

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C07D 487/04	(45) 공고일자 1999년08월02일 (11) 등록번호 10-0212941 (24) 등록일자 1999년05월12일
(21) 출원번호 10-1992-0004287 (22) 출원일자 1992년03월16일	(65) 공개번호 특 1992-0018054 (43) 공개일자 1992년10월21일
(30) 우선권주장 P4109208.2 1991년03월21일 독일(DE) (73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트 빌프리더 하이더 독일 데-51368 레버쿠센 (72) 발명자 베른트-빌란트크뤼거 독일연방공화국 데 5060 베르기쉬-글라트바흐 2 운터보쉬바흐 19 라이너 피셔 독일연방공화국 데 4019 몽하임 2 넬리-자흐스-스트라쎄 23 하인쯔-위르겐 베르트람 독일연방공화국 데 3450 훌츠민덴 쉬넥켄베르그스트라쎄 18 토마스 브레트쉬나이더 독일연방공화국 데 5200 지크부르그 쉬이렌가쎄 7-9 스테판 봄 독일연방공화국 데 5090 레버쿠젠 1 카를-레버쿠스-스트라쎄 30 안드레아스 크레브스 독일연방공화국 데 5068 오덴탈-흘츠 암 가르텐펠트 70 토마스 쉐케 독일연방공화국 데 5060 베르기쉬-글라트바흐 2 월렌스트라쎄 113 한스-요아힘 잔텔 독일연방공화국 데 5090 레버쿠젠 1 그륀스트라쎄 9 아 클라우스 뤼르谮 독일연방공화국 데 5090 베르기쉬 글라트바흐 2 아우구스트-키르스펠-스트 라쎄 145 로베르트 아르. 쉬미트 독일연방공화국 데 5060 베르기쉬 -글라트바흐 2 임 발트빈켈 110 크리스토프에르델렌 독일연방공화국 데 5653 라이클링엔 3 운데르뷔쉐르호프 22 울리케바헨도르프-노이만 독일연방공화국 데 4019 몽하임 크리쉐르스트라쎄 81 빌헬름스텐델 독일연방공화국 데 5600 부페르탈 1 인 덴 비르켄 55 (74) 대리인 최규팔	

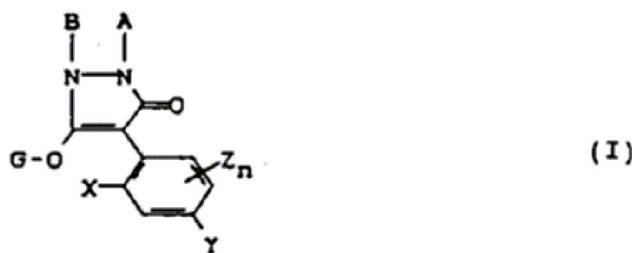
**심사관 : 길이용**

**(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.



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-솔포페닐)-3-피라졸린-3-일]-옥시}-디나트륨 염 또는 p-(3-히드록시-5-옥소-1,2-디페닐-3-피라졸린-4-일)-벤젠술폰산은 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-벤젠술폰산의 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.

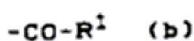
본 발명에 이르러 하기 일반식(I)의 신규한 3-히드록시-4-아릴-5-옥소-피라졸린 유도체가 밝혀졌다.

### 화학식 1

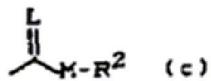


상기 식에서, A 및 B는 동일하거나 상이하며 각 경우에 서로 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시알킬, 알킬티오알킬, 시클로알킬 또는 임의로 치환된 아릴을 나타내거나, A 및 B는 함께 임의로 치환된, 포화 또는 불포화 모노-, 디-, 트리- 또는 폴리사이클릭 시스템의 이가 라디칼을 나타내고, X는 알킬, 할로겐 또는 알콕시를 나타내며, Y는 수소, 알킬, 할로겐, 알콕시 또는 할로게노알킬을 나타내고, Z는 알킬, 할로겐 또는 알콕시를 나타내며, n은 0, 1, 2 또는 3을 나타내고, G는 수소 (a) 또는 그룹

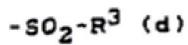
### 화학식 2



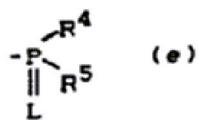
## 화학식 3



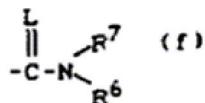
## 화학식 4



## 화학식 5



## 화학식 6



또는

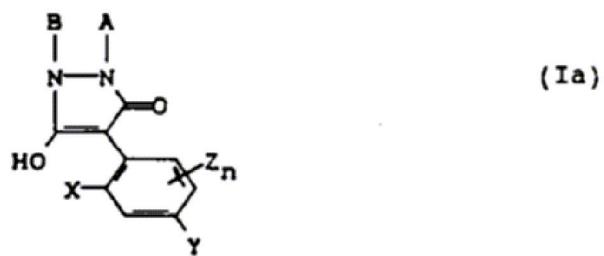
## 화학식 7



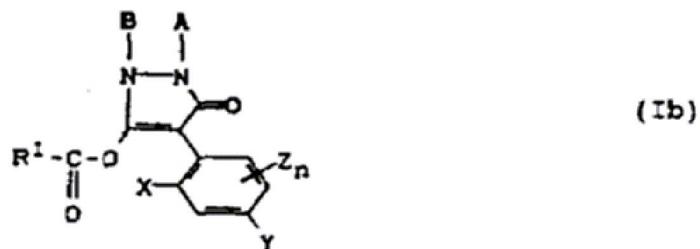
를 나타내며, 여기에서, E는 1당량의 금속 이온 또는 암모늄 이온을 나타내고, L 및 M은 산소 및/또는 황을 나타내며, R<sup>1</sup>은 임의로 할로겐-치환된 알킬, 알케닐, 알콕시알킬, 알킬티오알킬, 폴리알콕시알킬 또는 해테로원자에 의해 치환될 수 있는 시클로알킬, 임의로 치환된 페닐, 임의로 치환된 페닐알킬, 치환된 헤트아릴, 치환된 페녹시알킬 또는 치환된 헤트아릴옥시알킬을 나타내고, R<sup>2</sup>는 임의로 할로겐-치환된 알킬, 알케닐, 알콕시알킬, 폴리알콕시알킬 또는 임의로 치환된 페닐 또는 벤질을 나타내며, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 서로 독립적으로 임의로 할로겐-치환된 알킬, 알콕시, 알킬아미노, 디알킬아미노, 알킬티오, 알케닐티오, 알키닐티오 또는 시클로알킬티오, 또는 임의로 치환된 페닐, 페녹시 또는 페닐티오를 나타내고, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 서로 독립적으로 수소, 임의로 할로겐-치환된 알킬, 알케닐, 알콕시 또는 알콕시알킬, 임의로 치환된 페닐 또는 임의로 치환된 벤질을 나타내거나, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 함께 임의로 산소에 의해 치환된 알킬렌라디칼을 나타낸다.

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

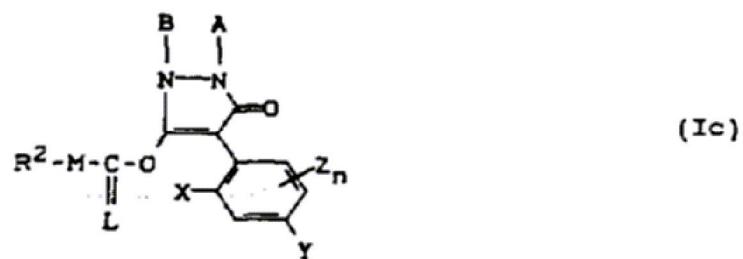
화학식 8



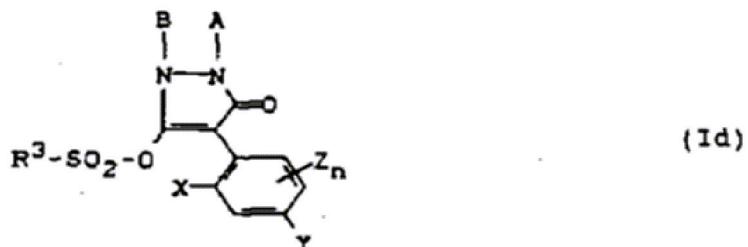
화학식 9



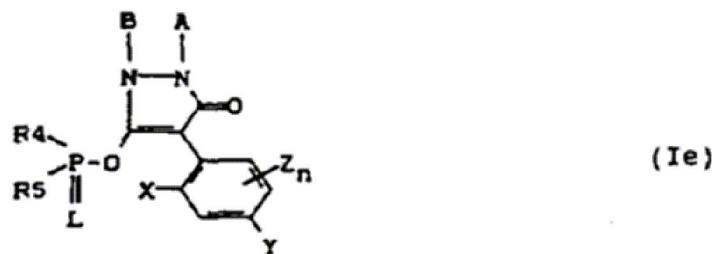
화학식 10



화학식 11

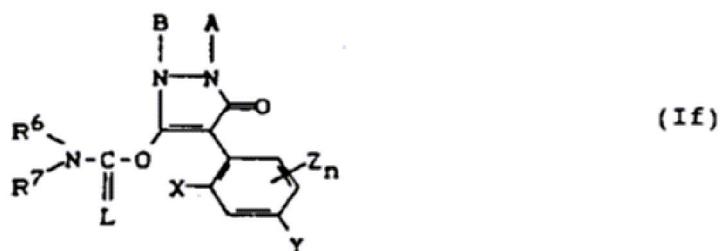


## 화학식 12



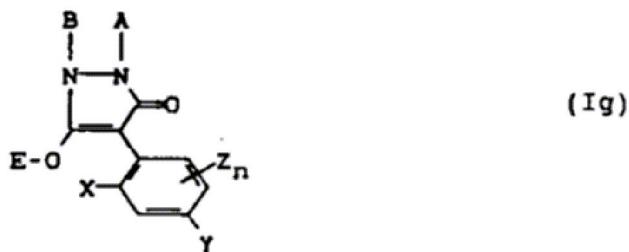
(Ie)

## 화학식 13



(If)

## 화학식 14



(Ig)

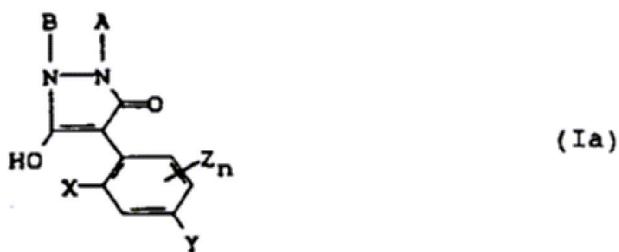
상기 식에서, A, B, E, L, M, X, Y, Z<sub>n</sub>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 상술된 의미를 갖는다.

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.

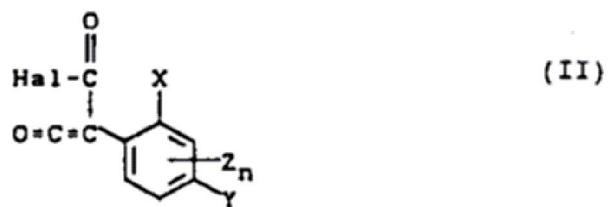
또한, 일반식(I)의 신규한 3-히드록시-4-아릴-5-옥소-피라졸린 유도체는 하기 기술된 방법중 하나에 의해 수득됨이 밝혀졌다:

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

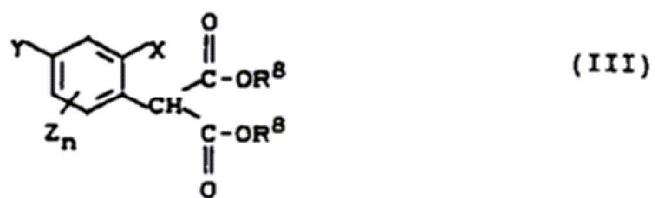
## 화학식 15



## 화학식 16



## 화학식 17



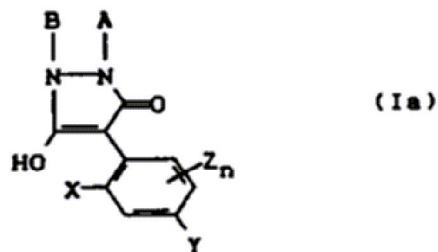
## 화학식 18



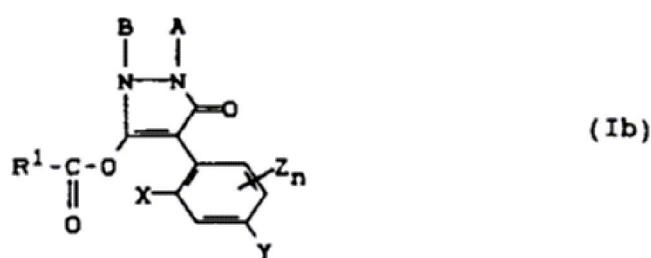
상기 식에서, A, B, X, Y, Z 및 n은 상술한 의미를 가지며, Hal은 할로겐, 특히 염소 또는 브롬을 나타내고, R<sup>8</sup>은 알킬을 나타낸다.

(B) 하기 일반식(Ib)의 화합물은 일반식(Ia)의 화합물을,  $\alpha$ ) 경우에 따라 희석제의 존재하 및 경우에 따라 산-결합제의 존재하에서 하기 일반식(V)의 산 할라이드와 반응시키거나,  $\beta$ ) 경우에 따라 희석제의 존재하 및 경우에 따라 산-결합제의 존재하에서 하기 일반식(VI)의 카르복실산 무수물과 반응시킴으로써 수득된다.

## 화학식 19



## 화학식 20



## 화학식 21



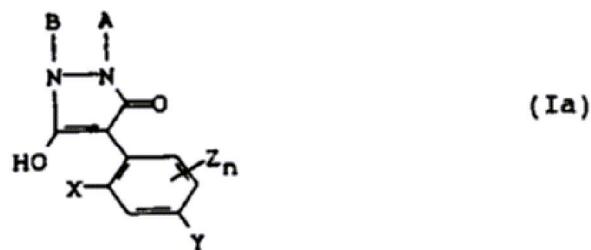
## 화학식 22



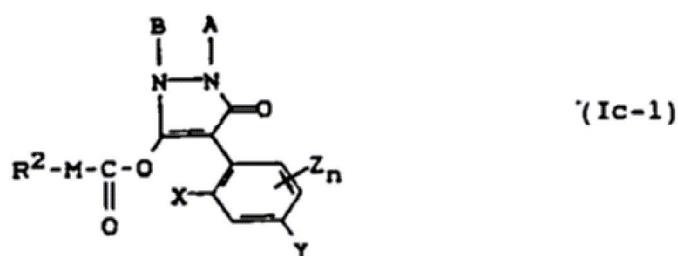
상기 식에서, A, B, X, Y, Z, R<sup>1</sup> 및 n은 상술한 의미를 가지며, Hal은 할로겐, 특히 염소 또는 브롬을 나타낸다.

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

## 화학식 23



## 화학식 24



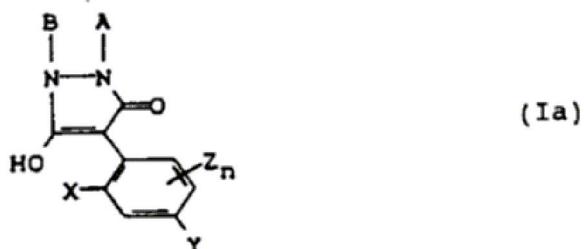
## 화학식 25



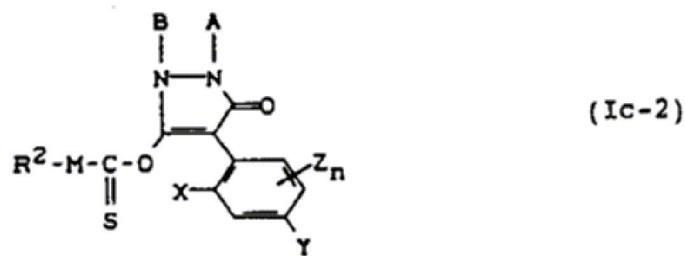
상기 식에서, A, B, X, Y, Z,  $R^2$  및 n은 상술한 의미를 가지며, M은 산소 또는 황을 나타낸다.

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

## 화학식 26



## 화학식 27



## 화학식 28



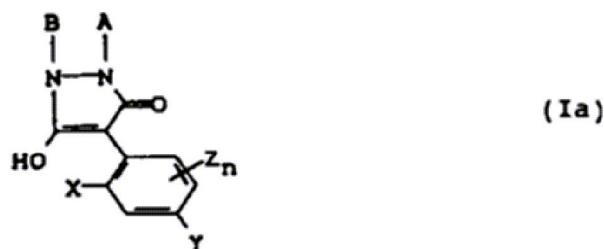
## 화학식 29



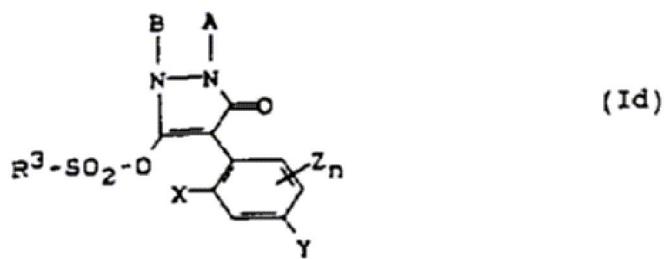
상기 식에서, A, B, R<sup>2</sup>, X, Y, Z 및 n은 상술한 의미를 가지며, M은 산소 또는 황을 나타내고, Hal은 염소, 브롬 또는 요오드를 나타낸다.

(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 술포닐 클로라이드와 반응시킴으로써 수득된다.

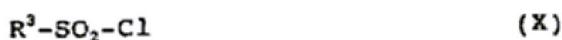
## 화학식 30



## 화학식 31



## 화학식 32



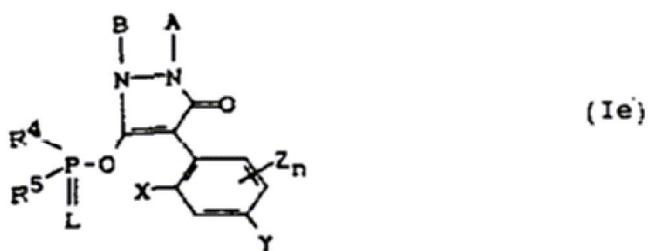
상기 식에서, A, B, X, Y, Z,  $\text{R}^3$  및 n은 상술한 의미를 갖는다.

(F) 하기 일반식(I e)의 화합물은 일반식(I a)의 3-히드록시-4-아릴-5-옥소-피라졸린을, 경우에 따라 희석제의 존재하 및 경우에 따라 산-결합제의 존재하에서, 하기 일반식(XI)의 인화합물과 반응시킴으로써득된다.

## 화학식 33



## 화학식 34



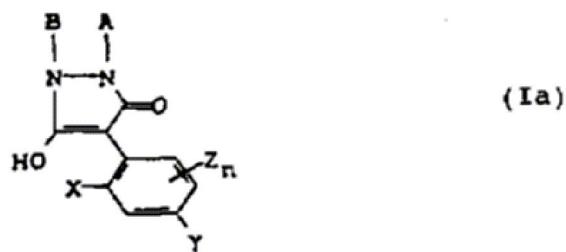
## 화학식 35



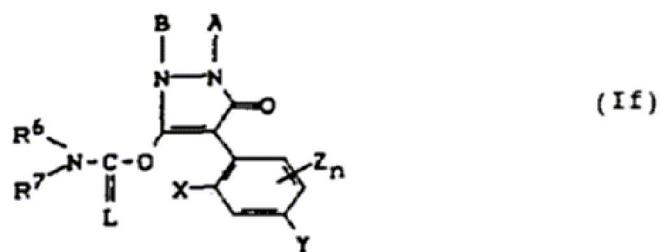
상기 식에서, A, B, L, X, Y, Z, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 n은 상술한 의미를 가지며, Hal은 할로겐, 특히 염소 또는 브롬을 나타낸다.

(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 티오카르바모일 클로라이드와 반응시킴으로써 수득된다.

## 화학식 36



## 화학식 37



## 화학식 38



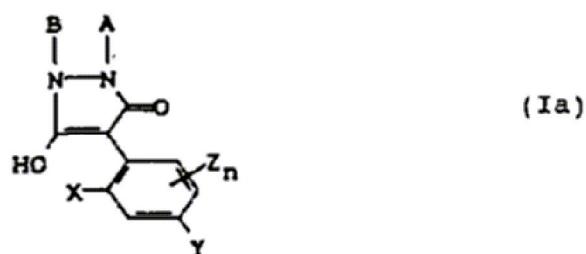
## 화학식 39



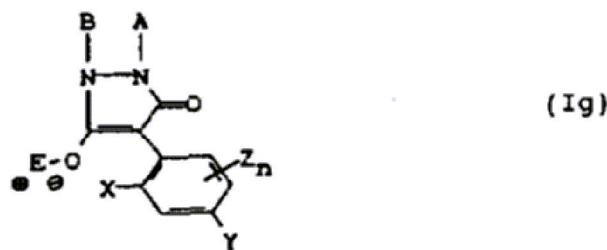
상기 식에서, A, B, L, X, Y, Z, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 n은 상술한 의미를 갖는다.

(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 양모늄 이온을 나타내고, Me는 1가 또는 2가 금속 이온을 나타내며, s 및 t는 1 및 2를 나타내고, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 서로 독립적으로 수소 또는 알킬을 나타낸다.

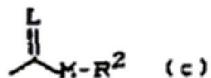
또한, 일반식(I)의 신규한 3-하드록시-4-아릴-5-옥소-피라졸린 유도체는 탁월한 살충, 살비 및 제초작용을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

일반식(I)의 바람직한 3-하드록시-4-아릴-5-옥소-피라졸린 유도체는 A 및 B가 동일하거나 상이하며 각 경우에 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-알키닐, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알콕시-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬티오-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬, 또는 3 내지 7개의 탄소원자를 갖는 시클로알킬을 나타내거나, 임의로 동일하거나 상이한 치환체에 의해 일치환 또는 다치환된 페닐을 나타내며, 여기에서 적합한 페닐 치환체는 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>의 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 시스템의 이가 라디칼을 나타내며, 여기에서 적합한 치환체는 할로겐, 임의로 할로겐-치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-알케닐, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알콕시-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-폴리알콕시-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-알킬, 또는 임의로 할로겐, 니트로, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-할로게노알킬에 의해 치환된 페닐 또는 벤질이며, X가 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 할로겐 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시를 나타내고, Y가 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-할로게노알킬을 나타내며, Z가 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 할로겐 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시를 나타내고, n이 0, 1, 2 또는 3을 나타내며, G가 수소(a) 또는 그 룹

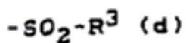
## 화학식 44



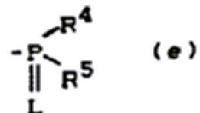
## 화학식 45



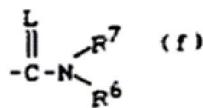
## 화학식 46



## 화학식 47



## 화학식 48



또는

## 화학식 49

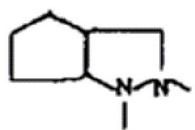
## E (g)

를 나타내며, 여기에서 E는 1당량의 금속 이온 또는 암모늄 이온을 나타내고, L 및 M은 산소 및/또는 황을 나타내며, R<sup>1</sup>은 임의로 할로겐-치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-알케닐, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알콕시-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬티오-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-폴리알콕시-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-알킬 또는 3 내지 8개의 환원자를 가지며 산소 및/또는 황원자에 의해 차단될 수 있는 시클로알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐, 니트로, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-할로게노알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-할로게노알콕시에 의해 치환된 페닐을 나타내거나, 임의로 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-할로게노알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-할로게노알콕시에 의해 치환된 페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐 및/또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬에 의해 치환된 헤트아릴을 나타내거나, 임의로 할로겐 및 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬에 의해 치환된 페녹시-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐, 아미노 및 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬에 의해 치환된 헤트아릴옥시-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬을 나타내고; R<sup>2</sup>는 임의로 할로겐-치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-알케닐, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알콕시-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-폴리알콕시-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐, 니트로, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-할로게노알킬에 의해 치환된 페닐 또는 벤질을 나타내며; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 서로 독립적으로 임의로 할로겐-치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬아미노, 디-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-)-알킬아미노, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬티오, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-알케닐티오, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-알키닐티오 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-시클로알킬티오를 나타내거나, 임의로 할로겐, 니트로, 시아노, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-할로게노알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬티오, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-할로게노알킬티오, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-할로게노알킬에 의해 치환된 페닐, 페녹시 또는 페닐티오를 나타내고; R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>는 서로 독립적으로 수소, 임의로 할로겐-치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-알케닐 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 또는 임의로 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-할로게노알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시에 의해 치환된 페닐, 또는 임의로 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-할로게노알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시에 의해 치환된 벤질을 나타내거나, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>이 함께는 임의로 산소에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-알킬렌 환을 나타내는 화합물이다.

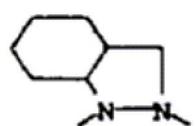
하나이상의 키랄 중심으로 인해, 일반식(Ia) 내지 (Ig)의 화합물은 일반적으로 입체이성체 혼합물의 형태로 수득된다. 이들은 순수한 부분입체이성체 또는 거울상이성체의 형태뿐만 아니라 이들의 부분입체이성체 혼합물 형태로도 사용될 수 있다.

특히 바람직한 일반식(I)의 화합물은 A 및 B가 동일하거나 상이하며 각 경우에 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-알키닐, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬티오-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 또는 3 내지 7개의 탄소원자를 갖는 시클로알킬을 나타내거나, 임의로 동일하거나 상이한 치환체에 의해 일치환 내지 삼치환된 페닐을 나타내며, 여기에서 적합한 페닐 치환체는 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>의 경우에서 언급되는 페닐 치환체이고, 또는 A 및 B가 피라졸린 환의 두개의 질소원자와 함께는, 임의로 동일하거나 상이한 치환체에 의해 일치환 또는 다치환된 하기 일반식 1 내지 16의 그룹을 나타내며,

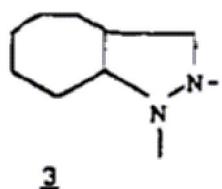
화학식 50

1

화학식 51

2

화학식 52

3

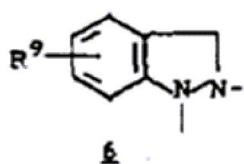
화학식 53

4

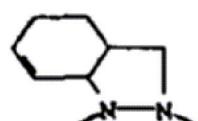
화학식 54

5

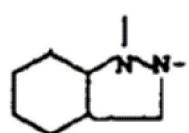
화학식 55



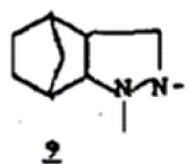
화학식 56

56

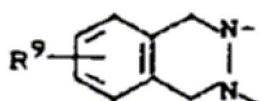
화학식 57

57

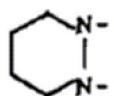
화학식 58



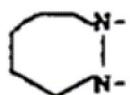
화학식 59

10

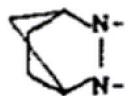
화학식 60

11

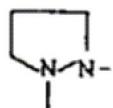
화학식 61

12

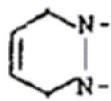
화학식 62

13

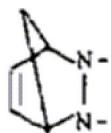
화학식 63

14

## 화학식 64

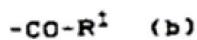
15

## 화학식 65

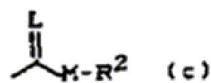
16

여기에서 적합한 치환체는 할로겐, 임의로 할로겐-치환된  $C_1-C_{16}$ -알킬,  $C_2-C_{16}$ -알케닐,  $C_1-C_6$ -알콕시- $C_2-C_6$ -알킬,  $C_1-C_6$ -폴리알콕시- $C_2-C_6$ -알킬, 또는 임의로 할로겐, 니트로,  $C_1-C_4$ -알킬,  $C_1-C_3$ -알콕시 또는  $C_1-C_3$ -할로게노알킬에 의해 치환된 페닐 또는 벤질이며,  $R^9$ 가 할로겐 또는 임의로 할로겐-치환된  $C_1-C_2$ -알킬 또는  $C_1-C_2$  알콕시를 나타내고, X가  $C_1-C_4$ -알킬, 할로겐 또는  $C_1-C_4$ -알콕시를 나타내며, Y가 수소,  $C_1-C_4$ -알킬, 할로겐,  $C_1-C_4$  알콕시 또는  $C_1-C_2$ -할로게노알킬을 나타내고, Z가  $C_1-C_4$ -알킬, 할로겐 또는  $C_1-C_4$ -알콕시를 나타내며, n이 0, 1, 2 또는 3을 나타내고, G가 수소(a) 또는 그룹

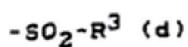
## 화학식 66



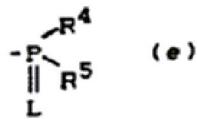
## 화학식 67



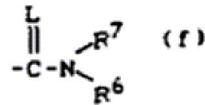
## 화학식 68



## 화학식 69



## 화학식 70



또는

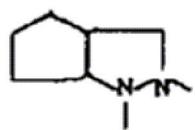
## 화학식 71



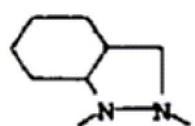
를 나타내며, 여기에서 E는 1당량의 금속 이온 또는 암모늄 이온을 나타내고, L 및 M은 각 경우에 산소 및/또는 황을 나타내며, R<sup>1</sup>은 임의로 할로겐-치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-알케닐, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬티오-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-폴리알콕시-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 또는 3 내지 7개의 환원자를 가지며 1 내지 2개의 산소 및/또는 황원자에 의해 차단될 수 있는 시클로알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐, 니트로, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-할로게노알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-할로게노알콕시에 의해 치환된 페닐을 나타내거나, 임의로 할로겐, 니트로, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-할로게노알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-할로게노알콕시에 의해 치환된 페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐 및/또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬에 의해 치환된 헤트아릴을 나타내거나, 임의로 할로겐, 아미노 및 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬에 의해 치환된 헤트아릴옥시-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-알킬을 나타내고; R<sup>2</sup>는 임의로 할로겐-치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-알케닐, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-폴리알콕시-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐, 니트로, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-알콕시 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-할로게노알킬에 의해 치환된 페닐 또는 벤질을 나타내며; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 서로 독립적으로 임의로 할로겐-치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬아미노, 디-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-)-알킬아미노, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬티오, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-알케닐티오, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-알카닐티오 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-시클로알킬티오를 나타내거나, 임의로 불소, 염소, 브롬, 니트로, 시아노, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-할로게노알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-알킬티오, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-할로게노알킬티오, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-할로게노알킬에 의해 치환된 페닐, 페녹시 또는 페닐티오를 나타내고; R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>는 서로 독립적으로 수소, 임의로 할로겐-치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-알케닐 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬을 나타내거나, 임의로 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-할로게노알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-알콕시에 의해 치환된 페닐을 나타내거나, 임의로 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-할로게노알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-알콕시에 의해 치환된 벤질을 나타내는 화합물이다.

더욱 특히 바람직한 일반식(I)의 화합물은 A 및 B가 동일하거나 상이하며 각 경우에 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-알카닐, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬티오-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬 또는 3 내지 7개의 탄소원자를 갖는 시클로알킬을 나타내거나, 임의로 동일하거나 상이한 치환체에 의해 일치한 내지 삼치환된 페닐을 나타내며, 여기에서 적합한 페닐 치환체는 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>의 경우에서 언급되는 페닐 치환체이고, 또는 A 및 B가 피라졸린 환의 두개의 질소원자와 함께는, 임의로 동일하거나 상이한 치환체에 의해 일치한 또는 삼치환된 하기 일반식 1 내지 16의 그룹을 나타내며,

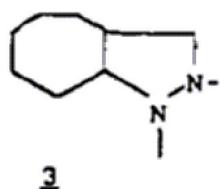
화학식 72

1

화학식 73

2

화학식 74

3

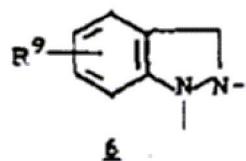
화학식 75

4

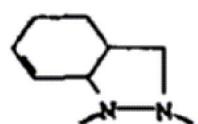
화학식 76

5

## 화학식 77

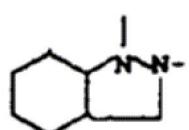


## 화학식 78



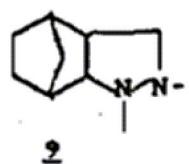
7

화학식 79

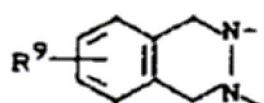


8

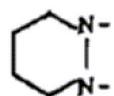
## 화학식 80



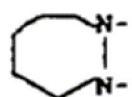
화학식 81

10

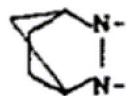
화학식 82

11

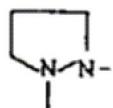
화학식 83

12

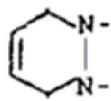
화학식 84

13

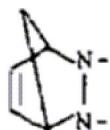
화학식 85

14

## 화학식 86

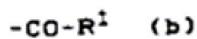
15

## 화학식 87

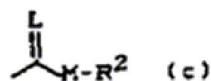
16

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 벤질이며,  $R^9$ 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 트리프루오로메틸을 나타내고, Z가 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

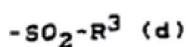
## 화학식 88



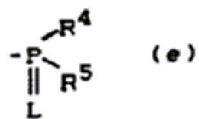
## 화학식 89



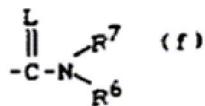
## 화학식 90



## 화학식 91



## 화학식 92



또는

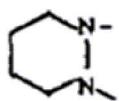
## 화학식 93

## E (g)

를 나타내며, 여기에서 E는 1당량의 금속 이온 또는 암모늄 이온을 나타내고, L 및 M은 각 경우에 산소 및/또는 황을 나타내며, R<sup>1</sup>은 임의로 불소- 또는 염소-치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>-알케닐, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬티오-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-폴리알콕시-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-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-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-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-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬을 나타내거나, 임의로 불소, 염소, 아미노, 메틸 또는 에틸에 의해 치환된 피리딜옥시-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, 피리미딜옥시-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬 또는 티아졸릴옥시-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬을 나타내고; R<sup>2</sup>는 임의로 불소 또는 염소에 의해 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>-알케닐, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-폴리알콕시-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-알킬을 나타내거나, 임의로 불소, 염소, 니트로, 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 메톡시, 에톡시 또는 트리플루오로메틸에 의해 치환된 페닐 또는 벤질을 나타내며; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 서로 독립적으로, 임의로 불소 또는 염소에 의해 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬아미노, 디-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-알킬아미노 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬티오를 나타내거나, 임의로 불소, 염소, 브롬, 니트로, 시아노, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-플루오로알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-클로로알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-알킬티오, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-플루오로알킬티오, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-클로로알킬티오, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-할로게노알킬에 의해 치환된 페닐, 페녹시 또는 페닐티오를 나타내고; R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>는 서로 독립적으로 수소, 임의로 불소, 염소 또는 브롬에 의해 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알콕시 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알콕시-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬을 나타내거나, 임의로 불소, 염소, 브롬, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-할로게노알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시에 의해 치환된 페닐을 나타내거나, 임의로 불소, 염소, 브롬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-할로게노알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시에 의해 치환된 벤질을 나타내는 화합물이다.

매우 특히 바람직한 일반식(1)의 화합물은 A 및 B가 동일하거나 상이하며 각 경우에 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-알키닐, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬티오-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬 또는 3 내지 7개의 탄소원자를 갖는 시클로알킬 또는 , 임의로 동일하거나 상이한 치환체에 의해 일치환 내지 삼치환된 페닐을 나타내며, 여기에서 적합한 페닐 치환체는 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>의 경우에서 언급되는 페닐 치환체이고, 또는 A 및 B가 피라졸린 환의 두개의 질소원자와 함께는, 임의로 동일하거나 상이한 치환체에 의해 일치환 또는 삼치환된 하기 일반식 1', 2', 3' 또는 4'의 그룹을 나타내며,

## 화학식 94



1'

## 화학식 95



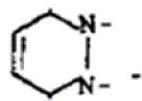
2'

## 화학식 96



3'

## 화학식 97

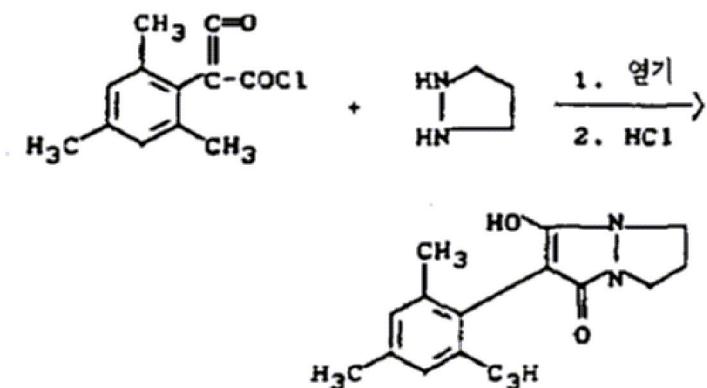


4'

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.

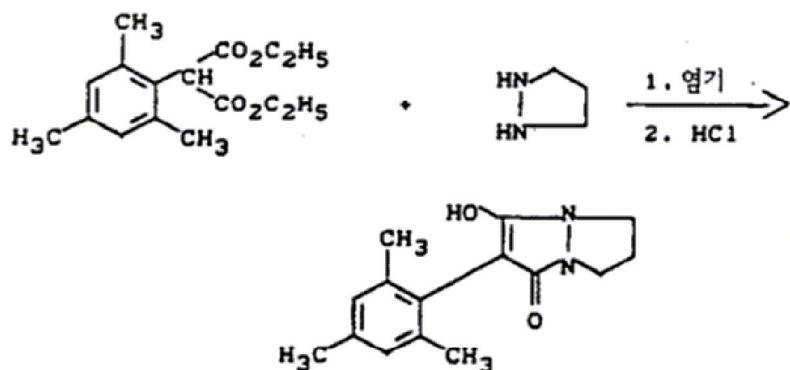
예를 들어 (클로로카르보닐)-2,4,6-트리메틸페닐케텐 및 1,2-디아자시클로펜탄을 방법(A- $\alpha$ )에 따라 출발 화합물로 사용한 경우, 본 발명에 따른 방법의 과정은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다:

## 반응식 1



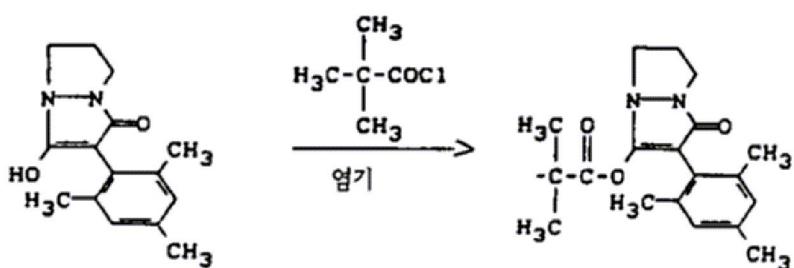
예를 들어 디에틸 메시틸말로네이트 및 1,2-디아자시클로펜탄을 방법(A- $\beta$ )에 따라 출발 화합물로 사용한 경우, 본 발명에 따른 방법의 과정은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다:

## 반응식 2



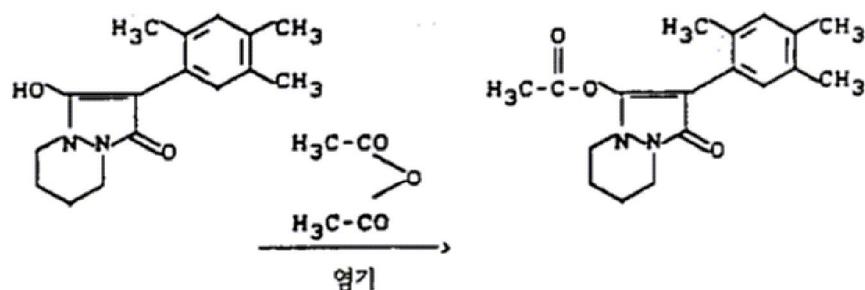
예를 들어 3-(2,4,6-트리메틸페닐)-1,5-디아자비시클로-(3,3,0<sup>1,5</sup>)-옥탄-2,4-디온 및 피발로일 클로라이드를 방법(B- $\alpha$ )에 따라 출발물질로 사용한 경우, 본 발명에 따른 방법의 과정은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다:

## 반응식 3



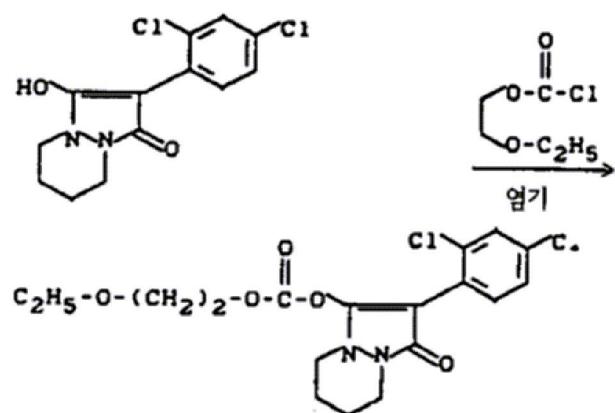
8-(2,4,5-트리메틸페닐)-1,6-디아자비시클로-(4,3,0<sup>1,6</sup>)-노난-7,9-디온 및 아세트산 무수물을 방법(B- $\beta$ )에 따라 출발 화합물로 사용한 경우, 본 발명에 따른 방법의 과정은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다:

## 반응식 4



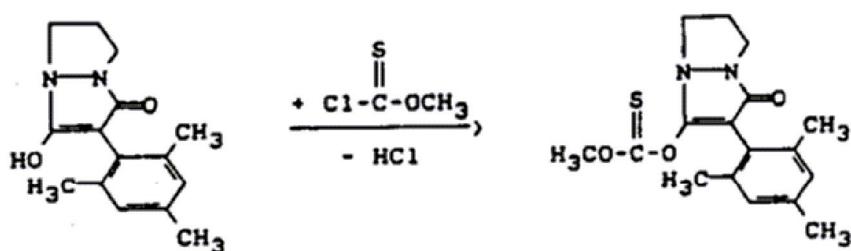
8-(2,4-디클로로페닐)-1,6-디아자-비시클로-(4,3,0<sup>1,6</sup>)-노난-7,9-디온 및 에톡시에틸 클로로포름에이트를 방법(C)에 따라 출발 화합물로 사용한 경우, 본 발명에 따른 방법의 과정은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다:

## 반응식 5



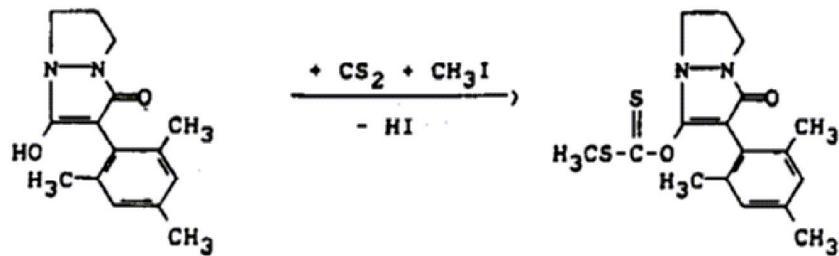
3-(2,4,6-트리메틸페닐)-1,5-디아자비시클로-(3,3,0<sup>1,5</sup>)옥탄-2,4-디온 및 메틸 클로로모노티오포름에이트를 방법(D- $\alpha$ )에 따라 출발물질로 사용한 경우, 본 발명에 따른 방법의 과정은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다:

## 반응식 6



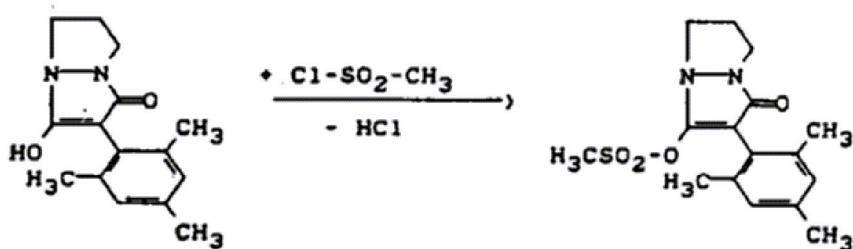
3-(2,4,6-트리메틸페닐)-1,5-디아자비시클로-(3,3,0<sup>1,5</sup>)-옥탄-2,4-디온, 이황화탄소 및 메틸 요오다이드를 방법(D-β)에 따라 출발성분으로 사용한 경우, 반응 과정은 다음과 같이 나타낼 수 있다:

### 반응식 7



3-(2,4,6-트리메틸페닐)-1,5-디아자비시클로-(3,3,0<sup>1,5</sup>)-노난-2,4-디온 및 메탄솔포닐 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<sup>1,5</sup>)-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: