

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C07D 213/64

(45) 공고일자 1990년07월20일  
(11) 공고번호 90-005134

(21) 출원번호	특1983-0002719	(65) 공개번호	특1984-0005098
(22) 출원일자	1983년06월17일	(43) 공개일자	1984년11월03일
(30) 우선권 주장	389.840 1982년06월18일 미국(US)		
(71) 출원인	더 다우 케미칼 캄파니 리차드 고든 워터맨		
	미합중국 미시간 48640 미들랜드 아보트 로우드 다우센터 2030		

(72) 발명자 하워드 존스톤  
미합중국 캘리포니아 94598 콘트라 코스타 월너트 크리크 라스 로마스  
웨이 430  
릴리안 헤이츠 트록셀  
미합중국 캘리포니아 94598 콘트라 코스타 안티오크 힐크레스트 1715  
(74) 대리인 이병호

심사관 : 김호정 (책자공보 제1952호)

**(54) 피리딜(옥시/티오) 페녹시 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 제초제 조성물**

**요약**

내용 없음.

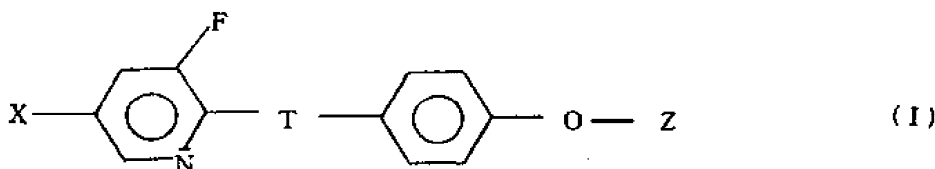
**명세서**

[발명의 명칭]

피리딜(옥시/티오) 페녹시 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 제초제 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 제초제로 유용한 신규의 다음 일반식(I)의 피리딜(옥시/티오) 케녹시 화합물의 제조방법에 관한 것이다.



상기 일반식에서, X는 CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CClF<sub>2</sub>, Br 또는 Cl이고 T는 O 또는 S이고 Z는 N, O 또는 S원자를 함유한 유기 잔기 또는 금속양이온, 암모늄 양이온 또는 유기 아민 양이온이며, 식물 또는 토양내에서 가수분해 되거나 될 수 있고/있거나 산화되어 비분리되고/되거나 분리된 형태의 카복실 잔기로 된다.

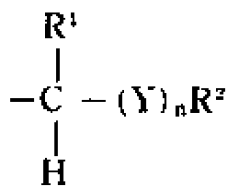
또한 본 발명은 상기 화합물의 신규 입체 이성체, 탁월한 활성을 나타내는 R-이성체에 관한 것이다.

본 발명은 신규의 피리딜(옥시/티오) 케녹시 화합물, 이 화합물을 함유한 제초제 조성물, 및 비작물 지역 및 대두, 옥수수 및 밀과 같은 특정 유용작물에 서식하는 목초성 잡초를 상기 화합물로 발아전 및 발아후 처리하여 제거하는 방법도 제공한다.

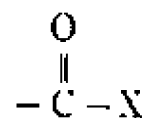
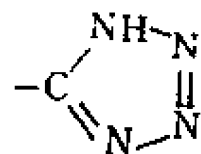
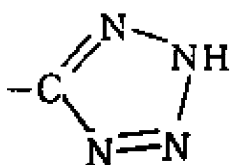
벨기에 왕국 특허 제834,495호(1976.2.2) 및 이에 상응하는 공고된 독일연방공화국 특허원 제2,546,251(1976.4.29공고)에는 피리딘환의 3- 및/또는 5-위치에 할로 치환된 2-((4-피리디닐-2-옥시)페녹시)-알카노산, 이의염 및 에스테르가 기술되어 있다. 또한 공고된 영국 특허원 제2,025,865호에는 피리딘 환상에 트리플루오로메틸 치환체를 가진 상기 종류의 화합물이 기술되어 있고, 유럽 특허원 제0002800호에는 이런 화합물의 D-입체이성체의 우수한 효과에 대해 기술되어 있다.

2가의 -O- 및 -S- 원자를 통해 연결되어 있는 치환된 피리딜 및 페녹시 잔기를 함유한 여러가지 제초성 화합물은 미합중국 특허 제4,046,553호, 제4,317,913호, 제4,267,336호, 제4,213,774호, 제4,324,627호 및 제4,309,547호 및 유럽특허 제483호에 기술되어 있으며 상기 특허에는 상기와 같은 화합물, 이를 제조하는 방법, 이 화합물을 함유한 조성물 및 이 조성물의 용도에 대해 언급되어 있

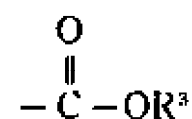
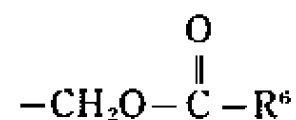
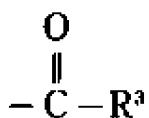
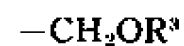
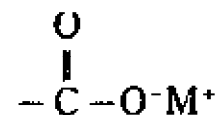
다. 일반적으로 상기 특허들에 기술되어 있는 제초성 화합물내 페녹시 그룹중 펜단트 -O- 그룹에 결합되어 있는 잔기는 상술한 신규화합물의 일반식에서 Z으로 표시된 1가 유기 라디칼이 적합하다. 본 발명 화합물은 상기 선행 기술에 기술된 방법으로 제조할 수 있으며 선행기술에 기술되어 있는 조성물에 이용할 수 있다. Z 잔기는 다음 일반식의 그룹을 나타내나 이것으로 제한되는 것은 아니다.

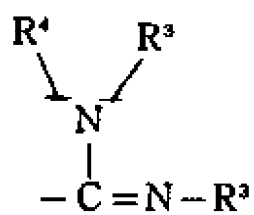
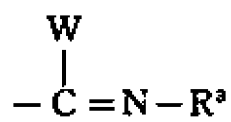
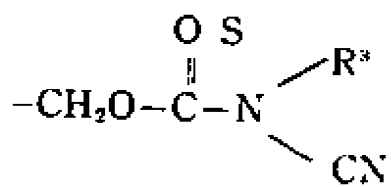
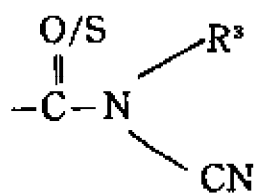
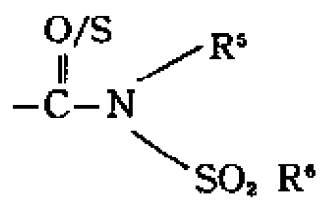
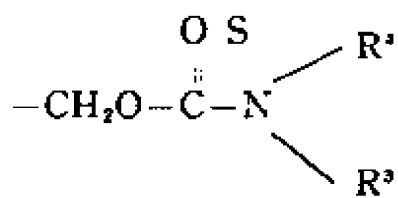
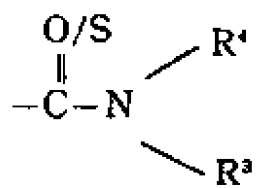
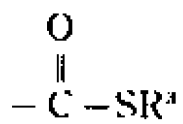


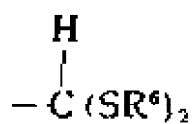
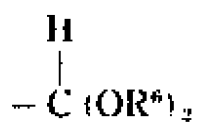
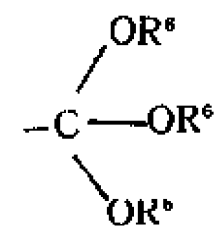
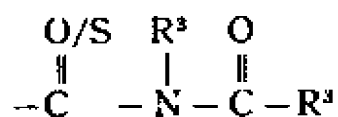
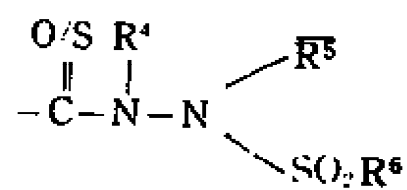
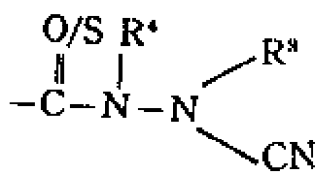
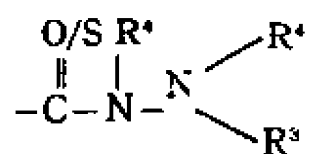
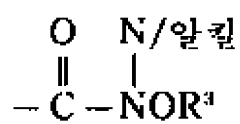
상기식에서 Y는 짝수의 탄소원자, 바람직하게는 2 내지 18개의 탄소원자를 함유한 포화 또는 불포화 알킬 그룹이고, n은 0 또는 1이고, R<sup>1</sup>은 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬그룹이고, R<sup>2</sup>는 다음 일반식의 그룹중 하나이다 :

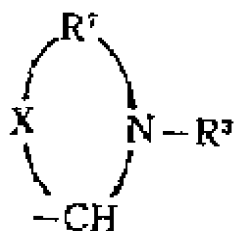
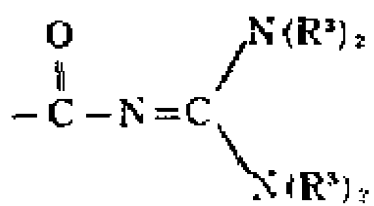
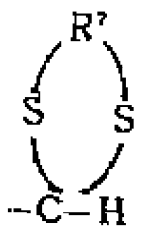


(여기에서, X는 할로겐 또는 CX이다)

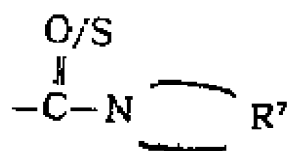




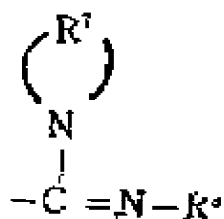
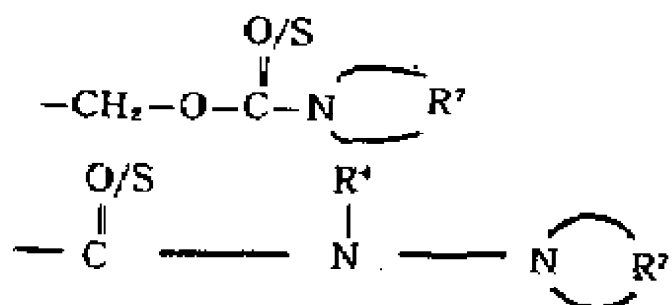




(여기에서, X는 S 또는 O이다),



또는

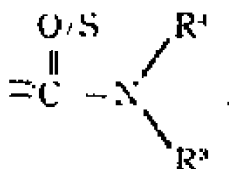




상기식에서 M은 금속 양이온, 암모늄 양이온, 또는 알킬(포화 또는 불포화), 지환족, 복소환식 또는 방향족 그룹을 전형적으로(그러나, 이것으로 제한되는 것은 아님) 함유하는 유기 아민 양이온을 나타내는데, 여기에서 알킬, 지환족, 복소환식 및 방향족 그룹은 비치환되거나 할로, 시아노, 니트로 및 비치환 또는 치환된 티올, 하이드록시, 아미노 또는 카복실 그룹같은 여러가지 다른 그룹(그러나, 이것으로 제한되는 것은 아님)으로 치환되며, 추가로 지환족, 복소환식 및 방향족 그룹은 비치환 또는 치환된 포화 또는 불포화 알킬그룹(예 : 트리플루오로메틸, 클로로메틸, 시아노메틸 및 비닐)으로 치환되며, W는 할로겐이고, R<sup>3</sup>는 H 또는 R<sup>6</sup>이고, R<sup>4</sup>는 H, 알콕시 또는 R<sup>6</sup>이고, R<sup>5</sup>는 H, 금속 양이온 또는 R<sup>6</sup>이고, R<sup>6</sup>는 알킬(포화 또는 불포화), 지환족, 복소환식 또는 방향족 그룹을 나타내는데, 이 기들은 비치환되거나 할로, 시아노, 니트로 및 비치환 또는 치환된 티올, 하이드록시, 아미노 또는 카복실 그룹같은 여러가지 다른 그룹(그러나, 이것으로 제한되는 것은 아님)으로 치환되며, 추가로 지환족, 복소환식 및 방향족 그룹은 비치환 또는 치환된 포화 또는 불포화 알킬그룹(예 : 트리플루오로메틸, 클로로메틸, 시아노메틸 및 비닐)으로 치환되며 A는 O, S 또는 N이고, R<sup>7</sup>은 비치환 또는 치환된 포화 복소환식 환시스템을 완성한다.

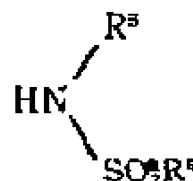
상기 유도체는 여러가지 방법으로 제조할 수 있다. 예를들어, 상응하는 산 염화물은 그리나드 시약과 반응시켜 목적인 알데히드 또는 케톤유도체로 전환시킬 수 있다. 유사하게 산염화물을 KSH와 반응시켜 목적인 티올산을 제조할 수 있다.

티오아미드는, 상응하는 아미드를 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>와 반응시키거나, 수소가 질소원자상에 존재할 경우 카보닐을 클로라이드로 전환시킨후 (동시에 HCl제거) 황화수소와 반응시켜 제조할 수 있다. 카바모일 클로라이드는 쉽게 구입할 수 있거나, 소기의 아민 및 포스겐 또는 티오포스겐으로 부터 제조할 수

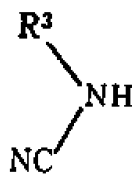


있으며, 이는

그룹을 함유한 화합물 제조에 사용한다.

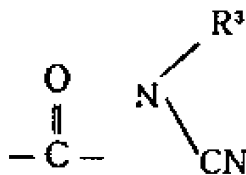


아민과 설포닐 클로라이드를 반응(예를들어 R<sup>5</sup>NH<sub>2</sub> · R<sup>6</sup>SO<sub>2</sub>Cl)과 일반식을 얻고, 이를 적합한 산염화물과의 반응에 사용한다.

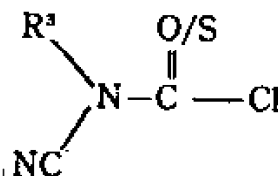


아민과 BrCN을 반응시켜 일반식

의 화합물을 얻고, 이를 적합한 산염화물과 반응시켜



잔기를 함유한 화합물을 얻는다. P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>를 사용하여 상응하는 S-함유 화합물을 얻는다.



상기 시아노 아민을 포스겐 또는 티오포스겐과 반응시켜 일반식 의 화합물을 얻고, 이를 상응하는 유도체 제조에 사용한다.

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NHR}^2 \end{array}$$
 잔기를 함유한 화합물을  $\text{PCl}_5$  와 반응시키면
 
$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NR}^2 \end{array}$$
 잔기를 함유한 화합물이 생성된다.

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ -\text{C}-\text{N}-\text{OR} \end{array}$$
 그룹을 함유한 화합물이 생성된다.

여러가지 하이드라진 유도체는 트리메틸 하이드라진을 산염화물과 반응시켜 제조할 수 있다. 아마이드

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NHR}^2 \end{array}$$
 (예 :  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NHR}^2 \end{array}$ )를 디카복실산 무수물과 반응시키면
 
$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{R}^3 \\ | \\ \text{R}^3 \end{array}$$
 그룹을 함유한 화합물이 생성된다.

$\text{R}^2$ 는 카복실산 그룹, 이의 알칼리 금속 또는 알칼리토금속염, 이의 암모늄 또는 유기아민염, 또는 이의 저급알킬 에스테르가 바람직하며, 여기에서 저급알킬은 탄소수 6이하의 직쇄, 측쇄 또는 환상 포화 또는 불포화 알킬그룹을 포함한다.

상기 일반식에서, 지방족 그룹은 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 것이 바람직하고, 알케닐 및 알키닐 그룹은 2 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 것이 바람직하며, 지환족 그룹은 3 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 것이 바람직하고, 방향족 잔기는, 필요에 따라 다른 환시스템(복소환시 환시스템 포함)을 사용할 수는 있지만, 페닐이 바람직하다.

상술한 신규화합물의 일반식에서, T는 O가 바람직하고 X는  $\text{CF}_3$ , Cl 또는 Br이 바람직하다. 가장 바

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ | \quad \parallel \\ -\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{R}'' \end{array}$$
 람직한 화합물은 X가  $\text{CF}_3$  또는 Cl이고 T가 O이며 Z가 (여기서 R'는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 이소부틸 또는 n-부틸이다)인 화합물이다.

상기 일반식의 본 발명 화합물(이하에서는 '활성 성분'으로 칭함)은 바람직하지 못한 식물, 예를 들어 목초성 잡초 또는 화본과 잡초를 제거하는데 있어 공지 화합물보다 그 효과가 탁월하다. 특히, 본 발명 화합물의 예기치 못한 활성은 피리딘 환의 3위치에 불소로 치환된 화합물에서 두드러진다: 피리딘 환의 다른 위치, 예를들어 5-위치에 불소로 치환된 화합물은 별다른 유익한 활성을 나타내지 못한다. 본 발명 화합물은 저용량으로 사용하여도 효율적인 잡초제거를 할 수 있으므로, 이 화합물이 식물에 남아 어떤 환경 오염문제 및/또는 어류 및 온혈동물에 대한 독성작용 문제를 야기시키는 것을 감소시킬 수 있다. 또한 본 발명은 본 발명 활성성분 하나 이상을 함유한 제초제 조성물 및 유용작물에 존재하는 바람직하지 못한 식물성장을 억제하는 발아전 및 발아후 처리방법도 제공한다.

이 방법은 하나이상의 상기 활성성분 제조유효량을 바람직하지 못한 식물부위, 즉 종자, 잎, 근경, 줄기 및 뿌리 또는 성장식물의 다른 부위나 식물이 성장하고 있거나 성장할 수 있는 토양에 사용하여 수행한다.

'제초제'란 식물의 성장을 억제시키거나 식물을 제거하기에 충분한 약해 또는 다른 효과로써 식물의 성장을 억제하거나 역변형시키는 활성성분을 말한다.

'성장억제' 또는 '제초-유효'량을 자연발생, 제거, 조절, 고갈, 억제등을 포함하는 변형효과를 유발시키는 활성성분의 양을 말한다.

'식물'이란 싹이 트기 시작하는 종자, 발아된 종자, 근경, 기는 줄기 및 다른 지하 번식체, 및 형성된 식물부위를 포함한다.

활성성분, 즉 본 발명의 신규 화합물은 상기 인용된 선행기술에 기술된 방법으로 쉽게 제조하며, 임체이성체는 유럽특허원 제0002800호에 기술된 방법으로 쉽게 분리시킨다.

본 발명의 신규 피리디닐옥시 페녹시 화합물을 제조하는데 사용된 피리딘 반응물중 어떤 것은 신규의 화합물이며, 이런 반응물은 후술할 방법, 특히 실시예에 기술된 방법으로 제조할 수 있으며, 공지된 화합물을 출발물질로 사용하여 이와 유사한 방법으로 제조할 수 있다.

우리는 3-클로로-2-플루오로- 5-(트리플루오로메틸)피리딘을 극성 아프로틱 용매, 바람직하게는 디메틸설폭사이드 존재하에 10 내지 50℃, 바람직하게는 20 내지 30℃에서 알칼리 금속 시안화물, 바람직하게는 시안화칼륨과 반응시킴으로써 상기 피리딘 화합물의 불소원자를 2-시아노 그룹으로 용이하게 치환시킬 수 있다는 것을 예기치 않게 발견하였으며, 또한 생성된 화합물, 즉 3-클로로-2-시아노-5-(트리플루오로 메틸) 피리딘을 극성 아프로틱 용매, 바람직하게는 디메틸 설폭사이드 존재하에서 80 내지 140℃, 바람직하게는 90 내지 100℃에서 불화세슘 또는 불화칼륨과 반응시켜 상기 피리딘 화합물중의 염소원자를 불소로 선택적으로 용이하게 치환시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 필요에 따라, 생성된 2-시아노-3-플루오로- 5-(트리플루오로메틸) 피리딘중의 시아노 그룹을 공지의 방

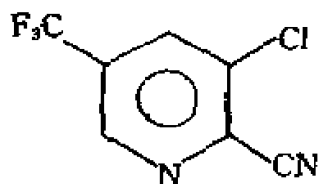
법으로 상응하는 산 또는 아미드로 용이하게 전환시킬 수 있다. 생성된 산은 실시예 4에 기술되어 있는 훈스디에커 반응(Hunsdiecker reaction)에 의해 상응하는 브롬유도체로 용이하게 전환시킬 수 있으며, 아미드는 상응하는 아민으로 전환시킨후 호프만 하이 포브로마이트 반응(Hoffmann hypobromite reaction), 디아조화반응 및 수산화물을 사용한 치환반응을 거쳐 상응하는 하이드록시 화합물로 전환시킬 수 있다. 이어서, 후자의 화합물을 공지의 방법으로  $\text{POCl}_3$  및  $\text{PCl}_5$ 로 처리하여 2-클로로-3-플루오로- 5-(트리플루오로메틸)피리딘을 제조할 수 있다.

다른 방법으로, 2,3-디플루오로- 5-(트리플루오로메틸)피리딘은 2,3-디클로로- 5-(트리플루오로메틸)피리딘 또는 3-클로로-2-플루오로- 5-(트리플루오로메틸)피리딘을 불소화제와 반응시켜 제조할 수 있으며, 2,3-디플루오로- 5-(트리플루오로메틸)피리딘을 사용하여 직접 2-(4-((3-플루오로- 5-(트리플루오로메틸)-2-피리디닐)옥시)-페녹시)알카노산 및 유도체를 제조할 수 있다.

다음 실시예는 본 발명을 상세히 설명한다.

[실시예 1]

[3-클로로-2-시아노- 5-(트리플루오로메틸)피리딘의 제조]



40.0g(0.2몰)의 3-클로로-2-플루오로- 5-(트리플루오로메틸)피리딘[2,3-디클로로- 5-트리클로로메틸 피리딘을 2,3-디클로로- 5-(트리플루오로메틸)피리딘으로 전환시키는 불소 교환반응시 부산물로 수득됨]을 270ml의 디메틸 설펍사이드에 붓고 교반하면서 시안화칼륨(14.4g, 0.221몰)을 20분에 걸쳐 스푼으로 가한다. 혼합물을 20분간 더 교반하고 전반응동안 온도를 23° 내지 28℃로 유지시킨다. 혼합물을 60ml의 병수에 붓고 생성물을 헥산으로 추출한다.

헥산을 회전증발기상에서 제거하고 생성물을 활성탄으로 처리하고 108 내지 110℃, 30mmHg하에 비그로-클라이슨(Vigreux-Claisen) 상에서 증류하여 31.45g의 무색 오일을 수득한다.

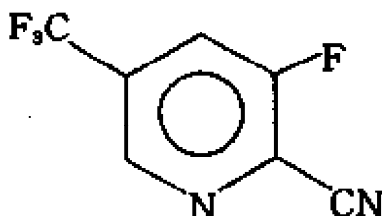
원소분석(중량 %)

계산치 : C ; 40.70, H ; 0.98, N ; 13.56

실측치 : C ; 40.42, H ; 0.99, N ; 13.66

[실시예 2]

[3-플루오로-2-시아노- 5-(트리플루오로메틸)피리딘의 제조]



공기교반기 및 분리 가능한 헤드(head)가 부착된 플라스크를 장치하고 여기에

불화세슘(45.6g, 0.3몰), 탄산칼륨(1.2g) 및 350ml의 디메틸 설펍사이드를 가하고 가열한후 진공(30mm)하에 교반한다. 120ml의 디메틸 설펍사이드를 증류시켜 시스템을 건조시킨다. 반응혼합물을 80℃로 냉각시키고 진공상태를 제거한후 3-클로로-2-시아노- 5-(트리플루오로메틸) 피리딘(41.6g, 0.201몰)을 7분간에 걸쳐 가한다. 반응 혼합물을 93℃로 가온하고 93 내지 111℃에서 약 20분간 방치한다. 이어서 혼합물을 54℃로 냉각시키고 얼음에 부은후 헥산으로 2회 추출하고 메틸렌 클로라이드로 1회 추출한다. 용매를 제거하고 생성물을 약 30mmHg. 90 내지 94℃에서 증류시켜 29.6g의 무색오일을 수득한다.

원소분석(중량 %)

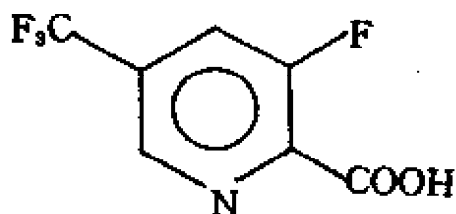
계산치 : C ; 44.22, H ; 1.06, N ; 14.74

실측치 : C ; 43.53, H ; 1.11, N ; 14.44

[실시예 3]



## [3-플루오로- 5-(트리플루오로메틸)피롤린 산의 제조]



2-시아노-3-플루오로- 5-(트리플루오로메틸)-피리딘 (11.1g, 0.0584몰)를 비이커에 함유되어 있는

87ml의 90% 황산에 붓는다. 혼합물을 교반하고 100 내지 112℃에서  $1\frac{1}{4}$  시간동안 가열한다. 반응 혼합물을 냉각시키고 얼음에 부은후 침전된 고체를 여과한다. 고체를 묶은 NaOH 용액에 녹이고 불용성 물질을 여과 제거한후 여액을 수성 HCl로 산성화시키고 침전물을 여과한다음 건조시켜 6.47g의 고형 생성물을 수득한다.

원소분석(중량 %)

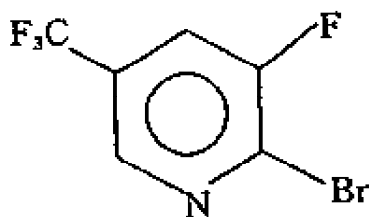
계산치 : C ; 40.20, H ; 1.45, N ; 6.70

실측치 : C ; 39.29, H ; 1.35, N ; 6.98

방치하여 첫번째 고형물질과 동일한 IR 스펙트럼을 나타내는 두번째 고형물질 1.05g을 수득한다. 이 둘을 합하여 연이은 브로모 화합물 제조에사용한다.

[실시에 4]

## [2-브로모-3-플루오로- 5-(트리플루오로메틸)피리딘의 제조]



3-플루오로- 5-(트리플루오로메틸)-피롤린산(7.35g,0.035몰)을 150ml의 무수 사염화탄소에 붓고 적색 산화수은(9.1g,0.042몰)을 가한후 혼합물을 교반하고 1시간 25분간 환류시킨다. 브롬(6.7g,0.042

몰)을 20ml의 무수 사염화 탄소에 녹인 용액을 환류하에  $2\frac{1}{3}$  시간동안 혼합물에 서서히 가한다. 가하는 동안 UV 램프를 사용하여 빛을 반응혼합물에 쬘이고 반응혼합물을 1시간동안 더 환류시킨다. 25ml 이상의 사염화탄소를 가하고, UV 조사하에 약 16시간이상 계속 환류시킨다. 반응 혼합물을 셀라이트 규조토 상에서 여과하여 수은염을 제거한다. 사염화탄소를 제거하고 생성물을 증류시켜 2.45g의 황색오일을 수득한다.

원소분석(중량 %)

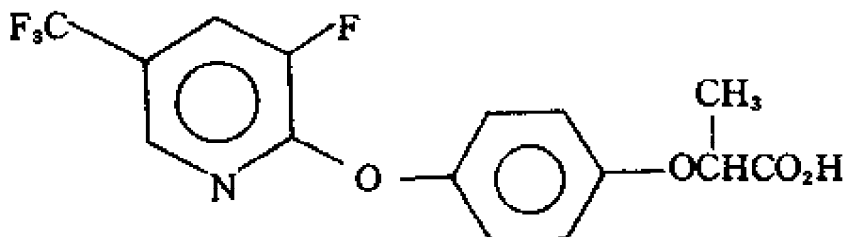
계산치 : C ; 29.53, H ; 0.83, N ; 5.74

실측치 : C ; 29.36, H ; 0.77, N ; 5.82

가스크로마토 그래프에 의해 오일은 순도 99+%의 화합물임이 판명되었다.

[실시에 5]

## [2-(4-((3-플루오로- 5-1트리플루오로메틸-2-피리디닐)옥시)페녹시)프로파노 산의 제조]



2-(4-하이드록시페녹시) 프로파노산(1.80g,0.00988몰)을 15ml의 디메틸 설펡사이드에 녹이고 1ml의 물에 함유되어 있는 수산화나트륨용액(0.8g,0.02몰)을 가한후 반응혼합물을 질소 대기하에 48℃에서 27분간 가열한다. 2-브로모-3-플루오로- 5-(트리플루오로메틸)피리딘(2.40g 0.00984몰)을 5ml의 디메틸 설펡사이드에 녹인 용액을 가하고 반응혼합물을 75 내지 78℃에서 40분간 가열한다. 혼합물을

150ml의 냉수에 붓고 수성 HCl로 산성화시켜 검상 물질을 침전시킨 다음 이를 골쳐리하고 정제하여 0.45g의 획분을 수득한다.

원소분석(중량 %)

계산치 : C ; 52.18, H ; 3.21, N ; 4.06

실측치 : C ; 51.89, H ; 3.19, N ; 4.02

상기 물질의 융점은 130 내지 132°C이다.

[실시예 6]

[2-(4-((3-플루오로-5-(트리플루오로메틸)-2-피리디닐)옥시)페녹시)프로피온아미드의 제조]

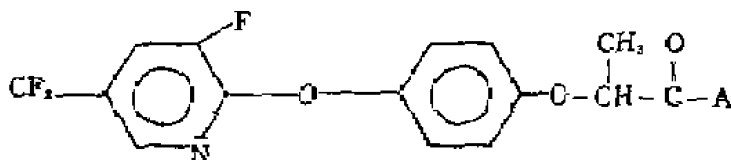
A. 새로운 2-(4-((3-플루오로-5-(트리플루오로메틸)-2-피리디닐)옥시)페녹시)프로피온아미드 시료를, 2,3-디플루오로-5-(트리플루오로메틸)피리딘을 2-(4-하이드록시 페녹시)프로피온산과 2몰의 수산화 나트륨 존재하에 상술한 바와같이 제조하고, 이중 9.0g(0.026몰)을 과량의  $\text{SOCl}_2$  내에서 약 1½시간 환류시켜 상응하는 산 염화물을 제조한다. 과량의  $\text{SOCl}_2$ 를 흡입 진공하에 115°C로 가열하여 제거한다. 생성된 산 염화물을 농수산화암모늄(30ml) 및 메탄올(60ml)의 혼합물에 가한다. 플라스크를, 25ml의 메탄올과 혼합된 15ml의 수산화암모늄으로 세척하고 두획분을 합한다. 고체로서 형성된 산 아미드를 여과하고 물로 세척한 후 물에 슬러리화시키고 여과한 다음 건조, 분석한다. 융점 : 140 내지 141°C

원소분석(중량 %)

계산치 : C ; 52.33, H ; 3.51, N ; 8.14

실측치 : C ; 52.54, H ; 3.46, N ; 8.09

B. 다음과 같은, 본 발명의 다른 화합물도 유사한 방법으로 제조한다 :



A	용점 °C	원소분석			
		%C	%H	%N	%Cl
H	142 내지 143.5	계산치 : C : 55.45	H : 3.32	N : 6.16	Cl : 7.80
-N		실측치 : C : 55.88	H : 3.34	N : 6.11	Cl : 7.70

[실시예 7]

[2-(4-((3-플루오로-5-(트리플루오로메틸)-2-피리디닐)옥시)페녹시)-프로피오니트릴의 제조]

실시예 6A에서 제조된 아미드중 일부(5.68g, 0.0165몰)를 과량의  $\text{POCl}_3$ 와 함께 약 2시간동안 환류시킨후 과량의  $\text{POCl}_3$ 를 흡입 진공하에 증류, 제거한다. 반응혼합물을 열음에 붓고 메틸렌 클로라이드로 추출한다. 메틸렌 클로라이드를 회전 증발기 상에서 제거하고 조물질을 헥산에 취한후 목탄으로 탈색시킨다. 형성된 검상 물질을 다시 회전기상에서 건조시켜 오일을 얻고 이를 회수하여 분석한다.

원소분석(%)

계산치 : C ; 55.22, H ; 3.09, N ; 8.59

실측치 : C ; 55.64, H ; 3.00, N ; 8.81

굴절율 : 1.5067(25°C)

[실시예 8]

[2-(4-((3-플루오로-5-(트리플루오로메틸)-2-피리디닐)옥시)페녹시)-메틸-프로파노에이트의 제조]

실시예 6A의 방법으로, 실시예 6A에서 제조된 산중 일부를 티오닐 클로라이드와 환류시켜 산 염화물을 제조한다. 생성된 산 염화물(3.45g, 0.01몰)을 20ml의 톨루엔에 함유되어 있는 트리에틸아민(2.0g, 0.02몰)존재하에 80 내지 88°C에서 메탄올과 반응시킨다. 염을 여과하여 회수하고 헥산으로 세척한후 여액을 합하고 용매를 증발, 제거시킨다. 조 생성물을 헥산에 취하고 고체를 여과하여 회수한후 용액을 목탄으로 탈색시키고 용액을 진공하에 제거한다. 생성물을 점차적으로 고체화시키고 회수한후 분석한다. 융점 : 50 내지 52°C

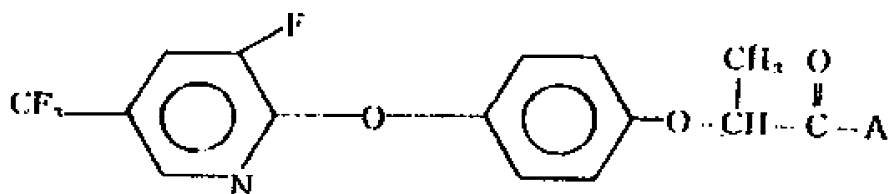
원소분석(%)

계산치 : C ; 53.49, H ; 3.63, N ; 3.90

실측치 : C ; 53.82, H ; 3.68, N ; 3.87

상기와 같은 방법으로 수행하되, 단 에스테르화제로서 다른 종류의 알콜 또는 티오알콜을 사용하여

다음 일반식의 화합물을 제조한다.



A	생성물 특성		조 성 (%)			
			C	H	N	S
-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	오일	계산치 : 실측치 :	C : 56.86 C : 56.85	H : 4.77 H : 4.77	N : 3.49 N : 3.51	
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	R.I.=1.4944 @ 25°C	계산치 : 실측치 :	C : 54.68 C : 54.74	H : 4.59 H : 4.44	N : 3.36 N : 3.42	
-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R.I.=1.5164 @ 25°C	계산치 : 실측치 :	C : 54.67 C : 54.87	H : 4.59 H : 4.54	N : 3.36 N : 3.39	S : 7.68 S : 7.59

R.I.=25°C에서 보정된 굴절율

[실시에 9]

[2-(4-((3-플루오로-5-(트리플루오로메틸)-2-피리디닐)옥시)페녹시-1-프로판올의 제조]

실시에 8의 메틸에스테르(5.7g, 0.0159몰)를 메탄올(75ml)에 녹이고 수소화붕소나트륨용액

(3.5g, 0.0954몰)을, 온도를 약 25°C로 유지시키면서, 적가한다. 혼합물을 약  $1\frac{1}{2}$  시간 동안 교반하고 온도를 18°C로 강하시킨다. 30분간 방치시킨 후, 온도를 23.5°C로 상승시키고 반응 혼합물을 42°C로 30분간 가온한 다음 가열하지 않은채 30분간 계속 교반하고 비이커에 부은후 빙수(200ml)를 가한다. 헥산으로 추출하고 메틸렌클로라이드를 2회 추출한다. 추출물을 합하고 용매를 제거하여 연황색 오일상의 표제생성물을 수득한다.

굴절률 : 1.5144(25°C)

원소분석 :

계산치 : C ; 54.38, H ; 2.96, N ; 4.23

실측치 : C ; 54.25, H ; 3.98, N ; 4.44

[실시에 10]

[2-(4-((3-플루오로-5-(트리플루오로메틸)-2-피리디닐)옥시)페녹시)프로피온산-, 메틸에스테르의 R-에난티오머의 제조]

2.11g(7.72밀리몰)의 (4-((3-플루오로-5-(트리플루오로메틸))-2-피리딜옥시)페놀(실시에 12와 같이 제조), 1.07g(7.72밀리몰)의 무수 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 16ml의 무수 디메틸설폭사이드(DMSO)중의 14.1g(77.2밀리몰)의 L-(-)-락트산의 메틸에스테르의 메탄설포네이트로 이루어진 혼합물을 실온에서 43시간 교반하고 반응 혼합물을 디에틸에테르와 물에 분배한다. 유기상을 분리시키고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시킨 후 감압하에 증발시켜 무색액체를 얻는다. 이를, 용출제로 에틸아세테이트-헥산(3:22V/V)을 사용한 실리카겔상에서 고압액체 크로마토그래피로 정제하여 목적한 생성물의 R-에난티오머 2.15g(78%)을 무색 오일로서 수득한다.

$[\alpha]_D^{25}$  : +31.4° (CHCl<sub>3</sub>, C 0.0110g/ml)

IR(CCl<sub>4</sub>) : 1766 및 1741cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR(CDCI<sub>3</sub>) : δ 8.0-8.2(1H, m), 7.5-7.8(1H, m), 6.7-7.2(4H, m), 4.71(1H, q), 3.73(3H, s) 및 1.59(3H, d)

<sup>19</sup>F NMR(CDCI<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>로부터의 고자장(upfield) ppm) : 102.1(s) 및 26.3(d)

원소분석 : C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>F<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>

계산치 : C ; 53.49, H ; 3.65, N ; 3.90

실측치 : C ; 53.61, H ; 3.53, N ; 3.86

상기 시료의 광학적 순도는  $\text{Eu}(\text{tfc})_3$  존재하에서의  $^1\text{H}$  NMR 분석에 의해  $\geq 90\%$  ee으로 판명되었다.

[실시예 11]

[2-(4-((3-플루오로-5-클로로-2-피리디닐)옥시)페녹시)프로피온산-, 메틸에스테르의 R-에난티오머의 제조]

1.80g(7.50밀리몰)의 4-(3-플루오로-5-클로로-2-피리딜옥시)페놀, 1.04g(7.50밀리몰)의 무수  $\text{K}_2\text{CO}_3$  및 16ml의 무수 DMSO중의 13.7g(75.0밀리몰)의 L-(+)-락트산의 메틸에스테르의 메탄설포네이트로 이루어진 혼합물을 실온에서 42시간 교반한다. 반응 혼합물을 디에틸에테르와 물에 분배하고 유기상을 분리시킨 후  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  상에서 건조시키고 감압하에 증발시켜 무색액체를 얻는다. 이를 실리카겔(용출제 : 에틸아세테이트/헥산(1 : 9.V/V)상에서 고압액체 크로마토그래피하여 목적한 생성물의 R-에난티오머 1.82g(75%)를 무색 오일로서 수득한다.

$[\alpha]_D^{25}$  :  $-34.4^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ , 0.0112g/ml)

IR( $\text{CCl}_4$ ) : 1762 및  $1740\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  7.82(1H, d), 7.43(1H, dofd), 6.7-7.3(4H, m), 4.69(1H, q), 3.73(3H, s) 및 1.58(3H, d)

$^{19}\text{F}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{F}_6$ 로부터의 고자장(ppm)) : 27.2(d)

원소분석 :  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClFNO}_4$

계산치 : C ; 55.31, H ; 4.02, N ; 4.30

실측치 : C ; 55.04, H ; 3.85, N ; 4.24

상기 시료의 광학적 순도는  $\text{Eu}(\text{tfc})_3$  존재하에서의  $^1\text{H}$  NMR 분석에 의해  $\geq 76\%$  ee로 판명되었다.

[실시예 12]

[4-((3-플루오로-5-(트리플루오로메틸)-2-피리디닐)옥시)페놀의 제조]

하이드로퀴논(4.4g, 0.04몰)을 65ml의 디메틸설폭사이드에 녹이고 수산화나트륨 분말(1.4g, 0.035몰)을 한 번에 가한 후 혼합물을 질소대기하에 10분간 교반하여 나트륨염으로 전환시킨다. 이어서 2,3-디플루오로-5-(트리플루오로메틸)피리딘(6.0g, 0.033몰)을 가하고 혼합물을  $50^\circ\text{C}$ 에서 1.5시간 교반한 후  $60^\circ\text{C}$ 로 잠시 가온하고 15분간 냉각시킨 다음 500ml의 냉수에 붓는다. 수산화나트륨(물중의 3g)을 추가로 가하여 목적한 생성물을 그의 나트륨염으로 전환시킨다. 이어서 불용성 비스-유도체를 헥산으로 추출하여 제거하고 맑은 수성상을 분리시킨 후 냉각시키고 농염산으로 산성화시킨다. 분리된 고체를 여과하여 모으고 세척한 후 진공판넬상에서 건조시키고 뜨거운 헥산에 취한다. 탈색용 카본으로 처리한 후 여과하고 농축시킨 다음 분리된 백색 결정형 생성물을 냉각시킨다.

수득량 : 2.6g

용 점 : 97.5 내지 98.5

원소분석 :

계산치 : C ; 52.76, H ; 2.58, N ; 5.12(%)

실측치 : C ; 52.71, H ; 2.57, N ; 5.12

[실시예 13]

[5-클로로-2,3-디플루오로-피리딘의 제조]

불화세슘(125g, 0.82몰) 및 DMSO(300ml)를 자기 교반기, 온도계 및 증류헤드가 장치된 플루오르화 반응용 플라스크에 넣는다. 약 50ml의 DMSO를 진공하에 증류시켜 시스템을 건조시킨다. 2,3,5-트리플루오로 피리딘(50g, 0.27몰) 및 탄산칼륨(2.5g, 0.018몰)을 가하고 혼합물을 130 내지  $140^\circ\text{C}$ 에서 격렬히 교반하면서 7시간 가열한다. 생성물을 진공하에 반응 혼합물로부터 직접 증류시킨다.

DMSO를 수분제거시키고 생성물을 재증류시켜 맑은 무색액체(11.9g, 이론치의 29%, 비점 :  $70^\circ\text{C}$  내지  $73^\circ\text{C}$  @  $85\text{mmHg}$ )

원소분석 :

계산치 : C ; 40.16, H ; 1.35, N ; 9.37, Cl ; 23.71(%)

실측치 : C ; 39.54, H ; 1.36, N ; 9.44, Cl ; 23.92

[실시예 14]

[5-브로모-2,3-디플루오로피리딘의 제조]

불화세슘(28.8g, 0.19몰), 탄산칼륨(1.0g, 0.007몰) 및 설펜란(190ml)를 자기 교반기, 온도계 및 증류헤드가 장치되어 있는 플루오르화 반응용 플라스크에 넣는다. 약 20ml의 설펜란을 진공하여 증류시

$2\frac{1}{2}$ 

켜 시스템을 건조시킨다. 2,3,5-트리브로모피리딘(20g, 0.063몰)을 가하고 혼합물을 180℃에서 일 동안 가열한다. 생성물을 반응 혼합물로부터 직접 증류시켜 80% 5-브로모-2,3-디플루오로피리딘과 20% 3-브로모-2,5-디플루오로피리딘 이성체로 이루어진 맑은 무색액체(3.94g, 32%)를 수득한다.

원소분석 :

계 산 치 : C ; 30.95, H ; 1.04, N ; 7.22(%)

실 측 치 : C ; 31.36, H ; 1.14, N ; 7.32

[실시에 15]

[4-(5-클로로-3-플루오로-2-피리디닐옥시) 페놀의 제조]

NaOH(1.76g, 0.044몰)을 수 ml의 물에 녹인 용액을, 하이드로퀴논(4.86g, 0.040몰)을 250ml의 DMSO에 녹인 용액에 가한다. 혼합물을 질소대기하에 20분간 교반하고 2-클로로-2,3-디플루오로피리딘

(6.0g, 0.040몰)을 가한다. 반응 혼합물을 60 내지 70℃에서 3시간 가열하고 얼음에 붓는다. 수성 NaOH를 가하여 pH를 12로 조절하고 고형의 디에테르 부산물을 여과한다. 여액을 산성화시키고 에테르로 추출한 후 노라이트 흡착제로 처리하고 용매를 회전증발기상에서 제거하여 황색 오일상 물질을 얻는다. 이를 방치하여 고체화시키고 고압액체 크로마토그래피(HPLC, 80% 헥산/20% 에틸아세테이트)로 정제하여 백색고체(2.5g, 26%수율, 융점 : 90 내지 92℃)를 수득한다.

원소분석 :

계 산 치 : C ; 55.14, H ; 2.94, N ; 5.85

실 측 치 : C ; 55.05, H ; 2.93, N ; 5.65

[실시에 16]

[2-(4-(3-플루오로-5-클로로-2-피리디닐옥시)페녹시)프로피온산 메틸에스테르의 제조]

NaOH(2.7g, 0.068몰)를 수 ml의 물에 녹인 용액을,

2-(4-하이드록시페녹시)프로피온산(6.09g, 0.033몰)을 55ml의 DMSO에 녹인 용액에 가하고 혼합물을 질소대기하에 20분간 교반한다. 5-클로로-2,3-디플루오로피리딘(5.0, 0.033몰)을 가하고 혼합물을 70℃에서 5시간 가열한 후 반응 혼합물을 얼음에 붓고  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 로 추출한다. 유기층을 물로 세척하고  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  상에서 건조시킨 후 용매를 회전증발기상에서 제거한다. 잔류오일을 130ml의 무수 메탄올에 녹

이고 p-톨루엔 설폰산(0.5g, 0.003밀리몰)을 가한 후 혼합물을 실온에서 24시간 교반한다. 메탄올을 회전증발기상에서 제거하고 잔류물을 에테르에 취한 후 묽은 수성 NaOH로 세척하고  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  상에서 건조시킨다. 에테르를 회전증발기상에서 제거하여 황갈색오일을 얻는다. 이를 메틸사이클로헥산으로 연마함으로써 고체화시켜 백색고체(6.4g, 59%, 융점 : 53 내지 56℃)를 수득한다.

원소분석 :

계 산 치 : C ; 55.31, H ; 4.02, N ; 4.30

실 측 치 : C ; 54.91, H ; 4.05, N ; 4.21

[실시에 17]

[2-(4-(5-브로모-3-플루오로-2-피리디닐옥시)페녹시)프로피온산의 제조]

NaOH(0.54g, 0.013몰)을 수 ml의 물에 녹인 용액을, 2-(4-하이드록시페녹시)프로피온산(1.22g, 0.0067몰)을 20ml의 DMSO에 녹인 용액에 가하고 혼합물을  $\text{N}_2$  대기하에서 20분간 교반한다. 5-브로모-

 $5\frac{1}{2}$ 

2,3-디플루오로피리딘(1.3g, 0.0067몰)을 가하고 혼합물을 80 내지 90℃에서  $5\frac{1}{2}$  시간 교반한다. 반응 혼합물을 물에 붓고 농 HCl로 산성화시켜 pH1로 조절한 후  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 로 추출한다. 용액을  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  상에서 건조시키고 용매를 회전증발기상에서 제거하여 검상물질을 얻는데 이는 정치시 회백색 고체로 변한다. (0.78g, 33%, 융점 : 94 내지 97℃)

원소분석 :

계 산 치 : C ; 47.21, H ; 3.11, N ; 3.93, Cl ; 22.43(%)

실 측 치 : C ; 46.88, H ; 3.12, N ; 3.94, Cl ; 22.34

본 발명 화합물은 일년생 및 다년생 목초성 잡초를 선택적 발아전- 및 발아후 제거하는데 유용하다. 본 발명의 활성성분은, 매우 낮은 사용율로서 일년생 및 다년생 목초성 잡초를 제거한다는 점에서 기지의 화합물보다 우수하다. 덧붙여, 본 발명 화합물은, 특히 바람직한 화합물의 경우, 대부분의 활엽수에 대해 내성이 매우 강하며 아주 적은 양으로도 목초성 잡초를 제거할 수 있다. 또한, 본 발명 화합물중 어떤 것은 밀과 같은 곡물에 대한 내성이 강하여 이런 작물중에 있는 목초성 잡초를 선택적으로 제거할 수 있다.

상기와 같은 용도로 사용할 경우, 비변형된 본 발명 활성성분을 사용할 수 있으나, 본 발명 화합물은 이 분야에서 공지된 불활성 물질, 예를 들어 농업용 보조제 또는 담체와 혼합하여 고체 또는 액체형태로 사용할 수도 있다. 예를 들어, 활성성분을 미세하게 분쇄된 고체상에 분산시켜 분체 또는 입자로 사용할 수 있다. 또한 하나 이상의 활성성분을 함유하는 액형 농축물 또는 고형 조성물을 습

윤제와 함께 물에 분산시키고 생성된 수성 분산액을 분무액 형태로 사용할 수 있다. 다른 방법으로, 활성성분을 습윤제, 분산제 또는 유화제 존재 또는 부재하에 유기 액형 조성물, 수증유 및 유증수 에멀전 또는 물분산액의 구성원으로서 사용할 수 있다. 상술한 보조제로 적합한 것은 이분야서는 공지되어 있다.

고형 또는 액형 조성물중 활성성분의 제초유효농도는 일반적으로 0.0003 내지 95중량% 이상이며 종종 0.05 내지 50중량%로 사용한다. 농축물 형태로 사용되는 조성물에 있어서, 활성성분은 5 내지 98 중량%로 사용할 수 있다. 활성성분 함유 조성물에는 다른 양립할 수 있는 첨가제, 예를 들어 독성물질, 식물성장조절제 및 기타 농업용 생물학적 활성성분이 함유될 수 있다.

또한 본 발명 화합물 및 이를 함유한 조성물은 추가의 농약 하나 이상과 혼합하여 사용할 수 있다. 이런 농약으로는 선택된 매체내에서 본 발명 화합물과 양립될 수 있으며 본 발명 화합물의 활성을 억제하지 않는 살충제, 살선충제, 살비제, 살절지동물제, 제초제, 살진균제 또는 살균제를 사용할 수 있다. 따라서, 이런 실시태양의 경우, 농약은 동일하거나 다른 농약용도에 사용되는 독성강화물질 또는 보조제로서 사용한다. 화합물은 혼합하여 사용할 경우, 본 발명 화합물 1 내지 100부 : 추가화합물(들) 100 내지 1부로 사용할 수 있다.

본 발명 활성성분은 발아전 처리시 독새풀, 피, 메귀리, 존슨그래스 및 좀바랭이같은 목초성 잡초에 대해 바람직한 제초활성을 나타내고, 또한 발아후 처리시에도 동일한 잡초에 대해 제초활성을 나타내며, 목화, 대두, 사탕무 및 평지와 같은 중요한 활엽성작물, 그리고 어떤 화합물의 경우에는 밀과 같은 곡물에 대한 내성이 있다. 또한 이 화합물은 존슨그래스, 개밀, 버뮤다그래스 및 달리스그래스 같은 다년생 목초성 잡초를 선택적으로 제거하는데 탁월한 효과를 나타낸다.

본 발명의 활성성분은 발아후 처리시 메귀리, 독새풀, 피, 좀바랭이 및 존슨그래스 같은 목초성 잡초에 대해 특히 바람직한 제초활성을 나타내고, 상술한 다년생 목초성 잡초에 대해서도 바람직한 광범위한 활성을 나타내며, 선행기술의 치환된 프로파노에이트 및 프로판올보다 저용량으로 우수한 효과를 나타내며 활엽성 작물, 어떤 화합물의 경우 밀과 같은 곡물에 대해 우수한 선택성을 나타낸다.

치환된 프로판올 또는 프로필 에테르인 본 발명 화합물은 발아후 처리보다는 발아전 처리시 더 효과적이다.

최적시용율은 특정 활성성분, 목적인 특정효과, 제거할 식물종류, 이의 성장단계 및 독성 활성성분과 접촉될 식물부위에 따라 달라진다. 따라서 모든 본 발명 활성성분 및 이를 함유한 조성물은 동일한 농도에서와 또는 동일한 식물종류에 대해 동일한 효과를 나타낼 수 없다.

발아후 처리시, 모든 화합물이 동일한 효과를 나타내지 않으며 어떤 잡초는 제거하기가 더 힘들지만, 일반적으로 약 0.05 내지 약 20파운드/에이커(0.056 내지 22.4kg/헥타아르)를 사용할 수 있다. 일년생 목초성 잡초를 발아후 제거시에는 약 0.01 내지 약 1.0파운드/에이커(0.01 내지 1.12kg/헥타아르)를 사용하는 것이 바람직한 반면, 다년생 목초성 잡초를 발아후 제거시에는 약 0.05 내지 약 5파운드/에이커(0.056 내지 5.6kg/헥타아르)를 사용하는 것이 바람직하다. 내성이 있는 작물에 사용시, 잡초는 제거하나 작물에는 해를 끼치지 않는 양, 즉 약 0.005 내지 약 1.0파운드/에이커(0.0056 내지 1.12kg/헥타아르)를 일반적으로 사용한다.

발아전 처리시, 시용량은 0.01 내지 10파운드 에이커(0.011 내지 11.2kg/헥타아르), 바람직하게는 0.05 내지 2.0파운드/에이커(0.056 내지 2.25kg/헥타아르), 가장 바람직하게는 0.1 내지 1파운드/에이커(0.11 내지 1.12kg/헥타아르)이다.

다음 실시예는 본 발명 화합물의 효과를 설명한 것이다.

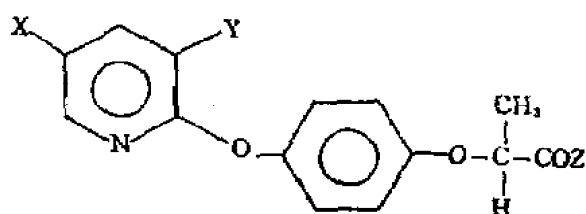
[실시예 18]

대표적인 조작시, 일련의 시험에 사용될 각 화합물을 사용될 최종 용적의  $\frac{1}{2}$  (최종 농도의 2배)에 해

당하는 아세톤에 녹이고, 각 경우 아세톤 용액을 0.1중량%의 비-이온성 계면활성제 TWEEN 20(폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트)이 함유되어 있는 동용적의 물과 혼합한다. 조성물(일반적으로 에멀전 형태)을 온실내, 비옥토에서 2 내지 6인치 크기로 자란 각 식물종에 분무처리한다. 표에 열거되어 있는 여러 가지 시용율로 충분한 양을 사용한다. 여러가지 상(床)을 나란히 배열하고, 온도와 광(light)이 거의 동일한 조건하에 노출시킨다. 각 상을, 다른 종자상종의 시험화합물과 어떤 상호작용도 하지 못하도록 한다. 식물의 다른 부위는 대조용으로 무처리한다. 처리후 식물들, 식물성장에 필요한 온실조건과 필요한 만큼의 물공급 하에 약 2주일간 방치한다. 특정식물종, 시험화합물 및 시용량 및 수득된 발아후 억제율(%)는 다음표에 기술하였다. '억제율'이란 동일한 무처리 식물에서 관찰된 결과와 비교한 성장에 있어서의 감소율을 나타낸다. 'NT'는 '무처리'를 의미한다.

상기 시험에 사용된 식물종은 다음과 같다.

일반명	학명
피	에키노클로아 크루스갈리( <i>Echinochloa crusgalli</i> )
좁바랭이	더저타리아 산퀴날리스( <i>Digitaria sanguinalis</i> )
금강아지풀	세타리아 루테스센스( <i>Setaria lutescens</i> )
존슨그래스	소트검 합레펜스( <i>Sorghum halepense</i> )
메귀리	아베나 파투아( <i>Avena fatua</i> )
목화	고시피움 히르수툼( <i>Gossypium hirsutum</i> )
평지	브라시카 나푸스( <i>Brassica napus</i> )
대두	글리신 막스( <i>Glycine max</i> )
사탕무우	베타 불가리스( <i>Beta vulgaris</i> )
밀	트리티쿰 아에스타븀( <i>triticum aestivum</i> )



식물종의 발아후 억제율

시험 화합물			식물종	사용량 (ppm)					
X	Y	Z		125	62.5	31.25	15.6	7.8	3.9
CF <sub>3</sub>	F	OH	목화	0	0	0	0	0	0
			평지	0	0	0	0	0	0
			대두	0	0	0	0	0	0
			사탕무우	0	0	0	0	0	0
			피	100	100	100	80	30	0
			좁바랭이	100	100	100	90	80	15
			금강아지풀	100	100	100	65	20	0
			존슨그래스	100	100	100	100	50	0
			메귀리	100	100	80	40	0	0
			밀	100	100	90	40	0	NT
			목화	0	0	0	0	0	0
			평지	0	0	0	0	0	0
			대두	0	0	0	0	0	0
Cl	F	OCH <sub>3</sub>	사탕무우	0	0	0	0	0	0
			피	100	100	100	95	10	0
			좁바랭이	100	100	100	100	100	60
			금강아지풀	100	100	100	90	0	NT
			존슨그래스	100	100	100	100	100	20
			메귀리	100	100	20	0	0	NT
			밀	30	0	0	0	0	NT
			목화	0	0	0	0	0	0
			평지	0	0	0	0	0	0
			대두	0	0	0	0	0	0
			사탕무우	0	0	0	0	0	0
			피	100	100	100	100	10	0
			좁바랭이	100	100	100	100	100	5
			금강아지풀	100	100	100	100	100	0
Br	F	OH	존슨그래스	100	100	100	100	70	0
			메귀리	100	100	100	0	0	0
			밀	100	90	70	20	0	NT

CF <sub>3</sub>	F	OCH <sub>3</sub>	독화	0	0	0	0	0	0
			형지	0	0	0	0	0	0
			대두	0	0	0	0	0	0
			사탕무우	0	0	0	0	0	0
			피	100	100	100	100	95	10
			좀바랭이	100	100	100	100	100	90
			금강아지풀	100	100	95	90	40	0
			존슨그래스	100	100	100	100	70	70
			메귀리	100	100	100	100	0	0
			밀	90	100	100	55	65	0
			독화	0	0	0	0	0	0
			형지	0	0	0	0	0	0
			대두	0	0	0	0	0	0
			사탕무우	0	0	0	0	0	0

CF <sub>3</sub>	F	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	독화	0	0	0	0	0	0
			형지	0	0	0	0	0	0
			대두	0	0	0	0	0	0
			사탕무우	0	0	0	0	0	0
			피	100	100	100	100	10	0
			좀바랭이	100	100	100	100	90	50
			금강아지풀	100	100	40	50	10	0
			존슨그래스	100	100	100	90	90	50
			메귀리	100	100	90	20	0	0
			밀	100	100	20	0	NT	NT
CF <sub>3</sub>	F	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	독화	0	0	0	0	0	0
			형지	0	0	0	0	0	0
			대두	0	0	0	0	0	0
			사탕무우	0	0	0	0	0	0
			피	100	100	100	100	90	70
			좀바랭이	100	100	100	100	100	90
			금강아지풀	100	100	100	100	85	10
			존슨그래스	100	100	100	100	100	90
			메귀리	100	100	90	80	40	0
			밀	100	100	90	85	40	0

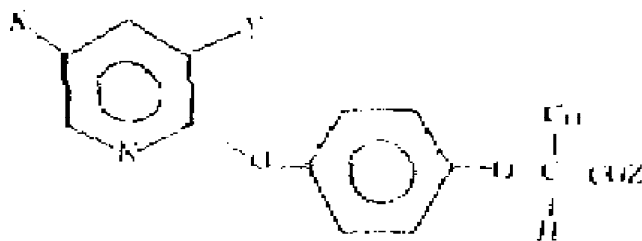
CF <sub>3</sub>	F	N-Cl H	독화	0	0	0	0	0	0
			형지	0	0	0	0	0	0
			대두	0	0	0	0	0	0
			사탕무우	0	0	0	0	0	0
			피	100	100	90	70	20	0
			좀바랭이	100	100	100	100	90	40
			금강아지풀	100	100	100	100	80	10
			존슨그래스	100	100	100	100	95	80
			메귀리	100	100	30	50	20	0
			밀	100	100	80	40	10	0
CF <sub>3</sub>	F	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	독화	0	0	0	0	0	0
			형지	0	0	0	0	0	0
			대두	0	0	0	0	0	0
			사탕무우	0	0	0	0	0	0
			피	100	100	100	70	80	40
			좀바랭이	100	100	100	100	100	90
			금강아지풀	100	100	100	100	95	65
			존슨그래스	100	100	100	55	100	75
			메귀리	100	100	90	10	0	NT
			밀	100	100	90	80	10	0
CF <sub>3</sub>	F	NH <sub>2</sub>	독화	0	0	0	0	0	0
			형지	0	0	0	0	0	0
			대두	0	0	0	0	0	0
			사탕무우	0	0	0	0	0	0
			피	100	100	100	95	95	20
			좀바랭이	100	100	100	100	100	90
			금강아지풀	100	100	100	100	90	15
			존슨그래스	100	100	100	100	95	90
			메귀리	100	100	90	80	70	0
			밀	100	100	90	80	75	50
Cl	F	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	사탕무우	NT	0	0	0	0	0
			피	NT	100	100	100	100	25
			좀바랭이	NT	100	100	100	100	100
			금강아지풀	NT	100	100	100	100	30
			존슨그래스	NT	100	100	100	90	10
			메귀리	NT	100	80	70	70	0
			밀	NT	75	20	0	0	0

## [실시예 19]

발아전 사용된 여러가지 본 발명 활성성분의 약해를 명확히 알기 위하여 조절된 온실실험을 다음과 같이 수행하였다 : 여러가지 식물종의 종자를 온실내 비옥토상(床)에 심는다. 여러가지 본 발명 조성물(일반적으로 수성 에멀전형태)을 표에 기술된 시용율로 소정량의 활성성분이 상(床)의 표면전반에 균일하게 침적되도록 사용한다. 다른 종자상은 대조용으로 물만으로 처리한다. 처리한후 종자상을 식물성장에 필요한 온실조건과 필요한 만큼의 물공급하에 2주일간 방치한다. 특정식물종, 시험화



합물 및 시용량 및 발아전 억제율(%)는 다음표에 기술하였다. '억제율'이란 동일한 무처리종에서 관찰된 결과와 비교한, 성장에 있어서의 감소율을 나타낸다.



식물종의 발아전 억제율

시험 화합물			식물종	사용량(kg/헥타아르)				
X	Y	Z		.28	.14	.07	.035	.018
CF <sub>3</sub>	F	OH	목화	0	0	0	0	0
			평지	0	0	0	0	0
			대두	0	0	0	0	0
			사탕무우	0	0	0	0	0
			피	100	100	97	85	10
			좁바랭이	100	100	100	60	5
			금강아지풀	100	100	85	30	10
			존슨그래스	100	98	97	65	25
			메귀리	100	99	80	65	10
			밀	100	97	40	20	0
CF <sub>3</sub>	F	OCH <sub>3</sub> (R에난티오머-광학적순도90%이상)	목화	0	0	0	0	0
			평지	0	0	0	0	0
			대두	0	0	0	0	0
			사탕무우	0	0	0	0	0
			피	100	100	100	95	50
			좁바랭이	100	100	100	100	100
			금강아지풀	100	100	100	90	70
			존슨그래스	100	100	100	100	90
			메귀리	100	100	98	40	30
			밀	100	100	100	90	40
CF <sub>3</sub>	F	OCH <sub>3</sub>	피	100	100	80	30	10
			좁바랭이	100	100	100	100	90
			금강아지풀	100	100	50	40	10
			존슨그래스	100	100	100	90	50
			메귀리	100	100	95	30	0
			밀	100	100	98	40	10

0.28kg/헥타아르에서는 목화, 평지, 대두 또는 사탕무우에 대한 해가 없었다.

CF <sub>3</sub>	F	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	피	NT	100	90	50	0
			좁바랭이	NT	100	100	100	40
			금강아지풀	NT	100	100	30	0
			존슨그래스	NT	100	100	100	20
			메귀리	NT	40	30	0	0
			밀	NT	100	100	60	10
0.28kg/헥타아르에서는 목화, 평지, 대두 또는 사탕무우에 대한 해가 없었다.								
CF <sub>3</sub>	F	NH <sub>2</sub>	피	100	100	70	20	0
			좁바랭이	100	100	100	100	30
			금강아지풀	100	100	100	30	0
			존슨그래스	100	100	80	60	10
			메귀리	100	100	100	30	0
			밀	100	100	97	70	0
0.25파운드/에커에서는 목화, 평지, 대두 또는 사탕무우에 대한 해가 없었다.								
CF <sub>3</sub>	F	H   N Cl	피	100	100	70	20	0
			좁바랭이	100	100	100	100	40
			금강아지풀	100	100	100	95	30
			존슨그래스	100	100	100	30	0
			메귀리	100	100	60	20	0
			밀	100	50	30	0	NT
0.28kg/헥타아르에서는 목화, 평지, 대두 또는 사탕무우에 대한 해가 없었다.								

CF <sub>4</sub>	F	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	피	100	100	100	30	0
			줄바랭이	100	100	100	100	100
			금강아지풀	100	100	100	30	0
			쑥손그래스	100	100	90	80	30
			메귀리	100	100	100	70	30
			밀	100	100	100	70	20
0.28kg/헥타아르에서는 목화, 팥지, 대두 또는 사탕무우에 대한 해가 없었다.								
CF <sub>3</sub>	F	CN* *COZ치환	피	100	100	80	50	10
			줄바랭이	100	100	100	100	30
			금강아지풀	100	100	90	90	30
			쑥손그래스	100	100	95	60	20
			메귀리	NT	100	100	20	0
			밀	100	30	40	0	0
0.28kg/헥타아르에서는 목화, 팥지, 대두 또는 사탕무우에 대한 해가 없었다.								
CF <sub>3</sub>	F	OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	피	100	100	100	20	0
			줄바랭이	100	100	100	50	10
			금강아지풀	100	100	90	20	0
			쑥손그래스	100	90	80	20	0
			메귀리	100	100	70	30	0
			밀	100	100	100	50	20
0.28kg/헥타아르에서는 목화, 팥지, 대두 또는 사탕무우에 대한 해가 없었다.								

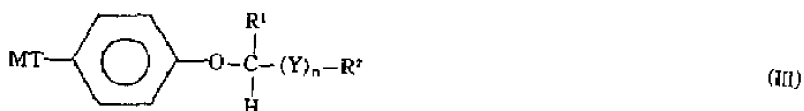
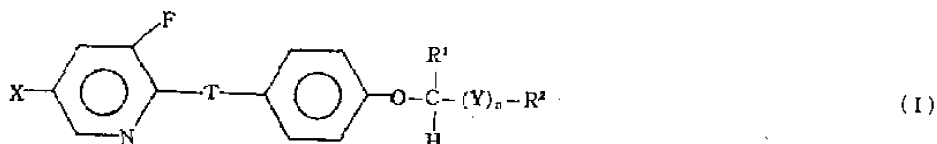
CF <sub>3</sub>	F	CH <sub>2</sub> OH* *COZ 치환	피	100	100	100	70	40
			줄바랭이	100	100	100	100	100
			금강아지풀	100	100	100	100	50
			쑥손그래스	100	90	80	20	0
			메귀리	100	100	40	10	0
			밀	100	100	100	50	40
0.28kg/헥타아르에서는 목화, 팥지, 대두 또는 사탕무우에 대한 해가 없었다.								
Cl	F	OCH <sub>3</sub>	피	100	100	80	30	10
			줄바랭이	100	100	100	90	50
			금강아지풀	100	100	90	30	10
			쑥손그래스	100	80	90	40	20
			메귀리	100	100	90	40	10
			밀	20	10	0	0	0
0.28kg/헥타아르에서는 목화, 팥지, 대두 또는 사탕무우에 대한 해가 없었다.								
Br	F	OH	피	100	100	100	40	10
			줄바랭이	100	100	100	40	0
			금강아지풀	70	90	40	10	0
			쑥손그래스	100	100	90	60	10
			메귀리	100	30	10	0	NT
			밀	100	70	20	0	NT
0.28kg/헥타아르에서는 목화, 팥지, 대두 또는 사탕무우에 대한 해가 없었다.								

본 발명 영역내에 있는 다른 화합물, 예를들어 상기 화합물의 여러가지 금속염, 아민염 및 기타 유도체도 특정식물종을 제거하는데 사용할 수 있으며 그결과는 상술한 결과에 필적한다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

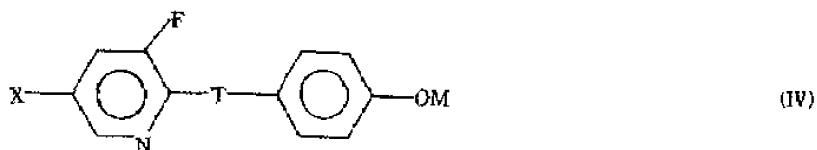
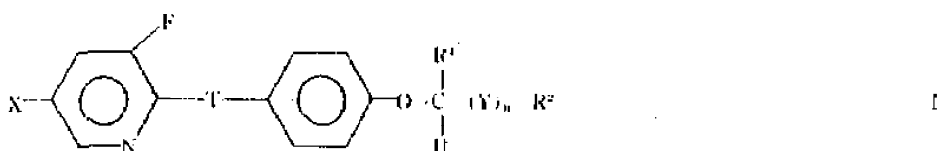
하기 일반식(II)의 화합물을 염기의 존재하에서 하기 일반식(III)의 화합물과 반응시킴을 특징으로 하여, 하기 일반식(I)의 화합물, 이의 염, 에스테르 또는 아마이드 유도체를 제조하는 방법.



상기식에서, X는 CF<sub>3</sub>, Br 또는 Cl이고 T는 O 또는 S이며, Y는 탄소수가 2 내지 18의 짝수인 포화 또는 불포화 알킬 그룹이고 n은 0 또는 1이며, R<sup>1</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>알킬그룹이고, R<sup>2</sup> 카복실산 그룹이며, W'는 F, Cl 또는 Br이고, M은 수소 또는 금속 양이온이다.

#### 청구항 2

하기 일반식(IV)의 화합물을 염기의 존재하에서 하기 일반식(V)의 화합물과 반응시킴을 특징으로 하여, 하기 일반식(I)의 화합물, 이의 염, 에스테르 또는 아마이드 유도체를 제조하는 방법.



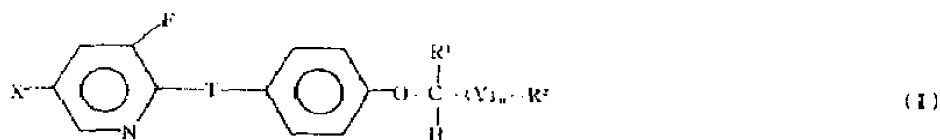
상기식에서, X, T, Y, n, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 M은 제1항에서 정의한 바와 같고, W'는 Cl 또는 Br이다.

#### 청구항 3

2-플루오로-5-트리플루오로메틸-치환된 피리딘을 극성의 비양자성 용매의 존재하에 10 내지 50℃의 온도에서 알칼리 금속 시안화물과 반응시킴을 특징으로 하여, 상기 피리딘 화합물의 2-위치에 존재하는 불소원자를 시아노 그룹으로 치환시키는 방법.

#### 청구항 4

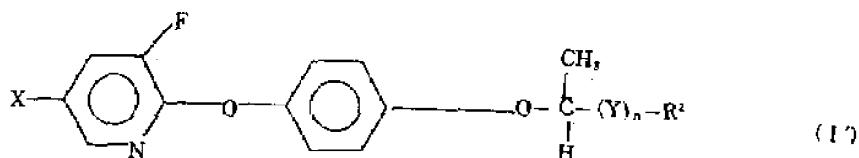
하기 일반식(I)의 화합물 또는 이의 염, 에스테르 또는 아마이드 유도체, 또는 이의 분할된 광학적 활성 이성체.



상기식에서, X, T, Y, n, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 제1항에서 정의한 바와 같다.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 하기 일반식(I)의 화합물, 이의 알칼리 또는 알칼리토금속염, 암모늄 또는 아민염, 또는 저급 알킬 에스테르.



상기식에서, X, n 및 R<sup>1</sup>는 제1항에서 정의한 바와 같고, Y는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-이다.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, n이 0인 화합물.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 2-(4-(3-플루오로- 5-(트리플루오로메틸)-2-피리디닐옥시)페녹시)프로파노산인 화합물, 및 이의 농업적으로 허용 가능한 염 및 에스테르.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 메틸 2-(4-(3-플루오로- 5-(트리플루오로메틸)-2-피리디닐옥시)페녹시)프로파노에이트.

#### 청구항 9

제7항에 있어서, 청구된 화합물의 R-에난티오머.

#### 청구항 10

제6항에 있어서, 2-(4-(3-플루오로- 5-클로로-2-피리디닐옥시)페녹시)프로파노산인 화합물, 및 이의 농업적으로 허용가능한 염 및 에스테르.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 2-(4-(3-플루오로- 5-클로로-2-피리디닐옥시)페녹시)프로파노산, 메틸 에스테르인 화합물.

#### 청구항 12

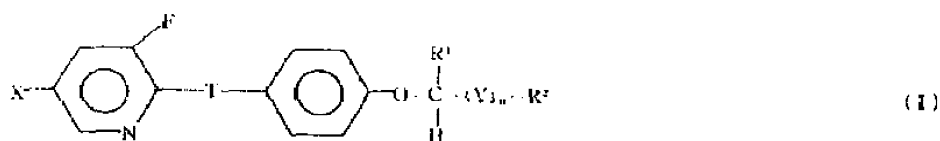
제10항에 있어서, 청구된 화합물의 R-에난티오머.

#### 청구항 13

제6항에 있어서, 2-(4-(5-브로모-3-플루오로-2-피리디닐옥시)페녹시)프로파노산인 화합물, 및 이의 농업적으로 허용가능한 염 및 에스테르.

#### 청구항 14

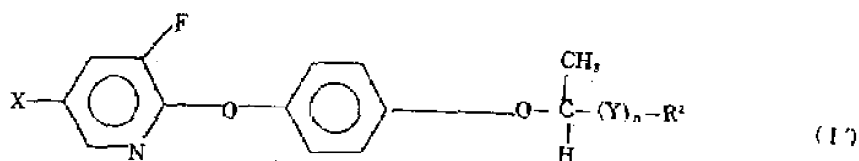
제초적으로 유효한 양의 하기 일반식(I)의 화합물 또는 이의 염, 에스테르 또는 아미드 유도체, 또는 이의 분할된 광학적 활성 이성체와 불활성 담체의 혼합물로 이루어짐을 특징으로 하는 제초제 조성물.



상기식에서, X, T, Y, n, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 제1항에서 정의한 바와 같다.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 하기 일반식(I')의 화합물, 이의 알칼리 또는 알칼리토금속염, 암모늄 또는 아민 염, 또는 저급알킬 에스테르, 또는 이의 분할된 광학적 활성 이성체와 혼합된 상태의 불활성 담체를 포함하는 제초제 조성물.



상기식에서, X, n 및  $R^2$ 는 제1항에서 정의한 바와 같고, Y는  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 이다.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, n이 0인 제초제 조성물.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 제초적으로 유효한 양의 2-(4-(3-플루오로-5-(트리플루오로메틸)-2-피리디닐옥시)페녹시)프로파노산 또는 이의 농업적으로 허용되는 염 및 에스테르를 포함하는 제초제 조성물.

#### 청구항 18

제16항에 있어서, 제초적으로 유효한 양의 2-(4-(3-플루오로-5-클로로-2-피리디닐옥시)페녹시)프로파노산 또는 이의 농업적으로 허용되는 염 및 에스테르를 포함하는 제초제 조성물.

#### 청구항 19

제16항에 있어서, 제초적으로 유효한 양의 2-(4-(3-플루오로-5-브로모-2-피리디닐옥시)페녹시)프로파노산 또는 이의 농업적으로 허용되는 염 및 에스테르를 포함하는 제초제 조성물.

#### 청구항 20

제13항에 있어서, 청구된 화합물의 K-에난티오머.