(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
A01N 43/80

(45) 공고일자 2003년07월22일
(11) 등록번호 10-0392072
(24) 등록일자 2003년07월07일

(21) 출원번호 10-2000-0052917
(22) 출원일자 2000년09월07일

(65) 공개번호 특2002-0019750
(43) 공개일자 2002년03월13일

(73) 특허권자 한국화학연구원
대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 유응걸
대전광역시유성구송강동한마을아파트111동807호

김형래
대전광역시유성구송강동한마을아파트111동807호

전동주
대전광역시유성구신성동한울아파트106동1605호

송종환
충청북도옥천군옥천읍금구리81-4

김경만
대전광역시서구만년동상록수아파트104동204호

이정노
충청남도연기군조치원읍번암리224

김형철
경기도성남시분당구구미동무지개마을건영아파트601동603호

홍경식
대전광역시유성구어은동한빛아파트125동1106호

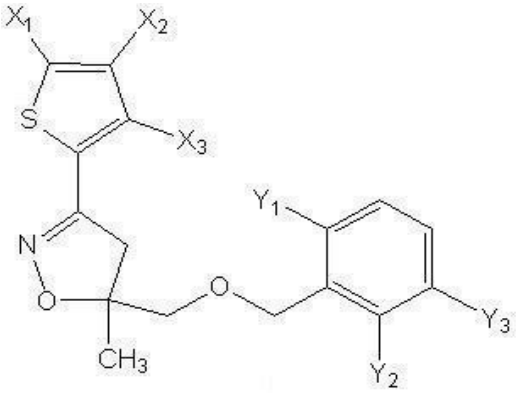
(74) 대리인 이한영

심사관 : 신동환

(54) 제초활성을 갖는 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체화합물

요약

본 발명은 신규한 화합물인 하기 일반식 (I)의 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물, 전기 유도체 화합물의 제조방법 및 전기 유도체 화합물을 유효성분으로 포함하는 제초제를 제공한다. 본 발명의 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물은 논조건에서 벼에 대한 약해가 미미하고, 각종 잡초에 대한 제초활성이 우수할 뿐만 아니라, 낮은 농도에서 높은 제초활성을 보이므로, 안전성이 높은 논제초제로 사용될 수 있다.



(Ⅰ)

색인어

5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물, 논제초제

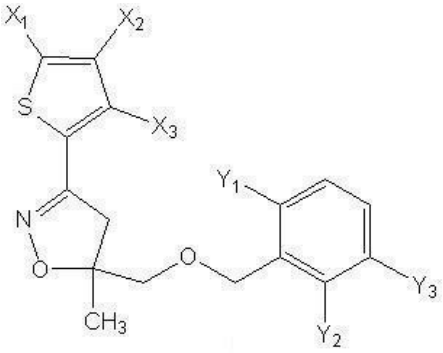
명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 제초활성을 갖는 이속사졸린 유도체 화합물에 관한 것이다. 좀 더 구체적으로, 본 발명은 제초활성을 갖는 일반식 (I)로 표시되는 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물, 전기 유도체 화합물의 제조방법 및 전기 유도체 화합물을 유효성분으로 포함하는 제초제에 관한 것이다.



(Ⅰ)

일반적으로, 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 구조를 가진 화합물들은 제초제 로서 유효하다고 알려져 있다. 예를 들면, 미국특허 제 4,983,210호에는 5-벤질옥시메틸-3-사이에닐-1,2-이속사졸린 유도체 화합물이 개시되어 있고, 3-위치가 사이에닐인 경우뿐만 아니라 3-위치가 알킬, 할로알킬, 시클로알킬, 치환된페닐, 테트라히드로퓨라닐, 테트라히드로티오페닐, 피롤리디닐, 퓨라닐, 피롤릴, 피리딜기인 유도체 화합물들이 개시되어 있다. 또한, 미국특허 제 4,983,210호에는 그린하우스의 밭조건에서 해바라기, 평지씨 등의 작물에 선택성을 보이며 잡초 방제력이 있는 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 구조를 가진 화합물이 개시되어 있고, 미국특허 제 5,262,388호에는 3-위치에 니트로페닐이 치환된 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물이 개시되어 있으며, 일본특허 제 09,143,171호에는 3-위치에 카보닐기가 연결된 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물이 개시되어 있다.

그러나, 상기 유도체 화합물들은 밭농사에 적합하게 고안되었기 때문에, 제초제로서 논농사에 적용하기에는 많은 어려움이 있었다. 즉, 밭에 제초제를 살포할 경우, 밭농사의 특성상 살포된 제초제의 잔류기간이 길기 때문에, 적절한 양을 장시간동안 유지할 수 있으나, 전기 제초제를 논에 살포할 경우 제초제가 물에 희석되어 잔류시간이 짧아지기 때문에, 밭에 살포한 경우와 동일한 효과를 나타내기 위하여는 과량의 제초제를 반복하여 살포하여야만 하였으므로, 재배하는 작물의 안전성을 위협받게 되었다. 또한, 밭의 잡초와 논의 잡초는 생물학적 특성면에서 많은 차이가 있으므로, 밭작물용으로 개발된 전기 제초제들의 효과가 충분히 발휘되지 못하였다.

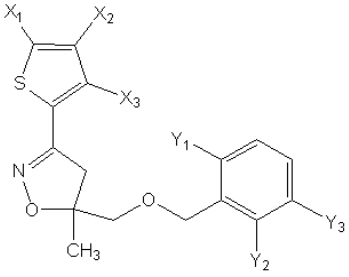
따라서, 논농사에 적합한 제초활성을 갖는 이속사졸린 유도체 화합물을 개발하여야 할 필요성이 끊임없이 대두되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에, 본 발명자들은 논농사에 적합한 제초활성을 갖는 이속사졸린 유도체 화합물을 개발하고자 예의 연구노력한 결과, 새로이 합성된 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물이 논의 잡초에 대하여 특이적이고도 우수한 제초활성을 나타냄을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.
결국, 본 발명의 주된 목적은 제초활성을 갖는 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물을 제공하는 것이다.
본 발명의 다른 목적은 전기 유도체 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.
본 발명의 또 다른 목적은 전기 유도체 화합물을 유효성분으로 하는 논제초제를 제공하는 것이다.

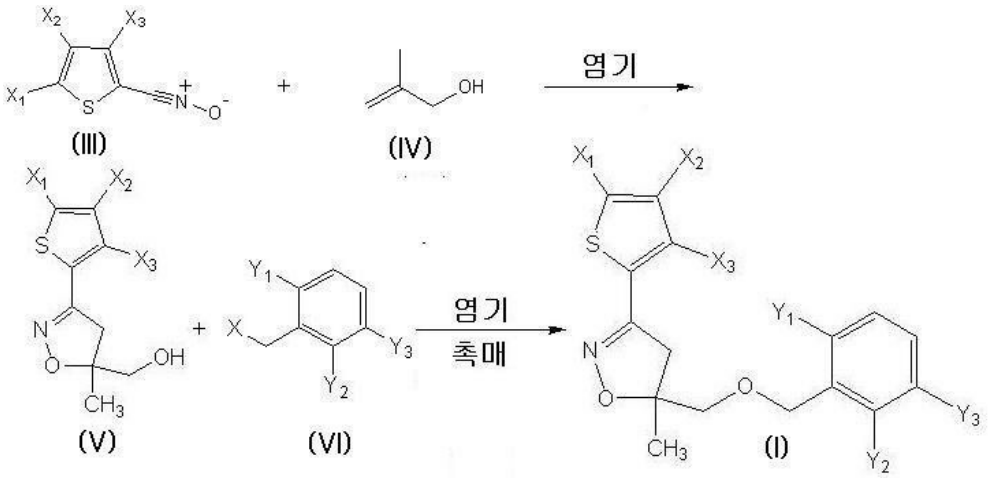
발명의 구성 및 작용

본 발명은 제초활성을 갖는 하기 일반식 (I)의 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물, 전기 유도체 화합물의 제조방법 및 전기 유도체 화합물을 유효성분으로 하는 제초제를 제공한다.



(I)

상기 식에서,
X_1, X_2 및 X_3 는 각각 수소, 메틸기, 에틸기, 할로겐기, 메톡시기 또는 니트로기이고(단, X_1, X_2 및 X_3 가 모두 수소인 경우는 제외된다); 및,
Y_1, Y_2 및 Y_3 는 각각 수소 또는 불소이다.
특히, 상기 일반식 (I)에서, X_1 및 X_2 가 수소 또는 메틸기이고, X_3 가 메틸기, 할로겐기 또는 니트로기이며, Y_1, Y_2 및 Y_3 중 적어도 하나가 불소인 화합물이 바람직하다.
상기 일반식 (I)의 화합물의 제조방법은 티오펜카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드에 트리에틸아민 등의 유기 염기나 탄산칼슘, 탄산나트륨 등의 무기염기를 가하여 생성된 화합물(III)을 염기의 존재하에 2-메틸-2-프로펜-1-올(IV)과 1,3-쌍극자부가반응시켜 수득한, 중간체 화합물(V)을 염기의 존재하에, 화합물(VI)과 반응시키는 공정을 포함한다.
이하에서는, 일반식 (I)의 화합물의 제조방법을 공정별로 나누어 설명한다.
제 1공정 : 중간체 화합물의 수득
화합물(III)을 유기용매에서 염기의 존재하에 2-메틸-2-프로펜-1-올(IV)과 1,3-쌍극자부가반응시켜 중간체 화합물(V)을 수득한다: 이때, 화합물(III)은 티오펜카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드에 트리에틸아민 등의 유기 염기나 탄산칼슘, 탄산나트륨 등의 무기염기를 가하여 수득하고, 유기용매로는 C_1 내지 C_4 의 알코올, 벤젠, 톨루엔, 테트라히드로퓨란, 에틸에테르, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드를 사용할 수 있으며, 염기로는 유기염기인 트리에틸아민 또는 무기염기인 탄산칼륨, 탄산나트륨 등을 사용할 수 있다.
제 2공정 : 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물의 제조
중간체 화합물(V)를 유기용매에서 염기의 존재하에, 촉매를 첨가하거나 또는 첨가하지 않고 화합물(VI)과 반응시켜 일반식 (I)의 화합물을 제조한다: 이때, 유 기용매로는 전기 제 1공정에서 사용한 용매와 동일한 용매를 사용할 수 있고, 염기로는 나트륨하이드라이드, 리튬하이드라이드, 칼슘하이드라이드, 나트륨알콕사이드, 칼륨알콕사이드, 리튬디이소프로필아미드 또는 부틸리튬을 사용할 수 있으며, 촉매로는 요오드, 요오드화나트륨, 요오드화칼륨 또는 테트라부틸암모니움아이오다이드를 사용할 수 있다.



상기 식에서,
X_1, X_2 및 X_3 는 각각 수소, 메틸기, 에틸기, 할로겐기, 메톡시기 또는 니트로기이고(단, X_1, X_2 및 X_3 가 모두 수소인 경우는 제외된다);
X는 할로겐기, 메탄설포닐옥시기 또는 톨루엔설포닐옥시기이며;
및,
Y_1, Y_2 및 Y_3 는 각각 수소 또는 불소이다.

본 발명의 일반식 (I)의 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물은 제초활성을 가지며, 특히 담수 논조건의 환경에서 우수한 제초활성을 나타내고, 이양 벼에 대해 매우 우수한 안전성을 보였다. 논조건에서 논잡초, 예를 들면 피, 올챙이고랑이, 물달개비, 너도방동산이, 올미 등의 논잡초에 대해 고루 우수한 제초활성을 보이며, 특히 피와 물달개비에 대한 우수한 제초활성을 보이므로, 이양벼 조건에서 논잡초용 제초제로 유용하다.

본 발명의 일반식 (I)의 화합물을 유효성분으로 하고, 고체담체, 액체담체 또는 계면활성제를 포함하는 논제초제를 제조할 수 있는데, 고체담체로는 고령토, 벤토나이트, 몬트모릴로나이트, 활석, 규조토, 운모, 석고, 탄산칼슘, 인회석, 실리콘 히드록사이드 등의 무기분말; 콩가루, 밀가루, 톱밥, 담배가루, 녹말가루, 결정성 셀룰로스 등의 식물분말; 석유수지, 염화비닐수지, 케톤수지 등의 고분자물질; 반토; 또는, 밀랍을 사용할 수 있고, 액체담체로는 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜, 벤질알콜 등의 알콜류; 톨루엔, 벤젠, 크실렌, 메틸 나프탈렌 등의 방향족 탄화수소; 클로로포름, 사염화탄소, 클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소; 디옥산, 테트라히드로퓨란 등의 에테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 에틸렌글리콜 아세테이트 등의 에스테르류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 아세토니트릴 등의 니트릴류; 에틸렌글리콜, 에틸에테르 등의 에테르알콜류; 또는, 물을 사용할 수 있으며, 계면활성제로는 브로모 세틸트리메틸암모늄염 등의 사슬형 알킬암모늄염인 양이온성 계면활성제; 알킬아릴술폰산, 알킬옥시술폰산, 아릴술폰산, 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는 암모늄염인 음이온성 계면활성제; 또는 비이온성 계면활성제는 지방족 알콜, 캐스터 오일 또는 나프탈렌 또는 나프탈렌 술폰산과 페놀 또는 포름알데히드의 축합물 등의 비이온성 계면활성제가 사용될 수 있다.

본 발명의 일반식 (I)의 화합물을 유효성분으로 포함하는 논제초제가 보통 습윤제, 입제 또는 유화제로 제조될 경우, 최종제품에 대하여 일반식 (I)의 화합물을 1 내지 50%(w/w) 포함하는 것이 바람직하고, 액상수화제 또는 수화성 입제로 제조될 경우, 최종제품에 대하여 일반식 (I)의 화합물을 2 내지 40%(w/w) 포함하는 것이 바람직하다.

제초효과의 개선과 적용범위를 넓히기 위하여, 본 발명의 일반식 (I)의 화합물을 벤타존(bentazone, 3-이소프로필-1H-2,1,3-벤조티아디아진-4(H)온 -2,2-디옥사이드), N-(헤테로아릴아미노카보닐)벤젠술폰아미드계 제초제, 론닥스(Londax, 메틸 2-[3-(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)우레이도술포닐] 벤조에이트), NC-311(에틸 5-[3-(4,6-디메톡시피리미딘-2-일)우레이도술포닐]-1-메틸피라졸-4-카르복실레이트) 등의 다른 제초제들과 함께 혼합하여 사용할 수도 있다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

실시예 1 : 5-벤질옥시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조

메탄올 30ml에 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드(1.0mmol)과 히드록실아민 염산염(1.0mmol)을 용해시키고, 상온에서 수산화나트륨 수용액(1.1mmol) 3ml을 적가한 후, 1시간동안 교반하였다. 이에, 얼음물(100ml)을 가하여 생성된 침전물인 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심을 수득하고, 건조한 후, 이메틸포름아미드(20ml)에 용해시키고, N-클로로숙신이미드(1.0mmol)을 상온에서 조금씩 가하여 1시간 교반하여 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드를 수득하였다. 이를 얼음물(100ml)에 적가하고, 디클로로메탄(100ml)으로 추출하며, 소금물(50ml)로 세척한 후, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 건조된 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드를 2-메틸-2-프로펜-1-올(2.0mmol)에 용해시키고, 트리에틸아민(1mmol)을 가하여 30분 간 교반한 후, 얼음물(100ml)로 세척하고, 무수 황산마그네슘으로 농축시키며, 이를 실리카겔 컬럼으로 분리하여 중간체 화합물인 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일) -1,2-이속사졸린을 수득하였다.

무수 디메틸포름아미드 20ml에 전기 중간체 화합물(1.0mmol)을 용해시키고, 나트륨 하이드라이드(1.1 mmol)를 가하여 0℃에서 10 분간 교반한 다음, 1ml 무수 디메틸포름아미드에 용해된 벤질 클로라이드(1.1mmol)를 적가한 후, 2시간동안 교 반하였다. 반응용액을 얼음물(100ml)과 혼합하고, 디클로로메탄(150ml)으로 추출한 후, 소금물로 세척하고, 무수 황산마그네슘으로 농축시켰다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용매: 에틸아세테이트/헥산=1/5(v/v))를 이용하여, 농축액으로부터 5-벤질옥시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.

^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.46(s, 3H), 2.48(s, 3H), 2.95(d, 1H, J=16.5Hz),
3.40(d, 1H, J=16.5Hz), 3.52(dd, 2H, J=10.0, 13.0Hz),
4.60(s, 2H), 6.68(d, 1H, J=3.5Hz), 6.93(d, 1H, J=3.5Hz),
7.24-7.36(m, 5H)

실시예 2 : 5-(2-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조

벤질 클로라이드대신에 2-플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(2-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.

^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.46(s, 3H), 2.48(s, 3H), 2.96(d, 1H, J=16.5Hz),
3.41(d, 1H, J=16.5Hz), 3.55(dd, 2H, J=10.0, 14.0Hz),
4.66(s, 2H), 6.67-6.70(m, 1H), 7.01-7.39(m, 5H)

실시예 3 : 5-(3-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조

벤질 클로라이드대신에 3-플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(3-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.

^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.45(s, 3H), 2.47(s, 3H), 2.95(d, 1H, J=16.5Hz),
3.40(d, 1H, J=16.5Hz), 3.54(dd, 2H, J=10.0, 13.8Hz),
4.65(s, 2H), 6.68(d, 1H, J=3.5Hz), 6.93(d, 1H, J=3.5Hz),
6.92-7.41(m, 4H)

실시예 4 : 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조

벤질 클로라이드대신에 2,6-디플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제 외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.

^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.42(s, 3H), 2.46(s, 3H), 2.90(d, 1H, J=16.7Hz),
3.35(d, 1H, J=16.7Hz), 3.51(dd, 2H, J=9.8, 14.4Hz),
4.67(s, 2H), 6.65(m, 1H), 6.86(m, 3H), 7.25(m, 2H)

실시예 5 : 5-벤질옥시메틸-5-메틸-3-(4-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조

2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 4-메틸티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 4-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 4-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(4-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-벤질옥시메틸-5-메틸-3-(4-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.

^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.45(s, 3H), 2.43(s, 3H), 3.00(d, 1H, J=16.5Hz),
3.44(d, 1H, J=16.5Hz), 3.51(dd, 2H, J=10.0, 14.2Hz),
4.59(s, 2H), 6.86(d, 1H, J=5.1Hz), 7.22(d, 1H, J=5.1Hz),
7.23-7.33(m, 5H)

실시예 6 : 5-(2-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조

2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 4-메틸티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 4-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 4-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(4-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 2-플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(2-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.

^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.47(s, 3H), 2.45(s, 3H), 3.02(d, 1H, J=16.5Hz),
3.46(d, 1H, J=16.5Hz), 3.57(dd, 2H, J=10.0, 15.4Hz),
4.67(s, 2H), 6.88-7.43(m, 6H)

실시예 7 : 5-(3-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조

2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 4-메틸티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 4-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 4-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(4-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 3-플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(3-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.

^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.46(s, 3H), 2.44(s, 3H), 2.99(d, 1H, J=16.5Hz),
3.44(d, 1H, J=16.5Hz), 3.53(dd, 2H, J=10.0, 13.2Hz),
4.58(s, 2H), 6.85-7.27(m, 6H)

실시예 8 : 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조
2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 4-메틸티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 4-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 4-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(4-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 2,6-디플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.
^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.42(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.95(d, 1H, J=16.5Hz),
3.41(d, 1H, J=16.5Hz), 3.53(dd, 2H, J=10.0, 15.9Hz),
4.68(s, 2H), 6.82-6.89(m, 3H), 7.20-7.25(m, 2H)
실시예 9 : 5-벤질옥시메틸-5-메틸-3-(2-브로모티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조
2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 2-브로모티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 2-브로모티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 2-브로모티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-브로모티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-벤질옥시메틸-5-메틸-3-(2-브로모티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.
^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.46(s, 3H), 2.92(d, 1H, J=16.5Hz),
3.39(d, 1H, J=16.5Hz), 3.51(dd, 2H, J=10.2, 14.0Hz),
4.59(s, 2H), 6.85(d, 1H, J=3.8Hz), 6.98(d, 1H, J=3.8Hz),
7.24-7.35(m, 5H)
실시예 10 : 5-(3-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2-브로모티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조
2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 2-브로모티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 2-브로모티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 2-브로모티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-브로모티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 3-플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(3-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2-브로모티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.
^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.48(s, 3H), 2.96(d, 1H, J=16.7Hz),
3.41(d, 1H, J=16.7Hz), 3.55(dd, 2H, J=10.2, 13.4Hz),
4.60(s, 2H), 6.87-7.10(m, 5H), 7.24-7.35(m, 1H)
실시예 11 : 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2-브로모티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조
2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 2-브로모티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 2-브로모티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신 에 2-브로모티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-브로모티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 2,6-디플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2-브로모티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.
^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.45(s, 3H), 2.90(d, 1H, J=16.7Hz),
3.37(d, 1H, J=16.7Hz), 3.54(dd, 2H, J=10.2, 15.8Hz),
4.69(s, 2H), 6.82-7.00(m, 4H), 7.20-7.32(m, 1H)
실시예 12 : 5-벤질옥시메틸-5-메틸-3-(2,4-디메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조
2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 2,4-디메틸티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 2,4-디메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 2,4-디메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메 틸-3-(2,4-디메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 5-벤질옥시메틸-5-메틸-3-(2,4-디메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.
^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.45(s, 3H), 2.36(s, 3H), 2.43(s, 3H),
2.97(d, 1H, J=16.5Hz), 3.41(d, 1H, J=16.5Hz),
3.52(dd, 2H, J=10.0, 13.2Hz), 4.61(s, 2H), 6.57(s, 1H),
7.26-7.34(m, 5H)
실시예 13 : 5-(2-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2,4-디메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조
2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 2,4-디메틸티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 2,4-디메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 2,4-디메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2,4-디메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 2-플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예

1과 동일한 방법 으로 5-(2-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2,4-디메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.
^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.45(s, 3H), 2.35(s, 3H), 2.42(s, 3H),
2.97(d, 1H, J=17.3Hz), 3.41(d, 1H, J=17.3Hz),
3.55(dd, 2H, J=10.0, 14.8Hz), 4.67(s, 2H), 6.56(s, 1H),
6.97-7.40(m, 4H)
실시예 14 : 5-(3-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2,4-디메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조
2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 2,4-디메틸티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 2,4-디메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 2,4-디메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2,4-디메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 3-플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(3-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2,4-디메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸 린을 제조하였다.
^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.46(s, 3H), 2.36(s, 3H), 2.42(s, 3H),
2.98(d, 1H, J=16.5Hz), 3.40(d, 1H, J=16.5Hz),
3.53(dd, 2H, J=10.1, 13.6Hz), 4.59(s, 2H), 6.56(s, 1H),
6.93-7.09(m, 3H), 7.22-7.30(m, 1H)
실시예 15 : 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2,4-디메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조
2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 2,4-디메틸티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 2,4-디메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 2,4-디메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2,4-디메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 2,6-디플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2,4-디메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.
^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.43(s, 3H), 2.35(s, 3H), 2.42(s, 3H),
2.93(d, 1H, J=16.5Hz), 3.38(d, 1H, J=16.5Hz),
3.53(dd, 2H, J=10.0, 15.7Hz), 4.69(s, 2H), 6.55(s, 1H),
6.84-6.92(m, 2H), 7.22-7.27(m, 1H)
실시예 16 : 5-(2-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-클로로티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조
2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 4-클로로티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 4-클로로티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 4-클로로티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(4-클로로티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 2-플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(2-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-클로로티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.
^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.43(s, 3H), 2.88(d, 1H, J=16.5Hz),
3.39(d, 1H, J=16.5Hz), 3.51(dd, 2H, J=10.0, 15.9Hz),
4.65(s, 2H), 6.75-7.11(m, 6H)
실시예 17 : 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-클로로티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조
2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 4-클로로티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 4-클로로티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 4-클로로티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(4-클로로티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 2,6-디플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-클로로티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.
^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.42(s, 3H), 2.88(d, 1H, J=16.5Hz),
3.38(d, 1H, J=16.5Hz), 3.51(dd, 2H, J=10.0, 15.9Hz),
4.66(s, 2H), 6.85-7.20(m, 5H)
실시예 18 : 5-(3-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-브로모티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조
2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 4-브로모티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 4-브로모티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 4-브로모티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(4-브로모티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 3-플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(3-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-브로모티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.
^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.57(s, 3H), 3.28(d, 1H, J=17.1Hz),

3.69(d, 1H, J=17.1Hz), 3.55(dd, 2H, J=10.2, 15.7Hz),
4.61(s, 2H), 6.98-7.06(m, 3H), 7.25-7.30(m, 3H)

실시예 19 : 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-브로모티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조

2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 4-브로모티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 4-브로모티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 4-브로모티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(4-브로모티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 2,6-디플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-브로모티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.

^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.45(s, 3H), 3.22(d, 1H, J=17.3Hz),
3.65(d, 1H, J=17.3Hz), 3.55(dd, 2H, J=10.0, 14.2Hz),
4.70(s, 2H), 6.84-6.99(m, 3H), 7.23-7.29(m, 2H)

실시예 20 : 5-(3-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-메톡시티오펜-5-일)- 1,2-이속사졸린의 제조

2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 4-메톡시티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 4-메톡시티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 4-메톡시티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(4-메톡시티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 3-플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(3-플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-메톡시티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.

^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.45(s, 3H), 3.12(d, 1H, J=17.3Hz),
3.51(d, 1H, J=17.3Hz), 3.52(dd, 2H, J=10.0, 15.7Hz),
3.86(s, 3H), 4.59(s, 2H), 6.79-7.29(m, 6H)

실시예 21 : 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-메톡시티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조

2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 4-메톡시티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 4-메톡시티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 4-메톡시티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(4-메톡시티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 2,6-디플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-메톡시티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.

^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.42(s, 3H), 3.08(d, 1H, J=17.3Hz),
3.47(d, 1H, J=17.3Hz), 3.53(dd, 2H, J=10.1, 14.2Hz),
3.87(s, 3H), 4.70(s, 2H), 6.80-6.92(m, 3H),
7.21-7.26(m, 2H)

실시예 22 : 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-브로모-2-클로로티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조

2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 4-브로모-2-클로로티오펜-5-카복스알 데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 4-브로모-2-클로로티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대신에 4-브로모-2-클로로티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(4-브로모-2-클로로티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 2,6-디플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-브로모-2-클로로티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.

^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.43(s, 3H), 2.89(d, 1H, J=16.5Hz),
3.36(d, 1H, J=16.5Hz), 3.53(dd, 2H, J=10.0, 15.9Hz),
4.68(s, 2H), 6.85-7.31(m, 4H)

실시예 23 : 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2-나이트로티오펜-5-일일)-1,2-이속사졸린의 제조

2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 2-나이트로티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 2-나이트로티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 대 신에 2-나이트로티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-나이트로티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 2,6-디플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(2-나이트로티오펜-5-일일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.

^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.46(s, 3H), 2.92(d, 1H, J=16.4Hz),
3.42(d, 1H, J=16.4Hz), 3.57(dd, 2H, J=10.1, 19.5Hz),
4.68(dd, 2H, J=9.3, 12.3Hz), 6.88(t, 2H, J=7.3Hz),
7.05(d, 1H, J=4.3Hz), 7.21-7.33(m, 1H),

7.84(d, 1H, J=4.3Hz)

실시예 24 : 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-메틸-2-나이트로티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린의 제조

2-메틸티오펜-5-카복스알데히드대신에 4-메틸-2-나이트로티오펜-5-카복스알데히드을 사용하여, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 옥심대신에 4-메틸-2-나이트로티오펜-5-카복스알데히드의 옥심, 2-메틸티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모 일 클로라이드 대신에 4-메틸-2-나이트로티오펜-5-카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드 및 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(2-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린대신에 5-히드록시메틸-5-메틸-3-(4-메틸-2-나이트로티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 수득하고, 벤질 클로라이드대신에 2,6-디플루오르벤질 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-메틸-2-나이트로티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린을 제조하였다.

^{1}H NMR($CDCl_3$): δ1.45(s, 3H), 2.43(s, 3H), 2.93(d, 1H, J=16.7Hz),
3.42(d, 1H, J=16.5Hz), 3.56(dd, 2H, J=10.2, 20.9Hz),
4.68(dd, 2H, J=11.2, 14.8Hz), 6.88(t, 2H, J=7.5Hz),
7.20-7.35(m, 1H), 7.69(s, 1H)

실시예 25 : 벼와 잡초에 대한 제초활성 측정

본 발명의 화합물의 논잡초에 대한 제초활성을 알아보기 위하여, 본 발명의 실시예에서 제조한 화합물과 미국특허 제4,983,210호에 개시된 화합물 중 본 발명의 화합물과 가장 유사한 화합물번호 109의 화합물(화합물 A)의 제초활성을 비교하였다.

pH 6.0인 사질양토를 시험용 플라스틱 폿트(140cm^2)에 담은 후, 3엽기의 벼(ORYSA)와 미리 발아시킨 벼 종자를 각각 2cm의 깊이로 이식 및 파종하고, 동일 폿트에 논잡초인 피(ECHOR), 올챙이고랑이(SCPJU), 물달개비(MOOVA), 너도방동산이(CYPSE) 및 올미(SAGPY)의 종자를 파종한 다음, 3cm 깊이로 물을 공급하였다. 2일 후에, 실시예 3, 5, 6, 8, 11, 13, 15, 18, 19, 21, 22에서 제조한 화합물 및 화합물 A(미국특허 제 4,983,210호, 화합물번호 109)와 비이온 계면활성제인 트윈-20을 50%(v/v) 아세톤에 용해시키고, 물을 첨가하여 각 시험화합물의 살포농도가 0.016, 0.063, 0.25, 1 및 4.0kg/ha가 되도록 액상제제를 제조하고, 각 농도의 액상제제를 전기 폿트에 살포하였다. 3주가 경과한 후, 각종 논잡초에 대한 제초효과와 논조건의 벼에 대한 약해는 직접육안으로 관찰하여 백분율로 나타내었는바, 여기서 0은 제초효과가 전혀 없음을 나타내고, 100은 식물체가 전부 사멸되었음을 나타낸다(참조: 표 1).

[표 1]

논조건에서 벼와 잡초에 대한 제초활성

화합물	농도 (Kg/ha)	ORYSA (3엽기)	ORYSA (종자)	ECHOR (종자)	SCPJU (종자)	MOOVA (종자)	CYPSE (종자)	SAGPY (종자)
실시예 3	4.000 1.000 0.250 0.063 0.016	40 20 10 0 0	100 100 100 40 20	100 100 100 55 20	100 60 40 20 0	100 80 60 50 20	100 100 90 40 0	40 50 0 0 0
실시예 5	4.000 1.000 0.250 0.063 0.016	70 0 0 0 0	100 100 100 10 0	100 100 100 30 0	100 60 30 10 0	100 90 80 10 0	100 100 30 0 0	70 50 20 0 0
실시예 6	4.000 1.000 0.250 0.063 0.016	30 30 20 20 0	100 100 100 40 0	100 100 100 100 20	100 100 80 80 20	100 80 80 70 0	100 100 100 100 100	30 30 0 0 0

화합물	농도 (Kg/ha)	ORYSA (3엽기)	ORYSA (종자)	ECHOR (종자)	SCPJU (종자)	MOOVA (종자)	CYPSE (종자)	SAGPY (종자)
실시예 8	4.000 1.000 0.250 0.063 0.016	90 20 0 0 0	100 100 100 30 10	100 100 100 100 50	100 40 10 10 0	100 100 90 90 50	100 100 90 50 0	80 50 0 0 0
실시예 11	4.000 1.000 0.250 0.063 0.016	0 0 0 0 0	100 100 100 0 0	100 100 100 70 20	80 30 20 0 0	100 100 90 50 30	100 100 40 0 0	50 30 0 0 0
실시예 13	4.000 1.000 0.250 0.063 0.016	40 20 20 0 0	100 100 100 40 0	100 100 100 70 50	100 90 70 30 30	100 90 80 70 50	100 100 90 0 0	30 0 0 0 0
실시예 15	4.000 1.000	100 60 1	100 100 1	100 100 10	100 100 1	100 100 10	100 100 7	70 40 20

	0.250 0.063 0.016	0 0 0	00 40 0	0 100 40	00 50 20	0 100 90	0 0 0	0 0
실시예18	4.000 1.000 0.250 0.063 0.016	0 0 0 0 0	100 100 100 100 100	100 100 100 60 0	100 100 100 10 0	100 100 100 100 0	100 100 70 40 0	20 0 0 0 0
실시예 19	4.000 1.000 0.250 0.063 0.016	90 70 30 0 0	100 100 100 40 20	100 100 100 100 100	100 100 100 100 0	100 100 100 95 20	100 100 90 90 30	30 20 0 0 0
실시예 21	4.000 1.000 0.250 0.063 0.016	95 50 40 0 0	100 100 100 30 0	100 100 100 100 0	100 100 100 100 0	100 100 100 100 0	100 80 60 40 0	0 0 0 0 0
실시예 23	4.000 1.000 0.250 0.063 0.016	20 0 0 0 0	100 100 70 10 0	100 100 100 30 0	100 0 0 0 0	100 100 70 50 0	100 80 50 0 0	0 0 0 0 0
화합물 A	4.000 1.000 0.250 0.063 0.016	0 0 0 0 0	100 100 200 0 0	100 100 200 0 0	100 70 100 0 0	100 80 80 0 0	100 100 100 0 0	100 100 100 0 0

상기 표 1에서 보듯이, 본 발명의 이속사졸린 유도체 화합물들은 화합물 A에 비하여 낮은 농도에서 잡초들의 제초활성을 나타냄을 알 수 있다.

실시예 26 : 2 엽기 피와 벼에 대한 논조건에서의 제초활성 측정

pH 6.0인 사질양토를 시험용 플라스틱 폿트(140cm ^{2})에 담은 후, 미리 발아시킨 벼(ORYSA)와 피(ECHOR)의 종자를 각각 2cm의 깊이로 파종하고, 파종 직후에 3cm 깊이로 물을 공급하였다. 7일 후에 미리 발아시킨 벼(ORYSA)의 종자를 2cm의 깊이로 파종하는데, 이때 미리 파종된 벼와 피는 2엽기에 달하였다. 실시예 8에서 제조된 화합물과 트원-20을 50%(v/v) 아세톤에 용해시키고, 물을 첨가하여 시험화합물의 살포농도가 0.016, 0.063, 0.25, 1 및 4.0kg/ha가 되도록 액상제제를 제조하고, 각 농도의 액상제제를 전기 폿트에 살포하였다. 살포한지 3주 후, 피 및 그 외의 논잡초들에 대한 제초효과와 논조건의 벼에 대한 약해는 직접육안으로 관찰하여 백분율로 표시하였는 바, 여기서 0은 제초효과가 전혀 없음을 나타내고, 100은 식물체가 전부 사멸되었음을 나타낸다(참조: 표 2).

[표 2]

2 엽기 피와 벼에 대한 제초활성

화합물의 농도 (Kg/ha)	ORYSA		ECHOR (종자)
	2엽기	종자	
4.000 1.000 0.250 0.063 0,016	65 20 0 0 0	95 80 55 20 0	100 100 100 95 45

본 발명의 이속사졸린 유도체 화합물은 이양벼에 대해 1Kg/ha 수준에서 약해가 미미하고, 피에 대해 60 내지 250g/ha 수준에서 완전히 제초효과를 보이며, 올챙이고랑이, 물달개비, 너도방동산이, 올미 등의 여러 가지 논잡초에 대해 고루 우수한 제초 효과를 보인다. 특히, 실시예 19에서 제조된 화합물은 15g/ha에서도 피를 완전히 방제하는 우수한 제초활성을 나타내었는 바, 본 발명의 화합물들을 낮은 농도로 살포할 경우에도 우수한 제초활성을 나타내므로, 벼에 대해 높은 안전성을 기할 수 있음을 알 수 있었다. 반면, 공지된 화합물 A를 낮은 농도로 살포할 경우 제초활성이 거의 없으므로, 제초제로서의 효과를 나타낼 수 있는 유효량이 높음을 알 수 있었는 바, 결국 공지된 화합물 A는 벼에 대한 안전성이 낮음을 알 수 있었다.

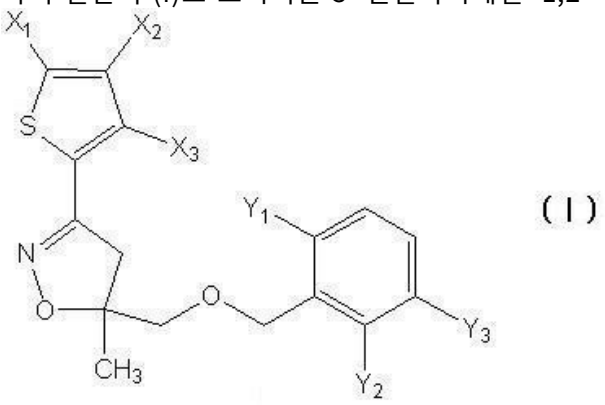
발명의 효과

이상에서 상세히 설명하고 입증하였듯이, 본 발명은 제초활성을 갖는 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물, 전기 유도체의 제조방법 및 전기 유도체를 유효성분으로 포함하는 제초제를 제공한다. 본 발명의 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물은 논조건에서 벼에 대한 약해가 미미하고, 각종 잡초에 대 한 제초활성이 우수할 뿐만 아니라, 낮은 농도에서 높은 제초활성을 보이므로, 안전성이 높은 논제초제로 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 일반식 (I)로 표시되는 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물:



(Ⅰ)

상기 식에서,

X_1, X_2 및 X_3 는 각각 수소, 메틸기, 에틸기, 할로겐기, 메톡시기 또는 니트로기이고(단, X_1, X_2 및 X_3 가 모두 수소인 경우는 제외된다); 및,

Y_1, Y_2 및 Y_3 는 각각 수소 또는 불소이다.

청구항 2.

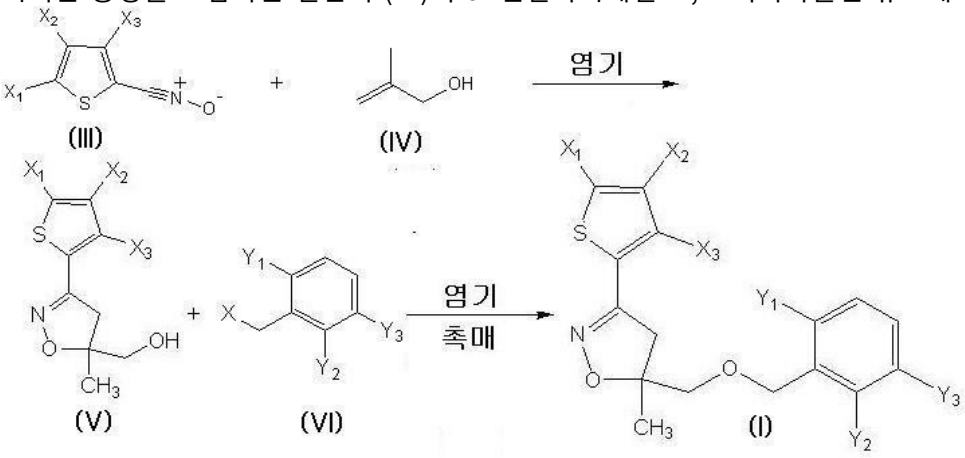
제 1항에 있어서,

X_1 및 X_2 가 수소 또는 메틸기이고, X_3 가 메틸기, 할로겐기 또는 니트로기이며, Y1, Y2 및 Y3 중 적어도 하나가 불소인 것을 특징으로 하는 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물.

청구항 3.

(ⅰ) 화합물(III)을 유기용매에서 염기의 존재하에 2-메틸-2-프로펜-1-올(IV)과 1,3-쌍극자부가반응시켜 중간체 화합물(V)을 수득하는 공정; 및,

(ⅱ) 중간체 화합물(V)을 유기용매에서 염기의 존재하에 촉매를 첨가하거나 또는 첨가하지 않고, 화합물(VI)과 반응시키는 공정을 포함하는 일반식 (Ⅰ)의 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물을 제조하는 방법:



상기 식에서,

X_1, X_2 및 X_3 는 각각 수소, 메틸기, 에틸기, 할로겐기, 메톡시기 또는 니트로기이고(단, X_1, X_2 및 X_3 가 모두 수소인 경우는 제외된다);

X는 할로겐기, 메탄설포닐옥시기 또는 톨루엔설포닐옥시기이며;

및,

Y_1, Y_2 및 Y_3 는 각각 수소 또는 불소이다.

청구항 4.

제 3항에 있어서,

화합물(III)은 티오펜카복스알데히드의 히드록시모일 클로라이드에 트리에틸아민, 탄산칼슘 또는 탄산나트륨을 가하여 수득하는 것을 특징으로 하는

일반식 (Ⅰ)의 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물을 제조하는 방법.

청구항 5.

제 3항에 있어서,

유기용매는 C_1 내지 C_4 의 알코올, 벤젠, 톨루엔, 테트라히드로퓨란, 에틸 에테르, 디메틸포름아미드 또는 디메틸아세트아미드인 것을 특징으로 하는
일반식 (Ⅰ)의 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물을 제조하는 방법.

청구항 6.
제 3항에 있어서,
(ⅰ)공정의 염기는 유기염기인 트리에틸아민 또는 무기염기인 탄산칼륨, 탄산나트륨인 것을 특징으로 하는
일반식 (Ⅰ)의 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물을 제조하는 방법.

청구항 7.
제 3항에 있어서,
(ⅱ)공정의 염기는 나트륨 하이드라이드, 리튬 하이드라이드, 칼슘하이드라이드, 나트륨 알콕사이드, 칼륨알콕사이드, 리튬 디이소프로필아미드 또는 부틸리튬인 것을 특징으로 하는
일반식 (Ⅰ)의 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물을 제조하는 방법.

청구항 8.
제 3항에 있어서,
(ⅱ)공정의 촉매는 요오드, 요오드화 나트륨, 요오드화 칼륨, 또는 테트라부틸암모니움 아이오다이드인 것을 특징으로 하는
일반식 (Ⅰ)의 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물을 제조하는 방법.

청구항 9.
제 1항의 일반식 (I)의 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물을 유효성분으로 하고, 고체담체, 액체담체 또는 계면활성제를 포함하는 논제초제.

청구항 10.
제 9항에 있어서,
고체담체는 고령토, 벤토나이트, 몬트모릴로나이트, 활석, 규조토, 운모, 석고, 탄산칼숨, 인회석 또는 실리콘 히드록사이드인 무기분말; 콩가루, 밀가루, 톱밥, 담배가루, 녹말가루 또는 결정성 셀룰로스인 식물분말; 석유수지, 염화비닐수지 또는 케톤수지인 고분자물질; 반토; 또는, 밀랍인 것을 특징으로 하는
논제초제.

청구항 11.
제 9항에 있어서,
액체담체는 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜 또는 벤질알콜인 알콜류; 톨루엔, 벤젠, 크실렌 또는 메틸 나프탈렌인 방향족 탄화수소; 클로로포름, 사염화탄소 또는 클로로벤젠인 할로겐화 탄화수소; 디옥산 또는 테트라히드로퓨란인 에테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤 또는 시클로헥사논인 케톤류; 에틸아세테이트, 부틸아세테이트 또는 에틸렌글리콜 아세테이트인 에스테르류; 디메틸포름아미드인 아미드류; 아세토니트릴인 니트릴류; 에틸렌글리콜 또는 에틸에테르인 에테르알콜류; 또는, 물인 것을 특징으로 하는
논제초제.

청구항 12.
제 9항에 있어서,
계면활성제는 브로모 세틸트리메틸암모늄염인 양이온성 계면활성제; 알킬아릴술폰산, 알킬옥시술폰산, 아릴 술폰산, 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는, 암모늄염인 음이온성 계면활성제; 또는 지방족 알콜, 캐스터 오일, 또는 나프탈렌 또는 나프탈렌 술폰산과 페놀 또는 포름알데히드의 축합물인 비이온성 계면활성제인 것을 특징으로 하는
논제초제.

청구항 13.
제 9항에 있어서,
일반식 (I)의 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물을 최종제품에 대하여 1 내지 50%(w/w)로 포함하는 습윤제, 입제 또는 유화제인 것을 특징으로 하는
논제초제.

청구항 14.
제 9항에 있어서,

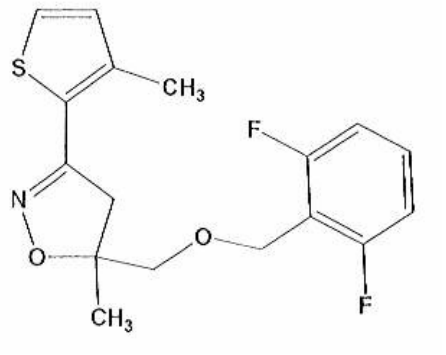
일반식 (I)의 5-벤질옥시메틸-1,2-이속사졸린 유도체 화합물을 최종제품에 대하여 2 내지 40%(w/w)로 포함하는 액상수화제 또는 수화성 입제인 것을 특징으로 하는
논제초제.

청구항 15.

제 9항에 있어서,
피, 올챙이고랑이, 물달개비, 너도방동산이 및 올미에 대하여 제초활성을 나타내는 것을 특징으로 하는
논제초제.

청구항 16.

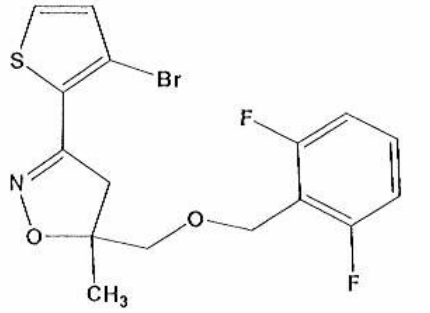
하기 화학구조식으로 표시되고, 피, 올챙이고랑이, 물달개비, 너도방동산이 및 올미에 대하여 제초활성을 나타내는 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-메틸티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린



.

청구항 17.

하기 화학구조식으로 표시되고, 피, 올챙이고랑이, 물달개비, 너도방동산이 및 올미에 대하여 제초활성을 나타내는 5-(2,6-디플루오르벤질)옥시메틸-5-메틸-3-(4-브로모티오펜-5-일)-1,2-이속사졸린



.