(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0084961
(43) 공개일자 2009년08월05일

(51) Int. Cl.
*C07C 51/367* (2006.01) *C07C 65/05* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7013198
(22) 출원일자 2007년11월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2009년06월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/024474
(87) 국제공개번호 WO 2008/066827
국제공개일자 2008년06월05일
(30) 우선권주장
11/604,942 2006년11월28일 미국(US)

(71) 출원인
**이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니**
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
**리터, 요아킴, 씨.**
미국 19810 델라웨어주 윌밍톤 브로드벤트 로드 121
(74) 대리인
**김영, 양영준, 양영환**

전체 청구항 수 : 총 20 항

# (54) 하이드록시 방향족 산의 합성 방법

## (57) 요 약

하이드록시 방향족 산은 구리 공급원 및 구리에 배위되는 리간드를 함유한 반응 혼합물에서 할로겐화 방향족 산으로부터 고수율 및 고순도(95% 초과)로 제조된다.

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

하기 단계를 포함하는, 하기 화학식 I의 구조에 의해 일반적으로 개시되는 하이드록시 방향족 산을 제조하는 방법:

[화학식 I]

$(COOH)_m$-Ar-$(OH)_n$

(여기서, Ar은 $C_6$~$C_{20}$ 아릴렌 라디칼이며, n 및 m은 각각 독립적으로 0 이외의 값이고, n + m은 8 이하임)

(a) 하기 화학식 II:

[화학식 II]

$(COOH)_m$-Ar-$(X)_n$

(여기서, 각 X는 독립적으로 Cl, Br 또는 I이며, Ar, n 및 m은 상기에 개시된 바와 같음)의 구조에 의해 일반적으로 개시되는 할로겐화 방향족 산을 물 중 염기와 접촉시켜 그로부터 물 중 할로겐화 방향족 산의 상응하는 m-염기성 염을 형성하는 단계;

(b) 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염을 물 중 염기와, 그리고 구리에 배위되는 리간드의 존재 하에서 구리 공급원과 접촉시켜, 적어도 약 8의 용액 pH에서 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염으로부터 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염을 형성하는 단계 - 여기서, 리간드는 쉬프(Schiff) 염기를 포함함 - ;

(c) 선택적으로, 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염이 형성된 반응 혼합물로부터 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염을 분리하는 단계; 및

(d) 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염을 산과 접촉시켜 그로부터 n-하이드록시 방향족 산을 형성하는 단계.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 단계 (a)에서, 할로겐화 방향족 산을 할로겐화 방향족 산 당량 당 적어도 약 2 노말 당량의 수용성 염기와 접촉시키는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 단계 (b)에서, 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염을 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염 당량 당 적어도 약 2 노말 당량의 수용성 염기와 접촉시키는 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 단계 (a) 및 단계 (b)에서, 할로겐화 방향족 산 당량 당 총 약 n+m+1 노말 당량의 수용성 염기를 반응 혼합물에 첨가하는 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 구리 공급원은 Cu(0), Cu(I) 염, Cu(II) 염, 또는 그 혼합물을 포함하는 방법.

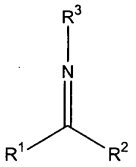
**청구항 6**

제1항에 있어서, 구리 공급원은 CuCl, CuBr, CuI, $Cu_2SO_4$, $CuNO_3$, $CuCl_2$, $CuBr_2$, $CuI_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 리간드는 하기 화학식 IV로 일반적으로 개시되는 방법:

[화학식 IV]

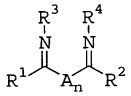


(여기서, $R^1$, $R^2$ 및 $R^3$은 각각 독립적으로 치환된 및 비치환된 $C_1$-$C_{16}$ n-알킬, 아이소알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환된 및 비치환된 $C_6$ - $C_{30}$ 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택됨).

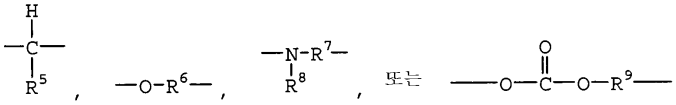
**청구항 8**

제1항에 있어서, 리간드는 하기 화학식 V로 일반적으로 개시되는 방법:

[화학식 V]



(여기서, A는



로 이루어진 군으로부터 선택되며;

$R^1$, $R^2$, $R^3$ 및 $R^4$는 각각 독립적으로 치환된 및 비치환된 $C_1$-$C_{16}$ n-알킬, 아이소알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환된 및 비치환된 $C_6$ - $C_{30}$ 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고;

$R^5$는 H, 치환된 및 비치환된 $C_1$-$C_{16}$ n-알킬, 아이소알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환된 및 비치환된 $C_6$ - $C_{30}$ 아릴 및 헤테로아릴 기; 및 할로겐으로부터 선택되며;

$R^6$, $R^7$, $R^8$ 및 $R^9$는 각각 독립적으로 H 또는 치환된 또는 비치환된 $C_1$-$C_{16}$ n-알킬, 아이소알킬 또는 3차 알킬 기로부터 선택되고;

n은 0 또는 1임).

**청구항 9**

제8항에 있어서, n은 0이거나, 또는 $R^3$ 및 $R^4$는 함께 2개의 질소 원자에 결합된 $CH_3$-C-C-$CH_3$ 부분을 형성하는 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 리간드는 N,N'-다이메시틸-2,3-다이이미노부탄 및 N,N'-다이(트라이플루오로메틸벤젠)-2,3-다이이미노에탄으로부터 선택되는 방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 구리 공급원을 리간드와 조합한 후 이를 반응 혼합물에 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 구리 공급원은 CuBr을 포함하는 방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 염기는 Li, Na, K, Mg, 또는 Ca 중 하나 이상의 수용성 수산화물, 인산염, 탄산염 또는 중탄산염 중 하나 이상을 포함하는 방법.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 구리는 할로겐화 방향족 산의 몰을 기준으로 약 0.1 내지 약 5 몰%의 양으로 제공되는 방법.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 리간드는 구리 몰 당 약 1 내지 약 2몰 당량의 양으로 제공되는 방법.

**청구항 16**

제1항에 있어서, n-하이드록시 방향족 산을 n-알콕시 방향족 산으로 전환시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서, n-하이드록시 방향족 산을 염기성 조건 하에서 화학식 $R^9$ $R^{10}$ $SO_4$의 다이알킬 설페이트와 접촉시키며, 여기서 $R^9$ 및 $R^{10}$은 각각 독립적으로 치환된 또는 비치환된 $C_{1-10}$ 알킬기인 방법.

**청구항 18**

제1항에 있어서, n-하이드록시 방향족 산을 그로부터 화합물, 단량체, 올리고머 또는 중합체를 제조하기 위한 반응에 처하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 제조된 중합체는 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이하이드록시-p-페닐렌) 중합체를 포함하는 방법.

**청구항 20**

제16항에 있어서, n-알콕시 방향족 산을 그로부터 화합물, 단량체, 올리고머 또는 중합체를 제조하기 위한 반응에 처하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

# *명 세 서*

## *기 술 분 야*

<1> 본 발명은 중합체를 제조하기 위한 중간체로서 또는 단량체로서의 용도와 같은 다양한 목적에 유익한 하이드록시 방향족 산의 제조에 관한 것이다.

## *배 경 기 술*

<2> 하이드록시 방향족 산은 의약품과 작물 보호에서 활성을 갖는 화합물을 비롯한 많은 유익한 재료의 제조에서 중간체 및 첨가제로서 유용하며, 또한 중합체의 제조에서 단량체로서 유용하다. 예를 들어, 살리실산(o-하이드록시벤조산)은 아스피린의 제조에 사용되며 다른 약학적 응용을 갖는다. "파라벤"으로 알려진, p-하이드록시벤조산의 에스테르는 식품 및 화장품용 방부제로 사용된다. P-하이드록시벤조산 및 6-하이드록시-2-나프톨산은 각각 액정 중합체의 성분으로 사용된다.

<3> 2,5-다이하이드록시테레프탈산("DHTA")을 비롯한 하이드록시벤조산의 다양한 제법이 알려져 있다. 문헌[Marzin, Journal fuer Praktische Chemie, 1933, 138, 103-106]에서는 구리 분말의 존재 하에서의 2,5-다이브로모테레프탈산("DBTA")으로부터의 2,5-다이하이드록시테레프탈산("DHTA")의 합성이 교시되어 있다.

<4> 문헌[Singh et al, Jour. Indian Chem. Soc., Vol. 34, No. 4, pages 321~323 (1957)]에서는 KOH와 구리 분말

의 존재 하에서 DBTA와 페놀의 축합에 의해 DHTA를 포함하는 생성물을 제조하는 것이 보고되어 있다.

<5> 문헌[Rusonik et al, Dalton Trans., 2003, 2024-2028]은 다양한 리간드의 존재 하에서 Cu(I)에 의해 촉매되는 반응에서 2-브로모벤조산을 살리실산, 벤조산, 및 다이페노익산으로 전환시키는 것을 개시한다. 3차 테트라아민은 Cu(I)와 함께 사용 중에 다이페노익산의 형성을 최소화한다.

<6> 문헌[Comdom et al, Synthetic Communications, 32(13), 2055-59 (2002)]은 2-클로로벤조산으로부터의 살리실산의 합성 방법을 개시한다. 2-클로로벤조산 몰 당 적어도 1.0 몰의 피리딘과 같은 피리딘의 화학양론적 양(2-클로로벤조산 몰 당 0.5 내지 2.0 몰)이 사용된다. Cu 분말은 피리딘과 함께 촉매로서 사용된다.

<7> 문헌[Gelmont et al, Organic Process Research & Development, 6(5), 591-596 (2002)'] 및 미국 특허 제5,703,274호는 100 내지 270℃의 온도에서 구리 촉매의 존재 하에서 수성 알칼리 용액에서 5-브로모아이소프탈산, 5-브로모아이소프탈산, 다이브로모아이소프탈산 이성체의 혼합물, 및 그 염을 가수분해하여 5-하이드록시아이소프탈산을 제조하는 방법을 개시한다.

<8> 이스라엘 특허 제112,706호는 100 내지 160℃의 온도에서 구리 촉매의 존재 하에서 수성 알칼리 용액에서 상응하는 브로모프탈산을 가수분해하여, 4-하이드록시프탈산, 및 3- 및 4-하이드록시프탈산의 혼합물을 제조하는 방법을 개시한다. 개시된 구리 촉매의 예에는 Cu(0), CuCl, $CuCl_2$, $Cu_2O$, CuO, $CuBr_2$, $CuSO_4$, $Cu(OH)_2$, 및 아세트산구리 (II)가 포함된다.

<9> 하이드록시벤조산을 제조하는 다양한 종래 방법은 긴 반응 시간, 상당한 생산성 손실을 야기하는 제한된 전환율, 또는 합리적인 속도와 생산성을 얻기 위하여 압력 하에서 및/또는 보다 높은 온도(전형적으로 140 내지 250℃)에서 진행할 필요성을 특징으로 한다. 따라서, 고유한 작업상의 어려움이 적게; 그리고 소규모 및 대규모 작업에서, 그리고 배치 및 연속 작업에서 높은 수율과 높은 생산성으로, 하이드록시벤조산을 경제적으로 제조할 수 있는 방법에 대한 필요성이 남아있다.

<10> 발명의 개요

<11> 본 발명의 일 실시 형태는 하기 화학식 I:

*화학식 I*

<12> $(COOH)_m$-Ar-$(OH)_n$

<13> (여기서, Ar은 $C_6$~$C_{20}$ 아릴렌 라디칼이며, n 및 m은 각각 독립적으로 0 이외의 값이고, n+m은 8 이하임)의 구조에 의해 일반적으로 개시되는 하이드록시 방향족 산을 제조하는 방법을 제공하며, 본 방법은 (a) 하기 화학식 II:

*화학식 II*

<14> $(COOH)_m$-Ar-$(X)_n$

<15> (여기서, 각 X는 독립적으로 Cl, Br 또는 I이며, Ar, n 및 m은 상기에 개시된 바와 같음)의 구조에 의해 일반적으로 개시되는 할로겐화 방향족 산을 물 중 염기와 접촉시켜 그로부터 물 중 할로겐화 방향족 산의 상응하는 m-염기성 염을 형성하는 단계; (b) 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염을 물 중 염기와, 그리고 구리에 배위되는 리간드의 존재 하에서 구리 공급원과 접촉시켜, 적어도 약 8의 용액 pH에서 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염으로부터 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염을 형성하는 단계; (c) 선택적으로, 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염이 형성되는 반응 혼합물로부터 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염을 분리하는 단계; 및 (d) 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염을 산과 접촉시켜 그로부터 n-하이드록시 방향족 산을 형성하는 단계에 의한 것이다.

<16> 본 발명의 또 다른 실시 형태는 상기에 설명한 방식으로 n-하이드록시 방향족 산을 제조하는 단계, 및 이어서 n-하이드록시 방향족 산을 n-알콕시 방향족 산으로 전환하는 단계에 의해 n-알콕시 방향족 산을 제조하는 방법을 제공한다.

<17> 그 결과로서 본 발명의 또 다른 실시 형태는 하기 화학식 VI:

*화학식 VI*

<18> $(COOH)_m$-Ar-$(OR^9)_n$

<19> (여기서, Ar은 $C_6$~$C_{20}$ 아릴렌 라디칼이며, 각 $R^9$는 독립적으로 치환 또는 비치환 $C_{1-10}$ 알킬기이고, n 및 m은 각각 독립적으로 0 이외의 값이며, n + m은 8 이하임)의 구조에 의해 일반적으로 개시되는 n-알콕시 방향족 산을 제조하는 방법을 제공하며, 본 방법은 (a) 하기 화학식 II:

<20> [화학식 II]

<21> $(COOH)_m$-Ar-$(X)_n$

<22> (여기서, 각 X는 독립적으로 Cl, Br 또는 I이며, Ar, n 및 m은 상기에 개시된 바와 같음)의 구조에 의해 일반적으로 개시되는 할로겐화 방향족 산을 물 중 염기와 접촉시켜 그로부터 물 중 할로겐화 방향족 산의 상응하는 m-염기성 염을 형성하는 단계; (b) 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염을 물 중 염기와, 그리고 구리에 배위되는 리간드의 존재 하에서 구리 공급원과 접촉시켜, 적어도 약 8의 용액 pH에서 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염으로부터 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염을 형성하는 단계; (c) 선택적으로, 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염이 형성되는 반응 혼합물로부터 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염을 분리하는 단계; (d) 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염을 산과 접촉시켜 그로부터 하기 화학식 I:

<23> [화학식 I]

<24> $(COOH)_m$-Ar-$(OH)_n$

<25> (여기서, Ar, n 및 m은 상기에 개시된 바와 같음)의 구조에 의해 일반적으로 개시되는 n-하이드록시 방향족 산을 형성하는 단계; 및 (e) n-하이드록시 방향족 산을 화학식 VI (여기서 Ar, $R^9$, n 및 m은 상기에 개시된 바와 같음)의 구조에 의해 일반적으로 개시되는 n-알콕시 방향족 산으로 전환시키는 단계에 의한 것이다.

<26> 본 발명의 또 다른 실시 형태는 상기에 기재된 바와 같이 2,5-다이하이드록시테레프탈산 또는 2,5-다이알콕시테레프탈산을 제조하는 방법을 제공하며, 이 방법은 추가로 2,5-다이하이드록시테레프탈산 또는 2,5-다이알콕시테레프탈산을 그로부터 화합물, 단량체, 올리고머 또는 중합체를 제조하기 위한 반응에 처하는 단계를 포함한다.

<27> 그 결과로서 본 발명의 또 다른 실시 형태는 하기 화학식 I:

<28> [화학식 I]

<29> $(COOH)_m$-Ar-$(OH)_n$

<30> (여기서, Ar은 $C_6$~$C_{20}$ 아릴렌 라디칼이며, n 및 m은 각각 독립적으로 0 이외의 값이고, n+m은 8 이하임)의 구조에 의해 일반적으로 개시되는 하이드록시 방향족 산을 제조함으로써 화합물, 단량체, 올리고머 또는 중합체를 제조하는 방법을 제공하며, 본 방법은 (a) 하기 화학식 II:

<31> [화학식 II]

<32> $(COOH)_m$-Ar-$(X)_n$

<33> (여기서, 각 X는 독립적으로 Cl, Br 또는 I이며, Ar, n 및 m은 상기에 개시된 바와 같음)의 구조에 의해 일반적으로 개시되는 할로겐화 방향족 산을 물 중 염기와 접촉시켜 그로부터 물 중 할로겐화 방향족 산의 상응하는 m-염기성 염을 형성하는 단계; (b) 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염을 물 중 염기와, 그리고 구리에 배위되는 리간드의 존재 하에서 구리 공급원과 접촉시켜, 적어도 약 8의 용액 pH에서 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염으로부터 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염을 형성하는 단계; (c) 선택적으로, 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염이 형성되는 반응 혼합물로부터 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염을 분리하는 단계; (d) 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염을 산과 접촉시켜 그로부터 n-하이드록시 방향족 산을 형성하는 단계; (e) 선택적으로, n-하이드록시 방향족 산을 n-알콕시 방향족 산으로 전환시키는 단계; 및 (f) n-하이드록시 방향족 산 및/또는 n-알콕시 방향족 산을 그로부터 화합물, 단량체, 올리고머 또는 중합체를 제조하기 위한 반응에 처하는 단계에 의해 이루어진다.

<34> 또 다른 실시 형태에서, 본 발명에서 개시되는 방법들 중 하나 이상에서 리간드는 쉬프(Schiff) 염기일 수 있다.

## *발명의 상세한 설명*

<35> 본 발명은 하기 화학식 I:

<36> [화학식 I]

<37> $(COOH)_m$-Ar-$(OH)_n$

<38> 의 구조에 의해 일반적으로 개시되는 하이드록시 방향족 산을 제조하는 고수율 및 고생산성 방법을 제공하며, 본 방법은 하기 화학식 II:

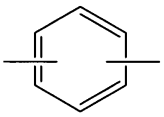
<39> [화학식 II]

<40> $(COOH)_m$-Ar-$(X)_n$

<41> 의 구조에 의해 일반적으로 개시되는 할로겐화 방향족 산을 염기와 접촉시켜 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염을 형성하는 단계; 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염을 염기와, 그리고 구리에 배위되는 리간드의 존재 하에서 구리 공급원과 접촉시켜, n-하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염을 형성하는 단계; 및 이어서 n-하이드록시 방향족 산의 이염기성 염을 산과 접촉시켜 n-하이드록시 방향족 산 생성물을 형성하는 단계에 의한 것이다.

<42> 화학식 I과 화학식 II 둘 모두에서, Ar은 $C_6$~$C_{20}$ 아릴렌 라디칼이며, n 및 m은 각각 독립적으로 0 이외의 값이고, n+m은 8 이하이며, 화학식 II에서 각 X는 독립적으로 Cl, Br 또는 I이다. "-Ar-"에 의해 나타내는 아릴렌 라디칼은 방향족 고리 상의, 또는 구조가 다중환형(multicyclic)일 때 방향족 고리들 상의 상이한 탄소 원자들로부터 2개 이상의 수소를 제거하여 형성된 다가 방향족 라디칼이다. 그 결과로서, 예를 들어, 아릴렌 라디칼에서, 수소가 벤질 고리 상의 2개 내지 최대 6개 전부까지의 탄소 원자로부터 제거될 수 있거나, 또는 수소가 나프틸 라디칼의 어느 하나의 고리 또는 둘 모두의 고리 상의 임의의 2개 내지 최대 8개까지의 위치로부터 제거될 수 있는 가능성이 있다.

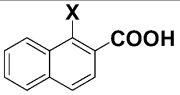
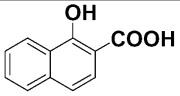
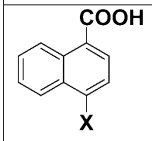
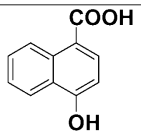
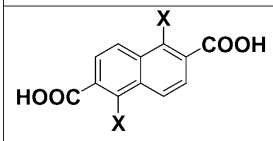
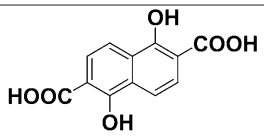
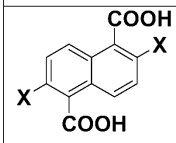
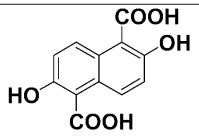
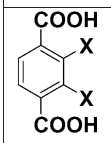
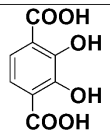
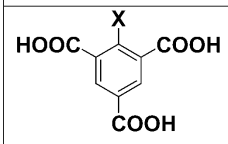
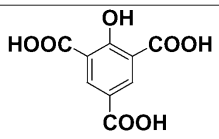
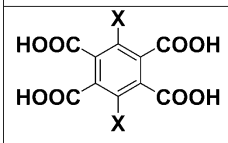
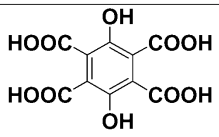
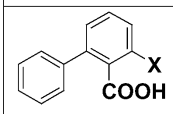
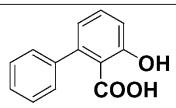
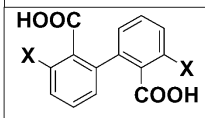
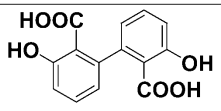
<43> 아릴렌 라디칼, "Ar"은 치환되거나 비치환될 수 있다. 아릴렌 라디칼은 비치환될 때, 탄소와 수소만을 함유한 1가 기이다. 그러나, 아릴렌 라디칼에서, 하나 이상의 O 또는 S 원자는, 생성된 구조가 -O-O- 또는 -S-S- 부분을 함유하지 않는다면, 그리고 탄소 원자가 하나보다 많은 헤테로원자에 결합되지 않는다면, 사슬내 또는 고리내 탄소 원자 중 임의의 하나 이상을 선택적으로 치환할 수 있다. 적합한 아릴렌 라디칼의 한 예는 하기에 나타낸 바와 같이 페닐렌이다.

<44> 

<45> "m-염기성 염"은 이 용어가 본 명세서에서 사용될 때, 치환가능한 수소 원자를 가진 m 산 기를 각 분자 내에 함유하는 산으로부터 형성된 염이다.

<46> 본 발명의 방법에서 출발 물질로 사용될 다양한 할로겐화 방향족 산은 구매가능하다. 예를 들어, 2-브로모벤조산은 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company)(미국 위스콘신주 밀워키)로부터 입수가능하다. 그러나, 이것은 문헌[Sasson et al, Journal of Organic Chemistry (1986), 51(15), 2880-2883]에 개시된 바와 같이 브로모메틸벤젠의 산화에 의해 합성될 수 있다. 사용될 수 있는 다른 할로겐화 방향족 산은 2,5-다이브로모벤조산, 2-브로모-5-니트로벤조산, 2-브로모-5-메틸벤조산, 2-클로로벤조산, 2,5-다이클로로벤조산, 2-클로로-3,5-다이니트로벤조산, 2-클로로-5-메틸벤조산, 2-브로모-5-메톡시벤조산, 5-브로모-2-클로로벤조산, 2,3-다이클로로벤조산, 2-클로로-4-니트로벤조산, 2,5-다이클로로테레프탈산, 및 2-클로로-5-니트로벤조산을 제한없이 포함하며, 이들 모두는 구매가능하다.

<47> 본 발명의 방법에 출발 물질로 유용한 다른 할로겐화 방향족 산은 하기 표의 좌측 컬럼에 예시된 것들을 포함하며, 여기서 X는 Cl, Br 또는 I이고, 본 발명의 방법에 의해 그로부터 생성되는 상응하는 하이드록시 방향족 산은 우측 컬럼에 예시된다:

| $(COOH)_m$-Ar-$(X)_n$ (화학식 I) | $(COOH)_m$-Ar-$(OH)_n$ (화학식 II) |
|---|---|
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

<48>

<49> 단계 (a)에서, 할로겐화 방향족 산은 물 중 염기와 접촉하여 그로부터 할로겐화 방향족 산의 상응하는 m-염기성 염을 형성한다. 단계 (b)에서, 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염은 물 중 염기와, 그리고 구리에 배위되는 리간드의 존재 하에서 구리 공급원과 접촉하여, 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염으로부터 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염을 형성한다.

<50> 단계 (a) 및/또는 단계 (b)에서 사용되는 염기는 이온성 염기일 수 있으며, 특히 Li, Na, K, Mg 또는 Ca 중 하나 이상의 수산화물, 탄산염, 중탄산염, 인산염 또는 수소 인산염 중 하나 이상일 수 있다. 사용되는 염기는 수용성, 부분 수용성일 수 있거나, 또는 염기의 용해도는 반응이 진행됨에 따라 및/또는 염기가 소비됨에 따라 증가할 수 있다. NaOH와 $Na_2CO_3$이 바람직하지만, 다른 적합한 유기 염기가 예를 들어, 트라이알킬아민(예를 들어, 트라이부틸아민); N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌다이아민; 및 N-알킬 이미다졸(예를 들어, N-메틸이미다졸)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 원칙적으로 pH를 8 초과에서 유지하고/하거나 할로겐화 방향족 산의 반응 동안 생성되는 산에 결합할 수 있는 임의의 염기가 적합하다.

<51> 단계 (a) 및/또는 (b)에서 사용될 염기의 구체적인 양은 염기의 강도에 의존한다. 단계 (a)에서, 할로겐화 방향족 산은 바람직하게는 할로겐화 방향족 산 당량 당 적어도 약 m 당량의 수용성 염기와 접촉된다. 이와 관련하여, 염기에 대해 사용될 때 1"당량"은 1몰의 수소 이온과 반응할 염기의 몰 수이며; 산의 경우, 1 당량은 수소 이온 1 몰을 공급할 산의 몰 수이다.

<52> 단계 (b)에서, 적어도 약 8, 또는 적어도 약 9, 또는 적어도 약 10, 그리고 바람직하게는 약 9 내지 약 11의 용액 pH를 유지하기에 충분한 염기가 사용되어야 한다. 따라서, 전형적으로 단계 (b)에서, 할로겐화 방향족 산의 이염기성 염은 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염의 당량 당 적어도 약 n 당량의 염기, 예를 들어, 수용성 염기와 접촉된다.

<53> 그러나, 대안적 실시 형태에서, 단계 (a)와 (b)에서 반응의 시작시에 원래 사용된 할로겐화 방향족 산 당량 당 반응 혼합물에서 적어도 총 약 n+m+1 당량의 염기, 예를 들어, 수용성 염기를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 상기에 기재된 양으로 사용되는 염기는 전형적으로 강 염기이며, 전형적으로 주위 온도에서 첨가된다. 단계 (b)에서 사용되는 염기는 단계 (a)에서 사용되는 염기와 동일하거나, 상이할 수 있다.

<54> 상기한 바와 같이, 단계 (b)에서, 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염은 또한 구리에 배위되는 리간드의 존재 하에서 구리 공급원과 접촉된다. 구리 공급원과 리간드는 반응 혼합물에 순차적으로 첨가되거나, 또는 (예를 들어, 물 또는 아세토니트릴의 용액에서) 별도로 조합되어 함께 첨가될 수 있다. 구리 공급원은 물에서 산소 존재 하에서 리간드와 조합되거나, 또는 물을 함유한 용매 혼합물과 조합될 수 있다.

<55> 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염의 염기성 용액에서, 구리 공급원과 리간드가 반응 혼합물에 함께 존재함으로 인하여, 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염, 구리 화학종(들), 리간드, 및 할라이드 염을 함유한 수성 혼합물이 얻어진다. 원한다면, 이 단계에서 그리고 단계 (d)에서의 산성화 전에, 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염이 혼합물로부터 분리될 수 있으며[선택적 단계 (c)로서], 다른 반응에서 또는 다른 목적을 위하여 m-염기성 염으로 사용될 수 있다.

<56> 이어서 하이드록시 방향족 산의 m-염기성 염이 단계 (d)에서 산과 접촉되어 이것이 하이드록시 방향족 산 생성물로 전환된다. 당해 m-염기성 염을 양성자화시키기에 충분한 강도의 임의의 산이 적합하다. 예에는 염산, 황산 및 인산이 제한없이 포함된다.

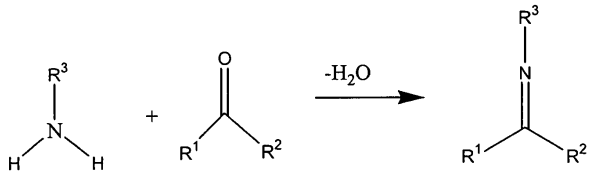
<57> 단계 (a)와 (b)를 위한 반응 온도는 바람직하게는 약 60 내지 약 120℃이며, 더욱 바람직하게는 약 75 내지 약 95℃이며; 따라서 다양한 실시 형태에서 본 방법은 반응 혼합물을 가열하는 단계를 포함한다. 용액은 전형적으로 단계 (d)에서의 산성화가 실시되기 전에 냉각된다. 다양한 실시 형태에서, 산소는 반응 동안 배제될 수 있다.

<58> 구리 공급원은 구리 금속["Cu(0)"], 하나 이상의 구리 화합물, 또는 구리 금속과 하나 이상의 구리 화합물의 혼합물이다. 구리 화합물은 Cu(I) 염, Cu(II) 염, 또는 그 혼합물일 수 있다. 예에는 CuCl, CuBr, CuI, $Cu_2SO_4$, $CuNO_3$, $CuCl_2$, $CuBr_2$, $CuI_2$, $CuSO_4$, 및 $Cu(NO_3)_2$가 제한없이 포함된다. 구리 공급원의 선택은 사용되는 할로겐화 방향족 산의 아이덴티티(identity)에 관련하여 이루어질 수 있다. 예를 들어, 만일 출발 할로겐화 방향족 산이 브로모벤조산이면, CuCl, CuBr, CuI, $Cu_2SO_4$, $CuNO_3$, $CuCl_2$, $CuBr_2$, $CuI_2$, $CuSO_4$, 및 $Cu(NO_3)_2$가 유용한 선택 중에 포함될 것이다. 만일 출발 할로겐화 방향족 산이 클로로벤조산이면, CuBr, CuI, $CuBr_2$ 및 $CuI_2$가 유용한 선택 중에 포함될 것이다. CuBr 및 $CuBr_2$는 대부분의 시스템에 있어서 일반적으로 바람직한 선택이다. 사용된 구리의 양은 전형적으로 할로겐화 방향족 산의 몰을 기준으로 약 0.1 내지 약 5 몰%이다.

<59> 구리 공급원이 Cu(0)일 때, Cu(0), 브롬화구리 및 리간드는 공기의 존재 하에서 조합될 수 있다. Cu(0) 또는 Cu(I)의 경우에, 소정량의 금속과 리간드를 물에서 조합할 수 있으며, 생성된 혼합물은 유색 용액이 형성될 때까지 공기 또는 희석 산소와 반응할 수 있다. 생성된 금속/리간드 용액은 물 중 염기 및 할로겐화 방향족 산의 m-염기성 염을 함유한 반응 혼합물에 첨가된다.

<60> 리간드는 쉬프 염기일 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "쉬프 염기"는 화학식 IV에 예시된 바와 같이, 탄소-질소 이중 결합을 포함하는 화학적 화합물의 유형 또는 작용기를 나타내며, 이때 질소 원자는 아릴기 또는 알킬기에는 연결되지만 수소에는 연결되지 않는다. 이것은 전형적으로 하기와 같은 반응 도식에 의해 생성되는, 1차 아민과 케톤 또는 알데히드의 축합 생성물이다:

*화학식 IV*

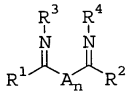


<61> 쉬프염기

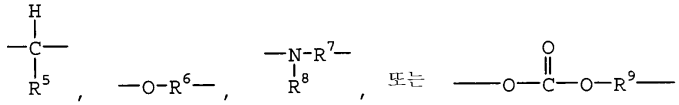
<62> 여기서, $R^1$, $R^2$ 및 $R^3$은 각각 독립적으로 치환된 및 비치환된 $C_1$-$C_{16}$ n-알킬, 아이소알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환된 및 비치환된 $C_6$ - $C_{30}$ 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택된다.

<63> 일 실시 형태에서, 본 발명에서 리간드로 사용하기에 적합한 쉬프 염기는 일반적으로 하기 화학식 V에 의해 개시되는 것과 같은 다이이민을 포함한다:

*화학식 V*

<64> 

<65> 여기서, A는

<66>  로 이루어진 군으로부터 선택되며;

<67> $R^1$, $R^2$, $R^3$ 및 $R^4$는 각각 독립적으로 치환된 및 비치환된 $C_1$-$C_{16}$ n-알킬, 아이소알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환된 및 비치환된 $C_6$ - $C_{30}$ 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고;

<68> $R^5$는 H, 치환된 및 비치환된 $C_1$-$C_{16}$ n-알킬, 아이소알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환된 및 비치환된 $C_6$ - $C_{30}$ 아릴 및 헤테로아릴 기; 및 할로겐으로부터 선택되며;

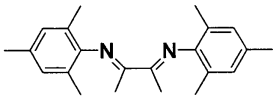
<69> $R^6$, $R^7$, $R^8$ 및 $R^9$는 각각 독립적으로 H 또는 치환된 또는 비치환된 $C_1$-$C_{16}$ n-알킬, 아이소알킬 또는 3차 알킬 기로부터 선택되고;

<70> n은 0 또는 1이다.

<71> 상기에 기재된 바와 같이 쉬프 염기 중 알킬 또는 아릴 기와 관련하여 사용되는 용어 "비치환된"은 알킬 또는 아릴 기가 탄소 및 수소 이외의 원자를 전혀 포함하지 않음을 의미한다. 그러나, 치환 알킬 또는 아릴 기에서, 하나 이상의 O 또는 S 원자는, 생성된 구조가 -O-O- 또는 -S-S- 부분을 함유하지 않는다면, 그리고 탄소 원자가 하나보다 많은 헤테로원자에 결합되지 않는다면, 사슬내 또는 고리내 탄소 원자 중 임의의 하나 이상을 선택적으로 치환할 수 있다.

<72> 다른 실시 형태에서, 본 발명에서 리간드로 사용하기에 적합한 다이이민은 (하기 화학식 VI로 일반적으로 개시되는 바와 같이) N,N'-다이메시틸-2,3-다이이미노부탄을 포함한다:

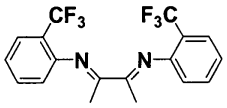
<73> [화학식 VI]

<74> 

<75> 이 경우, n=0, $R^1$ = $R^2$ = 메시틸이며, $R^3$ 및 $R^4$는 함께 2개의 질소 원자에 결합된 $CH_3$-C-C-$CH_3$ 부분을 형성한다.

<76> 추가의 실시 형태에서, 본 발명에서 리간드로 사용하기에 적합한 다이이민은 (하기 화학식 VII로 일반적으로 개시되는 바와 같이) N,N'-다이(트라이플루오로메틸벤젠)-2,3-다이이미노에탄을 포함한다:

*화학식 VII*

<77> 

<78> 이 경우, n=0, $R^1$ = $R^2$ = (트라이플루오로메틸)벤질이며, $R^3$ 및 $R^4$는 함께 2개의 질소 원자에 결합된 $CH_3$-C-C-$CH_3$ 부분을 형성한다.

<79> 본 발명에 사용하기에 적합한 리간드는 상기에서 명칭 또는 구조에 의해 개시된 리간드 전체 집단의 구성원의 임의의 하나 이상 또는 전부로서 선택될 수 있다. 그러나, 적합한 리간드는 또한 전체 집단의 하위군의 구성원 중 임의의 하나 이상 또는 전부로서 선택될 수 있으며, 여기서 하위군은 임의의 크기(예를 들어, 1, 2, 6, 10 또는 20)일 수 있으며, 하위군은 상기에 개시한 전체 집단의 구성원 중 임의의 하나 이상을 생략함으로써 형성된다. 그 결과, 리간드는 그러한 경우에 상기에 개시한 리간드의 전체 집단으로부터 형성될 수 있는 임의의 크기의 임의의 하위군의 구성원 중 하나 이상 또는 전부로서 선택될 수 있을 뿐만 아니라, 리간드는 또한 하위군을 형성하기 위하여 전체 집단으로부터 생략된 구성원의 부재 하에서 선택될 수도 있다.

<80> 다양한 실시 형태에서, 리간드는 구리 몰 당 약 1 내지 약 10, 바람직하게는 약 1 내지 약 2 몰 당량의 리간드의 양으로 제공될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "몰 당량"은 구리 1 몰과 상호작용할 리간드의 몰 수를 나타낸다.

<81> 할로겐화 방향족 산이 브롬화 방향족 산일 때, 구리 공급원은 Cu(0) 및/또는 Cu(I) 염일 수 있으며, 이는 물 또는 물을 함유하는 용매 혼합물에서 산소의 존재 하에서 리간드와 조합될 수 있다. 대안적으로, Cu(I) 염이 CuBr이고, 리간드가 상기에 구체적으로 기재된 쉬프 염기들 중 하나 [예를 들어, N,N'-다이메시틸-2,3-다이이미노부탄 또는 N,N'-다이(트라이플루오로메틸벤젠)-2,3-다이이미노에탄]일 때, 리간드는 구리 몰 당 2몰 당량의 양으로 제공될 수 있으며, CuBr은 물 및 공기의 존재 하에 리간드와 조합될 수 있다.

<82> 리간드는 촉매로서 구리 공급원의 작용을 촉진하는 것으로 생각되고/되거나 구리 공급원과 리간드는 반응의 하나 이상의 특질을 개선하기 위하여, 촉매로서 함께 작용하는 기능을 하는 것으로 생각된다.

<83> 상기에 개시된 방법은 또한 하기 화학식 VI의 구조에 의해 일반적으로 개시될 수 있는, n-알콕시 방향족 산과 같은 관련 화합물의 효과적이고 효율적인 합성을 허용한다:

<84> [화학식 VI]

<85> $(COOH)_m$-Ar-$(OR^9)_n$

<86> 여기서, Ar, m 및 n은 상기에 개시된 바와 같이 기재되며, 각 $R^9$는 독립적으로 치환 또는 비치환된 $C_{1-10}$ 알킬기이다. $R^9$기는 비치환될 때, 탄소와 수소만을 함유한 1가 기이다. 그러나, 임의의 그러한 알킬기에서, 하나 이상의 O 또는 S 원자는, 생성된 구조가 -O-O- 또는 -S-S- 부분을 함유하지 않는다면, 그리고 탄소 원자가 하나보다 많은 헤테로원자에 결합되지 않는다면, 사슬내 탄소 원자 중 임의의 하나 이상을 선택적으로 치환할 수 있다.

<87> 본 발명의 방법에 의해 제조된 n-하이드록시 방향족 산은 n-알콕시 방향족 산으로 전환될 수 있으며, 그러한 전환은 예를 들어, 염기성 조건 하에서 하이드록시 방향족 산을 화학식 $(R^9)_nSO_4$의 n-알킬 설페이트와 접촉시킴으로써 성취될 수 있다. 그러한 전환 반응을 진행하는 한 가지 적합한 방법은 오스트리아 특허 제265,244호에 개시된 바와 같다. 그러한 전환에 적합한 염기성 조건은 상기에 기재된 것과 같은 하나 이상의 염기를 이용한, 적어도 약 8, 또는 적어도 약 9, 또는 적어도 약 10, 및 바람직하게는 약 9 내지 약 11의 용액 pH이다.

<88> 소정의 실시 형태에서, n-하이드록시 방향족 산을 n-알콕시 방향족 산으로 전환시키기 전에 n-하이드록시 방향족 산이 형성된 반응 혼합물로부터 n-하이드록시 방향족 산을 분리하는 것이 요구될 수 있다.

<89> 상기에 기재된 방법은 또한 화합물, 단량체, 또는 그 올리고머 또는 중합체와 같은, 생성된 2,5-다이하이드록시테레프탈산 또는 2,5-다이알콕시테레프탈산으로부터 제조된 생성물의 효과적이고 효율적인 합성을 허용한다. 이들 생성된 물질은 에스테르 작용기, 에테르 작용기, 아미드 작용기, 이미드 작용기, 이미다졸 작용기, 카르보네이트 작용기, 아크릴레이트 작용기, 에폭사이드 작용기, 우레탄 작용기, 아세탈 작용기, 및 무수물 작용기 중 하나 이상을 가질 수 있다.

<90> 본 발명의 방법에 의해 제조된 물질 또는 그러한 물질의 유도체를 포함하는 대표적인 반응은 예를 들어, 미국 특허 제3,047,536호 (모든 목적을 위해 전체적으로 본 발명의 일부로서 포함됨)에 개시된 바와 같이, 질소 하에서 1-메틸나프탈렌 중 0.1%의 $ZN_3(BO_3)_2$의 존재 하에서 2,5-다이하이드록시테레프탈산과 다이에틸렌 글리콜 또는 트라이에틸렌 글리콜로부터 폴리에스테르를 제조하는 것을 포함한다. 이와 유사하게, 2,5-다이하이드록시테레프탈산은 미국 특허 제3,227,680호(모든 목적을 위해 전체적으로 본 발명의 일부로서 포함됨)에서 열안정화된 폴리에스테르를 제조하기 위하여 이염기성 산과 글리콜을 공중합시키는 것에 적합한 것으로 개시되며, 여기서 대표적인 조건은 200 내지 250℃에서 부탄올 중 티타늄 테트라아이소프로폭사이드의 존재 하에서 예비중합체를 형성하고 이어서, 10.7 Pa (0.08 mm Hg)의 압력에서 280℃에서 고체상 중합하는 것을 포함한다.

<91> 2,5-다이하이드록시테레프탈산은 또한 미국 특허 제5,674,969호(모든 목적을 위해 전체적으로 본 발명의 일부로서 포함됨)에서 개시된 바와 같이, 감압 하에서 100℃ 초과 내지 최대 약 180℃로의 느린 가열 하에서 강한 폴리인산에서 테트라아미노피리딘의 트라이하이드로클로라이드-1수화물과 중합되고, 이어서 물에서 침전되었거나; 또는 국제특허 공개 WO 2006/104974호로 공개된, 2005년 3월 28일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/665,737호(모든 목적을 위해 전체적으로 본 발명의 일부로서 포함됨)에 개시된 바와 같이, 약 50℃ 내지 약 110℃의 온도에서 그리고 이어서 145℃의 온도에서 단량체들을 혼합하여 올리고머를 형성하고, 이어서 약 160℃ 내지 약 250℃의 온도에서 올리고머를 반응시킴으로써 중합되었다. 그렇게 생성될 수 있는 중합체는 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이하이드록시-p-페닐렌) 중합체, 예를 들어, 폴리(1,4-(2,5-다이하이드록시) 페닐렌-2,6-피리도[2, 3-d: 5,6-d']비스이미다졸) 중합체, 또는 폴리[(1,4-다이하이드로다이이미다조[4,5-b:4',5'-e]피리딘-2,6-다이일) (2,5-다이하이드록시-1,4-페닐렌)] 중합체일 수 있다. 그러나, 그 피리도비스이미다졸 부분은 벤조비스이미다졸, 벤조비스티아졸, 벤조비스옥사졸, 피리도비스티아졸 및 피리도비스옥사졸 중 하나 이상에 의해 대체될 수 있으며; 그 2,5-다이하이드록시-p-페닐렌 부분은 아이소프탈산, 테레프탈산, 2,5-피리딘 다이카르복실산, 2,6-나프탈렌 다이카르복실산, 4,4'-다이페닐 다이카르복실산, 2,6-퀴놀린 다이카르복실산, 및 2,6-비스(4-카르복시페닐)피리도비스이미다졸 중 하나 이상의 유도체에 의해 대체될 수 있다.

## *실 시 예*

<92> 본 발명을 하기 실시예에서 추가로 정의한다. 이들 실시예는 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내는 반면, 단지 예시로서 주어짐을 이해하여야 한다. 상기 논의와 이들 실시예로부터, 당업자는 본 발명의 본질적 특징을 확인할 수 있으며, 본 발명의 사상과 범주를 벗어나지 않고서도 본 발명의 다양한 변화 및 변형을 이루어 본 발명을 다양한 용도와 상태에 적응시킬 수 있다.

<93> 재료: 하기 재료를 실시예에서 사용하였다. 모든 시약을 받은 대로 사용하였다. 생성물 순도를 $^1$H NMR에 의해 측정하였다.

<94> N,N'-다이메시틸-2,3-다이이미노부탄을 문헌[Journal of the American Chemical Society (2002), 124 (7) 1378-1399]의 절차에 따라 제조하였다. 2,5-다이브로모테레프탈산 (95+% 순도)을 메이브릿지 케미칼 컴퍼니 리미티드(Maybridge Chemical Company Ltd.) (영국 콘월 소재)로부터 입수하였다.

<95> 2-아미노벤조트라이플루오라이드 ("2-(트라이플루오로메틸)아닐린"으로도 공지됨) (99% 순도, 카탈로그 번호 A4,160-7) 및 2,3-부탄다이온 (97% 순도, 카탈로그 번호 B8,530-7)을 알드리치 케미칼 컴퍼니 (미국 위스콘신주 밀워키 소재)로부터 입수하였다.

<96> 브롬화구리(I)("CuBr") (98% 순도)를 아크로스 오가닉스(Acros Organics) (벨기에 질 소재)로부터 입수하였다. $Na_2CO_3$ (99.5% 순도)을 이엠 사이언스(EM Science) (미국 뉴저지주 깁스타운 소재)로부터 입수하였다.

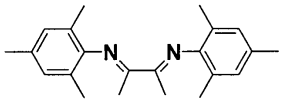
<97> 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "전환율"은 이론적 양의 분율 또는 백분율로서 얼마나 많은 반응물이 소

모되었는지를 나타낸다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 생성물 P에 대한 "선택성"은 최종 생성물 믹스 중 P의 몰 분율 또는 몰 백분율을 나타낸다. 따라서 전환율에 선택성을 곱한 것은 P의 최대 "수율"과 동일하며; 실제 또는 "순" 수율은 보통 단리, 취급, 건조 등과 같은 활동의 과정에서 샘플 손실이 발생하기 때문에 이보다 다소 적을 것이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어"순도"는 수중의 단리된 샘플의 얼마만큼의 백분율이 실제로 특정된 물질인지를 나타낸다.

<98> 실시예에서 사용되는 바와 같이 용어 "$H_2O$" 및 "물"은 증류수를 말한다. 약어의 의미는 다음과 같다: "h"는 시간을 의미하며, "min"은 분을 의미하며, "㎖"은 밀리리터를 의미하며, "g"는 그램을 의미하며, "㎎"는 밀리그램을 의미하며, "㏖"은 몰을 의미하며, "㏖ equiv"는 몰 당량을 의미하며, "mmol"은 밀리몰을 의미하며, "D"는 밀도를 의미하며, "IR"은 적외선 분광법을 의미하며, "NMR"은 핵자기공명 분광법을 의미한다.

<99> 실시예 1

<100> 이 실시예는 CuBr 및 N,N'-다이메시틸-2,3-다이이미노부탄을 사용하여 2,5-다이브로모테레프탈산으로부터 2,5-다이하이드록시테레프탈산을 형성하는 것을 보여준다.



N,N'-다이메시틸-2,3-다이이미노부탄

<101>

<102> 질소 하에서, 2.00 g (6.2 mmol)의 2,5-다이브로모테레프탈산을 10 g의 $H_2O$와 조합하고, 이어서 0.679 g (6.4 mmol)의 $Na_2CO_3$을 첨가하였다. 혼합물을 30분 동안 교반하면서 질소 분위기 하에 남겨두면서 가열 환류시켰다. 다른 0.950 g (9.0 mmol)의 $Na_2CO_3$을 반응 혼합물에 첨가하고 환류를 30분 동안 계속하였다. 별도로, 9 ㎎ (0.01 ㏖ equiv)의 CuBr 및 40 ㎎ (0.02 ㏖ equiv)의 N,N'-다이메시틸-2,3-다이이미노부탄을 질소 하에서 2 ㎖의 $H_2O$와 조합하였다. CuBr이 용해될 때까지, 생성된 혼합물을 공기 분위기 하에서 교반하였다. 이 용액을 질소 하에서 80℃에서 시린지를 통해 교반된 반응 혼합물에 첨가하고 30시간 동안 80℃에서 교반하였다. 25℃로 냉각한 후, 반응 혼합물을 (진한) HCl로 산성화시켜, 암황색 침전물을 생성하였다. 황색 침전물을 여과하고 물로 세척하였다. 건조 후, 총 1.09 g의 조 2,5-다이하이드록시테레프탈산을 수집하였다. 2,5-다이하이드록시테레프탈산의 순도를 $^1$H NMR로 측정하였더니 약 81%였다. 2,5-다이하이드록시테레프탈산의 순 수율은 72%인 것으로 결정되었다.

<103> 실시예 2

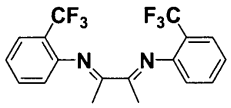
<104> 질소 하에서, 2.01 g (10 mmol)의 2-브로모벤조산을 10 g의 $H_2O$와 조합하였다. 이어서 1.32 g (12.5 mmol)의 $Na_2CO_3$을 첨가하였다. 혼합물을 60분 동안 교반하면서 질소 분위기 하에 남겨두면서 가열 환류시켰다. 별도로, 28 ㎎ (0.0125 ㏖ equiv)의 $CuBr_2$ 및 80 ㎎ (0.025 ㏖ equiv)의 N,N'-다이메시틸-2,3-다이이미노부탄을 질소 하에서 조합하고, 이어서 공기 하에서 2 ㎖의 $H_2O$를 첨가하였다. 이 용액을 질소 하에서 80℃에서 시린지를 통해 교반된 반응 혼합물에 첨가하고 7시간 동안 80℃에서 교반하였다. 25℃로 냉각한 후, 반응 혼합물을 (진한) HCl로 산성화시켜, 회백색 침전물을 생성하였다. 침전물을 여과하고 물로 세척하고 건조시켰다. 살리실산의 전환율 및 선택성 둘 모두는 $^1$H NMR에 의하면 97%인 것으로 측정되었다. 순 수율은 94%인 것으로 결정되었다.

<105> 실시예 3

<106> N,N'-다이(트라이플루오로메틸벤젠)-2,3-다이이미노에탄을 하기와 같이 제조하였다: 10.2 ㎖ (13.1g; 81.2 mmol; D=1.28)의 2-아미노벤조트라이플루오라이드 및 3.6 ㎖ (3.5 g; 41 mmol; D=0.98)의 새롭게 증류된 2,3-부탄다이온 - 98% 포름산 6 드롭을 포함하는 15 ㎖의 메탄올 중 - 의 혼합물을 질소 하에서 8일 동안 35℃에서 교반하였다. 로토바프(rotovap)를 이용하여 반응 혼합물로부터 용매를 제거하고, 생성된 결정질 고체 (1.3 g)를 사염화탄소로 세척하였다. 결정을 클로로포름에 용해시키고, 이 용액을 짧은 알루미나 컬럼에 통과시키고 증발시켜 1.0 g의 다이이민 황색 결정을 수득하였다.

<107> $^1$H NMR ($CDCl_3$): 2.12ppm (s, 6H, CH3); 6.77 (d, 2H, ArH, J=9Hz); 7.20 (t, 2H, ArH, J=7Hz); 7.53 (t, 2H,

ArH, J=7Hz); 7.68 (t, 2H, ArH, J=8Hz). IR: 1706, 1651, 1603, 1579, 1319, 1110㎝$^{-1}$. 융점: 154-156℃.



N,N'-다이(트라이플루오로메틸벤젠)-2,3-다이이미노에탄

<108>

<109> 질소 하에서, 2.01 g (10 mmol)의 2-브로모벤조산을 10 g의 $H_2O$와 조합하였다. 이어서 1.32 g (12.5 mmol)의 $Na_2CO_3$을 첨가하였다. 혼합물을 60분 동안 교반하면서 질소 분위기 하에 남겨두면서 가열 환류시켰다. 별도로, 22 mg (0.01 mol equiv)의 $CuBr_2$ 및 80 mg (0.02 mol equiv)의 N,N'-다이(트라이플루오로메틸벤젠)-2,3-다이이미노에탄을 질소 하에서 조합하고, 이어서 공기 하에서 2 ㎖의 $H_2O$를 첨가하였다. 이 용액을 질소 하에서 80℃에서 시린지를 통해 교반된 반응 혼합물에 첨가하고 72시간 동안 80℃에서 교반하였다. 25℃로 냉각한 후, 반응 혼합물을 (진한) HCl로 산성화시켜, 회백색 침전물을 생성하였다. 침전물을 여과하고 물로 세척하고 건조시켰다. 살리실산의 전환율 및 선택성은 $^1$H NMR에 의하면 각각 94% 및 96%인 것으로 측정되었다. 순 수율은 90%인 것으로 결정되었다.

<110> 본 발명의 방법이 소정 단계들을 포함하거나, 함유하거나, 갖거나, 그로 이루어지거나, 그로 구성되는 것으로 기술되거나 설명되는 경우에, 그 기술이나 설명이 명백하게 반대로 제공되지 않는다면, 이들 명백하게 기술되거나 설명된 단계들 외에 하나 이상의 단계가 구성에서 존재할 수 있음이 이해될 것이다. 그러나, 대안적 실시 형태에서, 본 발명의 방법은 소정 단계들로 본질적으로 구성되는 것으로 기술되거나 설명될 수 있으며, 이 실시 형태에서 방법의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 실질적으로 변경시킬 단계들은 그 안에 존재하지 않는다. 추가의 대안적 실시 형태에서, 본 발명의 방법은 소정 단계들로 구성되는 것으로 진술되거나 설명될 수 있으며, 이 실시 형태에서는 구체적으로 진술되거나 설명된 단계 이외의 단계는 그 안에 존재하지 않는다.

<111> 본 발명의 실시 형태가 소정 특징부를 포함하거나, 함유하거나, 갖거나, 그로 이루어지거나, 그로 구성되는 것으로 기술되거나 설명되는 경우에, 그 기술이나 설명이 명백하게 반대로 제공되지 않는다면, 이들 명백하게 기술되거나 설명된 특징부 외에 하나 이상의 특징부가 실시 형태에서 존재할 수 있음이 이해될 것이다. 그러나, 본 발명의 대안적 실시 형태는 소정 특징부로 본질적으로 구성되는 것으로 기술되거나 설명될 수 있으며, 이 실시 형태에서 실시 형태의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 실질적으로 변경시킬 특징부는 그 안에 존재하지 않는다. 본 발명의 추가의 대안적 실시 형태는 소정 특징으로 구성되는 것으로 진술되거나 설명될 수 있으며, 이 실시 형태 또는 그의 적은 변화에서는 구체적으로 진술되거나 설명된 특징만이 존재한다.

<112> 본 발명의 방법에서 단계의 존재의 기술 또는 설명과 관련하여 부정 관사가 사용되는 경우, 그 기술 또는 설명이 명백히 반대로 제공되지 않으면 그러한 부정 관사의 사용은 당해 방법에서 그 단계의 존재를 그 개수에서 하나로 한정하지 않음을 이해할 것이다.

<113> 본 명세서에서 수치 범위를 인용하는 경우, 달리 언급되지 않는다면, 그 범위는 그 종점, 및 상기 범위 내의 모든 정수 및 분수를 포함하고자 하는 것이다. 본 발명의 범주는 범위를 정의할 때 언급되는 특정한 값들에 한정되는 것으로 의도되는 것은 아니다.