



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월16일
(11) 등록번호 10-2066682
(24) 등록일자 2020년01월09일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 57/34 (2006.01) C07C 257/06 (2006.01)
C07C 51/60 (2006.01) C07C 57/72 (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7019199</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2012년12월13일
심사청구일자 2017년12월13일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년07월10일</p> <p>(65) 공개번호 10-2014-0107420</p> <p>(43) 공개일자 2014년09월04일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2012/069468</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2013/090547
국제공개일자 2013년06월20일</p> <p>(30) 우선권주장
61/570,962 2011년12월15일 미국(US)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
JP2005187368 A*
US20030153728 A1*
WO2011017351 A2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
에프엠씨 코포레이션
미국 19104 펜실베이니아주 필라델피아 월넛 스트리트 2929</p> <p>(72) 발명자
장, 웬밍
미국 19702 델라웨어주 뉴어크 찰스 포인트 21
애니스, 게리 데이비드
미국 19350 펜실베이니아주 란덴버그 프랭클린 로드 13</p> <p>(74) 대리인
양영준, 심미성</p> |
|---|---|

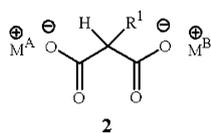
전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이연주

(54) 발명의 명칭 말론산 이염, 및 말로닐 다이할라이드의 제조 방법

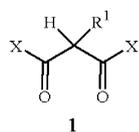
(57) 요약

화학식 2의 화합물이 개시되어 있다:



상기 식에서, R¹, M^A 및 M^B는 본 명세서 및 특허청구범위에서 정의한 바와 같다.

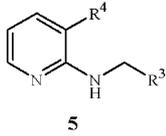
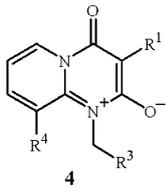
또한, 화학식 2의 화합물을 할로젠화제와 접촉시키는 단계를 포함하는 화학식 1의 화합물의 제조 방법이 개시되어 있다:



상기 식에서, R¹ 및 X는 본 명세서 및 특허청구범위에서 정의한 바와 같다.

또한, 화학식 5의 화합물을 화학식 1의 화합물과 반응시키는 단계를 포함하며, 상기에 개시된 방법에 의해 화학식 2의 화합물로부터 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 화학식 4의 화합물의 제조 방법이 개시되어 (뒷면에 계속)

있다:



상기 식에서, R¹, R³ 및 R⁴는 본 명세서 및 특허청구범위에서 정의한 바와 같다.

또한, 메틸 3,5-다이클로로벤젠에탄이미데이트 또는 에틸 3,5-다이클로로벤젠에탄이미데이트, 또는 이들의 염인 화합물이 개시되어 있다.

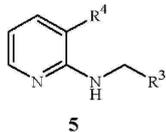
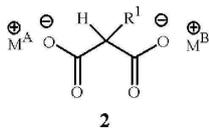
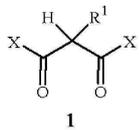
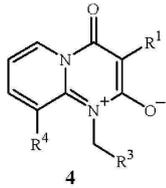
명세서

청구범위

청구항 1

화학식 2의 화합물을 할로겐화제와 접촉시켜, 화학식 1의 화합물을 생성하는, 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계; 및

화학식 5의 화합물을 화학식 1의 화합물과 반응시켜, 화학식 4의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 화학식 4의 화합물의 제조 방법;



상기 식에서,

R¹은 R² 중에서 독립적으로 선택되는 2개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐이고;

각 R²는 독립적으로 할로겐, C₁-C₂ 알킬, C₁-C₂ 할로알킬, C₁-C₂ 알콕시 또는 C₁-C₂ 할로알콕시이며;

R³은 각각 할로겐 또는 C₁-C₄ 알킬로 임의로 치환되는 티아졸릴, 피리디닐 또는 피리미디닐이며;

R⁴는 H, C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 할로알킬이고;

X는 Cl 또는 Br이며;

각 M^A 및 M^B는 독립적으로 Na, K, NH₄, NH(CH₂CH₃)₃ 또는 NH(CH₂CH₂CH₂CH₃)₃이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 각 R²는 독립적으로 Cl 또는 CF₃인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, R³은 2-클로로-5-티아졸릴이고; R⁴는 CH₃이며; 각 M^A 및 M^B는 독립적으로 Na, K, NH₄ 또는

$\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 이며, X는 Cl인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, R^1 은 R^2 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 페닐이고; 각 R^2 는 독립적으로 $-\text{CF}_3$ 또는 $-\text{OCF}_3$ 이며; R^3 은 5-피리미디닐이고; R^4 는 H이며; 각 M^A 및 M^B 는 독립적으로 Na, K 또는 NH_4 인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 할로겐화제는 염화옥살릴, 염화티오닐, 포스겐, 트라이포스겐, 염화시아누르, 옥시 염화인, 삼염화인, 오염화인, 다이포스겐, 염화설퍼릴, 브롬화티오닐, 트라이페닐포스핀 다이브로마이드 또는 삼브롬화인이고; 상기 접촉시키는 단계는 유기 용매 중에서 행하는 것인, 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 할로겐화제는 염화옥살릴, 염화티오닐, 포스겐, 트라이포스겐 또는 염화시아누르이고; X는 Cl이며; 유기 용매는 톨루엔, 다이클로로메탄, 사이클로헥산, 벤젠, 1,2-다이클로로에탄, 아세트산에틸 또는 아세트산부틸인 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

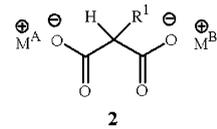
배경 기술

[0001] 본 발명은 신규한 말론산 이염에 관한 것이다. 이러한 이염은 특정한 말로닐 다이할라이드의 제조 방법에 유용하며, 결과적으로 특정한 메소이온성 살충제를 제조하는데 유용하다 (예를 들어, 국제 출원 공개 제WO 2009/99929 A1호 참조).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0002] 본 발명은 화학식 2의 화합물에 관한 것이다:



[0003]

[0004] 상기 식에서,

[0005] R¹은 각각 Q, 및 R² 중에서 독립적으로 선택되는 3개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐 또는 피리디닐이되; 단, R¹은 적어도 하나의 Q 또는 하나의 R²로 치환되고;

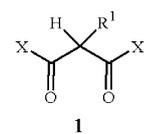
[0006] 각 R²는 독립적으로 할로젠, 시아노, SF₅, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시, C₁-C₄ 할로알콕시, C₁-C₄ 알킬티오 또는 C₁-C₄ 할로알킬티오이며;

[0007] Q는 각각 할로젠, 시아노, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시 및 C₁-C₄ 할로알콕시 중에서 독립적으로 선택되는 5개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐 또는 피리디닐이고;

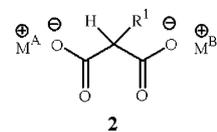
[0008] 각 M^A 및 M^B는 독립적으로 Li, Na, K, Ca, Ba 또는 N(R^A)(R^B)(R^C)(R^D)이며;

[0009] 각 R^A, R^B, R^C 및 R^D는 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 사이클로헥실, 페닐 또는 벤질이다.

[0010] 본 발명은 화학식 2의 화합물을 할로겐화제와 접촉시키는 것을 포함하는 화학식 1의 화합물의 제조 방법을 제공한다:



[0011]



[0012]

[0013] 상기 식에서,

[0014] R¹은 각각 Q, 및 R² 중에서 독립적으로 선택되는 3개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐 또는 피리디닐이고;

[0015] 각 R²는 독립적으로 할로젠, 시아노, SF₅, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시, C₁-C₄ 할로알콕시, C₁-C₄ 알킬티오 또는 C₁-C₄ 할로알킬티오이며;

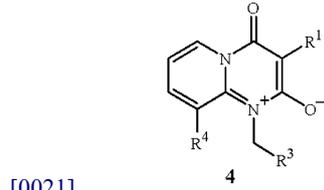
[0016] Q는 각각 할로젠, 시아노, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시 및 C₁-C₄ 할로알콕시 중에서 독립적으로 선택되는 5개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐 또는 피리디닐이고;

[0017] X는 Cl 또는 Br이며;

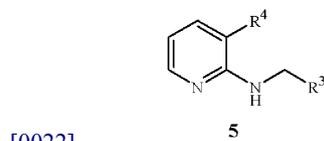
[0018] 각 M^A 및 M^B는 독립적으로 Li, Na, K, Ca, Ba 또는 N(R^A)(R^B)(R^C)(R^D)이고;

[0019] 각 R^A, R^B, R^C 및 R^D는 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 사이클로헥실, 페닐 또는 벤질이다.

[0020] 본 발명은 또한 화학식 5의 화합물을 화학식 1의 화합물과 반응시키는 단계를 포함하며, 상기에 개시된 방법에 의해 화학식 2의 화합물로부터 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 화학식 4의 화합물의 제조 방법을 제공한다:



[0021]



[0022]

[0023] 상기 식에서,

[0024] R¹은 각각 Q, 및 R² 중에서 독립적으로 선택되는 3개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐 또는 피리디닐이고;

[0025] 각 R²는 독립적으로 할로젠, 시아노, SF₅, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시, C₁-C₄ 할로알콕시, C₁-C₄ 알킬티오 또는 C₁-C₄ 할로알킬티오이며;

[0026] Q는 각각 할로젠, 시아노, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시 및 C₁-C₄ 할로알콕시 중에서 독립적으로 선택되는 5개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐 또는 피리디닐이고;

[0027] R³는 각각 할로젠 또는 C₁-C₄ 알킬로 임의로 치환되는 티아졸릴, 피리디닐 또는 피리미디닐이며;

[0028] R⁴는 H, C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 할로알킬이다.

[0029] 본 발명은 또한 메틸 3,5-다이클로로벤젠에탄이미데이트 또는 에틸 3,5-다이클로로벤젠에탄이미데이트, 또는 이들의 염인 화합물을 제공한다.

[0030] (발명의 상세한 설명)

[0031] 본 명세서에서 사용되는 용어 "구성하다", "구성하는", "포함하다", "포함하는", "가지다", "갖는", "함유하다", "함유하는", "특징으로 하는" 또는 임의의 이들의 기타 변형체는 명시적으로 제한되는 비배타적인 포함 사항을 망라하는 것으로 의도된다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 조성물, 혼합물, 공정 또는 방법은 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 조성물, 혼합물, 공정 또는 방법에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다.

[0032] 연결구 "이루어지는"은 명시되지 않은 임의의 요소, 단계, 또는 성분을 배제한다. 특허청구범위 중에서라면, 그러한 연결구는 통상적으로 관련된 불순물을 제외하고는 열거된 것 이외의 물질을 포함하는 것으로 특허청구범위를 축소시킬 것이다. 어구 "이루어지는"이 전체부 (preamble) 직후보다는 특허청구범위의 본문 절에 나타나는 경우에는, 그러한 절에 나타난 요소만을 제한하며; 다른 요소들이 청구항 전체에서 배제되는 것은 아니다.

[0033] 연결구 "실질적으로 이루어지는"은 문자 그대로 개시된 것 이외에도, 물질, 단계, 특성, 성분, 또는 요소를 포함하는 조성물 또는 방법을 정의하는데 사용되나, 단, 이들 추가의 물질, 단계, 특성, 성분, 또는 요소는 청구된 발명의 기본적인 신규한 특성(들)에 실질적으로 영향을 미치지 않는다. 용어 "실질적으로 이루어지는"은 "구성하는"과 "이루어지는" 사이의 중간 입장을 차지한다.

[0034] 본 발명자가 무제한 용어, 예컨대 "구성하는"으로 발명 또는 이의 부분을 정의하는 경우에는, 또한 (달리 언급되지 않는 한) 용어 "실질적으로 이루어지는" 또는 "이루어지는"을 사용하여 이러한 발명을 기술하는 것으로 해석되어야 한다는 것을 용이하게 이해할 것이다.

[0035] 더욱이, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 배타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참 (또는 존재함)이고 B는 거짓 (또는 존재하지 않음), A는 거짓 (또는 존재하지 않음)이고 B는 참 (또는 존재함), A 및 B가 모두가 참 (또는 존재함)이다.

[0036] 또한, 본 발명의 요소 또는 성분 앞의 부정 관사 ("a" 및 "an")는 요소 또는 성분의 경우 (즉, 존재)의 수에 관해서는 비제한적인 것으로 의도된다. 따라서, 부정 관사 ("a" 또는 "an")는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 관독되어야 하며, 당해 요소 또는 성분의 단수형 단어는 그 수가 단수형을 명백하게 의미하는 것이 아니라면 복수형을 또한 포함한다.

[0037] 본 발명과 관련하여, 용어 "접촉하다", "접촉시키는" 또는 "접촉하는"은 적어도 2개의 화학 시약을 합치는 것을 의미한다. 상기 용어는 특정한 화학 변환을 일으키도록 의도된 이러한 상호작용을 설명한다. 예를 들어, 발명의 요약에서, 화학식 2의 화합물을 할로겐화제와 "접촉시키는" 경우에, 2개의 시약은 "반응하여", 화학식 1의 화합물이 제조된다. 이러한 "접촉하는"은 또한 발명의 요약이나 본 명세서의 임의의 실시 형태에 기술된 바와 같이, 추가의 시약, 용매, 촉매 등의 존재 하에 행해질 수 있다.

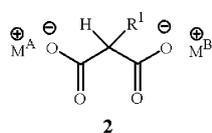
[0038] 상기 설명에서, 단독으로 또는 "알킬티오" 또는 "할로알킬"과 같은 복합어에 사용되는 용어 "알킬"은 직쇄상 또는 분지상 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 또는 다른 부틸, 펜틸 또는 헥실 이성질체를 포함한다. "알킬렌"은 직쇄상 또는 분지상 알칸디일을 나타낸다. "알킬렌"의 예로는 CH₂, CH₂CH₂, CH(CH₃), CH₂CH₂CH₂, CH₂CH(CH₃) 및 다른 부틸렌 이성질체를 들 수 있다. "알콕시"는 예를 들어, 메톡시, 에톡시, n-프로필옥시, 아이소프로필옥시 및 다른 부톡시, 펜톡시 및 헥실옥시 이성질체를 포함한다. "알킬티오"는 분지상 또는 직쇄상 알킬티오 부분, 예컨대 메틸티오, 에틸티오, 및 다른 프로필티오, 부틸티오, 펜틸티오 및 헥실티오 이성질체를 포함한다.

[0039] 단독의 또는 "할로알킬"과 같은 복합어에서의, 또는 "할로겐으로 치환된 알킬"과 같은 설명에서 사용될 때의 용어 "할로겐"은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 포함한다. 또한, "할로알킬"과 같은 복합어에서, 또는 "할로겐으로 치환된 알킬"과 같은 설명에서 사용될 때, 상기 알킬은 동일하거나 상이할 수 있는 할로겐 원자로 부분적으로 또는 완전히 치환될 수 있다. "할로알킬" 또는 "할로겐으로 치환된 알킬"의 예로는 -CF₃, -CH₂Cl, -CH₂CF₃ 및 -CCl₂CF₃를 들 수 있다. 용어 "할로알콕시", "할로알킬티오" 등은 용어 "할로알킬"과 유사하게 정의된다. "할로알콕시"의 예로는 -OCF₃, -OCH₂CCl₃, -OCH₂CH₂CF₃H 및 -OCH₂CF₃를 들 수 있다. "할로알킬티오"의 예로는 -SCCl₃, -SCF₃, -SCH₂CCl₃ 및 -SCH₂CH₂CHCl을 들 수 있다.

[0040] 본 명세서에 사용되는 용어 "알킬화제"는 탄소 함유 라디칼이 탄소 원자를 통해 이탈기, 예컨대 할라이드 또는 설포네이트에 결합되는 화합물을 말하는 것으로, 상기 탄소 원자에 대한 친핵체의 결합에 의해 치환가능하다. 달리 명시되지 않는 한, 용어 "알킬화"는 탄소 함유 라디칼을 알킬로 한정하지 않으며; 알킬화제의 탄소 함유 라디칼은 R¹ 및 R²에 지정된 다양한 탄소 결합 치환기 라디칼을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 용어 "할로겐 화제"는 할로겐 원자를 다양한 메커니즘을 통해 특정 위치에 유기 분자를 제공하거나, 삽입하거나, 특정 위치 내로 (또는 그 상에) 배치시키는 화학 시약을 말한다.

[0041] 본 발명의 실시 형태는 하기를 포함한다:

[0042] 실시 형태 1. 화학식 2의 화합물:



[0043]

[0044] 상기 식에서,

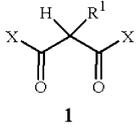
- [0045] R^1 은 각각 Q, 및 R^2 중에서 독립적으로 선택되는 3개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐 또는 피리디닐이되; 단, R^1 은 적어도 하나의 Q 또는 하나의 R^2 로 치환되고;
- [0046] 각 R^2 는 독립적으로 할로겐, 시아노, SF_5 , C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 할로알킬, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 할로알콕시, C_1-C_4 알킬티오 또는 C_1-C_4 할로알킬티오이며;
- [0047] Q는 각각 할로겐, 시아노, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 할로알킬, C_1-C_4 알콕시 및 C_1-C_4 할로알콕시 중에서 독립적으로 선택되는 5개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐 또는 피리디닐이고;
- [0048] 각 M^A 및 M^B 는 독립적으로 Li, Na, K, Ca, Ba 또는 $N(R^A)(R^B)(R^C)(R^D)$ 이며;
- [0049] 각 R^A , R^B , R^C 및 R^D 는 독립적으로 H, C_1-C_4 알킬, 사이클로헥실, 페닐 또는 벤질이다.
- [0050] 실시 형태 2. R^1 이 Q, 및 R^2 중에서 독립적으로 선택되는 3개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐인 실시 형태 1의 화합물.
- [0051] 실시 형태 3. R^1 이 R^2 중에서 독립적으로 선택되는 3개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐인 실시 형태 1 또는 2 중 어느 하나의 화합물.
- [0052] 실시 형태 4. R^1 이 R^2 중에서 독립적으로 선택되는 2개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐인 실시 형태 1 내지 3 중 어느 하나의 화합물.
- [0053] 실시 형태 5. R^1 이 R^2 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 페닐인 실시 형태 1 내지 4 중 어느 하나의 화합물.
- [0054] 실시 형태 6. R^1 이 3 위치에서, R^2 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 페닐인 실시 형태 5의 화합물.
- [0055] 실시 형태 7. R^1 이 3-(트라이플루오로메틸)페닐 또는 3-(트라이플루오로메톡시)페닐인 실시 형태 6의 화합물.
- [0056] 실시 형태 8. R^1 이 3- 및 5 위치에서, R^2 중에서 선택되는 2개의 치환기로 치환되는 페닐인 실시 형태 1 내지 4 중 어느 하나의 화합물.
- [0057] 실시 형태 9. R^1 이 3,5-다이클로로페닐 또는 3-클로로-5-(트라이플루오로메틸)페닐인 실시 형태 8의 화합물.
- [0058] 실시 형태 10. R^1 이 Q 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 페닐인 실시 형태 1 또는 2 중 어느 하나의 화합물.
- [0059] 실시 형태 11. R^1 이 3 위치에서, Q 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 페닐인 실시 형태 10의 화합물.
- [0060] 실시 형태 12. R^1 이 R^2 중에서 독립적으로 선택되는 1 내지 2개의 치환기로 치환되는 피리디닐이거나; Q 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 피리디닐인 실시 형태 1의 화합물.
- [0061] 실시 형태 13. R^1 이 R^2 중에서 독립적으로 선택되는 1 내지 2개의 치환기로 치환되는 피리디닐인 실시 형태 12의 화합물.
- [0062] 실시 형태 14. 각 R^2 가 독립적으로 할로겐, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 할로알킬, C_1-C_4 알콕시 또는 C_1-C_4 할로알콕시인 실시 형태 1 내지 13 중 어느 하나의 화합물.
- [0063] 실시 형태 15. 각 R^2 가 독립적으로 할로겐, C_1-C_2 알킬, C_1-C_2 할로알킬, C_1-C_2 알콕시 또는 C_1-C_2 할로알콕시인 실시 형태 14의 화합물.
- [0064] 실시 형태 16. 각 R^2 가 독립적으로 할로겐, C_1-C_2 할로알킬 또는 C_1-C_2 할로알콕시인 실시 형태 15의 화합물.

- [0065] 실시 형태 17. 각 R^2 가 독립적으로 C_1-C_2 할로알킬 또는 C_1-C_2 할로알콕시인 실시 형태 16의 화합물.
- [0066] 실시 형태 18. 각 R^2 가 독립적으로 할로겐 또는 C_1-C_2 할로알킬인 실시 형태 16의 화합물.
- [0067] 실시 형태 19. 각 R^2 가 독립적으로 Cl , $-CF_3$ 또는 $-OCF_3$ 인 실시 형태 16의 화합물.
- [0068] 실시 형태 20. 각 R^2 가 독립적으로 Cl 인 실시 형태 19의 화합물.
- [0069] 실시 형태 21. 각 R^2 가 독립적으로 Cl 또는 $-CF_3$ 인 실시 형태 19의 화합물.
- [0070] 실시 형태 22. 각 R^2 가 독립적으로 $-CF_3$ 또는 $-OCF_3$ 인 실시 형태 19의 화합물.
- [0071] 실시 형태 23. Q 가 할로겐, 시아노, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 할로알킬, C_1-C_4 알콕시 및 C_1-C_4 할로알콕시 중에서 독립적으로 선택되는 4개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 피리디닐인 실시 형태 1, 2, 10, 11 또는 12 중 어느 하나의 화합물.
- [0072] 실시 형태 24. Q 가 할로겐 및 C_1-C_4 할로알킬 중에서 독립적으로 선택되는 2개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 피리디닐인 실시 형태 23의 화합물.
- [0073] 실시 형태 25. Q 가 Cl 및 $-CF_3$ 중에서 독립적으로 선택되는 2개의 치환기로 임의로 치환되는 피리디닐인 실시 형태 24의 화합물.
- [0074] 실시 형태 26. Q 가 Cl 및 $-CF_3$ 로 치환되는 2-피리디닐인 실시 형태 25의 화합물.
- [0075] 실시 형태 27. Q 가 3-클로로-5-트라이플루오로메틸-피리딘-2-일인 실시 형태 26의 화합물.
- [0076] 실시 형태 28. 각 M^A 및 M^B 가 독립적으로 Li , Na , K , NH_4 , $NH(CH_2CH_3)_3$, $NH(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$, $NH_2(Bn)_2$, NH_2 (사이클로헥실) $_2$ 또는 NH_2 (페닐) $_2$ 인 실시 형태 1 내지 27 중 어느 하나의 화합물.
- [0077] 실시 형태 29. 각 M^A 및 M^B 가 독립적으로 Na , K , NH_4 , $NH(CH_2CH_3)_3$ 또는 $NH(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ 인 실시 형태 28의 화합물.
- [0078] 실시 형태 30. 각 M^A 및 M^B 가 독립적으로 Na , K , NH_4 또는 $NH(CH_2CH_3)_3$ 인 실시 형태 28의 화합물.
- [0079] 실시 형태 31. 각 M^A 및 M^B 가 독립적으로 Na , K 또는 NH_4 인 실시 형태 28의 화합물.
- [0080] 실시 형태 32. 각 M^A 및 M^B 가 독립적으로 Na 또는 K 인 실시 형태 31의 화합물.
- [0081] 실시 형태 33. 각 M^A 및 M^B 가 독립적으로 Na 인 실시 형태 31의 화합물.
- [0082] 실시 형태 34. 각 M^A 및 M^B 가 독립적으로 K 인 실시 형태 31의 화합물.
- [0083] 실시 형태 35. R^1 이 3-(트라이플루오로메톡시)페닐 이외의 것인 실시 형태 1의 화합물.
- [0084] 실시 형태 36. R^1 이 2-플루오로페닐 이외의 것인 실시 형태 1의 화합물.
- [0085] 실시 형태 37. R^1 이 2',3'-다이클로로-[1,1'-바이페닐]-3-일 이외의 것인 실시 형태 1의 화합물.
- [0086] 실시 형태 38. R^1 이 3-(트라이플루오로메틸)페닐 이외의 것인 실시 형태 1의 화합물.
- [0087] 실시 형태 39. R^1 이 3-[3-클로로-5-(트라이플루오로메틸)-2-피리디닐]페닐 이외의 것인 실시 형태 1의 화합물.
- [0088] 실시 형태 40. 각 M^A 및 M^B 가 독립적으로 Na 이외의 것인 실시 형태 35 내지 38 중 어느 하나의 화합물.

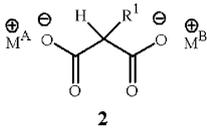
[0089] 실시 형태 41. R¹이 3-(트라이플루오로메틸)페닐인 실시 형태 7의 화합물.

[0090] 실시 형태 42. R¹이 3,5-다이클로로페닐인 실시 형태 9의 화합물.

[0091] 실시 형태 1A. 화학식 2의 화합물을 할로겐화제와 접촉시키는 단계를 포함하는 화학식 1의 화합물의 제조 방법:



[0092]



[0093]

[0094] 상기 식에서,

[0095] R¹은 각각 Q, 및 R² 중에서 독립적으로 선택되는 3개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐 또는 피리디닐이고;

[0096] 각 R²는 독립적으로 할로겐, 시아노, SF₅, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시, C₁-C₄ 할로알콕시, C₁-C₄ 알킬티오 또는 C₁-C₄ 할로알킬티오이며;

[0097] Q는 각각 할로겐, 시아노, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시 및 C₁-C₄ 할로알콕시 중에서 독립적으로 선택되는 5개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐 또는 피리디닐이고;

[0098] X는 Cl 또는 Br이며;

[0099] 각 M^A 및 M^B는 독립적으로 Li, Na, K, Ca, Ba 또는 N(R^A)(R^B)(R^C)(R^D)이고;

[0100] 각 R^A, R^B, R^C 및 R^D는 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 사이클로헥실, 페닐 또는 벤질이다.

[0101] 실시 형태 2A. R¹이 Q, 및 R² 중에서 독립적으로 선택되는 3개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐인 실시 형태 1A의 방법.

[0102] 실시 형태 3A. R¹이 R² 중에서 독립적으로 선택되는 3개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐인 실시 형태 1A 또는 2A 중 어느 하나의 방법.

[0103] 실시 형태 4A. R¹이 R² 중에서 독립적으로 선택되는 2개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐인 실시 형태 1A 내지 3A 중 어느 하나의 방법.

[0104] 실시 형태 5A. R¹이 R² 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 페닐인 실시 형태 1A 내지 4A 중 어느 하나의 방법.

[0105] 실시 형태 6A. R¹이 3 위치에서, R² 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 페닐인 실시 형태 5A의 방법.

[0106] 실시 형태 7A. R¹이 3-(트라이플루오로메틸)페닐 또는 3-(트라이플루오로메톡시)페닐인 실시 형태 6A의 방법.

[0107] 실시 형태 8A. R¹이 3- 및 5 위치에서, R² 중에서 선택되는 2개의 치환기로 치환되는 페닐인 실시 형태 1A 내지 4A 중 어느 하나의 방법.

[0108] 실시 형태 9A. R¹이 3,5-다이클로로페닐 또는 3-클로로-5-(트라이플루오로메틸)페닐인 실시 형태 8A의 방법.

[0109] 실시 형태 10A. R¹이 Q 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 페닐인 실시 형태 1A 또는 2A 중 어느 하나의 방법.

- [0110] 실시 형태 11A. R¹이 3 위치에서, Q 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 페닐인 실시 형태 10A의 화합물.
- [0111] 실시 형태 12A. R¹이 R² 중에서 독립적으로 선택되는 1 내지 2개의 치환기로 치환되는 피리디닐이거나; Q 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 피리디닐인 실시 형태 1A의 방법.
- [0112] 실시 형태 13A. R¹이 R² 중에서 독립적으로 치환되는 1 내지 2개의 치환기로 치환되는 피리디닐인 실시 형태 12A의 방법.
- [0113] 실시 형태 14A. 각 R²가 독립적으로 할로겐, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 C₁-C₄ 할로알콕시인 실시 형태 1A 내지 13A 중 어느 하나의 방법.
- [0114] 실시 형태 15A. 각 R²가 독립적으로 할로겐, C₁-C₂ 알킬, C₁-C₂ 할로알킬, C₁-C₂ 알콕시 또는 C₁-C₂ 할로알콕시인 실시 형태 14A의 방법.
- [0115] 실시 형태 16A. 각 R²가 독립적으로 할로겐, C₁-C₂ 할로알킬 또는 C₁-C₂ 할로알콕시인 실시 형태 15A의 방법.
- [0116] 실시 형태 17A. 각 R²가 독립적으로 C₁-C₂ 할로알킬 또는 C₁-C₂ 할로알콕시인 실시 형태 16A의 방법.
- [0117] 실시 형태 18A. 각 R²가 독립적으로 할로겐 또는 C₁-C₂ 할로알킬인 실시 형태 16A의 방법.
- [0118] 실시 형태 19A. 각 R²가 독립적으로 Cl, -CF₃ 또는 -OCF₃인 실시 형태 16A의 방법.
- [0119] 실시 형태 20A. 각 R²가 독립적으로 Cl인 실시 형태 19A의 방법.
- [0120] 실시 형태 21A. 각 R²가 독립적으로 Cl 또는 -CF₃인 실시 형태 19A의 방법.
- [0121] 실시 형태 22A. 각 R²가 독립적으로 -CF₃ 또는 -OCF₃인 실시 형태 19A의 방법.
- [0122] 실시 형태 23A. Q가 할로겐, 시아노, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시 및 C₁-C₄ 할로알콕시 중에서 독립적으로 선택되는 4개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 피리디닐인 실시 형태 1A, 2A, 10A, 11A 또는 12A 중 어느 하나의 방법.
- [0123] 실시 형태 24A. Q가 할로겐 및 C₁-C₄ 할로알킬 중에서 독립적으로 선택되는 2개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 피리디닐인 실시 형태 23A의 방법.
- [0124] 실시 형태 25A. Q가 Cl 및 -CF₃ 중에서 독립적으로 선택되는 2개의 치환기로 임의로 치환되는 피리디닐인 실시 형태 24A의 방법.
- [0125] 실시 형태 26A. Q가 Cl 및 -CF₃로 치환되는 2-피리디닐인 실시 형태 25A의 방법.
- [0126] 실시 형태 27A. Q가 3-클로로-5-트라이플루오로메틸-피리딘-2-일인 실시 형태 24A의 방법.
- [0127] 실시 형태 28A. 각 M^A 및 M^B가 독립적으로 Li, Na, K, NH₄, NH(CH₂CH₃)₃, NH(CH₂CH₂CH₂CH₃)₃, NH₂(Bn)₂, NH₂(사이클로헥실)₂ 또는 NH₂(페닐)₂인 실시 형태 1A 내지 27A 중 어느 하나의 방법.
- [0128] 실시 형태 29A. 각 M^A 및 M^B가 독립적으로 Na, K, NH₄, NH(CH₂CH₃)₃ 또는 NH(CH₂CH₂CH₂CH₃)₃인 실시 형태 28A의 화합물.
- [0129] 실시 형태 30A. 각 M^A 및 M^B가 독립적으로 Na, K, NH₄ 또는 NH(CH₂CH₃)₃인 실시 형태 28A의 화합물.
- [0130] 실시 형태 31A. 각 M^A 및 M^B가 독립적으로 Na, K 또는 NH₄인 실시 형태 28A의 방법.

[0131] 실시 형태 32A. 각 M^A 및 M^B 가 독립적으로 Na 또는 K인 실시 형태 28A의 방법.

[0132] 실시 형태 33A. 각 M^A 및 M^B 가 독립적으로 Na인 실시 형태 28A의 방법.

[0133] 실시 형태 34A. 각 M^A 및 M^B 가 독립적으로 K인 실시 형태 28A의 방법.

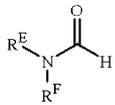
[0134] 실시 형태 35A. 할로겐화제가 염화옥살릴, 염화티오닐, 포스겐, 트라이포스겐, 염화시아누르, 옥시염화인, 삼염화인, 오염화인, 다이포스겐, 염화설퍼릴, 브롬화티오닐, 트라이페닐포스핀 다이브로마이드 또는 삼브롬화인인 실시 형태 1A 내지 34A 중 어느 하나의 방법.

[0135] 실시 형태 36A. 할로겐화제가 염화옥살릴, 염화티오닐, 포스겐, 트라이포스겐 또는 염화시아누르인 실시 형태 35A의 방법.

[0136] 실시 형태 37A. 할로겐화제가 염화옥살릴 또는 염화티오닐인 실시 형태 36A의 방법.

[0137] 실시 형태 38A. 할로겐화제가 염화옥살릴인 실시 형태 37A의 방법.

[0138] 실시 형태 39A. 상기 접촉시키는 단계를 피리딘 또는 화학식 3의 화합물의 존재하에 행하는 실시 형태 1A 내지 38A 중 어느 하나의 방법:



3

[0139] 상기 식에서,
[0140]

[0141] R^E 는 C_1-C_4 알킬이고;

[0142] R^F 는 C_1-C_4 알킬이거나;

[0143] R^E 및 R^F 는 함께 C_4-C_6 알킬렌으로서 취해진다.

[0144] 실시 형태 40A. 상기 접촉시키는 단계를 피리딘의 존재하에 행하는 실시 형태 39A의 방법.

[0145] 실시 형태 41A. R^E 가 $-CH_3$ 이고; R^F 가 $-CH_3$ 인 실시 형태 40A의 방법.

[0146] 실시 형태 42A. R^E 및 R^F 가 함께 C_5 알킬렌으로서 취해지는 실시 형태 39A의 방법.

[0147] 실시 형태 43A. 화학식 2의 화합물에 대한 피리딘 또는 화학식 3의 화합물의 몰 비가 약 0.001 내지 약 0.5인 실시 형태 1A 내지 42A 중 어느 하나의 방법.

[0148] 실시 형태 44A. 화학식 2의 화합물에 대한 피리딘 또는 화학식 3의 화합물의 몰 비가 약 0.001 내지 약 0.4인 실시 형태 43A의 방법.

[0149] 실시 형태 45A. 화학식 2의 화합물에 대한 피리딘 또는 화학식 3의 화합물의 몰 비가 약 0.005 내지 약 0.3인 실시 형태 44A의 방법.

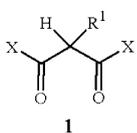
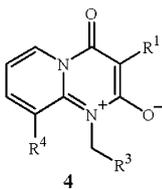
[0150] 실시 형태 46A. 화학식 2의 화합물에 대한 피리딘 또는 화학식 3의 화합물의 몰 비가 약 0.005 내지 약 0.2인 실시 형태 45A의 방법.

[0151] 실시 형태 47A. 화학식 2의 화합물에 대한 피리딘 또는 화학식 3의 화합물의 몰 비가 약 0.005 내지 약 0.1인 실시 형태 46A의 방법.

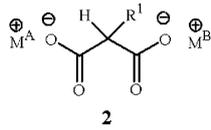
[0152] 실시 형태 48A. 상기 접촉시키는 단계를 유기 용매 중에서 행하는 실시 형태 1A 내지 47A 중 어느 하나의 방법.

[0153] 실시 형태 49A. 유기 용매가 톨루엔, 다이클로로메탄, 사이클로헥산, 벤젠, 1,2-다이클로로에탄, 아세트산에틸 또는 아세트산부틸인 실시 형태 48A의 방법.

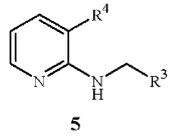
- [0154] 실시 형태 50A. 유기 용매가 톨루엔, 다이클로로메탄 또는 사이클로헥산인 실시 형태 49A의 방법.
- [0155] 실시 형태 51A. 유기 용매가 톨루엔인 실시 형태 50A의 방법.
- [0156] 실시 형태 52A. 상기 접촉시키는 단계를 약 200℃ 이하의 온도에서 행하는 실시 형태 1A 내지 51A 중 어느 하나의 방법.
- [0157] 실시 형태 53A. 상기 접촉시키는 단계를 약 0 내지 약 200℃의 온도에서 행하는 실시 형태 52A의 방법.
- [0158] 실시 형태 54A. 상기 접촉시키는 단계를 약 0 내지 약 100℃의 온도에서 행하는 실시 형태 53A의 방법.
- [0159] 실시 형태 55A. 상기 접촉시키는 단계를 약 0 내지 약 70℃의 온도에서 행하는 실시 형태 54A의 방법.
- [0160] 실시 형태 56A. 상기 접촉시키는 단계를 약 18 내지 약 30℃의 온도에서 행하는 실시 형태 55A의 방법.
- [0161] 실시 형태 57A. 상기 접촉시키는 단계를 약 45 내지 약 55℃의 온도에서 행하는 실시 형태 52A의 방법.
- [0162] 실시 형태 58A. 상기 접촉시키는 단계를 화학식 2의 화합물을 할로겐화제에 첨가하여 행하는 실시 형태 1A 내지 57A 중 어느 하나의 방법.
- [0163] 실시 형태 59A. 상기 접촉시키는 단계를 할로겐화제를 화학식 2의 화합물에 첨가하여 행하는 실시 형태 1A 내지 57A 중 어느 하나의 방법.
- [0164] 실시 형태 60A. 화학식 1의 화합물을 임의로 분리하는 실시 형태 1A 내지 59A 중 어느 하나의 방법.
- [0165] 실시 형태 61A. 화학식 1의 화합물을 분리하는 실시 형태 60A의 방법.
- [0166] 실시 형태 62A. 화학식 1의 화합물을 분리하는 것 이외의 것을 행하는 (즉, 원위치에서 유기 용매에 사용되는) 실시 형태 60A의 방법.
- [0167] 실시 형태 63A. 할로겐화제가 염소화제 또는 브롬화제인 실시 형태 1A 내지 34A 중 어느 하나의 방법.
- [0168] 실시 형태 64A. 염소화제가 염화옥살릴, 염화티오닐, 포스겐, 트라이포스겐, 염화시아누르, 옥시염화인, 삼염화인, 오염화인, 다이포스겐 또는 염화설퍼릴인 실시 형태 63A의 방법.
- [0169] 실시 형태 65A. 브롬화제가 브롬화티오닐, 트라이페닐포스핀 디브로마이드 또는 삼브롬화인인 실시 형태 63A의 방법.
- [0170] 실시 형태 66A. X가 Cl인 실시 형태 1A 내지 34A 중 어느 하나의 방법.
- [0171] 실시 형태 67A. X가 Br인 실시 형태 1A 내지 34A 중 어느 하나의 방법.
- [0172] 실시 형태 68A. R¹이 3-(트라이플루오로메틸)페닐인 실시 형태 7A의 화합물.
- [0173] 실시 형태 69A. R¹이 3,5-다이클로로페닐인 실시 형태 9A의 화합물.
- [0174] 실시 형태 1B. 화학식 2의 화합물을 할로겐화제와 접촉시켜, 화학식 1의 화합물을 생성하는, 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계; 및
- [0175] 화학식 5의 화합물을 화학식 1의 화합물과 반응시켜, 화학식 4의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 화학식 4의 화합물의 제조 방법:



[0177]



[0178]



[0179]

[0180]

상기 식에서,

[0181]

R¹은 각각 Q, 및 R² 중에서 독립적으로 선택되는 3개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐 또는 피리디닐이고;

[0182]

각 R²는 독립적으로 할로젠, 시아노, SF₅, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시, C₁-C₄ 할로알콕시, C₁-C₄ 알킬티오 또는 C₁-C₄ 할로알킬티오이며;

[0183]

Q는 각각 할로젠, 시아노, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시 및 C₁-C₄ 할로알콕시 중에서 독립적으로 선택되는 5개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐 또는 피리디닐이고;

[0184]

R³는 각각 할로젠 또는 C₁-C₄ 알킬로 임의로 치환되는 티아졸릴, 피리디닐 또는 피리미디닐이며;

[0185]

R⁴는 H, C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 할로알킬이고;

[0186]

X는 Cl 또는 Br이며;

[0187]

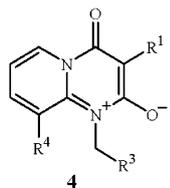
각 M^A 및 M^B는 독립적으로 Li, Na, K, Ca, Ba 또는 N(R^A)(R^B)(R^C)(R^D)이고;

[0188]

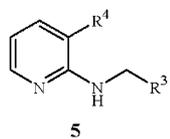
각 R^A, R^B, R^C 및 R^D는 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 사이클로헥실, 페닐 또는 벤질이다.

[0189]

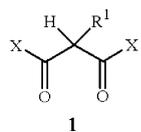
실시 형태 2B. 화학식 5의 화합물을 화학식 1의 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는 화학식 4의 화합물의 제조 방법 (상기 화학식 1의 화합물은 실시 형태 1A의 방법에 의해 제조됨):



[0190]



[0191]



[0192]

[0193]

상기 식에서,

[0194]

R¹은 각각 Q, 및 R² 중에서 독립적으로 선택되는 3개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐 또는 피리디닐이고;

[0195]

각 R²는 독립적으로 할로젠, 시아노, SF₅, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시, C₁-C₄ 할로알콕시, C₁-

C₄ 알킬티오 또는 C₁-C₄ 할로알킬티오이며;

- [0196] Q는 각각 할로젠, 시아노, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시 및 C₁-C₄ 할로알콕시 중에서 독립적으로 선택되는 5개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐 또는 피리디닐이고;
- [0197] R³는 각각 할로젠 또는 C₁-C₄ 알킬로 임의로 치환되는 티아졸릴, 피리디닐 또는 피리미디닐이며;
- [0198] R⁴는 H, C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 할로알킬이다.
- [0199] 실시 형태 3B. 화학식 5의 화합물을 화학식 1의 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는 화학식 4의 화합물의 제조 방법으로서, 발명의 요약에 기재된 바와 같이, 상기에 개시된 방법에 의해 화학식 2의 화합물로부터 화학식 1의 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0200] 실시 형태 4B. R¹이 Q, 및 R² 중에서 독립적으로 선택되는 3개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐인 실시 형태 1B 내지 3B 중 어느 하나의 방법.
- [0201] 실시 형태 5B. R¹이 R² 중에서 독립적으로 선택되는 3개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐인 실시 형태 1B 내지 4B 중 어느 하나의 방법.
- [0202] 실시 형태 6B. R¹이 R² 중에서 독립적으로 선택되는 2개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐인 실시 형태 1B 내지 5B 중 어느 하나의 방법.
- [0203] 실시 형태 7B. R¹이 R² 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 페닐인 실시 형태 1B 내지 6B 중 어느 하나의 방법.
- [0204] 실시 형태 8B. R¹이 3 위치에서, R² 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 페닐인 실시 형태 7B의 방법.
- [0205] 실시 형태 9B. R¹이 3-(트라이플루오로메틸)페닐 또는 3-(트라이플루오로메톡시)페닐인 실시 형태 8B의 화합물.
- [0206] 실시 형태 10B. R¹이 3- 및 5 위치에서, R² 중에서 선택되는 2개의 치환기로 치환되는 페닐인 실시 형태 1B 내지 6B 중 어느 하나의 방법.
- [0207] 실시 형태 11B. R¹이 3,5-다이클로로페닐 또는 3-클로로-5-(트라이플루오로메틸)페닐인 실시 형태 10B의 방법.
- [0208] 실시 형태 12B. R¹이 Q 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 페닐인 실시 형태 1B 내지 4B 중 어느 하나의 방법.
- [0209] 실시 형태 13B. R¹이 3 위치에서, Q 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 페닐인 실시 형태 12B의 방법.
- [0210] 실시 형태 14B. R¹이 R² 중에서 독립적으로 선택되는 1 내지 2개의 치환기로 치환되는 피리디닐이거나; Q 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 피리디닐인 실시 형태 1B 내지 3B 중 어느 하나의 방법.
- [0211] 실시 형태 15B. R¹이 R² 중에서 독립적으로 선택되는 1 내지 2개의 치환기로 치환되는 피리디닐인 실시 형태 14B의 방법.
- [0212] 실시 형태 16B. 각 R²가 독립적으로 할로젠, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 C₁-C₄ 할로알콕시인 실시 형태 1B 내지 15B 중 어느 하나의 방법.
- [0213] 실시 형태 17B. 각 R²가 독립적으로 할로젠, C₁-C₂ 알킬, C₁-C₂ 할로알킬, C₁-C₂ 알콕시 또는 C₁-C₂ 할로알콕시인 실시 형태 16B의 방법.
- [0214] 실시 형태 18B. 각 R²가 독립적으로 할로젠, C₁-C₂ 할로알킬 또는 C₁-C₂ 할로알콕시인 실시 형태 17B의 방법.

- [0215] 실시 형태 19B. 각 R^2 가 독립적으로 C_1-C_2 할로알킬 또는 C_1-C_2 할로알콕시인 실시 형태 18B의 방법.
- [0216] 실시 형태 20B. 각 R^2 가 독립적으로 할로젠 또는 C_1-C_2 할로알킬인 실시 형태 18B의 방법.
- [0217] 실시 형태 21B. 각 R^2 가 독립적으로 Cl, $-CF_3$ 또는 $-OCF_3$ 인 실시 형태 18B의 방법.
- [0218] 실시 형태 22B. 각 R^2 가 독립적으로 Cl인 실시 형태 21B의 방법.
- [0219] 실시 형태 23B. 각 R^2 가 독립적으로 Cl 또는 $-CF_3$ 인 실시 형태 21B의 방법.
- [0220] 실시 형태 24B. 각 R^2 가 독립적으로 $-CF_3$ 또는 $-OCF_3$ 인 실시 형태 21B의 방법.
- [0221] 실시 형태 25B. Q가 할로젠, 시아노, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 할로알킬, C_1-C_4 알콕시 및 C_1-C_4 할로알콕시 중에서 독립적으로 선택되는 4개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 피리디닐인 실시 형태 1B, 2B, 3B, 4B, 12B, 13B 또는 14B 중 어느 하나의 방법.
- [0222] 실시 형태 26B. Q가 할로젠 및 C_1-C_4 할로알킬 중에서 독립적으로 선택되는 2개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 피리디닐인 실시 형태 25B의 방법.
- [0223] 실시 형태 27B. Q가 Cl 및 $-CF_3$ 중에서 독립적으로 선택되는 2개의 치환기로 임의로 치환되는 피리디닐인 실시 형태 26B의 방법.
- [0224] 실시 형태 28B. Q가 Cl 및 $-CF_3$ 로 치환되는 2-피리디닐인 실시 형태 27B의 방법.
- [0225] 실시 형태 29B. Q가 3-클로로-5-트라이플루오로메틸-피리딘-2-일인 실시 형태 29B의 방법.
- [0226] 실시 형태 30B. R^3 가 각각 할로젠 또는 C_1-C_2 알킬로 임의로 치환되는 티아졸릴 또는 피리미디닐인 실시 형태 1B 내지 29B 중 어느 하나의 방법.
- [0227] 실시 형태 31B. R^3 가 할로젠 또는 C_1-C_2 알킬로 임의로 치환되는 티아졸릴인 실시 형태 30B의 방법.
- [0228] 실시 형태 32B. R^3 가 할로젠으로 임의로 치환되는 티아졸릴인 실시 형태 31B의 방법.
- [0229] 실시 형태 33B. R^3 가 할로젠으로 임의로 치환되는 5-티아졸릴인 실시 형태 32B의 방법.
- [0230] 실시 형태 34B. R^3 가 2-클로로-5-티아졸릴인 실시 형태 33B의 방법.
- [0231] 실시 형태 35B. R^3 가 할로젠 또는 C_1-C_4 알킬로 임의로 치환되는 피리미디닐인 실시 형태 30B의 방법.
- [0232] 실시 형태 36B. R^3 가 피리미디닐인 (즉, 치환되지 않음) 실시 형태 35B의 방법.
- [0233] 실시 형태 37B. R^3 가 5-피리미디닐인 (즉, 치환되지 않음) 실시 형태 36B의 방법.
- [0234] 실시 형태 38B. R^4 가 H 또는 C_1-C_4 알킬인 실시 형태 1B 내지 37B 중 어느 하나의 방법.
- [0235] 실시 형태 39B. R^4 가 H 또는 CH_3 인 실시 형태 38B의 방법.
- [0236] 실시 형태 40B. R^4 가 H인 실시 형태 39B의 방법.
- [0237] 실시 형태 41B. R^4 가 CH_3 인 실시 형태 39B의 방법.
- [0238] 실시 형태 42B. 상기 반응시키는 단계를 염기의 존재하에 행하는 실시 형태 1B 내지 41B 중 어느 하나의 방법.
- [0239] 실시 형태 43B. 상기 염기가 유기 염기인 실시 형태 42B의 방법.

- [0240] 실시 형태 44B. 유기 염기가 트라이메틸아민, 트라이에틸아민, 트라이부틸아민, N,N-다이아이소프로필에틸아민, 피리딘, 2-피콜린, 3-피콜린, 4-피콜린 또는 2,6-루티딘인 실시 형태 43B의 방법.
- [0241] 실시 형태 45B. 유기 염기가 트라이에틸아민, 트라이부틸아민, 피리딘 또는 4-피콜린인 실시 형태 44B의 방법.
- [0242] 실시 형태 46B. 유기 염기가 트라이에틸아민 또는 4-피콜린인 실시 형태 45B의 방법.
- [0243] 실시 형태 47B. 유기 염기가 트라이에틸아민인 실시 형태 46B의 방법.
- [0244] 실시 형태 48B. 유기 염기가 4-피콜린인 실시 형태 46B의 방법.
- [0245] 실시 형태 49B. 화학식 1의 화합물에 대한 염기의 몰 비가 약 1 내지 약 10인 실시 형태 40B 내지 48B 중 어느 하나의 방법.
- [0246] 실시 형태 50B. 화학식 1의 화합물에 대한 염기의 몰 비가 약 1 내지 약 5인 실시 형태 49B의 방법.
- [0247] 실시 형태 51B. 화학식 1의 화합물에 대한 염기의 몰 비가 약 1.8 내지 약 2.5인 실시 형태 50B의 방법.
- [0248] 실시 형태 52B. 화학식 1의 화합물에 대한 염기의 몰 비가 약 1.5 내지 약 3.5인 실시 형태 50B의 방법.
- [0249] 실시 형태 53B. 화학식 1의 화합물에 대한 염기의 몰 비가 약 2 내지 약 3.5인 실시 형태 52B의 방법.
- [0250] 실시 형태 54B. 화학식 1의 화합물에 대한 염기의 몰 비가 약 2 내지 약 3.25인 실시 형태 53B의 방법.
- [0251] 실시 형태 55B. 화학식 1의 화합물에 대한 염기의 몰 비가 적어도 약 2인 실시 형태 42B 내지 54B 중 어느 하나의 방법.
- [0252] 실시 형태 56B. 상기 접촉시키는 단계를 용매 중에서 행하는 실시 형태 1B 내지 59B 중 어느 하나의 방법.
- [0253] 실시 형태 57B. 상기 용매가 톨루엔, 다이클로로메탄, 사이클로헥산, 벤젠, 1,2-다이클로로에탄, 아세트산에틸 또는 아세트산부틸, 또는 이들의 혼합물인 실시 형태 56B의 방법.
- [0254] 실시 형태 58B. 상기 용매가 톨루엔인 실시 형태 57B의 방법.
- [0255] 실시 형태 59B. 상기 용매가 톨루엔과 아세트산에틸의 혼합물인 실시 형태 57B의 방법.
- [0256] 실시 형태 60B. 상기 용매가 톨루엔과 아세트산부틸의 혼합물인 실시 형태 57B의 방법.
- [0257] 실시 형태 61B. R¹이 3-(트라이플루오로메틸)페닐인 실시 형태 9B의 화합물.
- [0258] 실시 형태 62B. R¹이 3,5-다이클로로페닐인 실시 형태 11B의 화합물.
- [0259] 실시 형태 1C. 메틸 3,5-다이클로로벤젠에탄이미데이트 또는 에틸 3,5-다이클로로벤젠에탄이미데이트, 또는 이들의 염인 화합물.
- [0260] 실시 형태 2C. 메틸 3,5-다이클로로벤젠에탄이미데이트 또는 이의 염인 실시 형태 1C의 화합물.
- [0261] 실시 형태 3C. 메틸 3,5-다이클로로벤젠에탄이미데이트 하이드로클로라이드 (1:1)인 실시 형태 2C의 화합물.
- [0262] 본 발명의 실시 형태 1 내지 42의 조합은 하기를 포함한다:
- [0263] 실시 형태 A.
- [0264] R¹이 Q, 및 R² 중에서 독립적으로 선택되는 3개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐이고;
- [0265] 각 R²가 독립적으로 할로젠, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 C₁-C₄ 할로알콕시이며;
- [0266] Q가 할로젠 및 C₁-C₄ 할로알킬 중에서 독립적으로 선택되는 2개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 피리디닐이고;
- [0267] 각 M^A 및 M^B가 독립적으로 Li, Na, K, NH₄, NH(CH₂CH₃)₃, NH(CH₂CH₂CH₂CH₃)₃, NH₂(Bn)₂, NH₂(사이클로헥실)₂ 또는 NH₂(페닐)₂인 실시 형태 1의 화학식 2의 화합물.
- [0268] 실시 형태 B.

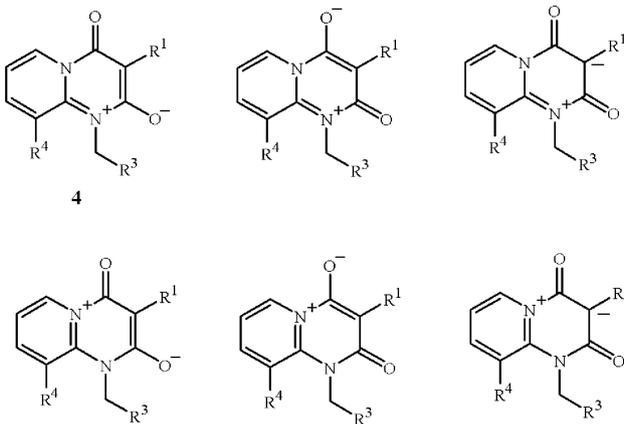
- [0269] R^1 이 R^2 중에서 독립적으로 선택되는 2개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐이고;
- [0270] 각 R^2 가 독립적으로 할로겐, C_1-C_2 알킬, C_1-C_2 할로알킬, C_1-C_2 알콕시 또는 C_1-C_2 할로알콕시이며;
- [0271] 각 M^A 및 M^B 가 독립적으로 Na, K, NH_4 또는 $NH(CH_2CH_3)_3$ 인 실시 형태 A의 화합물.
- [0272] 실시 형태 C.
- [0273] R^1 이 3- 및 5 위치에서, R^2 중에서 선택되는 2개의 치환기로 치환되는 페닐이고;
- [0274] 각 R^2 가 독립적으로 Cl 또는 $-CF_3$ 이며;
- [0275] 각 M^A 및 M^B 가 독립적으로 Na, K 또는 NH_4 인 실시 형태 B의 화합물.
- [0276] 실시 형태 D.
- [0277] R^1 이 3 위치에서, R^2 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 페닐이고;
- [0278] 각 R^2 가 독립적으로 $-CF_3$ 또는 $-OCF_3$ 이며;
- [0279] 각 M^A 및 M^B 가 독립적으로 Na, K 또는 NH_4 인 실시 형태 B의 화합물.
- [0280] 본 발명의 실시 형태 1A 내지 69A의 조합은 하기를 포함한다:
- [0281] 실시 형태 AA.
- [0282] R^1 이 Q, 및 R^2 중에서 독립적으로 선택되는 3개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐이고;
- [0283] 각 R^2 가 독립적으로 할로겐, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 할로알킬, C_1-C_4 알콕시 또는 C_1-C_4 할로알콕시이며;
- [0284] Q가 할로겐 및 C_1-C_4 할로알킬 중에서 독립적으로 선택되는 2개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 피리디닐이고;
- [0285] 각 M^A 및 M^B 가 독립적으로 Li, Na, K, NH_4 , $NH(CH_2CH_3)_3$, $NH(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$, $NH_2(Bn)_2$, $NH_2(\text{사이클로헥실})_2$ 또는 $NH_2(\text{페닐})_2$ 인 실시 형태 1A에 기재된 화학식 1의 화합물의 제조 방법.
- [0286] 실시 형태 BB.
- [0287] R^1 이 R^2 중에서 독립적으로 선택되는 2개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐이고;
- [0288] 각 R^2 가 독립적으로 할로겐, C_1-C_2 알킬, C_1-C_2 할로알킬, C_1-C_2 알콕시 또는 C_1-C_2 할로알콕시이며;
- [0289] 각 M^A 및 M^B 가 독립적으로 Na, K, NH_4 , $NH(CH_2CH_3)_3$ 또는 $NH(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ 인 실시 형태 AA의 방법.
- [0290] 실시 형태 CC.
- [0291] 할로겐화제가 염화옥살릴, 염화티오닐, 포스겐, 트라이포스겐, 염화시아누르, 옥시염화인, 삼염화인, 오염화인, 다이포스겐, 염화설퍼릴, 브롬화티오닐, 트라이페닐포스핀 다이브로마이드 또는 삼브롬화인이고;
- [0292] 상기 접촉시키는 단계를 유기 용매 중에서 행하며;
- [0293] X가 Cl 또는 Br인 실시 형태 BB의 방법.
- [0294] 실시 형태 DD.
- [0295] 할로겐화제가 염화옥살릴, 염화티오닐, 포스겐, 트라이포스겐 또는 염화시아누르이고;

- [0296] X가 C1이며;
- [0297] 유기 용매가 톨루엔, 다이클로로메탄, 사이클로헥산, 벤젠, 1,2-다이클로로에탄, 아세트산에틸 또는 아세트산부틸인 실시 형태 CC의 방법.
- [0298] 본 발명의 실시 형태 1B 내지 62B의 조합은 하기를 포함한다:
- [0299] 실시 형태 EE.
- [0300] R¹이 Q, 및 R² 중에서 독립적으로 선택되는 3개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐이고;
- [0301] 각 R²가 독립적으로 할로젠, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 할로알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 C₁-C₄ 할로알콕시이며;
- [0302] Q가 할로젠 및 C₁-C₄ 할로알킬 중에서 독립적으로 선택되는 2개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 피리디닐이고;
- [0303] R³가 각각 할로젠 또는 C₁-C₂ 알킬로 임의로 치환되는 티아졸릴 또는 피리미디닐이며;
- [0304] R⁴가 H 또는 C₁-C₄ 알킬인 실시 형태 1B, 2B 또는 3B 중 어느 하나에 기재된 화학식 4의 화합물의 제조 방법.
- [0305] 실시 형태 FF.
- [0306] R¹이 R² 중에서 독립적으로 선택되는 2개 이하의 치환기로 임의로 치환되는 페닐이고;
- [0307] 각 R²가 독립적으로 Cl 또는 -CF₃이며;
- [0308] R³가 2-클로로-5-티아졸릴이고;
- [0309] R⁴가 CH₃인 실시 형태 EE의 화합물.
- [0310] 실시 형태 GG.
- [0311] R¹이 R² 중에서 선택되는 1개의 치환기로 치환되는 페닐이고;
- [0312] 각 R²가 독립적으로 -CF₃ 또는 -OCF₃이며;
- [0313] R³가 5-피리미디닐이고;
- [0314] R⁴가 H인 실시 형태 EE의 화합물.
- [0315] 상기 실시 형태 1 내지 42, 1A 내지 69A, 1B 내지 62B, 및 A 내지 GG, 및 본 명세서에 기재된 임의의 다른 실시 형태를 비롯한 본 발명의 실시 형태는 임의의 방식으로 조합될 수 있다. 실시 형태의 변수에 대한 설명은 화학식 1 내지 5의 화합물에 관한 것일 뿐만 아니라 화학식 1 내지 5의 화합물의 제조에 유용한 출발 화합물 및 중간 화합물 (즉, 1b, 2a, 6, 6a, 7, 8, 9, 10, 11 및 11a, 1a 및 5a)에 관한 것이기도 하다. 게다가, 상기 실시 형태 1 내지 54 및 본 명세서에 기재된 임의의 다른 실시 형태를 비롯한 본 발명의 실시 형태, 및 이들의 임의의 조합은 임의의 본 발명의 방법에 관한 것이다.
- [0316] 화학식 2의 화합물의 제조에 사용되는 말론산은 2개의 "-CO₂H" 부분 중 적어도 1개가 탈카르복실화하여, CO_{2(g)}를 발생시키는 경향때문에, (단독으로 또는 적절한 용매 중의 용액으로서) 정치 시에 또는 보관 중에 불안정할 수 있다. CO_{2(g)}의 생성은 바람직하지 않은데, 이는 저장 용기 내의 원치 않는 압력 상승을 일으켜 위험한 상태를 초래할 수 있기 때문이다. 게다가, 말론산의 부분 탈카르복실화 (즉, 2개의 "-CO₂H" 부분 중 적어도 하나의 탈카르복실화)에 의해, 불순물 (즉, 아세트산)이 시약에 도입된다. 불순물이 화학식 2의 화합물의 제조 시에 옮겨지면, 원하는 생성물 성분으로부터 제거하는 것이 어렵다. 화학식 2의 화합물이 정치 시에 (또는 적절한 용매 중의 용액으로서) 대응하는 출발 말론산보다 더 안정하기 때문에, 본 발명의 추가의 측면은 적절한 용매 중에 화학식 2의 화합물을 포함하는 안정한 조성물이다. 조성물을 위한 적절한 용매로는 화학식 1의 화합물을 제

조하는데 사용되는 방법에 사용하기에 적절한 것으로서 열거된 것들을 들 수 있다.

[0317] 당업자는 본 발명의 말론산 이염이 대칭 이염 또는 비대칭 이염으로서 존재할 수 있음을 인지할 것이다. 따라서, 본 발명의 화합물은 동일한 M^A 또는 M^B 의 값으로 제한되지 않는다. 상기 화합물이 중간체로서 유용하기 때문에, 따라서 M^A 또는 M^B 의 값은 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명의 한 측면은 M^A 및 M^B 가 동일한 경우 (즉, 양쪽의 양이온이 동일함)이며, 본 발명의 다른 측면은 M^A 및 M^B 가 상이한 경우 (즉, 양쪽의 양이온이 동일하지 않음)이다. 예를 들어, 화학식 1의 화합물에서, M^A 및 M^B 는 Na일 수 있다. 대안적으로 M^A 는 Na일 수 있거나, M^B 는 Li일 수 있거나, M^A 및 M^B 의 값은 임의의 다른 조합일 수 있다.

[0318] 화학식 4의 화합물은 메소이온성 내염이다. "양쪽성 이온"으로도 당업계에 공지된 "내염"은 전기적으로 중성인 분자이나, 원자가 결합 이론에 따라 각각의 원자가 결합 구조에서 상이한 원자에 대하여 형식적인 양전하 및 음전하를 갖는다. 또한, 화학식 4의 화합물의 분자 구조는 하기에 나타낸 6개의 원자가 결합 구조로 나타낼 수 있으며, 각각 상이한 원자에 대하여 형식적인 양전하 및 음전하가 배치된다. 이러한 공명 때문에, 화학식 4의 화합물은 또한 "메소이온성"으로서 기재된다. 편의상, 화학식 4의 분자 구조가 본 명세서에서 단일 원자가 결합 구조로서 나타나 있지만, 이러한 특정 원자가 결합 구조는 화학식 4의 화합물의 분자 결합에 관련된 모든 6개의 원자가 결합 구조를 나타내는 것으로서 이해된다. 따라서, 본 명세서에서 화학식 4에 대한 언급은 달리 명시되지 않는 한, 모든 6개의 적용가능한 원자가 결합 구조 및 다른 (예를 들어, 분자 오비탈 이론) 구조에 관한 것이다.



[0319]

[0320] 본 발명의 화합물은 입체 장애로 인한 제한된 결합 회전으로 인해, 하나 이상의 형태 이성질체로서 존재할 수 있다. 예를 들어, R^1 상의 치환기 (즉, R^2 또는 Q)가 피리미디늄환에 대하여 페닐환의 오르토 위치의 입체적으로 제한되는 알킬기 (예를 들어, 아이소프로필 또는 페닐)인 화학식 4의 화합물은 페닐환-피리미디늄환 결합을 중심으로 한 제한된 회전으로 인해 2개의 회전 이성질체로서 존재할 수 있다. 본 발명은 형태 이성질체의 혼합물을 포함한다. 또한, 본 발명은 다른 형태 이성질체에 비해 하나의 입체 이성질체가 풍부한 화합물을 포함한다.

[0321] 화학식 4로부터 선택된 화합물은 전형적으로 2개 이상의 형태로 존재하므로, 화학식 4는 화학식 4가 나타내는 화합물의 모든 결정질 형태 및 비결정질 형태를 포함한다. 비결정질 형태는 왁스 및 검과 같은 고체인 실시 형태뿐만 아니라, 용액 및 용융물과 같은 액체인 실시 형태도 포함한다. 결정질 형태는 기본적으로 단결정 타입을 나타내는 실시 형태 및 다형체 (즉, 상이한 결정질 타입)의 혼합물을 나타내는 실시 형태를 포함한다. 용어 "다형체"는 상이한 결정질 형태 - 결정 격자 내에 분자의 상이한 배열 및/또는 형태를 가짐 - 로 결정화될 수 있는 화합물의 특정 결정질 형태를 말한다. 다형체는 동일한 화학 조성을 가질 수 있지만, 이는 또한 격자 내에서 약하게 또는 강하게 결합될 수 있는 공결정화된 (co-crystallized) 물 또는 기타 분자의 존재 또는 부재로 인하여 조성이 다를 수 있다. 다형체는 결정의 형상, 밀도, 경도, 색상, 화학적 안정성, 용점, 흡습성, 현탁성, 용해 속도 및 생물학적 이용성과 같은 화학적, 물리적 및 생물학적 특성이 상이할 수 있다. 당업자는 화학식 4로 나타내는 화합물의 다형체가 다른 다형체 또는 화학식 4로 나타내는 동일한 화합물의 다형체의 혼합물에 비해, 유의한 효과 (예를 들어, 유용한 제형의 제조에 대한 적합성, 생물학적 성능 개선)를 나타낼 수 있음을 인지할 것이다. 화학식 4로 나타내는 화합물의 특정 다형체의 제조 및 분리는 예를 들어, 선택된 용매 및

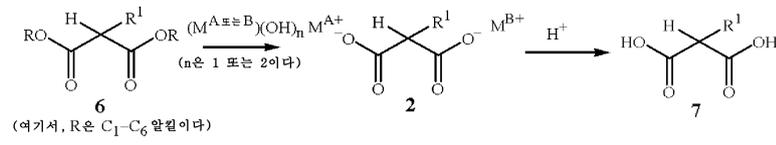
온도를 이용한 결정화를 비롯하여, 당업자에게 공지된 방법에 의해 달성될 수 있다.

[0322] 당업자라면, 당해 환경에서 그리고 생리학적 조건 하에서 화학식 4의 화합물의 염이 그의 대응하는 비염 형태 (nonsalt form)와 평형 상태에 있기 때문에, 염은 비염 형태의 생물학적 유용성을 공유한다는 것을 인지한다. 따라서, 다양한 화학식 4의 화합물의 염은 무척추 해충 및 동물 기생충의 구제에 유용하다 (즉, 동물 건강 용도에 적합함). 화학식 4의 화합물의 염은 무기 또는 유기 산, 예를 들어 브롬화수소산, 염화수소산, 질산, 인산, 황산, 아세트산, 부티르산, 푸마르산, 락트산, 말레산, 말론산, 옥살산, 프로피온산, 살리실산, 타르타르산, 4-톨루엔설폰산 또는 발레르산과의 산부가염을 포함한다.

[0323] 하기 반응 도식 1 내지 9에서, 화학식 1, 1b, 2, 2a, 4, 5, 6, 6a, 7, 8, 9, 10, 11 및 11a의 화합물의 M^A , M^B , R^1 , R^3 및 R^4 는 달리 명시되지 않는 한, 발명의 요약 및 실시 형태의 설명에서 상기에서 정의한 바와 같다. 화학식 1b는 화학식 1의 서브세트이고, 화학식 2a는 화학식 2의 서브세트이며, 화학식 6a는 화학식 6a의 서브세트이고, 화학식 11a는 화학식 11의 서브세트이다.

[0324] 반응 도식 1에 예시된 방법에서, " M^{A+} " 또는 " M^{B+} "가 금속 양이온인 화학식 2의 화합물은 통상 화학식 6의 화합물 (아릴 말로네이트)의 염기 가수분해 (즉, 비누화) 시에 반응 중간체로서 존재하며, 항상 원위치에서 산성화되고, 대응하는 말론산으로 전환되며, 실험실에서 상기 말론산으로서 사용된다 (예를 들어, 문헌 [J. Org. Chem. 1997, 62, 5116-5127] 참조).

[0325] [반응 도식 1]



[0326] 비누화 반응은 다양한 염기, 예컨대 LiOH, NaOH, KOH, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, NH₄OH를 사용하여 일어날 수 있다. 저가의 이유로, NaOH, KOH 및 Ca(OH)₂가 바람직하다. 양이온이 +1 산화 상태인 경우에는, 2개의 에스테르기를 카르복실레이트기로 전환시키는데 적어도 2당량의 염기가 필요하다. 양이온이 +2 산화 상태인 경우에는, 2개의 에스테르기를 카르복실레이트기로 전환시키는데 적어도 1당량의 염기가 필요하다. 과잉량의 염기는 반응에 유해하지 않으며, 보다 고가의 화학식 6의 말로네이트의 완전 전환을 보장하도록 약간의 과잉량의 염기로, 즉, 말로네이트에 대하여 0.02 내지 0.2 당량의 범위의 염기를 사용하여 반응을 행하는 것이 바람직할 수도 있다.

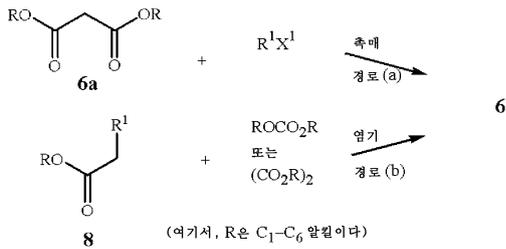
[0328] 비누화는 약 0°C 또는 실온 (약 25°C)의 저온 내지 약 100°C의 고온의 범위의 온도에서 행해질 수 있다. 비누화가 고온, 예컨대 약 40°C 이상에서 행해지는 경우에는, 부반응, 예컨대 탈카르복실화가 일어날 수 있다. 저온, 예컨대 실온에서 반응을 행하는 것이 가장 바람직하다.

[0329] 비누화 반응이 발열 반응이기 때문에, 특히 대규모로 행해지는 경우에 반응 속도를 제어하는 것이 바람직하다. 반응 속도는 화학식 6의 화합물의 염기 용액으로의 저속 첨가 또는 염기의 수증의 화학식 6의 화합물의 혼합물로의 저속 첨가에 의해 제어될 수 있다.

[0330] 화학식 2의 화합물의 제조는 반응을 촉진시키기 위해 공용매, 예컨대 알코올, 방향족 화합물 또는 알킬 에테르 중에서 행해질 수 있다. 공용매가 사용되는 경우에는, 상전이 촉매, 예컨대 할로겐화테트라부틸암모늄도 가수분해를 촉진시키도록 사용될 수 있다. 부분적으로 탈카르복실화된 부산물 (즉, 아릴아세테이트)의 생성 가능성을 제거하기 위해, 말로네이트의 비누화가 공용매 또는 상전이 촉매 없이 수증에서 행해지는 것이 최선이다. 아릴아세테이트 부산물은 화학식 2의 화합물의 분리 시에 용이하게 제거될 수 없다. 게다가, 이러한 부산물은 그 이후의 말로닐 다이알라이드 제조, 또는 화학식 4의 화합물의 제조 시에 용이하게 제거되지 않는다.

[0331] 말로네이트 이염의 분리는 통상 반응 완료 후에 용매의 제거에 의해 달성된다. 용매 제거는 진공하에서의 비누화 반응 혼합물의 직접 농축에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어, 말로네이트 이염 수용액은 직접 농축되어 물이 제거될 수 있다. 얻어진 잔류물은 추가로 유기 용매, 예컨대 메탄올로 트리튜레이션 (trituration)되어, 이염 화합물이 분리될 수 있다 (Chem. Commun. 2000, 1519-1520). 이러한 방법은 종종 반응 혼합물을 주위 온도보다 높은 온도 내지 물의 증류를 촉진시키는 온도로 가열하는 것을 필요로 한다. 화학식 2의 화합물의 수용액이 고체 말로닐 이염보다 더 높은 분해 속도를 나타내기 때문에, 대체 절차가 사용될 수 있다. 반응 혼합물을

[0337] [반응 도식 3]

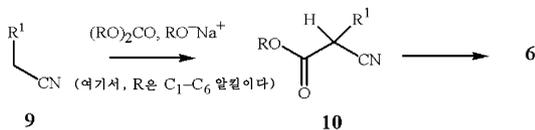


[0338]

[0339] 화학식 6의 화합물 (여기서, R은 C₁-C₆ 알킬이다)은 또한 당업계에 공지된 방법에 의해 대응하는 산으로부터 제조될 수 있다. 대부분의 산은 시판 중이거나, 당업자에게 공지된 방법에 의해 용이하게 제조된다.

[0340] 화학식 6의 화합물은 또한 반응 도식 4에 나타난 방법에 의해 제조될 수 있다. 화학식 9의 니트릴과 탄산다이알킬의 반응에 의해, 화학식 10의 니트릴 에스테르를 얻고, 그 후에 알코올의 존재하에서의 산가수분해에 의해 화학식 6의 화합물을 얻는다 (예를 들어, 문헌 [Helvetica Chimica Acta 1991, 74(2), 309-314] 참조). 대부분의 화학식 9의 니트릴은 시판 중이거나, 당업자에게 공지된 방법에 의해 용이하게 제조된다.

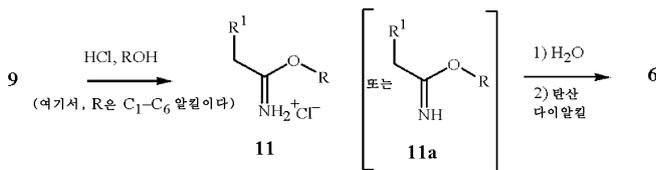
[0341] [반응 도식 4]



[0342]

[0343] 대안적으로, 화학식 6의 화합물은 반응 도식 5에 나타난 바와 같이, 대응하는 화학식 11의 이미데이트 에스테르 염 또는 화학식 11a의 이미데이트 에스테르의 가수분해에 의해 제조될 수 있다. 이러한 방법에서, 화학식 9의 화합물은 알코올 용매, 예컨대 메탄올 또는 에탄올에 용해된 강산, 예컨대 염화수소와 접촉시켜 (피너 반응 (Pinner reaction)으로도 공지됨), 화학식 11의 이미데이트 에스테르 염 또는 화학식 11a의 이미데이트 에스테르를 얻는다. 화학식 11 또는 11a의 화합물은 수성 조건하에 가수분해된 다음에, 염기성 조건하에 탄산다이알킬과 반응시켜, 화학식 6의 화합물을 얻는다.

[0344] [반응 도식 5]



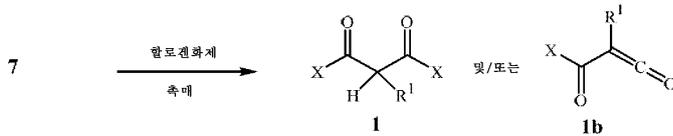
[0345]

[0346] 화학식 11의 이미데이트 에스테르 염 또는 화학식 11a의 이미데이트 에스테르는 화학식 6의 화합물의 제조에 특히 유용하다. 따라서, 본 발명의 한 측면은 화학식 6의 화합물의 제조에 특히 유용한, R¹이 3,5-다이클로로페닐, 3-트라이플루오로메틸페닐, 3-트라이플루오로메톡시페닐 또는 3-트라이플루오로메틸-5-클로로페닐이고, R이 메틸 또는 에틸인 화학식 11 또는 11a의 화합물이다. 특히, R¹이 3,5-다이클로로페닐이고, R이 메틸 (11b) 또는 에틸 (11c)인 화학식 11의 화합물이 화학식 6의 화합물의 제조에 특히 유용하며, 이는 화학식 2의 화합물 (본 발명의 화합물)의 제조에 유용하고, 결과적으로 화학식 4의 화합물의 제조 방법 (본 발명의 방법)에 유용하다.

[0347] 반응 도식 6에 나타난 바와 같이, 축매, 예컨대 N,N-다이메틸포름아미드의 존재 또는 부재하에, 상이한 할로젠 화제, 예컨대 SOCl₂, (COCl)₂, POCl₃, 트라이포스젠, PCl₅ 및 PPh₃Br₂를 사용하여, 말론산을 대응하는 말로닐 다이할라이드로 전환시키는 것 (문헌 [Tetrahedron, 2011, 2548-2554] 참조) 및 카르복실산을 대응하는 산할로젠 화물로 전환시키는 것 (문헌 [Science of Synthesis, 20a-Product Class 1: acid halides, 2006, 15-52])에 대하여 많이 보고되어 있다. 화학식 1b의 화합물은 화학식 1의 화합물의 생성시에 부산물로서 할로젠화 반응에서

생성될 수 있다.

[0348] [반응 도식 6]



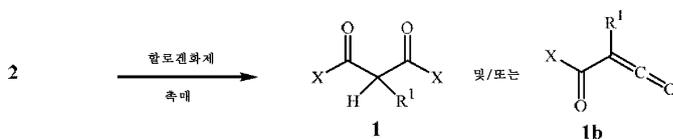
[0349]

[0350] 의외로, 화학식 2의 말론산 이염의 전환은 하기 반응 도식 7에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 화학식 1의 말로닐 다이할라이드로 직접 전환될 수 있다. 화학식 1b의 화합물은 또한 본 발명의 할로젠화 반응에서 생성될 수 있음에 주목한다. 상기 반응은 말론산을 대응하는 산 다이할라이드로 전환하는 것과 동일한 방법으로 행해지지만, 말론산의 분리를 필요로 하지 않는다. 상기 전환은 다양한 할로젠화제, 예컨대 SOCl_2 , $(\text{COCl})_2$, POCl_3 , 트라이포스젠, PCl_5 및 PPh_3Br_2 를 사용하여 행해질 수 있다. 염화티오닐 (즉, SOCl_2)이 사용될 수 있지만, 염화옥살릴 (즉, $(\text{COCl})_2$)은 보다 낮은 반응 온도 (약 0°C 내지 약 30°C)와 함께 사용되어, 전환에 영향을 미칠 수 있다. 1몰의 말론산 이염을 대응하는 다이할라이드로 전환시키기 위해서는, 할로젠화제의 최소 필요량은 2개의 카르복실레이트 이염 기가 산할로젠화물 기로 전환하도록 2당량이다. 상기 반응은 통상 화학식 2의 화합물의 완전 전환을 보장하기 위해, 말론산 이염에 대하여, 과잉량의 할로젠화제, 약 2.02 내지 약 3.0 당량의 할로젠화제를 사용하여 행해진다.

[0351] 상기 반응은 촉매, 예컨대 피리딘, N,N-다이메틸포름아미드 또는 1-포르밀피페리딘의 존재하에 행해질 수 있으며, 화학식 2의 화합물에 대한 촉매의 몰 비는 약 0.001 내지 약 0.4 또는 약 0.005 내지 약 0.05의 범위이다. 상기 반응은 비양성자성 용매, 예컨대 톨루엔, 다이클로로메탄, 사이클로헥산, 벤젠, 1,2-다이클로로에탄, 아세트산에틸 또는 아세트산부틸, 또는 이들 용매의 배합물 중에서 행해질 수 있다. 상기 반응은 염소화제에 따라 상이한 온도에서 일어난다. $(\text{COCl})_2$ 가 사용되는 경우에는, 온도는 약 0°C 내지 실온 또는 약 18°C 내지 약 30°C 의 범위이다. SOCl_2 가 할로젠화제로서 사용되는 경우에는, 약 45°C 내지 약 80°C 의 온도가 사용될 수 있다.

[0352] 화학식 2의 화합물과 할로젠화제의 배합은 다양한 방법으로 행해질 수 있다. 한 가지 방법은 고체로서의 (또는 적절한 용매 중의 슬러리로서의) 화학식 2의 화합물을 비양성자성 용매, 예컨대 톨루엔, 다이클로로메탄, 사이클로헥산, 벤젠, 1,2-다이클로로에탄, 아세트산에틸 또는 아세트산부틸, 또는 이들 용매의 배합물 중의 할로젠화제의 용액에 첨가하는 것이다. 동일하거나 상이한 용매가 할로젠화제 및 슬러리와, 화학식 2의 화합물의 용액을 형성하도록 사용될 수 있다. 이러한 방법은 화학식 2의 화합물이 과잉량의 할로젠화제에 계속 노출되도록 유지되므로, 고체 또는 슬러리가 첨가되자마자 할로젠화된다.

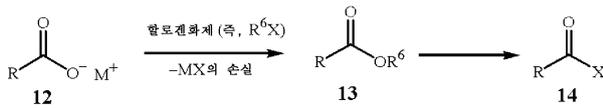
[0353] [반응 도식 7]



[0354]

[0355] 말론산 이염의 말로닐 다이할라이드로의 전환이 말론산의 말로닐 다이할라이드로의 전환과 유사한 반응 조건을 사용하지만, 말로네이트 이염은 말론산 생성없이 대응하는 말로닐 다이할라이드로 직접 전환된다. 금속 카르복실레이트는 대응하는 산할로젠화물로 직접 전환되는 것으로 알려져 있다 (Science of Synthesis, 20a-Product Class 1: acid halides, 2006, 15-52, 29 페이지에서 메카니즘 토의). 본 발명의 말론산 이염을 사용하는 이 점은 다만 대응하는 금속 또는 암모늄 할라이드가 반응 부산물로서 생성된다는 것이다. 이것은 반응 도식 8에 나타난 바와 같이, 할로젠화수소가 반응 부산물로서 생성되기 때문에 카르복실산의 대응하는 산할로젠화물로의 전통적인 전환시에 직면할 수 있는 산성 반응 조건이 제거된다.

[0356] [반응 도식 8]

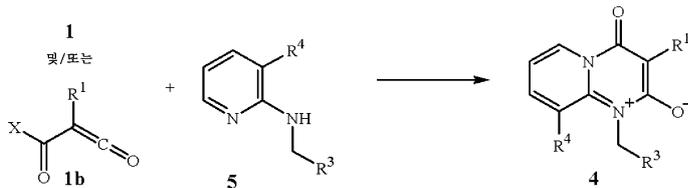


[0357]

[0358] 비교적 약한 친핵체, 예컨대 물에 대한 산할로젠화물 또는 말로닐 다이할라이드의 강한 반응성은 산할로젠화물 또는 말로닐 다이할라이드의 제조, 조작 또는 보관시에 수분이 엄격하게 배제되는 것을 필요로 한다. 고수율을 얻기 위해 건조 질소하에 건조된 용매 중에서 반응이 행해져야 한다. 같은 이유로, 화학식 1의 조 (crude) 말로닐 할라이드 용액은 조작 또는 보관시에 수분 도입 가능성을 최소화하기 위해 정제없이 즉각적으로 사용되어야 한다.

[0359] 화학식 4의 화합물은 화학식 1의 화합물을 화학식 5의 화합물과 반응시켜 제조될 수 있다. 구체적으로, 화학식 4의 화합물은 반응 도식 9에 나타낸 바와 같이, 화학식 1의 화합물을 화학식 5의 화합물과 축합하거나, 화학식 1의 화합물 (또는 화학식 1의 화합물과 화학식 1b의 화합물의 혼합물)과 화학식 5의 화합물의 축합에 의해 제조될 수 있다. 화학식 1의 화합물 (또는 화학식 1의 화합물과 화학식 1b의 화합물의 혼합물)은 종종 화학식 4의 화합물의 제조시에 원위치에서 생성된다. 화학식 1의 화합물 (또는 화학식 1의 화합물과 화학식 1b의 화합물의 혼합물)은 상기 반응 도식 6에 따라 제조될 수 있으며, 원위치에서 다양한 농도로 존재할 수 있다. 예를 들어, 상기 설명에서, 화학식 1의 화합물과 화학식 1b의 화합물의 혼합물이 언급되어 있는 경우에는, 화학식 4의 화합물을 제조하기 위한 특히 유용한 혼합물은 화학식 1의 화합물 대 화학식 1b의 화합물의 비가 0.01:99.09 내지 99.09:0.01, 49:1 내지 99:1, 80:1 내지 99:1 또는 89:1 내지 1:99로 포함되는 조성물이다.

[0360] [반응 도식 9]



[0361]

[0362] 이러한 반응의 화학량론적 양은 화학식 1의 화합물 (및/또는 화학식 1의 화합물과 화학식 1b의 화합물의 혼합물)과 화학식 5의 화합물의 등몰량을 포함한다. 그러나, 반응물 중 하나의 소량의 몰 과잉량은 반응에 악영향을 미치지 않으며, 반응물 중 하나가 훨씬 더 저렴하거나 훨씬 더 예비적으로 이용가능한 경우, 약간 과잉량으로 (예를 들어, 1.05 몰당량) 사용하는 것이 보다 고가이거나 덜 예비적으로 이용가능한 반응물의 완전 전환을 보장하는데 바람직할 수 있다.

[0363] 화학식 1b의 화합물은 종종 화학식 1의 화합물의 제조시에 부산물로서 생성되므로, 또한 화학식 4의 화합물의 제조에 유용하다. 일례로서, R¹이 3-트라이플루오로메틸페닐이고, X가 Cl인 화학식 1b의 화합물은 대응하는 화학식 4의 화합물을 제조하는데 사용될 수 있다. 다른 예로는, R¹이 3,5-다이클로로페닐이고, X가 Cl인 화학식 1b의 화합물은 대응하는 화학식 4의 화합물을 제조하는데 사용될 수 있다. R¹이 3-트라이플루오로메틸페닐이고, X가 Cl인 화학식 1b의 화합물은 임의로 분리될 수 있으나 (¹H NMR (CDCl₃) δ ppm 7.91 (s, 1H), 7.80 (m, 2H), 7.65 (dd, J=7.9 Hz, 7.9 Hz, 1H), ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ ppm -62.81 (s)), 상기에서 반응 도식 9에 나타낸 바와 같이, 통상 화학식 5의 화합물과 즉시 반응한다 (즉, 원위치에서).

[0364] 이들 반응은 더욱 전형적으로는 산수용체의 존재하에 행해진다 (예를 들어, 문헌 [Zeitschrift für Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie 1982, 37B(2), 222-233] 참조). 전형적인 산수용체로는 유기 아민, 예컨대 트라이메틸아민, 트라이에틸아민, 트라이부틸아민, N,N-다이아이소프로필에틸아민, 피리딘 및 치환 피리딘, 금속 산화물, 예컨대 산화칼슘, 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨 및 수산화칼륨, 금속 탄산염, 예컨대 탄산칼륨 및 탄산나트륨, 및 금속 중탄산염, 예컨대 중탄산나트륨 또는 중탄산칼륨을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [0365] 산수용체는 화학식 1의 화합물에 대한 산수용체의 몰 비가 전형적으로 약 1 내지 약 5의 범위가 되도록 반응 혼합물에 첨가된다. 전형적으로 약 2.0 내지 약 3.0의 범위의 몰 비가 고속 반응 속도 및 고 생성물 수율을 제공한다.
- [0366] 이러한 반응은 전형적으로 비양성자성 용매, 예컨대 톨루엔, 다이클로로메탄, 사이클로헥산, 벤젠, 1,2-다이클로로에탄, 아세트산에틸 또는 아세트산부틸, 이들 용매의 배합물 중에서 행해진다. 이러한 환화 단계에 사용되는 용매는 말로닐 클로라이드에 사용되는 것과 동일한 용매이거나 상이한 용매일 수 있다.
- [0367] 화학식 1의 화합물 (또는 비양성자성 용매 중의 이의 용액) 및 화학식 5의 화합물, 산수용체, 및 비양성자성 용매는 임의의 편리한 순으로 배합되어, 반응 혼합물을 형성할 수 있다. 두가지 혼합 방법이 특히 유익한 것을 알아냈는데; 첫 번째는 할로젠화수소 부산물을 스캐빈징 (scavenging)하도록 산수용체를 화학식 1의 화합물과 화학식 5의 화합물의 혼합물에 서서히 첨가하는 것이다. 두 번째 첨가 방법은 먼저, 화학식 5의 화합물과 산수용체의 혼합물을 제조한 다음에, 화학식 1의 화합물의 용액을 얻어진 혼합물에 서서히 첨가하는 것이다. 이러한 두가지 혼합 방법은 양호한 반응 속도 제어 및 고도의 환화 총수율을 제공한다. 환화 반응 및 수반하는 산 스캐빈징 조작용은 발열 반응이므로, 이러한 단계는 약 -10 내지 약 40°C의 범위의 저온에서 행해진다. 대부분의 열이 단시간 동안에 발생될 때에 특히 각 혼합 조작용의 개시시에, 발생된 과잉량의 열을 제거하도록 냉각이 필요하다.
- [0368] 더 이상 상술하지 않고도, 상술한 설명을 이용하는 당업자라면 본 발명을 최대한으로 이용할 수 있을 것으로 여겨진다. 그러므로, 하기 실시예는 단순히 예시적인 것으로 그리고 어떠한 임의의 방식으로든 본 개시 내용을 한정하지 않는 것으로 해석되어야 한다. 하기 실시예의 출발 물질은 그 절차가 다른 실시예에 설명된 특정한 예비 실행에 의해 반드시 제조된 것은 아닐 수도 있다. 크로마토그래피 용매 혼합물 또는 달리 나타내는 경우를 제외하고는 백분율은 중량 기준이다. 크로마토그래피 용매 혼합물에 있어서의 부 및 백분율은 달리 나타내지 않으면 체적 기준이다. ¹H NMR 스펙트럼은 달리 명시되지 않는 한, 300 MHz에서의 테트라메틸실란으로부터의 다운필드 (ppm)로 나타내며; "s"는 싱글렛을 의미하고, "d"는 더블렛을 의미하며, "t"는 트라이플렛을 의미하고, "m"은 멀티플렛을 의미하며, "dd"는 더블렛 오브 더블렛 (doublet of doublets)을 의미하고, "br s"는 브로드 싱글렛을 의미하며, "dec."는 분해를 의미한다.
- [0369] 실시예 1
- [0370] 1-[(2-클로로-5-티아졸릴)메틸]-3-(3,5-다이클로로페닐)-2-하이드록시-9-메틸-4-옥소-4H-피리도[1,2-a]피리디늄 내염의 제조
- [0371] 단계 A: 1,3-다이메틸 2-(3,5-다이클로로페닐)프로판다이오에이트의 제조
- [0372] 질소하에, 온도 프로브, 오버헤드 교반기, 환류 냉각기, 및 질소 버블러를 갖춘 3구 1 L 반응기에, 요오드화구리(I) (4.0 g, 0.021 mol), 2-피콜린산 (5.2 g, 0.042 mol), 3,5-다이클로로요오도벤젠 (99 g, 0.36 mol), 및 탄산세슘 (233 g, 0.72 mol)을 첨가하였다. 그 다음에, 다이옥산 (600 mL) 및 말론산다이메틸 (91 g, 0.69 mol, 1.9 eq.)을 질소하에 교반하면서 고체 혼합물에 첨가하였다. 그 다음에, 얻어진 혼합물을 7시간 동안 90 °C로 가열하여, 연한 연두색 슬러리를 형성하였다. 실온에서 물 (300 mL) 및 헥산 (200 mL)을 냉각된 반응 혼합물에 첨가하여, 5분간 교반하고, 분액 깔때기에 옮겨, 75 mL 다이옥산-헥산 (2:1)으로 2회 추출하였다. 합한 유기상을 포화 염화암모늄 수용액 (200 mL)으로 세정하여, 농축 건조시켜, 모든 다이옥산을 제거하였다. 잔류물을 MeOH (100 mL) 및 물 (200 mL)과 혼합하였다. 30분간 교반한 후에, 혼합물을 외부 빙수욕으로 0°C로 냉각시켜, 2시간 동안 서서히 교반하였다. 여과에 의해, 조물질 98.6 g을 얻어, 50°C에서 교반하면서 MeOH (160 mL)에 용해시켜, 6시간에 걸쳐서 0°C로 냉각시킨 다음에, 0°C에서 2시간 동안 유지하였다. 여과에 의해, 백색 미결정질 고체로서의 표제 화합물 85.6 g을 얻었다. 여과액을 농축시켜, 모든 MeOH를 제거하고, 잔류물을 여과하여, 추가의 표제 화합물 4.12 g을 얻어, 합한 수율이 89%이었다.
- [0373] 1,3-다이메틸 2-(3,5-다이클로로페닐)프로판다이오에이트의 두 번째의 제법
- [0374] 단계 A1a: 메틸 3,5-다이클로로벤젠에탄이미데이트 하이드로클로라이드 (1:1)의 제조
- [0375] 25°C에서 염화수소를 톨루엔 (485 mL), 메탄올 (16.8 g, 0.112 mol) 및 3,5-다이클로로페닐아세트니트릴 (100 g, 0.107 mol)의 혼합물에 통과시켰다. 염화수소 흡수가 중단되면, 혼합물을 30분간 질소로 스파징하였다. 혼합물을 여과하여, 수집된 고체를 톨루엔 (150 mL)으로 세정하고, 진공 오븐 (84.7 kPa (25 in. Hg)에서 50°C)에서 하룻밤 동안 건조시켜, 황백색 고체 (98.4 g, 72%)를 얻었다.

- [0376] ^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm 4.06 (s, 3H), 4.10 (s, 2H), 7.44–7.53 (m, 2H), 7.61 (t, 1H).
- [0377] 단계 A1b: 메틸 3,5-다이클로로벤젠아세테이트의 제조
- [0378] 메틸 3,5-다이클로로벤젠에탄이미데이트 하이드로클로라이드 (1:1) (즉, 단계 A1a의 생성물) (50 g, 0.107 mol)를 톨루엔 (167 mL)과 물 (167 mL)의 혼합물에 첨가하였다. 60분 후에, 유기상을 제거하여, 건조시키고 (MgSO_4), 증발시켜, 오일 (39 g, 91%)로서의 표제 화합물을 얻었다.
- [0379] ^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm 3.63 (s, 3H), 3.77 (s, 2H), 7.38 (d, 2H), 7.52 (t, 1H).
- [0380] 단계 A1c : 1,3-다이메틸 2-(3,5-다이클로로페닐)프로판다이오에이트의 제조
- [0381] 메탄올 및 톨루엔 (150 mL) 중의 혼합물 나트륨 메톡사이드 (28.46 g, 25%, 0.132 mol)를 5개의 플레이트로 된 올더쇼 (Oldershaw) 컬럼의 규정에 따라 비등시켜, 메탄올/톨루엔 공비혼합물을 제거하였다. 혼합물을 60°C로 냉각시켜, 톨루엔 (증류액의 총 체적과 동일한 체적)을 혼합물에 첨가하였다. 탄산다이메틸 (35.95 g, 0.399 mol)을 반응 혼합물에 첨가하였다. 톨루엔 (17 mL) 중의 메틸 3,5-다이클로로벤젠아세테이트 (즉, 단계 A1b의 생성물) (22.2 g, 0.101 mol)를 70분간 걸쳐서 혼합물에 첨가하였다. 첨가를 완료하면, 혼합물을 60°C에서 추가로 60분간 교반하였다. 혼합물을 비등시켜, 탄산다이메틸/메탄올 공비혼합물을 올더쇼 컬럼을 사용하여 제거하였다. 혼합물을 25°C로 냉각시켜, 아세트산 (9.5 g, 0.158 mol)을 적가하였다. 물 (100 mL)을 혼합물에 첨가하고, 유기상을 분리하여, 감압하에 제거하였다. 얻어진 잔류물을 메탄올 (36 mL)로 결정화하여, 72 내지 73°C에서 용융하는 백색 고체 (23.9 g, 85%)로서의 생성물을 얻었다.
- [0382] ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm 3.78 (s, 6H), 4.57 (s, 1H), 7.30–7.37 (m, 3H).
- [0383] 1,3-다이메틸 2-(3,5-다이클로로페닐)프로판다이오에이트의 세 번째 제법
- [0384] 단계 A2a: 메틸 3,5-다이클로로- α -시아노-벤젠아세트산의 제조
- [0385] 나트륨 메톡사이드 (메탄올 중의 25%, 225.9 g, 1.045 mol)와 톨루엔 (996 mL)의 혼합물을 비등시켜, 메탄올/톨루엔 공비혼합물을 제거하였다. 톨루엔을 증류 과정시에 필요에 따라 조금씩 첨가하였다. 헤드 온도가 110°C에 이르면, 증류를 20분간 계속하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시켜, 체적이 증류하기 전과 동일하게 되도록 톨루엔을 첨가하였다. 메탄올 (74 mL) 및 탄산다이메틸 (118.4 g, 1.31 mol)을 반응 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 50°C로 가온시켜, 톨루엔 (140 mL) 중의 3,5-다이클로로페닐아세트니트릴 (148.2 g, 0.796 mol)을 3.5시간에 걸쳐서 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 하룻밤 동안 실온으로 냉각시킨 다음에, 추가로 2시간 동안 50°C로 가온시켰다. 혼합물을 실온으로 냉각시켜, 아세트산 (80 g, 1.33 mol)을 적가하였다. 물 (350 mL)을 반응 혼합물에 첨가하고, 유기상을 분리하여, 용매를 감압하에 제거하였다. 얻어진 잔류물을 메탄올 (171 mL)로 결정화하여, 97 내지 99°C에서 용융하는 백색 고체 (148 g, 76%)로서의 생성물을 얻었다.
- [0386] ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm 3.85 (s, 3H), 4.69 (s, 1H), 7.37–7.38 (m, 2H), 7.42–7.43 (m, 1H).
- [0387] 단계 A2b: 1,3-다이메틸 2-(3,5-다이클로로페닐)프로판다이오에이트의 제조
- [0388] 메틸 3,5-다이클로로- α -시아노-벤젠아세트산 (즉, 단계 A2a의 생성물) (50 g, 0.205 mol)을 메탄올 (200 mL) 중에서 염화수소 (63.5 g, 1.73 mol)에 첨가하였다. 혼합물을 45 내지 50°C로 가온시켰다. 210분 후에, 물 (2 g)을 반응 혼합물에 첨가하였다. 추가로 110분 후에, 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 하룻밤 동안 교반한 후에, 용매를 감압하에 제거하여, 혼합물을 아세트산에틸 (200 mL)과 물 (200 mL)에 분배하였다. 유기층을 분리하여, 건조시켜, 증발시켰다. 얻어진 잔류물을 메탄올 (60 mL)로 결정화하여, 백색 고체 (50.68 g, 79%)로서의 생성물을 얻었는데, 이의 물리적 특성은 상기 단계 A 및 A1c에서 제조된 물질과 동일하였다.
- [0389] 단계 B: 칼륨 2-(3,5-다이클로로페닐)프로판다이오에이트 (2:1)의 제조
- [0390] 30°C에서 2.5시간에 걸쳐서 시린지 펌프를 통해, 수산화칼륨 (45% 수용액, 19 g, 152.7 mmol)을 물 (40 mL) 중의 1,3-다이메틸 2-(3,5-다이클로로페닐)프로판다이오에이트 (즉, 단계 A, 단계 A1c 또는 단계 A2b의 생성물) (20.0 g, 72.4 mmol)의 교반 혼합물에 첨가하였다. 시린지를 물 (1 mL)로 린스하여, 린스액 (rinsate)을 반응 혼합물에 한 번에 첨가하였다. 가벼운 온도 상승을 관찰하였다 (30 내지 35°C로). 얻어진 백색 슬러리/현탁액은 통상 3시간에 걸쳐서 투명한 용액으로 되었다. 그 다음에 혼합물을 실온에서 16시간 동안 교반하였다.

[0391] 톨루엔 (300 mL)을 포함하는 500 mL 둥근 바닥 플라스크에, 냉각기를 구비한 딘스타크 트랩 (Dean-Stark trap)을 조립하였다. 톨루엔을 가열하면서 교반하여, 격렬한 환류를 유지하였다 (내부 온도 125°C). 칼륨 2-(3,5-다이클로로페닐)프로판다이오에이트 (2:1) 수용액 (총 59 mL, 상기에서 제조된 것)을 시린지 펌프를 통해 2시간에 걸쳐서 환류하는 톨루엔에 첨가하였다. 온도를 강하시켜, 115°C로 유지하였다. 2.5시간 후에, 물 43.9 g을 수집하여 제거하였다. 더 이상 물이 눈에 띄게 수집되지 않으면, 혼합물을 가열하기 전에 추가로 1시간 동안 동일한 온도에서 유지하여, 제거하고, 실온에서 16시간 동안 계속 교반하였다. 냉각된 혼합물을 여과하여, 습윤 케이크를 얻어, 진공 오븐에서 20시간 동안 50°C에서 건조시켜, 240 내지 260°C (dec.)에서 용융하는 백색 미세 고체, 본 발명의 화합물 (23.55 g, 98.6%; 0.1당량의 수산화칼륨을 배제한 후에)을 얻었다.

[0392] ¹H NMR (CD₃OD) δ 7.45–7.44 (m, 2H), 7.23–7.22 (m, 1H), 4.41 (s, 1H).

[0393] 단계 C: N-[(2-클로로-5-티아졸릴)메틸]-3-메틸-2-피리딘아민의 제조

[0394] 질소 분위기하에 서모 포켓 및 냉각기를 갖춘 건조된 2 L 들이 3구 플라스크에, N-(3-메틸-2-피리디닐)포름아미드 (100 g), 탄산칼륨 (109.6 g), 브롬화테트라부틸암모늄 (4.73 g), 아이소프로필 알코올 (7500 mL) 및 2-클로로-5-(클로로메틸)티아졸 (증류됨, 123.9 g)을 주입하였다. 그 다음에 반응 혼합물을 73 내지 75°C로 가열하여, 그 온도에서 5.5시간 동안 유지하였다. 그 다음에 혼합물을 50°C로 냉각시켜, 10% NaOH 수용액 (880 g)을 20분간에 걸쳐서 첨가 깔때기를 통해 첨가하였다. 얻어진 불투명한 반응 매스를 약 3.5시간 동안 57 내지 60°C에서 교반하였다. 물 (약 800 mL)을 5분간에 걸쳐서 반응 혼합물에 첨가한 다음에; 반응 혼합물을 10°C로 냉각시켜, 10°C에서 10분간 교반하였다. 슬러리를 여과하여, 얻어진 고체를 냉수 (2 × 200 mL)로 세정하고, 공기 건조시켜, 추가로 40°C에서 16시간 동안 감압하에 건조시켜, 백색 고체 (134 g)를 얻었다.

[0395] ¹H NMR (dmsO-d₆) δ 7.94 (m, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.26 (m, 1H), 6.72 (t, 1H), 6.54 (dd, 1H), 4.61 (d, 2H), 2.04 (s, 3H).

[0396] 단계 D: 2-(3,5-다이클로로페닐)프로판다이오일 다이클로라이드의 제조

[0397] 질소하에 톨루엔 (100 mL) 중의 염화옥살릴 (13.76 g, 108.4 mmol)의 빙수 냉각된 혼합물에, N,N-다이메틸포름아미드 (6방울)를 첨가하였다. 칼륨 2-(3,5-다이클로로페닐)프로판다이오에이트 (2:1) (즉, 단계 B의 생성물) (11.60 g, 35.67 mmol)를 15분간의 간격으로 각 1.9 g의 6개의 배취로 첨가하였다 (주의: 오프가스 관측됨). 온도 상승이 관찰되었으나, 온도를 외부 빙수욕을 사용하여 실온 (23 내지 25°C)으로 유지하였다. 이칼륨염 (di-postassium salt)의 첨가 완료 30분 후에 빙수욕을 제거한 다음에, 얻어진 혼합물을 실온에서 추가로 2시간 동안 교반하였다. 휘발성 물질 및 과잉량의 염화옥살릴을 15분간 감압하에 (2.67 kPa (20 mm Hg)) 제거하였다. 얻어진 물질을 다음 단계에서 직접 사용하였다.

[0398] 단계 E: 1-[(2-클로로-5-티아졸릴)메틸]-3-(3,5-다이클로로페닐)-2-하이드록시-9-메틸-4-옥소-4H-피리도[1,2-a]피리디늄 내염의 제조

[0399] 상기 단계 D에서 얻어진 2-(3,5-다이클로로페닐)프로판다이오일 다이클로라이드 혼합물을 빙수욕에서 0°C로 냉각시킨 다음에, 톨루엔 (80 mL) 중의 N-[(2-클로로-5-티아졸릴)메틸]-3-메틸-2-피리딘아민 (즉, 단계 C의 생성물) (8.68 g, 36.2 mmol)의 슬러리를 20분간에 걸쳐서 서서히 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 0°C에서 30분간 교반하고, 빙수욕을 제거하여, 실온에서 추가로 2시간 동안 계속 교반하였다. 그 다음에, 반응 혼합물을 15분간에 걸쳐서 빙수욕으로 냉각시킨 다음에, 톨루엔 (20 mL) 중의 트라이에틸아민 (7.32 g, 72.3 mmol)의 혼합물을 30분간에 걸쳐서 첨가하였다. 온도 상승이 관찰되었으나, 온도를 23 내지 30°C로 유지하였다. 첨가 후에, 빙수욕을 제거하여, 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 혼합물을 물 (80 mL)로 희석하여, 30분간 교반하고, 여과하여, 얻어진 황색 케이크를 물 (30 mL) 및 아세트산에틸 (30 mL)로 세정하였다. 습윤 케이크를 50°C에서 6시간 동안 진공 오븐에서 건조시켜, 황색 고체 (14.58 g, 91.8%)로서의 표제 화합물 을 얻었다.

[0400] ¹H NMR (CD₃COCD₃) δ 9.41–9.39 (m, 1H), 8.40–8.38 (m, 1H), 8.14–8.13 (m, 2H), 7.77 (s, 1H), 7.67–7.41 (m, 1H), 7.24–7.23 (m, 1H), 5.66 (s, 2H), 2.92 (s, 3H).

[0401] 실시예 1A

[0402] 1-[(2-클로로-5-티아졸릴)메틸]-3-(3,5-다이클로로페닐)-2-하이드록시-9-메틸-4-옥소-4H-피리도[1,2-a]피리디늄 내염의 두 번째 제법

- [0403] 단계 A: 나트륨 2-(3,5-다이클로로페닐)프로판다이오에이트 (2:1)의 제조
- [0404] 1,3-다이메틸 2-(3,5-다이클로로페닐)프로판다이오에이트 (50 g, 0.18 mol) 및 물 (75 mL)을 온도계 및 오버헤드 교반기를 갖춘 500 mL 반응기 (재킷형)에서 배합하였다. 혼합물에, 시린지 펌프를 통해 23 내지 25°C에서 2.5시간에 걸쳐서 NaOH (37% 수용액, 39.4 g, 0.36 mol, 2.02 eq.)를 첨가하였다. 첨가 후에, 물 (1 mL)을 사용하여 시린지를 린스하고, 린스액을 반응 혼합물에 첨가하였다. 탁한 백색 반응 혼합물은 6시간 후에 투명한 용액으로 되었다. 완료 후에, 반응 매스를 그 자체로서 공비 증류를 위해 취하였다.
- [0405] 딘스타크 트랩을 갖춘 500 mL 재킷형 반응기 중의 톨루엔 (250 mL)을 108°C의 포트 온도로 가열하였다. 온도가 104°C 미만으로 내려가지 않도록 그러한 속도로 시린지 펌프를 통해 상기 반응 매스를 고온 톨루엔에 주입하였다. 증류 완료 후에, 물 약 99 g을 딘스타크 트랩을 통해 수집하였다. 물 수집을 중지한 후에, 반응 매스를 추가로 약 1시간 동안 환류시킨 다음에 (108°C), 실온 (23 내지 25°C)으로 냉각시켜, 1시간 동안 교반하였다. 생성물을 여과하여, N₂ 분위기하에 약 15분간 흡입과 함께 공기 건조시켰다. 생성물을 50°C에서 25시간 동안 질소 스위프 (sweep)하에 진공 오븐에서 추가로 건조시켰다. 건조된 생성물로부터, 백색 고체로서의 표제 생성물 51 g (96.5%, 분석 보정된 인풋 및 실제 아웃풋에 기초함)을 얻었으며; HPLC에 의한 순도: 94.60 면적% (탈 카르복실화 부산물 4.32 면적%); 함수율 (1.03%, KF에 의함); M.P. = 240 내지 260°C (dec.)이었다.
- [0406] ¹H NMR (CD₃OD) δ 7.45–7.44 (m, 2H), 7.23–7.22 (m, 1H), 4.41 (s, 1H).
- [0407] 단계 B: 2-(3,5-다이클로로페닐)프로판다이오일 다이클로라이드의 제조
- [0408] 질소 분위기하에, 톨루엔 (200 mL)을 1 L 들이 4구 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 염화옥살릴 (25.81 g, 0.203 mol, 3 eq.)을 5분간에 걸쳐서 첨가하였다. 혼합물을 2 내지 5°C로 냉각시켜, 1-포르밀피페리딘 (0.12 g, 1.02 mmol, 0.02 eq.)을 첨가하였다. 실시예 1A, 단계 A에서 얻어진 상기 이나트륨염 (즉, 나트륨 2-(3,5-다이클로로페닐)프로판다이오에이트 (2:1)) (20 g, 68 mmol)을 15분간의 시간 간격으로 4개의 로트 (각 5 g)로 첨가하였다 (2 내지 3°C의 가벼운 발열성과 함께 약간의 오프 가스가 관측됨). 반응 혼합물을 실온 (23 내지 25°C)으로 가온시켜, 3시간 동안 유지하였다. 매스를 추가로 1시간 동안 40°C로 가열하였다. 반응 완료 후에, 반응 매스를 진공하에 (약 11.9 내지 15.9 kPa (90 내지 120 mm Hg)) 40°C에서 약 30분간에 걸쳐서 증류하여, 휘발성 화합물 및 과잉량의 염화옥살릴을 제거하였다 (증류 시에, 반응 매스의 온도를 40°C에서 32°C로 감소시키고, 증류액 약 53 mL를 수집하였다). 증류 후에, 얻어진 물질을 다음 단계에서 직접 사용하였다.
- [0409] ¹H NMR (톨루엔-d₈, 4시간에서의 반응 혼합물) δ 7.10–6.70 (m, 3H), 4.49–4.45 (m, 1H).
- [0410] 단계 C: 1-[(2-클로로-5-티아졸릴)메틸]-3-(3,5-다이클로로페닐)-2-하이드록시-9-메틸-4-옥소-4H-피리도[1,2-a]피리디늄 내염의 제조
- [0411] 상기 반응 혼합물을 빙욕으로 0°C로 냉각시킨 다음에, 톨루엔 (100 mL) 중의 N-[(2-클로로-5-티아졸릴)메틸]-3-메틸-2-피리딘아민 (16.36 g, 68.24 mmol, 1 eq.)의 슬러리를 질소 분위기하에 각각 3분간의 간격으로 10개의 로트로서 10 mL 부분으로 이 혼합물에 첨가하였다. 삼각 플라스크를 톨루엔 (10 mL)으로 린스하고, 격렬하게 교반하면서 2-(3,5-다이클로로페닐)프로판다이오일 다이클로라이드의 반응 매스에 첨가하였다. 그 다음에 얻어진 혼합물을 가온시켜, 20 내지 25°C에서 2시간 동안 교반하였다. 그 다음에 반응 혼합물을 다시 0°C로 냉각시켜, 톨루엔 (20 mL) 중의 트라이에틸아민 (13.81 g, 136.7 mmol, 2 eq.)을 시린지 펌프를 통해 0 내지 5°C에서 1시간에 걸쳐서 적가하였다. 첨가 후에, 빙욕을 제거하여, 혼합물을 실온 (23 내지 25°C)에서 6시간 동안 교반하였다. 물 (110 mL)을 10분간에 걸쳐서 반응 매스에 첨가하고; 30분간 교반하여, 여과하였다. 여과된 고체를 물 (3 × 50 mL)로 3회 세정하여, 미리 냉각된 (5°C) 아세트산에틸 (2 × 55 mL) 세정액으로 세정하였다. 습윤 케이크를 30분간 흡입 건조시키고, 추가로 50°C에서 22시간 동안 진공 오븐에서 건조시켜, 황색 고체 (22.9 g, 74.13%)를 얻었다.
- [0412] ¹H NMR (CD₃COCD₃) δ 9.41–9.39 (m, 1H), 8.40–8.38 (m, 1H), 8.14–8.13 (m, 2H), 7.77 (s, 1H), 7.67–7.41 (m, 1H), 7.24–7.23 (m, 1H), 5.66 (s, 2H), 2.92 (s, 3H).
- [0413] 실시예 2
- [0414] 나트륨 2-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]프로판다이오에이트 (2:1)의 제조

- [0415] 단계 A: 나트륨 2-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]프로판다이오에이트 (2:1)의 제조
- [0416] 100 mL 둥근 바닥 플라스크에, 1,3-다이메틸 2-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]프로판다이오에이트 (5 g, 90.6 wt/wt, 16.4 mmol), 및 H₂O (10 mL)를 주입하였다. 교반 혼합물을 외부 빙수욕을 사용하여 2℃로 냉각시켰다. 수산화나트륨 용액 (50% 수용액, 3.0 g, 37.5 mmol)을 2 내지 6℃에서 10분간에 걸쳐서 첨가 깔때기를 통해 혼합물에 첨가하였다. 수산화나트륨 용액의 첨가 완료 후에, 외부 빙수욕을 제거하고, 반응 혼합물을 실온으로 가온시켜, 실온에서 16시간 동안 교반하였다. 황성탄 (0.5 g)을 첨가하여, 반응 혼합물을 실온에서 15분간 교반한 다음에, 여과하였다.
- [0417] 수성 여과액을 냉각기를 구비한 디스타크 트랩 및 온도 프로브를 갖춘 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 주입하였다. 톨루엔 (20 mL)을 혼합물에 첨가한 다음에, 가열하여 (115℃로 세팅된 욕온도), 과잉량의 물을 공비 제거하였다. 추가의 물이 눈에 띄게 수집되지 않으면, 반응 혼합물을 110℃에서 1시간 동안 유지한 다음에, 디스타크 트랩을 제거하여, 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 톨루엔 (20 mL)을 반응 혼합물에 첨가하여, 실온에서 30분간 교반한 다음에, 여과하였다. 습윤 고체를 아세트니트릴 (20 mL)로 세정하여, 50℃에서 16시간 동안 진공 오븐에서 건조시켜, >300℃에서 용융하는 백색 고체, 본 발명의 화합물 (4 g, 79%)을 얻었다.
- [0418] ¹H NMR (D₂O) δ 7.51–7.68 (m, 4H), 4.54 (s, 1H).
- [0419] 실시예 3
- [0420] 2-하이드록시-4-옥소-1-(5-피리미디닐메틸)-3-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]-4H-피리도[1,2-a]피리미디늄 내염의 제조
- [0421] 단계 A: N-(5-피리미디닐메틸렌)-2-피리딘아민의 제조
- [0422] 클로로포름 (300 mL) 중의 2-아미노피리딘 (11.314 g, 120.3 mmol) 및 피리미딘-5-카르복스알데히드 (14.0 g, 129.6 mmol)의 용액을 실온에서 15분간 교반하였다. 그 다음에, 휘발성 물질을 감압하에 제거하여 (75℃에서 1시간), 황색 고체를 얻었다. 조 고체를 클로로포름 (300 mL)에 용해시켜, 용액을 15분간 교반하였다. 그 다음에, 휘발성 물질을 감압하에 제거하여 (75℃에서 1시간), 황색 고체를 얻었다. 조 고체를 다시 클로로포름 (300 mL)에 용해시켜, 용액을 15분간 교반하고, 휘발성 물질을 감압하에 제거하여 (85℃에서 1시간), 황색 고체를 얻었다. 이러한 고체를 80℃에서 하룻밤 동안 진공 오븐에서 건조시켜, 표제 화합물 22.090 g (99.8%)을 얻었다.
- [0423] ¹H NMR (CDCl₃) δ 9.26–9.32 (m, 4H), 8.52 (d, 1H), 7.82 (t, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.26 (t, 1H).
- [0424] 단계 B: N-[(5-피리미디닐)메틸]-2-피리딘아민의 제조
- [0425] 분말상 수소화붕소나트륨 (98%, 2.868 g, 75.5 mmol)을 메탄올 (80 mL)과 테트라하이드로푸란 (400 mL)의 용액에 첨가하여, 혼합물을 5분간 격렬하게 교반하였다. 실시예 3, 단계 A의 생성물 (13.9 g, 75.5 mmol)을 테트라하이드로푸란 (400 mL)에 용해시켜, 얻어진 용액을 약 33 mL/min의 일정한 비율로 수소화붕소나트륨 현탁액에 적가하였다. 반응 혼합물의 외관이 약간 탁한 담황색 현탁액에서 투명한 적색 용액으로 변화하였다. 반응을 10% 메탄올:40% 다이클로로메탄:50% 톨루엔 용매로 용리하는 얇은 층 크로마토그래피에 의해 모니터링하였다. 반응 완료 후에, 아세트산 (3 mL)을 적가하여, 반응 혼합물을 5분간 교반하였다. 아세트산 (2 mL) 및 물 (30 mL)을 첨가하여, 반응 혼합물을 잠시 교반한 다음에, 아세트산에틸 (500 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 1N 수산화나트륨 수용액 (300 mL)으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켜, 여과하여, 용매를 50℃에서 감압하에 제거하였다. 얻어진 조 오일을 다이클로로메탄 (50 mL)에 용해시켜, 용액을 실리카 겔 플러그 (100 g)를 통해 아세트산에틸 (3 L)로 용리하였다. 용리액을 등황색 오일로 농축시켜, 서서히 결정화하여, 담황색 고체로서의 표제 화합물 8.909 g (63.4%)을 얻었다.
- [0426] ¹H NMR (CDCl₃) δ 9.12 (s, 1H), 8.76 (s, 2H), 8.10 (d, 1H), 7.42 (t, 1H), 6.64 (t, 1H), 6.42 (d, 1H), 4.99 (br s, NH), 4.61 (d, 2H).
- [0427] 단계 C: 1,3-다이메틸 2-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]프로판다이오에이트의 제조
- [0428] 다이옥산 (100 mL)을 10분간 질소 가스로 퍼징하였다. 페난트롤렌 (1.0 g) 및 요오드화구리(I) (1.0 g)를 다이옥산에 첨가하여, 현탁액을 질소 분위기하에 5분간 교반한 다음에, 탄산세슘 (18.72 g, 57.45 mmol), 말론산다

이메틸 (5.46 g, 50.6 mmol), 및 1-요오도-3-(트라이플루오로메틸)벤젠 (12.5 g, 46.0 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 18시간 동안 가열 환류시킨 다음에, 실온으로 냉각시켰다. 1N HCl 수용액을 반응 혼합물에 첨가하고, 층을 분리하여, 수층을 아세트산에틸 (3 × 100 mL)로 추출하였다. 합한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켜 여과하였다. 셀라이트 (Celite)[®] 규조토 여과 조제 (5 g)를 여과액에 첨가하여, 얻어진 현탁액을 50°C에서 감압하에 농축시켜, 셀라이트[®]에 흡착되는 조생성물로 이루어지는 고체를 얻었다. 이러한 고체를 100% 헥산 내지 헥산 중의 25% 아세트산에틸의 그라디언트 (gradient)로 용리하는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하여, 표제 화합물 7.36 g (58.0%)을 얻었다.

[0429] ¹H NMR (CDCl₃) δ 7.59–7.65 (m, 3H), 7.49 (t, 1H), 4.70 (s, 1H), 3.76 (s, 6H).

[0430] 단계 D: 칼륨 2-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]프로판다이오에이트 (2:1)의 제조

[0431] 500 mL 둥근 바닥 플라스크 내의 1,3-다이메틸 2-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]프로판다이오에이트 (즉, 실시예 3, 단계 C의 생성물) (50.0 g, 181 mmol)과 물 (100 mL)의 혼합물을 0°C에서 교반하였다. 반응 온도를 0 내지 5°C로 유지하는 동안에, 수산화칼륨 (45% 수용액, 50 g, 401 mmol)을 시린지 펌프를 통해 20분간에 걸쳐서 첨가하였다. 수산화칼륨 용액의 첨가 완료 후에, 반응 혼합물을 23°C로 가온시켜, 실온에서 하룻밤 동안 교반하였다.

[0432] 냉각기를 구비한 디스타크 트랩을 칼륨 2-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]프로판다이오에이트 (2:1) 수용액을 포함하는 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 조립하였다. 톨루엔 (200 mL)을 첨가한 다음에, 용액을 가열 환류시켜 (약 86°C), 물을 공비 제거하였다. 더 많은 양의 물이 제거되었기 때문에, 증류 종료시에 환류 온도가 증가되고, 포트 온도가 110°C에 이르렀다. 추가의 물이 눈에 띄게 수집되지 않으면, 얻어진 혼합물을 가열하기 전에 추가로 1시간 동안 환류 온도 (110°C)로 유지하여, 제거하고, 얻어진 혼합물을 실온으로 냉각시키면서 교반하였다. 아세트니트릴 (250 mL)을 첨가하여, 반응물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 여과하여, 습윤 케이크를 다시 분리형 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 주입한 후, 아세트니트릴 (250 mL)을 주입하였다. 얻어진 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하여 여과하였다. 습윤 케이크를 아세트니트릴 (30 mL)로 세정하였다. 고체 생성물을 진공 오븐 (67.7 kPa (20 in. Hg)에서 50°C)에서 20시간 동안 건조시켜, 베이지색 고체, 본 발명의 화합물 (62 g, 97%; 과잉량의 KOH를 배제한 후에 95% HPLC 면적에 근거함)을 얻었다. M.P. = 95.8°C.

[0433] ¹H NMR (D₂O) δ 7.53–7.68 (m, 4H), 4.54 (s, 1H).

[0434] 단계 E: 2-하이드록시-4-옥소-1-(5-피리미디닐메틸)-3-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]-4H-피리도[1,2-a]피리미디뉴 내염의 합성

[0435] 3°C에서 100 mL 둥근 바닥 플라스크 내의 칼륨 2-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]프로판다이오에이트 (2:1) (즉, 실시예 3, 단계 D의 생성물) (6.0 g, 18.5 mmol)와 톨루엔 (60 mL)의 교반 혼합물에, 내부 온도를 3 내지 5°C로 유지하면서 피펫으로 염화옥살릴 (5.4 g, 42.6 mmol)을 조금씩 첨가하였다. 염화옥살릴의 첨가 완료 후에, 5°C에서 N,N-다이메틸포름아미드 (4방울)를 반응 혼합물에 첨가하였다. 얻어진 반응 혼합물을 빙수욕에 의해 제공되는 외부 냉각으로 5°C에서 30분간 교반하였다. 빙수욕을 제거하여, 내부 온도를 22°C로 가온시켰다. 반응 혼합물을 22°C에서 약 5 시간 동안 교반하였다. 2-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]프로판다이오일 다이클로라이드로의 전환 완료 후에, 반응 혼합물을 3°C로 냉각시켰다. 3°C에서 N-[(5-피리미디닐)메틸]-2-피리딘아민 (즉, 실시예 3, 단계 B의 생성물) (3.4 g, 18.3 mmol)을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물 온도를 외부 빙수욕을 사용하여 3 내지 6°C로 유지하면서, 트라이에틸아민 (3.75 g, 36.7 mmol)을 첨가 깔때기를 통해 15분간에 걸쳐서 반응 혼합물에 조금씩 첨가하였다. 트라이에틸아민의 첨가 완료 후에, 빙수욕을 제거하여, 반응 혼합물을 실온으로 가온시켰다. 헵탄 (50 mL)을 첨가하여, 얻어진 혼합물을 실온에서 30분간 교반한 다음에, 여과하였다. 습윤 고체를 깨끗한 둥근 바닥 플라스크에 다시 주입한 다음에, 물 (40 mL)을 주입하였다. 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하고, 여과하여, 습윤 고체를 헵탄 (15 mL)으로 세정하였다. 고체 생성물을 진공 오븐 (2.67 kPa (20 mm Hg)에서 50°C)에서 20시간 동안 건조시켜, 황색 고체 생성물 7.75 g을 얻었다. 고체 생성물을 추가로 tert-부틸 메틸 에테르/아세트산에틸의 7:1 혼합물 77 mL 중에서 교반하여 정제한 다음에, 여과하여, 표제 화합물 (6.2 g, 50%; 94.6% 순도: HPLC 면적에 근거함)

[0436] ¹H NMR (CDCl₃) δ 5.64 (br s, 2H), 7.43–7.48 (m, 2H), 7.50–7.52 (m, 2H), 8.03–8.11 (m, 1H), 8.13–8.16 (m, 2H) 8.83 (s, 2H), 9.19 (s, 1H), 9.55–9.58 (dd, 1H).

- [0437] 실시예 3A
- [0438] 2-하이드록시-4-옥소-1-(5-피리미디닐메틸)-3-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]-4H-피리도[1,2-a]피리미디늄 내염의 두 번째 제법
- [0439] 단계 A: 나트륨 2-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]프로판다이오에이트 (2:1)의 제조
- [0440] 100-mL 둥근 바닥 플라스크 내의 1,3-다이메틸 2-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]프로판다이오에이트 (즉, 실시예 3, 단계 C의 생성물) (5.0 g, 90.6 wt%, 16 mmol)와 물 (10 mL)의 혼합물을 2°C에서 교반하였다. 반응 온도를 2 내지 6°C로 유지하는 동안에, 수산화나트륨 (50% 수용액, 3.0 g, 38 mmol)을 10분간에 걸쳐서 첨가 깔때기를 통해 첨가하였다. 수산화나트륨 용액의 첨가 완료 후에, 반응 혼합물을 23°C로 가온시켜, 실온에서 하룻밤 동안 교반하였다.
- [0441] 황성탄 (0.5 g)을 반응 혼합물에 첨가하여, 혼합물을 실온에서 15분간 교반한 다음에, 여과하였다. 수성 여과액을 디스타크 트랩, 냉각기, 및 온도 프로브를 갖춘 100-mL 둥근 바닥 플라스크에 주입하였다. 톨루엔 (20 mL)을 첨가한 다음에, 용액을 가열 환류시켜, 물을 공비 제거하였다. 추가의 물이 눈에 띄게 수집되지 않으면, 얻어진 혼합물을 가열하기 전에 추가로 1시간 동안 환류 온도 (110°C)로 유지하여, 제거하고, 얻어진 혼합물을 실온으로 냉각시키면서 교반하였다. 톨루엔 (20 mL)을 첨가하여, 혼합물을 실온에서 30분간 교반하였다. 그 다음에 슬러리를 여과하여, 고체를 아세토니트릴 (20 mL)로 세정하였다. 그 다음에 고체를 50°C에서 16시간 동안 진공 오븐에서 건조시켜, 백색 고체 (4.0 g, 94.9 HPLC 면적%, 면적%에 근거한 79% 수율)로서의 표제 화합물을 얻었다.
- [0442] ¹H NMR (D₂O) δ 7.51–7.68 (m, 4H), 4.54 (s, 1H).
- [0443] 단계 B: 2-하이드록시-4-옥소-1-(5-피리미디닐메틸)-3-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]-4H-피리도[1,2-a]피리미디늄 내염의 합성
- [0444] -1°C의 250-mL 둥근 바닥 플라스크 내의 나트륨 2-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]프로판다이오에이트 (2:1) (즉, 실시예 3A, 단계 A의 생성물) (5.0 g, 95.0 면적%, 16 mmol)과 다이클로로메탄 (50 mL)의 교반 혼합물에, 1-포르피리페리딘 (0.09 g, 0.8 mmol)을 첨가하였다. 그 다음에, 내부 온도를 -3 내지 +1°C로 유지하면서, 염화옥살릴 (5.6 g, 98%, 43 mmol)을 5분간에 걸쳐서 첨가 깔때기를 통해 첨가하였다. 얻어진 반응 혼합물을 -3 내지 +2°C로 10분간, 이어서 20 내지 22°C에서 2 내지 3시간 동안 교반하였다. 2-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]프로판다이오일 다이클로라이드로의 전환 완료 후에, 반응 혼합물을 0°C로 냉각시킨 다음에, 다이클로로메탄 (20 mL) 중의 N-[(5-피리미디닐)메틸]-2-피리딘아민 (즉, 실시예 3, 단계 B의 생성물) (3.2 g, 95.3%, 16.4 mmol)과 4-피콜린 (3.1 g, 98%, 32.6 mmol)의 혼합물을 0 내지 3°C에서 10분간에 걸쳐서 시린지 펌프를 통해 산염화물 혼합물에 첨가하였다. 첨가 완료 후에, 산염화물 중간체의 전환 완료가 관찰될 때까지 (메탄올로 켄칭 (quenching)하고, 1,3-다이메틸 2-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]프로판다이오에이트의 부재를 HPLC로 결정함으로써), 반응 혼합물을 10분간에 걸쳐서 10°C로 가온시켜, 9 내지 12°C에서 30분간 교반하였다. 반응 혼합물을 18°C로 가온시킨 다음에, 물 (15 mL)을 18 내지 20°C에서 반응 혼합물에 첨가하여, 2상 혼합물을 18 내지 20°C에서 15분간 교반하였다. 혼합물을 침전시켜, 층을 분리하였다. 수층을 다이클로로메탄 (2 × 25 mL)으로 추출하였다. 유기층을 합한 다음에, i-프로판올 (30 mL)을 합한 유기 용액에 첨가하여, 물 (1.25 mL)을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 대기압하에서 82°C의 포트 온도 및 42 내지 82°C의 헤드 온도로 증류시켜, 다이클로로메탄 및 물을 제거하였다. 헤드 온도가 순수한 i-프로판올의 비점에 도달되면, 증류를 중단하고, 추가의 i-프로판올 (30 mL)을 고온 농축물에 첨가하여, 혼합물을 실온으로 냉각시켜, 고상 결정화 동안에 실온에서 하룻밤 동안 교반하였다. 그 다음에 혼합물을 여과하여, 습윤 고체를 i-프로판올 (3 × 5 mL)로 세정하였다. 고체 생성물을 50 내지 55°C 및 약 33.3 kPa (250 mm Hg)에서 진공 오븐에서 건조시켜, 황색 고체 (5.0 g, 99.0 HPLC 면적%, 98.3 wt%, 이나트륨염 (즉, 나트륨 2-[3-(트라이플루오로메틸)페닐]프로판다이오에이트 (2:1))으로부터의 75.9% 수율로서의 표제 화합물을 얻었다.
- [0445] 당업계에 공지된 방법과 함께 본 명세서에 기재된 절차에 의해, 표 I-1 내지 I-35의 하기 화합물이 제조될 수 있다. 당업계에 공지된 방법과 함께 본 명세서에 기재된 절차에 의해, 화학식 1의 화합물의 제조 방법은 표 M-1 내지 M-155에 예시된 바와 같이, 화학식 2의 화합물로부터 제조될 수 있다. 당업계에 공지된 방법과 함께 본 명세서에 기재된 절차에 의해, 화학식 4의 화합물은 화학식 2의 화합물로부터 화학식 1의 화합물을 제조하는 방법을 이용하여 화학식 1 및 5의 화합물로부터 제조될 수 있다. 하기 약어가 하기 표에 사용된다: t는 삼차이고, s는 이차이며, n은 노르말이고, i는 아이소이며, c는 사이클로이고, Me는 메틸이며, Et는 에틸이고,

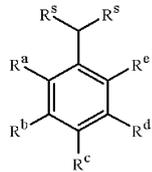
Pr은 프로필이며, i-Pr은 아이소프로필이고, t-Bu는 삼차 부틸이며, Hex는 헥실이고, Ph는 페닐이며, CN은 시아노이고, Bn은 벤질 (-CH₂Ph)이다. 표 I-1 내지 I-35, M-1 내지 M-174, 및 C-1 내지 C-42에서, Y1 내지 Y41의 값은 하기 차트에 따라 각 치환기에 할당된다:

Y1	2-플루오로페닐	Y22	2,4-다이클로로페닐
Y2	3-클로로페닐	Y23	2,4-다이플루오로페닐
Y3	3-(CF ₃)페닐	Y24	2-플루오로-4-시아노페닐
Y4	3-플루오로페닐	Y25	2-플루오로-4-클로로페닐
Y5	3-시아노페닐	Y26	2-메틸-4-클로로페닐
Y6	4-플루오로페닐	Y27	2-플루오로-4-(CF ₃)페닐
Y7	4-클로로페닐	Y28	2,4-비스(CF ₃)페닐
Y8	4-(CF ₃)페닐	Y29	2-플루오로-4-브로모페닐
Y9	4-시아노페닐	Y30	2-클로로-4-플루오로페닐
Y10	3-(OCF ₃)페닐	Y31	2-(CF ₃)-4-플루오로페닐
Y11	4-브로모페닐	Y32	2-메틸-4-(CF ₃)페닐
Y12	6-클로로-3-피리디닐	Y33	2-클로로-4-(CF ₃)페닐
Y13	6-플루오로-3-피리디닐	Y34	2-(CF ₃)-4-클로로페닐
Y14	6-(CF ₃)-3-피리디닐	Y35	2,5-다이플루오로페닐
Y15	4,6-다이클로로-3-피리디닐	Y36	2-플루오로-5-(CF ₃)페닐
Y16	2-플루오로-6-클로로-3-피리디닐	Y37	2-플루오로-5-클로로페닐
Y17	2,6-다이클로로-3-피리디닐	Y38	2,5-다이클로로페닐
Y18	2-브로모-5-클로로-4-피리디닐	Y39	2-플루오로-5-(OCF ₃)페닐
Y19	3-브로모-5-플루오로페닐	Y40	2-클로로-5-(CF ₃)페닐
Y20	3-클로로-5-플루오로페닐	Y41	3-클로로-5-(CF ₃)-2-피리디닐
Y21	3-플루오로-4-클로로페닐		

[0446]

[0447]

(표 I-1)



[0448]

각 R^s는 CO₂-Li⁺이고; R^b, R^c, R^d 및 R^e는 H이다.

<u>R^a</u>	<u>R^a</u>	<u>R^a</u>	<u>R^a</u>	<u>R^a</u>	<u>R^a</u>	<u>R^a</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂-Li⁺이고; R^a, R^c, R^d 및 R^e는 H이다.

<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂-Li⁺이고; R^a, R^b, R^d 및 R^e는 H이다.

<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

[0449]

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^a는 F 이며; R^c, R^d 및 R^e는 H 이다.

<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^a는 F 이며; R^b, R^d 및 R^e는 H 이다.

<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^a는 F 이며; R^b, R^c 및 R^e는 H 이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

[0450]

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^a는 F이며; R^b, R^c 및 R^d는 H이다.

<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^a는 Cl이며; R^c, R^d 및 R^e는 H이다.

<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^a는 Cl이며; R^b, R^d 및 R^e는 H이다.

<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

[0451]

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^a는 Cl이며; R^b, R^c 및 R^e는 H이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^a는 Cl이며; R^b, R^c 및 R^d는 H이다.

<u>R^e</u>	<u>R^e</u>	<u>R^e</u>	<u>R^e</u>	<u>R^e</u>	<u>R^e</u>	<u>R^e</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^a는 OMe이며; R^c, R^d 및 R^e는 H이다.

<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

[0452]

각 R^s는 CO₂-Li⁺이고; R^a는 OMe이며; R^b, R^d 및 R^e는 H이다.

<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂-Li⁺이고; R^a는 OMe이며; R^b, R^c 및 R^e는 H이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂-Li⁺이고; R^a는 OMe이며; R^b, R^c 및 R^d는 H이다.

<u>R^e</u>	<u>R^e</u>	<u>R^e</u>	<u>R^e</u>	<u>R^e</u>	<u>R^e</u>	<u>R^e</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

[0453]

각 R^S는 CO₂⁻Li⁺이고; R^a는 Me 이며; R^c, R^d 및 R^e는 H 이다.

<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^S는 CO₂⁻Li⁺이고; R^a는 Me 이며; R^b, R^d 및 R^e는 H 이다.

<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^S는 CO₂⁻Li⁺이고; R^a는 Me 이며; R^b, R^c 및 R^e는 H 이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

[0454]

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^a는 Me이며; R^b, R^c 및 R^d는 H이다.

<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>	<u>R^c</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^d는 Cl이며; R^a, R^c 및 R^e는 H이다.

<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^d는 CF₃이며; R^a, R^c 및 R^e는 H이다.

<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

[0455]

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^b는 Br이며; R^a, R^c 및 R^e는 H이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^b는 OCF₃이며; R^a, R^c 및 R^e는 H이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^b는 OMe이며; R^a, R^c 및 R^e는 H이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

[0456]

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^b는 F이며; R^a, R^c 및 R^e는 H이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^b는 CN이며; R^a, R^c 및 R^e는 H이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^b는 Me이며; R^a, R^c 및 R^e는 H이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

[0457]

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^b는 I이며; R^a, R^c 및 R^e는 H이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^a 및 R^b는 F이며; R^c 및 R^e는 H이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^a는 F이며; R^b는 Cl이고; R^c 및 R^e는 H이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

[0458]

R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^c는 OMe이며; R^a, R^b 및 R^e는 H이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^c는 Me이며; R^a, R^b 및 R^e는 H이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^c는 F이며; R^a, R^b 및 R^e는 H이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

[0459]

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^c는 Cl이며; R^a, R^b 및 R^e는 H이다.

<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>	<u>R^d</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고; R^a 및 R^e는 F이며; R^c 및 R^d는 H이다.

<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>	<u>R^b</u>
F	CH ₂ F	OCH ₂ CF ₃	Y4	Y14	Y24	Y34
Cl	CHF ₂	SCF ₃	Y5	Y15	Y25	Y35
Br	OMe	SCF ₃	Y6	Y16	Y26	Y36
I	OEt	SCHF ₂	Y7	Y17	Y27	Y37
Me	O-n-Pr	CO ₂ Me	Y8	Y18	Y28	Y38
Et	Ph	CO ₂ Et	Y9	Y19	Y29	Y39
Pr	O-i-Pr	CN	Y10	Y20	Y30	Y40
i-Pr	SF ₅	Y1	Y11	Y21	Y31	Y41
t-Bu	OCF ₃	Y2	Y12	Y22	Y32	
CF ₃	OCHF ₂	Y3	Y13	Y23	Y33	

[0460]

(표 I-2)

[0461]

[0462] 표 I-2는 각 머리글 행 (header row)의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "R^s는 CO₂⁻Na⁺이고"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머리글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.

[0463]

(표 I-3)

[0464] 표 I-3은 각 머리글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "각 R^s는 CO₂⁻K⁺이고"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머리글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.

[0465]

(표 I-4)

[0466] 표 I-4는 각 머리글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "각 R^s는 CO₂⁻NH₄⁺이고"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머리글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.

[0467]

(표 I-5)

[0468] 표 I-5는 각 머리글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "각 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ca]⁺이고"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머리글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.

[0469]

(표 I-6)

[0470] 표 I-6는 각 머리글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "각 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ba]⁺이고"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머리글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.

- [0471] (표 I-7)
- [0472] 표 I-7은 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "각 R^s는 CO₂⁻[NH(Me)₃]⁺이고"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0473] (표 I-8)
- [0474] 표 I-8은 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "각 R^s는 CO₂⁻[NH(Et)₃]⁺이고"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0475] (표 I-9)
- [0476] 표 I-9는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "각 R^s는 CO₂⁻[NH(n-Bu)₃]⁺이고"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0477] (표 I-10)
- [0478] 표 I-10은 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "각 R^s는 CO₂⁻[NH₂(Ph)₂]⁺이고"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0479] (표 I-11)
- [0480] 표 I-11은 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "각 R^s는 CO₂⁻[NH₂(Bn)₂]⁺이고"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0481] (표 I-12)
- [0482] 표 I-12는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "각 R^s는 CO₂⁻[NH₂(c-Hex)₂]⁺이고"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0483] (표 I-13)
- [0484] 표 I-13은 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "각 R^s는 CO₂⁻[NH₂(Me)₂]⁺이고"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0485] (표 I-14)
- [0486] 표 I-14는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "각 R^s는 CO₂⁻[NH₂(Et)₂]⁺이고"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0487] (표 I-15)
- [0488] 표 I-15는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "각 R^s는 CO₂⁻[NH₂(i-Pr)₂]⁺이고"로 교체되는 것

을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.

[0489] (표 I-1A)

[0490] 표 I-1A는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-Na^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.

[0491] (표 I-2A)

[0492] 표 I-2A는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-K^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-Na^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.

[0493] (표 I-3A)

[0494] 표 I-3A는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-NH_4^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-Na^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.

[0495] (표 I-4A)

[0496] 표 I-4A는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-[1/2 Ca]^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-Na^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.

[0497] (표 I-5A)

[0498] 표 I-5A는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-[1/2 Ba]^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-Na^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.

[0499] (표 I-6A)

[0500] 표 I-6A는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-[NH(Me)_3]^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-Na^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.

[0501] (표 I-7A)

[0502] 표 I-7A는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-[NH(Et)_3]^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-Na^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.

[0503] (표 I-8A)

[0504] 표 I-8A는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-[NH(n-Bu)_3]^+$ 이고, 다른 하나의

R^s 는 $CO_2^-Na^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.

[0505] (표 I-9A)

[0506] 표 I-9A는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^- [NH_2(Ph)_2]^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-Na^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.

[0507] (표 I-10A)

[0508] 표 I-10A는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^- [NH_2(Bn)_2]^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-Na^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.

[0509] (표 I-11A)

[0510] 표 I-11A는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^- [NH_2(c-Hex)_2]^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-Na^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.

[0511] (표 I-12A)

[0512] 표 I-12A는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^- [NH_2(Me)_2]^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-Na^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.

[0513] (표 I-13A)

[0514] 표 I-13A는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^- [NH_2(Et)_2]^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-Na^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.

[0515] (표 I-14A)

[0516] 표 I-14A는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^- [NH_2t(i-Pr)_2]^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-Na^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.

[0517] (표 I-1B)

[0518] 표 I-1B는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-K^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.

[0519] (표 I-2B)

- [0520] 표 I-2B는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-Na^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-K^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.
- [0521] (표 I-3B)
- [0522] 표 I-3B는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-NH_4^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-K^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.
- [0523] (표 I-4B)
- [0524] 표 I-4B는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-[1/2 Ca]^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-K^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.
- [0525] (표 I-5B)
- [0526] 표 I-5B는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-[1/2 Ba]^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-K^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c 및 R^d 의 값은 변화하지 않는다.
- [0527] (표 I-6B)
- [0528] 표 I-6B는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-[NH(Me)_3]^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-K^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.
- [0529] (표 I-7B)
- [0530] 표 I-7B는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-[NH(Et)_3]^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-K^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.
- [0531] (표 I-8B)
- [0532] 표 I-8B는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-[NH(n-Bu)_3]^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-K^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.
- [0533] (표 I-9B)
- [0534] 표 I-9B는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s 는 $CO_2^-Li^+$ 이고"가 어구 "하나의 R^s 는 $CO_2^-[NH_2(Ph)_2]^+$ 이고, 다른 하나의 R^s 는 $CO_2^-K^+$ 이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a , R^b , R^c , R^d 및 R^e 의 값은 변화하지 않는다.
- [0535] (표 I-10B)

- [0536] 표 I-10B는 각 머리글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(Bn)₂]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻K⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머리글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0537] (표 I-11B)
- [0538] 표 I-11B는 각 머리글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(c-Hex)₂]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻K⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머리글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0539] (표 I-12B)
- [0540] 표 I-12B는 각 머리글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(Me)₂]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻K⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머리글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0541] (표 I-13B)
- [0542] 표 I-13B는 각 머리글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(Et)₂]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻K⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머리글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0543] (표 I-14B)
- [0544] 표 I-14B는 각 머리글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(i-Pr)₂]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻K⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머리글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0545] (표 I-1C)
- [0546] 표 I-1C는 각 머리글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ca]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머리글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0547] (표 I-2C)
- [0548] 표 I-2C는 각 머리글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻K⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ca]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머리글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0549] (표 I-3C)
- [0550] 표 I-3C는 각 머리글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻NH₄⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ca]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머리글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0551] (표 I-4C)

- [0552] 표 I-4C는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻Na⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ca]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0553] (표 I-5C)
- [0554] 표 I-5C는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ba]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ca]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0555] (표 I-6C)
- [0556] 표 I-6C는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(Me)₃]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ca]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0557] (표 I-7C)
- [0558] 표 I-7C는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(Et)₃]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ca]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0559] (표 I-8C)
- [0560] 표 I-8C는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(n-Bu)₃]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ca]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0561] (표 I-9C)
- [0562] 표 I-9C는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(Ph)₂]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ca]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0563] (표 I-10C)
- [0564] 표 I-10C는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(Bn)₂]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ca]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0565] (표 I-11C)
- [0566] 표 I-11C는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(c-Hex)₂]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ca]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.

- [0567] (표 I-12C)
- [0568] 표 I-12C는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(Me)₂]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ca]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0569] (표 I-13C)
- [0570] 표 I-13C는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(Et)₂]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ca]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0571] (표 I-14C)
- [0572] 표 I-14C는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(i-Pr)₂]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ca]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0573] (표 I-1D)
- [0574] 표 I-1D는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(Et)₃]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0575] (표 I-2D)
- [0576] 표 I-2D는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻K⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(Et)₃]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0577] (표 I-3D)
- [0578] 표 I-3D는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻NH₄⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(Et)₃]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0579] (표 I-4D)
- [0580] 표 I-4D는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ca]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(Et)₃]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.
- [0581] (표 I-5D)
- [0582] 표 I-5D는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[1/2 Ba]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(Et)₃]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타

나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.

[0583] (표 I-6D)

[0584] 표 I-6D는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(Me)₃]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(Et)₃]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.

[0585] (표 I-7D)

[0586] 표 I-7D는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻Na⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(Et)₃]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.

[0587] (표 I-8D)

[0588] 표 I-8D는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(n-Bu)₃]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(Et)₃]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.

[0589] (표 I-9D)

[0590] 표 I-9D는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(Ph)₂]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(Et)₃]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.

[0591] (표 I-10D)

[0592] 표 I-10D는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(Bn)₂]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(Et)₃]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.

[0593] (표 I-11D)

[0594] 표 I-11D는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(c-Hex)₂]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(Et)₃]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.

[0595] (표 I-12D)

[0596] 표 I-12D는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(Me)₂]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(Et)₃]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.

[0597] (표 I-13D)

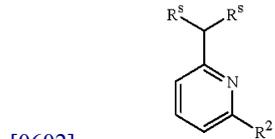
[0598] 표 I-13D는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(Et)₂]⁺이고, 다른 하나의

R^s는 CO₂⁻[NH(Et)₃]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.

[0599] (표 I-14D)

[0600] 표 I-14D는 각 머릿글 행의 어구 "각 R^s는 CO₂⁻Li⁺이고"가 어구 "하나의 R^s는 CO₂⁻[NH₂(i-Pr)₂]⁺이고, 다른 하나의 R^s는 CO₂⁻[NH(Et)₃]⁺이며"로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-1과 동일하다. 각 머릿글 행이나 표 내에 나타나는 R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e의 값은 변화하지 않는다.

[0601] (표 I-15)



R²는 CF₃이다.

R ^s	R ^s	R ^s
CO ₂ ⁻ Li ⁺	CO ₂ ⁻ [1/2 Ba] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Bn) ₂] ⁺
CO ₂ ⁻ Na ⁺	CO ₂ ⁻ [NH(Me) ₃] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (c-Hex) ₂] ⁺
CO ₂ ⁻ K ⁺	CO ₂ ⁻ [NH(Et) ₃] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Me) ₂] ⁺
CO ₂ ⁻ [NH ₄] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH(n-Bu) ₃] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Et) ₂] ⁺
CO ₂ ⁻ [1/2 Ca] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Ph) ₂] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (i-Pr) ₂] ⁺

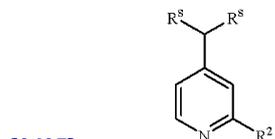
[0603]

[0604] 표 I-16은 표 I-16에 대하여 하기에 나타낸 바와 같이, 머릿글 행의 어구 "R²는 CF₃이다."가 "R²는 H이다."로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-15와 동일하게 구성된다. 표 I-17 내지 I-24는 유사하게 구성된다.

- 표 R²는
- I-16 H이다.
 - I-17 Cl이다.
 - I-18 Br이다.
 - I-19 I이다.
 - I-20 2-클로로-4-(트라이플루오로메틸)페닐이다.
 - I-21 2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐이다.
 - I-22 2-클로로-4-시아노페닐이다.
 - I-23 2-플루오로-4-시아노페닐이다.
 - I-24 3-클로로-5-트라이플루오로메틸-2-피리딜이다.

[0605]

[0606] (표 I-25)



[0607]

R²는 CF₃이다.

R ^s	R ^s	R ^s
CO ₂ ⁻ Li ⁺	CO ₂ ⁻ [1/2 Ba] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Bn) ₂] ⁺
CO ₂ ⁻ Na ⁺	CO ₂ ⁻ [NH(Me) ₃] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (c-Hex) ₂] ⁺
CO ₂ ⁻ K ⁺	CO ₂ ⁻ [NH(Et) ₃] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Me) ₂] ⁺
CO ₂ ⁻ [NH ₄] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH(n-Bu) ₃] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Et) ₂] ⁺
CO ₂ ⁻ [1/2 Ca] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Ph) ₂] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (i-Pr) ₂] ⁺

[0608]

[0609] 표 I-26은 표 I-26에 대하여 하기에 나타낸 바와 같이, 머릿글 행의 어구 "R²는 CF₃이다."가 "R²는 H이다."로 교

체되는 것을 제외하고는, 상기 표 I-25와 동일하게 구성된다. 표 I-27 내지 I-34는 유사하게 구성된다.

표 R²는

I-26 H이다.

I-27 Cl이다.

I-28 Br이다.

I-29 I이다.

I-30 2-클로로-4-(트라이플루오로메틸)페닐이다.

I-31 2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐이다.

I-32 2-클로로-4-시아노페닐이다.

I-33 2-플루오로-4-시아노페닐이다.

I-34 3-클로로-5-트라이플루오로메틸-2-피리딜이다.

[0610]

[0611]

(표 M-1)



[0612]

각 R^s 는 CO⁻Li⁺이고; X 는 Cl 이며; 할로겐화제는 (COCl)₂ 이다.

(R ²) _m	(R ²) _m	(R ²) _m	(R ²) _m
2-F	3-Y2	3-Y39	2-F-3-OMe
2-Cl	3-Y3	3-Y40	2-F-3-OEt
2-Br	3-Y4	3-Y41	2-F-3-t-Bu
2-I	3-Y5	4-F	2-F-3-CF ₃
2-Me	3-Y6	4-Cl	2-F-3-CH ₂ F
2-Et	3-Y7	4-Br	2-F-3-CHF ₂
2-n-Pr	3-Y8	4-I	2-F-3-O-n-Pr
2-CN	3-Y9	4-Me	2-F-3-Ph
2-OMe	3-Y10	4-Et	2-F-3-O-i-Pr
2-OEt	3-Y11	4-n-Pr	2-F-3-SF ₅
3-F	3-Y12	4-i-Pr	2-F-3-OCF ₃
3-Cl	3-Y13	4-OMe	2-F-3-OCHF ₂
3-Br	3-Y14	4-OEt	2-F-3-OCH ₂ F
3-I	3-Y15	4-t-Bu	2-F-3-OCH ₂ CF ₃
3-Me	3-Y16	4-CF ₃	2-F-3-SCF ₃
3-Et	3-Y17	4-CH ₂ F	2-F-3-SCHF ₂
3-n-Pr	3-Y18	4-CHF ₂	2-F-3-SCH ₂ F
3-i-Pr	3-Y19	4-O-n-Pr	2-F-3-CN
3-OMe	3-Y20	4-Ph	2-F-3-Y1
3-OEt	3-Y21	4-O-i-Pr	2-F-3-Y2
3-t-Bu	3-Y22	4-SF ₅	2-F-3-Y3
3-CF ₃	3-Y23	4-OCF ₃	2-F-3-Y4
3-CH ₂ F	3-Y24	4-OCHF ₂	2-F-3-Y5
3-CHF ₂	3-Y25	4-OCH ₂ F	2-F-3-Y6
3-O-n-Pr	3-Y26	4-OCH ₂ CF ₃	2-F-3-Y7
3-Ph	3-Y27	4-SCF ₃	2-F-3-Y8
3-O-i-Pr	3-Y28	4-SCHF ₂	2-F-3-Y9
3-SF ₅	3-Y29	4-SCH ₂ F	2-F-3-Y10
3-OCF ₃	3-Y30	4-CN	2-F-3-Y11
3-OCHF ₂	3-Y31	2,3-디이-F	2-F-3-Y12
3-OCH ₂ F	3-Y32	2-F-3-Cl	2-F-3-Y13
3-OCH ₂ CF ₃	3-Y33	2-F-3-Br	2-F-3-Y14
3-SCF ₃	3-Y34	2-F-3-I	2-F-3-Y15
3-SCHF ₂	3-Y35	2-F-3-Me	2-F-3-Y16
3-SCH ₂ F	3-Y36	2-F-3-Et	2-F-3-Y17
3-CN	3-Y37	2-F-3-n-Pr	2-F-3-Y18
3-Y1	3-Y38	2-F-3-i-Pr	2-F-3-Y19

[0613]

$(R^2)_m$	$(R^2)_m$	$(R^2)_m$	$(R^2)_m$
2-F-3-Y20	2-F-4-Ph	2-F-5-Y1	2-F-5-Y38
2-F-3-Y21	2-F-4-O-i-Pr	2-F-5-Y2	2-F-5-Y39
2-F-3-Y22	2-F-4-SF ₅	2-F-5-Y3	2-F-5-Y40
2-F-3-Y23	2-F-4-OCF ₃	2-F-5-Y4	2-F-5-Y41
2-F-3-Y24	2-F-4-OCHF ₂	2-F-5-Y5	2,6-다이-F
2-F-3-Y25	2-F-4-OCH ₂ F	2-F-5-Y6	2-F-6-Cl
2-F-3-Y26	2-F-4-OCH ₂ CF ₃	2-F-5-Y7	2-F-6-Br
2-F-3-Y27	2-F-4-SCF ₃	2-F-5-Y8	2-F-6-I
2-F-3-Y28	2-F-4-SCHF ₂	2-F-5-Y9	2-F-6-Me
2-F-3-Y29	2-F-4-SCH ₂ F	2-F-5-Y10	2-F-6-Et
2-F-3-Y30	2-F-4-CN	2-F-5-Y11	2-F-6-n-Pr
2-F-3-Y31	2,5-다이-F	2-F-5-Y12	2-F-6-CN
2-F-3-Y32	2-F-5-Cl	2-F-5-Y13	2-F-6-OMe
2-F-3-Y33	2-F-5-Br	2-F-5-Y14	2-F-6-OEt
2-F-3-Y34	2-F-5-I	2-F-5-Y15	2-MeO-3-F
2-F-3-Y35	2-F-5-Me	2-F-5-Y16	2-MeO-3-Cl
2-F-3-Y36	2-F-5-Et	2-F-5-Y17	2-MeO-3-Br
2-F-3-Y37	2-F-5-n-Pr	2-F-5-Y18	2-MeO-3-I
2-F-3-Y38	2-F-5-i-Pr	2-F-5-Y19	2-MeO-3-Me
2-F-3-Y39	2-F-5-OMe	2-F-5-Y20	2-MeO-3-Et
2-F-3-Y40	2-F-5-OEt	2-F-5-Y21	2-MeO-3-n-Pr
2-F-3-Y41	2-F-5-t-Bu	2-F-5-Y22	2-MeO-3-i-Pr
2,4-다이-F	2-F-5-CF ₃	2-F-5-Y23	2,3-다이-OMe
2-F-4-Cl	2-F-5-CH ₂ F	2-F-5-Y24	2-MeO-3-OEt
2-F-4-Br	2-F-5-CHF ₂	2-F-5-Y25	2-MeO-3-t-Bu
2-F-4-I	2-F-5-O-n-Pr	2-F-5-Y26	2-MeO-3-CF ₃
2-F-4-Me	2-F-5-Ph	2-F-5-Y27	2-MeO-3-CH ₂ F
2-F-4-Et	2-F-5-O-i-Pr	2-F-5-Y28	2-MeO-3-CHF ₂
2-F-4-n-Pr	2-F-5-SF ₅	2-F-5-Y29	2-MeO-3-O-n-Pr
2-F-4-i-Pr	2-F-5-OCF ₃	2-F-5-Y30	2-MeO-3-Ph
2-F-4-OMe	2-F-5-OCHF ₂	2-F-5-Y31	2-MeO-3-O-i-Pr
2-F-4-OEt	2-F-5-OCH ₂ F	2-F-5-Y32	2-MeO-3-SF ₅
2-F-4-t-Bu	2-F-5-OCH ₂ CF ₃	2-F-5-Y33	2-MeO-3-OCF ₃
2-F-4-CF ₃	2-F-5-SCF ₃	2-F-5-Y34	2-MeO-3-OCHF ₂
2-F-4-CH ₂ F	2-F-5-SCHF ₂	2-F-5-Y35	2-MeO-3-OCH ₂ F
2-F-4-CHF ₂	2-F-5-SCH ₂ F	2-F-5-Y36	2-MeO-3-OCH ₂ CF ₃
2-F-4-O-n-Pr	2-F-5-CN	2-F-5-Y37	2-MeO-3-SCF ₃

[0614]

(R ²) _m	(R ²) _m	(R ²) _m	(R ²) _m
2-MeO-3-SCHF ₂	2-MeO-3-Y35	2-MeO-5-Me	2-MeO-5-Y16
2-MeO-3-SCH ₂ F	2-MeO-3-Y36	2-MeO-5-Et	2-MeO-5-Y17
2-MeO-3-CN	2-MeO-3-Y37	2-MeO-5-n-Pr	2-MeO-5-Y18
2-MeO-3-Y1	2-MeO-3-Y38	2-MeO-5-i-Pr	2-MeO-5-Y19
2-MeO-3-Y2	2-MeO-3-Y39	2,5-다이-OMe	2-MeO-5-Y20
2-MeO-3-Y3	2-MeO-3-Y40	2-MeO-5-OEt	2-MeO-5-Y21
2-MeO-3-Y4	2-MeO-3-Y41	2-MeO-5-t-Bu	2-MeO-5-Y22
2-MeO-3-Y5	2-MeO-4-F	2-MeO-5-CF ₃	2-MeO-5-Y23
2-MeO-3-Y6	2-MeO-4-Cl	2-MeO-5-CH ₂ F	2-MeO-5-Y24
2-MeO-3-Y7	2-MeO-4-Br	2-MeO-5-CHF ₂	2-MeO-5-Y25
2-MeO-3-Y8	2-MeO-4-I	2-MeO-5-O-n-Pr	2-MeO-5-Y26
2-MeO-3-Y9	2-MeO-4-Me	2-MeO-5-Ph	2-MeO-5-Y27
2-MeO-3-Y10	2-MeO-4-Et	2-MeO-5-O-i-Pr	2-MeO-5-Y28
2-MeO-3-Y11	2-MeO-4-n-Pr	2-MeO-5-SF ₅	2-MeO-5-Y29
2-MeO-3-Y12	2-MeO-4-i-Pr	2-MeO-5-OCF ₃	2-MeO-5-Y30
2-MeO-3-Y13	2,4-다이-OMe	2-MeO-5-OCHF ₂	2-MeO-5-Y31
2-MeO-3-Y14	2-MeO-4-OEt	2-MeO-5-OCH ₂ F	2-MeO-5-Y32
2-MeO-3-Y15	2-MeO-4-t-Bu	2-MeO-5-OCH ₂ CF ₃	2-MeO-5-Y33
2-MeO-3-Y16	2-MeO-4-CF ₃	2-MeO-5-SCF ₃	2-MeO-5-Y34
2-MeO-3-Y17	2-MeO-4-CH ₂ F	2-MeO-5-SCHF ₂	2-MeO-5-Y35
2-MeO-3-Y18	2-MeO-4-CHF ₂	2-MeO-5-SCH ₂ F	2-MeO-5-Y36
2-MeO-3-Y19	2-MeO-4-O-n-Pr	2-MeO-5-CN	2-MeO-5-Y37
2-MeO-3-Y20	2-MeO-4-Ph	2-MeO-5-Y1	2-MeO-5-Y38
2-MeO-3-Y21	2-MeO-4-O-i-Pr	2-MeO-5-Y2	2-MeO-5-Y39
2-MeO-3-Y22	2-MeO-4-SF ₅	2-MeO-5-Y3	2-MeO-5-Y40
2-MeO-3-Y23	2-MeO-4-OCF ₃	2-MeO-5-Y4	2-MeO-5-Y41
2-MeO-3-Y24	2-MeO-4-OCHF ₂	2-MeO-5-Y5	2-MeO-6-F
2-MeO-3-Y25	2-MeO-4-OCH ₂ F	2-MeO-5-Y6	2-MeO-6-Cl
2-MeO-3-Y26	2-MeO-4-OCH ₂ CF ₃	2-MeO-5-Y7	2-MeO-6-Br
2-MeO-3-Y27	2-MeO-4-SCF ₃	2-MeO-5-Y8	2-MeO-6-I
2-MeO-3-Y28	2-MeO-4-SCHF ₂	2-MeO-5-Y9	2-MeO-6-Me
2-MeO-3-Y29	2-MeO-4-SCH ₂ F	2-MeO-5-Y10	2-MeO-6-Et
2-MeO-3-Y30	2-MeO-4-CN	2-MeO-5-Y11	2-MeO-6-n-Pr
2-MeO-3-Y31	2-MeO-5-F	2-MeO-5-Y12	2-MeO-6-CN
2-MeO-3-Y32	2-MeO-5-Cl	2-MeO-5-Y13	2,6-다이-OMe
2-MeO-3-Y33	2-MeO-5-Br	2-MeO-5-Y14	2-MeO-6-OEt
2-MeO-3-Y34	2-MeO-5-I	2-MeO-5-Y15	3-F-5-Cl

[0615]

(R ²) _m	(R ²) _m	(R ²) _m	(R ²) _m
3,5-다이하이-Cl	3-Y13-5-Cl	3-OMe-5-CF ₃	3-OCHF ₂ -5-OCF ₃
3-Br-5-Cl	3-Y14-5-Cl	3-OEt-5-CF ₃	3-OCH ₂ F-5-OCF ₃
3-i-5-Cl	3-Y15-5-Cl	3-t-Bu-5-CF ₃	3-OCH ₂ CF ₃ -5-OCF ₃
3-Me-5-Cl	3-Y16-5-Cl	3,5-다이하이-CF ₃	3-SCF ₃ -5-OCF ₃
3-Et-5-Cl	3-Y17-5-Cl	3-CH ₂ F-5-CF ₃	3-SCHF ₂ -5-OCF ₃
3-n-Pr-5-Cl	3-Y18-5-Cl	3-CHF ₂ -5-CF ₃	3-SCH ₂ F-5-OCF ₃
3-i-Pr-5-Cl	3-Y19-5-Cl	3-O-n-Pr-5-CF ₃	3-CN-5-OCF ₃
3-OMe-5-Cl	3-Y20-5-Cl	3-Ph-5-CF ₃	3,5-다이하이-F
3-OEt-5-Cl	3-Y21-5-Cl	3-O-i-Pr-5-CF ₃	3-Cl-5-F
3-t-Bu-5-Cl	3-Y22-5-Cl	3-SF ₅ -5-CF ₃	3-Br-5-F
3-CF ₃ -5-Cl	3-Y23-5-Cl	3-OCF ₃ -5-CF ₃	3-i-5-F
3-CH ₂ F-5-Cl	3-Y24-5-Cl	3-OCHF ₂ -5-CF ₃	3-Me-5-F
3-CHF ₂ -5-Cl	3-Y25-5-Cl	3-OCH ₂ F-5-CF ₃	3-Et-5-F
3-O-n-Pr-5-Cl	3-Y26-5-Cl	3-OCH ₂ CF ₃ -5-CF ₃	3-n-Pr-5-F
3-Ph-5-Cl	3-Y27-5-Cl	3-SCF ₃ -5-CF ₃	3-i-Pr-5-F
3-O-i-Pr-5-Cl	3-Y28-5-Cl	3-SCHF ₂ -5-CF ₃	3-OMe-5-F
3-SF ₅ -5-Cl	3-Y29-5-Cl	3-SCH ₂ F-5-CF ₃	3-OEt-5-F
3-OCF ₃ -5-Cl	3-Y30-5-Cl	3-CN-5-CF ₃	3-t-Bu-5-F
3-OCHF ₂ -5-Cl	3-Y31-5-Cl	3-F-5-OCF ₃	3-CF ₃ -5-F
3-OCH ₂ F-5-Cl	3-Y32-5-Cl	3-Cl-5-OCF ₃	3-CH ₂ F-5-F
3-OCH ₂ CF ₃ -5-Cl	3-Y33-5-Cl	3-Br-5-OCF ₃	3-CHF ₂ -5-F
3-SCF ₃ -5-Cl	3-Y34-5-Cl	3-i-5-OCF ₃	3-O-n-Pr-5-F
3-SCHF ₂ -5-Cl	3-Y35-5-Cl	3-Me-5-OCF ₃	3-Ph-5-F
3-SCH ₂ F-5-Cl	3-Y36-5-Cl	3-Et-5-OCF ₃	3-O-i-Pr-5-F
3-CN-5-Cl	3-Y37-5-Cl	3-n-Pr-5-OCF ₃	3-SF ₅ -5-F
3-Y1-5-Cl	3-Y38-5-Cl	3-i-Pr-5-OCF ₃	3-OCF ₃ -5-F
3-Y2-5-Cl	3-Y39-5-Cl	3-OMe-5-OCF ₃	3-OCHF ₂ -5-F
3-Y3-5-Cl	3-Y40-5-Cl	3-OEt-5-OCF ₃	3-OCH ₂ F-5-F
3-Y4-5-Cl	3-Y41-5-Cl	3-t-Bu-5-OCF ₃	3-OCH ₂ CF ₃ -5-F
3-Y5-5-Cl	3-F-5-CF ₃	3-CF ₃ -5-OCF ₃	3-SCF ₃ -5-F
3-Y6-5-Cl	3-Cl-5-CF ₃	3-CH ₂ F-5-OCF ₃	3-SCHF ₂ -5-F
3-Y7-5-Cl	3-Br-5-CF ₃	3-CHF ₂ -5-OCF ₃	3-SCH ₂ F-5-F
3-Y8-5-Cl	3-i-5-CF ₃	3-O-n-Pr-5-OCF ₃	3-CN-5-F
3-Y9-5-Cl	3-Me-5-CF ₃	3-Ph-5-OCF ₃	3-F-5-OMe
3-Y10-5-Cl	3-Et-5-CF ₃	3-O-i-Pr-5-OCF ₃	3-Cl-5-OMe
3-Y11-5-Cl	3-n-Pr-5-CF ₃	3-SF ₅ -5-OCF ₃	3-Br-5-OMe
3-Y12-5-Cl	3-i-Pr-5-CF ₃	3,5-다이하이-OCF ₃	

[0616]

(R ²) _m	(R ²) _m	(R ²) _m	(R ²) _m
3-i-5-OMe	3-SCH ₂ F-5-OMe	2,6-다이-F-3-OCHF ₂	2,3-다이-F-5-t-Bu
3-Me-5-OMe	3-CN-5-OMe	2,6-다이-F-3-OCH ₂ F	2,3-다이-F-5-CF ₃
3-Et-5-OMe	2,3,6-트라이-F	2,6-다이-F-3-OCH ₂ F	2,3-다이-F-5-CH ₂ F
3-n-Pr-5-OMe	2,6-다이-F-3-Cl	2,6-다이-F-3-OCH ₂ CF ₃	2,3-다이-F-5-CHF ₂
3-i-Pr-5-OMe	2,6-다이-F-3-Br	2,6-다이-F-3-OCH ₂ CF ₃	2,3-다이-F-5-O-n-Pr
3,5-다이-OMe	2,6-다이-F-3-I	2,6-다이-F-3-SCF ₃	2,3-다이-F-5-Ph
3-OEt-5-OMe	2,6-다이-F-3-Me	2,6-다이-F-3-SCHF ₂	2,3-다이-F-5-O-i-Pr
3-t-Bu-5-OMe	2,6-다이-F-3-Et	2,6-다이-F-3-SCHF ₂	2,3-다이-F-5-SF ₅
3-CF ₃ -5-OMe	2,6-다이-F-3-n-Pr	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-OCF ₃
3-CH ₂ F-5-OMe	2,6-다이-F-3-i-Pr	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-OCHF ₂
3-CHF ₂ -5-OMe	2,6-다이-F-3-OMe	2,6-다이-F-3-CN	2,3-다이-F-5-OCH ₂ F
3-O-n-Pr-5-OMe	2,6-다이-F-3-OEt	2,3,5-트라이-F	2,3-다이-F-5-OCH ₂ F
3-Ph-5-OMe	2,6-다이-F-3-t-Bu	2,3-다이-F-5-Cl	2,3-다이-F-5-OCH ₂ CF ₃
3-O-i-Pr-5-OMe	2,6-다이-F-3-CF ₃	2,3-다이-F-5-Br	2,3-다이-F-5-SCF ₃
3-SF ₅ -5-OMe	2,6-다이-F-3-CH ₂ F	2,3-다이-F-5-I	2,3-다이-F-5-SCHF ₂
3-OCF ₃ -5-OMe	2,6-다이-F-3-CHF ₂	2,3-다이-F-5-Me	2,3-다이-F-5-SCH ₂ F
3-OCHF ₂ -5-OMe	2,6-다이-F-3-O-n-Pr	2,3-다이-F-5-Et	2,3-다이-F-5-SCH ₂ F
3-OCH ₂ F-5-OMe	2,6-다이-F-3-Ph	2,3-다이-F-5-n-Pr	2,3-다이-F-5-SCH ₂ F
3-OCH ₂ CF ₃ -5-OMe	2,6-다이-F-3-O-i-Pr	2,3-다이-F-5-i-Pr	2,3-다이-F-5-SCH ₂ F
3-SCF ₃ -5-OMe	2,6-다이-F-3-SF ₅	2,3-다이-F-5-OMe	2,3-다이-F-5-CN
3-SCHF ₂ -5-OMe	2,6-다이-F-3-OCF ₃	2,3-다이-F-5-OEt	

[0617]

[0618]

표 M-2는 표 M-1의 머리글 행의 어구 "각 R^s, X 및 할로겐화제"가 하기에 열거된 각각의 "각 R^s, X 및 할로겐화제" 값으로 교체되는 것을 제외하고는, 상기 표 M-1과 동일하게 구성된다. 예를 들어, 표 M-2의 머리글 행 "각 R^s는 CO₂⁻Na⁺이고; X는 Cl이며; 할로겐화제는 COCl₂이다."이다. 표 M-3 내지 M-75는 유사하게 구성된다.

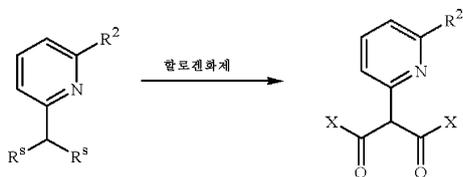
표	각 R ^s 는	각 X는	할로겐화제는
M-2	CO ₂ ⁻ Na ⁺	Cl	COCl ₂
M-3	CO ₂ ⁻ K ⁺	Cl	COCl ₂
M-4	CO ₂ ⁻ [NH ₄] ⁺	Cl	COCl ₂
M-5	CO ₂ ⁻ [1/2 Ca] ⁺	Cl	COCl ₂
M-6	CO ₂ ⁻ [1/2 Ba] ⁺	Cl	COCl ₂
M-7	CO ₂ ⁻ [NH(Me) ₃] ⁺	Cl	COCl ₂
M-8	CO ₂ ⁻ [NH(Et) ₃] ⁺	Cl	COCl ₂
M-9	CO ₂ ⁻ [NH(n-Bu) ₃] ⁺	Cl	COCl ₂
M-10	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Ph) ₂] ⁺	Cl	COCl ₂
M-11	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Bn) ₂] ⁺	Cl	COCl ₂
M-12	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (c-Hex) ₂] ⁺	Cl	COCl ₂
M-13	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Me) ₂] ⁺	Cl	COCl ₂
M-14	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Et) ₂] ⁺	Cl	COCl ₂
M-15	CO ₂ ⁻ [NHEt(i-Pr) ₂] ⁺	Cl	COCl ₂
M-16	CO ₂ ⁻ Li ⁺	Cl	SOCl ₂
M-17	CO ₂ ⁻ Na ⁺	Cl	SOCl ₂
M-18	CO ₂ ⁻ K ⁺	Cl	SOCl ₂
M-19	CO ₂ ⁻ [NH ₄] ⁺	Cl	SOCl ₂
M-20	CO ₂ ⁻ [1/2 Ca] ⁺	Cl	SOCl ₂
M-21	CO ₂ ⁻ [1/2 Ba] ⁺	Cl	SOCl ₂
M-22	CO ₂ ⁻ [NH(Me) ₃] ⁺	Cl	SOCl ₂
M-23	CO ₂ ⁻ [NH(Et) ₃] ⁺	Cl	SOCl ₂
M-24	CO ₂ ⁻ [NH(n-Bu) ₃] ⁺	Cl	SOCl ₂
M-25	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Ph) ₂] ⁺	Cl	SOCl ₂
M-26	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Bn) ₂] ⁺	Cl	SOCl ₂
M-27	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (c-Hex) ₂] ⁺	Cl	SOCl ₂
M-28	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Me) ₂] ⁺	Cl	SOCl ₂
M-29	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Et) ₂] ⁺	Cl	SOCl ₂
M-30	CO ₂ ⁻ [NHEt(i-Pr) ₂] ⁺	Cl	SOCl ₂
M-31	CO ₂ ⁻ Li ⁺	Cl	트라이포스겐
M-32	CO ₂ ⁻ Na ⁺	Cl	트라이포스겐
M-33	CO ₂ ⁻ K ⁺	Cl	트라이포스겐
M-34	CO ₂ ⁻ [NH ₄] ⁺	Cl	트라이포스겐
M-35	CO ₂ ⁻ [1/2 Ca] ⁺	Cl	트라이포스겐
M-36	CO ₂ ⁻ [1/2 Ba] ⁺	Cl	트라이포스겐
M-37	CO ₂ ⁻ [NH(Me) ₃] ⁺	Cl	트라이포스겐
M-38	CO ₂ ⁻ [NH(Et) ₃] ⁺	Cl	트라이포스겐

[0619]

표	각 R ^S 는	각 X는	할로겐화제는
M-39	CO ₂ ⁻ [NH(n-Bu) ₃] ⁺	Cl	트라이포스겐
M-40	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Ph) ₂] ⁺	Cl	트라이포스겐
M-41	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Bn) ₂] ⁺	Cl	트라이포스겐
M-42	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (c-Hex) ₂] ⁺	Cl	트라이포스겐
M-43	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Me) ₂] ⁺	Cl	트라이포스겐
M-44	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Et) ₂] ⁺	Cl	트라이포스겐
M-45	CO ₂ ⁻ [NHEt(i-Pr) ₂] ⁺	Cl	트라이포스겐
M-46	CO ₂ ⁻ Li ⁺	Br	SOBr ₂
M-47	CO ₂ ⁻ Na ⁺	Br	SOBr ₂
M-48	CO ₂ ⁻ K ⁺	Br	SOBr ₂
M-49	CO ₂ ⁻ [NH ₄] ⁺	Br	SOBr ₂
M-50	CO ₂ ⁻ [1/2 Ca] ⁺	Br	SOBr ₂
M-51	CO ₂ ⁻ [1/2 Ba] ⁺	Br	SOBr ₂
M-52	CO ₂ ⁻ [NH(Me) ₃] ⁺	Br	SOBr ₂
M-53	CO ₂ ⁻ [NH(Et) ₃] ⁺	Br	SOBr ₂
M-54	CO ₂ ⁻ [NH(n-Bu) ₃] ⁺	Br	SOBr ₂
M-55	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Ph) ₂] ⁺	Br	SOBr ₂
M-56	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Bn) ₂] ⁺	Br	SOBr ₂
M-57	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (c-Hex) ₂] ⁺	Br	SOBr ₂
M-58	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Me) ₂] ⁺	Br	SOBr ₂
M-59	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Et) ₂] ⁺	Br	SOBr ₂
M-60	CO ₂ ⁻ [NHEt(i-Pr) ₂] ⁺	Br	SOBr ₂
M-61	CO ₂ ⁻ Li ⁺	Cl	포스겐
M-62	CO ₂ ⁻ Na ⁺	Cl	포스겐
M-63	CO ₂ ⁻ K ⁺	Cl	포스겐
M-64	CO ₂ ⁻ [NH ₄] ⁺	Cl	포스겐
M-65	CO ₂ ⁻ [1/2 Ca] ⁺	Cl	포스겐
M-66	CO ₂ ⁻ [1/2 Ba] ⁺	Cl	포스겐
M-67	CO ₂ ⁻ [NH(Me) ₃] ⁺	Cl	포스겐
M-68	CO ₂ ⁻ [NH(Et) ₃] ⁺	Cl	포스겐
M-69	CO ₂ ⁻ [NH(n-Bu) ₃] ⁺	Cl	포스겐
M-70	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Ph) ₂] ⁺	Cl	포스겐
M-71	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Bn) ₂] ⁺	Cl	포스겐
M-72	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (c-Hex) ₂] ⁺	Cl	포스겐
M-73	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Me) ₂] ⁺	Cl	포스겐
M-74	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Et) ₂] ⁺	Cl	포스겐
M-75	CO ₂ ⁻ [NHEt(i-Pr) ₂] ⁺	Cl	포스겐

[0620]

[0621] (표 M-76)



[0622]

R²는 CF₃ 이고; X는 Cl 이며; 할로겐화제는 (COCl)₂ 이다.

R ^S	R ^S	R ^S
CO ₂ ⁻ Li ⁺	CO ₂ ⁻ [1/2 Ba] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Bn) ₂] ⁺
CO ₂ ⁻ Na ⁺	CO ₂ ⁻ [NH(Me) ₃] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (c-Hex) ₂] ⁺
CO ₂ ⁻ K ⁺	CO ₂ ⁻ [NH(Et) ₃] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Me) ₂] ⁺
CO ₂ ⁻ [NH ₄] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH(n-Bu) ₃] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Et) ₂] ⁺
CO ₂ ⁻ [1/2 Ca] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Ph) ₂] ⁺	CO ₂ ⁻ [NHEt(i-Pr) ₂] ⁺

[0623]

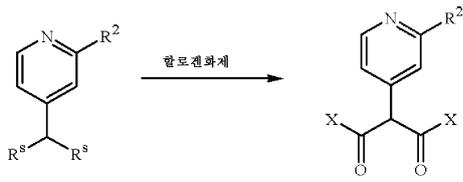
[0624] 표 M-77은 머리글 행의 어구 (즉, "R²는 CF₃이고; X는 Cl이며; 할로겐화제는 (COCl)₂이다.")가 하기에 나타난 표 M-77의 머리글 행으로 교체되는 것을 제외하고는, 표 M-76과 동일하게 구성된다. 예를 들어, 표 M-77의 머리글 행은 "R²는 H이고; X는 Cl이며; 할로겐화제는 (COCl)₂이다."이다. 표 M-78 내지 M-125는 유사하게 구성된다.

표	R ² 는	X는	할로겐화제는
M-77	H	Cl	(COCl) ₂
M-78	Cl	Cl	(COCl) ₂
M-79	Br	Cl	(COCl) ₂
M-80	I	Cl	(COCl) ₂
M-81	2-클로로-4-(트라이플루오로메틸)페닐	Cl	(COCl) ₂
M-82	2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐	Cl	(COCl) ₂
M-83	2-클로로-4-시아노페닐	Cl	(COCl) ₂
M-84	2-플루오로-4-시아노페닐	Cl	(COCl) ₂
M-85	3-클로로-5-트라이플루오로메틸-2-피리딜	Cl	(COCl) ₂
M-86	CF ₃	Cl	SOCl ₂
M-87	H	Cl	SOCl ₂
M-88	Cl	Cl	SOCl ₂
M-89	Br	Cl	SOCl ₂
M-90	I	Cl	SOCl ₂
M-91	2-클로로-4-(트라이플루오로메틸)페닐	Cl	SOCl ₂
M-92	2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐	Cl	SOCl ₂
M-93	2-클로로-4-시아노페닐	Cl	SOCl ₂
M-94	2-플루오로-4-시아노페닐	Cl	SOCl ₂
M-95	3-클로로-5-트라이플루오로메틸-2-피리딜	Cl	SOCl ₂
M-96	CF ₃	Br	SOBr ₂
M-97	H	Br	SOBr ₂
M-98	Cl	Br	SOBr ₂
M-99	Br	Br	SOBr ₂
M-100	I	Br	SOBr ₂
M-101	2-클로로-4-(트라이플루오로메틸)페닐	Br	SOBr ₂
M-102	2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐	Br	SOBr ₂
M-103	2-클로로-4-시아노페닐	Br	SOBr ₂
M-104	2-플루오로-4-시아노페닐	Br	SOBr ₂
M-105	3-클로로-5-트라이플루오로메틸-2-피리딜	Br	SOBr ₂
M-106	CF ₃	Cl	포스겐
M-107	H	Cl	포스겐
M-108	Cl	Cl	포스겐
M-109	Br	Cl	포스겐
M-110	I	Cl	포스겐
M-111	2-클로로-4-(트라이플루오로메틸)페닐	Cl	포스겐
M-112	2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐	Cl	포스겐
M-113	2-클로로-4-시아노페닐	Cl	포스겐
M-114	2-플루오로-4-시아노페닐	Cl	포스겐
M-115	3-클로로-5-트라이플루오로메틸-2-피리딜	Cl	포스겐
M-116	CF ₃	Cl	트라이포스겐
M-117	H	Cl	트라이포스겐
M-118	Cl	Cl	트라이포스겐
M-119	Br	Cl	트라이포스겐
M-120	I	Cl	트라이포스겐
M-121	2-클로로-4-(트라이플루오로메틸)페닐	Cl	트라이포스겐
M-122	2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐	Cl	트라이포스겐
M-123	2-클로로-4-시아노페닐	Cl	트라이포스겐
M-124	2-플루오로-4-시아노페닐	Cl	트라이포스겐
M-125	3-클로로-5-트라이플루오로메틸-2-피리딜	Cl	트라이포스겐

[0625]

[0626]

[0627] (표 M-125)



[0628]

R²는 CF₃ 이고; X는 Cl이며; 할로젠화제는 (COCl)₂ 이다.

R ^S	R ^S	R ^S
CO ₂ ⁻ Li ⁺	CO ₂ ⁻ [1/2 Ba] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Bn) ₂] ⁺
CO ₂ ⁻ Na ⁺	CO ₂ ⁻ [NH(Me) ₃] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (c-Hex) ₂] ⁺
CO ₂ ⁻ K ⁺	CO ₂ ⁻ [NH(Et) ₃] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Me) ₂] ⁺
CO ₂ ⁻ [NH ₄] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH(n-Bu) ₃] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Et) ₂] ⁺
CO ₂ ⁻ [1/2 Ca] ⁺	CO ₂ ⁻ [NH ₂ (Ph) ₂] ⁺	CO ₂ ⁻ [NHEt(i-Pr) ₂] ⁺

[0629]

[0630]

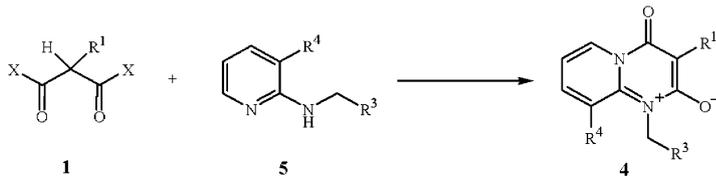
표 M-126은 머리글 행의 어구 (즉, "R²는 CF₃이고; X는 Cl이며; 할로젠화제는 (COCl)₂이다.")가 하기에 열거된 표 M-126의 각각의 머리글 행으로 교체되는 것을 제외하고는, 표 M-125와 동일하게 구성된다. 예를 들어, 표 M-126의 머리글 행은 "R²는 H이고; X는 Cl이며; 할로젠화제는 (COCl)₂이다."이다. 표 M-127 내지 M-174는 유사하게 구성된다.

표	R ² 는	X는	할로겐화제는
M-126	H	Cl	(COCl) ₂
M-127	Cl	Cl	(COCl) ₂
M-128	Br	Cl	(COCl) ₂
M-129	I	Cl	(COCl) ₂
M-130	2-클로로-4-(트라이플루오로메틸)페닐	Cl	(COCl) ₂
M-131	2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐	Cl	(COCl) ₂
M-132	2-클로로-4-시아노페닐	Cl	(COCl) ₂
M-133	2-플루오로-4-시아노페닐	Cl	(COCl) ₂
M-134	3-클로로-5-트라이플루오로메틸-2-피리딜	Cl	(COCl) ₂
M-135	CF ₃	Cl	SOCl ₂
M-136	H	Cl	SOCl ₂
M-137	Cl	Cl	SOCl ₂
M-138	Br	Cl	SOCl ₂
M-139	I	Cl	SOCl ₂
M-140	2-클로로-4-(트라이플루오로메틸)페닐	Cl	SOCl ₂
M-141	2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐	Cl	SOCl ₂
M-142	2-클로로-4-시아노페닐	Cl	SOCl ₂
M-143	2-플루오로-4-시아노페닐	Cl	SOCl ₂
M-144	3-클로로-5-트라이플루오로메틸-2-피리딜	Cl	SOCl ₂
M-145	CF ₃	Br	SOBr ₂
M-146	H	Br	SOBr ₂
M-147	Cl	Br	SOBr ₂
M-148	Br	Br	SOBr ₂
M-149	I	Br	SOBr ₂
M-150	2-클로로-4-(트라이플루오로메틸)페닐	Br	SOBr ₂
M-151	2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐	Br	SOBr ₂
M-152	2-클로로-4-시아노페닐	Br	SOBr ₂
M-153	2-플루오로-4-시아노페닐	Br	SOBr ₂
M-154	3-클로로-5-트라이플루오로메틸-2-피리딜	Br	SOBr ₂
M-155	CF ₃	Cl	포스겐
M-156	H	Cl	포스겐
M-157	Cl	Cl	포스겐
M-158	Br	Cl	포스겐
M-159	I	Cl	포스겐
M-160	2-클로로-4-(트라이플루오로메틸)페닐	Cl	포스겐
M-161	2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐	Cl	포스겐
M-162	2-클로로-4-시아노페닐	Cl	포스겐
M-163	2-플루오로-4-시아노페닐	Cl	포스겐
M-164	3-클로로-5-트라이플루오로메틸-2-피리딜	Cl	포스겐
M-165	CF ₃	Cl	트라이포스겐
M-166	H	Cl	트라이포스겐
M-167	Cl	Cl	트라이포스겐
M-168	Br	Cl	트라이포스겐
M-169	I	Cl	트라이포스겐
M-170	2-클로로-4-(트라이플루오로메틸)페닐	Cl	트라이포스겐
M-171	2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐	Cl	트라이포스겐
M-172	2-클로로-4-시아노페닐	Cl	트라이포스겐
M-173	2-플루오로-4-시아노페닐	Cl	트라이포스겐
M-174	3-클로로-5-트라이플루오로메틸-2-피리딜	Cl	트라이포스겐

[0631]

[0632]

[0633] (표 C-1)



[0634]

X는 Cl 이고; R³는 2-클로로-5-피리디닐이며; R⁴는 H이다.

(R ²) _m	(R ²) _m	(R ²) _m	(R ²) _m
2-F	3-Y2	3-Y39	2-F-3-OMe
2-Cl	3-Y3	3-Y40	2-F-3-OEt
2-Br	3-Y4	3-Y41	2-F-3-t-Bu
2-I	3-Y5	4-F	2-F-3-CF ₃
2-Me	3-Y6	4-Cl	2-F-3-CH ₂ F
2-Et	3-Y7	4-Br	2-F-3-CHF ₂
2-n-Pr	3-Y8	4-I	2-F-3-O-n-Pr
2-CN	3-Y9	4-Me	2-F-3-Ph
2-OMe	3-Y10	4-Et	2-F-3-O-i-Pr
2-OEt	3-Y11	4-n-Pr	2-F-3-SF ₅
3-F	3-Y12	4-i-Pr	2-F-3-OCF ₃
3-Cl	3-Y13	4-OMe	2-F-3-OCHF ₂
3-Br	3-Y14	4-OEt	2-F-3-OCH ₂ F
3-I	3-Y15	4-t-Bu	2-F-3-OCH ₂ CF ₃
3-Me	3-Y16	4-CF ₃	2-F-3-SCF ₃
3-Et	3-Y17	4-CH ₂ F	2-F-3-SCHF ₂
3-n-Pr	3-Y18	4-CHF ₂	2-F-3-SCH ₂ F
3-i-Pr	3-Y19	4-O-n-Pr	2-F-3-CN
3-OMe	3-Y20	4-Ph	2-F-3-Y1
3-OEt	3-Y21	4-O-i-Pr	2-F-3-Y2
3-t-Bu	3-Y22	4-SF ₅	2-F-3-Y3
3-CF ₃	3-Y23	4-OCF ₃	2-F-3-Y4
3-CH ₂ F	3-Y24	4-OCHF ₂	2-F-3-Y5
3-CHF ₂	3-Y25	4-OCH ₂ F	2-F-3-Y6
3-O-n-Pr	3-Y26	4-OCH ₂ CF ₃	2-F-3-Y7
3-Ph	3-Y27	4-SCF ₃	2-F-3-Y8
3-O-i-Pr	3-Y28	4-SCHF ₂	2-F-3-Y9
3-SF ₅	3-Y29	4-SCH ₂ F	2-F-3-Y10
3-OCF ₃	3-Y30	4-CN	2-F-3-Y11
3-OCHF ₂	3-Y31	2,3-디이-F	2-F-3-Y12
3-OCH ₂ F	3-Y32	2-F-3-Cl	2-F-3-Y13
3-OCH ₂ CF ₃	3-Y33	2-F-3-Br	2-F-3-Y14
3-SCF ₃	3-Y34	2-F-3-I	2-F-3-Y15
3-SCHF ₂	3-Y35	2-F-3-Me	2-F-3-Y16
3-SCH ₂ F	3-Y36	2-F-3-Et	2-F-3-Y17
3-CN	3-Y37	2-F-3-n-Pr	2-F-3-Y18
3-Y1	3-Y38	2-F-3-i-Pr	2-F-3-Y19

[0635]

$(R^2)_m$	$(R^2)_m$	$(R^2)_m$	$(R^2)_m$
2-F-3-Y20	2-F-4-Ph	2-F-5-Y1	2-F-5-Y38
2-F-3-Y21	2-F-4-O-i-Pr	2-F-5-Y2	2-F-5-Y39
2-F-3-Y22	2-F-4-SF ₅	2-F-5-Y3	2-F-5-Y40
2-F-3-Y23	2-F-4-OCF ₃	2-F-5-Y4	2-F-5-Y41
2-F-3-Y24	2-F-4-OCHF ₂	2-F-5-Y5	2,6-다이-F
2-F-3-Y25	2-F-4-OCH ₂ F	2-F-5-Y6	2-F-6-Cl
2-F-3-Y26	2-F-4-OCH ₂ CF ₃	2-F-5-Y7	2-F-6-Br
2-F-3-Y27	2-F-4-SCF ₃	2-F-5-Y8	2-F-6-I
2-F-3-Y28	2-F-4-SCHF ₂	2-F-5-Y9	2-F-6-Me
2-F-3-Y29	2-F-4-SCH ₂ F	2-F-5-Y10	2-F-6-Et
2-F-3-Y30	2-F-4-CN	2-F-5-Y11	2-F-6-n-Pr
2-F-3-Y31	2,5-다이-F	2-F-5-Y12	2-F-6-CN
2-F-3-Y32	2-F-5-Cl	2-F-5-Y13	2-F-6-OMe
2-F-3-Y33	2-F-5-Br	2-F-5-Y14	2-F-6-OEt
2-F-3-Y34	2-F-5-I	2-F-5-Y15	2-MeO-3-F
2-F-3-Y35	2-F-5-Me	2-F-5-Y16	2-MeO-3-Cl
2-F-3-Y36	2-F-5-Et	2-F-5-Y17	2-MeO-3-Br
2-F-3-Y37	2-F-5-n-Pr	2-F-5-Y18	2-MeO-3-I
2-F-3-Y38	2-F-5-i-Pr	2-F-5-Y19	2-MeO-3-Me
2-F-3-Y39	2-F-5-OMe	2-F-5-Y20	2-MeO-3-Et
2-F-3-Y40	2-F-5-OEt	2-F-5-Y21	2-MeO-3-n-Pr
2-F-3-Y41	2-F-5-t-Bu	2-F-5-Y22	2-MeO-3-i-Pr
2,4-다이-F	2-F-5-CF ₃	2-F-5-Y23	2,3-다이-OMe
2-F-4-Cl	2-F-5-CH ₂ F	2-F-5-Y24	2-MeO-3-OEt
2-F-4-Br	2-F-5-CHF ₂	2-F-5-Y25	2-MeO-3-t-Bu
2-F-4-I	2-F-5-O-n-Pr	2-F-5-Y26	2-MeO-3-CF ₃
2-F-4-Me	2-F-5-Ph	2-F-5-Y27	2-MeO-3-CH ₂ F
2-F-4-Et	2-F-5-O-i-Pr	2-F-5-Y28	2-MeO-3-CHF ₂
2-F-4-n-Pr	2-F-5-SF ₅	2-F-5-Y29	2-MeO-3-O-n-Pr
2-F-4-i-Pr	2-F-5-OCF ₃	2-F-5-Y30	2-MeO-3-Ph
2-F-4-OMe	2-F-5-OCHF ₂	2-F-5-Y31	2-MeO-3-O-i-Pr
2-F-4-OEt	2-F-5-OCH ₂ F	2-F-5-Y32	2-MeO-3-SF ₅
2-F-4-t-Bu	2-F-5-OCH ₂ CF ₃	2-F-5-Y33	2-MeO-3-OCF ₃
2-F-4-CF ₃	2-F-5-SCF ₃	2-F-5-Y34	2-MeO-3-OCHF ₂
2-F-4-CH ₂ F	2-F-5-SCHF ₂	2-F-5-Y35	2-MeO-3-OCH ₂ F
2-F-4-CHF ₂	2-F-5-SCH ₂ F	2-F-5-Y36	2-MeO-3-OCH ₂ CF ₃
2-F-4-O-n-Pr	2-F-5-CN	2-F-5-Y37	2-MeO-3-SCF ₃

[0636]

(R ²) _m	(R ²) _m	(R ²) _m	(R ²) _m
2-MeO-3-SCHF ₂	2-MeO-3-Y35	2-MeO-5-Me	2-MeO-5-Y16
2-MeO-3-SCH ₂ F	2-MeO-3-Y36	2-MeO-5-Et	2-MeO-5-Y17
2-MeO-3-CN	2-MeO-3-Y37	2-MeO-5-n-Pr	2-MeO-5-Y18
2-MeO-3-Y1	2-MeO-3-Y38	2-MeO-5-i-Pr	2-MeO-5-Y19
2-MeO-3-Y2	2-MeO-3-Y39	2,5-다이-OMe	2-MeO-5-Y20
2-MeO-3-Y3	2-MeO-3-Y40	2-MeO-5-OEt	2-MeO-5-Y21
2-MeO-3-Y4	2-MeO-3-Y41	2-MeO-5-t-Bu	2-MeO-5-Y22
2-MeO-3-Y5	2-MeO-4-F	2-MeO-5-CF ₃	2-MeO-5-Y23
2-MeO-3-Y6	2-MeO-4-Cl	2-MeO-5-CH ₂ F	2-MeO-5-Y24
2-MeO-3-Y7	2-MeO-4-Br	2-MeO-5-CHF ₂	2-MeO-5-Y25
2-MeO-3-Y8	2-MeO-4-I	2-MeO-5-O-n-Pr	2-MeO-5-Y26
2-MeO-3-Y9	2-MeO-4-Me	2-MeO-5-Ph	2-MeO-5-Y27
2-MeO-3-Y10	2-MeO-4-Et	2-MeO-5-O-i-Pr	2-MeO-5-Y28
2-MeO-3-Y11	2-MeO-4-n-Pr	2-MeO-5-SF ₅	2-MeO-5-Y29
2-MeO-3-Y12	2-MeO-4-i-Pr	2-MeO-5-OCF ₃	2-MeO-5-Y30
2-MeO-3-Y13	2,4-다이-OMe	2-MeO-5-OCHF ₂	2-MeO-5-Y31
2-MeO-3-Y14	2-MeO-4-OEt	2-MeO-5-OCH ₂ F	2-MeO-5-Y32
2-MeO-3-Y15	2-MeO-4-t-Bu	2-MeO-5-OCH ₂ CF ₃	2-MeO-5-Y33
2-MeO-3-Y16	2-MeO-4-CF ₃	2-MeO-5-SCF ₃	2-MeO-5-Y34
2-MeO-3-Y17	2-MeO-4-CH ₂ F	2-MeO-5-SCHF ₂	2-MeO-5-Y35
2-MeO-3-Y18	2-MeO-4-CHF ₂	2-MeO-5-SCH ₂ F	2-MeO-5-Y36
2-MeO-3-Y19	2-MeO-4-O-n-Pr	2-MeO-5-CN	2-MeO-5-Y37
2-MeO-3-Y20	2-MeO-4-Ph	2-MeO-5-Y1	2-MeO-5-Y38
2-MeO-3-Y21	2-MeO-4-O-i-Pr	2-MeO-5-Y2	2-MeO-5-Y39
2-MeO-3-Y22	2-MeO-4-SF ₅	2-MeO-5-Y3	2-MeO-5-Y40
2-MeO-3-Y23	2-MeO-4-OCF ₃	2-MeO-5-Y4	2-MeO-5-Y41
2-MeO-3-Y24	2-MeO-4-OCHF ₂	2-MeO-5-Y5	2-MeO-6-F
2-MeO-3-Y25	2-MeO-4-OCH ₂ F	2-MeO-5-Y6	2-MeO-6-Cl
2-MeO-3-Y26	2-MeO-4-OCH ₂ CF ₃	2-MeO-5-Y7	2-MeO-6-Br
2-MeO-3-Y27	2-MeO-4-SCF ₃	2-MeO-5-Y8	2-MeO-6-I
2-MeO-3-Y28	2-MeO-4-SCHF ₂	2-MeO-5-Y9	2-MeO-6-Me
2-MeO-3-Y29	2-MeO-4-SCH ₂ F	2-MeO-5-Y10	2-MeO-6-Et
2-MeO-3-Y30	2-MeO-4-CN	2-MeO-5-Y11	2-MeO-6-n-Pr
2-MeO-3-Y31	2-MeO-5-F	2-MeO-5-Y12	2-MeO-6-CN
2-MeO-3-Y32	2-MeO-5-Cl	2-MeO-5-Y13	2,6-다이-OMe
2-MeO-3-Y33	2-MeO-5-Br	2-MeO-5-Y14	2-MeO-6-OEt
2-MeO-3-Y34	2-MeO-5-I	2-MeO-5-Y15	3-F-5-Cl

[0637]

(R ²) _m	(R ²) _m	(R ²) _m	(R ²) _m
3,5-다이하이-Cl	3-Y13-5-Cl	3-OMe-5-CF ₃	3-OCHF ₂ -5-OCF ₃
3-Br-5-Cl	3-Y14-5-Cl	3-OEt-5-CF ₃	3-OCH ₂ F-5-OCF ₃
3-i-5-Cl	3-Y15-5-Cl	3-t-Bu-5-CF ₃	3-OCH ₂ CF ₃ -5-OCF ₃
3-Me-5-Cl	3-Y16-5-Cl	3,5-다이하이-CF ₃	3-SCF ₃ -5-OCF ₃
3-Et-5-Cl	3-Y17-5-Cl	3-CH ₂ F-5-CF ₃	3-SCHF ₂ -5-OCF ₃
3-n-Pr-5-Cl	3-Y18-5-Cl	3-CHF ₂ -5-CF ₃	3-SCH ₂ F-5-OCF ₃
3-i-Pr-5-Cl	3-Y19-5-Cl	3-O-n-Pr-5-CF ₃	3-CN-5-OCF ₃
3-OMe-5-Cl	3-Y20-5-Cl	3-Ph-5-CF ₃	3,5-다이하이-F
3-OEt-5-Cl	3-Y21-5-Cl	3-O-i-Pr-5-CF ₃	3-Cl-5-F
3-t-Bu-5-Cl	3-Y22-5-Cl	3-SF ₅ -5-CF ₃	3-Br-5-F
3-CF ₃ -5-Cl	3-Y23-5-Cl	3-OCF ₃ -5-CF ₃	3-i-5-F
3-CH ₂ F-5-Cl	3-Y24-5-Cl	3-OCHF ₂ -5-CF ₃	3-Me-5-F
3-CHF ₂ -5-Cl	3-Y25-5-Cl	3-OCH ₂ F-5-CF ₃	3-Et-5-F
3-O-n-Pr-5-Cl	3-Y26-5-Cl	3-OCH ₂ CF ₃ -5-CF ₃	3-n-Pr-5-F
3-Ph-5-Cl	3-Y27-5-Cl	3-SCF ₃ -5-CF ₃	3-i-Pr-5-F
3-O-i-Pr-5-Cl	3-Y28-5-Cl	3-SCHF ₂ -5-CF ₃	3-OMe-5-F
3-SF ₅ -5-Cl	3-Y29-5-Cl	3-SCH ₂ F-5-CF ₃	3-OEt-5-F
3-OCF ₃ -5-Cl	3-Y30-5-Cl	3-CN-5-CF ₃	3-t-Bu-5-F
3-OCHF ₂ -5-Cl	3-Y31-5-Cl	3-F-5-OCF ₃	3-CF ₃ -5-F
3-OCH ₂ F-5-Cl	3-Y32-5-Cl	3-Cl-5-OCF ₃	3-CH ₂ F-5-F
3-OCH ₂ CF ₃ -5-Cl	3-Y33-5-Cl	3-Br-5-OCF ₃	3-CHF ₂ -5-F
3-SCF ₃ -5-Cl	3-Y34-5-Cl	3-i-5-OCF ₃	3-O-n-Pr-5-F
3-SCHF ₂ -5-Cl	3-Y35-5-Cl	3-Me-5-OCF ₃	3-Ph-5-F
3-SCH ₂ F-5-Cl	3-Y36-5-Cl	3-Et-5-OCF ₃	3-O-i-Pr-5-F
3-CN-5-Cl	3-Y37-5-Cl	3-n-Pr-5-OCF ₃	3-SF ₅ -5-F
3-Y1-5-Cl	3-Y38-5-Cl	3-i-Pr-5-OCF ₃	3-OCF ₃ -5-F
3-Y2-5-Cl	3-Y39-5-Cl	3-OMe-5-OCF ₃	3-OCHF ₂ -5-F
3-Y3-5-Cl	3-Y40-5-Cl	3-OEt-5-OCF ₃	3-OCH ₂ F-5-F
3-Y4-5-Cl	3-Y41-5-Cl	3-t-Bu-5-OCF ₃	3-OCH ₂ CF ₃ -5-F
3-Y5-5-Cl	3-F-5-CF ₃	3-CF ₃ -5-OCF ₃	3-SCF ₃ -5-F
3-Y6-5-Cl	3-Cl-5-CF ₃	3-CH ₂ F-5-OCF ₃	3-SCHF ₂ -5-F
3-Y7-5-Cl	3-Br-5-CF ₃	3-CHF ₂ -5-OCF ₃	3-SCH ₂ F-5-F
3-Y8-5-Cl	3-i-5-CF ₃	3-O-n-Pr-5-OCF ₃	3-CN-5-F
3-Y9-5-Cl	3-Me-5-CF ₃	3-Ph-5-OCF ₃	3-F-5-OMe
3-Y10-5-Cl	3-Et-5-CF ₃	3-O-i-Pr-5-OCF ₃	3-Cl-5-OMe
3-Y11-5-Cl	3-n-Pr-5-CF ₃	3-SF ₅ -5-OCF ₃	3-Br-5-OMe
3-Y12-5-Cl	3-i-Pr-5-CF ₃	3,5-다이하이-OCF ₃	

[0638]

(R ²) _m	(R ²) _m	(R ²) _m	(R ²) _m
3-i-5-OMe	3-SCH ₂ F-5-OMe	2,6-다이-F-3-OCHF ₂	2,3-다이-F-5-t-Bu
3-Me-5-OMe	3-CN-5-OMe	2,6-다이-F-3-OCH ₂ F	2,3-다이-F-5-CF ₃
3-Et-5-OMe	2,3,6-트라이-F	2,6-다이-F-3-OCH ₂ F	2,3-다이-F-5-CH ₂ F
3-n-Pr-5-OMe	2,6-다이-F-3-Cl	2,6-다이-F-3-OCH ₂ CF ₃	2,3-다이-F-5-CHF ₂
3-i-Pr-5-OMe	2,6-다이-F-3-Br	2,6-다이-F-3-SCF ₃	2,3-다이-F-5-O-n-Pr
3,5-다이-OMe	2,6-다이-F-3-I	2,6-다이-F-3-SCHF ₂	2,3-다이-F-5-Ph
3-OEt-5-OMe	2,6-다이-F-3-Me	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-O-i-Pr
3-t-Bu-5-OMe	2,6-다이-F-3-Et	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-SF ₅
3-CF ₃ -5-OMe	2,6-다이-F-3-n-Pr	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-OCF ₃
3-CH ₂ F-5-OMe	2,6-다이-F-3-i-Pr	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-OCHF ₂
3-CHF ₂ -5-OMe	2,6-다이-F-3-OMe	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-OCH ₂ F
3-O-n-Pr-5-OMe	2,6-다이-F-3-OEt	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-OCH ₂ CF ₃
3-Ph-5-OMe	2,6-다이-F-3-t-Bu	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-OCH ₂ CF ₃
3-O-i-Pr-5-OMe	2,6-다이-F-3-CF ₃	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-OCH ₂ CF ₃
3-SF ₅ -5-OMe	2,6-다이-F-3-CH ₂ F	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-OCH ₂ CF ₃
3-OCF ₃ -5-OMe	2,6-다이-F-3-CHF ₂	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-OCH ₂ CF ₃
3-OCHF ₂ -5-OMe	2,6-다이-F-3-O-n-Pr	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-OCH ₂ CF ₃
3-OCH ₂ F-5-OMe	2,6-다이-F-3-Ph	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-OCH ₂ CF ₃
3-OCH ₂ CF ₃ -5-OMe	2,6-다이-F-3-O-i-Pr	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-OCH ₂ CF ₃
3-SCF ₃ -5-OMe	2,6-다이-F-3-SF ₅	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-OCH ₂ CF ₃
3-SCHF ₂ -5-OMe	2,6-다이-F-3-OCF ₃	2,6-다이-F-3-SCH ₂ F	2,3-다이-F-5-OCH ₂ CF ₃

[0639]

[0640]

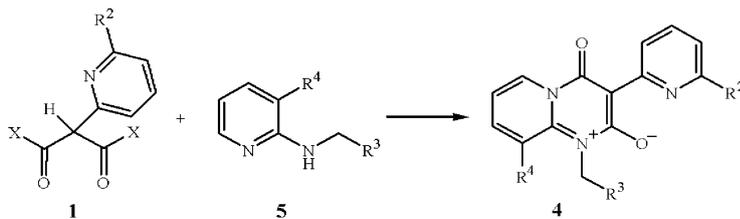
표 C-2는 머릿글 행의 어구 (즉, "X는 Cl이고; R³는 2-클로로-5-피리디닐이며; R⁴는 H이다.")가 하기 표 C-2에 열거된 어구로 교체되는 것을 제외하고는, 표 C-1과 동일하게 구성된다. 예를 들어, 표 C-2의 머릿글 행은 "X는 Cl이고; R³는 5-피리미디닐이며; R⁴는 H이다."이다. 표 C-3 내지 C-14는 유사하게 구성된다.

표	로 헤딩 (Row Heading)
C-2	X는 Cl이고; R ³ 는 5-피리미디닐이며; R ⁴ 는 H이다.
C-3	X는 Cl이고; R ³ 는 2-Me-5-피리미디닐이며; R ⁴ 는 H이다.
C-4	X는 Cl이고; R ³ 는 5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H이다.
C-5	X는 Cl이고; R ³ 는 2-Me-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H이다.
C-6	X는 Cl이고; R ³ 는 2-Cl-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H이다.
C-7	X는 Cl이고; R ³ 는 2-Cl-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 Me이다.
C-8	X는 Br이고; R ³ 는 2-클로로-5-피리디닐이며; R ⁴ 는 H이다.
C-9	X는 Br이고; R ³ 는 5-피리미디닐이며; R ⁴ 는 H이다.
C-10	X는 Br이고; R ³ 는 2-Me-5-피리미디닐이며; R ⁴ 는 H이다.
C-11	X는 Br이고; R ³ 는 5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H이다.
C-12	X는 Br이고; R ³ 는 2-Me-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H이다.
C-13	X는 Br이고; R ³ 는 2-Cl-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H이다.
C-14	X는 Br이고; R ³ 는 2-Cl-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 Me이다.

[0641]

[0642]

(표 C-15)



[0643]

X는 Cl이고; R³는 2-클로로-5-피리디닐이며; R⁴는 H이다.

R ²	R ²
CF ₃	2-클로로-4-(트라이플루오로메틸)페닐
H	2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐
Cl	2-클로로-4-시아노페닐
Br	2-플루오로-4-시아노페닐
I	3-클로로-5-트라이플루오로메틸-2-피리딜

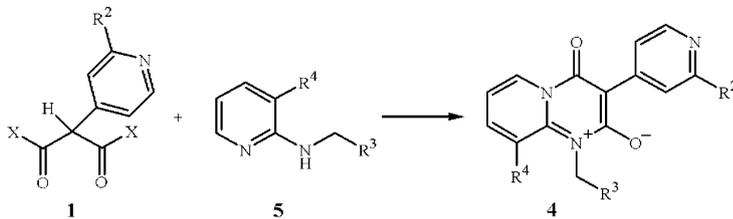
[0644]

[0645] 표 C-16은 머릿글 행의 어구 (즉, "X는 Cl이고; R³는 2-클로로-5-피리디닐이며; R⁴는 H이다.")가 하기 표 C-16에 열거된 어구로 교체되는 것을 제외하고는, 표 C-15와 동일하게 구성된다. 예를 들어, 표 C-16의 머릿글 행은 "X는 Cl이고; R³는 5-피리미디닐이며; R⁴는 H이다."이다. 표 C-17 내지 C-28은 유사하게 구성된다.

표	로 헤딩
C-16	X는 Cl이고; R ³ 는 5-피리미디닐이며; R ⁴ 는 H이다.
C-17	X는 Cl이고; R ³ 는 2-Me-5-피리미디닐이며; R ⁴ 는 H이다.
C-18	X는 Cl이고; R ³ 는 5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H이다.
C-19	X는 Cl이고; R ³ 는 2-Me-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H이다.
C-20	X는 Cl이고; R ³ 는 2-Cl-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H이다.
C-21	X는 Cl이고; R ³ 는 2-Cl-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 Me이다.
C-22	X는 Br이고; R ³ 는 2-클로로-5-피리디닐이며; R ⁴ 는 H이다.
C-23	X는 Br이고; R ³ 는 5-피리미디닐이며; R ⁴ 는 H이다.
C-24	X는 Br이고; R ³ 는 2-Me-5-피리미디닐이며; R ⁴ 는 H이다.
C-25	X는 Br이고; R ³ 는 5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H이다.
C-26	X는 Br이고; R ³ 는 2-Me-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H이다.
C-27	X는 Br이고; R ³ 는 2-Cl-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H이다.
C-28	X는 Br이고; R ³ 는 2-Cl-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 Me이다.

[0646]

[0647] (표 C-29)



[0648]

X는 Cl이고; R³는 2-클로로-5-피리디닐이며; R⁴는 H이다.

R ²	R ²
CF ₃	2-클로로-4-(트라이플루오로메틸)페닐
H	2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐
Cl	2-클로로-4-시아노페닐
Br	2-플루오로-4-시아노페닐
I	3-클로로-5-트라이플루오로메틸-2-피리딜

[0649]

[0650] 표 C-30은 머릿글 행의 어구 (즉, "X는 Cl이고; R³는 2-클로로-5-피리디닐이며; R⁴는 H이다.")가 하기 표 C-30에 열거된 어구로 교체되는 것을 제외하고는, 표 C-29와 동일하게 구성된다. 예를 들어, 표 C-30의 머릿글 행은 "X는 Cl이고; R³는 5-피리미디닐이며; R⁴는 H이다."이다. 표 C-31 내지 C-42는 유사하게 구성된다.

표	로 헤딩
C-30	X 는 Cl 이고; R ³ 는 5-피리미디닐이며; R ⁴ 는 H 이다.
C-31	X 는 Cl 이고; R ³ 는 2-Me-5-피리미디닐이며; R ⁴ 는 H 이다.
C-32	X 는 Cl 이고; R ³ 는 5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H 이다.
C-33	X 는 Cl 이고; R ³ 는 2-Me-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H 이다.
C-34	X 는 Cl 이고; R ³ 는 2-Cl-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H 이다.
C-35	X 는 Cl 이고; R ³ 는 2-Cl-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 Me 이다.
C-36	X 는 Br 이고; R ³ 는 2-클로로-5-피리디닐이며; R ⁴ 는 H 이다.
C-37	X 는 Br 이고; R ³ 는 5-피리미디닐이며; R ⁴ 는 H 이다.
C-38	X 는 Br 이고; R ³ 는 2-Me-5-피리미디닐이며; R ⁴ 는 H 이다.
C-39	X 는 Br 이고; R ³ 는 5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H 이다.
C-40	X 는 Br 이고; R ³ 는 2-Me-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H 이다.
C-41	X 는 Br 이고; R ³ 는 2-Cl-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 H 이다.
C-42	X 는 Br 이고; R ³ 는 2-Cl-5-티아졸릴이며; R ⁴ 는 Me 이다.

[0651]