

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C07D 213/54	(45) 공고일자 1999년06월 15일	(11) 등록번호 10-0198166
(21) 출원번호 10-1991-0023377	(24) 등록일자 1999년02월 26일	(65) 공개번호 특1992-0012034
(22) 출원일자 1991년12월 18일	(43) 공개일자 1992년07월 25일	
(30) 우선권주장 7/631,594 1990년12월 19일 미국(US)		
(73) 특허권자 미합중국 뉴저지 매디슨파이버지랄다-팜츠		윌리엄 에이취 켈넨, 에곤 이 버그
(72) 발명자 헨리 리이 스트롱		
(74) 대리인 미합중국 뉴저저어지주 08873 서머세트시 바이어 아바뉴 45 차순영, 차윤근		

심사관 : 김희수

(54) 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산 및 이들의 산 염의 제조 방법

요약

치환 또는 비치환 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산 디에스테르를, 3.0 미만의 이온화 상수 pKa를 갖는 산으로 가수분해한 후 자유 산 또는 산 염으로서 생성물을 분리시켜 치환 또는 비치환 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산을 제조하는 방법을 제공한다.

명세서

[발명의 명칭]

2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산 및 이들의 산 염의 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

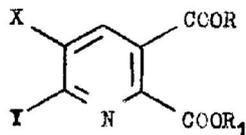
본 발명은 치환 또는 비치환 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산의 제조방법에 관한 것이다.

제조제로서, 2-(2-이미다졸린-2-일)피리딘 및 퀴놀린의 발견, 개발 및 상업화는 잡초 제어면에 새로운 의미를 부여하는데 ; 이는, 이러한 일련의 화합물 중에서, 몇몇이 약초 및 목초 모두에서 활성을 갖는 넓은 - 스펙트럼 또는 모든 식물의 제조제인 것으로 밝혀졌기 때문이다. 다른 것들은, 곡물의 존재하에, 잡초제어제로서 유용한 매우 선택적인 잡초제어제이다. 선택적 제조제가 콩, 각지 강남콩, 완두콩 및 자주 개자리의 존재하에 잡초 제어제로서 폭넓게 사용되는 반면, 넓은 - 스펙트럼 화합물은 산업 용지 또는 철길의 도로용지를 청소하는데 사용하도록 폭넓게 적용되고 있다. 상기 적용은 농화학 분야에서의 많은 연구자들에게 관심을 불러 일으켰으며, 제조제로서 활성인 2-(2-이미다졸린-2-일)피리딘 및 퀴놀린의 제조에 대한 다양한 합성 경로의 개발을 이끌었다.

몇몇의 상기 방법들은 2,3-피리딘디카르복실산으로부터 2,3-피리딘디카르복실산 무수물의 제조를 포함하지만, 2,3-피리딘디카르복실산의 제조 방법은 다소 제한되어 있으며, 이용가능한 상기 방법들은, 전적으로 만족스럽지 못한, 어렵고, 시간이 소비되거나 또는 다단계공정이 될 수 있다.

본 발명은, 하기 일반 구조식(II) :

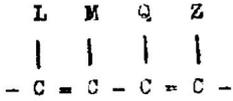
화학식 1



(II)

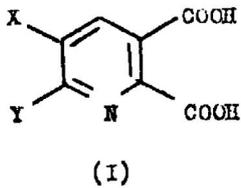
(상기식에서, R 및 R₁은 각각 C₁-C₆ 알킬기를 나타내며, X 및 Y는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C₁-C₆ 알킬, C₁-C₄ 히드록시알킬, C₁-C₄ 알콕시알킬, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₄ 알킬티오, 페녹시, C₁-C₄ 할로알킬, 니트로, 시아노, C₁-C₄ 알킬아미노, 디저급알킬아미노, C₁-C₄ 알킬설포닐 또는, 임의적으로 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 할로겐기로 치환된 페닐이며 ; 및, X 및 Y는 함께 취해져서, XY가 하기 일반 구조식 :

화학식 2



(상기식에서, L, M, Q 및 Z는 각각 수소, 할로겐, C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 알콕시이다)에 의해 나타나는 고리를 형성할 수 있다)을 갖는 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산 디에스테르를 가수분해하고 ; 물 및, 3.0 미만의 이온화 상수 pKa를 갖는 산의 존재하에서, 약 50°C 내지 110°C의 온도에서, 디카르복실산 디에스테르를 가열시키고 ; 반응 혼합물로부터 물 및 알코올을 분리시키고, 약 20°C 내지 약 35°C의 온도로 나머지 반응 혼합물을 냉각시키고, 나머지 반응 혼합물을 염기로 처리하고, 만약 반응 혼합물이 pH 1.3 미만의 pH 값을 갖는다면, 상기 혼합물의 pH를 1.3 내지 2.0의 값으로 조정하며, 하기 일반구조식(1) :

화학식 3



(상기식에서, X 및 Y는 상기 일반구조식(11)에서 정의된 바와 같다)의 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산을 pH 조정된 혼합물로부터 분리시키는 것에 의한 상기 일반구조식(1)의 치환 및 비치환 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 실시양태중의 하나는, 물 및, 3.0 미만의 pKa를 갖는 산의 존재하에, 약 50°C 내지 110°C의 온도에서 일반 구조식(11)의 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산 디에스테르를 가수분해하고, 가열된 혼합물을 약 20°C 내지 40°C의 온도로 냉각시키고, 냉각된 혼합물은 휘발성 염소화 탄화수소, 에테르 또는 물-불혼화성 알코올을 사용하여 세척하고, 세척된 혼합물에 1,1'-옥시비스[2-메톡시에탄] ; 2,5,8,11-테트라옥사도데칸 또는 2,5,8,11,14-펜타옥사펜타데칸을 첨가시키고, 물을 분리시켜 산 염으로서 일반식(1)의 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산을 얻으며, 임의적으로 물 또는 수성 염기내에 상기 산 염을 분산시켜 일반식(1)의 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산을 얻는다.

본 발명의 방법은, 5-에틸-2,3-피리딘디카르복실산, 2,3-피리딘디카르복실산, 5-메톡시메틸-2,3-피리딘디카르복실산, 5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산 및 2,3-퀴놀린디카르복실산의 제조에 특히 유효하다.

생성물 일반 구조식(1)의 2,3-피리딘 및 퀴놀린디카르복실산을, 일반식 구조식(1) 생성물의 여과 또는 적합한 용매를 사용한 반응 혼합물의 추출에 의해 분리시킬 수 있다. 분리 절차에서 적합한 추출 용매는 테트라히드로푸란 및 물-불혼화성 알코올을 포함한다.

3.0보다 큰 이온화 상수 pKa를 갖는 산은, 일반 구조식(1) 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산의 피리딘 또는 퀴놀린 고리를 완전히 양자화시킬 수 없다. 이러한 양자화의 부족은, 탈카르복실화를 통해 바람직한 일반 구조식(1) 디카르복실산의 분해를 초래한다. 그러므로, 일반 구조식(11) 디카르복실산 디에스테르를 본 발명의 바람직한 일반 구조식(1) 디카르복실산으로 효과적으로 가수분해시키는 동안, 상기 바람직하지 못한 탈카르복실화를 피하기 위해 3.0 이하의 이온화 상수 pKa를 갖는 산을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용하기 위한 대표적인 산은 무기산 및, 하기에 나타낸 바와 같은 3.0 미만의 이온화 상수 pKa를 갖는 유기산을 포함하며, 황산, 브롬화수소산 및 염산이 바람직하다. 산의 적어도 1.1몰 당량, 일반 구조식(11) 디카르복실산 디에스테르를 가수분해시키는데 필요하다. 전형적으로 약 1.5 내지 5몰 당량 및 바람직하게 3 내지 5몰 당량의 산이, 일반 구조식(11) 디에스테르를 가수분해시키는데 사용된

다.

산	pKa
황산	-9.0
아황산	1.9
염산	-6.1
브롬화수소산	-9.0
삼불화아세트산	0.5
삼염화아세트산	0.5
β -니프람펜 설펡산	0.6
벤젠 설펡산	2.6
p-톨루엔 설펡산	0.9
p-에틸벤젠 설펡산	0.9
이염화아세트산	1.3
인산	2.5

본 발명에서 사용하기에 적합한 염기는, 알칼리금속 및 알칼리토금속 수산화물 및 탄산염과 같은 수성 염기를 포함하며, 수성 수산화나트륨 및 수산화칼륨이 바람직하다.

본 발명에서 사용하기에 적합한 휘발성 염소화 탄화수소는 디클로로메탄, 사염화탄소, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄 등을 포함하며, 디클로로메탄이 바람직하다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 에테르는 디에틸 에테르, 테트라히드로푸란 등을 포함하며, 테트라히드로푸란이 바람직하다. 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 물-불혼화성 알콜은 n-부탄올, n-헥산올, n-펜탄올 등을 포함한다.

물 및 알콜은 고온에서 공비혼합물을 형성하며, 상기 공비혼합물은 연속 증류에 의해 본 발명의 반응혼합물로부터 분리된다. 부산물 알콜이 연속적으로 반응 혼합물로부터 분리되기 때문에, 반응 혼합물은 평형을 이룰 수가 없으며, 일반 구조식(11)의 모든 디카르복실산 디에스테르가 바람직한 일반 구조식(1) 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산으로 가수분해될 때까지 진행된다.

일반적으로 일반구조식(1) 2,3-피리딘 및 퀴놀린디카르복실산의 산염은 수용액으로부터 분리시킬 수가 없다. 그러므로, 1,1'-옥시비스[2-메톡시에탄], 2,5,8,11-테트라옥사도데칸, 2,5,8,11,14-펜타옥사펜타데칸 등과 같은 고비점 용매를 본 발명의 세척된 반응 혼합물에 참가시켜, 고온 및/또는 감압하에서 증류를 경유하여 물이 분리되게 한다. 이제, 물을 제거했기 때문에, 상기 산염을 고수율로 분리시킬 수 있다.

본 발명의 추가적인 이해를 용이하게 하기 위해, 이의 좀더 상세한 세부 사항들을 예증하기 위해 하기 실시예들을 제시한다. 본 발명은 특허 청구의 범위에서 정의된 것을 제외하고 상기에 의해 제한되지 않는다.

[실시예 1]

[황산을 사용한 5-메톡시메틸-2,3-피리딘디카르복실산의 제조]

5-메톡시메틸-2,3-피리딘디카르복실산 디메틸 에스테르(12.0g, 0.05몰), 황산(14.7g, 0.15몰) 및 물(40g, 2.2몰)의 혼합물을 70°C에서 110°C로 가열시켰다. 메탄올 및 물의 혼합물을 반응 혼합물로부터 연속적으로 증류시키며, 반응이 크로마토그래피 분석에 의해 완결될 때까지 가열을 지속시킨다. 반응 혼합물은 실온으로 냉각시키고, 50% 수산화나트륨을 사용하여 pH를 1.3 내지 2.0으로 조절한다. 표제 생성물은 여과시켜 분리하고, 물(20mL)로 세척하고, 진공하에서 건조시킨다. 표제 생성물을 ¹HNMR 및 질량 분석으로 확인하며, 고압 액체 크로마토그래피에 의해 96% 순수한 것으로 분석됐다.

[실시예 2]

[염산을 사용한 5-메톡시메틸-2,3-피리딘디카르복실산의 제조]

5-메톡시메틸-2,3-피리딘디카르복실산 디메틸 에스테르(12.0g, 0.05몰), 염산(9.1g, 0.25몰) 및 물(36g)의 혼합물은 70℃에서, 110℃로 가열했다. 메탄올, 물 및 염산의 혼합물을 반응 혼합물로부터 연속적으로 증류시키며, 크로마토그래피 분석에 의해 반응이 완결될 때까지 가열을 계속시킨다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 50% 수산화나트륨을 사용하여 pH를 1.3 내지 2.0으로 조절했다. 여과에 의해 표제 생성물을 분리시키고, 물(20mL)로 세척하고, 진공하에서 건조시킨다. 표제 생성물을 ¹HNMR 및 질량분석으로 확인하고, 고압액체 크로마토그래피에 의해 92% 순수한 것으로 분석됐다.

[실시예 3]

[인산을 사용한 5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산의 제조]

5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산 디메틸 에스테르(20.9g, 0.1몰), 인산(29.4g, 0.3몰) 및 물(60g, 3.3몰)의 교반된 혼합물을 70℃에서 110℃로 가열했다. 메탄올 및 물의 혼합물을 반응 혼합물로부터 연속적으로 증류시키며, 크로마토그래피 분석에 의해 반응이 완결될 때까지 가열을 계속시킨다. 혼합물을 실온으로 냉각시키며, 표제 생성물이 침전되도록 한다. 표제 생성물을 여과시켜 분리하고, 물(30mL)로 세척하고, 진공하에서 건조시킨다. 표제 생성물을 ¹HNMR 및 질량분석에 의해 확인하고, 고압액체 크로마토그래피에 의해 97% 순수한 것으로 분석됐다.

[실시예 4]

[염산을 사용한 5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산의 제조]

5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산 디메틸 에스테르(20.9g, 0.1몰), 염산(18.2g, 0.5몰) 및 물(72g)의 교반된 혼합물을 70℃에서 110℃로 가열했다. 메탄올 및 물 및 염산의 혼합물을 반응 혼합물로부터 연속적으로 증류시키며, 크로마토그래피 분석에 의해 반응이 완결될 때까지 가열을 계속시킨다. 반응 혼합물을 진공하에서 농축시키고 물로 희석시켰다. 표제 생성물을 여과시켜 분리하고, 물(30mL)로 세척하고, 진공하에서 건조시킨다. 표제 생성물을 ¹HNMR 및 질량분석에 의해 확인하고, 고압액체 크로마토그래피에 의해 96% 순수한 것으로 분석됐다.

[실시예 5]

[브롬화수소산을 사용한 5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산의 제조]

5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산 디메틸 에스테르(20.9g, 0.1몰), 브롬화수소산(40.5g, 0.5몰) 및 물(50g)의 교반된 혼합물을 70℃에서 110℃로 가열했다. 메탄올, 및 물 및 브롬화수소산의 혼합물을 반응 혼합물로부터 연속적으로 증류시키며, 크로마토그래피 분석에 의해 반응이 완결될 때까지 가열을 계속시킨다. 반응 혼합물을 진공하에서 농축시키고 물로 희석시켰다. 표제 생성물을 여과시켜 분리하고, 물(30mL)로 세척하고, 진공하에서 건조시킨다. 표제 생성물을 ¹HNMR 및 질량분석에 의해 확인하고, 고압액체 크로마토그래피에 의해 96% 순수한 것으로 분석됐다.

[실시예 6]

[황산을 사용한 5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산의 제조]

5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산 디메틸 에스테르(25g, 0.1몰), 황산(30g, 0.3몰) 및 물(60g, 3.3몰)의 혼합물을 70℃에서 110℃로 가열했다. 메탄올, 물, 및 염산의 혼합물을 반응 혼합물로부터 연속적으로 증류시키며, 크로마토그래피 분석에 의해 반응이 완결될 때까지 가열을 계속시킨다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 50% 수산화나트륨을 사용하여 pH 1.3 내지 pH 2.0으로 pH를 조절한다. 표제 생성물을 여과시켜 분리하고, 물(20mL)로 세척하고, 진공하에서 건조시킨다. 표제 생성물을 ¹HNMR 및 질량분석에 의해 확인하고, 고압액체 크로마토그래피에 의해 98% 순수한 것으로 분석됐다.

[실시예 7]

[염산을 사용한 5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산의 제조]

5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산 디메틸 에스테르(182g, 0.73몰), 염산(93g, 2.5몰) 및 물(60g, 3.3몰)의 혼합물을 70℃에서 110℃로 가열했다. 메탄올, 물, 및 염산의 혼합물을 반응 혼합물로부터 연속적으로 증류시키고, 18% 수성 염산을 사용하여 치환시킨다. 크로마토그래피 분석에 의해 반응이 완결될 때까지 반응 혼합물을 상기 온도에서 유지시킨다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 50% 수산화나트륨을 사용하여 pH 1.3 내지 pH 2.0으로 pH를 조절한다. 표제 생성물을 여과시켜 분리하고, 물(20mL)로 세척하고, 진공하에서 건조시킨다. 표제 생성물을 ¹HNMR 및 질량분석에 의해 확인하고, 고압액체 크로마토그래피에 의해 96% 순수한 것으로 분석됐다.

[실시예 8]

[염산 및 디글림을 사용한 5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산의 제조]

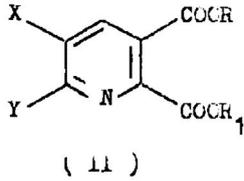
5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산 디메틸 에스테르(44.2g, 0.18몰), 염산(23.3g, 0.64몰) 및 물(103g, 5.7몰)의 혼합물을 80℃에서 18시간 동안 가열했다. 반응 혼합물을 30℃로 냉각시키고, 메틸렌클로라이드로 세척했다. 디글림을 혼합물에 첨가시키고, 혼합물을 진공하에서 농축시키고, 메틸렌클로라이드로 희석시키고, 여과시켰다. 디글림 및 메틸렌클로라이드를 사용하여 여과 케이크를 세척하여, 표제 화합물의 염산염을 산출한다. 그 후, 여과 케이크를 물로 슬러리시키고, 여과하고 건조시켜, 표제 화합물을 산출시

킨다. 표제생성물을 ¹HNMR 및 질량분석에 의해 확인하고, 고압액체크로마토그래피에 의해 99% 순수한 것으로 분석됐다.

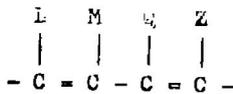
(57) 청구의 범위

청구항 1

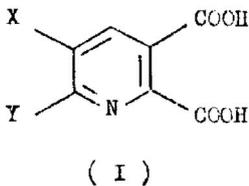
하기 일반 구조식(II) :



(상기식에서, R 및 R₁은 각각 C₁-C₆ 알킬기를 나타내며, X 및 Y는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C₁-C₆ 알킬, C₁-C₄ 히드록시알킬, C₁-C₄ 알콕시알킬, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₄ 알킬티오, 페녹시, C₁-C₄ 할로알킬, 니트로, 시아노, C₁-C₄ 알킬아미노, 디저급알킬아미노, C₁-C₄ 알킬설포닐 또는, 임의적으로 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 할로겐기로 치환된 페닐이며 ; 및, X 및 Y는 함께 취해져서, XY가 하기 일반 구조식 :



(상기식에서, L, M, Q 및 Z는 각각 수소, 할로겐, C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 알콕시이다)에 의해 나타나는 고리를 형성할 수 있다)을 갖는 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산 디에스테르를 가수분해하고 ; 물 및, 3.0 미만의 이온화 상수 pKa를 갖는 산의 존재하에서, 약 50℃ 내지 100℃의 온도에서, 상기 디카르복실산 디에스테르를 가열시키고, 상기 반응 혼합물로부터 물 및 알콜을 분리시키고, 약 20℃ 내지 약 35℃의 온도로 나머지 반응 혼합물을 냉각시키고, 나머지 반응 혼합물을 염기로 처리하고, 만약 반응 혼합물이 pH 1.3 미만의 pH값을 갖는다면, 상기 혼합물의 pH를 1.3 내지 2.0의 값으로 조정하며, 하기 일반 구조식(I) :



(상기식에서, X 및 Y는 상기 일반구조식(II)에서 정의된 바와 같다)의 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산을 pH 조정된 혼합물로부터 분리시키는 것을 특징으로 하는, 상기 일반구조식(I)을 갖는 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 가수분해에서 사용된 산이 황산, 아황산, 염산, 브롬화수소산, 삼불화아세트산, 삼염화아세트산, β-나프탈렌설포산, 벤젠 설포산, p-톨루엔 설포산, p-에틸벤젠 설포산, 이염화아세트산 또는 인산이며, 처리된 디에스테르의 몰당 약 3 내지 5몰 당량으로 사용되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 염기가 알칼리금속 수산화물의 수용액인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, pH 1.3 내지 pH 2.0의 pH값으로 조정된 반응 혼합물을 여과시켜 상기 일반 구조식(I)의 2,3-피리딘디카르복실산을 얻는 방법.

청구항 5

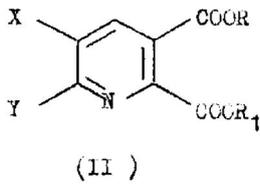
제1항에 있어서, 산이 황산, 염산 또는 브롬화수소산이며, 염기가 수산화나트륨인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산이 5-에틸-2,3-피리딘디카르복실산, 5-메톡시메틸-2,3-피리딘디카르복실산, 2,3-피리딘디카르복실산, 5-에틸-2,3-피리딘디카르복실산 또는 2,3-퀴놀린디카르복실산이며 ; 산이 황산, 염산 또는 브롬화수소산이며, 염기는 수산화나트륨인 방법.

청구항 7

하기 일반 구조식(II) :



(상기식에서, R 및 R₁은 각각 C₁-C₆ 알킬기를 나타내며, X 및 Y는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C₁-C₆ 알킬, C₁-C₄ 히드록시알킬, C₁-C₄ 알콕시알킬, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₄ 알킬티오, 페녹시, C₁-C₄ 할로알킬, 니트로, 시아노, C₁-C₄ 알킬아미노, 디저급알킬아미노, C₁-C₄ 알킬설폰닐 또는, 임의적으로 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 할로겐기로 치환된 페닐이며 ; 및, X 및 Y는 함께 취해져서, XY가 하기 일반 구조식 :



(상기식에서, L, M, Q 및 Z는 각각 수소, 할로겐, C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 알콕시이다)에 의해 나타나는 고리를 형성할 수 있다)을 갖는 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산 디에스테르를 물 및, 3.0 미만의 pKa를 갖는 산의 존재하에, 약 50°C 내지 110°C의 온도에서 가수분해시키고, 상기 가열된 혼합물을 약 20°C 내지 40°C의 온도로 냉각시키고, 상기 냉각된 혼합물을, 휘발성 염소화 탄화수소, 에테르 또는 물-불혼화성 알콜을 사용하여 세척하고, 세척된 혼합물에 1,1'-옥시비스[2-메톡시에탄] ; 2,5,8,11-테트라옥사도데칸 또는 2,5,8,11,14-펜타옥사펜타데칸을 첨가하며, 물을 분리시켜 산 염으로서 일반구조식(1)의 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산을 얻으며, 임의적으로 상기 산 염을 물 또는 수성 염기내에 분산시켜 일반 구조식(11)의 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산을 얻는 것을 특징으로 하는, 상기 일반 구조식(1)을 갖는 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산의 산 염을 제조하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 2,3-피리딘 또는 퀴놀린디카르복실산이 5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산, 5-메톡시메틸-2,3-피리딘디카르복실산, 2,3-피리딘디카르복실산, 5-메틸-2,3-피리딘디카르복실산 또는 2,3-퀴놀린디카르복실산인 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 사용된 산이 염산이고, 디에스테르의 몰당 약 1.5 내지 5몰 당량의 산을 사용하는 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 휘발성 염소화 탄화수소가 디클로로메탄, 클로로포름 또는 사염화탄소이며 ; 에테르는 디에틸 에테르 또는 테트라히드로푸란이며 ; 및 물-불혼화성 알콜이 n-부탄올, n-헥산올 또는 n-펜탄올인 방법.