

Chloroacetamide 型 化合物의 合成과 除草活性

洪茂基 · 鄭永浩 · 吳世文
농촌진흥청 농약연구소

Synthesis of Chloroacetamide Compounds and their Herbicidal Activities

Moo-Ki Hong, Young-Ho Jeong and Se-Mun Oh

Agricultural Chemicals Research Institute, Rural Development Administration, Suwon, Korea

Abstract

Some chloroacetamide derivatives were synthesized from 2,6-dialkyl, aniline 4-chloroaniline, or 3,4-dichloroaniline with alkyl 2-bromopropionate and chloroacetyl chloride and identified by elemental analyses, NMR, and GC/MS spectra as N-(1'-methoxycarbonylethyl)-N-chloroacetyl-2,6-dimethylaniline(ACRI-S-8609), etc. These compounds synthesized were subjected to the test for pre-emergence herbicidal effects on some grass weeds(*Digitaria adscendens*, *Setaria viridis*, *Echinochloa crus-galli*) and broad leaf weeds(*Portulaca oleracea*, *Amaranthus lividus*, *Chenopodium album*) in pots applied as wettable powder formulations. It was found that N-(1'-ethoxycarbonylethyl)-N-chloroacetyl-2,6-dimethylaniline(ACRI-S-8701) has the highest herbicidal effect on grass weeds, which corresponds to a 95% control effect at an application of 200g a.i/10a. Whereas, some chloroacetamide derivatives derived from 4-chloroaniline or 3,4-dichloroaniline had very weak herbicidal effects on grass and broad leaf weeds.

서 론

Amide 系 除草劑의 一種인 chloroacetamide 型 化合物은 除草活性이 높아 1959 年 allidochlor (Monsanto)가 最初로 開發된 이래 propachlor (Monsanto), prynachlor(BASF), alachlor(Monsanto), butachlor(Monsanto), metolachlor(Ciba-Geigy) 等 많은 化合物이 除草劑로 開發되었다.¹⁾

한편 chloroacetamide 型 化合物의 chloroacetyl 基의 鹽素를 methoxy 基로 置換시킨 metalaxyl 이 黑星病, 疫病等에 對한 높은 殺菌活性이 認定²⁾되어 furalaxyl(Ciba-Geigy)³⁾, ofuranc(Chvron)⁴⁾ 等의 acylalanine 型의 優秀한 殺菌力을 가진 化合物이 chloroacetamide 型 除草劑인 metetilachlor

의 開發過程에서 發見되었다.⁵⁾

Chloroacetamide 型 除草劑의 生理的 作用特性은 雜草의 蛋白質 生合成 阻害에 의하여 除草活性을 보이는 것으로 이들 除草劑는 一般的으로 禾本科 雜草에 대하여 選擇的으로 除草活性이 높고 發芽前 處理劑로서 効果的임이 밝혀져 있다.¹⁾ 또한 化學的으로 安定하고 土壤吸着性이 크며 殘効性이 있으므로 適用擴大性이 높아 우리나라를 위시하여 世界 主要作物 栽培地에서 널리 使用되고 있다.

이러한 生理化學的 特性으로 chloroacetamide 型 除草劑의 開發은 繼續하여 활발히 進行되어 1980 年代에 metazolachlor(BASF)⁶⁾, trimexachlor(Boots)⁷⁾, Vel-5052(Velsicol)⁸⁾ 等이 開發되었으며, 最近에는 日本의 德山曹達에서 10a 當 27g의 低藥量으로 高活性인 chloroacetamide 型 除草劑 開發을 報告⁹⁾하고 있다.

따라서 著者들은 置換 aniline에 chloroacetyl 基

1988 年 4 月 20 日 收

Corresponding author: M.K. Hong

와 alkoxy-carbonyl-ethyl基를 導入하여 chloroacetamide型 化合物을 數種 合成하여 이들 化合物의 除草活性을 試驗한 結果를 報告한다.

재료 및 방법

合 成

1) N-(1'-methoxycarbonyl-ethyl)-2,6-dimethyl aniline 合成

2,6-Dimethylaniline 12g과 methyl 2-bromopropionate 25g을 125ml 증류 flask에 넣고 sodium bicarbonate 8g을 첨가하여 140°C의 기름항온조에서 20시간 동안 攪拌, 反應시켰다. 反應이 終了된 후 적당량의 증류수를 添加하여 diethyl ether로 抽出하고 이것을 濃縮하여 silica gel 60(70~230mesh, Merck)을 充填시킨 column(25mm I.D×20cm L)에서 hexane-acetone(95 : 5, V/V) 混合溶媒로 精製, 濃縮하였다.

2) N-(1'-methoxycarbonyl-ethyl)-N-chloroacetyl-2,6-dimethylaniline 合成

1)에서 合成한 N-(1'-methoxycarbonyl-ethyl)-2,6-dimethylaniline 19g을 toluene 150ml에 溶解시키고 여기에 chloroacetyl chloride 12ml를 滴加하여 2時間동안 攪拌하면서 reflux시켰다. 反應이 終了된 後 toluene을 蒸發시키고 70% methanol로 再結晶하였다(Fig. 1 參照).

化學構造 確認

Elemental-analyzer(Perkin-Elmer 240C)에 依한 元素分析, NMR(Bruker AM-200, 200MHz)에 依한 proton의 化學的移動 測定 및 GC/MS(Finnigan Mat 4500)에 依한 分子이온 測定值를 綜合하여 合成化合物의 化學構造를 確認하였다.

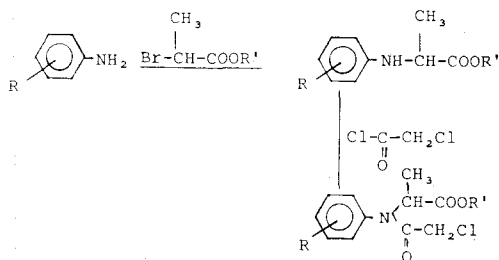


Fig. 1. Synthetic scheme of chloroacetamide derivatives

除草活性 檢定

Plastic vat(7×16×7cm) 內에 細土를 充填하여 禾本科 雜草인 바랭이(Digitalia adscendens), 갯아지풀(Setaria viridis) 및 피(Echinochloa crus-galli)와 廣葉 雜草인 쇠비름(Portulaca oleracea), 비름(Amaranthus lividus) 및 명아주(Chenopodium album)의 種子 各 30粒 씩 파종하고 0.7cm 깊이로 覆土하였다. 파종 2日 後에 表 1의 製造處方에 따라 製劑한 水和劑를 물에 희석하여 10a當主成分量으로 50, 100 및 200g씩 되게 處理하고 無處理區를 設치하였다. Plastic vat는 20±2°C의 溫室에서 포장용수량으로 수분함량을 유지하였으며 除草活性 檢定은 藥劑處理 15日 後에 達觀調査하였다.

Table 1. Recipe for wettable powder of chemicals

Materials	Compostion(%)
Chemical	25
NK-NX-150	10
White carbon	8
Kaoline	57

결과 및 고찰

合成 및 化學構造 確認

2,6-Dimethylaniline 12g(0.1M)을 出發物質로 하였을 때 N-(1'-methoxycarbonyl-ethyl)-N-chloroacetyl-2,6-dimethylaniline(ACRI-S-8609) 29.4 g이 合成, 回收되어 收得率은 88%였으며 元素分析에 依해 C, H, N이 各各 59.25%, 6.36%, 4.95%로 理論 計算值와 거의 同一하였다. ACRI-S-8609 및 ACRI-S-8701의 녹는 점이 各各 95°C, 70°C인 白色粉末이었고 그 以外에는 無色透明한 粘性이 있는 液體로 이들의 外觀, 收得率, 녹는점 및 元素分析值를 表 2에 表示하였다.

그림 2는 ACRI-S-8609를 CDCl₃에 녹이고 TMS를 internal standard로 하여 測定한 NMR의 proton spectrum이다. Benzene ring의 proton이 7.1~7.3ppm에서 multiplet로, benzene ring에 結合된 2,6-dimethyl基의 proton은 各各 2.2ppm과 2.5ppm에서 singlet로, N-CH는 4.55ppm에서 quartet로, C-CH₃는 1.05ppm에서 doublet로, O-CH₃

Table 2. Physico-chemical properties of chloroacetamide derivatives

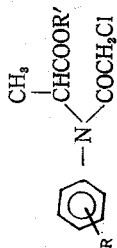
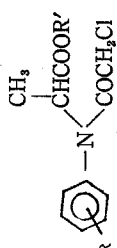
NO.			R'	Appearance	Yield (%)	Mp (°C)	Analysis (%)					
	R	C					H	N	C	H	N	Found
ACRI-S-8609	2,6-Dimethyl	Methyl	White powder	88	95	59.26	6.35	4.94	59.25	6.36	4.95	
ACRI-S-8701	2,6-Dimethyl	Ethyl	White powder	84	70	60.50	6.72	4.70	60.48	6.74	4.71	
ACRI-S-8702	2,6-Diethyl	Methyl	Colorless liquid	83	—	61.63	7.06	4.49	61.61	7.06	4.50	
ACRI-S-8703	2,6-Diethyl	Ethyl	Colorless liquid	83	—	62.67	7.37	4.30	62.65	7.35	4.33	
ACRI-S-8705	4-Chloro	Methyl	Colorless liquid	86	—	49.65	4.48	4.83	49.63	4.48	4.85	
ACRI-S-8706	3,4-Dichloro	Ethyl	Colorless liquid	85	—	46.08	4.13	4.13	46.07	4.15	4.14	
ACRI-S-8707	3,4-Dichloro	Methyl	Colorless liquid	86	—	44.37	3.70	4.31	44.35	3.71	4.33	

Table 3. NMR spectral data of chloroacetamide derivatives

NO.			Chemical shift δ (ppm)					
	R	R'	Ar-H	Ar-CH ₂ CH ₃	N-CH	C-CH ₃	O-CH ₂ CH ₃	Cl-CH ₂
ACRI-S-8609	2,6-Dimethyl	Methyl	7.1~7.3	2,2,2,5	4.55	1.05	3.85	3.7
ACRI-S-8701	2,6-Dimethyl	Ethyl	7.1~7.3	2,2,2,5	4.55	1.05	1.35,4.3	3.7
ACRI-S-8702	2,6-Diethyl	Methyl	7.1~7.4	1.25,2,4,2.8	4.55	1.05	3.85	3.7
ACRI-S-8703	2,6-Diethyl	Ethyl	7.1~7.4	1.25,2,4,2.8	4.55	1.05	1.35,4.3	3.7
ACRI-S-8705	4-Chloro	Methyl	7.2~7.6	—	4.95	1.25	3.8	3.85
ACRI-S-8706	3,4-Dichloro	Ethyl	7.2~7.6	—	4.95	1.25	1.35,4.3	3.85
ACRI-S-8707	3,4-Dichloro	Methyl	7.2~7.6	—	4.95	1.25	3.8	3.85

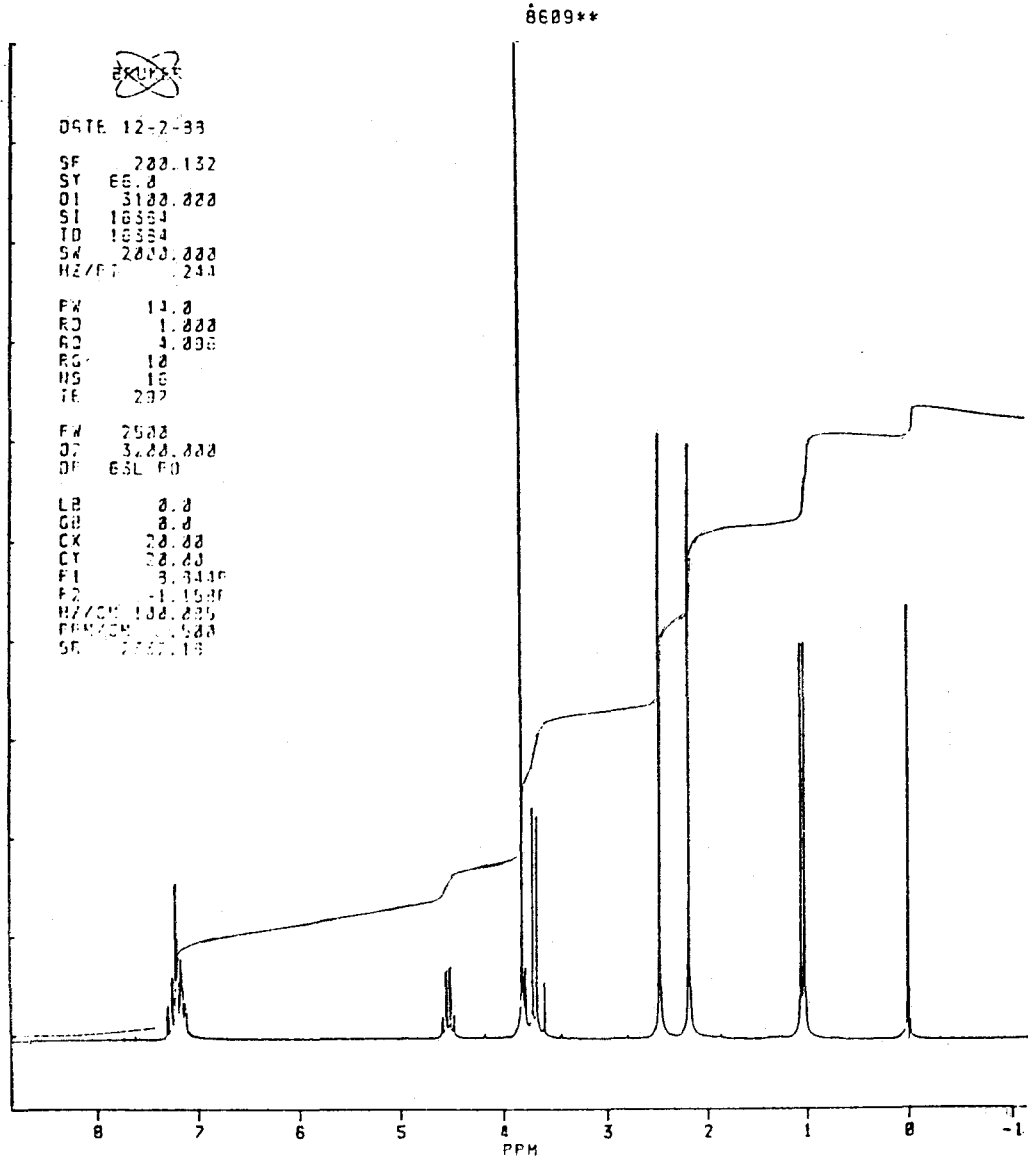


Fig. 2. NMR spectrum of chemical ACRI-S-8609

는 3.85ppm에서 singlet로, 그리고 Cl-CH₂는 3.7 ppm에서 두개의 doublet이 quartet처럼 각을 나타냈다.

표 3은 합성한 7종의 化合物에 對한 proton의 化學的 移動值를 綜合하면 表 3와 같이 化合物間의 proton의 化學的 移動值는 대체로 비슷하였으나 ACRI-S-8705~7이 ACRI-S-8609~8703에 比較하여 낮은 磁氣場에서 spectra가 觀察되었다.

그림 3은 ACRI-S-8609의 mass spectrum이며 表 4는 합성한 7종의 化合物에 對한 綜合的인 mass

data로서 mother molecular ion 및 major fragment ions를 表示하였다. ACRI-S-8609는 mother molecular ion이 m/z 282.9로서 計算에 依한 分子量 283.5g과 比較하여 ³⁵Cl과 ³⁷Cl이 3:1로 存在하는 것을 勘案할 때 相互 一致하였으며 major fragment ions는 m/z 223.9, m/z 148.0, m/z 132.0였다. 또 ACRI-S-8701~7은 mother molecular ion이 각 각 m/z 296.9, m/z 310.9, m/z 324.9, m/z 289.1, m/z 337.1 및 m/z 324.8로서 計算에 依한 分子量과 거의 一致하였다(표 4 참조).

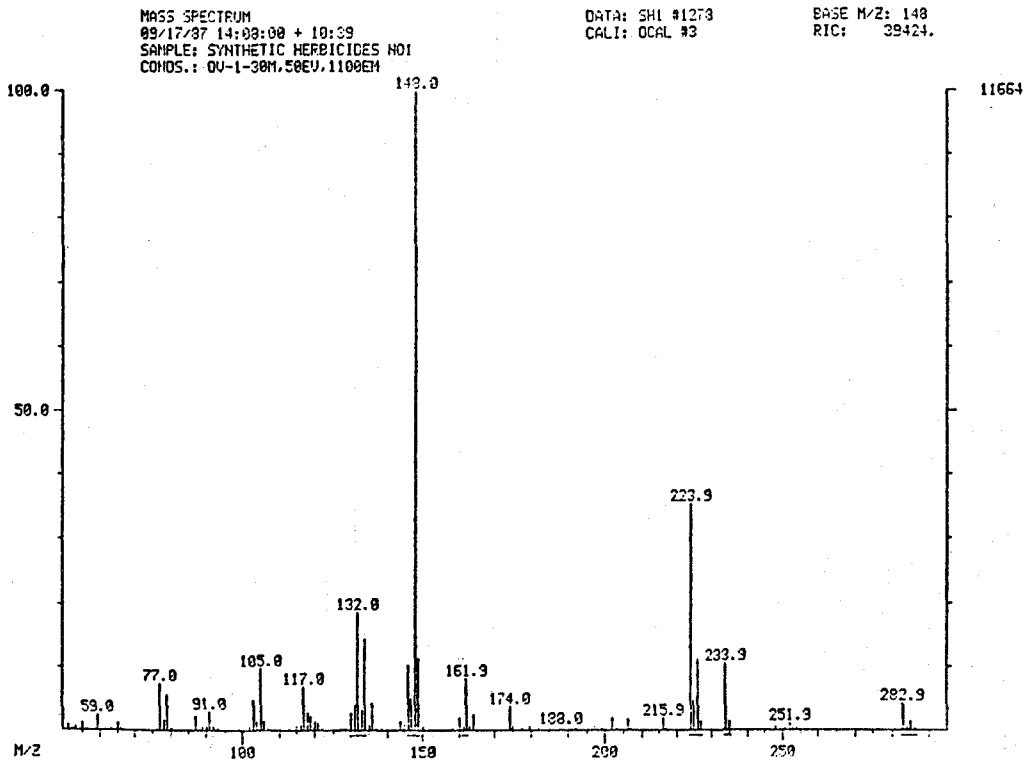
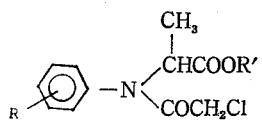


Fig. 3. Mass spectrum of chemical ACRI-S-8609

Table 4. GC/MS spectral data of chloroacetamide derivatives

NO.			MW (g)	Mother molecular ion (m/z)	Major fragment ions(m/z)
	R	R'			
ACRI-S-8609	2,6-Dimethyl	Methyl	283.5	282.9	223.9, 148.0, 132.0
ACRI-S-8701	2,6-Dimethyl	Ethyl	297.5	296.9	223.9, 148.0, 132.0
ACRI-S-8702	2,6-Diethyl	Methyl	311.5	310.9	262.0, 251.9, 202.0, 176.0, 134.0
ACRI-S-8703	2,6-Diethyl	Ethyl	325.5	324.9	276.0, 251.9, 202.0, 176.0, 160.0
ACRI-S-8705	4-Chloro	Methyl	290.0	289.1	230.1, 154.1, 111.0
ACRI-S-8706	3,4-Dichloro	Ethyl	338.5	337.1	264.0, 188.1, 172.0, 145.0
ACRI-S-8707	3,4-Dichloro	Methyl	324.5	324.8	263.8, 187.9, 171.9, 144.8

따라서 以上の 機器分析結果를 綜合하면 合成한 化合物은 N-(1'-methoxycarbonylethyl)-N-chloroacetyl-2, 6-dimethylaniline(ACRI-S-8609), N-(1'-ethoxycarbonylethyl)-N-chloroacetyl-2, 6-dimethylaniline(ACRI-S-8701), N-(1'-methoxy-

carbonylethyl)-N-chloroacetyl-2, 6-diethylaniline(ACRI-S-8702), N-(1'-ethoxycarbonylethyl)-N-chloroacetyl-2, 6-diethylaniline(ACRI-S-8703), N-(1'-methoxycarbonylethyl)-N-chloroacetyl-4-chloroaniline(ACRI-S-8705), N-(1'-ethoxycarb-

Table 5. Effect of compounds synthesized on grass and broad leaf weeds by pre-emergence application¹⁾

Compound NO.	Grass weeds ²⁾			Broad leaf weeds ³⁾		
	50	100	200(g/10a)	50	100	200(g/10a)
Visual rate(0~10) ⁴⁾					
ACRI-S-8609	4.50	6.60	7.60	3.17	2.17	5.93
ACRI-S-8701	6.33	8.33	9.53	4.50	5.27	7.73
ACRI-S-8702	4.83	7.10	8.27	5.83	7.50	8.10
ACRI-S-8703	6.33	8.13	9.07	5.77	7.0	6.87
ACRI-S-8705	0.0	0.0	0.0	3.60	5.43	6.77
ACRI-S-8706	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.10
ACRI-S-8707	0.0	0.0	0.67	0.0	0.67	2.50

1) Each value was estimated on 15days after treatment.

2) Grass weeds; *Digitaria adscendens*, *Setaria viridis*, *Echinochloa crus-galli*

3) Broad leaf weeds; *Portulaca oleracea*, *Amaranthus lividus*, *Chenopodium album*

4) Visual rate; 10 : complete control (no emergence), 0 : no effect

onylethyl)-N-chloroacetyl-3, 4-dichloroaniline (ACRI-S-8706) 및 N-(1'-methoxycarbonylethyl)-N-chloroacetyl-3,4-dichloroaniline(ACRI-S-8707) 의 chloroacetamide型 化合物임이 確認되었다.

높은 것은 疎水性基와 親水性基의 적당한 均衡으로 인해 雜草에 對한 浸透性이 優秀하기 때문인 것으로 생각된다.¹¹⁾

除草活性 檢定

合成한 7種의 化合物에 對한 除草活性 檢定 結果는 表 5와 같다. 이 中에서 ACRI-S-8701은 禾本科雜草에 對해서 10a當 200g a.i 處理時 約 95%의 防除效果가 認定되어 가장 강한 除草活性을 나타냈으며 그 다음이 ACRI-S-8703, ACRI-S-8702, ACRI-S-8609의 順이었다. 廣葉雜草에 對해서는 10a當 200g a.i 處理時 81%의 防除效果가 認定된 ACRI-S-8702가 가장 강한 除草活性을 나타냈으며 그 다음이 ACRI-S-8703, ACRI-S-8701, ACRI-S-8705의 順이었다. 그러나 ACRI-S-8705~7은 禾本科雜草에 對한 除草活性이 거의 없었으며 廣葉雜草에 對한 除草活性이 아주 弱하였다.

따라서 以上の 結果를 綜合해 볼 때 合成한 7種의 chloroacetamide型 化合物은 benzene ring의 3,4位에 置換된 鹽素基보다 2,6位에 置換된 alkyl基가 優秀한 除草活性을 나타냈다. 이는 Fujinami 等¹⁰⁾이 N-chloroacetyl-N-phenyl glycin ester 類의 除草活性을 調査한 結果 2,6位의 methyl 또는 ethyl基가 禾本科雜草에 對한 除草活性이 가장 높았다는 事實과 잘 一致된다. 또 R'의 ester結合中 ethyl ester가 methyl ester에 比하여 除草活性이

초 록

2,6位의 alkylaniline 또는 3,4位의 chloroaniline 으로부터 N-(1'-methoxycarbonylethyl)-N-chloroacetyl-2,6-dimethylaniline(ACRI-S-8609) 등 chloroacetamide型 化合物 7種을 合成하여 elemental analyzer, NMR, GC/MS 등에 依하여 化學構造를 確認하였다. 合成한 化合物은 25% 水和劑로 製劑하여 몇가지 禾本科雜草 및 廣葉雜草에 對하여 50g, 100g 및 200g a·i/10a로 發芽前 處理를 하여 除草活性을 調査한 結果는 다음과 같다.

ACRI-S-8701은 禾本科雜草에, ACRI-S-8702는 廣葉雜草에 對하여 가장 강한 除草活性을 나타냈으며 200g a·i/10a處理時, 各各 95%, 81%의 雜草가 防除되었으나 3,4位의 chloroaniline 으로부터 合成한 ACRI-S-8705~7은 除草活性이 아주 弱하였다.

化學構造와 除草活性과를 關連지어 보면 benzene ring의 3,4位의 chloro 置換 化合物보다 2,6位의 alkyl 置換 化合物이 대체로 除草活性이 높는데 그 中에서도 ACRI-S-8701은 禾本科雜草 防除用으로 開發할 價値가 있는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 竹松哲夫：除草劑 研究總覽, p.221. 博友社, 東京(1982)
2. Cohen, E.: Plant Disease, 65 : 672(1981)
3. Paulus, A.O. and Nelson, J.: Proc. Brit. Crop Prot. Conf. —Pests and Diseases—, 929(1977)
4. Rowe, R.C.: Fungicide Nematicide Tests, Results of 1978, 34 Report 156(1979)
5. 檜垣寅雄(編)：90年代の 農藥工業, p.198. シーエムシー, 東京(1983)
6. Lartaud, G., Benoist, M. and Bey, J.: Compt. Rend. Columa 10 Conf., 2 : 503(1980)
7. Baltruschat, H. and Bellut, H.: Meded. Fac. Landbouwwet. Rijksuniv. Gent., 47 : 85 (1982)
8. York, A.C. and Slife, F.W.: Weed Sci., 29: 461(1981)
9. 化學工業日報：'87.6.19日字(1987)
10. Fujinami, A., Satomi, T., Mine, A. and Fujita, T.: Pestic. Biochem. Physiol., 6 : 287 (1976)
11. 山本出, 深見順一：農藥—デザザインと開發指針—, p.864. ソフトサイエンス社, 東京(1979)