(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0149949
(43) 공개일자 2014년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 241/02 (2006.01) *C07C 243/16* (2006.01)
C07D 233/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0062024
(22) 출원일자 2013년05월30일
심사청구일자 2013년05월30일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
허남회
서울 서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배렉슬)
이병노
경기 용인시 기흥구 사은로126번길 46, 301동 1604호 (보라동, 현대모닝사이드1차아파트)
이원구
서울 서초구 동광로1길 112, 101동 2002호 (방배동, 롯데캐슬헤론)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **질소-함유 유기 화합물의 제조 방법**

(57) 요 약

본원은 히드라진-이산화탄소 결합 화합물 또는 히드라진 유도체를 2개 이상의 카르보닐기를 갖는 화합물과 반응시켜 질소-함유 유기 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

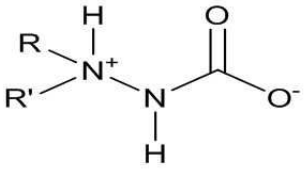
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 201235072.01
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 재단법인 한국연구재단
연구사업명 기본연구지원사업
연구과제명 히드라진 기반 무기 및 유기 형광 물질 연구
기 여 율 1/1
주관기관 서강대학교산학협력단
연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31

특허청구의 범위

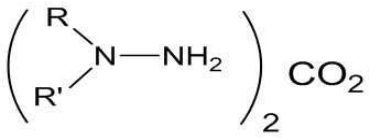
청구항 1

하기 화학식 I 또는 I'로 표현되는 히드라진-이산화탄소 또는 히드라진 유도체-이산화탄소 결합 화합물, 및 2개 이상의 카르보닐기를 갖는 하기 화학식 II, III 또는 IV로 표현될 수 있는 화합물을 반응시켜, 하기 화학식 V, VI, VII, VIII, IX 또는 X로 표현되는 화합물을 합성하는 것을 포함하는, 질소-함유 유기 화합물의 제조 방법:

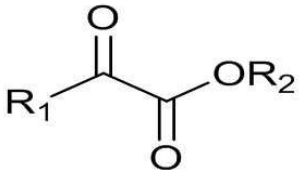
[화학식 I]



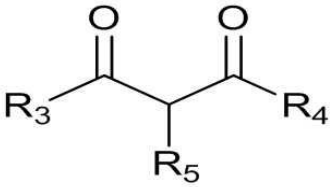
[화학식 I']



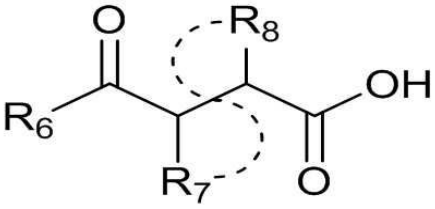
[화학식 II]



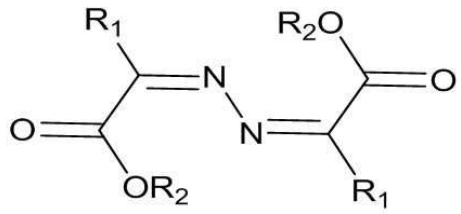
[화학식 III]



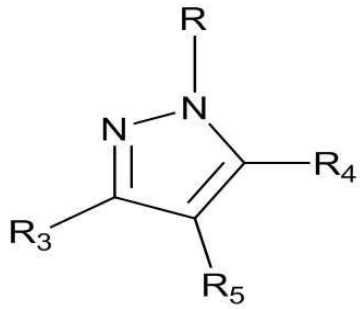
[화학식 IV]



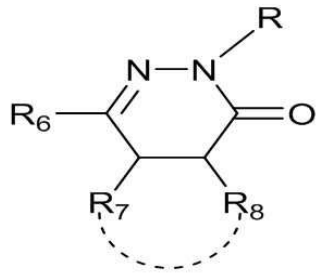
[화학식 V]



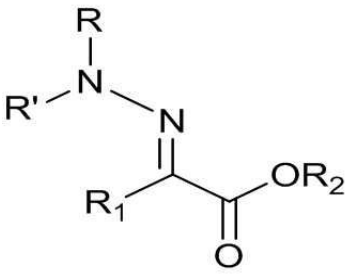
[화학식 VI]



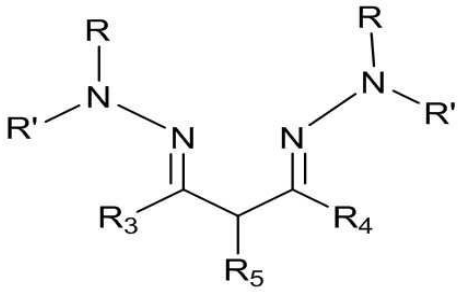
[화학식 VII]



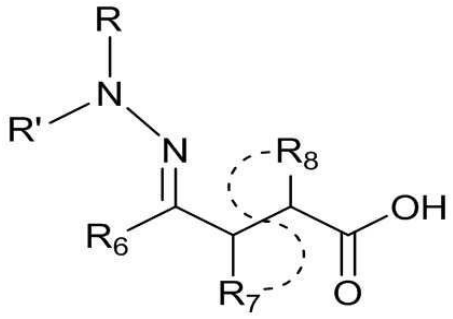
[화학식 VIII]



[화학식 IX]



[화학식 X]



상기 식들에서,

R, R', R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, 및 R_8 는 각각 독립적으로 수소이거나, 또는 할로겐(halogen) 원자, 니트로(nitro)기, 시아노(cyano)기, 유기산(COO-)기, 아민(amine)기, 아마이드(amide)기, 티올(thiol)기, 탄소수 1-30의, 지방족(aliphatic) 탄화수소, 또는 치환된 지방족(aliphatic) 탄화수소, 탄소수 3-30의, 치환된 지방족(aliphatic) 고리, 치환된 헤테로 지방족(aliphatic) 고리, 치환된 방향족(aromatic) 고리, 및 치환된 헤테로 방향족(aromatic) 고리로 이루어진 군에서 선택된 것이거나, 또는 탄소수 3-30의, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 지방족(aliphatic) 탄화수소, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 지방족(aliphatic) 고리, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 지방족(aliphatic) 고리, 및 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 방향족(aromatic) 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고,

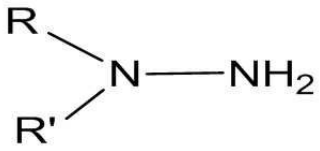
R_7 및 R_8 는 서로 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

상기 화학식 I 또는 I'의 R 및 R'이 모두 수소인 경우, 상기 화학식 III로 표현되는 화합물이 생성되고, 상기 화학식 I 또는 I'의 R'이 수소인 경우, 상기 화학식 V 및 VII로 표현되는 화합물이 생성되며, 화학식 I 또는 I'의 R, R' 이 모두 수소가 아닌 경우, 화학식 VIII 내지 X로 표현되는 화합물이 생성됨.

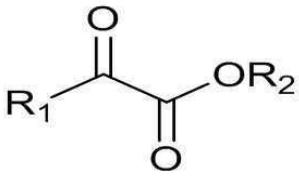
청구항 2

하기 화학식 XI 으로 표기되는 히드라진 유도체 화합물 또는 이들의 수화물, 및 2개 이상의 카르보닐기를 갖는 하기 화학식 II, III 또는 IV 로 표현될 수 있는 화합물을 반응시켜, 하기 화학식 V, VI, VII, VIII, IX 또는 X로 표현되는 화합물을 합성하는 것을 포함하는, 질소-함유 유기 화합물의 제조 방법:

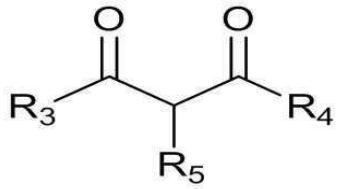
[화학식 XI]



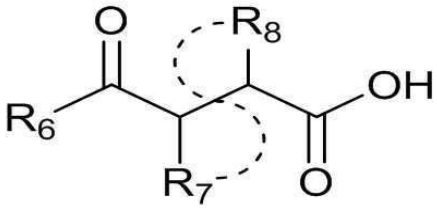
[화학식 II]



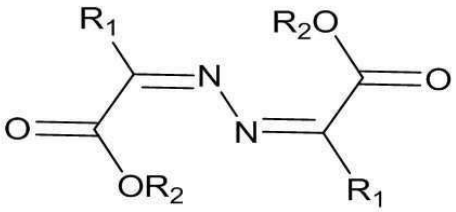
[화학식 III]



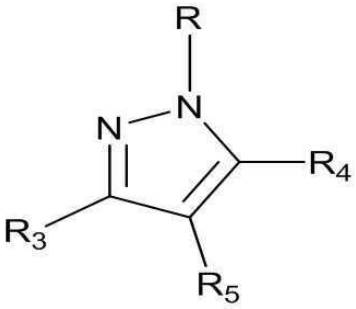
[화학식 IV]



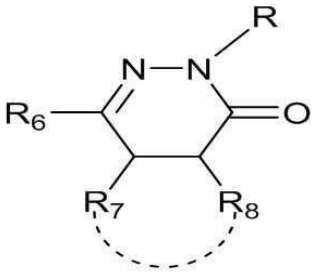
[화학식 V]



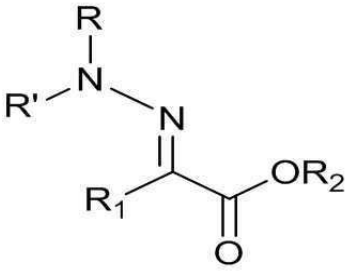
[화학식 VI]



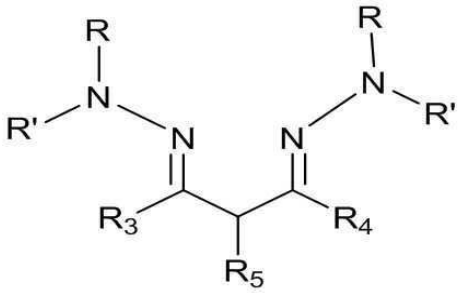
[화학식 VII]



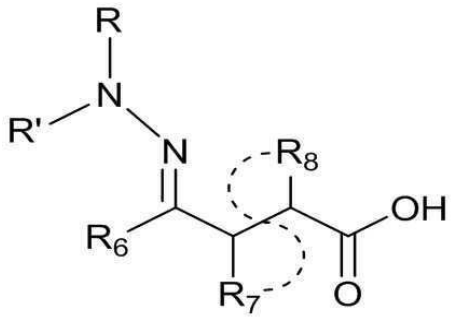
[화학식 VIII]



[화학식 IX]



[화학식 X]



상기에서,

R, R', R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, 및 R_8 는 각각 독립적으로 수소이거나, 또는 할로겐(halogen) 원자, 니트로(nitro)기, 시아노(cyano)기, 유기산(COO-)기, 아민(amine)기, 아마이드(amide)기, 티올(thiol)기, 탄소수 1-30의, 지방족(aliphatic) 탄화수소, 또는 치환된 지방족(aliphatic) 탄화수소, 탄소수 3-30의, 치환된 지방족(aliphatic) 고리, 치환된 헤테로 지방족(aliphatic) 고리, 치환된 방향족(aromatic) 고리, 및 치환된 헤테로 방향족(aromatic) 고리로 이루어진 군에서 선택된 것이거나, 또는 탄소수 3-30의, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 지방족(aliphatic) 탄화수소, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 지방족(aliphatic) 고리, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 지방족(aliphatic) 고리, 및 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 방향족(aromatic) 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고,

R_7 및 R_8 는 서로 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

상기 화학식 XI의 R 및 R'이 모두 수소인 경우, 상기 화학식 III로 표현되는 화합물이 생성되고, 상기 화학식 XI의 R'이 수소인 경우, 상기 화학식 V 및 VII로 표현되는 화합물이 생성되며, 화학식 XI의 R, R' 이 모두 수소가 아닌 경우, 화학식 VIII 내지 X로 표현되는 화합물이 생성됨.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 반응은 용매를 사용하지 않고 수행되는 것인, 질소-함유 유기 화합물의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 반응은 용매의 존재 하에서 수행되는 것인, 질소-함유 유기 화합물의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 용매는 탄소수 1 내지 15의 알코올, 탄소수 2 내지 16의 에테르, 탄소수 5 내지 15의 지방족 탄화수소, 탄소수 6 내지 15의 치환기가 있는 방향족 탄화수소, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 질소-함유 유기 화합물의 제조 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 용매는 총 질소-함유 유기 화합물에 대하여 70 중량% 이하인 것인, 질소-함유 유기 화합물의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨, 만니톨, 폴리올, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 질소-함유 유기 화합물의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 에테르는 디메틸에테르, 디에틸에테르 THF, 다이옥신, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 질소-함유 유기 화합물의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 화학식 V, VI, VII, VIII, IX 또는 X로 표현되는 화합물의 선택도가 50% 이상인 것인, 질소-함유 유기 화합물의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 화학식 V, VI, VII, VIII, IX 또는 X로 표현되는 화합물의 수율이 50% 이상인 것인, 질소-함유 유기 화합물의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은 히드라진-이산화탄소 또는 히드라진 유도체-이산화탄소 결합 화합물을 2개 이상의 카르보닐기를 갖는 화합물과 반응시켜 질소-함유 유기 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 히드라진(N_2H_4)은 암모니아(NH_3) 기체와 비슷한 화학적 성질을 갖지만 상온에서 투명한 액체로서 물과 비슷한 녹는점, 끓는점, 및 밀도를 갖는다. 히드라진은 고분자에 기공을 만드는 발포제, 농약이나 의약을 만드는데 필요한 전구체, 보일러 물의 산소 제거제, 연료 전지, 그리고 로켓의 연료 등으로 다양하게 사용되고 있다. 무수 히드라진(anhydrous hydrazine)은 만들기도 어렵지만 물을 제거해도 유독하고 다루기 어려워서 일반적으로 물에 희석한 수용액 상태로 보관해서 사용한다. 그럼에도 불구하고 액체 히드라진은 누출로 인한 화재 발생 및 주변 금속이나 물질과의 급격한 반응으로 오염을 야기시킬 수 있기 때문에 그 응용에 많은 제한이 따른다.

[0003] 액체 히드라진이 가지고 있는 이러한 문제점들을 줄이기 위한 한 방편으로서, 액체 히드라진과 황산이나 염산과 반응시켜서 만든 고체 히드라진 염(hydrazinium salt)을 만들어 액체 히드라진 대용으로 사용하는 것이 제안되었으나, 반응성이 떨어지고 반응 후 남은 음이온 제거 등과 같은 단점들로 인해서, 히드라진 염들은 그 종류가 다양하게 많이 개발되었음에도 불구하고 응용이 아주 제한적으로만 이루어지고 있다.

[0004] 상기 문제점을 해결하기 위하여, 미국 특허 제3,551,226호 및 제2,878,103호에 게재된 바와 같이, 난연성 기체인 이산화탄소를 이용해서 고체 히드라진을 제조하였다. 그러나 이 생성물은 고체 내에 수분을 포함하고 있으며 주로 카르바즈 산(carbazic acid, $HCO_2N_2H_3$)과 히드라지늄 카바제이트(hydrazinium carbazate, $N_2H_5CO_2N_2H_3$)로 구성되어 있어 히드라진과 이산화탄소의 비율이 일정하지 않아서 활용에 많은 제약을 가지고 있다.

[0005] 상기 액체 히드라진이 가지고 있는 이러한 문제점을 해결할 수 있는 한 가지 대안으로 본 발명자들은 이산화탄소와 액체 히드라진을 고압 반응을 통해서 안정한 고체 히드라진(hydrazinium carboxylate, $H_3N^+NHCO_2^-$)을 제조하는 방법을 보고한 바 있다. 액체 히드라진을 고압 이산화탄소와 반응시키면 이산화탄소가 히드라진 분자와 결합되어 카르밤 산 유도체로 변환된다. 이들 카르밤 산 유도체들은 대부분 공기 중에서 안정한 고체로 존재한다. 이들 고체 히드라진의 중요한 특징은 작은 외부적 변화에 의해서도 쉽게 원래의 히드라진 분자와 이산화탄소 기체로 분리될 수 있기 때문에 액상 히드라진과 같은 반응성을 가질 수 있으므로, 액상 히드라진을 사용하는 많은 반응을 고체 히드라진으로 대체할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

[0006] 또한 고체 히드라진을 액체 히드라진 대신 사용할 경우에는 용액 상태가 아닌 고체 상태에서 반응을 할 수도 있고, 용매가 없는 환경에서도 반응을 진행할 수 있어서 별도의 분리 및 정제 과정이 필요 없다. 따라서 이러한 고체 히드라진을 이용할 경우에는 친환경적인 공정을 통해서 다양한 종류의 유기 화합물이나 유기 고분자를 용매가 없는 환경에서 제조할 수 있다. 고체 히드라진을 이용하여 유기화합물 합성에 이용한 연구결과는 본 발명자들이 최근에 발표한 두 논문, (a) Lee, B.; Kang, S. H.; Kang, D. Lee, K. H.; Cho, J.; Nam, W. Han O. H.; Hur, N. H. *Chem. Commun.*, 2011, *47*, 11219, 및 (b) Lee, B.; Lee, K. H.; Cho, J.; Nam, W. Han O. H.; Hur, N. H. *Org. Lett*. 2011, *13*, 6386 외에는 보고된 바 없다.

[0007] 한편, 카르보닐 작용기를 두 개 가지는 디-카르보닐(di-carbonyl) 유기 화합물 또는 두 개 이상을 가지는 다중 카르보닐(multicarbonyl) 유기물들은 히드라진과 반응할 때 두 카르보닐기의 위치에 따라 다른 종류의 화합물을 형성한다. 즉, 두 카르보닐기가 바로 인접하여 붙어있는 α-디케톤, α-케토산, 또는 α-케토 에스테르 등은 아진(azine) 화합물을 생성하고, 두 카르보닐기 사이에 탄소가 하나 존재하는 β-디케톤, β-케토산 또는 β-케토에스테르 등은 피라졸(pyrazole) 화합물을 생성하며, 두 카르보닐기 사이에 탄소가 두 개 존재하는 γ-디케톤, γ-케토산 또는 γ-케토 에스테르 등은 피리다지논(pyridazinone) 화합물을 생성함이 알려져 있다. 이들 화합물들은 의약 및 농약 기초 원료 또는 중간물질로 활용될 수 있음이 보고된 바 있다 [대한민국 공개특허 번호 제 10-1990-0001658호, 대한민국 공개특허 번호 제10-986-0001076호]. 상기한 특허 및 발표된 논문들은, 일반적인 용액 공정을 통한 유기 합성법을 따라 진행되었다. 즉, 수용액 상태의 액체 히드라진을 사용하면

서 추가로 에탄올 또는 아세트산 등의 용매를 사용하였다. 또한 반응 후 중화 과정, 용매제거, 및 생성물 분리 과정을 통해서 생성물을 얻었다. 따라서 용매 사용에 의한 VOC(volatile organic chemicals) 등이 수반되며, 이에 따른 유독한 폐수 발생도 필연적이었다. 또한 반응물을 대부분 중량 비 5 - 20 중량% 이내로 사용하므로 생성물의 양에 비해 상대적으로 매우 커다란 반응기 및 부대 장치를 사용하여야만 하는 단점이 있다. 또한, 이들로부터 생성물을 얻기 위한 분리 및 정제를 위한 공정 장치 등이 필요하므로, 제조 공정이 복잡해지고 제조단가가 증가하게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

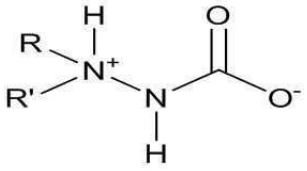
[0008] 이에, 본원은 히드라진-이산화탄소 또는 히드라진 유도체-이산화탄소 결합 고체 화합물, 또는 고체 히드라진 유도체를 두 개 이상의 카르보닐 작용기를 갖는 유기물질과 반응시켜 우수한 선택성와 수율을 갖는 질소-함유 유기 화합물을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0009] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

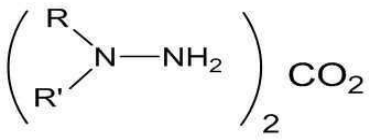
[0010] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 I 또는 I'로 표현되는 히드라진-이산화탄소 또는 히드라진 유도체-이산화탄소 결합 화합물, 및 2개 이상의 카르보닐기를 갖는 하기 화학식 II, III 또는 IV로 표현될 수 있는 화합물을 반응시켜, 하기 화학식 V, VI, VII, VIII, IX 또는 X로 표현되는 화합물을 합성하는 것을 포함하는, 질소-함유 유기 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0011] [화학식 I]



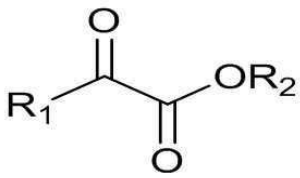
[0012]

[0013] [화학식 I']



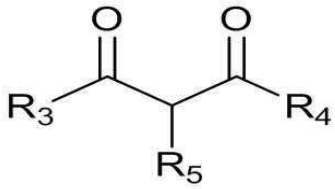
[0014]

[0015] [화학식 II]



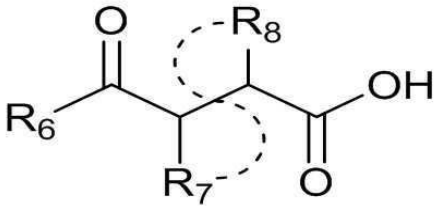
[0016]

[0017] [화학식 III]



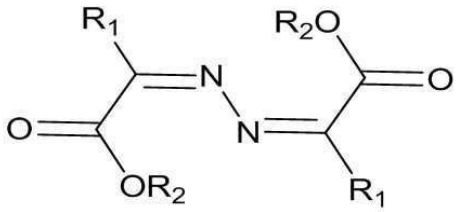
[0018]

[0019] [화학식 IV]



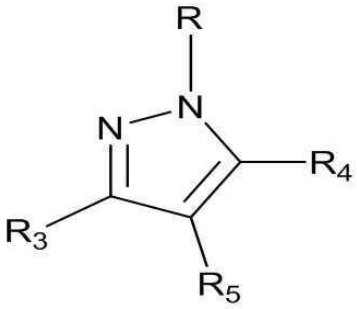
[0020]

[0021] [화학식 V]



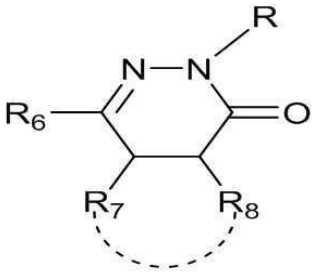
[0022]

[0023] [화학식 VI]



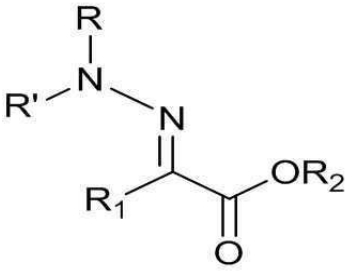
[0024]

[0025] [화학식 VII]



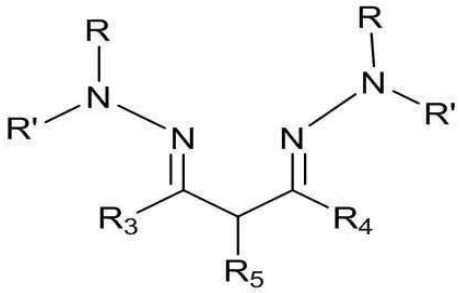
[0026]

[0027] [화학식 VIII]



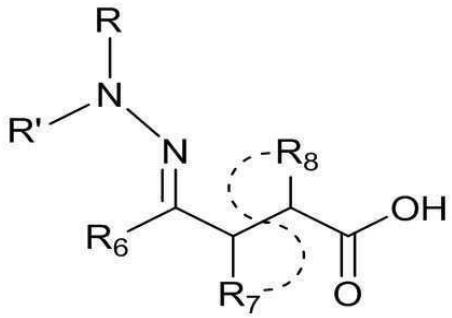
[0028]

[0029] [화학식 IX]



[0030]

[0031] [화학식 X]



[0032]

[0033] 상기 식들에서,

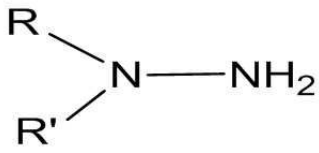
[0034] R, R', R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, 및 R_8 는 각각 독립적으로 수소이거나, 또는 할로겐(halogen) 원자, 니트로(nitro)기, 시아노(cyano)기, 유기산(COO-)기, 아민(amine)기, 아마이드(amide)기, 티올(thiol)기, 탄소수 1-30의, 지방족(aliphatic) 탄화수소, 또는 치환된 지방족(aliphatic) 탄화수소, 탄소수 3-30의, 치환된 지방족(aliphatic) 고리, 치환된 헤테로 지방족(aliphatic) 고리, 치환된 방향족(aromatic) 고리, 및 치환된 헤테로 방향족(aromatic) 고리로 이루어진 군에서 선택된 것이거나, 또는 탄소수 3-30의, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 지방족(aliphatic) 탄화수소, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 지방족(aliphatic) 고리, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 지방족(aliphatic) 고리, 및 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 방향족(aromatic) 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고,

[0035] R_7 및 R_8 는 서로 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

[0036] 상기 화학식 I 또는 I'의 R 및 R'이 모두 수소인 경우, 상기 화학식 III로 표현되는 화합물이 생성되고, 상기 화학식 I 또는 I'의 R'이 수소인 경우, 상기 화학식 V 및 VII로 표현되는 화합물이 생성되며, 화학식 I 또는 I'의 R, R' 이 모두 수소가 아닌 경우, 화학식 VIII 내지 X로 표현되는 화합물이 생성됨.

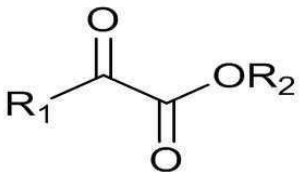
[0037] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 XI 으로 표기되는 히드라진 유도체 화합물 또는 이들의 수화물, 및 2개 이상의 카르보닐기를 갖는 하기 화학식 II, III 또는 IV 로 표현될 수 있는 화합물을 반응시켜, 하기 화학식 V, VI, VII, VIII, IX 또는 X로 표현되는 화합물을 합성하는 것을 포함하는, 질소-함유 유기 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0038] [화학식 XI]



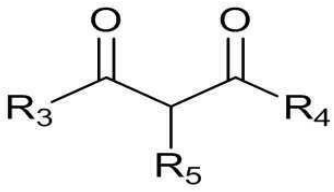
[0039]

[0040] [화학식 II]



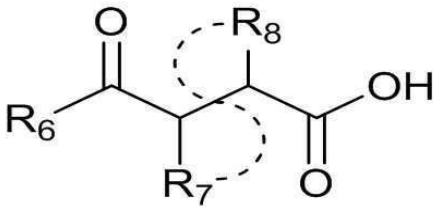
[0041]

[0042] [화학식 III]



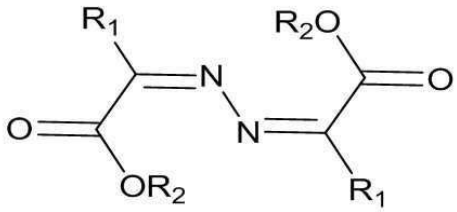
[0043]

[0044] [화학식 IV]



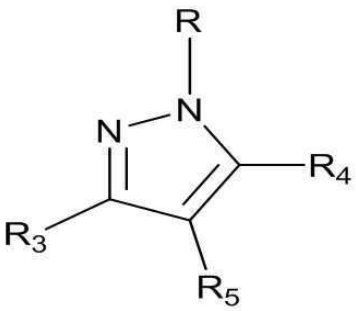
[0045]

[0046] [화학식 V]



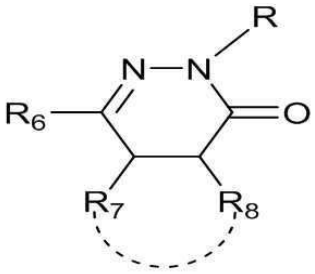
[0047]

[0048] [화학식 VI]



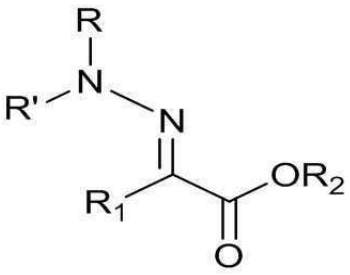
[0049]

[0050] [화학식 VII]



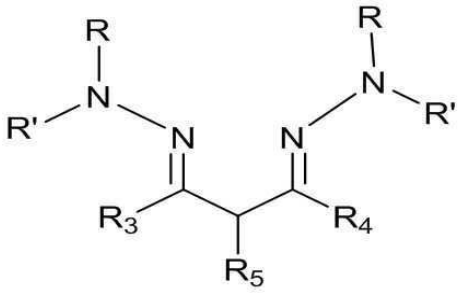
[0051]

[0052] [화학식 VIII]



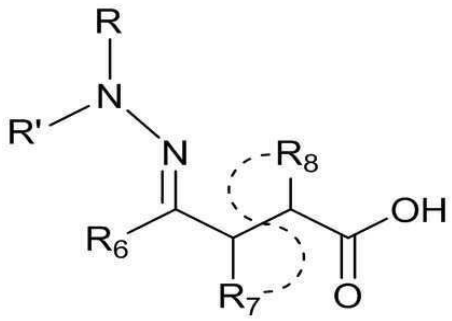
[0053]

[0054] [화학식 IX]



[0055]

[0056] [화학식 X]



[0057]

[0058] 상기 식들에서,

[0059] R, R', R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, 및 R_8 는 각각 독립적으로 수소이거나, 또는 할로겐(halogen) 원자, 니트로(nitro)기, 시아노(cyano)기, 유기산(COO-)기, 아민(amine)기, 아마이드(amide)기, 티올(thiol)기, 탄소수 1-30의, 지방족(aliphatic) 탄화수소, 또는 치환된 지방족(aliphatic) 탄화수소, 탄소수 3-30의, 치환된 지방족(aliphatic) 고리, 치환된 헤테로 지방족(aliphatic) 고리, 치환된 방향족(aromatic) 고리, 및 치환된 헤테로 방향족(aromatic) 고리로 이루어진 군에서 선택된 것이거나, 또는 탄소수 3-30의, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 지방족(aliphatic) 탄화수소, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 지방족(aliphatic) 고리, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 지방족(aliphatic) 고리, 및 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 방향족(aromatic) 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고,

[0060] R_7 및 R_8 는 서로 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

[0061] 상기 화학식 XI의 R 및 R'이 모두 수소인 경우, 상기 화학식 III로 표현되는 화합물이 생성되고, 상기 화학식 XI의 R'이 수소인 경우, 상기 화학식 V 및 VII로 표현되는 화합물이 생성되며, 화학식 XI의 R, R' 이 모두 수소가 아닌 경우, 화학식 VIII 내지 X로 표현되는 화합물이 생성됨.

발명의 효과

[0062] 본원에 따른 질소-함유 유기 화합물의 제조 방법은 히드라진 및 히드라진 유도체들을 이산화탄소와 반응시켜 얻은 히드라진-이산화탄소 또는 히드라진 유도체-이산화탄소 결합 고체 화합물들을 전구체로 사용하여 고상 반응을 가능하게 함으로써, 기존의 액상 공정들이 갖는 문제점들을 해소할 수 있다. 상기 전구체들을 디카르보닐 작용기를 갖는 유기물들과 고체 상태 또는 무용매 상태에서 반응시켜 수율과 선택성 모두 97% 이상을 갖는 아진, 피라졸, 피리다지논 등의 질소-함유 유기 화합물을 합성할 수 있다.

[0063] 본원의 방법은 매우 작은 소형의 반응 용기를 사용할 수 있으며, 부산물이 거의 없이 생성물을 정량적으로 얻을 수 있고, 고체 또는 무용매 반응 공정을 제공할 수 있어, 생산 장비 및 생산 시간을 간소화할 수 있다. 또한, 용매를 사용하는 경우에 있어서도, 총 생성물에 대하여 약 70 중량% 이하로 용매를 사용함으로써, 과량의 용매(>80 중량%)를 사용하는 경우보다 반응 속도가 빠르고 선택성도 높은 효율적 공정을 제공할 수 있다. 본원의 방법은, 기존의 액상 기반 반응 공정에 비해서 부수 장비 설치, 용매 분리 비용, 폐수 처리 비용 등이 필요 없기 때문에 경제성이 우수하고 제조비용이 절감될 뿐만 아니라, 용매를 거의 사용하지 않는 친환경 공정 기술이다.

[0064] 상기와 같이, 본원의 방법은 고체 히드라진 및 고체 히드라진 유도체들을 전구체로 사용하여 디카르보닐 화합물들과 무용매 반응을 하여 질소-함유 화합물을 합성함으로써, 하기와 같은 효과를 제공할 수 있다: 1) 용매를 사용하지 않거나 최소한의 용매를 사용함으로써 매우 작은 반응 용기로 많은 생성물을 얻을 수 있기 때문에 생산성이 높고, 2) 유독한 부수 유기 화합물의 생성이 거의 없으며, 3) 생성물의 수율 및 순도가 매우 높으며, 4) 아진, 피라졸, 또는 피리다지논 합성에서 일반적으로 요구되는 산 또는 금속 촉매가 필요 없으며, 5) 합성 과정에서 발생되는 물을 제거하기 위한 탈수제가 필요 없고, 6) 용매 사용에 의한 VOC 등의 발생이 거의 없으며, 7) 별도의 분리 및 정제 공정이 필요 없고, 8) 생산 설비 및 생산 부지에 대한 투자비가 획기적으로 절감되어, 9) 매우 경제적이고 친환경적인 생산 공정을 제공. 이러한 효과는, 기존의 액상 공정에서와 같이 과량의 용매를 사용할 경우에는 달성할 수 없고 무용매 공정을 개발하여 사용하거나 반응물의 농도를 최대한 높인(약 30 중량% 이상) 공정을 사용할 경우에만 가능한 발명의 효과인데, 이는 용매를 과량 사용하는 경우, 즉 반응물의 농도가 약 5 중량% 내지 약 20 중량%의 경우에는 동일한 조건에서 선택성이 오히려 낮아지거나, 반응 속도가 늦어 전환율이 매우 낮아지기 때문이다.

[0065] 또한, 고체 히드라진 또는 고체 히드라진 유도체들이 승화하는 특성을 가지고 있기 때문에, 박막과 같은 형태의 물질을 물이 없는 무수 반응을 통해서도 합성할 수 있게 되므로, 다양한 분야에 적용시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0066] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0067] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0068] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0069] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0070] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는

한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~ 를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0071] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 이들의 조합(들)의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0072] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A, 또는 B, 또는, A 및 B"를 의미한다.

[0073] 본원의 명세서 전체에 있어서, "지방족(aliphatic) 탄화수소 또는 치환된 지방족(aliphatic) 탄화수소"는 탄소수 1 내지 30의 알킬, 알케닐기 등을 포함한다.

[0074] 본원의 명세서 전체에 있어서, "알킬"은 직쇄 또는 측쇄의 비치환 또는 치환된 포화 탄화수소기를 의미하며, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 이소부틸, sec 부틸, tert 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 트리데실, 펜타데실 및 헵타데실 등을 포함한다. C1-C30의 알킬은 탄소수 1 내지 30의 알킬 유니트를 가지는 알킬기를 의미하며, C1-C30 알킬이 치환된 경우 치환체의 탄소수는 포함되지 않은 것이다.

[0075] 본원의 명세서 전체에 있어서, "알케닐"은 지정된 탄소수를 가지는 직쇄 또는 분쇄의 비치환 또는 치환된 불포화 탄화수소기를 나타내며, 예컨대, 에테닐, 비닐, 프로페닐, 알릴, 이소프로페닐, 부테닐, 이소부테닐, t-부테닐, n-펜테닐 및 n-헥세닐을 포함한다.

[0076] 본원의 명세서 전체에 있어서, "지방족(aliphatic) 고리 또는 치환된 헤테로 지방족(aliphatic) 고리"는 탄소수 3 내지 30의, 시클로알칸, 시클로파라핀 등을 포함한다.

[0077] 본원의 명세서 전체에 있어서, "시클로알칸"은 지정된 탄소수를 가지는 치환 또는 비치환된 포화탄화수소 고리를 의미하며, 예를 들어, 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 포함한다.

[0078] 본원의 명세서 전체에 있어서, "할로겐" 또는 "할로"는 VIIa 족 원소, 예컨대, 염소(Cl), 브롬(Br), 플루오르(F) 또는 요오드(I)를 포함한다.

[0079] 본원의 명세서 전체에 있어서, "아민" 또는 "아미노"는 질소 원자가 하나 이상의 탄소 또는 헤테로원자에 공유결합된 화합물을 포함한다.

[0080] 본원의 명세서 전체에 있어서, "방향족(aromatic) 고리, 또는 치환된 헤테로 방향족(aromatic) 고리"는 탄소수 6 내지 30의, 아릴 화합물, 헤테로 아릴, 아릴 알킬 및 접합 아릴기 등을 포함한다.

[0081] 본원의 명세서 전체에 있어서, "아릴"은 전체적으로 또는 부분적으로 불포화된 치환 또는 비치환된 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄소 고리를 의미한다. C6-C30 아릴은 탄소수 6 내지 30의 탄소 고리 원자를 가지는 아릴기를 의미하며, C6-C30 아릴이 치환된 경우 치환체의 탄소수는 포함되지 않은 것이다. 바람직하게는 아릴은 모노아릴 또는 비아릴이다. 모노아릴은 탄소수 5-6을 갖는 것이 바람직하며, 비아릴은 탄소수 9-10을 갖는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는 상기 아릴은 치환 또는 비치환된 페닐이다. 모노아릴, 예컨대, 페닐이 치환되는 경우에는, 다양한 위치에서 다양한 치환체에 의해 치환이 이루어질 수 있으며, 예컨대, 할로, 히드록시, 니트로, 시아노, C1-C4 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 가지쇄 알킬 또는 C1-C4 직쇄 또는 가지쇄 알콕시에 의해 치환될 수 있다.

[0082] 본원의 명세서 전체에 있어서, "헤테로아릴"은 헤테로사이클릭 방향족기로서, 헤테로원자로서 Si, O, S, Se, N, P 또는 As을 포함하는 것이다. C3-C30 헤테로아릴은 탄소수 3 내지 30의 탄소 고리 원자를 가지는 헤테로아릴기를 의미하며, C3-C30 헤테로아릴이 치환된 경우 치환체의 탄소수는 포함되지 않은 것이다. 헤테로원자의 개수는 바람직하게는 1-2이다. 헤테로아릴에서 아릴은 바람직하게는 모노아릴 또는 비아릴이고, 가장 바람직하게는 모노아릴이다. 헤테로아릴은 다양한 위치에서 다양한 치환체에 의해 치환될 수 있으며, 예컨대, 할로, 히드록시, 니트로, 시아노, C1-C4 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 가지쇄 알킬, C1-C4 직쇄 또는 가지쇄 알콕시에 의해 치환될 수 있다.

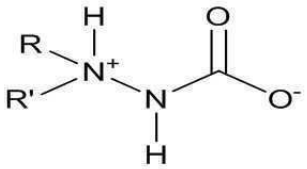
[0083] 본원의 명세서 전체에 있어서, "아릴알킬"은 아릴기로 치환된 알킬기를 의미한다. C6-C30 아릴알킬은 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬 유니트를 가지는 아릴알킬을 의미하며, C6-C30 아릴알킬이 치환된 경우 치환체의 탄소수는

포함되지 않은 것이다. 아릴알킬에서 아릴은 바람직하게는 모노아릴 또는 비아릴이고, 알킬은 바람직하게는 C1-C3 알킬, 보다 바람직하게는 C1 알킬이다. 아릴알킬에서 아릴은 다양한 위치에서 다양한 치환체에 의해 치환될 수 있으며, 예컨대, 할로, 히드록시, 니트로, 시아노, C1-C4 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 가지쇄 알킬, C1-C4 직쇄 또는 가지쇄 알콕시 또는 알킬카르복실니트로에 의해 치환될 수 있다

[0084] 본원의 명세서 전체에 있어서, "접합 아릴기"는 접합(fused)된 다중 아릴 고리로 이루어진 고리형을 의미하며, 나프탈렌, 페난트렌, 안트라센, 벤조[a]피렌, 벤조[b]피렌, 벤조[e]피렌, 아세나프탈렌, 아세나프텐, 벤조[b]플루오란센, 벤조[j]플루오란센, 크리센, 플루오란센, 플루오렌, 피렌 등이 있으며, 이는 치환 또는 비치환된 접합아릴기이다. 다양한 위치에서 다양한 치환체에 의해 치환이 이루어질 수 있으며, 예컨대, 할로, 히드록시, 니트로, 시아노, C1-C4 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 가지쇄 알킬 또는 C1-C4 직쇄 또는 가지쇄 알콕시에 의해 치환될 수 있다.

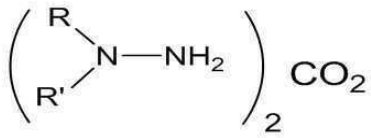
[0085] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 I 또는 I'로 표현되는 히드라진-이산화탄소 또는 히드라진 유도체-이산화탄소 결합 화합물, 및 2개 이상의 카르보닐기를 갖는 하기 화학식 II, III 또는 IV로 표현될 수 있는 화합물을 반응시켜, 하기 화학식 V, VI, VII, VIII, IX 또는 X로 표현되는 화합물을 합성하는 것을 포함하는, 질소-함유 유기 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0086] [화학식 I]



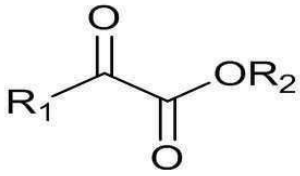
[0087]

[0088] [화학식 I']



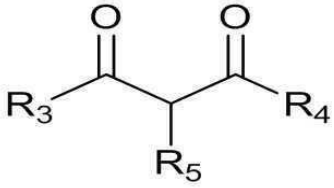
[0089]

[0090] [화학식 II]



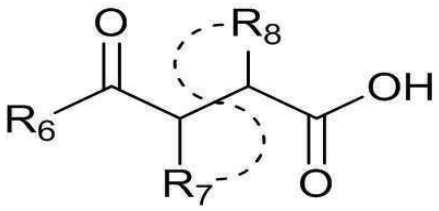
[0091]

[0092] [화학식 III]



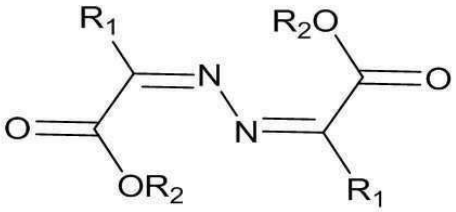
[0093]

[0094] [화학식 IV]



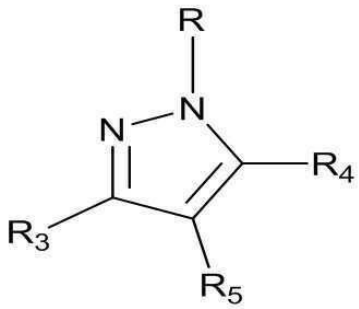
[0095]

[0096] [화학식 V]



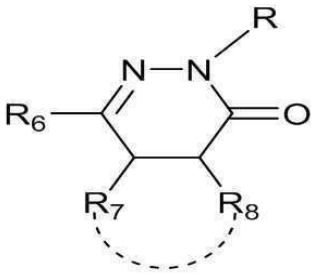
[0097]

[0098] [화학식 VI]



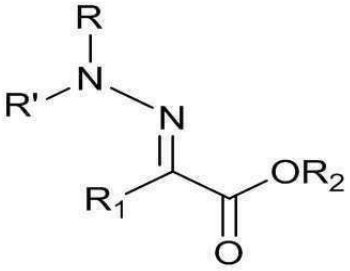
[0099]

[0100] [화학식 VII]



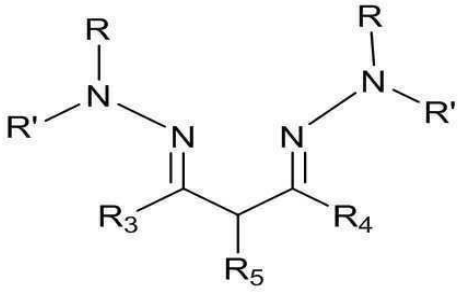
[0101]

[0102] [화학식 VIII]



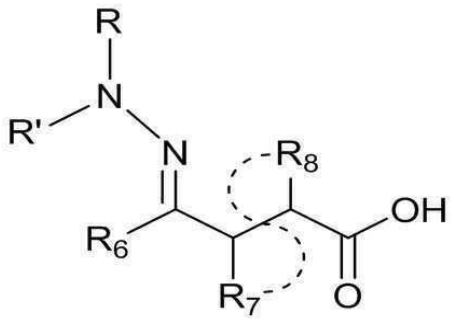
[0103]

[0104] [화학식 IX]



[0105]

[0106] [화학식 X]



[0107]

[0108] 상기 식들에서,

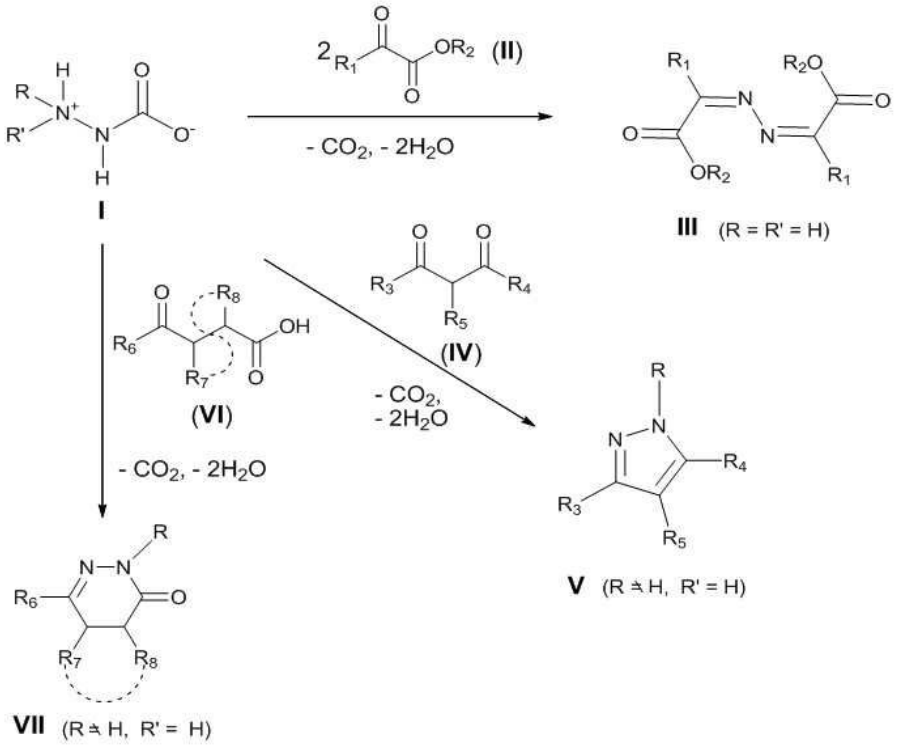
[0109] R, R', R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, 및 R_8 는 각각 독립적으로 수소이거나, 또는 할로겐(halogen) 원자, 니트로(nitro)기, 시아노(cyano)기, 유기산(COO-)기, 아민(amine)기, 아마이드(amide)기, 티올(thiol)기, 탄소수 1-30의, 지방족(aliphatic) 탄화수소, 또는 치환된 지방족(aliphatic) 탄화수소, 탄소수 3-30의, 치환된 지방족(aliphatic) 고리, 치환된 헤테로 지방족(aliphatic) 고리, 치환된 방향족(aromatic) 고리, 및 치환된 헤테로 방향족(aromatic) 고리로 이루어진 군에서 선택된 것이거나, 또는 탄소수 3-30의, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 지방족(aliphatic) 탄화수소, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 지방족(aliphatic) 고리, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 지방족(aliphatic) 고리, 및 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 방향족(aromatic) 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고,

[0110] R_7 및 R_8 는 서로 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

[0111] 상기 화학식 I 또는 I'의 R 및 R'이 모두 수소인 경우, 상기 화학식 III로 표현되는 화합물이 생성되고, 상기 화학식 I 또는 I'의 R'이 수소인 경우, 상기 화학식 V 및 VII로 표현되는 화합물이 생성되며, 화학식 I 또는 I'의 R, R' 이 모두 수소가 아닌 경우, 화학식 VIII 내지 X로 표현되는 화합물이 생성됨.

[0112] 하기 반응식 I과 같이, 상기 화학식 I 또는 I'로 표현되는 안정한 히드라진-이산화탄소 결합 화합물인 고체 히드라진(hydrazinium carboxylate, $H_3N^+NHCO_2^-$) 또는 히드라진 유도체-이산화탄소 결합 화합물인 히드라진 유도체 분말($HRR'N^+NHCO_2^-$)을 각각 상기 화학식 II, III, 및 IV로 표현되는 카르보닐 작용기를 두 개 이상 가지는 디카르보닐(여기서 디카르보닐은 α-디케톤류, α-케토산류 또는 α-케토 에스테르류(화학식 II), 두 카르보닐기 사이에 탄소가 하나 존재하는 β-디케톤류, β-케토산류 또는 β-케토 에스테르류(화학식 III), 그리고 두 카르보닐기 사이에 탄소가 두 개 존재하는 γ-디케톤류, γ-케토산류 또는 γ-케토 에스테르류(화학식 IV) 또는 다중-카르보닐 유기 화합물과 반응하여, 각각 상기 화학식 V, VI, 및 VII로 표현되는 아진, 피라졸, 그리고 피라다지논 생성물들을 높은 선택성과 수율로 합성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

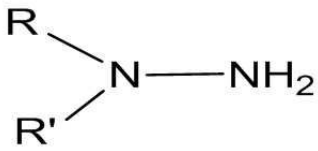
[0113] [반응식 I]



[0114]

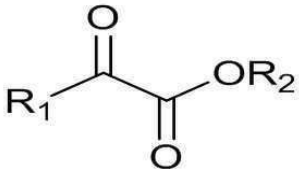
[0115] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 XI 으로 표기되는 히드라진 유도체 화합물 또는 이들의 수화물, 및 2개 이상의 카르보닐기를 갖는 하기 화학식 II, III 또는 IV 로 표현될 수 있는 화합물을 반응시켜, 하기 화학식 V, VI, VII, VIII, IX 또는 X로 표현되는 화합물을 합성하는 것을 포함하는, 질소-함유 유기 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0116] [화학식 XI]



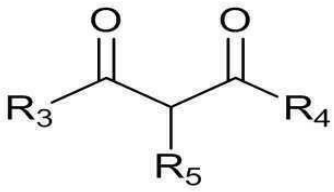
[0117]

[0118] [화학식 II]



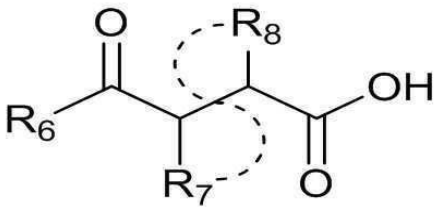
[0119]

[0120] [화학식 III]



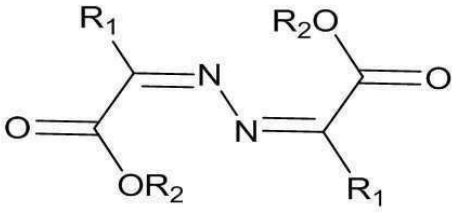
[0121]

[0122] [화학식 IV]



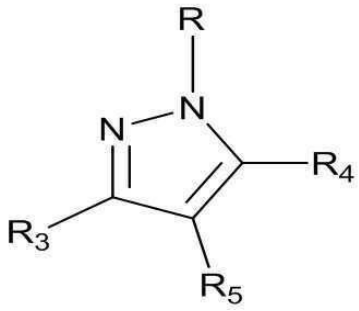
[0123]

[0124] [화학식 V]



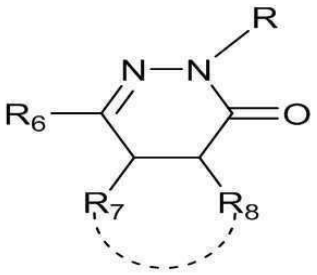
[0125]

[0126] [화학식 VI]



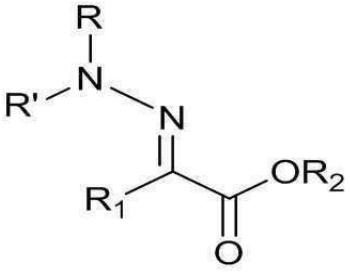
[0127]

[0128] [화학식 VII]



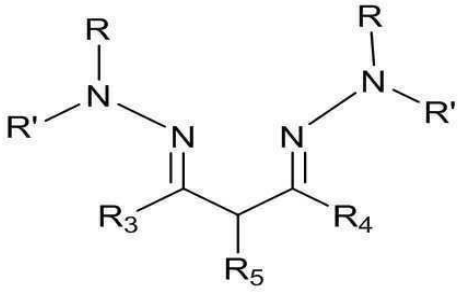
[0129]

[0130] [화학식 VIII]



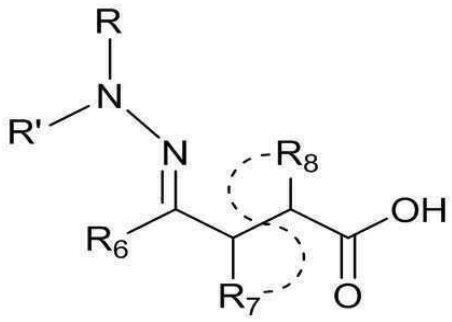
[0131]

[0132] [화학식 IX]



[0133]

[0134] [화학식 X]



[0135]

[0136] 상기 식들에서,

[0137] R, R', R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, 및 R_8 는 각각 독립적으로 수소이거나, 또는 할로겐(halogen) 원자, 니트로(nitro)기, 시아노(cyano)기, 유기산(COO-)기, 아민(amine)기, 아마이드(amide)기, 티올(thiol)기, 탄소수 1-30의, 지방족(aliphatic) 탄화수소, 또는 치환된 지방족(aliphatic) 탄화수소, 탄소수 3-30의, 치환된 지방족(aliphatic) 고리, 치환된 헤테로 지방족(aliphatic) 고리, 치환된 방향족(aromatic) 고리, 및 치환된 헤테로 방향족(aromatic) 고리로 이루어진 군에서 선택된 것이거나, 또는 탄소수 3-30의, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 지방족(aliphatic) 탄화수소, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 지방족(aliphatic) 고리, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 지방족(aliphatic) 고리, 및 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 방향족(aromatic) 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고,

[0138] R_7 및 R_8 는 서로 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

[0139] 상기 화학식 XI의 R 및 R'이 모두 수소인 경우, 상기 화학식 III로 표현되는 화합물이 생성되고, 상기 화학식 XI의 R'이 수소인 경우, 상기 화학식 V 및 VII로 표현되는 화합물이 생성되며, 화학식 XI의 R, R' 이 모두 수소가 아닌 경우, 화학식 VIII 내지 X로 표현되는 화합물이 생성됨.

[0140] 상기 화학식 XI의 구조를 가지는 히드라진 및 그 유도체들을, 이산화탄소가 결합되지 않은 원래 상태의 화합물로, 직접 용매 없이 카르보닐 화합물들과 반응하여서도 얻을 수 있다. 이 경우, 선택성 및 수율이 약간 저하되기는 하나 무용매 조건에서 사용할 수 있는 장점이 있다. 또한 히드라진 및 그 유도체들을 이산화탄소와의 반응 없이 원래 상태로 직접 중량비 약 70% 이하의 소량의 용매 존재 하에서도 카르보닐 화합물들과 반응하여서도 얻을 수 있다. 이 경우 선택성 및 수율이 약간 저하되기는 하나 용매를 매우 적게 사용할 수 있다.

[0141] 상기 질소-함유 유기 화합물의 제조 방법은, 산 촉매, 금속 촉매, 또는 탈수제의 사용 없이, 고체 히드라진 및 고체 히드라진 유도체들을 전구체로 사용해서 디카르보닐(dicarbonyl) 화합물과의 무용매 반응 또는 높은 농도(>30 중량%)의 반응물 조건을 통해서 아진, 피라졸, 피리다지논, 이민 등과 같은 질소-함유 유기 화합물들을 매우 높은 수율로 제조할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한 상기한 고체 히드라진 및 고체 히드라진 유도체들은 상온에서 고체상으로 존재하는 경우가 많으므로, 디카르보닐 화합물이 고체인 경우, 고체상에서도 용매 없이 반응물인 고체 분말간의 갈음(grinding)이나 접촉(contact)에 의해서도 진행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0142] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응은 용매를 사용하지 않고 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 반응물이 모두 고체인 경우에는 고체 분말 간의 갈음(grinding)이나 접촉(contact)에 의해서 반응이 진행될 수 있어, 생성물의 분리 또는 정제 과정이 거의 필요 없으며, 부산물 생성이 거의 없어 친환경적인 무용매 건식 합성을 가능하게 할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 용매를 사용하지 않는 무용매 반응의 진행함으로써, 반응 속도 및 선택성을 증가시킬 수 있다.

[0143] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응은 용매의 존재 하에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 용매는 총 질소-함유 유기 화합물에 대하여 약 70 중량% 이하, 예를 들어, 약 60 중량%, 약 50 중량%, 약 40 중량%, 약 30 중량%, 약 20 중량%, 또는 약 10 중량% 이하의 함량으로 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 용매를 약 70 중량% 이하로 사용시, 80 중량% 내지 95 중량%의 용매를 사용하는 종래 방법에 비해 반응 속도와 선택성을 증가시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0144] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 탄소수 약 1 내지 약 15의 알코올, 탄소수 약 2 내지 약 16의 에테르, 탄소수 약 5 내지 약 15의 지방족 탄화수소, 탄소수 약 6 내지 약 15의 치환기가 있는 방향족 탄화수소, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0145] 본원의 일 구현예에 있어서, 알코올을 용매로 사용하는 경우, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올 등을 포함하나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 용매로서 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨, 만니톨, 폴리올 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0146] 본원의 일 구현예에 있어서, 에테르를 용매로 사용하는 경우, 디메틸에테르, 디에틸에테르 THF, 다이옥신, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0147] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 V, VI, VII, VIII, IX 또는 X로 표현되는 화합물의 선택도가 약 50% 이상, 예를 들어, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0148] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 V, VI, VII, VIII, IX 또는 X로 표현되는 화합물의 수율이 약 50% 이상, 예를 들어, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0149] 이하, 상기 화학식 V, VI, VII, VIII, IX 또는 X로 표현되는 화합물들의 예시적인 구현예를 기재한다.

[0150] 아진 화합물들의 합성

[0151] 상기 화학식 I 또는 I'에서 R, R' 모두가 수소인 경우에는, α-케토산, 또는 α-케토 에스테르 등과 직접 반응하면, 유기산 또는 에스테르기를 가지는 아진 화합물이 생성되며 부산물은 물과 이산화탄소뿐이다.

[0152] 상기 반응들은, 반응시 용매를 전혀 사용하지 않고 진행할 수 있으며, 디카르보닐 반응물의 특성에 따라서, 총 중량의 약 70 중량% 이하의, 탄소수 1-15의 알코올, 탄소 수 2-16의 에테르, 탄소 수 5-15의 지방족 탄화수소 또는 탄소 수 6-15의 치환기가 있는 방향족 탄화수소를 용매로 사용해서 반응을 할 수도 있다. 고체 반응이나 용매를 사용하는 액상 반응 모두 아진 화합물의 수율을 약 97% 이상으로 얻을 수 있다.

[0153] 알코올을 용매로 사용하는 경우, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올 등을 사용할 수 있으며, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨, 또는 만니톨과 같은 폴리올도 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0154] 에테르를 용매로 사용하는 경우, 디메틸에테르, 디에틸에테르 THF, 다이옥신 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0155] 상기 용매를 과량 사용하는 경우, 즉 반응물의 농도가 약 5 중량% 내지 약 20 중량%의 경우에는 동일한 조건에서 선택성이 오히려 낮아지거나, 반응 속도가 늦어 같은 반응 시간 동안 전환율이 매우 낮다.

[0156] 피라졸(pyrazole) 화합물들의 합성

[0157] 상기 화학식 I 또는 I'에서 R이 수소가 아니고 R'만 수소인 경우, 화학식 I(또는 I')의 히드라진을 1 당량(또는 2 당량)의 β-디케톤, β-케토산, 또는 β-케토 에스테르 등과 직접 반응하면, 피라졸(pyrazole) 화합물이 생성되며, 부산물은 물뿐이다. 한편 화학식 XI에서 R' = H인 경우에, 화학식 XI의 히드라진 유도체와 이산화탄소 반응 생성물들 또는 히드라진 유도체들을 용매 없이 1당량의 β-디케톤, β-케토산, 또는 β-케토 에스테르 등과 직접 반응시키면, 피라졸(pyrazole) 화합물이 생성되며 부산물은 물과 이산화탄소뿐이다.

[0158] 상기 반응들은, 반응시 용매를 전혀 사용하지 않고 진행할 수 있으며, 디카르보닐 반응물의 특성에 따라서, 총 중량의 약 70 중량% 이하의, 탄소수 1-15의 알코올, 탄소 수 2-16의 에테르, 탄소 수 5-15의 지방족 탄화수소 또는 탄소 수 6-15의 치환기가 있는 방향족 탄화수소를 용매로 사용해서 반응을 할 수도 있다. 고체 반응이나 용매를 사용하는 액상 반응 모두 아진 화합물의 수율을 약 97% 이상으로 얻을 수 있다.

[0159] 알코올을 용매로 사용하는 경우, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올 등을 사용할 수 있으며, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨, 만니톨과 같은 폴리올도 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0160] 에테르를 용매로 사용하는 경우, 디메틸에테르, 디에틸에테르 THF, 다이옥신 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0161] 상기 용매를 과량 사용하는 경우, 즉 반응물의 농도가 약 5 중량% 내지 약 20 중량%의 경우에는 동일한 조건에서 선택성이 오히려 낮아지거나, 반응 속도가 늦어 같은 반응 시간 동안 전환율이 매우 낮다.

[0162] 피리다지논(pyridazinone) 화합물들의 합성

[0163] 화학식 I 또는 I'에 있어 R은 수소가 아니며, R'이 수소인 경우, 히드라진 및 그 유도체들을 1당량의 γ-디케톤, γ-케토산, 또는 γ-케토 에스테르 등과 직접 반응하면, 피리다지논(pyridazinone) 화합물이 생성되며 부산물은 물뿐이다. 한편, 히드라진 유도체와 이산화탄소 반응 생성물들은 1당량의 γ-디케톤, γ-케토산, 또는 γ-케토 에스테르와 직접 반응시키면, 피리다지논(pyridazinone) 화합물이 생성되며 부산물은 물과 이산화탄소뿐이다.

[0164] 이민(Imines) 화합물들의 합성

[0165] 화학식 I, I' 또는 XI에서 R, R'이 모두 수소가 아닌 경우에, 상기 화학식 II, III, 또는 IV로 표현되는 디카르보닐 화합물들과 반응시, 이민(imine) 화합물이 생성된다. 즉, 상기 카르보닐 화합물들과 R, R'이 모두 수소가 아닌, 화학식 I, I' 또는 XI의 화합물들을 반응시킬 경우에 있어서는 이민(imine) 화합물이 선택적으로 생성된다. 즉, 화학식 I, I' 또는 XI에 있어 R, R'이 수소가 아닌 히드라진 유도체의 경우에 α-디케톤류, α-케토산류, 또는 α-케토 에스테르와 같은 당량으로 반응하면 각각 관련된 이민이 생성되며, 이는 화학식 VIII로 표현할 수 있다. 또한 이 경우 β-디케톤류, β-케토산류 또는 β-케토 에스테르류와는 히드라진 2당량에 카르보닐 화합물 1 당량과 반응하여 화학식 IX로 표현되는 디아민 화합물이 생성되며, γ-디케톤류, γ-케토산류 또는 γ-케토 에스테르류는 같은 당량끼리 반응하여 화학식 X으로 표현되는 이민 화합물이 생성된다.

[0166] 상기 반응들은, 반응시 용매를 전혀 사용하지 않고 진행할 수 있으며, 디카르보닐 반응물의 특성에 따라서, 총 중량의 약 70 중량% 이하의, 탄소수 1 - 15의 알코올, 탄소 수 2 - 16의 에테르, 탄소 수 5 - 15의 지방족 탄화수소 또는 탄소 수 6 - 15의 치환기가 있는 방향족 탄화수소를 용매로 사용해서 반응을 할 수도 있다. 고체 반응이나 용매를 사용하는 액상 반응 모두 아진 화합물의 수율을 약 97% 이상으로 얻을 수 있다.

[0167] 알코올을 용매로 사용하는 경우, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올 등을사용할 수 있으며, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨, 또는 만니톨과 같은 폴리올도 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0168] 에테르를 용매로 사용하는 경우, 디메틸에테르, 디에틸에테르 THF, 다이옥신 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0169] 상기 용매를 과량 사용하는 경우, 즉 반응물의 농도가 5 - 20 중량%의 경우에는 동일한 조건에서 선택성이 오히려 낮아지거나, 반응 속도가 늦어 같은 반응 시간 동안 전환율이 매우 낮다.

[0170] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0171] **[실시예]**

[0172] 실시예 1:

[0173] 고체 히드라진 카르복실레이트($H_3N^+NHCO_2^-$) 50.0 mmole(3.8 g)과 2-옥소-2-페닐아세트산 100.0 mmol(15.0 g)을 용매 없이 모르타르에서 10분간 섞고 90℃에서 3 시간 놓아두었다. 반응 생성물을 400 MHz NMR, GC/MS, IR, UV-Vis. 및 원소 분석(elemental analysis) 등을 이용하여 분석하였다. 분석 결과 이 생성물은 (2Z,2'Z)-2,2'-(히드라진-1,2-디일리덴)비스(2-페닐아세트산)이었으며, 선택도는 >99%, 수율은 96% 이상이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0174] 수율(14.6 g, >96%). mp 157-158℃(yellow crystal). Elementalanalysis(Found: C,64.61;H,3.93;N,9.18. Calc. For $C_{16}H_{12}N_2O_4$:C,64.86; H,4.08; N,9.46%). $\lambda_{max}(CH_3OH)$/nm309(ε /$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$:2.56x10^4). ^{1}H NMR(400 MHz; CD_3OD;TMS) δ(ppm) 7.90-7.86(m, 4H, C*H*, aromatic), 7.57-7.48(m ,6H, C*H*, aromatic). ^{13}C NMR(100 MHz; CD_3OD;TMS) δ(ppm) 168.5(C=O), 164.8(*C*=N), 133.2(*C*H in phenyl), 132.6(*C*H in phenyl), 130.0(*C*H in phenyl), 129.0(*C*H in phenyl). MS(EI+) m/z = 207, 180, 152, 131, 104, 77, 51. GC-MS retention time Rt = 11.18 min. IR(powder, cm^{-1}):1717(m, ν(C=O)), 1604(w, ν(C=N)).111.1(*C*H-C=N), 120.8(*C*H, phenyl), 124.8(C_{quart}-1, phenyl), 125.9, 127.8, 130.67(*C*Hs, phenyl), 138.5(Ph-*C*H=CH), 157.5(C_{quart}-2 phenyl), 164.3(*C*=N). MS(EI+) *m/z*= 320(100), 289(75), 187(97), 131(33), 91(22), 77(14).

[0175] 실시예 2:

[0176] 헥산 용매 10 g을 사용하고 60℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 1과 동일하다. 순도는 99%, 수율은 96%이었다.

[0177] 실시예 3:

[0178] 메탄올 용매 10 g을 사용하고 55℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 1과 동일하다. 순도는 99%, 수율은 95%이었다.

[0179] 실시예 4:

[0180] THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 1과 동일하다. 선택도는 99%, 수율은 96%이었다.

[0181] 실시예 5:

[0182] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 나머지는 모두 실시예 1과 동일하다. 선택도는 50%, 수율은 50%이었다.

[0183] 실시예 6:

[0184] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 6 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 1과 동일하다. 선택도는 93%, 수율은 53%(전환율 57%)이었다.

[0185] 실시예 7:

[0186] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 메탄올 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 6 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 1과 동일하다. 선택도는 94%, 수율은 91%이었다.

[0187] 비교실시예 1:

[0188] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 6 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 1과 동일하다. 선택도는 89%(11%는 미확인물질), 수율은 62%(전환율: 69.5%)이었다.

[0189] 비교실시예 2:

[0190] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 헥산 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 6 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 1과 동일하다. 선택도는 82%(18%는 미확인물질), 수율은 43%이었다.

[0191] 실시예 8

[0192] 겔 상태의 히드라진($(H_2NNH_2)_2CO_2$) 25.0 mmole (2.7g)을 사용하였으며 나머지는 실시예 1과 동일하다.

[0193] 실시예 9:

[0194] 메틸 2-옥소-2-페닐아세테이트 16.4 g을 사용하여 70℃에서 0.5 시간 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은(2Z,2'Z)-디메틸 2,2'-(히드라진-1,2-디일리덴)비스(2-페닐아세테이트)이었으며, 선택도는 >99%, 수율은 97%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0195] 수율(15.7 g, 97%). mp 138-140℃(short column EA/Hex = 1/3, yellow crystal); lit. 140-141℃. Elemental analysis(Found: C, 66.58; H, 5.02; N, 8.44. Calc. For $C_{18}H_{16}N_2O_4$: C, 66.66; H, 4.97; N, 8.64%). λ_{max} ($CHCl_3$)/nm312(ε /$dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$:2.78x10^4). ^{1}H NMR(500 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 7.77-7.79(m, 4H, C*H* in phenyl), 7.43-7.52(m,6H,C*H* in phenyl), 4.01(s, 6H, 2XOC*H*$_3$). ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 165.84(*C*$O_2$$CH_3$), 162.55(*C*=N), 132.29(*C*H in phenyl), 131.11(*C*H in phenyl), 128.95(*C*H in phenyl), 128.10(*C*H inphenyl), 52.34(O*C*H_3). MS(EI+) m/z = 265, 205, 118, 103, 77, 59. GC-MS retention time Rt = 13.33 min. IR(powder, cm^{-1}): 1736(m, ν(C=O)), 1606(w, ν(C=N)).

[0196] 실시예 10:

[0197] 헥산 용매 10 g을 사용하고 60℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 9와 동일하다. 선택도는 99%, 수율은 97%이었다

[0198] 실시예 11:

[0199] 메탄올 용매 10 g을 사용하고 55℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 9와 동일하다. 순도는

>99%, 수율은 98%이었다.

[0200] 실시예 12:

[0201] THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 9와 동일하다. 순도는 98%, 수율은 >96%이었다.

[0202] 실시예 13:

[0203] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며, 반응은 5 시간 교반하였으며, 나머지는 실시예 9와 동일하다. 선택도는 93%, 수율은 91%이었다.

[0204] 실시예 14:

[0205] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 9와 동일하다. 선택도는 94%, 수율은 92%이었다.

[0206] 비교실시예 3:

[0207] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 6 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 8과 동일하다. 선택도는 87%(13%는 미확인물질), 수율은 46%이었다.

[0208] 비교실시예 4:

[0209] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 핵산 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 6 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 9와 동일하다. 선택도는 83%(17%는 미확인물질), 수율은 47%이었다.

[0210] 실시예 15:

[0211] 메틸 2-옥소프로파노에이트 10.2 g을 사용하였으며, 나머지는 모두 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 (2E,2'E)-디메틸 2,2'-(히드라진-1,2-디일리덴)디프로파노에이트이었으며, 선택도는 >99%, 수율은 97%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0212] 수율(9.7 g, 97%). mp 196℃(short column EA/Hex = 1/4, pale yellow powder). Elemental analysis(Found: C, 48.05; H, 6.12; N, 13.96. Calc. For $C_5H_6N_2O_3$: C,48.00; H,6.04; N,13.99%). $\lambda_{max}(CHCl_3)$/nm244(ε /dm^3 mol^{-1} cm^{-1}:8.32x10^3). ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 3.91(s, 6H,OCH_3), 2.01(s, 6H, CH_3). ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 164.18(*C*=O), 147.10(*C*=N), 53.25(O*C*H_3), 14.59(*C*H_3). MS(EI+) m/z = 200, 141, 56. GC-MS retention time Rt = 10.63 min. HRMS: $[M+Na]^+$($C_6H_8N_2O_4Na$)m/z Calculated:223.06893, measured:223.0696. IR(powder,cm^{-1}): 1720(s, ν(C=O)), 1613(w, ν(C=N)).

[0213] 실시예 16:

[0214] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며, 반응은 2 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 15와 동일하다. 선택도는 94%, 수율은 92%이었다.

[0215] 실시예 17:

[0216] 3-메틸펜탄-2,4-디온 5.7 g을 사용하였으며, 반응은 70℃에서 2 시간 놓아두었다. 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 3,4,5-트리메틸- 1H-피라졸이었으며 선택도는 99% 수율은 96% 이며 분석 결과는 아래와 같다.

[0217] 수율(5.3 g, 96%). mp 130-131℃($CHCl_3$/ether, yellow crystal), lit. 138-139?. Elemental analysis(Found: C, 65.40; H, 9.24; N, 25.47. Calc. For $C_6H_{10}N_2$: C, 65.42; H, 9.15; N, 25.43%). λ_{max}($CHCl_3$)/nm 242(ε /$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$:1.77x10^3). ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) (s, 6H, C*H*3), 1.90(s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR(100MHz $CDCl_3$): δ(ppm) 141.90(*C*=N), 110.40(*C*H), 10.71(*2C*H_3), 7.48(*C*H_3). MS(EI+) m/z = 109, 95, 68, 54. GC-MS retention time Rt = 8.37 min. IR(powder, cm^{-1}): 1594(br,m, ν(C=N)).

[0218] 실시예 18

[0219] 겔 상태의 히드라진($(H_2NNH_2)_2CO_2$) 25.0 mmole (2.7g) 을 사용하였으며 나머지는 실시예 17과 동일하다.

[0220] 실시예 19:

[0221] 헥산 용매 10 g을 사용하고 60℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 17과 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 95%이었다.

[0222] 실시예 20:

[0223] 메탄올 용매 10 g을 사용하고 55℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 17과 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 96%이었다.

[0224] 실시예 21:

[0225] THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 17과 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 95%이었다.

[0226] 실시예 22:

[0227] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 나머지는 모두 실시예 17과 동일하다. 선택도는 77%(미확인물질 23%), 수율은 77%이었다.

[0228] 실시예 23:

[0229] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 17과 동일하다. 선택도는 90%(미확인물질 10%), 수율은 90%이었다.

[0230] 실시예 24:

[0231] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 메탄올 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 17과 동일하다. 선택도는 92%, 수율은 92%이었다.

[0232] 비교실시예 5:

[0233] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 6 시간 교반하였으며, 나머지

는 모두 실시예 17과 동일하다. 선택도는 90%(10%는 미확인물질), 수율은 63%이었다.

[0234] 비교실시예 6:

[0235] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 핵산 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 6 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 17과 동일하다. 선택도는 86%(14%는 미확인물질), 수율은 54%이었다.

[0236] 실시예 25:

[0237] 펜탄-2,4-디온 5.0 g을 사용하여 70℃에서 0.3 시간 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 3,5-디메틸-1H-피라졸이었으며, 선택도는 >99%, 수율은 99%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0238] 수율(4.76 g, 99%). mp 107-108℃(pale yellow powder); lit. 107-109℃. Elemental analysis(Found: C, 62.40; H, 8.36; N, 29.29. Calc. For $C_5H_8N_2$: C, 62.47; H, 8.39; N, 29.14%). $\lambda_{max}(CHCl_3)$/nm 255(ε /$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$:3.11x10^3). ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 12.37(br, s, 1H, N*H*), 5.80(s, 1H, C*H*), 2.28(s, 6H, 2CH_3). ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 144.29(2*C*=N), 103.98(*C*H),12.22(*2C*H_3). MS(EI+) m/z = 96, 81, 54. GC-MS retention time Rt = 7.07 min. IR(powder, cm^{-1}): 1595(m, ν(C=N)).

[0239] 실시예 26:

[0240] 헥산 용매 10 g을 사용하고 60℃에서 1 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 25와 동일하다. 선택도는 99%, 수율은 97%이었다

[0241] 실시예 27:

[0242] 메탄올 용매 10 g을 사용하고 55℃에서 1 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 25와 동일하다. 선택도는 >99%, 수율은 98%이었다.

[0243] 실시예 28:

[0244] THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 1 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 25와 동일하다. 선택도는 99%, 수율은 >98%이었다.

[0245] 실시예 29:

[0246] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며, 반응은 1 시간 교반하였으며, 나머지는 실시예 25와 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 98%이었다.

[0247] 실시예 30:

[0248] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 1 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 25와 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 97%이었다.

[0249] 비교실시예 7:

[0250] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 1 시간 교반하였으며, 나머지

는 모두 실시예 25와 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 72%(전환율 74%)이었다.

[0251] 비교실시예 8:

[0252] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 핵산 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 1 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 25와 동일하다. 선택도는 94%, 수율은 47%(전환율 50%)이었다.

[0253] 실시예 31

[0254] 1-클로로펜탄-2,4-디온dione을 6.7 g (50.0 mmol) 사용하였으며 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 3-(클로로메틸)-5-메틸-1H-피라졸이었으며, 선택도는 >98%, 수율은 >97%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0255] 수율(6.31 g, >97%). Elemental analysis(Found: C, 45.87; H, 5.51; N, 21.32. Calc. For $C_5H_7C_1N_2$: C, 45.99; H, 5.40; Cl, 27.15; N, 21.45%). ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 12.01(br, s, 1H, N*H*), 5.73(s, 1H, C*H*), 4.64 (s, 2H, CH_2Cl, 2.29(s, 6H, 1CH_3). ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 147.01(*C*=N), 143.2 (N-*C*=CH), 103.2(*C*H=C),13.22(*C*H_3).

[0256] 실시예 32:

[0257] 헵탄-3,5-디온 6.4 g을 사용하여 70℃에서 1 시간 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 3,5-디에틸-1H-피라졸이었으며, 선택도는 98%, 수율은 98%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0258] 수율(6.06 g, 97%). yellow liquid. lit. 22-24℃. Elemental analysis(Found: C, 67.71; H, 9.70; N, 22.67. Calc. For $C_7H_{12}N_2$: C,67.70; H,9.74; N,22.56%). λ_{max}(CH_3CH_2OH)/nm 207(ε/$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$: 2.41 x 10^3), 219(ε/$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$: 2.31 x 10^3). ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 5.89(s, 1H, C*H*), 2.65(q, *J*=7.6, 4H, CH_2), 1.26(t, *J* = 7.6 , 6H, CH_3). ^{13}CNMR(100MHz,$CDCl_3$): δ(ppm) 150.69(2*C*=N), 101.01(*C*H), 20.41(2*C*H_2), 13.73(2*C*H3). MS(EI+) m/z = 123, 109, 95. GC-MS retention time Rt = 8.90 min. IR(neat, cm^{-1}):1636(br,m, ν(C=N)).

[0259] 실시예 33:

[0260] 헥산 용매 10 g을 사용하고 60℃에서 2 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 32와 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 97%이었다

[0261] 실시예 34:

[0262] 메탄올 용매 10 g을 사용하고 55℃에서 2 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 32와 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 98%이었다.

[0263] 실시예 35:

[0264] THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 2 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 32와 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 >97%이었다.

[0265] 실시예 36:

[0266] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며, 반응은 2 시간 교반하였으며, 나머지는 실시예 32와 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 >96%이었다.

[0267] 실시예 37:

[0268] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 2 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 32와 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 97%이었다.

[0269] 비교실시예 9:

[0270] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 2 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 32와 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 74%(전환율 76.3%)이었다.

[0271] 비교실시예 10:

[0272] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 핵산 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 2 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 32와 동일하다. 선택도는 92%, 수율은 52%(전환율 56.5%)이었다.

[0273] 실시예 38:

[0274] 1-페닐부탄-1,3-디온 8.11 g을 사용하여 90℃에서 3 시간 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 5-메틸-3-페닐-1H-피라졸이었으며, 선택도는 >99%, 수율은 98%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0275] 수율(0.78 g, 98%). mp 121-122℃(white powder),lit. 126-128℃. Elemental analysis(Found: C, 75.94; H, 6.21; N, 17.86. Calc. For $C_{10}H_{10}N_2$: C, 75.92; H, 6.37; N, 17.71%). $\lambda_{max}(CHCl_3)$/nm 251(ε /$dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$:1.09x10^4). ^{1}HNMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 10.28(br s, 1H,N*H*), 7.72(d, 2H, in phenyl), 7.41-7.37(m, 2H, in phenyl), 7.33-7.29(m, 1H, in phenyl), 6.36(s, 1H, C*H*), 2.34(s, 3H, CH_3). ^{13}C(100MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 150.14(N=*C*-Ph), 143.24(N=*C*-Me), 132.77(*C*H in phenyl), 128.77(2*C*H in phenyl), 127.84(*C*H in phenyl), 125.94(2*C*H in phenyl), 102.18(*C*H), 11.72(CH_3). MS(EI+) m/z = 158, 143, 128, 117, 89, 77, 63, 51. GC-MS retention time Rt = 12.24 min. IR(powder, cm^{-1}): 1591(br, m, ν(C=N)).

[0276] 실시예 39:

[0277] 헥산 용매 10 g을 사용하고 60℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 38과 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 96%이었다.

[0278] 실시예 40:

[0279] 메탄올 용매 10 g을 사용하고 55℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 38과 동일하다. 선택도는 99%, 수율은 98%이었다.

[0280] 실시예 41:

[0281] THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 38과 동일하다. 선택도는 99%,

수율은 >97%이었다.

[0282] 실시예 42:

[0283] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며, 반응은 5 시간 교반하였으며, 나머지는 실시예 38과 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 96%이었다.

[0284] 실시예 43:

[0285] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 38과 동일하다. 선택도는 99%, 수율은 98%이었다.

[0286] 비교실시예 11:

[0287] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 38과 동일하다. 선택도는 93%, 수율은 76%(전환율 82%)이었다.

[0288] 비교실시예 12:

[0289] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 핵산 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 38과 동일하다. 선택도는 94%, 수율은 62%(전환율 66%)이었다.

[0290] 실시예 44:

[0291] 1,3-디페닐프로판-1,3-디온 11.22 g을 사용하여 90℃에서 5 시간 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 3,5-di페닐-1H-피라졸이었으며, 선택도는 >99%, 수율은 98%이었다. 아래에 이 화합물의 분석결과들을 명시하였다.

[0292] 수율(10.8 g, 98%). mp 202-203℃(white powder). lit. 201-202℃. Elemental analysis(Found: C, 81.74; H, 5.39; N, 12.78. Calc. For $C_{15}H_{12}N_2$: C, 81.79; H, 5.49; N, 12.72%). $\lambda_{max}(CHCl_3)$/nm 257(ε /$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$: 2.31 x 10^4). ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 11.20(br, s, 1H, N*H*),7.72(d, 4H, in phenyl), 7.42-7.32(m, 6H, in phenyl), 6.84(s, 1H C*H*). ^{13}CNMR(125MHz, DMSO): δ(ppm) 151.39(*C*=N), 143.43(NH-*C*=,in pyrazole), 133.71 and 129.38(*C* in phenyl), 128.86(*C*H in phenyl), 128.03(*C*H in phenyl), 127.46(*C*H in phenyl), 125.14(*C*H in phenyl), 99.56(C-*C*H=, in pyrazole). MS(EI+) m/z = 220, 191, 165, 117, 104, 89, 77. GC-MS retention time Rt = 15.56 min. IR(powder, cm^{-1}): 1459(br,m, ν(C=N)).

[0293] 실시예 45:

[0294] 헥산 용매 15 g을 사용하고 60℃에서 10 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 44와 동일하다. 선택도는 99%, 수율은 97%이었다

[0295] 실시예 46:

[0296] 메탄올 용매 15 g을 사용하고 55℃에서 10 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 44와 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 98%이었다.

[0297] 실시예 47:

[0298] THF 용매 15 g을 사용하고 65℃에서 10 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 44와 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 97%이었다.

[0299] 실시예 48:

[0300] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며, 반응은 10 시간 교반하였으며, 나머지는 실시예 44와 동일하다. 선택도는 96%, 수율은 95%이었다.

[0301] 실시예 48:

[0302] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 15 g을 사용하고 65℃에서 10 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 43과 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 96%이었다.

[0303] 비교실시예 13:

[0304] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 75 g을 사용하고 65℃에서 10 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 44와 동일하다. 선택도는 91%, 수율은 66%(전환율 73%)이었다.

[0305] 비교실시예 14:

[0306] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 핵산 용매 75 g을 사용하고 65℃에서 10 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 44와 동일하다. 선택도는 91%, 수율은 59%(전환율 65%)이었다.

[0307] 실시예 50:

[0308] 4-옥소펜탄산 5.82 g을 사용하여 90℃에서 1.5 시간 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 6-메틸-4,5-디히드로피리다진-3(2H)-온이었으며, 선택도는 >99%, 수율은 98%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0309] 수율(5.5 g, 98%). mp 103℃(CH_2Cl_2/hexane, white powder); lit.105℃. Elemental analysis(Found: C, 53.48; H, 7.23; N, 24.93. Calc. For $C_5H_8N_2O$: C, 53.56; H, 7.19; N, 24.98%). ^{1}H NMR(500 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 8.47(s, br, 1H), 2.53-2.44(m, 4H, 2 X CH_2), 2.05(s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR(125 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 167.19(CONH), 152.88(C=N), 26.20(CH_2-C=O), 26.13(CH_2-C=N), 22.96(CH_3). MS(EI+) m/z = 112, 97, 83, 69, 66, 57, 53, 50, 43, 39. GC-MS retention time Rt = 8.83 min. IR(powder, cm^{-1}): 1662(s, ν(C=O)), 1643(m, ν(C=N)).

[0310] 실시예 51

[0311] 겔 상태의 히드라진($(H_2NNH_2)_2CO_2$) 25.0 mmole (2.7g) 을 사용하였으며 나머지는 실시예 50과 동일하다.

[0312] 실시예 52:

[0313] 헥산 용매 10 g을 사용하고 60℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 50과 동일하다. 선택도는 99%, 수율은 98%이었다

[0314] 실시예 53:

[0315] 메탄올 용매 10 g을 사용하고 55℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 50과 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 97%이었다.

[0316] 실시예 54:

[0317] THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 50과 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 98%이었다.

[0318] 실시예 55:

[0319] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며, 반응은 3 시간 교반하였으며, 나머지는 실시예 50과 동일하다. 선택도는 95%, 수율은 94%이었다.

[0320] 실시예 56:

[0321] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 50과 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 97%이었다.

[0322] 비교실시예 15:

[0323] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며,나머지는 모두 실시예 50과 동일하다. 선택도는 93%, 수율은 56%이었다.

[0324] 비교실시예 16:

[0325] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 핵산 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 50과 동일하다. 선택도는 81%, 수율은 43%이었다.

[0326] 실시예 57

[0327] 2-아세틸푸란-3-카르복실산을 7.71 g (50.0 mmol) 사용하였으며 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 7-메틸푸로[3,2-d]피리다진-4(5H)-온이었으며, 선택도는 >99%, 수율은 >98%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0328] 수율(7.35 g, 98%). Elemental analysis (Found: C, 56.18; H, 4.23; N, 21.43. Calc. For $C_7H_6N_2O_2$: C, 56.00; H, 4.03; N, 18.66; O, 21.31%). ^{1}H NMR(500 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 7.71 (d, 1H, O-C*H*=C), 7.0 (s, br, 1H N*H*), 6.93 (d, 1H, -C*H*=CH-O), 2.29 (s, 3H, C*H*$_3$). ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 159.8 (*C*(=O)-N), 155.6 (*C*=N), 150.7 (O-*C*-C-C=N), 146.2 (O-*C*H=C), 111.6 (*C*CONH), 107.9 (OCH=*C*H), 17.8 (*C*H$_3$).

[0329] 실시예 58

[0330] 2-아세틸티오펜-3-카르복실산을 8.5 g (50.0 mmol) 사용하였으며 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 7-메틸푸로[3,2-d]피리다진-4(5H)-온이었으며, 선택도는 >98%, 수율은 97%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0331] 수율(8.05 g, 97%). Elemental analysis (Found: C, 50.38; H, 3.53; N, 16.63, S, 19.32. Calc. For $C_7H_6N_2OS$: C, 50.59; H, 3.64; N, 16.86; O, 9.63; S, 19.29%). ^{1}H NMR(500 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 7.73 (d, 1H, S-C*H*=C), 7.0 (d, 1H, -C*H*=CH-S), 7.02 (s, br, 1H, N*H*), 1.81 (s, 3H, C*H*$_3$). ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 159.6 (*C*(=O)-N), 155.4 (*C*=N), 136.2 (S-*C*-C-C=N), 136.2 (S-*C*H=C), 133.4(*C*CONH), 120.1 (SCH=*C*H), 20.4 (*C*H$_3$).

[0332] 실시예 59:

[0333] 2-옥소펜탄디오산 7.35 g을 사용하여 90℃에서 3 시간 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 6-옥소-1,4,5,6-테트라히드로피리다진-3-카르복실산이었으며, 선택도는 >99%, 수율은 99%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0334] 수율(7.02 g, 99%). mp 196℃(EtOH/hexane, white powder). lit. 196-197℃. Elemental analysis(Found: C, 42.11; H, 4.41; N, 19.89. Calc. For $C_5H_6N_2O_3$: C,42.26; H,4.26; N,19.71%). λ_{max}($CHCl_3$)/nm 266(ε/$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$:1.08x10^4). ^{1}H NMR(500 MHz, CD_3OD): δ(ppm) 2.87(t, *J*=8.5,2H,COC*H*$_2$), 2.52(t, *J*=8.5,2H,C*H*$_2$). ^{13}C NMR(125 MHz, CD_3OD): δ(ppm) 167.77(*C*O$_2$H), 163.96(CH$_2$*C*ON), 142.89(*C*=N), 24.48(CO*C*H$_2$), 19.82(*C*H$_2$). MS(EI+) m/z = 143, 124, 115, 96, 87, 70, 55, 45. GC-MS retention time Rt = 11.72 min. IR(powder, cm^{-1}): 1717(m, ν(C=O)), 1653(m, ν(C=O)), 1624(m, ν(C=N)).

[0335] 실시예 60:

[0336] 헥산 용매 10 g을 사용하고 60℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 59와 동일하다. 선택도는 99%, 수율은 98%이었다

[0337] 실시예 61:

[0338] 메탄올 용매 10 g을 사용하고 55℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 59와 동일하다. 선택도는 96%, 수율은 94%이었다.

[0339] 실시예 62:

[0340] THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 59와 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 96%이었다.

[0341] 실시예 63:

[0342] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며, 반응은 5 시간 교반하였으며, 나머지는 실시예 59와 동일하다. 선택도는 94%, 수율은 93%이었다.

[0343] 실시예 64:

[0344] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 59와 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 97%이었다.

[0345] 비교실시예 17:

[0346] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 59와 동일하다. 선택도는 89%, 수율은 66%이었다.

[0347] 비교실시예 18:

[0348] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 핵산 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 59와 동일하다. 선택도는 81%, 수율은 42%이었다.

[0349] 실시예 65:

[0350] 2-아세틸벤조산 8.2 g을 사용하여 90℃에서 3 시간 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 4-메틸프탈라진-1(2H)-온이었으며, 선택도는 99%, 수율은 97%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0351] 수율(7.8 g, 97%). mp 226℃(CH_2Cl_2/hexane, a pale yellow powder); lit. 220-222℃. Elemental analysis(Found: C, 67.36; H, 5.10; N, 17.66. Calc. For $C_9H_8N_2O$: C,67.49; H,5.03; N,17.49%). λ_{max}($CHCl_3$)/nm 255(ε/$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$:8.40x10^3), 284(ε/$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$:5.97x10^3). ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 10.25(br, s, 1H, N*H*), 8.48-8.46(m, 1H, C*H*), 7.88-7.84(m, 1H, C*H*), 7.81-7.77(m, 2H, 2C*H*), 2.60(s,3H,CH_3). ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 160.64(*C*=O), 144.67(*C*=N), 133.47(*C*H), 131.41(*C*H), 130.39(*C*H), 127.80(*C*H), 126.87(*C*H), 125.03(*C*H), 18.79(*C*H_3). MS(EI+) m/z = 160, 131, 103, 77, 63, 51. GC-MS retention time Rt = 12.53 min. IR(powder, cm^{-1}): 1651(m, ν(C=O)/ ν(C=N)).

[0352] 실시예 66:

[0353] 헥산 용매 10 g을 사용하고 60℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 65와 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 97%이었다

[0354] 실시예 67:

[0355] 메탄올 용매 10 g을 사용하고 55℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 65와 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 95%이었다.

[0356] 실시예 68:

[0357] THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 65와 동일하다. 선택도는 99%, 수율은 98%이었다.

[0358] 실시예 69:

[0359] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며, 반응은 5 시간 교반하였으며, 나머지는 실시예 65와 동일하다. 선택도는 96%, 수율은 95%이었다.

[0360] 실시예 70:

[0361] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 65와 동일하다. 선택도는 95%, 수율은 94%이었다.

[0362] 비교실시예 19:

[0363] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 65와 동일하다. 선택도는 91%, 수율은 71%이었다.

[0364] 비교실시예 20:

[0365] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 핵산 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 65와 동일하다. 선택도는 88%, 수율은 54%이었다.

[0366] 실시예 71:

[0367] 4-(4-메톡시페닐)-4-옥소부탄산 10.41 g을 사용하여 90℃에서 3 시간 동안 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 6-(4-메톡시페닐)-4,5- 디히드로피리다진-3(2H)-온이었으며, 선택도는 99%, 수율은 98%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0368] 수율(10.0 g, 98%). mp 150-151℃(CH_2Cl_2/hexane, white powder). lit. 150-151℃. Elemental analysis(Found: C, 64.77; H, 5.85; N, 13.81. Calc. For $C_{11}H_{12}N_2O_2$: C,64.69; H,5.92; N,13.72%). $\lambda_{max}(CHCl_3)$/nm 297(ε /$dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$:1.85x10^4). ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 8.50(s, 1H, N*H*), 7.67(d, *J*=9.0, 2H, 2C*H* in phenyl), 6.93(d, *J*=9.0, 2H, 2C*H* inphenyl), 3.85(s, 3H, CH_3), 2.97(t, *J*=8.5, 2H, COCH_2) 2.60(t, *J*=8.5, 2H, CH_2). ^{13}C NMR(125 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 167.48(*C*ONH), 161.17(*C*OCH_3), 150.53(*C*=N), 128.22(*C*H in phenyl), 127.51(2*C*H in phenyl), 114.16(2*C*H in phenyl), 55.51(O*C*H_3), 26.53(CO*C*H_2), 22.67(*C*H_2). MS(EI+) m/z = 204, 188, 175, 161, 147, 133. GC-MS retention time Rt = 12.14 min. IR(powder, cm^{-1}): 1666(m, ν(C=O)/ν(C=N)).

[0369] 실시예 72:

[0370] 헥산 용매 10 g을 사용하고 60℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 71과 동일하다. 선택도는 99%, 수율은 98%이었다

[0371] 실시예 73:

[0372] 메탄올 용매 10 g을 사용하고 55℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 71과 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 96%이었다.

[0373] 실시예 74:

[0374] THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 71과 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 97%이었다.

[0375] 실시예 75:

[0376] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며, 반응은 5 시간 교반하였으며, 나머지는 실시예 71과 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 95%이었다.

[0377] 실시예 75:

[0378] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 70과 동일하다. 선택도는 96%, 수율은 94%이었다.

[0379] 비교실시예 21:

[0380] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 71과 동일하다. 선택도는 92%, 수율은 76%이었다.

[0381] 비교실시예 22:

[0382] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 핵산 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 71과 동일하다. 선택도는 86%, 수율은 57%이었다.

[0383] 실시예 77:

[0384] 2-벤조일벤조산 11.31 g을 사용하여 90℃에서 3 시간 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 4-페닐프탈라진-1(2H)-온이었으며, 선택도는 >99%, 수율은 99%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0385] 수율(11.0 g, 99%). mp 241-243℃(CH_2Cl_2/hexane, white powder). lit. 232-234℃. Elemental analysis(Found: C, 75.65; H, 4.56; N, 12.58. Calc. For $C_{14}H_{10}N_2O$: C,75.66; H,4.54; N,12.60%). $\lambda_{max}(CHCl_3)$/nm 244(ε /$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$:1.77x10^4), 292(ε /$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$: 7.81x10^3). ^{1}H NMR(500 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 10.73(br, s, 1H, N*H*), 8.55-8.54(m, 1H, *CH*),7.84-7.76(m,3H,3C*H*), 7.61-7.58(m, 2H, 2C*H*), 7.56-7.53(m, 3H, 3C*H*). ^{13}C NMR(125 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 160.31(*C*=O), 148.41(*C*=N), 135.13(*C*H), 133.56(*C*H), 131.70(*C*H), 129.92(*C*H), 129.54(*C*H), 129.41(*C*H), 128.81(*C*H), 128.59(*C*H), 127.21(*C*H), 127.12(*C*H). MS(EI+) m/z = 221, 203, 193, 178, 165, 139, 111, 97, 82, 76, 63, 51. GC-MS retention time Rt = 15.39 min. IR(powder, cm^{-1}): 2897(br, w, ν(NH)), 1673(m, ν(C=O)/ν(C=N)).

[0386] 실시예 78:

[0387] 헥산 용매 10 g을 사용하고 60℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 77과 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 96%이었다

[0388] 실시예 79:

[0389] 메탄올 용매 10 g을 사용하고 55℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 77과 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 95%이었다.

[0390] 실시예 80:

[0391] THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 77과 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 96%이었다.

[0392] 실시예 81:

[0393] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며, 반응은 5 시간 교반하였으며, 나머지는 실시예 77과 동일하다.

선택도는 96%, 수율은 94%이었다.

[0394] 실시예 82:

[0395] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 77과 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 95%이었다.

[0396] 비교실시예 23:

[0397] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 THF 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 77과 동일하다. 선택도는 92%, 수율은 79%이었다.

[0398] 비교실시예 24:

[0399] 히드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하였으며 헥산 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 5 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 77과 동일하다. 선택도는 87%, 수율은 67%이었다.

[0400] 실시예 83:

[0401] 반응물로 히드라진-이산화탄소 화합물 대신 고체인 메틸히드라진-이산화탄소 결합화합물($CH_3NH_2^+NH\text{-}CO_2^-$) 4.5 g(50.0 mmol)과 펜탄-2,4-디온 5.0 g(50.0 mmol)을 사용하여 70℃에서 1 시간 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 1,3,5-트리메틸-1H-피라졸이었으며, 선택도는 98%, 수율은 96%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0402] 수율(5.28 g, 96%). mp(39℃). Elemental analysis(Found: C, 65.40; H, 9.15; N, 25.39. Calc. For $C_6H_{10}N_2$: C,65.42; H,9.15; N,25.43%). ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 5.79(s, 1H), 3.70(s, 3H), 2.22(s, 3H), 2.21(s, 3H). ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 147.19, 139.20, 104.86, 35.79, 13.49, 11.25

[0403] 실시예 84:

[0404] 헥산 용매 10 g을 사용하고 60℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 83과 동일하다. 선택도는 96%, 수율은 94%이었다

[0405] 실시예 85:

[0406] 메탄올 용매 10 g을 사용하고 55℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 83과 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 95%이었다.

[0407] 실시예 86:

[0408] THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 83과 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 95%이었다.

[0409] 실시예 87:

[0410] 메틸히드라진 2.8 g을 사용하였으며, 반응은 3 시간 교반하였으며, 나머지는 실시예 83과 동일하다. 선택도는 94%, 수율은 93%이었다.

[0411] 실시예 88:

[0412] 메틸히드라진 2.8 g을 사용하였으며 THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 83과 동일하다. 선택도는 96%, 수율은 95%이었다.

[0413] 비교실시예 25:

[0414] 메틸히드라진 2.8 g을 사용하였으며 THF 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 83과 동일하다. 선택도는 93%, 수율은 81%이었다.

[0415] 비교실시예 26:

[0416] 메틸히드라진 2.8 g을 사용하였으며 헥산 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 83과 동일하다. 선택도는 90%, 수율은 71%이었다.

[0417] 실시예 89:

[0418] 반응물로 히드라진-이산화탄소 화합물 대신 고체인 페닐히드라진-이산화탄소 결합화합물($C_6H_5NH_2^+NH\text{-}CO_2^-$) 7.6 g(50.0 mmol)을 사용하여 70℃에서 1 시간 반응하였으며, 나머지는 실시예 83과 동일하다. 얻어진 화합물은 3,5-디메틸-1-페닐- 1H-피라졸이었으며, 선택도는 99%, 수율은 98%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0419] 수율(8.44 g, 98%). Elemental analysis(Found: C, 76.73; H, 7.10; N, 16.23. Calc. For $C_{11}H_{12}N_2$:C,76.71;H,7.02;N,16.27%). ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 7.41-7.47(m, 4H), 7.32-7.36(m, 1H), 6.00(s, 1H), 2.30(d, 6H, *J*=0.4Hz). ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 149.07, 140.02, 139.48, 129.05, 127.33, 124.86, 107.01, 13.65, 12.52.

[0420] 실시예 90:

[0421] 헥산 용매 10 g을 사용하고 60℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 83과 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 96%이었다

[0422] 실시예 91:

[0423] 메탄올 용매 10 g을 사용하고 55℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 83과 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 96%이었다.

[0424] 실시예 92:

[0425] THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 83과 동일하다. 선택도는 99%, 수율은 97%이었다.

[0426] 실시예 93:

[0427] 페닐히드라진 5.4 g을 사용하였으며, 반응은 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 83과 동일하다. 선택도는 95%, 수율은 94%이었다.

[0428] 실시예 94:

[0429] 페닐히드라진 5.4 g을 사용하였으며 THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 83과 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 96%이었다.

[0430] 비교실시예 27:

[0431] 페닐히드라진 5.4 g을 사용하였으며 THF 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 83과 동일하다. 선택도는 92%, 수율은 83%이었다.

[0432] 비교실시예 28:

[0433] 페닐히드라진 5.4 g을 사용하였으며 헥산 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 83과 동일하다. 선택도는 87%, 수율은 77%이었다.

[0434] 실시예 95:

[0435] 반응물로 히드라진-이산화탄소 화합물 대신 고체인 2-피리딜히드라진-이산화탄소 결합화합물($C_5NH_4NH_2^+NH\text{-}CO_2^-$) 5.45 g(50.0 mmol)을 사용하여 1 시간 반응하였으며, 나머지는 실시예 83과 동일하다. 얻어진 화합물은 2-(3,5-디메틸- 1H-피라졸-1-일)피리딘이었으며, 선택도는 99%, 수율은 98%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0436] 수율(8.45 g, 98%). Elemental analysis(Found: C,69.35; H,6.40; N,24.26. Calc. For $C_{10}H_{11}N_3$: C,69.34; H,6.40; N,24.26%). ^1H NMR(500 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 8.41-8.42(m, 1H), 7.82-7.84(m, 1H), 7.75-7.79(m, 1H), 7.13-7.16(m, 1H), 6.00(s, 1H), 2.63(s, 3H), 2.30(s, 3H) . ^{13}C NMR(125 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 153.75, 149.96, 147.63, 141.60, 138.31, 120.85, 115.99, 109.07, 14.54, 13.78.

[0437] 실시예 96:

[0438] 헥산 용매 10 g을 사용하고 60℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 95와 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 95%이었다

[0439] 실시예 97:

[0440] 메탄올 용매 10 g을 사용하고 55℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 95와 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 97%이었다.

[0441] 실시예 98:

[0442] THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 95와 동일하다. 선택도는 99%, 수율은 98%이었다.

[0443] 실시예 99:

[0444] 2-피리딜히드라진 5.45 g을 사용하였으며, 반응은 3 시간 교반하였으며, 나머지는 실시예 95와 동일하다. 선택도는 94%, 수율은 92%이었다.

[0445] 실시예 100:

[0446] 2-피리딜히드라진 5.45 g을 사용하였으며 THF 용매 10 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 95와 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 96%이었다.

[0447] 비교실시예 29:

[0448] 2-피리딜히드라진 5.45 g을 사용하였으며 THF 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 95와 동일하다. 선택도는 91%, 수율은 81%이었다.

[0449] 비교실시예 30:

[0450] 2-피리딜히드라진 5.45 g을 사용하였으며 헥산 용매 50 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 95와 동일하다. 선택도는 85%, 수율은 73%이었다.

[0451] 실시예 101:

[0452] 반응물로 히드라진-이산화탄소 화합물 대신 고체인 페닐히드라진-이산화탄소 결합화합물($C_6H_5NH_2^+NH\text{-}CO_2^-$) 5.4 g(50.0 mmol)과 2-아세틸벤조산 8.21 g을 사용하여 70℃에서 1 시간 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 4-메틸-2-페닐프탈라진-1(2H)-온이었으며, 선택도는 99%, 수율은 97%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0453] 수율(11.45 g, 97%). Elemental analysis(Found: C, 76.45; H, 5.90; N, 13.7. Calc. For $C_{15}H_{12}N_2O$: C,76.25; H,5.12; N,11.86%). ^1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 8.53-8.56(m, 1H), 7.78-7.88(m, 3H), 7.64-7.67(m, 2H), 7.47-7.52(m, 2H), 7.35-7.40(t of t, *J*=1.2,7.6,1H), 2.66(s,3H). ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 159.33, 144.40, 142.08, 133.40, 131.74, 129.86, 128.96, 128.93, 128.92, 128.48, 127.77, 127.75, 125.96, 125.04, 19.15.

[0454] 실시예 102:

[0455] 헥산 용매 15 g을 사용하고 60℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 101과 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 96%이었다

[0456] 실시예 103:

[0457] 메탄올 용매 15 g을 사용하고 55℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 101과 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 95%이었다.

[0458] 실시예 104:

[0459] THF 용매 15 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 101과 동일하다. 선택도는 98%, 수율은 96%이었다.

[0460] 실시예 105:

[0461] 페닐히드라진 5.4 g을 사용하였으며, 반응은 3 시간 교반하였으며, 나머지는 실시예 101과 동일하다. 선택도는

94%, 수율은 92%이었다.

[0462] 실시예 106:

[0463] 페닐히드라진 5.4 g을 사용하였으며 THF 용매 15 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 101과 동일하다. 선택도는 97%, 수율은 96%이었다.

[0464] 비교실시예 31:

[0465] 페닐히드라진 5.4 g을 사용하였으며 THF 용매 75 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 101과 동일하다. 선택도는 92%, 수율은 78%이었다.

[0466] 비교실시예 32:

[0467] 페닐히드라진 5.4 g을 사용하였으며 핵산 용매 75 g을 사용하고 65℃에서 3 시간 교반하였으며, 나머지는 모두 실시예 101과 동일하다. 선택도는 82%, 수율은 70%이었다.

[0468] 실시예 107:

[0469] 반응물로 디메틸히드라진-이산화탄소 결합화합물($(CH_3)_2NH_2^+NH\text{-}CO_2^-$) 5.2 g(50.0 mmol)과 2-옥소-2-페닐아세트산 7.5 g(50.0 mmol)을 사용하여 50℃에서 1 시간 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 (E)-2-(2,2-디메틸히드라조노)-2-페닐아세트산이었으며, 선택도는 99%, 수율은 97%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0470] 수율(9.31 g, 97%). Elemental analysis(Found: C, 62.45; H, 6.49; N, 14.81. Calc. For $C_{10}H_{12}N_2O_2$: C, 62.49; H, 6.29; N, 14.57%). ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 3.01(s, 6H), 7.52(m, 3H, phenyl), 7.88(m, 2H, phenyl), 11.3(br s. 1H, OH). ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 48.4($2CH_3$-N), 128.2, 128.9, 130.3, 134.2(CH in phenyl), 148.1(C=N), 167.5(C=O).

[0471] 실시예 108:

[0472] 반응물로 디메틸히드라진-이산화탄소 결합화합물($(CH_3)_2NH_2^+NH\text{-}CO_2^-$) 10.5 g(101.0 mmol)과 펜탄-2,4-디온 5.0 g(50.0 mmol)을 사용하여 50℃에서 1 시간 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은 (2E,2'E)-2,2'-(펜탄-2,4-디일리덴)비스(1-메틸히드라진) 이었으며, 선택도는 99%, 수율은 98%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0473] 수율(9.02 g, 98%). Elemental analysis(Found: C, 58.71; H, 10.87; N, 30.81. Calc. For $C_9H_2ON_4$: C, 58.66; H, 10.94; N, 30.40%). ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 1.79(s, 2H), 2.02(s, 6H, $2CH_3$), 2.98(s, 12H, N-CH_3). ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 7.9($2CH_3$), 36.7(CH_2), 48.8($4CH_3$-N) 153.9(2C=N).

[0474] 실시예 109:

[0475] 반응물로 디메틸히드라진-이산화탄소 결합화합물($(CH_3)_2NH_2^+NH\text{-}CO_2^-$) 5.2 g(50.0 mmol)과 4-옥소펜탄산 5.8 g(50.0 mmol)을 사용하여 50℃에서 1 시간 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 화합물은(E)-4-(2,2-디메틸히드라조노)펜탄산이었으며, 선택도는 97%, 수율은 96%이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을

명시하였다.

[0476] 수율(7.58 g, 96%). Elemental analysis(Found: C, 53.41; H, 9.27; N, 17.81. Calc. For $C_7H_{14}N_2O_2$: C, 53.15; H, 8.92; N, 17.71%). ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 1.81(t, *J* = 7.6 Hz, 2H, -C*H*$_2$-CH$_2$-C(O)-), 1.96(s, 3H, CH_3), 2.53(t, *J* = 7.6 Hz, 2H, -CH$_2$-C*H*$_2$-C(O)-), 3.12(s 6H, N-CH_3). ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 14.6(CH_3), 30.2, 33.4(CH_2), 48.4(2CH_3-N) 159.2(C=N), 174.7(C=O).

[0477] 실시예 110

[0478] {($CH_3H_2N^+NH_2$)-CO_2^-} 50.0 mmole (4.5 g)과 메틸 2-옥소-2-페닐아세테이트 50.0 mmol (8.2 g)을 사용하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 분석 결과 이 생성물은 (E)-메틸 2-(2-메틸히드라조노)-2-페닐아세테이트이었으며, 순도는 97%, 수율은 96 %이었다. 아래에 화합물의 분석 결과를 나타내고 분석 결과들을 명시하였다.

[0479] 수율(9.22 g, 96%). Elemental analysis(Found: C, 62.41; H, 6.27; N, 16.81. Calc. For $C_{10}H_{12}N_2O_2$: C, 62.49; H, 6.29; N, 14.57; O, 16.65%). ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 2.88 (s, 3H, -NC*H*$_3$-), 3.69(s, 3H, OC*H*$_3$), 7.0 (s, br 1H, N*H*), 7.53 (m. 3H, phenyl), 7.98 (m, 2H, phenyl). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 37.8 (N*C*H$_3$), 52.2 (O*C*H$_3$), 128.8, 129.3, 131.4, 134.4 (phenyl), 147.2 (C=N), 164.7(C=O).

[0480] 실시예 111

[0481] 모노메틸히드라진 50.0 mmole (2.3 g)과 메틸 2-옥소-2-페닐아세테이트 50.0 mmol (8.2 g)을 사용하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 분석 결과 이 생성물은 (E)-메틸 2-(2-메틸히드라조노)-2-페닐아세테이트이었으며, 순도는 97%, 수율은 95 %이었다.

[0482] 실시예 112

[0483] {($CH_3H_2N^+NH_2$)-CO_2^-} 100.0 mmole (9.0 g)과 펜탄-2,4-디온 50.0 mmol (5.0 g)을 사용하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 분석 결과 이 생성물은 (2E,2'E)-2,2'-(펜탄-2,4-디일리덴)비스(1-메틸히다르진)이었으며, 순도는 98%, 수율은 97%이었다. 아래에 화합물의 분석 결과를 나타내고 분석 결과들을 명시하였다.

[0484] 수율(7.57 g, 96%). Elemental analysis(Found: C, 53.75; H, 10.27; N, 66.01. Calc. For $C_7H_{16}N_4$: C, 53.82; H, 10.32; N, 35.86%). ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 1.76 (s, 2H, -C*H*$_2$-), 1.94 (s, 3H, 2C*H*$_3$), (s, 3H, 2NC*H*$_3$). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 6.7 (2 *C*H$_3$), 35.7 (*C*H2) 37.6 (2 N*C*H$_3$), 153.2 (2 C=N).

[0485] 실시예 113

[0486] 모노메틸히드라진 50.0 mmole (2.3 g)과 메틸 2-옥소-2-페닐아세테이트 50.0 mmol (8.2 g)을 사용하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 분석 결과 이 생성물은 ((2E,2'E)-2,2'-(펜탄-2,4-디일리덴)비스(1-메틸히드라진)이었으며, 순도는 96%, 수율은 95 %이었다.

[0487] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분

산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0488] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.