



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월02일
(11) 등록번호 10-2563227
(24) 등록일자 2023년07월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 401/12 (2006.01) A01N 43/56 (2006.01)
A01N 43/58 (2006.01) C07D 403/12 (2006.01)
C07D 409/12 (2006.01) C07D 413/12 (2006.01)
C07D 417/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 401/12 (2013.01)
A01N 43/56 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7030642
- (22) 출원일자(국제) 2016년04월27일
심사청구일자 2021년04월21일
- (85) 번역문제출일자 2017년10월24일
- (65) 공개번호 10-2017-0140213
- (43) 공개일자 2017년12월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/059378
- (87) 국제공개번호 WO 2016/174072
국제공개일자 2016년11월03일
- (30) 우선권주장
1507464.4 2015년04월30일 영국(GB)
- (56) 선행기술조사문헌
W02007119434 A1
W02009086041 A1
W02011045271 A1
W02011117195 A1
- (73) 특허권자
신젠타 파티서페이션즈 아게
스위스 바젤 로젠탈슈트라쎄 67 (우: 4058)
- (72) 발명자
사나한, 스테판 에드워드
영국 알쥐42 6이와이 블랙넬 버크셔 질럿츠 힐 인
터내셔널 리서치 센트리 신젠타 리미티드
오리어던, 티모시 제레미아 코넬리우스
영국 알쥐42 6이와이 블랙넬 버크셔 질럿츠 힐 인
터내셔널 리서치 센트리 신젠타 리미티드
- (74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 서진화

(54) 발명의 명칭 **제초 화합물**

(57) 요약

본 발명은 화학식 I의 제초 헤테로아릴-알킬-옥시-치환 헤테로아릴/페닐-피리다진-디온 및 헤테로아릴-알킬-옥시-치환 헤테로아릴-/페닐-피리다진은 유도체뿐만 아니라 이러한 유도체의 제조 방법 및 이를 위해 이용되는 중간체에 관한 것이다. 본 발명은 이러한 유도체를 포함하는 제초 조성물뿐만 아니라 바람직하지 못한 식물 성장의 제어에서 이러한 화합물 및 조성물의 용도; 특히 유용한 식물 농작물에서, 잡초, 예컨대 활엽 쌍떡잎 잡초 제어에서의 용도로 추가 연장된다.

(52) CPC특허분류

A01N 43/58 (2013.01)

C07D 403/12 (2013.01)

C07D 409/12 (2013.01)

C07D 413/12 (2013.01)

C07D 417/12 (2013.01)

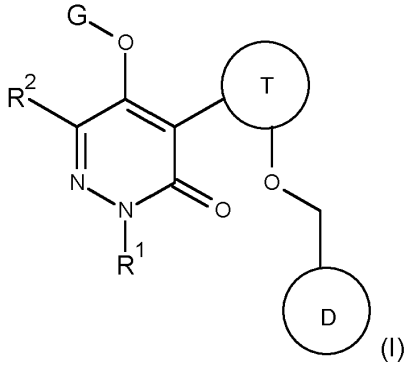
명세서

청구범위

청구항 1

화학식 (I)의 화합물, 또는 이의 염 또는 N-산화물:

[화학식 I]



상기 식에서, R¹은 C₁-C₄ 알킬, C₃-C₆ 사이클로알킬, C₁-C₂ 알콕시-C₁-C₂ 알킬, C₂-C₄ 알케닐, C₁-C₄ 할로알킬, C₂-C₄ 할로알케닐, C₂-C₄ 알키닐 및 C₂-C₄ 할로알키닐로 구성되는 군으로부터 선택되며;

R²는 수소, 할로젠, 시아노, C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 할로알킬, C₁-C₆ 할로알콕시, C₁-C₃ 할로알콕시-C₁-C₃ 알킬-, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₃ 알콕시-C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 알콕시-C₁-C₃ 알콕시-C₁-C₃ 알킬-, C₃-C₆ 사이클로알킬, C₂-C₆ 알케닐, C₂-C₆ 할로알케닐, C₂-C₆ 알키닐, C₁-C₆ 하이드록시알킬-, C₁-C₆ 알킬카보닐-, C₁-C₆ 알킬-S(O)_m-, 아미노, C₁-C₆ 알킬아미노, C₁-C₆ 디알킬아미노, -C(C₁-C₃ 알킬)=N-O-C₁-C₃ 알킬 및 C₂-C₆ 할로알키닐로 구성되는 군으로부터 선택되고;

G는 수소, 또는 C(O)R³이고;

R³은 C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 알케닐, C₁-C₆ 알키닐, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₆ 알킬-S-, -NR⁴R⁵ 및 하나 이상의 R⁶으로 임의 치환된 페닐로 구성되는 군으로부터 선택되고;

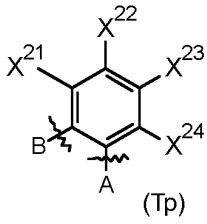
R⁴ 및 R⁵는 독립적으로 C₁-C₆ 알킬 및 C₁-C₆ 알콕시로 구성되는 군으로부터 선택되거나, R⁴ 및 R⁵는 함께 모르폴리닐 고리를 형성할 수 있고;

R⁶은 할로젠, 시아노, 니트로, C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 할로알킬, C₁-C₃ 알콕시 및 C₁-C₃ 할로알콕시로 구성되는 군으로부터 선택되고;

T는 독립적으로 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 1, 2 또는 3개 헤테로원자를 함유하는 5- 또는 6-원 모노사이클릭 헤테로아릴 고리계이며, 상기 5-원 고리계는 X, Y, 및 R⁷로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼로 치환되고, 상기 6-원 고리계는 X¹, X², X³, X⁴ 및 R⁷로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼에 의해 치환되고, 여기서 옥시-알킬-D 모이어티 및 피리다진 디온 또는 피리다진은 모이어티는 이들이 서로에 대해 오르소로 위치하도록 고리 T를 통해 연결되거나;

T는 화학식 (Tp)의 치환 페닐 고리이고:

[화학식 Tp]



각각의 X , X^3 , X^{23} 및 각각의 Y 는 독립적으로 수소, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, C_1-C_3 할로알킬, C_1-C_3 할로알콕시, 또는 할로젠이고;

X^1 은 옥소, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, C_1-C_3 할로알킬, C_1-C_3 할로알콕시, 또는 할로젠이고;

X^2 , 및 X^4 는 독립적으로 수소, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, C_1-C_3 할로알킬, C_1-C_3 할로알콕시, 옥소, 또는 할로젠이고;

X^{21} 은 C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, C_1-C_3 할로알킬, C_1-C_3 할로알콕시, 또는 할로젠이고;

X^{22} , 및 X^{24} 는 독립적으로 수소, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, C_1-C_3 할로알킬, C_1-C_3 할로알콕시, 또는 할로젠이고;

R^7 은 수소, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, C_1-C_3 할로알킬, 또는 C_1-C_3 할로알콕시이고;

A는 옥시-알킬-D 모이어티에 대한 부착점을 표시하고 B는 피리다진 디온 또는 피리다지는 모이어티에 대한 부착점을 표시하고;

D는 독립적으로 산소, 질소 및 황으로부터 선택되는 1, 2, 또는 3개 헤테로원자를 함유하는 치환 또는 비치환 5- 또는 6-원 모노사이클릭 헤테로아릴 고리이고, 여기서 D가 치환된 경우, 이는 적어도 하나의 고리 탄소 원자 상에서 R^8 로 치환되고/되거나 고리 질소 원자 상에서 R^9 로 치환되고;

각각의 R^8 은 독립적으로 산소, 하이드록실, 할로젠, 시아노, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 할로알킬, C_1-C_6 할로알콕시, C_1-C_3 할로알콕시- C_1-C_3 알킬-, C_1-C_6 알콕시, C_1-C_3 알콕시- C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시- C_1-C_3 알콕시- C_1-C_3 알킬-, C_3-C_6 사이클로알킬, C_2-C_6 알케닐, C_2-C_6 할로알케닐, C_2-C_6 알키닐, C_1-C_6 하이드록시알킬-, C_1-C_6 알킬카보닐-, C_1-C_6 알킬-S(O)_m-, 아미노, C_1-C_6 알킬아미노, C_1-C_6 디알킬아미노, -C(C_1-C_3 알킬)=N-O- C_1-C_3 알킬 또는 C_2-C_6 할로알키닐이고;

각각의 R^9 는 독립적으로 C_1-C_4 알킬, C_3-C_6 알콕시, C_1-C_2 알콕시- C_1-C_2 알킬, C_2-C_4 알케닐, C_1-C_4 할로알킬, C_2-C_4 할로알케닐, C_2-C_4 알키닐 또는 C_2-C_4 할로알키닐이고; 및

m은 0, 1, 또는 2의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

G가 수소, 또는 C(O) R^3 이고, 여기서 R^3 은 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, C_2-C_3 알케닐, 또는 C_2-C_3 알키닐인 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

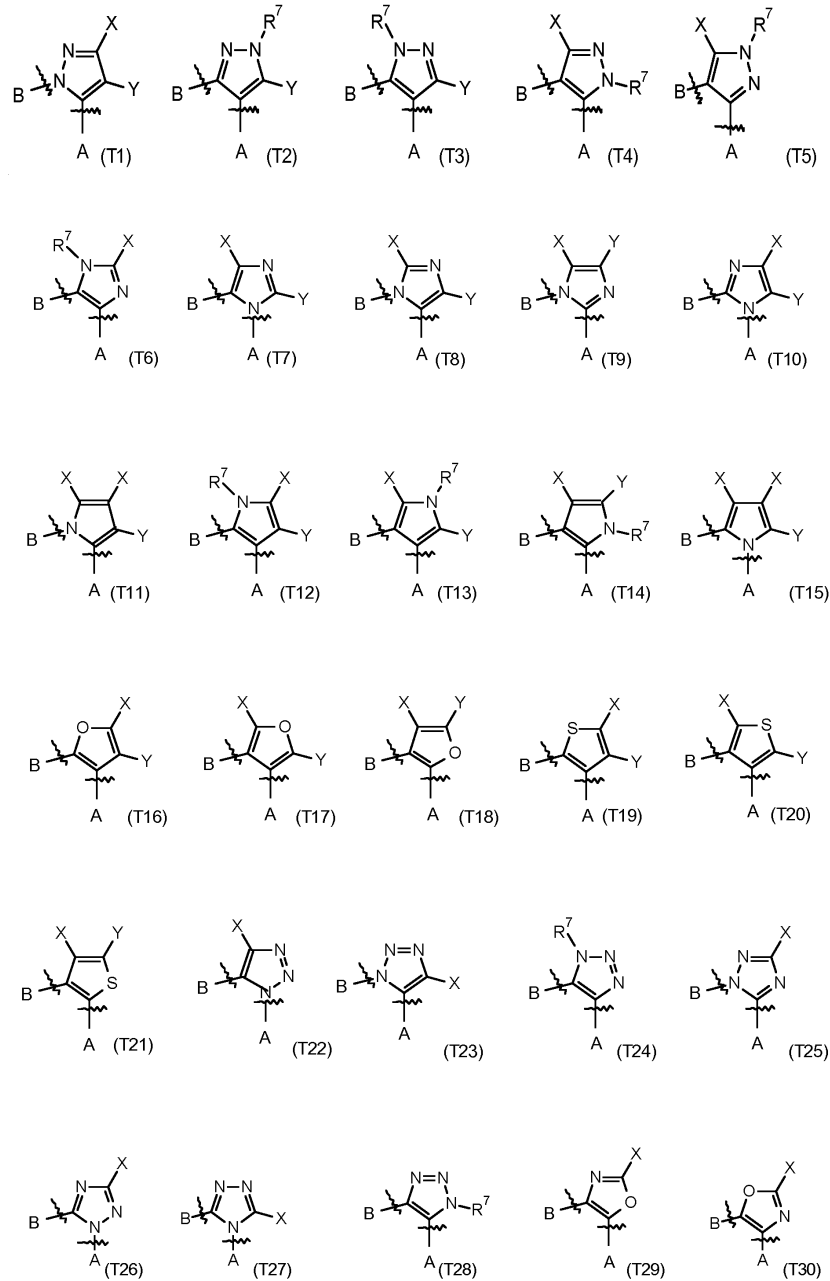
D가 치환 또는 비치환 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 1,2,3-트리아졸릴, 1,2,4-트리아졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 1,2,4-옥사디아졸릴, 1,3,4-옥사디아졸릴, 1,2,5-옥사디아졸릴, 1,2,3-티아디아졸릴, 1,2,4-티아디아졸릴, 1,3,4-티아디아졸릴, 1,2,5-티아디아졸릴, 피리딜, 피리도닐, 피리미

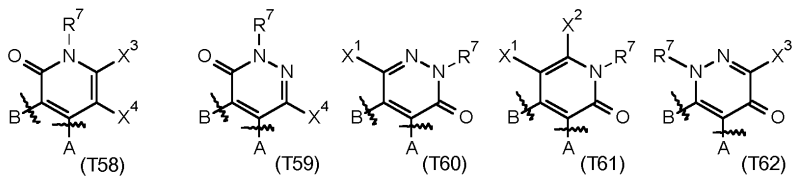
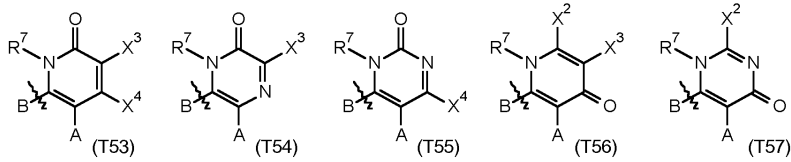
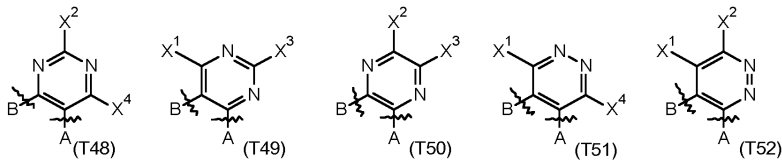
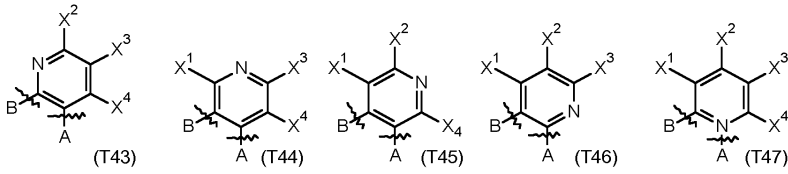
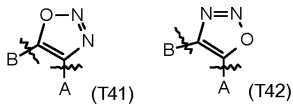
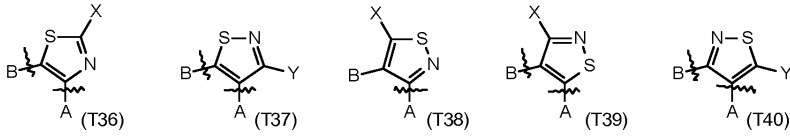
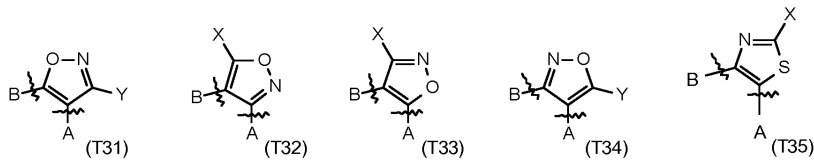
디닐, 피리다지닐, 피라지닐, 1,2,3-트리아지닐, 1,2,4-트리아지닐, 또는 1,3,5-트리아지닐 고리이고, 여기서 D가 치환된 경우, 이는 적어도 하나의 고리 탄소 원자 상에서 R⁸로 치환되고/되거나 고리 질소 원자 상에서 R⁹로 치환되는 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

T가 (Tp) 및 (T1) 내지 (T62)로 구성되는 군으로부터 선택되는 화합물:



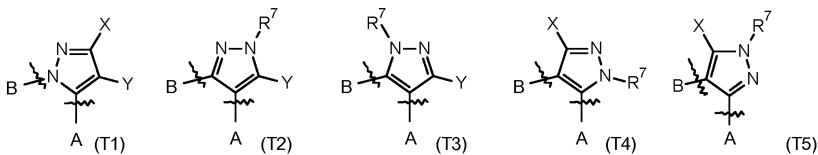


상기 식에서, X, X¹, X², X³, X⁴, Y, R⁷, A 및 B는 제1항에 정의된 바와 같다.

청구항 5

제1항에 있어서,

T가 (Tp)이거나 다음으로 구성되는 군으로부터 선택되는 임의 치환 피라졸릴 고리인 화합물:



상기 식에서, X, Y, R⁷, A 및 B는 제1항에서 정의된 바와 같으며,

A는 옥시-알킬-D 모이어티에 대한 부착점을 표시하고 B는 피리다진 디온 또는 피리다진은 모이어티에 대한 부착점을 표시한다.

청구항 6

제4항에 있어서,

T가 (T1), (T4), 및 (T5)로부터 선택되고, X가 수소 또는 할로겐인 화합물.

청구항 7

제4항에 있어서,

T가 (T1), (T2), 및 (T3)으로부터 선택되고, Y가 수소, C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 할로알킬, 또는 할로겐인 화합물.

청구항 8

제4항에 있어서,

T가 (T2), (T3), (T4), 및 (T5)로부터 선택되고, R⁷이 C₁-C₃ 알킬, 또는 C₁-C₃ 할로알킬인 화합물.

청구항 9

제1항에 있어서,

T가 (Tp)이고, X²¹이 할로젠, C₁-C₃ 알킬, 또는 C₁-C₃ 할로알킬인 화합물.

청구항 10

제1항에 있어서,

T가 (Tp)이고, X²⁴가 할로젠, C₁-C₃ 알킬, 또는 C₁-C₃ 할로알킬인 화합물.

청구항 11

제1항에 있어서,

R¹이 메틸, 에틸, 프로필, 또는 C₁ 할로알킬인 화합물.

청구항 12

제1항에 있어서,

R²가 수소, C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 할로알킬, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₃ 알콕시-C₁-C₃ 알킬, C₃-C₆ 사이클로알킬, C₂-C₆ 알케닐, C₂-C₆ 할로알케닐, C₂-C₆ 알키닐 및 C₂-C₆ 할로알키닐로 구성되는 군으로부터 선택되는 화합물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 화합물 및 농업적으로 허용 가능한 제형 아췌반트를 포함하는 제조 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서,

적어도 하나의 추가 살충제를 추가로 포함하는 제조 조성물.

청구항 15

원치않는 식물 성장의 제어 방법으로서, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에서 정의된 화학식 (I)의 화합물을 원치않는 식물 또는 이의 서식지에 적용하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 제초제로서 사용하기 위한 화학식 (I)의 화합물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 화학식 I의 제초 헤테로아릴-알킬-옥시-치환 헤테로아릴/페닐-피리다진-디온 및 헤테로아릴-알킬-옥시-치환 헤테로아릴-/페닐-피리다진은 유도체뿐만 아니라 이러한 유도체의 제조 방법 및 이를 위해 이용되는 중간체에 관한 것이다. 본 발명은 이러한 유도체를 포함하는 제초 조성물뿐만 아니라 바람직하지 못한 식물 성장의 제어에서 이러한 화합물 및 조성물의 용도; 특히 유용한 식물 농작물에서, 잡초, 예컨대 활엽 쌍떡잎 잡초 제어에서의 용도로 추가 연장된다.

배경 기술

[0002] 제초 피리다진은 WO2009/086041에서 알려져 있다. 또한, 제초 5/6원 헤테로사이클릴-치환 피리다진은 WO 2011/045271에서 알려져 있다. 한편 WO2013/160126은 제초 활성을 나타내는 인돌릴-피리다진은 유도체를 기재한다.

발명의 내용

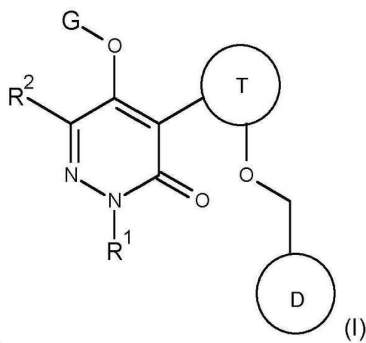
해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0003] 본 발명은 화학식 I의 헤테로아릴-알킬-옥시-치환 헤테로아릴/페닐-피리다진-디온 및 헤테로아릴-알킬-옥시-치환 헤테로아릴-/페닐-피리다진은 유도체가 놀랍게 우수한 제초 활성을 나타낸다는 발견에 기반한다.

[0004] 따라서 제1 양태에서, 하기 화학식 I의 화합물, 또는 이의 염 또는 N-산화물이 제공된다:

[0005] [화학식 I]



[0006]

[0007] R¹은 C₁-C₄ 알킬, C₃-C₆ 사이클로알킬, C₁-C₂ 알콕시-C₁-C₂ 알킬, C₂-C₄ 알케닐, C₁-C₄ 할로알킬, C₂-C₄ 할로알케닐, C₂-C₄ 알키닐 및 C₂-C₄ 할로알키닐로 구성되는 군으로부터 선택되며;

[0008] R²는 수소, 할로젠, 시아노, C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 할로알킬, C₁-C₆ 할로알콕시, C₁-C₃ 할로알콕시-C₁-C₃ 알킬-, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₃ 알콕시-C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 알콕시-C₁-C₃ 알콕시-C₁-C₃ 알킬-, C₃-C₆ 사이클로알킬, C₂-C₆ 알케닐, C₂-C₆ 할로알케닐, C₂-C₆ 알키닐, C₁-C₆ 하이드록시알킬-, C₁-C₆ 알킬카보닐-, C₁-C₆ 알킬-S(O)_m-, 아미노, C₁-C₆ 알킬아미노, C₁-C₆ 디알킬아미노, -C(C₁-C₃ 알킬)=N-O-C₁-C₃ 알킬 및 C₂-C₆ 할로알키닐로 구성되는 군으로부터 선택되

고;

[0009] G는 수소, 또는 C(O)R³이고;

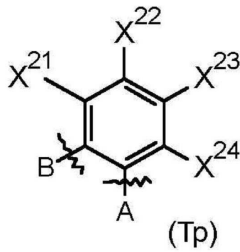
[0010] R³은 C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 알케닐, C₁-C₆ 알키닐, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₆ 알킬-S-, -NR⁴R⁵ 및 하나 이상의 R⁶으로 임의 치환된 페닐로 구성되는 군으로부터 선택되고; R⁴ 및 R⁵는 독립적으로 C₁-C₆ 알킬 및 C₁-C₆ 알콕시로 구성되는 군으로부터 선택되거나, R⁴ 및 R⁵는 함께 모르폴리닐 고리를 형성할 수 있고;

[0011] R⁶은 할로젠, 시아노, 니트로, C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 할로알킬, C₁-C₃ 알콕시 및 C₁-C₃ 할로알콕시로 구성되는 군으로부터 선택되고; 및

[0012] T는 독립적으로 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 1, 2 또는 3개 헤테로원자를 함유하는 5- 또는 6-원 모노사이클릭 헤테로아릴 고리계이며, 상기 5-원 고리계는 X, Y, 및 R⁷로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼로 치환되고, 상기 6-원 고리계는 X¹, X², X³, X⁴ 및 R⁷로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼에 의해 치환되고, 여기서 옥시-알킬-D 모이어티 및 피리다진 디온/피리다진은 모이어티는 이들이 서로에 대해 오르소로 위치하도록 고리 T를 통해 연결되거나;

[0013] T는 화학식 Tp의 치환 페닐 고리이고;

[0014] [화학식 Tp]



[0015] ;

[0016] 각각의 X, X³, X²³ 및 각각의 Y는 독립적으로 수소, C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 알콕시, C₁-C₃ 할로알킬, C₁-C₃ 할로알콕시, 또는 할로젠이고;

[0017] X¹은 옥소, C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 알콕시, C₁-C₃ 할로알킬, C₁-C₃ 할로알콕시, 또는 할로젠이고;

[0018] X², 및 X⁴는 독립적으로 수소, C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 알콕시, C₁-C₃ 할로알킬, C₁-C₃ 할로알콕시, 옥소, 또는 할로젠 이고;

[0019] X²¹은 C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 알콕시, C₁-C₃ 할로알킬, C₁-C₃ 할로알콕시, 또는 할로젠이고;

[0020] X²², 및 X²⁴는 독립적으로 수소, C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 알콕시, C₁-C₃ 할로알킬, C₁-C₃ 할로알콕시, 또는 할로젠이고;

[0021] R⁷은 수소, C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 알콕시, C₁-C₃ 할로알킬, C₁-C₃ 할로알콕시이고;

[0022] A는 옥시-알킬-D 모이어티에 대한 부착점을 표시하고 B는 피리다진 디온/피리다진은 모이어티에 대한 부착점을 표시하고; 및

[0023] D는 독립적으로 산소, 질소 및 황으로부터 선택되는 1, 2, 또는 3개 헤테로원자를 함유하는 치환 또는 비치환 5- 또는 6-원 모노사이클릭 헤테로아릴 고리이고, D가 치환된 경우, 이는 적어도 하나의 고리 탄소 원자 상에서 R⁸로 및/또는 고리 질소 원자 상에서 R⁹로 치환되고;

[0024] 각각의 R⁸은 독립적으로 산소, 하이드록실, 할로젠, 시아노, C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 할로알킬, C₁-C₆ 할로알콕시, C₁-

C₃ 할로알콕시-C₁-C₃ 알킬-, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₃ 알콕시-C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 알콕시-C₁-C₃ 알콕시-C₁-C₃ 알킬-, C₃-C₆ 사이클로알킬, C₂-C₆ 알케닐, C₂-C₆ 할로알케닐, C₂-C₆ 알키닐, C₁-C₆하이드록시알킬-, C₁-C₆ 알킬카보닐-, C₁-C₆ 알킬-S(O)_m-, 아미노, C₁-C₆ 알킬아미노, C₁-C₆ 디알킬아미노, -(C₁-C₃ 알킬)=N-O-C₁-C₃ 알킬 및 C₂-C₆ 할로알키닐이고;

[0025] 각각의 R⁹는 독립적으로 C₁-C₄ 알킬, C₃-C₆ 알콕시, C₁-C₂ 알콕시-C₁-C₂ 알킬, C₂-C₄ 알케닐, C₁-C₄ 할로알킬, C₂-C₄ 할로알케닐, C₂-C₄ 알키닐 또는 C₂-C₄ 할로알키닐이고; 및

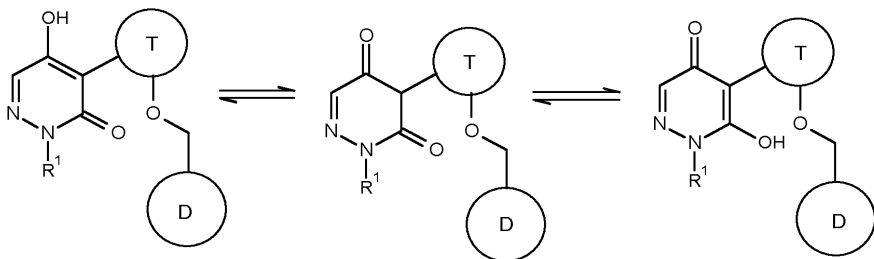
[0026] m은 0, 1, 또는 2의 정수이다.

[0027] 화학식 I의 화합물은 비대칭 중심 또는 키랄 축을 함유할 수 있고, 단일 거울상이성질체, 임의 비율의 거울상이성질체 페어로서 존재할 수 있거나, 하나를 초과하는 비대칭 중심/키랄 축이 존재하는 경우, 모든 가능한 비로부분입체이성질체를 함유할 수 있다. 전형적으로 거울상이성질체 중 하나는 다른 가능한 이성질체에 비해 증강된 생물학적 활성을 갖는다.

[0028] 유사하게, 2-치환 알켄이 존재하는 경우, 이들은 E 또는 Z 형태로 또는 임의 비율의 둘의 혼합물로 존재할 수 있다.

[0029] 또한, 화학식 I의 화합물은 대안적인 호변이체 형태로 평형을 이루어 존재할 수 있다. 예를 들어, 화학식 I-i의 화합물, 즉 R²가 수소이고 G가 수소인 화학식 I의 화합물은 적어도 3개의 호변이체 형태로 나타낼 수 있다:

[0030] [화학식 I-i]



[0031] (H)

[0032] 모든 호변이체 형태(단일 호변이체 또는 이의 혼합물), 라세미 혼합물 및 단일 이성질체가 본 발명의 범위 내에 포함됨이 이해되어야 한다.

[0033] 단독으로 또는 더 큰 기(예컨대 알콕시, 알킬티오, 알콕시카보닐, 알킬카보닐, 알킬아미노카보닐, 또는 디알킬아미노카보닐 등)의 일부로서의 각각의 알킬 모이어티는 직쇄 또는 분기쇄일 수 있다. 전형적으로 알킬은, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, 네오펜틸, 또는 n-헥실이다. 알킬기는 일반적으로 C₁-C₆ 알킬기이지만(이미 더 좁게 정의된 경우 제외), 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₃ 알킬기이고, 보다 바람직하게는 C₁-C₂ 알킬기(예컨대 메틸)이다.

[0034] 알케닐 및 알키닐 모이어티는 직쇄 또는 분기쇄 형태일 수 있으며, 알케닐 모이어티는 적절한 경우 (E)- 또는 (Z)-배치될 수 있다. 알케닐 또는 알키닐 모이어티는 전형적으로 C₂-C₄ 알케닐 또는 C₂-C₄ 알키닐, 보다 구체적으로는 비닐, 알릴, 에티닐, 프로파길 또는 프로프-1-이닐이다. 알케닐 및 알키닐 모이어티는 임의 조합으로 하나 이상의 이중 및/또는 삼중 결합을 함유할 수 있다; 그러나 바람직하게는 하나의 이중 결합만(알케닐의 경우) 또는 하나의 삼중 결합만(알키닐의 경우) 함유한다.

[0035] 바람직하게는, 용어 사이클로알킬은 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸 또는 사이클로헥실을 나타낸다.

[0036] 할로젠(또는 할로)은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 포괄한다. 이는 다른 정의, 예컨대 할로알킬 또는 할로페닐의 맥락에서의 할로젠에도 동일하게 적용된다.

[0037] 1 내지 6개 탄소 원자의 쇠 길이를 갖는 할로알킬기는, 예를 들어 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 클로로메틸, 디클로로메틸, 트리클로로메틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 2-플루오로에틸, 2-클로로에틸, 펜

타플루오로에틸, 1,1-디플루오로-2,2,2-트리클로로에틸, 2,2,3,3-테트라플루오로에틸 및 2,2,2-트리클로로에틸, 헵타플루오로-n-프로필 및 퍼플루오로-n-헥실이다.

[0038] 알콕시기는 바람직하게는 1 내지 6개 탄소 원자의쇄 길이를 갖는다. 알콕시는, 예를 들어 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, sec-부톡시 또는 tert-부톡시 또는 펜틸옥시 또는 헥실옥시 이성질체, 바람직하게는 메톡시 및 에톡시이다. 2개의 알콕시 치환체가 동일한 탄소 원자 상에 존재할 수 있음이 또한 이해되어야 한다.

[0039] 할로알콕시는, 예를 들어 플루오로메톡시, 디플루오로메톡시, 트리플루오로메톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시, 1,1,2,2-테트라플루오로에톡시, 2-플루오로에톡시, 2-클로로에톡시, 2,2-디플루오로에톡시 또는 2,2,2-트리클로로에톡시, 바람직하게는 디플루오로메톡시, 2-클로로에톡시 또는 트리플루오로메톡시이다.

[0040] C₁-C₆ 알킬-S-(알킬티오)는, 예를 들어 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 이소프로필티오, n-부틸티오, 이소부틸티오, sec-부틸티오 또는 tert-부틸티오, 바람직하게는 메틸티오 또는 에틸티오이다.

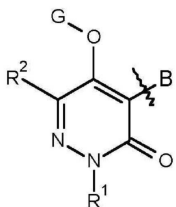
[0041] C₁-C₆ 알킬-S(O)-(알킬설피닐)은, 예를 들어 메틸설피닐, 에틸설피닐, 프로필설피닐, 이소프로필설피닐, n-부틸설피닐, 이소부틸설피닐, sec-부틸설피닐 또는 tert-부틸설피닐, 바람직하게는 메틸설피닐 또는 에틸설피닐이다.

[0042] C₁-C₆ 알킬-S(O)₂-(알킬설포닐)은, 예를 들어 메틸설포닐, 에틸설포닐, 프로필설포닐, 이소프로필설포닐, n-부틸설포닐, 이소부틸설포닐, sec-부틸설포닐 또는 tert-부틸설포닐, 바람직하게는 메틸설포닐 또는 에틸설포닐이다.

[0043] 본원에서 이용되는 "헤테로아릴"이라는 용어는 적어도 하나의 고리 헤테로원자를 함유하는 방향족 고리계를 의미하며 단일 고리로 구성된다. 바람직하게는, 단일 고리는 독립적으로 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 1, 2 또는 3개의 고리 헤테로원자를 함유할 것이다. 전형적으로 "헤테로아릴"은 본 발명의 맥락에서 이용되는 바와 같으며, 본원에 기재된 바와 같이 치환될 수도 있고 치환되지 않을 수도 있는, 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 트리아졸릴, 옥사졸릴, 이소자졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 옥사디아졸릴, 피리디닐, 피리다지닐, 피라지닐, 및 트리아지닐 고리가 포함된다.

[0044] 기(B):

[화학식 B]



[0046] (B)는 본원에서 피리다진 디온/피리다지는 모이어티로 나타내며, 여기서 B는 분자의 나머지에 대한(즉, 임의의 치환 헤테로아릴-알킬-옥시-헤테로아릴/페닐 모이어티에 대한) 부착점을 표시한다.

[0047] 본 발명에는 또한 화학식 I의 화합물이 아민(예를 들어, 암모니아, 디메틸아민 및 트리에틸아민), 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염기 또는 사차 암모늄 염기와 형성할 수 있는 농업적으로 허용 가능한 염이 포함된다. 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 하이드록사이드, 옥사이드, 알콕사이드 및 하이드로젠 카보네이트 및 염 형성제로서 이용되는 카보네이트 중에서, 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘 및 칼슘의, 특히 나트륨, 마그네슘 및 칼슘의 하이드록사이드, 알콕사이드, 옥사이드 및 카보네이트가 강조된다. 대응하는 트리메틸설포늄 염도 이용될 수 있다. 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물에는 또한 염 형성 동안 형성될 수 있는 수화물이 포함된다.

[0048] R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, G, D, X, X¹, X², X³, X⁴, X²¹, X²², X²³, X²⁴, Y, Z, 및 m의 바람직한 값은 아래에 나타난 바와 같으며, 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물은 상기 값의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 당업자는 이러한 조합이 상호 배타적이 아닌 경우, 임의의 명시된 구현에 세트에 대한 값이 임의의 다른 구현에 세트에 대한 값과 조합될 수 있음을 이해할 것이다.

[0049] 바람직하게는 R¹은 메틸, 에틸, 프로필(특히 n- 또는 c-프로필), 또는 C₁ 할로알킬로 구성되는 군으로부터 선택

된다. 보다 바람직하게는 R¹은 메틸, 에틸, 사이클로프로필, 또는 C₁ 플루오로알킬이다.

[0050] 바람직하게는 R²는 수소, C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 할로알킬, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₃ 알콕시-C₁-C₃ 알킬, C₃-C₆ 사이클로알킬, C₂-C₆ 알케닐, C₂-C₆ 할로알케닐, C₂-C₆ 알키닐 및 C₂-C₆ 할로알키닐로 구성되는 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 R²는 수소, 메틸, 에틸, 사이클로프로필, 할로메틸, 및 메톡시메틸, 보다 바람직하게는 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 사이클로프로필 또는 메틸, 더욱 바람직하게는 사이클로프로필 또는 메틸, 가장 바람직하게는 메틸로 구성되는 군으로부터 선택된다.

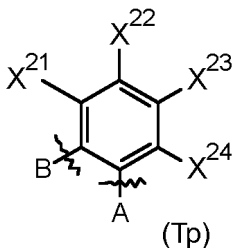
[0051] 본원에 기재된 바와 같이, G는 수소 또는 -C(O)-R³일 수 있고, R³은 C₁-C₆ 알킬, C₂-C₆ 알케닐, C₂-C₆ 알키닐, C₁-C₆ 알킬-S-, C₁-C₆ 알콕시, -NR⁴R⁵ 및 하나 이상의 R⁶으로 임의 치환된 페닐로 구성되는 군으로부터 선택된다. 본원에 정의된 바와 같이, R⁴ 및 R⁵는 독립적으로 C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 알콕시-로 구성되는 군으로부터 선택되거나; 이들은 함께 모르폴리닐 고리를 형성할 수 있다. 바람직하게는 R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 메톡시, 에톡시 및 프로폭시로 구성되는 군으로부터 선택된다. R⁶은 할로젠, 시아노, 니트로, C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 할로알킬, C₁-C₃ 알콕시 및 C₁-C₃ 할로알콕시로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0052] 바람직하게는 R³은 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시, C₂-C₃ 알케닐, C₂-C₃ 알키닐, -C₁-C₃ 알콕시, 또는 -NR⁴R⁵이고, 여기서 R⁴ 및 R⁵는 함께 모르폴리닐 고리를 형성한다. 보다 바람직하게는 R³은 이소프로필, t-부틸, 메틸, 에틸, 프로파길, 메톡시, 에톡시 또는 tert-부톡시이다.

[0053] 하나의 구현에 세트에서, G는 수소 또는 -C(O)-R³이며, 여기서 R³은 C₁-C₄ 알킬, C₂-C₃ 알케닐, C₂-C₃ 알키닐 또는 -C₁-C₃ 알콕시이다. 추가 구현에 세트에서, G는 수소 또는 -C(O)-R³이며, 여기서 R³은 이소프로필, t-부틸, 메틸, 에틸, 프로파길 또는 메톡시이다. 그러나 G가 수소인 것이 특히 바람직하다.

[0054] 상기 언급된 바와 같이, T는 독립적으로 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 1, 2 또는 3개 헤테로원자를 함유하는 5- 또는 6-원 모노사이클릭 헤테로아릴 고리계이며, 상기 5-원 고리계는 X, Y, 및 R⁷로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼로 치환되고, 상기 6-원 고리계는 X¹, X², X³, X⁴ 및 R⁷로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼에 의해 치환되고, 여기서 옥시-알킬-D 모이어티 및 피리다진 디온/피리다진은 모이어티는 이들이 서로에 대해 오르소로 위치하도록 고리 T를 통해 연결되거나; T는 화학식 Tp의 치환 페닐 고리이다:

[0055] [화학식 Tp]



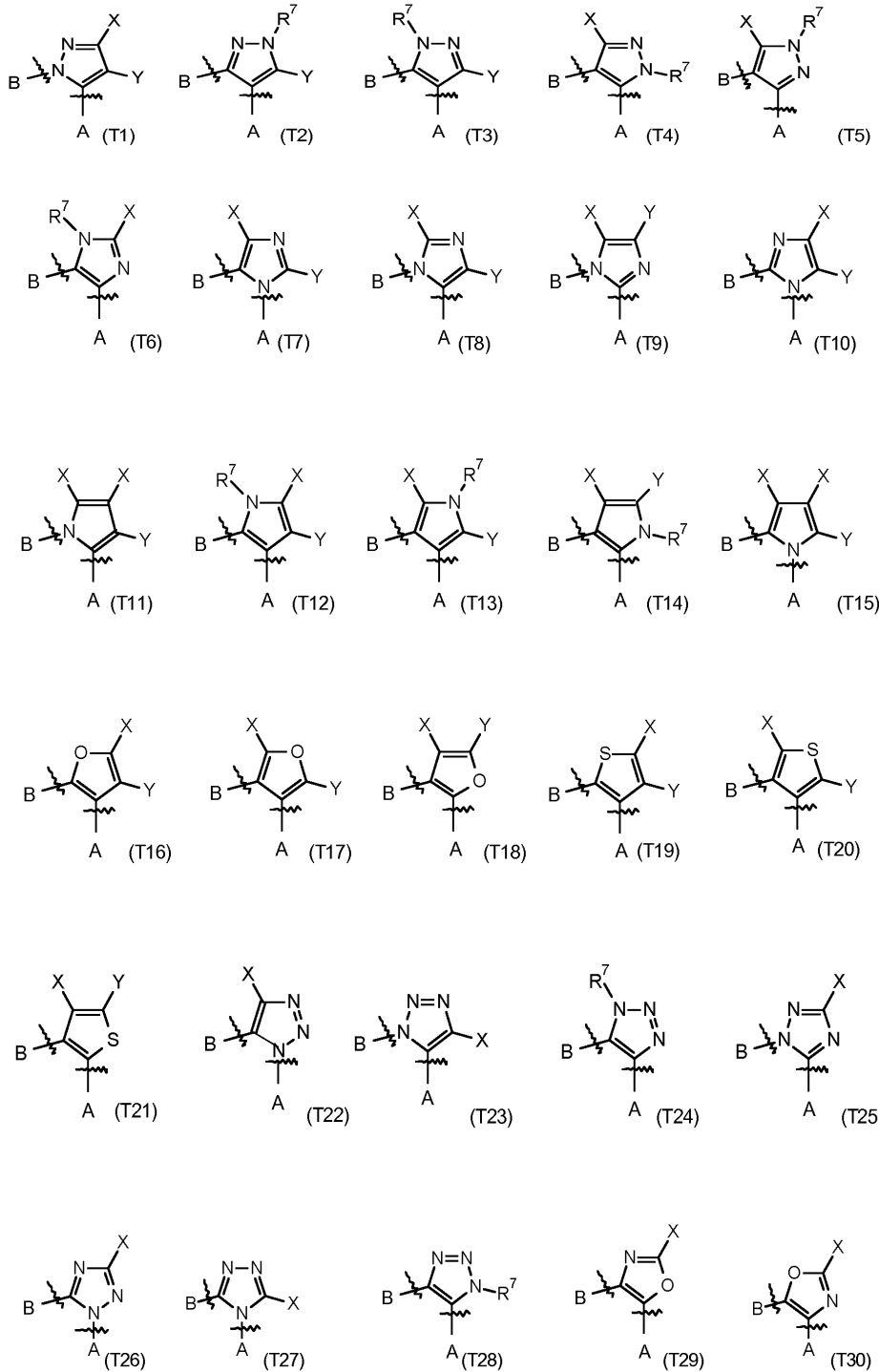
[0056] 식 중, X²¹, X²², X²³, X²⁴, A 및 B는 본원에 정의된 바와 같다.

[0058] T가 5-원 모노사이클릭 헤테로아릴 고리계인 경우, 이는 바람직하게는 독립적으로 X, Y 및 R⁷로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼로 치환된 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 트리아졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 또는 옥사디아졸릴 고리이다. T가 6-원 모노사이클릭 헤테로아릴 고리인 경우, 이는 바람직하게는 독립적으로 X¹, X², X³, X⁴ 및 R⁷로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼로 치환된, 피리딜, 피리미디닐, 피리다지닐, 피라지닐, 또는 트리아지닐 고리이다. 각각의 경우에서, 옥시-알킬-D 모이어티 및 기 B는 이들이 서로에 대해 오르소로 위치하도록 고리 T를 통해 연결되는 것이 중요하다. 치환체(존재하

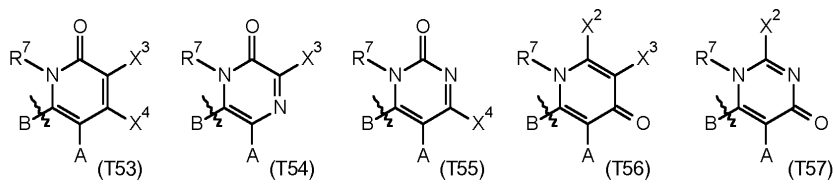
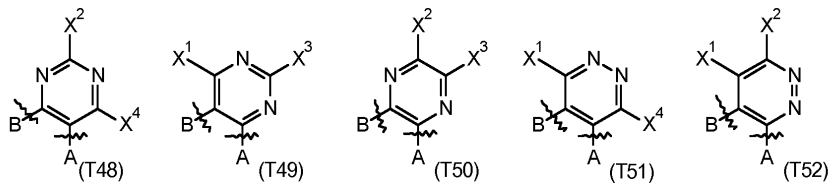
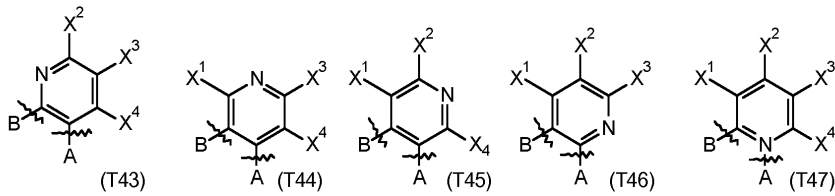
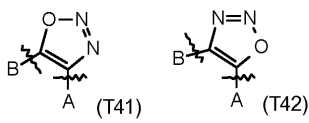
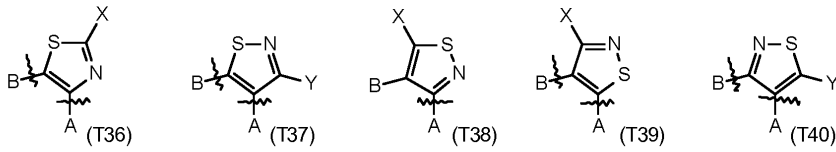
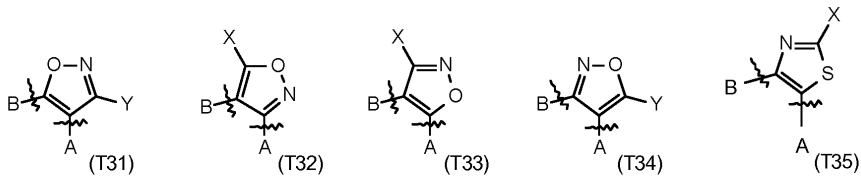
는 경우)에 대해, R⁷은 고리 내의 자유 질소 상에 보유되는 치환체를 나타낸다("자유 질소"란, 기 B 또는 옥시-알킬-D 모이머티에 대한 고리 T의 연결에 관여되지 않는 고리 T 내의 질소를 의미한다). X¹ 치환체(존재하는 경우)는 부착점 B에 대해 오르소인 고리 원자 상에 보유되며, X² 치환체(존재하는 경우)는 부착점 B에 대해 메타이고 부착점 A에 대해 파라인 고리 원자 상에 보유되고, X³ 치환체(존재하는 경우)는 부착점 B에 대해 파라인 고리 원자 상에 보유되고, X⁴ 치환체(존재하는 경우)는 부착점 B에 대해 메타이고 부착점 A에 대해 오르소인 고리 원자 상에 보유된다.

[0059] 예를 들어, T는 아래에 나타낸 바와 같이, (Tp) 또는 (T1) 내지 (T62) 중 임의의 하나로부터 선택될 수 있고, 여기서 A는 옥시-알킬-D 모이머티에 대한 부착점을 표시하고 B는 기 B에 대한 부착점을 표시한다:

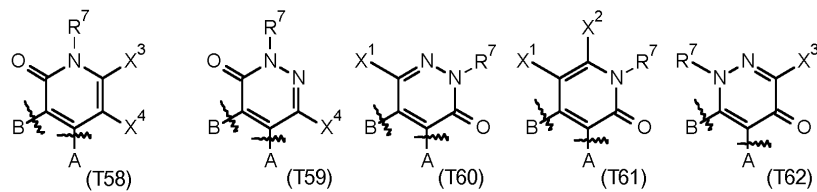
[0060]



[0061]



[0062]



[0063]

[0064] 식 중, X, X¹, X², X³, X⁴, Y, R⁷은 본원에 정의된 바와 같다.

[0065] 상기 구조로부터, 당업자는 X¹, X², 또는 X⁴가 옥소인 경우, 고리 T가 부분 불포화될 수 있음을 이해할 것이다.

[0066] T가 (Tp)인 구현예에서, X²²는 바람직하게는 수소이고, X²¹은 바람직하게는 C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 할로알킬, 또는 할로젠, 보다 바람직하게는 C₁-C₃ 알킬, C₁ 할로알킬, 또는 할로젠, 더욱 바람직하게는 클로로, 플루오로, 브로모,

메틸, 또는 트리플루오로메틸, 가장 바람직하게는 클로로, 플루오로 또는 트리플루오로메틸이다. X^{23} 및 X^{24} 는 바람직하게는 독립적으로 수소, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 할로알킬, 또는 할로젠이다. 보다 바람직하게는 X^{23} 및 X^{24} 는 독립적으로 클로로, 플루오로, 브로모, 메틸, 또는 트리플루오로메틸이다. 더욱 바람직하게는, X^{24} 는 할로젠, 특히 클로로이다.

[0067] T가 5-원 모노사이클릭 헤테로아릴 고리이고, T가 하나를 초과하는 X 라디칼을 보유하는 구현예에서, 각각은 독립적으로 수소, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, C_1-C_3 할로알킬, C_1-C_3 할로알콕시, 또는 할로젠으로부터 선택된다. T가 기 B에 대해 오르소로 위치하는 X 치환체를 보유하는 경우, 이 X 치환체는 바람직하게는 C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, C_1-C_3 할로알킬, C_1-C_3 할로알콕시, 또는 할로젠이다.

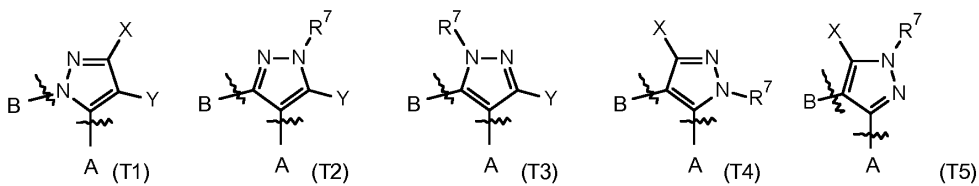
[0068] 보다 바람직하게는 T가 기 B에 대해 오르소인 X 치환체를 함유하는 경우[예를 들어, (T4), (T5), (T7), (T8), (T9), (T11), (T13), (T14), (T15), (T17), (T18), (T20), (T21), (T22), (T32), (T33), (T37), 및 (T38)에서], 이는 독립적으로 할로젠, 보다 바람직하게는 플루오로, 클로로, 또는 브로모, 더욱 바람직하게는 플루오로 또는 클로로이다.

[0069] T가 기 B에 대해 또는 임의 치환 옥시-알킬-D 모이어티에 대해 메타로 위치하는 X 치환체를 함유하는 경우[예를 들어, (T1), (T6), (T10), (T11), (T12), (T15), (T16), (T19), (T25), (T26), (T29), (T30), (T35), 및 (T36)에서], 각각의 X는 바람직하게는 독립적으로 수소 또는 할로젠, 보다 바람직하게는 수소, 플루오로, 클로로, 또는 브로모, 더욱 바람직하게는 수소, 플루오로 또는 클로로이다.

[0070] T가 기 Y 치환체를 함유하는 경우[예를 들어, (T1), (T2), (T3), (T7), (T8), (T9), (T10), (T11), (T12), (T13), (T14), (T15), (T16), (T17), (T18), (T19), (T20), (T21), (T37), 및 (T40)에서], 이는 바람직하게는 수소, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 할로알킬, 또는 할로젠이다. 보다 바람직하게는 Y는 수소, 클로로, 플루오로, 또는 브로모이다.

[0071] T가 고리 T의 자유 질소("자유 질소"란 고리 T를 기 B로 또는 옥시-알킬-D 모이어티로 연결하는 데 관여되지 않는 고리 T 내의 질소를 의미함) 상에 보유되는 치환체인 R^7 치환체를 함유하는 경우[예를 들어, (T2), (T3), (T4), (T5), (T6), (T12), (T13), (T14), (T24), 및 (T28)에서], 이는 바람직하게는 수소, C_1-C_3 알킬, 또는 C_1-C_3 할로알킬이다. 이러한 R^7 치환체가 기 B에 대해 오르소로 위치하는 경우, 이는 바람직하게는 C_1-C_3 알킬, 또는 C_1-C_3 할로알킬, 보다 바람직하게는 메틸 또는 할로메틸이다.

[0072] 하나의 구현예 세트에서, T는 (Tp)이거나 다음으로 구성된 군으로부터 선택되는 임의 치환 피라졸릴 고리이다:



[0073]

[0074] 식 중, X 및 Y는 각각 독립적으로 수소, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, C_1-C_3 할로알킬, C_1-C_3 할로알콕시, 또는 할로젠이고;

[0075] R^7 은 수소, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, C_1-C_3 할로알킬, 또는 C_1-C_3 할로알콕시이고,

[0076] A는 옥시-알킬-D 모이어티에 대한 부착점을 표시하고 B는 피리다진 디온/피리다진은 모이어티에 대한 부착점을 표시한다.

[0077] T가 (T1), (T2), (T3), (T4) 및 (T5)로 구성되는 군으로부터 선택되는 임의 치환 피라졸릴 고리이고, 여기서 T가 X 치환체를 함유하는 구현예에서, 즉 (T1), (T4), 및 (T5)에서, X는 바람직하게는 수소 또는 할로젠, 보다 바람직하게는 수소, 플루오로, 클로로 또는 브로모, 보다 바람직하게는 수소, 플루오로, 또는 클로로이다. 보다 바람직하게는 X가 기 B에 대해 오르소로 위치하는 이들 구현예에서(즉 T4 및 T5에서), X는 바람직하게는

할로젠, 보다 바람직하게는 플루오로, 클로로, 또는 브로모, 보다 바람직하게는 플루오로, 또는 클로로이다.

[0078] 유사하게는 T가 Y 치환체를 함유하는 이러한 구현예에서, 즉 (T1), (T2), 및 (T3)에서, Y는 바람직하게는 수소, C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 할로알킬, 또는 할로젠이다. 보다 바람직하게는 Y는 수소, 클로로, 플루오로, 또는 브로모이다. 유사하게는 T가 피라졸릴 고리의 자유 질소 상에 보유되는 치환체인 R⁷ 치환체를 함유하는 이러한 구현예에서, 즉 (T2), (T3), (T4), 및 (T5)에서, R⁷은 바람직하게는 C₁-C₃ 알킬, 또는 C₁-C₃ 할로알킬, 보다 바람직하게는 메틸 또는 할로메틸이다.

[0079] 하나의 구현예 세트에서, T는 (T3) 또는 (T4)인 것이 바람직하다. 이러한 구현예의 특정한 예에서, R⁷은 C₁-C₃ 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸, 보다 바람직하게는 메틸이고; Y는 C₁-C₃ 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고; 및 X는 할로젠, 바람직하게는 브로모, 클로로 또는 플루오로, 보다 바람직하게는 클로로이다.

[0080] 추가 구현예 세트에서, T는 독립적으로 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 1, 2 또는 3개 헤테로원자를 함유하는 6-원 모노사이클릭 헤테로아릴 고리계이고, 상기 6-원 고리계는 X¹, X², X³, X⁴ 및 R⁷로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼에 의해 치환된다. 이러한 구현예에서, T는 바람직하게는 임의 치환 피리딜, 피리미디닐, 피리다지닐, 피라지닐, 또는 트리아지닐 고리이며, 보다 바람직하게는 (T43), (T44), (T45), (T46), (T47), (T48), (T49), (T50), (T51), (T52), (T53), (T54), (T55), (T56), (T57), (T58), (T59), (T60), (T61), 및 (T62)로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0081] 이러한 구현예에서, X¹은 바람직하게는 옥소, C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 할로알킬, 또는 할로젠, 보다 바람직하게는 C₁-C₃ 알킬 또는 할로젠, 더욱 바람직하게는 클로로, 플루오로, 브로모, 메틸, 또는 트리플루오로메틸이다. 유사하게, X² 및 X⁴는 각각 독립적으로, 바람직하게는 수소, 옥소, C₁-C₃ 알킬, C₁-C₃ 할로알킬 또는 할로젠, 보다 바람직하게는 수소 또는 옥소이다. 이러한 구현예에서 X³은 바람직하게는 수소, C₁-C₃ 알킬, 또는 C₁-C₃ 할로알킬이다. 이러한 구현예에서 R⁷은 바람직하게는 수소, C₁-C₃ 알킬, 또는 C₁-C₃ 할로알킬이다. R⁷이 기 B에 대해 오르소인 경우, 이는 보다 바람직하게는 C₁-C₃ 알킬, 또는 C₁-C₃ 할로알킬이다.

[0082] 본원에 기재된 바와 같이, D는 독립적으로 산소, 질소 및 황으로부터 선택되는 1, 2, 또는 3개 헤테로원자를 함유하는 치환 또는 비치환 5- 또는 6-원 모노사이클릭 헤테로아릴 고리이고, D가 치환된 경우, 이는 적어도 하나의 고리 탄소 원자 상에서 R⁸로 및/또는 고리 질소 원자 상에서 R⁹로 치환된다.

[0083] 바람직하게는 D는 치환(본원에 기재된 바와 같이) 또는 비치환 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 1,2,3-트리아졸릴, 1,2,4-트리아졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 1,2,4-옥사디아졸릴, 1,3,4-옥사디아졸릴, 1,2,5-옥사디아졸릴, 1,2,3-티아디아졸릴, 1,2,4-티아디아졸릴, 1,3,4-티아디아졸릴, 1,2,5-티아디아졸릴, 피리딜, 피리도닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 피라지닐, 1,2,3-트리아지닐, 1,2,4-트리아지닐, 또는 1,3,5-트리아지닐 고리이다. 예를 들어, D

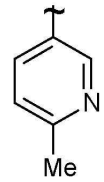
[0084] 보다 바람직하게는, D는 치환 또는 비치환 피라졸릴, 이미다졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 피리딜, 피리도닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 또는 피라지닐 고리이다.

[0085] 더욱 바람직하게는, D는 치환 또는 비치환, 옥사졸릴, 티아졸릴, 또는 피리딜 고리이다.

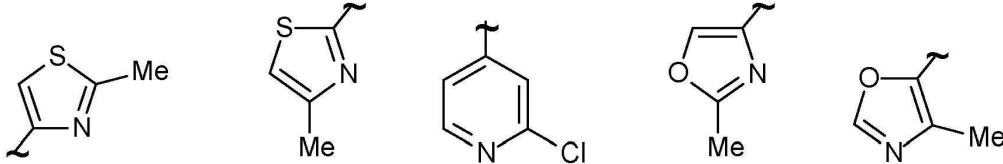
[0086] 바람직하게는 각각의 R⁸은 독립적으로 옥소, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, 할로젠, 시아노, 하이드록실, C₁-C₄ 알콕시, 또는 C₁-C₄ 알킬티오이다.

[0087] 바람직하게는 각각의 R⁹은 독립적으로 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, 하이드록실, C₁-C₄ 알콕시, 또는 C₁-C₄ 알킬티오이다.

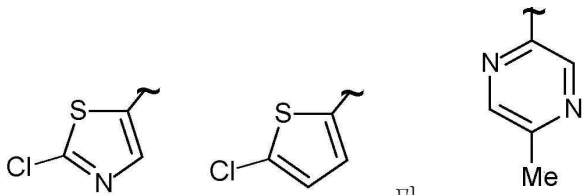
[0088] 하나의 바람직한 구현예 세트에서, D는 2-피리딜-, 3-피리딜-, 4-피리딜-, 2-티아졸릴-, 4-티아졸릴-, 5-티아졸



릴-, 피라지닐-, 2-피리미디닐-, 4-피리미디닐-, 5-피리미디닐-, 3-피리다지닐-, 4-피리다지닐-,



[0089]

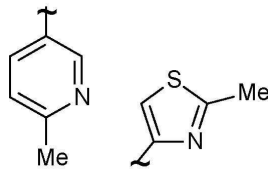


[0090]

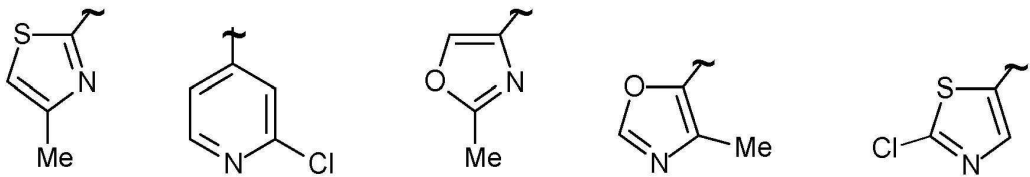
로 구성되는 군으로부터 선택되며, 여기서 ~는 분자의 나머지에 대한 부착점을 표시한다.

[0091]

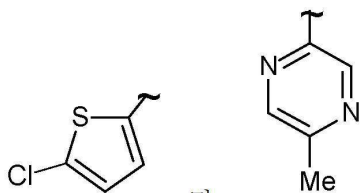
추가로 바람직한 구현예 세트에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 메틸 또는 사이클로프로필이고, G는 수소이고, T는 (Tp)이고, X^{21} 은 클로로 또는 플루오로이고, X^{22} 및 X^{23} 은 둘 다 수소이고, X^4 는 클로로이고, D는 2-피리딜-, 3-피리딜-, 4-피리딜-, 2-티아졸릴-, 4-티아졸릴-, 5-티아졸릴-, 피라지닐-, 2-피리미디닐-, 4-피리미디닐-, 5-



피리미디닐-, 3-피리다지닐-, 4-피리다지닐-,



[0092]



[0093]

로 구성되는 군으로부터 선택되며, 여기서 ~는 분자의 나머지에 대한 부착점을 표시한다.

[0094]

이러한 바람직한 구현예의 하나의 하위세트에서, R^1 및 R^2 는 둘 다 메틸이고; 두 번째 하위세트에서 R^1 은 메틸이고 R^2 는 사이클로프로필이고; 세 번째 세트에서, R^1 은 사이클로프로필이고 R^2 는 메틸이다.

[0095]

바람직한 구현예의 또 다른 세트에서, D는 치환 또는 비치환 티아졸, 치환 또는 비치환 피리딘, 또는 치환 또는 비치환 피라진이고, D가 치환된 경우, 이는 R^8 에 의해 적어도 하나의 탄소 원자 상에서 치환되고, 각각의 R^8 은

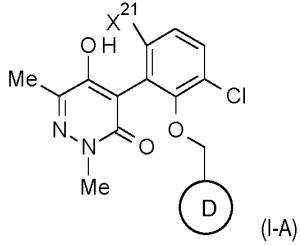
할로젠 및 C₁-C₃ 알킬(보다 바람직하게는 클로로 및 메틸)로부터 선택된다.

[0096] 아래의 표 1, 2, 3, 4 및 5는 본 발명의 화학식 I의 화합물의 185개 구체예를 제공한다.

[0097] [표 1]

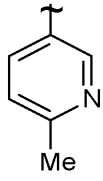
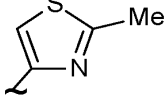
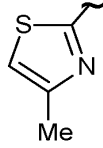
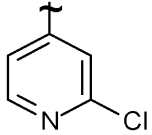
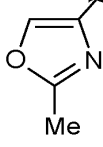
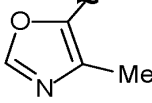
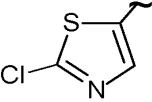
화학식 I의 화합물이 아래에서 I-A로 나타내는 화학식을 갖는 본 발명의 제조 화합물로서, D 및 X²¹은 표에 나타난 바와 같음

[화학식 I-A]

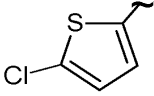
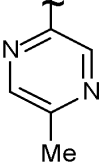
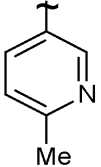
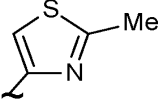
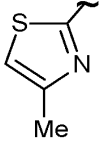


화합물 번호	D	X ²¹
1.01	2-피리달-	Cl
1.02	3-피리달-	Cl
1.03	4-피리달-	Cl
1.04	2-티아졸랄-	Cl
1.05	4-티아졸랄-	Cl
1.06	5-티아졸랄-	Cl
1.07	피라지날-	Cl
1.08	2-피리미디날-	Cl
1.09	4-피리미디날-	Cl
1.10	5-피리미디날-	Cl

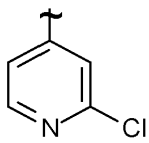
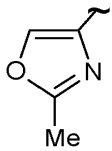
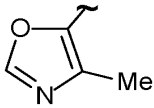
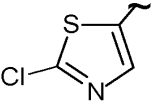
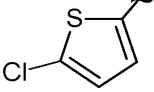
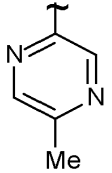
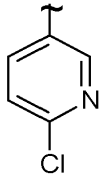
[0098]

화합물 번호	D	X ²¹
1.11		Cl
1.12		Cl
1.13		Cl
1.14		Cl
1.15	3- 피리다지닐 -	Cl
1.16	4- 피리다지닐 -	Cl
1.17		Cl
1.18		Cl
1.19		Cl

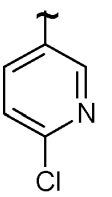
[0099]

화합물 번호	D	X ²¹
1.20		Cl
1.21		Cl
1.22	2-피리딜-	F
1.23	3-피리딜-	F
1.24	4-피리딜-	F
1.25	2-티아졸릴-	F
1.26	4-티아졸릴-	F
1.27	5-티아졸릴-	F
1.28	피라지날-	F
1.29	2-피리미디닐-	F
1.30	4-피리미디닐-	F
1.31	5-피리미디닐-	F
1.32		F
1.33		F
1.34		F

[0100]

화합물 번호	D	X ²¹
1.35		F
1.36	3-피리다지닐-	F
1.37	4-피리다지닐-	F
1.38		F
1.39		F
1.40		F
1.41		F
1.42		F
1.43		Cl

[0101]

화합물 번호	D	X ²¹
1.44		F

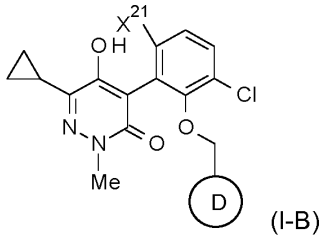
[0102]

[0103]

[표 2]

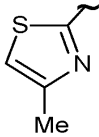
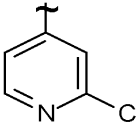
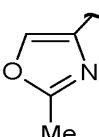
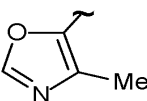
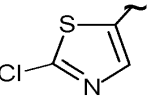
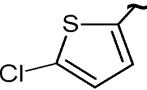
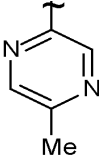
화학식 I의 화합물이 아래에서 I-B로 나타내는 화학식을 갖는 본 발명의 제조 화합물로서, D 및 X²¹은 표에 나타낸 바와 같음

[화학식 I-B]

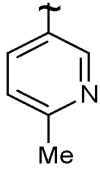
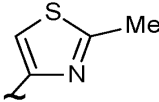
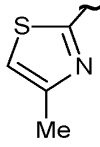
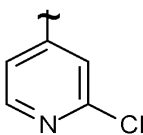
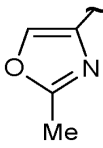


화합물 번호	D	X ²¹
2.01	2-피리딜-	Cl
2.02	3-피리딜-	Cl
2.03	4-피리딜-	Cl
2.04	2-티아졸릴-	Cl
2.05	4-티아졸릴-	Cl
2.06	5-티아졸릴-	Cl
2.07	피라지닐-	Cl
2.08	2-피리미디닐-	Cl
2.09	4-피리미디닐-	Cl
2.10	5-피리미디닐-	Cl
2.11		Cl
2.12		Cl

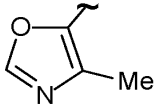
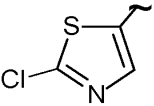
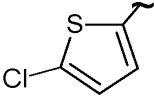
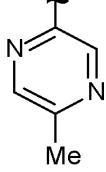
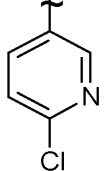
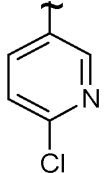
[0104]

화합물 번호	D	X ²¹
2.13		Cl
2.14		Cl
2.15	3-피리다지날-	Cl
2.16	4-피리다지날-	Cl
2.17		Cl
2.18		Cl
2.19		Cl
2.20		Cl
2.21		Cl
2.22	2-피리달-	F
2.23	3-피리달-	F

[0105]

화합물 번호	D	X ²¹
2.24	4-피리달-	F
2.25	2-티아졸릴-	F
2.26	4-티아졸릴-	F
2.27	5-티아졸릴-	F
2.28	피라지날-	F
2.29	2-피리미디날-	F
2.30	4-피리미디날-	F
2.31	5-피리미디날-	F
2.32		F
2.33		F
2.34		F
2.35		F
2.36	3-피리다지날-	F
2.37	4-피리다지날-	F
2.38		F

[0106]

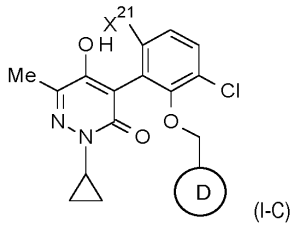
화합물 번호	D	X ²¹
2.39		F
2.40		F
2.41		F
2.42		F
2.43		Cl
2.44		F

[0107]

[0108] [표 3]

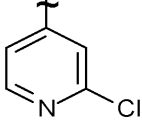
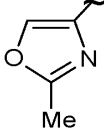
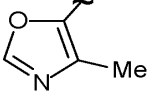
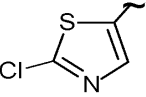
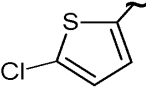
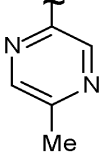
화학식 I의 화합물이 아래에서 I-C로 나타내는 화학식을 갖는 본 발명의 제초 화합물로서, D 및 X²¹은 표에 나타낸 바와 같음

[화학식 I-C]

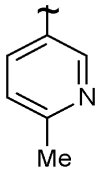
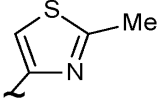
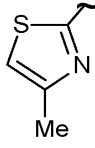
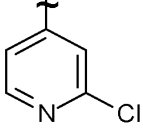
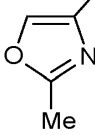
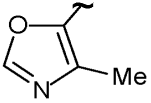
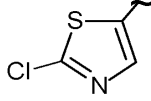


화합물 번호	D	X ²¹
3.01	2-피리딜-	Cl
3.02	3-피리딜-	Cl
3.03	4-피리딜-	Cl
3.04	2-티아졸릴-	Cl
3.05	4-티아졸릴-	Cl
3.06	5-티아졸릴-	Cl
3.07	피라지닐-	Cl
3.08	2-피리미디닐-	Cl
3.09	4-피리미디닐-	Cl
3.10	5-피리미디닐-	Cl
3.11		Cl
3.12		Cl
3.13		Cl

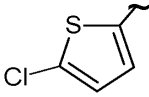
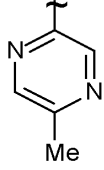
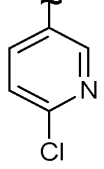
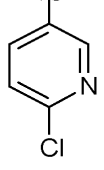
[0109]

화합물 번호	D	X ²¹
3.14		Cl
3.15	3-피리다지닐-	Cl
3.16	4-피리다지닐-	Cl
3.17		Cl
3.18		Cl
3.19		Cl
3.20		Cl
3.21		Cl
3.22	2-피리딜-	F
3.23	3-피리딜-	F
3.24	4-피리딜-	F
3.25	2-티아졸릴-	F
3.26	4-티아졸릴-	F
3.27	5-티아졸릴-	F
3.28	피라지닐-	F
3.29	2-피리미디닐-	F

[0110]

화합물 번호	D	X ²¹
3.30	4-피리미디닐-	F
3.31	5-피리미디닐-	F
3.32		F
3.33		F
3.34		F
3.35		F
3.36	3-피리다지닐-	F
3.37	4-피리다지닐-	F
3.38		F
3.39		F
3.40		F

[0111]

화합물 번호	D	X ²¹
3.41		F
3.42		F
3.43		Cl
3.44		F

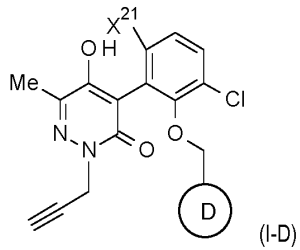
[0112]

[0113]

[표 4]

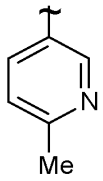
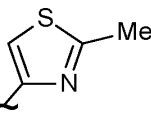
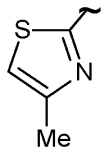
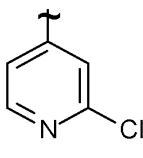
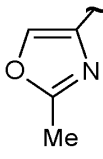
화학식 I의 화합물이 아래에서 I-D로 나타내는 화학식을 갖는 본 발명의 제조 화합물로서, D 및 X²¹은 표에 나타낸 바와 같음

[화학식 I-D]

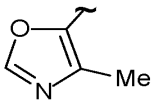
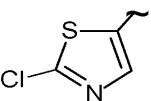
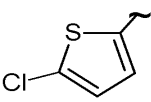
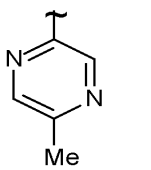
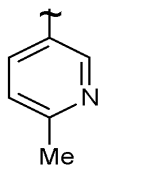
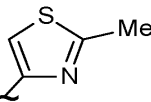


화합물 번호	D	X ²¹
4.01	2-피리딜-	Cl
4.02	3-피리딜-	Cl

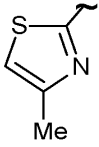
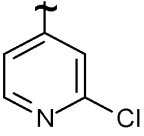
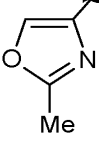
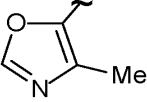
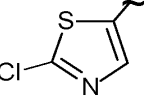
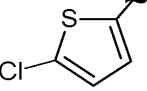
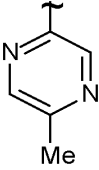
[0114]

화합물 번호	D	X ²¹
4.03	4-피리딜-	Cl
4.04	2-티아졸릴-	Cl
4.05	4-티아졸릴-	Cl
4.06	5-티아졸릴-	Cl
4.07	피라지닐-	Cl
4.08	2-피리미디닐-	Cl
4.09	4-피리미디닐-	Cl
4.10	5-피리미디닐-	Cl
4.11		Cl
4.12		Cl
4.13		Cl
4.14		Cl
4.15	3-피리다지닐-	Cl
4.16	4-피리다지닐-	Cl
4.17		Cl

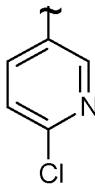
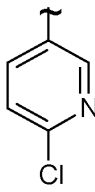
[0115]

화합물 번호	D	X ²¹
4.18		Cl
4.19		Cl
4.20		Cl
4.21		Cl
4.22	2-피리딜-	F
4.23	3-피리딜-	F
4.24	4-피리딜-	F
4.25	2-티아졸릴-	F
4.26	4-티아졸릴-	F
4.27	5-티아졸릴-	F
4.28	피라지닐-	F
4.29	2-피리미디닐-	F
4.30	4-피리미디닐-	F
4.31	5-피리미디닐-	F
4.32		F
4.33		F

[0116]

화합물 번호	D	X ²¹
4.34		F
4.35		F
4.36	3-피리다지닐-	F
4.37	4-피리다지닐-	F
4.38		F
4.39		F
4.40		F
4.41		F
4.42		F

[0117]

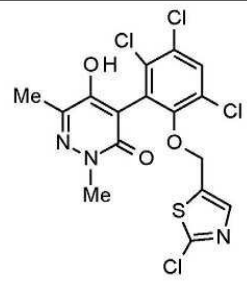
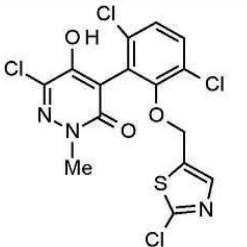
화합물 번호	D	X ²¹
4.43		Cl
4.44		F

[0118]

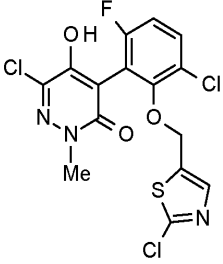
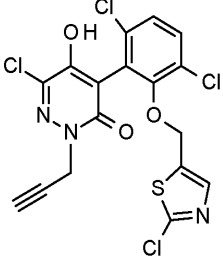
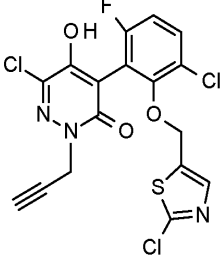
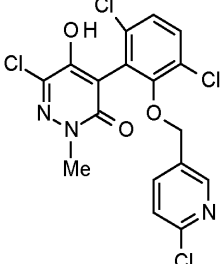
[0119]

[표 5]

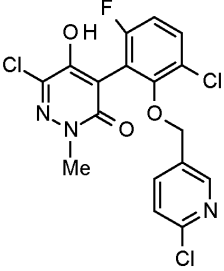
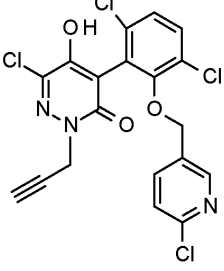
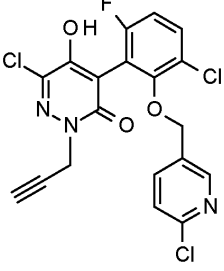
본 발명의 제초 화합물

화합물 번호	구조식
5.01	
5.02	

[0120]

화합물 번호	구조식
5.03	
5.04	
5.05	
5.06	

[0121]

화합물 번호	구조식
5.07	
5.08	
5.09	

[0122]

[0123]

추가로 바람직한 구현예 세트에서, T는 Tp이고, X²¹은 할로젠이고, X²²는 수소 또는 할로젠이고, X²³은 수소이고, X²⁴는 할로젠이고, R¹은 메틸 또는 프로파길이고, R²는 메틸 또는 할로젠이고, G는 수소이고, D는 2-피리딜, 3-피리딜, 4-피리딜, 2-티아졸릴, 5-티아졸릴, 2-메틸-4-티아졸릴, 2-클로로-4-티아졸릴, 4-메틸-2-티아졸릴, 2-클로로-4-피리딘, 2-클로로-5-티오펜, 또는 2-메틸-5-피라진이며; 보다 바람직하게는 T는 Tp이고, X²¹은 클로로 또는 플루오로이고, X²²는 수소 또는 플루오로이고, X²³은 수소이고, X²⁴는 클로로이고, R¹은 메틸 또는 프로파길이고, R²는 메틸 또는 클로로이고, G는 수소이고, D는 2-피리딜, 3-피리딜, 4-피리딜, 2-티아졸릴, 5-티아졸릴, 2-메틸-4-티아졸릴, 2-클로로-4-티아졸릴, 4-메틸-2-티아졸릴, 2-클로로-4-피리딘, 2-클로로-5-티오펜, 또는 2-메틸-5-피라진이고; 가장 바람직하게는 T는 Tp이고, X²¹은 클로로 또는 플루오로이고, X²²는 수소 또는 플루오로이고, X²³은 수소이고, X²⁴는 클로로이고, R¹은 메틸 또는 프로파길이고, R²는 메틸이고, G는 수소이고, D는 3-피리딜, 4-피리딜, 2-티아졸릴, 5-티아졸릴, 2-메틸-4-티아졸릴, 2-클로로-4-티아졸릴, 4-메틸-2-티아졸릴, 2-클로로-4-피리딘, 2-클로로-5-티오펜, 또는 2-메틸-5-피라진이다.

[0124]

본 발명의 화합물은 하기 반응식에 따라 제조될 수 있으며, 여기서 치환체 R¹, R², X²¹, X²², X²³ 및 X²⁴, 그리고 고리형 모이어티 T 및 D는 (달리 명시적으로 언급되지 않는 한) 본원에 기재된 정의를 갖는다.

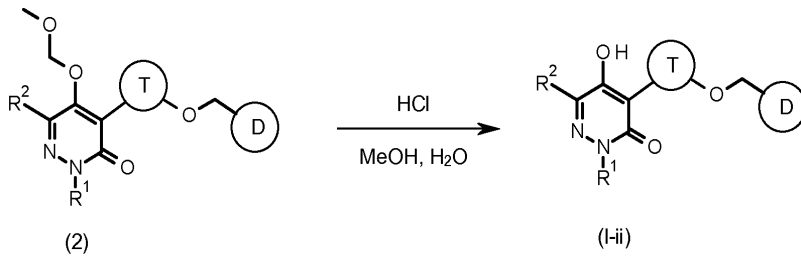
[0125]

본 발명의 특정한 화합물(I-ii)은 반응식 1에 나타낸 바와 같이 화학식 2의 화합물로부터 제조될 수 있다. 화합물(I-ii)은 G가 수소인 화학식 I의 화합물이다.

[0126]

본 발명의 특정한 화합물(I-iii)은 반응식 18에 나타낸 바와 같이 화학식 21의 화합물로부터 제조될 수 있다. 화합물(I-iii)은 G가 수소이고 T가 화학식 Tp의 치환 페닐 고리인 화학식 I의 화합물이다.

[0127] 반응식 1

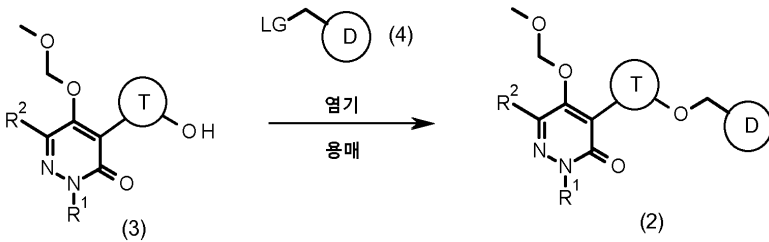


[0128]

[0129] 화학식 I-ii의 화합물은 0 내지 50℃의 온도에서 물 및 메탄올의 혼합물 중 화학식 2의 화합물의 염화수소산으로의 처리에 의해 제조될 수 있다.

[0130] 화학식 2의 화합물은 반응식 2에 나타난 바와 같이 화학식 3의 화합물로부터 제조될 수 있다.

[0131] 반응식 2

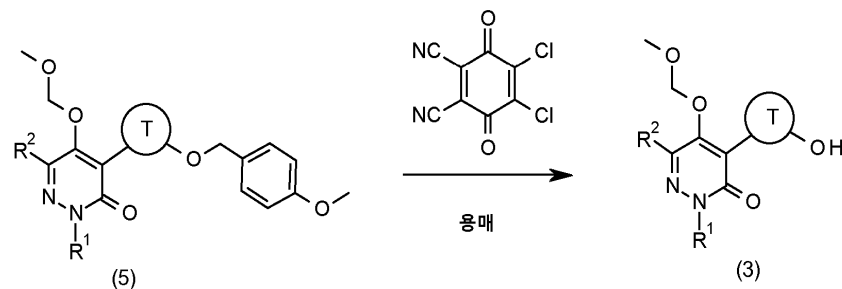


[0132]

[0133] 화학식 2의 화합물은 0 내지 70℃의 온도에서 적합한 염기 및 용매의 존재 하에 화합물(3)의 친전자체(4)[여기서 LG는 이탈기, 예컨대 할라이드(예를 들어 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드) 또는 설포네이트(예를 들어 메실레이트 또는 토실레이트)이다]로의 처리에 의해 제조될 수 있다. 적합한 염기의 예는 칼륨 카보네이트 및 나트륨 하이드라이드이다. 적합한 용매의 예는 아세톤 및 N,N-디메틸포름아미드이다. 여러 친전자체(4), 또는 이의 염[예컨대 2-(브로모메틸)피리딘 하이드로브로마이드 및 2-클로로-5-클로로메틸티아졸]은 상업적으로 이용 가능하다.

[0134] 화합물(3)은 반응식 3에 나타난 바와 같이 화합물(5)로부터 제조될 수 있다.

[0135] 반응식 3

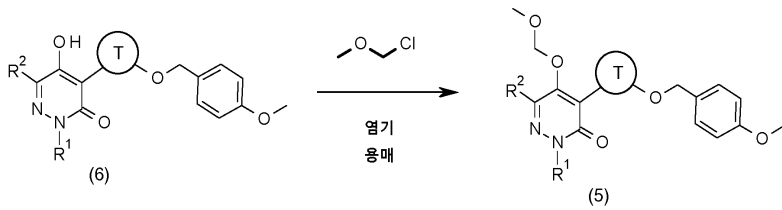


[0136]

[0137] 화학식 3의 화합물은 0 내지 50℃의 온도에서 용매[예컨대 디클로로메탄 또는 수성 아세토니트릴] 중 화합물(5)의 2,3-디클로로-5,6-디시아노-p-벤조퀴논(DDQ)으로의 처리에 의해 제조될 수 있다.

[0138] 화합물(5)은 반응식 4에 나타난 바와 같이 화합물(6)로부터 제조될 수 있다.

[0139] 반응식 4

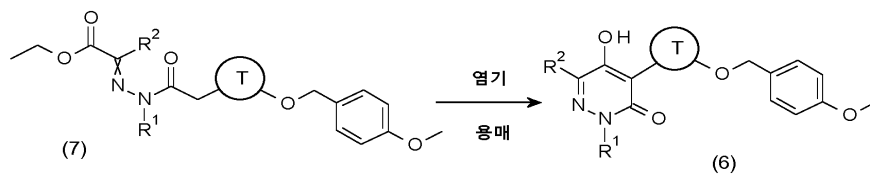


[0140]

[0141] 화학식 5의 화합물은 0 내지 40℃의 온도에서 적합한 염기 및 용매의 존재 하에 화합물(6)의 클로로메틸 메틸 에테르로의 처리에 의해 제조될 수 있다. 적합한 염기의 예는 나트륨 하이드라이드 및 트리에틸아민이다. 적합한 용매의 예는 디클로로메탄 및 *N,N*-디메틸포름아미드이다.

[0142] 화합물(6)은 반응식 5에 나타난 바와 같이 화합물(7)로부터 제조될 수 있다.

[0143] 반응식 5

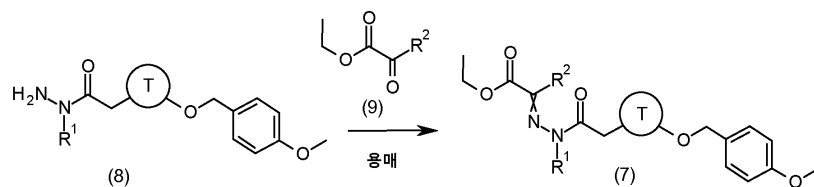


[0144]

[0145] 화학식 6의 화합물은 100 내지 150℃의 온도에서, 적합한 용매 중, 에스테르 화합물(7)의 적합한 염기로의 처리에 의해 제조될 수 있다. 마이크로파 가열 또는 통상적 가열이 이용될 수 있다. 적합한 염기의 예는 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]운데스-7-엔(DBU) 및 나트륨 하이드라이드이다. 적합한 용매의 예는 아세트니트릴, *N,N*-디메틸포름아미드 및 톨루엔이다.

[0146] 화합물(7)은 반응식 6에 나타난 바와 같이 화학식 8 및 9의 화합물로부터 또는 반응식 16에 나타난 바와 같이 화학식 10 및 20의 화합물로부터 제조될 수 있다.

[0147] 반응식 6

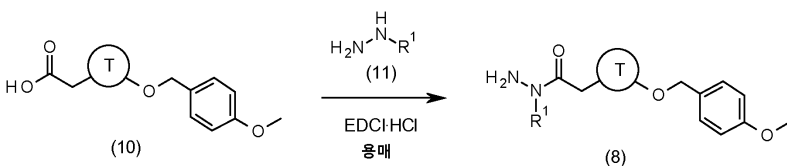


[0148]

[0149] 화학식 7의 화합물은 50 내지 100℃의 온도에서 적합한 용매의 존재 하에 화합물(8)의 α-케토 에스테르(9)와의 축합에 의해 제조될 수 있다. 적합한 용매의 예는 메탄올 및 에탄올이다. 반응식 6에 대해, 여러 α-케토 에스테르(9)가 상업적으로 이용 가능하다. 예는 에틸 피루베이트 및 에틸 3-메틸-2-옥소부티레이트이다.

[0150] 화학식 8의 화합물은 반응식 7에 나타난 바와 같이 화학식 10 및 11의 화합물로부터 제조될 수 있다.

[0151] 반응식 7

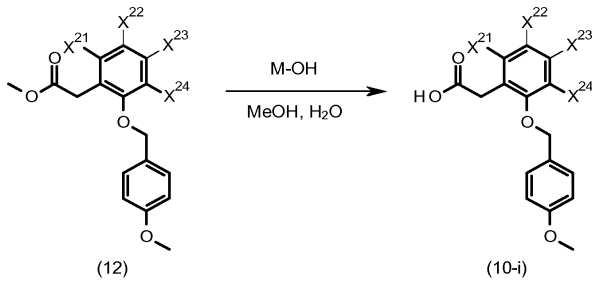


[0152]

[0153] 화학식 8의 화합물은 0 내지 40℃의 온도에서 *N*-(3-디메틸아미노프로필)-*N'*-에틸카보디이미드 하이드로클로라이드(EDCI·HCl) 및 용매의 존재 하에 화학식 10의 화합물 및 알킬하이드라진(11)의 반응에 의해 제조될 수 있다. 적합한 용매의 예는 디클로로메탄 및 *N,N*-디메틸포름아미드이다. 반응식 7에 대해, 여러 알킬하이드라진(11)이 상업적으로 이용 가능하다. 예는 메틸하이드라진 및 에틸하이드라진이다.

[0154] 화학식 10-i의 화합물은 T가 화학식 Tp의 치환 페닐 고리인 화학식 10의 화합물이다. 화합물(10-i)은 반응식 8에 나타낸 바와 같이 화합물(12)로부터 제조될 수 있다.

[0155] **반응식 8**

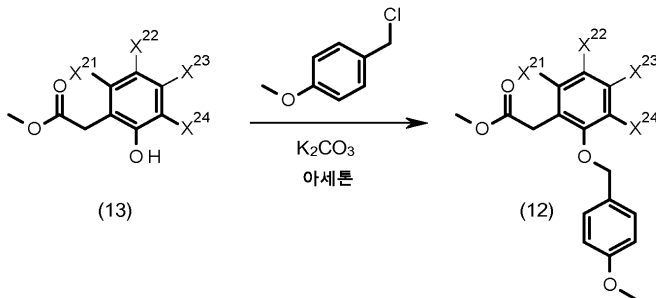


[0156]

[0157] 화학식 10-i의 화합물은 20 내지 100℃의 온도에서 메탄올 및 물의 혼합물 중 화학식 12의 화합물의 알칼리 금속 하이드록사이드로의 가수분해에 의해 제조될 수 있다. 적합한 알칼리 금속 하이드록사이드의 예는 나트륨 하이드록사이드 및 칼륨 하이드록사이드이다.

[0158] 화학식 12의 화합물은 반응식 9에 나타낸 바와 같이 화합물(13)로부터 제조될 수 있다.

[0159] **반응식 9**

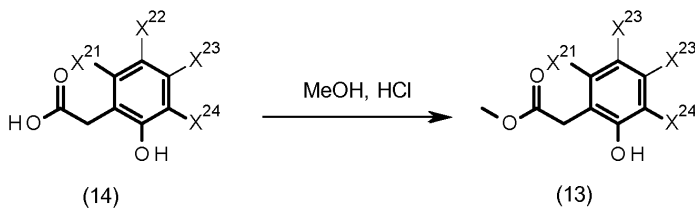


[0160]

[0161] 화학식 12의 화합물은 20 내지 70℃의 온도에서 아세톤 중 칼륨 카보네이트의 존재 하에 화학식 13의 화합물의 4-메톡시벤질 클로라이드로의 알킬화에 의해 제조될 수 있다.

[0162] 화학식 13의 화합물은 반응식 10에 나타낸 바와 같이 화합물(14)로부터 제조될 수 있다.

[0163] **반응식 10**

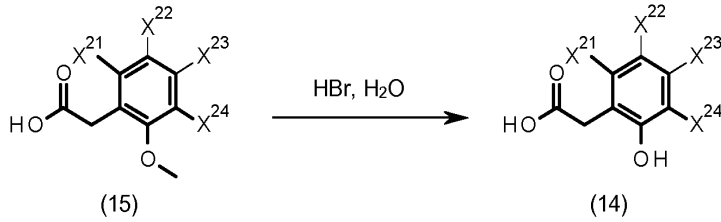


[0164]

[0165] 화학식 13의 화합물은 20 내지 100℃의 온도에서 산[예컨대 염화수소산 또는 황산]의 존재 하에 화합물(14)의 메탄올로의 에스테르화에 의해 제조될 수 있다.

[0166] 반응식 10에 대해, 화합물(14)의 하나의 예는 문헌[*Analytical Biochemistry*, 1966, 16, 253]에 따라 제조된, 2-(3,6-디클로로-2-하이드록시-페닐)아세트산이다. 다른 화합물(14)은 반응식 11에 따라 유사하게 합성될 수 있다.

[0167] 반응식 11

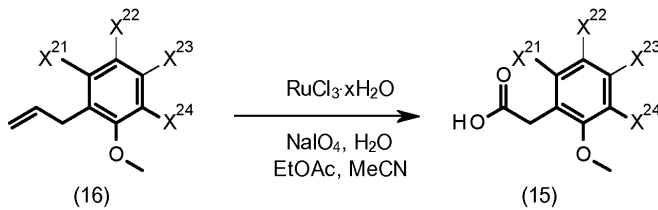


[0168]

[0169] 화학식 14의 화합물은 20 내지 100℃의 온도에서 수증기 화합물(15)의 브롬화수소산으로의 처리에 의해 제조될 수 있다.

[0170] 화학식 15의 화합물은 반응식 12에 나타낸 바와 같이 화합물(16)로부터 제조될 수 있다.

[0171] 반응식 12

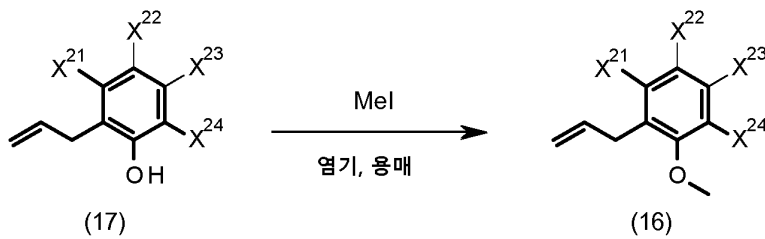


[0172]

[0173] 화학식 15의 화합물은 0 내지 40℃의 온도에서 물, 에틸 아세테이트 및 아세토니트릴의 혼합물 중 루테늄 트리클로라이드 하이드레이트 및 나트륨 메타퍼요오데이트로부터 원 위치에서 생성된 루테늄 테트록사이드로의 화합물(16)의 처리에 의해 제조될 수 있다.

[0174] 화학식 16의 화합물은 반응식 13에 나타낸 바와 같이 화합물(17)로부터 제조될 수 있다.

[0175] 반응식 13

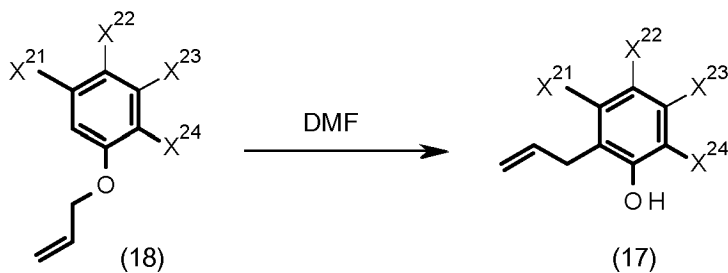


[0176]

[0177] 화학식 16의 화합물은 20 내지 70℃의 온도에서 적합한 염기 및 용매의 존재 하에 화합물(17)의 메틸 요오다이드로의 처리에 의해 제조될 수 있다. 적합한 염기의 예는 칼륨 카보네이트 및 나트륨 하이드록사이드이다. 적합한 용매의 예는 아세톤 및 *N,N*-디메틸포름아미드이다.

[0178] 화학식 17의 화합물은 반응식 14에 나타낸 바와 같이 제조될 수 있다.

[0179] 반응식 14

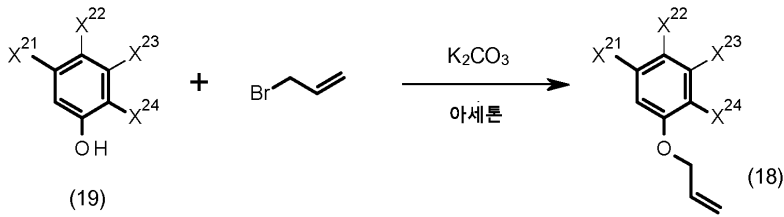


[0180]

[0181] 화합물(17)은 180 내지 220℃의 온도에서, *N,N*-디메틸포름아미드의 존재 하에 화합물(18)의 가열에 의해 제조될 수 있다.

[0182] 반응식 14에 대해, 화합물(18)의 하나의 예는 문헌[J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2001, 1824]에 따라 제조된, 2-알릴옥시-1,4-디클로로-벤젠이다. 다른 화합물(18)은 반응식 15에 따라 유사하게 합성될 수 있다.

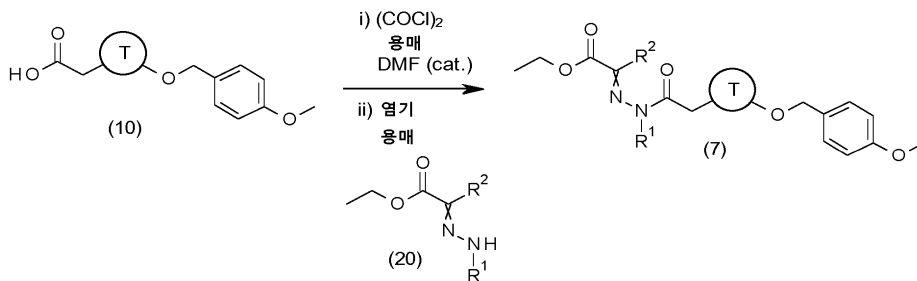
[0183] 반응식 15



[0184] 화합물(18)은 20 내지 70℃의 온도에서, 칼륨 카보네이트 및 아세톤의 존재 하에 화합물(19)의 알릴 브로마이드로의 처리에 의해 제조될 수 있다.

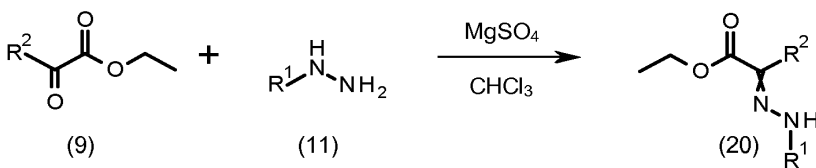
[0185] 반응식 15에 대해, 여러 페놀 화합물(19)이 상업적으로 이용 가능하다. 예는 2,5-디클로로페놀 및 2-클로로-5-플루오로페놀이다.

[0187] 반응식 16



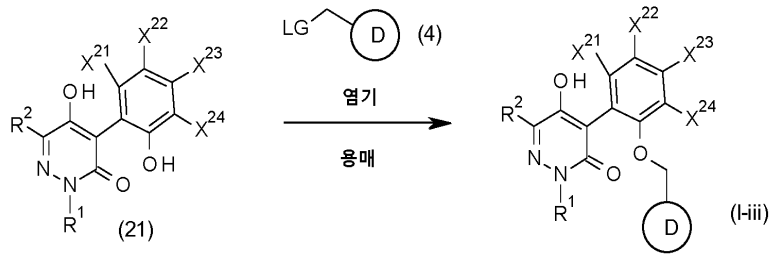
[0188] 화학식 7의 화합물은 0 내지 25℃의 온도에서, 적합한 염기 및 용매의 존재 하에, 화합물(10)의 아실 클로라이드 유도체로의 하이드라존(20)의 *N*-아실화에 의해 제조될 수 있다. 아실 클로라이드는 0 내지 50℃의 온도에서, 촉매로서 *N,N*-디메틸포름아미드를 임의 포함하며, 적합한 용매 중 화학식 10의 화합물의 옥살릴 클로라이드로의 처리에 의해 사전-형성된다. 적합한 염기의 예는 트리에틸아민 및 피리딘이다. 적합한 용매의 예는 디클로로메탄 및 클로로포름이다. 화학식 20의 화합물은 반응식 17에 나타낸 바와 같이 알킬하이드라진(11) 및 α-케토 에스테르(9)로부터 제조될 수 있다.

[0190] 반응식 17



[0191] 화합물(20)은 0 내지 40℃의 온도에서, MgSO₄ 및 클로로포름의 존재 하에 알킬하이드라진(11) 및 α-케토 에스테르(9)로부터 제조될 수 있다. 반응식 17에 대해, 여러 알킬하이드라진(11)이 상업적으로 이용 가능하다. 예는 메틸하이드라진 및 에틸하이드라진이다. 반응식 17에 대해, 여러 α-케토 에스테르(9)가 상업적으로 이용 가능하다. 예는 에틸 피루베이트 및 에틸 3-메틸-2-옥소부티레이트이다.

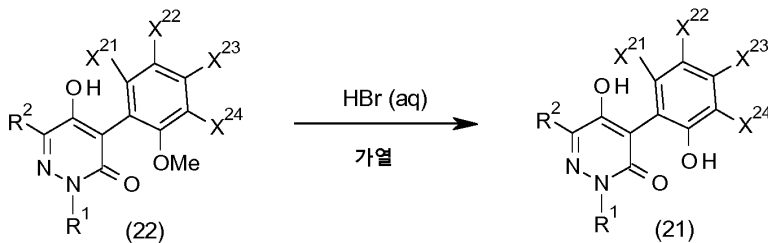
[0193] 반응식 18



[0194]

[0195] 화합물(I-iii)은 -50 내지 70℃의 온도에서 적합한 염기 및 용매의 존재 하에 화학식 21의 화합물의 친전자체 (4)[여기서 LG는 이탈기, 예컨대 할라이드(예를 들어 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드) 또는 설펜네이트(예를 들어 메실레이트 또는 토실레이트)이다]로의 알킬화에 의해 제조될 수 있다. 적합한 염기의 예는 나트륨 헥사메틸디실라지드, 칼륨 헥사메틸디실라지드 및 나트륨 하이드라이드이다. 적합한 용매의 예는 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란 및 *N,N*-디메틸포름아미드이다. 여러 친전자체(4), 또는 이의 염[예컨대 2-(브로모메틸)피리딘 하이드로브로마이드 및 2-클로로-5-클로로메틸티아졸]이 상업적으로 이용 가능하다. 화학식 21의 화합물은 반응식 19에 따라 제조된다.

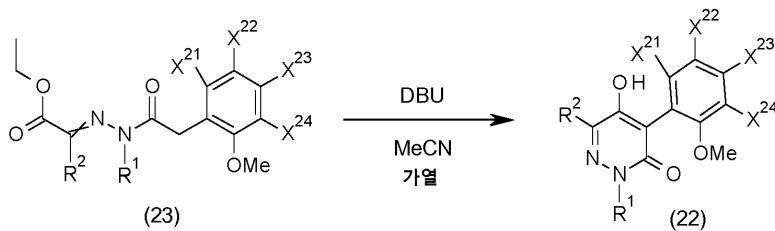
[0196] 반응식 19



[0197]

[0198] 화학식 21의 화합물은 환류하며 브롬화수소산 중 화합물(22)의 가열에 의해 제조될 수 있다. 화합물(22)은 반응식 20에 따라 제조된다.

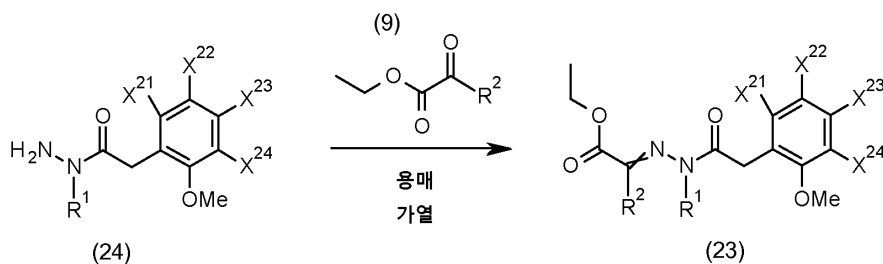
[0199] 반응식 20



[0200]

[0201] 화학식 22의 화합물은 50 내지 150℃의 온도에서 아세트니트릴 중 화합식 23의 하이드라존의 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]운데스-7-엔[DBU]으로의 가열에 의해 제조될 수 있다. 하이드라존(23)은 반응식 21에 따라 제조된다.

[0202] 반응식 21

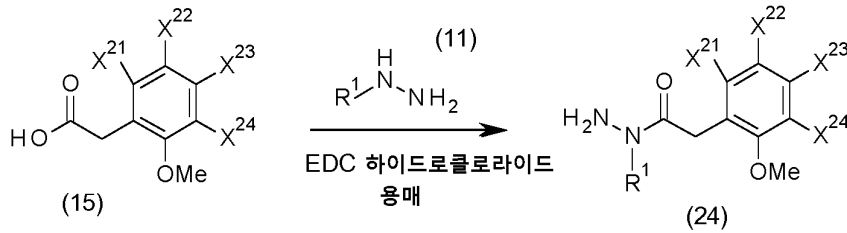


[0203]

[0204] 화학식 23의 하이드라존은 25℃ 내지 100℃의 온도에서 용매[예컨대 메탄올 또는 에탄올] 중 화학식 24의 화합

물의 α-케토 에스테르(9)와의 가열에 의해 제조될 수 있다. 반응식 21에 대해, 여러 α-케토 에스테르(9)가 상업적으로 이용 가능하다. 예는 에틸 피루베이트 및 에틸 3-메틸-2-옥소부티레이트이다. 화학식 24의 화합물은 반응식 22에 따라 제조된다.

[0205] 반응식 22



[0206]

[0207] 화학식 24의 화합물은 0℃ 내지 60℃의 온도에서 용매[예컨대 디클로로메탄, 테트라하이드로푸란 또는 아세토니트릴] 중 EDC 하이드로클로라이드[N-(3-디메틸아미노프로필)-N'-에틸카보디이미드 하이드로클로라이드, CAS 번호: 25952-53-8]의 존재 하에 화학식 15와 화합물의 알킬하이드라진(11)의 반응에 의해 제조될 수 있다. 염기[예컨대 트리에틸아민 또는 디이소프로필에틸아민]가 임의 포함될 수 있다. 화학식 15의 화합물은 반응식 12에 따라 제조된다. 반응식 22에 대해, 여러 알킬하이드라진(11)이 상업적으로 이용 가능하다. 예는 메틸하이드라진 및 에틸하이드라진이다.

[0208] 당업자는 본원에 기재된 특정 중간체가 또한 신규하며, 이와 같이 이러한 형태가 본 발명의 추가 양태를 형성함을 이해할 것이다.

[0209] 본 발명에 따른 화합물은 변형되지 않은 형태로 제조제로서 이용될 수 있지만, 이들은 일반적으로 제형 아췌반트, 예컨대 담체, 용매 및 표면 활성 물질 이용해서 다양한 방식으로 조성물로 제형화된다. 제형물은 다양한 물리적 형태, 예를 들어, 분진화 분말, 겔, 수화 분말, 수분산성 과립, 수분산성 정제, 발포성 펠렛, 유화성 농축물, 마이크로유화성 농축물, 수중유 에멀전, 오일-유동물, 수성 분산물, 유성 분산물, 서스포-에멀전, 캡슐 현탁액, 유화성 과립, 가용성 액체, 수용성 농축물(담체로서 물 또는 수혼화성 유기 용매 포함), 함침 중합체 필름의 형태 또는 예를 들어, 문헌[Manual on Development and Use of FAO and WHO Specifications for Pesticides, United Nations, First Edition, Second Revision (2010)]에 공지된 다른 형태일 수 있다. 이러한 제형물은 직접 이용되거나 이용 전에 희석될 수 있다. 희석물은, 예를 들어 물, 액체 비료, 미세영양소, 생물학적 유기체, 오일 또는 용매로 제조될 수 있다.

[0210] 제형물은, 예를 들어 미분 고체, 과립, 용액, 분산액 또는 에멀전 형태의 조성물을 수득하기 위해 활성 성분을 제형 아췌반트와 혼합하여 제조될 수 있다. 활성 성분은 또한 다른 아췌반트, 예컨대 미분 고체, 미네랄 오일, 식물성 또는 동물 기원의 오일, 식물성 또는 동물 기원의 변형 오일, 유기 용매, 물, 표면-활성 물질 또는 이의 조합과 함께 제형화될 수 있다.

[0211] 활성 성분은 또한 매우 미세한 마이크로캡슐에 함유될 수 있다. 마이크로캡슐은 다공성 담체 중에 활성 성분을 함유한다. 이는 활성 성분이 제어되는 양으로 환경 내 방출되도록 할 수 있다(예를 들어 서방성). 마이크로캡슐은 보통 0.1 내지 500 마이크론의 지름을 갖는다. 이들은 캡슐 중량의 약 25 내지 95 중량%의 양으로 활성 성분을 함유한다. 활성 성분은 모놀리식 고체 형태, 고체 또는 액체 분산액 중 미세 입자 형태 또는 적합한 용액 형태일 수 있다. 캡슐화막은, 예를 들어, 천연 또는 합성 고무, 셀룰로스, 스티렌/부타디엔 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리우레탄 또는 화학적으로 변형된 중합체 및 전분 잔타이트 또는 당업자에 공지된 다른 중합체를 포함할 수 있다. 대안적으로, 활성 성분이 기재 물질의 고체 매트릭스 중 미세 입자의 형태로 함유되지만, 마이크로캡슐 자체가 캡슐화되지는 않는 매우 미세한 마이크로캡슐이 형성될 수 있다.

[0212] 본 발명에 따른 조성물의 제조에 적합한 제형 아췌반트는 자체가 공지되어 있다. 액체 담체로서, 물, 톨루엔, 자일렌, 석유 에테르, 식물성 오일, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로헥사논, 산 무수물, 아세토니트릴, 아세토페논, 아밀 아세테이트, 2-부타논, 부틸렌 카보네이트, 클로로벤젠, 사이클로헥산, 사이클로헥산올, 아세트산의 알킬 에스테르, 디아세톤 알코올, 1,2-디클로로프로판, 디에탄올아민, p-디에틸벤젠, 디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 아비에테이트, 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸 설펝사이드, 1,4-디옥산, 디프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 메틸

에테르, 디프로필렌 글리콜 디벤조에이트, 디프록시톨, 알킬피롤리돈, 에틸 아세테이트, 2-에틸헥산올, 에틸렌 카보네이트, 1,1,1-트리클로로에탄, 2-헵타논, 알파-피넨, d-리모넨, 에틸 락테이트, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 감마-부티로락톤, 글리세롤, 글리세롤 아세테이트, 글리세롤 디아세테이트, 글리세롤 트리아세테이트, 헥사데칸, 헥실렌 글리콜, 이소아밀 아세테이트, 이소보르닐 아세테이트, 이소옥탄, 이소포론, 이소프로필벤젠, 이소프로필 미리스테이트, 락트산, 라우릴아민, 메시틸 옥사이드, 메톡시프로판올, 메틸 이소아밀 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 라우레이트, 메틸 옥타노에이트, 메틸 올레에이트, 메틸렌 클로라이드, m-자일렌, n-헥산, n-옥틸아민, 옥타데칸산, 옥틸아민 아세테이트, 올레산, 올레일아민, o-자일렌, 페놀, 폴리에틸렌 글리콜, 프로피온산, 프로필 락테이트, 프로필렌 카보네이트, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, p-자일렌, 톨루엔, 트리에틸 포스페이트, 트리에틸렌 글리콜, 자일렌설펜산, 파라핀, 미네랄 오일, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 에틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 부틸 아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 및 고분자량 알코올, 예컨대 아밀 알코올, 테트라하이드로푸르푸릴 알코올, 헥산올, 옥탄올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, N-메틸-2-피롤리돈 등이 이용될 수 있다.

[0213] 적합한 고체 담체는, 예를 들어, 활석, 티타늄 디옥사이드, 피로필라이트 점토, 실리카, 애터펄자가이트 점토, 키텔구어, 석회, 칼슘 카보네이트, 벤토나이트, 칼슘 몬트모릴로나이트, 목화씨 껍질, 밀가루, 대두분, 부식, 목분, 분쇄 호두 껍질, 리그닌 및 유사한 물질이다.

[0214] 다수의 표면-활성 물질은 유리하게는 고체 및 액체 제형 모두에서, 특히 이용 전에 담체로 희석될 수 있는 제형에서 이용될 수 있다. 표면 활성 물질은 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 중합체성일 수 있고, 이들은 유화제, 수화제 또는 현탁화제로서 또는 다른 목적을 위해 이용될 수 있다. 전형적인 표면 활성 물질에는, 예를 들어, 알킬 설페이트의 염, 예컨대 디에탄올암모늄 라우릴 설페이트; 알킬아릴설포네이트의 염, 예컨대 칼슘 도데실벤젠설포네이트; 알킬페놀/알킬렌 옥사이드 부가 산물, 예컨대 노닐페놀 에톡실레이트; 알코올/알킬렌 옥사이드 부가 산물, 예컨대 트리데실알코올 에톡실레이트; 비누, 예컨대 나트륨 스테아레이트; 알킬나프탈렌설포네이트의 염, 예컨대 나트륨 디부틸나프탈렌설포네이트; 설포숙시네이트 염의 디알킬 에스테르, 예컨대 나트륨 디(2-에틸헥실)설포숙시네이트; 소르비톨 에스테르, 예컨대 소르비톨 올레에이트; 사차 아민, 예컨대 라우릴트리메틸암모늄 클로라이드, 지방산의 폴리에틸렌 글리콜 에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜 스테아레이트; 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 블록 공중합체; 및 모노- 및 디-알킬포스페이트 에스테르의 염; 및 또한 예를 들어 문헌[McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey (1981)]에 기재된 추가 물질이 포함된다.

[0215] 살충 제형에서 이용될 수 있는 추가 아췌반트에는 결정화 저해제, 점도 변형제, 현탁화제, 염료, 항산화제, 발포제, 팽 흡수제, 혼합 보조제, 소포제, 복합화제, 중화 또는 pH-변형 물질 및 완충액, 부식 저해제, 향료, 수화제, 흡수 증강제, 미세영양소, 가스제, 활택제, 유허제, 분산제, 증점제, 항응결제, 살미생물제, 및 액체 및 고체 비료가 포함된다.

[0216] 본 발명에 따른 조성물에는 식물성 또는 동물 기원의 오일, 미네랄 오일, 이러한 오일의 알킬 에스테르 또는 이러한 오일 및 오일 유도체의 혼합물을 포함하는 첨가제가 포함될 수 있다. 본 발명에 따른 조성물 중 오일 첨가제의 양은 일반적으로 적용될 혼합물을 기준으로 0.01 내지 10%이다. 예를 들어, 오일 첨가제는 분무 혼합물이 제조된 후 원하는 농도로 분무 탱크에 첨가될 수 있다. 바람직한 오일 첨가제는 미네랄 오일 또는 식물성 기원의 오일, 예를 들어, 평지씨 오일, 올리브 오일 또는 해바라기 오일, 유화 식물성 오일, 식물성 기원 오일의 알킬 에스테르, 예를 들어 메틸 유도체, 또는 동물 기원의 오일, 예컨대 어유 또는 우지를 포함한다. 바람직한 오일 첨가제는 C₈-C₂₂ 지방산의 알킬 에스테르, 특히 C₁₂-C₁₈ 지방산의 메틸 유도체, 예를 들어 라우르산, 팔미트산 및 올레산의 메틸 에스테르(각각 메틸 라우레이트, 메틸 팔미테이트 및 메틸 올레에이트)를 포함한다. 여러 오일 유도체는 문헌[Compendium of Herbicide Adjuvants, 10th Edition, Southern Illinois University, 2010]에서 공지되어 있다.

[0217] 제조 조성물은 일반적으로 0.1 내지 99 중량%, 특히 0.1 내지 95 중량%의 화학식 I의 화합물 및 바람직하게는 0 내지 25 중량%의 표면 활성 물질을 포함하는 1 내지 99.9 중량%의 제형 아췌반트를 포함한다. 본 발명의 조성물은 일반적으로 0.1 내지 99 중량%, 특히 0.1 내지 95 중량%의 본 발명의 화합물 및 바람직하게는 0 내지 25 중량%의 표면 활성 물질을 포함하는 1 내지 99.9 중량%의 제형 아췌반트를 포함한다. 상업적 제품은 바람직하게는 농축물로 제형화될 수 있는 반면, 최종 사용자는 보통 희석 제형을 채택할 것이다.

[0218] 적용 비율은 넓은 범위 내에서 변하며 토양의 성질, 적용 방법, 농작 식물, 제어될 해충, 우세한 기후 조건, 및

적용 방법, 적용 시간 및 표적 농작물에 의해 좌우되는 다른 요인에 의존한다. 일반 지침으로서, 화합물은 1 내지 2000 l/ha, 특히 10 내지 1000 l/ha의 비율로 적용될 수 있다.

[0219] 바람직한 제형은 다음 조성(중량%)을 가질 수 있다:

[0220] 유화성 농축물:

[0221] 활성 성분: 1 내지 95%, 바람직하게는 60 내지 90%

[0222] 표면 활성제 1 내지 30%, 바람직하게는 5 내지 20%

[0223] 액체 담체: 1 내지 80%, 바람직하게는 1 내지 35%

[0224] 분진:

[0225] 활성 성분: 0.1 내지 10%, 바람직하게는 0.1 내지 5%

[0226] 고체 담체: 99.9 내지 90%, 바람직하게는 99.9 내지 99%

[0227] 현탁 농축물:

[0228] 활성 성분: 5 내지 75%, 바람직하게는 10 내지 50%

[0229] 물: 94 내지 24%, 바람직하게는 88 내지 30%

[0230] 표면 활성제 1 내지 40%, 바람직하게는 2 내지 30%

[0231] 수화성 분말:

[0232] 활성 성분: 0.5 내지 90%, 바람직하게는 1 내지 80%

[0233] 표면 활성제 0.5 내지 20%, 바람직하게는 1 내지 15%

[0234] 고체 담체: 5 내지 95%, 바람직하게는 15 내지 90%

[0235] 과립:

[0236] 활성 성분: 0.1 내지 30%, 바람직하게는 0.1 내지 15%

[0237] 고체 담체: 99.5 내지 70%, 바람직하게는 97 내지 85%

[0238] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 예시하지만, 이를 제한하지 않는다:

[0239] a) b) c)

[0240] 수화성 분말

[0241] 활성 성분 25% 50% 75%

[0242] 나트륨 리그노설포네이트 5% 5% -

[0243] 나트륨 라우릴 설페이트 3% - 5%

[0244] 나트륨 디이소부틸나프탈렌설포네이트 - 6% 10%

[0245] 페놀 폴리에틸렌 글리콜 에테르 - 2% -

[0246] (7~8몰의 에틸렌 옥사이드)

[0247] 고분산 규산 5% 10% 10%

[0248] 카올린 62% 27% -

[0249] 조합은 아췌반트와 철저히 혼합되며 혼합물은 적합한 밀에서 철저히 분쇄되어, 원하는 농도의 현탁액을 제공하도록 물과 희석될 수 있는 수화성 분말을 산출한다.

[0250] 건조 종자 처리용 분말 a) b) c)

[0251] 활성 성분 25% 50% 75%

[0252]	경질 미네랄 오일	5%	5%	5%
[0253]	고분산 규산	5%	5%	-
[0254]	카울린	65%	40%	-
[0255]	활석	-	20	
[0256]	조합은 아쥘반트와 철저히 혼합되며 혼합물은 적합한 밀에서 철저히 분쇄되어, 종자 처리를 위해 직접 이용될 수 있는 분말을 산출한다.			
[0257]	유화성 농축물			
[0258]	활성 성분		10%	
[0259]	옥틸페놀 폴리에틸렌 글리콜 에테르			3%
[0260]	(4~5몰의 에틸렌 옥사이드)			
[0261]	칼슘 도데실벤젠설포네이트			3%
[0262]	피마자유 폴리글리콜 에테르(35몰의 에틸렌 옥사이드)			4%
[0263]	사이클로헥사논		30%	
[0264]	자일렌 혼합물		50%	
[0265]	식물 보호에서 이용될 수 있는 임의의 요구되는 희석 에멀전은 물로의 희석에 의해 상기 농축물로부터 수득될 수 있다.			
[0266]	분진	a)	b)	c)
[0267]	활성 성분	5%	6%	4%
[0268]	활석	95%	-	-
[0269]	카울린	-	94%	-
[0270]	미네랄 충전제	-	-	96%
[0271]	사용이 준비된 분진은 조합을 담체와 혼합하고 혼합물을 적합한 밀에서 분쇄하여 수득된다. 이러한 분말은 또한 종자용 건조 드레싱을 위해 이용될 수 있다.			
[0272]	압출장치 파립			
[0273]	활성 성분		15%	
[0274]	나트륨 리그노설포네이트			2%
[0275]	카복시메틸셀룰로스			1%
[0276]	카울린		82%	
[0277]	조합은 아쥘반트와 혼합되고 분쇄되며 혼합물은 물로 가습된다. 혼합물은 압출된 후 기류 중 건조된다.			
[0278]	코팅 파립			
[0279]	활성 성분		8%	
[0280]	폴리에틸렌 글리콜(분자량 200)			3%
[0281]	카울린		89%	
[0282]	미세 분쇄된 조합은 혼합장치에서 폴리에틸렌 글리콜로 가습된 카울린으로 균일하게 적용된다. 비-분진 코팅 파립은 상기 방식으로 수득된다.			
[0283]	현탁 농축물			
[0284]	활성 성분		40%	

- [0285] 프로필렌 글리콜 10%
- [0286] 노닐페놀 폴리에틸렌 글리콜 에테르(15몰의 에틸렌 옥사이드) 6%
- [0287] 나트륨 리그노설포네이트 10%
- [0288] 카복시메틸셀룰로스 1%
- [0289] 실리콘 오일(수중 75% 에멀전 형태) 1%
- [0290] 물 32%
- [0291] 미세 분쇄된 조합은 아췘반트와 친밀하게 혼합되어 현탁 농축물을 제공하고, 그로부터 임의의 원하는 희석 현탁액이 물로의 희석에 의해 획득될 수 있다. 이러한 희석을 이용하여, 살아있는 식물뿐만 아니라 식물 증식 물질이 처리되고, 분무, 붓기 또는 침지에 의해 미생물에 의한 감염에 대해 보호될 수 있다.
- [0292] **종자 처리용 유동성 농축물**
- [0293] 활성 성분 40%
- [0294] 프로필렌 글리콜 5%
- [0295] 공중합체 부탄올 PO/EO 2%
- [0296] 10~20 몰의 EO 함유 트리스티렌페놀 2%
- [0297] 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온(수중 20% 용액의 형태) 0.5%
- [0298] 모노아조-안료 칼슘 염 5%
- [0299] 실리콘 오일(수중 75% 에멀전 형태) 0.2%
- [0300] 물 45.3%
- [0301] 미세 분쇄된 조합은 아췘반트와 친밀하게 혼합되어 현탁 농축물을 제공하고, 그로부터 임의의 원하는 희석 현탁액이 물로의 희석에 의해 획득될 수 있다. 이러한 희석을 이용하여, 살아있는 식물뿐만 아니라 식물 증식 물질이 처리되고, 분무, 붓기 또는 침지에 의해 미생물에 의한 감염에 대해 보호될 수 있다.
- [0302] **서방성 캡슐 현탁액**
- [0303] 28 부의 조합을 2부의 방향족 용매 및 7 부의 톨루엔 디이소시아네이트/폴리메틸렌-폴리페닐이소시아네이트-혼합물(8:1)과 혼합한다. 상기 혼합물을 원하는 입자 크기가 달성될 때까지 1.2 부의 폴리비닐알코올, 0.05 부의 탈포제 및 51.6 부의 물의 혼합물 중에 유화한다. 상기 에멀전에 5.3 부의 수중 2.8 부의 1,6-디아미노헥산의 혼합물을 첨가한다. 중합 반응이 완료될 때까지 혼합물을 교반한다. 0.25 부의 증점제 및 3 부의 분산제를 첨가하여 획득되는 캡슐 현탁액을 안정화한다. 캡슐 현탁액 제형은 28%의 활성 성분을 함유한다. 중간 캡슐 지름은 8~15 마이크로미터이다. 생성 제형을 그 목적을 위해 적합한 장치에서 수성 현탁액으로 종자에 적용한다.
- [0304] 본 발명의 조성물은 적어도 하나의 추가 살충제를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 화합물은 또한 다른 제초제 또는 식물 성장 조절제와의 조합으로 이용될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 추가 살충제는 제초제 및/또는 제초제 독성완화제이다.
- [0305] 따라서, 화학식 I의 화합물은 하나 이상의 다른 제초제와의 조합으로 이용되어 다양한 제초 혼합물을 제공할 수 있다. 이러한 혼합물의 구체예(여기서, "I"는 화학식 I의 화합물을 나타낸다)에는 I + 아세트클로르; I + 아시플루오르펜-나트륨; I + 아클로니펜; I + 알라클로르; I + 알록시딤; I + 아메트린; I + 아미카르바존; I + 아미도실푸론; I + 아미노사이클로피라클로르; I + 아미노피랄리드; I + 아미트룰; I + 아설람; I + 아트라진; I + 벤셀푸론-메틸; I + 벤타존; I + 바이사이클로피론; I + 바이페녹스; I + 비스피리백-나트륨; I + 브로마실; I + 브로목시닐; I + 부타페나실; I + 카벤트스트롤; I + 카르펜트라존-에틸; I + 클로리무론-에틸; I + 클로로톨루론; I + 시노실푸론; I + 클레토텐; I + 클로디나프-프로파르길; I + 클로마존; I + 클로피랄리드; I + 사이할로프-부틸; I + 2,4-D(콜린 염 및 이의 2-에틸헥실 에스테르 포함); I + 다이무론; I + 데스메디팜; I + 디감바(알루미늄, 아미노프로필, 비스-아미노프로필메틸, 콜린, 디글리콜아민, 디메틸아민, 디메틸암모늄, 이의 칼륨 및 나트륨 염 포함); I + 디클로프-메틸; I + 디펜조콰트; I + 디플루페니칸; I + 디플루벤조피르; I + 디메타클로르; I + 디메텐아미드-P; I + 디콰트 디브로마이드; I + 디우론; I + 에스프로카르브; I + 에토푸메세이

트; I + 페녹사프로프-P-에틸; I + 펜퀴노트리온; I + 플라자설파론; I + 플로라설파람; I + 플루아지폼-P-부틸; I + 플루카르바존-나트륨; I + 플루벤아세트; I + 플루메탈린; I + 플루메탈람; I + 플루미옥사진; I + 플루피르설파론-메틸-나트륨; I + 플루록시피르-메틸; I + 플루티아세트-메틸; I + 포메사펜; I + 포람설파론; I + 글루포시네이트(이의 암모늄 염 포함); I + 글리포세이트(이의 디암모늄, 이소프로필암모늄 및 칼륨 염 포함); I + 할라옥시펜-메틸; I + 할로설파론-메틸; I + 할록시폼-메틸; I + 헥사지논; I + 이마자복스; I + 이마자픽; I + 이마자피르; I + 이마자퀸; I + 이마제타피르; I + 인다지플람; I + 요오도설파론-메틸-나트륨; I + 요오펜설파론; I + 요오펜설파론-나트륨; I + 요옥시닐; I + 입펜카르바존; I + 이속사벤; I + 이속사플루톨; I + 락토펜; I + 리누론; I + 메코프롭-P; I + 메벤아세트; I + 메소설파론; I + 메소설파론-메틸; I + 메스트리온; I + 메타미트론; I + 메토브로무론; I + 메톨라클로르; I + 메톡수론; I + 메트리부진; I + 메트설파론; I + 몰리네이트; I + 나프로파마이드; I + 니코설파론; I + 노르플루라존; I + 오르소설파무론; I + 옥사디아르길; I + 옥사디아존; I + 옥시플루오르펜; I + 파라콰트 디클로라이드; I + 펜디메탈린; I + 페녹설파람; I + 펜메디팜; I + 피클로람; I + 피콜리나펜; I + 피녹사텐; I + 프레틸라클로르; I + 프리미설파론-메틸; I + 프로디아민; I + 프로메트린; I + 프로파클로르; I + 프로파닐; I + 프로파퀴자폼; I + 프로팜; I + 프로피자마이드; I + 프로설파카르브; I + 프로설파론; I + 피라설파톨; I + 피라졸리네이트, I + 피라조설파론-에틸; I + 피리벤족심; I + 피리데이트; I + 피리프탈리드; I + 피리티오박-나트륨; I + 피록사설파론; I + 피록설파람; I + 퀴날로락; I + 퀴잘로폼-P-에틸; I + 립설파론; I + 사플루페나실; I + 세톡시딤; I + S-메톨라클로르; I + 설프트리온; I + 설프트라존; I + 테부티우론; I + 테푸릴트리온; I + 템보트리온; I + 테르부틸라진; I + 테르부티린; I + 티엔카르바존; I + 티펜설파론; I + 티아페나실; I + 톨피랄레이트; I + 토프라메존; I + 트랄콕시딤; I + 트리아파문; I + 트리아설파론; I + 트리베누론-메틸; I + 트리클로피르; I + 트리플록시설파론-나트륨; I + 트리플루디복사진 및 트리토설파론이 포함된다.

[0306] 이러한 혼합물의 특히 바람직한 예에는 I + 아메트린; I + 아트라진; I + 바이사이클로피론; I + 부타페나실; I + 클로로톨루론; I + 클로디나폼-프로파르길; I + 클로마존; I + 2,4-D(이의 콜린 염 및 2-에틸헥실 에스테르 포함); I + 디캄바(이의 알루미늄, 아미노프로필, 비스-아미노프로필메틸, 콜린, 디글리콜아민, 디메틸아민, 디메틸암모늄, 칼륨 및 나트륨 염 포함); I + 디메타클로르; I + 디콰트 디브로마이드; I + 플루아지폼-P-부틸; I + 플루메탈린; I + 포메사펜; I + 글루포시네이트-암모늄; I + 글리포세이트(이의 디암모늄, 이소프로필암모늄 및 칼륨 염 포함); I + 메스트리온; I + 몰리네이트; I + 나프로파마이드; I + 니코설파론; I + 파라콰트 디클로라이드; I + 피녹사텐; I + 프레틸라클로르; I + 프리미설파론-메틸; I + 프로메트린; I + 프로설파카르브; I + 프로설파론; I + 피리데이트; I + 피리프탈리드; I + 피라졸리네이트, I + S-메톨라클로르; I + 테르부틸라진; I + 테르부티린; I + 트랄콕시딤; I + 트리아설파론 및 I + 트리플록시설파론 나트륨이 포함된다.

[0307] 곡류(특히 밀 및/또는 보리)에서 잡초 제어를 위해 바람직한 제초 혼합물 제품에는 I + 아미도설파론; I + 아미노피탈리드; I + 브록시닐; I + 카르펜트라존-에틸; I + 클로로톨루론; I + 클로디나폼-프로파르길; I + 클로피탈리드; I + 2,4-D(이의 콜린 염 및 2-에틸헥실 에스테르 포함); I + 디캄바(이의 알루미늄, 아미노프로필, 비스-아미노프로필메틸, 콜린, 디글리콜아민, 디메틸아민, 디메틸암모늄, 칼륨 및 나트륨 염 포함); I + 디펜조콰트; I + 디플루페니칸; I + 페녹사프로프-P-에틸; I + 플로라설파람; I + 플루카르바존-나트륨; I + 플루벤아세트; I + 플루피르설파론-메틸-나트륨; I + 플루록시피르-메틸; I + 할라옥시펜-메틸; I + 요오도설파론-메틸-나트륨; I + 요오펜설파론; I + 요오펜설파론-나트륨; I + 메소설파론; I + 메소설파론-메틸; I + 메트설파론; I + 펜디메탈린; I + 피녹사텐; I + 프로설파카르브; I + 피라설파톨; I + 피록사설파론; I + 피록설파람; I + 토프라메존; I + 트랄콕시딤; I + 트리아설파론 및 I + 트리베누론-메틸이 포함된다.

[0308] 옥수수에서 잡초 제어를 위해 바람직한 제초 혼합물 제품에는 I + 아세토클로르; I + 알라클로르; I + 아트라진; I + 바이사이클로피론; I + 2,4-D(이의 콜린 염 및 2-에틸헥실 에스테르 포함); I + 디캄바(이의 알루미늄, 아미노프로필, 비스-아미노프로필메틸, 콜린, 디글리콜아민, 디메틸아민, 디메틸암모늄, 칼륨 및 나트륨 염 포함); I + 디플루벤조피르; I + 디메텐아미드-P; I + 플루미옥사진; I + 플루티아세트-메틸; I + 포람설파론; I + 글루포시네이트(이의 암모늄 염 포함); I + 글리포세이트(이의 디암모늄, 이소프로필암모늄 및 칼륨 염 포함); I + 이속사플루톨; I + 메스트리온; I + 니코설파론; I + 프리미설파론-메틸; I + 프로설파론; I + 피록사설파론; I + 립설파론; I + S-메톨라클로르, I + 테르부틸라진; I + 템보트리온; I + 티엔카르바존 및 I + 티펜설파론이 포함된다.

[0309] 쌀에서 잡초 제어를 위해 바람직한 제초 혼합물 제품에는 I + 2,4-D; I + 2,4-D 콜린 염; I + 2,4-D-2-에틸헥실 에스테르; I + 벤셀설파론-메틸; I + 비스피리백-나트륨; I + 카펜스트롤; I + 시노설파론; I + 클로마존; I + 사이할로폼-부틸; I + 다이무론; I + 디캄바(이의 알루미늄, 아미노프로필, 비스-아미노프로필메틸, 콜린, 디글리

콜아민, 디메틸아민, 디메틸암모늄, 칼륨 및 나트륨 염 포함); I + 에스프로카르브; I + 페녹사프로프-P-에틸; I + 플로라살람; I + 할라옥시펜-메틸; I + 할로살푸론-메틸; I + 요오펜살푸론; I + 입펜카르바존; I + 메펜아세트; I + 메소트리온; I + 메트살푸론; I + 폴리네이트; I + 오르소살과무론; I + 옥사디아르길; I + 옥사디아존; I + 펜디메탈린; I + 페녹살람; I + 프레틸라클로르; I + 피라졸리네이트, I + 피라조살푸론-에틸; I + 피리벤족심; I + 피리프탈리드; I + 퀴클로락; I + 테푸틸트리온; I + 트리아파몬 및 I + 트리아살푸론이 포함된다.

[0310] 대두에서 잡초 제어를 위해 바람직한 제초 혼합물에는 I + 아시플루오르펜-나트륨; I + 아메트린; I + 아트라진; I + 벤타존; I + 바이사이클로피론; I + 브로복시닐; I + 카르펜트라존-에틸; I + 클로리무론-에틸; I + 클레토타; I + 클로마존; I + 2,4-D(이의 콜린 염 및 2-에틸헥실 에스테르 포함); I + 디캄바(이의 알루미늄, 아미노프로필, 비스-아미노프로필메틸, 콜린, 디글리콜아민, 디메틸아민, 디메틸암모늄, 칼륨 및 나트륨 염 포함); I + 디콰트 디브로마이드; I + 디우론; I + 페녹사프로프-P-에틸; I + 플루아지폼-P-부틸; I + 플루펜아세트; I + 플루미옥사진; I + 포메사펜; I + 글루포시네이트(이의 암모늄 염 포함); I + 글리포세이트(이의 디암모늄, 이소프로필암모늄 및 칼륨 염 포함); I + 이마제타피르; I + 락토펜; I + 메소트리온; I + 메틀라클로르; I + 메트리부진; I + 니코살푸론; I + 옥시플루오르펜; I + 파라콰트 디클로라이드; I + 펜디메탈린; I + 피록사솔폰; I + 퀴잘로폼-P-에틸; I + 사플루페나실; I + 설텍시딤; I + S-메틀라클로르 및 I + 셀렌트라존이 포함된다.

[0311] 화학식 I의 화합물의 혼합 파트너는 또한, 예를 들어 문헌[The Pesticide Manual, Fourteenth Edition, British Crop Protection Council, 2006]에 언급된 바와 같은, 에스테르 또는 염의 형태일 수 있다.

[0312] 화학식 I의 화합물은 또한 다른 농업화학물질, 예컨대 살진균제, 살선충제, 또는 살충제와의 혼합물에서 이용될 수 있고, 그 예는 문헌[The Pesticide Manual]에 제공된다.

[0313] 화학식 I의 화합물 대 혼합 파트너의 혼합 비는 바람직하게는 1:100 내지 1000:1이다.

[0314] 혼합물은 유리하게는 상기 언급된 제형에서 이용될 수 있다(이 경우, "활성 성분"은 화학식 I의 화합물과 혼합 파트너의 각각의 혼합물에 관한 것이다).

[0315] 본 발명의 화학식 I의 화합물은 또한 제초제 독성완화제와 조합될 수 있다. 바람직한 조합(여기서 "I"는 화학식 I의 화합물을 나타낸다)에는 I + 베녹사코르, I + 클로퀸토세트-멕실; I + 사이프로살과마이드; I + 디클로르미드; I + 펜클로라졸-에틸; I + 펜클로림; I + 플록소페닐; I + 푸틸라졸 I + 이속사디펜-에틸; I + 메펜피르-디에틸; I + N-(2-메톡시벤조일)-4-[(메틸아미노카보닐)아미노]벤젠설폰아미드 및 I + 옥사메트리닐이 포함된다.

[0316] 화학식 I의 화합물과 사이프로살과마이드, 이속사디펜-에틸, 클로퀸토세트-멕실 및/또는 N-(2-메톡시벤조일)-4-[(메틸-아미노카보닐)아미노]벤젠설폰아미드의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0317] 화학식 I의 화합물의 독성완화제는 또한 예를 들어 문헌[The Pesticide Manual, 14th Edition (BCPC), 2006]에 언급된 바와 같은, 에스테르 또는 염의 형태일 수 있다. 클로퀸토세트-멕실에 대한 언급은 WO 02/34048에 개시된 바와 같이 이의 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 알루미늄, 철, 암모늄, 사차 암모늄, 설포늄 또는 포스포늄 염에도 적용되며, 펜클로라아졸-에틸에 대한 언급은 펜클로라아졸 등에도 적용된다.

[0318] 바람직하게는 화학식 I의 화합물 대 독성완화제의 혼합 비는 100:1 내지 1:10, 특히 20:1 내지 1:1이다.

[0319] 혼합물은 유리하게는 상기 언급된 제형에서 이용될 수 있다(이 경우, "활성 성분"은 화학식 I의 화합물과 독성완화제의 각각의 혼합물에 관한 것이다).

[0320] 본 발명의 화학식 I의 화합물은 제초제로 유용하다. 따라서 본 발명은 원치않는 식물 또는 이를 포함하는 장소에 본 발명의 화합물 또는 상기 화합물을 함유하는 제초 조성물의 유효량을 적용하는 단계를 포함하는, 상기 식물의 제어 방법을 추가로 포함한다. '제어'는 사멸, 성장 감소 또는 지연 또는 발아 방지 또는 감소를 의미한다. 일반적으로 제어될 식물은 원치 않는 식물(잡초)이다. '장소'는 식물이 성장 중이거나 성장할 영역을 의미한다.

[0321] 화학식 I의 화합물의 적용 비율은 넓은 한계 내에서 변할 수 있고, 토양의 성질, 적용 방법(출현-전 또는 -후; 종자 드레싱; 종자 고랑으로의 적용; 무경간 농법 적용 등), 농작 식물, 제어될 잡초(들), 우세한 기후 조건, 및 적용 방법, 적용 시간 및 표적 농작물에 의해 지배되는 다른 요인에 의존할 수 있다. 본 발명에 따른 화학식

I의 화합물은 일반적으로 10 내지 2000 g/ha, 특히 50 내지 1000 g/ha의 비율로 적용된다.

- [0322] 적용은 일반적으로 조성물의 분무에 의해, 전형적으로 넓은 영역에 대한 트랙터 실장 분무기에 의해 수행되지만, 분진화(분말의 경우), 소량 적심 또는 흙뻑 적심과 같은 다른 방법도 이용될 수 있다.
- [0323] 본 발명에 따른 조성물이 이용될 수 있는 유용한 식물에는 농작물, 예컨대 곡물, 예를 들어 보리 및 밀, 목화, 유채씨, 해바라기, 옥수수, 쌀, 대두, 사탕무, 사탕수수 및 잔디가 포함된다.
- [0324] 농작 식물에는 또한 나무, 예컨대 과일 나무, 야자 나무, 코코넛 나무 또는 다른 너트가 포함될 수 있다. 또한 덩굴나무, 예컨대 포도, 과일 관목, 과일 식물 및 야채가 포함된다.
- [0325] 농작물은 또한 통상적인 육종 방법에 의해 또는 유전 조작에 의해 제조제 또는 제조제 클래스(예를 들어, ALS-, GS-, EPSPS-, PPO-, ACCase- 및 HPPD-저해제)에 내성이 생긴 농작물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 통상적인 육종 방법에 의해 이미다졸리논, 예를 들어 이마자목스에 내성이 생긴 농작물의 한 예는 Clearfield® 하절기 평지(캐놀라)이다. 유전 조작 방법에 의해 제조제에 내성이 생긴 농작물의 예에는, 예를 들어 상표명 RoundupReady® 및 LibertyLink® 하에 상업적으로 이용 가능한 글리포세이트- 및 글루포시네이트-내성 옥수수 품종이 포함된다. 특히 바람직한 양태에서, 농작 식물은, 예를 들어 W02010/029311에 교시된 바와 같이 호모겐티세이트 솔라네실트랜스퍼라아제를 과발현하도록 조작되었다.
- [0326] 농작물은 또한 유전 조작 방법에 의해 유해 곤충에 내성이 생긴 것들, 예를 들어 Bt 옥수수(조명충 나방에 내성임), Bt 목화(목화 바구미에 내성임) 및 또한 Bt 감자(미국 감자 해충에 내성임)인 것으로 이해되어야 한다. Bt 옥수수의 예는 NK®(Syngenta Seeds)의 Bt 176 옥수수 하이브리드이다. Bt 독소는 바실러스 튜링기엔시스 (*Bacillus thuringiensis*) 토양 박테리아에 의해 천연 형성되는 단백질이다. 독소 또는 이러한 독소를 합성할 수 있는 트랜스제닉 식물의 예는 EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 및 EP-A-427 529에 기재되어 있다. 살충 내성을 코딩하고 하나 이상의 독소를 발현하는 하나 이상의 유전자를 포함하는 트랜스제닉 식물의 예는 KnockOut β (옥수수), Yield Gard®(옥수수), NuCOTIN33B®(목화), Bollgard®(목화), NewLeaf®(감자), NatureGard® 및 Protexcta®이다. 식물 농작물 또는 이의 종자 물질은 제조제에 내성이 있는 동시에 곤충 먹이가 되는 데 내성이 있을 수 있다("중첩" 트랜스제닉 이벤트). 예를 들어, 종자는 글리포세이트에 대해 내성이 있는 동시에 살충 Cry3 단백질을 발현하는 능력을 가질 수 있다.
- [0327] 농작물은 또한 통상적 육종 방법 또는 유전 조작에 의해 수득되며 소위 소출 형질(예를 들어, 개선된 저장 안정성, 더 높은 영양가 및 개선된 풍미)을 함유하는 것들을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0328] 다른 유용한 식물에는, 예를 들어 골프-코스, 잔디밭, 공원 및 길가에서의, 또는 페를 입히기 위해 상업적으로 키우는 잔디 풀, 및 원예 식물, 예컨대 꽃 또는 관목이 포함된다.
- [0329] 본 발명의 화학식 I의 화합물 및 조성물은 전형적으로 광범위한 외떡잎 및 쌍떡잎 잡초 종을 제어하기 위해 이용될 수 있다. 전형적으로 제어될 수 있는 외떡잎 종의 예에는 알로페쿠루스 미오수로이데스(*Alopecurus myosuroides*), 아베나 파투아(*Avena fatua*), 브라키아리아 플라타기네아(*Brachiaria plantaginea*), 브로무스 텍토룸(*Bromus tectorum*), 사이페루스 에스쿨렌투스(*Cyperus esculentus*), 디기타리아 산귀날리스(*Digitaria sanguinalis*), 에키노클로아 크루스-갈리(*Echinochloa crus-galli*), 롤리움 페렌네(*Lolium perenne*), 롤리움 멀티플로룸(*Lolium multiflorum*), 파니쿰 밀리아세움(*Panicum miliaceum*), 포아 안누아(*Poa annua*), 세타리아 비리디스(*Setaria viridis*), 세타리아 파베리(*Setaria faberi*) 및 소르검 바이칼라(*Sorghum bicolor*)가 포함된다. 제어될 수 있는 쌍떡잎 종의 예에는 아부틸론 테오프라스티(*Abutilon theophrasti*), 아마란투스 레트로플렉서스(*Amaranthus retroflexus*), 바이덴스 필로사(*Bidens pilosa*), 케노포디움 알BUM(*Chenopodium album*), 유포르비아 헤테로필라(*Euphorbia heterophylla*), 갈리움 아파리네(*Galium aparine*), 이포모에아 헤테라세아(*Ipomoea hederacea*), 코키아 스킨리아(*Kochia scoparia*), 폴리곤움 콘볼볼루스(*Polygonum convolvulus*), 시다 스피노사(*Sida spinosa*), 시나피스 아르벤시스(*Sinapis arvensis*), 솔라눔 니그럼(*Solanum nigrum*), 스텔라리아 메디아(*Stellaria media*), 베로니카 페르시카(*Veronica persica*) 및 잔티움 스트루마리움(*Xanthium strumarium*)이 포함된다. 잡초에는 또한 농작 식물로 간주될 수 있지만 농작 지역 밖에서 자라거나('도피체') 상이한 농작물의 이전 과정에서 남겨진 종자로부터 자라는('자생체') 식물이 포함될 수 있다. 이러한 자생체 또는 도피체는 특정한 다른 제조제에 내성이 있을 수 있다.

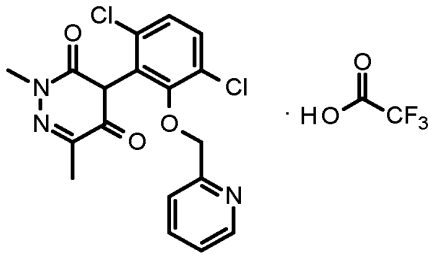
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0330] 본 발명의 다양한 양태 및 구현예가 이제 실시예에 의해 더욱 상세히 예시될 것이다. 본 발명의 범위에서 벗어

나지 않고 상세사항이 변형될 수 있음이 이해될 것이다.

[0331] 제조예

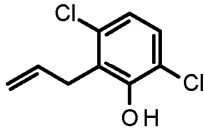
[0332] 실시예 1 4-[3,6-디클로로-2-(2-피리딜메톡시)페닐]-2,6-디메틸-피리다진-3,5-디온, 트리플루오로아세트산 염의 제조



[0333]

[0334] 1.1 2-알릴-3,6-디클로로-페놀

[0335] 2-알릴옥시-1,4-디클로로-벤젠(1.0 g, 4.9 mmol, 1.0 eq.) 및 *N,N*-디메틸포름아미드(0.1 mL)의 혼합물을 1시간 동안 220°C의 외부 온도에서 가열하였다. 혼합물이 실온까지 냉각되도록 두고, 진공 중 농축하여 2-알릴-3,6-디클로로-페놀을 갈색 오일로 제공하였다(0.99 g, 99%).

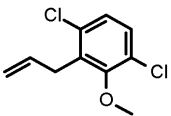


[0336]

[0337] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H: 7.18-7.08 (1H, m) 6.95-6.85 (1H, m) 6.02-5.84 (1H, m) 5.71 (1H, s) 5.14-4.99 (2H, m) 3.59 (2H, dt).

[0338] 1.2 2-알릴-1,4-디클로로-3-메톡시-벤젠

[0339] 요오도메탄(12.9 mL, 207 mmol)을 아세톤(490 mL) 중 2-알릴-3,6-디클로로-페놀(40.0 g, 197 mmol) 및 칼륨 카보네이트(30.2 g, 217 mmol)의 현탁액에 첨가하고 혼합물을 24시간 동안 실온에서 교반하였다. 혼합물을 여과하고 여액을 진공 중 농축하였다. 잔류물을 디에틸 에테르(150 mL) 및 물(150 mL)의 혼합물에 용해시킨 후 분리하였다. 유기 추출물을 MgSO₄ 상에서 건조하고, 소수성 프리트를 통과시키고 진공 중 농축하여 2-알릴-1,4-디클로로-3-메톡시-벤젠(38.0 g, 89%)을 오렌지색 오일로 제공하였다.

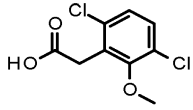


[0340]

[0341] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H: 7.23-7.17 (m, 1H), 7.14-7.07 (m, 1H), 6.03-5.90 (m, 1H), 5.12-4.96 (m, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.58 (td, 2H).

[0342] 1.3 2-(3,6-디클로로-2-메톡시-페닐)아세트산

[0343] 루테늄(III) 클로라이드 하이드레이트(0.355 g, 1.71 mmol)를 물(250 mL), 아세트니트릴(170 mL) 및 에틸 아세테이트(170 mL)의 혼합물 중 2-알릴-1,4-디클로로-3-메톡시-벤젠(18.6 g, 85.7 mmol)의 용액에 첨가하였다. 나트륨 메타퍼요오데이트(91.8 g, 428 mmol)를 30분의 기간에 걸쳐 일부씩 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 교반한 후 5°C까지 냉각하였다. 혼합물을 2시간에 걸친 나트륨 메타바이설파이트의 수용액(0.65 g/g) 첨가로 퀘칭하였다. 혼합물을 염수(200 mL)로 희석한 후 분리하였다. 수성층을 에틸 아세테이트(3 × 200 mL)로 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 MgSO₄ 상에서 건조하고, 여과하여 진공 중 농축하였다. 조정제 산물을 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 2-(3,6-디클로로-2-메톡시-페닐)아세트산(11.9 g, 59%)을 흰색 고체로 정제하였다.

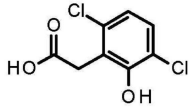


[0344]

[0345] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} : 7.28 (d, 1H), 7.14 (d, 1H), 3.93 (s, 2H), 3.88 (s, 3H).

[0346] **1.4 2-(3,6-디클로로-2-하이드록시-페닐)아세트산**

[0347] 2-(3,6-디클로로-2-메톡시-페닐)아세트산(11.8 g, 50.2 mmol)을 브롬화수소산(48% 수용액)(100 mL, 887 mmol)에 첨가하고 혼합물을 9시간 동안 가열 환류시켰다. 혼합물이 실온까지 냉각되도록 두었다. 혼합물을 여과하고 여액을 디클로로메탄 및 에틸 아세테이트의 1:1 혼합물(200 mL)에 용해시켰다. 혼합물을 MgSO_4 상에서 건조하고, 소수성 프릿을 통과시키고 진공 중 농축하여 2-(3,6-디클로로-2-하이드록시-페닐)아세트산(10.2 g, 92%)을 노란색 고체로 제공하였다.

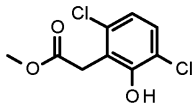


[0348]

[0349] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} : 12.45 (br. s., 1H), 9.91 (br. s., 1H), 7.31 (d, 1H), 6.97 (d, 1H), 3.72 (s, 2H).

[0350] **1.5 메틸 2-(3,6-디클로로-2-하이드록시-페닐)아세테이트**

[0351] 황산(4.5 mL)을 메탄올(45 mL) 중 2-(3,6-디클로로-2-하이드록시-페닐)아세트산(10.1 g, 45.7 mmol)의 용액에 첨가하고 혼합물을 1시간 동안 가열 환류시켰다. 혼합물이 실온까지 냉각되도록 두고 물(100 mL)로 희석하였다. 혼합물을 디클로로메탄(3×100 mL)으로 추출하고 조합된 유기 추출물을 MgSO_4 상에서 건조하고, 소수성 프릿을 통과시켜 진공 중 농축하였다. 조정제 산물을 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 메틸 2-(3,6-디클로로-2-하이드록시-페닐)아세테이트(10.6 g, 99%)를 흰색 고체로 제공하였다.

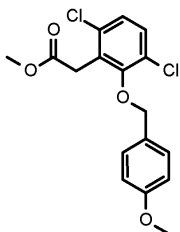


[0352]

[0353] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} : 7.22 (d, 1H), 6.96 (d, 1H), 6.13 (br. s., 1H), 3.91 (s, 2H), 3.74 (s, 3H).

[0354] **1.6 메틸 2-[3,6-디클로로-2-[(4-메톡시페닐)메톡시]페닐]아세테이트**

[0355] 1-(클로로메틸)-4-메톡시-벤젠(13.6 mL, 101 mmol)을 아세톤(230 mL) 중 메틸 2-(3,6-디클로로-2-하이드록시-페닐)아세테이트(21.5 g, 91.5 mmol) 및 칼륨 카보네이트(14.0 g, 101 mmol)의 현탁액에 첨가하였다. 혼합물을 72시간 동안 실온에서 교반하였다. 혼합물을 여과하고 여액을 진공 중 농축하였다. 조정제 산물을 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 메틸 2-[3,6-디클로로-2-[(4-메톡시페닐)메톡시]페닐]아세테이트(22.5 g, 69%)를 노란색 고체로 제공하였다.



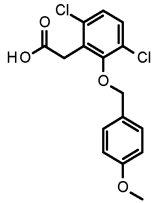
[0356]

[0357] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} : 7.22 (d, 1H), 6.96 (d, 1H), 6.13 (br. s., 1H), 3.91 (s, 2H), 3.74 (s,

3H).

1.7 2-[3,6-디클로로-2-[(4-메톡시페닐)메톡시]페닐]아세트산

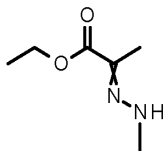
물(127 mL) 중 나트륨 하이드록사이드(12.7 g, 317 mmol)의 용액을 메탄올(127 mL) 중 메틸 2-[3,6-디클로로-2-[(4-메톡시페닐)메톡시]페닐]아세테이트(22.5 g, 63.3 mmol)의 용액에 첨가하고 혼합물을 3시간 동안 가열 환류시켰다. 혼합물이 실온까지 냉각되도록 두고 진공 중 농축하였다. 잔류물을 물(100 mL)로 희석하고 혼합물을 염화수소산(180 mL, 2.0 M)의 첨가에 의해 pH 1까지 산성화하여 침전 형성을 일으켰다. 혼합물을 여과하고 여액을 디클로로메탄(150 mL) 중에 용해시켰다. 혼합물을 MgSO₄ 상에서 건조하고, 소수성 프리트를 통과시켜 진공 중 농축하였다. 조정제 산물을 디클로로메탄-이소헥산으로부터 재결정화하여 2-[3,6-디클로로-2-[(4-메톡시페닐)메톡시]페닐]아세트산(15.0 g, 69%)을 베이지색 고체로 제공하였다.



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H: 7.40-7.34 (m, 2H), 7.32 (d, 1H), 7.15 (d, 1H), 6.95-6.86 (m, 2H), 4.96 (s, 2H), 3.83 (s, 2H), 3.82 (s, 3H).

1.8 에틸 (2E/Z)-2-(메틸하이드라조노)프로파노에이트

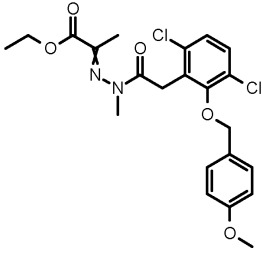
클로로포름(20 mL) 중 메틸하이드라진(5.00 g, 109 mmol)의 용액을 0°C에서 클로로포름(60 mL) 중 에틸 2-옥소프로파노에이트(12.9 g, 111 mmol) 및 MgSO₄(13.3 g, 111 mmol)의 현탁액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온까지 가온되도록 두고 추가 16시간 동안 교반하였다. 반응을 여과하고 여액을 진공 중 농축하여 에틸-2-(메틸하이드라조노)프로파노에이트(15.1 g, 96%)를 E/Z 이성질체의 혼합물로 노란색 오일로 제공하였다.



주요 이성질체에 대한 ¹H NMR 데이터: (400 MHz, CDCl₃): δ_H: 5.58 (br. s, 1H), 4.30 (q, 2H), 3.24 (s, 3H), 1.92 (s, 3H), 1.34 (t, 3H).

1.9 에틸 2-[[2-[3,6-디클로로-2-[(4-메톡시페닐)메톡시]페닐]아세틸]-메틸-하이드라조노]프로파노에이트

옥살릴 클로라이드(0.15 mL, 1.8 mmol)를 디클로로메탄(7.3 mL) 및 N,N-디메틸포름아미드(0.1 mL)의 혼합물 중 2-[3,6-디클로로-2-[(4-메톡시페닐)메톡시]페닐]아세트산(0.50 g, 1.5 mmol)의 용액에 적가하였다. 발포가 종료될 때까지 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 혼합물을 진공 중 농축하고 잔류물을 디클로로메탄(5.0 mL) 중에 용해시킨 후 0°C에서 디클로로메탄(7.4 mL) 중 에틸 (2E/Z)-2-(메틸하이드라조노)프로파노에이트(0.21 g, 1.5 mmol) 및 피리딘(0.40 mL, 3.2 mmol)의 용액에 첨가하였다. 혼합물을 실온까지 가온되도록 둔 후 16 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 HCl의 수용액(20 mL, 2.0 M) 및 NaHCO₃의 포화 수용액(20 mL)으로 세척하였다. 유기 추출물을 MgSO₄ 상에서 건조하고, 소수성 프리트를 통과시켜 진공 중 농축하였다. 조정제 산물을 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 에틸 (2E/Z)-2-[[2-[3,6-디클로로-2-[(4-메톡시페닐)메톡시]페닐]아세틸]-메틸-하이드라조노]프로파노에이트(0.12 g, 17%)를 오렌지색 오일로 제공하였다.

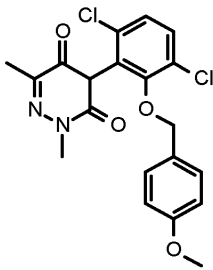


[0368]

[0369] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} : 7.41-7.34 (m, 2H), 7.31-7.27 (m, 1H), 7.15 (d, 1H), 6.88 (d, 2H), 4.94 (s, 2H), 4.33 (q, 2H), 4.19 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 1.36 (t, 3H).

[0370] **1.10 4-[3,6-디클로로-2-[(4-메톡시페닐)메톡시]페닐]-2,6-디메틸-피리다진-3,5-디온**

[0371] 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]운데스-7-엔[DBU](0.27 mL, 1.6 mmol)을 마이크로파 바이알에서 아세트니트릴 (3.0 mL) 중 에틸 (2E/Z)-2-[[2-[3,6-디클로로-2-[(4-메톡시페닐)메톡시]페닐]아세틸]-메틸-하이드라조노]프로판오에이트(0.30 g, 0.64 mmol)의 용액에 첨가하였다. 혼합물을 45분 동안 125°C에서 가열한 후 실온까지 냉각하였다. 혼합물을 에틸 아세테이트(10 mL)로 희석한 후 염화수소산(10 mL, 2.0 M)으로 세척하였다. 조합된 유기 추출물을 MgSO_4 상에서 건조하고, 소수성 프리트를 통과시켜 진공 중 농축하였다. 조정제 산물을 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 4-[3,6-디클로로-2-[(4-메톡시페닐)메톡시]페닐]-5-하이드록시-2,6-디메틸-피리다진-3-온(0.14 g, 53%)을 흰색 발포체로 제공하였다.

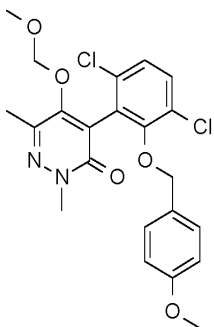


[0372]

[0373] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} : 7.44 (d, 1H), 7.26 (d, 1H), 7.10-7.03 (m, 2H), 6.82-6.76 (m, 2H), 6.02 (br. s., 1H), 5.03 (d, 1H), 4.66 (d, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 2.25 (s, 3H).

[0374] **1.11 4-[3,6-디클로로-2-[(4-메톡시페닐)메톡시]페닐]-5-(메톡시메톡시)-2,6-디메틸-피리다진-3-온**

[0375] 나트륨 하이드라이드(0.076 g, 1.9 mmol)를 0°C에서 *N,N*-디메틸포름아미드(4.8 mL) 중 4-[3,6-디클로로-2-[(4-메톡시페닐)메톡시]페닐]-5-하이드록시-2,6-디메틸-피리다진-3-온(0.40 g, 0.95 mmol)의 용액에 첨가하고 혼합물을 10분 동안 교반하였다. 클로로메틸 메틸 에테르(0.15 g, 1.9 mmol)를 첨가하고 혼합물을 실온까지 가온되도록 두었다. 혼합물을 30분 동안 교반한 후 에틸 아세테이트(10 mL) 및 물(10 mL)로 희석하고 이어서 분리하였다. 유기 추출물을 MgSO_4 상에서 건조하고, 소수성 프리트를 통과시켜 진공 중 농축하였다. 조정제 산물을 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 4-[3,6-디클로로-2-[(4-메톡시페닐)메톡시]페닐]-5-(메톡시메톡시)-2,6-디메틸-피리다진-3-온(0.37 g, 83%)을 무색 오일로 제공하였다.

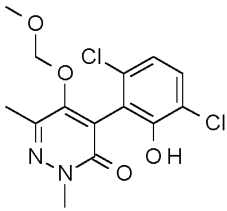


[0376]

[0377] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} : 7.42 (d, 1H), 7.24 (d, 1H), 7.10 (d, 2H), 6.81 (d, 2H), 5.07 (d, 1H), 4.73-4.70 (m, 1H), 4.69-4.67 (m, 1H), 4.65 (d, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 2.30 (s, 3H).

[0378] **1.12 4-(3,6-디클로로-2-하이드록시-페닐)-5-(메톡시메톡시)-2,6-디메틸-피리다진-3-온**

[0379] 2,3-디클로로-5,6-디시아노-*p*-벤조퀴논[DDQ](0.11 g, 0.50 mmol)을 디클로로메탄(1.2 mL) 중 4-[3,6-디클로로-2-[(4-메톡시페닐)메톡시]페닐]-5-(메톡시메톡시)-2,6-디메틸-피리다진-3-온(0.11 g, 0.24 mmol)의 용액에 첨가하였다. 혼합물을 24시간 동안 교반하였다. 혼합물을 물(10 mL)의 첨가로 키티한 후 분리하였다. 수성층을 디클로로메탄(2×10 mL)으로 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 MgSO_4 상에서 건조하고, 여과하여 진공 중 농축하였다. 조정제 산물을 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 4-(3,6-디클로로-2-하이드록시-페닐)-5-(메톡시메톡시)-2,6-디메틸-피리다진-3-온(0.055 g, 67%)을 빨간색 고체로 제공하였다.

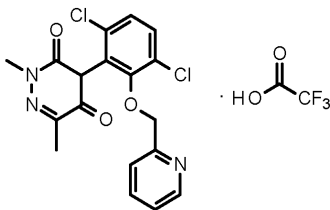


[0380]

[0381] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} : 7.35 (d, 1H), 7.03 (d, 1H), 4.72 (d, 1H), 4.62 (d, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 2.40 (s, 3H).

[0382] **1.13 4-[3,6-디클로로-2-(2-피리딜메톡시)페닐]-2,6-디메틸-피리다진-3,5-디온 트리플루오로아세트산 염(표 1에서 정의된 화합물 1.01)**

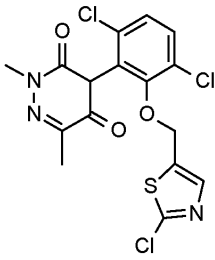
[0383] 칼륨 카보네이트(0.044 g, 0.32 mmol)를 아세톤(2.0 mL) 중 4-(3,6-디클로로-2-하이드록시-페닐)-5-(메톡시메톡시)-2,6-디메틸-피리다진-3-온(0.050 g, 0.14 mmol) 및 2-(브로모메틸)피리딘 하이드로브로마이드(0.073 g, 0.29 mmol)의 용액에 첨가하고 혼합물을 4시간 동안 60°C에서 가열하였다. 혼합물이 실온까지 냉각되도록 둔 후 여과하고 여액을 진공 중 농축하였다. 조정제 산물을 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 오렌지색 오일(0.012 g)을 제공하였다. 물질을 메탄올(0.14 mL) 중에 용해시키고 HCl의 수용액(2.0 M, 0.041 mL, 0.083 mmol)을 첨가하였다. 혼합물을 하룻밤 동안 교반한 후 진공 중 농축하였다. 조정제 물질을 제조용 HPLC(H_2O -MeCN 중 0.1% TFA로 용출)에 의해 정제하여 4-[3,6-디클로로-2-(2-피리딜메톡시)페닐]-5-하이드록시-2,6-디메틸-피리다진-3-온 트리플루오로아세트레이트(0.0046 g, 6%)를 무색 오일로 제공하였다.



[0384]

[0385] ^1H NMR (400 MHz, 메탄올- d_4): δ_{H} : 8.65 (dd, 1H), 8.33 (dt, 1H), 7.84-7.73 (m, 2H), 7.58 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 5.37-5.29 (m, 1H), 5.26-5.16 (m, 1H), 3.55 (s, 3H), 2.25 (s, 3H).

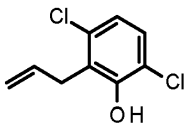
[0386] 실시예 2 4-[3,6-디클로로-2-[(2-클로로티아졸-5-일)메톡시]페닐]-2,6-디메틸-피리다진-3,5-디온의 제조



[0387]

[0388] 2.1 2-알릴-3,6-디클로로-페놀

[0389] 2-알릴옥시-1,4-디클로로-벤젠(1.0 g, 4.9 mmol, 1.0 eq.) 및 *N,N*-디메틸포름아미드(0.1 mL)의 혼합물을 1시간 동안 220°C의 외부 온도에서 가열하였다. 혼합물이 실온까지 냉각되도록 두고 진공 중 농축하여 2-알릴-3,6-디클로로-페놀을 갈색 오일로 제공하였다(0.99 g, 99%).

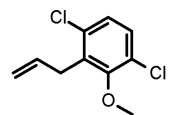


[0390]

[0391] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H: 7.18-7.08 (1H, m) 6.95-6.85 (1H, m) 6.02-5.84 (1H, m) 5.71 (1H, s) 5.14-4.99 (2H, m) 3.59 (2H, dt).

[0392] 2.2 2-알릴-1,4-디클로로-3-메톡시-벤젠

[0393] 요오도메탄(12.9 mL, 207 mmol)을 아세톤(490 mL) 중 2-알릴-3,6-디클로로-페놀(40.0 g, 197 mmol) 및 칼륨 카보네이트(30.2 g, 217 mmol)의 현탁액에 첨가하고 혼합물을 24시간 동안 25°C에서 교반하였다. 혼합물을 여과하고 여액을 진공 중 농축하였다. 잔류물을 디에틸 에테르(150 mL) 및 물(150 mL)의 혼합물에 용해시킨 후 분리하였다. 유기 추출물을 MgSO₄ 상에서 건조하고, 소수성 프리팅을 통과시키고 진공 중 농축하여 2-알릴-1,4-디클로로-3-메톡시-벤젠(38.0 g, 89%)을 오렌지색 오일로 제공하였다.

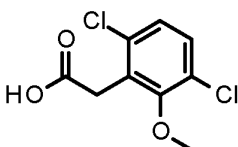


[0394]

[0395] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H: 7.23-7.17 (m, 1H), 7.14-7.07 (m, 1H), 6.03-5.90 (m, 1H), 5.12-4.96 (m, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.58 (td, 2H).

[0396] 2.3 2-(3,6-디클로로-2-메톡시-페닐)아세트산

[0397] 루테늄(III) 클로라이드 하이드레이트(0.355 g, 1.71 mmol)를 물(250 mL), 아세토니트릴(170 mL) 및 에틸 아세테이트(170 mL)의 혼합물 중 2-알릴-1,4-디클로로-3-메톡시-벤젠(18.6 g, 85.7 mmol)의 용액에 첨가하였다. 나트륨 메타퍼요오데이트(91.8 g, 428 mmol)를 30분의 기간에 걸쳐 일부씩 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 교반한 후 5°C까지 냉각하였다. 혼합물을 2시간에 걸친 나트륨 메타바이설파이트의 수용액(65 wt%) 첨가로 킨칭하였다. 혼합물을 염수(200 mL)로 희석한 후 분리하였다. 수성층을 에틸 아세테이트(3 × 200 mL)로 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 MgSO₄ 상에서 건조하고, 여과하여 진공 중 농축하였다. 조정제 산물을 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 2-(3,6-디클로로-2-메톡시-페닐)아세트산(11.9 g, 59%)을 흰색 고체로 제공하였다.



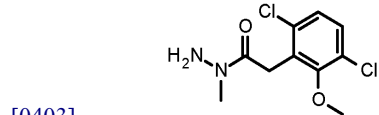
[0398]

[0399] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} : 7.28 (d, 1H), 7.14 (d, 1H), 3.93 (s, 2H), 3.88 (s, 3H).

[0400] **2.4 2-(3,6-디클로로-2-메톡시-페닐)-N-메틸-아세트하이드라지드**

[0401] EDC 하이드로클로라이드 [*N*-(3-디메틸아미노프로필)-*N'*-에틸카보디이미드 하이드로클로라이드, CAS 번호: 25952-53-8](0.98 g, 5.1 mmol)를 디클로로메탄(21 mL) 중 2-(3,6-디클로로-2-메톡시-페닐)아세트산(1.0 g, 4.3 mmol)의 용액에 첨가하였다. 혼합물을 20분 동안 교반하고 메틸하이드라진(0.20 g, 0.22 mL, 4.3 mmol)을 첨가하였다. 반응을 21 h 동안 교반하였다.

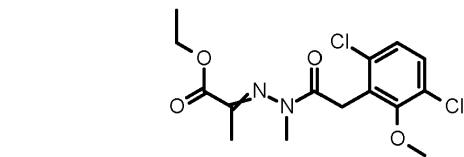
[0402] 혼합물을 진공 중 농축하고 조정제 산물을 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 원하는 하이드라지드 2-(3,6-디클로로-2-메톡시-페닐)-N-메틸-아세트하이드라지드(0.667 g, 60%)를 방치 시 고화되는 무색 오일로 수득하였다.



[0404] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} (ppm): 7.26-7.19 (m, 1H), 7.17-7.06 (m, 1H), 4.52 (br. s., 1H), 4.26-3.89 (m, 3H), 3.86 (s, 3H), 3.24 (s, 1H), 3.29-3.19 (m, 2H).

[0405] **2.5 에틸 2-[[2-[3,6-디클로로-2-메톡시-페닐]아세틸]-메틸-하이드라조노]프로파노에이트**

[0406] 에틸 피루베이트(0.29 g, 0.28 mL, 2.5 mmol)를 에탄올(12 mL) 중 2-(3,6-디클로로-2-메톡시-페닐)-N-메틸-아세트하이드라지드(0.65 g, 2.5 mmol)의 용액에 첨가하고 혼합물을 2 h 동안 가열 환류시켰다. 혼합물을 진공 중 농축하여 에틸 2-[[2-(3,6-디클로로-2-메톡시-페닐)아세틸]-메틸-하이드라조노]프로파노에이트(0.866 g, 97%)를 무색 오일로 얻었다.

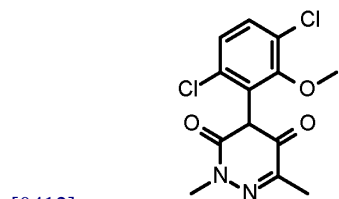


[0408] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} (ppm): 7.27-7.21 (m, 1H), 7.12 (d, $J = 8.7$, 1H), 4.33 (q, $J = 7.1$, 2H), 4.20 (s, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.42 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 1.37 (t, $J = 7.2$, 3H).

[0409] **2.6 4-(3,6-디클로로-2-메톡시-페닐)-2,6-디메틸-피리다진-3,5-디온**

[0410] 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]운데스-7-엔[DBU](0.90 g, 0.89 mL, 5.9 mmol)을 아세트니트릴(12 mL) 중 에틸 2-[[2-(3,6-디클로로-2-메톡시-페닐)아세틸]-메틸-하이드라조노]프로파노에이트(0.85 g, 2.4 mmol)의 용액에 첨가하였다. 혼합물을 45분 동안 125°C에서 마이크로파 조사에 의해 가열한 뒤 상온까지 냉각하였다.

[0411] 혼합물을 에틸 아세테이트(30 mL)로 희석한 후 묽은 염화수소산(20 mL, 2.0 M)으로 세척하였다. 유기 추출물을 MgSO_4 상에서 건조하고, 여과하여 진공 중 농축하였다. 조정제 산물을 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 4-(3,6-디클로로-2-메톡시-페닐)-2,6-디메틸-피리다진-3,5-디온(0.317 g, 43%)을 노란색 고체로 제공하였다.

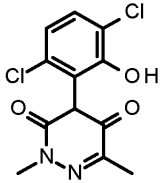


[0413] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ_{H} (ppm): 10.70 (br. s., 1H), 7.56 (d, $J = 8.7$, 1H), 7.36 (d, $J = 8.7$, 1H),

3.60 (s, 3H), 3.58 (s, 3H), 2.24 (s, 3H).

[0414] 2.7 4-(3,6-디클로로-2-하이드록시-페닐)-2,6-디메틸-피리다진-3,5-디온

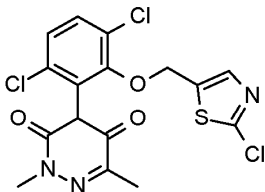
[0415] 브롬화수소산(48% 수용액)(0.94 g, 0.63 mL, 5.6 mmol)을 4-(3,6-디클로로-2-메톡시-페닐)-2,6-디메틸-피리다진-3,5-디온(0.10 g, 0.32 mmol)에 첨가하고 혼합물을 4 h 동안 가열 환류시켰다. 혼합물을 상온까지 냉각되도록 둔 후 에틸 아세테이트(3 x 10 mL)로 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 MgSO₄ 상에서 건조하고, 여과하고 진공 중 농축하여 4-(3,6-디클로로-2-하이드록시-페닐)-2,6-디메틸-피리다진-3,5-디온(64 mg, 67%)을 오렌지색 발포체로 제공하였다.



[0416]
[0417] ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ_H (ppm): 10.49 (br. s., 1H), 9.52 (br. s., 1H), 7.40 (d, J = 8.7, 1H), 7.00 (d, J = 8.6, 1H), 3.56 (s, 3H), 2.21 (s, 3H).

[0418] 2.8 4-[3,6-디클로로-2-[(2-클로로티아졸-5-일)메톡시]페닐]-2,6-디메틸-피리다진-3,5-디온(표 1에서 정의된 화합물 1.19)

[0419] 나트륨 하이드라이드(미네랄 오일 중 60%)(0.11 g, 2.8 mmol)를 N₂ 분위기 하에 *N,N*-디메틸포름아미드(6.6 mL) 중에 현탁하였다. *N,N*-디메틸포름아미드(6.6 mL) 중 4-(3,6-디클로로-2-하이드록시-페닐)-2,6-디메틸-피리다진-3,5-디온(0.40 g, 1.3 mmol)의 용액을 상온에서 첨가하였다. 혼합물을 5분 동안 교반하여 노란색 용액을 생성하였다. *N,N*-디메틸포름아미드(1.0 mL) 중 2-클로로-5-(클로로메틸)티아졸(0.25 g, 1.5 mmol)의 용액을 첨가하고 혼합물을 3 h 동안 교반하여 침전물을 형성시켰다. 혼합물을 물(10 mL) 및 얼음(10 g)의 혼합물 내로 부은 뒤 묽은 염화수소산(10 mL, 2.0 M)의 첨가에 의해 pH 1까지 산성화하였다. 혼합물을 에틸 아세테이트(3 × 10 mL)로 추출하고, 조합된 유기 추출물을 MgSO₄ 상에서 건조하고, 소수성 프릿을 통과시키고 진공 중 농축하였다. 조 정제 산물을 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의해 부분 정제하여 흰색 발포체를 제공하였다. 제조용 HPLC에 의한 추가 정제로 산물 4-[3,6-디클로로-2-[(2-클로로티아졸-5-일)메톡시]페닐]-5-하이드록시-2,6-디메틸-피리다진-3-온(242 mg, 42%)을 흰색 고체로 얻었다.



[0420]
[0421] ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ_H (ppm): 10.76 (s, 1H), 7.61 (d, J = 8.7, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.42 (d, J = 8.7, 1H), 5.15-5.10 (m, 1H), 5.05-4.96 (m, 1H), 3.56 (s, 3H), 2.22 (s, 3H).

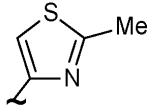
[0422] 화합물 1.01, 1.02, 1.03, 1.04, 1.06, 1.12, 1.13, 1.14, 1.19, 1.20, 1.21, 1.23, 1.24, 1.25, 1.27, 1.33, 1.34, 1.35, 1.40, 4.19, 4.40, 5.01 및 5.02를 상술된 바와 같은 일반적 방법을 이용하여 제조하였다. 아래의 표 6은 이러한 화합물의 구조 및 NMR 특성규명 데이터를 나타낸다.

[0423] [표 6]

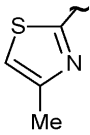
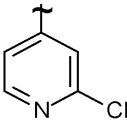
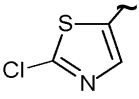
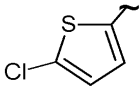
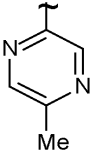
화학식 I의 화합물에 대한 물리적 데이터로서, 여기서 T는 T_p이며, X²³은 H이고, X²⁴는 Cl이고, G는 H이고, R¹, R², X²¹, X²² 및 D는 표에 나타낸 바와 같다. 하이픈표시 또는 ~는 분자의 나머지에 대한 부착점을 시사한다.

화합물	R ¹	R ²	X ²¹	X ²²	D	NMR 상세사항
1.01	Me	Me	Cl	H	2-피리딜-	(트리플루오로아세트이트 염으로) ¹ H NMR (400 MHz, d ₄ -메탄올) δ _H : 8.65 (dd, 1H), 8.33 (dt, 1H), 7.84-7.73 (m, 2H), 7.58 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 5.37-5.29 (m, 1H), 5.26-5.16 (m, 1H), 3.55 (s, 3H), 2.25 (s, 3H).
1.02	Me	Me	Cl	H	3-피리딜-	¹ H NMR (400 MHz, d ₆ -DMSO) δ _H : 10.87 (bs, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.52 (s, 1H),

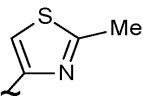
[0424]

화합물	R ¹	R ²	X ²¹	X ²²	D	NMR 상세사항
						7.91 (d, J=7.84, 1H), 7.67-7.61 (m, 2H), 7.42 (d, J=8.72, 1H), 5.04 (d, J=12.3, 1H), 4.94 (d, J=12.3, 1H), 3.48 (s, 3H), 2.15 (s, 3H).
1.03	Me	Me	Cl	H	4-피리딜-	¹ H NMR (400 MHz, d6-DMSO) δ _H : 10.89 (bs, 1H), 8.69 (s, 2H), 7.64 (d, J=8.72, 1H), 7.45-7.43 (m, 3H), 5.11 (d, J=14.4, 1H), 4.97 (d, J=14.64, 1H), 3.41 (s, 3H), 2.13 (s, 3H).
1.04	Me	Me	Cl	H	2-티아졸릴-	¹ H NMR (400 MHz, d6-DMSO) δ _H : 10.82 (bs, 1H), 7.76 (s, 2H), 7.64 (d, J=8.7, 1H), 7.45 (d, J=8.7, 1H), 5.20 (d, J=12.2, 1H), 5.10 (d, J=12.2, 1H), 3.53 (s, 3H), 2.20 (s, 3H).
1.06	Me	Me	Cl	H	5-티아졸릴-	¹ H NMR (400 MHz, d6-DMSO) δ _H : 10.77 (bs, 1H), 9.08 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.60 (d, J=8.7, 1H), 7.41 (d, J=8.7, 1H), 5.17 (d, J=11.6, 1H), 5.04 (d, J=11.6, 1H), 3.57 (s, 3H), 2.21 (s, 3H).
1.12	Me	Me	Cl	H		¹ H NMR (400 MHz, d6-DMSO) δ _H : 10.63 (bs, 1H), 7.58 (d, J=8.7, 1H), 7.38 (d, J=8.7, 1H), 7.18 (s, 1H), 4.89 (d, J=11.6, 1H), 4.80 (d, J=11.5, 1H), 3.53 (s, 3H), 2.57 (s, 3H), 2.18 (s, 3H).

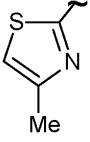
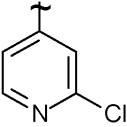
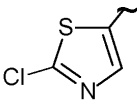
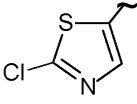
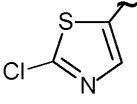
[0425]

화합물	R ¹	R ²	X ²¹	X ²²	D	NMR 상세사항
1.13	Me	Me	Cl	H		¹ H NMR (400 MHz, <i>d</i> 6-DMSO) δ _H : 10.79 (bs, 1H), 7.63 (d, J=8.7, 1H), 7.44 (d, J=8.7, 1H), 7.26 (s, 1H), 5.13 (d, J=12.2, 1H), 5.03 (d, J=12.3, 1H), 3.53 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.19 (s, 3H).
1.14	Me	Me	Cl	H		¹ H NMR (400 MHz, <i>d</i> 6-DMSO) δ _H : 10.85 (bs, 1H), 8.32 (d, J=5.0, 1H), 7.61 (d, J=8.7, 1H), 7.41 (d, J=8.7, 1H), 7.17 (d, J=4.4, 2H), 5.02 (d, J=14.2, 1H), 4.88 (d, J=14.1, 1H), 3.41 (s, 3H), 2.11 (s, 3H).
1.19	Me	Me	Cl	H		¹ H NMR (400 MHz, <i>d</i> 6-DMSO) δ _H : 10.75 (s, 1H), 7.61 (d, J=8.64, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.42 (d, J=8.72, 1H), 5.13 (d, J=12.3, 1H), 5.01 (d, J=12.3, 1H), 3.56 (s, 3H), 2.22 (s, 3H).
1.20	Me	Me	Cl	H		¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ _H : 10.75 (s, 1H), 7.60 (d, J = 8.8, 1H), 7.41 (d, J = 8.8, 1H), 6.97 (d, J = 3.8, 1H), 6.87 (d, J = 3.8, 1H), 5.08-4.97 (m, 1H), 4.92-4.82 (m, 1H), 3.57 (s, 3H), 2.23 (s, 3H).
1.21	Me	Me	Cl	H		¹ H NMR (400 MHz, <i>d</i> 6-DMSO) δ _H : 10.75 (br. s., 1H), 8.42 (d, J = 0.9, 1H), 8.29 (d, J = 1.2, 1H), 7.61 (d, J = 8.7, 1H), 7.41 (d, J = 8.8, 1H), 5.05-4.95 (m, 1H), 4.94-4.84 (m, 1H),

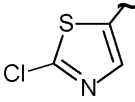
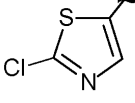
[0426]

화합물	R ¹	R ²	X ²¹	X ²²	D	NMR 상세사항
						3.47 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.13 (s, 3H).
1.23	Me	Me	F	H	3-피리딜-	¹ H NMR (400 MHz, d6-DMSO) δ _H : 10.88 (bs, 1H), 8.65 (d, J=3.9, 1H), 8.52 (s, 1H), 7.89 (d, J=7.6, 1H), 7.65-7.59 (m, 2H), 7.18 (t, J=8.7, 1H), 5.06 (d, J=12.2, 1H), 4.93 (d, J=12.2, 1H), 3.48 (s, 3H), 2.16 (s, 3H).
1.24	Me	Me	F	H	4-피리딜-	¹ H NMR (400 MHz, d6-DMSO) δ _H : 10.84 (bs, 1H), 8.74 (bs, 2H), 7.68-7.64 (m, 1H), 7.59 (m, 2H), 7.21 (t, J=8.7, 1H), 5.19 (d, J=14.8, 1H), 5.03 (d, J=14.8, 1H), 3.42 (s, 3H), 2.14 (s, 3H).
1.25	Me	Me	F	H	2-티아졸릴-	¹ H NMR (400 MHz, d6-DMSO) δ _H : 10.88 (bs, 1H), 7.75 (s, 2H), 7.67-7.63 (m, 1H), 7.21 (t, J=8.7, 1H), 5.24 (d, J=12.2, 1H), 5.12 (d, J=12.2, 1H), 3.53 (s, 3H), 2.20 (s, 3H).
1.27	Me	Me	F	H	5-티아졸릴-	¹ H NMR (400 MHz, d6-DMSO) δ _H : 10.84 (bs, 1H), 9.08 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.61-7.58 (m, 1H), 7.18-7.14 (m, 1H), 5.21 (d, J=11.6, 1H), 5.06 (d, J=11.6, 1H), 3.55 (s, 3H), 2.19 (s, 3H).
1.33	Me	Me	F	H		¹ H NMR (400 MHz, d6-DMSO) δ _H : 10.67 (bs, 1H), 7.62-7.58 (m, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.15 (t, J=8.7, 1H),

[0427]

화합물	R ¹	R ²	X ²¹	X ²²	D	NMR 상세사항
						4.92 (d, J=11.6, 1H), 4.79 (d, J=11.6, 1H), 3.53 (s, 3H), 2.57 (s, 3H), 2.19 (s, 3H).
1.34	Me	Me	F	H		¹ H NMR (400 MHz, <i>d</i> 6-DMSO) δ _H : 10.84 (bs, 1H), 7.66-7.62 (m, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.20 (t, J=8.7, 1H), 5.17 (d, J=12.2, 1H), 5.04 (d, J=12.2, 1H), 3.53 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.19 (s, 3H).
1.35	Me	Me	F	H		¹ H NMR (400 MHz, <i>d</i> 6-DMSO) δ _H : 10.89 (bs, 1H), 8.32 (d, J=5, 1H), 7.66-7.62 (m, 1H), 7.21-7.17 (m, 3H), 5.04 (d, J=14, 1H), 4.87 (d, J=14, 1H), 3.44 (s, 3H), 2.14 (s, 3H).
1.40	Me	Me	F	H		¹ H NMR (400 MHz, <i>d</i> 6-DMSO) δ _H : 10.81 (bs, 1H), 7.64-7.60 (m, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.17 (t, J=8.7, 1H), 5.16 (d, J=12.4, 1H), 5.03 (d, J=12.4, 1H), 3.55 (s, 3H), 2.21 (s, 3H).
4.19	-CH ₂ C=CH	Me	Cl	H		¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ _H : 7.35 (d, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.20 (d, 1H), 5.18-5.10 (m, 1H), 5.01-4.87 (m, 2H), 4.73 (dd, 1H), 2.36-2.30 (m, 4H).
4.40	-CH ₂ C≡CH	Me	F	H		¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ _H : 7.50 (dd, J = 9.0 and 5.6, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.02 (t, J = 8.6, 1H), 5.27 (d, J = 12.2, 1H), 5.02-4.82 (m,

[0428]

화합물	R ¹	R ²	X ²¹	X ²²	D	NMR 상세사항
						3H), 2.37-2.32 (m, 4H).
5.01	Me	Me	Cl	Cl		¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ _H : 10.92 (br. s., 1H), 8.04 (s, 1H), 7.54 (br. s., 1H), 5.17-5.08 (m, 1H), 5.06-4.96 (m, 1H), 3.55 (br. s., 3H), 2.21 (br. s., 3H).
5.02	Me	Cl	Cl	H		¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ _H : 7.34 (d, J = 8.7, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.18 (d, J = 8.7, 1H), 5.19 (dd, J = 12.3 and 0.6, 1H), 4.93 (d, J = 12.8, 1H), 3.71 (s, 3H).

[0429]

[0430] 생물학적 실시예

[0431] B1 출현-후 유효성

[0432] 평가 종 - 솔라넘 니그럼(*Solanum nigrum*(SOLNI)), 아마란투스 레토플렉서스(*Amaranthus retroflexus*(AMARE)), 세타리아 파베리(*Setaria faberi*(SETFA)), 에키노클로아 크루스-갈리(*Echinochloa crus-galli*(ECHCG)), 이포모에아 헤데라세아(*Ipomoea hederacea*(IPOHE)), 롤리움 페렌네(*Lolium perenne*(LLOPE))의 품종 종자를 단지 내 표준 토양에 심는다. 온실(24/16℃, 주/야; 14시간 명 처리; 65% 습도)에서 제어되는 조건 하에 8일 배양 후(출현-후), 식물에 0.5% Tween 20(폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, CAS RN 9005-64-5) 함유 아세톤/물(50:50) 용액 중 기술적 활성 성분의 제형물에서 유도된 수성 분무 용액을 분무한다. 화합물을 1000 및 62.5 g/ha로 적용한다. 이어서 평가 식물을 온실(24/16℃, 주/야; 14시간 명 처리; 65% 습도)에서 제어되는 조건 하에 온실에서 키우고 하루 2회 물을 준다. 13일 후, 식물에 유도된 손상 백분율에 대해 평가하였다. 생물학적 활성을 5점 척도 상에서 평가한다(5 = 80~100%; 4 = 60~79%; 3 = 40~59%; 2 = 20~39%; 1 = 0~19%).

[0433]

[표 7]

출현-후 적용 후 화학식 I의 화합물에 의한 잡초 종의 제어

화합물	적용 비율 (g/ha)	AMARE	SOLNI	SETFA	LOLPE	ECHCG	IPOHE
1.02	1000	4	5	5	4	4	5
	62.5	4	4	3	2	3	3
1.03	1000	4	5	5	4	5	4
	62.5	1	4	1	1	2	4
1.04	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	5	5	5	3	4	5
1.06	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	4	5	5	4	5	5
1.12	1000	5	5	5	4	4	5
	62.5	3	3	2	1	2	4
1.13	1000	4	5	5	4	5	5
	62.5	3	4	4	2	3	4
1.14	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	5	4	4	3	4	5
1.19	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	5	5	5	5	3	5
1.20	1000	3	5	5	4	5	5
	62.5	1	5	2	2	2	5
1.21	1000	3	4	5	2	4	5
	62.5	2	3	3	1	1	4
1.23	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	4	4	2	2	2	4
1.24	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	2	4	1	1	3	4
1.25	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	5	5	5	4	4	5
1.33	1000	5	5	5	4	4	5
	62.5	3	4	2	2	3	4
1.34	1000	5	5	5	4	5	5
	62.5	4	5	4	3	4	5
1.40	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	5	5	5	5	5	5
4.19	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	5	5	5	5	5	5
4.40	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	4	5	5	5	5	5
5.01	1000	5	5	5	5	5	5
	62.5	3	5	2	2	2	5

[0434]