

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년08월21일
C07D 231/12 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0613212
C07D 231/16 (2006.01)	(24) 등록일자	2006년08월09일

(21) 출원번호	10-2004-7009349	(65) 공개번호	10-2004-0065281
(22) 출원일자	2004년06월16일	(43) 공개일자	2004년07월21일
번역문 제출일자	2004년06월16일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2002/013245	(87) 국제공개번호	WO 2003/053937
국제출원일자	2002년12월18일	국제공개일자	2003년07월03일

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00387578 2001년12월20일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시키가이샤 에스디에스 바이오테크
 일본국 도쿄도 미나토구 시바 2초메 5반 6고

(72) 발명자 히로하라요지
 일본국 이바라키켄 쓰쿠바시 미도리가하라 2초메 1반지 가부시키가이샤
 에스디에스 바이오테크 쓰쿠바 켄큐쇼내

 이쿠타에이지
 일본국 이바라키켄 쓰쿠바시 미도리가하라 2초메 1반지 가부시키가이샤
 에스디에스 바이오테크 쓰쿠바 켄큐쇼내

 오사나이사요
 일본국 이바라키켄 쓰쿠바시 미도리가하라 2초메 1반지 가부시키가이샤
 에스디에스 바이오테크 쓰쿠바 켄큐쇼내

 나카시마히데키
 일본국 이바라키켄 쓰쿠바시 미도리가하라 2초메 1반지 가부시키가이샤
 에스디에스 바이오테크 쓰쿠바 켄큐쇼내

 이시이테루히코
 일본국 이바라키켄 쓰쿠바시 미도리가하라 2초메 1반지 가부시키가이샤
 에스디에스 바이오테크 쓰쿠바 켄큐쇼내

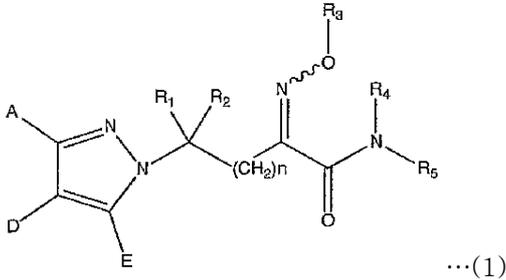
(74) 대리인 유미특허법인

심사관 : 이민정

(54) 신규의 치환된 피라졸 유도체, 그의 제조 방법 및 그것을 함유하는 제조제 조성물

요약

본 발명의 일반식(1)으로 표시되는 치환된 피라졸 화합물은 피라졸 유도체와 할로알킬렌옥심 에스테르 유도체로부터 합성되는 신규한 물질로서, 우수한 제초 작용을 나타낸다. 이러한 치환된 유도체 또는 그의 하이드라지드 유도체를 유효 성분으로서 함유하는 조성물은, 제초 범위가 넓고, 저약량으로 시행할 수 있으며, 또한 몇몇 중요 작물에 대하여 충분한 안전성을 나타내는 제초제를 제공한다.



색인어

제초, 작물, 피라졸, 할로알킬렌옥심 에스테르, 하이드라지드

명세서

기술분야

본 발명은 신규한 치환된 피라졸 유도체, 그의 제조 방법 및 이들을 유효 성분으로서 함유하는 제초제 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 제초제로서 유용한 치환된 피라졸 유도체, 그의 제조 방법, 및 이들을 유효 성분으로서 함유하는 것을 특징으로 하는 제초제 조성물에 관한 것으로, 화학공업 및 농업, 특히 농약 제조업 분야에서 유용하다.

배경기술

지금까지 다양한 제초제가 개발되어, 사용되고 있다. 그러나, 방제의 대상이 되는 잡초는 종류가 많고, 장기간에 걸쳐 발생하기 때문에, 지금으로서는 시판되고 사용되고 있는 수많은 제초제 중에, 효력, 살초 범위, 작물 선택성, 인체에 대한 안전성, 환경에 대한 부하 등의 측면에서 모든 요구를 충족시키는 것은 없다.

특히 중요한 작물인, 보리, 옥수수, 콩, 벼 등의 재배 생산에 있어서는, 저약량의 시용으로 제초 활성, 살초 범위, 잔효성이나 작물 선택성이 우수한 작용을 발휘하는 제초제가 요구되고 있다.

그와 같은 제초제에 이용할 수 있는 화합물로서, 제초 활성을 가지는 피라졸류는 지금까지 발견되어 있지 않다. 본 출원인은, 치환된 피라졸 유도체가 살균 활성을 갖고 있음과 그의 합성법에 대해서는 이미 개시한 바 있으나, 제초 활성에 관해서는 전혀 기재한 바 없다(특허문헌 1~3 참조)

특허문헌 1

일본 특개 평10-130106호 공보

특허문헌 2

일본 특개 평10-158107호 공보

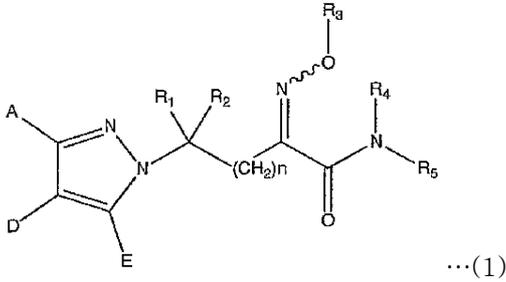
특허문헌 3

유럽 특허 출원 공개 제00945437 A1호 명세서

발명의 상세한 설명

발명의 개시

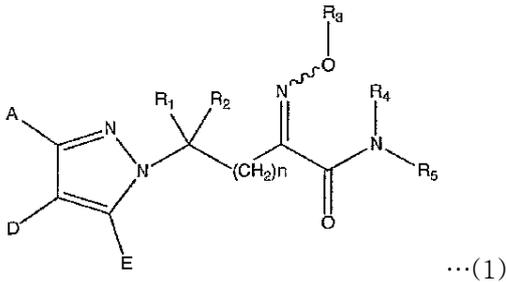
본 발명자들은, 지금까지 하기 일반식(1)으로 표시되는 신규한 치환된 피라졸 유도체를 합성하여, 여러 가지 검토한 결과, 그들의 유도체는 난방제성 잡초(uncontrolled weed)를 포함하는 광범위한 잡초에 대하여 우수한 제초 효과를 가지며, 나아가 몇몇 중요 작물에 대해서는 충분한 안전성을 나타내는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.



본 발명의 목적은 작물에 안전하고 높은 제초 효과를 나타내는 신규한 화합물을 제공하는 것이다. 즉, 본 발명은 상기 일반식(1)으로 표시되는 신규한 치환된 피라졸 유도체(이하, 본 발명의 화합물이라 기재함), 및 그것을 유효 성분으로 하는 제초제 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 개요는 이하와 같다.

본 발명의 화합물은 하기 일반식(1)으로 표시되는 치환된 피라졸 유도체이다.



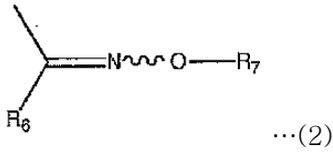
상기 식에서,

n은 0 또는 1을 나타내고, 각각 독립적으로

A 기는 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 탄소수 3~6의 사이클로알킬기, 또는 이하의 치환기를 임의로 가질 수 있는 페닐기를 나타내고;

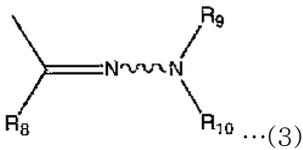
상기 치환기는 동일하거나 상이한 것으로서, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 하이드록시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알콕시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬카르보닐옥시기, 탄소수 3~6의 사이클로알킬카르보닐옥시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시카르보닐옥시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 디알킬아미노카르보닐옥시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 디알킬아미노설포닐옥시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬티오기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬티오기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬설피닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬설피닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬설포닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬설포닐기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가질 수 있는 페닐기(여기서, 치환기는 상기 치환기와 동일 의미를 나타냄), 벤젠환 상에 치환기를 가질 수 있는 폐록시기(여기서, 치환기는 상기 치환기와 동일 의미를 나타냄), 또는 벤젠환 상에 치환기를 가질 수 있는 벤질옥시기(여기서, 치환기는 상기 치환기와 동일 의미를 나타냄)를 나타낸다.

또는 상기 치환기는 식(2)으로 표시되는 기이며,



R₆ 및 R₇은 동일하거나 상이한 것으로서, 수소 원자, 또는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

또는, 상기 치환기는 식(3)으로 표시되는 기이며,



R₈, R₉, 및 R₁₀은 동일하거나 상이한 것으로서, 수소 원자, 또는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

이들 치환기는 상기 페닐기 상의 임의의 위치에 0~5개까지 치환될 수 있다.

또한, 식(1)에 있어서 기 D는 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 2~4의 알키닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 3~6의 사이클로알킬기, 시아노기, 할로젠 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시카르보닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬티오기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬설퍼닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬설포닐기, 또는 치환기를 가질 수 있는 페닐기를 나타낸다(여기서, 치환기는 상기 치환기와 동일 의미를 나타냄). 이들 치환기는 상기 페닐기 상의 임의의 위치에 0~5개까지 치환될 수 있다.

또한, 식(1)에 있어서, 기 E는 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 3~6의 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 또는 치환기를 가질 수 있는 페닐기를 나타낸다(여기서, 치환기는 상기 치환기와 동일 의미를 나타냄). 이들 치환기는 상기 페닐기 상의 임의의 위치에 0~5개까지 치환될 수 있다.

식(1)에 있어서, 기 R₁ 및 R₂는 동일하거나 상이한 것으로서, 수소 원자, 할로젠 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기를 나타낸다.

또한, 식(1)에 있어서 기 R₃은 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 2~4의 알키닐기, 또는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시알킬기를 나타낸다.

식(1)에 있어서 기 R₄ 및 R₅는 동일하거나 상이한 것으로서, 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 알킬기(탄소수는 1~4이며, 분지형일 수 있음)로 치환되어 있을 수 있는 탄소수 3~8의 사이클로알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 2~4의 알키닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시알킬기, 시아노메틸기, 치환되어 있을 수 있는 아미노기, 또는 이하의 치환기를 임의로 가질 수 있는 페닐기를 나타내며,

상기 치환기는 동일하거나 상이한 것으로서, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알콕시기, 할로젠 원자, 시아노기, 또는 니트로기이다. 이들 치환기는 페닐기 상의 임의의 위치에 0~5개까지 치환될 수 있다.

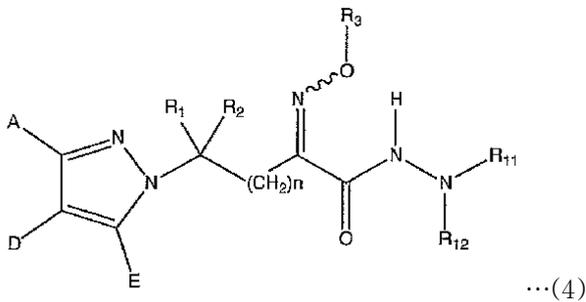
또는, 기 R₄ 및 R₅는 벤젠환 상에 이하의 치환기를 임의로 가질 수 있는 벤질기를 나타내며,

상기 치환기는 동일하거나 상이한 것으로서, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알콕시기, 할로젠 원자, 시아노기, 또는 니트로기이다. 이들 치환기는 상기 벤젠환 상의 임의의 위치에 0~5개까지 치환될 수 있다.

또는, 기 R₄ 및 R₅는 벤젠환 상에 치환기를 가질 수 있는 α 또는 β 펜에틸기를 나타낸다. 상기 치환기는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알콕시기, 할로겐 원자, 시아노기, 또는 니트로기이다. 이들 치환기는 상기 벤젠기 상의 임의의 위치에 0~5개까지 치환될 수 있다.

또는, 기 R₄와 R₅가 함께 지방족 5원환 또는 6원환을 형성할 수 있으며, 상기 환은 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알콕시기, 할로겐 원자, 시아노기, 또는 니트로기로 치환되어 있을 수도 있고, 또한 1개 내지 2개의 헤테로 원자를 포함할 수도 있다.

본 발명에 따르는 치환된 피라졸 하이드라지드 유도체는, 상기 식(1)의 R₄는 수소 원자이고, R₅는 치환된 아미노기 -N(R₁₁, R₁₂)으로서, 하기 일반식(4)으로 표시된다:

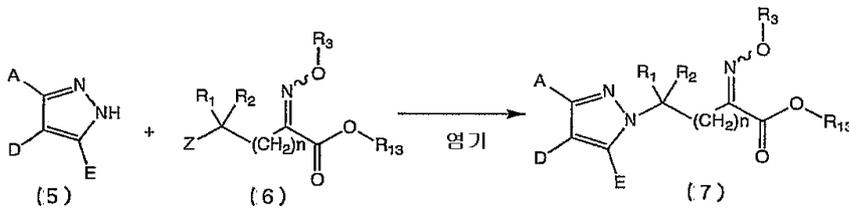


식(4)에 있어서, n은 0 또는 1이고, 각각 독립적으로, 기 A, D, E, R₁, R₂, 및 R₃는 상기 식(1)에서 정의된 치환기와 동일한 치환기를 나타내고,

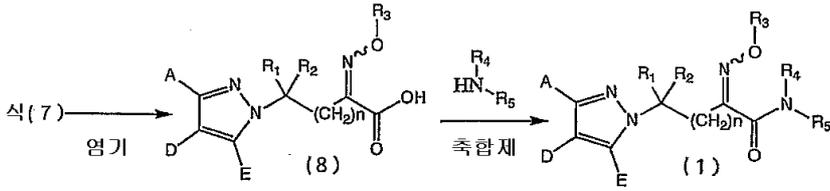
기 R₁₁ 및 R₁₂는 동일하거나 상이한 것으로서, 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시카르보닐기, 또는 이하의 치환기를 임의로 가질 수 있는 페닐기를 나타낸다. 상기 치환기는 동일하거나 상이한 것으로서, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 할로알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 1~4의 할로알콕시기(이상의 기는 분지형일 수 있음), 할로겐 원자, 시아노기, 또는 니트로기이다. 이들 치환기는 상기 페닐기 상의 임의의 위치에 0~5개까지 치환될 수 있다.

상기 식(1)으로 표시되는 치환된 피라졸 유도체의 본 발명에 의한 제조 방법은 다음과 같은 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다:

하기 식(5)으로 표시되는 피라졸 유도체와 하기 식(6)으로 표시되는 할로알킬렌옥심 에스테르 유도체를 반응시켜 하기 식(7)으로 표시되는 피라졸 유도체의 에스테르를 제조하는 단계:



상기 피라졸 유도체의 에스테르 부분을 염기의 존재 하에 가수분해하여 하기 식(8)으로 표시되는 카르복시산 유도체를 제조하는 단계:

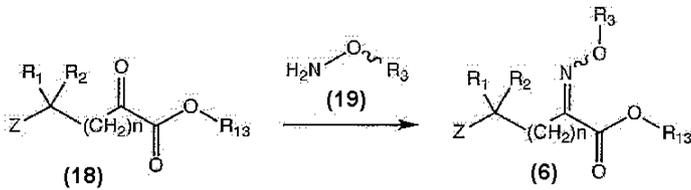


(식(5)~(8)에 있어서, n은 0 또는 1이고, 기 Z는 할로젠 원자를 나타내고, 기 R₁₃은 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, 기 A, D, E, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 상기 식(1)에서 정의된 치환기와 동일한 치환기를 나타냄); 및

상기 카르복시산과 R₄-NH-R₅로 나타내지는 아민을 축합제의 존재 하에서 반응시키는 단계.

본 발명에 따르는 상기 할로알킬렌옥심 에스테르 유도체(식(6))의 제조 방법은,

하기 식(18)으로 표시되는 할로피루브산 에스테르 유도체 1당량에 대하여 1당량 이상의 하이드록실아민 유도체(식(19))를 용매의 존재 하에 작용시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다:

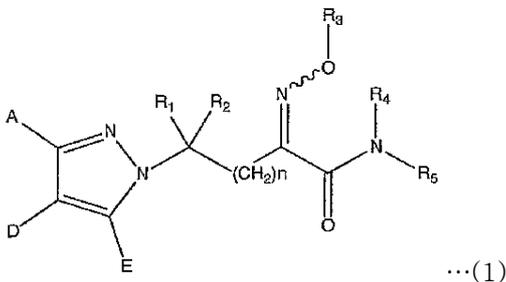


상기 식(18) 및 (19)에 있어서, n은 0 또는 1이고, 기 Z는 할로젠 원자를 나타내고, 기 R₁₃은 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, R₁, R₂ 및 R₃은 상기 식(1)에서 정의된 치환기와 동일한 치환기를 나타낸다.

본 발명에 따르는 제조제 조성물은, 유효 성분으로서, 상기 식(1)으로 표시되는 치환된 피라졸 유도체 중 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 제조제 조성물은, 유효 성분으로서, 상기 식(4)으로 표시되는 치환된 피라졸 유도체 중 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 화합물은, 바람직하게는 하기 일반식(1)으로 표시되는 치환된 피라졸 유도체이다:



상기 식에서,

n은 0 또는 1을 나타내고, 각각 독립적으로

기 A는 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 탄소수 3~6의 사이클로알킬기, 또는 이하의 치환기를 임의로 가질 수 있는 0~5 치환된 페닐기(0 치환된 페닐기는 비치환된 페닐기를 나타냄)를 나타내고,

상기 치환기는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 할로알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 1~4의 할로알콕시기, 탄소수 1~4의 알킬카르보닐옥시기, 탄소수 1~4의 알콕시카르보닐옥시기, 탄소수 1~4의 디알킬아미노카르보닐옥시기, 탄소수 1~4의 알킬티오기, 탄소수 1~4의 할로알킬티오기, 탄소수 1~4의 알킬설퍼닐기, 탄소수 1~4의 할로알킬설퍼닐기(이상의 기는 선형 또는 분지형임), 할로겐 원자, 하이드록시기, 시아노기, N-하이드록시이미노기, N-메톡시이미노기, N,N-디메틸아미노이미노기, 페닐기, 페녹시기, 및 벤질옥시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 동일하거나 상이한 기이며,

또한, 기 D는 수소 원자, 할로겐 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 탄소수 2~4의 알키닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 1~4의 알콕시카르보닐기, 탄소수 1~4의 알킬설퍼닐기, 또는 페닐기이며,

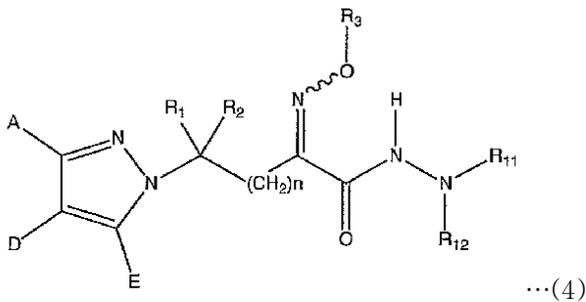
또한, 기 E는 수소 원자, 할로겐 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 페닐기이며,

기 R₁ 및 R₂는 수소 원자 또는 메틸기이며,

기 R₃은 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 2~4의 알키닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시알킬기, 플루오로메틸기, 또는 벤질기이며,

기 R₄와 R₅는 함께, 1개 내지 2개의 헤테로 원자를 포함할 수 있고 또한 탄소수 1~4의 알킬기로 치환되어 있을 수 있는 지방족 5원환 또는 지방족 6원환을 형성하거나, 또는 기 R₄ 및 기 R₅가 각각 독립적으로, 기 R₄는 수소 원자 또는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기이고, 기 R₅는 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 시아노알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기로 치환되어 있을 수 있는 탄소수 3~6의 사이클로알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 2~4의 알키닐기, 페닐기, 벤질기, 또는 벤젠환 상에 탄소수 1~4의 알콕시기(분지형일 수 있음)를 가질 수 있는 α 또는 β 펜에틸기이다.

또한, 상기 식(1)의 R₄는 수소 원자이고, R₅는 치환된 아미노기 -N(R₁₁, R₁₂)인 본 발명의 화합물은, 하기 일반식(4)으로 표시되는 치환된 피라졸 유도체이다.



식(4)에 있어서,

n은 0 또는 1을 나타내고, 각각 독립적으로,

기 A, D, E, R₁, R₂ 및 R₃은 상기 식(1)에서 정의된 치환기와 동일한 치환기를 나타내고,

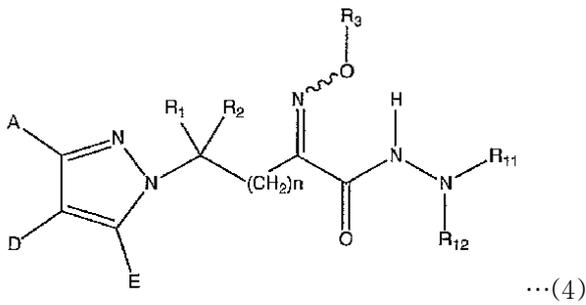
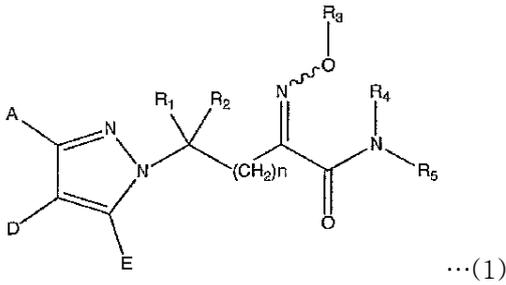
기 R₁₁ 및 R₁₂는 동일하거나 상이한 것으로서, 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 할로알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시카르보닐기(이상의 기는 분지형일 수 있음)이다.

본 발명에 따르는 제조제 조성물은, 바람직하게는 유효 성분으로서 상기 치환된 피라졸의 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 제초제 조성물은, 유효 성분으로서 상기 치환된 피라졸의 하이드라지드 유도체를 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것을 특징으로 한다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 따르는 치환된 피라졸 유도체("본 발명의 화합물"이라고도 칭함)는, 중요 작물에 대하여 충분한 안전성을 나타내는 동시에, 우수한 제초 활성을 발휘하는 신규한 화합물로서, 하기 일반식(1) 또는 (4)으로 표시되는 구조를 갖는다. 모두 치환된 피라졸환 및 N-옥심산 아미드로 이루어지는 공통 골격을 갖는다. 일반식(4)으로 표시되는 치환된 피라졸 유도체는 식(1)의 화합물의 하이드라지드 유도체이다. 본 발명의 화합물은 이하에 예시하는 기 등의 특정한 기를 가지는 화합물에 한정되지 않는다.



또한, 본 발명에 따르는 화합물의 각종 치환기를 가지는 유도체 및 그들의 각종 염(나트륨염, 칼륨염, 마그네슘염, 칼슘염, 알루미늄염, 아연염 등), 수화물, 용매 화합물, 결정 다형 물질도 본 발명의 범위에 포함된다. 또한, 본 발명의 화합물에 부제 탄소가 포함되는 경우(예를 들면, 상기 식(1) 또는 (4)에 있어서, R₁ 및 R₂가 상위한 경우)에는 입체이성체가 존재하지만, 모든 가능한 이성체, 및 2종 이상의 이성체를 임의의 비율로 포함하는 혼합물도 본 발명의 화합물에 포함된다.

이하, 본 발명의 화합물(1) 및 (4)의 구조에 대한 세부 특징, 그의 제조 방법, 제초 작용, 제제, 사용법의 순서로 설명한다.

치환된 피라졸 유도체

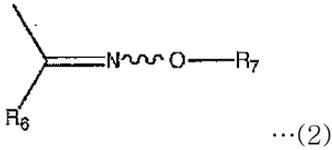
본 발명의 화합물은, 일반식(1)으로 표시된 바와 같이 치환된 피라졸환 및 N-옥심산 아미드로 이루어지는 치환된 피라졸 유도체 및 그 하이드라지드 유도체(일반식(4)으로 표시됨)이다. 식(1) 및 (4)의 n은 0 또는 1 중 어느 하나의 값을 취한다. 그 어느 경우에도, 본 발명의 화합물의 산 아미드(1) 및 그의 하이드라지드 유도체(4)의 치환기 A, D, E, R₁~R₅, R₁₁, 및 R₁₂는 각각 독립적으로, 수소 원자 이외에 이하의 기를 취한다.

일반식(1)의 기 A는 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 탄소수 3~6의 사이클로알킬기, 또는 이하의 치환기를 임의로 가질 수 있는 페닐기를 나타낸다.

상기 페닐기의 치환기는 동일하거나 상이한 기로서, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알콕시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬카르보닐옥시기, 탄소수 3~6의 사이클로알킬카르보닐옥시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시카르보닐옥시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 디알킬아미노카르보닐옥시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 디알킬아미노설폰닐옥시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬티오기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬티

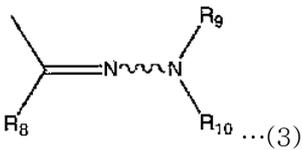
오기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬설피닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬설피닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬설포닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬설포닐기, 할로겐 원자, 하이드록시기, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가질 수 있는 페닐기(여기서, 치환기는 상기 치환기와 동일 의미를 나타냄), 벤젠환 상에 치환기를 가질 수 있는 페녹시기(여기서, 치환기는 상기 치환기와 동일 의미를 나타냄), 또는 벤젠환 상에 치환기를 가질 수 있는 벤질옥시기(여기서, 치환기는 상기 치환기와 동일 의미를 나타냄)를 나타낸다.

또는, 상기 페닐기의 치환기는 식(2)으로 표시되는 기이다.



상기 식(2)에서, R₆ 및 R₇은 동일하거나 상이한 것으로서, 수소 원자, 또는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

또는, 상기 페닐기의 치환기는 식(3)으로 표시되는 기이다.



상기 식(3)에서, R₈, R₉, 및 R₁₀은 동일하거나 상이한 것으로서, 수소 원자, 또는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

이들 치환기는 상기 페닐기 상의 임의의 위치에 0~5개까지 치환될 수 있다.

이하에 상기의 기를 보다 구체적으로 예시하지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기로서, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이들의 이성체 기 등을 들 수 있다.

분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기로서, 예컨대 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 디클로로에틸기, 브로모프로필기, 이들의 이성체 기 등을 들 수 있다.

탄소수 3~6의 사이클로알킬기로서, 예컨대 사이클로프로필기, 사이클로부틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기를 들 수 있다.

일반식(1)의 기 A의 정의에서 상기에 나타난 "이하의 치환기를 임의로 가질 수 있는 페닐기"란, 동일하거나 상이한 치환기에 의해 상기 페닐기 상의 임의의 위치가 0~5개까지 치환된 페닐기이다. 그러한 치환기로는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알콕시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬카르보닐옥시기, 탄소수 3~6의 사이클로알킬카르보닐옥시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시카르보닐옥시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 디알킬아미노카르보닐옥시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 디알킬아미노설포닐옥시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬티오기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬티오기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬설피닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬설피닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬설포닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬설포닐기, 할로겐 원자, 하이드록시기, 시아노기, 니트로기 등이 포함된다. 이들 기 중 알킬기 및 할로알킬기에 대해서는 그 구체적인 예로서 상술한 기를 들 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기로서, 예컨대 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 부톡시기, 이들의 이성체 기 등을 들 수 있다.

분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알콕시기로서, 예컨대 모노플루오로메톡시기, 클로로프로폭시기, 이들의 이성체 기 등을 들 수 있다.

분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬카르보닐옥시기로서, 예컨대 메틸카르보닐옥시기, 에틸카르보닐옥시기, 프로필카르보닐옥시기 또는 부틸카르보닐옥시기 등을 들 수 있다.

탄소수 3~6의 사이클로알킬카르보닐옥시기로서, 예컨대 사이클로펜틸카르보닐옥시기, 사이클로헥실카르보닐옥시기 등을 들 수 있다.

분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시카르보닐옥시기로서, 예컨대 메톡시카르보닐옥시기, 에톡시카르보닐옥시기, 프로폭시카르보닐옥시기 또는 부톡시카르보닐옥시기 등을 들 수 있다.

분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 디알킬아미노카르보닐옥시기로서, 예컨대 디메틸아미노카르보닐옥시기, 디에틸아미노카르보닐옥시기 등을 들 수 있다.

분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 디알킬아미노설포닐옥시기로서, 예컨대 디메틸아미노설포닐옥시기, 디에틸아미노설포닐옥시기 등을 들 수 있다.

분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬티오기로서, 예컨대 메틸티오기, 에틸티오기, 프로필티오기, 부틸티오기, 이들의 이성체 기 등을 들 수 있다.

분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬티오기로서, 예컨대 모노클로로메틸티오기, 트리플루오로메틸티오기 등을 들 수 있다.

분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬설피닐기로서, 예컨대 메틸설피닐기, 에틸설피닐기, 프로필설피닐기, 부틸설피닐기, 이들의 이성체 기 등을 들 수 있다.

분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬설피닐기로서, 예컨대 모노클로로메틸설피닐기, 모노플루오로메틸설피닐기 등을 들 수 있다.

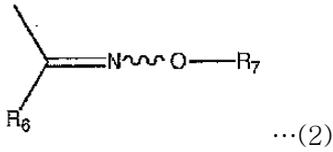
분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬설포닐기로서, 예컨대 메틸설포닐기, 에틸설포닐기, 프로필설포닐기, 부틸설포닐기, 이들의 이성체 기 등을 들 수 있다.

분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬설포닐기로서, 예컨대 모노브로모메틸설포닐기, 모노플루오로메틸설포닐기 등을 들 수 있다.

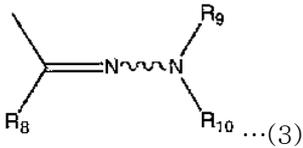
할로젠 원자로는, 예컨대, 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

상기 페닐기 상에 위치하는 임의의 치환기는, 추가의 치환기를 가질 수 있는 페닐기(여기서, 치환기는 상기 치환기와 동일 의미를 나타냄), 벤젠환 상에 치환기를 가질 수 있는 페녹시기(여기서, 치환기는 상기 치환기와 동일 의미를 나타냄) 또는 벤젠환 상에 치환기를 가질 수 있는 벤질옥시기(여기서, 치환기는 상기 치환기와 동일 의미를 나타냄) 동일 수 있다. 이러한 치환된 페닐기(벤젠환 상에 치환기를 가지는 페닐기)의 구체적인 예로서 다음 기를 예시한다: 메틸페닐기, 클로로페닐기, 디클로로페닐기, 3-(1-(클로로벤질옥시이미노)-에틸)페닐기, 3-(벤질옥시)페닐기, 3-(메틸벤질옥시)페닐기, 3-(클로로벤질옥시)페닐기, 3-(시아노벤질옥시)페닐기, 3-(디메틸벤질옥시)페닐기, 3-(디클로로벤질옥시)페닐기, 3-(피리딜메톡시)페닐기, 3-(벤조일옥시)페닐기, 3-(클로로벤조일옥시)페닐기, 벤질기, 페녹시메틸기, 메틸페녹시메틸기, 페닐티오메틸기, 메틸페닐티오메틸기, 1-페녹시에틸기, 1-(메틸페녹시)에틸기, 1-페닐티오에틸기, 1-(메틸페닐티오)에틸기, 페녹시기, 2-메틸페녹시기, 3-메틸페녹시기, 4-메틸페녹시기, 2-클로로페녹시기, 3-클로로페녹시기, 4-클로로페녹시기, 2-트리플루오로메틸페녹시기, 2,5-디메틸페녹시기, 2,5-디클로로페녹시기, 2-클로로-5-트리플루오로메틸페녹시기, 페닐티오기, 2-메틸페닐티오기, 벤질옥시기, 2-메틸벤질옥시기, 3-메틸벤질옥시기, 4-메틸벤질옥시기, 2-클로로벤질옥시기, 3-클로로벤질옥시기, 4-클로로벤질옥시기, 2-트리플루오로메틸벤질옥시기, 2,5-디메틸벤질옥시기, 2,5-디클로로벤질옥시기, 2-클로로-5-트리플루오로메틸벤질옥시기, 벤질티오기, 2-메틸벤질티오기, 벤질옥시이미노메틸기, 2-메틸벤질옥시이미노메틸기, 3-메틸벤질옥시이미노메틸기, 4-메틸벤질옥시이미노메틸기 등.

상기 페닐기 상에 위치하는 임의의 치환기로서, 또한 하기 식(2) 또는 (3)으로 표시되는 기가 있다.



상기 식(2)에 있어서, R₆ 및 R₇은 동일하거나 상이한 것으로서, 수소 원자, 또는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.



상기 식(3)에 있어서, R₈, R₉ 및 R₁₀은 동일하거나 상이한 것으로서, 각각 수소 원자, 또는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

이들 기(R₆, R₇, R₈, R₉, 및 R₁₀)가 취할 수 있는 기로서, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기의 구체적인 예는 이상에 예시한 바와 같지만, 이들에 한정되지 않는다.

기 A로서, 상술한 기들 중, 특히 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, t-부틸기, 트리플루오로메틸기, 사이클로프로필기, 사이클로부틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 페닐기, 2-플루오로페닐기, 3-플루오로페닐기, 4-플루오로페닐기, 2-클로로페닐기, 3-클로로페닐기, 4-클로로페닐기, 2-브로모페닐기, 3-브로모페닐기, 4-브로모페닐기, 2,3-디플루오로페닐기, 2,4-디플루오로페닐기, 2,5-디플루오로페닐기, 2,6-디플루오로페닐기, 3,4-디플루오로페닐기, 3,5-디플루오로페닐기, 2,5-디클로로페닐기, 2-플루오로-4-클로로페닐기, 3-플루오로-4-클로로페닐기, 4-플루오로-2-클로로페닐기, 4-플루오로-3-브로모페닐기, 4-시아노페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 3,4-디메틸페닐기, 3-플루오로-4-메틸페닐기, 4-플루오로-3-메틸페닐기, 2-플루오로-3-트리플루오로메틸페닐기, 2-플루오로-4-트리플루오로메틸페닐기, 2-플루오로-5-트리플루오로메틸페닐기, 3-플루오로-4-트리플루오로메틸페닐기, 3-플루오로-5-트리플루오로메틸페닐기, 4-플루오로-2-트리플루오로메틸페닐기, 4-플루오로-3-트리플루오로메틸페닐기, 4-이소프로필페닐기, 4-트리플루오로메틸페닐기, 4-하이드록시페닐기, 4-아세틸옥시페닐기, 디메틸아미노카르보닐옥시페닐기, 디메틸아미노설피닐옥시페닐기, 4-메틸티오펜기, 4-메틸설피닐페닐기, 4-트리플루오로메틸티오펜기, 4-메톡시페닐기, 2,3-디메톡시페닐기, 3-플루오로-4-메톡시페닐기, 4-플루오로-3-메톡시페닐기, 2-클로로-4-메톡시페닐기, 3-클로로-4-메톡시페닐기, 4-디플루오로메톡시페닐기, 4-트리플루오로메톡시페닐기, 4-(2,1,1-트리플루오로에톡시)페닐기, 2-디플루오로메톡시-4-메톡시페닐기, 3,5-디플루오로-4-메톡시페닐기, 4-페닐페닐기, 3-페녹시페닐기, 4-페녹시페닐기, 4-벤질옥시페닐기, 4-(N-하이드록시이미노)페닐기, 4-(N-메톡시이미노)페닐기, 4-(N,N-디메틸아미노시이미노)페닐기 등이 바람직하다.

일반식(1)의 기 D는, 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 2~4의 알키닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 3~6의 사이클로알킬기, 시아노기, 할로젠 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시카르보닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬티오기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬설피닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬설포닐기, 또는 치환기를 가질 수 있는 페닐기를 나타낸다(여기서, 치환기는 상기 치환기와 동일 의미를 나타냄). 이들 치환기는 상기 페닐기 상의 임의의 위치에 0~5개까지 치환될 수 있다.

탄소수 2~4의 알케닐기로서, 비닐, 프로페닐, 부테닐기가 있으며, 뒤의 두 기의 경우에는 이중결합에 기초하는 이성체가 존재한다.

탄소수 2~4의 알키닐기로서, 예컨대 선형 또는 분지형 에티닐기, 프로피닐기, 부티닐기, 이들의 이성체 기를 들 수 있다.

분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시카르보닐기로서, 예컨대 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로폭시카르보닐기 등을 들 수 있다.

기 D가 취할 수 있는 기들 중, 기타 기의 구체적인 예는 이상에 예시한 기일 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

기 D에 관한 상기의 예시 중, 수소 원자, 염소 원자, 메틸기, 에틸기, 에티닐기, 트리플루오로메틸기, 메틸설피닐기, 에톡시카르보닐기, 페닐기 등이 바람직하다.

일반식(1)의 기 E는 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 3~6의 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 또는 치환기를 임의로 가질 수 있는 페닐기를 나타낸다(여기서, 치환기는 상기 치환기와 동일 의미를 나타냄). 이들 치환기는 상기 페닐기 상의 임의의 위치에 0~5개까지 치환될 수 있다. 이들 기는 상기에 예시한 기일 수 있으나, 그들의 구체적인 예에 한정되지 않는다.

기 E에 관한 상기의 예시 중, 수소 원자, 할로젠 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 페닐기가 바람직하다.

기 R₁, R₂는 동일하거나 상이한 것으로서, 수소 원자, 할로젠 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기를 나타낸다. 이들 기의 구체적인 예는 상기에 예시한 바와 같으나, 이들에 한정되지 않는다. 이들 중 기 R₁ 및 R₂로서, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하지만, 특히 기 R₁ 및 R₂가 동시에 수소 원자인 것이 바람직하다.

기 R₃은, 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 2~4의 알키닐기, 또는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시알킬기를 나타낸다. 이들 기의 구체적인 예는 상기에 예시한 바와 같으나, 이들에 한정되지 않는다. 이들 중, 기 R₃으로서, 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 2~4의 알키닐기 또는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시알킬기, 플루오로메틸기, 또는 벤질기가 바람직하다.

기 R₄ 및 R₅는 동일하거나 상이한 것으로서, 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기로 치환되어 있을 수 있는 탄소수 3~8의 사이클로알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 2~4의 알키닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시알킬기, 치환되어 있을 수 있는 아미노기, 시아노메틸기, 또는 이하에 제시하는 기들로부터 임의로 선택되는 치환기로 치환된 0~5 치환된 페닐기를 나타낸다. 상기 치환기는 동일하거나 상이한 것으로서, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알콕시기, 할로젠 원자, 시아노기, 또는 니트로기이다. 이들 치환기는 페닐기 상의 임의의 위치에 0~5개까지 치환될 수 있다.

또한, 기 R₄ 및 R₅는 벤젠환 상에 치환기를 가질 수 있는 벤질일 수 있다. 상기 치환기는 동일하거나 상이한 것으로서, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알콕시기, 할로젠 원자, 시아노기, 또는 니트로기이다. 이들 치환기는 상기 페닐기 상의 임의의 위치에 0~5개까지 치환될 수 있다.

또한, 기 R₄ 및 R₅는 벤젠환 상에 치환기를 가질 수 있는 α 및 β 펜에틸기일 수 있다. 상기 치환기는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알콕시기, 할로젠 원자, 시아노기, 또는 니트로기이다. 이들 치환기는 상기 페닐기 상의 임의의 위치에 0~5개까지 치환될 수 있다.

이들 예시 중, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 2~4의 알키닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 할로젠 원자, 치환기를 가지는 페닐기의 구체적인 예에 대해서는 상기의 기가 예시되지만, 이들에 한정되지 않는다.

상기의 치환기를 가질 수 있는 아미노기로서, 예컨대 아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디프로필아미노기, 디부틸아미노기, 에틸메틸아미노기, 디페닐아미노기, 아닐리노기, 아니시디노기, 펜에티디노기, 톨루이디노기, 자일리디노기, 메톡시카르보닐아미노기, 사이클로프로필아미노기, 에티닐아미노기 등의 치환된 아미노기를 들 수 있다.

분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기로 치환되어 있을 수 있는 탄소수 3~8의 사이클로알킬기로서, 사이클로프로필기, 사이클로부틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기 및 이들 치환식기가 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기로 치환된 기 등을 들 수 있다.

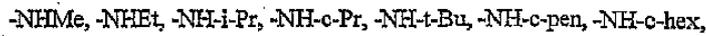
상기에 예시된 기 중, 기 R₄는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기인 것이 바람직하다. 동일하게, 기 R₅는 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 시아노알킬기, 알킬기로 치환되어 있을 수 있는 탄소수 3~6의 사이클로알킬기, 치환기를 가질 수 있는 페닐기, 치환기를 가질 수 있는 벤질기, 또는 치환기를 가질 수 있는 펜에틸기 등인 것이 바람직하다.

또는, R₄와 R₅가 함께 지방족 5원환 또는 6원환을 형성할 수 있으며, 이 경우 환 내에는 1개 내지 2개의 헤테로 원자가 포함될 수 있다. 상기 환에 포함되는 헤테로 원자로는, 예컨대 질소, 산소, 황, 인, 비소 등을 들 수 있다. 또한, 그러한 5원환 또는 6원환은, 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 1~4의 할로알콕시기, 할로젠 원자, 시아노기, 또는 니트로기로 치환될 수 있다.

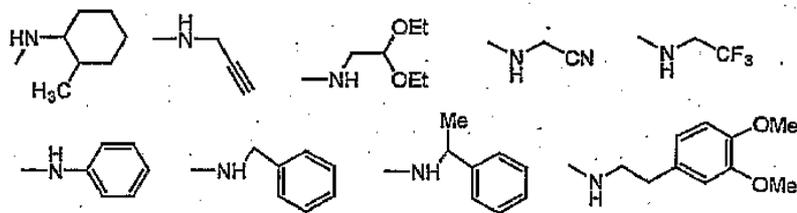
특히 바람직한 화합물에서, R₄와 R₅는 함께, 1개의 질소 원자를 포함하는 5원환 또는 6원환, 또는 1개의 질소 원자와 1개의 산소 원자 또는 황 원자를 포함하는 6원환과 같은 복소 치환식기 부분을 형성한다(이하의 실시예에서의 표 1의 화합물 No. 118~122 등).

일반식(1)에서의 -N(R₄R₅) 부분의 구체적인 예는, R₄와 R₅가 함께 탄소수 1~4의 알킬기 등으로 치환되어 지방족 5원환 또는 6원환을 형성하는 경우를 포함해, 이하에 나타낸다. 하기 식에서, Me, Et, Pr, Bu, i, t, pen, hex는 각각 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소, 3급(tertiary), 펜틸, 헥실을 나타낸다.

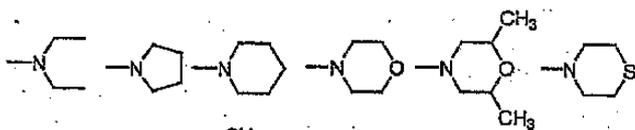
지방족 1급 아민:



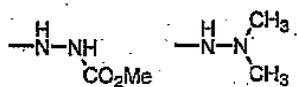
방향족 1급 아민:



지방족 2급 아민:

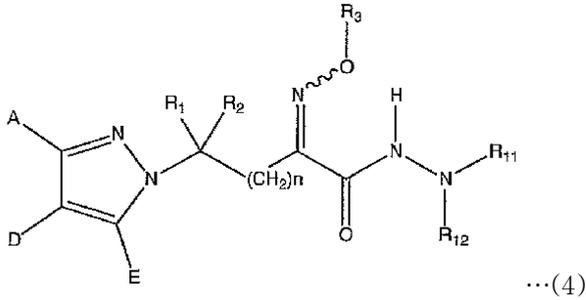


하이드라지드:



일반식(1)으로 표시되는 본 발명의 치환된 피라졸 유도체의 대표적인 예로서는, 후술하는 실시예에 있어서 합성된 표 1의 화합물 No. 1~122 등을 들 수 있다. 단, 본 발명의 화합물은 이들에만 한정되지 않는다.

상기 일반식(1)에 있어서, 특히 R₄는 수소 원자이고, R₅는 치환된 아미노기 -N(R₁₁, R₁₂)인 경우, 본 발명의 화합물은 하기 일반식(4)으로 표시되는 치환된 피라졸 화합물의 하이드라지드 유도체이다.



상기 일반식(4)에 있어서,

n은 0 또는 1이고, 기 A, D, E 및 R₁, R₂, R₃은 식(1)에서 정의된 치환기와 동일한 치환기를 나타낸다.

R₁₁ 및 R₁₂는 동일하거나 상이한 것으로서, 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시카르보닐기, 또는 이하의 기로부터 임의로 선택되는 치환기를 가질 수 있는 페닐기를 나타낸다. 상기 치환기는 동일하거나 상이한 것으로서, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알콕시기, 할로젠 원자, 시아노기, 또는 니트로기이다. 이들 치환기는 상기 페닐기 상의 임의의 위치에 0~5개까지 치환될 수 있다.

이들 기의 구체적인 예는 상기에 예시한 바와 같으나, 이들에 한정되지 않는다.

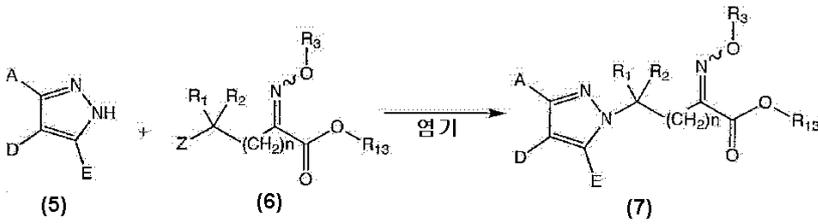
일반식(4)으로 표시되는 상기 치환된 피라졸 유도체에 있어서, 기 A는 0~5 치환된 페닐기이고(0 치환된 페닐기는 비치환된 페닐기를 나타냄), 기 D는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 3~6의 사이클로알킬기, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이고, 기 E는 수소 원자 또는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기이고, 기 R₁ 및 R₂는 수소 원자이고, 기 R₃은 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 2~4의 알키닐기, 및 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕실알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이고, 기 R₁₁ 및 R₁₂는 동일하거나 상이한 것으로서, 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 및 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 시아노알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하다.

일반식(4)으로 표시되는 본 발명의 치환된 피라졸 유도체의 대표적인 예로서는, 하기 실시예에서의 표 1의 화합물 No. 123 및 124를 들 수 있다. 단, 본 발명의 화합물은 이들에만 한정되지 않는다.

치환된 피라졸 유도체의 제조 방법

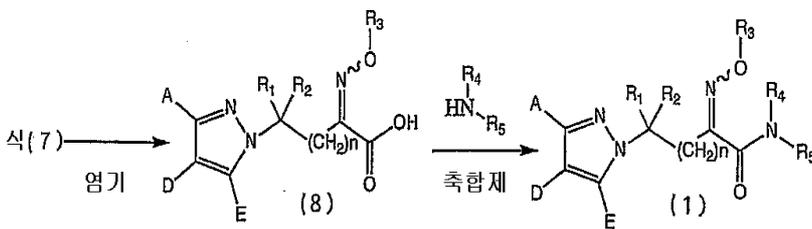
본 발명의 화합물의 제조 방법을 이하에 설명한다. 본 발명의 화합물(1)은 하기 반응식에 도시한 바와 같이, 식(5)으로 표시되는 피라졸 유도체와 식(6)으로 표시되는 할로알킬렌옥심 에스테르 유도체(할로피루브산 에스테르의 옥심 유도체임)를 염기의 존재 하에 반응시키는 공정(a)에 의하여 식(7)으로 표시되는 에스테르 유도체를 얻는다. 식(4)에서의 Z는 할로젠 원자를 나타내고, R₁₃은 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.

공정(a)



그런 다음, 에스테르 유도체(식(7))의 에스테르 부분을 염기로 가수분해하여(공정(b)), 식(8)으로 표시되는 카르복시산 유도체를 제조하고, 이것과 R₄-NH-R₅로 표시되는 아민을 축합제의 존재 하에 반응시킴으로써(공정(c)), 본 발명의 화합물(식(1))을 얻을 수 있다. R₄ 및 R₅는 상기와 동일 의미를 나타낸다.

공정(b) 공정(c)



(공정(c))에서 사용되는 축합제로는, 카르보닐디이미다졸, 티오닐디이미다졸, 디카르복시카르보디이미드, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)-카르보디이미드하이드로클로라이드 등을 들 수 있다.

또한, 아민의 종류에 따라서는 식(7)으로 표시되는 에스테르 유도체에 아민을 직접 작용시킴으로써, 식(1)으로 표시되는 본 발명의 화합물을 합성할 수 있다.

식(5)으로 표시되는 피라졸 유도체와 식(6)으로 표시되는 할로알킬렌옥심 에스테르 유도체의 반응에서 사용하는 염기로는, 수소화나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산세슘 등의 무기 염기류, 또는 트리에틸아민, 1,8-디아자바이사이클로(5,4,0)-운데카-7-엔(DBU) 등의 유기 염기류를 들 수 있다.

반응에 제공될 수 있는 시약의 양은, 식(5)으로 표시되는 피라졸 유도체 1당량에 대하여, 식(6)으로 표시되는 할로알킬렌옥심 에스테르 유도체는 약 1당량~5당량, 바람직하게는 1당량~3당량이고, 염기는 약 1당량~5당량, 바람직하게는 1당량~3당량이다.

상기 반응에는 통상 용매가 이용된다. 사용할 수 있는 용매로는 디에틸에테르, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌옥사이드, 1,4-디옥산 등의 에테르류, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 산 아미드류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 사이클로헥산 등의 케톤류, 아세토니트릴 등을 들 수 있다.

상기 반응 공정(a)에 있어서, 반응 온도 및 반응 시간은 통상 약 0°C~150°C, 바람직하게는 10°C~100°C, 및 10분~24시간이다. 반응 종료 후에는 통상의 처리를 행하고, 필요에 따라 칼럼 크로마토그래피, 재결정 등의 조작을 통해 정제를 행한다.

상기 반응 공정(b)의 반응에서 사용할 수 있는 염기로서, 수산화리튬, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등을 들 수 있다.

반응에 제공될 수 있는 시약의 양은, 식(7)으로 표시되는 에스테르 유도체 1당량에 대하여 약 1당량~5당량, 바람직하게는 1당량~3당량이고, 염기는 약 1당량~5당량, 바람직하게는 1당량~3당량이다.

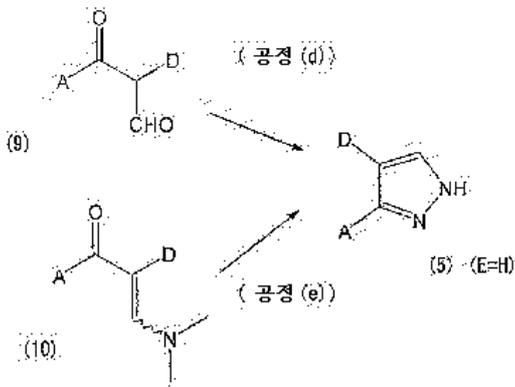
상기 반응에는 통상 물과 알코올계 용매의 혼합물이 이용된다. 사용할 수 있는 용매로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등을 들 수 있고, 각각 물과 동량의 용매가 이용된다.

반응 종료 후에는 통상의 처리를 행하고, 필요에 따라 칼럼 크로마토그래피, 재결정 등의 조작을 통해 반응 생성물을 분리한다.

상기 반응 공정(c)에 있어서, 반응 온도 및 반응 시간은 통상 약 0℃~100℃, 바람직하게는 10℃~80℃, 및 10분~24시간이다.

다음으로, 식(5)으로 표시되는 치환된 피라졸환은, 치환기를 가지는 각종 피라졸 유도체로부터 합성할 수 있다. 이하, 기 D 및 E가 수소 원자이거나 치환되어 있는 피라졸환, 또는 D가 할로젠 원자인 피라졸환의 합성 방법을 설명한다.

식(3)에 있어서, E가 수소 원자의 경우, 식(5)으로 표시되는 치환된 피라졸환은 하기 식(9)으로 표시되는 α-포르밀케톤과 함수 하이드라진을 반응시킴으로써 얻어거나(공정(d)), 또는 식(10)으로 표시되는 엔아민 유도체와 함수 하이드라진을 반응시킴으로써 얻어진다(공정(e)).



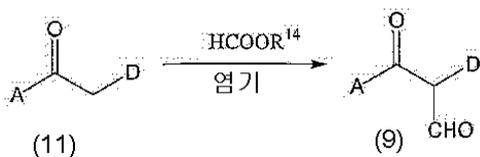
반응에 제공될 수 있는 시약의 양은, 식(9)으로 표시되는 α-포르밀케톤 또는 식(10)으로 표시되는 엔아민 유도체 1당량에 대하여 함수 하이드라진은 약 1당량~5당량이다.

상기 반응에는 통상 용매가 이용된다. 사용할 수 있는 용매로는 디에틸에테르, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 산 아미드류, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류, 아세트산 등의 유기산, 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다.

상기 반응 공정(d)에 있어서, 반응 온도 및 반응 시간은 통상 약 0℃~150℃ 및 10분~24시간이다. 반응 종료 후에는 통상의 처리를 행하고, 필요에 따라 칼럼 크로마토그래피, 재결정 등의 조작에 의해 정제한다.

식(9)으로 표시되는 α-포르밀케톤은, 식(11)으로 표시되는 케톤 유도체와 포름산 에스테르류 HCOOR¹⁴를 염기의 존재 하에 클라이젠 축합(공정(f))에 의해 얻어진다. R¹⁴는 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.

공정(f)



상기 반응에서 사용할 수 있는 염기로서, 수소화나트륨, 나트륨 메틸레이트, 나트륨 에틸레이트 등을 들 수 있다.

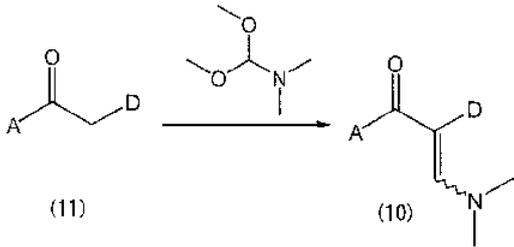
반응에 제공될 수 있는 시약의 양은, 식(11)으로 표시되는 케톤 유도체 1당량에 대하여, 포름산 에스테르는 약 1당량~20당량이고, 염기는 약 1당량~2당량이다.

상기 반응에는 통상 용매가 이용된다. 사용할 수 있는 용매로는 포름산 에스테르류를 용매로서 사용하는 것이 가능하지만, 필요에 따라, 디에틸에테르, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류 등으로 희석할 수도 있다.

상기 반응 공정(f)에 있어서, 반응 온도 및 반응 시간은 통상 약 0℃~100℃ 및 10분~24시간이다. 반응 종료 후에는 통상의 처리를 행하고, 필요에 따라 칼럼 크로마토그래피, 재결정 등의 조작에 의해 정제한다.

또한, 식(10)으로 표시되는 엔아민 유도체는, 식(11)으로 표시되는 케톤 유도체와 N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈을 반응시키는 공정(g)에 의해서 얻어진다.

공정(g)



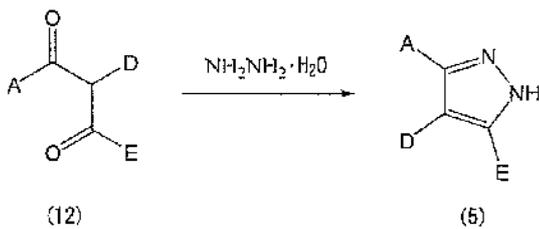
반응에 제공될 수 있는 시약의 양은, 식(11)으로 표시되는 케톤 유도체 1당량에 대하여, N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈 1~10당량이다.

상기 반응에는 통상 용매가 이용된다. 사용할 수 있는 용매로는 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류 등을 들 수 있다.

상기 반응 공정(g)에 있어서, 반응 온도 및 반응 시간은 통상 약 0℃~150℃ 및 10분~24시간이다. 반응 종료 후에는 통상의 처리를 행하고, 필요에 따라 칼럼 크로마토그래피, 재결정 등의 조작에 의해 정제한다.

E에 치환기를 가지는 경우의 식(5)으로 표시되는 치환된 피라졸환은, 식(12)으로 표시되는 디케톤 유도체에 함수 하이드라진을 반응시키는 공정(h)에 의해서 얻을 수 있다.

공정(h)



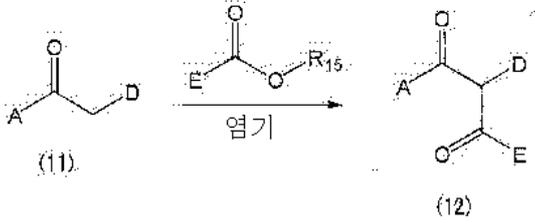
반응에 제공될 수 있는 시약의 양은, 식(12)으로 표시되는 케톤 유도체 1당량에 대하여 함수 하이드라진은 약 1당량~5당량이다.

상기 반응에는 통상 용매가 이용된다. 사용할 수 있는 용매로는 디에틸에테르, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 산 아미드류, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류, 아세트산 등의 유기산, 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다.

상기 반응 공정(h)에 있어서, 반응 온도 및 반응 시간은 통상 약 0℃~150℃ 및 10분~24시간이다. 반응 종료 후에는 통상의 처리를 행하고, 필요에 따라 칼럼 크로마토그래피, 재결정 등의 조작에 의해 정제한다.

식(12)으로 표시되는 케톤 유도체는, 식(11)으로 표시되는 케톤 유도체와 카르복시산 에스테르류를 염기의 존재 하에 클라이젠 축합(공정(i))에 의해 얻어진다. R₁₅는 C₁₋₄ 알킬기를 나타낸다.

공정(i)



상기의 반응에서 사용할 수 있는 염기로서, 수소화나트륨, 나트륨 메틸레이트, 나트륨 에틸레이트 등을 들 수 있다.

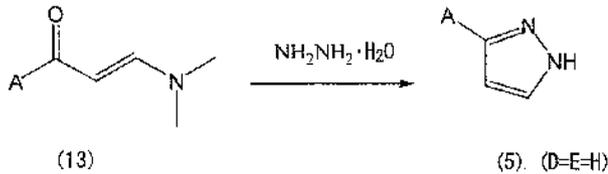
반응에 제공될 수 있는 시약의 양은, 식(11)으로 표시되는 케톤 유도체 1당량에 대하여, 카르복시산 에스테르는 약 1당량 ~ 20당량이고, 염기는 약 1당량 ~ 2당량이다.

상기 반응에는 통상 용매가 이용된다. 사용할 수 있는 용매로는 디에틸에테르, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 산 아미드류 등을 들 수 있다.

상기 반응 공정(i)에 있어서, 반응 온도 및 반응 시간은 통상 약 0℃ ~ 100℃ 및 10분 ~ 24시간이다. 반응 종료 후에는 통상의 처리를 행하고, 필요에 따라 칼럼 크로마토그래피, 재결정 등의 조작에 의해 정제한다.

식(5)에 있어서 D와 E가 모두 수소 원자인 경우의 치환된 피라졸환(식(5))은, 식(13)으로 표시되는 엔아민 유도체에 함수 하이드라진을 반응시키는 공정(j)에 의해 얻어진다.

공정(j)



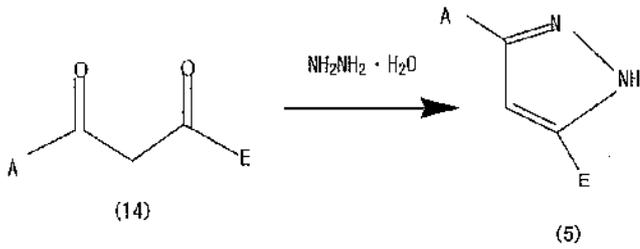
반응에 제공될 수 있는 시약의 양은, 식(13)으로 표시되는 엔아민 유도체 1당량에 대하여, 함수 하이드라진은 약 1당량 ~ 5당량이다.

상기 반응에는 통상 용매가 이용된다. 사용할 수 있는 용매로서, 디에틸에테르, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 산 아미드류, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류, 아세트산 등의 유기산, 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다.

상기 반응 공정(j)에 있어서, 반응 온도 및 반응 시간은 통상 약 0℃ ~ 150℃ 및 10분 ~ 24시간이다. 반응 종료 후에는 통상의 처리를 행하고, 필요에 따라 칼럼 크로마토그래피, 재결정 등의 조작에 의해 정제한다.

식(5)에 있어서 D가 수소 원자의 경우의 치환된 피라졸환(식(5))은, 식(14)으로 표시되는 디케톤 유도체에 함수 하이드라진을 반응시키는 공정(k)에 의해서 얻어진다.

공정(k)



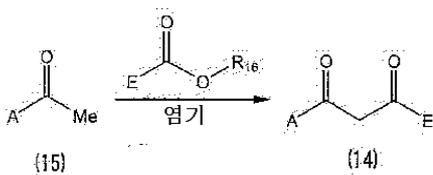
반응에 제공될 수 있는 시약의 양은, 식(14)으로 표시되는 디케톤 유도체 1당량에 대하여 합수 하이드라진은 약 1당량~5당량이다.

상기 반응에는 통상 용매가 이용된다. 사용할 수 있는 용매로서, 디에틸에테르, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 산 아미드류, 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다.

상기 반응 공정(k)에 있어서, 반응 온도 및 반응 시간은 통상 약 0℃~150℃ 및 10분~24시간이다. 반응 종료 후에는 통상의 처리를 행하고, 필요에 따라 칼럼 크로마토그래피, 재결정 등의 조작에 의해 정제한다

식(14)으로 표시되는 디케톤 유도체는, 식(15)으로 표시되는 케톤 유도체와 카르복시산 에스테르류를 염기의 존재 하에 클라이젠 축합(공정(l))에 의해 얻어진다. R₁₆은 C₁₋₄ 알킬기를 나타낸다.

공정(l)



반응에 제공될 수 있는 시약의 양은, 식(14)으로 표시되는 케톤 유도체 1당량에 대하여, 카르복시산 에스테르류는 약 1당량~20당량이고, 염기는 약 1당량~2당량이다.

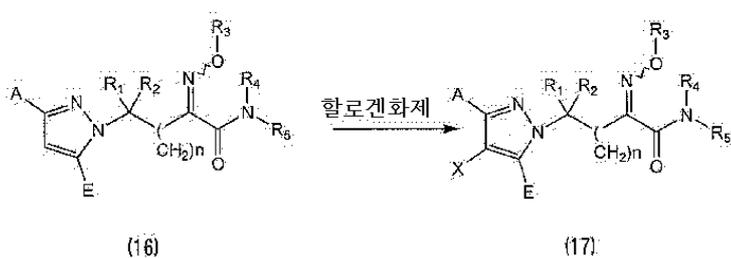
상기 반응에서 사용할 수 있는 염기로서, 수소화나트륨, 나트륨 메틸레이트, 나트륨 에틸레이트 등을 들 수 있다.

상기 반응에는 통상 용매가 이용된다. 사용할 수 있는 용매로는 디에틸에테르, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 산 아미드류 등을 들 수 있다.

상기 반응 공정(l)에 있어서, 반응 온도 및 반응 시간은 통상 약 0℃~100℃ 및 10분~24시간이다. 반응 종료 후에는 통상의 처리를 행하고, 생성물은 필요에 따라 칼럼 크로마토그래피, 재결정 등의 조작에 의해 정제한다.

식(5)에 있어서 D가 할로젠 원자(X)인 경우의 치환된 피라졸환(식(5))은, 식(16)으로 표시되는 피라졸 유도체에 대하여 할로젠화제를 작용시키는 공정(m)에 의해서 얻어진다. X는 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 나타낸다.

공정(m)



반응에 제공될 수 있는 시약의 양은, 식(16)으로 표시되는 피라졸 유도체 1당량에 대하여 할로젠화제 1~10당량이다.

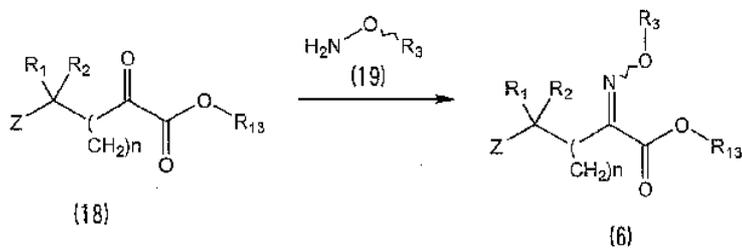
할로젠화제로는 염소 가스, N-클로로숙신이미드, 1,5-디클로로-5,5-디메틸히단토인, 브롬, N-브로모숙신이미드, 1,5-디브로모-5,5-디메틸히단토인 등을 들 수 있다.

상기 반응에는 통상 용매가 이용된다. 사용할 수 있는 용매로서, 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디클로로에탄와 같은 할로젠계 용매를 들 수 있다.

상기 반응 공정(m)에 있어서, 반응 온도 및 반응 시간은 통상 약 0°C~30°C 및 10분~24시간이다. 반응 종료 후에는 통상의 처리를 행하고, 필요에 따라 칼럼 크로마토그래피, 재결정 등의 조작에 의해 정제한다.

식(6)으로 표시되는 할로알킬렌옥심 에스테르 유도체는, 식(18)으로 표시되는 할로피루브산 에스테르 유도체에 식(19)으로 표시되는 하이드록실아민 유도체를 작용시키는 공정(n)에 의해서 얻어진다.

공정(n)



반응에 제공될 수 있는 시약의 양은, 식(18)으로 표시되는 할로피루브산 에스테르 유도체 1당량에 대하여, 식(19)으로 표시되는 하이드록실아민 1~3당량, 바람직하게는 1~1.5당량이다.

상기 반응에 있어서 통상의 용매가 이용된다. 사용할 수 있는 용매로서, 메탄올, 에탄올, 노르말프로판올, 이소프로판올, 노르말부탄올, 벤질 알코올 등의 알코올류, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 클로로벤젠, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류 등을 들 수 있다. 이들 중, 메탄올, 에탄올, 벤젠, 톨루엔 등이 적절하다.

반응 종료 후에는 통상의 처리를 행하고, 얻어진 생성물을 정제하지 않고 다음 반응에 이용한다.

상기 반응 공정에서 반응 온도 및 반응 시간은 통상 약 0°C~150°C, 바람직하게는 20°C~100°C, 및 10분~24시간이다. 반응 종료 후에는 통상의 처리를 행하고, 얻어진 생성물을 정제하지 않고 다음 반응에 이용한다.

본 발명의 화합물(4)에 관해서도, 상기 합성 경로의 공정(c)에 있어서 식(8)으로 표시되는 카르복시산 유도체와 축합시키는 아민 R4-NH-R5 대신, 치환기 R11, R12 를 가지는 치환된 하이드라진 H2NNR11R12를 사용함으로써 얻을 수 있다. 반응 조건 등은 공정(c)에 준하여 행한다. 또는, 하이드라진 유도체의 종류에 따라서는, 식(7)으로 표시되는 에스테르 유도체에 치환된 하이드라진을 직접 작용시킴으로써 본 발명의 화합물을 합성할 수 있는 경우도 있다.

제조 작용

·살초 범위(밭)

본 발명의 화합물은 밭 토양, 비농경지용 제초제로서 유용하고, 토양 처리, 토양 혼화 처리, 경엽 처리의 어느 처리 방법에 있어서도, 까마중(*Solanum nigrum*), 독말풀(*Datura stramonium*) 등으로 대표되는 가지과(*Solanaceae*) 잡초, 어저귀(*Abutilon theophrasti*), 강아지풀(*Sida spinosa*) 등으로 대표되는 아욱과(*Malvaceae*) 잡초, 양나팔꽃(*Ipomoea purpurea*) 등의 나팔꽃류(*Ipomoea spp.*), 나 메꽃류(*Calystegia spp.*) 등으로 대표되는 메꽃과(*Convolvulaceae*) 잡초, 개비름(*Amaranthus lividus*), 털비름(*Amaranthus retroflexus*) 등으로 대표되는 비름과(*Amaranthaceae*) 잡초, 우엉(*Xanthium pensylvanicum*), 돼지풀(*Ambrosia artemisiaefolia*), 해바라기(*Helianthus annuus*), 털별꽃아재비(*Galinsoga ciliata*), 캐나다영경귀(*Cirsium arvense*), 개쑥갓(*Senecio vulgaris*), 망초(*Erigeron annuus*) 등으로 대표되는

국화과(*Compositae*) 잡초, 개갯냉이(*Rorippa indica*), 야생겨자(*Sinapis arvensis*), 냉이(*Capsella Bursapastoris*) 등으로 대표되는 유채속(*Cruciferae*) 잡초, 개여뀌(*Polygonum Blumei*), 나도닭의덩굴(*Polygonum convolvulus*) 등으로 대표되는 여뀌과(*Polygonaceae*) 잡초, 쇠비름(*Portulaca oleracea*) 등으로 대표되는 쇠비름과(*Portulacaceae*) 잡초, 흰명아주(*Chenopodium album*), 좁명아주(*Chenopodium ficifolium*), 땀싸리(*Kochia scoparia*) 등으로 대표되는 명아주과(*Chenopodiaceae*) 잡초, 별꽃(*Stellaria media*) 등으로 대표되는 식죽과(*Caryophyllaceae*) 잡초, 큰개불알풀(*Veronica persica*) 등으로 대표되는 현삼과(*Scrophulariaceae*) 잡초, 닭의장풀(*Commelina communis*) 등으로 대표되는 닭의장풀과(*Commelinaceae*) 잡초, 광대나물(*Lamium amplexicaule*), 자주광대나물(*Lamium purpureum*) 등으로 대표되는 꿀풀과(*Labiatae*) 잡초, 애기땅빈대(*Euphorbia supina*), 큰땅빈대(*Euphorbia maculata*) 등으로 대표되는 대극과(*Euphorbiaceae*) 잡초, 갈퀴덩굴(*Galium spurium*), 꼭두서니(*Rubia akane*) 등으로 대표되는 꼭두서니과(*Rubiaceae*) 잡초, 제비꽃(*Viola mandshurica*) 등으로 대표되는 제비꽃과(*Violaceae*) 잡초, 세스바니아아삼(*Sesbania exaltata*), 결명자(*Cassia obtusifolia*) 등으로 대표되는 콩과(*Leguminosae*) 잡초 등의 광엽 잡초, 수수(*Sorgham bicolor*), 미국개기장(*Panicum dichotomiflorum*), 존슨그래스(*Sorghum halepense*), 물피(*Echinochloa crus-galli var. crus-galli*), 돌피(*Echinochloa crus-galli var. praticola*), 재배피(*Echinochloa utilis*), 바랭이(*Digitaria adscendens*), 힘라스보리(*Avenafatua*), 왕바랭이(*Eleusine indica*), 강아지풀(*Setaria viridis*), 스프메노텃포우(*Alopecurus aequalis*), 새포아풀(*Poa annua*) 등으로 대표되는 벼과 잡초, 향부자(*Cyperus rotundus*, *Cyperus esculentus*) 등으로 대표되는 방동사니과 잡초 등의 각종 밭 잡초에 대하여 저약량으로 높은 제초력을 발휘한다.

또한, 본 발명의 화합물은 수확한 자리, 휴경지, 수원지, 목초지, 잔디밭, 선로단, 운동장, 공백 토지, 임업지, 또는 논길, 이랑, 기타 비농경지에 발생하는 광범위한 잡초를 제초할 수 있다.

·작물 선택성(밭)

또한, 본 발명의 화합물의 몇몇 유형은, 벼(*Oryza sativa*), 밀(*Triticum aestivum*), 대맥(*Hordeum vulgare*), 솔고무(*Sorghum bicolor*), 낙화생(*Arachis hypogaea*), 옥수수(*Zea mays*), 대두(*Glycine max*), 목화(*Gossypium spp.*), 사탕무우(*Beat vulgaris*) 등의 주요 작물, 잔디(*Zoysia japonica*), 금잔디(*Zoysia matrella*) 등의 잔디, 무우(*Raphanus sativus*), 유채씨(*Brassica napus*) 꽃잎·야채 등의 원예 작물에 대하여 높은 안전성을 갖는다.

·살초 범위(논)

본 발명의 화합물의 몇몇 유형은, 논용 제초제로서, 볏물/저수지 하부의 토양 처리 및 경엽 처리의 어느 처리 방법에 있어서도, 택사(*Alisma canaliculatum*), 벼풀(*Sagittaria trifolia*), 올미(*Sagittaria pygmaea*) 등으로 대표되는 벼풀과 잡초, 알방동사니(*Cyperus difformis*), 너도방동사니(*Cyperus serotinus*), 올챙이고랭이(*Scirpus juncooides*), 올방개(*Eleocharis kuroguwai*), 쇠털굴(*Eleocharis acicularis*) 등으로 대표되는 방동사니과 잡초, 밭뚝외풀(*Lindernia pyxidaria*) 등으로 대표되는 현삼과 잡초, 물달개비(*Monochoria vaginalis*) 등으로 대표되는 미즈아옥과 잡초, 가래(*Potamogeton distinctus*) 등으로 대표되는 가래과 잡초, 미나리(*Oenanthe javanica*)로 대표되는 미나리과 잡초, 마디꽃(*Rotala indica*), 부처꽃(*Ammannia multiflora*) 등으로 대표되는 부처꽃과 잡초, 물별(*Elatine triandra*)로 대표되는 물별과 잡초, 강피(*Echinochloa oryzicola*), 돌피(*Echinochloa crus-galli var. formosensis*), 물피(*Echinochloa crus-galli var. crus-galli*) 등으로 대표되는 벼과 잡초 등, 각종 논잡초에 대하여 저약량으로 높은 제초력을 발휘한다.

·작물 선택성(수도)

또한, 본 발명의 화합물은 이식 수도(水稻) 또는 직파 수도에 대하여 문제가 되는 것과 같은 약해를 나타내지 않는다.

·수생 식물에 대한 효과

또, 본 발명의 화합물은, 수로, 운하, 호수, 늪, 연못, 저수지 등에 발생하는 녹조류 등의 해초류, 부레옥잠(*Eichhornia crassipes*) 등의 수생 잡초에 대해서도 효과를 갖는다.

제제

본 발명의 제초제 조성물은 본 발명의 화합물의 1종 또는 2종 이상을 유효 성분으로서 함유한다. 본 발명의 조성물은, 유효 성분을 고체 담체, 액체 담체 등과 혼합하고, 필요에 따라 추가의 계면 활성제, 기타 제제용 보조제 등을 첨가하고, 일반 농

약이 취할 수 있는 형태, 즉 수화제, 분제, 입제, 정제, 액상 농축제, 에어로졸, 수용제, 유제, 현탁제, 플루어블(flowable), 팩(pack) 등의 형태로 제제화하여 이용된다. 특히 눈에 사용하는 경우, 제초제 조성물은, 후술하는 바와 같이 수용성 고분자 필름으로 피복된 피복 입제가 적합하다.

본 발명의 제초제 조성물을 조제하는 데에는, 종래 사용되어 온 농약 제조 방법을 이용할 수 있다. 필요하면 에어 밀 또는 해머 밀 등을 이용하여 농약 활성 성분을 미리 미분쇄한 뒤, 담체, 계면 활성제 등으로 혼합한다. 그 때, 분제 이외에 있어서는 그 제형에 따라서 필요한 처리를 실시한다. 예컨대, 입제의 경우에는, 소요 성분을 혼합 후, 혼합 반죽하고, 일반적인 농약 입제의 조립법에 의해, 압출 성형기에 의해 원하는 크기로 조립한다. 현탁형 제제의 경우에는, 담체, 및 습윤제, 분산제, 현탁제로서의 계면 활성제 등 소요 공존 물질을 첨가한 물에 활성 성분을 분산시키고, 다이노-밀(DYNO-Mill), 샌드 그라인더(sand grinder) 등의 습식 분쇄기로 분쇄한 후, 추가로 필요에 따라 보조제 등을 혼합하는 방법 등을 들 수 있다. 수용성 제제 및 수화제는 물에 용해시켜 혼화하고, 유제는 적당한 유화제와 호모게나이저(homogenizer), 가압 유화기, 또는 다이노밀 등을 이용해 혼합할 수 있다.

·공존 물질

본 발명의 화합물을 실제로 사용할 시에는, 본 발명의 화합물 그 자체로 사용할 수도 있고, 제제화에 일반적으로 이용되는 담체, 계면 활성제, 용제 외에, 유효 성분의 분산성 또는 다른 성질을 개선시킬 목적으로 적당한 보조제(예를 들면, 증점제, 동결 방지제, 소포제, 방부제, 분해 방지제, 착색제) 등을 배합하여 사용할 수도 있다.

고체 담체 또는 희석제의 예로서는, 식물성 물질, 섬유형 물질, 인공 가소 성분말, 점토(예를 들면, 카올린, 벤토나이트, 백토, 규조토, 후바사미 클레이(Fubasami clay)), 탈크 및 무기물(경석, 황 분말, 활성탄, 탄산칼슘), 화학 비료(암모늄 설페이트, 암모늄 포스페이트, 요소 등) 등의 미세 분말, 입자상 물질이 있다. 액체 담체류 및 희석제로는, 물, 알코올류, 케톤류, 에테르류, 방향족 탄화수소류, 지방족 탄화수소류, 에스테르류, 니트릴류, 아미드류(N,N-디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드), 할로겐화 탄화수소류 등이 있다.

계면 활성제의 예로서는, 알킬황산 에스테르류, 술폰산알킬류, 알킬아릴술폰산류, 알킬아릴 에테르류, 폴리에틸렌글리콜 에테르류, 다가 알코올 에스테르류, 당알코올 유도체 등이 있다.

전착제 또는 분산제의 예로는, 카제인, 젤라틴, 전분 가루, 카르복시메틸 셀룰로스, 아라비아 고무, 알긴산, 리그닌, 벤토나이트, 폴리비닐 알코올, 파인애플 오일, 당밀 및 한천 등을 들 수 있다.

안정제로는, 이소프로필인산 혼합물, 인산트리카레실, 툴유(tall oil), 에폭시유, 계면 활성제류, 지방산류 및 그 에스테르류를 들 수 있다. 본 발명의 제제는, 후술하는 바와 같이 상기의 성분 외에도, 기타 다른 살균제, 살충제, 제초제, 또는 비료와 혼합하여 사용할 수도 있다.

·유효 성분 농도

본 발명의 제초제에서의 유효 성분 농도는, 전술한 제제의 형태에 따라 여러 가지 농도로 변화시킬 수 있다. 유효 성분 농도로는, 예를 들면 수화제의 경우에는 5~90%, 바람직하게는 10~85% 정도이며, 유제의 경우에는 3~70%, 바람직하게는 5~60% 정도이며, 입제의 경우에는 0.01~50%, 바람직하게는 0.05%~40% 정도이다.

용법(약량·처리 방법)

이렇게 하여 얻어지는 수화제 또는 유제는, 물을 이용해 소정의 농도로 희석한 현탁액 또는 유탁액으로서 잡초의 발아 전 또는 발아 후에 산포 처리 또는 혼화 처리되며, 입제는 그대로 잡초의 발아 전 또는 발아 후에 산포 처리 또는 혼화 처리된다. 본 발명의 제초제 조성물을 제초제로서 실제로 적용하는 데에 있어서는, 1헥타르당 유효 성분 0.1g 이상의 적당량이 사용된다.

본 발명의 화합물을 제초제의 유효 성분으로서 이용하는 경우, 그 처리량은 기상 조건, 제제 형태, 처리 시기, 처리 방법, 토양 조건, 대상 작물, 대상 잡초 등에 따라 가변적이지만, 통상 1헥타르당 10g~8,000g, 바람직하게는 10g~2,000g이며, 유제, 수화제, 현탁제, 농후 에멀전, 과립 수화제, 액제 등은 통상 그 소정량을 1헥타르당 10리터~1,000리터의(필요한 경우 전착제 등의 보조제를 첨가함) 물로 희석하여 처리하고, 입제, 일부 종류의 현탁제, 일부 종류의 액제 등은 통상 전혀 희

석하지 않고 그대로 처리한다. 보조제로는, 상기의 계면 활성제 외에 폴리옥시에틸렌 지방산(에스테르), 리그닌술폰산염, 아비에테이트, 디나프틸메탄디술폰산염, 작물 오일 농축물(crop oil concentrate), 대두유, 옥수수 기름, 면실유, 해바라기유 등의 식물성 기름 등을 들 수 있다.

·제제 혼합

본 발명의 제초성 조성물은, 다른 단일 또는 복수의 식물 보호제, 예를 들면 살균제, 살충제, 제초제, 살선충제, 진드기 제거제, 박테리아 제거제, 식물 성장 조정제, 비료, 토양 개량제 등과 혼합하여 사용할 수도 있다.

본 발명의 화합물에는, 작물, 관상용 식물, 과수 등의 유용 식물에 대하여, 생육 억제 작용 등과 같은 종래로부터 이용되고 있는 식물 성장 조절 작용을 나타내는 화합물도 포함시킬 수 있다. 이를 위한 식물 생육 조절 화합물로서, 에테폰, 인돌아세트산, 에티클로제이트(ethychlozate), 클록시포낙(cloxyfonac), 디클로르프롭, 1-나프틸아세트아미드, 4-CAP, 벤질아미노퓨린, 포르클로르페뉴론(forchlorfenuron), 지베렐린, 말레산 하이드라지드, 이나벤파이드, 우니코다졸-P, 클로르메퀴트(chlormequat), 파클로부트라졸, 플루르프리미돌, 메피퀴트 클로라이드, 프로헥사디온 칼슘, 트리넥사팩-에틸, 다미노자이드, 메플루이다이드, 이소프로티올란, 옥신 설페이트 등을 들 수 있다. 그러나 이들에 한정되지 않는다. 이들 중에서 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용한다.

살균제로서는 프살라이드, 플루톨라닐, 메프로닐, S-658, 피로퀼론, 트리시클라졸, 프로베나졸, 이소프로티오린, 이푸로벤포스, 테클로프탈람, 베노밀 등을 들 수 있고, 살충제로서는 이속사티온, 트리클로르폰, 프로파포스, 다이아지논, 호프모티온, 다이설프톤, 디메트에이트, 모노클로토포스, 아세페이트, 카르보푸란, 카르보설판, 티오시클람, 카르텟 벤솔텟, 벤프라카르브, 프라티오카르부, 카르바릴, 브프로페딘, 페노브칼르브, 메톨카르브, 프로포크슈어, 메소밀, 이미다클로프리드, 닛텐피람, 사이클로프로트린, 에토펜프록스, 시라플루오펜 등을 들 수 있다. 그러나 이들에 한정되지 않는다. 이들 중에서 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용한다.

·제초제 혼합

특히, 다른 제초 활성 성분과 혼합하여 사용함으로써, 약의 사용량을 감소시키는 것이 가능하다. 또한, 에너지 절약 뿐 아니라, 혼합 약제의 상승 작용에 의한 제초 범위의 확대나, 보다 높은 제초 효과도 기대할 수 있다. 이때, 동시에 복수의 공지 제초제와 조합하는 것도 가능하다. 이러한 제초제의 예를 이하에 나타낸다.

아트라진(atrazine), 시아나진(cyanazine), 지메타메트린(dimethametryn), 메트리부진(metribuzin), 프로메트린(prometryn), 시마진(simazine), 시메트린(simetryn), 클로르톨론론(chlortoluron), 디우론(diuron), 다이무론(daimuron), 플루오메투론(fluometuron), 이소프로투론(isoproturon), 리뉴론(linuron), 메타벤즈티아줄론(methabenzthiazuron), 아마카르바존(amicarbazone), 브롬옥시닐(bromoxynil), 아이옥시닐(ioxynil), 에탈플루랄린(ethalfluralin), 펜디메탈린(pendimethalin), 트리플루알린(trifluralin), 아시플루오르펜(acifluorfen), 아시플루오르펜-Na 염(acifluorfen-sodium), 비페녹스(bifenox), 클로로메톡시닐(chlomethoxynil), 포메사펜(fomesafen), 라크토펜(lactofen), 옥사디아존(oxadiazon), 옥사디아르질(oxadiargyl), 옥시플루오르펜(oxyfluorfen), 카르펜트라존-에틸(carfentrazone-ethyl), 플루마이클로라크-펜틸(flumiclorac-pentyl), 플루미옥사진(flumioxazine), 플루티아세트-메틸(fluthiacet-methyl), 술펜트라존(sulfentrazone), 티디아지민(thidiazimin), 아자페니딘(azafenidin), 피라플루펜-에틸(pyraflufen-ethyl), 시니돈-에칠(cinidon-ethyl), 디펜조퀴트(difenzoquat), 디퀴트(diquat), 패러퀴트(paraquat), 2,4-D, 2,4-DB, DCPA, MCPA, MCPB, 클로메프롭(clomeprop), 클로피랄리드(clopyralid), 다이캄바(dicamba), 디티오피르(dithiopyr), 플루록시피르(fluroxypyr), 메코프롭(mecoprop), 나플로아닐리드(naploanilide), 페노티올(phenothiol), 퀴클로라크(quinclorac), 트리클로피르(triclopyr), 티아조피르(thiazopyr), 아세토클로르(acetochlor), 아라클로르(alachlor), 부타클로르(butachlor), 디에타틸-에틸(diethatyl-ethyl), 메톨라클로르(metolachlor), 프레티라클로르(pretilachlor), 프로파클로르(propachlor), 벤술포론-메틸(bensulfuron-methyl), 클로르술포론(chlorsulfuron), 클로리무론-에틸(chlorimuron-ethyl), 할로술포론-메틸(halosulfuron-methyl), 메트술포론-메틸, 니코술포론(nicosulfuron), 프리미술포론-메틸(primisulfuron-methyl), 피라조술포론-에틸(pyrazosulfuron-ethyl), 설포메투론-에틸(sulfometuron-ethyl), 티펜설포론-메틸(thifensulfuron-methyl), 크리아술포론(triasulfuron), 트리베뉴론-메틸(tribenuron-methyl), 옥사술포론(oxasulfuron), 아짐술포론(azimsulfuron), 클로란술포론-메틸(cloransulam-methyl), 사이클로술포라무론(cyclosulfamuron), 플루메즈람(flumetsulam), 플로라술포론(florasulam), 플루피르술포론(flupyr-sulfuron), 플라자술포론(flazasulfuron), 이마조술포론(imazosulfuron), 메토술포론(metosulam), 디클로로술포론(diclosulam), 프로술포론(prosulfuron), 림술포론(rimsulfuron), 트리플루술포론-메틸(triflusulfuron-methyl), 에톡시술포론(ethoxysulfuron), 설포술포론(sulfosulfuron), 플루카르바존-소듐(flucarbazone-sodium), 프로카르바존-소듐(procarbazone-sodium; MKH-6561), 이마자메타벤즈-메틸(imazamethabenz-methyl), 이마자피르(imazapyr), 이마

자퀸(imazaquin), 이마제타피르(imazethapyr), 이마자메스(imazameth), 이마자목스(imazamox), 비스피리박-Na 염(bispyribac-sodium), 피리미노박-메틸(pyriminobac-methyl), 피리티오박-Na 염(pyriithiobac-sodium), 알로옥시딤-Na 염(alloxydim-sodium), 클레토딤(clethodim), 세톡시딤(sethoxydim), 트랄콕시딤(tralkoxydim), 테프랄콕시딤(tepraloxydim), 프로폭시딤(profoxydim; BAS-625H), 디클로포프-메틸(diclofop-methyl), 펜옥사프롭-에틸(fenoxaprop-ethyl), 펜옥사프롭-p-에틸(fenoxaprop-p-ethyl), 플루아지포프-부틸(fluzafop-buthyl), 플루아지포프-p-부틸(fluzafop-p-butyl), 할로옥시포프-메틸(haloxifop-methyl), 퀴잘로포프-p-에틸(quizalofop-p-ethyl), 시할로포프-부틸(cyhalofop-butyl), 클로디나포프-프로파르질(clodinafop-propargyl), 벤조페납(benzofenap), 클로마존(clomazone), 디플루페니칸(diflufenican), 노르플루라존(norflurazone), 피라조레이트(pyrazolate), 피라조옥시펜(pyrazoxyfen), 피콜리나펜(picolinafen), 베플루부타미드(beflubutamid), 플루르타몬(flurtamone), 이속사플루톨(isoxaflutole), 숄코트리온(sulcotrione), 벤조바이사이클론(benzobicyclon), 메소트리온(mesotrione), 글루포시네이트-암모늄(glufosinate-ammonium), 글리포세이트(glyphosate), 벤타존(bentazone), 벤티오카르브(benthiocarb), 브로모부티데(bromobutide), 부타미포스(butamifos), 부틸레이트(butylate), 지메피페레이트(dimepiperate), 지메테나미드(dimethenamid), DSMA, EPTC, 에스프로카르브(esprocarb), 이속사벤(isoxaben), 메페나케트(mefenacet), 몰리네이트(molinate), MSMA, 피페로포스(piperophos), 피리부티카르브(pyributicarb), 프로숄포카르브(prosulfocarb), 프로파닐(propanil), 피리데이트(pyridate), 크리알레이트(triallate), 카펜스트롤(cafenstrol), 플루폭삼(flupoxam), 플루페나케트(flufenacet), 디플루펜조피르(diflufenzopyr), 트리아지플람(triaziflam), 펜톡사존(pentoxazone), 인다노판(indanofan), 메토벤주론(metobenzuron), 옥사지클로메폰(oxaziclomefone), 펜트라자미드(fentrazamide).

상기 화합물은 Farm Chemical Handbook(Meister Publishing Company) 1997년 판 카달로그, SHIBUYA INDEX (8th Edition) 1999년 판, The Pesticide Manual(British crop protection council) 12th Edition 2000년 판, 또는 「제조제 연구 총람(박우사)」에 기재되어 있다. 그러나, 이들에 한정되지 않는다. 이들 중에서 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용한다.

본 발명의 화합물과 이들 기타 제조제 등의 혼합비는, 혼합하는 제조제 등의 유효 성분의 종류 등에 따라 가변적이지만, 중량비로 통상 1:0.01~1:10이다. 본 발명의 조성을 다른 제조제 등과 혼합하여 이용하는 경우, 통상 본 발명의 화합물 및 상기 기타 제조제 등의 유효 성분의 각각을 미리 고체 담체, 액체 담체, 계면 활성제, 기타 제제용 보조제와 혼합하고, 유제, 수화제, 현탁제, 수용성 입제, 수용성 분제, 수용액제, 과립수화제 등으로 제제한 후에 혼합하거나, 또는 본 발명의 화합물과 상기 제조제를 혼합하고, 그것에 고체 담체, 액체 담체, 계면 활성제, 기타 제제용 보조제를 혼합하고, 유제, 수화제, 현탁제, 입제, 농후 에멀전, 과립 수화제 등으로 제제하기도 하여 이용된다. 이들 제제에는, 유효 성분으로서 본 발명의 화합물 및 기타 제조제의 합계량을 0.5~80중량%, 바람직하게는, 1.5~70중량% 함유한다.

시용 방법

본 발명의 제제화된 조성물은, 그대로 또는 물 등으로 희석하여 식물체에 여러 가지 방법으로 실시할 수 있다. 즉, 분무 또는 분산에 의해, 또는 크립형 또는 페이스트상 제제로서, 증기의 형태 또는 지효성 과립의 형태로도 시용할 수 있다.

본 발명에 따르는 제조제 조성물은, 직접 식물에 분무, 산포, 도포 등을 실시하여 사용하거나, 또는 식물 주위의 토양, 논 등에 산포, 혼화 등을 실시하여 처리할 수도 있다. 예를 들면, 논인 경우, 물 취입구로부터 유입물의 흐름에 도입시키는 방법, 이랑으로부터 눈에 적하 산포하는 방법, 산포 가능한 상태로 모내기기에 세팅하여 산포하는 방법 등, 임의의 산포 방법을 채용할 수 있다.

특히 수면 시용 제조제 조성물의 경우에는, 수용성 자루 또는 물에 붓겨되는 자루에 제조 조성물을 충전시켜 포장한, 본 발명의 일면의 피복 입제는 취급, 시용 면에서 적합하다. 즉, 이러한 수면 부상성 포장체가 저수지 하부의 눈에 산포되면, 양호하게 수면에 부유하여 확산(분산)하여, 논 표면 또는 논 속 등으로의 농약 활성 성분의 균일 분산을 달성할 수 있고, 약제 산포 노동력의 경감, 안정된 효과, 약해의 경감 등을 도모할 수 있다.

제조제 조성물에 수면 부유 성능을 갖게 하기 위해서는, 일반적으로 비중을 1.0 미만, 바람직하게는 0.95 이하로 조정하거나, 탄산염 및 수용성 고체산 등의 발포제를 함유하는 것이 요구된다.

제조 조성물을 수용성 자루 또는 물에 붓겨되는 자루에 포함시킨 본 발명의 농약 제제를 사용하는 경우, 10a당 3개~20개의 범위로 저수지 조건의 눈에 직접 투입하는 처리만으로도 소기의 목적이 달성할 수 있다. 수중에 도입시키면, 가라앉지 않고 수면을 부유하여 확산하거나, 또는 일단 가라앉은 후에 신속하게 재부상하여 수면을 부유하여 확산하거나, 또는 일단 가라앉은 후 신속하게 재부상하여 수면으로 부상해 확산하고, 다시 가라앉고 재부상하여 수면을 부유하여 다시 확산하도록 부상과 침강을 반복하면서 확산한다. 일반적으로, 가라앉은 뒤 부상하는 유형의 부유성 농약 제제는, 부상이 신속하게

토양 표면에 포착되기 어렵다. 이와 같이 본 발명의 제제는 확산성(분산성)이 우수하고, 논 전체면에 균일하게 확산되므로, 작업자가 반드시 눈에 직접 출입하여 균일 산포할 필요가 없어, 노동력 경감이 실현된다. 따라서, 상기 부유성 제형의 제조제 조성물은 본 발명의 바람직한 일면이라고 할 수 있다.

실시에

다음에 본 발명을 실시예 및 시험예를 통해 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 한정되지 않는다.

또한, 하기 설명에서“부”는 중량부를 나타낸다.

피라졸 유도체의 합성

다음에 일반식(1) 또는 (4)으로 표시되는 본 발명의 화합물의 합성에 대해 실례를 들어 구체적으로 설명한다.

제조예 1: 2-메톡시이미노-3-브로모프로피온산에틸(상기 공정(n)에 있어서의 식(6)에서, n=0, R₁, R₂=수소 원자, Z=브롬 원자, R₃=메톡시기, R₁₃=에틸의 화합물)의 합성

브로모피루브산에틸에스테르(순도 80%) 38.9g(200mmol, 순도 100%로서 계산)를 에탄올 100ml에 용해시키고, 실온에서 메톡시아민염산염 16.6g(200mmol)을 첨가하고, 2시간 가열 환류시켰다. 반응 종료 후, 에탄올을 제거하고, 잔사에 아세트산에틸 200ml을 첨가하고, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 식염수로 순차적으로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 여과 후, 용매를 제거하여, 2-메톡시이미노-3-브로모프로피온산에틸을 담황색 유상물로서 36.9g(165mmol) 얻었다. 수율은 80%이었다. 생성물은 정제하지 않고 이하의 반응에 제공하였다.

제조예 2: 2-메톡시이미노-3-((4'-메톡시페닐)-4-메틸-피라졸)-1-일-프로판산-N-메틸아미드(식(1)에 있어서, n=0, A=-메톡시페닐, D=메틸, E=수소 원자, R₁, R₂=수소 원자, R₃=메틸, R₄=수소 원자, R₅=메틸의 화합물, No.41)의 합성

(공정 1)

4'-메톡시프로피오페논 10g(60.9mmol)을 포름산메틸 100ml에 용해시키고, 실온에서 28% 나트륨메톡사이드 메탄올 용액 15.3g(79.2mmol)을 30분간 적하하고, 동일 온도에서 6시간 교반하였다. 반응 혼합물에 100ml의 물을 첨가하고, 진한 염산으로 용액의 pH를 1로 조정하고, 추가 1시간 교반하였다. 그런 다음, 반응 혼합물을 아세트산에틸 100ml으로 3회 추출하고, 유기층을 포화 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 여과 후, 용매를 제거하여, 2-포르밀-4'-메톡시프로피오페논을 담황색 결정으로서 9.8g(51.0mmol)를 얻었다. 수율은 84%이었다. 생성물은 정제하지 않고 다음 반응에 제공하였다.

(공정 2)

(공정 1)에서 합성한 2-포르밀-4'-메톡시프로피오페논 9.8g(51.0mmol)을 150ml의 에탄올에 용해시키고, 80% 함수 하이드라진 3.8g(61.2mmol)을 실온에서 적하하였다. 동일 온도에서 1시간 교반한 후, 2시간 가열 환류시켰다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각하고, 용매를 제거하여, 3-(4'-메톡시페닐)-4-메틸피라졸을 오렌지색 유상물로서 8.4g(44.9mmol) 얻었다. 수율은 88%이었다. 생성물은 정제하지 않고 다음 반응에 제공하였다.

(공정 3)

(공정 2)에서 합성한 3-(4'-메톡시페닐)-4-메틸피라졸 1.6g(8.5mmol)을 30ml의 N,N-디메틸포름아미드에 용해시키고, 실온에서 탄산칼륨 1.4g(10.2mmol)을 첨가하고, 이어서 상기 제조예 1에서 합성한 2-메톡시이미노-3-브로모프로피온산에틸 2.9g(10.2mmol)을 첨가하고, 110℃에서 4시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 100ml의 물에 첨가하고, 디에틸에테르 50ml로 3회 추출하였다. 유기층을 포화 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 여과 후, 용매를 제거하여, 100ml의 3구 플라스크 중에 2-메톡시이미노-3-((4'-메톡시페닐)-4-메틸-피라졸)-1-일-프로판산에틸에스테르 2.6g(7.4mmol)를 얻었다. 수율은 87%이었다. 생성물은 정제하지 않고 다음 반응에 제공하였다.

(공정 4)

(공정 3)에서 합성한 2-메톡시이미노-3-((4'-메톡시페닐)-4-메틸-피라졸)-1-일-프로판산에틸에스테르 1.1g (3.1mmol)에 메틸아민의 40% 메탄올 용액을 첨가하고, 실온에서 4시간 교반하였다. 반응 종료 후 용매를 제거하고, 얻어진 잔사를, 용리액으로 클로로포름을 이용한 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제해 용매를 제거하여, 2-메톡시이미노-3-((4'-메톡시페닐)-4-메틸-피라졸)-1-일-프로판산-N-메틸아מיד 0.96g(2.9mmol)를 백색 결정으로서 얻었다. 수율은 94%이었다.

제조예 3:

2-메톡시이미노-3-((2',6'-디플루오로페닐)-4-메틸-피라졸)-1-일-프로판산-N-메틸아מיד((식1)에 있어서, n=0, A=2,6-디플루오로페닐, D=메틸, E=수소 원자, R₁, R₂=수소 원자, R₃=메틸, R₄=수소 원자, R₅=메틸의 화합물, No.58)의 합성

(공정 1)

2,6-디플루오로프로피오페논 4.9g(29.0mmol)을 톨루엔 100ml에 용해시키고, N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈 6.9g(58.0mmol)을 첨가하고, 8시간 가열 환류시켰다. 동일 온도에서 6시간 교반하였다. 반응 종료 후, 톨루엔과 과량의 N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈을 제거하여, 1-(2',6'-디플루오로페닐)-2-메틸-3-N,N-디메틸아미노-2-프로펜 6.2g(27.5mmol)을 오렌지색 수지상 물질로서 얻었다. 수율은 95%이었다.

(공정 2)

(공정 1)에서 합성한 1-(2',6'-디플루오로페닐)-2-메틸-3-N,N-디메틸아미노-2-프로펜 6.2g(27.5mmol)을 150ml의 에탄올에 용해시키고, 80% 함수 하이드라진 2.4g(37.7mmol)을 실온에서 적하하였다. 동일 온도에서 1시간 교반한 후, 2시간 가열 환류시켰다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각하고, 용매를 제거하여, 3-(2',6'-디플루오로페닐)-4-메틸피라졸을 오렌지색 유상물로서 4.8g(24.7mmol) 얻었다. 수율은 85%이었다. 생성물은 정제하지 않고 다음 반응에 제공하였다.

(공정 3)

(공정 2)에서 합성한 3-(2',6'-디플루오로페닐)-4-메틸피라졸 2.0g(10.0mmol)을 40ml의 N,N-디메틸포름아미드에 용해시키고, 실온에서 탄산칼륨 1.7g(12.0mmol)을 첨가하고, 이어서 제조예 1에서 합성한 2-메톡시이미노-3-브로모프로피온산에틸 3.5g(12.4mmol)을 첨가하고, 110℃에서 4시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 100ml의 물에 첨가하고, 디에틸에테르 50ml로 3회 추출하였다. 유기층을 포화 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 여과 후, 용매를 제거하여, 2-메톡시이미노-3-((2',6'-디플루오로페닐)-4-메틸피라졸)-1-일-프로판산에틸에스테르 2.6g(7.7mmol)을 얻었다. 수율은 62%이었다. 생성물은 정제하지 않고 다음 반응에 제공하였다.

(공정 4)

(공정 3)에서 합성한 2-메톡시이미노-3-((2',6'-디플루오로페닐)-4-메틸피라졸)-1-일-프로판산에틸에스테르 2.6g (7.7mmol)에 메틸아민의 40% 메탄올 용액 30ml을 첨가하고, 실온에서 4시간 교반하였다. 반응 종료 후, 용매를 제거하고, 얻어진 잔사를 용리액에 클로로포름을 이용한 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제해 용매를 제거하여, 2-메톡시이미노-3-((2',6'-디플루오로페닐)-4-메틸-피라졸)-1-일-프로판산-N-메틸아מיד 2.0g(6.2mmol)을 백색 결정으로서 얻었다 수율은 81%이었다.

제조예 4

3-(페닐-4-메틸-피라졸)-1-일-프로판산-N-사이클로프로필아מיד(식(1)에 있어서, n=0, A=페닐, D=메틸, E=수소 원자, R₁, R₂=수소 원자, R₃=메틸, R₄=수소 원자, R₅=사이클로프로필, 화합물 No.21)의 합성

(공정 1)

프로피오페논 5.0g(37.3mmol)을 포름산메틸 100ml에 용해시키고, 실온에서 28% 나트륨메톡사이드 메탄올 용액 8.6g(44.7mmol)을 30분간 적하하고, 동일 온도에서 6시간 교반하였다. 반응 혼합물에 100ml의 물을 첨가하고, 진한 염산으로 용액의 pH를 1로 조정하고, 추가 1시간 교반하였다. 그런 다음, 반응 혼합물을 아세트산에틸 100ml로 3회 추출하고, 유기층을 포화 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 여과 후, 용매를 제거하여, 2-포르밀프로피오페논을 담황색 결정으로서 5.7g(35.4mmol) 얻었다. 수율은 95%이었다. 생성물은 정제하지 않고 다음 반응에 제공하였다.

(공정 2)

(공정 1)에서 합성한 2-포르밀아세토페논 5.7g(35.4mmol)을 150ml의 에탄올에 용해시키고, 80% 함수 하이드라진 2.4g(37.7mmol)을 실온에서 적하하였다. 동일 온도에서 1시간 교반한 후, 2시간 가열 환류시켰다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각하고, 용매를 제거하여, 3-페닐-4-메틸피라졸을 백색 결정으로서 5.2g(33.2mmol) 얻었다. 수율은 88%이었다. 생성물은 정제하지 않고 다음 반응에 제공하였다.

(공정 3)

(공정 2)에서 합성한 3-페닐-4-메틸피라졸 2.0g(12.7mmol)을 40ml의 N,N-디메틸포름아미드에 용해시키고, 실온에서 탄산칼륨 2.1g(15.2mmol)을 첨가하고, 이어서 제조예 1에서 합성한 2-메톡시이미노-3-브로모프로피온산에틸 3.4g(15.2mmol)을 첨가하고, 110°C에서 4시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 100ml의 물에 첨가하고, 디에틸에테르 50ml로 3회 추출하였다. 유기층을 포화 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 여과 후, 용매를 제거하여, 2-메톡시이미노-3-(페닐-4-메틸피라졸)-1-일-프로판산에틸에스테르 2.9g(9.6mmol)를 얻었다. 수율은 63%이었다. 생성물은 정제하지 않고 다음 반응에 제공하였다.

(공정 4)

(공정 3)에서 합성한 2-메톡시이미노-(3-페닐-4-메틸피라졸)-1-일-프로판산에틸에스테르 2.9g(9.6mmol)를 에탄올 20ml, 물 20ml의 혼합 용매에 용해시키고, 분쇄한 수산화칼륨(85%) 0.5g(9.6mmol)을 실온에서 첨가하고, 동일 온도에서 1시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응 혼합물에 진한 염산을 첨가하여 pH를 1로 조정하고, 아세트산에틸 50ml로 3회 추출하였다. 유기층을 포화 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 여과 후, 용매를 제거하여, 2-메톡시이미노-3-(페닐-4-메틸피라졸)-1-일-프로판산 2.6g(9.5mmol)을 얻었다. 수율은 99%이었다. 생성물은 정제하지 않고 다음 반응에 제공하였다.

(공정 5)

(공정 4)에서 합성한 2-메톡시이미노-3-(페닐-4-메틸피라졸)-1-일-프로판산 2.1g(7.7mmol)을 테트라하이드로퓨란 30ml에 용해시키고, 실온에서 카르보닐디이미다졸 1.9g(11.5mmol)을 첨가하고, 동일 온도에서 30분 교반 후, 사이클로프로필아민 1.3g(23.1mmol)을 첨가하고, 동일 온도에서 2시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 50ml의 물에 첨가하고, 디에틸에테르 50ml로 3회 추출하였다. 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 여과 후, 용매를 제거하였다. 얻어진 잔사를 용리액으로 클로로포름을 이용한 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제해 용매를 제거하여, 3-(페닐-4-메틸-피라졸)-1-일-프로판산-N-사이클로프로필아미드 1.0g(3.2mmol)를 백색 결정으로서 얻었다. 수율은 42%이었다.

상기 제조예 2에서 제조된 화합물 41, 제조예 3에서 제조된 화합물 58, 및 제조예 4에서 제조된 화합물 21 이외에, 표 1에 기재한 화합물 1~20, 22~40, 41~57, 59~112를 제조예 1~4에 준하여, 출발 물질을 최종 합성 화합물의 기를 가지는 화합물로 변경시켜 동일한 공정 및 조작에 의해 합성하였다. 이들 화합물의 물성값을 표 2에 나타내고, 그들의 NMR 스펙트럼 데이터를 표 3에 나타낸다.

표 1에 있어서, Ph, Me, Et, Bn, Pr, Bu, Pen, Hex, l, c, t는 각각 페닐, 메틸, 에틸, 벤질, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 직쇄, cyclic, tertiary를 나타낸다.

<표 1-1>

No.	A	D	E	R1	R2	R3	R4	R5	n
1	H	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
2	Me	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
3	Et	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
4	n-Pr	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
5	i-Pr	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
6	c-Pr	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
7	n-Bu	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
8	t-Bu	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
9	c-Bu	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
10	c-Pen	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
11	c-hex	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
12	CF ₃	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
13	Ph	H	H	H	H	Me	H	Me	0
14	Ph	Cl	H	H	H	Me	H	Me	0
15	4-F-Ph	Et	H	H	H	Me	H	Me	0
16	Ph	Me	H	H	H	Me	H	H	0
17	4-Cl-Ph	Me	H	H	H	Me	H	H	0
18	Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
19	Ph	Me	H	H	H	Me	H	Et	0
20	Ph	Me	H	H	H	Me	H	i-Pr	0
21	Ph	Me	H	H	H	Me	H	c-Pr	0
22	Ph	Me	H	H	H	Me	H	t-Bu	0
23	Ph	Me	H	H	H	Me	H	c-Pen	0
24	Ph	Me	H	H	H	Me	H	c-Hex	0
25	Ph	Me	H	H	H	Me	H	2-Me-c-Hex	0
26	Ph	Me	H	H	H	Me	H	2-프로페닐	0
27	Ph	Me	H	H	H	Me	H	2-프로피닐	0
28	Ph	Me	H	H	H	Me	H	2,2-(OEt) ₂ -Et	0
29	Ph	Me	H	H	H	Me	H	Ph	0
30	Ph	Me	H	H	H	Me	H	Bn	0
31	Ph	Me	H	H	H	Me	H	α-펜에틸	0
32	Ph	Me	H	H	H	Me	H	3,4-(OMe) ₂ -β-펜에틸	0
33	Ph	Me	H	H	H	Me	H	CH ₂ CN	0
34	Ph	Me	H	H	H	Me	H	CH ₂ CF ₃	0
35	2-Me-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
36	3-Me-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
37	4-Me-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
38	4-i-Pr-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
39	4-Ph-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
40	4-CF ₃ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
41	4-OMe-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
42	2-F-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
43	3-F-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
44	4-F-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
45	2-Cl-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
46	3-Cl-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
47	4-Cl-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
48	2-Br-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
49	3-Br-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
50	4-Br-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
51	4-CN-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
52	3-PhO-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
53	4-PhO-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
54	4-BnO-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
55	2,3-F ₂ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
56	2,4-F ₂ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
57	2,5-F ₂ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
58	2,6-F ₂ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
59	3,4-F ₂ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0

<표 1-1> (계속)

No.	A	D	E	R1	R2	R3	R4	R5	n
60	3,5-F ₂ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
61	4-OH-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
62	4-AcO-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
63	(Me) ₂ N(CO)O-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
64	(Me) ₂ NSO ₂ -O-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
65	4-CF ₂ HO-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
66	4-CF ₃ O-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
67	4-FCH ₂ CF ₂ O-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
68	4-SMe-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
69	4-SO ₂ Me-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
70	4-SCF ₃ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
71	3,4-(Me) ₂ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
72	2,3-(OMe) ₂ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
73	2,5-(Cl) ₂ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
74	3-F,4-Me-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
75	4-F,3-Me-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
76	3-F,4-OMe-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
77	4-F,3-OMe-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
78	2-Cl,4-OMe-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
79	3-Cl,4-OMe-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
80	3-F,4-Cl-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
81	2-F,4-Cl-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
82	4-F,2-Cl-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
83	4-F,3-Br-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
84	2-F,3-CF ₃ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
85	2-F,4-CF ₃ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
86	2-F,5-CF ₃ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
87	3-F,4-CF ₃ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
88	3-F,5-CF ₃ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
89	4-F,2-CF ₃ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
90	4-F,3-CF ₃ -Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
91	2-CHF ₂ O,4-OMe-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
92	3,5-F ₂ ,4-OMe-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
93	Ph	Me	H	H	H	Me	Me	Me	0
94	Ph	Me	H	H	H	Me	Et	Et	0
95	Ph	CO ₂ Et	H	H	H	Me	H	Me	0
96	Ph	SO ₂ Me	H	H	H	Me	H	Me	0
97	Ph	OMe	H	H	H	Me	H	Me	0
98	Ph	Et	H	H	H	Me	H	Me	0
99	Ph	Ph	H	H	H	Me	H	Me	0
100	Ph	CF ₃	H	H	H	Me	H	Me	0
101	Ph	H	Ph	H	H	Me	H	Me	0
102	4-F-Ph	Me	H	H	H	H	H	Me	0
103	Ph	Me	H	H	H	FCH ₂	H	Me	0
104	4-F-Ph	Me	H	H	H	FCH ₂	H	Me	0
105	Ph	Me	H	H	H	2-propenyl	H	Me	0
106	Ph	Me	H	H	H	Bn	H	Me	0
107	Ph	Me	H	H	H	2-propynyl	H	Me	0
108	Me	Ph	H	H	H	Me	H	Me	0
109	Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	1
110	4-J1-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
111	4-J2-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0
112	4-J3-Ph	Me	H	H	H	Me	H	Me	0

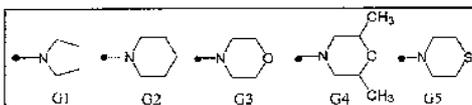
In the formula (2): R6=R7=H;J1 R6=H,R7=Me;J2
 In the formula (3): R8=H,R9=R10=Me;J3

<표 1-1> (계속)

No.	A	D	E	R1	R2	R3	R4	R5	n
113	Ph	Me	Me	H	H	Me	H	Me	0
114	Ph	Me	Me	Me	H	Me	H	Me	0
115	Ph	Me	Cl	H	H	Me	H	Me	0
116	Ph	Me	Br	H	H	Me	H	Me	0
117	Ph	Me	I	H	H	Me	H	Me	0

<표 1-2> 환형 아민

No	A	D	E	R1,R2	R3	R4-R5	n
118	Ph	Me	H	H	Me	G1	0
119	Ph	Me	H	H	Me	G2	0
120	Ph	Me	H	H	Me	G3	0
121	Ph	Me	H	H	Me	G4	0
122	Ph	Me	H	H	Me	G5	0



<표 1-3>

No.	A	D	E	R1	R2	R3	R11	R12	n
123	Ph	Me	H	H	H	Me	H	CO ₂ Me	0
124	Ph	Me	H	H	H	Me	Me	Me	0

<표 2-1>

순번	(ppm, 용매 : CDCl ₃ , 내부 참조 : 테트라메틸실란)
1	2.03(3H,s),2.89(3H,d),4.01(3H,s),5.17(2H,s),6.62(1H,bs),7.22(1H,s)
11	1.00-2.20(11H,m),1.99(3H,s),2.89(3H,d),4.00(3H,s),5.03(2H,s),6.97(1H,bs),7.18(1H,s)
13	2.89(3H,d),4.02(3H,s),5.27(2H,s),6.49(1H,d),7.24-7.82(5H,m)
14	2.87(3H,d),4.01(3H,s),5.20(2H,s),6.70(1H,bs),7.22-7.91(6H,m)
15	2.88(3H,d),3.14(1H,s),4.05(3H,s),5.20(2H,s),6.67(1H,bs),7.07(2H,t),7.73(1H,s),8.03(2H,dd)
16	2.20(3H,s),4.07(3H,s),5.18(2H,s),5.43(1H,bs),6.67(1H,bs),7.20-7.73(6H,m)
17	2.17(3H,s),4.07(3H,s),5.17(2H,s),6.60(2H,bs),7.25-7.64(5H,m)
18	2.21(3H,s),2.84(3H,d),5.18(2H,s),6.74(1H,bs),7.24-7.66(6H,m)
19	1.16(3H,t),2.19(3H,s),3.35(2H,q),4.06(3H,s),5.17(2H,s),6.72(1H,bs),7.27-7.65(6H,m)
20	2.27(3H,s),2.58(6H,s),4.00(3H,s),5.17(2H,s),7.21-7.70(7H,m)
21	0.61-0.89(4H,m),2.14(3H,s),2.62-2.85(1H,m),4.02(3H,s),5.19(2H,s),6.89(1H,s),7.36-7.69(6H,m)
22	1.38(3H,s),2.10(3H,s),4.04(2H,s),5.16(2H,s),6.57(1H,bs),7.25-7.65(6H,m)
23	1.21-2.06(8H,m),2.18(3H,s),3.86-4.29(1H,m),4.02(3H,s),5.17(2H,s),6.65(1H,bs),7.21-7.58(6H,m)
24	1.16-1.94(10H,m),2.18(3H,s),3.65-4.08(1H,m),4.04(3H,s),5.17(2H,s),6.52(1H,bs),7.25-7.67(6H,m)
25	0.84-2.03(13H,m),2.20(3H,s),4.02(3H,s),5.20(2H,s),6.49(1H,bs),7.21-7.70(7H,m)
26	2.19(3H,s),4.03(3H,s),5.20(2H,s),5.06-5.30(4H,m),5.63-6.07(1H,m),6.82(1H,m),7.22-7.70(6H,m)
27	2.19(3H,s),2.21(1H,s),4.08(3H,s),4.17(2H,d),5.18(2H,s),6.99(1H,bs),7.23-7.72(6H,m)
28	2.10(3H,s),3.35-4.19(4H,m),4.51(1H,t),5.20(2H,s),6.90(1H,bs),7.25-7.70(7H,m)
29	2.28(3H,s),4.21(3H,s),4.51,5.30(2H,s),7.00-7.85(11H,m),8.21(1H,bs)
30	2.20(3H,s),4.00(3H,s),4.50(2H,d),5.21(2H,s),6.95-7.70(12H,m)
31	1.50(3H,d),2.19(3H,s),4.01(3H,s),5.19(2H,s),7.01(1H,d),7.34-7.71(12H,m)
32	2.18(3H,s),2.69(2H,t),3.53(2H,q),3.82(6H,s),4.00(3H,s),5.18(2H,s),6.68-7.70(10H,m)
33	2.14(3H,s),4.00(3H,s),4.79(2H,s),5.17(2H,s),6.98(1H,bs),7.25-7.70(5H,m)
34	2.19(3H,s),3.78-4.14(2H,m),4.09(3H,s),5.20(2H,s),7.07(1H,bs),7.24-7.65(6H,m)
35	1.93(3H,s),2.22(3H,s),2.87(3H,d),4.00(3H,s),5.20(2H,s),6.70(1H,bs),7.10-7.25(4H,m),7.37(1H,s)
36	2.18(3H,s),2.37(3H,s),2.87(3H,d),4.03(3H,s),5.20(2H,s),6.75(1H,bs),7.00-7.53(5H,m)
37	2.14(3H,s),2.38(3H,s),2.90(3H,d),4.05(3H,s),5.19(2H,s),6.78(1H,bs),7.14-7.78(5H,m)
38	1.28(6H,s),2.00(1H,m),2.00(3H,s),2.90(3H,d),4.01(3H,s),5.19(2H,s),6.56-7.80(6H,m)
39	2.21(3H,s),2.86(3H,d),4.02(3H,s),5.20(2H,s),6.48-7.92(11H,m)
40	2.22(3H,s),2.88(3H,d),4.04(3H,s),5.21(2H,s),6.70(1H,bs),7.37(1H,s),7.68(4H,q)
41	2.16(3H,s),2.85(3H,d),3.79(3H,s),4.05(3H,s),5.18(2H,s),6.91(1H,bs),6.85-7.62(5H,m)
42	2.04(3H,d),2.84(3H,d),4.00(3H,s),5.19(2H,s),6.75(1H,bs),6.97-7.56(5H,m)
43	2.20(3H,s),2.90(3H,d),4.03(3H,s),5.20(2H,s),6.60-7.13(2H,m),7.20-7.60(4H,m)
44	2.17(3H,s),2.88(3H,d),4.02(3H,s),5.20(2H,s),6.70(1H,bs),6.90-7.70(5H,m)
45	1.98(3H,s),2.85(3H,d),4.00(3H,s),5.20(2H,s),6.41-7.80(6H,m)
46	2.20(3H,s),2.98(3H,d),4.02(3H,s),5.19(2H,s),6.37-8.20(6H,m)
47	2.17(3H,s),4.03(3H,s),5.18(2H,s),6.75(1H,bs),7.23-7.64(5H,m)
48	1.97(3H,s),2.87(3H,d),4.01(3H,s),5.20(2H,s),6.32-7.99(6H,m)
49	2.20(3H,s),2.87(3H,d),4.03(3H,s),5.20(2H,s),6.38-8.09(6H,m)
50	2.18(3H,s),2.89(3H,d),4.02(3H,s),5.16(2H,s),6.49-7.82(6H,m)
51	2.20(3H,s),2.87(3H,d),4.03(3H,s),5.20(2H,s),6.80(1H,bs),7.40(1H,s),7.60(2H,d),7.80(2H,d)
52	2.13(3H,s),2.85(3H,d),4.00(3H,s),5.17(2H,s),6.72(1H,bs),6.83-7.47(10H,m)
53	2.18(3H,s),2.86(3H,d),4.04(3H,s),5.19(2H,s),6.72(1H,bs),6.95-7.70(10H,m)
54	2.18(3H,s),2.85(3H,d),4.00(3H,s),5.08(2H,s),5.18(2H,s),6.56-7.31(11H,m)
55	1.96(3H,s),2.85(3H,d),4.00(3H,s),5.21(2H,s),6.68(1H,bs),7.00-7.39(4H,m)
56	2.01(3H,s),2.90(3H,d),4.02(3H,s),5.21(2H,s),6.71-7.59(5H,m)
57	2.01(3H,d),2.98(3H,d),4.05(3H,s),5.19(2H,s),6.70(1H,bs),6.91-7.39(4H,m)
58	1.95(3H,s),2.85(3H,d),3.83(3H,s),5.01(2H,s),6.62(1H,bs),6.92-7.55(5H,m)
59	2.10(3H,s),2.90(3H,d),4.03(3H,s),5.19(2H,s),6.67(1H,bs),6.95-7.63(4H,m)
60	2.10(3H,s),2.88(3H,d),4.05(3H,s),5.18(2H,s),6.32-7.36(4H,m),8.01(1H,bs)
61	2.13(3H,s),2.90(3H,d),4.01(3H,s),5.19(2H,s),6.40-7.62(6H,m)
62	2.019(3H,s),2.29(3H,s),4.01(3H,s),5.18(2H,s),6.50-7.80(6H,m)
63	2.12(3H,s),2.83(3H,d),3.68(6H,s),4.01(3H,s),5.19(2H,s),6.82-7.70(6H,m)
65	2.20(3H,s),2.90(3H,d),4.10(3H,s),5.20(2H,s),6.50(1H,t),6.60-6.90(1H,m),7.25(1H,s),7.40(4H,q)
66	2.20(3H,s),2.90(3H,d),4.05(3H,s),5.20(2H,s),6.50-6.95(1H,m),7.21(1H,s),7.38(1H,s),7.80(2H,s)
67	2.20(3H,s),2.90(3H,d),4.05(3H,s),5.20(2H,s),5.90(1H,t),6.60-6.80(1H,m),7.25(1H,s),7.50(4H,q)
68	2.20(3H,s),2.50(3H,s),2.90(3H,d),4.00(3H,s),5.20(2H,s),6.60-6.80(1H,m),7.20(1H,s),7.40(4H,q)
69	2.20(3H,s),2.90(3H,d),3.00(3H,s),4.05(3H,s),5.20(2H,s),6.60-6.80(1H,m),7.40(1H,s),7.80-7.90(4H,bs)
70	2.18(3H,s),2.85(3H,d),4.03(3H,s),5.18(2H,s),6.70(1H,bs),7.35-7.84(5H,m)
71	2.16(3H,s),2.30(6H,s),2.59(3H,d),4.03(3H,s),5.18(2H,s),6.53-7.57(6H,m)
72	2.02(3H,s),2.90(3H,d),3.59(3H,s),3.90(3H,s),5.22(2H,s),6.73(1H,bs),6.85-7.36(4H,m)
73	2.00(3H,s),2.90(3H,d),4.15(3H,s),5.21(2H,s),6.70(1H,bs),7.18-7.41(4H,m)

<표 2-2>

순번	화학식 (ppm, 용매: CDCl ₃ , 내부 참조: 테트라메틸실란)
74	2.16(3H,s),2.29(3H,s),2.82(3H,d),4.00(3H,s),5.18(2H,s),6.50-7.59(5H,m)
75	2.17(3H,s),2.35(3H,d),2.86(2H,d),4.05(3H,s),5.19(2H,s),6.70(1H,bs),6.84-7.51(4H,m)
76	2.10(3H,s),2.90(3H,d),3.90(3H,s),4.00(3H,s),5.20(2H,s),6.60-6.80(1H,m),7.25(1H,s),7.20-7.50(3H,m)
77	2.20(3H,s),2.82(3H,d),3.90(3H,s),4.00(3H,s),5.20(2H,s),6.60-6.80(1H,m),7.00-7.25(3H,m),7.30(1H,s)
78	2.10(3H,s),2.90(3H,d),3.90(3H,s),4.00(3H,s),5.20(2H,s),6.60-7.00(2H,m),7.25(1H,s),7.40-7.90(2H,m)
79	1.90(3H,s),2.80(3H,d),3.80(3H,s),4.00(3H,s),5.20(2H,s),6.60-7.00(2H,m),7.18(1H,s),7.20-7.40(2H,m)
80	2.20(3H,s),2.88(3H,d),4.04(3H,s),5.19(2H,s),6.66(1H,bs),7.25-7.55(4H,m)
81	2.00-2.10(3H,m),2.85(3H,d),4.05(3H,s),5.20(2H,s),7.20(1H,s),7.00-7.50(3H,m)
82	1.90(3H,s),2.85(3H,d),4.00(3H,s),5.20(2H,s),6.60-6.80(1H,m),7.15(1H,s),6.90-7.40(3H,m)
83	2.20(3H,s),2.90(3H,d),4.06(3H,s),5.20(2H,s),5.25(2H,s),6.70(1H,bs),7.00-7.88(4H,m)
84	2.04(3H,s),2.89(3H,d),4.02(3H,s),5.20(2H,s),6.41-7.89(5H,m)
85	2.01(3H,s),2.90(3H,d),4.01(3H,s),5.22(2H,s),6.44-7.98(5H,m)
86	2.23(3H,s),2.90(3H,d),4.01(3H,s),5.21(2H,s),6.37-8.10(5H,m)
87	2.21(3H,s),2.90(3H,d),4.05(3H,s),5.20(2H,s),6.40-8.01(5H,m)
88	2.20(3H,s),2.88(3H,d),4.00(3H,s),5.20(2H,s),6.37-8.23(5H,m)
89	1.83(3H,s),2.90(3H,d),3.99(3H,s),5.19(2H,s),6.41-7.79(5H,m)
90	2.43(3H,s),3.20(3H,d),4.52(3H,s),5.75(2H,s),7.40(1H,bs),7.82-8.57(4H,m)
91	2.20(3H,s),2.85(3H,d),3.85(3H,s),4.08(3H,s),5.20(2H,s),6.80(1H,t),7.00(1H,s),7.22(1H,s),7.28-7.50(2H,m)
92	2.17(3H,s),2.87(3H,d),4.00(3H,s),4.05(3H,s),5.17(2H,s),6.70(1H,bs),7.27(1H,s),7.35(1H,s)
93	2.19(3H,s),2.64(3H,s),2.81(3H,s),3.99(3H,s),5.20(2H,s),6.90-7.65(5H,m)
94	0.82(3H,t),1.05(3H,t),2.17(3H,s),3.26(4H,q),5.20(2H,s),7.22-7.68(6H,m)
95	1.27(3H,t),2.90(3H,d),4.05(3H,s),4.21(2H,q),6.67(1H,bs),7.22-8.07(6H,m)
96	2.80(3H,s),2.87-2.84(3H,d),4.10(3H,s),5.25(2H,s),6.64(1H,bs),7.40-7.95(5H,m),8.10(1H,s)
97	2.97(3H,d),3.80(3H,s),3.83(3H,s),5.16(2H,s),6.65(1H,s),7.20-8.005H,m)
98	1.19(3H,d),2.61(2H,q),4.01(3H,s),5.20(2H,s),6.76(1H,bs),7.21-7.68(6H,m)
99	2.90(5H,d),4.02(3H,s),5.22(2H,s),6.71(1H,bs),7.10-7.70(11H,m)
100	2.90(3H,d),4.00(3H,s),5.20(2H,s),6.37-8.04(7H,m)
101	2.82(3H,d),3.89(3H,s),5.19(2H,s),6.71(1H,bs),7.71-7.81(11H,m)
102	2.24(3H,s),2.83(3H,d),3.12(1H,bs),5.26(2H,s),6.81-7.68(6H,m)
103	2.22(3H,s),2.91(3H,d),5.24(2H,s),5.75(2H,d),6.70(1H,bs),7.24-7.90(6H,m)
104	2.18(3H,s),2.90(3H,d),5.24(2H,s),5.75(2H,d),6.70(1H,bs),6.92-7.70(5H,m)
105	2.18(3H,s),2.83(3H,d),2.67(2H,m),5.16-5.38(2H,m),5.19(2H,s),6.82(1H,bs),7.26-7.64(6H,m)
106	2.18(3H,s),2.83(3H,d),5.23(2H,s),5.25(2H,s),6.66(1H,bs),7.30-7.62(11H,m)
107	2.17(3H,s),2.51(1H,t),2.85(3H,d),4.78(2H,d),5.21(2H,s),6.80(1H,bs),7.25-7.70(6H,m)
108	2.41(3H,s),2.84(3H,d),4.05(3H,s),5.16(2H,s),6.77(1H,bs),7.19-7.65(6H,m)
109	2.08(3H,s),2.10(2H,t),2.89(3H,d),3.99(3H,s),4.02(2H,t),7.18-7.96(6H,m)
110	2.20(3H,s),2.88(3H,d),4.03(3H,s),5.20(2H,s),5.60(1H,bs),7.37(1H,s),7.47-7.80(4H,m),8.13(1H,s)
111	3H,s,2.20(3H,s),2.85(3H,d),3.97(3H,s),4.03(3H,s),5.17(2H,s),6.77(1H,bs),7.35(1H,s),7.40-7.80(4H,m),8.05(1H,s)
112	2.20(3H,s),2.85(9H,m),4.05(3H,s),5.20(2H,s),6.60-6.80(1H,m),7.20(1H,s),7.25(1H,s),7.35-7.95(4H,m)
118	1.62-1.99(4H,m),2.10(3H,s),3.10(2H,t),3.37(2H,t),3.98(3H,s),5.21(2H,s),7.22-7.68(6H,m)
119	1.18-1.61(5H,m),2.20(3H,s),3.00-3.43(4H,m),3.98(3H,s),5.21(2H,s),7.21-7.70(6H,m)
120	2.21(3H,s),3.18-3.78(4H,m),3.97(3H,s),5.21(2H,s),7.22-7.68(6H,m)
121	0.92(3H,d),1.10(3H,d),2.20(3H,s),2.00-3.38(6H,m),3.98(3H,s),5.05(2H,s),7.21-7.72(6H,m)
122	2.18(3H,s),2.35-2.55(4H,m),3.70-3.80(4H,m),3.94(3H,s),5.20(2H,s),7.25-7.67(6H,m)
123	2.18(3H,s),3.78(3H,s),4.02(3H,s),5.09(2H,s),6.72(1H,bs),7.22-7.77(6H,m),8.48(1H,bs)
124	2.27(3H,s),2.58(6H,s),4.00(3H,s),5.17(2H,s),7.21-7.70(7H,m)

<표 3-1>

화합물 번호	특성
1	m.p.117-118°C
11	m.p.90-92°C
13	유상물
14	m.p.117-119°C
15	m.p.81-82°C
16	m.p.167-168°C
17	m.p.>200°C
18	m.p.139-140°C
19	유상물
20	m.p.81-82°C
21	m.p.95-96°C
22	Oily matter
23	m.p.>200°C
24	수지상 물질
25	수지상 물질
26	유상물
27	m.p.40-41°C
28	유상물
29	m.p.170-171°C
30	m.p.93-94°C
31	수지상 물질
32	유상물
33	m.p.85-86°C
34	m.p.102-103°C
35	m.p.128-129°C
36	수지상 물질
37	m.p.99-100°C
38	m.p.100-101°C
39	m.p.124-125°C
40	m.p.128-129°C
41	m.p.99-100°C
42	m.p.102-103°C
43	m.p.118-119°C
44	m.p.84-85°C
45	m.p.108-111°C
46	m.p.76-78°C
47	m.p.119-121°C
48	유상물
49	m.p.94-96°C
50	m.p.110-112°C
51	m.p.133-134°C
52	수지상 물질
53	유상물
54	m.p.122-123°C
55	m.p.115-116°C
56	m.p.113-114°C
57	m.p.133-134°C
58	m.p.131-132°C
59	m.p.77-78°C
60	m.p.108-110°C
61	m.p.161-162°C
62	m.p.115-116°C
63	m.p.156-157°C
65	m.p.140-141°C

<표 3-2>

화합물 번호	특성
66	m.p.91-92°C
67	m.p.108-109°C
68	m.p.136-137°C
69	m.p.118-119°C
70	m.p.103-104°C
71	m.p.140-141°C
72	m.p.134-135°C
73	m.p.139-140°C
74	m.p.93-94°C
75	m.p.86-87°C
76	m.p.96-97°C
77	m.p.99-100°C
78	m.p.117-118°C
79	m.p.112-113°C
80	m.p.135-136°C
81	m.p.81-82°C
82	m.p.115-116°C
83	m.p.94-95°C
84	m.p.117-119°C
85	m.p.101-103°C
86	m.p.119-121°C
87	m.p.108-109°C
88	m.p.110-111°C
89	m.p.140-142°C
90	m.p.121-122°C
91	m.p.109-110°C
92	m.p.117-118°C
93	유상물
94	유상물
95	m.p.118-119°C
96	m.p.111-112°C
97	m.p.182-183°C
98	m.p.49-50°C
99	m.p.112-113°C
100	m.p.103-104°C
101	수지상 물질
102	m.p.151-152°C
103	m.p.98-99°C
104	수지상 물질
105	수지상 물질
106	유상물
107	수지상 물질
108	m.p.154-155°C
109	유상물
110	유상물
111	수지상 물질
112	m.p.64-65°C
118	유상물
119	유상물
120	유상물
121	유상물
122	유상물
123	m.p.166-167°C
124	유상물

제제

제제예 1: 수화제의 제조

표 1의 화합물(화합물 번호 11~124) 10부, 클레이 83부, 화이트 카본 2부, 리그닌술폰산소다 2부, 및 알킬나프탈렌술폰산소다 3부를 혼합 분쇄하여 수화제를 얻었다.

제제예 2: 입제의 제조

표 1의 화합물(화합물 번호 11~124) 2.5부, 벤토나이트 28부, 탈크 52부, 도데실벤젠술폰산소다 2부, 및 리그닌술폰산소다 2부를 혼합하고, 물 13.5부를 첨가하고, 혼련기로 반죽한 후, 조립기(granulator)를 통해서 조립한 뒤, 건조 정립하여 입제를 얻었다.

제제예 3: 플로어블제의 제조

표 1의 화합물(화합물 번호 11~124) 5부, 프로필렌글리콜 11부, 소르폴 7290P(상품명: 도쿄 케미컬 인더스트리 코포레이션 제조) 3부, 특사논 N100(상품명: 산요 케미컬 인더스트리, 리미티드 제조) 0.1부, 안티폼 E-20(상품명: 가오 제조) 0.2부, 쿠니피아 F(상품명: 쿠니피아 제조) 1.5부, 물 79.2부를 잘 혼합하고, 입도가 5 μ 이하가 될 때까지 습식 분쇄하여, 플로어블제를 얻었다.

제제예 4: 유제의 제조

표 1의 화합물 5부(화합물 번호 1~124)를 N-메틸피롤리돈 50.5부에 용해시킨 후, SAS 296(상품명: 니폰 페트로케미컬 컴퍼니, 리미티드 제조) 24.5부, 소르폴 3880L(상품명: 도쿄 케미컬 인더스트리 코포레이션 제조) 20부를 첨가하고, 교반하여 균일하게 용해시켜 유제를 얻었다.

제조 효과 시험

이하에, 본 발명의 제초제 조성물의 제조 효과에 대한 시험예를 나타내지만, 본 발명은 이하의 시험예에 한정되지 않는다.

시험예 1: 밭 경엽 처리

130cm²의 플라스틱 포트에 밭 토양을 충전하고, 강아지풀, 바랭이(crabgrass), 흰명아주, 및 별꽃의 각 잡초와 콩, 밀의 각 작물의 종자를 파종하고, 약 1cm 두께로 흙을 덮었다. 파종 후 14일째에, 제제예 1에서 조제한 수화제를, 유효 성분에 대하여 1ha당 1kg의 비율로 적량의 물로 희석하여, 식물 잎면에 얼룩이 없게 살포하였다. 처리 후 21일째에 이하의 기준에 따라 관찰 평가를 실시하였다.

결과를 표 4에 나타낸다.

시험예 2: 밭 토양 처리

130cm²의 플라스틱 포트에 밭 토양을 충전하고, 강아지풀, 바랭이, 흰명아주 및 별꽃의 각 잡초와 콩, 밀의 각 작물의 종자를 파종하고, 약 1cm 두께로 흙을 덮었다. 파종 다음날, 제제예 1에서 조제한 수화제를, 유효 성분에 대하여 1ha당 1kg의 비율로 적량의 물로 희석하고, 토양 표면에 얼룩이 없게 살포하였다. 처리 후 21일째에, 이하의 기준에 따라 관찰 평가를 실시하였다.

결과를 표 5에 나타낸다.

시험예 3: 논 처리

130cm²의 플라스틱 포트에 논 토양을 충전해 흙을 이기고, 저수 깊이를 4cm로 하였다. 노비에, 물달개비, 부처꽃, 및 올챙이 고랭이의 종자를 파종하고, 2엽기의 벼(품종, 코시히카리)를 3cm 깊이로 심고, 2개를 1포기로 하여 포트당 1포기씩 이식하였다. 이식 후 10일째에, 제제예 1에서 조제한 수화제를, 유효 성분에 대하여 1ha당 1kg의 비율로 적량의 물로 희석하여 수면에 적하 처리하였다. 처리 후 21일째에, 이하의 기준에 따라 관찰 평가를 실시하였다.

결과를 표 6에 나타낸다.

<평가 기준>

제조 활성의 평가는 이하의 기준에 따른다.

지수; 0~5

5: 90% 이상의 제초 효과 또는 약해의 존재

- 4: 70% 이상 90% 미만의 제초 효과 또는 약해의 존재
- 3: 50% 이상 70% 미만의 제초 효과 또는 약해의 존재
- 2: 30% 이상 50% 미만의 제초 효과 또는 약해의 존재
- 1: 10% 이상 30% 미만의 제초 효과 또는 약해의 존재
- 0: 0% 이상 10% 미만의 제초 효과 또는 약해의 존재

<표 4-1>

화합물 번호	제초 활성					
	S	D	C	S	G	T
	V	A	A	M	M	A
11	3	5	5	3	0	0
13	3	4	4	4	0	0
14	5	5	5	5	0	0
17	5	5	5	5	0	0
18	5	5	5	5	0	0
19	5	5	5	5	0	0
20	2	3	5	5	0	0
21	5	5	5	5	0	0
23	3	3	4	4	0	0
24	4	3	4	4	0	0
26	4	5	5	5	0	0
27	5	5	5	5	0	0
28	3	3	4	3	0	0
30	3	4	4	3	0	0
33	4	5	4	4	0	0
34	4	5	4	4	0	0
36	4	5	5	4	0	0
37	5	5	5	5	0	0
41	5	5	5	5	1	0
42	5	5	5	5	0	0
43	5	5	5	5	0	0
44	5	5	5	5	0	0
46	5	5	5	5	0	0
47	5	5	5	5	0	0
53	4	5	5	4	0	0
54	4	5	4	4	0	0
56	5	5	5	5	0	0

<표 4-2>

화합물 번호	제초 활성					
	S	D	C	S	G	T
	V	A	A	M	M	A
57	5	5	5	5	0	0
59	5	5	5	5	0	0
65	5	5	5	5	0	0
67	4	5	5	4	0	0
70	4	5	5	4	0	0
74	5	5	5	5	0	0
75	5	5	5	5	0	0
77	3	5	5	3	0	0
81	5	5	5	5	0	0
82	3	5	4	4	0	0
83	3	5	4	4	0	0
85	4	4	5	5	0	0
86	3	5	4	4	0	0
88	4	5	5	5	0	0
92	5	5	5	5	0	0
94	3	3	5	5	0	0
98	3	4	4	4	0	0
103	3	4	5	5	0	0
104	3	4	5	5	0	0
105	5	5	5	5	0	0
106	3	3	3	3	0	0
111	4	4	5	5	0	0
118	3	4	4	5	0	0
120	4	4	5	4	0	0
122	4	4	4	4	0	0
124	3	3	4	4	0	0

SV: *Setaria viridis*
 DA: *Digitaria adscendens*
 CA: *Chenopodium album*
 SM: *Stellaria media*
 GM: Soybean (*Glycine max*)
 TA: Wheat (*Triticum aestivum*)

<표 5-1>

화합물 번호	제조 활성					
	S	D	C	S	G	T
	V	A	A	M	M	A
13	4	4	5	5	0	0
14	5	5	5	5	1	0
17	4	4	4	4	0	0
18	5	5	5	5	0	0
19	5	5	5	5	0	0
20	3	4	3	4	0	0
21	4	4	5	5	0	0
23	4	4	5	4	0	0
24	4	3	5	4	0	0
26	4	5	5	5	0	0
27	5	5	5	5	1	0
28	3	4	4	3	0	0
30	4	3	4	3	0	0
33	4	5	5	5	0	0
34	4	5	5	5	0	0
36	4	4	5	5	1	0
37	5	5	5	5	0	0
41	5	5	5	5	1	0
43	5	5	5	5	1	0
44	5	5	5	5	0	0
46	5	5	5	5	1	0
47	5	5	5	5	0	0
51	4	4	4	4	0	0
53	3	5	4	4	0	0
54	3	4	5	5	0	0
55	5	5	5	5	0	0

SV: *Setaria viridis*
 DA: *Digitaria adscendens*
 CA: *Chenopodium album*
 SM: *Stellaria media*
 GM: Soybean (*Glycine max*)
 TA: Wheat (*Triticum aestivum*)

<표 5-1>

화합물 번호	제조 활성					
	S	D	C	S	G	T
	V	A	A	M	M	A
56	5	5	5	5	1	0
57	5	5	5	5	0	0
59	5	5	5	5	0	0
65	5	5	5	5	0	0
67	4	4	5	5	0	0
70	3	3	4	4	0	0
74	4	5	5	5	1	0
75	4	4	5	5	1	0
77	4	5	5	5	0	0
81	5	5	5	5	1	0
82	4	5	4	5	0	0
83	5	5	5	5	0	0
86	4	5	5	5	1	0
88	4	4	5	5	0	0
92	5	5	5	5	0	0
94	3	3	5	4	0	0
98	3	4	4	5	0	0
103	4	5	5	5	0	0
104	4	5	5	5	0	0
105	4	4	4	4	0	0
106	3	4	4	4	0	0
111	4	4	5	5	0	0
118	3	3	4	4	0	0
120	3	4	4	4	0	0
122	3	3	4	4	0	0
124	3	3	5	4	0	0

<표 6-1>

화합물 번호	제조 활성				
	E	S	M	A	O
	C	J	V	M	S
11	5	5	5	5	1
14	5	5	5	5	1
17	4	4	5	5	0
18	5	5	5	5	0
19	5	5	5	5	0
20	5	4	5	4	0
21	5	5	5	5	0
23	4	4	5	5	0
24	4	4	5	4	0
26	5	5	5	5	0
27	5	5	5	5	0
30	4	4	5	4	0
31	3	4	5	4	0
33	5	4	5	5	0
34	5	5	5	5	1
35	5	4	4	4	0
37	5	5	5	5	1
38	5	5	5	5	0
40	5	5	5	5	0
41	5	5	5	5	0
42	5	5	5	5	0
43	5	5	5	5	1
44	5	5	5	5	1
47	5	5	5	5	0
49	5	5	5	5	1
53	5	5	5	5	0

<표 6-2>

화합물 번호	제조 활성				
	E	S	M	A	O
	C	J	V	M	S
55	5	5	5	5	0
56	5	5	5	5	0
57	5	5	5	5	0
58	5	5	5	5	1
59	5	5	5	5	0
60	5	5	5	5	0
65	5	5	5	5	0
67	5	5	5	4	0
73	5	4	5	4	0
76	5	5	5	5	0
77	5	5	5	5	0
81	5	5	5	5	0
86	5	4	5	5	0
87	5	5	5	5	0
90	5	4	5	5	0
91	5	4	5	5	0
92	5	5	5	5	0
98	5	4	5	4	0
103	5	5	5	5	0
105	4	4	5	5	0
111	5	5	5	5	0
118	3	4	4	4	0
119	3	3	4	4	0
120	3	3	4	4	0
122	4	3	4	4	0
123	3	3	4	4	0

EC: *Echinochloa crusgalli*
 SJ: *Scirpus juncoides*
 MV: *Monochoria vaginalis*
 AM: *Ammannia multiflora*
 OS: Rice (*Oryza sativa*)

표 4~6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 화합물(1) 또는 (4)을 함유하는 제초 수화제는, 밭 또는 논에 대한 우수한 제초 작용을 나타내는 것이 관찰되었다. 작물의 밀, 콩, 및 벼에 대해서는 대부분 약해를 나타내지 않고, 대부분이 평가 지수 0이었다.

산업상 이용 가능성

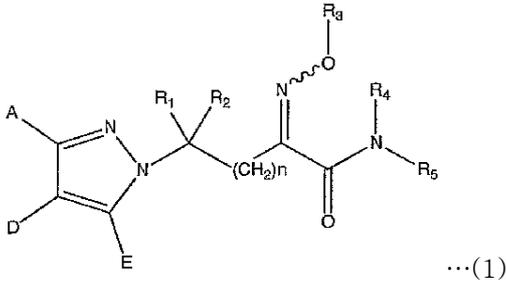
본 발명의 치환된 피라졸 화합물은 피라졸 유도체와 할로알킬렌옥심 에스테르 유도체로부터 합성되는 신규한 물질로서, 우수한 제초 작용을 나타낸다.

본 발명의 치환된 피라졸 화합물을 유효 성분으로서 함유하는 제초제 조성물은 높은 제초 효과를 발휘하고, 넓은 제초 범위를 가지며, 저약량으로 시행할 수 있다. 또한, 작물에는 안전하고, 농원예용을 비롯하여 광범위한 분야에서 이 화합물을 유효 성분으로 하는 제초제로서 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 식(1)로 표시되고, 제초활성을 가지는 치환된 피라졸 유도체를 1종 또는 2종 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 제초제 조성물:



[상기 식 (1)에서,

n 은 0 또는 1을 나타내고, 각각 독립적으로,

기 A는, 수소원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 탄소수 3~6의 시클로알킬기, 또는 페닐기 혹은 이하의 치환기를 가지는 페닐기를 나타내고;

상기 치환기로는, 동일하거나 상이한 것으로서, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 수산기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알콕시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬카르보닐옥시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 디알킬아미노카르보닐옥시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 디알킬아미노설포닐옥시기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬티오기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬티오기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬설포닐기, 할로겐 원자, 시아노기, 페닐기, 페녹시기, 또는 벤질옥시기를 들 수 있고, 이들 치환기는 페닐기 상에 0 내지 5개까지 치환될 수 있고, 0 치환은 비치환 페닐기를 나타내며;

또, 상기 식(1)에서, 기 D는 수소원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로 알킬기, 탄소수 2~4의 알킬닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 할로겐 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시카르보닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬설포닐기, 또는 페닐기를 나타내고;

또, 상기 식 (1)에서, 기 E는, 수소원자 또는 페닐기를 나타내고;

상기 식 (1)에서, 기 R_1 및 R_2 는 수소원자를 나타내고;

또, 상기 식 (1)에서, 기 R_3 은 수소원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 2~4의 알키닐기, 또는 벤질기를 나타내고;

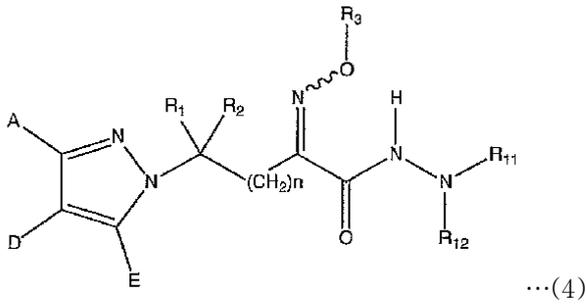
상기 식 (1)에서, 기 R_4 및 R_5 는 동일하거나 상이하고, 수소원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 탄소수가 1~4의 분지형일 수 있는 알킬기에 의해 치환되어 있을 수 있는 탄소수 3~8의 시클로알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 2~4의 알키닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시알킬기, 시아노메틸기, 페닐기 또는 벤질기를 나타내거나;

혹은, 기 R_4 및 기 R_5 는, 동일하거나 상이하고, α -페네틸기 또는, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기를 벤젠 고리 상에 0~2개 가지는 β 페네틸기를 나타내고, 이 때, 0치환은 비치환을 나타내고,

혹은, 기 R_4 는 기 R_5 와 함께, 지방족의 5원고리 또는 6원고리를 형성할 수 있고, 상기 고리는, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기로 치환되어 있을 수 있고, 또한 1개 내지 2개의 산소원자, 질소원자 또는 황원자를 함유할 수 있음].

청구항 2.

제1항의 식 (1)에서 R_4 는 수소 원자이고, R_5 는 $-N(R_{11}, R_{12})$ 로 나타내어지는, 치환된 아미노기인, 하기 식(4)로 나타내어지고 제조활성을 가지는 치환된 피라졸 유도체를, 1종 또는 2종 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 제조제 조성물:



[상기 식(4)에서,

n은 0 또는 1이고,

각각 독립적으로, 기 A, D, E, R₁, R₂, 및 R₃은 제1항의 식 (1)에서 정의된 것과 같은 기를 나타내고,

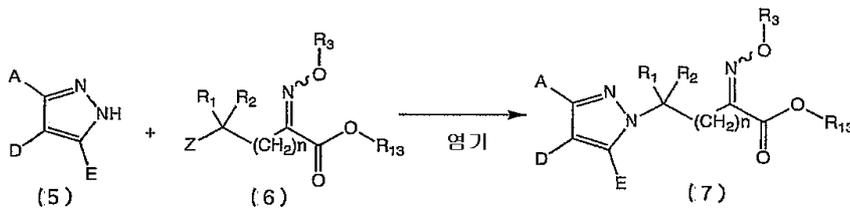
기 R₁₁ 및 R₁₂는 동일하거나 상이하고, 수소원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시카르보닐기를 나타냄].

청구항 3.

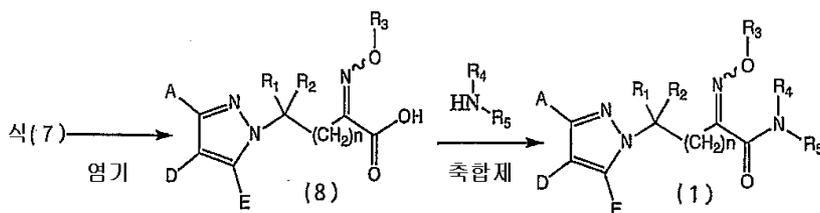
제1항에 있어서,

식 (1)로 나타내어지는 치환된 피라졸 유도체는,

하기 식(5)로 나타내어지는 피라졸 유도체와 하기 식(6)으로 나타내어지는 할로옥심에스테르 유도체를, 염기로서, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨 또는 1,8-디아자바이사이클로(5,4,0)-운데카-7-엔 (DBU)의 존재하에 축합시키는 것에 의해 하기 식(7)로 나타내어지는 피라졸 옥심에스테르 유도체를 수득하고:



이어서, 상기 식(7)로 나타내어지는 피라졸옥심에스테르 유도체의 에스테르 부분을, 수산화리튬, 수산화칼륨 또는 수산화나트륨의 존재하에 가수분해하여 하기 식(8)로 나타내어지는 카르복시산 유도체를 수득하고, 이것과 R₄-NH-R₅로 표시되는 아민을, 카르보닐디이미다졸, 티오닐디이미다졸, 디카르복시카르보디이미드, 또는 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)-카르복시이미도염산염의 존재하에 반응시킴에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 제조제 조성물:



[상기 식(5)~(8)에서, n은 0 또는 1이고, 기 Z는 할로젠 원자를 나타내고, 기 R₁₃은 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, 기 A, D, E, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 제1항의 식(1)에서 정의된 것과 같은 기를 나타냄].

청구항 4.

삭제

청구항 5.

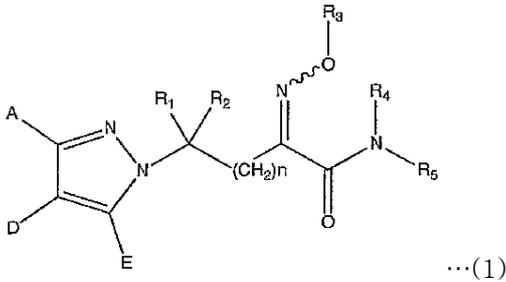
삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

하기 식(1)로 표시되는, 제조활성을 가지는 치환된 피라졸 유도체를 1종 또는 2종 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 제초제 조성물:



[상기 식 (1)에서,

n은 0 또는 1을 나타내고, 각각 독립적으로

기 A는 수소원자, 탄소수 3~6의 시클로알킬기, 또는 이하의 치환기를 가질 수 있는 0~5 치환된 페닐기이고, 이 때, 0치환은 비치환 페닐을 나타내고;

상기 페닐기의 치환기는, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 할로알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 1~4의 할로알콕시기, 탄소수 1~4의 알킬카르보닐옥시기, 탄소수 1~4의 디알킬아미노카르보닐옥시기, 탄소수 1~4의 알킬티오기, 탄소수 1~4의 할로알킬티오기 (이상의 기는 직쇄형 또는 분지형일 수 있음), 할로젠 원자, 수산기, 시아노기, 페닐기, 페녹시기, 및 벤질옥시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 동일하거나 상이한 기이고;

또, 기 D는 수소원자, 할로젠 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 탄소수 2~4의 알키닐기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 1~4의 알콕시카르보닐기, 탄소수 1~4의 알킬설폰닐기, 또는 페닐기이고;

또, 기 E는, 수소 원자 또는 페닐기이고;

기 R₁ 및 R₂는, 수소 원자 또는 메틸기이고;

기 R₃은, 수소 원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 2~4의 알키닐기, 플루오로메틸기 또는 벤질기이고;

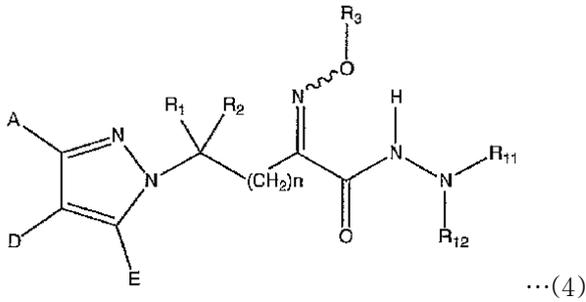
기 R₄는 기 R₅와 함께, 1개 내지 2개의 산소원자, 질소원자 또는 황원자를 고리 내에 포함할 수 있고, 또한, 탄소수 1~4의 알킬기로 치환되어 있을 수 있는 지방족 5원환 또는 지방족 6원환을 형성하거나, 혹은, 기 R₄와 기 R₅가 각각 독립하여,

기 R₄는, 수소원자 또는 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기이고,

기 R₅는, 수소원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 할로알킬기, 시아노메틸기, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기로 치환되어 있을 수 있는 탄소수 3~6의 시클로알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 2~4의 알키닐기, 페닐기, 벤질기, 또는 α 페네틸기 혹은 β 페네틸기임].

청구항 8.

제1항의 식 (1)에서 R₄는 수소원자이고, R₅는 -N(R₁₁, R₁₂)로 나타내어지는 치환된 아미노기인, 하기 식(4)로 표시되고 제조활성을 가지는 치환된 피라졸 유도체를, 1종 또는 2종 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 제조제 조성물:



[상기 식 (4)에 있어서,

n은 0 또는 1을 나타내고, 각각 독립적으로

기 A는 페닐기, E, R₁ 및 R₂ 는 수소원자, D 및 R₃은, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고,

기 R₁₁ 및 R₁₂는 동일하거나 상이하고, 수소원자, 분지형일 수 있는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 메톡시카르보닐기임].

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제