

2-Hydroxy-5-nitrobenzoic acid와 3-hydroxy-4-nitrobenzoic acid의 유기인계와 카바메이트계 유도체 합성 및 생물활성

최달순* · 경석현¹ · 권오경 · 성기석

농업과학기술원, ¹전국대학교 농화학과

요약 : 버드나무 껍질중의 배당체인 salicin으로부터 유래된 salicylic acid와 그 유사화합물인 3-hydroxy benzoic acid의 질산화된 중간체를 출발물질로 하여 몇몇의 알콜과 에스테르화반응을 거쳐 유기인계 및 카바메이트계 화합물의 전구체를 합성하였다. 합성된 전구체의 수산기에 diethylchlorophosphate와 methyl isocyanate를 반응시켜 유기인계 및 카바메이트계 화합물 11종을 합성하였다. 합성된 화합물은 살충, 살균활성실험을 실시하였다. 유기인계 화합물의 벼멸구에 대한 활성은 500 ppm의 농도에서 *O*-(2-carbomethoxy-4-nitro phenyl) *O,O*-diethylphosphate 화합물이 96%의 살충력을 보였다. 반면 carbamate화합물의 경우는 500 ppm 농도에서 살충력이 전혀 나타나지 않았다. 살균효과는 유기인계 화합물인 경우 도열병에 대해서 ester에 관계없이 250 ppm 농도에서 95% 이상의 방제가를 나타냈으며, 그 이외의 병원균에서는 낮은 방제가를 보였다.(1997년 12월 2일 접수, 1998년 2월 27일 수리)

Key words : 2-hydroxy-5-nitrobenzoic acid, 3-hydroxy-4-nitrobenzoic acid, carbamate, organophosphate.

서론

농약은 현대농업에 있어서 없어서는 안 될 필수 농업자재로서 계속 증가하는 인구에 대한 농업생산량 증진차원의 유익성에 대해서는 부인할 수 없으나, 그것이 목적하는 방제효과 외에 약제의 높은 독성, 저항성 및 잔류성으로 사회적 문제가 되고 있다 (농약공업협회, 1994).

따라서 높은 생리활성을 가진 저독 안전성 농약개발은 새로운 사회적 요구가 되고 있다. 이에 천연 생물농약의 자연 친화적인 장점을 살리면서 단점인 대량생산에 대한 제약을 벗어나 보려는 노력으로 천연 합성농약과 천연 활성물질을 기본골격으로 하고 기존 농약의 활성기를 도입한 유도체 합성을 시도하고 있다 (Briggs 등, 1983; 화학연구소, 1993).

Salicylic acid는 버드나무 껍질중의 배당체인 salicin에서 분리된 화합물로 항균성 물질로 알려져 있다 (이선우, 이용주, 1974). 따라서 본 실험에서는 질산화된 salicylic acid와 유사 화합물인 3-hydroxy benzoic acid에 여러종류의 알콜과 에스테르화 반응을 거쳐 중간화합물을 만들고 각 화합물의 수산기에는 diethyl-chlorophosphate, methyl isocyanate를 합성하여 이들의 천연물질 기원 농약

으로서의 가능성을 구명하고자 실험하였다 (Mar-shall 등, 1977; William 등, 1964; Ei-Nagger 등, 1984).

재료 및 방법

시약 및 기기

시약은 모두 일급 또는 특급시약을 사용하였고 반응용매는 potassium과 benzophenone으로 정제후 사용하였다. Column용 silica gel은 70~230 mesh(Merck)를 사용하였고, 반응확인용으로 TLC glass-plate(Merck, 20×20×0.25)를 사용하였으며, ¹H-NMR은 Bruker AM-200으로 측정하였다.

Alkyl-5-nitrosalicylate의 합성 및 alkyl-3-hydroxy-4-nitrobenzoate의 합성

125 ml의 일구플라스크에 hydroxy nitrobenzoic acid 9.15 g (50 mmol)과 각각의 알콜 250mmol, H₂SO₄ 0.6 ml를 넣고, 환류냉각기를 설치한 후 5시간동안 가열환류시켰다. 반응완결 후 냉각시키고 석출된 반응물을 여과전조하였다. (William 등, 1964, Heinz 등, 1973; Brian 등, 1989). 수율 60% 이상. (그림 1)

* 연락처자

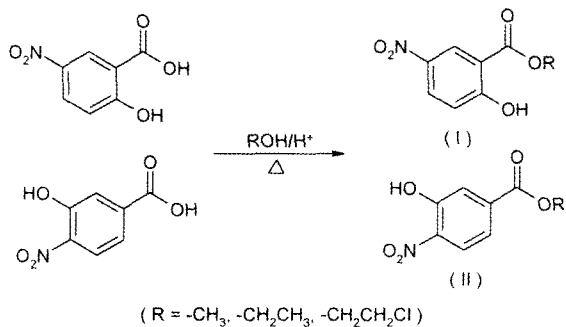


Fig. 1. Synthesis of alkyl-5-nitrosalicylate (I) and alkyl-3-hydroxy-4-nitrobenzoate (II) from 5-nitrosalicylic acid and 3-hydroxy-4-nitrobenzoic acid.

Alkyl-5-nitrosalicylate 및 alkyl-3-hydroxy-4-nitrobenzoate의 phosphate 화합물 합성

Alkyl nitrobenzoate 10 mmol을 넣은 125 ml 이구플라스크에 아르곤가스를 충전시키고 dry THF 30 ml를 가한 후 -70℃로 유지시켰다. BuLi 10 mmol(1.6 mol hexane 6.24 ml)를 교반하면서 적가하고 충분히 교반하여 Li-salts 생성 후 diethyl chloro phosphate 10 mmol(1.45 ml)을 적가하고 상온에서 12시간 교반하였다. 반응이 끝난 용액을 5%-NaHCO₃용액으로 중화시킨 후 분액깔대기에서 ether로 2~3회 추출하고 NaCl 포화수용액으로 2~3회 세척하였다. 유기용매층만을 수거하여 Na₂SO₄무수물로 수분을 제거하고 여과한 후, 용매를 감압증류제거 후 생성물을 얻었다 (Marshall 등, 1977; 박, 1994). 수율 58~66% (그림 2).

1. *O*-(2-Carbomethoxy-4-nitro phenyl) *O,O*-diethylphosphate : ¹H-NMR(δ=ppm, acetone-d₆) 1.3(6H, t),

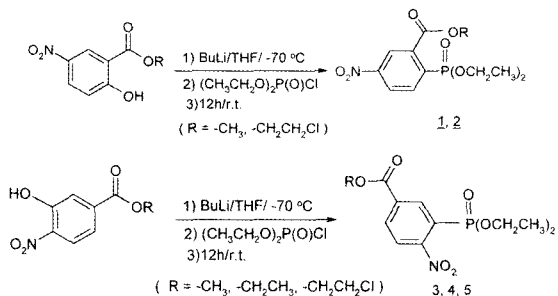


Fig. 2. Synthesis of phosphate compounds from alkyl-5-nitrosalicylate and alkyl-3-hydroxy-4-nitrobenzoate.

3.9(3H, s), 4.17~4.27(4H, q), 7.71~8.65(3H, m) 2. *O*-(2-Carbo-(2-chloroethoxy)-4-nitro phenyl) *O,O*-diethylphosphate : 1.2~1.4(6H, t), 3.96~3.99(2H, t), 4.19~4.27(4H, q), 4.62~4.63(2H, t), 7.71~7.83(1H, d), 8.41~8.55(1H, d), 8.65(1H, s) 3. *O*-(2-nitro-5-carboethoxy phenyl) *O,O*-diethyl phosphate : 1.3(6H, t), 4.22(4H, q), 1.35(3H, t), 4.23(2H, q), 8.04~8.17(3H, m) 4. *O*-(2-nitro-5-carbomethoxy phenyl) *O,O*-diethylphosphate : 1.2~1.4(6H, t), 3.9(3H, s), 4.19~4.27(4H, q), 8.0~8.16(3H, m) 5. *O*-(2-nitro-5-carbo-(2-chloroethoxy) phenyl) *O,O*-diethylphosphate : 1.2~1.4(6H, t), 3.96~3.99(2H, t), 4.19~4.27(4H, q), 4.62~4.63(2H, t), 8.0~8.16(3H, m)

Alkyl-5-nitrosalicylate 및 alkyl-3-hydroxy-4-nitrobenzoate의 carbamate 화합물 합성

아르곤가스로 충전된 125 ml 이구플라스크에 alkyl nitrobenzoate 10 mmol과 dry THF 30 ml, triethylamine 0.1 ml를 넣고 교반시켰다. ice-bath에서 0℃로 유지하면서 methyl isocyanate 10 mmol(0.6 ml)을 적가하고 5시간 동안 교반하였다. 반응 종결후 0.1N HCl로 가수분해시키고 5% NaHCO₃포화수용액으로 중화하였다. 분액깔대기에서 ethyl acetate로 2회 추출하고 NaCl포화수용액으로 2~3회 세척 후 유기용매층만 분리하여 Na₂SO₄무수물로 수분을 제거하고 여과한 후, 감압증류하여 생성물을 얻었다 (Marshall 등, 1977; 황, 1992). 수율 30~54% (그림 3).

6. 2-carbomethoxy-4-nitro-phenyl methylcarbamate :

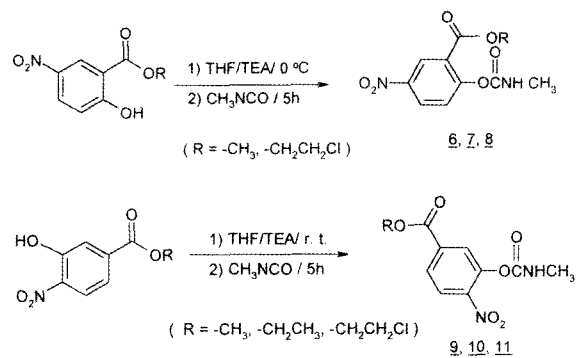


Fig. 3. Synthesis of carbamate compounds from alkyl-5-nitrosalicylate and alkyl-3-hydroxy-4-nitrobenzoate.

¹H-NMR(δ = ppm, acetone-*d*₆) 2.82(3H, d), 3.9(3H, s), 7.0(1H, br), 7.46~8.65(3H, m) 7. 2-carbo-(2-chloroethoxy)-4-nitro phenyl methylcarbamate : 2.81~2.83(3H, d), 3.91~3.97(2H, t), 4.55~4.61(2H, t), 7.00(1H, br), 7.46~7.50(1H, d), 8.41~8.55(1H, d), 8.65(1H, s) 8. 2-carboethoxy-4-nitro phenyl methylcarbamate : 1.29~1.4(3H, t), 2.81~2.83(3H, d), 4.19~4.27(2H, q), 4.29~4.46(2H, q), 7.00(1H, br), 7.46~7.50(1H, d), 8.41~8.55(1H, d), 8.65(1H, s) 9. 2-nitro-5-carboethoxy phenyl methylcarbamate : 1.34(3H, t), 2.28(3H, d), 4.23(2H, q), 7.0(1H, br), 8.0~8.16(3H, m) 10. 2-nitro-5-carbomethoxy phenyl methylcarbamate : 2.81~2.83(3H, d), 3.9(3H, s), 7.0(1H, br), 8.0~8.16(3H, m) 11. 2-nitro-5-carbo-(2-chloroethoxy) phenyl methylcarbamate : 2.81~2.83(3H, d), 3.91~3.97(2H, t), 4.55~4.61(2H, t), 7.0(1H, br), 8.0~8.16(3H, m)

살충력 검정

합성된 유기인계 및 카바메이트계 화합물의 살충력 검정은 500 ppm 농도에서 벼멸구, 복숭아혹 진딧물, 배추좀나방, 담배나방, 점박이 응애를 대상으로 하였다. 벼멸구의 살충력 검정실험은 미량국소처리법과 총과 유묘 동시 분무처리법 두가지 방법으로 실시하였다. 복숭아혹 진딧물을 비롯한 4종의 살충효과검정은 침지법으로 하였다.

살균효과 검정

합성된 유기인계 및 카바메이트계 화합물의 *in vivo* 살균효과 검정은 250 ppm 농도에서 도열병(rice blast), 벼잎집무늬마름병(rice sheath blight), 오이잿빛곰팡이병(cucumber gray mold), 토마토역병(tomato late blight), 밀녹병(wheat leaf rust), 보리흰가루병(barley powdery mildew)을 대상으로 하였다.

결과 및 고찰

Alkyl-5-nitrosalicylate 및 alkyl-3-hydroxy-4-nitrobenzoate의 phosphate 화합물 합성

Alkyl-5-nitrosalicylate 및 alkyl-3-hydroxy-4-nitrobenzoate의 화합물은 산 촉매 하에서 5-nitrosalicylic acid 및 3-hydroxy-4-nitrobenzoic acid와

Table 1. The physical properties of synthesized organophosphate compounds

Code No. of compound ^{a)}	M.F	Appearance	Yield(%)
1	C ₁₂ H ₁₆ NO ₈ P	brown liquid	68
2	C ₁₂ H ₁₆ NO ₈ P	brown liquid	63
3	C ₁₃ H ₁₇ ClNO ₈ P	brown liquid	58
4	C ₁₃ H ₁₈ NO ₈ P	brown liquid	60
5	C ₁₃ H ₁₈ NO ₈ P	brown liquid	66

^{a)} 1. *O*-(2-Carbomethoxy-4-nitro phenyl) *O,O*-diethylphosphate
 2. *O*-(2-Carbo-(2-chloroethoxy)-4-nitro phenyl) *O,O*-diethyl-phosphate
 3. *O*-(2-nitro-5-carbomethoxy phenyl) *O,O*-diethyl-phosphate
 4. *O*-(2-nitro-5-carbo-(2-chloroethoxy)-phenyl) *O,O*-diethylphosphate
 5. *O*-(2-nitro-5-carboethoxy phenyl) *O,O*-diethyl-phosphate.

알콜들과의 에스테르화 반응에 의하여 얻었고, 이들 중간체의 합성결과는 TLC 및 ¹H-NMR spectrum으로 확인하였다. 대부분 60%이상의 합성수율을 보였고 합성된 alkyl-5-nitro salicylate 및 alkyl-3-hydroxy-4-nitrobenzoate의 화합물을 아르곤충진된 플라스크내에 dry THF로 녹인후 -70℃에서 BuLi를 같은 몰 비율로 적가하면 플라스크내에 붉고 점성이 있는 형태로 되었다. 여기에 diethyl-chlorophosphate를 적가하면 점성이 없어지고 맑은 형태의 용액으로 변화하였다. 반응 종결후 분리정제하고 TLC 확인 후 ¹H-NMR을 사용하여 구조를 확인하였다.

BuLi은 moisture sensitive하며 반응성이 매우강한 반면 선택성이 낮은 반응시약이므로 반응조건을 적당하게 맞추는 것이 이 실험에서 중요하다. 초 저온의 유지와 argon 하에서의 dry solvent의 사용은 그 조건을 충족시킬 수 있었다. Alkyl 5-nitrosalicylate의 phosphate화합물은 이와 유사한 alkyl 5-chlorosalicylate의 phosphate화합물(박, 1994)과 비교해볼 때 BuLi 첨가시 점성이 있는 형태로 되며 수올면에서 보면 더 낮은 결과를 나타냈다. 이는 nitro기가 chloro기보다 electron withdrawing 효과가 더 크기 때문인 것으로 생각된다 (표 1).

Table 2. The physical properties of synthesized carbamate compounds

Code No. of compound ^{a)}	M.F	Appearance & m.p.	Yield(%)
<u>6</u>	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₆	white crystal, 142 °C	30
<u>7</u>	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₆	red crystal, 118 °C	54
<u>8</u>	C ₁₁ H ₁₁ ClN ₂ O ₆	white crystal, 109 °C	33
<u>9</u>	C ₁₁ H ₁₁ ClN ₂ O ₆	yellow crystal, 122 °C	45
<u>10</u>	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₆	yellow crystal, 90 °C	35
<u>11</u>	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₆	brown crystal, 127 °C	47

- ^{a)} 6. 2-carbomethoxy-4-nitro-phenyl methylcarbamate
7. 2-carbo-(2-chloroethoxy)-4-nitro phenyl methylcarbamate
8. 2-carboethoxy-4-nitro phenyl methylcarbamate
9. 2-nitro-5-carboethoxy phenyl methylcarbamate
10. 2-nitro-5-carbo-(2-chloroethoxy)-phenyl methylcarbamate
11. 2-nitro-5-carbomethoxy phenyl methylcarbamate.

Table 3. The pesticidal effects of synthesized organo-phosphate and carbamate compounds against major insect pests

Code No. of compound ^{b)}	% Mortality ^{a)} on insect pest					
	BPH ^{*c)}	BPH ^{**}	GPH	DBM	TCW	TSSM
<u>1</u>	80	96	0	0	10	0
<u>2</u>	0	60	0	0	0	0
<u>3</u>	0	96	0	60	0	0
<u>4</u>	0	40	40	0	0	0
<u>5</u>	50	86	0	0	0	0
<u>6</u>	0	47	0	0	0	0
<u>7</u>	0	10	0	0	0	0
<u>8</u>	0	47	0	0	0	0
<u>9</u>	0	42	0	0	0	0
<u>10</u>	0	27	0	0	0	0
<u>11</u>	0	39	0	0	0	0

- ^{a)} Mortality was given by treatment of 500 µg/ml of the chemicals
^{b)} Code No. of comp. are given as in tables 1 and 2.
^{c)} BPH : brown planthopper, GPH : green peach aphid
 DBM : diamomd back moth, TCW : tobacco cutworm
 TSSM : two-spotted spider mite
 BPH* : spray method, BPH** : topical method.

Alkyl-5-nitrosalicylate 및 alkyl-3-hydroxy-4-nitrobenzoate의 carbamate 화합물 합성

Alkyl-5-nitrosalicylate 및 alkyl-3-hydroxy-4-nitrobenzoate를 아르곤 충전된 이구 플라스크에 넣고 dry THF와 triethyl-amine 0.1ml를 넣으면 옅은 노랑색을 띤다. 여기에 alkyl-5-nitrosalicylate인 경우에는 ice-bath에서 0°C로 유지하여 methyl isocyanate를 적가하고 5시간 동안 반응시켰다. Methyl isocyanate는 매우 독성이 강한 시약이므로 반응시 반드시 fume hood내에서 실시해야 되었으며 반응온도를 0°C로 유지시키는 이유는 base촉매에 의한 cyclization(Fieser, 1969)이 되는 것을 막기위한 것이다.

반응종결 후 반응 생성물은 hexane과 ethylacetate의 혼합용매로 재결정하여 순수한 결정성 고체를 얻을수 있었고 ¹H-NMR로 그 결과를 확인하였다. Alkyl-3-hydroxy-4-nitrobenzoate는 반응을 상온에서 실시하였는데 이는 alkyl-5-nitro salicylate와는 달리 alkyl-3-hydroxy-4-nitrobenzoate의 구조에는 이웃하는 carbonyl기가 없어서 base에 의한 cyclization이 일어나지 않기 때문이다. 반응 결과의 확인은 ¹H-NMR을 사용하였다. Methyl isocya-

Table 4. Percent control of synthesized organo-phosphate and carbamate compounds on some crop diseases

Code No. of compound ^{b)}	% Control of plant disease ^{a)}					
	RCB	RSB	CGM	TLB	WLR	BPM
<u>1</u>	77	0	0	0	16	0
<u>2</u>	95(75) ^{c)}	50	44	4	70	16
<u>3</u>	95(60)	5	24	4	26	50
<u>4</u>	96(87)	45	31	4	96	16
<u>5</u>	95(50)	20	58	4	73	0
<u>6</u>	33	5	44	0	0	16
<u>7</u>	22	5	58	12	0	83
<u>8</u>	44	10	72	4	0	0
<u>9</u>	33	5	17	4	0	16
<u>10</u>	11	5	3	4	0	33
<u>11</u>	11	15	58	4	0	0

- ^{a)} RCB : rice blast RSB : rice steath blight
 CGM : cucumber gray mold TLB : tomato late blight
 WLR : wheat leaf rust BPM : barley powdery mildew
^{b)} The chemicals were treated at the concentration of 250 µg/ml Code No. of comp. are givened as in tables 1 and 2.
^{c)} Values in parenthesis were given by treatment of 50 µg/ml of the chemicals.

nate는 반응성이 매우큰 반면 선택성이 낮기 때문에 표 2에서 보논바와 같이 수율은 낮게 나타났다.

생물검정

합성된 phosphate와 carbamate화합물의 살충생물검정은 표 3에서 나타난 바와같이 500 µg/ml 농도에서 살충율이 일반적으로 매우 저조하게 나타났다.

Phosphate 화합물의 벼멸구에 대해 분무법 검정에서는 *O*-(2-carbomethoxy-4-nitro phenyl) *O*,*O*-diethyl phosphate가 80%의 살충률을 보인 반면 미량국소처리법에 의한 검정에서는 96%였다. 또한 *O*-(2-nitro-5-carbomethoxy phenyl) *O*,*O*-diethyl phosphate의 경우는 분무법에 의한 검정에서는 효과가 전혀 나타나지 않았으나 미량국소처리법에 의한 경우는 96%의 살충율을 보였다. 이는 미량국소처리법은 순수한 용매로 시료를 조제하고 충액을 흉복부에 처리하지만 분무법은 용매로 시료를 녹인 후 500 ppm수용액을 조제하고 분무처리하기 때문에 충체내로의 침투이행성의 차이에 기인한것으로 여겨진다. 특히 phosphate화합물중 methyl ester인 경우에 벼멸구에 대한 효과가 있다는 것을 알 수 있었으며 5-nitrosalicylate인 경우에 충체내로의 침투이행이 유리하다는 것을 알 수 있었다.

살균효과 실험에서 보면 표 4와 같이 대체로 phosphate 화합물은 벼도열병에는 높은 방제가를 보였고 특히 *O*-(2-nitro-5-carbo-(2-chloromethyl)phenyl) *O*,*O*-diethyl-phosphate는 보리녹병에 대한 방제기도 96%의 높은 방제가를 보였다. 이는 에스테르의 종류에 상관없이 5-nitrosalicylate나 3-hydroxy-4-nitrobenzoate의 phosphate 화합물은 도열병에 대한 효과는 있다고 볼 수 있고 다른 병원균에 대해서는 ester의 종류에 따라 방제효과가 달라진다는 것을 알 수 있다. 특히적으로 chloroethyl ester인 경우에 보리녹병에 대한 방제가가 높게 나타난 것을 볼 수 있었고 3-hydroxy-4-nitrobenzoate의 구조일 때 더 높은 방제가를 가진다는 것을 알 수 있었다.

Carbamate화합물인 경우는 대부분의 살균효과는 낮게 나타났으며 phosphate화합물과 비교해 볼 때 같은 backbone를 지니면서도 생물효과에 큰 차이점을 나타냈다. 특이할 사항은 2-carbo-(2-chloroethoxy)-4-nitrophenyl methylcarbamate만이 보리흰가루병에 대해 83%의 방제가를 보였다는 것은 5-nitrosalicylate의 구조에 chloro-ethyl ester가 도입되면 살균 작용이 크다는 것을 알 수 있다. 또한 ethyl ester인 2-carboethoxy-4-

nitrophenyl methylcarbamate는 오이 잿빛곰팡이 병의 방제가가 다른 화합물에 비해 크게 나타났다 (표 4).

이상의 결과에서 유기인계 화합물의 벼멸구에 대한 활성은 500 ppm의 농도에서 *O*-(2-carbo-methoxy-4-nitrophenyl) *O*,*O*-diethylphosphate화합물이 96%의 살충력을 보였고, carbamate화합물의 경우는 500 ppm 농도에서 살충력이 전혀 나타나지 않았다. 살균효과는 유기인계 화합물인 경우 도열병에 대해서 ester에 관계없이 250 ppm 농도에서 95%이상의 방제가를 나타냈으며 그 이외의 병원균에서는 낮은 방제가를 보였다. 본 실험을 통하여 합성된 유기인계 화합물의 도열병에 대한 결과는 긍정적인 결과를 얻었으며 선도 화합물로서 가능성을 보여주었다.

인용 문헌

- Brian, S.F., J.H. Antony, W.G. Peter, and R.T. Austin(1989) Vogel : pp. 695~697, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A.
- Briggs, G.G, M. Elliott, and N.F. James(1983) Pesticide Chemistry : pp. 157~164.
- Celand, L.G., M.W. Whitehouse, and W.H. Betts(1985) Gentisate, a salicylate metabolite with antioxidant properties. Drugs Exp. Clin. Res 11(8) : pp. 463~467.
- Ei-Nagger, A.M., I.M. Ismail, M.R. Zaher, and M.H. Ei-halim(1984) Synthesis of some new 5-chloro-and 5-bromo salicylic acid-sulfonylamino acid derivatives and their antimicrobial activity. Glas. Hem. Drus. beogard 49(9): pp. 527~532.
- Fieser(1969) Reagent for Organic Synthesis 2 : pp. 320~321, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A.
- Heinz Becker, Werner Berger, etc.(1973) Organicum : pp.421~423, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., U.S.A.
- Jain, A.C., S.T. Gupta, and P.K. Banbha(1984) Some observations on chlorination of salicylic acid and its 5-sulfonic acid derivatives. Indian. J. Chem. Sect. B 23B (6): pp. 575~532.
- Marshall stittig(1977) Pesticides Process Encyclopedia, Noyes Data Corporation, U.S.A.
- William, E.M., A.V. Calvin, and Q.B. Ray(1964)

Unitized Experiments in Organic Chemistry, 2nd :
pp. 100~102, pp. 124~127, D. Van Nastrand
Company, Ltd.

農藥工業協會(1994) 農藥情報, 5,6,7,8호.

朴然圭(1994) Salicylic Acid의 유기인계 농약의 합성에
관한 연구. 建國大學校 碩士學位論文.

李善宇, 李容柱 (1974) 生藥學, pp. 190~193, 東明社.

化學研究所(1993) 殺蟲劑編, 殺菌劑編.

黃寶善(1992) 천연물 Ricinine의 carbamate계 농약의 합
성에 관한 연구. 建國大學校 碩士學位論文.

Synthesis and biological activities of organophosphate and carbamate compounds derived from 2-hydroxy-5-nitrobenzoic acid and 3-hydroxy-4-nitrobenzoic acid

Dal-Soon Choi*, Suk-Hun Kyung¹, Oh-Kyung Kwon and Ki-Seog Seong (*Botanical Pesticide Lab., National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-707, Korea;*
¹*Department of Agricultural Chemistry, Kun-Kuk University, Seoul 133-171, Korea*)

Abstract : Salicylic acid and 3-hydroxy benzoic acid are nitrated and esterified with some alcohols. Five phosphate and six carbamate compounds of alkyl-5-nitrosalicylate and alkyl-3-hydroxy-4-nitrobenzoate are synthesized by reacting alkyl-5-nitrosalicylate and alkyl-3-hydroxy-4-nitrobenzoate with diethyl-chlorophosphate and methyl isocyanate. As the bioassay results of synthesized compounds on five insects and six pathogens, the brown planthopper (BPH, *Nilaparvata lugens*) mortality of *O*-(2-carbomethoxy-4-nitrophenyl) *O,O*-diethylphosphate and *O*-(2-nitro-5-carbo methoxyphenyl) *O,O*-diethylphosphate was 96%, while four compounds including *O*-(2-carbo-(2-chloroethoxy)-4-nitrophenyl) *O,O*-diethylphosphate showed more than 95% of fungicidal activity on rice blast.

* Corresponding author