

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C07D 249/08

(45) 공고일자 1989년09월27일  
(11) 공고번호 89-003599

(21) 출원번호	특1984-0001088	(65) 공개번호	특1985-0006388
(22) 출원일자	1984년03월03일	(43) 공개일자	1985년10월05일
(71) 출원인	산도즈 크로프 프로텍션 코포레이션     디이트마르 에이취.올레쉬 미합중국 일리노이스 60611 시카고 이스트 오하이오 스트리트 341		
(72) 발명자	프리츠 샤후프 스위스 연방 체하-4147 아에쉬 62 키르쉬가르텐		
(74) 대리인	이병호		

**심사관 : 정진수 (책자공보 제1649호)**

**(54) 아졸 화합물의 제조방법**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

아졸 화합물의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 살진균제로 유효한  $\alpha$ ,  $\alpha$ -이치환된 1H-아졸-1-에탄올, 더 자세히 말해서  $\alpha$ -아릴-또는 아르알킬- $\alpha$ -(사이클로알킬-알킬)-1H-아졸-1-에탄올의 제조방법에 관한 것이다.

영국 특허원 제 2,064,520A호에는 살진균 활성을 갖는  $\alpha$ -페닐- $\alpha$ -(C<sub>3-6</sub>-사이클로알킬-C)-1H-1,2,4-트리아졸-1-에탄올이 기술되어 있으며: 바람직한 사이클로알킬-알킬은 C<sub>3-6</sub>-사이클로알킬메틸, 특히  $\alpha$ -사이클로헥실메틸 및  $\alpha$ -사이클로펜틸메틸이다.

사이클로알킬 그룹을 에탄올 그룹에 연결시키는 알킬 잔기가 C(OH)그룹에 인접한 탄소원자에 치환되거나 측쇄를 갖는  $\alpha$ -아릴-또는 아르알킬- $\alpha$ -(사이클로알킬-알킬)-1H-아졸-1-에탄올은, 특히 사이클로알킬이 사이클로 프로필일 때, 매우 가치있는 살진균 및 약리학적 특성을 갖는 것으로 밝혀졌다.

본 발명은 신규  $\alpha$ -[아릴(알킬렌)<sub>m</sub>]- $\alpha$ -(CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-(CHR<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-R<sub>4</sub>)-1H-1,2,4-트리아졸 및 -1H-이미다졸-1-에탄올 및 이의 에테르 및 에스테르(본 발명의 화합물)의 제조방법에 관한 것이다.

상기식에서, R<sub>1</sub>은 할로겐, C<sub>1-5</sub>-알콕시, 페닐-C<sub>1-3</sub> 알콕시, 페녹시, C<sub>1-5</sub> 알킬티오 페닐-C<sub>1-3</sub> 알킬티오 또는 페닐티오[여기에서, 임의의 페닐 그룹은 C<sub>1-5</sub> 알킬, 할로겐, 할로겐 치환된 C<sub>1-5</sub> 알킬, C<sub>1-5</sub>-알콕시 또는 할로겐 치환된 C<sub>1-5</sub> 알콕시로 치환될 수 있다]로 치환되거나 비치환된 C<sub>1-5</sub> 알킬을 나타내거나, 할로겐으로 치환되거나 비치환된 C<sub>2-5</sub> 알케닐 또는 C<sub>2-5</sub> 알킬닐이거나, C<sub>1-5</sub> 알킬로 치환되거나 비치환된 사이클로알킬이거나, 할로겐 및 C<sub>1-5</sub> 알킬중에서 선택된 치환체로 치환되거나 비치환된 페닐이고, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는, 독립적으로 H이거나 R<sub>1</sub>을 나타내고 [여기에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 연결되어 C<sub>3-7</sub> 사이클로알킬 그룹을 형성할 수 있다], m은 0 또는 1이고, n은 0.1 또는 2이고, R<sub>4</sub>는 C<sub>1-5</sub> 알킬로 치환되거나 비치환된 C<sub>3-7</sub>사이클로알킬이다.

본 발명의 화합물의  $\alpha$ -[아릴(알킬렌)<sub>m</sub>]잔기의 아릴부분은 통상적으로 비치환된 치환된 방향족 탄화수소(예를들면, 나프틸, 바람직하게는 페닐) 또는 비치환되거나 치환된, 고리 탄소원자들중의 하나를 통해 연결된 헤테로방향족 고리(예:O,N 및 S로부터 선택된 1개 또는 2개의 헤테로원자를 갖는 5- 또는 6-원한의 고리, 예를들면 푸릴, 티에닐 또는 피리딜)이다.

적합한  $\alpha$ -[아릴(알킬렌)<sub>m</sub>]그룹의 예로는 비치환되거나 페닐 잔기에서는 NO<sub>2</sub> 비치환되거나, 할로겐화된 C<sub>1-5</sub> 알킬, C<sub>2-5</sub> 알케닐, C<sub>2-5</sub> 알킬닐 또는 C<sub>1-5</sub> 알콕시 : 비치환되거나 치환된 페닐 또는 페녹시로 알- 또는 다-치환된 페닐, 벤질 및  $\alpha$ -C<sub>1-5</sub> 알킬벤질이 있다. 적합한  $\alpha$ -아릴 그룹의 또다른 예는 할로겐 또는 저급알킬로 일치환되거나 비치환된 헤테로방향족 3-피리딜 그룹 및 2-티에닐 및 2-푸릴(예 : 5-C1-2-티에닐 및 5-3급-부틸-2-푸릴)이다.

$\alpha$ -[아릴(알킬렌)<sub>m</sub>]그룹은, 바람직하게는, 페닐 잔기에서 R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>으로 치환된 페닐, 벤질 및  $\alpha$ -C<sub>1-5</sub> 알킬벤질[여기에서, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 독립적으로, H : 할로겐 : 비치환되거나 할로겐화된 C<sub>1-5</sub> 알킬, C<sub>2-5</sub>

알케닐, C<sub>2-5</sub> 알킬 또는 C<sub>1-5</sub> 알콕시 : 비치환되거나 치환된 페닐 또는 페녹시 : 또는 NO<sub>2</sub> 이고, R<sub>7</sub> 은 H, C<sub>1-5</sub>알킬 또는 할로겐이다]이다.

본 발명의 화합물의 C<sub>1-5</sub> 알킬 잔기(이의 치환체 또는 부분)은 바람직하게는 1 내지 4, 보다 바람직하게는 1 또는 2, 특히 1개의 탄소원자를 갖는다.

본 발명의 화합물의 사이클로알킬 그룹은 바람직하게는, 3-내지 5-원환, 특히 3-원환이다.

본 발명의 화합물의 할로겐은 F, Cl, Br 및 I로부터 선택된다.

R<sub>1</sub> 이 C<sub>2-5</sub> 알케닐 및 C<sub>2-5</sub> 알킬닐을 나타낼 때, 이의 예로는 CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> 및 CH<sub>2</sub>-C≡CH가 바람직하며, 이의 적합한 할로겐화 유도체는 특히 일할로겐화된 CH<sub>2</sub>-C≡CCI 및 CH<sub>2</sub>-C≡CBr이다.

R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub> 가 C<sub>2-5</sub> 알케닐 및 C<sub>2-5</sub> 알킬닐을 나타낼 때, 이의 예로는 CH=CH<sub>2</sub> 및 C≡CH가 바람직하며, 이의 적합한 할로겐화 유도체는 특히 일할로겐화된 CCI=CH<sub>2</sub>이다.

적합한 페닐 치환체 R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>의 예는 CH<sub>3</sub>, Cl, Br, I, CH<sub>3</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CF<sub>3</sub>O 및 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 특히 CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 및 Cl 이다. 일반적으로 페닐 치환체는 바람직하게는 2,4-위치(예 : 2,4-디-Cl), 더 바람직하게는 4-위치(일치환)에 존재한다.

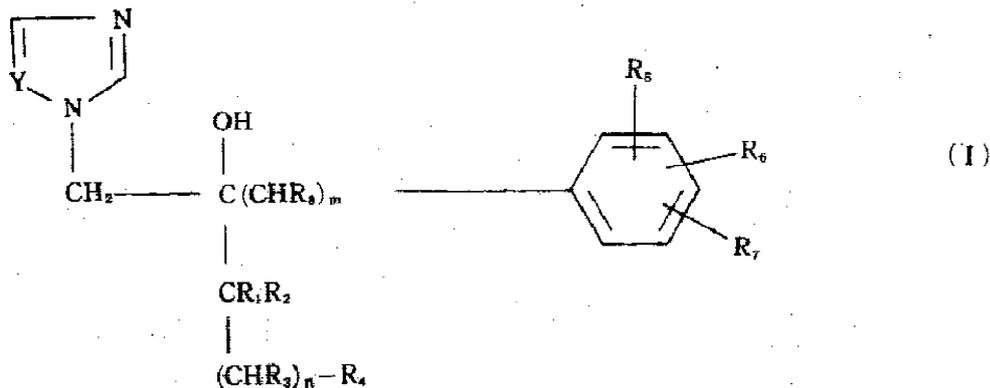
R<sub>7</sub>은 바람직하게는 H이다.

n은 바람직하게는 0 또는 1이다.

본 발명의 화합물의 하이드록시 그룹이 에테르화될 경우, 이의 에테르는 C<sub>1-5</sub> 알킬, C<sub>3-5</sub> 알케닐, C<sub>3-5</sub> 알킬닐 또는 아르알킬 에테르(예 : 메틸, 알릴, 프로파르길 또는 벤질에테르)이고, 하이드록시 그룹이 에스테르화될 경우, 에스테르는 지방족 카본산의 에스테르(예 : 아세테이트)이다.

본 발명의 화합물은 한개 이상의 키랄중심을 갖는다. 일반적으로, 이 화합물은 라세미체, 부분입체 이상체 및/또는 시스/트랜스 혼합물의 형태로 수득된다. 그러나, 경우에 따라서 이 혼합물은 공지된 방법에 의하여 각각의 화합물 또는 목적하는 이성체 혼합물로 완전히 또는 부분적으로 분리시킬 수 있다.

본 발명의 화합물의 바람직한 그룹은 일반식(I) 및 이의 에테르 및 에스테르이다.



상기식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, m 및 n은 상기 정의한 것과 같고, Y는 CH 또는 N이다.

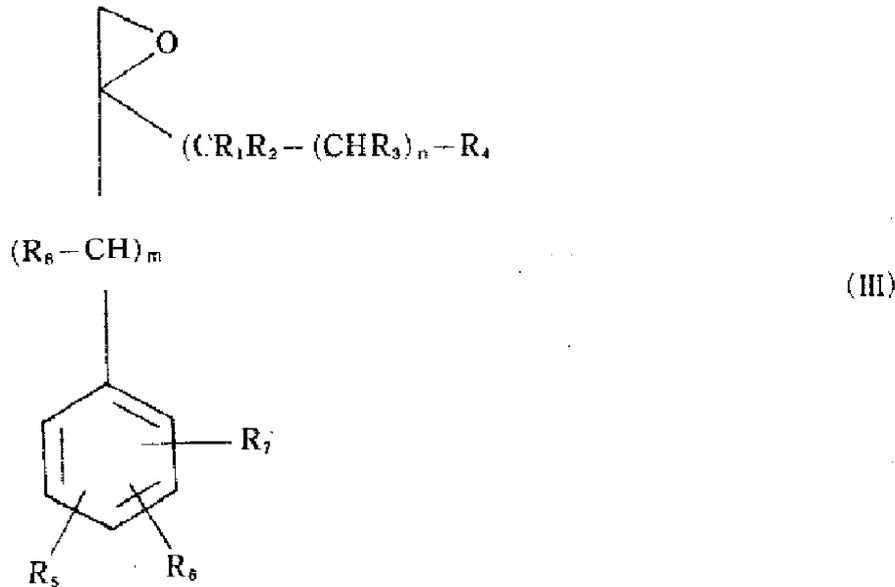
본 발명의 화합물은 유기염기 형태, 유기 또는 무기산(예 : 염산)과의 산부가염 또는 알코올레이트(예 : Na 에탄올레이트)같은 염의 형태, 및 주기율표의 Ib, IIa, IIb, VIb, VIIb 및 VIII족의 금속(예 : 구리 및 아연) 및 음이온(예 : 염화물, 황산염 및 질산염)과의 금속착화합물의 형태로 존재할 수 있다.

본 발명의 화합물은 다음 일반식(II)의 화합물을 2-[(아릴(알킬렌)m)-2-[CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-(CHR<sub>3</sub>)<sub>n</sub>R<sub>4</sub>]-옥시란화합물[여기에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, m 및 n은 상기 정의한 바와 같다] 또는 이의 반응성 관능 유도체와 반응시키고, 경우에 따라서 이와 같이 수득한 에탄올 화합물을 에테르화시키거나 에스테르화 시켜서 제조한다.



상기식에서, M은 H, 금속 또는 트리알킬실릴 그룹이고, Y는 상기 정의한 바와 같다.

그러므로, 일반식(I)의 화합물은 일반식(II)의 화합물을 다음 일반식(III)의 화합물 또는 이의 반응성 관능 유도체와 반응시키고, 경우에 따라서 이와 같이 수득한 에탄올 화합물을 에테르화시키거나 에스테르화 시켜서 제조한다.



상기식에서,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $m$  및  $n$ 은 상기 정의한 바와 같다.

본 발명의 공정은 아졸을 옥시란과 반응시켜서 아졸-1-에탄올을 제조할 때 공지된 방법과 비슷하게 수행할 수 있다.

일반식(II)에서 M이 H일 때, 옥시란 화합물과의 반응은 염기의 존재하에서 적합하게 수행한다.

일반식(II)에서 M이 금속일 때, 알칼리 금속(예 : Na)이 바람직하다.

일반식(II)에서 M이 금속일 때, 알칼리 금속(예 : Na)이 바람직하다.

일반식(II)에서 M이 트리알킬실릴(예 : 트리메틸실릴)일 때, 반응은 염기(예 : NaH)의 존재하에 쉽게 수행한다.

본 발명의 공정은 반응조건하에서 불활성인 용매(예 : 디메틸포름아미드)내에서 쉽게 수행한다. 적합한 반응온도는 주위온도 내지 반응혼합물의 환류온도이다 : 일반식(II)에서 M이 트리알킬실릴일 때는, 주위온도이상(예 :  $70^\circ$  내지  $90^\circ$ )에서 수행하는 것이 편리하다.

상기 2-[아릴(알킬렌) $m$ ]-2-[ $CR_1R_2-(CHR_3)_nR_4$ ]-옥시란(예 : 일반식(III)의 화합물)에 대해 사용되는 용어 "반응성 관능 유도체(reactive functional derivative)"에는 일반식(II)의 아졸과 반응하여 본 발명의 에탄올 화합물을 생성하는 옥시란 유도체가 포함된다. 그러한 반응성 유도체의 다양한 예가 해당분야의 숙련가에게 공지되어 있다 : 이의 적합한 예로는 상응하는 할로하이드린[여기에서, 할로겐은 예를들어 Cl 및 Br이다]이 있다.

일반식(II)의 화합물을 상기 정의한 2-[아릴(알킬렌) $m$ ]-2-[ $CR_1R_2-(CHR_3)_nR_4$ ]-옥시란의 반응성 관능 유도체와 반응시킬 때의 조건 자체가 또한 공지되어 있다. 일반식(II)의 화합물과 일반식(III)화합물의 할로하이드린 유도체의 반응은 옥시란 화합물과의 반응에서 기술된 조건하에서, 편리하게는, 추가량의 염기의 존재하에 수행할 수 있다.

본 발명의 에탄올 화합물의 에스테르 및 에테르 유도체는 공지된 에스테르화 또는 에스테르화 반응에 따라 상응하는 에탄올로부터 수득할 수 있다.

본 발명의 화합물은 유기염기 형태 또는 염(산부가염 또는 알코올레이트) 또는 금속 착화합물 형태로 수득한다. 염 또는 금속 착화합물은 통상적인 방법으로 상응하는 유기형태로부터 수득할 수 있다.

본 발명의 화합물은 그 자체 공지된 방법으로 반응 혼합물로부터 분리시키고 정제시킬 수 있다.

출발물질의 제조방법이 별도로 기술되어 있지 않으며, 출발물질은 여기에 기술되거나 이미 공지된 방법에 따르거나 이와 비슷하게 수득할 수 있다.

본 발명의 화합물은 흥미로운 생물학적, 특히 항진균 특성을 갖고 있으므로 인체 및 다른 동물의 진균성질환의 치료시에 약제로 사용하기에 적합한 것으로 제시되고 있다. 항진균 활성도는 시험관내 시험, 예를들면 마이세테스의 여러 과 및 종(예 : 효모, 곰팡이 진균 및 피부생균류)에 대한 약  $0.05$  내지 약  $50 \mu\text{g/ml}$ 의 농도에서의 시험관내 계열회색 시험 및 생체내 시험, 예를들면 캔디나 알비칸스로 질내간염시킨 쥐에 약  $3$  내지  $100\text{mg/kg}$ 체중의 용량으로 전신 경구투여하여 결정한다.

상기 언급한 사용중에서, 물론, 투여용량은 사용하는 혼합물, 투여형태 및 원하는 처리에 따라 다를 것이다. 그러나, 일반적으로 동물체중  $\text{kg}$ 당  $1$  내지  $100\text{mg}$ 의 하루 용량으로, 편리하게는 매일  $2$  내지  $4$ 회로 나누거나 서방출 형태로 투여할 때 만족한 결과가 얻어진다. 체중이 약  $70\text{kg}$ 인 큰 포유동물에서, 상응하는 하루용량은 예를들면,  $70$  내지  $2000\text{mg}$ 이며 : 예를들면, 경구투여에 적합한 용량형태에 는  $17.5$  내지  $1000\text{mg}$ 의 활성성분이 함유된다.

본 발명의 화합물은 유리염기 형태 또는 약제학적으로(또는, 수의학적으로) 무독한 염(산부가염 또는 알코올레이트) 또는 금속 착화합물의 형태로 제조되고 사용할 수 있다. 일반적으로, 염형태는 유리염기 형태와 동등한 활성도를 나타낸다. 산부가염 형태를 제조하는데 사용될 수 있는 산의 예로서, 염산, 브롬화수소산, 황산, 질산, 푸마르산 및 나프탈린-1,5-디설폰산이 있다.

본 발명의 화합물은 통상적인 약제학적으로(또는, 수의학적으로) 무독한 불활성 담체 및 임의로, 다른 부형제와 혼합할 수 있다. 이는 정제 또는 캡셀제와 같이 장내투여할 수 있는 단위용량 형태, 또는 연고 또는 크림과 같이 국소투여할 수 있는 통상적인 형태 또는 비경구적으로 투여할 수 있다. 물론, 활성성분의 농도는 사용하는 화합물, 원하는 처리 및 형태의 특성 등에 따라 다를 것이다. 그러나 일반적으로 0.05 내지 5, 특히 0.1 내지 1중량%의 농도로 국소투여할 때 만족한 결과가 얻어진다.

본 발명의 화합물은 표준화합물(예 : 케토코나졸)을 사용할 때 공지된 것과 비슷한 방법으로 사용할 수 있다. 특히, 다음의 바람직한 정의들 중에서 한가지 이상을 갖는 일반식(1)의 화합물을 유효한 약리학적 활성을 갖는다.

-Y가 N이다.

-m이 0이다.

-n이 0이다.

-R<sub>1</sub>이 CH<sub>3</sub>이다.

-R<sub>2</sub>가 H 또는 CH<sub>3</sub>이다.

-R<sub>4</sub>가 사이클로프로필이다.

-R<sub>5</sub>가 4-위치에 존재한다.

-R<sub>6</sub>가 H 또는 2-Cl이다.

본 발명의 특정 화합물에 대한 적합한 1일 용량은 여러가지 요인, 예를들면 그의 상대적인 활성도에 따라 것이다. 이는 예를들면 쥐의 질 캔디다스의 모델에서 2-(4-클로로페닐)-3-사이클로프로필-3-메틸-1-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)부탄-2-올을, 체중 kg당 4×50mg 및 단지 4×5mg으로 경구투여한 후의 회수율로부터 결정된다. 따라서, 본 발명의 화합물은 케토코나졸에 대하여 일반적으로 사용되는 것과 비슷한 용량으로 사용될 수 있다.

유리형태 또는 농업적으로 무독한 염(산부가염 또는 알코올레이트) 또는 금속 착화합물 형태의 본 발명의 화합물의 식물병인성 진균을 퇴치함에 있어서 살진균제로서 역시 유효하다. 이의 유리한 살진균 활성도는 덩굴성 강낭콩의 우로마이세스 아펜디쿨라투스(*Uromyces appendiculatus*)(녹병), 코피, 밀, 천축규속, 금붕어꽃의 다른 녹병진균(예 : 헤밀레이아(*Hemileia*), 푸시나아(*Puccinia*)), 오이의 에리시페 시코라세아룸(*Erysiphe cichoracearum*) 및 밀, 보리, 사과, 포도의 흰가루병 진균(예 : 포도스패라 류코트리카(*Podosphaera leucotricha*), 운시놀라 네카토어(*Uncinula necator*))에 대하여 약 0.0008 내지 0.05%의 시험농도로 생체내 시험하여 결정한다. 또하나의 흥미있는 활성이 약 10 내지 160ppm(부피 기질당 계산)의 시험농도로 우스틸라고 마이디스(*Ustilago maydis*)에 대하여 시험관내 시험시 관찰된다. 이 시험에서 우수한 식물내성 및 전신작용이 나타났기 때문에, 본 발명의 화합물은, 식물, 종자, 및 토양의 처리시 식물병인성진균, 예를들면 바시디오마이세테스, 아스코마이세테스 및 듀테로마이세테스, 특히 우레디날레스 목(녹병)의 바시디오마이세테스(예 : 에리시페 종, 포도스패라 종 및 운시놀라 종) 및 플로오스포라레스 목의 아스코마이세테스(예 : 벤트리아 종) : 및 포마, 리조크토니아 헬밀토스포리움, 피리쿨라리아, 펠리쿨라리아(=코르티시움), 티엘라비움시스 및 스테레움 종을 퇴치한다고 제시하고 있다. 본 발명의 여러가지 화합물, 예를들면, 본 명세서의 실시예 1의 화합물이 역시 우수한 살회색 진균활성을 갖는다.

사용할 본 발명의 화합물의 양은 사용하는 화합물, 처리 대상물(식물, 토양, 종자), 처리형태(예 : 함침, 살수, 분무, 산포, 드레싱), 처리목적(질병예방 또는 치료), 처리할 진균의 형태 및 사용시간과 같은 여러요인에 따라 것이다.

일반적으로 식물 또는 토양처리의 경우에, 본 발명의 화합물을 약 0.005 내지 2.0, 바람직하게는 약 0.01내지 1kg/ha의 양으로 사용하며, 예를들어, 곡류와 같은 농작물의 경우에는 헥타아르당 활성성분을 0.04 내지 0.125kg으로, 과일, 포도 및 배추와 같은 농작물의 경우에는 활성성분을 1 내지 5g의 농도(농작물의 크기 또는 잎 부피에 따라서, 약 10 내지 50g/ha의 사용율에 해당하는 약 300 내지 1000l/ha의 사용량)로 사용할 때 만족할만한 결과가 얻어진다. 경우에 따라서, 예를들면 8 내지 30일의 간격으로 처리를 반복할 수 있다.

본 발명의 화합물을 종자처리에 사용할 때, 본 발명의 화합물을 약 0.05 내지 0.5, 바람직하게는 약 0.1 내지 0.3g/kg종자의 양으로 사용하면 만족할만한 결과를 얻는다.

여기에서 사용되는 토양이란 용어는 자연적이거나 인공적인 통상적인 재배 매체를 나탠다.

본 발명의 화합물은 대두, 코피, 관상용 식물(예 : 천축규속, 장미), 채소(예 : 완두, 오이, 샐러리, 토마토 및 콩식물), 사탕수수, 사탕무, 목화, 아마, 마이즈(옥수수), 포도, 사과 및 핵과(예 : 사과, 배, 서양자두)와 같은 많은 농작물에 사용되고, 곡류(예 : 밀, 귀리, 보리, 벼), 특히 밀 및 사과에 사용하기에 매우 적합하다.

농업용으로 사용하게에 특히 적합한 본 발명의 화합물은 다음의 바람직한 정의들중에서 한가지 이상을 갖는 일반식(1)의 화합물이다:

- Y가 N이다.
- m이 o이다.
- R<sub>6</sub>이 H이다.
- n이 o이다.
- R<sub>1</sub>가 CH<sub>3</sub>이다.
- R<sub>2</sub>가 H 또는 CH<sub>3</sub>이다.
- R<sub>4</sub>가 사이클로프로필이다.
- R<sub>5</sub>가 4-위치에 존재한다.
- R<sub>6</sub>가 H 또는 2-CI이다.

본 발명은 농업적으로 무독한 희석제와 함께, 살진균제로서, 본 발명의 화합물을 유리형태 또는 농업적으로 무독한 염 또는 금속 착화합물 형태로 함유하는 살진균 조성물을 제공한다. 이는 통상적인 방법으로, 예를들면 본 발명의 화합물을 희석제 및 임의의 추가성분(예 : 계면활성제)과 혼합하여 수득한다.

여기에 사용되는 희석제는 활성성분을 편리하거나 좋은 사용형태로 제형화시키거나 유효하거나 바람직한 활성도로 희석시키기 위하여 활성성분에 첨가되는 액체 또는 고체의, 농업적으로 무독한 물질을 나타낸다. 그러한 희석제의 예는 활석, 카올린, 규조토, 크실렌 또는 물이다.

분무형태(예 : 수분산성 농축물 또는 습윤분제)로 사용되는 제형에는 습윤제 및 분산제와 같은 계면활성제(예 : 나프탈렌 설폰네이트와 프롬알데히드의 축합생성물, 알킬아릴 설폰네이트, 리그닌 설폰네이트, 지방산 알킬 설페이트, 에톡실화 알킬페놀 및 에톡실화 지방산 알코올)가 함유된다.

일반적으로, 제형에는 0.01 내지 90중량 %의 활성성분, 0 내지 20중량%의 살진균적으로 무독한 계면활성제 및 10 내지 99.99%의 희석제가 함유되어 있다. 조성물의 농축형태, 예를들면, 유화성 농축물에는, 일반적으로 2 내지 90, 바람직하게는 5 내지 70중량 %의 활성성분이 함유되어 있다. 일반적으로 제형의 사용 형태에는 활성성분으로서 본 발명의 화합물의 0.0005 내지 10중량%가 함유되어 있다. 전형적인 분무현탁제에는 0.0005 내지 0.05, 바람직하게는 0.001 내지 0.02, 예를들면, 0.001, 0.002 또는 0.005중량 %의 활성성분이 함유되어 있다.

통상적인 희석제 및 계면활성제 이외에도 본 발명의 조성물에는, 특정한 목적을 위하여 다른 첨가제, 예를들면 안정화제, 불활성화제(활성표면을 갖는 담체상의 고체제형을 위함), 식물에 대한 점착성을 개선시키는 성분, 부식방지제, 소포제 및 착색제가 포함될 수 있다. 또, 비슷하거나 보충의 살진균 활성을 갖는 다른 리클로로메탄-설페틸프탈이미드 및 동족체(캡탄, 캡타폴 및 폴페트), 벤즈이미다졸(예 : 베노밀), 또는 다른 유용한 작용물질(예 : 살충제)가 제형내에 존재할 수 있다.

식물 살진균제 제형의 제조에는 다음과 같다.(부는 중량부이다.) :

#### a. 습윤산제형

10부의 본 발명의 화합물을, 평균입자 크기가 약5미크론이 될 때까지, 4부의 합성 미세 실리카, 3부의 나트륨 라우릴 설페이트, 7부의 나트륨 리그닌설폰네이트, 66부의 미세분말된 카올린 및 10부의 규조토와 혼합하고 분제로 만든다. 생성되는습윤분제는 뿌라담금 뿐만 아니라 잎분무로 사용할 분무액에 사용하기 전에 물로 희석시킨다.

#### b. 과립제

텀블러(tumbler)혼합기내의 94.5중량부의 규사에 0.5중량부의 결합제(비이온성 텐시드(tenside))를 분무시키고 전체를 잘 혼합한다. 5중량부의 본 발명의 화합물을 첨가하고 계속 혼합하여 입자크기가 0.3 내지 0.7mm인 과립제제를 수득한다. 과립제는 처리할 식물 주위의 도양에 혼합시켜 사용한다.

#### c. 유화성 농축물

10중량부의 본 발명의 화합물을 10중량부의 유화제 및 80중량부의 이소프로판올과 혼합한다. 농축물을 원하는 농도까지 물로 희석한다.

#### d. 종자 드레싱(Seed Dressing)

45부의 본 발명의 화합물을 1.5부의 디아밀페놀 데카글리콜에테르 에틸렌 옥사이드 부가물, 2부의 스피들유, 51부의 미세활석 및 0.5부의 착색제 로다민 B와 혼합한다. 혼합물은 평균입자크기가 20미크론 미만이 될때까지 10,000rpm으로 콘트라플렉스 밀(contraplex mill)내에서 분쇄한다 : 생성되는 무수 산제는 우수한 점착성을 나타내며 예를들어, 서행 회전용기내에서 2 내지 분 동안 혼합하여 종자에 사용할 수 있다.

다음의 실시예는 본 발명을 설명할 것이다. 모든 온도는 섭씨이다. Rf치는 실리카겔상 크로마토그래피에 의한 값이다.

#### [실시예 1]

2-(클로로페닐)-3-사이클로프로필-1-1H-(1,2,4-트리아졸-1-일)-부탄-2-올

단계 1

7.6g의 1-(4-클로로페닐)-2-사이클로프로필-프로판온-1을 120ml의무수 톨루엔에 용해시키고, 주위온도에서 28.6g의 도데실디메틸 설포니움메틸설파이드에 첨가하고 현탁액을 15분 동안 교반시킨다. 여기에 6.3g의 분쇄된 KOH을 첨가하고 반응 혼합물은 18시간 동안 35° 에서 교반시킨다. 반응 혼합물은 냉각시키고 얼음에 따르고, 소량의 디메틸포름아미드를 첨가한 후에, 디메틸-에테르로 추출시킨다. 유기 추출물은 물 및 포화 수성 NaCl용액으로 세번 세척하고 MgSO<sub>4</sub> 상에서 건조 시키고 진공내에서 증발시킨다. 이와같이 수득한 오일상잔류물에는 2-(4-클로로페닐)-2-(1-사이클로프로필에틸)옥사란(도데실메틸설파이드 및 도데센-1 이외에도)이 함유되어 있다.

## 단계 2

단계 1의 조 옥시란 반응 생성물을 90° 에서 80ml의 무수 디메틸포름아미드(DMF)중의 4.2g의 1,2,4-트리아졸 및 15.4g의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 혼합물에 적가하고, 혼합물을 90° 에서 2시간동안 교반시킨다. 냉각시킨 후에, 반응 혼합물은 얼음에 따르고 디에틸에테르로 추출시키고, 유기추출물은 물 및 포화 수성 NaCl용액으로 세척하고 MgSO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고 진공내에서 용매를 제거한다. 잔류물을 헥산/ 에틸 아세테이트로부터 실리카겔상에서 크로마토그래피하여 서서히 결정화되는 오일상, 무색 시럽(부분입체이성질체의 혼합물)을 생성한다. 결정체를 헥산/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>로부터 재결정화하면 융점이 100 내지 101° 인 무색 결정체로서 부분입체 이성질체의 혼합물로서 표제화합물을 수득한다.유동상으로서 에틸 아세테이트를 사용하여 실리카겔 판상에서 박층 크로마토그래피시키면서 Rf치는 :

부분입체이성질체 A : R-치 0.30f

부분입체이성질체 B : Rf-치 0.38

실리카겔상에서 디에틸에테르/아세테이트(99 :1) 및 디에틸에테르/에틸아세테이트(99.1 내지 90.1 0)으로 반복 크로마토그래피시키고 헥산/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>로부터 결정화시키면 부분입체이성질체의 혼합물은 순수한 부분입체이성질체들로 분리된다.

실시예 1A : 부분입체이성질체 A :

융점 109 내지 110°

실시예 1B : 부분입체이성질체 B :

융점 125 내지 127°

## [실시예 1C]

50ml 톨루엔내의 2.0g의 p-톨루엔설포산 모노-하이드레이트의 혼합물을 5ml의 부피로 농축시킨다. 여기에 35ml의 무수 톨루엔내의 2.9g의 2-(4-클로로페닐)-3-사이클로프로필-1-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-부탄-2-올(부분입체이성질체의 혼합물)의 용액을, 실온에서 교반시키면서 적가한다. 반응 혼합물을 결정화될 때까지 방치시킨다. 20ml이 디에틸에테르를 톨루엔내에 형성된 결정체에 첨가한 후에, 혼합물은 30분동안 교반시키고, 여과시키고, 디에틸에테르로 세척하고 60°C에서 고진공하에서, 건조시킨다. 융점 170 내지 171° .

실시예 1C의 방법과 비슷하게, 실시예 1의 표제 화합물의 부분입체이성질체의 혼합물의 다음의 염을 수득한다.

실시예 1D : 하이드로겐옥살레이트 융점 180 내지 182°

실시예 1E : 하이드로클로라이드 융점 190 내지 200°

## [실시예 2]

2-(4-클로로페닐)-3-사이클로프로필-3-메틸-1-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-부탄-2-올

1-(4-클로로페닐)-2-사이클로프로필-2-메틸-프로판-1-온을 실시예 1(단계 1 및 2)의 방법과 비슷하게 반응시킨다. 표제 화합물이 정제는 헥산으로부터 결정화시켜 수행하며 융점이 88 내지 90° 인 무색결정체(=표제 화합물의 라세미체)를 수득한다.

## [실시예 3]

실시예 1(단계 2)의 방법과 비슷하게, 일반식(1)의 다음 화합물 (표 A 및 B)은 아졸을 원하는 옥시란과 반응시켜 수득한다.

[표 A(m=0)]

실시예	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	(CHR <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub> , R <sub>6</sub> , R <sub>7</sub>	Y	용점
3.1	CH <sub>2</sub> -C≡CH	H	-	사이클로 프로필	4-Cl	N	
2	"	CH <sub>3</sub>	-	"	"	N	
3	"	사이클로프로필	-	"	"	N	
4	사이클로프로필	H	-	"	"	N	84-86°
5	"	H	-	"	"	CH	171.5-173.5
6	"	CH <sub>3</sub>	-	"	"	N	
7	"	"	-	"	"	CH	
8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-	"	"	N	
9	CH <sub>3</sub>	H	-	"	4-CH <sub>3</sub> S	N	
10	CH <sub>3</sub>	H	-	"	"	CH	
11	CH <sub>3</sub>	H	-	"	4-CH <sub>3</sub>	N	
12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	"	"	N	
13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	"	"	CH	
14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	"	4-CH <sub>3</sub> O	N	
15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	"	"	CH	
16	CH <sub>3</sub>	H	-	"	2,4-디Cl	N	113-117°
17	CH <sub>3</sub>	H	-	"	"	CH	
18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	"	2,4-디Cl	N	141-142°
19	CH <sub>3</sub>	H	-	"	2-CH <sub>3</sub> -4-CH <sub>3</sub> S	N	
20	CH <sub>3</sub>	H	-	"	4-CH <sub>3</sub> -CH	N	
21	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	"	"	CH	
22	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	"	"	N	
23	CH <sub>3</sub>	H	-	"	4-HC≡C	N	
24	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	"	"	N	
25	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	"	"	CH	
26	CH <sub>3</sub>	H	-	"	4-CH <sub>3</sub> =CCl	N	
27	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	"	"	N	
28	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	"	"	CH	
3.29	2-CH <sub>3</sub> -사이클로 프로필	H	-	2-CH <sub>3</sub> -사이클로 프로필	4-Cl	N	
3.30	"	CH <sub>3</sub>	-	"	"	N	
3.31	"	H	-	"	"	CH	
3.32	CH <sub>2</sub> -C≡C-Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (1)	-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	N	
3.33	"	CH <sub>3</sub>	-	"	"	N	
3.34	CH <sub>2</sub> -C≡C-J	CH <sub>3</sub>	-	"	"	N	
3.35	CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	"	"	N	
3.36	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	"	2,6-디Cl	N	
3.37	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	"	2,6-디CH <sub>3</sub>	N	
3.38	"	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>	"	2,6-디CH <sub>3</sub>	N	
3.39	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	"	4-Cl-2,6-디CH <sub>3</sub>	N	
3.40	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	"	2,4-디Cl	N	
3.41	CH <sub>3</sub>	H	-	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> (2)	4-Cl	N	
3.42	CH <sub>3</sub>	H	-	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (3)	4-Cl	N	
3.43	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	N	
4.44	CH <sub>3</sub>	H	-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	CH	95-96°(4)
3.45	CH <sub>3</sub>	H	-	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4-Cl	CH	147-148°(5)

(1) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> = 사이클로프로필 ; (2) C<sub>6</sub>H<sub>9</sub> = 사이클로펜틸 ; (3) C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> = 사이클로헥실 ; (4) 부분입체 이성질체의 혼합물 ; (5) 부분입체 이성질체 A.

[표 B(n=0 ; R<sub>4</sub>=사이클로프로필 ; m=1)]

실시예	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	(CHR <sub>3</sub> ) <sub>m</sub>	R <sub>5</sub> , R <sub>6</sub> , R <sub>7</sub>	Y
3.46	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub>	4-Cl	N
3.47	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	4-Cl	N
3.48	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>2</sub>	4-Cl	N
3.49	CH <sub>3</sub>	H	CH(이소-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )	4-Cl	N

[실시예 4]

2-(4-클로로페닐)-2-(1-사이클로프로필-사이클로프로필)-1-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-에탄-2-올

단계 1

50ml의 무수 테트라하이드로푸란(THF)내의 5.1g의 80% NaH현탁액을 질소 대기하에 교반시킨다. 여기에 13.3g의 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 20분이내에, 50ml의 무수 THF내의 13.5g의 4-클로로페닐-(1-사이클로프로필-사이클로프로필)케톤을 실온에서 적가한다. 생성되는 녹색 현탁액 15.0g의 트리에틸설포니움 요오다이드를 조금씩 첨가한다. 현탁액을 16시간동안 실온에서, 3시간동안 50° 에서 교반시키고 0 내지 5° 에서 냉각시킨다. 물을 적가하고, 발열반응이 완결된 후에, 반응 혼합물을 디에틸에테르로 추출시킨다.

유기상은 물로 세번, 포화 수성 NaCl용액으로 한번 세척하고 MgSO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고 60° 에서 진공 내에서 증발시킨다. 이 잔류물은 주로 2-(4-클로로페닐)-2-(1-사이클로프로필-사이클로프로필)옥시란으로 이루어져 있다.

단계 2

조 옥시란(단계 1)을 실시예 1, 단계 2의 공정과 비슷하게, 1,2,4-트리아졸과 반응시키고, 실리카겔 상에서 크로마토그래피시키고 hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>로부터 결정화시킨 후에, 융점이 110° 내지 112° 인 순수한 표제 화합물(라세미체 형태)를 수득한다.

[실시예 5]

2-(4-클로로페닐)-3-사이클로프로필-2-메톡시-3-메틸-1-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)부탄 25ml DMF 내의 0.8g NaH 80%의 현탁액에 실온에서, 50ml DMF 내의 7.6g의 2-(4-클로로페닐)-3-사이클로프로필-3-메틸-1-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-부탄-2-올의 용액을 적가한다. 반응물은 40° 에서 30분동안 교반시킨다. 다음 50° 에서 3.76g의 CH<sub>3</sub>I를 적가한다. 혼합물은 18시간동안 20° 에서 교반시키고 1리터의 물에 따르고 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 추출시킨다 유기상을 물로 세척하고 MgSO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고 계속적인 플라스크 증발에 의하여 농축시킨다. 표제 화합물은 실리카겔상에서 잔류물을 크로마토그래피(유동상 디에틸에테르/트리에틸아민 10 : 2)시켜 융점이 87 내지 89° 인 백색 결정체의 형태로 수득한다.

[실시예 6]

2-(4-클로로페닐)-3-사이클로프로필-2-알릴옥시-3-메틸-1-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-부탄

표제 화합물은, 알릴브로마이드를 CH<sub>3</sub> 대신 사용하고 반응 혼합물은 20° 대신에 70° 에서 18시간동안 교반시키는 것 이외에는, 실시예 5의 공정과 비슷하게 하여 융점이 58 내지 60° 인 백색 결정체의 형태로 수득한다.

[실시예 7]

2-(4-클로로페닐)-3-사이클로프로필-2-벤질옥시-3-메틸-1-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-부탄

표제 화합물은, 알릴브로마이드 대신에 벤질 브로마이드를 사용하는 것 이외에는 실시예 6의 방법과 비슷하게 하여, 융점이 130 내지 132° 인 백색 결정체의 형태로 수득한다.

[실시예 8]

2-(4-클로로페닐)-3-사이클로프로필-2-아세톡시-3-메틸-1-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-부탄

표제 화합물은, 아세틸 클로라이드를 사용하고 (CH<sub>3</sub>I 대신에) 반응 혼합물을 70° 에서 24시간동안 교반시키는 것 이외에는, 실시예 5의 공정과 비슷하게 하여 수득한다. 이는 디에틸에테르로부터 결정화 된다 : 융점 117 내지 119° (황색 결정체).

[실시예 9]

1-(4-클로로페닐)-2-사이클로프로필-프로판온-1

80ml의 무수 DMF내에 용해된 15g의 4-클로로페닐사이클로프로필메틸 케톤을 질소 대기하에서 30ml의 DMF내의 2.6g의 80% NaH의 현탁액에 적가하고 혼합물을 2시간동안 25° 내지 35° 에서 교반시킨다. 여기에 실온에서, 15분 이내에 15.3g의 CH<sub>3</sub>I를 냉각시키면서 적가하고 혼합물은 15분 동안 25 내지 30° 에서 교반시키고, 냉수를 첨가한 후에, 에테르에 녹인다. 유기 추출물은 물 및 포화 수성 NaCl 용액으로 세척시키고 MgSO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고 증발시키고, hexan/에틸아세테이트 (98 : 2)로 실리카겔상 크로마토그래피에 의하여 정제시켜서 조 표제 화합물을 수득한다.

4-클로로페닐-(사이클로프로필메틸)-케톤은 상응하는 알코올을 수성 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /아세톤 용액내에서 CrO<sub>3</sub> 로 존스 산화시켜 수득한다.

[실시에 10]

1-(4-클로로페닐)-2-사이클로프로필-2-메틸-프로판올-1

실시에 9와 비슷하게, 단 4-클로로페닐 사이클로프로필메틸케톤 당량당 NaH 2.4당량 및 CH<sub>3</sub>I 3당량을 사용하여 수행한다. 표제 화합물은 헥산 분획/에틸 아세테이트(99 : 1)로 실리카겔 크로마토그래

$$n_D^{20} = 1.5390.$$

피시킨다.

[실시에 11]

4-클로로페닐-(1-사이클로프로필-사이클로프로필)-케톤

40ml의 무수 THF 내의 4g의 80% NaH의 현탁액을 N<sub>2</sub> 대기하에서 교반시킨다. 여기에서 40분 이내에, 250ml의 무수 THF 내의 23.3g의 4-클로로페닐-(사이클로프로필메틸)-케톤을 온화하게 환류시키면서 적가한다. 다음 20°C에서 주사기를 사용하여(발열반응) 15.8ml의 페닐비닐설폰사이드를 서서히 첨가

하고 혼합물은  $2\frac{1}{2}$  시간 동안 20 내지 30° 에서 교반시킨다. 생성되는 중간체(설폰사이드)는 18시간 동안 환류 가열시키면서 표제 화합물로 폐환시킨다. 반응 혼합물은 0 내지 5° 로 냉각시키고 200 ml의 물을 적가하고 혼합물은 디에틸에테르로 추출시킨다. 유기상은 물로 세번, 포화 NaCl용액으로 한번 세척하고 MgSO<sub>4</sub>상에서 건조시키고 60° 에서 진공내에서 증발시킨다.

순수한 표제 화합물은 잔류물을 헥산/에틸아세테이트(89 : 1)로 실리카겔상에서 프로마토그래피시켜

수득한다 ;  $n_D^{20} = 1.5605.$

실시에 11의 공정은 페닐비닐설폰사이드를, 예를들면 페닐비닐설폰 또는 디메틸비닐설폰니움염으로 치환하여 수행할 수도 있다.

[실시에 12]

실시에 9의 표제 화합물은 4-클로로-벤질아미드를 출발물질로 하여, NaH존재하에 사이클로프로필-메틸-케톤과 반응시키고, 생성되는 1-(4-클로로페닐)-1-시아노-2-사이클로프로필-프로판-1을 Mg/CH<sub>3</sub>OH/NH<sub>4</sub>Cl을 이용하여 1-(4-클로로페닐)-1-시아노-2-사이클로프로필-프로판으로 환원시키고, 상전이 촉매의 존재하에 알칼리 조건하에서 언급한 시아노 화합물을 O<sub>2</sub>로 산화시켜 수득할 수도 있다. 경우(가격, 환경 등)에 따라서 이 실시예의 공정이 바람직할 수 있다.

생물학적 활성/살진균제로서의 용도

#### 1. 온실 시험 결과

다음의 시험결과(영국 특허 제2064520A호에 기술된 공정에 따른 시험 방법)은 본 발명의 화합물의 매우 효과적인 살진균 활성도를 설명한다. 표준은  $\alpha$ -사이클로헥실-메틸- $\alpha$ -(p-메틸페닐)-1H-1,2,4-트리아졸-1-에탄올[참조 : 영국 특허 제 2064520A호의 실시예 2Z-22]이다. 결과는 EC 90, 즉 분무 사용후에 진균질병을 90%억제하는 농도로 표현된다.

실시에 화합물	1*	2	3.16	3.18	표준
진균/농작물					
에리스페/오이	5	8	1	<1	38
에리스페/밀	3	4	5	3	> 900
포도스페라/사과	6	5	5	3	126
웃시놀라/보도	4	6	15	2	46
우로마이세스/콩	<1	<1	<1	1	<30
셈토리야/밀	39	32	77	36	> 900

\* 부분입체이성질체 혼합물

#### 2. 경작지 조건하에서 질병 억제

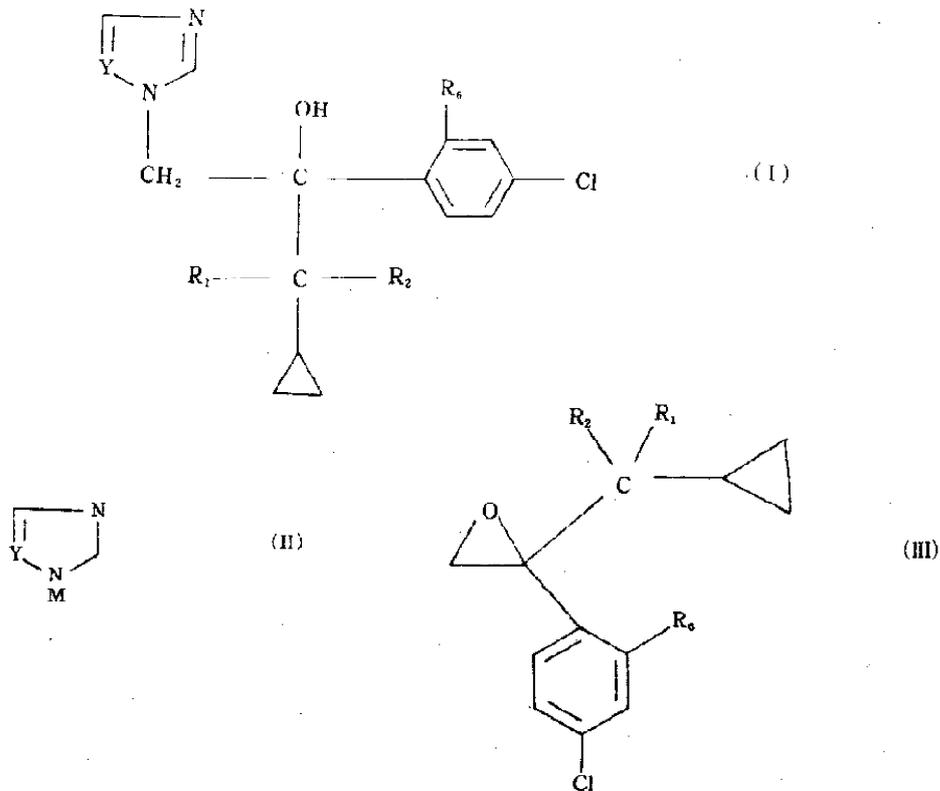
실시에 1의 화합물의 살진균 활성도는 경작지 조건하에서도 측정한다: 활성성분은 62g/ha의 농도에서 곡류의 흰가루병 및 녹병 감염을 90%이상 억제하였고 : 2.6g/ha농도에서는 포도의 흰가루병을 99%까지 억제하였다.

또다른 시험결과, 실시예 1화합물의 살진균 활성이 곡류 및 오이의 흰가루병 및 곡류 및 코피의 녹병에 대하여는 프로피코나졸에 상응하거나 보다 우수하고 : 사과 및 포도의 흰가루병 및 사과의 벤틀리아에 대하여는 페나리올에 상응하거나 우수하고 : 코피의 녹병에 대하여 트리아디메폰보다 우수함이 입증된다.

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1

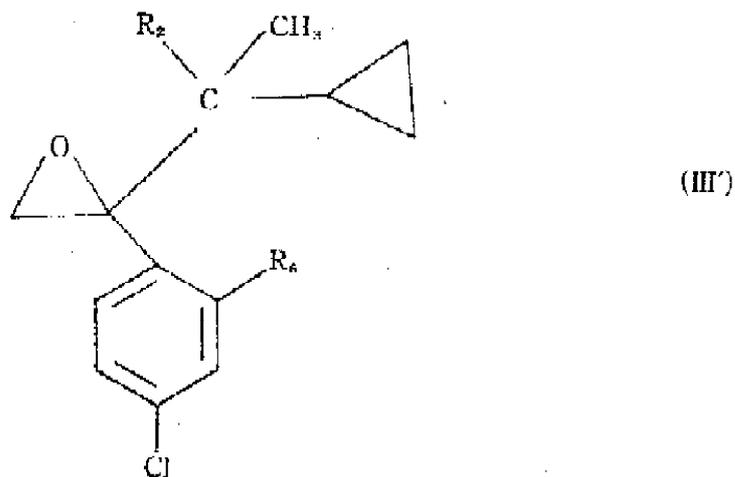
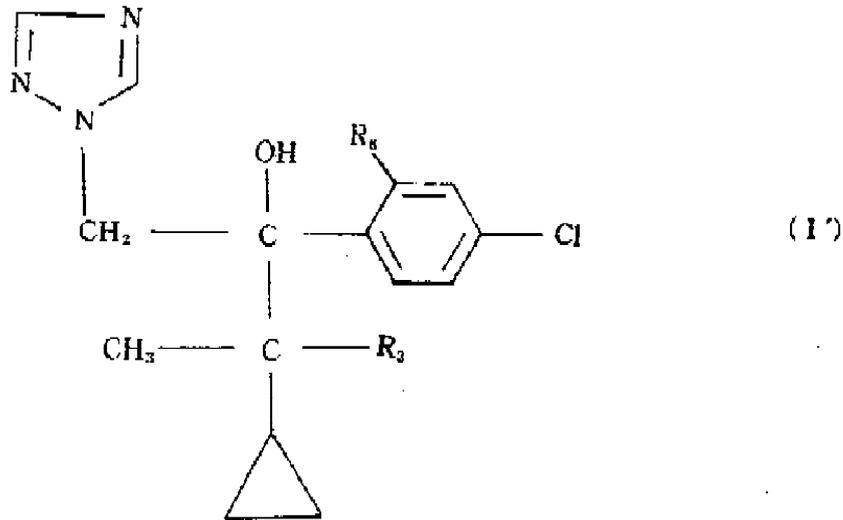
다음 일반식(II)의 화합물을 일반식(III)의 화합물 또는 이의 반응성 관능 유도체와 반응시키고, 수득된 화합물을 유리형태 또는 산부가염, 알코올레이트 또는 금속 착화합물 형태로 회수함을 특징으로 하여, 유리 형태 또는 산부가염, 알코올레이트 또는 금속 착화합물 형태의 일반식(I) 화합물을 제조하는 방법.



상기식에서, Y는 N 또는 CH이고, R<sub>1</sub>은 CH<sub>3</sub> 또는 사이클로프로필이며, R<sub>2</sub>는 H 또는 CH<sub>3</sub>이거나, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 함께 결합하여 사이클로프로필 그룹을 형성할 수 있고, R<sub>6</sub>은 H 또는 Cl이며, M은 H, 금속 또는 트리알킬실릴 그룹이다.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 다음 일반식(II')의 화합물을 일반식(III')의 화합물 또는 이의 반응성 관능 유도체와 반응시키고, 수득된 화합물을 유리형태로 산부가염, 알코올레이트 또는 금속 착화합물의 형태로 회수함을 특징으로 하여, 유리형태 또는 산부가염, 알코올레이트 또는 금속 착화합물 형태의 다음 일반식(I')의 화합물을 제조하는 방법.



상기식에서,  $R_2$ 는 H 또는  $CH_3$ 이고,  $R_6$ 은 H 또는 Cl이며, M은 H, 금속 또는 트리알킬실릴 그룹이다.

### 청구항 3

제1항 또는 2항에 있어서, 수득된 화합물을 유리형태 또는 산부가염, 알코올레이트 또는 금속 착화합물 형태로 회수하기 전에 일반식(I) 또는 (I')의 화합물을 추가로 에테르화시킴을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제1항 또는 2항에 있어서, 수득된 화합물을 유리형태 또는 산부가염, 알코올레이트 또는 금속 착화합물 형태로 회수하기 전에 일반식(I) 또는 (I')의 화합물을 추가로 에스테르화 시킴을 특징으로 하는 방법.