



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0024367
(43) 공개일자 2020년03월06일

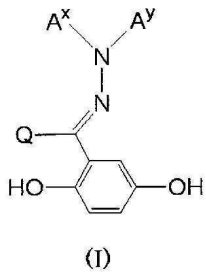
- | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 65/40 (2006.01) C07D 215/38 (2006.01)
C07D 237/34 (2006.01) C07D 263/58 (2006.01)
C07D 277/82 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08L 71/12 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08G 65/4031 (2013.01)
C07D 215/38 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7005995(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2012년04월27일
심사청구일자 없음</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2019-7005866
원출원일자(국제) 2012년04월27일
심사청구일자 2019년02월27일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년02월28일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/061323</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2013/046781
국제공개일자 2013년04월04일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2011-211581 2011년09월27일 일본(JP)
JP-P-2012-039648 2012년02월27일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
제온 코퍼레이션
일본 도요코도 치요다꾸 마루노우찌 1쵸메 6방 2고</p> <p>(72) 발명자
사카모토 게이
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
오쿠야마 구미
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
나카노 야스시
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
특허법인우인</p> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **중합성 화합물의 제조 중간체 및 그 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 하기 식 (I) 로 나타내는 화합물 및 그 제조 방법이다.



(식 중, A^x 는 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리 중 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기를, A^y 는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 시클로알킬기, 탄소수 2 ~ 18 의 알케닐기, 또는 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기 등을 나타낸다. 또, A^x 와 A^y 는 하나로 되어 고리를 형성하고 있어도 된다. Q 는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 등을 나타낸다.)

본 발명에 의하면, 넓은 과장역에서 일정한 편광 변환이 가능한 광학 필름을 제조할 수 있는, 실용적인 낮은 융점을 갖고, 범용 용매에 대한 용해성이 우수하고, 저비용으로 제조 가능한 중합성 화합물의, 제조 중간체가 될 수 있는 신규 화합물 및 그 제조 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C07D 237/34 (2013.01)

C07D 263/58 (2013.01)

C07D 277/82 (2013.01)

C08G 65/405 (2013.01)

C08G 65/4062 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

C08L 71/12 (2013.01)

G02B 5/3083 (2013.01)

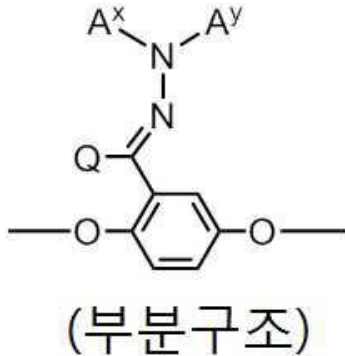
명세서

청구범위

청구항 1

분자 내에 하기 식으로 나타내는 부분 구조를 갖는 중합성 화합물로부터 얻어지는 광학 필름.

[화학식 1]



(상기 부분 구조를 나타내는 식 중, A^x 는 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기를 나타내고, A^y 는 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 시클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 18 의 알케닐기, 또는 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기를 나타낸다. 상기 A^x 및 상기 A^y 가 갖는 방향 고리는 치환기를 갖고 있어도 된다. 또, 상기 A^x 와 상기 A^y 는 하나로 되어 고리를 형성하고 있어도 된다. Q 는 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 A^x 가 할로젠 원자, 시아노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 6 의 할로젠화 알킬기, 치환 아미노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 아릴기, $-C(=O)-OR$ 기, 또는 $-SO_2R$ 기로 치환되어 있어도 되는, 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리를 나타내고,

상기 A^y 는 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 시클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 18 의 알케닐기, 또는 할로젠 원자, 시아노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 6 의 할로젠화 알킬기, 치환 아미노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 아릴기, $-C(=O)-OR$ 기, 또는 $-SO_2R$ 기로 치환되어 있어도 되는, 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리를 나타내며,

여기서, 상기 A^x 및 상기 A^y 가 갖는 방향 고리는 치환기를 갖고 있어도 되고, 또한 상기 A^x 와 상기 A^y 는 하나로 되어 고리를 형성하고 있어도 되며, 상기 R은 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 14 의 아릴기를 나타내는, 광학 필름.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 A^x 가 나프탈렌 고리기, 안트라센 고리기, 플루오렌 고리기, 피롤 고리기, 푸란 고리기, 티오펜 고리기, 피라졸 고리기, 이미다졸 고리기, 옥사졸 고리기, 티아졸 고리기, 피리딘 고리기, 피리다진 고리기, 피리미딘

고리기, 피라진 고리기, 벤즈이미다졸 고리기, 벤조티오펜 고리기, 벤조푸란 고리기, 벤조티아졸 고리기, 벤조옥사졸 고리기, 퀴놀린 고리기, 프탈라진 고리기, 또는 카르바졸 고리기를 나타내거나, 또는

나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 플루오렌 고리, 피롤 고리, 푸란 고리, 티오펜 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사졸 고리, 티아졸 고리, 피리딘 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 피라진 고리, 벤즈이미다졸 고리, 벤조티오펜 고리, 벤조푸란 고리, 벤조티아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 퀴놀린 고리, 프탈라진 고리, 카르바졸 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는 탄소수 3 ~ 30 의 알킬기,

나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 플루오렌 고리, 피롤 고리, 푸란 고리, 티오펜 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사졸 고리, 티아졸 고리, 피리딘 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 피라진 고리, 벤즈이미다졸 고리, 벤조티오펜 고리, 벤조푸란 고리, 벤조티아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 퀴놀린 고리, 프탈라진 고리, 카르바졸 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는 탄소수 4 ~ 30 의 알케닐기, 또는

나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 플루오렌 고리, 피롤 고리, 푸란 고리, 티오펜 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사졸 고리, 티아졸 고리, 피리딘 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 피라진 고리, 벤즈이미다졸 고리, 벤조티오펜 고리, 벤조푸란 고리, 벤조티아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 퀴놀린 고리, 프탈라진 고리, 카르바졸 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는 탄소수 4 ~ 30 의 알킬닐기를 나타내고,

상기 A^v 는 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 시클로알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 18 의 알케닐기를 나타내거나,

나프탈렌 고리기, 안트라센 고리기, 플루오렌 고리기, 피롤 고리기, 푸란 고리기, 티오펜 고리기, 피라졸 고리기, 이미다졸 고리기, 옥사졸 고리기, 티아졸 고리기, 피리딘 고리기, 피리다진 고리기, 피리미딘 고리기, 피라진 고리기, 벤즈이미다졸 고리기, 벤조티오펜 고리기, 벤조푸란 고리기, 벤조티아졸 고리기, 벤조옥사졸 고리기, 퀴놀린 고리기, 프탈라진 고리기, 또는 카르바졸 고리기를 나타내거나, 또는,

나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 플루오렌 고리, 피롤 고리, 푸란 고리, 티오펜 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사졸 고리, 티아졸 고리, 피리딘 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 피라진 고리, 벤즈이미다졸 고리, 벤조티오펜 고리, 벤조푸란 고리, 벤조티아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 퀴놀린 고리, 프탈라진 고리, 카르바졸 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는 탄소수 4 ~ 30 의 알킬닐기를 나타내고,

상기 A^x 및 상기 A^v 가 갖는 방향 고리는 할로젠 원자, 시아노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 6 의 할로젠화 알킬기, 치환 아미노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, -C(=O)-OR 기, 및 -SO₂R 기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 되며, 상기 R은 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 14 의 아틸기를 나타내고,

상기 Q는 수소 원자를 나타내는, 광학 필름.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

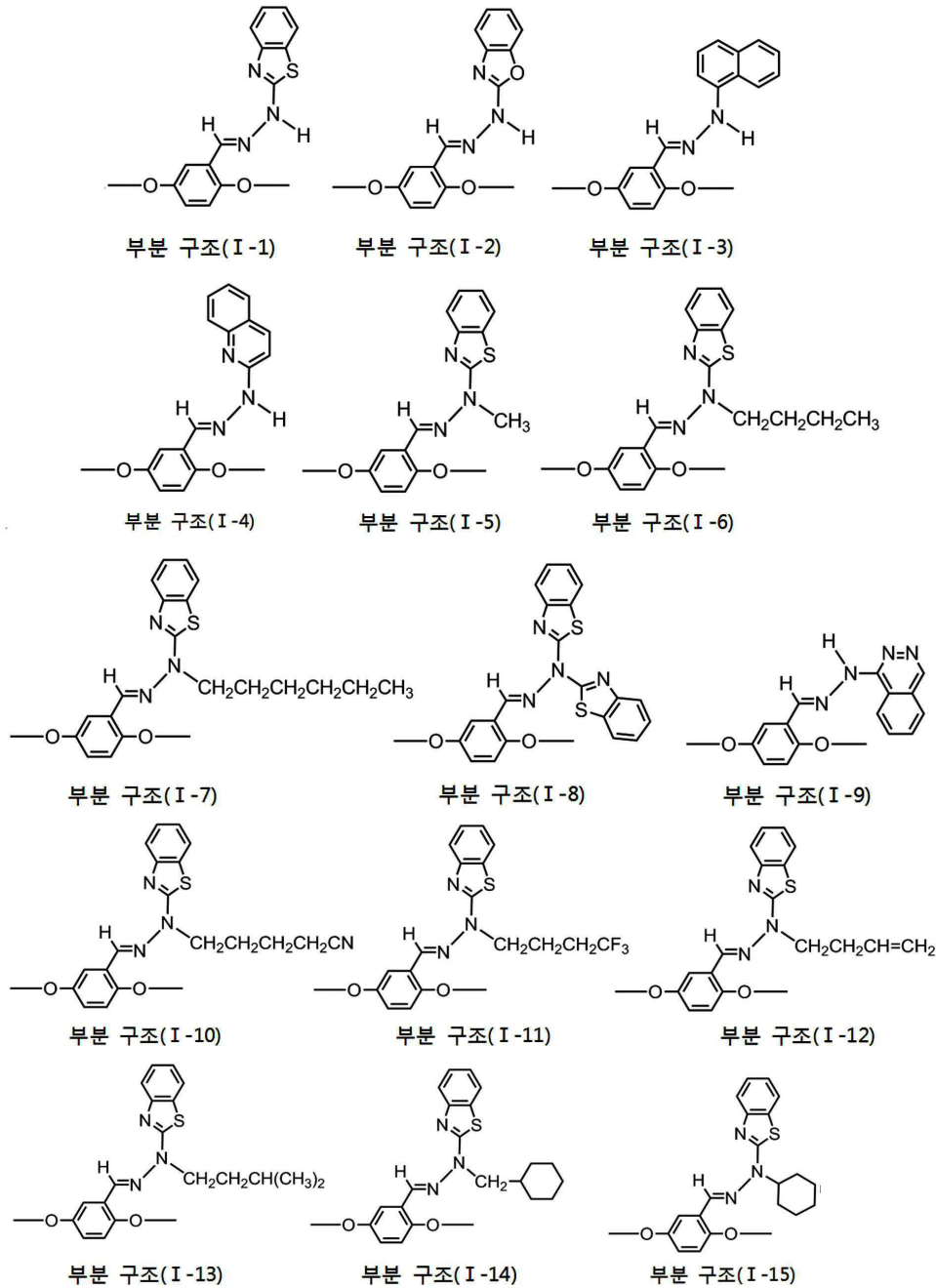
상기 A^x 와 A^v 에 포함되는 방향 고리 π 전자의 총수가 24 이하인, 광학 필름.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 부분 구조가 하기 부분 구조 (I-1) ~ (I-15)의 어느 하나인, 광학 필름.

[화학식 2]



발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 넓은 파장역에서 일정한 편광 변환이 가능한 광학 필름을 제조할 수 있는 중합성 화합물의 제조 중간체가 될 수 있는 신규 화합물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 직선 편광을 원 편광으로 변환하는 1/4 파장판이나 직선 편광의 편광 진동면을 90 도 변환하는 1/2 파장판 등의 위상차판이, 플랫폼 패널 표시 장치 등에 널리 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 종래의 위상차판에는, 위상차판을 통과하여 출력되는 편광이 유색의 편광으로 변환되어 버린다는 문제가 있었다. 이 문제를 해결하기 위해서, 넓은 파장역의 광에 대해서 균일한 위상차를 부여할 수 있는 광대역 위상차판, 이른바 역파장 분산성을 갖는 위상차판이 여러 가지로 검토되고 있다 (특허문헌 1 ~ 6).

[0004] 한편, 모바일 PC, 휴대 전화 등 휴대형 정보 단말의 고기능화 및 보급에 수반하여 플랫 패널 표시 장치의 두께를 최대한 얇게 억제하는 것이 요구되고 있어, 구성 부재인 위상차판에도 박층화가 필요해지고 있다. 박층화 방법으로는, 필름 기체에 저분자 중합성 화합물을 함유하는 중합성 조성물을 도포함으로써 위상차판을 제조하는 방법이 유력시되고 있다. 그리고, 우수한 과장 분산성을 갖는 저분자 중합성 화합물 및 그것을 사용한 중합성 조성물이 몇몇 제안되어 있다 (특허문헌 7 ~ 24).

[0005] 본 발명에 관련하여, 특허문헌 25 에는, 본 발명의 화합물과 유사한 구조를 갖는 디하이드록시 화합물이 기재되어 있다. 그러나, 이 문헌에는 본 발명의 화합물은 기재되어 있지 않다. 또, 이 문헌에 기재되어 있는 화합물은 어떠한 종류의 약물 (단백질 분해의 인핸서 (Enhancers of Protein Degradation) 로서 사용되는 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

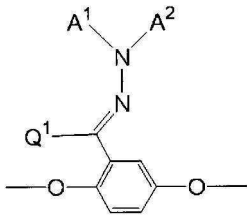
- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평10-68816호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평10-90521호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평11-52131호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2000-284126호 (US20020159005A1)
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2001-4837호
- (특허문헌 0006) 국제 공개 제2000/026705호
- (특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 2002-267838호
- (특허문헌 0008) 일본 공개특허공보 2003-160540호 (US20030102458A1)
- (특허문헌 0009) 일본 공개특허공보 2005-208414호
- (특허문헌 0010) 일본 공개특허공보 2005-208415호
- (특허문헌 0011) 일본 공개특허공보 2005-208416호
- (특허문헌 0012) 일본 공개특허공보 2005-289980호 (US20070176145A1)
- (특허문헌 0013) 일본 공개특허공보 2006-330710호 (US20090072194A1)
- (특허문헌 0014) 일본 공개특허공보 2009-179563호 (US20090189120A1)
- (특허문헌 0015) 일본 공개특허공보 2011-42606호
- (특허문헌 0016) 일본 공개특허공보 2010-31223호
- (특허문헌 0017) 일본 공표특허공보 2010-537954호 (US20100201920A1)
- (특허문헌 0018) 일본 공표특허공보 2010-537955호 (US20100301271A1)
- (특허문헌 0019) 국제 공개 제2006/052001호 (US20070298191A1)
- (특허문헌 0020) 미국 특허 제6,139,771호
- (특허문헌 0021) 미국 특허 제6,203,724호
- (특허문헌 0022) 미국 특허 제5,567,349호
- (특허문헌 0023) 일본 공개특허공보 2011-6360호
- (특허문헌 0024) 일본 공개특허공보 2011-6361호
- (특허문헌 0025) 국제 공개 2011/020883호 팜플렛

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은 먼저 넓은 파장역에서 일정한 편광 변환이 가능한 광학 필름을 제조할 수 있는 중합성 화합물로서, 분자 내에, 하기 식 (A)

[0008] [화학식 1]



(A)

[0009]

[0010] (식 중, A¹ 은, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기를 나타내고, A² 는, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 또는 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기를 나타낸다. A¹ 및 A² 가 갖는 방향 고리는 치환기를 갖고 있어도 된다. 또, A¹ 과 A² 는 하나로 되어 고리를 형성하고 있어도 된다. Q¹ 은, 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 중합성 화합물을 제안하고 있다 (일본 특허출원 2011-99525호).

[0011] 본 발명은, 일본 특허출원 2011-99525호에 개시한 중합성 화합물의 제조 중간체가 될 수 있는 신규 화합물, 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

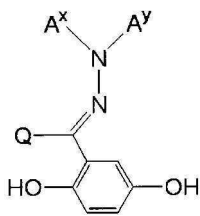
과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 연구한 결과, 하기 식 (I) 로 나타내는 신규 화합물은, 목적으로 하는 중합성 화합물의 제조 중간체로서 유용한 것을 알아내고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0013] 이렇게 하여 본 발명에 의하면, (1) ~ (4) 의 화합물, (5) ~ (7) 의 제조 방법이 제공된다.

[0014] (1) 하기 식 (I)

[0015] [화학식 2]



(I)

[0016]

[0017] (식 중, A^x 는, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기를 나타내고, A^y 는, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 시클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 18 의 알케닐기, 또는 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기를 나타낸다. A^x 및 A^y 가 갖는 방향 고리는 치환기를 갖고 있어도 된다. 또, A^x 와 A^y 는 하나로 되어 고리를 형성하고 있어도 된다. Q 는, 수소 원자 또는 치환기를 갖고

있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.) 로 나타내는 화합물.

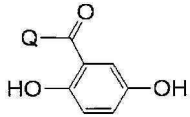
[0018] (2) A^x 와 A^y 에 포함되는 방향 고리 π 전자의 총수가 24 이하인 (1) 에 기재된 화합물.

[0019] (3) Q 가 수소 원자인 (1) 또는 (2) 에 기재된 화합물.

[0020] (4) A^y 가, 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기인 (1) ~ (3) 중 어느 하나에 기재된 화합물.

[0021] (5) 하기 식 (II)

[0022] [화학식 3]

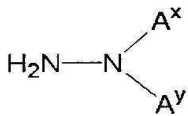


(II)

[0023]

[0024] (식 중, Q 는, 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.) 로 나타내는 카르보닐 화합물과, 하기 식 (III)

[0025] [화학식 4]

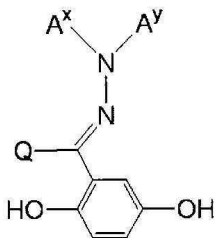


(III)

[0026]

[0027] (식 중, A^x 는, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기를 나타내고, A^y 는, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 시클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 18 의 알케닐기, 또는 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기를 나타낸다. A^x 및 A^y 가 갖는 방향 고리는 치환기를 갖고 있어도 된다. 또, A^x 와 A^y 는 하나로 되어 고리를 형성하고 있어도 된다.) 으로 나타내는 히드라진 화합물을, 용매 중에서 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 식 (I)

[0028] [화학식 5]



(I)

[0029]

[0030] (식 중, Q, A^x , A^y 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.) 로 나타내는 히드라존 화합물의 제조 방법.

[0031] (6) 상기 용매가, 알코올계 용매인 (5) 에 기재된 히드라존 화합물의 제조 방법.

[0032] (7) 상기 알코올계 용매가, 탄소수 1 ~ 4 의 알코올계 용매인 (6) 에 기재된 히드라존 화합물의 제조 방법.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 화합물을 제조 중간체로서 사용함으로써, 넓은 파장역에서 일정한 편광 변환이 가능하고, 성능면에서 만족할 수 있는 광학 필름을 제조할 수 있는 중합성 화합물을 저비용으로 양호한 수율로 제조할 수 있다.

[0034] 본 발명의 제조 방법에 의하면, 본 발명의 화합물을 공업적으로 유리하게 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 본 발명을, 1) 본 발명의 화합물 및 2) 본 발명의 화합물의 제조 방법으로 항목 분류하여 상세하게 설명한다.

[0036] 1) 본 발명의 화합물

[0037] 본 발명의 화합물 (이하, 「화합물 (I)」이라고 하는 경우가 있다.) 은 상기 식 (I) 로 나타내는 신규 화합물이다.

[0038] 식 (I) 중, A^x 는, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기를 나타낸다.

[0039] 본 발명에 있어서, 「방향 고리」는, Huckel 의 규칙에 따르는 광의의 방향족성을 갖는 고리형 구조, 즉, π 전자 (4n+2) 개 갖는 고리형 공액 구조 및 티오펜, 푸란, 피롤 등으로 대표되는, 황, 산소, 질소 등의 헤테로 원자의 고립 전자쌍이 π 전자계에 관여하여 방향족성을 나타내는 것을 의미한다.

[0040] A^x 의, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기는, 방향 고리를 복수개 갖는 것이어도 되고, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리를 함께 갖는 것이어도 된다.

[0041] 상기 방향족 탄화수소 고리로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 플루오렌 고리 등을 들 수 있다. 상기 방향족 복소 고리로는, 피롤 고리, 푸란 고리, 티오펜 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사졸 고리, 티아졸 고리 등의 5 원자 고리 ; 피리딘 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 피라진 고리 등의 6 원자 고리 ; 벤즈이미다졸 고리, 벤조티오펜 고리, 벤조푸란 고리, 벤조티아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 퀴놀린 고리, 프탈라진 고리, 카바졸 고리 등의 축합 고리 ; 등을 들 수 있다.

[0042] A^x 가 갖는 방향 고리는 치환기를 갖고 있어도 된다. 이러한 치환기로는, 불소 원자, 염소 원자 등의 할로젠 원자 ; 시아노기 ; 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 비닐기, 알릴기 등의 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 트리플루오로메틸기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 할로겐화 알킬기 ; 디메틸아미노기 등의 치환 아미노기 ; 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 ; 니트로기 ; 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기 ; -C(=O)-OR 기 ; -SO₂R 기 ; 등을 들 수 있다. 여기서 R 은 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 또는 페닐기, 나프틸기 등의 탄소수 6 ~ 14 의 아릴기 ; 를 나타낸다.

[0043] 또, A^x 가 갖는 방향 고리는, 동일하거나 상이한 치환기를 복수 갖고 있어도 되고, 서로 인접한 2 개의 치환기가 하나로 되어 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다. 형성되는 고리는 단고리이어도 되고 축합 다고리이어도 된다.

[0044] 또한, A^x 의 탄소수 2 ~ 30 의 유기기의 「탄소수」는, 치환기의 탄소 원자를 포함하지 않고, 방향 고리를 포함하는 유기기 전체의 총 탄소수를 의미한다 (후술하는 A^y 에서 동일하다.).

[0045] A^x 의, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기로는, 방향족 탄화수소 고리기 ; 방향족 복소 고리기 ; 방향족 탄화수소 고리기 및 방향족 복소 고리기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 3 ~ 30 의 알킬기 ; 방향족 탄화수소 고리기 및 방향족 복소 고리기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 4 ~ 30 의 알케닐기 ; 방향족 탄화수소 고리기 및 방향족 복소 고리기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 4 ~ 30 의 알킬닐기 ; 등을 들 수 있다.

[0046] 이들 중에서도, A^x 로는 방향족기 (방향족 탄화수소 고리기 또는 방향족 복소 고리기) 가 바람직하다.

[0047] A^y 는 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 시클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 18 의 알케닐기, 또는 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기를 나타낸다.

[0048] A^y 의, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기의 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, n-헥실기, 이소헥실기, n-헵틸기, 이소헵틸기, n-옥틸기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, n-옥타데실기 등을 들 수 있다.

[0049] 상기 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기의 치환기로는, 불소 원자, 염소 원자 등의 할로겐 원자 ; 시아노기 ; 디메틸아미노기 등의 치환 아미노기 ; 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 ; 니트로기 ; 시클로프로필기, 시클로헥실기 등의 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기 ; 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기 ; -C(=O)-OR 기 ; -SO₂R 기 ; 등을 들 수 있다. 여기서, R 은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0050] 치환기를 갖고 있어도 되는 시클로알킬기의 시클로알킬기로는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등의 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기를 들 수 있다.

[0051] 치환기를 갖고 있어도 되는 시클로알킬기의 치환기로는, 불소 원자, 염소 원자 등의 할로겐 원자 ; 시아노기 ; 디메틸아미노기 등의 치환 아미노기 ; 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 ; 니트로기 ; 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, t-부틸기 등의 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기 ; 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기 ; -C(=O)-OR 기 ; -SO₂R 기 ; 등을 들 수 있다. 여기서 R 은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0052] 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 18 의 알케닐기로는, 비닐기, 1-프로페닐기, 알릴기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 헵테닐기 등을 들 수 있다.

[0053] 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 18 의 알케닐기의 치환기로는, 상기 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기의 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

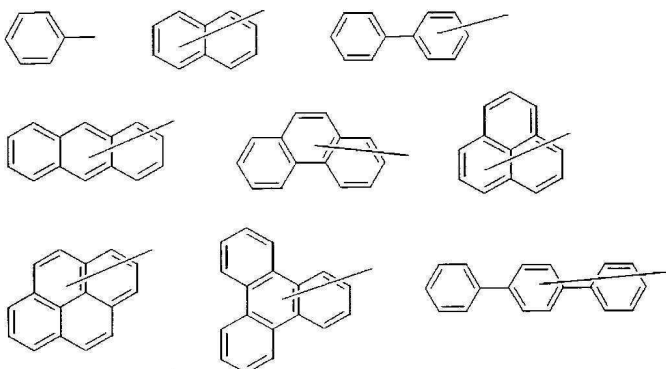
[0054] A^y 의, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기로는, 상기 A^x 에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0055] 또, A^y 가 갖는 방향 고리는 임의의 위치에 치환기를 갖고 있어도 된다. 이러한 치환기로는, 상기 A^x 가 갖는 방향 고리의 치환기로서 열거하여 기재한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0056] 이들 중에서도, A^y 로는, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기, 또는 탄소수 2 ~ 8 의 알케닐기인 것이 바람직하고, 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기인 것이 바람직하다.

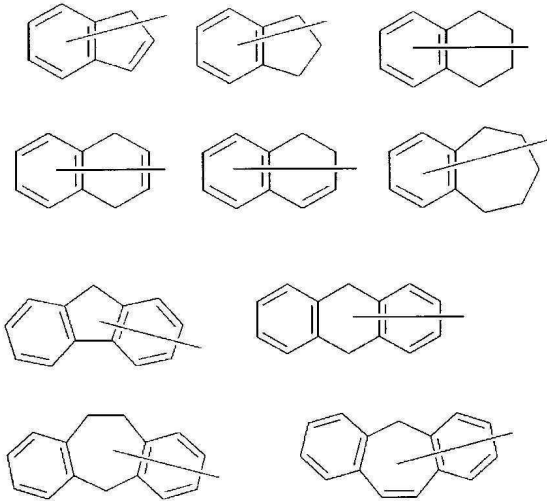
[0057] A^x , A^y 가 갖는 방향 고리의 구체예를 이하에 나타낸다. 단, A^x , A^y 가 갖는 방향 고리는 이하에 나타내는 것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기 화합물 중에서 [-] 은 방향 고리의 결합순을 나타낸다.

[0058] [화학식 6]



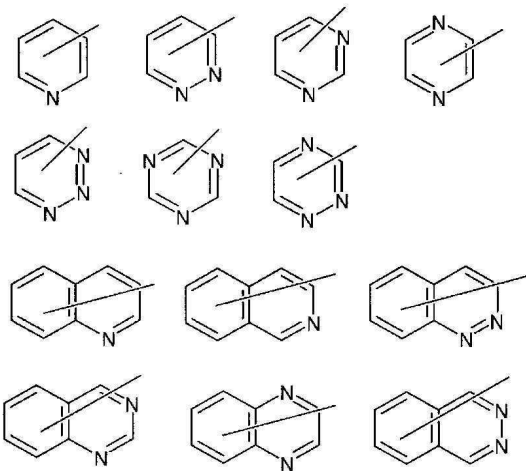
[0059]

[0060] [화학식 7]



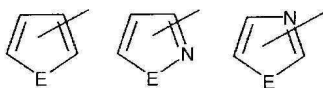
[0061]

[0062] [화학식 8]



[0063]

[0064] [화학식 9]

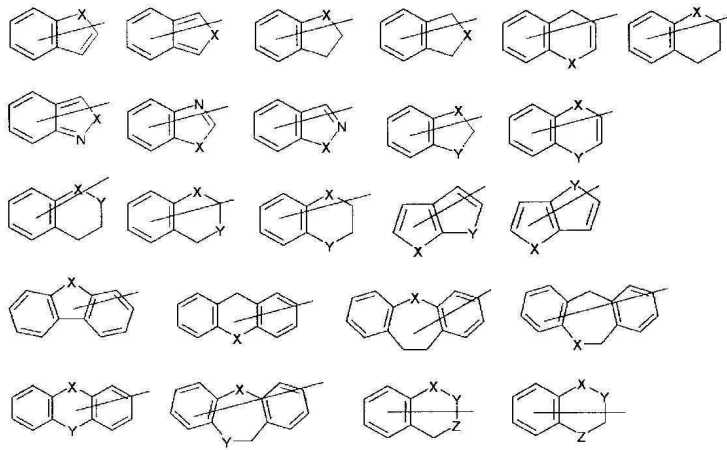


[0065]

[0066] 상기 식 중, E 는, NR^3 , 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다. 여기서, R^3 은, 수소 원자 ; 또는, 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 를 나타낸다.

여기서, R^3 은, 수소 원자 ; 또는, 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 를 나타낸다.

[0067] [화학식 10]

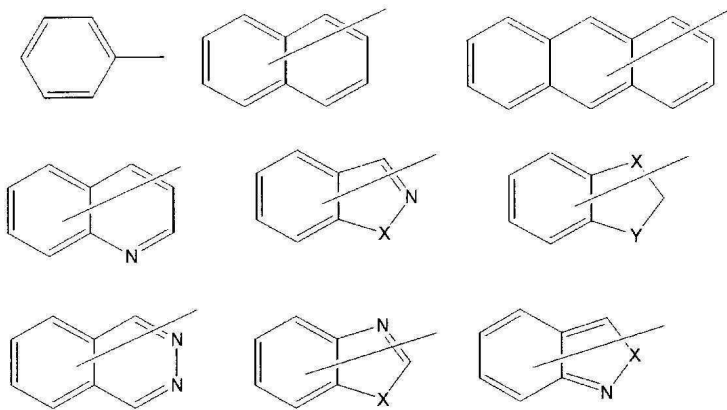


[0068]

[0069] 상기 식 중, X, Y, Z 는, 각각 독립적으로, NR^3 , 산소 원자, 황 원자, $-\text{SO}-$ 또는 $-\text{SO}_2-$ 를 나타낸다 (단, 산소 원자, 황 원자, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$ 가 각각 인접하는 경우를 제외한다.). R^3 은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0070] 본 발명에 있어서는, 상기한 방향 고리 중에서도 하기의 것이 바람직하고,

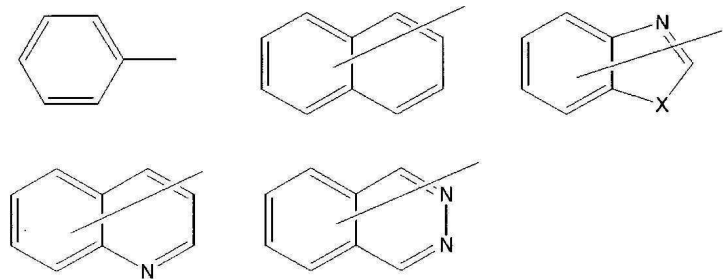
[0071] [화학식 11]



[0072]

[0073] 하기의 것이 보다 바람직하고,

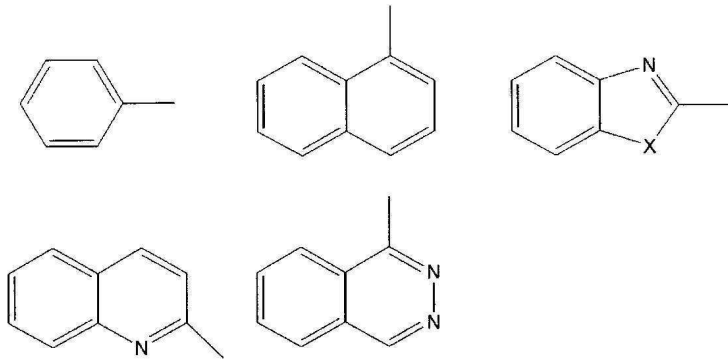
[0074] [화학식 12]



[0075]

[0076] 하기의 것이 특히 바람직하다.

[0077] [화학식 13]



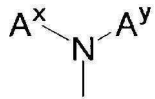
[0078]

[0079] 상기 식 중, X, Y 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0080] 또, A^x 와 A^y 는 하나로 되어 고리를 형성하고 있어도 된다. 이러한 고리로는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 4 ~ 30 의 불포화 복소 고리이거나, 탄소수 6 ~ 30 의 불포화 탄소 고리를 들 수 있다.

[0081] 상기 탄소수 4 ~ 30 의 불포화 복소 고리, 탄소수 6 ~ 30 의 불포화 탄소 고리는 방향족성을 갖고 있어도 되고 갖고 있지 않아도 된다. 예를 들어, 하기에 나타내는 고리를 들 수 있다. 또한, 하기에 나타내는 고리는, 식 (I) 중의

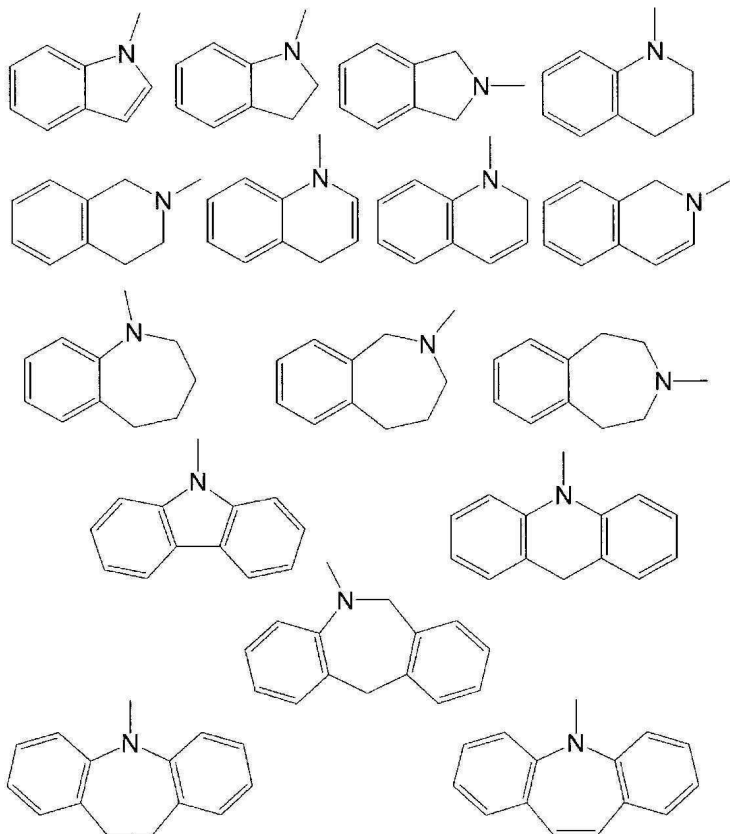
[0082] [화학식 14]



[0083]

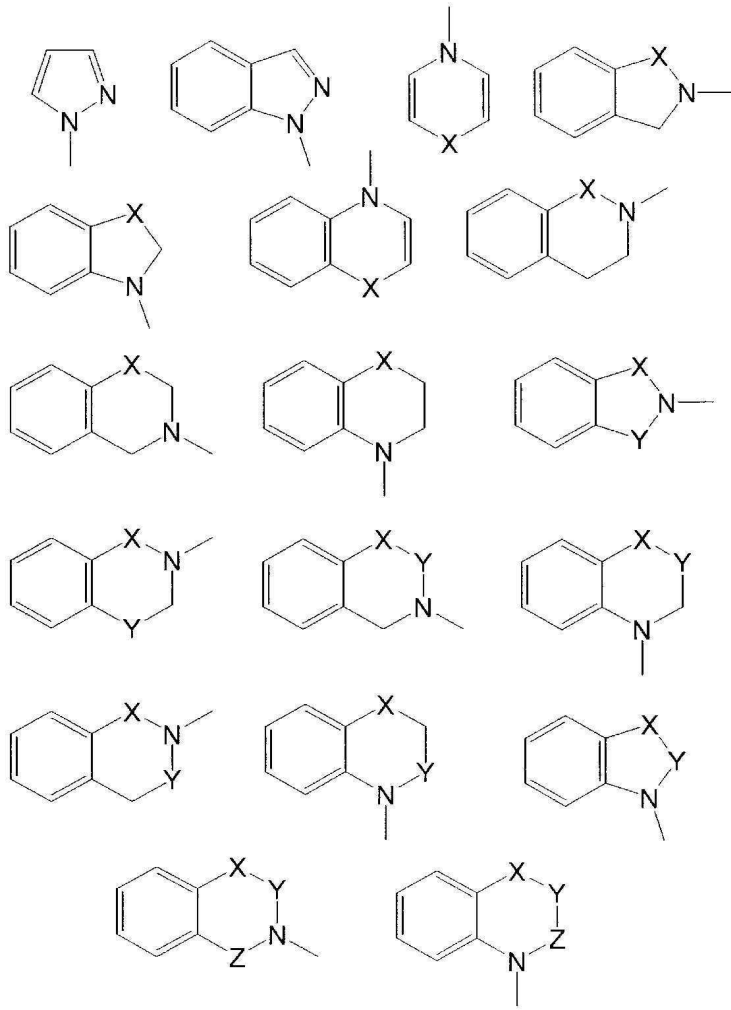
[0084] 로서 나타내는 부분을 나타내는 것이다.

[0085] [화학식 15]



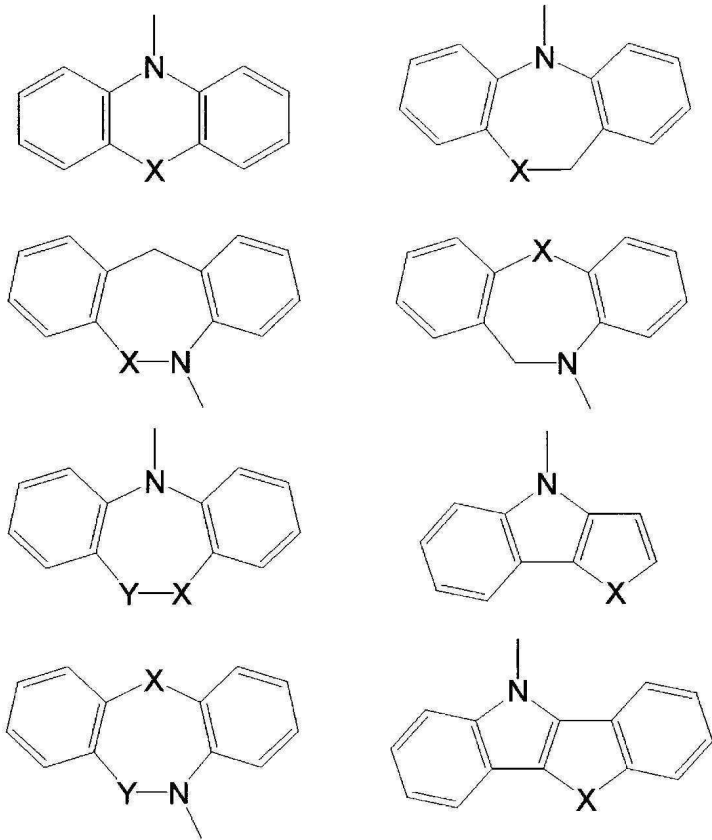
[0086]

[0087] [화학식 16]



[0088]

[0089] [화학식 17]



[0090]

[0091] 식 중, X, Y, Z 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0092] 또, 이들의 고리는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0093] 치환기로는, 할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, -C(=O)-OR 기, -SO₂R 기 등을 들 수 있다. 여기서, R 은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0094] A^x 와 A^y 에 포함되는 π 전자의 총수는, 바람직한 중합성 화합물의 제조 중간체가 얻어지는 관점에서 24 이하인 것이 바람직하고, 4 ~ 24 인 것이 보다 바람직하고, 6 ~ 18 인 것이 더욱 바람직하다.

[0095] A^x, A^y 의 조합으로는, 바람직한 중합성 화합물의 제조 중간체가 얻어지는 관점에서 A^x 가 탄소수 4 ~ 30 의 방향족기이고, A^y 가 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기, 또는 탄소수 2 ~ 8 의 알케닐기인 조합, 및, A^x 와 A^y 가 하나로 되어 불포화 복소 고리 또는 불포화 탄소 고리를 형성하고 있는 것이 바람직하고, A^x 가 탄소수 4 ~ 30 의 방향족기이고, A^y 가 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기, 또는 탄소수 2 ~ 8 의 알케닐기인 조합이 특히 바람직하다.

[0096] Q 는 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.

[0097] 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기로는, 상기 A^y 에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0098] 이들 중에서도, Q 는, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.

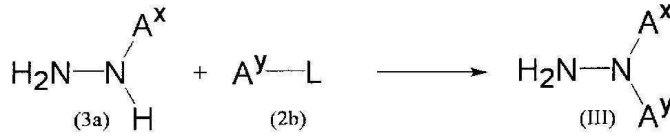
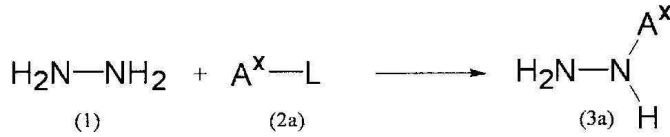
[0099] 본 발명의 화합물은, 넓은 파장역에서 일정한 편광 변환이 가능한 광학 필름을 얻을 수 있는 중합성 화합물의 제조 중간체로서 유용하다. 본 발명의 화합물을 제조 중간체로서 제조되는 중합성 화합물로는, 일본 특허출원 2011-099525 에 기재된 화합물이나, 후술하는 제조예에 기재하는 것 등을 들 수 있다.

[0100] 이와 같은 중합성 화합물은, 넓은 파장역에서 일정한 편광 변환이 가능한 광학 필름을 얻을 수 있고, 실용적인

낮은 융점을 갖고, 범용 용매에 대한 용해성이 우수하고, 또한 저비용으로 제조할 수 있다.

- [0101] 본 발명의 화합물의 제조 방법으로는 특별히 제약은 없으나, 이하에 나타내는 본 발명의 제조 방법에 의해서 간편하게 그리고 양호한 수율로 제조할 수 있다.
- [0102] 2) 본 발명의 화합물의 제조 방법
- [0103] 본 발명의 제조 방법은, 상기 식 (I) 로 나타내는 히드라존 화합물 (화합물 (I)) 의 제조 방법으로서, 상기 식 (II) 로 나타내는 카르보닐 화합물 (이하, 「카르보닐 화합물 (II)」라고 하는 경우가 있다.) 과, 상기 식 (III) 으로 나타내는 히드라진 화합물 (이하, 「히드라진 화합물 (III)」이라고 하는 경우가 있다.) 을 용매 중에서 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [0104] 식 (I), (II), (III) 중에서 A^x , A^y , Q 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.
- [0105] 사용하는 용매로는 알코올계 용매, 에테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0106] 에테르계 용매로는, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 1,2-디메톡시에탄, 1,4-디옥산, 시클로펜틸메틸에테르 등의 에테르류 등을 들 수 있다.
- [0107] 알코올계 용매로는 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, n-부틸알코올, 이소부틸알코올, sec-부틸알코올, t-부틸알코올, n-펜틸알코올, 아밀알코올 등을 들 수 있다.
- [0108] 이들 중에서도, 보다 양호한 수율로 목적물이 얻어지고, 목적물의 단리가 보다 용이한 관점에서, 반응 용매로서 알코올계 용매를 사용하는 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 의 알코올을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0109] 이들 알코올은 1 종 단독으로 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0110] 또, 알코올계 용매는 다른 용매와 조합하여 사용할 수도 있다. 다른 용매로는 테트라하이드로푸란 등의 에테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0111] 용매의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 사용하는 화합물의 종류나 반응 규모 등을 고려하여 적절히 정할 수 있으나, 히드라진 화합물 (III) 1 g 에 대해서 통상적으로 1 ~ 100 ml 이다.
- [0112] 카르보닐 화합물 (II) 과 히드라진 화합물 (III) 의 사용 비율은, [카르보닐 화합물 (II) : 히드라진 화합물 (III)] 의 몰비로, 통상적으로 1 : 2 ~ 2 : 1, 바람직하게는 1 : 1.5 ~ 1.5 : 1 이다.
- [0113] 또, 반응은, (±)-10-캠퍼솔폰산, 파라톨루엔술포산 등의 유기산 ; 이들 유기산의 염 ; 염산, 황산 등의 무기산 ; 등의 산촉매를 첨가하여 실시할 수도 있다. 산촉매를 첨가함으로써 반응 시간이 단축되어 수율이 향상되는 경우가 있다. 산촉매의 첨가량은 카르보닐 화합물 (II) 1 몰에 대해서 통상적으로 0.001 ~ 1 몰이다. 또, 산촉매는 그대로 첨가해도 되고 적당한 용매에 용해시킨 용액으로서 첨가해도 된다.
- [0114] 반응은 -10 °C 에서부터 사용하는 용매의 비점까지의 온도 범위에서 원활히 진행한다. 반응 시간은, 반응 규모에 따라서 다르기도 하지만, 통상적으로 수 분 내지 수십 시간, 바람직하게는 30 분 내지 10 시간이다.
- [0115] 반응 종료 후에는, 유기 합성 화학에 있어서의 통상적인 후처리 조작을 실시하고, 원하는 바에 따라서 칼럼 크로마토그래피, 재결정법, 증류법 등의 공지된 분리·정제 수단을 실시함으로써 목적물을 단리할 수 있다. 본 발명의 제조 방법에 의하면, 양호한 수율로 목적으로 하는 본 발명의 화합물을 얻을 수 있다.
- [0116] 목적으로 하는 화합물의 구조는 NMR 스펙트럼, IR 스펙트럼, 매스 스펙트럼 등의 측정, 원소 분석 등에 의해서 동정할 수 있다.
- [0117] 또한, 히드라진 화합물 (III) 은, 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

[0118] [화학식 18]



[0119]

[0120] (식 중, A^x, A^y 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. L 은 할로젠 원자, 메탄술포닐옥시기, p-톨루엔술포닐옥시기 등의 탈리기를 나타낸다.)

[0121] 즉, 식 (2a) 로 나타내는 화합물과 히드라진 (1) 을, 적당한 용매 중에서 (화합물 (2a) : 히드라진 (1)) 의 몰비로, 1 : 1 ~ 1 : 20, 바람직하게는 1 : 2 ~ 1 : 10 으로 반응시켜, 대응하는 히드라진 화합물 (3a) 를 얻을 수 있고, 또한 히드라진 화합물 (3a) 와 식 (2b) 로 나타내는 화합물을 반응시킴으로써 히드라진 화합물 (III) 을 얻을 수 있다.

[0122] 히드라진 (1) 로는 통상적으로 1 수화물의 것을 사용한다. 히드라진 (1) 은 시판품을 그대로 사용할 수 있다.

[0123] 이 반응에 사용하는 용매로는 반응에 불활성인 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, n-부틸알코올, 이소부틸알코올, sec-부틸알코올, t-부틸알코올, n-펜틸알코올, 아밀알코올 등의 알코올류 ; 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 1,2-디메톡시에탄, 1,4-디옥산, 시클로펜틸메틸에테르 등의 에테르류 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류 ; n-펜탄, n-헥산, n-헵탄 등의 지방족 탄화수소류 ; N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 헥사메틸인산트리아미드 등의 아미드류 ; 디메틸설폭사이드, 술포란 등의 함황계 용매 ; 및 이들의 2 종 이상으로 이루어지는 혼합 용매 ; 등을 들 수 있다.

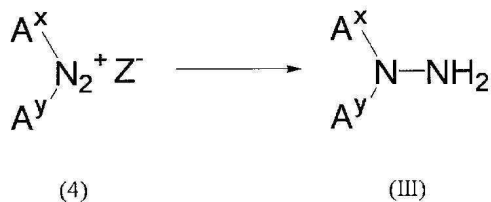
[0124] 이들 중에서도 알코올류, 에테르류 및 알코올류와 에테르류의 혼합 용매가 바람직하다.

[0125] 용매의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 사용하는 화합물의 종류나 반응 규모 등을 고려하여 적절히 정할 수 있으나, 히드라진 1 g 에 대해서 통상적으로 1 ~ 100 ml 이다.

[0126] 반응은 -10 °C 에서부터 사용하는 용매의 비점까지의 온도 범위에서 원활히 진행된다. 각 반응의 반응 시간은 반응 규모에 따라서 다르기도 하지만, 통상적으로 수 분 내지 수 시간이다.

[0127] 또, 히드라진 화합물 (III) 은, 다음과 같이 종래 공지된 방법을 이용하여, 디아조늄염 (4) 를 환원함으로써도 제조할 수 있다.

[0128] [화학식 19]



[0129]

[0130] 식 중, A^x, A^y 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. Z⁻ 는 디아조늄에 대한 카운터 이온인 음이온을 나타낸다. Z⁻ 로는, 예를 들어 헥사플루오로인산 이온, 붕불화수소산 이온, 염화물 이온, 황산 이온 등의 무기 음이온 ; 폴리플루오로알킬카르복실산 이온, 폴리플루오로알킬술포산 이온, 테트라페닐붕산 이온, 방향족 카르복실산 이온, 방향족 술포산 이온 등의 유기 음이온 ; 등을 들 수 있다.

[0131] 상기 반응에 사용하는 환원제로는, 예를 들어 금속염 환원제를 들 수 있다.

[0132] 금속염 환원제란 일반적으로 저원자가 금속을 함유하는 화합물, 혹은 금속 이온과 히드ريد원 (源) 으로 이루어지는 화합물이다 (「유기 합성 실험법 핸드북」 1990년 사단법인 유기 합성 화학 협회편 마루젠 주식회사 발행 810 페이지를 참조).

[0133] 금속염 환원제로는, 예를 들어 NaAlH_4 , $\text{NaAlH}_p(\text{Or})_q$ (p 는 1 ~ 3 의 정수) 를 나타내고, q 는 $p+q = 4$ 를 만족하는 정수이다. r 은 알킬기를 나타낸다.), LiAlH_4 , $i\text{Bu}_2\text{AlH}$, LiBH_4 , NaBH_4 , SnCl_2 , CrCl_2 , TiCl_3 등을 들 수 있다.

[0134] 환원 반응에 있어서는 공지된 반응 조건을 채용할 수 있다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 2005-336103호, 신실험 화학 강좌 1978년 마루젠 주식회사 발행 14 권, 실험 화학 강좌 1992년 마루젠 주식회사 발행 20 권 등의 문헌에 기재된 조건에서 반응을 실시할 수 있다.

[0135] 또, 디아조늄염 (4) 는 아닐린 등의 화합물로부터 통상적인 방법에 의해서 제조할 수 있다.

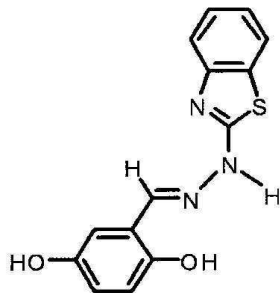
[0136] 본 발명의 제조 방법에 의하면, 간편하게 양호한 수율로 본 발명의 화합물을 제조할 수 있고, 나아가서는 목적으로 하는 중합성 화합물을 간편하게 저비용으로 제조할 수 있다.

[0137] 실시예

[0138] 이하, 본 발명을, 실시예에 의해서 더욱 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시예 등에 의해서 전혀 제한되는 것은 아니다.

[0139] (실시예 1a) 화합물 (I-1) 의 제조

[0140] [화학식 20]



화합물 (I-1)

[0141]

[0142] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 5.6 g (40.5 mmol) 및 2-하이드라지노벤조티아졸 6.9 g (41.8 mmol) 및 메탄올 200 ml 를 넣고, 전체 용량을 1 시간 가열 환류하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시키고, 석출된 고체를 여과 채취하였다. 얻어진 고체를 메탄올로 세정하고 진공 건조기에서 건조시켜, 담황색 고체로서 화합물 (I-1) 을 10.6 g 얻었다 (수율 : 91.7 %).

[0143] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정하였다.

[0144] $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO-d_6 , TMS, δ ppm) : 12.18 (s, 1H), 9.72 (s, 1H), 9.00 (s, 1H), 8.41 (s, 1H), 7.77 (d, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$), 7.41 (d, 1H, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.28 (ddd, 1H, $J=1.0\text{ Hz}$, 8.0Hz, 8.0Hz), 7.13-7.10 (m, 2H), 6.78 (d, 1H, $J=8.5\text{ Hz}$), 6.73 (d, 1H, $J=3.0\text{ Hz}$, 8.5Hz)

[0145]

[0146] (실시예 1b) 화합물 (I-1) 의 제조

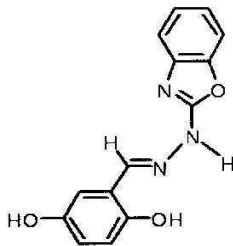
[0147] 실시예 1a 에 있어서, 반응 및 후처리에서 사용하는 용매를 메탄올에서 1-프로판올로 대체한 것 이외에는, 실시예 1a 와 동일하게 하여 화합물 (I-1) 을 제조하였다. 담황색 고체로서 화합물 (I-1) 을 10.7 g 얻었다 (수율 92.5 %).

[0148] (실시예 1c) 화합물 (I-1) 의 제조

[0149] 실시예 1a 에 있어서, 반응 용매를 메탄올에서 테트라하이드로푸란 (THF) 으로 대체한 것 이외에는, 실시예 1a 와 동일한 조작을 실시하였다. 반응 후, 고체가 석출되지 않았기 때문에, 로터리 이배퍼레이터에서 THF 를 감압 증류 제거시켜, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (클로로포름 : 메탄올 = 85 : 15 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 담황색 고체로서 화합물 (I-1) 을 8.78 g 얻었다 (수율 : 75.9 %).

[0150] (실시예 2a) 화합물 (I-2) 의 합성

[0151] [화학식 21]

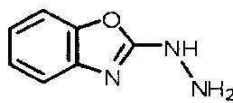


화합물 (I-2)

[0152]

[0153] 단계 1 : 원료 A 의 합성

[0154] [화학식 22]



원료 A

[0155]

[0156] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 히드라진 1 수화물 49 g (0.98 mol) 및 에탄올 500 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액을 50 °C 로 가온한 후, 에탄올 250 ml 에 용해시킨 2-클로로벤조옥사졸 30 g (0.20 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 50 °C 에서 1 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 10 % 중조수 1.5 리터에 투입하고, 클로로포름 500 ml 로 2 회 추출하였다. 클로로포름층을 모아 10 % 중조수 800 ml 로 세정한 후, 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이배퍼레이터에서 클로로포름을 감압 증류 제거하여, 백색 고체로서 원료 A 를 18 g 얻었다. 이 백색 고체는 정제하지 않고 그대로 단계 2 에서 사용하였다.

[0157] 단계 2 : 화합물 (I-2) 의 합성

[0158] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 5.4 g (39.1 mmol), 원료 A 5.83 g (39.1 mmol) 및 에탄올 150 ml 를 넣고, 전체 용량을 25 °C 에서 4 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 석출된 고체를 여과 채취하였다. 여과 채취된 고체를 에탄올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 백색 고체로서 화합물 (I-2) 를 10.1 g 얻었다 (수율 : 95.9 %).

[0159] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

[0160] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 12.1 (s, 1H), 9.81 (brs, 1H), 8.98 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 7.52 (d, 1H, J=8.0Hz), 7.40 (d, 1H, J=7.5Hz), 7.22 (dd, 1H, J=7.5Hz, 7.5Hz), 7.13-7.10 (m, 2H), 6.76 (d, 1H, J=8.5Hz), 6.71 (dd, 1H, J=2.5Hz, 8.5Hz)

[0161]

[0162] (실시예 2b) 화합물 (I-2) 의 합성

[0163] 실시예 2a 의 단계 2 에 있어서, 반응 용매를 에탄올에서 THF 로 대체한 것 이외에는, 실시예 2a 와 동일한 조작에 의해서 합성을 실시하였다. 반응 후, 고체가 석출되지 않았기 때문에, 로터리 이배퍼레이터에서 THF 를 감압 증류 제거시켜, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (클로로포름 : 메탄올 = 85 : 15 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 고체로서 화합물 (I-2) 를 8.69 g 얻었다 (수율 : 82.5 %).

[0164] (실시예 3) 화합물 (I-3) 의 합성

[0165] [화학식 23]



화합물 (I-3)

[0166]

[0167] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 5.4 g (39.1 mmol), 1-나프틸히드라진 염산염 7.6 g (39.1 mmol) 및 메탄올 100 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 (±)-10-캄페솔폰산 182 mg (0.78 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 25 °C 에서 2 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 석출된 고체를 여과 채취하였다. 얻어진 고체를 메탄올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 오렌지색 고체로서 화합물 (I-3) 을 7.8 g 얻었다 (수율 : 71.7 %).

[0168] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

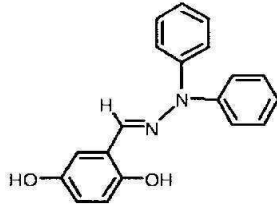
[0169] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 10.54 (s, 1H), 9.82 (s, 1H), 8.83 (s, 1H), 8.47 (s, 1H), 8.50-8.37 (brs, 1H), 8.31 (d, 1H, J=8.0Hz), 7.87 (d, 1H, J=8.5Hz), 7.50-7.41 (m, 2H), 7.13 (d, 1H, J=8.5Hz), 6.98 (d, 1H, J=2.5Hz), 6.84 (d, 1H, J=8.0Hz), 6.70 (d, 1H, J=8.5Hz), 6.61 (dd, 1H, J=3.0Hz, 8.5Hz)

[0170]

[0171] (실시예 4)

[0172] [화학식 24]



화합물 (I-4)

[0173]

[0174] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 5.4 g (39.1 mmol), N,N-디페닐히드라진 7.2 g (39.1 mmol) 및 에탄올 100 ml 를 넣고, 전체 용량을 25 °C 에서 3 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 석출된 고체를 여과 채취하였다. 얻어진 고체를 에탄올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 담갈색 고체로서 화합물 (I-4) 를 9.8 g 얻었다 (수율 : 82.4 %).

[0175] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

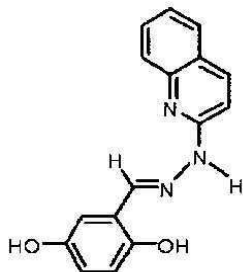
[0176] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.30 (s, 1H), 8.83 (s, 1H), 7.49-7.45 (m, 4H), 7.39 (s, 1H), 7.23-7.20 (m, 2H), 7.15-7.13 (m, 5H), 6.66 (d, 1H, J=8.5 Hz), 6.58 (dd, 1H, J=3.0 Hz, 8.5 Hz)

[0177]

[0178] (실시예 5a) 화합물 (I-5) 의 합성

[0179] [화학식 25]



화합물 (I-5)

[0180]

[0181] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 5.4 g (39.1 mmol), 2-하이드라지노퀴놀린 6.2 g (39.1 mmol) 및 에탄올 200 ml 를 넣고, 전체 용량을 25 °C 에서 6 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 석출된 고체를 여과 분리하였다. 여과 분리된 고체를 에탄올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 담황색 고체로서 화합물 (I-5) 를 9.9 g 얻었다 (수율 : 90.7 %).

[0182] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

[0183] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

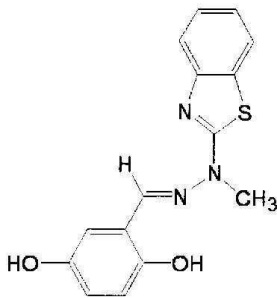
¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 11.33 (s, 1H)、9.74 (s, 1H)、8.89 (s, 1H)、8.31 (s, 1H)、8.19 (d, 1H, J=8.5 Hz)、7.78 (d, 1H, J=7.5 Hz)、7.64-7.58 (m, 2H)、7.43 (d, 1H, J=8.5 Hz)、7.29 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz)、7.11 (d, 1H, J=3.0 Hz)、6.74 (d, 1H, J=8.5 Hz)、6.66 (dd, 1H, J=3.0 Hz, 8.5 Hz)

[0185] (실시예 5b) 화합물 (I-5) 의 합성

[0186] 실시예 5a 에 있어서, 반응 용매를 에탄올에서 THF 로 대체한 것 이외에는, 실시예 5a 와 동일한 조작에 의해서 합성을 실시하였다. 반응 후, 고체가 석출되지 않았기 때문에, 로터리 이베퍼레이터에서 THF 를 감압 증류 제거시켜, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (클로로포름 : 메탄올 = 85 : 15 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 황색 고체로서 화합물 (I-5) 를 7.70 g 얻었다 (수율 : 70.5 %).

[0187] (실시예 6) 화합물 (I-6) 의 합성

[0188] [화학식 26]

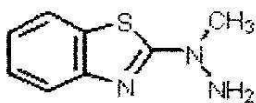


화합물 (I-6)

[0189]

[0190] 단계 1 : 원료 B 의 합성

[0191] [화학식 27]



원료 B

[0192]

[0193] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2-하이드라지노벤조티아졸 1.00 g (6.05 mmol) 및 THF 15 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 헥사메틸디실라잔리튬 (26 % THF 용액) 4.5 ml (7.26 mmol) 를 0 °C 에서 천천히 적하하였다. 0 °C 에서 30 분 교반한 후, 이 용액에 요오드화 메틸 0.46 ml (7.26 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 25 °C 에서 3 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 100 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 100 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 70 : 30 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 담황색 고체로서 원료 B 를 693 mg 얻었다 (수율 : 63.9 %).

[0194] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

[0195] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.61 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.55 (dd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz), 7.29 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 7.08 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 7.5Hz), 4.31 (s, 2H), 3.45 (s, 3H)

[0196]

[0197] 단계 2 : 화합물 (I-6) 의 합성

[0198]

온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 380 mg (2.75 mmol), 원료 B 493 mg (2.75 mmol) 및 1-프로판올 10 ml 를 넣고, 전체 용량을 80 °C 에서 1 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시키고, 석출된 고체를 여과 채취하였다. 여과 채취된 고체를 1-프로판올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 담황색 고체로서 화합물 (I-6) 을 599 mg 얻었다 (수율 : 72.7 %).

[0199]

목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

[0200]

¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.42 (s, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 7.84 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.60 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.38 (ddd, 1H, J=1.0, 7.5, 8.0Hz), 7.19 (d, 1H, J=3.0Hz), 7.16 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 6.77 (d, 1H, J=9.0Hz), 6.70 (dd, 1H, J=9.0Hz), 3.70 (s, 3H)

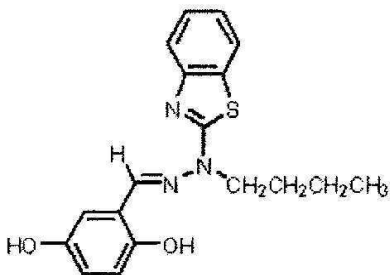
[0201]

[0202]

(실시예 7) 화합물 (I-7) 의 합성

[0203]

[화학식 28]



화합물 (I - 7)

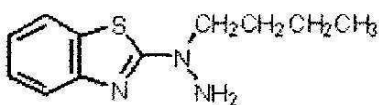
[0204]

[0205]

단계 1 : 원료 C 의 합성

[0206]

[화학식 29]



원료 C

[0207]

[0208]

온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2-하이드라지노벤조티아졸 2.00 g (12.1 mmol) 및 N,N-디메

틸포름아미드 (DMF) 20 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 탄산칼륨 8.36 g (60.5 mmol) 및 1-요오드부탄 2.67 g (14.5 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 50 °C 에서 7 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시킨 후, 물 200 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 300 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이배퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 75 : 25 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 고체로서 원료 C 를 2.34 g 얻었다 (수율 : 87.4 %).

[0209] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정하였다.

[0210] $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm) : 7.59 (d, 1H, $J=7.8\text{ Hz}$)、7.52 (d, 1H, $J=7.8\text{ Hz}$)、7.27 (dd, 1H, $J=7.3\text{ Hz}$, 7.8 Hz)、7.05 (dd, 1H, $J=7.3\text{ Hz}$, 7.8 Hz)、4.21 (s, 2H)、3.75 (t, 2H, $J=7.3\text{ Hz}$)、1.68-1.75 (m, 2H)、1.37-1.46 (m, 2H)、0.97 (t, 3H, $J=7.3\text{ Hz}$)

[0211]

[0212] 단계 2 : 화합물 (I-7) 의 합성

[0213] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 763 mg (5.52 mmol), 원료 C 1.34 g (6.07 mmol) 및 1-프로판올 15 ml 를 넣고, 전체 용량을 80 °C 에서 1.5 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시키고, 석출된 고체를 여과 채취하였다. 여과 채취된 고체를 1-프로판올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 담황색 고체로서 화합물 (I-7) 을 1.76 g 얻었다 (수율 : 84.9 %).

[0214] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정하였다.

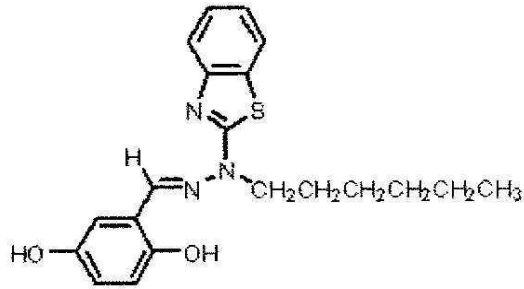
[0215] $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO-d_6 , TMS, δ ppm) : 9.39 (s, 1H)、8.97 (s, 1H)、8.15 (s, 1H)、7.83 (d, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$)、7.60 (d, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$)、7.33 (dd, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$, 7.5 Hz)、7.18 (d, 1H, $J=3.0\text{ Hz}$)、7.16 (dd, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$, 7.5 Hz)、6.76 (d, 1H, $J=8.5\text{ Hz}$)、6.70 (dd, 1H, $J=3.0\text{ Hz}$, 8.5 Hz)、4.33 (t, 2H, $J=7.5\text{ Hz}$)、1.66 (tt, 2H, $J=7.5\text{ Hz}$, 7.5 Hz)、1.39 (tq, 2H, $J=7.5\text{ Hz}$, 7.0 Hz)、0.95 (t, 3H, $J=7.0\text{ Hz}$)

[0216]

[0217] (실시예 8) 화합물 (I-8) 의 합성

[0218] [화학식 30]

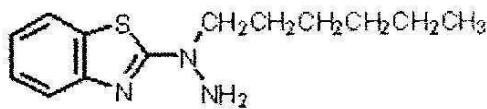


화합물 (I - 8)

[0219]

[0220] 단계 1 : 원료 D 의 합성

[0221] [화학식 31]



원료 D

[0222]

[0223] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2-하이드라지노벤조티아졸 2.00 g (12.1 mmol) 및 DMF 20 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 탄산칼륨 8.36 g (60.5 mmol) 및 1-요오드헥산 3.08 g (14.5 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 50 °C 에서 7 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시키고, 물 200 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 300 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이배퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 75 : 25 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 고체로서 원료 D 를 2.10 g 얻었다 (수율 : 69.6 %).

[0224] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

[0225] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.60 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.53 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.27 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz, 8.0Hz), 7.06 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz, 8.0Hz), 4.22 (s, 2H), 3.74 (t, 2H, J=7.5Hz), 1.69-1.76 (m, 2H), 1.29-1.42 (m, 6H), 0.89 (t, 3H, J=7.0Hz)

[0226]

[0227] 단계 2 : 화합물 (I-8) 의 합성

[0228] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 504 mg (3.65 mmol), 원료 D 1.00 g (4.01 mmol) 및 1-프로판올 10 ml 를 넣고, 전체 용량을 80 °C 에서 3 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시키고, 석출된 고체를 여과 채취하였다. 여과 채취된 고체를 1-프로판올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 담황색 고체로서 화합물 (I-8) 을 1.20 g 얻었다 (수율 : 88.8 %).

[0229] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

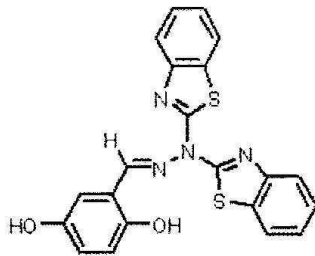
[0230] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.39 (s, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 7.83 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.60 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.33 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 7.18 (d, 1H, J=3.0Hz), 7.16 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 6.76 (d, 1H, J=8.5Hz), 6.70 (dd, 1H, J=3.0Hz, 8.5Hz), 4.32 (t, 2H, J=7.0Hz), 1.64-1.70 (m, 2H), 1.25-1.39 (m, 6H), 0.86 (t, 3H, J=7.5Hz)

[0231]

[0232] (실시예 9) 화합물 (I-9) 의 합성

[0233] [화학식 32]

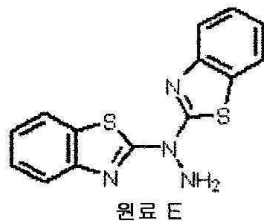


화합물 (I - 9)

[0234]

[0235] 단계 1 : 원료 E 의 합성

[0236] [화학식 33]



원료 E

[0237]

[0238] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2-하이드라지노벤조티아졸 1.00 g (6.05 mmol) 및 THF 15 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 헥사메틸디실라잔리튬 (26 % THF 용액) 4.5 ml (7.26 mmol) 를 0 °C 에서 천천히 적하하고, 적하 종료 후, 0 °C 에서 30 분 추가로 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물에 2-클로로벤조티아졸 1.23 g (7.26 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 25 °C 에서 3 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 100 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 100 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 75 : 25 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 담황색 고체로서 원료 E 를 511 mg 얻었다 (수율 : 28.3 %).

[0239] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

[0240] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 7.97 (d, 2H, J=7.5 Hz), 7.74 (d, 2H, J=8.0 Hz), 7.42 (dd, 2H, J=7.8 Hz, 8.0 Hz), 7.27 (dd, 2H, J=7.5 Hz, 7.8 Hz), 6.55 (s, 2H)

[0241]

[0242] 단계 2 : 화합물 (I-9) 의 합성

[0243] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 197 mg (1.43 mmol), 원료 E 511 mg (1.71 mmol), (±)-10-캡퍼술폰산 32.5 mg (0.14 mmol) 및 1-프로판올 10 ml 를 넣고, 전체 용량을 80 °C 에서 2.5 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시키고, 석출된 고체를 여과 채취하였다. 여과 채취된 고체를 1-프로판올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 담황색 고체로서 화합물 (I-9) 를 401 mg 얻었다 (수율 : 66.9 %).

[0244] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

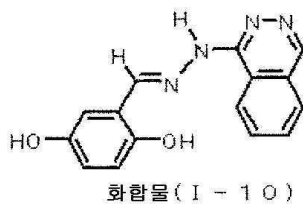
[0245] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, THF-d₈, TMS, δ ppm) : 8.39 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 6.31 (s, 1H), 6.19 (dd, 2H, J=1.0 Hz, 8.0 Hz), 6.12 (dd, 2H, J=1.0 Hz, 8.0 Hz), 5.71 (ddd, 2H, J=1.0 Hz, 7.5 Hz, 8.0 Hz), 5.59 (ddd, 2H, J=1.0 Hz, 7.5 Hz, 8.0 Hz), 5.47 (d, 1H, J=3.0 Hz), 5.12 (dd, 1H, J=3.0 Hz, 9.0 Hz), 5.08 (d, 1H, J=9.0 Hz)

[0246]

[0247] (실시예 10) 화합물 (I-10) 의 합성

[0248] [화학식 34]



[0249]

[0250] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 197 mg (1.43 mmol), 1-하이드라지노프탈라진 염산염 281 mg (1.43 mmol), (±)-10-캡퍼술폰산 32.5 mg (0.14 mmol) 및 에탄올 10 ml 를 넣고, 전체 용량을 25 °C 에서 2 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 석출된 고체를 여과 채취하였다. 여과 채취된 고체를 에탄올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 황색 고체로서 화합물 (I-10) 을 305 mg 얻었다 (수율 : 76.1 %).

[0251] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

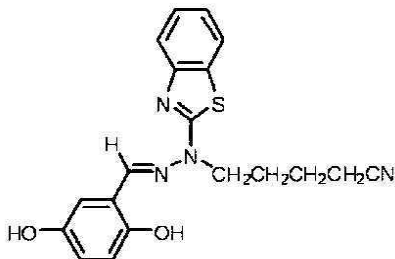
[0252] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 14.486 (br, 1H), 14.150 (br, 1H), 9.77 (s, 1H), 9.30 (s, 1H), 9.20 (d, 1H, J=8.0Hz), 9.06 (s, 1H), 8.27-8.14 (m, 3H), 7.76 (d, 1H, J=2.5Hz), 6.89 (dd, 1H, J=3.0Hz, 8.5Hz), 6.84 (d, 1H, J=8.5Hz)

[0253]

[0254] (실시예 11) 화합물 (I-11) 의 합성

[0255] [화학식 35]

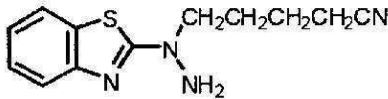


화합물 (I-11)

[0256]

[0257] 단계 1 : 원료 F 의 합성

[0258] [화학식 36]



원료 F

[0259]

[0260] 온도를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2-하이드라지노벤조티아졸 5.00 g (30.3 mmol) 및 DMF 100 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 탄산칼륨 20.9 g (152 mmol) 및 5-브로모발레로니트릴 5.17 g (30.3 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 60 °C 에서 8 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시킨 후, 물 500 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 500 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 60 : 40 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 고체로서 원료 F 를 3.41 g 얻었다 (수율 : 45.7 %).

[0261] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

[0262] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.60 (d, 1H, J=7.8Hz), 7.51 (d, 1H, J=8.1Hz), 7.28 (dd, 1H, J=7.3Hz, 8.1Hz), 7.07 (dd, 1H, J=7.3Hz, 7.8Hz), 4.23 (s, 2H), 3.81 (t, 2H, J=6.9Hz), 2.46 (t, 2H, J=7.1Hz), 1.88-1.95 (m, 2H), 1.71-1.79 (m, 2H)

[0263]

[0264] 단계 2 : 화합물 (I-11) 의 합성

[0265] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 1.62 g (11.7 mmol), 앞서의 단계 1 에서 합성한 원료 F 2.89 g (11.7 mmol) 및 1-프로판올 30 ml 를 넣고, 전체 용량을 80 °C 에서 7 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시키고, 석출된 고체를 여과 채취하였다. 여과 채취된 고체를 1-프로판올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 백색 고체로서 화합물 (I-11) 을 2.92 g 얻었다 (수율 : 68.2 %).

[0266] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

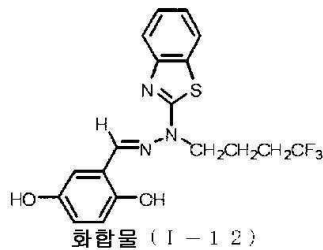
[0267] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.36 (s, 1H), 8.94 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 7.81 (d, 1H, J=7.3 Hz), 7.57 (d, 1H, J=7.6 Hz), 7.30 (dd, 1H, J=7.6 Hz, 8.0 Hz), 7.14 (d, 1H, J=3.2 Hz), 7.13 (dd, 1H, J=7.3 Hz, 8.0 Hz), 6.73 (d, 1H, J=8.7 Hz), 6.67 (dd, 1H, J=3.2 Hz, 8.7 Hz), 4.34 (t, 2H, J=7.1 Hz), 2.57 (t, 2H, J=7.2 Hz), 1.72-1.79 (m, 2H), 1.59-1.66 (m, 2H)

[0268]

[0269] (실시예 12) 화합물 (I-12) 의 합성

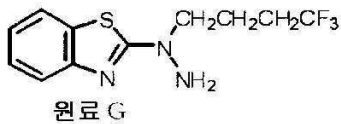
[0270] [화학식 37]



[0271]

[0272] 단계 1 : 원료 G 의 합성

[0273] [화학식 38]



[0274]

[0275] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2-하이드라지노벤조티아졸 1.45 g (8.75 mmol) 및 DMF 20 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 탄산칼륨 3.63 g (26.3 mmol) 및 1,1,1-트리플루오로-4-요오드부탄 2.50 g (10.5 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 80 °C 에서 8 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시킨 후, 물 200 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 300 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸 층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이배퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 85 : 15 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 고체로서 원료 G 를 961 mg 얻었다 (수율 : 39.9 %).

[0276] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

[0277] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.61 (d, 1H, J=8.0Hz), 7.54 (d, 1H, J=7.8Hz), 7.30 (dd, 1H, J=7.8Hz, 7.8Hz), 7.09 (dd, 1H, J=7.8Hz, 8.0Hz), 4.24 (s, 2H), 3.81 (t, 2H, J=7.0Hz), 2.16-2.26 (m, 2H), 1.99-2.05 (m, 2H)

[0278]

[0279] 단계 2 : 화합물 (I-12) 의 합성

[0280] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 372 mg (2.69 mmol), 앞서의 단계 1 에서 합성한 원료 G 740 mg (2.69 mmol) 및 1-프로판올 10 ml 를 넣고, 전체 용량을 80 °C 에서 6 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시키고, 석출된 고체를 여과 채취하였다. 여과 채취된 고체를 1-프로판올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 백색 고체로서 화합물 (I-12) 을 916 mg 얻었다 (수율 : 86.1 %).

[0281] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

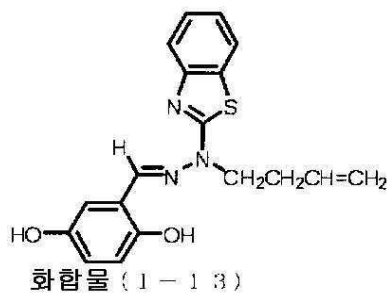
[0282] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.39 (s, 1H), 8.98 (s, 1H), 8.18 (s, 1H), 7.85 (d, 1H, J=7.8Hz), 7.61 (d, 1H, J=8.1Hz), 7.35 (dd, 1H, J=7.3Hz, 8.1Hz), 7.16-7.19 (m, 2H), 6.76 (d, 1H, J=9.0Hz), 6.71 (dd, 1H, J=3.0Hz, 9.0Hz), 4.42 (t, 2H, J=7.5Hz), 2.40-2.50 (m, 2H), 1.88-1.97 (m, 2H)

[0283]

[0284] (실시예 13) 화합물 (I-13) 의 합성

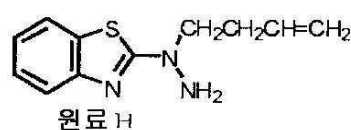
[0285] [화학식 39]



[0286]

[0287] 단계 1 : 원료 H 의 합성

[0288] [화학식 40]



[0289]

[0290] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2-하이드라지노벤조티아졸 3.00 g (18.2 mmol) 및 DMF 30 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 탄산칼륨 7.55 g (54.6 mmol) 및 4-브로모-1-부텐 2.94 g

(21.8 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 80 °C 에서 4 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시킨 후, 물 300 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 500 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 85 : 15 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 고체로서 원료 H 를 1.44 g 얻었다 (수율 : 36.1 %).

[0291] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

[0292] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.60 (d, 1H, J=7.8 Hz), 7.54 (d, 1H, J=7.5 Hz), 7.30 (dd, 1H, J=7.8 Hz, 7.8 Hz), 7.07 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.8 Hz), 5.89 (ddt, 1H, J=10.3 Hz, 17.0 Hz, 7.0 Hz), 5.18 (dd, 1H, J=1.5 Hz, 17.0 Hz), 5.09 (dd, 1H, J=1.5, 10.3 Hz), 4.27 (s, 2H), 3.86 (t, 2H, J=7.0 Hz), 2.53 (dt, 2H, J=7.0 Hz, 7.0 Hz)

[0293]

[0294] 단계 2 : 화합물 (I-13) 의 합성

[0295] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 630 mg (4.56 mmol) 및 앞서의 단계 1 에서 합성한 원료 H 1.00 g (4.56 mmol) 및 1-프로판올 15 ml 를 넣고, 전체 용량을 80 °C 에서 6 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시키고, 식출된 고체를 여과 채취하였다. 여과 채취된 고체를 1-프로판올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 백색 고체로서 화합물 (I-13) 을 760 mg 얻었다 (수율 : 49.1 %).

[0296] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

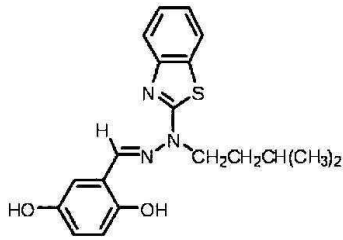
[0297] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 9.77 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.693 (d, 1H, J=7.8 Hz), 7.687 (d, 1H, J=7.8 Hz), 7.37 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.8 Hz), 7.19 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.8 Hz), 6.94 (d, 1H, J=9.0 Hz), 6.83 (dd, 1H, J=3.0 Hz, 9.0 Hz), 6.78 (d, 1H, J=3.0 Hz), 5.90 (ddt, 1H, J=10.3 Hz, 17.0 Hz, 7.5 Hz), 5.19 (dd, 1H, J=1.5 Hz, 17.0 Hz), 5.13 (dd, 1H, J=1.5 Hz, 10.3 Hz), 4.71 (s, 1H), 4.45 (t, 2H, J=7.5 Hz), 2.56 (dt, 2H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz)

[0298]

[0299] (실시예 14) 화합물 (I-14) 의 합성

[0300] [화학식 41]



화합물 (I - 1 4)

[0301]

[0302] 단계 1 : 원료 I 의 합성

[0303] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2-하이드라지노벤조티아졸 3.00 g (18.2 mmol) 및 THF 20 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 헥사메틸디실라잔리튬 (26 % THF 용액) 11.4 ml (18.2 mmol) 를 0 °C 에서 천천히 적하하고, 적하 종료 후, 0 °C 에서 30 분 추가로 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물에, 1-요오드-3-메틸부탄 2.9 ml (21.8 mmol) 를 첨가하고, 전체 용량을 실온에서 6 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 100 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 150 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여 황색 개체를 얻었다. 이 황색 개체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 75 : 25 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 개체로서 원료 I 를 2.07 g 얻었다 (수율 : 48.2 %).

[0304] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

[0305] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.59 (d, 1H, J=8.5 Hz), 7.53 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.27 (dd, 1H, J=7.8 Hz, 8.0 Hz), 7.06 (dd, 1H, J=7.8 Hz, 8.5 Hz), 4.21 (s, 2H), 3.75 (t, 2H, J=7.5 Hz), 1.63-1.70 (m, 1H), 1.60 (dt, 2H, J=7.0 Hz, 7.5 Hz), 0.97 (d, 6H, J=6.5 Hz)

[0306]

[0307] 단계 2 : 화합물 (I-14) 의 합성

[0308] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 1.21 g (8.78 mmol), 앞서의 단계 1 에서 합성한 원료 I 2.07 g (8.78 mmol) 및 2-프로판올 15 ml 를 넣고, 전체 용량을 80 °C 에서 1.5 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시키고, 석출된 고체를 여과 채취하였다. 여과 채취된 고체를 2-프로판올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 백색 고체로서 화합물 (I-14) 를 1.36 g 얻었다 (수율 : 43.6 %).

[0309] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

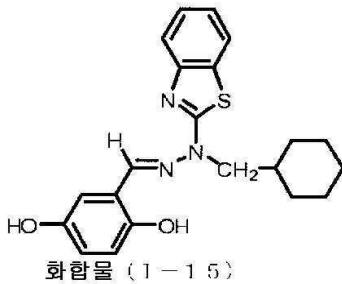
[0310] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.38 (s, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.12 (s, 1H), 7.83 (d, 1H, J=8.0Hz), 7.59 (d, 1H, J=8.0Hz), 7.33 (dd, 1H, J=7.5Hz, 8.0Hz), 7.18 (d, 1H, J=3.0Hz), 7.16 (dd, 1H, J=7.5Hz, 8.0Hz), 6.75 (d, 1H, J=9.0Hz), 6.70 (dd, 1H, J=3.0Hz, 9.0Hz), 4.34 (t, 2H, J=7.5Hz), 1.63-1.74 (m, 1H), 1.55 (dt, 2H, J=7.0Hz, 7.5Hz), 0.99 (d, 6H, J=6.5Hz)

[0311]

[0312] (실시에 15) 화합물 (I-15) 의 합성

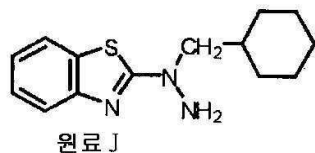
[0313] [화학식 42]



[0314]

[0315] 단계 1 : 원료 J 의 합성

[0316] [화학식 43]



[0317]

[0318] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2-하이드라지노벤조티아졸 3.00 g (18.2 mmol) 및 DMF 30 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 탄산칼륨 7.55 g (54.6 mmol) 및 (브로모메틸)시클로헥산 3.86 g (21.8 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 80 °C 에서 9 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시킨 후, 물 300 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 500 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 85 : 15 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 고체로서 원료 J 를 2.36 g 얻었다 (수율 : 49.7 %).

[0319] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

[0320] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.58 (d, 1H, J=8.0Hz), 7.51 (d, 1H, J=8.1Hz), 7.26 (dd, 1H, J=7.0Hz, 8.1Hz), 7.04 (dd, 1H, J=7.0Hz, 8.0Hz), 4.24 (s, 2H), 3.59 (d, 2H, J=7.4Hz), 1.84-1.92 (m, 1H), 1.67-1.77 (m, 5H), 1.16-1.29 (m, 3H), 1.02-1.13 (m, 2H)

[0321]

[0322] 단계 2 : 화합물 (I-15) 의 합성

[0323] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 1.06 g (7.65 mmol), 앞서의 단계 1 에서 합성한 원료 J 2.00 g (7.65 mmol) 및 1-프로판올 20 ml 를 넣고, 전체 용량을 80 °C 에서 5 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시키고, 석출된 고체를 여과 채취하였다. 여과 채취된 고체를 1-프로판올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 백색 고체로서 화합물 (I-15) 를 2.00 g 얻었다 (수율 : 70.8 %).

[0324] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

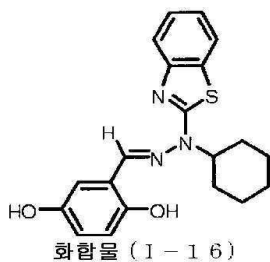
[0325] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.33 (s, 1H), 8.93 (s, 1H), 8.11 (s, 1H), 7.79 (d, 1H, J=7.5Hz), 7.55 (d, 1H, J=7.8Hz), 7.28 (dd, 1H, J=7.8Hz, 7.8Hz), 7.15 (s, 1H), 7.11 (dd, 1H, J=7.5Hz, 7.8Hz), 6.72 (d, 1H, J=8.7Hz), 6.66 (d, 1H, J=8.7Hz), 4.17 (d, 2H, J=7.3Hz), 1.82-1.92 (m, 1H), 1.56-1.63 (m, 5H), 1.01-1.19 (m, 5H)

[0326]

[0327] (실시예 16) 화합물 (I-16) 의 합성

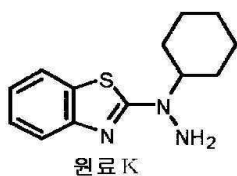
[0328] [화학식 44]



[0329]

[0330] 단계 1 : 원료 K 의 합성

[0331] [화학식 45]



[0332]

[0333] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 시클로헥실히드라진 염산염 2.50 g (16.6 mmol) 및 트리에틸아민 8 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 2-클로로벤조티아졸 5.63 g (33.2 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 80 °C 에서 5 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시킨 후, 포화 탄산수소나트륨 수용액 150 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 300 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여 황색 개체를 얻었다. 이 황색 개체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 75 : 25 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 개체로서 원료 K 를 1.02 g 얻었다 (수율 : 22.3 %).

[0334] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

[0335] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.58 (d, 1H, J=7.8 Hz), 7.52 (d, 1H, J=8.2 Hz), 7.26 (dd, 1H, J=7.4 Hz, 8.2 Hz), 7.05 (dd, 1H, J=7.4 Hz, 7.8 Hz), 4.25-4.32 (m, 1H), 4.04 (s, 2H), 1.84-1.88 (m, 4H), 1.68-1.73 (m, 1H), 1.43-1.59 (m, 4H), 1.08-1.19 (m, 1H)

[0336]

[0337] 단계 2 : 화합물 (I-16) 의 합성

[0338] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 510 mg (3.69 mmol), 앞서의 단계 1 에서 합성한 원료 K 1.02 g (3.69 mmol) 및 2-프로판올 10 ml 를 넣고, 전체 용량을 80 °C 에서 3 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시키고, 석출된 고체를 여과 채취하였다. 여과 채취된 고체를 2-프로판올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 백색 고체로서 화합물 (I-16) 을 685 mg 얻었다 (수율 : 46.9 %).

[0339] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

[0340] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.38 (s, 1H), 8.93 (s, 1H), 8.37 (s, 1H), 7.77 (d, 1H, J=7.3 Hz), 7.56 (d, 1H, J=7.8 Hz), 7.28 (dd, 1H, J=7.8 Hz, 7.8 Hz), 7.15 (d, 1H, J=2.8 Hz), 7.11 (dd, 1H, J=7.3 Hz, 7.8 Hz), 6.72 (d, 1H, J=8.7 Hz), 6.67 (dd, 1H, J=2.8 Hz, 8.7 Hz), 4.58 (tt, 1H, J=3.7 Hz, 11.9 Hz), 2.36-2.45 (m, 2H), 1.76-1.86 (m, 4H), 1.65-1.68 (m, 1H), 1.38-1.48 (m, 2H), 1.16-1.25 (m, 1H)

[0341]

[0342] 다음으로, 사용하는 용매 대신에 반응을 실시한, 화합물 (I-1) 을 얻는 반응 (실시에 1a, 1b, 1c), 화합물 (I-2) 를 얻는 반응 (실시에 2a, 2b), 화합물 (I-5) 를 얻는 반응 (실시에 5a, 5b) 에 대해서, 사용한 반응 용매, 칼럼 정제의 유무 및 수율을 하기 표 1 에 정리하여 기재한다.

표 1

표 1

	생성물	반응 용매	칼럼 정제의 유무	수율(%)
실시에 1a	화합물 (1-1)	메탄올	없음	91.7
실시에 1b	화합물 (1-1)	1-프로판올	없음	92.5
실시에 1c	화합물 (1-1)	테트라하이드로푸란	있음	75.9
실시에 2a	화합물 (1-2)	메탄올	없음	95.9
실시에 2b	화합물 (1-2)	테트라하이드로푸란	있음	82.5
실시에 5a	화합물 (1-5)	메탄올	없음	90.7
실시에 5b	화합물 (1-5)	테트라하이드로푸란	있음	70.5

[0343]

[0344]

표 1로부터, 실시에 1, 2, 5에 있어서, 알코올계 용매, 에테르계 용매의 어느 것을 사용해도, 목적물이 양호한 수율로 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0345]

또, 알코올계 용매를 사용하는 경우 (실시에 1a, 1b, 실시에 2a, 실시에 5a) 쪽이, 에테르계 용매 (THF)를 사용하는 경우 (실시에 1c, 실시에 2b, 실시에 5b)에 비해서, 목적물을 보다 고순도로, 그리고 양호한 수율로 얻을 수 있는 것을 알 수 있다.

[0346]

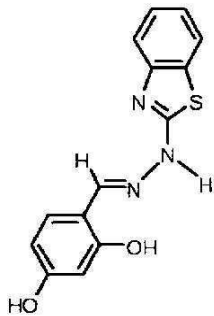
또한, 에테르계 용매 (THF)를 사용한 경우에는, 반응 종료 후, 결정 석출을 볼 수 없었다. 용매의 감압 증류 제거 후에 얻어지는 고체는 진하게 착색되어 있어 칼럼 정제가 필요하였다.

[0347]

(참고예 1) 화합물 1r의 합성

[0348]

[화학식 46]



화합물 1r

[0349]

[0350]

온도계를 구비한 4구 반응기에, 질소 기류하 중에서 2,4-디하이드록시벤즈알데히드 10.0 g (72.4 mol) 및 에탄올 150 ml를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 2-하이드라지노벤조티아졸 13.0 g (79.6 mol)을 첨가하고, 전체 용량을 25 °C에서 2시간 교반하였다. 반응 종료 후, 석출된 고체를 여과 채취하였다. 얻어진 고체를 에탄올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 담황색 고체로서 화합물 1r을 13.0 g 얻었다 (수율 : 63.9 %).

[0351]

목적물의 구조는 ¹H-NMR로 동정하였다.

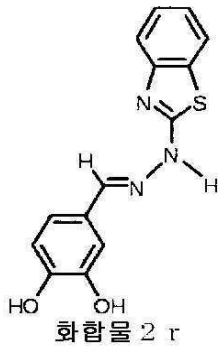
[0352] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 12.00 (brs, 1H), 9.39 (s, 1H), 9.24 (s, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.41 (d, 1H, J=7.5 Hz), 7.28 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz), 7.20 (d, 1H, J=2.0 Hz), 7.09 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz), 6.92 (dd, 1H, J=2.0 Hz, 8.0 Hz), 6.79 (d, 1H, J=8.0 Hz)

[0353]

[0354] (참고예 2) 화합물 2r 의 합성

[0355] [화학식 47]



[0356]

[0357] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 3,4-디하이드록시벤즈알데히드 10.0 g (72.4 mol) 및 에탄올 150 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 2-하이드라지노벤조티아졸 13.0 g (79.6 mol) 을 첨가하고, 25 °C 에서 5 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 석출된 고체를 여과 채취하였다. 얻어진 고체를 에탄올로 세정한 후, 진공 건조기에서 건조시켜, 담황색 고체로서 화합물 2r 을 17.0 g 얻었다 (수율 : 81.2 %).

[0358] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

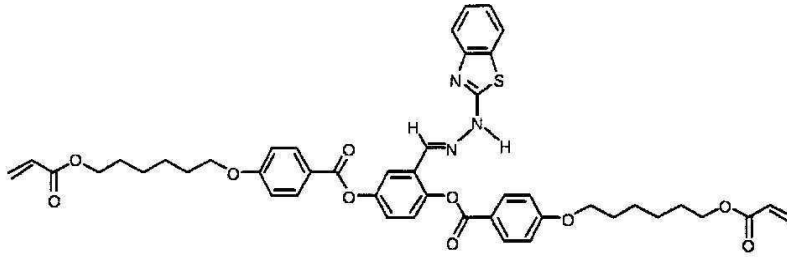
[0359] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 11.95 (brs, 1H), 10.58 (brs, 1H), 9.90 (s, 1H), 8.34 (s, 1H), 7.71 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.39 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.26-7.33 (m, 2H), 7.07 (dd, 1H, J=8.0 Hz, 8.0 Hz), 6.37 (dd, 1H, J=2.5 Hz, 8.3 Hz), 6.35 (d, 1H, J=2.5 Hz)

[0360]

[0361] (제조예 1) 중합성 화합물 1 의 합성

[0362] [화학식 48]



중합성 화합물1

[0363]

[0364] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 실시예 1a 에서 합성한 화합물 (I-1) 5.0 g (17.5 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 12.8 g (43.8 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 0.64 g (5.2 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 200 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보다이미드 염산염 (WSC) 10.1 g (52.6 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 25 °C 에서 12 시간 교반 하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 1 리터에 투입하고, 아세트산에틸 500 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이배퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 8 : 2 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 담황색 고체로서 중합성 화합물 1 을 8.48 g 얻었다 (수율 : 58.1 %).

[0365] 목적물의 구조는 ¹H-NMR, 매스 스펙트럼으로 동정하였다.

[0366] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터 및 매스 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 12.30 (br, 1H), 8.19 (s, 1H), 8.17-8.12 (m, 4H), 7.76 (d, 1H, J=3.0Hz), 7.68 (d, 1H, J=7.5Hz), 7.45-7.39 (m, 3H), 7.28 (t, 1H, J=8.0Hz), 7.18-7.14 (m, 4H), 7.09 (t, 1H, J=8.0Hz), 6.33 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz), 6.18 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz), 5.944 (dd, 1H, J=1.5Hz, 10.5Hz), 5.941 (dd, 1H, J=1.5Hz, 10.5Hz), 4.14-4.10 (m, 8H), 1.80-1.75 (m, 4H), 1.69-1.63 (m, 4H), 1.53-1.38 (m, 8H)

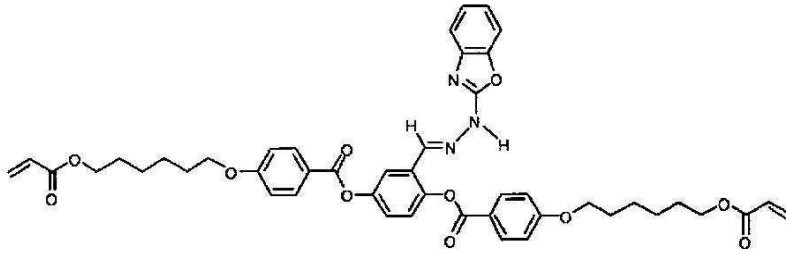
[0367]

LCMS (APCI) calcd for C₄₆H₄₇N₃O₁₀S : 833 [M⁺] ; Found : 833

[0368]

[0369] (제조예 2) 중합성 화합물 2 의 합성

[0370] [화학식 49]



중합성 화합물 2

[0371]

[0372] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 실시예 2a 에서 합성한 화합물 (I-2) 3.0 g (11.14 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 8.14 g (27.85 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 0.68 g (5.57 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 150 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 6.40 g (33.42 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 25 °C 에서 12 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 800 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 500 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 8 : 2 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 고체로서 중합성 화합물 2 를 5.06 g 얻었다 (수율 : 55.5 %).

[0373] 목적물의 구조는 ¹H-NMR, 매스 스펙트럼으로 동정하였다.

[0374] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터 및 매스 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 12.20 (br, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.17-8.12 (m, 4H), 7.82 (br, 1H), 7.46-7.40 (m, 3H), 7.32 (br, 1H), 7.20-7.14 (m, 5H), 7.08 (t, 1H, J=8.0Hz), 6.33 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz), 6.18 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz), 5.94 (d, 2H, J=10.5Hz), 4.14-4.10 (m, 8H), 1.80-1.75 (m, 4H), 1.69-1.63 (m, 4H), 1.51-1.38 (m, 8H)

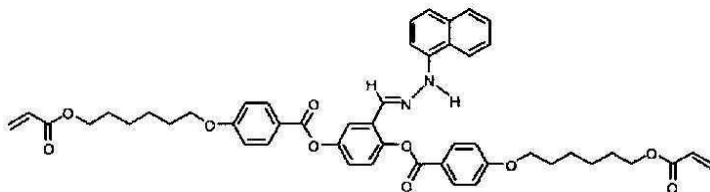
[0375]

LCMS (APCI) calcd for C₄₆H₄₇N₃O₁₁ : 817 [M⁺]; Found : 817

[0376]

[0377] (제조예 3) 중합성 화합물 3 의 합성

[0378] [화학식 50]



중합성 화합물 3

[0379]

[0380] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 실시예 3 에서 합성한 화합물 (I-3) 3.0 g (10.78 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 7.88 g (26.95 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 0.66 g (5.39 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 150 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 6.20 g (32.34 mmol)

mol) 을 첨가하고, 전체 용량을 25 ℃ 에서 12 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 800 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 500 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 8 : 2 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 등색 고체로서 중합성 화합물 3 을 4.23 g 얻었다 (수율 : 47.5 %).

[0381] 목적물의 구조는 ¹H-NMR, 매스 스펙트럼으로 동정하였다.

[0382] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터 및 매스 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.35 (s, 1H), 8.20 (d, 2H, J=7.0 Hz), 8.18 (d, 2H, J=7.0 Hz), 7.95-7.96 (m, 2H), 7.79 (t, 2H, J=7.3 Hz), 7.32-7.53 (m, 5H), 7.17-7.24 (m, 2H), 7.00 (d, 2H, J=7.0 Hz), 7.98 (d, 2H, J=7.0 Hz), 6.41 (dd, 2H, J=0.9 Hz, 17.4 Hz), 6.13 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.4 Hz), 5.82 (dd, 2H, J=0.9 Hz, 10.5 Hz), 4.19 (t, 4H, J=6.6 Hz), 4.05-4.08 (m, 4H), 1.79-1.89 (m, 4H), 1.65-1.77 (m, 4H), 1.46-1.59 (m, 8H)

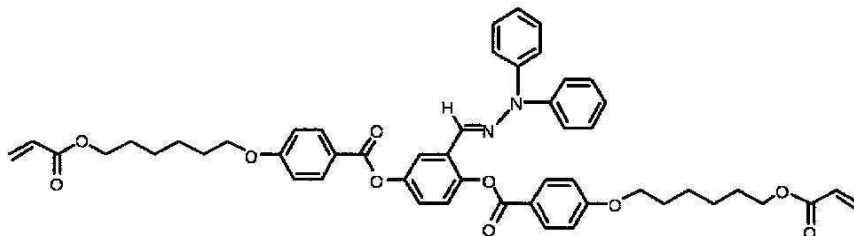
[0383]

LCMS (APCI) calcd for C₄₉H₅₀N₂O₁₀: 826 [M⁺]
] ; Found : 826

[0384]

[제조예 4] 중합성 화합물 4 의 합성

[0386] [화학식 51]



중합성 화합물 4

[0387]

온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 실시예 4 에서 합성한 화합물 (I-4) 3.0 g (9.86 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 7.20 g (24.64 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 0.60 g (4.93 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 150 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 5.67 g (29.57 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 25 ℃ 에서 12 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 800 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 500 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 8 : 2 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 담황색 고체로서 중합성 화합물 4 를 4.37 g 얻었다 (수율 : 52.0 %).

[0389] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

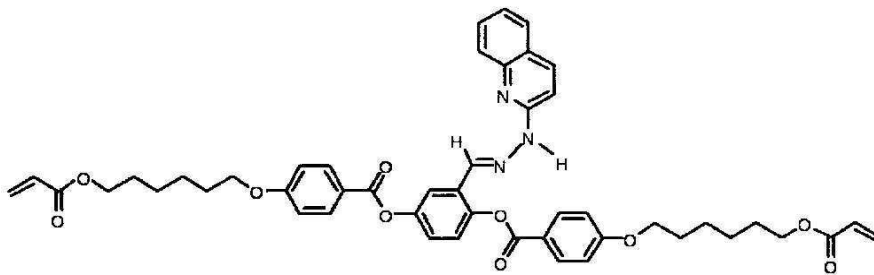
[0390] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.18 (d, 2H, J=8.7 Hz), 7.90 (d, 1H, J=2.7 Hz), 7.82 (d, 2H, J=8.7 Hz), 7.21-7.29 (m, 6H), 7.10-7.15 (m, 5H), 7.05 (t, 2H, J=7.3 Hz), 6.99 (d, 2H, J=9.2 Hz), 6.88 (d, 2H, J=9.2 Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.8 Hz, 17.4 Hz), 6.13 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.4 Hz), 5.82 (dd, 2H, J=1.8 Hz, 10.5 Hz), 4.20 (t, 2H, J=6.4 Hz), 4.19 (t, 2H, J=6.4 Hz), 4.07 (t, 2H, J=6.4 Hz), 4.06 (t, 2H, J=6.4 Hz), 1.82-1.92 (m, 4H), 1.70-1.79 (m, 4H), 1.44-1.61 (m, 8H)

[0391]

[0392] (제조예 5) 중합성 화합물 5 의 합성

[0393] [화학식 52]



중합성 화합물 5

[0394]

[0395] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 실시예 5a 에서 합성한 화합물 (I-5) 3.0 g (10.74 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 7.85 g (26.85 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 0.66 g (5.37 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 150 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 6.18 g (32.22 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 25 °C 에서 12 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 800 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 500 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 8 : 2 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 황색 고체로서 중합성 화합물 5 를 3.64 g 얻었다 (수율 : 40.9 %).

[0396] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

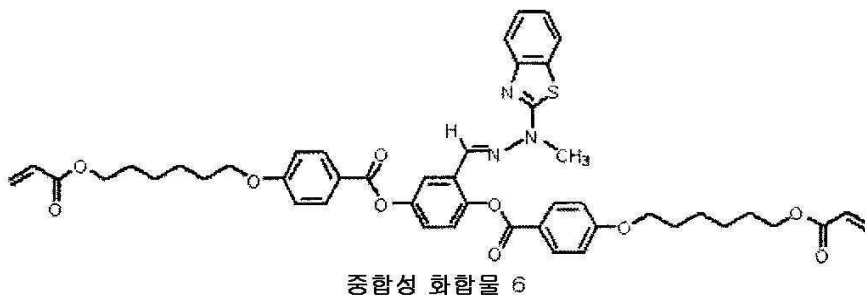
[0397] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 11.5 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 8.16 (d, 2H, J=9.0 Hz), 8.13 (d, 2H, J=9.0 Hz), 8.05 (d, 1H, J=9.0 Hz), 7.91 (d, 1H, J=2.5 Hz), 7.75 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.53-7.59 (m, 3H), 7.40 (d, 1H, J=9.0 Hz), 7.33 (ddd, 1H, J=2.0 Hz, 6.0 Hz, 8.0 Hz), 7.40 (d, 1H, J=9.0 Hz), 7.17 (d, 2H, J=9.0 Hz), 7.14 (d, 2H, J=9.0 Hz), 6.33 (dd, 2H, J=1.0 Hz, 17.3 Hz), 6.19 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.3 Hz), 5.94 (dd, 2H, J=1.0 Hz, 10.5 Hz), 4.09-4.14 (m, 8H), 1.75-1.81 (m, 4H), 1.63-1.69 (m, 4H), 1.38-1.51 (m, 8H)

[0398]

[0399] (제조예 6) 중합성 화합물 6 의 합성

[0400] [화학식 53]



[0401]

[0402] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 실시예 6 에서 합성한 화합물 (I-6) 0.55 g (1.84 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 1.34 g (4.59 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 0.11 g (0.92 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 50 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 1.06 g (5.51 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 25 °C 에서 15 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 500 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 200 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 7 : 3 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 담황색 고체로서 중합성 화합물 6 을 1.13 g 얻었다 (수율 : 72.4 %).

[0403] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

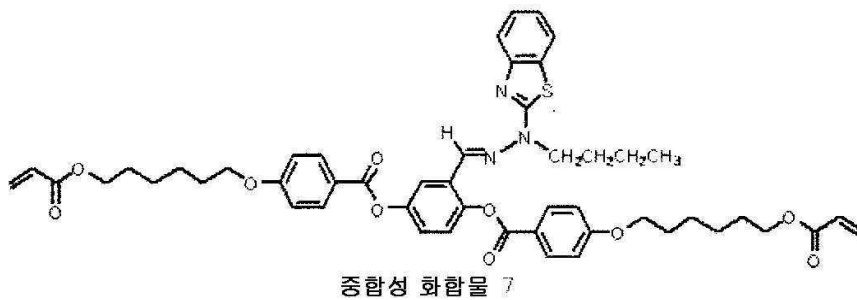
[0404] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.201 (d, 2H, J=9.0Hz), 8.196 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.91 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.61-7.64 (m, 2H), 7.32 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 7.5Hz), 7.23-7.28 (m, 1H), 7.11-7.18 (m, 2H), 7.02 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.01 (d, 2H, J=9.0Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz), 5.83 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.5Hz), 4.194 (t, 2H, J=6.5Hz), 4.192 (t, 2H, J=6.5Hz), 4.08 (t, 4H, J=6.5Hz), 3.63 (s, 3H), 1.84-1.89 (m, 4H), 1.71-1.77 (m, 4H), 1.46-1.59 (m, 8H)

[0405]

[0406] (제조예 7) 중합성 화합물 7 의 합성

[0407] [화학식 54]



[0408]

[0409] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 실시예 7 에서 합성한 화합물 (I-7) 1.5 g (4.39 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 3.21 g (10.98 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 0.27 g (2.20 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 100 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 2.53 g (13.18 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 25 °C 에서 12 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 800 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 300 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 9 : 1 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 담황색 고체로서 중합성 화합물 7 을 3.16 g 얻었다 (수율 : 80.9 %).

[0410] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

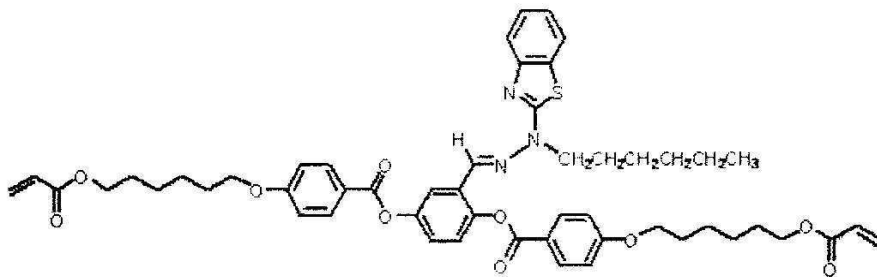
[0411] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.20 (d, 2H, J=8.5 Hz), 8.19 (d, 2H, J=8.5 Hz), 7.90 (d, 1H, J=2.0 Hz), 7.76 (s, 1H), 7.61-7.64 (m, 2H), 7.25-7.32 (m, 3H), 7.12 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz), 7.01 (d, 4H, J=8.5 Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 17.0 Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.0 Hz), 5.83 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 10.5 Hz), 4.17-4.21 (m, 6H), 4.08 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.07 (t, 2H, J=6.5 Hz), 1.84-1.91 (m, 4H), 1.71-1.77 (m, 4H), 1.46-1.61 (m, 10H), 1.19-1.28 (m, 2H), 0.77 (t, 3H, J=7.5 Hz)

[0412]

[0413] (제조예 8) 중합성 화합물 8 의 합성

[0414] [화학식 55]



중합성 화합물 8

[0415]

[0416] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 실시예 8 에서 합성한 화합물 (I-8) 1.2 g (3.25 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 2.37 g (8.12 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 0.20 g (1.63 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 100 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 1.87 g (9.74 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 25 °C 에서 15 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 800 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 300 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 9 : 1 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 담황색 고체로서 중합성 화합물 8 을 1.13 g 얻었다 (수율 : 37.9 %).

[0417] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

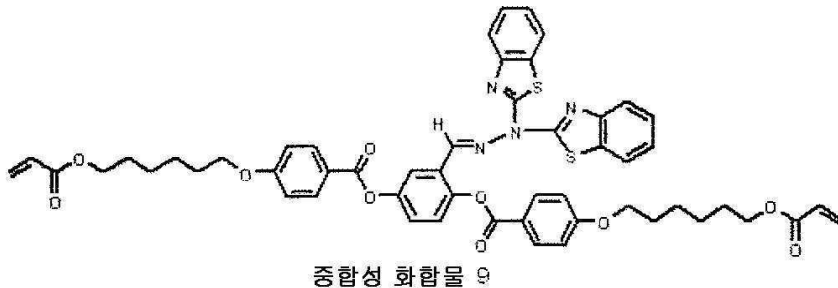
[0418] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.20 (d, 2H, J=9.0Hz), 8.19 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.90 (d, 1H, J=2.0Hz), 7.76 (s, 1H), 7.63 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.62 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.25-7.34 (m, 3H), 7.12 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5, 8.0Hz), 7.01 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.00 (d, 2H, J=9.0Hz), 6.42 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.0Hz, 17.5Hz), 5.83 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.0Hz), 6.16-4.21 (m, 6H), 4.08 (t, 2H, J=6.5Hz), 4.06 (t, 2H, J=6.5Hz), 1.84-1.89 (m, 4H), 1.71-1.77 (m, 4H), 1.46-1.63 (m, 10H), 1.07-1.21 (m, 6H), 0.79 (t, 3H, J=6.5Hz)

[0419]

[0420] (제조예 9) 중합성 화합물 9 의 합성

[0421] [화학식 56]



[0422]

[0423] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 실시예 9 에서 합성한 화합물 (I-9) 0.4 g (0.956 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 0.70 g (2.39 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 0.06 g (0.48 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 50 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 0.55 g (2.87 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 25 °C 에서 15 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 500 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 150 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 9 : 1 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 고체로서 중합성 화합물 9 를 0.64 g 얻었다 (수율 : 68.8 %).

[0424] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

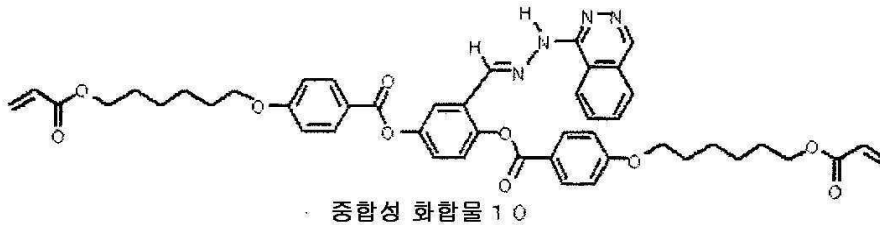
[0425] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (400MHz, THF-d₈, TMS, δ ppm) : 10.84 (s, 1H), 8.24 (d, 2H, J=9.2 Hz), 8.17 (d, 2H, J=8.7 Hz), 8.06 (s, 1H), 7.85 (d, 2H, J=7.9 Hz), 7.44 (s, 2H), 7.39 (d, 2H, J=8.2 Hz), 7.23-7.31 (m, 4H), 7.07 (d, 2H, J=9.2 Hz), 7.06 (d, 2H, J=8.7 Hz), 6.32 (d, 2H, J=17.4 Hz), 6.10 (dd, 2H, J=10.1 Hz, 17.4 Hz), 5.77 (d, 2H, J=10.1 Hz), 4.08-4.16 (m, 8H), 1.80-1.90 (m, 4H), 1.66-1.75 (m, 4H), 1.43-1.61 (m, 8H)

[0426]

[0427] (제조예 10) 중합성 화합물 10 의 합성

[0428] [화학식 57]



[0429]

[0430] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 실시예 10 에서 합성한 화합물 (I-10) 0.3 g (1.07 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 0.78 g (2.68 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 0.07 g (0.54 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 50 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 0.62 g (3.21 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 25 °C 에서 12 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 500 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 150 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 9 : 1 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 황색 고체로서 중합성 화합물 10 을 336 mg 얻었다 (수율 : 37.9 %).

[0431] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

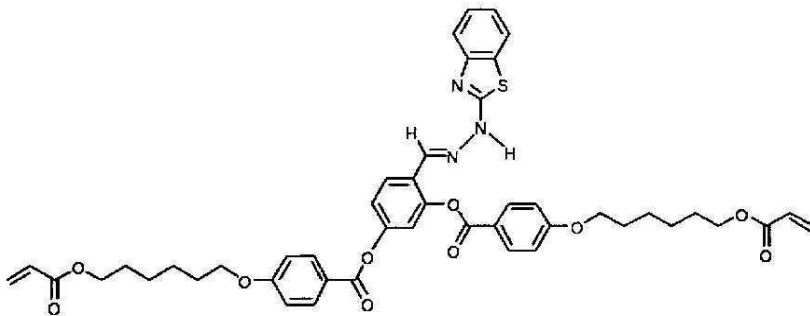
[0432] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 10.56 (s, 1H), 8.65 (s, 1H), 8.34 (d, 1H, J=7.5 Hz), 8.21 (d, 2H, J=9.0 Hz), 8.19 (d, 2H, J=9.0 Hz), 8.01 (d, 1H, J=2.5 Hz), 7.85 (s, 1H), 7.66 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz), 7.62 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz), 7.51 (d, 1H, J=7.5 Hz), 7.32 (dd, 1H, J=2.5 Hz, 8.5 Hz), 7.28 (d, 1H, J=8.5 Hz), 7.00 (d, 2H, J=9.0 Hz), 6.99 (d, 2H, J=9.0 Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 17.5 Hz), 6.13 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.5 Hz), 5.83 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 10.5 Hz), 4.20 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.19 (t, 2H, J=7.0 Hz), 4.08 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.07 (t, 2H, J=6.5 Hz), 1.83-1.89 (m, 4H), 1.71-1.77 (m, 4H), 1.45-1.59 (m, 8H)

[0433]

[0434] (제조예 11) 중합성 화합물 11

[0435] [화학식 58]



중합성 화합물 11

[0436]

[0437] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 참고예 1 에서 합성한 화합물 1r 3.0 g (10.51 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 7.68 g (26.29 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 0.64 g (5.26 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 200 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 6.05 g (31.54 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 5 °C 에서 12 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 1 리터에 투입하고, 아세트산에틸 500 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 8 : 2 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 담황색 고체로서 중합성 화합물 11 을 5.1 g 얻었다 (수율 : 58.2 %).

[0438] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

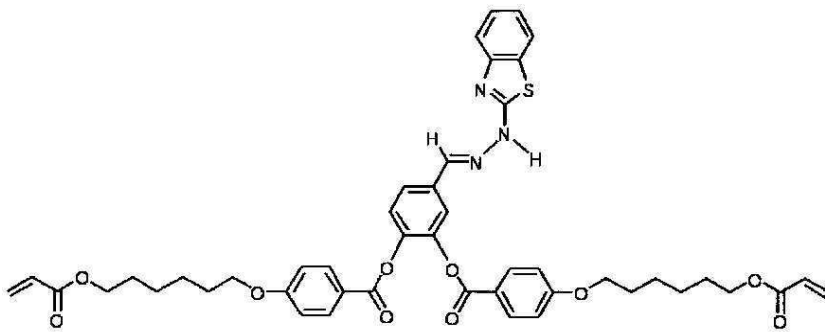
[0439] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 12.38 (brs, 1H), 8.16 (s, 1H), 7.89 (d, 2H, J=8.7Hz), 7.87 (d, 2H, J=8.7Hz), 7.67-7.74 (m, 3H), 7.51 (d, 1H, J=7.8Hz), 7.41 (brs, 1H), 7.26 (dd, 1H, J=7.8Hz, 7.8Hz), 7.07 (dd, 1H, J=7.8Hz, 7.8Hz), 6.95 (d, 2H, J=8.2Hz), 6.94 (d, 2H, J=8.2Hz), 6.27 (dd, 2H, J=1.4Hz, 17.4Hz), 6.12 (dd, 2H, J=10.1Hz, 17.4Hz), 5.87 (dd, 2H, J=1.4Hz, 10.1Hz), 4.06 (t, 4H, J=6.6Hz), 3.96-4.00 (m, 4H), 1.64-1.69 (m, 4H), 1.55-1.62 (m, 4H), 1.33-1.42 (m, 8H)

[0440]

[0441] (제조예 12) 중합성 화합물 12

[0442] [화학식 59]



중합성 화합물 12

[0443]

[0444] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 참고예 2 에서 합성한 화합물 2r 3.0 g (10.51 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 7.68 g (26.29 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 0.64 g (5.26 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 200 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 6.05 g (31.54 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 25 °C 에서 12 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 1 리터에 투입하고, 아세트산에틸 500 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 8 : 2 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 담황색 고체로서 중합성 화합물 12 를 6.80 g 얻었다 (수율 : 77.5 %).

[0445] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

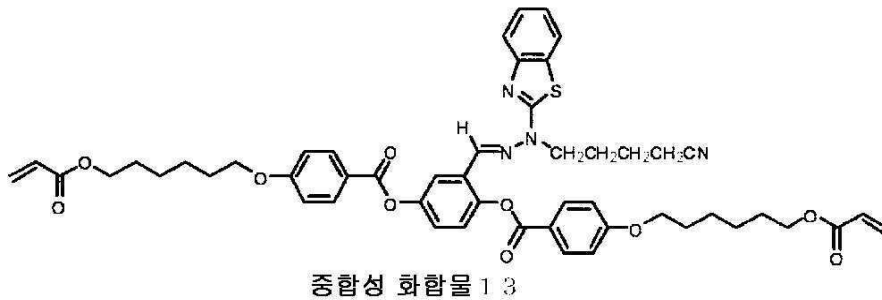
[0446] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 12.23 (brs, 1H), 8.17 (s, 1H), 8.10 (d, 2H, J=8.7Hz), 8.04 (d, 2H, J=8.7Hz), 7.97 (d, 1H, J=8.7Hz), 7.67 (d, 1H, J=7.8Hz), 7.31-7.40 (m, 3H), 7.25 (dd, 1H, J=7.8Hz, 7.8Hz), 7.05-7.14 (m, 5H), 6.29 (dd, 2H, J=1.4Hz, 17.4Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.6Hz, 17.4Hz), 5.90 (dd, 2H, J=1.4Hz, 10.6Hz), 4.09-4.10 (m, 8H), 1.68-1.78 (m, 4H), 1.57-1.65 (m, 4H), 1.35-1.47 (m, 8H)

[0447]

[0448] (제조예 13) 중합성 화합물 13

[0449] [화학식 60]



[0450]

[0451] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 실시예 11 에서 합성한 화합물 (I-11) 1.90 g (5.19 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 3.79 g (13.0 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 318 mg (2.60 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 20 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 2.98 g (15.6 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 실온에서 16 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 300 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 500 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 백색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 95 : 5 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 고체로서 중합성 화합물 13 을 1.92 g 얻었다 (수율 : 40.4 %).

[0452] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

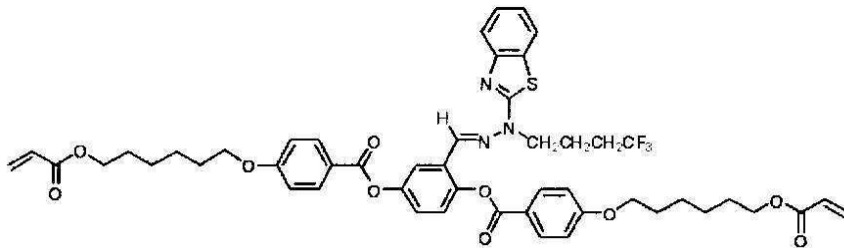
[0453] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.19 (d, 4H, J=8.2Hz), 7.88 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.61 (d, 1H, J=7.8Hz), 7.60 (d, 1H, J=6.9Hz), 7.27-7.33 (m, 3H), 7.13 (dd, 1H, J=7.3, 7.8Hz), 7.03 (d, 2H, J=8.7Hz), 6.99 (d, 2H, J=9.2Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.4Hz, 17.4Hz), 6.13 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.4Hz), 5.82 (dd, 2H, J=1.4Hz, 10.5Hz), 4.27 (t, 2H, J=6.9Hz), 4.19 (t, 2H, J=6.6Hz), 4.18 (t, 2H, J=6.6Hz), 4.08 (t, 2H, J=6.0Hz), 4.07 (t, 2H, J=6.4Hz), 2.30 (t, 2H, J=7.1Hz), 1.82-1.89 (m, 4H), 1.70-1.78 (m, 6H), 1.45-1.60 (m, 10H)

[0454]

[0455] (제조예 14) 중합성 화합물 14

[0456] [화학식 61]



중합성 화합물 14

[0457]

[0458] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 실시예 12 에서 합성한 화합물 (I-12) 575 mg (1.45 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 1.06 g (3.64 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 88.6 mg (0.73 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 10 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 834 mg (4.35 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 실온에서 16 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 150 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 200 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 백색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 95 : 5 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 고체로서 중합성 화합물 14 를 1.13 g 얻었다 (수율 : 82.6 %).

[0459] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

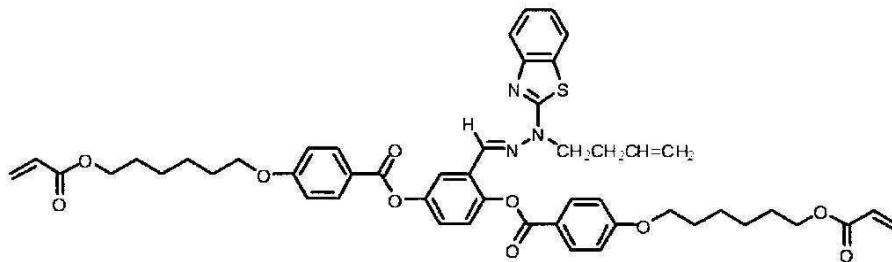
[0460] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.20 (d, 2H, J=8.5 Hz), 8.18 (d, 2H, J=8.5 Hz), 7.90 (d, 1H, J=2.9 Hz), 7.75 (s, 1H), 7.62-7.66 (m, 2H), 7.27-7.34 (m, 3H), 7.15 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz), 7.01 (d, 4H, J=8.5 Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 17.5 Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.5 Hz), 5.83 (d, 2H, J=1.5 Hz, 10.5 Hz), 4.28 (t, 2H, J=7.0 Hz), 4.194 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.191 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.08 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.07 (t, 2H, J=6.5 Hz), 2.01-2.12 (m, 2H), 1.83 (t, 6H), 1.71-1.77 (m, 4H) 1.45-1.59 (m, 8H)

[0461]

[0462] (제조예 15) 중합성 화합물 15

[0463] [화학식 62]



중합성 화합물 15

[0464]

[0465] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 실시예 13 에서 합성한 화합물 (I-13) 560 mg (1.65 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 1.21 g (4.13 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 100.8 mg (0.825 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 20 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 948 mg (4.95 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 실온에서 16 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 200 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 250 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 백색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 90 : 10 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 고체로서 중합성 화합물 15 를 1.09 g 얻었다 (수율 : 74.4 %).

[0466] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

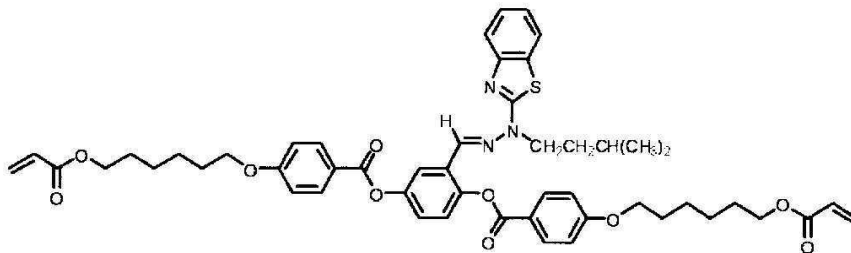
[0467] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.21 (d, 2H, J=9.0 Hz), 8.19 (d, 2H, J=9.0 Hz), 7.90 (d, 1H, J=2.0 Hz), 7.80 (s, 1H), 7.64 (d, 1H, J=7.3 Hz), 7.63 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.28-7.33 (m, 3H), 7.13 (dd, 1H, J=7.3 Hz, 7.8 Hz), 7.01 (d, 4H, J=9.0 Hz), 6.42 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 17.5 Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.5 Hz), 5.83 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 10.5 Hz), 5.62-5.70 (m, 1H), 4.86-4.90 (m, 2H), 4.26 (t, 2H, J=7.0 Hz), 4.20 (t, 4H, J=6.5 Hz), 4.080 (t, 2H, J=6.0 Hz), 4.076 (t, 2H, J=6.0 Hz), 2.39 (dt, 2H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz), 1.84-1.90 (m, 4H), 1.72-1.77 (m, 4H), 1.46-1.59 (m, 8H)

[0468]

[0469] (제조예 16) 중합성 화합물 16

[0470] [화학식 63]



중합성 화합물 16

[0471]

[0472] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 실시예 14 에서 합성한 화합물 (I-14) 1.36 g (3.83 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 2.80 g (9.58 mmol), 4-디메틸아미노피리딘 234 mg (1.92 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 20 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 2.20 g (11.5 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 실온에서 5 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 200 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 300 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 무수 황산나트륨 을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베피레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 백색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 90 : 10 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 고체로서 중합성 화합물 16 을 1.61 g 얻었다 (수율 : 46.5 %).

[0473] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

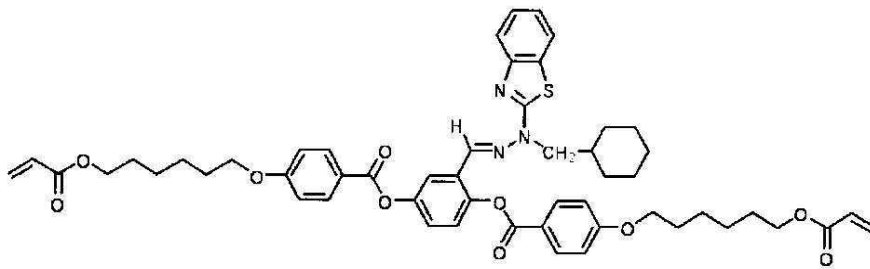
[0474] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.21 (d, 2H, J=9.0Hz), 8.19 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.90 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.61-7.64 (m, 2H), 7.30 (dd, 1H, J=7.5Hz, 8.0Hz), 7.24-7.27 (m, 2H), 7.12 (dd, 1H, J=7.5Hz, 8.0Hz), 7.01 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.00 (d, 2H, J=9.0Hz), 6.42 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz), 5.83 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.5Hz), 4.18-4.22 (m, 6H), 4.08 (t, 2H, J=6.5Hz), 4.07 (t, 2H, J=6.5Hz), 1.84-1.89 (m, 4H), 1.70-1.77 (m, 4H), 1.48-1.59 (m, 11H), 0.78 (d, 6H, J=6.0Hz)

[0475]

[0476] (제조예 17) 중합성 화합물 17

[0477] [화학식 64]



중합성 화합물 17

[0478]

[0479] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 실시예 15 에서 합성한 화합물 (I-15) 2.00 g (5.42 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 3.83 g (13.1 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 320 mg (2.62 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 20 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 3.01 g (15.7 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 실온에서 16 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 300 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 500 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 백색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 95 : 5 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 고체로서 중합성 화합물 17 을 2.68 g 얻었다 (수율 : 55.0 %).

[0480] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

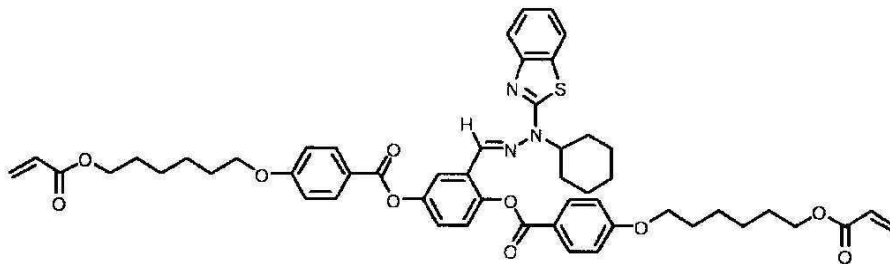
[0481] ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.20 (d, 2H, J=8.7 Hz), 8.18 (d, 2H, J=8.7 Hz), 7.89 (d, 1H, J=2.9 Hz), 7.76 (s, 1H), 7.61 (d, 2H, J=8.2 Hz), 7.24-7.30 (m, 3H), 7.11 (dd, 1H, J=7.3 Hz, 7.8 Hz), 7.00 (d, 4H, J=8.7 Hz), 6.41 (d, 2H, J=17.4 Hz), 6.13 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.4 Hz), 5.82 (d, 2H, J=10.5 Hz), 4.19 (t, 4H, J=6.4 Hz), 4.04-4.08 (m, 6H), 1.82-1.89 (m, 4H), 1.70-1.77 (m, 5H), 1.48-1.59 (m, 13H), 0.96-1.03 (m, 5H)

[0482]

[0483] (제조예 18) 중합성 화합물 18

[0484] [화학식 65]



중합성 화합물 18

[0485]

[0486] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중에서 실시예 16 에서 합성한 화합물 (I-16) 685 mg (1.73 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 1.27 g (4.33 mmol), 4-디메틸아미노피리딘 106 mg (0.865 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 10 ml 를 넣고, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 WSC 995 mg (5.19 mmol) 을 첨가하고, 전체 용량을 실온에서 18 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물 100 ml 에 투입하고, 아세트산에틸 200 ml 로 추출하였다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 무수 황산나트륨을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액으로부터, 로터리 이베퍼레이터에서 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 백색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 90 : 10 (체적비)) 에 의해서 정제하고, 백색 고체로서 중합성 화합물 18 을 1.17 g 얻었다 (수율 : 73.8 %).

[0487] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정하였다.

[0488] $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm) : 8.28 (s, 1H), 8.21 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 8.20 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 7.87 (d, 1H, $J=2.5\text{ Hz}$), 7.62 (d, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$), 7.56 (d, 1H, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.31 (d, 1H, $J=8.5\text{ Hz}$), 7.25-7.29 (m, 2H), 7.11 (dd, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$, 8.0 Hz), 7.012 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 7.008 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 6.41 (dd, 2H, $J=1.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 6.13 (dd, 2H, $J=10.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 5.83 (dd, 2H, $J=1.5\text{ Hz}$, 10.5 Hz), 4.74 (tt, 1H, $J=4.0\text{ Hz}$, 12.5 Hz), 4.19 (t, 4H, $J=7.0\text{ Hz}$), 4.08 (t, 2H, $J=6.5\text{ Hz}$), 4.07 (t, 2H, $J=6.5\text{ Hz}$), 2.14-2.22 (m, 2H), 1.84-1.89 (m, 6H), 1.71-1.77 (m, 6H), 1.44-1.59 (m, 9H), 1.26-1.34 (m, 2H), 0.72-0.80 (m, 1H)

[0489]

[0490] 제조예 1 ~ 18 에서 얻은 중합성 화합물 1 ~ 18 의 각각에 대해서, 하기에 나타내는 바와 같이, 상전이 온도의 평가, 위상차의 측정, 파장 분산의 평가를 실시하였다.

[0491] <상전이 온도의 측정>

[0492] 중합성 화합물 1 ~ 18 을 각각 10 mg 계량하고, 고체 상태 그대로, 러빙 처리를 실시한 폴리이미드 배향막이 부착된 유리 기판 2 장 사이에 넣었다. 이 기판을 핫 플레이트 상에 얹고, 50 °C 에서부터 200 °C 까지 승온시킨 후, 다시 50 °C 까지 강온시켰다. 승온, 강온시의 조직 구조의 변화를 편향 광학 현미경 (니콘사 제조, ECLIPSE LV100POL 형) 으로 관찰하였다.

[0493] 측정한 상전이 온도를 하기 표 2 에 나타낸다.

[0494] 표 2 중, 「C」는 Crystal, 「N」은 Nematic, 「I」는 Isotropic 을 각각 나타낸다. 여기서, Crystal 은 시험 화합물이 고상으로 있는 것을, Nematic 은 시험 화합물이 네마틱 액정상으로 있는 것을, Isotropic 은 시험 화합물이 등방성 액체상으로 있는 것을 각각 나타낸다.

표 2

	제조 중간체	중합성 물질	상전이 온도	액정상을 나타내는 온도 범위	액정성의 유무
제조예 1	화합물(I-1)	1	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C 이하}]{102^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[140^{\circ}\text{C}]{165^{\circ}\text{C}} I$	90°C 이상	있음
제조예 2	화합물(I-2)	2	$C \xrightleftharpoons[113^{\circ}\text{C}]{150^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[150^{\circ}\text{C}]{155^{\circ}\text{C}} I$	37°C	있음
제조예 3	화합물(I-3)	3	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C 이하}]{119^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[70^{\circ}\text{C}]{119^{\circ}\text{C}} I$	20°C 이상	있음
제조예 4	화합물(I-4)	4	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C 이하}]{85^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[75^{\circ}\text{C}]{85^{\circ}\text{C}} I$	25°C 이상	있음
제조예 5	화합물(I-5)	5	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C 이하}]{90^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[111^{\circ}\text{C}]{112^{\circ}\text{C}} I$	61°C 이상	있음
제조예 6	화합물(I-6)	6	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C 이하}]{107^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[94^{\circ}\text{C}]{107^{\circ}\text{C}} I$	44°C 이상	있음
제조예 7	화합물(I-7)	7	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C 이하}]{97^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[77^{\circ}\text{C}]{97^{\circ}\text{C}} I$	22°C 이상	있음
제조예 8	화합물(I-8)	8	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C 이하}]{83^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[82^{\circ}\text{C}]{85^{\circ}\text{C}} I$	32°C 이상	있음
제조예 9	화합물(I-9)	9	$C \xrightleftharpoons[112^{\circ}\text{C}]{160^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[163^{\circ}\text{C}]{168^{\circ}\text{C}} I$	51°C	있음
제조예 10	화합물(I-10)	10	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C 이하}]{116^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[120^{\circ}\text{C}]{127^{\circ}\text{C}} I$	70°C 이상	있음
제조예 11	화합물 1r	11	$C \xrightleftharpoons[열중합에 의해서 관찰되지 않음]{128^{\circ}\text{C}} I$	-	없음
제조예 12	화합물 2r	12	$C \xrightleftharpoons[91^{\circ}\text{C}]{125^{\circ}\text{C}} I$	-	없음

[0495]

표 3

표 2 계속

	제조 중간체	중합성 화합물	상전이 온도	액정상을 나타내는 온도 범위	액정성의 유무
제조예 13	화합물(I-11)	13	$C \xrightarrow[50^{\circ}C \text{ 이하}]{115^{\circ}C} N \cdot \xrightarrow[79^{\circ}C]{I}$	29°C 이상	있음
제조예 14	화합물(I-12)	14	$C \xrightarrow[50^{\circ}C \text{ 이하}]{111^{\circ}C} N \cdot \xrightarrow[58^{\circ}C]{I}$	8°C 이상	있음
제조예 15	화합물(I-13)	15	$C \xrightarrow[80^{\circ}C]{112^{\circ}C} N \cdot \xrightarrow[87^{\circ}C]{I}$	7°C	있음
제조예 16	화합물(I-14)	16	$C \xrightarrow[50^{\circ}C \text{ 이하}]{98^{\circ}C} N \cdot \xrightarrow[72^{\circ}C]{I}$	22°C 이상	있음
제조예 17	화합물(I-15)	17	$C \xrightarrow[50^{\circ}C \text{ 이하}]{120^{\circ}C} N \cdot \xrightarrow[66^{\circ}C]{I}$	16°C 이상	있음
제조예 18	화합물(I-16)	18	$C \xrightarrow[50^{\circ}C \text{ 이하}]{94^{\circ}C} N \cdot \xrightarrow[100^{\circ}C]{105^{\circ}C} I$	50°C 이상	있음

[0497]

[0498]

표 2로부터, 실시예 1 ~ 16에서 얻어진 화합물 (I-1) ~ (I-16)을 사용하여 제조한 제조예 1 ~ 10, 13 ~ 18의 중합성 화합물 1 ~ 10, 13 ~ 18은 액정성을 나타내지만, 참고예 1r, 2r에서 얻어진 화합물 1r, 2r을 사용하여 제조한 중합성 화합물 11, 12는 액정성을 나타내지 않는 것을 알 수 있다.

[0499]

<과장 분산의 측정>

[0500]

(1) 중합성 조성물의 조제

[0501]

제조예 1 ~ 18에서 얻어진 중합성 화합물 1 ~ 18의 각각을 1 g, 광 중합 개시제로서 아데카옵토머 N-1919 (ADEKA 사 제조)를 30 mg, 계면활성제로서 KH-40 (AGC 세이미 케미칼사 제조)의 1% 시클로펜타논 용액 100 mg을 시클로펜타논 2.3 g에 용해시켰다. 이 용액을 0.45 μm의 세공 직경을 갖는 디스포서블 필터로 여과하여 중합성 조성물 1 ~ 18을 각각 얻었다.

[0502]

(2) 위상차의 측정과 과장 분산의 평가

[0503]

(i) 배향막을 갖는 투명 수지 기재의 제조

[0504]

두께 100 μm의, 지환식 올레핀 폴리머로 이루어지는 필름 (닛폰 제온사 제조, 제오노아필름 ZF16-100)의 양면을 코로나 방전 처리하였다. 5%의 폴리비닐알코올의 수용액을 당해 필름의 편면에 #2의 와이어 바를 사용하여 도포하고, 도포막을 건조시켜 막두께 0.1 μm의 배향막을 형성하였다. 이어서 당해 배향막을 러빙 처리하고, 배향막을 갖는 투명 수지 기재를 제조하였다.

[0505]

(ii) 중합성 조성물에 의한 액정층의 형성

[0506]

얻어진 배향막을 갖는 투명 수지 기재의, 배향막을 갖는 면에, 중합성 조성물 1 ~ 18을 #4의 와이어 바를 사용하여 도포하였다. 도포막을 하기 표 3에 나타내는 건조 온도에서 30초간 건조시킨 후, 표 3에 나타내는 배향 처리 온도에서 1분간 배향 처리하여 액정층을 형성하였다. 그 후, 액정층의 도포면측으로부터 2000 mJ/cm²의 자외선을 조사하고 중합시켜 과장 분산 측정용 시료로 하였다.

[0507]

(iii) 위상차의 측정

[0508]

얻어진 시료에 대해서, 400 nm 내지 800 nm 사이의 위상차를 엘립소미터 (J. A. Woollan 사 제조, XLS-100형)를 사용하여 측정하였다.

[0509]

(iv) 과장 분산의 평가

[0510]

측정한 위상차를 사용하여 아래와 같이 산출되는 α, β 값으로부터 과장 분산을 평가하였다.

[0511] [수학식 1]

[0512] $\alpha = (449.9 \text{ nm 에 있어서의 위상차}) / (548.5 \text{ nm 에 있어서의 위상차})$

[0513] $\beta = (650.2 \text{ nm 에 있어서의 위상차}) / (548.5 \text{ nm 에 있어서의 위상차})$

[0514] 광대역성을 나타내는 이상적인 파장 분산성, 즉 역파장 분산성을 나타내는 경우, α 는 1 보다 작아지고, β 는 1 보다 커진다. 플랫한 파장 분산을 갖고 있는 경우, α 와 β 는 동일한 정도의 값이 된다. 일반적인 통상의 분산을 갖고 있는 경우, α 는 1 보다 커지고, β 는 1 보다 작아진다.

[0515] 즉, α 와 β 가 동일한 정도의 값이 되는 플랫한 파장 분산성이 바람직하고, α 가 1 보다 작아지고, β 가 1 보다 커지는 역파장 분산성이 특히 바람직하다.

[0516] 도포막의 건조 온도, 배향 처리 온도, 중합성 조성물 1 ~ 18 을 중합하여 얻어진 액정성 고분자막의 막두께 (μm), 파장 548.5 nm 에 있어서의 위상차 (Re), α , β 의 값을 하기 표 3 에 정리하여 나타낸다.

표 4

표 3

	제조 중간체	중합성 화합물	중합성 조성물	건조 온도 (°C)	배향 처리 온도 (°C)	Re (548.5nm)	α	β	막두께 (μm)
제조예 1	화합물 (I-1)	1	1	110	23	129.59	0.902	1.012	1.350
제조예 2	화합물 (I-2)	2	2	158	125	126.04	1.011	0.999	1.478
제조예 3	화합물 (I-3)	3	3	125	65	149.70	0.905	0.976	1.421
제조예 4	화합물 (I-4)	4	4	90	65	131.02	1.005	0.985	1.565
제조예 5	화합물 (I-5)	5	5	100	23	163.78	0.914	1.026	1.574
제조예 6	화합물 (I-6)	6	6	110	23	164.16	0.949	0.982	1.598
제조예 7	화합물 (I-7)	7	7	110	23	146.90	0.946	1.002	1.577
제조예 8	화합물 (I-8)	8	8	100	23	151.10	0.932	1.004	1.434
제조예 9	화합물 (I-9)	9	9	170	125	142.53	0.986	0.988	1.353
제조예 10	화합물 (I-10)	10	10	135	23	127.53	0.047	1.075	1.588
제조예 11	화합물 1r	11	11	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
제조예 12	화합물 2r	12	12	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
제조예 13	화합물 (I-11)	13	13	125	60	144.16	0.946	1.013	1.558
제조예 14	화합물 (I-12)	14	14	120	50	109.51	0.947	0.972	1.470
제조예 15	화합물 (I-13)	15	15	120	83	142.65	0.915	1.011	1.514
제조예 16	화합물 (I-14)	16	16	100	23	137.60	0.900	0.993	1.573
제조예 17	화합물 (I-15)	17	17	125	60	132.10	0.941	1.001	1.575
제조예 18	화합물 (I-16)	18	18	110	23	146.46	0.934	0.981	1.583

[0517]