

Imazapyr 유도체의 제조활성에 미치는 3-(N-methyl-N(X)-치환-Phenylaminooxoacetyl) Group의 영향

성낙도* · 유택승¹ · 장해성² · 김대황²

*충남대학교 농화학과, ¹진흥정밀(주) 연구실, ²한국화학연구소

초록 : 새로운 17종의 imazapyr 유도체인 3-(N-methyl-N(X)-치환-phenylaminooxoacetyl)-2-(4-isopropyl-5-oxo-2-imidazolinone-2-yl)pyridine, **6**을 합성하고 3-(N-methyl-N(X)-치환-phenylaminooxoacetyl group)중의 X-치환기 변화에 따른 구조와 옥수수(*Zea mays* L.)와 참비듬(*Amaranthus viridis* L.)에 대한 발아 전의 제조활성에 미치는 관계(SAR)를 검토 한 바, 옥수수의 경우에는 MR상수의 적정값(optimal value)이 5.56 cm³/mol이었으므로 이 값보다 크거나 작을수록 제조활성이 작았다. 참비듬의 경우에는 L₁상수의 적정값이 3.34 Å이므로 이 값에 가까울수록 제조활성이 클 것임을 알 수 있었다. 특히, 2,5-difluoro group 치환체, **6i**는 참비듬에 가장 큰 제조활성을 나타내었으나 옥수수에는 가장 작은 제조활성을 미치므로써 현저하게 두 초종간에 선택성을 나타내는 화합물이었다(1994년 9월 2일 접수, 1994년 10월 21일 수리).

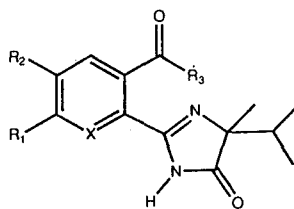
서 론

Phthalimide의 제조성이 알려진¹⁾ 이후로 첫번째 imidazolinone계 제초제로 imazamethabenzmethyl이 개발됨에 따라 이어서 많은 유사체들이 합성되어 제조활성이 검증되었으며²⁻⁴⁾ 물리 화학적인 성질, 환경독성, 생물학적 및 제형 등에 관한 다양한 연구가 이루어지고 있다.⁵⁾ Imidazolinone계 제초제의 시장규모는 1992년도에 약 7 억불 정도로 꾸준히 증가일로에 있으며⁶⁾ 최근에는 초본류의 전후 처리제인 Cadre(AC 263,222)가 등록되었다.⁷⁾

구조-활성관계(SAR)의 연구결과에 따르면⁸⁾ imidazolinone계 제초제의 기본 구조는 phenyl이나 pyridyl group인 backbone과 imidazolinone고리 및 R₃ group의 산(또는 acid equivalent)으로 구성되어있다. Backbone으로는 benzene보다 pyridine이 10배이상 활성이 크며 ortho치환체인 imazapyr는 10g/ha의 활성을 나타내는 반면에 meta-치환체(AC 252,935)는 100배나 큰 약량에도 활성이 나타나지 않았다. Backbone못지않게 매우 민감한 활성을 나타내는 R₃ group은 hydroxyl group보다 ester나 salt형태이었을 경우에 활성이 매우 좋았으며 R₃ group의 변형은 제제화에 이용되기도 한다.⁹⁾ Imidazolinone 고리에서는 carbonyl group의 O원자 대신에 S이

있을 경우에도 활성이 높았으며²⁾ imide group의 N-치환체는 활성이 좋지 않았다.¹⁰⁾

광엽잡초와 초본류에 대하여 우수한 제조활성을 나타내는 상품화 된 대표적인 imidazolinone계 제초제로는 **1**(imazapyr, AC252,925), **2**(imazethapyr, AC 263,499), **3**(imazamethabenz-methyl, AC 222,293) 및 **4**(imazaquin, AC 252,214) 등이 있다.



- 1, R₁=R₂=H, R₃=OH, X=N
- 2, R₁=H, R₂=C₂H₅, R₃=OH, X=N
- 3, R₁=H, R₂=CH₃, R₃=OCH₃, X=CH 또는 R₁=CH₃, R₂=H, R₃=OCH₃, X=CH
- 4, R₁=R₂; CH-CH=CH-CH, R₃=OH, X=N
- 5, ¹¹⁾ R₁=H, R₂=CH₃, R₃=N-methyl-N(X) 치환-phenylaminooxo group, X=N
- 6, R₁=R₂=H, R₃=N-methyl-N(X) 치환-phenylami-

Key words : SAR, herbicidal activity, 3-(N-methyl-N(X)-치환-phenylaminooxoacetyl)-2-(4-isopropyl-5-oxo-2-imidazolinone-2-yl)pyridine, Imazapyr

*Corresponding author : N.-D. Sung

nooxo group, X=N

기존의 imidazolinone계 화합물의 제조활성과 선택성을 개선하기 위하여 앞서 다른 5에 대한 연구¹¹⁾에 이어 본 연구에서는 pyridyl group이 backbone이고 R₃ group으로 alkyl, benzyl, furfuryl 및 alkyl group들⁴⁾ 대신에 N-methyl-N(X)치환-phenylaminooxo group이나 N-methyl-N(X)-alkyl-치환-aminooxo group이 치환된 것으로 이제까지 시도 된 바 없는 17종의 새로운 imidazolinone계 화합물인 6을 합성하고 R₃ group중 X-치환기의 변화에 따른 발아 전의 옥수수(*Zea mays* L.)와 밭 잡초인 참비듬(*Amaranthus viridis* L.)의 제조활성에 미치는 구조와 활성관계(SAR)¹²⁾에 대하여 검토하고자 한다.

재료 및 방법

시약 및 기기

합성에 이용된 시약들은 대부분 Aldrich 및 Fluka계 GR급이었고 용매는 필요한 경우에 정제하여 사용하였다.

Imazapyr-유도체인 6의 합성은 2-pyridinecarboxylic acid chloride를 출발물질로 하여 5의 합성 방법에 따랐다.¹¹⁾ 합성된 화합물들은 deuteriochloroform을 용매로

한 실온에서 trimethylsilane을 내부 표준물질로 하여 Varian EM-360 Model(200 MHZ) NMR Spectrometer로 얻은 NMR 스펙트럼들과 JEOL JMS-DX 303 Mass Spectrometer로 측정된 Mass 스펙트럼들을 분석하여 구조를 확인하였으며, 녹는점은 Thomas-Hoover App.로 측정하여 보정하지 않은 값을 그대로 자료화 하였다.¹³⁾

제조 활성검정 및 SAR식의 계산

발아 전(pre-emergence)의 옥수수(*Zea mays* L.)와 참비듬(*Amaranthus viridis* L.)을 대상으로 앞서의 방법에 따라¹¹⁾ 제조활성을 검정하고 관측된 50% 제조 활성값(Obs. pI₅₀)을 얻었다. X-치환기 변화에 따른 제조활성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 유도체 별로 측정된 pI₅₀ 값들과 X-치환기의 물리-화학적 파라미터들을 QSAR-PC: PAR 프로그램¹⁴⁾에 적용하여 SAR식을 PC로 계산하고 계산값(Calc. pI₅₀)들을 Table 1에 정리하였으며 관련된 통계값들은 다음과 같다. 즉, n은 SSP(simple substitution parameter)식 및 DSP(dual substitution parameter)식의 계산에 이용된 화합물의 수이며 r²은 수정결정 계수, F는 상관을 그리고 S는 표준편차이다.

검토된 물리-화학 파라미터로는 π(benzene solute sys-

Table 1. Observed melting points and pre-emergence herbicidal activity (pI₅₀)^a in vivo against *Zea mays* L. and *Amaranthus viridis* L.

Compd. No.	(X)	Obs. Mp(°C)	<i>Zea mays</i> L.			<i>Amaranthus viridis</i> L.		
			Obs. ^b	Calc. ^c	Dev. ^e	Obs. ^b	Calc. ^d	Dev. ^e
6a	4-phenyl	127-129	4.10	3.95	0.15	4.10	4.10	0.00
6b	4-Cl	171-173	4.10	4.05	0.05	4.44	4.61	-0.17
6c	2-OCH ₃	95-97	3.90	3.94	-0.04	4.58	4.59	-0.01
6d	3-OCH ₃	135-137	4.50	4.57	-0.07	4.80	4.59	0.21
6e	3-Cl, 4-OCH ₃	199-201	5.50	5.49	0.01	3.70	3.74	-0.04
6f	4-t-Bu	206-208	5.20	5.25	-0.05	4.55	4.51	0.04
6g	4-n-Bu	152-154	5.20	5.28	-0.08	4.08	4.17	-0.09
6h	2-OCH ₃ , 5-CH ₃	145-147	5.54	5.49	0.06	3.90	3.94	0.16
6i	2-F, 5-F	162-164	2.03	2.03	0.00	4.56	4.59	-0.03
6j	3-CF ₃	192-194	3.72	3.73	-0.01	4.58	4.61	-0.02
6k	2-Cl, 5-CF ₃	170-172	5.24	5.20	0.04	3.96	4.02	-0.06
6l	2-CH ₃	156-158	4.60	4.57	0.03	4.56	4.59	-0.03
6m	2-Cl	169-170	4.05	4.07	-0.02	4.58	4.61	0.03
6n	-CH ₃ ^f	124-127	3.94	3.94	0.06	4.66	4.59	0.07
6o	-CH ₂ C≡CH ^f	156-159	3.57	3.61	-0.04	4.38	4.39	0.01
6p	-Cy, C ₆ H ₁₁ ^f	196-198	3.40	3.49	-0.09	4.10	4.12	-0.02
6q	-CH ₂ CH ₂ OH ^f	155-159	5.30	5.31	-0.01	4.47	4.49	-0.02

^aThe growth inhibiting activity was expressed as the pI₅₀ negative logarithm of the molar concentration. ^bThe values were observed. ^{c,d}The values were calculated to the equation (3)^c and equation (4)^d. ^eDifference of the obs. pI₅₀ from calc. pI₅₀. ^fThe aliphatic groups were bonded directly to nitrogen atom of R₃ group.

tem), MR, σ , Es, F, R 상수¹⁵⁾ 및 STERIMOL 파라미터 (L_1 및 B_1) 등이었다.¹⁶⁾

결과 및 고찰

제조활성

Imidazolinone계 제초제들은 수용액중에서 imidazolinone고리 열림반응으로 diamide가 느리게 생성되는 매우 안정한(실온의 pH 9.0에서 반감기, $T_{1/2}$ (일): **1**: 325, **2**: 288, 및 **4**: 169)⁹⁾ 화합물인 반면에 **6**은 R_3 group이 acetyloxo group으로 구성되어 있으므로 기존의 화합물 (**1**~**4**)보다 분해성이 빠를 것이므로 약효지속성이 다소 짧을 것이다. 이러한 특징을 가질것으로 예상되는 **6** 유도체들(Table 1)의 평균 제조 활성값들은 옥수수와 참비듬 모두 똑같이 pI_{50} =4.35이었으나 옥수수는 pI_{50} =2.03~5.50 그리고 참비듬은 pI_{50} =3.70~4.80 범위의 제조 활성값을 나타내었다. 따라서 옥수수의 경우에는 치환기 별로 제조활성 값의 차이가 컸으므로 치환기에 의한 영향이 매우 크게 미치는것으로 판단된다. 그러나 참비듬은 치환기 별로 제조활성 값의 변화가 크지않은 경향을 보였다.

발아 전의 옥수수와 참비듬에 대하여 측정된 유도체 별, 제조 활성값(Table 1)으로 부터 관측(Obs. pI_{50}) 값과 계산(Calc. pI_{50}) 값들과의 관계는 다음 (1) 및 (2)식과 같다.

Zea mays L.:

$$\begin{aligned} \text{Calc. } pI_{50} &= 1.00(0.02) \text{ Obs. } pI_{50} - 0.01, & (1) \\ &(0.02) & (0.07) \\ &(n=17, r^2=0.996, S=0.06 \text{ 및 } F=3733) \end{aligned}$$

Amaranthus viridis L.:

$$\begin{aligned} \text{Calc. } pI_{50} &= 1.06 \text{ Obs. } pI_{50} - 0.27, & (2) \\ &(0.07) & (0.28) \\ &(n=17, r^2=0.940, S=0.06 \text{ 및 } F=2480) \end{aligned}$$

Obs. pI_{50} 과 Calc. pI_{50} 의 차(Dev)가 작은 것으로 보아 Calc. pI_{50} 값을 구하는데 이용된 (3)과 (4)식들이 제조 활성을 잘(94%이상) 설명하고 있으며 그 이외($1-r^2$)의 요인은 거의 무시할 수 있을 것으로 생각되었다.

관측된 값을 근거로 하여 제조 활성값의 차이가 큰 옥수수의 가장 작은 제조활성값과 큰값의 중간값인 Obs. pI_{50} : 3.80(유효약량, 0.27 kg/ha)을 기준으로 분할하여 두 초종에 미치는 제조 활성관계를 Fig. 1에 나타내었다.¹¹⁾ 즉, (A)영역은 주로 참비듬의 제조활성에 영향을 크게 미치는 화합물들이 포함되어 있고 (D)는 옥수수에 대하여 약해를 나타내는 화합물이 속하는 영역이다. 또한 (C)영역은 두 초종에 대하여 제조활성이 작은 화합물이 그리고 (B)영역은 두 초종 모두에 다같이 제조활성을 미치는 화합물이 포함되는 영역이다. 여기에서 다른 화합물들은 주로 (B)영역에 있기 때문에 두 초종에 대하여 모두 제조활성을 나타내는 화합물들이 대부분이었다.

옥수수의 경우에 (D)의 **6e**와 **6h**는 제일 큰 제조활성을 나타내었으나, (A) 영역의 **6i**는 가장 작은 제조활성을 나타내었다. 참비듬의 경우에 **6i**는 제일 큰 제조활성을 보이는 화합물 중의 하나이었으며 선택성이 매우 큰 화합물임이 예상되었다.

구조-활성 관계

발아 전, 옥수수의 제조활성에 미치는 X-치환기의 물리-화학적 성질을 알아보기 위하여 SSP 및 DSP식을 분석한 결과($r^2<0.42$), R, B_1 , L_1 , π 및 σ 상수들에 의한 영향은 크지 않으므로 논외로 하였다. 그러나 MR상수¹⁷⁾로 구성된 (3)식은 제조활성을 크게 좌우(99%)하는 것으로 판단되며 MR상수는 분자의 분극률에 비례하는 량으로써 체적(molar volume)의 차원(cm^3/md)을 가지고 있는 온도에 의존성이 작은 양이다.¹⁸⁾ 또한, 전자밀게 (Id)와 끌게 (Iw)를 지시변수로 하여 분석하였으나 앞서 설명된 바와 같이 electronic effect(σ)에 대하여는 뚜렷한 경향이 나타나지 않았다.

Zea mays L.:

$$\begin{aligned} pI_{50} &= -0.016 MR^2 + 0.511 MR + 1.572, & (3) \\ &(0.000) & (0.009) & (0.050) \\ &(n=17, r^2=0.996, S=0.06 \text{ 및 } F=1747) \end{aligned}$$

(3)식으로부터 MR의 적정값(optimal value)은 MR=

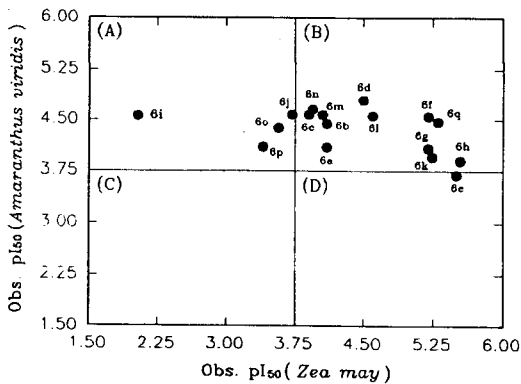


Fig. 1. Herbicidal relationship between obs. pI_{50} (*Zea mays* L.) and obs. pI_{50} (*Amaranthus viridis* L.) by **6a-6q**.

5.56이였으며 (3)식의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. MR²항 계수의 부호가 음(MR<0)의 값이므로 X-치환기가 분산력(polarizability)으로 작용하지않고 ligand macromolecule과의 상호작용에 있어서 X-치환기가 steric effect에 의존적임을 암시하며¹⁹⁾ 비교적 bulky한 group일수록 옥수수에 대하여 큰 제조활성을 나타내었다. 이에 따라 예상되는 고탈성 화합물들은 6e 및 6h을 위시하여 6f, 6g, 6k 및 6q 등이었다. 그러므로 X치환기의 크기가 5.56(cm³/md) 정도이어야 옥수수의 수용체와 잘 결합하므로서 제조활성이 증대 될 것임을 뜻하기 때문에 MR=5.56보다 매우 크거나 작을수록 옥수수에 성장저해(약해)를 덜 미치게 될 것으로 기대된다. 특히, 2,5-difluoro group 치환체인, 6i는 옥수수에 대하여 가장 제조활성이 약한 화합물이었고 6e 및 6h는 제조활성이 제일 큰 화합물이었다.

한편, 참비듬의 경우에 검토된 바에 의하면, σ, MR 및 π상수를 변수로 한 DSP식(r²>0.75)에 따라 X-치환기의 요건은 강한 전자끌개(σ>0.6)이고 MR상수의 최소값이 2.54이므로 MR값이 2.54(cm³/md) 이상이어야 하며 MR상수의 계수가 음의 값(MR<0)이므로 bulky하지 않아야 할 뿐만 아니라, π값은 커야(π>0) 한다는 것을 개략적으로 암시하고 있다. 상관성이 가장 좋은 DSP식으로는 L₁상수로 구성된 (4)식과 같은 2차식이였으며 제조활성의 대부분(90%)을 설명하고 있다.

Amaranthus viridis L.:

$$pl_{50} = -0.051L_1^2 + 0.338L_1 + 4.023 \quad (4)$$

(0.009) (0.090) (0.197)

(n=17, r²=0.910, S=0.08 및 F=47.7)

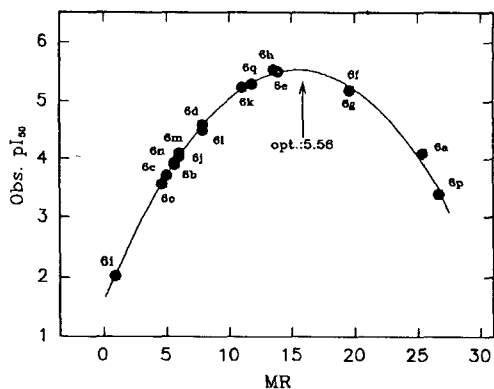


Fig. 2. Correlation on the obs. pl₅₀ and MR constants *in vivo* against Corn (*Zea mays* L.) The solide line is drawn according to the equation (3).

L₁상수는 치환기의 최장축 길이(Å)로써 치환기가 수용체의 방향과 같다면, 중요한 인자가 되지 않을 것이지만, 수용체의 방향이 굽어있는 경우에는 치환기의 길이뿐만 아니라, 폭(B₁)도 중요한 인자가 된다. 그러므로 치환기의 비대칭성은 L₁/B₁과 B₁/B₁에 의하여 주어진다.¹⁸⁾ 그러나 6의 X-치환기들은 비대칭성이 거의 없는 것들이어서 비대칭성을 논의할 필요가 없다. 여기에서 L₁²항 계수의 부호가 음(L₁<0)의 값을 나타내는 것은 X-치환기들의 길이가 증가할수록 제조활성이 감소할 것임을 암시한다. 이러한 현상은 X-치환기가 갖는 입체적으로 bulky한 정도가 활성의 저해를 반영하는 결과로 설명된다.²⁰⁾

(4)식의 관계를 Fig. 3에 나타내었는데 모든 점들이 포물선상에 밀집되어 있는것으로 보아 (4)식이 참비듬의 제조활성을 잘 설명하고 있으며 L₁의 적정값이 3.34 Å 이므로 X-치환기의 최장축 길이가 대략 3.34 Å 이어야 제조활성이 가장 크게 나타나는 조건임을 알 수 있었다. 6i를 포함하여 대략 10개의 고탈성 화합물들은 대개 작은크기의 치환기가 결합되어 있으며 이 중에서 6i를 위시하여 6b, 6j 및 6m 등은 halogen치환 azole계 화합물이 큰 생육 저해활성을 나타내는 경우와 유사한 현상을 나타내고 있는 것으로 짐작된다.²¹⁾

생물활성은 입체효과(Es), 소수성(π) 및 electronic effect(σ)의 합으로 설명된다.¹⁸⁾ 따라서 (3)과 (4)식에 의하여 옥수수와 참비듬의 제조활성에 미치는 요인은 거의 대부분 MR과 L₁상수에 의한 입체효과이였으므로 그 이외 (1-r²)의 요인으로는 극히 작은 소수성(π)과 electronic effect(σ)가 영향을 미칠 것이다.

두 초종 사이의 제조 활성관계(Fig. 1)로부터 예상되

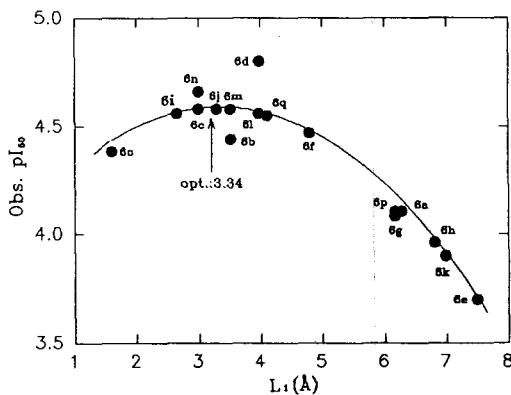


Fig. 3. Correlation on the obs. pl₅₀ and L₁ constants *in vivo* against Pigweed (*Amaranthus viridis* L.). The solide line is drawn according to the equation (4).

었던 바와 같이 **6i**는 옥수수의 경우에 약해를 가장 작게 미치는 화합물(Fig. 2)이었으나 참비듬에 대하여 2.25배 강한 제초활성을 나타내는 화합물로서 선택성이 가장 큰 화합물(Fig. 3)임을 알았다. 여기에서 다루지 않은 화합물로서 (3)과 (4)식에 의하여 두 초종 사이에 선택성을 보일 것으로 믿어지는 hydroxyl group 치환체(*Zea mays* L.: pI_{50} , 2.89, (0.237 kg/ha) 및 *Amaranthus viridis* L.: pI_{50} , 4.57(0.053 kg/ha))는 참비듬에 대하여 1.6배 강한 제초활성을 나타낼 것으로 기대된다. 이외에 trifluoromethyl, nitroso, fluoromethyl 및 amino group 치환체들도 선택성이 예상되는 화합물들이었다. 한편, SAR식의 계산에 이용된 제초 활성값들과 물리-화학적 파라미터 사이의 correlation matrix로부터 각 상수들은 독립적이었다. Pyridyl backbone에 5-ethyl group의 유무에 따른 **1**과 **2**의 제초활성은 거의 같았으며⁹⁾ 5-methyl group의 유무에 따른 **5**와 **6**의 제초활성도 같은 조건에서의 연구 미비로 정량적인 비교가 어려울기는 하지만 대략적으로 큰 차이없이 비슷할 것으로 생각된다. 대개의 경우에 치환기는 활성의 크기에 영향을 미치는 반면에 화합물들의 backbone은 주로 종별에 따른 선택성에 영향을 미친다. 그러나 동일한 backbone을 유지하는 화합물 중에서도 치환기의 변화에 의하여 활성의 크기는 물론, 종별에 따라 선택성이 달라질 수도 있다는 사실을 알았다.

다음 연구로는 보다 많은 6유도체를 합성하여 더욱 구체적인 구조-활성관계가 연구되어야 하겠으며 기존 화합물의 가수분해 반응중심인 imidazolinone 고리의 azomethine group²²⁾과 **5**와 **6**유도체들²³⁾ 중 R_3 group의 acetyloxo group에 대한 수용액 중에서의 반응성 차이를 규명하여 두 유도체들 사이의 안정성에 대한 비교 연구도 이루어져야 하겠다.

참 고 문 헌

1. Lost, M., C. A. Kust., G. Lamb and R. E. Diehl. (1980) phthalimides as plant growth regulators, *Hortic. Sci.*, 15, 22-8
2. Baker, D. R., J. G. Fenyes., W. K. Moberg and B. Cross. Ed. (1987) Synthesis and Chemistry of Agrochemicals, ACS Symposium Series No. 355., Ch.8, 87-99, ACS Washington. DC.
3. Baker, D. R., J. G. Fenyes. and W. K. Moberg (1991) Synthesis and Chemistry of Agrochemicals II, ACS Symposium Series No. 443, Ch. 10-11, 122-143, ACS Washington. DC.
4. Baker, D. R., J. G. Fenyes and J. J. Steffens (1992) Synthesis and Chemistry of Agrochemicals, III, ACS Symposium Series No. 504, Ch. 7, 56-74 & Ch. 17, 177-185., ACS Washington. DC.
5. Shaner, D. L. and S. L. O'Connor (1991) The Imidazolinone Herbicides, CRC Press Inc.
6. Agrochemical Service, 1993, Wood Makenzie, 28.
7. Hopkins, W. L. (1993) AG Chem., New Compound Review, Vol. 11, 22.
8. Ref. 4, Ch. 6, 43-55.
9. Ref. 5., Ch. 4, 32-52.
10. Ladner, D. W. (1990) Structure-activity relationships among the imidazolinone herbicides, *Pestic. Sci.*, 29, 317-333
11. Sung, N. D., H. J. Kim, H. S. Chang and D. W. Kim (1993) Influence of 3-(N-methyl-N-X(sub).phenyaminooxoacetyl)group on the herbicidal activity of Imazethapyr derivatives, *J. Korea Agri. Chem.*, 36, 381-386
12. Kubinyi, H. (1993) QSAR: Hansch Analysis and Related Approches, VCH, Weinheim.
13. KRICT. (1992) A Study on Development of New Pesticides (II), Ch. 4, 617-652
14. Coburn, R. A. (1987) QSAR-PC: PAR, Biosoft Cambridge, U.K.
15. Hansch, C. and A. Leo (1987) Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, John Wiley & Sons, New York
16. Verloop, A., W. Hoogenstraaten and J. Tipker (1976) Drug Design, Vol. VII. (Ariens, E. J., Ed.,) 165-206, Academic Press., New york.
17. Taft, R. W. (1983) Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 14., 143, Interscience Pub., New York.
18. Fujita, T. (1979) Structure-Activity Relationships., Quntitative Approach, The Significance in Drug Design and Mode of Action Studies, Ch. 2. 139-141, Nankodo, Tokyo.
19. Seydel, J. K. (1984) QSAR and Strategies in the Design of Bioactive Compounds, 59-78 VCH Pub., Weinheim.
20. Miyamoto, J. Ed., (1983) IUPAC Pesticide Chemistry, Vol. 1, 233-242, Pergamon, Oxford.
21. Sung, N. D., C. M. Lim and W. Y. Choi (1992) Synthesis and quantitative structure activity relationship (QSAR) analysis of 1-(phenoxymethyl)benzotriazole derivatives as new fungicide, *J. Korean Agri. Chem. Soc.*, 35, 14-9.
22. Patai, S, Ed. (1970) The Chemistry of the Carbon-

Nitrogen Double Bond, Ch. 10, 465-504, Interscience, New York.

23. Kim. D. W., H. S. Chang., D. J. Chen., J. W. Ryu

and I. T. Whang (1991) Herbicidal pyridine derivatives and salts of 3-(aminooxo-acetyl)-2-(2-imidazolyl-2-yl)pyridine derivatives, PCT., WO. 91/13069.

Influence of 3-(N-methyl-N-X(Sub.)Phenylaminooxoacetyl) Group on the Herbicidal Activity of Imazapyr Derivatives

N. D. Sung*, T. S. Ryu¹, H. S. Chang² and D. W. Kim²(*Department of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, Taejeon, 305-764, Korea., ¹Jin-heung Fine Chemical Co. Ltd., Incheon, 404-253, Korea., ²Korea Reseach Institute of Chemical Technology, P. O. Box 9., Daedog-danji, Taejeon 305-606, Korea)

Abstract : New seventeen imazapyr derivatives, 2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolyl-2-yl)-3-(N-methyl-N-X(sub.)-phenylaminooxoacetyl)pyridine, **6** were synthesized and their pre-emergence herbicidal activity(pI₅₀) *in vivo* against Corn (*Zea mays* L.) and Pigweed (*Amaranthus viridis* L.) were studied by the pot test under paddly conditions. Quantitative structure activity relationships (QSARs) were analyzed using the physicochemical parameters of substituent(X) on the phenyl ring of 3-(N-methyl-N-X(sub.)-phenylaminooxoacetyl) group and regression analysis. The herbicidal activities were related to the steric effect of X-substituent. The effect was rationalized by parabolic function of MR and L₁, where the optimal values were MR=5.56 (*Zea mays* L.) and L₁=3.34 Å (*Amaranthus viridis* L.). Among them, 2,5-difluoro substituted compound, **6i** showed good herbicidal activity against Pigweed with excellent tolerance to Corn.