(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C07D 239/28

(45) 공고일자 1993년10월11일
(11) 공고번호 특1993-0009825

(21) 출원번호	특1991-0003704	(65) 공개번호	특1992-0018032
(22) 출원일자	1991년03월08일	(43) 공개일자	1992년10월21일

(71) 출원인 재단법인한국화학연구소 채영복
대전직할시 유성구 장동 100
(72) 발명자 김대황
대전직할시 유성구 도룡동 431 공단관리아파트 6동 303호
고영관
대전직할시 서구 내동 3번지 주공아파트 231동 505호
김진석
대전직할시 동구 용전동 1번지 신동아아파트 10동 601호
구동완
대전직할시 대덕구 와동 39번지 와동구공아파트 109동 401호
(74) 대리인 허상훈

심사관 : 민만호 (책자공보 제3434호)

(54) 벤젠술포닐우레아 유도체

요약

내용 없음.

명세서

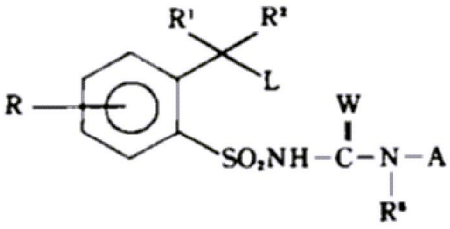
[발명의 명칭]

벤젠술포닐우레아 유도체

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 각종 농업에 있어서 유용한 제초활성을 갖는 신규한 벤젠 술포닐 우레아 유도체에 관한 것이다.

종래에도 제초활성을 갖는 술포닐 우레아 유도체 화합물이 다수 알려져 있었는바, 예를들면, 미국특허 제 4, 332, 611 호에는 다음 일반식(가)로 표시되는 화합물이 알려져 있다.

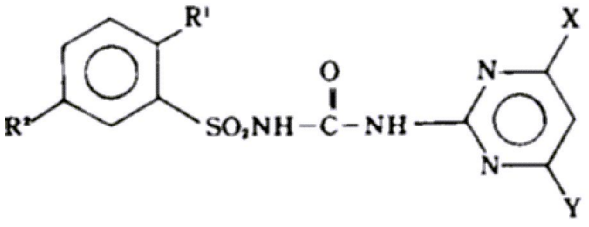


(가)

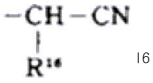
여기서, L은 OH,

I I 8 11
231313 14 3 33 152323

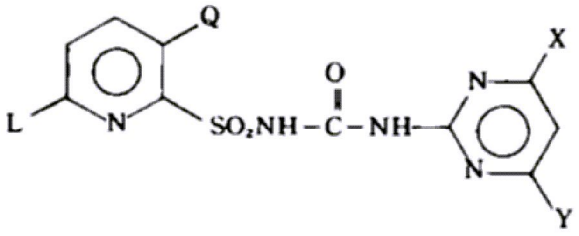
또한, 미국특허 제 4, 786, 314 호에는 다음 일반식(나)로 표시되는 화합물이 알려져 있다.



(나)

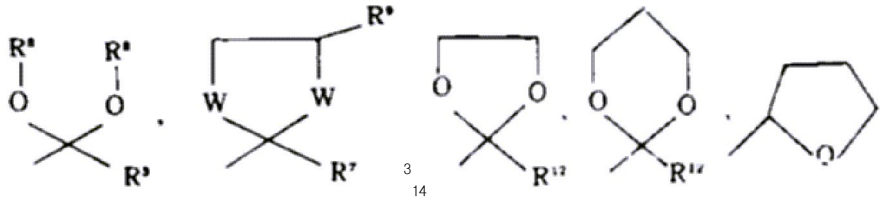
여기서, R^1은, F, Cl, Br, NO_2, C_1-C_4의 알킬, C_2-C_4의 알케닐, C_2-C_4의 할로알케닐, C_2-C_4의 알키닌, C_1-C_4의 할로알킬, C_1-C_4의 알콕시, C_1-C_2의 알킬기로서 OH, 알콕시, 알킬치오, 페닐, CH_2CN가 치환된 것을 나타내며, R^2는 

또한, 미국특허 제 4, 838, 926 호에는 다음 일반식 (다)로 표시되는화합물이 알려져 있다.



(다)

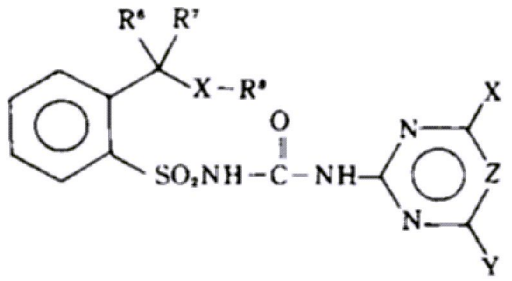
여기서 Q는R^2 치환된C_1-C_4의 알킬기 R^2는 OR^3



3
14

12
3

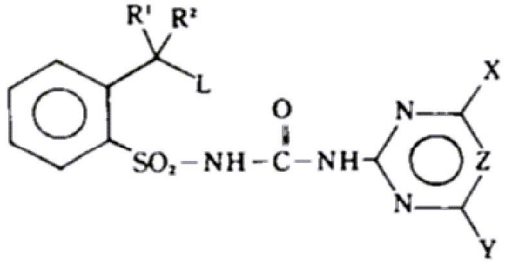
또한, 유럽특허 제 125, 205 호에는다음 일반식 (라)로 표시되는화합물이 알려져 있다.



(라)

여기서, L은 R^6은, H, 알킬, F, R^7은 H, CH_3, X^1은 O, S, R^8은 할로알킬, 알콕시알킬.

또한, 미국특허 제 4, 348, 220 호에는 다음 일반식 (마)로 표시되는 화합물이 알려져 있다.



(마)

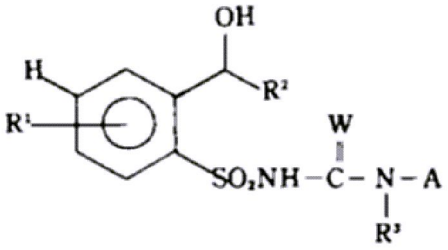
여기서, L은 OR^9, R^1은 H, C_1-C_4의 알킬, R^2는 H, CH_3, R^9는 C_1-C_U의 알킬, C_3-C_4의 알케닐, C_5-C_6의 싸이클로알킬.

상기 예시한 바와같이 종래에도 다수의 술포닐 우레아계의 제초성분이 알려져 있었으나, 이러한 제초제가 있음에도 불구하고 각종 농작물 재배에서 불필요한 잡초들이 작물성장에 상당한 해를 끼치고 있는 실정이므로 이들 종전의 제초성분보다 더욱 강력하고 선택적으로 작용할 수 있는 우수한 성능의 새로운 제초제의 개발이 여전히 요구되고 있다.

따라서, 본 발명자들은 지금까지 알려진바 없는 신규한 술포닐 우레아 화합물을 새로이 발명해 냄으로써, 제초활성이 매주 탁월할뿐 아니라 각종 작물에 대해서 우수한 선택성을 나타내어 농업에서 발아전처리 또는 발아후 처리의 제초제로서 매우 유용하고 생장조절제로서도 사용할 수 있는 신규한 술포닐 우레아 유도체 화합물을 제공하는데 본 발명의 목적이 있다.

이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

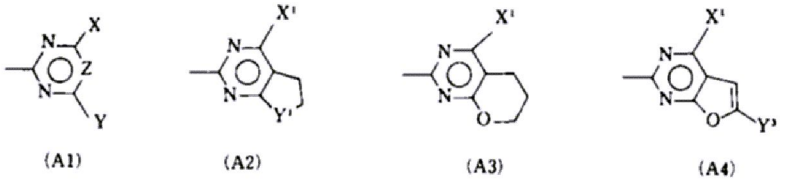
본 발명은 다음 일반식(1)로 표시되는 신규한 벤젠 술포닐 우레아 유도체에 관한 것이다.



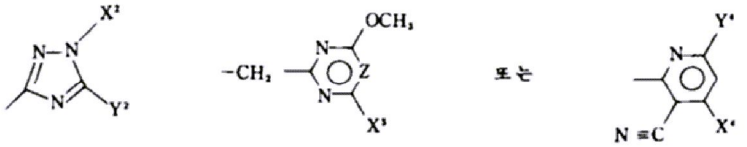
(I)

상기식에서, R^{I}은 H, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 할로알킬, 할로겐, CN, 니트로, C_1-C_3 알콕시, C_1-C_3 할로알콕시, $SO_2NR^{I}R^{II}$, C_1-C_3 알킬치오, C_1-C_3 알킬술피닐, C_1-C_3 알킬술포닐, $SCHF_2$, NH_2, $NHCH_3$, $N(Me)_2$, C_1-C_2 알킬로서 C_1-C_2 알콕시, C_1-C_2 할로알콕시, SH, SCH_3, CN 또는 OH로 치환된 것 ; 또는 CO_2R^{III} ; 여기서 R^{I}은 H, C_1-C_4 알킬, C_2-C_3 시아노알킬, 메톡시 또는 에톡시 ; R_{II}은 H, C_1-C_4 알킬, C_3-C_4 알케닐 ; 또는 R^{I}과 R^{II}가 동시에 연결되어-$(CH_2)_3$-, -$(CH_2)_4$-, -$(CH_2)_5$-, -$CH_2CH_2OCH_2CH_2$-인 것, R^{III}은 C_1-C_4 알킬, C_3-C_4 알케닐, C_3-C_4 알키닐, C_1-C_4 알킬로서 할로겐, 시아노가 1-3개 치환된 것, C_5-C 싸이클로알킬, C_4-C_7 싸이클로알킬알킬 또는 C_2-C_4 알콕시알킬, R^{2}는 C_1-C_6의 알킬로서 1-3개의 할로겐이 치환된 것.

R^{3}는 H 또는 CH_3, W는 O 또는 S, A는 A1, A2, A3, A4, A5, A6, 또는 A7로서 아래와 같다.

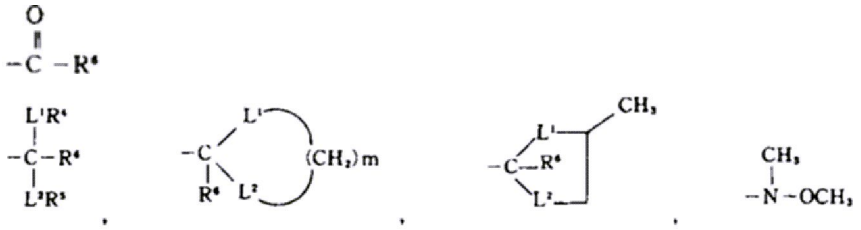


(A1) (A2) (A3) (A4)



(A5) (A6) 또는 (A7)

여기서, X는 C_1-C_4알킬 C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 할로알콕시, C_1-C_4 할로알킬, C_1-C_4 할로알킬치오, C_1-C_4 알킬치오, 할로겐, C_2-C_3 알콕시알킬, C_2-C_3 알콕시알콕시, 아미노, C_1-C_3 알킬아미노, 디(C_1-C_3 알킬)아미노 또는 C_3-C_5의 싸이클로알킬, Y는 H, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 할로알콕시, C_1-C_4 할로알킬치오, C_1-C_4 알킬치오, C_2-C_5 알콕시알킬, C_2-C_5 알콕시알콕시, 아미노, C_1-C_3 알킬아미노, 디(C_1-C_3 알킬)아미노, C_3-C_4 알케닐옥시, C_3-C_4 알키닐옥시, C_2-C_5 알킬치오알킬, C_1-C_4 할로알킬, C_2-C_4 알키닐, 아지도, 시아노, C_2-C_5 알킬술피닐알킬, C_2-C_5 알킬술포닐알킬, CH_2OH, C_3-C_5 싸이클로알킬, C_3-C_5 싸이클로알콕시,



m은 2 또는 3, L^{1}과 L^{2}는 독립적으로 O 또는 S, R^{4}와 R^{5}는 독립적으로 C_1-C_2 알킬, R^{6}는 H 또는 CH_3, Z는 CH, N, CCH_3 또는 CC_2H_5, Y^{1}은 O 또는 CH_2, X^{1}은 CH_3, OCH_3, OC_2H_5 또는 $OCHF_2$, Y^{2}는 CH_3, CH_2CH_3, OCH_3, OCH_2CH_3, SCH_3 또는 SCH_2CH_3, X^{2}는 CH_3, CH_2CH_3 또는 CH_2CF_3, Y^{3}는 H 또는 CH_3, X^{3}는 CH_3 또는 OCH_3, Y^{4}는 CH_3, OCH_3, OC_2H_5, CH_2OCH_3 또는 Cl, X^{4}는 CH_3, OCH_3, OC_2H_3, CH_2COH_3 또는 Cl.

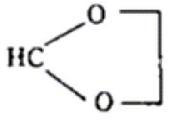
그리고 그들의 농업적으로 적절한 염을 말한다. 단,

(1) X가 Cl, Br, F, I이면 Z는 CH이고 Y는 OCH_3, OC_2H_5, $NCH_3(OCH_3)$, NH_2, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$ 또는 $OCHF_2$이다.

(2) X 또는 Y가 $OCHF_2$이면 Z는 CH이다.

(3) X^{4}와 Y^{4}가 동시에 Cl은 아니다.

(4) W가 SO이면 R^3는 H, A는 A_1이고 Z는 CH 또는 N이고, Y는 CH_3, OCH_3, OCH_2CH_3, CH_2OCH_3, C_2H_5, CF_3, SCH_3, $OCH_2CH=CH_2$, $OCH_2C\equiv CH$, $OCH_2CH_2OCH_3$, $CH(OCH_3)_2$ 또는



(5) X와 Y의 합친 탄소원자 총수가 4 이상이면 R^2의 탄소수는 4이거나 그 이하이다.

위의 정의에서 알킬이라는 용어는 단독으로 사용될 때나 알킬치오 또는 할로알킬과 같이 합성어로 사용될때나 직쇄 또는 가지난 알킬 즉, 메칠, 에틸, n-프로필, 이소프로필 또는 여러가지의 부틸 이성체를 나타낸다.

알콕시라는 말은 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, 또는 여러가지의 부톡시 이성체를 나타내며, 알케닐은 직쇄 또는 가지난 알켄을 나타내는 것으로써 예를 들면 비닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐 및 여러가지 부테닐, 펜테닐, 핵세닐, 헵테닐 등의 이성체를 나타낸다.

알키닐은 직쇄 또는 가지난 알키닐로서 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐 및 여러가지 부티닐, 펜티닐 및 헥시닐 등의 이성체를 나타낸다.

할로겐, 또는 합성어로 된 할로라는 것은 클로린, 플루오린, 부로민, 요드를 나타낸다.

상기 일반식(I)로 표시되는 본 발명의 화합물들중에서 그 합성의 난이도나 제초활성 등의 관점에서 좋은 것은 상기 일반식(I)에서

(1) R^3에 H, W가 O인 화합물.

(2) R^1이 H, F, Cl, C_1-C_2 알킬, C_1-C_2 할로알킬, C_1-C_2 알콕시, C_1-C_2 할로알콕시, C_1-C_2 알킬치오, CH_2OCH_3 또는 CH_2SCH_3 인 것.

(3) X가 CH_3, OCH_3, OCH_2CH_3, CL F, Br, $OCHF_2$, CH_2F, OCH_2CH_2F, OCH_2CHF_2, OCH_2CF_3, CF_3, CH_2Cl 또는 CH_2Br이고, Y가 H, C_1-C_3 알킬, OCH_3, OCH_2CH_3, CH_2OCH_3, $NHCH_3$, $NCH_3(OCH_3)$, $N(CH_3)_2$, CH_3, SCH_3, $OCH_2CH=CH_2$, $OCH_2C\equiv CH$, $CH_2OC_2H_5$, $OCH_2CH_2OCH_3$, CH_2SCH_3, $OCHF_2$, $SCHF_2$, 싸이클로프로필, $C\equiv CH$ 또는 $C\equiv C-CH_3$ 인 것.

(4) R^2가 CH_2F, CHF_2, CHFCl, CH_2Cl, CH_2Br, $CHFCH_3$, CH_2CH_2F, CH_2CH_2Cl, $CHClCH_3$, $CHCl_2$, $CHFCH_2F$, $CHClCH_2Cl$, $CHFCH_2Cl$ 또는 CH_2CF_3 인 것.

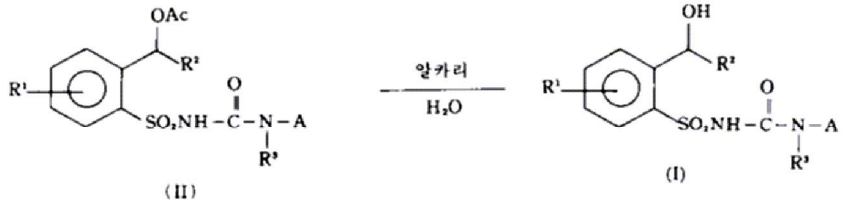
(5) A가 A_1, Z는 CH이고, X가 CH_3, OCH_3, OCH_2CH_3 Cl 또는 $OCHF_2$, Y가 CH_3, C_2H_5, OCH_3, CH_2OCH_3, $CH(OCH_3)_2$, $OCHF_2$, $NHCH_3$, $N(Me)_2$ 또는 싸이크로프로필이고, R^1이 H, CH_3, OCH_3 또는 Cl인 것들이다.

또한, 상기 일반식(I)의 화합물중에서 합성이나 약효면에서 특별히 더 좋은 것으로는 2-(1-히드록시-2-플루오로에틸)-N-[(4, 6-디메특시피리미딘-2-일)아미노카보닐]벤젠술폰아미드, 2-(1-히드록시-2-플루오로에틸)-N-[(4-메톡시-6-메틸피리미딘-2-일)아마노카보닐]벤젠술폰아마드,
2-(1-히드록시-2-클로로에틸)-N[(4, 6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카보닐]벤젠술폰아미드, 2-(1-히드록시-2-클로로에틸)-N-[(4-메톡시-6-메틸피리미딘-2-일)아미노카보닐]벤젠술폰아미드, 2-(1-히드록시-2-클로로프로필)-N-[(4, 6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카보닐]벤젠술폰아미드 및 2-(1-히드록시-2, 2-디플루오로에틸)-N-[(4, 6-디메톡시피리미딘-2-일)아미노카보닐]벤젠술폰아미드등을 들 수 있다.

상기와 같은 본 발명에 따른 일반식(I)의 신규한 화합물들은 강력한 제초활성을 나타낼뿐 아니라 유용한 작물에 대해서는 선택성도 매우 우수한 것으로 나타났다.

이러한 상기 일반식(I)로 표시되는 화합물을 제조하는 방법을 설명하면 다음과 같은바, 본 발명에서 예시하는 방법 이외의 합성법으로도 합성될 수 있다.

본 발명에 따른 상기 일반식(I)의 화합물은 다음 일반식(II)로 표시되는 화합물을 물 또는 유기용매 존재하에 알카리로 가수분해시켜서 제조할 수 있다(방법 1).



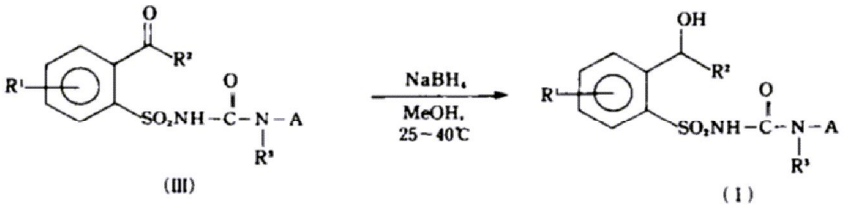
여기서 Ac는 아세틸기를 말하나, Ac 는 또한 산이나 알카리 또는 기타의 방법으로 쉽게 분해되는 여타의 보호기가 될 수 있다. 상기 반응에서 Ac기를 가수분해 하는데는 알카리 염기가 사용되는데 이중에는 NaOH, KOH, LiOH, Na_2CO_3, K_2CO_3 등이 모두 가능하며, 이중 더욱 좋기로는 LiOH가 좋다.

또한 이 반응은 물 또는 유기용매 존재하에 반응시키는데, 물 이외에 메탄올, 에탄올, 아세톤, THF등 본 반응과 무관한 용매와 물의 혼합액 또는 단독 용매로도 가능하며, 반응온도는 0℃~80℃범위에서 1~24시간 이내에 반응시킬 수 있다.

이렇게 제조된 일반식(I) 화합물인 생성물의 분리는 염산수용액으로 산성화하면 쉽게 유리되며, 다른 방법으로는 산성화한후 MC, EA 등으로 추출, 농축과정을 거쳐 결정화하면 원하는 생성물을 얻을 수 있다.

또한, 필요한 경우 실리카 칼럼크로마토그라피로 정제하면 순수한 생성물을 얻을 수 있다.

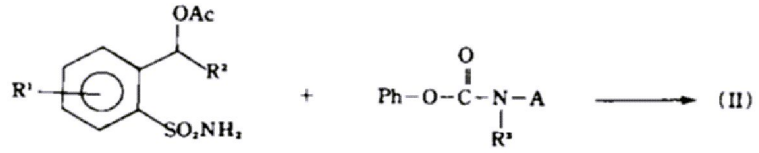
또한 본 발명에 따른 상기 일반식(I)의 화합물은 다음 일반식(III)으로 표시되는 화합물을 알카리 존재하에 25~40℃에서 반응시켜 제조할 수 있다(방법 2).



(III) (I)

상기 반응은 NaOH 등 알카리 존재하에서 행하는 것이 좋으며, 그 생성물의 분리는 상기 방법 1의 경우와 같이 행한다.

한편, 상기 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 일반식(II)의 화합물은 다음 일반식(IV)의 화합물을 다음 일반식(V)의 화합물과 반응시켜서 제조할 수 있다.



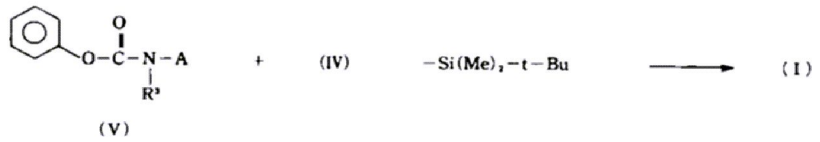
(IV) (V)

이 반응에서는 본 반응과 무관한 용매, 예를 들자면 디옥산, 아세토니트릴, THF, 아세톤, MC, 톨루엔, 부타논 등이 사용될 수 있다.

또한, 소량의 강 염기, 즉 Dabco, DBU 등이 함께 사용되는 것이 좋으며, 반응온도는 20~80℃범위로 유지하는 것이 좋다. 이 반응은 미국특허 제 4, 443, 245 호에 기재되어 있는 방법이며, 그 반응후에는 유럽특허 제 44, 807 호에 기재되어 있는 바와같이 산으로 처리하여 원하는 생성물을 얻을 수 있다. Dabco는 1, 4-디아자바이싸이클로[2, 2, 2]옥탄, DBU는 1, 8-디아자바이싸이클로[5, 4, 0]운데센-7-엔을 나타내며 이하의 설명에서도 동일하다.

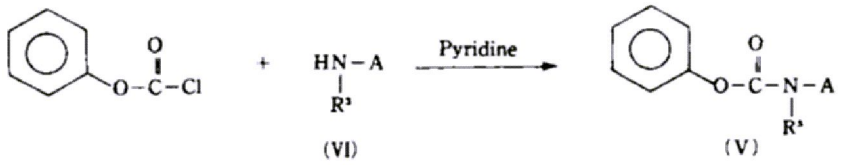
또한, 본 발명의 방법에서 사용된 상기 일반식(III)의 화합물은 미국특허 제 4, 370, 480 호에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다.

그 외에도, 본 발명에 따른 일반식(I)의 화합물은 상기 일반식(IV)로 표시되는 화합물이 t-부틸디메틸실란으로 보호된 것을 상기 일반식(V)로 표시되는 페닐카바메이트와 반응시켜서 제조할 수도 있다(방법3).



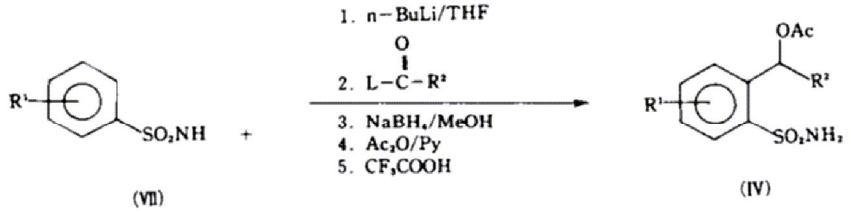
(V)

상기 반응에서는 카바메이트와 술폰아마드와 혼합물에 테트라부틸 암모니움 플루오라이드를 가하고 반응시키면 원하는 생성물을 얻는다. 여기서 필요한 카바메이트(V)는 다음 반응식과 같이 해당되는 아민과 디페닐카보네이트 또는 페닐클로로포르메이트를 염기 존재하에서 반응시켜 제조할 수 있다.



(VI) (V)

한편, 본 발명에서 사용되는 상기 일반식(IV)의 화합물은 다음 반응식과 같은 방법으로 제조할 수 있다



(VII) (IV)

이 반응에서 일반식(VII)의 t-부틸술폰아미드에 2당량의 n-부틸리티움을 THF 용액에서-80~+50℃의 온도

로 1~24시간 처리하면 dilithio 염이 생성되며 이 염에-70~-80℃온도로 유지하면서 $L-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^{2}$ 323344

이렇게 하여 얻어진 히드록시 화합물에 무수초산을 피리딘 존재하에서 반응시키면 O-아실화 반응이 일어난다. 이예 DMAP를 촉매로 사용하면 반응은 더욱 원활하다.

이렇게 하여 얻어진 술폰아미드를 1급 술폰아미드로 변환시키기 위해서는 트리플로오로 아세트산으로 N-t-부틸-술폰아미드를 처리하면 N-t-부틸기가 이탈하여 1급 술폰아미드인 일반식(IV)의 화합물이 얻어진다.

이것은 J.D.Catt and W. L. Matier, J. Org. Chem., 39, 566(1974), ibid 38 1974(1973), 또는 폴리포스포릭산올 처리할 때는 J. G. Lombardino, J. Org. Chem., 36, 1843(1971)을 참고하면 유기합성에 기술이 있는 사람은 쉽게 행할 수 있다. 트리플루오로 아세트산은 과량으로 처리하여(약 0.3M 농도) 0~50℃온도에서 1~72시간 동안 교반한다. 생성물은 진공하에서 휘발성 물질을 중방시키고 남은 잔사를 적절한 용매, 예를 들자면 디에틸에테르, EA 등의 용매에서 결정화하여 분리한다. 단 이때 R^{1}은 n-BuLi 등과 같이 반응성이 높은 시약에 안정한 관능기이다.

한편, 상기 일반식(VI)의 헤테로고리 아민 화합물은 문헌에 알려진 방법이나 그것들의 간단한 변형에 의해 쉽게 만들 수 있다. 예를 들자면, 유럽특허출원 제 84, 224 호(Pub.July 27, 1983)과 W. Braker 등의 J.Am-Chem.Soc., 69, 3072(1947)에는 아세탈기가 치환된 아미노피리미딘과 트리아진의 제조에 관한 방법이 알려져 있으며, 도한 유럽특허 제 72, 347 호, 미국특허 제 4, 443, 243 호 및 제 4, 487, 915 호에는 치환기로서 OCH_2, SCH_2, OCH_2CH_2F, OCH_2CF_3 등과 같은 할로알킬, 또는 할로알킬치오 등으로 치환된 아미노 피리미단과 트리아진의 제조에 관한 방법이 기술되어 있다.

또, 유럽특허 제 108, 708 호, 미국특허 제 4, 515, 626 호 및 제 4, 600, 428 호에는 알킬, 할로알킬, 알콕시, 할로알콕시, 알킬아미노, 디알킬아미노 및 알콕시알킬기등이 치환된 싸이클로프로필 피리미딘이나 트리아진 화합물들의 합성 방법이 기술되어 있다.

또한, 상기 일반식(VI)에서 A가 A_2인 5, 6-디히드로푸로[2, 3-d]피리미딘-2-아민류들과 싸이클로펜타[d]피리미딘-2-아민류들 및 일반식(VI)에서 A가 A_3인 6, 7-디히드로-5H-피라노-[2, 3-d]피리미딘-2-아민류들은 유럽특허출원 제 15, 863 호에 기술되어 있는 바와 같이 제조될 수 있다.

일반식(VI)에서 A가 A_5인 푸로[2, 3-d]피리미딘-2-아민화합물들은 유럽특허출원 제 46, 677 호에 기술되어 있으며, A가 A_3인 일반식(VI)의 헤테로고리 화합물들은 유럽특허출원 제 73, 562 호에 기술되어 있는 바와같이 제조될 수 있으며, A가 A_6인 일반식(VI)의 화합물들은 유럽특허출원 제 94, 260 호에 있는 방법에 따라 제조할 수 있다.

A가 A_7인 일반식(VI)의 화합물들은 그 제조방법이 유럽특허출원 제 125, 864 호에 알려져 있으므로 이에 따라 제조할 수 있다. 또한 아미노피리미딘과 트리아진 화합물들에 대한 일반적인 방법들은 다음의 여러가지 문헌에 잘 기재되어 있다. "The chem istry of Heterocyclic Compounds,"Series, Interscience Publishers, Inc., New Yor k and London ; "Pyrimidines", Vol.16, D. J. Brown Ed. ; "S-Triazines and Derivarives", Vol. 13, E. M. Smolin and L. Rapaport ; 그리고 F.C.Schaefer, US. Pat. No.3, 154, 547과 K. R. Huffman and F. C. Schaefer, J. Org. Chem., 28, 1812(1963)에는 트리아진류의 합성에 대해 기술하고 있다.

상기와 같이 제조되는 본 발명에 따른 일반식(I) 화합물들의 적절한 염의 형태도 제초제로서 유용하며, 기존의 기술을 이용하여 여러가지 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면 금속염들은 충분히 강한 염기성 음이온 예를 들연 수산기, 알콕사이드 또는 카보네이트를 가진 알카리나 알카리토금속 염기의 용액과 상기 일반식(I)의 화합물들을 접촉시킴으로서 만들 수 있고, 4급 아민엽들과 유사한 방법으로 만들 수 있다.

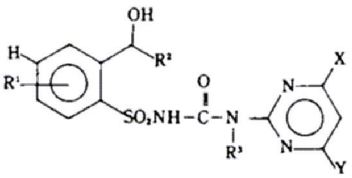
또한, 상기 일반식(I) 화합물들의 염은 한가지 양이온을 다른것으로 교환함으로써도 얻을 수 있다. 양이온 교환은 일반식(I) 화합물의 한가지 염의 수용액 예를 들자면, 알카리금속, 또는 4급아민염 수용액을 교환시킬 양이온을 함유하는 용액과 직접적으로 접촉시킴으로써 만들 수 있다. 이 방법은 교환된 양이온을 함유하는 원하는 염이 물에 불용일때가 가장 효과적이다. 예를 들자면 구리염은 여과함으로써 분리해 냉 수 있다.

이러한 이온 교환은 일반식(I) 화합물의 염의 수용액 예를 들자면 알카리금속 또는 4급아민염 수용액을 교환될 양이온을 함유하는 양이온 교환수지로 충진된 칼럼을 통과시킴으로써도 얻을 수 있다. 이 방법에서는 수지의 양이온이 원래 염의 양이온과 교환되며 원하는 생성물은 칼럼으로부터 흘러나온다. 이 방법은 원하는 염이 수용성일때 즉 소디움, 포타시움 또는 칼슘염일때가 특히 유용하다.

상기에 설명한 여러 제조방법에 관한 내용들은 간략하게 요약된 것들이지만 유기합성이나 술포닐우레아 제초제의 합성과 제조분야에서 통상의 지식을 가진 사람이라면 누구나 쉽게 행할 수 있는 내용들이다.

이러한 본 발명의 방법에 의해 얻어질 수 있는 일반식(I)의 화합물들을 좀더 명확하게 하기 위하여 개개의 화합물들로 나타내면 다음 표에서 보는 바와 같다.

[표 1a]



R^1	R^2	R^3	X	Y	mp(℃)
H	CH_2F	H	OCH_3	OCH_3	180-181
H	CH_2F	H	CH_3	OCH_3	153-155
H	CH_2F	H	Cl	OCH_3	
H	CH_2F	H	Br	OCH_3	
H	CH_2F	H	H	CH_3	
H	CH_2F	H	OCH_3	H	
H	CH_2F	H	OCH_3	$CH_2OC_2H_5$	
H	CH_2F	H	OCF_2H	OCH_3	
H	CH_2F	H	OCH_3	$CH(OCH_3)_2$	
H	CH_2F	H	CH_3	OC_2H_5	
H	CH_2F	H	CH_3	CH_2OCH_3	
H	CH_2F	H	OCH_3	CH_2OCH_3	
H	CH_2F	H	C_2H_5	OCH_3	
H	CH_2F	H	OC_2H_5	OCH_3	
H	CH_2F	H	OCH_2CF_3	OCH_3	
H	CH_2F	H	CF_3	OCH_3	
H	CH_2F	H	CH_2F	OCH_3	
H	CH_2F	H	CH_2Cl	OCH_3	
H	CH_2F	H	CH_2Br	OCH_3	
H	CH_2F	H	F	OCH_3	
H	CH_2F	H	I	OCH_3	
H	CH_2F	H	OCH_2CH_2F	OCH_3	
H	CH_2F	H	$OCH_2CH_2CF_3$	OCH_3	
H	CH_2F	H	OCH_2CHF_2	CH_3	
H	CH_2F	H	OCH_2CF_3	CH_3	
H	CH_2F	H	Cl	OC_2H_5	
H	CH_2F	H	OC_2H_5	$NHCH_3$	
H	CH_2F	H	OC_2H_5	CH_2SCH_3	
H	CH_2F	H	OCF_2H	CH_3	
H	CH_2F	H	Cl	OCF_2H	

[표 1b]

H	CH_2F	H	NH_2	OC_2H_5	
H	CH_2F	H	$n-C_3H_7$	OCH_3	
H	CH_2F	H	$NHCH_3$	OCH_3	
H	CH_2F	H	OCH_3	SCH_3	
H	CH_2F	H	OCH_3	SCF_2H	
H	CH_2F	H	OCH_3	$OCH_2C\equiv CH$	
H	CH_2F	H	OCH_3	$OCH_2CH=CH_2$	
H	CH_2F	H	OCH_3	$C\equiv CH$	
H	CH_2F	H	OCH_3	$N(CH_3)_2$	
H	CH_2F	H	OCH_3	cyclopropyl	
H	CH_2F	H	OCH_3	NH_2	
H	CH_2F	H	OCH_3	CF_3	
H	CH_2F	H	OCH_3	$OCH_2CH_2OCH_3$	
H	CH_2F	H	OCH_3	CH_2SCH_3	
H	CH_2F	H	OCH_3	CHO	
H	CH_2F	H	OCH_3	$COCH_3$	
H	CH_2F	H	OCH_3	$CH(SCH_3)OC_2H_5$	
H	CH_2F	H	OCH_3	$C(CH_3)(SCH_3)_2$	
H	CH_2F	H	OCH_3	$C(SC_2H_5)_2$	
H	CH_2F	H	OCH_3	1,3-dioxolan-2-yl	
H	CH_2F	H	OCH_3	2-methyl-1,3-oxathiolan-2-yl	
H	CH_2F	H	OCH_3	1,3-oxathian-2-yl	
H	CH_2F	H	OCH_3	2-methyl-1,3-dithian-2-yl	
H	CH_2F	H	OCH_3	4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl	
H	CH_2F	H	OCH_3	2-4-dimethy-1,3-dithiolan-2-yl	
H	CH_2F	H	OCH_3	$N(OCH_3)(CH_3)$	
H	CH_2F	H	OCH_3	$C\equiv CCH_3$	
H	CH_2F	H	OCH_3	C_2H_5	
H	CH_2F	H	OCH_3	OCF_2Br	
H	$CHFCH_3$	H	OCH_3	OCH_3	189-191 (highmp)
H	$CHFCH_3$	H	OCH_3	OCH_3	166-168 (lowmp)
H	$CHFCH_3$	H	CH_3	OCH_3	147-149
H	$CHFCH_3$	H	CH_3	CH_3	
H	$CHFCH_3$	H	Cl	OCH_3	

[표 1c]

H	$CHFCH_3$	H	Br	OCH_3	
H	$CHFCH_3$	H	CH_3	H	
H	$CHFCH_3$	H	OCH_3	H	
H	$CHFCH_3$	H	OCH_3	$CH_2OC_2H_5$	
H	$CHFCH_3$	H	OCF_2H	OCH_3	
H	$CHFCH_3$	H	OCH_3	$CH(OCH_3)_2$	
H	$CHFCH_3$	H	CH_3	OC_2H_5	
H	$CHFCH_3$	H	CH_3	CH_2OCH_3	
H	$CHFCH_3$	H	OCH_3	CH_2OCH_3	
H	$CHFCH_3$	H	OCH_3	C_2H_5	
H	$CHFCH_3$	H	OC_2H_5	OCH_3	
H	$CHFCH_3$	H	OCH_2CF_3	OCH_3	
H	$CHFCH_3$	H	CF_3	OCH_3	
H	$CHFCH_3$	H	CH_2F	OCH_3	
H	$CHFCH_3$	H	CH_2Cl	OCH_3	
H	$CHFCH_3$	H	CH_2Br	OCH_3	
H	$CHFCH_3$	H	F	OCH_3	
H	$CHFCH_3$	H	I	OCH_3	
H	$CHFCH_3$	H	OCH_2CH_2F	OCH_3	
H	$CHFCH_3$	H	$OCH_2CH_2CF_3$	OCH_3	
H	$CHFCH_3$	H	OCH_2CHF_2	CH_3	
H	$CHFCH_3$	H	OCH_2CF_3	CH_3	
H	$CHFCH_3$	H	Cl	OC_2H_5	
H	$CHFCH_3$	H	OC_2H_5	$NHCH_3$	
H	$CHFCH_3$	H	OCH_3	CH_2SCH_3	
H	$CHFCH_3$	H	OCF_2H	CH_3	
H	$CHFCH_3$	H	Cl	OCF_2H	
H	CH_2CH_2F	H	OCH_3	OCH_3	125 – 127
H	CH_2CH_2F	H	CH_3	OCH_3	132 – 134
H	CH_2CH_2F	H	CH_3	CH_3	
H	CH_2CH_2F	H	Cl	OCH_3	
H	CH_2CH_2F	H	Br	OCH_3	
H	CH_2CH_2F	H	CH_3	H	
H	CH_2CH_2F	H	OCH_3	H	
H	CH_2CH_2F	H	OCH_3	$CH_2OC_2H_5$	
H	CH_2CH_2F	H	OCF_2H	OCH_3	
H	CH_2CH_2F	H	OCH_3	$CH(OCH_3)_2$	
H	CH_2CH_2F	H	CH_3	OC_2H_5	