(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07D 249/08
C07D 233/60
A01N 43/653

(45) 공고일자 1996년05월29일
(11) 공고번호 96-007165

(21) 출원번호	특1987-0014780	(65) 공개번호	특1988-0007493
(22) 출원일자	1987년12월23일	(43) 공개일자	1988년08월27일

(30) 우선권주장 22828A/86 1986년12월23일 이탈리아(IT)

(71) 출원인 에그리몬트 에스.알.엘. 에토레 델리졸라
이탈리아공화국 밀란 포로 보나파르떼 31

(72) 발명자 로베르토 콜리
이탈리아공화국 20089 바시글리오 밀란 밀라노 3 레지덴자 파르코 821 지오반니 까마기
이탈리아공화국 28100 노바라 비아 라가지 델 99 20 프랑코 고죠
이탈리아공화국 20097 산 도나토 밀라네쩨 밀란 비아 파스콜리 36/비 기우세피나 라띠
이탈리아공화국 20038 세레그노 밀란 비아 베르디 127 카를로 가라바글리아
이탈리아공화국 20012 쿠기오노 밀란 피아자 비토리아 7 루이지 미렌나
이탈리아공화국 20139 밀란 비아 감볼로이타 4

(74) 대리인 남상선

심사관 : 정진수 (책자공보 제4486호)

(54) 아졸릴 유도체

요약

내용 없음.

명세서

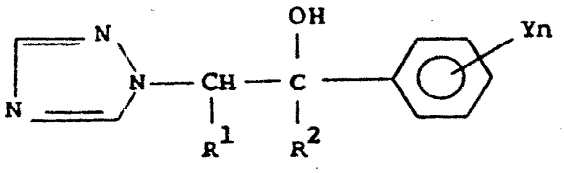
[발명의 명칭]

아졸릴 유도체

[발명의 상세한 설명]

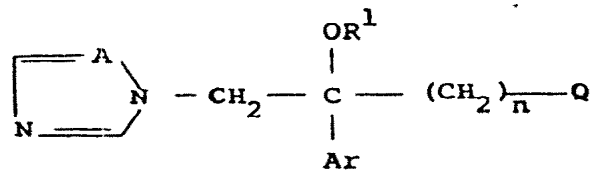
본 발명은 높은 살충 및 식물성장 조절활성을 갖는 아졸릴 유도체, 이들의 제조방법 및 농업분야에 이러한 화합물의 사용에 관한 것이다.

독일특허번호 2,654,890호에 다음 일반식을 갖는 트리아졸릴 카르비놀들이 알려져있다.



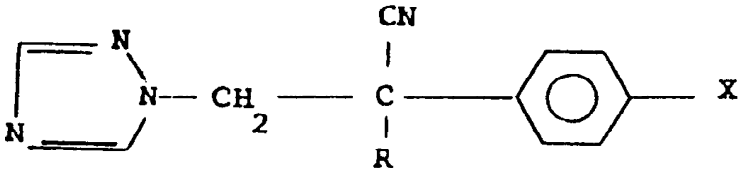
상기식에서, R^1 및 R^2는 H 또는 히드로카르빌그룹이고; 하드로카르빌은 포화되거나 또는 불포화되고, 선형 또는 측쇄사슬 또는 단일 또는 축합된 고리를 의미하고, 히드로카르빌기가 아릴 그룹이거나 또는 아릴 그룹을 함유할때 치환될 수 있고, Y는 예를들면 할로겐원자이다.

유럽특허번호 150036호로부터 다음식을 갖는 아졸릴 유도체들이 알려졌다 :



상기식에서, Ar은 치환된 방향족 그룹이고 : A는 CH, N이고 : n=2-12 : R^1은 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 벤질기이고 : Q는 $S(O)_{1-2}-R^1$ 또는 OR^3(식중, R^2, R^3는 각각 알킬, 시클로알킬, 알케닐 또는 아릴기이다.

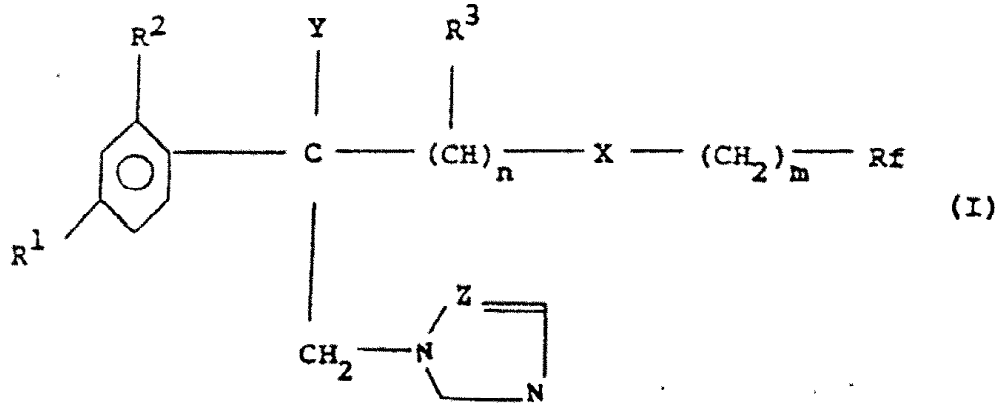
더욱더, 유럽특허출원번호 145,294호로부터 다음식을 갖는 화합물들이 알려져 있다.



상기식에서, R이 C_3-C_8 알킬기이고, 단 R이 C_3-C_6 측쇄알킬기일때, 측쇄는 그룹 R의 α 탄소원자위에 있지않고 : X는 할로겐원자이다.

본 발명자들이 공지문헌과 다르고, 높은 살균활성 및 식물 성장조절성질들을 갖는 아졸릴 유도체들을 새로 발견하였다.

따라서, 본 발명의 목적은 다음 일반식(Ⅰ)을 갖는 화합물에 관한 것이다 :



(I)

상기식에서, R^1은 F, Cl, Br, CF_3, 페닐, C_1-C_2 알콕시, C_1-C_2 할로알콕시, 알킬티오, 할로알킬티오기로 구성되는 그룹으로부터 선택되고, 여기서 할로겐은 F, Cl, Br이고 : R^2는 H, F, Cl, Br, CF_3로 구성되는 그룹으로부터 선택되고 ; R^3는 H, C_1-C_4 알킬 또는 C_3-C_6 시클로알킬기이고 ; Y는 H, CH_3, OH, CN, F로 구성되는그룹으로부터 선택되고 : n은 1,2,3 또는 4이고, Y가 OH일때 n=1이고; m은 0 또는 1이고 : X는 O 또는 S이고 : Rf는 C_1-C_5 폴리플루오로알킬, C_2-C_4 폴리플루오로알케닐, 폴리플루오로알콕시알킬 및 폴리플루오로알콕시알케닐기로 구성되는 그룹으로부터 선택되고, 이들모두는 적어도2개의 불소원자들을 함유하고, 임의로 다른 할로겐원자들은 Cl 및 Br로부터 선택되고 ; Z는 CH 또는 N이다.

상기에 제시한 바와같이 일반식(Ⅰ)을 갖는 화합물들은 높은 살균활성 및 식물성장조절성질들을 갖고 있고, 농학, 의학 및 수의학 분야에 유리하게 사용될 수 있다.

본 발명의 화합물들은 적어도 하나의 키랄중심을 갖고 있고, 일반적으로 라세미 혼합물의 형태로 얻어진다.

단일 거울상이성체들은 문헌에 알려진 방법에 의해 이러한 혼합물로부터 분리할 수 있다.

여러가지 키랄중심, 또는 임의의 이중결합에 의해 생성된 모든 단일 거울상이성에, 및 임의의 부분입체이성질체 또는 기하학적 이성체들은 본 발명의 목적을 형성한다.

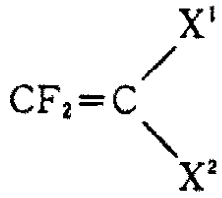
또한 다음 화합물들은 본 발명의 목적을 형성한다 :

- 할로겐화수소산 예를들면 요오드화수소, 브롬화수소, 염화수소산 : 황산, 질산, 티오시안산 및 인산과 같은 무기산 : 또는 초산, 프로파노산, 에탄디온산, 프로판디온산, 벤조산, 메탄술폰산, 4-메틸벤젠술폰산 등과같은 유기산으로부터 형성되는 식(Ⅰ)을 갖는 화합물의 염 : -타입(Ⅰ)의 유도체

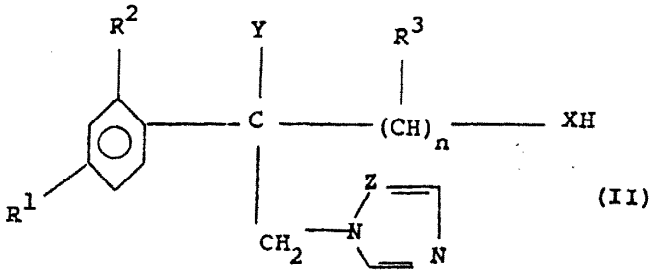
와 할로겐화수소, 질산, 황산, 인산의 구리, 망간, 아연 또는 철과같은 무기 또는 유기금속염들의 착물화반응에 의해 얻어진 금속착물.

본 발명의 식(Ⅰ)을 갖는 화합물들은 n, m 및 Y의 값에 따라 다른 방법에 의해 얻어질 수 있다.

1) m이 0일때 식(Ⅰ)을 갖는 화합물의 제조를 위한 일반적인 방법은 다음식(Ⅱ)을 갖는 화합물과 다음식을 갖는 플루오로올레핀,

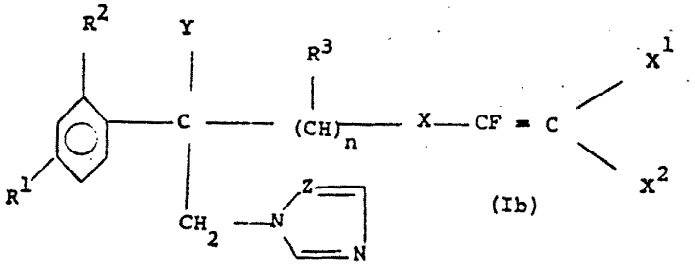


(식중, X^1은 F, Cl, CF_3이고 : X^2는 F, Cl, CF_3 또는 OX^3이고, 여기서 X^3는 적어도 3개의 불소원자 및 Cl 및 Br로 부터 선택된 임의의 다른 할로겐원자를 함유하는 C_1 내지 C_3을 갖는 폴리플루오로알킬기이다)을 -20℃ 내지 100℃의 온도에서 수소화나트륨 3차부틸화칼륨 및 수산화칼륨과 같은 강한유기 또는 무기염기의 촉매적 또는 화학양론적양의 존재하에 3차부탄올과 같은 알코올용매 또는 DMF, DMSO, THF, 디옥산 또는 피리딘과 같은 비양자성 용매의 존재하에 부가반응시켜 다음식(Ia)을 갖는 화합물을 얻고 : 그다음 상기 제시한 반응동안 자발적으로 수행될 수 있는 식(Ia)의 화합물의 탈 불화수소반응에 의해 그룹 Rf의 α-위치에 불포화가 유입될 수 있는 다음식(Ib)을 갖는 불포화된 화합물들을 얻을 것으로 구성된다 :

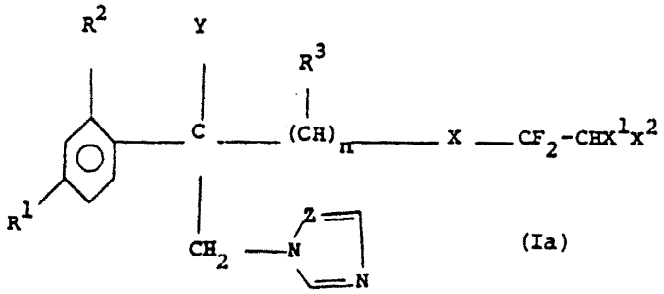


(II)

상기식에서 R^1, R^2, R, Y, X 및 Z는 상기에 정의한 바와같다.

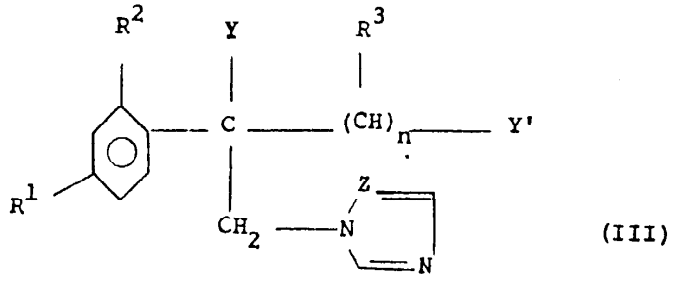


(Ib)



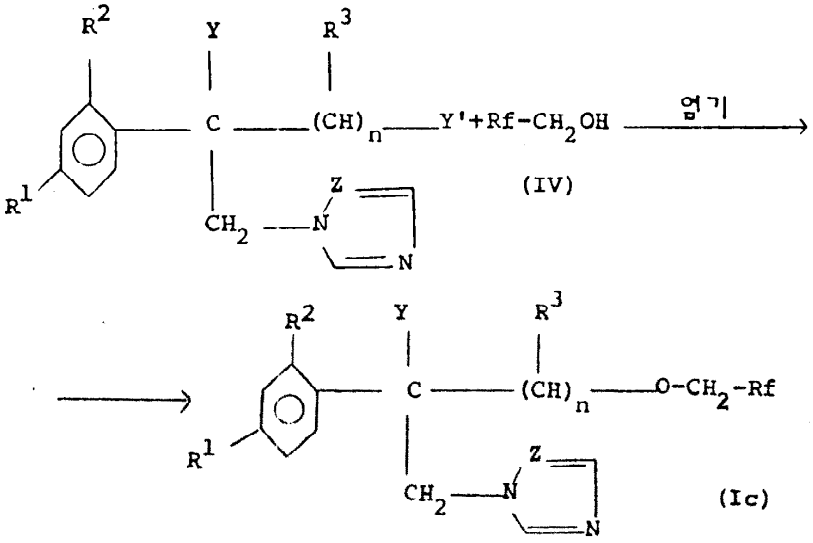
(Ia)

2) X가 O이고, m이 1일때 식(Ⅰ)을 갖는 화합물의 다른 제조방법은 다음 반응도식에 따라 다음식(Ⅲ)을 갖는 반응성 에스테르에 다음식(Ⅳ)의 폴리프루오르화된 알코올의 알칼리염의 친핵성 치환반응에 의해 이루어진다 :



(III)

상기식에서, Y'는 할로겐원자, 메실 또는 토실기를 나타낸다.

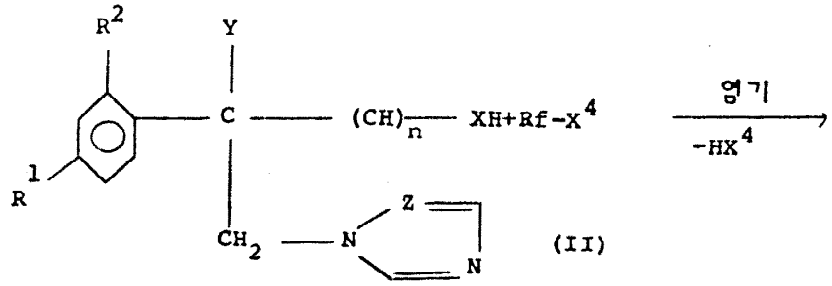


(IV)

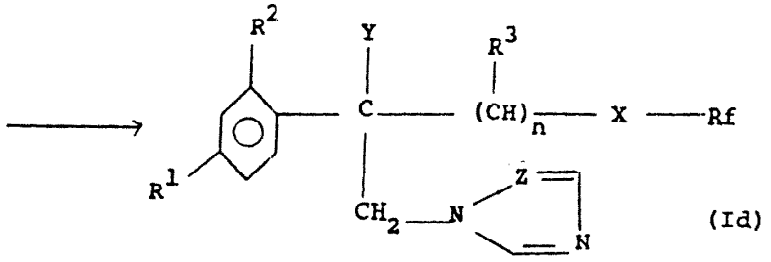
(Ic)

반응은 바람직하게는 수소화나트륨 또는 3차 부틸화칼륨과 같은 강염기의 화학양론적양의 존재하에 예를들면 디에틸에테르, THF 또는 디옥산과같은 에테르성용매, 또는 DMF, DMSO와 같은 비양자성 극성용매중에서 바람직하게 수행된다. 식(III)의 반응성에스테르는 X가 O인 식(II)의 해당하는 1차 알코올을 할로겐화물, 토실화제 또는 메실화제로 처리하여 쉽게 얻을 수 있다.

3) m이 O인 식 (I)을 갖는 화합물의 다른 제조방법은 다음 반응도식에 따라 다음식(II)의 화합물의 알칼리염을 다음식 : $RF-X^4$ (식중, X^4는 염소, 브롬 또는 불소화같은 할로겐원자임)을 갖는 폴리플루오로-알킬할로겐화물과 반응시켜 이루어진다 :



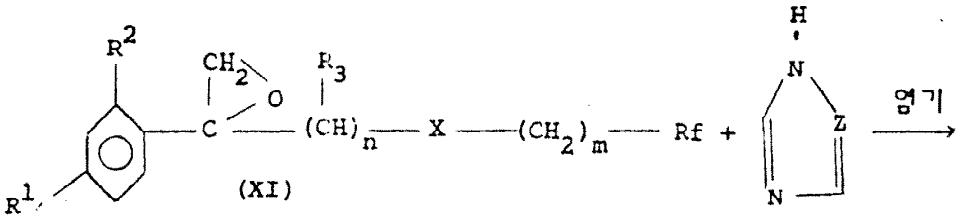
(II)



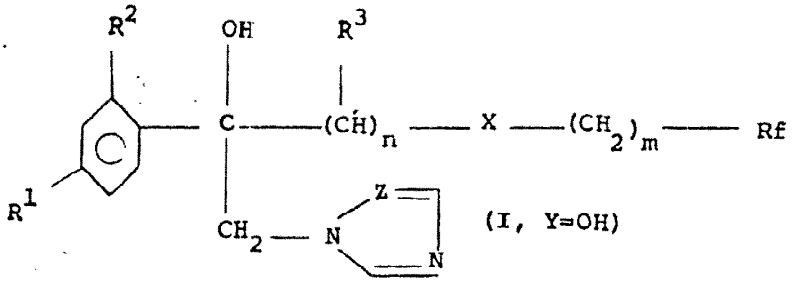
(Id)

반응은 방법 2)을 위해 상기 제시된 방법과 유사한 조건하에 수행된다.

4) Y가-OH일때 식(I)을 갖는 화합물의 다른 제조방법은 다음 반응도식에 따라 다음 식(XI)의 폴리플루오로화된 옥시란을 아졸의 알칼리성 염과의 반응으로 구성된다.



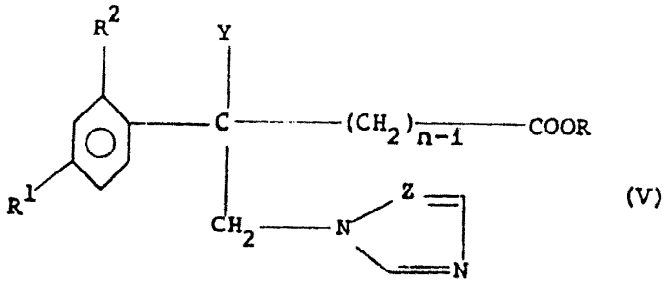
(XI)



(I, Y=OH)

일반적으로 반응은 실온 내지 용매의 환류의 범위에서 수소화 나트륨, 3차부틸칼륨 는 KOH와 같은 강염기의 화학양론적양의 존재하에 DMSO 또는 DMF와 같은 비양자성 극성용매중에서 수행된다.

R^3가 H일때 방법 1) 및 3)에 사용된 식(II)의 중간체 화합물은 0℃ 내지 30℃의 온도에서 디에틸에테르, THF와 같은 에테르성조류의 용매중에서 $LiAlH_4$, $LiBH_4$, $NaBH_4$와 같은 혼합된 수소화물을 사용하여 다음식(V)을 갖는 에스테르를 환원시켜 제조할 수 있다 :

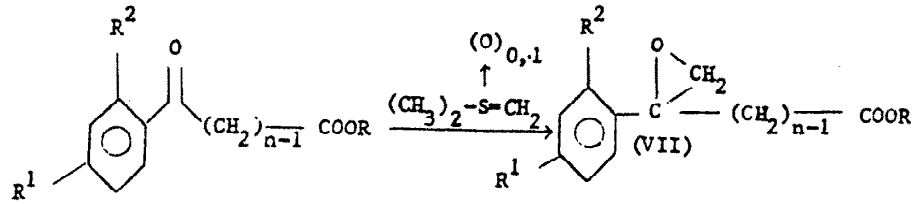


(V)

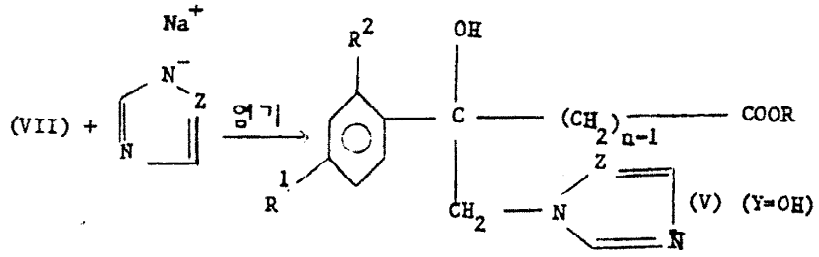
상기식에서 R^1, R^2, X 및 Z는 상기에 정의한 바와 같고, R은 에틸 또는메틸기를나타낸다.

한편 식(V)의 중간체와 화합물들은 Y의 성질 및 n의 값에따라 다른 방법에 의해 제조할 수 있다.

a) Y=OH일때, 식(V)의 중간체 화합물은 다음 반응도식에 따라 다음식(VI)을 갖는 화합물을 다음식(VII)의 해당하는 옥시란으로 전환시키고, 그 다음 식(VII)의 옥시란을 아졸의 알칼리염과 반응시켜 식(V)(Y=OH)로 전환시켜 제조할 수 있다 :



(VII)

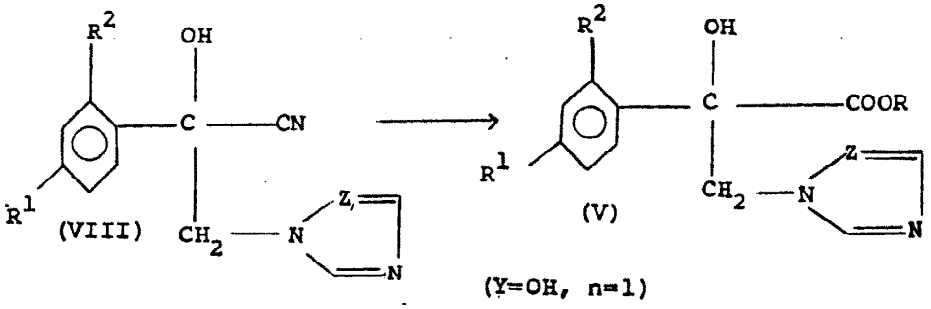


(V) (Y=OH)

식(VI)을 갖는 화합물들은 공지문헌, 예를들면 [Kindler, Metzendorf, Chem. Beriche 76 (1943) 308; Johnson, J.C.S. (1946) 895; Jur'ev et al〉, 2, obsc, chim. 24 (1954) 1568 ; Dauben, Tilles, J. org, Chem. 15 (1950) 785; Bertachio, Dreux, Bulletin Soc. Chim. Fr, (1962) 823.] 에 알려진 방법에 따라 수행된다.

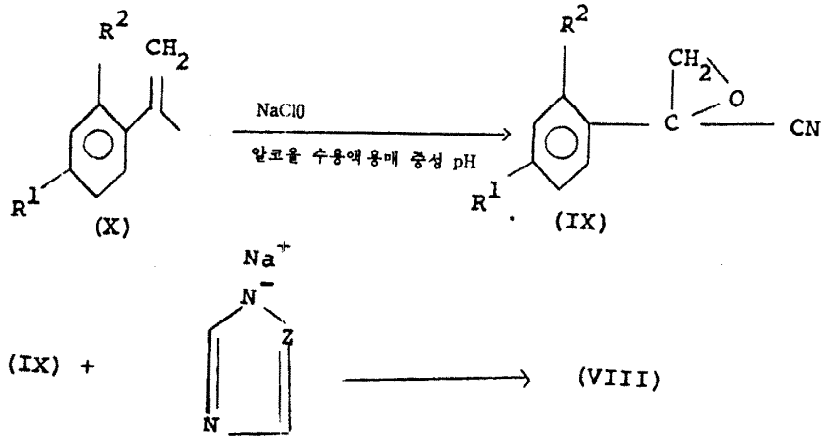
옥시란(Ⅶ)이 카르비놀(Ⅴ)로의 전환반응은 실온 내지 용매의 환류온도의 범위에서 수소화나트륨, 3차부틸화칼륨 또는 수산화칼륨과 같은 강염기의 화학양론적 양의 존재하에 DMSO 또는 DMF와 같은 비양자성 극성 용매중에서 일반적으로 수행된다.

b) Y=OH 및 n=1일때, 식(Ⅴ)의 중간체 화합물들은 다음 반응에 따라 식(Ⅷ)을 갖는 시안히드린을 알코올분해반응시켜 제조할 수 있다.

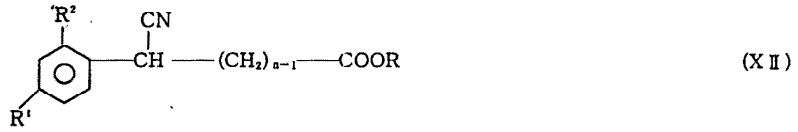


일반적으로 알코올분해반응은 0℃ 내지 용매의 비점위의 온도에서 황산과 같은 다른 무기산의 존재하에 또는 기체상태의 HCl로 포화된 에탄올 또는 메탄올과 같은 알코올성 용매중에서 수행된다.

계속하여 식(Ⅷ)의 시아노히드린은 다음 반응도식에 따라 예를들면, 참고문헌(Dreux, Regeand, Bull, Soc, Chem. Fr(1959)1244]에 알려진 다음식(Ⅹ)의 니트릴로부터 출발하거나 또는 적당한 아졸릴 아세토페논에 HCN의 부가에의해 제조할 수 있다.



c)Y가 OH와 다를때, 식(Ⅴ)의 중간체화합물 공지된 방법에 의해 제조할 수 있고, 예를들면 Y=CN 일때, 이들은 염기 및 포름아데히드에 의해 니틀릴의 알파위치에서 히드록시메틸화한 다음 아졸의 알칼리염에 의해 메실화 및 메실화염의 치환에 의해 다음식(ⅩⅡ)을 갖는 니트릴로부터 제조할 수 있다 :

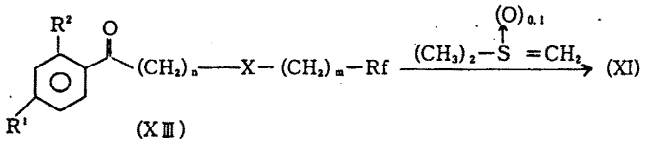


(ⅩⅡ)

d) Y=F일때, 식(Ⅴ)의 중간체 화합물들은 -70℃ 내지 0℃에서 예를들면 CH_2Cl_2와 같은 불활성용매중에서 디에틸아미노술포트리플루오라이드(DAST)로 처리하여 Y=OH인식 (Ⅴ)의 카르비놀로부터 제조할 수 있다.

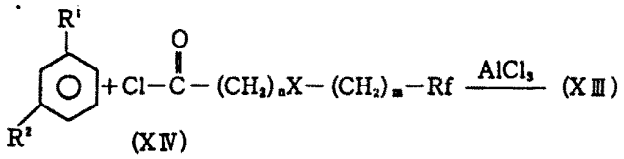
Y=H인 식(Ⅱ)의 화합물의 다른 제조방법은 Y=OH인 식(Ⅴ)의 화합물을 탈수시키고, 계속하여 얻어진 올레핀을 촉매를 사용하여 수소화시켜 얻는 방법이다.

R^3가 H일때, 방법 4)에 사용된 식(XI)의 옥시란 중간체는 다음 반응도식에 따라 참고문헌 [Corey, Chaykovsky, J.A.C.S. 87 (1965) 1353 및 J.A.C.S. 85 (1962) 3782]에 제시된 방법을 사용하여 케톤(ⅩⅢ)와 할로겐화 술포늄 또는 할로겐화술폭소늄을 반응시켜 제조할 수 있다.



(ⅩⅢ)　　(XI)

한편, 식(ⅩⅢ)의 케톤은 다음반응식에 따라 식(ⅩⅣ)의 산할로겐화물로부터 출발하여 프리델-크라프트 축합반응에 제조할 수 있다.

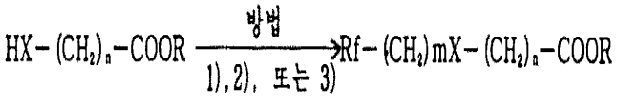


(XIV) (XIII)

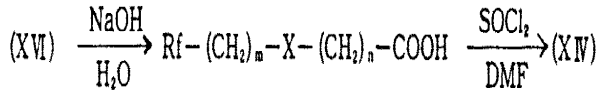
이미 알려진 이러한 반응은 실온 및 혼합물의 비점의 범위의 온도에서 출발물질로서 사용된 같은 벤젠유도체를 용매로서 사용하여 수행된다.

식(XIV)을 갖는 산염화물의 합성을 위해, 식(XV)의 ω-히드록시(또는 메르캅토)에스테르로부터 출발하는 것이 편리하고, 그후 식(I)의 화합물의 제조를 위해 방법 1), 2) 및 3)에 제시된 반응도식에 의해 플루오로화된 에스테르(XVI)가 얻어진다.

그 다음 얻어진 식(XVI)의 에스테르는 알칼리성 수용액 매질에서 가수분해되어 해당하는 산(XVII)을 얻고, 그 다음 다음반응도식에 따라 20℃ 내지 60℃의 온도에서, 임의로 DMF와 같은 촉매의 존재하에 예를들면 염화티오닐과 같은 염소화제에 의해 식(XIV)의 산 염화물로 전환된다 :

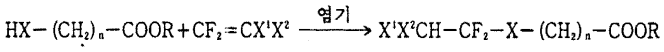


(xV) (xVI)



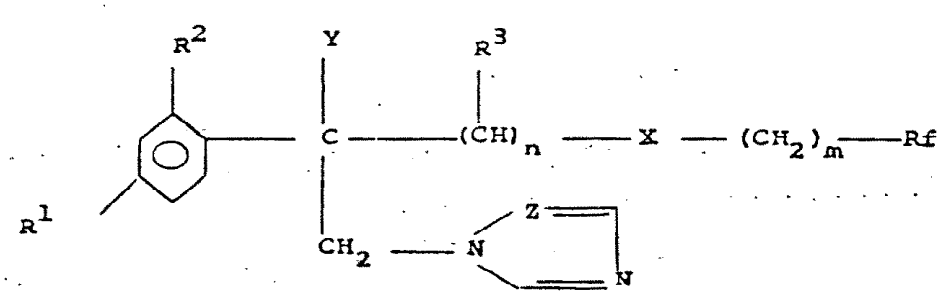
(xVII)

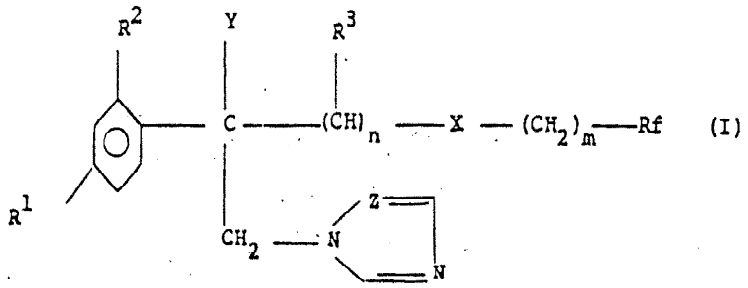
특히, m=0. Rf=$X^1X^2CH-CF_2$-일때, X^1 및 X^2가 상기에 정의한 바와같은 의미를 갖는 식(XVI)의 화합물들은 다음 반응도식에 따라 -20℃ 내지 100℃의 온도범위에서 예를들면 수소화나트륨, 3차부틸화칼륨과 같은 강한 유기 또는 무기염기의 촉매 또는 화학양론적 양의 존재하에 3차부탄올과 같은 알코올성용매중에서 또는 DMF, DMSO, THF, 디옥산 또는 피리딘과 같은 비양자성용매의 존재하에 식 : $CF_2=CX^1X^2$을 갖는 플루오로올레핀과 에스테르(XV)을 반응시켜 제조된다 :



(XV) (XVIa)

본 발명에 따라 일반식(I)을 갖는 화합물의 예들은 다음표1에 보고되었다.





화합물번호	Y	R¹	R³	R²	Z	X	n	m	Rf
1	-OH	Cl	H	Cl	N	O	1	0	$-CF_2-CF_2H$
2	-OH	Cl	H	Cl	N	O	2	0	$-CF_2-CF_2H$

일반식(Ⅰ)을 갖는 화합물들을 살균활성 및 식물성장조절 활성을 갖고 있고,농업분야 및 의학-수의학분야에 모두 유리하게 사용될 수 있다.

특히 이러한 살충활성은 곡물재배과일성장, 산업 및 원예재배에 영향을 주는 식물병균류에 대해 높은것으로 입증되었다.

본 발명의 화합물을 사용하여 박멸할 수 있는 식물질병의 예들은 다음과 같다.

-곡물의 흰가루명, -오이의 희가루병, -곡물의 녹병, -곡물의 마름병, -곡물의줄무늬병, -곡물의 구름무늬병, -사과나무의 흰가루병, -포도의 흰가루병, -사과나무의 검은별무늬병, -벼의 잎집무늬마름병, -회색곰팡이병, -곡물의 시들음병 및 그 밖의 다른 질병.

더욱더, 식(Ⅰ)의 화합물들은 균류감염에 대해 보호되는 예방 및 치료특성, 및 완전한 적합성을 갖는 살균활성과 같은 다른 유리한 특성들을 갖고 있다.

예방 및 치료에 기인하여 높은 살균활성 이외에, 식(Ⅰ)의 화합물들은 계통적인 성질들에 의하여 특징된다.

이러한 성질들은 생성물이 맥관계로 유입되고, 이들이 투여된 부위(예를 들면 뿌리)로부터 멀리떨어진 부위(예를 들면 잎)에서조차 작용하도록 허락한다.

농업에 사용할 목적으로 활성성분으로서 하나 또는 그 이상의 식(Ⅰ)의 화합물을 함유하는 살균제조성물을 사용하는것이 가끔 유리하다.

이러한 조성물의 적용은 파종전에 씨앗자체에, 또는 식물을 파종할 토양에, 또는 잎, 줄기, 가지 및 뿌리의 각 부분에 수행될 수 있다. 조성물은 건조분말, 수화분말, 유화농축액, 분제, 과립, 용액, 현탁액 등의 형태로 사용될 수 있고; 조성물 종류의 선택은 특정용도에 의존할 것이다. 조성물은 공지된 방법에 따라, 예를들면 임의의 계면활성제의 존재하에 용매매질 및/또는 고체 희석제에 의해 활성물질을 희석하거나 또는 용해시켜 제조되었다. 다음 화합물들은 고체희석제 또는 담체로서 사용될 수 있다 : 실리카, 카올린, 벤토나이트, 활석, 규조토, 백운석, 탄산칼슘, 마그네시아, 운모, 점토, 합성규산염, 아태풀자이트, 해포석, 물론 물이외에 여러종류의 용매들이 액체희석제로서 사용될 수 있다. 예를들면 방향족 용매(벤젠, 크실렌 또는 알킬벤젠의 혼합물), 클로로방향족용매(클로로벤젠), 파라핀(오일유분), 알코올(메탄올, 프로판올, 부탄올), 아민, 아미드(디메틸포름아미드), 케톤(시클로헥사논, 아세토페논, 이소포론, 에틸-아밀-케톤), 에스테르(이소부틸아세티이트), 계면활성제로서 : 알킬술페이트, 알킬술포네이트, 알킬-아릴술포네이트, 폴리에톡실화된 알킬페놀, 산화에틸렌으로 축합된 지방알코올 폴리옥시에틸화된 지방산 폴리옥시에틸화된 소르비톨 에스테르, 폴리옥시에틸화된 지방, 리그닌술포네이트의 나트륨염, 칼슘염 또는 트리에탄올아민, 또한 조성물은 특정목적을 위한 특정첨가제 예를들면 아라비아고무, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈과 같은 첨가제들을 함유할 수 있다.

또한 바람직하다면 본 발명의 목적인 조성물에 살균제, 식물약제, 식물성장조절제, 제초제, 살충제, 비료와 같은 다른 적합한 활성성분들이 가해질 수 있다.

상기 언급한 활성화합물의 농도는 사용된 활성화합물, 배양, 병원균, 환경조건 및 제제의 종류에 따라 폭넓게 변할 수 있다.

일반적으로 활성물질의 농도는 0.1 내지 95%중량, 바람직하게는 0.5 내지 90중량%이다.

본 발명은 다음 실시예에 의해 설명될 것이다.

[실시예 1]

1-(1,2,4-트리아졸릴)-2-히드록시-2-(2,4-디클로로페닐)-4-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)부탄(화합물번호 2)의 제조.

질소대기하에서, -10℃의 온도로 무수 THF (10㎖), 무수 DMSO9(20㎖), 무수3차분탄올(20㎖)에 용해된 1-(1,2,4-트리아졸릴)-2-(2,4-디클로로페닐)-2,4-디히드록시-부탄(1.9g)에 3차부틸화 칼륨(0.2g)을 가한다. 장치를 진공으로 한후, 여기에 테트라플루오로에틸렌을 가하고 질소대기하에서 실온

으로 하루밤 유지한다.

그다음 반응혼합물을 물속에 따르고, 초산에틸로 추출한다. 추출액을 물로 씻고, 무수황산나트륨으로 수분을 제거하고, 증발시킨다. 얻어진 조생성물 1 : 1 n-헥산-초산에틸로 용출시켜 실리카겔 크로마토그래피로 분리한다.

융점 70-71℃을 갖는 흰색을 띤 고체 0.8g을 단리하여 다음 스펙트럼데이타를 기초로 표제화합물임을 확인하였다.

I.R(V, cm^{-1})3150, 1590, 1520, 1280, 1200, 1120, N.M.R. ^{1}H(90MHz)TMS in $CDCl_3$, δ ; 2.10-2.45(m,1H); 2.55-2.95(m,1H); 3.80-4.30(m,2H); 4.55(d,1H); 5.20(d,1H); 5.20(s,1H); 5.60(tt,1H); 7.30(dd,1H); 7.40(m,1H); 7.75(d,1H); 7.90(s,1H); 8.10(s,1H).

[실시예 2]

1-(1,2,4-트리아졸릴)-2-히드록시-2-(2,4-디클로로페닐)-3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)-프로판(화합물 번호1)의 제조.

이 화합물은 1-(1,2,4-트리아졸릴)-2-(2,4-디클로로페닐)-2,3-디히드록시-프로판으로부터 출발하여 실시예1에 제시된 방법과 유사한 반응에 의해 제조하였다.

화합물은 다음 스펙트럼데이타로 확인하였다.

NMR ^{1}H(60MHz) TMS in $CDCl_3$ δ : 4.10(s. 넓은, 2H); 4.85(s. 넓은, 2H) 5.10(s, 1H); 5.55(tt, 1H); 7.35-7.70(m,3H); 7.90(s,1H); 8.10(s,1H).

[실시예 3]

오이의 흰가루병(Sphaerotheca fuliginea (Schlech)Sal-mon)에 대한살균활성의 결정.

[예방활성]

조절된 환경에서 포트에 성장시킨 오이식물(C.V. Marketer)의 하부 잎표면에 20% 아세톤(vol./vol.)을 함유하는 물-아세톤 용액에 시험되는 생성물을 분무한다. 그다음 식물을 1일간 조절된 환경으로 유지한후, 흰가루병의 포자의 현탁수용액(200,000 포자/㎖)으로 잎의 상부표면위에 분무한다. 그다음 식물을 조절된 조건으로 유지한다.

균류의 배양기간(8일)이 지난후 감염의 정도는 100(=싱싱한 식물) 내지 0(=완전히 감염된 식물)의 평가지수에 따라 측정하였다.

[치료활성]

조절된 환경의 포트에서 성장시킨 오이식물(cv. Marketer)의 잎 상부표면에 흰가루병의 표자의 현탁수용액(200,000 포자/㎖)을 분무한다. 감염 24시간후 20% 아세톤(vol/vol)을함유하는 물-아세톤용액으로 시험되는 생성물을 잎의 양 표면에 분무하여 처리한다.

적당히 조절된 환경을 유지하면서 균류의 배양기간(8일)이 지난후, 감염의 정도는 100(=싱싱한 식물)내지 0(=완전히 감염된 식물)의 측정지수 값으로 평가하였다.

그 결과는 다음표 2에 기록하였다

[실시예 4]

밀 희가루병(Erysiphe Graminis D.D)에 대한 살균활성의 결정.

[예방활성]

조절된 환경의 포트에 성장시킨 밀(cv. Irnerio)의 잎 양표면에 20% 아세톤(vol./vol.)을 함유하는 물-아세톤용액에 시험되는 생성물로 분무하여 처리한다.

20℃, 70% 상대습도로 조절된 환경에서 1일간방치한후, 식물의 잎의 양 표면위에 흰가루병의 현탁수용액(200,000 포자/cc)을 분무한다. 포화된 습도, 21℃로 조절된 환경에서 24시간 방치한후 균류, 배양을 위해 조절된 환경으로 유지한다.

상기 기간(12일)이 지난후 강염의 정도는 100(=싱싱한 식물)내지 0(=완전히 감염된식물)의 범위에서 지수에 따라 평가하였다.

[치료활성]

조절된 환경의 포트에서 성장시킨 밀(cv. Irnerio)의 잎 양면위에 흰가루병의 현탁수용액(200,000 포자/cc)을 분무한다. 포화돤 습도, 21℃에서 24시간 방치한후, 20% 아세톤(vol/vol)을 함유하는 물아세톤용액으로 시험되는 생성물을 잎의 양면에 분무하여 시험한다.

배양기간이 지난후(12일), 감염의 정도는 100(=싱싱한 식물) 내지 0(=완전히 감염된식물)의 평가지수에 따라 측정하였다.

그 결과는 다음표 2에 제시하였다.

[실시예 5]

밀 녹병(Puccinia Graminis Pers)에 대한 살균활성의 결정 :

조절된 환경의 포트에 성장시킨 밀(cv. Irnerio)의 잎 양면에 20% 아세톤(vol/vol)을 함유하는 물-

아세톤 수용액으로 시험되는 생성물을 분무하여 시험하였다. 23℃, 70%의 상대습도로 조절된 환경에서 1일간 방치한후 활석중의 녹병 포자(100㎎의 포자/5㎖의 활석)의 혼합물로 잎의 양면위에 분무한다.

21℃, 포화된 습도로 조절된 환경에서 48시간 유지한후 균류배양을 위해 조절된 환경으로 유지한다.

상기 배양기간(14일)이 지난후, 감염의 정도는 100(싱싱한 식물) 내지 0(완전히 감염된식물)의 지수에 따라 평가하였다.

[치료활성]

조절된 환경으로 포트에서 성장시킨 밀(cv. Irnerio)의 잎 양면위에 활석중의 녹병포자의 혼합물(100㎎의 포자/5㎎의 활석)을 분무하고 : 21℃, 포화된 습도의 환경에서 48시간 방치한후, 20% 아세톤(vol/vol)을 함유하는 물-아세톤 용액으로 시험되는 생성물을 잎 양면에 분무하여 처리한다.

배양기간(14일)이 지난후, 감염의 정도는 100(싱싱한 식물) 내지 0(완전히 감염된식물)의 측정값 치수에 따라 측정하였다.

그 결과는 다음표 2에 기록하였다.

[실시예 6]

사과나무 검은별무늬병(Venturia inaequalis (CKe) Wint)에 대한 살균활성의 결정.

온실의 포트에서 성장시킨 사과나무(cv. Starking)의 잎 양면위에 20% 아세톤(vol/vol)을 함유하는 물-아세톤 용액으로 시험되는 생성물을 분무하여 처리한다. 20℃ 및 79%의 상대습도로 조절된 환경에 1일간 방치한후, 검은별무늬병의 포자의 현탁수용액(200,000 포자/cc)으로 일정하게 분무한다. 포화된 습도, 21℃에서 2일간 방치한후 식물을 균류배양의 조절된 환경하에 유지한다.

이 기간(14일)이 지난후에, 감염의 정도는 100(싱싱한 식물) 내지 0(완전히 감염된식물)의 측정값 치수에 따라 평가하였다.

[치료활성]

온실의 포트에서 성장시킨 사과나무의 검은별무늬병의 잎에 검은별무늬병의 포자의 현탁수용액(200,000포자/cc)로 일정하게 분무하고, 포화된 습도조건에서 2일간 방치한후 20% 아세톤(vol/vol)을 함유하는 믈-아세톤용액으로 시험되는 생성물로 잎의 양면에 분무하여 처리한다.
배양기간(14일)이 지난후에 감염의 정도는 100(싱싱한 식물) 내지 0(완전히 감염된식물)의 측정값 지수에 따라 평가하였다.

그 결과는 다음표 2에 제시하였다.

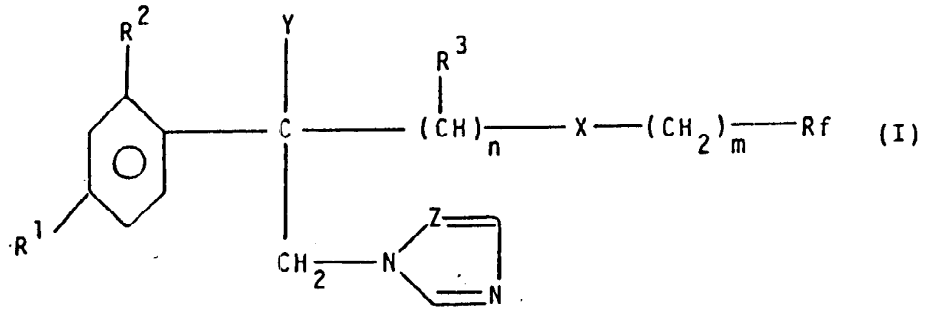
[표 2]

화합물 번 호	투여량 g/ℓ	흰가루병/오이		흰가루병/밀		녹병/밀		검은별무늬병/사과나무	
		예방활성	치료활성	예방활성	치료활성	예방활성	치료활성	예방활성	치료활성
1	0.5	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.25	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.125	100	100	100	100	100	100	100	100
2	0.5	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.25	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.125	100	100	100	100	100	100	100	100

(57) 청구의 범위

청구항 1

다음 일반식(Ⅰ)을 갖는 화합물 :



상기 식에서, R^1은 F, Cl, Br, CF_3 페닐, C_1-C_2 알콕시 및 C_1-C_2 할로알콕시 기로 구성되는 그룹으로부터 선택되고, 여기서 할로겐은 F, Cl, Br이고; R^2는 H, F, Cl, Br, CF_3로 구성되는 그룹으로부터 선택되고; R^3는 H, C_1-C_4 알킬 또는 C_3-C_6 시클로알킬기이고; Y는 OH이고; n은 1,2,3 또는 4로서, Y가 OH일 때 n=1이고; m은 0 또는 1이고; X는 O또는 S이고; R_f는 C_1-C_5 폴리플루오로알킬, C_2-C_4 폴리플루오로알케닐로 구성되는 그룹으로부터 선택되고, 여기에서, 이들 모두는 2개 이상의 불소원자들을 함유하고; Z는 CH 또는 N이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 일반식(Ⅰ)의 화합물이 1-(1,2,4-트리아졸릴)-2-히드록시-2-(2,4-디클로로페닐)-4-(1,1,2,2,-테트라플루오로에톡시)부탄인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 일반식(Ⅰ)의 화합물이 1-(1,2,4-트리아졸릴)-2←히드록시-2-(2,4,-디클로로페닐)-3-(1,1,2,2,-테트라플루오로에톡시)프로판인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

비활성의 고체 또는 액체담체와 함께 제1-3항에 따른 화합물 1가지 이상을 활성성분으로서 유효량 함유하는 살균제 조성물.