

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0130832

(43) 공개일자 2019년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 487/08 (2006.01) C07C 45/29 (2006.01)

C07C 45/86 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07D 487/08 (2013.01)

C07C 45/29 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0055466

(22) 출원일자 2018년05월15일

심사청구일자 2018년05월15일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

김진호

인천광역시 연수구 경원대로119번길 21, 107동
904호

김명진

전라남도 목포시 송림로 5, 용당아파트 9동 505호

(74) 대리인

차준용

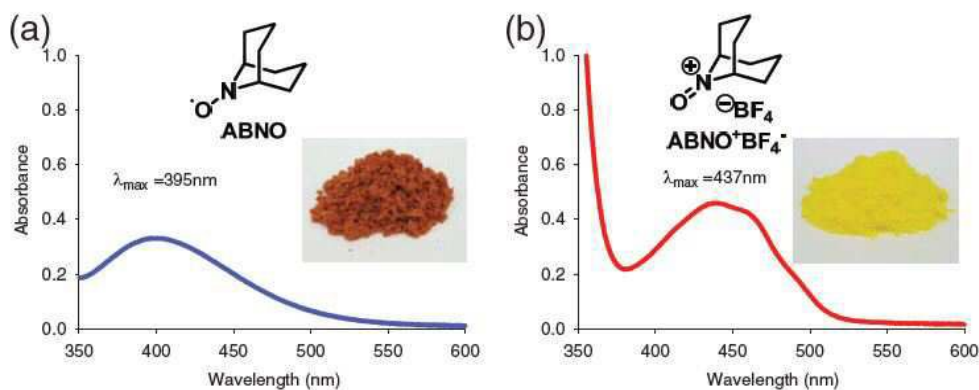
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 옥소 암모늄염의 합성 방법 및 이를 이용한 2차 알코올 산화 방법

(57) 요약

본 발명은 $ABNO^+BF_4^-$ 의 합성 방법 및 이를 이용한 2차 알코올 산화 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 9-아자 비시클로[3,3,1]노난 *N*-옥실($ABNO$)와 HBF_4 를 혼합하는 단계; 상기 혼합 용액이 연황색(light yellow)이 될 때까지 교반하는 단계; 상기 용액을 0℃로 냉각시키는 단계; 및 $NaOCl$ 및 $NaBF_4$ 를 순차적으로 첨가하는 단계;를 포함하는 $ABNO^+BF_4^-$ 의 합성 방법 및 $ABNO^+BF_4^-$ 에 의하여 매개되고, N_2 조건으로 아세토니트릴(CH_3CN) 용매 중에서 수행되며, 알칼리 탄산염을 염기로 사용하는 것을 특징으로 하는 2차 알코올 산화방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C07C 45/86 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711057074

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(미래부)

연구과제명 환경 친화적이고 경제적인 선택적 유산소 산화반응 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인천대학교

연구기간 2017.07.01 ~ 2018.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

9-아자비시클로[3,3,1]노난 *N*-옥실(ABNO)와 HBF_4 를 혼합하는 단계;

상기 혼합 용액이 연황색(light yellow)이 될 때까지 교반하는 단계;

상기 용액을 0℃로 냉각시키는 단계;및

NaOC1 및 NaBF_4 를 순차적으로 첨가하는 단계;를 포함하는 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 의 합성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

NaOC1 및 NaBF_4 를 첨가한 후 3시간 동안 교반하는 단계를 더 포함하는 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 의 합성 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

교반 후 반응 혼합물을 여과하고 황색의 결정성 침전물을 세척한 후, 진공하에서 건조시키는 단계를 더 포함하는 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 의 합성 방법.

청구항 4

2차 알코올을 산화시키는 방법에 있어서,

$\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 에 의하여 매개되고, N_2 조건으로 아세토니트릴(CH_3CN) 용매 중에서 수행되며, 알칼리 탄산염을 염기로 사용하는 것을 특징으로 하는 2차 알코올 산화방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 알칼리 탄산염은 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 중탄산 칼륨(KHCO_3) 및 중탄산나트륨(NaHCO_3)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 알코올 산화방법.

청구항 6

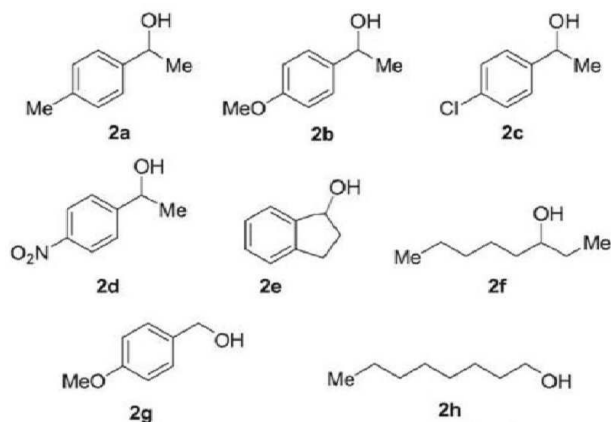
제4항에 있어서,

상기 방법은 25℃에서 18시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 2차 알코올 산화방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 2차 알코올은 하기 구조식으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 2차 알코올 산화방법.



청구항 8

제4항에 있어서,

$\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 는 1.2 당량, 알칼리 탄산염은 1 당량 사용되는 것을 특징으로 하는 2차 알코올 산화방법.

청구항 9

제4항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

반응 수율(Yield)이 70% 이상인 것을 특징으로 하는 2차 알코올 산화방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 옥소 암모늄염($\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$)의 합성 방법 및 이를 이용한 2차 알코올 산화 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 9-아자비시클로[3,3,1]노난 *N*-옥실(ABNO)과 HBF_4 를 혼합하는 단계; 상기 혼합 용액이 연황색(light yellow)이 될 때까지 교반하는 단계; 상기 용액을 0℃로 냉각시키는 단계; 및 NaOCl 및 NaBF_4 를 순차적으로 첨가하는 단계;를 포함하는 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 의 합성 방법 및 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 에 의하여 매개 되고, N_2 조건으로 아세토니트릴(CH_3CN) 용매 중에서 수행되며, 알칼리 탄산염을 염기로 사용하는 것을 특징으로 하는 2차 알코올 산화방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-*N*-옥실(TEMPO)과 같은 니트록실 라디칼은 유기 합성에 널리 사용된다. 특히, 그들은 알코올 산화에 중요한 역할을 해왔다. NaOCl , Br_2 및 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 와 같은 2차 산화제 덕분에 촉매량의 니트록실 라디칼을 사용하는 다양한 알코올 산화가 개발되었다. 이러한 촉매 알코올 산화에서, 니트록실 라디칼의 1전자 산화(one-electron oxidation)에 의해 제공되는 옥소 암모늄염은 활성 산화제이고, 알코올은 옥소 암모늄염을 히드록실아민 종으로 2 전자 환원시키는 동안 2 전자 산화(two-electron oxidation)를 겪는다. 산화제에 의한

히드록실아민 종의 산화를 통한 옥소 암모늄염의 재생은 촉매 사이클을 완료시켰다. 화학양론적 양의 옥소 암모늄염을 사용하는 옥소 암모늄염 매개 알코올 산화도 2차 산화제의 사용을 피하기 위해 개발되었다.

[0004] 최근 Iwabuchi 그룹은 9-아자비시클로[3,3,1]노난 *N*-옥실(ABNO) 및 2-아자아다만탄 *N*-옥실(AZADO)과 같은 비사이클릭 니트로실 라디칼이 TEMPO 또는 낮은 입체장애를 갖는 그 유도체(도 1)에 대해 우수한 촉매 활성을 나타냄을 개시했다. $AZADO^+X^-$ ($X=BF_4, PF_6, ClO_4, SbF_6, Cl$, 및 NO_3)와 같은 다양한 바이사이클릭 옥소 암모늄염의 제조를 보고하고 실릴 에놀 에테르의 산화 전환에 이들 염을 사용하였다. 그러나 ABNO 염의 합성과 특성을 기술한 보고서는 아직 존재하지 않는다.

선행기술문헌

비특허문헌

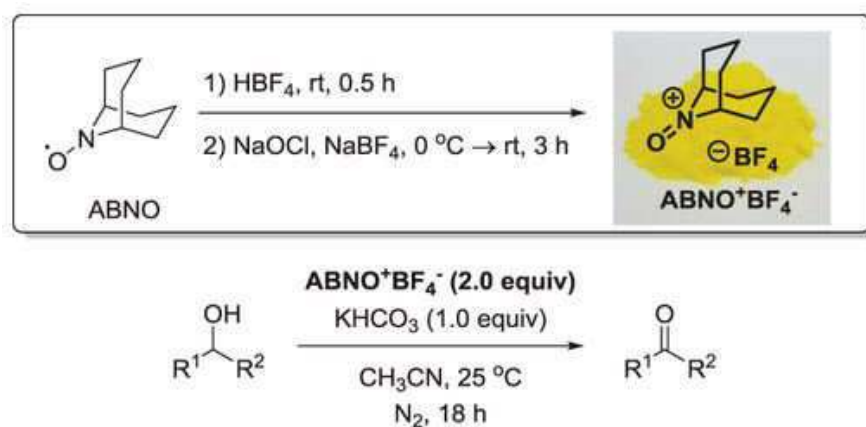
[0006] (비특허문헌 0001) J. M. Bobbitt, C. L. Flores, Heterocycles 1988, 27, 509-533.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명에서는 $ABNO^+BF_4^-$ 의 합성방법과, 이에 의하여 합성된 $ABNO^+BF_4^-$ 의 알코올 산화반응에 적용하기 위한 최적의 반응 조건을 제공함을 기술적 과제로 한다.

[0008] [그림 1]



[0009]

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은

[0012] 9-아자비시클로[3,3,1]노난 *N*-옥실(ABNO)와 HBF₄를 혼합하는 단계; 상기 혼합 용액이 연황색(light yellow)이 될 때까지 교반하는 단계; 상기 용액을 0°C로 냉각시키는 단계; 및 NaOCl 및 NaBF₄를 순차적으로 첨가하는 단계;를 포함하는 $ABNO^+BF_4^-$ 의 합성 방법을 제공한다(상기 그림 1 참조).

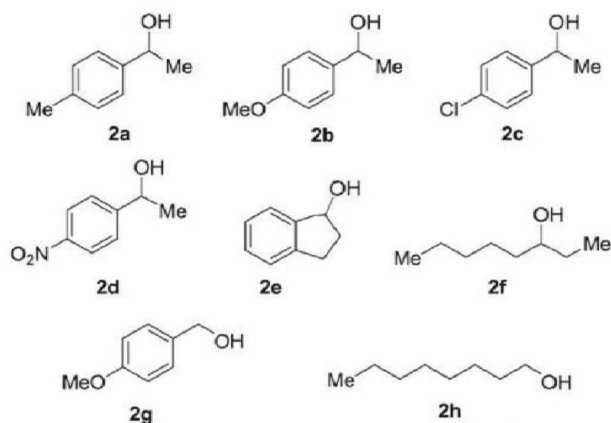
[0013] 본 발명에 있어서, 상기 합성 방법은 NaOCl 및 NaBF₄를 첨가한 후 3시간 동안 교반하는 단계를 더 포함하고, 교반 후 반응 혼합물을 여과하고 황색의 결정성 침전물을 세척한 후, 진공하에서 건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 또 다른 실시 예에서,

[0015] $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 에 의하여 매개되고, N_2 조건으로 아세토니트릴(CH_3CN) 용매 중에서 수행되며, 알칼리 탄산염을 염기로 사용하는 것을 특징으로 하는 2차 알코올 산화방법을 제공한다.

[0016] 상기 알칼리 탄산염은 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 중탄산 칼륨(KHCO_3) 및 중탄산나트륨(NaHCO_3)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 상기 산화 방법은 25°C 에서 18시간 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한, $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 는 1.2 당량, 알칼리 탄산염은 1 당량 사용되며, 상기 2차 알코올은 하기 구조식으로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.



[0018]

[0019] 본 발명의 산화반응은 반응 수율(Yield)이 70% 이상을 나타내는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면, 옥소 암모늄염 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 는 ABNO에 HBF_4 , NaOCl 및 NaBF_4 를 수용액으로 첨가하여 합성할 수 있으며, 합성된 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 는 ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR, UV-가시 분광법, 녹는점, IR 및 HRMS와 같은 다양한 분석에 의해 특징지어졌다. 합성된 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 는 2차 알코올을 효율적으로 산화 시킨다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 TEMPO, ABNO, AZADO 및 AZDO^+X^- 의 구조식을 나타내는 도면이다.

도 2는 ABNO(A) 및 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ (B)의 UV-가시 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0026] 실시예

[0027] (1) 실험 조건

[0028] 모든 화합물 및 용매는 다른 특별한 언급이 없는 한 상업적으로 입수한 그대로 사용한 것이다. 분석용 박층 크로마토그래피(TLC)는 프리코트 실리카겔 60 F254 플레이트 상에서 수행하였다.

- [0029] TLC 가시화(Visualization)는 UV 광(254nm)의 사용 및 인몰리브덴산 착색(Phosphomolybdic acid stain) 처리 후 가열을 통해 수행하였다.
- [0030] 플래쉬 크로마토그래피(Flash chromatography)는 실리카겔 60(Merck, 입자 크기 40~63 μm , 230~400 mesh)을 사용해 수행하였다.
- [0031] ^1H 및 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼은 400MHz NMR(400MHz for ^1H , 101MHz for ^{13}C) 분광계 상에 기록되었다. 화학 시프트 값은 내부 TMS(0.00 ppm for ^1H) 또는 CDCl_3 (77.06 ppm for ^{13}C)에 대해 ppm 단위로 얻었다. 다음 약어들을 적절히 사용하여 피크 스플리팅(Peak splitting) 패턴을 기술하였다: br = broad, s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, p = pentet, m = multiplet, dd = double of doublet, dt = double of triplet, td = triple of doublet.
- [0032] 커플링 상수(J)는 헤르츠 단위(Hz)로 기록하였다. 녹는점은 녹는점 장치(SMP30, Stuart)로 측정 하였다.
- [0033] 적외선(IR) 스펙트럼을 FT-IR 분광기 (Spectrum Two, PerkinElmer)에서 기록하였다. FAB 방법을 사용하여 한국 기초 과학 연구원 (대구)에서 고해상도 질량 스펙트럼을 얻었다.
- [0034] UV-가시 스펙트럼을 UV-가시 분광 광도계 (Evolution 60S, Thermo Scientific)상에서 기록 하였다.

[0036] **(2) $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 의 합성**

- [0037] 니트로실 라디칼, 9-아자비시클로[3,3,1]노난 *N*-옥실(ABNO)은 공지된 방법에 따라 합성하였다. 자기 교반 막대가 구비된 100mL 둥근 바닥 플라스크에 ABNO(2.8 g, 20 mmol) 및 H_2O (2 mL)를 첨가하였다.
- [0038] 이어서, 48 중량% HBF_4 (3.0 mL, 23mmol, 1.15 equiv)를 혼합물에 적가하고, 혼합물을 30분 동안 교반 하였다. 용액은 연황색(light yellow)으로 변하였다. 둥근 바닥 플라스크를 0°C로 냉각시킨 후, 12 중량% NaOCl(48mL, 10mmol, 0.5 eq.)을 적가한 다음, NaBF_4 (2.2 g, 20 mmol, 1.0 equiv)를 첨가하였다.
- [0039] 3시간 후, 반응 혼합물을 여과하고 황색의 결정성 침전물을 최소량의 냉수 및 차가운 에테르로 세척하였다. 고체를 진공하에 건조시켜 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ (2.7g, 59 %)을 황색 분말로 수득 하였다; mp 111-112 °C.
- [0040] ^1H NMR (400 MHz, CF_3COOD) δ 5.31 (s, 1H), δ 3.92 (s, 1H), δ 3.25-2.98 (m, 5H), δ 2.82-2.64 (m, 1H), δ 2.52-2.39 (m, 1H), δ 2.35-2.20 (m, 2H), 2.13-2.04 (m, 1H), 2.00-1.79 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CF_3COOD) δ 95.1, 59.5, 43.4, 28.9, 21.4, 18.9, 17.0, 16.8; ^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN) δ -151.8; IR (ATR) 1621, 1456, 1052 cm^{-1} ; HRMS (FAB) m/z calcd. for $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}^+ [\text{M}]^+$: 140.1075, found 140.1076.

[0042] **(3) $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 매개 2차 알코올 산화의 최적화**

- [0043] 마그네틱 교반 막대가 구비된 15 mm 불꽃 건조 시험관(Flame-dried test tube)에 옥소 암모늄염(1.2 equiv, 0.36 mmol) 및 염기(1.0 equiv, 0.3 mmol)를 넣고, 배기한 후 질소로 다시 채웠다(이 과정을 3번 반복).
- [0044] 0.3 mL의 용매를 첨가한 후, 1-(4-메틸페닐)에탄올(0.3 mmol) 및 용매(0.3 mL)를 순서대로 첨가하였다. 반응 혼합물을 N_2 풍선하에 25°C에서 18시간 동안 교반 하였다. 2 개의 층을 분리하고, 수성층을 EtOAc로 추출하였다.
- [0045] 합쳐진 유기층을 MgSO_4 상에서 건조시키고, 여과하고, 진공에서 농축시켰다. 원하는 생성물의 ^1H NMR 수율은 내부 표준(1,1,2,2-테트라클로로에탄)을 사용하여 적분함으로써 결정되었다.

[0047] **(4) $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 매개 알코올 산화의 일반절차**

[0048] 마그네틱 교반 막대가 구비된 15 mm 불꽃 건조 시험관(Flame-dried test tube)에 알코올(0.3 mmol, 고체의 경우), $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ (2.0 equiv, 0.6 mmol) 및 KHCO_3 (1.0 equiv, 0.3) 를 넣고, 배기한 후 질소로 다시 채웠다(이 과정을 3번 반복).

[0049] 0.3 mL의 CH_3CN 을 가한 후, 알코올(0.3 mmol, 액체의 경우) 및 CH_3CN (0.3 mL)을 순서대로 첨가하였다. 반응 혼합물을 N_2 풍선 하에 25°C 에서 18시간 동안 교반하였다. EtOAc를 첨가하여 반응물을 희석시키고 4M HCl 수용액을 세척하였다. 2개의 층을 분리하고, 수성 층을 EtOAc로 추출 하였다.

[0050] 유기층을 MgSO_4 상에서 건조시키고, 여과하고, 진공에서 농축시켰다. 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 목적하는 카보닐 생성물을 수득 하였다.

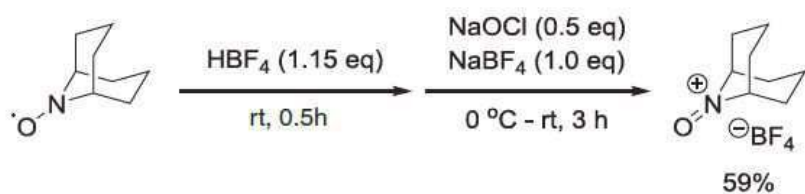
[0052] 실험예

[0053] (1) $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 의 합성

[0054] 1980년에 Nelson등은 디클로로메탄 용액에서 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 및 $\text{ABNO}^+\text{PF}_6^-$ 를 ABNO에 첨가하여 NO^+BF_4^- 또는 NO^+PF_6^- 를 합성하려고 시도했지만 옥소 암모늄염을 정제하는데 성공하지 못했다.

[0055] 분리 문제를 극복하기 위해 본 발명자는 $\text{AZADO}^+\text{BF}_4^-$ 에 대한 Iwabuchi의 과정을 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 의 합성에 적용하려고 시도했다. 수용액에서 HBN_4 , NaOCl 및 NaBF_4 를 ABNO에 첨가하면 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 염으로 추정되는 황색 고체가 석출되었다. 이는 간단한 여과로 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 염의 추정적인 격리가 가능했다.

[0057] [반응식 1] ABNO로부터 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 의 합성



[0058]

[0060] $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 의 특성 분석을 위해 다양한 분석을 수행하였다. CF_3COOD 에서 ^1H NMR을 측정한 결과, $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 는 14개의 양성자를 갖는 반자성 화합물임을 알 수 있었다. UV-가시 분광법에서 ABNO의 λ_{max} 값은 395nm 이었지만 합성된 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 는 437nm에서 최대 흡광도를 보였다(도 2).

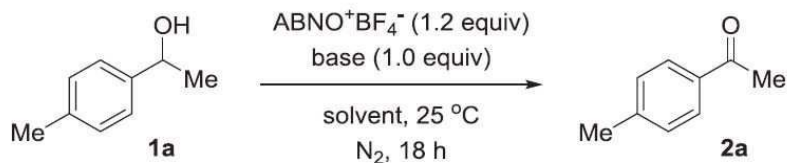
[0061] $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 는 ABNO($129\text{--}130^\circ\text{C}$)보다 낮은 녹는점($111\text{--}112^\circ\text{C}$)을 가진다는 것이 관찰되었다. IR 스펙트럼에서 강한 N=O 이중 결합 흡수가 1624cm^{-1} 에서 관찰되었고 ABNO^+ 이온에 대한 HRMS(FAB) 결과는 140.1076이었다. 이러한 결과는 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 가 성공적으로 합성되었음을 나타낸다.

[0063] (2) $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 매개 2차 알코올 산화의 최적화

[0064] 본 발명자는 1-(4-메틸페닐)에탄올(1a)을 모델 기질로 2차 알코올 산화에 본 발명에서 합성된 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 를 이용

해 보았다. 기본 조건의 사용은 1a의 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 매개 산화에서 중성 또는 산성 조건보다 우수한 반응성을 나타냈다(항목 1 ~ 3).

[표 1]



Entry	Base	Solvent	Yield(%) ^b
1	None	CH_3CN	20
2	None	AcOH	20
3	Na_2CO_3	CH_3CN	43
4	Na_2CO_3	DCE	30
5	Na_2CO_3	1,4-dioxane	28
6 ^c	Na_2CO_3	CH_3CN	73
7 ^c	K_2CO_3	CH_3CN	96
8 ^c	Cs_2CO_3	CH_3CN	76
9 ^c	NaHCO_3	CH_3CN	77
10 ^c	KHCO_3	CH_3CN	99

^a Reaction conditions: 1a (0.3 mmol), $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ (1.2 equiv), base (1.0 equiv), and solvent (0.6 mL) under N_2 (balloon) at 25°C.

^b Yields determined by ^1H NMR.

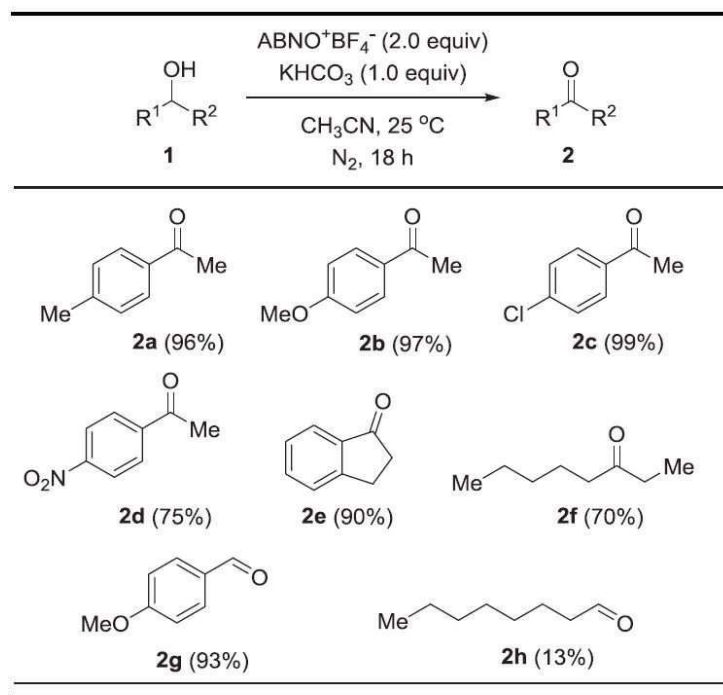
^c $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ (2.0 equiv) was used.

스크리닝된 용매 중에서 CH_3CN 은 다른 용매들에 비해 우수한 결과를 나타냈다(항목 3-5). 기본 조건에서 $\text{ABNO}^+\text{BF}_4^-$ 양(2.0 당량)의 증가는 1-(4-메틸페닐)에타논(2a)을 높은 수율로 나타냈다.

흥미롭게도, KHCO_3 의 사용은 다른 무기 염기(항목 7-10)와 비교하여 우수한 수율로 1a의 완전한 전환을 제공했다.

최적화된 조건(표 1, 항목 10)을 몇 가지 2차 벤질 알코올로 테스트를 진행하였다(표 2). 1b 및 1c의 산화는 상응하는 케톤을 우수한 수율로 생성한다는 것이 관찰되었다. 그러나 강한 전자 흡인 니트로기를 갖는 벤질 알코올 1d는 적당한 수율만을 제공하였다. 1-인다논(2e)의 합성은 1-인다놀(1e)에 의한 본 발명의 산화를 통해 달성되었다.

[0073] [표 2]



^a Reaction conditions: **1** (0.3 mmol), ABNO⁺BF₄⁻ (2.0 equiv), KHCO₃ (1.0 equiv), and CH₃CN (0.6 mL) under N₂ (balloon) at 25°C.

^b Isolated yields.

[0074]

[0076] NMR 데이터

[0077] 1-(4-Methylphenyl)ethanone² (**2a**); colorless oil; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.85 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), δ 7.24 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), δ 2.56 (s, 3H), δ 2.40 (s, 3H); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 197.8, 143.8, 134.7, 129.2, 128.4, 26.4, 21.6.

[0078] 1-(4-Methoxyphenyl)ethanone² (**2b**); colorless oil; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.93 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), δ 6.93 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), δ 3.86 (s, 3H), δ 2.55 (s, 3H); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 196.7, 163.4, 130.5, 130.3, 113.6, 55.4, 26.3.

[0079] 1-(4-Chlorophenyl)ethanone² (**2c**); white solid; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.86 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), δ 7.40 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), δ 2.56 (s, 3H); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 198.0, 140.7, 136.6, 130.9, 130.0, 27.7.

[0080] 1-(4-Nitrophenyl)ethanone² (**2d**); white solid; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.32 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), δ 8.13 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), δ 2.70 (s, 3H); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 196.3, 150.3, 141.3, 129.3, 123.8, 27.0.

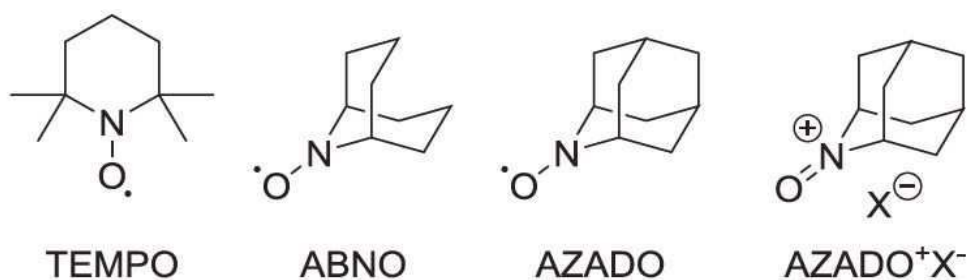
[0081] 2,3-Dihydro-1H-inden-1-one² (**2e**); white solid; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.77 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), δ 7.59 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), δ 7.49 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), δ 7.37 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), δ 3.15 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H), δ 2.70 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 207.1, 155.1, 137.1, 134.6, 127.3, 126.7, 123.7, 36.2, 25.8.

[0082] **Octan-3-one**³ (2f); colorless oil; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.46-2.36 (m, 4H), δ 1.62-1.53 (m, 2H), δ 1.35-1.24 (m, 4H), δ 1.05 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H), δ 0.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 212.0, 42.4, 35.8, 31.4, 236., 22.4, 13.9, 7.8.

[0083] **4-Methoxybenzaldehyde**⁴ (2g); yellow oil; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.89 (s, 1H), δ 7.84 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), δ 7.00 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), δ 3.89 (s, 3H); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 190.8, 164.6, 131.9, 129.9, 114.3, 55.6.

도면

도면1



도면2

