



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년06월01일  
 (11) 등록번호 10-1038247  
 (24) 등록일자 2011년05월25일

(51) Int. Cl.  
*C07F 5/02* (2006.01) *C07D 401/12* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2006-7011354  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2004년11월29일  
 심사청구일자 2009년09월21일  
 (85) 번역문제출일자 2006년06월09일  
 (65) 공개번호 10-2006-0123284  
 (43) 공개일자 2006년12월01일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2004/039869  
 (87) 국제공개번호 WO 2005/061521  
 국제공개일자 2005년07월07일  
 (30) 우선권주장  
 10/733,086 2003년12월11일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 EP1340798 A  
 US20030201415 A1  
 전체 청구항 수 : 총 20 항

(73) 특허권자  
 글로벌 오엘이디 테크놀러지 엘엘씨  
 미국 델라웨어 19801 월밍턴 1209 오렌지 스트리트  
 (72) 발명자  
 오우크자크자이크 즈바이슬라우 로만  
 미국 뉴욕주 14580 웨스트 존 글렌 블러바드 769  
 (74) 대리인  
 김용인, 박영복

심사관 : 김수미

**(54) 비스(아지닐)아민-B F<sub>2</sub> 착체의 합성**

**(57) 요약**

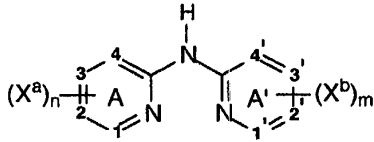
본원에서는 반응 조건하에서 BF<sub>3</sub>과 반응하지 않는 극성 비양성자성 유기 용매의 존재하에서, 양자화된 비스(아지닐)아민 화합물과 BF<sub>3</sub>을 반응시키는 단계를 포함하는, 붕소 원자가 탈양자화된 비스(아지닐)아민 화합물의 두 개의 고리 질소에 의해 착화된 비스(아지닐)아민-BF<sub>2</sub> 착체의 형성 방법을 개시한다. 이러한 방법은 부피가 큰 기가 비스(아지닐)아민 화합물 상에 존재하는 경우에도 양호한 수율을 제공한다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

반응 조건하에서 BF<sub>3</sub>과 반응하지 않는 하기 화학식 3으로 표시되는 극성 비양성자성 유기 용매의 존재하에서, 양자화된 비스(아지닐)아민 화합물과 BF<sub>3</sub>을 반응시키는 단계를 포함하는, 붕소 원자가 하기 화학식 1로 표시되는 탈양자화된 비스(아지닐)아민 화합물의 두 개의 고리 질소에 의해 착화된 비스(아지닐)아민-BF<sub>2</sub> 착체의 제조 방법:

화학식 1



[상기 식에서,

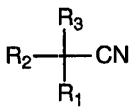
A 및 A'는 하나 이상의 질소를 함유하는 6원 방향족 고리 시스템에 해당하는 독립적인 아진 고리 시스템이고;

각각의 X<sup>a</sup> 및 X<sup>b</sup>는 독립적으로 선택된 치환기이며, 그 중 두 개가 결합되어 A 또는 A'에 접합된 고리를 형성할 수 있고;

m 및 n은 독립적으로 0 내지 4이고;

원자 1, 2, 3, 4, 1', 2', 3', 및 4'는 탄소 또는 질소 원자로서 독립적으로 선택된다]

화학식 3



[상기 식에서,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 수소, 불소, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 다이알킬아미노, 다이아릴아미노, 사이아노 또는 나이트로 기이고;

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>, 또는 R<sub>1</sub> 및 R<sub>3</sub>은 결합되어 사이클로알릴 또는 아릴 고리기를 형성할 수 있다]

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

극성 비양성자성 유기 용매가 나이트릴 기를 함유하는 방법.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서,

화학식 3에서 R<sub>1</sub>이 퍼플루오로알킬 기인 방법.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중 하나 이상이 H가 아닌 방법.

**청구항 5**

제 3 항에 있어서,  
 $R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$  중 두 개 이상이 H가 아닌 방법.

**청구항 6**

제 3 항에 있어서,  
 $R_1$  및  $R_2$ 가 H이고,  $R_3$ 이 메틸 기인 방법.

**청구항 7**

제 3 항에 있어서,  
 $R_1$  및  $R_2$ 가 H이고,  $R_3$ 이 에틸 기인 방법.

**청구항 8**

제 3 항에 있어서,  
 $R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$  중 두 개 이상이 H인 방법.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,  
 $BF_3$  공급원이  $BF_3$  기체, 유기 용매 중의  $BF_3$  용액, 또는 유기 용매 또는 화합물과의  $BF_3$  착체를 포함하는 방법.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,  
 $BF_3$  공급원이 다이에틸 에터, 다이메틸 에터 또는 테트라하이드로퓨란과 착화된  $BF_3$ 을 포함하는 방법.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서,  
 $BF_3$ 이 양자화된 비스(아지닐)아민 화합물의 몰 당 1 내지 50당량의 양으로 사용되는 방법.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서,  
반응이 18°C 이상의 온도에서 수행되는 방법.

**청구항 13**

제 1 항에 있어서,  
반응이 80°C 이상의 온도에서 수행되는 방법.

**청구항 14**

제 1 항에 있어서,  
반응이 115°C 이상의 온도에서 수행되는 방법.

**청구항 15**

제 1 항에 있어서,  
4개 이상의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의  $X^a$  또는  $X^b$ 가 존재하는 방법.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서,

$X^a$  또는  $X^b$  기가 페닐 및 t-부틸 기로 구성되는 군으로부터 선택되는 방법.

**청구항 17**

제 15 항에 있어서,

$X^a$  또는  $X^b$  기가 페닐 기인 방법.

**청구항 18**

제 16 항에 있어서,

$X^a$  또는  $X^b$  기가 하나 이상의 메틸 기 치환기를 함유하는 페닐 기인 방법.

**청구항 19**

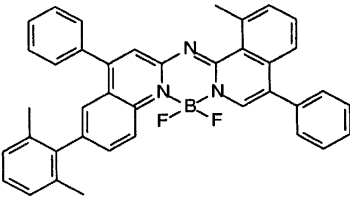
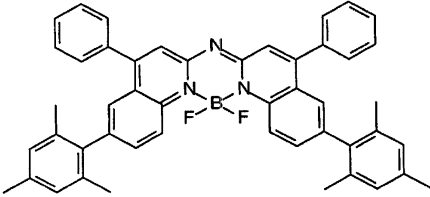
제 16 항에 있어서,

$X^a$  또는  $X^b$  기가 메시틸 기인 방법.

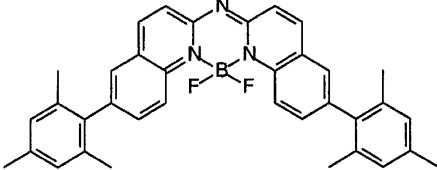
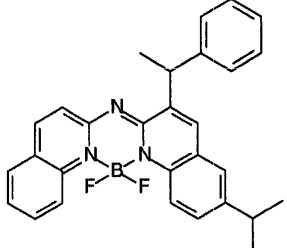
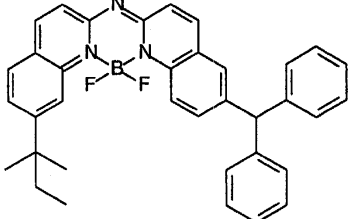
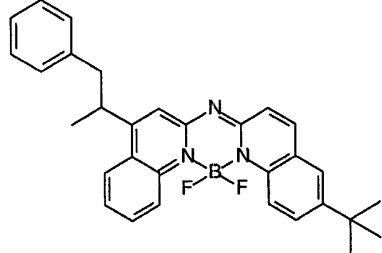
**청구항 20**

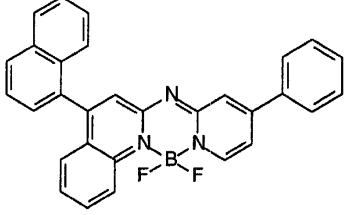
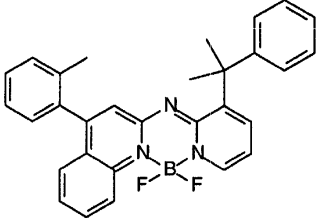
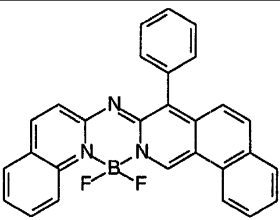
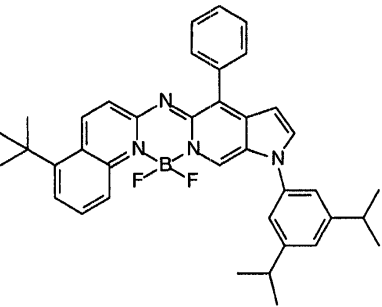
제 1 항에 있어서,

비스(아지닐)아민-BF<sub>2</sub> 착체가 하기의 화합물로부터 선택되는 방법:

<p>본 발명의 화합물 1</p>	
<p>본 발명의 화합물 2</p>	

<p>본 발명의 화합물 3</p>	
<p>본 발명의 화합물 4</p>	
<p>본 발명의 화합물 5</p>	
<p>본 발명의 화합물 6</p>	

<p>본 발명의 화합물 7</p>	
<p>본 발명의 화합물 8</p>	
<p>본 발명의 화합물 9</p>	
<p>본 발명의 화합물 10</p>	

<p>본 발명의 화합물 11</p>	
<p>본 발명의 화합물 12</p>	
<p>본 발명의 화합물 13</p>	
<p>본 발명의 화합물 14</p>	

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 유기 합성 분야에 관한 것으로, 반응 조건하에서 BF<sub>3</sub>과 반응하지 않는 극성 비양성자성 유기 용매의 존재하에서, 양자화된 비스(아지닐)아민 화합물과 BF<sub>3</sub>을 반응시키는 것을 포함하는, 붕소 원자가 탈양자화된 비스(아지닐)아민 화합물의 두 개의 고리 질소에 의해 착화된 비스(아지닐)아민-BF<sub>2</sub> 착체의 형성 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 전계발광 장치는 광방출을 제공하는 그의 용도에 대해 잘 공지되어 있다. 이러한 장치에서 유용한 방출 물질 중의 하나는, 붕소 원자가 탈양자화된 비스(아지닐)아민 화합물의 두 개의 고리 질소에 의해 착화된 비스(아지닐)아민-BF<sub>2</sub> 착체이다. 2002년 2월 28일자로 출원된 미국 특허 출원 제 10/086,085 호의 일부 계속 출원(CIP)이며 계류 중이고 공동 양도된 2002년 6월 27일자로 출원된 미국 특허 출원 제 10/183,242 호에는, 유기 용매로서의 톨루엔 중에서 양자화된 비스(아지닐)아민 화합물과 BF<sub>3</sub>을 반응시킴으로써 비스(아지닐)아민-BF<sub>2</sub> 착체를 제조하는 방법이 교시되어 있다. 사티아무르티(Sathyamoorthi) 등의 문헌 [Heteroatom Chemistry 1993, 6, 603]에는 유기 용매로서 톨루엔 및 다이클로로메테인을 사용한 비스(아지닐)아민-BF<sub>2</sub> 착체의 합성이 기재되어 있다. 이들 방법은 일반적으로는 목적하는 생성물을 만족스러운 수율로 제조하였지만, 선택된 탈양자화된 비스

(아지닐)아민 화합물이 페닐, t-부틸 또는 메시틸 기와 같은 부피가 큰(bulky) 기로 치환된 경우에는 낮은 수율, 전형적으로 5% 미만의 낮은 수율을 야기하였다.

[0003] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 비스(아지닐)아민-BF<sub>2</sub> 착체, 특히 부피가 큰 치환기를 가진 상기 비스(아지닐)아민-BF<sub>2</sub> 착체의 효율적인 합성 방법을 제공하는 것이다.

[0004] 발명의 개요

[0005] 본 발명은, 반응 조건하에서 BF<sub>3</sub>과 반응하지 않는 극성 비양성자성 유기 용매의 존재하에서 양자화된 비스(아지닐)아민과 BF<sub>3</sub>을 반응시키는 단계를 포함하는, 붕소 원자가 탈양자화된 비스(아지닐)아민 화합물의 두 개의 고리 질소에 의해 착화된 비스(아지닐)아민-BF<sub>2</sub> 착체의 형성 방법을 제공한다.

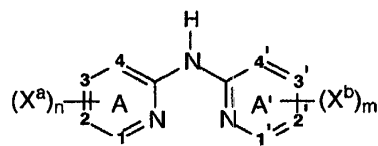
[0006] 이러한 방법은 부피가 큰 기가 비스(아지닐)아민 화합물 상에 존재하는 경우에도 양호한 수율을 제공한다.

**발명의 상세한 설명**

[0007] 본 발명의 상세한 내용이 상기에 요약되어 있다. 상기 방법은 양자화된 비스(아지닐)아민 화합물을 BF<sub>3</sub> 또는 BF<sub>3</sub> 공급원과 반응시킴으로써 비스(아지닐)아민-BF<sub>2</sub> 착체를 높은 수율로 합성할 수 있게 한다. 용어 "양자화된"은 화합물의 하나 이상의 질소 원자가 수소 원자로 치환되는 것을 의미한다.

[0008] 유용하게는, 양자화된 비스(아지닐)아민 반응물 화합물은 하기 화학식 1의 화합물로 표시될 수 있다:

**화학식 1**



[0009] 상기 식에서,  
 [0010] A 및 A'는 하나 이상의 질소를 함유하는 6원 방향족 고리 시스템에 해당하는 독립적인 아진 고리 시스템이고;

[0011] 각각의 X<sup>a</sup> 및 X<sup>b</sup>는 독립적으로 선택된 치환기이며, 그 중 두 개가 결합되어 A 또는 A'에 접합된 고리를 형성할 수 있고;

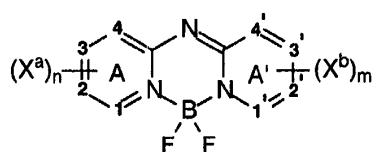
[0012] m 및 n은 독립적으로 0 내지 4이고;

[0013] 원자 1, 2, 3, 4, 1', 2', 3' 및 4'는 탄소 또는 질소 원자로서 독립적으로 선택된다.

[0014] 화학식 1로 표시되는 화합물을 BF<sub>3</sub> 또는 BF<sub>3</sub> 공급원(예를 들어, Et<sub>2</sub>O-BF<sub>3</sub>)과 반응시킨다. 다른 BF<sub>3</sub> 공급원은 Me<sub>2</sub>O-BF<sub>3</sub>, THF-BF<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>S-BF<sub>3</sub>을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 이 방법에서 사용되는 BF<sub>3</sub>의 양은, 화학식 1의 화합물 당 출발 물질에 대해 1 내지 50당량의 범위일 수 있다.

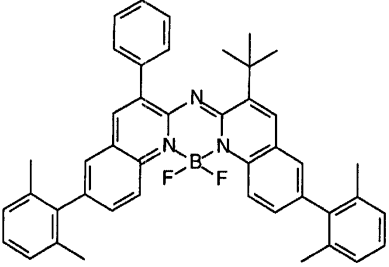
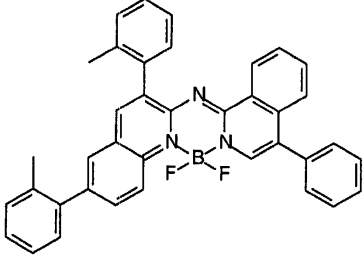
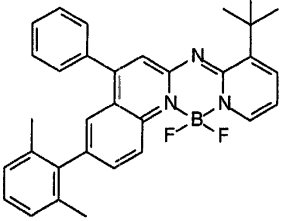
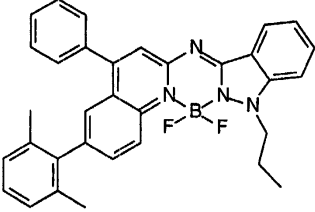
[0015] 이 방법의 생성물은 하기 화학식 2로 도시된다:

**화학식 2**

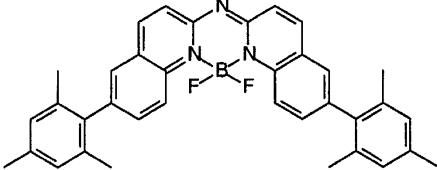
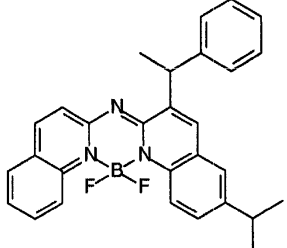
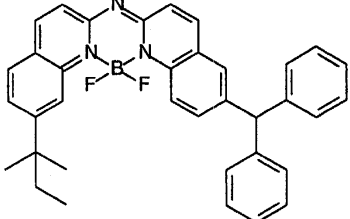
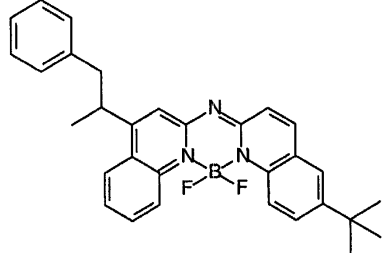


[0016] 상기 식에서,

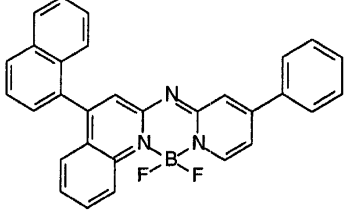
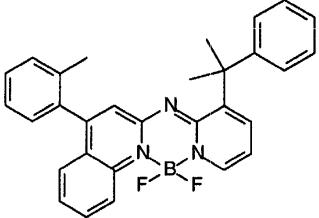
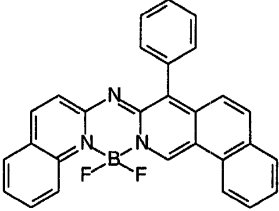
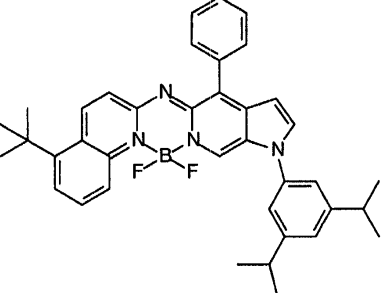


<p>본 발명의 화합물 3</p>	
<p>본 발명의 화합물 4</p>	
<p>본 발명의 화합물 5</p>	
<p>본 발명의 화합물 6</p>	

[0030]

<p>본 발명의 화합물 7</p>	
<p>본 발명의 화합물 8</p>	
<p>본 발명의 화합물 9</p>	
<p>본 발명의 화합물 10</p>	

[0031]

<p>본 발명의 화합물 11</p>	
<p>본 발명의 화합물 12</p>	
<p>본 발명의 화합물 13</p>	
<p>본 발명의 화합물 14</p>	

[0032]

[0033]

상술한 반응 조건하에서, 화학식 2로 도시된 착체의 형성을 수행하기 위해 필요한 온도는 전형적으로 실온(18℃) 내지 200℃이다. 편리하게는, 반응은 80℃ 이상의 온도에서 수행된다. 온도 요건은 또한 화학식 1 및 화학식 2에 기재된 치환기의 특성 및 출발 리간드(1)의 용해도에 의해 결정될 수 있다.

[0034]

달리 구체적으로 언급되지 않는 한, 용어 "치환된" 또는 "치환기"의 사용은 수소 이외의 임의의 기 또는 원자를 의미한다. 또한, 용어 "기"가 사용되는 경우, 이는 치환기가 치환가능한 수소를 함유하는 경우 치환기의 치환되지 않은 형태뿐만 아니라 임의의 치환기 또는 본원에서 언급한 기로 추가로 치환된 형태를 포함하는 것으로 의도된다는 것을 의미한다. 적절하게는, 치환기는 할로젠일 수 있거나, 탄소, 규소, 산소, 질소, 인, 황, 셀렌 또는 붕소 원자에 의해 분자의 나머지 부분에 결합될 수 있다. 치환기는, 예를 들어 할로젠, 예컨대 클로로, 브로모 또는 플루오로; 나이트로; 하이드록실; 사이아노; 카복실; 또는 추가로 치환될 수 있는 기, 예컨대 직쇄 또는 분지쇄 또는 사이클릭 알킬을 비롯한 알킬, 예컨대 메틸, 트라이플루오로메틸, 에틸, t-부틸, 사이클로헥실, 3-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)프로필, 및 테트라데실; 알켄일, 예컨대 에틸렌, 2-부텐; 알콕시, 예컨대 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 뷰톡시, 2-메톡시에톡시, 2급-뷰톡시, 헥실옥시, 2-에틸헥실옥시, 테트라데실옥시, 2-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)에톡시, 및 2-도데실옥시에톡시; 아릴, 예컨대 페닐, 4-t-부틸페닐, 2,4,6-트라이메틸페닐, 나프틸; 아릴옥시, 예컨대 페녹시, 2-메틸페녹시, α- 또는 β-나프틸옥시, 및 4-톨릴옥시; 카본아마이드, 예컨대 아세트아마이드, 벤즈아마이드, 뷰티르아마이드, 테트라데칸아마이드, α-(2,4-다이-t-펜틸-페녹시)아세트아마이드, α-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)뷰티르아마이드, α-(3-펜타데실페녹시)-헥산아마이드, α-(4-하이드록시-3-t-부틸페녹시)-테트라데칸아마이드, 2-옥소-피롤리딘-1-일, 2-옥소-5-테트라데실피롤린-1-일, N-메틸테트라데칸아마이드, N-석신이미도, N-프탈이미도, 2,5-다이옥소-1-옥사졸리딘일, 3-도데실-2,5-다이옥소-1-이미다졸릴, 및 N-아세틸-N-도데실아미노, 에톡시카본일아미노, 페녹시카본일아미노, 벤질옥시카본일아미노, 헥사데실옥시카본일아미노, 2,4-다이-t-부틸페녹시카본일아미노, 페닐카본일아미노, 2,5-(다이-t-펜틸페닐)카본일아미노, p-도데실-페닐카본일아미노, p-톨릴카본일아미노, N-메틸유레이도, N,N-다이메틸유레이도, N-메틸-N-도데실유레이도, N-헥사데실유레이도, N,N-다이옥타데실유레이도, N,N-다이옥틸-N'-에틸유레이도, N-페닐유레

이도, N,N-다이페닐유레이도, N-페닐-N-p-톨릴유레이도, N-(m-헥사데실페닐)유레이도, N,N-(2,5-다이-t-펜틸페닐)-N'-에틸유레이도, 및 t-부틸카본아마이드; 설펜아마이드, 예컨대 메틸설펜아마이드, 벤젠설펜아마이드, p-톨릴설펜아마이드, p-도데실벤젠설펜아마이드, N-메틸테트라데실설펜아마이드, N,N-다이프로필-설펜오일아미노, 및 헥사데실설펜아마이드; 설펜오일, 예컨대 N-메틸설펜오일, N-에틸설펜오일, N,N-다이프로필설펜오일, N-헥사데실설펜오일, N,N-다이메틸설펜오일, N-[3-(도데실옥시)프로필]설펜오일, N-[4-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)부틸]설펜오일, N-메틸-N-테트라데실설펜오일, 및 N-도데실설펜오일; 카밤오일, 예컨대 N-메틸카밤오일, N,N-다이부틸카밤오일, N-옥타데실카밤오일, N-[4-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)부틸]카밤오일, N-메틸-N-테트라데실카밤오일, 및 N,N-다이옥틸카밤오일; 아실, 예컨대 아세틸, (2,4-다이-t-아밀페녹시)아세틸, 페녹시카본일, p-도데실옥시페녹시카본일, 메톡시카본일, 부톡시카본일, 테트라데실옥시카본일, 에톡시카본일, 벤질옥시카본일, 3-펜타데실옥시카본일, 및 도데실옥시카본일; 설펜일, 예컨대 메톡시설펜일, 옥틸옥시설펜일, 테트라데실옥시설펜일, 2-에틸헥실옥시설펜일, 페녹시설펜일, 2,4-다이-t-펜틸페녹시설펜일, 메틸설펜일, 옥틸설펜일, 2-에틸헥실설펜일, 도데실설펜일, 헥사데실설펜일, 페닐설펜일, 4-노닐페닐설펜일, 및 p-톨릴설펜일; 설펜일옥시, 예컨대 도데실설펜일옥시, 및 헥사데실설펜일옥시; 설펜아닐, 예컨대 메틸설펜아닐, 옥틸설펜아닐, 2-에틸헥실설펜아닐, 도데실설펜아닐, 헥사데실설펜아닐, 페닐설펜아닐, 4-노닐페닐설펜아닐, 및 p-톨릴설펜아닐; 티오, 예컨대 에틸티오, 옥틸티오, 벤질티오, 테트라데실티오, 2-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)에틸티오, 페닐티오, 2-부톡시-5-t-옥틸페닐티오, 및 p-톨릴티오; 아실옥시, 예컨대 아세틸옥시, 벤조일옥시, 옥타데칸오일옥시, p-도데실아마이드벤조일옥시, N-페닐카밤오일옥시, N-에틸카밤오일옥시, 및 사이클로헥실카본일옥시; 아민, 예컨대 페닐아닐리노, 2-클로로아닐리노, 다이에틸아민, 도데실아민; 이미노, 예컨대 1-(N-페닐이미도)에틸, N-석신이미도 또는 3-벤질하이드란토인일; 포스페이트, 예컨대 다이메틸포스페이트 및 에틸부틸포스페이트; 포스파이트, 예컨대 다이에틸 및 다이헥실포스파이트; 헤테로사이클릭 기, 헤테로사이클릭 옥시 기 또는 헤테로사이클릭 티오 기(각각의 기는 치환될 수 있고, 탄소 원자, 및 산소, 질소, 황, 인, 또는 붕소로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자로 구성된 3 내지 7원 헤테로사이클릭 고리를 함유한다), 예컨대 2-퓨릴, 2-티엔일, 2-벤즈이미다졸릴옥시 또는 2-벤조티아졸릴; 4급 암모늄, 예컨대 트라이에틸암모늄; 4급 포스포늄, 예컨대 트라이페닐포스포늄; 및 실릴옥시, 예컨대 트라이메틸실릴옥시일 수 있다.

[0035] 필요하다면, 치환기는 그 자체가 상술된 치환기로 1회 이상 추가로 치환될 수 있다. 사용되는 특정 치환기는 구체적인 용도에 바람직한 특성을 획득하기 위해 당분야의 숙련자들에 의해 선택될 수 있고, 예를 들어 전자 회수 기, 전자 공여 기, 및 입체장애 기를 포함할 수 있다. 분자가 두 개 이상의 치환기를 갖는 경우, 달리 제공되지 않는 한 치환기는 함께 결합되어 접합된 고리와 같은 고리를 형성할 수 있다. 일반적으로, 상기 기 및 그의 치환기는 48개 이하의 탄소 원자, 전형적으로 1 내지 36개의 탄소 원자 및 통상적으로 24개 미만의 탄소 원자를 가진 기를 포함하지만, 선택된 구체적인 치환기에 따라 보다 큰 수도 가능하다.

**실시예**

[0036] 실시예 1

[0037] 밀봉된 기계 교반기, 온도계, 환류 응축기, 적하 깔때기 및 질소 유입구를 장착한 2ℓ 들이 4목 플라스크를 출발 화합물 7(130.00g, 256mmol) 및 건조 프로파이오나이트릴(1000ml)로 충전하였다. BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O(156ml, 1250mmol)를 깔때기로 첨가하고, 1시간 후 반응 혼합물을 약 97℃로 가온하고, 36시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키기 전에, 프로파이오나이트릴의 약 절반을 신속 증류에 의해 제거하였다. 냉각된 농축된 반응 혼합물을 18 내지 28℃에서 물(10ℓ)에 천천히(20 내지 30분에 걸쳐) 첨가하였다. 물 혼합물을 교반하여(1 내지 3시간) 생성물을 고화시키고, 여과에 의해 단리하고, 물(400ml), 포화 중탄산나트륨(400ml), 물(3x400ml)로 세정하고, 3시간 동안 공기의 흐름으로 건조시켰다. 조질의 생성물을 플라스크에 옮기고, i-Pr<sub>2</sub>O(600ml)와 함께 슬러리를 0.5시간 동안 교반하고, 여과하고, Et<sub>2</sub>O(250ml)로 세정하고, 1 내지 2시간 동안 공기의 흐름으로 건조시킨 후, 6 내지 12시간 동안 70℃의 진공 오븐에서 건조시켜 목적하는 생성물인 본 발명의 화합물 7 119.6g(83%)을 획득하였다.

[0038] 실시예 2 및 3

[0039] 하기 표 1에 나타난 바와 같이 용매 및 온도 선택을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 합성하였다.

[0040] 실시예 4 내지 6

[0041] 양자화된 출발 화합물 7(1.30g, 2.56mmol), 10ml의 적절한 건조 용매(테트라하이드로퓨란, 톨루엔 또는 다이클로로메테인) 및  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1.56ml, 12.50mmol)를 밀봉된 병에서 합하고, 표 1에 제시된 온도에서 가열하였다.

[0042] 반응의 진행은 TLC 및 LC 분석에 의해 모니터링되었다.

[0043] 표 1은 상이한 용매 중에서 양자화된 비스(아지닐)아민 화합물로부터 비스(아지닐)아민- $\text{BF}_2$  착체의 합성에 적용되는 반응 조건 및 얻어진 수율을 포함하는 실시예를 요약하고 있다. 상기 수율은 양자화된 출발 물질 화합물을 기준으로 한다.

**표 1**

본 발명의 화합물 7을 제조하기 위한 예시적인 실시예(36시간)

실시예	유형	용매	온도	수율
1	본 발명에	프로파이오나이트릴	97 °C	83%
2	본 발명에	아세토나이트릴	80 °C	79%
3	본 발명에	뷰티로나이트릴	115 °C	91%
4	비교예	톨루엔	115 °C	4%
5	비교예	테트라하이드로퓨란	65 °C	1% 미만
6	비교예	다이클로로메테인	65 °C	1% 미만

[0044]

상기 표 1은 본 발명의 방법을 사용하여 시험된 시료에 대한 수율은 70 내지 91%의 범위인 반면, 비교예의 방법에 대한 수율은 0 내지 4%의 범위임을 나타낸다. 또한, 부피가 큰 치환기를 사용한 경우의 불량한 결과가 DMSO 및 DMF와 같은 용매를 사용한 경우에도 관측되었다.

[0046]

본원에서 인용된 특허 및 기타 간행물의 전체 내용은 본원에서 참고로서 인용된다.