

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 12월 8일 (08.12.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/195384 A1

- (51) 국제특허분류:
A01N 31/06 (2006.01) A01N 29/10 (2006.01)
A01N 31/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/005820
- (22) 국제출원일: 2016년 6월 1일 (01.06.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0077123 2015년 6월 1일 (01.06.2015) KR
10-2016-0067840 2016년 6월 1일 (01.06.2016) KR
- (71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34114 대전시 유성구 가정로 141 (장동), Daejeon (KR). 주식회사 팜한농 (FARM HANNONG CO., LTD.) [KR/KR]; 06194 서울시 강남구 테헤란로 432 (대치동), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 고영관 (KO, Young Kwan); 34140 대전시 유성구 어은로 57, 한빛아파트 102동 1702호, Daejeon (KR). 김은애 (KIM, Eun Ae); 34191 대전시 유성구 봉명로 94, 도안신도시 7단지예미지 712동 805호, Daejeon (KR). 이일영 (LEE, Ill Young); 30098 세종시 방축1길 16-2, Sejong (KR). 연규환 (YON, Gyu Hwan); 34140 대전시 유성구 어은로 57, 한빛아파트 110동 1004호, Daejeon (KR). 구동완 (KOO, Dong Wan); 34152 대전시 유성구 덕명로 26, 운암네오미아아파트 103동 401호, Daejeon (KR). 류재욱 (RYU, Jae Wook); 34075 대전시 유성구 지족동로 124, 리슈빌 3아파트 106동 802호, Daejeon (KR). 염현석 (YEOM, Hyun Suk); 34022 대전시 유성구 배울2로 6, 한화꿈에그린 106동 1202호, Daejeon (KR). 광미영 (KWAK, Mi Young); 34178 대전시 유성구 계룡로 64, 미성샤르팡 102동 701호, Daejeon (KR). 조숙희 (CHO, Suk Hee); 61745 광주시 남구 효우로 60번길 50, 휴먼시아 7단지 707동 403호, Gwangju (KR). 김정애 (KIM, Kyoung Ae); 42913 대구시 달성군 다사읍 대실역북로 26, 대실역청아람 2단지아파트 211동 902호, Daegu (KR). 김낙정 (KIM, Nack Jeong); 34118 대전시 유성구 가정로 43, 삼성한울아파트 101동 601호, Daejeon (KR). 최정섭 (CHOI, Jung Sub); 34118 대전시 유성구 가정로 43, 삼성한울아파트 110동 1604호, Daejeon (KR). 서지희 (SUH, Jee Hee); 34140 대전시 유성구 어은로 57, 한빛아파트 107동 603호, Daejeon (KR). 이규양 (YI, Kyu Yang); 34140 대전시 유성구 어은로 57, 한빛아파트

132동 605호, Daejeon (KR). 오승애 (OH, Seung Ae); 15219 경기도 안산시 단원구 경일길 44, Gyeonggi-do (KR). 김재덕 (KIM, Jae Deok); 33514 충청남도 보령시 미산면 풍산큰길 179, Chungcheongnam-do (KR). 오태현 (OH, Tae Hyun); 03679 서울시 서대문구 거북골로 20길 53-17, Seoul (KR). 최준혁 (CHOI, Jun Hyuk); 34048 대전시 유성구 유성대로 1741, 세종아파트 107동 1205호, Daejeon (KR). 박성준 (PARK, Sung Jun); 35367 대전시 서구 도안동로 77, 우미린아파트 1806동 2805호, Daejeon (KR). 홍미숙 (HONG, Mi Sook); 06966 서울시 동작구 장승배기로 10길 100, 상도 더샵 102동 1101호, Seoul (KR). 정봉진 (CHUNG, Bong Jin); 13802 경기도 과천시 관문로 143, 래미안에코펠리스아파트 1102동 804호, Gyeonggi-do (KR). 명울재 (MYUNG, Eul Jai); 14069 경기도 안양시 동안구 부림로 80, 초원한양아파트 608동 1801호, Gyeonggi-do (KR). 김태준 (KIM, Tae Joon); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 엑스포아파트 305동 302호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 한라특허법인(유한) (HALLA PATENT & LAW FIRM); 06265 서울시 강남구 강남대로 262, 9층 (캠퍼스타워), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: BENZOYL CYCLOHEXANEDIONE COMPOUND, AND HERBICIDE CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭 : 벤조일사이클로헥산다이온 화합물 및 이 화합물을 포함하는 제초제

(57) Abstract: The present invention relates to a novel benzoyl cyclohexanedione compound, a preparation method therefor, and a herbicide containing the compound. The compound of the present invention is very safe in rice crops and has excellent herbicidal activity against *Poaceae* weeds, *Cyperaceae* weeds or broad-leaved weeds, thereby being useful as a herbicide for water treatment or foliar treatment.

(57) 요약서: 본 발명은 신규의 벤조일사이클로헥산다이온 화합물과 이의 제조방법, 그리고 이 화합물을 포함하는 제초제에 관한 것이다. 본 발명의 화합물은 벼 작물에 대한 안전성이 높으면서 화분과 잡초, 사초과 잡초 또는 광엽 잡초에 대한 제초활성이 우수하므로 수면처리용 또는 경엽처리용 제초제로 유용하다.

WO 2016/195384 A1

명세서

발명의 명칭: 벤조일사이클로헥산다이온 화합물 및 이 화합물을 포함하는 제초제

기술분야

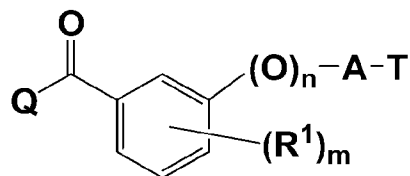
- [1] 본 발명은 신규의 벤조일사이클로헥산다이온 화합물과 이의 제조방법, 그리고 이 화합물을 포함하는 제초제에 관한 것이다.

배경기술

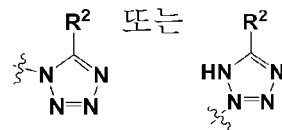
- [2] 일반적으로 제초제는 농작물의 생산성 향상에 매우 중요한 역할을 하는 농자재 중의 하나이며, 이러한 목적으로 그 동안 여러 종류의 제초제들이 개발되어 사용되어 왔다.
- [3] 벼 재배용 제초제로서 피라조선풀론 에틸 (Pyrazosulfuron ethyl)이나 플루세토선풀론 (Flucetosulfuron) 같은 설폰닐우레아계 제초제, 또는 메타미포프 (Metamifop)와 같은 아릴옥시페녹시프로피오네이트계 제초제들이 사용되어 왔다. 밀 재배용 제초제로서 페녹시프로프 에틸 (Phenoxaprop ethyl) 또는 아이오도선풀론 (Iodosulfuron) 등이 사용되어 왔다. 옥수수 재배용 제초제로서 메조트리온 (Mesotrione)과 같은 트리케톤계 제초제와 니코선풀론 (Nicosulfuron) 등의 설폰닐우레아계 제초제가 개발되어 사용되고 있다. 한편 비선택성 제초제로서는 글라이포세이트 (Glyphosate) 또는 글루포시네이트 (Glufosinate) 등의 제초제들이 사용되어 왔다.
- [4] 그러나 아직도 농업에 손실을 초래하는 많은 잡초들이 발생하고 있으며, 특히 최근에는 기존 제초제의 장기간 반복사용에 의한 저항성 잡초발생이 문제가 되고 있어, 새로운 제초제의 연구 개발이 계속 요구되고 있다.
- [5] 국제공개특허공보 WO2003-066607호에는 하기 화학식 A로 표시되는 벤조일사이클로헥산다이온 화합물이 개시되어 있다.

- [6] [화학식 A]

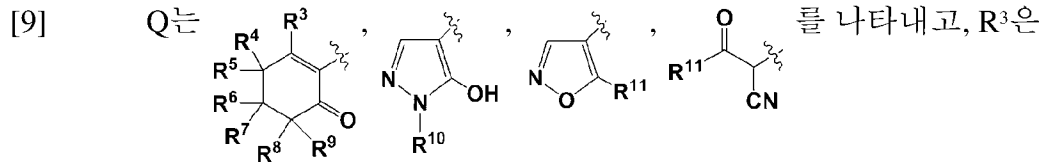
[7]



- [8] 상기 화학식 A에서, R¹은 할로젠원자, 알킬기, 할로알킬기, 알콕시기, 알콕시알킬기 등을 나타내고; m은 0, 1, 2 또는 3을 나타내고; n은 0 또는 1을 나타내고; A는 알킬렌을 나타내고; T는



할로젠원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 할로알킬기 또는 페닐기 등을 나타내며,



하이드록시기, 할로젠원자, 알킬카보닐옥시기, 또는 5 또는 6각의 헤테로아릴싸이오기 등을 나타내고; R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, 및 R⁹는 서로 독립적으로 할로젠원자 또는 알킬기를 나타내며, R¹⁰은 알킬기를 나타내며, R₁₁은 알킬기 또는 사이클로 알킬기를 나타낸다.

[10] 그러나 상기 화학식 A의 화합물은 재배작물에 대한 선택성과 문제 잡초에 대한 방제력 면에서 충분하지 않으므로, 이러한 문제점을 해결할 수 있는 신규 고성능 제초제의 개발이 요구되는 실정이다.

[11] (선행기술문헌)

[12] (특허문헌)

[13] (특허문헌 1) 국제공개특허공보 WO2003-066607호, "제초제로 유용한 신규 테트라졸 유도체"

[14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 본 발명은 신규 구조의 벤조일사이클로헥산다이온 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

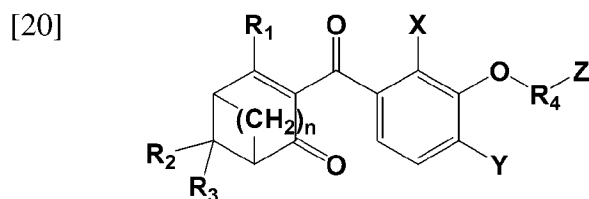
[16] 또한, 본 발명은 벤조일사이클로헥산다이온 화합물의 제조방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

[17] 또한, 본 발명은 벤조일사이클로헥산다이온 화합물 및 이의 농약학적으로 허용 가능한 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물이 활성성분으로 포함된 제초제를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[18] 상기한 과제 해결을 위한 일 양태에 의하면, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 벤조일사이클로헥산다이온 화합물, 또는 이의 농약학적으로 허용 가능한 염을 그 특징으로 한다:

[19] [화학식 1]



[21] 상기 화학식 1에서,

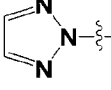
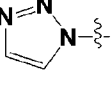
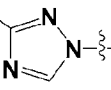
[22] R₁은 할로젠원자, 하이드록시기, 또는 -O-C(O)-(C₁~C₆알킬)를 나타내고;

[23] R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소원자, 또는 C₁~C₆알킬기를 나타내고;

[24] R_4 는 $-C_1 \sim C_6$ 알킬렌-, $-C_2 \sim C_6$ 알케닐렌-, $-C_2 \sim C_6$ 알키닐렌-, $C_1 \sim C_6$ 할로알킬렌기, $-(C_1 \sim C_6$ 알킬렌)- O -($C_1 \sim C_6$ 알킬렌)-, 또는 $-(C_1 \sim C_6$ 알킬렌)- S -($C_1 \sim C_6$ 알킬렌)-를 나타내고;

[25] X 는 할로젠원자, 또는 $C_1 \sim C_6$ 알킬기를 나타내고;

[26] Y 는 $-NO_2$, 또는 $-S(O)_2$ -($C_1 \sim C_2$ 알킬)를 나타내고;

[27] Z 는 , , 또는 로부터 선택되고,

(Z-1)

(Z-2)

(Z-3)

[28] R_5 는 수소원자, 할로젠원자, $C_1 \sim C_6$ 알킬기, 또는 $C_1 \sim C_6$ 할로알킬기를 나타내고;

[29] n 은 0, 1, 또는 2의 정수를 나타낸다.

[30]

[31] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 벤조일사이클로헥산다이온 화합물 및 이의 농약학적으로 허용 가능한 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 활성화합물 0.1 중량% 내지 99.9 중량%; 및 계면활성제와 고체 또는 액체 희석제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제 0.1 중량% 내지 99.9 중량%; 포함된 제초제 조성물을 그 특징으로 한다.

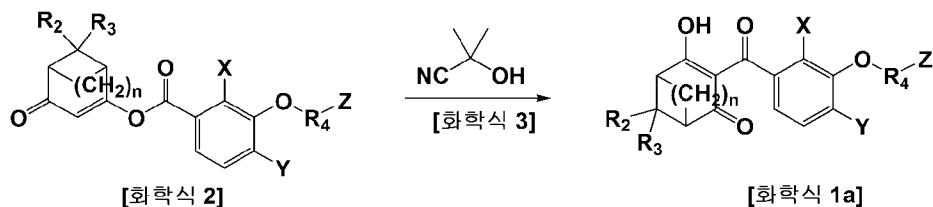
[32]

[33] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 제초제 조성물을 수면처리 또는 경엽처리하여 잡초를 방제하는 방법을 그 특징으로 한다.

[34]

[35] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 3-옥소-1-사이클로알케닐-3-알콕시 벤조에이트와 하기 화학식 3으로 표시되는 아세톤 시아노하이드린 시약을 반응시켜, R_1 이 하이드록시기인 하기 화학식 1a로 표시되는 벤조일사이클로헥산다이온 화합물의 제조방법을 그 특징으로 한다.

[36]



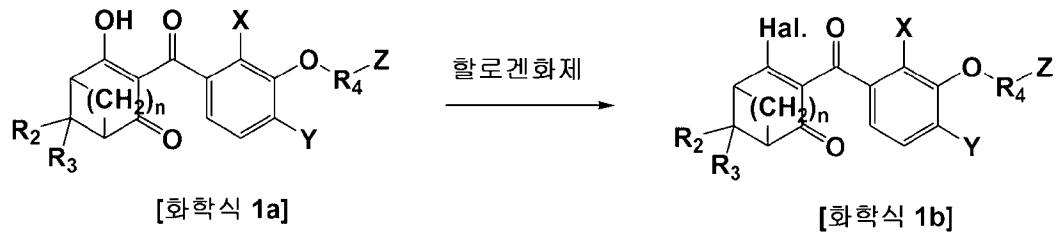
[37] (상기 반응식에서, R_2 , R_3 , R_4 , X , Y , Z 및 n 은 각각 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다)

[38]

[39] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 R_1 이 하이드록시기인 상기 화학식 1a로 표시되는 화합물을 할로젠화 시약과 반응시켜, R_1 이 할로젠원자인 하기 화학식 1b로 표시되는 벤조일사이클로헥산다이온 화합물의 제조방법을 그

특징으로 한다.

[40]



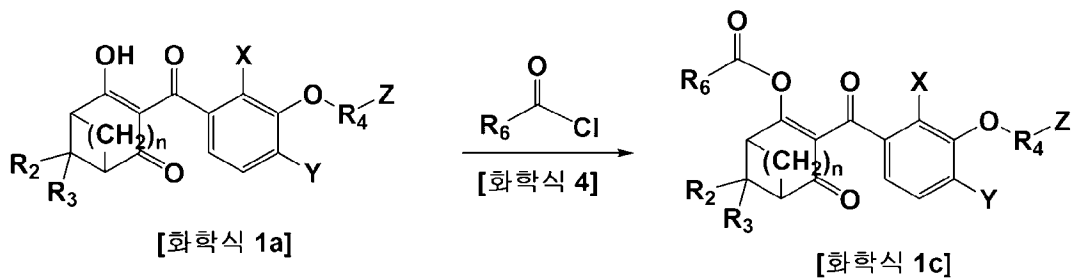
[41]

(상기 반응식에서, R_2 , R_3 , R_4 , X , Y , Z 및 n 은 각각 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, Hal.은 할로젠원자를 나타낸다)

[42]

본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 R_1 이 하이드록시기인 상기 화학식 1a로 표시되는 화합물을 $R^6-C(O)-Cl$ 로 표시되는 알킬카르보닐 클로라이드와 반응시켜, R_1 이 알킬카르보닐옥시기인 하기 화학식 1c로 표시되는 벤조일사이클로헥산다이온 화합물의 제조방법을 그 특징으로 한다.

[43]



[44]

(상기 반응식에서, R_2 , R_3 , R_4 , X , Y , Z 및 n 은 각각 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, R_6 는 $C_1 \sim C_4$ 알킬기를 나타낸다.)

[45]

발명의 효과

[46]

본 발명에 따른 신규 화합물은 우수한 작물선택성과 제초활성을 나타낸다. 특히 벼에 대한 안전성이 우수하면서 수면처리 또는 경엽처리에서 화분과 잡초, 사초과 잡초, 또는 광엽 잡초의 제거 효과가 뛰어나므로 선택성 제초제로 유용하다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[47]

이와 같은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.

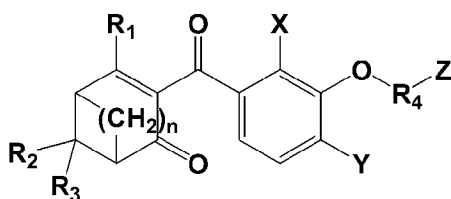
[48]

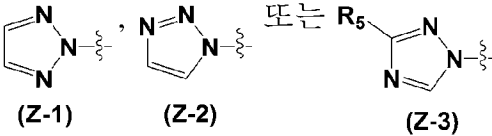
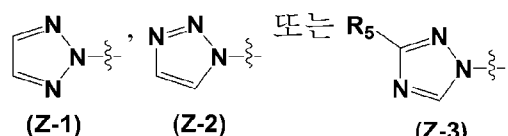
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 벤조일사이클로헥산다이온 화합물 및 농약학적으로 허용 가능한 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물에 관한 것이다.

[49]

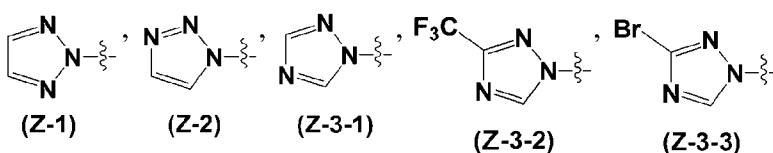
[화학식 1]

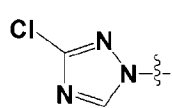
[50]



- [51] 상기 화학식 1에서,
- [52] R_1 은 할로젠원자, 하이드록시기, 또는 $-O-C(O)-(C_1\sim C_6\text{알킬})$ 를 나타내고;
- [53] R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 수소원자, 또는 $C_1\sim C_6\text{알킬기}$ 를 나타내고;
- [54] R_4 는 $-C_1\sim C_6\text{알킬렌-}$, $-C_2\sim C_6\text{알케닐렌-}$, $-C_2\sim C_6\text{알키닐렌-}$, $C_1\sim C_6$ 할로알킬렌기, $-(C_1\sim C_6\text{알킬렌})-O-(C_1\sim C_6\text{알킬렌})-$, 또는 $-(C_1\sim C_6\text{알킬렌})-S-(C_1\sim C_6\text{알킬렌})-$ 를 나타내고;
- [55] X 는 할로젠원자, 또는 $C_1\sim C_6\text{알킬기}$ 를 나타내고;
- [56] Y 는 $-NO_2$, 또는 $-S(O)_2-(C_1\sim C_2\text{알킬})$ 를 나타내고;
- [57] Z 는 로부터 선택되고,
- [58] R_5 는 수소원자, 할로젠원자, $C_1\sim C_6\text{알킬기}$, 또는 $C_1\sim C_6\text{할로알킬기}$ 를 나타내고;
- [59] n 은 0, 1, 또는 2의 정수를 나타낸다.
- [60] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 있어, 바람직하게는
- [61] R_1 은 할로젠원자, 하이드록시기, 또는 $-O-C(O)-(C_1\sim C_4\text{알킬})$ 를 나타내고;
- [62] 상기 R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기, 에틸기, 노말프로필기, 또는 이소프로필기를 나타내고;
- [63] 상기 R_4 는 $-C_1\sim C_4\text{알킬렌-}$, $-C_2\sim C_4\text{알케닐렌-}$, $-C_2\sim C_4\text{알키닐렌-}$, $-C_1\sim C_4$ 할로알킬렌-, $-(C_1\sim C_4\text{알킬렌})-O-CH_2-$, $-(C_1\sim C_4\text{알킬렌})-O-CH_2CH_2-$, $-(C_1\sim C_4\text{알킬렌})-S-CH_2-$, 또는 $-(C_1\sim C_4\text{알킬렌})-S-CH_2CH_2-$ 를 나타내고;
- [64] 상기 X 는 할로젠원자, 또는 $C_1\sim C_4\text{알킬기}$ 를 나타내고;
- [65] 상기 Y 는 $-NO_2$, 또는 $-S(O)_2-CH_3$ 를 나타내고;
- [66] 상기 Z 는 로부터 선택되고,
- [67] 상기 R_5 는 수소원자, 할로젠원자, $C_1\sim C_4\text{알킬기}$, 또는 $C_1\sim C_4\text{할로알킬기}$ 를 나타내고;
- [68] 상기 n 은 0, 1, 또는 2의 정수를 나타내는 화합물의 경우이다.
- [69]
- [70] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 있어, 보다 바람직하게는
- [71] 상기 R_1 은 클로로원자, 하이드록시기, 또는 $-O-C(O)-(C_1\sim C_4\text{알킬})$ 를 나타내고;
- [72] 상기 R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 수소원자, 또는 메틸기를 나타내고;
- [73] 상기 R_4 는 $-C_1\sim C_4\text{알킬렌-}$, $-C_2\sim C_4\text{알케닐렌-}$, $-C_2\sim C_4\text{알키닐렌-}$, $-C_1\sim C_2$ 할로알킬렌-, $-(C_1\sim C_2\text{알킬렌})-O-CH_2-$, $-(C_1\sim C_2\text{알킬렌})-O-CH_2CH_2-$, $-(C_1\sim C_2\text{알킬렌})-S-CH_2-$, 또는 $-(C_1\sim C_2\text{알킬렌})-S-CH_2CH_2-$ 를 나타내고;
- [74] 상기 X 는 클로로원자, 또는 메틸기를 나타내고;

[75] 상기 Y는 -NO₂, 또는 -S(O)₂-CH₃를 나타내고;

[76] 상기 Z는  또는

 를 나타내고;
(Z-3-4)

[77] 상기 n은 0, 또는 2의 정수를 나타내는 화합물의 경우이다.

[78]

[79] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 있어, 보다 더 바람직하게는

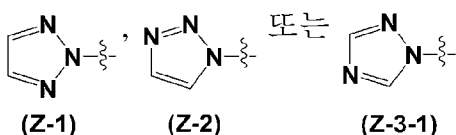
[80] 상기 R₁은 클로로원자, 하이드록시기, 또는 -O-C(O)-(C₁~C₄알킬)를 나타내고;

[81] 상기 R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소원자, 또는 메틸기를 나타내고;

[82] 상기 R₄는 -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -CH₂CH(CH₃)-, -(CH₂)₄-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -(CH₂)₅-, -CH₂C(CH₃)₂CH₂-, *cis* -CH₂CH=CHCH₂-, *trans* -CH₂CH=CHCH₂-, -CH₂C≡CCH₂-, -CH₂CHF-, -CH₂-O-CH₂-, -(CH₂)₂-O-CH₂-, -CH₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -CH₂-S-CH₂-, -(CH₂)₂-S-CH₂-, -CH₂-S-(CH₂)₂-, 또는 -(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-를 나타내고;

[83] 상기 X는 클로로원자, 또는 메틸기를 나타내고;

[84] 상기 Y는 -NO₂, 또는 -S(O)₂-CH₃를 나타내고;

[85] 상기 Z는  를 나타내고;
(Z-1) (Z-2) (Z-3-1)

[86] 상기 n은 0 또는 2의 정수를 나타내는 화합물의 경우이다.

[87]

[88] 상기 화학식 1로 표시되는 벤조일사이클로헥산다이온 화합물을 구체적으로 예시하면 하기와 같다:

[89] 2-(3-(2-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 2);

[90] 2-(3-(4-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)부톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 4);

[91] 2-(3-(2-(1*H*-1,2,3-트리아졸-1-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 7);

[92] 2-(3-(4-(1*H*-1,2,3-트리아졸-1-일)부톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 9);

[93] 2-(3-(2-(1*H*-1,2,4-트리아졸-1-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 12);

[94] 3-(3-(2-(1*H*-1,2,4-트리아졸-1-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-하

- 이드록시바이사이클로[3.2.1]옥-3-텐-2-온 (화합물번호 27);
- [95] 2-(3-(2-(3-브로모-1*H*-1,2,4-트리아졸-1-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 32);
- [96] 2-(3-(2-((1*H*-1,2,3-트리아졸-1-일)메톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 35);
- [97] 2-(3-(2-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 41);
- [98] 2-(3-(2-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-나이트로벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 44);
- [99] 2-(3-((4-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)부-2-틴-1-일)옥시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 48);
- [100] 3-(3-(2-(2-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-하이드록시바이사이클로[3.2.1]옥-3-텐-2-온 (화합물번호 61);
- [101] 3-(3-(2-(2-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-옥소바이사이클로[3.2.1]옥-2-텐-2-일 아세테이트 (화합물번호 62);
- [102] 3-(3-(2-(2-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-옥소바이사이클로[3.2.1]옥-2-텐-2-일 사이클로프로판카르복실레이트 (화합물번호 63);
- [103] 2-(3-(2-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 67);
- [104] 2-(3-(2-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 사이클로프로판카르복실레이트 (화합물번호 68);
- [105] 2-(3-(2-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아이소부티레이트 (화합물번호 69);
- [106] 2-(3-(2-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 피발레이트 (화합물번호 70);
- [107] 2-(3-(2-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 71);
- [108] 2-(3-(2-(2-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-클로로사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 91);
- [109] 3-(3-(2-(2-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-클로로바이사이클로[3.2.1]옥-3-텐-2-온 (화합물번호 94);
- [110] 3-(3-(2-(2-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-클로로바이사이클로[3.2.1]옥-3-텐-2-온 (화합물번호 96);
- [111] 2-(3-(2-(1*H*-1,2,3-트리아졸-1-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 101);
- [112] 2-(3-((4-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)부-2-틴-1-일)옥시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤

- 조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아이소부티레이트 (화합물번호 104);
- [113] 2-(3-(3-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)프로폭시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-플루오로사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 118);
- [114] 2-(3-(3-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)프로폭시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-브로모사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 119);
- [115] 2-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-메틸-4-나이트로벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 120);
- [116] 2-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-메틸-4-나이트로벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 121);
- [117] 2-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 123);
- [118] 2-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 124);
- [119] 2-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-클로로사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 125);
- [120] 3-클로로-2-(3-(2-플루오로-2-(1H-1,2,3-트리아졸-1-일)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 133);
- [121] 3-클로로-2-(3-(2-플루오로-2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 135);
- [122] 2-(3-(2-플루오로-2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 136); 및
- [123] 농약학적으로 허용 가능한 이들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물.
- [124]
- [125] 또한, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 벤조일사이클로헥산다이온 화합물은 농약학적으로 허용 가능한 염의 형태로 사용될 수 있다. 농약학적으로 허용 가능한 염이라 함은, 예를 들어, 금속염, 유기 염기와 염, 무기산과의 염, 유기산과의 염, 염기성, 또는 산성 아미노산과의 염 등이 포함될 수 있다. 적합한 금속염은, 예를 들어, 나트륨염, 칼륨염 등과 같은 알칼리 금속염; 칼슘염, 마그네슘염, 바륨염 등과 같은 알칼리 토금속염; 알루미늄염 등이 포함될 수 있다. 유기 염기와 염은, 예를 들어, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 다이이소프로필에틸아민, 피리딘, 피콜린, 2,6-루티딘, 에탄올아민, 다이에탄올아민, 트리에탄올아민, 사이클로헥실아민, 다이사이클로헥실아민, *N,N*-다이벤질에틸렌다이아민 등으로부터 선택된 염기와 염이 포함될 수 있다. 무기산과의 염은, 예를 들어, 염산, 브롬화수소산, 질산, 황산, 인산 등으로부터 선택된 무기산과의 염이 포함될 수 있다. 유기산과의 염은, 예를 들어, 포름산, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 프탈산, 푸마르산, 옥살산, 타르타르산, 말레인산, 시트르산, 숙신산, 메탄술포산, 벤젠술포산, *p*-톨루엔술포산 등으로부터 선택된 유기산과의 염이 포함될 수 있다. 염기성 아미노산과의 염은,

예를 들어, 알기닌, 라이신, 오르니틴 등으로부터 선택된 염기성 아미노산과의 염이 포함될 수 있다. 산성 아미노산과의 염은, 예를 들어, 아스파르트산, 글루탐산 등으로부터 선택된 산성 아미노산과의 염이 포함될 수 있다.

[126] 또한, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 일부는 수성 및 유기 용매와 같은 용매로부터 결정화되거나 또는 재결정화될 수 있다. 이러한 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 용매화물을 형성할 수 있다. 동결건조와 같은 방법으로 제조 가능한 다양한 양의 물 함유 화합물 이외에 수화물을 비롯한 화학 양론적 용매화물도 본 발명의 범위에 속한다.

[127] 또한, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하나 또는 그 이상의 비대칭 중심을 가질 수 있고, 이러한 화합물의 경우 거울상 이성체 또는 부분입체이성체가 존재할 수 있다. 따라서 본 발명은 각 이성체 또는 이들 이성체 혼합물을 포함한다.

[128] 또한, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 토토머 형태로도 존재가 가능한 바, 본 발명은 각 토토머 또는 이들의 혼합물 역시 포함한다.

[129]

[130] 또한, 본 발명에 따른 화합물을 나타내기 위해 사용된 치환기에 대한 구체적으로 설명하면 하기와 같다.

[131] 본 발명에서의 '할로' 또는 '할로젠'이란 용어는 서로 교환 가능하게 사용될 수 있다. 구체적으로는 염소, 불소, 요오드 및 브롬으로부터 유도된 라디칼 등이 포함될 수 있다.

[132] 본 발명에서의 '알킬'은 탄소원자가 1개 내지 6개(바람직하기로는 1개 내지 4개) 포함된 직쇄, 분지쇄, 또는 고리쇄를 이루는 포화탄화수소 라디칼을 의미한다. 구체적으로는 메틸, 에틸, 노말프로필, 이소프로필, 사이클로프로필, 노말부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸, 노말펜틸, 이소펜틸, 사이클로펜틸, 노말헥실, 2-(메틸)펜틸, 사이클로헥실 등이 포함될 수 있다.

[133] 본 발명에서의 '할로알킬'은 할로젠원자가 1개 내지 10개 치환된 알킬 라디칼을 의미한다. 구체적으로는 트리플로로메틸, 다이클로로에틸 등이 포함될 수 있다.

[134] 본 발명에서의 '알콕시'는 O-알킬로서, 예를 들면 메톡시, 에톡시, 노말프로폭시, 이소프로폭시, 노말부톡시, *sec*-부톡시, *t*-부톡시 등이 포함될 수 있다.

[135]

[136] 한편, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 벤조일사이클로헥사다이온 화합물의 제조방법을 포함한다.

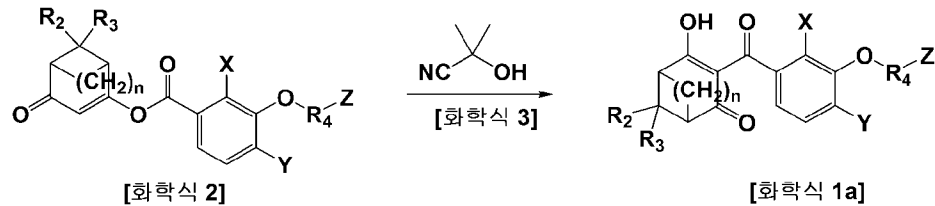
[137] 본 발명에 따른 제조방법에 의하면, 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

[138] 하기 화학식 2로 표시되는 3-옥소-1-사이클로알케닐-3-알콕시벤조에이트를 하기 화학식 3으로 표시되는 아세톤 시아노하이드린 시약과 반응시켜, R₁이 하이드록시기인 하기 화학식 1a로 표시되는 벤조일사이클로헥사다이온 화합물을 제조하는 과정; 을 수행하여 벤조일사이클로헥사다이온 화합물을

제조할 수 있다.

[139] [반응식 1]

[140]



[141] (상기 반응식 1에서 R_2 , R_3 , R_4 , X , Y , Z 및 n 은 각각 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다)

[142] 상기 반응식 1에 따른 제조방법은 시안화 화합물과 염기 조건 하에서 수행될 수 있다. 상기 시안화 화합물로는 구체적으로 시안화 나트륨, 시안화 칼륨, 아세톤 시아나이드, 수소화 시아나이드 등으로부터 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다. 그리고 염기는 트리에틸아민, 다이이소프로필에틸아민의 지방족 아민류, 다이메틸아닐린 등의 방향족 아민류, 피리딘 등이 포함되는 유기 염기일 수 있고, 또는 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등의 알칼리금속 카보네이트와 같은 무기 염기를 사용할 수 있다. 상기 염기는 1종 또는 2종 이상을 혼합 사용할 수도 있다. 시안화 화합물과 염기의 사용량에 있어서는, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 1 몰을 기준으로 각각 1 ~ 4 몰비 범위로 사용될 수 있고, 바람직하기로는 1 ~ 2 몰비 범위로 사용될 수 있다.

[143] 반응온도는 -10°C 내지 80°C 범위에서 가능하며, 바람직하게는 5°C 내지 40°C 의 온도를 유지한다. 반응용매로는 당 분야에서 사용되어 온 통상의 유기용매는 모두 사용될 수 있으며 이의 선택에 특별한 제한을 두지 않는다. 반응용매를 구체적으로 예시하면 톨루엔, 다이클로로메탄, 클로로포름, 1,2-다이클로로에탄, 디에틸 에테르, 다이메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, 아세톤, 아세토나이트릴, 에틸 아세테이트, 다이메틸포름아마이드 등이 포함될 수 있다. 반응이 종료된 후에는 유기용매로 희석하여 산으로 세척하고 얻어진 유기층을 건조, 농축하고 칼럼크로마토그래피로 정제할 수 있다.

[144]

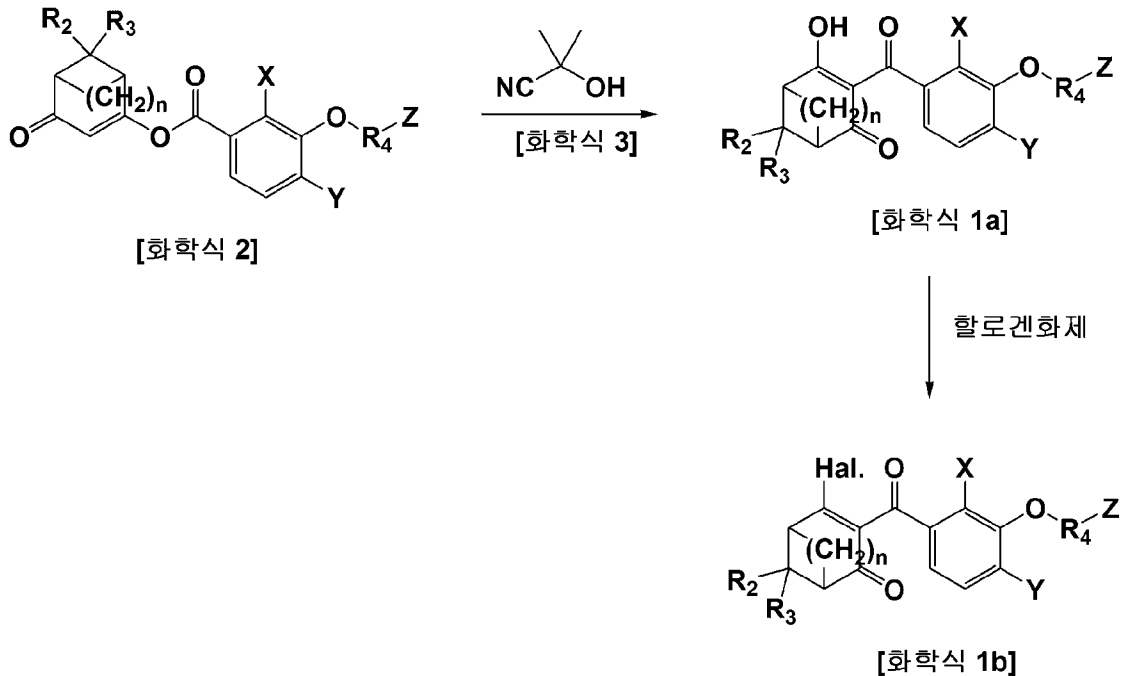
[145] 또한 본 발명에 따른 제조방법에 의하면, 하기 반응식 2에 나타난 바와 같이,

[146] a)하기 화학식 2로 표시되는 3-옥소-1-사이클로알케닐-3-알콕시벤조에이트를 하기 화학식 3으로 표시되는 아세톤 시아노하이드린 시약과 반응시켜, R_1 이 하이드록시기인 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물을 제조하는 과정; 및

[147] b-1)하기 화학식 1a로 표시되는 화합물을 할로젠화 시약과 반응시켜, R_1 이 할로젠원자인 하기 화학식 1b로 표시되는 벤조일사이클로헥사다이온 화합물을 제조하는 과정; 을 수행하여 벤조일사이클로헥사다이온 화합물을 제조할 수 있다.

[148] [반응식 2]

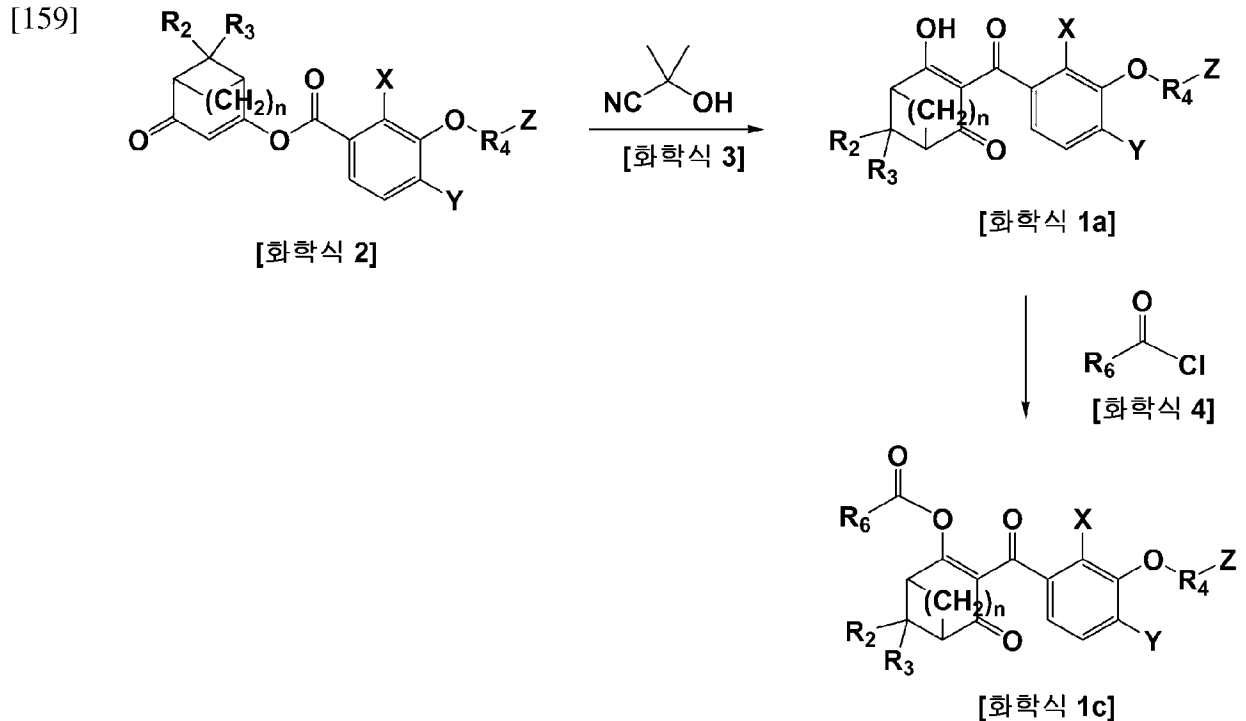
[149]



- [150] (상기 반응식 1에서 R_2 , R_3 , R_4 , X , Y , Z 및 n 은 각각 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, Hal.은 할로젠원자를 나타낸다)
- [151] 상기 반응식 2에 따른 제조방법은 a)상기 반응식 1에 따른 제조방법으로 상기 화학식 1a로 표시되는 화합물을 얻는 과정 및 b-1)상기 화학식 1a로 표시되는 화합물을 할로젠화 하는 과정으로 이루어진다.
- [152] 상기 할로젠화 과정은 통상의 유기용매 조건 하에서 할로젠화 시약을 사용하여 수행할 수 있다. 상기 할로젠화 시약으로는 구체적으로 옥살릴클로라이드, 옥살릴브로마이드, 다이에틸아미노설퍼 트라이플루오라이드 등으로부터 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다. 할로젠화 시약의 사용량에 있어서는 상기 화학식 1a로 표시되는 화합물 1 몰을 기준으로 1 ~ 3 몰비 범위로 사용될 수 있고, 바람직하기로는 1 ~ 1.5 몰비 범위로 사용될 수 있다.
- [153] 상기 할로젠화 반응온도는 0°C 내지 40°C 범위에서 가능하며, 상온을 유지하는 것이 보다 바람직하다. 반응용매로는 당 분야에서 사용되어 온 통상의 유기용매는 모두 사용될 수 있으며 이의 선택에 특별한 제한을 두지 않는다. 반응용매를 구체적으로 예시하면 다이클로로메탄, 클로로포름, 1,2-다이클로로에탄 등이 사포함될 수 있다. 반응이 종료된 후에는 유기용매로 희석하여 물로 세척하고 얻어진 유기층을 건조, 농축하고 칼럼크로마토그래피로 정제할 수 있다.
- [154]
- [155] 또한 본 발명에 따른 제조방법에 의하면, 하기 반응식 3에 나타난 바와 같이,
- [156] a)하기 화학식 2로 표시되는 3-옥소-1-사이클로알케닐-3-알콕시벤조에이트를 하기 화학식 3으로 표시되는 아세톤 시아노하이드린 시약과 반응시켜, R_1 이 하이드록시기인 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물을 제조하는 과정; 및

[157] b-2)하기 화학식 1a로 표시되는 화합물을 하기 화학식 4로 표시되는 알킬카르보닐 클로라이드 시약과 반응시켜, R_1 이 알킬카르보닐옥시기인 하기 화학식 1c로 표시되는 벤조일사이클로헥사다이온 화합물을 제조하는 과정; 을 수행하여 벤조일사이클로헥사다이온 화합물을 제조할 수 있다.

[158] [반응식 3]



[160] (상기 반응식 3에서 R_2 , R_3 , R_4 , X, Y, Z 및 n은 각각 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, R_6 은 $C_1 \sim C_4$ 알킬기를 나타낸다.)

[161] 상기 반응식 3에 따른 제조방법은 a)상기 반응식 1에 따른 제조방법으로 상기 화학식 1a로 표시되는 화합물을 얻는 과정 및 b-2)상기 화학식 1a로 표시되는 화합물을 알킬카르보닐화 하는 과정으로 이루어진다.

[162] 상기 알킬카르보닐화 과정은 알킬카르보닐 클로라이드와 염기 조건 하에서 수행될 수 있다. 상기 알킬카르보닐 클로라이드는 구체적으로 아세틸 클로라이드, 프로피오닐 클로라이드, 부티릴 클로라이드 등이 포함될 수 있다. 상기 염기는 트리에틸아민, 다이이소프로필에틸아민의 지방족 아민류, 다이메틸아닐린 등의 방향족 아민류, 피리딘 등이 포함되는 유기 염기일 수 있고, 또는 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등의 알칼리금속 카보네이트와 같은 무기 염기를 사용할 수 있다. 상기 염기는 1종 또는 2종 이상을 혼합 사용할 수도 있다. 알킬카르보닐 클로라이드와 염기의 사용량에 있어서는, 상기 화학식 1a로 표시되는 화합물 1 몰을 기준으로 각각 1 ~ 4 몰비 범위로 사용될 수 있고, 바람직하기로는 1 ~ 2 몰비 범위로 사용될 수 있다.

[163] 상기 알킬카르보닐화 반응온도는 0°C 내지 40°C 범위에서 가능하며, 상온을 유지하는 것이 보다 바람직하다. 반응용매로는 당 분야에서 사용되어 온 통상의

유기용매는 모두 사용될 수 있으며 이의 선택에 특별한 제한을 두지 않는다. 반응용매를 구체적으로 예시하면 다이클로로메탄, 클로로포름, 1,2-다이클로로에탄, 디에틸 에테르, 테트라하이드로퓨란, 에틸 아세테이트 등이 포함될 수 있다. 반응이 종료된 후에는 유기용매로 희석하여 물로 세척하고 얻어진 유기층을 건조, 농축하고 칼럼크로마토그래피로 정제할 수 있다.

[164]

[165] 한편, 상기 반응식 1 내지 3에 따른 제조방법에서 출발물질로 사용된 상기 화학식 2로 표시되는 3-옥소-1-사이클로알케닐-3-알콕시벤조에이트 화합물은 하기 반응식 4에 나타난 바와 같이 4 단계 제조과정을 걸쳐 합성될 수 있다.

[166] 1단계) 하기 화학식 5로 표시되는 치환된 메틸 하이드록시벤조에이트를 Br-R₄-Br로 표시되는 다이브로모알칸 시약과 반응시켜, 하기 화학식 6으로 표시되는 치환된 메틸 브로모알콕시 벤조에이트를 제조하는 과정;

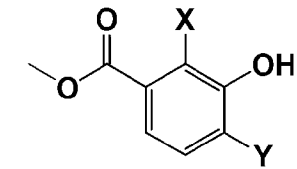
[167] 2단계) 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 Z-H로 표시되는 아줄시약과 반응시켜, 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 제조하는 과정;

[168] 3단계) 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 가수분해 반응시켜, 하기 화학식 8로 표시되는 벤조산 화합물을 제조하는 과정; 및

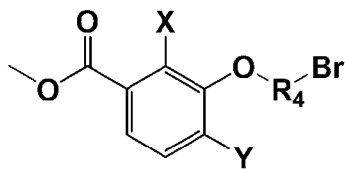
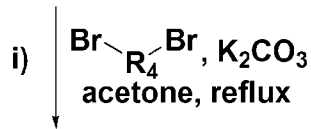
[169] 4 단계) 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 하기 화학식 9로 표시되는 사이클로알칸 다이온 시약과 반응시켜, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조하는 과정.

[170] [반응식 4]

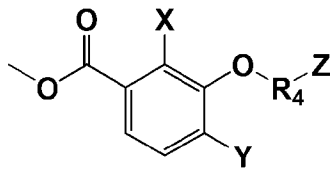
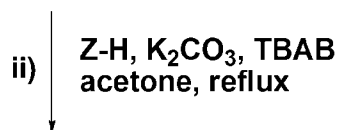
[171]



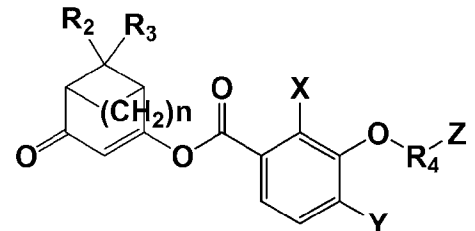
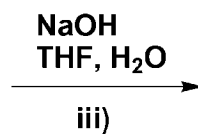
[화학식 5]



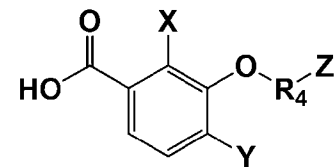
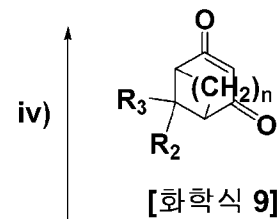
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 2]



[화학식 8]

[172] (상기 반응식 4에서 R_2 , R_3 , R_4 , X , Y , Z 및 n 은 각각 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다)

[173] 상기 반응식 4에 따른 제조방법을 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.

[174] 1) 단계 과정은 $\text{Br}-\text{R}_4-\text{Br}$ 로 표시되는 다이브로모알칸 시약을 사용하여 진행되며, 염기 존재 하에서 통상의 유기용매를 사용하여 진행될 수 있다. 반응온도는 상온 내지 사용된 유기용매의 환류온도 범위이며, 구체적으로는 20°C 내지 120°C 이고, 바람직하기로는 50°C 내지 80°C 온도 범위를 유지하는 것이다.

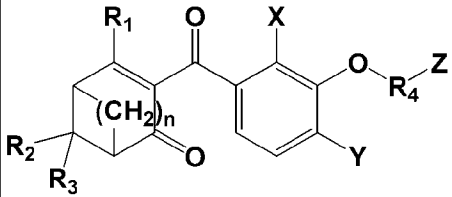
[175] 2) 단계 과정은 $\text{Z}-\text{H}$ 로 표시되는 아졸시약을 사용하여 진행되며, 염기 및 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB) 촉매 존재 하에서 통상의 유기용매를 사용하여 진행될 수 있다. 반응온도는 상온 내지 사용된 유기용매의 환류온도 범위이며, 구체적으로는 20°C 내지 120°C 이고, 바람직하기로는 70°C 내지 90°C 온도 범위를 유지하는 것이다.

[176] 3) 단계 과정은 에스터 그룹을 가수분해하여 카르복시산 그룹으로 전환한다. 상기 가수분해는 산 또는 염기를 사용하여 진행될 수 있다. 본 발명의

실시예에서는 주로 수산화나트륨을 포함하는 알칼리금속 수산화물을 사용한 알칼리 가수분해 조건에서 진행하였다.

- [177] 4) 단계 과정은 사이클로알칸 다이온 시약을 사용하여, 염기 및 통상의 유기용매를 사용하는 조건에서 진행될 수 있다. 반응온도는 상온 내지 사용된 유기용매의 환류온도 범위이며, 구체적으로는 20°C 내지 80°C이고, 바람직하기로는 상온 주변의 온도를 유지하는 것이다.
- [178] 본 발명의 제조방법에서 사용되는 통상의 염기는 유기염기 또는 무기염기가 포함될 수 있다. 상기 유기염기로는 트리($C_1 \sim C_6$ 알킬)아민, 피리딘, 및 다이메틸아닐린 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다. 상기 유기염기는 구체적으로 트리메틸아민, 트리에틸아민, 다이에틸이소프로필아민, 다이이소프로필에틸아민 등이 포함될 수 있다. 상기 무기염기로는 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 수산화물, 수소화물, 카보네이트, 및 $C_1 \sim C_6$ 알콕사이드 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다. 상기 무기염기는 구체적으로 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼슘, 수소화나트륨, 수소화칼륨, 나트륨 메톡사이드, 칼륨 메톡사이드 등이 포함될 수 있다. 상기한 염기는 반응물질 1 몰을 기준으로 1 내지 3 몰비, 바람직하기로는 1 내지 2 몰비 범위로 사용할 수 있다.
- [179] 또한, 본 발명의 제조방법에서 사용되는 통상의 유기용매로는 반응에 참여하지 않는 용매라면 모두 사용이 가능하다. 이러한 용매로는 예를 들면 다이에틸 에테르, 테트라히드로푸란(THF), 다이옥산, 다이메톡시에탄과 같은 에테르류; 다이클로로메탄, 1,2-다이클로로에탄, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로벤젠과 같은 할로젠화 탄화수소류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌과 같은 방향족 탄화수소류; 노말헥산, 사이클로헥산, 헵탄 등의 지방족 탄화수소류; 아세토나이트릴, 프로피오나이트릴과 같은 나이트릴; 아세톤과 같은 케톤류; 에틸 아세테이트와 같은 아세테이트류; 다이메틸포름아마이드(DMF)와 같은 아마이드류; 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상을 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.
- [180]
- [181] 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 하기의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠으나, 본 발명이 이에 한정된 것은 아니다.
- [182] [실시예]
- [183]
- [184] 본 실시예를 통해 합성된 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 구체적으로 예시하면 하기 표 1과 같다. 통상의 당업자라면 하기 표 1에 예시된 화합물은 본 실시예로 구체화되어 있는 합성법을 이용하거나 응용하여 쉽게 합성할 수 있다.

[185] [Ⅹ1]

 (1)								
Com. No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	n	X	Y	Z
1	OH	H	H	CH ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
2	OH	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
3	OH	H	H	(CH ₂) ₃	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
4	OH	H	H	(CH ₂) ₄	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
5	OH	H	H	(CH ₂) ₅	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
6	OH	H	H	CH ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-2
7	OH	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-2
8	OH	H	H	(CH ₂) ₃	0	Cl	SO ₂ Me	Z-2
9	OH	H	H	(CH ₂) ₄	0	Cl	SO ₂ Me	Z-2
10	OH	H	H	(CH ₂) ₅	0	Cl	SO ₂ Me	Z-2
11	OH	H	H	CH ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-3-1
12	OH	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-3-1
13	OH	H	H	(CH ₂) ₃	0	Cl	SO ₂ Me	Z-3-1

14	OH	H	H	(CH ₂) ₄	0	Cl	SO ₂ Me	Z-3-1
15	OH	H	H	(CH ₂) ₅	0	Cl	SO ₂ Me	Z-3-1
16	OH	H	H	CH ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-3-2
17	OH	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-3-2
18	OH	Me	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
19	OH	Me	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-2
20	OH	Me	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-3-1
21	OH	H	H	CH ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
22	OH	H	H	(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
23	OH	H	H	(CH ₂) ₃	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
24	OH	H	H	CH ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-2
25	OH	H	H	(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-2
26	OH	H	H	(CH ₂) ₃	2	Cl	SO ₂ Me	Z-2
27	OH	H	H	(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-3-1
28	OH	H	H	(CH ₂) ₃	2	Cl	SO ₂ Me	Z-3-1
29	OH	H	H	(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-3-2
30	OH	H	H	CH ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-3-1

31	OH	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-4
32	OH	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-3-3
33	OH	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-3-4
34	OH	H	H	(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-3-3
35	OH	H	H	(CH ₂) ₂ OCH ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-2
36	OH	H	H	(CH ₂) ₄	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
37	OH	H	H	(CH ₂) ₄	2	Cl	SO ₂ Me	Z-2
38	OH	H	H	(CH ₂) ₂ OCH ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-3-1
39	OH	H	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
40	OH	H	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-2
41	OH	H	H	(CH ₂) ₂	0	Me	SO ₂ Me	Z-1
42	OH	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(trans)	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
43	OH	H	H	(CH ₂) ₂	2	Me	SO ₂ Me	Z-1
44	OH	H	H	(CH ₂) ₂	0	Me	NO ₂	Z-1
45	OH	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(cis)	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
46	OH	H	H	(CH ₂) ₂	2	Me	NO ₂	Z-1
47	OH	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(trans)	0	Me	SO ₂ Me	Z-1
48	OH	H	H	CH ₂ CCCH ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1

49	OH	H	H	CH ₂ OCH ₂	0	Me	SO ₂ Me	Z-1
50	OH	H	H	CH ₂ OCH ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
51	OH	H	H	CH ₂ CHF	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
52	OC(O) <i>i</i> -Pr	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
53	OC(O)Me	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
54	OC(O) <i>c</i> -Pr	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
55	OC(O) <i>t</i> -Bu	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
56	OC(O) <i>i</i> -Pr	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-2
57	OC(O) <i>c</i> -Pr	H	H	(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
58	OC(O) <i>i</i> -Pr	H	H	(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
59	OC(O)Me	H	H	(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
60	OC(O) <i>t</i> -Bu	H	H	(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
61	OH	H	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
62	OC(O)Me	H	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
63	OC(O) <i>c</i> -Pr	H	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
64	OC(O) <i>i</i> -Pr	H	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
65	OC(O) <i>t</i> -Bu	H	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1

66	OC(O) Et	H	H	(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
67	OC(O) Me	H	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
68	OC(O) <i>c</i> -Pr	H	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
69	OC(O) <i>i</i> -Pr	H	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
70	OC(O) <i>t</i> -Bu	H	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
71	OC(O) Me	H	H	(CH ₂) ₂	0	Me	SO ₂ Me	Z-1
72	OC(O) Me	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(trans)	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
73	OC(O) <i>c</i> -Pr	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(trans)	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
74	OC(O) <i>t</i> -Bu	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(trans)	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
75	OC(O) <i>i</i> -Pr	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(trans)	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
76	OC(O) Me	H	H	(CH ₂) ₂	2	Me	SO ₂ Me	Z-1
77	OC(O) Me	H	H	(CH ₂) ₂	0	Me	NO ₂	Z-1
78	OC(O) Me	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(cis)	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
79	OC(O) <i>i</i> -Pr	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2 (cis)	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
80	OC(O) Me	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(trans)	0	Me	SO ₂ Me	Z-1
81	OC(O) Me	H	H	CH ₂ CCCH ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
82	OC(O) Me	H	H	(CH ₂) ₂	2	Me	NO ₂	Z-1

83	OC(O) Me	H	H	CH ₂ CHF	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
84	OC(O) <i>t</i> -Bu	H	H	CH ₂ CHF	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
85	Cl	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
86	Cl	H	H	(CH ₂) ₄	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
87	Cl	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-3-4
88	Cl	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-3-3
89	Cl	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-3-2
90	Cl	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-2
91	Cl	H	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
92	Cl	H	H	(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
93	Cl	H	H	(CH ₂) ₃	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
94	Cl	H	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
95	Cl	H	H	(CH ₂) ₂	0	Me	SO ₂ Me	Z-1
96	Cl	H	H	(CH ₂) ₂	2	Me	SO ₂ Me	Z-1
97	Cl	H	H	(CH ₂) ₂	0	Me	NO ₂	Z-1
98	Cl	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(trans)	0	Me	SO ₂ Me	Z-1
99	Cl	H	H	CH ₂ CHF	2	Cl	SO ₂ Me	Z-1
100	OC(O) <i>t</i>	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-2

	-Bu							
101	OC(O) Me	H	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-2
102	OC(O) <i>c</i> -Pr	H	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-2
103	OC(O) Me	H	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-2
104	OC(O) <i>i</i> -Pr	H	H	CH ₂ CCCH ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1
105	OC(O) Me	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(cis)	0	Me	NO ₂	Z-1
106	OC(O) Me	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(trans)	0	Me	NO ₂	Z-1
107	OC(O) Me	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(cis)	0	Me	SO ₂ Me	Z-1
108	OH	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(cis)	0	Me	NO ₂	Z-1
109	Cl	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(cis)	0	Me	NO ₂	Z-1
110	OH	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(trans)	0	Me	NO ₂	Z-1
111	Cl	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(trans)	0	Me	NO ₂	Z-1
112	OH	H	H	CH ₂ OCH ₂	0	Cl	NO ₂	Z-1
113	OH	H	H	CH ₂ OCH ₂	0	Me	NO ₂	Z-1
114	OH	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(cis)	0	Me	SO ₂ Me	Z-1
115	Cl	H	H	CH ₂ CH=CHCH 2(cis)	0	Me	SO ₂ Me	Z-1
116	F	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-2
117	F	H	H	(CH ₂) ₂	0	Cl	SO ₂ Me	Z-1

118	F	H	H	$(\text{CH}_2)_3$	0	Cl	SO_2Me	Z-1
119	Br	H	H	$(\text{CH}_2)_3$	0	Cl	SO_2Me	Z-1
120	OH	H	H	$(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	0	Me	NO_2	Z-1
121	OC(O) Me	H	H	$(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	0	Me	NO_2	Z-1
122	Cl	H	H	$(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	0	Me	NO_2	Z-1
123	OH	H	H	$(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	0	Me	SO_2Me	Z-1
124	OC(O) Me	H	H	$(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	0	Me	SO_2Me	Z-1
125	Cl	H	H	$(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	0	Me	SO_2Me	Z-1
126	OH	H	H	$\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	0	Me	NO_2	Z-1
127	OC(O) Me	H	H	$\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	0	Me	NO_2	Z-1
128	Cl	H	H	$\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	0	Me	NO_2	Z-1
129	OH	H	H	$\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	0	Me	SO_2Me	Z-1
130	OC(O) Me	H	H	$\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	0	Me	SO_2Me	Z-1
131	OH	H	H	CH_2SCH_2	0	Me	SO_2Me	Z-1
132	OH	H	H	$(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2$	0	Me	SO_2Me	Z-1
133	Cl	H	H	CH_2CHF	0	Me	SO_2Me	Z-2
134	OH	H	H	CH_2CHF	0	Me	SO_2Me	Z-1
135	Cl	H	H	CH_2CHF	0	Me	SO_2Me	Z-1
136	OC(O)	H	H	CH_2CHF	0	Me	SO_2Me	Z-1

	Me							
--	----	--	--	--	--	--	--	--

[186] 상기 표 1에서 구체화된 화합물들의 구조분석 결과는 하기 표 2와 같다

[187]

[188] [표 2]

Com. No.	NMR
1	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.03 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.74 (s, 2H), 7.56 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 6.39 (s, 2H), 3.26 (s, 3H), 3.01 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.42-2.34 (m, 2H), 2.04-2.00 (m, 2H)
2	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.80 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.68 (s, 2H), 7.07 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 4.98 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H), 4.68 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.81- 2.79 (m, 2H), 2.42-2.40 (m, 2H), 2.07 (quin, $J = 6.5$ Hz, 2H)
3	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.95 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.70 (s, 2H), 7.64 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 4.76 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 4.33 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.65-3.63 (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 2.64-2.56 (m, 2H), 2.43- 2.40 (m, 2H), 2.06-1.85 (m, 2H)
4	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.95 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.63 (s, 2H), 7.09 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 4.60 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 4.30 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 3.27 (s, 3H), 2.83 (t, 2H), 2.47 (t, 2H), 2.24 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.10 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.94-1.90 (m, 2H)
5	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.91 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.58 (s, 2H), 7.05 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 4.49 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 4.22 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 3.24 (s, 3H), 2.81 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.44 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.11-2.02 (m, 4H), 1.94- 1.89 (m, 2H), 1.59-1.49 (m, 2H)
6	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.13 (s, 1H), 7.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.88 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.82 (s, 1H), 6.37 (s, 2H), 3.19 (s, 3H), 2.43-2.34 (m, 4H), 1.96-1.89 (m, 2H)
7	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.17 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.19 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 5.00 (t, $J = 4.7$ Hz, 2H), 4.64 (t, $J = 4.7$ Hz, 2H), 3.20 (s, 3H), 2.62-2.60 (m, 2H), 2.55-2.53 (m, 2H), 2.07 (quin, $J = 6.5$ Hz, 2H)
8	^1H NMR (300 MHz, Acetone- d_6) δ 7.99 (s, 1H), 7.81 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.60 (s, 1H), 4.66 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.22 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.51-3.49 (m, 2H), 3.22 (s, 3H), 2.45 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.23 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.81-1.71 (m, 2H)
9	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.96 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.11 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 4.54 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 4.30 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.85 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.47 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.22 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 2.10 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.97-1.93 (m, 2H)

10	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.91 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.05 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 4.50-4.42 (m, 2H), 4.22 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H), 3.23 (s, 3H), 2.60 (t, <i>J</i> = 6.6 Hz, 2H), 2.36 (t, <i>J</i> = 6.3 Hz, 2H), 2.11-1.87 (m, 6H), 1.57-1.49 (m, 2H)
11	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 8.38 (s, 1H), 7.99 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.88 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 6.37 (s, 2H), 3.19 (s, 3H), 2.43-2.34 (m, 4H), 1.96 -1.89 (m, 2H)
12	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 8.36 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.83 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.00 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 4.61 (t, <i>J</i> = 4.7 Hz, 2H), 4.36 (t, <i>J</i> = 4.9 Hz, 2H), 3.26 (s, 3H), 2.83-2.69 (m, 2H), 2.58-2.35 (m, 2H), 2.04 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H)
13	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 8.27 (s, 1H), 8.00 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.32 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 4.51 (t, <i>J</i> = 6.6 Hz, 2H), 4.33 (t, <i>J</i> = 5.5 Hz, 2H), 3.72- 3.70 (m, 2H), 3.26 (s, 3H), 2.98- 2.40 (m, 4H), 2.06- 1.93 (m, 2H)
14	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 8.18 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.96 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.10 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 4.34-4.29 (m, 4H), 3.26 (s, 3H), 2.85 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H), 2.47 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H), 2.19 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 2H), 2.10 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H), 1.95-1.91 (m, 2H)
15	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 8.27 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.94 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.08 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 4.28 (t, <i>J</i> = 6.9 Hz, 2H), 3.58-3.53 (m, 2H), 3.24 (s, 3H), 2.64 (t, <i>J</i> = 6.6 Hz, 2H), 2.32 (t, <i>J</i> = 6.6 Hz, 2H), 2.10-1.93 (m, 6H), 1.60-1.45 (m, 2H)
16	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 8.59 (s, 1H), 8.02 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 7.23 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 6.17 (s, 2H), 3.19 (s, 3H), 2.85 (t, <i>J</i> = 6.3 Hz, 2H), 2.46 (t, <i>J</i> = 6.3 Hz, 2H), 2.10 (quin, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H)
17	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 8.40 (s, 1H), 7.96 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.14 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 4.74 (t, <i>J</i> = 4.8 Hz, 2H), 4.67 (t, <i>J</i> = 4.8 Hz, 2H), 3.15 (s, 3H), 2.86-2.84 (m, 2H), 2.47-2.45 (m, 2H), 2.10 (quin, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H)
18	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.80 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.68 (s, 2H), 7.07 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 4.98 (t, <i>J</i> = 4.8 Hz, 2H), 4.68 (t, <i>J</i> = 4.8 Hz, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.81- 2.79 (m, 2H), 2.42-2.40 (m, 2H), 2.07-1.98 (m, 1H), 1.95 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 3H)
19	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 8.17 (s, 1H), 7.82 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.19 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 5.00 (t, <i>J</i> = 4.7 Hz, 2H), 4.64 (t, <i>J</i> = 4.7 Hz, 2H), 3.20 (s, 3H), 2.62-2.60 (m, 2H), 2.55-2.53 (m, 2H), 2.07-2.01 (m, 1H), 1.99 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 3H)

20	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 8.36 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.83 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.00 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 4.61 (t, <i>J</i> = 4.7 Hz, 2H), 4.36 (t, <i>J</i> = 4.9 Hz, 2H), 3.26 (s, 3H), 2.83-2.69 (m, 2H), 2.58-2.35 (m, 2H), 2.04-2.01 (m, 1H), 2.00 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 3H)
21	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 8.05 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H), 7.75 (s, 2H), 7.79 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 6.42 (s, 2H), 3.38-3.25 (m, 2H), 3.21 (s, 3H), 2.35-2.17 (m, 4H), 1.69-1.64 (m, 2H)
22	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.95 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.67 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 1H), 7.63 (s, 2H), 4.78 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H), 4.35 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H), 3.42-3.28 (m, 3H), 3.28 (s, 3H), 3.16 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 1H), 2.64-2.55 (m, 1H), 1.92-1.80 (m, 1H), 1.67-1.60 (m, 2H)
23	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.97 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.64 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz, 1H), 7.63 (s, 2H), 4.75 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H), 4.34 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H), 3.43 (t, <i>J</i> = 4.2 Hz, 1H), 3.31-3.28 (m, 2H), 3.28 (s, 3H), 3.16 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 1H), 2.64-2.55 (m, 3H), 1.99-1.84 (m, 1H), 1.67-1.62 (m, 2H)
24	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.91 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.05 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 4.77 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H), 4.30 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H), 3.45-3.28 (m, 3H), 3.28 (s, 3H), 3.10 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 1H), 2.64-2.50 (m, 1H), 1.92-1.82 (m, 1H), 1.69-1.63 (m, 2H)
25	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.91 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.05 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 4.77 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H), 4.30 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H), 3.45-3.28 (m, 3H), 3.28 (s, 3H), 3.10 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 1H), 2.64-2.50 (m, 1H), 1.92-1.82 (m, 1H), 1.69-1.63 (m, 2H)
26	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.98 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.72 (d, <i>J</i> = 9.8 Hz, 1H), 7.72 (s, 1H), 4.71 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 2H), 4.34 (t, <i>J</i> = 5.8 Hz, 2H), 3.32-3.31 (m, 1H), 3.25 (s, 3H), 2.95-2.78 (m, 2H), 2.59-2.48 (m, 2H), 2.30-2.12 (m, 2H)
27	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 8.27 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.94 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.08 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 4.78 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H), 4.35 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H), 3.42-3.28 (m, 3H), 3.28 (s, 3H), 3.16 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 1H), 2.64-2.55 (m, 1H), 1.92-1.80 (m, 1H), 1.67-1.60 (m, 2H)
28	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 8.34 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.95 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.68 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 4.52 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 2H), 4.39-4.29 (m, 2H), 3.43-3.41 (m, 1H), 3.24 (s, 3H), 2.90-2.81 (m, 2H), 2.58-2.48 (m, 3H), 2.13-1.84 (m, 4H)
29	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 8.40 (s, 1H), 7.96 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.17 (d, <i>J</i>

	= 8.0 Hz, 1H), 4.74 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H), 4.67 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H), 3.20 (t, $J = 4.6$ Hz, 1H), 3.14 (s, 3H), 2.92 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H), 2.30-2.14 (m, 3H), 2.08-2.03 (m, 1H), 1.82-1.78 (m, 2H)
31	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.59 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 7.10 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 6.31 (s, 1H), 4.64 (s, 4H), 3.13 (s, 3H), 2.83 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.45 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.10- 2.06 (m, 2H)
32	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.02 (s, 1H), 7.96 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 4.67-4.55 (m, 4H), 3.17 (s, 3H), 2.85 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 2.47 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.10 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H)
35	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.80 (d, $J = 9.6$ Hz, 2H), 7.09 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 5.85 (s, 2H), 4.38 (t, $J = 4.2$ Hz, 2H), 3.95 (t, $J = 4.2$ Hz, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.82 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 2.44 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.07 (quin, $J = 6.5$ Hz, 2H).
36	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.95 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.75 (s, 2H), 7.11 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 4.60 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.29 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.27 (s, 3H), 3.19-3.17 (m 1H), 3.08-3.05 (m, 1H), 2.29-2.11 (m, 4H), 1.93-1.89 (m, 4H), 1.82-1.77 (m, 2H)
38	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.25 (s, 1H), 7.92 (s, 1H), 7.86 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.02 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 5.58 (s, 2H), 4.34 (t, $J = 4.1$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 4.3$ Hz, 2H), 3.18 (s, 3H), 2.75-2.73 (m, 2H), 2.37-2.35 (m, 2H), 2.00-1.98 (m, 2H).
39	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.94 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.61 (s, 2H), 7.07 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 4.67 (t, $J = 4.9$ Hz, 2H), 4.36 (t, $J = 4.0$ Hz, 2H), 4.12 (t, $J = 4.9$ Hz, 2H), 3.87 (t, $J = 4.0$ Hz, 2H), 3.26 (s, 3H), 2.82 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.44 (t, $J = 6.3$ Hz,, 2H), 2.09-1.98 (m, 2H)
40	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.97 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.12 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 4.65 (t, $J = 4.9$ Hz, 2H), 4.42 (t, $J = 4.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 4.9$ Hz, 2H), 3.91 (t, $J = 4.0$ Hz, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.85 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.47 (t, $J = 6.4$ Hz,, 2H), 2.12-2.09 (m, 2H)
41	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz), 7.67 (s, 2H), 6.97 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz), 4.92 (t, 2H), 4.56 (t, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.80 (t, 2H), 2.43 (t, 2H), 2.06 (m, 2H), 2.06 (s, 3H) ; Mass : 419
42	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.60-7.68 (m, 2H), 7.08 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 6.13-6.2 (m, 1H), 5.98-6.11 (m, 1H), 5.14 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H), 4.77 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 3.25 (s, 3H), 2.75-2.88 (m, 2H), 2.38-2.52 (m, 2H), 2.00-2.14 (m, 2H)

43	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.86 (d, 1H, <i>J</i> = 8.2 Hz), 7.68 (s, 2H), 7.02 (d, 1H, <i>J</i> = 8.2 Hz), 4.93 (t, 2H), 4.57 (t, 2H), 3.26 (s, 3H), 3.18 (t, 1H), 2.90 (t, 1H), 2.11-2.29 (m, 3H), 2.03 (m, 1H), 1.94 (s, 3H), 1.76 (m, 2H) ; Mass : 445
44	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.73 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 7.67 (s, 2H), 6.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 4.91 (t, 2H), 4.56 (t, 2H), 2.82 (t, 2H), 2.44 (t, 2H), 2.08 (m, 2H), 1.92 (s, 3H) ; Mass : 386
45	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.97 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 7.59-7.66 (m, 2H), 7.13 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 6.14-6.25 (m, 1H), 6.00-6.11 (m, 1H), 5.29 (d, <i>J</i> = 6.7 Hz, 2H), 4.96 (d, <i>J</i> = 6.7 Hz, 2H), 3.30 (s, 3H), 2.84 (t, <i>J</i> = 6.2 Hz, 2H), 2.47 (t, <i>J</i> = 6.2 Hz, 2H), 2.04-2.15 (m, 2H)
46	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.73 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 7.67 (s, 2H), 6.95 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 4.90 (t, 2H), 4.56 (t, 2H), 3.17 (t, 1H), 2.91 (t, 1H), 2.14-2.28 (m, 3H), 2.03 (m, 1H), 1.91 (s, 3H), 1.76 (m, 2H) ; Mass : 412
47	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.86 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 7.66 (s, 2H), 6.99 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 6.21 (m, 1H), 6.04 (m, 1H), 5.16 (d, 2H), 4.64 (d, 2H), 3.26 (s, 3H), 2.83 (t, 2H), 2.46 (t, 2H), 2.19 (s, 3H), 2.09 (m, 2H) ; Mass : 445
48	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.93 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.63-7.70 (m, 2H), 7.12 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 5.35 (s, 2H), 4.94 (s, 2H), 3.29 (s, 3H), 2.82 (t, <i>J</i> = 6.3 Hz, 2H), 2.45 (t, <i>J</i> = 6.3 Hz, 2H), 2.08 (q, <i>J</i> = 6.1 Hz, 2H)
49	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.88 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 7.73 (s, 2H), 7.02 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 6.04 (s, 2H), 5.38 (s, 2H), 3.28 (s, 3H), 2.83 (t, 2H), 2.46 (t, 2H), 2.25 (s, 3H), 2.09 (m, 2H) ; Mass : 434
51	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.95 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 1H), 7.80 (s, 2H), 7.15 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 1H), 7.01 (dt, <i>J</i> = 50.6, 6.0 Hz, 1H), 5.09-4.92 (m, 2H), 3.19 (s, 3H), 3.04-3.03 (m, 1H), 2.91-2.89 (m, 1H), 1.99-1.91 (m, 4H), 1.79-1.66 (m, 2H)
52	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.91 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 7.68 (s, 2H), 7.47 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 4.96 (t, <i>J</i> = 5.2 Hz, 2H), 4.71 (t, <i>J</i> = 4.9 Hz, 2H), 3.21 (s, 3H), 2.75 (t, <i>J</i> = 6.2 Hz, 2H), 2.62 (t, <i>J</i> = 6.9 Hz, 1H), 2.52 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 2H), 2.14 (quin, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H), 1.19 (d, <i>J</i> = 7.0 Hz, 6H)
53	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.91 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 1H), 7.68 (s, 2H), 7.45 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 4.96 (t, <i>J</i> = 5.0 Hz, 2H), 4.70 (t, <i>J</i> = 5.0 Hz, 2H), 3.21 (s, 3H), 2.76 (t, <i>J</i> = 6.2 Hz, 2H), 2.52 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H), 2.15 (s, 3H), 2.14-2.12 (m, 2H)
54	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.90 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 7.67 (s, 2H), 7.46 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 4.96 (t, <i>J</i> = 5.1 Hz, 2H), 4.70 (t, <i>J</i> = 4.9 Hz, 2H), 3.20 (s, 3H),

	2.75 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 2.52 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.14 (quin, $J = 6.3$ Hz, 2H), 1.58-1.57 (m, 1H), 0.99 (s, 4H)
55	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.90 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.67 (s, 2H), 7.47 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 4.95 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 4.70 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H), 3.19 (s, 3H), 2.73 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 2.50 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.13 (quin, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.20 (s, 9H)
56	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.91 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.79 (d, $J = 15.8$ Hz, 2H), 7.50 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 4.91 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 4.65 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 3.08 (s, 3H), 2.75 (t, $J = 5.2$ Hz, 2H), 2.63 (sep, $J = 6.9$ Hz, 1H), 2.52 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H), 2.14 (quin, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.19 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H)
57	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.90 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.69 (s, 2H), 7.38 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 4.97 (t, $J = 5.1$ Hz, 2H), 4.70 (t, $J = 5.2$ Hz, 2H), 3.21 (s, 3H), 3.07-3.05 (m, 2H), 2.32-2.17 (m, 4H), 1.76-1.75 (m, 3H), 1.08-1.04 (m, 4H)
58	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.90 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.68 (s, 2H), 7.37 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 4.96 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 4.69 (t, $J = 5.3$ Hz, 2H), 3.20 (s, 3H), 3.04-3.03 (m, 2H), 2.66 (quin, $J = 6.9$ Hz, 1H), 2.21-2.20 (m, 4H), 1.76-1.73 (m, 2H), 1.27-1.22 (m, 6H)
59	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.90 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.67 (s, 2H), 7.34 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 4.96 (t, $J = 4.9$ Hz, 2H), 4.69 (t, $J = 5.2$ Hz, 2H), 3.20 (s, 3H), 3.06-3.00 (m, 2H), 2.19 (s, 3H), 2.15-1.73 (m, 6H)
60	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.90 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.68 (s, 2H), 7.39 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 4.96 (t, $J = 4.9$ Hz, 2H), 4.70 (t, $J = 5.1$ Hz, 2H), 3.23 (s, 3H), 3.01 (q, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.33-2.19 (m, 4H), 1.76-1.73 (m, 2H), 1.24 (s, 9H).
61	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.95 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.63 (s, 2H), 7.11 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 4.69 (t, $J = 5.6$ Hz, 2H), 4.37 (t, $J = 4.4$ Hz, 2H), 4.14-1.12 (m, 2H), 3.89 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H), 3.28 (s, 3H), 3.19 (t, $J = 5.4$ Hz, 1H), 2.92 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H), 2.26-1.76 (m, 6H)
62	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.91 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.62 (s, 2H), 7.33 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 4.68 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H), 4.34 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H), 4.13-4.11 (m, 2H), 3.88-3.87 (t, $J = 4.4$ Hz, 2H), 3.25 (s, 3H), 3.07-3.01 (m, 2H), 2.18 (s, 3H), 2.15-1.73 (m, 6H)
63	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.91 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.61 (s, 2H), 7.30 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 4.67 (t, $J = 5.6$ Hz, 2H), 4.33 (t, $J = 4.1$ Hz, 2H), 4.10 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 3.86 (t, $J = 4.3$ Hz, 2H), 3.24 (s, 3H), 3.05-3.04 (m, 2H), 2.16- 2.07 (m, 4H), 1.75-1.59 (m, 3H), 1.04-1.01 (m, 4H)

64	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.91 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.62 (s, 2H), 7.37 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 4.69 (t, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H), 4.35 (t, <i>J</i> = 4.2 Hz, 2H), 4.12 (t, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H), 3.88 (t, <i>J</i> = 4.5 Hz, 2H), 3.26 (s, 3H), 3.05-3.04 (m, 2H), 2.34-2.32 (m, 1H), 2.16-2.13 (m, 4H), 1.77-1.75 (m, 2H), 1.27-1.21 (m, 6H)
65	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.91 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.62 (s, 2H), 7.38 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 4.69 (t, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H), 4.35 (t, <i>J</i> = 4.1 Hz, 2H), 4.13 (t, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H), 3.88 (t, <i>J</i> = 2.7 Hz, 2H), 3.25 (s, 3H), 3.01-3.00 (m, 2H), 2.33-2.13 (m, 4H), 1.80-1.74 (m, 2H), 1.24 (s, 9H).
66	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.90 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 7.67 (s, 2H), 7.35 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 4.96 (t, <i>J</i> = 4.9 Hz, 2H), 4.69-4.67 (m, 2H), 3.20 (s, 3H), 3.05 (t, <i>J</i> = 5.0 Hz, 1H), 3.01 (t, <i>J</i> = 4.8 Hz, 1H), 2.44-2.43 (m, 2H), 2.29-2.05 (m, 4H), 1.76-1.72 (m, 2H), 1.15 (t, <i>J</i> = 4.2 Hz, 3H).
67	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.93 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.63 (s, 2H), 7.44 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 4.69 (t, <i>J</i> = 5.7 Hz, 2H), 4.36 (t, <i>J</i> = 4.4 Hz, 2H), 4.12 (t, <i>J</i> = 5.7 Hz, 2H), 3.88 (t, <i>J</i> = 4.6 Hz, 2H), 3.26 (s, 3H), 2.77 (t, <i>J</i> = 6.2 Hz, 2H), 2.54 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H), 2.17 (s, 3H), 2.15-2.14 (m, 2H)
68	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.93 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.63 (s, 2H), 7.47 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 4.70 (t, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H), 4.36 (t, <i>J</i> = 4.4 Hz, 2H), 4.13 (t, <i>J</i> = 5.7 Hz, 2H), 3.89 (t, <i>J</i> = 4.6 Hz, 2H), 3.27 (s, 3H), 2.75 (t, <i>J</i> = 6.2 Hz, 2H), 2.53 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H), 2.14-2.13 (m, 2H) 1.27-1.26 (m, 1H), 0.99-0.97 (m, 4H)
69	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.93 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 7.63 (s, 2H), 7.47 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 4.69 (t, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H), 4.36 (t, <i>J</i> = 4.4 Hz, 2H), 4.12 (t, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H), 3.89 (t, <i>J</i> = 4.4 Hz, 2H), 3.26 (s, 3H), 2.76 (t, <i>J</i> = 6.2 Hz, 2H), 2.61 (t, <i>J</i> = 6.9 Hz, 1H), 2.53 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 2H), 2.15 (quin, <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H), 1.18 (d, <i>J</i> = 7.1 Hz, 6H).
70	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.92 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.63 (s, 2H), 7.48 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 4.69 (t, <i>J</i> = 5.7 Hz, 2H), 4.36 (t, <i>J</i> = 4.4 Hz, 2H), 4.12 (t, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H), 3.88 (t, <i>J</i> = 4.4 Hz, 2H), 3.26 (s, 3H), 2.75 (t, <i>J</i> = 6.1 Hz, 2H), 2.53 (t, <i>J</i> = 6.1 Hz, 2H), 2.15 (quin, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H), 1.20-2.06 (m, 9H).
71	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.82 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 7.68 (s, 2H), 7.36 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 4.92 (t, 2H), 4.53 (t, 2H), 3.23 (s, 3H), 2.75 (t, 2H), 2.50 (t, 2H), 2.18 (s, 3H), 2.14 (m, 2H), 2.08 (s, 3H) ; Mass : 461
72	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.92 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 7.59-7.67 (m, 2H), 7.44 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 6.15-6.27 (m, 1H), 5.99-6.12 (m, 1H), 5.14 (d, <i>J</i> = 5.4 Hz, 2H), 4.74 (d, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H), 3.23 (s, 3H), 2.76 (t, <i>J</i> = 5.8 Hz, 2H), 2.52 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H), 2.08-2.20 (m, 3H), 2.14 (s, 3H)

73	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.92 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 1H), 7.61-7.67 (m, 2H), 7.46 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 6.15-6.25 (m, 1H), 5.99-6.12 (m, 1H), 5.14 (d, <i>J</i> = 5.3 Hz, 2H), 4.74 (d, <i>J</i> = 5.3 Hz, 2H), 3.24 (s, 3H), 2.75 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H), 2.52 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H), 2.07-2.18 (m, 2H), 1.53-1.60 (m, 1H), 0.94-1.03 (m, 4H)
74	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.92 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.60-7.65 (m, 2H), 7.47 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 1H), 6.15-6.26 (m, 1H), 5.99-6.10 (m, 1H), 5.14 (d, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H), 4.75 (d, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H), 3.23 (s, 3H), 2.73 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H), 2.51 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H), 2.08-2.20 (m, 2H), 1.19 (s, 9H)
75	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.92 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.62-7.66 (m, 2H), 7.46 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 6.15-6.27 (m, 1H), 5.99-6.11 (m, 1H), 5.14 (d, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H), 4.74 (d, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H), 3.23 (s, 3H), 2.74 (t, <i>J</i> = 6.1 Hz, 2H), 2.55-2.65 (m, 1H), 2.52 (t, <i>J</i> = 6.3 Hz, 2H), 2.08-2.19 (m, 2H), 1.16 (d, <i>J</i> = 7.0 Hz, 6H)
76	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.80 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 7.67 (s, 2H), 7.26 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 4.91 (t, 2H), 4.52 (t, 2H), 3.21 (s, 3H), 3.03 (t, 1H), 2.99 (t, 1H), 2.30 (m, 1H), 2.19 (m, 2H), 2.13 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 2.10 (m, 1H), 1.74 (m, 2H) ; Mass : 487
77	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.69 (s, 2H), 7.62 (d, 1H, <i>J</i> = 8.5 Hz), 7.31 (d, 1H, <i>J</i> = 8.5 Hz), 4.90 (t, 2H), 4.53 (t, 2H), 2.75 (t, 2H), 2.51 (t, 2H), 2.17 (s, 3H), 2.15 (m, 2H), 2.08 (s, 3H) ; Mass : 428
78	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.97 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.58-7.66 (m, 2H), 7.49 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 6.13-6.25 (m, 1H), 6.01-6.13 (m, 1H), 5.30 (d, <i>J</i> = 6.2 Hz, 2H), 4.95 (d, <i>J</i> = 6.7 Hz, 2H), 3.29 (s, 3H), 2.79 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H), 2.55 (t, <i>J</i> = 6.2 Hz, 2H), 2.09-2.23 (m, 5H)
79	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.94 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.58-7.66 (m, 2H), 7.49 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 6.12-6.23 (m, 1H), 6.00-6.11 (m, 1H), 5.28 (d, <i>J</i> = 6.7 Hz, 2H), 4.93 (d, <i>J</i> = 6.9 Hz, 2H), 3.27 (s, 3H), 2.76 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H), 2.56-2.67 (m, 1H), 2.53 (t, <i>J</i> = 6.2 Hz, 2H), 2.09-2.20 (m, 2H), 1.18 (d, <i>J</i> = 6.9 Hz, 6H)
80	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.83 (d, 1H, <i>J</i> = 8.2 Hz), 7.64 (s, 2H), 7.35 (d, 1H, <i>J</i> = 8.2 Hz), 6.19 (m, 1H), 6.03 (m, 1H), 5.14 (d, 2H), 4.58 (d, 2H), 3.22 (s, 3H), 2.75 (t, 2H), 2.50 (t, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.15 (m, 2H), 2.07 (s, 3H) ; Mass : 487
81	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.94 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.65-7.70 (m, 2H), 7.49 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 5.36 (s, 2H), 4.95 (s, 2H), 3.29 (s, 3H), 2.78 (t, <i>J</i> = 6.3 Hz, 1H), 2.54 (d, <i>J</i> = 6.7 Hz, 1H), 2.17 (s, 3H), 2.13-2.18 (m, 2H)

82	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.66 (s, 2H), 7.60 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 7.20 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 4.87 (t, 2H), 4.50 (t, 2H), 3.03 (t, 1H), 3.01 (t, 1H), 2.10-2.31 (m, 4H), 2.11 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.75 (m, 2H) ; Mass : 454
83	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.94 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.82 (s, 2H), 7.40 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.01 (dt, <i>J</i> = 50.9, 5.8 Hz, 1H), 5.07-4.95 (m, 2H), 3.20 (s, 3H), 3.10-3.01 (m, 2H), 2.23 (s, 3H), 2.21-2.13 (m, 4H), 1.84-1.72 (m, 2H)
84	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.94 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.82 (s, 2H), 7.44 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.02 (dt, <i>J</i> = 50.8, 5.9 Hz, 1H), 5.07-4.98 (m, 2H), 3.06-3.00 (m, 2H), 2.21-2.16 (m, 4H), 1.80-1.74 (m, 2H), 1.27 (s, 9H)
85	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.93 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.67 (s, 2H), 7.56 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 4.96 (t, <i>J</i> = 4.9 Hz, 2H), 4.71 (t, <i>J</i> = 4.9 Hz, 2H), 3.20 (s, 3H), 2.86 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H), 2.52 (t, <i>J</i> = 6.3 Hz, 2H), 2.15 (quin, <i>J</i> = 6.8 Hz, 2H)
86	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.93 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 1H), 7.61 (s, 2H), 7.56 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 1H), 4.58 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 2H), 4.26 (t, <i>J</i> = 6.2 Hz, 2H), 3.24 (s, 3H), 2.89 (t, <i>J</i> = 6.1 Hz, 2H), 2.55 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H), 2.26-2.16 (m, 4H), 1.93-1.88 (m, 2H)
87	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 8.20 (s, 1H), 7.98 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.62 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 4.60-4.66 (m, 4H), 3.16 (s, 3H), 2.92 (t, <i>J</i> = 6.1 Hz, 2H), 2.56 (t, <i>J</i> = 6.1 Hz, 2H), 2.16-2.33 (m, 2H)
88	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 8.19 (s, 1H), 7.97 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.61 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 4.66 (t, <i>J</i> = 4.8 Hz, 2H), 4.62 (t, <i>J</i> = 4.5 Hz, 2H), 3.15 (s, 3H), 2.91 (t, <i>J</i> = 6.1 Hz, 2H), 2.56 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 2H), 2.19 (quin, <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H)
89	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 8.39 (s, 1H), 7.97 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.62 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 4.75 (t, <i>J</i> = 4.8 Hz, 2H), 4.65 (t, <i>J</i> = 4.6 Hz, 2H), 3.12 (s, 3H), 2.90 (t, <i>J</i> = 6.1 Hz, 2H), 2.55 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H), 2.18 (quin, <i>J</i> = 6.7 Hz, 2H)
90	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.96 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.79 (d, <i>J</i> = 3.6 Hz, 2H), 7.60 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 4.92 (t, <i>J</i> = 4.9 Hz, 2H), 4.66 (t, <i>J</i> = 4.9 Hz, 2H), 3.10 (s, 3H), 2.89 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H), 2.54 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H), 2.18 (quin, <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H)
91	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.95 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 1H), 7.62 (s, 2H), 7.57 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 1H), 4.69 (t, <i>J</i> = 5.7 Hz, 2H), 4.36 (t, <i>J</i> = 4.4 Hz, 2H), 4.12 (t, <i>J</i> = 5.7 Hz, 2H), 3.88 (t, <i>J</i> = 4.4 Hz, 2H), 3.26 (s, 3H), 2.89 (t, <i>J</i> = 6.2 Hz, 2H), 2.55 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H), 2.20-2.17 (m, 2H)
92	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.94 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.68 (s, 2H), 7.47 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 4.96 (t, <i>J</i> = 5.0 Hz, 2H), 4.70 (t, <i>J</i> = 4.9 Hz, 2H), 3.23-3.22 (m,

	1H), 3.21 (s, 3H), 3.06-3.05 (m, 1H), 2.31-2.23 (m, 6H)
93	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.95 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.62 (s, 2H), 7.57 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 4.75 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H), 4.31 (t, <i>J</i> = 5.9 Hz, 2H), 3.27 (s, 3H), 2.89 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H), 2.52 (m, 4H), 2.18 (quin, <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H)
94	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.95 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.63 (s, 2H), 7.47 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 4.69 (t, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H), 4.35 (t, <i>J</i> = 4.6 Hz, 2H), 4.12 (t, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H), 3.88 (t, <i>J</i> = 4.4 Hz, 2H), 3.27 (s, 3H), 3.24 (t, <i>J</i> = 4.8 Hz, 1H), 3.07 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 1H), 2.34-1.95 (m, 6H)
95	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.87 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 7.71 (s, 2H), 7.39 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 4.95 (t, 2H), 4.56 (t, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.90 (t, 2H), 2.54 (t, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.22 (m, 2H) ; Mass : 437.5
96	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.84 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 7.69 (s, 2H), 7.26 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 4.93 (t, 2H), 4.54 (t, 2H), 3.24 (s, 3H), 3.21 (t, 1H), 3.06 (t, 1H), 2.32 (m, 1H), 2.25 (s, 3H), 2.23 (m, 1H), 2.06-2.17 (m, 2H), 1.77 (m, 2H) ; Mass : 463.5
97	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.69 (s, 2H), 7.63 (d, 1H, <i>J</i> = 8.5 Hz), 7.32 (d, 1H, <i>J</i> = 8.5 Hz), 4.90 (t, 2H), 4.54 (t, 2H), 2.88 (t, 2H), 2.55 (t, 2H), 2.25 (s, 3H), 2.20 (m, 2H) ; Mass : 404.5
98	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.86 (d, 1H, <i>J</i> = 8.2 Hz), 7.64 (s, 2H), 7.37 (d, 1H, <i>J</i> = 8.2 Hz), 6.21 (m, 1H), 6.03 (m, 1H), 5.15 (d, 2H), 4.59 (d, 2H), 3.23 (s, 3H), 2.88 (t, 2H), 2.54 (t, 2H), 2.52 (s, 3H), 2.19 (m, 2H) ; Mass : 463.5
99	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.99 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 1H), 7.82 (s, 2H), 7.53 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 1H), 7.11 (dt, <i>J</i> = 50.9, 5.9 Hz, 1H), 5.07-4.96 (m, 2H), 3.28-3.24 (m, 1H), 3.21 (s, 3H), 3.09-3.05 (m, 1H), 2.29-2.09 (m, 4H), 1.86-1.75 (m, 2H)
100	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.93 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H), 7.81 (d, <i>J</i> = 11.8 Hz, 2H), 7.52 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H), 4.93 (d, <i>J</i> = 4.8 Hz, 2H), 4.67 (t, <i>J</i> = 4.8 Hz, 2H), 3.09 (s, 3H), 2.75 (t, <i>J</i> = 6.1 Hz, 2H), 2.53 (t, <i>J</i> = 6.6 Hz, 2H), 2.12-2.19 (m, 2H), 1.23 (s, 9H)
101	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.95 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 1H), 7.79-7.87 (m, 1H), 7.67-7.76 (m, 1H), 7.47 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 1H), 4.65 (t, <i>J</i> = 4.6 Hz, 2H), 4.39 (t, <i>J</i> = 3.7 Hz, 2H), 3.98 (t, <i>J</i> = 4.6 Hz, 2H), 3.90 (t, <i>J</i> = 3.7 Hz, 2H), 3.23 (s, 3H), 2.79 (t, <i>J</i> = 5.9 Hz, 2H), 2.55 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H), 2.12-2.22 (m, 5H)
102	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.94 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.80-7.85 (m, 1H), 7.69-7.74 (m, 1H), 7.49 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 4.66 (t, <i>J</i> = 4.9 Hz, 2H), 4.39 (t, <i>J</i>

	= 4.1 Hz, 2H), 3.98 (t, J = 4.9 Hz, 2H), 3.90 (t, J = 4.1 Hz, 2H), 3.23 (s, 3H), 2.78 (t, J = 6.2 Hz, 2H), 2.55 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.12-2.19 (m, 2h), 1.59-1.67 (m, 1H), 0.98-1.05 (m, 4H)
103	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.94 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.82-7.85 (m, 1H), 7.71-7.73 (m, 1H), 7.37 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.65 (t, J = 4.7 Hz, 2H), 4.39 (t, J = 4.7 Hz, 2H), 3.98 (t, J = 4.7 Hz, 2H), 3.90 (t, J = 4.7 Hz, 2H), 3.23 (s, 3H), 3.07-3.11 (m, 1H), 3.02-3.06 (m, 1H), 2.31-2.36 (m, 1H), 2.14-2.26 (m, 6H), 1.74-1.85 (m, 2H)
104	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.66-7.70 (m, 2H), 7.51 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 5.36 (s, 2H), 4.94 (s, 2H), 2.76 (t, J = 6.1 Hz, 2H), 2.57-2.69 (m, 1H), 2.53 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 2.10-2.20 (m, 2H), 1.19 (d, J = 6.9 Hz, 6H)
105	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.61 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.60 (s, 2H), 7.32 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 5.97-6.11 (m, 2H), 5.17 (d, 2H), 4.73 (d, 2H), 2.75 (t, 2H), 2.51 (t, 2H), 2.49 (s, 3H), 2.15 (m, 2H), 2.09 (s, 3H) ; Mass : 454
106	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.68 (s, 2H), 7.62 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.32 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 6.15 (m, 1H), 5.95 (m, 1H), 5.13 (d, 2H), 4.54 (d, 2H), 2.77 (t, 2H), 2.53 (t, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.14 (m, 2H), 2.09 (s, 3H) ; Mass : 454
107	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.87 (d, 1H, J = 8.3 Hz), 7.63 (s, 2H), 7.41 (d, 1H, J = 8.2 Hz), 6.18 (m, 1H), 6.06 (m, 1H), 5.27 (d, 2H), 4.79 (d, 2H), 3.28 (s, 3H), 2.79 (t, 2H), 2.54 (t, 2H), 2.48 (s, 3H), 2.18 (m, 2H), 2.11 (s, 3H) ; Mass : 487
108	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.71 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.64 (s, 2H), 6.93 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 6.15 (m, 1H), 5.95 (m, 1H), 5.13 (d, 2H), 4.56 (d, 2H), 2.83 (t, 2H), 2.46 (t, 2H), 2.20 (s, 3H), 2.08 (m, 2H) ; Mass : 412
109	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.90 (d, 1H, J = 8.3 Hz), 7.63 (s, 2H), 7.43 (d, 1H, J = 8.2 Hz), 6.20 (m, 1H), 6.06 (m, 1H), 5.27 (d, 2H), 4.80 (d, 2H), 3.29 (s, 3H), 2.92 (t, 2H), 2.58 (s, 3H), 2.56 (t, 2H), 2.24 (m, 2H) ; Mass : 463.5
110	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.71 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.64 (s, 2H), 6.93 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 6.15 (m, 1H), 5.95 (m, 1H), 5.13 (d, 2H), 4.56 (d, 2H), 2.83 (t, 2H), 2.46 (t, 2H), 2.20 (s, 3H), 2.08 (m, 2H) ; Mass : 412
111	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.65 (s, 2H), 7.61 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.33 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 6.14 (m, 1H), 5.95 (m, 1H), 5.14 (d, 2H), 4.55 (d, 2H), 2.90 (t, 2H), 2.56 (t, 2H), 2.54 (s, 3H), 2.21 (m, 2H) ; Mass : 430.5
113	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.73 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.72 (s, 2H), 6.97 (d,

	¹ H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 5.92 (s, 2H), 5.29 (s, 2H), 2.83 (t, 2H), 2.45 (t, 2H), 2.23 (s, 3H), 2.08 (m, 2H) ; Mass : 402
114	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.88 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 7.62 (s, 2H), 7.02 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 6.16 (m, 1H), 6.04 (m, 1H), 5.27 (d, 2H), 4.82 (d, 2H), 3.28 (s, 3H), 2.84 (t, 2H), 2.47 (t, 2H), 2.27 (s, 3H), 2.09 (m, 2H) ; Mass : 445
115	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.90 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 7.63 (s, 2H), 7.43 (d, 1H, <i>J</i> = 8.2 Hz), 6.20 (m, 1H), 6.06 (m, 1H), 5.27 (d, 2H), 4.80 (d, 2H), 3.29 (s, 3H), 2.92 (t, 2H), 2.58 (s, 3H), 2.56 (t, 2H), 2.24 (m, 2H) ; Mass : 463.5
116	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.93 (d, <i>J</i> = 7.7 Hz, 1H), 7.78 (d, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 7.32 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 1H), 4.91 (t, 2H), 4.66 (t, 2H), 3.09 (s, 3H), 2.52-1.99 (m, 6H)
117	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.92 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.68 (s, 2H), 7.31 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 1H), 4.96 (t, 2H), 4.66 (t, 2H), 3.21 (s, 3H), 2.50-1.98 (m, 6H)
118	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.94 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 7.62 (s, 2H), 7.30 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 4.74 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H), 4.31 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H), 3.26 (s, 3H), 2.61-1.95 (m, 8H)
119	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.96 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.63-7.60 (m, 3H), 4.76 (t, 2H), 4.32 (t, 2H), 3.28 (s, 3H), 2.59-2.56 (m, 8H)
120	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.70 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 7.62 (s, 2H), 6.92 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 4.66 (t, 2H), 4.13 (t, 2H), 4.08 (t, 2H), 3.79 (t, 2H), 2.84 (t, 2H), 2.46 (t, 2H), 2.18 (s, 3H), 2.09 (m, 2H) ; Mass : 430
121	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.60 (s, 2H), 7.57 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 7.28 (d, 1H, <i>J</i> = 8.2 Hz), 4.64 (t, 2H), 4.07 (t, 2H), 4.06 (t, 2H), 3.76 (t, 2H), 2.74 (t, 2H), 2.51 (t, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.15 (m, 2H), 2.06 (s, 3H) ; Mass : 472
122	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.61 (s, 2H), 7.58 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz), 7.30 (d, 1H, <i>J</i> = 8.2 Hz), 4.64 (t, 2H), 4.09 (t, 2H), 4.06 (t, 2H), 3.76 (t, 2H), 2.87 (t, 2H), 2.55 (t, 2H), 2.49 (s, 3H), 2.20 (m, 2H) ; Mass : 448.5
123	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.84 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 7.63 (s, 2H), 6.98 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 4.69 (t, 2H), 4.20 (t, 2H), 4.12 (t, 2H), 3.84 (t, 2H), 3.26 (s, 3H), 2.83 (t, 2H), 2.46 (t, 2H), 2.18 (s, 3H), 2.09 (m, 2H) ; Mass : 463
124	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.86 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 7.63 (s, 2H), 7.38 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 4.70 (t, 2H), 4.17 (t, 2H), 4.12 (t, 2H), 3.86 (t, 2H), 3.26 (s, 3H), 2.90 (t, 2H), 2.55 (t, 2H), 2.50 (s, 3H), 2.21 (m, 2H) ; Mass : 481.5
125	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.86 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 7.63 (s, 2H), 7.38 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 4.70 (t, 2H), 4.17 (t, 2H), 4.12 (t, 2H), 3.86 (t, 2H), 3.26 (s,

	3H), 2.90 (t, 2H), 2.55 (t, 2H), 2.50 (s, 3H), 2.21 (m, 2H) ; Mass : 481.5
126	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.69 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 7.63 (s, 2H), 6.94 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 5.08 (s, 2H), 4.69 (t, 2H), 4.28 (t, 2H), 2.83 (t, 2H), 2.45 (t, 2H), 2.17 (s, 3H), 2.08 (m, 2H)
127	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.62 (s, 2H), 7.58 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 7.32 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 5.02 (s, 2H), 4.66 (t, 2H), 4.25 (t, 2H), 2.75 (t, 2H), 2.51 (t, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.15 (m, 2H), 2.09 (s, 3H)
128	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.62 (s, 2H), 7.59 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 7.33 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 5.03 (s, 2H), 4.67 (t, 2H), 4.25 (t, 2H), 2.88 (t, 2H), 2.54 (t, 2H), 2.48 (s, 3H), 2.19 (m, 2H)
129	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.86 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 7.64 (s, 2H), 7.00 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 5.19 (s, 2H), 4.74 (t, 2H), 4.38 (t, 2H), 3.24 (s, 3H), 2.83 (t, 2H), 2.45 (t, 2H), 2.17 (s, 3H), 2.09 (m, 2H)
130	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 7.84 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 7.64 (s, 2H), 7.35 (d, 1H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 5.15 (s, 2H), 4.74 (t, 2H), 4.40 (t, 2H), 3.22 (s, 3H), 2.76 (t, 2H), 2.52 (t, 2H), 2.39 (s, 3H), 2.17 (m, 2H), 2.09 (s, 3H)
131	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.88 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.65-7.69 (m, 2H), 7.03 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 5.80 (s, 3H), 5.36 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 2.84 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H), 2.46 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.06-2.13 (m, 2H)
132	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.87 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 1H), 7.62-7.69 (m, 2H), 7.00 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 1H), 4.72 (t, <i>J</i> = 6.7 Hz, 2H), 4.22 (t, <i>J</i> = 6.7 Hz, 2H), 3.29 (s, 3H), 3.22 (t, <i>J</i> = 6.7 Hz, 2H), 2.97 (t, <i>J</i> = 6.7 Hz, 2H), 2.84 (t, <i>J</i> = 6.3 Hz, 2H), 2.47 (t, <i>J</i> = 6.7 Hz, 2H), 2.24 (s, 3H), 2.06-2.13 (m, 2H)
133	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 8.02 (s, 1H), 7.86 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.43 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 1 Hz), 7.05 (dt, <i>J</i> = 5.7, 48.6 Hz, 1H), 4.81-4.74 (m, 2H), 3.07 (s, 3H), 2.90 (t, <i>J</i> = 6.2 Hz, 2H), 2.56 (s, 3H), 2.54 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 2H), 2.24- 2.16 (m, 2H)
134	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.84 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.80 (s, 2H), 7.02 (d, <i>J</i> = 7.9, 1H), 6.98 (dt, <i>J</i> = 5.6, 69.0 Hz, 1H), 4.86-4.82 (m, 2H), 3.19 (s, 3H), 3.16-3.11 (m, 2H), 2.24 (s, 3H), 2.09-2.05 (m, 2H), 1.38 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 2H)
135	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.85 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.80 (s, 2H), 7.02 (d, <i>J</i> = 7.5 Hz, 1H), 6.96 (dt, <i>J</i> = 6.4, 51 Hz, 1H), 4.86-4.82 (m, 2H), 3.19 (s, 3H), 2.82 (t, <i>J</i> = 6.3 Hz, 2H), 2.44 (t, <i>J</i> = 6.7 Hz, 2H), 2.25 (s, 3H), 2.10-2.05 (m, 2H)
136	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.84 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H), 7.81 (s, 2H), 7.40 (d, <i>J</i>

	= 7.9 Hz, 1H), 6.96 (dt, $J = 6.1, 50.4$ Hz, 1H), 4.85-4.81 (m, 2H), 3.19 (s, 3H), 2.76 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.49 (s, 3H), 2.18-2.13 (m, 2H), 2.10 (s, 3H)
--	--

[189]

[190]

[191] 상기 표 1에서 구체화된 화합물들의 대표적인 합성방법을 예시하면 하기와 같다.

[192] 실시예 1. 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-엔-1-온 (화합물번호 2)의 합성

[193]

[194] 1)단계. 메틸 3-(2-브로모에톡시)-2,4-다이클로로벤조에이트

[195] 메틸 2,4-다이클로로-3-하이드록시벤조에이트 (90.48 mmol)를 아세톤 300 mL에 녹인 후, 1,2-다이브로모에탄 (452.4 mmol)과 탄산칼륨 (180.96 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 60°C에서 6시간 이상 교반시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 에틸아세테이트, 물을 이용하여 추출하고 얻어진 유기층은 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 26 g (수율 88%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[196] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.55 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.36 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 4.33 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 3.93 (s, 3H), 3.72 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H)

[197]

[198] 2)단계. 메틸 3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2,4-다이클로로벤조에이트

[199] 상기에서 얻어진 메틸 3-(2-브로모에톡시)-2,4-다이클로로벤조에이트 (18 mmol)를 아세트나이트릴 90 mL에 녹인 후, 1H-1,2,3-트리아졸 (26 mmol), 탄산칼륨 (37 mmol), 테트라부틸암모늄 브롬화물 촉매량을 첨가하였다. 반응 혼합물을 85°C에서 12시간 이상 교반시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 에틸아세테이트, 물을 이용하여 추출하고 얻어진 유기층은 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 2.34 g (수율 42%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[200] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.66 (s, 2H), 7.35 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.32 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 4.92 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 4.51 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.92 (s, 3H)

[201]

[202] 3)단계. 메틸 3-(2-(2H-

1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸싸이오)벤조에이트

[203] 상기에서 얻어진 메틸 3-(2-(2H-

1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2,4-다이클로로벤조에이트 (100 mmol)를 *N,N*-다이메틸포름아마이드 300 mL에 녹인 후, 나트륨싸이오메톡사이드 (130 mmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 50°C에서 6시간 동안 교반시키고, 반응이 종결되면, 에틸아세테이트로 희석하였다. 유기층은 포화 소금물로 3번 세척한 후에 1N 염화수소 수용액으로 1번 세척하고, 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 22.6 g (수율 69%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[204] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.66 (s, 2H), 7.60 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 6.99(d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 4.90 (t, *J* = 5.7 Hz, 2H), 4.49 (t, *J* = 5.7 Hz, 2H), 3.90 (s, 3H), 2.39 (s, 3H)

[205]

[206] 4)단계. 메틸 3-(2-(2H-

1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조에이트

[207] 상기에서 얻어진 메틸 3-(2-(2H-

1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸싸이오)벤조에이트 (30 mmol)를 테트라하이드로퓨란 90 mL, 메탄올 90 mL, 물 180 mL에 녹인 후, 옥손 (66 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 12시간 이상 교반시키고, 반응이 종결되면, 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 반응 혼합물을 에틸아세테이트로 희석하고, 염화나트륨 수용액으로 세척한 다음, 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 7.0 g (수율 65%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[208] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.93 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.67 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 4.99 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H), 4.74 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H), 3.97 (s, 3H), 3.22 (s, 3H)

[209]

[210] 5)단계. 3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조산

[211] 상기에서 얻어진 메틸 3-(2-(2H-

1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조에이트 (10 mmol)를 테트라하이드로퓨란 30 mL, 물 30 mL에 녹인 후, 수산화나트륨 (15 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 12시간 이상 교반시키고, 반응이 종결되면, 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 1N 염화수소 수용액을 첨가하여 산 처리한 다음, 에틸아세테이트로 3번 추출하였다. 유기층을 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 얻어진 화합물 3.0 g (수율 95%)은 추가적인 정제 과정을 거치지 않고 다음 단계에 이용할 수 있다.

[212] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.84 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 4.95 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H), 4.58 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H), 3.26 (s, 3H)

[213]

[214] 6)단계. 3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 3-(2-(2H-

1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조에이트

[215] 상기에서 얻어진 3-(2-(2H-

1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조산 (1.53 mmol)을 테트라하이드로퓨란 8 mL에 녹인 후, 2-클로로-1-메틸피리디움 요오드화물 (1.99 mmol), 1,3-사이클로헥사다이온 (1.84 mmol), 트리에틸아민 (4.13 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 12시간 이상 교반시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 반응 혼합물을 에틸아세테이트로 희석하고, 염화암모늄 수용액으로 2번 세척한 후에 1N 염화수소 수용액으로 1번 세척한 다음, 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 0.38 g (수율 61%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[216] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.96 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.67 (s, 2H), 6.04 (s, 1H), 4.97 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H), 4.72 (t, $J = 4.9$ Hz, 2H), 3.21 (s, 3H), 2.66 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 2.46 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 2.13 (quin, $J = 6.4$ Hz, 2H)

[217]

[218] 7)단계. 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온

[219] 상기에서 얻어진 3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조에이트 (1.47 mmol)를 아세트나이트릴 7 mL에 녹인 후, 아세톤 시아노하이드린 3방울, 트리에틸아민 (2.50 mmol), 시안화칼륨 (2.21 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 12시간 이상 교반시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 1N 염화수소 수용액을 첨가하여 산 처리한 다음, 10% 메탄올/디클로로메탄으로 3번 추출하였다. 유기층을 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 0.50 g (수율 84%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[220] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.80 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.68 (s, 2H), 7.07 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 4.98 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H), 4.68 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.81-2.79 (m, 2H), 2.42-2.40 (m, 2H), 2.07 (quin, $J = 6.5$ Hz, 2H)

[221]

[222] 실시예 2. 2-(3-(4-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)부톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 4)의 합성

[223] 3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 3-(4-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)부톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조에이트 (0.58 mmol)를 아세트나이트릴 3 mL에 녹인 후, 아세톤 시아노하이드린 2 방울, 트리에틸아민 (0.99 mmol), 시안화칼륨 (0.87 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 12시간 이상 교반시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 1N 염화수소 수용액을 첨가하여 산 처리한 다음, 10% 메탄올/디클로로메탄으로 3번

추출하였다. 유기층을 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 0.20 g (수율 73%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[224] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.95 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.63 (s, 2H), 7.09 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 4.60 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 4.30 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 3.27 (s, 3H), 2.83 (t, 2H), 2.47 (t, 2H), 2.24 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.10 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.94-1.90 (m, 2H)

[225]

[226] 실시예 3. 2-(3-(4-(1H-1,2,3-트리아졸-1-일)부톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-엔-1-온 (화합물번호 9)의 합성

[227] 3-옥소사이클로헥-1-엔-1-일 3-(4-(1H-1,2,3-트리아졸-1-일)부톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조에이트 (0.63 mmol)를 아세트나이트릴 3 mL에 녹인 후, 아세톤 시아노하이드린 2방울, 트리에틸아민 (1.07 mmol), 시안화칼륨 (0.95 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 12시간 이상 교반시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 1N 염화수소 수용액을 첨가하여 산 처리한 다음, 10% 메탄올/디클로로메탄으로 3번 추출하였다. 유기층을 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 0.22 g (수율 73%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[228] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.96 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.11 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 4.54 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 4.30 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.85 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.47 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.22 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 2.10 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.97-1.93 (m, 2H)

[229]

[230] 실시예 4. 2-(3-(2-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-엔-1-온 (화합물번호 12)의 합성

[231] 3-옥소사이클로헥-1-엔-1-일 3-(2-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조에이트 (0.52 mmol)를 아세트나이트릴 3 mL에 녹인 후, 아세톤 시아노하이드린 2방울, 트리에틸아민 (0.88 mmol), 시안화칼륨 (0.78 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 12시간 이상 교반시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 1N 염화수소 수용액을 첨가하여 산 처리한 다음, 10% 메탄올/디클로로메탄으로 3번 추출하였다. 유기층을 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 0.17 g (수율 80%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[232] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.36 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.83 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 4.61 (t, $J = 4.7$ Hz, 2H), 4.36 (t, $J = 4.9$ Hz, 2H), 3.26 (s, 3H),

2.83-2.69 (m, 2H), 2.58-2.35 (m, 2H), 2.04 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H)

[233]

[234] 실시예 5. 2-(3-(4-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)부톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-엔-1-온 (화합물번호 14)의 합성

[235] 3-옥소사이클로헥-1-엔-1-일 3-(4-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)부톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조에이트 (0.33 mmol)를 아세트나이트릴 2 mL에 녹인 후, 아세톤 시아노하이드린 1방울, 트리에틸아민 (0.57 mmol), 시안화칼륨 (0.50 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 12시간 이상 교반시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 1N 염화수소 수용액을 첨가하여 산 처리한 다음, 10% 메탄올/디클로로메탄으로 3번 추출하였다. 유기층을 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 0.11 g (수율 70%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[236] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.18 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.96 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 4.34-4.29 (m, 4H), 3.26 (s, 3H), 2.85 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.47 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.19 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.10 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.95-1.91 (m, 2H)

[237]

[238] 실시예 6. 3-(3-(2-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-하이드록시바이사이클로[3.2.1]옥-3-엔-2-온 (화합물번호 27)의 합성

[239] 4-옥소바이사이클로[3.2.1]옥-2-엔-2-일 3-(2-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조에이트 (1.60 mmol)를 아세트나이트릴 8 mL에 녹인 후, 아세톤 시아노하이드린 5방울, 트리에틸아민 (2.72 mmol), 시안화칼륨 (2.4 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 12시간 이상 교반시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 1N 염화수소 수용액을 첨가하여 산 처리한 다음, 10% 메탄올/디클로로메탄으로 3번 추출하였다. 유기층을 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 0.66 g (수율 92%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[240] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.27 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.94 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.08 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 4.78 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.35 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 3.42-3.28 (m, 3H), 3.28 (s, 3H), 3.16 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H), 2.64-2.55 (m, 1H), 1.92-1.80 (m, 1H), 1.67-1.60 (m, 2H)

[241]

[242] 실시예 7. 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-엔-1-온 (화합물번호 41)의 합성

[243]

[244] 1) 단계. 메틸-3-하이드록시-2-메틸-4-나이트로벤조에이트

[245] 메틸 3-하이드록시-2-메틸벤조에이트 (50 g, 0.301 mole)을 에틸아세테이트 50 mL과 아세트산 200 mL에 녹이고, 질산 (24.4 mL, 0.331 mmol)을 10분에 걸쳐서 천천히 적가하고, 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 반응용액을 물 1 L에 희석하고 에틸 아세테이트로 추출하면서 물로 2회 세척 해 주었다. 추출한 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조, 여과 후 용매는 감압 하에 증발시켜 제거하였다. 얻어진 잔유물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (다이클로로메탄/*n*-헥산 = 1/1) 로 정제하여 노란색 고체상태의 목적화합물 31 g (48% 수율)을 얻었다.

[246] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 11.08 (s, OH), 8.02 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 7.36 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 3.97 (s, 3H), 2.54 (s, 3H)

[247]

[248] 2)단계. 메틸 3-(2-브로모에톡시)-2-메틸벤조에이트

[249] 상기에서 얻어진 메틸-3-하이드록시-2-메틸-4-나이트로벤조에이트 (3.0 g, 14.21 mmol)을 다이메틸포름아마이드 30 mL에 녹이고 탄산칼륨 (5.9 g, 42.6 mmol) 과 다이브로모에탄 (3.7 mL, 42.6 mmol)을 첨가한 후 60 °C에서 3시간동안 교반하였다. 반응용액을 물로 희석시키고 에틸 아세테이트 150 mL로 추출하면서 물과 소금물로 세척 해 주었다. 추출한 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조, 여과 후 용매는 감압 하에 증발시켜 제거하였다. 얻어진 잔유물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (*n*-헥산/에틸 아세테이트 = 5/1)로 정제하여 무색 오일상태의 목적화합물 3.67 g (81% 수율)을 얻었다.

[250] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.72 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 7.65 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 4.31 (t, 2H), 3.95 (s, 3H), 3.70 (t, 2H), 2.60 (s, 3H)

[251]

[252] 3)단계. 메틸 3-(2-(2H

-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시-2-메틸-4-나이트로벤조에이트

[253] 상기에서 얻어진 메틸 3-(2-브로모에톡시)-2-메틸벤조에이트 3.0 g (9.43 mmol)을 *N,N*-다이메틸포름아마이드 30 mL에 녹이고 1H-1,2,3-트리아졸 (0.98 g, 14.14 mmol), 탄산칼륨 (3.91 g, 28.29 mmol) 그리고 테트라부틸암모늄 브롬화물 (0.3 g, 0.94 mmol)을 차례로 첨가한 후 60 °C에서 3시간동안 교반하였다. 반응용액을 물로 희석시키고 에틸 아세테이트 150 mL로 추출하면서 물과 소금물로 세척 해 주었다. 추출한 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조, 여과 후 용매는 감압 하에 증발시켜 제거하였다. 얻어진 잔유물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (*n*-헥산/에틸 아세테이트 = 3/1) 로 정제하여 N-2 위치가 치환된 고체상태의 목적화합물 1.8 g (62% 수율)과 N-1 위치가 치환된 고체상태의 화합물 1.15 g (39% 수율)을 얻었다.

[254] N-2 위치가 치환된 화합물 : ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.69 (d, 1H, *J* = 8.8

- Hz), 7.68 (s, 2H), 7.63 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz), 4.89 (t, 2H), 4.51 (s, 2H), 3.92 (s, 3H), 2.25 (s, 3H)
- [255] N-1 위치가 치환된 화합물 : ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.76 (m, 2H), 7.71 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz), 7.64 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz), 4.84 (t, 2H), 4.42 (s, 2H), 3.92 (s, 3H), 2.22 (s, 3H)
- [256]
- [257] 4)단계. 메틸 3-(2-(2H
- 1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시-2-메틸-4-(메틸싸이오)벤조에이트
- [258] 상기에서 얻어진 메틸 3-(2-(2H
- 1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시-2-메틸-4-나이트로벤조에이트 1.65 g (5.39 mmol)을 N,N -다이메틸포름아마이드 25 mL에 녹이고 나트륨 싸이오메톡사이드 (0.76 g, 10.78 mmol)을 5분에 걸쳐 천천히 가해주고 상온에서 3시간동안 교반하였다. 반응용액을 물로 희석시키고 에틸 아세테이트 150 mL로 추출하면서 물과 소금물로 세척 해 주었다. 추출한 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조, 여과 후 용매는 감압 하에 증발시켜 제거하였다. 얻어진 잔유물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (n -헥산/에틸 아세테이트 = 3/1) 로 정제하여 고체상태의 목적화합물 1.36 g (82% 수율)을 얻었다.
- [259] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.67 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 7.66 (s, 2H), 6.95 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 4.88 (t, 2H), 4.33 (t, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.30 (s, 3H)
- [260]
- [261] 5) 단계. 메틸 3-(2-(2H
- 1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조에이트
- [262] 상기에서 얻어진 메틸 3-(2-(2H
- 1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시-2-메틸-4-(메틸싸이오)벤조에이트 (1.36 g, 4.43 mmol)를 메탄올/테트라하이드로퓨란/물 (1/1/1)로 희석된 혼합용매 60 mL에 녹이고 옥손 10.8 g (17.72 mmol)을 가한 후 상온에서 16시간동안 교반하였다. 녹지 않는 고체는 에틸아세테이트로 세척하면서 여과하여 제거하고, 여액은 물로 희석시키고 에틸 아세테이트 150 mL로 추출하면서 물과 소금물로 세척 해 주었다. 추출한 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조, 여과 후 용매는 감압 하에 증발시켜 제거하였다. 얻어진 잔유물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (n -헥산/에틸 아세테이트 = 2/1) 로 정제하여 고체상태의 목적화합물 1.50 g (98% 수율)을 얻었다.
- [263] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.85 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz), 7.73 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz), 7.68 (s, 2H), 4.92 (t, 2H), 4.52 (t, 2H), 3.91 (s, 3H), 3.22 (s, 3H), 2.26 (s, 3H)
- [264]
- [265] 6)단계. 3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조산
- [266] 상기에서 얻어진 메틸 3-(2-(2H
- 1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조에이트 1.52 g (4.48

mmol)을 메탄올 20 mL과 테트라하이드로퓨란 10 mL에 녹이고 2N-NaOH (6.7 mL, 13.5 mmol)을 첨가한 후 상온에서 3시간동안 교반하였다. 반응이 완결되면 물로 희석하고 1N-HCl을 가하여 pH 3~4 정도의 산성용액이 되게 한 다음 에틸 아세테이트로 추출(100 mL x 2)하면서 물과 소금물로 세척 해 주었다. 추출한 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조, 여과 후 용매는 감압 하에 증발시켜 제거하였다. 얻어진 잔유물을 감압 하에 건조시켜 고체상태의 목적화합물 1.37 g (94% 수율)을 얻었다.

[267] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.90 (m, 2H), 7.70 (s, 2H), 4.95 (t, 2H), 4.55 (t, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.32 (s, 3H)

[268]

[269] 7)단계. 3-옥소사이클로헥-1-엔-1-일 3-(2-(2H
-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조에이트

[270] 상기에서 얻어진 3-(2-(2H
-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조산 300 mg(0.92 mmol)을 다이클로로메탄 10 mL에 녹이고 옥살릴 클로라이드 (0.23 mL, 2.77 mmol) 을 첨가하고 DMF 2 방울을 가한 후 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서 반응용액을 감압 하에 농축시켜 용매를 제거하고 건조시켰다. 또 다른 반응용기에 사이클로헥사다이온 155 mg (1.38 mmol)을 취하여 다이클로로메탄 20 mL에 녹이고 트리에틸아민 (0.38 mL, 2.77 mmol)을 첨가하고 얼음물 수조를 이용하여 냉각 시켰다. 이어서 앞에서 얻은 acid chloride 화합물을 다이클로로메탄 10 mL에 녹여서 천천히 적가하고 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 반응이 완결되면 반응용액을 물로 희석시키고 에틸 아세테이트 (100 mL)로 추출하면서 물과 소금물로 세척 해 주었다. 추출한 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조, 여과 후 용매는 감압 하에 증발시켜 제거하였다. 얻어진 잔유물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (*n*-헥산/에틸 아세테이트 = 1/1)로 정제하여 오일상태의 목적화합물 370 mg (95% 수율)을 얻었다.

[271] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.92 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 7.86 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 7.70 (s, 2H), 6.03 (s, 1H), 4.94 (t, 2H), 4.55 (t, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.66 (t, 2H), 2.48 (t, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.14 (m, 2H)

[272]

[273] 8)단계. 2-(3-(2-(2H
-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-엔-1-온

[274] 상기에서 얻어진 3-옥소사이클로헥-1-엔-1-일 3-(2-(2H
-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조에이트 370 mg (0.883 mmol)을 아세트니트릴 20 mL에 녹이고 트리에틸아민 (0.18 mL, 1.32 mmol), 시안화칼륨 (57 mg, 0.88 mmol) 그리고 아세톤 시아노하이드린을 촉매량 (2 방울) 만큼 가한 후 상온에서 8시간동안 교반하였다. TLC로 반응의 완결을 확인 한

다음, 반응용액을 물로 희석시키고 1N-HCl을 가하여 pH 3 정도의 산성용액이 되게 하고 에틸 아세테이트 (100 mL)로 추출하면서 물과 소금물로 세척 해주었다. 추출한 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조, 여과 후 용매는 감압 하에 증발시켜 제거하였다. 얻어진 잔유물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (3% MeOH/DCM) 로 정제하여 오일상태의 목적화합물 279 mg (75% 수율)을 얻었다.

[275] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz), 7.67 (s, 2H), 6.97 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz), 4.92 (t, 2H), 4.56 (t, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.80 (t, 2H), 2.43 (t, 2H), 2.06 (m, 2H), 2.06 (s, 3H)

[276]

[277] 실시예 8. (E)-2-(3-((4-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)부-2-텐-1-일)옥시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 42)의 합성

[278] 3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 (E)-3-((4-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)부-2-텐-1-일)옥시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조에이트 (735 mg)를 아세토나이트릴에 녹인 후, 아세톤 시아노하이드린 (0.03 mL), 트리에틸아민 (0.44 mmol), 시안화칼륨 (154 mg)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 15시간 이상 교반시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 1N 염화수소 수용액을 첨가하여 산 처리한 다음, 에틸아세테이트로 3번 추출하였다. 유기층을 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 511 mg의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[279] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.60-7.68 (m, 2H), 7.08 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 6.13-6.2 (m, 1H), 5.98-6.11 (m, 1H), 5.14 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H), 4.77 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 3.25 (s, 3H), 2.75-2.88 (m, 2H), 2.38-2.52 (m, 2H), 2.00-2.14 (m, 2H)

[280]

[281] 실시예 9. 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-나이트로벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 44)의 합성

[282] 3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-나이트로벤조에이트 190 mg (0.49 mmol)을 아세토나이트릴 10 mL에 녹이고 트리에틸아민 (0.09 mL), 시안화칼륨 (28 mg) 그리고 아세톤 시아노하이드린 (ACH)을 촉매량 (1 방울) 만큼 가한 후 상온에서 8시간동안 교반하였다. TLC로 반응의 완결을 확인 한 다음, 반응용액을 물로 희석시키고 1N-HCl을 가하여 pH = 3 정도의 산성용액이 되게 하고 에틸 아세테이트 (100 mL)로 추출하면서 물과 소금물로 세척 해주었다. 추출한 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조, 여과 후 용매는 감압 하에 증발시켜 제거하였다. 얻어진 잔유물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (3% MeOH/DCM) 로 정제하여 목적화합물 157 mg (83% 수율)을 얻었다.

- [283] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.73 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz), 7.67 (s, 2H), 6.92 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz), 4.91 (t, 2H), 4.56 (t, 2H), 2.82 (t, 2H), 2.44 (t, 2H), 2.08 (m, 2H), 1.92 (s, 3H)
- [284]
- [285] 실시예 10. (Z)-2-(3-((4-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)부-2-텐-1-일)옥시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-엔-1-온 (화합물번호 45)의 합성
- [286] 3-옥소사이클로헥-1-엔-1-일 (Z)-3-((4-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)부-2-텐-1-일)옥시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조에이트 (508 mg)를 아세토나이트릴에 녹인 후, 아세톤 시아노하이드린 (0.02 mL), 트리에틸아민 (0.30 mmol), 시안화칼륨 (107 mg)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 15시간 이상 교반시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 1N 염화수소 수용액을 첨가하여 산 처리한 다음, 에틸아세테이트로 3번 추출하였다. 유기층을 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 345 mg의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.
- [287] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.97 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.59-7.66 (m, 2H), 7.13 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 6.14-6.25 (m, 1H), 6.00-6.11 (m, 1H), 5.29 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 4.96 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 3.30 (s, 3H), 2.84 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 2.47 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 2.04-2.15 (m, 2H)
- [288]
- [289] 실시예 11. 2-(3-((4-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)부-2-텐-1-일)옥시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-엔-1-온 (화합물번호 48)의 합성
- [290] 3-옥소사이클로헥-1-엔-1-일 3-((4-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)부-2-텐-1-일)옥시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조에이트 (135 mg)를 아세토나이트릴에 녹인 후, 아세톤 시아노하이드린 (3 방울), 트리에틸아민 (0.08 mmol), 시안화칼륨 (29 mg)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 18시간 이상 교반시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 1N 염화수소 수용액을 첨가하여 산 처리한 다음, 에틸아세테이트로 3번 추출하였다. 유기층을 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 71 mg의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.
- [291] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.63-7.70 (m, 2H), 7.12 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 5.35 (s, 2H), 4.94 (s, 2H), 3.29 (s, 3H), 2.82 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.45 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.08 (q, $J = 6.1$ Hz, 2H)
- [292]
- [293] 실시예 12. 2-(3-(((2H-1,2,3-트리아졸-2-일)메톡시)메톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시

시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 49)의 합성

[294] 3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 3-(((2H-1,2,3-트리아졸-2-일)메톡시)메톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조에이트 60 mg (0.138 mmol)을 아세토니트릴 6 mL에 녹이고 트리에틸아민 (0.028 mL, 0.21 mmol), 시안화칼륨 (9.0 mg, 0.138 mmol) 그리고 아세톤 시아노하이드린을 촉매량 (1 방울) 만큼 가한 후 상온에서 8시간동안 교반하였다. TLC로 반응의 완결을 확인 한 다음, 반응용액을 물 (30 mL)로 희석시키고 1N-HCl을 가하여 pH = 3 정도의 산성용액이 되게 하고 에틸 아세테이트 (50 mL)로 추출하면서 물과 소금물로 세척 해 주었다. 추출한 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조, 여과 후 용매는 감압 하에 증발시켜 제거하였다. 얻어진 잔유물을 실리카젤 컬럼크로마토그래피 (3% MeOH/DCM) 로 정제하여 고체상태의 목적화합물 31 mg (52% 수율)을 얻었다.

[295] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.88 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz), 7.73 (s, 2H), 7.02 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz), 6.04 (s, 2H), 5.38 (s, 2H), 3.28 (s, 3H), 2.83 (t, 2H), 2.46 (t, 2H), 2.25 (s, 3H), 2.09 (m, 2H)

[296]

[297] 실시예 13. 3-(2-클로로-3-(2-플루오로-2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-하이드록시바이사이클로 [3.2.1]옥-3-텐-2-온 (화합물번호 51)의 합성

[298] 4-옥소바이사이클로 [3.2.1]옥-2-텐-2-일 2-클로로-3-(2-플루오로-2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-4-(메틸설포닐)벤조에이트 (255 mg)를 아세토나이트릴 3 mL에 녹인 후, 아세톤 시아노하이드린 1 방울, 트리에틸아민 (0.15 mL), 시안화칼륨 (52 mg)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 12시간 이상 교반시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 1N 염화수소 수용액을 첨가하여 산 처리한 다음, 10% 메탄올/다이클로로메탄으로 3번 추출하였다. 유기층을 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 223 mg (수율 87%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[299] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.95 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.80 (s, 2H), 7.15 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.01 (dt, *J* = 50.6, 6.0 Hz, 1H), 5.09-4.92 (m, 2H), 3.19 (s, 3H), 3.04-3.03 (m, 1H), 2.91-2.89 (m, 1H), 1.99-1.91 (m, 4H), 1.79-1.66 (m, 2H)

[300]

[301] 실시예 14. 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 53)의 합성

[302] 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (55 mg)을 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 아세틸클로라이드 (0.01 mL)와 *N,N*-다이이소프로필에틸아민 (0.02 mL)을

첨가한 후 상온에서 20분간 교반시켰다. 반응이 종결되면 물과 에틸아세테이트를 이용하여 추출하였다. 얻어진 유기층은 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래피를 이용하여 28.3 mg(47%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[303] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.91 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.68 (s, 2H), 7.45 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 4.96 (t, J = 5.0 Hz, 2H), 4.70 (t, J = 5.0 Hz, 2H), 3.21 (s, 3H), 2.76 (t, J = 6.2 Hz, 2H), 2.52 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 2.15 (s, 3H), 2.14-2.12 (m, 2H)

[304]

[305] 실시예 15. 3-(3-(2-(2H

-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-옥소바이사이클로[3.2.1]옥-2-텐-2-일 아세테이트 (화합물번호 59)의 합성

[306] 3-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)4-하이드록시바이사이클로[3.2.1]옥-3-엔-2-온사이클로헥-2-센-1-온 (58 mg)을 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 아세틸클로라이드 (0.01 mL)와 *N,N*-다이이소프로필에틸아민 (0.02 mL)을 첨가한 후 상온에서 20분간 교반시켰다. 반응이 종결되면 물과 에틸아세테이트를 이용하여 추출하였다. 얻어진 유기층은 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래피를 이용하여 23.5 mg(37%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[307] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.90 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.67 (s, 2H), 7.34 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 4.96 (t, J = 4.9 Hz, 2H), 4.69 (t, J = 5.2 Hz, 2H), 3.20 (s, 3H), 3.06-3.00 (m, 2H), 2.19 (s, 3H), 2.15-1.73 (m, 6H)

[308]

[309] 실시예 16. 3-(3-(2-(2H

-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-하이드록시바이사이클로[3.2.1]옥-3-텐-2-온 (화합물번호 61)의 합성

[310] 4-옥소바이사이클로[3.2.1]옥트-2-엔-2-일 3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조에이트(3.53 mmol)를 아세트나이트릴 9 mL에 녹인 후, 트리에틸아민 (7.06 mmol), 시안화칼륨 (5.29 mmol), 아세톤 시아노하이드린 3방울을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 12시간 이상 교반 시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 1N 염화수소 수용액을 첨가하여 산처리한 다음, 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층은 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거한 후, 컬럼크로마토그래피를 이용하여 0.90g(50%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[311] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.95 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.63 (s, 2H), 7.11 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 4.69 (t, J = 5.6 Hz, 2H), 4.37 (t, J = 4.4 Hz, 2H), 4.14-1.12 (m, 2H), 3.89 (t, J = 4.5 Hz, 2H), 3.28 (s, 3H), 3.19 (t, J = 5.4 Hz, 1H), 2.92 (t, J = 6.4 Hz, 1H), 2.26-1.76 (m, 6H)

[312]

- [313] 실시예 17. 3-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-옥소바이사이클로[3.2.1]옥-2-텐-2-일 사이클로프로판카르복실레이트 (화합물번호 63)의 합성
- [314] 3-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-하이드록시바이사이클로[3.2.1]옥-3-텐-2-온 (64 mg)을 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 아세틸클로라이드 (0.01 mL)와 *N,N*-다이이소프로필에틸아민 (0.02 mL)을 첨가한 후 상온에서 20분간 교반시켰다. 반응이 종결되면 물과 에틸아세테이트를 이용하여 추출하였다. 얻어진 유기층은 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래피를 이용하여 36.6 mg (53%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.
- [315] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.91 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.61 (s, 2H), 7.30 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 4.67 (t, *J* = 5.6 Hz, 2H), 4.33 (t, *J* = 4.1 Hz, 2H), 4.10 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 3.86 (t, *J* = 4.3 Hz, 2H), 3.24 (s, 3H), 3.05-3.04 (m, 2H), 2.16-2.07 (m, 4H), 1.75-1.59 (m, 3H), 1.04-1.01 (m, 4H)
- [316]
- [317] 실시예 18. 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 67)의 합성
- [318] 2-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (0.21 mmol)을 테트라하이드로퓨란 3 mL에 녹인 후, 다이이소프로필에틸아민 (0.23 mmol)를 첨가하였다. 0°C에서 아세틸클로라이드 (0.23 mmol)를 넣은 후 상온에서 20분간 교반시켰다. 반응이 종결되면 물과 에틸아세테이트를 이용하여 추출하였다. 얻어진 유기층은 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래피를 이용하여 39.6 mg(36%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.
- [319] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.93 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.63 (s, 2H), 7.44 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 4.69 (t, *J* = 5.7 Hz, 2H), 4.36 (t, *J* = 4.4 Hz, 2H), 4.12 (t, *J* = 5.7 Hz, 2H), 3.88 (t, *J* = 4.6 Hz, 2H), 3.26 (s, 3H), 2.77 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 2.54 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 2.17 (s, 3H), 2.15-2.14 (m, 2H)
- [320]
- [321] 실시예 19. (*E*)-2-(3-((4-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)부-2-텐-1-일)옥시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 72)의 합성
- [322] (*E*)-2-(3-((4-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)부-2-텐-1-일)옥시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (100 mg)을 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 아세틸 클로라이드 (0.02 mL), *N,N*-다이이소프로필에틸아민 (0.04 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서

5분간 교반시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시킨 다음, 에틸아세테이트로 3번 추출하였다. 유기층을 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 80 mg의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[323] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.92 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.59-7.67 (m, 2H), 7.44 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 6.15-6.27 (m, 1H), 5.99-6.12 (m, 1H), 5.14 (d, J = 5.4 Hz, 2H), 4.74 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 3.23 (s, 3H), 2.76 (t, J = 5.8 Hz, 2H), 2.52 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 2.08-2.20 (m, 3H), 2.14 (s, 3H)

[324]

[325] 실시예 20. 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-나이트로벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 77)의 합성

[326] 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-(나이트로벤조일)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 60 mg (0.155 mmol)을 5 mL의 테트라하이드로퓨란에 녹이고 얼음 중탕을 이용하여 냉각시킨 다음, N,N -다이이소프로필에틸아민 0.08 mL (0.43 mmol)을 첨가하고 계속해서 아세틸 클로라이드 (0.02 mL, 0.28 mmol)을 가한 후 1시간 동안 교반하였다. TLC로 반응의 완결을 확인 한 다음, 반응용액을 물로 희석시키고 에틸 아세테이트 (50 mL)로 추출하면서 물과 소금물로 세척 해 주었다. 추출한 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조, 여과 후 용매는 감압 하에 증발시켜 제거하였다. 얻어진 잔유물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (n -헥산/에틸 아세테이트 = 1/1.5) 로 정제하여 거품상태의 목적화합물 60 mg (90% 수율)을 얻었다.

[327] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.69 (s, 2H), 7.62 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 7.31 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 4.90 (t, 2H), 4.53 (t, 2H), 2.75 (t, 2H), 2.51 (t, 2H), 2.17 (s, 3H), 2.15 (m, 2H), 2.08 (s, 3H)

[328]

[329] 실시예 21. (Z)-2-(3-((4-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)부-2-텐-1-일)옥시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 78)의 합성

[330] (Z)-2-(3-((4-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)부-2-텐-1-일)옥시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (72 mg)을 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 아세틸 클로라이드 (0.01 mL), N,N -다이이소프로필에틸아민 (0.03 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 5분간 교반시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시킨 다음, 에틸아세테이트로 3번 추출하였다. 유기층을 무수황산마그네슘을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 33 mg의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[331] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.97 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.58-7.66 (m, 2H), 7.49 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 6.13-6.25 (m, 1H), 6.01-6.13 (m, 1H), 5.30 (d, J = 6.2 Hz, 2H), 4.95 (d,

$J = 6.7$ Hz, 2H), 3.29 (s, 3H), 2.79 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.55 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 2.09-2.23 (m, 5H)

[332]

[333] 실시예 22. 3-(2-클로로-3-(2-플루오로-2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-옥소바이사이클로[3.2.1]옥-2-텐-2-일 아세테이트 (화합물번호 83)의 합성

[334] 3-(2-클로로-3-(2-플루오로-2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-하이드록시바이사이클로[3.2.1]옥-3-텐-2-온 (73 mg)을 테트라하이드로퓨란 1 mL에 녹인 후, 다이이소프로필에틸아민 (0.028 mL)를 첨가하였다. 0°C에서 아세틸클로라이드 (0.012 mL)를 넣은 후 상온에서 10분간 교반시켰다. 반응이 종결되면 물과 에틸아세테이트를 이용하여 추출하였다. 얻어진 유기층은 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래피를 이용하여 41.8 mg (53%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[335] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.94 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.82 (s, 2H), 7.40 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.01 (dt, $J = 50.9, 5.8$ Hz, 1H), 5.07-4.95 (m, 2H), 3.20 (s, 3H), 3.10-3.01 (m, 2H), 2.23 (s, 3H), 2.21-2.13 (m, 4H), 1.84-1.72 (m, 2H)

[336]

[337] 실시예 23. 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-클로로사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 85)의 합성

[338] 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온을 다이클로로메탄에 녹인 후 온도를 0°C로 낮추었다. 0°C 온도를 유지시키면서 옥살릴클로라이드, N,N -다이메틸포름아마이드 1 방울을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 3시간 이상 교반시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 반응 혼합물을 물과 에틸아세테이트로 추출한 다음, 얻어진 유기층을 무수황산나트륨을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 원하는 화합물 100 mg (56%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[339] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.67 (s, 2H), 7.56 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 4.96 (t, $J = 4.9$ Hz, 2H), 4.71 (t, $J = 4.9$ Hz, 2H), 3.20 (s, 3H), 2.86 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 2.52 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.15 (quin, $J = 6.8$ Hz, 2H)

[340]

[341] 실시예 24. 2-(3-(4-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)부톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-클로로사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 86)의 합성

[342] 2-(3-(4-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)부톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (100 mg)을 다이클로로메탄에 녹인 후 온도를

0°C로 낮추었다. 온도를 유지시키면서 옥살릴클로라이드, *N,N*-다이메틸포름아마이드 1 방울을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 3시간 이상 교반 시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 반응 혼합물을 물과 에틸아세테이트로 추출한 다음, 얻어진 유기층을 무수황산나트륨을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 원하는 화합물 18 mg(18%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[343] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.93 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.61 (s, 2H), 7.56 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 4.58 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 4.26 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 3.24 (s, 3H), 2.89 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H), 2.55 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.26-2.16 (m, 4H), 1.93-1.88 (m, 2H)

[344]

[345] 실시예 25. 3-(3-(2-(2-(2H

-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-클로로바이사이클로[3.2.1]옥-3-텐-2-온 (화합물번호 94)의 합성

[346] 3-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)바이사이클로[3.2.1]옥탄-2,4-다이온 (0.2 mmol)을 다이클로로메탄에 녹인 후 온도를 0°C로 낮추었다. 온도를 유지시키면서 옥살릴 클로라이드 (0.3 mmol), *N,N*-다이메틸포름아마이드 1 방울을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 3시간 이상 교반 시키고, 반응이 종결되면 감압 하에서 용매를 농축시켰다. 반응 혼합물을 물과 에틸아세테이트로 추출한 다음, 얻어진 유기층을 무수황산나트륨을 이용하여 건조하고 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 원하는 화합물 34.1 mg(32%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[347] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.95 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.63 (s, 2H), 7.47 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 4.69 (t, *J* = 5.6 Hz, 2H), 4.35 (t, *J* = 4.6 Hz, 2H), 4.12 (t, *J* = 5.6 Hz, 2H), 3.88 (t, *J* = 4.4 Hz, 2H), 3.27 (s, 3H), 3.24 (t, *J* = 4.8 Hz, 1H), 3.07 (t, *J* = 6.5 Hz, 1H), 2.34-1.95 (m, 6H)

[348]

[349] 실시예 26. 2-(3-(2-(2H

-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-클로로사이클로헥-2-엔-1-온 (화합물번호 95)의 합성

[350] 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-엔-1-온 60 mg (0.143 mmol)을 5 mL의 다이클로로메탄에 녹이고 옥살릴 클로라이드 (0.06 mL, 0.71 mmol)을 첨가하고 다이메틸포름아마이드 1 방울을 가한 후 상온에서 2시간 동안 교반하였다. TLC로 반응의 완결을 확인 한 다음, 반응용액을 물로 희석시키고 에틸 아세테이트 (50 mL)로 추출하면서 물과 소금물로 세척 해 주었다. 추출한 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조, 여과 후 용매는 감압 하에 증발시켜

제거하였다. 얻어진 잔유물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (*n*-헥산/에틸 아세테이트 = 1/1)로 정제하여 거품상태의 목적화합물 55 mg (88% 수율)을 얻었다.

[351] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.87 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz), 7.71 (s, 2H), 7.39 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz), 4.95 (t, 2H), 4.56 (t, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.90 (t, 2H), 2.54 (t, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.22 (m, 2H)

[352]

[353] 실시예 27. 2-(3-(3-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)프로폭시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-플루오로사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 118)의 합성

[354] 2-(3-(3-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)프로폭시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥스-2-에논 (0.13 mmol)을 다이클로로메탄 3 mL에 녹인 후, 0°C에서 다이에틸아미노설포 트라이플로라이드 (0.39 mmol)를 첨가하였다. 상온에서 18시간 이상 교반시켰다. 반응이 종결되면 물과 에틸아세테이트를 이용하여 추출하였다. 얻어진 유기층은 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래피를 이용하여 13.1 mg (22%)의 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[355] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.94 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.62 (s, 2H), 7.30 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 4.74 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.31 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H), 3.26 (s, 3H), 2.61-1.95 (m, 8H)

[356]

[357] 실시예 28. 2-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-메틸-4-나이트로벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 120)의 합성

[358] 3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-메틸-4-나이트로벤조에이트 125 mg (0.29 mmol)을 아세토니트릴 7 mL에 녹이고 트리에틸아민 (0.06 mL), 시안화칼륨 (19 mg) 그리고 아세톤 시아노하이드린을 촉매량 (1 방울) 만큼 가한 후 상온에서 8시간동안 교반하였다. TLC로 반응의 완결을 확인 한 다음, 반응용액을 물로 희석시키고 1N-HCl을 가하여 pH = 3 정도의 산성용액이 되게 하고 에틸 아세테이트 (100 mL)로 추출하면서 물과 소금물로 세척 해 주었다. 추출한 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조, 여과 후 용매는 감압 하에 증발시켜 제거하였다. 얻어진 잔유물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (3% MeOH/DCM)로 정제하여 목적화합물 100 mg (68% 수율)을 얻었다.

[359] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.70 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 7.62 (s, 2H), 6.92 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 4.66 (t, 2H), 4.13 (t, 2H), 4.08 (t, 2H), 3.79 (t, 2H), 2.84 (t, 2H), 2.46 (t, 2H), 2.18 (s, 3H), 2.09 (m, 2H)

[360]

- [361] 실시예 29. 2-(3-(2-(2-(2H
-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록
시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 123)의 합성
- [362] 3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 3-(2-(2-(2H
-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조에이트 165 mg
(0.356 mmol)을 아세토니트릴 10 mL에 녹이고 트리에틸아민 (0.09 mL),
시안화칼륨 (28 mg) 그리고 아세톤 시아노하이드린을 촉매량 (1 방울) 만큼 가한
후 상온에서 8시간동안 교반하였다. TLC로 반응의 완결을 확인 한 다음,
반응용액을 물로 희석시키고 1N-HCl을 가하여 pH = 3 정도의 산성용액이 되게
하고 에틸 아세테이트 (100 mL)로 추출하면서 물과 소금물로 세척 해 주었다.
추출한 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조, 여과 후 용매는 감압 하에 증발시켜
제거하였다. 얻어진 잔유물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (3% MeOH/DCM)
로 정제하여 목적화합물 100 mg (60% 수율)을 얻었다.
- [363] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.84 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.63 (s, 2H), 6.98 (d, 1H, J =
8.4 Hz), 4.69 (t, 2H), 4.20 (t, 2H), 4.12 (t, 2H), 3.84 (t, 2H), 3.26 (s, 3H), 2.83 (t, 2H),
2.46 (t, 2H), 2.18 (s, 3H), 2.09 (m, 2H)
- [364]
- [365] 통상의 당업자라면 상기 실시예에서 예시된 합성법을 이용하거나 응용하여
상기 표 1에 예시한 화합물들을 쉽게 합성할 수 있다.
- [366]
- [367] [제제]
- [368] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 벤조일사이클로헥산다이온 화합물은
제초제로서 유용하게 사용할 수 있으며, 제초제로 사용하는 경우 농약의
제제화에 통상적으로 사용하는 담체, 계면활성제, 분산제, 보조제 등을 상기
화학식 1의 화합물과 배합하여 수화제, 유제, 분제 현탁제, 액제 등의 각종
형태로 제제화하여 사용할 수 있다. 이들 제제들은 직접 사용될 수 있고 적절한
매체에 희석하여 처리할 수 있다.
- [369] 분무 부피량은 헥타아르(ha)당 수 백 리터 내지 몇 천 리터까지 사용할 수 있다.
- [370] 본 발명의 제초제 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는
벤조일사이클로헥산다이온 화합물 및 이의 농약학적으로 허용 가능한 염으로
이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 활성성분 0.1 중량% 내지 99.9 중량%;
및 계면활성제, 및 고체 또는 액체 희석제로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의
첨가제 0.1 중량% 내지 99.9 중량%; 를 포함한다.
- [371] 상기 제초제 조성물은 활성성분을 0.1 중량% 내지 99.9 중량% 범위로 포함할
수 있고, 제제 형태에 따라 활성성분의 함량을 차이가 있을 수 있다. 또한, 상기
제초제 조성물에는 0.1 중량% 내지 99.9 중량% 범위로 포함할 수 있다. 상기
첨가제는 계면활성제, 고체 희석제 또는 액체 희석제일 수 있으며, 계면활성제는
약 0.1 중량% 내지 20 중량% 범위로 함유될 수 있고, 고체 또는 액체 희석제는 0

중량% 내지 99.9중량% 범위로 함유시킬 수도 있다.

[372] 하기 표 3에는 제제의 형태별로 활성성분, 계면활성제 및 희석제의 함량을 대략적으로 요약하여 나타내었다.

[373] [표3]

제형	함량비 (단위: 중량%)		
	활성성분	계면활성제	희석제
수화제	10 ~ 90	1 ~ 10	0 ~ 80
현탁제	3 ~ 50	0 ~ 15	40 ~ 95
유제/액제	3 ~ 50	0 ~ 15	40 ~ 95
입제	0.1 ~ 95	1 ~ 15	5 ~ 99.5

[374]

[375] 상기 계면활성제는 계면활성이 큰 물질이며, 분자 중에 친수성 및 친유성 분자단을 가진 양친매성 물질일 수 있다. 이러한 계면활성제는 세정력, 분산력, 유화력, 가용화력, 습윤력, 살균력, 기포력 및 침투력 등이 우수하므로, 제조체 조성물에 포함되어 효과적으로 약효를 발현하도록 습윤, 붕괴, 분산, 또는 유화시키는 작용을 한다. 상기 계면활성제로는 (C₈~C₁₂알킬)벤젠설포네이트, (C₃~C₆알킬)나프탈렌설포네이트, 다이(C₃~C₆알킬)나프탈렌설포네이트, 다이(C₈~C₁₂알킬)설포석시네이트, 리그닌설포네이트, 나프탈렌설포석시네이트포르말린축합물, (C₈~C₁₂알킬)나프탈렌설포네이트포르말린축합물, 폴리옥시에틸렌(C₈~C₁₂알킬)페닐설포네이트와 같은 설포네이트의 나트륨염 또는 칼슘염; (C₈~C₁₂알킬)설페이트, 폴리옥시에틸렌(C₈~C₁₂알킬)설페이트, 폴리옥시에틸렌(C₈~C₁₂알킬)페닐설페이트와 같은 설페이트의 나트륨염 또는 칼슘염; 폴리옥시알킬렌숙시네이트와 같은 숙시네이트의 나트륨염 또는 칼슘염; 등이 포함되는 음이온성 계면활성제일 수 있다. 또한 상기 계면활성제로는 폴리옥시에틸렌(C₈~C₁₂알킬)에테르, 폴리옥시에틸렌(C₈~C₁₂알킬)페닐에테르, 폴리옥시에틸렌(C₈~C₁₂알킬)페닐폴리머와 같은 비이온성 계면활성제가 포함될 수 있다. 상기한 계면활성제는 단독 또는 2종 이상을 혼합되어 사용될 수 있으며, 본 발명에서 사용될 수 있는 계면활성제가 상기 예시적으로 열거된 화합물에 한정되지 아니한다.

[376] 상기 활성성분의 함량은 용도에 따라 조절될 수 있으며, 활성성분에 비하여 계면활성제를 더 많은 함량으로 사용하는 것이 필요할 때도 있으며 제제 시에 첨가하거나 탱크 혼합으로 사용할 수도 있다.

[377] 본 발명의 제조체 조성물에 포함되는 희석제는 성상에 따라 고체 희석제와 액체 희석제로 분류할 수 있다. 고체 희석제로서 흡수력이 높은 희석제는 수화제를 만들 때 특히 좋다. 액체 희석제와 용제는 0°C에서도 상분리가

일어나지 않고 안정한 것이 좋다. 액체 희석제로는, 물, 톨루엔, 자일렌, 석유 에테르, 식물성 오일, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로헥사논, 산 무수물, 아세트나이트릴, 아세트페논, 아밀 아세테이트, 2-부타논, 부틸린 카보네이트, 클로로벤젠, 사이클로헥산, 사이클로헥산올, 아세트산의 알킬 에스테르, 다이아세톤 알콜, 1,2-다이클로로프로판, 다이에탄올아민, *p*-다이에틸벤젠, 다이에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜 아비에테이트, 다이에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 다이에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 다이에틸렌 글리콜 메틸 에테르, *N,N*-다이에틸포름아마이드, 다이메틸 설펡사이드, 1,4-다이옥산, 다이프로필렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 다이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 디프록시톨, 알킬피롤리돈, 에틸 아세테이트, 2-에틸 헥산올, 에틸렌 카보네이트, 1,1,1-트리클로로에탄, 2-헵타논, 알파-피넨, *d*-리모넨, 에틸 락테이트, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 감마-부티로락톤, 글리세롤, 글리세롤 아세테이트, 글리세롤 다이아세테이트, 글리세롤 트리아세테이트, 헥사데칸, 헥실렌 글리콜, 이소아밀 아세테이트, 이소보르닐 아세테이트, 이소옥탄, 이소포론, 이소프로필벤젠, 이소프로필 미리스테이트, 락트산, 라우릴아민, 메시틸 옥사이드, 메톡시프로판올, 메틸 이소아밀 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 라우레이트, 메틸 옥타노에이트, 메틸 올레에이트, 메틸렌 클로라이드, *m*-자일렌, *n*-헥산, *n*-옥틸아민, 옥타데칸산, 옥틸아민 아세테이트, 올레산, 올레일아민, *o*-자일렌, 페놀, 폴리에틸렌 글리콜(PEG 400), 프로피온산, 프로필 락테이트, 프로필렌 카보네이트, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, *p*-자일렌, 톨루엔, 트리에틸 포스페이트, 트리에틸렌 글리콜, 자일렌설펡산, 파라핀, 광유, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 에틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 부틸 아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 다이에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 및 고분자량 알콜, 예를 들어, 아밀 알콜, 테트라하이드로푸르푸릴 알콜, 헥산올, 옥탄올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, *N*-메틸-2-피롤리돈 등이 사용될 수 있다. 고체 희석제로는 활석, 이산화티탄, 납석 점토, 실리카, 아타펄자이트 점토, 규조토, 석회암, 탄산칼슘, 벤토나이트, 칼슘 몬모릴로나이트, 목화씨 껍질, 통밀가루(wheatmeal), 콩고물, 속돌, 목분, 호두 껍질, 리그닌 등이 사용될 수 있다.

[378] 또한, 본 발명의 제초제 조성물을 제제화할 때는 거품생성, 케이크화, 부식발생, 미생물 번식 등을 방지하기 위하여 소량의 기타 첨가제를 가할 수도 있다.

[379] 본 발명의 제초제 조성물을 만드는 방법은 통상의 방법에 의해 수행한다. 액체의 경우는 구성성분들을 단지 혼합하기만 하면 되고, 미세 고상 조성물은 햄머 또는 유동 제분기에서 혼합 분쇄하면 된다. 현탁제의 경우는 습식 제분기에 혼화처리하여 만들고 입제는 활성물질을 입제 담체위에 분무하여 제조할 수 있다.

[380] 본 발명에 따른 화합물을 이용한 대표적 제제 제조예는 다음과 같다.

- [381]
- [382] 제제 1: 수화제
- [383] 하기의 성분들을 완전히 혼합하고 액체 계면활성제를 고체성분들 위에 분무하면서 혼합하였다. 햄머 밀에서 분쇄하여 입자크기가 100 μm 이하가 되게 하였다.
- [384] 유효 화합물 20 중량%
- [385] 도데실페놀 폴리에틸렌 글리콜 에테르 2 중량%
- [386] 나트륨 리그린 설포네이트 4 중량%
- [387] 나트륨 실리콘 알루미늄에이트 6 중량%
- [388] 몬트모릴로나이트 68 중량%
- [389]
- [390] 제제 2: 수화제
- [391] 하기의 성분들을 혼합하고 입자크기가 25 μm 이하가 될 때까지 햄머 밀에서 분쇄한 후 포장하였다.
- [392] 유효 화합물 80 중량%
- [393] 나트륨 알킬 나프탈렌 설포네이트 2 중량%
- [394] 나트륨 리그린 설포네이트 2 중량%
- [395] 합성 무정형 실리카 3 중량%
- [396] 카오리나이트 13 중량%
- [397]
- [398] 제제 3: 유제
- [399] 하기의 성분들을 섞고 균일하게 용해하여 유제로 하였다.
- [400] 유효 화합물 30 중량%
- [401] 싸이클로헥사논 20 중량%
- [402] 폴리옥시에틸렌 알킬아릴에테르 11 중량%
- [403] 알킬벤젠설포산 칼슘 4 중량%
- [404] 메틸나프탈렌 35 중량%
- [405]
- [406] 제제 4: 입제
- [407] 하기의 성분들을 균일하게 혼합 분쇄한 후, 이 혼합물 100 중량부에 물 20 중량부를 가하고 혼합하여 압출식 조입기를 사용 14~32 메쉬의 입제로 가공한 후 건조하여 입제를 제조하였다.
- [408] 유효 화합물 5 중량%
- [409] 나트륨 라우릴 알콜 황산 에스테르 염 2 중량%
- [410] 나트륨 리그린 설포네이트 5 중량%
- [411] 카르복시메틸 셀룰로오스 2 중량%
- [412] 황산칼륨 16 중량%
- [413] 석고 70 중량%

- [414] 본 발명의 제제는 실제 사용에 있어서는 적당한 농도로 희석하여 살포하였다.
- [415]
- [416] [용도]
- [417] 본 발명에 따른 벤조일사이클로헥산다이온 화합물은 토양에 처리되어 여러 가지 잡초를 방제하는 효과가 탁월하다. 구체적으로, 본 발명에 따른 벤조일사이클로헥산다이온 화합물은 수면처리 또는 경엽처리 되어서는 바람직하지 못한 잡초의 방제효과가 탁월하였다. 본 발명에 따른 벤조일사이클로헥산다이온 화합물은 수면처리 또는 경엽처리 되어서는 벼에 대하여 높은 안전성을 나타내며, 화본과 잡초, 사초과 잡초, 또는 광엽 잡초를 방제하는 효과가 탁월하였다. 특히, 화본과 잡초로서 수수, 돌피, 바랭이; 사초과 잡초로서 올챙이고랭이; 광엽 잡초로서 물달개비, 까마중, 도꼬마리; 에 대한 방제 효능이 우수하다. 따라서 벤조일사이클로헥산다이온 화합물이 활성성분으로 포함된 제초제는 논 농사 및 밭 농사에 적합하다.
- [418] 본 발명의 제초제는 유효성분으로 헥타아르(ha)당 10 g 내지 1 kg까지 사용할 수 있는데, 바람직하기로는 10 g 내지 400 g 정도를 사용하는 것이 좋다. 약량의 선택은 잡초 발생량이나 생육정도, 제제 등의 요소에 의해 결정한다.
- [419] 또, 본 발명의 화합물은 단독으로 사용할 수 있고, 아세틸-CoA 카르복실라제 억제제(ACC), 아세토락테이트 신타제 억제제(ALS), 아미다이드, 옥신 제초제, 옥신 수송 억제제, 카로테노이드 생합성 억제제, 에놀피루빌시키페이트 3-포스페이트 신타제 억제제(ESPS), 글루타민 신타제 억제제, 지질 생합성 억제제, 유사분열 억제제, 프로토포르피리노겐 IX 옥시다제 억제제, 광합성 억제제, 상승작용제, 성장 물질, 세포벽 생합성 억제제 및 기타 제초제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 제초 활성 화합물과 혼합하여 사용하는 것도 유용하다.
- [420] 상기 아세틸-CoA 카르복실라제 억제제(ACC)로는 사이클로헥세논 옥심 에테르로서 알록시딤, 클레토딤, 클로프록시딤, 사이클록시딤, 세톡시딤, 트랄록시딤, 부트록시딤, 클레폭시딤 또는 테프랄옥시딤, 페녹시페녹시프로피온산 에스테르로서 들어 메타미포프, 시할로포프-부틸, 다이클로포프-메틸, 페녹사프로프-에틸, 페녹사프로프-P-에틸, 펜티아프로프-에틸, 플루아지포프-부틸, 플루아지포프-P-부틸, 할록시포프-에톡시에틸, 할록시포프-메틸, 할록시포프-P-메틸, 이속사피리포프, 프로파퀴즈아포프, 퀴즈알로포프-에틸, 퀴즈알로포프-P-에틸 또는 퀴즈알로포프-테푸릴을 사용할 수 있다.
- [421] 상기 아세토락테이트 신타제 억제제(ALS)로는 이미다졸리논로서 이마자피르, 이마자퀸, 이마자메타벤즈-메틸, 이마자목, 이마자픽, 이마제타피르 또는 이마자메타피르, 피리미딜 에테르로서 피리티오박-산, 피리티오박-나트륨, 비스피리박-나트륨 또는 피리벤즈옥심, 술폰아마이드로서 플로라솔람, 플루메트솔람 또는 메토솔람, 술폰일우레아로서 아미도설푸론, 아짐설푸론,

벤설푸론-메틸, 클로리무론-에틸, 클로르설푸론, 시노설푸론, 사이클로설푸론, 에타메트설푸론-메틸, 에톡시설푸론, 플라자설푸론, 할로설푸론-메틸, 이마조설푸론, 메트설푸론-메틸, 니코설푸론, 프리미설푸론-메틸, 프로설푸론, 피라조설푸론-에틸, 림설푸론, 설푸메투론-메틸, 티오펜설푸론-메틸, 트리아설푸론, 트리베누론-메틸, 트리플루설푸론-메틸, 술폰설푸론, 플루세토설푸론 또는 아이오도설푸론을 사용할 수 있다.

[422] 상기 옥신 제초제로는 피리딘 카르복실산으로서 클로피랄리드 또는 피클로람, 2,4-D 또는 베나졸린을 사용할 수 있다.

[423] 상기 옥신 수송 억제제로는 나프탈람 또는 다이플루벤조피르를 사용할 수 있고 상기 카로테노이드 생합성 억제제로는 벤조페나프, 클로마존, 디플루페니칸, 플루오로클로리돈, 플루리돈, 피라졸리네이트, 피라족시펜, 이속사플루톨, 이속사클로르톨, 메소트리온, 술포트리온 (클로르메숀), 케토스피라독스, 플루르타몬, 노르플루라존 또는 아미트롤을 사용할 수 있다.

[424] 상기 에놀피루빌시키메이트 3-포스페이트 신타제 억제제(ESPS)로는 글리포세이트 또는 술포세이트를 사용할 수 있고, 상기 글루타민 신타제 억제제로는 빌라나포스(비알라포스) 또는 글루포시네이트-암모늄을 사용할 수 있다.

[425] 상기 지질 생합성 억제제로는 아닐리드로서 아닐로포스 또는 메페나세트, 클로로아세트아닐리드로서 디메텐아미드, S-디메텐아미드, 아세토클로르, 알라클로르, 부타클로르, 부텐아클로르, 디에타틸-에틸, 디메타클로르, 메타자클로르, 메톨아클로르, S-메톨아클로르, 프레틸아클로르, 프로프아클로르, 프린아클로르, 테르부클로르, 테닐클로르 또는 크실아클로르, 티오우레아로서 부틸레이트, 사이클로에이트, 디-알레이트, 디메피페레이트, EPTC, 에스프로카르브, 물리네이트, 페블레이트, 프로술포카르브, 티오벤카브 (벤티오카브), 트리-알레이트 또는 베르놀레이트, 벤푸레세이트 또는 퍼플루이돈을 사용할 수 있다.

[426] 상기 유사분열 억제제로는 카르바메이트로서 아술람, 카르베타미드, 클로르프로팜, 오르벤카르브, 프론아미드 (프로피자미드), 프로팜 또는 티오카르바질, 디니트로아닐린로서 베네펜, 부트랄린, 디니트라민, 에탈플루랄린, 플루클로랄린, 오리잘린, 펜디메탈린, 프로디아민 또는 트리플루랄린, 피리딘으로서 디티오피르 또는 티아조피르, 부타미포스, 클로르탈-디메틸 (DCPA) 또는 말레산 히드라지드를 사용할 수 있다.

[427] 상기 프로토포르피리노겐 IX 옥시다제 억제제는 다이페닐 에테르로서 아시플루오르펜, 아시플루오르펜-나트륨, 아클로니펜, 비페녹스, 클로르니트로펜 (CNP), 에톡시펜, 플루오로디펜, 플루오로글리코펜-에틸, 포메사펜, 푸릴옥시펜, 락토펜, 니트로펜, 니트로플루오르펜 또는 옥시플루오르펜, 옥사다이아졸로서 옥사디아르길 또는 옥사디아존, 사이클릭 이미드로서 아자페니딘, 부타펜아실, 카르펜트라존-에틸, 시니돈-에틸,

플루미클로락-펜틸, 플루미옥사진, 플루미프로핀, 플루프로파실, 플루티아세트-메틸, 술펜트라존 또는 티디아지민, 피라졸로서 피라플루펜-에틸을 사용할 수 있다.

- [428] 상기 광합성 억제제는 프로파닐, 피리데이트 피리다폴, 벤조티아디아지논으로서 벤타존, 디니트로페놀로서 브로모페녹심, 디노셉, 디노셉-아세테이트, 디노테르브 또는 DNOC, 디피리딜렌으로서 시페르퀴트-클로라이드, 디펜조퀴트-메틸술페이트, 디퀴트 또는 파라퀴트-디클로라이드, 우레아로서 클로르브로무론, 클로로톨루론, 디페녹수론, 디메푸론, 디우론, 에티디무론, 페누론, 플루오메투론, 이소프로투론, 이소우론, 리누론, 메타벤즈티아주론, 메타졸, 메토벤주론, 메톡수론, 모노리누론, 네부론, 시두론 또는 테부티우론, 페놀로서 브로목시닐 또는 이옥시닐, 클로리다존, 트리아진으로서 아메트린, 아트라진, 시아나진, 데스메트린, 디메타메트린, 헥사지논, 프로메톤, 프로메트린, 프로파진, 시마진, 시메트린, 테르부메톤, 테르부트린, 테르부틸아진 또는 트리에타진, 트리아지논으로서 메타미트론 또는 메트리부진, 우라실로서 브로마실, 레나실 또는 테르바실, 비스카르바메이트로서 데스메디팜 또는 펜메디팜을 사용할 수 있다.

- [429] 상기 상승작용제로는 옥시란으로서 트리디판을 사용할 수 있고, 상기 성장 물질로는 아릴옥시알칸산으로서 2,4-DB, 클로메프로프, 디클로르프로프, 디클로르프로프-P(2,4-DP-P), 플루오르옥시피르, MCPA, MCPB, 메코프로프, 메코프로프-P 또는 트리클로피르, 벤조산으로서 클로르암벤 또는 디캄바, 퀴놀린카르복실산으로서 퀴클로락 또는 퀴메락을 사용할 수 있으며 상기 세포벽 합성 억제제 이속사벤 또는 디클로베닐을 사용할 수 있다.

- [430] 상기 기타 제초제로는 다이클로로프로피온산으로서 달라폰, 다이히드로벤조푸란으로서 에토푸메세이트, 페닐아세트산으로서 클로르페낙(페낙), 또는 아지프로트린, 바르반, 벤솔리드, 벤즈티아주론, 벤조플루오르, 부미나포스, 부티다졸, 부투론, 카펜스트롤, 클로르부팜, 클로르펜프로프-메틸, 클로르옥수론, 신메틸린, 쿠밀루론, 사이클루론, 시프라진, 시프라졸, 디벤질루론, 디프로페트린, 딤론, 에글리나진-에틸, 엔도탈, 에티오진, 플루카바존, 플루오르벤트라닐, 플루폭삼, 이소카르바미드, 이소프로팔린, 카르부틸레이트, 메플루이디드, 모누론, 나프로파미드, 나프로파닐리드, 니트랄린, 옥사사이클로메폰, 페니소팜, 피페로포스, 프로시아진, 프로플루랄린, 피리부티카르브, 섹부메톤, 술팔레이트(CDEC), 테르부카르브, 트리아지플람, 트리아펜아미드 또는 트리메투론 및 이들의 환경친화적 염을 사용할 수 있다.

- [431] 본 발명에 따른 화합물은 유해 식물에 대해 제초 활성을 갖는다. 상기 '유해 식물'은 농작물 경작지에서 자라는 원하지 않는 식물로, 방제가 필요한 식물을 일컫는다. 잡초는 그 수가 매우 많고, 분류방법도 매우 다양하다.

- [432] 통상적인 잡초 분류방법으로서 형태에 따라 화본과 잡초, 사초과 잡초, 광엽 잡초로 분류하기도 한다. 상기 화본과 잡초는 수수, 돌피, 개밀, 미국개기장, 바랭이, 민바랭이, 왕바랭이, 강아지풀, 수강아지풀, 가을강아지풀, 드렁새, 비노리, 큰비노리, 가락지조, 포아풀 또는 왕포아풀 등이 포함된다. 상기 사초과 잡초는 금방동사니, 올챙이고랭이, 향부자, 너도방동사니, 쇠털골, 올방개, 매자기 등이 포함된다. 상기 광엽 잡초는 물달개비, 까마중, 도꼬마리 등이 포함된다.
- [433] 또한, 잡초의 엽수에 따라 단자엽 또는 쌍자엽 잡초로 분류하기도 한다. 단자엽 잡초 중으로는 화본과 잡초 또는 사초과 잡초가 포함될 수 있다. 쌍자엽 잡초 중으로는 한련초, 털진득찰, 중대가리풀, 개쑥갓, 쑥, 미국가막사리, 서양민들레, 개망초, 망초, 털별꽃아재비, 지칭개, 보리쟁이, 사철쑥, 도깨비바늘, 진득찰, 단풍잎돼지풀, 씀바귀, 고들빼기, 왕고들빼기, 미국쑥부쟁이, 조뱅이, 민들레, 돼지풀, 뚱딴지, 붉은서나물 등의 국화과 잡초; 향유, 석잠풀, 들깨풀, 익모초 등의 꿀풀과 잡초; 깨풀, 큰땅빈대, 애기땅빈대 등의 대극과 잡초; 주름잎, 발뚝외풀 등의 현삼과 잡초; 까마중, 미국까마중 등의 가지과 잡초; 개비름, 가는털비름 등의 비름과 잡초; 팽이밥, 선팽이밥 등의 팽이밥과 잡초; 유럽쥐손이풀, 이질풀 등의 쥐손이풀과 잡초; 수박풀, 어저귀 등의 아욱과 잡초; 환삼덩굴, 삼 등의 삼과 잡초; 여뀌바늘, 겹달맞이꽃 등의 바늘꽃과 잡초; 쇠비름 등의 쇠비름과 잡초; 쇠뜨기 등의 속새과 잡초; 반하 등의 천남성과 잡초; 사상자 등의 산형과 잡초; 석류풀 등의 석류과 잡초; 닭의장풀 등의 닭의장풀과 잡초; 돌나물 등의 돌나물과 잡초; 애기똥풀 등의 양귀비과 잡초; 박주가리 등의 박주가리과 잡초; 제비꽃 등의 제비꽃과 잡초; 쇠별꽃 등의 석죽과 잡초; 모시물통이 등의 췌기풀과 잡초; 꽃마리 등의 지치과 잡초; 질경이 등의 질경이과 잡초; 개소시랑개비 등의 장미과 잡초; 물달개비 등의 물옥잠과 잡초 등이 포함될 수 있다.
- [434]
- [435] [실험예]
- [436] 다음은 본 발명의 화합물들이 나타내는 잡초방제 효과를 실험한 예이다.
- [437]
- [438] 실험예 1. 수면처리 실험
- [439] 체(sieve)로 쳐서 보관된 논흙을 교반기에 넣어 물을 공급하면서 섞어 곤죽이 되도록 하였고, 토양 2 kg당 수도용 복합비료(N-P-K : 21-17-17)가 1 g씩 들어가도록 섞어주었다. 토양 중에 혼입된 종자와 토양 미생물에 의한 실험상의 오차를 방지하기 위해 120°C에서 30분간 토양 멸균기에서 증기 멸균하여 사용하였다.
- [440] 파종은, 논 흙 표면을 고르게 편 후 적당량의 종자를 적절한 위치에 뿌려주고, 흙 속으로 묻힐 수 있도록 눌러 주었다. 물달개비 (*M. vaginalis*), 올챙이고랭이 (*S. juncooides*)는 2 mm 이내 정도에 묻히게 하였고, 피는 1 cm 이상 묻어 주어 발아시

물에 뜨지 않도록 하였다. 파종후 2~3일 내에 2 엽기의 벼를 포트당 2개씩 이앙하였다.

[441] 약제처리는 벼 이앙 후 15일경에, 소요 원제량에 최종 조제액이 트윈 (Tween) 20 0.2%, 아세톤 50%, 물 50%가 되도록 조제하였다. 활성화합물의 양은 원하는 특정 량이 되도록 선택하였다.

[442] 약제처리 후 온실조건(주간온도 25~35°C/야간온도 20~25°C, 14시간 광주기)에서 2주 동안 생육시킨 다음, 각 식물에 대한 제초활성을 잡초에 대해서는 0(무방제) ~ 100(완전방제), 작물에는 0(무해) ~ 10(완전고사) 등급표에 준하여 달관 조사하여 무 처리구에 대한 방제가로 평가하였다.

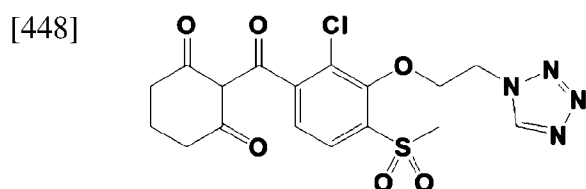
[443]

[444] 실험에 2 : 경엽처리 실험

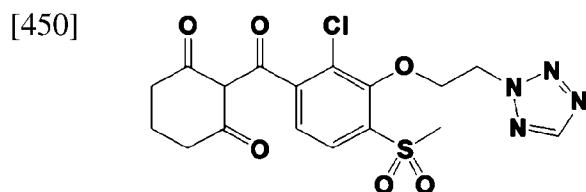
[445] 경엽처리는 표면적 350 cm² 사각플라스틱 포트에 원예용 상토를 충전하였다. 그리고, 저온고 (6°C)에 보관중인 바랭이, 수수, 돌피 3종의 화본과 잡초 및 까마중, 도꼬마리 2종의 광엽 잡초의 종자 (10~15립), 지하경 (2개체) 및 벼를 파종하였다. 온실조건 (평균 온도 30±5°C, 광/암=14/10시간)에서 일정기간 생육시킨 후, 실험화합물 최종 처리량을 75 g a.i./ha양이 되도록 희석제 (50% 아세톤, Tween-20 0.1% 포함)로 희석하여 실험화합물 용액을 조제하였다. 조제된 실험화합물 용액을 포트 당 14 mL 양으로 흡 후드 내에서 핸드 스프레이를 이용하여 경엽처리하였다. 상기와 동일한 온실조건에서 관리하였고, 7일 및 14일 후(필요 시 21일 후)에 외형적인 증상 및 약효/약해를 잡초에 대해서는 0(무방제) ~ 100(완전방제), 작물에는 0(무해) ~ 10(완전고사) 등급표에 준하여 달관 조사하여 무 처리구에 대한 방제가로 평가하였다.

[446] 또한, 본 실험에서는 대조화합물로서 특허문헌 1(국제공개특허공보 WO2003-066607호)에 개시된 화합물을 사용하였으며, 대조화합물 1과 2의 화학구조는 하기와 같다.

[447] [대조화합물 1]



[449] [대조화합물 2]



[451] 본 발명의 화합물에 대해 수면처리 실험한 결과는 하기 표 4에 나타내었고 경엽처리 실험한 결과는 하기 표 5에 나타내었다.

[452] [표4]

수면처리 제초 활성시험 (200g a.i./ha)			
실험화합물	잡초		작물
	물달개비	올챙이고랭이	벼
화합물번호 2	99	88	-
화합물번호 4	97	75	-
화합물번호 7	100	95	-
화합물번호 9	100	90	0.0
화합물번호 12	97	80	-
화합물번호 27	97	75	0.0
화합물번호 32	100	75	-
화합물번호 35	97	85	0.0
대조화합물 1	97	65	3.0
대조화합물 2	100	90	3.0

[453] 상기 표 4의 수면처리 제초활성 시험결과에 의하면, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 물달개비, 올챙이고랭이와 같은 난방제 논 잡초를 방제하는 효과가 탁월하였다. 또한, 제초활성이 우수한 것으로 확인되고 있는 화합물번호 9, 27 및 35의 화합물과 대조화합물 1 및 2에 대하여 작물 약해실험을 실시한 결과가 상기 표 4에 기재되어 있다. 상기 표 4에 의하면, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 벼에 대한 높은 안전성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[454] [표5]

경엽처리 제초 활성시험 (75g a.i./ha)						
실험화합물	잡초					작물
	수수	돌피	바랭이	까마중	도꼬마리	
화합물번호 41	95	98	98	100	100	-
화합물번호 44	70	95	70	100	98	0.0
화합물번호 48	70	98	80	100	98	0.0
화합물번호 61	80	95	90	100	98	0.0
화합물번호 62	98	98	100	100	98	0.0
화합물번호 63	100	98	98	100	98	-
화합물번호 67	98	95	95	100	98	0.0
화합물번호 68	98	98	98	100	98	0.0
화합물번호 69	90	95	95	100	98	-
화합물번호 70	98	98	98	100	100	0.0
화합물번호 71	80	95	95	100	90	-
화합물번호 91	98	95	98	100	98	0.0
화합물번호 94	98	95	98	100	98	-
화합물번호 96	98	98	100	100	98	-
화합물번호 101	98	100	100	100	98	-
화합물번호 104	70	98	80	100	98	0.0
화합물번호 118	98	98	95	100	98	-
화합물번호 119	98	95	98	100	98	-
화합물번호 120	80	95	90	100	95	-
화합물번호 121	95	98	70	100	90	-
화합물번호 123	95	98	100	100	98	-

화합물번호 124	100	98	98	100	98	-
화합물번호 125	100	98	98	98	95	-
화합물번호 133	100	98	98	100	98	-
화합물번호 135	100	95	98	100	90	-
화합물번호 136	100	98	98	100	80	-
대조화합물 1	40	95	60	98	95	3.0
대조화합물 2	95	98	95	95	80	5.0

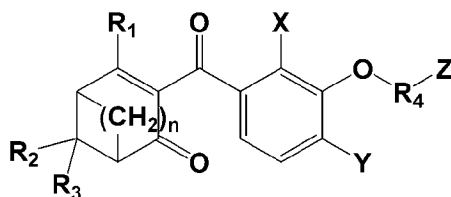
[455] 상기 표 5의 경엽처리 제초활성 시험결과에 의하면, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 수수, 돌피, 바랭이, 까마중, 도꼬마리와 같은 잡초를 방제하는 효과가 탁월하였다. 또한, 제초활성이 우수한 것으로 확인되고 있는 화합물번호 44, 48, 61, 62, 67, 68, 70, 91, 104의 화합물과 대조화합물 1 및 2에 대하여 작물 약해실험을 실시한 결과가 상기 표 5에 기재되어 있다. 상기 표 5에 의하면, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 벼에 대한 높은 안전성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[456]

[457]

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 벤조일사이클로헥사다이온 화합물 및 이의 농약학적으로 허용 가능한 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물 :
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

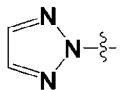
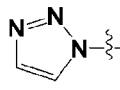
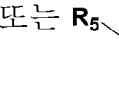
R₁은 할로젠원자, 하이드록시기, 또는 -O-C(O)-(C₁~C₆알킬)를 나타내고;

R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소원자, 또는 C₁~C₆알킬기를 나타내고;

R₄는 -C₁~C₆알킬렌-, -C₂~C₆알케닐렌-, -C₂~C₆알키닐렌-, C₁~C₆할로알킬렌기, -(C₁~C₆알킬렌)-O-(C₁~C₆알킬렌)-, 또는 -(C₁~C₆알킬렌)-S-(C₁~C₆알킬렌)-를 나타내고;

X는 할로젠원자, 또는 C₁~C₆알킬기를 나타내고;

Y는 -NO₂, 또는 -S(O)₂-(C₁~C₂알킬)를 나타내고;

Z는 , , 또는 로부터 선택되고,

(Z-1)

(Z-2)

(Z-3)

R₅는 수소원자, 할로젠원자, C₁~C₆알킬기, 또는 C₁~C₆할로알킬기를 나타내고;

n은 0, 1, 또는 2의 정수를 나타낸다.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,

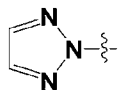
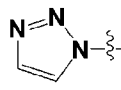
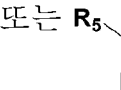
상기 R₁은 할로젠원자, 하이드록시기, 또는 -O-C(O)-(C₁~C₄알킬)를 나타내고;

상기 R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기, 에틸기, 노말프로필기, 또는 이소프로필기를 나타내고;

상기 R₄는 -C₁~C₄알킬렌-, -C₂~C₄알케닐렌-, -C₂~C₄알키닐렌-, -C₁~C₄할로알킬렌-, -(C₁~C₄알킬렌)-O-CH₂-, -(C₁~C₄알킬렌)-O-CH₂CH₂-, -(C₁~C₄알킬렌)-S-CH₂-, 또는 -(C₁~C₄알킬렌)-S-CH₂CH₂-를 나타내고;

상기 X는 할로젠원자, 또는 C₁~C₄알킬기를 나타내고;

상기 Y는 -NO₂, 또는 -S(O)₂-CH₃를 나타내고;

상기 Z는 , , 또는 로부터 선택되고,

(Z-1)

(Z-2)

(Z-3)

상기 R₅는 수소원자, 할로젠원자, C₁~C₄알킬기, 또는 C₁~C₄

할로알킬기를 나타내고;

상기 n은 0, 1, 또는 2의 정수를 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 3]

제 1 항에 있어서,

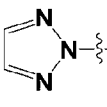
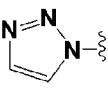
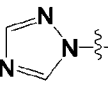
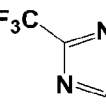
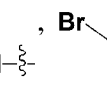
상기 R₁은 클로로원자, 하이드록시기, 또는 -O-C(O)-(C₁~C₄알킬)를 나타내고;

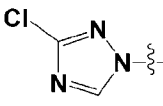
상기 R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소원자, 또는 메틸기를 나타내고;

상기 R₄는 -C₁~C₄알킬렌-, -C₂~C₄알케닐렌-, -C₂~C₄알키닐렌-, -C₁~C₂할로알킬렌-, -(C₁~C₂알킬렌)-O-CH₂-, -(C₁~C₂알킬렌)-O-CH₂CH₂-, -(C₁~C₂알킬렌)-S-CH₂-, 또는 -(C₁~C₂알킬렌)-S-CH₂CH₂-를 나타내고;

상기 X는 클로로원자, 또는 메틸기를 나타내고;

상기 Y는 -NO₂, 또는 -S(O)₂-CH₃를 나타내고;

상기 Z는 , , , ,  또는

를 나타내고;

(Z-3-4)

상기 n은 0, 또는 2의 정수를 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 4]

제 1 항에 있어서,

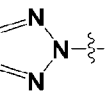
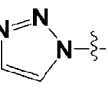
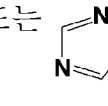
상기 R₁은 클로로원자, 하이드록시기, 또는 -O-C(O)-(C₁~C₄알킬)를 나타내고;

상기 R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소원자, 또는 메틸기를 나타내고;

상기 R₄는 -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -CH₂CH(CH₃)-, -(CH₂)₄-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -(CH₂)₅-, -CH₂C(CH₃)₂CH₂-, *cis* -CH₂CH=CHCH₂-, *trans* -CH₂CH=CHCH₂-, -CH₂C≡CCH₂-, -CH₂CHF-, -CH₂-O-CH₂-, -(CH₂)₂-O-CH₂-, -CH₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -CH₂-S-CH₂-, -(CH₂)₂-S-CH₂-, -CH₂-S-(CH₂)₂-, 또는 -(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-를 나타내고;

상기 X는 클로로원자, 또는 메틸기를 나타내고;

상기 Y는 -NO₂, 또는 -S(O)₂-CH₃를 나타내고;

상기 Z는 ,  또는 를 나타내고;

(Z-1)

(Z-2)

(Z-3-1)

상기 n은 0, 또는 2의 정수를 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 5]

제 1 항에 있어서,

2-(3-(2-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-엔-1-온 (화합물번호 2);

2-(3-(4-(2*H*-1,2,3-트리아졸-2-일)부톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-

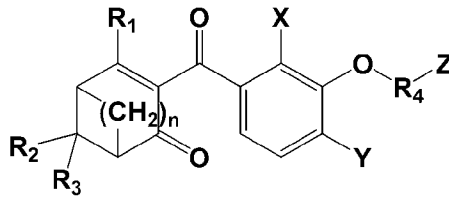
3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 4);
 2-(3-(2-(1H-1,2,3-트리아졸-1-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-
 3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 7);
 2-(3-(4-(1H-1,2,3-트리아졸-1-일)부톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-
 3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 9);
 2-(3-(2-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-
 3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 12);
 3-(3-(2-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-
 4-하이드록시바이사이클로[3.2.1]옥-3-텐-2-온 (화합물번호 27);
 2-(3-(2-(3-브로모-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포
 닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 32);
 2-(3-(2-((1H-1,2,3-트리아졸-1-일)메톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)
 벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 35);
 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-
 하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 41);
 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-나이트로벤조일)-3-하
 이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 44);
 2-(3-((4-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)부-2-틴-1-일)옥시)-2-클로로-4-(메틸설포
 닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 48);
 3-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포
 닐)벤조일)-4-하이드록시바이사이클로[3.2.1]옥-3-텐-2-온 (화합물번호
 61);
 3-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포
 닐)벤조일)-4-옥소바이사이클로[3.2.1]옥-2-텐-2-일 아세테이트
 (화합물번호 62);
 3-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포
 닐)벤조일)-4-옥소바이사이클로[3.2.1]옥-2-텐-2-일
 사이클로프로판카르복실레이트 (화합물번호 63);
 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)
 벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 67);
 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)
 벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 사이클로프로판카르복실레이트
 (화합물번호 68);
 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)
 벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아이소부티레이트 (화합물번호 69);
 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)
 벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 피발레이트 (화합물번호 70);
 2-(3-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-

옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 71);
 2-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-클로로사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 91);
 3-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-클로로바이사이클로[3.2.1]옥-3-텐-2-온 (화합물번호 94);
 3-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-4-클로로바이사이클로[3.2.1]옥-3-텐-2-온 (화합물번호 96);
 2-(3-(2-(1H-1,2,3-트리아졸-1-일)에톡시)에톡시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 101);
 2-(3-((4-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)부-2-틴-1-일)옥시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아이소부티레이트 (화합물번호 104);
 2-(3-(3-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)프로폭시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-플루오로사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 118);
 2-(3-(3-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)프로폭시)-2-클로로-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-브로모사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 119);
 2-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-메틸-4-나이트로벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 120);
 2-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-메틸-4-나이트로벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 121);
 2-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-하이드록시사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 123);
 2-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 124);
 2-(3-(2-(2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-클로로사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 125);
 3-클로로-2-(3-(2-플루오로-2-(1H-1,2,3-트리아졸-1-일)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 133);
 3-클로로-2-(3-(2-플루오로-2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)사이클로헥-2-센-1-온 (화합물번호 135);
 2-(3-(2-플루오로-2-(2H-1,2,3-트리아졸-2-일)에톡시)-2-메틸-4-(메틸설포닐)벤조일)-3-옥소사이클로헥-1-센-1-일 아세테이트 (화합물번호 136); 및
 농약학적으로 허용 가능한 이들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물.

[청구항 6]

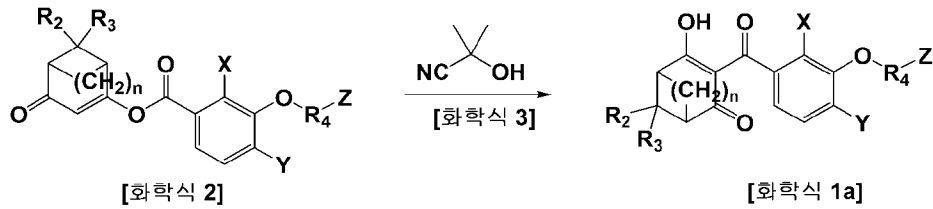
하기 화학식 1로 표시되는 벤조일사이클로헥산다이온 화합물 및 이의 농약학적으로 허용 가능한 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 활성성분 0.1 중량% 내지 99.9 중량%; 및
 계면활성제와 고체 또는 액체 희석제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종

이상의 첨가제 0.1 중량% 내지 99.9 중량%; 를 포함하는 제초제 조성물.
[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, X, Y, Z 및 n은 각각 상기 청구항 1에서 정의한 바와 같다)

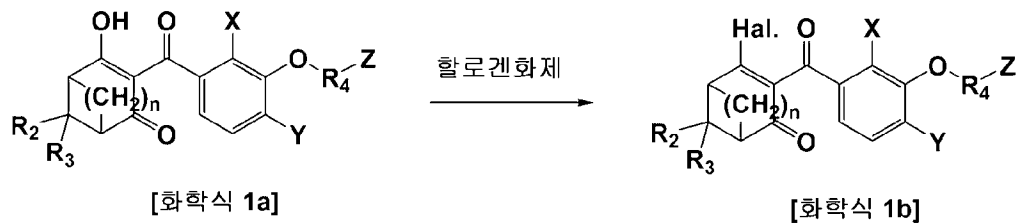
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 조성물이 수화제, 현탁제, 유제, 유탁제, 미탁제, 액제, 분산성 액제, 입상수화제, 입제, 분제, 액상수화제, 입상수화제, 수면부상성입제, 또는 정제로 제제화된 것을 특징으로 하는 제초제 조성물.
- [청구항 8] 제 6 항에 있어서,
상기 활성성분은 추가로 아세틸-CoA 카르복실라제 억제제(ACC), 아세토락테이트 신타제 억제제(ALS), 아미드, 옥신 제초제, 옥신 수송 억제제, 카로테노이드 생합성 억제제, 에놀피루빌시킴에이트 3-포스페이트 신타제 억제제(ESPS), 글루타민 신테타제 억제제, 지질 생합성 억제제, 유사분열 억제제, 프로토포르피리노겐 IX 옥시다제 억제제, 광합성 억제제, 상승작용제, 성장 물질, 세포벽 생합성 억제제, 및 공지 제초제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 성분을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제초제 조성물.
- [청구항 9] 제 6 항 내지 제 8 항으로 이루어진 군으로부터 선택된 제초제 조성물을 처리하여 잡초를 방제하는 방법.
- [청구항 10] 제 9항에 있어서, 수면처리 또는 경엽처리하여 잡초를 방제하는 방법.
- [청구항 11] 제 9 항에 있어서,
벼에는 안전하면서, 화본과 잡초, 사초과 잡초, 광엽 잡초, 또는 이들의 조합을 방제하는 방법.
- [청구항 12] 제 9 항에 있어서,
바랭이, 수수, 돌피, 올챙이고랭이, 물달개비, 까마중 또는 도꼬마리로 이루어진 군으로부터 선택된 잡초를 방제하는 방법.
- [청구항 13] 하기 화학식 2로 표시되는 3-옥소-1-사이클로알케닐-3-알콕시 벤조에이트와 하기 화학식 3으로 표시되는 아세톤 시아노하이드린 시약을 반응시켜 제조하는, 하기 화학식 1a로 표시되는 벤조일사이클로헥산다이온 화합물의 제조방법 :



(상기 반응식에서, R_2 , R_3 , R_4 , X , Y , Z 및 n 은 각각 상기 청구항 1에서 정의한 바와 같다)

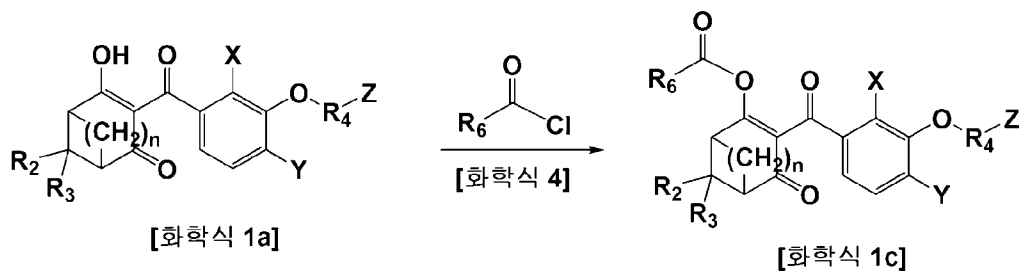
[청구항 14] 제 13 항에 있어서,
상기 반응은 시안화 화합물과 염기 존재 하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 벤조일사이클로헥사다이온 화합물의 제조방법.

[청구항 15] 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물을 할로젠화 시약과 반응시켜 제조하는, 하기 화학식 1b로 표시되는 벤조일사이클로헥산다이온 화합물의 제조방법 :



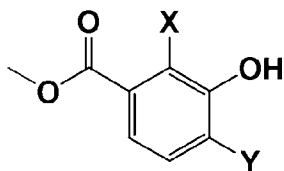
(상기 반응식에서, R_2 , R_3 , R_4 , X , Y , Z 및 n 은 각각 상기 청구항 1에서 정의한 바와 같고, Hal.은 할로젠원자를 나타낸다)

[청구항 16] 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물을 $R^6-C(O)-Cl$ 로 표시되는 알킬카르보닐 클로라이드와 반응시켜 제조하는, 하기 화학식 1c로 표시되는 벤조일사이클로헥산다이온 화합물의 제조방법 :

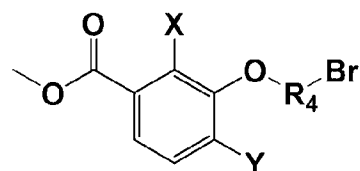
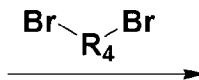


(상기 반응식에서, R_2 , R_3 , R_4 , X , Y , Z 및 n 은 각각 상기 청구항 1에서 정의한 바와 같고, R_6 는 $C_1 \sim C_4$ 알킬기를 나타낸다.)

[청구항 17] 제 13 항에 있어서,
상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 4단계의 과정을 수행하여 제조된 것을 특징으로 하는 벤조일사이클로헥사다이온 화합물의 제조방법 :
1단계) 하기 화학식 5로 표시되는 치환된 메틸 하이드록시벤조에이트를 다이브로모알칸 시약과 반응시켜, 하기 화학식 6으로 표시되는 치환된 메틸 브로모알콕시 벤조에이트를 제조하는 과정;



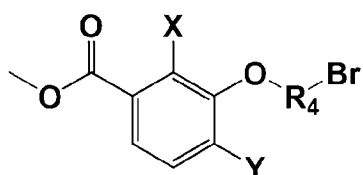
[화학식 5]



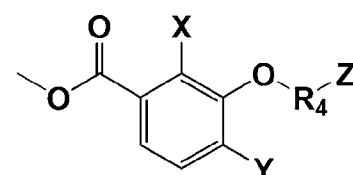
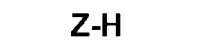
[화학식 6]

(상기 반응식에서, R_4 , X 및 Y는 각각 상기 청구항 1에서 정의한 바와 같다)

2단계) 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 Z-H로 표시되는 아졸시약과 반응시켜, 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 제조하는 과정;



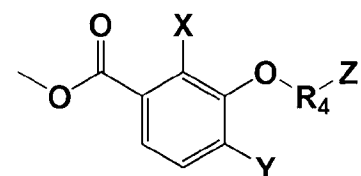
[화학식 6]



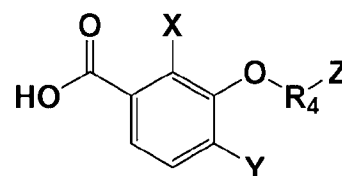
[화학식 7]

(상기 반응식에서, R_4 , X, Y 및 Z는 각각 상기 청구항 1에서 정의한 바와 같다)

3단계) 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 가수분해 반응시켜, 하기 화학식 8로 표시되는 벤조산 화합물을 제조하는 과정; 및



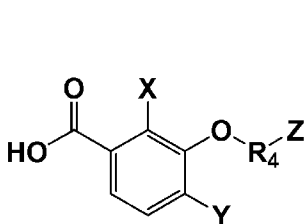
[화학식 7]



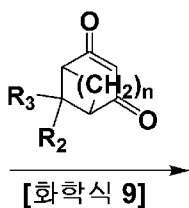
[화학식 8]

(상기 반응식에서, R_4 , X, Y 및 Z는 각각 상기 청구항 1에서 정의한 바와 같다)

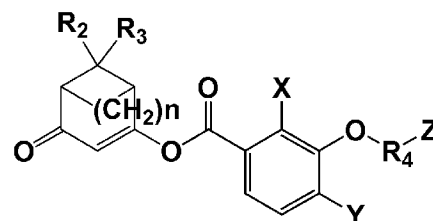
4단계) 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 하기 화학식 9로 표시되는 사이클로알칸 다이온 시약과 반응시켜, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조하는 과정.



[화학식 8]



[화학식 9]



[화학식 2]

(상기 반응식에서, R_4 , X, Y 및 Z는 각각 상기 청구항 1에서 정의한 바와

같다)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/005820**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***A01N 31/06(2006.01)i, A01N 31/08(2006.01)i, A01N 29/10(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N 31/06; C07C 49/835; A01N 41/06; C07D 257/04; A01N 41/10; C07C 317/24; A01N 31/08; C07D 403/12; A01N 43/40; A01N 29/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & STN(Registry, CAplus) & google & Keywords: benzoylcyclohexanedione, herbicide, herbicide-resistant weed

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2004-0081193 A (BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT) 20 September 2004 See claims 1, 5, 6, 8; pages 4, 5, 10-12, 24, 25, 145, 146; table 1, compounds 763, 822; and table 2, compounds 2569, 2628.	1-8,13-17
A	WO 00-00029 A1 (NOVARTIS AG. et al.) 06 January 2000 See abstract; and claim 1.	1-8,13-17
A	WO 2005-123667 A1 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG.) 29 December 2005 See claim 1; and page 75, table 1.	1-8,13-17
A	WO 03-022051 A1 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG.) 20 March 2003 See claim 1; and page 21, table 1.	1-8,13-17
A	US 5536703 A (LEE, S. -F.) 16 July 1996 See claim 1.	1-8,13-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 AUGUST 2016 (25.08.2016)

Date of mailing of the international search report

25 AUGUST 2016 (25.08.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/005820

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **10-12**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 10-12 refer to a claim not meeting the requirement of PCT Rule 6.4(a) and thus claims 10-12 are not clear.

3. ☒ Claims Nos.: **9**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/005820

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2004-0081193 A	20/09/2004	AU 2003-210186 A1	02/09/2003
		CA 2475336 A1	14/08/2003
		CN 1642925 C	20/07/2005
		EP 1476437 A1	17/11/2004
		JP 2003-238540 A	27/08/2003
		JP 2006-513130 A	20/04/2006
		US 2005-0090398 A1	28/04/2005
		WO 03-066607 A1	14/08/2003
WO 00-00029 A1	06/01/2000	AU 4900699 A	17/01/2000
		BR 9911587 A	20/03/2001
		CA 2332348 A1	06/01/2000
		CN 1310583 A	29/08/2001
		EP 1089624 A1	11/04/2001
		US 2001-0004628 A1	21/06/2001
		US 2003-0114309 A1	19/06/2003
		US 6413907 B2	02/07/2002
WO 2005-123667 A1	29/12/2005	AR 049448 A1	02/08/2006
		GT 200500166 A	02/03/2006
WO 03-022051 A1	20/03/2003	CA 2453259 A1	20/03/2003
		EP 1423004 A1	02/06/2004
		MX PA04001981 A	07/06/2004
		US 2004-0242456 A1	02/12/2004
US 5536703 A	16/07/1996	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

A01N 31/06(2006.01)I, A01N 31/08(2006.01)I, A01N 29/10(2006.01)I

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

A01N 31/06; C07C 49/835; A01N 41/06; C07D 257/04; A01N 41/10; C07C 317/24; A01N 31/08; C07D 403/12; A01N 43/40; A01N 29/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & STN(Registry, CAplus) & google & 키워드: 벤조일사이클로
헥사다이온, 제초제, 저항성 잡초

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2004-0081193 A (바이엘 크롭사이언스 아게) 2004.09.20 청구항 1, 5, 6, 8; 페이지 4, 5, 10-12, 24, 25, 145, 146; 표1, 화합물 763, 822 ; 및 표2, 화합물 2569, 2628 참조.	1-8,13-17
A	WO 00-00029 A1 (NOVARTIS AG 등) 2000.01.06 요약; 및 청구항 1 참조.	1-8,13-17
A	WO 2005-123667 A1 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG) 2005.12.29 청구항 1; 및 페이지 75, 표 1 참조.	1-8,13-17
A	WO 03-022051 A1 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG) 2003.03.20 청구항 1; 및 페이지 21, 표 1 참조.	1-8,13-17
A	US 5536703 A (LEE, S. -F.) 1996.07.16 청구항 1 참조.	1-8,13-17

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지
않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된
문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후
에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신
규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일
또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과
조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명
은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 08월 25일 (25.08.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 08월 25일 (25.08.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조한술

전화번호 +82-42-481-5580



제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☒ 청구항: 10-12
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 제10항 내지 제12항은 PCT 규칙 6.4(a)의 규정을 충족시키지 않는 항을 인용하고 있으므로 불명료합니다.
3. ☒ 청구항: 9
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2004-0081193 A	2004/09/20	AU 2003-210186 A1 CA 2475336 A1 CN 1642925 C EP 1476437 A1 JP 2003-238540 A JP 2006-513130 A US 2005-0090398 A1 WO 03-066607 A1	2003/09/02 2003/08/14 2005/07/20 2004/11/17 2003/08/27 2006/04/20 2005/04/28 2003/08/14
WO 00-00029 A1	2000/01/06	AU 4900699 A BR 9911587 A CA 2332348 A1 CN 1310583 A EP 1089624 A1 US 2001-0004628 A1 US 2003-0114309 A1 US 6413907 B2	2000/01/17 2001/03/20 2000/01/06 2001/08/29 2001/04/11 2001/06/21 2003/06/19 2002/07/02
WO 2005-123667 A1	2005/12/29	AR 049448 A1 GT 200500166 A	2006/08/02 2006/03/02
WO 03-022051 A1	2003/03/20	CA 2453259 A1 EP 1423004 A1 MX PA04001981 A US 2004-0242456 A1	2003/03/20 2004/06/02 2004/06/07 2004/12/02
US 5536703 A	1996/07/16	없음	