



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0034020
 (43) 공개일자 2013년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 3/02 (2006.01) *C07F 3/00* (2006.01)
C07D 405/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7026822
 (22) 출원일자(국제) 2011년03월15일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년10월15일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/053865
 (87) 국제공개번호 WO 2011/113820
 국제공개일자 2011년09월22일
 (30) 우선권주장
 10156601.6 2010년03월16일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (뒷면에 계속)

(71) 출원인
바스프 에스이
 독일 데-67056 루트빅샤펜
 (72) 발명자
도호날, 막시밀리언
 독일 68165 만하임 바셰르만스트라쎄 35
케일, 미하엘
 독일 67251 프라인샤임 폰탄스트라쎄 4
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **그리나르 시약의 사용 방법**

(57) 요약

본 발명은 그리나르 시약을 사용하여 티오-트리아졸로 기-함유 화합물을 제공하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

겔하르트, 요아힘

독일 67157 바헨하임 페가우어 스트라쎬 51

포겔바허, 우베 요세프

독일 67071 루트빅샤펜 라이네케 22

덴게스, 프레데릭

독일 69198 슈라이샤임 우체스링 53

랙, 미하엘

독일 69214 에펠하임 힐다스트라쎬 11/1

렌너, 옌스

독일 67246 디름스타인 발타자르-뉴만-스트라쎬 17

볼프, 베른트

독일 67136 푸스권하임 할버크스트라쎬 4

(30) 우선권주장

10159510.6 2010년04월09일

유럽특허청(EPO)(EP)

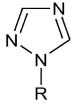
61/314,185 2010년03월16일 미국(US)

특허청구의 범위

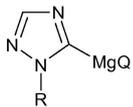
청구항 1

(i) 하기 화학식 IV의 트리아졸로 화합물을 그리냐르 시약 R¹MgQ (V)와 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 화학식 IIIa의 화합물의 제조 방법.

<화학식 IV>



<화학식 IIIa>



상기 식에서, 가변기는 하기와 같이 정의된다:

R은 유기 기이고;

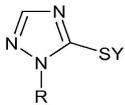
Q는 R¹ 또는 X이고, 여기서 X는 할로젠이고;

R¹은 (C₁-C₁₀)-알킬, (C₂-C₁₀)-알케닐, (C₂-C₁₀)-알키닐, (C₃-C₈)-시클로알킬 또는 (C₆-C₁₀)-아릴이고, 여기서 아릴은 비치환되거나 또는 할로젠 및 (C₁-C₄)-알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1, 2 또는 3개의 기에 의해 치환된다.

청구항 2

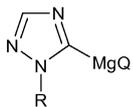
하기 단계 (ii)와 함께 하기 단계 (iii-1) 또는 (iii-2); 또는 하기 단계 (iv)를 포함하는, 하기 화학식 I의 티오-트리아졸로 기-함유 화합물의 제조 방법.

<화학식 I>

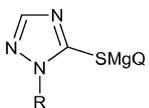


(ii) 하기 화학식 IIIa의 화합물을 황과 반응시켜 하기 화학식 IIa의 화합물을 수득하는 단계;

<화학식 IIIa>



<화학식 IIa>



및

(iii-1) 화학식 IIa의 상기 화합물을 양성자화시켜 Y가 수소인 화학식 I의 화합물을 수득하는 단계; 또는

(iii-2) 화학식 IIa의 상기 화합물을 친전자성 화합물 Y¹-LG와 반응시켜 Y가 Y¹인 화학식 I의 화합물을 수득하는

단계

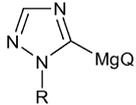
(여기서, Y^1 은 (C_1-C_8) -알킬, (C_1-C_8) -할로알킬, (C_2-C_8) -알케닐, (C_2-C_8) -할로알케닐, (C_2-C_8) -알키닐, (C_2-C_8) -할로알키닐, $C(=S)R^9$, SO_2R^{10} 또는 CN이고; 여기서 R^9 및 R^{10} 은 하기 정의된 바와 같고;

LG는 이탈기임);

또는

(iv) 하기 화학식 IIIa의 화합물을

<화학식 IIIa>



(VI) Y가 R^2 인 화학식 I의 화합물을 획득하기 위한 디설피드 $R^2-S-S-R^2$;

(VII) Y가 R^3 인 화학식 I의 화합물을 획득하기 위한 $R^3-S-SO_2-R^3$; 또는

(VIII) Y가 R^4 인 화학식 I의 화합물을 획득하기 위한 $R^4-S-Hal$ (여기서, Hal은 할로겐임)

로부터 선택된 친전자체와 반응시키는 단계

(여기서, R 및 Q는 제1항에 정의된 바와 같고 나머지 가변기는 하기 의미를 갖는다:

Y는 수소, 할로젠, (C_1-C_8) -알킬, (C_1-C_8) -할로알킬, (C_2-C_8) -알케닐, (C_2-C_8) -할로알케닐, (C_2-C_8) -알키닐, (C_2-C_8) -할로알키닐, (C_6-C_{10}) -아릴, O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 방향족 헤테로사이클, $C(=S)R^9$, SO_2R^{10} 또는 CN이고; 여기서

R^9 는 NA^3A^4 이고; 여기서 A^3 , A^4 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_8 -알킬, C_1-C_8 -할로알킬, C_2-C_8 -알케닐, C_2-C_8 -할로알케닐, C_2-C_8 -알키닐, C_2-C_8 -할로알키닐, C_3-C_8 -시클로알킬, C_3-C_8 -할로시클로알킬, C_3-C_8 -시클로알케닐, C_3-C_8 -할로시클로알케닐, (C_6-C_{10}) -아릴, O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 방향족 헤테로사이클이고;

R^{10} 은 (C_1-C_8) -알킬, 페닐- (C_1-C_8) -알킬 또는 페닐이고, 여기서 페닐 기는 각 경우에 비치환되거나 또는 할로젠 및 (C_1-C_4) -알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1, 2 또는 3개의 기에 의해 치환되고;

R^2 , R^3 은 서로 독립적으로 (C_1-C_8) -알킬, (C_1-C_8) -할로알킬, (C_2-C_8) -알케닐, (C_2-C_8) -할로알케닐, (C_2-C_8) -알키닐, (C_2-C_8) -할로알키닐, (C_6-C_{10}) -아릴, O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 방향족 헤테로사이클, $C(=S)R^9$ 또는 CN이고;

R^4 는 할로젠, (C_1-C_8) -알킬, (C_1-C_8) -할로알킬, (C_2-C_8) -알케닐, (C_2-C_8) -할로알케닐, (C_2-C_8) -알키닐, (C_2-C_8) -할로알키닐, (C_6-C_{10}) -아릴 또는 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 방향족 헤테로사이클, 또는 CN임).

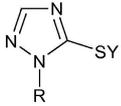
청구항 3

제2항에 있어서, 상기 화학식 IIIa의 화합물이 제1항의 방법에 의해 제공되는 방법.

청구항 4

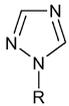
하기 단계 (i)과 함께 단계 (ii) 및 단계 (iii-1), 또는 단계 (i)과 함께 단계 (ii) 및 단계 (iii-2); 또는 단계 (i)과 함께 단계 (iv)를 포함하는, 하기 화학식 I의 티오-트리아졸로 기-함유 화합물의 제조 방법.

<화학식 I>



(i) 하기 화학식 IV의 트리아졸로 화합물을 그리냐르 시약 R^1MgQ (V) (여기서, 가변기는 제1항에서 정의됨)과 반응시키는 단계;

<화학식 IV>



(ii) 단계 (i)로부터 생성된 반응 혼합물을 황과 반응시키는 단계; 및

(iii-1) 단계 (ii)의 생성물을 양성자화제와 반응시켜 Y가 수소인 화학식 I의 화합물을 수득하는 단계; 또는

(iii-2) 단계 (ii)의 생성물을 친전자성 화합물 Y^1-LG 와 반응시켜 Y가 Y^1 인 화학식 I의 화합물을 수득하는 단계 (여기서, Y^1 및 LG는 제2항에 정의됨);

또는

(iv) 단계 (i)로부터 생성된 반응 혼합물을

(VI) Y가 R^2 인 화학식 I의 화합물을 수득하기 위한 디설피드 $R^2-S-S-R^2$;

(VII) Y가 R^3 인 화학식 I의 화합물을 수득하기 위한 $R^3-S-SO_2-R^3$; 또는

(VIII) Y가 R^4 인 화학식 I의 화합물을 수득하기 위한 $R^4-S-Hal$ (Hal은 할로젠임)

로부터 선택된 친전자체와 반응시키는 단계

(여기서, 가변기는 제1항 또는 제2항에 정의됨).

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, LiCl을 단계 (i)의 반응 혼합물에 첨가하거나, 또는 그리냐르 시약 (V)을 화학식 IV의 화합물과 접촉시키기 전에 LiCl과 함께 두어 부가 생성물 $R^1MgX \cdot LiCl$ ((V) $\cdot LiCl$)을 형성하고, 이어서 이것을 단계 (i)에 사용하는 방법.

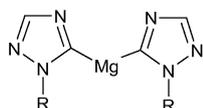
청구항 6

제1항에 정의된 바와 같은 화학식 IIIa의 화합물.

청구항 7

하기 화학식 IIIb의 화합물.

<화학식 IIIb>



상기 식에서, R은 제1항에 정의된 바와 같다.

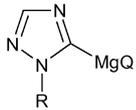
청구항 8

제2항에 정의된 바와 같은 화학식 IIa의 화합물.

청구항 9

(ii) 하기 화학식 IIIa의 화합물을 황과 반응시키는 단계를 포함하는, 제8항에 정의된 바와 같은 화학식 IIa의 화합물의 제조 방법.

<화학식 IIIa>



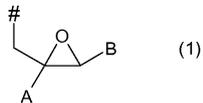
상기 식에서, R 및 Q는 제1항에 정의된 바와 같다.

청구항 10

제1항 내지 제5항 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 반응을 단일 용기 반응으로서 수행하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제5항, 제9항 및 제10항 중 어느 한 항에 있어서, R이 하기 기 (1)인 방법.



상기 식에서, #은 트리아졸로 기에 대한 부착 지점을 의미할 것이고, A 및 B는 하기와 같이 정의된다:

A 또는 B는 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 포화 또는 부분 불포화 헤테로사이클 또는 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 방향족 헤테로사이클 (여기서, 헤테로사이클은 각 경우에 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유함)이거나; 나프틸 또는 페닐이고;

각각의 다른 가변기 B 또는 A는 A 또는 B에 대해 상기 언급된 의미 중 하나를 갖거나, 또는 C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, 나프틸 또는 벤조디옥솔릴이고;

여기서 A 및/또는 B는 서로 독립적으로 비치환되거나 또는 1, 2, 3 또는 4개의 독립적으로 선택된 치환기 L에 의해 치환되고; 여기서

L은 할로겐, 시아노, 니트로, 시아네이트 (OCN), C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, 페닐-C₁-C₆-알킬옥시, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐, C₄-C₁₀-알카디에닐, C₄-C₁₀-할로알카디에닐, C₁-C₈-알콕시, C₁-C₈-할로알콕시, C₁-C₈-알킬카르보닐옥시, C₁-C₈-알킬술폰옥시, C₂-C₈-알케닐옥시, C₂-C₈-할로알케닐옥시, C₂-C₈-알키닐옥시, C₂-C₈-할로알키닐옥시, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₃-C₈-시클로알케닐, C₃-C₈-할로시클로알케닐, C₃-C₈-시클로알콕시, C₃-C₆-시클로알케닐옥시, 히드록시이미노-C₁-C₈-알킬, C₁-C₆-알킬렌, 옥시-C₂-C₄-알킬렌, 옥시-C₁-C₃-알킬렌옥시, C₁-C₈-알콕시이미노-C₁-C₈-알킬, C₂-C₈-알케닐옥시미노-C₁-C₈-알킬, C₂-C₈-알키닐옥시미노-C₁-C₈-알킬, S(=O)_nA¹, C(=O)A², C(=S)A², NA³A⁴, 페닐-C₁-C₈-알킬, 페닐, 페닐옥시, 또는 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유하는 5- 또는 6-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로사이클이고; 여기서 n, A¹, A², A⁵, A⁶은 하기 정의된 바와 같다:

n은 0, 1 또는 2이고;

A¹은 수소, 히드록실, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, 아미노, C₁-C₈-알킬아미노 또는 디-C₁-C₈-알킬아미노이고,

A²는 A¹에 대해 언급된 기 중 하나, 또는 C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐, C₁-C₈-알콕시, C₁-C₈-할로알콕시, C₂-C₈-알케닐옥시, C₂-C₈-할로알케닐옥시, C₂-C₈-알키닐옥시, C₂-C₈-할로알키닐옥시, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₃-C₈-시클로알콕시 또는 C₃-C₈-할로시클로알콕시이고;

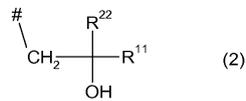
A⁵, A⁶은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₃-C₈-시클로알케닐 또는 C₃-C₈-할로시클로알케닐이고;

여기서, L의 라디칼 정의 중 지방족 및/또는 지환족 및/또는 방향족 기는 그 자체가 1, 2, 3 또는 4개의 동일하거나 상이한 기 R^l을 보유할 수 있고;

R^l은 할로젠, 시아노, 니트로, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₁-C₈-알콕시, C₁-C₈-할로알콕시, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₃-C₈-시클로알케닐, C₃-C₈-시클로알콕시, C₃-C₈-할로시클로알콕시, C₁-C₈-알킬카르보닐, C₁-C₈-알킬카르보닐옥시, C₁-C₈-알콕시카르보닐, 아미노, C₁-C₈-알킬아미노, 디-C₁-C₈-알킬아미노이다.

청구항 12

제1항 내지 제5항, 제9항 및 제10항 중 어느 한 항에 있어서, R이 하기 기 (2)인 방법.



상기 식에서, #은 트리아졸로 기에 대한 부착 지점을 의미할 것이고, R¹¹ 및 R²²는 하기 의미를 갖는다:

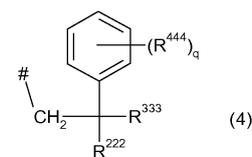
R¹¹, R²²는 서로 독립적으로 C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, C₃-C₆-시클로알킬, C₃-C₆-할로시클로알킬 또는 페닐이고, 여기서 알킬, 시클로알킬 및 페닐 모이어티는 비치환되거나 또는 제11항에 정의된 바와 같은 1, 2, 3 또는 4개의 치환기 L에 의해 치환될 수 있거나; 또는

R¹¹ 및 R²²는 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 5- 또는 6-원 포화 또는 부분 불포화 고리를 형성하고, 이는 비치환되거나 또는 1, 2, 3, 4 또는 5개의 치환기 L'에 의해 치환될 수 있고, 여기서 L'은 제11항에 정의된

바와 같은 L을 나타내거나, 기 $\begin{array}{c} \text{R}^{33} \\ \# = \text{C} \\ \text{R}^{44} \end{array}$ 를 나타내고, 여기서 R³³ 및 R⁴⁴는 독립적으로 수소 및 제11항에 정의된 바와 같은 L에 대한 의미의 군으로부터 선택된다.

청구항 13

제1항 내지 제5항, 제9항 및 제10항 중 어느 한 항에 있어서, R이 하기 기 (4)인 방법.



상기 식에서, #은 트리아졸로 기에 대한 부착 지점을 의미할 것이고, R²²², R³³³ 및 R⁴⁴⁴는 하기 의미를 갖는다:

R²²² 및 R³³³은 독립적으로 수소, 시아노, C₁-C₆-알킬 및 C₁-C₆-할로알킬로부터 선택되고, 여기서 알킬 모이어티는 비치환되거나 또는 제11항에 정의된 바와 같은 1, 2, 3 또는 4개의 치환기 L에 의해 치환될 수 있고;

q는 1, 2, 3 또는 5이고;

R⁴⁴⁴는 독립적으로 제11항에 정의된 바와 같은 L로부터 선택된다.

청구항 14

제2항에 정의된 바와 같은 화학식 I의 티오-트리아졸로 기-함유 화합물의 합성을 위한, 제8항에 정의된 바와 같은 화학식 IIa의 화합물 및/또는 제6항에 정의된 바와 같은 화학식 IIIa의 화합물 및/또는 제7항에 정의된 바와 같은 화학식 IIIb의 화합물의 용도.

청구항 15

제2항에 정의된 바와 같은 화학식 I의 티오-트리아졸로 기-함유 화합물의 합성을 위한, 제1항에 정의된 바와 같은 그리나르 시약 R¹MgQ (V)의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 티오-트리아졸로 기-함유 화합물, 특히 식물병원성 활성을 갖는 트리아졸 클래스의 살충 화합물을 제공하기 위한, 및 그를 위한 전구체의 합성을 위한 그리나르 시약의 사용 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 그의 중간체 및 제조법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 중요한 살충 화합물은 티오-트리아졸로 기를 보유한다. 살충, 특히 살진균 활성을 갖는 활성 성분으로 공지된 특정한 티오-트리아졸 화합물은 예를 들어 WO 96/38440으로부터 공지된다. 또한 WO 2009/077471 (PCT/EP2008/067483), WO 2009/077443 (PCT/EP2008/067394) WO 2009/077500 (PCT/EP2008/067545), WO 2009/077497 (PCT/EP2008/067539), EP 09178224 (PCT/EP2010/068848), EP 09178291 (PCT/EP2010/068853), EP09178288 (PCT/EP2010/068790)는 추가의 특정한 티오-트리아졸로 화합물을 기재한다. 그 안에, 개시된 화합물을 위한 제조 경로가 설명된다.

[0003] 특히, 예를 들어 강염기, 예컨대 n-BuLi 및 황 분말을 사용하여 티오-기를 각각의 트리아졸 화합물에 도입하는 것이 문헌으로부터 공지되어 있다. 대안으로, 트리아졸 화합물은 비양성자성 극성 용매, 예컨대, 예를 들어 아미드 (예컨대, 디메틸포름아미드 (DMF)) 또는 N-알킬피롤리돈 (예컨대, N-옥틸피롤리돈, N-도데실피롤리돈 또는 N-메틸피롤리돈 (NMP))의 존재 하에 황과 반응한다. 또한 WO 99/19307, WO 97/06151, WO 97/05119 및 WO 96/41804를 참조한다. 이러한 방법의 단점은 목적 생성물의 수율이 종종 만족스럽지 못하고, 반응 조건이 종종 상업적인 규모에서 허용가능하지 않다는 것이다. n-BuLi를 사용하는 반응에 관하여, 추가적 단점은 시약이 상당히 비싸고, 반응을 특수 냉각 장비를 필요로 하는 저온에서 수행하여야 한다는 것이다. 따라서 규모를 늘리는 것은 정교하고 비싸다.

[0004] 따라서, 문헌으로부터 공지된 방법은 수율이 충분하지 않고/거나 반응 조건 및 파라미터, 예컨대 온도 및/또는 반응물이 산업적으로 적절한 양으로 규모를 늘리기에 적합하지 않기 때문에 치환된 티오-트리아졸의 효율적 합성에 때때로 적합하지 않다. 예를 들어 강염기를 포함하는 반응은 종종 많은 양의 부산물 및 목적 생성물의 낮은 수율을 초래한다. 특히 몇몇 티오-트리아졸로 화합물은 유망한 살진균 활성 화합물이기 때문에, 용이하게 티오-트리아졸로 화합물을 제조할 수 있는 개선된 방법에 대한 지속적인 필요성이 존재한다.

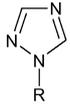
발명의 내용

[0005] 이제 놀랍게도, 그리나르 시약의 사용을 포함하는, 트리아졸로 기-함유 화합물로의 황의 도입을 위한 매우 효율적인 일반적 합성법을 발견하였다. 본 발명의 방법은 티오-트리아졸로-기를 함유하는 화합물을 수득하기 위한 신규한 일반적 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 방법의 핵심적인 단계는 그리나르 시약을 사용한 각각의 트리아졸 화합물 (IV)의 탈양성자화, 그로 인한 화합물 (IIIa) 및/또는 (IIIb)의 형성이다 (하기 참조).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

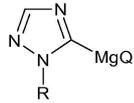
[0006] 따라서, 본 발명의 한 측면은 (i) 하기 화학식 IV의 트리아졸로 화합물을 그리나르 시약 R¹MgQ (V)과 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 화학식 IIIa의 화합물의 제조 방법이다.

[0007] <화학식 IV>



[0008]

[0009] <화학식 IIIa>



[0010]

[0011] 상기 식에서, 가변기는 하기와 같이 정의된다:

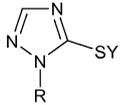
[0012] R은 유기 기이고;

[0013] Q는 R¹ 또는 X이고, 여기서 X는 할로젠이고;

[0014] R¹은 (C₁-C₁₀)-알킬, (C₂-C₁₀)-알케닐, (C₂-C₁₀)-알키닐, (C₃-C₈)-시클로알킬 또는 (C₆-C₁₀)-아릴이고, 여기서 아릴은 비치환되거나 또는 할로젠 및 (C₁-C₄)-알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1, 2 또는 3개의 기에 의해 치환된다.

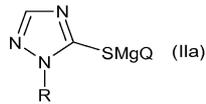
[0015] 화합물 (IIIa)는 적합한 친전자체와 추가로 반응하여 직접 하기 화학식 I의 표적 티오-트리아졸로-기-함유 화합물을 생성할 수 있다.

[0016] <화학식 I>



[0017]

[0018] 대안으로, 본 발명에 따라, 화합물 (IIIa)는 황을 사용하여 하기 마그네슘 티올레이트 (IIa)로 변형될 수 있다.



[0019]

[0020] 중간체 (IIa)는 마그네슘 티올레이트 (IIa)를 양성자화함으로써 또는 마그네슘 티올레이트 (IIa)를 적합한 친전자성 화합물과 반응시킴으로써 추가로 반응하여 목적 화합물 (I)을 제공한다.

[0021] 따라서, 본 발명은 화학식 I의 티오-트리아졸로 기-함유 화합물의 제조 방법을 제공하고, 여기서 가변기는 하기의 의미를 갖는다:

[0022] R은 유기 기이고;

[0023] Y는 수소, 할로젠, (C₁-C₈)-알킬, (C₁-C₈)-할로알킬, (C₂-C₈)-알케닐, (C₂-C₈)-할로알케닐, (C₂-C₈)-알키닐, (C₂-C₈)-할로알키닐, (C₆-C₁₀)-아릴, 0, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 방향족 헤테로사이클, C(=S)R⁹, SO₂R¹⁰ 또는 CN이고; 여기서

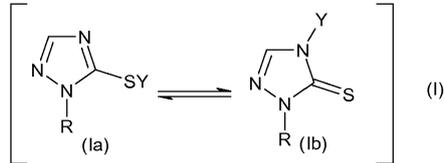
[0024] R⁹은 NA³A⁴이고; 여기서 A³, A⁴는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₃-C₈-시클로알케닐, C₃-C₈-할로시클로알케닐, (C₆-C₁₀)-아릴, 0, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 방향족 헤테로사이클이고;

[0025] R¹⁰은 (C₁-C₈)-알킬, 페닐-(C₁-C₈)-알킬 또는 페닐이고, 여기서 페닐 기는 각 경우에 비치환되거나

나 또는 할로젠 및 (C₁-C₄)-알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1, 2 또는 3개의 기에 의해 치환된다.

[0026] 본 발명의 또 다른 측면은 화학식 IIIa 및 IIIb의 화합물 (하기 참조) 및 그의 합성 및 용도이다. 본 발명의 또 다른 측면은 화학식 IIa의 화합물 및 그의 합성 및 용도이다. 또한, 본 발명은 또한 그의 특징하고/거나 바람직한 실시양태를 포함하여, 본원에 상세히 정의된 바와 같은 화학식 I의 티오-트리아졸로 기-함유 화합물의 합성을 위한, 정의된 바와 같은, 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같은 그리냐르 시약 R¹MgQ (V)의 용도에 관한 것이다.

[0027] 화학식 I의 티오-트리아졸로 기는 2개의 호변이성질체 형태 (특히, "Y"가 수소인 경우에) - 하기 화학식 Ia의 "티올" 형태 또는 하기 화학식 Ib의 "티오노" 형태로 존재할 수 있다.



[0028] 그러나, 단순화를 위하여, 본원에서는 일반적으로 2개의 형태 중 단지 1개의 형태, 대부분 "티올" 형태를 나타내었다.

[0030] 본원에 제공된 화학식에서 기호의 정의 중 일부에서 집합적 용어를 사용하며, 이는 일반적으로 하기 치환기를 나타낸다.

[0031] 할로젠 : 플루오린, 염소, 브로민 및 아이오딘;

[0032] 알킬, 및 복합 기, 예컨대, 예를 들어 알킬아미노에서의 알킬 모이어티: 1 내지 4, 6, 8 또는 12개의 탄소 원자를 갖는 포화 직쇄 또는 분지형 탄화수소 라디칼, 예를 들어 C₁-C₆-알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-디메틸에틸, 펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 2,2-디메틸프로필, 1-에틸프로필, 헥실, 1,1-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 1,1-디메틸부틸, 1,2-디메틸부틸, 1,3-디메틸부틸, 2,2-디메틸부틸, 2,3-디메틸부틸, 3,3-디메틸부틸, 1-에틸부틸, 2-에틸부틸, 1,1,2-트리메틸프로필, 1,2,2-트리메틸프로필, 1-에틸-1-메틸프로필 및 1-에틸-2-메틸프로필;

[0033] 할로알킬: 상기 언급된 바와 같은 알킬 기의 일부 또는 모든 수소 원자가 상기 언급된 바와 같은 할로젠 원자로 대체된 알킬; 특히 C₁-C₂-할로알킬, 예컨대 클로로메틸, 브로모메틸, 디클로로메틸, 트리클로로메틸, 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 클로로플루오로메틸, 디클로로플루오로메틸, 클로로디플루오로메틸, 1-클로로에틸, 1-브로모에틸, 1-플루오로에틸, 2-플루오로에틸, 2,2-디플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 2-클로로-2-플루오로에틸, 2-클로로-2,2-디플루오로에틸, 2,2-디클로로-2-플루오로에틸, 2,2,2-트리클로로에틸, 펜타플루오로에틸 또는 1,1,1-트리플루오로프로프-2-일;

[0034] 알케닐, 및 또한 복합 기, 예컨대 알케닐옥시에서의 알케닐 모이어티: 2 내지 4개, 2 내지 6개 또는 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 임의의 위치에 1개의 이중 결합을 갖는 불포화 직쇄 또는 분지형 탄화수소 라디칼. 본 발명에 따라, 저급 알케닐 기, 예컨대 (C₂-C₄)-알케닐을 사용하는 것이 바람직할 수 있고, 다른 한편으로 고급 알케닐 기, 예컨대 (C₅-C₈)-알케닐을 사용하는 것 또한 바람직할 수 있다. 알케닐 기의 예는 예를 들어 C₂-C₆-알케닐, 예컨대 에테닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 1-메틸에테닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-메틸-1-프로페닐, 2-메틸-1-프로페닐, 1-메틸-2-프로페닐, 2-메틸-2-프로페닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 4-펜테닐, 1-메틸-1-부테닐, 2-메틸-1-부테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1-메틸-2-부테닐, 2-메틸-2-부테닐, 3-메틸-2-부테닐, 1-메틸-3-부테닐, 2-메틸-3-부테닐, 3-메틸-3-부테닐, 1,1-디메틸-2-프로페닐, 1,2-디메틸-1-프로페닐, 1,2-디메틸-2-프로페닐, 1-에틸-1-프로페닐, 1-에틸-2-프로페닐, 1-헥세닐, 2-헥세닐, 3-헥세닐, 4-헥세닐, 5-헥세닐, 1-메틸-1-펜테닐, 2-메틸-1-펜테닐, 3-메틸-1-펜테닐, 4-메틸-1-펜테닐, 1-메틸-2-펜테닐, 2-메틸-2-펜테닐, 3-메틸-2-펜테닐, 4-메틸-2-펜테닐, 1-메틸-3-펜테닐, 2-메틸-3-펜테닐, 3-메틸-3-펜테닐, 4-메틸-3-펜테닐, 1-메틸-4-펜테닐, 2-메틸-4-펜테닐, 3-메틸-4-펜테닐, 4-메틸-4-펜테닐, 1,1-디메틸-2-부테닐, 1,1-디메틸-3-부테닐, 1,2-디메틸-1-부테닐, 1,2-디메틸-2-부테닐, 1,2-디메틸-3-부테닐, 1,3-디메틸-1-부테닐, 1,3-디메틸-2-부테닐,

1,3-디메틸-3-부테닐, 2,2-디메틸-3-부테닐, 2,3-디메틸-1-부테닐, 2,3-디메틸-2-부테닐, 2,3-디메틸-3-부테닐, 3,3-디메틸-1-부테닐, 3,3-디메틸-2-부테닐, 1-에틸-1-부테닐, 1-에틸-2-부테닐, 1-에틸-3-부테닐, 2-에틸-1-부테닐, 2-에틸-2-부테닐, 2-에틸-3-부테닐, 1,1,2-트리메틸-2-프로페닐, 1-에틸-1-메틸-2-프로페닐, 1-에틸-2-메틸-1-프로페닐 및 1-에틸-2-메틸-2-프로페닐임;

[0035] 할로알케닐: 상기 정의된 바와 같은 알케닐 기의 일부 또는 모든 수소 원자가 할로알킬에서 상기 정의된 바와 같은 할로겐 원자, 특히 플루오린, 염소 또는 브로민으로 대체된 알케닐;

[0036] 알카디에닐: 4 내지 6 또는 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 임의의 위치에 2개의 이중 결합을 갖는 불포화 직쇄 또는 분지형 탄화수소 라디칼;

[0037] 알키닐, 및 복합 기에서의 알키닐 모이어티: 2 내지 4개, 2 내지 6개 또는 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 임의의 위치에 1 또는 2개의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 탄화수소 기, 예를 들어 C₂-C₆-알키닐, 예컨대 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 1-부티닐, 2-부티닐, 3-부티닐, 1-메틸-2-프로피닐, 1-펜티닐, 2-펜티닐, 3-펜티닐, 4-펜티닐, 1-메틸-2-부티닐, 1-메틸-3-부티닐, 2-메틸-3-부티닐, 3-메틸-1-부티닐, 1,1-디메틸-2-프로피닐, 1-에틸-2-프로피닐, 1-헥시닐, 2-헥시닐, 3-헥시닐, 4-헥시닐, 5-헥시닐, 1-메틸-2-펜티닐, 1-메틸-3-펜티닐, 1-메틸-4-펜티닐, 2-메틸-3-펜티닐, 2-메틸-4-펜티닐, 3-메틸-1-펜티닐, 3-메틸-4-펜티닐, 4-메틸-1-펜티닐, 4-메틸-2-펜티닐, 1,1-디메틸-2-부티닐, 1,1-디메틸-3-부티닐, 1,2-디메틸-3-부티닐, 2,2-디메틸-3-부티닐, 3,3-디메틸-1-부티닐, 1-에틸-2-부티닐, 1-에틸-3-부티닐, 2-에틸-3-부티닐 및 1-에틸-1-메틸-2-프로피닐;

[0038] 할로알키닐: 상기 정의된 바와 같은 알키닐 기의 일부 또는 모든 수소 원자가 할로알킬에서 상기 정의된 바와 같은 할로겐 원자, 특히 플루오린, 염소 또는 브로민으로 대체된 알키닐;

[0039] 시클로알킬, 및 또한 복합 기에서의 시클로알킬 모이어티: 3 내지 8개, 특히 3 내지 6개의 탄소 고리원을 갖는 모노- 또는 비시클릭 포화 탄화수소 기, 예를 들어 C₃-C₆-시클로알킬, 예컨대 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실;

[0040] 할로시클로알킬: 상기 정의된 바와 같은 시클로알킬 기의 일부 또는 모든 수소 원자가 할로알킬에서 상기 정의된 바와 같은 할로겐 원자, 특히 플루오린, 염소 또는 브로민으로 대체된 시클로알킬;

[0041] 시클로알케닐: 바람직하게는 3 내지 8개 또는 4 내지 6개, 특히 5 내지 6개의 탄소 고리원을 갖는 모노시클릭 일불포화 탄화수소 기, 예컨대 시클로펜텐-1-일, 시클로펜텐-3-일, 시클로헥센-1-일, 시클로헥센-3-일, 시클로헥센-4-일 등;

[0042] 할로시클로알케닐: 상기 정의된 바와 같은 시클로알케닐킬 기의 일부 또는 모든 수소 원자가 할로알킬에서 상기 정의된 바와 같은 할로겐 원자, 특히 플루오린, 염소 또는 브로민으로 대체된 시클로알케닐킬;

[0043] 알콕시: 산소를 통해 부착되고, 바람직하게는 1 내지 8, 보다 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 상기 정의된 바와 같은 알킬 기. 예는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-메틸에톡시, 부톡시, 1-메틸프로폭시, 2-메틸프로폭시 또는 1,1-디메틸에톡시, 및 또한 예를 들어, 펜톡시, 1-메틸부톡시, 2-메틸부톡시, 3-메틸부톡시, 1,1-디메틸프로폭시, 1,2-디메틸프로폭시, 2,2-디메틸프로폭시, 1-에틸프로폭시, 헥소시, 1-메틸헥톡시, 2-메틸헥톡시, 3-메틸헥톡시, 4-메틸헥톡시, 1,1-디메틸부톡시, 1,2-디메틸부톡시, 1,3-디메틸부톡시, 2,2-디메틸부톡시, 2,3-디메틸부톡시, 3,3-디메틸부톡시, 1-에틸부톡시, 2-에틸부톡시, 1,1,2-트리메틸프로폭시, 1,2,2-트리메틸프로폭시, 1-에틸-1-메틸프로폭시 또는 1-에틸-2-메틸프로폭시임;

[0044] 할로알콕시: 상기 정의된 바와 같은 알콕시 기의 일부 또는 모든 수소 원자가 할로알킬에서 상기 정의된 바와 같은 할로겐 원자, 특히 플루오린, 염소 또는 브로민으로 대체된 알콕시. 예는 OCH₂F, OCHF₂, OCF₃, OCH₂Cl, OCHCl₂, OCCl₃, 클로로플루오로메톡시, 디클로로플루오로메톡시, 클로로디플루오로메톡시, 2-플루오로에톡시, 2-클로로에톡시, 2-브로모에톡시, 2-아이오도에톡시, 2,2-디플루오로에톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시, 2-클로로-2-플루오로에톡시, 2-클로로-2,2-디플루오로에톡시, 2,2-디클로로-2-플루오로에톡시, 2,2,2-트리클로로에톡시, OC₂F₅, 2-플루오로프로폭시, 3-플루오로프로폭시, 2,2-디플루오로프로폭시, 2,3-디플루오로프로폭시, 2-클로로프로폭시, 3-클로로프로폭시, 2,3-디클로로프로폭시, 2-브로모프로폭시, 3-브로모프로폭시, 3,3,3-트리플루오로프로폭시, 3,3,3-트리클로로프로폭시, OCH₂-C₂F₅, OCF₂-C₂F₅, 1-(CH₂F)-2-플루오로에톡시, 1-(CH₂Cl)-2-클로로에톡시, 1-(CH₂Br)-2-브로모에톡시, 4-플루오로부톡시, 4-클로로부톡시, 4-브로모부톡시 또는 노나플루오로부톡시; 및 또한 5-플루오로펜톡시, 5-클로로펜톡시, 5-브로모펜톡시, 5-아이오도펜톡시, 운데카플루오로펜톡시, 6-플루

오로헥속시, 6-클로로헥속시, 6-브로모헥속시, 6-아이오도헥속시 또는 도데카플루오로헥속시임.

[0045] 알킬렌: CH₂ 기의 2가 비분지쇄. 바람직하게는 (C₁-C₆)-알킬렌, 보다 바람직하게는 (C₂-C₄)-알킬렌; 또한 (C₁-C₃)-알킬렌 기를 사용하는 것이 바람직할 수 있음. 바람직한 알킬렌 라디칼의 예는 CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂(CH₂)₂CH₂, CH₂(CH₂)₃CH₂ 및 CH₂(CH₂)₄CH₂임;

[0046] 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 포화 또는 부분 불포화 헤테로사이클, 이는 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유하고, 여기서 해당 헤테로사이클은 탄소 원자를 통해 또는, 존재하는 경우, 질소 원자를 통해 부착될 수 있음. 본 발명에 따르면, 해당 헤테로사이클이 탄소를 통해 부착되는 것이 바람직할 수 있고, 한편 헤테로사이클이 질소를 통해 부착되는 것이 또한 바람직할 수 있다. 특히 하기와 같다:

[0047] - 3- 또는 4-원 포화 헤테로사이클 (이후 헤테로사이클릴로 또한 지칭됨), 이는 고리원으로서 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1 또는 2개의 헤테로원자를 함유함;

[0048] 5- 또는 6-원 포화 또는 부분 불포화 헤테로사이클, 이는 고리원으로서 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유함: 예를 들어 탄소 고리원 이외에 1, 2 또는 3개의 질소 원자 및/또는 1개의 산소 또는 황 원자 또는 1 또는 2개의 산소 및/또는 황 원자를 함유하는 모노시클릭 포화 또는 부분 불포화 헤테로사이클, 예를 들어 2-테트라히드로푸라닐, 3-테트라히드로푸라닐, 2-테트라히드로티에닐, 3-테트라히드로티에닐, 2-피롤리디닐, 3-피롤리디닐, 3-이속사졸리디닐, 4-이속사졸리디닐, 5-이속사졸리디닐, 3-이소티아졸리디닐, 4-이소티아졸리디닐, 5-이소티아졸리디닐, 3-피라졸리디닐, 4-피라졸리디닐, 5-피라졸리디닐, 2-옥사졸리디닐, 4-옥사졸리디닐, 5-옥사졸리디닐, 2-티아졸리디닐, 4-티아졸리디닐, 5-티아졸리디닐, 2-이미다졸리디닐, 4-이미다졸리디닐, 1,2,4-옥사디아졸리딘-3-일, 1,2,4-옥사디아졸리딘-5-일, 1,2,4-티아디아졸리딘-3-일, 1,2,4-티아디아졸리딘-5-일, 1,2,4-트리아졸리딘-3-일, 1,3,4-옥사디아졸리딘-2-일, 1,3,4-티아디아졸리딘-2-일, 1,3,4-트리아졸리딘-2-일, 2,3-디히드로푸르-2-일, 2,3-디히드로푸르-3-일, 2,4-디히드로푸르-2-일, 2,4-디히드로푸르-3-일, 2,3-디히드로티엔-2-일, 2,3-디히드로티엔-3-일, 2,4-디히드로티엔-2-일, 2,4-디히드로티엔-3-일, 2-피롤린-2-일, 2-피롤린-3-일, 3-피롤린-2-일, 3-피롤린-3-일, 2-이속사졸린-3-일, 3-이속사졸린-3-일, 4-이속사졸린-3-일, 2-이속사졸린-4-일, 3-이속사졸린-4-일, 4-이속사졸린-4-일, 2-이속사졸린-5-일, 3-이속사졸린-5-일, 4-이속사졸린-5-일, 2-이소티아졸린-3-일, 3-이소티아졸린-3-일, 4-이소티아졸린-3-일, 2-이소티아졸린-4-일, 3-이소티아졸린-4-일, 4-이소티아졸린-4-일, 2-이소티아졸린-5-일, 3-이소티아졸린-5-일, 4-이소티아졸린-5-일, 2,3-디히드로피라졸-1-일, 2,3-디히드로피라졸-2-일, 2,3-디히드로피라졸-3-일, 2,3-디히드로피라졸-4-일, 2,3-디히드로피라졸-5-일, 3,4-디히드로피라졸-1-일, 3,4-디히드로피라졸-3-일, 3,4-디히드로피라졸-4-일, 3,4-디히드로피라졸-5-일, 4,5-디히드로피라졸-1-일, 4,5-디히드로피라졸-3-일, 4,5-디히드로피라졸-4-일, 4,5-디히드로피라졸-5-일, 2,3-디히드로옥사졸-2-일, 2,3-디히드로옥사졸-3-일, 2,3-디히드로옥사졸-4-일, 2,3-디히드로옥사졸-5-일, 3,4-디히드로옥사졸-2-일, 3,4-디히드로옥사졸-3-일, 3,4-디히드로옥사졸-4-일, 3,4-디히드로옥사졸-5-일, 3,4-디히드로옥사졸-2-일, 3,4-디히드로옥사졸-3-일, 3,4-디히드로옥사졸-4-일, 2-피페리디닐, 3-피페리디닐, 4-피페리디닐, 1,3-디옥산-5-일, 2-테트라히드로피라닐, 4-테트라히드로피라닐, 2-테트라히드로티에닐, 3-헥사히드로피리다지닐, 4-헥사히드로피리다지닐, 2-헥사히드로피리미디닐, 4-헥사히드로피리미디닐, 5-헥사히드로피리미디닐, 2-피페라지닐, 1,3,5-헥사히드로트리아진-2-일 및 1,2,4-헥사히드로트리아진-3-일 및 또한 상응하는 -일리텐 라디칼;

[0049] - 7-원 포화 또는 부분 불포화 헤테로사이클, 이는 고리원으로서 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유함: 예를 들어 탄소 고리원 뿐만 아니라, 1, 2 또는 3개의 질소 원자 및/또는 1개의 산소 또는 황 원자 또는 1 또는 2개의 산소 및/또는 황 원자를 포함하는 7개의 고리원을 갖는 모노- 및 비시클릭 헤테로사이클, 예를 들어 테트라- 및 헥사히드로아제피닐, 예컨대 2,3,4,5-테트라히드로[1H]아제핀-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6- 또는 -7-일, 3,4,5,6-테트라히드로[2H]아제핀-2-, -3-, -4-, -5-, -6- 또는 -7-일, 2,3,4,7-테트라히드로[1H]아제핀-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6- 또는 -7-일, 2,3,6,7-테트라히드로[1H]아제핀-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6- 또는 -7-일, 헥사히드로아제핀-1-, -2-, -3- 또는 -4-일, 테트라- 및 헥사히드로옥세피닐, 예컨대 2,3,4,5-테트라히드로[1H]옥세핀-2-, -3-, -4-, -5-, -6- 또는 -7-일, 2,3,4,7-테트라히드로[1H]옥세핀-2-, -3-, -4-, -5-, -6- 또는 -7-일, 2,3,6,7-테트라히드로[1H]옥세핀-2-, -3-, -4-, -5-, -6- 또는 -7-일, 헥사히드로아제핀-1-, -2-, -3- 또는 -4-일, 테트라- 및 헥사히드로-1,3-디아제피닐, 테트라- 및 헥사히드로-1,4-디아제피닐, 테트라- 및 헥사히드로-1,3-옥사제피닐, 테트라- 및 헥사히드로-1,4-옥사제피닐, 테트라- 및 헥사히드로-1,3-디옥세피닐, 테트라- 및 헥사히드로-1,4-디옥세피닐 및 상응하는 일리텐 라디칼;

[0050] 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 방향족 헤테로사이클, 이는 0, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유함: 특히 5- 또는 6-원 방향족 모노- 또는 비시클릭 헤테로사이클, 이는 0, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유함: 해당 헤테로사이클은 탄소 원자를 통해, 또는 존재하는 경우 질소 원자를 통해 부착될 수 있음. 본 발명에 따르면, 해당 헤테로사이클이 탄소를 통해 부착되는 것이 바람직할 수 있고, 한편 헤테로사이클이 질소를 통해 부착되는 것이 또한 바람직할 수 있다. 헤테로사이클은 특히 하기와 같다:

[0051] - 5-원 헤테로아릴, 이는 1, 2, 3 또는 4개의 질소 원자 또는 1, 2 또는 3개의 질소 원자 및/또는 1개의 황 또는 산소 원자를 함유하고, 여기서 헤테로아릴은 탄소를 통해 또는 존재하는 경우 질소를 통해 부착될 수 있음: 고리원으로서 탄소 원자 이외에 1 내지 4개의 질소 원자 또는 1, 2 또는 3개의 질소 원자 및/또는 1개의 황 또는 산소 원자를 함유할 수 있는 5-원 헤테로아릴 기, 예를 들어 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 트리아졸릴 (1,2,3-; 1,2,4-트리아졸릴), 테트라졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 1,3,4-옥사디아졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴 및 티아디아졸릴, 특히 2-푸릴, 3-푸릴, 2-티에닐, 3-티에닐, 2-피롤릴, 3-피롤릴, 3-이속사졸릴, 4-이속사졸릴, 5-이속사졸릴, 3-이소티아졸릴, 4-이소티아졸릴, 5-이소티아졸릴, 3-피라졸릴, 4-피라졸릴, 5-피라졸릴, 2-옥사졸릴, 4-옥사졸릴, 5-옥사졸릴, 2-티아졸릴, 4-티아졸릴, 5-티아졸릴, 2-이미다졸릴, 4-이미다졸릴, 1,2,4-옥사디아졸-3-일, 1,2,4-옥사디아졸-5-일, 1,2,4-티아디아졸-3-일, 1,2,4-티아디아졸-5-일, 1,2,4-트리아졸-3-일, 1,3,4-옥사디아졸-2-일, 1,3,4-티아디아졸-2-일 및 1,3,4-트리아졸-2-일;

[0052] - 6-원 헤테로아릴, 이는 1, 2, 3 또는 4개, 바람직하게는 1, 2 또는 3개의 질소 원자를 함유하고, 여기서 헤테로아릴은 탄소 또는 존재하는 경우 질소를 통해 부착될 수 있음: 고리원으로서 탄소 원자 이외에 1 내지 4개 또는 1, 2 또는 3개의 질소 원자를 함유할 수 있는 6-고리 헤테로아릴 기, 예를 들어 피리디닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피리다지닐, 1,2,3-트리아지닐, 1,2,4-트리아지닐, 1,3,5-트리아지닐, 특히 2-피리디닐, 3-피리디닐, 4-피리디닐, 3-피리다지닐, 4-피리다지닐, 2-피리미디닐, 4-피리미디닐, 5-피리미디닐, 2-피라지닐, 1,3,5-트리아진-2-일 및 1,2,4-트리아진-3-일.

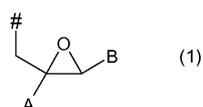
[0053] 본 발명의 발견은 궁극적으로 황을 트리아졸 기에 도입하기 위한 매우 일반적 방법을 제공하는 것이다. 따라서, R은 원칙적으로 본 발명의 방법에 따른 반응 단계를 수행하여 궁극적으로 티오-기-함유 트리아졸 기를 생성하도록 하는 임의의 유기 기일 수 있다. 필요한 경우에, "유기 기" 내의 몇몇 반응성 기는 적합한 보호기를 통해 보호될 수 있다. 적합한 기를 선택하는 것은 당업자의 기술 내에 있고, 이러한 기를 삽입하고 제거하는 방법은 당업자의 일반적 지식이다.

[0054] 중요한 살충 화합물은 티오-트리아졸로 기를 보유한다. 특히, 식물병원성 진균에 대하여 효과적인 공지된 화학식 I의 화합물이 있다. 본 발명의 한 측면에 따르면, 화학식 I의 화합물은 식물병원성 진균을 방제하기 위한 활성 화합물이다. 따라서, 신규한 본 발명의 방법을 사용하여 유리하게 합성될 수 있는 화합물은 예를 들어 트리아졸 화합물 클래스의 살진균 화합물이다.

[0055] 예를 들어, 본 발명의 방법은 에폭시드 기를 함유하는 트리아졸 화합물 클래스의 살진균 티오-트리아졸 화합물의 합성에 매우 유용한 것으로 나타났다. 불안정성 관능기, 예컨대 에폭시드 기를 함유하는 화합물은 선행 기술 방법을 통해서서는 효율적으로 및/또는 경제적으로 합성될 수 없다. 이러한 화합물은 예를 들어 WO 96/38440, WO 2009/077471 (PCT/EP2008/067483), WO 2009/077443 (PCT/EP2008/067394) WO 2009/077500 (PCT/EP2008/067545) 및 WO 2009/077497 (PCT/EP2008/067539), EP 09178224 (PCT/EP2010/068848), EP 09178291 (PCT/EP2010/068853) 및 EP09178288 (PCT/EP2010/068790)에 기재되고, 여기서 이들 문헌에는 또한 상기 화합물의 살진균 활성이 기재된다. 상기 특허 출원에서, 또한 각각의 트리아졸 화합물 (황 기 없음) 및 그의 합성이 기재된다.

[0056] 하기에, 본 발명에 따라 사용된 화합물의 치환기의 의미가 추가로 정의된다. 따라서, 각 경우에 치환기는 그 자체에 대해 주어진 의미 및 바람직한 의미 또는 임의의 다른 치환기의 의미 또는 바람직한 의미와의 임의의 조합의 의미를 갖는 것으로 의도된다.

[0057] 따라서, 본 발명의 방법의 한 측면에서, 화합물 (I) 및 그의 전구체에서, 특히 화합물 (IV)에서 R은 하기 의미 (1)을 갖는다:



[0058]

- [0059] 상기 식에서, #은 트리아졸로 기에 대한 부착 지점을 의미할 것이고, A 및 B는 하기와 같이 정의된다:
- [0060] A 또는 B는 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 포화 또는 부분 불포화 헤테로사이클 또는 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 방향족 헤테로사이클 (여기서, 헤테로사이클은 각 경우에 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유함)이거나; 나프틸 또는 페닐이고;
- [0061] 각각의 다른 가변기 B 또는 A는
- [0062] A 또는 B에 대해 상기 언급된 의미 중 하나를 갖거나, 또는 C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, 나프틸 또는 벤조디옥솔릴 이고;
- [0063] 여기서 A 및/또는 B는 서로 독립적으로 비치환되거나 또는 1, 2, 3 또는 4개의 독립적으로 선택된 치환기 L에 의해 치환되고; 여기서
- [0064] L은 할로겐, 시아노, 니트로, 시아네이토 (OCN), C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, 페닐-C₁-C₆-알킬옥시, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐, C₄-C₁₀-알카디에닐, C₄-C₁₀-할로알카디에닐, C₁-C₈-알콕시, C₁-C₈-할로알콕시, C₁-C₈-알킬카르보닐옥시, C₁-C₈-알킬술포닐옥시, C₂-C₈-알케닐옥시, C₂-C₈-할로알케닐옥시, C₂-C₈-알키닐옥시, C₂-C₈-할로알키닐옥시, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₃-C₈-시클로알케닐, C₃-C₈-할로시클로알케닐, C₃-C₈-시클로알콕시, C₃-C₆-시클로알케닐옥시, 히드록시이미노-C₁-C₈-알킬, C₁-C₆-알킬렌, 옥시-C₂-C₄-알킬렌, 옥시-C₁-C₃-알킬렌옥시, C₁-C₈-알콕시이미노-C₁-C₈-알킬, C₂-C₈-알케닐옥시미노-C₁-C₈-알킬, C₂-C₈-알키닐옥시미노-C₁-C₈-알킬, S(=O)_nA¹, C(=O)A², C(=S)A², NA³A⁴, 페닐-C₁-C₈-알킬, 페닐, 페닐옥시, 또는 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유하는 5- 또는 6-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로사이클이고; 여기서 n, A¹, A², A³, A⁴은 하기 정의된 바와 같다:
- [0065] n은 0, 1 또는 2이고;
- [0066] A¹은 수소, 히드록실, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, 아미노, C₁-C₈-알킬아미노 또는 디-C₁-C₈-알킬아미노이고,
- [0067] A²는 A¹에 대해 언급된 기 중 하나, 또는 C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐, C₁-C₈-알콕시, C₁-C₈-할로알콕시, C₂-C₈-알케닐옥시, C₂-C₈-할로알케닐옥시, C₂-C₈-알키닐옥시, C₂-C₈-할로알키닐옥시, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₃-C₈-시클로알콕시 또는 C₃-C₈-할로시클로알콕시이고;
- [0068] A³, A⁴은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₃-C₈-시클로알케닐 또는 C₃-C₈-할로시클로알케닐이고;
- [0069] 여기서, L의 라디칼 정의 중 지방족 및/또는 지환족 및/또는 방향족 기는 그 자체가 1, 2, 3 또는 4개의 동일하거나 상이한 기 R¹을 함유할 수 있고;
- [0070] R¹은 할로겐, 시아노, 니트로, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₁-C₈-알콕시, C₁-C₈-할로알콕시, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₃-C₈-시클로알케닐, C₃-C₈-시클로알콕시, C₃-C₈-할로시클로알콕시, C₁-C₈-알킬카르보닐, C₁-C₈-알킬카르보닐옥시, C₁-C₈-알콕시카르보닐, 아미노, C₁-C₈-알킬아미노, 디-C₁-C₈-알킬아미노이다.
- [0071] 기 (1)에서 치환기의 하기 의미가 각 경우에 그 자체로 또는 조합으로 특히 바람직하다.
- [0072] 한 실시양태에 따르면, A 및 B는 독립적으로 비치환된 페닐 또는 1, 2, 3 또는 4개의 독립적으로 선택된 치환기 L을 함유하는 치환된 페닐을 의미한다.
- [0073] 한 구체적 실시양태에 따르면, A는 비치환된 페닐이다.
- [0074] 추가 실시양태에 따르면, A는 1, 2, 3 또는 4개, 특히 1 또는 2개의 독립적으로 선택된 치환기 L을 함유하는 페닐이고, 여기서 L은 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같다. 이러한 실시양태의 한

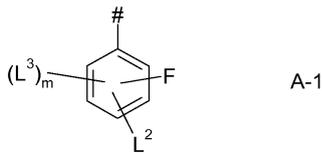
측면에 따르면, 치환기 중 하나는 페닐 고리의 4-위치 (파라)에 있다. 추가 측면에 따르면, L은 각 경우에 독립적으로 F, Cl, Br, 니트로, 페닐, 페녹시, 메틸, 에틸, 이소-프로필, tert-부틸, 메톡시, 에톡시, 트리플루오로메틸, 트리클로로메틸, 디플루오로메틸, 디플루오로클로로메틸, 트리플루오로메톡시, 디플루오로메톡시 및 트리플루오로클로로메틸로부터 선택된다. 또 다른 구체적 측면에 따르면, L은 각 경우에 독립적으로 F, Cl 및 Br, 특히 F 및 Cl로부터 선택된다.

[0075] 또 다른 실시양태에 따르면, A는 1개의 치환기 L을 함유하는 일치환 페닐이고, 여기서 L은 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같다. 한 측면에 따르면, 상기 치환기는 파라-위치에 있다.

[0076] 구체적 실시양태에 따르면, A는 3-플루오로페닐이다.

[0077] 또 다른 실시양태에 따르면, A는 2 또는 3개의 독립적으로 선택된 치환기 L을 함유하는 페닐이다.

[0078] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, A는 1개의 F에 의해 치환되고, 추가의 치환기 L을 함유하는 페닐이고, 여기서 페닐은 1 또는 2개의 서로 독립적으로 선택된 치환기 L을 추가로 함유할 수 있고, 여기서 L은 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같다. 바람직한 실시양태에 따르면, A는 하기 기 A-1이다.



[0079]

[0080] 상기 식에서, #은 옥시란 고리에 대한 페닐 고리의 부착 지점이고;

[0081] L²는 F, Cl, NO₂, 페닐, 할로젠페닐, 페녹시, 할로젠페녹시, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로알콕시 및 C₁-C₄-할로알킬티오로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0082] L³은 독립적으로 F, Cl, Br, NO₂, 페닐, 할로젠페닐, 페녹시, 할로젠페녹시, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로알콕시 및 C₁-C₄-할로알킬티오로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0083] m은 0, 1 또는 2이다.

[0084] 한 실시양태에서, L²는 F, Cl, 메틸, 메톡시, CF₃, CHF₂, OCF₃, OCF₃ 및 OCHF₂로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 구체적인 실시양태에 따르면, L²는 F 또는 Cl이다.

[0085] 한 실시양태에서, L³은 독립적으로 F, Cl, 메틸, 메톡시, CF₃, CHF₂, OCF₃, OCF₃ 또는 OCHF₂로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 구체적인 실시양태에 따르면, L³은 독립적으로 F 또는 Cl이다.

[0086] 바람직한 실시양태에 따르면, m = 0이다. 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, m = 1이다.

[0087] 화학식 A-1에서, 플루오린 치환기는, 바람직한 실시양태에 따르면, 4-위치에 있다.

[0088] 또 다른 실시양태에 따르면, A는 정확하게 2개의 서로 독립적으로 선택된 치환기 L을 함유하는 일치환된 페닐이고, 여기서 L은 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같다. 특히, L은 각 경우에 독립적으로 F, Cl, Br, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬 및 C₁-C₄-알콕시로부터 선택되고, 특히 F, Cl, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬 및 C₁-C₄-알콕시로부터 선택되고, 특히 F, Cl, 메틸, 트리플루오로메틸 및 메톡시로부터 선택된다. 이러한 실시양태의 추가 측면에 따르면, 제2 치환기 L은 메틸, 메톡시 및 클로로로부터 선택된다. 또 다른 측면에 따르면, 치환기 중 하나는 페닐 고리의 4-위치에 있다. 또 다른 구체적 측면에 따르면, A는 1개의 F 및 정확하게 1개의 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같은 추가의 치환기 L을 함유하는 페닐이다.

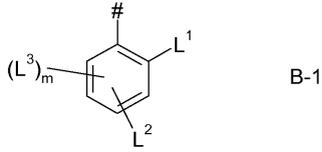
[0089] 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, A는 1개의 F를 함유하고 Cl, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬 및 C₁-C₄-알콕시로 이루어진 군으로부터 선택된, 특히 Cl, 메틸, 트리플루오로메틸 및 메톡시로 이루어진 군으로부터 선택된 추가

의 치환기 L을 함유하는 이치환된 페닐이다. 제2 치환기 L은 구체적으로 메틸, 메톡시 및 염소로 이루어진 군으로부터 선택된다. 그의 한 측면에 따르면, 치환기 중 하나는 페닐 고리의 4-위치에 위치한다.

- [0090] 또 다른 구체적 실시양태에 따르면, A는 2,4-이치환된 페닐이다. 또 다른 구체적 실시양태에 따르면, A는 2,3-이치환된 페닐이다. 또 다른 구체적 실시양태에 따르면, A는 2,5-이치환된 페닐이다. 또 다른 구체적 실시양태에 따르면, A는 2,6-이치환된 페닐이다. 또 다른 구체적 실시양태에 따르면, A는 3,4-이치환된 페닐이다. 또 다른 구체적 실시양태에 따르면, A는 3,5-이치환된 페닐이다.
- [0091] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, A는 정확하게 2개의 F에 의해 치환된 페닐이다. 한 측면에 따르면, A는 2,3-디플루오로-치환된다. 추가 측면에 따르면, A는 2,4-디플루오로-치환된다. 추가 측면에 따르면, A는 2,5-디플루오로-치환된다. 추가 측면에 따르면, A는 2,6-디플루오로-치환된다. 추가 측면에 따르면, A는 3,4-디플루오로-치환된다. 추가 측면에 따르면, A는 3,5-디플루오로-치환된다.
- [0092] 추가 실시양태에 따르면, A는 정확하게 3개의 독립적으로 선택된 치환기 L을 함유하는 삼치환된 페닐이고, 여기서 L은 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같다. 추가 실시양태에 따르면, A는 정확하게 3개의 F에 의해 치환된 페닐이다. 한 측면에 따르면, A는 2,3,4-삼치환, 특히 2,3,4-트리플루오로-치환된다. 또 다른 측면에 따르면, A는 2,3,5-삼치환, 특히 2,3,5-트리플루오로-치환된다. 또 다른 측면에 따르면, A는 2,3,6-삼치환, 특히 2,3,6-트리플루오로-치환된다. 또 다른 측면에 따르면, A는 2,4,6-삼치환, 특히 2,4,6-트리플루오로-치환된다. 또 다른 측면에 따르면, A는 3,4,5-삼치환, 특히 3,4,5-트리플루오로-치환된다. 또 다른 측면에 따르면, A는 2,4,5-삼치환, 특히 2,4,5-트리플루오로-치환된다.
- [0093] 바람직한 실시양태에 따르면, B는 비치환되거나 또는 1, 2, 3 또는 4개의 독립적으로 선택된 치환기 L을 함유하는 페닐이고, 여기서 L은 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같다.
- [0094] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, B는 비치환된 페닐이다.
- [0095] 추가 실시양태에 따르면, B는 1, 2, 3 또는 4개의 독립적으로 선택된 치환기 L을 함유하는 페닐이고, 여기서 L은 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같다.
- [0096] 추가 실시양태에 따르면, B는 1, 2 또는 3개, 바람직하게는 1 또는 2개의 독립적으로 선택된 치환기 L을 함유하는 페닐이고, 여기서 L은 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같다. 구체적 측면에 따르면, L은 각 경우에 독립적으로 F, Cl, Br, 메틸, 메톡시 및 트리플루오로메틸로부터 선택된다. 또 다른 실시양태에 따르면, B는 1, 2 또는 3개, 바람직하게는 1 또는 2개의 할로젠 치환기를 함유하는 페닐이다.
- [0097] 추가 실시양태에 따르면, B는 1, 2, 3 또는 4개의 치환기 L을 함유하는 페닐이고, 여기서 L은 독립적으로 F, Cl, Br, 메틸, 에틸, 이소-프로필, tert-부틸, 메톡시, 에톡시, 트리플루오로메틸, 트리클로로메틸, 디플루오로메틸, 디플루오로클로로메틸, 트리플루오로메톡시, 디플루오로메톡시 및 디플루오로클로로메틸로부터 선택된다. 구체적 측면에 따르면, L은 각 경우에 독립적으로 F, Cl 및 Br로부터 선택된다.
- [0098] 추가 실시양태에 따르면, B는 비치환되거나 또는 할로젠, NO₂, 아미노, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-할로알콕시, C₁-C₄-알킬아미노, C₁-C₄-디알킬아미노, 티오 및 C₁-C₄-알킬티오로부터 독립적으로 선택된 1, 2 또는 3개의 치환기를 함유하는 페닐이다.
- [0099] 추가 실시양태에 따르면, B는 1개의 치환기 L에 의해 일치환된 페닐 고리이고, 여기서 이러한 실시양태의 특별한 측면에 따르면, L은 옥시란 고리에 대한 페닐 고리의 부착 지점에 대해 오르토-위치에 위치한다. L은 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같다. 추가의 구체적 실시양태에 따르면, B는 모노클로로-치환된 페닐, 특히 2-클로로페닐이다.
- [0100] 추가 실시양태에 따르면, B는 2 또는 3, 특히 2개의 독립적으로 선택된 치환기 L을 함유하는 페닐이고, 여기서 L은 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같다.
- [0101] 본 발명의 추가 실시양태에 따르면, B는 오르토-위치에 치환기 L을 함유하고, 또한 1개의 추가의 독립적으로 선택된 치환기 L을 갖는 페닐 고리이다. 한 측면에 따르면, 페닐 고리는 2,3-이치환된다. 추가 측면에 따르면, 페닐 고리는 2,4-이치환된다. 추가 측면에 따르면, 페닐 고리는 2,5-이치환된다. 추가 측면에 따르면, 페닐 고리는 2,6-이치환된다.
- [0102] 본 발명의 추가 실시양태에 따르면, B는 오르토-위치에 치환기 L을 함유하고, 또한 2개의 추가의 독립적으로 선택된 치환기 L을 함유하는 페닐 고리이다. 한 측면에 따르면, 페닐 고리는 2,3,5-삼치환된다. 추가 측면에 따

르면, 페닐 고리는 2,3,4-삼치환된다. 추가 측면에 따르면, 페닐 고리는 2,4,5-삼치환된다.

[0103] 추가 실시양태에서, B는 2-위치에 1개의 치환기 L을 함유하고, 1, 2 또는 3개의 추가의 독립적으로 선택된 치환기 L을 포함하는 페닐이다. 바람직한 실시양태에 따르면, B는 하기 기 B-1이다.



[0104] 상기 식에서, #은 옥시란 고리에 대한 페닐 고리의 부착 지점을 나타내고;

[0105]

[0106] L¹은 할로젠, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로알콕시 및 C₁-C₄-할로알킬티오로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 F, Cl, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, CF₃, CHF₂, OCF₃, OCHF₂ 및 SCF₃으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0107] L²는 할로젠, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로알콕시 및 C₁-C₄-할로알킬티오로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 F, Cl, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, CF₃, CHF₂, OCF₃, OCHF₂ 및 SCF₃으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0108] L³은 독립적으로 할로젠, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로알콕시 및 C₁-C₄-할로알킬티오로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 F, Cl, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, CF₃, CHF₂, OCF₃, OCHF₂ 및 SCF₃으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0109] m은 0, 1 또는 2이다.

[0110] 바람직한 실시양태에 따르면, L¹은 F이다. 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, L¹은 Cl이다. 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, L¹은 메틸이다. 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, L¹은 메톡시이다. 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, L¹은 CF₃이다. 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, L¹은 OCF₃ 또는 OCHF₂이다. 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물에서, B는 2-위치에 F, Cl, CH₃, OCH₃, CF₃, CHF₂, OCF₃ 및 OCHF₂로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기 및 1 또는 2개의 추가의 독립적으로 선택된 치환기 L을 함유하는 페닐이다.

[0111] 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, L²는 F이다. 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, L²는 Cl이다. 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, L²는 메틸이다. 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, L²는 메톡시이다. 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, L²는 CF₃이다. 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, L²는 OCF₃ 또는 OCHF₂이다.

[0112] 바람직한 실시양태에 따르면, L³은 F이다. 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, L³은 Cl이다. 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, L³은 메틸이다. 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, L³은 메톡시이다. 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, L³은 CF₃이다. 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, L³은 OCF₃ 또는 OCHF₂이다.

[0113] 바람직한 실시양태에 따르면, m = 0; 즉, B는 이치환된 페닐 고리이다. 바람직한 측면에 따르면, B는 2,3-이치환된 페닐 고리이다. 추가의 바람직한 측면에 따르면, 페닐 고리 B는 2,4-이치환된다. 추가의 바람직한 측면에 따르면, 페닐 고리 B는 2,5-이치환된다. 추가의 바람직한 측면에 따르면, 페닐 고리는 2,6-이치환된다.

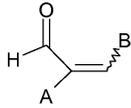
[0114] 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, m = 1; 즉, B는 삼치환된 페닐 고리이다. 바람직한 측면에 따르면, 페닐 고리 B는 2,3,5-삼치환된다. 또 다른 바람직한 추가의 측면에 따르면, 페닐 고리 B는 2,3,4-삼치환된다. 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, 페닐 고리 B는 2,4,5-삼치환된다.

[0115] 달리 나타내지 않는 한, 기 (1)에서 L은 독립적으로 하기 바람직한 의미를 갖는다:

- [0116] 한 실시양태에 따르면, L은 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, 시아네이토 (OCN), C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로알콕시, C₃-C₆-시클로알킬, C₃-C₆-할로시클로알킬, S-A¹, C(=O)A², C(=S)A², NA³A로 이루어진 군으로부터 선택되고; 여기서 A¹, A², A⁵, A⁶은 하기 정의된 바와 같다:
- [0117] A¹은 수소, 히드록시, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬이고;
- [0118] A²는 A¹ 하에 언급된 기 중 하나 또는 C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로알콕시, C₃-C₆-시클로알킬, C₃-C₆-할로시클로알킬, C₃-C₆-시클로알콕시 또는 C₃-C₆-할로시클로알콕시이고;
- [0119] A⁵, A⁶은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬이고;
- [0120] 여기서, L의 라디칼 정의 중 지방족 및/또는 지환족 기는 그 자체가 1, 2, 3 또는 4개의 동일하거나 상이한 기 R^L을 함유할 수 있고;
- [0121] R^L은 할로젠, 시아노, 니트로, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로알콕시, C₃-C₆-시클로알킬, C₃-C₆-할로시클로알킬, 아미노, C₁-C₈-알킬아미노, 디-C₁-C₈-알킬아미노이다.
- [0122] 또한 바람직하게는, L은 할로젠, NO₂, 아미노, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로알콕시, C₁-C₄-알킬아미노, 디-C₁-C₄-알킬아미노, 티오 및 C₁-C₄-알킬티오로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.
- [0123] 또한 바람직하게는, L은 할로젠, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-할로알킬, C₁-C₄-알콕시, C₁-C₄-할로알콕시 및 C₁-C₄-할로알킬 티오, 특히 할로젠, C₁-C₄-알킬 및 C₁-C₄-할로알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.
- [0124] 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, L은 F, Cl, Br, CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, t-C₄H₉, OCH₃, OC₂H₅, CF₃, CCl₃, CHF₂, CClF₂, OCF₃, OCHF₂ 및 SCF₃으로 이루어진 군으로부터, 특히 F, Cl, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, CF₃, CHF₂, OCF₃, OCHF₂ 및 SCF₃으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 한 측면에 따르면, L은 F, Cl, CH₃, OCH₃, CF₃, OCF₃ 및 OCHF₂로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. L이 독립적으로 F 또는 Cl인 것이 바람직할 수 있다.
- [0125] 한 바람직한 실시양태에 따르면, A 및 B는 하기와 같이 정의된다:
- [0126] A는 비치환되거나 또는 F, Cl, Br, 니트로, 페닐, 페녹시, 메틸, 에틸, tert-부틸, 메톡시, 에톡시, 트리플루오로메틸, 트리클로로메틸, 디플루오로메틸, 디플루오로클로로메틸, 트리플루오로메톡시, 디플루오로메톡시 및 트리플루오로메틸티오로부터 독립적으로 선택된 동일하거나 상이할 수 있는 1, 2 또는 3개의 치환기 L에 의해 치환된 페닐이고;
- [0127] B는 F, Cl, Br, 메틸, 에틸, 이소-프로필, tert-부틸, 메톡시, 에톡시, 트리플루오로메틸, 트리클로로메틸, 디플루오로메틸, 디플루오로클로로메틸, 트리플루오로메톡시, 디플루오로메톡시 및 트리플루오로메틸티오로부터 독립적으로 선택된 동일하거나 상이할 수 있는 1, 2 또는 3개의 치환기 L에 의해 치환된 페닐이다.
- [0128] 특정한 기 (1)에서 A 및 B는 하기와 같이 정의된다:
- [0129] A는 페닐, 4-클로로페닐, 2,4-클로로페닐, 2-클로로페닐, 2-플루오로페닐, 4-플루오로페닐, 4-메틸페닐, 3-브로모-4-플루오로페닐, 4-브로모페닐, 3,4-디클로로페닐, 4-tert-부틸-페닐, 3-클로로페닐, 3,5-디클로로페닐 또는 4-트리플루오로메톡시페닐이고, B는 2-클로로페닐이다. 특정한 기 (1)에서 A는 4-플루오로페닐이고, B는 2-클로로페닐이다.
- [0130] A는 4-플루오로페닐이고, B는 2-디플루오로메톡시페닐이다.
- [0131] A는 페닐, 4-클로로페닐, 2,4-클로로페닐, 2-클로로페닐, 2-플루오로페닐, 4-메틸페닐, 4-플루오로페닐, 3-브로모-4-플루오로페닐, 4-브로모페닐, 3,4-디클로로페닐, 4-tert-부틸-페닐, 3-클로로페닐, 3,5-디클로로페닐 또는 4-트리플루오로메톡시페닐이고, B는 2-플루오로페닐이다.

- [0132] A는 페닐, 4-클로로페닐, 2,4-클로로페닐, 2-클로로페닐, 2-플루오로페닐, 4-메틸페닐, 4-플루오로페닐, 3-브로모-4-플루오로페닐, 4-브로모페닐, 3,4-디클로로페닐, 4-tert-부틸-페닐, 3-클로로페닐, 3,5-디클로로페닐 또는 4-트리플루오로메톡시페닐이고, B는 2-브로모페닐이다.
- [0133] 추가의 특정한 기 (1)에서 A 및 B는 하기와 같이 정의된다:
- [0134] A는 2,4-디플루오로페닐이고, B는 2-클로로페닐이다.
- [0135] A는 3,4-디플루오로페닐이고, B는 2-클로로페닐이다.
- [0136] A는 2,4-디플루오로페닐이고, B는 2-플루오로페닐이다.
- [0137] A는 3,4-디플루오로페닐이고, B는 2-플루오로페닐이다.
- [0138] A는 2,4-디플루오로페닐이고, B는 2-트리플루오로메틸페닐이다.
- [0139] A는 3,4-디플루오로페닐이고, B는 2-트리플루오로메틸페닐이다.
- [0140] A는 3,4-디플루오로페닐이고, B는 2-메틸페닐이다
- [0141] 추가적 특정한 기 (1)에서 A 및 B는 하기와 같이 정의된다:
- [0142] A는 페닐이고, B는 2,4-디클로로페닐이다.
- [0143] A는 페닐이고, B는 2-플루오로-3-클로로페닐이다.
- [0144] A는 페닐이고, B는 2,3,4-트리클로로페닐이다.
- [0145] A는 4-플루오로페닐이고, B는 2,4-디클로로페닐이다.
- [0146] A는 4-플루오로페닐이고, B는 2-플루오로-3-클로로페닐이다.
- [0147] A는 4-플루오로페닐이고, B는 2,3,4-트리클로로페닐이다.
- [0148] A는 2-클로로페닐이고, B는 2,4-디클로로페닐이다.
- [0149] A는 2-클로로페닐이고, B는 2-플루오로-3-클로로페닐이다.
- [0150] A는 2-클로로페닐이고, B는 2,3,4-트리클로로페닐이다.
- [0151] 기 (1)에 대한 가변기 A, B 및 L의 상기 기재된 의미는 화합물 (I)에서 R = 기 (1) 및 달리 나타내지 않는 한 상응하게 화합물 (I)의 전구체 및 부산물에 적용된다.
- [0152] 화합물 (I)-(1)에 대한 전구체, 예컨대 각각의 화합물 (IV)-(1)은 상기 언급된 특허 출원에 기재된 바와 같이 합성될 수 있다.
- [0153] 화합물 (IV)-(1)은 하기 화학식 XI의 화합물로부터 유리한 방법으로 제조될 수 있다.
- [0154] <화학식 XI>
-
- [0155]
- [0156] 상기 식에서, Z는 이탈기, 예컨대, 예를 들어 할로겐 (예를 들어, Cl 또는 Br) 또는 OSO₂R이고, 여기서 R은 C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-할로알킬, 아릴 또는 치환된 아릴이고; OSO₂R은 특히 메실레이트, 트리플레이트, 페닐 또는 톨루엔술포네이트 기이다. 화학식 (IV)-(1)의 화합물을 수득하기 위해, 화학식 XI의 화합물을, 예를 들어 DMF 중에서, 1,2,4-트리아졸 및 염기, 예컨대, 예를 들어 수소화나트륨과 반응시킨다. 예를 들어, EP 0 421 125 A2를 또한 참조한다.
- [0157] 화학식 XI의 화합물은 Z가 히드록시 기인 화합물 (XI)로부터 당업자에게 공지된 방법에 의해 이탈기 Z를 도입함으로써 수득될 수 있다. 따라서, 각각의 히드록시 화합물을 염기 (예를 들어, NEt₃)의 존재 하에 예를 들어 R-SO₂Y (여기서, R은 화학식 XI에 대해 정의된 바와 같고, Y는 할로젠이고, 여기서 R-SO₂Y는 예를 들어 메실 클로라이드임)와 반응시킨다 (또한 EP386557 참조). Z가 할로젠인 화합물 (XI)를 수득하기 위해, 상응하는 히드록

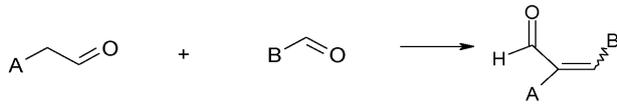
시 화합물을 예를 들어 CH_2Cl_2 중에서 $\text{C}(\text{Hal})_4$ ($\text{Hal} = \text{Br}$ 또는 Cl)와 PPh_3 과 반응시킬 수 있다. 대안으로, SOCl_2 /피리딘을 사용할 수 있다 (또한 WO 2005/056548 참조). 화학식 XI ($\text{Z}=\text{OH}$)의 히드록시 화합물은 하기 화학식의 유형의 α, β -이치환된 예날:



[0158]

[0159]

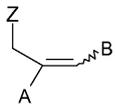
로부터 얻기, 예컨대, 예를 들어 NaOH 의 존재 하에 예를 들어 H_2O_2 또는 tert-부틸 히드رو퍼옥시드를 사용한 초기 에폭시화에 의해 또는 과산 (예를 들어 MCPBA = m-클로로퍼옥시벤조산)과의 반응에 의해 취득될 수 있다. 이어서 생성된 알데히드는 예를 들어 NaBH_4 를 사용하여 히드록시 화합물로 환원될 수 있다 (또한 EP 0 386 557A1 참조). 에폭시화 및 알데히드 기의 환원을 위한 방법은 당업자에게 널리 공지되어 있다. 이중 결합은 (E) 또는 (Z) 배위로 존재할 수 있다. 이것은 B와 이중 결합 사이에 지그재그 결합으로 표시된다. 아크롤레인 화합물은 예를 들어 DE3601927에 기재된 절차와 유사하게 합성될 수 있다. 한 대안에 따르면, 이들은 하기 반응식에 따라 알돌 합성을 통해 제조될 수 있다:



[0160]

[0161]

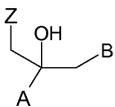
화합물 (XI)를 제조하기 위한 또 다른 방법은 하기 화학식의 화합물:



[0162]

[0163]

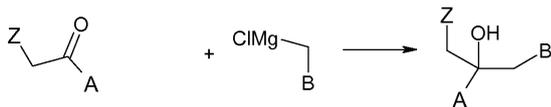
에서 이중 결합을 에폭시드로 전환시키는 것으로 구성된다. 적합한 에폭시화 방법은 당업자에게 공지된다. 이러한 목적을 위하여, 예를 들어, 과산화수소/말레산 무수물을 사용하는 것이 가능하다. 이중 결합은 (E) 또는 (Z) 배위로 존재할 수 있다. 이것은 B와 이중 결합 사이에 지그재그 결합으로 표시된다. 이들 화합물은 하기 화학식:



[0164]

[0165]

로부터 예를 들어 적합한 유기 용매, 예컨대, 예를 들어 에테르, 예컨대 Et_2O 또는 디옥산 중에서 아세트산/ H_2SO_4 과의 반응에 의해 이중 결합을 형성함으로써 취득될 수 있다. 적합한 방법은 당업자에게 공지된다. 이들 화합물은 예를 들어 하기 반응식에 따라 그리냐르 반응에 의해 취득될 수 있다:



[0166]

[0167]

또한 EP 409049를 참조한다.

[0168]

본 발명의 방법에 따르면, 반응물의, 특히 화학식 IV의 화합물의 순수한 거울상이성질체 또는 (라세미 또는 거울상이성질체적으로 풍부한) 거울상이성질체의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직한 실시양태에 따르면, 라세미 혼합물이 사용된다. 각각의 반응물, 특히 화학식 IV의 화합물의 사용에 따라, 특정 입체화학을 갖는 화학식 I의 화합물을 취득하는 것이 가능하다. 예를 들어, 화합물 (I)-(1)의 하기 다양한 입체이성질체가 본 발명의 방법을 사용하여 취득될 수 있다:

[0169]

화합물 (I)-(1)-a): A가 4-플루오로-페닐이고, B가 2-클로로페닐이고; Y가 H인 화학식 (I)-(1); 화합물 (I)-(1)-a)의 입체이성질체:

[0170]

화합물 (I)-(1)-a1):

- [0171] A가 4-플루오로-페닐이고, B가 2-클로로페닐이고; Y가 H인 화학식 (I)-(1):
- [0172] 2-[(2S,3S)-3-(2-클로로-페닐)-2-(4-플루오로-페닐)-옥시라닐메틸]-2H-[1,2,4]트리아졸-3-티올 ("시스")
- [0173] 화합물 (I)-(1)-a2):
- [0174] A가 4-플루오로-페닐이고, B가 2-클로로페닐이고; Y가 H인 화학식 (I)-(1):
- [0175] 2-[(2R,3R)-3-(2-클로로-페닐)-2-(4-플루오로-페닐)-옥시라닐메틸]-2H-[1,2,4]트리아졸-3-티올 ("시스")
- [0176] 화합물 (I)-(1)-a3):
- [0177] A가 4-플루오로-페닐이고, B가 2-클로로페닐이고; Y가 H인 화학식 (I)-(1):
- [0178] 2-[(2S,3R)-3-(2-클로로-페닐)-2-(4-플루오로-페닐)-옥시라닐메틸]-2H-[1,2,4]트리아졸-3-티올 ("트랜스")
- [0179] 화합물 (I)-(1)-a4):
- [0180] A가 4-플루오로-페닐이고, B가 2-클로로페닐이고; Y가 H인 화학식 (I)-(1):
- [0181] 2-[(2R,3S)-3-(2-클로로-페닐)-2-(4-플루오로-페닐)-옥시라닐메틸]-2H-[1,2,4]트리아졸-3-티올 ("트랜스")
- [0182] 화합물 (I)-(1)-b):
- [0183] 화합물 (I)-(1)-b1): A가 2,4-디플루오로-페닐이고, B가 2-클로로페닐이고; Y가 H인 화학식 (I)-(1); 화합물 (I)-(1)-b의 입체이성질체:
- [0184] A가 2,4-디플루오로-페닐이고, B가 2-클로로페닐이고; Y가 H인 화학식 (I)-(1),
- [0185] 2-[(2S,3S)-3-(2-클로로-페닐)-2-(2,4-디플루오로-페닐)-옥시라닐메틸]-2H-[1,2,4]트리아졸-3-티올 ("시스")
- [0186] 화합물 (I)-(1)-b2):
- [0187] A가 2,4-디플루오로-페닐이고, B가 2-클로로페닐이고; Y가 H인 화학식 (I)-(1):
- [0188] 2-[(2R,3R)-3-(2-클로로-페닐)-2-(2,4-디플루오로-페닐)-옥시라닐메틸]-2H-[1,2,4]트리아졸-3-티올 ("시스")
- [0189] 화합물 (I)-(1)-b3):
- [0190] A가 2,4-디플루오로-페닐이고, B가 2-클로로페닐이고; Y가 H인 화학식 (I)-(1):
- [0191] 2-[(2S,3R)-3-(2-클로로-페닐)-2-(2,4-디플루오로-페닐)-옥시라닐메틸]-2H-[1,2,4]트리아졸-3-티올 ("트랜스")
- [0192] 화합물 (I)-(1)-b4):
- [0193] A가 2,4-디플루오로-페닐이고, B가 2-클로로페닐이고; Y가 H인 화학식 (I)-(1):
- [0194] 2-[(2R,3S)-3-(2-클로로-페닐)-2-(2,4-디플루오로-페닐)-옥시라닐메틸]-2H-[1,2,4]트리아졸-3-티올 ("트랜스")
- [0195] 또한, 화합물 (I)-(1)의 하기 다양한 입체이성질체가 본 발명의 방법을 사용하여 수득될 수 있다:
- [0196] 화합물 (I)-(1)-c): A = 2,4-디플루오로페닐, B=2-클로로페닐이고, Y가 알릴인 화학식 (I)-(1). 화합물 (I)-(1)-c)의 입체이성질체:
- [0197] (I)-(1)-c1): 5-알릴술파닐-1-[[(2S,3S)-3-(2-클로로페닐)-2-(2,4-디플루오로페닐)옥시란-2-일]메틸]-1,2,4-트리아졸 ("시스")
- [0198] (I)-(1)-c2): 5-알릴술파닐-1-[[(2R,3R)-3-(2-클로로페닐)-2-(2,4-디플루오로페닐)옥시란-2-일]메틸]-1,2,4-트리아졸 ("시스")
- [0199] (I)-(1)-c3): 5-알릴술파닐-1-[[(2S,3R)-3-(2-클로로페닐)-2-(2,4-디플루오로페닐)옥시란-2-일]메틸]-1,2,4-트리아졸 ("트랜스")
- [0200] (I)-(1)-c4): 5-알릴술파닐-1-[[(2R,3S)-3-(2-클로로페닐)-2-(2,4-디플루오로페닐)옥시란-2-일]메틸]-1,2,4-트리아졸 ("트랜스")
- [0201] 화합물 (I)-(1)-d): A = 4-플루오로페닐, B=2-클로로페닐이고, Y가 알릴인 화학식 (I)-(1). 화합물 (I)-(1)-d)의 입체이성질체:

[0202] (I)-(1)-d1): 5-알릴술파닐-1-[[[(2S,3S)-3-(2-클로로페닐)-2-(4-플루오로페닐)옥시란-2-일]메틸]-1,2,4-트리아졸 ("시스")

[0203] (I)-(1)-d2): 5-알릴술파닐-1-[[[(2R,3R)-3-(2-클로로페닐)-2-(4-플루오로페닐)옥시란-2-일]메틸]-1,2,4-트리아졸 ("시스")

[0204] (I)-(1)-d3): 5-알릴술파닐-1-[[[(2S,3R)-3-(2-클로로페닐)-2-(4-플루오로페닐)옥시란-2-일]메틸]-1,2,4-트리아졸 ("트랜스")

[0205] (I)-(1)-d4): 5-알릴술파닐-1-[[[(2R,3S)-3-(2-클로로페닐)-2-(4-플루오로페닐)옥시란-2-일]메틸]-1,2,4-트리아졸 ("트랜스")

[0206] 화합물 (I)-(1)-e): A = 2,4-디플루오로페닐, B=2-클로로페닐이고, Y가 CN인 화학식 (I)-(1). 화합물 (I)-(1)-e)의 입체이성질체:

[0207] (I)-(1)-e1): 1-[rel (2S,3S)-3-(2-클로로페닐)-2-(2,4-디플루오로페닐)옥시라닐메틸]-5-티오시아네이토-1H-[1,2,4]트리아졸 ("시스")

[0208] (I)-(1)-e2): 1-[rel (2R,3R)-3-(2-클로로페닐)-2-(2,4-디플루오로페닐)옥시라닐메틸]-5-티오시아네이토-1H-[1,2,4]트리아졸 ("시스")

[0209] (I)-(1)-e3): 1-[rel (2S,3R)-3-(2-클로로페닐)-2-(2,4-디플루오로페닐)옥시라닐메틸]-5-티오시아네이토-1H-[1,2,4]트리아졸 ("트랜스")

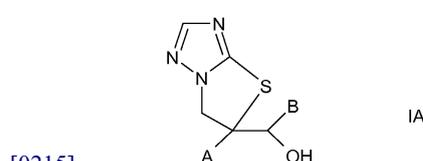
[0210] (I)-(1)-e3): 1-[rel (2R,3S)-3-(2-클로로페닐)-2-(2,4-디플루오로페닐)옥시라닐메틸]-5-티오시아네이토-1H-[1,2,4]트리아졸 ("트랜스")

[0211] 최종 생성물의 살진균 활성에 있어서, 본 발명의 방법에서 "트랜스" 부분입체이성질체가 합성되는 경우가 바람직할 수 있다.

[0212] 구체적인 화합물 (I)-(1) 및 (IV)-(1)는 A 및 B가 하기 표 A와 함께 표 1a 내지 138a (거기서, A 및 B는 화합물 (X)-(1)에 대해 정의됨)에 정의된 바와 같은 의미를 갖는 이러한 화합물이다.

[0213] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 본 발명의 방법에서, R은 (1)이고, 그 가운데 A는 2,4-디플루오로페닐이고 B는 2-클로로페닐이거나, 또는 A는 4-플루오로페닐이고 B는 2-클로로페닐이다.

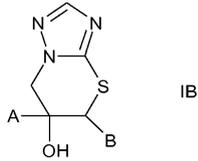
[0214] 선행 기술 방법으로 바람직하지 못한 양에서 발생할 수 있고, 신규한 본 발명의 방법을 사용하여 감소되거나 또는 심지어 피할 수 있는 화합물 (I)-(1)의 합성에서의 바람직하지 못한 부산물은 하기 고리화 히드록시 화합물 IA이다:



[0215] 상기 식에서, A 및 B는 정의된 바와 같고, 바람직하게는 화합물 (I)-(1)에 대하여 정의된 바와 같다. 예를 들어 고온 또는 염기로서의 n-부틸리튬을 사용하는 종래 방법에서, 생성물 IA가 최대 100%까지 발생할 수 있으며, 결과적으로 화학식 I의 목적 생성물의 매우 낮은 수율을 초래할 수 있다. 본 발명의 방법에 따라, 특히 공정 단계 (ii) 및 (iii-1), 보다 특히 단계 (i), (ii) 및 (iii-1)을 수행하는 경우에, R이 의미 (1)을 갖는 경우에, 부산물 IA는 바람직하게는 10% 이하, 보다 바람직하게는 8% 이하, 보다 더 바람직하게는 5% 이하, 보다 더 바람직하게는 3% 이하로 형성된다.

[0216] 선행 기술 방법으로 바람직하지 못한 양에서 발생할 수 있고, 신규한 본 발명의 방법을 사용하여 감소되거나 또는 심지어 피할 수 있는 화합물 (I)-(1)의 합성에서의 바람직하지 못한 부산물은 하기 고리화 히드록시 화합물 IB이다:

[0217] 선행 기술 방법으로 바람직하지 못한 양에서 발생할 수 있고, 신규한 본 발명의 방법을 사용하여 감소되거나 또는 심지어 피할 수 있는 화합물 (I)-(1)의 합성에서의 바람직하지 못한 부산물은 하기 고리화 히드록시 화합물 IB이다:



[0218]

[0219]

상기 식에서, A 및 B는 정의된 바와 같고, 바람직하게는 화합물 (I)-(1)에 대하여 정의된 바와 같다. 예를 들어 고온 또는 염기로서의 n-부틸리튬을 사용하는 종래 방법에서, 생성물 IB가 최대 100%까지 발생할 수 있으며, 결과적으로 화학식 I의 목적 생성물의 매우 낮은 수율을 초래할 수 있다. 본 발명의 방법에 따라, 특히 공정 단계 (ii) 및 (iii-1), 보다 특히 단계 (i), (ii) 및 (iii-1)를 수행하는 경우에, R이 의미 (1)을 갖는 경우에, 부산물 IA는 바람직하게는 10% 이하, 보다 바람직하게는 8% 이하, 보다 더 바람직하게는 5% 이하, 보다 더 바람직하게는 3% 이하로 형성된다.

[0220]

구체적으로, A 및 B가 하기 표 B에 정의된 바와 같은 화합물 (I)-(1)의 합성에서, 표 B에서 개별화된 바와 같은 각각의 화합물 IB-1 내지 IB-81은 바람직하지 못한 부산물이며, 이는 바람직하게는 본 발명의 방법에 따라 감소된다.

[0221]

표 B- 구체적인 화합물 IB

화합물	A	B
IB-1	2-플루오로페닐	2-클로로페닐
IB-2	2-플루오로페닐	3-클로로페닐
IB-3	2-플루오로페닐	4-클로로페닐
IB-4	2-플루오로페닐	2-메틸페닐
IB-5	2-플루오로페닐	3-메틸페닐
IB-6	2-플루오로페닐	4-메틸페닐
IB-7	2-플루오로페닐	2-트리플루오로메틸페닐
IB-8	2-플루오로페닐	3-트리플루오로메틸페닐
IB-9	2-플루오로페닐	4-트리플루오로메틸페닐
IB-10	3-플루오로페닐	2-클로로페닐
IB-11	3-플루오로페닐	3-클로로페닐
IB-12	3-플루오로페닐	4-클로로페닐
IB-13	3-플루오로페닐	2-메틸페닐
IB-14	3-플루오로페닐	3-메틸페닐
IB-15	3-플루오로페닐	4-메틸페닐
IB-16	3-플루오로페닐	2-트리플루오로메틸페닐
IB-17	3-플루오로페닐	3-트리플루오로메틸페닐
IB-18	3-플루오로페닐	4-트리플루오로메틸페닐
IB-19	4-플루오로페닐	2-클로로페닐
IB-20	4-플루오로페닐	3-클로로페닐
IB-21	4-플루오로페닐	4-클로로페닐
IB-22	4-플루오로페닐	2-메틸페닐
IB-23	4-플루오로페닐	3-메틸페닐
IB-24	4-플루오로페닐	4-메틸페닐
IB-25	4-플루오로페닐	2-트리플루오로메틸페닐
IB-26	4-플루오로페닐	3-트리플루오로메틸페닐
IB-27	4-플루오로페닐	4-트리플루오로메틸페닐
IB-28	2,3-디플루오로페닐	2-클로로페닐
IB-29	2,3-디플루오로페닐	3-클로로페닐
IB-30	2,3-디플루오로페닐	4-클로로페닐
IB-31	2,3-디플루오로페닐	2-메틸페닐
IB-32	2,3-디플루오로페닐	3-메틸페닐
IB-33	2,3-디플루오로페닐	4-메틸페닐
IB-34	2,3-디플루오로페닐	2-트리플루오로메틸페닐
IB-35	2,3-디플루오로페닐	3-트리플루오로메틸페닐
IB-36	2,3-디플루오로페닐	4-트리플루오로메틸페닐

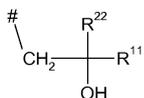
[0222]

화합물	A	B
IB-37	2,4-디플루오로페닐	2-클로로페닐
IB-38	2,4-디플루오로페닐	3-클로로페닐
IB-39	2,4-디플루오로페닐	4-클로로페닐
IB-40	2,4-디플루오로페닐	2-메틸페닐
IB-41	2,4-디플루오로페닐	3-메틸페닐
IB-42	2,4-디플루오로페닐	4-메틸페닐
IB-43	2,4-디플루오로페닐	2-트리플루오로메틸페닐
IB-44	2,4-디플루오로페닐	3-트리플루오로메틸페닐
IB-45	2,4-디플루오로페닐	4-트리플루오로메틸페닐
IB-46	2,5-디플루오로페닐	2-클로로페닐
IB-47	2,5-디플루오로페닐	3-클로로페닐
IB-48	2,5-디플루오로페닐	4-클로로페닐
IB-49	2,5-디플루오로페닐	2-메틸페닐
IB-50	2,5-디플루오로페닐	3-메틸페닐
IB-51	2,5-디플루오로페닐	4-메틸페닐
IB-52	2,5-디플루오로페닐	2-트리플루오로메틸페닐
IB-53	2,5-디플루오로페닐	3-트리플루오로메틸페닐
IB-54	2,5-디플루오로페닐	4-트리플루오로메틸페닐
IB-55	2,6-디플루오로페닐	2-클로로페닐
IB-56	2,6-디플루오로페닐	3-클로로페닐
IB-57	2,6-디플루오로페닐	4-클로로페닐
IB-58	2,6-디플루오로페닐	2-메틸페닐
IB-59	2,6-디플루오로페닐	3-메틸페닐
IB-60	2,6-디플루오로페닐	4-메틸페닐
IB-61	2,6-디플루오로페닐	2-트리플루오로메틸페닐
IB-62	2,6-디플루오로페닐	3-트리플루오로메틸페닐
IB-63	2,6-디플루오로페닐	4-트리플루오로메틸페닐
IB-64	3,4-디플루오로페닐	2-클로로페닐
IB-65	3,4-디플루오로페닐	3-클로로페닐
IB-66	3,4-디플루오로페닐	4-클로로페닐
IB-67	3,4-디플루오로페닐	2-메틸페닐
IB-68	3,4-디플루오로페닐	3-메틸페닐
IB-69	3,4-디플루오로페닐	4-메틸페닐
IB-70	3,4-디플루오로페닐	2-트리플루오로메틸페닐
IB-71	3,4-디플루오로페닐	3-트리플루오로메틸페닐
IB-72	3,4-디플루오로페닐	4-트리플루오로메틸페닐
IB-73	3,5-디플루오로페닐	2-클로로페닐
IB-74	3,5-디플루오로페닐	3-클로로페닐
IB-75	3,5-디플루오로페닐	4-클로로페닐
IB-76	3,5-디플루오로페닐	2-메틸페닐

화합물	A	B
IB-77	3,5-디플루오로페닐	3-메틸페닐
IB-78	3,5-디플루오로페닐	4-메틸페닐
IB-79	3,5-디플루오로페닐	2-트리플루오로메틸페닐
IB-80	3,5-디플루오로페닐	3-트리플루오로메틸페닐
IB-81	3,5-디플루오로페닐	4-트리플루오로메틸페닐

[0223] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, 화합물 (I) 및 그의 전구체에서 유기 기 R은 유리 히드록시 기를 보유하고, 화합물 (I)은 살진균제의 트리아졸 클래스로부터의 것이다. 그의 특정한 실시양태에서, R은 하기 화학식 2의 기를 나타낸다:

[0224] <화학식 2>



[0225]

[0226] 상기 식에서, R¹¹ 및 R²²는 하기 의미를 갖는다:

[0227] R^{11} , R^{22} 는 서로 독립적으로 C_1 - C_6 -알킬, C_1 - C_6 -할로알킬, C_3 - C_6 -시클로알킬, C_3 - C_6 -할로시클로알킬 또는 페닐이고, 여기서 알킬, 시클로알킬 및 페닐 모이어티는 비치환되거나 또는 1, 2, 3 또는 4개의 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 화합물에 대해 상기 정의된 바와 같은 치환기 L에 의해 치환되고, 여기서 R은 기 (1)이거나; 또는

[0228] R^{11} 및 R^{22} 는 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 5- 또는 6-원 포화 또는 부분 불포화 고리를 형성하고, 이는 비치환되거나 또는 1, 2, 3, 4 또는 5개의 치환기 L'에 의해 치환될 수 있고, 여기서 L'은 상기 정의된 바와

같은 L을 나타내거나 또는 기 를 나타내고, 여기서 R^{33} 및 R^{44} 는 독립적으로 수소 및 상기 정의된 바와 같은 L에 대한 의미의 군으로부터 선택된다.

[0229] 한 실시양태에 따르면, R^{11} 및 R^{12} 는 바람직하게는 독립적으로 C_1 - C_4 -알킬 및 페닐로부터 선택되고, 여기서 알킬 및 페닐 기는 독립적으로 F, Cl, Br, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, C_1 - C_2 -알콕시이미노, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸 및/또는 시클로헥실로부터 독립적으로 선택되는 1, 2, 3 또는 4개의 치환기를 함유할 수 있다. 구체적으로, R^{11} 은 F, Cl, 메톡시, 시클로프로필, 시클로펜틸 및/또는 시클로헥실로부터 독립적으로 선택된 1 또는 2개의 치환기에 의해 치환된 C_1 - C_4 -알킬을 나타내고, R^{12} 는 F, Cl, Br 및 메톡시로부터 독립적으로 선택된 1, 2, 3 또는 4개의 치환기에 의해 치환된 페닐을 나타낸다. 한 구체적 실시양태에서, R^{11} 은 시클로프로필에 의해 1-치환된 1-에틸이고, R^{12} 는 4-클로로페닐이다. 또 다른 구체적 실시양태에 따르면, R^{11} 은 n-부틸이고, R^{12} 는 2,4-디클로로페닐이다.

[0230] 또 다른 실시양태에 따르면, R^{11} 및 R^{12} 는 바람직하게는 독립적으로 C_1 - C_4 -알킬, 페닐- C_1 - C_4 -알킬 및 C_3 - C_6 -시클로알킬, 바람직하게는 페닐- C_1 - C_4 -알킬 및 C_3 - C_6 -시클로알킬로부터 선택되고, 여기서 알킬, 페닐 및 시클로알킬 기는 독립적으로 F, Cl, Br, CN, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 및/또는 tert-부틸로부터 독립적으로 선택되는 1, 2, 3 또는 4개의 치환기를 함유할 수 있다. 구체적으로, R^{11} 은 F, Cl 및 메톡시로부터 독립적으로 선택된 1, 2, 3 또는 4개의 치환기에 의해 페닐 모이어티에서 치환된 페닐- C_1 - C_4 -알킬을 나타내고, R^{12} 는 F, Cl, Br 및 메톡시로부터 독립적으로 선택된 1, 2, 3 또는 4개의 치환기에 의해 치환된 C_3 - C_6 -시클로알킬을 나타낸다. 한 구체적 실시양태에서, R^{11} 은 2-클로로페닐메틸이고, R^{12} 는 1-클로로시클로프로필이다.

[0231] 또 다른 실시양태에 따르면, R^{11} 및 R^{12} 는 바람직하게는 독립적으로 C_1 - C_4 -알킬 및 페닐- C_1 - C_4 -알킬로부터 선택되고, 여기서 알킬 및 페닐 기는 F, Cl, Br, CN, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, tert-부틸, 메톡시, 에톡시, 메틸티오, 트리플루오로메틸, 트리플루오로메톡시, 트리플루오로메틸티오, 클로로디플루오로메톡시, 디플루오로메톡시, 클로로디플루오로메틸티오, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 메톡시이미노메틸, 1-메톡시미노에틸 및 니트로로부터 독립적으로 선택되는 1, 2, 3 또는 4개의 치환기를 함유할 수 있다. 구체적으로, R^{11} 은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 및 tert-부틸로부터 독립적으로 선택된 1 또는 2개의 치환기에 의해 치환될 수 있는 C_1 - C_4 -알킬을 나타내고, R^{12} 는 F, Cl, Br, CN, 메틸, 트리플루오로메틸 및 메톡시로부터 독립적으로 선택된 1, 2, 3 또는 4개의 치환기에 의해 페닐 모이어티에서 치환된 페닐- C_1 - C_4 -알킬을 나타낸다. 한 구체적 실시양태에서, R^{11} 은 tert-부틸이고, R^{12} 는 2-(4-클로로페닐)-1-에틸이다.

[0232] 또 다른 실시양태에 따르면, R^{11} 및 R^{12} 는 바람직하게는 독립적으로 페닐로부터 선택되고, 여기서 페닐 모이어티는 F, Cl, Br, CN, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, tert-부틸, 메톡시, 에톡시, 메틸티오, 트리플루오로메틸, 트리플루오로메톡시, 트리플루오로메틸티오, 클로로디플루오로메톡시, 디플루오로메톡시, 클로로디플루오로메틸티오, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 메톡시이미노메틸, 1-메톡시미노에틸 및 니트로로부터 독립적으로 선택되는 1, 2, 3 또는 4개의 치환기를 함유할 수 있다. 구체적으로, R^{11} 및 R^{12} 는 독립적으로 F, Cl 및 Br로부터 독립적으로 선택된 1, 2 또는 3개의 치환기를 함유할 수 있는 페닐을 나타낸다. 한 구체적 실시양태에서, R^{11} 은

2-플루오로페닐이고, R¹²는 4-플루오로페닐이다.

[0233] 또 다른 실시양태에 따르면, 바람직하게는 R¹¹ 및 R²²는 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 5- 또는 6-원 포화 고리를 형성하고, 이는 비치환되거나 또는 1, 2 또는 3개의 치환기 L'에 의해 치환될 수 있고, 여기서 L'

은 상기 정의된 바와 같은 L을 나타내거나 또는 기 를 나타내고, 여기서 R³³ 및 R⁴⁴는 독립적으로 수소, C₁-C₄-알킬 및 페닐의 군으로부터 선택되고, 여기서 알킬 및 페닐 기는 F, Cl, Br, CN, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, tert-부틸, 메톡시, 에톡시, 메틸티오, 트리플루오로메틸, 트리플루오로메톡시, 트리플루오로메틸티오, 클로로디플루오로메톡시, 디플루오로메톡시 및 니트로로부터 독립적으로 선택되는 1, 2, 3 또는 4개의 치환기를 함유할 수 있다. 구체적으로, R¹¹ 및 R²²는 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 5-원 포화 고리를 형성하고, 이는 1, 2 또는 3개의 치환기 L'에 의해 치환되고, 여기서 L'는 C₁-C₄-알킬을 나타내거나 또는 기

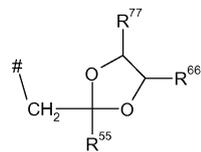
를 나타내고, 여기서 R³³ 및 R⁴⁴는 독립적으로 수소, C₁-C₄-알킬 및 페닐의 군으로부터 선택되고, 여기서 알킬 및 페닐 기는 F, Cl, CN, 메틸, 이소프로필, tert-부틸 및 메톡시로부터 독립적으로 선택되는 1, 2, 3 또는 4개의 치환기를 함유할 수 있다. 한 구체적 실시양태에서 R¹¹ 및 R²²는 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함

께 5-원 포화 고리를 형성하고, 이는 2개의 메틸 기에 의해 5-위치에서 치환되고, 기 를 함유하고, 여기서 R³³은 수소이고, R⁴⁴는 2-위치에서 4-클로로페닐이다.

[0234] 또 다른 실시양태에 따르면, R¹¹ 및 R²²는 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 5- 또는 6-원 포화 고리를 형성하고, 이는 비치환되거나 또는 F, Cl, Br, CN, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, tert-부틸, 메톡시, 에톡시, 메틸티오, 트리플루오로메틸, 트리플루오로메톡시, 트리플루오로메틸티오, 클로로디플루오로메톡시, 디플루오로메톡시, 니트로, 벤질로부터 독립적으로 선택되는 1, 2 또는 3개의 치환기에 의해 치환될 수 있고, 여기서 페닐 모이어티 자체는 F, Cl, CN, 메틸, 이소프로필, tert-부틸 및 메톡시로부터 독립적으로 선택되는 1, 2, 3 또는 4개의 치환기를 함유할 수 있다. 한 구체적 실시양태에서 R¹¹ 및 R²²는 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 5-원 포화 고리를 형성하고, 이는 2개의 메틸 기에 의해 5-위치에서 치환되고, 2-위치에 4-클로로벤질 기를 함유한다. 화합물 (I)-(2) 및 그의 전구체의 합성과 관련하여, 또한 WO 96/16048, WO 96/38423, EP378953, EP655443, DE 4030039, DE 3337937, DE3315681, US4414210를 참조한다.

[0235] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, R은 하기 화학식 3의 기를 의미한다:

[0236] <화학식 3>



[0237] 상기 식에서, R⁵⁵, R⁶⁶ 및 R⁷⁷은 하기 의미를 갖는다:

[0239] R⁵⁵는 페닐-C₁-C₈-알킬, 페닐, 또는 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유하는 5 또는 6-원 포화, 부분 불포화 또는 방향족 헤테로사이클이고; 여기서 지방족 및/또는 방향족 및/또는 헤테로시클릭 기는 그 자체가 할로젠, 시아노, 니트로, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₁-C₈-알콕시, C₁-C₈-할로알콕시, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₃-C₈-시클로알케닐, C₃-C₈-시클로알콕시, C₃-C₈-할로시클로알콕시, C₁-C₈-알킬카르보닐, C₁-C₈-알킬카르보닐옥시, C₁-C₈-알콕시카르보닐, 아미노, C₁-C₈-알킬아미노, 디-C₁-C₈-알킬아미노, 페닐, 할로페닐, 페닐옥시, 할로페닐옥시로부터 선택된 1, 2, 3 또는 4개의 동일하거나 상이한 기를 보유할 수 있고;

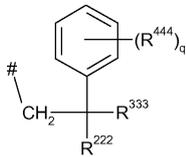
[0240] R^{66} , R^{77} 은 서로 독립적으로 수소, C_1-C_6 -알킬, C_1-C_6 -할로알킬, C_3-C_6 -시클로알킬, C_3-C_6 -할로시클로알킬 또는 페닐이고, 여기서 알킬, 시클로알킬 또는 페닐 모이어티는 비치환되거나 또는 할로젠, 시아노, 니트로, C_1-C_8 -알킬, C_1-C_8 -할로알킬, C_1-C_8 -알콕시, C_1-C_8 -할로알콕시로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 치환기에 의해 치환될 수 있다.

[0241] 한 실시양태에 따르면, R^{55} 는 페닐이고, 이는 비치환되거나 또는 할로젠, C_1-C_6 -알킬, C_1-C_6 -할로알킬, 페녹시- C_1-C_6 -알킬 및 할로페닐옥시로부터 독립적으로 선택된 1, 2, 3 또는 4개의 치환기에 의해 치환되고, R^{66} 및 R^{77} 은 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필 및 n-부틸로부터 선택된다. 구체적으로, R^{55} 는 F, Cl 및 할로페녹시로부터 독립적으로 선택된 1, 2 또는 3개의 치환기를 함유하는 페닐이고, 여기서 페녹시 모이어티는 Cl 및 F로부터 선택된 1 또는 2개의 할로젠 원자를 함유하고; R^{66} 은 수소이고, R^{77} 은 C_1-C_4 -알킬이다. 한 구체적 실시양태에서 R^{55} 는 4-(4-클로로페녹시)-2-클로로페닐이고, R^{66} 은 수소이고, R^{77} 은 메틸이다. 또 다른 구체적 실시양태에서 R^{55} 는 2,4-디클로로페닐이고, R^{66} 은 수소이고, R^{77} 은 n-프로필이다.

[0242] 화합물 (I)-(3) 및 그의 전구체의 합성과 관련하여, 또한 WO 96/41804 및 문헌 [Pestic. Sci, 1980, 11, 95] 및 [Research Disclosure 1989, 297,13]을 참조한다.

[0243] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, R은 하기 화학식 4의 기를 나타낸다:

[0244] <화학식 4>



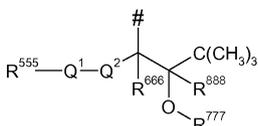
[0245]

[0246] 상기 식에서, R^{222} , R^{333} 및 R^{444} 는 하기 의미를 갖는다:

[0247] R^{222} 및 R^{333} 은 독립적으로 수소, 시아노, C_1-C_6 -알킬 및 C_1-C_6 -할로알킬로부터 선택되고, 여기서 알킬 모이어티는 비치환되거나 또는 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 화합물에 대해 상기 정의된 바와 같은 1, 2, 3 또는 4개의 치환기 L에 의해 치환될 수 있고, 여기서 R은 기 (1)이다. 특히, R^{222} 및 R^{333} 은 독립적으로 수소, 시아노 및 C_1-C_4 -알킬로부터 선택되고, 여기서 알킬 모이어티는 F, Cl, CN, C_1-C_4 -알콕시 및 C_1-C_4 -할로알콕시로부터 독립적으로 선택된 1, 2, 3 또는 4개의 치환기를 함유할 수 있다. q는 1, 2, 3 또는 5, 바람직하게는 1 또는 2이고, R^{444} 는 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 화합물에 대해 상기 정의된 바와 같은 L로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 R은 기 (1)이고, 특히 F, Cl, CN, 메틸, 이소프로필, tert-부틸 및 메톡시로부터 독립적으로 선택되고, 보다 구체적으로 Cl 및 F로부터 독립적으로 선택된다. 한 구체적 실시양태에 따르면, R^{222} 는 수소이고, R^{333} 은 1,1,2,2-테트라플루오로에톡시에 의해 치환된 메틸이고, R^{444} 는 2,4-디클로로페닐이다. 또 다른 구체적 실시양태에 따르면, R^{222} 는 시아노이고, R^{333} 은 n-부틸이고, R^{444} 는 4-클로로페닐이다. 또 다른 구체적 실시양태에 따르면, R^{222} 는 수소이고, R^{333} 은 n-프로필이고, R^{444} 는 2,4-디클로로페닐이다. 화합물 (I)-(4) 및 그의 전구체의 합성과 관련하여, 또한 DE19528300, DE19529089를 참조한다.

[0248] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, R은 하기 화학식 5의 기를 나타낸다:

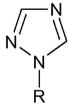
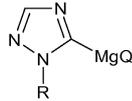
[0249] <화학식 5>



[0250]

- [0251] 상기 식에서, #은 트리아졸로 기에 대한 부착 지점을 의미할 것이고, Q^1 , Q^2 , R^{555} , R^{666} , R^{777} 및 R^{888} 은 하기와 같이 정의된다:
- [0252] Q^1 은 0 또는 R^{555} 에 대한 단일 결합이고;
- [0253] Q^2 는 2 내지 5개의 탄소 원자를 함유하고, 1, 2 또는 3개의 치환기 R^Z 를 함유할 수 있는 포화 탄화수소 쇠이고, 여기서 R^Z 는 하기 의미를 갖는다:
- [0254] R^Z 는 할로젠, C_1-C_8 -알킬, C_1-C_8 -할로알킬, C_2-C_8 -알케닐, C_2-C_8 -할로알케닐, C_1-C_8 -알콕시, C_1-C_8 -할로알콕시, C_1-C_8 -알킬카르보닐옥시, C_2-C_8 -알케닐옥시, C_2-C_8 -할로알케닐옥시, C_3-C_8 -시클로알킬, C_3-C_8 -할로시클로알킬, C_3-C_8 -시클로알케닐, C_3-C_8 -할로시클로알케닐, C_3-C_8 -시클로알콕시, C_3-C_6 -시클로알케닐옥시, C_1-C_6 -알킬렌, 옥시- C_2-C_4 -알킬렌, 페녹시, 페닐이고; 여기서 R^Z 는 각 경우에 비치환되거나 또는 L^1 로부터 독립적으로 선택되는 1, 2 또는 3개의 치환기를 함유하고;
- [0255] R^{555} 는 비치환되거나 또는 1, 2, 3, 4 또는 5개의 독립적으로 선택된 치환기 L^1 을 함유하는 페닐이고, 여기서 L^1 은 하기 의미를 갖는다:
- [0256] L^1 은 할로젠, C_1-C_8 -알킬, C_1-C_8 -할로알킬, C_2-C_8 -알케닐, C_2-C_8 -할로알케닐, C_4-C_{10} -알카디에닐, C_4-C_{10} -할로알카디에닐, C_1-C_8 -알콕시, C_1-C_8 -할로알콕시, C_1-C_8 -알킬카르보닐옥시, C_2-C_8 -알케닐옥시, C_2-C_8 -할로알케닐옥시, C_3-C_8 -시클로알킬, C_3-C_8 -할로시클로알킬, C_3-C_8 -시클로알케닐, C_3-C_8 -할로시클로알케닐, C_3-C_8 -시클로알콕시, C_3-C_6 -시클로알케닐옥시, C_1-C_6 -알킬렌이고,
- [0257] L^1 의 정의의 지방족 및/또는 지환족 및/또는 방향족 기는 서로 동일하거나 상이한 1, 2, 3 또는 4개의 기 R^{L1} 을 함유할 수 있고:
- [0258] R^{L1} 은 할로젠, 히드록시, 시아노, 니트로, C_1-C_4 -알킬, C_1-C_4 -할로알킬, C_1-C_4 -알콕시, C_1-C_4 -할로알콕시, C_3-C_6 -시클로알킬, C_3-C_6 -할로시클로알킬, C_3-C_8 -시클로알케닐, C_3-C_8 -시클로알콕시, C_3-C_8 -할로시클로알콕시, C_1-C_6 -알킬렌, 옥시- C_2-C_4 -알킬렌, 옥시- C_1-C_3 -알킬렌옥시, C_1-C_8 -알킬카르보닐, C_1-C_8 -알킬카르보닐옥시, C_1-C_8 -알콕시카르보닐, 아미노, C_1-C_8 -알킬아미노, 디- C_1-C_8 -알킬아미노이고;
- [0259] R^{666} 은 수소, 할로젠, C_1-C_{10} -알킬, C_1-C_{10} -할로알킬, C_2-C_{10} -알케닐, C_2-C_{10} -할로알케닐, C_3-C_{10} -시클로알킬, C_3-C_{10} -할로시클로알킬이고;
- [0260] R^{777} 은 수소, C_1-C_{10} -알킬, C_1-C_{10} -할로알킬, C_2-C_{10} -알케닐, C_2-C_{10} -할로알케닐, C_2-C_{10} -알키닐, C_3-C_{10} -시클로알킬, C_3-C_{10} -할로시클로알킬, C_3-C_{10} -시클로알케닐, C_3-C_{10} -할로시클로알케닐, 트리- C_1-C_{10} -알킬실릴이고;
- [0261] R^{888} 은 수소, C_1-C_{10} -알킬, C_1-C_{10} -할로알킬, C_2-C_{10} -알케닐, C_2-C_{10} -할로알케닐, C_3-C_{10} -시클로알킬이고;
- [0262] R^{666} , R^{777} 및 R^{888} 은, 달리 나타내지 않는 한, 서로 독립적으로 비치환되거나 또는 1, 2, 3, 4 또는 5개의 상기 정의된 바와 같은 L^1 으로 치환된다.
- [0263] 각각의 중간체 화합물을 포함하여 본 발명에 따라 합성될 수 있는 구체적인 화합물 (I)-(5)는 하기와 같은 그의 가능한 입체이성질체 각각을 포함한다:
- [0264] (I)-(5)-a): $Q^1-Q^2 = (CH_2)_4$, $R^{555} = 2$ -플루오로페닐이고, R^{666} , R^{777} 및 R^{888} 이 수소이고; Y = H인 화학식 I-(5);
- [0265] (I)-(5)-b): $Q^1-Q^2 = CH_2CH(CH_3)CH_2$, $R^{555} = 2,4$ -디클로로페닐이고, R^{666} , R^{777} 및 R^{888} 이 수소이고; Y = H인 화학식

I-(5).

- [0266] 화합물 (I)-(5) 및 그의 전구체 (특히 여기서 트리아졸 기는 SH 또는 유도체화된 황 기를 함유하지 않음) 및 이들의 제조법에 대하여, WO2010/029001, WO2010/029002, WO 2010/029000, WO 2010/029003, WO2010/031721, WO 2010/031847, WO 2010/031848, WO 2010/031842 (PCT/ep 2009/062122) 및/또는 WO 2010/040718 (PCT/EP2009/062909)을 참조한다.
- [0267] 화합물 (I)에서 Y는 수소, 할로젠, (C₁-C₈)-알킬, (C₁-C₈)-할로알킬, (C₂-C₈)-알케닐, (C₂-C₈)-할로알케닐, (C₂-C₈)-알키닐, (C₂-C₈)-할로알키닐, (C₆-C₁₀)-아릴, O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로 원자를 함유하는 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 방향족 헤테로사이클, C(=S)R⁹, SO₂R¹⁰ 또는 CN이고; 여기서
- [0268] R⁹는 NA³A⁴이고; 여기서 A³, A⁴는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알 케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₃-C₈-시클로알케닐, C₃-C₈-할로 시클로알케닐, (C₆-C₁₀)-아릴, O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 방향족 헤테로사이클이고;
- [0269] R¹⁰은 (C₁-C₈)-알킬, 페닐-(C₁-C₈)-알킬 또는 페닐이고, 여기서 페닐 기는 각 경우에 비치환되거나 또는 할로젠 및 (C₁-C₄)-알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1, 2 또는 3개의 기에 의해 치환된다.
- [0270] 한 실시양태에 따르면, 화합물 (I)에서 Y는 수소이다.
- [0271] 본 발명의 추가 실시양태에 따르면, 화합물 (I)에서 Y는 (C₁-C₈)-알킬, (C₂-C₈)-알케닐 또는 CN이다.
- [0272] 본 발명의 추가 실시양태에 따르면, 화합물 (I)에서 Y는 C₁-C₈-알킬, 바람직하게는 C₁-C₅-알킬 또는 C₁-C₄-알킬이 다. 한 구체적 실시양태에 따르면, 화합물 (I)에서 Y는 C₃-알킬이고, 또 다른 구체적 실시양태에 따르면, 화합 물 (I)에서 Y는 C₅-알킬이다. 바람직한 Y의 특정한 예는 메틸, 에틸, 이소-프로필, n-부틸 또는 n-펜틸이다.
- [0273] 본 발명의 추가 실시양태에 따르면 화합물 (I)에서 Y는 (C₂-C₈)-알케닐, 특히 (C₃-C₆)-알케닐, 예컨대 Y=알릴이 다.
- [0274] 본 발명의 추가 실시양태에 따르면 화합물 (I)에서 Y는 CN이다.
- [0275] 본 발명의 한 핵심적인 단계는 (i) 하기 화학식 IV의 트리아졸로 화합물을 그리나르 시약 R¹MgQ (V)과 반응시키 는 단계를 포함하는 과정에 의해 하기 화학식 IIIa의 트리아졸 마그네슘 화합물을 제공하는 것이다.
- [0276] <화학식 IV>
- [0277] 
- [0278] <화학식 IIIa>
- [0279] 
- [0280] 상기 식에서, 가변기는 상기 정의된 바와 같다.
- [0281] 본 발명의 한 실시양태에 따르면 Q는 R¹이다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, Q는 X이고, 여기서 X는 할로젠, 특히 Cl 또는 Br이다.
- [0282] R¹은 (C₁-C₁₀)-알킬, (C₂-C₁₀)-알케닐, (C₂-C₁₀)-알키닐, (C₃-C₈)-시클로알킬 또는 (C₆-C₁₀)-아릴이고, 여기서 아릴 은 비치환되거나 또는 할로젠 및 (C₁-C₄)-알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1, 2 또는 3개의 기에

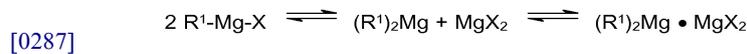
의해 치환된다. 특히, R¹은 (C₁-C₆)-알킬, (C₂-C₆)-알케닐, (C₃-C₆)-시클로알킬 또는 임의로 Cl, F, 메틸 및 에틸로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 치환기를 함유하는 페닐이다. 한 실시양태에 따르면, R¹은 (C₁-C₆)-알킬, 특히 (C₂-C₄)-알킬이다. R¹에 대한 구체적인 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸 및 tert-부틸이다. 제2 그리냐르 시약을 사용하는 것이 본 발명에 따라 바람직할 수 있으며, 여기서 제2 군은 시클릭 또는 비-시클릭일 수 있다. 제2 그리냐르 시약은 예를 들어 화합물 (V)이며, R¹은 이소-프로필 또는 시클로펜틸이다.

[0283] 또 다른 실시양태에 따르면, R¹은 (C₂-C₆)-알케닐, 특히 비닐이다.

[0284] 또 다른 실시양태에 따르면, R¹은 비치환된 페닐이다.

[0285] 본 발명의 방법에 적합한 특정한 그리냐르 시약 R¹MgQ (V)는 예를 들어 MeMgCl, MeMgBr, EtMgCl, EtMgBr, iBuMgCl, iPrMgCl, 시클로펜틸MgCl, 시클로헥실MgCl, tBuMgCl, 비닐MgCl 및 PhMgCl이다. (R¹)₂Mg, 예컨대 n-Bu₂Mg의 사용이 또한 가능하다.

[0286] 일반적으로 당업자에게 공지된 바와 같이, 그리냐르 시약의 구조는 소위 슐랭크-평형(Schlenck-equilibrium)에 의해 기재될 수 있다. 그리냐르 시약은 상이한 마그네슘 화합물 사이에서 용매-의존성 평형을 겪는다. 본 발명에 따라 사용된 그리냐르 시약에 대한 슐랭크-평형은 개략적으로 하기와 같이 예시될 수 있다:



[0288] 또한, 그리냐르 시약과의 반응에 통상적으로 사용되는 용매 분자, 특히 에테르, 예컨대 디에틸에테르 또는 THF가 그리냐르 시약의 마그네슘에 첨가되어 에테레이트를 형성할 수 있음이 공지되어 있다. 슐랭크 평형의 다양한 마그네슘 화합물 및 용매 분자를 갖는 가능한 부가물이 또한 본 발명에 포함된다.

[0289] 상기에 정의된 바와 같이, 본 발명의 방법에 따라 사용된 그리냐르 시약은 화합물 (V): R¹MgQ이며, 여기서 Q는 의미 R¹을 가질 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르면, 우선 구조 (R¹)₂Mg (Q = R¹)의 그리냐르 시약을 사용하는 것이 가능하다. 다른 한편으로는, R¹MgX (Q = X)가 사용되는 경우에, 슐랭크-평형은 계내에서 (R¹)₂Mg의 형성을 초래할 수 있다.

[0290] 슐랭크-평형은 또한 단계 (i)의 반응 생성물에 대해 존재할 수 있다. 따라서, 하기 화학식 IIIa의 생성물 이외에 하기 화학식 IIIb의 화합물이 또한 형성될 수 있다:



[0292] 또한, 반응에 사용된 용매에 따라서, 용매 분자는 Mg-시약에 첨가될 수 있으며, 그로 인해 - 에테르를 사용하는 경우에 - 각각의 에테레이트를 형성한다. 또한 용매 분자를 갖는 이러한 부가 생성물이 본 발명에 포함된다.

[0293] 본 발명의 방법의 실시양태에 따르면, LiCl은 단계 (i)의 반응 혼합물에 첨가된다. 대안에 따르면, 그리냐르 시약 (V)을 화학식 IV의 화합물과 접촉시키기 전에 LiCl과 함께 두어 부가 생성물 R¹MgX • LiCl ((V) • LiCl)를 형성한다. 이 대안에 따르면, ((V) • LiCl)는 이어서 단계 (i)에 사용된다. 그리냐르 시약과 함께 LiCl의 사용은 일반적으로 당업계에 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌 [Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 3333] 및 [Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 159]를 참조한다.

[0294] 그리냐르 시약 (V) 또는 그의 LiCl과의 부가 생성물 ((V) • LiCl)은 상업적으로 입수가 가능하거나, 당업자에게 널리 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다 (문헌 [Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 3333] 참조).

[0295] 본 발명에 따른 공정 단계 (i)은 그리냐르 시약에 적합한 임의의 유기 용매 중에서 수행될 수 있다. 일반적인

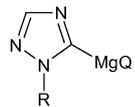
로, 에테르의 사용은 유리하다. 가능한 용매는 예를 들어 테트라히드로푸란 (THF), 2-메틸-테트라히드로푸란 (2-Me-THF), 디에틸 에테르, TBME (tert-부틸 메틸 에테르), CPME (시클로펜틸 메틸 에테르), DME (1,2-디메톡시에탄) 및 1,4-디옥산이다. 적합할 수 있는 추가적 용매는 예를 들어 디소프로필 에테르, 디-n-부틸 에테르 및/또는 디글림이다. 종종, THF 또는 2-메틸-THF의 사용이 특히 적합하다. 또한, 2종 이상의 상이한 용매의 조합, 예컨대, 예를 들어 상기 열거된 용매 또는 열거된 에테르 중 임의의 하나와 n-헥산, 헵탄과 같은 지방족 탄화수소 또는 톨루엔 또는 크실렌과 같은 방향족 탄화수소의 임의의 조합을 사용하는 것이 또한 적합할 수 있다.

[0296] 상기 언급된 바와 같이, 본 발명의 방법의 한 이점은 그것이 큰 온도 범위에서 수행될 수 있다는 것이다. 이는 특히 단계 (i)에 적용된다. 특히, 반응이 또한 냉각을 견딜 수 있지만, 반응 혼합물을 냉각시킬 필요가 없다. 승온에서 실시하는 것이 또한 유리할 수 있다. 이는 시약의 생성물로의 보다 높은 전환을 달성하는데 바람직할 수 있다. 적합한 온도 범위는 -30°C 내지 100°C, 특히 -10°C 내지 80°C, 보다 특히 0°C 내지 20°C이다. 15°C 내지 50°C의 온도에서 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 40°C 내지 60°C의 온도에서 실시하는 것이 또한 바람직할 수 있다.

[0297] 단계 (i)의 반응 성분은 보통 화합물 (IV)의 mol당 1 내지 10 mol, 특히 1.1 내지 6, 보다 구체적으로 1.2 내지 5, 보다 더 구체적으로 1.2 내지 3 mol의 그리냐르 시약이 사용되도록 하는 양으로 사용된다. 화합물 (IV)의 mol당 1 내지 2.5 mol의 그리냐르 시약의 사용되는 경우가 바람직할 수 있다.

[0298] 하기 화학식 IIIa의 화합물은 신규하다. 따라서, 본 발명의 추가 측면은 하기 화학식 IIIa의 화합물이다.

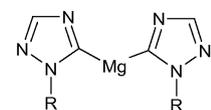
[0299] <화학식 IIIa>



[0300] 상기 식에서, Q는 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 상기 정의된 바와 같은 R¹, 또는 X이고, 여기서 X는 할로겐, 특히 Br 또는 Cl이고, R은 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 상기 정의된 바와 같고, 여기서 R이 정의된 바와 같은, 바람직하게는 상기 정의된 바와 같은 하위-기 (1), (2), (3), (4) 또는 (5) 중 하나인 경우가 바람직하다. 한 구체적 실시양태에 따르면, 화합물 (IIIa)에서 R은 그의 구체적 실시양태를 포함하여, 상기 정의된 바와 같은 기 (1)이다.

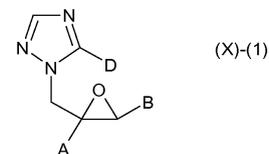
[0302] 하기 화학식 IIIb의 화합물은 또한 신규하다. 따라서, 본 발명의 추가 측면은 하기 화학식 IIIb의 화합물이다

[0303] <화학식 IIIb>



[0304] 상기 식에서, R은 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 상기 정의된 바와 같고, 여기서 R이 정의된 바와 같은, 바람직하게는 상기 정의된 바와 같은 하위-기 (1), (2), (3), (4) 또는 (5) 중 하나인 경우가 바람직하다. 한 구체적 실시양태에 따르면, 화합물 (IIIb)에서 R은 그의 구체적 실시양태를 포함하여, 상기 정의된 바와 같은 기 (1)이다.

[0306] 한 구체적 실시양태에 따르면, 화합물 (IIIa)에서 R은 각각 그의 구체적 실시양태를 포함하여, 상기 정의된 바와 같은 각각의 기 (1)이다. 특히, 하기 화합물 (X)-(1):



[0307] (상기 식에서, D는 MgX이고, 본 발명에 따라 하기 표 A의 열 1 내지 298 및 597 내지 745와 조합으로 표 1a 내지 138a에 수집됨)가 본 발명의 방법에 특히 적합한 전구체 (IIIa)이다. 표에서 치환기에 대해 언급된 기는 또

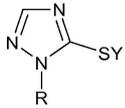
한, 그들이 언급된 조합과 독립적으로 그 자체로 해당 치환기의 특히 바람직한 측면이다.

[0309] 본 발명의 추가 측면은 본원에 정의된 바와 같은 화학식 I의 티오-트리아졸로 기-함유 화합물의 합성을 위한, 정의된 바와 같은, 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같은 화학식 IIa의 화합물의 용도이다.

[0310] 본 발명의 한 측면에 따르면, 화학식 I의 티오-트리아졸로 기-함유 화합물은 하기 기재된 방법에 의해 제공된다:

[0311] 하기 단계 (i)과 함께 단계 (ii) 및 (iii-1), 또는 단계 (i)과 단계 (ii) 및 단계 (iii-2); 또는 단계 (i)과 함께 단계 (iv)를 포함하는, 하기 화학식 I의 티오-트리아졸로 기-함유 화합물의 제조 방법.

[0312] <화학식 I>



[0313]

[0314] (i) 정의된 바와 같은, 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같은 화학식 IV의 트리아졸로 화합물을 반응시키는 단계;

[0315] (ii) 단계 (i)로부터 생성된 반응 혼합물을 황과 반응시키는 단계; 및

[0316] (iii-1) 단계 (ii)의 생성물을 양성자화제와 반응시켜, Y가 수소인 화학식 I의 화합물을 수득하는 단계; 또는

[0317] (iii-2) 단계 (ii)의 생성물을 친전자성 화합물 Y¹-LG와 반응시켜 Y가 Y¹인 화학식 I의 화합물을 수득하는 단계

[0318] (여기서, Y¹은 (C₁-C₈)-알킬, (C₁-C₈)-할로알킬, (C₂-C₈)-알케닐, (C₂-C₈)-할로알케닐, (C₂-C₈)-알키닐, (C₂-C₈)-할로알키닐, C(=S)R⁹, SO₂R¹⁰ 또는 CN이고; 여기서 R⁹ 및 R¹⁰은 정의된 바와 같고, 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같고;

[0319] LG는 본원에 정의된 바와 같은 이탈기임);

[0320] 또는

[0321] (iv) 단계 (i)으로부터 생성된 반응 혼합물을

[0322] (VI) Y가 R²인 화학식 I의 화합물을 수득하기 위한 디설피드 R²-S-S-R²;

[0323] (VII) Y가 R³인 화학식 I의 화합물을 수득하기 위한 R³-S-SO₂-R³; 또는

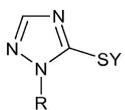
[0324] (VIII) Y가 R⁴인 화학식 I의 화합물을 수득하기 위한 R⁴-S-Hal (여기서, Hal은 할로젠임)

[0325]로부터 선택된 친전자체와 반응시키는 단계

[0326] (여기서, 가변기는 정의된 바와 같고, 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같음).

[0327] 보다 구체적으로, 본 발명의 추가 측면에 따르면, 티오-트리아졸로-기-함유 화합물 (I), 특히 하기 화학식 I의 식물병원성 활성을 갖는 트리아졸 클래스의 살충 화합물은 하기 단계 (ii)와 함께 단계 (iii-1) 또는 (iii-2); 또는 단계 (iv)를 포함하는 방법에 의해 합성된다.

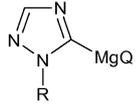
[0328] <화학식 I>



[0329]

[0330] (ii) 하기 화학식 IIIa의 화합물을 황과 반응시켜 하기 화학식 IIa의 화합물을 수득하는 단계

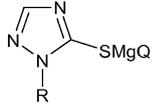
[0331] <화학식 IIIa>



[0332]

[0333] (상기 식에서, R 및 Q는 상기 정의된 바와 같음)

[0334] <화학식 IIa>



[0335]

[0336] 및

[0337] (iii-1) 화학식 IIa의 상기 화합물을 양성자화하여 Y가 수소인 화학식 I의 화합물을 수득하는 단계; 또는

[0338] (iii-2) 화학식 IIa의 상기 화합물을 친전자성 화합물 Y¹-LG와 반응시켜 Y가 Y¹인 화학식 I의 화합물을 수득하는 단계

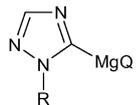
[0339] (여기서, Y¹은 (C₁-C₈)-알킬, (C₁-C₈)-할로알킬, (C₂-C₈)-알케닐, (C₂-C₈)-할로알케닐, (C₂-C₈)-알키닐, (C₂-C₈)-할로알키닐, C(=S)R⁹, SO₂R¹⁰ 또는 CN이고; 여기서 R⁹ 및 R¹⁰은 하기 정의된 바와 같고;

[0340] LG는 이탈기임);

[0341] 또는

[0342] (iv) 하기 화학식 IIIa의 화합물을

[0343] <화학식 IIIa>



[0344]

[0345] (VI) Y가 R²인 화학식 I의 화합물을 수득하기 위한 디설피드 R²-S-S-R²;

[0346] (VII) Y가 R³인 화학식 I의 화합물을 수득하기 위한 R³-S-SO₂-R³; 또는

[0347] (VIII) Y가 R⁴인 화학식 I의 화합물을 수득하기 위한 R⁴-S-Hal (여기서, Hal은 할로젠임)

[0348]로부터 선택되는 친전자체와 반응시키는 단계

[0349] (여기서, R, Q 및 Y는 정의된 바와 같고, 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같다. 나머지 가변기는 하기 의미를 갖는다:

[0350] R², R³은 서로 독립적으로 (C₁-C₈)-알킬, (C₁-C₈)-할로알킬, (C₂-C₈)-알케닐, (C₂-C₈)-할로알케닐, (C₂-C₈)-알키닐, (C₂-C₈)-할로알키닐, (C₆-C₁₀)-아릴, O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 방향족 헤테로사이클, C(=S)R⁹ 또는 CN이고;

[0351] R⁴는 할로젠, (C₁-C₈)-알킬, (C₁-C₈)-할로알킬, (C₂-C₈)-알케닐, (C₂-C₈)-할로알케닐, (C₂-C₈)-알키닐, (C₂-C₈)-할로알키닐, (C₆-C₁₀)-아릴 또는 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 방향족 헤테로사이클, 또는 CN임).

[0352] 단계 (ii)에 따르면, 화합물 (IIIa)는 황과 반응하여 화학식 IIa의 마그네슘 티올레이트를 형성한다. 황 (S₈)

은 바람직하게는 분말로서 사용된다. 반응 성분은 보통 화합물 (IIIa)의 mol당 1 내지 20 mol, 특히 1.2 내지 10, 보다 특히 1.5 내지 5 mol의 황이 사용되도록 하는 양으로 사용된다. 화합물 (IIIa)의 mol당 1 내지 4 mol의 황이 사용되는 경우가 바람직할 수 있다.

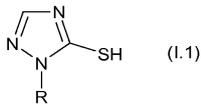
[0353] 단계 (ii)를 위한 적합한 용매는 모든 불활성 유기 용매이고, 바람직한 경우에 테트라히드로푸란, 2-메틸-테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 디에틸 에테르 및 1,2-디메톡시에탄과 같은 에테르가 사용될 수 있다. 또한, 2종 이상의 상이한 용매의 조합, 예컨대, 예를 들어 상기 열거된 용매 또는 상기 열거된 에테르 중 임의의 하나와 n-헥산, 헵탄과 같은 지방족 탄화수소 또는 톨루엔 또는 크실렌과 같은 방향족 탄화수소의 임의의 조합을 사용하는 것이 또한 적합할 수 있다.

[0354] 반응 온도는 바람직하게는 -30 내지 80°C, 특히 -10 내지 60°C이다. -5 내지 20°C, 0 내지 50°C 또는 0 내지 40°C의 온도에서 실시하는 것이 바람직할 수 있다.

[0355] 반응은 일반적으로 대기압 하에 수행된다.

[0356] 보통, 단계 (ii)으로부터 생성된 반응 혼합물은 직접적으로 후속 단계 (iii-1) 또는 (iii-2)에 사용된다. 그러나, 후처리가 적합한 경우에, 이는 당업자에게 일반적으로 공지된 절차에 따라 수행될 수 있다.

[0357] 단계 (iii-1)에 따르면, 각각의 화합물 (IIa)는 양성자화되어 Y가 수소인 화학식 I의 화합물 (하기에서 화합물 (I.1)로 또한 불림)을 제공한다:



[0358]

[0359] 양성자화를 위한 적합한 시약은 예를 들어 할로젠화수소산, 예컨대 플루오린화수소, 염화수소, 브로민화수소 및 아이오딘화수소, 탄산, 황산, 인산 및 질산이다. 후자 산은 일반적으로 수성 매질에서 사용된다. 또한 유기 산은, 예를 들어 포름산 및 알칸산, 예컨대 아세트산, 트리플루오로아세트산, 트리클로로아세트산 및 프로피온산, 및 또한 글리콜산, 락트산, 숙신산, 시트르산, 벤조산 및 다른 아릴카르복실산, 신남산, 옥살산, 알킬술폰산 (1 내지 20개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지형 알킬 라디칼을 갖는 술폰산), 아릴술폰산 또는 아릴디술폰산 (1 또는 2개의 술폰산 기를 보유하는 방향족 라디칼, 예컨대 페닐 및 나프틸), 아킬포스폰산 (1 내지 20개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지형 알킬 라디칼을 갖는 포스폰산), 아릴포스폰산 또는 아릴디포스폰산 (1 또는 2개의 인산 라디칼을 보유하는 방향족 라디칼, 예컨대 페닐 및 나프틸)을 단계 (iii-1)에 사용할 수 있으며, 여기서, 알킬 또는 아릴 라디칼은, 예를 들어 p-톨루엔술폰산, 살리실산, p-아미노살리실산, 2-페녹시벤조산, 2-아세톡시벤조산 등과 같이 추가의 치환기를 보유할 수 있다.

[0360] 또한, 본 발명의 방법의 양성자화 단계 (iii-1)은 다른 양성자화제, 예컨대 알콜, 예를 들어 (C₁-C₆)-알콜, 특히 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 또는 이소부탄올을 사용하여 수행할 수 있다. 또한 물을 그 자체로 사용할 수 있다. 적절한 경우에 유기 또는 무기 산, 예컨대, 예를 들어 아세트산, 묽은 황산 또는 묽은 염산의 존재 하에 물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0361] 단계 (iii-2)에 따르면, 각각의 화합물 (IIa)는 각각의 친전자체 Y¹-LG와 반응하여 화학식 I의 화합물 (여기서, Y는 Y¹이고, 이는 (C₁-C₈)-알킬, (C₁-C₈)-할로알킬, (C₂-C₈)-알케닐, (C₂-C₈)-할로알케닐, (C₂-C₈)-알키닐, (C₂-C₈)-할로알키닐, C(=S)R⁹, SO₂R¹⁰ 또는 CN이고; 여기서 R⁹ 및 R¹⁰은 정의된 바와 같고, 바람직하게는 상기 정의된 바와 같음)이 수득된다.

[0362] LG는 이탈기, 예컨대, 예를 들어 할로젠, 예컨대 Cl, Br 또는 I, 또는 알킬 또는 아릴술포네이트, 예컨대 메탄술포네이트, 벤젠술포네이트, 4-톨루엔술포네이트, 2-니트로벤젠술포네이트, 4-니트로벤젠술포네이트 및 4-브로모벤젠술포네이트, 또는 과플루오린화 알킬술포네이트, 예컨대 트리플루오로메탄술포네이트 또는 노나플루오로부탄술포네이트를 나타낸다. Cl, Br 및 I가 가장 바람직하게 사용된다.

[0363] 목적 화합물 (여기서, Y는 C₁-C₈-알킬, 바람직하게는 C₁-C₅-알킬 또는 C₁-C₄-알킬, 특히 C₃-알킬 또는 C₅-알킬, 특히 메틸, 에틸, 이소-프로필, n-부틸 또는 n-펜틸임)을 수득하기 위해, 화합물 (IIa)는 바람직하게는 상응하는 알킬 할라이드와 반응한다.

- [0364] Y가 (C₂-C₈)-알케닐, 특히 (C₃-C₆)-알케닐, 예컨대 Y = 알릴인 목적 화합물 (I)은, 화합물 (IIa)을 각각의 (C₂-C₈)-알케닐-LG (LG는 바람직하게는 Br, Cl 또는 I임)와 반응시킴으로써 유사하게 접근가능하고, 한 특히 적합한 시약은 프로프-2-에닐 브로마이드이다.
- [0365] 목적 화합물 (여기서, Y=CN)을 위해, 시약 BrCN이 본 발명의 방법에 적합하다. 또한 ClCN을 본 발명에 따라 사용할 수 있다. 또한, (SCN)₂는 목적 화합물 (여기서, Y=CN)을 수득하기 위한 적합한 시약이다.
- [0366] 일반적으로, 화학식 II의 화합물의 mol당 1 내지 3 당량, 바람직하게는 1 내지 2.5 당량의 시약 Y¹-LG를 사용한다.
- [0367] 단계 (iii-1) 및 (iii-2)를 위한 적합한 용매는 모든 불활성 유기 용매이고, 여기서 바람직하게는 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란, 디옥산, 디에틸 에테르 및 1,2-디메톡시에탄을 사용할 수 있다. 적합할 수 있는 추가적 용매는 예를 들어 디소프로필 에테르, 디-n-부틸 에테르 및/또는 디글림이다. 종종, THF 또는 2-메틸-THF의 사용이 특히 적합하다. 또한, 2종 이상의 상이한 용매의 조합, 예컨대, 예를 들어 상기 열거된 용매 또는 상기 열거된 에테르 중 임의의 하나와 n-헥산, 헵탄과 같은 지방족 탄화수소 또는 톨루엔 또는 크실렌과 같은 방향족 탄화수소의 임의의 조합을 사용하는 것이 또한 적합할 수 있다.
- [0368] 단계 (iii-1) 또는 (iii-2)의 반응은 일반적으로 대기압 하에 수행된다.
- [0369] 양성자화 단계 (iii-1) 또는 친전자체 Y¹-LG를 사용하는 트랩핑 반응 (iii-2)은 각각 -30 내지 80°C, 바람직하게는 -10 내지 60°C, 보다 바람직하게는 0 내지 50°C, 또한 바람직하게는 0 내지 40°C의 온도에서 수행할 수 있다. 일부 경우에서, -30 내지 40°C, 바람직하게는 -10 내지 20°C, 보다 바람직하게는 0 내지 50°C, 또한 바람직하게는 0 내지 40°C의 온도를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0370] 반응 단계 (iii-1) 또는 (iii-2)로부터 생성된 반응 혼합물의 후처리는 각각 당업자에게 일반적으로 공지된 절차에 의해 수행된다. 보통, 반응 혼합물을 적합한 유기 용매 (예를 들어, 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔 및 크실렌)으로 추출하고, 잔류물을 적절한 경우에 재결정화 및/또는 크로마토그래피에 의해 정제한다.
- [0371] 단계 (iv)의 한 실시양태에 따르면, 본 발명의 마그네슘 화합물 (IIIa) 및/또는 (IIIb)는 디설피드 R²-S-S-R²와 반응하여 화학식 I의 화합물 (여기서, Y는 R²이고, R²는 (C₁-C₈)-알킬, (C₁-C₈)-할로알킬, (C₂-C₈)-알케닐, (C₂-C₈)-할로알케닐, (C₂-C₈)-알키닐, (C₂-C₈)-할로알키닐, (C₆-C₁₀)-아릴, O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 방향족 헤테로사이클, C(=S)R⁹ 또는 CN, 특히(C₁-C₈)-알킬, (C₁-C₈)-할로알킬, (C₂-C₈)-알케닐, (C₂-C₈)-할로알케닐, (C₂-C₈)-알키닐, (C₂-C₈)-할로알키닐, C(=S)R⁹ 또는 CN임)이 수득된다. 바람직하게는, R²는 (C₁-C₅)-알킬, 특히 메틸, 에틸, 이소-프로필, n-프로필, n-부틸 또는 n-펜틸, (C₃-C₆)-알케닐, 특히 알릴, 또는 CN이다. 그의 구체적 실시양태에 따르면, 디로단 NC-S-S-CN을 사용하여 Y=CN인 화합물 (I)을 생성한다.
- [0372] 단계 (iv)의 추가 실시양태에 따르면, 본 발명의 마그네슘 화합물 (IIIa) 및/또는 (IIIb)는 시약 (VII) R³-S-SO₂-R³과 반응하여 화학식 I의 화합물 (여기서, Y는 R³이고, R³은 (C₁-C₈)-알킬, (C₁-C₈)-할로알킬, (C₂-C₈)-알케닐, (C₂-C₈)-할로알케닐, (C₂-C₈)-알키닐, (C₂-C₈)-할로알키닐, (C₆-C₁₀)-아릴, O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 방향족 헤테로사이클, C(=S)R⁹ 또는 CN, 특히(C₁-C₈)-알킬, (C₁-C₈)-할로알킬, (C₂-C₈)-알케닐, (C₂-C₈)-할로알케닐, (C₂-C₈)-알키닐, (C₂-C₈)-할로알키닐, C(=S)R⁹ 또는 CN임)이 수득된다. 바람직하게는, R³은 (C₁-C₅)-알킬, 특히 메틸, 에틸, 이소-프로필, n-프로필, n-부틸 또는 n-펜틸, (C₃-C₆)-알케닐, 특히 알릴 또는 CN이다.
- [0373] 단계 (iv)의 추가 실시양태에 따르면, 본 발명의 마그네슘 화합물 (IIIa) 및/또는 (IIIb)는 시약 (VIII) R⁴-S-Hal (여기서, Hal은 할로젠, 특히 Cl 또는 Br임)과 반응하여 화학식 I의 화합물 (여기서, Y는 R⁴이고, 여기서

R⁴는 할로젠, (C₁-C₈)-알킬, (C₁-C₈)-할로알킬, (C₂-C₈)-알케닐, (C₂-C₈)-할로알케닐, (C₂-C₈)-알키닐, (C₂-C₈)-할로알키닐, (C₆-C₁₀)-아릴, O, N 및 S로 이루어진 군으로부터의 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-원 방향족 헤테로사이클, 또는 CN임)이 수득된다. 구체적인 예는 Y = R⁴ = CN 또는 CCl₃이다. 화학식 I의 화합물 (여기서, Y는 할로젠, 특히 Cl임)을 수득하기 위한 추가의 특정한 시약은 SHal₂ (R⁴ = Hal)이다. 추가 실시양태에 따르면 화합물 (I) (여기서, Y = R⁴ = CN)을 수득하기 위해 시약 BrSCN을 사용한다.

[0374] 따라서, 본 발명의 추가 측면은 본원에 정의된 바와 같은 화학식 I의 티오-트리아졸로 기-함유 화합물의 합성을 위한, 정의된 바와 같은, 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같은 화학식 IIIa의 화합물의 용도이다.

[0375] 단계 (iv)을 위한 적합한 용매는 모든 불활성 유기 용매이며, 여기서 바람직하게는 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 디에틸 에테르 및 1,2-디메톡시에탄이 사용될 수 있다. 또한, 2종 이상의 상이한 용매의 조합, 예컨대, 예를 들어 상기 열거된 용매 또는 상기 열거된 에테르 중 임의의 하나와 n-헥산, 헵탄과 같은 지방족 탄화수소 또는 톨루엔 또는 크실렌과 같은 방향족 탄화수소의 임의의 조합을 사용하는 것이 적합할 수 있다. 반응 온도는 바람직하게는 -30°C 내지 80°C, 특히 -10°C 내지 60°C이다. -5°C 내지 20°C 또는 0°C 내지 40°C의 온도에서 실시하는 것이 바람직할 수 있다.

[0376] 반응은 일반적으로 대기압 하에 수행된다.

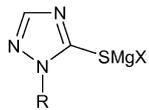
[0377] 친전자체, 특히 디술피드 또는 BrSCN은 보통 화합물 (IIIa) 및/또는 (IIIb)과 비교하여 동량으로 또는 과량으로 사용되며, 보통 화합물 (IIIa) 및/또는 (IIIb)의 mol당 1 내지 8 mol, 특히 2 내지 6, 또는 3 내지 5 mol이 되도록 하는 양으로 사용된다.

[0378] 후처리가 적합한 경우에, 이는 일반적으로 당업자에게 공지된 절차에 따라 수행될 수 있다. 보통, 반응 혼합물을 적합한 유기 용매로 추출하고, 모이머티를 적절한 경우에 재결정화 및/또는 크로마토그래피에 의해 정제한다.

[0379] 또한, 기 S-M^{IA} (화합물 (I)에서 Y=M^{IA}) (여기서, M^{IA}는 하기 정의된 바와 같음)을 삽입하는 것이 상기 기재된 바와 같은 본 발명의 방법에 의하여 가능하다.

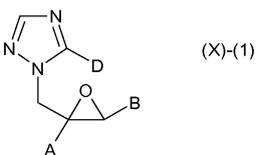
[0380] 하기 화학식 IIa의 화합물은 신규하다. 따라서, 본 발명의 추가 측면은 하기 화학식 IIa의 화합물이다.

[0381] <화학식 IIa>



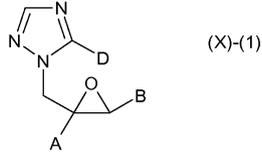
[0382] 상기 식에서, X는 할로젠, 특히 Br 또는 Cl이고, R은 정의된 바와 같거나, 또는 바람직하게는 상기 정의된 바와 같고, 여기서 R = 기 (1), (2), (3), (4) 또는 (5)가 바람직하다.

[0384] 한 구체적 실시양태에 따르면, 화합물 (IIa)에서 R은 그의 구체적 실시양태를 포함하여, 상기 정의된 바와 같은 기 (1)이다. 특히, 화합물 (X)-(1):



[0385] (상기 식에서, D는 SMgX이고, 본 발명에 따라 하기 표 A의 열 299 내지 596과 조합으로 표 1a 내지 138a에 수집됨)은 화학식 (I)-(1)의 각각의 살진균제의 합성에 특히 적합하고/거나 본 발명의 방법에 의해 수득되는 전구체 (IIa)이다. 추가의 구체적 실시양태에 따르면, 화합물 (IIIa)에서 R은 그의 구체적 실시양태를 포함하여, 상기 정의된 바와 같은 기 (1)이다. 특히, 화합물 (X)-(1) (여기서, D는 MgX이고, 본 발명에 따라 하기 표 A의 열 1 내지 298 및 597 내지 745와 조합으로 표 1a 내지 138a에 수집됨)가 화학식 (I)-(1)의 각각의 살진균제의 합성에 특히 적합하고/거나 본 발명의 방법에 의해 수득되는 전구체 (IIIa)이다. 표에서 치환기에 대해 언급된 기

는 또한, 그들이 언급된 조합과 독립적으로 그 자체로 해당 치환기의 특히 바람직한 측면이다.



- [0387]
- [0388] 표 1a
- [0389] A가 2,3-디플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).1aA-1 내지 (X)-(1).1aA-745)
- [0390] 표 2a
- [0391] A가 2,4-디플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).2aA-1 내지 (X)-(1).2aA-745)
- [0392] 표 3a
- [0393] A가 2,5-디플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).3aA-1 내지 (X)-(1).3aA-745)
- [0394] 표 4a
- [0395] A가 2,6-디플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).4aA-1 내지 (X)-(1).4aA-745)
- [0396] 표 5a
- [0397] A가 3,4-디플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).5aA-1 내지 (X)-(1).5aA-745)
- [0398] 표 6a
- [0399] A가 3,5-디플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).6aA-1 내지 (X)-(1).6aA-745)
- [0400] 표 7a
- [0401] A가 2-플루오로-3-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).7aA-1 내지 (X)-(1).7aA-745)
- [0402] 표 8a
- [0403] A가 2-플루오로-4-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).8aA-1 내지 (X)-(1).8aA-745)
- [0404] 표 9a
- [0405] A가 2-플루오로-5-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).9aA-1 내지 (X)-(1).9aA-745)
- [0406] 표 10a
- [0407] A가 2-플루오로-6-클로로페닐 이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).10aA-1 내지 (X)-(1).10aA-745)
- [0408] 표 11a
- [0409] A가 3-플루오로-4-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).11aA-1 내지 (X)-(1).11aA-745)
- [0410] 표 12a

- [0411] A가 3-플루오로-5-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).12aA-1 내지 (X)-(1).12aA-745)
- [0412] 표 13a
- [0413] A가 2-클로로-3-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).13aA-1 내지 (X)-(1).13aA-745)
- [0414] 표 14a
- [0415] A가 2-클로로-4-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).14aA-1 내지 (X)-(1).14aA-745)
- [0416] 표 15a
- [0417] A가 2-클로로-5-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).15aA-1 내지 (X)-(1).15aA-745)
- [0418] 표 16a
- [0419] A가 3-클로로-4-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).16aA-1 내지 (X)-(1).16aA-745)
- [0420] 표 17a
- [0421] A가 2-메틸-3-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).17aA-1 내지 (X)-(1).17aA-745)
- [0422] 표 18a
- [0423] A가 2-메틸-4-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).18aA-1 내지 (X)-(1).18aA-745)
- [0424] 표 19a
- [0425] A가 2-메틸-5-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).19aA-1 내지 (X)-(1).19aA-745)
- [0426] 표 20a
- [0427] A가 2-메틸-6-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).20aA-1 내지 (X)-(1).20aA-745)
- [0428] 표 21a
- [0429] A가 3-메틸-4-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).21aA-1 내지 (X)-(1).21aA-745)
- [0430] 표 22a
- [0431] A가 3-메틸-5-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).22aA-1 내지 (X)-(1).22aA-745)
- [0432] 표 23a
- [0433] A가 2-플루오로-3-메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).23aA-1 내지 (X)-(1).23aA-745)
- [0434] 표 24a
- [0435] A가 2-플루오로-4-메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).24aA-1 내지 (X)-(1).24aA-745)
- [0436] 표 25a
- [0437] A가 2-플루오로-5-메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물

(X)-(1).25aA-1 내지 (X)-(1).25aA-745)

- [0438] 표 26a
- [0439] A가 3-플루오로-4-메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).26aA-1 내지 (X)-(1).26aA-745)
- [0440] 표 27a
- [0441] A가 2-메톡시-3-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).27aA-1 내지 (X)-(1).27aA-745)
- [0442] 표 28a
- [0443] A가 2-메톡시-4-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).28aA-1 내지 (X)-(1).28aA-745)
- [0444] 표 29a
- [0445] A가 2-메톡시-5-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).29aA-1 내지 (X)-(1).29aA-745)
- [0446] 표 30a
- [0447] A가 2-메톡시-6-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).30aA-1 내지 (X)-(1).30aA-745)
- [0448] 표 31a
- [0449] A가 3-메톡시-4-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).31aA-1 내지 (X)-(1).31aA-745)
- [0450] 표 32a
- [0451] A가 3-메톡시-5-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).32aA-1 내지 (X)-(1).32aA-745)
- [0452] 표 33a
- [0453] A가 2-플루오로-3-메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).33aA-1 내지 (X)-(1).33aA-745)
- [0454] 표 34a
- [0455] A가 2-플루오로-4-메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).34aA-1 내지 (X)-(1).34aA-745)
- [0456] 표 35a
- [0457] A가 2-플루오로-5-메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).35aA-1 내지 (X)-(1).35aA-745)
- [0458] 표 36a
- [0459] A가 3-플루오로-4-메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).36aA-1 내지 (X)-(1).36aA-745)
- [0460] 표 37a
- [0461] A가 3-플루오로-5-메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).37aA-1 내지 (X)-(1).37aA-745)
- [0462] 표 38a
- [0463] A가 2-(디플루오로메톡시)-3-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).38aA-1 내지 (X)-(1).38aA-745)

- [0464] 표 39a
- [0465] A가 2-(디플루오로메톡시)-4-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).39aA-1 내지 (X)-(1).39aA-745)
- [0466] 표 40a
- [0467] A가 2-(디플루오로메톡시)-5-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).40aA-1 내지 (X)-(1).40aA-745)
- [0468] 표 41a
- [0469] A가 2-(디플루오로메톡시)-6-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).41aA-1 내지 (X)-(1).41aA-745)
- [0470] 표 42a
- [0471] A가 3-(디플루오로메톡시)-4-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).42aA-1 내지 (X)-(1).42aA-745)
- [0472] 표 43a
- [0473] A가 3-(디플루오로메톡시)-5-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).43aA-1 내지 (X)-(1).43aA-745)
- [0474] 표 44a
- [0475] A가 2-플루오로-3-(디플루오로메톡시)페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).44aA-1 내지 (X)-(1).44aA-745)
- [0476] 표 45a
- [0477] A가 2-플루오로-4-(디플루오로메톡시)페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).45aA-1 내지 (X)-(1).45aA-745)
- [0478] 표 46a
- [0479] A가 2-플루오로-5-(디플루오로메톡시)페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).46aA-1 내지 (X)-(1).46aA-745)
- [0480] 표 47a
- [0481] A가 3-플루오로-4-(디플루오로메톡시)페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).47aA-1 내지 (X)-(1).47aA-745)
- [0482] 표 48a
- [0483] A가 2,3,4-트리플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).48aA-1 내지 (X)-(1).48aA-745)
- [0484] 표 49a
- [0485] A가 2,3,5-트리플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).49aA-1 내지 (X)-(1).49aA-745)
- [0486] 표 50a
- [0487] A가 2,3,6-트리플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).50aA-1 내지 (X)-(1).50aA-745)
- [0488] 표 51a
- [0489] A가 2,4,5-트리플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).51aA-1 내지 (X)-(1).51aA-745)

- [0490] 표 52a
- [0491] A가 2,4,6-트리플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).52aA-1 내지 (X)-(1).52aA-745)
- [0492] 표 53a
- [0493] A가 3,4,5-트리플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).53aA-1 내지 (X)-(1).53aA-745)
- [0494] 표 54a
- [0495] A가 페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).54aA-1 내지 (X)-(1).54aA-745)
- [0496] 표 55a
- [0497] A가 2-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).55aA-1 내지 (X)-(1).55aA-745)
- [0498] 표 56a
- [0499] A가 3-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).56aA-1 내지 (X)-(1).56aA-745)
- [0500] 표 57a
- [0501] A가 4-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).57aA-1 내지 (X)-(1).57aA-745)
- [0502] 표 58a
- [0503] A가 2-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).58aA-1 내지 (X)-(1).58aA-745)
- [0504] 표 59a
- [0505] A가 3-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).59aA-1 내지 (X)-(1).59aA-745)
- [0506] 표 60a
- [0507] A가 4-플루오로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).60aA-1 내지 (X)-(1).60aA-745)
- [0508] 표 61a
- [0509] A가 2-메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).61aA-1 내지 (X)-(1).61aA-745)
- [0510] 표 62a
- [0511] A가 3-메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).62aA-1 내지 (X)-(1).62aA-745)
- [0512] 표 63a
- [0513] A가 4-메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).63aA-1 내지 (X)-(1).63aA-745)
- [0514] 표 64a
- [0515] A가 2-메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).64aA-1 내지 (X)-(1).64aA-745)

- [0516] 표 65a
- [0517] A가 3-메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).65aA-1 내지 (X)-(1).65aA-745)
- [0518] 표 66a
- [0519] A가 4-메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).66aA-1 내지 (X)-(1).66aA-745)
- [0520] 표 67a
- [0521] A가 2-트리플루오로메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).67aA-1 내지 (X)-(1).67aA-745)
- [0522] 표 68a
- [0523] A가 3-트리플루오로메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).68aA-1 내지 (X)-(1).68aA-745)
- [0524] 표 69a
- [0525] A가 4-트리플루오로메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).69aA-1 내지 (X)-(1).69aA-745)
- [0526] 표 70a
- [0527] A가 2-디플루오로메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).70aA-1 내지 (X)-(1).70aA-745)
- [0528] 표 71a
- [0529] A가 3-디플루오로메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).71aA-1 내지 (X)-(1).71aA-745)
- [0530] 표 72a
- [0531] A가 4-디플루오로메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).72aA-1 내지 (X)-(1).72aA-745)
- [0532] 표 73a
- [0533] A가 2,3-디클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).73aA-1 내지 (X)-(1).73aA-745)
- [0534] 표 74a
- [0535] A가 2,4-디클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).74aA-1 내지 (X)-(1).74aA-745)
- [0536] 표 75a
- [0537] A가 2,5-디클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).75aA-1 내지 (X)-(1).75aA-745)
- [0538] 표 76a
- [0539] A가 2,6-디클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).76aA-1 내지 (X)-(1).76aA-745)
- [0540] 표 77a
- [0541] A가 3,4-디클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).77aA-1 내지 (X)-(1).77aA-745)

- [0542] 표 78a
- [0543] A가 3,5-디클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).78aA-1 내지 (X)-(1).78aA-745)
- [0544] 표 79a
- [0545] A가 2,3-디메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).79aA-1 내지 (X)-(1).79aA-745)
- [0546] 표 80a
- [0547] A가 2,4-디메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).80aA-1 내지 (X)-(1).80aA-745)
- [0548] 표 81a
- [0549] A가 2,5-디메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).81aA-1 내지 (X)-(1).81aA-745)
- [0550] 표 82a
- [0551] A가 2,6-디메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).82aA-1 내지 (X)-(1).821aA-745)
- [0552] 표 83a
- [0553] A가 3,4-디메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).83aA-1 내지 (X)-(1).83aA-745)
- [0554] 표 84a
- [0555] A가 3,5-디메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).84aA-1 내지 (X)-(1).84aA-745)
- [0556] 표 85a
- [0557] 표 86a
- [0558] A가 2,3-디메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).86aA-1 내지 (X)-(1).86aA-745)
- [0559] 표 87a
- [0560] A가 2,4-디메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).87aA-1 내지 (X)-(1).87aA-745)
- [0561] 표 88a
- [0562] A가 2,5-디메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).88aA-1 내지 (X)-(1).88aA-745)
- [0563] 표 89a
- [0564] A가 2,6-디메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).89aA-1 내지 (X)-(1).89aA-745)
- [0565] 표 90a
- [0566] A가 3,4-디메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).90aA-1 내지 (X)-(1).90aA-745)
- [0567] 표 91a
- [0568] A가 3,5-디메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-

(1).91aA-1 내지 (X)-(1).91aA-745)

- [0569] 표 92a
- [0570] A가 2-메틸-3-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).92aA-1 내지 (X)-(1).92aA-745)
- [0571] 표 93a
- [0572] A가 2-메틸-4-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).93aA-1 내지 (X)-(1).93aA-745)
- [0573] 표 94a
- [0574] A가 2-메틸-5-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).94aA-1 내지 (X)-(1).94aA-745)
- [0575] 표 95a
- [0576] A가 2-메틸-6-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).95aA-1 내지 (X)-(1).95aA-745)
- [0577] 표 96a
- [0578] A가 3-메틸-4-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).96aA-1 내지 (X)-(1).96aA-745)
- [0579] 표 97a
- [0580] A가 3-메틸-5-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).97aA-1 내지 (X)-(1).97aA-745)
- [0581] 표 98a
- [0582] A가 2-클로로-3-메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).98aA-1 내지 (X)-(1).98aA-745)
- [0583] 표 99a
- [0584] A가 2-클로로-4-메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).99aA-1 내지 (X)-(1).99aA-745)
- [0585] 표 100a
- [0586] A가 2-클로로-5-메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).100aA-1 내지 (X)-(1).100aA-745)
- [0587] 표 101a
- [0588] A가 3-클로로-4-메틸페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).101aA-1 내지 (X)-(1).101aA-745)
- [0589] 표 102a
- [0590] A가 2-메톡시-3-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).102aA-1 내지 (X)-(1).102aA-745)
- [0591] 표 103a
- [0592] A가 2-메톡시-4-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).103aA-1 내지 (X)-(1).103aA-745)
- [0593] 표 104a
- [0594] A가 2-메톡시-5-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).104aA-1 내지 (X)-(1).104aA-745)

- [0595] 표 105a
- [0596] A가 2-메톡시-6-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).105aA-1 내지 (X)-(1).105aA-745)
- [0597] 표 106a
- [0598] A가 3-메톡시-4-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).106aA-1 내지 (X)-(1).106aA-745)
- [0599] 표 107a
- [0600] A가 3-메톡시-5-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).107aA-1 내지 (X)-(1).107aA-745)
- [0601] 표 108a
- [0602] A가 2-클로로-3-메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).108aA-1 내지 (X)-(1).108aA-745)
- [0603] 표 109a
- [0604] A가 2-클로로-4-메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).109aA-1 내지 (X)-(1).109aA-745)
- [0605] 표 110a
- [0606] A가 2-클로로-5-메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).110aA-1 내지 (X)-(1).110aA-745)
- [0607] 표 111a
- [0608] A가 3-클로로-4-메톡시페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).111aA-1 내지 (X)-(1).111aA-745)
- [0609] 표 112a
- [0610] A가 2-(트리플루오로메틸)-3-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).112aA-1 내지 (X)-(1).112aA-745)
- [0611] 표 113a
- [0612] A가 2-(트리플루오로메틸)-4-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).113aA-1 내지 (X)-(1).113aA-745)
- [0613] 표 114a
- [0614] A가 2-(트리플루오로메틸)-5-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).114aA-1 내지 (X)-(1).114aA-745)
- [0615] 표 115a
- [0616] A가 2-(트리플루오로메틸)-6-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).115aA-1 내지 (X)-(1).115aA-745)
- [0617] 표 116a
- [0618] A가 3-(트리플루오로메틸)-4-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).116aA-1 내지 (X)-(1).116aA-745)
- [0619] 표 117a
- [0620] A가 3-(트리플루오로메틸)-5-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).117aA-1 내지 (X)-(1).117aA-745)

- [0621] 표 118a
- [0622] A가 2-클로로-3-(트리플루오로메틸)페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).118aA-1 내지 (X)-(1).118aA-745)
- [0623] 표 119a
- [0624] A가 2-클로로-4-(트리플루오로메틸)페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).119aA-1 내지 (X)-(1).119aA-745)
- [0625] 표 120a
- [0626] A가 2-클로로-5-(트리플루오로메틸)페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).120aA-1 내지 (X)-(1).120aA-745)
- [0627] 표 121a
- [0628] A가 3-클로로-4-(트리플루오로메틸)페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).121aA-1 내지 (X)-(1).121aA-745)
- [0629] 표 122a
- [0630] A가 2-(트리플루오로메톡시)-3-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).122aA-1 내지 (X)-(1).122aA-745)
- [0631] 표 123a
- [0632] A가 2-(디플루오로메톡시)-3-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).123aA-1 내지 (X)-(1).123aA-745)
- [0633] 표 124a
- [0634] A가 2-(디플루오로메톡시)-4-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).124aA-1 내지 (X)-(1).124aA-745)
- [0635] 표 125a
- [0636] A가 2-(디플루오로메톡시)-5-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).125aA-1 내지 (X)-(1).125aA-745)
- [0637] 표 126a
- [0638] A가 2-(디플루오로메톡시)-6-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).126aA-1 내지 (X)-(1).126aA-745)
- [0639] 표 127a
- [0640] A가 3-(디플루오로메톡시)-4-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).127aA-1 내지 (X)-(1).127aA-745)
- [0641] 표 128a
- [0642] A가 3-(디플루오로메톡시)-5-클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).128aA-1 내지 (X)-(1).128aA-745)
- [0643] 표 129a
- [0644] A가 2-클로로-3-(디플루오로메톡시)페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).129aA-1 내지 (X)-(1).129aA-745)
- [0645] 표 130a
- [0646] A가 2-클로로-4-(디플루오로메톡시)페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).130aA-1 내지 (X)-(1).130aA-745)

- [0647] 표 131a
- [0648] A가 2-클로로-5-(디플루오로메톡시)페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).131aA-1 내지 (X)-(1).131aA-745)
- [0649] 표 132a
- [0650] A가 3-클로로-4-(디플루오로메톡시)페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).132aA-1 내지 (X)-(1).132aA-745)
- [0651] 표 133a
- [0652] A가 2,3,4-트리클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).133aA-1 내지 (X)-(1).133aA-745)
- [0653] 표 134a
- [0654] A가 2,3,5-트리클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).134aA-1 내지 (X)-(1).134aA-745)
- [0655] 표 135a
- [0656] A가 2,3,6-트리클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).135aA-1 내지 (X)-(1).135aA-745)
- [0657] 표 136a
- [0658] A가 2,4,5-트리클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).136aA-1 내지 (X)-(1).136aA-745)
- [0659] 표 137a
- [0660] A가 2,4,6-트리클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).137aA-1 내지 (X)-(1).137aA-745)
- [0661] 표 138a
- [0662] A가 3,4,5-트리클로로페닐이고, B 및 D의 조합이 각 경우에 표 A의 한 열에 상응하는 화합물 (X)-(1) (화합물 (X)-(1).138aA-1 내지 (X)-(1).138aA-745)

[0663] 표 A

열	B	D
A-1	페닐	MgCl
A-2	2-클로로페닐	MgCl
A-3	3-클로로페닐	MgCl
A-4	4-클로로페닐	MgCl
A-5	2-플루오로페닐	MgCl
A-6	3-플루오로페닐	MgCl
A-7	4-플루오로페닐	MgCl
A-8	2-메틸페닐	MgCl
A-9	3-메틸페닐	MgCl
A-10	4-메틸페닐	MgCl
A-11	2-에틸페닐	MgCl
A-12	3-에틸페닐	MgCl
A-13	4-에틸페닐	MgCl
A-14	2-메톡시페닐	MgCl
A-15	3-메톡시페닐	MgCl
A-16	4-메톡시페닐	MgCl
A-17	2-트리플루오로메틸페닐	MgCl
A-18	3-트리플루오로메틸페닐	MgCl
A-19	4-트리플루오로메틸페닐	MgCl
A-20	2-트리플루오로메톡시페닐	MgCl
A-21	3-트리플루오로메톡시페닐	MgCl
A-22	4-트리플루오로메톡시페닐	MgCl
A-23	2-디플루오로메톡시페닐	MgCl
A-24	3-디플루오로메톡시페닐	MgCl
A-25	4-디플루오로메톡시페닐	MgCl
A-26	2-트리플루오로메틸티오펜일	MgCl
A-27	3-트리플루오로메틸티오펜일	MgCl
A-28	4-트리플루오로메틸티오펜일	MgCl
A-29	2,3-디클로로페닐	MgCl
A-30	2,4-디클로로페닐	MgCl
A-31	2,5-디클로로페닐	MgCl
A-32	2,6-디클로로페닐	MgCl
A-33	3,4-디클로로페닐	MgCl
A-34	3,5-디클로로페닐	MgCl
A-35	2,3-디플루오로페닐	MgCl
A-36	2,4-디플루오로페닐	MgCl
A-37	2,5-디플루오로페닐	MgCl
A-38	2,6-디플루오로페닐	MgCl
A-39	3,4-디플루오로페닐	MgCl

[0664]

연	B	D
A-40	3,5-디플루오로페닐	MgCl
A-41	2,3-디메틸페닐	MgCl
A-42	2,4-디메틸페닐	MgCl
A-43	2,5-디메틸페닐	MgCl
A-44	2,6-디메틸페닐	MgCl
A-45	3,4-디메틸페닐	MgCl
A-46	3,5-디메틸페닐	MgCl
A-47	2-플루오로-3-클로로페닐	MgCl
A-48	2-플루오로-4-클로로페닐	MgCl
A-49	2-플루오로-5-클로로페닐	MgCl
A-50	2-플루오로-6-클로로페닐	MgCl
A-51	3-플루오로-4-클로로페닐	MgCl
A-52	3-플루오로-5-클로로페닐	MgCl
A-53	2-클로로-3-플루오로페닐	MgCl
A-54	2-클로로-4-플루오로페닐	MgCl
A-55	2-클로로-5-플루오로페닐	MgCl
A-56	3-클로로-4-플루오로페닐	MgCl
A-57	2-메틸-3-클로로페닐	MgCl
A-58	2-메틸-4-클로로페닐	MgCl
A-59	2-메틸-5-클로로페닐	MgCl
A-60	2-메틸-6-클로로페닐	MgCl
A-61	3-메틸-4-클로로페닐	MgCl
A-62	3-메틸-5-클로로페닐	MgCl
A-63	2-클로로-3-메틸페닐	MgCl
A-64	2-클로로-4-메틸페닐	MgCl
A-65	2-클로로-5-메틸페닐	MgCl
A-66	3-클로로-4-메틸페닐	MgCl
A-67	2-메틸-3-플루오로페닐	MgCl
A-68	2-메틸-4-플루오로페닐	MgCl
A-69	2-메틸-5-플루오로페닐	MgCl
A-70	2-메틸-6-플루오로페닐	MgCl
A-71	3-메틸-4-플루오로페닐	MgCl
A-72	3-메틸-5-플루오로페닐	MgCl
A-73	2-플루오로-3-메틸페닐	MgCl
A-74	2-플루오로-4-메틸페닐	MgCl
A-75	2-플루오로-5-메틸페닐	MgCl
A-76	3-플루오로-4-메틸페닐	MgCl
A-77	2-클로로-3-에틸페닐	MgCl
A-78	2-클로로-4-에틸페닐	MgCl
A-79	2-클로로-5-에틸페닐	MgCl

업	B	D
A-80	3-클로로-4-에틸페닐	MgCl
A-81	2-에틸-3-클로로페닐	MgCl
A-82	2-에틸-4-클로로페닐	MgCl
A-83	2-에틸-5-클로로페닐	MgCl
A-84	2-에틸-6-클로로페닐	MgCl
A-85	3-에틸-4-클로로페닐	MgCl
A-86	3-에틸-5-클로로페닐	MgCl
A-87	2-에틸-3-플루오로페닐	MgCl
A-88	2-에틸-4-플루오로페닐	MgCl
A-89	2-에틸-5-플루오로페닐	MgCl
A-90	2-에틸-6-플루오로페닐	MgCl
A-91	3-에틸-4-플루오로페닐	MgCl
A-92	3-에틸-5-플루오로페닐	MgCl
A-93	2-플루오로-3-에틸페닐	MgCl
A-94	2-플루오로-4-에틸페닐	MgCl
A-95	2-플루오로-5-에틸페닐	MgCl
A-96	3-플루오로-4-에틸페닐	MgCl
A-97	2-메톡시-3-클로로페닐	MgCl
A-98	2-메톡시-4-클로로페닐	MgCl
A-99	2-메톡시-5-클로로페닐	MgCl
A-100	2-메톡시-6-클로로페닐	MgCl
A-101	3-메톡시-4-클로로페닐	MgCl
A-102	3-메톡시-5-클로로페닐	MgCl
A-103	2-클로로-3-메톡시페닐	MgCl
A-104	2-클로로-4-메톡시페닐	MgCl
A-105	2-클로로-5-메톡시페닐	MgCl
A-106	3-클로로-4-메톡시페닐	MgCl
A-107	2-메톡시-3-플루오로페닐	MgCl
A-108	2-메톡시-4-플루오로페닐	MgCl
A-109	2-메톡시-5-플루오로페닐	MgCl
A-110	2-메톡시-6-플루오로페닐	MgCl
A-111	3-메톡시-4-플루오로페닐	MgCl
A-112	3-메톡시-5-플루오로페닐	MgCl
A-113	2-플루오로-3-메톡시페닐	MgCl
A-114	2-플루오로-4-메톡시페닐	MgCl
A-115	2-플루오로-5-메톡시페닐	MgCl
A-116	3-플루오로-4-메톡시페닐	MgCl
A-117	3-플루오로-5-메톡시페닐	MgCl
A-118	2-(디플루오로메톡시)-3-클로로페닐	MgCl
A-119	2-(디플루오로메톡시)-4-클로로페닐	MgCl

업	B	D
A-120	2-(디플루오로메톡시)-5-클로로페닐	MgCl
A-121	2-(디플루오로메톡시)-6-클로로페닐	MgCl
A-122	3-(디플루오로메톡시)-4-클로로페닐	MgCl
A-123	3-(디플루오로메톡시)-5-클로로페닐	MgCl
A-124	2-클로로-3-(디플루오로메톡시)페닐	MgCl
A-125	2-클로로-4-(디플루오로메톡시)페닐	MgCl
A-126	2-클로로-5-(디플루오로메톡시)페닐	MgCl
A-127	3-클로로-4-(디플루오로메톡시)페닐	MgCl
A-128	2-(디플루오로메톡시)-3-플루오로페닐	MgCl
A-129	2-(디플루오로메톡시)-4-플루오로페닐	MgCl
A-130	2-(디플루오로메톡시)-5-플루오로페닐	MgCl
A-131	2-(디플루오로메톡시)-6-플루오로페닐	MgCl
A-132	3-(디플루오로메톡시)-4-플루오로페닐	MgCl
A-133	3-(디플루오로메톡시)-5-플루오로페닐	MgCl
A-134	2-플루오로-3-(디플루오로메톡시)페닐	MgCl
A-135	2-플루오로-4-(디플루오로메톡시)페닐	MgCl
A-136	2-플루오로-5-(디플루오로메톡시)페닐	MgCl
A-137	3-플루오로-4-(디플루오로메톡시)페닐	MgCl
A-138	2,3,4-트리클로로페닐	MgCl
A-139	2,3,5-트리클로로페닐	MgCl
A-140	2,3,6-트리클로로페닐	MgCl
A-141	2,4,5-트리클로로페닐	MgCl
A-142	2,4,6-트리클로로페닐	MgCl
A-143	3,4,5-트리클로로페닐	MgCl
A-144	2,3,4-트리플루오로페닐	MgCl
A-145	2,3,5-트리플루오로페닐	MgCl
A-146	2,3,6-트리플루오로페닐	MgCl
A-147	2,4,5-트리플루오로페닐	MgCl
A-148	2,4,6-트리플루오로페닐	MgCl
A-149	3,4,5-트리플루오로페닐	MgCl
A-150	페닐	MgBr
A-151	2-클로로페닐	MgBr
A-152	3-클로로페닐	MgBr
A-153	4-클로로페닐	MgBr
A-154	2-플루오로페닐	MgBr
A-155	3-플루오로페닐	MgBr
A-156	4-플루오로페닐	MgBr
A-157	2-메틸페닐	MgBr
A-158	3-메틸페닐	MgBr
A-159	4-메틸페닐	MgBr

업	B	D
A-160	2-에틸페닐	MgBr
A-161	3-에틸페닐	MgBr
A-162	4-에틸페닐	MgBr
A-163	2-메톡시페닐	MgBr
A-164	3-메톡시페닐	MgBr
A-165	4-메톡시페닐	MgBr
A-166	2-트리플루오로메틸페닐	MgBr
A-167	3-트리플루오로메틸페닐	MgBr
A-168	4-트리플루오로메틸페닐	MgBr
A-169	2-트리플루오로메톡시페닐	MgBr
A-170	3-트리플루오로메톡시페닐	MgBr
A-171	4-트리플루오로메톡시페닐	MgBr
A-172	2-디플루오로메톡시페닐	MgBr
A-173	3-디플루오로메톡시페닐	MgBr
A-174	4-디플루오로메톡시페닐	MgBr
A-175	2-트리플루오로메틸티오펜일	MgBr
A-176	3-트리플루오로메틸티오펜일	MgBr
A-177	4-트리플루오로메틸티오펜일	MgBr
A-178	2,3-디클로로페닐	MgBr
A-179	2,4-디클로로페닐	MgBr
A-180	2,5-디클로로페닐	MgBr
A-181	2,6-디클로로페닐	MgBr
A-182	3,4-디클로로페닐	MgBr
A-183	3,5-디클로로페닐	MgBr
A-184	2,3-디플루오로페닐	MgBr
A-185	2,4-디플루오로페닐	MgBr
A-186	2,5-디플루오로페닐	MgBr
A-187	2,6-디플루오로페닐	MgBr
A-188	3,4-디플루오로페닐	MgBr
A-189	3,5-디플루오로페닐	MgBr
A-190	2,3-디메틸페닐	MgBr
A-191	2,4-디메틸페닐	MgBr
A-192	2,5-디메틸페닐	MgBr
A-193	2,6-디메틸페닐	MgBr
A-194	3,4-디메틸페닐	MgBr
A-195	3,5-디메틸페닐	MgBr
A-196	2-플루오로-3-클로로페닐	MgBr
A-197	2-플루오로-4-클로로페닐	MgBr
A-198	2-플루오로-5-클로로페닐	MgBr
A-199	2-플루오로-6-클로로페닐	MgBr

업	B	D
A-200	3-플루오로-4-클로로페닐	MgBr
A-201	3-플루오로-5-클로로페닐	MgBr
A-202	2-클로로-3-플루오로페닐	MgBr
A-203	2-클로로-4-플루오로페닐	MgBr
A-204	2-클로로-5-플루오로페닐	MgBr
A-205	3-클로로-4-플루오로페닐	MgBr
A-206	2-메틸-3-클로로페닐	MgBr
A-207	2-메틸-4-클로로페닐	MgBr
A-208	2-메틸-5-클로로페닐	MgBr
A-209	2-메틸-6-클로로페닐	MgBr
A-210	3-메틸-4-클로로페닐	MgBr
A-211	3-메틸-5-클로로페닐	MgBr
A-212	2-클로로-3-메틸페닐	MgBr
A-213	2-클로로-4-메틸페닐	MgBr
A-214	2-클로로-5-메틸페닐	MgBr
A-215	3-클로로-4-메틸페닐	MgBr
A-216	2-메틸-3-플루오로페닐	MgBr
A-217	2-메틸-4-플루오로페닐	MgBr
A-218	2-메틸-5-플루오로페닐	MgBr
A-219	2-메틸-6-플루오로페닐	MgBr
A-220	3-메틸-4-플루오로페닐	MgBr
A-221	3-메틸-5-플루오로페닐	MgBr
A-222	2-플루오로-3-메틸페닐	MgBr
A-223	2-플루오로-4-메틸페닐	MgBr
A-224	2-플루오로-5-메틸페닐	MgBr
A-225	3-플루오로-4-메틸페닐	MgBr
A-226	2-클로로-3-에틸페닐	MgBr
A-227	2-클로로-4-에틸페닐	MgBr
A-228	2-클로로-5-에틸페닐	MgBr
A-229	3-클로로-4-에틸페닐	MgBr
A-230	2-에틸-3-클로로페닐	MgBr
A-231	2-에틸-4-클로로페닐	MgBr
A-232	2-에틸-5-클로로페닐	MgBr
A-233	2-에틸-6-클로로페닐	MgBr
A-234	3-에틸-4-클로로페닐	MgBr
A-235	3-에틸-5-클로로페닐	MgBr
A-236	2-에틸-3-플루오로페닐	MgBr
A-237	2-에틸-4-플루오로페닐	MgBr
A-238	2-에틸-5-플루오로페닐	MgBr
A-239	2-에틸-6-플루오로페닐	MgBr

연	B	D
A-240	3-에틸-4-플루오로페닐	MgBr
A-241	3-에틸-5-플루오로페닐	MgBr
A-242	2-플루오로-3-에틸페닐	MgBr
A-243	2-플루오로-4-에틸페닐	MgBr
A-244	2-플루오로-5-에틸페닐	MgBr
A-245	3-플루오로-4-에틸페닐	MgBr
A-246	2-메톡시-3-클로로페닐	MgBr
A-247	2-메톡시-4-클로로페닐	MgBr
A-248	2-메톡시-5-클로로페닐	MgBr
A-249	2-메톡시-6-클로로페닐	MgBr
A-250	3-메톡시-4-클로로페닐	MgBr
A-251	3-메톡시-5-클로로페닐	MgBr
A-252	2-클로로-3-메톡시페닐	MgBr
A-253	2-클로로-4-메톡시페닐	MgBr
A-254	2-클로로-5-메톡시페닐	MgBr
A-255	3-클로로-4-메톡시페닐	MgBr
A-256	2-메톡시-3-플루오로페닐	MgBr
A-257	2-메톡시-4-플루오로페닐	MgBr
A-258	2-메톡시-5-플루오로페닐	MgBr
A-259	2-메톡시-6-플루오로페닐	MgBr
A-260	3-메톡시-4-플루오로페닐	MgBr
A-261	3-메톡시-5-플루오로페닐	MgBr
A-262	2-플루오로-3-메톡시페닐	MgBr
A-263	2-플루오로-4-메톡시페닐	MgBr
A-264	2-플루오로-5-메톡시페닐	MgBr
A-265	3-플루오로-4-메톡시페닐	MgBr
A-266	3-플루오로-5-메톡시페닐	MgBr
A-267	2-(디플루오로메톡시)-3-클로로페닐	MgBr
A-268	2-(디플루오로메톡시)-4-클로로페닐	MgBr
A-269	2-(디플루오로메톡시)-5-클로로페닐	MgBr
A-270	2-(디플루오로메톡시)-6-클로로페닐	MgBr
A-271	3-(디플루오로메톡시)-4-클로로페닐	MgBr
A-272	3-(디플루오로메톡시)-5-클로로페닐	MgBr
A-273	2-클로로-3-(디플루오로메톡시)페닐	MgBr
A-274	2-클로로-4-(디플루오로메톡시)페닐	MgBr
A-275	2-클로로-5-(디플루오로메톡시)페닐	MgBr
A-276	3-클로로-4-(디플루오로메톡시)페닐	MgBr
A-277	2-(디플루오로메톡시)-3-플루오로페닐	MgBr
A-278	2-(디플루오로메톡시)-4-플루오로페닐	MgBr
A-279	2-(디플루오로메톡시)-5-플루오로페닐	MgBr

연	B	D
A-280	2-(디플루오로메톡시)-6-플루오로페닐	MgBr
A-281	3-(디플루오로메톡시)-4-플루오로페닐	MgBr
A-282	3-(디플루오로메톡시)-5-플루오로페닐	MgBr
A-283	2-플루오로-3-(디플루오로메톡시)페닐	MgBr
A-284	2-플루오로-4-(디플루오로메톡시)페닐	MgBr
A-285	2-플루오로-5-(디플루오로메톡시)페닐	MgBr
A-286	3-플루오로-4-(디플루오로메톡시)페닐	MgBr
A-287	2,3,4-트리클로로페닐	MgBr
A-288	2,3,5-트리클로로페닐	MgBr
A-289	2,3,6-트리클로로페닐	MgBr
A-290	2,4,5-트리클로로페닐	MgBr
A-291	2,4,6-트리클로로페닐	MgBr
A-292	3,4,5-트리클로로페닐	MgBr
A-293	2,3,4-트리플루오로페닐	MgBr
A-294	2,3,5-트리플루오로페닐	MgBr
A-295	2,3,6-트리플루오로페닐	MgBr
A-296	2,4,5-트리플루오로페닐	MgBr
A-297	2,4,6-트리플루오로페닐	MgBr
A-298	3,4,5-트리플루오로페닐	MgBr
A-299	페닐	SMgCl
A-300	2-클로로페닐	SMgCl
A-301	3-클로로페닐	SMgCl
A-302	4-클로로페닐	SMgCl
A-303	2-플루오로페닐	SMgCl
A-304	3-플루오로페닐	SMgCl
A-305	4-플루오로페닐	SMgCl
A-306	2-메틸페닐	SMgCl
A-307	3-메틸페닐	SMgCl
A-308	4-메틸페닐	SMgCl
A-309	2-에틸페닐	SMgCl
A-310	3-에틸페닐	SMgCl
A-311	4-에틸페닐	SMgCl
A-312	2-메톡시페닐	SMgCl
A-313	3-메톡시페닐	SMgCl
A-314	4-메톡시페닐	SMgCl
A-315	2-트리플루오로메틸페닐	SMgCl
A-316	3-트리플루오로메틸페닐	SMgCl
A-317	4-트리플루오로메틸페닐	SMgCl
A-318	2-트리플루오로메톡시페닐	SMgCl
A-319	3-트리플루오로메톡시페닐	SMgCl

업	B	D
A-320	4-트리플루오로메톡시페닐	SMgCl
A-321	2-디플루오로메톡시페닐	SMgCl
A-322	3-디플루오로메톡시페닐	SMgCl
A-323	4-디플루오로메톡시페닐	SMgCl
A-324	2-트리플루오로메틸티오펜일	SMgCl
A-325	3-트리플루오로메틸티오펜일	SMgCl
A-326	4-트리플루오로메틸티오펜일	SMgCl
A-327	2,3-디클로로페닐	SMgCl
A-328	2,4-디클로로페닐	SMgCl
A-329	2,5-디클로로페닐	SMgCl
A-330	2,6-디클로로페닐	SMgCl
A-331	3,4-디클로로페닐	SMgCl
A-332	3,5-디클로로페닐	SMgCl
A-333	2,3-디플루오로페닐	SMgCl
A-334	2,4-디플루오로페닐	SMgCl
A-335	2,5-디플루오로페닐	SMgCl
A-336	2,6-디플루오로페닐	SMgCl
A-337	3,4-디플루오로페닐	SMgCl
A-338	3,5-디플루오로페닐	SMgCl
A-339	2,3-디메틸페닐	SMgCl
A-340	2,4-디메틸페닐	SMgCl
A-341	2,5-디메틸페닐	SMgCl
A-342	2,6-디메틸페닐	SMgCl
A-343	3,4-디메틸페닐	SMgCl
A-344	3,5-디메틸페닐	SMgCl
A-345	2-플루오로-3-클로로페닐	SMgCl
A-346	2-플루오로-4-클로로페닐	SMgCl
A-347	2-플루오로-5-클로로페닐	SMgCl
A-348	2-플루오로-6-클로로페닐	SMgCl
A-349	3-플루오로-4-클로로페닐	SMgCl
A-350	3-플루오로-5-클로로페닐	SMgCl
A-351	2-클로로-3-플루오로페닐	SMgCl
A-352	2-클로로-4-플루오로페닐	SMgCl
A-353	2-클로로-5-플루오로페닐	SMgCl
A-354	3-클로로-4-플루오로페닐	SMgCl
A-355	2-메틸-3-클로로페닐	SMgCl
A-356	2-메틸-4-클로로페닐	SMgCl
A-357	2-메틸-5-클로로페닐	SMgCl
A-358	2-메틸-6-클로로페닐	SMgCl
A-359	3-메틸-4-클로로페닐	SMgCl

업	B	D
A-360	3-메틸-5-클로로페닐	SMgCl
A-361	2-클로로-3-메틸페닐	SMgCl
A-362	2-클로로-4-메틸페닐	SMgCl
A-363	2-클로로-5-메틸페닐	SMgCl
A-364	3-클로로-4-메틸페닐	SMgCl
A-365	2-메틸-3-플루오로페닐	SMgCl
A-366	2-메틸-4-플루오로페닐	SMgCl
A-367	2-메틸-5-플루오로페닐	SMgCl
A-368	2-메틸-6-플루오로페닐	SMgCl
A-369	3-메틸-4-플루오로페닐	SMgCl
A-370	3-메틸-5-플루오로페닐	SMgCl
A-371	2-플루오로-3-메틸페닐	SMgCl
A-372	2-플루오로-4-메틸페닐	SMgCl
A-373	2-플루오로-5-메틸페닐	SMgCl
A-374	3-플루오로-4-메틸페닐	SMgCl
A-375	2-클로로-3-에틸페닐	SMgCl
A-376	2-클로로-4-에틸페닐	SMgCl
A-377	2-클로로-5-에틸페닐	SMgCl
A-378	3-클로로-4-에틸페닐	SMgCl
A-379	2-에틸-3-클로로페닐	SMgCl
A-380	2-에틸-4-클로로페닐	SMgCl
A-381	2-에틸-5-클로로페닐	SMgCl
A-382	2-에틸-6-클로로페닐	SMgCl
A-383	3-에틸-4-클로로페닐	SMgCl
A-384	3-에틸-5-클로로페닐	SMgCl
A-385	2-에틸-3-플루오로페닐	SMgCl
A-386	2-에틸-4-플루오로페닐	SMgCl
A-387	2-에틸-5-플루오로페닐	SMgCl
A-388	2-에틸-6-플루오로페닐	SMgCl
A-389	3-에틸-4-플루오로페닐	SMgCl
A-390	3-에틸-5-플루오로페닐	SMgCl
A-391	2-플루오로-3-에틸페닐	SMgCl
A-392	2-플루오로-4-에틸페닐	SMgCl
A-393	2-플루오로-5-에틸페닐	SMgCl
A-394	3-플루오로-4-에틸페닐	SMgCl
A-395	2-메톡시-3-클로로페닐	SMgCl
A-396	2-메톡시-4-클로로페닐	SMgCl
A-397	2-메톡시-5-클로로페닐	SMgCl
A-398	2-메톡시-6-클로로페닐	SMgCl
A-399	3-메톡시-4-클로로페닐	SMgCl

업	B	D
A-400	3-메톡시-5-클로로페닐	SMgCl
A-401	2-클로로-3-메톡시페닐	SMgCl
A-402	2-클로로-4-메톡시페닐	SMgCl
A-403	2-클로로-5-메톡시페닐	SMgCl
A-404	3-클로로-4-메톡시페닐	SMgCl
A-405	2-메톡시-3-플루오로페닐	SMgCl
A-406	2-메톡시-4-플루오로페닐	SMgCl
A-407	2-메톡시-5-플루오로페닐	SMgCl
A-408	2-메톡시-6-플루오로페닐	SMgCl
A-409	3-메톡시-4-플루오로페닐	SMgCl
A-410	3-메톡시-5-플루오로페닐	SMgCl
A-411	2-플루오로-3-메톡시페닐	SMgCl
A-412	2-플루오로-4-메톡시페닐	SMgCl
A-413	2-플루오로-5-메톡시페닐	SMgCl
A-414	3-플루오로-4-메톡시페닐	SMgCl
A-415	3-플루오로-5-메톡시페닐	SMgCl
A-416	2-(디플루오로메톡시)-3-클로로페닐	SMgCl
A-417	2-(디플루오로메톡시)-4-클로로페닐	SMgCl
A-418	2-(디플루오로메톡시)-5-클로로페닐	SMgCl
A-419	2-(디플루오로메톡시)-6-클로로페닐	SMgCl
A-420	3-(디플루오로메톡시)-4-클로로페닐	SMgCl
A-421	3-(디플루오로메톡시)-5-클로로페닐	SMgCl
A-422	2-클로로-3-(디플루오로메톡시)페닐	SMgCl
A-423	2-클로로-4-(디플루오로메톡시)페닐	SMgCl
A-424	2-클로로-5-(디플루오로메톡시)페닐	SMgCl
A-425	3-클로로-4-(디플루오로메톡시)페닐	SMgCl
A-426	2-(디플루오로메톡시)-3-플루오로페닐	SMgCl
A-427	2-(디플루오로메톡시)-4-플루오로페닐	SMgCl
A-428	2-(디플루오로메톡시)-5-플루오로페닐	SMgCl
A-429	2-(디플루오로메톡시)-6-플루오로페닐	SMgCl
A-430	3-(디플루오로메톡시)-4-플루오로페닐	SMgCl
A-431	3-(디플루오로메톡시)-5-플루오로페닐	SMgCl
A-432	2-플루오로-3-(디플루오로메톡시)페닐	SMgCl
A-433	2-플루오로-4-(디플루오로메톡시)페닐	SMgCl
A-434	2-플루오로-5-(디플루오로메톡시)페닐	SMgCl
A-435	3-플루오로-4-(디플루오로메톡시)페닐	SMgCl
A-436	2,3,4-트리클로로페닐	SMgCl
A-437	2,3,5-트리클로로페닐	SMgCl
A-438	2,3,6-트리클로로페닐	SMgCl
A-439	2,4,5-트리클로로페닐	SMgCl

연	B	D
A-440	2,4,6-트리클로로페닐	SMgCl
A-441	3,4,5-트리클로로페닐	SMgCl
A-442	2,3,4-트리플루오로페닐	SMgCl
A-443	2,3,5-트리플루오로페닐	SMgCl
A-444	2,3,6-트리플루오로페닐	SMgCl
A-445	2,4,5-트리플루오로페닐	SMgCl
A-446	2,4,6-트리플루오로페닐	SMgCl
A-447	3,4,5-트리플루오로페닐	SMgCl
A-448	페닐	SMgBr
A-449	2-클로로페닐	SMgBr
A-450	3-클로로페닐	SMgBr
A-451	4-클로로페닐	SMgBr
A-452	2-플루오로페닐	SMgBr
A-453	3-플루오로페닐	SMgBr
A-454	4-플루오로페닐	SMgBr
A-455	2-메틸페닐	SMgBr
A-456	3-메틸페닐	SMgBr
A-457	4-메틸페닐	SMgBr
A-458	2-에틸페닐	SMgBr
A-459	3-에틸페닐	SMgBr
A-460	4-에틸페닐	SMgBr
A-461	2-메톡시페닐	SMgBr
A-462	3-메톡시페닐	SMgBr
A-463	4-메톡시페닐	SMgBr
A-464	2-트리플루오로메틸페닐	SMgBr
A-465	3-트리플루오로메틸페닐	SMgBr
A-466	4-트리플루오로메틸페닐	SMgBr
A-467	2-트리플루오로메톡시페닐	SMgBr
A-468	3-트리플루오로메톡시페닐	SMgBr
A-469	4-트리플루오로메톡시페닐	SMgBr
A-470	2-디플루오로메톡시페닐	SMgBr
A-471	3-디플루오로메톡시페닐	SMgBr
A-472	4-디플루오로메톡시페닐	SMgBr
A-473	2-트리플루오로메틸티오펜일	SMgBr
A-474	3-트리플루오로메틸티오펜일	SMgBr
A-475	4-트리플루오로메틸티오펜일	SMgBr
A-476	2,3-디클로로페닐	SMgBr
A-477	2,4-디클로로페닐	SMgBr
A-478	2,5-디클로로페닐	SMgBr
A-479	2,6-디클로로페닐	SMgBr

업	B	D
A-480	3,4-디클로로페닐	SMgBr
A-481	3,5-디클로로페닐	SMgBr
A-482	2,3-디플루오로페닐	SMgBr
A-483	2,4-디플루오로페닐	SMgBr
A-484	2,5-디플루오로페닐	SMgBr
A-485	2,6-디플루오로페닐	SMgBr
A-486	3,4-디플루오로페닐	SMgBr
A-487	3,5-디플루오로페닐	SMgBr
A-488	2,3-디메틸페닐	SMgBr
A-489	2,4-디메틸페닐	SMgBr
A-490	2,5-디메틸페닐	SMgBr
A-491	2,6-디메틸페닐	SMgBr
A-492	3,4-디메틸페닐	SMgBr
A-493	3,5-디메틸페닐	SMgBr
A-494	2-플루오로-3-클로로페닐	SMgBr
A-495	2-플루오로-4-클로로페닐	SMgBr
A-496	2-플루오로-5-클로로페닐	SMgBr
A-497	2-플루오로-6-클로로페닐	SMgBr
A-498	3-플루오로-4-클로로페닐	SMgBr
A-499	3-플루오로-5-클로로페닐	SMgBr
A-500	2-클로로-3-플루오로페닐	SMgBr
A-501	2-클로로-4-플루오로페닐	SMgBr
A-502	2-클로로-5-플루오로페닐	SMgBr
A-503	3-클로로-4-플루오로페닐	SMgBr
A-504	2-메틸-3-클로로페닐	SMgBr
A-505	2-메틸-4-클로로페닐	SMgBr
A-506	2-메틸-5-클로로페닐	SMgBr
A-507	2-메틸-6-클로로페닐	SMgBr
A-508	3-메틸-4-클로로페닐	SMgBr
A-509	3-메틸-5-클로로페닐	SMgBr
A-510	2-클로로-3-메틸페닐	SMgBr
A-511	2-클로로-4-메틸페닐	SMgBr
A-512	2-클로로-5-메틸페닐	SMgBr
A-513	3-클로로-4-메틸페닐	SMgBr
A-514	2-메틸-3-플루오로페닐	SMgBr
A-515	2-메틸-4-플루오로페닐	SMgBr
A-516	2-메틸-5-플루오로페닐	SMgBr
A-517	2-메틸-6-플루오로페닐	SMgBr
A-518	3-메틸-4-플루오로페닐	SMgBr
A-519	3-메틸-5-플루오로페닐	SMgBr

열	B	D
A-520	2-플루오로-3-에틸페닐	SMgBr
A-521	2-플루오로-4-에틸페닐	SMgBr
A-522	2-플루오로-5-에틸페닐	SMgBr
A-523	3-플루오로-4-에틸페닐	SMgBr
A-524	2-클로로-3-에틸페닐	SMgBr
A-525	2-클로로-4-에틸페닐	SMgBr
A-526	2-클로로-5-에틸페닐	SMgBr
A-527	3-클로로-4-에틸페닐	SMgBr
A-528	2-에틸-3-클로로페닐	SMgBr
A-529	2-에틸-4-클로로페닐	SMgBr
A-530	2-에틸-5-클로로페닐	SMgBr
A-531	2-에틸-6-클로로페닐	SMgBr
A-532	3-에틸-4-클로로페닐	SMgBr
A-533	3-에틸-5-클로로페닐	SMgBr
A-534	2-에틸-3-플루오로페닐	SMgBr
A-535	2-에틸-4-플루오로페닐	SMgBr
A-536	2-에틸-5-플루오로페닐	SMgBr
A-537	2-에틸-6-플루오로페닐	SMgBr
A-538	3-에틸-4-플루오로페닐	SMgBr
A-539	3-에틸-5-플루오로페닐	SMgBr
A-540	2-플루오로-3-에틸페닐	SMgBr
A-541	2-플루오로-4-에틸페닐	SMgBr
A-542	2-플루오로-5-에틸페닐	SMgBr
A-543	3-플루오로-4-에틸페닐	SMgBr
A-544	2-메톡시-3-클로로페닐	SMgBr
A-545	2-메톡시-4-클로로페닐	SMgBr
A-546	2-메톡시-5-클로로페닐	SMgBr
A-547	2-메톡시-6-클로로페닐	SMgBr
A-548	3-메톡시-4-클로로페닐	SMgBr
A-549	3-메톡시-5-클로로페닐	SMgBr
A-550	2-클로로-3-메톡시페닐	SMgBr
A-551	2-클로로-4-메톡시페닐	SMgBr
A-552	2-클로로-5-메톡시페닐	SMgBr
A-553	3-클로로-4-메톡시페닐	SMgBr
A-554	2-메톡시-3-플루오로페닐	SMgBr
A-555	2-메톡시-4-플루오로페닐	SMgBr
A-556	2-메톡시-5-플루오로페닐	SMgBr
A-557	2-메톡시-6-플루오로페닐	SMgBr
A-558	3-메톡시-4-플루오로페닐	SMgBr
A-559	3-메톡시-5-플루오로페닐	SMgBr

업	B	D
A-560	2-플루오로-3-메톡시페닐	SMgBr
A-561	2-플루오로-4-메톡시페닐	SMgBr
A-562	2-플루오로-5-메톡시페닐	SMgBr
A-563	3-플루오로-4-메톡시페닐	SMgBr
A-564	3-플루오로-5-메톡시페닐	SMgBr
A-565	2-(디플루오로메톡시)-3-클로로페닐	SMgBr
A-566	2-(디플루오로메톡시)-4-클로로페닐	SMgBr
A-567	2-(디플루오로메톡시)-5-클로로페닐	SMgBr
A-568	2-(디플루오로메톡시)-6-클로로페닐	SMgBr
A-569	3-(디플루오로메톡시)-4-클로로페닐	SMgBr
A-570	3-(디플루오로메톡시)-5-클로로페닐	SMgBr
A-571	2-클로로-3-(디플루오로메톡시)페닐	SMgBr
A-572	2-클로로-4-(디플루오로메톡시)페닐	SMgBr
A-573	2-클로로-5-(디플루오로메톡시)페닐	SMgBr
A-574	3-클로로-4-(디플루오로메톡시)페닐	SMgBr
A-575	2-(디플루오로메톡시)-3-플루오로페닐	SMgBr
A-576	2-(디플루오로메톡시)-4-플루오로페닐	SMgBr
A-577	2-(디플루오로메톡시)-5-플루오로페닐	SMgBr
A-578	2-(디플루오로메톡시)-6-플루오로페닐	SMgBr
A-579	3-(디플루오로메톡시)-4-플루오로페닐	SMgBr
A-580	3-(디플루오로메톡시)-5-플루오로페닐	SMgBr
A-581	2-플루오로-3-(디플루오로메톡시)페닐	SMgBr
A-582	2-플루오로-4-(디플루오로메톡시)페닐	SMgBr
A-583	2-플루오로-5-(디플루오로메톡시)페닐	SMgBr
A-584	3-플루오로-4-(디플루오로메톡시)페닐	SMgBr
A-585	2,3,4-트리클로로페닐	SMgBr
A-586	2,3,5-트리클로로페닐	SMgBr
A-587	2,3,6-트리클로로페닐	SMgBr
A-588	2,4,5-트리클로로페닐	SMgBr
A-589	2,4,6-트리클로로페닐	SMgBr
A-590	3,4,5-트리클로로페닐	SMgBr
A-591	2,3,4-트리플루오로페닐	SMgBr
A-592	2,3,5-트리플루오로페닐	SMgBr
A-593	2,3,6-트리플루오로페닐	SMgBr
A-594	2,4,5-트리플루오로페닐	SMgBr
A-595	2,4,6-트리플루오로페닐	SMgBr
A-596	3,4,5-트리플루오로페닐	SMgBr
A-597	페닐	MgI
A-598	2-클로로페닐	MgI
A-599	3-클로로페닐	MgI

열	B	D
A-600	4-클로로페닐	Mgl
A-601	2-플루오로페닐	Mgl
A-602	3-플루오로페닐	Mgl
A-603	4-플루오로페닐	Mgl
A-604	2-메틸페닐	Mgl
A-605	3-메틸페닐	Mgl
A-606	4-메틸페닐	Mgl
A-607	2-에틸페닐	Mgl
A-608	3-에틸페닐	Mgl
A-609	4-에틸페닐	Mgl
A-610	2-메톡시페닐	Mgl
A-611	3-메톡시페닐	Mgl
A-612	4-메톡시페닐	Mgl
A-613	2-트리플루오로메틸페닐	Mgl
A-614	3-트리플루오로메틸페닐	Mgl
A-615	4-트리플루오로메틸페닐	Mgl
A-616	2-트리플루오로메톡시페닐	Mgl
A-617	3-트리플루오로메톡시페닐	Mgl
A-618	4-트리플루오로메톡시페닐	Mgl
A-619	2-디플루오로메톡시페닐	Mgl
A-620	3-디플루오로메톡시페닐	Mgl
A-621	4-디플루오로메톡시페닐	Mgl
A-622	2-트리플루오로메틸티오펜일	Mgl
A-623	3-트리플루오로메틸티오펜일	Mgl
A-624	4-트리플루오로메틸티오펜일	Mgl
A-625	2,3-디클로로페닐	Mgl
A-626	2,4-디클로로페닐	Mgl
A-627	2,5-디클로로페닐	Mgl
A-628	2,6-디클로로페닐	Mgl
A-629	3,4-디클로로페닐	Mgl
A-630	3,5-디클로로페닐	Mgl
A-631	2,3-디플루오로페닐	Mgl
A-632	2,4-디플루오로페닐	Mgl
A-633	2,5-디플루오로페닐	Mgl
A-634	2,6-디플루오로페닐	Mgl
A-635	3,4-디플루오로페닐	Mgl
A-636	3,5-디플루오로페닐	Mgl
A-637	2,3-디메틸페닐	Mgl
A-638	2,4-디메틸페닐	Mgl
A-639	2,5-디메틸페닐	Mgl

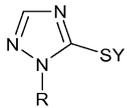
열	B	D
A-640	2,6-디메틸페닐	Mgl
A-641	3,4-디메틸페닐	Mgl
A-642	3,5-디메틸페닐	Mgl
A-643	2-플루오로-3-클로로페닐	Mgl
A-644	2-플루오로-4-클로로페닐	Mgl
A-645	2-플루오로-5-클로로페닐	Mgl
A-646	2-플루오로-6-클로로페닐	Mgl
A-647	3-플루오로-4-클로로페닐	Mgl
A-648	3-플루오로-5-클로로페닐	Mgl
A-649	2-클로로-3-플루오로페닐	Mgl
A-650	2-클로로-4-플루오로페닐	Mgl
A-651	2-클로로-5-플루오로페닐	Mgl
A-652	3-클로로-4-플루오로페닐	Mgl
A-653	2-메틸-3-클로로페닐	Mgl
A-654	2-메틸-4-클로로페닐	Mgl
A-655	2-메틸-5-클로로페닐	Mgl
A-656	2-메틸-6-클로로페닐	Mgl
A-657	3-메틸-4-클로로페닐	Mgl
A-658	3-메틸-5-클로로페닐	Mgl
A-659	2-클로로-3-메틸페닐	Mgl
A-660	2-클로로-4-메틸페닐	Mgl
A-661	2-클로로-5-메틸페닐	Mgl
A-662	3-클로로-4-메틸페닐	Mgl
A-663	2-메틸-3-플루오로페닐	Mgl
A-664	2-메틸-4-플루오로페닐	Mgl
A-665	2-메틸-5-플루오로페닐	Mgl
A-666	2-메틸-6-플루오로페닐	Mgl
A-667	3-메틸-4-플루오로페닐	Mgl
A-668	3-메틸-5-플루오로페닐	Mgl
A-669	2-플루오로-3-메틸페닐	Mgl
A-670	2-플루오로-4-메틸페닐	Mgl
A-671	2-플루오로-5-메틸페닐	Mgl
A-672	3-플루오로-4-메틸페닐	Mgl
A-673	2-클로로-3-에틸페닐	Mgl
A-674	2-클로로-4-에틸페닐	Mgl
A-675	2-클로로-5-에틸페닐	Mgl
A-676	3-클로로-4-에틸페닐	Mgl
A-677	2-에틸-3-클로로페닐	Mgl
A-678	2-에틸-4-클로로페닐	Mgl
A-679	2-에틸-5-클로로페닐	Mgl

업	B	D
A-680	2-에틸-6-클로로페닐	Mgl
A-681	3-에틸-4-클로로페닐	Mgl
A-682	3-에틸-5-클로로페닐	Mgl
A-683	2-에틸-3-플루오로페닐	Mgl
A-684	2-에틸-4-플루오로페닐	Mgl
A-685	2-에틸-5-플루오로페닐	Mgl
A-686	2-에틸-6-플루오로페닐	Mgl
A-687	3-에틸-4-플루오로페닐	Mgl
A-688	3-에틸-5-플루오로페닐	Mgl
A-689	2-플루오로-3-에틸페닐	Mgl
A-690	2-플루오로-4-에틸페닐	Mgl
A-691	2-플루오로-5-에틸페닐	Mgl
A-692	3-플루오로-4-에틸페닐	Mgl
A-693	2-메톡시-3-클로로페닐	Mgl
A-694	2-메톡시-4-클로로페닐	Mgl
A-695	2-메톡시-5-클로로페닐	Mgl
A-696	2-메톡시-6-클로로페닐	Mgl
A-697	3-메톡시-4-클로로페닐	Mgl
A-698	3-메톡시-5-클로로페닐	Mgl
A-699	2-클로로-3-메톡시페닐	Mgl
A-700	2-클로로-4-메톡시페닐	Mgl
A-701	2-클로로-5-메톡시페닐	Mgl
A-702	3-클로로-4-메톡시페닐	Mgl
A-703	2-메톡시-3-플루오로페닐	Mgl
A-704	2-메톡시-4-플루오로페닐	Mgl
A-705	2-메톡시-5-플루오로페닐	Mgl
A-706	2-메톡시-6-플루오로페닐	Mgl
A-707	3-메톡시-4-플루오로페닐	Mgl
A-708	3-메톡시-5-플루오로페닐	Mgl
A-709	2-플루오로-3-메톡시페닐	Mgl
A-710	2-플루오로-4-메톡시페닐	Mgl
A-711	2-플루오로-5-메톡시페닐	Mgl
A-712	3-플루오로-4-메톡시페닐	Mgl
A-713	3-플루오로-5-메톡시페닐	Mgl
A-714	2-(디플루오로메톡시)-3-클로로페닐	Mgl
A-715	2-(디플루오로메톡시)-4-클로로페닐	Mgl
A-716	2-(디플루오로메톡시)-5-클로로페닐	Mgl
A-717	2-(디플루오로메톡시)-6-클로로페닐	Mgl
A-718	3-(디플루오로메톡시)-4-클로로페닐	Mgl
A-719	3-(디플루오로메톡시)-5-클로로페닐	Mgl

열	B	D
A-720	2-클로로-3-(디플루오로메톡시)페닐	Mgl
A-721	2-클로로-4-(디플루오로메톡시)페닐	Mgl
A-722	2-클로로-5-(디플루오로메톡시)페닐	Mgl
A-723	3-클로로-4-(디플루오로메톡시)페닐	Mgl
A-724	2-(디플루오로메톡시)-3-플루오로페닐	Mgl
A-725	2-(디플루오로메톡시)-4-플루오로페닐	Mgl
A-726	2-(디플루오로메톡시)-5-플루오로페닐	Mgl
A-727	2-(디플루오로메톡시)-6-플루오로페닐	Mgl
A-728	3-(디플루오로메톡시)-4-플루오로페닐	Mgl
A-729	3-(디플루오로메톡시)-5-플루오로페닐	Mgl
A-730	2-플루오로-3-(디플루오로메톡시)페닐	Mgl
A-731	2-플루오로-4-(디플루오로메톡시)페닐	Mgl
A-732	2-플루오로-5-(디플루오로메톡시)페닐	Mgl
A-733	3-플루오로-4-(디플루오로메톡시)페닐	Mgl
A-734	2,3,4-트리클로로페닐	Mgl
A-735	2,3,5-트리클로로페닐	Mgl
A-736	2,3,6-트리클로로페닐	Mgl
A-737	2,4,5-트리클로로페닐	Mgl
A-738	2,4,6-트리클로로페닐	Mgl
A-739	3,4,5-트리클로로페닐	Mgl
A-740	2,3,4-트리플루오로페닐	Mgl
A-741	2,3,5-트리플루오로페닐	Mgl
A-742	2,3,6-트리플루오로페닐	Mgl
A-743	2,4,5-트리플루오로페닐	Mgl
A-744	2,4,6-트리플루오로페닐	Mgl
A-745	3,4,5-트리플루오로페닐	Mgl

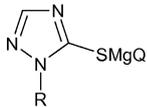
[0665] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 티오-트리아졸로-기 함유 화합물 (I), 특히 하기 화학식 I의 식물병원성 활성을 갖는 트리아졸 클래스의 살충 화합물은 상기 정의된 바와 같은 단계 (iii-1) 또는 (iii-2)를 포함하는 본 발명의 방법에 의하여 하기 화학식 IIa의 화합물로부터 합성된다.

[0666] <화학식 I>



[0667]

[0668] <화학식 IIa>



[0669]

[0670] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 화학식 IIa의 화합물은 상기 정의된 바와 같은 단계 (ii)에 따라 화합물 (IIIa)를 황과 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득될 수 있다.

[0671] 본 발명의 방법의 한 실시양태에 따르면, 단계 (i)에 이어서 단계 (ii)에 이어서 단계 (iii-1) 또는 (iii-2)이 수행된다. 따라서, 이러한 실시양태에 따르면, 본 발명의 방법은 단계 (i), (ii) 및 후속적으로 (iii-1) 또는 (iii-2)를 포함한다.

[0672] 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에 따르면, 화합물 (IIIa)로부터 출발하여 단계 (iv)를 수행하여 화학식 I의 화합물을 합성한다. 따라서, 이러한 실시양태에 따르면, 본 발명의 방법은 단계 (iv)를 포함한다. 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 (i), 이어서 단계 (iv)를 수행한다. 따라서, 이러한 실시양태에 따르면, 본 발명의 방법은 단계 (i) 및 (iv)를 포함한다.

[0673] 본 발명의 방법의 추가의 이점은 티오-트리아졸로 화합물 (I)이 단일 용기 반응으로 수득가능하다는 것이다. 또한, 원하는 경우에, 반응은 냉각 없이 또는 약간의 승온에서 수행될 수 있으며, 목적 생성물로의 높은 전환을 얻을 수 있다. 따라서 단지 약간의 또는 실질적으로 상당한 양이 아닌 부산물이 형성된다. 따라서 본 방법은

매우 경제적이다.

- [0674] 본 발명에 따른 신규 화합물은 키랄 중심을 함유하고, 일반적으로 라세미체의 형태로 또는 에리트로 및 트레오 형태의 부분입체이성질체 혼합물로서 취득된다. 본 발명에 따른 화합물의 에리트로 및 트레오 부분입체이성질체는 예를 들어 이들의 서로 상이한 용해도에 기초하여 또는 칼럼 크로마토그래피에 의해 순수한 형태로 분리 및 단리시킬 수 있다. 공지된 방법을 이용하여, 부분입체이성질체의 상기 균일한 쌍을 사용하여 균일한 거울상 이성질체를 얻을 수 있다.
- [0675] 따라서, 본 발명은 순수한 거울상 이성질체 또는 부분입체이성질체 및 그의 혼합물을 모두 제공한다. 이것은 본 발명에 따른 화합물에 적용된다. 본 발명의 범주는 특히 키랄 중심을 갖는 본 발명에 따른 화합물의 (R) 및 (S) 이성질체 및 라세미체를 포함한다. 본 발명에 따른 적합한 화합물은 또한 모든 가능한 입체이성질체 (시스/트랜스 이성질체) 및 그의 혼합물을 포함한다.
- [0676] 본 발명에 따른 화합물은 다양한 결정 변형으로 존재할 수 있다. 이들은 마찬가지로 본 발명에 의해 제공된다.
- [0677] 또한, 본 발명의 방법에서, 사용된 반응물은 키랄 중심을 함유하고, 일반적으로 라세미체의 형태 또는 에리트로 및 트레오 형태의 부분입체이성질체 혼합물로서 사용된다. 이들 화합물의 에리트로 및 트레오 부분입체이성질체는 예를 들어 이들의 서로 상이한 용해도에 기초하여 또는 칼럼 크로마토그래피에 의해 순수한 형태로 분리 및 단리시킬 수 있다. 공지된 방법을 이용하여, 부분입체이성질체의 상기 균일한 쌍을 사용하여 균일한 거울상 이성질체를 얻을 수 있다.
- [0678] 따라서, 본 발명은 순수한 거울상 이성질체 또는 부분입체이성질체 및 그의 혼합물을 모두 제공한다. 본 발명의 범주는 특히 키랄 중심을 갖는 각각의 반응물의 (R) 및 (S) 이성질체 및 라세미체를 포함한다. 본 발명에 따른 적합한 화합물은 또한 모든 가능한 입체이성질체 (시스/트랜스 이성질체) 및 그의 혼합물을 포함한다.
- [0679] 본 발명에 따른 화합물은 다양한 결정 변형으로 존재할 수 있다. 이들은 마찬가지로 본 발명에 의해 제공된다.
- [0680] 유도체화된 황 기를 함유하는 화학식 I의 화합물 (Y는 수소 이외의 것)을 취득하기 위해, 화학식 I의 화합물 (여기서, Y = 수소) (화합물 (I.1))을 당업계에 공지된 방법에 따라 추가로 반응시킬 수 있다.
- [0681] 예를 들어, 화합물 (I.1)와 R^{8A}-LG (여기서, R^{8A}는 하기 정의된 바와 같고, LG는 이탈기, 예컨대, 예를 들어 할로젠, 예컨대 Cl, Br 또는 I, 또는 퍼플루오로알킬술포네이트, 예를 들어 트리플루오로메틸술포네이트 또는 노나플루오로부탄술포네이트)의 추가의 반응에 의해, "S-H" 대신에 S-R^{8A} 기를 보유하는 화학식 I의 다양한 화합물을 제조하는 것이 가능하다. 기 SR^{8A}를 함유하는 화합물 (여기서, R^{8A}는 C₁-C₈-알킬, 바람직하게는 C₁-C₅-알킬 또는 C₁-C₄-알킬, 특히 C₃-알킬 또는 C₅-알킬, 구체적으로 메틸, 에틸, 이소-프로필, n-부틸 또는 n-펜틸)을 제조하기 위해, 화합물 (I.1)을 상응하는 알킬 할라이드와 반응시킨다 (또한 WO 96/38440 참조).
- [0682] 또한, 하기 S-잔기는 화학식 I의 각각의 SH-유도체로부터 형성될 수 있다:
- [0683] S-R^{8A} (여기서,
- [0684] R^{8A}는 C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐, C(=O)R^{5A}, C(=S)R^{5A}, SO₂R^{6A} 또는 CN이고; 여기서
- [0685] R^{5A}는 C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₁-C₈-알콕시, C₁-C₈-할로알콕시 또는 NA^{3A}A^{4A}이고;
- [0686] R^{6A}는 C₁-C₈-알킬, 페닐-C₁-C₈-알킬 또는 페닐이고, 여기서 페닐 기는 각 경우에 비치환되거나 또는 할로젠 및 C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1, 2 또는 3개의 기에 의해 치환되고;
- [0687] A^{3A}, A^{4A}는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₂-C₈-알케닐, C₂-C₈-할로알케닐, C₂-C₈-알키닐, C₂-C₈-할로알키닐, C₃-C₈-시클로알킬, C₃-C₈-할로시클로알킬, C₃-C₈-시클로알케닐 또는 C₃-C₈-할로시클로알케닐임);

- [0704] 기 S-CN을 함유하는 화학식 I의 화합물은 WO 99/44331에 기재된 방법과 유사하게 합성될 수 있다.
- [0705] 기 DI를 함유하는 화학식 I의 화합물은 WO 97/43269에 기재된 방법과 유사하게 합성될 수 있다.
- [0706] 기 S-C(=O)R^{5A}를 함유하는 화학식 I의 화합물 (여기서, R^{5A} = C₁-C₈-알킬, C₁-C₈-할로알킬, C₁-C₈-알콕시 또는 C₁-C₈-할로알콕시)은 WO 97/42178에 기재된 방법과 유사하게 합성될 수 있다.
- [0707] 기 SM^{1A}를 함유하는 화학식 I의 화합물은 WO 97/41107에 기재된 방법과 유사하게 합성될 수 있다.
- [0708] 본 발명의 한 측면에 따르면, 상기 상술한 바와 같이 트리아졸 고리에 황을 유도체화하기 위한 단계 중 하나는 본 발명의 방법에 따라 수행되며, 여기서 Y = H이다. 한 구체적 측면에 따르면, 본 발명의 방법에 따른 화합물 (I)-(1) (Y = H)의 합성에 따라, 트리아졸 고리에 황을 유도체화하기 위한 단계 중 하나를 수행한다. 이는 추가의 살진균 화합물의 합성에 대한 매우 유용한 접근을 나타내며, 특히 여기서 SH는 SR^{8A}로 유도체화되고, R^{8A}는 C₁-C₈-알킬, 특히 C₁-C₅-알킬, C₂-C₈-알케닐 또는 CN이다 (구체적인 예는 상기 참조). 추가의 한 구체적 측면에 따르면, 본 발명의 방법에 따른 화합물 (I)-(1) (Y = H)의 합성에 따라, 트리아졸 고리에 황을 유도체화하는 단계는 SM^{1A}로 유도체화시키며, 여기서 M^{1A}는 정의된 바와 같고, 바람직하게는 상기 정의된 바와 같다. WO 97/41107을 참조한다.
- [0709] 실시예
- [0710] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 예시하며, 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하지 않는다.
- [0711] 실시예 1 (2RS, 3SR)-2-[3-(2-클로로-페닐)-2-(2,4-디플루오로-페닐)-옥시란일메틸]-2,4-디히드로-[1,2,4]트리아졸-3-티온의 합성
- [0712] THF 1.25 L 중 (2RS, 3SR)-2-[3-(2-클로로-페닐)-2-(2,4-디플루오로-페닐)-옥시란일메틸]-[1,2,4]트리아졸 (150 g, 431 mmol)의 용액을 0°C로 냉각시켰다. THF 중 iPrMgCl의 용액 (THF 중 2.0 M, 260 mL, 520 mmol)을 5°C 미만의 온도를 유지하는 속도로 첨가하였다. 이어서, 용액을 22°C로 가온되도록 하고, 그 온도에서 추가로 60분 동안 교반하였다. 이어서, 용액을 0°C로 냉각시키고, 황 (26.9 g, 839 mmol)을 7°C 미만의 온도를 유지하는 속도로 조금씩 첨가하였다. 교반을 0°C에서 추가로 60분 동안 계속하였다. 이어서, 4% HCl (1.1 kg)을 첨가하고, 이어서 톨루엔 550 mL를 첨가하였다. 상을 분리하고, 수성 상을 톨루엔 (2 x 275 mL)으로 추출하였다. 합한 유기 상을 물 (275 mL)로 세척하였다. 휘발성 물질을 모두 감압 하에 제거하고, 잔류물을 o-크실렌 (1.3 kg)로부터 재결정화하였다. 결정을 여과하고, o-크실렌 및 석유 에테르로 행구고, 20 mbar의 압력 및 60°C의 온도에서 밤새 건조시켜 생성물을 무색 고체 (123 g, HPLC에 의한 순도 95.5%, 74% 수율)로서 수득하였다.
- ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 13.31 (bs, 1 H); 8.24 (s, 1 H); 7.55-7.61 (m, 2 H); 7.45-7.50 (m, 2 H); 7.34 (q, J = 9.5 Hz, 1 H); 7.27 (dt, J = 3.0 Hz, J = 12.5 Hz, 1 H); 7.05 (ddd, J = 3.0 Hz, J = 9.5 Hz, J = 10.5 Hz, 1 H); 4.46 (d, J = 18.0 Hz, 1 H); 4.39 (s, 1 H); 4.12 (d, J = 18.0 Hz, 1 H).
- [0713] 용점: 180 °C
- [0714] 실시예 2 (2RS, 3SR)-2-[3-(2-클로로-페닐)-2-(2-플루오로-페닐)-옥시란일메틸]-2,4-디히드로-[1,2,4]트리아졸-3-티온의 합성
- [0715] THF 22 mL 중 (2RS, 3SR)-2-[3-(2-클로로-페닐)-2-(2-플루오로-페닐)-옥시란일메틸]-[1,2,4]트리아졸 (3.0 g, 9.10 mmol)의 용액을 0°C로 냉각시켰다. THF 중 iPrMgCl의 용액 (THF 중 2.0 M, 4.5 mL, 9.0 mmol)을 5°C 미만의 온도를 유지하는 속도로 첨가하였다. 이어서, 용액을 22°C로 가온되도록 하고, 그 온도에서 추가로 60분 동안 교반하였다. 이어서, 용액을 0°C로 냉각시키고, THF 5 mL 중 황 (0.57 g, 17.8 mmol)의 현탁액을 7°C 미만의 온도를 유지하는 속도로 조금씩 첨가하였다. 교반을 0°C에서 추가로 60분 동안 계속하였다. 이어서, 용액을 4% HCL (50 mL)에 붓고, TBME (30 mL)로 추출하였다. 수성 상을 TBME (30 mL)로 추출하였다. 합한 유기 상을 물 및 염수로 세척하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 휘발성 물질을 모두 증발시킨 후 수득한 조 생성물을 크실렌 (70 mL)로부터의 재결정화에 의해 정제하여 생성물을 무색 고체 (2.3 g, 6.36 mmol, 70% 수율)로서 수득하였다.

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz): δ (ppm) = 13.35 (s, 1 H); 8.20 (s, 1 H); 7.43-7.60 (m, 6 H); 7.18 (t, *J* = 9.5 Hz, 2 H); 4.89 (d, *J* = 15 Hz, 1 H); 4.20 (s, 1 H); 3.73 (d, *J* = 15.0 Hz, 1 H).

용점 : 179 °C

[0716]

실시예 3 (2RS, 3SR)-1-[3-(2-클로로-페닐)-2-(2,4-디플루오로-페닐)-옥시란일메틸]-5-알릴술폰과닐-1H-[1,2,4]트리아졸의 합성

[0717]

[0718]

THF 40 mL 중 (2RS, 3SR)-2-[3-(2-클로로-페닐)-2-(2,4-디플루오로-페닐)-옥시란일메틸]-[1,2,4]트리아졸 (5.0 g, 14.4 mmol)의 용액을 THF 중 *i*PrMgCl의 용액 (THF 중 2.0 M, 8.6 mL, 17.0 mmol)으로 40°C 미만의 온도를 유지하는 속도로 처리하였다. 이어서, 용액을 40°C에서 60분 동안 교반한 다음, 0°C로 냉각시켰다. 이어서, 황 (0.90 g, 28.1 mmol)을 온도를 7°C 미만으로 유지하는 속도로 조금씩 첨가하였다. 교반을 0°C에서 추가로 60분 동안 계속하였다. 이어서, 알릴 브로마이드 (2.5 mL, 28.9 mmol)를 한 번에 첨가하고, 용액을 주위 온도로 천천히 가온하고, 그 온도에서 밤새 교반하였다. 이어서, 이 용액에 물 50 mL 및 TBME 50 mL를 첨가하였다. 유기 상을 물 및 염수로 세척하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 감압 하에 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 황갈색 고체 (4.4 g, 10.5 mmol, 73% 수율)로서 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 8.02 (s, 1 H); 7.76 (dd, *J* = 3.0 Hz, *J* = 8.5 Hz, 1 H); 7.73 (dd, *J* = 3.5 Hz, 8.5 Hz, 1 H); 7.61-7.66 (m, 2 H); 7.42 (dt, *J* = 3.0 Hz, *J* = 12.5 Hz, 1 H); 7.40 (dt, *J* = 8.5 Hz, *J* = 10.5 Hz, 1 H); 7.21 (dt, *J* = 2.5 Hz, *J* = 10.5 Hz, 1 H); 5.86 (tdd, *J* = 9.0 Hz, *J* = 12.5 Hz, *J* = 21.0 Hz, 1 H); 5.25 (dd, *J* = 2.0 Hz, *J* = 21.0 Hz, 1 H); 5.14 (dd, *J* = 2.0 Hz, *J* = 12.5 Hz, 1 H); 4.63 (d, *J* = 18.5 Hz, 1 H); 4.58 (s, 1 H); 4.17 (d, *J* = 18.5 Hz, 1 H); 3.81 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H).

용점 : 67 °C

[0719]

실시예 4 (2RS, 3SR)-1-[3-(2-클로로-페닐)-2-(2,4-디플루오로-페닐)-옥시란일메틸]-5-메틸술폰과닐-1H-[1,2,4]트리아졸의 합성

[0720]

[0721]

THF 15 mL 중 (2RS, 3SR)-2-[3-(2-클로로-페닐)-2-(2,4-디플루오로-페닐)-옥시란일메틸]-[1,2,4]트리아졸 (2.1 g, 6.04 mmol)의 용액을 THF 중 *i*PrMgCl의 용액 (THF 중 2.0 M, 3.6 mL, 7.2 mmol)으로 40°C 미만의 온도를 유지하는 속도로 처리하였다. 이어서, 용액을 40°C에서 60분 동안 교반한 다음, 0°C로 냉각시켰다. THF 2 mL 중 *S*-메틸 메탄티오술폰네이트 (1.0 g, 7.9 mmol)의 용액을 한 번에 첨가하였다. 용액을 실온으로 천천히 가온하고, 밤새 교반하였다 (16시간). 이어서, 용액을 4% HCl (30 mL)에 붓고, TBME로 추출하였다. 수성 상을 TBME (30 mL)로 추출하였다. 합한 유기 층을 물 및 염수로 세척하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 조 생성물을 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 무색 고체 (1.75 g, 4.44 mmol, 74% 수율)로서 수득하였다.

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz): δ (ppm) = 7.82 (s, 1 H); 7.46-7.62 (m, 4 H); 7.33 (dt, *J* = 2.0 Hz, *J* = 10.0 Hz, 1 H); 7.21-7.27 (m, 1 H); 7.06 (dt, *J* = 2.0 Hz, *J* = 8.5 Hz, 1 H); 4.47 (d, *J* = 15.0 Hz, 1 H); 4.43 (s, 1 H); 3.96 (d, *J* = 15.0 Hz, 1 H); 2.45 (s, 3 H).

용점 : 125 °C

[0722]

실시예 5 (2RS, 3SR)-1-[3-(2-클로로-페닐)-2-(2,4-디플루오로-페닐)-옥시란일메틸]-5-페닐술폰과닐-1H-[1,2,4]트리아졸의 합성

[0723]

[0724]

THF 20 mL 중 (2RS, 3SR)-2-[3-(2-클로로-페닐)-2-(2,4-디플루오로-페닐)-옥시란일메틸]-[1,2,4]트리아졸 (3.0 g, 8.63 mmol)의 용액을 THF 중 *i*PrMgCl의 용액 (THF 중 2.0 M, 5.1 mL, 10.2 mmol)으로 40°C 미만의 온도를 유지하는 속도로 처리하였다. 이어서, 용액을 40°C에서 60분 동안 교반한 다음, 0°C로 냉각시켰다. THF 5 mL 중 디페닐 디술폰드 (3.7 g, 16.9 mmol)의 용액을 천천히 첨가하였다. 용액을 그 온도에서 추가로 60분 동안 유지한 다음, 빙냉 4% HCl (50 mL)에 부었다. 수성 상을 TBME (2x25 mL)로 추출하였다. 합한 유기 층을 물 및 염수로 세척하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 감압 하에 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 이어서, 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 무색 액체로서 수득하였으며, 이는 정치 시 응고하였다 (3.3 g, 7.24 mmol, 84% 수율).

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz): δ (ppm) = 7.80 (s, 1 H); 7.46-7.63 (m, 4 H); 7.15-7.34 (m, 7 H); 7.04 (dt, *J* = 2.0 Hz, *J* = 10.5 Hz, 1 H); 4.63 (d, *J* = 19.0 Hz, 1 H); 4.46 (s, 1 H); 4.19 (d, *J* = 19.0 Hz, 1 H).

용점: 78 °C

[0725]

실시예 6 2-[5-(4-클로로-벤질리덴)-1-히드록시-2,2-디메틸-시클로펜틸메틸]-2,4-디히드로-[1,2,4]트리아졸-3-티온의 합성

[0726]

THF 25 mL 중 5-(4-클로로-벤질리덴)-2,2-디메틸-1-[1,2,4]트리아졸-1-일메틸-시클로펜탄올 (3.00 g, 9.44 mmol)의 빙냉 용액에 THF 중 iPrMgCl 용액 (2.0 M, 12.0 mL, 24.0 mmol)을 첨가하였다. 염기를 첨가한 후, 무색 침전물이 형성되었다. 현탁액을 40°C로 가온하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 이어서, 투명한 용액을 0°C로 냉각시키고, 조금씩 황 (1.0 g, 31.2 mmol)으로 처리하고, 그 온도에서 추가로 60분 동안 교반하였다. 이어서, 용액을 4% HCl (100 mL)에 부었다. 수성 상을 TBME (2x30 mL)로 추출하였다. 합한 유기 상을 연속적으로 물 및 염수로 세척하였다. Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 무색 고체 (2.80 g, 8.00 mmol, 85% 수율)로서 수득하였다.

[0727]

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz): δ (ppm) = 13.35 (s, 1 H); 8.29 (s, 1 H); 7.34 (d, *J* = 10.5 Hz, 2 H); 7.19 (d, *J* = 10.5 Hz, 2 H); 5.81 (s, 1 H); 4.89 (s, 1 H); 4.56 (d, *J* = 17.5 Hz, 1 H); 3.99 (d, *J* = 17.5 Hz, 1 H); 2.84-2.94 (m, 1 H); 2.34-2.46 (m, 1 H); 1.80-1.90 (m, 1 H); 1.55-1.64 (m, 1 H); 1.08 (s, 3 H); 0.78 (s, 3 H).

용점: 177 °C

[0728]

실시예 7 (시스/트랜스)-2-[5-(4-클로로-벤질)-1-히드록시-2,2-디메틸-시클로펜틸메틸]-2,4-디히드로-[1,2,4]트리아졸-3-티온의 합성

[0729]

THF 25 mL 중 5-(4-클로로-벤질)-2,2-디메틸-1-[1,2,4]트리아졸-1-일메틸-시클로펜탄올 (3.00 g, 9.38 mmol)의 빙냉 용액에 THF 중 iPrMgCl 용액 (2.0 M, 12.0 mL, 24.0 mmol)을 첨가하였다. 용액을 40°C로 가온하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 이어서, 이것을 0°C로 냉각시키고, 조금씩 황 (1.0 g, 31.2 mmol)으로 처리하고, 그 온도에서 추가로 60분 동안 교반하였다. 이어서, 용액을 4% HCl (100 mL)에 부었다. 수성 상을 TBME (2x30 mL)로 추출하였다. 합한 유기 상을 연속적으로 물 및 염수로 세척하였다. Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 무색 고체 (2.60 g, 7.39 mmol, 79 % 수율)로서 수득하였다.

[0730]

주요 부분임체이성질체

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz): δ (ppm) = 13.70 (s, 1 H); 8.48 (s, 1 H); 7.18-7.32 (m, 4 H); 4.50 (d, *J* = 20.0 Hz, 1 H); 4.37 (s, 1 H); 4.17 (d, *J* = 20.0 Hz, 1 H); 2.52-2.62 (m, 1 H); 2.31-2.48 (m, 2 H); 1.63-1.73 (m, 1 H); 1.38-1.52 (m, 1 H); 1.13-1.29 (m, 2 H); 0.97 (s, 3 H); 0.91 (s, 3 H).

용점: 194 °C

[0731]

실시예 8 2-{2-[2-(4-클로로-페닐)-에틸]-2-히드록시-3,3-디메틸-부틸}-2,4-디히드로-[1,2,4]트리아졸-3-티온의 합성

[0732]

THF 2 mL 중 1-(4-클로로-페닐)-4,4-디메틸-3-[1,2,4]트리아졸-1-일메틸-펜탄-3-올 (236 mg, 0.77 mmol)의 빙냉 용액에 THF 중 iPrMgCl 용액 (2.0 M, 1.0 mL, 2.0 mmol)을 첨가하였다. 용액을 40°C로 가온하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 이어서, 이것을 0°C로 냉각시키고, 처리하고, THF 1 mL 중 황 (75 g, 2.34 mmol)의 현탁액을 조금씩 첨가하고, 혼합물을 0°C에서 추가로 60분 동안 교반하였다. 이어서, 용액을 4% HCl (20 mL)에 부었다. 수성 상을 TBME (2x30 mL)로 추출하였다. 합한 유기 상을 연속적으로 물 및 염수로 세척하였다. Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 무색 액체 (151 mg, 0.44 mmol, 58% 수율)로서 수득하였다.

[0733]

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz): δ (ppm) = 8.40 (s, 1 H); 7.29 (d, *J* = 12.0 Hz, 2 H); 7.18 (d, *J* = 12.0 Hz, 2 H); 4.51-4.58 (m, 2 H); 4.00-4.06 (m, 1 H); 2.61 (dt, *J* = 5.0 Hz, *J* = 17.0 Hz, 1 H); 2.20-2.30 (m, 1 H); 1.94-2.04 (m, 1 H); 1.70 (dt, *J* = 5.0 Hz, *J* = 19.0 Hz, 1 H); 0.94 (s, 9 H).

[0734]

[0735] 실시예 9 [2-2-(1-클로로-시클로프로필)-3-(2-클로로-페닐)-2-히드록시-프로필]-2,4-디히드로-[1,2,4]트리아졸-3-티온의 합성

[0736] THF 2 mL 중 2-(1-클로로-시클로프로필)-1-(2-클로로-페닐)-3-[1,2,4]트리아졸-1-일-프로판-2-올 (252 mg, 0.81 mmol)의 용액에 THF 중 iPrMgCl 용액 (2.0 M, 1.0 mL, 2.0 mmol)을 첨가하였다. 현탁액을 40°C로 가온하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 이어서, 투명한 용액을 0°C로 냉각시키고, 조금씩 황 (75 mg, 2.34 mmol)으로 처리하고, 그 온도에서 추가로 60분 동안 교반하였다. 이어서, 이 용액에 4% HCl (20 mL)을 첨가하였다. 수성 상을 TBME (2x30 mL)로 추출하였다. 합한 유기 상을 연속적으로 물 및 염수로 세척하였다. Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 무색 고체 (189 mg, 0.55 mmol, 68% 수율)로서 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 12.49 (bs, 1 H); 7.86 (s, 1 H); 7.52-7.56 (m, 1 H); 7.34-7.39 (m, 1 H); 7.16-7.25 (m, 2 H); 4.79 (d, J = 18.5 Hz, 1 H); 4.49 (d, J = 18.5 Hz, 1 H); 4.23 (s, 1 H); 3.61 (d, J = 17.5 Hz, 1 H); 3.18 (d, J = 17.5 Hz, 1 H); 0.90-0.96 (m, 1 H); 0.74-0.88 (m, 3 H).

[0737] 용점 : 137 °C

[0738] 실시예 10 2-[2-(4-클로로-페닐)-3-시클로프로필-2-히드록시-부틸]-2,4-디히드로-[1,2,4]트리아졸-3-티온의 합성

[0739] THF 2.5 mL 중 2-(4-클로로-페닐)-3-시클로프로필-1-[1,2,4]트리아졸-1-일-부탄-2-올 (340 mg, 1.17 mmol)의 냉각 용액에 THF 중 iPrMgCl 용액 (2.0 M, 1.5 mL, 3.0 mmol)을 첨가하였다. 용액을 40°C로 가온하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 이어서, 투명한 용액을 0°C로 냉각시키고, 조금씩 황 (107 mg, 3.34 mmol)으로 처리하고, 그 온도에서 추가로 60분 동안 교반하였다. 이어서, 용액을 4% HCl (20 mL)에 부었다. 수성 상을 TBME (2x20 mL)로 추출하였다. 합한 유기 상을 연속적으로 물 및 염수로 세척하였다. Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 무색 액체로서 수득하였으며, 이는 정치 시 응고하였다 (225 mg, 0.69 mmol, 부분입체이성질체의 60:40 혼합물 60% 수율).

주요 부분입체이성질체

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 10.90 (bs, 1 H); 7.62 (s, 1 H); 7.44 (d, J = 8.5 Hz, 2 H); 7.21 (d, J = 8.5 Hz, 2 H); 5.36 (d, J = 14.5 Hz, 1 H); 4.82 (d, J = 14.5 Hz, 1 H); 1.14 (q, J = 7.0 Hz, 1 H); 1.01 (d, J = 7.0 Hz, 3 H); 0.03-0.70 (m, 5 H).

[0740]

소수 부분입체이성질체

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 10.90 (bs, 1 H); 7.60 (s, 1 H); 7.32 (d, J = 8.5 Hz, 2 H); 7.17 (d, J = 8.5 Hz, 2 H); 4.92 (d, J = 14.5 Hz, 1 H); 4.29 (d, J = 14.5 Hz, 1 H); 1.24 (q, J = 7.0 Hz, 1 H); 0.81 (d, J = 7.0 Hz, 3 H); 0.03-0.70 (m, 5 H).

[0741] 용점 : 137 °C

[0742] 실시예 11 2-{1-[3-(2,4-디클로로-페닐)-2-메틸-프로필]-2-히드록시-3,3-디메틸-부틸}-2,4-디히드로-[1,2,4]트리아졸-3-티온의 합성

[0743] THF 14 mL 중 7-(2,4-디클로로-페닐)-2,2,6-트리메틸-4-[1,2,4]트리아졸-1-일-헵탄-3-올 (3.00 g, 8.93 mmol)의 용액에 THF 중 iPrMgCl 용액 (2.0 M, 11.0 mL, 22.0 mmol)을 첨가하였다. 용액을 40°C로 가온하고, 그 온도에서 120분 동안 유지하였다. 이어서, 투명한 용액을 0°C로 냉각시키고, 조금씩 황 (0.85 g, 26.6 mmol)으로 처리하고, 그 온도에서 추가로 60분 동안 교반하였다. 용액에 4% HCl을 첨가하고, 이어서 TBME를 첨가하였다 (둘 다 50 mL). 수성 상을 TBME (25 mL)로 추출하였다. 합한 유기 상을 연속적으로 물 및 염수로 세척하였다. Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 무색 액체로서 수득하였으며, 이는 정치 시 응고하였다 (2.2 g, 5.98 mmol, 1:1 혼합물 67% 수율).

부분 입체이성질체 I

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 12.81 (s, 1 H); 7.38 (s, 1 H); 6.62 (d, J = 2.5 Hz); 6.48 (dd, J = 2.5 Hz, J = 8.0 Hz, 1 H); 6.41 (d, J = 8.0 Hz, 1 H); 4.48 (d, J = 9.0 Hz, 1 H); 3.27 (d, J = 9.0 Hz, 1 H); 2.65 (d, J = 9.0 Hz, 1 H); 1.98 (dd, J = 6.5 Hz, J = 8.5 Hz, 1 H); 1.75 (dd, J = 8.0 Hz, J = 8.5 Hz, 1 H); 1.46-1.52 (m, 1 H); 0.78-0.91 (m, 2 H); 0.29 (d, J = 6.5 Hz, 3 H); 0.11 (s, 9 H).

[0744]

부분 입체이성질체 II

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 8.21 (s, 1 H); 7.36 (d, J = 2.0 Hz, 1 H); 7.32-7.35 (m, 1 H); 7.19 (dd, J = 2.0 Hz, J = 8.0 Hz); 5.20-5.26 (m, 1 H); 4.05 (d, J = 8.0 Hz, 1 H); 3.36 (d, J = 8.5 Hz, 1 H); 3.01 (dd, J = 4.0 Hz, J = 13.0 Hz, 1 H); 2.51-2.57 (m, 1 H); 1.93-2.00 (m, 1 H); 1.82-1.88 (m, 1 H); 1.62-1.68 (m, 1 H); 0.82 (s, 9 H); 0.78 (d, J = 6.5 Hz, 3 H).

[0745]

융점: 164 °C

[0746]

실시예 12 2-(2-[2-클로로-4-(4-클로로-페녹시)-페닐]-4-메틸-[1,3]디옥솔란-2-일메틸)-2,4-디히드로-[1,2,4]트리아졸-3-티온의 합성

[0747]

THF 1.3 mL 중 1-(2-[2-클로로-4-(4-클로로-페녹시)-페닐]-4-메틸-[1,3]디옥솔란-2일메틸)1H-[1,2,4]트리아졸 (524 mg, 1.28 mmol)의 용액에 THF 중 iPrMgCl 용액 (2.0 M, 1.0 mL, 2.0 mmol)을 첨가하였다. 용액을 40°C로 가온하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 이어서, 투명한 용액을 0°C로 냉각시키고, 조금씩 황 (82 mg, 2.55 mmol)으로 처리하고, 그 온도에서 추가로 60분 동안 교반하였다. 용액에 4% HCl을 첨가하고, 이어서 TBME를 첨가하였다 (둘다 5 mL). 수성 상을 TBME (5 mL)로 추출하였다. 합한 유기 상을 연속적으로 물 및 염수로 세척하였다. Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 무색 액체로서 수득하였으며, 이는 정치 시 응고하였다 (333 mg, 0.76 mmol, 부분입체이성질체의 1:1 혼합물 59% 수율).

부분입체이성질체의 혼합물

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 13.18 (s, 1 H); 7.72 (s, 0.5 H); 7.68 (s, 0.5 H); 7.63 (d, J = 3.0 Hz, 0.5 H); 7.61 (d, J = 3.0 Hz, 0.5 H); 7.33 (d, J = 8.5 Hz, 2 H); 6.97-7.01 (m, 2 H); 6.79-6.83 (m, 1 H); 4.85 (d, J = 14.0 Hz, 0.5 H); 4.84 (d, J = 14.0 Hz, 0.5 H); 4.77 (d, J = 14.0 Hz, 0.5 H); 4.69 (d, J = 14.0 Hz, 0.5 H); 4.32-4.38 (m, 0.5 H); 4.22 (dd, J = 6.0 Hz, J = 8.0 Hz, 0.5 H); 4.11-4.16 (m, 0.5 H); 3.98 (dd, J = 6.5 Hz, J = 7.5 Hz, 0.5 H); 3.49 (t, J = 7.5 Hz, 0.5 H); 3.40 (t, J = 8.0 Hz, 0.5 H); 2.74 (bs, 1 H); 1.21-1.27 (m, 3 H).

[0748]

융점: 130 °C

[0749]

실시예 13 2-[2-(2,4-디클로로-페닐)-4-프로필-[1,3]디옥솔란-2-일메틸]-2,4-디히드로-[1,2,4]트리아졸-3-티온의 합성

[0750]

THF 1.5 mL 중 1-[2-(2,4-디클로로-페닐)-4-프로필-[1,3]디옥솔란-1-일메틸]-1H-[1,2,4]트리아졸 (511 mg, 1.49 mmol)의 용액에 THF 중 iPrMgCl 용액 (2.0 M, 1.1 mL, 2.2 mmol)을 첨가하였다. 용액을 40°C로 가온하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 이어서, 투명한 용액을 0°C로 냉각시키고, 조금씩 황 (96 mg, 2.99 mmol)으로 처리하고, 그 온도에서 추가로 60분 동안 교반하였다. 용액에 4% HCl을 첨가하고, 이어서 TBME를 첨가하였다 (둘다 5 mL). 수성 상을 TBME (5 mL)로 추출하였다. 합한 유기 상을 연속적으로 물 및 염수로 세척하였다. Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 무색 액체로서 수득하였으며, 이는 정치 시 응고하였다 (198 mg, 0.53 mmol, 부분입체이성질체의 1:1 혼합물 35% 수율).

부분입체이성질체의 혼합물

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 13.15 (s, 1 H); 7.91 (s, 0.5 H); 7.86 (s, 0.5 H); 7.59 (d, J = 8.5 Hz, 0.5 H); 7.58 (d, J = 8.5 Hz, 0.5 H); 7.42 (d, J = 2.0 Hz, 1 H); 7.17-7.24 (m, 1 H); 4.86 (d, J = 14.0 Hz, 0.5 H); 4.85 (d, J = 14.5 Hz, 0.5 H); 4.77 (d, J = 14.0 Hz, 0.5 H); 4.70 (d, J = 14.5 Hz, 0.5 H); 4.19-4.25 (m, 1 H); 3.90-4.00 (m, 1 H); 3.55 (t, J = 7.0 Hz, 0.5 H); 3.42-3.47 (m, 0.5 H); 1.52-1.63 (m, 1 H); 1.24-1.46 (m, 3 H); 0.90 (t, J = 7.5 Hz, 1.5 H); 0.89 (t, J = 7.5 Hz, 1 H).

[0751]

융점: 128 °C

[0752]

실시예 14 2-[2-(2,4-디클로로-페닐)-2-히드록시-펜틸]-2,4-디히드로-[1,2,4]트리아졸-3-티온의 합성

[0753] THF 2.5 mL 중 2-(2,4-디클로로-페닐)-1-[1,2,4]트리아졸-1-일-펜탄-2-올 (330 mg, 1.05 mmol)의 빙냉 용액에 THF 중 iPrMgCl 용액 (2.0 M, 1.3 mL, 2.6 mmol)을 첨가하였다. 용액을 40℃로 가온하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 이어서, 이것을 0℃로 냉각시키고, 처리하고, THF 1 mL 중 황 (107 mg, 3.18 mmol)의 현탁액을 조금씩 첨가하고, 혼합물을 0℃에서 추가로 60분 동안 교반하였다. 이어서, 용액을 4% HCl (20 mL)에 부었다. 수성 상을 TBME (2x30 mL)로 추출하였다. 합한 유기 상을 연속적으로 물 및 염수로 세척하였다. Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 무색 액체 (290 mg, 0.84 mmol, 80% 수율)로서 수득하였으며, 이는 정치 시 응고하였다.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 12.40 (bs, 1 H); 7.74 (d, J = 10.5 Hz, 1 H); 7.72 (s, 1 H); 7.37 (d, J = 3.0 Hz, 1 H); 7.20 (dd, J = 3.0 Hz, J = 10.5 Hz, 1 H); 4.94 (d, J = 18.0 Hz, 1 H); 4.83 (d, J = 18.0 Hz, 1 H); 2.57 (dt, J = 3.0 Hz, J = 15.5 Hz, 1 H); 1.72-1.81 (m, 1 H); 1.20-1.32 (m, 2 H); 0.84-0.90 (m, 2 H); 0.83 (t, J = 9.0 Hz, 3 H).

용점: 148 °C

[0754] 실시예 15 2-[2-(4-플루오로-페닐)-2-히드록시-3-트리메틸실라닐-프로필]-2,4-디히드로-[1,2,4]트리아졸-3-티온의 합성

[0756] THF 3 mL 중 2-(4-플루오로-페닐)-1-[1,2,4]-1-일-3-트리메틸-실라닐-프로판-2-올 (226 mg, 0.77 mmol)의 용액에 THF 중 iPrMgCl 용액 (2.0 M, 1.2 mL, 2.4 mmol)을 첨가하였다. 용액을 40℃로 가온하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 이어서, 이것을 0℃로 냉각시키고, 처리하고, THF 1 mL 중 황 (85 mg, 2.65 mmol)의 현탁액을 조금씩 첨가하고, 혼합물을 0℃에서 추가로 60분 동안 교반하였다. 이어서, 용액을 4% HCl (20 mL)에 부었다. 수성 상을 TBME (2x20 mL)로 추출하였다. 합한 유기 상을 연속적으로 물 및 염수로 세척하였다. Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 무색 액체 (182 mg, 0.56 mmol, 73% 수율)로서 수득하였으며, 이는 정치 시 응고하였다.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 12.86 (bs, 1 H); 7.91 (s, 1 H); 7.60-7.64 (m, 2 H); 7.16 (t, J = 9.0 Hz, 2 H); 4.79 (d, J = 14.5 Hz, 1 H); 4.58 (d, J = 14.5 Hz, 1 H); 4.49 (bs, 1 H); 1.54 (d, J = 14.5 Hz, 1 H); 1.45 (d, J = 14.5 Hz, 1 H); 0.00 (s, 9 H).

용점: 107 °C

[0757] 실시예 16 2-[[비스-(4-플루오로-페닐)-메틸-실라닐]-메틸]-2,4-디히드로-[1,2,4]트리아졸-3-티온의 합성

[0759] THF 25 mL 중 1-[[비스-(4-플루오로-페닐)-메틸-실라닐]-메틸]-1H-[1,2,4]트리아졸 (3.00 g, 9.51 mmol)의 빙냉 용액에 THF 중 iPrMgCl 용액 (2.0 M, 6.0 mL, 12.0 mmol)을 첨가하였다. 용액을 40℃로 가온하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 이어서, 이것을 0℃로 냉각시키고, 조금씩 황 (1.0 g, 31.2 mmol)으로 처리하고, 그 온도에서 추가로 60분 동안 교반하였다. 이어서, 용액을 4% HCl (100 mL)에 부었다. 수성 상을 TBME (2x30 mL)로 추출하였다. 합한 유기 상을 연속적으로 물 및 염수로 세척하였다. Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 무색 고체 (2.90 g, 8.06 mmol, 85% 수율)로서 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 12.80 (bs, 1 H); 7.67 (s, 1 H); 7.55 (dd, J = 8.0 Hz, J = 10.5 Hz, 4 H); 7.07 (t, J = 10.5 Hz, 4 H); 4.20 (s, 2 H); 0.74 (s, 3 H).

용점: 105 °C

[0760] 실시예 17 2-[2-(2,4-디클로로-페닐)-펜틸]-2,4-디히드로-[1,2,4]트리아졸-3-티온의 합성

[0762] THF 2.5 mL 중 1-[2-(2,4-디클로로-페닐)-펜틸]-1H-[1,2,4]트리아졸 (338 mg, 1.19 mmol)의 용액에 THF 중 iPrMgCl 용액 (2.0 M, 0.9 mL, 1.8 mmol)을 첨가하였다. 용액을 40℃로 가온하고, 그 온도에서 90분 동안 유지하였다. 이어서, 이것을 0℃로 냉각시키고, 조금씩 황 (83 mg, 2.59 mmol)으로 처리하고, 그 온도에서 추가로 60분 동안 교반하였다. 이어서, 용액을 4% HCl (20 mL)에 부었다. 수성 상을 TBME (2x20 mL)로 추출하였다. 합한 유기 상을 연속적으로 물 및 염수로 세척하였다. Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 무색 액체 (225 mg, 0.71 mmol, 60% 수율)로서 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 13.09 (s, 1 H); 7.77 (s, 1 H); 7.32 (d, J = 2.0 Hz, 1 H); 7.29 (d, J = 8.5 Hz, 1 H); 7.22 (dd, J = 2.0 Hz, J = 8.5 Hz, 1 H); 4.42 (dd, J = 7.0 Hz, J = 13.5 Hz, 1 H); 4.31 (dd, J = 8.5 Hz, J = 13.5 Hz, 1 H); 3.97 (오중선, J = 7.5 Hz, 1 H); 1.69 (q, J = 7.5 Hz, 2 H); 1.20-1.29 (m, 2 H); 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3 H).
 용점: 104 °C

[0763]

실시예 18 (2RS, 3SR)-1-[3-(2-클로로-페닐)-2-(2,4-디플루오로-페닐)-옥시란일메틸]-5-티오시아네이트-1H-[1,2,4]트리아졸의 합성

[0764]

THF 8 mL 중 (2RS, 3SR)-2-[3-(2-클로로-페닐)-2-(2,4-디플루오로-페닐)-옥시란일메틸]-[1,2,4]트리아졸 (2.0 g, 5.6 mmol)의 용액을 THF 중 iPrMgCl의 용액 (THF 중 2.0 M, 3.4 mL, 6.8 mmol)으로 40°C 미만의 온도를 유지하는 속도로 처리하였다. 이어서, 용액을 40°C에서 60분 동안 교반한 다음, 0°C로 냉각시켰다. 이어서, THF 2 mL 중 황 (0.27 g, 8.39 mmol)의 현탁액을 온도를 7°C 미만으로 유지하는 속도로 조금씩 첨가하였다. 교반을 0°C에서 추가로 60분 동안 계속하였다. 이어서, 브로민화시아노젠 (0.89 g, 8.39 mmol)을 첨가하고, 용액을 주위 온도로 천천히 가온하고, 그 온도에서 밤새 교반하였다. 이어서, 이 용액에 물 50 mL 및 TBME 50 mL를 첨가하였다. 수성 상을 DCM (25 mL)으로 추출하였다. 합한 유기 상을 물 및 염수로 세척하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 감압 하에 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 황색 고체 (0.88 g, 2.17 mmol, 39% 수율)로서 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 7.87 (s, 1 H); 7.58-7.62 (m, 1 H); 7.48-7.51 (m, 1 H); 7.37-7.44 (m, 2 H); 7.21-7.28 (m, 1 H); 6.81-6.92 (m, 2 H); 4.90 (d, J = 21.0 Hz, 1 H); 4.30 (s, 1 H); 4.15 (d, J = 21.0 Hz, 1 H).

용점 : 159 °C

[0766]

실시예 19 S-((2RS, 3SR)-1-[3-(2-클로로-페닐)-2-(2,4-디플루오로-페닐)-옥시란일메틸]-5-메르캅토-1H-[1,2,4]트리아졸} 메탄티오술포네이트의 합성

[0767]

THF 20 mL 중 (2RS, 3SR)-2-[3-(2-클로로-페닐)-2-(2,4-디플루오로-페닐)-옥시란일메틸]-[1,2,4]트리아졸 (5.0 g, 14.0 mmol)의 용액을 THF 중 iPrMgCl의 용액 (THF 중 2.0 M, 8.5 mL, 17.0 mmol)으로 40°C 미만의 온도를 유지하는 속도로 처리하였다. 이어서, 용액을 40°C에서 60분 동안 교반한 다음, 0°C로 냉각시켰다. 이어서, THF 5 mL 중 황 (0.67 g, 21.0 mmol)의 현탁액을 온도를 7°C 미만으로 유지하는 속도로 조금씩 첨가하였다. 교반을 0°C에서 추가로 60분 동안 계속하였다. 이어서, 메탄술포닐 클로라이드 (3.21 g, 28.0 mmol)를 첨가하고, 용액을 주위 온도로 천천히 가온하고, 그 온도에서 밤새 교반하였다. 이어서, 이 용액에 물 50 mL 및 TBME 50 mL를 첨가하였다. 수성 상을 TBME (25 mL)로 추출하였다. 합한 유기 상을 물 및 염수로 세척하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 감압 하에 휘발성 물질을 모두 제거한 후 조 생성물을 수득하였다. 플래쉬 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (시클로헥산/EtOAc 혼합물)에 의해 정제하여 생성물을 무색 액체 (3.50 g, 7.64 mmol, 55% 수율)로서 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 7.94 (s, 1 H); 7.63 (dd, J = 1.5 Hz, J = 7.5 Hz, 1 H); 7.47 (dd, J = 1.5 Hz, J = 8.0 Hz, 1 H); 7.41 (dt, J = 1.5 Hz, J = 7.5 Hz, 1 H); 7.37 (dt, J = 2.0 Hz, J = 7.5 Hz, 1 H); 7.23 (dt, J = 6.0 Hz, J = 8.0 Hz, 1 H); 6.86 (ddd, J = 2.0 Hz, J = 9.0 Hz, J = 11.0 Hz, 1 H); 6.80 (dt, J = 2.0 Hz, J = 9.0 Hz, 1 H); 4.88 (d, J = 15.0 Hz, 1 H); 4.30 (s, 1 H); 4.28 (d, J = 15.0 Hz, 1 H); 3.46 (s, 3 H).

[0769]