



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월11일
(11) 등록번호 10-0858268
(24) 등록일자 2008년09월05일

(51) Int. Cl.

C07C 255/35 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7014540

(22) 출원일자 2003년11월07일

심사청구일자 2007년01월04일

번역문제출일자 2003년11월07일

(65) 공개번호 10-2004-0012807

(43) 공개일자 2004년02월11일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/004449

국제출원일자 2002년05월08일

(87) 국제공개번호 WO 2002/90320

국제공개일자 2002년11월14일

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00138331 2001년05월09일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

WO 98/35935 A

전체 청구항 수 : 총 10 항

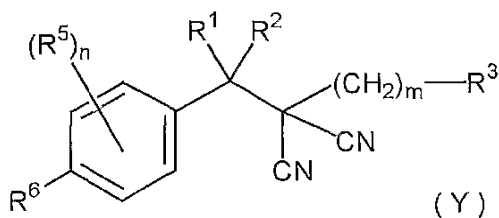
심사관 : 정세준

(54) 말로노니트릴 화합물 및 이의 살충제로서의 용도

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물; 및 활성 성분으로서 상기 화합물을 함유하는 살충제 조성물에 관한 것이다:

[화학식 Y]



(상기 식중에서,

R^1 및 R^2 는 동일 또는 상이하고, 독립적으로 C_1-C_5 (할로)알킬, C_1-C_5 (할로)알킬옥시, C_2-C_5 (할로)알케닐, C_2-C_5 (할로)알키닐, 수소 또는 시아노이며;

R^3 은 C_1-C_3 할로알킬, C_2-C_4 할로알케닐 또는 C_2-C_4 할로알키닐이고;

m 은 1 내지 3 의 정수이며;

R^5 는 할로젠, 시아노, 니트로, C_1-C_4 (할로)알킬 등이고;

n 은 0 내지 4 의 정수이고, 단, n 이 2 이상인 경우, R^5 는 서로 동일 또는 상이하며;

R^6 은 수소, 할로젠, 시아노, 니트로, C_1-C_4 (할로)알킬 등이다).

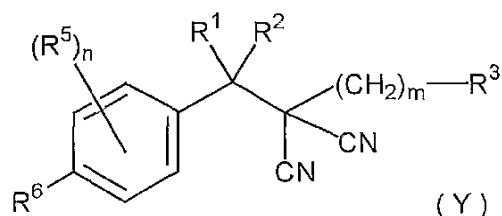
본 발명은 곤충 해충, 진드기 해충 및 선충류 해충과 같은 해충의 효과적인 방제를 가능하게 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물:

[화학식 Y]



(상기 식중에서,

R^1 및 R^2 는 동일 또는 상이하고, 독립적으로 C_1-C_5 (할로)알킬, C_1-C_5 (할로)알킬옥시, C_2-C_5 (할로)알케닐, C_2-C_5 (할로)알키닐, 수소 또는 시아노이며;

R^3 은 C_1-C_3 할로알킬, C_2-C_4 할로알케닐 또는 C_2-C_4 할로알키닐이고;

m 은 1 내지 3 의 정수이며;

R^5 는 할로젠, 시아노, 니트로, C_1-C_4 (할로)알킬, C_2-C_4 (할로)알케닐, C_2-C_4 (할로)알키닐, C_1-C_4 (할로)알킬옥시, C_1-C_4 (할로)알킬티오, C_1-C_4 (할로)알킬술피닐, C_1-C_4 (할로)알킬술포닐, C_1-C_4 (할로)알킬카르보닐, C_1-C_4 (할로)알킬옥시카르보닐, C_1-C_4 (할로)알킬카르보닐옥시, 벤질옥시, 페닐옥시 또는 페닐티오이고, 상기 페닐옥시 및 페닐티오기는 할로젠 또는 C_1-C_3 알킬로 치환되거나 치환되지 않은 것이고;

n 은 0 내지 4 의 정수이고;

R^6 은 수소, 할로젠, 시아노, 니트로, C_1-C_4 (할로)알킬, C_2-C_4 (할로)알케닐, C_2-C_4 (할로)알키닐, C_1-C_4 (할로)알킬옥시, C_1-C_4 (할로)알킬티오, C_1-C_4 (할로)알킬술피닐, C_1-C_4 (할로)알킬술포닐, C_1-C_4 (할로)알킬카르보닐, C_1-C_4 (할로)알킬옥시카르보닐, C_1-C_4 (할로)알킬카르보닐옥시, 벤질옥시, 페닐옥시 또는 페닐티오이며, 상기 페닐옥시 및 페닐티오기는 할로젠 또는 C_1-C_3 알킬로 치환되거나 치환되지 않은 것이고;

단, n 이 2 이상인 경우, R^5 는 서로 동일 또는 상이하다).

청구항 2

제 1 항에 있어서, R^6 이 할로젠, 시아노, 니트로, C_1-C_4 할로알킬, C_1-C_4 할로알킬옥시 또는 C_1-C_4 할로알킬티오인 말로노니트릴 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, R^1 및 R^2 가 모두 수소인 말로노니트릴 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, R^3 이 플루오로메틸, 트리플루오로메틸 또는 1,2,2-트리플루오로에테닐이고, m 이 1 또는 2인 말로노니트릴 화합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, R^1 및 R^2 가 동일 또는 상이하고, 독립적으로 C_1-C_3 (할로)알킬, C_1-C_3 (할로)알킬옥시, C_2-C_4 (할로)알케닐, C_2-C_4 (할로)알키닐, 수소 또는 시아노이며; R^5 및 R^6 이 동일 또는 상이하고, 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, C_1-C_3 할로알킬, C_1-C_3 할로알킬옥시, C_1-C_3 (할로)알킬티오, C_1-C_3 (할로)알킬술피닐, C_1-C_3 (할로)알킬술폰닐, C_1-C_3 (할로)알킬카르보닐 또는 C_1-C_3 할로알킬옥시카르보닐인 말로노니트릴 화합물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, R^3 이 C_1-C_5 할로알킬이고, m 이 1 인 말로노니트릴 화합물.

청구항 7

활성 성분으로서 제 1 항의 말로노니트릴 화합물 및 담체를 포함하는 살충제 조성물.

청구항 8

살충적으로 유효한 양의 제 1 항의 말로노니트릴 화합물을 해충 또는 해충의 서식지에 투여하는 것을 포함하는 해충 방제 방법.

청구항 9

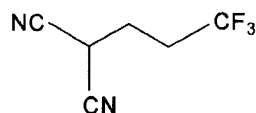
제 8 항에 있어서, 해충이 곤충 해충인 해충 방제 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

하기 화학식의 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴:



명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 말로노니트릴 화합물 및 이의 살충제 조성물로서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

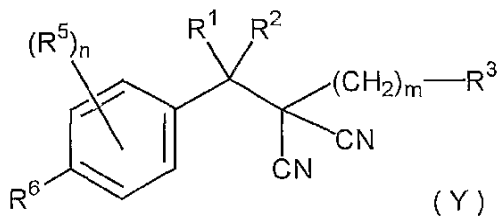
<2> 곤충 해충, 진드기 해충 및 선충류 해충과 같은 해충에 대해서, 지금까지 이들의 방제를 위해 다양한 살충제 조성물이 사용되어 왔다. 환경에 대한 이들의 영향의 고려 및 방제하고자 하는 해충에 의한 약물 내성의 획득을 포함한 살충제 조성물의 요구 조건이 급격히 변화되어 왔다. 이러한 상황하에서, 새로운 살충제 조성물의 개발에 대한 상당한 요구가 있어 왔다.

발명의 상세한 설명

<3> 본 발명자들은 우수한 해충 방제 활성을 가지는 화합물을 발견하기 위해서 예의 검토한 결과, 하기에 나타내는 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물이 곤충 해충, 진드기 해충 및 선충류 해충과 같은 해충에 대해 우수한 방제 활성을 가짐을 발견하고, 본 발명에 도달하였다.

<4> 즉, 본 발명은 하기 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물 (이하, "본 발명의 화합물" 이라 함) 을 제공한다:

화학식 Y



- <5>
- <6> (상기 식중에서,
- <7> R^1 및 R^2 는 동일 또는 상이하고, 독립적으로 C_1-C_5 (할로)알킬, C_1-C_5 (할로)알킬옥시, C_2-C_5 (할로)알케닐, C_2-C_5 (할로)알키닐, 수소 또는 시아노이며;
- <8> R^3 은 C_1-C_3 할로알킬, C_2-C_4 할로알케닐 또는 C_2-C_4 할로알키닐이고;
- <9> m 은 1 내지 3 의 정수이며;
- <10> R^5 는 할로젠, 시아노, 니트로, C_1-C_4 (할로)알킬, C_2-C_4 (할로)알케닐, C_2-C_4 (할로)알키닐, C_1-C_4 (할로)알킬옥시, C_1-C_4 (할로)알킬티오, C_1-C_4 (할로)알킬술피닐, C_1-C_4 (할로)알킬술포닐, C_1-C_4 (할로)알킬카르보닐, C_1-C_4 (할로)알킬옥시카르보닐, C_1-C_4 (할로)알킬카르보닐옥시, 벤질옥시, 페닐옥시 또는 페닐티오이고, 상기 페닐옥시 및 페닐티오기는 임의로 할로젠 또는 C_1-C_3 알킬로 치환될 수 있으며;
- <11> n 은 0 내지 4 의 정수이고;
- <12> R^6 은 수소, 할로젠, 시아노, 니트로, C_1-C_4 (할로)알킬, C_2-C_4 (할로)알케닐, C_2-C_4 (할로)알키닐, C_1-C_4 (할로)알킬옥시, C_1-C_4 (할로)알킬티오, C_1-C_4 (할로)알킬술피닐, C_1-C_4 (할로)알킬술포닐, C_1-C_4 (할로)알킬카르보닐, C_1-C_4 (할로)알킬옥시카르보닐, C_1-C_4 (할로)알킬카르보닐옥시, 벤질옥시, 페닐옥시 또는 페닐티오이며, 상기 페닐옥시 및 페닐티오기는 임의로 할로젠 또는 C_1-C_3 알킬로 치환될 수 있고;
- <13> 단, n 이 2 이상인 경우, R^5 는 서로 동일 또는 상이하다).
- <14> 본 발명은 또한 본 발명의 화합물의 살충제로서의 용도; 활성 성분으로서 본 발명의 화합물을 포함하는 살충제 조성물; 및 본 발명의 화합물을 해충 또는 해충의 서식지에 투여하는 것을 포함하는 해충 방제 방법을 제공한다.
- <15> 본원에서 사용되는 치환기의 정의에 있어서, 각각의 기는 하기의 의미를 가진다.
- <16> (할로)알킬기는 하나 이상의 수소 원자가 할로젠으로 임의 치환된 알킬을 의미한다.
- <17> (할로)알킬옥시기는 하나 이상의 수소 원자가 할로젠으로 임의 치환된 알킬옥시를 의미한다.
- <18> (할로)알케닐기는 하나 이상의 수소 원자가 할로젠으로 임의 치환된 알케닐을 의미한다.
- <19> (할로)알키닐기는 하나 이상의 수소 원자가 할로젠으로 임의 치환된 알키닐을 의미한다.
- <20> (할로)알킬티오기는 하나 이상의 수소 원자가 할로젠으로 임의 치환된 알킬티오를 의미한다.
- <21> (할로)알킬술피닐기는 하나 이상의 수소 원자가 할로젠으로 임의 치환된 알킬술피닐을 의미한다.
- <22> (할로)알킬술포닐기는 하나 이상의 수소 원자가 할로젠으로 임의 치환된 알킬술포닐을 의미한다.
- <23> (할로)알킬카르보닐기는 하나 이상의 수소 원자가 할로젠으로 임의 치환된 알킬카르보닐을 의미한다.
- <24> (할로)알킬옥시카르보닐기는 하나 이상의 수소 원자가 할로젠으로 임의 치환된 알킬옥시카르보닐을 의미한다.
- <25> (할로)알킬카르보닐옥시기는 하나 이상의 수소 원자가 할로젠으로 임의 치환된 알킬카르보닐옥시를 의미한다.

- <26> 할로알킬기는 하나 이상의 수소 원자가 할로젠으로 치환된 알킬을 의미한다.
- <27> 할로알케닐기는 하나 이상의 수소 원자가 할로젠으로 치환된 알케닐을 의미한다.
- <28> 할로알키닐기는 하나 이상의 수소 원자가 할로젠으로 치환된 알키닐을 의미한다.
- <29> 용어 " C_1-C_{10} " 등은 각각의 치환기중의 알킬, 알케닐 또는 알키닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 의미한다.
예컨대, C_1-C_4 (할로)알킬카르보닐은 알킬 부분이 C_1-C_4 탄소 원자로 구성되는, 하나 이상의 수소 원자가 할로젠으로 임의 치환된 알킬카르보닐을 의미한다.
- <30> 본 발명의 화합물에 있어서, 각각의 기는 하기에 기재하는 특정한 것을 포함한다:
- <31> R^1 또는 R^2 로 표시되는 C_1-C_5 (할로)알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 1,1-디메틸에틸, 2,2-디메틸프로필, 클로로메틸, 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 2,2,2-트리플루오로에틸 및 1,1,2,2-테트라플루오로에틸을 포함할 수 있다.
- <32> R^1 또는 R^2 로 표시되는 C_1-C_5 (할로)알킬옥시기는 메톡시, 메톡시, 1-메틸에톡시, 트리플루오로메톡시, 디플루오로메톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시 및 1,1,2,2-테트라플루오로에톡시를 포함할 수 있다.
- <33> R^1 또는 R^2 로 표시되는 C_2-C_5 (할로)알케닐기는 비닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 2,2-디플루오로비닐 및 1,2,2-트리플루오로비닐을 포함할 수 있다.
- <34> R^1 또는 R^2 로 표시되는 C_2-C_5 (할로)알키닐기는 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐 및 3,3,3-트리플루오로-1-프로피닐을 포함할 수 있다.
- <35> R^3 으로 표시되는 C_1-C_3 할로알킬기는 플루오로메틸, 클로로메틸, 디플루오로메틸, 디클로로메틸, 트리플루오로메틸, 트리클로로메틸, 1,1-디플루오로에틸, 펜타플루오로에틸, 1,1-디플루오로프로필, 헵타플루오로프로필, 2,2,2-트리플루오로에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필 및 1,1,2,2-테트라플루오로에틸을 포함할 수 있다.
- <36> R^3 으로 표시되는 C_2-C_4 할로알케닐기는 1-클로로비닐, 2-클로로비닐, 1-플루오로비닐, 2-플루오로비닐, 2,2-디클로로비닐, 2,2-디브로모비닐, 2,2-디플루오로비닐, 1,2,2-트리플루오로비닐, 1-(트리플루오로메틸)비닐, 3,3,3-트리플루오로-1-프로페닐, 2,3,3,3-테트라플루오로-1-프로페닐, 1,2,3,3,3-펜타플루오로-1-프로페닐, 3,3-디플루오로-2-프로페닐, 2,3,3-트리플루오로-2-프로페닐 및 3,4,4-트리플루오로-3-부테닐을 포함한다.
- <37> R^3 으로 표시되는 C_2-C_4 할로알키닐기는 3-클로로-2-프로피닐 및 3,3,3-트리플루오로-1-프로피닐을 포함할 수 있다.
- <38> R^5 또는 R^6 으로 표시되는 할로젠 원자는 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 포함할 수 있다.
- <39> R^5 또는 R^6 으로 표시되는 C_1-C_4 (할로)알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 1,1-디메틸에틸, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 3,3,3-트리플루오로에틸 및 1,1,2,2-테트라플루오로에톡시를 포함할 수 있다.
- <40> R^5 또는 R^6 으로 표시되는 C_2-C_4 (할로)알케닐기는 비닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐 및 2,2-디플루오로비닐을 포함할 수 있다.
- <41> R^5 또는 R^6 으로 표시되는 C_2-C_4 (할로)알키닐기는 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐 및 3,3,3-트리플루오로-1-프로피닐을 포함할 수 있다.
- <42> R^5 또는 R^6 으로 표시되는 C_1-C_4 (할로)알킬옥시기는 메톡시, 에톡시, 트리플루오로메톡시, 브로모디플루오로메톡시, 디플루오로메톡시, 클로로디플루오로메톡시, 펜타플루오로에톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시 및 1,1,2,2-테트라플루오로에톡시를 포함할 수 있다.

- <43> R^5 또는 R^6 으로 표시되는 C_1-C_4 (할로)알킬티오기는 메틸티오, 트리플루오로메틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오 및 1,1,2,2-테트라플루오로에틸티오를 포함할 수 있다.
- <44> R^5 또는 R^6 으로 표시되는 C_1-C_4 (할로)알킬술피닐기는 메틸술피닐 및 트리플루오로메틸술피닐을 포함할 수 있다.
- <45> R^5 또는 R^6 으로 표시되는 C_1-C_4 (할로)알킬술폰닐기는 메틸술폰닐 및 트리플루오로메틸술폰닐을 포함할 수 있다.
- <46> R^5 또는 R^6 으로 표시되는 C_1-C_4 (할로)알킬카르보닐기는 아세틸 및 트리플루오로아세틸을 포함할 수 있다.
- <47> R^5 또는 R^6 으로 표시되는 C_1-C_4 (할로)알킬옥시카르보닐기는 메톡시카르보닐 및 2,2,2-트리플루오로에톡시카르보닐을 포함할 수 있다.
- <48> R^5 또는 R^6 으로 표시되는 C_1-C_4 (할로)알킬카르보닐옥시기는 아세틸옥시, 프로피오닐옥시 및 트리플루오로아세틸옥시를 포함할 수 있다.
- <49> R^5 또는 R^6 으로 표시되는, 할로젠 또는 C_1-C_3 알킬로 임의 치환된 페닐옥시기는 페녹시, p-메틸페녹시, m-메틸페녹시 및 p-클로로페녹시를 포함할 수 있다.
- <50> R^5 또는 R^6 으로 표시되는, 할로젠 또는 C_1-C_3 알킬로 임의 치환된 페닐티오기는 페닐티오, p-메틸페닐티오, m-메틸페닐티오 및 p-클로로페닐티오를 포함할 수 있다.
- <51> 본 발명의 양태는 하기의 화합물을 포함할 수 있다.
- <52> R^1 이 수소, R^2 가 C_1-C_5 (할로)알킬, C_2-C_5 (할로)알케닐 또는 수소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <53> R^1 및 R^2 가 모두 수소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <54> R^3 이 C_1-C_3 플루오로알킬 또는 C_2-C_4 플루오로알케닐인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <55> R^5 가 할로젠, n 이 0 내지 2 의 정수인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <56> R^6 이 할로젠, 시아노, 니트로, C_1-C_4 할로알킬, C_1-C_4 할로알킬옥시 또는 C_1-C_4 할로알킬티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <57> R^5 가 할로젠, n 이 0 내지 2 의 정수, R^6 이 할로젠, 시아노, 니트로, C_1-C_4 할로알킬, C_1-C_4 할로알킬옥시 또는 C_1-C_4 할로알킬티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <58> R^3 이 C_1-C_3 플루오로알킬 또는 C_2-C_4 플루오로알케닐, R^5 가 할로젠, n 이 0 내지 2 의 정수, R^6 이 할로젠, 시아노, 니트로, C_1-C_4 (할로)알킬, C_1-C_4 (할로)알킬옥시 또는 C_1-C_4 (할로)알킬티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <59> R^1 및 R^2 가 동일 또는 상이하고, 독립적으로 C_1-C_3 (할로)알킬, C_1-C_3 (할로)알킬옥시, C_2-C_4 (할로)알케닐, C_2-C_4 (할로)알키닐, 수소 또는 시아노이고; R^5 및 R^6 이 동일 또는 상이하고, 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, C_1-C_3 할로알킬, C_1-C_3 할로알킬옥시, C_1-C_3 (할로)알킬티오, C_1-C_3 (할로)알킬술피닐, C_1-C_3 (할로)알킬술폰닐, C_1-C_3 (할로)알킬카르보닐 또는 C_1-C_3 할로알킬옥시카르보닐인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <60> R^1 이 수소, R^2 가 C_1-C_5 (할로)알킬, C_2-C_5 (할로)알케닐 또는 수소, R^3 이 C_1-C_3 플루오로알킬 또는 C_2-C_4 플루오로알케닐, R^5 가 할로젠, n 이 0 내지 2 의 정수, R^6 이 할로젠, 시아노, 니트로, C_1-C_4 (할로)알킬, C_1-C_4

(할로)알킬옥시 또는 C_1-C_4 (할로)알킬티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;

- <61> R^3 이 1,2,2-트리플루오로비닐, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <62> R^3 이 1,2,2-트리플루오로비닐, m 이 2, R^6 이 디플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <63> R^3 이 1,2,2-트리플루오로비닐, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <64> R^3 이 1,2,2-트리플루오로비닐, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <65> R^3 이 1,2,2-트리플루오로비닐, m 이 2, R^6 이 1,1,2,2-테트라플루오로에톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <66> R^3 이 1,2,2-트리플루오로비닐, m 이 2, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <67> R^3 이 1,2,2-트리플루오로비닐, m 이 2, R^6 이 브롬인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <68> R^3 이 1,2,2-트리플루오로비닐, m 이 2, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <69> R^3 이 1,2,2-트리플루오로비닐, m 이 2, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <70> R^3 이 1,2,2-트리플루오로비닐, m 이 2, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <71> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <72> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 디플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <73> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <74> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <75> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 1,1,2,2-테트라플루오로에톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <76> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <77> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 브롬인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <78> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <79> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <80> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <81> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <82> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 디플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <83> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <84> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <85> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 1,1,2,2-테트라플루오로에톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <86> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <87> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 브롬인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;

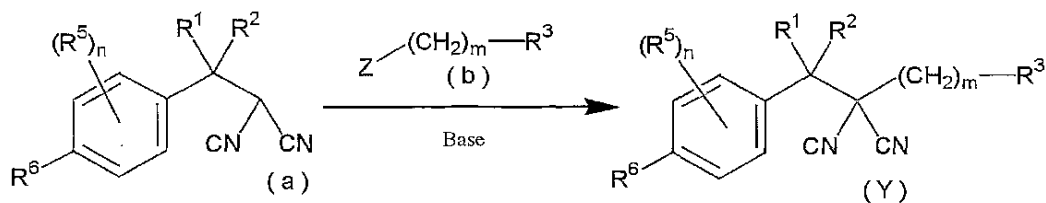
- <88> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <89> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <90> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <91> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <92> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <93> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <94> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 1, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <95> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 1, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <96> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 1, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <97> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 1, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <98> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 3, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <99> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 3, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <100> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 3, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <101> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 3, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <102> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 3, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <103> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 3, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <104> R^3 이 트리플루오로메틸, m 이 3, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <105> R^3 이 2,2-디클로로비닐, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <106> R^3 이 2,2-디클로로비닐, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <107> R^3 이 2,2-디클로로비닐, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <108> R^3 이 2,2-디클로로비닐, m 이 1, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <109> R^3 이 2,2-디클로로비닐, m 이 1, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <110> R^3 이 2,2-디클로로비닐, m 이 1, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <111> R^3 이 2,2-디클로로비닐, m 이 1, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <112> R^3 이 2,2-디플루오로비닐, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <113> R^3 이 2,2-디플루오로비닐, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <114> R^3 이 2,2-디플루오로비닐, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <115> R^3 이 2,2-디플루오로비닐, m 이 1, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;

- <116> R^3 이 2,2-디플루오로비닐, m 이 1, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <117> R^3 이 2,2-디플루오로비닐, m 이 1, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <118> R^3 이 2,2-디플루오로비닐, m 이 1, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <119> R^3 이 3,3,3-트리플루오로-1-프로페닐, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <120> R^3 이 3,3,3-트리플루오로-1-프로페닐, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <121> R^3 이 3,3,3-트리플루오로-1-프로페닐, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <122> R^3 이 3,3,3-트리플루오로-1-프로페닐, m 이 1, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <123> R^3 이 3,3,3-트리플루오로-1-프로페닐, m 이 1, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <124> R^3 이 3,3,3-트리플루오로-1-프로페닐, m 이 1, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <125> R^3 이 3,3,3-트리플루오로-1-프로페닐, m 이 1, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <126> R^3 이 3,3,3-트리플루오로-1-프로피닐, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <127> R^3 이 3,3,3-트리플루오로-1-프로피닐, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <128> R^3 이 3,3,3-트리플루오로-1-프로피닐, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <129> R^3 이 3,3,3-트리플루오로-1-프로피닐, m 이 1, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <130> R^3 이 3,3,3-트리플루오로-1-프로피닐, m 이 1, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <131> R^3 이 3,3,3-트리플루오로-1-프로피닐, m 이 1, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <132> R^3 이 3,3,3-트리플루오로-1-프로피닐, m 이 1, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <133> R^3 이 헵타플루오로프로필, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <134> R^3 이 헵타플루오로프로필, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <135> R^3 이 헵타플루오로프로필, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <136> R^3 이 헵타플루오로프로필, m 이 1, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <137> R^3 이 헵타플루오로프로필, m 이 1, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <138> R^3 이 헵타플루오로프로필, m 이 1, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <139> R^3 이 헵타플루오로프로필, m 이 1, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <140> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <141> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;

- <142> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <143> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 1, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <144> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 1, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <145> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 1, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <146> R^3 이 펜타플루오로에틸, m 이 1, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <147> R^3 이 플루오로메틸, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <148> R^3 이 플루오로메틸, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <149> R^3 이 플루오로메틸, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <150> R^3 이 플루오로메틸, m 이 1, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <151> R^3 이 플루오로메틸, m 이 1, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <152> R^3 이 플루오로메틸, m 이 1, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <153> R^3 이 플루오로메틸, m 이 1, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <154> R^3 이 플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <155> R^3 이 플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <156> R^3 이 플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <157> R^3 이 플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <158> R^3 이 플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <159> R^3 이 플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <160> R^3 이 플루오로메틸, m 이 2, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <161> R^3 이 클로로메틸, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <162> R^3 이 클로로메틸, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <163> R^3 이 클로로메틸, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <164> R^3 이 클로로메틸, m 이 1, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <165> R^3 이 클로로메틸, m 이 1, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <166> R^3 이 클로로메틸, m 이 1, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <167> R^3 이 클로로메틸, m 이 1, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <168> R^3 이 1,1-디플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <169> R^3 이 1,1-디플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;

- <170> R^3 이 1,1-디플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <171> R^3 이 1,1-디플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <172> R^3 이 1,1-디플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <173> R^3 이 1,1-디플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <174> R^3 이 1,1-디플루오로에틸, m 이 2, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <175> R^3 이 1-(트리플루오로메틸)비닐, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <176> R^3 이 1-(트리플루오로메틸)비닐, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <177> R^3 이 1-(트리플루오로메틸)비닐, m 이 1, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <178> R^3 이 1-(트리플루오로메틸)비닐, m 이 1, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <179> R^3 이 1-(트리플루오로메틸)비닐, m 이 1, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <180> R^3 이 1-(트리플루오로메틸)비닐, m 이 1, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <181> R^3 이 1-(트리플루오로메틸)비닐, m 이 1, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <182> R^3 이 1-(트리플루오로메틸)비닐, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메틸인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <183> R^3 이 1-(트리플루오로메틸)비닐, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메톡시인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <184> R^3 이 1-(트리플루오로메틸)비닐, m 이 2, R^6 이 트리플루오로메틸티오인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <185> R^3 이 1-(트리플루오로메틸)비닐, m 이 2, R^6 이 염소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <186> R^3 이 1-(트리플루오로메틸)비닐, m 이 2, R^6 이 불소인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <187> R^3 이 1-(트리플루오로메틸)비닐, m 이 2, R^6 이 시아노인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물;
- <188> R^3 이 1-(트리플루오로메틸)비닐, m 이 2, R^6 이 니트로인 화학식 (Y) 의 말로노니트릴 화합물.
- <189> 본 발명의 화합물 중에서 바람직한 화합물은 R^6 이 할로젠, 시아노, 니트로, C_1 - C_4 할로알킬, C_1 - C_4 할로알킬옥시 또는 C_1 - C_4 할로알킬티오인 화합물; n 이 1 내지 3 이고, 하나 이상의 R^5 가 할로젠, 시아노, 니트로, C_1 - C_4 할로알킬, C_1 - C_4 할로알킬옥시 또는 C_1 - C_4 (할로)알킬티오인 화합물; 또는 R^3 이 1,2,2-트리플루오로비닐, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 3,3,3-트리플루오로-1-프로페닐, 헵타플루오로프로필, 1,1-디플루오로에틸 또는 1-(트리플루오로메틸)비닐인 화합물이다. 더욱 바람직한 화합물은 R^6 이 할로젠, 시아노, 니트로, C_1 - C_4 플루오로알킬, C_1 - C_4 플루오로알킬옥시 또는 C_1 - C_4 플루오로알킬티오인 화합물; n 이 1 내지 3 이고, 하나 이상의 R^5 가 할로젠, 시아노, 니트로, C_1 - C_4 플루오로알킬, C_1 - C_4 플루오로알킬옥시 또는 C_1 - C_4 플루오로알킬티오인 화합물; 또는 m 이 2 이고, R^3 이 트리플루오로메틸인 화합물이다.
- <190> 이하에서, 본 발명의 화합물의 제조 방법에 대해 설명한다.
- <191> 본 발명의 화합물은, 예컨대 하기의 (제조 방법 1) 또는 (제조 방법 2) 에 의해서 제조할 수 있다.
- <192> (제조 방법 1)

<193> 이것은 염기 (base) 존재하에 화합물 (a) 와 화합물 (b) 의 반응에 의한 방법이다.



<194>

<195> (상기 식중에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , m 및 n 은 상기에서 정의한 바와 같으며, Z 는 할로젠, 메탄술포닐, 트리플루오로메탄술포닐 또는 톨루엔술포닐이다).

<196> 반응은 통상적으로 용매중에서 수행된다. 반응에 사용될 수 있는 용매는 디메틸포름아미드와 같은 산 아미드; 디에틸 에테르 및 테트라히드로푸란과 같은 에테르; 디메틸설폭시드 및 설포란과 같은 유기 황 화합물; 1,2-디클로로에탄 및 클로로벤젠과 같은 할로겐화 탄화수소; 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 물; 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다.

<197> 반응에 사용될 수 있는 염기는 수소화나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 탄산칼륨과 같은 무기 염기; 나트륨 메톡시드, 나트륨 에톡시드 및 칼륨 tert-부톡시드와 같은 알칼리 금속 알콕시드; 리튬 디이소프로필아미드와 같은 알칼리 금속 아미드; 및 4-디메틸아미노피리딘, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 및 1,8-아자비시클로[5.4.0]-7-운데센과 같은 유기 염기를 포함할 수 있다. 반응에 사용되는 염기의 양은 통상적으로 화합물 (a) 1 몰에 대해 1 내지 10 몰의 비율이다.

<198> 반응 온도는 통상적으로 -20 내지 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위이다.

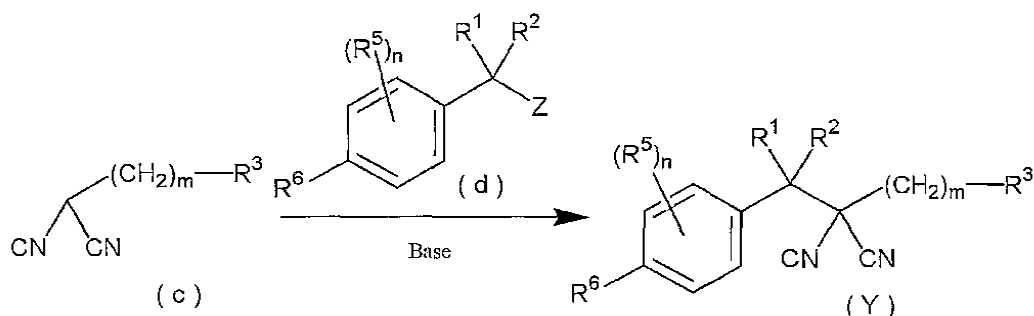
<199> 반응 시간은 통상적으로 1 내지 24 시간의 범위이다.

<200> 반응에 사용되는 화합물 (b) 의 양은 통상적으로 화합물 (a) 1 몰에 대해 1 내지 10 몰의 비율이다.

<201> 반응 후, 반응 혼합물을 물에 부은 다음, 유기 용매로의 추출 및 농축을 포함한 통상의 후처리 과정을 수행함으로써, 원하는 본 발명의 화합물을 분리한다. 이것은 크로마토그래피 또는 재결정화와 같은 기법에 의해 정제할 수 있다.

<202> (제조 방법 2)

<203> 이것은 염기 존재하에 화합물 (c) 와 화합물 (d) 의 반응에 의한 방법이다.



<204>

<205> (상기 식중에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , m , n 및 Z 는 상기에서 정의한 바와 같다).

<206> 반응은 통상적으로 용매중에서 수행된다. 반응에 사용될 수 있는 용매는 디메틸포름아미드와 같은 산 아미드; 디에틸 에테르 및 테트라히드로푸란과 같은 에테르; 디메틸설폭시드 및 설포란과 같은 유기 황 화합물; 1,2-디클로로에탄 및 클로로벤젠과 같은 할로겐화 탄화수소; 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 물; 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다.

<207> 반응에 사용될 수 있는 염기는 수소화나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 탄산칼륨과 같은 무기 염기; 나트륨 메톡시드, 나트륨 에톡시드 및 칼륨 tert-부톡시드와 같은 알칼리 금속 알콕시드; 리튬 디이소프로필아미드와 같은 알칼리 금속 아미드; 및 4-디메틸아미노피리딘, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 및 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센과 같은 유기 염기를 포함할 수 있다. 반응에 사용되는 염기의 양은 통상적으로 화합물

(c) 1 몰에 대해 1 내지 10 몰의 비율이다.

<208>

반응 온도는 통상적으로 -20 내지 100 °C 의 범위이다.

<209>

반응 시간은 통상적으로 1 내지 24 시간의 범위이다.

<210>

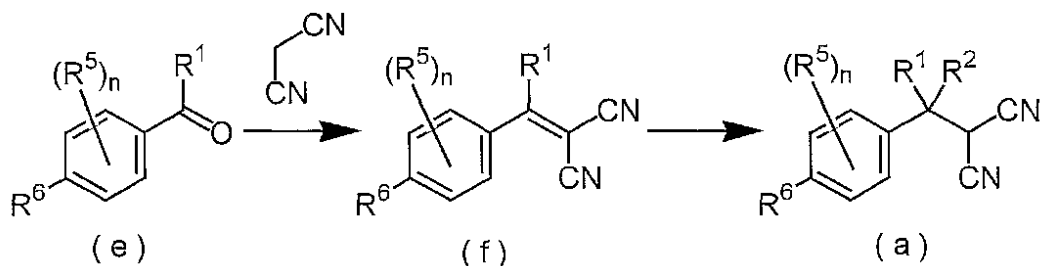
반응에 사용되는 화합물 (d) 의 양은 통상적으로 화합물 (c) 1 몰에 대해 1 내지 10 몰의 비율이다.

<211>

반응 후, 반응 혼합물을 물에 부은 다음, 유기 용매로의 추출 및 농축을 포함한 통상의 후처리 과정을 수행함으로써, 원하는 본 발명의 화합물을 분리한다. 이것은 크로마토그래피 또는 재결정화와 같은 기법에 의해 정제할 수 있다.

<212>

화합물 (a) 는, 예컨대 하기의 반응 도식에 나타난 바와 같은 경로를 통해 제조할 수 있다.



<213>

(상기 식중에서, R^1 , R^2 , R^5 , R^6 및 n 은 상기에서 정의한 바와 같다).

<215>

(단계 1)

<216>

화합물 (f) 는 화합물 (e) 를 말로노니트릴과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

<217>

반응은 통상적으로 용매중에서 그리고 염기 존재하에서 수행된다. 반응에 사용될 수 있는 용매는 N,N-디메틸포름아미드와 같은 산 아미드; 디에틸 에테르 및 테트라히드로푸란과 같은 에테르; 클로로포름, 1,2-디클로로에탄 및 클로로벤젠과 같은 할로겐화 탄화수소; 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올과 같은 알코올; 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다.

<218>

반응에 사용될 수 있는 염기는 테트라부틸암모늄 히드록시드를 포함할 수 있다. 반응에 사용되는 염기의 양은 통상적으로 화합물 (e) 1 몰에 대해 0.01 내지 0.5 몰의 비율이다.

<219>

반응에 사용되는 말로노니트릴의 양은 통상적으로 화합물 (e) 1 몰에 대해 1 내지 10 몰의 비율이다.

<220>

반응 온도는 통상적으로 -20 내지 200 °C 의 범위이다.

<221>

반응 시간은 통상적으로 1 내지 24 시간의 범위이다.

<222>

반응은 필요에 따라, 반응에 의해 발생하는 물을 반응계로부터 제거하면서 수행할 수 있다.

<223>

반응 후, 반응 혼합물을 물에 부은 다음, 유기 용매로의 추출 및 농축을 포함한 통상의 후처리 과정을 수행함으로써, 원하는 본 발명의 화합물을 분리한다. 이것은 크로마토그래피 또는 재결정화와 같은 기법에 의해 정제할 수 있다.

<224>

(단계 2)

<225>

(1) R^2 가 수소 및 시아노 이외의 치환기인 경우:

<226>

화합물 (a) 는 화합물 (f) 를 유기 금속 화합물과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

<227>

반응은 통상적으로 용매중에서, 그리고 필요에 따라, 구리염 존재하에서 수행된다.

<228>

반응에 사용될 수 있는 용매는 디에틸 에테르 및 테트라히드로푸란과 같은 에테르; 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다.

<229>

반응에 사용될 수 있는 유기 금속 화합물은 메틸 마그네슘 요오다이드, 에틸 마그네슘 브로마이드, 이소프로필 마그네슘 브로마이드, 비닐 마그네슘 브로마이드, 에틸 마그네슘 브로마이드 및 디메틸 마그네슘과 같은 유기 마그네슘 화합물; 메틸 리튬과 같은 유기 리튬 화합물; 디에틸 아연과 같은 유기 아연 화합물; 및 트리플루오로

메틸 구리와 같은 유기 구리 화합물을 포함할 수 있다. 반응에 사용되는 유기 금속 화합물의 양은 통상적으로 화합물 (f) 1 몰에 대해 1 내지 10 몰의 비율이다.

- <230> 반응에 사용될 수 있는 구리염은 요오드화 구리 (I) 및 브롬화 구리 (I) 를 포함할 수 있다. 반응에 사용되는 구리염의 양은 통상적으로 화합물 (f) 1 몰에 대해 1 몰 이하이다.
- <231> 반응 온도는 통상적으로 -20 내지 100 °C 의 범위이다.
- <232> 반응 시간은 통상적으로 1 내지 24 시간의 범위이다.
- <233> 반응 후, 반응 혼합물을 물에 부은 다음, 유기 용매로의 추출 및 농축을 포함한 통상의 후처리 과정을 수행함으로써, 원하는 본 발명의 화합물을 단리한다. 이것은 크로마토그래피 또는 재결정화와 같은 기법에 의해 정제할 수 있다.
- <234> (2) R^2 가 수소인 경우:
- <235> 화합물 (a) 는 화합물 (f) 를 환원시킴으로써 제조할 수 있다.
- <236> 환원은 통상적으로 용매중에서 수행된다.
- <237> 반응에 사용될 수 있는 용매는 디에틸 에테르 및 테트라히드로푸란과 같은 에테르; 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 메탄올, 에탄올 및 프로판올과 같은 알코올; 물; 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다.
- <238> 반응에 사용될 수 있는 환원제는 수소화붕소나트륨을 포함할 수 있다. 반응에 사용되는 환원제의 양은 통상적으로 화합물 (f) 1 몰에 대해 0.25 내지 2 몰의 비율이다.
- <239> 반응 시간은 통상적으로 순간 내지 24 시간의 범위이다.
- <240> 반응 온도는 통상적으로 0 내지 50 °C 의 범위이다.
- <241> 반응 후, 반응 혼합물을 물에 부은 다음, 유기 용매로의 추출 및 농축을 포함한 통상의 후처리 과정을 수행함으로써, 원하는 본 발명의 화합물을 단리한다. 이것은 크로마토그래피 또는 재결정화와 같은 기법에 의해 정제할 수 있다.
- <242> (3) R^2 가 시아노인 경우:
- <243> 화합물 (a) 는 화합물 (f) 를 시아나이드와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- <244> 반응에 사용될 수 있는 용매는 디에틸 에테르 및 테트라히드로푸란과 같은 에테르; 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다.
- <245> 반응에 사용될 수 있는 시아나이드는 테트라부틸암모늄 시아나이드를 포함할 수 있다. 반응에 사용되는 시아나이드의 양은 통상적으로 화합물 (f) 1 몰에 대해 1 내지 10 몰의 비율이다.
- <246> 반응 온도는 통상적으로 -20 내지 100 °C 의 범위이다.
- <247> 반응 시간은 통상적으로 1 내지 24 시간의 범위이다.
- <248> 반응 후, 반응 혼합물을 물에 부은 다음, 유기 용매로의 추출 및 농축을 포함한 통상의 후처리 과정을 수행함으로써, 원하는 본 발명의 화합물을 단리한다. 이것은 크로마토그래피 또는 재결정화와 같은 기법에 의해 정제할 수 있다.
- <249> 본 발명의 화합물이 방제 활성을 나타내는 해충은 곤충 해충, 진드기 해충 및 선충류 해충을 포함하며, 이의 구체예는 다음과 같다:
- <250> 노린재목 (Hemiptera):
- <251> 멸구과 (Delphacidae), 예컨대 애멸구 (*Laodelphax striatellus*), 벼멸구 (*Nilaparvata lugens*) 및 흰등멸구 (*Sogatella furcifera*);
- <252> 매미충과 (Deltocephalidae), 예컨대 끝동매미충 (*Nephotettix cincticeps*) 및 두점끝동매미충 (*Nephotettix virescens*);
- <253> 진딧물과 (Aphididae), 예컨대 목화진딧물 (*Aphis gossypii*) 및 복숭아혹진딧물 (*Myzus persicae*);

- <254> 노린재과 (Pentatomidae), 예컨대 풀색노린재 (*Nezara antennata*), 툼다리개미허리노린재 (*Riptortus clavetus*), 에이사르코리스 르위시 (*Eysarcoris lewisi*), 가시점등글노린재 (*Eysarcoris parvus*), 갈색날개노린재 (*Plautia stali*) 및 썩덩나무노린재 (*Halyomorpha misa*);
- <255> 가루이과 (Aleyrodidae), 예컨대 온실가루이 (*Trialeurodes vaporariorum*) 및 은빛잎가루이 (*Bemisia argentifolii*);
- <256> 밀꼭지벌레과 (Coccidae), 예컨대 귤붉은꼭지벌레 (*Aonidiella aurantii*), 샌호제꼭지벌레 (*Comstockaspis perniciosus*), 귤화살꼭지벌레 (*Unaspis citri*), 루비꼭지벌레 (*Ceroplastes rubens*) 및 이세리아꼭지벌레 (*Icerya purchasi*);
- <257> 방패벌레과 (Tingidae);
- <258> 나무이과 (Psyllidae);
- <259> 나비목 (Lepidoptera):
- <260> 명나방과 (Pyralidae), 예컨대 이화명나방 (*Chilo suppressalis*), 흑명나방 (*Cnaphalocrocis medinalis*), 목화명나방 (*Notarcha derogata*) 및 화랑곡나방 (*Plodia interpunctella*);
- <261> 밤나방과 (Noctuidae), 예컨대 담배거세미나방 (*Spodoptera litura*), 멸강나방 (*Pseudaletia separata*), 토리코플루시아 종 (*Thorico-plusia* spp.), 담배나방 (*Heliothis* spp.) 및 헬리코베르프 종 (*Helicoverpa* spp.);
- <262> 흰나비과 (Pieridae), 예컨대 배추흰나비 (*Pieris rapae*);
- <263> 잎말이나방과 (Tortricidae), 예컨대 차에모무늬잎말이나방 (*Adoxophyes* spp.), 복숭아순나방 (*Grapholita molesta*) 및 코드린나방 (*Cydia pomonella*);
- <264> 심식나방과 (Carposinidae), 예컨대 복숭아심식나방 (*Carposina niponensis*);
- <265> 굴나방과 (Lyonetiidae), 예컨대 굴나방 종 (*Lyonetia* spp.);
- <266> 독나방과 (Lymantriidae), 예컨대 매미나방 종 (*Lymantria* spp.) 및 독나방 종 (*Euproctis* spp.);
- <267> 좀나방과 (Yponomeutidae), 예컨대 배추좀나방 (*Plutella xylostella*);
- <268> 빨나방과 (Gelechiidae), 예컨대 목화다래나방 (*Pectinophora gossypiella*);
- <269> 불나방과 (Arctiidae), 예컨대 미국흰불나방 (*Hyphantria cunea*);
- <270> 곡식좀나방과 (Tineidae), 예컨대 티네아 트랜스루센스 (*Tinea translucens*) 및 티네올라 비셀리엘라 (*Tineola bisselliella*);
- <271> 파리목 (Diptera):
- <272> 집모기과 (Culicidae), 예컨대 빨간집모기 (*Culex pipiens pallens*), 작은 빨간 집모기 (*Culex tritaeniorhynchus*) 및 집모기 (*Culex quinquefasciatus*);
- <273> 숲모기 종 (*Aedes* spp.), 예컨대 숲모기(*Aedes aegypti*) 및 흰줄숲모기 (*Aedes albopictus*);
- <274> 얼룩날개모기 종 (*Anopheles* spp.), 예컨대 중국얼룩날개모기 (*Anopheles sinensis*);
- <275> 깔따구과 (Chironomidae);
- <276> 집파리과 (Muscidae), 예컨대 집파리(*Musca domestica*) 및 왕큰 집파리(*Muscina stabulans*);
- <277> 검정파리과 (Calliphoridae);
- <278> 쉬파리과 (Sarcophagidae);
- <279> 변소파리과 (Fanniidae);
- <280> 꽃파리과 (Anthomyiidae), 예컨대 씨고자리파리(*Delia platura*) 및 고자리파리(*Delia antiqua*);
- <281> 과실파리과 (Tephritidae);
- <282> 초파리과 (Drosophilidae);

- <283> 나방파리과 (Psychodidae);
- <284> 먹파리과 (Simuliidae);
- <285> 등애과 (Tabanidae);
- <286> 스토목시다에 (Stomoxyidae);
- <287> 굴파리과 (Agromyzidae);
- <288> 딱정벌레목(Coleoptera):
- <289> 잎벌레 종 (Diabrotica spp.), 예컨대 베르기페라 잎벌레 (Diabrotica virgifera) 및 남부옥수수뿌리 잎벌레 (Diabrotica undecimpunctata howardi);
- <290> 풍뎅이과 (Scarabaeidae), 예컨대 구리풍뎅이 (Anomala cuprea) 및 애풍뎅이 (Anomala rufocuprea);
- <291> 바구미과 (Curculionidae), 예컨대 어리쌀바구미 (Sitophilus zeamais), 벼물바구미 (Lissorhoptrus oryzophilus) 및 칼로소브루추이스 치에넨시스 (Callosobruchus Chienensis);
- <292> 거저리과 (Tenebrionidae), 예컨대 황색곡벌레 (Tenebrio molitor) 및 거짓쌀도둑거저리 (Tribolium castaneum);
- <293> 잎벌레과 (Chrysomelidae), 예컨대 벼잎벌레 (Oulema oryzae), 오이잎벌레 (Aulacophora femoralis), 벼룩잎벌레 (Phyllotreta striolata) 및 콜로라도잎벌레 (Leptinotarsa decemlineata);
- <294> 빗살(살짝)수염벌레과 (Anobiidae);
- <295> 무당벌레 종 (Epilachna spp.), 예컨대 이십팔점박이무당벌레 (Epilachna vigintioctopunctata);
- <296> 넓적나무좀과 (Lyctidae);
- <297> 개나무좀(감나무좀)과 (Bostrychidae);
- <298> 하늘소과 (Cerambycidae);
- <299> 청딱지개미반날개 (Paederus fuscipes);
- <300> 바퀴목(Dictyoptera):
- <301> 바퀴(Blattella germanica), 먹바퀴 (Periplaneta fuliginosa), 이질바퀴 (Periplaneta americana), 갈색 바퀴 (Periplaneta brunnea) 및 동양 바퀴벌레 (Blatta orientalis);
- <302> 총채벌레목 (Thysanoptera):
- <303> 오이총채벌레 (Thrips palmi), 파총채벌레 (Thrips tabaci), 꽃노랑총채벌레 (Frankliniella occidentalis), 대만총채벌레 (Frankliniella intonsa);
- <304> 벌목 (Hymenoptera):
- <305> 개미과 (Formicidae);
- <306> 말벌과 (Vespidae);
- <307> 좀벌상과 (Bethyidae);
- <308> 잎벌과 (Tenthredinidae), 예컨대 우단침노린재 (Athalia japonica);
- <309> 메뚜기목(Orthoptera):
- <310> 땅강아지과 (Gryllotalpidae);
- <311> 메뚜기과 (Acrididae);
- <312> 벼룩목 (Siphonaptera):
- <313> 고양이벼룩 (Ctenocephalides felis), 개벼룩 (Ctenocephalides canis), 사람 벼룩 (Pulex irritans), 열대쥐 벼룩 (Xenopsylla cheopis);

- <314> 이목 (Anoplura):
- <315> 이 (Pediculus humanus corporis), 음부슬 (Phthirus pubis), 하에마토피너스 유리스테르누스 (Haematopinus eurysternus) 및 달말리니아 오비스 (Dalmalinia ovis);
- <316> 흰개미목 (Isoptera):
- <317> 흰개미 (Reticulitermes speratus) 및 집흰개미 (Coptotermes formosanus);
- <318> 응애목 (Acarina):
- <319> 앞응애과 (Tetranychidae), 예컨대 점박이응애 (Tetranychus urticae), 차응애 (Tetranychus kanzawai), 귤응애 (Panonychus citri), 사과응애 (Panonychus ulmi) 및 나무응애 종 (Oligonychus spp.);
- <320> 흑응애과 (Eriophyidae), 예컨대 귤녹응애 (Aculops pelekassi) 및 아쿨러스 슐레크텐달리 (Aculus schlechtendali);
- <321> 먼지응애과 (Tarsonemidae), 예컨대 차먼지응애 (Polyphagotarsonemus latus);
- <322> 애응애과 (Tenuipalpidae);
- <323> 투커렐리다에 (Tuckerellidae);
- <324> 참진드기과 (Ixodidae), 예컨대 작은소참진드기 (Haemaphysalis longicornis), 개피참진드기 (Haemaphysalis flava), 데르마센토르 타이와니쿠스 (Dermacentor taiwanicus), 이소테스 오바투스 (Ixodes ovatus), 이소테스 페르술카투스 (Ixodes persulcatus) 및 소진드기 (Boophilus microplus);
- <325> 가루 진드기과 (Acaridae), 예컨대 긴털가루응애 (Tyrophagus putrescentiae);
- <326> 에피데르몹티다에 (Epidermoptidae), 예컨대 아메리카 집먼지 진드기 (Dermatophagoides farinae) 및 유럽 집먼지 진드기 (Dermatophagoides Ptrenyssnus);
- <327> 발톱 진드기과 (Cheyletidae), 예컨대 세일레투스 에루디투스 (Cheyletus eruditus), 세일레투스 말라센시스 (Cheyletus malaccensis) 및 세일레투스 무레이 (Cheyletus moorei);
- <328> 새진드기과 (Dermanyssidae);
- <329> 거미강 (Arachnida):
- <330> 키라칸티움 자포니쿰 (Chiracanthium japonicum) 및 라트로덱투스 하셀티이 (Latrodectus hasseltii);
- <331> 순각강 (Chilopoda):
- <332> 테루오네마 힐젠도르피 (Thereuonema hilgendorfi) 및 지네 (Scolopendra subspinipes);
- <333> 노래기강 (Diplopoda):
- <334> 옥시두스 그라실리스 (Oxidis gracilis) 및 네드오푸스 탐바누스 (Nedyopus tambanus);
- <335> 등각류 (Isopoda):
- <336> 쥐며느리 (Armadillidium vulgare);
- <337> 복족강 (Gastropoda):
- <338> 뽕족민달팽이과 (Limax marginatus) 및 노랑뽕족민달팽이 (Limax flavus);
- <339> 선충목 (Nematoda):
- <340> 커피뿌리썩이선충 (Pratylenchus coffeae), 구화뿌리썩이선충(Pratylenchus fallax), 콩 시스트선충 (Heterodera glycines), 감자시스트선충 (Globodera rostochiensis), 당근뿌리혹선충 (Meloidogyne hapla) 및 고구마뿌리혹선충 (Meloidogyne incognita).
- <341> 본 발명의 화합물을 살충제 조성물의 활성 성분으로서 사용하는 경우, 임의의 기타 성분의 첨가없이 그대로 사용할 수 있다. 그러나, 통상적으로는 고형 담체, 액상 담체 및/또는 기상 담체와 혼합하여 사용되며, 필요에 따라, 계면활성제와 같은 보조제를 첨가한 후, 유화성 농축물, 오일 제형, 유동성 물질, 가루, 습윤성 분말,

과립, 페이스트 제형, 마이크로캡슐 제형, 거품, 연무질 제형, 이산화탄소 기체 제형, 정제 또는 수지 제형과 같은 각종 형태로 제형화하여 사용된다. 이들 제형은 유독성 미끼, 삼푸, 모기향, 전기 모기 매트, 증기, 훈증약 또는 시트로 가공하여 사용할 수 있다.

- <342> 이들 제형에 있어서, 본 발명의 화합물은 통상적으로 각각 0.1 내지 95 중량% 의 양으로 함유된다.
- <343> 제형에 사용될 수 있는 고형 담체는 미세 분말 또는 과립 형태의 하기 물질을 포함할 수 있다: 점토 (예컨대, 카올린 점토, 규조토, 벤토나이트, 푸바사미 (Fubasami) 점토, 산 점토); 탈크, 세라믹 및 기타 무기 물질 (예컨대, 견운모, 석영, 황, 황성탄, 탄산칼슘, 수화 실리카); 및 화학 비료 (예컨대, 황산암모늄, 인산암모늄, 질산암모늄, 염화암모늄, 우레아).
- <344> 액상 담체는 방향족 또는 지방족 탄화수소 (예컨대, 크실렌, 톨루엔, 알킬나프탈렌, 페닐크실릴에탄, 케로신, 경유, 헥산, 시클로헥산); 할로젠화 탄화수소 (예컨대, 클로로벤젠, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 트리클로로에탄); 알코올 (예컨대, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 부탄올, 헥산올, 에틸렌 글리콜); 에테르 (예컨대, 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산); 에스테르 (예컨대, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트); 케톤 (예컨대, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로헥산온); 니트릴 (아세토 니트릴, 이소부티로니트릴); 술폰사이드 (예컨대, 디메틸술폰사이드); 산 아마이드 (예컨대, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드); 식물성 오일 (예컨대, 대두유 및 면실유); 식물성 정유 (예컨대, 오렌지유, 히송유, 레몬유); 및 물을 포함할 수 있다.
- <345> 기상 담체는 부탄 가스, 프레온 가스, 액화 석유 가스 (LPG), 디메틸 에테르 및 이산화탄소를 포함할 수 있다.
- <346> 계면활성제는 알킬 술페이트염; 알킬술폰산염; 알킬아릴술폰산염; 알킬 아릴 에테르 및 이의 폴리옥시에틸렌 유도체; 폴리에틸렌 글리콜 에테르; 폴리에틸렌 글리콜 에테르; 및 당 알코올 유도체를 포함할 수 있다.
- <347> 기타 다른 보조제는 결합제, 분산제 및 안정제를 포함할 수 있으며, 이의 구체예는 카세인, 젤라틴, 다당류 (예컨대, 전분, 아라비아 고무, 셀룰로오스 유도체, 알긴산), 리그닌 유도체, 벤토나이트, 당, 합성 수용성 중합체 (예컨대, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산), PAP (이소프로필산 포스페이트), BHT (2,6-디-*t*-부틸 메틸페놀), BHA (2-*t*-부틸-4-메톡시페놀과 3-*t*-부틸-4-메톡시페놀의 혼합물), 식물성 오일, 광물성 오일, 지방산 및 지방산 에스테르이다.
- <348> 수지 제형용 기재 물질은 비닐 클로라이드 중합체 및 폴리우레탄을 포함할 수 있다. 이들 기재 물질은 필요에 따라, 프탈산 에스테르 (예컨대, 디메틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트), 아디프산 에스테르 및 스테아르산과 같은 가소제를 함유할 수 있다. 수지 제형은 통상의 혼련기로 본 발명의 화합물을 기재 물질중에 혼련시키고, 이어서 사출 성형, 압출 또는 압축 등의 성형을 수행함으로써 수득할 수 있다. 수지 제형은 가공하여, 필요에 따라, 플레이트, 필름, 테이프, 네트 또는 스트링과 같은 각종 형상의 수지 제형으로 추가로 성형하여 절단할 수 있다. 이들 수지 제형은, 예컨대 동물용 목걸이, 동물용 귀걸이, 시트 제형, 유인 줄 또는 원예용 막대로서 가공된다.
- <349> 유독성 미끼용 기재 물질은 과립 분말, 식물성 오일, 당 및 결정성 셀룰로오스를 포함할 수 있다. 필요에 따라, 디부틸히드록시톨루엔 및 노르디히드로구아아아레트산과 같은 산화방지제; 데히드로아세트산과 같은 방부제; 고추 가루와 같은, 아동 및 애완동물의 잘못된 섭생 방지제; 및 치즈 향료, 양파 향료 및 땅콩 향료와 같은 해충 유인 향료 등을 포함한 첨가제를 첨가할 수 있다.
- <350> 본 발명의 살충제 조성물은, 예컨대 해충에 직접 투여하거나 및/또는 해충의 서식지 (예컨대, 식물체, 동물체, 토양) 에 투여함으로써 사용할 수 있다.
- <351> 농업 및 임업에서의 해충 방제를 위해 본 발명을 살충제 조성물을 사용하는 경우, 투여량은 통상적으로 1 내지 10,000 g/ha, 바람직하게는 10 내지 500 g/ha 이다. 유화성 농축물, 습윤성 분말, 유동성 물질 및 마이크로캡슐 제형과 같은 제형은 통상적으로 1 내지 1,000 ppm 의 활성 성분 농도를 갖도록 물로 희석한 후에 사용되는 반면, 가루 및 분말과 같은 제형은 통상적으로 그대로 사용된다. 이들 제형은 식물을 해충으로부터 보호하기 위해 식물에 직접 투여할 수 있다. 이들 제형은 또한 토양에 서식하는 해충을 방제하기 위해 토양에 혼입할 수 있거나, 또는 식수전에 지층에 투여하거나 식수시에 식수 구멍이나 식물 밑동에 투여할 수 있다. 또한, 시트 제형 형태의 본 발명의 살충제 조성물은, 시트 제형으로 식물 둘레를 동여매거나, 시트 제형을 식물의 부근에 놓거나, 식물 밑동에서 토양 표면에 놓는 방법으로 투여할 수 있다.

- <352> 본 발명의 살충제 조성물을 전염병의 예방에 사용하는 경우, 투여량은 활성 성분의 양으로서 통상적으로 공간 투여의 경우 0.001 내지 10 mg/m² 또는 평면 투여의 경우 0.001 내지 100 mg/m² 이다. 유화성 농축물, 습윤성 분말 및 유동성 물질과 같은 제형은 통상적으로 0.01 내지 10,000 ppm 의 활성 성분 농도를 갖도록 물로 희석한 후에 투여되는 반면, 오일 제형, 연무제, 증기 또는 유독성 미끼와 같은 제형은 통상적으로 그대로 투여된다.
- <353> 본 발명의 살충제 조성물을 소, 양, 염소 및 닭과 같은 가축, 또는 개, 고양이, 쥐 및 생쥐와 같은 작은 동물의 외부 기생충을 방제하는데 사용하는 경우, 상기 조성물은 수의학적으로 충분히 공지된 방법에 의해서 사용될 수 있다. 구체적인 사용 방법으로는, 조직 방제의 경우는 예컨대 정제, 사료 혼입물, 좌약 또는 주사제 (예컨대, 근육내, 피하, 정맥내, 복막내) 에 의해 투여가 이루어지거나, 또는 비-조직 방제의 경우는 예컨대 오일 제형 또는 수용액을 분무, 부으면서 처리 또는 바르면서 처리, 샴푸 제형으로 동물을 세정, 또는 수지 제형으로부터 제조한 목걸이 또는 귀걸이를 동물에 부착함으로써 투여가 이루어진다. 동물 몸체에 투여하는 경우, 본 발명의 화합물의 양은 통상적으로 각각의 동물 1 kg 중량당 0.1 내지 1,000 mg 의 범위이다.
- <354> 본 발명의 살충제 조성물은 또한 기타 다른 살충제, 살선충제, 살진드기제, 살균제, 살진균제, 제조제, 식물 성장 조절제, 상승제, 비료, 토양 조건화제, 동물성 사료 등과 혼합 또는 배합하여 사용할 수 있다.
- <355> 살충제 및 살진드기제의 예는 페니트로티온 [0,0-디메틸 0-(3-메틸-4-니트로페닐) 포스포로티오에이트], 펜티온 [0,0-디메틸 0-(3-메틸-4-(메틸티오)페닐) 포스포로티오에이트], 디아지논 [0,0-디에틸 0-2-이소프로필-6-메틸 피리미딘-4-일 포스포로티오에이트], 클로르피리포스 [0,0-디에틸 0-3,5,6-트리클로로-2-피리디닐 포스포로티오에이트], DDVP [2,2-디클로로비닐 디메틸 포스페이트], 시아노포스 [0-4-시아노페닐 0,0-디메틸 포스포로티오에이트], 디메토에이트 [0,0-디메틸 S-(N-메틸카르바모일메틸) 디티오포스페이트], 펜토에이트 [에틸 2-디메톡시포스피노티오일티오(페닐)아세테이트], 말라티온 [디에틸 (디메톡시포스피노티오일티오)숙시네이트] 및 아진포스 메틸 [S-3,4-디히드로-4-옥소-1,2,3-벤조트리아진-3-일메틸 0,0-디메틸 포스포로디티오에이트] 와 같은 유기 인 화합물; BPMC (2-sec-부틸페닐 메틸카르바메이트), 벤프라카르브 [에틸 N-[2,3-디히드로-2,2-디메틸벤조푸란-7-일옥시카르보닐 (메틸)아미노티오]-N-이소프로필-β-알라니에이트], 프로폭수르 [2-이소프로폭시페닐 N-메틸카르바메이트] 및 카르바일 [1-나프틸 N-메틸카르바메이트] 와 같은 카르바메이트 화합물; 에토펜프록스 [2-(4-에톡시페닐)-2-메틸프로필 3-페녹시벤질 에테르], 펜발레레이트 [(RS)-α-시아노-3-페녹시벤질 (RS)-2-(4-클로로페닐)-3-메틸-부티레이트], 에스펜발레레이트 [(S)-α-시아노-3-페녹시벤질 (S)-2-(4-클로로페닐)-3-메틸부티레이트], 펜프로파트린 [(RS)-α-시아노-3-페녹시벤질 2,2,3,3-테트라메틸시클로프로판카르복실레이트], 사이퍼메트린 [(RS)-α-시아노-3-페녹시벤질 (1RS)-시스,트랜스-3-(2,2-디클로로비닐)-2,2-디메틸시클로프로판카르복실레이트], 페르메트린 [3-페녹시벤질 (1RS)-시스,트랜스-3-(2,2-디클로로비닐)-2,2-디메틸시클로프로판카르복실레이트], 사이할로트린 [(RS)-α-시아노-3-페녹시벤질 (Z)-(1RS)-시스-3-(2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로프-1-에닐)-2,2-디메틸시클로프로판카르복실레이트], 텔타메트린 [(S)-α-시아노-3-페녹시벤질 (1R)-시스-3-(2,2-디브로모비닐)-2,2-디메틸시클로프로판-카르복실레이트], 시클로프로트린 [(RS)-α-시아노-3-페녹시벤질 (RS)-2,2-디클로로-1-(4-에톡시페닐)시클로프로판카르복실레이트], 플루발리네이트 [α-시아노-3-페녹시벤질 N-(2-클로로-α, α, α-트리플루오로-p-톨릴)-D-발리네이트], 비펜트린 [2-메틸비페닐-3-일메틸 (Z)-(1R,S)-시스-3-(2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로프-1-에닐)-2,2-디메틸시클로프로판카르복실레이트], 2-메틸-2-(4-브로모디플루오로-메톡시페닐)프로필 3-페녹시벤질 에테르, 트랄로메트린 [(S)-α-시아노-3-페녹시벤질 (1R-시스)-3-((1RS)(1,2,2,2-테트라브로모에틸))-2,2-디메틸-시클로프로판카르복실레이트], 실라플루오펜 [(4-에톡시페닐){3-(4-플루오로-3-페녹시페닐)프로필}디메틸실란], d-펜토트린 [3-페녹시벤질 (1R-시스,트랜스)-크리스안테메이트], 시페노트린 [(RS)-α-시아노-3-페녹시벤질 (1R-시스,트랜스)-크리스안테메이트], d-레스메트린 [5-벤질-3-푸릴메틸 (1R-시스,트랜스)-크리스안테메이트], 아크리나트린 [(S)-α-시아노-3-페녹시벤질 (1R,시스(Z))-2,2-디메틸-3-{3-옥소-3-(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로필옥시)프로페닐}시클로프로판카르복실레이트], 시플루트린 [(RS)-α-시아노-4-플루오로-3-페녹시벤질 3-(2,2-디클로로비닐)-2,2-디메틸시클로프로판카르복실레이트], 테플루트린 [2,3,5,6-테트라플루오로-4-메틸벤질 (1RS-시스(Z))-3-(2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로프-1-에닐)-2,2-디메틸시클로프로판카르복실레이트], 트랜스플루트린 [2,3,5,6-테트라플루오로벤질 (1R-트랜스)-3-(2,2-디클로로비닐)-2,2-디메틸시클로프로판카르복실레이트], 테트라메트린 [3,4,5,6-테트라히드로프탈이미도메틸 (1RS)-시스,트랜스-크리스안테메이트], 알레트린 [(RS)-3-알릴-2-메틸-4-옥소시클로펜트-2-에닐 (1RS)-시스,트랜스-크리스안테메이트], 프랄레트린 [(S)-2-메틸-4-옥소-3-(2-프로피닐)시클로펜트-2-에닐 (1R)-시스,트랜스-크리스안테메이트], 엠펜트린 [(RS)-1-에틸-2-메틸-2-펜테닐 (1R)-시스,트랜스-크리스안테메이트], 이미프로트린 [2,5-디옥소-3-(프로프-2-이닐)이미다졸리딘-1-일메틸 (1R)-시스,트랜스-2,2-디메틸-3-(2-메틸프로프-

1-에닐)시클로프로판카르복실레이트], d-푸라메트린 [5-(2-프로피닐) 푸르푸릴 (1R)-시스,트랜스-크리스안테메이트] 및 5-(2-프로피닐)푸르푸릴 2,2,3,3-테트라메틸시클로프로판카르복실레이트와 같은 피레트로이드 화합물; N-시아노-N'-메틸-N'-(6-클로로-3-피리딜메틸) 아세트아미딘과 같은 네오니코티노이드 유도체; 니텐피람 [N-(6-클로로-3-피리딜메틸)-N-에틸-N'-메틸-2-니트로비닐리덴디아민]; 티아클로프리드 [1-(2-클로로-5-피리딜메틸)-2-시아노이미노티아졸린]; 티아메톡삼 [3-((2-클로로-5-티아졸릴)메틸)-5-메틸-4-니트로이미노테트라히드로-1,3,5-옥사디아진], 1-메틸-2-니트로-3-((3-테트라히드로푸릴)메틸)구아니딘 및 1-(2-클로로-5-티아졸릴)메틸-3-메틸-2-니트로구아니딘; 니트로이미노헥사히드로-1,3,5-트리아진 유도체; 엔도술판 [6,7,8,9,10,10-헥사클로로-1,5,5a,6,9,9a-헥사히드로-6,9-메타노-2,4,3-벤조디옥사티에핀 옥사이드], γ -BHC [1,2,3,4,5,6-헥사클로로시클로헥산] 및 1,1-비스(클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄올과 같은 염소화 탄화수소; 클로르플루아주론 [1-(3,5-디클로로-4-(3-클로로-5-트리플루오로메틸피리딘-2-일옥시)페닐)-3-(2,6-디플루오로벤조일)우레아], 테플루벤주론 [1-(3,5-디클로로-2,4-디플루오로페닐)-3-(2,6-디플루오로벤조일)우레아] 및 플루페녹수론 [1-(4-(2-클로로-4-트리플루오로메틸페녹시)-2-플루오로페닐)-3-(2,6-디플루오로벤조일)우레아] 와 같은 벤조일페닐우레아 화합물; 피리프록시펜 [4-페녹시페닐 2-(2-피리딜옥시)프로필 에테르], 메토프렌 [이소프로필 (2E,4E)-11-메톡시-3,7,11-트리메틸-2,4-도데카디에노에이트] 및 히드로프렌 [에틸 (2E,4E)-11-메톡시-3,7,11-트리메틸-2,4-도데카디에노에이트] 와 같은 유충 호르몬 형 화합물; 디아펜티우론 [N-(2,6-디이소프로필-4-페녹시페닐)-N'-tert-부틸카르보디이미드] 와 같은 티오우레아 유도체; 페닐피라졸 화합물; 4-브로모-2-(4-클로로페닐)-1-에톡시메틸-5-트리플루오로메틸피롤-3-카르보니트릴 [클로르페나필]; 메톡사디아존 [5-메톡시-3-(2-메톡시페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2(3H)-온], 브로모프로필레이트 [이소프로필 4,4'-디브로모벤질레이트], 테트라디폰 [4-클로로페닐 2,4,5-트리클로로페닐 술폰], 키노메티오나트 [S,S-6-메틸퀴녹살린-2,3-디일디티오카보네이트], 피리다벤 [2-tert-부틸-5-(4-tert-부틸벤질티오)-4-클로로피리다진-3(2H)-온], 펜피록시메이트 [tert-부틸 (E)-4-[(1,3-디메틸-5-페녹시피라졸-4-일)메틸렌아미노옥시메틸]벤조에이트], 테부펜피라드 [N-(4-tert-부틸벤질)-4-클로로-3-에틸-1-메틸-5-피라졸카르복스아미드], 폴리낙틴 복합체 [테트라낙틴, 디낙틴 및 트리낙틴], 피리미디펜 [5-클로로-N-[2-(4-(2-에톡시에틸)-2,3-디메틸페녹시)에틸]-6-에틸피리딘-4-아민], 밀베멕틴, 아바멕틴, 이베르멕틴 및 아자디라크틴 [AZAD] 를 포함한다. 상충제의 예는 비스-(2,3,3,3-테트라클로로프로필) 에테르 (S-421), N-(2-에틸헥실)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드 (MGK-264) 및 α -[2-(2-부톡시에톡시)에톡시]-4,5-메틸렌디옥시-2-프로필톨루엔 (피페로닐 부톡시드) 를 포함한다.

실시예

<356> 이하에서, 제조예, 제형예 및 시험예로서 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다; 그러나, 본 발명은 이들 예로만 제한되지 않는다. 제형예에서, 본 발명의 화합물의 번호는 하기 표 1 에 나타난 바와 같다.

<357> 다음에, 본 발명의 화합물의 몇가지 제조예에 대해서 설명한다.

<358> 제조예 1

<359> 먼저, (4-클로로벤질)말로노니트릴 0.50 g 을 N,N-디메틸포름아미드 10 ml 에 용해시키고, 수소화나트륨 (오일 중 60 %) 0.16 g 을 빙냉하에서 첨가하였다. 수소 기체의 방출을 멈춘 후, 빙냉하에서 교반하면서, 2,3-디클로로프로펜 0.48 ml 를 적가하고, 이어서 실온에서 5 시간 동안 교반하였다. 다음에, 10 % 염산을 반응 혼합물에 첨가하고, 디에틸 에테르로 추출하였다. 유기층을 10 % 염산, 염화나트륨 포화 수용액으로 연속해서 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 2-(4-클로로벤질)-2-(2-클로로-2-프로페닐)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (1)) 0.19 g 을 산출하였다.

<360> 수율: 27 %;

<361> 융점: 85.5 °C.

<362> 제조예 2

<363> (4-(트리플루오로메틸티오)벤질)말로노니트릴 0.50 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일 중 60 %) 90 mg 및 2,3-디클로로프로펜 0.26 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(2-클로로-2-프로페닐)-2-(4-(트리플루오로메틸티오)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (2)) 0.30 g 을 수득하였다.

<364> 수율: 47 %;

- <365> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 3.05 (2H, s), 3.32 (2H, s), 5.58-5.66 (2H, m), 7.48 (2H, d), 7.73 (2H, d).
- <366> 제조예 3
- <367> 벤질말로노니트릴 0.1 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 탄산세슘 0.073 g 및 2,2,2-트리플루오로에틸 트리플루오로메탄술포네이트 0.1 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-벤질-2-(2,2,2-트리플루오로에틸)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (3)) 0.057 g 을 수득하였다.
- <368> 수율: 40 %;
- <369> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.76 (2H, q), 3.36 (2H, s), 7.37-7.47 (5H, m).
- <370> 제조예 4
- <371> 벤질말로노니트릴 0.1 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.010 g 및 4-브로모-1,1,2-트리플루오로-1-부텐 0.04 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-벤질-2-(3,4,4-트리플루오로-3-부테닐)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (4)) 0.042 g 을 수득하였다.
- <372> 수율: 57 %;
- <373> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.17-2.23 (2H, m), 2.64-2.78 (2H, m), 3.27 (2H, s), 7.34-7.45 (5H, m).
- <374> 제조예 5
- <375> (4-(트리플루오로메톡시)벤질)말로노니트릴 0.3 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 탄산세슘 0.073 g 및 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 트리플루오로메탄술포네이트 0.35 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필)-2-(4-(트리플루오로메톡시)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (5)) 0.12 g 을 수득하였다.
- <376> 수율: 29 %;
- <377> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.76 (2H, t), 3.38 (2H, s), 7.30 (2H, d), 7.46 (2H, d).
- <378> 제조예 6
- <379> (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.3 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.08 g 및 4-아세틸벤질 브로마이드 0.4 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-아세틸벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (6)) 0.43 g 을 수득하였다.
- <380> 수율: 78 %;
- <381> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.22-2.34 (2H, m), 2.51-2.61 (2H, m), 2.67 (3H, s), 3.42 (2H, s), 7.50 (2H, d), 7.97 (2H, d).
- <382> 제조예 7
- <383> (2,6-디클로로-4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 0.30 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 0.20 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(2,6-디클로로-4-(트리플루오로메틸)벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (7)) 0.21 g 을 수득하였다.
- <384> 수율: 53 %;
- <385> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.41-2.49 (2H, m), 2.52-2.63 (2H, m), 3.79 (2H, s), 7.68 (2H, s).
- <386> 제조예 8
- <387> (4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 0.30 g, N,N-디메틸포름아미드 6 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.60 g 및 4-요오도-1,1,1,2,2-펜타플루오로부탄 0.38 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-

(3,3,4,4,4-펜타플루오로부틸)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (8)) 0.30 g 을 수득하였다.

<388> 수율: 54 %;

<389> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.27-2.62 (4H, m), 3.86 (2H, s), 7.53 (2H, d), 7.71 (2H, d).

<390> 그리고, 2-(3,4,4,4-테트라플루오로-2-부테닐)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (48)) 15 mg 을 저극성 화합물로서 수득하였다.

<391> 수율: 3 %;

<392> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.96 (2H, d), 3.30 (2H, s), 5.78 (1H, dt), 7.53 (2H, d), 7.71 (2H, d).

<393> 제조예 9

<394> (4-브로모벤질)말로노니트릴 3.86 g, N,N-디메틸포름아미드 25 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.72 g 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 3.20 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-브로모벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (9)) 4.61 g 을 수득하였다.

<395> 수율: 85 %;

<396> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.18-2.27 (2H, m), 2.45-2.60 (2H, m), 3.22 (2H, s), 7.26 (2H, d), 7.57 (2H, d).

<397> 제조예 10

<398> (4-(트리플루오로메톡시)벤질)말로노니트릴 0.30 g, N,N-디메틸포름아미드 10 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.06 g 및 4-요오도-1,1,1,2,2-펜타플루오로부탄 0.38 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(3,3,4,4,4-펜타플루오로부틸)-2-(4-(트리플루오로메톡시)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (10)) 0.15 g 을 수득하였다.

<399> 수율: 28 %;

<400> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.21-2.62 (4H, m), 3.30 (2H, s), 7.27 (2H, d), 7.43 (2H, d).

<401> 제조예 11

<402> 질소 분위기하에서, 2-(2-포르밀에틸)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 0.40 g 을 트리클로로플루오로메탄 10 ml 에 용해시키고, 디에틸아미노황 트리플루오라이드 0.20 ml 를 서서히 적가한 후, 30 분간 교반하였다. 이어서, 물을 반응 혼합물에 첨가하고, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 염화나트륨 포화 수용액으로 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 2-(3,3-디플루오로프로필)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (11)) 0.15 g 을 산출하였다.

<403> 수율: 34 %;

<404> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.19-2.34 (4H, m), 3.31 (2H, s), 6.00 (1H, tt), 7.53 (2H, d), 7.71 (2H, d).

<405> 제조예 12

<406> 벤질말로노니트릴 0.50 g, N,N-디메틸포름아미드 10 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.14 g 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 0.63 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-벤질-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (12)) 0.14 g 을 수득하였다.

<407> 수율: 17 %;

<408> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.20-2.27 (2H, m), 2.45-2.59 (2H, m), 3.28 (2H, s), 7.34-7.48 (5H, m).

- <409> 제조예 13
- <410> (4-(트리플루오로메틸티오)벤질)말로노니트릴 0.50 g, N,N-디메틸포름아미드 10 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.09 g 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 0.38 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-(트리플루오로메틸티오)벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (13)) 0.03 g 을 수득하였다.
- <411> 수율: 11 %;
- <412> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.20-2.29 (2H, m), 2.51-2.62 (2H, m), 3.29 (2H, s), 7.45 (2H, d), 7.73 (2H, d).
- <413> 제조예 14
- <414> 2-(3-히드록시프로필)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 0.80 g, 디클로로메탄 8 ml 및 디에틸아미노 황 트리플루오라이드 0.3 ml 를 사용하여, 제조예 11 에 기술한 방법에 따라, 2-(3-플루오로프로필)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (14)) 0.05 g 을 수득하였다.
- <415> 수율: 5 %;
- <416> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.14-2.20 (4H, m), 3.30 (2H, s), 4.59 (2H, dt), 7.53 (2H, d), 7.69 (2H, d).
- <417> 제조예 15
- <418> (4-클로로벤질)말로노니트릴 1.00 g, N,N-디메틸포름아미드 10 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 1.0 g 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 0.93 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-클로로벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (15)) 0.21 g 을 수득하였다.
- <419> 수율: 22 %;
- <420> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.17-2.26 (2H, m), 2.48-2.63 (2H, m), 3.24 (2H, s), 7.32 (2H, d), 7.42 (2H, d).
- <421> 제조예 16
- <422> (4-플루오로벤질)말로노니트릴 1.00 g, N,N-디메틸포름아미드 15 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.23 g 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 1.02 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-플루오로벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (16)) 0.34 g 을 수득하였다.
- <423> 수율: 22 %;
- <424> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.20-2.27 (2H, m), 2.47-2.62 (2H, m), 3.24 (2H, s), 7.13 (2H, dd), 7.37 (2H, dd).
- <425> 제조예 17
- <426> (2,4,6-트리플루오로벤질)말로노니트릴 0.50 g, N,N-디메틸포름아미드 10 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.11 g 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 0.46 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(2,4,6-트리플루오로벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (17)) 0.07 g 을 수득하였다.
- <427> 수율: 10 %;
- <428> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.22-2.29 (2H, m), 2.50-2.61 (2H, m), 3.68 (2H, s), 6.82 (2H, dd).
- <429> 제조예 18
- <430> (4-니트로벤질)말로노니트릴 5.00 g, N,N-디메틸포름아미드 60 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 1.10 g 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 4.85 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-니트로벤질)-2-

(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (18)) 0.80 g 을 수득하였다.

- <431> 수율: 11 %;
- <432> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.28-2.32 (2H, m), 2.52-2.64 (2H, m), 3.40 (2H, s), 7.58 (2H, d), 8.33 (2H, d).
- <433> 제조예 19
- <434> (3,4-디플루오로벤질)말로노니트릴 1.00 g, N,N-디메틸포름아미드 10 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.20 g 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 1.38 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(3,4-디플루오로벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (19)) 0.32 g 을 수득하였다.
- <435> 수율: 21 %;
- <436> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.20-2.29 (2H, m), 2.50-2.61 (2H, m), 3.22 (2H, s), 7.11-7.15 (2H, m), 7.21-7.31 (2H, m).
- <437> 제조예 20
- <438> (4-클로로벤질)말로노니트릴 0.50 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.12 g 및 1,1,3-트리클로로프로펜 0.30 ml 를 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-클로로벤질)-2-(3,3-디클로로-2-프로페닐)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (20)) 0.52 g 을 수득하였다.
- <439> 수율: 66 %;
- <440> 융점: 67.5 $^{\circ}\text{C}$.
- <441> 제조예 21
- <442> (3,4-디클로로벤질)말로노니트릴 2.00 g, N,N-디메틸포름아미드 20 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.36 g 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 2.37 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(3,4-디클로로벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (21)) 0.42 g 을 수득하였다.
- <443> 수율: 45 %;
- <444> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.22-2.29 (2H, m), 2.50-2.62 (2H, m), 3.21 (2H, s), 7.25 (1H, d), 7.51 (2H, dd).
- <445> 제조예 22
- <446> (4-시아노벤질)말로노니트릴 1.00 g, N,N-디메틸포름아미드 10 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.36 g 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 2.37 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-시아노벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (22)) 0.42 g 을 수득하였다.
- <447> 수율: 22 %;
- <448> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.25-2.30 (2H, m), 2.51-2.62 (2H, m), 3.31 (2H, s), 7.53 (2H, d), 7.76 (2H, d).
- <449> 제조예 23
- <450> (4-클로로벤질)말로노니트릴 1.00 g, N,N-디메틸포름아미드 10 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.21 g 및 4-요오도-1,1,1,2,2-펜타플루오로부탄 1.44 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-클로로벤질)-2-(3,3,4,4,4-펜타플루오로부틸)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (23)) 0.47 g 을 수득하였다.
- <451> 수율: 28 %;
- <452> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.25-2.32 (2H, m), 2.41-2.53 (2H, m), 3.25 (2H, s), 7.33 (2H, d), 7.43 (2H, d).

- <453> 제조예 24
- <454> (4-클로로벤질)말로노니트릴 1.00 g, N,N-디메틸포름아미드 10 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.21 g 및 1-브로모-2-플루오로에탄 0.67 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-시클로벤질)-2-(2-플루오로에틸)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (24)) 0.30 g 을 수득하였다.
- <455> 수율: 22 %;
- <456> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.39 (2H, dt), 3.27 (2H, s), 4.83 (2H, dt), 7.34 (2H, d), 7.41 (2H, d).
- <457> 제조예 25
- <458> (4-클로로벤질)말로노니트릴 1.0 g, N,N-디메틸포름아미드 15 ml, 탄산세슘 0.073 g 및 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 트리플루오로메탄술포네이트 1.47 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-클로로벤질)-2-(2,2,3,3-테트라플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (25)) 0.12 g 을 수득하였다.
- <459> 수율: 7 %;
- <460> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.69 (2H, t), 3.31 (2H, s), 5.87 (1H, tt), 7.34 (2H, d), 7.41 (2H, d).
- <461> 제조예 26
- <462> 먼저, 4-요오도벤질 브로마이드 0.55 g 을 N,N-디메틸포름아미드 10 ml 에 용해시키고, N,N-디메틸포름아미드 5 ml 중의 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.11 g 과 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.30 g 의 현탁액을 빙냉하에서 교반하면서 적가하였다. 0 °C 에서 4 시간 동안 교반한 후, 10 % 염산을 실온에서 반응 혼합물에 첨가하고, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 물, 염화나트륨 포화 수용액으로 연속해서 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 2-(4-요오도벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (26)) 0.16 g 을 수득하였다.
- <463> 수율: 22 %;
- <464> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.17-2.23 (2H, m), 2.49-2.60 (2H, m), 3.22 (2H, s), 7.11 (2H, d), 7.78 (2H, d).
- <465> 제조예 27
- <466> (4-비닐벤질)클로라이드 0.15 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 27 에 기술한 방법에 따라, 2-(3,3,3-트리플루오로프로필)-2-(4-비닐벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (27)) 0.18 g 을 수득하였다.
- <467> 수율: 63 %;
- <468> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.20-2.24 (2H, m), 2.48-2.63 (2H, m), 3.26 (2H, s), 5.32 (2H, d), 5.80 (2H, d), 6.72 (2H, dd), 7.33 (2H, d), 7.41 (2H, d).
- <469> 제조예 28
- <470> (4-(트리플루오로메톡시)벤질)말로노니트릴 0.20 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 50 mg 및 1,1,3-트리클로로프로펜 0.17 ml 를 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(3,3-디클로로-2-프로페닐)-2-(4-(트리플루오로메톡시)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (28)) 80 mg 을 수득하였다.
- <471> 수율: 28 %;
- <472> 융점: 96.5 °C.
- <473> 제조예 29
- <474> (4-(트리플루오로메톡시)벤질)말로노니트릴 0.20 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 50 mg 및 1,1,3-트리브로모프로펜 0.46 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(3,3-디브로모-2-프

로페닐)-2-(4-(트리플루오로메톡시)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (29)) 0.16 g 을 수득하였다.

- <475> 수율: 44 %;
- <476> 융점: 126.7 °C.
- <477> 제조예 30
- <478> 3-니트로-4-메틸벤질 브로마이드 0.23 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(3-니트로-4-메틸벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (30)) 0.10 g 을 수득하였다.
- <479> 수율: 31 %;
- <480> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.25-2.30 (2H, m), 2.49-2.61 (2H, m), 2.65 (3H, s), 3.31 (2H, s), 7.45 (1H, d), 7.55 (1H, d), 8.00 (1H, s).
- <481> 제조예 31
- <482> 4-에틸벤질 클로라이드 0.16 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-에틸벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (31)) 0.14 g 을 수득하였다.
- <483> 수율: 50 %;
- <484> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.25 (3H, t), 2.04-2.23 (2H, m), 2.50-2.58 (2H, m), 3.23 (2H, s), 7.24-7.28 (4H, m).
- <485> 제조예 32
- <486> 3-메톡시벤질 브로마이드 0.20 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(3-메톡시벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (32)) 0.09 g 을 수득하였다.
- <487> 수율: 33 %;
- <488> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.19-2.22 (2H, m), 2.48-2.59 (2H, m), 3.24 (2H, s), 3.83 (3H, s), 6.90-7.00 (3H, m), 7.31 (1H, m).
- <489> 제조예 33
- <490> 4-t-부틸벤질 브로마이드 0.23 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-t-부틸벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (33)) 0.14 g 을 수득하였다.
- <491> 수율: 47 %;
- <492> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.33 (9H, s), 2.20-2.24 (2H, m), 2.48-2.59 (2H, m), 3.24 (2H, s), 7.29 (2H, d), 7.43 (2H, d).
- <493> 제조예 34
- <494> 4-(메틸티오)벤질 브로마이드 0.22 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-(메틸티오)벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (34)) 0.15 g 을 수득하였다.
- <495> 수율: 50 %;
- <496> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.17-2.22 (2H, m), 2.43-2.53 (2H, m), 2.50 (3H, s), 3.16 (2H, s), 7.29 (4H, s).

- <497> 제조예 35
- <498> 4-이소프로필벤질 브로마이드 0.21 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-이소프로필벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (35)) 0.24 g 을 수득하였다.
- <499> 수율: 85 %;
- <500> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.27 (6H, d), 2.20-2.23 (2H, m), 2.51-2.60 (2H, m), 3.36 (2H, s), 7.26 (4H, s).
- <501> 제조예 36
- <502> 3-(트리플루오로메틸)벤질 브로마이드 0.24 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(3-(트리플루오로메틸)벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (36)) 0.17 g 을 수득하였다.
- <503> 수율: 53 %;
- <504> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.21-2.29 (2H, m), 2.48-2.62 (2H, m), 3.33 (2H, s), 7.52-7.72 (3H, m).
- <505> 제조예 37
- <506> 3-메틸벤질 클로라이드 0.14 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(3-메틸벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (37)) 0.17 g 을 수득하였다.
- <507> 수율: 62 %;
- <508> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.18-2.23 (2H, m), 2.36 (3H, s), 2.47-2.59 (2H, m), 3.23 (2H, s), 7.16 (1H, s), 7.22-7.33 (3H, m).
- <509> 제조예 38
- <510> 2-클로로-4-니트로벤질 클로라이드 0.21 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(2-클로로-4-니트로벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (38)) 0.15 g 을 수득하였다.
- <511> 수율: 46 %;
- <512> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.32-2.36 (2H, m), 2.49-2.60 (2H, m), 3.60 (2H, s), 7.60 (1H, d), 8.23 (1H, d), 8.39 (1H, s).
- <513> 제조예 39
- <514> 3-클로로-4-(트리플루오로메틸)벤질 클로라이드 0.28 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(3-클로로-4-(트리플루오로메틸)벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (39)) 0.25 g 을 수득하였다.
- <515> 수율: 70 %;
- <516> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.26-2.30 (2H, m), 2.52-2.63 (2H, m), 3.28 (2H, s), 7.24 (1H, d), 7.29 (1H, d), 7.70 (1H, dd).
- <517> 제조예 40
- <518> 2,3-디메톡시벤질 브로마이드 0.23 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(2,3-디메

톡시벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (40)) 0.26 g 을 수득하였다.

<519>

수율: 80 %;

<520>

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.18-2.22 (2H, m), 2.46-2.57 (2H, m), 3.37 (2H, s), 3.88 (3H, s), 3.90 (3H, s), 6.95-7.11 (2H, d).

<521>

제조예 41

<522>

2-클로로-4-(트리플루오로메틸)벤질 브로마이드 0.10 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(2-클로로-4-(트리플루오로메틸)벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (41)) 0.05 g 을 수득하였다.

<523>

수율: 39 %;

<524>

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.21-2.35 (2H, m), 2.49-2.63 (2H, m), 3.56 (2H, s), 7.62 (1H, d), 7.68 (1H, d), 7.78 (1H, s).

<525>

제조예 42

<526>

2-(1-(4-클로로페닐)에틸)말로노니트릴 2.05 g, N,N-디메틸포름아미드 10 ml, 탄산칼륨 1.38 g 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 1.77 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(1-(4-클로로페닐)에틸)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (42)) 0.49 g 을 수득하였다.

<527>

수율: 17 %;

<528>

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.71 (3H, d), 1.86-2.14 (2H, m), 2.40-2.60 (2H, m), 3.22 (1H, q), 7.27 (2H, d), 7.39 (2H, d).

<529>

제조예 43

<530>

먼저, 2-(3,3,3-트리플루오로프로필)-2-(4-비닐벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (27)) 1.00 g 을 클로로포름 10 ml 에 용해시키고, 클로로포름 8 ml 에 용해시킨 브롬 0.5 g 을 빙냉하에서 교반하면서 서서히 적가한 후, 추가로 5 시간 동안 교반하였다. 이어서, 물을 반응 혼합물에 첨가하고, 클로로포름으로 추출하였다. 유기층을 물 및 염화나트륨 포화 수용액으로 연속해서 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 2-(4-(1,2-디브로모에틸)벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (43)) 1.07 g 을 산출하였다.

<531>

수율: 68 %;

<532>

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.22-2.26 (2H, m), 2.49-2.61 (2H, m), 3.27 (2H, s), 3.97 (1H, t), 4.07 (1H, dd), 5.14 (1H, dd), 7.39 (2H, d), 7.48 (2H, d).

<533>

제조예 44

<534>

(2-클로로-4-플루오로벤질)말로노니트릴 0.51 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.12 g 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 0.34 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(2-클로로-4-플루오로벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (44)) 0.21 g 을 수득하였다.

<535>

수율: 34 %;

<536>

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.27-2.31 (2H, m), 2.50-2.62 (2H, m), 3.48 (2H, s), 7.07 (1H, m), 7.26 (1H, m), 7.53 (1H, m).

<537>

제조예 45

<538>

3-메틸-4-니트로벤질 메탄술포네이트 0.49 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.10 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.3 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(3-메틸-

4-니트로벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (45)) 0.51 g 을 수득하였다.

- <539> 수율: 82 %;
- <540> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.14-2.30 (2H, m), 2.51-2.65 (2H, m), 2.66 (3H, s), 7.37 (1H, d), 7.39 (1H, d), 8.03 (1H, dd).
- <541> 제조예 46
- <542> (4-시아노벤질)말로노니트릴 0.32 g, N,N-디메틸포름아미드 7 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.12 g 및 1-브로모-2-플루오로에탄 0.25 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-시아노벤질)-2-(2-플루오로에틸)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (46)) 0.10 g 을 수득하였다.
- <543> 수율: 22 %;
- <544> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.45 (2H, dt), 3.36 (2H, s), 4.85 (2H, dt), 7.55 (2H, d), 7.75 (2H, d).
- <545> 제조예 47
- <546> (4-니트로벤질)말로노니트릴 0.40 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.12 g 및 1-브로모-2-플루오로에탄 0.25 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-니트로벤질)-2-(2-플루오로에틸)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (47)) 0.10 g 을 수득하였다.
- <547> 수율: 22 %;
- <548> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.47 (2H, dt), 3.41 (2H, s), 4.86 (2H, dt), 7.61 (2H, d), 8.30 (2H, d).
- <549> 제조예 48
- <550> (4-(트리플루오로메톡시)벤질)말로노니트릴 0.50 g, N,N-디메틸포름아미드 9 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 96 mg 및 4-브로모-1,1,2-트리플루오로-1-부텐 0.79 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(3,4,4-트리플루오로-3-부테닐)-2-(4-(트리플루오로메톡시)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (49)) 0.19 g 을 수득하였다.
- <551> 수율: 27 %;
- <552> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.19-2.26 (2H, m), 2.66-2.81 (2H, m), 3.26 (2H, s), 7.28 (2H, d), 7.43 (2H, d).
- <553> 제조예 49
- <554> (4-(트리플루오로메톡시)벤질)말로노니트릴 0.50 g, N,N-디메틸포름아미드 8 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 96 mg 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 0.74 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(3,3,3-트리플루오로프로필)-2-(4-(트리플루오로메톡시)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (50)) 0.14 g 을 수득하였다.
- <555> 수율: 21 %;
- <556> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.21-2.28 (2H, m), 2.46-2.61 (2H, m), 3.27 (2H, s), 7.27 (2H, d), 7.44 (2H, d).
- <557> 제조예 50
- <558> (4-브로모벤질)말로노니트릴 0.47 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.12 g 및 1-브로모-2-플루오로에탄 0.25 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-브로모벤질)-2-(2-플루오로에틸)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (51)) 0.27 g 을 수득하였다.
- <559> 수율: 48 %;

- <560> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.39 (2H, dt), 3.26 (2H, s), 4.83 (2H, dt), 7.22 (2H, d), 7.55 (2H, d).
- <561> 제조예 51
- <562> (4-메톡시벤질)말로노니트릴 0.37 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.12 g 및 1-브로모-2-플루오로에탄 0.25 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(2-플루오로에틸)-2-(4-메톡시벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (52)) 0.23 g 을 수득하였다.
- <563> 수율: 49 %;
- <564> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.35 (2H, dt), 3.22 (2H, s), 3.76 (3H, s), 4.80 (2H, dt), 6.91 (2H, d), 7.28 (2H, d).
- <565> 제조예 52
- <566> 2-(1-(4-클로로페닐)에틸)말로노니트릴 0.41 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.12 g 및 1-브로모-2-플루오로에탄 0.25 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(1-(4-클로로페닐)에틸)-2-(2-플루오로에틸)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (53)) 0.22 g 을 수득하였다.
- <567> 수율: 44 %;
- <568> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.71 (3H, d), 2.04-2.33 (2H, m), 3.30 (1H, q), 4.80 (2H, dt), 7.28 (2H, d), 7.37 (2H, d).
- <569> 제조예 53
- <570> (4-(트리플루오로메틸티오)벤질)말로노니트릴 0.50 g, N,N-디메틸포름아미드 10 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 86 mg 및 4-브로모-1,1,2-트리플루오로-1-부텐 0.74 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(3,4,4-트리플루오로-3-부테닐)-2-(4-(트리플루오로메틸티오)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (54)) 0.12 g 을 수득하였다.
- <571> 수율: 17 %;
- <572> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.20-2.27 (2H, m), 2.68-2.82 (2H, m), 3.28 (2H, s), 7.45 (2H, d), 7.72 (2H, d).
- <573> 제조예 54
- <574> (4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 0.45 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.12 g 및 1,1,3-트리클로로프로펜 0.25 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(3,3-디클로로-2-프로페닐)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (55)) 0.28 g 을 수득하였다.
- <575> 수율: 37 %;
- <576> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.96 (2H, d), 3.28 (2H, s), 6.09 (1H, d), 7.53 (2H, d), 7.70 (2H, d).
- <577> 제조예 55
- <578> (4-시아노벤질)말로노니트릴 0.37 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.12 g 및 1,3,3-트리클로로프로펜 0.25 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-시아노벤질)-2-(3,3-디클로로프로페닐)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (56)) 0.17 g 을 수득하였다.
- <579> 수율: 29 %;
- <580> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.97 (2H, d), 3.24 (2H, s), 6.08 (1H, d), 7.53 (2H, d), 7.64 (2H, d).
- <581> 제조예 56
- <582> 2-(1-(4-(트리플루오로메틸)페닐)에틸)말로노니트릴 0.48 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.12 g 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 0.34 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-

(1-(4-(트리플루오로메틸)페닐)에틸-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (57)) 0.26 g 을 수득하였다.

<583> 수율: 39 %;

<584> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.76 (3H, d), 1.90-2.23 (2H, m), 2.43-2.96 (2H, m), 3.32 (1H, q), 7.48 (2H, d), 7.71 (2H, d).

<585> 제조예 57

<586> 먼저, (2-(4-(1,2-디브로모에틸)벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (43)) 0.2 g 을 N,N-디메틸포름아미드 5 ml 에 용해시키고, 칼륨 t-부톡시드 0.1 g 을 빙냉하에서 교반하면서 첨가하였다.

실온에서 5 시간 동안 교반한 후, 물을 반응 혼합물에 첨가하고, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 물, 염화나트륨 포화 수용액으로 연속해서 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 2-(4-(2-브로모비닐)벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (58)) 0.05 g 을 산출하였다.

<587> 수율: 41 %;

<588> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.20-2.26 (2H, m), 2.49-2.61 (2H, m), 3.27 (2H, s), 3.51 (2H, s), 5.84 (1H, d), 6.17 (1H, d), 7.34 (2H, d), 7.68 (2H, d).

<589> 제조예 58

<590> (4-플루오로벤질)말로노니트릴 0.37 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.12 g 및 1-브로모-2-플루오로에탄 0.25 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-플루오로벤질)-2-(2-플루오로에틸)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (59)) 0.22 g 을 수득하였다.

<591> 수율: 49 %;

<592> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.40 (2H, dt), 3.28 (2H, s), 4.83 (2H, dt), 7.04-7.14 (2H, m), 7.36-7.40 (2H, m).

<593> 제조예 59

<594> 벤질말로노니트릴 0.49 g, N,N-디메틸포름아미드 15 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.14 g 및 1,3-디클로로프로펜 0.33 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-벤질-2-((E)-3-클로로-2-프로페닐)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (60)) 0.25 g 을 고극성 화합물로서 수득하였다.

<595> 수율: 36 %;

<596> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.71 (2H, d), 3.21 (2H, s), 6.06 (1H, dt), 6.37 (1H, d), 7.36-7.45 (5H, m).

<597> 그리고, 2-벤질-2-((Z)-3-클로로-2-프로페닐)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (61)) 0.28 g 을 저극성 화합물로서 수득하였다.

<598> 수율: 40 %;

<599> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.98 (2H, d), 3.26 (2H, s), 6.00 (1H, dt), 6.49 (1H, d), 7.37-7.52 (5H, m).

<600> 제조예 60

<601> (3,4,4-트리플루오로-3-부테닐)말로노니트릴 0.30 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 75 mg 및 2-클로로-4-(트리플루오로메틸)벤질 브로마이드 0.52 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(2-클로로-4-(트리플루오로메틸)벤질)-2-(3,4,4-트리플루오로-3-부테닐)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (62)) 0.28 g 을 수득하였다.

- <602> 수율: 45 %;
- <603> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.30 (2H, t), 2.66-2.88 (2H, m), 3.56 (2H, s), 7.63 (1H, d), 7.70 (1H, d), 7.75 (1H, s).
- <604> 제조예 61
- <605> (3-클로로벤질)말로노니트릴 1.01 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 탄산칼륨 1.38 g 및 1-브로모-2-클로로에탄 1.44 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(3-클로로벤질)-2-(2-클로로에틸)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (63)) 0.60 g 을 수득하였다.
- <606> 수율: 23 %;
- <607> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.44 (2H, dd), 3.25 (2H, s), 3.81 (2H, dd), 7.27-7.43 (4H, m).
- <608> 제조예 62
- <609> (4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 0.23 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 1-브로모-2-플루오로에탄 0.13 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(2-플루오로에틸)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (64)) 0.12 g 을 수득하였다.
- <610> 수율: 48 %;
- <611> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.43 (2H, dt), 3.58 (2H, s), 4.85 (2H, dt), 7.54 (2H, d), 7.70 (2H, d).
- <612> 제조예 63
- <613> (3-브로모벤질)말로노니트릴 0.24 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.10 g 및 1-브로모-2-플루오로에탄 0.13 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(3-브로모벤질)-2-(2-플루오로에틸)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (65)) 0.11 g 을 수득하였다.
- <614> 수율: 33 %;
- <615> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.38 (2H, dt), 3.26 (2H, s), 3.83 (3H, s), 4.86 (2H, dt), 7.27-7.37 (2H, m), 7.54-7.57 (2H, m).
- <616> 제조예 64
- <617> (3,4,4-트리플루오로-3-부테닐)말로노니트릴 0.15 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 38 mg 및 2,6-디클로로-4-(트리플루오로메틸)벤질 브로마이드 0.27 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(2,6-디클로로-4-(트리플루오로메틸)벤질)-2-(3,4,4-트리플루오로-3-부테닐)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (66)) 0.18 g 을 수득하였다.
- <618> 수율: 51 %;
- <619> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.39-2.45 (2H, m), 2.71-2.83 (2H, m), 3.80 (2H, s), 7.70 (2H, s).
- <620> 제조예 65
- <621> (4-브로모-2-플루오로벤질)말로노니트릴 0.25 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.10 g 및 1-브로모-2-플루오로에탄 0.13 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-브로모-2-플루오로벤질)-2-(2-플루오로에틸)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (67)) 0.10 g 을 수득하였다.
- <622> 수율: 33 %;
- <623> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.41 (2H, dt), 3.35 (2H, s), 4.82 (2H, dt), 7.32-7.42 (3H, m).
- <624> 제조예 66
- <625> (3,4,4-트리플루오로-3-부테닐)말로노니트릴 0.20 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %)

50 mg 및 α -브로모-p-톨루이트릴 0.25 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-시아노벤질)-2-(3,4,4-트리플루오로-3-부테닐)말로노이트릴 (본 발명의 화합물 (68)) 0.21 g 을 수득하였다.

<626> 수율: 63 %;

<627> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.21-2.32 (2H, m), 2.68-2.87 (2H, m), 3.31 (2H, s), 7.54 (2H, d), 7.72 (2H, d).

<628> 제조예 67

<629> (2-브로모벤질)말로노이트릴 0.24 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.10 g 및 1-브로모-2-플루오로에탄 0.13 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(2-브로모벤질)-2-(2-플루오로에틸)말로노이트릴 (본 발명의 화합물 (69)) 0.12 g 을 수득하였다.

<630> 수율: 37 %;

<631> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.47 (2H, dt), 3.58 (2H, s), 4.82 (2H, dt), 7.24 (1H, dd), 7.28 (1H, dd), 7.58 (1H, d), 7.65 (1H, d).

<632> 제조예 68

<633> 2,4-디플루오로벤질 브로마이드 0.21 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노이트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(2,4-디플루오로벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노이트릴 (본 발명의 화합물 (70)) 0.17 g 을 수득하였다.

<634> 수율: 57 %;

<635> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.21-2.26 (2H, m), 2.47-2.59 (2H, m), 3.34 (2H, s), 6.91-7.02 (2H, m), 7.40-7.47 (2H, m).

<636> 제조예 69

<637> 3,5-디플루오로벤질 브로마이드 0.21 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노이트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(3,5-디플루오로벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노이트릴 (본 발명의 화합물 (71)) 0.21 g 을 수득하였다.

<638> 수율: 73 %;

<639> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.22-2.28 (2H, m), 2.49-2.61 (2H, m), 3.23 (2H, s), 6.87-6.95 (3H, m).

<640> 제조예 70

<641> (4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노이트릴 1.0 g, N,N-디메틸포름아미드 8 ml, 탄산세슘 0.73 g 및 2,2,2-트리플루오로에틸 트리플루오로메탄술포네이트 1.0 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(2,2,2-트리플루오로에틸)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노이트릴 (본 발명의 화합물 (72)) 0.58 g 을 수득하였다.

<642> 수율: 40 %;

<643> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.84 (2H, q), 3.40 (2H, d), 7.55 (2H, d), 7.72 (2H, d).

<644> 제조예 71

<645> (4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노이트릴 0.50 g, N,N-디메틸포름아미드 6 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 98 mg 및 4-브로모-1,1,2-트리플루오로-1-부텐 0.46 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(3,4,4-트리플루오로-3-부테닐)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노이트릴 (본 발명의 화합물 (73)) 0.16 g 을 수득하였다.

<646> 수율: 21 %;

<647> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.21-2.27 (2H, m), 2.70-2.79 (2H, m), 3.31 (2H, s), 7.52 (2H, d), 7.71

(2H, d).

<648> 제조예 72

<649> (4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 0.50 g, N,N-디메틸포름아미드 6 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 98 mg 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 0.43 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(3,3,3-트리플루오로프로필)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (74)) 0.30 g 을 수득하였다.

<650> 수율: 40 %;

<651> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.23-2.30 (2H, m), 2.47-2.66 (2H, m), 3.32 (2H, s), 7.52 (2H, d), 7.71 (2H, d).

<652> 제조예 73

<653> 2-플루오로벤질 브로마이드 0.19 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(2-플루오로벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (75)) 0.17 g 을 수득하였다.

<654> 수율: 63 %;

<655> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.20-2.26 (2H, m), 2.46-2.62 (2H, m), 3.38 (2H, s), 7.14-7.45 (4H, m).

<656> 제조예 74

<657> (4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 0.50 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 탄산세슘 363 mg 및 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 트리플루오로메탄술포네이트 0.63 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (76)) 0.20 g 을 수득하였다.

<658> 수율: 34 %;

<659> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.78 (2H, t), 3.43 (2H, s), 7.56 (2H, d), 7.75 (2H, d).

<660> 제조예 75

<661> (4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 0.50 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 59 mg 및 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 트리플루오로메탄술포네이트 0.77 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (77)) 73 mg 을 수득하였다.

<662> 수율: 8 %;

<663> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.82 (2H, t), 3.43 (2H, s), 7.56 (2H, d), 7.73 (2H, d).

<664> 제조예 76

<665> (4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 0.50 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 88 mg 및 1-요오도-4,4,4-트리플루오로부탄 0.53 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4,4,4-트리플루오로부틸)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (78)) 0.25 g 을 수득하였다.

<666> 수율: 30 %;

<667> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.99-2.39 (4H, m), 2.18-2.24 (2H, m), 3.26 (2H, s), 7.49 (2H, d), 7.67 (2H, d).

<668> 제조예 77

<669> 3-플루오로벤질 클로라이드 0.15 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(3-플루오

로벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (79)) 0.11 g 을 수득하였다.

- <670> 수율: 41 %;
- <671> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.21-2.26 (2H, m), 2.47-2.57 (2H, m), 3.26 (2H, s), 7.08-7.18 (3H, m), 7.38-7.45 (1H, m).
- <672> 제조예 78
- <673> 2,3,4,5,6-펜타플루오로벤질 브로마이드 0.26 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(2,3,4,5,6-펜타플루오로벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (80)) 0.21 g 을 수득하였다.
- <674> 수율: 61 %;
- <675> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.28-2.34 (2H, m), 2.50-2.68 (2H, m), 3.47 (2H, s).
- <676> 제조예 79
- <677> 2-클로로벤질 브로마이드 0.21 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(2-클로로벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (81)) 0.22 g 을 수득하였다.
- <678> 수율: 78 %;
- <679> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.28-2.34 (2H, m), 2.50-2.62 (2H, m), 3.53 (2H, s), 7.30-7.40 (2H, m), 7.47-7.55 (2H, m).
- <680> 제조예 80
- <681> 3-클로로벤질 클로라이드 0.16 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(3-클로로벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (82)) 0.12 g 을 수득하였다.
- <682> 수율: 42 %;
- <683> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.26-2.31 (2H, m), 2.47-2.62 (2H, m), 3.53 (2H, s), 7.26-7.55 (4H, m).
- <684> 제조예 81
- <685> 2,4-디클로로벤질 클로라이드 0.20 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(2,4-디클로로벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (83)) 0.23 g 을 수득하였다.
- <686> 수율: 70 %;
- <687> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.26-2.31 (2H, m), 2.48-2.63 (2H, m), 3.48 (2H, s), 7.35 (1H, dd), 7.47 (1H, d), 7.52 (1H, d).
- <688> 제조예 82
- <689> 4-메틸벤질 브로마이드 0.19 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 0.17 g 을 사용하여, 제조예 26 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-메틸벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (84)) 0.20 g 을 수득하였다.
- <690> 수율: 76 %;
- <691> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.17-2.27 (2H, m), 2.38 (3H), 2.48-2.60 (2H, m), 3.23 (2H, s), 7.21-7.27

(4H, m).

<692> 제조예 83

<693> (4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 0.22 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 1-브로모-3-클로로프로판 0.31 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(3-클로로프로필)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (85)) 0.15 g 을 수득하였다.

<694> 수율: 26 %;

<695> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.20-2.26 (4H, m), 3.26 (2H, d), 3.68 (2H, dd), 7.51 (2H, d), 7.69 (2H, d).

<696> 제조예 84

<697> 2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 0.22 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 1-브로모-3-클로로-2-메틸프로판 0.33 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(3-클로로-2-메틸프로필)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (86)) 0.19 g 을 수득하였다.

<698> 수율: 30 %;

<699> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.45 (3H, d), 1.94 (1H, dd), 2.31 (1H, dd), 2.36-2.43 (1H, m), 3.29 (2H, s), 3.52 (1H, dd), 3.68 (1H, dd), 7.53 (2H, d), 7.69 (2H, d).

<700> 제조예 85

<701> (4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 0.22 g, N,N-디메틸포름아미드 3 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.05 g 및 1-브로모-4-클로로부탄 0.34 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-클로로부틸)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (87)) 0.20 g 을 수득하였다.

<702> 수율: 32 %;

<703> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.92-2.14 (4H, m), 3.27 (2H, s), 2.36-2.43 (1H, m), 3.29 (2H, s), 3.57 (2H, dd), 7.52 (2H, d), 7.69 (2H, d).

<704> 제조예 86

<705> (3-벤질옥시벤질)말로노니트릴 0.52 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.12 g 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 0.34 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(3-(벤질옥시)벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (88)) 0.28 g 을 수득하였다.

<706> 수율: 38 %;

<707> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.05-2.22 (2H, m), 2.47-2.59 (2H, m), 3.24 (1H, q), 5.09 (2H, s), 6.95-7.26 (3H, m), 7.29-7.52 (6H, m).

<708> 제조예 87

<709> 2-(4-메톡시벤질)말로노니트릴 0.39 g, N,N-디메틸포름아미드 5 ml, 수소화나트륨 (오일중 60 %) 0.12 g 및 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 0.34 g 을 사용하여, 제조예 1 에 기술한 방법에 따라, 2-(4-메톡시벤질)-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (본 발명의 화합물 (89)) 0.15 g 을 수득하였다.

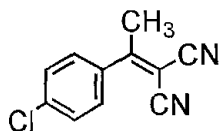
<710> 수율: 27 %;

<711> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.04-2.22 (2H, m), 2.46-2.63 (2H, m), 3.79 (1H, q), 3.83 (3H, s), 6.92 (2H, d), 7.27 (2H, d).

<712> 다음에, 참고 제조예로서 중간체 화합물의 몇가지 제조예에 대해서 설명한다.

<713> 참고 제조예 1

<714> 먼저, 하기 화학식:



<715>

<716> 의 (4-클로로- α -메틸벤질리덴)말로노니트릴 1.00 g 을 디에틸 에테르 20 ml 에 용해시키고, 촉매량의 요오드화구리 (I) 를 첨가한 후, 빙냉하에서 교반하면서, 디에틸 에테르중의 메틸 마그네슘 요오다이드 용액 (마그네슘 0.30 g, 디에틸 에테르 10 ml 및 메틸 요오다이드 0.86 ml 로부터 제조) 을 적가하고, 이어서 빙냉하에서 30 분간 교반하였다. 다음에, 10 % 염산을 반응 혼합물에 첨가하고, 에틸 에테르로 추출하였다. 유기층을 10 % 염산, 염화나트륨 포화 수용액으로 연속해서 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 (1-(4-클로로페닐)-1-메틸에틸)말로노니트릴 (중간체 (2)) 0.74 g 을 산출하였다.

<717> 수율: 69 %.

<718> 참고 제조예 2

<719> 먼저, (4-클로로벤질리덴)말로노니트릴 1.02 g 을 테트라히드로푸란 20 ml 에 용해시키고, 촉매량의 요오드화구리 (I) 를 첨가한 후, 빙냉하에서 교반하면서, 테트라히드로푸란중의 이소프로필 마그네슘 브로마이드 용액 (마그네슘 0.34 g, 테트라히드로푸란 10 ml 및 이소프로필 브로마이드 1.46 ml 로부터 제조) 을 적가하고, 이어서 빙냉하에서 30 분간 교반하였다. 다음에, 10 % 염산을 반응 혼합물에 첨가하여 산성이 되게 하고, 에틸 에테르로 추출하였다. 유기층을 10 % 염산, 염화나트륨 포화 수용액으로 연속해서 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 (1-(4-클로로페닐)-2-메틸프로필)말로노니트릴 (중간체 (3)) 0.66 g 을 산출하였다.

<720> 수율: 52 %.

<721> 참고 제조예 3

<722> 먼저, (4-(트리플루오로메틸)벤질리덴)말로노니트릴 4.44 g 을 에탄올 20 ml 에 용해시키고, 실온에서 교반하면서, 에탄올 5 ml 중의 수소화붕소나트륨 0.19 g 의 현탁액을 적가한 후, 실온에서 30 분간 교반하였다. 이어서, 10 % 염산을 반응 혼합물에 첨가하여 산성이 되게 하고, 디에틸 에테르로 추출하였다. 유기층을 10 % 염산, 염화나트륨 포화 수용액으로 연속해서 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 (4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (중간체 (4)) 2.30 g 을 산출하였다.

<723> 수율: 51 %.

<724> 참고 제조예 4

<725> 먼저, (4-클로로- α -메틸벤질리덴)말로노니트릴 3.00 g 을 에탄올 20 ml 에 용해시키고, 실온에서 교반하면서, 에탄올 5 ml 중의 수소화붕소나트륨 0.15 g 의 현탁액을 적가한 후, 실온에서 30 분간 교반하였다. 이어서, 10 % 염산을 반응 혼합물에 첨가하고, 디에틸 에테르로 추출하였다. 유기층을 10 % 염산, 염화나트륨 포화 수용액으로 연속해서 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 (1-(4-클로로페닐)에틸)말로노니트릴 (중간체 (6)) 1.70 g 을 산출하였다.

<726> 수율: 56 %.

<727> 참고 제조예 5

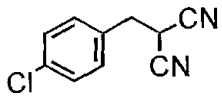
<728> 먼저, 4-(트리플루오로메톡시)벤즈알데히드 10.0 g 및 말로노니트릴 3.50 g 을 70 % (w/w) 수성 에탄올 60 ml 에 용해시키고, 촉매량의 벤질트리메틸암모늄 히드록사이드를 첨가한 후, 혼합물을 실온에서 하룻밤 동안 교반하였다. 이어서, 염화나트륨 포화 수용액을 반응 혼합물에 첨가하고, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 염화나트륨 포화 수용액으로 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 t-부틸 메틸 에테르 및 헥산으로부터 재결정화시켜 (4-(트리플루오로메톡시)벤질리덴)말로노니트릴 9.24 g 을 산출하였다.

- <729> 수율: 74 %;
- <730> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 7.37 (2H, d), 7.76 (1H, s), 7.98 (2H, d).
- <731> 이어서, (4-(트리플루오로메톡시)벤질리덴)말로노니트릴 2.61 g 을 테트라히드로푸란 20 ml 에 용해시키고, 실온에서 교반하면서, 에탄올 5 ml 중의 수소화붕소나트륨 0.11 g 의 현탁액을 적가한 후, 실온에서 30 분간 교반하였다. 다음에, 10 % 염산을 첨가하고, 혼합물을 디에틸 에테르로 추출하였다. 유기층을 10 % 염산, 염화나트륨 포화 수용액으로 연속해서 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 (4-(트리플루오로메톡시)벤질)말로노니트릴 (중간체 (7)) 2.20 g 을 산출하였다.
- <732> 수율: 83 %.
- <733> 참고 제조예 6
- <734> (4-(트리플루오로메톡시)벤질리덴)말로노니트릴 1.19 g, 테트라히드로푸란 20 ml, 촉매량의 요오드화구리 (I), 및 테트라히드로푸란중의 이소프로필 마그네슘 브로마이드 용액 (마그네슘 0.39 g, 테트라히드로푸란 10 ml 및 이소프로필 브로마이드 2.36 g 으로부터 제조) 을 사용하여, 참고 제조예 2 에 기술한 방법에 따라, (1-(4-(트리플루오로메톡시)페닐)-2-메틸프로필)말로노니트릴 (중간체 (8)) 0.77 g 을 수득하였다.
- <735> 수율: 55 %.
- <736> 참고 제조예 7
- <737> (4-(트리플루오로메톡시)벤질리덴)말로노니트릴 1.19 g, 테트라히드로푸란 20 ml, 촉매량의 요오드화구리 (I), 및 테트라히드로푸란중의 메틸 마그네슘 브로마이드 용액 (약 1 M, Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd 시판) 12.5 ml 를 사용하여, 참고 제조예 2 에 기술한 방법에 따라, (1-(4-(트리플루오로메톡시)페닐)에틸)말로노니트릴 (중간체 (10)) 0.76 g 을 수득하였다.
- <738> 수율: 60 %.
- <739> 참고 제조예 8
- <740> 먼저, (3,4-디클로로벤질리덴)말로노니트릴 4.46 g 을 테트라히드로푸란 20 ml 에 용해시키고, 실온에서 교반하면서, 에탄올 5 ml 중의 수소화붕소나트륨 0.19 g 의 현탁액을 적가한 후, 실온에서 30 분간 교반하였다. 이어서, 10 % 염산을 첨가하고, 혼합물을 디에틸 에테르로 추출하였다. 유기층을 10 % 염산, 염화나트륨 포화 수용액으로 연속해서 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 (3,4-디클로로벤질)말로노니트릴 (중간체 (12)) 3.15 g 을 산출하였다.
- <741> 수율: 70 %.
- <742> 참고 제조예 9
- <743> (2,4-디클로로벤질리덴)말로노니트릴 4.46 g, 테트라히드로푸란 20 ml, 및 에탄올 5 ml 중의 수소화붕소나트륨 0.19 g 의 현탁액을 사용하여, 참고 제조예 8 에 기술한 방법에 따라, (2,4-디클로로벤질)말로노니트릴 (중간체 (13)) 3.10 g 을 수득하였다.
- <744> 수율: 69 %.
- <745> 참고 제조예 10
- <746> 먼저, 4-(트리플루오로메틸티오)벤즈알데히드 10.0 g 및 말로노니트릴 2.92 g 을 70 % (w/w) 수성 에탄올 50 ml 에 용해시키고, 촉매량의 벤질트리메틸암모늄 히드록사이드를 첨가한 후, 혼합물을 실온에서 하룻밤 동안 교반하였다. 이어서, 염화나트륨 포화 수용액을 반응 혼합물에 첨가하고, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 염화나트륨 포화 수용액으로 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 t-부틸 메틸 에테르 및 헥산으로 이루어진 용매계로 재결정화시켜 (4-(트리플루오로메틸티오)벤질리덴)말로노니트릴 10.5 g 을 산출하였다.
- <747> 수율: 85 %;

- <748> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 7.78 (1H, s), 7.79 (2H, d), 7.93 (2H, d).
- <749> 이어서, (4-(트리플루오로메틸티오)벤질리덴)말로노니트릴 8.00 g 및 벤즈알데히드 3.35 g 을 에탄올 320 ml 에 용해시키고, 실온에서 교반하면서, 페닐렌디아민 3.41 g 을 서서히 첨가한 후, 혼합물을 실온에서 5 시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 농축시키고, t-부틸 메틸 에테르 300 ml 를 첨가한 후, 불용성 물질을 여과하였다. 여과액을 농축시키고, 생성된 잔류물을 실리카 겔 크로마토그래피하여 (4-(트리플루오로메틸티오)벤질)말로노니트릴 (중간체 (14)) 6.22 g 을 수득하였다.
- <750> 수율: 77 %.
- <751> 참고 제조예 11
- <752> 먼저, 말로노니트릴 6.98 g, 테트라부틸암모늄 브로마이드 681 mg 및 4-브로모-1,1,2-트리플루오로-1-부텐 10 g 을 혼합하고, 질소 분위기하에 0 °C 에서 교반하면서, 칼륨 t-부톡시드 5.92 g 을 서서히 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 12 시간 동안 추가로 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 물에 부은 후, t-부틸 메틸 에테르로 추출하였다. 유기층을 물, 염화나트륨 포화 수용액으로 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 (3,4,4-트리플루오로-3-부테닐) 말로노니트릴 (중간체 (17)) 1.31 g 을 수득하였다.
- <753> 수율: 26 %.
- <754> 참고 제조예 12
- <755> (4-(트리플루오로메톡시)벤질리덴)말로노니트릴 4.00 g, 테트라히드로푸란 30 ml, 브롬화구리 (I) 디메틸 술포아이드 착체 175 mg, 및 테트라히드로푸란중의 비닐 마그네슘 브로마이드 용액 (0.98 M) 26 ml 를 사용하여, 참고 제조예 2 에 기술한 방법에 따라, (1-(4-트리플루오로메톡시페닐))-2-프로페닐말로노니트릴 (중간체 (18)) 1.60 g 을 수득하였다.
- <756> 참고 제조예 13
- <757> 먼저, 말로노니트릴 27.6 g 을 N,N-디메틸포름아미드 50 ml 에 용해시키고, 탄산칼륨 27.6 g 을 실온에서 첨가한 후, 1 시간 동안 교반하였다. 이어서, N,N-디메틸포름아미드 20 ml 에 용해된 1-브로모-3,3,3-트리플루오로프로판 17.7 g 의 용액을 서서히 적가한 후, 1 시간 동안 교반하였다. 다음에, 물을 반응 혼합물에 첨가하고, 디에틸 에테르로 추출하였다. 유기층을 물, 포화 수성 염화나트륨으로 연속해서 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴 (중간체 (16)) 11.3 g 을 수득하였다.
- <758> 수율: 68 %.
- <759> 참고 제조예 14
- <760> 먼저, 테트라히드로푸란 20 ml 를 질소 분위기하에서, 디히드로 테트라키스(트리페닐포스핀)루테늄 0.50 g 과 (4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 3.00 g 의 혼합물에 서서히 적가한 후, 15 분간 교반하였다. 이어서, 아크롤레인 0.82 g 을 서서히 적가한 후, 실온에서 1 시간 동안 교반하고, 이어서 용매를 증류 제거하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 2-(2-포르밀에틸)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (중간체 (19)) 1.58 g 을 수득하였다.
- <761> 수율: 42 %.
- <762> 참고 제조예 15
- <763> 먼저, 수소화붕소나트륨 0.01 g 을 0 °C 에서 에탄올중의 2-(2-포르밀에틸)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (중간체 (19)) 0.30 g 의 용액에 첨가한 후, 실온에서 5 시간 동안 교반하였다. 이어서, 물을 반응 혼합물에 첨가하고, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 포화 수성 염화나트륨으로 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 2-(3-히드록시프로필)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (중간체 (20)) 0.19 g 을 수득하였다.
- <764> 수율: 61 %.
- <765> 참고 제조예 16

- <766> (2,4,6-트리플루오로벤질리덴)말로노니트릴 1.42 g, 에탄올 50 ml 및 수소화붕소나트륨 0.08 g 을 사용하여, 참고 제조예 3 에 기술한 방법에 따라, (2,4,6-트리플루오로벤질)말로노니트릴 (중간체 (21)) 1.29 g 을 수득하였다.
- <767> 수율: 90 %.
- <768> 참고 제조예 17
- <769> (3,4-디플루오로벤질리덴)말로노니트릴 10.0 g, 에탄올 200 ml 및 수소화붕소나트륨 0.6 g 을 사용하여, 참고 제조예 3 에 기술한 방법에 따라, (3,4-디플루오로벤질)말로노니트릴 (중간체 (23)) 8.05 g 을 수득하였다.
- <770> 수율: 80 %.
- <771> 참고 제조예 18
- <772> (2-클로로-4-플루오로벤질리덴)말로노니트릴 10.0 g, 에탄올 200 ml 및 수소화붕소나트륨 0.6 g 을 사용하여, 참고 제조예 3 에 기술한 방법에 따라, (2-클로로-4-플루오로벤질)말로노니트릴 (중간체 (24)) 0.55 g 을 수득하였다.
- <773> 수율: 53 %.
- <774> 참고 제조예 19
- <775> 먼저, 3-브로모벤즈알데히드 0.93 g 및 말로노니트릴 0.33 g 을 에탄올 5 ml 에 용해시키고, 물 1.5 ml 를 첨가한 후, 실온에서 4 시간 동안 교반하였다. 이어서, -5 °C 로 냉각시킨 후, 에탄올 3 ml 중의 수소화붕소나트륨 57 mg 의 현탁액을 적가하고, 이어서 -5 °C 에서 30 분간 교반하였다. 10 % 염산을 반응 혼합물에 첨가하고, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 물로 세정하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시킨 후, 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 (3-브로모벤질)말로노니트릴 (중간체 (28)) 0.94 g 을 수득하였다.
- <776> 수율: 83 %.
- <777> 참고 제조예 20
- <778> 2-플루오로-4-브로모벤즈알데히드 1.02 g, 말로노니트릴 0.33 g, 에탄올 8 ml, 물 1.5 ml 및 수소화붕소나트륨 57 mg 을 사용하여, 참고 제조예 19 에 기술한 방법에 따라, (2-플루오로-4-브로모벤질)말로노니트릴 (중간체 (29)) 1.21 g 을 수득하였다.
- <779> 수율: 95 %.
- <780> 참고 제조예 21
- <781> 3-(벤질옥시)벤즈알데히드 1.06 g, 말로노니트릴 0.33 g, 에탄올 8 ml, 물 1.5 ml 및 수소화붕소나트륨 57 mg 을 사용하여, 참고 제조예 19 에 기술한 방법에 따라, (3-(벤질옥시)벤질)말로노니트릴 (중간체 (31)) 1.20 g 을 수득하였다.
- <782> 수율: 92 %.
- <783> 참고 제조예 22
- <784> (2,6-디클로로-4-(트리플루오로메틸)벤질리덴)말로노니트릴 1.0 g, 에탄올 20 ml 및 수소화붕소나트륨 0.03 g 을 사용하여, 참고 제조예 3 에 기술한 방법에 따라, (2,6-디클로로-4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴 (중간체 (32)) 0.97 g 을 수득하였다.
- <785> 수율: 90 %.
- <786> 본 발명의 화합물의 제조에 사용된 중간체 화합물을 화합물 번호 및 물성 데이터와 함께 하기에 나타낸다.
- <787> 중간체 (1)

<788> (4-클로로벤질)말로노니트릴



<789>

<790> 융점: 96.9 °C.

<791> 중간체 (2)

<792> (1-(4-클로로페닐)-1-메틸에틸)말로노니트릴

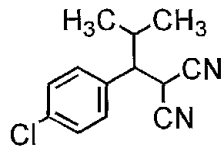


<793>

<794> $n_D^{22.0}$: 1.5372.

<795> 중간체 (3)

<796> (1-(4-클로로페닐)-2-메틸프로필)말로노니트릴

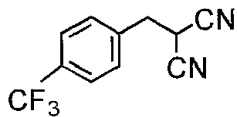


<797>

<798> $n_D^{21.5}$: 1.5289.

<799> 중간체 (4)

<800> (4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴

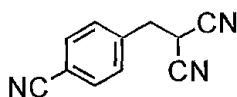


<801>

<802> 융점: 79.1 °C.

<803> 중간체 (5)

<804> (4-시아노벤질)말로노니트릴

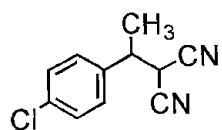


<805>

<806> 융점: 118.7 °C.

<807> 중간체 (6)

<808> (1-(4-클로로페닐)에틸)말로노니트릴

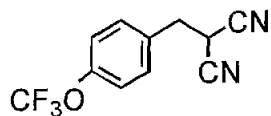


<809>

<810> $n_D^{24.5}$: 1.5349.

<811> 중간체 (7)

<812> (4-(트리플루오로메톡시)벤질)말로노니트릴

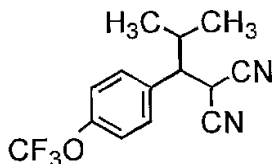


<813>

<814> 융점: 88.3 °C.

<815> 중간체 (8)

<816> (1-(4-(트리플루오로메톡시)페닐)-2-메틸프로필)말로노니트릴

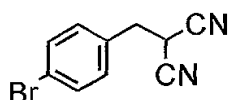


<817>

<818> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 0.83 (3H, d), 1.16 (3H, d), 2.29-2.45 (1H, m), 2.87 (1H, dd), 4.18 (1H, d), 7.25-7.30 (2H, m), 7.38-7.42 (2H, m).

<819> 중간체 (9)

<820> (4-브로모벤질)말로노니트릴

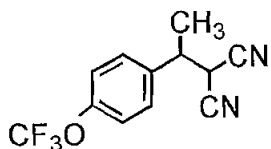


<821>

<822> 융점: 97.7 °C.

<823> 중간체 (10)

<824> (1-(4-(트리플루오로메톡시)페닐)에틸)말로노니트릴

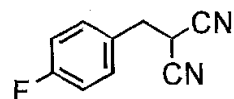


<825>

<826> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.65 (3H, d), 3.49 (1H, dq), 3.85 (1H, d), 7.24-7.29 (2H, m), 7.38-7.42 (2H, m).

<827> 중간체 (11)

<828> (4-플루오로벤질)말로노니트릴

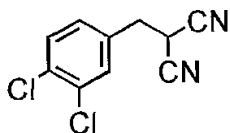


<829>

<830> 융점: 117.2 °C.

<831> 중간체 (12)

<832> (3,4-디클로로벤질)말로노니트릴

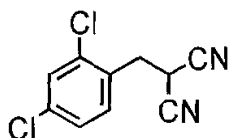


<833>

<834> 융점: 83.3 °C.

<835> 중간체 (13)

<836> (2,4-디클로로벤질)말로노니트릴

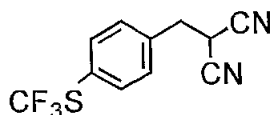


<837>

<838> 융점: 62.5 °C.

<839> 중간체 (14)

<840> (4-(트리플루오로메틸티오)벤질)말로노니트릴

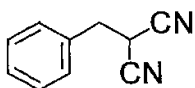


<841>

<842> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 3.15 (2H, d), 3.95 (1H, t), 7.37 (2H, d), 7.70 (2H, d).

<843> 중간체 (15)

<844> 벤질말로노니트릴

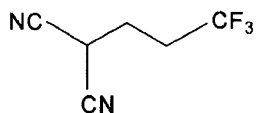


<845>

<846> 융점: 89.1 °C.

<847> 중간체 (16)

<848> (3,3,3-트리플루오로프로필)말로노니트릴

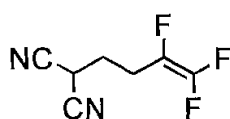


<849>

<850> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.32-2.42 (2H, m), 2.43-2.52 (2H, m), 3.91 (1H, t).

<851> 중간체 (17)

<852> (3,4,4-트리플루오로-3-부테닐)말로노니트릴

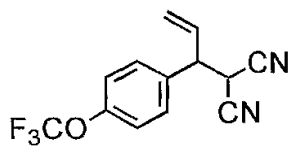


<853>

<854> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.18-1.28 (1H, m), 2.27-2.34 (2H, m), 2.58-2.72 (2H, m), 3.88 (1H, t).

<855> 중간체 (18)

<856> (1-(4-트리플루오로메톡시페닐))-2-프로페닐)말로노니트릴

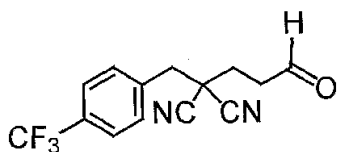


<857>

<858> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 3.95-4.03 (2H, m), 5.40-5.53 (2H, m), 6.08-6.19 (1H, m), 7.28 (2H, d), 7.39 (2H, d).

<859> 중간체 (19)

<860> 2-(2-포르밀에틸)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴

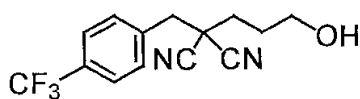


<861>

<862> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 2.35 (2H, t), 2.94 (2H, t), 3.30 (2H, s), 7.53 (2H, d), 7.69 (2H, d), 9.82 (1H, s).

<863> 중간체 (20)

<864> 2-(3-히드록시프로필)-2-(4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴

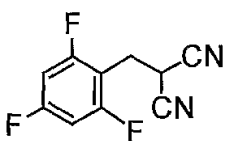


<865>

<866> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.94-2.01 (2H, m), 2.12-2.17 (3H, m), 3.28 (2H, s), 3.74 (2H, t), 7.53 (2H, d), 7.67 (2H, d).

<867> 중간체 (21)

<868> (2,4,6-트리플루오로벤질)말로노니트릴

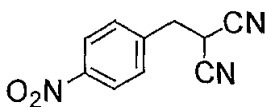


<869>

<870> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 3.41 (2H, d), 4.03 (1H, t), 6.79 (2H, dd).

<871> 중간체 (22)

<872> (4-니트로벤질)말로노니트릴

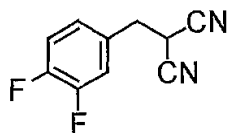


<873>

<874> 융점: 155.7 $^{\circ}\text{C}$.

<875> 중간체 (23)

<876> (3,4-디플루오로벤질)말로노니트릴

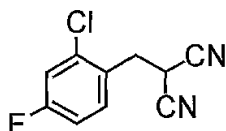


<877>

<878> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 3.28 (2H, d), 3.94 (1H, t), 7.06-7.24 (3H, m).

<879> 중간체 (24)

<880> (2-클로로-4-플루오로벤질)말로노니트릴

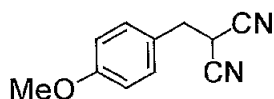


<881>

<882> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 3.36 (2H, d), 3.97 (1H, t), 6.97 (1H, dd), 7.13 (1H, dd), 7.29 (1H, dd).

<883> 중간체 (25)

<884> (4-메톡시벤질)말로노니트릴

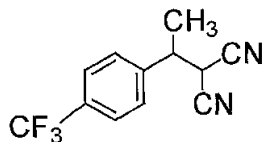


<885>

<886> 융점: 89.6 °C.

<887> 중간체 (26)

<888> (1-(4-트리플루오로메틸)페닐)에틸)말로노니트릴

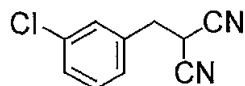


<889>

<890> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 1.68 (3H, d), 3.53 (1H, dq), 3.89 (1H, d), 7.68 (2H, d), 7.89 (2H, d).

<891> 중간체 (27)

<892> (3-클로로벤질)말로노니트릴

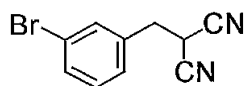


<893>

<894> $n_D^{19.5}$: 1.5403.

<895> 중간체 (28)

<896> (3-브로모벤질)말로노니트릴



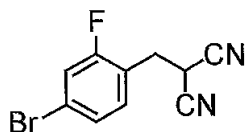
<897>

<898> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 3.26 (2H, d), 3.93 (1H, t), 7.26-7.30 (2H, m), 7.48 (1H, bs), 7.51-7.55

(1H, m).

<899> 중간체 (29)

<900> (2-플루오로-4-브로모벤질)말로노니트릴



<901>

<902> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 3.33 (2H, d), 3.98 (1H, t), 7.23 (1H, d), 7.32-7.38 (2H, m).

<903> 중간체 (30)

<904> (2-브로모벤질)말로노니트릴

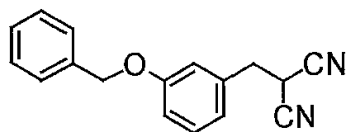


<905>

<906> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 3.45 (2H, d), 4.15 (1H, t), 7.23-7.29 (1H, m), 7.35-7.42 (2H, m), 7.62 (1H, d).

<907> 중간체 (31)

<908> (3-(벤질옥시)벤질)말로노니트릴

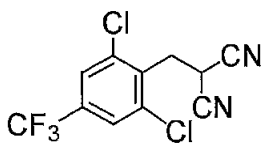


<909>

<910> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 3.24 (2H, d), 3.88 (1H, t), 5.07 (2H, s), 6.89-6.99 (3H, m), 7.28-7.45 (6H, m).

<911> 중간체 (32)

<912> (2,6-디클로로-4-(트리플루오로메틸)벤질)말로노니트릴



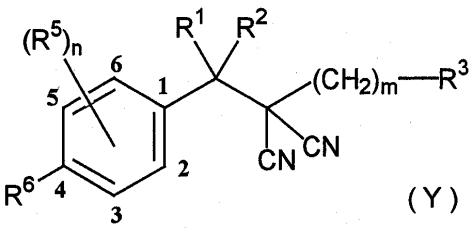
<913>

<914> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)): 3.78 (2H, d), 4.23 (1H, t), 7.68 (2H, s).

<915> 본 발명의 화합물의 구체예를 화합물 번호와 함께 하기 표 1 에 나타낸다.

표 1-1

화학식 (Y) 의 화합물:



No.	R^1	R^2	m	R^3	$(R^5)_n$	R^6
1	H	H	1	$CCl=CH_2$	—	Cl
2	H	H	1	$CCl=CH_2$	—	SCF_3
3	H	H	1	CF_3	—	H
4	H	H	2	$CF=CF_2$	—	H
5	H	H	1	CF_2CF_3	—	OCF_3
6	H	H	2	CF_3	—	$C(=O)CH_3$
7	H	H	2	CF_3	2,6- Cl_2	CF_3
8	H	H	2	CF_2CF_3	—	CF_3
9	H	H	2	CF_3	—	Br
10	H	H	2	CF_2CF_3	—	OCF_3
11	H	H	2	CHF_2	—	CF_3
12	H	H	2	CF_3	—	H
13	H	H	2	CF_3	—	SCF_3
14	H	H	2	CH_2F	—	CF_3
15	H	H	2	CF_3	—	Cl
16	H	H	2	CF_3	—	F
17	H	H	2	CF_3	2,6- F_2	F
18	H	H	2	CF_3	—	NO_2
19	H	H	2	CF_3	3-F	F

표 1-2

No.	R ¹	R ²	m	R ³	(R ⁵) _n	R ⁶
20	H	H	1	CH=CCl ₂	—	Cl
21	H	H	2	CF ₃	3-Cl	Cl
22	H	H	2	CF ₃	—	CN
23	H	H	2	CF ₂ CF ₃	—	Cl
24	H	H	1	CH ₂ F	—	Cl
25	H	H	1	CF ₂ CHF ₂	—	Cl
26	H	H	2	CF ₃	—	I
27	H	H	2	CF ₃	—	CH=CH ₂
28	H	H	1	CH=CCl ₂	—	OCF ₃
29	H	H	1	CH=CBr ₂	—	OCF ₃
30	H	H	2	CF ₃	3-NO ₂	CH ₃
31	H	H	2	CF ₃	—	CH ₂ CH ₃
32	H	H	2	CF ₃	3-OCH ₃	H
33	H	H	2	CF ₃	—	C(CH ₃) ₃
34	H	H	2	CF ₃	—	SCH ₃
35	H	H	2	CF ₃	—	CH(CH ₃) ₂
36	H	H	2	CF ₃	3-CF ₃	H
37	H	H	2	CF ₃	3-CH ₃	H
38	H	H	2	CF ₃	2-Cl	NO ₂
39	H	H	2	CF ₃	3-Cl	CF ₃
40	H	H	2	CF ₃	2,3-(OCH ₃) ₂	H
41	H	H	2	CF ₃	2-Cl	CF ₃
42	H	CH ₃	2	CF ₃	—	Cl
43	H	H	2	CF ₃	—	CHBrCH ₂ Br
44	H	H	2	CF ₃	2-Cl	F

<917>

표 1-3

No.	R ¹	R ²	m	R ³	(R ⁵) _n	R ⁶
45	H	H	2	CF ₃	3-CH ₃	NO ₂
46	H	H	1	CH ₂ F	—	CN
47	H	H	1	CH ₂ F	—	NO ₂
48	H	H	1	CH ₂ =CF CF ₃	—	CF ₃
49	H	H	2	CF=CF ₂	—	OCF ₃
50	H	H	2	CF ₃	—	OCF ₃
51	H	H	1	CH ₂ F	—	Br
52	H	H	1	CH ₂ F	—	OCH ₃
53	H	CH ₃	1	CH ₂ F	—	Cl
54	H	H	2	CF=CF ₂	—	SCF ₃
55	H	H	1	CH=CCl ₂	—	CF ₃
56	H	H	1	CH=CCl ₂	—	CN
57	H	CH ₃	2	CF ₃	—	CF ₃
58	H	H	2	CF ₃	—	CH=CHBr
59	H	H	1	CH ₂ F	—	F
60	H	H	1	(E)-CH=CHCl	—	H
61	H	H	1	(Z)-CH=CHCl	—	H
62	H	H	2	CF=CF ₂	2-Cl	CF ₃
63	H	H	1	CH ₂ Cl	3-Cl	H
64	H	H	1	CH ₂ F	—	CF ₃
65	H	H	1	CH ₂ F	3-Br	H
66	H	H	2	CF=CF ₂	2,6-Cl ₂	CF ₃
67	H	H	1	CH ₂ F	2-F	Br
68	H	H	2	CF=CF ₂	—	CN
69	H	H	1	CH ₂ F	2-Br	H

<918>

표 1-4

No.	R ¹	R ²	m	R ³	(R ⁵) _n	R ⁶
70	H	H	2	CF ₃	2-F	F
71	H	H	2	CF ₃	3,5-F ₂	H
72	H	H	1	CF ₃	—	CF ₃
73	H	H	2	CF=CF ₂	—	CF ₃
74	H	H	2	CF ₃	—	CF ₃
75	H	H	2	CF ₃	2-F	H
76	H	H	1	CF ₃ CF ₃	—	CF ₃
77	H	H	1	CF ₂ CF ₂ CF ₃	—	CF ₃
78	H	H	3	CF ₃	—	CF ₃
79	H	H	2	CF ₃	3-F	H
80	H	H	2	CF ₃	2,3,5,6-F ₄	F
81	H	H	2	CF ₃	2-Cl	H
82	H	H	2	CF ₃	3-Cl	H
83	H	H	2	CF ₃	2-Cl	Cl
84	H	H	2	CF ₃	—	CH ₃
85	H	H	2	CH ₂ Cl	—	CF ₃
86	H	H	1	CH(CH ₃)CH ₂ Cl	—	CF ₃
87	H	H	3	CH ₂ Cl	—	CF ₃
88	H	H	2	CF ₃	3-OCH ₂ Ph	H
89	H	H	2	CF ₃	—	OCH ₃
90	H	H	2	CF ₃	3-F	CF ₃
91	H	CH ₃	2	CF ₃	3-F	CF ₃
92	H	H	2	CF ₃	3-CH ₃	CN
93	H	H	2	CF ₃	3-CF ₃	Cl
94	H	CH ₃	2	CF ₃	3-CF ₃	Cl

표 1-5

No.	R ¹	R ²	m	R ³	(R ⁵) _n	R ⁶
95	H	H	2	CF ₃	3-Cl	NO ₂
96	H	H	2	CF ₃	3-F	NO ₂
97	H	H	2	CF ₃	3-F	CN
98	H	CH ₃	2	CF ₃	3-F	CN
99	H	H	2	CF ₃	3,5-F ₂	CF ₃
100	H	H	2	CF ₃	3-Cl	F
101	H	CH ₃	2	CF ₃	3-Cl	F
102	H	H	2	CF ₃	3-Cl	F
103	H	CH ₃	2	CF ₃	3-F	Cl
104	H	H	2	CF ₃	3,5-Cl ₂	Cl
105	H	H	2	CF ₃	3,5-F ₂	F
106	H	CH ₃	2	CF ₃	—	OCF ₃
107	H	CH ₃	2	CF ₃	—	SCF ₃
108	H	H	3	CF ₃	—	OCF ₃
109	H	H	3	CF ₃	—	SCF ₃
110	H	H	3	CF ₃	—	NO ₂
111	H	H	3	CF ₃	—	CN
112	H	CH ₃	3	CF ₃	—	CN
113	H	H	3	CF ₃	—	Cl
114	H	CH ₃	3	CF ₃	—	Cl
115	H	H	3	CF ₃	—	F
116	H	H	3	CF ₃	3-Cl	CF ₃
117	H	CH ₃	3	CF ₃	3-Cl	CF ₃
118	H	H	3	CF ₃	3-F	CF ₃
119	H	CH ₃	3	CF ₃	3-F	CF ₃

<920>

표 1-6

No.	R ¹	R ²	m	R ³	(R ⁵) _n	R ⁶
120	H	H	3	CF ₃	3-Cl	F
121	H	CH ₃	3	CF ₃	3-Cl	F
122	H	H	3	CF ₃	3-Cl	CN
123	H	H	3	CF ₃	3-Cl	Cl
124	H	CH ₃	3	CF ₃	3-Cl	Cl
125	H	H	3	CF ₃	3-F	F
126	H	CH ₃	3	CF ₃	3-F	F
127	H	H	3	CF ₃	3-CF ₃	H
128	H	H	2	CF ₂ CF ₃	—	OCF ₃
129	H	H	2	CF ₂ CF ₃	—	SCF ₃
130	H	H	2	CF ₂ CF ₃	—	NO ₂
131	H	H	2	CF ₂ CF ₃	—	CN
132	H	CH ₃	2	CF ₂ CF ₃	—	CN
133	H	H	2	CF ₂ CF ₃	—	Cl
134	H	CH ₃	2	CF ₂ CF ₃	—	Cl
135	H	H	2	CF ₂ CF ₃	—	F
136	H	H	2	CF ₂ CF ₃	3-Cl	CF ₃
137	H	CH ₃	2	CF ₂ CF ₃	3-Cl	CF ₃
138	H	H	2	CF ₂ CF ₃	3-F	CF ₃
139	H	CH ₃	2	CF ₂ CF ₃	3-F	CF ₃
140	H	H	2	CF ₂ CF ₃	3-Cl	F
141	H	CH ₃	2	CF ₂ CF ₃	3-Cl	F
142	H	H	2	CF ₂ CF ₃	3-Cl	CN
143	H	H	2	CF ₂ CF ₃	3-Cl	Cl
144	H	CH ₃	2	CF ₂ CF ₃	3-Cl	Cl

<921>

표 1-7

No.	R ¹	R ²	m	R ³	(R ⁵) _n	R ⁶
145	H	H	2	CF ₂ CF ₃	3-F	F
146	H	CH ₃	2	CF ₂ CF ₃	3-F	F
147	H	H	2	CF ₂ CF ₃	3-CF ₃	H
148	H	CH ₃	2	CF ₃	3-Cl	Cl
149	H	CH ₃	2	CF ₃	3-F	F
150	H	CH ₃	2	CF ₃	3-Cl	CF ₃
151	H	CH ₃	2	CF ₃	3-CF ₃	Cl
152	H	H	2	CF ₃	3-CF ₃	Cl
153	H	CH ₃	2	CF ₃	3-CF ₃	H
154	H	H	1	CH=CF ₂	—	CF ₃
155	H	H	1	CH=CF ₂	—	Cl
156	H	CH ₃	1	CH=CF ₂	—	F
157	H	H	1	CH=CF ₂	—	CN
158	H	H	1	CH=CF ₂	—	NO ₂
159	H	CH(CH ₃) ₂	1	CH=CF ₂	—	SCF ₃
160	H	H	1	CH=CF ₂	—	OCF ₃
161	H	H	1	CH=CF ₂	3-Cl	Cl
162	H	H	1	CH=CF ₂	3-Cl	F
163	H	H	1	CH=CF ₂	3-F	F
164	H	H	1	CH=CF ₂	3-Cl	CF ₃
165	H	H	1	CH=CF ₂	3-F	CF ₃
166	H	H	2	CH=CF ₂	—	CF ₃
167	H	H	2	CH=CF ₂	—	Cl
168	H	H	2	CH=CF ₂	—	F
169	H	H	2	CH=CF ₂	—	CN

<922>

표 1-8

No.	R ¹	R ²	m	R ³	(R ⁵) _n	R ⁶
170	H	CH ₃	2	CH=CF ₂	—	NO ₂
171	H	H	2	CH=CF ₂	—	SCF ₃
172	H	CH(CH ₃) ₂	2	CH=CF ₂	—	OCF ₃
173	H	H	2	CH=CF ₂	3-Cl	Cl
174	H	H	2	CH=CF ₂	3-Cl	F
175	H	H	2	CH=CF ₂	3-F	F
176	H	H	2	CH=CF ₂	3-Cl	CF ₃
177	H	H	2	CH=CF ₂	3-F	CF ₃
178	H	H	2	CF ₂ CH ₃	—	CF ₃
179	H	H	2	CF ₂ CH ₃	—	Cl
180	H	H	2	CF ₂ CH ₃	—	F
181	H	H	2	CF ₂ CH ₃	—	CN
182	H	H	2	CF ₂ CH ₃	—	NO ₂
183	H	CH ₃	2	CF ₂ CH ₃	—	SCF ₃
184	H	CH(CH ₃) ₂	2	CF ₂ CH ₃	—	OCF ₃
185	H	H	2	CF ₂ CH ₃	3-Cl	Cl
186	H	H	2	CF ₂ CH ₃	3-Cl	F
187	H	H	2	CF ₂ CH ₃	3-F	F
188	H	H	2	CF ₂ CH ₃	3-Cl	CF ₃
189	H	H	2	CF ₂ CH ₃	3-F	CF ₃
190	H	H	2	C(CF ₃)=CH ₂	—	CF ₃
191	H	H	2	C(CF ₃)=CH ₂	—	Cl
192	H	H	2	C(CF ₃)=CH ₂	—	F
193	H	H	2	C(CF ₃)=CH ₂	—	CN
194	H	CH(CH ₃) ₂	2	C(CF ₃)=CH ₂	—	NO ₂

<923>

표 1-9

No.	R ¹	R ²	m	R ³	(R ⁵) _n	R ⁶
195	H	H	2	C(CF ₃)=CH ₂	—	SCF ₃
196	H	CH ₃	2	C(CF ₃)=CH ₂	—	OCF ₃
197	H	H	2	C(CF ₃)=CH ₂	3-Cl	Cl
198	H	H	2	C(CF ₃)=CH ₂	3-Cl	F
199	H	H	2	C(CF ₃)=CH ₂	3-F	F
200	H	H	2	C(CF ₃)=CH ₂	3-Cl	CF ₃
201	H	H	2	C(CF ₃)=CH ₂	3-F	CF ₃
202	H	H	1	C(CF ₃)=CH ₂	—	CF ₃
203	H	H	1	C(CF ₃)=CH ₂	—	Cl
204	H	H	1	C(CF ₃)=CH ₂	—	F
205	H	H	1	C(CF ₃)=CH ₂	—	CN
206	H	H	1	C(CF ₃)=CH ₂	—	NO ₂
207	H	H	1	C(CF ₃)=CH ₂	—	SCF ₃
208	H	H	1	C(CF ₃)=CH ₂	—	OCF ₃
209	H	H	1	C(CF ₃)=CH ₂	3-Cl	Cl
210	H	H	1	C(CF ₃)=CH ₂	3-Cl	F
211	H	H	1	C(CF ₃)=CH ₂	3-F	F
212	H	H	1	C(CF ₃)=CH ₂	3-Cl	CF ₃
213	H	H	1	C(CF ₃)=CH ₂	3-F	CF ₃
214	H	H	2	CH ₂ Cl	—	CF ₃
215	H	H	2	CH ₂ Cl	—	CN
216	H	H	2	CH ₂ Cl	3-Cl	Cl
217	H	H	3	CH ₂ F	—	NO ₂
218	H	H	3	CH ₂ F	3-Cl	Cl
219	H	H	3	CH ₂ F	3-Cl	F

표 1-10

No.	R ¹	R ²	m	R ³	(R ⁵) _n	R ⁶
220	H	H	3	CH ₂ F	3-Cl	CF ₃
221	H	OCH ₃	2	CF ₃	—	CF ₃
222	H	OCII(CH ₃) ₂	2	CF ₃	—	CN
223	H	CN	2	CF ₃	—	Cl

다음에, 몇가지 제형예에 대해서 설명한다. 여기에서, 부는 중량부를 나타낸다. 본 발명의 화합물은 표

1 에 나타낸 이들의 화합물 번호로 지칭된다.

<927> 제형예 1

<928> 본 발명의 화합물 (1) 내지 (87) 각각 9 부를 크실렌 37.5 부 및 디메틸포름아미드 37.5 부에 용해시키고, 폴리옥시에틸렌 스티릴 페닐 에테르 10 부 및 칼슘 도데실벤젠술포네이트 6 부를 첨가한 후, 충분히 교반하고 혼합하여, 각각의 화합물의 유화성 농축물을 산출한다.

<929> 제형예 2

<930> 본 발명의 화합물 (1) 내지 (87) 각각 40 부에 Solpol[®] 5060 (Toho Chemical Industry Co., Ltd.) 5 부를 첨가한 후, 충분히 혼합하고, Carplex[®] #80 (합성 수화 실리콘 옥사이드 미세 분말; Shionogi & Co., Ltd.) 32 부 및 300 메쉬 규조토 23 부를 첨가하고, 혼합기로 혼합하여 각각의 화합물의 습윤성 분말을 산출한다.

<931> 제형예 3

<932> 본 발명의 화합물 (1) 내지 (87) 각각 3 부에 합성 수화 실리콘 옥사이드 미세 분말 5 부, 나트륨 도데실벤젠술포네이트 5 부, 벤토나이트 30 부 및 점토 57 부를 첨가한 후, 충분히 교반하고 혼합하고, 이 혼합물에 적정량의 물을 첨가한 다음, 추가로 교반하고, 과립기로 과립화한 후, 공기 건조시켜 각각의 화합물의 과립을 산출한다.

<933> 제형예 4

<934> 먼저, 본 발명의 화합물 (1) 내지 (87) 각각 4.5 부, 합성 수화 산화규소 미세 분말 1 부, 응집제로서 Doriresu B (Sankyo Co., Ltd.) 1 부 및 점토 7 부를 막자사발로 충분히 혼합한 후, 혼합기로 교반하고 혼합한다. 생성된 혼합물에 조각 점토 86.5 부를 첨가한 후, 충분히 교반하고 혼합하여 각각의 화합물의 가루를 산출한다.

<935> 제형예 5

<936> 본 발명의 화합물 (1) 내지 (87) 각각 10 부, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 술포이트 암모늄염 50 부를 함유하는 백색 탄소 35 부 및 물 55 부를 혼합하고, 습식 연마법으로 분쇄하여 각각의 화합물의 제형을 산출한다.

<937> 제형예 6

<938> 먼저, 본 발명의 화합물 (1) 내지 (87) 각각 0.5 부를 디클로로메탄 10 부에 용해시키고, ISOPAR[®]M (이소파라핀; Exxon Chemical Co.) 89.5 부와 혼합하여 각각의 화합물의 오일 제형을 산출한다.

<939> 제형예 7

<940> 먼저, 본 발명의 화합물 (1) 내지 (79) 0.1 부 및 NEO-CHIOZOL (Chuo Kasei K.K.) 49.9 부를 에어러줄 캔에 넣고, 에어러줄 밸브를 부착시킨다. 이어서, 디메틸 에테르 25 부 및 LPG 25 부를 에어러줄 캔에 충전한 후, 진탕하고, 작동기를 부착하여 오일계 에어러줄을 산출한다.

<941> 제형예 8

<942> 먼저, 본 발명의 화합물 (1) 내지 (79) 각각 0.6 부, BHT 0.01 부, 크실렌 5 부, 방취된 케로신 3.39 부 및 유화제 (Atmos 300; Atmos Chemical Co.) 1 부를 혼합하여 용액을 형성한다. 이어서, 이 용액 및 증류수 50 부를, 밸브부가 부착된 에어러줄 캔에 충전하고, 추진제 (LPG) 40 부를 에어러줄 캔내의 밸브를 통해 가압하여 충전하여 수계 에어러줄을 산출한다.

<943> 하기의 시험에는 본 발명의 화합물이 살충제 조성물의 활성 성분으로서 유용하다는 것을 입증한다. 본 발명의 화합물은 표 1 에 나타낸 이들의 화합물 번호로 지칭된다.

<944> 시험예 1 벼멸구 (Nilaparvata lugens) 에 대한 살충 시험

<945> 제형예 5 에 따라서 수득한 화합물 2, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 43, 44, 46, 49, 50, 53, 55, 57, 58, 59, 61, 64, 66, 68, 72, 73, 74, 76, 78 및 89 의 각각의 제형을 물로 희석시켜 활성 성분 농도가 500 ppm 이 되도록 함으로써, 각각의 화합물에 대한 시험 액체를 제조하였다. 그리고, 제형예 5 에 따라서 수득한 화합물 17 및 76 의 각각의 제형을 물로 희석시켜 활성 성분 농도가 200 ppm 이 되도록 함으로써, 각각의 화합물에 대한

시험 액체를 제조하였다.

- <946> 물딩 Bonsoru 2 (Sumitomo Chemical Co., Ltd. 시판) 50 g 을 폴리에틸렌 컵에 넣고, 10 내지 15 개의 벼 종자를 폴리에틸렌 컵에 심었다. 이어서, 벼 식물을 두번째 보통 잎이 발육할 때까지 생육한 후, 5 cm 의 동일한 높이로 절단하였다. 상기 기술한 바와 같이 제조한 시험 액체를 20 ml/컵의 분량으로 상기 벼 식물에 분무하였다. 상기 벼 식물에 분무된 시험 액체를 건조시킨 후, 벼 식물이 있는 폴리에틸렌 컵을 대형 폴리에틸렌 컵에 넣고, 벼멸구 ((*Nilaparvata lugens*) (Brown planthopper)) 의 1 령 유충 30 마리를 대형 폴리에틸렌 컵에 방사한 후, 밀폐시킨 채로, 25 ℃ 의 온실에 방치하였다. 벼멸구 (*Nilaparvata lugens*) 유충 방사 후 6 일째, 벼 식물에 기생하는 벼멸구 (*Nilaparvata lugens*) 의 수를 관찰했다.
- <947> 그 결과, 상기 기술한 각각의 화합물로 처리시, 처리 후 6 일째의 기생 해충의 수는 3 이하였다.
- <948> 시험예 2 벼멸구 (*Nilaparvata lugens*) 에 대한 살충 시험
- <949> 제형예 5 에 따라서 수득한 화합물 5, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 19, 21, 22, 23, 27, 31, 33, 34, 36, 37, 39, 40, 41, 44, 49, 50, 57, 68, 72, 73, 74, 77 및 89 의 각각의 제형을 물로 희석시켜 활성 성분 농도가 45.5 ppm 이 되도록 함으로써, 각각의 화합물에 대한 시험 액체를 제조하였다. 그리고, 제형예 5 에 따라서 수득한 화합물 17, 26 및 76 의 각각의 제형을 물로 희석시켜 활성 성분 농도가 18.2 ppm 이 되도록 함으로써, 각각의 화합물에 대한 시험 액체를 제조하였다.
- <950> 물딩 Bonsoru 2 (Sumitomo Chemical Co., Ltd. 시판) 50 g 을 5 mm 의 구멍을 5 개 가지는 폴리에틸렌 컵에 넣고, 10 내지 15 개의 벼 종자를 폴리에틸렌 컵에 심었다. 이어서, 벼 식물을 두번째 보통 잎이 발육할 때까지 생육한 후, 벼 식물이 있는 폴리에틸렌 컵을, 상기 기술한 바와 같이 제조한 시험 액체 55 ml 를 함유하는 대형 폴리에틸렌 컵에 넣고, 부었다. 벼 식물을 25 ℃ 온실에서 6 일간 방치한 후, 5 cm 의 동일한 높이로 절단하였다. 벼멸구 ((*Nilaparvata lugens*) (Brown planthopper)) 의 1 령 유충 30 마리를 대형 폴리에틸렌 컵에 방사한 후, 밀폐시킨 채로, 25 ℃ 의 온실에 방치하였다. 벼멸구 (*Nilaparvata lugens*) 유충 방사 후 6 일째, 벼 식물에 기생하는 벼멸구 (*Nilaparvata lugens*) 의 수를 관찰했다.
- <951> 그 결과, 상기 기술한 각각의 화합물로 처리시, 처리 후 6 일째의 기생 해충의 수는 3 이하였다.
- <952> 시험예 3 목화진딧물 (*Aphis gossypii*) 에 대한 살충 시험
- <953> 제형예 5 에 따라서 수득한 화합물 8, 9, 10, 11, 13, 15, 16, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 34, 39, 41, 46, 47, 50, 51, 52, 53, 57, 59, 64, 67, 69 및 74 의 각각의 제형을 물로 희석시켜 활성 성분 농도가 500 ppm 이 되도록 함으로써, 각각의 화합물에 대한 시험 액체를 제조하였다.
- <954> 물딩 Aisai 1 (Katakura Chikkarin Co., Ltd 시판) 이 충전된 90 ml 용적의 폴리에틸렌 컵에 오이 종자를 심고, 첫번째 보통 잎이 발육할 때까지 생육하였다. 약 30 마리의 목화진딧물 ((*Aphis gossypii*) (cotton aphid)) 을 오이 식물에 기생시키고, 24 시간 동안 방치하였다. 시험 액체를 20 ml/컵의 분량으로 상기 오이 식물에 분무하였다. 상기 식물에 분무된 시험 액체를 건조시킨 후, 오이 식물이 있는 폴리에틸렌 컵을 대형 폴리에틸렌 컵에 넣고, 밀폐시킨 채로, 25 ℃ 의 온실에 방치하였다. 적용 후 6 일째, 목화진딧물 (*Aphis gossypii*) 의 수를 관찰하였다.
- <955> 그 결과, 상기 기술한 각각의 화합물로 처리시, 처리 후 6 일째의 생존 해충의 수는 3 이하였다.
- <956> 시험예 4 에이사르코리스 르위시 (*Eysarcoris lewisi*) 에 대한 살충 시험
- <957> 제형예 1 에 따라서 수득한 화합물 8, 9, 10, 11, 14, 21, 22, 23, 39, 50, 74 및 76 의 각각의 제형을 물로 희석시켜 활성 성분 농도가 100 ppm 이 되도록 함으로써, 각각의 화합물에 대한 시험 액체를 제조하였다.
- <958> 이어서, 3 내지 5 개의 땅콩 종자를 상기 기술한 바와 같이 제조한 시험 액체에 1 분간 담갔다. 땅콩 종자를 처리한 시험 액체를 종이 타월로 건조시킨 후, 물 1 ml 로 적신 여과지를 폴리에틸렌 컵 바닥에 놓고, 그 위에 땅콩 종자를 놓았다. 6 내지 8 마리의 에이사르코리스 르위시 (*Eysarcoris lewisi*) 성충을 폴리에틸렌 컵에 방사하고, 밀폐시킨 채로, 25 ℃ 의 온실에 방치하였다. 에이사르코리스 르위시 (*Eysarcoris lewisi*) 방사 후 7 일째, 죽은 해충과 죽어가는 해충의 수를 관찰하였다.
- <959> 그 결과, 상기 기술한 각각의 화합물로 처리시, 죽거나 죽어가는 해충의 비율은 100 % 였다.
- <960> 시험예 5 콜로라도 잎벌레 (*Leptinotarsa decemlineata*) 에 대한 살충 시험

- <961> 제형예 1 에 따라서 수득한 화합물 5, 8, 10, 15, 21, 50, 74, 76 및 78 의 각각의 제형을 물로 희석시켜 활성 성분 농도가 1.6 ppm 이 되도록 함으로써, 각각의 화합물에 대한 시험 액체를 제조하였다.
- <962> 가지 잎을 상기 기술한 바와 같이 제조한 시험 액체에 1 분간 담겼다. 가지 잎을 처리한 시험 액체를 종이 타월로 건조시킨 후, 가지 잎을 직경 3 cm 의 폴리에틸렌 컵에 놓았다. 콜로라도 잎벌레 ((*Leptinotarsa decemlineata*) (Colorado potato beetle)) 의 2 령 유충 1 마리를 폴리에틸렌 컵에 방사하고, 밀폐시킨 채로, 25 °C 의 온실에 방치하였다. 이 시험을 하나의 화합물에 대해서 10 회 실시하였다. 콜로라도 잎벌레 (*Leptinotarsa decemlineata*) 의 방사 후 5 일째, 죽은 해충과 죽어가는 해충의 수를 관찰하였다.
- <963> 그 결과, 상기 기술한 각각의 화합물로 처리시, 죽거나 죽어가는 해충의 비율은 80 % 를 초과하였다.
- <964> 시험예 6 집파리 (*Musca domestica*) 에 대한 살충 시험
- <965> 제형예 5 에 따라서 수득한 화합물 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 21, 22, 23, 26, 27, 31, 33, 34, 35, 36, 39, 42, 44, 45, 46, 49, 50, 53, 54, 57, 59, 71, 72, 73, 74, 76, 77, 78, 79, 88 및 89 의 각각의 제형을 물로 희석시켜 활성 성분 농도가 500 ppm 이 되도록 함으로써, 각각의 화합물에 대한 시험 액체를 제조하였다.
- <966> 직경 5.5 cm 의 폴리에틸렌 컵 바닥에 동일한 크기의 여과지를 놓고, 상기 기술한 바와 같이 제조한 시험 액체를 0.7 ml 의 양으로 적가한 후, 미끼로서 수크로오스 30 mg 을 그 위에 놓았다. 집파리 ((*Musca domestica*) (house fly)) 의 암컷 성충 10 마리를 폴리에틸렌 컵에 방사한 후, 밀폐시켰다. 24 시간 후, 이들의 생존을 관찰하여 치사율을 측정하였다.
- <967> 그 결과, 상기 기술한 각각의 화합물로 처리시, 100 % 의 치사율을 나타냈다.
- <968> 시험예 7 바퀴 (*Blattella germanica*) 에 대한 살충 시험
- <969> 제형예 5 에 따라서 수득한 화합물 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 15, 16, 17, 19, 21, 22, 23, 26, 31, 34, 36, 39, 42, 44, 49, 50, 54, 57, 62, 64, 70, 72, 73, 74, 77 및 80 의 각각의 제형을 물로 희석시켜 활성 성분 농도가 500 ppm 이 되도록 함으로써, 각각의 화합물에 대한 시험 액체를 제조하였다.
- <970> 직경 5.5 cm 의 폴리에틸렌 컵 바닥에 동일한 크기의 여과지를 놓고, 상기 기술한 바와 같이 제조한 시험 액체를 0.7 ml 의 양으로 적가한 후, 미끼로서 수크로스 30 mg 을 그 위에 놓았다. 바퀴 ((*Blattella germanica*) (German cockroach)) 의 수컷 성충 2 마리를 폴리에틸렌 컵에 방사한 후, 밀폐시켰다. 6 일 후, 이들의 생존을 관찰하여 치사율을 측정하였다.
- <971> 그 결과, 상기 기술한 각각의 화합물로 처리시, 100 % 의 치사율을 나타냈다.
- <972> 시험예 8 빨간 집모기 (*Culex pipiens pallens*) 에 대한 살충 시험
- <973> 제형예 5 에 따라서 수득한 화합물 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 42, 43, 44, 46, 49, 50, 54, 55, 56, 57, 59, 62, 64, 66, 68, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88 및 89 의 각각의 제형을 물로 희석시켜 활성 성분 농도가 500 ppm 이 되도록 함으로써, 각각의 화합물에 대한 시험 액체를 제조하였다.
- <974> 100 ml 의 이온 교환수에, 상기 기술한 바와 같이 제조한 시험 액체를 0.7 ml 의 양으로 적가하였다. 활성 성분의 농도는 3.5 ppm 이었다. 빨간 집모기 ((*Culex pipiens pallens*) (common mosquito)) 의 최후령 유충 20 마리를 상기 용액에 방사하였다. 1 일 후, 이들의 생존을 관찰하여 치사율을 측정하였다.
- <975> 그 결과, 상기 기술한 각각의 화합물로 처리시, 90 % 초과와 치사율을 나타냈다.
- <976> 시험예 9 고양이 벼룩 (*Ctenocephalides felis*) 에 대한 살충 시험
- <977> 화합물 8, 15, 19, 21 및 34 각각을 아세톤에 용해시켜 0.114 % w/w 의 0.2 ml 용액을 형성하고, 직경 3.8 cm 의 여과지상에서 균일하게 처리한 후, 공기 건조시켰다. 활성 성분의 양은 200 mg/m² 였다. 여과지를 200 ml 유리병의 덮개내에 삽입하였다. 고양이 벼룩 ((*Ctenocephalides felis*) (cat flea)) 의 성충 20 마리를 유리병에 방사한 후, 덮개를 닫았다. 유리병을 뒤집어서 벼룩이 여과지에 접촉하도록 하였다. 24 시간 후, 치사율을 관찰하였다.

<978> 그 결과, 상기 기술한 각각의 화합물로 처리시, 100 % 의 치사율을 나타냈다.

산업상 이용 가능성

<979> 본 발명은 곤충 해충, 진드기 해충 및 선충류 해충과 같은 해충의 효과적인 방제를 가능하게 한다.