

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C07C 103/29

(45) 공고일자 1989년09월06일
(11) 공고번호 89-003288

(21) 출원번호	특1984-0006756	(65) 공개번호	특1985-0003288
(22) 출원일자	1984년10월30일	(43) 공개일자	1985년06월13일
(30) 우선권 주장	155353 1980년06월02일 미국(US) 262715 1981년05월11일 미국(US)		
(71) 출원인	에프.엠.씨 코포레이션	찰레스 씨. 펠로우	
	미합중국 펜실바니아 19103 필라델피아 마켓스트리트 2000		
(72) 발명자	준신창		
	미합중국 뉴욕 14094 록 포트 린드후르트 드라이브 21		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 김영우 (책자공보 제1635호)

(54) 프로판아미드의 제조방법

요약

내용 없음.

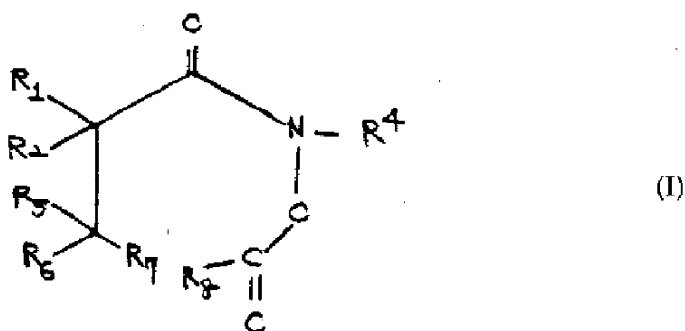
명세서

[발명의 명칭]

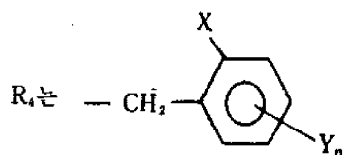
프로판아미드의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 제초제로 유용한 하기 일반식(I)의 신규 프로판아미드의 제조방법에 관한 것이다.



상기식에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 메틸 또는 에틸이며 ;



(여기서 X는 수소, 메틸, 염소, 브롬, 불소 또는 요드이고, Y는 염소, 브롬, 불소, 시아노, 메톡시 또는 4, 5-메틸렌디옥시이며, n은 0, 1 또는 2이다)이고 ; R₅는 수소 또는 염소이며 ; R₆는 수소이고 ; R₇은 수소, 염소, 브롬, 아세톡시 또는 벤조일옥시이며 ; R₈은 C₁ 내지 C₆ 알킬, 할로알킬, 페닐, 페닐메틸, 니트로페닐, 클로로페닐 트리플루오로메틸페닐, 알킬아미노, 페닐아미노, 메틸페닐아미노, 메톡시페닐아미노, 할로페닐아미노, 트리플루오로메틸페닐아미노, 알콕시, 할로알콕시, 페녹시 또는 디클로로 페녹시알킬이다.

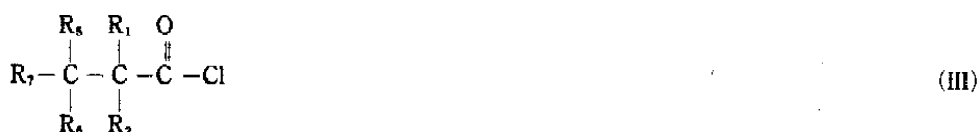
본 발명의 제초제를 사용하여 수종의 잡초 및 광엽식물의 성장을 효과적으로 억제할 수 있다. 잡초의 성장을 억제시킬 수 있는 시용농도에서, 콩과식물(특히 대두)에 대해 우수한 선택성을 나타내었으며 감자와 같이 영양세포 번식하는 식물에도 우수한 선택성을 나타내었다.

본 발명의 제초제 조성물은 통상의 방법으로 사용할 수 있다.

카보닐성 산소를 1개, 2개 및 3개 가지고 있는 옥사졸 및 이속사졸환에 대해서는 이미 공지되어 있다. 이들 화합물중 몇몇, 예를들어 하기 기술된 화합물은 제초활성을 가지고 있음이 하기 문헌에 발표되었다 : 이속사졸린-5-온(미합중국 특허 제 4, 065, 463호 참조)이속사졸린-3-온(일본공개 공보 제44, 637/197호(1976.4.16)의 Derwent Abstract(41047×22호 참조).

이속사졸린-3-온에 대한 참고문헌은 많지만 이들의 제초활성에 대해서는 언급되지 않았다. 미합중국 특허 제 3, 007, 936호(1961.11.7일)에 이속사졸린 -3, 5-디온 중 몇가지가 약학적효과를 가지는 것으로 기술되어 있다. 또한 미합중국 특허 제 3, 264, 317호(1966.8.2)에 옥사졸린-2, 4, -5-트리온은 제초활성을 가지는 것으로 기술되어 있다.

본 발명은 일반식(II)의 하이드록실아민을 불활성 용매 산 수용체 존재하에 일반식(III)의 프로피오닐 클로라이드와 반응시켜 일반식(IV)의 프로판아미드를 생성시키고, 생성된 일반식(IV)의 프로판아미드의 N-하이드록시 그룹을 산 수용체 존재하에 일반식(V)의 화합물과 반응시켜 일반식(I)의 에스테르를 제조하는 방법에 관한 것이다.



상기식에서 $R_1, R_2, R_4, R_5, R_6, R_7$ 및 R_8 은 전술한 바와 같다.

본 발명은 이속사졸린-3-온을 제조하기 위한 중간물질로 유용하며, 제초활성을 가진 2치환된 하이드록시산을 제공한다. 3-클로로-N-하이드록시-2,2-디메틸-N-치환된 프로판아미드는 아직까지 문헌에 발표된 바 없으며 이들 화합물이 지닌 제초활성에 대해서도 발표된 바가 없다.

본 발명의 바람직한 화합물은 R_1 및 R_2 가 메틸 또는 에틸이고, R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 염소, 브롬 또는 메톡시인 화합물이다. 본 발명의 특히 바람직한 화합물은 X가 2-클로로, 2-브로모, 2-플루오로이고 Y는 4-클로로, 4-플루오로, 4-브로모, 5-플루오로 또는 4,5-메틸렌디옥시이고 n은 0 또는 1의 정수인 경우 화합물이다. 특히 바람직한 본 발명의 화합물은 R_1 및 R_2 가 메틸이고 R_7 이 수소인 화합물이다.

하기 실시예에 설명한 제조 방법으로 본 발명의 화합물 및 중간물질을 제조한다. 하기 실시예에서 모든 온도는 섭씨이고 감압은 pascals(pa)로 표시하였으며 ; 별도로 표시하지 않은 압력은 물 흡입기를 사용하여 통상적으로 얻을 수 있는 압력을 나타낸다.

[실시예 1]

3-클로로-N-(2-클로로페닐)메틸-N-하이드록시-2,2-디메틸프로판아미드

단계 A-1 : 2-클로로벤즈알도옥심의 합성

2-크로로벤즈알데히드 250g(1.78몰)이 용해된 에탄올 1235ml의 교반된 용액을 20℃로 냉각시키고 하이드록실아민 하이드로클로라이드 146g(2.1몰)을 한꺼번에 첨가한다. 상기 화합물의 첨가로 반응 혼합물의 온도가 30℃까지 상승한다. 하이드록실아민 하이드로클로라이드를 첨가하고 이어서 수산화나트륨 106.8g(2.67몰)이 용해된 물 320ml의 용액을 적가한다. 30분에 걸쳐서 수산화나트륨 용액을 가하는데 이때 반응혼합물은 45℃까지 상승한다. 첨가가 완료된 후 반응 혼합물을 1.5시간동안 교반하고 이어서 물 5500ml에 쏟아넣는다. 혼합물을 1시간 교반한 후 여과하면 용점 72 내지 73℃인 백색 고체가 수득된다.

고체를 진공 오븐에 건조시키면 178.3g의 2-클로로벤즈알도옥심이 수득되며 NMR 및 IR분석에 의해 구조가 확인되었다.

단계 A-2 : N-(2-클로로페닐메틸)-하이드록실아민의 합성

2-클로로벤즈알도옥심 77.8g(0.5몰)과 미량의 메틸 오렌지가 용해된 에탄올 700ml의 교반된 용액을 20℃로 냉각시킨다. 나트륨 시아노보로하이드라이드 39g(0.62몰)이 용해된 에탄올 350ml의 용액과 메

탄올성 2N 염산 500ml의 용액을 1.5시간에 걸쳐서 동시에 적가한다. 첨가하는 동안 반응 혼합물을 20℃ 및 산성이 되도록 유지하여야 한다. 첨가가 완료되면 반응 혼합물을 30분간 20℃에서 교반하는데 이때 반응 혼합물에 에탄올성 2N 염산용액(가해주는 총량은 약 10ml)을 소량 가하여 산성을 유지시켜준다. 상기와 같은 조작을 한 후 반응 혼합물을 대기온도까지 가온시키고 이 온도에서 1.5시간 동안 교반한다.

감압하에 메탄올 용매를 제거하면 잔사로 고체가 수득된다. 이 고체를 물 1400ml에 용해시키고 수성 6N수산화칼륨 100ml를 가하여 염기성으로 만든다. 침전된 고체를 여과하여 모으고 물 250ml로 세척한다. 융점이 70.5 내지 72.5° 인 건조된 고체 66g이 수득된다.

여액을 메틸렌클로라이드 250ml씩으로 2회 추출하고 추출물을 합쳐서 황산마그네슘으로 건조하고 여과한다. 여액을 감압하에 농축시키면 융점이 70 내지 72℃인 고체 9.8g이 수득된다. 이 고체를 합하고 활성탄을 사용하여 핵산 : 에틸 아세테이트(10 : 1)로 재결정시키면 융점이 71 내지 73℃인 표제 화합물 64.5g이 수득된다.

단계 B : 3-클로로-2,2-디메틸-프로피오닐 클로라이드의 합성

알곤대기하에서 3-클로로-2,2-디메틸-프로피온산 30.0g(0.22몰)이 용해된 티오닐 클로라이드 100ml의 교반된 용액을 4시간동안 환류하에 가열시킨다. 반응 혼합물을 대기 온도까지 냉각시킨후 이 온도에서 16시간동안 교반시킨다. 과량의 티오닐 클로라이드를 증류 제거한다. 잔사인 오일을 감압하에 증류하면 비점이 88 내지 89° /kpa인 표제 화합물 31.1g이 수득된다. 이 화합물은 NMR과 IR분석에 의해 구조가 확인되었다.

단계 C : 3-클로로-N-(2-클로로페닐)메틸-N-하이드록시-2,2-디메틸프로판 아미드의 합성알곤대기중에서 N-(2-클로로페닐메틸)-하이드록실아민 10.2g(0.065몰)과 피리딘 6.1g(0.077몰)이 용해된 메틸렌클로라이드 80ml의 교반된 용액을 -10℃까지 냉각시킨다. 3-클로로-2,2-디메틸 프로피오닐 클로라이드 10g(0.065몰)이 들어있는 메틸렌클로라이드 20ml용액을 20분에 걸쳐서 하이드록실아민 용액에 적가한다. 첨가가 완료되면 반응 혼합물을 대기온도까지 가온하고 이 온도에서 16시간 동안 교반시킨다. 반응 혼합물을 메틸렌 클로라이드 100ml로 희석하고 물 100ml, 10%염산수용액 100ml로 세척하고 물 10ml로 더 세척한다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시키고 여과한다. 여액을 감압하에 농축시키면 잔사로 오일이 수득된다. 오일을 핵산 25ml에 취하고 방욕에서 냉각시킨다. 생성된 고체 침전물을 여과하여 모으고 핵산으로 재결정 시키면 융점이 108 내지 110℃인 표제화합물 3.7g이 수득된다.

이 화합물은 NMR 및 IR분석에 의해 구조가 확인되었다.

원소분석 $C_{12}H_{15}Cl_2NO_2$

이론치 : C ; 52.19, H ; 5.47, N ; 5.07

실측치 : C ; 51.90, H ; 5.18, N ; 5.07

[실시예 2]

3-클로로-N-(2-클로로페닐)메틸-N-메톡시-2,2-디메틸 프로판아미드

단계 A-1 : N-메톡시-(2-클로로-페닐)메탄아민의 합성

2-클로로벤즈알데히드 25g(0.178몰), 메톡시아민 하이드로클로라이드 16.4g (0.196몰), 수산화 나트륨 7.8g(0.196몰)이 들어 있는 에탄올 300ml용액을 사용하여 실시예 1의 단계 A-1의 방법으로 상기 화합물을 제조한다. 오일로서 표제 화합물 30.8g이 수득된다.

NMR 및 IR분석에 의해 표제 화합물의 구조가 확인된다.

원소분석 : C_8H_9ClNO

이론치 : C ; 56.64, H ; 4.76, N ; 8.26

실측치 : C ; 56.60, H ; 4.84, N ; 8.22

단계 A-2 : N-메톡시-2-클로로페닐-메틸아민의 합성

N-메톡시(2-클로로페닐)메탄아민 15g(0.088몰), 나트륨 시아노보로하이드라이드 6.8g(0.109몰), 1-에틸-2-[3-(1-에틸-나프토[1,2d]티아졸린-2-일리덴)-2-메틸프로페닐]나프토[1,2d]티아졸리움 브로마이드 2ml, 메탄올성 2N 염산 51ml 및 메탄올 150ml의 용액을 사용하여 실시예 1의 단계 A-2의 방법으로 표제화합물을 제조한다.

수득량 6.8g, 비점 70 내지 72° /0.2kpa

NMR 및 IR 분석에 의해 표제 화합물의 구조가 확인된다.

단계 B : 3-클로로-N-(2-클로로페닐)-메틸-N-메톡시-2,2-디메틸, 프로판아미드의 합성

3-클로로-2,2-디메틸프로피오닐 클로라이드(실시예 1의 단계 B의 방법으로 제조됨) 6.2g(0.04몰), N-메톡시-2-클로로페닐메틸아민 6.8g(0.04몰) 및 피리딘 6.3g(0.08몰)이 용해된 메틸렌 클로라이드 50ml의 용액을 사용하여 실시예 1의 C단계 방법으로 표제 화합물을 제조한다.

수득량 10.3g, 비점 122 내지 127° /6.7pa NMR 및 IR분석에 의해 표제 화합물의 구조가 확인된다.

원소분석 : $C_{13}H_{17}Cl_2NO_2$

이론치 : C ; 53.81, H ; 5.90, N ; 4.83

실측치 : C ; 54.09, H ; 6.10, N ; 4.97

[실시예 3]

N-벤조일옥시-3-클로로-N-(2-클로로페닐)메틸-2,2-디메틸프로판아미드

3-클로로-N-(2-클로로페닐)메틸-N-하이드록시-2,2-디메틸-프로판 아미드(실시예 1에서 제조한 것) 2.0g(0.007몰)이 용해된 메틸렌 클로라이드 25ml의 교반된 용액을 알곤대기하에 두고서 0℃까지 냉각한다. 여기에 벤조일 클로라이드 0.98g(0.007)이 용해된 메틸렌 클로라이드 5ml를 가한 후 뒤이어 피리딘 0.63g(0.008몰)을 가한다. 첨가가 완료되면 반응 혼합물을 16시간 동안 환류하에 가열한다. 반응 혼합물을 메틸렌클로라이드로 희석하고 물 100ml, 10%염산 수용액 100ml을 세척하고 마지막으로 중탄산나트륨 포화 수용액 100ml로 세척한다. 유기층을 황산 마그네슘으로 건조하고 여과한다. 여액을 감압하에 농축시키면 오일이 잔존한다. 오일을 실리카겔상에서 칼럼 크로마토그래피한다. 목적 생성물이 함유된 분획을 감압하에 농축시키면 고체 4.1g이 수득된다. 고체를 메틸아세테이트/사이클로헥산으로 재결정시킨다. 침전물을 여과하여 모은다(융점 117 내지 120 °). 침전물은 벤조산이라는 것이 확인되었다(NMR 동정). 모액을 감압하에 농축시키고 잔사를 메틸렌 클로라이드 60ml에 재용해시킨다. 용액을 중탄산나트륨 포화 수용액 20ml씩 5회 세척한다. 유기층을 황산나트륨으로 건조시키고 여과한다. 여액을 감압하에 농축시키면 오일 잔사가 수득된다.

감압하에 짧은 증류 시스템을 사용하여 오일로부터 휘발성분을 제거한다. 잔사로부터 표제 화합물 1.0g이 수득된다.

NMR 및 IR 분석에 의해 표제 화합물의 구조가 확인된다.

원소분석 : $C_{19}H_{19}NCl_2O_2$

이론치 : C ; 60.01, H ; 5.04, N ; 3.68

실측치 : C ; 60.01, H ; 4.76, N ; 3.92

[실시예 4]

N-아세톡시-3-클로로-N-(2-클로로페닐)메틸-2,2-디메틸프로판아미드

아세틸클로라이드 0.86g(0.11몰)을 사용하여 실시예 3의 방법으로 표제화합물을 제조한다. 액체 ; 비점 70 내지 74 ° /7pa

NMR 및 IR 분석에 의해 표제 화합물의 구조가 확인된다.

원소분석 : $C_{14}H_{17}Cl_2NO_3$

이론치 : C ; 52.85, H ; 5.38, N ; 4.40

실측치 : C ; 52.99, H ; 5.31, N ; 4.20

[실시예 5]

N-(클로로아세톡시)-3-클로로-N-(2-클로로페닐)메틸-2,2-디메틸프로판아미드

3-클로로-N-(2-클로로페닐)메틸-N-하이드록시-2,2-디메틸프로판아미드(실시예 1에서 제조한 것) 4.0g, 클로로 아세틸클로라이드 1.6g(0.014몰), 피리딘 1.2g(0.015몰)이 용해된 톨루엔 50ml를 사용하여 실시예 3의 방법으로 표제 화합물을 제조한다. 액체인 생성물은 NMR 및 IR 분석에 의해 구조가 확인된다.

원소분석 : $C_{14}H_{16}NCl_3O_3$

이론치 : C ; 47.68, H ; 4.57, N ; 3.97

실측치 : C ; 47.85, H ; 4.30, N ; 3.86

[실시예 6]

3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸-N-(미텔아미노카보닐옥시)-프로판아미드

알곤대기하에서 3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-N-하이드록시-2,2-디메틸프로판아미드 4.5g(0.016 몰)과 피리딘 1.3g(0.016몰)을 용해시킨 무수테트라하이드로푸란 5ml용액을 제조한다. 교반된 상기 용액에 메틸 이소시아네이트 4.6g(0.082몰)을 적가한다. 첨가가 완료되면 반응 혼합물을 대기온도에서 60시간 교반시킨다. 반응 혼합물을 디에틸 에테르 100ml로 희석하고 물 50ml씩 3회 세척한 후 중탄산나트륨 포화수용액 50ml씩 2회 세척한다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고 여과한다. 여액을 감압하에 농축시키면 고체 잔사가 수득된다. 고체를 헥산-에틸 아세티이트로 재결정시키면 융점이 91 내지 93℃인 표제 화합물 3.5g이 수득된다.

NMR 및 IR 분석에 의해 표제 화합물의 구조가 확인된다.

원소분석 : $C_{14}H_{18}Cl_2N_2O_3$

이론치 : C ; 50.46, H ; 5.44, N ; 8.41

실측치 : C ; 50.70, H ; 5.40, N ; 8.36

[실시예 7]

3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-N-[(2-테트라하이드로피라닐)옥시]-2,2-디메틸 프로판아미드

3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-N-하이드록시-2,2-디메틸프로판아미드(실시예 1) 6.0g(0.022몰)과 촉매량의 P-톨루엔 설폰산이 들어있는 메틸렌 클로라이드 30ml의 현탁액을 대기온도에서 교반하면서 디하이드로피란 3.7g(0.043몰)이 용해된 메틸렌클로라이드 5ml용액을 5분간 걸쳐 적가한다. 첨가가 완료되면 반응 혼합물을 2시간 동안 대기온도에서 교반시킨다. 반응 혼합물중 미반응의 프로판아미드를 가스크로마토그래피로 분석하여 p-톨루엔설폰산을 더 가해주고 반응 혼합물을 18시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 다시 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 미반응의 프로판아미드가 존재함이 확인되었다. 혼합물을 메틸렌 클로라이드 100ml로 희석하고 물 100ml씩 3회 세척한다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고 여과한다. 여액을 감압하에 농축시키면 오일잔사가 수득된다. 오일 소량을 뜨거운 헥산에 취하고 용액을 냉각시킨다. 흑색 오일이 용액으로부터 나온다. 흑색 오일로부터 헥산을 경사시킨다. 용액으로부터 나온 추가의 오일과 헥산을 다시 경과시킨다. 헥산을 냉각시키고 소량의 백색고체 침전물을 여과하여 모은다. 고체는 미반응된 프로판아미드이다. 헥산 여액을 농축시키면 점상의 오일 잔사가 수득된다. 본래의 반응 혼합물로부터 나온 오일 잔사를 메틸렌 클로라이드에 용해시키고 이어서 실리카겔 12g에 분산시킨다. 혼합물을 실리카겔 크로마토그래피 칼럼 상에서 20%에틸아세테이트가 들어 있는 헥탄을 사용하여 용출시킨다. 분획물을 합하여 투명한 오일잔사 2.7g을 수득한다. 오일을 15% 에틸 아세테이트 10ml이 들어 있는 헥탄에 용해하고 제2차 실리카겔 크로마토그래피 칼럼상에 가한다. 헥탄 중 15%에틸 아세테이트를 사용하여 용출시킨다. 분획물을 합하고 감압하에 농축시켜 오일로서 표제 화합물을 0.6g을 수득한다.

NMR분석에 의해 표제 화합물의 구조가 확인된다.

원소분석 : $C_{17}H_{23}Cl_2NO_3$

이론치 : C ; 56.67, H ; 6.43, N ; 3.89

실측치 : C ; 55.86, H ; 6.26 N ; 3.55

[실시예 8]

3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸-N-[디메틸(1,1-디메틸에틸)실릴옥시]프로판아미드

단계 A : [(2-클로로페닐)메틸]-[디메틸(1,1-디메틸에틸)실릴옥시]-아민의 합성

N-(2-클로로페닐)메틸히드록실아민(실시예 1, 단계 A-2) 10.0g(0.063몰) 및 이미다졸 12.9g(0.19몰)이 용해된 무수 디메틸포름아미드 50ml의 교반용액을 빙수욕에서 냉각시킨다. 상기 교반 용액에 3급-부틸디메틸실릴 클로라이드 10.6g(0.07몰)이 들어 있는 무수 디메틸 포름 아미드 25ml를 20분간 걸쳐 적가한다. 적가하는 동안의 온도는 5°로 유지한다. 적가가 끝나면 대기온도가 되도록 가온하고 18시간 동안 교반한다. 수분 흡출기 압력하에서 반응 혼합물로부터 대부분의 디메틸 포름 아미드를 제거한다. 잔사를 메틸렌 클로라이드 300ml에 가하고 물 100ml로 각각 3회 세척한다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켜 여과한다. 여액을 감압 농축하고 냉각하여 반고체 잔사를 수득한다. 반고체 시료를 헥산으로 슬러리화하고 불용성 물질을 여과하여 모은다. 여액을 농축시켜 오일상 잔류물을 얻는다. 남은 반고체에 대해 75ml의 헥산을 사용하여 상기 조작을 반복한다. 헥산 여액을 감압하에 농축시켜서 오일상 잔류물을 얻는다. 오일을 감압 증류시켜 비점 88 내지 89° /0.7pa인[(2-클로로페닐)메틸]-[디메틸(1,1-디메틸에틸)실릴옥시]아민 10.2g을 수득한다.

NMR 및 IR 분석에 의해 표제 화합물의 구조가 확인된다.

원소분석 : $C_{13}H_{22}ClNOSi$

이론치 : C ; 57.43, H ; 8.16, N ; 5.15

실측치 : C ; 57.57, H ; 7.90, N ; 5.30

단계 B : 3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸-N-[디메틸(1,1-디메틸에틸)실릴옥시]프로판아미드의 합성

[(2-클로로페닐)메틸]-[디메틸(1,1-디메틸)실릴옥시]아민 6.5g(0.024몰) 및 피리딘 3.8g(0.048몰)이 용해되어 있는 무수 메틸렌 클로라이드 60ml의 교반용액을 빙수욕중에서 냉각시키고 3-클로로-2,2-디메틸프로피오닐 클로라이드(실시예 1, 단계 B) 3.7g(0.024몰)이 용해된 무수 메틸렌 클로라이드 5ml를 10분에 걸쳐 가한다. 이때 반응 혼합물의 온도는 50°C이하로 유지한다.

첨가가 끝난후 반응 혼합물을 대기 온도까지 가온시키고 18시간동안 교반한다. 반응 혼합물을 메틸렌클로라이드 100ml로 희석하고 물 75ml씩 2회 세척한다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시키고 여과한다. 여액을 감압하 증발시켜서 오일상 잔류물을 수득한다. 쇼트-패스(short-path)증류 시스템을 사용하여 50 내지 70° /0.7pa에서 증류시켜 오일로부터 휘발성 물질을 제거한다. 잔류물을 실리카겔 10g에 분산시키고 실리카겔상 크로마토그래피 칼럼상에 넣는다. 용출은 10% 에틸 아세테이트/헥탄으로 수행한다. 적당한 분획을 합치고 감압하에 농축시켜서 3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸-N-[디메틸(1,1-디메틸에틸)실릴옥시]프로판아미드 1.6을 오일로서 수득한다.

nmr 및 ir분석에 의해 표제 화합물의 구조가 확인된다.

원소분석 : $C_{18}H_{29}Cl_2NO_2Si$

이론치 : C ; 55.37, H ; 7.49, N ; 3.59

실측치 : C ; 56.06, H ; 7.55, N ; 3.55

[실시예 9]

3-클로로-N-[(2-클로로 페닐)메틸]-2,2-디메틸-N-[(페닐아미노)카보닐옥시]-프로판아미드 ;

융점 : 166 내지 169°C

[실시예 10]

3-클로로-N-[(2-클로로 페닐)메틸]-2,2-디메틸-N-(펜옥시카보닐옥시)프로판아미드 ;

융점 105 내지 107°

[실시예 11]

3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-N-에톡시카보닐옥시-2,2-디메틸프로판아미드 ; 액체, 원소분석 실
측치 : C ; 51.48, H ; 5.49, N ; 4.31

[실시예 12]

N-벤조일옥시-3,3-디클로로-N-[(2-클로로 페닐)메틸]-2,2-디메틸프로판아미드 ;

융점 93 내지 94°

[실시예 13]

3-클로로-N-[(2-클로로 페닐)메틸]-N-(4-니트로벤조일옥시)-2,2-디메틸프로판아미드 ;

융점 103 내지 103°

[실시예 14]

3-클로로-N-[(2-클로로 페닐)메틸]-2,2-디메틸-N-[(2-메틸페닐)카보닐옥시]프로판아미드 ; 액체, 원
소분석 실측치 : C ; 61.49, H ; 5.35, N ; 3.12

[실시예 15]

3-클로로-N-디클로로아세톡시-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸프로판아미드 ;

융점 73 내지 76°

[실시예 16]

3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸-N-[(4-메틸페닐)설포닐옥시]프로판아미드 ;

융점 66 내지 68° .

[실시예 17]

3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸-N-[(1,1-디메틸에틸)카보닐옥시]프로판-아미드 ;
액체, 원소분석 실측치 : C ; 56.57, H ; 6.31, N ; 3.724.

[실시예 18]

3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸-N-(에틸 티오카보닐옥시)프로판아미드 ; 액체, 원소분
석분석치 : C ; 53.24, H ; 4.70, N ; 6.37

[실시예 19]

3-클로로-N-[(2,2,2-트리클로로에톡시)카보닐옥시]-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸-프로판아미
드 ;

융점 89 내지 91° .

[실시예 20]

3-클로로-N-[(2-클로로페닐)아미노카보닐옥시]-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸-프로판아미드 ;
융점 115 내지 117°

[실시예 21]

3-클로로-N-[(4-클로로페닐)아미노카보닐옥시]-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸프로판-아미드 ;
융점 180 내지 182° .

[실시예 22]

3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸-N-(페닐메톡시)프로판아미드 ; 액체 원소분석 실측치
: C ; 62.27, H ; 5.50, N ; 3.84

[실시예 23]

3-클로로-N-(2-클로로-1-옥소프로폭시)-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸프로판아미드 ; 액체, 원
소분석 실측치 : C ; 49.34, H ; 4.69, N ; 3.81.

[실시예 24]

3-클로로-N-[(2,4-디클로로펜옥시)아세톡시]-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸프로판-아미드 ; 액
체, 원소분석치 : C ; 50.96, H ; 4, 31, N ; 2.77.

[실시예 25]

3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸-N-[(3-트리플루오로메틸)벤조일옥시]-프로판아미드 ; 액체, 원소분석치 : C53.37, H4.05, N2.98.

[실시예 26]

3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸-N-[(4-메틸페닐)아미노카보닐옥시]-프로판아미드 ; 융점 117내지 180° .

[실시예 27]

3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-N-[(3,4-디클로로페닐)아미노카보닐옥시]-2,2-디메틸 프로판아미드 ; 융점 153내지 155° .

[실시예 28]

3-클로로-N-(3-클로로-2,2-디메틸-1-옥소-프로폭시)-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸-프로판아미드 ; 액체, 원소분석치 : C57.71, H5.43, N3.48.

[실시예 29]

3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-N-[(2-클루오로페닐)아미노카보닐옥시]-2,2-디메틸-프로판아미드 ; 융점 121내지 123° .

[실시예 30]

3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-N-[(4-메톡시페닐)아미노카보닐옥시]-2,2-디메틸-프로판아미드 ; 융점 139내지 141° .

[실시예 31]

3-클로로-N-[(2-클로로페닐)메틸]-N-[(3-트리플루오로메틸페닐)아미노카보닐옥시]-2,2-디메틸프로판아미드 ; 융점 120내지 123° .

[실시예 32]

3-브로모-N-[(2-클로로페닐)메틸]-N-(메틸아미노카보닐옥시)-2,2-디메틸프로판아미드 ; 융점 79내지 82° .

[실시예 33]

3-브로모-N-(클로로아세톡시)-N-[(2-클로로-페닐메틸)-2,2-디메틸프로판아미드 ; 액체, 원소분석치 : C42.50, H4.07, N3.56.

[실시예 34]

3-클로로-N-[(2,5-디클로로-3-(포르밀-아미노)-벤조일)옥시]-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸 프로판아미드 : 융점 118내지 122° .

[실시예 35]

3-브로모-N-[(2-브로모페닐)메틸]-N-클로로아세톡시-2,2-디메틸프로판아미드 ; 액체, 원소분석치 : C37.80, H3.60, N3.10.

[실시예 36]

3-브로모-N-[(2-브로모페닐)메틸]-N-(메틸아미노카보닐옥시)-2,2-디메틸프로판아미드 ; 융점 98내지 100° .

[실시예 37]

3-브로모-N-[(2-브로모페닐)메틸]-N-[(2-클로로페닐)아미노카보닐옥시]-2,2-디메틸-프로판아미드 ; 융점 112내지 114° .

생물학적 평가

본 발명 제초제 화합물의 활성을 확인하기 위해 하기 식물을 사용하였다 : 디아빈, 야생귀리, 피, 강아지풀, 벨벳리프, 토마토, 메꽃, 대두, 사탕수수, 야생겨자, 독말풀, 도꼬마리, 흰색의 작은 나팔꽃, 자주색향무자, 땅콩, 목화, 야생메밀, 헴프세스바니아, 황색향무자.

발아전 시험을 위하여, 사질토양이 5cm 깊이로 담겨있는 15×20×8cm의 플랫트에 종자를 파종한다. 파종전에, 토양 상부에 목형으로 이랑을 만든다. 파종후, 종자위에 살진균제를 살수해주고 플랫트의 표면위에 토양을 얇게(약 1.0cm) 깔아준다. 그후 본 발명 화합물이 함유된 분무 용액을 직접 시용한다(1헥타르당 750l 및 1헥타르당 활성 화합물 4kg의 비율로 만든 아세톤 수용액과 2.0kg/1ha, 1.0kg/1ha, 0.5kg/1ha등의 비율로 만든 아세톤 수용액).

2.5cm의 깊이로 심어져 있는 자주색 향무자 또는 황색 향무자 괴경의 풋트를 시험 식물로한다. 상기 식물들은 본 발명의 제초제로 처리한다.

시험 식물을 온실에 보관하고 2내지 3주일간 정기적으로 토양 표면에 살수하고, 이때 약해 작용을 관찰하여 기록한다. 결과는 표 1 및 표 3과 같다. 발아후 시험을 하기위해, 발아전 시험에서 행한 바와같이 종자를 플랫트에 파종하고 토양을 얇게(약 1.0cm) 덮어 온실에 보관한다. 리마빈의 3일이 완전히 퍼질때까지(10내지 14일) 정기적으로 살수해주는데 이때 본 발명의 화합물이 함유된 분무용

액을 식물에 사용한다. (1헥타르당 활성화합물 8kg이 함유된 아세톤용액). 처리한 식물을 온실에 보관하고 10일내지 14일동안 정기적으로 더 살수해주며 약해작용을 관찰하여 기록한다. 결과는 표 2와 같다.

본 화합물로 일어나는 특징적인 약해작용은 백화현상 및 왜화병이다. 1.0kg/ha의 사용율에서 다종의 목초 및 광엽잡초가 억제된 정도를 표 1에 기록 하였으며 이 사용율에서 대두는 잘 생존하였다. 2.0kg/ha의 사용율에서도 대두는 잘 생존하였으며 수많은 잡초종들은 탁월한 억제 효과를 나타내었다. 표 3에 나타난 대두 및, 대표적인 잡초에 대한 결과 또한 상기와 같은 선택성을 나타낸다.

1.5cm 깊이로 푼트에 들어있는 감자종자들을 이식한후 실시예 1의 화합물을 1헥타르당 0.25, 0.50, 1.0, 2.0 및 4.0kg으로 토양에 사용한다. 상기 시험 식물을 온실에 보관하고 토양 표면에 정기적으로 살수한다. 이상의 유무를 관찰하고 사용한지 6주일후 뿌리의 성장에서 일어나는 이상 유무를 관찰한다. 1헥타르당 2.0 및 4.0kg의 사용율에서 백화현상 및 왜화 현상은 거의 나타나지 않았으며 1헥타르당 0.50 및 1.0kg의 사용율로 사용한지 2내지 3주일에 나타난 백화현상은 4주일후에 소실되었다. 상기와 같은 결과는 감자가 내성 식물이라는 것을 나타낸다.

본 발명의 3-이속사졸리디논 및 하이드록삼산 중간물질은 통상적으로 희석하지 않고서 그대로 제초제로 사용할 수 없으며 농업적으로 무독한 불활성 물질 또는 액체 또는 고체 담체로 희석하거나 증량할 수 있다. 이와 같이 본 발명 화합물은 농업적으로 사용할 수 있는 보조제 및 담체를 사용하여 본 발명에서 바라는 제초제 조성물을 수득할 수 있다. 제초제 조성물은 0.01내지 95%의 활성성분, 4내지 98.5%의 농업적으로 무독한 담체 및 1내지 15%의 계면활성제를 함유한다. 본 분야에서 잘 알려진 바와같이, 제제 및 사용방법에 따라 활성에 영향을 줄수 있다. 따라서 본 발명의 화합물을 사용하고자 하는 방법에 따라서 유화농축물, 입자크기가 상당히 큰 입제, 습윤성 산제, 액제 또는 알려진 있는 수종의 다른 형태로 제형화할 수 있다.

유화농축물은 물 또는 다른 분산제내에 분산될 수 있는 균일한 액체 또는 페이스트 조성물이고 본 발명의 화합물을 액체 고체 유화제와 혼합할 수 있거나 농업적으로 무독한 액체담체(예를들면 크실렌, 방향족 나프타, 이소포론 및 다른 비휘발성 유기용매)를 함유시킬 수 있다. 농축물 1갈론당 활성 화합물 4파운드(0.479kg/l)를 함유하고 2-(2-클로로페닐)메틸-4,4-디메틸-3-이속사졸리디논 53.01부, 유화제로서 알킬 나프탈렌 설포네이트 및 폴리옥시에틸렌 에테르 혼합물 6.0부, 안정제로서 에폭시화 대두유 1.0부, 용매로서 높은 인화점을 갖는 석유 종류물 39.99부를 함유하므로 "4EC"로 명명하는 유용한 농축물 제제를 예로들 수 있다.

입제는 항공 사용에 특히 유용하다. 입제로 유용한 형태를 여러가지가 있다. 활성성분을 흡착성 담체의 커다란 입자에 사용한 침지된 입제가 있으며 이들은 통상적으로 용매중에 가한 용액형태이고, 흡착성 담체로는 애터풀자이트 또는 카오린 클레이, 옥수수속, 운모 등이 있다. 표면을 피복시킨 입제는 용융된 활성성분을 비흡착성 입자의 표면에 분무시켜 제조하거나 활성성분을 용매에 용해시키고 용액을 분무시켜 제조할 수 있다. 나정은 작은 입자로된 비료와 같이 수용성이거나 모래, 대리석 조각 또는 탈크와 같이 불용성일 수 있다.

수화제는 모래 또는 다른 불활성 물질에 표면 피복을 하여 사용하는 것이므로 입제를 물과 접촉시켜 분산시킬 수 있으므로 특히 유용하다. 입제는 분체 및 분말을 콤팩션 로울러로 응집시켜 제조하거나 다이 또는 입화 디스크를 사용하여 압출시켜 제조할 수 있다. 입제는 활성성분을 0.5%내지 95% 함유하는 유용한 제제로 농도를 다양하게 변경시킬 수 있다.

발아전 제초제로 유용한 제제인 수화제는 미세하게 분산된 입자를 물 또는 다른 분산제내에 골고루 분산시킨 형태의 것이다. 수화제는 미세하게 분산된 건조물질 또는 물 또는 다른 액체에 현탁시킨 상태로 토양에 사용하는 것이다. 수화제에 사용하는 대표적인 중량제는 점토, 카오린 클레이, 실리카 및 다른 흡착제 및 용이하게 습윤되는 무기 희석제 등이다. 수화제는 활성성분의 흡착성 및 담체의 흡수성에 따라 활성성분의 5내지 80%를 함유시키며 소량의 수화제, 분산제 또는 유화제를 함유시켜 분산이 용이하도록 한다.

농업용 제제에 사용하는 대표적 수화제, 분산제 또는 유화제에는 알킬 및 알킬아릴 설포네이트와 설페이트 및 그의 나트륨염, 폴리에틸렌 옥사이드, 설포화 오일, 다가 알콜의 지방산 에스테르 및 다른 종류의 계면활성제등이 포함되며, 이들중 다수는 시판된다.

계면활성제를 사용할 경우 통상 제초제 조성물 중량의 1내지 15%를 함유시킨다.

상기 제제들은 더이상 희석하지 않고 그대로 사용하거나 물 또는 다른 적당한 희석제내에 용해, 유탁 또는 현탁시켜 사용한다. 제초 시키고자 하는 장소에 본 조성물이 액체인 경우에는 토양 표면에 분무하고 고체인 경우에는 기계 장비를 사용하여 분산시킨다. 표면 사용 물질은, 최적의 결과를 얻기에 적합하도록 경작지의 토양 상부층과 혼합하거나 사용한 그대로 둔다.

본 발명의 제초제 화합물은 살충제, 살진균제, 살선충제, 식물생장 조절제, 비료 및 기타 농업용 화학물질과 함께 제형화하고/하거나 사용할 수 있다. 본 발명의 활성 화합물을 사용함에 있어서 제형화된 것을 그대로 사용하거나 기타 농업용 화합물질과 사용하는데 이때 활성 화합물은 물론 유효량 및 유효 농도로 사용한다. 토양형태, 기대되는 강우량 또는 관계, 억제시키고자하는 식물종 및 생장시키는 농작물종과 같은 요인에 따라 활성 화합물의 양을 변경시킨다.

일반적으로 1헥타르당 0.1내지 9kg의 활성화합물을 사용할 수 있으며 1헥타르당 0.25내지 4kg을 사용하는 것이 바람직하다. 특허청구범위의 내용에 일치하는 범위내에서 제제 및 사용방법을 여러가지 형태로 변경시킬 수 있다.

[표 1]

하이드록삼산 유도체가 가지는 발아전 제초활성

실시예 화합물	식물종류	시 용 율 -kg/ha											
		0.500			1.000			2.000			4.000		
		V	K	F	V	K	F	V	K	F	V	K	F
1	리마 빈	3	0	2	3	0	9	2	20	9	1	80	9
	야생귀리	0	100	0	0	100	0	0	100	0	0	100	0
	피	0	100	0	0	100	0	0	100	0	0	100	0
	강아지풀	0	100	0	0	100	0	0	100	0	0	100	0
	벨벳리프	0	100	0	0	100	0	0	100	0	0	100	0

	도마도	2	0	9	2	70	9	1	95	9	0	100	0
	야생메꽃	0	100	0	3	90	2	0	100	0	0	100	0
	대두	5	0	0	5	0	0	4	0	9	3	0	9
	사탕수수	0	100	0	0	100	0	0	100	0	0	100	0
	야생저자	2	60	9	2	90	9	0	100	0	0	100	0
	독말꽃	2	95	9	0	100	0	0	100	0	0	100	0
	도꼬마리	3	30	9	2	20	9	2	70	9	1	80	9
	나팔꽃	4	20	9	3	20	9	3	95	9	1	95	9
	황색향무자	3	0	9	2	0	9	0	100	0	0	100	0
9	리아민	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0
	대두	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0
	도꼬마리	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0
	땅콩	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0
	부화	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0
	강아지풀	5	0	0	5	0	0	5	0	0	4	0	9
	메꽃	5	0	0	5	0	0	5	0	0	4	0	9
	도마도	5	0	0	5	0	0	5	0	0	4	0	9
	야생저자	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0
	나팔꽃	4	0	9	4	0	9	3	0	9	3	20	9
	피	5	0	0	5	0	0	4	0	9	4	10	9
	야생귀리	5	0	0	5	0	0	5	0	0	4	0	9
	벌벳리프	5	0	0	4	0	9	4	0	9	3	30	9
	야생메밀	5	0	0	4	0	2	4	0	9	3	0	9
	독말꽃	5	0	0	4	10	9	4	20	9	2	90	9
3	리아민	4	0	9	3	0	9	3	0	9	2	80	9
	야생귀리	3	70	9	2	95	9	1	95	9	0	100	0
	피	0	100	0	0	100	0	0	100	0	0	100	0
	강아지풀	3	95	9	0	100	0	0	100	0	0	100	0
	벌벳리프	2	95	9	1	95	9	1	95	9	0	100	0
	대두	5	0	0	5	0	0	3	0	9	3	0	9
	헬프엑스비니아	5	0	0	4	0	9	3	10	9	3	70	9
	나팔꽃	2	80	9	0	100	0	0	100	0	0	100	0
	도꼬마리	3	20	9	3	80	9	0	100	0	0	100	0
	메꽃	3	0	9	3	95	2	2	90	9	0	100	0
	도마도	3	0	9	3	80	9	2	30	9	2	90	9
	야생저자	3	60	9	2	60	9	0	100	0	0	100	0
	독말꽃	0	100	0	0	100	0	1	80	9	1	90	9
	황색향무자	5	0	0	4	0	9	3	0	9	2	0	9

4	리마 빈	4	0	9	4	0	9	3	20	9	2	60	9
	야생귀리	3	30	9	3	90	9	0	100	0	0	100	0
	피	0	100	0	0	100	0	0	100	0	0	100	0
	강아지풀	4	0	9	3	10	9	0	100	0	0	100	0
	뽕뽕리프	3	10	9	2	10	9	0	100	0	0	100	0
	대 두	5	0	0	5	0	0	5	0	0	4	0	9
	헨프세스바니아	5	0	0	4	0	2	3	0	9	3	0	9
	나팔꽃	3	0	9	3	0	9	2	90	9	1	90	9
	도꼬마리	3	0	9	3	0	9	3	40	9	0	100	0
	메꽃	4	0	9	4	0	9	3	20	9	2	95	9
	토마토	3	0	9	3	0	9	3	0	9	2	60	9
	야생겨자	4	0	9	3	0	9	3	30	9	0	100	0
	독말풀	3	80	9	0	100	0	0	100	0	1	95	9
	환색함무자	5	0	0	5	0	0	4	0	9	3	40	9

V : 격렬도, K : 사멸 퍼센트, F : 각주, 5 : 격렬도, 4 : 약간의 손상, 식물이 회복되거나 완전히 회복되리라고 기대할 수 있음, 3 : 중간정도 내지 심한 손상, 식물은 시간에 따라 회복되리라고 기대됨, 2 : 중간정도 내지 심한손상, 식물은 회복될 수 없을 것으로 예측됨, 1 : 심한 손상, 식물은 회복될수 없을 것으로 예측됨.

각주 : 1 괴사, 2 왜화, 3 고사, 4 보조적 생장촉진, 5 경성반응 6 괴사반점, 7 성장촉진, 8 탈엽, 9 백화현상 10 종창(腫脹), 11 발아하지 못할 것으로 보임, 12 비화학적 요인에 의해 영향을 받을 수 있음.

[표 2]

하이드록삼산 유도체가 가지는 발아후 제초활성

시 용 율 -8.00kg/ha

실시에 화합물	리마빈			야생귀리			피			강아지풀			뽕뽕리프			토마토			메꽃		
	V	K	F	V	K	F	V	K	F	V	K	F	V	K	F	V	K	F	V	K	F
1	2	0	9	3	0	9	3	0	9	3	0	9	2	0	9	3	0	9	3	0	9
2	4	0	2	5	0	0	4	0	3	4	0	3	4	0	9	5	0	0	3	0	9
3	3	0	9	3	0	9	3	0	9	4	0	9	2	90	9	3	0	9	-	-	-
4	3	0	9	3	0	9	3	0	9	4	0	9	2	80	9	3	0	9	-	-	-

[표 3]

하이드록삼산 유도체가 가지는 발아전 제초활성

시 용 율 : 2.00kg/ha(첫째항)

4.00kg/ha(둘째항)

실시에 화합물	피			야생메꽃			강아지풀			리마빈			대두			뽕뽕리프			야생귀리		
	V	K	F	V	K	F	V	K	F	V	K	F	V	K	F	V	K	F	V	K	F
6	0	100	0	3	60	9	0	100	0	3	0	9	4	0	9	0	100	0	0	100	0
	0	100	0	0	100	0	0	100	0	2	80	9	3	0	9	0	100	0	1	95	9
7	0	100	0	3	50	9	3	80	9	4	0	2	0	100	0	0	100	0	0	100	0

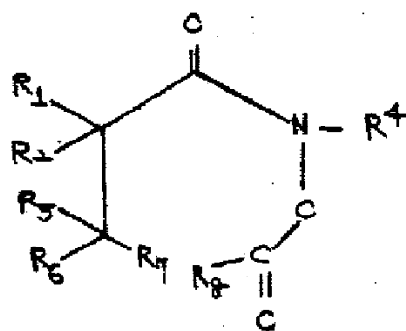
	0	100	0	3	90	9	0	100	0	3	60	9	4	0	9	0	100	0	2	95	9	
8	0	100	0	3	0	1	0	100	0	3	0	9	4	5	0	0	0	100	0	0	100	0
	0	100	0	3	60	1	0	100	0	3	60	9	2	4	0	9	0	100	0	0	100	0
9	0	100	0	2	90	9	0	100	0	3	80	11		100	11	0	100	0	0	100	0	
	0	100	0	1	90	9	0	100	0	0	100	0	3	90	11	0	100	0	0	100	0	
10	0	100	0	3	90	9	0	100	0	0	100	11	0	100	11	0	100	0	1	95	9	
	0	100	0	0	100	0	0	100	0	3	80	11	0	100	11	0	100	0	1	95	9	
11	0	100	0	3	90	9	0	100	0	1	80	11	4	80	11	0	100	0	0	100	0	
	0	100	0	0	100	0	0	100	0	3	80	11	0	100	11	0	100	0	1	95	9	
12	0	100	0	4	0	9	3	95	9	4	60	11	0	100	11	3	30	9	4	95	9	
	0	100	0	4	0	9	0	100	0	3	0	9	0	100	11	2	95	9	2	95	9	
13	0	100	0	3	0	9	3	80	9	3	0	9	5	0	0	0	100	0	0	100	0	
	0	100	0	3	0	9	3	95	9	3	80	9	4	0	9	2	95	9	1	95	9	
14	4	0	9	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0	4	0	9	5	0	0	
	4	0	9	5	0	0	5	0	0	5	0	0	0	100	11	3	0	9	5	0	0	
15	0	100	0	3	20	9	0	100	0	2	60	9	0	100	11	0	100	0	0	100	0	
	0	100	0	0	100	0	0	100	0	1	80	9	0	100	11	0	100	0	0	100	0	
16	3	90	9	5	0	0	4	0	9	5	0	0	0	100	11	3	0	9	4	0	9	
	3	90	9	4	0	9	4	0	9	4	0	2	0	100	11	3	20	9	3	80	9	
17	0	100	0	5	0	0	4	0	9	5	0	0	5	0	0	9	50	9	3	0	9	
	0	100	0	4	0	9	1	90	9	5	0	0	5	0	0	2	50	9	3	20	9	
18	0	100	0	4	0	9	0	100	0	4	0	9	5	0	0	2	60	9	2	90	9	
	0	100	0	4	0	9	0	100	0	4	0	9	5	0	0	2	95	9	0	100	0	
19	0	100	0	4	0	9	0	100	0	4	0	9	5	0	0	0	100	0	0	100	0	
	0	100	0	3	0	9	0	100	0	3	0	9	5	0	0	0	100	0	0	100	0	
20	0	100	0	3	0	9	0	100	0	3	0	9	5	0	0	0	100	0	0	100	0	
	0	100	0	2	90	9	0	100	0	3	80	9	4	0	9	0	100	0	0	100	0	
21	0	100	0	3	50	9	0	100	0	3	0	9	5	0	0	0	100	0	2	80	9	
	0	100	0	3	0	9	0	100	0	3	0	9	5	0	0	0	100	0	1	90	9	
22	4	0	9	4	0	9	5	0	0	5	0	0	5	0	0	3	0	9	4	0	9	
	3	0	9	4	0	9	4	0	9	5	0	0	5	0	0	3	10	9	4	0	9	
23	0	100	0	3	60	9	3	90	9	3	0	9	4	5	0	0	0	100	0	0	100	0
	0	100	0	3	100	0	0	100	0	2	50	9	2	5	0	0	0	100	0	0	100	0
24	0	100	0	0	100	0	3	70	9	3	0	2	9	4	50	2	0	100	0	2	95	1
	0	100	0	0	100	0	0	100	0	0	100	0	3	60	2	0	100	0	0	100	0	
25	0	100	0	4	0	9	3	90	9	4	0	9	4	5	0	0	3	40	9	3	60	9
	0	100	0	4	20	9	0	100	0	3	30	9	4	5	0	0	1	90	9	0	100	0
26	0	100	0	4	0	9	3	80	9	3	0	9	4	5	0	0	0	100	0	3	40	9

	0	100	0	4	0	9	0	100	0	0	100	11	5	0	0	0	100	0	2	90	9
27	0	100	0	4	20	9	0	100	0	3	60	9,2	5	0	0	3	90	9	0	100	0
	0	100	0	3	0	9	0	100	0	3	0	9,2	5	0	0	0	100	0	0	100	0
28	0	100	0	4	0	9	0	100	0	4	0	0	—			2	90	9	2	80	9
	0	100	0	4	0	9	0	100	0	4	0	9	—			0	100	0	3	70	9
29	0	100	0	3	70	2,9	0	100	0	3	0	2,4	4	0	0	0	100	0	0	100	0
	0	100	0	0	100	0	0	100	0	3	40	2,4	4	0	9	0	100	0	0	100	0
30	0	100	0	3	90	2,9	0	100	0	3	0	2,4	5	0	0	0	100	0	0	100	0
	0	100	0	0	100	0	0	100	0	3	0	2,4	4	0	9	0	100	0	0	100	0
31	0	100	0	3	95	9	0	100	0	3	50	2,4	5	0	0	0	100	0	0	100	0
	0	100	0	3	95	2,9	0	100	0	3	50	2,4	5	0	0	0	100	0	0	100	0
32	0	100	0	0	100	0	0	100	0	3	30	2,4	5	0	0	0	100	0	0	100	0
	0	100	0	2	95	9	0	100	0	3	30	2,4	4	0	9	0	100	0	0	100	0
33	0	100	0	0	100	0	0	100	0	3	20	2,4	5	0	0	0	100	0	0	100	0
	0	100	0	2	90	2,9	0	100	0	2	30	2,4	3	0	9	0	100	0	0	100	0
34	4	0	2,9	5	0	0	4	0	9	4	0	0	5	0	0	3	30	9	—		
	3	0	2,9	4	0	9	4	0	2,9	4	0	0	5	0	0	3	60	2,9	—		
35	0	100	0	3	0	9	3	95	2	4	0	9	4	0	9	0	100	0	3	95	9
	0	100	0	0	100	0	0	100	0	3	0	2,4	3	0	9	0	100	0	0	100	0
36	0	100	0	3	80	9	3	95	2,9	4	0	2,4	4	0	9	0	100	0	3	95	9
	0	100	0	3	80	2,9	3	95	2,9	3	0	2,4	3	0	9	0	100	0	0	100	0
37	0	100	0	3	50	9	0	100	0	4	0	2,4	5	0	9	0	100	0	0	100	0
	0	100	0	3	60	9	0	100	0	3	0	2,4	3	0	9	0	100	0	0	100	0

(57) 청구의 범위

청구항 1

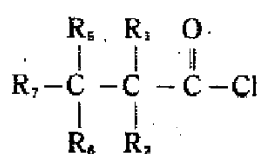
일반식(II)의 하이드록실아민을 불활성 용매중 산 수용체 존재하에 일반식(III)의 프로피오닐 클로라이드와 반응시켜 일반식(IV)의 프로판아미드를 생성시키고, 생성된 일반식(IV)의 프로판아미드의 N-하이드록시그룹을 산 수용체 존재하에 일반식(V)의 화합물과 반응시킴을 특징으로 하여 일반식(I)의 프로판 아미드를 제조하는 방법.



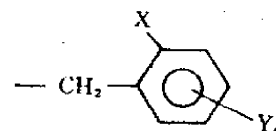
(I)

R₈NHOH

(II)



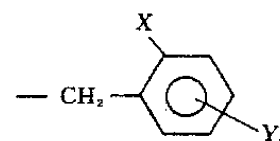
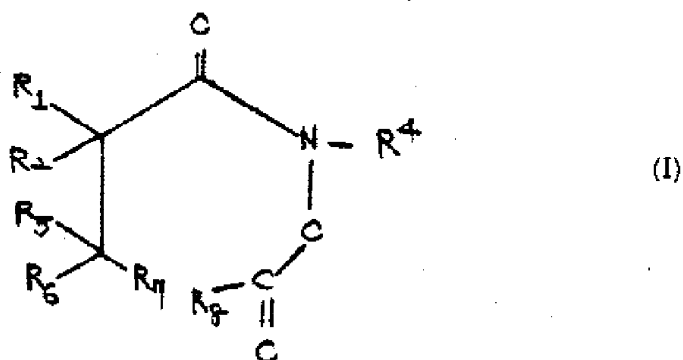
(III)



상기식에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 메틸 또는 에틸이며 : R_4 는
 기서 X 는 수소, 메틸, 염소, 브롬, 불소 또는 요드이고, Y 는 염소, 브롬, 불소, 시아노, 메톡시 또는 4,5-메틸렌 디옥시이며, n 은 0.1 또는 2이다)이고 : R_5 는 수소 또는 염소이며 : R_6 는 수소이고 :
 R_7 은 수소, 염소, 브롬, 아세톡시 또는 벤조일옥시이며 : R_8 은 C_1 내지 C_6 알킬, 할로알킬, 페닐, 메틸
 페닐, 니트로페닐, 클로로페닐, 트리플루오로메틸페닐, 알킬아미노, 페닐아미노, 메틸페닐아미노,
 메톡시페닐아미노, 할로페닐아미노, 트리플루오로메틸페닐아미노, 알콕시, 할로알콕시, 페녹시 또는
 디클로로페녹시알킬이다.

청구항 2

다음 일반식(I)의 화합물.



상기식에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 메틸 또는 에틸이며 : R_4 는
 (여기서 X 는 수소, 메틸, 염소, 브롬, 불소 또는 요드이고, Y 는 염소, 브롬, 불소, 시아노, 메톡시 또는 4,5-메틸렌디옥시이며, n 은 0.1 또는 2이다)이고 : R_5 는 수소 또는 염소이며 : R_6 는 수소이고 :
 R_7 은 수소, 염소, 브롬, 아세톡시 또는 벤조일옥시이며 : R_8 은 C_1 내지 C_6 알킬, 할로알킬, 페닐, 메틸
 페닐, 니트로페닐, 클로로페닐, 트리플루오로메틸페닐, 알킬아미노, 페닐아미노, 메틸페닐아미노,
 메톡시페닐아미노, 할로페닐아미노, 트리플루오로메틸페닐아미노, 알콕시, 할로알콕시, 페녹시 또는
 디클로로페녹시알킬이다.

청구항 3

제2항에 있어서, N-벤조일옥시-3-클로로-N-(2-클로로페닐)메틸-2,2-디메틸프로판아미드.

청구항 4

제2항에 있어서, N-아세톡시-3-클로로-N-(2-클로로페닐)메틸-2,2-디메틸프로판아미드.

청구항 5

제2항에 있어서, N-(클로로아세톡시)-3-클로로-N-(2-클로로페닐)메틸-2,2-디메틸프로판아미드.

청구항 6

제2항에 있어서, 3-클로로-N-[(2,4-디클로로펜옥시)아세톡시]-N-[(2-클로로페닐)메틸]-2,2-디메틸프로판아미드.