

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C07D 215/233 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년08월21일 10-0613688 2006년08월10일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2004-0068396 2004년08월30일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0019749 2006년03월06일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 한국화학연구원
 대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 박창식
 대전광역시 유성구 도룡동 383-6

 최은복
 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 130동 1404호

 연규환
 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 110동 1004호

 이현규
 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 129동 1303호

 양희철
 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 118동 1202호

 최경자
 대전광역시 유성구 전민동 462-4 나래아파트 104동 1005호

(74) 대리인 장성구
 이현실

(56) 선행기술조사문헌 EP0811613 A1 KR1019920021528 A * 심사관에 의하여 인용된 문헌	KR1019900018036 A US6387928 B1
---	-----------------------------------

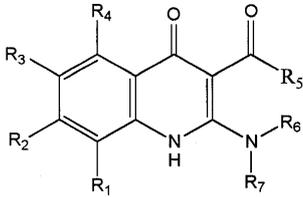
심사관 : 박형달

(54) 2-아미노-4-퀴놀린은 유도체 및 이를 포함하는 농원예용살균제 조성물

요약

본 발명은 농원예용 살균제로 유용한 하기 화학식 1의 신규한 2-아미노-4-퀴놀린은 유도체에 관한 것으로, 이 화합물은 광범위한 식물 병원균에 대해 선택적으로 높은 살균 효과를 나타낸다. 또한, 유효성분으로서 상기 화합물 및 약학적으로 허용되는 담체를 포함하는 농원예용 살균제 조성물이 광범위한 식물 병원균에 대해 사용될 수 있다.

<화학식 1>

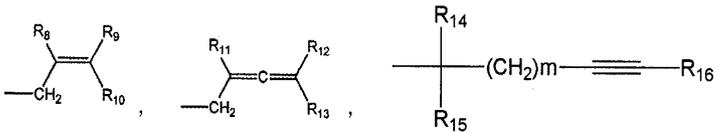


상기 식에서,

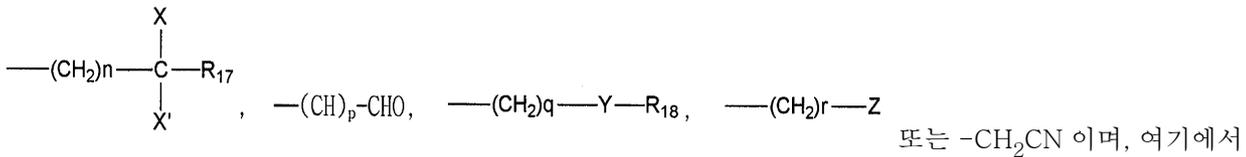
R₁ 내지 R₄는 각각 수소, 할로젠, C₁₋₁₀의 선형 또는 분지형 알킬기, C₁₋₆의 선형 또는 분지형 할로알킬기, C₁₋₁₀의 선형 또는 분지형 알콕시기, 페닐기, 페녹시기, 벤질기, 니트로기 또는 사이아노기이고;

R₅는 C₁₋₆의 선형 또는 분지형 알킬기, C₃₋₆의 사이클로알킬기, 페닐기, 페녹시기 또는 벤질기이고;

R₆는 수소 또는 포화되거나 불포화된 C₁₋₅의 선형 또는 분지형 알킬기이고;



R₇은 수소,



R₈ 내지 R₁₆은 각각 수소, 할로젠, 포화되거나 불포화된 C₁₋₆의 선형 또는 분지형 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 페닐기, 알콕시알킬기 또는 (R₁₉)₃Si(이때, R₁₉는 C₁₋₅의 선형 또는 분지형 알킬기임)이고,

R₁₇ 및 R₁₈은 각각 수소, 또는 C₁₋₅의 선형 또는 분지형 알킬기이고,

X 및 X'는 각각 C₁₋₃의 알콕시, C₁₋₃의 티오알콕시이거나, 함께 -O-(CH₂)r-O-, -S-(CH₂)r-S- 를 형성하고,

Y는 O, S 또는 S=O 이고,

Z는 헤테로사이클릭기이고,

m는 0 내지 4의 정수이며,

n, p, q, r은 각각 1 내지 4의 정수이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 식물 병원균에 대해 우수한 살균 효과를 갖는, 신규한 4-퀴놀린은 유도체 및 이를 포함하는 농원예용 살균제 조성물에 관한 것이다.

최근 기존의 살균제들 보다 강력하고 내성이 없는 화합물로서 환경에도 안전한 새로운 화합물을 합성하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 예컨대, 본 발명자들의 대한민국 특허출원 제2004-35181호 및 제 2004-60083호에는 기존의 살균제와는 구조가 다르면서 우수한 살균 또는 살충 효과를 갖는 4-퀴놀린은 유도체가 제시되어 있다. 그러나, 이들 화합물은 일부 병원균에 대해서는 충분한 살균 또는 살충 효과를 만족시키지 못하였다.

이에, 본 발명자들은 좀더 지속적인 연구를 거듭한 결과, 퀴놀린은 유도체의 2 위치가 불포화기 또는 헤테로 원자 함유기를 갖는 아민기로 치환되는 경우 더 강력하고 광범위한 살균 또는 살충 효과 뿐만 아니라 제초 효과도 나타냄을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

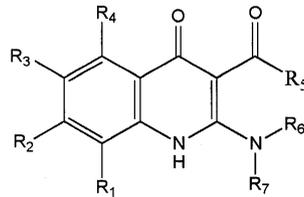
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 종래에 비하여 현저하게 탁월한 살균, 살충 및 제초 효과를 가지면서 환경에도 안전한 신규의 2-아미노-4-퀴놀린은 유도체를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는, 농원예용 살균, 살충 또는 제초제로서 유용한 하기 화학식 1의 신규한 4-퀴놀린은 유도체를 제공한다:

화학식 1

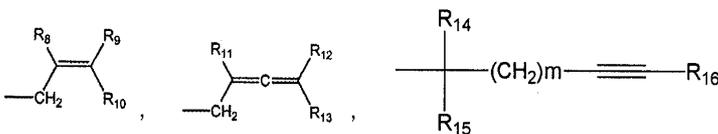


상기 식에서,

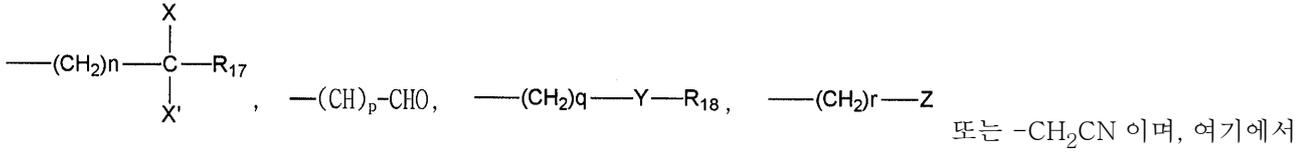
R₁ 내지 R₄는 각각 수소, 할로젠, C₁₋₁₀의 선형 또는 분지형 알킬기, C₁₋₆의 선형 또는 분지형 할로알킬기, C₁₋₁₀의 선형 또는 분지형 알콕시기, 페닐기, 페녹시기, 벤질기, 니트로기 또는 사이아노기이고;

R₅는 C₁₋₆의 선형 또는 분지형 알킬기, C₃₋₆의 사이클로알킬기, 페닐기, 페녹시기 또는 벤질기이고;

R₆는 수소 또는 포화되거나 불포화된 C₁₋₅의 선형 또는 분지형 알킬기이고;



R₇은 수소,



R₈ 내지 R₁₆은 각각 수소, 할로젠, 포화되거나 불포화된 C₁₋₆의 선형 또는 분지형 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 페닐기, 알콕시알킬기 또는 (R₁₉)₃Si(이때, R₁₉는 C₁₋₅의 선형 또는 분지형 알킬기임)이고,

R₁₇ 및 R₁₈은 각각 수소, 또는 C₁₋₅의 선형 또는 분지형 알킬기이고,

X 및 X'는 각각 C₁₋₃의 알콕시, C₁₋₃의 티오알콕시이거나, 함께 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-$, $-\text{S}-(\text{CH}_2)_r-\text{S}-$ 를 형성하고,

Y는 O, S 또는 S=O 이고,

Z는 헤테로사이클릭기이고,

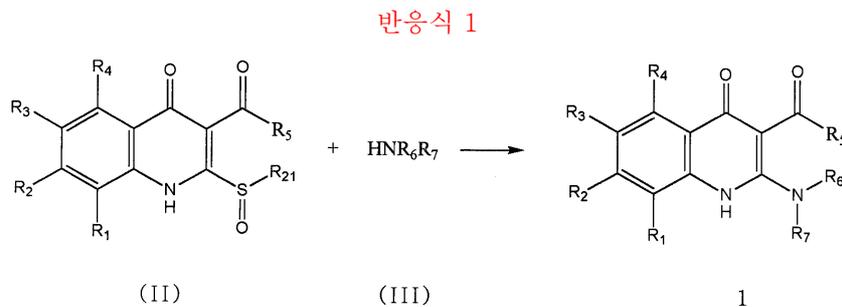
m는 0 내지 4의 정수이며,

n, p, q, r은 각각 1 내지 4의 정수이다.

이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 따른 2-아미노-4-퀴놀린은 유도체의 바람직한 예는 R₇이 알켄, 아세틸렌, 알렌 등의 불포화기를 갖는 화합물이다.

본 발명에 따른 상기 화학식 1의 2-아미노-4-퀴놀린은 유도체는, 하기 반응식 1에서 볼 수 있듯이, 하기 구조식(II)의 2-알킬설폭시-4-퀴놀린과 하기 구조식(III)의 아민 화합물을 반응시켜 제조할 수 있다:



상기 식에서, R₁ 내지 R₇은 화학식 1에서 정의한 바와 같으며, R₂₁은 C₁₋₃의 알킬기이다.

상기 반응은 불활성 용매, 예컨대 디에틸에테르, 아아이소프로필 에테르, 테트라하이드로퓨란, 다이옥산, 다이페닐에테르 등의 에테르류; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 리그로인 등의 탄화수소류; 다이클로로에탄, 클로로폼, 사염화탄소 등의 할로젠화 탄화수소류; 아세트산에틸, 프로피온산 에틸 등과 같은 에스테르류; 모노클로로벤젠, 다이클로로벤젠 등과 같은 클로로벤젠류; N,N-다이메틸폼 아마이드, 디에틸설폭사이드 등과 같은 비양자성 극성 용매류하에서 이루어질 수 있다. 또한, 피리딘 또는 트라이알킬아민을 염기 및 용매로서 반응에 사용할 수 있다.

상기 반응은 0 내지 260°C에서 수행될 수 있으나, 바람직하게는 상온 내지 용매의 끓는점에서 수행하는 것이 유리하며, 반응 시간은 반응 온도에 따라 좌우되나, 0.5 내지 48시간이 바람직하다.

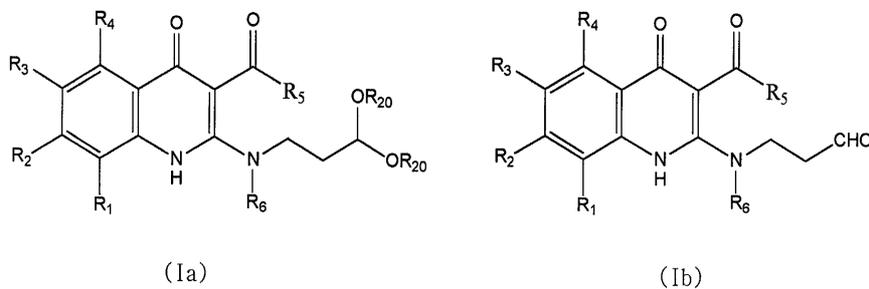
상기 구조식(II)의 화합물은 공지된 방법(문헌[R. C. Anand & A. K. Sinha, India Journal of Chemistry, 30B, 560-562 (1991); 및 한국 특허 제295819호] 참조)에 의해 합성된 설파이드를 과산화수소, 과산화아세트산 또는 m-클로로과산화벤조산 등의 산화제로 산화시켜 얻을 수 있다.

한편, 상기 구조식(III)의 아민화합물은 산부가염의 형태로 사용되는 경우에는 산제거를 위해 트라이알킬아민, 탄산칼륨, 수산화나트륨 등과 같은 무기 염기를 1 내지 2 당량으로 처리된 후에 사용된다.

상기 반응의 종료 후, 상기 화학식(III)의 아민화합물을 산부가염이 아닌 형태로 사용한 경우에는 용매를 감압증류함으로써 직접 목적 생성물을 얻을 수 있고, 산부가염의 형태로 사용한 경우에는 용매를 감압증류한 다음, 물을 가하여 생성된 염을 녹여내고, 메틸렌클로라이드, 클로로폼 또는 에틸아세테이트와 같은 유기용매로 추출한 후 다시 용매를 감압증류하여 목적 생성물을 얻는다.

또한, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물의 일종인 화합물(Ib)는 하기 반응식 2에서와 같이, 화합물(Ia)를 산가수분해시켜 얻을 수 있다:

반응식 2



상기 식에서, R₁ 내지 R₆은 화학식 1에서 정의한 바와 같으며, R₂₀은 C₁₋₃의 알킬기이다.

상기 산가수분해 반응은 5 내지 70%의 산 수용액에서 진행되고, 이때 사용가능한 산은 염산, 황산 등과 같은 무기산 또는 아세트산, 프로피온산 등과 같은 유기산이며, 반응 온도는 상온 내지 끓는점의 온도가 가능하다.

수득된 목적 생성물은 메탄올 또는 에탄올와 같은 알콜; 에틸아세테이트 또는 메틸아세테이트과 같은 유기산의 에스터; 펜탄 또는 헥산과 같은 하이드로카본; 에틸에테르 또는 테트라하이드로퓨란과 같은 에테르 등의 용매를 단독으로 또는 혼합하여 사용하여 재결정하거나 컬럼크로마토그래피 등의 방법으로 용이하게 분리정제될 수 있다.

본 발명의 화합물은 넓은 스펙트럼의 식물 병원균에 대해 높은 치료 및 예방적 항균 특성을 나타낸다. 이러한 병원균의 예로는 벼의 도열병균(*Pyricularia oryzae*), 벼의 잎집무늬 마름병균(*Rhizoctonia solani*), 오이회색 곰팡이병균(*Botrytis cinerea*), 오이의 흰가루병균(*Sphaerotheca fuliginea*), 오이의 노균병균(*Pseudoperonospora cubensis*), 포도의 노균병균(*Plasmopora viticola*), 토마토의 역병균(*Phytophthora infestans*), 깨씨무늬병균(*Cochliobolus miyabeanus*), 땅콩의 갈색무늬병균(*Cercopora arachidicola*), 보리의 흰가루병균(*Erysiphe graminis*), 밀의 붉은 녹병균(*Puccinia recondita*) 및 밀의 줄기 녹병균(*Puccinis graminis*)이 있으며, 본 발명에 따른 화합물은 특히 벼도열병과 밀녹병에 탁월한 효과를 나타낸다.

또한, 본 발명에 따른 화합물은 파리, 모기 및 바퀴와 같은 위생해충, 농경해충, 예를 들면 애멸구(*Lodelphax striztellus* Fallen), 벼멸구(*Nilaparvata lugens* stal), 흰등멸구(*Sogatella furcifera* Horvath), 끝동매미충(*Nephotettix cincticeps* Uhler), 트라이알레우로우스 바포라리오름(*Trialeurodes vaporariorum*) 및 복숭아 흑진딧물(*Myzus persicae* Sulzer)과 같은 노린재목 해충, 필로노릭터 링고닐라(*Phyllonorycter ringonella* Matsumura), 배추좀나방(*Plutella zyllostella* Curtis), 멸강나방(*Pseudaletia separata* Walker), 도둑나방(*Hamestra brassicae* Linne), 담배거세미나방(*Spodoptera litura* Fablicius), 배추흰나비(*Pieris rapaecrucivora* Boisdubal), 점박이 응애(*Tetranychus urticae* koch)와 같은 나비목 해충, 오울레마 오리자에(*Oulema oryzae* Kuwayama) 및 벼뿌리 바구미(*Echinocnemus squameus* Billberg) 같은 딱정벌레목해충, 희니개비 및 나비즘과 같은 가내 해충에 대해 효과적이며, 특히 배추좀나방과 점박이응애와 같은 나비목 해충에 대해서 뛰어난 효과를 나타낸다.

추가로, 본 발명에 따른 화합물은 발아후 제초제로 사용하여 여러 가지 잡초, 예를 들면 개밀(*Agropyron smit hii*), 바랭이(*Digitaria sanguanalis (L.) Scop.*), 미국 개기장(*Panicum dichotomiflorum Michx.*), 까마중(*Solanum nigrum L.*), 자귀풀(*Aeschynomene indica L.*), 어저귀(*Abutilon avicennae Gaertn*), 도꼬마리(*Xanthium strumarium L.*), 메꽃(*Calystegia japonica Choisy*)에 유효하며, 특히, 까마중과 자귀풀에 대한 제초효과가 두드러진다.

또한, 본 발명에 따른 화합물은 논조건에서의 벼 제초제로 사용하여 여러 가지 논 잡초들, 예를 들면 논피(*E.oryzieola*), 올챙이고리(*S. juncooides*), 물 달개비(*M. vaginalis*), 너도 방동사니(*Cyperus serotinus*), 올미(*Sagittaria pygmaea*)등에 제초효과를 나타내며, 특히, 논피, 물 달개비, 너도 방동사니 및 올미에 좋은 효과를 보인다.

본 발명에 따르면, 본 발명의 화학식 1의 화합물은 조성물 중량을 기준으로 약 0.01 내지 90 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 40 중량%를 활성성분으로 하여, 적당한 고체 또는 액체 담체 및 표면활성제, 희석제, 전착제, 상승제, 접착제, 분산제 등과 같은 기타 적당한 보조제와 혼합함으로써 농업용 조성물로 제제화시켜 사용할 수 있으며, 이러한 조성물은 유제, 수화제, 분제, 입제, 분문제 등으로 제조될 수 있다.

본 발명에서 사용될 수 있는 고체 담체로는 활석, 점토, 벤토나이트, 피로필라이트, 카올린, 규조토, 실리카 등이 있고; 액체 담체는 물, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 다이에틸폼아미드, 에테르, 벤젠, 자일렌, 톨루엔, 나프타 등이 있고; 표면활성제로는 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르 및 폴리옥시에틸렌 지방산 에스터와 같은 비이온성 표면활성제, 알킬벤젠설포산염, 리그닌설포산염 및 다이나프틸메탄설포산염과 같은 음이온성 표면활성제 등이 있으며; 접착제로는 폴리바이닐알콜, 카복시메틸 셀룰로오스(CMC), 아라비아 고무 등이 있다.

또한, 본 발명에 따른 조성물은 토양 뿐만 아니라 농업 생산물, 묘종, 종자 등을 살균하는데 사용될 수 있으며, 기타 살충제, 살균제, 제초제, 식물성장 조절제, 살웅애제 등과 같은 농화학물질이나 영양물질과 배합하여 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 화학식 1의 2-아미노-4-퀴놀린은 유도체의 구체적인 예를 들어보면 하기 표 1과 같다:

[표 1]

번호	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	융점 (°C)
1	CF ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	36-38
2	Cl	Cl	H	Cl	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	48-50
3	Cl	H	H	CF ₃	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	75-77
4	CH ₃	F	H	H	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	61-64
5	CN	H	H	H	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	70-71
6	Cl	H	H	Cl	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	76-78
7	CF ₃	H	Cl	H	c-Pr	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	104-107
8	CF ₃	H	Cl	H	i-Pr	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	83-85
9	CF ₃	H	Cl	H	c-Pr	H	CH ₂ CH(OMe) ₂	191-193
10	CF ₃	H	Cl	H	i-Pr	H	CH ₂ CH(OMe) ₂	159-161
11	CF ₃	H	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₂ CH(OMe) ₂	171-172
12	CF ₃	H	Cl	Cl	CH ₃	H	H	-
13	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C≡CH	86-87
14	CF ₃	H	Cl	H	i-Pr	CH ₃	CH ₂ C≡CH	99-101
15	CF ₃	H	Cl	H	c-Pr	CH ₃	CH ₂ C≡CH	118-120
16	CF ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C≡CH	64-66
17	CF ₃	Cl	H	Et	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C≡CH	70-72

18	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C≡CH	110-112
19	Cl	H	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH(OMe) ₂	210-211
20	CF ₃	H	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH(OMe) ₂	161-162
21	Cl	H	NO ₂	CH ₃	H	H	CH ₂ CH(OMe) ₂	213-214
22	CF ₃	Cl	H	c-Pr	H	H	CH ₂ C≡CH	179-181
23	CF ₃	Cl	H	Et	H	H	CH ₂ C≡CH	185-186
24	H	n-C ₆ H ₁₃	H	CH ₃	H	H	CH ₂ C≡CH	129-132
25	CF ₃	Cl	H	CH ₃	H	H	CH ₂ C≡CH	210-212
26	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	CH ₂ C≡CH	232-234
27	Cl	H	NO ₂	H	H	H	CH ₂ C≡CH	217-219
28	Cl	H	H	CH ₃	H	H	CH ₂ C≡CH	245-249
29	CF ₃	Cl	H	i-Pr	H	H	CH ₂ C≡CH	166-168
30	CF ₃	Cl	H	CH ₃	H	H	CH ₂ C≡CH	213-215
31	CF ₃	H	Cl	H	i-Pr	H	CH ₂ C≡CH	167-169
32	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂ CH=CH ₂	184-186
33	CF ₃	F	Cl	H	i-Pr	H	CH ₂ CH ₂ CH(OEt) ₂	55-56
34	CF ₃	H	Cl	H	i-Pr	H	CH ₂ CH ₂ CHO	53-54
35	CF ₃	H	Cl	H	i-Pr	H	CH ₂ CH=CHCl	E&Z
36	CF ₃	H	Cl	H	i-Pr	H	CH ₂ C≡CSi(Me) ₃	177-178
37	CF ₃	H	Cl	H	i-Pr	H	CH ₂ CH=CH ₂	123-125
38	CF ₃	H	Cl	H	c-Pr	H	CH ₂ CH=CH ₂	139-141
39	CF ₃	H	Cl	H	c-Pr	H	CH ₂ C≡CH	183-184
40	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂ CN	218-220
41	CF ₃	H	Cl	H	i-Pr	H	CH ₂ C(CH ₃)(OCH ₂) ₂	129-130
42	CF ₃	H	Cl	H	i-Pr	H	CH ₂ CH ₂ C≡CH	114-116
43	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂ C(CH ₃)(OCH ₂) ₂	168-169
44	CF ₃	H	Cl	H	c-Pr	H	CH ₂ C≡CSi(tBu)(Me) ₂	191-193
45	CF ₃	H	Cl	H	c-Pr	H	CH ₂ C≡CSi(Me) ₃	181-182
46	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂ C≡CSi(Me) ₃	172-173
47	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂ C≡CSi(tBu)(Me) ₂	191-192
48	CF ₃	H	Cl	H	Et	H	CH ₂ C≡CH	183-184
49	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH(OEt) ₂	104-105

50	CF ₃	H	C1	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ C≡CH	132-133
51	CF ₃	H	C1	H	CH ₃	H	CH ₂ C≡CCH ₃	241-241
52	CF ₃	H	C1	H	i-Pr	H	CH ₂ C≡CSi(tBu)(Me) ₂	185-186
53	CF ₃	H	C1	H	Et	H	CH ₂ C≡CSi(Me) ₃	154-155
54	CF ₃	H	C1	H	Et	H	CH ₂ C≡CSi(tBu)(Me) ₂	153-154
55	CF ₃	H	C1	H	CH ₃	H	C(CH ₃) ₂ C≡CCH ₃	172-173
56	CF ₃	H	C1	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CHO	156-157
57	CF ₃	H	C1	H	Et	H	CH ₂ C≡CCH ₃	183-184
58	CF ₃	H	C1	H	Et	H	CH ₂ CH ₂ C≡CH	124-1261
59	CF ₃	H	C1	H	Et	H	CH ₂ C(CH ₃)(OCH ₂) ₂	88-189
60	CF ₃	H	C1	H	c-Pr	H	CH ₂ C≡CCH ₃	196-197
61	CF ₃	H	C1	H	c-Pr	H	CH ₂ CH ₂ C≡CH	134-135
62	CF ₃	H	C1	H	c-C ₃ H ₇	H	CH ₂ C(CH ₃)(OCH ₂) ₂	181-182
63	CF ₃	H	C1	H	c-C ₃ H ₇	H	CH ₂ CH ₂ CH(OEt) ₂	111-112
64	CF ₃	H	C1	Et	Et	H	CH ₂ CH=CHPh	181-182
65	CF ₃	H	C1	H	c-C ₃ H ₇	H	CH ₂ CH=CHPh	152-153
66	CF ₃	H	C1	H	CH ₃	H	CH ₂ CH=CHPh	170-172
67	CF ₃	H	C1	H	c-C ₃ H ₇	H	CH ₂ CH=CHPh	185-186
68	CF ₃	H	C1	H	Et	H	CH ₂ CH ₂ CH(OEt) ₂	87-88
69	CF ₃	H	C1	H	Et	H	CH ₂ CH ₂ CHO	91-94
70	CF ₃	H	C1	H	c-C ₃ H ₇	H	CH ₂ CH ₂ CHO	127-130
71	CF ₃	H	C1	H	CH ₃	H	CH ₂ CH=CHCl	E&Z
72	CF ₃	H	C1	H	Et	H	CH ₂ CH=CHCl	E&Z
73	-CHCH=	CHCH-	C1	H	c-C ₃ H ₇	H	CH ₂ C≡CH	222
74	CF ₃	H	C1	H	CH ₃	H	CH ₂ C≡CH	192-194
75	C1	H	H	H	Et	H	CH ₂ C≡CH	212-214
76	CF ₃	H	C1	H	c-C ₃ H ₇	H	CH ₂ CCl=CH ₂	136-137
77	CF ₃	H	C1	H	c-C ₃ H ₇	CH ₂ C≡CH	CH ₂ C≡CH	140-142
78	CF ₃	H	C1	H	i-Bu	H	CH ₂ C≡CH	179-180
79	CF ₃	H	C1	H	CH ₃	H	CH ₂ CCl=CH ₂	136-137
80	CF ₃	H	C1	H	Et	H	CH ₂ CCl=CH ₂	149-150
81	CF ₃	H	C1	H	i-C ₃ H ₇	H	CH ₂ CCl=CH ₂	135-136

82	CF ₃	H	Cl	H	c-C ₃ H ₇	H	CH ₂ CH=CHCl	E&Z
83	F	H	F	H	CH ₃	H	CH ₂ C≡CH	166-168
84	F	H	H	H	H	H	CH ₂ C≡CH	206-208
85	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	CH ₂ C≡CH	229-231
86	CF ₃	H	Cl	H	c-C ₃ H ₇	H	CH ₂ C≡CPh	227-228
87	CF ₃	H	Cl	H	Et	H	CH ₂ C≡CPh	191-193
88	CF ₃	H	Cl	H	i-C ₃ H ₇	H	CH ₂ C≡CPh	166-167
89	CF ₃	H	Cl	H	Et	CH ₂ C≡CH	CH ₂ C≡CH	91-94
90	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	CH ₂ C≡CH	CH ₂ C≡CH	115-117
91	CF ₃	H	Cl	H	i-C ₃ H ₇	H	CH ₂ C≡CH	-
92	H	OCH ₂	OCH ₂	H	c-C ₃ H ₇	H	CH ₂ C≡CH	230
93	CF ₃	H	Cl	H	i-Bu	H	CH ₂ CH ₂ CH(OEt) ₂	113-114
94	CF ₃	H	Cl	H	i-Bu	H	CH ₂ C(CH ₃)(OCH ₂ CH ₂ O)	154-155
95	CF ₃	H	Cl	H	i-Bu	H	CH ₂ C≡CCH ₃	196-197
96	CF ₃	H	Cl	H	i-Bu	H	CH ₂ CH ₂ C≡CH	128-130
97	CF ₃	H	Cl	H	Et	H	H	247-280
98	CF ₃	H	Cl	H	i-Pr	CH ₂ C≡CH	CH ₂ C≡CH	93-94
99	CF ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₂ C≡CH	CH ₂ C≡CH	94-95
100	CF ₃	H	Cl	H	Et	H	(CH ₂) ₂ CH(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ O)	159-161
101	CF ₃	H	Cl	H	i-Bu	H	(CH ₂) ₂ CH(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ O)	174-175
102	CF ₃	H	Cl	H	i-Pr	H	(CH ₂) ₂ CH(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ O)	140-142
103	CF ₃	H	Cl	H	c-Pr	H	(CH ₂) ₂ CH(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ O)	166-168
104	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂ C≡CPh	200-201
105	CF ₃	H	Cl	H	c-Pr	H	CH ₂ C≡CCH ₂ OCH ₃	-
106	CF ₃	H	Cl	H	PhCH ₂	H	CH ₂ C≡CH	154-156
107	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂ (CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₃	100-102
108	CF ₃	H	Cl	H	c-Pr	H	CH ₂ (CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₃	123-125
109	CF ₃	H	Cl	H	i-Pr	H	CH ₂ (CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₃	80-82
110	CF ₃	H	Cl	H	Et	H	CH ₂ (CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₃	109-111
111	CF ₃	H	Cl	H	i-Bu	H	CH ₂ (CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₃	128-129
112	CF ₃	H	H	H	Et	H	CH ₂ (CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₃	88-90
113	CF ₃	H	F	H	CH ₃	H	CH ₂ (CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₃	186-187

114	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ SCH ₃	146-147
115	CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	CH ₂ CH=CHC≡CPh	125-127
116	CF ₃	H	Cl	H	i-Bu	H	CH ₂ CH=CHC≡CPh	100-102
117	CF ₃	H	Cl	H	c-Pr	H	CH ₂ CH=CHC≡CPh	122-126
118	CF ₃	H	Cl	H	Et	H	CH ₂ CH=CHC≡CPh	107-109
119	CF ₃	H	Cl	H	c-Pr	H	CH ₂ C(4-F-Ph)=C=CH ₂	85-186
120	CF ₃	H	Cl	H	i-Bu	H	CH ₂ C(4-F-Ph)=C=CH ₂	121-123
121	CF ₃	H	Cl	H	Et	H	CH ₂ C(4-F-Ph)=C=CH ₂	164-166
122	CF ₃	H	Cl	H	c-Pr	H	(CH ₂) ₂ -(4-이미다조일)	233-235
123	CF ₃	H	Cl	H	i-Pr	H	(CH ₂) ₂ -(4-이미다조일)	222-224
124	CF ₃	H	H	H	Et	H	(CH ₂) ₂ -(4-이미다조일)	238-239
125	CF ₃	H	Cl	H	Et	H	CH ₂ C≡CCH ₂ OCH ₃	141-143
126	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂ C(4-F-Ph)=C=CH ₂	147-149
127	CF ₃	H	Cl	H	i-Pr	H	CH ₂ C(4-F-Ph)=C=CH ₂	100-102
128	CF ₃	H	Cl	H	i-Pr	H	CH ₂ CH ₂ S(O)CH ₃	144-145
129	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	H	(CH ₂) ₂ CH(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ O)	167-168
130	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	H	(CH ₂) ₂ CH(SCH ₂ CH ₂ S)	107-110
131	CF ₃	H	Cl	H	Et	H	(CH ₂) ₂ CH(SCH ₂ CH ₂ S)	103-105
132	CF ₃	H	Cl	H	c-Pr	H	(CH ₂) ₂ CH(SCH ₂ CH ₂ S)	135-137
133	CF ₃	H	Cl	H	i-Bu	H	(CH ₂) ₂ CH(SCH ₂ CH ₂ S)	92-94
134	H	H	F	H	CH ₃	H	(CH ₂) ₂ -(4-이미다조일)	3070309
135	CF ₃	H	Cl	H	Et	H	(CH ₂) ₂ -(4-이미다조일)	243-244
136	CF ₃	H	Cl	H	c-Pr	H	CH ₂ C(Et)=C=CH ₂	152-153
137	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂ C(Et)=C=CH ₂	135-136
138	CF ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CH	109-111
139	CF ₃	H	Cl	H	Et	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CH	117-118
140	CF ₃	H	Cl	H	c-Pr	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CH	139-141
141	CF ₃	H	Cl	H	i-Bu	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CH	94-95
142	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	H	(CH ₂) ₂ -(4-이미다조일)	232-234
143	CF ₃	H	Cl	H	i-Bu	H	(CH ₂) ₂ -(4-이미다조일)	179-181

이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 좀더 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않는다.

실시예 1: 6-클로로-3-사이클로프로판카보닐-2-(2,2-다이메톡시에틸아미노)-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 9)의 합성

6-클로로-3-사이클로프로판카보닐-2-메틸설폭시-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(377mg, 1mmol)과 2,2-다이메톡시에틸아민(105mg, 1mmol)을 테트라하이드로퓨란 2ml에 가하고 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응이 완료되면 용매를 감압증류하여 제거하고 남은 고체를 에탄올에서 재결정하여 표제 생성물 335mg(수율 80%)을 수득하였다.

¹H NMR(CDCl₃): δ 0.7-1.2(m, 4H), 3.4(s, 6H), 3.6-3.8(m, 1H), 4.4(t, 1H), 4.5-4.9(m, 2H), 7.7(d, 1H), 8.8(d, 1H), 9.5(br, 1H), 11.6(br, 1H)

실시예 2: 6-클로로-2-(2,2-다이메톡시에틸아미노)-3-아이소부틸-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 10)의 합성

6-클로로-3-아이소부틸-2-메틸설폭시-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(379mg, 1mmol)과 2,2-다이메톡시에틸아민(105mg, 1mmol)으로부터 실시예 1과 같은 반응을 실시하여 표제 생성물 307mg(수율 73%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.5(d, 6H), 3.6-3.8(m, 1H), 3.8(s, 6H), 4.4(t, 1H), 4.5-4.9(m, 2H), 8.1(d, 1H), 8.8(d, 1H), 9.9(br, 1H), 12.2(br, 1H)

실시예 3: 3-아세틸-6-클로로-2-(N-메틸-N'-프로파질아미노)-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 13)의 합성

3-아세틸-6-클로로-2-메틸설폭시-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(351mg, 1mmol)과 N-메틸-N'-프로파질아민(69mg, 1mmol)으로부터 실시예 1과 같은 반응을 실시하여 표제 생성물 235mg(수율 66%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 2.6(t, 1H), 3.0(s, 3H), 3.4(m, 3H), 4.6(d, 2H), 8.2(d, 1H), 8.6(d, 1H), 14.0(br, 1H)

실시예 4: 3-아세틸-2-(N-메틸-N'-프로파질아미노)-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 16)의 합성

3-아세틸-2-메틸설폭시-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(317mg, 1mmol)과 N-메틸-N'-프로파질아민(69mg, 1mmol)으로부터 실시예 1과 같은 반응을 실시하여 표제 생성물 235mg(수율 66%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 2.5(t, 1H), 2.9(s, 3H), 3.3(s, 3H), 4.5(d, 2H), 7.4(t, 1H), 8.2(d, 1H), 9.6(br, 1H)

실시예 5: 6-클로로-3-사이클로프로판카보닐-2-프로파질아미노-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 22)의 합성

6-클로로-3-사이클로프로판카보닐-2-메틸설폭시-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(377mg, 1mmol)과 프로파질아민(55mg, 1mmol)으로부터 실시예 1과 같은 반응을 실시하여 표제 생성물 265mg(수율 72%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.3-1.6(m, 4H), 2.9(t, 1H), 3.9-4.3(m, 1H), 4.6(q, 2H), 8.2(d, 1H), 8.8(d, 2H), 12.4(br, 1H)

실시예 6: 3-아세틸-6-클로로-2-프로파질아미노-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 25)의 합성

3-아세틸-6-클로로-2-메틸설폭시-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(351mg, 1mmol)과 프로파질아민(55mg, 1mmol)으로부터 실시예 1과 같은 반응을 실시하여 표제 생성물 284mg(수율 83%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 2.9(t, 1H), 3.0(s, 3H), 4.54(q, 2H), 8.0(d, 1H), 8.7(d, 2H), 12.3(br, 1H)

실시예 7: 6-클로로-2-(3,3-다이에톡시프로필아미노)-3-아이소부티릴-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 33)의 합성

6-클로로-3-아이소부티릴-2-메틸설폭시-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(379mg, 1mmol)과 3,3-다이에톡시프로필아민(147mg, 1mmol)으로부터 실시예 1과 같은 반응을 실시하여 표제 생성물 335mg(수율 78%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.7-1.5(m, 12H), 2.0-2.40(m, 2H), 3.2-4.0(m, 6H), 4.2(m, 1H), 4.7(t, 1H), 7.8(d, 1H), 8.0(br, 1H), 11.9(br, 1H)

실시예 8: 6-클로로-3-아이소부티릴-2-(3-옥소프로필아미노)-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 34)의 합성

6-클로로-2-(3,3-다이에톡시프로필아미노)-아이소부티릴-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(33)(462mg, 1mmol)에 80% 아세트산 수용액 20ml를 가한 다음, 70°C에서 2시간 동안 가열하였다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각한 뒤 물 20ml 및 에틸아세테이트 30ml를 가하여 추출하고 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조시킨 후 용매를 증류하였다. 남은 고체를 n-헥산과 에틸아세테이트의 혼합 용매를 용리액으로 하여 크로마토그래피로 분리정제함으로써 표제 생성물 280mg(수율 72%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.3(d, 6H), 3.1(t, 2H), 3.7(q, 2H), 4.2(m, 1H), 7.8(d, 1H), 8.5(d, 1H), 9.1(br, 1H), 10.0(s, 1H), 11.2(br, 1H)

실시예 9: 2-알릴아미노-6-클로로-3-아이소부티릴-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 37)의 합성

6-클로로-3-아이소부티릴-2-메틸설폭시-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(379mg, 1mmol)과 알릴아민(57mg, 1mmol)으로부터 실시예 1과 같은 반응을 실시하여 표제 생성물 279mg(수율 75%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.2(d, 6H), 4.0-4.6(m, 3H), 5.3-5.6(m, 3H), 7.8(d, 1H), 8.1(br, 1H), 8.6(d, 1H), 12.1(br, 1H)

실시예 10: 3-아세틸-6-클로로-8-트라이플루오르메틸-2-(3-트라이메틸실릴프로파질아미노)-4-퀴놀린온(화합물 46)의 합성

3-아세틸-6-클로로-2-메틸설폭시-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(350mg, 1mmol)과 3-트라이메틸실릴프로파질아민염산염(164mg, 1mmol)을 테트라하이드로퓨란 20ml에 가한 다음 트라이에틸아민을 과량 가한 후 상온에서 24시간 교반하였다. 반응이 완료되면 용매를 감압증류하여 제거하였다. 남은 고체를 다이클로로메탄 20ml에 녹인 다음 물 20ml로 씻어낸 후 무수 황산마그네슘으로 건조하고 용매를 감압증류하여 제거하였다. 다시 남은 고체를 에탄올에서 재결정하여 표제 생성물 330mg(수율 80%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.2(s, 9H), 2.7(s, 3H), 4.3(d, 2H), 6.8(d, 1H), 8.5(br, 1H), 8.6(d, 1H), 12.0(br, 1H)

실시예 11: 6-클로로-2-프로파질아미노-3-프로피오닐-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 48)의 합성

6-클로로-2-메틸설폭시-3-프로피오닐-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(365mg, 1mmol)과 프로파질아민(55mg, 1mmol)으로부터 실시예 1과 같은 반응을 실시하여 표제 생성물 310mg(수율 87%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.2(t, 3H), 2.7(t, 1H), 3.4(q, 2H), 4.3(d, 2H), 7.9(d, 1H), 8.6(br, 1H), 8.7(d, 1H), 12.2(br, 1H)

실시예 12: 3-아세틸-6-클로로-2-(1,1-다이메틸프로파질아미노)-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 55)의 합성

3-아세틸-6-클로로-2-메틸설폭시-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(350mg, 1mmol)과 1,1-다이메틸프로파질아민(83ml, 1mmol)으로부터 실시예 1과 같은 반응을 실시하여 표제 생성물 322mg(수율 87%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.5(s, 6H), 2.5(t, 1H), 2.6(s, 3H), 7.7(m, 1H), 8.4(m, 1H), 9.1(br, 1H), 12.0(br, 1H)

실시예 13: 3-아세틸-6-클로로-2-(페닐알릴아미노)-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 66)의 합성

3-아세틸-6-클로로-2-메틸설폭시-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(350mg, 1mmol)과 3-페닐알릴아민(133mg, 1mmol)으로부터 실시예 1과 같은 반응을 실시하여 표제 생성물 286mg(수율 68%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 2.8(s, 3H), 4.3(t, 2H), 6.0-6.7(m, 2H), 7.4(s, 5H), 7.7(d, 1H), 8.1(br, 1H), 8.5(d, 1H), 12.1(br, 1H)

실시예 14: 6-클로로-2-(2-클로로알릴아미노)-3-프로피오닐-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 80)의 합성

6-클로로-2-메틸설폭시-3-프로피오닐-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(365mg, 1mmol)과 2-클로로알릴아민(92mg, 1mmol)으로부터 실시예 1과 같은 반응을 실시하여 표제 생성물 279mg(수율 71%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.2(t, 2H), 3.3(q, 2H), 4.2(d, 2H), 5.6(s, 2H), 7.8(d, 1H), 8.0(br, 1H), 8.5(d, 1H), 12.3(br, 1H)

실시예 15: 6-클로로-2-(N-메틸-N'-프로파질아미노)-3-아이소부티릴-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 98)의 합성

6-클로로-3-아이소부티릴-2-메틸설폭시-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(379mg, 1mmol)과 N,N'-다이프로파질아민(93mg, 1mmol)으로부터 실시예 1과 같은 반응을 실시하여 표제 생성물 290mg(수율 71%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.2(d, 6H), 2.3(t, 2H), 4.0-4.3(m, 1H), 4.3(d, 4H), 8.0(d, 1H), 8.3(d, 1H), 13.1(br, 1H)

실시예 16: 3-아세틸-6-클로로-2-(3-페닐프로파질아미노)-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 104)의 합성

3-아세틸-6-클로로-2-메틸설폭시-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(350mg, 1mmol)과 3-페닐프로파질아민 염산염(167mg, 1mmol)으로부터 실시예 1과 같은 반응을 실시하여 표제 생성물 305mg(수율 73%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 2.7(t, 1H), 4.5(d, 2H), 7.5(s, 5H), 7.8(d, 1H), 8.6(d, 2H), 12.0(br, 1H)

실시예 17: 3-아세틸-6-클로로-2-(3-에톡시프로필아미노)-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 107)의 합성

3-아세틸-6-클로로-2-메틸설폭시-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(350mg, 1mmol)과 3-에톡시프로필아민(103mg, 1mmol)으로부터 실시예 1과 같은 반응을 실시하여 표제 생성물 278mg(수율 71%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.2(t, 3H), 2.1(q, 2H), 2.7(s, 3H), 3.3-3.8(m, 6H), 7.7(d, 1H)

실시예 18: 3-아세틸-6-클로로-2-메틸티오에틸아미노-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 114)의 합성

3-아세틸-6-클로로-2-메틸설폭시-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(350mg, 1mmol)과 메틸티오에틸아민(91mg, 1mmol)으로부터 실시예 1과 같은 반응을 실시하여 표제 생성물 287mg(수율 76%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 2.15(s, 3H), 2.7(s, 3H), 2.8(t, 2H), 3.6(q, 2H), 7.7(br, 1H), 8.1(br, 1H), 8.5(br, 1H), 12.0(br, 1H)

실시예 19: 3-아세틸-6-클로로-2-[2-(플루오로페닐)-2,3-부타다이에닐아미노]-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(화합물 126)의 합성

3-아세틸-6-클로로-2-메틸설폭시-8-트라이플루오르메틸-4-퀴놀린온(350mg, 1mmol)과 2-(4-플루오로페닐)-2,3-부타다이에닐아민(163mg, 1mmol)을 테트라하이드로퓨란 20ml에 가하고 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응이 완료되면 용매를 감압 증류하여 제거하고 남은 고체를 에타올에 재결정하여 표제 생성물 369mg(수율 82%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 2.6(s, 3H), 3.6(t, 2H), 5.2(t, 2H), 7.2(m, 4H), 7.8(d, 1H), 8.5(br, 1H), 8.6(d, 1H), 11.8(br, 1H).

살균 효과 시험예

식물 병원균에 대한 예방효과를 조사하기 위하여, 시험 화합물 10mg을 10ml의 아세톤에 용해시키고, 이 용액에 트윈(Tween) 20의 100ppm 수용액 90ml를 첨가하여 그 농도가 100ppm이 되게 조정된 후, 이를 일정 크기의 기주 식물에 50ml씩 엽면 살포하였다. 약제가 살포된 식물을 실내온도에서 24시간 동안 방치하여 용매 및 물을 휘산시켰다. 이와 같이 살균제 조성물로 처리된 식물체(시험군)와 처리되지 않은 식물체(대조군)에, 각기 하기 시험예와 같이 특정 식물 병원균을

접종하여 동일한 조건(습도 및 온도)하에서 동일한 기간동안 방치한 후, 각 잎의 병반면적율(측정된 병반면적이 잎집면적에 대해 차지하는 비율을 기준으로 하여 작성한 이병면적율 대비표로 구함)을 구해 하기 수학적 식 1과 같이 방제가(Control Value, %)를 산출하였다. 모든 실험은 2회 반복하였으며, 방제가가 높을수록 살균 효과는 우수한 것이다.

수학적 식 1

$$\text{방제가(\%)} = (1 - (\text{처리구의 병반면적율} / \text{대조구의 병반면적율})) \times 100$$

시험에 1 : 벼도열병에 대한 살균 효과

병원균(*Pyricularia oryzae*)의 균주를 쌀겨 한천배지(Rice Polish 20g, 텍스트로즈 10g, 한천 15g, 증류수 1ℓ)에 접종하여 26℃ 배양기에서 2주간 배양하였다. 병원균이 자란 배지의 표면을 고무쓸개로 긁어 기중균사를 제거하고 형광등이 켜진 25 내지 28℃의 선반에서 48시간 동안 포자를 형성시켰다. 병원균 접종은 형성된 분생포자를 살균 증류수를 이용하여 일정 농도의 포자 현탁액(10⁶개/ml의 포자)을 만든 후, 벼 도열병에 감수성인 낙동벼(3-4엽기)에 흘러내릴 정도로 충분히 분무하였다. 병원균 접종된 벼를 습실상에서 암상태로 24시간 방치하고, 상대습도 90% 이상 및 26±2℃인 항온항습실에서 5일 동안 발병을 유도하여 잎의 병반면적율을 구했다. 이때 3-4엽기 벼의 최상위엽 바로 밑의 완전 전개된 잎에 형성된 병반면적율을 측정하였다.

시험에 2 : 벼잎집무늬 마름병에 대한 살균 효과

적당한 양의 밀기울을 1ℓ 배양병에 넣고 멸균한 후 감자 한천배지에서 3일간 자란 병원균(*Rhizoctonia solani*)의 한천조각을 접종하고, 배양된 균사덩어리를 적당히 잘게 마쇄하여 2-3엽기의 낙동벼가 자란 포트(5cm)에 고르게 접종하고 28±1℃ 및 상대습도 80% 이상인 항온항습실에서 5일동안 발병을 유도하여 2-3엽기 유묘의 잎의 병반면적율을 구했다.

시험에 3 : 토마토 회색곰팡이병에 대한 살균 효과

토마토로부터 분리한 균주(*Botrytis cinerea*)를 감자 한천배지(PDA)에 접종하고 25℃의 배양기에 플레이트를 놓아 광암 상태하에서 15일간 배양하여 포자를 형성시켰다. 배지에 형성된 포자를 플레이트당 10ml의 증류수를 넣은 후 붓으로 포자를 긁어 이를 가아제로 걸러서 포자를 수확하고 포자 농도가 10⁶개/ml가 되게 만들어 1엽기 오이에 분무접종하였다. 이를 20℃ 습실상에서 3일간 발병을 유도하여 1엽의 병반면적율을 구했다.

시험에 4 : 토마토역병에 대한 살균 효과

역병원균(*Phytophthora infestans*)을 V-8 주스 한천배지(V-8 juice 200ml, CaCO₃ 4.5g, 한천 15g, 증류수 800ml)에 올려 놓고 20℃에서 16시간 광처리 및 8시간 암처리하여 14일동안 배양한 후 포자를 수확하였다. 이때, 플레이트에 살균 증류수를 넣고 흔들어서 유주자낭을 균총으로부터 떼어낸 후 4겹 형겔조각을 사용하여 유주자낭을 걸러냈다. 걸러낸 유주자낭의 농도를 10⁵개/ml로 조정하고 이 접종원을 토마토 유묘에 분무접종하여 20℃ 습실상에서 1일 동안 습실 처리한 후, 온도 20℃ 및 상대습도 80% 이상의 항온항습실로 옮겨 4일 동안 발병시킨 다음 토마토 1엽과 2엽의 병반면적율을 조사하였다.

시험에 5 : 밀 붉은녹병에 대한 살균 효과

병원균(*Puccinia recondita*)은 실험실에서 식물체에 직접 계대배양하여 사용하였다. 균주의 계대배양 및 약효조사를 위해서 일회용 포트(직경: 6.5cm)에 15립씩의 밀종자(은파)를 파종하여 온실에서 7일간 재배한 1엽기의 밀에 포자를 털어 접종하였다. 접종한 1엽기의 밀을 20℃의 습실상에서 1일간 습실처리한 후, 상대습도 70% 및 20℃의 항온항습실로 옮겨 10일 동안 발병을 유도한 다음 잎의 병반면적율을 구했다.

시험에 6 : 보리 흰가루병에 대한 살균 효과

병원균(*Erysiphe graminis f.sp.hordei*)은 실험실에서 계대 배양하여 사용하였다. 균주의 계대배양 및 약효조사를 위해서 일회용 포트(직경: 6.5cm)에 15립씩의 보리종자(동보리 1호)를 파종하여, 온실(25±5℃)에서 7일간 재배한 1엽기의 보리에 흰가루병 포자를 털어 접종한 후, 상대습도 50% 및 22 내지 24℃의 항온항습실에 옮겨 7일간 발병을 유도한 다음 잎의 병반면적율을 구했다.

상기 시험예 1 내지 6에서 측정된 처리구 및 대조구 잎의 병반면적율을 대입하여 방제가를 산출하고, 그 결과를 활성지수로서 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

화합물 번호	벼도열병	벼잎집 무늬마름병	토마토회색 곰팡이병	토마토 역병	밀붉은 녹병	보리 흰가루병
2	96	25	50	34	99	63
7	21	40	0	26	98	58
8	86	45	50	30	95	26
13	99	65	0	10	100	95
14	100	5	7	0	98	76
15	100	0	25	0	99	71
17	94	40	60	0	100	100
18	99	20	44	20	99	92
22	97	60	0	0	99	0
23	90	85	44	20	99	0
25	99	45	0	29	99	0
29	99	20	0	32	100	73
30	99	100	0	0	100	0
31	88	53	0	20	95	0
32	99	47	0	24	95	16
33	91	5	44	25	100	60
34	25	11	19	53	100	10
35	50	95	38	0	100	25
37	96	71	0	17	99	12
38	97	53	3	33	99	6
39	99	35	8	13	98	0
42	0	53	0	8	100	76
48	100	82	15	46	100	0
49	99	18	0	53	95	0
50	100	65	0	49	100	71
57	99	20	0	69	98	14
58	0	67	0	56	99	25
61	99	60	0	79	95	9
63	96	47	0	83	98	30
68	99	40	0	87	10	0
69	57	0	0	72	95	30
71	99	47	0	95	100	0

72	89	0	0	36	100	30
74	99	0	15	52	53	0
76	99	78	0	13	98	0
78	99	0	28	78	96	9
79	99	94	46	74	99	55
80	100	56	34	74	99	0
81	99	44	28	83	100	0
82	99	78	4	33	99	9
89	100	6	0	83	99	77
90	99	17	0	74	99	38
91	99	40	0	55	99	0
96	99	25	20	21	100	31
98	95	0	15	7	99	88
99	100	50	8	29	93	88

살충 효과 시험예

본 발명에 따른 2-아미노-4-퀴놀린은 유도체의 살충 효과를 조사하기 위해, 시험 화합물 25mg을 5ml의 아세톤에 용해시키고, 이를 계면활성제인 트리톤엑스(Triton-X)-100 의 100ppm 수용액 45ml와 혼합한 다음, 그 농도가 500ppm으로 되도록 조정하여 얻은 시험약물을 각 성충에 살포하였다. 한편, 대조군에 대해서는 시험화합물을 함유하지 않은 아세톤-계면활성제-증류수 용액으로 처리하였다. 이와 같이 시험군 및 대조군을, 각기 하기 시험예와 같이 동일한 조건(습도 및 온도)하에서 동일한 기간 동안 방치한 후, 얻어진 결과로부터 하기 수학적 2와 같이 사충률(%)을 산출하였으며, 모든 실험은 각각 3회 반복하였다.

수학적 2

$$\text{사충률(\%)} = (100 - \text{생존성충수/공시충수}) \times 100$$

시험예 7: 벼멸구(*Nilaparvata lugens sta*)에 대한 살충 효과

실내에서 살충제 살포없이 누대 사육된 감수성 계통의 벼멸구(*Nilaparvata lugens sta*)를 아크릴 케이지(가로 26cm, 세로 29cm, 높이 20cm)내에서 사육하되 케이지당 최종 성충의 밀도가 약 500마리가 되도록 동일 영기의 약충을 항온실(온도 27±1℃, 상대습도 50±5%, 광조건 16명 8암)내에서 동진벼를 이용하여 실내 사육하고 부화후 4일째의 암컷 성충을 공시하였다.

살충 시험을 위해, 먼저, 초장 5-7cm인 수도 유묘(품종: 동진) 6본을 탈지면으로 말아 시험관(직경 31cm, 높이 15cm)에 삽입한 후, 여기에 상기 성충 20마리를 접종한 다음, 시험관의 입구 중앙부에 미량 분무기(1회 분사량 0.0254±0.0005ml)의 노즐을 위치시켜 미리 제조해둔 시험약물을 2회 분사하였다. 이어서, 시험관을 항온실(온도 25±1℃, 상대습도 50±5%, 광조건 16명 8암)에 보관하면서 24시간 및 48시간 후에 사충률을 조사하였다. 이때, 침으로 자극을 주었을 때 반사작용을 보이지 않는 것을 사망 개체로 간주하였다.

시험예 8: 복숭아 흑진딧물(*Myzus persicae sulzer*)에 대한 살충 효과

실내에서 살충제 살포없이 2년간 누대 사육된 복숭아 흑진딧물(*Myzus persicae sulzer*)을 항온실(온도 21±1℃, 상대습도 50±5%, 광조건 16명 8암)내에서 담배(품종: NC-82)를 이용하여 실내 사육하고, 무시자충을 공시하였다.

살충 시험을 위해, 먼저 농도가 500ppm인 시험약물 50ml에다 직경이 9cm인 원형으로 자른 담배잎(품종:NC-82)을 30초간 침적시키고, 이를 다시 30분 동안 바람에 건조시킨 후 9cm 페트리접시에 넣어두었다. 이어서, 무시자충 20마리를 각각의 약제가 처리된 담배잎에 접종한 후, 항온실(온도 25±1℃, 상대습도 50±5%, 광조건 16명 8암)에 보관하면서 24시간 및 48시간 후에 사충률을 조사하였다. 가는 붓끝으로 자극을 주었을 때 반사작용을 보이지 않는 것을 사망 개체로 간주하였다.

시험예 9: 배추좀나방(*Plutella Xylostella Linnaeus*)에 대한 살충 효과

항온실(온도 27±1℃, 상대습도 50±5%, 광조건 16명 8암)에서 양배추를 이용하여 살충제 살포없이 누대 사육된 배추좀나방(*Plutella Xylostella Linnaeus*)에 대하여 사육 상자당 평균 밀도가 500마리 정도 되도록 사육하고, 3령 유충을 공시하였다.

살충 시험을 위해, 먼저, 양배추잎을 직경이 6cm인 원형으로 잘라 농도가 500ppm인 시험약물에 36초 동안 침적시킨 후, 이를 30분 동안 바람에 건조시켰다. 이와같이 처리된 잎을 각각 직경이 6cm인 페트리 접시에 넣은 후, 여기에 3령 유충 10마리를 접종하였다. 이어서, 페트리접시를 뚜껑을 덮어 항온실(온도 25±1℃, 상대습도 50±5%, 광조건 16명 8암)에 보관하면서 24시간 및 48시간 후에 사충률을 조사하였다. 가는 붓끝으로 자극을 주었을 때 반사작용을 보이지 않는 것을 사망개체로 간주하였다.

시험예 10: 점박이 응애(*Tetranychus urticae koch*)에 대한 살충 효과

살충제 감수성 계통의 점박이 응애(*Tetranychus urticae koch*)를 항온실(온도 23±1℃, 상대습도 50±5%, 광조건 16명 8암)내에서 강낭콩잎을 이용하여 실내 사육하고, 그 충성을 공시하였다.

살충 시험을 위해, 먼저, 끓인 한천액(한천함량 0.5%)을 샤알레에 깊이 1cm 정도가 되게 흘러 넣은 후 식혀서 굳힌 다음, 그 위에다 강낭콩잎을 고정시켰다. 여기에 성충 40마리 접종하고, 미량 분무기를 이용하여 농도가 500ppm인 시험약물 3ml를 살포하였다. 이어서, 샤알레를 항온실(온도 25±1℃, 상대습도 50±5%, 광조건 16명 8암)에 보관하면서 24시간 및 48시간 후에 각각 현미경을 통하여 사충률을 조사하였다. 자극을 주었을 때 반사작용을 보이지 않는 것을 사망개체로 간주하였다.

상기 시험예 7 내지 10로부터 측정된 사충률을 하기 표 3에 나타내었다.

[표 3]

화합물번호	벼밀구	복숭아혹진딧물	배추좀나방	점박이응애
2	0	0	0	100
10	10	0	100	0
13	0	0	90	100
14	0	0	100	100
17	0	0	80	100
22	0	0	100	0
23	0	0	100	0
25	0	0	100	0
29	0	0	100	0
31	0	0	100	0
37	0	0	100	0

38	0	0	100	0
39	0	0	100	0
41	0	0	100	0
42	0	0	100	73
43	0	0	100	0
45	0	0	100	0
48	0	0	100	0
50	0	0	100	0
53	0	0	100	0
58	20	10	100	0
59	0	0	100	0
61	0	0	100	0
72	0	0	100	20
77	0	0	100	0
78	0	0	100	0
80	0	0	100	0
81	0	0	100	0
82	0	0	100	70
87	0	0	100	0
89	0	0	100	100
90	0	0	100	73

제초 효과 시험예

이번에는 본 발명에 따른 2-아미노-4-퀴놀린은 유도체의 제초 효과를 조사하였다.

적정량의 비료가 혼합된 사질토양을 살균한 다음, 시험용 포트(발조건: 348cm² 논조건:115cm²)에 담았으며, 이때 사용된 포트수는 한 화합물당 발조건에서는 2포트, 논조건에서는 1포트였다. 다음, 발작물 및 잡초로서 수수, 피, 개밀, 바랭이, 미국 개기장, 까마중, 자귀풀, 어저귀, 도꼬마리, 메꽃 등의 종자 또는 지하경을 발조건에 포트에; 논작물 및 잡초로서 벼, 논 피, 너도 방동사니, 울미, 올챙이 고리, 물 달개비 등의 종자를 논조건에 포트에 각각 파종한 후 급게 친 흙으로 부토했다 다음 온실에 두었다. 발아전 토양에는 파종후 1일째, 발아후 경엽에는 파종후 9-14일째에, 약량이 4kg/ha의 수준이 되도록 시

험 화합물을 조제하여(발조건 : 14mg/포트, 논조건 : 4mg/포트) 동량의 아세톤에 용해시킨 후 시험 토양에 논조건 및 발조건에 각각 14ml씩 살포하였다. 약제 처리후 상온에서 2-3주간 키운 다음 제초효과를 형태 및 생리학적 검정기준(0% 무제초효과; 10-30% 약간의 제초효과; 40-60% 중정도 효과; 70-90% 심한효과; 및 100% 완전 제초효과)에 의하여 달관으로 평가하였다. 평가된 발조건 및 논조건에서의 제초 효과를 각각 하기 표 4 및 5에 나타내었다.

[표 4]

	시험 화합물		
	2	5	8
수수	0	0	0
피	0	0	0
개밀	0	0	0
바랭이	0	0	0
미국개기장	0	0	0
까마중	70	100	100
자귀풀	100	100	40
어저귀	0	0	0
도꼬마리	0	30	30
메꽃	0	0	0

[표 5]

시험화합물	벼(3엽)	벼(중자)	논피	울쟁이고리	물달개비	너도방동사니	울미
1	0	30	40	0	0	100	100
3	0	60	70	0	0	100	40
6	0	100	100	20	40	100	0
7	0	30	100	0	0	0	20
8	10	30	70	0	0	0	100
18	0	50	20	0	30	100	40
19	0	20	30	0	40	100	0
20	0	40	50	0	40	100	20
21	0	70	60	0	50	100	100
22	0	30	100	0	0	100	0
23	0	100	100	30	100	100	0
24	0	0	40	0	100	0	0
25	0	100	50	0	40	100	0
26	10	0	0	0	100	0	0
27	0	40	0	0	100	0	50
29	0	100	100	0	0	100	50
31	5	10	90	30	60	100	0
32	5	20	30	10	10	100	20
37	10	100	100	20	70	100	100
38	10	100	100	70	0	100	0
39	30	100	100	50	80	100	0
42	10	100	100	30	100	100	100
47	10	10	0	100	0	40	0
48	0	10	100	50	100	20	0
50	10	100	70	20	60	100	30
58	0	100	100	100	100	100	0
61	0	20	100	30	0	100	100
71	10	100	100	30	100	100	0
72	10	100	100	0	100	100	0
78	10	10	100	0	10	0	0
89	0	10	100	0	0	0	20
96	5	10	100	10	30	40	10
107	0	10	100	20	40	80	0
109	0	20	100	0	40	20	0
114	0	20	100	0	60	0	0

발명의 효과

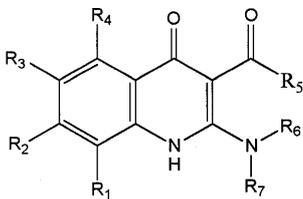
상기 표 2 내지 5의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 2-아미노-4-퀴놀린은 유도체를 포함하는 조성물은 넓은 살균 스펙트럼을 가지면서 특히 밀녹병과 벼도열병에 탁월한 효과가 있고, 배추좀나방과 점박이응애 등의 해충에 선택적인 살충효과를 나타내며, 발잡초 및 논잡초에도 좋은 제초효과를 가진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1의 2-아미노-4-퀴놀린은 유도체:

화학식 1

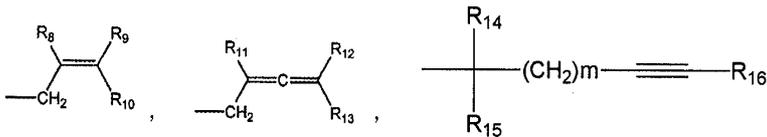


상기 식에서,

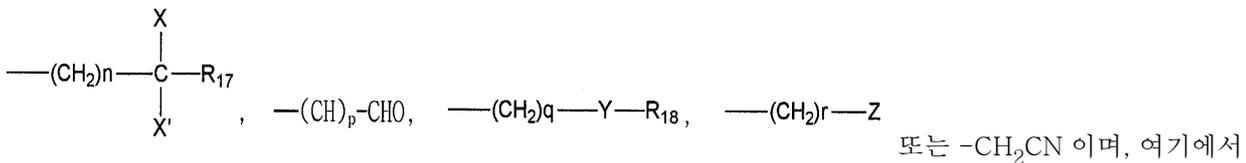
R₁ 내지 R₄는 각각 수소, 할로젠, C₁₋₁₀의 선형 또는 분지형 알킬기, C₁₋₆의 선형 또는 분지형 할로알킬기, C₁₋₁₀의 선형 또는 분지형 알콕시기, 페닐기, 페녹시기, 벤질기, 니트로기 또는 사이아노기이고;

R₅는 C₁₋₆의 선형 또는 분지형 알킬기, C₃₋₆의 사이클로알킬기, 페닐기, 페녹시기 또는 벤질기이고;

R₆는 수소 또는 포화되거나 불포화된 C₁₋₅의 선형 또는 분지형 알킬기이고;



R₇은 수소,



R₈ 내지 R₁₆은 각각 수소, 할로젠, 포화되거나 불포화된 C₁₋₆의 선형 또는 분지형 알킬기, 페닐기, 할로젠 치환된 페닐기, C₁₋₃의 알콕시알킬기 또는 (R₁₉)₃Si(이때, R₁₉는 C₁₋₅의 선형 또는 분지형 알킬기임)이고,

R₁₇ 및 R₁₈은 각각 수소, 또는 C₁₋₅의 선형 또는 분지형 알킬기이고,

X 및 X'는 각각 C₁₋₃의 알콕시, C₁₋₃의 티오알콕시이거나, 함께 -O-(CH₂)_r-O-, -S-(CH₂)_r-S- 를 형성하고,

Y는 O, S 또는 S=O 이고,

Z는 5원의 질소 함유 헤테로사이클릭기이고,

m는 0 내지 4의 정수이며,

n, p, q, r은 각각 1 내지 4의 정수이다.

청구항 2.

유효 성분으로서 제1항에 따른 2-아미노-4-퀴놀린은 유도체 및 약제학적으로 허용되는 담체를 포함하는, 농원예용 살균제 조성물.

청구항 3.

유효 성분으로서 제1항에 따른 2-아미노-4-퀴놀린은 유도체 및 약제학적으로 허용되는 담체를 포함하는, 농원예용 살충제 조성물.

청구항 4.

유효 성분으로서 제1항에 따른 2-아미노-4-퀴놀린은 유도체 및 약제학적으로 허용되는 담체를 포함하는, 농원예용 제초제 조성물.