한국농약과학회지 제7권 제4호(2003)
The Korean Journal of Pesticide Science
Vol. 7, No. 4. pp.310~313(2003)

단 보

새로운 9-(5-isoxazolemethoxyphenyl)imino-8-thia-1,6-diazabicyclo [4.3.0]nonan-7-one 유도체의 합성과 제초활성

전동주* · 박관용 · 정순민 · 김형래 · 송종환 · 노재성 · 황인택

한국화학연구원

요 약 : 고리형 이미드계 화합물 중에서 제초활성이 매우 좋을 것으로 예상된 9-(5-isoxazolemethoxyphenyl) imino-8-thia-1,6-diazabicyclo[4.3.0]nonan-7-one 유도체들을 합성하였고 이들의 제초활성을 논조건에서 시험하였다. 대부분의 화합물의 제초활성은 매우 강하였으며 벼에는 약해가 거의 나타나지 않았다. 올챙이고랭이와 올미에 대해서는 활성이 약하였으나 피와 물달개비, 너도방동사니에 대해서 매우 좋은 제초활성을 보여 신규제초제로서 가능성을 보였다.(2003년 10월 2일 접수, 2003년 12월 23일 수리)

Key words : Cyclic imide, Protox inhibitor, bicyclic 4,5,6,7-tetrahydroindazole, herbicide.

고리형 이미드계 제초제는 식물체의 엽록소 생합성에 관련하는 protoporphyrinogen IX oxidase (Protox)를 저해하여 제초효과를 발휘한다고 알려진 Protox 저해제 제초제로 분류된다 (Hirai, 1999). 고리형 이미드계 제초제는 대부분 불소와 염소, 알콕시기 등이 치환된 벤젠고리와 질소원자가 포함된 5 각형 혹은 6 각형 헤테로고리의 두 부분으로 구성되어 있다. 그 중에서 5 각형 헤테로고리로 이루어진 고리형 이미드계 제초제가 특히 많이 연구되어, 이미 제초제로서 실용화된 화합물들이 몇 가지 알려져 있고 또 현재 개발중인 화합물들도 보고되고 있다.

그들 중 imino-8-thia-1,6-diazabicyclo[4.3.0]nonan-7-one 고리를 포함한 화합물도 활성이 좋은 것으로 알려져 있으며, 매우 활발하게 연구되고 있다 (Yamaguchi 등, 1987).

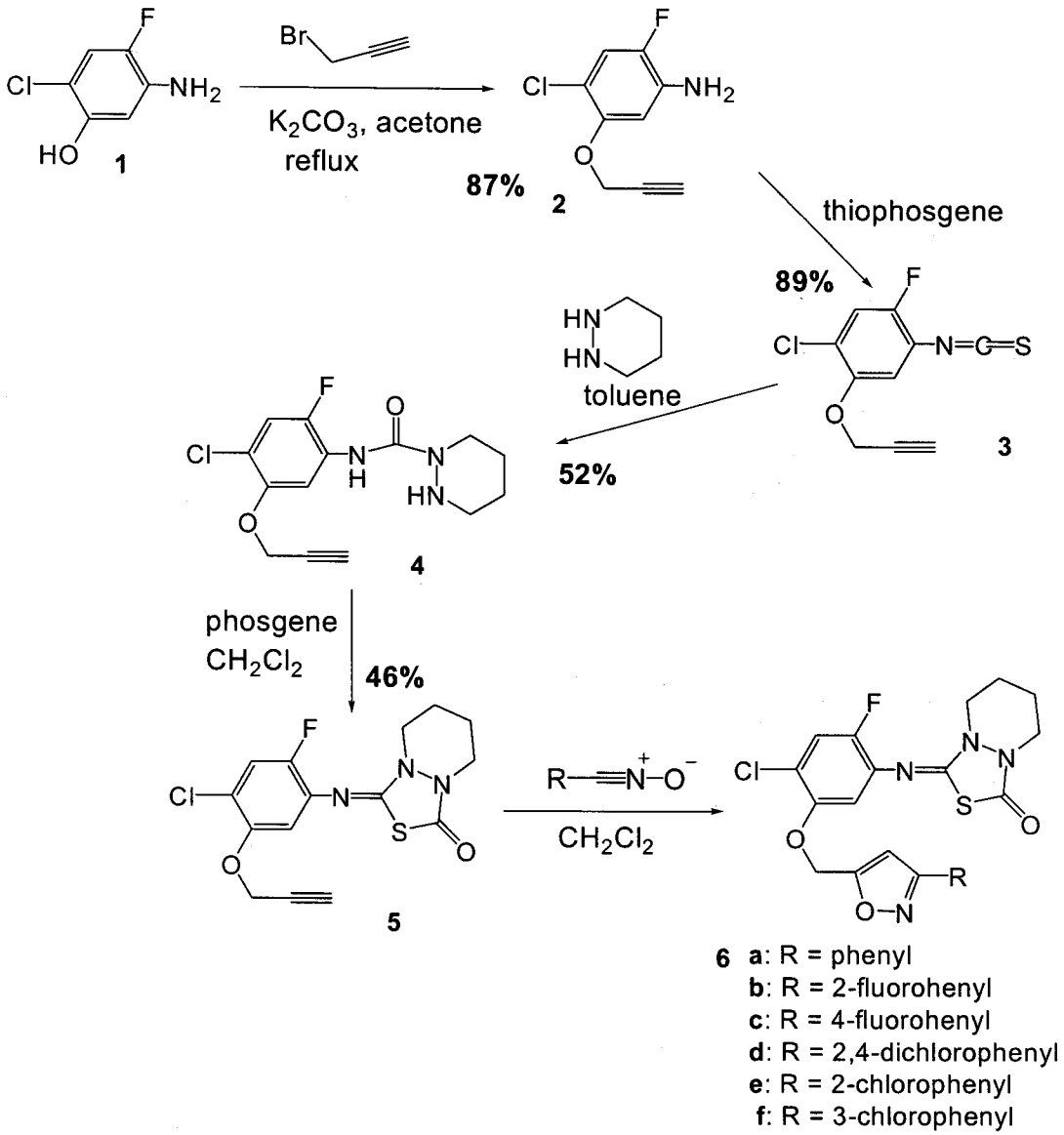
저자 등은 이속사졸린 고리를 포함하면서 제초활성을 나타내는 새로운 화합물들의 합성에 관하여 연구하여, 몇 가지 화합물들이 피를 포함한 논잡초에 대한 높은 살초효과와 벼에 대한 뛰어난 안전성을 발견하였다 (Ryu 등, 2001; Jeon 등, 1998; Jeon 등, 1999; Lee 등, 2000). 이러한 신규 제초제 연구의 일환으로 본 연구에서는 imino-8-thia-1,6-diazabicyclo[4.3.0]nonan-7-one 고리를 포함한 화합물 벤젠고리를 기본골격으로 이속사졸 고리가 포함된 새로운 6 종의 화합물을 합성하여 이 화합물들의 구조활성에 대하여 연구하였다.

Scheme 1에서 보는 것처럼 화합물 **2**는 화합물 **1**의 히드록시기에 프로파질기를 치환시켜 합성할 수 있으며 화합물 **2**에 thiophosgene을 반응시켜 thioisocyanate group이 치환된 화합물 **3**을 얻을 수 있었다. 화합물 **4**는 화합물 **3**에 1,2-pyridazine을 반응시켜서 얻을 수 있었으며, 이 화합물 **4**에 phosgene을 반응시켜 imino-8-thia-1,6-diazabicyclo[4.3.0]nonan-7-one 고리가 포함된 화합물 **5**를 합성하였다. 또한, 화합물 5의 propargyl group에 여러 종류의 nitrile oxide를 cycloaddition 시켜서 다양한 이속사졸 고리가 포함된 화합물 **6**을 얻었다.

이와 같이 합성된 화합물들은 다음과 같은 방법으로 제초활성을 조사하였다. 면적 150 cm^2의 플라스틱 폿트에 수도용 복합비료 (1 g)을 넣고 물을 가하여 곤죽한 토양을 담았다. 표면에 일년생 잡초종자인 피, 물달개비, 올챙이고랭이를 30-50 립씩 파종 혼입시켰다. 표면을 정지한 후 다년생 잡초인 너도방동사니와 올미의 괴경을 2-3개씩 재식 하였다. 3엽기의 벼 유묘를 2 주 씩 이식하고, 최아된 볍씨를 5 립씩 파종한 후 3 cm 깊이로 담수를 유지 하였다. 원제를 아세톤으로 용해시킨 소정 농도의 약제를 담수 표면에 점적처리하고 25-35 ℃의 온실에서 생육시키면서 필요시 보광처리를 하였다.

약제처리 2-3주 후에 약효 및 약해를 달관조사(0:

*연락저자



Scheme 1

생물활성이 전혀 나타나지 않은 것, 100:완전히 고사된 것)하였다.

표 1에서와 같이 대부분의 화합물의 제초활성은 매우 강하였으며 벼에는 약해가 거의 나타나지 않았으며 선택성의 폭이 넓었다. 특히 화합물 **6b**는 직파된 벼에도 어느 정도 안전성을 보였다. 전반적으로 올챙이고랭이와 올미에 대해서는 활성이 약하였으나, 피와 물달개비, 너도방동사니에 대해서 매우 좋은 제초활성을 보였다.

이와 같은 결과는 작물에 대한 선택성을 보유하면서 문제잡초를 효과적으로 방제할 수 있는 신규화합물을 연구하는데 많은 도움이 될 수 있을 것이다.

Spectral Data

9-[4-Chloro-5-(3-phenyl-5-methylisoxazole-5-yl)methoxy-2-fluorophenylimino]-8-thia-1,6-diazabicyclo[4.3.0]nonan-7-one (6a): ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7.71 - 7.15 (6H, m), 6.81 (1H, s), 6.59 (1H, d, *J*=7.4 Hz), 5.16 (2H, s), 3.80 - 3.61 (4H, m), 2.02 - 1.87 (4H, m).

9-[4-Chloro-5-{3-(2-fluorophenyl)-5-methylisoxazole-5-yl}methoxy-2-fluorophenylimino]-8-thia-1,6-diazabicyclo[4.3.0]nonan-7-one (6b): ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7.95 - 7.06 (5H, m), 6.77 (1H, s), 6.58 (1H, d,

Table 1. Herbicideal activity of 9-(5-isoxazolemethoxyphenyl)-imino-8-thia-1,6-diazabicyclo[4.3.0]nonan-7-one derivatives in flooded paddy condition

Comp.	Rate (kg/ha)	ORYSA (3 leaf)	ORYSA (seed)	ECHOR	SCPJU	MOOVA	CYPSE	SAGPY
6a	1.000	20	100	100	40	100	100	X
	0.250	0	70	100	30	100	100	X
	0.063	0	X	100	30	100	100	50
	0.016	0	0	100	20	100	100	20
6b	1.000	10	50	100	50	100	100	70
	0.250	0	10	100	30	100	100	60
	0.063	0	X	100	30	100	100	50
	0.016	0	0	100	20	100	0	20
6c	1.000	5	100	100	30	100	100	70
	0.250	0	100	100	30	100	100	50
	0.063	0	100	100	20	100	100	30
	0.016	0	50	100	0	100	50	10
6d	1.000	40	100	100	80	100	100	100
	0.250	20	100	100	20	100	100	90
	0.063	10	100	100	20	100	100	60
	0.016	0	20	100	10	90	30	20
6e	1.000	20	100	100	20	100	100	X
	0.250	10	100	100	20	100	100	X
	0.063	0	100	100	10	100	100	X
	0.016	0	10	90	0	100	100	30
6f	1.000	20	100	100	80	100	100	100
	0.250	20	100	100	40	100	100	70
	0.063	10	50	100	20	80	100	60
	0.016	0	20	100	10	90	30	10

ORYSA : Oryza sativa L., 3 leaf : transplanted rice at 3 leaf stage, seed : directed rice, ECHOR : Echinochloa oryzicola, SCPJU : Scirpus juncoides Roxb., MOOVA : Monochoria vaginalis Presl., CYPSE : Cyperus serptinus Rottb., SAGPY : Sagittaria pygmaea Miq., X : uncountable result.

J=7.3 Hz), 5.15 (2H, s), 3.75 - 3.62 (4H, m), 1.87 - 1.64 (4H, m).

9-[4-Chloro-5-{3-(4-fluorophenyl)-5-methylisoxazole-5-yl}methoxy-2-fluorophenylimino]-8-thia-1,6-diazabicyclo[4.3.0]nonan-7-one (6c): ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7.23 (2H, m), 7.07 (3H, m), 6.57 (1H, s), 6.55 (1H, d, *J*=7.4 Hz), 5.13 (2H, s), 3.74 - 3.61 (4H, m), 1.88 - 1.70 (4H, m).

9-[4-Chloro-5-{3-(2,4-dichlorophenyl)-5-methylisoxazole-5-yl}methoxy-2-fluorophenylimino]-8-thia-1,6-diazabicyclo[4.3.0]nonan-7-one (6d): ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7.59 (1H, d, *J*=8.3 Hz), 7.40 (1H, d, *J*=1.9 Hz), 7.23 (1H, m), 6.73 (1H, s), 6.54 (1H, d, *J*=7.1 Hz), 5.12 (2H, s), 3.71 - 3.59 (4H, m), 1.90 - 1.71 (4H, m).

9-[4-Chloro-5-{3-(2-chlorophenyl)-5-methylisoxazole-5-yl}methoxy-2-fluorophenylimino]-8-thia-1,6-diazabicyclo[4.3.0]nonan-7-one (6e): ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7.79 - 7.17 (5H, m), 6.87 (1H, s), 6.69 (1H, d, *J*=7.4 Hz), 5.26 (2H, s), 3.81 - 3.61 (4H, m), 2.11 - 1.87 (4H, m).

9-[4-Chloro-5-{3-(3-chlorophenyl)-5-methylisoxazole-5-yl}

methoxy-2-fluorophenylimino]-8-thia-1,6-diazabicyclo[4.3.0]nonan-7-one (6f): ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7.77 - 7.18 (5H, m), 6.84 (1H, s), 6.67 (1H, d, *J*=7.4 Hz), 5.24 (2H, s), 3.79 - 3.60 (4H, m), 2.12 - 1.97 (4H, m).

인용문헌

Hirai, K. (1999) Structural evolution and synthesis of diphenyl ethers, cyclic imides and related compounds. pp.15～71, *In* Peroxidising herbicides (ed. Boger, P. and Wakabayashi, K.), Springer, Berlin.

Jeon, D. J., J. N. Lee, H. R. Kim, and E. K. Ryu (1998) The synthesis of a new pyrazolylimidazolinone *via* 1,3-dipolar cycloaddition reacion of *N*-methyl sydnone with methyl propiolate. Bull. Korean Chem. Soc. 19(7):725～726.

Jeon, D. J., J. N. Lee, H. R. Kim, J. H. Song, I. T. Hwang, and E. K. Ryu (1999) Synthesis of new pyrazoles and their herbicidal effects. Korean J. Pestic. Sci. 3(1):96～101.

Lee, J. N., D. J. Jeon, Y. M. Kim, K. M. Kim, and J. H. Song (2000) Synthesis of new pyrazolylisoxazolines *via* 1,3-dipolar cycloaddition reacion of bicyclic sydnone with benzyl propiolate. Bull. Korean Chem. Soc. 21(8):761～762.

Ryu, E. K., D. J. Jeon, J. H. Song, H. R. Kim, J. N. Lee, K. M. Kim, K. Y. Cho (2001) Herbicidal 2-(5-isoxazolinylmethoxyphenyl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazole derivatives. Korean Pat. 0289470.

Yamaguchi, M., Y. Watase, T. Kambe, S. Katou (1987) Thiadiazabicyclononane derivatives and herbicidal compositions. European Pat. 0273417A1.

Synthesis and herbicidal activities of 9-(5-isoxazolemethoxy-phenyl)imino-8-thia-1,6-diazabicyclo[4.3.0]nonan-7-one and their related derivatives

Dong Ju Jeon*, Kwaun Yong Park, Soon Min Chung, Hyoung Rae Kim, Jong Hwan Song, Zaesung No and In Taek Hwang (*Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107, Taejon 305-600, Korea*)

Abstract : New series of 9-(5-Isoxazolemethoxyphenyl)imino-8-thia-1,6-diazabicyclo[4.3.0]nonan-7-one which are the cyclic imide type compounds were designed and synthesized. The herbicidal activities of main dominant weeds to these compounds were evaluated under rice field condition. There is the possibility for a new herbicide since the most of compounds were excellent to main dominant weeds occurring in rice field without the serious rice injury.

---

*Corresponding author (FAX : +82-42-860-7160, E-mail : djjeon@pado.krict.re.kr)