

1, 3-Dimethyl-4-Acyl-Pyrazol-5-yl Carbamates의 합성과 제초활성

이천수 · 박현수 · 김정배
계명대학교 공과대학 화학공학과

Synthesis and Herbicidal Activity of 1, 3-Dimethyl-4-Acyl-Pyrazol-5-yl Carbamates

Chun-Soo Lee, Hyun-Soo Park, and Jeung-Bae Kim
Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Keimyung University, Taegu, Korea

Abstract

1, 3-Dimethyl-4-acyl-5-hydroxypyrazoles were treated with methyl isocyanate to give corresponding carbamates. They were 1, 3-dimethyl-4-benzoyl-pyrazol-5-yl N-methylcarbamate(V), 1, 3-dimethyl-4-(2-chlorobenzoyl)-pyrazol-5-yl N-methyl-carbamate(VI), and 1, 3-dimethyl-4-(2, 4-dichlorobenzoyl)-pyrazol-5-yl N-methyl-carbamate(VII). The structures of the compounds were fully identified by UV, IR, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$.

The synthesized carbamate compounds were tested for the phytotoxicity on the seed germination and the seedling growth of rice, radish, green-pea and turf grass. At 50ppm concentration, the germination of seeds was not significantly affected. At higher concentration, however, phytotoxic tendency on the seed germination and seedling growth was observed. In addition, these compounds were less phytotoxic to rice and turf seedlings as compared with radish and green pea seedlings.

서 론

1947년경 스위스 Geigy회사는 pyrazolyl carbamate 화합물이 살충효과가 있다는 것을 발견하고 파리, 진딧물, 바퀴등 위생해충을 구제하기 위하여, 1951년에 Pyrolan(3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolyl dimethylcarbamate)과 Isolan(3-methyl-1-i-propyl-pyrazol-5-yl dimethylcarbamate)¹⁻³⁾을, 1962년에는 Dimetilan(2-dimethylcarbamoyl-3-methyl-5-pyrazolyl dimethylcarbamate)^{3,4)}을

살충제로 합성 개발하였다.

1970년대 초, 일본 三共회사는 4-benzoyl pyrazolone 유도체 중에 1, 3-dimethyl-4-(2-chlorobenzoyl)-5-hydroxypyrazole이 식물에 강한 백화 작용을 나타내는 화합물인 것을 발견하고 제초제로 개발하기 위하여 4-acyl-5-hydroxy-pyrazole 유도체 수십종을 합성하였다^{5,6)}. 그중에 일년생 및 다년생 잡초에 대하여 적용범위가 넓고, 벼에 대하여 선택성이 있으며, 일반적으로 독성이 적고 환경에 대한 안정성이 높다고 평가되는 1, 3-dimethyl-4-(2, 4-dichlorobenzoyl)-5-hydroxypyrazole이 선정되었다. 그리고 이 화합물에 대한 화학적인 서방화를 목적으로 4-acyl-5-hydroxypyrazole의 5 위치에 tosy기를 결합시켜 새로운 pyrazole계 제

1989년 2월 15일 수리

Corresponding author : C.S. Lee

초제로서 상품명인 Pyrazolate [1,3-dimethyl-4-(2,4-dichlorobenzoyl)-5-pyrazolyl p-toluenesulfonate]를 합성하는데 성공하였다^{7,8)}. 이후 Pyrazolate 유사체로서, 일본 石原産業회사에서 Pyrazoxyfen[2-(4-(2,4-dichlorobenzoyl)-1,3-dimethylpyrazol-5-yloxy) acetophenone]⁹⁻¹¹⁾을, 三菱油化에서 Benzofenap [4-(2,4-dichloro-m-toluoyl)-1,3-dimethylpyrazol-5-yloxy]-4-methylacetophenone]^{12,13)} 그리고 日産化學에서 NC-310[1,3-dimethyl-4-(2,4-dichlorobenzoyl)-5-benzyloxy-pyrazole]^{14,15)}을 각각 연구 개발하였다. 이들의 활성본체는 4-(2,4-dichlorobenzoyl)-1,3-dimethyl-5-hydroxypyrazole로서 거의 같으며, 논토양의 일년생 및 다년생 잡초에 유효한 제초제로 알려지고 있다.

따라서 본 연구는 Pyrazolate의 tosyl기 대신에 carbamyl기로 5 위치를 변환시켜 새로운 4-acyl-pyrazol-5-yl carbamate 유도체를 합성하였으며, 이 화합물에 대한 작물종자의 발아와 생육에 미치는 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

분석기기

1) 적외선 흡수 spectra: Shimadzu IR-430 Infrared spectrophotometer(Japan)를 사용하여 KBr 정제법으로 측정하였다.

2) 자외선 흡수 spectra: Beckman(Model-26) Ultraviolet spectrophotometer(U.S.A.)를 사용하여 측정하였다.

3) 핵자기공명 spectra: ¹H-NMR과 ¹³C-NMR은 Bruker Model WP 80 SY FT-NMR spectrometer를 사용하였다.

생리활성조사

1) 종자발아실험

Filter paper를 잔 petri dish(직경 9cm)에 건진하고 총실한 종자 20개씩 넣고, 합성화합물을 농도별(30, 50, 100, 200 ppm)로 각각 처리하고, 항온조(30°C 유지)에서 벼는 5일간, 무우, 녹두 그리고 잔디는 각 3일간 발아시켰다. 발아 기간에는 일정량의 증류수를 주었으며, 대조구에는 증류수만으로 처리하였다.

발아 저해활성의 평가는 대조구의 발아된 종자

에 대한 백분율로 표시하였다. 시료종자는 시판무우종자(품종; 청수궁중 무우), 벼종자(품종; 밀양 15호), 녹두종자(품종; 재래종), 잔디종자(품종; 새마을 물잔디)를 사용하였다.

2) 종자생육실험

각 종자를 처음에 증류수로 발아시킨 다음 발아된 종자 20개씩을 petridish에 넣고, 합성화합물을 각각 상기 농도별로 처리한 다음 항온조(30°C)에서 벼는 10일간, 무우와 잔디는 5일간, 그리고 녹두는 3일간 생육시켜 관찰하였다. 생육기간에는 일정량의 증류수를 주었으며, 생육저해활성의 평가는 어린순과 뿌리부분의 길이를 측정해 대조구의 평균치에 대한 백분율로 표시하였다.

합성

1) 1,3-Dimethyl-5-pyrazolone(I)

Methylacetoacetate 11.6g(0.1M)과 methylhydrazine 4.6g(0.1M)을 물 30ml에 녹여 70°C에서 50분간 교반시킨다. 반응생성물을 60ml의 chloroform으로 추출하고, 물로 2~3회 세척한후 무수 sodium sulfate로 건조시킨다. 이 추출용매를 evaporating하여 남은 결정체를 benzene과 ligroin으로 재결정시켰다. 수획량 8.3g(71%), mp 117°C (문헌 18 : 117°C)

¹H-NMR(80MHz), (CDCl₃) δ(ppm) : 2.1 (s, 3H, -CH₃), 3.17(s, 2H, -CH₂-), 3.25(s, 3H, N-CH₃)

¹³C-NMR (20.15MHz), (CDCl₃) δ(ppm) : 17.3 (C-7), 31.2(C-6), 41.5(C-4), 155.1(C-3), 172.2(C-5)

2) 1,3-Dimethyl-4-benzoyl-5-hydroxypyrazole(II)

1,3-Dimethyl-5-pyrazolone 4.48g(0.04M)과 calcium hydroxide 3g을 isopropyl alcohol 60ml에 현탁시키고 교반하면서 30분간 가열환류시킨다. 반응혼합물을 실온까지 냉각후 benzoyl chloride 5.62g(0.04M)을 서서히 가하고 다시 2시간 가열환류시킨 다음 반응혼합물의 용매를 제거하고, 물 15ml과 2N-염산용액으로 산성화 한후 chloroform으로 추출시킨다. 이 chloroform 추출용액을 물로 씻고 분취하여 무수 sodium sulfate로 건조시키고 그 여액을 evaporating 하여 남은 고형물을 무수 ethyl alcohol로 재결정시켜 무색의 결정체를 얻었다. 수획량 7.3g(84%), mp. 151°C.

UV(methanol) max (log ε) : 257nm(4.32)

IR max(cm^{-1}): 3350(-OH), 1600(C=O), 1540(C=N), 1500(C=C)

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz), (CDCl_3) δ (ppm): 2.0(s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.62(s, 3H, N-CH_3), 7.5(s, 5H, Ar-H), 11.52(s, 1H, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (20.15MHz), (DMSO-d_6) δ (ppm): 14.5(C-14), 32.2(C-13), 103.6(C-4), 128.4(C-8, 12), 129(C-9, 11), 131.9(C-10), 139.5(C-7), 147.8(C-3), 156.4(C-5), 189.8(C-6)

3) 1,3-Dimethyl-4-(2-chlorobenzoyl)-5-hydroxypyrazole(III)

상기 2)와 같은 방법으로 합성하였다. 수획량 7.3g(73%), mp 153°C (문헌 20: $154\sim 155^\circ\text{C}$)

UV(methanol) max(log ϵ): 263nm(4.63)

IR max(cm^{-1}): 3370(-OH), 1600(C=O), 1560(C=N), 1490(C=C)

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz), (CDCl_3) δ (ppm): 1.79(s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.65(s, 3H, N-CH_3), 7.21~7.61(m, 4H, Ar-H), 10.7(s, 1H, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (20.15MHz), (DMSO-d_6) δ (ppm): 14.5(C-14), 32.5(C-13), 104(C-4), 127.2(C-11), 128(C-9), 129.4(C-12), 130.2(C-10), 130.3(C-8), 140.6(C-7), 147.1(C-3), 157(C-5), 187.4(C-6)

4) 1,3-Dimethyl-4-(2,4-dichlorobenzoyl)-5-hydroxypyrazole(IV)

상기 2)와 같은 방법으로 합성하였다. 수획량 7.6g(66.7%), mp 162°C (문헌 16: $165\sim 166^\circ\text{C}$)

UV(methanol) max(log ϵ): 261nm(4.76)

IR max(cm^{-1}): 3350(OH), 1605(C=O), 1560(C=N), 1490(C=C)

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz), (CDCl_3) δ (ppm): 1.79(s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.62(s, 3H, N-CH_3), 7.3~7.48(m, 3H, Ar-H), 10.37(s, 1H, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (20.15MHz), (CDCl_3) δ (ppm): 13.8(C-14), 32.6(C-13), 103.2(C-4), 127.5(C-11), 128.7(C-9), 129.9(C-12), 131.4(C-7), 136.5(C-8), 136.9(C-10), 147.4(C-3), 159.5(C-5), 189.7(C-6)

5) 1,3-Dimethyl-4-benzoyl-pyrazol-5-yl N-methylcarbamate(V)

1,3-Dimethyl-4-benzoyl-5-hydroxypyrazole 0.86g (0.004M)과 2ml의 methylisocyanate를 90°C 에서 3일간 가열환류시킨다. 반응이 종료되면 미

반응의 methyl-isocyanate를 제거하고 석유 ether로 씻은후 감압건조하여 무색의 결정체를 얻었다. 수획량 0.7g(64%), mp 52°C

UV(methanol) max(log ϵ): 250nm(5.60)

IR max(cm^{-1}): 3250(-NH-), 1760(-NH-CO-C=O), 1610(C=O), 1580(C=N), 1520(C=C)

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz), (CDCl_3) δ (ppm): 2.3(s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.65(d, 3H, CONH-CH_3), 3.65(s, 3H, N-CH_3), 5.28(s, 1H, NH), 7.3~7.8(m, 5H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (20.15MHz), (CDCl_3) δ (ppm): 14.8(C-14), 27.5(C-13), 34.4(C-16), 108.2(C-4), 128(C-8, 12), 128.3(C-9, 11), 131.8(C-10), 140(C-7), 146(C-3), 149.4(C-5), 152(C-15), 190(C-6)

6) 1,3-Dimethyl-4-(2-chlorobenzoyl)-pyrazol-5-yl N-methylcarbamate(VI)

상기 5)와 같은 방법으로 합성하였다. 수획량 0.8g(65%), mp 53°C

UV(methanol) max(log ϵ): 273nm (5.97)

IR max(cm^{-1}): 3250(-NH-), 1750(-NH-CO-C=O), 1620(C=O), 1580(C=N), 1510(C=N)

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz), (DMSO-d_6) δ (ppm): 2.28(s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.65(d, 3H, CONH-CH_3), 3.6(s, 3H, N-CH_3), 4.98(s, 1H, NH), 7.25~7.5(m, 4H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (20.15MHz), (CDCl_3) δ (ppm): 14.0(C-14), 28.0(C-13), 32.7(C-16), 109.3(C-4), 127.1(C-11), 128.0(C-9), 130.5(C-12), 130.8(C-10), 131.3(C-8), 138.6(C-7), 147.7(C-3), 150.3(C-5), 159.5(C-15), 187.8(C-6)

7) 1,3-Dimethyl-4-(2,4-dichlorobenzoyl)-pyrazol-5-yl N-methylcarbamate(VII)

상기 5)와 같은 방법으로 합성하였다. 수획량 0.9g(66%), mp 61°C

UV(methanol) max(log ϵ): 254nm(6.28)

IR max(cm^{-1}): 3250(-NH-), 1750(-NH-CO-C=O), 1625(C=O), 1570(C=N), 1520(C=C)

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz), (CDCl_3) δ (ppm): 2.35(s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.66(d, 3H, CONH-CH_3), 3.6(s, 3H, N-CH_3), 5.2(s, 1H, NH), 7.25~7.5(m, 3H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (20.15MHz), (CDCl_3) δ (ppm): 14.0

(C-14), 27.9(C-13), 32.6(C-16), 109.5(C-4), 127.2(-11), 128.3(C-9), 130.3(C-12), 131.5(C-7), 137.0(C-8), 139.1(C-10), 148.3(C-3), 150.3(C-5), 159.6(C-15), 187.6(C-6)

결과 및 고찰

1,3-Dimethyl-4-acyl-5-pyrazolylcarbamates의 합성과 구조확인

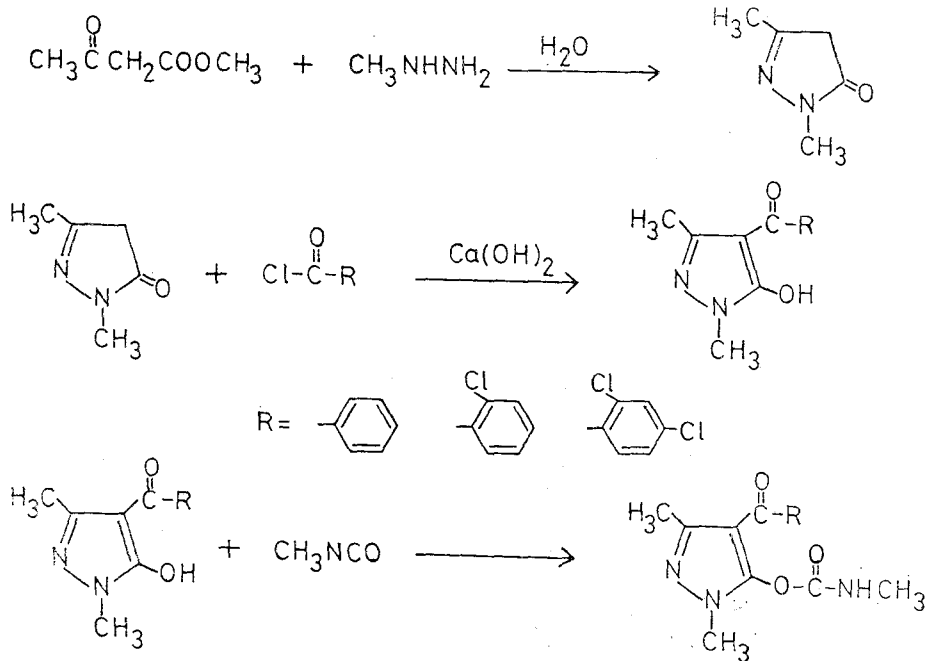
1,3-Dimethyl-4-acyl-5-pyrazolylcarbamates을 합성하기 위하여 중간체로 사용되는 1,3-dimethyl-5-pyrazolone과 1,3-dimethyl-4-acyl-5-hydroxypyrazoles은 이미 알려져 있는 몇가지 방법으로 합성할 수 있다. 즉 1,3-dimethyl-5-pyrazolone은 methylacetoacetate와 methylhydrazine을 수용액에 녹여 70°C에서 반응시키면 좋은 수율로 얻을 수 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 1,3-Dimethyl-4-acyl-5-hydroxypyrazoles의 합성법은 1,3-dimethyl-5-pyrazolone과 acyl chloride를 Ca(OH)₂ 존재하에 acylation 시키고, acyl기를 pyrazole 고리의 4 위로 전위시키는 방법과¹⁹⁻²¹⁾ 1,3-dimethyl-5-pyrazolone을 benzamidine과 같이 가열 축합시킨후 가수분해하여 얻는 방법^{22,23)}, 그리고 1,3-dimethyl-5-

chloropyrazole과 acyl chloride의 Friedel-Crafts 반응에 따라 pyrazole 4 위에 acylation한 후 가수분해하여 얻는 방법이²⁴⁾ 있다. 1,3-Dimethyl-5-pyrazolone을 acyl chloride와 NaOH 존재하에 반응시키면 5-acyloxy-pyrazole이 끈끈한 점성물로 얻어지는데, 이것을 K₂CO₃나 Ca(OH)₂와 같은 알칼리 금속 존재하에서 가열시키면 90% 이상은 높은 수율의 4-acyl-5-hydroxypyrazole로 전위되어 무색 또는 연한 황색의 결정체로 얻어진다^{25,26)}.

본 연구에서는 1,3-dimethyl-4-acyl-5-pyrazolone은 Konotsune 등의 방법을^{5,6,15,26)} modification 하여 합성하였으며, 1,3-Dimethyl-4-acylpyrazol-5-yl-N-methylcarbamates는 1,3-dimethyl-4-acyl-5-hydroxypyrazole과 isocyanates을 직접 carbamylation 하여 합성했다. 이 화합물의 전합성 경로는 Scheme 1 과 같다.

Fig. 1 은 1,3-dimethyl-4-benzoyl-5-hydroxypyrazole(II)과 1,3-dimethyl-4-benzoyl-pyrazol-5-yl-N-methylcarbamate(V)의 IR spectra이다. (V)의 -NH의 흡수띠는 3250cm⁻¹ 부근에서, -CONH의 C=O 흡수띠는 1760cm⁻¹에서 각각 나타내었다.

Pyrazole 고리의 C=N 흡수띠와 benzoyl group의 C=O의 흡수띠가 각각 1580cm⁻¹와 1610cm⁻¹



Scheme 1.

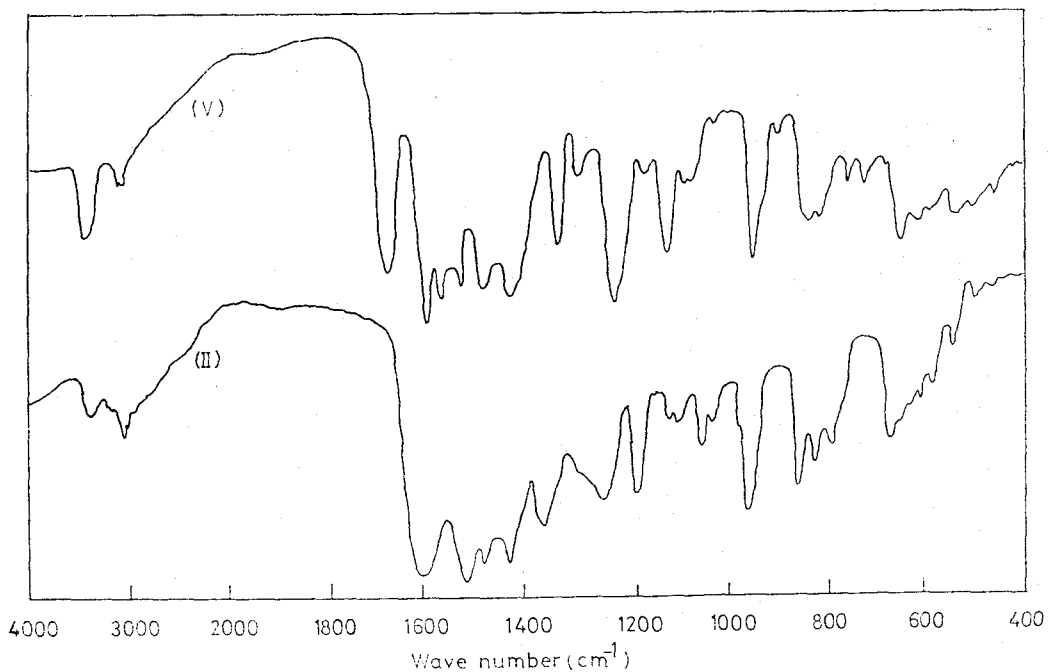


Fig. 1. IR spectra of 1,3-dimethyl-4-benzoyl-5-hydroxy pyrazole(II) and 1,3-dimethyl-4-benzoyl-pyrazol-5-yl N-methylcarbamate(V)

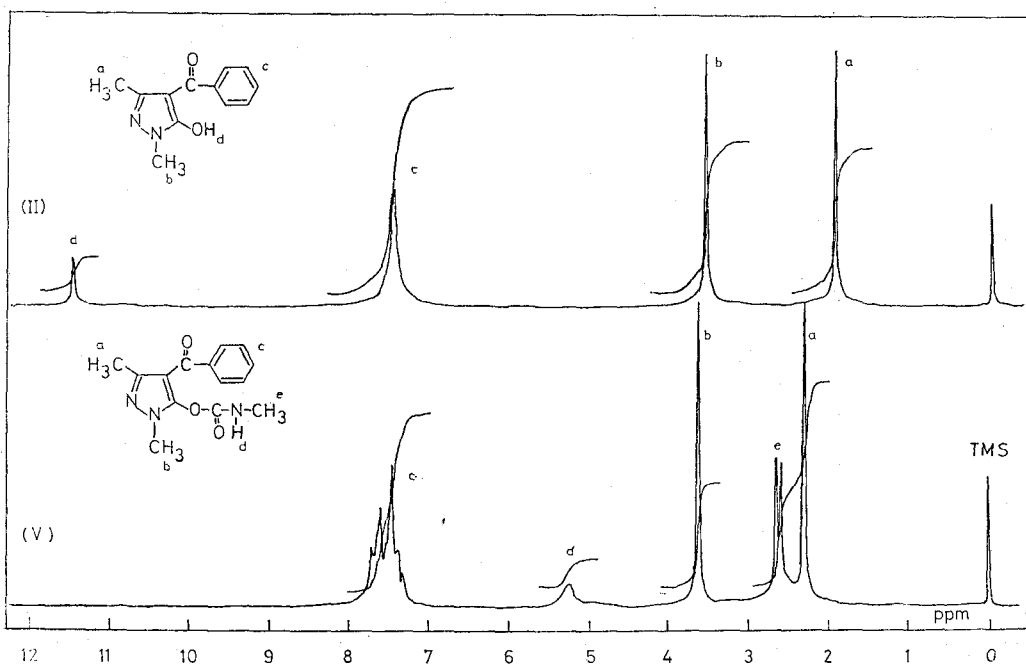


Fig. 2. ¹H-NMR spectra of 1,3-dimethyl-4-benzoyl-5-hydroxy pyrazole(II) and 1,3-dimethyl-4-benzoyl-5-yl N-methylcarbamate(V)

에서 볼 수 있었다.

Fig. 2는 (II)화합물과 (V)화합물을 $CDCl_3$ 에 녹여 TMS를 internal standard로서 측정해 본 1H -NMR spectra이다. (II)의 pyrazole 고리의 N- CH_3 의 proton과 탄소 3번 위치의 methyl group의 proton은 3.62ppm과 2.0ppm에서 각각 singlet로, 그리고 benzene group의 proton은 7.5ppm에서, 탄소 5번 위치의 OH group의 proton은 11.52ppm에서 singlet로 각각 그 peak를 나타내었다.

(V)의 N- CH_3 의 proton과 탄소 3번 위치의 methyl기의 proton이 3.65ppm과 2.3ppm에 각각 shift 하였으며, 탄소 5번 위치의 carbamoyl기의 $-CH_3$ 의 proton은 2.65ppm에서 doublet로, $-NH$ 의 proton은 5.28ppm에서 약간 broad 한 peak로 각각 나타내었다. 탄소 4위의 benzoyl기의 proton은 7.3~7.8ppm에서 multiplet로 나타남을 볼 수 있었다.

Fig. 3은 (II)를 $DMSO-d_6$ 에, (V)를 $CDCl_3$ 에 각각 녹여 측정한 ^{13}C -NMR spectra이다. (II)화합물 구조의 탄소 3번에 결합하고 있는 $-CH_3$ 의 탄소는 14.5ppm에서, N- CH_3 의 탄소는 32.2ppm에서, 3번 탄소는 147.8ppm에서, 4번 탄소는

103.6ppm에서, 5번 탄소는 156.4ppm에서 각각 그 peak를 볼 수 있었다. 탄소 4번 위치에 결합하고 있는 benzoyl기의 C=O의 탄소는 189.8ppm에서, 7번 탄소는 139.5ppm에서, 10번 탄소는 131.9ppm에서, benzoyl기의 ortho 위치(탄소 8, 12번)의 탄소는 128.4ppm에서 그리고 meta위치(탄소 9, 11번)의 탄소는 129ppm에서 각각 그 peak를 나타내었다. (II)화합물을 carbamylation하여 얻은 (V)화합물의 탄소 3번에 결합하고 있는 $-CH_3$ 기의 탄소는 14.8ppm, N- CH_3 의 13번 탄소는 27.5ppm, 탄소 5번에 결합하고 있는 carbamoyl기의 $-CH_3$ 의 16번 탄소는 34.4ppm, 탄소 4번은 108.2ppm, 탄소 4번 위치에 결합하고 있는 benzoyl기의 meta 위치(탄소 9, 11번)의 탄소는 128.3ppm, ortho위치(탄소 8, 12번)의 탄소는 128ppm, 10번 탄소는 131.8ppm, 7번 탄소는 140ppm, 3번 탄소는 146ppm, 5번 탄소는 149.4ppm, 15번 탄소는 152ppm, 그리고 6번 탄소는 190ppm으로 shift하였다. 이와같이 UV, IR, 1H -NMR, 그리고 ^{13}C -NMR spectroscopy에 의하여 합성화합물들(I, II, III, IV, V, VI, VII)의 화학구조를 확인하였다.

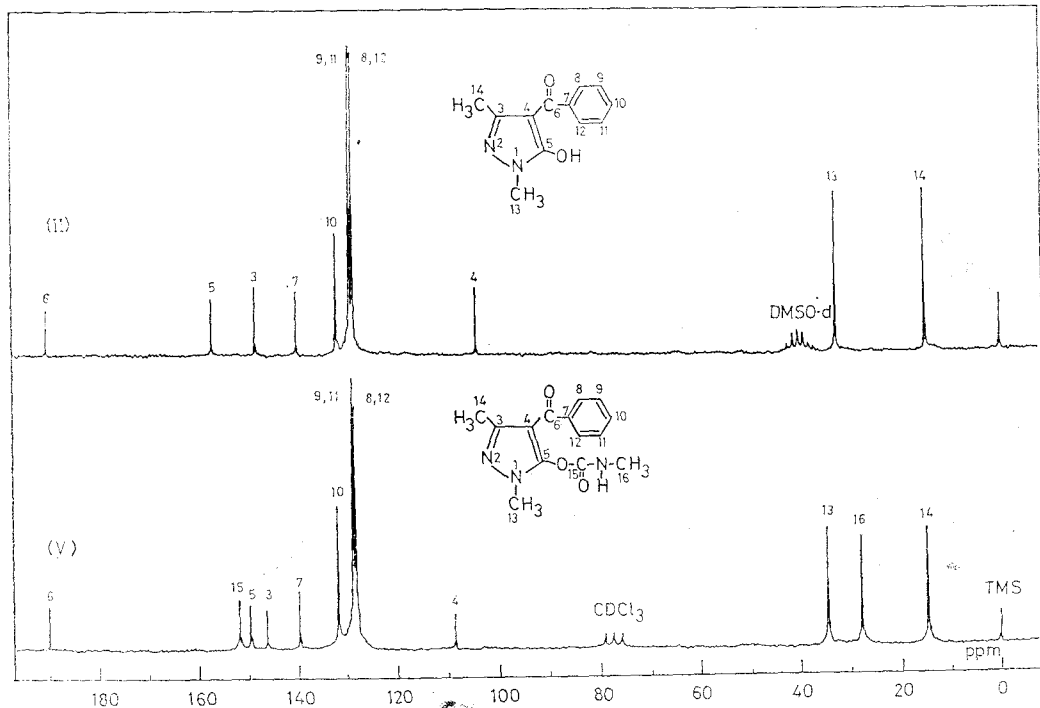


Fig. 3. ^{13}C -NMR spectra of 1,3-dimethyl-4-benzoyl-5-hydroxy pyrazole(II) and 1,3-dimethyl-4-benzoyl-pyrazol-5-yl N-methylcarbamate(V)

Table 1. Inhibiting rate of germination as affected by synthesized compound treatment







<chem>Cc1nn(C)c(C(=O)R)c1OCN</chem> R =	Concentration (ppm)	Inhibition rate of germination(%)			
		Rice	Radish	Turf	Green pea
 (DBPM)	50	15	16	14	19
	100	20	24	21	25
	200	40	55	45	54
 (DCPM)	50	16	15	18	19
	100	25	32	30	35
	200	42	56	47	58
 (DTPM)	50	17	15	18	19
	100	30	35	32	27
	200	50	56	52	57

Table 2. Inhibiting rate of plant growth as affect by synthesized compound treatment

<chem>Cc1nn(C)c(C(=O)R)c1OCN</chem> R =	Concentration (ppm)	Inhibition rate(%)							
		Rice		Radish		Turf		Green pea	
		Stem root	Stem root	Stem root	Stem root	Stem root	Stem root		
 (DBPM)	30	13	28	14	33	10	35	17	37
	50	24	52	27	75	23	56	39	55
	100	29	73	64	87	28	65	56	68
	200	40	85	74	90	36	72	71	77
 (DCPM)	30	15	27	15	22	12	32	25	34
	50	26	42	40	55	25	47	43	49
	100	33	72	64	70	29	60	57	63
	200	42	78	77	84	40	70	73	75
 (DTPM)	30	21	27	38	60	18	36	32	50
	50	30	47	49	76	29	53	46	57
	100	36	72	73	86	37	66	69	70
	200	47	85	84	90	46	73	79	78

1, 3-Dimethyl-4-acyl-pyrazol-5-yl-N- methyl-carbamates의 생리활성

합성한 화합물(V, VI, VII)을 농도별로 식물종자의 발아 및 생육에 영향을 조사한 결과는 Table 1, 2와 같다.

1, 3-Dimethyl-4-acyl-pyrazol-5-yl-N-methylcarbamate 유도체는 식물종자(벼, 무우, 녹두, 물잔디)에 대하여 저농도(50ppm)에서는 종자발아에

대한 영향이 적었으나, 농도가 증가함에 따라 발아 억제율이 증가하고 있음을 관측할 수 있었다(Table 1).

Table 2는 1, 3-dimethyl-4-acyl-pyrazol-5-yl-N-methylcarbamate 유도체가 각 식물종자에 대한 어린순 부분과 뿌리 부분의 생육에 미치는 영향을 농도별(30, 50, 100, 200ppm)로 조사한 결과이다.

이 화합물들은 벼와 잔디의 줄기 부분의 생육에

크게 영향을 주지 않았으나, 녹두와 무우에는 강한 생육 억제현상을 나타내었다. 특히 이 화합물들의 200ppm 농도에서 식물의 발근을 강하게 억제하고 있는 것을 관측할 수 있었다. 일반적으로 1, 3-dimethyl-4-acyl-pyrazol-5-yl-N-methylcarbamate 화합물들은 농도 50ppm 이상에서 벼와 물잔디 같은 단자엽식물에 대하여 생육 억제현상을 조금 나타내었으나, 무우와 녹두 같은 쌍자엽식물에 대하여는 강한 생육 억제현상을 나타내는 선택적인 생리활성을 가지고 있는 화합물이라고 생각되었다.

초 록

1,3-Dimethyl-4-acyl-5-hydroxypyrazoles와 methylisocyanate로부터 제조활성이 있는 1,3-dimethyl-4-acyl-pyrazol-5-yl-N-methylcarbamate 유도체를 합성하였다.

이 화합물들의 구조가 IR, UV, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 등의 기기분석에 의해 1,3-dimethyl-4-benzoyl-pyrazol-5-yl-N-methylcarbamate(V), 1,3-dimethyl-4-(2-chlorobenzoyl)-pyrazol-5-yl-N-methylcarbamate(VI) 그리고 1,3-dimethyl-4-(2,4-dichlorobenzoyl)-pyrazol-5-yl-N-methylcarbamate(VII) 임이 확인되었다. 이 합성 화합물들의 처리에 의한 벼, 무우, 녹두 및 물잔디 종자의 발아 및 생육에 미치는 phytotoxicity를 조사한 결과는 다음과 같다.

일반적으로 4-acyl-pyrazol-5-yl-N-methylcarbamate 화합물들의 저농도(50ppm)에서는 식물종자의 발아에 큰 영향을 주지 않았으며, 농도가 증가할수록 종자의 발아와 생육을 억제하는 경향이 있었다. 그들은 벼와 물잔디의 줄기의 생육에는 크게 영향을 주지 않았으며, 녹두와 무우의 생육에는 강하게 억제하는 현상을 나타내었다.

사 사

본 연구는 1987년도 한국과학재단 기초연구비지원으로 수행되었으며 이에 사의를 포함합니다.

참 고 문 헌

1. Swiss P. 279,553(1949/52), Geigy, Inv.: Gysin, Chem. Abstr., 47 : 10,172a(1953)
2. Wiesmann, R. and Kocher, C.: Z. Angew. Entomol. 33 : 297(1951)
3. Gysin, H.: Experientia, 8 : 205(1954)
4. DBP 844,741(1949/51), Geigy, Inv.: Gysin et al., Chem. Abstr., 72 : 30, 580a(1970)
5. Konotsune, T. and Kawakubo, K.: DT 25 13750 AI(1975)
6. Konotsune, T. and Kawakubo, K.: US Patent 4,063,925(1977)
7. 此常卓男, 川久保克彦: 植物の化學調節 13(2) : 98(1978)
8. 石田三雄, 松井孝司, 矢内利明, 川久保克彦, 本間豊邦, 谷澤欽次, 中川昌之, 奥平洋己: 三共研年報 36 : 44(1984)
9. 有田浩之, 敏塚昭三: 日本農藥學會 第8大會(福岡), 1983 要旨
10. Kimura, F.: Jap. Pest. Inform.45 : 24(1984)
11. 特開昭 54-41872
12. 池田芳, 菅谷清志, 郷敦, 紺野和彦: 植物の化學調節, 21(2) : 153~163(1986)
13. 特開昭 57-72903.
14. Suzuki, K., Nawamaki, T., Ikai, T., Baba, M. and Tanaka, N.: Proc. 10th Conf. APWSS : 162~167(1985)
15. 特開昭 58-185568
16. Michaelis, A. and Engelhardt, F.: Chem. Ber. 41 : 2668(1908)
17. Veibel, S., Eggensen, K. and Linholt, S.C.: Acta. Chem. Scand. 8 : 768(1954)
18. Knorr, L.: Chem. Ber. 17 : 546(1884); 28 : 701(1895)
19. Jensen, B.S.: Acta, Chem. Scand. 13 : 1347, 1668(1959)
20. 松井孝司, 飛塚淳三, 此常卓男: 特開昭 51-13 8672
21. Sarenko, A.S. et al.: Chem. Heterocyclic Compds. (English) 6 : 722(1972)
22. Muller, W., Kraatz, U. and Korte, F.: Chem. Ber. 106 : 332(1973)
23. 城島輝臣, 竹榮英雄, 富田和男, 此常卓男: 特開昭 51-146464
24. Konotsune, T., Kawakubo, K. and Yanai, T.: "Advances in Pesticide Sciences" Zurich 1978, Part 2, Geissbuler Ed., Pergamon Press p.94 (1974)
25. 特開昭 50-126830
26. 特開昭 52-266