(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07D 261/04
A01N 25/32
C07D 413/04

(45) 공고일자 2004년07월27일
(11) 등록번호 10-0419693
(24) 등록일자 2004년02월09일

(21) 출원번호	10-1996-0701351	(65) 공개번호	10-1996-0704865
(22) 출원일자	1996년03월15일	(43) 공개일자	1996년10월09일
번역문제출일자	1996년03월15일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1994/003008	(87) 국제공개번호	WO 1995/07897
(86) 국제출원일자	1994년09월08일	(87) 국제공개일자	1995년03월23일
(81) 지정국	국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 그루지야 헝가리 일본 대한민국 스리랑카 리투아니아 라트비아 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로베니아 슬로바키아 트리니다드토바고 우크라이나 우즈베키스탄 베트남 AP ARIPO특허 : 가나 감비아 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 짐바브웨 EA 유라시아특허 : 아르메니아 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 EP 유럽특허 : 핀랜드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베넹 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고		

(30) 우선권주장 P4331448.1 1993년09월16일 독일(DE)

(73) 특허권자 훽스트 쉐링 아그레보 게엠베하
독일연방공화국 베를린(우:데-13509) 미라우스트라쎄54

(72) 발명자 빌름스, 로타르
독일연방공화국 데-65719 호프하임 쾨니그스타이너 스트라세 59
바우어, 클라우스
독일연방공화국 데-63456 하나우 도오르너 스트라세 53데
비에링거, 헤르만
독일연방공화국 데-65817 엡스타인/타우누스 아이헨베그 26

(74) 대리인 김창세, 장성구

심사관 : 한형미

(54) 치환된이속사졸린,그의제조방법,그를함유하는약제및완화제로서그의용도

명세서

<1> 본 발명은 농작물 보호제의 기술 분야, 특히 유용 식물의 작물에 있어서 유해 식물과의 경쟁에 사용하기에 매우 적합한 활성 물질과 해독제의 배합물에 관한 것이다.

<2> 식물 치료제, 특히 제초제를 사용하는 경우, 이는 처리된 농작물에 바람직하지 못한 손상을 생성시킬수도 있다. 다수의 제초제가 일부 주요 농작물과 충분히 혼화성(선택성)이지 않아서, 상기 제초제의 적용 범위가 상당히 제한된다. 이는 이들 제초제를 때로는 전혀 사용할 수 없거나 또는 단지 유해 식물에 대해 바람직하고 광범위한 제초 활성을 보증하지 못할 정도로 낮은 적용율로만 사용할수 있는 이유이다. 예를들어, 하기 언급한 물질 군(A) 내지 (K)의 다수의 제초제들을 옥수수, 벼 또는 곡물에 충분한 선택성으로 사용할 수 없다. 식물에 유해한 부작용들은 특히 이들 제초제를 발아-후에 적용시킬때 농작물상에서 명백해지며, 이러한 식물독성은 배제시키거나 감소시키는 것이 바람직하다.

<3> 농작물에 있어서 유해 식물에 대한 제초 활성은 상응하게 감소시키지 않으면서 제초제의 식물독성을 감소시키는 화합물과 배합된 제초제의 용도가 이미 공지되어 있다. 상기 배합물중의 이러한 성분을 완화제 또는 해독제라 칭한다.

<4> 카바메이트, 티오카바메이트, 할로아세트아닐리드, 페녹시페녹시알칸카복실산 유도체, 설포닐우레아등의 계열의 제초제에 대한 완화제로서 5-페닐이속사졸린- 및 5-페닐이소티아졸린-3-카복실 유도체의 용도가 EP-A-509 433(CA-A-2065983)에 개시되어 있다.

<5> EP-A-520371(CA-A-2072229)에는 그중에서도 특히 광범위한 제초제군에 대한 완화제로서 5-알킬-이속사졸린- 및 -이소티아졸린-3-카복실 유도체가 언급되어 있다.

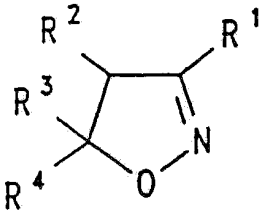
<6> WO 92/03053(CA-A-2089651)에는 이들 제초제에 대한 완화제로서 치환된 3-아릴이속사졸린- 및 -

이소티아졸린-5-카복실 유도체의 용도가 개시되어 있다. WO 91/18907(US-A-5,332,715)에는 농작물-보호제로서 실릴-치환된 이속사졸린, 이속사졸, 이소티아졸린 및 이소티아졸이 개시되어 있다.

<7> 최종적으로, WO 91/08202(US-A-5,314,863)에는 농작물 보호 특성을 갖는 5-벤질-치환된 이속사졸린 유도체가 개시되어 있다.

<8> 놀랍게도, 본 발명에 이르러 하기 일반식(I)의 5,5-이치환된 이속사졸린 유도체 그룹의 화합물이 적극적인 농약, 특히 제초제의 손상 작용으로 부터 농작물을 보호하기에 매우 적합한 것으로 밝혀졌다.

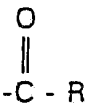
<9> 적극적인 농약의 유해 작용에 대해 농작물을 보호하기에 적합한 이들 이속사졸린은 하기 일반식(I)을 갖는다:

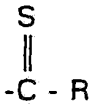


(I)

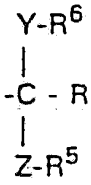
<11> 상기식에서,

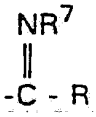
<12> R^1 은 카복실, 포르밀 또는 또다른 아실 라디칼이거나, 또는 이들 그룹의 유도체, 바람직하게 일반식

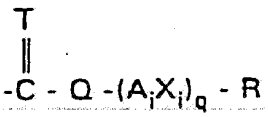




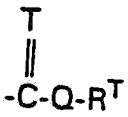
-CN







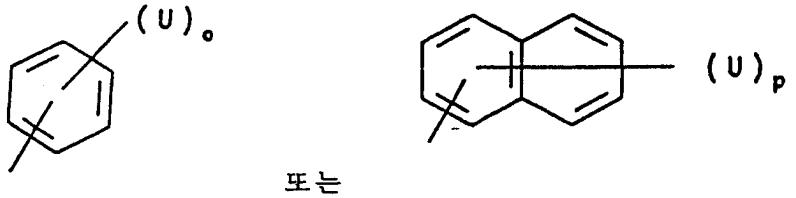
<14> 또는



<16> (여기에서 R, R^T, R^5, R^6, R^7, Y, T, Z, Q, Ai, Xi 및 q 는 하기에 정의하는 바와 같다)의 라디칼이고;

<17> R^2 는 수소, 할로겐, C_1-C_{18}-알킬, C_3-C_8-사이클로알킬, C_2-C_8-알케닐, C_2-C_8-알키닐, C_1-C_{18}-알콕시, C_2-C_8-알케닐옥시, C_2-C_{18}-알키닐옥시, C_1-C_{18}-알킬티오, C_2-C_8-알케닐티오이고, 상기 수소 및 할로겐을 제외한 라디칼들은 각각의 경우에 비치환되거나 또는 할로겐, 니트로, 시아노, C_1-C_4-알콕시 및 (C_1-C_4-알콕시)카보닐로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나이상의 라디칼로 각각 치환되거나, 또는 (C_1-C_8-알콕시)카보닐이고,

<18> R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 비치환되거나 또는 하나이상의 작용기, 예를들어 C_1-C_{18}-알킬, C_3-C_{12}-사이클로알킬, C_2-C_8-알케닐 또는 C_2-C_8-알키닐로 치환된 탄소수 1 내지 30의 지방족, 아르지방족 또는 헤테로아르지방족 라디칼이거나, 또는 비치환되거나 또는 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 라디칼, 예를들어 비치환되거나 또는 치환된 페닐, 나프틸 또는 헤테로아릴 라디칼, 바람직하게 일반식



또는

<20> [여기에서

<21> (U) 는 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노, 니트로, 아미노 또는 C_1-C_8-할로알킬, C_1-C_8-할로알콕시, C_1-C_8-알킬, C_1-C_8-알콕시, 모노-(C_1-C_4-알킬)아미노, 디-(C_1-C_4-알킬)아미노, C_1-C_8-알킬티오 또는 C_1-C_8-알킬설포닐 라디칼(이때 상기 수소, 할로겐, 시아노, 니트로, 아미노를 제외한 라디칼들은 비치환되거나 또는 할로겐, C_1-C_8-할로알콕시, 니트로, 시아노, 하이드록실, C_1-C_8-알콕시, 및 하나이상, 바람직하게 3개이하의 CH_2 그룹이 산소 및 C_1-C_8-알킬티오로 치환된 C_1-C_8-알콕시 그룹으로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나이상, 바람직하게 3개이하의 동일하거나 상이한 치환체로 치환된다), C_1-C_6-알킬설피닐, C_1-C_6-알킬설포닐, C_2-C_8-알케닐티오, C_2-C_8-알키닐티오, C_2-C_8-알케닐옥시, C_2-C_8-알키닐옥시, C_3-C_7-사이클로알킬, C_2-C_7-사이클로알콕시, 모노 및 디-(C_1-C_4-알킬)아미노 및 (C_1-C_8-알콕시)카보닐 라디칼이고, 바람직하게 수소, 할로겐, C_1-C_6-할로알킬, 예를 들어 트리플루오로메틸, C_1-C_6-할로알콕시, 예를들어 디플루오로메톡시, C_1-C_6-알킬, C_1-C_6-알콕시, C_1-C_6-알킬티오, C_1-C_6-알킬설포닐, 니트로, 아미노, (C_1-C_2-알킬)아미노, 디-(C_1-C_2-알킬)아미노 또는 시아노이고,

<22> o 는 1 내지 5의 정수, 바람직하게 1 내지 3의 정수이고,

<23> p 는 1 내지 7의 정수, 바람직하게 1 내지 3의 정수이다]의 라디칼이거나, 또는 바람직하게,

<24> 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 피리디닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피리다지닐 및 퀴놀리닐(이들은 각각 비치환되거나 또는 하나이상, 바람직하게 하나 내지 3개의 상기 U 항에서 언급한 라디칼들로 치환된다)로 이루어진 그룹 중에서 선택된 모노사이클릭 또는 비사이클릭 헤테로아릴 라디칼이고;

<25> R 은 수소, 또는 비치환되거나 하나이상의 작용기로 치환된 탄소수 1 내지 30의 지방족, 방향족, 헤테로방향족, 아르지방족 또는 헤테로아르지방족 라디칼, 예를들어 수소, C_1-C_{18}-알킬, C_3-C_{12}-사이클로알킬, C_2-C_8-알케닐 또는 C_2-C_8-알키닐, 헤테로사이클릴, 페닐 또는 헤테로아릴 라디칼이고, 이때 상기 수소를 제외한 라디칼들은 서로 독립적으로 비치환되거나, 또는 할로겐, 시아노, 티오, 니트로, 하이드록실, C_1-C_8-알킬(상기는 환상 라디칼인 경우에만 해당됨), C_1-C_8-할로알킬, C_1-C_8-알콕시, C_2-C_8-알케닐옥시, C_2-C_8-알키닐옥시, C_1-C_8-할로알콕시, C_1-C_8-알킬티오, C_2-C_8-알케닐티오, C_2-C_8-알키닐티오, C_3-C_7-사이클로알킬, C_3-C_7-사이클로알콕시, 일반식 $-NR^*R^{**}$ 및 $-CO-NR^*R^{**}$ 및 $-O-CO-NR^*R^{**}$ (여기에서 R^* 및 R^{**} 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_8-알킬, C_2-C_8-알케닐, C_2-C_8-알키닐, 벤질, 페닐 또는 치환된 페닐이거나, 또는 R^* 및 R^{**} 는 질소원자와 함께 N, O 및 S로 이루어진 그룹중에서 선택된 2개이하의 추가의 헤테로 원자를 추가로 함유하고 C_1-C_4-알킬로 추가로 치환될수 있는 3- 내지 8원의 헤테로사이클이다)의 라디칼, 및 또한 (C_1-C_8-알콕시)카보닐, (C_1-C_8-알콕시)티오카보닐, (C_2-C_8-알케닐옥시)카보닐, (C_1-C_8-알킬티오)카보닐, (C_2-C_8-알케닐티오)카보닐, (C_2-C_8-알키닐티오)카보닐, (C_2-C_8-알키닐옥시)카보닐, 포르밀, (C_1-C_8-알킬)카보닐, (C_2-C_8-알케닐)카보닐, (C_2-C_8-알키닐)카보닐, C_1-C_4-알킬이미노, C_1-C_4-알콕시이미노, (C_1-C_8-알킬)카보닐아미노, (C_2-C_8-알케닐)카보닐아미노, (C_2-C_8-알키닐)카보닐아미노, (C_1-C_8-알콕시)카보닐아미노, (C_2-C_8-알케닐옥시)카보닐아미노, (C_2-C_8-알키닐옥시)카보닐아미노, (C_1-C_8-알킬)아미노-카보닐아미노, (C_1-C_6-알킬)카보닐옥시(상기는 비치환되거나, 또는 할로겐, NO_2, C_1-C_4-알콕시 또는 임의로 치환된 페닐에 의해 치환된다), 및 (C_2-C_6-알케닐)카보닐옥시, (C_2-C_6-알키닐)카보닐옥시, (C_1-C_8-알콕시)카보닐옥시, (C_2-C_8-알케닐옥시)카보닐옥시, (C_2-C_8-알키닐옥시)카보닐옥시, C_1-C_8-알킬설포닐, 페닐, 페닐-C_1-C_6-알콕시, 페닐-(C_1-C_6-알콕시)카보닐, 페녹시, 페녹시-C_1-C_6-알콕시, 페녹시-(C_1-C_6-알콕시)카보닐, 페녹시카보닐, 페닐카보닐옥시, 페닐카보닐아미노, 페닐-(C_1-C_6-알킬)카보닐아미노 및 페닐-(C_1-C_6-알킬)카보닐옥시(이때 상기 페닐 라디칼들은 비치환되거나, 또는 페닐 고리가 할로겐, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시, C_1-C_4-할로알킬, C_1-C_4-할로알콕시 및 니트로로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나이상의 라디칼로 치환된다) 라디칼, 및 일반식 $-SiR'_3$, $-O-SiR'_3$, $(R')_3Si-C_1$-C_6-알콕시, $-CO-O-NR'_2$, $-O-N=CR'_2$, $-N=CR'_2$, $O-NR'_2$, $-CH(OR')_2$ 및 $-O-(CH_2)_m-CH(OR')_2$(여기에서 R' 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_4-알킬, 또는 비치환되거나 또는 할로겐, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시, C_1-C_4-할로알킬, C_1-C_4-할로알콕시 및 니트로로 이루어진 그룹중에서 선택된 라디칼로 일- 또는 다치환된 페닐이거나, 또는 쌍을 이루어 C_2-C_6-알킬렌 쇄를 형성하고, m 은 0 내지 6이다) 라디칼, 및 일반식 R"OCHR"'CH(OR")-C_1-C_6-알콕시(여기에서 R" 는 서로 독립적으로 C_1-C_4-알킬이거나 또는 함께 C_1-C_6-알킬렌 그룹이고, R"' 는 수소 또는 C_1-C_4-알킬이다)의 치환된 알콕시 라디칼로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나이상의 라디칼들로 치환되고;

<26> R^T 는 일반식 $-CO-R$, $-CS-R$, $-NR^fR^g$, $-N=CR^hR^i$ 또는 $SiR^aR^bR^c$의 라디칼이고, 이때 R 은 상기 언급한

의미를 갖고, R^f, R^g, R^h 및 R^i 은 서로 독립적으로 수소, C_1-C_4-알킬, C_2-C_4-알케닐, C_2-C_4-알키닐, 벤질, 페닐 또는 치환된 페닐이거나, 또는 R^f 및 R^g 는 질소원자와 함께 N, O 및 S로 이루어진 그룹중에서 선택된 2개이하의 추가의 헤테로원자를 추가로 함유하고 C_1-C_4-알킬로 추가로 치환될수 있는 5- 또는 6원의 헤테로사이클이고, R^a, R^b 및 R^c 는 서로 독립적으로 C_1-C_4-알킬, C_2-C_4-알케닐, C_2-C_4-알키닐, 페닐 또는 치환된 페닐이고;

<27> Y 및 Z 는 서로 독립적으로 산소, 다양한 산화가의 황, 바람직하게 S, SO 또는 SO_2, 또는 $-NR^e$ (여기에서 R^e 는 R^5 또는 R^6 와 유사하게 정의된다)이고;

<28> R^5 및 R^6 은 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, C_1-C_6-알킬, C_2-C_6-알케닐, C_2-C_6-알키닐 또는 (C_1-C_4-알킬)카보닐[이때 상기 수소를 제외한 라디칼들은 비치환되거나, 또는 할로겐, C_1-C_8-할로알콕시, 니트로, 시아노, 하이드록실, C_1-C_8-알콕시, 및 서로 직접 결합되지 않은 하나이상, 바람직하게 3개이하의 CH_2 그룹이 산소에 의해 치환된 C_1-C_8-알콕시 그룹, 및 C_1-C_8-알킬티오, C_1-C_6-알킬설포닐, C_2-C_8-알케닐티오, C_2-C_8-알키닐티오, C_2-C_8-알케닐옥시, C_2-C_8-알키닐옥시, C_3-C_7-사이클로알킬, C_3-C_7-사이클로알콕시, 및 아미노, 모노- 및 디-(C_1-C_4-알킬)아미노로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나이상의 치환체로 치환된다]이거나, 또는

<29> 포르밀 또는 $SiR^aR^bR^c$ (이때 R^a, R^b 및 Rc 는 서로 독립적으로 C_1-C_4-알킬, C_2-C_4-알케닐, C_2-C_4-알키닐, 또는 비치환되거나 치환된 페닐이다)이거나, 또는

<30> C_3-C_8-사이클로알킬, C_3-C_8-사이클로알케닐, 탄소수 3 내지 7의 헤테로사이클릴, 아릴, 헤테로아릴 또는 아릴카보닐[이때 상기 최종 6개의 라디칼들은 C_1-C_8-알킬, 할로겐, C_1-C_8-할로알콕시, 니트로, 시아노, 하이드록실, C_1-C_8-알콕시, 및 서로 직접 결합되지 않은 하나이상, 바람직하게 3개이하의 CH_2 그룹이 산소에 의해 치환된 C_1-C_8-알콕시 그룹, 및 C_1-C_8-알킬티오, C_1-C_6-알킬설포닐, C_2-C_8-알케닐티오, C_2-C_8-알키닐티오, C_2-C_8-알케닐옥시, C_2-C_8-알키닐옥시, C_3-C_7-사이클로알킬, C_3-C_7-사이클로알콕시, 및 아미노, 모노- 및 디-(C_1-C_4-알킬)아미노로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나이상의 치환체로 치환된다]이거나, 또는

<31> R^5 및 R^6 는 함께, 비치환되거나 또는 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시 및 할로겐으로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나 또는 2개의 라디칼로 치환된 C_2-C_4-알킬렌 쇄 또는 C_2-C_4-알케닐렌 쇄를 형성하고;

<32> R^7 은 수소, C_1-C_4-알킬, C_2-C_4-알케닐, C_2-C_4-알키닐, 비치환되거나 치환된 C_6-C_{12}-아릴 또는 헤테로아릴, 벤질, C_1-C_4-알콕시, 아실옥시, 예를들어 (C_1-C_4-알킬)카보닐옥시, 및 비치환 및 치환된 페닐카보닐옥시, 또는 하이드록실, $-NH-CO-NH_2$, $-NH-CS-NH_2$, 모노- 및 디-(C_1-C_4-알킬)아미노, 아실아미노, (C_1-C_4-알킬)설포닐아미노, C_6-C_{12}-아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 아릴설포닐아미노 또는 아릴아미노[이때 상기 최종 4개의 라디칼중의 아릴 또는 헤테로아릴은 비치환되거나, 또는 할로겐, 니트로, (C_1-C_4-알킬), (C_1-C_4-알콕시), (C_1-C_4-할로알킬) 및 (C_1-C_4-할로알콕시)로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나이상의 라디칼로 치환된다]이고;

<33> T 는 O, S, NR^8, $N-OR^8$ 또는 N-O-아실이고;

<34> Q 는 O 또는 S 이고;

<35> q 는 0 내지 4의 정수이고;

<36> i는 q 가 0이 아닌 경우에 1 내지 q(이때 q는 상기 언급한 의미를 갖는다)의 모든 정수값을 나타내는 연속수이고;

<37> X_i 는 서로 독립적으로 O, S, NR^9 또는 $N-(A_iX_i)_q-R$ 이고;

<38> A_i 는 서로 독립적으로 비치환되거나 치환된 C_1-C_6-알킬렌, C_2-C_6-알케닐렌, C_2-C_6-알키닐렌, C_3-C_6-사이클로알킬렌, C_3-C_6-사이클로알케닐렌, 헤테로사이클릴렌, 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이고;

<39> R^8 및 R^9 는 서로 독립적으로 H, C_1-C_4-알킬, C_2-C_4-알케닐, C_2-C_4-알키닐, C_3-C_6-사이클로알킬, C_3-C_6-사이클로알케닐, 헤테로사이클릴, 아릴 또는 헤테로아릴이다.

<40> 일반식(I) 및 하기에서, 탄소 골격중의 알킬, 알콕시, 할로알킬, 할로알콕시, 알킬아미노 및 알킬티오 라디칼, 및 상응하는 불포화되고/되거나 치환된 라디칼들은 각각의 경우에 직쇄이거나 또는 분지될수 있다. 구체적으로 나타내지 않는한, 탄소수 1 내지 4, 또는 불포화된 경우 탄소수 2 내지 4의 탄소 골격이 상기 라디칼들에 대해 바람직하다. 알콕시, 할로알킬등과 같이 복합적인 의미에서의 알킬 라디칼은 또한 예를들어, 메틸, 에틸, n- 또는 i-프로필, n-, i-, t- 또는 2-부틸, 펜틸 라디칼, 헥실 라디칼, 예를들어 n-헥실, i-헥실 및 1,3-디메틸부틸, 헵틸 라디칼, 예를들어 n-헵틸, 1-메틸헥실 및 1,4-디메틸펜틸이고; 알케닐 및 알키닐 라디칼은 알킬 라디칼에 상응하는 가능한 불포화 라디칼들에 대해 정의한 바와 같고; 알케닐은 예를들어 알릴, 1-메틸프로프-2-엔-1-일, 2-메틸-프로프-2-엔-1-일, 부트-2-엔-1-일, 부트-3-엔-1-일, 1-메틸-부트-3-엔-1-일 및 1-메틸-부트-2-엔-1-일이고; 알키닐은 예를들어 프로파길, 부

트-2-인-1-일, 부트-3-인-1-일, 1-메틸-부트-3-인-1-일이다. 할로겐은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 바람직하게 불소, 염소 또는 브롬, 특히 불소 또는 염소이다. 할로알킬, -알케닐 및 -알키닐은 할로겐으로 부분적으로 또는 완전히 치환된 알킬, 알케닐 또는 알키닐, 예를들어 CF_3, CHF_2, CH_2F, CF_3CF_2, CH_2FCHCl, CCl_3, $CHCl_2$, CH_2CH_2Cl이고; 할로알콕시는 예를들어 OCF_3, $OCHF_2$, OCH_2F, CF_3CF_2O, OCH_2CF_3이다. 할로겐으로 치환된 할로알케닐 및 다른 라디칼들도 동일하게 적용된다.

<41> 아릴은 예를들어, 페닐, 나프틸, 테트라하이드로나프틸, 인데닐, 인다닐, 펜탈레닐, 플루오레닐 등이며, 바람직하게 페닐이고; 아릴옥시는 바람직하게 상기 언급한 아릴 라디칼에 상응하는 옥시 라디칼, 특히 페녹시이다.

<42> 헤테로아릴 또는 헤테로아릴옥시중의 헤테로아릴은 예를들어, 피리딜, 피리미디닐, 피리다지닐, 피라지닐, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 푸릴, 피롤릴, 피라졸릴 및 이미다졸릴이나, 또한 비사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 또는 아르지방족 화합물, 예를들어 퀴놀리닐, 벤즈옥사졸릴등도 포함된다.

<43> 방향족 잔기를 갖는 치환된 아릴 또는 아릴옥시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 페닐, 페녹시, 벤질, 벤질옥시 또는 치환된 비사이클릭 라디칼은 예를들어 비치환된 기본 골격구조로 부터 유도된 치환된 라디칼이며, 이때 상기 치환체는 예를들어 할로겐, 알킬, 할로알킬, 알콕시, 할로알콕시, 하이드록실, 아미노, 니트로, 시아노, 알콕시카보닐, 알킬카보닐, 포르밀, 카바모일, 모노- 및 디알킬아미노카보닐, 모노- 및 디알킬아미노, 알킬설피닐 및 알킬설포닐로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나이상, 바람직하게 1, 2 또는 3개의 라디칼이고, 탄소수 1 내지 4, 특히 1 또는 2의 라디칼들이 바람직하다. 대체로, 바람직한 치환체는 할로겐, 예를들어 불소 및 염소, C_1-C_4-알킬, 바람직하게 메틸 또는 에틸, C_1-C_4-할로알킬, 바람직하게 트리플루오로메틸, C_1-C_4-알콕시, 바람직하게 메톡시 또는 에톡시, C_1-C_4-할로알콕시, 니트로 및 시아노로 이루어진 그룹 중에서 선택된다. 특히 바람직한 치환체는 메틸, 메톡시 및 염소이다.

<44> 임의로 치환된 페닐은 예를들어 비치환되거나, 또는 할로겐, (C_1-C_4-알킬), (C_1-C_4-알콕시), (C_1-C_4-할로알킬), (C_1-C_4-할로알콕시) 및 니트로로 이루어진 그룹중에서 선택된 동일하거나 상이한 라디칼들로 일- 또는 다치환된, 바람직하게 삼치환된 페닐, 예를들어 o-, m- 및 p-톨릴, 디메틸페닐 라디칼, 2-, 3- 및 4-클로로페닐, 2-, 3- 및 4-트리플루오로- 및 -트리클로로페닐, 2,4-, 3,5-, 2,5- 및 2,3-디클로로페닐, 및 o-, m- 및 p-메톡시페닐이다.

<45> 상기 개시한 바와 같은 3- 내지 7원의 헤테로사이클릭 라디칼은 바람직하게 벤젠으로 부터 유도되며, 이때 상기 벤젠의 하나이상의 CH는 N 으로 치환되고/되거나 2개이상의 인접한 CH쌍은 NH, S 및/또는 O로 치환된다. 상기 라디칼은 벤조-융합될수 있다. 상기는 임의로 부분적으로 또는 완전히 수소화되며, 이 경우에 이를 또한 헤테로사이클릴이라 칭한다. 적합한 라디칼은 특히 옥시라닐, 피롤리딜, 피페리딜, 디옥솔라닐, 피라졸릴, 모르폴릴, 푸릴, 테트라하이드로푸릴, 인돌릴, 퀴놀리닐, 피리미딜, 아제피닐, 트리아졸릴, 티에닐 및 옥사졸릴과 같은 라디칼이다.

<46> 아실은 예를들어 포르밀, 알킬카보닐, 예를들어 (C_1-C_4-알킬)카보닐, 페닐카보닐(이때 상기 페닐 고리는 예를들어 상기 페닐의 경우에 나타낸 바와 같이 치환될수 있다), 또는 알킬옥시카보닐, 페닐옥시카보닐, 벤질옥시카보닐, 알킬설포닐 및 유기산의 다른 라디칼들이다.

<47> 카복실 유도체는 전형적인 산 유도체 라디칼로, 예를들어 염, 에스테르, 티오에스테르, 아미드, 티오아미드, 케토산, 아미딘 및 니트릴이다. 포르밀 유도체 및 아실 유도체는 특히 카보닐-동족 유도체, 예를들어 아세탈, 티오아세탈, 티오케탈, 이민, 티오포르밀, 티오아실등이다.

<48> 일반식(I)의 몇몇 화합물은 일반식(I)에서 별도로 언급하지 않은 하나이상의 비대칭 탄소 원자 또는 이중 결합을 함유한다. 특별한 공간 형상에 의해 정의되는 가능한 입체이성체들, 예를들어 에난티오머, 디아스테레오머, E 및 Z 이성체, 및 이들의 혼합물들은 모두 일반식(I)에 포함된다.

<49> 카복실산으로 부터 유도된 일반식(I)의 화합물은 라디칼 R 이 등가의 농업상 적합한 양이온으로 치환된 염을 형성할수 있다. 이들 염의 예로는 금속염, 특히 알칼리 금속염(Na, K) 또는 알칼리 토금속염이 있으나, 또한 암모늄 염 또는 유기 아민과의 염, 및 양이온으로서 설포늄 또는 포스포늄 이온을 함유하는 염이 있다.

<50> 염 형성제로서 특히 적합한 것은 금속 및 유기 질소 염기, 특히 4급 암모늄 염기이다. 염 형성에 적합한 가능한 금속은 알칼리 토금속, 예를들어 마그네슘 또는 칼슘, 특히 알칼리 금속, 예를들어 리튬, 및 특히 칼륨 및 나트륨이다.

<51> 염 형성에 적합한 질소 염기의 예로는 탄화수소 라디칼이 임의로 하이드록실화된 1급, 2급 또는 3급의 지방족 및 방향족 아민, 예를 들어 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, 이들 화합물의 이성체성 부틸아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디-n-부틸아민, 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 퀴누클리딘, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 및 또한 메탄올아민, 에탄올아민, 프로판올아민, 디메탄올아민, 디에탄올아민 또는 트리에탄올아민이 있다.

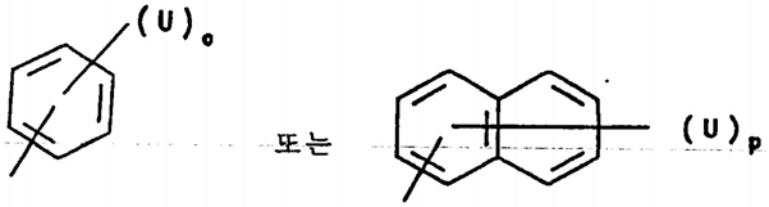
<52> 4급 암모늄 염기의 예로는 알킬 라디칼들이 서로 독립적으로 직쇄 또는 분지된 C_1-C_6-알킬 그룹인 테트라알킬 암모늄 양이온, 예를들어 테트라메틸암모늄 양이온, 테트라에틸암모늄 양이온 또는 트리메틸에틸암모늄 양이온, 및 또한 트리메틸벤질암모늄 양이온, 트리에틸벤질암모늄 양이온 및 트리메틸-2-하이드록시에틸암모늄 양이온이 있다.

<53> 염 형성제로서 특히 바람직한 것은 암모늄 양이온, 및 알킬 라디칼들이 서로 독립적으로 하이드록실 그룹에 의해 임의로 치환된 직쇄 또는 분지된 (C_1-C_6-알킬) 그룹인 디- 및 트리알킬암모늄 양이온, 예를들어 디메틸암모늄 양이온, 트리메틸암모늄 양이온, 트리에틸암모늄 양이온, 디(2-하이드록시에틸)암모늄 양이온 및 트리(2-하이드록시에틸)암모늄 양이온이다.

<54> 특히 중요한 일반식(I) 화합물 또는 그의 염은

<55> R^2 가 수소, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시 또는 C_5-C_6-사이클로알킬이고,

<56> R^3 및 R^4 라디칼 중 적어도 하나가 일반식



<58> [여기에서

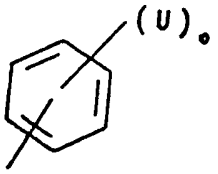
<59> (U) 는 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 수소, 할로겐(예: 불소, 염소, 브롬 및 요오드), 시아노, 니트로, 아미노, C_1-C_4-할로알킬, C_1-C_4-할로알콕시, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시, 모노-(C_1-C_4-알킬)아미노, 디-(C_1-C_4-알킬)아미노, C_1-C_4-알킬티오 또는 C_1-C_4-알킬설포닐이고,

<60> o 는 1 내지 3의 정수이고,

<61> p 는 1 내지 3의 정수이다]의 라디칼이거나, 또는

<62> R^3 및 R^4 가 서로 독립적으로 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 피리디닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피리다지닐 및 퀴놀리닐(이들은 비치환되거나 또는 하나 내지 3개의 상기 U 라디칼로 치환된다)로 이루어진 그룹중에서 선택된 모노사이클릭 또는 비사이클릭 헤테로아릴 라디칼인 화합물이다.

<63> 특히 바람직하게, 라디칼 R^3 및 R^4 는 동일하거나 상이한 일반식



<64> (이때 U 및 o 는 상기 정의한 바와 같다)의 라디칼이다.

<65> 특히 중요한 상기 일반식(I)의 다른 화합물들 및 염들은 R 이 수소, C_1-C_8-알킬, C_4-C_7-사이클로알킬, C_2-C_8-알케닐 또는 C_2-C_8-알키닐, 헤테로사이클릴, 페닐 또는 헤테로아릴이고, 이때 상기 수소를 제외한 라디칼들이 서로 독립적으로 비치환되거나, 또는 할로겐, 시아노, 티오, 니트로, 하이드록실, C_1-C_4-알킬(상기는 환상 라디칼인 경우에만 해당됨), C_1-C_4-할로알킬, C_1-C_4-알콕시, C_2-C_4-알케닐옥시, C_2-C_4-알키닐옥시, C_1-C_4-할로알콕시, C_1-C_4-알킬티오, C_2-C_4-알케닐티오, C_2-C_4-알키닐티오, C_5-C_6-사이클로알킬, C_5-C_6-사이클로알콕시, 아미노, 모노- 및 디-(C_1-C_4-알킬)아미노, (C_1-C_6-알콕시)카보닐, 일반식 $-SiR'_3$, $-O-N=CR'_2$, $-N=CR'_2$, $O-NR'_2$ (여기에서 R' 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_2-알킬 또는 페닐이다)의 라디칼로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나이상의 라디칼로 치환되거나, 또는 쌍을 이루어 C_2-C_5-알킬렌 쇄를 형성하는 화합물 또는

<66> R^T 가 일반식 $-CO-R$, $-NR^fR^g$ 또는 $-N=CR^hR^i$ 의 라디칼이고, 이때 R, R^f, R^g, R^h 및 R^i 가 상기 언급한 의미를 갖는 화합물이다.

<67> R 은 바람직하게 수소, C_1-C_8-알킬, C_5-C_6-사이클로알킬, C_2-C_8-알케닐 또는 C_2-C_8-알키닐이고, 이때 상기 수소를 제외한 라디칼들은 서로 독립적으로 비치환되거나, 또는 할로겐, 시아노, 니트로, C_1-C_4-알콕시, C_2-C_4-알케닐옥시, C_2-C_4-알키닐옥시, C_5-C_6-사이클로알킬, C_5-C_6-사이클로알콕시, 모노- 및 디-(C_1-C_4-알킬)아미노, 일반식 $-SiR'_3$, $-O-N=CR'_2$, $-N=CR'_2$ (여기에서 R' 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_2-알킬 또는 페닐이다)의 라디칼로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나이상의 라디칼로 치환되거나, 또는 쌍을 이루어 C_2-C_5-알킬렌 쇄를 형성한다.

<68> R^T 는 바람직하게 일반식 $-CO-R$(이때 R 은 상기 언급한 의미를 갖는다)이거나, 또는 $-NR^fR^g$ 또는 $-N=CR^hR^i$ 의 라디칼이고, 이때 R^f 및 R^g 는 서로 독립적으로 H, C_1-C_2-알킬-, 벤질 또는 페닐이거나, 또는 질소원자와 함께 피롤리딘-1-일, 피페리딘-1-일, 모르폴린-4-일, 피페라진-1-일 또는 이미다졸-1-일이거나, 또는 R^h 및 R^i 는 서로 독립적으로 H, C_1-C_2-알킬, 벤질 또는 페닐이다.

<69> 특히 중요한 상기 일반식(I)의 다른 화합물 및 그의 염은

<70> R^5 및 R^6 가 동일하거나 상이하며 서로 독립적으로 수소, C_1-C_4-알킬, C_2-C_4-알케닐, C_2-C_4-알키닐, C_5-C_6-사이클로알킬 또는 C_5-C_6-사이클로알케닐이고,

<71> R^7 이 수소, C_1-C_4-알킬, 페닐, 벤질, 하이드록실, NH-CO-NH_2, -NH-아릴 또는 C_1-C_4-알콕시인 화합물이다.

<72> 특히 중요한 상기 일반식(I)의 다른 화합물들 및 그의 염은

<73> T 가 O, S 또는 NR^8, 바람직하게 O 또는 NR^8 이고;

<74> Q 가 O 또는 S, 바람직하게 O이고;

<75> q 가 0 내지 4의 정수이고;

<76> i 가, q 가 0이 아닌 경우에 1 내지 q(이때 q는 상기 언급한 의미를 갖는다)의 모든 정수값을 나타내는 연속수이고;

<77> X_i 가 서로 독립적으로 O, S, NR^9 또는 N-$(A_iX_i)_q$-R이고;

<78> A_i 가 서로 독립적으로 비치환되거나 치환된 C_1-C_4-알킬렌, C_2-C_4-알케닐렌, C_5-C_6-사이클로알킬렌, 바람직하게 C_1-C_4-알킬렌이고;

<79> R^8 및 R^9 가 서로 독립적으로 H, C_1-C_4-알킬, C_2-C_4-알케닐, C_2-C_4-알키닐 또는 C_5-C_6-사이클로알킬인 화합물이다.

<80> 본 발명은 또한 유효량의 일반식(I)의 하나이상의 화합물 또는 그의 염을 농작물, 바람직하게 귀리, 벼, 옥수수, 대두 또는 사탕 비트 식물, 상기 식물들의 종자, 또는 경작지에 주요 활성 물질보다 먼저, 또는 나중에 또는 상기 물질과 동시에 적용시킴을 포함하는, 상기 농작물을 제초제, 살충제 및 살진균제와 같은 농작물 보호제의 식물독성 부작용으로 부터 보호하는 방법에 관한 것이다.

<81> 본 발명은 더욱또한 제초제, 살충제 및 살진균제와 같은 농작물 보호제의 식물독성 부작용에 대해 농작물을 보호하기 위한 일반식(I) 화합물 또는 그의 염의 용도에 관한 것이다.

<82> 본 발명은 또한 하기 일반식(II)의 화합물을 하기 일반식(III)의 니트릴 옥사이드와 반응시킴을 포함하는, 일반식(I) 화합물 및 그의 염의 제조 방법에 관한 것이다:

$$R^3R^4C=CHR^2 \qquad (II)$$

$$^{(-)}O-N=^{(+)}C-R^1 \qquad (III)$$

<85> 상기식들에서,

<86> R^1, R^2, R^3 및 R^4 는 일반식(I)에 주어진 의미를 갖는다.

<87> 상기 반응을 예를들어 유기 용매중에서 수행한다. 용매로서 바람직하게 적합한 것은 비극성 내지 약간 극성의 유기 용매, 예를들어 디에틸 에테르 또는 테트라하이드로푸란(THF)과 같은 에테르이다.

<88> 일반식(II) 및 (III)의 출발 화합물들은 문헌[J. Org, Chem. 25, 1160(1960); J. Am. Chem. Soc. 46. 791(1924)] 및 그의 인용문헌에 공지되어 있거나, 또는 상기 공지된 화합물들로 부터 유사하게 제조할수 있다. 일반식(III)의 니트릴 옥사이드는 대체로, 2-할로-2-하이드록시이미노아세트산(유도체) 또는 -에탄일(유도체) 또는 2-할로-2-하이드록시이미노케톤과 염기, 예를들어 유기 아민 염기를 반응시키고 상기 반응 혼합물중에 이미 존재하는 일반식(II)의 화합물과 직접 반응시킴으로써 동일반응계에서 제조한다. 상기 반응은 -15℃ 내지 용매의 비점, 특히 실온에서 수행하는 것이 바람직하다.

<89> 하기에서, 일반식(I)의 화합물은 보다 상세히 나타내지 않는한 그의 염도 또한 포함한다.

<90> 일반식(I)의 화합물은, 제초제, 살충제 및 살진균제와 같은 농작물 보호제를 활성 물질로서 유용작물에 사용하는 경우 발생하는 상기 농작물 보호제의 식물 독성 부작용을 감소시키거나 방지하며, 따라서 상기 화합물을 통상적으로 해독제 또는 완화제라 칭할수 있다.

<91> 본 발명에 따른 일반식(I)의 화합물을 상기 농작물 보호제의 활성 물질과 함께 적용시키기 위해서, 상기 활성 물질과 동시에 또는 임의의 목적하는 순서로 적용시킬 수 있으며, 이들은 유해 식물 또는 해충 또는 진균 해충에 대한 이들 활성 물질의 활성에 불리한 영향을 주지않으면서 농작물에 대한 상기 활성 물질의 유해한 부작용을 감소시키거나 또는 완전히 상층시킬 수 있다. 다수의 농작물 보호제의 사용에 의해, 예를들어 다수의 제초제, 또는 살충제 또는 살진균제와 배합된 제초제에 의해 야기되는 손상을 또한 상당히 감소시키거나 또는 완전히 상층시킬 수 있다. 이는 통상적인 농작물 보호제의 적용 분야를 상당히 확장시킨다.

<92> 단독으로 또는 제초제와 함께 식물에 손상을 일으킬수 있는 살충제의 예로는 하기와 같은 것들이 있다: 살충 제제, 예를들어 오가노포스페이트, 예를들어 Terbufos(® Counter), Fonofos(® Dyfonate), Phorate (® Thimet), Chlorpyrifos(® Reldan), 및 기타 관련된 활성 물질; 카바메이트 살충제, 예를들어 Carbofuran(® Furadan) 및 기타; 및 피레트로이드 살충제, 예를들어 Tefluthrin(® Force), Deltamethrin(® Decis) 및 Tralomethrin(® Scout) 및 기타; 및 상이한 작용 기작을 갖는 기타의 살충 조성물.

<93> 농작물에 대한 식물독성 부작용을 상기 일반식(I)의 화합물을 사용하여 감소시킬수 있는 제초제의 예로는 카바메이트, 티오카바메이트, 할로아세트아닐리드, 치환된 페녹시-, 나프톡시- 및 페녹시페녹시카복실산 유도체, 및 또한 헤테로아릴옥시페녹시알칸카복실산 유도체, 예를 들어 퀴놀릴옥시-, 퀴녹살릴옥시-, 피리딜옥시-, 벤족살릴옥시-, 및 벤조티아졸릴옥시페녹시알칸카복실산 에스테르, 사이클로헥산디온 유도체, 이미다졸리논, 피리미딜옥시피리딘카복실산 유도체, 피리미딜옥시벤조산 유도체, 설포닐우레아, 트리아졸로피리미딘설폰아미드 유도체 및 S-(N-아릴-N-알킬카바모일메틸)디티오인산 에스테르로 이루어진 그룹중에서 선택된 제초제가 있다. 바람직한 것은 페녹시페녹시- 및 헤테로아릴옥시 페녹시카복실산의 에스테르 및 염 뿐아니라, 설포닐우레아, 이미다졸리논, 및 활성 범위를 확장시키기 위한 ALS 억제제(아세토락테이트 합성 효소 억제제)와 함께 사용되는 제초제, 예를들어 벤타존, 시아나진, 아트라진, 브로목시닐, 디캄바 및 기타의 옆-작용 제초제이다.

<94> 본 발명에 따른 완화제와 배합할수 있는 적합한 제초제의 예는 하기와 같다:

<95> A) (C_1-C_4)알킬, (C_2-C_4)알케닐 및 (C_3-C_4)알키닐 페녹시페녹시- 및 헤테로아릴옥시페녹시카복실레이트 유형의 제초제, 예를들면

<96> A1) 페녹시페녹시- 및 벤질옥시페녹시카복실산 유도체, 예를들어

<97> 메틸 2-(4-(2,4-디클로로페녹시)페녹시)프로피오네이트(디클로포프-메틸),

<98> 메틸 2-(4-(4-브로모-2-클로로페녹시)페녹시)프로피오네이트(DE-A-2601548 참조),

<99> 메틸 2-(4-(4-브로모-2-플루오로페녹시)페녹시)프로피오네이트(US-A-4808750 참조),

<100> 메틸 2-(4-(2-클로로-4-트리플루오로메틸페녹시)페녹시)프로피오네이트(DE-A-2433067 참조),

<101> 메틸 2-(4-(2-플루오로-4-트리플루오로메틸페녹시)페녹시)프로피오네이트(US-A-4808750 참조),

<102> 메틸 2-(4-(2,4-디클로로벤질)페녹시)프로피오네이트(DE-A-2417487 참조),

<103> 에틸 4-(4-(4-트리플루오로메틸페녹시)페녹시)펜트-2-에노에이트,

<104> 메틸 2-(4-(4-트리플루오로메틸페녹시)페녹시)프로피오네이트(DE-A-2433067 참조),

<105> A2) "단핵성" 헤테로아릴옥시페녹시알칸카복실산 유도체, 예를들어

<106> 에틸 2-(4-(3,5-디클로로피리딜-2-옥시)페녹시)프로피오네이트(EP-A-2925 참조),

<107> 프로파길 2-(4-(3,5-디클로로피리딜-2-옥시)페녹시)프로피오네이트(EP-A-3114 참조),

<108> 메틸 2-(4-(3-클로로-5-트리플루오로메틸-2-피리딜옥시)페녹시)프로피오네이트(EP-A-3890 참조),

<109> 에틸 2-4-(3-클로로-5-트리플루오로메틸-2-피리딜옥시)페녹시)프로피오네이트(EP-A-3890 참조),

<110> 프로파길 2-(4-(5-클로로-3-플루오로-2-피리딜옥시)페녹시)프로피오네이트(EP-A-191736 참조),

<111> 부틸 2-(4-(5-트리플루오로메틸-2-피리딜옥시)페녹시)프로피오네이트(플루아지포프부틸),

<112> A3) "이핵성" 헤테로아릴옥시페녹시알칸카복실산 유도체, 예를들어

<113> 메틸 및 에틸 2-(4-(6-클로로-2-퀴녹살릴옥시)페녹시)프로피오네이트(퀴잘로포프-메틸 및 -에틸),

<114> 메틸 2-(4-(6-플루오로-2-퀴녹살릴옥시)페녹시)프로피오네이트(문헌[J, Pest. Sci. Vol. 10, 61(1985)] 참조),

<115> 2-(4-(6-클로로-2-퀴녹살릴옥시)페녹시)프로피온산 및 그의 2-이소프로필리덴아미노옥시에틸 에스테르(프로파퀴자포프 및 그의 에스테르),

<116> 에틸 2-(4-(6-클로로벤족사졸-2-일옥시)페녹시)프로피오네이트(페녹사프로프-에틸), 그의 D(+) 이성체(페녹사프로프-P-에틸) 및

<117> 에틸 2-(4-(6-클로로벤즈티아졸-2-일옥시)페녹시)프로피오네이트(DE-A-2640730 참조),

<118> 테트라하이드로푸르-2-일메틸 2-(4-(6-클로로퀴녹살릴옥시)페녹시)프로피오네이트(EP-A-323727 참조),

<119> B) 설포닐우레아 계열의 제초제, 예를들어 피리미딘- 또는 트리아지닐아미노카보닐[벤젠-, 피리딘-, 피라졸-, 티오펜- 및 (알킬설포닐)-알킬아미노]설프아미드. 상기 피리미딘 고리 또는 트리아진 고리상의 바람직한 치환체는 알콕시, 알킬, 할로알콕시, 할로알킬, 할로겐 또는 디메틸아미노이며, 상기 모든 치환체들은 서로 독립적으로 결합될수 있다. 벤젠, 피리딘, 피라졸, 티오펜 또는 (알킬설포닐)알킬아미노 잔기에서 바람직한 치환체는 알킬, 알콕시, 할로겐, 니트로, 알콕시카보닐, 아미노카보닐, 알킬아미노카보닐, 디알킬아미노카보닐, 알킬, 알킬설포닐, 할로알콕시, 할로알킬, 알킬카보닐, 알콕시알킬, (알칸설포닐) 알킬아미노이다. 적합한 설포닐우레아의 예는 하기와 같다:

<120> B1) 페닐 및 벤질설포닐우레아, 및 관련 화합물, 예를들어

<121> 1-(2-클로로페닐설포닐)-3-(4-메톡시-6-메틸-1,3,5-트리아진-2-일)우레아(클로로설푸론),

<122> 1-(2-에톡시카보닐페닐설포닐)-3-(4-클로로-6-메톡시-피리미딘-2-일)우레아(클로리무론-에틸),

<123> 1-(2-메톡시페닐설포닐)-3-(4-메톡시-6-메틸-1,3,5-트리아진-2-일)우레아(메트설푸론-메틸),

<124> 1-(2-클로로에톡시-페닐설포닐)-3-(4-메톡시-6-메틸-1,3,5-트리아진-2-일)우레아(트리아설푸론),

<125> 1-(2-메톡시카보닐-페닐설포닐)-3-(4,6-디메틸피리미딘-2-일)우레아(설포메투론-메틸),

<126> 1-(2-메톡시카보닐페닐설포닐)-3-(4-메톡시-6-메틸-1,3,5-트리아진-2-일)-3-메틸우레아(트리베누론-메틸),

<127> 1-(2-메톡시카르보닐벤질설포닐)-3-(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)우레아(벤설푸론-메틸),

<128> 1-(2-메톡시카보닐페닐설포닐)-3-(4,6-비스-디플루오로메톡시-피리미딘-2-일)우레아(피리미설푸론-메틸),

<129> 3-(4-에틸-6-메톡시-1,3,5-트리아진-2-일)-1-(2,3-디하이드로-1,1-디옥소-2-메틸벤조[b]티오펜-7-설포닐)우레아(EP-A-79683 참조),

<130> 3-(4-에톡시-6-에틸-1,3,5-트리아진-2-일)-1-(2,3-디하이드로-1,1-디옥소-2-매틸벤조[b]티오펜-7-설포닐)우레아(EP-A-79683 참조),

<131> 3-(4-메톡시-6-메틸-1,3,5-트리아진-2-일)-1-(2-메톡시-카보닐-5-요오도페닐설포닐)우레아(WO 92/13845 참조),

<132> B2) 티에닐설포닐우레아, 예를들어 1-(2-메톡시-카보닐티오펜-3-일)-3-(4-메톡시-6-메틸-1,3,5-트리아진-2-일)우레아(티펜설푸론-메틸),

<133> B3) 피라졸릴설포닐우레아, 예를들어

<134> 1-(4-에톡시카보닐-1-메틸피라졸-5-일-설포닐)-3-(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)우레아(피라졸설푸론-메틸),

<135> 메틸 3-클로로-5-(4,6-디메톡시피리미딘-2-일카바모일설파모일)-1-메틸-피라졸-4-카복실레이트(EP 282613 참조),

<136> 메틸 5-(4,6-디메틸피리미딘-2-일카바모일설파모일)-1-(2-피리딜)피라졸-4-카복실레이트(NC-330, 문헌[Brighton Crop Prot. Conference-Weeds-1991, Vol. 1, 45] 참조),

<137> B4) 설폰디아미드 유도체, 예를들어

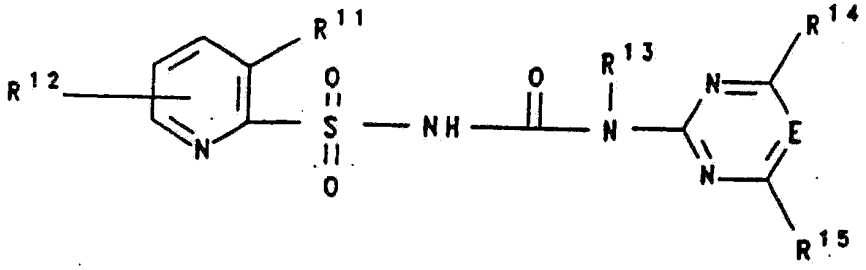
<138> 3-(4,6-디메틸옥시피리미딘-2-일)-1-(N-메틸-N-메틸설포닐아미노설포닐)우레아(아미도설푸론) 및 구조 동족체(EP-A-0131258 및 문헌[Z. Pfl. Krankh, Pfl. Schutz 1990, Special Issue XII, 489-497] 참조),

<139> B5) 피리딜설포닐우레아, 예를들어

<140> 1-(3-N,N-디메틸아미노카보닐피리딘-2-일-설포닐)-3-(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)우레아(니코설푸론),

<141> 1-(3-에틸설포닐피리딘-2-일-설포닐)-3-(4,6-디메톡시-피리미딘-2-일)우레아(DPX-E 9636, 문헌[Brighton Crop Prot. Conference-Weeds -1989, p23] 참조),

<142> 피리딜설포닐우레아(DE-A-4000503 및 DE-A-4030577 참조), 바람직하게 하기 일반식의 화합물, 예를들어 3-(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)-1-(3-N-메틸설포닐-N-메틸아미노피리딘-2-일)설포닐우레아 또는 그의 염:



<144> 상기식에서,

<145> E 는 CH 또는 N, 바람직하게 CH 이고,

<146> R^{11} 은 요오드 또는 $NR^{16}R^{17}$ 이고,

<147> R^{12} 는 H, 할로겐, 시아노, C_1-C_3-알킬, C_1-C_3-알콕시, C_1-C_3-할로알킬, C_1-C_3-할로알콕시, C_1-C_3-알킬티오, (C_1-C_3-알콕시)-C_1-C_3-알킬, (C_1-C_3-알콕시)카보닐, 모노- 및 디-(C_1-C_3-알킬)아미노, C_1-C_3-알킬설피닐 또는 -설포닐, SO_2-NR^aR^b 또는 CO-NR^aR^b, 특히 H 이고,

<148> R^a 및 R^b 는 서로 독립적으로 H, C_1-C_3-알킬, C_1-C_3-알케닐, C_1-C_3-알키닐이거나, 또는 함께 $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$ 또는 $(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$-이고,

<149> R^{13} 은 H 또는 CH_3 이고,

<150> R^{14} 는 할로겐, C_1-C_2-알킬, C_1-C_2-알콕시, C_1-C_2-할로알킬, 바람직하게 CF_3, C_1-C_2-할로알콕시, 바람직하게 $OCHF_2$ 또는 OCH_2CF_3 이고,

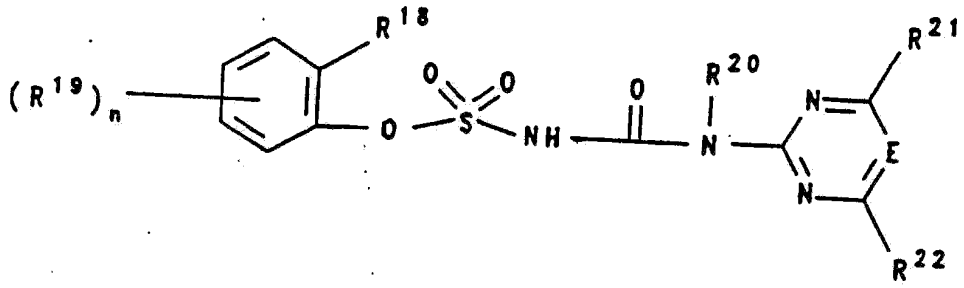
<151> R^{15} 는 C_1-C_2-알킬, C_1-C_2-할로알콕시, 바람직하게 $OCHF_2$ 또는 C_1-C_2-알콕시이고,

<152> R^{16} 은 C_1-C_4-알킬이고,

<153> R^{17} 은 C_1-C_4-알킬설포닐이거나, 또는

<154> R^{16} 및 R^{17} 은 함께 일반식 $-(CH_2)_3SO_2-$ 또는 $-(CH_2)_4SO_2-$의 쇄이다,

<155> BG) 알콕시페녹시설포닐우레아(EP-A-0342569 참조), 바람직하게 하기 일반식의 화합물, 예를들어 3-(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)-1-(2-에톡시페녹시)설포닐우레아 또는 그의 염, 및 기타 관련된 설포닐우레아 유도체 및 이들의 혼합물:



<157> 상기식에서,

<158> E 는 CH 또는 N, 바람직하게 CH이고,

<159> R^{18} 은 에톡시, 프로폭시 또는 이소프로폭시이고,

<160> R^{19} 는 바람직하게 페닐 고리의 6번 위치에서, 수소, 할로겐, NO_2, CF_3, CN, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시, C_1-C_4-알킬티오 또는 (C_1-C_3-알콕시)카보닐이고,

<161> n 은 1, 2 또는 3, 바람직하게 1 이고,

<162> R^{20} 은 수소, C_1-C_4-알킬 또는 C_3-C_4-알케닐이고,

<163> R^{21} 및 R^{22} 는 서로 독립적으로 할로겐, C_1-C_2-알킬, C_1-C_2-알콕시, C_1-C_2-할로알킬, C_1-C_2-할로알콕시 또는 (C_1-C_2-알콕시)-C_1-C_2-알킬, 바람직하게 OCH_3 또는 CH_3 이다.

<164> C) 클로로아세트아닐리드 제초제, 예를들어

<165> N-메톡시메틸-2,6-디에틸클로로아세트아닐리드(알라클로르),

<166> N-(3'-메톡시프로프-2'-일)-2-메틸-6-에틸클로로아세트아닐리드(메톨라클로르),

<167> N-(2,6-디메틸)-N-(3-메틸-1,2,4-옥사디아졸-5-일-메틸)클로로아세트아닐리드,

<168> N-(2,6-디메틸페닐)-N-(1-피라졸릴메틸)클로로아세트아미드(메타자클로르),

<169> D) 티오카바메이트, 예를들어

<170> S-에틸 N,N-디프로필티오카바메이트(EPTC) 또는

<171> S-에틸 N,N-디이소부틸티오카바메이트(부틸레이트),

<172> E) 사이클로헥산디온 유도체, 예를들어

<173> 메틸 3-(1-알릴옥시이미노부틸)-4-하이드록시-6,6-디메틸-2-옥소사이클로헥스-3-엔카복실레이트(알록시딤),

<174> 2-(1-에톡시이미노부틸)-5-(2-에틸티오프로필)-3-하이드록시-사이클로헥스-2-엔-1-온(세톡시딤),

<175> 2-(1-에톡시이미노부틸)-5-(2-페닐티오프로필)-3-하이드록시-사이클로헥스-2-엔-1-온(클로프록시딤),

<176> 2-(1-(3-클로로알릴옥시)이미노부틸)-5-[2-(에틸티오)-프로필]-3-하이드록시사이클로헥스-2-엔-1-온,

<177> 2-(1-(3-클로로알릴옥시)이미노프로필)-5-[2-(에틸티오)-프로필]-3-하이드록시사이클로헥스-2-엔-1-온(클레토딤),

<178> 2-(1-(에톡시이미노)부틸)-3-하이드록시-5-(티안-3-일)사이클로헥스-2-에논(사이클록시딤), 또는

<179> 2-(1-에톡시이미노프로필)-5-(2,4,6-트리메틸페닐)-3-하이드록시사이클로헥스-2-엔-1-온(트랄콕시딤),

<180> F) 2-(4-알킬-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)벤조산 유도체 또는 2-(4-알킬-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)헤테로아릴카복실산 유도체, 예를들어

<181> 메틸 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-5-메틸벤조에이트 및 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)-4-메틸벤조산(이마자메타벤즈),

<182> 5-에틸-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)피리딘-3-카복실산(이마제타피르),

<183> 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)퀴놀린-3-카복실산(이마자퀸),

<184> 2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)피리딘-3-카복실산(이마자피르),

<185> 5-메틸-2-(4-이소프로필-4-메틸-5-옥소-2-이미다졸린-2-일)피리딘-3-카복실산(이마제타메타피르),

<186> G) 트리아졸로피리미딘설폰아미드 유도체, 예를들어

<187> N-(2,6-디플루오로페닐)-7-메틸-1,2,4-트리아졸로-(1,5-c)피리미딘-2-설폰아미드(플루메트슬람),

<188> N-(2,6-디클로로-3-메틸페닐)-5,7-디메톡시-1,2,4-트리아졸로-(1,5-c)피리미딘-2-설폰아미드,

<189> N-(2,6-디플루오로페닐)-7-플루오로-5-메톡시-1,2,4-트리아졸로-(1,5-c)피리미딘-2-설폰아미드,

<190> N-(2,6-디클로로-3-메틸페닐)-7-클로로-5-메톡시-1,2,4-트리아졸로-(1,5-c)-피리미딘-2-설폰아미드,

<191> N-(2-클로로-6-메톡시카보닐)-5,7-디메틸-1,2,4-트리아졸로-(1,5-c)피리미딘-2-설폰아미드(예를들어 EP-A-343752, US-4988812 참조),

<192> H) 벤조일사이클로헥산디온 유도체, 예를들어

<193> 2-(2-클로로-4-메틸설포닐벤조일)-사이클로헥산-1,3-디온(SC-0051, EP-A-137963 참조),

<194> 2-(2-니트로벤조일)-4,4-디메틸-사이클로헥산-1,3-디온(EP-A-274634 참조),

<195> 2-(2-니트로-3-메틸설포닐벤조일)-4,4-디메틸사이클로헥산-1,3-디온(WO-91/13548 참조),

<196> J) 피리미디닐옥시 피리미딘카복실산 유도체 또는 피리미디닐옥시벤조산 유도체, 예를들어

<197> 벤질 3-(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)옥시피리딘-2-카복실레이트(EP-A-249707 참조),

<198> 메틸 3-(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)옥시피리딘-2-카복실레이트(EP-A-249707 참조),

<199> 2,6-비스[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)옥시]벤조산(EP-A-321846 참조),

<200> 1-에톡시카보닐옥시에틸 2,6-비스[(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)옥시]벤조에이트(EP-A-472113 참조), 및

<201> K) S-(N-아릴-N-알킬카바모일메틸)디티오인산 에스테르, 예를들어

<202> O,O-디메틸 S-[N-(4-클로로페닐)-N-이소프로필카바모일메틸]디티오포스페이트(아닐로포스).

<203> 상기 언급한 그룹 A 내지 K의 제초제들은 숙련가들에게 공지되어 있으며, 대체로 문헌["The Pesticide Manual", British Crop Protection Council, 9th Ed. 1991, 또는 8th Ed. 1987] 또는 [W. T. Thompson, "Agricultural Chemicals Book II, Herbicides", Thompson Publication, Fresno CA, USA 1990] 또는 ["Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA 1990]에 개시되어 있다. 이마제타메타피르는 문헌[Weed Tech. 1991, Vol. 5, 430-438]에 공지되어 있다. 상기 언급한 제초 활성 물질 및 완화제를 함께(즉석-혼합물의 형태로 또는 탱크 혼합 방법에 의해) 적용시키거나 또는 임의의 목적하는 순서대로 하나씩 차례로 적용시킬수 있다. 완화제:제초제의 중량비는 광범위하게 변화시킬수 있으며, 바람직하게 1:10 내지 10:1, 특히 1:10 내지 5:1 범위이다. 각각의 경우에 이상적인 제초제 및 완화제의 양은 사용되는 제초제 또는 완화제의 유형 뿐아니라 처리되는 식물 작물의 특성에 따라 다르며, 각 개별적인 경우에 적합한 예비 시험으로 결정할수 있다. 농작물 보호제, 예를들어 살충제 또는 살충제/제초제 배합물의 기타 활성 물질과 완화제를 사용하는 경우 유사한 비율을 고려할수 있다.

<204> 상기 완화제는 곡류 작물(밀, 호밀, 보리, 귀리), 벼, 옥수수, 소르검 뿐아니라, 목화 및 대두, 바람직하게 곡류, 벼 및 옥수수에 주로 사용된다.

<205> 본 발명에 따른 일반식(I) 완화제의 특별한 잇점은 상기 완화제를 설포닐우레아 및/또는 이미다졸리논으로 이루어진 그룹중에서 선택된 제초제, 및 페녹시페녹시- 및 헤테로아릴옥시페녹시알칸카복실산 유도체 유형의 제초제와 배합시 밝혀진다.

<206> 이들 구조학상 그룹중의 몇몇 제초제들은 특별히 곡류 작물 및/또는 옥수수 및 벼에 사용할수 없거나, 또는 충분한 선택성이 없다. 이들 제초제를 곡류, 옥수수 및 벼에 사용하더라도 이들을 본 발명에 따른 완화제와 함께 사용하면 현저한 선택성을 얻을 수 있다.

<207> 일반식(I)의 완화제를 그의 특성에 따라, 농작물의 종자를 예비처리(종자 드레싱)하는데 사용하거나, 또는 파종전의 종자 이랑에 혼입시키거나, 또는 상기 식물의 발아전 또는 후에 제초제와 함께 적용시킬수 있다. 발아전 처리에는 경작지를 파종전에 처리하는 것과 종자를 이미 파종하였지만 농작물이 아직 성장하지 않은 경작지를 처리하는 것 모두가 포함된다. 특히 발아후 방법에 의해 제초제를 함께 사용하는 결합 사용이 바람직하다. 탱크 혼합 또는 즉석-혼합을 상기 목적에 사용할수 있다.

<208> 사용되는 제초제 및 증상에 따라, 필요한 완화제의 적용 비율을 광범위한 한계내에서 변화시킬 수 있으며, 대체로 활성물질 0.001 내지 5kg/ha, 바람직하게 0.05 내지 0.5kg/ha 범위이다.

<209> 따라서 본 발명은 또한 유효량의 일반식(I)의 화합물을 농작물, 상기 농작물의 종자 또는 경작지에 살충제 또는 제초제 적용전, 후, 또는 상기와 동시에 적용시킴을 포함하는, 농작물을 살충제, 바람직하게 제초제의 식물독성 부작용으로 부터 보호하는 방법에 관한 것이다.

<210> 본 발명은 또한 일반식(I)의 활성 물질 및 통상적인 제형 보조제를 포함하는 농작물 보호제뿐아니라, 일반식(I)의 활성 물질 및 살충제 또는 제초제, 및 농작물 분야에 통상적으로 사용되는 제형 보조제를 포함하는 살충, 바람직하게 제초 조성물에 관한 것이다.

<211> 일반식(I)의 화합물 및 상기 언급한 하나이상의 제초제와의 배합물을 생물학적 및/또는 물리화학적 변수에 의한 측정에 따라 다양한 방식으로 제형화할수 있다. 따라서 하기의 제형들이 상기 배합을 위해 적합하다: 습윤성 분말(WP), 유화성 농축물(EC), 수용성 분말(SP), 수용성 농축물(SL), 농축된 에멀견(EW), 예를들어 수중 유적형 및 유중 수적형 에멀젼, 분무성 액제 또는 애멀젼, 캡슐 현탁제(CS), 오일- 또는 수-기재 분산제(SC), 서스포에멀젼, 현탁 농축물, 분진제(DP), 오일-혼화성 액제(OL), 종자-드레싱 제품, 미소과립, 분무 과립, 코팅된 과립 및 흡착 과립, 토양 적용 또는 살포용 과립, 수용성 과립(SG), 수분산성 과립(WG)형태의 과립(GR), ULV 제형, 미소캡슐 및 왁스.

<212> 이들 개별적인 유형의 제형들은 주로 공지되어 있으며 예를들어 문헌[Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie"[Chemical Technology], Volume 7, C. Hauser Verlag Munich, 4th Edition, 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London]에 개시되어 있다.

<213> 필요한 제형 보조제, 예를들어 불활성 물질, 계면활성제, 용제 및 기타의 첨가제들이 또한 공지되어 있으며 예를들어 문헌[Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J., Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, 'Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte"[Surface-Active Ethylene Oxide Adducts], Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler "Chemische Technologie"[Chemical Technology], Vol, 7, C. Hauser Verlag Munich, 4th Ed., 1986]에 개시되어 있다.

<214> 다른 살충 활성 물질, 비료 및/또는 성장 조절제와의 배합물을 또한 이들 제형을 기준으로, 예를들어 즉석-혼합물 또는 탱크 혼합물의 형태로 제조할수도 있다.

<215> 습윤성 분말은 수중에 균일하게 분산가능하고, 활성 물질이외에 습윤제, 예를들어 폴리옥스에틸화된 알킬페놀, 폴리옥스에틸화된 지방 알콜 및 지방 아민, 지방 알콜 폴리글리콜 에테르 설페이트, 알칸 설포네이트 또는 알킬아릴설포네이트, 및 분산제, 예를들어 나트륨 리그노설포네이트, 나트륨 2,2'-디나프틸메탄-6,6'-디설포네이트, 나트륨 디부틸나프탈렌설포네이트 또는 그밖에 나트륨 올레오일메틸타우레이트, 및 희석제 또는 불활성 물질을 함유하는 제제이다.

<216> 유화성 농축물은 활성 물질을 유기 용매, 예를들어 부탄올, 사이클로헥사논, 디메틸포름아미드, 크실렌 또는 그밖에 고비등 방향족 화합물 또는 탄화수소에 하나이상의 유화제를 첨가하면서 용해시킴으로써 제조한다. 사용할수 있는 유화제의 예로는 칼슘 알킬아릴설포네이트, 예를들어 칼슘 도데실벤젠설포네이트, 또는 비이온성 유화제, 예를들어 지방산 폴리글리콜 에스테르, 알킬아릴폴리글리콜 에테르, 지방 알콜 폴리글리콜 에테르, 프로필렌 옥사이드 에틸렌 옥사이드 축합 생성물(예: 블록 공중합체), 알킬 폴리에테르, 솔비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르 또는 폴리옥시에틸렌 솔비톨 에스테르가 있다.

<217> 활성 물질을 미분된 고형 물질, 예를들어 활석, 천연 점토, 예를들어 카올린, 벤토나이트 및 피로필라이트, 또는 규조토와 함께 분쇄시킴으로써 분진제를 수득한다.

<218> 과립은 흡착성의 과립화된 불활성 물질상에 활성 물질을 분무시키거나, 또는 담체, 예를들어 모래, 카올리나이트 또는 과립화된 불활성 물질의 표면상에 결합제, 예를들어 폴리비닐 알콜, 나트륨 폴리아크릴레이트 또는 그밖에 광물성 오일을 사용하여 활성 물질 농축물을 도포시킴으로써 제조할수 있다. 적합한 활성 물질을 또한 경우에 따라 비료와의 혼합물의 형태로 비료 과립의 생산에 통상적인 방식으로 과립화 시킬수도 있다.

<219> 대체로, 농약 제제는 0.1 내지 99중량%, 특히 0.1 내지 95중량%의 일반식(I)의 활성 물질(해독제) 또는 해독제/제초제의 활성 물질 혼합물, 1 내지 99.9중량%, 특히 5 내지 99.8중량%의 고체 또는 액체 첨가제, 및 0 내지 25중량%, 특히 0.1 내지 25중량%의 계면활성제를 함유한다.

<220> 습윤성 분말중의 활성 물질의 농도는 예를들어 대략 10 내지 90중량%이고, 100%에 대한 나머지는 통상적인 배합 성분들로 이루어진다. 유화성 농축물의 경우에, 활성 물질의 농도는 대략 활성물질 1 내지 80중량%이다. 분진 형태의 제형은 대략 1 내지 20중량%의 활성 물질을, 분무성 액제는 대략 0.2 내지 20중량%의 활성 물질을 함유한다. 과립, 예를들어 수-분산성 과립의 경우, 활성 물질의 함량은 부분적으로 상기 활성 물질이 액체 형태인가 또는 고체 형태인가에 따라 다르다. 대체로, 상기 수-분산성 과립은 10 내지 90중량%의 활성 물질을 함유한다.

<221> 그 밖에도, 상기 언급한 활성 물질 제형은 경우에 따라 각각의 경우에 통상적인 접착제, 습윤제, 분산제, 유화제, 침투제, 용제, 충전제 또는 담체를 함유한다.

<222> 사용을 위해서, 시판되는 형태의 제형을 경우에 따라 통상적인 방식으로, 예를들어 습윤성 분말,

유화성 농축물, 분산제 및 수-분산성 과립의 경우에 물을 사용하여 희석시킨다. 분진, 과립 및 분무성 액제 형태의 제제는 통상적으로 사용전에 다른 불활성 물질로 더이상 희석시키지 않는다. 필요한 해독제의 적용 비율은 외적 조건, 그중에서도 특히 온도, 습도 및 사용되는 살충제 또는 제초제의 특성에 따라 다르다.

<223> 하기의 실시예는 본 발명을 예시한다:

<224> A. 제형예

<225> a) 일반식(I)의 화합물, 또는 제초제와 일반식(I) 화합물의 활성 물질

<226> 혼합물 10중량부와 불활성 물질로서 활석 90중량부를 혼합하고 상기 혼합물을 햄머밀에서 분쇄시켜 분진을 수득한다.

<227> b) 일반식(I)의 화합물, 또는 제초제와 일반식(I) 완화제의 활성 물질 혼합물 25중량부, 불활성 물질로서 카올린-함유 석영 64중량부, 습윤 및 분산제로서 칼륨 리그노설포네이트 10중량부 및 나트륨 올레오일메틸타우레이트 1중량부를 혼합하고, 상기 혼합물을 핀이달린-원반형 밀에서 분쇄시켜 물에 쉽게 분산시킬수 있는 습윤성 분말을 수득한다.

<228> c) 일반식(I)의 화합물, 또는 제초제와 일반식(I) 완화제의 활성 물질 혼합물 20중량부, 알킬페놀 폴리글리콜 에테르(® 트리톤 X 207) 6중량부, 이소트리데칸올 폴리글리콜 에테르(8EO) 3중량부 및 파라핀계 광물성 오일(비점범위가 예를들어 대략 255 내지 277℃) 71 중량부를 혼합하고, 상기 혼합물을 볼밀에서 5㎛ 이하의 미분도로 분쇄시켜 물에 쉽게 분산시킬수 있는 분산 농축물을 수득한다.

<229> d) 일반식(I)의 화합물, 또는 제초제와 일반식(I) 완화제의 활성 물질 혼합물 15중량부, 용매로서 사이클로헥사논 75중량부 및 유화제로서 에톡실화된 노닐페놀 10중량부로 부터 유화성 농축물을 수득한다.

<230> e) 일반식(I)의 화합물, 또는 제초제와 일반식(I) 완화제의 활성 물질 혼합물 75중량부, 칼슘 리그노설포네이트 10중량부, 나트륨 라우릴설페이트 5중량부, 폴리비닐 알콜 3중량부 및 카올린 7중량부를 혼합하고, 상기 혼합물을 핀이달린-원반형 밀에서 분쇄하고 상기 분말을 유동식 베드에서 과립화 액체로서의 물상에 분무시킴으로써 과립화시켜 수-분산성 과립을 수득한다.

<231> f) 일반식(I)의 화합물, 또는 제초제와 일반식(I) 완화제의 활성 물질 혼합물 25중량부, 나트륨 2,2'-디나프틸메탄-6,6'-디설포네이트 5 중량부, 나트륨 올레오일메틸타우레이트 2중량부, 폴리비닐 알콜 1 중량부, 칼슘 카보네이트 17중량부 및 물 50중량부를 콜로이드 밀에서 균질화 및 예비분쇄시키고, 후속적으로 상기 혼합물을 비이드 밀에서 분쇄시키고, 생성된 현탁액을 단일-물질 노즐을 사용하여 분무탑에서 건조시켜 수-분산성 과립을 또한 수득한다.

<232> B. 제조예

<233> 1. 에틸 5,5-디페닐-2-이속사졸린-3-카복실레이트

<234> 1,1-디페닐에탄 13.52g(0.075몰) 및 트리에틸아민 5.06g(0.05몰)을 0℃에서 에테르 200㎖에 용해시키고, 에테르 100㎖에 용해된 에틸 2-클로로-2-하이드록시이미노아세테이트 7.58g(0.05몰)을 후속적으로 대략 2시간에 걸쳐 적가한다. 실온에서 1시간동안 교반을 속행한 후에, H_2O 100㎖을 가하고, 혼합물을 연속적으로 에테르를 사용하여 추출한다. $MgSO_4$ 상에서 건조시킨 후에, 상기 에테르를 증류시키고 잔사를 실리카겔 컬럼(용출제: n-헵탄:에틸 아세테이트=8:2)상에서 정제시킨다. 이와같은 방식으로, 융점 78내지 81℃의 생성물 12.7g(이론치의 86%)을 수득한다.

<235> 하기 표 1의 화합물들을 실시예 1 또는 상기 추가로 개시한 방법들과 유사하게 수득한다.

<236> 표 1의 약어:

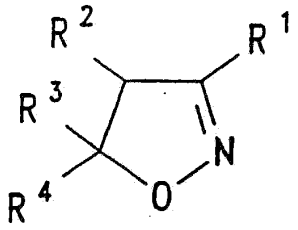
<237> Me=메틸,

<238> Bu=부틸,

<239> i-, s-, t-, c-알킬=이소-, 2급, 3급 또는 사이클로알킬,

<240> M.p.=융점(℃)

<241> 표 1



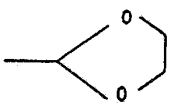
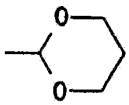
(I)

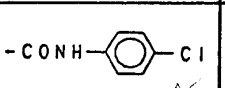
실시예	R^1	R^2	R^3	R^4	M.p.
2	$-COOCH_3$	H	C_6H_5	C_6H_5	122-124°C
3	$-COO-n-C_3H_7$	H	C_6H_5	C_6H_5	64-66°C
4	$-COO-n-C_4H_9$	H	C_6H_5	C_6H_5	오일
5	$-COO-n-C_5H_{11}$	H	C_6H_5	C_6H_5	오일
6	$-COO^-Na^+$	H	C_6H_5	C_6H_5	210-212°C (Z)
7	$-COO^-N(CH_3)_4^+$	H	C_6H_5	C_6H_5	116°C (Z)
8	$-COOCH_2CH_2Cl$	H	C_6H_5	C_6H_5	70°C
9	$-COOCH_2CH_2OCH_3$	H	C_6H_5	C_6H_5	오일
10	$-COO-i-C_3H_7$	H	C_6H_5	C_6H_5	
11	$-COO-i-C_4H_9$	H	C_6H_5	C_6H_5	오일
12	$-COO-s-C_4H_9$	H	C_6H_5	C_6H_5	오일
13	$-COO-C(CH_3)_{13}$	H	C_6H_5	C_6H_5	오일
14	$-COO-n-C_6H_{13}$	H	C_6H_5	C_6H_5	오일
15	$-COO-n-C_8H_{17}$	H	C_6H_5	C_6H_5	오일
16	$-COOCH_2SCH_3$	H	C_6H_5	C_6H_5	오일
17	$-COOCH_2-CH=CH_2$	H	C_6H_5	C_6H_5	55-57°C
18	$-COOH$	H	C_6H_5	C_6H_5	85-90°C
19	$-COOC_2H_5$	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	

실시예	R^1	R^2	R^3	R^4	M.p.
20	$-COOC_2H_5$	$-C_2H_5$	C_6H_5	C_6H_5	
21	$-COO-n-C_4H_9$	사이클로 C_3H_4	C_6H_5	C_6H_5	
22	$-COOCH_3$	사이클로-C_6H_{11}	C_6H_5	C_6H_5	
23	$-COOC_2H_5$	$-CH_2-CH=CH_2$	C_6H_5	C_6H_5	82°C
24	$-COOC_2H_5$	$-CH_2CH_2CN$	C_6H_5	C_6H_5	
25	$-COO-C_2H_5$	$-COOC_2H_5$	C_6H_5	C_6H_5	
26	$-COOC_2H_5$	$-OC_2H_5$	C_6H_5	C_6H_5	
27	$-COOC_2H_5$	$-S-CH_3$	C_6H_5	C_6H_5	
28	$-COOCH_3$	$-CH_2COOCH_3$	C_6H_5	C_6H_5	
29	$-COOCH_2C_6H_5$	H	C_6H_5	C_6H_5	오일
30	$-COOC_6H_5$	H	C_6H_5	C_6H_5	오일
31	$-COOCH_2CH_2-C_6H_5$	H	C_6H_5	C_6H_5	
32	$-COOC_2H_5$	H	$2-Cl-C_6H_4$	C_6H_5	
33	$-COOC_2H_5$	H	$3-Cl-C_6H_4$	C_6H_5	오일
34	$-COOC_2H_5$	H	$4-Cl-C_6H_4$	C_6H_5	오일
35	$-COOC_2H_5$	H	$2-F-C_6H_4$	C_6H_5	
36	$-COOC_2H_5$	H	$3-F-C_6H_4$	C_6H_5	
37	$-COOC_2H_5$	H	$4-F-C_6H_4$	C_6H_5	오일
38	$-COOC_2H_5$	H	$4-Cl-C_6H_4$	$4-Cl-C_6H_4$	오일
39	$-COOC_2H_5$	H	$4-Cl-C_6H_4$	$2-Cl-C_6H_4$	
40	$-COOC_2H_5$	H	$4-Cl-C_6H_4$	$3-Cl-C_6H_4$	
41	$-COOC_2H_5$	H	$4-Br-C_6H_4$	C_6H_5	
42	$-COOC_2H_5$	H	$4-Br-C_6H_4$	$4-Cl-C_6H_4$	오일
43	$-COOC_2H_5$	H	$4-CF_3-C_6H_4$	C_6H_5	오일

실시예	R^1	R^2	R^3	R^4	M.p.
44	$-COOC_2H_5$	H	$4-CH_3-C_6H_4$	C_6H_5	
45	$-COOC_2H_5$	H	$4-CH_3C_6H_4$	$4-Cl-C_6H_4$	오일
46	$-COOC_2H_5$	H	2,4-디-$Cl-C_6H_3$	C_6H_5	오일
47	$-COOC_2H_5$	H	3,4-디.-$Cl-C_6H_3$	C_6H_5	오일
48	$-COOC_2H_5$	H	2,5-디.-$Cl-C_6H_3$	C_6H_5	
49	$-COOC_2H_5$	H	3,5-디.-$Cl-C_6H_3$	C_6H_5	
50	$-COOC_2H_5$	H	2,6-디.-$Cl-C_6H_3$	C_6H_5	
51	$COOC_2H_5$	H	$4-NO_2-C_6H_4$	C_6H_5	
52	$COOC_2H_5$	H	$4-CN-C_6H_4$	C_6H_5	
53	$COOC_2H_5$	H	$4-COOCH_3-C_6H_4$	C_6H_5	
54	$COOC_2H_5$	H	$4-OCH_3-C_6H_4$	C_6H_5	120°C
55	$COO-n-C_3H_7$	H	$4-F-C_6H_4$	C_6H_5	오일
56	$COO-n-C_3H_7$	H	$4-Cl-C_6H_4$	C_6H_5	오일
57	$COO-n-C_4H_9$	H	$4-F-C_6H_4$	C_6H_5	오일
58	$COO-n-C_4H_9$	H	$4-Cl-C_6H_4$	C_6H_5	오일
59	$COO-n-C_5H_{11}$	H	$4-F-C_6H_4$	C_6H_5	오일
60	$COO-n-C_5H_{11}$	H	$4-Cl-C_6H_4$	C_6H_5	오일
61	$COO-n-C_6H_{13}$	H	$4-Cl-C_6H_4$	C_6H_5	오일
62	$COO-CH_2CH_2Cl$	H	$4-Cl-C_6H_4$	C_6H_5	오일
63	$COO-CH_2CH_2-OCH_3$	H	$4-Cl-C_6H_4$	C_6H_5	
64	$COOCH(CH_3)-CH_2(CH_2)_3CH_3$	H	$4-Cl-C_6H_4$	C_6H_5	
65	$COO-CH_2C_6H_5$	H	$4-Cl-C_6H_4$	C_6H_5	
66	COOH	H	$4-Cl-C_6H_4$	C_6H_5	86-87°C

실시예	R^1	R^2	R^3	R^4	M.p.
67	COO^-Na^+	H	4-Cl-C_6H_4	C_6H_5	
68	COO^-K^+	H	4-F-C_6H_4	C_6H_5	
69	$COOC_2H_5$	H	C_6H_5	CH_3	오 일
70	$COOCH_3$	H	C_6H_5	CH_3	
71	$COOC_2H_5$	H	C_6H_5	$CH(CH_3)_2$	
72	$COOC_2H_5$	H	C_6H_5	$C(CH_3)_3$	오 일
73	$COOC_2H_5$	H	4-Cl-C_6H_4	$C(CH_3)_3$	
74	COO-n-C_3H_7	H	C_6H_5	$C(CH_3)_3$	
75	COO-n-C_4H_9	H	C_6H_5	$C(CH_3)_3$	
76	COO-n-C_5H_{11}	H	C_6H_5	$C(CH_3)_3$	
77	COO-n-C_6H_{13}	H	C_6H_5	$C(CH_3)_3$	
78	COO-CH_2CH_2-OCH_3	H	C_6H_5	$C(CH_3)_3$	
79	COO-C_2H_5	H	C_6H_5	$CH_2C(CH_3)_3$	
80	COO-C_2H_5	H	C_6H_5	$CH_2Si(CH_3)_3$	
81	$COOC_2H_5$	H	C_6H_5	사이클로-C_5H_9	오 일
82	$COOC_2H_5$	H	C_6H_5	사이클로-C_6H_{11}	오 일
83	$COOC_2H_5$	H	C_6H_5	사이클로-C_3H_4	오 일
84	COO-n-C_3H_7	H	C_6H_5	사이클로-C_6H_{11}	
85	COO-n-C_4H_9	H	C_6H_5	사이클로-C_6H_{11}	
86	COO-n-C_5H_{11}	H	C_6H_5	사이클로-C_6H_{11}	
87	-$COOC_2H_5$	H	사이클로-C_6H_{11}	CH_3	
88	-$COOC_2H_5$	H	사이클로-C_6H_{11}	$C(CH_3)_3$	
89	-$COOC_2H_5$	H	사이클로-C_6H_{11}	사이클로-C_6H_{11}	
90	-$COOC_2H_5$	H	C_6H_5	2-피리딜	

실시예	R^1	R^2	R^3	R^4	M.p.
91	$-COOC_2H_5$	H	C_6H_5	3- 피리딜	오 일
92	$-COOC_2H_5$	H	C_6H_5	4- 피리딜	오 일
93	$-COOC_2H_5$	H	C_6H_5	2- 티에닐	오 일
94	$-COOC_2H_5$	H	C_6H_5	3- 티에닐	오 일
95	$-COOC_2H_5$	H	C_6H_5	2-Cl-3- 피리딜	오 일
96	$-COOC_2H_5$	H	C_6H_5	6-Cl-3- 피리딜	
97	$-COOC_2H_5$	H	$4-Cl-C_6H_4$	3- 피리딜	
98	$-COOC_2H_5$	H	$3-Cl-C_6H_4$	3- 피리딜	
99	$-COOC_2H_5$	H	$2-Cl-C_6H_4$	3- 피리딜	
100	-COOH	H	C_6H_5	3- 피리딜	
101	$-COCH_3$	H	C_6H_5	C_6H_5	
102	$-COCH_3$	H	C_6H_5	사이클로-C_6H_{11}	
103	-CHO	H	C_6H_5	C_6H_5	
104	-CHO	H	C_6H_5	사이클로-C_6H_{11}	
105	-CHO	H	C_6H_5	$C(CH_3)_3$	
106	$-CH(OCH_3)_2$	H	C_6H_5	C_6H_5	
107	$-CH(OC_2H_5)_2$	H	C_6H_5	C_6H_5	
108		H	C_6H_5	C_6H_5	
109		H	C_6H_5	C_6H_5	
110	$-C(OCH_3)_2-CH_3$	H	C_6H_5	C_6H_5	

실시예	R^1	R^2	R^3	R^4	M.p.
111	$-COCF_3$	H	C_6H_5	C_6H_5	
112	$-COCF_3$	H	C_6H_5	$C(CH_3)_3$	
113	$-COCF_3$	H	C_6H_5	사이클로-C_6H_{11}	
114	$-COCCl_3$	H	C_6H_5	C_6H_5	
115	$-COCHCl_2$	H	C_6H_5	C_6H_5	
116	$-COCHCl_2$	H	C_6H_5	$C(CH_3)_3$	
117	$-COCHCl_2$	H	C_6H_5	사이클로-C_6H_{11}	
118	$-COCHF_2$	H	C_6H_5	C_6H_5	
119	$-COCHF_2$	H	C_6H_5	3- 피리딜	
120	$-COO-CH(CH_3)CH_2-OCH_3$	H	C_6H_5	C_6H_5	오 일
121	$-COOH$	H	$4-F-C_6H_4$	$4-F-C_6H_4$	130-134°C
122	$-COOH$	H	$4-F-C_6H_4$	C_6H_5	135-140°C
123	$-COOC_2H_5$	H	$-COOCH(CH_3)-C_2H_5$	C_6H_5	오 일
124		H	$-C_6H_5$	C_6H_5	212-215°C
125	$-COOC_2H_5$	H	$-COOC_2H_5$	C_6H_5	오 일
126	$-COOCH_2CO-OC_2H_5$	H	$-C_6H_5$	C_6H_5	오 일
127	$-CO-O-CH_2C\equiv CH$	H	$-C_6H_5$	C_6H_5	오 일
128	$-CO-O-CH_2-(2-F-C_6H_4)$	H	$-C_6H_5$	C_6H_5	오 일
129	$-CO-O-CH(C_2H_5)_2$	H	$-C_6H_5$	C_6H_5	오 일
130	$-CO-O-CH(CH_3)C_2H_5$	H	$-4-F-C_6H_4$	C_6H_5	오 일

실시예	R^1	R^2	R^3	R^4	M.p.
131	-CO-O-CH_2- 테트라하이드로 푸르푸릴	H	C_6H_5	C_6H_5	오 일
132	-$COOC_4H_9$(n)	H	-C_6H_5	-2-$CH_3C_6H_4$	오 일
133	-$COOCH_2$-$CH_2OC_2H_5$	H	-C_6H_5	C_6H_5	오 일
134	-$COOC_2H_5$	H	4-F-C_6H_4	4-F-C_6H_4	오 일
135	-$COOC_4H_9$(n)	H	4-F-C_6H_4	4-F-C_6H_4	오 일
136	-$CON(CH_3)_2$	H	-C_6H_5	-C_6H_5	105-107°C
137	-$CONHCH_3$	H	-C_6H_5	-C_6H_5	110-112°C
138	-$CONH_2$	H	-C_6H_5	-C_6H_5	185-187°C
139	-$COOCH_2CH_2OH$	H	-C_6H_5	-C_6H_5	102-103°C
140	-$COOC_2H_5$	H	-4-OCH_3-C_6H_4	-4-F-C_6H_4	135-140°C
141	CO_2Et	H	4-NMe_2-C_6H_4	C_6H_4	오 일
142	CO_2Et	H	4-F-C_6H_4	2-F-C_6H_4	오 일
143	CO_2Et	H	4-Cl-C_6H_4	4-t-Bu-C_6H_4	86°C
144	CO_2Et	H	4-F-C_6H_4	2-Cl-C_6H_4	오 일
145	CO_2Et	H	4-F-C_6H_4	2,3,4-Cl_3-C_6H_2	88°C
146	CO_2Et	H	4-F-C_6H_4	3,4-Cl_2-C_6H_3	오 일 1)
147	CO_2Et	H	2,4-F_2-C_6H_4	C_6H_5	오 일
148	CO_2Et	H	4-F-C_6H_4	2-CH_3-C_6H_4	오 일 2)
149	CO_2Et	H	4-F-2-Cl-C_6H_3	C_6H_5	오 일
150	CO_2Et	H	4-Cl-2-F-C_6H_4	C_6H_5	오 일

실시예 146, 148의 굴절률:

1) n_D^{30} = 1.5493 2) n_D^{30} = 1.5530

<249> C. 생물학적 실시예

<250> 밀, 보리 또는 벼의 종자를 플라스틱 용기중의 모래질의 옥토에 놓고, 상기 종자들을 3- 내지 4엽 단계가 될때까지 온실에서 생장시키고 이어서 본 발명에 따른 화합물과 제초제로 연속적으로 발아후 처리한다. 상기 제초제 및 일반식(I)의 화합물을 수성 현탁액 또는 에멀젼의 형태로 물 300 ℓ/ha의 적용율로 적용시킨다(윤작한다). 처리후 3 내지 4주째에, 상기 식물들을 적용된 제초제에 의한 임의의 유형의 손상에 대해 육안으로 등급을 매기고, 특히 지속된 성장 억제 정도를 측정한다. 이를 비처리된 대조군과 비교하여 %로 평가한다.

<251> 몇몇 시험 결과들을 하기 표 2, 3 및 4에 나타낸다.

<252> 표 2: 보리에서의 완화제의 효과

생성물 (제초제/완화제)	투여율 (활성성분 kg/ha)	제초 활성(%) HOVU
	0.2	80
H_1 + NO.1	0.2 + 1.25	60
H_1 + NO.2	0.2 + 1.25	60
H_1 + NO.6	0.2 + 1.25	20
H_1 + NO.17	0.2 + 1.25	20
H_1 + NO.4	0.2 + 1.25	20
H_1 + NO.3	0.2 + 1.25	30
H_1 + NO.7	0.2 + 1.25	37

<254> 표 3: 벼에서의 완화제의 효과

생성물 (제초제/완화제)	투여율 (활성성분 kg/ha)	제초 활성(%) ORSA
H_1	0.3	75
H_1 + NO.1	0.3 + 1.25	60
H_1 + NO.2	0.3 + 1.25	70
H_1 + NO.6	0.3 + 1.25	70
H_1 + NO.17	0.3 + 1.25	70
H_1 + NO.4	0.3 + 1.25	65
H_1 + NO.3	0.3 + 1.25	20
H_1 + NO.7	0.3 + 1.25	70

H_1 = 페녹사프로프-P-에틸

<256> ORSA = 오리자 사티바(Oryza sativa)(벼)

<257> 표 4: 옥수수에서의 완화제의 효과

생성물 (제초제/완화제)	투여율 (활성성분 kg/ha)	제초 활성(%) ZEMV
H_2	0.075	70
H_2+ NO.1	0.075 + 1.25	20
H_2 + NO.2	0.075 + 1.25	30
H_2 + NO.6	0.075 + 1.25	50
H_2 + NO.17	0.075 + 1.25	70
H_2 + NO.4	0.075 + 1.25	30
H_2 + NO.3	0.075 + 1.25	40
H_2 + NO.7	0.075 + 1.25	30

H_2 = 3-(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)-1-(3-N-메틸설포닐-N-메틸아미노피리딘-2-일)설포닐우레아

ZEMV = 제아 마이스(Zea mays)(옥수수)

<259> 실시예 2

<260> 옥수수 식물을 4-엽 단계 또는 6-엽 단계가 될때까지 온실에서 플라스틱 용기에서 성장시키고, 제초제 및 본 발명에 따른 일반식(I)의 화합물로 구성된 탱크 혼합물로 처리한다. 상기 제제를 상기 성장하는 식물상에 물 300 ℓ/ha의 적용율로 분무시킨다. 처리후 4주째에, 상기 식물을 식물독성에 대해 평가하고 손상 정도를 비처리된 대조군과 비교하여 측정한다.

<261> 하기 표 5 및 6에 나타낸 시험 결과는 본 발명에 따른 화합물이 매우 유효한 방식으로 식물에 대한 손상을 방지할수 있음을 입증한다.

<262> 표 5: 옥수수 식물에 대한 본 발명에 따른 화합물의 효과

물질	투여율		옥수수에서의 제초 활성(%)	
제초제/완화제	활성성분 kg/ha		4-엽 단계	6-엽 단계
H_2	0.200		77	83
	0.100		70	73
	0.050		63	60
	0.025		33	40
H_2 + NO.1	0.200	0.200	5	10
	0.100	0.100	0	0
	0.050	0.050	0	0
	0.025	0.025	0	0
H_2 + NO.3	0.200	0.200	40	0
	0.100	0.100	20	0
	0.050	0.050	0	0
	0.025	0.025	0	0
H_2 + NO.17	0.200	0.200	20	10
	0.100	0.100	10	0
	0.050	0.050	0	0
	0.025	0.025	0	0
H_2 + NO.6	0.200	0.200	27	30
	0.100	0.100	7	20
	0.050	0.050	0	10
	0.025	0.025	0	0
H_2 + NO.7	0.200	0.200	20	33
	0.100	0.100	0	20
	0.050	0.050	0	0
	0.025	0.025	0	0
H_2 + NO.4	0.200	0.200	20	0
	0.100	0.100	0	0
	0.050	0.050	0	0
	0.025	0.025	0	0

<264> H_2 = 3-(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)-1-(3-N-메틸설포닐-N-메틸아미노피리딘-2-일)설포닐우레아

<265> 표 6: 옥수수 식물에 대한 본 발명에 따른 화합물의 효과

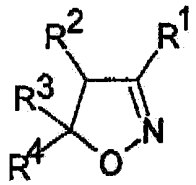
물질	투여율		옥수수에서의 제초 활성(%)	
제초제/완화제	활성성분 kg/ha		4-엽 단계	6-엽 단계
H_3	0.200		90	88
	0.100		80	80
	0.050		75	80
	0.025		60	65
H_3+ NO.3	0.200	0.200	5	10
	0.100	0.100	0	0
	0.050	0.050	0	0
	0.025	0.025	0	0
H_3+ NO.4	0.200	0.200	10	15
	0.100	0.100	0	10
	0.050	0.050	0	0
	0.025	0.025	0	0
H_3+ NO.7	0.200	0.200	20	25
	0.100	0.100	0	10
	0.050	0.050	0	0
	0.025	0.025	0	0

H_3 = 3-(4-메톡시-6-메틸-1,3,5-트리아진-2-일)-1-(2-메톡시카보닐-5-요오도페닐설포닐)우레아

(57) 청구의 범위

청구항 1

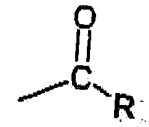
농작물 보호 화합물로서 하기 일반식(I)의 성분 또는 그의 염, 및 농작물 보호에 통상적인 제형 보조제를 포함하는 농작물 보호 조성물:

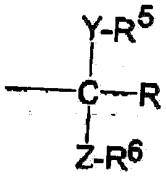


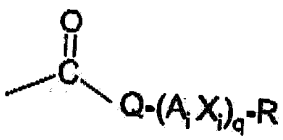
(I)

상기식에서,

R^1은 일반식





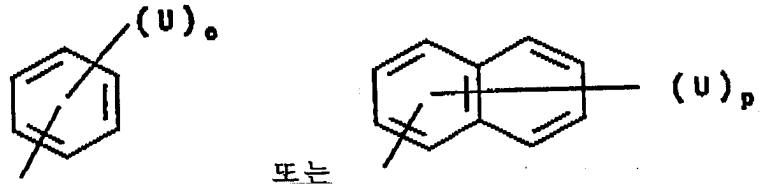


$-CO-NH_2$, $-CO-NH-CH_3$, $-CO-N(CH_3)_2$ 또는 $-CO-NH-C_6H_4Cl$(여기에서 R, R^5, R^6, R^7, Y, T, Z, Q, A_i, X_i 및 q 는 하기에 정의하는 바와 같다)인 아실 라디칼이고:

R^2 는 수소, 할로겐이거나,

C_1-C_4 알킬, C_3-C_6 사이클로알킬, C_2-C_4 알케닐, C_2-C_4 알키닐, C_1-C_4 알콕시, C_2-C_4 알케닐옥시, C_2-C_4 알키닐옥시, C_1-C_8 알킬티오, C_2-C_4 알케닐티오(여기서, 수소 및 할로겐을 제외한 나머지 라디칼은 각각 비치환되거나 할로겐, 니트로, 시아노, C_1-C_4 알콕시 및 (C_1-C_4 알콕시)-카보닐로 구성된 그룹중에서 선택된 하나 이상의 라디칼에 의해 치환된다)이거나, (C_1-C_4 알콕시)-카보닐이고;

R^3 및 R^4는 서로 독립적으로 C_1-C_{18} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_2-C_8 알케닐, C_2-C_8 알키닐이거나,



또는

[여기에서,

(U) 는 동일하거나 상이한 라디칼로서, 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노, 니트로, 아미노, 또는 C_1-C_8-할로알킬, C_1-C_8-할로알콕시, C_1-C_8-알킬, C_1-C_8-알콕시, 모노-(C_1-C_4-알킬)아미노, 디-(C_1-C_4-알킬)아미노, C_1-C_8-알킬티오 또는 C_1-C_8-알킬설포닐(이때 상기 수소, 할로겐, 시아노, 니트로, 아미노를 제외한 라디칼들은 비치환되거나 할로겐, C_1-C_8-할로알콕시, 니트로, 시아노, 하이드록실, C_1-C_8-알콕시, 및 하나 이상의 CH_2 그룹이 산소로 치환된 C_1-C_8-알콕시 그룹, C_1-C_8-알킬티오, C_1-C_6-알킬설피닐, C_1-C_6-알킬설포닐, C_2-C_8-알케닐티오, C_2-C_8-알키닐티오, C_2-C_8-알케닐옥시, C_2-C_8-알키닐옥시, C_3-C_7-사이클로알킬, C_3-C_7-사이클로알콕시, 모노 및 디-(C_1-C_4-알킬)아미노 및 (C_1-C_8-알콕시)카보닐로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나이상의 동일하거나 상이한 라디칼로 치환된다)이고,

o는 1 내지 5의 정수이고,

p는 1 내지 7의 정수이다]의 라디칼이거나, 또는 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 파라졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 피리디닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피리다지닐 및 퀴놀리닐(이들은 각각 비치환되거나 또는 하나 이상의 상기 언급한 U 라디칼들로 치환된다)로 이루어진 그룹중에서 선택된 헤테로아릴 라디칼이고;

R 은 수소, C_1-C_{18}-알킬, C_3-C_{12}-사이클로알킬, C_2-C_8-알케닐 또는 C_2-C_8-알키닐, 헤테로사이클릴, 페닐 또는 헤테로아릴인데, 이때 상기 수소를 제외한 라디칼들은 서로 독립적으로 비치환되거나, 할로겐, 시아노, 티오, 니트로, 하이드록실, C_1-C_8-알킬(환상 라디칼인 경우에만 해당됨), C_1-C_8-할로알킬, C_1-C_8-알콕시, C_2-C_8-알케닐옥시, C_2-C_8-알키닐옥시, C_1-C_8-할로알콕시, C_1-C_8-알킬티오, C_2-C_8-알케닐티오, C_2-C_8-알키닐티오, C_3-C_7-사이클로알킬, C_3-C_7-사이클로알콕시, 일반식 $-NR^*R^{**}$, $-CO-NR^*R^{**}$ 및 $-O-CO-NR^*R^{**}$(상기 일반식 $-NR^*R^{**}$, $-CO-NR^*R^{**}$ 및 $-O-CO-NR^*R^{**}$에서 R^* 및 R^{**} 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_8-알킬, C_2-C_8-알케닐, C_2-C_8-알키닐, 벤질, 페닐 또는 치환된 페닐이거나, 또는 질소원자와 함께 N, O 및 S로 이루어진 그룹중에서 선택된 2개이하의 추가의 헤테로 원자를 추가로 함유하는 3원 내지 8원 헤테로 사이클로서 C_1-C_4-알킬로 추가로 치환될 수 있는 3- 내지 8원의 헤테로사이클을 형성한다)의 라디칼, 및 또한 (C_1-C_8-알콕시)카보닐, (C_1-C_8-알콕시)티오카보닐, (C_2-C_8-알케닐옥시)카보닐, (C_1-C_8-알킬티오)카보닐, (C_2-C_8-알케닐티오)카보닐, (C_2-C_8-알키닐티오)카보닐, (C_2-C_8-알키닐옥시)카보닐, 포르밀, (C_1-C_8-알킬)카보닐, (C_2-C_8-알케닐)카보닐, (C_2-C_8-알키닐)카보닐, C_1-C_4-알킬이미노, C_1-C_4-알콕시이미노, (C_1-C_8-알킬)카보닐아미노, (C_2-C_8-알케닐)카보닐아미노, (C_2-C_8-알키닐)카보닐아미노, (C_1-C_8-알콕시)카보닐아미노, (C_2-C_8-알케닐옥시)카보닐아미노, (C_2-C_8-알키닐옥시)카보닐아미노, (C_1-C_8-알킬)아미노-카보닐아미노, (C_1-C_6-알킬)카보닐옥시(비치환되거나, 또는 할로겐, NO_2, C_1-C_4-알콕시 또는 임의로 치환된 페닐에 의해 치환된다), 및 (C_2-C_6-알케닐)카보닐옥시, (C_2-C_6-알키닐)카보닐옥시, (C_1-C_8-알콕시)카보닐옥시, (C_2-C_8-알케닐옥시)카보닐옥시, (C_2-C_8-알키닐옥시)카보닐옥시, C_1-C_8-알킬설포닐, 페닐, 페닐-C_1-C_6-알콕시, 페닐-(C_1-C_6-알콕시)카보닐, 페녹시, 페녹시-C_1-C_6-알콕시, 페녹시-(C_1-C_6-알콕시)카보닐, 페녹시카보닐, 페닐카보닐옥시, 페닐카보닐아미노, 페닐-(C_1-C_6-알킬)카보닐아미노 및 페닐-(C_1-C_6-알킬)카보닐옥시(이때 상기 최종 11개의 라디칼들은 비치환되거나, 또는 페닐 고리가 할로겐, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시, C_1-C_4-할로알킬, C_1-C_4-할로알콕시 및 니트로로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나이상의 라디칼로 치환된다) 라디칼, 및 일반식 $-SiR'_3$, $-O-SiR'_3$, $(R')_3Si-C_1$-C_6-알콕시, $-CO-O-NR'_2$, $-O-N=CR'_2$, $-N=CR'_2$, $-O-NR'_2$, $-CH(OR')_2$ 및 $-O-(CH_2)_m-CH(OR')_2$(여기에서 R' 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_4-알킬, 또는 비치환되거나 또는 할로겐, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시, C_1-C_4-할로알킬, C_1-C_4-할로알콕시 및 니트로로 이루어진 그룹중에서 선택된 라디칼로 일- 또는 다치환된 페닐이거나, 또는 쌍을 이루어 C_2-C_6-알킬렌 쇄를 형성하고, m은 0 내지 6이다) 라디칼, 및 일반식 R"O-CHR"'CH(OR")-C_1-C_6-알콕시(여기에서 R" 는 서로 독립적으로 C_1-C_4-알킬이거나 또는 함께 C_1-C_6-알킬렌 그룹이고, R"'는 수소 또는 C_1-C_4-알킬이다)의 치환된 알콕시 라디칼로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나이상의 라디칼들로 치환되고,

Y 및 Z는 서로 독립적으로 산소, 다양한 산화기의 황 또는 $-NR^e$(여기에서 R^e 는 R^5 또는 R^6 와

유사하게 정의된다)이고;

R^5 및 R^6은 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, C_1-C_6-알킬, C_2-C_6-알케닐, C_2-C_6-알키닐 또는 (C_1-C_4-알킬)카보닐[이때 상기 수소를 제외한 라디칼들은 비치환되거나, 또는 할로겐, C_1-C_8-할로알콕시, 니트로, 시아노, 하이드록실, C_1-C_8-알콕시, 및 하나이상의 CH_2 그룹이 산소에 의해 치환된 C_1-C_8-알콕시 그룹, 및 C_1-C_8-알킬티오, C_1-C_6-알킬설포닐, C_2-C_8-알케닐티오, C_2-C_8-알키닐티오, C_2-C_8-알케닐옥시, C_2-C_8-알키닐옥시, C_3-C_7-사이클로알킬, C_3-C_{7}-사이클로알콕시, 및 아미노, 모노- 및 디-(C_1-C_4-알킬)아미노로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나이상의 치환체로 치환된다]이거나, 또는

포르밀 또는 $SiR^aR^bR^c$ (이때 R^a, R^b 및 R^c 는 서로 독립적으로 C_1-C_4-알킬, C_2-C_4-알케닐, C_2-C_4-알키닐, 또는 비치환되거나 치환된 페닐이다)이거나, 또는

R^5 및 R^6은 함께C_2-C_4-알킬렌 쇄 또는 C_2-C_4-알케닐렌 쇄를 형성하고;

R^7은 수소, C_1-C_4-알킬, C_2-C_4-알케닐, C_2-C_4-알키닐, 페닐, 벤질, C_1-C_4-알콕시, (C_1-C_4-알킬)-카보닐옥시 및 페닐카보닐옥시, 하이드록실, -NH-CO-NH_2, -NH-CS-NH_2, 모노- 및 디-(C_1-C_4-알킬)아미노, 아실아미노, (C_1-C_4-알킬)설포닐아미노, 페녹시, 페닐설포닐아미노, 또는 페닐아미노이고;

T는 O, S, NR^8, N-OR^8 또는 N-O-아실이고;

Q는 O 또는 S 이고;

q는 0 내지 4의 정수이고;

i는, q 가 0이 아닌 경우에 1 내지 q(이때 q는 상기 언급한 의미를 갖는다)의 모든 정수값을 나타내는 연속수이고;

X_i는 서로 독립적으로 O, S, NR^9 또는 N-$(A_iX_i)_o$-R이고;

A_i는 서로 독립적으로 비치환되거나 치환된 C_1-C_6-알킬렌, 또는 C_2-C_6-알케닐렌이고;

R^8 및 R^9는 서로 독립적으로 H, C_1-C_4-알킬, C_2-C_{4}-알케닐, C_2-C_4-알키닐, C_3-C_6-사이클로알킬, C_3-C_8-사이클로알케닐, 또는 페닐이다.

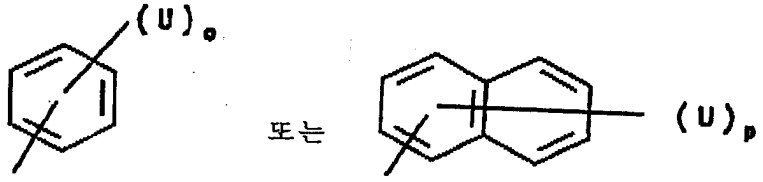
청구항 2

제 1 항에 있어서,

일반식(I)에서,

R^2 가 수소, C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시 또는 C_5-C_6-사이클로알킬이고,

R_3 및 R_4 라디칼중 하나 이상이 일반식



[여기에서

(U) 는 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노, 니트로, 아미노, C_1-C_4-할로알킬, C_1-C_4-할로알콕시, C_1-C_{4}-알킬, C_1-C_4-알콕시, 모노-(C_1-C_4-알킬)아미노, 디-(C_1-C_4-알킬)아미노, C_1-C_4-알킬티오 또는 C_1-C_4-알킬설포닐이고,

o 는 1 내지 3의 정수이고,

p 는 1 내지 3의 정수이다]의 라디칼이거나, 또는

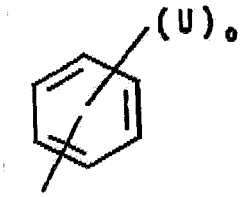
R^3 및 R^4 라디칼중 하나 이상이 비치환되거나 하나 이상의 언급한 U 라디칼로 치환된 티에닐 및 피리디닐로 이루어진 그룹중에서 선택된 헤테로아릴 라디칼인 농작물 보호 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

일반식(I)에서,

R^3 및 R^4 가 동일하거나 상이한 일반식



(여기에서, U 및 o는 전술한 바와 같다)인 라디칼인 농작물 보호 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

일반식(I)에서,

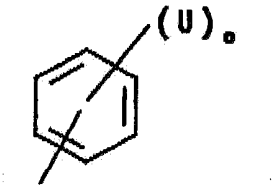
R이 수소, C_1-C_8-알킬, C_4-C_7-사이클로알킬, C_2-C_8-알케닐, C_2-C_8-알키닐, 헤테로사이클릴, 페닐 또는 헤테로아릴이고, 이때 상기 수소를 제외한 라디칼들은 서로 독립적으로 비치환되거나, 또는 할로겐, 시아노, 티오, 니트로, 하이드록실, C_1-C_4-알킬(환상 라디칼인 경우에만 해당됨), C_1-C_4-할로알킬, C_1-C_4-알콕시, C_2-C_4-알케닐옥시, C_2-C_4-알키닐옥시, C_1-C_4-할로알콕시, C_1-C_4-알킬티오, C_2-C_4-알케닐티오, C_2-C_4-알키닐티오, C_5-C_6-사이클로알킬, C_5-C_6-사이클로알콕시, 아미노, 모노- 및 디-(C_1-C_4-알킬)-아미노, (C_1-C_6-알콕시)-카보닐, 및 일반식 $-SiR'_3$, $-O-NR'_2$, $-O-N=CR'_2$, $-N=CR'_2$(여기에서 R' 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_2-알킬 또는 페닐이거나, 또는 쌍을 이루어 C_2-C_6-알킬렌 쇄를 형성한다)로 구성된 그룹중에서 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환된 농작물 보호 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

일반식(I)에서

R^3 및 R^4가 서로 독립적으로 동일하거나 상이한 일반식



의 라디칼이고,

R이 수소, C_1-C_8-알킬, C_4-C_7-사이클로알킬, C_2-C_8-알케닐, C_2-C_8-알키닐, 헤테로사이클릴, 페닐 또는 헤테로아릴이고, 이때 상기 수소를 제외한 라디칼들은 서로 독립적으로 비치환되거나, 또는 할로겐, 시아노, 티오, 니트로, 하이드록실, C_1-C_4-알킬(환상 라디칼인 경우에만 해당됨), C_1-C_4-할로알킬, C_1-C_4-알콕시, C_2-C_4-알케닐옥시, C_2-C_4-알키닐옥시, C_1-C_4-할로알콕시, C_1-C_4-알킬티오, C_2-C_4-알케닐티오, C_2-C_4-알키닐티오, C_5-C_6-사이클로알킬, C_5-C_6-사이클로알콕시, 아미노, 모노- 및 디-(C_1-C_4-알킬)-아미노, (C_1-C_6-알콕시)-카보닐, 및 일반식 $-SiR'_3$, $-O-NR'_2$, $-O-N=CR'_2$, $-N=CR'_2$(여기에서 R' 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_2-알킬 또는 페닐이거나, 또는 쌍을 이루어 C_2-C_5-알킬렌 쇄를 형성한다)로 구성된 그룹중에서 선택된 라디칼 하나 이상으로 치환된 농작물 보호 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

일반식(I)에서

R이 수소, C_1-C_8-알킬, C_5-C_6-사이클로알킬, C_2-C_8-알케닐 또는 C_2-C_8-알키닐이고, 이때 상기 수소를 제외한 라디칼들은 서로 독립적으로 비치환되거나, 또는 할로겐, 시아노, 니트로, C_1-C_4-알콕시, C_2-C_4-알케닐옥시, C_2-C_4-알키닐옥시, C_5-C_6-사이클로알킬, C_5-C_6-사이클로알콕시, 모노- 및 디-(C_1-C_4-알킬)-아미노, 및 일반식 $-SiR'_3$, $-O-NR'_2$, $-O-N=CR'_2$, $-N=CR'_2$(여기에서 R' 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_2-알킬 또는 페닐이거나, 또는 쌍을 이루어 C_2-C_5-알킬렌 쇄를 형성한다.)로 구성된 그룹중에서 선택된 라디칼 하나 이상으로 치환된 농작물 보호 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

일반식(I)에서

R^1이 일반식 $-C(=T)-Q-(A_iX_i)_q-R$이고,

T가 O 또는 NR^8이고;

Q가 o이고;

q가 0 내지 4의 정수이고;

i 가, q 가 0이 아닌 경우에 1 내지 q(이때 q 는 상기 언급한 의미를 갖는다)의 모든 정수값을 나타내는 연속수이고;

X_i가 서로 독립적으로 O, S, NR^9 또는 $N-(A_iX_i)_q-R$ 이고;

A_i가 서로 독립적으로 C_1-C_4-알킬렌 또는 C_2-C_4-알케닐렌이고,

R^8 및 R^9가 서로 독립적으로 H, C_1-C_4-알킬, C_2-C_4-알케닐, C_2-C_4-알키닐 또는 C_5-C_6-사이클로알킬인 농작물 보호 조성물.

청구항 8

완화제로서 제1항, 제2항, 내지 제4항, 및 제5항 내지 제7항중 어느 한 항에 따른 하나이상의 일반식(I)의 화합물 또는 그의 염, 및 하나이상의 살충제를 포함하는 농작물 보호 조성물.

청구항 9

3-카브에톡시-5-메틸-5-비닐-이속사졸린을 제외한, 제1항, 제2항 내지 제4한 및 제5항 내지 제7항중 어느 한 항에 따른 일반식(I)의 화합물 또는 그의 염.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

R^1이 일반식 -CO-OR의 그룹이고;

R이 수소, C_1-C_4 알킬, C_2-C_4 알케닐, C_2-C_4 알키닐, C_1-C_4 할로알킬, 하이드록시-C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알콕시-C_1-C_4알킬, C_1-C_4 알킬티오-C_1-C_4-알킬 또는 페닐이고, 여기서 상기 라디칼은 비치환되거나 할로겐, 하이드록실, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오 및 (C_1-C_4 알콕시)-카보닐로 구성된 그룹중에서 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환되고;

R^2는 수소이고,

R^3은 비치환되거나, 할로겐, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 할로알킬, C_1-C_4 알콕시, 디-(C_1-C_4 알킬)-아미노 및 (C_1-C_4 알콕시)-카보닐로 구성된 그룹중에서 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환된 페닐이고,

R^4는 비치환되거나 할로겐, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 할로알킬 및 C_1-C_4 알콕시로 구성된 그룹중에서 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환된 페닐인 화합물 또는 그의 염.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

R이 수소, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 할로알킬, 하이드록시-C_1-C_4알킬, C_1-C_4-알콕시-C_1-C_4-알킬, C_1-C_4-알킬티오-C_1-C_4-알킬 또는 페닐이고, 여기서 상기 라디칼은 비치환되거나 할로겐으로 치환되고;

R^3은 비치환되거나 할로겐, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 할로알킬, C_1-C_4 알콕시 및 (C_1-C_4 알콕시)-카보닐로 구성된 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환된 페닐이고,

R^4는 비치환되거나 할로겐, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 할로알킬 및 C_1-C_4 알콕시로 구성된 그룹중에서 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환된 페닐인 화합물 또는 그의 염.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

R이 수소 또는 C_1-C_4 알킬이고,

R^3이 페닐이고,

R^4가 페닐인 화합물 또는 그의 염.

청구항 13

하기 일반식(II)의 화합물을 하기 일반식(III)의 니트릴 옥사이드와 반응시킴을 포함하는, 제 9 항에 따른 일반식(I)의 화합물 또는 그의 염의 제조 방법;

$$R^3R^4C=CHR^2 \qquad (II)$$

$$^{(-)}O-N=^{(+)}C-R^1 \qquad (III)$$

상기식들에서,

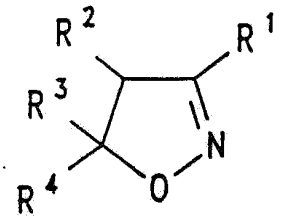
R^1, R^2, R^3 및 R^4 는 일반식(I)의 화합물에서와 같이 정의된다.

청구항 14

유효량의 제 1 항, 제 2 항 내지 제 4 항, 및 제 5 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 청구된 하나 이상의 일반식(I) 화합물 또는 그의 염을, 식물, 상기 식물의 종자 또는 경작지에 살충제 적용 전, 후 또는 상기 살충제와 동시에 적용시킴을 포함하는, 상기 살충제 활성 물질의 식물독성 부작용에 대한 농작물의 보호 방법.

요약

하기 일반식(I)의 화합물 또는 그의 염은 농작물에서 살충제, 바람직하게 제초제에 대한 완화제로서 적합하다:



(I)

상기식에서,

R^1 은 카복실, 포르밀 또는 또다른 아실 라디칼, 또는 이들 그룹의 유도체이고;

R^2 는 수소, 할로겐, C_1-C_{18}-알킬, C_3-C_8-사이클로알킬, C_2-C_8-알케닐, C_2-C_8-알키닐, C_1-C_{18}-알콕시, C_2-C_8-알케닐옥시, C_2-C_8-알키닐옥시, C_1-C_{18}-알킬티오, C_2-C_8-알케닐티오이고, 상기 수소 및 할로겐을 제외한 라디칼들은 각각의 경우에 비치환 또는 치환되거나, 또는 (C_1-C_8-알콕시)카보닐이고,

R^3 및 R^4는 서로 독립적으로 비치환되거나 또는 하나이상의 작용기에 의해 치환된 탄소수 1 내지 30의 지방족, 아르지방족 또는 헤테로아르지방족 라디칼이거나, 또는 비치환되거나 또는 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 라디칼이다.

상기 화합물을 특허청구범위 제 4 항의 방법에 의해 알켄(II) 및 니트릴 옥사이드(III)로 부터 제조할수 있다.