(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C07D 257/04

(45) 공고일자 2002년11월13일
(11) 등록번호 10-0345045
(24) 등록일자 2002년07월04일

(21) 출원번호 10-1994-0024213
(22) 출원일자 1994년09월26일

(65) 공개번호 특1995-0008492
(43) 공개일자 1995년04월17일

(30) 우선권주장 265417/1993 1993년09월30일 일본(JP)

(73) 특허권자
니혼 바이엘 아그로켐 케이. 케이.
일본국 도쿄 108 미나토구 다카나와 4-초메 10-8

(72) 발명자
야나기아키히코
일본국도치기오야마시오야마214-1
와타나베유키요시
일본국사이타마하수다시히가시3-8-6
나라부신이치
일본국이바라키유키시오오하시마치13850

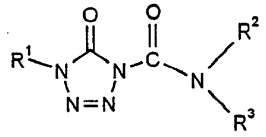
(74) 대리인
김석중
최규팔

심사관 : 이태영

(54) 1,4-이치환된-5(4H)-테트라졸리논의제조방법

요약

본 발명은 1-치환된-5(4H)-테트라졸리논을 4-디메틸아미노피리딘의 존재하에서 카바모일 클로라이드와 반응시켜 제초제로 유용한 하기 일반식 (I) 의 1,4-치환된-5(4H)-테트라졸리논을 매우 우수한 수율로 제조하는 방법에 관한 것이다.



(I)

상기식에서,

R^1, R^2 및 R^3 는 명세서에 기재된 의미를 갖는다.

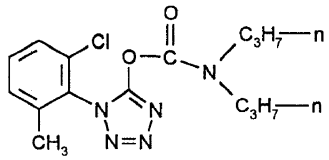
대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

제 1 도는 1-(2-클로로-6-메틸페닐)-4-(N,N-디프로필카바모일)-5(4H)-테트라졸리논의 "0-카바모일" 이성체인 일반식



의 1-(2-클로로-6-메틸페닐)-5-(N,N-디프로필카바모일옥시)-테트라졸의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

제 2 도는 제 1 도와 동일한 "0-카바모일" 화합물(니트(neat))의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

제 3 도는 본 발명에 따른 1-(2-클로로-6-메틸페닐)-4-(N,N-디프로필카바모일)-5(4H)-테트라졸리논의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

제 4 도는 제 3도와 동일한 본 발명에 따른 화합물(누졸(nujol) 중에서) 의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

제 5 도는 1-(2-클로로-6-메틸페닐)-4-(N,N-디프로필카바모일)-5(4H)-테트라졸리논 및 그의 "0-카바모일" 이성체의 (71:29) 혼합물의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

발명의 상세한 설명

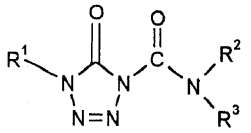
발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 예를들어 농약으로 사용될 수 있는 공지된 1,4-이치환된-5(4H)테트라졸리논의 신규한 제조방법에 관한 것이다.

하기 일반식 (I) 의 형태의 테트라졸리논의 합성에 관하여, 일반적으로 예를 들면 다음 일반식 

의 테트라졸리논 화합물을 카바모일 클로라이드와 반응시키는 방법이 공지되어 있다 (참조 : 미합중국 특허 제 4,618,365 호):



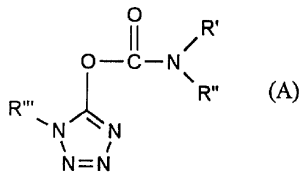
(I)

상기식 에서,

M은 수소 또는 Li, Na 및 K 등으로 구성된 그룹 중에서 선택된 알카리 금속을 나타낸다.

상기 언급한 반응에 관하여, M 으로 수소 원자를 사용하는 경우에, 반응을 피리딘, 트리알킬아민 등과 같은 적합한 산-수용체의 존재하에서 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 이 반응에 적합한 용매로서 아세톤, 아세토니트릴, 톨루엔, 클로로포름 등을 사용할 수 있다.

그러나, 상기 공지된 방법은 목적하는 테트라졸리논 이외에 하기 일반식 (A)의 이성체 화합물(이후 "0-카바모일 화합물"로 언급) 을 부산물로 생성하며, 이 부산물 이성체 생성 비율은 목적 화합물의 생성 비율의 1/3 인 것으로 판명되었다(제 1도 내지 5도 참조):



(A)

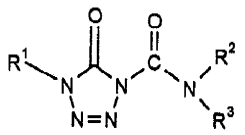
부산물인 0-카바모일 화합물은 목적하는 N-카바모일 테트라졸리논이 나타내는 제초 활성을 나타내지 않으며, 그 자체로는 화학적으로 불안정하고, 즉 수성 산 및 알카리에 의해 쉽게 가수분해될 수 있기 때문에 목적 N-카바모일 생성물 (I) 로 부터 0-카바모일 화합물의 분리 및 제거를 실제로 상당히 어렵게 한다.

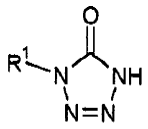
따라서, 공지된 방법은 반응방법 및 반응 효율 면에서 큰 결점을 갖고 있다.

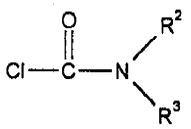
상기 언급한 기술적 문제를 해결하기 위하여, 본 발명에 이르러

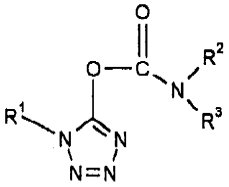
(a) 하기 일반식 (II) 의 화합물을 4-디메틸아미노-피리딘 및, 임의로 희석제 및 추가의 산-결합제의 존재하에서 하기 일반식 (III) 의 화합물과 반응시키거나,

(b) 상기 언급한 하기 일반식 (II) 의 화합물을, 임의로 희석제 및 4-디메틸아미노-피리딘 이외의 산-결합제의 존재하에서 상기 언급한 하기 일반식 (III) 의 화합물과 반응시켜 상기 언급한 일반식 (I) 의 테트라졸리논 및 하기 일반식 (IV) 의 화합물로 구성된 혼합물을 수득하고(제 1 단계), 수득한 혼합물을 희석제의 존재하에서 4-디메틸아미노-피리딘과 반응시켜 "카바모일 이동" (즉 카바모일 그룹의 0 에서 N으로의 1,3-시프트(shift))에 의해 일반식 (IV) 의 화합물(들)을 목적하는 일반식 (I) 의 이성체 화합물(들)로 전환(제 2 단계)시킴을 특징으로 하여, 일반식 (I) 의 1,4-이치환된-5(4H)-테트라졸리논을 선택적으로 제조하는 두 방법 (a) 및 (b) 가 밝혀졌다.


(I)


(II)


(III)


(IV)

상기식에서,

R^1은 임의로 치환된 C_{1-12} 알킬, 임의로 치환된 C_{3-8} 사이클로알킬, 임의로 치환된 C_{3-8} 알케닐, 임의로 치환된 C_{3-8} 알키닐 또는 일반식 $Ar-(CH)_n-$ (R4) 으로 표시되는 그룹을 나타내고,

여기에서,

Ar 은 임의로 치환된 페닐, 임의로 치환된 나프틸 또는 임의로 치환된 5- 내지 7-원 헤테로사이클릭 환을 나타내며,

R^4는 수소 또는 C_{1-4} 알킬을 나타내고,

n은 0, 1, 2, 3 또는 4 를 나타내며,

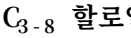
R^2 및 R^3는 각각 독립적으로 C_{1-8} 알킬, C_{1-6} 할로알킬, C_{2-6} 알콕시알킬, C_{2-6} 알킬티오알킬, C_{2-6} 알케닐, C_{2-6} 할로알케닐, C_{3-6} 알키닐, C_{1-4} 알콕시, C_{1-4} 할로알콕시, C_{3-8} 사이클로알킬, 임의로 치환된 페닐 또는 임의로 치환된 아르알킬을 나타내거나, R^2 및 R^3는 인접한 N 원자와 함께 환을 형성할 수 있다.

놀랍게도, 본 발명에 따른 제조방법은 일반식 (II) 의 화합물을 4-디메틸아미노-피리딘(선행 기술의 방법에서 사용하는 것이 공지되지 않은) 의 존재하에서 일반식 (III) 의 화합물과 반응시키거나, 또는 상기 언급한 출발 물질 (II) 및

(III) 을 통상적인 방법에 따라 반응시킨 후, 생성된 일반식 (I) 및 (IV) 의 이성체 화합물의 혼합물을 4-디메틸아미노-피리딘과 반응시켜 카바모일 치환체가 1,3-이동되게 함으로써 목적하는 일반식 (I) 의 테트라졸리논을 고수율로 선택적으로 제조할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

본 발명에 따른 제조방법에 사용되는 4-디메틸아미노-피리딘은 산-수용체 및 촉매로 사용될 수 있거나, 또는 이후 예시하는 또 다른 산-수용체와 함께 촉매로서 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 방법은 일반식 (I) 의 테트라졸리논 화합물의 광범위 제조에 적용될 수 있는 우수한 방법이며, 목적하는 테트라졸리논을 공업적 규모로 제조하는데 가장 적합한 것으로 밝혀졌다.

본 발명에 따라 제조되는 바람직한 1,4-이치환된-5(4H)-테트라졸리논 그룹은 R^1이 C_{1-12} 알킬, C_{1-6} 할로알킬, C_{2-8} 알콕시알킬, C_{2-8} 알킬티오알킬, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 할로알케닐, C_{3-8} 알키닐 또는 일반식  으로 표시되는 그룹을 나타내고,

여기에서,

Ar 은 비치환된 페닐, 또는 할로겐, C_{1-4} 알킬, C_{1-4} 할로알킬, C_{1-4} 알콕시, C_{1-4} 할로알콕시, C_{1-4} 알킬티오, C_{1-4} 할로알킬티오, C_{1-4} 알콕시카보닐, 카복시, 임의로 치환된 페녹시, 임의로 치환된 헤테로사이클릴-옥시, 메틸렌 디옥시, 할로메틸렌 디옥시, 에틸렌 디옥시, 할로에틸렌 디옥시, 시아노, 니트로 및 $-NR^5R^6$ 으로 구성된 그룹중에서 임의로 선택된 치환체(들)를 가지는 페닐 그룹을 나타내거나,

Ar 은 비치환된 나프틸, 또는 할로겐, C_{1-4} 알킬, C_{1-4} 할로알킬, C_{1-4} 알콕시, C_{1-4} 할로알콕시, C_{1-4} 알킬티오, C_{1-4} 할로알킬티오, C_{1-4} 알콕시카보닐, 카복실, 임의로 치환된 페녹시, 임의로 치환된 헤테로사이클릴-옥시, 메틸렌 디옥시, 할로메틸렌 디옥시, 에틸렌 디옥시, 할로에틸렌 디옥시, 시아노, 니트로 및 $-NR^5R^6$ 으로 구성된 그룹중에서 임의로 선택된 치환체(들)를 가지는 치환된 나프틸 그룹을 나타내거나,

Ar 은 할로겐, C_{1-4} 알킬, C_{1-4} 할로알킬, C_{1-4} 알콕시, C_{1-4} 할로알콕시, C_{1-4} 알킬티오, C_{1-4} 할로알킬티오, C_{1-4} 알콕시카보닐, 카복시, 임의로 치환된 페녹시, 임의로 치환된 헤테로사이클릴-옥시, 메틸렌 디옥시, 할로메틸렌 디옥시, 에틸렌 디옥시, 할로에틸렌 디옥시, 시아노, 니트로 및 $-NR^5R^6$ 으로 구성된 그룹중에서 임의로 선택된 치환체(들)를 가지는 5- 내지 7-원 헤테로사이클릭 환 또는 그의 벤졸로그(benzolo-gue)또는 그의 치환된 유도체를 나타내며,

R^4 는 수소 또는 C_{1-4} 알킬을 나타내고,

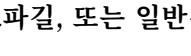
R^5 및 R^6 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 또는 C_{1-4} 알킬을 나타내고,

n은 0, 1, 2 또는 3 을 나타내며,

R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-(sec-, 이소- 또는 t-)부틸, n-펜틸, n-헥실, 트리플루오로메틸, 디플루오로메틸, 2-클로로에틸, 2-플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 3-플루오로프로필, 퍼플루오로프로필, 퍼플루오로헥실, 2-메톡시에틸, 에톡시메틸, 2-에톡시에틸, 2-프로폭시에틸, 2-메틸티오에틸, 3-메틸티오프로필, 2-에틸티오에틸, 알릴, 2-(3-, 4-)부테닐, 헥세닐, 3-클로로알릴, 프로파길, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, 3-클로로알릴옥시, 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 임의로 치환된 페닐 또는 벤질(여기에서 치환체들은 불소, 염소, 브롬, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, t-부틸, 트리플루오로메틸, 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시, 디플루오로메톡시, 트리플루오로메톡시, 메틸티오, 에틸티오, 트리플루오로메틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오, 시아노 및 니트로로 구성된 그룹 중에서 임의로 선택될 수 있다)을 나타내거나,

R^2 및 R^3 는 인접한 질소 원자와 함께 피페리디노, 2,6-디메틸피페리디노, 모르폴리노, 2,6-디메틸모르폴리노, 티오모르폴리노, 2,3-디하이드로인돌릴 또는 퍼하이드로인돌릴을 형성할 수 있는 일반식 (I) 의 화합물이다.

본 발명에 따라 제조되는 특히 바람직한 1,4-이치환된-5(4H)-테트라졸리논 그룹은

R^1이 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-(sec-, 이소- 또는 t-)부틸, n-헥실, 트리플루오로메틸, 디플루오로메틸, 클로로디플루오로메틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 퍼플루오로프로필, 퍼플루오로헥실, 메톡시에틸, 에톡시메틸, 에톡시에틸, 프로폭시에틸, 부톡시에틸, 메틸티오에틸, 메틸티오메틸, 메틸티오프로필, 에틸티오메틸, 에틸티오에틸, 프로필티오에틸, 부틸티오에틸, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 알릴, 글로로알릴, 부테닐, 헥세닐, 프로파길, 또는 일반식  으로 표시되는 그룹을 나타내고,

여기에서,

Ar 은 비치환된 페닐 또는 불소, 염소, 브롬, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 디플루오로메틸, 클로로디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 디플루오로메톡시, 클로로디플루오로메톡시, 트리플루 오로메톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시, 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 디플루 오로메틸티오, 트리플루오로메틸티오, 2,2,2-트리플루오로레틸티오, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 부톡시카보닐, 카복시, 페녹시, 임의로 치환된 헤테로사이클릴 옥시(여기에서 헤테로사이클릴-옥시의 헤테로 환은 이미 다졸, 피라졸, 트리아졸, 옥사졸, 이속사졸, 벤족사졸, 티아졸, 이소티아졸, 벤조 티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸, 테트라졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 트리아진, 티오펜, 벤조티오펜, 푸란 및 벤조푸란으로 구성된 그룹 중에서 선택된다), 메틸렌디옥시, 디플루오로메틸렌 디옥시, 에틸렌디옥시, 클로로디플루오로에틸렌디옥시, 디플루오로에틸렌디옥시, 트리플루오로에틸렌디옥시, 테트라플루오로에틸렌디옥시, 시아노 및 니트로로 구성된 그룹 중에서 임의로 선택된 치환체(들)를 가지는 페닐 그룹을 나타내거나,

Ar 은 비치환된 나프틸 또는 불소, 염소, 브롬, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 디플루오로 메틸, 클로로디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 디플루오로메톡시, 클로로디플루오로메톡시, 트리플루 오로메톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시, 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 디플루 오로메틸티오, 트리플루오로메틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 부톡시카보닐, 카복시, 페녹시, 임의로 치환된 헤테로사이클릴 옥시(여기에서 헤테로사이클릴-옥시의 헤테로 환은 이미 다졸, 피라졸, 트리아졸, 옥사졸, 이속사졸, 벤족사졸, 티아졸, 이소티아졸, 벤조 티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸, 테트라졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 트리아진, 티오펜, 벤조티오펜, 푸란 및 벤조푸란으로 구성된 그룹 중에서 선택된다), 메틸렌디옥시, 디플루오로메틸렌 디옥시, 에틸렌디옥시, 클로로디플루오로에틸렌디옥시, 디플루오로에틸렌디옥시, 트리플루오로에틸렌디옥시, 테트라플루오로에틸렌디옥시, 시아노 및 니트로로 구성된 그룹 중에서 임의로 선택된 치환체(들)를 가지는 치환된 나프틸 그룹을 나타내거나,

Ar은 불소, 염소, 브롬, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 디플루오로메틸, 클로로디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 디플루오로메톡시, 클로로디플루오로메톡시, 트리플루오로메톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시, 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 디플루오로메틸티오, 트리플루오로메틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 부톡시카보닐, 카복시, 페녹시, 임의로 치환된 헤테로 사이클릴 옥시(여기에서 헤테로사이클릴-옥시의 헤테로 환은 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 옥사졸, 이속사졸, 벤족사졸, 티아졸, 이소티아졸, 벤조티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸, 테트라졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 트리아진, 티오펜, 벤조티오펜, 푸란 및 벤조푸란으로 구성된 그룹 중에서 선택된다), 메틸렌디옥시, 디플루오로메틸렌디옥시, 에틸렌디옥시, 클로로디플루오로에틸렌디옥시, 디플루오로에틸렌디옥시, 트리플루오로에틸 렌디옥시, 테트라플루오로에틸렌디옥시, 시아노 및 니트로로 구성된 그룹 중에서 임의로 선택된 치환체(들)를 가지는 치환되거나 비치환된 5 원- 또는 6 원- 헤테로사이클릭 환 및 그의 벤졸로그(여기에서 헤테로 환은 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 옥사졸, 이속사졸, 벤족사졸, 티아졸, 이소티아졸, 벤조티아졸, 옥사디아졸,

티아디아졸, 테트라졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 트리아진, 티오펜 및 푸란으로 구성된 그룹 중에서 선택된다)를 나타내며,

R^3는 수소 또는 메틸을 나타내고,

n 은 0, 1 또는 2 의 정수를 나타내며,

R^2 및 R^3는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸(이소-, sec-또는 t-)부틸, 트리플루오로메틸, 디플루오로메틸, 2-메톡시에틸, 에톡시메틸, 2-에톡시에틸, 2-메틸티오에틸, 알릴, 2-부테닐, 3-클로로알릴, 프로파길, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 임의로 치환된 페닐 또는 벤질 (여기에서 치환체(들)은 불소, 염소, 브롬, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, t-부틸, 트리플루오로메틸, 메톡시, 에톡시, 트리플루오로메톡시, 메틸티오, 시아노 및 니트로로 구성된 그룹 중에서 임의로 선택될 수 있다) 을 나타내거나, R^2 및 R^3는 인접한 질소 원자와 함께 피페리디노, 모르폴리노, 티오모르폴리노, 2,3-디하이드로인돌릴 또는 퍼하이드로인돌릴을 형성할 수 있는 일반식 (I) 의 화합물이다.

본 발명에 따른 제조방법에 출발물질로 사용된 일반식 (II) 의 화합물은 문헌[J. Am. Chem. Soc., vol. 81, pp. 3076-3079(1959); J. Org. Chem. vol. 45, pp. 5130-5136(1980)] 및 일본국 특허 출원 제 212153/1993 호에 기재된 방법에 의해 수득할 수 있다.

일반식 (III) 의 화합물은 유기 화학 분야에 이미 알려져 있다.

상기 언급한 설명 또는 래디칼의 일반적인 정의 또는 바람직한 정의는 상응하는 방법으로 최종 생성물 (I) 및 출발물질 (II) 와 (III) 및 " 중간체" (IV) 에 적용될 수 있다. 이들 래디칼의 정의는 필요에 따라 서로 조합할 수 있는데, 즉 특히 바람직한 범위내로 조합할 수 있다.

대표적인 일반식 (II) 의 1-치환된-5(4H)-테트라졸리논으로는 1-페닐-5(4H)-테트라졸리논, 1-(3,5-디클로로페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2-클로로페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2-클로로-3-메틸페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2-클로로-4-트리플루오로메틸페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-메틸-5(4H)-테트라졸리논, 1-벤질-5(4H)-테트라졸리논, 1-(3,4-테트라플루오로에틸렌디옥시페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2-클로로-5-피리딜메틸)-5(4H)-테트라졸리논, 1-에틸-5(4H)-테트라졸리논, 1-n-프로필-5(4H)-테트라졸리논, 1-이소프로필-5(4H)-테트라졸리논, 1-t-부틸-5(4H)-테트라졸리논, 1-사이클로프로필-5(4H)-테트라졸리논, 1-사이클로펜틸-5(4H)-테트라졸리논, 1-사이클로헥실-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2,2,2-트리플루오로에틸)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2-메톡시에틸)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2-에틸티오에틸)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2-메틸티오에틸)-5(4H)-테트라졸리논, 1-알릴-5(4H)-테트라졸리논, 1-(3-클로로알릴)-5(4H)-테트라졸리논, 1-프로파길-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2-플루오로페닐)-5(4H)테트라졸리논, 1-(3-클로로페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(3-트리플루오로메틸페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(4-트리플루오로메틸페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(4-클로로메틸페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2-메틸페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(3-메틸페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(4-메틸페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2-메톡시페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(4-메톡시페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(4-트리플루오로메톡시페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(4-트리플루오로메틸티오페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(3-프로필페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(4-t-부틸페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2,4-디클로로페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2,6-디클로로페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2-클로로-6-메틸페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(3-클로로-4-트리플루오로메틸페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-[4-(2,4-디클로로페녹시)페닐]-5(4H)-테트라졸리논, 1-[4-(2-클로로-4-트리플루오로메틸페녹시)페닐]-5(4H)-테트라졸리논, 1-[4-(2,6-디클로로-4-트리플루오로메틸페녹시)페닐]-5(4H)-테트라졸리논, 1-(3-페녹시페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(3,4-디플루오로메틸렌디옥시페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-[4-(3,5-디클로로피리딘-2-일옥시)페닐]-5(4H)-테트라졸리논, 1-[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2-시아노페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(4-클로로-2-플루오로-5-이소프로폭시페닐)-5(4H)-테트라졸리논, 1-[4-클로로-2-플루오로-5-(메톡시카보닐)메톡시페닐]-5(4H)-테트라졸리논, 1-[4-클로로-2-플루

오로-5-(n-펜틸옥시카보닐)메톡시페닐]-5(4H)-테트라졸리논, 1-(7-플루오로-4-에톡시-2H-1,4-벤족사진-3(4H)-온-6-일)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(7-플루오로-4-프로파길-2H-1,4-벤족사진(4H)-온-6-일)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(6-플루오로-4-프로파길-2H-1,3-벤족사졸-2-온-5-일)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(6-플루오로-4-프로파길-2H-1,3-벤조티아졸-2-온-5-일)-5(4H)-테트라졸리논, 1-[4-클로로-2-플루오로-5-(메탄설포닐아미노)페닐]-5(4H)-테트라졸리논, 1-(3-t-부틸이속사졸-5-일)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(5-t-부틸이속사졸-5-일)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(5-t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(5-트리플루오로메틸피리딘-2-일)-5(4H)-테트라졸리논 및 1-(3-클로로-5-트리플루오로메틸피리딘-2-일)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2-클로로에틸)-5(4H)-테트라졸리논, 1-(2-플루오로에틸)-5(4H)-테트라졸리논 및 1-(3-플루오로프로필)-5(4H)-테트라졸리논이 포함된다.

대표적인 일반식 (III) 의 카바모일 클로라이드로는 N,N-디메틸 카바모일클로라이드, N,N-디에틸 카바모일클로라이드, N-에틸-N-메틸 카바모일클로라이드, N-에틸-N-n-프로필 카바모일클로라이드, N-에틸-N-이소프로필 카바모일클로라이드, N-에틸-N-이소부틸 카바모일클로라이드, N-에틸-N-sec-부틸 카바모일클로라이드, N-에틸-N-t-부틸 카바모일클로라이드, N-에틸-N-사이클로펜틸 카바모일클로라이드, N-에틸-N-사이클로헥실 카바모일클로라이드, N,N-디-n-프로필 카바모일클로라이드, N-n-프로필-N-이소프로필 카바모일클로라이드, N-n-프로필-N-사이클로펜틸 카바모일클로라이드, N-n-프로필-N-사이클로헥실 카바모일클로라이드, N,N-디-이소프로필 카바모일클로라이드, N-이소프로필-N-사이클로펜틸 카바모일클로라이드, N-이소프로필-N-사이클로헥실 카바모일클로라이드, N,N-디-n-부틸 카바모일클로라이드, N-n-부틸-N-사이클로프로필 카바모일클로라이드, N,N-디알릴 카바모일클로라이드, N,N-디프로파길 카바모일클로라이드, N-메톡시-N-n-프로필 카바모일클로라이드, N-에톡시-N-n-프로필 카바모일클로라이드, N-메틸-N-페닐 카바모일클로라이드, N-에틸-N-페닐 카바모일클로라이드, N-n-프로필-H-페닐 카바모일클로라이드, N-이소프로필-N-페닐 카바모일클로라이드, N-이소프로필-N-(3-메틸페닐) 카바모일클로라이드, N-이소프로필-N-(4-클로로페닐) 카바모일클로라이드, N-이소프로필-N-(4-플루오로페닐) 카바모일클로라이드, N-메틸-N-(2-트리플루오로메틸페닐) 카바모일클로라이드, N-메틸-N-(3-트리플루오로메틸페닐) 카바모일클로라이드, N-이소프로필-(3-트리플루오로메틸페닐) 카바모일클로라이드, N-이소프로필-(3-n-프로필페닐) 카바모일클로라이드, 4-클로로카보닐-모르폴린, 4-클로로카보닐-티오모르폴린, 4-클로로카보닐-2,6-디메틸모르폴린, 1-클로로카보닐-피페리딘, 1-클로로카보닐-2,6-디메틸피페리딘, 1-클로로카보닐-2,3-디하이드로인돌 및 1-클로로카보닐-퍼하이드로인돌이 포함될 수 있다.

일반식 (I) 의 화합물을 제조하는 본 발명에 따른 방법 (a) 는 바람직하게는 희석제를 사용하여 수행한다. 대표적인 적합한 희석제로 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로포름, 클로로벤젠 등과 같은 임의로 염소화된 지방족, 지환족 및 방향족 탄화수소; 디옥산, 디메톡시에탄(DME), 테트라하이드로푸란(THF) 등과 같은 에테르: 예를들어 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소프로필 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 등과 같은 케톤; 아세토니트릴, 프로피오니트릴 등과 같은 니트릴; 예를들어 에틸 아세테이트 등과 같은 에스테르; 및 예를들어 피리딘 등과 같은 액체 염기가 포함된다.

본 발명에 따른 방법 (a) 는 산-결합제 뿐 아니라 촉매로도 작용하는 4-디메틸아미노-피리딘의 존재하에서 수행한다.

4-디메틸아미노-피리딘을 촉매량(아화학양론적 양)으로 사용하는 경우에, 방법 (a) 는 추가의 산-결합제(적어도 화학양론적 양)의 존재하에서 수행한다.

대표적인 추가의 산-결합제로는 알카리 금속의 탄산염 및 중탄산염, 예를들어 중탄산나트륨, 중탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등과 같은 무기 염기; 삼급 아민, 디알킬아미노아닐린 및 피리딘, 예를들어 트리에틸아민, 1,1,4,4-테트라메틸에틸렌디 아민(TMEDA), N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린, 피리딘, 1,4-디아자비사이클로[2,2,2]옥탄(DABCO) 및 1,8-디아자비사이클로-[5,4,0]운덱-7-엔(DBU) 이 언급될 수 있는 유기 염기가 포함된다.

일반적으로, 방법 (a) 는 약 15 ℃ 내지 약 150 ℃, 바람직하게는 약 50℃ 내지 130℃ 의 온도에서 수행한다.

또한, 반응은 바람직하게는 상압하에서 수행하지만, 승압 또는 감압하에서 수행할 수 있다.

본 발명에 따른 방법 (a) 를 수행하는 경우에, 약 0.01 내지 약 0.5 몰의 4-디메틸아미노-피리딘 및 0.3 내지 1.5 몰의 추가의 산-결합제의 존재하에서 일반식 (II) 의 화합물 1 몰 당 약 0.8 내지 1.5 몰의 일반식 (III) 의 화합물을 반응시켜 목적하는 일반식 (I) 의 화합물을 고수율로 수득할 수 있다.

단독 산-결합제로 4-디메틸아미노-피리딘을 사용하여 방법 (a) 를 수행하는 경우에, 4-디메틸아미노-피리딘은 목적하는 촉매량을 포함한 약 0.8 내지 약 1.5 몰의 양으로 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 방법 (b) 는 바람직하게는 희석제를 사용하여 수행한다. 이 목적에 적합한 용매는 실제로 본 발명에 따른 방법 (a) 의 설명과 관련하여 언급한 것과 동일한 유기 용매이다.

방법 (b) 의 제 1 단계는 바람직하게는 산 수용체의 존재하에서 수행한다. 이 목적에 적합한 산-결합제는 실제로 본 발명에 따른 방법 (a) 의 설명과 관련하여 언급한 것과 동일하다.

방법 (b) 의 제 2 단계에서, 이성화 반응(카바모일 이동)을 위한 촉매로 4-디메틸아미노-피리딘을 사용하여야 한다.

일반적으로, 방법 (b) 는 약 15℃ 내지 약 150℃, 바람직하게는 약 50℃ 내지 130℃ 의 온도에서 수행한다.

또한, 반응은 바람직하게는 상압하에서 수행하지만, 승압 또는 감압하에서 수행할 수 있다.

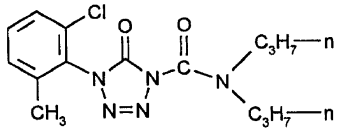
본 발명에 따른 방법 (b) 를 수행하는 경우에, 일반식 (II) 및 (III) 의 화합물을 각각 대략 동몰량으로 반응시킨 후, 수득한 일반식 (I) 의 화합물 및 일반식 (IV) 로 표시되는 그의 이성체의 혼합물을 촉매로서 약 0.01 내지 약 0.5 몰의 4-디메틸아미노-피리딘과 반응시켜 목적하는 일반식 (I) 의 테트라졸리논을 고수율로 수득한다.

본 발명에 따른 방법이 이후 실시예에 설명되지만, 본 발명이 이들 실시예에 의해 한정되지는 않는다.

실시예

합성 실시예 1

[방법 (a)]

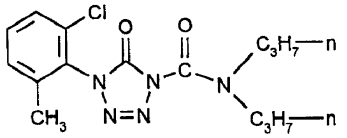


1-(2-클로로-6-메틸페닐)-5(4H)-테트라졸리논(0.63 g) 및 4-디메틸아미노-피리딘(0.44 g) 을 톨루엔(15 ml)에 용해시키고, 생성된 용액에 디프로필카바모일 클로라이드(0.59 g) 를 가한 후, 6 시간동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후, 반응 생성물을 통상적인 방법에 따라 정제하여 융점 66.5 내지 68.5 ℃ 인 목적하는 1-(2-클로로-6-메틸페닐)-4-(N,N-디프로필카바모일)-5(4H)-테트라졸리논(0.90 g) 을 이론치의 89% 수율로 수득한다.

N-선택도 : 100 %(제 3 도 및 4 도).

합성 실시예 2

[방법 (a)]

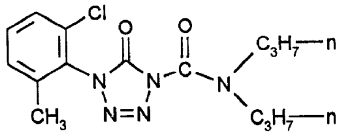


1-(2-클로로-6-메틸페닐)-5(4H)-테트라졸리논(0.63 g), 탄산칼륨(0.50 g) 및 4-디메틸아미노-피리딘(0.037 g) 을 아세토니트릴(15 ml)에 용해시키고, 생성된 용액에 디프로필카바모일 클로라이드(0.59 g) 를 가한 후, 6 시간동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후, 반응 생성물을 통상적인 방법에 따라 정제하여 융점 66.5 내지 68.5℃ 인 목적하는 1-(2-클로로-6-메틸페닐)-4-(N,N-디프로필카바모일)-5(4H)-테트라졸리논(0.87 g) 을 이론치의 86% 수율로 수득한다.

N-선택도 : 100 %(제 3 도 및 4 도).

합성 실시예 3

[방법 (b)]



1-(2-클로로-6-메틸페닐)-5(4H)-테트라졸리논(2.11 g) 및 탄산칼륨(1.66 g) 아세토니트릴(50 ml)에 용해시키고, 생성된 용액에 디프로필카바모일 클로라이드(1.96 g) 를 가한 후, 6 시간동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후, 반응 생성물을 통상적인 방법에 따라 정제하여 목적하는 N-카바모일 생성물 및 이성체 0-카바모일 화합물의 혼합물(2.93 g)을 수득한다(제 5 도). 이 혼합물을 형성하는 반응의 N-선택도는 71 % 인 것으로 확인되었다.

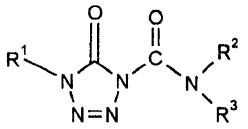
생성된 혼합물 및 4-디메틸아미노-피리딘(0.11 g) 을 아세토니트릴(40 ml)에 용해시키고, 6 시간동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후, 반응 생성물을 통상적인 방법에 따라 정제하여 융점 66.5 내지 68.5 ℃ 인 목적하는 1-(2-클로로-6-메틸페닐)-4-N,N-디프로필카바모일)-5(4H)-테트라졸리논(2.51 g) 을 이론치의 86 % 수율로 수득한다.

N-선택도 : 100 %(제 3 도 및 4 도).

필요에 따라, 상기 혼합물 중에 함유된 두개의 이성체를 통상적인 방법에 의해 깨끗한 형태로 분리 및 유리하여 그의 개개 성질을 조사한다. 0-카바모일 이성체의 NMR- 및 IR-스펙트럼을 각각 제 1 도 및 2 도에 나타내고, N-카바모일 이성체의 NMR- 및 IR-스펙트럼을 각각 제 3 도 및 4 도에 나타내었다.

추가 실시예

합성 실시예 1 내지 3 에 기술된 것과 유사한 방법으로 하기 표 1 에 기재된 화합물들을 수득할 수 있다(표 1 에 기재된 모든 화합물에 대해 N-선택도는 상기 언급한 합성 실시예 1 내지 3 에서 수득한 N-카바모일 화합물(이 화합물은 표 1 에 실시예 번호 15 로 기재되어 있다)의 경우에서와 마찬가지로 100 % 인 것으로 확인되었다).



(I)

표 1

실시예 번호	R^1	R^2	R^3	융점(℃)/n_D^{20}
1	프로필	에틸	에틸	1.4787
2	이소프로필	에틸	에틸	1.4763
3	t-부틸	에틸	에틸	1.4760
4	벤질	에틸	에틸	1.5321
5	페닐	에틸	에틸	57-61℃
6	2-클로로페닐	에틸	에틸	1.5415
7	3-클로로페닐	에틸	에틸	68-75℃
8	4-클로로페닐	에틸	에틸	89-90.5℃
9	2-메틸페닐	에틸	에틸	68.5-71.5℃
10	2-에틸페닐	에틸	에틸	1.5263
11	2-이소프로필페닐	에틸	에틸	1.5172
12	2-클로로-6-메틸-페닐	에틸	에틸	1.5282
13	2-클로로-6-메틸-페닐	메틸	메틸	96-98℃
14	2-클로로-6-메틸-페닐	에틸	에틸	1.5380
15	2-클로로-6-메틸-페닐	프로필	프로필	66.5-68.5℃
16	2-클로로-6-메틸-페닐	프로필	사이클로펜틸	92-93℃
17	2-클로로페닐	에틸	프로필	1.5451
18	2-클로로페닐	에틸	부틸	1.5292
19	2-클로로페닐	프로필	프로필	1.5325
20	2-클로로페닐	프로필	사이클로펜틸	70-73.5℃
21	2-클로로페닐	에틸	사이클로헥실	77.5-79.5℃

표 1(계속)

실시예 번호	R^1	R^2	R^3	융점(℃)/n_D^{20}
22	3-클로로-4-이소프로필-페닐	에틸	에틸	69.5-72.5℃
23	3-클로로-4-이소프로필-페닐	알릴	알릴	47-51℃
24	3-클로로-4-이소프로필-페닐	프로파길	프로파길	1.5489
25	3-클로로-4-이소프로필-페닐	메틸	페닐	1.5723
26	3-클로로-4-이소프로필-페닐	페닐	페닐	113-116.5℃
27	3-클로로-4-이소프로필-페닐	$-(CH_2)_5$		67-70℃
28	3-클로로-4-이소프로필-페닐	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$		89.5-92.5℃
29	3-클로로-4-메틸-페닐	에틸	에틸	52-57℃
30	3-클로로-4-트리플루오로메톡시-페닐	에틸	에틸	64.5-69.5℃
31	2-클로로에틸	에틸	에틸	1.5013
32	2-클로로에틸	에틸	이소프로필	1.5329
33	3-클로로프로필	페닐	이소프로필	1.5315
34	2-메톡시에틸	에틸	에틸	
35	2-메틸티오에틸	에틸	에틸	
36	사이클로펜틸	에틸	사이클로헥실	
37	사이클로헥실	에틸	사이클로헥실	
38	알릴	에틸	에틸	
39	3-클로로알릴	에틸	에틸	
40	프로파길	에틸	에틸	
41	1-펜에틸	에틸	에틸	
42	2-트리플루오로메틸페닐	에틸	에틸	90-92℃

표 1(계속)

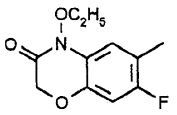
실시예 번호	R^1	R^2	R^3	융점 (℃)/n_D^{20}
43	2-메톡시페닐	에틸	에틸	76-78℃
44	2-메틸티오페닐	에틸	에틸	82-84℃
45	3-클로로-4-트리플루오로메틸티오페닐	에틸	에틸	61.5-65.5℃
46	2-디메틸아미노-페닐	에틸	에틸	
47	2-메톡시카보닐-페닐	에틸	에틸	1.5332
48	4-페녹시페닐	에틸	에틸	1.5706
49	3,4-메틸렌디옥시-페닐	에틸	에틸	
50	3,4-에틸렌디옥시-페닐	에틸	에틸	
51	2-니트로페닐	에틸	이소프로필	1.5556
52	2-시아노페닐	에틸	이소프로필	
53	6-클로로-3-피리딜메틸	에틸	에틸	
54		에틸	에틸	
55	3-t-부틸-5-이속사졸릴	에틸	에틸	
56	5-t-부틸-1,3,4-티아디아졸-2-일	에틸	에틸	
57	5-트리플루오로메틸-2-피리딜	에틸	에틸	
58	3-클로로-5-트리플루오로메틸-2-피리딜	에틸	에틸	

표 1(계속)

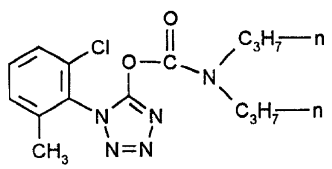
실시예 번호	R^1	R^2	R^3	융점(℃)/n_D^{20}
59	2-클로로-6-메틸페닐	메틸	프로필	92-94.5℃
60	2-클로로-6-메틸페닐	메틸	이소프로필	120-123℃
61	2-클로로-6-메틸페닐	에틸	이소프로필	1.5288
62	2-클로로-6-메틸페닐	에틸	t-부틸	1.5272
63	2-클로로-6-메틸페닐	프로필	sec-부틸	1.5301
64	2-클로로-6-메틸페닐	이소프로필	이소프로필	1.5220
65	2-클로로-6-메틸페닐	부틸	부틸	1.5202
66	2-클로로-6-메틸페닐	이소부틸	이소부틸	86-89℃
67	2-클로로-6-메틸페닐	메틸	부틸	1.5322
68	2-클로로페닐	2-클로로에틸	2-클로로에틸	
69	2-클로로페닐	프로필	2,2,2-트리플루오로에틸	
70	2-클로로페닐	2-메톡시-에틸	2-메톡시에틸	
71	2-클로로페닐	2-메틸티오에틸	2-메틸티오-에틸	
72	2-클로로페닐	3-클로로알릴	3-클로로알릴	
73	2-클로로페닐	에톡시	에틸	
74	2-클로로페닐	3-클로로알릴옥시	에틸	

표 1(계속)

실시예 번호	R^1	R^2	R^3	융점(℃)/n_D^{20}
75	2-클로로페닐	사이클로프로필	프로필	
76	2-클로로페닐	벤질	에틸	
77	2-클로로페닐	3-클로로벤질	에틸	
78	2-클로로에틸	4-플루오로페닐	이소프로필	1.5221
79	2-클로로에틸	3-메틸페닐	이소프로필	
80	2-클로로에틸	4-트리플루오로메틸페닐	이소프로필	
81	2-클로로에틸	2-메톡시페닐	이소프로필	
82	2-클로로에틸	4-트리플루오로메톡시페닐	이소프로필	
83	2-클로로에틸	4-메틸티오페닐	이소프로필	
84	2-클로로에틸	4-트리플루오로메틸티오페닐	이소프로필	
85	2-클로로에틸	4-니트로페닐	이소프로필	
86	2-클로로에틸	4-시아노페닐	이소프로필	
87	2-클로로에틸	$-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$		

제 1 내지 제 5 도의 간단한 설명

제 1 도는 일반식



의 1-(2-클로로-6-메틸페닐)-5-(N,N-디프로필카바모일옥시)-테트라졸(즉, 1-(2-클로로-6-메틸페닐)-4-(N,N-디프로필카바모일)-5(4H)-테트라졸리논의 "0-카바모일" 이성체) 의 NMR 스펙트럼을 나타낸다. 1-(2-클로로-6-메틸페닐)-4-(N,N-디프로필카바모일)-5(4H)-테트라졸리논의 "0-카바모일" 이성체는 합성 실시예 1 내지 3 및, 또한 실시예 번호 15 로 표 1 에 기재되어 있다.

"0-카바모일" 이성체는 합성 실시예 3 의 제 1 단계에 따라 합성하고, 그 후에 0-/N-이성체의 초기 혼합물로 부터 분리한다(HPLC 에 의해).

제 2 도는 제 1 도와 동일한 "0-카바모일" 화합물(니트(neat))의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

제 3 도는 합성 실시예 1 내지 3 및 실시예 번호 15 로 표 1 에 기재된 본 발명에 따른 1-(2-클로로-6-메틸페닐)-4-(N,N-디프로필카바모일)-5(4H)-테트라졸리논의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

제 4 도는 제 3 도와 동일한 본 발명에 따른 화합물(누졸(nujol) 중에서) 의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

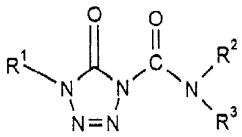
제 5 도는 합성 실시예 3 의 제 1 단계에 따라 수득된 1-(2-클로로-6-메틸페닐)-4-(N,N-디프로필카바모일)-5(4H)-테트라졸리논 및 그의 "0-카바모일" 이성체의 (71:29) 혼합물의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

본 원의 상세한 설명 및 실시예는 단지 설명하기 위한 것이지 본 발명을 한정하기 위한 것은 아니며, 본 발명의 내용 및 범위를 벗어나지 않는한 그밖의 다른 구체예가 당해 기술의 숙련자들에게 제시될 수 있다.

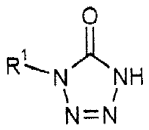
(57) 청구의 범위

청구항 1.

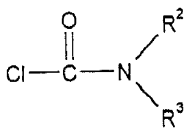
일반식 (II)의 화합물을 4-디메틸아미노-피리딘의 존재하 및, 임의로 희석제 및 추가의 산-결합제의 존재하에서 일반식 (III)의 화합물과 반응시킴을 특징으로 하여, 일반식 (I)의 1,4-이치환된-5(4H)-테트라졸리논을 선택적으로 제조 하는 방법:



(I)

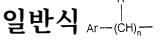


(II)



(III)

상기식에서

R^1이 C_{1-12} 알킬, C_{1-6} 할로알킬, C_{2-8} 알콕시알킬, C_{2-8} 알킬티오알킬, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 할로알케닐, C_{3-8} 알키닐 또는 일반식  으로 표시되는 그룹을 나타내고,

여기에서,

Ar은 비치환된 페닐, 또는 할로겐, C_{1-4} 알킬, C_{1-4} 할로알킬, C_{1-4} 알콕시, C_{1-4} 할로알콕시, C_{1-4} 알킬티오, C_{1-4} 할로알킬티오, C_{1-4} 알콕시카보닐, 카복시, 페녹시, 헤테로사이클릴 옥시(여기에서 헤테로 환은 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 옥사졸, 이속사졸, 벤족사졸, 티아졸, 이소티아졸, 벤조티아졸, 옥사디아 졸, 티아디아졸, 테트라졸, 퍼리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 트리아진, 티오펜, 벤조티오펜, 푸란 및 벤조푸란으로 구성된 그룹 중에서 선택된다), 메틸렌 디옥시, 할로메틸렌 디옥시, 에틸렌 디옥시, 할로에틸렌 디옥시, 시아노, 니트로 및 $-NR^5R^6$으로 구성된 그룹중에서 임의로 선택된 치환체(들)를 가지는 페닐 그룹을 나타내거나,

Ar 은 비치환된 나프틸, 또는 할로겐, C_{1-4} 알킬, C_{1-4} 할로알킬, C_{1-4} 알콕시, C_{1-4} 할로알콕시, C_{1-4} 알킬티오, C_{1-4} 할로알킬티오, C_{1-4} 알콕시카보닐, 카복실, 페녹시, 헤테로사이클릴 옥시(여기에서 헤테로 환은 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 옥사졸, 이속사졸, 벤족사졸, 티아졸, 이소티아졸, 벤조티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸, 테트라졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 피리미딘, 피리다진, 피리진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 트리아진, 티오펜, 벤조티오펜, 푸란 및 벤조푸란으로 구성된 그룹 중에서 선택된다), 메틸렌 디옥시, 할로메틸렌 디옥시, 에틸렌 디옥시, 할로에틸렌 디옥시, 시아노, 니트로 및 $-NR^5R^6$으로 구성된 그룹중에서 임의로 선택된 치환체(들)를 가지는 치환된 나프틸 그룹을 나타내거나,

Ar은 할로겐, C_{1-4} 알킬, C_{1-4} 할로알킬, C_{1-4} 알콕시, C_{1-4} 할로알콕시, C_{1-4} 알킬티오, C_{1-4} 할로알킬티오, C_{1-4} 알콕시카보닐, 카복시, 페녹시, 헤테로사이클릴 옥시(여기에서 헤테로 환은 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 옥사졸, 이속사졸, 벤족사졸, 티아졸, 이소티아졸, 벤조티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸, 테트라졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 트리아진, 티오펜, 벤조티오펜, 푸란 및 벤조푸란으로 구성된 그룹중에서 선택된다), 메틸렌 디옥시, 할로메틸렌 디옥시, 에틸렌 디옥시, 할로에틸렌 디옥시, 시아노, 니트로 및 $-NR^5R^6$으로 구성된 그룹중에서 임의로 선택된 치환체(들)를 가지는 5- 내지 7-원 헤테로사이클릭 환 또는 그의 벤졸로그(benzologue)또는 그의 치환된 유도체를 나타내며,

R^4는 수소 또는 C_{1-4} 알킬을 나타내고,

R^5 및 R^6은 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 또는 C_{1-4} 알킬을 나타내고,

n 은 0 또는 1 을 나타내며,

R^2 및 R^3는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-(sec-, 이소- 또는 t-)부틸, n-펜틸, n-헥실, 트리플루오로메틸, 디플루오로메틸, 2-클로로에틸, 2-플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 3-플루오로프로필, 퍼플루오로프로필, 퍼플루오로헥실, 2-메톡시에틸, 에톡시메틸, B-에톡시에틸, 2-프로폭시에틸, 2-메틸티오에틸, 3-메틸글오프로필, 2-에틸티오에틸, 알릴, 2-(3-, 4-)부테닐, 헥세닐, 3-클로로알릴, 프로파길, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시 이소프로폭시, 3-클로로알릴옥시, 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 임의로 치환된 페닐 또는 벤질(여기에서 치환체들은 불소, 염소, 브롬, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, t-부틸, 트리플루오로메틸, 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시, 디플루오로메톡시, 트리플루오로메톡시, 메틸티오, 에틸티오, 트리플루오로메틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오, 시아노 및 니트로로 구성된 그룹 중에서 선택될 수 있다)을 나타내거나,

R^2 및 R^3는 인접한 질소 원자와 함께 피페리디노, 2,6-디메틸피페리리노, 모르폴리노, 2,6-디메틸모르폴리노, 티오모르폴리노, 2,3-디하이드로인돌릴 또는 퍼하이드로인돌릴을 형성할 수 있다.

청구항 2.

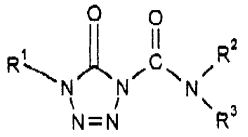
제 1 항에 있어서, 방법을 약 15 ℃ 내지 약 150 ℃ 의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 3.

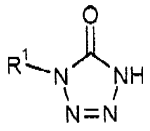
제 2 항에 있어서, 방법을 약 50 ℃내지 약 130 ℃ 의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 4.

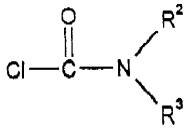
일반식 (II)의 화합물을, 임의로 희석제 및 4-디메틸아미노-피리딘 이외의 산-결합제의 존재하에서 일반식 (III)의 화합물과 반응시켜 일반식 (I)의 테트라졸리논 및 일반식 (IV)의 화합물로 구성된 혼합물을 수득하고(제 1 단계), 수득한 혼합물을 임의로 희석제의 존재하에서 4-디메틸아미노-피리딘과 반응시켜 일반식 (IV)의 화합물(들)을 목적하는 일반식 (I)의 이성체 화합물(들)로 전환(제 2 단계)시킴을 특징으로 하여, 일반식 (I) 의 1,4-이치환된-5(4H)-테트라졸리논을 선택적으로 제조하는 방법:



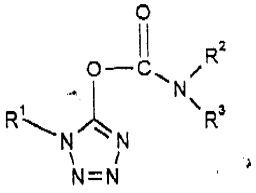
(I)



(II)



(III)



(IV)

상기식에서

R^1이 C_{1-12} 알킬, C_{1-6} 할로알킬, C_{2-8} 알콕시알킬, C_{2-8} 알킬티오알킬, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{3-8} 알케닐, C_{3-8} 할로알케닐, C_{3-8} 알키닐 또는 일반식 으로 표시되는 그룹을 나타내고,

여기에서,

Ar 은 비치환된 페닐, 또는 할로겐, C_{1-4} 알킬, C_{1-4} 할로알킬, C_{1-4} 알콕시, C_{1-4} 할로알콕시, C_{1-4} 알킬티오, C_{1-4} 할로알킬티오, C_{1-4} 알콕시카보닐, 카복시, 페녹시, 헤테로사이클릴 옥시(여기에서 헤테로 환은 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 옥사졸, 이속사졸, 벤족사졸, 티아졸, 이소티아솔, 벤조티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸, 테트라졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 트리아진, 티오펜, 벤조티오펜, 푸란 및 벤조푸란으로 구성된 그룹 중에서 선택된다), 메틸렌 디옥시, 할로메틸렌 더옥시, 에틸렌 디옥시, 할로에틸렌 디옥시, 시아노, 니트로 및 $-NR^5R_6$ 으로 구성된 그룹중에서 임의로 선택된 치환체(들)를 가지는 페닐 그룹을 나타내거나,

Ar 은 비치환된 나프틸, 또는 할로겐, C_{1-4} 알킬, C_{1-4} 할로알킬, Cl-4 알콕시, C_{1-4} 할로알콕시, C_{1-4} 알킬티오, C_{1-4} 할로알킬티오, C_{1-4} 알콕시카보닐, 카복실, 페녹시, 헤테로사이클릴 옥시(여기에서 헤테로 환은 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 옥사졸, 이속사졸, 벤족사졸, 티아졸, 이소티아졸, 벤조티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸, 테트라졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 트리아진, 티오펜, 벤조티오펜, 푸란 및 벤조푸란으로 구성된 그룹 중에서 선택된다). 메틸렌 디옥시, 할로매틸렌 디옥시, 에틸렌 디옥시, 할로에틸렌 디옥시, 시아노, 니트로 및 $-NR^5R^6$ 으로 구성된 그룹중에서 임의로 선택된 치환체(들)를 가지는 치환된 나프틸 그룹을 나타내거나,

Ar 은 할로겐, C_{1-4} 알킬, C_{1-4} 할로알킬, C_{1-4} 알콕시, C_{1-4} 할로알콕시, C_{1-4} 알킬티오, C_{1-4} 할로알킬티오, C_{1-4} 알콕시카보닐, 카복시, 페녹시, 헤테로사이클릴 옥시(여기에서 헤테로 환은 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 옥사졸, 이속사졸, 벤족사졸, 티아졸, 이소티아졸, 벤조티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸, 테트라졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 트리아진, 티오펜, 벤조티오펜, 푸란 및 벤조푸란으로 구성된 그룹중에서 선택된다), 메틸렌 디옥시, 할로메틸렌 디옥시, 에틸렌 디옥시, 할로에틸렌 디옥시, 시아노, 니트로 및 $-NR^5R^6$ 으로 구성된 그룹중에서 임의로 선택된 치환체(들)를 가지는 5- 내지 7-원 헤테로사이클릭 환 또는 그의 벤졸로그(benzologue)또는 그의 치환된 유도체를 나타내며,

R^4 는 수소 또는 Cl-4 알킬을 나타내고,

R^5 및 R^6 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 또는 C_{1-4} 알킬을 나타내고,

n 은 0 또는 1 을 나타내며,

R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-(sec-, 이소 - 또는 t-)부틸, n-펜틸, n-헥실, 트러플루오로메틸, 디플루오로메틸, 2-클로로에틸, 2-플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 3-플루오로프로필, 퍼플루오로프로필, 퍼플루오로헥실, 2-메톡시에틸, 에톡시메틸, 2-에톡시에틸, 2-프로폭시에틸, 2-메틸티오에틸, 3-메틸티오프로필, 2-에틸티오에틸, 알릴, 2-(3-, 4-)부테닐, 헥세닐, 3-클로로알릴, 프로파길, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, 3-클로로알릴옥시, 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 임의로 치환된 페닐 또는 벤질(여기에서 치환체들은 불소, 염소, 브름, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, t-부틸, 트리플루오로메틸, 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시, 디플루오로메톡시, 트리플루오로메톡시, 메틸티오, 에틸티오, 트리플루오로메틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오, 시아노 및 니트로로 구성된 그룹 중에서 선택될 수 있다)을 나타내거나,

R^2 및 R^3 는 인접한 질소 원자와 함께 피페리디노, 2,6-디메틸피페리디노, 모르폴리노, 2,6-디메틸모르폴리노, 티오모르폴리노, 2,3-디하이드로인돌릴 또는 퍼하이드로인돌릴을 형성할 수 있다.

청구항 5.

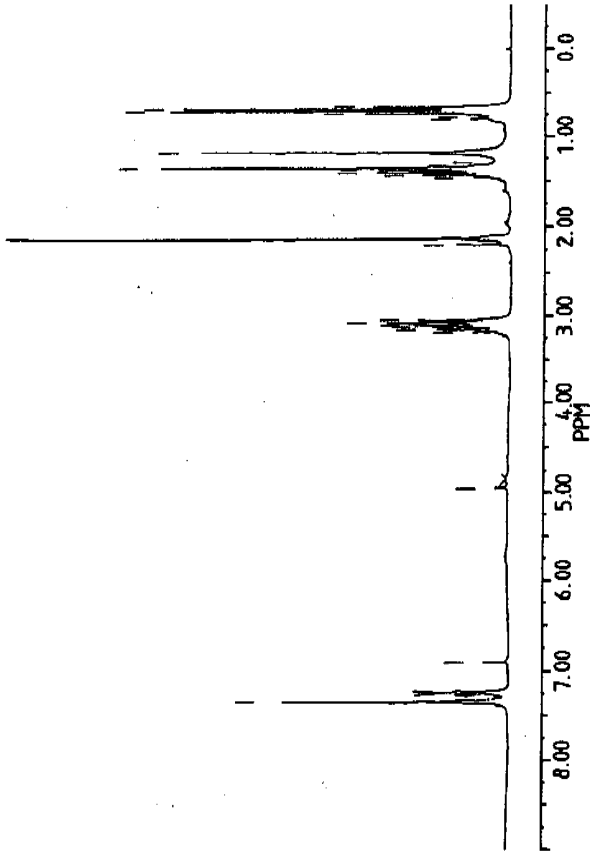
제 4 항에 있어서, 방법을 약 15 ℃ 내지 약 150 ℃ 의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 6.

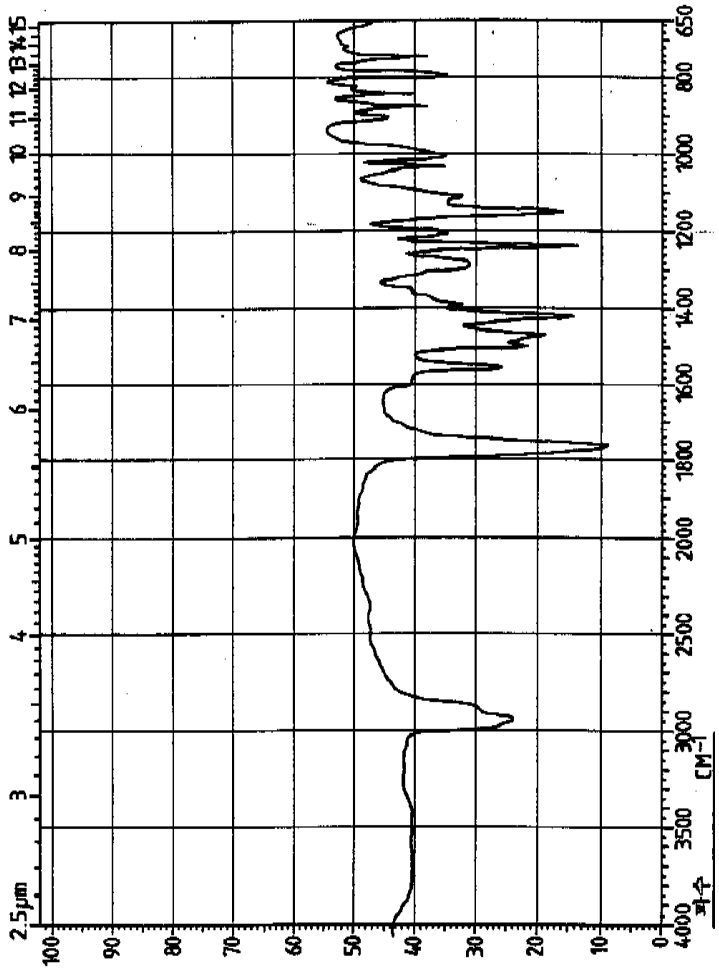
제 5 항에 있어서, 방법을 약 50 ℃ 내지 약 130 ℃ 의 온도에서 수행하는 방법.

도면

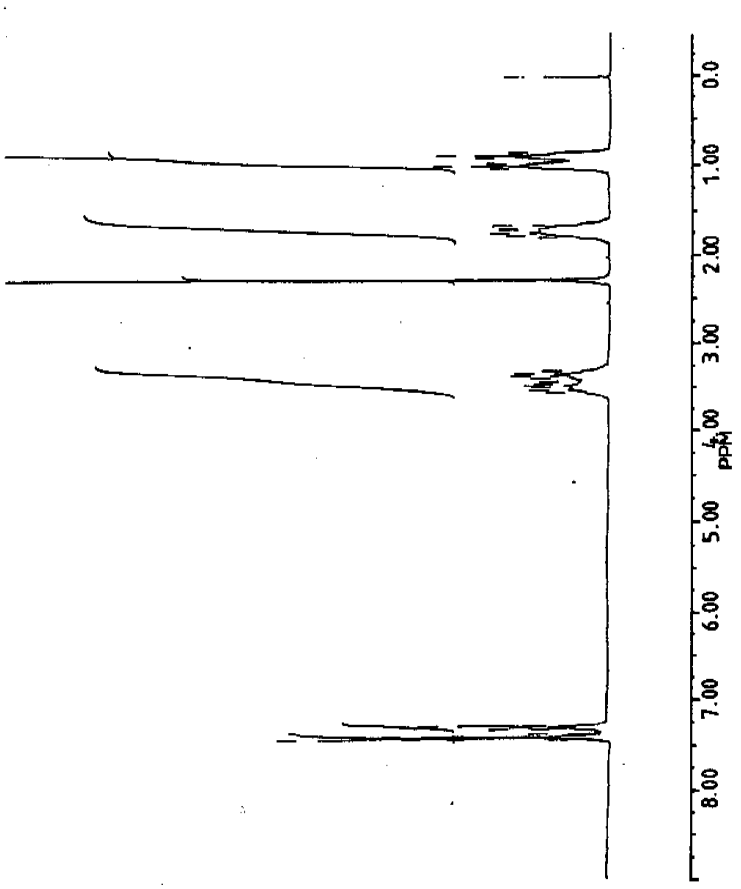
도면 1



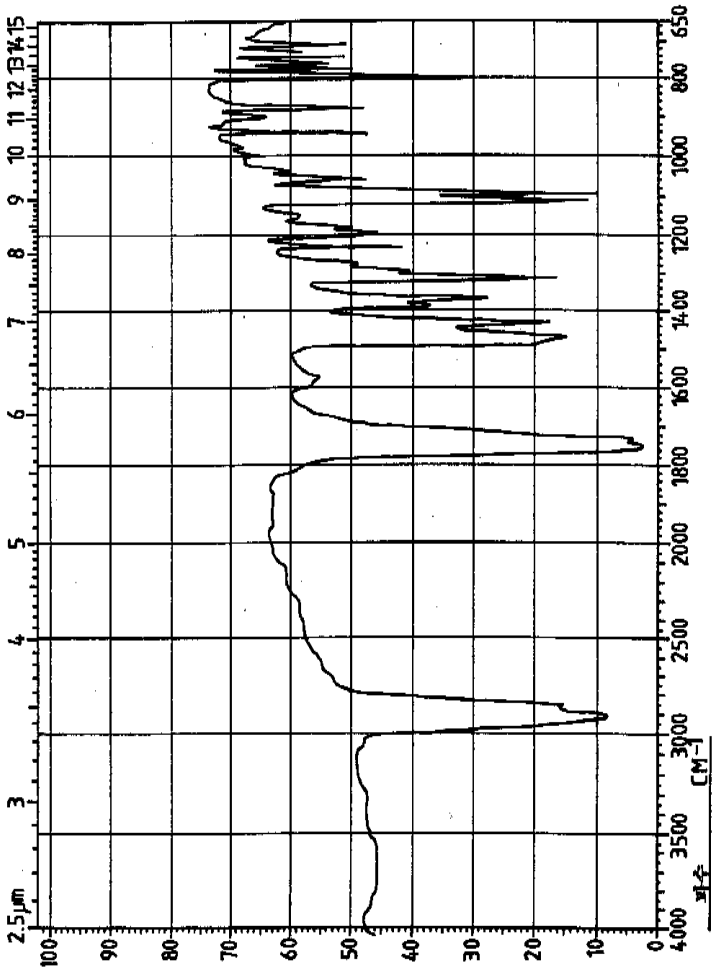
도면 2


2.5μm
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
650
CM-1
파수

도면 3



도면 4


2.5μm
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
650
CM-1
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15

도면 5