



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0061347
(43) 공개일자 2018년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 209/54 (2006.01) A01N 25/32 (2006.01)
A01N 43/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 209/54 (2013.01)
A01N 25/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7012622
(22) 출원일자(국제) 2016년10월04일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년05월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/073591
(87) 국제공개번호 WO 2017/060204
국제공개일자 2017년04월13일
(30) 우선권주장
15188613.2 2015년10월06일
유럽특허청(EPO)(EP)

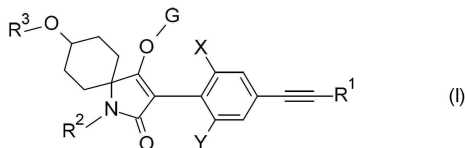
(71) 출원인
바이엘 크롭사이언스 악티엔게젤샤프트
독일 40789 몬하임 암 라인 알프레드-노벨-스트라
세 50
(72) 발명자
앙거만 알프레트
독일 65830 크리프텔 훔볼트슈트라쎄 5
레르 슈테판
독일 65835 리더바흐 술츠바허 슈트라쎄 115
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 신규 알키닐-치환된 3-페닐피롤리딘-2,4-디온 및 제초제로서의 그의 용도

(57) 요약

본 발명은 효과적인 화학식 (I)에 따른 신규 알키닐-치환된 3-페닐피롤리딘-2,4-디온 또는 농약상 허용가능한 그
의 염에 관한 것이다:



상기 식에서, X는 C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬 또는 C₃-C₆-사이클로알킬이고, Y는 C₁-C₄-알킬 또는 C₃-C₆-사이클로
알킬이고, R¹은 수소, C₁-C₆-알킬, 또는 C₃-C₆-사이클로알킬이고, R²은 수소 또는 메틸이고, R³은 C₁-C₆-알킬 또
는 C₁-C₆-알콕시-C₂-C₆-알킬이고, G는 수소, 절단가능기 L 또는 양이온 E이되, 여기서 R¹이 메틸이면 R³은 메틸이
아니고, R¹이 H이면 R³은 C₁-C₃-알킬이 아니다.

본 발명은 또한 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 제초 조성물 및 유용 식물의 작물에서 잡초 및 잡초 풀을 방제
하기 위한 그의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

A01N 43/38 (2013.01)

A01N 2300/00 (2013.01)

(72) 발명자

피셔 라이너

독일 40789 몬하임 넬리-작스-슈트라쎈 23

보작 구이도

독일 65207 비스바덴-나우르트 호페커슈트라쎈 23

헬름케 헨드릭

독일 65835 리더바흐 줌 모르겐라벤 22

슈무츠레르 디르크

독일 65795 하터스하임 하우프트만베크 2

디트리히 한스외르크

독일 65835 리더바흐 암 타우누스 보니파티우스슈트라쎈 1베

가츠바일러 엘마르

독일 61231 바트 나우하임 암 나우하이머 바흐 22

로징거 크리스토퍼 휴

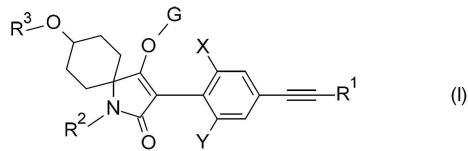
독일 65719 호프하임 암 호흐펠트 33

명세서

청구범위

청구항 1

화합식 (I)의 알킬닐-치환된 3-페닐피롤리딘-2,4-디온 또는 농약상 허용가능한 그의 염:



상기 식에서,

X는 C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬 또는 C₃-C₆-사이클로알킬이고,

Y는 C₁-C₄-알킬 또는 C₃-C₆-사이클로알킬이고,

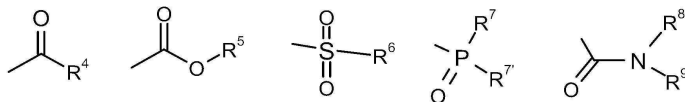
R¹은 수소, C₁-C₆-알킬, 또는 C₃-C₆-사이클로알킬이고,

R²는 수소 또는 메틸이고,

R³은 C₁-C₆-알킬 또는 C₁-C₆-알콕시-C₂-C₆-알킬이고,

G는 수소, 절단가능기 L 또는 양이온 E이고; 여기서

L은 하기 라디칼 중 하나이고:



여기서,

R⁴는 C₁-C₄-알킬 또는 C₁-C₃-알콕시-C₁-C₄-알킬이고,

R⁵는 C₁-C₄-알킬이고,

R⁶은 C₁-C₄-알킬, 비치환된 페닐 또는 할로젠, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로알콕시, 니트로 또는 시아노로 1 이상 치환된 페닐이고,

R⁷, R^{7'}는 서로 독립적으로 메톡시 또는 에톡시이고,

R⁸ 및 R⁹는 각 경우 서로 독립적으로 메틸, 에틸, 페닐이거나, 또는 함께 포화된 5-, 6- 또는 7-원 환을 형성하거나, 또는 함께 산소 또는 황 원자를 가지는 포화된 5-, 6- 또는 7-원 헤테로사이클을 형성하고,

E는 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속의 이온 등가물, 알루미늄의 이온 등가물 또는 전이 금속의 이온 등가물, 마그네슘 할로젠 양이온, 또는

암모늄 이온 (여기에서 임의로 수소 원자의 1, 2, 3개 또는 4개 전부는 수소, C₁-C₅-알킬, C₁-C₅-알콕시 또는 C₃-C₇-사이클로알킬 기로부터의 동일하거나 상이한 라디칼에 의해 대체되고, 상기 기들은 각 경우 불소, 염소, 브롬, 시아노, 하이드록시로 1 이상 치환될 수 있거나, 하나 이상의 산소 또는 황 원자로 차단될 수 있음), 또는

사이클릭 이차 또는 삼차 지방족 또는 헤테로지방족 아미노 이온, 예를 들어 모르폴리늄, 티오모르폴리늄, 피페리디늄, 피롤리디늄, 또는 각 경우 양성자화된 1,4-디아자비사이클로[1.1.2]옥탄 (DABCO) 또는 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]온텍-7-엔 (DBU), 또는

헤테로사이클릭 암모늄 양이온, 예를 들어 각 경우 양성자화된 피리딘, 2-메틸피리딘, 3-메틸피리딘, 4-메틸피리딘, 2,4-디메틸피리딘, 2,5-디메틸피리딘, 2,6-디메틸피리딘, 5-에틸-2-메틸피리딘, 피롤, 이미다졸, 퀴놀린, 퀴녹살린, 1,2-디메틸이미다졸, 1,3-디메틸이미다졸륨 메틸 설페이트, 또는

설포늄 이온이되,

여기서 R^1 이 메틸이면 R^3 은 메틸이 아니고, R^1 이 H이면 R^3 은 C_1 - C_3 -알킬이 아니다.

청구항 2

제1항에 있어서,

X는 C_1 - C_4 -알킬 또는 C_3 - C_6 -사이클로알킬이고,

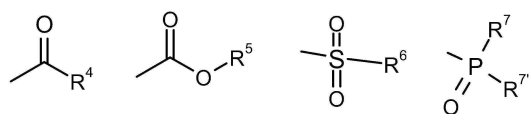
R^1 은 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 사이클로프로필이고,

R^2 는 수소 또는 메틸이고,

R^3 은 C_1 - C_6 -알킬 또는 C_1 - C_4 -알콕시- C_2 - C_4 -알킬이고,

G는 수소, 절단가능기 L 또는 양이온 E이고, 여기서,

L은 하기 라디칼 중 하나이고:



여기서,

R^4 는 C_1 - C_4 -알킬이고,

R^5 는 C_1 - C_4 -알킬이고,

R^6 은 C_1 - C_4 -알킬, 비치환된 페닐, 또는 할로겐, C_1 - C_4 -알킬 또는 C_1 - C_4 -알콕시로 치환된 페닐이고,

R^7 , $R^{7'}$ 는 서로 독립적으로 메톡시 또는 에톡시이고,

E는 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속의 이온 등가물, 알루미늄의 이온 등가물 또는 전이 금속의 이온 등가물, 또는

임의로 수소 원자의 1, 2, 3개 또는 4개 전부가 수소 또는 C_1 - C_5 -알킬기로부터의 동일하거나 상이한 라디칼에 의해 대체된 암모늄 이온, 또는 삼차 지방족 또는 헤테로지방족 암모늄 이온, 또는 헤테로사이클릭 암모늄 양이온, 예를 들어 각 경우 양성자화된 피리딘, 퀴놀린, 퀴녹살린, 1,2-디메틸이미다졸, 1,3-디메틸이미다졸륨 메틸 설페이트, 또는

설포늄 이온이되,

여기서 R^1 이 메틸이면 R^3 은 메틸이 아니고, R^1 이 H이면 R^3 은 C_1 - C_3 -알킬이 아닌,

화합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, R^1 은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 사이클로프로필인 화합물.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, R^2 는 수소인 화합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, R^3 은 C_1 - C_4 -알킬인 화합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, R^3 은 C_1 - C_3 -알콕시- C_2 - C_4 -알킬인 화합물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 은 메틸이고, R^3 은 C_1 - C_6 -알킬인 화합물.

청구항 8

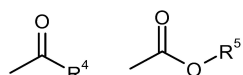
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, X는 메틸, 에틸 또는 사이클로프로필이고, Y는 메틸 또는 에틸이며, R^2 는 수소인 화합물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

G는 수소, 절단가능기 L 또는 양이온 E이고, 여기서

L은 하기 라디칼 중 하나이고:



여기서,

R^4 는 메틸, 에틸, 또는 이소프로필이고,

R^5 는 메틸 또는 에틸이고,

E는 나트륨, 칼륨, 트리메틸암모늄, 피리디늄, 퀴놀리늄 또는 트리메틸설포늄 양이온 또는 칼슘 또는 마그네슘의 이온 등가물인 화합물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 화학식 (I)의 화합물 또는 농약상 허용가능한 그의 염과, 임의로 농약상 허용가능한 담체, 희석제 및/또는 용매를 포함하는 제초 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 살충제, 살비제, 제초제, 살진균제, 약해완화제 및 생장조절제의 군중에서 선택되는 적어도 하나의 추가의 농약상 활성적인 물질을 포함하는 제초 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 약해완화제를 포함하는 제초 조성물.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 추가의 제초제를 포함하는 제초 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 방제할 식물, 식물 부위, 식물 종자 또는 원치않는 식물이 생장하는 영역에 적용하는 것을 포함하는, 원치않는 식물 생장의 방제 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 원치않는 식물 생장이 풀과 같은 외떡잎 잡초로부터 선택되는 방법.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서, 유용 식물에서 저항성 풀의 식물 생장이 방제되고, 제10항 내지 제12항에 따른 제초 조성물이 방제할 잡초에 적용되는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 유용 식물이 밀, 보리, 호밀, 귀리, 벼, 사탕수수, 대두, 유채, 해바라기 및 옥수수로부터 선택되는 방법.

청구항 18

유해 식물을 방제하기 위한, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 화학식 (I)의 화합물 또는 농약상 허용가능한 그의 염의 용도.

청구항 19

제18항에 있어서, 화학식 (I)의 화합물 또는 농약상 허용가능한 그의 염이 유용 식물의 작물에서 유해 식물을 방제하기 위해 사용되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 20

제19항에 있어서, 유용 식물은 형질전환(transgenic) 유용 식물인 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 제초적으로 효과적인 화학식 (I)에 따른 신규 알킬닐-치환된 3-페닐피롤리딘-2,4-디온 또는 농약상 허용가능한 그의 염, 및 유용 식물의 작물에서 잡초 및 잡초 풀을 방제하기 위한 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 3-아릴피롤리딘-2,4-디온의 화합물 부류와 그의 제조 및 제초제로서의 용도는 선행 기술로부터 잘 알려져 있다. 또한, 예를 들어 제초, 살충 또는 살진균 효과가 있는 비사이클릭 3-아릴피롤리딘-2,4-디온 유도체 (EP-A-355 599, EP-A-415 211 및 JP-A 12-053 670 ff.) 및 치환된 모노사이클릭 3-아릴피롤리딘-2,4-디온 유도체 (EP-A-377 893 및 EP-A-442 077 ff.)도 기재되어 있다.

[0003] 제초 효과를 갖는 알킬닐-치환된 N-페닐피롤리딘-2,4-디온은 또한 WO 96/82395, WO 98/05638, WO 01/74770, WO 14/032702 또는 WO15/040114로부터 공지되었다.

[0004] 유해 식물에 대한 이들 제초제의 효과는 예를 들어 사용된 적용 비율, 제제 형태 (제형), 각 경우에 방제할 수 있는 유해 식물, 유해 식물의 스펙트럼, 기후 및 토양 비율뿐만 아니라 제초제의 작용 시간 및/또는 분해 속도와 같은 수많은 파라미터에 달려 있다. 충분한 제초 효과를 전개시키기 위해, 3-페닐피롤리딘-2,4-디온 군으로부터의 다수의 제초제는 높은 적용 비율 및/또는 유해 식물의 좁은 스펙트럼을 필요로 하는데, 이러한 적용은 경제적으로 매력적이지 않다. 따라서 개선된 특성을 가지며 경제적으로 매력적인 동시에 효율적인 대체 제초제가 필요하다.

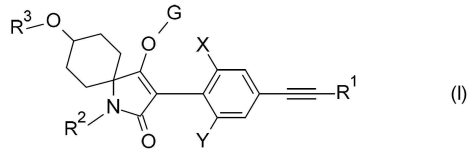
발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에 따라, 본 발명의 목적은 상기의 단점을 갖지 않는 신규 화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 따라서, 본 발명은 하기 화학식 (I)의 신규 알킬닐-치환된 N-페닐피롤리딘-2,4-디온, 또는 농약상 허용가능한 그의 염에 관한 것이다:



[0007]

[0008] 상기 식에서,

[0009] X는 C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬 또는 C₃-C₆-사이클로알킬이고,

[0010] Y는 C₁-C₄-알킬 또는 C₃-C₆-사이클로알킬이고,

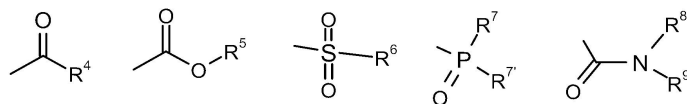
[0011] R¹은 수소, C₁-C₆-알킬, 또는 C₃-C₆-사이클로알킬이고,

[0012] R²은 수소 또는 메틸이고,

[0013] R³은 C₁-C₆-알킬 또는 C₁-C₆-알콕시-C₂-C₆-알킬이고,

[0014] G는 수소, 절단가능기 L 또는 양이온 E이고; 여기서

[0015] L은 하기 라디칼 중 하나이고:



[0016]

[0017] 여기서,

[0018] R⁴는 C₁-C₄-알킬 또는 C₁-C₃-알콕시-C₁-C₄-알킬이고,

[0019] R⁵는 C₁-C₄-알킬이고,

[0020] R⁶은 C₁-C₄-알킬, 비치환된 페닐 또는 할로젠, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로알콕시, 니트로 또는 시아노로 1 이상 치환된 페닐이고,

[0021] R⁷, R^{7'}는 서로 독립적으로 메톡시 또는 에톡시이고,

[0022] R⁸ 및 R⁹는 각 경우 서로 독립적으로 메틸, 에틸, 페닐이거나, 또는 함께 포화된 5-, 6- 또는 7-원 환을 형성하거나, 또는 함께 산소 또는 황 원자를 가지는 포화된 5-, 6- 또는 7-원 헤테로사이클을 형성하고,

[0023] E는 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속의 이온 등가물, 알루미늄의 이온 등가물 또는 전이 금속의 이온 등가물, 마그네슘 할로젠 양이온, 또는

[0024] 암모늄 이온 (여기에서 임의로 수소 원자의 1, 2, 3개 또는 4개 전부는 수소, C₁-C₅-알킬, C₁-C₅-알콕시 또는 C₃-C₇-사이클로알킬 기로부터의 동일하거나 상이한 라디칼에 의해 대체되고, 상기 기들은 각 경우 불소, 염소, 브롬, 시아노, 하이드록시로 1 이상 치환될 수 있거나, 하나 이상의 산소 또는 황 원자로 차단될 수 있음), 또

는

[0025] 사이클릭 이차 또는 삼차 지방족 또는 헤테로지방족 아미노 이온, 예를 들어 모르폴리늄, 티오모르폴리늄, 피페리디늄, 피롤리디늄, 또는 각 경우 양성자화된 1,4-디아자비사이클로[1.1.2]옥탄 (DABCO) 또는 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]온텍-7-엔 (DBU), 또는

[0026] 헤테로사이클릭 암모늄 양이온, 예를 들어 각 경우 양성자화된 피리딘, 2-메틸피리딘, 3-메틸피리딘, 4-메틸피리딘, 2,4-디메틸피리딘, 2,5-디메틸피리딘, 2,6-디메틸피리딘, 5-에틸-2-메틸피리딘, 피롤, 이미다졸, 퀴놀린, 퀴녹살린, 1,2-디메틸이미다졸, 1,3-디메틸이미다졸륨 메틸 설페이트, 또는

[0027] 설페늄 이온이되,

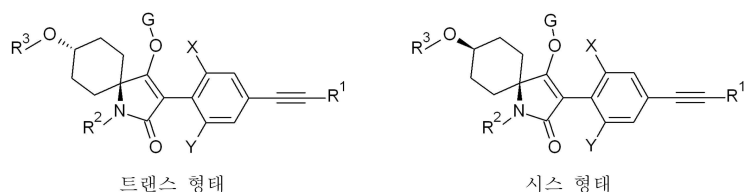
[0028] 여기서 R^1 이 메틸이면 R^3 은 메틸이 아니고, R^1 이 H이면 R^3 은 C_1 - C_3 -알킬이 아니다.

[0029] 본 발명의 화합물의 일반적인 정의는 화학식 (I)에 의해 제공된다. 상기 및 하기 언급된 화학식에 주어진 바람직한 치환체 또는 라디칼의 범위는 이하에 설명된다:

[0030] 화학식 (I) 및 이후의 모든 화학식에서, 2개 초과와 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼은 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. 알킬 라디칼은 예를 들어 메틸, 에틸, n- 또는 이소프로필, n-, 이소, t- 또는 2-부틸, 펜틸류, 예컨대 n-펜틸, 2,2-디메틸프로필 및 3-메틸부틸이다. 사이클로알킬은 탄소 원자가 3 내지 6 개인 카보사이클릭 포화환 시스템, 예를 들어 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸 또는 사이클로헥실이다.

[0031] 할로젠은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0032] 화학식 (I)의 화합물은 치환체 유형에 따라 기하 및/또는 광학 이성질체 또는 상이한 조성, 예를 들어 또한 다음과 같이 정의되는 시스 또는 트랜스 형태의 이성질체 혼합물로서 존재할 수 있다:



[0033]

[0034] 합성으로 발생할 수 있는 이성질체 혼합물은 통상적인 기술 방식으로 분리될 수 있다.

[0035] 순수한 이성질체 및 또한 호변이성질체 및 이성질체 혼합물, 이들의 제조 및 용도, 및 이들을 포함하는 조성물이 본 발명에 의해 제공된다. 그러나, 단순성을 위해, 하기에는 화학식 (I)의 화합물이라는 용어가 사용되지만, 순수한 화합물 및 상이한 비율의 이성질체 및 호변이성질체 화합물을 갖는 혼합물도 모두 의도된다.

[0036] X는 C_1 - C_4 -알킬 또는 C_3 - C_6 -사이클로알킬이고,

[0037] Y는 C_1 - C_4 -알킬 또는 C_3 - C_6 -사이클로알킬이고,

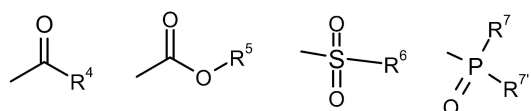
[0038] R^1 은 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 사이클로프로필이고,

[0039] R^2 는 수소 또는 메틸이고,

[0040] R^3 은 C_1 - C_6 -알킬 또는 C_1 - C_4 -알콕시- C_2 - C_4 -알킬이고,

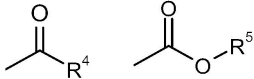
[0041] G는 수소, 절단가능기 L 또는 양이온 E이고, 여기서,

[0042] L은 하기 라디칼 중 하나이고:



[0043]

[0044] 여기서,

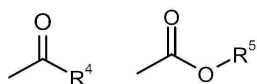
- [0045] R^4 는 C_1-C_4 -알킬이고,
- [0046] R^5 는 C_1-C_4 -알킬이고,
- [0047] R^6 은 C_1-C_4 -알킬, 비치환된 페닐, 또는 할로젠, C_1-C_4 -알킬 또는 C_1-C_4 -알콕시로 치환된 페닐이고,
- [0048] R^7 , $R^{7'}$ 는 서로 독립적으로 메톡시 또는 에톡시이고,
- [0049] E는 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속의 이온 등가물, 알루미늄의 이온 등가물 또는 전이 금속의 이온 등가물, 또는
- [0050] 임의로 수소 원자의 1, 2, 3개 또는 4개 전부가 수소 또는 C_1-C_5 -알킬기로부터의 동일하거나 상이한 라디칼에 의해 대체된 암모늄 이온, 또는 삼차 지방족 또는 헤테로지방족 암모늄 이온, 또는 헤테로사이클릭 암모늄 양이온, 예를 들어 각 경우 양성자화된 피리딘, 퀴놀린, 퀴녹살린, 1,2-디메틸이미다졸, 1,3-디메틸이미다졸륨 메틸 설페이트, 또는 설펜 이온이되,
- [0051] 여기서 R^1 이 메틸이면 R^3 은 메틸이 아니고, R^1 이 수소이면 R^3 은 C_1-C_3 -알킬이 아닌,
- [0052] 화학식 (I)의 화합물이 바람직하다.
- [0053] X는 메틸, 에틸 또는 사이클로프로필이고,
- [0054] Y는 메틸 또는 에틸이고,
- [0055] R^1 은 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 사이클로프로필이고,
- [0056] R^2 는 수소이고,
- [0057] R^3 은 C_1-C_4 -알킬이고,
- [0058] G는 수소, 절단가능기 L 또는 양이온 E이고, 여기서,
- [0059] L은 하기 라디칼 중 하나이고:
- 
- [0060]
- [0061] 여기서,
- [0062] R^4 는 C_1-C_4 -알킬이고,
- [0063] R^5 는 C_1-C_4 -알킬이고,
- [0064] E는 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속의 이온 등가물, 알루미늄의 이온 등가물, 전이 금속의 이온 등가물 또는 마그네슘 할로젠 양이온, 테트라- C_1-C_5 -알킬 암모늄 양이온 또는 헤테로사이클릭 암모늄 양이온, 예를 들어 각 경우 양성자화된 피리딘 또는 퀴놀린, 또는 설펜 이온이되,
- [0065] 여기서 R^1 이 메틸이면 R^3 은 메틸이 아니고, R^1 이 수소이면 R^3 은 C_1-C_3 -알킬이 아닌,
- [0066] 화학식 (I)의 화합물, 및
- [0067] X는 메틸, 에틸 또는 사이클로프로필이고,
- [0068] Y는 메틸 또는 에틸이고,
- [0069] R^1 은 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 사이클로프로필이고,

[0070] R^2 는 수소이고,

[0071] R^3 은 C_1-C_4 -알콕시- C_2-C_4 -알킬이고,

[0072] G는 수소, 절단가능기 L 또는 양이온 E이고, 여기서,

[0073] L은 하기 라디칼 중 하나이고:



[0074]

[0075] 여기서,

[0076] R^4 는 C_1-C_4 -알킬이고,

[0077] R^5 는 C_1-C_4 -알킬이고,

[0078] E는 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속의 이온 등가물, 알루미늄의 이온 등가물, 전이 금속의 이온 등가물 또는 마그네슘 할로겐 양이온, 테트라- C_1-C_5 -알킬 암모늄 양이온 또는 헤테로사이클릭 암모늄 양이온, 예를 들어 각 경우 양성자화된 피리딘 또는 퀴놀린, 또는 설포늄 이온이되,

[0079] 여기서 R^1 이 메틸이면 R^3 은 메틸이 아니고, R^1 이 수소이면 R^3 은 C_1-C_3 -알킬이 아닌,

[0080] 화학식 (I)의 화합물이 특히 바람직하다.

[0081] X는 메틸 또는 에틸이고,

[0082] Y는 메틸 또는 에틸이고,

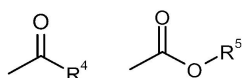
[0083] R^1 은 수소, 메틸 또는 사이클로프로필이고,

[0084] R^2 는 수소이고,

[0085] R^3 은 C_1-C_4 -알킬이고,

[0086] G는 수소, 절단가능기 L 또는 양이온 E이고, 여기서,

[0087] L은 하기 라디칼 중 하나이고:



[0088]

[0089] 여기서,

[0090] R^4 는 메틸, 에틸 또는 이소프로필이고,

[0091] R^5 는 메틸 또는 에틸이고,

[0092] E는 나트륨, 칼륨, 트리메틸암모늄, 피리디늄, 퀴놀리늄 또는 트리메틸설포늄 양이온 또는 칼슘 또는 마그네슘의 이온 등가물이되,

[0093] 여기서 R^1 이 메틸이면 R^3 은 메틸이 아니고, R^1 이 수소이면 R^3 은 C_1-C_3 -알킬이 아닌,

[0094] 화학식 (I)의 화합물, 및

[0095] X는 메틸 또는 에틸이고,

[0096] Y는 메틸 또는 에틸이고,

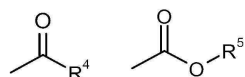
[0097] R¹은 수소, 메틸 또는 사이클로프로필이고,

[0098] R²는 수소이고,

[0099] R³은 C₁-C₄-알콕시-C₂-C₄-알킬이고,

[0100] G는 수소, 절단가능기 L 또는 양이온 E이고, 여기서,

[0101] L은 하기 라디칼 중 하나이고:



[0102]

[0103] 여기서,

[0104] R⁴는 메틸, 에틸 또는 이소프로필이고,

[0105] R⁵는 메틸 또는 에틸이고,

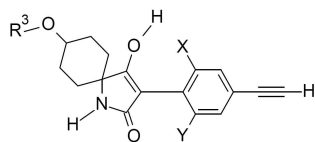
[0106] E는 나트륨, 칼륨, 트리메틸암모늄, 피리디늄, 퀴놀리늄 또는 트리메틸설포늄 양이온 또는 칼슘 또는 마그네슘의 이온 등가물이되,

[0107] 여기서 R¹이 메틸이면 R³은 메틸이 아니고, R¹이 수소이면 R³은 C₁-C₃-알킬이 아닌,

[0108] 화학식 (I)의 화합물이 매우 특히 바람직하다.

[0109] 예시를 위해, 본 발명에 따른 하기 화합물들이 구체적으로 언급될 수 있다:

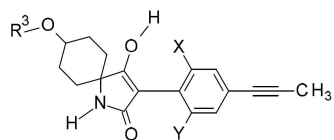
표 1: 실시예 번호 1.22-1.35 (여기서 R¹ = H)



실시예 번호	R ³	X	Y
1.22	n-부틸	H	Me
1.23	n-부틸	H	Et
1.24	n-부틸	Me	Me
1.25	n-부틸	Me	Et
1.26	n-부틸	Et	Et
1.27	n-부틸	사이클로프로필	Me
1.28	n-부틸	사이클로프로필	Et
1.29	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	H	Me
1.30	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	H	Et
1.31	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	Me	Me
1.32	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	Me	Et
1.33	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	Et	Et
1.34	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	사이클로프로필	Me
1.35	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	사이클로프로필	Et

[0110]

표 2: 실시예 번호 2.01-2.31 (여기서 R¹ = CH₃)



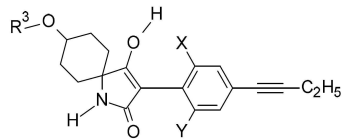
실시예 번호	R ³	X	Y
2.01	Et	H	Me
2.02	Et	H	Et
2.03	Et	Me	Me
2.04	Et	Me	Et
2.05	Et	Et	Et
2.06	Et	사이클로프로필	Me
2.07	Et	사이클로프로필	Et
2.08	n-프로필	H	Me
2.09	n-프로필	H	Et
2.09	n-프로필	Me	Me
2.09	n-프로필	Me	Et
2.09	n-프로필	Et	Et
2.10	n-프로필	사이클로프로필	Me
2.11	n-프로필	사이클로프로필	Et
2.12	이소프로필	H	Me
2.13	이소프로필	H	Et
2.14	이소프로필	Me	Me

[0111]

실시예 번호	R ³	X	Y
2.15	이소프로필	Me	Et
2.16	이소프로필	Et	Et
2.17	이소프로필	사이클로프로필	Me
2.18	이소프로필	사이클로프로필	Et
2.19	n-부틸	H	Me
2.20	n-부틸	H	Et
2.21	n-부틸	Me	Me
2.22	n-부틸	Me	Et
2.23	n-부틸	Et	Et
2.24	n-부틸	사이클로프로필	Me
2.25	n-부틸	사이클로프로필	Et
2.26	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	H	Me
2.27	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	H	Et
2.28	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	Me	Me
2.28	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	Me	Et
2.29	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	Et	Et
2.30	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	사이클로프로필	Me
2.31	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	사이클로프로필	Et

[0112]

표 3: 실시예 번호 3.01-3.39 (여기서 R¹ = C₂H₅)



실시예 번호	R ³	X	Y
3.01	Me	H	Me
3.02	Me	H	Et
3.03	Me	Me	Me
3.04	Me	Me	Et
3.05	Me	Et	Et
3.06	Me	사이클로프로필	Me
3.07	Me	사이클로프로필	Et
3.08	Et	H	Me
3.09	Et	H	Et
3.09	Et	Me	Me
3.09	Et	Me	Et
3.09	Et	Et	Et
3.10	Et	사이클로프로필	Me
3.11	Et	사이클로프로필	Et
3.12	n-프로필	H	Me
3.13	n-프로필	H	Et
3.14	n-프로필	Me	Me
3.15	n-프로필	Me	Et
3.16	n-프로필	Et	Et
3.17	n-프로필	사이클로프로필	Me

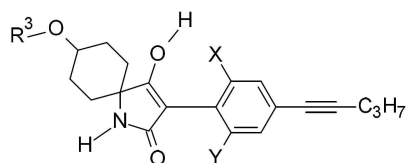
[0113]

실시예 번호	R ³	X	Y
3.18	n-프로필	사이클로프로필	Et
3.19	이소프로필	H	Me
3.20	이소프로필	H	Et
3.21	이소프로필	Me	Me
3.22	이소프로필	Me	Et
3.23	이소프로필	Et	Et
3.24	이소프로필	사이클로프로필	Me
3.25	이소프로필	사이클로프로필	Et
3.26	n-부틸	H	Me
3.27	n-부틸	H	Et
3.28	n-부틸	Me	Me
3.28	n-부틸	Me	Et
3.29	n-부틸	Et	Et
3.30	n-부틸	사이클로프로필	Me
3.31	n-부틸	사이클로프로필	Et
3.32	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	H	Me
3.34	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	H	Et
3.35	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	Me	Me
3.36	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	Me	Et
3.37	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	Et	Et
3.38	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	사이클로프로필	Me
3.39	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	사이클로프로필	Et

[0114]

[0115]

표 4: 실시예 번호 4.01 - 4.39 (여기서 R¹ = C₃H₇)



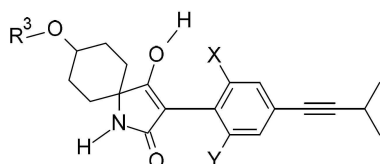
[0116]

[0117]

실시예 번호 4.01 - 4.39 (여기서 R³, X 및 Y는 표 3의 것과 같다)

[0118]

표 5: 실시예 번호 5.01-5.39 (여기서 R¹ = 이소프로필)

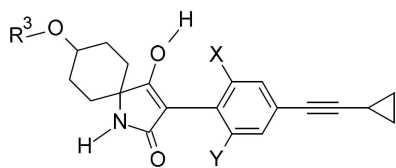


[0119]

[0120]

실시예 번호 5.01-5.39 (여기서 R³, X 및 Y는 표 3의 것과 같다)

[0121] 표 6: 실시예 번호 6.01-6.39 (여기서 R^1 = 사이클로프로필)



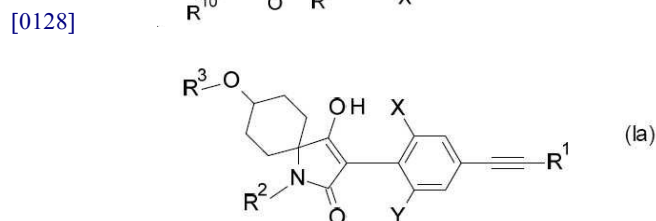
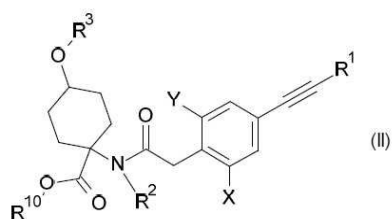
[0122] 실시예 번호 6.01-6.39 (여기서 R^3 , X 및 Y는 표 3의 것과 같다)

[0124] 본 발명에 따른 화학식 (I)의 화합물의 제조는 이론상 공지되었고/있거나, 문헌에 공지된 방법에 따라, 예를 들어

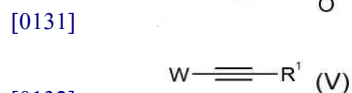
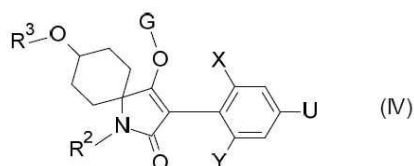
[0125] a) 화학식 (II)의 화합물을 임의로 적합한 용매 또는 희석제의 존재하에 적합한 염기를 사용하여 $R^{10}OH$ 기를 공식적으로 절단함으로써 폐환시키거나,

[0126] b) 화학식 (Ia)의 화합물을 임의로 적합한 용매 또는 희석제 및 적합한 염기의 존재하에 화학식 (III)의 화합물과 반응시키거나,

[0127] (c) 화학식 (IV)의 화합물을 임의로 적합한 촉매 및 적합한 염기의 존재하에 화학식 (V)의 적합한 알킬닐 시약과 반응시킴으로써 수행될 수 있다:



[0129] Hal-L (III)



[0133] 상기 식에서,

[0134] X, Y, R^1 , R^2 , R^3 , L 및 G는 상기 주어진 의미를 갖고,

[0135] R^{10} 은 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고,

[0136] Hal은 할로젠, 바람직하게는 염소 또는 브롬이거나, 설폰산기일 수 있고,

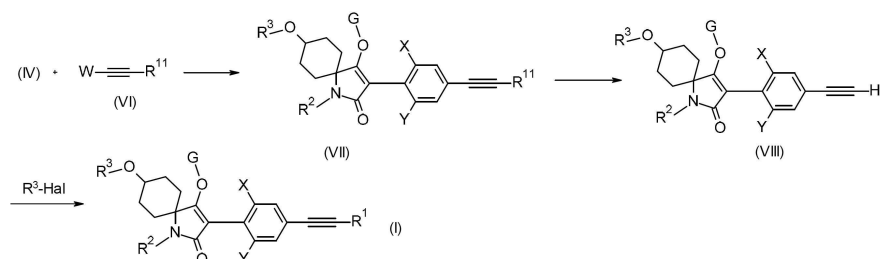
[0137] U는 적합한 이탈기, 예를 들어 요오드, 브롬, 트리플레이트 또는 노나플레이트이고,

[0138] W는 수소 또는 적합한 이탈기이다.

[0139] 적합한 이탈기 W는 예를 들어 염소, 브롬 또는 요오드와 같은 할로젠 원자, 예를 들어 트리플레이트, 메실레이트 또는 노나플레이트와 같은 알킬설포산 에스테르기, 염화마그네슘, 염화아연, 트리알킬주석 라디칼, 및 $-B(OH)_2$ 또는 $-B(O알킬)_2$ 와 같은 붕산 라디칼을 포함한다. Pd^0 착물이 특히 촉매로서 매우 적합하며, 많은 경우 $Cu^{(I)}$ 염의 첨가가 또한 매우 유리할 수 있다.

[0140] 기술된 방법은 선행 기술의 문헌, 그리고 또한 이와 관련하여 "팔라듐-촉매화 교차 커플링", "소노가시라-, 네기시-, 스즈키-, 스틸- 또는 쿠마다 커플링"이라는 키워드하에 공지되어 있다.

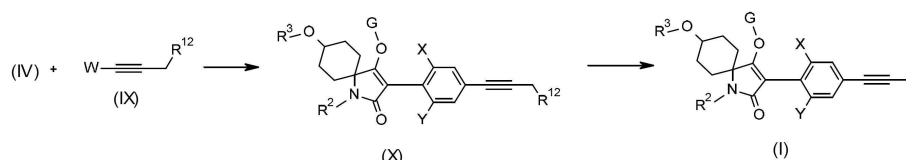
[0141] 선택적으로, 또한 화학식 (IV)의 화합물을 상기 기재된 커플링 방법과 유사한 적용으로 화학식 (VI)의 알킬닐 시약과 반응시킨 후 화학식 (VIII)의 에틸닐 화합물로 절단하고, 이를 마지막으로 적합한 알킬화 시약으로 본 발명에 따른 화합물 (I)로 전환시킬 수 있으며, 여기서 각 경우 X, Y, R^1 , R^2 , R^3 , G, U 및 W는 기술된 의미를 갖고 절단가능한 기 R^{11} 은 예를 들어 $(C_1-C_4-알킬)_2C-OH$ 기일 수 있다.



[0142]

[0143] 이 기술도 마찬가지로 문헌에서 공지되었으며, [Beilstein Journal of Organic Chemistry 2011, 7(55), 426-431] 및 [Catalysis Communications 2015, 60, 82-87]에 더 자세하게 설명되어 있다.

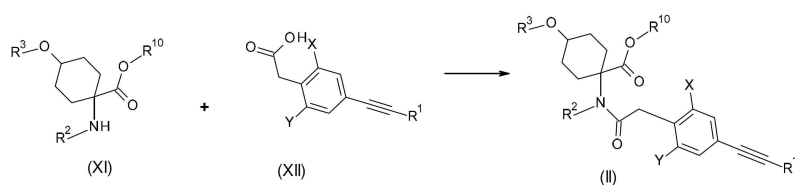
[0144] 화학식 (Ia)에서 라디칼 R^1 이 메틸이고 X, Y, R^2 , R^3 및 G, U 및 W가 상기에 기술된 의미를 갖는 경우, 또 다른 대안은 화학식 (IV)의 화합물을 화학식 (IX)의 알킬닐 시약과 상기 언급된 커플링 방법과 유사한 적용으로 반응시켜 화학식 (X)의 화합물을 제공하는 것으로 이루어진다. 이어서, R^{12} 기를 적합한 조건하에 절단하여 R^3 이 Me 이고, 각 경우 모든 다른 치환체들은 기술된 의미를 가지는 본 발명에 따른 화학식 (I)의 화합물을 수득할 수 있다. 예를 들어 R^{12} 는 C_1-C_4 -트리알킬실릴 라디칼이다.



[0145]

[0146] 문헌에 공지된 이 기술은 예를 들어 [Journal of Medicinal Chemistry 2007, 50 (7), 1627-1634]에 기술되어 있다.

[0147] 필요한 화학식 (II)의 전구체는 공지된 방법과 유사하게, 예를 들어 임의로 수-인출제를 임의로 첨가하고 임의로 적합한 용매 또는 희석제의 존재하에서 화학식 (XI)의 아미노산 에스테르를 화학식 (XII)의 페닐 아세트산과 반응시켜 제조할 수 있다:

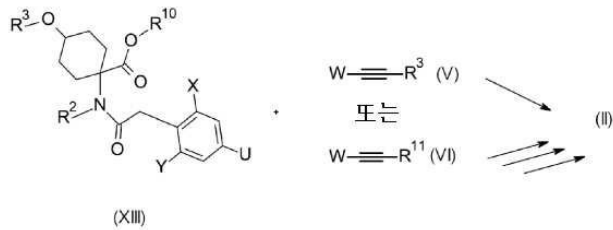


[0148]

[0149] 상기 반응식에서, X, Y, R^1 , R^2 및 R^3 및 R^{10} 은 상술한 의미를 갖는다.

[0150] 화학식 (II)의 화합물을 제조하기 위한 또 다른 변형에는 특히 또한 X, Y, R^2 , R^3 , R^{10} 및 U가 상술한 의미를 갖

는 화학식 (XIII)의 화합물을 W, R³ 및 R¹¹이 상술한 의미를 갖는 화학식 (V) 또는 (VI)의 화합물과 이미 설명한 교차 커플링 방법으로 반응시키는 것으로 이루어진다:



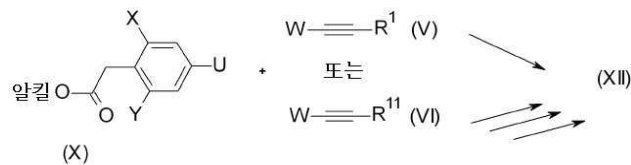
[0151]

[0152]

화학식 (XII)의 페닐 아세트산, 즉 2,6-디메틸-4-프로파길페닐아세트산은 원칙적으로 WO 2015/040114에 언급되어 있지만, 이들 화합물에 대한 접근 경로는 기재되어 있지 않다.

[0153]

그러나, 이들은 X, Y, U가 상기 정의된 바와 같고, R은 C₁-C₄-알킬인 화학식 (XIV)의 화합물을 다시 상술된 기술로 W, R¹ 및 R¹¹이 상술한 의미를 갖는 화학식 (V) 또는 (VI)의 시약과 반응시킴으로써 문헌에 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다.



[0154]

[0155]

본 발명에 따른 화학식 (I)의 화합물 및/또는 그의 염 [이하 "본 발명에 따른 화합물"로서 함께 지칭됨]은 경제적으로 중요한 광범위 스펙트럼의 외떡잎 및 쌍떡잎 일년생 잡초에 대해 뛰어난 제초 효과를 갖는다. 활성 성분은 근경(rhizome), 뿌리줄기(root stock) 및 다른 다년생 기관으로부터 싹이 자라고 방제하는 것이 어려운 다년생 잡초에도 효과적으로 작용한다.

[0156]

따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 하나 이상의 화합물(들)을 식물(예를 들면 외떡잎 또는 쌍떡잎 잡초 또는 원치않는 작물과 같은 유해 식물), 종자(예를 들면 낱알, 종자 또는 영양 번식체, 예컨대 괴경 또는 눈이 있는 새순) 또는 식물이 자라는 영역(예를 들면 재배지)에 적용하여 바람직하게는 식물 작물에서 원치않는 식물을 방제하거나, 식물의 성장을 조절하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 화합물은, 예를 들어 파종 전(필요하다면 또한 토양에 도입), 출현 전 또는 출현 후 적용될 수 있다. 본 발명의 화합물에 의해 방제될 수 있는 외떡잎 및 쌍떡잎 잡초 플로라의 몇가지 대표적인 구체적인 예를 개별적으로 언급할 것이나, 이는 예시적인 것일 뿐 특정 종에 제한을 두려는 것은 아니다.

[0157]

하기 속의 외떡잎 유해 식물: *Aegilops*, *Agropyron*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Commelina*, *Cynodon*, *Cyperus*, *Dactyloctenium*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleocharis*, *Eleusine*, *Eragrostis*, *Eriochloa*, *Festuca*, *Fimbristylis*, *Heteranthera*, *Imperata*, *Ischaemum*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Panicum*, *Paspalum*, *Phalaris*, *Phleum*, *Poa*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria*, *Sorghum*.

[0158]

하기 속의 쌍떡잎 잡초: *Abutilon*, *Amaranthus*, *Ambrosia*, *Anoda*, *Anthemis*, *Aphanes*, *Artemisia*, *Atriplex*, *Bellis*, *Bidens*, *Capsella*, *Carduus*, *Cassia*, *Centaurea*, *Chenopodium*, *Cirsium*, *Convolvulus*, *Datura*, *Desmodium*, *Emex*, *Erysimum*, *Euphorbia*, *Galeopsis*, *Galinsoga*, *Galium*, *Hibiscus*, *Ipomoea*, *Kochia*, *Lamium*, *Lepidium*, *Lindernia*, *Matricaria*, *Mentha*, *Mercurialis*, *Mullugo*, *Myosotis*, *Papaver*, *Pharbitis*, *Plantago*, *Polygonum*, *Portulaca*, *Ranunculus*, *Raphanus*, *Rorippa*, *Rotala*, *Rumex*, *Salsola*, *Senecio*, *Sesbania*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Sonchus*, *Sphenoclea*, *Stellaria*, *Taraxacum*, *Thlaspi*, *Trifolium*, *Urtica*, *Veronica*, *Viola*, *Xanthium*.

[0159]

본 발명의 화합물을 발아 전 토양 표면에 적용하면, 잡초 묘목의 출현이 완전히 억제되거나, 잡초가 떡잎 단계에 도달할 때까지만 자라고 이후 생장이 정지되어 3 내지 4 주가 경과한 후에는 완전 고사하게 된다.

[0160]

활성 성분을 출현 후 식물의 녹색 부분에 적용하게 되면, 처리후 생장이 멈추게 되며, 유해 식물은 적용 시점의

생장 단계에 머무르거나, 일정 시기 후, 이들은 완전히 고사하여 작물에 유해한 잡초의 경쟁이 매우 초기 단계에 지속적으로 억제된다.

- [0161] 본 발명에 따른 화합물은 외떡잎 잡초 및 쌍떡잎 잡초에 대해 뛰어난 제초 활성을 가지지만, 본 발명에 따른 특정 화합물의 구조 및 그의 적용 비율에 따라서 예를 들어, *Arachis*, *Beta*, *Brassica*, *Cucumis*, *Cucurbita*, *Helianthus*, *Daucus*, *Glycine*, *Gossypium*, *Ipomoea*, *Lactuca*, *Linum*, *Lycopersicon*, *Nicotiana*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Vicia* 속의 쌍떡잎 작물, 또는 *Allium*, *Ananas*, *Asparagus*, *Avena*, *Hordeum*, *Oryza*, *Panicum*, *Saccharum*, *Secale*, *Sorghum*, *Triticale*, *Triticum*, *Zea*, 특히 *Zea* 및 *Triticum* 속의 외떡잎 작물, 특히 *Zea* 및 *Triticum*과 같은 경제적으로 중요한 작물의 식물 작물에 대해 무시할 정도로만 피해를 입히거나 전혀 피해를 입히지 않는다. 이러한 이유로, 본 발명의 화합물은 농업적으로 유용한 식물 또는 관상 식물과 같은 식물 작물에서 원치 않는 식물의 생장을 선택적으로 방제하는데 매우 적합하다.
- [0162] 또한, 본 발명에 따른 화합물은 (그의 특정 구조 및 그의 적용 비율에 따라서) 작물에서 뛰어난 생장 조절 특성을 갖는다. 이들은 식물의 고유 대사를 조절 효과를 가지고 개입하기 때문에 식물 성분에 제어된 영향을 주고, 예컨대 건조 및 왜소 생장을 촉발하여 수확을 촉진시키는데 사용될 수 있다. 더욱이, 이들은 또한 이 과정에서 식물을 죽이지 않고 원치않는 식물 생장을 일반적으로 제어 및 억제하는데 적합하다. 식물 생장의 억제는, 예를 들어 저장 형성을 감소시키거나 완전히 방지할 수 있기 때문에, 많은 외떡잎 및 쌍떡잎 작물에서 중요한 역할을 수행한다.
- [0163] 활성 성분은 그의 제조성 및 식물 생장 조절 특성에 의해, 유전자변형 식물 또는 통상적인 돌연변이유발에 의해 변형된 식물의 작물에서 유해 식물을 방제하기 위해 사용될 수도 있다. 일반적으로, 형질전환 식물은 특정의 유리한 특성, 예를 들면 특정 농약, 특히 특정 제초제에 대한 내성, 식물 질병 또는 식물 질병의 병인체, 예컨대 진균류, 박테리아 또는 바이러스와 같은 미생물 또는 특정 곤충에 대해 내성을 갖는 것을 특징으로 한다. 다른 특정 성질은, 예를 들면 수확 물질의 양, 품질, 저장성, 조성 및 특정 성분과 관련된다. 예를 들어, 전분 함량이 증대되거나 전분의 품질이 변경되거나 수확 물질에서 상이한 지방산 조성을 갖는 형질전환 식물은 공지되어 있다.
- [0164] 형질전환 작물과 관련하여, 관상 식물 및 유용 식물, 예를 들면 밀, 보리, 호밀, 귀리, 수수, 벼, 카사바 및 옥수수 등의 곡물이나, 사탕수수, 목화, 대두, 유채, 감자, 토마토, 완두 및 기타 채소 품종 작물의 경제적으로 중요한 형질전환 작물에 본 발명에 따른 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게, 본 발명의 화합물은 제초제의 식물독성 효과에 대하여 내성이 있거나, 유전자공학 수단에 의해 이에 대해 내성이 있도록 만들어진 유용 식물의 작물에서 제초제로 사용될 수 있다.
- [0165] 기존 식물과 비교하여 변형된 특성을 갖는 새로운 식물을 생성하는 통상의 방법은, 예를 들면 전통적인 육종 방법 및 돌연변이 발생을 포함한다. 다른 한편으로, 변형된 특성을 갖는 새로운 식물은 재조합 방법을 이용하여 생성될 수 있다(예를 들면 EP-A 0221044호, EP-A 0131624호 참조). 예를 들면, 다음과 같이 다수의 경우가 기재되어 있다:
- [0166] - 식물에서 합성되는 전분을 변형시키기 위한, 작물의 유전자 변형(예를 들면, WO 92/11376호, WO 92/14827호, WO 91/19806호),
- [0167] - 글루코시네이트 유형(예를 들면, EP-A-0242236호, EP-A-242246호 참조) 또는 글리코세이트 유형(WO 92/00377호) 또는 설폰닐우레아 유형(EP-A-0257993호, US A 5013659호)의 특정 제초제에 내성인 형질전환 작물,
- [0168] - 식물에 특정 해충에 대한 내성을 부여하는 바실러스 투링기엔시스(*Bacillus thuringiensis*) 독소(Bt 독소)를 생산할 수 있는 형질전환 작물, 예를 들면 목화(EP-A 0142924호, EP-A-0193259호),
- [0169] - 지방산 조성이 변형된 형질전환 작물(WO 91/13972호).
- [0170] - 새로운 성분 또는 이차 대사물질, 예를 들어 신규 피토타렉신을 지녀 질병 내성을 증가시키는 유전자 변형 작물(EP A 309862호, EP A 0464461호),
- [0171] - 고수량 및 고 스트레스 내성의 특징이 있는 광호흡이 감소된 유전자 변형 식물(EP A 0305398호),
- [0172] - 약학적 또는 진단적으로 중요한 단백질을 생성하는("분자 파밍(molecular pharming)") 형질전환 작물,
- [0173] - 고수량 또는 고품질의 특징이 있는 형질전환 작물,
- [0174] - 예를 들면 상기 언급된 새로운 특성의 조합 특징이 있는("유전자 스택킹(gene stacking)") 형질전환 작물.

- [0175] 변형된 특성을 갖는 새로운 형질전환 식물을 생성하는데 사용될 수 있는 다수의 분자 생물학적 기술은 원칙적으로 공지되어 있다; 예를 들면 문헌 [I. Potrykus and G. Spangenberg (eds.) Gene Transfer to Plants, Springer Lab Manual (1995), Springer Verlag Berlin, Heidelberg or Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431]을 참조바람.
- [0176] 이러한 재조합 조작을 위해, DNA 서열의 재조합에 의해 서열 변경 또는 돌연변이형성을 일으킬 수 있는 핵산 분자를 플라스미드 내로 도입할 수 있다. 표준 방법을 사용하여, 예를 들면 염기 교환의 수행, 일부 서열의 제거, 또는 자연 서열이나 합성 서열의 첨가가 행해질 수 있다. DNA 단편을 서로 연결하기 위해, 어댑터(adaptor) 또는 링커(linker)가 단편에 위치할 수 있다; 예를 들면 문헌 [Sambrook et al., 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 1st edition, Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; 또는 Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 1st edition, 1996]을 참조바람.
- [0177] 예를 들어, 유전자 산물의 활성이 감소된 식물 세포는, 공동억제 효과를 얻기 위하여, 적어도 하나의 해당 안티센스 RNA, 센스 RNA를 발현시키거나, 또는 상기 언급된 유전자 산물의 전사물을 특이적으로 절단하는 적어도 하나의 적절히 작제된 리보자임을 발현시킴으로써 생성될 수 있다. 이를 위해, 우선적으로, 존재할 수 있는 임의의 플랭킹(flanking) 서열을 포함하는 유전자 산물의 전체 코딩 서열을 포함하는 DNA 분자 및 코딩 서열의 일부 (여기서, 이들 부분은 세포에서 안티센스 효과를 내기 위해 충분히 길어야 한다) 만을 포함하는 DNA 분자가 사용될 수 있다. 유전자 산물의 코딩 서열과 고도의 상동성을 가지나 완전히 동일한 것은 아닌 DNA 서열을 사용할 수도 있다.
- [0178] 핵산 분자가 식물에서 발현되는 동안, 합성된 단백질은 식물 세포의 임의의 원하는 구획에 편재화될 수 있다. 그러나, 특정 구획에서의 편재화를 달성하기 위해, 예를 들면 코딩 영역을 특정 구획에서의 편재화를 가능하게 하는 DNA 서열과 연결시킬 수 있다. 이러한 서열은 당업자들에게 공지되어 있다[참조예: 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]. 핵산 분자는 또한 식물 세포의 기관에서 발현될 수도 있다.
- [0179] 형질전환 식물 세포는 공지 기술을 이용하여 완전 식물로 재생될 수 있다. 원칙적으로, 형질전환 식물은 임의의 원하는 식물 종의 식물, 즉 외떡잎 및 쌍떡잎 식물 둘다일 수 있다.
- [0180] 따라서, 동종(=천연) 유전자 또는 유전자 서열의 과발현, 억제 또는 저해, 또는 이종(=외래) 유전자 또는 유전자 서열의 발현에 의해 특성이 변경된 형질전환 식물이 수득될 수 있다.
- [0181] 본 발명의 화합물은 바람직하게는, 생장 조절제, 예를 들면 디카바 등, 또는 필수 식물 효소, 예를 들면 아세토락테이트 신타제(ALS), EPSP 신타제, 글루타민 신타제(GS) 또는 하이드록시페닐피루베이트 디옥시게나제(HPPD)를 저해하는 제초제, 또는 설폰닐우레아, 글리포세이트, 글루포시네이트 또는 벤조일이속사졸 및 유사 활성 성분으로 구성된 그룹중에서 선택된 제초제에 내성인 형질전환 작물에 사용될 수 있다.
- [0182] 본 발명의 활성 성분이 형질전환 작물에 사용될 경우, 다른 작물에서 관찰되는 유해 식물에 대한 효과 이외에도, 종종 특정 형질전환 작물에 적용하기에 특이적인 효과, 예를 들면 방제될 수 있는 잡초의 변경되거나 특정적으로 확장된 스펙트럼, 적용시 사용될 수 있는 적용 비율 변경, 바람직하게는 형질전환 작물이 내성인 제초제와의 양호한 상용성 및 형질전환 작물의 생장과 수량에 대한 영향이 나타난다.
- [0183] 따라서, 본 발명은 또한 형질전환 작물에서 유해 식물을 방제하기 위한 제초제로서의 본 발명의 화합물의 용도를 제공한다.
- [0184] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 화학식 (I)의 화합물은 또한 예를 들어
- [0185] - 효소 아세틸-CoA-카복실라제 (ACCase)를 억제하는 하나 이상의 제초제 (ACCase 억제 제초제는 특히 피녹사덴, 클로디나포프-프로파르길, 페녹사프로프-P-에틸, 디클로포프-메틸, 플루아지포프-P-부틸, 할로록시포프-P-메틸, 퀴알로포프-P-에틸, 프로파퀴자포프, 사이할로포프-부틸, 클레토딤, 세톡시딤, 사이클록시딤, 트랄록시딤 또는 부트록시딤)에 내성이고/이거나;
- [0186] - 글리포세이트에 내성이고/이거나;
- [0187] - 아세토락테이트 신타제 (ALS)를 억제하는 하나 이상의 제초제, 예를 들어 하나 이상의 설폰닐우레아 제초제 (예: 요오드설폰-메틸, 메소설폰-메틸, 트리메누론-메틸, 트리아설폰, 프로설폰, 설폰설폰, 피라조설폰-에틸, 벤설폰-메틸, 니코설폰, 플라자설폰, 이오펜설폰, 메트설폰-메틸 또는 ["The Pesticide Manual", 15th edition (2009) 또는 16th edition (2012), C.D.S. Tomlin, British Crop Protection Council

1]에 기재된 임의의 다른 설폰닐우레아 및/또는 하나 이상의 트리아졸로피리미딘 제초제 (예: 플로라솔람, 피록스솔람 또는 페녹스솔람) 및/또는 하나 이상의 피리미디닐 (티오 또는 옥시) 벤조에이트 제초제 (예: 비스피리박-나트륨 또는 피리프탈리드) 및/또는 하나 이상의 설폰닐아미노-카보닐트리아졸리논 제초제 (예: 티에노카바존-메틸, 프로폭시카바존-나트륨 또는 플루카바존-나트륨) 및/또는 이미다졸리논 제초제 (예: 이미자목스)에 내성인;

- [0188] *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Setaria* 및/또는 *Sorghum* 잡초; 특히 *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eriochloa*, *Lolium*, *Panicum*, *Phalaris*, *Poa*, *Setaria* 및/또는 *Sorghum* 잡초 군으로부터의 유해 식물을 방제하는데 사용될 수 있다.
- [0189] ACCase 및/또는 ALS 억제제 및/또는 글리포세이트에 내성인 그러한 유해 풀의 특정 예는 특히, *Alopecurus myosuroides*, *Apera spica-venti*, *Avena fatua*, *Avena sterilis*, *Brachiaria decumbens*, *Brachiaria plantaginea*, *Digitaria horizontalis*, *Digitaria insularis*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa colona*, *Echinochloa crus-galli*, *Eleusine indica*, *Lolium multiflorum*, *Lolium rigidum*, *Lolium perenne*, *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Setaria viridis*, *Setaria faberi* 또는 *Setaria glauca*이다.
- [0190] 본 발명의 특히 바람직한 구체예에서, 본 발명에 따른 화학식 (I)의 화합물은
- [0191] -하나 이상의 ACCase 억제 제초제 (예: 위의 목록에서 선택된 것)에 내성이거나, 또는 실제로 적어도 부분적으로 유해 식물의 ACCase 표적 부위에서 하나 이상의 아미노산의 돌연변이 (예: 치환) (예를 들어, S.B. Powles and Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2010, 61, p. 317-347 참조)에 기인하고/거나;
- [0192] - 글리포세이트에 내성이고 실제로 적어도 부분적으로 글리포세이트와 관련한 해당 잡초의 EPSPS 표적 부위에서 하나 이상의 아미노산의 돌연변이 (예: 치환)에 기인하고/거나;
- [0193] -하나 이상의 ALS-억제 제초제 (예를 들어, ALS-억제 제초제의 상기 목록으로부터 선택된 것)에 대한 내성이고, 실제로 적어도 부분적으로 유해 식물의 ACCase 표적 부위에서 하나 이상의 아미노산의 돌연변이 (예: 치환) (예를 들어, S.B. Powles and Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2010, 61, p. 317-347 참조)에 기인하고/거나;
- [0194] -하나 이상의 ACCase 억제 제초제 (예를 들어, ALS-억제 제초제의 상기 목록으로부터 선택된 것), 및/또는 글리포세이트 및/또는 하나 이상의 ALS-억제 제초제 (예를 들어 상기 목록으로부터 선택된 것)에 대한 내성이고, 실제로 적어도 부분적으로 대사적으로 유도된 제초제 내성을 통해 일어나고, 예를 들어 적어도 부분적으로 사이토크롬 P450 매개 대사에 기인한;
- [0195] 유해 식물에 대해 사용될 수 있다.
- [0196] 본 발명에 따른 화합물은 선행 기술, 예를 들어 WO 2015/040114로부터의 화합물인 화합물 41.03과 비교하여 우수한 특성을 나타낸다 (표 9 및 표 10의 비교 데이터 참조).
- [0197] 본 발명의 화합물은 통상적인 제형 중에 수화제, 유화성 농축물, 분무용 용액, 더스팅 제품 또는 과립제 형태로 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 본 발명의 화합물을 포함하는 제초 및 식물 성장 조절 조성물을 제공한다.
- [0198] 본 발명에 따른 화합물은 사전에 주어진 생물학적 및/또는 물리화학적 파라미터에 따라 다양한 방식으로 제형화될 수 있다. 가능한 제형은 예를 들어 다음을 포함한다: 수화제(WP), 수용성 산제(SP), 수용성 농축물, 유화성 농축물(EC), 수중유 및 유중수 유제와 같은 유제(EW), 분무용 용액, 현탁 농축액(SC), 유성 또는 수성 분산액, 오일-혼화성 용액, 캡슐 현탁액(CS), 더스팅제(DP), 드레싱제, 살포용 및 토양 적용용 과립, 미세과립형 과립(GR), 분무 과립, 흡수 및 흡착 과립, 수분산성 과립(WG), 수용성 과립(SG), ULV 제형, 미세캡슐 및 왁스. 이들 개개의 제형 유형은 원칙적으로 공지되어 있으며, 예컨대 문헌[Winnacker-Kuechler, "Chemische Technologie [Chemical Technology]", Volume 7, C. Hauser Verlag Munich, 4th ed. 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.]에 기술되어 있다.
- [0199] 불활성 물질, 계면활성제, 용매 및 다른 첨가제와 같은 필요한 제형 보조제도 마찬가지로 공지되어 있으며, 예

컨대 문헌[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; Schoenfeldt, "Grenzflaechenaktive Aethylenoxidaddukte [Interface-active ethylene oxide adducts]", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Kuechler, "Chemische Technologie [Chemical Technology]", Volume 7, C. Hauser Verlag Munich, 4th ed. 1986]에 기술되어 있다.

[0200] 이들 제형에 기초하여, 예를 들면 다른 살해충 활성 물질, 예컨대 살충제, 살비제, 제초제, 살진균제 및 또한 약해완화제, 비료 및/또는 생장 조절제와의 배합물을 예를 들어 최종 제제의 형태로 또는 탱크 믹스로서 제조할 수 있다. 적합한 약해완화제는 예를 들면 메펜피르-디에틸, 사이프로설파미드, 이속사디펜-에틸, 클로퀸토셋-백실 및 디클로르미드이다.

[0201] 수화제는 물에 균일하게 분산될 수 있고, 활성 성분, 희석제 또는 불활성 물질 외에, 이온성 및/또는 비이온성 유형의 계면활성제(습윤제, 분산제), 예컨대 폴리옥실화 알킬페놀, 폴리옥실화 지방 알콜, 폴리옥실화 지방 아민, 지방 알콜 폴리글리콜에테르설페이트, 알칸설페네이트, 알킬벤젠설페네이트, 소듐 리그노설페네이트, 소듐 2,2'-디나프틸메탄-6,6'-디설페네이트, 소듐 디부틸나프탈렌설페네이트 또는 소듐 올레오일메틸타우레이트를 포함하는 제제이다. 수화제의 제조를 위해, 예를 들면 통상의 장치, 예컨대 해머 밀, 취입 밀 및 에어-제트 밀에서 제초 활성 성분을 미세하게 분쇄하고, 동시에 또는 후속하여 제형 보조제와 혼합한다.

[0202] 유화성 농축물은 하나 이상의 이온성 및/또는 비이온성 유형의 계면활성제(유화제)를 첨가하여 유기 용매, 예컨대 부탄올, 사이클로헥산, 디메틸포름아미드, 크실렌 또는 비교적 고비점의 방향족 또는 탄화수소 또는 유기 용매의 혼합물에 활성 성분을 용해시킴으로써 제조된다. 사용할 수 있는 유화제의 예로는 칼슘 도데실벤젠설페네이트와 같은 칼슘 알킬아릴설페산염, 또는 비이온성 유화제, 예컨대 지방산 폴리글리콜 에스테르, 알킬아릴 폴리글리콜 에테르, 지방 알콜 폴리글리콜 에테르, 프로필렌 옥사이드 에틸렌 옥사이드 축합물, 알킬폴리에테르, 소르비탄 에스테르, 예컨대 소르비탄 지방산 에스테르, 또는 폴리옥시에틸렌 소르비탄 에스테르, 예컨대 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르가 있다.

[0203] 더스트제는 활성 성분을 미세 분포 고체 물질, 예컨대 활석, 카올린, 벤토나이트 및 피로필라이트와 같은 천연 점토; 또는 구조토와 함께 분쇄함으로써 수득된다.

[0204] 현탁 농축물은 수성 또는 유성일 수 있다. 이들은, 예를 들면 임의로 다른 유형의 제형과 관련하여 상기에서 이미 언급된 바와 같은 계면활성제를 첨가하고, 표준 상용화 비드 밀을 사용하여 습식 제분함으로써 제조될 수 있다.

[0205] 유제, 예컨대 수중유형 유제(EW)는, 예를 들면 수성 유기 용매 및 임의로摸 유형의 제형과 관련하여 상기에서 이미 언급된 바와 같은 계면활성제를 사용하여 교반기, 콜로이드 밀 및/또는 정적 혼합기를 사용하여 제조될 수 있다.

[0206] 과립은 활성 성분을 흡착성 과립화 불활성 물질상에 분무하거나, 또는 점착제, 예컨대 폴리비닐 알콜, 소듐 폴리아크릴레이트 또는 광유를 이용하여 활성 성분 농축물을 모래, 카올리나이트 또는 과립형 불활성 물질과 같은 담체 물질의 표면에 적용함으로써 제조될 수 있다. 적절한 활성 성분은 또한 비료 과립의 제조에 통상적인 방식으로, 필요한 경우 비료와의 혼합물로서 과립화될 수도 있다.

[0207] 수분산성 과립은 일반적으로 고체 불활성 물질 없이 분무 건조, 유동층 과립화, 팬(pan) 과립화, 고속 혼합기를 사용하는 혼합, 및 압출과 같은 통상적인 방법으로 제조된다.

[0208] 팬 과립, 유동층 과립, 압출기 과립 및 분무 과립의 제조에 대해서는, 예를 들면 문헌 ["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. 857]을 참조한다.

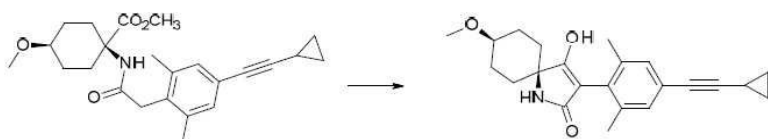
[0209] 작물 보호 조성물의 제형에 대한 추가의 세부사항은, 예를 들어 문헌 [G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc. New York, 1961, page 81-96 and J. D. Freyer, S. A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, page 101-103]을 참조한다.

- [0210] 일반적으로, 농약 제제는 본 발명에 따른 화합물을 0.1 내지 99 중량%, 특히 0.1 내지 95 중량%로 포함한다.
- [0211] 수화제의 경우, 활성 성분의 농도는, 예컨대 약 10 내지 90 중량%이고, 나머지는 통상적인 제형 성분으로 100 중량%가 되도록 구성된다. 유화성 농축물의 경우, 활성 성분의 농도는 약 1 내지 90 중량%, 바람직하게는 5 내지 80 중량%일 수 있다. 더스트 형태의 제형은 활성 성분을 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 최대 5 내지 20 중량%로 포함하고, 분무용 용액은 활성 성분을 약 0.05 내지 80 중량%, 바람직하게는 2 내지 50 중량%로 포함한다. 수분산성 과립의 경우, 활성 성분의 함량은 부분적으로 활성 화합물이 액체 형태인지 또는 고체 형태인지에 따라, 그리고 어떤 과립 보조제, 충전제 등이 사용되는지에 따라 달라진다. 수분산성 과립의 경우, 활성 성분의 함량은 예를 들어 1 내지 95 중량%, 바람직하게는 10 내지 80 중량%이다.
- [0212] 또한, 언급한 활성 성분 제형은 각 경우 통상적인 점착 부여제, 습윤제, 분산제, 유화제, 침투제, 보존제, 동결 방지제, 용매, 충전제, 담체, 염료, 소포제, 증발억제제, pH 및 점도에 영향을 주는 제제를 임의로 포함한다.
- [0213] 이들 제형에 기초해, 다른 살해충 활성 물질, 예를 들면 살충제, 살비제, 제초제, 살진균제, 약해완화제, 비료 및/또는 생장조절제 등과 함께, 예를 들면 최종 제제 또는 탱크 믹스 형태로 제조하는 것도 또한 가능하다.
- [0214] 적용시, 시판 형태의 제형은 수화제, 유화성 농축물, 분산물 및 수-분산성 과립의 경우, 필요에 따라 통상적인 방법으로, 예를 들면 물을 사용하여 희석된다. 더스트형제, 토양 적용 과립 또는 분산용 과립 및 분무 용액은 보통 적용 전에 다른 불활성 물질로 추가 희석되지 않는다.
- [0215] 화학식 (I)의 화합물의 필요한 적용비율은 온도, 습도, 사용되는 제초제 종류와 같은 외적 조건에 따라 달라진다. 예를 들어, 적용비율은 활성 물질 0.001 내지 1.0 kg/ha 또는 그 이상의 넓은 제한 범위 내에서 변할 수 있지만, 0.005 내지 750 g/ha가 바람직하다.
- [0216] 이하, 실시예로 본 발명이 설명된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0217] A. 화학적 실시예

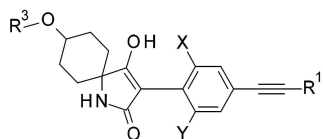
- [0218] 실시예 D11: 시스-3-[4-(사이클로프로필에틸)-2,6-디메틸페닐]-4-하이드록시-8-메톡시-1-아자스피로[4.5]데크-3-엔-2-온



- [0219]
- [0220] 10 ml DMF 중의 시스-메틸 1-({[4-(사이클로프로필에틸)-2,6-디메틸페닐]아세틸}아미노)-4-메톡시사이클로헥산카복실레이트 1.46 g (3.67 mmol)을 5 ml DMF 중 포타슘 t-부톡사이드 1.03 g (9.18 mmol)의 용액에 실온에서 30분에 걸쳐 적가하고, 이 온도에서 18시간 동안 교반하였다. 플라스크 내용물을 물에 첨가하고, 2N 염산으로 pH 1로 산성화시킨 후, 10분 교반하고, 형성된 침전물을 흡입 여과하였다. 건조시킨 후, 표제 화합물 1.29 g (96%)을 무색 결정 형태로 수득하였다.

[0221] 표 7: 실시예 번호 D4-D11

- [0222] 실시예 A11과 유사하게, 그리고 또한 제조에 관한 일반적인 세부사항에 따라, 본 발명에 따른 하기 화합물들을 수득하였다.



실시예 번호	R ³	X	Y	R ¹	이성질형태	¹ H-NMR (400 MHz, ppm 으로의 δ, d ₆ -DMSO)
D4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	트랜스	1.00 (t, 3H), 1.10 (t, 3H), 1.70-1.89 (m, 4H), 2.49 (q, 2H), 3.40 (q, 2H), 3.41 (mc, 1H), 7.05 (s, 1H), 7.07 (s, 1H)
D5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	시스	1.01 (t, 3H), 1.12 (t, 3H), 1.41 (mc, 2H), 1.45 (mc, 2H), 1.88-2.00 (m, 4H), 2.03 (s, 3H), 2.49 (q, 2H), 3.22 (mc, 1H), 3.48 (q, 2H), 7.08 (s, 1H), 7.09 (s, 1H)
D6	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	시스	1.12 (t, 3H), 1.38-1.60 (m, 4H), 1.85-2.00 (m, 4H), 2.02 (s, 3H), 2.04 (s, 6H), 3.22 (mc, 1H), 3.48 (q, 2H), 7.05 (s, 2H)
D7	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	트랜스	1.11 (t, 3H), 1.13-1.20 (m, 2H), 2.02 (s, 3H), 2.06 (s, 6H), 3.41 (q, 2H), 3.52 (mc, 1H), 7.05 (s, 2H)
D8	C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	시스	0.88 (t, 3H), 1.00 (t, 3H), 1.35-1.60 (m, 6H), 2.38 (mc, 2H), 3.21 (mc, 1H), 3.40 (1, 2H), 7.05 (s, 1H), 7.06 (s, 1H)
D9	C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	트랜스	1.08 (t, 3H), 1.12 (t, 3H), 1.16 (mc, 2H), 1.50 (sext., 2H), 1.70-1.88 (m, 4H), 2.05 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 2.39 (q, 2H),

[0223]

						3.51 (mc, 1H), 7.06 (s, 1H), 7.07 (s, 1H)
D10	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	cPr	시스	δ = 0.70 mc, 2H), 0.88 (mc, 2H), 0.99 (t, 3H), 1.35-1.60, m, 5H), 2.00 (s, 3H), 2.48 q, 2H), 3.12 (mc, 1H), 3.26 (s, 3H), 7.00 s, 1H), 7.04 (s, 1H)
D11	CH ₃	CH ₃	CH ₃	cPr	시스	δ = 0.70 (mc, 2H), 0.86 (mc, 2H), 1.40-1.58 (m, 5H), 2.05 (s, 6H), 3.12 (mc, 1H), 3.25 (s, 3H), 7.02 (s, 2H)

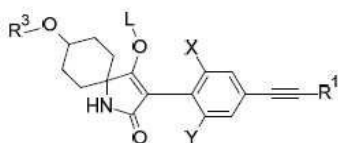
[0224]

[0225]

표 8: 실시예 번호 P5-P15

[0226]

실시예 P1과 유사하게, 그리고 또한 제조에 관한 일반적인 세부사항에 따라, 본 발명에 따른 하기 화합물들을 수득하였다.



[0227]

실시예 번호	R ³	X	Y	R ¹	L	이성질 형태	¹ H-NMR (400 MHz, δ in ppm, CDCl ₃)
P5	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ Et	시스	0.98 (t, 3H), 1.12 (t, 3H), 1.48-1.61 (m, 4H), 1.82 (mc, 2H), 2.05 (s, 3H), 2.08 (s, 6H), 3.30 (mc, 1H), 3.49 (q, 2H), 3.99 (q, 2H), 7.08 (s, 2H)
P6	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ Et	트랜스	1.10 (t, 3H), 1.21 (t, 3H), 1.40-1.48 (m, 2H), 1.60 mc, 2H), 2.03 (s, 3H), 2.18 (s, 6H), 2.23 (mc, 2H), 3.47 (q, 2H), 3.58 (mc, 1H), 3.99 (q, 2H), 7.08 (s, 2H)
P7	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ Me	시스	1.10 (t, 3H), 1.48-1.65 (m, 2H), 2.02 (s, 3H), 2.06 (s, 6H), 3.30 (mc, 1H), 3.31 (s, 3H), 3.48 (q, 2H), 3.57 (s, 3H), 7.06 (s, 2H)
P8	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	COiPr	시스	0.89 (d, 6H), 1.11 (t, 3H), 2.02 (s, 3H), 2.05 (s, 6H), 2.62 (quint., 1H), 3.36 (mc, 1H), 3.48 (q, 2H), 7.03 (s, 2H)

[0228]

P9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CO ₂ Et	시스	1.00 (t, 3H), 1.05 (t, 3H), 1.12 (t, 3H), 1.45-1.61 (m, 4H), 2.05 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.38 (mc, 2H), 3.29 (mc, 1H), 3.49 (q, 2H), 3.98 (q, 2H), 7.07 (s, 2H)
P10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CO ₂ Et	트랜스	0.99 (t, 3H), 1.04 (t, 3H), 1.11 (t, 3H), 1.25 (mc, 2H), 1.72-1.91 (m, 4H), 2.05 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.40 (mc, 2H), 3.52 (q, 2H), 3.58 (mc, 1H), 3.99 (q, 2H), 7.09 (s, 2H)
P11	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CO ₂ Et	시스	0.92 (t, 3H), 1.10 (t, 3H), 1.12 (t, 3H), 1.39 (mc, 2H), 1.59 (quint, 2H), 1.75 (mc, 2H), 1.91 (mc, 2H), 2.03 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.49 (mc, 2H) bzw. 1H), 3.30 (mc, 1H), 3.45 (t, 2H), 3.99 (q, 2H), 7.10 (s, 1H), 7.12 (s, 1H)
P12	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CO ₂ Me	시스	0.93 (t, 3H), 1.13 (t, 3H), 1.40 (mc, 2H), 1.61 (quint., 2H), 2.03 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.48 (mc, 2H), 3.30 (mc, 1H), 3.45 (t, 2H), 3.60 (s, 3H), 7.10 (s, 1H), 7.12 (s, 1H)

[0229]

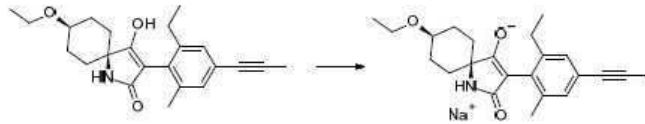
P13	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	COiPr	시스	0.90-1.03 (mc, 29H), 1.12 (t, 3H), 1.40 (mc, 2H), 1.60 (mc, 3H), 2.01 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 2.40-2.56 (m, 4H), 3.28 (mc, 1H), 3.52 (t, 2H), 7.09 (s, 1H), 7.11 (s, 1H)
P14	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	cPr	CO ₂ Et	시스	0.76 (mc, 2H), 0.82 (mc, 2H), 1.11 (mc, 6H), 1.70-1.95 (m, 2H), 2.15 (s, 3H), 2.48 (mc, 2H), 3.23 (mc, 1H), 3.38 (s, 3H), 4.00 (q, 2H), 7.09 (s, 1H), 7.11 (s, 1H)
P15	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	cPr	COiPr	시스	0.80 (mc, 2H), 0.85 (mc, 2H), 0.98 (mc, 6H), 1.12 (t, 3H), 1.70-1.89 (m, 4H), 2.18 (s, 3H), 2.45 (quint, 1H), 2.50 (mc, 2H), 3.20 (mc, 1H), 3.38 (s, 3H),

[0230]

[0231]

실시예 S5: 소듐 시스-8-에톡시-3-[2-에틸-6-메틸-4-(프로프-1-인-1-일)페닐]-2-옥소-1-아자스피로[4.5]데크-

3-엔-4-올레이트



[0232]

[0233]

1 ml 메탄올 중 100 mg (0.27 mmol)의 시스-8-에톡시-3-[2-에틸-6-메틸-4-(프로프-1-인-1-일)페닐]-4-하이드록시-1-아자스피로[4.5]테크-3-엔-2-온에 60 mg의 소듐 메톡시드를 첨가하고, 혼합물을 40 °C에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 용매를 증류 제거한 후, 잔사를 감압하에 건조시켰다. 이와 같이하여 목적 화합물 102 mg 을 무색의 결정 형태로 수득하였다.

[0234]

표 9: 실시예 번호 S3-S5

[0235]

실시예 S5와 유사하게, 그리고 제조에 관한 일반적인 세부 사항에 따라, 본 발명에 따른 하기 화합물들을 수득 하였다:

(b)	¹ H-NMR (400 MHz, ppm of 5 , d ₆ -DMSO)					
	M	R ¹	Y	X	R ²	실시예 번호
	Na	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	S3
	Na	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₆	C ₂ H ₅	S4
	Na	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₆	C ₃ H ₇	S5

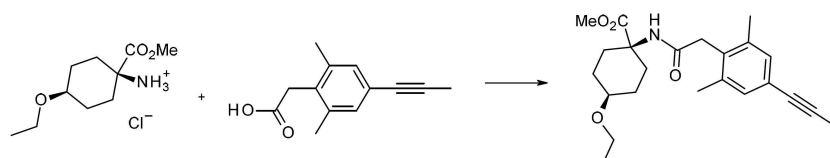
[0236]

[0237]

제조예 (출발 물질)

[0238]

실시예 G1: 메틸 시스-1-([2,6-디메틸-4-(프로프-1-인-1-일)페닐]아세틸)아미노)-4-에톡시사이클로헥산카복실레이트

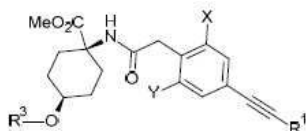


[0239]

[0240] 1.00 g (4.9 mmol)의 2,6-디메틸-4-프로피닐페닐 아세트산을 20 ml의 디클로로메탄에 용해시키고, DMF 1 방울과 혼합하였다. 1.25 g (9.88 mmol)의 옥살릴 클로라이드를 첨가하고, 혼합물을 가스 방출이 멎을 때까지 환류하에 가열하여 비등시켰다. 이어서, 반응 용액을 농축시키고, 각각 20 ml의 디클로로메탄과 함께 2회 더 혼합한 후, 다시 농축시켜 최종적으로 잔류물을 4 ml의 디클로로메탄에 용해시켰다 (용액 1). 1.06 g (5 mmol)의 시스-4-에톡시-1-(메톡시카보닐)사이클로헥산아미늄 클로라이드 및 트리에틸아민 1 g을 디클로로메탄 20 ml에 용해시키고, 용액 1을 90분에 걸쳐 적가하였다. 18시간 동안 교반한 후, 혼합물을 물 50 ml와 혼합하고, 유기상을 분리하여 농축시키고, 칼럼 크로마토그래피 (실리카겔, 에틸 아세테이트/n-헵탄 구배)로 정제하였다. 이로써 1.84 g (94%)의 목적하는 표제 화합물을 수득하였다.

[0241] 표 10: 실시예 번호 G1-G8

[0242] 실시예 G1과 유사하게, 그리고 제조에 관한 일반적인 세부 사항에 따라 하기 화합물들을 수득하였다:



실시예 번호	R ³	X	Y	R ¹	¹ H-NMR (400 MHz, ppm 으로의 δ, CDCl ₃) 또는 용점
G1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	m.p. 141 °C
G2	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	m.p. 159 °C
G3	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1.20 (t, 3H), 2.00 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.81 (mc, 2H), 3.20 (mc, 1H); 3.60 (s, 2H), 3.69 (s, 3H), 7.15 (s, 2H)
G4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	1.15 (t, 3H), 1.20 (t, 3H), 1.65-1.88 (m, 4H), 2.05 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.62 (mc, 2H), 3.20 (mc, 2H), 3.61 (s, 2H), 3.60 (s, 3H), 7.15 (s, 1H), 7.18 (s, 2H)
G5	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
G6	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	0.88 (t, 3H), 1.10 (mc, 2H), 1.22 (t, 3H), 1.52 (quint., 2H), 2.05 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 3.33 (t, 2H), 3.62 (s, 2H), 3.68 (s, 3H), 7.16 (s, 1H), 7.18 (s, 3H)
G7	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	cPr	0.80 (mc, 2H), 0.85 (mc, 2H), 1.05 (mc, 2H), 2.28 (s, 3H), 2.61 (q, 2H), 3.10 (mc, 1H), 3.28 (s, 3H), 3.61 (s, 2H), 3.69 (s, 3H), 7.15 (s, 1H), 7.17 (s, 1H)
G8	CH ₃	CH ₃	CH ₃	cPr	m.p. 129.5 °C

[0243]

[0244] C. 제형 실시예

[0245] a) 화학식 (I)의 화합물 및/또는 그의 염 10 중량부 및 불활성 물질로서 활석 90 중량부를 혼합하고 혼합물을 해머 밀에서 세분하여 더스팅 생성물을 수득하였다.

[0246] b) 화학식 (I)의 화합물 및/또는 그의 염 25 중량부, 불활성 물질로서 카올린-함유 석영 64 중량부, 포타슘 리그노설포네이트 10 중량부, 및 습윤제 및 분산제로서 소듐 올레오일메틸타우레이트 1 중량부를 혼합하고 혼합물을 편이 부착된(pinned)-디스크 밀에서 분쇄하여 물에 용이하게 분산될 수 있는 수화제를 수득하였다.

[0247] c) 화학식 (I)의 화합물 및/또는 그의 염 20 중량부, 알킬페놀 폴리글리콜 에테르(Triton[®] X 207) 6 중량부, 이소트리데칸올 폴리글리콜 에테르(8 EO) 3 중량부 및 파라핀계 광유(비점 범위, 예를 들어 약 255 내지 277 °C 이상) 71 중량부를 혼합하고, 혼합물을 마찰 볼 밀에서 5 미크론 미만의 분말도로 분쇄하여 물에 용이하게 분산될 수 있는 분산 농축물을 수득하였다.

[0248] d) 화학식 (I)의 화합물 및/또는 그의 염 15 중량부, 용매로서 사이클로헥산은 75 중량부 및 유화제로서 에톡실화 노닐페놀 10 중량부로부터 유화성 농축물을 수득하였다.

- [0249] e) 화학식 (I)의 화합물 및/또는 그의 염 75 중량부, 칼슘 리그노설포네이트 10 중량부, 소듐 라우릴 설페이트 5 중량부, 폴리비닐 알콜 3 중량부 및 카올린 7 중량부를 혼합하고, 혼합물을 편이 부착된 디스크 밑에서 분쇄한 후, 분말을 과립화 액체로서 물의 분무적용으로 유동층에서 과립화하여 수-분산성 과립을 수득하였다.
- [0250] f) 수-분산성 과립은 또한, 화학식 (I)의 화합물 및/또는 그의 염 25 중량부, 소듐 2,2'-디나프틸메탄-6,6'-디설포네이트 5 중량부, 소듐 올레오일메틸타우레이트 2 중량부, 폴리비닐 알콜 1 중량부, 탄산칼슘 17 중량부 및 물 50 중량부를 콜로이드 밑에서 균질화 및 사전세분하고, 혼합물을 비드 밑에서 분쇄한 후, 생성된 현탁액을 단상 노즐에 의해 분무탑에서 분사하고 건조시켜 수득할 수도 있다.
- [0251] **D. 생물학적 데이터**
- [0252] 1. 출현 전 제초 효과
- [0253] 외떡잎 및 쌍떡잎 잡초 식물 및 작물의 종자를 목섬유 포트내 사양토에 심고 흙을 덮었다. 수화제(WP) 형태 또는 유제 농축물(EC)의 형태로 제형화된 본 발명의 화합물을 0.2% 습윤제를 첨가하여 600 내지 800 ℓ/ha (전환)에 상당하는 물 적용 비율로 수성 현탁액 또는 유제로 하여 덮은 흙 표면에 적용하였다.
- [0254] 처리후, 포트를 온실에 두고 시험 식물에 양호한 생육 조건으로 유지하였다. 3주 시험 기간 후 시험 식물에 대한 피해 정도를 육안으로 비처리 대조군과 비교하여 평가하였다(퍼센트(%) 제초 활성: 100% 활성 = 식물 고사, 0% 활성 = 대조군 식물과 마찬가지로).
- [0255] 원치않는 식물/잡초:
- [0256] ALOMY: *Alopecurus myosuroides* SETVI: *Setaria viridis*
- [0257] AMARE: *Amaranthus retroflexus* AVEFA: *Avena fatua*
- [0258] CYPES: *Cyperus esculentus* ECHCG: *Echinochloa crus-galli*
- [0259] LOLMU: *Lolium multiflorum* STEME: *Stellaria media*
- [0260] VERPE: *Veronica persica* VIOTR: *Viola tricolor*
- [0261] POLCO: *Polygonum convolvulus* LOLRI *Lolium rigidum*

[0262] *HORMU Hordeum murinum*

표 5: 출현 전 효과

실시례 번호	용량 [g a.i./ha]	다음의 것에 대한 제초 효과 [%]						
		ALOMY	AVEFA	CYPES	ECHCG	LOLR	SETV	HORMU
D1	320	100	100	100	100	100	100	100
D2	320	100	100	90	100	100	100	100
D4	320	100	100	70	100	100	100	100
D6	320	100	100	100	100	100	100	100
D7	320	100	70	0	100	100	100	100
P3	320	100	100	100	100	100	100	100
P4	320	100	100	100	100	100	100	100
P5	320	100	100	100	100	100	100	100
P6	320	100	90	90	100	100	100	90
P7	320	100	100	100	100	100	100	100
P8	320	100	90	100	100	100	100	100
P9	320	100	100	60	100	100	100	100
P10	320	100	90	0	100	100	100	90
S1	320	100	100	100	100	100	100	100
S3	320	100	100	80	100	100	100	100
S4	320	100	100	60	100	100	100	100

표 6: 출현 전 효과

실시례 번호	용량 [g a.i./ha]	다음의 것에 대한 제초 효과 [%]				
		ALOMY	AVEFA	ECHCG	LOLMU	SETV
D10	320	100	100	100	100	100
D11	320	100	100	100	100	100
P14	320	100	100	100	100	100
P15	320	100	90	100	100	100

[0263]

[0264] 표 5 및 6의 결과로부터, 본 발명에 따른 화합물은 광범위 스펙트럼의 잡초 풀 및 잡초에 대해 우수한 출현 전 제초 효과를 갖는다. 예를 들어, 화합물 D1, D2, D4, D6, D7, P3-P10, S1, S3 및 S4는 각 경우 320 g/ha의 적용률에서 *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Cyperus esculentus*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium rigidum*, *Setaria viridis* 및 *Hordeum murinum*에 대해 80-100%의 효과를 나타낸다. 또한, 화합물 D10, D11, P14 및 P15는 각 경우 320 g/ha의 적용률에서 *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* 및 *Setaria viridis*에 대해 80-100%의 효과를 나타낸다. 따라서, 본 발명에 따른 화합물은 출현 전 방법에 의해 원치않는 식물 성장을 방제하는데 적합하다.

[0265] 2. 출현 후 제초 효과

[0266] 외떡잎 및 쌍떡잎 잡초 식물 또는 작물의 종자를 목섬유 포트내 사양토에 심고 흙을 덮은 후, 온실에서 양호한 생육 조건으로 재배하였다. 파종하고 2 내지 3주 후에, 시험 식물을 1-엽 단계에서 처리하였다. 수화제(WP) 형태 또는 유제 농축물(EC)의 형태로 제형화된 본 발명의 화합물을 0.2% 습윤제를 첨가하여 600 내지 800 ℓ/ha (전환)에 상당하는 물 적용 비율로 수성 현탁액 또는 유제로 하여 식물의 녹색 부위에 분무하였다. 시험 식물을 온실에서 최적의 생육 조건하에 약 3 주간 유지한 후에, 제제 작용을 육안으로 비처리 대조군과 비교하여 평가하였다(퍼센트(%) 제초 활성: 100% 활성 = 식물 고사, 0% 활성 = 대조군 식물과 마찬가지로).

표 7: 출현 후 효과

실시예 번호	용량 [g a.i./ha]	다음의 것에 대한 제초 효과 [%]					
		ALOMY	AVEFA	ECHCG	LOLI	STEME	HORMU
D2	80	100	90	100	100	50	90
D4	80	100	100	100	100	10	100
D6	80	100	100	100	100	90	100
D7	80	100	100	100	100	20	80
P3	80	90	90	100	90	20	90
P4	80	100	90	100	100	30	90
P5	80	100	100	100	100	100	100
P6	80	100	90	100	100	20	80
P7	80	100	100	100	100	100	100
P8	80	100	100	100	100	60	100
P9	80	100	100	100	100	40	100
P10	80	100	90	100	100	10	100
S3	80	100	100	100	100	100	100
S4	80	100	100	100	100	10	100

[0267]

표 8: 출현 후 효과

실시예 번호	용량 [g a.i./ha]	다음의 것에 대한 제초 효과 [%]		
		ALOMY	ECHCG	SETVI
D1	80	100	100	100
D10	80	100	100	100
D11	80	90	100	100
P14	80	100	100	100
P15	80	90	100	100
S1	80	90	100	100

[0268]

[0269]

표 7 및 8의 결과로부터, 본 발명에 따른 화합물은 광범위 스펙트럼의 잡초 풀 및 잡초에 대해 우수한 출현 후 제초 효과를 갖는다. 예를 들어, 화합물 D2, D4, D6, D7, P3-P10, S3 및 S4는 각 경우 80 g/ha의 적용률에서 *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* 및 *Setaria viridis*에 대해 80-100%의 효과를 나타낸다. 또한, 화합물 D1, D10, D11, P14, P15 및 S1은 불과 80 g/ha의 적용률에서 조차도 *Alopecurus myosuroides*, *Echinochloa crus-galli* 및 *Setaria viridis*에 대해 80-100%의 효과를 나타낸다. 따라서, 본 발명에 따른 화합물은 출현 후 방법에 의해 원치않는 식물 성장을 방제하는데 적합하다.