

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0103784 (43) 공개일자 2017년09월13일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C07D 471/04</i> (2006.01) <i>A01N 43/90</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C07D 471/04</i> (2013.01) <i>A01N 43/90</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2017-7017938 (22) 출원일자(국제) 2016년01월22일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2017년06월29일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/051823 (87) 국제공개번호 WO 2016/117675 국제공개일자 2016년07월28일 (30) 우선권주장 JP-P-2015-011039 2015년01월23일 일본(JP)		(71) 출원인 교유 아그리 가부시키키가이샤 일본 가나가와현 가와사끼시 다카쓰꾸 후파코 6초 메 14반 10고 (72) 발명자 마츠바라 겐 일본 나가노현 나가노시 오아자 도미타케 아자 구 제 173-2 교유 아그리 가부시키키가이샤 나이 니이노 마코토 일본 나가노현 나가노시 오아자 도미타케 아자 구 제 173-2 교유 아그리 가부시키키가이샤 나이 (74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

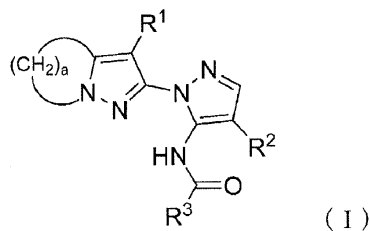
(54) 발명의 명칭 치환 피라졸일피라졸 유도체와 그 제조제로서의 사용

(57) 요약

실용 상 문제가 되는, 보다 고염령의 중요 잡초를 효과적으로 방제할 수 있는 화합물의 제공.

(구성)

상기 과제를 해결할 수 있는 식 (I) 로 나타내는 특정의 피라졸일피라졸 유도체가 개시된다.

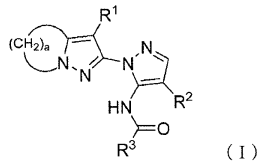


명세서

청구범위

청구항 1

다음 식 (I) :



식 중

R^1 은 염소 원자, 브롬 원자를 나타내고,

R^2 는 시아노기, 니트로기를 나타내고,

R^3 은 경우에 따라, 1 개 또는 그 이상의 할로겐 원자에 의해 치환된 $C_3 \sim C_5$ 알킬기, 경우에 따라, 1 개 또는 그 이상의 할로겐 원자에 의해 치환된 $C_2 \sim C_6$ 알케닐기, 경우에 따라, 1 개 또는 그 이상의 할로겐 원자에 의해 치환된 $C_2 \sim C_6$ 알킬닐기를 나타내고, 또한

a 는 3 ~ 5 를 나타낸다

(단, R^3 은 할로겐 원자에 의해 치환되어 있지 않은 직사슬 포화 탄화수소로 나타내는 화합물, 및, R^1 이 염소 원자, R^2 가 시아노기, R^3 이 3-클로로프로필기로 나타내는 화합물을 제외한다),

로 나타내는 화합물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

R^1 이 염소 원자를 나타내고,

R^2 가 시아노기를 나타내고,

R^3 이 경우에 따라, 1 개 또는 그 이상의 할로겐 원자에 의해 치환된 $C_3 \sim C_5$ 알킬기, 경우에 따라, 1 개 또는 그 이상의 할로겐 원자에 의해 치환된 $C_2 \sim C_5$ 알케닐기를 나타내고, 또한

a 가 4 를 나타내는, 화합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 화합물 중 적어도 1 종의 제초 유효량을 포함하는, 제초제 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

처방 보조제를 추가로 포함하는, 제초제 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 화합물 중 적어도 1 종의 유효량 또는 제 3 항 또는 제 4 항에 기재된 제초제 조성물을, 바람직하지 않은 식물 또는 바람직하지 않은 식생(植生)의 장소에 시용하는 것을 포함하는, 바람직

하지 않은 식물의 방제 방법.

청구항 6

바람직하지 않은 식물을 방제하기 위한, 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 화합물 또는 제 3 항 또는 제 4 항에 기재된 제초제 조성물의 사용.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 화합물이 유용 식물의 농작물 중의 바람직하지 않은 식물을 방제하기 위해서 사용되는, 사용.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 치환 피라졸일피라졸 유도체와, 그 화합물의 제초제로서의 이용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 농작물의 재배에 있어서 다수의 제초제가 사용되어 농작업의 노동 절약화나 농작물의 생산성 향상에 기여해 왔다. 전지(畑地)·수도(水稻) 재배에 있어서는 많은 제초제가 실용화되고 있다.

[0003] 그러나, 잡초의 종류는 다방면에 걸치고, 또 각 잡초의 발아 및 생육 시기는 균일하지 않고, 또한, 다년생 잡초의 발생은 장기에 미친다. 그 때문에 1 회의 제초제 산포로 모든 잡초를 방제하는 것은 매우 곤란하다.

[0004] 수도에 있어서의 초중기 일발 처리제는 피 (강피 (Echinochloa oryzicola), 돌피 (Echinochloa crus-galli var. crus-galli), 대만피 (Echinochloa crus-galli var. formosensis), 쯤돌피 (Echinochloa crus-galli var. praticola), 물피 (Echinochloa crus-galli var. caudata) 의 총칭) 의 2 ~ 3 엽기까지의 처리로 유효한 것을 나타내고 있고, 1 회의 처리로, 주요 잡초를 방제할 수 있다 (비특허문헌 1 참고). 그러나, 실용화되어 있는 초중기 일발 처리제에 있어서 피가 3.5 엽기 이상으로 생육한 시기의 잡초를 방제하는 것은 매우 곤란하고, 피의 3 엽기 시의 방제와 3.5 엽기 시의 방제에는 기술적으로 큰 격절이 있다.

[0005] 또한 장기에 걸친 제초 효과의 유지 (또는 잔효성) 는 농약 산포의 저감, 작업의 노동 절약화, 비용 삭감과 같은 면에서 중요해져, 초중기 일발 처리제에 있어서는 필수 성능으로 되어 있다.

[0006] 또, 최근에는 ALS (아세토락트산 합성 효소) 저해제가 널리 보급되어, ALS 저해제에 저항성을 갖는 잡초가 문제가 되고 있다. 특히, 다년생인 벼풀 (Sagittaria trifolia) 이나 올미 (Sagittaria pygmaea) 의 ALS 저해제 저항성 바이오 타입에 대해 충분한 효과를 갖는 제초제는 적다. 또, 최근에 문제가 되는 잡초로서 다년생으로는 올방개 (Eleocharis kuroguwai), 쯤매자기 (Scirpus planiculmis), 물고랭이 (Scirpus nipponicus) 등, 1 년생으로는 자귀풀 (Aeschynomene indica), 드렁새 (Leptochloa chinensis), 사마귀풀 (Murdannia keisak) 등을 들 수 있고, 이들 난방제 잡초에 대해 충분한 효과를 갖는 제초제는 적다.

[0007] 한편, 많은 피라졸 유도체는, 제초제로서 실용화되어, 예를 들어, 4-(2,4-디클로로벤조일)-1,3-디메틸-5-피라졸일p-톨루엔술포네이트 (일반명 : 「피라졸레이트」), 2-[4-(2,4-디클로로벤조일)-1,3-디메틸피라졸-5-일옥시] 아세토페논 (일반명 : 「피라족시펜」), 2-[4-(2,4-디클로로-m-톨루오일)-1,3-디메틸피라졸-5-일옥시] -4'-메틸아세토페논 (일반명 : 「벤조페납」) 등이 널리 사용되고 있지만, 어느 단제도 일본에서는 등록 상 피에 대한 적용 범위는 1.5 엽기까지이며, 이들 피라졸 유도체는, 광범위한 잡초에 유효하지만, 고엽령의 피에 대한 효과는 반드시 충분하지는 않다.

[0008] 또, 특허문헌 1 에 기재된 실시예 4. 73 의 화합물인 1-(3-클로로-4,5,6,7-테트라하이드로피라졸로 [1,5-a] 피리딘-2-일)-5-[메틸(프로프-2-이닐)아미노] 피라졸-4-카르보니트릴 (일반명 : 「피라클로닐」, 상품명 피라클론) 은 광범위한 잡초에 유효하지만, 고엽령의 피에 대한 효과는 충분하지 않고, 일본에서의 등록 상의 본제 단제의 피에 대한 적용 범위는 1.5 엽기까지이다.

[0009] 또한, 특허문헌 1 에는, 전지에서 발생하는 잡초에 대한 발생 전 및 발생 후 처리에 의해 제초 효과를 나타내는 화합물에 대해서도 개시되어 있지만, 엽령에 관해서 기재되지 않아, 이들의 화합물이 고엽령의 잡초에 대한 효

과를 충분히 가지고 있다고는 할 수 없다. 또, 전지의 잡초에 대해 폭넓은 제초 효과를 나타내는 제초제로서는, 예를 들어, 이소프로필암모늄N-(포스포노메틸)글리시네이트 (일반명 : 「글리포세이트이소프로필아민염」)가 널리 사용되고 있지만, 저항성의 잡초가 발생하는 등의 과제가 최근에 와서 생기고 있다.

[0010] 그 외, 최근에는, 농약에 의한 지하수 및 하천수의 오염 문제가 발생하고 있다. 그 때문에, 시용 지점 이외로 유효 성분이 유출될 우려가 낮은 등, 환경에 대한 영향을 최소한으로 억제한 제초제의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) W094/08999

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) 수전 잡초의 생태와 그 방제 - 수도작의 잡초와 제초제 해설 - 159 페이지

발명의 내용

해결하려는 과제

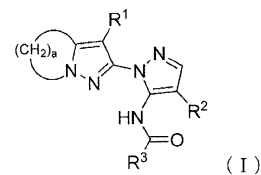
[0013] 본 발명은, 기존의 제초제에 저항성을 갖는 잡초를 포함한 넓은 살초 스펙트럼을 가지며, 실용 상 문제가 되는, 보다 고엽령의 중요 잡초를 방제할 수 있고, 또한, 수도 등의 작물에 대해, 약해를 발생하지 않는 등, 제초제 성분으로서 우수한 특성을 갖는 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해, 예의 연구를 거듭한 결과, 특정 화학 구조를 갖는 피라졸일피라졸 유도체가, 특히 장기간에 걸쳐 폭넓은 살초 스펙트럼을 가짐과 함께, 고엽령의 중요 잡초에 대해 우수한 제초 효력을 나타내고, 한편으로, 재배 작물에 대해 충분한 안전성을 갖는 것을 알아내고, 이러한 지견에 기초하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0015] 따라서 본 발명은, 하기 식 (I)로 나타내는 화합물, 피라졸일피라졸 유도체를 제공한다.

[0016] [화학식 1]



[0017]

[0018] 상기 식 중

[0019] R^1 은 염소 원자, 브롬 원자를 나타내고,

[0020] R^2 는 시아노기, 니트로기를 나타내고,

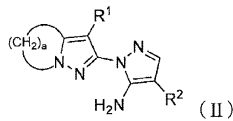
[0021] R^3 은 (경우에 따라, 1 개 또는 그 이상의 할로젠 원자에 의해 치환된) $C_3 \sim C_5$ 알킬기, (경우에 따라, 1 개 또는 그 이상의 할로젠 원자에 의해 치환된) $C_2 \sim C_6$ 알케닐기, (경우에 따라, 1 개 또는 그 이상의 할로젠 원자에 의해 치환된) $C_2 \sim C_6$ 알키닐기를 나타내고, 또한

[0022] a는 3 ~ 5를 나타낸다

- [0023] (단, R^3 은 할로젠 원자에 의해 치환되어 있지 않은 직사슬 포화 탄화수소로 나타내는 화합물, 및, R^1 은 염소 원자, R^2 는 시아노기, R^3 은 3-클로로프로필기로 나타내는 화합물을 제외한다).
- [0024] 식 (I) 중,
- [0025] 바람직하게는,
- [0026] R^1 이 염소 원자를 나타내고,
- [0027] R^2 가 시아노기를 나타내고,
- [0028] R^3 이 (경우에 따라, 1 개 또는 그 이상의 할로젠 원자에 의해 치환된) $C_3 \sim C_5$ 알킬기, (경우에 따라, 1 개 또는 그 이상의 할로젠 원자에 의해 치환된) $C_2 \sim C_5$ 알케닐기를 나타내고, 또한
- [0029] a 가 4 를 나타낸다.
- [0030] 본 명세서에 있어서,
- [0031] 각 치환기의 앞의 「 $C_a \sim C_b$ 」 와 같은 기제는, 각각 해당하는 기 중에 탄소 원자가 a 개 $\sim$ b 개 존재하는 것을 의미한다.
- [0032] 「할로젠 원자」 에는, 불소, 염소, 브롬 및 요오드 원자가 포함된다.
- [0033] 기 그 자체 또는 기의 부분에서 말하는 「알킬」 은, 직사슬형 혹은 분지 사슬형일 수 있고, 한정되는 것이 아니지만, 예를 들어, 메틸, 에틸, n- 혹은 iso-프로필, n-, iso-, sec- 혹은 tert-부틸, n-펜틸 등을 들 수 있고, 각각의 지정 탄소 원자수의 범위에서 선택된다.
- [0034] 「알케닐기」 는, 직사슬형 혹은 분지 사슬형이고, 또한 분자 내에 1 개 또는 2 개 이상의 이중 결합을 갖는 불포화 탄화수소기를 의미하고, 한정되는 것이 아니지만, 예를 들어 비닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 2-부테닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 3-메틸-2-부테닐기, 1,1-디메틸-2-프로페닐기 등을 구체예로서 들 수 있고, 각각의 지정 탄소 원자수의 범위에서 선택된다.
- [0035] 「알키닐기」 는 직사슬형 또는 분기 사슬형이고, 또한 분자 내에 1 개 또는 2 개 이상의 삼중 결합을 갖는 불포화 탄화수소기를 의미하고, 한정되는 것이 아니지만, 예를 들어 에티닐기, 1-프로피닐기, 2-프로피닐기, 1-부티닐기, 2-부티닐기, 3-부티닐기, 1,1-디메틸-2-프로피닐기 등을 구체예로서 들 수 있고, 각각의 지정 탄소 원자수의 범위에서 선택된다.
- [0036] 「알킬기」, 「알케닐기」, 「알키닐기」 는, 이들 기에 포함되는 수소 원자 중 적어도 1 개가 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 되고, 예를 들어 알킬기를 예로 들면, 한정되는 것이 아니지만, 클로로메틸, 디클로로메틸, 트리플루오로메틸, 클로로에틸, 디클로로에틸, 트리플루오로에틸, 테트라플루오로프로필, 브로모에틸, 브로모프로필, 클로로부틸, 클로로헥실, 퍼플루오로헥실기일 수 있고, 각각의 지정 탄소 원자수의 범위에서 선택된다.
- [0037] 상기의 기 혹은 부분이 할로젠 원자에 의해 다치환되어 있는 경우, 이 기는, 1 개보다 많은 동일 또는 상이한 할로젠 원자로 치환되어 있을 수 있다.
- [0038] 치환기의 종류 및 결합 양식에 따라, 식 (I) 의 화합물은 입체 이성체로서 존재할 수 있다. 예를 들어 1 개 또는 그 이상의 부제 치환된 탄소 원자가 존재한다면, 이러한 입체 이성체는 에난티오머 및 디아스테레오머일 수 있다. 입체 이성체는, 제조에 있어서 얻어진 혼합물로부터, 관용의 분리법, 예를 들어 크로마토그래피 분리 공정에 의해 얻을 수 있다. 입체 이성체는, 입체 선택적 반응의 사용, 광학 활성인 출발 재료 및/또는 보조제의 채용에 의해 제조할 수도 있다. 본 발명은 또, 식 (I) 에 의해 나타내는 화합물에 포함되지만 구체적으로는 정의되어 있지 않은 모든 입체 이성체 및 그들의 혼합물에도 관한 것이다.
- [0039] 또, 기하 이성체가 존재하는 경우에는, 시스체 및 트랜스체가 포함된다. 본 발명은 또, 식 (I) 에 의해 나타내는 화합물에 포함되지만 구체적으로는 정의되어 있지 않은 모든 기하 이성체 및 그 혼합물에도 관한 것이다.
- [0040] 이하에 예시하는 모든 식에 있어서, 치환기 및 기호는, 따로 정의하지 않는 한, 식 (I) 에 있어서 정의한 것과

동일한 의미를 갖는다. 본 발명에 의해 제공되는 식 (I) 의 화합물 중 R^3 이 수소 원자인 것은, 식 (II) :

[화학식 2]



로 나타내는 화합물의 아미드화 반응에 의해 간편하게 합성할 수 있다.

식 (II) 의 화합물은 W093/10100 및 W094/08999 에 기재된 방법에 따라, 테트라하이드로-2H-피란-2-일리덴아세 토니트릴 혹은, 5-클로로발레틸클로라이드로부터 합성할 수 있다.

식 (II) 의 화합물의 아미드화 반응은 그 자체, 공지된 반응 조건을 참고로 실시할 수 있다 (예를 들어, W094/08999, Tetrahedron Lett. 32, 4019 (1991) 참조).

본 발명에 의해 제공되는 식 (I) 의 화합물은, 후술하는 시험에 1 ~ 4 에 기재된 제초 활성 시험의 결과로부터 분명한 바와 같이, 우수한 제초 효과를 가지고 있어 제초제로서 유용하다.

본 발명의 식 (I) 의 화합물은, 다종의 농경지 잡초 및 비농경지 잡초에 대하여 활성을 가지고 있다. 재배 식물로는, 예를 들어 벼, 소맥, 대맥, 옥수수, 귀리, 수수 등의 벼과 식물이나, 대두, 목화, 비트, 해바라기, 유채씨 등의 광엽 작물 외에, 과수, 과채류나 근채류, 엽채류 등의 야채, 잔디 등을 들 수 있고, 그들의 재배에 사용할 수 있다.

본 발명의 화합물은, 수전에 있어서 다음에 예시되는 문제가 되는 여러 가지 잡초에 대하여, 담수 혹은 담수하 지 않은 상태에서의 토양 처리, 토양 혼화 처리 및 경엽 처리 중 어느 처리 방법에 있어서도 제초 효력을 갖는 다. 이하에 그 잡초를 예시하지만, 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 식 (I) 의 화합물에 의해 방제할 수 있는 수전 잡초로는, 예를 들어, 택사 (*Alisma canaliculatum*), 벼풀 (*Sagittaria trifolia*), 올미 (*Sagittaria pygmaea*) 등의 벼풀과 잡초, 알방동사니 (*Cyperus difformis*), 너도방동사니 (*Cyperus serotinus*), 올챙이고랭이 (*Scirpus juncooides*), 올방개 (*Eleocharis kuroguwai*), 새섬 매자기 (*Scirpus planiculmis*), 물고랭이 (*Scirpus nipponicus*) 등의 금방동사니과 잡초, 발뚱외풀 (*Lindernia procumbens*), 린데르니아 두비아 아종 두비아 (*Lindernia dubia* subsp. *dubia*), 미국외풀 (*Lindernia dubia*) 등의 현삼과 잡초, 물달개비 (*Monochoria vaginalis*), 물옥잠 (*Monochoria korsakowii*) 등의 물옥잠과 잡초, 가래 (*Potamogeton distinctus*) 등의 가래과 잡초, 마디꽃 (*Rotala indica*), 좀부처꽃 (*Ammannia multiflora*) 등의 부처꽃과 잡초, 가막사리 (*Bidens tripartita*), 미국가막사리 (*Bidens frondosa*) 등의 국화과 잡초, 자귀 풀 (*Aeschynomene indica*) 등의 콩과 잡초, 사마귀풀 (*Murdannia keisak*) 등의 닭의장풀과 잡초, 강피 (*Echinochloa oryzicola*), 돌피 (*Echinochloa crus-galli* var. *crus-galli*), 대만피 (*Echinochloa crus-galli* var. *formosensis*), 좀돌피 (*Echinochloa crus-galli* var. *praticola*), 물피 (*Echinochloa crus-galli* var. *caudata*), 드렁새 (*Leptochloa chinensis*), 나도겨골 (*Leersia japonica*), 물참새피 (*Paspalum distichum*), 좀 겨골 (*Leersia oryzoides*) 등의 벼과 잡초 등을 들 수 있다.

또, 전지, 비농경지로는, 다음에 예시되는 문제가 되는 여러 가지 잡초에 대하여, 토양 처리, 토양 혼화 처리 및 경엽 처리 중 어느 처리 방법에 있어서도 제초 효력을 갖는다. 이하에 그 잡초를 예시하지만, 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

까마중 (*Solanum nigrum*), 독말풀 (*Datura stramonium*) 등의 가지과 잡초, 어저귀 (*Abutilon avicennae*), 공단 풀 (*Sida spinosa*), 서양 메꽃 (*Convolvulus arvensis*) 등의 당아욱과 잡초, 둥근잎 나팔꽃 (*Ipomoea purpurea*) 등의 메꽃과 잡초, 개비름 (*Amaranthus lividus*), 털비름 (*Amaranthus retroflexus*), 긴이삭비름 (*Amaranthus palmeri*), 큰키물대마 (*Amaranthus tuberculatus*) 등의 비름과 잡초, 도꼬마리 (*Xanthium strumarium*), 돼지풀 (*Ambrosia artemisiifolia*), 털별꽃아재비 (*Galinsoga ciliata*), 조뱅이 (*Cirsium arvense*), 개쑥갓 (*Senecio vulgaris*), 개망초 (*Stenactis annuus*), 별꽃아재비 (*Galinsoga parviflora*), 꽃상 추 (*Sonchus arvensis*), 방가지뚥 (*Sonchus oleraceus*), 개꽃 (*Matricaria inodora*) 등의 국화과 잡초, 개갓냉 이 (*Rorippa indica*), 들갓 (*Sinapis arvensis*), 냉이 (*Capsella bursa-pastoris*), 말냉이 (*Thlaspi arvense*) 등의 십자화과 잡초, 개여뀌 (*Persicaria longisetia*), 나도닭의덩굴 (*Fallopia convolvulus*), 폴리고눔 아비쿨 라레 변종 콘덴사툼 (*Polygonum aviculare* var. *condensatum*), 폴리고눔 아비쿨라레 변종 모노스켈리엔세

(*Polygonum aviculare* var. *monspeliense*), 물여뀌 (*Polygonum persicaria*), 흰여뀌 (*Persicaria lapathifolia* var. *incana*), 명아자여뀌 (*Persicaria lapathifolia* var. *lapathifolia*) 등의 마디풀과 잡초, 쇠비름 (*Portulaca oleracea*) 등의 쇠비름과 잡초, 명아주 (*Chenopodium album*), 좁은명아주 (*Chenopodium ficifolium*), 땃싸리 (*Kochia scoparia*), 갯능쟁이 (*Atriplex patula*) 등의 명아주과 잡초, 별꽃 (*Stellaria media*) 등의 패랭이꽃과 잡초, 큰개불알풀 (*Veronica persica*) 등의 현삼과 잡초, 닭의장풀 (*Commelina communis*) 등의 닭의장풀과 잡초, 광대나물 (*Lamium amplexicaule*), 자주광대나물 (*Lamium purpureum*), 털항유 (*Galeopsis tetrahit*) 등의 차조기과 잡초, 애기땅빈대 (*Euphorbia supina*), 큰땅빈대 (*Euphorbia maculata*) 등의 등대풀과 잡초, 갈퀴덩굴 (*Galium spurium*), 큰갈퀴덩굴 (*Galium spurium* var. *echinospermon*), 꼭두서니 (*Rubia argyi*), 털갈퀴덩굴 (*Galium aparine*) 등의 꼭두서니과 잡초, 제비꽃 (*Viola mandshurica*), 야생팬지 (*Viola arvensis*) 등의 제비꽃과 잡초, 물망초 (*Myosotis arvensis*) 등의 지치과 잡초, 세스바니아 (*Sesbania exaltata*), 결명차 (*Cassia obfusculata*) 등의 콩과 잡초 등의 광엽 잡초, 야생 수수 (*Sorghum bicolor*), 미국 개기장 (*Panicum dichotomiflorum*), 시리아수수새 (*Sorghum halepense*), 돌피 (*Echinochloa crus-galli* var. *crus-galli*), 바랭이 (*Digitaria ciliaris*), 메귀리 (*Avena fatua*), 왕바랭이 (*Eleusine indica*), 강아지풀 (*Setaria viridis*), 뚝새풀 (*Alopecurus aequalis*), 새포아풀 (*Poa annua*), 구주개밀 (*Agropyron repens*), 우 산잔디 (*Cynodon dactylon*), 바랭이 (*Digitaria sanguinalis*), 금강아지풀 (*Setaria pumila*), 쥐꼬리뚝새풀 (*Alopecurus myosuroides*) 등의 벼과 잡초, 향부자 (*Cyperus rotundus*) 등의 금방동사니과 잡초 등을 들 수 있다.

- [0052] 또한, 수확 자리, 휴경밭, 수원지, 목초지, 잔디지, 선로단, 공지, 임업지, 혹은 농도, 휴반, 그 밖의 비농경지에서 발생하는 광범위한 잡초를 제초할 수 있다.
- [0053] 게다가 본 발명의 식 (I) 의 화합물은, 수도의 직과 재배나 이식 재배 등의 어떠한 재배 방법에서도 수도에 대하여 문제가 되는 약해를 나타내지 않는다.
- [0054] 본 발명의 식 (I) 의 화합물은, 식물의 발아 전 및 발아 후의 어느 때에 있어서도 사용할 수 있고, 또한 파종 전에 토양에 혼화할 수도 있다.
- [0055] 본 발명의 식 (I) 의 화합물의 투약량은, 화합물의 종류, 대상 식물의 종류, 적용 시기, 적용 장소, 원하는 효과의 성질 등에 따라 넓은 범위에 걸쳐 변경할 수 있지만, 일단 기준으로, 1 아르당 활성 화합물로서 약 0.01 ~ 100 g, 바람직하게는 약 0.1 ~ 10 g 의 범위 내를 예시할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 식 (I) 의 화합물은, 단독으로 사용할 수도 있지만, 통상적으로는 통상적인 방법에 따라, 식 (I) 의 화합물에 처방 보조제 등을 배합하고, 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 분제, 유제, 오일제, 가용화제, 서스펜션 에멀전제, 미립제, 분무제, DL 분제, 미립제 F, 세립제 F, 입제, 수화제, 과립 수화제, 플로어블제, 점보제, 정제, 페이스트제, 유성 현탁액, 수용제, 과립 수용제, 액제, 마이크로 캡슐제 등의 임의의 제형으로 제제화하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0057] 제제화에 사용할 수 있는 처방 보조제로는, 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 고체 담체, 액체 담체, 결합제, 증점제, 계면 활성제, 동결 방지제, 방부제 등을 들 수 있다.
- [0058] 고체 담체로는, 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 톨크, 벤토나이트, 몬모릴로나이트, 클레이, 카올린, 탄산칼슘, 탄산나트륨, 중조, 망조, 제올라이트, 전분, 산성 백토, 규조토, 화이트 카본, 버미큘라이트, 소석회, 식물성 분말, 알루미늄, 활성탄, 당류, 유리 중공체, 규사, 유안, 우레아 등을 들 수 있다.
- [0059] 액체 담체로는, 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 탄화수소류 (예를 들어, 케로신, 광유 등); 방향족 탄화수소류 (예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 디메틸나프탈렌, 페닐자일릴에탄 등); 염소화탄화수소류 (예를 들어, 클로로포름, 4 염화탄소 등); 에테르류 (예를 들어, 디옥산, 테트라하이드로푸란 등); 케톤류 (예를 들어, 아세톤, 시클로헥산, 이소프로판 등); 에스테르류 (예를 들어, 아세트산에틸, 에틸렌글리콜아세테이트, 말레산디부틸 등); 알코올류 (예를 들어, 메탄올, n-헥산올, 에틸렌글리콜 등); 극성 용매류 (예를 들어, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰사이드, N-메틸피롤리돈 등); 물 등을 들 수 있다.
- [0060] 결합제 및 증점제로는, 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 텍스트린, 카르복시메틸셀룰로오스의 나트륨염, 폴리카르복실산계 고분자 화합물, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 리그닌술폰산나트륨, 리그닌술폰산칼슘, 폴리아크릴산나트륨, 아라비아검, 알긴산나트륨, 만니톨, 소르비톨, 벤토나이트계 광물질, 폴리아크릴산과 그 유도체, 화이트 카본, 천연의 당류 유도체 (예를 들어, 크산탄검, 구아검 등) 등을 들 수 있다.
- [0061] 계면 활성제로는, 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 지방산염, 벤조산염, 알킬술폰산신산염, 디알킬술폰산신

산염, 폴리카르복실산염, 알킬황산에스테르염, 알킬황산염, 알킬아릴황산염, 알킬디글리콜에테르황산염, 알코올 황산에스테르염, 알킬술폰산염, 알킬아릴술폰산염, 아릴술폰산염, 리그닌술폰산염, 알킬디페닐에테르디술폰산염, 폴리스티렌술폰산염, 알킬인산에스테르염, 알킬아릴인산염, 스티릴아릴인산염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산에스테르염, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르황산염, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르황산에스테르염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산염, 폴리옥시에틸렌알킬아릴인산에스테르염, 나프탈렌술폰산포르말린 축합물의 염 등의 음이온계의 계면 활성제 및 소르비탄 지방산 에스테르, 글리세린 지방산 에스테르, 지방산 폴리글리세라이드, 지방산 알코올폴리글리콜에테르, 아세틸렌글리콜, 아세틸렌알코올, 옥시알킬렌 블록 폴리머, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르, 폴리옥시에틸렌스티릴아릴에테르, 폴리옥시에틸렌글리콜알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유, 폴리옥시프로필렌 지방산 에스테르 등의 비이온계의 계면 활성제를 들 수 있다.

[0062] 동결 방지제로는, 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜, 글리세린 등을 들 수 있다.

[0063] 방부제로는, 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 벤조산, 벤조산나트륨, 파라옥시벤조산메틸, 파라옥시벤조산부틸, 이소프로필메틸페놀, 염화벤잘코늄, 염산클로르헥시딘, 과산화수소수, 글루콘산클로르헥시딘, 살리실산, 살리실산나트륨, 징크피리톤, 소르브산, 소르브산칼륨, 테하이드로아세트산, 테하이드로아세트산나트륨, 페녹시에탄올, 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온, 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 등의 이소티아졸린 유도체, 2-브로모-2-니트로프로판-1,3-디올, 및 살리실산 유도체를 들 수 있다.

[0064] 이상에서 기술한 고체 담체, 액체 담체, 결합제, 증점제, 계면 활성제, 동결 방지제 및 방부제를 사용 목적 등에 따라, 각각 단독으로 또는 적당히 조합하여 사용할 수 있다.

[0065] 본 발명의 제초제 조성물 전체에 대한 본 발명의 식 (I) 의 화합물의 배합 비율은, 필요에 따라 가감할 수 있고 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 0.01 ~ 90 질량% 정도이고, 예를 들어 분제 혹은 입제로 하는 경우에는 0.1 ~ 50 질량% 정도가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 10 질량% 정도이며, 유제, 수화제 혹은 과립 수화제 등으로 하는 경우에는 0.1 ~ 90 질량% 정도가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 50 질량% 정도이다.

[0066] 이들 제제는, 필요에 따라 적당한 농도로 희석하여 식물 경엽, 토양, 수전의 수면 등에 산포하거나 또는 직접 사용함으로써, 각종 용도로 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0067] 이하의 실시예에 의해 본 발명을 설명한다.

[0068] 실시예

[0069] 실시예 1.

[0070] N-(1-(3-클로로-4,5,6,7-테트라하이드로피라졸로 [1,5-a] 피리딘-2-일)-4-시아노피라졸-5-일)이소부틸아미드의 제법 (화합물 1)

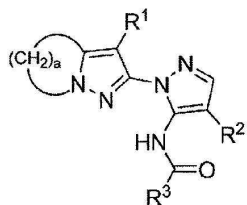
[0071] 5-아미노-1-(3-클로로-4,5,6,7-테트라하이드로피라졸로 [1,5-a] 피리딘-2-일)피라졸-4-카르보니트릴 (2.6 g) 에 아세트니트릴 (10 ml) 을 첨가하고, 거기에 이소부타노일클로라이드 (1.2 g) 를 천천히 적하하여, 5 시간 가열 환류를 실시했다. 반응 종료 후, 반응액에 물을 첨가하여 아세트산에틸로 추출했다. 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 세정 후, 황산나트륨으로 건조시키고, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 고체를 이소프로필에테르로 세정하여, 목적물 (3.1 g) 을 얻었다.

[0072] 출발 재료인 식 (II) 는 W093/10100 및 W094/08999 에 따라 합성했다.

[0073] 이하의 표에 예시하는 실시예는 상기의 방법과 동일하게 하여 제조했거나, 또는 상기의 방법과 동일하게 하여 얻어진다.

표 1

표 1



화합물	R ¹	R ²	R ³	a	mp	굴절률 (°C)
1	Cl	CN	이소프로필	4	154-155	
2	Cl	CN	1-프로페닐	4	156-157	
3	Cl	CN	프로프-1-엔-2-일	4	189-190	
4	Cl	CN	tert-부틸	4	158-159	
5	Cl	CN	비닐	4	168-172	
6	Cl	CN	2-프로페닐	4		
7	Cl	CN	2-프로피닐	4		
8	Cl	CN	sec-부틸	4	140-142	
9	Cl	CN	부트-1-엔-2-일	4		
10	Cl	CN	펜탄-3-일	4	163-168	

[0074]

표 2

표 1 (계속)

화합물	R ¹	R ²	R ³	a	mp	굴절률 (°C)
11	Cl	CN	네오펜틸	4	137-140	
12	Cl	CN	tert-펜틸	4		
13	Cl	CN	1-클로로에틸	4	189-190	
14	Cl	CN	1-클로로프로필	4	151	
15	Cl	CN	1-브로모에틸	4	189-218	
16	Cl	CN	1-브로모프로필	4	163-201	
17	Cl	CN	1,2-디클로로에틸	4		
18	Cl	CN	1,2-디브로모에틸	4	155-182	
19	Cl	CN	1,3-디브로모프로필	4		
20	Br	CN	1-프로페닐	4		
21	Br	CN	이소프로필	4		
22	Br	CN	프로프-1-엔-2-일	4		
23	Br	CN	tert-부틸	4		
24	Cl	NO ₂	1-프로페닐	4		
25	Cl	NO ₂	이소프로필	4		
26	Cl	NO ₂	프로프-1-엔-2-일	4		
27	Cl	NO ₂	tert-부틸	4		
28	Cl	CN	이소부틸	4	142-143	
29	Cl	CN	펜탄-2-일	4	107-119	
30	Cl	CN	2-메틸부탄-2-일	4	164	
31	Cl	CN	부-2-텐-2-일	4	195	
32	Cl	CN	2-메틸-1-프로페닐	4	160-182	

[0075]

[0076] 제제 실시예

[0077] 1. 분제

[0078] 식 (I) 의 화합물 10 중량부

[0079] 탭크 90 중량부

[0080] 를 혼합하여 해머 밀로 미분쇄함으로써 얻어진다.

[0081] 2. 수화제

[0082] 식 (I) 의 화합물 10 중량부

[0083] 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르황산염 22.5 중량부

[0084] 화이트 카본 67.5 중량부

[0085] 를 혼합하고, 이 혼합물을 해머 밀로 미분쇄함으로써 얻어진다.

[0086] 3. 플로어블제

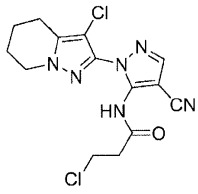
[0087] 식 (I) 의 화합물 10 중량부

[0088] 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산염 10 중량부

[0089] 벤토나이트 5 중량부

- [0090] 에틸렌글리콜 5 중량부
- [0091] 물 70 중량부
- [0092] 를 혼합하고, 습식 분쇄기를 이용하여 분쇄함으로써 플로어블제가 얻어진다.
- [0093] 4. 유제
- [0094] 식 (I) 의 화합물 15 중량부
- [0095] 에톡실화노닐페놀 10 중량부
- [0096] 시클로헥사논 75 중량부
- [0097] 를 혼합함으로써 유제가 얻어진다.
- [0098] 5. 입제
- [0099] 식 (I) 의 화합물 5 중량부
- [0100] 리그닌술폰산칼슘 3 중량부
- [0101] 폴리카르복실산염 3 중량부
- [0102] 탄산칼슘 89 중량부
- [0103] 를 혼합하고, 물을 첨가하여 혼련 후 압출하고 조립(造粒)한다. 그 후 건조, 정립(整粒)함으로써 입제가 얻어진다.
- [0104] <생물 시험 실시예>
- [0105] 1. 수전 제조 시험
- [0106] 1/10000 아르의 포트에 수전 토양을 충전하고, 적당량의 물과 화학 비료를 첨가하여 혼련하고, 피, 물달개비 및 올챙이고랭이의 종자를 파종하고, 수심 3 cm 의 담수 상태를 유지했다.
- [0107] 제제예에 준하여 조제한 표 1 에 나타내는 목적 화합물 (I) 의 수화제를 적당량의 물로 희석하고, 피 3.5 엽기에 2.0 엽기의 벼를 이식하고, 10 아르당 소정 약량이 되도록 피펫을 이용하여 적하 처리했다.
- [0108] 그리고 평균 기온 30 ℃ 의 유리실에서 30 일간 관리한 후에, 그들의 제조 효과를 조사했다.
- [0109] 제조 효과의 평가는, 무처리구의 상태와 생육 저해율 (%) 을 비교하고, 약해의 평가는 완전 제초구의 상태와 생육 저해율 (%) 을 비교해서 이하의 11 단계로 나타냈다.
- [0110] 0 (지수) : 0 % ~ 10 % 미만 (생육 억제율),
- [0111] 1 : 10 % 이상 ~ 20 % 미만,
- [0112] 2 : 20 % 이상 ~ 30 % 미만,
- [0113] 3 : 30 % 이상 ~ 40 % 미만,
- [0114] 4 : 40 % 이상 ~ 50 % 미만,
- [0115] 5 : 50 % 이상 ~ 60 % 미만,
- [0116] 6 : 60 % 이상 ~ 70 % 미만,
- [0117] 7 : 70 % 이상 ~ 80 % 미만,
- [0118] 8 : 80 % 이상 ~ 90 % 미만,
- [0119] 9 : 90 % 이상 ~ 100 % 미만,
- [0120] 10 : 100 %
- [0121] 그 결과를, 표 2 에 나타낸다.
- [0122] 대조제 1. 36 (W094/08999 기재)

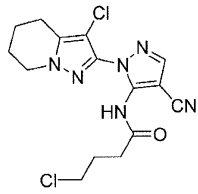
[0123] [화학식 3]



[0124] (1. 3 6)

[0125] 대조제 1. 37 (W094/08999 기재)

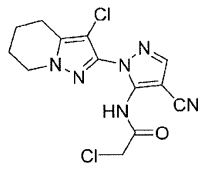
[0126] [화학식 4]



[0127] (1. 3 7)

[0128] 대조제 1. 9 (W094/08999 기재)

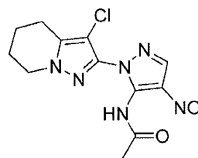
[0129] [화학식 5]



[0130] (1. 9)

[0131] 대조제 2. 17 (W094/08999 기재)

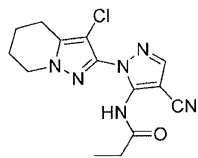
[0132] [화학식 6]



[0133] (2. 1 7)

[0134] 대조제 4. 187 (W094/08999 기재)

[0135] [화학식 7]



[0136] (4. 1 8 7)

표 3

표 2

화합물	5g ^{ai} /10a				1g ^{ai} /10a			
	피	올랭이 고랭이	물 달개비	벼	피	올랭이 고랭이	물 달개비	벼
1	10	9	10	1	10	9	10	0
2	10	10	10	0	9	9	9	0
3	10	10	10	1	10	10	10	1
4	10	10	10	0	9	9	10	0
1.36	4	3	4	3	2	1	3	2
1.37	3	2	4	2	3	1	2	2
1.9	2	1	2	1	2	0	2	1
2.17	1	1	2	1	1	0	1	0
4.187	3	1	3	2	2	0	3	1

2. 전작 토양 처리 시험

1/6000 아르의 포트에 밭토양을 충전하고, 바랭이, 명아주, 청비름의 종자를 파종하여 복토했다.

제제예에 준하여 조제한 표 1 에 나타내는 식 (I) 의 화합물의 수화제를 소정 약량이 되도록 물로 희석하고, 파종 후 잡초 발생 전에 10 아르당 100 리터의 산포 수량으로 각 토양 표층에 균일하게 분무 처리했다.

그리고 평균 기온 30 ℃ 의 유리실에서 30 일간 관리한 후에, 그들의 제초 효과를 조사했다.

제초 효과의 평가는, 상기 시험에 1 과 동일하게 실시했다.

그 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 4

표 3

화합물	10g ^{ai} /10a			5g ^{ai} /10a		
	바랭이	명아주	청비름	바랭이	명아주	청비름
1	10	10	10	10	9	10
2	10	10	10	10	10	10
3	10	10	10	10	10	10
4	10	10	10	9	10	10
1.36	4	4	5	3	4	4
1.37	4	5	6	3	4	5
1.9	1	2	6	0	1	5
2.17	1	1	5	0	0	4
4.187	3	3	5	2	2	4

3. 전작 경엽 처리 시험

1/6000 아르의 포트에 배토를 충전하고, 바랭이, 명아주, 청비름의 종자를 파종하여 복토하고, 평균 기온 25 ℃ 의 유리실에서 재배했다.

바랭이가 1.0 ~ 2.0 엽기로 생육한 시기에, 제제예에 준하여 조제한 표 1 에 나타내는 목적 화합물 (I) 의 수화제를 소정 약량이 되도록 물로 희석하고, 10 아르당 150 리터의 산포 수량으로 잡초 위에 균일하게 분무 처리했다.

그리고 평균 기온 25 ℃ 의 유리실에서 3 주간 관리한 후에, 그들의 제초 효과를 조사했다.

제초 효과의 평가는 상기 시험에 1 과 동일하게 실시했다.

그 결과를 표 4 에 나타낸다.

표 5

표 4

화합물	10g ^{ai} /10a			5g ^{ai} /10a		
	바랭이	명아주	청비름	바랭이	명아주	청비름
1	10	10	10	10	10	10
2	10	10	10	10	10	10
3	10	10	10	10	10	10
4	10	10	10	10	10	10
1.36	3	4	6	2	4	5
1.37	4	5	7	3	4	6
1.9	2	2	6	2	1	6
2.17	2	1	6	2	0	6
4.187	3	3	6	2	2	5

[0151]

[0152]

4. 전작 경엽 처리 시험

[0153]

1/4500 아르 포트에 발토양을 충전하고, 바랭이, 별꽃아재비 (*Galinsoga parviflora*) 의 종자를 파종하여 복토하고, 평균 기온 25 도의 유리실에서 재배했다.

[0154]

바랭이가 4 ~ 5 엽기 (초장 10 ~ 15 cm) 로 생육한 시기에, 제제예에 준하여 조제한 표 1 에 나타내는 목적 화합물 (I) 의 수화제를 소정량의 약량이 되도록 물로 희석하고, 10 아르당 100 ℓ 의 산포 수량으로 잡초 위에 균일하게 분무 처리했다.

[0155]

그리고 평균 기온 25 ℃ 의 유리실에서 20 일간 관리한 후에, 그들의 제초 효과를 조사했다.

[0156]

제초 효과의 평가는 상기 시험예 1 과 동일하게 실시했다.

[0157]

그 결과를 표 5 에 나타낸다.

표 6

표 5

화합물	10g ^{ai} /10a	
	바랭이	별꽃아재비
1	10	10
2	10	10
3	10	10
4	10	10
8	10	10
10	10	10
11	10	10
13	10	10
14	10	10
15	10	10
16	10	10
18	10	10
28	10	10
29	10	10
30	10	10
32	10	10
1.36	1	5
1.37	2	4
1.9	1	5
2.17	0	5
4.187	2	3

[0158]

[0159] 산업상 이용가능성

[0160] 본 발명에 의하면, 본 발명의 식 (I) 의 화합물은 바람직하지 않은 식물에 대해, 우수한 방제 효과를 갖는 점에서, 유해 식물 방제제로서 유용하다.