



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C07D 319/12 (2006.01)
C07D 317/22 (2006.01)
C07D 493/10 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0024609
(43) 공개일자 2007년03월02일

(21) 출원번호 10-2006-7026524

(22) 출원일자 2006년12월15일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년12월15일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/006018

(87) 국제공개번호 WO 2005/123710

국제출원일자 2005년06월04일

국제공개일자 2005년12월29일

(30) 우선권주장 10 2004 029 307.4 2004년06월17일 독일(DE)

(71) 출원인 바이엘 크롭사이언스 게엠베하
독일 테-65929 프랑크푸르트 브뤼닝스트라췌 50

(72) 발명자 반 알름식 안드레아스
독일 61184 카벤 암 브로일 4베
윌름스 로타
독일 65719 호프하임 쾨니히스타이너 스트라췌 50
아울러 토마스
독일 65812 바드 소텐 보너 스트라췌 15
로신거 크리스토퍼
독일 65719 호프하임 암 호크펠드 33
케네 하인즈
독일 65719 호프하임 일티스베그 7아
힐스 마틴
독일 65510 이드스타인 암 이첸그룬드 5베
포이크트 디터
독일 65750 예쉬본 암 부르그그라벤 7아

(74) 대리인 김창세
장성구

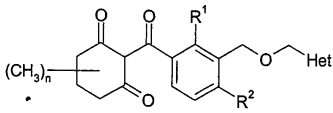
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 제조제용 치환된 벤조일사이클로헥산다이온

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I의 벤조일사이클로헥산다이온의 유도체 또는 그의 제조제로서의 용도에 관한 것이다:

화학식 I



상기 식에서,

R¹ 및 R²는 상이한 기이고;

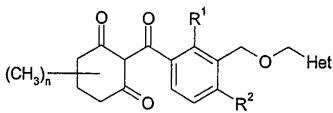
Het은 산소원자 및 탄소원자를 포함하는 포화 헤테로사이클릭 기이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 I의 화합물 또는 그의 염:

화학식 I



상기 식에서,

R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소, 머캅토, 니트로, 할로젠, 사이아노, 티오사이아네이토, (C₁-C₆)-알킬, (C₁-C₆)-할로알킬, (C₂-C₆)-알켄일, (C₂-C₆)-할로알켄일, (C₂-C₆)-알카인일, (C₃-C₆)-할로알카인일, (C₃-C₆)-사이클로알킬, OR⁴, OCOR⁴, OSO₂R⁴, S(O)_nR⁴, SO₂OR⁴, SO₂N(R⁴)₂, NR⁴SO₂R⁴, NR⁴COR⁴, (C₁-C₆)-알킬-S(O)_nR⁴, (C₁-C₆)-알킬-OR⁴, (C₁-C₆)-알킬-OCOR⁴, (C₁-C₆)-알킬-OSO₂R⁴, (C₁-C₆)-알킬-SO₂OR⁴, (C₁-C₆)-알킬-SO₂N(R⁴)₂ 또는 (C₁-C₆)-알킬-NR⁴COR⁴이고;

R³은 수소, (C₁-C₆)-알킬, (C₂-C₆)-알켄일 또는 (C₂-C₆)-알카인일이고;

R⁴는 수소, (C₁-C₆)-알킬, (C₂-C₆)-알켄일, (C₂-C₆)-알카인일, (C₃-C₆)-사이클로알킬, 페닐 또는 페닐-(C₁-C₆)-알킬이 되, 하이드록실, 머캅토, 아미노, 사이아노, 니트로, 티오사이아네이토, OR³, SR³, N(R³)₂, NOR³, OCOR³, SCOR³, NR³COR³, CO₂R³, COSR³, CON(R³)₂, (C₁-C₄)-알킬이미노옥시, (C₁-C₄)-알콕시아미노, (C₁-C₄)-알킬카보닐, (C₁-C₄)-알콕시-(C₂-C₆)-알콕시카보닐 및 (C₁-C₄)-알킬설포닐로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼에 의해 치환되고;

Het은 고리 원자가 2개의 산소원자 및 2, 3, 4 또는 5개의 탄소원자로 구성된 완전히 포화된 헤테로사이클릭 기이고, Het은 n개의 라디칼 R⁵에 의해 치환되고;

n은 0, 1 또는 2이고;

s는 0, 1, 2 또는 3이고;

R⁵는 하이드록실, 머캡토, 아미노, 사이아노, 니트로, 할로젠, 포밀, (C₁-C₆)-알킬아미노, (C₁-C₆)-다이알킬아미노, (C₁-C₆)-알콕시카보닐, (C₁-C₆)-알킬카보닐, (C₁-C₄)-알킬카보닐옥시, (C₁-C₆)-알킬, (C₁-C₆)-할로알킬, (C₁-C₆)-알킬티오, (C₁-C₆)-할로알킬티오, (C₁-C₆)-알콕시 또는 (C₁-C₆)-할로알콕시이거나, 또는 R⁵는 자신이 부착된 탄소원자와 함께 카보닐 기를 형성하거나, 또는 2개의 R⁵가 그들이 부착된 탄소원자와 함께 3 내지 6-원 스피로 고리를 형성한다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

R¹ 및 R²가 서로 독립적으로 수소, 니트로, 할로젠, (C₁-C₄)-알킬, (C₁-C₄)-할로알킬, (C₂-C₆)-알켄일, (C₂-C₆)-할로알켄일, (C₂-C₆)-알카인일, (C₂-C₆)-할로알카인일, (C₃-C₆)-사이클로알킬, OR⁴, S(O)_nR⁴, SO₂OR⁴, SO₂N(R⁴)₂, NR⁴SO₂R⁴ 또는 (C₁-C₆)-알킬-S(O)_nR⁴이고;

R⁴가 수소, (C₁-C₄)-알킬, (C₂-C₄)-알켄일, (C₂-C₄)-알카인일, (C₃-C₆)-사이클로알킬, 페닐 또는 페닐-(C₁-C₄)-알킬이 되, 사이아노, 니트로, R³, OR³, SR³ 및 N(R³)₂로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼에 의해 치환되는 화합물.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

R³이 수소 또는 메틸이고;

R⁵가 사이아노, 니트로, 할로젠, (C₁-C₄)-알콕시카보닐, (C₁-C₄)-알킬카보닐, (C₁-C₄)-알킬카보닐옥시, (C₁-C₄)-알킬, (C₁-C₄)-할로알킬, (C₁-C₄)-알킬티오, (C₁-C₄)-할로알킬티오, (C₁-C₆)-알콕시 또는 (C₁-C₆)-할로알콕시이거나, 또는 R⁵가 자신이 부착된 탄소원자와 함께 카보닐 기를 형성하거나, 또는 2개의 R⁵가 그들이 부착된 탄소원자와 함께 5 내지 6-원 스피로 고리를 형성하는 화합물.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항에 있어서,

R⁵가 메틸, 메톡시, 에틸, 헥실 또는 클로로메틸이거나, 또는 R⁵가 자신이 부착된 탄소원자와 함께 카보닐 기를 형성하거나, 또는 2개의 R⁵가 그들이 부착된 탄소원자와 함께 5 내지 6-원 스피로 고리를 형성하는 화합물.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

R¹이 염소, 브롬, 요오드, 니트로, 메틸 또는 티오메틸이고;

R²가 염소, 메틸설폰일 또는 에틸설폰일인 화합물.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 따른 화학식 I의 화합물 하나 이상을 제초적 효과량으로 포함하는 제초성 조성물.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

제형 보조제와의 혼합물로서의 제초성 조성물.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 따른 화학식 I의 화합물 하나 이상 또는 제 6 항 또는 제 7 항에 따른 제초성 조성물의 효과량을 식물에 또는 원하지 않는 식물 성장의 위치에 살포하는 것을 포함하는, 원하지 않는 식물의 방제방법.

청구항 9.

원하지 않는 식물을 방제하기 위한, 제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 따른 화학식 I의 화합물 또는 제 6 항 또는 제 7 항에 따른 제초성 조성물의 용도.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

화학식 I의 화합물이 유용한 농작물에서 원하지 않는 식물을 방제하기 위해 사용되는 용도.

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

유용한 농작물이 유전자이식 식물인 용도.

명세서

기술분야

본 발명은 제초제의 기술적 분야, 특히 유용한 농작물, 특히 벼 작물에서 광엽 목초와 같은 잡초를 선택적으로 방제하기 위한 벤조일사이클로헥산다이온 부류로부터의 제초제에 관한 것이다.

배경기술

다양한 문헌으로부터, 특정 벤조일 유도체가 제초 성질을 갖는다는 것은 이미 공지되어 있다. 예를 들면, 국제 특허 공개공보 제 WO 99/10327 호 및 제 WO 99/10328 호에는 벤조일사이클로헥산다이온 및 벤조일피라졸론(페닐 고리의 위치 3에서 다원자성 가교를 통해 부착된 헤테로사이클릴 또는 헤테로아릴 라디칼을 수반함)이 개시되어 있다. 본 명세서보다 더 빠른 우선일을 갖고 본원의 우선일에 미공개된 독일 특허 출원 제 DE 103 01 110.2 호에, 페닐 고리의 위치 3에서 옥시메틸 또는 티오메틸 가교를 통해 부착된 헤테로사이클릴 라디칼을 수반하는 벤조일사이클로헥산다이온이 개시되었다.

그러나, 이들 문헌으로부터 공지된 화합물은 충분한 제조 활성을 나타내지 못할 때가 자주 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 향상된, 즉 선행 기술 화합물보다 향상된 제조 성질을 갖는 제조적 활성 화합물을 추가로 제공하는 것이다.

이제 본 발명에 의해 페닐 고리의 위치 3에서 3원자 가교를 통해 부착된 헤테로사이클릭 라디칼을 수반하는 벤조일사이클로헥산다이온이 제조제로서 사용하기에 특히 적절하다는 것을 발견하였다. 따라서, 본 발명은 먼저 하기 화학식 I의 화합물 또는 그의 염을 제공하고, 여기서 라디칼 및 기호는 다음과 같은 정의를 갖는다:



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 수소, 머캅토, 나이트로, 할로젠, 사이아노, 티오사이아네이트, (C_1-C_6) -알킬, (C_1-C_6) -할로알킬, (C_2-C_6) -알켄일, (C_2-C_6) -할로알켄일, (C_2-C_6) -알카인일, (C_3-C_6) -할로알카인일, (C_3-C_6) -사이클로알킬, OR^4 , $OCOR^4$, OSO_2R^4 , $S(O)_nR^4$, SO_2OR^4 , $SO_2N(R^4)_2$, $NR^4SO_2R^4$, NR^4COR^4 , (C_1-C_6) -알킬- $S(O)_nR^4$, (C_1-C_6) -알킬- OR^4 , (C_1-C_6) -알킬- $OCOR^4$, (C_1-C_6) -알킬- OSO_2R^4 , (C_1-C_6) -알킬- SO_2OR^4 , (C_1-C_6) -알킬- $SO_2N(R^4)_2$ 또는 (C_1-C_6) -알킬- NR^4COR^4 이고;

R^3 은 수소, (C_1-C_6) -알킬, (C_2-C_6) -알켄일 또는 (C_2-C_6) -알카인일이고;

R^4 는 수소, (C_1-C_6) -알킬, (C_2-C_6) -알켄일, (C_2-C_6) -알카인일, (C_3-C_6) -사이클로알킬, 페닐 또는 페닐- (C_1-C_6) -알킬이되, 하이드록실, 머캅토, 아미노, 사이아노, 나이트로, 티오사이아네이트, OR^3 , SR^3 , $N(R^3)_2$, NOR^3 , $OCOR^3$, $SCOR^3$, NR^3COR^3 , CO_2R^3 , $COSR^3$, $CON(R^3)_2$, (C_1-C_4) -알킬아미노옥시, (C_1-C_4) -알콕시아미노, (C_1-C_4) -알킬카보닐, (C_1-C_4) -알콕시- (C_2-C_6) -알콕시카보닐 및 (C_1-C_4) -알킬설포닐로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼에 의해 치환되고;

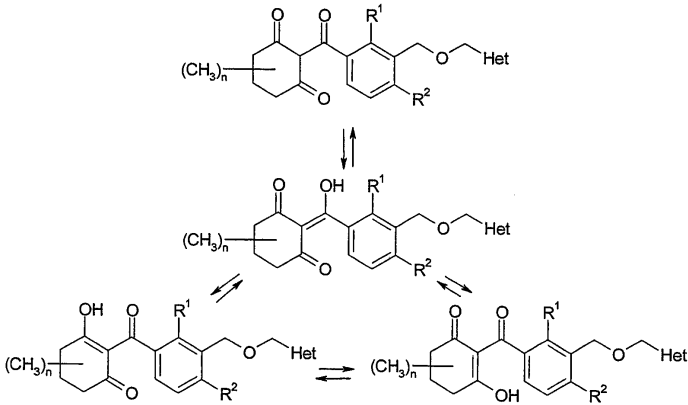
Het은 고리 원자가 2개의 산소원자 및 2, 3, 4 또는 5개의 탄소원자로 구성된 완전히 포화된 헤테로사이클릭 기이고, Het는 n 개의 라디칼 R^5 에 의해 치환되고;

n 은 0, 1 또는 2이고;

s 는 0, 1, 2 또는 3이고;

R^5 는 하이드록실, 머캅토, 아미노, 사이아노, 나이트로, 할로젠, 포밀, (C_1-C_6) -알킬아미노, (C_1-C_6) -다이알킬아미노, (C_1-C_6) -알콕시카보닐, (C_1-C_6) -알킬카보닐, (C_1-C_4) -알킬카보닐옥시, (C_1-C_6) -알킬, (C_1-C_6) -할로알킬, (C_1-C_6) -알킬티오, (C_1-C_6) -할로알킬티오, (C_1-C_6) -알콕시 또는 (C_1-C_6) -할로알콕시이거나, 또는 R^5 는 자신이 부착된 탄소원자와 함께 카보닐 기를 형성하거나, 또는 2개의 R^5 가 그들이 부착된 탄소원자와 함께 3 내지 6-원 스피로 고리를 형성한다.

용매 및 pH와 같은 외부 조건에 따라, 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물은 상이한 토토머 구조가 발생할 수 있다:



치환체의 성질에 따라, 화학식 I의 화합물은 산성 양성자를 함유하고, 이는 염기와 반응에 의해 제거될 수 있다. 적절한 염기의 예는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속, 예를 들면 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘 및 칼슘의 하이드라이드, 하이드록사이드 및 카보네이트, 암모니아, 트라이에틸아민 및 피리딘과 같은 유기 아민을 포함한다. 이러한 염이 또한 본 발명에 의해 제공된다.

화학식 I 및 모든 후속적인 화학식에서, 2개 이상의 탄소원자를 갖는 알킬 라디칼은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 알킬 라디칼은, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필 또는 아이소프로필, n-, 아이소-, t- 또는 2-부틸, 펜틸 및 헥실, 예를 들면 n-헥실, 아이소헥실 및 1,3-다이메틸부틸이다.

하나의 기가 1회 이상 라디칼로 치환된 경우, 이는 이러한 기가 구체화된 치환체들로부터 동일하거나 상이한 하나 이상의 라디칼에 의해 치환됨을 의미한다.

사이클로알킬은 3 내지 9개의 탄소원자를 갖는 카보사이클릭 포화된 고리 시스템으로서, 예를 들면 사이클로프로필, 사이클로펜틸 및 사이클로헥실이다. 마찬가지로, 사이클로알켄일은 3 내지 9개의 탄소 고리 원자를 갖는 모노사이클릭 알켄일 기로서, 예를 들면 사이클로프로펜일, 사이클로부텐일, 사이클로펜틸 및 사이클로헥센일이고, 이중 결합이 임의의 바람직한 위치에 있다. 사이클로알킬알켄일과 같은 복합체 라디칼의 경우, 처음 언급한 라디칼은 두번째로 언급한 것상의 임의의 위치에 있을 수 있다.

헤테로사이클릭 기 Het은 1,3-다이옥세탄-2-일, 1,3-다이옥솔란-2-일, 1,3-다이옥솔란-4-일, 1,3-다이옥산-2-일, 1,3-다이옥산-4-일, 1,3-다이옥산-5-일, 1,4-다이옥산-2-일, 1,3-다이옥세판-2-일, 1,3-다이옥세판-4-일, 1,3-다이옥세판-5-일, 1,4-다이옥세판-2-일, 1,4-다이옥세판-5-일 및 1,4-다이옥세판-6-일과 같은 라디칼로 이해된다.

다이알킬아미노와 같이 이중 치환된 아미노 기의 경우, 2개의 치환체는 동일하거나 상이할 수 있다.

할로젠은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다. 할로알킬, -알켄일 및 -알카인일은 각각 할로젠에 의해, 바람직하게는 불소, 염소 및/또는 브롬에 의해, 특히 불소 또는 염소에 의해 완전히 또는 부분적으로 치환된 알킬, 알켄일 또는 알카인일이고, 예를 들면, CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl, CC1₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl, CH=CHCl, CH=CCl₂ 및 C=CCH₂Cl이고; 할로알콕시는, 예를 들면 OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃ 및 OCH₂CH₂Cl이고; 유사한 주석이 할로알켄일 및 다른 할로젠-치환된 라디칼에 적용된다.

하나의 기가 1회 이상 치환된 경우, 이는 다양한 치환체의 조합과 관련하여, 화학적 화합물의 구성의 일반적 원리, 즉 화학적으로 불안정하거나 가능하지 않은 것으로 당업자에게 공지된 어떠한 화합물도 형성되지 않는다는 것을 숙지할 필요가 있음을 의미하는 것이다.

치환체의 성질 및 결합에 따라, 화학식 I의 화합물은 입체이성질체 형태일 수 있다. 예를 들면, 하나 이상의 비대칭성 탄소 원자가 존재하는 경우, 거울상이성질체 및 부분입체이성질체가 발생할 수 있다. 입체이성질체는 표준분리방법(예: 크로마토그래피 분리방법)에 의해 제조된 혼합물로부터 수득될 수 있다. 마찬가지로, 입체이성질체는 입체선택적 반응을 사용하고 광학적으로 활성인 출발물질 및/또는 보조제를 사용하여 선택적으로 제조될 수 있다. 본 발명은 또한 화학식 I에 의해 포함되면서 구체적으로 정의되지 않는 모든 입체이성질체 및 그의 혼합물을 제공한다.

유리한 것으로 밝혀진 화학식 I의 화합물은

R¹ 및 R²가 서로 독립적으로 수소, 나이트로, 할로젠, (C₁-C₄)-알킬, (C₁-C₄)-할로알킬, (C₂-C₆)-알켄일, (C₂-C₆)-할로알켄일, (C₂-C₆)-알카인일, (C₂-C₆)-할로알카인일, (C₃-C₆)-사이클로알킬, -OR⁴, S(O)_nR⁴, SO₂OR⁴, SO₂N(R⁴)₂, NR⁴SO₂R⁴ 또는 (C₁-C₆)-알킬-S(O)_nR⁴이고;

R⁴가 수소, (C₁-C₄)-알킬, (C₂-C₄)-알켄일, (C₂-C₄)-알카인일, (C₃-C₆)-사이클로알킬, 페닐 또는 페닐-(C₁-C₄)-알킬이 되, 사이아노, 나이트로, R³, OR³, SR³ 및 N(R³)₂로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼에 의해 치환되고;

다른 치환체 및 기호가 각각 앞서 위에서 언급한 정의를 갖는 것을 포함한다.

바람직한 화학식 I의 화합물은

R³이 수소 또는 메틸이고;

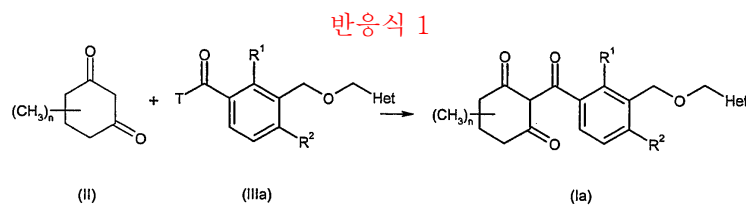
R⁵가 사이아노, 나이트로, 할로젠, (C₁-C₄)-알콕시카보닐, (C₁-C₄)-알킬카보닐, (C₁-C₄)-알킬카보닐옥시, (C₁-C₄)-알킬, (C₁-C₄)-할로알킬, (C₁-C₄)-알킬티오, (C₁-C₄)-할로알킬티오, (C₁-C₆)-알콕시 또는 (C₁-C₆)-할로알콕시이거나, 또는 R⁵가 자신이 부착된 탄소원자와 함께 카보닐 기를 형성하거나, 또는 2개의 R⁵가 그들이 부착된 탄소원자와 함께 5 내지 6-원 스피로 고리를 형성하고, 다른 치환체 및 기호는 각각 앞서 위에서 언급한 정의를 갖는 것을 포함한다.

특히 바람직한 화학식 I의 화합물은 R⁵가 메틸, 메톡시, 에틸, 헥실 또는 클로로메틸이거나, 또는 R⁵가 자신이 부착된 탄소원자와 함께 카보닐 기를 형성하거나, 또는 2개의 R⁵가 그들이 부착된 탄소원자와 함께 5 내지 6-원 스피로 고리를 형성하고, 다른 치환체 및 기호는 각각 앞서 위에서 언급한 정의를 갖는 것을 포함한다.

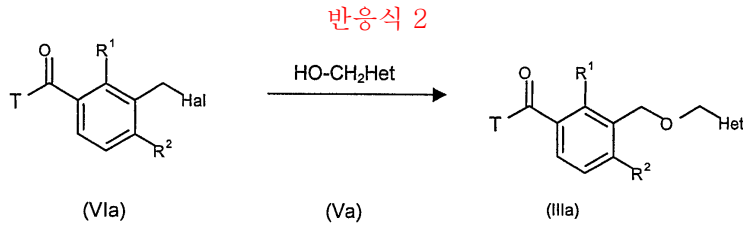
특히 바람직한 화학식 I의 화합물은 R¹이 염소, 브롬, 요오드, 나이트로, 메틸 또는 티오메틸이고; R²가 염소, 메틸설포닐 또는 에틸설포닐이고, 다른 치환체 및 기호는 각각 앞서 위에서 구체화된 정의를 갖는 것을 포함한다.

아래 구체화된 모든 화학식에서, 치환체 및 기호는 달리 정의되지 않는 한, 화학식 I에서 정의한 바와 동일한 정의를 갖는다.

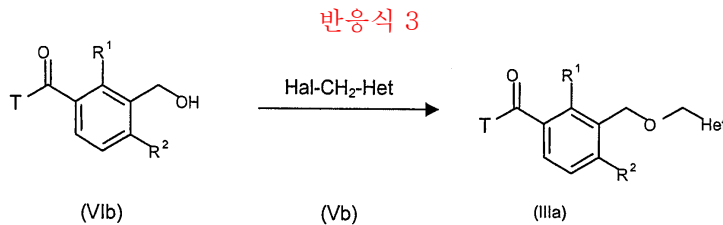
본 발명에 따른 화합물은 예를 들면 반응식 1에 지시된 방법에 의해, 화학식 IIIa의 화합물(여기서, T는 할로젠, 하이드록실 또는 알콕시이다)과 사이클로헥산다이온(II)의 사이아나이드의 공급원의 존재하에 염기-촉매된 반응에 의해 제조될 수 있다. 이러한 방법은 유럽 특허 공개공보 제 EP-A 0 369 803 호 및 제 EP-B 0 283 261 호에 개시되어 있다.



T가 OH인 화학식 IIIa의 화합물은, 예를 들면 Hal이 할로젠인 화학식 VIa의 화합물로부터 반응식 2에 따라 제조될 수 있다.



화학식 IIIa의 화합물은 또한 반응식 3에 따른 반응을 통해 수득될 수 있다.



화학식 VIa 및 VIb의 화합물은, 예를 들면 국제 특허 공개공보 제 WO 96/26200 호 및 독일 특허출원 제 10144412.5 호 (본 명세서보다 빠른 우선일을 갖고 본 명세서의 우선일에 미공개됨)에 개시된 바와 같이, 문헌에 공지되어 있거나 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 화학식 Va 및 Vb의 화합물은 당업자에게 공지되어 있거나, 또는 당업자에게 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

본 발명에 따른 화학식 I의 화합물은 경제적으로 중요한 광범위한 외떡잎 잡초 및 쌍떡잎 잡초 식물에 대해 우수한 제초 활성을 갖는다. 활성 물질은 심지어 다년생 잡초(이는 뿌리줄기, 근경 또는 다른 다년생 기관으로부터 발아를 생성하고 용이하게 방제될 수 없다)를 효과적으로 방제한다. 문맥상, 일반적으로 물질이 씨뿌리기 전에 살포되느냐, 발아 전 또는 발아 후에 살포되느냐는 중요하지 않다. 본 발명에 따른 화합물에 의해 방제될 수 있는 몇 가지 대표적인 외떡잎 및 쌍떡잎 잡초 식물상(flora)은 예로서 개별적으로 언급될 수 있되, 특정 종에 제한하고자 하는 것은 아니다. 잘 방제되는 외떡잎 잡초 종은, 예를 들면 일년생 군으로부터 아베나(*Avena*), 롤리움(*Lolium*), 알로페쿠루스(*Alopecurus*), 팔라리스(*Phalaris*), 에키노클로아(*Echinochloa*), 디지털리아(*Digitaria*), 세타리아(*Setaria*) 및 사이페루스(*Cyperus*) 종, 및 다년생 종중에는 아그로피론(*Agropyron*), 시노돈(*Cynodon*), 임페라타(*Imperata*) 및 소르굼(*Sorghum*) 또는 다년생 시페루스(*Cyperus*) 종이다. 쌍떡잎 잡초 종의 경우, 작용 범위는, 예를 들면 일년생 군으로부터 갈륨(*Galium*), 비올라(*Viola*), 베로니카(*Veronica*), 라미움(*Lamium*), 스텔라리아(*Stellaria*), 아마란투스(*Amaranthus*), 시나피스(*Sinapis*), 이포모에아(*Ipomoea*), 시다(*Sida*), 마트리카리아(*Matricaria*) 및 아부틸론(*Abutilon*), 및 다년생 잡초종에 콘볼볼루스(*Convolvulus*), 시르슘(*Cirsium*), 루멕스(*Rumex*) 및 아르테미지아(*Artemisia*)와 같은 종에까지 연장된다. 벼의 특이적 배양 조건하에 발견된 잡초, 예를 들면 에키노클로아(*Echinochloa*), 사기타리아(*Sagittaria*), 알리즈마(*Alisma*), 엘레오카리스(*Eleocharis*), 쉬르푸스(*Scirpus*) 및 시페루스(*Cyperus*)는 또한 본 발명에 따른 활성 물질에 의해 아주 잘 방제된다. 본 발명에 따른 화합물이 발아 전 토양 표면에 살포되면, 잡초 묘목의 발아가 완전히 방지되거나, 잡초가 이들이 떡잎 단계에 도달할 때까지 성장하되, 성장이 정지되고 3 내지 4주 후, 식물이 마침내 완전히 죽게 된다. 활성 물질이 발아 후에 식물의 녹색 부분에 살포되면, 성장은 또한 처리 직후 매우 극적으로 멈추고, 잡초가 살포시의 성장 단계로 유지되거나, 소정 시간 후 완전히 죽어서, 이러한 방식으로 작물에 손상적인 잡초와의 경쟁은 매우 초기 단계에서 그리고 지속적인 방식으로 제거된다. 특히, 본 발명에 따른 화합물은 아마란투스 레트로플렉서스(*Amaranthus retroflexus*), 아베나 종(*Avena sp.*), 에키노클로아 종, 시페루스 세로티누스(*Cyperus serotinus*), 롤름 멀티플로룸(*Lolium multiflorum*), 세타리아 비리디스(*Setaria viridis*), 사지타리아 피그마에아(*Sagittaria pygmaea*), 시퍼스 정코이드(*Scirpus juncoide*), 시나피스 종 및 스텔라리아 환경에 대해 현저한 작용을 갖는다.

본 발명에 따른 화합물은 외떡잎 및 쌍떡잎 잡초에 대해 현저한 제초 활성을 갖지만 예를 들면, 밀, 보리, 호밀, 벼, 옥수수, 사탕무, 목화 및 콩과 같은 경제적으로 중요한 농작물은 있더라도 단지 무시할만한 손상만 입는다. 특히, 밀, 옥수수 및 벼에는 현저하게 우수한 내성이 있다. 때문에 본 발명의 화합물이 농사적으로 유용한 식물 또는 관상용 식물의 입장에서 원하지 않는 초목의 선택적 방제에 매우 적절하다.

그 제초 성질 때문에, 활성 성분은 또한 공지된 또는 아직 개발되지 않은 유전적으로 변형된 농작물에서 잡초를 방제하기 위해 사용될 수 있다. 통상적으로, 유전자이식 식물은 특히 유리한 성질, 예를 들면 특정 살충제, 특히 특정 제초제에 대한 내성에 의해, 식물 질병 또는 식물 질병의 원인이 되는 기관(예를 들면, 곤충, 또는 진균, 박테리아 또는 바이러스와 같은

특정 미생물)에 대한 내성에 의해 구별된다. 다른 특별한 성질은 예를 들면, 양, 질, 저장 수명, 조성 및 특정 성분과 관련하여 수확된 물질과 관련이 있다. 따라서, 증가된 전분 함량을 갖거나 그 전분 품질이 변형된 유전자이식 식물, 또는 수확된 물질에서 지방산 조성물이 상이한 것이 공지되어 있다.

본 발명에 따른 화학식 I의 화합물 또는 그의 염은 바람직하게는 유용한 식물 또는 관상물의 경제적으로 중요한 유전자이식 작물(예를 들면, 밀, 보리, 호밀, 귀리, 기장, 벼, 카사바 및 옥수수)와 같은 곡물, 또는 사탕무, 목화, 콩, 평지기름, 감자, 토마토, 완두콩 및 다른 채소와 같은 작물)에 사용된다. 화학식 I의 화합물은 바람직하게는 제초제의 식물독소 효과에 내성이거나, 내성이 되도록 유전적으로 변형된 유용한 농작물에서 제초제로서 사용될 수 있다.

기존의 식물과 비교했을 때 변형된 성질을 갖는 신규 식물의 발생을 위한 통상적인 경로는, 예를 들면 전통적인 번식 방법 및 돌연변이의 발생이다. 선택적으로, 변형된 성질을 갖는 신규 식물은 재조합 방법으로 발생될 수 있다(참조: 예를 들면, 유럽 특허출원 제 EP-A-0221044 호 및 제 EP-A-0131624 호). 예를 들면, 다음 몇 가지 경우가 개시되었다:

- 식물에서 합성된 전분을 변형시킬 목적으로 농작물의 재조합 변형(예를 들면, 국제 특허 공개공보 제 WO 92/11376 호, 제 WO 92/14827 호, 제 WO 91/19806 호);
- 글루코시네이트 유형(예를 들면, 제 EP-A-0242236 호, 제 EP-A-242246 호), 글리포세이트 유형(제 WO 92/00377 호) 또는 설폰닐우레아 유형(제 EP-A-0257993 호, 미국 특허 출원 제 US-A-5013659 호)의 특정 제초제에 대한 내성을 나타내는 유전자이식 농작물;
- 바실러스 튠지엔시스(*Bacillus thuringiensis*) 독소(Bt 독소)를 생성하는 능력을 갖는 유전자이식 농작물, 예를 들면 목화(이는 식물을 특정 해충에 내성이 되도록 만듦)(제 EP-A-0142924 호, 제 EP-A-0193259 호)
- 변형된 지방산 조성을 갖는 유전자이식 농작물(제 WO 91/13972 호).

변형된 성질을 갖는 그 신규한 유전자이식 식물을 사용한 분자생물학에서의 수많은 기술이 원칙적으로 공지되어 있다(참조: 예를 들면, 문헌[Sambrook 등, 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2nd Ed., Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY]; 또는 [Winnacker "Gene und Klone"[Genes and Clones], VCH Weinheim 2nd Edition 1996] 또는 [Christou, "Trends in Plant Science" 1(1996) 423-431]).

이러한 재조합 조작을 수행하기 위해, 핵산 분자를 플라스미드 안으로 도입하여 DNA 서열의 재조합에 의한 변이 또는 서열 변화를 허용한다. 상기 언급된 표준 방법을 사용하여, 예를 들면 염기 치환을 수행하거나, 부분 서열을 제거하거나 천연 또는 합성 서열을 첨가하는 것이 가능하다. 서로에게 DNA 분절을 연결하기 위해 어댑터 또는 링커를 갖는 분질이 제공될 수 있다.

유전자 산물의 감소된 활성을 갖는 식물 세포가, 예를 들면 하나 이상의 상응하는 안티센스 RNA를 발현하거나, 코서프레션(cosuppression) 효과를 달성하기 위한 센스 RNA, 또는 상기 유전자 산물의 전사를 특이적으로 절단하는 하나 이상의 적절히 구성된 리보자임의 발현에 의해 수득될 수 있다.

때문에, 한편 존재할 수 있는 임의의 인접 서열을 포함하는 유전자 생성물의 코딩 서열 모두를 포함하는 DNA 분자뿐만 아니라 코딩 서열의 일부만을 포함하는 DNA 분자를 사용할 수 있고, 이들 일부는 세포 안에서 안티센스 효과를 유발할 만큼 길어야 할 필요가 있다. 또 다른 가능성은 유전자 생성물의 코딩 서열과 고도의 상동관계를 갖되 완전히 동일하지는 않은 DNA 서열을 사용하는 것이다.

식물에서 핵산 분자를 발현할 때, 합성된 단백질은 식물 세포의 임의의 의도하는 구획에 위치될 수 있다. 그러나, 특정 구획에 위치시키기 위해서는, 코딩 영역은, 예를 들면 특정 구획 안의 위치를 보장하는 DNA 서열에 연결될 수 있다. 이러한 서열은 당업자에게 공지되어 있다(참조: 예를 들면, 문헌[Braun 등, EMBO J. 11(1992), 3219-3227]; [Wolter 등, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85(1988), 846-850]; [Sonnewald 등, Plant J. 1(1991), 95-106]).

유전자이식 식물 세포는 그대로의 식물을 제공하기 위해 공지된 기술에 의해 재생될 수 있다. 원칙적으로, 유전자이식 식물은 임의의 의도하는 식물 종, 즉 외떡잎 및 쌍떡잎 식물일 수 있다.

따라서, 상동(즉, 천연) 유전자 또는 유전자 서열의 과잉발현, 억압 또는 억제 또는 이종(즉, 외부) 유전자 또는 유전자 서열의 발현에 기인한 변형된 성질을 나타내는 유전자이식 식물이 수득될 수 있다.

본 발명에 따라 유전자 이식 작물에서 활성 물질을 사용할 때, 문제의 유전자 이식 작물에 도포하는데 특이적인 효과-뿐만 아니라 다른 작물에서 관찰될 잡초에 대한 효과-가 빈번하게 관찰된다(예를 들면, 변형되거나 특이적으로 증폭된 방제가 가능한 잡초 범위, 살포에 사용될 수 있는 변형된 살포율, 바람직하게는 유전자 이식 작물이 내성을 갖는 제초제와의 우수한 결합능력, 및 유전자 이식 작물의 성장 및 수율상에 미치는 효과). 따라서, 본 발명은 유전자 이식 농작물에서 유해한 식물을 방제하기 위한 제초제로서 사용되는 본 발명에 따른 화합물의 용도에 관한 것이다.

본 발명에 따른 물질은 부가적으로 농작물에서 현저한 성장-조절 성질을 갖는다. 이들은 조절 방식으로 식물 대사에 관여하고, 따라서 식물 구성요소의 겨냥된 영향미치기, 및 예를 들면, 건조화 및 발육방해된 성장을 유발함으로써 수확을 촉진하는데 사용될 수 있다. 게다가 이들은 또한 과정중 식물을 파괴시키지 않으면서 원하지 않는 증식형 성장을 일반적으로 조절하고 억제하기 위해 적절하다. 증식성 성장을 억제하는 것은 많은 외떡잎 및 쌍떡잎 작물에서 중요한 역할을 하여 일시적 서식(lodging)이 감소되거나 완전히 방지될 수 있게 한다.

본 발명에 따른 화합물은 통상의 제제에서 습윤성 분말, 유화가능한 농축물, 분사가 가능한 용액, 분진 또는 과립 형태로 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 화학식 I의 화합물을 포함하는 제초성 조성물에 관한 것이다. 화학식 I의 화합물은 효과적인 생물학 및/또는 화학-물리학적 파라미터에 따라 다양한 방식으로 제형화될 수 있다. 가능한 적절한 제형의 예는 습윤성 분말(WP), 수용성 분말(SP), 수용성 농축물, 유화가능한 농축물(EC), 유화액(EW), 예를 들면 수중유적형 및 유중수적형 유화액, 분사가 가능한 용액, 현탁 농축물(SC), 오일계 또는 수계 분산액, 오일-혼화성 용액, 캡슐 현탁액(CS), 분진(DP), 시드-드레싱 제품, 퍼뜨리고 토양에 적용하기 위한 과립, 미세과립 형태의 과립(GR), 분사 과립, 코팅된 과립 및 흡착 과립, 수분산성 과립(WG), 수용성 과립(SG), ULV 제형, 미세캡슐 및 왁스이다. 이들 개별적인 제형 유형은 원칙적으로 공지되어 있고, 예를 들면 다음 문헌에 개시되어 있다(참조: 문헌[Winnacker-Kuchler, "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]).

불활성 물질, 계면활성제, 용매 및 추가의 보조제와 같은 요구되는 제형 보조제가 마찬가지로 공지되어 있고 예를 들면 다음 문헌에 개시되어 있다(참조: 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]; [Schonfeldt, "Grenzflächenaktive Athylenoxidaddukte" [Surface-active ethylene oxide adducts], Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976]; [Winnacker-Kuchler, "Chemische Technologie", Volume 7, C. Hauser Verlag Munich, 4th Ed. 1986]).

습윤성 분말은 물에 균일하게 분산가능한 제제로서, 활성 물질에 덧붙여, 희석제 또는 불활성 물질에 덧붙여 또한 이온성 및/또는 비이온성 계면활성제(습윤제, 분산제), 예를 들면 폴리옥시에틸레이트화 알킬페놀, 폴리옥시에틸레이트화 지방 알콜, 폴리옥시에틸레이트화 지방 아민, 지방 알콜 폴리글리콜 에터 설페이트, 알칸설포네이트, 알킬벤젠설포네이트, 나트륨 2,2'-다이아프틸메탄-6,6'-다이설포네이트, 나트륨 리그노설포네이트, 나트륨 다이부틸나프탈렌설포네이트 또는 나트륨 올레오일메틸타우레이트를 함유한다. 습윤성 분말을 제조하기 위해, 제초 활성 물질을, 예를 들면 통상적인 장치(예: 해머 밀, 블로잉 밀 및 에어젯 밀)에서 미세하게 분쇄하고, 제형 보조제와 동시에 또는 후속적으로 혼합한다.

유화가능한 농축물은 활성 물질을 유기용매(예: 부탄올, 사이클로헥산온, 다이메틸포름아미드, 크실렌 또는 다른 고비등 방향족 또는 탄화수소) 또는 유기용매와 하나 이상의 이온성 및/또는 비이온성 계면활성제(유화제)와의 혼합물중 용해시켜 제조된다. 사용될 수 있는 유화제의 예는 칼슘 도데실벤젠설포네이트와 같은 칼슘 알킬아릴설포네이트 염 또는 지방산 폴리글리콜 에스터, 알킬아릴 폴리글리콜 에터, 지방 알콜 폴리글리콜 에터, 프로필렌 옥사이드/에틸렌 옥사이드 농축물, 알킬 폴리테르와 같은 비이온성 유화제, 예를 들면 소비탄 지방산 에스터와 같은 폴리소비탄 에스터 또는 예를 들면 폴리옥시에틸렌 소비탄 지방산 에스터와 같은 폴리옥시에틸렌 소비탄 에스터가 있다.

분진은 활성 물질을 미세하게 분할될 고형 물질, 예를 들면 활석, 천연 점토(예: 카올린, 벤토나이트 및 피로필라이트 또는 규조토)와 함께 분쇄하여 수득된다.

현탁 농축물은 수계 또는 오일계일 수 있다. 이는, 다른 제형 유형의 경우에 앞에서 이미 설명한 바와 같이, 적절하다면 계면활성제를 첨가하여 예를 들면 통상적인 비드 밀에 의해 습식-분쇄에 의해 제조될 수 있다.

유화액, 예를 들면 수중유적형 유화액(EW)은, 다른 제형 유형의 경우에 앞에서 이미 설명한 바와 같이, 예를 들면 수성 유기 용매, 및 적절하다면 계면활성제를 사용하여 교반기, 콜로이드성 분쇄기 및/또는 정적 혼합기에 의해 제조될 수 있다.

과립은 활성 물질을 흡착성 과립화 불활성 물질상으로 분사하여 또는 활성 물질 농축물을 겹착제(예: 폴리비닐 알콜, 나트륨 폴리아크릴레이트 또는 다른 무기 오일)를 사용하여 담체(예: 샌드, 카올리나이트 또는 과립화된 불활성 물질)의 표면에 도포하여 제조될 수 있다. 적절한 활성 물질은 또한 비료 과립 생산에 대해 통상적인 방식으로, 경우에 따라 비료와의 혼합물로서 과립화될 수 있다.

수분산성 과립은 일반적으로 분사 건조, 유동상 과립화, 디스크 과립화, 고속 교반기와의 혼합 및 고형 불활성 물질없는 압출과 같은 통상적인 방법에 의해 제조된다.

디스크 과립, 유동상 과립, 압출기 과립 및 분사 과립을 제조하기 위해, 예를 들면 다음 문헌에서의 방법을 참조한다(문헌 ["Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London]; [J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, pages 147 et seq.]; ["Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, pp. 8-57]).

작물 보호 제품의 제형에 대한 추가의 상세한 사항은, 예를 들면 다음 문헌을 참조한다(문헌[G.C. Klingman "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, pages 81-96] 및 [J. D. Freyer, S. A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, pages 101-103]).

통상적으로, 농화학적 제제는 화학식 I의 활성 물질을 0.1 내지 99중량%, 특히 0.1 내지 95중량% 포함한다. 습윤성 분말에서, 활성 물질 농축물은 예를 들면 대략 10 내지 90중량%이고, 100중량%가 되기 위한 나머지는 통상적인 제형 구성요소로 구성된다. 유화가능한 농축물의 경우, 활성 물질 농축물은 약 1 내지 90중량%, 바람직하게는 5 내지 80중량%의 양일 수 있다. 분진 형태의 배합물은 활성 물질 1 내지 30중량%, 바람직하게는 대부분의 경우 활성 물질 5 내지 20중량%을 포함하고, 분사가 가능한 용액은 활성 물질 약 0.05 내지 80중량%, 바람직하게는 2 내지 50중량%를 포함한다. 수분산성 과립의 경우, 활성 물질 함량은 부분적으로 활성 물질이 액체 형태나 또는 고체 형태나에 달려 있고 사용된 과립 보조제, 충전제 등에 달려 있다. 수분산성 과립의 경우, 예를 들면 활성 물질은 1 내지 95중량%, 바람직하게는 10 내지 80중량%이다.

또한, 언급된 활성 물질 제형은 적절하게는, 통상적인 겹착제, 습윤제, 분산제, 유화제, 침투제, 방부제, 동결방지제, 용매, 충전제, 담체, 착색제, 소포제, 증발 억제제, 및 pH 및 점도 조절제를 포함한다.

이들 제형을 기본으로, 다른 살충적으로 활성인 물질, 예를 들면 살충제, 진드기구충제, 제초제, 살균제와 함께, 그리고 안정화제, 비료 및/또는 성장조절제와 함께 조합을, 예를 들면 레디믹스(readymix) 또는 탱크 믹스(tank mix) 형태로 제조할 수 있다.

본 발명에 따른 활성 물질과 혼합 제형으로 또는 탱크 믹스로 조합하여 사용될 수 있는 활성 물질은, 예를 들면 다음 문헌에 개시된 바와 같은 공지된 활성 물질이다(참조: 문헌[Weed Research 26, 441-445(1986)] 또는 ["The Pesticide Manual", 11th edition, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 1997] 및 본원에 인용된 문헌). 화학식 I의 화합물과 결합될 수 있는 공지된 제초제를 언급하자면, 예를 들면 다음 활성물질이다(주: 이들 화합물은 적절하게는 통상적인 코드숫자와 함께 국제표준화기구(ISO)에 따른 일반명 또는 화학명에 의해 지칭된다):

아세토클로르; 아시플루오펜; 아클로니펜; AKH 7088, 즉 [[1-[5-[2-클로로-4-(트라이플루오로메틸)-페녹시]-2-나이트로페닐]-2-메톡시에틸리덴]-아미노]-옥시]-아세트산 및 그의 메틸 에스터; 알라클로르; 알록시딤; 아메트린; 아미도설푸론; 아미트롤; AMS, 즉 암모늄 설파메이트; 아닐로포스; 아술람; 아트라진; 아짐설프론(DPX-A8947); 아지프로트린; 바반; BAS 516 H, 즉 5-플루오로-2-페닐-4H-3,1-벤조사진-4-온; 베나졸린; 벤플루랄린; 베푸레세이트; 벤설푸론 메틸; 벤설프라이드; 베타존; 벤조페납; 벤조플루오르; 벤조일프로프-에틸; 벤즈티아주론; 바이알라포스; 바이페녹스; 브로마실; 브로모부타이드; 브로모페녹심; 브로목시닐; 브로뮤론; 부미나포스; 부속신온; 부타클로르; 부타미포스; 부테나클로르; 부티다졸; 부트랄린; 부틸레이트; 카펜스트롤(CH-900); 카베타미드; 카펜트라존(ICI-A0051); CDAA, 즉 2-클로로-N,N-다이-2-프로페닐아세트아미드; CDEC, 즉 2-클로로알릴 다이에틸다이티오카바메이트; 클로메톡시펜; 클로람벤; 클로라지프-부틸; 클로메설프론(ICI-A0051); 클로브로뮤론; 클로부팜; 클로페낙; 클로르플루레콜-메틸; 클로리다존; 클로리뮤론 에틸; 클로르나이트로펜; 클로로톨루론; 클로록수론; 클로르프로팜; 클로설푸론; 클로르탈-다이메틸; 클로르티아미드; 신메틸린; 시노설푸론; 클레토딤; 클로디나프 및 그의 에스터 유도체(예를 들면, 클로디나프-프로파길); 클로마존; 클로메프롭; 클로프록시딤; 클로피랄리드; 쿠밀루론(JC 940); 시아나진; 사이클로에이트; 사이클로설파뮤론(AC 104); 사이

클록시딤; 사이클루론; 사이할로폼 및 그의 에스터 유도체(예를 들면, 부틸 에스터, DEH-112); 사이퍼퀘트; 사이프라진; 사이프라졸; 다이퓨론; 2,4-DB; 달라폰; 데스메디팜; 데스메트린; 다이-알레이트; 다이캄바; 다이클로베닐; 다이클로르프롭; 다이클로폼 및 그의 에스터(예: 다이클로폼-메틸); 다이에타틸; 다이페녹수론; 다이펜조퀘트; 다이플루페니칸; 다이메푸론; 다이메타클로르; 다이메타메트린; 다이메텐아미드(SAN-582H); 다이메타존; 클로마존; 다이메티핀; 다이메트라선푸론; 다이나트라민; 다이노셉; 다이노터브; 다이펜아미드; 다이프로페트린; 다이퀘트; 다이티오피르; 다이유론; DNOC; 에클리나진-에틸; EL 77, 즉 5-사이아노-1-(1,1-다이메틸에틸)-N-메틸-1H-피라졸-4-카복사미드; 엔도탈; EPTC; 에스프로카브; 에탈플루랄린; 에타메트선푸론-메틸; 에티디퓨론; 에티오진; 에토프메세이트; F5231, 즉 N-[2-클로로-4-플루오로-5-[4-(3-플루오로프로필)-4,5-다이하이드로-5-옥소-1H-테트라졸-1-일]-페닐]-에탄선폰아미드; 에톡시펜 및 그의 에스터(예를 들면, 에틸에스터, HN-252); 에토벤즈아니드(HW 52); 페노프롭; 페녹산, 페녹사프롭 및 페녹사프롭-P 및 그들의 에스터, 예를 들면 페녹사프롭-P-에틸 및 페녹사프롭-에틸; 페녹시딤; 페누론; 플람프롭-메틸; 플라자선푸론; 플루아지폼 및 플루아지폼-P 및 그의 에스터, 예를 들면 플루아지폼-부틸 및 플루아지폼-P-부틸; 플루클로랄린; 플루메트선폴; 플루메투론; 플루미클로라 및 그의 에스터(예를 들면, 펜틸 에스터, S-23031); 플루미옥사진(S-482); 플루미프로판; 플루복삼(KNW-739); 플루오로디펜; 플루오로글리코펜-에틸; 플루프로파실(UBIC-4243); 플루리돈; 플루로클로리돈; 플루록시피르; 플러타몬; 포메사펜; 포사민; 푸틸옥시펜; 글루포시네이트; 글리포세이트; 할로사펜; 할로선폴론 및 그의 에스터(예를 들면, 메틸에스터, NC-319); 할록시폼 및 그의 에스터; 할록시폼-P(=R-할록시폼) 및 그의 에스터; 핵사지논; 이마자피르; 이마자메타벤즈-메틸; 이마자퀸 및 암모늄 염과 같은 염; 아이옥시닐; 이마제타메타피르; 이마제타피르; 이마조선폴론; 아이소카바미드; 아이소프로팔린; 아이소프로투론; 아이소유론; 아이속사펜; 아이속사피리폼; 카부틸레이트; 락토펜; 레나실; 리누론; MCPA; MCPB; 메코프롭; 메페나세트; 메플루이디드; 메소트리온; 메타미트론; 메타자클로르; 메탐; 메타벤즈티아주론; 메타졸; 메톡시페논; 메틸디론; 메타벤주론; 메토벤주론; 메토브로무론; 메톨라클로르; 메토선폴(XRD 511); 메톡수론; 메트리부진; 메트선폴론-메틸; MM; 몰리네이트; 모날리드; 모놀리누론; 모누론; 모노카바마이드; 다이하이드로셀페이트; MT 128, 즉 6-클로로-N-(3-클로로-2-프로페닐)-5-메틸-N-페닐-3-피리다지나민; MT 5950, 즉 N-[3-클로로-4-(1-메틸에틸)-페닐]-2-메틸펜타아미드; 나프로아닐라이드; 나프로파마이드; 나프탈람; NC 310, 즉 4-(2,4-다이클로로벤조일)-1-메틸-5-벤질옥시피라졸; 네부론; 니코선폴론; 니피라클로펜; 니트랄린; 니트로펜; 니트로플루오르펜; 노르플루라존; 오르벤카브; 오리잘린; 옥사디아르길(RP-020630); 옥사디아존; 옥시플루오르펜; 파라퀘트; 페블레이트; 펜다이메달린; 퍼플루이돈; 펜아이소셉; 펜메디펜; 피클로람; 피페로포스; 피리부티카브; 피리페늄-부틸; 프리틸라클로르; 프리미선폴론-메틸; 프로사이아진; 프로다이아민; 프로플루랄린; 프로글리나진-에틸; 프로메톤; 프로메트린; 프로파클로르; 프로파닐; 프로파퀴자폼 및 그의 에스터; 프로파진; 프로팜; 프로피소클로르; 프로피자마이드; 프로선폴린; 프로선폴카브; 프로선폴론(CGA-152005); 프리나클로르; 피라졸리네이트; 피라존; 피라조선폴론-에틸; 피라족시펜; 피리데이트; 피리티오백(KIH-2031); 피록소폼 및 그의 에스터(예를 들면, 프로파길 에스터); 킨클로라; 킨메락; 퀴노폼 및 그의 에스터 유도체, 퀴잘로폼 및 퀴잘로폼-P 및 그의 에스터 유도체, 예를 들면 퀴잘로폼-에틸; 퀴잘로폼-P-테푸틸 및 -에틸; 렌리두론; 립선폴론(DPX-E 9636); S 275, 즉 2-[4-클로로-2-플루오로-5-(2-프로피닐옥시)-페닐]-4,5,6,7-테트라하이드로-2H-인다졸; 세크부메톤; 세톡시딤; 시두론; 시마진; 시메트린; SN 106279, 즉 2-[[7-[2-클로로-4-(트라이플루오르메틸)-페녹시]-2-나프탈레닐]-옥시]-프로판산 및 그의 메틸 에스터; 석클로트라이온; 셀렌트라존(FMC-97285, F-6285); 선폴아주론; 선폴메투론-메틸; 선폴세이트(ICI-A0224); TCA; 테부탐(GCP-5544); 테부티우론; 터바실; 터부카브; 터브클로르; 터부메톤; 터부틸라진; 터부트린; TFH 450, 즉 N,N-다이에틸-3-[(2-에틸-6-메틸페닐)-선폴닐]-1H-1,2,4-트리아졸-1-카복사미드; 테닐클로르(NSK-850); 티아자플루론; 티아조피르(Mon-13200); 티다이아지민(SN-24085); 티오벤카브; 티펜선폴론-메틸; 티오카바질; 트랄옥시딤; 트라이-알레이트; 트라이선폴론; 트리아아조펜아미드; 트라이베누론-메틸; 트라이클로피르; 트라이디판; 트리아에타진; 트라이플루랄린; 트라이플루선폴론 및 에스터(예를 들면, 메틸에스터, DPX-66037); 트라이메투론; 트시토펜; 버놀레이트; WL 110547, 즉 5-페녹시-1-(3-(트라이플루오르메틸)-페닐)-1H-테트라졸; UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-300; NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482; PP-600; MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 및 KIH-2023.

실제, 시판되는 형태로 존재하는 제형은 습윤성 분말, 유화가능한 농축물, 분산액 및 수분산성 과립의 경우 통상적인 방식으로(예: 물을 사용하여) 희석된다. 분진, 토양 과립, 퍼뜨리고 분사가 가능한 용액을 위한 과립의 형태의 제제는 통상적으로 사용 전 다른 불활성 물질과 추가로 희석되지 않는다. 화학식 I의 화합물의 요구되는 살포율은 특히 온도, 습도 및 사용된 제조제의 속성과 같은 외부 조건에 따라 변화한다. 이는 넓은 범위 안에서, 예를 들면 0.001 내지 1.0 kg/ha 이상의 활성 물질로 다양하지만, 바람직하게는 0.005 내지 750 g/ha이다.

다음 실시예로 본 발명을 설명한다.

실시예

A. 화학적 실시예

2-[2-클로로-3-({[2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일]메톡시}메틸)-4-(메틸설포닐)벤조일]사이클로헥산-1,3-다이온의 제조(표의 실시예 번호 1.1)

단계 1: 2-클로로-3-({[2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일]메톡시}메틸)-4-(메틸설포닐)-벤조산

5 ml의 DMF 및 3.58 g(22 mmol)의 2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일]메탄올을 실온에서 도입하고 0.85 g(21 mmol)의 60 % NaH를 첨가하였다. 혼합물을 1시간 동안 교반하고 3 g(11 mmol)의 3-브로모메틸-2-클로로-4-메틸설포닐-벤조산을 첨가하였다. 이어서 1 시간 동안 교반하였다. 회분을 50 ml의 물로 희석하고 KHSO₄ 용액으로 산성화하고 클로로포름으로 추출하였다. 유기상을 MgSO₄로 건조하고, 여과하고 농축하였다. 점성 오일 3.568 g을 조질 생성물로서 수득하고, 이를 크로마토그래피로 정제하였다. 수율: HPLC에 의해 91 % 순도를 갖는 1.28 g(3.5 mmol)의 32 % 무색 오일.

¹H-NMR: δ[CDCl₃] 1.45 및 1.5(2s,3H), 3.3(s,3H), 3.5(m,2H), 3.8(m,3H), 4.15(m,1H), 4.45(m,1H), 5.25(s,2H), 7.98(d,1H), 8.08(d,1H)

단계 2: 3-옥소사이클로헥스-1-엔-1-일 2-클로로-3-({[2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일]메톡시}메틸)-4-(메틸설포닐) 벤조에이트

0.58 g의 조질 2-클로로-3-({[2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일]메톡시}메틸)-4-(메틸설포닐)-벤조산, 0.496 g(4 mmol)의 사이클로헥산다이온 및 0.364 g(2 mmol)의 N-(3-다이메틸아미노프로필)-N'-에틸카보다이이미드-하이드로클로라이드를 5 ml CH₂Cl₂중에 용해시키고 용액을 RT에서 4 시간 동안 교반하였다. 이어서 물 및 NaHCO₃ 용액으로 세척하고 MgSO₄상에서 건조하고, 실리카겔상에서 흡입 여과하고 농축하였다. 수율: HPLC에 의해 80 % 순도를 갖는 0.428 g(0.9 mmol)의 52 % 황색 오일.

¹H-NMR: δ[CDCl₃] 1.45 및 1.5(2s,3H), 2.15(m,2H), 2.5(t,2H), 2.7(m,2H), 3.3(s,3H), 3.5(m,2H), 3.8(m,3H), 4.15(m,1H), 4.45(m,1H), 5.25(s,2H), 6.1(s,1H), 7.9(d,1H), 8.09(d,1H)

단계 3: 2-[2-클로로-3-({[2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일]메톡시}메틸)-4-(메틸설포닐)벤조일]사이클로헥산-1,3-다이온

0.385 g(1 mmol)의 3-옥소사이클로헥스-1-엔-1-일 2-클로로-3-({[2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일]메톡시}메틸)-4-(메틸설포닐) 벤조에이트를 5 ml의 CH₃CN중 용해하고, 교반하면서 0.123 g(1 mmol)의 NEt₃ 및 0.006 g의 아세톤 사이아노하이드린 및 0.017 g의 KCN을 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 40 시간 동안 교반하고 회전 증발기 상에서 농축하였다. 농축물을 KHSO₄ 용액으로 산성화하고 CH₂Cl₂로 추출하였다. 유기 용액을 MgSO₄로 건조하고 여과하고 회전식 증발기상에서 농축하였다. 조질 생성물을 크로마토그래피로 정제하였다. 수율: HPLC에 의해 97 % 순도를 갖는 0.247 g(0.53 mmol) 77 % 무색 오일.

¹H-NMR: δ[CDCl₃] 1.45 및 1.5(2s,3H), 2.05(m,2H), 2.4(t,2H), 2.8(m,2H), 3.3(s,3H), 3.5(m,2H), 3.75(m,3H), 4.1(m,1H), 4.4(m,1H), 5.2(s,2H), 7.3(d,1H), 8.1(d,1H), 16.98(s,1H)

여기서 사용된 약어는 다음의 정의를 갖는다:

cPr	사이클로프로필
nPr	n-프로필
nBu	n-부틸
Et	에틸
Me	메틸
Ph	페닐
RT	실온

[표 1a]

n이 0인 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물:

번호	R ¹	R ²	Het	¹ H-NMR
1.1	Cl	SO ₂ Me	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 1.45 및 1.5(2s, 3H), 2.05(m, 2H), 2.4(t, 2H), 2.8(m, 2H), 3.3(s, 3H), 3.5(m, 2H), 3.75(m, 3H), 4.1(m, 1H), 4.4(m, 1H), 5.2(s, 2H), 7.3(d, 1H), 8.1(d, 1H), 16.98(s, 1H)
1.2	Cl	SO ₂ Et	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.3	Cl	Cl	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 1.45 및 1.5(2s, 3H), 2.05(m, 2H), 2.42(t, 2H), 2.8(m, 2H), 3.5(m, 2H), 3.6(m, 2H), 3.82(m, 1H), 4.1(m, 1H), 4.35(m, 1H), 4.85(q, 2H), 7.1(d, 1H), 7.4(d, 1H), 16.98(s, 1H)
1.4	Br	SO ₂ Me	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.5	Br	SO ₂ Et	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.6	Br	Cl	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.7	I	SO ₂ Me	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.8	I	SO ₂ Et	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.9	I	Cl	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.10	Me	SO ₂ Me	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.11	Me	SO ₂ Et	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.12	Me	Cl	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.13	SMe	SO ₂ Me	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.14	SMe	SO ₂ Et	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	

[표 1b]

번호	R ¹	R ²	Het	¹ H-NMR
1.15	SMe	Cl	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.16	SO ₂ Me	SO ₂ Me	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.17	SO ₂ Me	SO ₂ Et	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.18	SO ₂ Me	Cl	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.19	NO ₂	SO ₂ Me	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.20	NO ₂	SO ₂ Et	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.21	NO ₂	Cl	2-(클로로메틸)-2-메틸-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.22	Cl	SO ₂ Me	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 0.9(m, 3H), 1.3(m, 8H), 1.6(m, 2H), 2.05(m, 2H), 2.45(t, 2H), 2.8(t, 2H), 3.3 및 3.4(2s, 3H), 3.7(m), 3.85(d), 4.1(m), 4.3(d), 4.58(t), 4.98(t, 6H), 5.2(s, 2H), 7.3(d, 1H), 8.15(d, 1H), 16.98(s, 1H)
1.23	Cl	SO ₂ Et	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.24	Cl	Cl	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.25	Br	SO ₂ Me	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.26	Br	SO ₂ Et	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	

[표 1c]

번호	R ¹	R ²	Het	¹ H-NMR
1.27	Br	Cl	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.28	I	SO ₂ Me	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.29	I	SO ₂ Et	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.30	I	Cl	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.31	Me	SO ₂ Me	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.32	Me	SO ₂ Et	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.33	Me	Cl	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.34	SMe	SO ₂ Me	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.35	SMe	SO ₂ Et	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.36	SMe	Cl	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.37	SO ₂ Me	SO ₂ Me	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.38	SO ₂ Me	SO ₂ Et	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.39	SO ₂ Me	Cl	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.40	NO ₂	SO ₂ Me	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.41	NO ₂	SO ₂ Et	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.42	NO ₂	Cl	2-헥실-1,3-다이옥솔란-4-일	
1.43	Cl	SO ₂ Me	1,4-다이옥산-2-일	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 2.05(m,2H), 2.42(t,2H), 2.8(t,2H), 3.3(s,3H), 3.4(t,1H), 3.5-3.9(m,8H), 5.18(s,2H), 7.3(d,1H), 8.15(d,1H), 16.98(s,1H)
1.44	Cl	SO ₂ Et	1,4-다이옥산-2-일	
1.45	Cl	Cl	1,4-다이옥산-2-일	
1.46	Br	SO ₂ Me	1,4-다이옥산-2-일	
1.47	Br	SO ₂ Et	1,4-다이옥산-2-일	
1.48	Br	Cl	1,4-다이옥산-2-일	
1.49	I	SO ₂ Me	1,4-다이옥산-2-일	
1.50	I	SO ₂ Et	1,4-다이옥산-2-일	
1.51	I	Cl	1,4-다이옥산-2-일	
1.52	Me	SO ₂ Me	1,4-다이옥산-2-일	
1.53	Me	SO ₂ Et	1,4-다이옥산-2-일	
1.54	Me	Cl	1,4-다이옥산-2-일	
1.55	SMe	SO ₂ Me	1,4-다이옥산-2-일	
1.56	SMe	SO ₂ Et	1,4-다이옥산-2-일	
1.57	SMe	Cl	1,4-다이옥산-2-일	
1.58	SO ₂ Me	SO ₂ Me	1,4-다이옥산-2-일	
1.59	SO ₂ Me	SO ₂ Et	1,4-다이옥산-2-일	
1.60	SO ₂ Me	Cl	1,4-다이옥산-2-일	
1.61	NO ₂	SO ₂ Me	1,4-다이옥산-2-일	
1.62	NO ₂	SO ₂ Et	1,4-다이옥산-2-일	
1.63	NO ₂	Cl	1,4-다이옥산-2-일	

[표 1d]

번호	R ¹	R ²	Het	¹ H-NMR
1.64	Cl	SO ₂ Me	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 0.8(s, 3H), 2.05(m, 2H), 2.42(t, 2H), 2.8(t, 2H), 3.22(s, 3H), 3.39(d, 2H), 3.7(s, 2H), 3.8(d, 2H), 4.65(d, 1H), 4.95(d, 2H), 5.15(s, 2H), 7.3(d, 1H), 8.15(d, 1H), 16.98(s, 1H)
1.65	Cl	SO ₂ Et	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.66	Cl	Cl	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 0.85(s, 3H), 2.05(m, 2H), 2.42(t, 2H), 2.78(t, 2H), 3.4(d, 2H), 3.55(s, 2H), 3.85(d, 2H), 4.7(d, 1H), 4.8(s, 1H), 4.9(d, 2H), 7.08(d, 1H), 7.4(d, 1H), 16.95(s, 1H)
1.67	Br	SO ₂ Me	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.68	Br	SO ₂ Et	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.69	Br	Cl	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.70	I	SO ₂ Me	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.71	I	SO ₂ Et	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.72	I	Cl	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.73	Me	SO ₂ Me	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.74	Me	SO ₂ Et	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.75	Me	Cl	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.76	SMe	SO ₂ Me	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.77	SMe	SO ₂ Et	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.78	SMe	Cl	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.79	SO ₂ Me	SO ₂ Me	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.80	SO ₂ Me	SO ₂ Et	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.81	SO ₂ Me	Cl	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.82	NO ₂	SO ₂ Me	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.83	NO ₂	SO ₂ Et	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.84	NO ₂	Cl	5-메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.85	Cl	SO ₂ Me	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 0.8(t, 3H), 1.3(m, 2H), 1.39(s, 3H), 1.4(s, 3H), 2.05(m, 2H), 2.42(t, 2H), 2.8(t, 2H), 3.22(s, 3H), 3.6(d, 2H), 3.65(d, 2H), 3.95(s, 2H), 5.1(s, 2H), 7.3(d, 1H), 8.15(d, 1H), 16.98(s, 1H)
1.86	Cl	SO ₂ Et	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.87	Cl	Cl	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 0.78(t, 3H), 1.35(q, 2H), 1.38(s, 3H), 1.4(s, 3H), 2.05(m, 2H), 2.42(t, 2H), 2.78(t, 2H), 3.5(s, 2H), 3.55(d, 2H), 3.62(d, 2H), 4.85(s, 2H), 7.1(d, 1H), 7.4(d, 1H), 16.95(s, 1H)

[표 1e]

번호	R ¹	R ²	Het	¹ H-NMR
1.88	Br	SO ₂ Me	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.89	Br	SO ₂ Et	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.90	Br	Cl	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.91	I	SO ₂ Me	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.92	I	SO ₂ Et	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.93	I	Cl	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.94	Me	SO ₂ Me	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.95	Me	SO ₂ Et	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.96	Me	Cl	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.97	SMe	SO ₂ Me	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.98	SMe	SO ₂ Et	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.99	SMe	Cl	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.100	SO ₂ Me	SO ₂ Me	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.101	SO ₂ Me	SO ₂ Et	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.102	SO ₂ Me	Cl	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.103	NO ₂	SO ₂ Me	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.104	NO ₂	SO ₂ Et	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.105	NO ₂	Cl	5-에틸-2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.106	Cl	SO ₂ Me	5-에틸-1,3-다이옥산-5-일	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 0.8(t, 3H), 1.3(m, 2H), 2.05(m, 2H), 2.42(t, 2H), 2.8(t, 2H), 3.22(s, 3H), 3.42(d, 2H), 3.75(s, 2H), 3.8(d, 2H), 4.62(d, 1H), 4.95(d, 1H), 5.12(s, 2H), 7.3(d, 1H), 8.15(d, 1H), 16.98(s, 1H)
1.107	Cl	SO ₂ Et	5-에틸-1,3-다이옥산-5-일	

[표 1f]

번호	R ¹	R ²	Het	¹ H-NMR
1.115	Me	SO ₂ Me	5-에틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.116	Me	SO ₂ Et	5-에틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.117	Me	Cl	5-에틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.118	SMe	SO ₂ Me	5-에틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.119	SMe	SO ₂ Et	5-에틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.120	SMe	Cl	5-에틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.121	SO ₂ Me	SO ₂ Me	5-에틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.122	SO ₂ Me	SO ₂ Et	5-에틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.123	SO ₂ Me	Cl	5-에틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.124	NO ₂	SO ₂ Me	5-에틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.125	NO ₂	SO ₂ Et	5-에틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.126	NO ₂	Cl	5-에틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.127	Cl	SO ₂ Me	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]데스-8-일	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 0.82(s, 3H), 1.65(m, 4H), 1.85(m, 4H), 2.05(m, 2H), 2.42(t, 2H), 2.8(t, 2H), 3.22(s, 3H), 3.45(d, 2H), 3.65(d, 2H), 3.7(s, 2H), 5.15(s, 2H), 7.3(d, 1H), 8.15(d, 1H), 16.98(s, 1H)
1.128	Cl	SO ₂ Et	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]데스-8-일	
1.129	Cl	Cl	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]데스-8-일	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 0.82(s, 3H), 1.65(m, 4H), 1.85(m, 4H), 2.05(m, 2H), 2.42(t, 2H), 2.8(t, 2H), 3.45(d, 2H), 3.5(s, 2H), 3.7(d, 2H), 4.8(s, 2H), 7.08(d, 1H), 7.39(d, 1H), 16.95(s, 1H)
1.130	Br	SO ₂ Me	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]데스-8-일	
1.131	Br	SO ₂ Et	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]데스-8-일	
1.132	Br	Cl	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]데스-8-일	
1.133	I	SO ₂ Me	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]데스-8-일	
1.134	I	SO ₂ Et	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]데스-8-일	
1.135	I	Cl	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]데스-8-일	
1.136	Me	SO ₂ Me	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]데스-8-일	
1.137	Me	SO ₂ Et	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]데스-8-일	
1.138	Me	Cl	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]데스-8-일	

[표 1g]

번호	R ¹	R ²	Het	¹ H-NMR
1.140	SMe	SO ₂ Et	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]테스-8-일	
1.141	SMe	Cl	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]테스-8-일	
1.142	SO ₂ Me	SO ₂ Me	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]테스-8-일	
1.143	SO ₂ Me	SO ₂ Et	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]테스-8-일	
1.144	SO ₂ Me	Cl	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]테스-8-일	
1.145	NO ₂	SO ₂ Me	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]테스-8-일	
1.146	NO ₂	SO ₂ Et	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]테스-8-일	
1.147	NO ₂	Cl	8-메틸-6,10-다이옥사스피로[4.5]테스-8-일	
1.148	Cl	SO ₂ Me	3-메틸-1,5-다이옥사스피로[5.5]운테스-3-일	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 0.82(s, 3H), 1.42(m, 6H), 1.65(m, 2H), 1.82(m, 2H), 2.05(m, 2H), 2.42(t, 2H), 2.8(t, 2H), 3.22(s, 3H), 3.52(d, 2H), 3.62(d, 2H), 3.65(s, 2H), 5.15(s, 2H), 7.3(d, 1H), 8.15(d, 1H), 16.98(s, 1H)
1.149	Cl	SO ₂ Et	3-메틸-1,5-다이옥사스피로[5.5]운테스-3-일	
1.150	Cl	Cl	3-메틸-1,5-다이옥사스피로[5.5]운테스-3-일	¹ H-NMR: δ [CDCl ₃] 0.82(s, 3H), 1.4(m, 2H), 1.5(m, 4H), 1.7(m, 2H), 1.78(m, 2H), 2.05(m, 2H), 2.42(t, 2H), 2.8(t, 2H), 3.45(s, 2H), 3.5(d, 2H), 3.72(d, 2H), 4.8(s, 2H), 7.05(d, 1H), 7.39(d, 1H), 16.95(s, 1H)
1.151	Br	SO ₂ Me	3-메틸-1,5-다이옥사스피로[5.5]운테스-3-일	
1.152	Br	SO ₂ Et	3-메틸-1,5-다이옥사스피로[5.5]운테스-3-일	
1.153	Br	Cl	3-메틸-1,5-다이옥사스피로[5.5]운테스-3-일	
1.154	I	SO ₂ Me	3-메틸-1,5-다이옥사스피로[5.5]운테스-3-일	
1.155	I	SO ₂ Et	3-메틸-1,5-다이옥사스피로[5.5]운테스-3-일	
1.156	I	Cl	3-메틸-1,5-다이옥사스피로[5.5]운테스-3-일	
1.157	Me	SO ₂ Me	3-메틸-1,5-다이옥사스피로[5.5]운테스-3-일	

[표 1h]

번호	R ¹	R ²	Het	¹ H-NMR
1.166	NO ₂	SO ₂ Me	3-메틸-1,5-다이옥사스피로[5.5]운데스-3-일	
1.167	NO ₂	SO ₂ Et	3-메틸-1,5-다이옥사스피로[5.5]운데스-3-일	
1.168	NO ₂	Cl	3-메틸-1,5-다이옥사스피로[5.5]운데스-3-일	
1.169	Cl	SO ₂ Me	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.170	Cl	SO ₂ Et	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.171	Cl	Cl	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	¹ H-NMR: 8 [CDCl ₃] 0.85(s, 3H), 1.38(s, 3H), 1.4(s, 3H), 2.05(m, 2H), 2.42(t, 2H), 2.78(t, 2H), 3.45(s, 2H), 3.5(d, 2H), 3.75(d, 2H), 4.8(s, 2H), 7.08(d, 1H), 7.38(d, 1H), 16.95(s, 1H)
1.172	Br	SO ₂ Me	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.173	Br	SO ₂ Et	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.174	Br	Cl	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.175	I	SO ₂ Me	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.176	I	SO ₂ Et	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.177	I	Cl	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.178	Me	SO ₂ Me	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.179	Me	SO ₂ Et	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.180	Me	Cl	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.181	SMe	SO ₂ Me	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.182	SMe	SO ₂ Et	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.183	SMe	Cl	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.184	SO ₂ Me	SO ₂ Me	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.185	SO ₂ Me	SO ₂ Et	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.186	SO ₂ Me	Cl	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.187	NO ₂	SO ₂ Me	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.188	NO ₂	SO ₂ Et	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	
1.189	NO ₂	Cl	2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-5-일	

B. 제형 실시예

1. 분진

화학식 I의 화합물 10중량부 및 불활성 물질로서 활석 90중량부를 혼합하고 혼합물을 해머 밀 안에서 분쇄하여 분진을 수득한다.

2. 분산성 분말

물에 용이하게 분산되는 습윤성 분말을, 화학식 I의 화합물 25중량부, 불활성 물질로서 카올린-함유 석영 64중량부, 습윤제 및 분산제로서 칼륨 리그닌설포네이트 10중량부 및 나트륨 올레오일메틸타우라이드 1중량부를 혼합하고 혼합물을 핀-디스크 밀(pinned-disk mill) 안에서 분쇄하여 수득한다.

3. 분산성 농축물

물에 용이하게 분산되는 분산성 농축물을, 화학식 I의 화합물 20중량부, 알킬페놀 폴리글라이콜 에터(트라이톤(Triton; 등록상표명) X 207) 6중량부, 아이소트라이데카놀 폴리글라이콜 에터(8 EO) 3중량부 및 파라핀성 무기 오일 71중량부(예를 들면, 255 내지 277°C 이상의 비등범위)를 혼합하고, 상기 혼합물을 볼 밀 안에서 5 μm 이하의 미세도까지 분쇄하여 수득한다.

4. 유화가능한 농축물

유화가능한 농축물을, 화학식 I의 화합물 15중량부, 용매로서 사이클로헥산은 75중량부 및 유화제로서 옥세틸화 노닐페놀 10중량부로부터 수득한다.

5. 수분산성 과립

수분산성 과립을 화학식 I의 화합물 75중량부, 칼슘 리그닌설포네이트 10중량부, 나트륨 라우릴 설페이트 5중량부, 폴리 바이닐 알콜 3중량부 및 카올린 7중량부를 혼합하고, 상기 혼합물을 핀-디스크 밀 안에서 분쇄하고, 분말을 과립화액으로서 물상에 분사함으로써 유동상으로 과립화함으로써 수득한다.

수분산성 과립은 또한 콜로이드 밀 안에서 화학식 I의 화합물 25중량부, 나트륨 2,2'-다이아프틸메탄-6,6'-다이설포네이트 5중량부, 나트륨 올레일메틸타우라이드 2중량부, 폴리바이닐 알콜 1중량부, 칼슘 카보네이트 17중량부 및 물 50중량부를 균일화하고 미리 분쇄하고, 이어서 상기 혼합물을 비드 밀 안에서 분쇄하고, 생성된 현탁액을 단일유체 노즐에 의해 분사탑 안에 분사하고 건조시켜 수득한다.

C. 생물학적 실시예

1. 발아 전 잡초 활성화

외떡잎 및 쌍떡잎 광엽 잡초의 씨앗을 마분지 화분 안에 모래 양토 안에 넣고 흙으로 덮는다. 이어서 습윤성 분말 또는 유화가능한 농축물로서 제형된 본 발명에 따른 화합물을, 수성 현탁액 또는 유화액 형태로, 덮고 있는 토양의 표면상에 다양한 투여량 및 ha당 물 600 내지 800 l의 살포율로 분사한다(전환됨). 처리 후, 화분을 온실 안에 두고 광엽 잡초에 대해 양호한 성장 조건하에 유지한다. 시험 식물이 발아할 때, 즉 3 내지 4 주의 실험기간 후, 미처리된 대조군과 비교하여 식물 손상 또는 발아 손상의 가시적인 등급을 매긴다. 시험 식물을 온실 안에서 최적 성장 조건하에 3 내지 4 주 동안 방치한 후, 화합물의 활성을 등급매겼다. 이 실험에서, 본 발명의 화합물은 넓은 범위의 경제적으로 중요한 외떡잎 및 쌍떡잎 잡초에 대해 현저한 활성을 나타낸다. 따라서, 예를 들면 본 발명에 따른 번호 1.43 및 1.64의 화합물은 320 g/ha의 투여량으로 잡초 시나피스 아르벤시스(*Sinapis arvensis*), 스텔라리아 배지(*Stellaria media*) 및 아마란투스 레트로플렉서스에 대해 80 % 이상의 활성을 나타낸다. 본 발명에 따른 번호 1.1의 화합물은 320 g/ha의 투여량으로 잡초 폴리움 멀티플로럼(*Lolium multiflorum*) 및 스텔라리아 배지에 대해 90 % 이상의 작용을 나타낸다.

2. 잡초에 대한 발아 후 제초 활성화

외떡잎 및 쌍떡잎 광엽 잡초의 씨앗을 마분지 화분 안에 모래 양토 안에 넣고 흙으로 덮고 양호한 성장 조건하에 온실에서 성장시킨다. 씨뿌린지 2 내지 3 주 후, 시험식물을 삼엽 단계에서 처리한다. 습윤성 분말 또는 유화가능한 농축물로서 제형된 본 발명에 따른 화합물을 ha당 물 600 내지 800 l의 살포율로 식물의 초록색 부분 표면상으로 다양한 투여량으로 분사한다(전환됨). 시험 식물을 최적 성장 조건하에 3 내지 4 주 동안 온실 안에 방치한 후, 화합물의 활성을 등급매긴다. 이 실험에서, 본 발명에 따른 화합물은 넓은 범위의 경제적으로 중요한 외떡잎 및 쌍떡잎 잡초에 대해 현저한 활성을 나타낸다. 따라서, 예를 들면 본 발명에 따른 번호 1.1, 1.43 및 1.106의 화합물은 320 g/ha의 투여량으로 잡초 시나피스 아르벤시스 및 스텔라리아 배지에 대해 80 % 이상의 활성을 나타낸다.

3. 농작물 내성

추가 온실 실험에서, 보리, 외떡잎 및 쌍떡잎 광엽 잡초의 씨앗을 모래 양토 안에 넣고 흙으로 덮고 식물이 2 내지 3개의 참잎을 발전시킬 때까지 온실 안에 둔다. 이어서 이를 위 섹션 2에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물로 처리한다. 살포하고 온실에서 방치한 지 4 내지 5 주 후, 옥안상의 등급은 본 발명에 따른 화합물이 중요한 농작물, 특히 밀, 옥수수 및 벼에 의한 우수한 내성을 가짐을 드러낸다.