



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098258
(43) 공개일자 2018년09월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 403/14 (2006.01) A01N 43/56 (2006.01)
C07D 403/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 403/14 (2013.01)
A01N 43/56 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7017400
- (22) 출원일자(국제) 2016년03월04일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년06월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2016/075578
- (87) 국제공개번호 WO 2017/113509
국제공개일자 2017년07월06일
- (30) 우선권주장
201511030154.6 2015년12월31일 중국(CN)

- (71) 출원인
칭다오 킹아그루트 케미컬 컴파운즈 코퍼레이션
리미티드
중국 266000 산둥 칭다오 시난 디스트릭트 난징
로드 100, 빌딩1 1403호
- (72) 발명자
리엔, 레이
중국 266000 산둥 칭다오 시난 디스트릭트 난징
로드 100, 빌딩1 1403호
정, 위룡
중국 266000 산둥 칭다오 시난 디스트릭트 난징
로드 100, 빌딩1 1403호
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
공병욱

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **피라졸 화합물 또는 그의 염, 그의 제조 방법, 제초제 조성물 및 그의 용도**

(57) 요약

본 발명은 살충제의 기술 분야에 관한 것으로, 특히 피라졸 화합물 또는 그의 염, 그의 제조 방법, 제초제 조성물 및 그의 용도에 관한 것이다. 화학식 (I)의 피라졸 화합물 또는 그의 염은 하기와 같다:



(I)

여기서, R₁은 수소 또는 C1-C4 알킬을 나타내고; R₂는 C1-C3 알킬을 나타내고; R₃은 O, S 및 N으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 C1-C6 선형 사슬 또는 고리 기를 나타내고; R₄는 C1-C3 알킬 또는 할로젠을 나타내고; R₅는 피라졸 고리 또는 알킬, 알콕시, 할로젠, 할로젠화 알킬, 아미노 및 니트로로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환된 피라졸 고리를 나타낸다. 피라졸 화합물은 광범위한 스펙트럼의 생물학적 활성 및 작물에 대한 뛰어난 안전성을 가진 탁월한 제초제이다.

(52) CPC특허분류

C07D 403/12 (2013.01)

(72) 발명자

리, 송

중국 266000 산둥 칭다오 시난 디스트릭트 난징 로
드 100, 빌딩1 1403호

평, 쉬에강

중국 266000 산둥 칭다오 시난 디스트릭트 난징 로
드 100, 빌딩1 1403호

진, 타오

중국 266000 산둥 칭다오 시난 디스트릭트 난징 로
드 100, 빌딩1 1403호

추이, 치

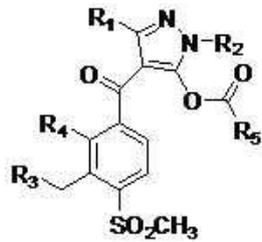
중국 266000 산둥 칭다오 시난 디스트릭트 난징 로
드 100, 빌딩1 1403호

명세서

청구범위

청구항 1

화학식 (I)의 피라졸 화합물 또는 그의 염:



(I)

여기서,

R₁은 수소 또는 C1-C4 알킬을 나타내고;

R₂는 C1-C3 알킬을 나타내고;

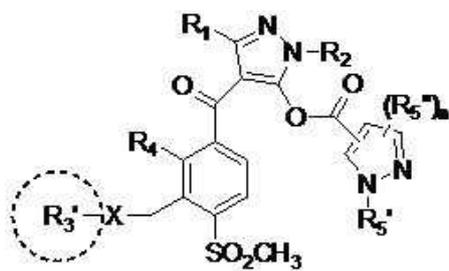
R₃은 O, S, 및 N으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 C1-C6 선형 사슬 또는 고리 기를 나타내고;

R₄는 C1-C3 알킬 또는 할로젠을 나타내고;

R₅는 피라졸 고리 또는 알킬, 알콕시, 할로젠, 할로겐화 알킬, 아미노, 및 니트로로부터 선택되는 하나 이상의 기로 치환된 피라졸 고리를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 따른 피라졸 화합물 또는 그의 염에 있어서, 상기 화합물이 화학식 (I')의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 피라졸 화합물 또는 그의 염:



(I')

여기서,

R₁은 수소 또는 C1-C4 알킬을 나타내고;

R₂는 C1-C3 알킬을 나타내고;

X는 O, N 또는 S이고, X 및 R₃'은 고리 또는 선형 사슬을 형성할 수 있고, 여기서, X가 O 또는 S 인 경우, R₃'은 C1-C6 알킬, C3-C6 알콕시 알킬, C2-C6 할로겐화 알킬, C3-C6 알케닐 또는 C3-C6 알키닐을 나타내고; X가 N 인 경우, X 및 R₃'은 피라졸 고리 또는 치환된 피라졸 고리, C3-C5 락탐 고리 또는 치환된 락탐 고리를 형성한

다.

R₄는 C1-C3 알킬 또는 할로젠을 나타내고;

R₅'는 C1-C3 알킬을 나타내고;

R₅"는 수소, C1-C3 알킬, C1-C3 알콕시, C1-C3 할로겐화 알킬, 할로젠, 아미노 또는 니트로를 나타내고; n은 0, 1 또는 2이고, 여기서, n이 2인 경우, 2개의 R₅"는 같거나 또는 상이할 수 있다.

청구항 3

제2항에 따른 피라졸 화합물 또는 그의 염에 있어서,

R₁은 수소, 메틸, 에틸 또는 사이클로프로필을 나타내고;

R₂는 메틸, 에틸 또는 이소프로필을 나타내고;

X는 O, N 또는 S이고, X 및 R₃'은 고리 또는 선형 사슬을 형성할 수 있고, 여기서, X가 O 또는 S인 경우, R₃'은 C1-C6 알킬, C3-C6 알콕시 알킬, C2-C4 할로겐화 알킬, C3-C5 알케닐 또는 C3-C5 알키닐을 나타내고; X가 N일 때, X 및 R₃'은 피라졸 고리 또는 치환된 피라졸 고리, C3-C5 락탐 고리 또는 치환된 락탐 고리를 형성한다.

R₄는 메틸 또는 염소를 나타내고;

R₅'는 메틸, 에틸 또는 이소프로필을 나타내고;

R₅"는 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필, 메톡실, 에톡실, 디플루오로메틸, 클로로 또는 브로모를 나타내고; n은 0, 1 또는 2이고, 여기서, n이 2인 경우, 두 개의 R₅"는 같거나 또는 상이할 수 있는 것을 특징으로 하는 피라졸 화합물 또는 그의 염.

청구항 4

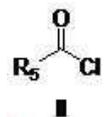
제3항에 따른 피라졸 화합물 또는 그의 염에 있어서, X는 O 또는 N이고, X 및 R₃'은 고리 또는 선형 사슬을 형성할 수 있으며, 여기서, X가 O인 경우, R₃'은 메틸, 에틸, n-부틸, 메톡실 에틸, 에톡실 에틸, 메톡실 이소프로필, 메톡실 n-프로필, 2,2-디플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 1,1,2,2-테트라플루오로프로필, 프로파르길, 2-부테닐 또는 테트라히드로푸푸릴; X가 N인 경우, X 및 R₃'은 피라졸 고리, 3-메틸 피라졸 고리, 4-메틸 피라졸 고리, 3,5-디메틸 피라졸 고리, 4-클로로피라졸 고리 또는 피롤리돈 고리를 형성하는 것을 특징으로 하는 피라졸 화합물 또는 그의 염.

청구항 5

제1항에 따른 피라졸 화합물 또는 그의 염의 제조 방법으로서,

화학식 (II)의 화합물 및 화학식 (III)의 화합물을 에스테르화 반응시켜 피라졸 화합물 또는 그의 염을 얻는 것을 특징으로 하고,

여기서, 상기 화학식 (II)의 화합물은 하기와 같이 표시되고:



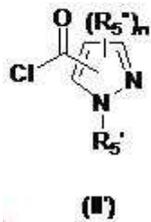
상기 화학식 (III)의 화합물은 하기와 같이 표시되는 방법:



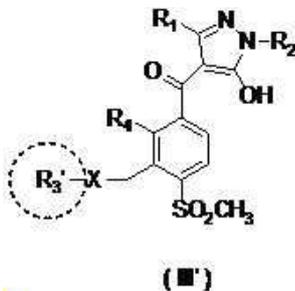
청구항 6

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 피라졸 화합물 또는 그의 염의 제조 방법으로서, 화학식 (II')의 화합물 및 화학식 (III')의 화합물을 에스테르화 반응시켜 피라졸 화합물 또는 그의 염을 얻고,

여기서, 상기 화학식 (II')의 화합물은 하기와 같이 표시되고:



상기 화학식 (III')의 화합물은 하기와 같이 표시되는 방법:



청구항 7

제5항 또는 제6항에 따른 방법에 있어서, 상기 반응은 -10 내지 50℃의 온도에서 용매 및 알칼리 존재 하에서 수행되고, 바람직하게는 0 내지 20℃에서 0.1-12시간 동안, 바람직하게는 0.5-3시간; 상기 용매는 아세토니트릴 또는 디클로로메탄이고, 및 상기 알칼리는 트리에틸아민 또는 탄산칼륨인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 피라졸 화합물 또는 그의 염의 제조학적 유효량을 포함하는 것을 특징으로 하는 제초제 조성물.

청구항 9

제8항에 따른 제초제 조성물에 있어서, 조제 보조제를 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 제초제 조성물.

청구항 10

유해 식물의 방제 방법으로서, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 피라졸 화합물 또는 그의 염의 제조학적 유효량을 적용하거나 또는 제8항 또는 제9항에 따른 제초제 조성물을 식물 또는 식물이 있는 지역에 적용하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 피라졸 화합물 또는 그의 염, 또는 제8항 또는 제9항에 따른 제초제 조성물의 유해 식물 방제 용도.

청구항 12

제11항에 따른 용도에 있어서, 상기 피라졸 화합물 또는 그의 염이 바람직한 작물로부터 유해 식물을 방제하는데 사용되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 13

제12항에 따른 용도에 있어서, 상기 바람직한 작물은 유전자 변형 작물 또는 게놈 편집 기술로 처리된 작물인 것을 특징으로 하는 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 살충제의 기술 분야에 관한 것으로, 특히 피라졸 화합물 또는 그의 염, 그의 제조 방법, 제초제 및 이들의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 잡초 방제는 고효율 농업의 달성 과정에서 가장 중요한 수단 중 하나이다. 시장에서 다양한 제초제가 이용 가능하지만, 과학자들은 여전히 시장의 증가, 잡초 저항성, 살충제의 서비스 수명 및 경제성 및 환경에 대한 사람들의 관심 증가와 같은 문제들로 인하여 높은 효능, 안전성, 경제성 및 다른 행동 양식으로 새로운 제초제를 지속적으로 연구하고 개발해야 한다. 피라졸 화합물에 대해서는 많은 연구가 있고, 예를 들어, CN88101455A는 일반적인 구조에서 피라졸 고리를 포함하는 일련의 피라졸 화합물들을 개시하지만, 이 화합물들은 안전성 및 활성에 있어 약간의 결함을 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

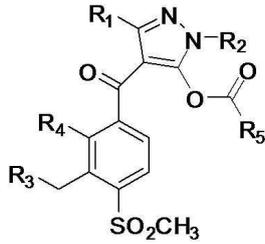
- [0003] 이에 본 발명자들은 합성된 신규한 피라졸 화합물이 제초용 화합물로서 우수한 것을 확인하였다.
- [0004] 이에, 본 발명의 목적은 피라졸 화합물 또는 그의 염을 제공하는 것이다.
- [0005] 본 발명의 다른 목적은 피라졸 화합물 또는 그의 염의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명의 또 다른 목적은 피라졸 화합물 또는 그의 염의 제초학적 유효량을 포함하는 것을 특징으로 하는 제초제 조성물을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 또 다른 목적은 유해 식물의 방제 방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 피라졸 화합물 또는 그의 염의 유해 식물 방제 용도에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 분자 설계 및 최적화를 통해 더 높은 효능, 더 넓은 활성 스펙트럼 및 더 우수한 안전성을 갖는 제초용 화합물을 고안하고 합성하기 위하여, 제초 활성 성분으로서 사용될 수 있는 적어도 2개의 피라졸 고리를 함유하는 신규한 피라졸 화합물을 합성하였다. 이 화합물은 작물에 대한 더 뛰어난 활성과 우수한 안전성을 갖는다.

[0010] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 다음의 기술적 해결 방법을 제공한다 :

[0011] 화학식 (I)의 피라졸 화합물 또는 그의 염:



(I)

[0012]

[0013] 여기서,

[0014] R₁은 수소 또는 C1-C4 알킬을 나타내고;

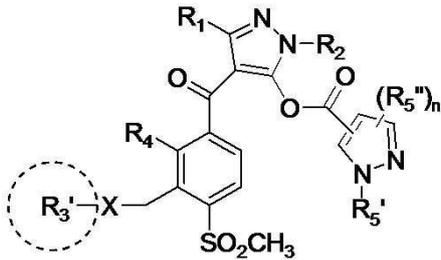
[0015] R₂는 C1-C3 알킬을 나타내고;

[0016] R₃은 O, S, 및 N으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 C1-C6 선형 또는 고리 기를 나타내고;

[0017] R₄는 C1-C3 알킬 또는 할로젠을 나타내고;

[0018] R₅는 피라졸 고리 또는 알킬, 알콕시, 할로젠, 할로젠화 알킬, 아미노, 및 니트로로부터 선택되는 하나 이상의 기로 치환된 피라졸 고리를 나타낸다.

[0019] 바람직하게는, 상기 피라졸 화합물 또는 그의 염의 구조는 하기와 같다:



(I')

[0020]

[0021] 여기서,

[0022] R₁은 수소 또는 C1-C4 알킬을 나타내고;

[0023] R₂는 C1-C3 알킬을 나타내고;

[0024] X는 O, N 또는 S이고, X 및 R₃'은 고리 또는 선형 사슬을 형성할 수 있고, 여기서, X가 O 또는 S 인 경우, R₃'은 C1-C6 알킬, C3-C6 알콕시 알킬, C2-C6 할로젠화 알킬, C3-C6 알케닐 또는 C3-C6 알키닐을 나타내고; X가 N 인 경우, X 및 R₃'은 피라졸 고리 또는 치환된 피라졸 고리, C3-C5 락탐 고리 또는 치환된 락탐 고리를 형성한다.

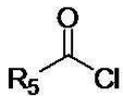
[0025] R₄는 C1-C3 알킬 또는 할로젠을 나타내고;

[0026] R₅'는 C1-C3 알킬을 나타내고;

[0027] R₅''는 수소, C1-C3 알킬, C1-C3 알콕시, C1-C3 할로젠화 알킬, 할로젠, 아미노 또는 니트로를 나타내고; n은 0, 1 또는 2이고, 여기서, n이 2인 경우, 2개의 R₅''는 같거나 또는 상이할 수 있다.

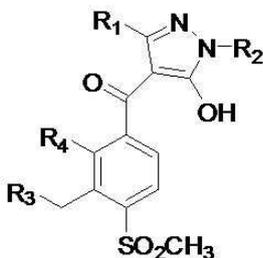
[0028] 더욱 바람직하게는, R₁은 수소, 메틸, 에틸 또는 사이클로프로필일 수 있고;

- [0029] R₂는 메틸, 에틸 또는 이소프로필을 나타내고;
- [0030] X는 0, N 또는 S이고, X 및 R₃'은 고리 또는 선형 사슬을 형성할 수 있고, 여기서, X가 0 또는 S인 경우, R₃'은 C1-C6 알킬, C3-C6 알콕시 알킬, C2-C4 할로겐화 알킬, C3-C5 알케닐 또는 C3-C5 알키닐을 나타내고; X가 N일 때, X 및 R₃'은 피라졸 고리 또는 치환된 피라졸 고리, C3-C5 락탐 고리 또는 치환된 락탐 고리를 형성한다.
- [0031] R₄는 메틸 또는 염소를 나타내고;
- [0032] R₅'는 메틸, 에틸 또는 이소프로필을 나타내고;
- [0033] R₅"는 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필, 메톡실, 에톡실, 디플루오로메틸, 클로로 또는 브로모를 나타내고; n은 0, 1 또는 2이고, 여기서, n이 2인 경우, 두 개의 R₅"는 같거나 또는 상이할 수 있다.
- [0034] 더욱 바람직하게는, X는 0 또는 N이고, X 및 R₃'은 고리 또는 선형 사슬을 형성할 수 있으며, 여기서, X가 0인 경우, R₃'은 메틸, 에틸, n-부틸, 메톡실 에틸, 에톡실 에틸, 메톡실 이소프로필, 메톡실 n-프로필, 2,2-디플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 1,1,2,2-테트라플루오로프로필, 프로파르길, 2-알켄 부틸 또는 테트라히드로푸푸릴; X가 N인 경우, X 및 R₃'은 피라졸 고리, 3-메틸 피라졸 고리, 4-메틸 피라졸 고리, 3,5-디메틸 피라졸 고리, 4-클로로피라졸 고리 또는 피롤리돈 고리를 형성한다.
- [0035] 상기 화학식 (I)의 화합물의 정의에서, 단독으로 또는 다른 용어와 결합하여 사용된 용어는, 하기 치환기를 나타낸다:
- [0036] 할로겐 : 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 의미한다.
- [0037] 알킬 : 선형 알킬 또는 분지형 알킬을 의미한다.
- [0038] 할로겐화 알킬 : 할로겐 원자로 치환된 수소의 전부 또는 일부를 갖는 선형 또는 분지형 알킬을 의미한다.
- [0039] 알콕시 : 알콕시와 산소 원자를 연결하여 형성된 관능기를 말한다.
- [0040] 상기 화학식 (I)의 피라졸 화합물 또는 그의 염을 제조하는 방법에 있어서, 화학식 (II)의 화합물 및 화학식 (III)의 화합물을 에스테르화 반응시켜 상기 화학식 (I)의 피라졸 화합물 또는 그의 염을 수득하는 단계를 포함하고,
- [0041] 여기서, 상기 화학식 (II)의 화합물은 하기와 같이 표시되고:



II

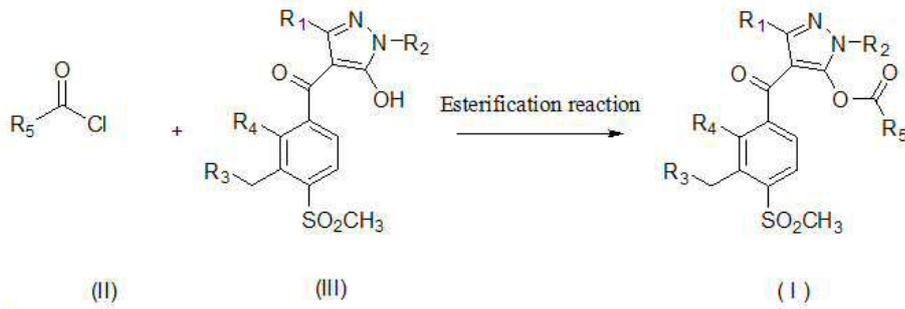
- [0042]
- [0043] 상기 화학식 III의 화합물은 하기와 같이 표시되고:



(III)

- [0044]

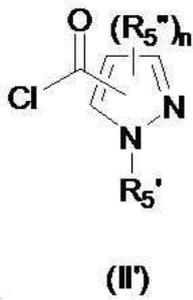
[0045] 및 상세한 반응 경로는 하기와 같이 표시된다:



[0046]

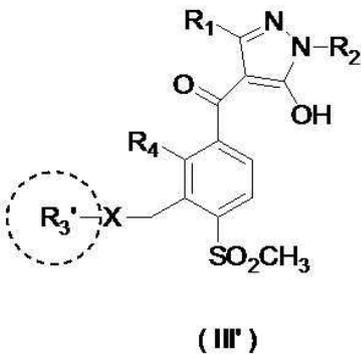
[0047] 화학식 (I')의 피라졸 피라졸 화합물 또는 그의 염을 제조하는 방법에 있어서, 화학식 (II')의 화합물 및 화학식 (III')의 화합물을 에스테르화 반응시켜 화학식 (I')의 피라졸 화합물 또는 그의 염을 얻는 단계를 포함하고,

[0048] 여기서, 상기 화학식 (II')의 화합물은 하기와 같이 표시되고:



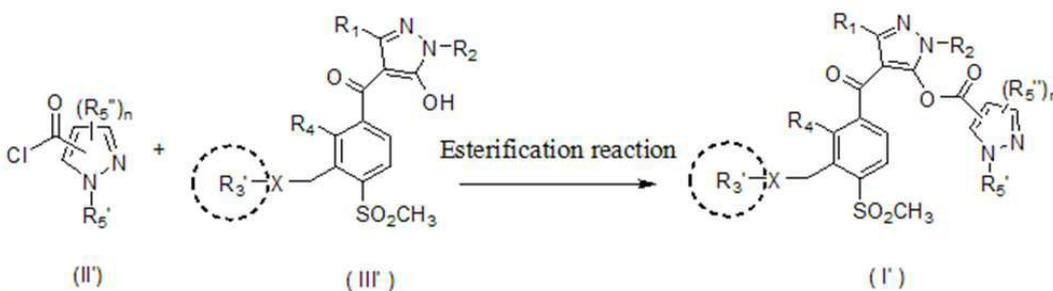
[0049]

[0050] 상기 화학식 (III')의 화합물은 하기와 같이 표시되고:



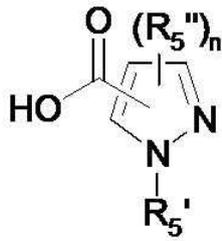
[0051]

[0052] 및 상세한 반응 경로는 하기와 같이 표시된다:



[0053]

[0054] 화학식 (II')의 화합물은 상응하는 카복실산(즉, 화학식 (II-1)의 화합물)을 설포사이드 클로라이드와 반응시켜 제조할 수 있다. 화학식 (II-1)의 화합물은 하기와 같이 표시된다:



(II-1)

- [0055]
- [0056] 화학식 (II-1)에 나타낸 구조는 피라졸카복실산의 구조이다. 상기 화학식은 3-피라졸카복실산 또는 치환된 3-피라졸카복실산, 4-피라졸카복실산 또는 치환된 4-피라졸카복실산, 또는 5-피라졸카복실산 또는 치환된 5-피라졸카복실산일 수 있는 피라졸카복실산과 같은 것을 나타낸다.
- [0057] 상기 언급된 반응 경로에서의 에스테르화 반응은 용매의 존재하에 수행될 필요가 있다. 사용된 용매는 반응에 불활성인 용매여야 한다. 이러한 용매는 일반적으로 극성 또는 비극성인 중성 용매이며, 예를 들어, 아세트니트릴, 메틸벤젠, 디메틸벤젠, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 테트라하이드로퓨란, 아세톤 등이고, 바람직하게는 아세트니트릴 또는 디클로로메탄이다.
- [0058] 상기 언급된 에스테르화 반응은 탈산제(deacid reagent) 존재하에 수행되어야 한다; 사용된 탈산제는 일반적으로 무기 또는 유기인 알칼리이다. 하나 이상의 이러한 알칼리는 탄산염(예: 탄산나트륨, 탄산칼륨), 중탄산염(예: 중탄산나트륨, 중탄산칼륨), 아민(예: 디메틸아민, 트리에틸아민, N,N-디이소프로필에틸아민) 및 피리딘(예: 피리딘, 4-디메틸아미노피리딘)으로부터 선택하여 사용할 수 있고, 바람직하게는 트리에틸아민 또는 탄산칼륨일 수 있다.
- [0059] 상기 언급된 에스테르화 반응의 반응 온도는 일반적으로 -10 내지 50℃이고, 바람직하게는 0 내지 20℃; 반응 시간은 0.1 내지 12시간이고, 바람직하게는 0.5 내지 3시간이다.
- [0060] 본 발명의 화합물은 하나 이상의 입체이성질체의 형태로 존재할 수 있다. 입체 이성질체는 거울상이성질체(enantiomer), 부분입체이성질체(diastereoisomer) 및 기하이성질체(geometric isomer)를 포함한다. 이들 모든 입체이성질체 및 이들의 혼합물은 모두 본 발명의 범위 내에 있다.
- [0061] 또한, 적어도 하나의 피라졸 화합물 또는 그의 염의 제조학적 유효량을 포함하는 제조제 조성물이 개시되어 있다.
- [0062] 상기 제조제 조성물은 조제 보조제를 또한 포함할 수 있다.
- [0063] 또한, 적어도 하나의 피라졸 화합물 또는 그의 염의 제조제 유효량 또는 제조제 조성물을 식물 또는 유해 식물이 있는 지역에 적용하는 단계를 포함하는 유해 식물의 방제 방법이 개시되어 있다.
- [0064] 유해 식물을 방제하기 위한 적어도 하나의 피라졸 화합물 또는 그의 염 또는 제조제 조성물의 용도에 있어서, 바람직하게는, 상기 피라졸 화합물 또는 그의 염은 바람직한 작물로부터 유해 식물을 방제하기 위하여 적용되는 것이고, 바람직하게는, 상기 바람직한 작물은 유전자 변형 작물 또는 게놈 편집 기술로 처리된 작물이다.
- [0065] 본 발명에 따른 화학식 (I)의 화합물은 경제적으로 중요한 단자엽 및 쌍자엽 유해 식물들의 폭 넓은 스펙트럼에 대하여 탁월한 제초 활성을 갖는다. 활성 화합물은 또한 근경으로부터의 뿌리(rhizome), 근경(root stock) 또는 기타 다년생 기관에서 성장하고 조절하기 어려운 다년생 잡초에서 효율적으로 작용한다. 이러한 맥락에서, 물질이 파종 전, 출현 전 또는 출현 후에 적용되는지의 여부는 일반적으로 중요하지 않다. 특히, 본 발명에 따른 화합물에 의해 조절될 수 있는 단자엽 및 쌍자엽 잡초 종의 일부 대표에 대한 예가 언급 될 수 있으며, 이들은 특정한 종에 대한 제한이 없다. 활성 화합물이 효율적으로 작용하는 잡초 종의 예로는, 단자엽 중에서, 귀리(Avena), 라이그래스(Lolium), 강아지풀(Alopecurus), 갈풀(Phalaris), 에키노클로아(Echinochloa), 디지털리아(Digitalia), 세타리아(Setaria) 및 또한 일년생(annual sector)의 향부자(Cyperus) 종 및 다년생 중 중에서 개밀(Agropyron), 우산잔디(Cynodon), 모근(Imperata) 및 수수(Sorghum), 및 또한 다년생 향부자 종이 있다.
- [0066] 쌍자엽 잡초 종의 경우, 행동 스펙트럼은, 예를 들어, 일년생 중에서 갈퀴덩굴(Galium), 제비꽃(Viola), 개불알풀(Veronica), 자주광대나물(Lamium), 별꽃(Stellaria), 비름(Amaranthus), 들갓(Sinapis), 나팔꽃(Ipomoea), 콩단풀(Sida), 카밀레(Matricaria) 및 아부틸론(Abutilon), 및 다년생 잡초의 경우 영경귀(Cirsium), 수영

(Rumex) 및 물쭉(Artemisia)과 같은 종들이 있다. 본 발명에 따른 활성 화합물은 또한 예를 들어 들피(Echinochloa), 보풀(Sagittaria), 텍사(Alisma), 엘레오카리스(Eleocharis), 고랭이(Scirpus) 및 향부자와 같은 쌀 재배의 특정 조건 하에서 발생하는 유해식물에 대하여 현저한 방제 수행 효과가 있다. 본 발명에 따른 상기 화합물이 발아 전에 토양 표면에 적용되는 경우, 상기 잡초 모종은 성장으로부터 완전히 출현하지 못하게 되거나, 또는 상기 잡초는 자엽 단계에 도달할 때까지 성장하지만 그 후에 성장이 멈추고, 및, 결국, 3 내지 4주가 지나면, 완전히 죽는다. 본 발명에 따른 상기 화합물이 발아 전에 토양 표면에 적용되는 경우, 상기 잡초 모종은 성장으로부터 완전히 출현하지 못하게 되거나, 또는 상기 잡초는 자엽 단계에 도달할 때까지 성장하지만 그 후에 성장이 멈추고, 및, 결국, 3 내지 4주가 지나면, 완전히 죽는다. 특히, 본 발명에 따른 화합물은 아페라 스피카 벤티(Apera spica venti), 명아주(Chenopodium album), 자주광대나물(Lamium purpureum), 덩굴메밀(Polygonum convulvulus), 별꽃(Stellaria media), 눈개불알풀(Veronica hederifolia), 큰개불알풀(Veronica persica), 삼색제비꽃(Viola tricolor) 및 아마란투스, 갈퀴덩굴 및 댕싸리(Kochia) 종에 대해 탁월한 활성을 나타낸다.

[0067] 본 발명에 따른 화합물은 단자엽 및 쌍자엽 잡초에 대하여 우수한 제초 활성을 갖지만, 예를 들어 밀, 보리, 호밀, 쌀, 옥수수, 사탕무, 면화 및 콩과 같은 경제적으로 중요한 작물의 작물 식물은 전혀 또는 무시할 수 있을 정도로 손상되지 않는다. 특히, 밀, 보리 및 옥수수와 같은 곡류, 특히 밀과의 우수한 상용성을 가진다. 이러한 이유로, 본 화합물은 농업 용도 또는 관상 용도의 식물 재배에서 바람직하지 않은 식물의 성장을 선택적으로 방제하는데 매우 적합하다.

[0068] 이들의 제초 특성으로 인해, 상기 활성 화합물은 또한 유전적으로 조작된 것으로 공지되거나 또는 아직 개발 중인 식물의 작물에서의 유해 식물 방제를 위해 사용될 수 있다. 형질전환 식물은 일반적으로 특히 유리한 특성을 갖고, 예를 들어 특정 살충제, 특히 특정 제초제에 대한, 식물 질병에 있어서 식물 질병 또는 원인이 되는 유기체에 대한 내성에 있어서, 상기 유기체는 특정 곤충 또는 미생물과 같으며, 상기 미생물은 곰팡이, 세균 또는 바이러스와 같다. 다른 특정 특성은, 예를 들어, 수확된 제품의 양, 품질, 저장-안정성, 조성 및 특정 성분과 관계가 있다. 따라서, 증가된 전분 함량 또는 전분의 변형된 품질을 갖는 형질전환 식물, 또는 수확된 생산물의 상이한 지방산 조성을 갖는 형질전환 식물이 공지되어 있다.

[0069] 실용 및 관상용인 식물의 경제적으로 중요한 형질전환 작물에서의 본 발명에 따른 화학식 (I)의 화합물 또는 그의 염의 용도에 있어서, 예를 들어, 밀, 보리, 호밀, 귀리, 기장, 쌀, 마니악(maniok) 및 옥수수와 같은 곡물, 또는 사탕무, 면화, 콩, 유채, 감자, 토마토, 완두 및 다른 채소 종의 작물이 바람직하다.

[0070] 화학식 (I)의 화합물은 제초제의 식물독성 효과에 대하여 유전적 조작에 의해 저항성으로 만들어졌거나 또는 내성인 유용한 식물의 작물에서 제초제로서 바람직하게 사용될 수 있다.

[0071] 공지된 식물들과 비교하여 개질된 특성을 갖는 신규 식물을 제조하기 위한 통상적인 방법은, 예를 들어, 전통적인 육종 방법 및 돌연변이체의 생성을 포함한다. 대안적으로, 변형된 특성을 갖는 신규한 식물은 유전적 조작을 이용하여 생성 될 수 있다(예를 들어, EP-A 0 221 044, EP-A 0 131 624 참조). 예를 들어, 식물에서 합성된 전분을 변형시키기 위해 작물 식물에서의 유전자 조작으로 인한 변화의 몇 가지 경우가 기술되어 있고(예를 들어, WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),

[0072] 글루포시네이트(글루포시네이트 암모늄)인 특정 제초제(예를 들어, EP-A 0 242 236, EP-A 0 242 246 참조) 또는 글리포세이트-형(WO 92/00377 참조), 또는 설폰닐유레아-형(EP-A 0 257 993, US 5,013,659)에 내성인 형질전환 작물 식물,

[0073] 예를 들어 면화로, 식물에 특정 해충에 대한 저항성을 부여하는 바실러스 튜링겐시스(*Bacillus thuringiensis*) 독소(Bt 독소)를 생산할 수 있는 형질전환 작물 식물(EP-A 0 142 924, EP-A 0 193 259),

[0074] 변형된 지방산 조성을 갖는 형질전환 작물 식물(WO 91/13972)이 있다.

[0075] 변형된 특성을 갖는 신규한 형질 전환 식물의 제조를 허용하는 수많은 분자 생물학적 기술은 원칙적으로 공지되어 있다; 예를 들어 Sambrook et al, 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2nd ed. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, N.Y.; 또는 Winnacker "Gene und Clone"[Genes and Clones], VCH Weinheim, 1996 년판, Christou, "Trends in Plant Science"1 (1996) 423-431). 이러한 유전자 조작을 수행하기 위해 DNA 서열 재조합에 의해 돌연변이 유발 또는 서열의 변화가 일어날 수 있는 플라스미드 내로 핵산 분자를 도입하는 것이 가능하다. 상기 언급된 표준 공정을 사용하여, 예를 들어, 염기를 치환하거나, 부분 서열을 제거하거나, 천연 또는 합성 서열을 첨가하는 것이 가능하다. DNA 단편을 서로 연결하기 위해 상기 단편에

어댑터 또는 링커를 부착하는 것이 가능하다.

- [0076] 유전자 생성물의 활성이 감소된 식물 세포는, 예를 들어, 적어도 하나의 적절한 안티센스-RNA, 동시억제 (cosuppression) 효과를 나타내기 위한 센스-RNA의 발현에 의해, 또는 상기 언급된 유전자 산물의 전사물을 특이적으로 절단할 수 있는 적어도 하나의 적절하게 구성된 리보자임의 발현에 의해 제조될 수 있다.
- [0077] 이를 위해, 존재할 수 있는 임의의 인접 서열을 포함하는 유전자 산물의 전체 코딩 서열을 포함하는 DNA 분자 및 코딩 서열의 일부만을 포함하는 DNA 분자 모두를 사용할 수 있으며, 이들 부분은 세포에서 안티센스 효과를 일으킬 만큼 충분히 길어야 한다. 유전자 산물의 코딩 서열과 상동성은 높지만 완전히 동일하지 않은 DNA 서열을 사용할 수도 있다.
- [0078] 식물에서 핵산 분자를 발현할 때, 합성된 단백질은 식물 세포의 원하는 구획에 국한될 수 있다. 그러나, 특정 구획에서의 위치에 도달하기 위해, 예를 들어, 코딩 영역을 특정 구획에서의 위치 확인을 보장하는 DNA 서열과 연결시키는 것이 가능하다. 이러한 서열은 당업자에게 공지되어 있다(예를 들어, Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).
- [0079] 형질전환된 식물 세포는 공지된 기술을 사용하여 전체 식물체로 재생시킬 수 있다. 형질전환된 식물은 원칙적으로 임의의 원하는 식물 종의 식물, 즉, 단자엽 및 쌍자엽 식물 모두일 수 있다. 이러한 방식으로, 상동(=자연적) 유전자 또는 유전자 서열의 과발현, 억제 또는 저해에 의해 또는 이중(=외래) 유전자 또는 유전자 서열의 발현에 의해 변형된 특성을 갖는 형질전환 식물을 수득할 수 있다.
- [0080] 형질전환 작물에서 본 발명에 따른 활성 화합물을 사용하는 경우, 다른 작물에서 관찰할 수 있는 유해 식물에 대한 효과 이외에, 각각의 형질전환 작물에서의 적용에 특이적인 빈번한 효과, 예를 들어 조절될 수 있는 잡초의 변형된 또는 구체적으로 넓어진 스펙트럼, 적용에 사용될 수 있는 변형된 적용 비율, 바람직하게는 형질전환 작물이 저항성인 제초제와의 좋은 결합가능성, 및 형질전환 작물 식물의 성장 및 수확량에 대한 효과가 있을 수 있다. 따라서 본 발명은 또한 형질전환 작물 식물에서의 유해 식물 방제를 위한 제초제로서의 본 발명에 따른 화합물의 용도를 제공한다.
- [0081] 또한, 본 발명에 따른 물질은 작물 식물에서 탁월한 성장-조절 특성을 갖는다. 그들은 규제적인 방식으로 식물 신진 대사에 관여하고 이는 식물 성분의 표적화된 제어 및 예를 들어 건조 유발 및 성장 저해에 의한 수확 촉진을 위해 사용될 수 있다. 또한, 이들은 공정에서 식물의 파괴 없이, 바람직하지 않은 영양적 성장을 일반적으로 조절하고 억제하기 위해서도 적합하다. 영양적 성장의 억제는 이로써 쓰러짐을 줄이고, 또한 완전히 예방할 수 있기 때문에 많은 단자엽 및 쌍자엽 작물에서 중요한 역할을 한다.
- [0082] 본 발명에 따른 화합물은 습윤성 분말, 유화성 농축물, 분무성 용액, 분진 또는 과립의 통상적인 제형으로 적용될 수 있다. 따라서 본 발명은 또한 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 제초제를 제공한다. 화학식 (I)의 화합물은 지배적인 생물학적 및/또는 화학-물리적 파라미터에 의존하여 다양한 방법으로 기술될 수 있다. 적절한 제형의 선택의 예는 다음과 같다: 습윤성 분말(wettable powders; WP), 수용성 분말(water-soluble powders; SP), 수용성 농축액, 유화성 농축액(emulsifiable concentrates; EC), 수중유 및 유중수 유화액과 같은 유화액(emulsions; EW), 분무성 용액, 현탁 농축물(suspension concentrates; SC), 오일 또는 물 기반 분산액, 유화성 용액, 분진(dusts; DP), 캡슐 현탁액(capsule suspensions; CS), 종자-드레싱 조성물, 살포용 및 토양 적용용 과립, 미세과립 형태의 과립(granules; GR), 분무성 과립, 코팅 과립 및 흡착 과립, 수-분산성 과립(water-dispersible granules; WG), 수용성 과립(water-soluble granules; SG), ULV 제제, 마이크로캡슐 및 왁스. 이러한 개별 제제 유형은 원칙적으로 공지되어 있으며, 예를 들어, Winnacker-Kuhler, "Chemische Technologie" [Chemical Technology], Volume 7, C. Hauser Verlag Munich, 4th. Edition 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London이 있다.
- [0083] 불활성 물질, 계면 활성제, 용매 및 다른 첨가제와 같은 필요한 제제 보조제는 마찬가지로 공지되어 있고, 예를 들어, Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schonfeldt, "Grenzflächenaktive thylenoxidaddukte" [Surface-active

ethylene oxide adducts], Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Kuchler, "Chemische Technologie" [Chemical Technology], Volume 7, C. Hauser Verlag Munich, 4th Edition 1986이 있다.

- [0084] 습윤성 분말은 물에 균일하게 분산될 수 있는 조제품이며, 활성 화합물뿐만 아니라 희석제 또는 불활성 물질, 이온성 및/또는 비이온성 형의 계면활성제(습윤제, 분산제)이고, 예를 들어 폴리에톡실레이트 알킬 페놀, 폴리에톡실레이트 지방족 알코올, 폴리에톡실레이트 지방족 아민, 지방족 알코올 폴리글리콜 에테르술포네이트, 알칸술포네이트, 알킬벤젠술포네이트, 소듐 리그닌술포네이트, 소듐 2,2'-디나프틸메탄-6,6'-디술포네이트, 소듐 디부틸나프탈렌술포네이트 또한 소듐 올레일메틸타우리네이트가 있다. 습윤성 분말을 제조하기 위해, 제조 활성 화합물은 예를 들어 해머 밀, 팬 밀 및 에어 체트 밀과 같은 통상적인 장치에서 미세하게 분쇄되고, 동시에 또는 후속적으로 제제 보조제와 혼합된다.
- [0085] 유화성 농축액은 활성 화합물을 유기 용매에 용해시켜 제조할 수 있고, 예를 들어 부탄올, 시클로헥사논, 디메틸포름아미드, 크실렌 또는 비교적 높은 끓는점의 방향족 화합물 또는 탄화수소 또는 상기 용매들의 혼합물을, 1종 이상의 이온 성 및/또는 비이온성 계면활성제(유화제)와 함께 첨가할 수 있다. 사용할 수 있는 유화제의 예는 Ca 도데실벤젠술포네이트와 같은 칼슘 알킬아릴술포네이트, 또는 지방산 폴리글리콜 에스테르와 같은 비이온성 유화제, 알킬아릴 폴리글리콜 에테르, 지방 알코올 폴리글리콜 에테르, 프로필렌 옥사이드-에틸렌 옥사이드 축합 생성물, 알킬 폴리에스테르, 소르비탄 에스테르, 예를 들어 소르비탄 지방산 에스테르 또는 폴리옥시에틸렌 소르비탄 에스테르, 예를 들어 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르이다.
- [0086] 분진은 활성 화합물을 미세하게 분쇄된 고체 물질, 예를 들어 탈크, 카올린, 벤토나이트 및 파이로필라이트, 또는 규조토와 같은 천연 점토와 분쇄함으로써 수득된다. 현탁 농축물은 물 또는 오일을 기반으로 할 수 있다. 이들은, 예를 들어, 상업적으로 통상적인 비드 밀을 사용하는 습식 밀링에 의해, 예를 들어, 다른 제제 유형의 경우에, 상기 언급된 것과 같은 계면활성제를 첨가하거나 또는 첨가하지 않고, 제조할 수 있다.
- [0087] 유화액, 예를 들어 수중유 유화액은, 예를 들면, 수성 유기 용매를 사용하는 교반기, 콜로이드 분쇄기 및/또는 정적 혼합기에 의해 제조 될 수 있으며, 필요하다면, 예를 들어, 다른 제제 유형의 경우, 이미 상기 언급된 바와 같은 계면활성제를 포함할 수 있다.
- [0088] 과립은 활성 화합물을 흡착, 과립화된 불활성 물질에 분무하거나 또는 활성-화합물 농축물을 모래, 카올리나이트, 또는 예를 들면 폴리비닐 알코올, 소듐 폴리아크릴레이트 또는 미네랄 오일인 접착제 결합제에 의해 과립화된 불활성 물질과 같은 담체의 표면에 적용시킴으로써 제조될 수 있다. 적절한 활성 화합물은 비료와의 혼합물로서, 필요하다면 비료 과립의 제조에 통상적인 방식으로 과립화될 수 있다. 수-분산성 과립은 일반적으로 분무-건조, 유동-층 과립화, 디스크 과립화, 고속 혼합기를 사용한 혼합 및 고체 불활성 물질을 사용하지 않는 압출과 같은 통상적인 공정에 의해 제조된다.
- [0089] 디스크, 유동층, 압출기 및 분무 과립의 제조에 대해서는, 예를 들어 "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J. E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, pages 147 ff.; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, pp. 8-57의 과정을 참조한다. 작물 보호 제품의 제형에 대한 더 자세한 내용은, 예를 들어 G. C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons Inc., New York, 1961, pages 81-96 and J. D. Freyer, S. A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, pages 101-103을 참조한다.
- [0090] 농약 제제는 일반적으로 0.1 내지 99 중량%, 특히 0.1 내지 95 중량%의 화학식 (I)의 활성 화합물을 함유한다. 습윤성 분말에서 활성 화합물의 농도는, 예를 들어, 약 10 내지 90 중량%이고, 나머지는 통상적인 제형 성분으로 이루어진 100 중량%이다. 유화성 농축액에서 활성 화합물의 농도는 약 1 내지 90%, 바람직하게는 5 내지 80 중량%일 수 있다. 분진 형태의 제형은 1 내지 30 중량%의 활성 화합물을 함유하고, 바람직하게는 통상적으로 5 내지 20 중량%의 활성 화합물을 함유하고, 분무성 용액은 약 0.05 내지 80 중량%, 바람직하게는 2 내지 50 중량%의 활성 화합물을 함유한다. 수-분산성 과립의 경우, 활성 화합물의 함량은 활성 화합물이 액체 또는 고체 형태인지 및 과립 보조제, 충전제 등에 부분적으로 의존한다. 활성 화합물의 수-분산성 과립 함량은, 예를 들어, 1 내지 95 중량%이고, 바람직하게는 10 내지 80 중량%이다.
- [0091] 또한, 활성 화합물의 상기 제제는 점착제, 습윤제, 분산제, 유화제, 침투제, 방부제, 부동제, 용매, 충전제, 담체, 착색제, 소포제, 증발 억제제 및 각각의 경우 통상적인 pH 및 점도 조절제를 포함할 수 있다.
- [0092] 이러한 제형에 기초하여, 다른 살충제 활성 물질, 예를 들어 살충제, 살웅애제, 제초제 및 곰팡이 제거제, 및 또한 완화제, 비료 및/또는 성장 조절제, 예를 들어 레디-믹스 또는 탱크 믹스의 형태로 조합물을 제조하는 것

또한 가능하다.

[0093]

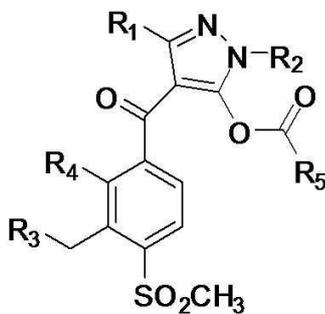
혼합된 제제 또는 탱크 믹스에서 본 발명에 따른 활성 화합물과 조합될 수 있는 적절한 활성 화합물은, 예를 들어, *World Herbicide New Product Technology Handbook*, China Agricultural Science and Farming Techniques Press, 2010.9 및 이 문헌에 인용된 문헌에 공지된 활성 화합물을 예로 들 수 있다. 예를 들어, 다음의 활성 화합물은 화학식 (I)의 화합물과 결합할 수 있는 제초제로 언급될 수 있다(참고: 상기 화합물은 국제 표준화기구(International Organization for Standardization; ISO)에 따라 "일반명" 또는 화학명으로, 해당되는 경우 관습법 코드 번호와 함께 지칭된다.): 아세토클로르, 부타클로르, 알라클로르, 프로피소 클로르, 메톨라클로르, s-메톨라클로르, 프레틸라클로르, 프로파클로르, 에타클로르, 나프로파미드, R-좌회전 나프로파미드, 프로파닐, 메페나세트, 디페나미드, 디플루페니칸, 에타프로클로르, 베플루부타미드, 브로모부티드, 디메테나미드, 디메테나미드-P, 에토벤자나이드, 플루페나세트, 테닐클로르, 메타자클로르, 이속사벤, 플람프롭-M-메틸, 플람프롭-M-프로필, 알리도클로르, 페톡사미드, 클로라노크릴, 시프라진, 메플루이디드, 모노알리드, 델라클로르, 프리나클로르, 테르부클로르, 자일라클로르, 디메타클로르, 시스아닐리드, 트리백사클로르, 클로메프롭, 프로피자미드, 펜타노클로르, 카르베타미드, 벤조일프롭-에틸, 시프라졸, 부테나클로르, 데부탐, 벤지프람, 1379, 다이클로플루아니드, 나프로아닐리드, 디에타틸-에틸, 나프탈람, 플루페나세트, 벤자독스, 클로로티아미드, 클로로프탈라미드, 이소카르바미드, 피콜리나펜, 아트라진, 시마진, 프로메트린, 시나트린, 시메트린, 아메트린, 프로파진, 디프로페트린, SSH-108, 테부트린, 테르부틸라진, 트리아지플람, 시프라진, 프로글리나진, 트리에타진, 프로메톤, 시메톤, 아지프로트린, 데스메트린, 디메타메트린, 프로시아진, 메소프라진, 세부틸라진, 섹부메톤, 테르부메톤, 메토프로트린, 시아나트린, 아이파진, 클로라진, 아트라톤, 펜디메탈린, 에글리나진, 시아누릭산, 인다지플람, 클로르술푸론, 메트술푸론-메틸, 벤술푸론메틸, 클로리무론-에틸, 트리메누론-메틸, 타이켄술푸론-메틸, 피라조술푸론-에틸, 메소술푸론, 아이도술푸론-메틸소듐, 포람술푸론, 시노술푸론, 트리아술푸론, 술포메투론메틸, 니코술푸론, 에타메트술푸론, 아미도술푸론, 에톡시술푸론, 사이클로술파무론, 림술 푸론, 아짐술푸론, 플라자술푸론, 모노술푸론, 모노술푸론-에스테르, 플루카르바존-소듐, 플루피르술푸론-메틸, 할로술푸론-메틸, 옥사술푸론, 이마조술푸론, 프리미술푸론, 프로폭시카르바존, 프로술푸론, 술포설푸론, 트리플록시술푸론, 트리플루술푸론-메틸, 트리토술푸론, 소듐메트술푸론메틸, 플루세토술푸론, HNPC-C, 오소술파무론, 프로피리술푸론, 메타조술푸론, 아시플루오르펜, 포메사펜, 락토펴, 플루오로글리코펜, 옥시플루오르펜, 클로르니트로펜, 아클로니펜, 에톡시펜-에틸, 바이페녹스, 나이트로플루오르펜, 클로메톡시펜, 플루오로다이펜, 플루오로나이트로펜, 푸릴록시펜, 나이트로펜, TOPE, DMNP, PPG1013, AKH-7088, 할로사펜, 클로르틀루론, 이소프로투론, 리누론, 다이우론, 덤론, 플루오메투론, 벤즈티아주론, 메타벤즈티아주론, 쿠밀루론, 에타이다이우론, 이소우론, 테부티우론, 부투론, 클로르브로무론, 메틸덤론, 페노벤주론, SK-85, 메토브로무론, 메톡수론, 아페신, 모노우론, 사이두론, 페누론, 플루오티우론, 네부론, 클로록수론, 노루론, 이소노루론, 3-사이클로옥틸-1, 티아즈플루론, 테부티우론, 다이페녹수론, 파라플루론, 메틸아민트리부닐, 카르부틸레이트, 트리메투론, 다이메투론, 모니소우론, 아니수론, 메티우론, 클로레투론, 테트라플루론, 펜메디팜, 펜메디팜-에틸, 데스메디팜, 아술람, 테르부카브, 바르반, 프로팜, 클로르프로팜, 로우메이트, 스웬, 클로르부팜, 카르복사졸, 클로르프로카브, 페나술람, BCPC, CPPC, 카르바술람, 부틸레이트, 벤티오카브, 베르놀레이트, 몰리네이트, 트리알레이트, 디페피페레이트, 에스프로카브, 파이리부티카브, 사이클로에이트, 아바텍스, EPTC, 에티올레이트, 오르벤카브, 페블레이트, 프로술포카브, 티오카르바질, CDEC, 디백사노, 이소폴리네이트, 메티오벤카브, 2,4-D 부틸 에스테르, MCPA-Na, 2,4-D 이소옥틸 에스테르, MCPA 이소옥틸 에스테르, 2,4-D 소듐 염, 2,4-D 다이메틸아민 염, MCPA-티오에틸, MCPA, 2,4-D 프로피온산, 높은 2,4-D 프로피온산 염, 2,4-D 부티르산, MCPA 프로피온산, MCPA 프로피온산 염, MCPA 부티르산, 2,4,5-D, 2,4,5-D 프로피온산, 2,4,5-D 부티르산, MCPA 아민 염, 다이캄바, 에르본, 클로르페낙, 사이손, TBA, 클로람벤, 메톡시-TBA, 다이클로포프-메틸, 플루아지포프-부틸, 플루아지포프-p-부틸, 할록시포프-메틸, 할록시포프-P, 퀴잘로포프-에틸, 퀴잘로포프-p-에틸, 페녹사프로프-에틸, 페녹사프로프-p-에틸, 프로파퀴자포프, 사이할로포프-부틸, 메타미포프, 클로디나포프-프로파르길, 펜티아프로프-에틸, 클로로아지포프-프로피닐, 포페네이트-메틸, 트리포프심, 아이속사피라이포프, 파라콰트, 디콰트, 오리잘린, 에탈플루랄린, 이소프로팔린, 나이트랄린, 프로플루랄린, 프로디나민, 벤플루랄린, 플루클로랄린, 디나이트라미나, 다이프로팔린, 클로르나이다인, 메탈프로팔린, 디노프롭, 글리포세이트, 아닐로포스, 글루포시네이트 암모늄, 아미프로포스-메틸, 술포세이트, 피페로포스, 바이알라포스-소듐, 벤술라이드, 부타미포스, 프로카브, 2,4-DEP, H-9201, 자이트론, 이마자피르, 이마제타피르, 이마자퀸, 이마자목스, 이마자목스 암모늄 염, 이마자픽, 이마자메타벤즈-메틸, 플루록시피르, 플루록시피르 이소옥틸 에스테르, 클로피랄리드, 피클로람, 트리클로피르, 디티오피르, 할록시다인, 3,5,6-트리클로로-2-피리디놀, 티아조피르, 플루리돈, 아미노피랄리드, 디플루벤조피르, 트리클로피르-부토틸, 클리오디네이트, 설탁시딤, 클레토딤, 사이클록시딤, 알록시딤, 클레폭시딤, 부트록시딤,

트랄록시딴, 테프랄록시딴, 부티다졸, 메트리부진, 헥사지논, 메타미트론, 에티오진, 아메트리디온, 아미부진, 브로목시닐, 브로목시닐 옥타노에이트, 이옥시닐 옥타노에이트, 이옥시닐, 디클로베닐, 디페나트릴, 피라클로닐, 클로록시닐, 아이오도보닐, 플루메트술람, 플로라술람, 페녹술람, 메토술람, 클로란술람-메틸, 디클로술람, 파이록술람, 벤푸레세이트, 비스파이리박-소듐, 파이리벤족심, 파이리프탈리드, 파이리미노박-메틸, 파이리티오박-소듐, 벤조바이실론, 메소트리온, 술포트리온, 텀보트리온, 테푸틸트리온, 바이사이클로피론, 케토드피라독스, 이속사플루톨, 클로마존, 페녹사술폰, 메티오졸린, 플루아졸레이트, 피라플루펜-에틸, 피라졸리네이트, 디펜조콕트, 피라족시펜, 벤조페남, 나이피라클로펜, 피라솔포톨, 토프라메존, 피록사술폰, 카펜스트롤, 플루폭삼, 아미노트리아졸, 아미카바존, 아자페니딘, 카펜트라존-에틸, 솔펜트라존, 벤카바존, 벤즈펜디존, 부타페나실, 브로마실, 이소실, 레나실, 테르바실, 플루프로파실, 시니돈-에틸, 플루미클로락-펜틸, 플루미옥사진, 프로피자미드, MK-129, 플루메진, 펜타클로로페놀, 디노셀, 디노터브, 디노터브 아세테이트, 디노삼, DNOC, 클로로니트로펜, 메디노터브 아세테이트, 디노페네이트, 옥사디아르길, 옥사디아존, 펜톡사존, 플루페나세트, 플루티아세트-메틸, 펜트라자미드, 플루펜피르-에틸, 피라존, 브롬피라존, 메트플루라존, 쿠사키라, 디미다존, 옥사피라존, 노르플루라존, 피리다폴, 퀴클로락, 퀴메락, 벤타존, 피리데이트, 옥사지클로메폰, 베나졸린, 클로마존, 신메틸린, ZJ0702, 피리밤벤즈-프로필, 인다노판, 소듐 클로레이트, 달라폰, 트리클로로아세트산, 모노클로로아세트산, 헥사클로로아세톤, 플루프로파네이트, 사이피콕트, 브로모페녹심, 에프로나즈, 메타졸, 플루르타몬, 벤플루레세이트, 에토프메세이트, 티오클로림, 클로르탈, 플루오로클로리돈, 타브론, 아크롤레인, 벤트라닐, 트리디판, 클로르펜프롬 메틸, 티디아리조나미민, 페니소팜, 부속시논, 메톡시페논, 사플루페나실, 클라리포스, 클로로폰, 알로락, 디에탐콕트, 에트니프로미드, 이프리미담, 이프벤카바존, 티엔카바존-메틸, 피리미술판, 클로르플루아졸, 트리프로핀단, 술포글리카핀, 프로솔팔린, 캄벤디클로르, 아미노사이클로피라클로르, 로데타닐, 베녹사코르, 펜클로림, 플루라졸, 펜클로라졸-에틸, 클로퀸토세트-멕실, 옥사베트리닐, MG/91, 사이오메트리닐, DKA-24, 메펜피르-디에틸, 푸릴라졸, 플록소페님, 이속사디펜-에틸, 디클로르미드, 할라옥시펜-메틸, DOW848, UBH-509, D489, LS 82-556, KPP-300, NC-324, NC-330, KH-218, DPX-N8189, SC-0744, DOWC0535, DK-8910, V-53482, PP-600, MBH-001, KIH-9201, ET-751, KIH-6127 and KIH-2023.

[0094] 사용을 위해, 상업적으로 이용가능한 형태로 존재하는 제제는, 적절한 경우, 예를 들어 습윤성 분말, 유화성 농축액, 분산액 및 수-분산성 과립의 경우에 물을 사용하여 통상적인 방식으로 희석된다. 분진, 토양 적용용 또는 살포용 과립 및 분무성 용액 형태의 제품은 일반적으로 사용하기 전에 다른 비활성 물질로 더 희석하지 않는다. 요구되는 화학식 (I)의 화합물의 적용 비율은 온도, 습도, 사용된 제초제의 성질 등과 같은 외부 조건에 따라 변한다. 이는 광범위한 한계 내에서 다양할 수 있지만, 예를 들어 0.001 내지 1.0 kg/ha 또는 그 이상의 활성 물질을 함유할 수 있지만, 바람직하게는 0.005 내지 750 g/ha, 특히 0.005 내지 250 g/ha일 수 있다.

[0095] 경제적인 관점에서 볼 때, 다양한 화합물의 생물학적 활성에 있어서, 본 발명자들은 바람직하게는 몇 가지 화합물을 합성하였고, 그중 일부는 다음 표에 나열되었다. 특정 화합물의 구조 및 정보는 표 1에 제시하였다. 표 1의 화합물은 본 발명을 제한하기 위한 것이 아닌 본 발명의 추가 설명을 위해 나열되었다. 본 발명의 주제는 통상의 기술자에 의해 다음의 화합물에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명과 관련된 물리적 성질 데이터는 보정되지 않았다.

[0096] 표 1의 화합물 구조 및 ¹H NMR 데이터

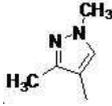
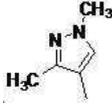
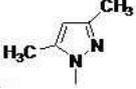
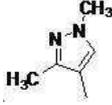
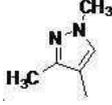


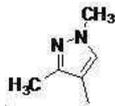
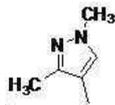
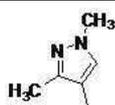
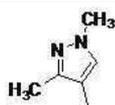
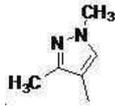
(I)

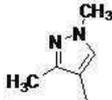
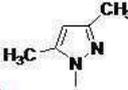
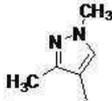
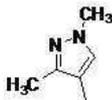
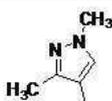
[0097]

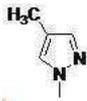
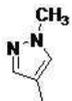
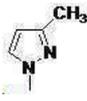
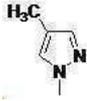
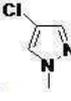
표 1

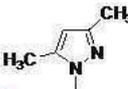
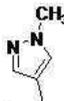
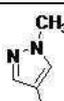
[0098]

NO.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	¹ H NMR
01	-CH ₃	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.08 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 3.26 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 5.75 (s, 2H), 6.26 (s, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.59 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.91 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.02 (s, 1H).
02	-CH ₃	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.09 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 3.15 (s, 3H), 3.58 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 5.76 (s, 2H), 6.29 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.58 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.03 (s, 1H).
03	-CH ₃	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.07 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 3.09 (s, 3H), 3.58 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 5.72 (s, 2H), 6.24 (s, 1H), 7.56 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.91 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.02 (s, 1H).
04	-CH ₃	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.99 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 3.07 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 5.74 (s, 2H), 7.24 (s, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.57 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.90 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.00 (s, 1H).

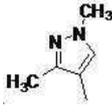
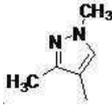
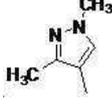
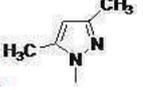
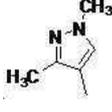
05	-CH ₃	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.24 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 3.58 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 5.72 (s, 2H), 7.28 (s, 1H), 7.56 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.93 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.99 (s, 1H), 8.05 (s, 1H).
06	-H	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.13 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 3.13 (s, 3H), 3.58 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 5.79 (s, 2H), 7.20 (s, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.56 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.95 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.08 (s, 1H).
07	-H	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.00 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 3.08 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 5.76 (s, 2H), 7.26 (s, 1H), 7.38 (s, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.58 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.04 (s, 1H).
08	-H	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.22 (s, 3H), 3.23 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 5.78 (s, 2H), 6.23 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.61 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.93 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.07 (s, 1H).
09		-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz): δ 0.67-1.42 (m, 4H), 2.12 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.42 (s, 1H), 3.16 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 5.83 (s, 2H), 6.26 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.68 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.99 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 8.11 (s, 1H).

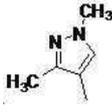
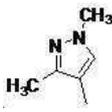
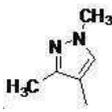
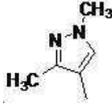
10		-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz): δ 0.60-1.39 (m, 4H), 2.23 (s, 3H), 2.39 (s, 1H), 3.14 (s, 3H), 3.53 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 5.81 (s, 2H), 7.55 (s, 1H), 7.64 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.93 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 8.02 (s, 1H), 8.06 (s, 1H).
11		-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz): δ 0.65-1.40 (m, 4H), 2.07 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 2.45 (s, 1H), 3.21 (s, 3H), 3.58 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 5.88 (s, 2H), 6.26 (s, 1H), 7.66 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.98 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 8.07 (s, 1H).
12		-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz): δ 0.69-1.45 (m, 4H), 1.99 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.43 (s, 1H), 3.15 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 5.85 (s, 2H), 6.24 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.71 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.96 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 8.08 (s, 1H).
13		-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz): δ 0.67-1.42 (m, 4H), 2.24 (s, 3H), 2.41 (s, 1H), 3.17 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 5.83 (s, 2H), 6.25 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.67 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.95 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 8.05 (s, 1H), 8.10 (s, 1H).

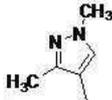
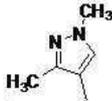
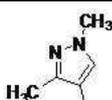
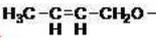
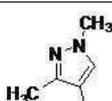
14	-CH ₃	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.99 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 3.10 (s, 3H), 3.53 (s, 3H), 5.70 (s, 2H), 7.22 (s, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.58 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.72 (s, 1H), 7.91 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.08 (s, 1H).
15	-CH ₃	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.05 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 3.07 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 5.74 (s, 2H), 6.24 (s, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.57 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.71 (s, 1H), 7.90 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.10 (s, 1H).
16	-CH ₃	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.24 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 3.14 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 5.76 (s, 2H), 6.25 (s, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.56 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.75 (s, 1H), 7.89 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.09 (s, 1H).
17	-H	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.99 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 3.08 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 5.76 (s, 2H), 7.26 (s, 1H), 7.38 (s, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.58 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.71 (s, 1H), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.04 (s, 1H).
18		-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz): δ 0.68-1.42 (m, 4H), 2.18 (s, 3H), 2.37 (s, 1H), 3.16 (s, 3H), 3.59 (s, 3H), 5.88 (s, 2H), 7.52 (s, 1H), 7.66 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.78 (s, 1H), 7.93 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 8.01 (s, 1H), 8.11 (s, 1H).

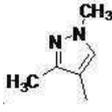
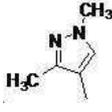
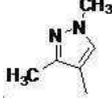
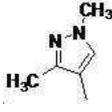
19		-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz): δ 0.71-1.48 (m, 4H), 2.20 (s, 3H), 2.36 (s, 1H), 3.15 (s, 3H), 3.64 (s, 3H), 5.87 (s, 2H), 6.35 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.62 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.74 (s, 1H), 7.93 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 8.04 (s, 1H), 8.10 (s, 1H).
20		-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz): δ 0.69-1.43 (m, 4H), 2.12 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 2.39 (s, 1H), 3.27 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.65 (s, 3H), 5.86 (s, 2H), 6.29 (s, 1H), 7.60 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.76 (s, 1H), 7.91 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 8.08 (s, 1H).
21		-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz): δ 0.66-1.42 (m, 4H), 2.15 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.41 (s, 1H), 3.19 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 5.86 (s, 2H), 6.42 (s, 1H), 7.64 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.78 (s, 1H), 7.89 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.98 (s, 1H), 8.09 (s, 1H).
22		-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz): δ 0.63-1.41 (m, 4H), 1.99 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 2.40 (s, 1H), 3.21 (s, 3H), 3.59 (s, 3H), 5.82 (s, 2H), 7.26 (s, 1H), 7.60 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.75 (s, 1H), 7.87 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.99 (s, 1H), 8.09 (s, 1H).

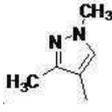
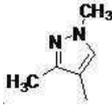
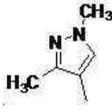
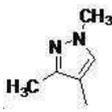
23	-H	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.32 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 1.99 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 3.08 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 4.32 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 5.76 (s, 2H), 7.24 (s, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.65 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.94 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.99 (s, 1H).
24	-H	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.30 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.14 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 3.15 (s, 3H), 3.58 (s, 3H), 4.30 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 5.76 (s, 2H), 6.24 (s, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.78 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.96 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.02 (s, 1H).
25	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₂ CHF ₂	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.23 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 3.19 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.85-3.90 (td, 2H, <i>J</i> = 3.5 Hz, <i>J</i> _{HF} = 15.5 Hz), 5.04 (s, 2H), 6.11-6.33 (tt, 1H, <i>J</i> = 3.5 Hz, <i>J</i> _{HF} = 55 Hz), 7.63 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.10 (s, 1H).
26	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.14 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.96 (s, 2H), 7.40 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.01 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.10 (s, 1H).

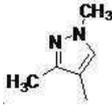
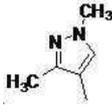
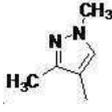
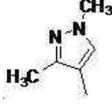
27	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₂ CH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.14 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.18 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 3.55 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.77 (s, 3H), 4.98 (s, 2H), 7.45 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.98 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.06 (s, 1H).
28	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.12 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 3.18 (s, 3H), 3.38 (s, 3H), 3.49 (s, 3H), 3.50-3.58 (m, 4H), 3.72 (s, 3H), 5.04 (s, 2H), 7.55 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.99 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.09 (s, 1H).
29	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₂ CF ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.16 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.22 (q, 2H, <i>J</i> _{HF} = 9.0 Hz), 4.96 (s, 2H), 7.42 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.02 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.11 (s, 1H).
30	-CH ₂ CH ₃	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.20 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.07 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.33 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.09 (s, 3H), 3.58 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 5.72 (s, 2H), 6.24 (s, 1H), 7.56 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.91 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.02 (s, 1H).

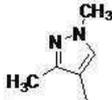
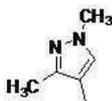
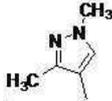
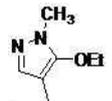
31	-CH ₂ CH ₃	-CH ₃	-OCH ₂ CH ₃	-Cl	 <p>¹H NMR (DMSO-<i>d</i>₆, 500 MHz): δ 1.14-1.28 (m, 6H), 2.18 (s, 3H), 2.36 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.36 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 3.55 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.77 (s, 3H), 4.98 (s, 2H), 7.45 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.98 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.06 (s, 1H).</p>
32	-CH ₂ CH ₃	-CH ₃	-OCH ₂ CH ₃	-Cl	 <p>¹H NMR (DMSO-<i>d</i>₆, 500 MHz): δ 1.22 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.16 (s, 3H), 2.32 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.34 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.22 (q, 2H, <i>J</i>_{HF} = 9.0 Hz), 4.96 (s, 2H), 7.42 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.02 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.11 (s, 1H).</p>
33	-CH ₃	-CH ₃	HC≡C-CH ₂ O-	-Cl	 <p>¹H NMR (DMSO-<i>d</i>₆, 500 MHz): δ 2.17 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 3.12 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 3.57 (s, 1H), 3.74 (s, 3H), 4.32 (s, 2H), 4.91 (s, 2H), 7.54 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.84 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.90 (s, 1H).</p>
34	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-Cl	 <p>¹H NMR (DMSO-<i>d</i>₆, 500 MHz): δ 0.90 (s, 3H), 1.45-1.51 (m, 4H), 2.21 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 3.45 (s, 3H), 3.56 (t, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.78 (s, 3H), 4.99 (s, 2H), 7.58 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.96 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.10 (s, 1H).</p>

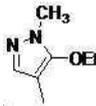
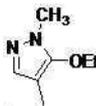
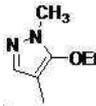
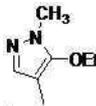
35	-CH ₃	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.23 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 3.19 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.96 (t, 2H, <i>J</i> _{HF} = 15 Hz), 5.04 (s, 2H), 5.89-6.11 (m, 1H), 7.63 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.11 (s, 1H).
36	-CH ₃	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.36 (d, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.14 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 3.32-3.39 (m, 4H), 3.40 (s, 3H), 3.61-3.67 (m, 5H), 3.78 (s, 3H), 4.96 (s, 2H), 7.40 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.01 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.10 (s, 1H).
37	-CH ₃	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz): δ 1.09 (m, 2H), 2.25 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 3.18 (s, 3H), 3.45 (s, 3H), 3.53-3.67 (m, 7H), 3.85 (s, 3H), 4.921 (s, 2H), 7.51 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.85 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 8.09 (s, 1H).
38	-CH ₃	-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.95 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.92 (s, 2H), 4.96 (s, 2H), 5.28 (s, 1H), 5.31 (s, 1H), 7.49 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.89 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.08 (s, 1H).

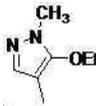
39	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	-Cl	 <p>¹H NMR (DMSO-<i>d</i>₆, 500 MHz): δ 1.10 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.21 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 3.13 (s, 3H), 3.45 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.51-3.57 (m, 4H), 3.67 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 5.14 (s, 2H), 7.65 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.89 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.04 (s, 1H).</p>
40	-H	-CH ₃	-OCH ₂ CHF ₂	-Cl	 <p>¹H NMR (DMSO-<i>d</i>₆, 500 MHz): δ 2.23 (s, 3H), 3.19 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.85-3.90 (td, 2H, <i>J</i> = 3.5 Hz, <i>J</i>_{HF} = 15.5 Hz), 5.04 (s, 2H), 6.11-6.33 (tt, 1H, <i>J</i> = 3.5 Hz, <i>J</i>_{HF} = 55 Hz), 7.63 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.00 (s, 1H), 8.10 (s, 1H).</p>
41	-H	-CH ₃	HC≡C-CHO-	-Cl	 <p>¹H NMR (DMSO-<i>d</i>₆, 500 MHz): δ 2.42 (s, 3H), 3.12 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 3.57 (s, 1H), 3.74 (s, 3H), 4.32 (s, 2H), 4.91 (s, 2H), 7.54 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.71 (s, 1H), 7.84 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.98 (s, 1H).</p>
42	-H	-CH ₃	-OCH ₂ CH ₃	-Cl	 <p>¹H NMR (DMSO-<i>d</i>₆, 500 MHz): δ 1.14 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.25 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 3.55 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.77 (s, 3H), 4.98 (s, 2H), 7.45 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.63 (s, 1H), 7.98 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.06 (s, 1H).</p>

43	-H	-CH ₃	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{O}-$	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.95 (s, 3H), 2.46 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.92 (s, 2H), 4.96 (s, 2H), 5.28 (s, 1H), 5.31 (s, 1H), 7.49 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.67 (s, 1H), 7.89 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.08 (s, 1H).
44	-H	-CH ₃	-OCH ₂ CF ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.19 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.22 (q, 2H, <i>J</i> _{HF} = 9.0 Hz), 4.96 (s, 2H), 7.42 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.71 (s, 1H), 8.02 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.11 (s, 1H).
45	-H	-CH ₃	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.11 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.32 (s, 3H), 3.13 (s, 3H), 3.48 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.51-3.57 (m, 4H), 3.67 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 5.14 (s, 2H), 7.65 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.89 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.97 (s, 1H), 8.08 (s, 1H).
46		-CH ₃	-OCH ₂ CH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 0.87-1.00 (m, 4H), 1.17 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.28 (s, 3H), 2.52 (s, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.42 (s, 3H), 3.54 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.72 (s, 3H), 5.01 (s, 2H), 7.45 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.99 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.08 (s, 1H).

47		-CH ₃	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$	-Cl	 <p>¹H NMR (DMSO-<i>d</i>₆, 300 MHz): δ 0.90-1.01 (m, 4H), 2.28 (s, 3H), 2.51 (s, 1H), 3.15 (s, 3H), 3.52 (s, 3H), 3.59 (s, 1H), 3.84 (s, 3H), 4.33 (s, 2H), 4.93 (s, 2H), 7.57 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.85 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 8.10 (s, 1H).</p>
48		-CH ₃	$-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	-Cl	 <p>¹H NMR (DMSO-<i>d</i>₆, 500 MHz): δ 0.90-1.01 (m, 4H), 2.23 (s, 3H), 2.51 (s, 1H), 3.19 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.96 (t, 2H, <i>J</i>_{HF} = 15 Hz), 5.04 (s, 2H), 5.89-6.11 (m, 1H), 7.63 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.11 (s, 1H).</p>
49		-CH ₃	-OCH ₂ CF ₃	-Cl	 <p>¹H NMR (DMSO-<i>d</i>₆, 500 MHz): δ 0.87-1.01 (m, 4H), 2.22 (s, 3H), 2.51 (s, 1H), 3.22 (s, 3H), 3.60 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 4.27 (q, 2H, <i>J</i>_{HF} = 9.0 Hz), 5.04 (s, 2H), 7.68 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.09 (s, 1H).</p>
50		-CH ₃	-OCH ₂ CHF ₂	-Cl	 <p>¹H NMR (DMSO-<i>d</i>₆, 500 MHz): δ 0.85-0.99 (m, 4H), 2.23 (s, 3H), 2.52 (s, 1H), 3.19 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.85-3.90 (td, 2H, <i>J</i> = 3.5 Hz, <i>J</i>_{HF} = 15.5 Hz), 5.04 (s, 2H), 6.11-6.33 (tt, 1H, <i>J</i> = 3.5 Hz, <i>J</i>_{HF} = 55 Hz), 7.63 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.10 (s, 1H).</p>

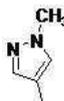
51		-CH ₃	-OCH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 0.88-1.05 (m, 4H), 2.23 (s, 3H), 2.52 (s, 1H), 3.34 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.96 (s, 2H), 7.40 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.01 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.10 (s, 1H).
52		-CH ₃	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz): δ 0.90-1.01 (m, 4H), 1.09 (m, 2H), 2.37 (s, 3H), 2.51 (s, 1H), 3.17 (s, 3H), 3.44 (s, 3H), 3.56-3.69 (m, 7H), 3.84 (s, 3H), 4.91 (s, 2H), 7.52 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.85 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 8.10 (s, 1H).
53	-H	-CH ₃	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz): δ 1.08 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 3.19 (s, 3H), 3.44 (s, 3H), 3.54-3.68 (m, 7H), 3.84 (s, 3H), 4.91 (s, 2H), 7.53 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.70 (s, 1H), 7.86 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 8.10 (s, 1H).
54	-H	-CH ₃	-OCH ₂ CF ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.32 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.23 (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 4.26 (q, 2H, <i>J</i> _{HF} = 9.0 Hz), 4.32 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 5.14 (s, 2H), 7.61 (s, 1H), 7.65 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.94 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.98 (s, 1H).

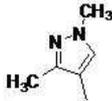
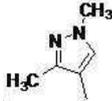
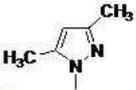
55	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₂ CF ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.33 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.32 (s, 3H), 3.22 (s, 3H), 3.60 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 4.27 (q, 2H, <i>J</i> _{HF} = 9.0 Hz), 4.35 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 5.14 (s, 2H), 7.68 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.95 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.99 (s, 1H).
56	-CH ₃	-CH ₃	HC≡C-CH₂O-	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.32 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.21 (s, 3H), 3.12 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 3.57 (s, 1H), 3.74 (s, 3H), 4.26 (s, 2H), 4.41 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 4.91 (s, 2H), 7.59 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.91 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.02 (s, 1H).
57	-H	-CH ₃	-OCH ₂ CHF ₂	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.38 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.19 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.85-3.90 (td, 2H, <i>J</i> = 3.5 Hz, <i>J</i> _{HF} = 15.5 Hz), 4.45 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 5.04 (s, 2H), 6.11-6.33 (tt, 1H, <i>J</i> = 3.5 Hz, <i>J</i> _{HF} = 55 Hz), 7.63 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.99 (s, 1H), 8.02 (s, 1H).
58	-H	-CH ₃	HC≡C-CH₂O-	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.32 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.12 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 3.57 (s, 1H), 3.74 (s, 3H), 4.26 (s, 2H), 4.41 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 4.91 (s, 2H), 7.59 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.91 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.98 (s, 1H), 8.02 (s, 1H).

59	-H	-CH ₃	$\text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	-Cl	 <p>¹H NMR (DMSO-<i>d</i>₆, 500 MHz): δ 1.10 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 1.32 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.23 (s, 3H), 3.42 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.51-3.57 (m, 4H), 3.67 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.32 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 5.14 (s, 2H), 7.65 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.89 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.97 (s, 1H), 8.01 (s, 1H).</p>
60		-CH ₃	$\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{O-}$	-Cl	 <p>¹H NMR (DMSO-<i>d</i>₆, 300 MHz): δ 0.90-1.01 (m, 4H), 2.51 (s, 1H), 3.15 (s, 3H), 3.52 (s, 3H), 3.59 (s, 1H), 3.84 (s, 3H), 4.33 (s, 2H), 4.93 (s, 2H), 7.57 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.69 (s, 1H), 7.85 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 8.10 (s, 1H).</p>
61	-H	-CH ₃	$\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{O-}$	-Cl	 <p>¹H NMR (DMSO-<i>d</i>₆, 500 MHz): δ 3.10 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 3.61 (s, 1H), 3.77 (s, 3H), 4.35 (s, 2H), 4.92 (s, 2H), 7.58 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.81 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.89 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 8.02 (s, 1H).</p>
62	-H	-CH ₃	$\text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	-Cl	 <p>¹H NMR (DMSO-<i>d</i>₆, 300 MHz): δ 1.09 (m, 2H), 3.17 (s, 3H), 3.44 (s, 3H), 3.56-3.69 (m, 7H), 3.84 (s, 3H), 4.91 (s, 2H), 7.52 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.70 (s, 1H), 7.85 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.96 (s, 1H), 8.10 (s, 1H).</p>

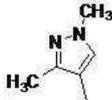
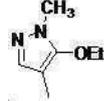
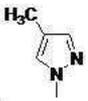
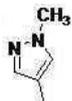
63	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₂ CF ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.21 (s, 3H), 3.23 (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 4.26 (q, 2H, <i>J</i> _{HF} = 9.0 Hz), 5.14 (s, 2H), 7.65 (s, 1H), 7.65 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.94 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.01 (s, 1H).
64	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₂ CHF ₂	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.33 (s, 3H), 3.19 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.85-3.90 (td, 2H, <i>J</i> = 3.5 Hz, <i>J</i> _{HF} = 15.5 Hz), 5.04 (s, 2H), 6.11-6.33 (tt, 1H, <i>J</i> = 3.5 Hz, <i>J</i> _{HF} = 55 Hz), 7.63 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.99 (s, 1H), 8.10 (s, 1H).
65	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₂ CF ₂ CHF ₂	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.36 (s, 3H), 3.19 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.96 (t, 2H, <i>J</i> _{HF} = 15 Hz), 5.04 (s, 2H), 5.89-6.11 (m, 1H), 7.63 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.01 (s, 1H), 8.10 (s, 1H).
66	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz): δ 1.09 (m, 2H), 2.41 (s, 3H), 3.17 (s, 3H), 3.44 (s, 3H), 3.56-3.69 (m, 7H), 3.84 (s, 3H), 4.91 (s, 2H), 7.52 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.70 (s, 1H), 7.85 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 8.10 (s, 1H).

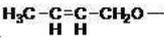
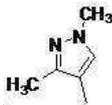
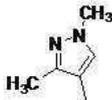
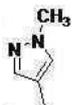
67	-H	-CH ₃	-OCH ₂ CF ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 3.18 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 4.28 (q, 2H, <i>J</i> _{HF} = 9.0 Hz), 5.14 (s, 2H), 7.61 (s, 1H), 7.65 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.94 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.98 (s, 1H), 8.09 (s, 1H).
68	-H	-CH ₃	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.11 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.13 (s, 3H), 3.48 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.51-3.57 (m, 4H), 3.67 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 5.14 (s, 2H), 7.65 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.89 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.97 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 8.10 (s, 1H).
69	-CH ₃	-CH ₃	HC≡C-CH ₂ O-	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.27 (s, 3H), 3.12 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 3.57 (s, 1H), 3.74 (s, 3H), 4.32 (s, 2H), 4.91 (s, 2H), 7.54 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.84 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.90 (s, 1H), 7.99 (s, 1H).
70		-CH ₃	-OCH ₂ CH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 0.92-1.05 (m, 4H), 1.14 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.51 (s, 1H), 3.36 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 3.55 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.77 (s, 3H), 4.98 (s, 2H), 7.45 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.79 (s, 1H), 7.98 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.06 (s, 1H).

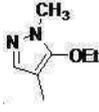
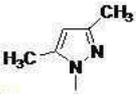
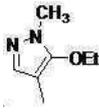
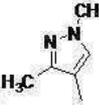
71		-CH ₃	-OCH ₂ CF ₂ CHF ₂	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 0.89-1.01 (m, 4H), 2.52 (s, 1H), 3.19 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.96 (t, 2H, <i>J</i> _{HF} = 15 Hz), 5.04 (s, 2H), 5.89-6.11 (m, 1H), 7.63 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.01 (s, 1H), 8.10 (s, 1H).
72		-CH ₃	-OCH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 0.91-1.03 (m, 4H), 2.51 (s, 1H), 3.34 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.96 (s, 2H), 7.40 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.74 (s, 1H), 8.01 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.10 (s, 1H).
73	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₂ CH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.14 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.21 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 3.55 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.77 (s, 3H), 4.98 (s, 2H), 7.45 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.77 (s, 1H), 7.98 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.08 (s, 1H).
74		-CH ₃	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 0.92-1.00 (m, 4H), 1.11 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.51 (s, 1H), 3.13 (s, 3H), 3.48 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.51-3.57 (m, 4H), 3.67 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 5.14 (s, 2H), 7.65 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.89 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.97 (s, 1H), 8.10 (s, 1H).

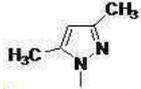
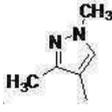
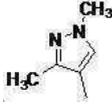
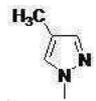
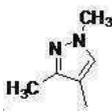
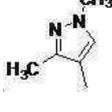
75		-CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 0.83-1.05 (m, 7H), 1.45-1.51 (m, 4H), 2.29 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 3.45 (s, 3H), 3.56 (t, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.78 (s, 3H), 4.99 (s, 2H), 7.58 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.96 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.09 (s, 1H).
76	-CH ₃	-CH ₃		-CH ₃		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.09 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 3.12 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 3.57 (s, 1H), 3.74 (s, 3H), 4.32 (s, 2H), 4.91 (s, 2H), 7.54 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.84 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.98 (s, 1H).
77	-H	-CH ₃		-CH ₃		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.22 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 3.23 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 5.78 (s, 2H), 6.23 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.61 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.93 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.07 (s, 1H).
78		-CH ₃	-OCH ₂ CF ₃	-CH ₃		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 0.83-1.05 (m, 4H), 2.34 (s, 3H), 2.51 (s, 1H), 3.36 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 4.35 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.77 (s, 3H), 4.98 (s, 2H), 7.45 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.79 (s, 1H), 7.98 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.06 (s, 1H).
79	-CH ₃	-CH ₃		-CH ₃		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 2.07 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 3.09 (s, 3H), 3.58 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 5.72 (s, 2H), 6.24 (s, 1H), 7.56 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.79 (s, 1H), 7.91 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.02 (s, 1H).

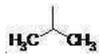
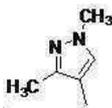
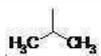
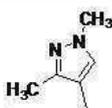
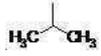
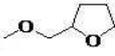
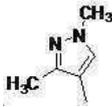
80	-H	-CH ₃	-OCH ₂ CH ₃	-CH ₃		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.10 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 1.32 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.30 (s, 3H), 3.23 (s, 3H), 3.58 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.61 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 4.32 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 5.14 (s, 2H), 7.61 (s, 1H), 7.65 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.94 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.98 (s, 1H).
81		-CH ₃		-CH ₃		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz): δ 0.86-1.21 (m, 4H), 1.32 (t, 3H, <i>J</i> = 7.2 Hz), 2.15 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.41 (s, 1H), 3.19 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 4.38 (q, 2H, <i>J</i> = 7.2 Hz), 5.86 (s, 2H), 6.42 (s, 1H), 7.64 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.78 (s, 1H), 7.89 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.98 (s, 1H).
82	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃		-CH ₃		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.19 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 1.35 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.28 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 3.23 (s, 3H), 3.68 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.76 (s, 3H), 4.37 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 5.69 (s, 2H), 7.29 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.60 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.00 (s, 1H).
83	-H	-CH ₂ CH ₃	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₃		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 300 MHz): δ 1.09 (m, 2H), 1.18 (t, 3H, <i>J</i> = 7.2 Hz), 2.26 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 3.17 (s, 3H), 3.56-3.69 (m, 7H), 3.74 (q, 2H, <i>J</i> = 7.2 Hz), 3.84 (s, 3H), 4.91 (s, 2H), 7.52 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.70 (s, 1H), 7.85 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.96 (s, 1H), 8.10 (s, 1H).

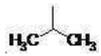
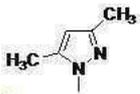
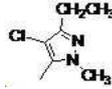
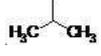
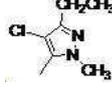
84		-CH ₂ CH ₃		-CH ₃	 ¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 0.83-1.11 (m, 4H), 1.20 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.22 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 2.49 (s, 1H), 3.23 (s, 3H), 3.70-3.76 (m, 5H), 5.78 (s, 2H), 7.22 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.61 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.93 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.07 (s, 1H).
85	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-OCH ₂ CF ₂ CHF ₂	-CH ₃	 ¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.19 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.24 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 3.19 (s, 3H), 3.65 (s, 3H), 3.78 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.96 (t, 2H, <i>J</i> _{HF} = 15 Hz), 5.04 (s, 2H), 5.89-6.11 (m, 1H), 7.63 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.01 (s, 1H), 8.10 (s, 1H).
86		-CH ₂ CH ₃	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	-CH ₃	 ¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 0.83-1.11 (m, 4H), 1.10-1.18 (m, 6H), 1.32 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.31 (s, 3H), 2.44 (s, 1H), 3.23 (s, 3H), 3.42 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.51-3.57 (m, 4H), 3.71 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.78 (s, 3H), 4.32 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 5.04 (s, 2H), 7.65 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.89 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.99 (s, 1H).
87	-H	-CH ₂ CH ₃		-CH ₃	 ¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.16 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.01 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 2.49 (s, 1H), 3.23 (s, 3H), 3.68 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.76 (s, 3H), 5.69 (s, 2H), 7.29 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.60 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.68 (s, 1H), 7.97 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.08 (s, 1H).

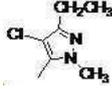
88	-H	-CH ₂ CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.18 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 1.95 (s, 3H), 3.27 (s, 3H), 3.72-3.79 (m, 5H), 3.92 (s, 2H), 4.96 (s, 2H), 5.28 (s, 1H), 5.31 (s, 1H), 7.49 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.68 (s, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.89 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.08 (s, 1H).
89	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.20 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.08 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 3.70-3.75 (m, 5H), 5.75 (s, 2H), 6.26 (s, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.59 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.91 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.02 (s, 1H).
90		-CH ₂ CH ₃	-OCH ₂ CHF ₂	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 0.85-0.99 (m, 4H), 1.18 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.23 (s, 3H), 2.52 (s, 1H), 3.19 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 3.74 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.85-3.90 (td, 2H, <i>J</i> = 3.5 Hz, <i>J</i> _{HF} = 15.5 Hz), 5.04 (s, 2H), 6.11-6.33 (tt, 1H, <i>J</i> = 3.5 Hz, <i>J</i> _{HF} = 55 Hz), 7.63 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.10 (s, 1H).
91		-CH ₂ CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 0.92-1.19 (m, 4H), 1.19 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 1.99 (s, 3H), 2.45 (s, 1H), 3.28 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 3.75 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 5.76 (s, 2H), 7.26 (s, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.58 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.71 (s, 1H), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.06 (s, 1H).

92	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-OCH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.20 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 1.30 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.23 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 3.76 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 4.24 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 4.98 (s, 2H), 7.65 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.94 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.98 (s, 1H).
93	-H	-CH ₂ CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.18 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 1.30 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.24 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 3.74 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 4.30 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 5.76 (s, 2H), 6.24 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.78 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.96 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.01 (s, 1H).
94	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-OCH ₂ CHF ₂	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.05 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 1.18 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.23 (s, 3H), 3.19 (s, 3H), 3.48 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.69 (s, 3H), 3.74 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.85-3.90 (td, 2H, <i>J</i> = 3.5 Hz, <i>J</i> _{HF} = 15.5 Hz), 5.04 (s, 2H), 6.11-6.33 (tt, 1H, <i>J</i> = 3.5 Hz, <i>J</i> _{HF} = 55 Hz), 7.63 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.10 (s, 1H).

95	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃		-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.02 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 1.19 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.07 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 3.18 (s, 3H), 3.30 (s, 3H), 3.49 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.62 (s, 3H), 3.78 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 4.99 (s, 2H), 7.45 (s, 1H), 7.63 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.10 (s, 1H).
96			-OCH ₂ CH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 0.87-1.05 (m, 4H), 1.17-1.28 (m, 9H), 2.28 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.52 (s, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.42 (s, 3H), 3.54-3.64 (m, 1H), 3.72 (s, 3H), 5.01 (s, 2H), 7.45 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.99 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.08 (s, 1H).
97	-H			-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.17 (d, 6H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.00 (s, 3H), 3.08 (s, 3H), 3.54-3.68 (m, 4H), 3.74 (s, 3H), 5.76 (s, 2H), 7.26 (s, 1H), 7.38 (s, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.58 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.04 (s, 1H).
98	-CH ₃		-OCH ₂ CF ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.21 (d, 6H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.16 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.54-3.62 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 4.22 (q, 2H, <i>J</i> _{HF} = 9.0 Hz), 4.96 (s, 2H), 7.42 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.02 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.11 (s, 1H).

99	-CH ₂ CH ₃			-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.09 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 1.28 (d, 6H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.22 (s, 3H), 2.49 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.30 (s, 3H), 3.50-3.68 (m, 4H), 4.99 (s, 2H), 6.24 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 7.63 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.02 (s, 1H), 8.10 (s, 1H).
100	-H			-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.25 (d, 6H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.12 (s, 3H), 3.50-3.68 (m, 5H), 3.74 (s, 3H), 4.32 (s, 2H), 4.91 (s, 2H), 7.54 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.71 (s, 1H), 7.84 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.98 (s, 1H).
101	-CH ₃			-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.21 (d, 6H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 1.70-1.90 (m, 4H), 2.16 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.54-3.62 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.82-3.94 (m, 2H), 4.26 (s, 2H), 4.68-4.76 (m, 1H), 4.96 (s, 2H), 7.42 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.02 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.10 (s, 1H).
102	-H	-CH ₃	-OCH ₂ CHF ₂	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 3.09 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.85-3.90 (td, 2H, <i>J</i> = 3.5 Hz, <i>J</i> _{HF} = 15.5 Hz), 5.04 (s, 2H), 6.11-6.33 (tt, 1H, <i>J</i> = 3.5 Hz, <i>J</i> _{HF} = 55 Hz), 7.40 (s, 1H), 7.63 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.00 (s, 1H).

103	-CH ₃			-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.21 (d, 6H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.07 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 3.09 (s, 3H), 3.42 (s, 3H), 3.59-3.68(m, 1H), 5.72 (s, 2H), 6.24 (s, 1H), 7.56 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.91 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.05 (s, 1H).
104	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-OCH ₂ CH ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.10-1.25 (m, 6H), 1.37 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.29-2.41 (m, 4H), 3.12 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.32 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 4.89 (s, 2H), 7.62 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.99 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.11 (s, 1H).
105	-H	-CH ₃	-OCH ₂ CF ₃	-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.25 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.35 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.34 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.22 (q, 2H, <i>J</i> _{HF} = 9.0 Hz), 4.86 (s, 2H), 7.42 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.71 (s, 1H), 8.02 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz).
106	-CH ₃			-Cl		¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.20 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 1.48 (d, 6H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.29 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.34 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 3.53-3.62 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 4.86 (s, 2H), 6.26 (s, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.59 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.91 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 8.02 (s, 1H).

107	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	HC≡C-CHO-	-Cl	 ¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 MHz): δ 1.05-1.20 (m, 6H), 1.32 (t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 2.31-2.46 (m, 4H), 3.19 (q, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz), 3.42 (s, 3H), 3.60 (s, 1H), 3.68 (s, 3H), 4.36 (s, 2H), 4.89 (s, 2H), 7.62 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz), 7.99 (d, 1H, <i>J</i> = 8.0 Hz).
-----	----------------------------------	----------------------------------	-----------	-----	---

발명의 효과

[0099] 본 발명은 살충제의 기술 분야에 관한 것으로, 특히 피라졸 화합물 또는 그의 염, 그의 제조 방법, 제초제 조성물 및 그의 용도에 관한 것이다. 피라졸 화합물은 광범위한 스펙트럼의 생물학적 활성 및 작물에 대한 뛰어난 안전성을 가진 탁월한 제초제이다.

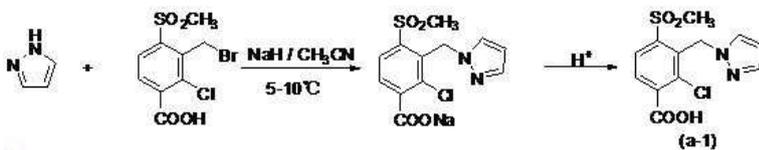
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0100] 본 발명의 내용은 하기 실시예에서 더 설명된다. 본 발명의 주제는 통상의 기술자에 의해 하기 예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다: 본 발명의 내용에 기초하여 달성된 모든 기술은 본 발명의 범위 내에 포함되어야 한다. 실시예에서 기술 파라미터 및 생산 수율은 보정 없이 제시된다.

[0101] **실시예 1**

[0102] 본 실시예에서는 표 1의 화합물 01의 제조방법을 설명한다. 화합물 01은 하기 반응 경로를 통해 합성될 수 있다:

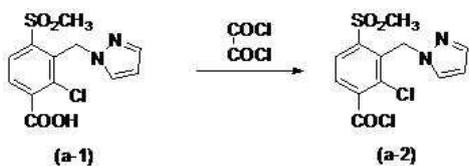
[0103] 단계 1: 중간체 (a-1)의 합성



[0104] ...

[0105] 아세트니트릴 50 ml를 칭량하고 250 ml의 삼구 플라스크에 넣었다. 플라스크를 얼음물 수조에 넣고 온도를 5에서 10°C로 조절하였다. 60%(질량 분율) NaH 3.0 g(0.075 mol)을 칭량하여 삼구 플라스크에 천천히 첨가하였다. 온도는 10°C 이하로 조절하였다. 이어서, 피라졸 2.4 g(0.036 mol)을 소량의 아세트니트릴에 용해시키고, 수득한 용액을 적하 깔대기에 넣고 약 0°C로 온도가 내려가면 반응계에 떨어 뜨렸다. 적하 후 얼음물 수조 조건 하에서 혼합물을 계속 교반하였다. 계의 온도가 안정되었을 때, 10 g(0.033 mol)의 2-클로로-3-브로모메틸-4-메틸술폰닐벤조산을 칭량하고 10°C 이하의 조절된 온도에서 일괄하여 천천히 첨가하였다. 첨가 후 계를 얼음물 수조에서 연속적으로 교반하였다. 원료가 완전히 소비될 때까지 반응을 HPLC로 추적하였다. 아세트니트릴을 회전 증발기로 제거하고, 물 200 ml를 잔류물에 첨가한 후, HCl을 적가하고 실온에서 교반하여 고체 입자를 침전시켰다. 황백색 고체, 즉 중간체 (a-1)를 흡입 여과에 의해 수득하였고 이후 사용하기 위해 건조 오븐에 넣었다.

[0106] 단계 2: 중간체 (a-2)의 합성

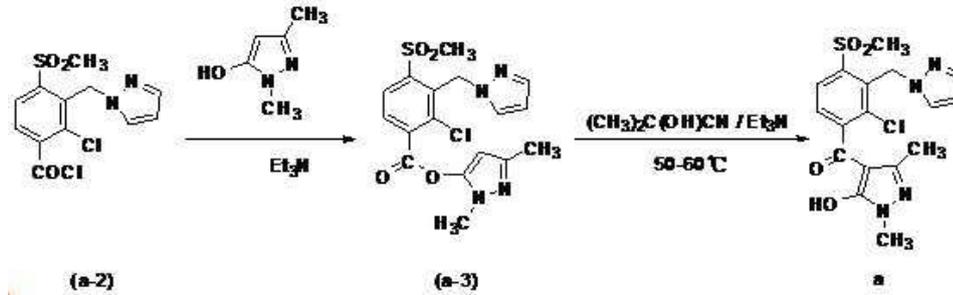


[0107] ...

[0108] 중간체 (a-1) 10 g(0.030 mol)을 칭량하고 250 ml 플라스크에 넣은 다음, 디클로로에탄 50 ml를 첨가하였다.

DMF 및 방울을 촉매로서 생성된 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 옥살릴 클로라이드 5 g(0.039 mol)을 소량의 디클로로에탄에 용해시키고, 수득한 용액을 적하 깔대기에 넣고 실온에서 반응계에 적가하였다. 첨가 후 반응계를 실온에서 약 2시간 동안 교반하여 중간체 (a-2)를 함유하는 반응 용액을 얻었다. 반응 용액은 어떠한 처리도 없이 다음 반응에 직접 사용될 수 있다.

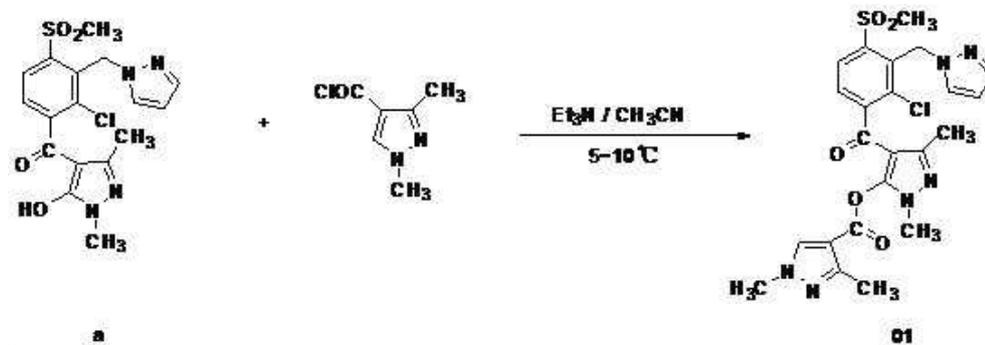
[0109] 단계 3: 중간체 a의 합성



[0110]

[0111] 1,3-디메틸-5-피라졸-올 1.7 g(0.015 mol)을 칭량하고 250 ml의 삼구 플라스크에 첨가하였다. 용해를 위해 1,2-디클로로에탄 50 ml를 첨가하였다. 트리에틸아민 4.0 g(0.040 mol)을 칭량하여 반응계에 첨가하였다. 얼음물 수조 및 아르곤 보호 조건 하에 반응계에 중간체 (a-2)(중간체 (a-2) 0.010 mol 함유)의 1,2-디클로로에탄 용액을 적하하였다. 반응은 1시간 후 HPLC로 추적하였다. 원료가 완전히 소비된 후에 중간체 (a-3)을 함유하는 반응 용액을 수득하였다. 아르곤 보호하에 50 내지 60°C의 조절된 온도에서 중간체 (a-3)를 함유하는 반응 용액에 1.0 g(0.010 mol)의 트리에틸아민 및 몇 방울의 아세톤 시아노히드린을 첨가하였다. 2시간 동안 반응시킨 후, 반응을 HPLC로 추적하였다. 반응이 완료되었을 때, 100 ml의 물을 첨가한 다음, pH가 약 3으로 조정될 때까지 실온에서 교반하면서 HCl을 천천히 적가하였다. 생성된 수성층을 추출로 제거하였다. 생성된 유기층을 물 200 ml로 2회 세척하고, 무수 소듐 술페이트로 건조시키고, 회전 증발로 농축시켜 화합물 a로서 옅은 갈색 분말 고체 3.6 g을 수득하였다.

[0112] 단계 4: 화합물 01의 합성



[0113]

[0114] 2.1 g(0.005 mol)의 화합물 a를 칭량하고 100 ml 플라스크에 넣었다. 아세토니트릴 15 ml 및 트리에틸아민 1.0 g(0.010 mol)을 첨가하고, 수득한 혼합물을 얼음물 수조 조건 하에서 교반하였다. 1,3-디메틸피라졸-4-포밀 클로라이드 1.0 g(0.006 mol)을 칭량하고 아세토니트릴 10 ml에 용해시켰다. 용액을 적하 깔때기에 넣고 얼음물 수조 조건 하에 적하하였다. 화합물 a가 완전히 소비될 때까지 반응을 HPLC로 추적하였다. 반응이 완료되면 반응계에 물 100 ml 및 에틸아세테이트 100 ml를 넣었다. 생성된 수성층을 추출로 제거하였다. 생성된 유기층을 100 ml의 포화 염 용액으로 2회 세척하고, 무수 소듐 술페이트로 건조시키고, 회전 증발로 농축시켜 담갈색 고체를 수득하였다. 1.5 g의 담황색 분말 고체, 즉 화합물 01을, 컬럼 크로마토 그래피 정제 후에 수득하였다. HPLC로 측정된 함량은 93.9%이고, 수율은 53.1%였다.

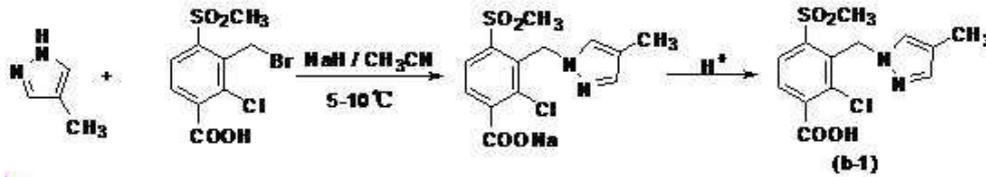
[0115] ¹H NMR 데이터는 표 1로 나타내었다.

[0116] 실시예 2-13은 각각 표 1의 화합물 02 내지 화합물 13의 합성을 제공하였고, 그 합성 방법은 실시예 1의 것과 각각 유사하므로, 그 설명은 여기에 기재되지 않았다.

[0117] 실시예 14

[0118] 실시예는 표 1의 화합물 14의 합성을 설명하였다. 화합물 14는 하기 반응 경로를 통해 합성될 수 있다:

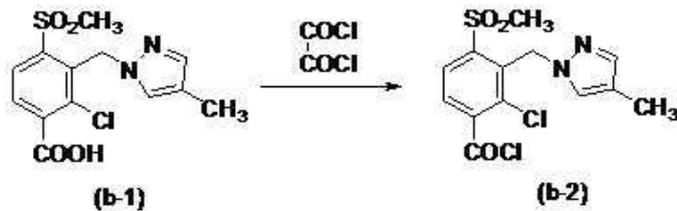
[0119] 단계 1: 중간체 (b-1)의 합성



[0120]

[0121] 아세트ونی트릴 50 ml를 칭량하고 250 ml의 삼구 플라스크에 넣었다. 플라스크를 얼음물 수조에 넣고, 온도를 5 내지 10°C로 조절하였다. NaH 3.0 g(0.075 mol)을 칭량하고 10°C 이하의 조절된 온도에서 삼구 플라스크에 천천히 첨가하였다. 4- 메틸피라졸 3 g(0.036 mol)을 칭량한 다음, 소량의 아세트ونی트릴에 용해시켰다. 용액을 적하 깔때기에 넣고 온도가 약 0°C로 낮아질 때 반응 시스템에 한 방울씩 첨가하였다. 적하 후 얼음물 수조 조건 하에서 계의 교반을 계속하였다. 온도가 안정해지면, 2-클로로-3-브로모메틸-4-메틸술폰닐벤조산 10 g(0.033 mol)을 칭량하고, 얼음물 수조 조건 하의 10°C 이하로 조절된 온도에서 교반하면서 반응계에 일괄하여 첨가하였다. 원료가 완전히 소비될 때까지 반응을 HPLC로 추적하였다. 아세트ونی트릴을 회전 증발로 제거하고, 잔류물에 물 200 ml를 첨가한 다음, HCl을 서서히 한 방울씩 적하하고 실온에서 교반하여 고체 입자를 침전시켰다. 입자를 흡인 여과하여 황백색 고체인, 즉 중간체 (b-1)를 얻었다. 상기 중간체는 이후 사용하기 위해 건조 오븐에 넣었다.

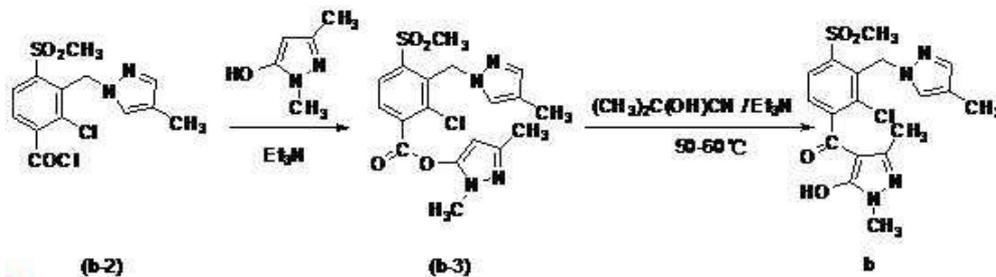
[0122] 단계 2: 중간체 (b-2)의 합성



[0123]

[0124] 중간체 (b-1) 10 g(0.030 mol)을 칭량하고 250 ml 플라스크에 넣었다. 50 ml의 디클로로에탄을 첨가하고 촉매로서 용액에 DMF를 소량 적하하였다. 이어서, 옥살릴 클로라이드 5 g(0.039 mol)을 칭량하여 소량의 디클로로에탄에 용해시켰다. 얻어진 용액을 적하 깔때기에 넣고, 실온에서 계 내에 적하하였다. 반응계에 적하 후 실온에서 약 2시간 교반하여 중간체 (b-2) 함유 반응 용액을 얻었다. 반응 용액은 어떠한 처리도 없이 다음 반응에 직접 사용될 수 있다.

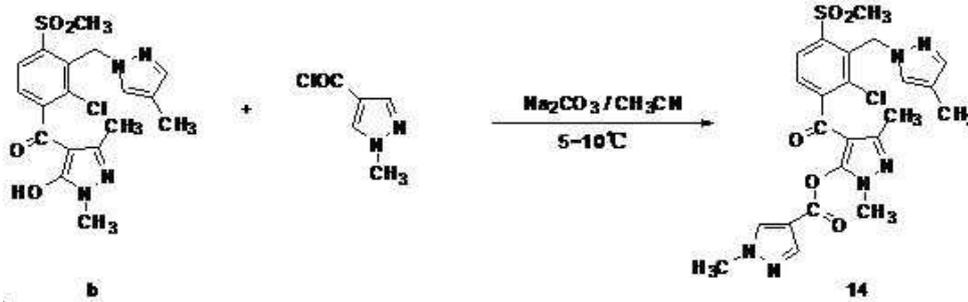
[0125] 3 단계: 화합물 b의 합성



[0126]

[0127] 1,3-디메틸-5-피라졸-올 4.0 g(0.036 mol)을 칭량하고 250 ml의 삼구 플라스크에 넣었다. 1,2-디클로로에탄 50 ml를 가하여 용해시켰다. 트리에틸아민 12 g(0.12 mol)을 칭량하여 계 내에 넣었다. 얼음물 수조 조건 및 아르곤 보호 하에서 중간체 (b-2)를 함유하는 반응 용액(0.030 mol)을 한 방울씩 첨가하였다. 1시간 후에 반응을 HPLC로 정착시키고, 원료가 완전히 소비되었을 때 중간체 (b-3)을 함유하는 반응 용액을 수득하였다. 중간체 (b-3)를 함유하는 반응 용액에 트리에틸아민 3.0 g(0.030 mol)과 아세트 시아노히드린 0.5 ml를 아르곤 보호하의 50 내지 60°C의 조절된 온도에서 첨가하여 2시간 반응시켰고, 상기 반응은 HPLC로 추적하였다. 반응이 완료되었을 때 100 ml의 물을 첨가 한 후, HCl을 한 방울씩 서서히 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 pH가 약 3으로 조정될 때까지 실온에서 교반하였다. 수성층은 추출로 제거하였다. 유기층을 물 200ml로 2회 세척하고, 무수 소듐 술페이트로 건조시키고, 회전 증발로 농축시켜 8.1 g의 담갈색 분말 고체, 즉 화합물 b를 얻었다.

[0128] 4 단계: 화합물 14의 합성



[0129]

[0130] 화합물 b 2.2 g(0.005 mol)을 칭량하고 100 ml 플라스크에 넣었다. 아세토 니트릴 20 ml 및 소듐 카보네이트 1.0 g(0.010 mol)을 첨가하여 얼음물 수조 조건하에 교반하였다. 1-메틸피라졸-4-포밀 클로라이드 0.8 g(0.0055 mol)을 칭량하고 아세토니트릴 10 ml에 용해시켰다. 얻어진 용액을 적하 깔대기에 넣고, 얼음물 수조 조건 하에 계 내에 적하하였다. 화합물 b가 완전히 소비될 때까지 반응을 HPLC로 추적하였다. 이어서 물 100 ml 및 에틸아세테이트 100 ml를 첨가하였다. 수성층은 추출로 제거하였다. 유기층을 100 ml의 포화 염 용액으로 2회 세척하고, 무수 소듐 술페이트로 건조시키고, 회전 증발에 의해 농축시켜 농갈색 기름을 얻고, 이를 에탄올 중에서 재결정화하여 2.0 g의 담갈색 분말 고체, 즉 화합물 14를 얻었다. HPLC로 측정된 함량은 94.1%이고, 수율은 70.9%였다.

[0131] ¹H NMR 데이터는 표 1로 나타내었다.

[0132] 실시예 15-22은 각각 표 1의 화합물 15 내지 화합물 22의 합성을 제공하였고, 그 합성 방법은 실시예 14의 것과 각각 유사하므로, 그 설명은 여기에 기재되지 않았다.

[0133] 실시예 23

[0134] 실시예는 표 1의 화합물 23에 대한 특정한 합성을 설명하였다. 화합물 23은하기 반응 경로를 통해 합성될 수 있다:

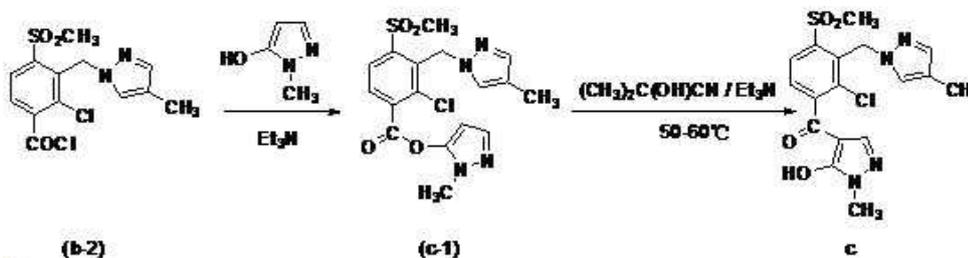
[0135] 단계 1: 중간체 (b-1)의 합성

[0136] 실시예 14 참조

[0137] 단계 2: 중간체 (b-2)

[0138] 실시예 14 참조

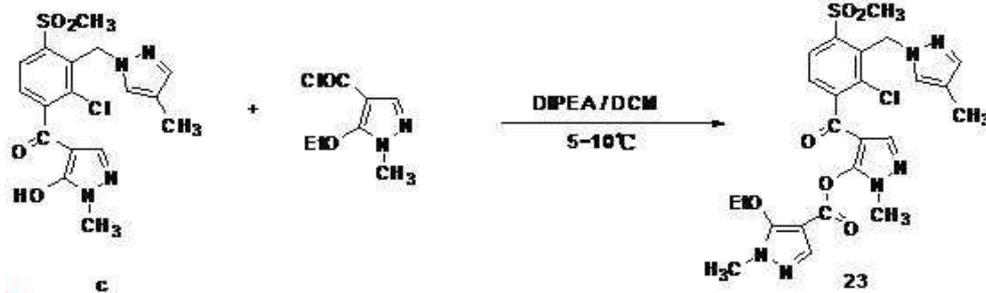
[0139] 단계 3: 화합물 c의 합성



[0140]

[0141] 1-메틸-5-피라졸-올 3.6 g(0.036 mol)을 칭량하고 250 ml의 삼구 플라스크에 첨가하였다. 1,2-디클로로에탄 50 ml를 가하여 용해시켰다. 트리에틸아민 12 g(0.12 mol)을 칭량하고 계내에 첨가하였다. 이 중간체 (b-2) (0.030 mol)를 함유하는 반응 용액을 얼음물 수조 및 아르곤 보호 조건 하에서 계내에 첨가하였다. 반응은 1시간 후 HPLC로 추적하였다. 중간체 (c-1)을 함유하는 반응 용액은 원료가 완전히 소비되었을 때 수득하였다. 트리에틸아민 3.0 g(0.030 mol) 및 아세톤 시아노히드린 0.5 ml를 아르곤 보호하에 50 내지 60°C의 조절된 온도로 중간체 (c-1)를 함유하는 반응 용액에 가하였다. 2시간 후에 HPLC로 반응을 추적하였다. 반응이 완결되었을 때 물 100 ml를 가한 다음, pH가 약 3이 될 때까지 실온에서 교반하면서 천천히 HCl을 한 방울씩 첨가하였다. 수성층은 추출로 제거하였다. 유기층을 물 200 ml로 2회 세척하고, 무수 소듐 술페이트로 건조시키고, 회전 증발로 농축시켜 화합물 c로서 7.9 g의 담갈색 분말 고체를 수득하였다.

[0142] 4 단계: 화합물 23의 합성



[0143]

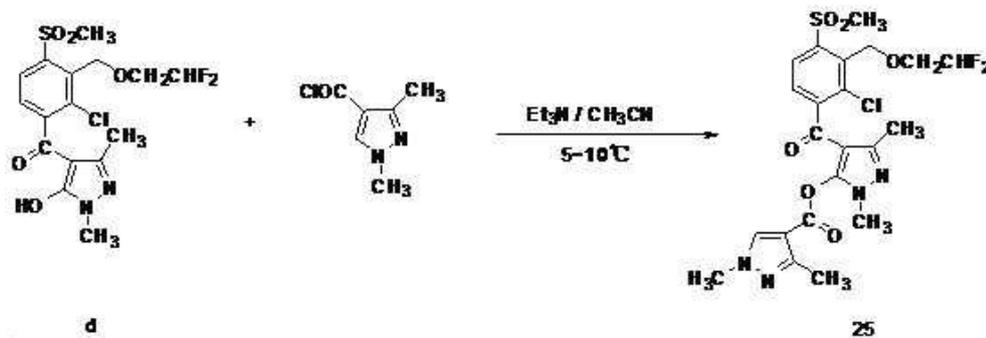
[0144] 화합물 c 2.1 g(0.005 mol)을 칭량하고 100 ml 플라스크에 첨가하였다. 디클로로메탄 20 ml 및 N,N-디이소프로필에틸아민 1.3 g(0.010 mol)을 가하고, 상기 혼합물을 얼음물 수조 조건 하에서 교반하였다. 1-메틸-5-에톡실피라졸-4-포밀 클로라이드 1.0 g(0.0055 mol)을 칭량하고, 10ml의 디클로로 메탄에 용해시켰다. 얻은 용액을 적하 깔때기에 넣고, 얼음물 수조 조건 하에 반응계에 적하하였다. 반응은 화합물 c가 완전히 소비될 때까지 HPLC로 추적하였다. 이어서, 물 100 ml 및 디클로로메탄 100 ml를 첨가하였다. 얻어진 수층을 추출로 제거 하였다. 얻어진 유기층을 포화 식염수 100 ml로 2회 세척하고, 무수 소듐 술페이트로 건조한 후, 회전 증발 농축하여 담갈색 고체를 얻었으며, 이를 95% 에탄올로 재결정하여 담황색 분말 고체 1.9 g, 즉 화합물 23을 얻었다. HPLC로 측정 된 함량은 95.1%이고 수율은 64.4%였다.

[0145] ¹H NMR 데이터는 표 1로 나타내었다.

[0146] 실시예 24는 표 1의 화합물 24의 합성을 제공하였고, 그 합성 방법은 실시예 23의 것과 유사하므로, 그 설명은 여기에 기재되지 않았다.

[0147] 실시예 25

[0148] 실시예는 표 1의 화합물 25에 대한 특정한 합성을 설명하였다. 화합물 25는하기 반응 경로를 통해 합성될 수 있다:



[0149]

[0150] 실험 조작:

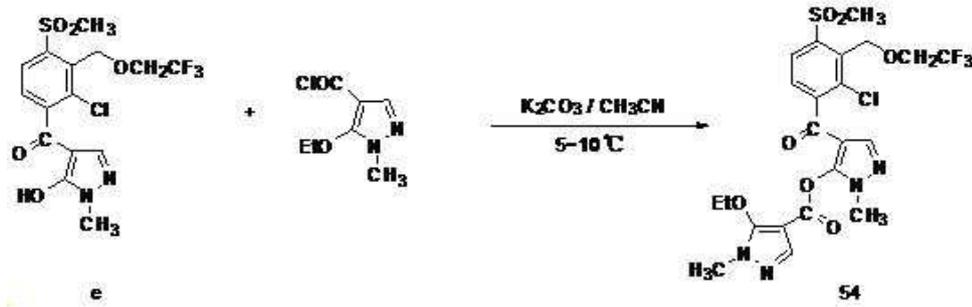
[0151] 화합물 d 2.2 g(0.005 mol)을 칭량하여 100 ml 플라스크에 넣고, 아세트니트릴 15 ml와 트리에틸아민 1.0 g(0.010 mol)을 첨가하고, 상기 얻어진 혼합물을 얼음물 수조 조건하에서 교반하였다. 1,3-디메틸피라졸-4-포밀 클로라이드 1.0 g(0.006 mol)을 칭량하고 아세트니트릴 10 ml에 용해시켰다. 용액을 적하 깔때기에 넣고 얼음물 수조 조건하에서 반응계에 적하하였다. 화합물 d가 완전히 소비될 때까지 반응을 HPLC로 추적하였다. 이어서, 물 100 ml 및 아세트산 에틸 100 ml를 첨가하였다. 얻어진 수층은 추출하여 제거하였다. 유기층을 포화 식염수 100 ml로 2회 세척하고, 무수 소듐 술페이트로 건조한 후, 회전 증발 농축하여 담갈색 고체를 얻었으며, 이를 95% 에탄올로 재결정하여 담황색 분말 고체 1.7 g, 즉 화합물 25를 얻었다. HPLC로 측정 한 함량은 92.3%이고 수율은 57.6%였다.

[0152] ¹H NMR 데이터는 표 1로 나타내었다.

[0153] 실시예 26-53은 각각 표 1의 화합물 26 내지 화합물 53의 합성을 제공하고, 그 합성 방법은 실시예 25의 것과 유사하므로 여기에 기재하지 않았다.

[0154] 실시예 54

[0155] 실시예는 표 1의 화합물 54에 대한 합성을 설명하였다. 화합물 54는 하기 반응 경로를 통해 합성될 수 있다:



[0156] e
[0157] 실험 조작

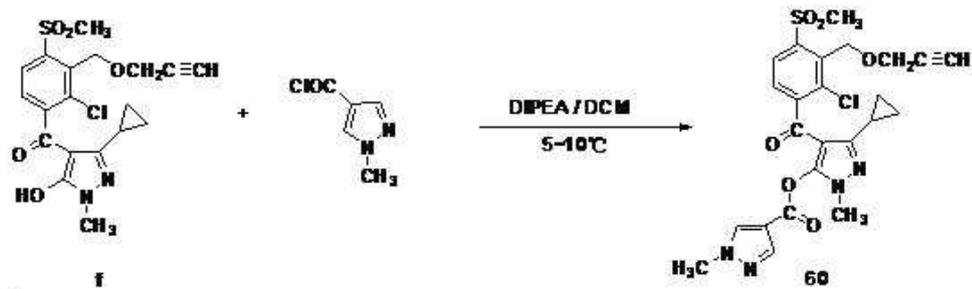
[0158] 화합물 e 2.4 g(0.005 mol)을 칭량하여 100 ml 플라스크에 넣고, 아세토니트릴 20 ml와 탄산칼륨 1.4 g(0.010 mol)을 첨가한 후 상기 얻어진 혼합물을 얼음물 수조 조건 하에서 교반하였다. 1-메틸-5-에톡실 피라졸-4-포밀 클로라이드 1.0 g(0.0055 mol)을 칭량하고 아세토 니트릴 10 ml에 용해시켰다. 용액을 적하 깔때기에 넣고 얼음물 수조 조건하에서 반응계에 적하하였다. 화합물은 화합물 e가 완전히 소비될 때까지 HPLC로 추적하였다. 이어서, 물 100 ml 및 아세트산 에틸 100 ml를 첨가하였다. 얻어진 수층을 추출로 제거하였다. 얻어진 유기층을 포화 식염수 100 ml로 2회 세척하고, 무수 소듐 술페이트로 건조한 후, 회전 증발 농축하여 농갈색 고체를 얻었으며, 95% 에탄올로 재결정하여 황색 분말 고체 2.1 g, 즉 화합물 54를 얻었다. HPLC로 측정 한 함량은 94.3%이고 수율은 68.3%였다.

[0159] ¹H NMR 데이터는 표 1로 나타내었다.

[0160] 실시예 55-59는 각각 표 1의 화합물 55 내지 화합물 59의 합성을 제공하고, 그 합성 방법은 실시예 54의 것과 유사하므로, 여기에 기재하지 않았다.

[0161] 실시예 60

[0162] 실시예는 표 1의 화합물 60에 대한 합성을 설명하였다. 화합물 60은 하기 반응 경로를 통해 합성될 수 있다:



[0163] f
[0164] 실험 조작

[0165] 화합물 f 2.1 g(0.005 mol)을 칭량하여 100 ml 플라스크에 넣고, 이후 디클로로메탄 20 ml와 N,N-디이소프로필 에틸아민 1.3 g(0.010 mol)을 가하고, 상기 얻어진 혼합물을 얼음물 수조 조건 하에서 교반하였다. 1-메틸 피라졸-4-포밀 클로라이드 0.8 g(0.0055 mol)을 칭량하여 10 ml의 디클로로메탄에 용해시켰다. 얻어진 용액을 적하 깔때기에 넣고 얼음물 수조 조건 하에서 반응계에 적하하였다. 화합물 f가 완전히 소비될 때까지 반응을 HPLC로 정착시켰다. 이어서 물 100 ml 및 디클로로메탄 100 ml를 첨가하였다. 얻어진 수층을 추출로 제거하였다. 얻어진 유기층을 포화 식염수 100 ml로 2회 세척하고, 무수 소듐 술페이트로 건조한 후, 회전 증발 농축하여 농갈색 고체를 얻고, 95% 에탄올로 재결정하여 담갈색 분말 2.1 g, 즉 화합물 60을 얻었다. HPLC로 측정 한 함량은 95.7%이고 수율은 76.6%였다.

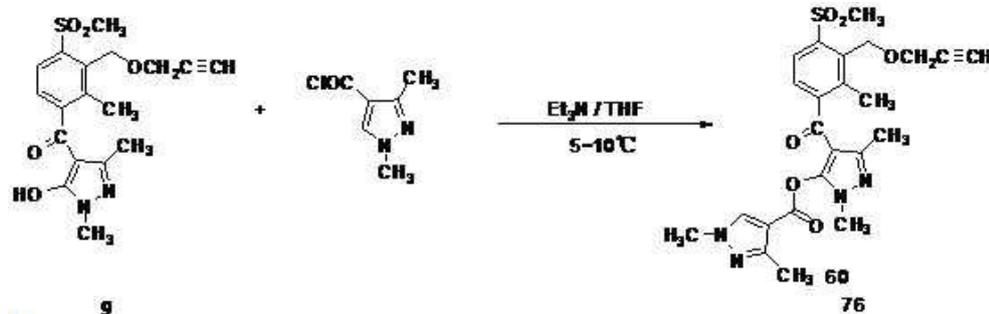
[0166] ¹H NMR 데이터는 표 1로 나타내었다.

[0167] 실시예 61-75는 각각 표 1의 화합물 61 내지 화합물 75의 합성을 각각 제공하고, 그 합성 방법은 실시예 60의

것과 유사하므로, 여기에 기재하지 않았다.

[0168] 실시예 76

[0169] 실시예는 표 1의 화합물 76에 대한 합성을 설명하였다. 화합물 76은 하기 반응 경로를 통해 합성될 수 있다:



[0170] 9

[0171] 실험 조작

[0172] 화합물 g 1.9 g(0.005 mol)을 칭량하여 100 ml 플라스크에 넣고, 테트라하이드로푸란 20ml와 트리에틸아민 1.0 g(0.010 mol)을 가하고, 상기 얻어진 혼합물을 얼음물 수조 조건 하에서 교반하였다. 1,3-디메틸 피라졸-4-포르미드 클로라이드 0.9 g(0.0055 mol)을 칭량하여 테트라하이드로푸란 10 ml에 용해시켰다. 얻어진 용액을 적하 깔때기에 넣고 얼음물 수조 조건 하에서 반응계에 적하하였다. 화합물 g이 완전히 소비될 때까지 반응을 HPLC로 추적하였다. 이어서 물 100 ml 및 에틸 아세테이트 100 ml를 첨가하였다. 얻어진 수층을 추출로 제거하였다. 얻어진 유기층을 포화 식염수 100 ml로 2 회 세척하고, 무수 소듐 술페이트로 건조한 후, 회전 증발 농축하여 갈색 고체를 얻고, 95% 에탄올로 재결정하여 담갈색 분말 고체, 즉 화합물 76을 얻었다. HPLC로 측정 한 함량은 96.2%이고 수율은 69.4%였다.

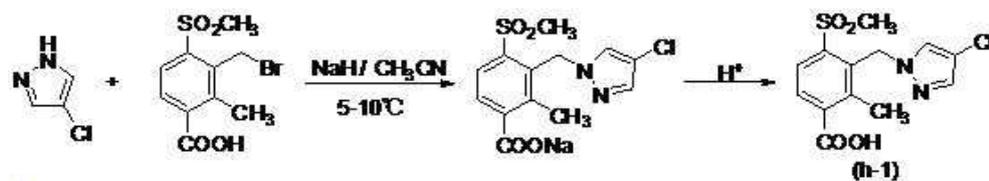
[0173] ¹H NMR 데이터는 표 1로 나타내었다.

[0174] 실시예 77-81는 표 1의 화합물 77 내지 화합물 81의 합성을 각각 제공하고, 그 합성 방법은 실시예 76의 것과 유사하므로, 여기에 기재하지 않았다.

[0175] 실시예 82

[0176] 실시예는 표 1의 화합물 82에 대한 합성을 설명하였다. 화합물 82은 하기 반응 경로를 통해 합성될 수 있다:

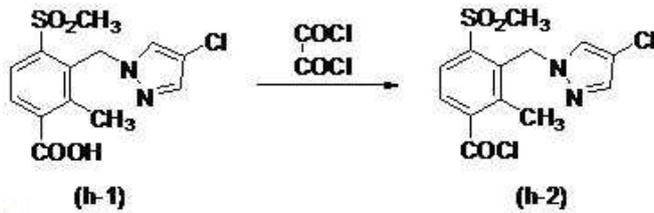
[0177] 단계 1: 중간체 (h-1)의 합성



[0178] 10

[0179] 아세트니트릴 50 ml를 칭량하고 250 ml의 삼구 플라스크에 넣었다. 플라스크를 5 내지 10°C의 온도로 조절하기 위해 얼음물 수조에 두었다. NaH 4.4 g(0.11 mol)을 칭량하여 10°C 이하의 조절된 온도에서 플라스크에 천천히 첨가하였다. 이어서 4-클로로 피라졸 4.6 g(0.045 mol)을 아세트니트릴 소량에 용해시키고, 얻은 용액을 적하 깔때기에 넣고 반응계의 온도가 약 0°C의 저온이 되면 반응계에 한 방울씩 적하하였다. 적하 후 얼음물 수조 조건 하에서 반응계의 교반을 계속하였다. 계의 온도가 안정한 경우, 2-메틸-3-브로모메틸-4메틸 술폰닐 벤조산 10 g(0.034 mol)을 칭량하고 얼음물 수조 조건 하에서 교반하여 10°C 이하로 조절된 온도에서 일괄적으로 반응계에 천천히 첨가하였다. 원료가 완전히 소비될 때까지 반응을 HPLC로 추적하였다. 회전 증발을 통해 아세트니트릴을 제거하였다. 수득된 잔류물에 물 200 ml를 가한 다음, HCl을 서서히 한 방울씩 적하하고 실온에서 교반하여 고체 입자를 침전시켰다. 황백색 고체, 즉 중간체 (h-1)는, 흡입 여과에 의해 수득되었다. 상기 중간체는 이후 사용하기 위해 건조 오븐에 넣었다.

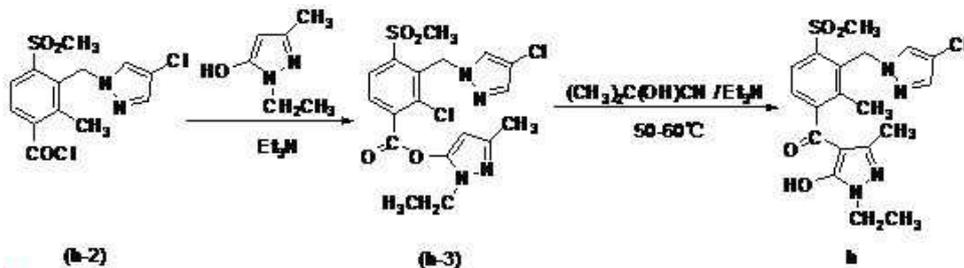
[0180] 단계 2 : 중간체 (h-2)의 합성



[0181]

[0182] 중간체 (h-1) 10.5 g(0.030 mol)을 칭량하고 250 ml 플라스크에 첨가한 후, 디클로로에탄 50 ml를 첨가하고, 촉매로서 DMF 몇 방울을 첨가하였다. 이어서, 옥 살릴 클로라이드 5 g(0.039 mol)을 소량의 디클로로에탄에 용해시키고, 수득된 용액을 적하 깔때기에 넣고 실온에서 반응계에 적하하였다. 적하 후 반응계를 실온에서 약 2 시간 계속해서 교반하고 중간체 (h-2) 함유 반응 용액을 얻었다. 반응 용액은 어떠한 처리도 없이 다음 반응에 직접 사용될 수 있다.

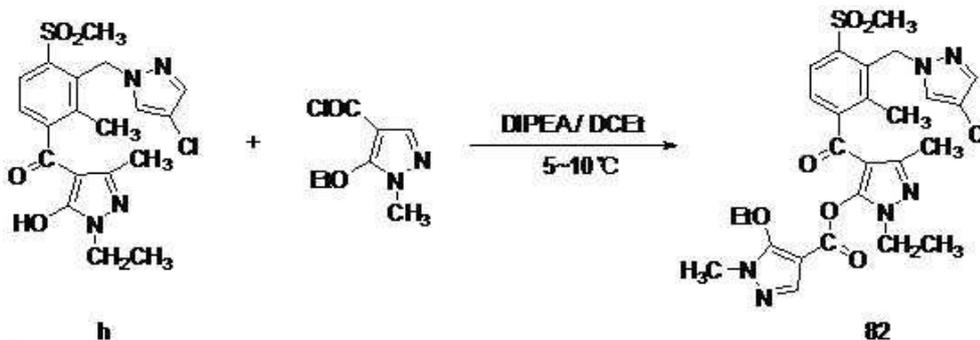
[0183] 3 단계 : 화합물 h의 합성



[0184]

[0185] 1-에틸-3-메틸-5-피라졸-4-올 4.5 g(0.036 mol)을 칭량하고 250 ml 삼구 플라스크에 넣었다. 1,2-디클로로에탄 50 ml를 가하여 용해시켰다. 트리에틸아민 12 g(0.012 mol)을 칭량하고 계내에 첨가하였다. 중간체 (h-2)를 함유하는 반응 용액(0.030 mol)을 아르곤 보호 하에서 얼음물 수조 조건 하에서 계내에 적하하였다. 반응은 1시간 후 HPLC로 추적하였다. 중간체 (h-3)을 함유하는 반응 용액은 원료가 완전히 소비되었을 때 얻었다. 아르곤 보호 하에서 40 내지 50°C로 조절된 온도에서 중간체 (h-3)를 함유하는 반응 용액에 트리에틸아민 3.0 g(0.030 mol) 및 아세톤 시아노히드린 0.5 ml를 첨가하였다. 2시간 후에 HPLC로 상기 반응을 추적하였다. 반응이 완료되었을 때 물 100 ml를 첨가 한 후, pH가 약 3으로 조정될 때까지 실온에서 교반하면서 천천히 HCl를 한 방울씩 첨가하였다. 얻어진 수층을 추출로 제거 하였다. 얻어진 유기층을 물 200 ml로 2회 세척하고, 무수 소듐 술페이트로 건조시키고, 회전 증발로 농축시켜, 6.7g의 농갈색 분말 고체, 즉 화합물 h를 얻었다.

[0186] 4 단계: 화합물 82의 합성



[0187]

[0188] 화합물 h 2.2 g(0.005 mol)을 칭량하여 100 ml 플라스크에 넣은 후, 1,2-디클로로에탄 20 ml와 N,N-디이소프로필에틸아민 1.3 g(0.010 mol)을 첨가하여 얼음물 수조 조건 하에서 교반하였다. 1-메틸-5-에톡실 피라졸-4-포일 클로라이드 1.0 g(0.0055 mol)을 칭량하고 1,2-디클로로에탄 10 ml에 용해시켰다. 얻어진 용액을 적하 깔때기에 넣고 얼음물 수조 조건 하에서 반응계에 적하하였다. 화합물 h가 완전히 소비될 때까지 반응을 HPLC로 추적하였다. 이어서 물 100 ml 및 디클로로메탄 100 ml를 첨가하였다. 얻어진 수층을 추출로 제거하였다. 얻어진 유기층을 포화 식염수 100 ml로 2회 세척하고, 무수 소듐 술페이트로 건조한 후, 회전 증발로 농축시켜 담갈색 고체를 얻고, 95% 에탄올로 재결정하여 1.9g의 황색 분말 고체, 즉 화합물 82를 얻었다. HPLC로 측정된 함량은 93.8%이

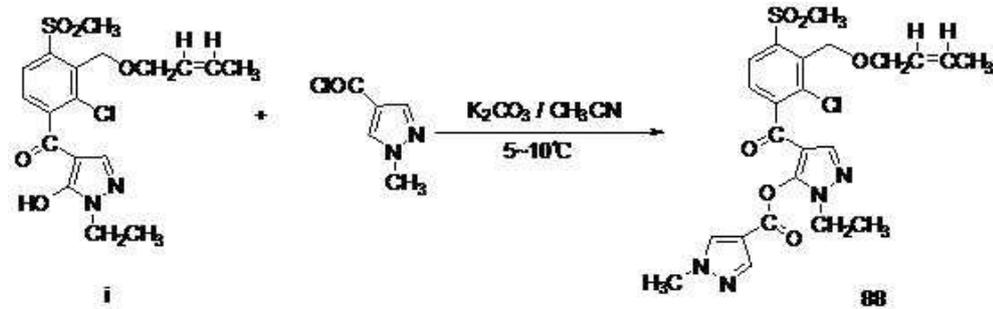
고 수율은 62.0%이었다.

[0189] ¹H NMR 데이터는 표 1로 나타내었다.

[0190] 실시예 83-87은 표 1의 화합물 83 내지 화합물 87의 합성을 각각 제공하고, 그 합성 방법은 실시예 82의 것과 유사하므로, 여기에 기재하지 않았다.

[0191] 실시예 88

[0192] 실시예는 표 1의 화합물 88에 대한 합성을 설명하였다. 화합물 88은 하기 반응 경로를 통해 합성될 수 있다:



[0193]

[0194] 실험 조작

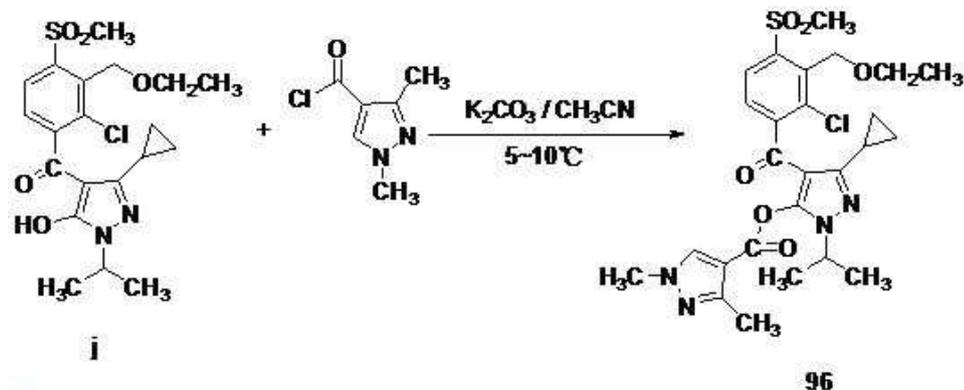
[0195] 화합물 i 2.1 g(0.005 mol)을 칭량하고 아세토니트릴 20 ml 및 포타슘 카보네이트 1.4 g(0.010 mol)을 첨가하여 100 ml 플라스크에 넣었다. 얻어진 혼합물을 얼음물 수조 조건 하에서 교반하였다. 1-메틸 피라졸-4-포밀 클로라이드 0.8 g(0.0055 mol)을 칭량하고 아세토니트릴 10 ml에 용해시켰다. 얻어진 용액을 적하 깔때기에 넣고 얼음물 수조 조건 하에서 반응계에 적하하였다. 화합물 i가 완전히 소비될 때까지 반응을 HPLC로 추적하였다. 이어서, 물 100 ml 및 에틸 아세테이트 100 ml를 첨가하였다. 얻어진 수층을 추출로 제거하였다. 얻어진 유기층을 포화 식염수 100 ml로 2회 세척하고, 무수 소듐 황산으로 건조시키고, 회전 증발로 농축시켜 농갈색의 고체를 얻고, 이를 95% 에탄올에서 재결정화하여 1.6 g의 갈색 분말 고체, 즉 화합물 88을 얻었다. HPLC로 측정된 함량은 90.6%이고 수율은 57.2%이었다.

[0196] ¹H NMR 데이터는 표 1로 나타내었다.

[0197] 실시예 89-95는 표 1의 화합물 89 내지 화합물 95의 합성을 각각 제공하고, 그 합성 방법은 실시예 88의 것과 유사하므로, 여기에 기재하지 않았다.

[0198] 실시예 96

[0199] 실시예는 표 1의 화합물 96에 특이적인 합성을 설명하였다. 화합물 96은 하기 반응 경로를 통해 합성될 수 있다:



[0200]

[0201] 실험 조작

[0202] 화합물 j 2.2 g(0.005 mol)을 칭량하여 100 ml 플라스크에 넣고, 아세토니트릴 20 ml와 포타슘 카보네이트 1.4 g(0.010 mol)을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 얼음물 수조 조건 하에서 교반하였다. 1,3-디메틸 피라졸-4-포르

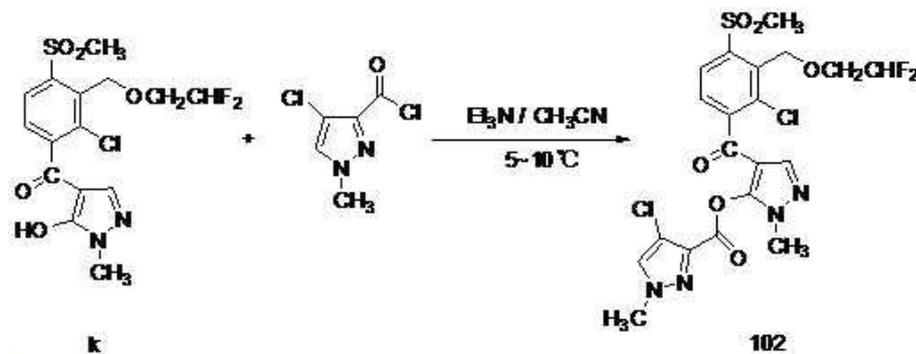
밀 클로라이드 0.95 g(0.006 mol)을 칭량하여 아세토니트릴 10 ml에 용해시켰다. 얻어진 용액을 적하 깔때기에 넣고 얼음물 수조 조건 하에서 반응계에 적하하였다. 화합물 j가 완전히 소비될 때까지 반응을 HPLC로 추적하였다. 이어서 물 100 ml 및 에틸 아세테이트 100 ml를 첨가하였다. 얻어진 수층을 추출로 제거하였다. 얻어진 유기층을 포화 식염수 100 ml로 2회 세척하고, 무수 소듐 술페이트로 건조시키고, 회전 증발로 농축시켜 농갈색의 고체를 수득하고, 이를 95% 에탄올에서 재결정화하여 1.6 g의 갈색 분말 고체, 즉 화합물 96을 얻었다. HPLC로 측정된 함량은 94.7%이고 수율은 53.8%이었다.

[0203] ¹H NMR 데이터는 표 1로 나타내었다.

[0204] 실시예 97-101은 화합물 97 내지 화합물 101의 합성을 각각 제공하고, 그 합성 방법은 실시예 96의 것과 유사하므로, 여기에 기재하지 않았다.

[0205] 실시예 102

[0206] 실시예는 표 1의 화합물 102에 특이적인 합성을 설명하였다. 화합물 102는 하기 반응 경로를 통해 합성될 수 있다:



[0207]

[0208] 실험 조작

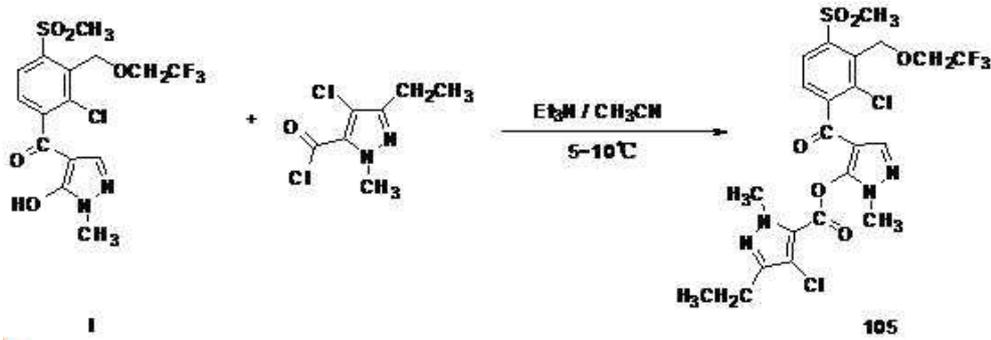
[0209] 화합물 k 2.0 g(0.005 mol)을 칭량하여 100 ml 플라스크에 넣고, 아세토니트릴 20 ml과 트리에틸아민 1.0 g(0.010 mol)을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 얼음물 수조 조건 하에서 교반하였다. 1-메틸-4-클로로 피라졸-3-포뮬 클로라이드 1.0 g(0.0055 mol)을 칭량하여 아세토니트릴 10 ml에 용해시켰다. 얻어진 용액을 적하 깔때기에 넣고 얼음물 수조 조건 하에서 반응계에 적하하였다. 화합물 k가 완전히 소비될 때까지 반응을 HPLC로 추적하였다. 이어서 물 100 ml 및 에틸 아세테이트 100 ml를 첨가하였다. 얻어진 수층을 추출로 제거하였다. 얻어진 유기층을 포화 식염수 100 ml로 2회 세척하고, 무수 소듐 술페이트로 건조시키고, 회전 증발로 농축시켜 갈색 고체를 얻었고, 이를 95% 에탄올로 재결정화하여 1.8 g의 담갈색 분말, 즉 화합물 102를 얻었다. HPLC에 의해 측정된 함량은 96.2%이고 수율은 62.8%이었다.

[0210] ¹H NMR 데이터는 표 1로 나타내었다.

[0211] 실시예 103-104는 표 1의 화합물 103 내지 화합물 104의 합성을 각각 제공하고, 그 합성 방법은 실시예 102의 것과 유사하므로, 여기에 기재하지 않았다.

[0212] 실시예 105

[0213] 실시예는 표 1의 화합물 105에 특이적인 합성을 설명하였다. 화합물 105는 하기 반응 경로를 통해 합성될 수 있다:



[0214]

[0215] 실험 조작

[0216] 화합물 1 2.1 g(0.005 mol) 을 칭량하여 100 ml 플라스크에 넣고, 아세토니트릴 15 ml 및 트리에틸아민 1.0 g(0.010 mol)을 첨가하였다. 얻어진 반응 혼합물을 얼음물 수조 조건 하에서 교반하였다. 1-메틸-3-에틸-4-클로로 피라졸-5-포닐 클로라이드 1.2 g(0.006 mol)을 칭량하여 아세토니트릴 10 ml에 용해시켰다. 얻어진 용액을 적하 깔때기에 넣고 얼음물 수조 조건 하에서 반응계에 적하하였다. 화합물 1이 완전히 소비될 때까지 반응을 HPLC로 추적하였다. 이어서 물 100 ml 및 에틸 아세테이트 100 ml를 첨가하였다. 얻어진 수층을 추출로 제거하였다. 얻어진 유기층을 100 ml의 포화 식염수로 2회 세척하고, 무수 소듐 술페이트로 건조시키고, 회전 증발에 의해 농축시켜 담갈색 고체를 얻고, 이를 95% 에탄올에서 재결정화하여 1.7 g의 담황색 분말 고체, 즉 화합물 105를 얻었다. HPLC로 측정된 함량은 95.3%이고 수율은 54.2%이었다.

[0217] ¹H NMR 데이터는 표 1로 나타내었다.

[0218] 실시예 106-107은 표 1의 화합물 106 내지 화합물 107의 합성을 각각 제공하고, 그 합성 방법은 실시예 105의 것과 유사하므로, 여기에 기재하지 않았다.

[0219] 생물학적 활동 평가:

[0220] 유해 식물 파괴(즉, 성장 억제율)의 활동 레벨 표준은 다음과 같다 :

[0221] 레벨 10 : 완전히 사멸;

[0222] 레벨 9 : 성장 억제율 90% 이상;

[0223] 레벨 8 : 성장 억제율 80% 이상;

[0224] 레벨 7 : 성장 억제율 70% 이상;

[0225] 레벨 6 : 성장 억제율 60% 이상;

[0226] 레벨 5 : 성장 억제율 50% 이상;

[0227] 레벨 4 : 성장 억제율 30% 이상;

[0228] 레벨 3 : 성장 억제율 20% 이상;

[0229] 레벨 2 : 성장 억제율 10% 이상;

[0230] 레벨 1 : 성장 억제율 1-10% 이상;

[0231] 레벨 0 : 효과 없음

[0232] 상기 공지된 성장 조절 비율은 생체중 조절 비율이다.

[0233] 발아-후 시험 실험: 토양이 채워진 플라스틱 포트에 단자엽 및 쌍자엽 잡초 종자 및 주요 작물 종자(즉, 밀, 옥수수, 쌀, 콩, 면화, 오일시드, 기장 및 수수)를 넣었다. 이어서 0.5-2 cm 토양으로 덮어, 종자를 좋은 온실 환경에서 자라게 했다. 파종 2-3주 후 2-3번 일 단계에서 시험 식물에 처리하였다. 본 발명의 시험 화합물을 각각 아세톤으로 용해시킨 다음, 80 트윈을 첨가하고 특정한 양의 물에 의해 특정 농도로 희석시켰다. 상기 용액을 분무기로 식물에 분무하였다. 이후 상기 식물을 온실에서 3주 동안 배양하였다. 3주 후 잡초 방제 효과에 대한 실험 결과를 표 2에 나타내었다.

[0234] 표 2: 발아-후 단계에서의 잡초 방제 효과 실험

표 2

[0235]

화합물 순번	g/ha	강아지풀	피	바랭이	개गत냉이	어저귀	도깨비 바늘	옥수수	밀	벼
1	60	10	10	10	10	10	8	1	1	1
2	120	6	10	2	10	8	9	0	0	1
3	120	6	10	0	0	4	6	0	0	0
4	120	5	10	1	4	6	6	0	0	0
5	120	5	10	9	10	9	8	0	0	1
6	120	6	10	2	10	7	9	0	0	1
7	120	5	10	1	4	6	6	0	0	0
8	60	7	9	7	10	10	8	1	1	1
9	120	6	9	2	10	7	9	0	0	1
10	120	7	10	2	10	7	9	0	0	1
11	120	6	10	0	0	4	6	0	0	0
12	120	1	10	0	4	6	6	0	0	0
13	60	7	10	10	10	10	8	0	1	1
14	120	1	10	0	4	6	6	0	0	0
15	120	5	10	4	10	9	8	0	0	1
16	60	8	10	10	10	10	8	0	1	1
17	120	1	10	0	4	6	6	0	0	0
18	120	5	10	4	10	9	8	0	0	1
19	60	8	10	10	10	10	8	0	0	1
20	120	5	10	1	4	6	6	0	0	0
21	120	3	10	1	4	6	6	0	0	0
22	120	3	10	1	4	6	6	0	0	0
23	120	3	10	1	4	6	6	0	0	0
24	120	2	9	1	4	6	6	0	0	0
25	30	9	10	10	5	7	7	0	0	6
26	30	10	10	10	8	7	8	1	0	5
27	30	6	9	7	5	7	7	0	0	6
28	30	5	9	7	5	7	7	0	0	6
29	15	10	8	9	4	8	5	0	0	3
30	120	10	8	4	4	6	6	0	0	0
31	30	9	10	10	5	7	7	0	0	5
32	30	10	10	10	5	7	7	1	0	5
33	30	9	9	9	5	7	7	1	0	5
34	60	8	10	10	10	10	8	0	0	1
35	30	6	10	7	5	7	7	1	0	5
36	60	7	10	10	10	10	8	0	0	1
37	60	5	9	10	10	10	8	0	0	1
38	60	10	8	8	10	10	8	0	0	1
39	60	10	10	9	10	10	8	0	0	1
40	30	9	10	10	10	7	7	0	0	5
41	30	10	10	8	10	7	7	0	0	5
42	30	9	10	7	10	7	7	0	0	5
43	30	9	10	7	10	7	7	0	0	3
44	30	9	10	10	10	7	7	0	0	3
45	30	7	9	7	10	7	7	0	0	3
46	30	10	10	10	10	7	7	1	0	3
47	30	9	10	7	10	7	7	0	0	3
48	30	9	10	7	10	7	7	0	0	3
49	30	9	10	7	10	7	7	0	0	3
50	30	9	10	8	10	6	7	0	0	3
51	30	10	10	10	10	7	7	4	0	3
52	30	6	10	7	10	7	7	1	0	3
53	30	6	10	8	10	7	7	1	0	3

54	30	10	10	7	10	7	7	1	0	3
55	30	10	10	10	10	7	7	2	0	3
56	30	9	10	7	10	7	7	0	0	3
57	30	9	10	7	10	7	7	0	0	3
58	30	9	10	7	10	7	7	0	0	3
59	30	6	8	7	10	7	7	0	0	3
60	30	7	10	7	7	6	4	0	0	5
61	30	5	10	7	10	7	7	0	0	3
62	30	7	10	7	10	7	7	0	0	3
63	30	10	10	10	10	7	7	1	0	6
64	30	10	10	9	10	5	5	2	0	3
65	30	6	10	7	10	6	7	0	0	3
66	30	5	10	7	10	7	7	0	0	3
67	30	9	10	7	10	7	7	1	0	3
68	30	9	10	7	10	7	7	0	0	3
69	30	6	10	6	10	7	7	0	0	3
70	30	10	10	10	10	7	7	3	0	3
71	30	5	8	7	10	6	8	0	0	3
72	30	8	10	8	10	7	7	2	0	3
73	30	9	10	9	10	7	7	0	0	3
74	30	6	10	6	10	7	5	0	0	3
75	30	7	10	9	10	5	6	0	0	3
76	30	10	10	7	10	7	7	1	0	3
77	30	10	10	7	10	7	7	1	0	3
78	30	10	10	7	10	7	7	1	0	3
79	120	3	10	1	4	6	6	0	0	0
80	30	6	10	7	10	6	7	0	0	3
81	120	3	10	1	4	6	6	0	0	0
82	120	3	10	1	4	6	6	0	0	0
83	30	8	9	8	10	6	7	0	0	3
84	120	3	10	1	4	6	6	0	0	0
85	30	8	9	8	10	6	7	0	0	3
86	30	8	8	8	10	6	7	0	0	3
87	120	3	10	1	4	6	6	0	0	0
88	30	8	7	8	10	6	7	0	0	3
89	30	8	10	7	10	7	7	1	0	1
90	30	10	10	10	10	7	7	1	0	3
91	120	3	10	1	4	6	6	0	0	0
92	30	10	10	8	10	5	7	1	0	3
93	120	3	10	1	4	6	6	0	0	0
94	60	10	8	8	10	10	8	0	0	3
95	120	3	10	1	4	6	6	0	0	0
96	60	10	10	8	10	10	8	0	0	4
97	120	3	10	1	4	6	6	0	0	0
98	30	10	10	8	10	5	7	1	0	5
99	30	8	10	7	10	7	7	1	0	1
100	30	10	10	7	10	7	7	1	0	5
101	250	7	9	6	10	7	7	1	0	8
102	30	6	10	7	10	7	7	1	0	5
103	120	3	10	2	10	7	7	1	0	0
104	60	10	10	10	10	10	8	0	0	4
105	60	10	10	9	10	10	8	0	0	4
106	60	10	10	8	10	10	8	0	0	1
107	60	10	10	8	10	10	8	0	0	7

[0236] 발아-전 단계에서의 잡초 효과 실험

[0237] 단자엽 및 쌍자엽 잡초 및 주요 작물의 종자(예를 들어 밀, 옥수수, 쌀, 콩, 면화, 오일시드, 기장 및 수수)를

토양이 채워진 플라스틱 포트에 넣고 0.5-2 cm의 토양으로 덮었다. 본 발명의 시험 화합물을 아세톤으로 용해시킨 다음, 트윈 80을 첨가하고, 일정량의 물로 희석하여 일정 농도가 되게 하고, 과중 직후에 분무하였다. 얻어진 종자를 분무 후 온실에서 4주 동안 배양하였다. 시험 결과는 3주 후에 관찰되었다. 제초제는 주로 250 g/ha의 적용 비율, 특히 피(Echinochloa crus-galli), 바랭이(digitaria sanguinalis) 및 어저귀(abutilon theophrasti)와 같은 잡초에 탁월한 효과가 있음이 관찰되었다. 많은 화합물은 옥수수, 밀, 쌀, 콩, 오일시드 등에 대해 우수한 선택성을 보였다.

[0238] 벼 발로부터 이식된 벼의 안전성 평가 및 잡초 방제 효과 평가:

[0239] 벼 발의 토양은 1/1,000,000 ha의 포트에 적재하였다. 피, 고랭이, 가막사리 및 벼풀의 씨를 뿌리고 토양으로 부드럽게 덮은 다음, 물 저장 0.5-1 cm의 상태로 온실에 두었다. 벼풀(Sagittaria trifolia)의 결절은 다음 날 또는 2일 후에 심었다. 그것은 물 저장 3-4 cm으로 그 후 유지하였다. 잡초는 본 발명의 화합물의 통상적인 제조 방법에 따라 제조된 WP 또는 SC 수성 희석액을 파이펫으로 균등하게 적하하여 피, 고랭이, 가막사리가 0.5 일 단계 및 벼풀이 1차 일 단계의 시점에 도달했을 때 특정 유효량을 얻도록 처리하였다.

[0240] 또한, 1/1,000,000 ha의 포트에 벼 발 토양은 3-4 cm 깊이의 물 저장을 유지했다. 그 다음날 3 일 단계의 벼 (japonica rice)을 이식 깊이 3 cm에서 이식하였다. 본 발명의 화합물은 이식 5일 후에 동일한 방법으로 처리하였다.

[0241] 본 발명의 화합물의 처리 14일 후의 피, 고랭이, 가막사리 및 벼풀의 번식력 상태와 본 발명의 화합물의 처리 21일 후의 번식력 상태를 육안으로 각각 확인하였다. 표 3에 제시된 1-10 활동 표준 레벨로 잡초 방제 효과를 평가하였다.

[0242] 표 3: 이식된 벼 발에서의 잡초 방제 효과 실험 결과(500g a.i./ha)

표 3

[0243]

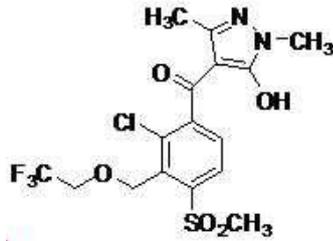
화합물 순번	피	고랭이	물달개비	벼	시용량 (g/ha)
2	10	10	9	0	500
6	10	10	10	1	500
10	10	10	10	1	500
24	10	10	9	1	60
36	9	10	10	0	60
40	10	9	9	0	60
46	8	9	9	0	60
51	10	9	10	0	60
60	10	10	10	2	60
68	7	10	10	1	60
76	10	10	10	0	60
90	10	10	10	0	60
100	10	10	8	0	60
107	9	10	10	10	60

[0244] 피, 고랭이 및 물달개비의 종자는 중국 헤이룽장성 및 장쑤성에서 수집하였다. 시험에 의하면 잡초는 일반적인 비율로 피라졸술프론-에틸에 저항성이 있었다.

[0245] 대조 실험:



[0246] 대조군 화합물 A: .



[0247] 대조군 화합물 B:

[0248] 대조 화합물은 CN88101455A 특허에 제시된 것들로부터 선택되었다.

[0249] 발아-후 단계에서의 시험: 단자엽 잡초 및 옥수수의 종자를 토양이 적재된 플라스틱 포트에 넣고, 0.5-2 cm 토양으로 덮고, 우수한 온실 환경에서 성장하게 하였다. 시험 식물은 파종 4주 후 5-6 잎 단계에서 처리하였다. 본 발명의 시험 화합물을 각각 아세톤으로 용해시킨 다음, 트윈(tween) 80을 첨가하고, 일정량의 물로 희석하여 특정 농도에 도달시켰다. 상기 용액을 분무탑에 의해 상기 식물에 분무하였다. 시험 적용 비율은 15 g/ha이었으며 관찰 시간은 25일이었다.

[0250] 표 4: 대조 실험 결과

표 4

[0251]

화합물	바랭이	피	강아지풀	옥수수
화합물 26	10	10	10	0
대조군 화합물 A	6	7	7	1
화합물 29	10	8	9	0
대조군 화합물 B	5	6	7	0

[0252] 표 4는 본 발명의 화합물이 대조군의 화합물보다 더 우수한 제초 활성 및 안전성을 갖는다는 것을 나타낸다.

[0253] 동시에, 본 발명의 화합물은 몇몇 시험 이후 들잔디, 버뮤다 그래스, 툴페스큐, 블루그래스, 라이그래스 및 시쇼어 파스팔름 등과 같은 많은 벼과 풀에 대해 우수한 선택성을 가지며, 다수의 중요한 풀 잡초 및 넓은잎 잡초를 방제할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이 화합물은 또한 다른 제초제의 적용 방법으로 콩, 면화, 오일 해바라기, 감자, 과수원 및 채소에 대한 시험에서도 탁월한 선택성 및 상업적 가치를 나타낸다.