

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C07D 471/04
C07D 513/04

(45) 공고일자 1988년09월08일
(11) 공고번호 특1988-0001717

(21) 출원번호	특 1982-0002599	(65) 공개번호	특 1984-0000566
(22) 출원일자	1982년06월10일	(43) 공개일자	1984년02월25일
(30) 우선권주장	93315 1981년06월16일 일본(JP) 196035 1981년12월04일 일본(JP) 196036 1981년12월04일 일본(JP)		
(71) 출원인	스미도모 가가구 고오교오 가부시기가이샤 히지가다 다게시 일본국 오오사가시 히가시구 기다하마 5쥬오메 15반지		

(72) 발명자 나가노 에이끼
일본국 효오고갱 니시노미야시 료오도쥬오 4방 1-401
하시모도 송이찌
일본국 오오사가후 도요나까시 소오네히가시마찌 2쥬오메 10방 4-442
요시다 료오
일본국 효오고갱 가와니시시 히가시우네노 아자지조오야마 5반지 19
마쓰모도 히로시
일본국 오오사가후 도요나까시 소오네히가시마찌 2쥬오메 10방 2-211
가모시다 가쓰조오
일본국 오오사가후 도요노궁 도요노쥬오 고오후다이 2쥬오메 3-11

(74) 대리인 최재철, 김경진

심사관 : 김혜원 (책자공보 제1445호)

(54) 2-치환페닐 하이단토인유도체의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

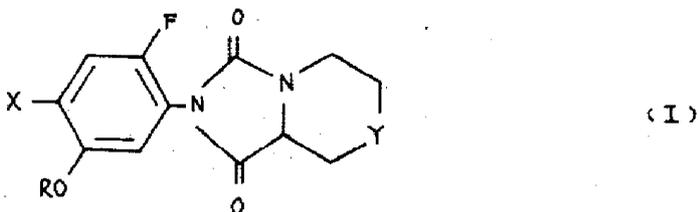
[발명의 명칭]

2-치환페닐 하이단토인유도체의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 2-(2-플루오르-4-할로-5-치환페닐)하이단토인(Hydantoins)의 제조방법과 이를 이용한 제초제의 제조방법에 관한 것이다.

하이단토인이라 함은 구조식



으로 표시되는데 여기에서 X는 염소원자나 브롬원자이고, Y는 -CH₂ -, -S- 혹은 -SO₂ -이며 R은 C₁-C₄ 알킬그룹 혹은 프로파길 그룹이다. 몇가지 N-페닐하이단토인이 제초제로 효과가 있음이 알려져 있다.

예를들면, 2-(4-클로로페닐)-5,6,7,8-테트라하이드로이미다조[1,5-a]피리딘-1,3(2H,8aH)-디온과 2-(4-클로로-2-플루오로페닐)-5,6,7,8-테트라하이드로-1H-이미다조[5,1-c][1,4]티아딘-1,3(2H)-디온-7,7-디옥사이드 등의 제초제로서의 용도가 영국 특허 1,503,244 및 미국 특허 4,179,276, 3,958,976 등에서 공개되어 있다.

그렇지만 이들 제초제의 효과는 아직까지 반드시 만족스럽지는 못하다.

현재 하이단토인(1)이 화본과의 잡초와 골풀 잡초(Cyperaceae Weeds), 소량의 넓은 잎의 잡초등을 포함한 폭 넓은 각종 잡초에 대하여 강력한 제초성능을 나타내면서 각종 농작물(즉, 옥수수, 콩, 면, 쌀, 밀)에는 어떤 물질의 독성도 발생하지 않는다는 것이 알려진바 있다.

하이단토인(1)이 제초성능을 나타내는 화본과 잡초의 예는 농가정원풀 즉 피(Echinochloa crus-galli), 녹색의 화본과 식물 즉 강아지풀(Setaria viridis), 큰바랭이 무리의 잡초 즉 좀바랭이(Digitalis sanguinalis), 존슨 그라스 즉 옥수수(Sorghum halepense), 야생귀리 즉 뱀무우(Avena fatua), 물강아지풀(Alopecurus geniculatus), 갈퀴덩굴속의 식물(Eleusine indica) 일년생 새포아 풀속(Poa annua), 버뮤다그라스(Cynodon dactylon), 꺾그라스(Agropyron repens)등이 있다.

광엽(廣葉) 초의 예는 키큰 나팔꽃(Ipomoea purpurea), 벨벨립(Abutilon thephrasti), 식클포드(Cassia obtusifolia), 야생해바라기(Helianthus annus), 도꼬마리속 잡초(Xanthium Pennsylvanicum), 야생기차(Brassica kaber) 일반쇠비름(Portulaca oleracea), 흰독말풀(Datura stramonium), 대마(Sesbania exaltata), 등대품속식물(Euphorbia helioscopia), 흑색 까마중이(Solanum nigrum), 바늘있는 시다(Sida spinosa), 일반농마초(Ambrosia artemisifolia), 버들이끼무리(Polygonum sp.), 붉은 뿌리 명아주(Amaranthus retroflexus), 갈퀴덩굴속 식물(Galium aparine), 파인애플 잡초(Matricaria spp.), 설앵초꼬리풀(veronica persica), 야생메밀(Polygonum convulus), 옷에 씨가 달라붙는 잡초(Bidens spp.), 보통의 램스코머(Cheopodium album albom), 메꽃과 식물(Calystegia japonica), 물달개비(monochoria vaginalis), 물풀(Elatine triandra), 외사별봄맞이꽃(Lindernia procucumbens), 투스컵(Rotale indica), 쇠기나물(Sagittaria pygmaea)등이 있다.

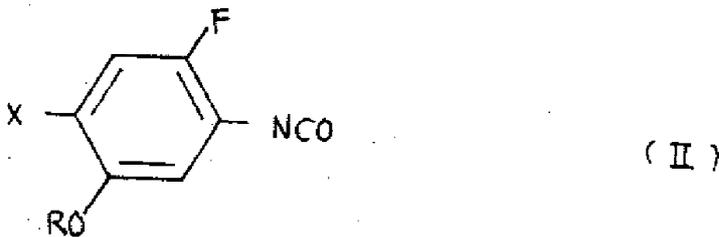
골풀잡초의 예는 사초속(Cyperus sp.), 시이프쿠스 로툰두스, 세페루스에스쿠렌투스, 줄기가 딱딱한 애기부들(Scirpus juncoides), 사초(Cyperus serotinus), 물밤(Eleocharis kuroguwai), 가냘픈 수상 화사 동심초(Bleocharis acicularis)등이 있다.

따라서 하이단토인(1)은 농업상 발경작에서는 물론 논경작에서는 물론 논경작에도 적용되어 제초제로서 이용할 수 있는 것이다. 이는 또한 과수원, 다재배원, 뽕나무밭, 고무재배원, 산림, 잔디밭, 목장, 기차 비농업 분야등에 이용될 수 있어서 제초제로서 유용하다.

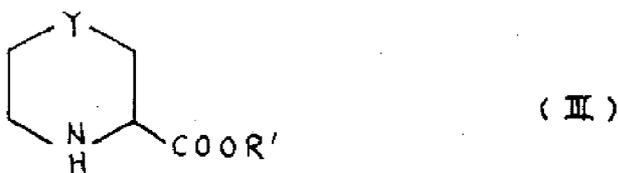
하이단토인(1)은 여러가지 공정에 의해서 생산될 수 있는데 그 중에서 전형적인 예를 아래에 나타낸다.

[공 정 A.]

하이단토인(1)은

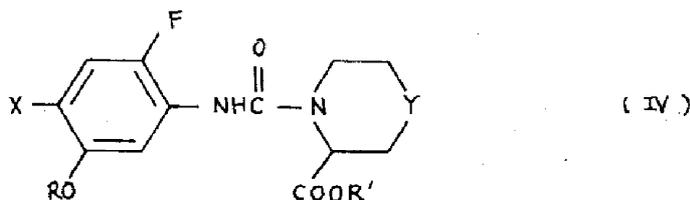


구조식을 갖는 페닐 이소시아네이트를



구조식을 갖는 아진(azine)으로 반응시켜서 얻을 수 있다.

여기에서 X와 R은 상기 정의된 바와 같고 또 R'는 알킬금속원자와 알킬단이고, Y는 상기 정의된 바와 같은데 이 반응은 실온(약 20°C)에서 부터 끓는 온도에 이르기 까지의 온도에서 불활성용매(예, 물, 톨루엔, 헥산, 벤젠)내에서 반응시켜 구조식.

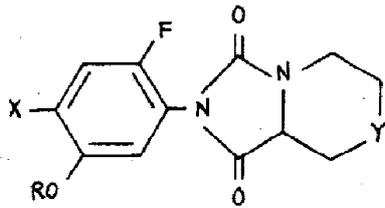


요소를 생성한다.

여기에서 X, Y, R과 R'는 각각 상기 정의된 것과 같다. 계속해서 환폐쇄(環閉鎖)를 위해 요소를 염산과 같은 무기산이나 소디올메톡사이드와 같은 알카리금속 알콕사이드로 처리한다.

[공 정 B.]

하이단토인(I)은 구조식,



(V)

의 하이드록시페닐하이단토인을 구조식,

R-Z (VI)

의 할로겐 화합물로 반응시켜 얻을 수도 있다.

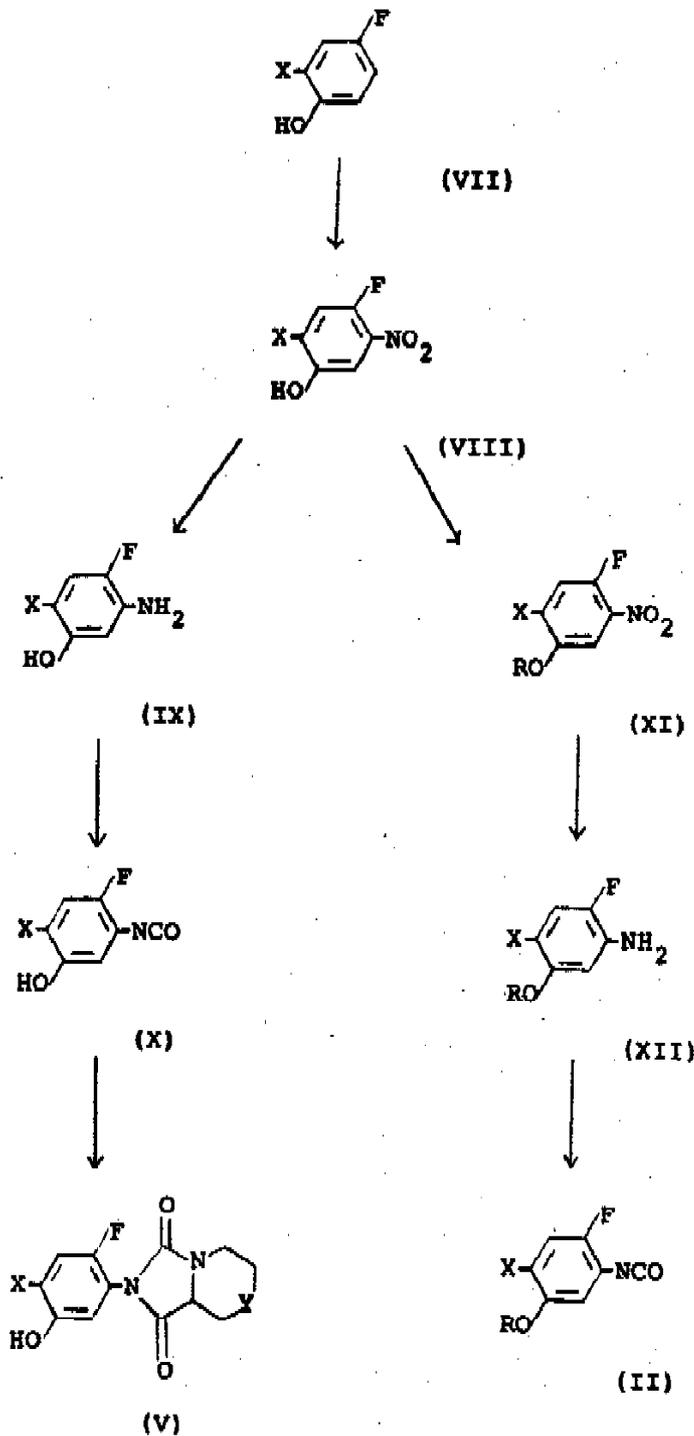
여기에서 X와 Y는 각각 상기 저의된 바와 같고, Z는 염소원자, 브롬원자 혹은 옥소원자이고, R은 상기 정의된 바와 같은데, 이 반응은 0°C 내지 200°C의 온도에서 부로할성용매(예; 디메틸포름아마이드, 디메틸술폭사이드, 아세토니트릴, 메틸에틸캐톤, 에틸렌글리콜모노메틸에틸)내에서 염기(예, 탄산칼륨, 수산화나트륨, 소듐하이드라이드, 소듐알콕사이드)의 존재하에 이루어지며, 할로겐 화합물(V)과 염기의 그림 분자량의 비율은 1.0-2.0이 바람직하다.

[공 정 C.]

하이단토인(I : Y=-SO₂-)은 이에 상응하는 하이단토인(I : Y=-S-)을 -30 내지 30°C의 온도에서 불활성용매(예, 메틸렌클로라이드, 클로로포름)의 존재하에서 과산(過酸)(예, 과초산, 과벤조인산, 메타클로로과벤조인산)으로 산화시켜 얻을 수 있다.

이와 같이 얻어진 하이단토인(I)은 원하는 경우 재결정이나 칼럼 크로마토그래피와 같은 본래의 전통적인 공정에 의하여 정제(精製)하여도 좋다.

반응출발물질의 생산은 다음 도식에서 요약되 있다.

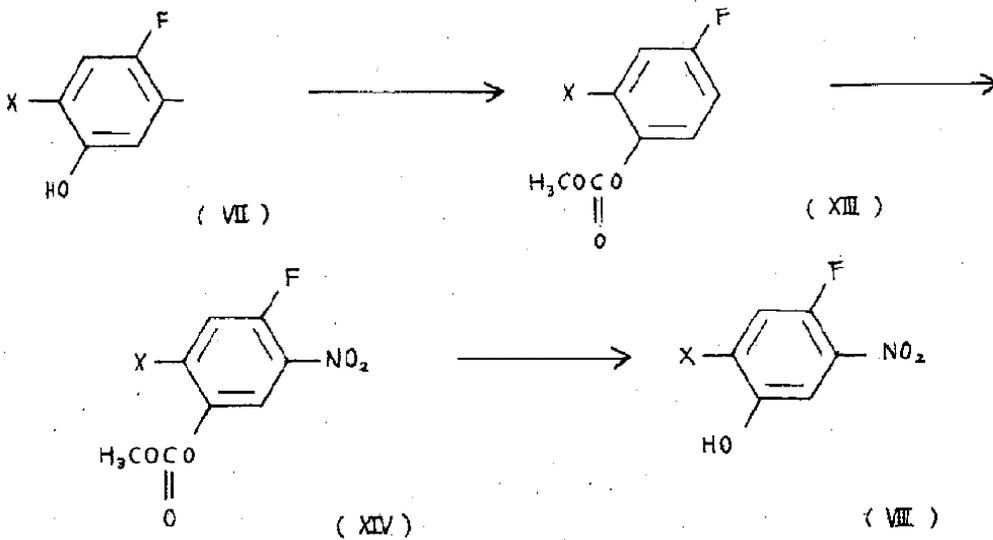


여기에서 X, Y 와 R은 상기 정의된 바와 같다.

다시 말하여 하이드록시페닐이소시아네이트(X)는 질산염이 처리된 페놀(VII)로 부터 생산될 수 있다. 즉, 질산염 처리로 생성된 니트로페놀(VIII)을 환원시켜 거기에서 생성될 아미노페놀(IX)을 포스겐으로 반응시켜 상기 물질을 생산한다. 이와 같이 하여 생성된 하이드록시페닐이소시아네이트(X)는 그 다음에 아진(III)과 반응시켜 하이드록시페닐하이단토인(V)을 얻는다.

또한 페닐이소시아네이트(II)는 니트로페놀(VIII)로 부터 생산할 수 있는데 즉, 니트로페놀(VIII)을 알킬화, 알케닐화, 또는 알키닐화하는 조건으로 하여 그 결과로 생긴 니트로벤젠(XI)을 환원하고 다시 거기에서 발생될 아미노벤젠(XII)을 포스겐과 같이 반응시켜서 생산할 수 있다.

상기 전환과정을 보다 상세하게 설명하게 설명하면 니트로페놀(VIII)로 되는 페놀(VII)의 질산화는 페놀에 본래의 전형적인 질산화공정의 채택에 의하여 수행될 수 있다. 그러나 보통 다음 3단계로 구성된 간접적인 질산화는 회망하는 위치에서 선택적으로 질산화를 수행하는 것이 유리하다.



여기에서 X는 상기 정의된 바와 같다.

이렇게 해서 페놀(VII)(지침이나 기타 : 미국 화학회지, 81, 94(1959)은 알칼리금속 수산화물(예, 가성소다, 수산화칼륨)의 수용액으로 처리하여 알칼리금속염으로 전환하고 그 결과 생성될 염은 0°C 내지 10°C의 온도의 수중에서 메틸클로로포메이트와 같은 알킬 할로포메이트와 반응시킨다.

이와 같이 하여 제조된 카-보닉에스테르(XIII)는 실온에서 농황산과 농질산의 혼합물에서 질산화시킨다.

그 다음에 이와 같이 얻어진 니트로벤젠(XIV)은 니트로페놀(VIII)을 얻기위해서 40-80°C의 온도에서 수용성 수산화나트륨 용액과 같은 수용성 알칼리 용액으로 가수분해시킨다.

아미노페놀(IX)로 되는 니트로페놀의 환원은 방향족 환상족 환상의 니트로그룹을 아미노그룹으로 환원하기 위해서 본래의 전통적인 공정에 의해서 수행된다.

그와 같은 공정의 예는 아황산소다나 철분말과의 환원, 접촉반응에 의한 환원, 기타 환원 등이다.

바람직하기로는 대기압하, 실온에서 니트로페놀(VIII)1mol에 대하여 $\frac{1}{10}$ 내지 $\frac{1}{100}$ mol의 촉매로서 이산화푸라티늄의 존재하에서 수소가스로 환원하는 방법이 있고 80°C 내지 120°C온도에서 초산주에 니트로페놀(VIII)1mol에 대하여 2.0 내지 5.0mol 량의 철분말(예, 환원철, 전해철)사용하여 니트로페놀(VIII)을 환원하는 방법이 있으며 기타 환원방법이 있다.

불활성용매(예, 무수초산에틸)중에서 포스겐과 아미노페놀(IX)의 반응은 하이드록시페닐이소시아네이트(X)를 생성시킨다.

하이드록시이소시아네이트(X)는 불활성용매(예, 벤젠, 톨루엔, 크실렌)등에서 실온으로 아진(III)과 반응된다. 필요하다면 유기산과의 처리에 의해서 하이드록시페닐하이드로인(V)을 얻는다.

그대신 니트로벤젠(XI)으로 니트로페놀(VIII)을 전환하기 위한 알킬화나 알케닐화 또는 알킬닐화는 니트로페놀을 알칼리금속 칼본산염(예, 탄산칼슘)이나 알칼리금속 수소화합물(예, 소듐하이드라이드), 또는 알칼리금속 알콕사이드(예, 소듐메톡사이드)와의 처리로서 이루어지고 또 거기에서 생성된 알칼리금속염을 극성용매(예, 물, 디메틸포름아마이드, 아세토니트릴, 아세톤, 디메틸술폰사이드)중에서 할로겐 화합물과 반응시켜 수행할 수 있다. 이때 온도는 보통 10-200°C이나 바람직하기로는 30 내지 100°C이다.

테트라부틸암모늄 브로마이드와 같은 상(相)변환촉매의 용도는 본 반응의 부드러운 수행을 위하여 유익하다. 니트로벤젠(XI)중에 C₁-C₄ 알킬이라면 니트로그룹을 아미노그룹으로 전환하기 위해서는 본래의 전통적인 환원공정이 채택될 수 있다. 여기에서 아황산소다나 철분말과 같은 환원제나 접촉반응에 의한 환원이 채택된다.

전형적인 공정중의 하나는 대기압하, 실온에서 화합물(XI) 1그램 분자량과 이산화푸라티늄 $\frac{1}{10}$ 내지 $\frac{1}{100}$ 그램 분자량이 함유된 반응계 내에 수소 3그램 분자량을 도입하는 것으로 구성되어 있다.

또하나 전형적인 공정은 1그램 분자량의 화합물(XI)을 함유한 초산용액을 환원철리나 전해철과 같은 철분말 2.5 내지 5.0그램 분자량을 함유한 5% 초산용액과 혼합해서 온도 80°C 내지 100°C에서 반응효과가 나타나게 한 것으로 구성되어 있다.

화합물(XI)에서 R이 프로파길이나 알릴일때는 철분말로써 환원을 행할 수가 있다.

예를들어, 1그램 분자량의 화합물(XI)을 함유한 초산용액은 0.5 내지 5시간 동안 80°C 내지 120°C의 온도, 바람직하기로는 90 내지 100°C온도에서 환원철이나 전해철 같은 철분말 2.5 내지 5.0그램 분자량을 함유한 5%초산용액과 혼합된다.

아미노벤젠(X11)은 불활성용매(예, 톨루엔, 벤젠, 초산에틸, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산)내에서 포스겐과 반응되어 페닐이소시아네이트(11)로 전환된다. 중간화합물은 물론이고 목적하는 하이단토인(1)생성의 실질적이고 현실적인 바람직한 구체적 표현은 아래에서 실예를 들어 나타낸다.

[실시예 1]

클로로벤젠 10ml중에 4-클로로-2-플루오르-5-이소프로폭시페닐이소시아네이트 2.3g이 용해된 용액을 피페콜린산 1.3g을 함유한 가성소다 25ml 수용액을 첨가하고 그 혼합물을 3시간 동안 약 20°C의 실온에서 교반했다.

하루밤 정치시킨후 침전된 결정은 여과하여 수집한 다음 에테르로 세척했다. 그 결정은 물 20ml와 합하여 염산으로 pH 2 또는 그 이하로 조정후 3시간 동안 역류를 행했다. 냉각시킨후 혼합물은 에테르로 추출하고 건조, 농축했다. 그 잔류물은 실리카겔 크로마토그래피로 정제하여 0.6g의 2-(4-클로로-2-플루오르-5-이소프로폭시페닐)-5,6,7,8-테트라하이드로이미다조[1,5-a]피리딘-1,3(2H, 8aH)-디온(화합물번호7)을 얻었다.

용점 60.5-64.5°C NMR(CDCI₃), δ ppm : 1.4(6H,d,J=6Hz), 4.2-4.6(1H, m), 6.8(1H,d,J=6Hz), 7.2(1H,d,J=10Hz).

[실시예 2]

디메틸포름아미드 10ml 에 2-(4-클로로-2-플루오르-5-하이드록시페닐)-5,6,7,8-테트라하이드로이미다조[1,5-a]피리딘-1,3(2H, 8aH)-디온 1g이 용해된 용액에서 여기에 무수탄산칼륨 0.3g과 프로파길브로마이드 1g을 첨가하고 그 혼합물을 3시간 동안 60-70°C에서 교반했다.

냉각시킨 후 물을 첨가하고 에테르로 추출을 행했다. 에테르층은 물로 세척하고 건조, 농축했다. 그 잔사물은 에테르와 석유에테르로 재결정시켜서 0.5g의 2-[4-클로로-2-플루오르-5-(1-프로피닐옥시)페닐]-5,6,7,8-테트라하이드로이미다조[1,5-a]피리딘-1,3(2H,8aH)-디온(화합물 번호 10)을 얻었다.

용점 124-125°C

NMR(CDCI₃) δ ppm (1H,t,J=3Hz), 3.0(1H,m과 유사한 t), 4.72(2H,d,J=3Hz), 7.0(1H,d,J=6Hz), 7.25(1H,d,J=10Hz).

[실시예 3]

n-헥산 60ml중에 2-메톡시카보닐-4-티오모포린 6g이 용해된 용액에 트리에틸아민을 촉매작용을 할 양만큼 첨가하고 4-클로로-2-플루오르-5-메톡시페닐이소시아네이트 6.9g이 용해된 실온에서 부분적으로 첨가하여 유상(油狀)의 물질에 의해서 고화(固化)시켰다. n-헥산을 가만히 따르어 제거시킨 후 메탄올 60ml와 소듐메톡사이드를 촉매작용을 할 양만큼 거기에 첨가하고 그 혼합물을 1시간 동안 역류시켰다. 반응혼합물을 농축하고 물로 세척하고 추출했다. 에테르 추출물은 물로 세척하고 무수황산 마그네슘으로 건조시켜 농축하였다. 그 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피로 정제하여 2.6g의 1,2-(4-클로로-2-플루오르-5-메톡시페닐)-5,6,8,8a-테트라하이드로-1H-이미다조[5,1-c][1,4]디아진-1,3(2H)-디온(화합물 번호 13)을 얻었다.

용점 : 121-123°C

IR ν_{max}(cm⁻¹) : 1780, 1720

[실시예 4]

실시예 3에서 생성된 것과 같은 1,2-(4-클로로-2-플루오르-5-메톡시페닐)-5,6,8,8a-테트라하이드로-1H-이미다조[5,1-c][1,4]디아진-1,3(2H)-디온 1.6g을 염화메틸렌 30ml에 용해하고 거기에 70% m-클로로페벤조인산 2.2g을 첨가했다. 그 반응은 -10°C 내지 0°C에서 6시간 동안 실시되었다.

옥소-전분지로 과산(過酸)이 존재하지 않음을 확인함과 동시에 그 반응혼합물은 탄산소다 용액으로 세척했다.

유기물층은 무수황산 나트륨으로 완전히 건조하여 농축한다. 그 잔류물은 에테르와 석유에테르로 재결정시켜 0.9g의 1,2-(2-플루오르-4-클로로-5-메톡시페닐)-5,6,8,8a-테트라하이드로-1H-이미다조[5,1-c][1,4]디아진-1,3(2H)-디온-7,7-옥사이드(화합물번호 14)를 얻었다.

용점 195-196°C

[실시예 5]

1,2-(2-플루오르-4-클로로-5-하이드록시페닐)-5,6,8,8a-테트라하이드로-1H-이미다조[5,1-c][1,4]디아진-1,3(2H)-디온-7,7-옥사이드 1.3g과 탄산칼륨 0.28g, 프로파길브로마이드 0.5g을 디메틸포름아미드 20ml에 용해하여 그 혼합물을 50-60°C에서 2.5시간 동안 교반했다.

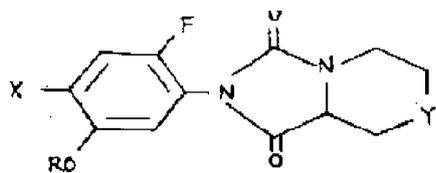
냉각시킨 후 여기에서 생긴 혼합물을 에틸아세테이트로 추출했다. 추출물은 물로 세척하고 무수황산 나트륨으로 완전히 건조하여 감압하에 농축했다.

그 잔류물은 실리카겔 크로마토그래피로 정제하여 1.0g의 1,2-(2-플루오르-4-클로로-5-프로파길옥시페닐)-5,5,8,8a-테트라하이드로-1H-이미다조[5,1-c][1,4]디아진-1,3(2H)-디온-7,7-옥사이드(화합물 번호 25)을 얻었다.

용점 178-181°C

상기한 바와 같은 동일방법으로 생성된 하이단토인(1)의 예가 표 1에서 나타나있다.

[표 1]



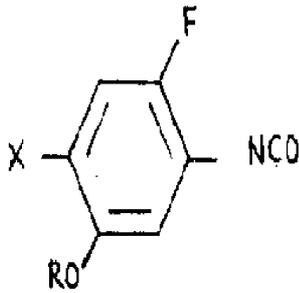
25	Cl	SO ₂	-CH ₃ C=CH	M.P. 178-181°C
화합물 번호	X	Y	R	물리적성질
1	Cl	CH ₂	-CH ₃	M.P. 162-163°C
2	Br	CH ₂	-CH ₃	M.P. 170.2-171.8°C
3	Cl	CH ₂	-CH ₂ CH ₃	흐림
4	Br	CH ₂	-CH ₂ CH ₃	M.P. 131.5-133°C
5	Cl	CH ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	흐림
6	Br	CH ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	흐림
7	Cl	CH ₂	-CH(CH ₃) ₂	M.P. 60.5-64.5°C
8	Br	CH ₂	-CH(CH ₃) ₂	흐림
9	Cl	CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	M.P. 111-112°C
10	Cl	CH ₂	-CH ₂ CH=CH	M.P. 124-125°C
11	Br	CH ₂	-CH ₂ C=CH	M.P. 149-150°C
12	Cl	CH ₂	-(CH ₂) ₃ CH ₃	흐림
13	Cl	S	-CH ₃	M.P. 121-123°C
14	Cl	SO ₂	-CH ₃	M.P. 195-196°C
15	Cl	S	-CH ₂ CH ₃	M.P. 125-126.5°C
16	Cl	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	M.P. 218-220°C
17	Br	S	-CH ₂ CH ₃	" t-23 " 1.5623
18	Br	S	-CH ₂ CH ₃	M.P. 93-94.5°C
19	Cl	S	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	" t-24 " 1.5540
20	Cl	SO ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	M.P. 107-110°C
21	Cl	S	-CH(CH ₃) ₂	흐림
22	Cl	SO ₂	-CH(CH ₃) ₂	M.P. 69.4°C
			-CH(CH ₃)CH ₂	
23	Cl	S	CH ₃	M.P. 143-144°C
24	Cl	SO ₂	-CH(CH ₃)CH ₂	M.P. 154-155°C
		CH ₃		
25	Cl	SO ₂	-CH ₃ C=CH	M.P. 178-181°C

[실시예 6]

톨루엔 100ml에 4-클로로-2-플루오르-5-이소프로폭시-아닐린 30g이 녹은 용액에 톨루엔 용액 50ml에 대하여 포스겐 1M을 약 20°C의 실온에서 첨가하여 역류시키면서 가열시킨다. 그 혼합물을 감압 농축하고 그 잔류물은 증류하여 연녹색 결정의 4-클로로-2-플루오르-5-이소프로폭시-페닐이소시아네이트 26g을 얻었다. 용점 36-37°C, 비점 90-91°C/3mmHg IR_{v max}(cm⁻¹) : 2240.

상기와 같이 동일한 방법으로 생성된 페닐이소시아네이트(II)의 몇가지 예가 표2에서 나타나 있다.

[표 2]



X	R	물 리 적 성 질
Cl	CH ₃	M.P. 42-44.5°C
Cl	n-C ₃ H ₇ -	M.P. 43-44°C
Cl	iso-C ₃ H ₇	M.P. 36-37°C
Br	C ₂ H ₅ -	M.P. 35-36.5°C
Cl	CH ₂ =CHCH ₂ -	B.P. 107°C/3 mmHg : n_D^{16} 1.5481
Cl	CH=CCH ₂ -	M.P. 61.5-62.5°C
Cl	sec-C ₄ H ₉	B.P. 102°C/1 mmHg : $n_D^{22.0}$ 1.5200

[실시예 7]

에탄올 30ml 속에 4-클로로-2-플루오르-5-이소프로폭시-니트로벤젠 13.5g과 이산화푸라티늄 0.4g 이 혼합물이 약 20°C의 실온에서 수소에 의해서 접촉 환원반응이 나타나도록 하여 이로 인해 수소의 계획된 양이 흡수되게 하였다. 이 결과 생긴 생성물은 불용성물질을 제거시키기 위해 여과하여 그 여과물을 농축했다. 그 잔류물은 실리카겔 크로마토그래피로 정제하여 5.6g의 4-클로로-2-플루오르-5-

이소프로폭시페닐아니린이 얻어지도록 했다. $n_D^{24.5}$ 1.5360.

NMR(CDCl₃) δ (ppm) :

1.3(6H, d, J=6Hz), 3.7(2H, m, J=1.5Hz), 4.35(1H, q, J=6Hz), 6.45(1H, d, J=7Hz), 7.1(1H, d, J=10Hz).

IR v_{max}(cm⁻¹) : 3450, 3550.

[실시예 8]

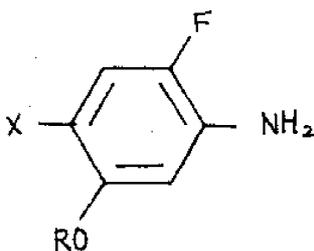
5% 초산용액 5ml에 전해철 분말 3.5g을 부유(浮游)시켜 90°C로 가열하고 초산 40ml과 4-클로로-2-플로로-5-(2-프로피닐록시) 니트로벤젠 5.7g의 용액을 동일온도에서 적하 첨가하였다. 그 결과 생긴 혼합물은 90°C-105°C에서 1시간 동안 교반하여 실온에서 냉각시켰다. 물 200ml가 여기에 첨가되었다. 불용성물질은 여과 제거하고 그 여과물은 중화시킨 후 계속하여 에틸아세테이트로 추출 하였다. 그 추출물은 무수황산 마그네슘으로 완전 건조시킨 후 농축시켰다. 그 잔류물은 석유에테르와 4염화탄소로 세척하여 3.6g의 4-클로로-2-2-플루오르-5-(2-프로피닐록시)아니린을 얻었다. 융점 61.0-61.5°C.

NMR(CD₂) δ (ppm) : 2.5(1H, t, J=2Hz), 3.4-4.2(2H, m, J=16Hz), 4.15(2H, d, 2Hz), 6.5(1H, d, J=8Hz), 6.95(1H, d, J=10Hz).

IR v_{max}(cm⁻¹) : 3460, 3360, 3280, 2100.

상기와 동일방법으로 생성된 아미노벤젠(XII)의 몇가지 예가 표 3에 나타나 있다.

[표 3]



X	R	물 리 적 성 질
---	---	-----------

Cl	C ₂ H ₅ -	$n_D^{24.5}$ 1.5503
Br	C ₂ H ₅ -	$n_D^{25.0}$ 1.560
Cl	n-C ₃ H ₇ -	$n_D^{24.5}$ 1.5386
Br	n-C ₃ H ₇ -	$n_D^{26.0}$ 1.5618
Cl	iso-C ₃ H ₇	$n_D^{24.5}$ 1.5360
Br	iso-C ₃ H ₇	$n_D^{25.0}$ 1.5547
Cl	CH ₂ =CHCH ₂ -	n_D^{19} 1.5598
Cl	CH≡CCH ₂ -	m.p. 61.0-61.5°C
Cl	CH≡C- " t-37 "	m.p. 67.0-68°C

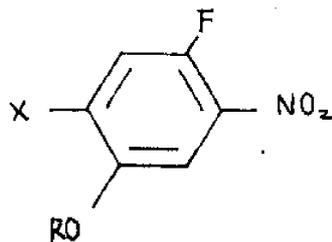
[실시예 9]

아세트니트릴 100ml 과 2-클로로-4-플루오로-5-니트로페놀 19.1g의 용액에 무수탄산칼륨 8g을 가했다.

약 20°C의 실온에서 수시간 동안 교반을 계속한 후 이소프로필아이오다이드 25g을 거기에 첨가하고 그 결과 생성된 혼합물을 3시간 동안 역류하에서 가열하고 약 20°C의 실온에서 냉각을 행한 후 물을 첨가하여 거기에서 생긴 반응 혼합물을 에테르로서 추출했다. 그 에테르 추출물을 5% 가성소다와 물로서 순서대로 세척하고 무수황산 마그네슘상으로 완전 건조하여 여과하였다. 그 여과물은 감압하에 농축하고 그 잔류물은 에탄올로 재결정시켜 13.5g의 4-클로로-2-플루오로-5-프로폭시티트로벤젠을 얻었다. 융점 61.3-62.4°C.

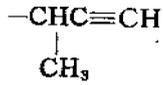
NMR(CDCI₃) δ (ppm) : 1.42(6H, d, J=7Hz), 4.3-4.8(1H, m), 7.28(1H, d, J=10Hz), 7.48(1H, d, J=6Hz).

상기와 같이 동일방법으로 생성된 니트로벤젠(XI)의 몇가지 예가 표 4에 나타나 있다.



X	R	물 리 적 성 질
Cl	-CH ₃	M.P. 67.5-69.8°C
Br	-CH ₃	M.P. 72.2°C
Cl	-CH ₂ CH ₃	M.P. 47-48°C
Br	-CH ₂ CH ₃	M.P. 46-46.5°C
Cl	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	M.P. 46-47°C
Br	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	M.P. 46.8-47.4°C
Cl	-CH(CH ₃) ₂	M.P. 61.3-62.4°C
Br	-CH(CH ₃) ₂	M.P. 65.5-66.5°C
Cl	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	M.P. 59.6-60.6°C
Cl	-CH ₂ CH=CH ₂	$n_D^{27.0}$ 1.5601
Cl	$\begin{array}{c} \text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	M.P. 41.0-41.5°C

Cl $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ M.P. 88-89°C



Cl M.P. 87-88°C

[실시예 10]

2-클로로-4-플루오로페놀 83.4g을 물 450ml와 가성소다 27.7g의 용액에 첨가하고 메틸클로로포메이트 69.2g이 10°C이하에서 적하하여 거기에 첨가되었다. 침전된 결정은 여과로서 수거하고 물로 세척하여 메틸(2-클로로-4-플루오로페닐)포메이트 134.8g을 얻었다. 융점 69-71°C

상기에서 얻어진 메틸(2-클로로-4-플루오로페닐) 포메이트 134.8g을 농황산 50ml에 부유시켰다. 본 부유에 있어서는 농황산 50ml와 농질산 50ml의 혼합물을 약 30°C에서 첨가하고 그 혼합물을 동일한 도에서 1시간 동안 교반하였다. 그 반응 혼합물은 얼음물에 부어져서 침전될 결정을 수거되고 물로 세척한 결과 메틸(2-클로로-4-플루오르-5-니트로페닐)포메이트 143g을 얻었다. 융점 50-55°C

상기에서 얻어진 생성물은 가성소다 27g 및 물 30ml과 합하여 그 결과 생성된 혼합물을 4시간 동안 역류시켰다. 침전된 물질은 셀라이트를 사용하여 여과시키고 그 여과물은 농염산으로 산성화시켰다. 침전된 결정은 여과로서 수거하고 물로 세척하여 76.3g의 2-클로로-4-플루오르-5-니트로페놀을 얻었다. 융점 106-107°C.

NMR(CDC₃, D₆-DMSO) δ (ppm) : 7.25(1H, d, 10Hz), 7.64(1H, d, J=6Hz).

IR ν_{max} (Cm⁻¹) : 3370.

[실시예 11]

물 100ml에 가성소다 7g을 넣은 용액에 다시 2-브로모-4-플루오로페놀 28g을 넣은 용액에다 메틸클로로포메이트 10°C이하의 온도에서 적하 첨가하였다. 그 생성된 결정은 여과에 의해 수거하고 물로 세척하고 메틸-2-브로모-4-플루오로페닐포메이트 41g을 얻었다. 융점 80.7g.

상기 생성물을 농황산 13ml에 부유시켜 농황산 13ml와 농질산 13ml의 혼합물을 약 30°C에서 적하하면서 첨가하였다. 그 결과 생긴 혼합물을 30분간 교반하였다. 그 반응의 혼합물을 얼음에 부었다. 그 생성된 결정물은 여과에 의해서 수거하고 물로 세척하여 황색결정의 메틸 2-브로모-플루오르-5-니트로포메이트 38.3g을 얻었다. 융점 63.5-64.5°C.

이렇게 해서 얻어진 생성물은 가성소다 6.28g 및 물 100ml와 혼합하고 3시간 동안 역류하에 가열하였다. 불용성물질은 여과에 의해 제거하고 그 여과물은 염산으로 산성화시켰다. 침전된 결정물은 여과에 의해 수거하고 물로 세척하여 25g의 2-브로모-4-플루오르-5-니트로페놀을 얻었다. 융점 126-127°C.

NMR(CDCL₃, D₆-DMSO) δ (ppm) : 7.42(1H, d, J=10Hz), 7.65(1H, d, J=6Hz).

IR ν_{max} (Cm⁻¹) : 3450.

[실시예 12]

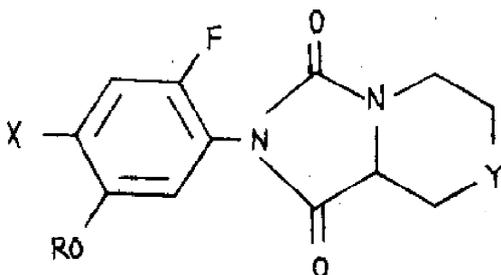
4-브로모-2-플루오르-5-하이드록시페닐 이소시아네이트 3g을 클로로벤젠 5ml에 용해하고 물에 피페콜린산 1.7g과 수산화나트륨 0.56g이 녹은 용액을 여기에 첨가하여 하루밤 동안 약 20°C 실온에서 교반을 행하고 그 수층(水層)은 에테르로 세척하여 염산 수용액으로 산성화한 다음 역류하에 2시간 동안 가열하였다. 냉각시킨후 그 결과 생성된 혼합물을 염화메틸렌 300ml로서 추출하였다.

그 추출물은 중탄산소다 용액으로 세척하여 건조, 농축하였다. 그 잔류물을 에테르로서 재결정시켜 1.75g의 2-(4-브로모-2-플루오르-5-하이드록시페놀)-5,6,7,8-테트라하이드로이미다조[1,5-a]피리딘-1,3-(2H,8aH)-디온 융점 196-199°C.

IR ν_{max} (Cm⁻¹) : 3400, 1760, 1700.

상기와 같은 방법으로, 생성된 몇가지 하이드록시 하이단토인(V)의 예가 표 5에 나타나 있다.

[표 5]



X	R	물 리 적 성 질
Cl	-CH ₂ -	M.P. 193.5-194°C

Br -CH₂- M.P. 196-199°C
 Cl -S- N.P. 207.5-209.5°C
 Cl -SO₂- 흐림

[실시예 13]

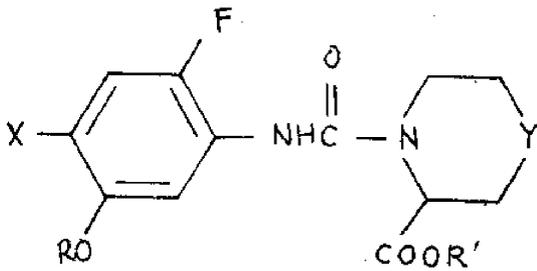
에틸피페콜레이트 하이드로클로라이드 4.64g을 1% 가성소다 용액 100ml로 처리하여 계속 톨루엔으로 추출하였다. 그 톨루엔 층은 염화나트륨 용액으로 세척하여 4-클로로-2-플루오르-(1-메틸에톡시)페닐이소시아테이트 5g을 적정하여 가하였고 그 결과 생성된 혼합물을 4시간 동안 교반하였다.

톨루엔은 감압 제거시킨 결과 흐릿한 물질인 5.93g의 메틸 N-[4-클로로-2-플루오르-5-(1-메틸에톡시)페닐카바모일]피페콜레이트를 얻었다.

NMR(CDCI₃) δ ppm : 1.25(3H, t), 1.32(6H, d), 4.2(2H, q), 7.82(1H, d).

상기에서와 같은 방법으로 생성된 몇가지 요소(IV)의 예는 표 6에 나타낸다.

[표 6]



X	Y	R	R'	물리적성질
Cl	CH ₂	iso-C ₃ H ₇	Na	M.P. 59.5-65°C
Cl	S	iso-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	M.P. 114-116°C
Cl	CH ₂	iso-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	흐림

하이단토인(I)의 실제적인 용도에 있어서 하단토인(I)은 분말, 입자물, 축축한 분말, 유화농축이나 부유 등에서 적용될 수 있고 혹은 이것들은 제조하는 방법의 어떤 형태에 따라 적용될 수 있다. 그와 같은 제조형태에서 활성요소의 농축은 보통 무게로 0.1-80%의 범위내 이다. 그렇지만 이 보다 위나 아래의 범위도 또한 목적에 따라 효과를 나타낼 수 있다.

이와같은 제조를 위한 체계화하기 위해서는 고체나 체전체 또는 희석제가 이용되기도 한다. 고체 체전체나 희석제로서는 무기물 분말(예, 카오린, 벤토나이트, 몬모릴로나이트, 활석, 규조토, 운모, 비미규라이트, 석고, 탄산칼슘, 인회석, 합성합수규산염)과 야체 분말(예, 콩분말, 밀가루, 목분, 연초가루, 진분, 결정성요소), 고분자량 화합물(예, 석유수지, 폴리염화비닐, 단말고무, 케톤수지), 알루미늄, 왁스 및 기타가 채택될 수 있다.

액체 체전체나 희석제로서는 알콜(예, 메탄올, 에탄올, 에틸렌글라이콜, 벤질알코올), 방향족탄화수소(예, 톨루엔, 벤젠, 키시텐, 메틸나프타렌), 할로겐화 탄화수소(예, 클로로폼, 4염화탄소, 모노클로로벤젠), 에테르(예, 디옥산, 테트라하이드로푸란), 케톤(예, 아세톤, 메틸에틸케톤, 사이클로헥사논), 에스테르(예, 에틸라세테이트), 부틸에세테이트, 에틸렌글라이콜 아세테이트), 산아미드(예, 디메틸로름아마이드), 니트릴(예, 아세토니트릴), 에테르알코올(예, 에틸렌글라이콜 에틸에테르), 물, 기타가 채택될 수 있다.

유화, 분산 혹은 확산을 위해 사용된 개면활성제는 비이온성, 음이온성, 양이온성, 양성이온의 활성제 중 몇가지 알 수 있다. 개면활성제의 예는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌지방산, 에스테르, 솔비란 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌솔비탄 지방산 에스테르, 옥시에틸렌 옥시프로필렌 중합체, 폴리옥시에틸렌 알킬인산염, 지방산염, 알킬황산염, 알킬설포산염, 알킬아릴설포산염, 알킬인산염, 폴리옥시에틸렌알킬황산염, 4가 암모늄염 및 이와 유사한 것들을 포함한다. 필요하다면 제라틴, 카제인, 소디움알킨산염, 전분 아가, 폴리염화비닐, 리그닌설포산염, 이소프로필산인산염 혹은 이와 유사한 것이 보체제로 사용될 수도 있다.

본 발명의 하이단토인(I)은 제초제로서 이 물질의 성능을 증명하기 위해서 다른 제초제와 같이 이용될 수도 있다. 그래서 몇가지 경우에 약효의 동시효과가 기대될 수 있다. 다른 제초제로서는 다음 계열의 제초제를 예로 들 수 있다.

즉, 2,4-디클로로페녹시 초산, 2-메틸-4-클로로페녹시부틸산 및 2-메틸-4-클로로페녹시초산(그것으로 부터의 에스테르와 염들을 포함하며)과 같은 페녹시 계열 페녹시 계열 제초제 ; 2,4-디클로로페닐-4'-니트로페닐에테르, 2,4,6-트리클로로페닐-4'-니트로페닐에테르, 2-클로로-4-트리플루오로메틸페닐-3'-에톡시-4'니트로페닐에테르, 2,4-디클로로페닐-4'-니트로-3-메톡시페닐에테르 및 2,4-디클로로페닐-3'-메톡시카바닐-4'-니트로페닐에테르와 같은 디페닐에테르 계열 제초제 ; 2-클로로-4,6-비스에틸아미노-1,3,5-트리아진, 2-클로로-4-에틸아미노-6-이소프로필아미노-1,3,5-트리아진, 2-메틸티오-4,6-비스에틸아미노-1,3,5-트리아진, 2-메틸티오-4,6-비스이소프로필아미노-1,3,5-트리아진 및

4-아미노-6-3급 부틸-3-메틸티오-1,2,4-트리아진-5-온과 같은 트리아진 계열 제초제 ; 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸요소, 3-(3,4-디클로로페닐)-1-메톡시-1-메틸요소, 1-(2,2-디메틸벤질)-3-파라토필요소 및 1,1-디메틸-3-(3-트리플루오르메틸페닐)요소와 같은 요소계열 제초제 ; 이소프로필 N-(3-클로로페닐)탄산염 및 메틸 N-(3,4-디클로로페닐)탄산염과 같은 탄산염 계열 제초제 ; S-4-클로로벤질N,N-에틸-N,N-디에틸티올탄산염, S-에틸-N,N-헥사메틸렌티올탄산염, S-에틸-N,N-디이소부틸티올탄산염, S-에틸-N,N-디-n-프로필티올탄산염과 같은 티올탄산염 계열 제초제 ; 3,4-클로로프로피온아니리드, N-메톡시메틸-2,6-디에틸-2-클로로아세트아니리드, 2-클로로-2',6'-디에틸-N-(부틸시메틸)-아세트아니리드, 2-클로로-2',6'-디에틸-N-(n-프로폭시메틸)아세트아니리드, N-클로로아세틸-N-(2,6-디에틸페닐) 글리신에틸에테르 및 2-클로로-N-(2-에틸-6-메틸페닐)-N-(2-메톡시-메틸)아세트아미드와같은 아니리드 계열 제초제 ; 5-브로모-3-2급 부틸-6-메틸우라실 및 3-사이클로헥실-5,6-트리에틸렌우라실과 같은 우라실 계열 제초제 ; 1,1'-디메틸-4,4'-비스피리디을 염화물과 같은 피리디움 염화물 계열제초제 ; N,N-비스(포스포노메틸)글리신, 올소-에틸-올소-(2-니트로-5-메틸페닐)-N-2급 부틸 포스포로아미도티온산염, S-(2-메틸-1-피페리딜카보닐메틸)-올소, 올소-디-n-프로필디티오인산염 및 S-(2-메틸-1-피페리딜카보닐-메틸)-올소, 올소-디페닐디티오인산염과 같은 인산염 계열 제초제 ; α , α , α -트리플루오로-2,6-디니트로-N-N-디프로필-파라톨루이딘과 같은 톨루이딘 계열제초제 ; 5-3급 부틸-3-(2,4-디클로로-5-이소프로폭시페닐)-1,3,4-옥사디아조린-2-온 ; 3-이소프로필-1H-2,1,3-벤조티아디아진-(4)-3H-온-2,2-디옥사이드 ; α -(β -나프톡시)프로피온아니리드 ; 4-(2,4-디클로로벤조일)-1,3-디메틸피라졸-5-일-파라톨루엔술포네이트 ; 4'-페닐술포닐-1,1,1-트리플루오로-술포노-올소-톨루이딘 ; 4-톨로로-5-메틸아미노-2-(3-트리플루오로-메틸페닐)피리다진-3(2H)-온 ; 1-메틸-3-페닐-5-(3-트리플루오르메틸페닐)피리딘-4-(1H)-온 ; 2-메틸-4-페닐술포닐트리플루오로 메틸술포아니리드 ; 2-(3,4-디클로로페닐)-4-메틸페트라하이드로-1,2,4-옥사디아졸-3,5-디온 ; 4-클로로-5-메틸아미노-2-(3-트리플루오로메틸페닐)피리다진-3(2H)-온 등이 있다.

그러지만 제초제가 이들 예에 국한되는 것은 아니다. 나아가서 이들 제초제는 살충제, 선충구제약 살균제, 식물성장 조성제, 비료 등과 합하여 응용할 수도 있다.

본 발명에 따른 제초제 구성에 관한 실질적인 구체적 표현은 다음 예에서 시예를 들어 나타낸다. 여기에서 부와 5%는 무게이다. 활성성분의 화학물번호는 표 1 에 있는 번호에 따른다.

[제조실시예 1]

13번 화합물 8부와 알킬 황산염3부, 티그닌술포산염 2부, 함수실리카 15부를 분말상이 유지되는 동안 잘 혼합하여 젖은 분말을 얻는다.

[제조실시예 2]

22번 화합물 10부에 알킬아릴 황산염 3부와 폴리옥시에틸렌 알킬아릴에테르 7부, 사이클로헥사는 60부, 키시렌 20부를 분말상태가 유지되는 동안 잘 혼합하여 유화농축물을 얻는다.

[제조실시예 3]

23번 화합물 0.1부에 함수 실리카 1부와 벤토나이트 35부, 카로린 63.9부를 분말상태가 유지되는 동안 잘 혼합한다. 그 다음 그 혼합물을 물로 반죽하여 입자화해서 건조시켜 입자를 얻는다.

[제조실시예 4]

16번 화합물 3부에 이소프로필산 인산염 0.3부와 카오린 66.7부, 활석 30부를 분말상태로 있을때 잘 혼합하여 분말을 얻는다.

[제조실시예 5]

25번 화합물 20부를 3% 폴리옥시에틸렌 술티안모노라우레이트를 함유하고 있는 수용액 60부와 혼합하여 활성성분 입자 크기가 3미크론 이하로 될때까지 분쇄한다. 분산제로서 3% 소듐알길산염을 함유한 수용액 20부를 거기에 혼합하여 부유물을 얻는다. 아이단로인(1)의 1회용 투여비율은 그것들의 종류, 경작실물의 종류, 적용형 등에 따라 여러가지 일 수 있다. 하지만 일반적으로 일회 투여율은 활성성분에 따라 0.05 내지 50gr이고 바람직하기는 0.1 내지 20gr이다. 제초제로서 하이단로인(1)의 적용은 다음 보기에서 실례로서 들어 나타낼 것이다. 여기에 농작물에 대한 깃물독성과 잡초에 대한 제초제의 성능이 다음과 같이 평가 되었다.

즉 시험식물의 연약한 부분을 잘라버리고 심상함 부분의 무게를 달았다. 즉 제초제가 처리되진 않은 식물의 무게에 대한 처리된 식물의 심상한 무게의 %를 처리되지 않은 식물의 심상한 무게를 100으로 계산했다.

그리고 식물독소의 독성과 제초제 성능이 아래에 주어진 기준에 의해서 계산되었다. 식물독성의 비율치는 0과 1, 이들 제초제의 효과는 5와 4가 일반적으로 농작물을 보호하고 잡초를 조정하기에 각기 만족스럽다는 것이 주목할만하다. 논에서만의 시험비율치는 시험작물의 건조된 무게로 계산되었다.

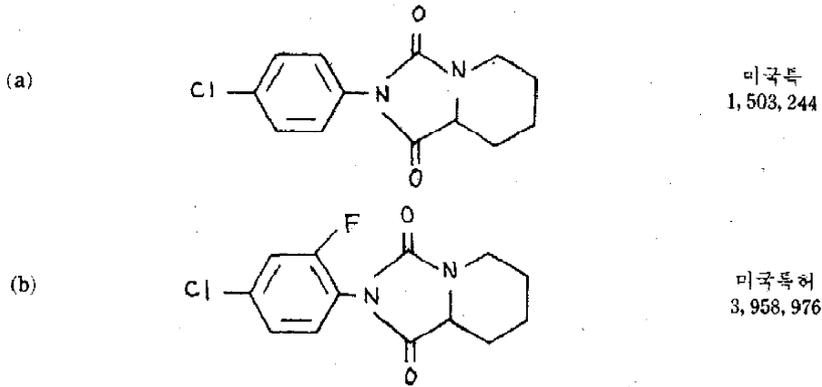
비 율 치	신성한 무게 (무처리구 (군)에 대한 퍼센트) %	
	농 작 물	잡 초
5	0-39	0
4	40-59	1-10
3	60-79	11-20
2	80-89	21-40
1	90-99	41-60
0	100	61-100

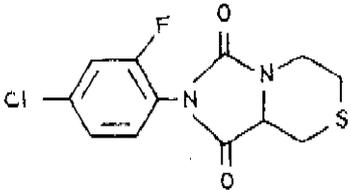
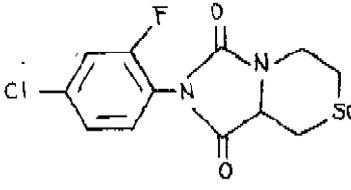
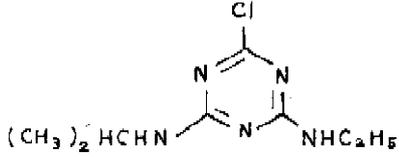
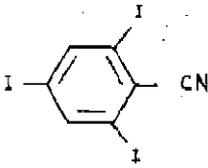
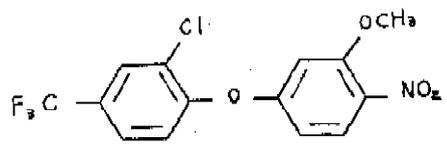
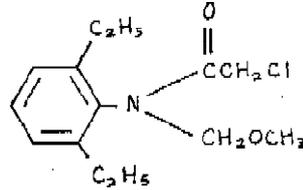
다음 화합물들은 비교의 예로서 이용되었다.

화합물번호

구 조

비 교



- (c)  미국특허
4, 179, 276
- (d)  미국특허
4, 179, 276
- (e)  아트라진 (Atrazine)으로 알려진
상업상 유용한 제초제
- (f)  아이옥시닐 (Ioxynil)로 알려진
상업상 유용한 제초제
- (g)  클로르메퀴탈 (Chlormequat)로 알려진
상업상 유용한 제초제
- (h)  알라클로 (Alachlor)로 알려진
상업상 유용한 제초제
- (i) $\text{HOOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{P}(\text{OH})_2$ 글리포세이트 (Glyphosate)로
알려진 상업상 유용한 제초제

[시험 실시예 1]

플라스틱 비커(직경 10cm)를 농장 표토(表土)로 채우고 거기에 농가들풀과 야생귀리, 키 큰 나팔꽃 및 우단풀의 씨를 분리해서 파종한다.

시험 화합물의 계획량은 제법 실시예 2에 의한 유화농축물에 규정되어 있고 이를 물에 분산시켜 5 l 짜리 분무량의 소형 수동분무기에 의해서 분무하였다. 분무한 후 시험작물을 20일간 성장시키고 제초성을 시험한다. 그 결과를 표 7에 나타낸다.

[표 7]

화합물 번호	1회 투여량(활성성분의 무게 g/아르)	제 초 성 능			
		농가팍플	야생귀리	키 큰 나팔꽃	우단풀
1	5	5	5	5	5
	2.5	5	5	4	5
2	5	5	5	5	5
	2.5	5	5	4	5
3	5	5	5	5	5
	2.5	5	5	4	5
4	5	5	5	5	5
	2.5	5	5	4	5
5	5	5	5	5	5
	2.5	5	5	4	5
6	5	5	5	5	5
	2.5	5	5	4	5
7	5	5	5	5	5
	2.5	5	5	5	5
8	5	5	5	5	5
	2.5	5	5	5	5
9	5	5	5	5	5
	2.5	5	5	4	5
12	5	5	5	5	5
	2.5	5	5	4	5
(a)	5	0	1	0	2
	2.5	0	0	0	0
(b)	5	3	1	0	5
	2.5	0	0	0	2

[시험실시에 2]

플라스틱 비커(직경, 10cm, 높이 10cm)에 농장 표토를 채웠다. 거기에 농가팍플, 야생귀리, 키 큰 나팔꽃 및 우단풀의 씨와 콩, 면의 씨를 분리하여 파종하였다.

본 시험화합물의 계획량은 제조 실시예 2에 의한 유화농축물에 규정되어 있고 이를 물에 분산시켜 5ℓ 짜리 분무용량의 소형 수동분무기로 위에서 분무하였다. 분무후 시험식물들은 온실에서 20일간 성장시키고 제조성과 식물독성이 시험되었다. 그 결과는 표 8에서 나타낸다.

[표 8]

화합물번호	1회 투여량(활성성분의 중량g/아르)	제 초 성 능					
		농가팍플	야생귀리	키 큰 나팔꽃	우단풀	콩	면
10	1.25	5	5	5	5	-	-
	0.63	5	4	4	5	1	-
11	1.25	5	5	5	5	0	-
13	1.25	4	4	4	5	1	-
14	1.25	5	5	5	5	-	-

	0.63	4	4	4	5	1	-
15	1.25	5	4	4	5	1	-
16	1.25	5	5	5	5	-	-
	0.63	5	4	4	5	1	1
17	1.25	5	-	4	5	0	-
18	1.25	5	4	4	5	-	-
	0.63	5	-	-	5	0	0
19	1.25	5	5	5	5		-
20	1.25	5	5	4	5	-	-
	0.63	4	4	-	5	1	1
21	1.25	5	5	5	5	1	2
	0.63	5	4	4	5	0	0
22	1.25	5	5	5	5	0	0
	0.63	5	5	5	5	0	0
23	1.25	5	5	4	5	1	-
24	1.25	5	5	4	5	-	-
	0.63	4	4	-	5	0	0
25	1.25	5	4	5	5	-	-
	0.63	5	4	-	5	0	-
(c)	1.25	2	1	2	3	2	1
(d)	1.25	4	3	3	4	3	3

[시험 실시예 3]

플라스틱 비커(직경 10cm, 높이 10cm)에 농작지표 모양을 채우고 농가뿔풀, 야생귀리, 야생겨자와 우단풀의 씨를 분리하여 그 안에 파종하여 2주간 온실에서 성장시켰다. 시험화합물의 계획량을 소형 수동분무기에 의해 시험식물의 잎에 분무하였다. 분무후 시험식물을 3주간 온실에서 훨씬 더 성장시킨 다음 제초제 성능을 시험하였다.

그 결과가 표 9에 나타나있다. 이 처리에서 시험화합물은 제초 실시예 2에 의한 유화농축물에서 규정되어 있는데 그것을 확산제가 첨가된 물에 분산시켜 5L 짜리 분무용량을 적용하였다.

[표 9]

화합물번호	1회 부여량 (활성성분의 중량g/아크)	제 초 성 능			
		농가뿔풀	야생귀리	야생겨자	우단풀
1	1.25	4	4	5	5
2	5	4	4	5	5
3	1.25	5	5	5	5
4	1.25	4	3	4	5
6	5	4	4	5	5
7	1.25	5	5	5	5
8	5	4	4	5	5

13	1.25	4	5	5	5
14	1.25	3	5	5	5
15	1.25	4	4	5	5
16	1.25	5	4	5	5
18	1.25	4	4	5	5
19	1.25	4	3	5	5
20	1.25	3	3	4	5
22	1.25	4	5	5	5
(a)	5	0	0	0	5
	1.25	0	0	0	3
(b)	5	2	3	4	5
	1.25	0	1	0	3
(c)	1.25	0	0	1	4
(d)	1.25	1	1	2	5

[시험 실시예 4]

플라스틱 접시(35cm×25cm×15cm)에 농장표토를 채우고 키 큰 나팔꽃, 우단출, 가시 많은 시다, 흰독말풀, 검은 까마중이, 붉은 뿌리 명아주, 존손풀 및 녹색 들새풀의 씨와 면과 콩의 씨를 거기에 파종했다.

시험화합물의 계획량은 제조 실시예 10에 의한 함수분말에서 규정되어 있는데 이를 물에 분산시켜서 5L짜리 분무용량의 소형 수동분무기로 위에서 흙벽 분무하였다. 분무후 시험 식물들을 20인 일간 온실에서 성장시켜 식물의 독성과 제초제 성능을 시험하였다. 그 결과가 표 10에 나타나있다.

[표 10]

화합물 번호	1회 투입량 (활성성분의 중량g/아트)	제 초 성 능								식물독성	
		키 나팔꽃	우단출	가시많은 시다	흰독말풀	흑까마 중이	붉은뿌리 명아주	존 손 풀	녹 색 들 새 풀	면	콩
1	10	4	5	5	5	5	5	5	5	1	0
	5	4	5	5	5	5	5	5	5	0	0
2	10	5	5	5	5	5	5	5	5	—	1
	5	4	5	5	5	5	5	4	5	1	0
3	10	5	5	5	5	5	5	5	5	1	1
	5	4	5	5	5	5	5	5	5	0	1
4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	1	0
5	10	4	5	5	5	5	5	5	5	0	0
	5	—	5	5	5	5	5	—	5	0	0
6	10	5	5	5	5	5	5	5	5	0	1
	5	4	5	5	5	5	5	5	5	0	0
7	10	5	5	5	5	5	5	5	5	1	1
	5	4	5	5	5	5	5	4	5	1	1
8	5	5	5	5	5	5	5	5	5	1	1
9	10	5	5	5	5	5	5	5	5	—	—
	5	4	5	5	5	5	5	—	5	0	0
12	10	4	5	5	5	5	5	4	5	0	0
	5	—	5	5	5	5	5	—	5	0	0
(a)	10	0	3	2	1	3	5	1	2	1	0
(b)	10	1	4	4	3	5	5	3	4	1	1
	5	0	3	4	2	4	5	2	2	1	0
(h)	20	1	0	2	0	4	5	2	5	0	0

[시험 실시예 5]

플라스틱 접시(35cm×25cm×15cm)를 농장표토로 채우고 옥수수, 밀, 우단출, 도꼬마리, 키 큰 나팔꽃, 보통의 램스코터, 흑까마중이, 일반 별꽃과 녹색 독새풀의 씨를 파종하여 2 내지 3주간 온실에서 성장시킨다.

2개의 접시마다 50cm×100cm×40cm의 한 틀에 놓고 시험화합물의 계획량을 소형 수동분무기에 의하여 그 위에 분무한다.

그 시험식물은 온실에서 3주 동안 훨씬 성장시킨 다음 재초제 성능과 식물독성을 시험했다. 그 결과 표 11에 나타나 있다. 이 처리에서 시험화합물은 제조실시예 2에 의한 유화농축물에서 규정되었는데 확산제를 첨가한 물 25ℓ로 그것을 희석시켜 사용했다. 적용시기에 있어서는 그 식물들이 일반적으로 1-4엽기(葉期)에서 1.5-2.0cm의 높이일때이다.

[표 11]

화합물 번호	1회 투여량 (활성성분의 중량g/아르)	식물 독성		제 초 성능						
		옥수수	밀	우단출	도꼬마리	키 큰 나팔꽃	보 통 램스코터	흑 까 마중이	보통별꽃	녹 색 독새풀
3	0.63	-	-	5	5	5	5	5	5	4
	0.32	1	1	5	5	5	5	5	4	2
	0.16	0	1	5	5	4	5	5	2	1
4	0.63	-	-	5	5	5	5	5	4	3
	0.32	1	1	5	5	4	5	5	3	2
7	0.63	1	1	5	5	5	5	5	5	4
	0.32	1	1	5	5	5	5	5	4	3
	0.16	0	1	5	5	5	5	5	3	2
8	0.63	-	-	5	5	5	5	5	5	4
	0.32	1	1	5	5	5	5	5	4	3
15	0.63	1	1	5	5	5	5	5	5	4
	0.32	0	0	5	5	5	5	5	4	2
19	0.63	1	0	5	5	5	5	5	5	4
	0.32	0	0	5	5	5	5	4	3	3
22	0.63	0	1	5	5	5	5	5	5	5
	0.32	0	1	5	5	5	5	5	4	3
25	0.63	1	1	5	5	5	5	5	5	4
	0.32	0	0	5	5	5	5	5	4	2
(c)	0.63	1	1	5	4	3	3	2	0	1
	0.32	1	0	3	2	2	2	1	0	1
(d)	0.63	1	1	5	4	4	5	2	2	1
	0.32	1	0	3	3	3	3	2	2	1
(e)	0.63	0	-	5	5	5	-	-	-	1
	0.32	0	-	4	3	3	-	-	-	0

[시험 실시예 6]

도꼬마리, 보통의 쇠비름, 키 큰 나팔꽃, 흰독말풀, 식클포드 및 우단출의 씨와 옥수수의 씨를 각각 3㎡로 구획된 재배지에 3cm 깊이로 파종했다. 그후 8일이 지난 후 옥수수는제 6 입기에서 키 40cm이 까지 자라고 잡초는 2-4 입기와5-15cm의 키까지 자랐을때 시험화합물의 소형 수동분무기에 의해 위에서 3번 반복하여 시험식물에 분무한다. 추가로 18일간 재배한 후 재초제 성능과 식물의 독성을 시험했다. 그 결과가 표 12에 나타나 있다. 이 처리에서 본 발명의 시험화합물은 제조실시예 2에 의한 유화농축물에 규정되어 있는데 이것으로 인하여 이와 비교할 만한 것은 상업상 함수분말이 이용될만 하다. 상기 양 화합물은 확산제가 함유된 물로서 희석하여 150ml들이 분무용량이 사용될만한 구획에 적용되었다.

[표 12]

화합물 번호	1회 투여량 (활성성분의 중량, g/아르)	식물독성	제 초 성 능					
			옥수수	도꼬마리	보통쇠비름	키 큰 나팔꽃	흰목말풀	식물포드
22	0.63	0	5	5	5	5	5	5
	0.32	0	5	5	4	5	4	5
	0.16	0	4	5	3	5	4	4
(e)	10	0	5	5	4	5	3	5
	5	0	5	5	3	5	2	4
	2.5	0	3	4	2	5	1	2

[시험 실시예 7]

플라스틱 항아리(내경 10cm)내에 표토를 채우고 자색사초(Cyperus rotundus)의 괴경(塊莖)을 표토로부터 2cm 깊이로 이식하여 4주 동안 온실에서 재배한 결과 자색 사초는 7 엽기에 있었다.

제조 실시예 2에 의한 유효농축물로 규정되어 물로 희석된 시험화합물의 계획량을 수동분무기에 의해 시험 식물의 옆에 분무 적용하였다. 그 시험식물로 규정되어 물로 희석된 시험화합물의 계획량을 수동분무기에 의해 시험식물의 옆에 분무 적용하였다. 그 시험식물은 8주 동안 온실에서 훨씬 성장시킨 후 물로서 흙을 제거하고 관찰을 했다. 연약한 부분(예, 잎)과 지하부분(예, 근경(根莖)과 괴경(塊莖))의 제초성능을 시험 실시예 1에서와 같은 기중으로 평가했다. 그 결과를 표 13에 나타내었다.

[표 13]

화합물 번호	1회 투여량 (활성성분의 중 량 g/아르)	제 초 성 능	
		연약한 부분	지 하 부분
1	20	5	5
	10	4	4
3	20	5	4
	10	5	4
4	20	5	4
	10	5	4
7	20	5	4
	10	5	4
8	20	5	4
	10	5	4
14	20	5	5
	10	5	4
15	20	5	4
	10	5	4
22	20	5	4
	10	5	4
(a)	40	2	0
(b)	40	2	1
(c)	10	1	0
(i)	40	5	4
	20	4	4

[시험 실시예 8]

와그너 항아리 (5000분의 1아르)에 논흙을 채우고 일년생 잡초의 씨(예, 능가정원풀, 물달개비, 광엽잡초들)를 2-3cm 깊이로 파종하고 물을 물의 깊이로 4cm 깊이까지 붓는다.

4엽기의 비모종과 다년생 잡초(예, 연약한 수상화서 등심초, 굳은 줄기 애기부들, 쇠기나물)의 괴경이나 싹눈을 거기에 이식하고 5일간 성장하였다. 발아가 되기 시작하였을 때 제조 실시예 2에 의한 유효농축물에서 정해진 시험 화합물의 계획량을 항아리에 살포하였다. 그 후 그 시험식물을 4주 동안

훨씬 성장시켜서 제초제 성능과 식물독성을 시험하였다.

그 결과 표 14에 나타나있다.

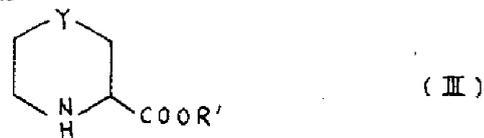
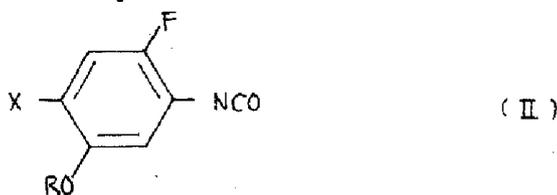
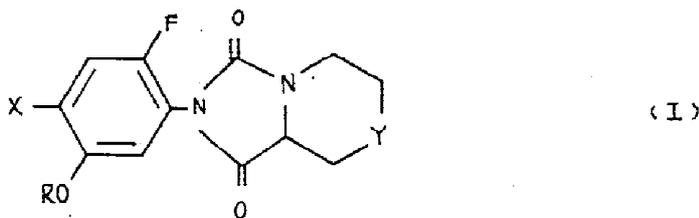
[표 14]

화합물 번호	1회 투여량 (활성성분의 중량g/아르)	제 초 성 능						식물독성 비
		농 가 정원물	물담개비	광엽잡초	가느다란 수 상화서등심초	굳은줄기 애기부들	쇠기나물	
6	0.5	5	5	5	5	4	4	0
	0.25	4	5	5	5	5	3	0
7	0.5	5	5	5	5	5	5	0
	0.25	3	5	5	4	4	4	0
8	0.5	5	5	5	5	5	5	0
	0.25	3	5	5	4	4	4	0
13	0.5	3	5	5	5	4	5	-
	0.25	3	5	5	4	4	4	-
23	0.5	5	5	5	4	4	4	-
	0.25	4	5	5	4	3	4	-
(a)	0.5	1	3	3	1	1	1	0
	0.25	1	2	2	1	0	0	0
(b)	0.5	2	3	3	2	1	1	0
	0.25	1	2	3	1	1	0	0
(d)	0.5	1	2	2	2	1	0	-
	0.25	0	2	2	1	1	0	-
(g)	0.5	2	2	2	2	1	1	0
	0.25	1	2	2	1	0	0	0

(57) 청구의 범위

청구항 1

구조식(II)의 페닐이소시아네이트를 일반식(III)의 아진과 실온 내지 비점온도의 불활성 용매중에서 반응시켜 구조식(IV)의 요소를 생성시키고, 이를 무기산이나 알칼리 금속 알콕사이드로 폐환반응시켜, 구조식(I)의 화합물을 제조하는 방법.

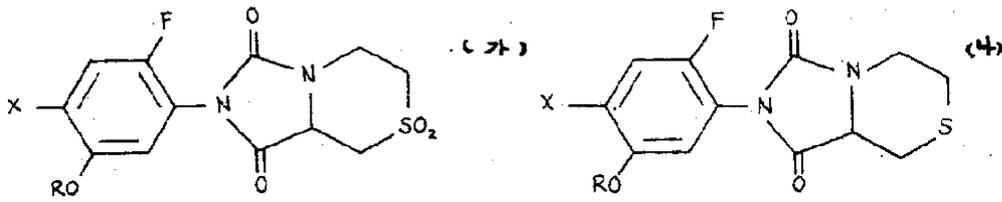


위의 구조식에서, X는 염소 또는 브롬원자이고, Y는 -CH₂-, -S- 또는 -SO₂-이고, R은 C₁-C₄알킬, 알릴 또는 프로파질이고, R'은 알칼리금속원자 또는 알킬이다.

청구항 2

구조식(나)의 화합물을 -30℃ 내지 30℃의 불활성 용매 중에서 과산(peracid)로 산화시켜, 구조식

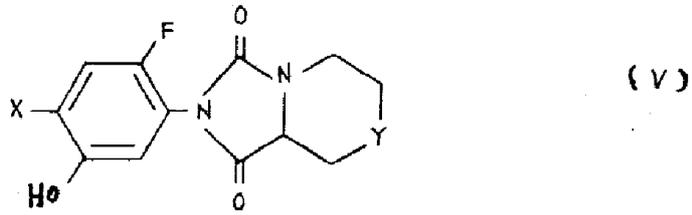
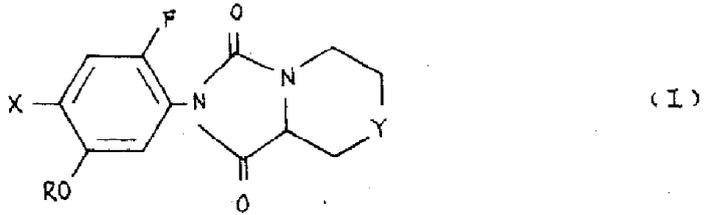
(가)의 화합물을 제조하는 방법.



위의 구조식에서, X는 염소 또는 브롬원자이고, R은 C₁-C₄알킬, 알릴 또는 프로파길이다.

청구항 3

구조식(V)의 히드록시페닐 하이단로인을 구조식(VI)의 할로겐 화합물을 0℃ 내지 200℃에서 염기 존재하의 불활성 용매중에서 반응시켜, 구조식(I)의 화합물을 제조하는 방법.



위의 구조식에서, X는 염소 또는 브롬원자이고, Y는 -CH₂-, -S- 또는 -SO₂-이고, R은 C₁₋₄ 알킬, 알릴 또는 프로파길, Z는 염소, 브롬 또는 옥소원자이다.