸, 불소, 염소, 브롬, 메톡시 또는 에톡시를 나타내며, n이 0, 1, 2 또는 3을 나타내고, G가 수소(a) 또는 그룹

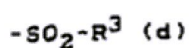
화학식 88



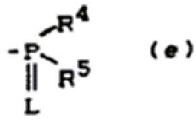
화학식 89



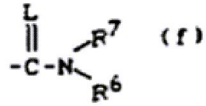
화학식 90



화학식 91



화학식 92



또는

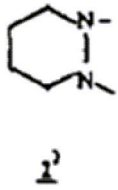
화학식 93



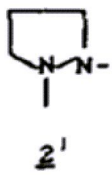
를 나타내며, 여기에서 E는 1당량의 금속 이온 또는 암모늄 이온을 나타내고, L 및 M은 각 경우에 산소 및/또는 황을 나타내며, R¹은 임의로 불소- 또는 염소-치환된 C₁-C₁₄-알킬, C₂-C₁₄-알케닐, C₁-C₄-알콕시-C₂-C₆-알킬, C₁-C₄-알킬티오-C₂-C₆-알킬, C₁-C₄-폴리알콕시-C₂-C₄-알킬 또는 3 내지 6개의 환원자를 가지며 1 내지 2개의 산소 및/또는 황원자에 의해 차단될 수 있는 시클로알킬을 나타내거나, 임의로 불소, 염소, 브롬, 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 메톡시, 에톡시, 트리플루오로메틸, 트리플루오로메톡시 또는 니트로에 의해 치환된 페닐을 나타내거나, 임의로 불소, 염소, 브롬, 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 메톡시, 에톡시, 트리플루오로메틸 또는 트리플루오로메톡시에 의해 치환된 페닐-C₁-C₃-알킬을 나타내거나, 임의로 불소, 염소, 브롬, 에틸 또는 에틸에 의해 치환된 피리딜, 피리미딜, 티아졸릴 또는 피라졸릴을 나타내거나, 임의로 불소, 염소, 메틸 또는 에틸에 의해 치환된 페녹시-C₁-C₄ 알킬을 나타내거나, 임의로 불소, 염소, 아미노, 메틸 또는 에틸에 의해 치환된 피리딜옥시-C₁-C₄-알킬, 피리미딜옥시-C₁-C₄-알킬 또는 티아졸릴옥시-C₁-C₄-알킬을 나타내고; R²은 임의로 불소 또는 염소에 의해 치환된 C₁-C₁₄-알킬, C₂-C₁₄-알케닐, C₁-C₄-알콕시-C₂-C₆-알킬 또는 C₁-C₄-폴리알콕시-C₂-C₆-알킬을 나타내거나, 임의로 불소, 염소, 니트로, 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 메톡시, 에톡시 또는 트리플루오로메틸에 의해 치환된 페닐 또는 벤질을 나타내며; R³, R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로, 임의로 불소 또는 염소에 의해 치환된 C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-알킬아미노, 디-(C₁-C₄-)-알킬아미노 또는 C₁-C₄-알킬티오를 나타내거나, 임의로 불소, 염소, 브롬, 니트로, 시아노, C₁-C₂-알콕시, C₁-C₄-플루오로알콕시, C₁-C₂-클로로알콕시, C₁-C₂-알킬티오, C₁-C₂-플루오로알킬티오, C₁-C₂-클로로알킬티오, C₁-C₃-알킬 또는 C₁-C₃-할로게노알킬에 의해 치환된 페닐, 페녹시 또는 페닐티오를 나타내고; R⁶ 및 R⁷은 서로 독립적으로 수소, 임의로 불소, 염소 또는 브롬에 의해 치환된 C₁-C₁₀-알킬, C₁-C₁₀-알콕시 또는 C₁-C₁₀-알콕시-C₁-C₁₀-알킬을 나타내거나, 임의로 불소, 염소, 브롬, C₁-C₂₀-할로게노알킬, C₁-C₂₀-알킬 또는 C₁-C₄-알콕시에 의해 치환된 페닐을 나타내거나, 임의로 불소, 염소, 브롬, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로게노알킬 또는 C₁-C₄-알콕시에 의해 치환된 벤질을 나타내는 화합물이다.

매우 특히 바람직한 일반식(1)의 화합물은 A 및 B가 동일하거나 상이하며 각 경우에 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄-알킬, C₂-C₄-알케닐, C₂-C₄-알키닐, C₁-C₄-알콕시-C₁-C₄-알킬, C₁-C₄ 알킬티오-C₁-C₄-알킬 또는 3 내지 7개의 탄소원자를 갖는 시클로알킬 또는, 임의로 동일하거나 상이한 치환체에 의해 일치한 내지 삼치환된 페닐을 나타내며, 여기에서 적합한 페닐 치환체는 R³, R⁴ 및 R⁵의 경우에서 언급되는 페닐 치환체이고, 또는 A 및 B가 피라졸린 환의 두개의 질소원자와 함께는, 임의로 동일하거나 상이한 치환체에 의해 일치한 또는 삼치환된 하기 일반식 1', 2', 3' 또는 4'의 그룹을 나타내며,

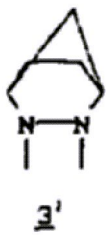
화학식 94



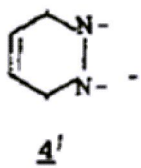
화학식 95



화학식 96



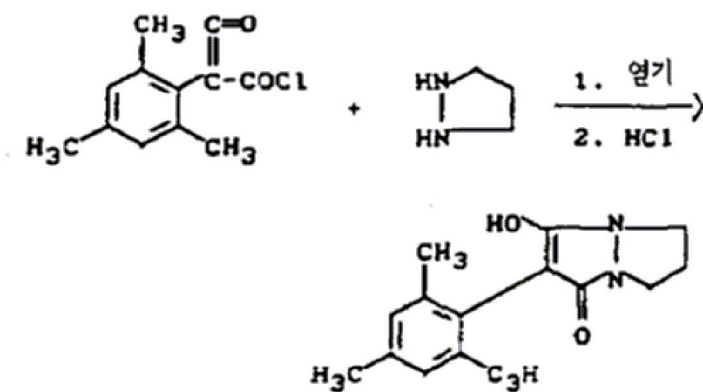
화학식 97



여기에서 적합한 치환체는 할로겐, 또는 임의로 불소- 또는 염소-치환된 C_1-C_8 -알킬, C_2-C_8 -알케닐 또는 C_1-C_4 -알콕시- C_1-C_4 -알킬이며, X, Y, Z, n 및 G가 상술한 의미를 갖는 화합물이다.

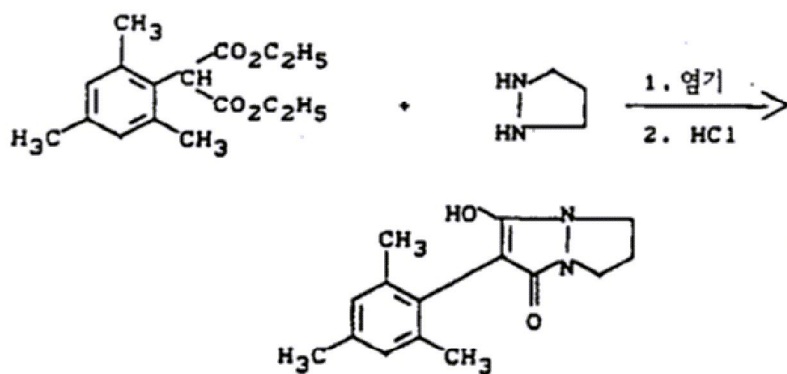
예를 들어 (클로로카르보닐)-2,4,6-트리메틸페닐케텐 및 1,2-디아자시클로펜탄을 방법(A- α)에 따라 출발 화합물로 사용한 경우, 본 발명에 따른 방법의 과정은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다:

반응식 1



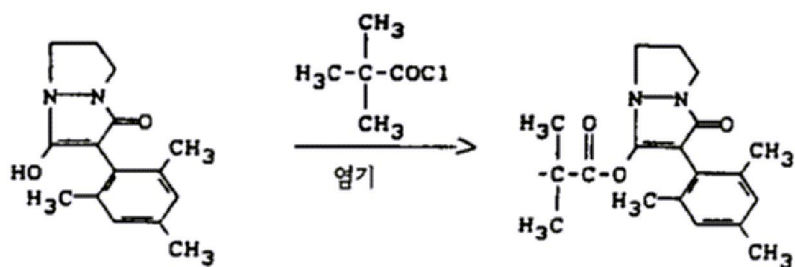
예를 들어 디에틸 메시틸말로네이트 및 1,2-디아자비시클로펜탄을 방법(A-β)에 따라 출발 화합물로 사용한 경우, 본 발명에 따른 방법의 과정은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다:

반응식 2



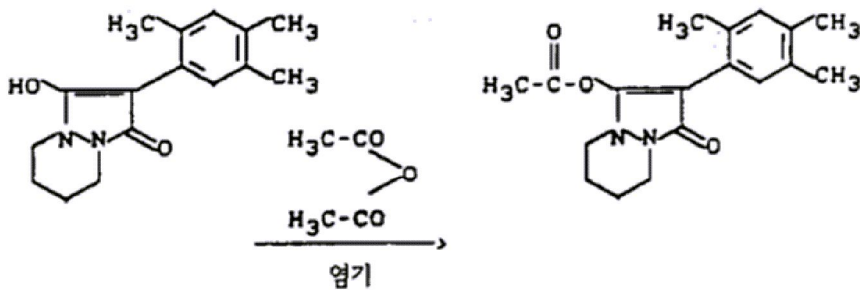
예를 들어 3-(2,4,6-트리메틸페닐)-1,5-디아자비시클로-(3,3,0^{1.5})-옥탄-2,4-디온 및 피발로일 클로라이드를 방법(B-α)에 따라 출발물질로 사용한 경우, 본 발명에 따른 방법의 과정은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다:

반응식 3



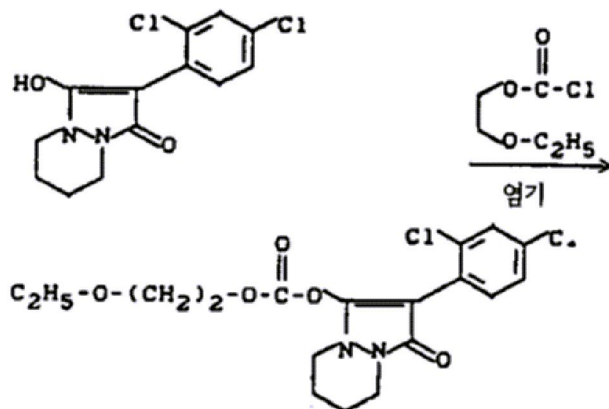
8-(2,4,5-트리메틸페닐)-1,6-디아자비시클로-(4,3,0^{1.6})-노난-7,9-디온 및 아세트산 무수물을 방법(B-β)에 따라 출발 화합물로 사용한 경우, 본 발명에 따른 방법의 과정은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다:

반응식 4



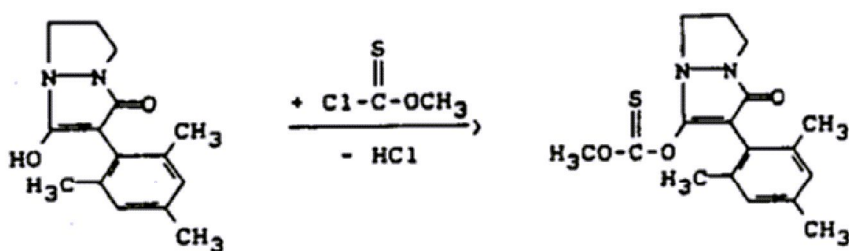
8-(2,4-디클로로페닐)-1,6-디아자-비시클로-(4,3,0^{1.6})-노난-7,9-디온 및 에톡시에틸 클로로포름에이트를 방법(C)에 따라 출발 화합물로 사용한 경우, 본 발명에 따른 방법의 과정은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다:

반응식 5



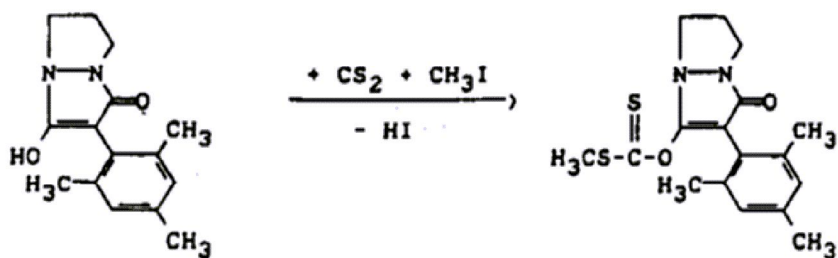
3-(2,4,6-트리메틸페닐)-1,5-디아자비시클로-(3,3,0^{1.5})옥탄-2,4-디온 및 메틸 클로로모노티오포름에이트를 방법(D-α)에 따라 출발물질로 사용한 경우, 본 발명에 따른 방법의 과정은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다:

반응식 6



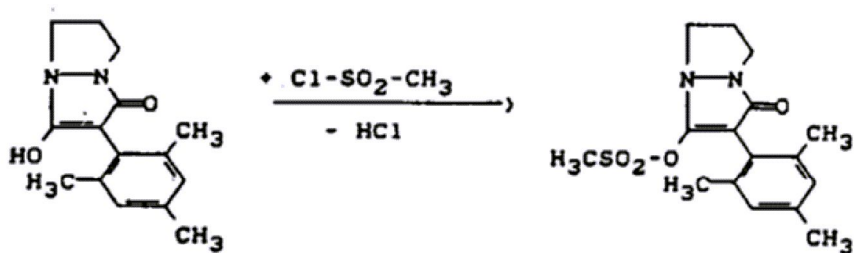
3-(2,4,6-트리메틸페닐)-1,5-디아자비시클로-(3,3,0^{1.5})-옥탄-2,4-디온, 이황화탄소 및 메틸 요오다이드를 방법(D-β)에 따라 출발성분으로 사용한 경우, 반응 과정은 다음과 같이 나타낼 수 있다:

반응식 7



3-(2,4,6-트리메틸페닐)-1,5-디아자비시클로-(3,3,0^{1.5})-옥탄-2,4-디온 및 메탄술폰닐 클로라이드를 방법(E)에 따라 출발물질로 사용한 경우, 반응 과정은 다음의 식으로 나타낼 수 있다:

반응식 8



3-(2,4,6-트리메틸페닐)-1,5-디아자비시클로-(3,3,0^{1.5})-옥탄-2,4-디온 및 2,2,2-트리플루오로에틸 클로로메탄티오-포스포네이트를 방법(F)에 따라 출발물질로 사용한 경우, 반응 과정은 다음의 식으로 나타낼 수 있다: