



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0038938
(43) 공개일자 2020년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 317/40 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 317/40 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7003978
(22) 출원일자(국제) 2018년08월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년02월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/072014
(87) 국제공개번호 WO 2019/034648
국제공개일자 2019년02월21일
(30) 우선권주장
17186136.2 2017년08월14일
유럽특허청(EPO)(EP)

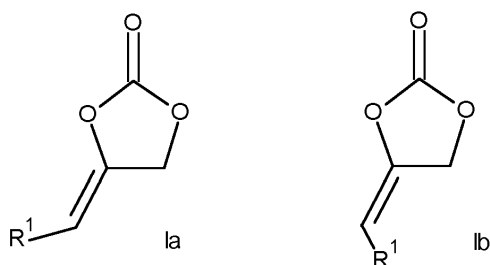
(71) 출원인
바스프 에스이
독일 루트빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38
(72) 발명자
바야르막나이, 빌궁
독일 69120 하이델베르크 임 노이엔하이머 펠트
584 카탈리시스 리서치 래버러토리
샤우프, 토마스
독일 67056 루트빅샤펜 칼-보슈-슈트라세 38
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장덕순, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 16 항

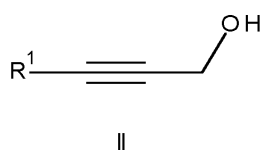
(54) 발명의 명칭 시클릭 카르보네이트를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 화학식 Ia 또는 Ib의 시클릭 카르보네이트 또는 그의 혼합물을 제조하는 방법으로서,



a) 화학식 II의 프로파르길릭 알콜을



IUPAC에 따른 원소 주기율표의 10족, 11족 및 12족의 금속으로부터 선택된 전이 금속을 포함하는 적어도 1종의 전이 금속 촉매 TMC1, 및 적어도 1종의 벌키 리간드의 존재 하에 이산화탄소와 반응시키는

방법 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

모르물, 베레나

독일 67056 루드비히스펠 칼-보슈-슈트라쎬 38

루돌프, 페터

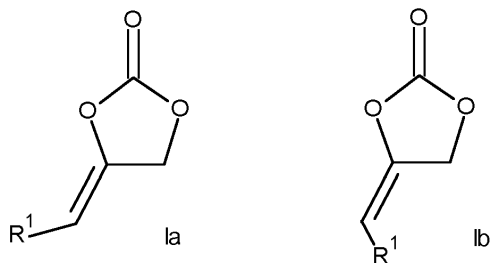
독일 67056 루드비히스펠 칼-보슈-슈트라쎬 38

명세서

청구범위

청구항 1

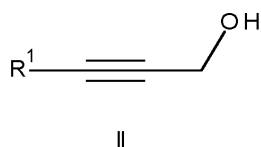
화학식 Ia 또는 Ib의 시클릭 카르보네이트 또는 그의 혼합물을 제조하는 방법으로서,



(여기서

R^1 은 수소, 또는 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼임)

a) 화학식 II의 프로파르길릭 알콜을



(여기서 R^1 은 화학식 Ia 또는 Ib에서와 동일한 의미를 가짐)

IUPAC에 따른 원소 주기율표의 10족, 11족 및 12족의 금속으로부터 선택된 전이 금속을 포함하는 적어도 1종의 전이 금속 촉매 TMC1, 및 화학식 III의 화합물 및 화학식 IV의 화합물로 이루어진 리간드의 군으로부터 선택된 적어도 1종의 벌키 리간드의 존재 하에 이산화탄소와 반응시키는



(여기서

D는 P, As 또는 Sb이고,

R^2 는 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼이고,

R^3 , R^4 는 동일하거나 상이하고, 각각은 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼이고,

R^5 는 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼이거나 또는 R^2 와 동일하고,

Z는 $-CR^7=CR^8-$, $-CR^7=N-$, $-CR^7R^9-CR^8R^{10}-$ 및 $-CR^7R^9-CR^8R^{10}-CR^{11}R^{12}-$ 로부터 선택된 2가 가교 기이며, 여기서 R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} 및 R^{12} 는 서로 독립적으로 수소이거나 또는 R^5 로서 정의된 바와 같거나 또는 2개의 인접한 라디칼 R^7 및 R^8 및/또는 R^{10} 및 R^{11} 은 이들을 연결하는 원자와 함께, 4 내지 40개의 탄소 원자를 갖고 원소 Si, Ge, N, P, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1개의 헤테로원자를 또한 포함할 수 있는 모노시클릭 또는 폴리시

클릭, 치환 또는 비치환된, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성함)

방법 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

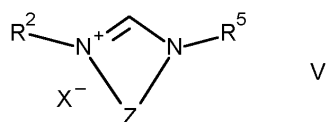
제1항에 있어서, R^1 이 수소, 히드록시메틸 ($-\text{CH}_2\text{OH}$), 아세톡시-메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 포르밀옥시-메틸렌 ($-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{H}$) 또는 $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_3$ 인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 전이 금속 촉매 TMC1의 전이 금속이 Ag인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 전이 금속 촉매 TMC1이, 임의의 벌키 리간드를 포함하지 않는 전이 금속 화합물, 벌키 리간드로서의 화학식 III 또는 화학식 IV의 화합물, 또는 화학식 V에 의해 나타내어진 화학식 IV의 화합물의 양성자화된 형태를 염기와 함께 사용함으로써 계내 제조되는 것인 방법:



여기서 R^2 , R^5 및 Z는 제1항에 정의된 바와 같고, X^- 는 음이온 음이온 등가물이다.

청구항 5

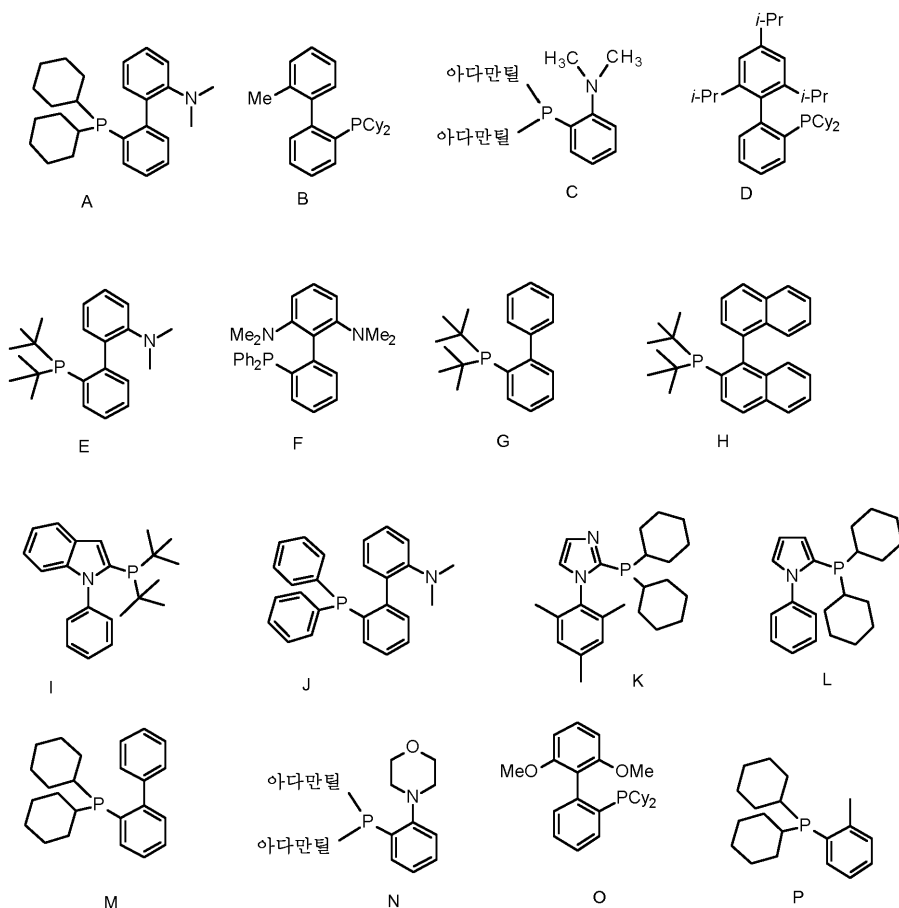
제4항에 있어서, 전이 금속 화합물이 AgOAc, AgF, Ag_2O 및 Ag_2CO_3 으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 벌키 리간드가 화학식 III의 화합물인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 벌키 리간드가 화학식 A 내지 P의 화합물 및 그의 혼합물로부터 선택되는 것인 방법.



청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 전이 금속 촉매 TMC1의 전이 금속에 대한 벌키 리간드의 몰비가 0.4 내지 1.2 범위인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 II의 프로파르길릭 알콜의 양을 기준으로 하여 방법 단계 a)에서 사용되는 전이 금속 촉매 TMC1의 양이 0.005 내지 5 mol% 범위인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 a)가 1 내지 50 bar 범위의 압력에서 수행되는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 a)가 0℃ 내지 100℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 a)가 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 할로젠화 탄화수소, 아미드, 우레아, 니트릴, 술폰사이드, 술폰, 에스테르, 카르보네이트, 에테르, 알콜 및 그의 혼합물로부터 선택된 용매의 존재 하에 수행되는 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 Ia 또는 Ib의 시클릭 카르보네이트 또는 그의 혼합물이 방법 단계 a) 후에 증류를 통해 전이 금속 촉매 TMC1로부터 분리되는 것인 방법.

청구항 14

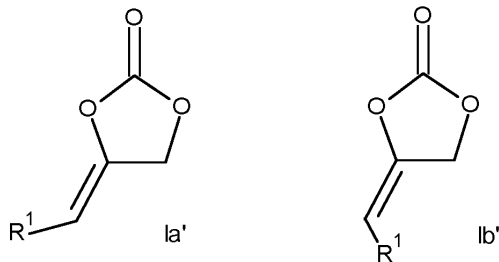
제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 전이 금속 촉매 TMC1이 화학식 Ia 또는 Ib의 시클릭 카르보네이트 또는 그의 혼합물이 증류를 통해 제거된 후에 반응 단계 a)로 재순환되는 것인 방법.

청구항 15

에폭시 수지의 제조에서 반응성 희석제로서의, 전기화학 저장 시스템에서 전해질 첨가제로서의 또는 중합 반응에서 단량체로서의 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따라 제조된 화학식 Ia 또는 Ib의 시클릭 카르보네이트 또는 그의 혼합물의 용도.

청구항 16

화학식 Ia' 또는 Ib'의 시클릭 카르보네이트:



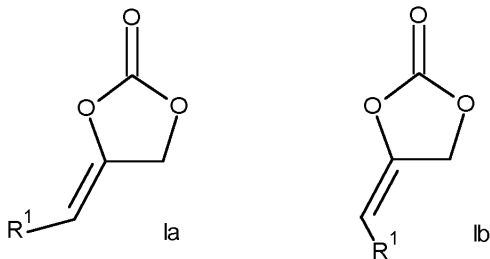
여기서

R^1 은 $-CH_2OR^{13}$ 이며, 여기서 R^{13} 은 수소, SiH_3 , 또는 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼이다.

발명의 설명

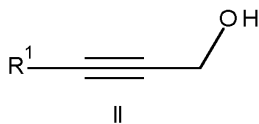
기술 분야

[0001] 본 발명은 화학식 Ia 또는 Ib의 시클릭 카르보네이트 또는 그의 혼합물을 제조하는 방법으로서,



[0002]

[0003] a) 화학식 II의 프로파르길릭 알콜을



[0004]

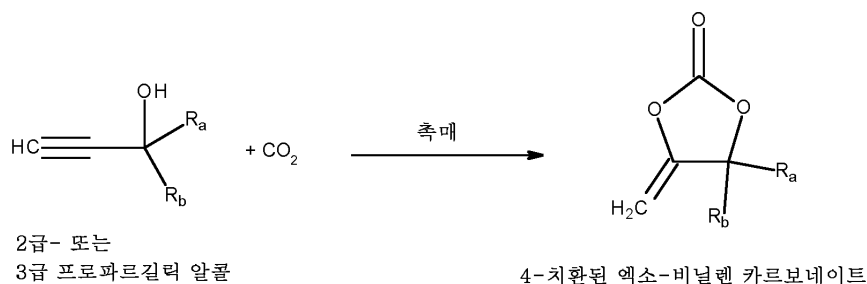
[0005] IUPAC에 따른 원소 주기율표의 10족, 11족 및 12족의 금속으로부터 선택된 전이 금속을 포함하는 적어도 1종의 전이 금속 촉매 TMC1, 및 적어도 1종의 별키 리간드의 존재 하에 이산화탄소와 반응시키는

[0006] 방법 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0007] 엑소-비닐렌 카르보네이트는, 특별히 US 2013/0059178 A1에 기재된 바와 같은 배터리용 전해질에서 또는 WO

2011/157671 A1에 기재된 바와 같은 중합체 적용에서 단량체로서 사용하기에 유용한 화합물이다. 4,4-위치에서 치환기를 가진 엑소-비닐렌 카르보네이트는 금속 또는 염기와 같은 상이한 촉매를 사용하여 2급 또는 3급 프로파르길릭 알콜의 CO₂와의 반응을 통해 입수가 가능하다.



[0008]

[0009]

은-, 구리-, 코발트- 또는 구아니딘 촉매된 고리화와 같은, 문헌에 기재되어 있는 프로토콜 중 어느 것도 지금까지 CO₂를 이용한 단순 1급 프로파르길릭 알콜의, 4,4-위치에서 2개의 수소를 가진 단순 엑소-비닐렌 카르보네이트로의 전환에 적용될 수 없었다.

[0010]

문헌 [Eur. J Org. Chem. 2007, 2604-2607]에는, 프로파르길릭 알콜로의 이산화탄소의 은-촉매된 혼입이 보고되어 있으며, 여기서는 DBU와 조합된 AgOAc가 촉매 시스템이다. 이 촉매 시스템은 3급 프로파르길릭 알콜의 고리화에 효과가 있었으나, 상기 방법은 1급 또는 2급 프로파르길릭 알콜의 상응하는 시클릭 생성물로의 전환을 위해 상기 알콜에 적용가능하지 않았다.

[0011]

문헌 [Journal of Organometallic Chemistry, 1997, 545-546, 337-344]에는, CO₂를 이용한 프로파르길릭 알콜의 Cu-촉매된 고리화가 보고되어 있다. 네자리 이민 리간드를 포함한 구리 촉매가 상이한 아민 염기와 조합하여 사용되었다. 이들 촉매는 3급 프로파르길릭 알콜의 고리화에 효과가 있었으나, 1급 프로파르길릭 알콜로부터 어떠한 고리화 생성물도 형성되지 않았다.

[0012]

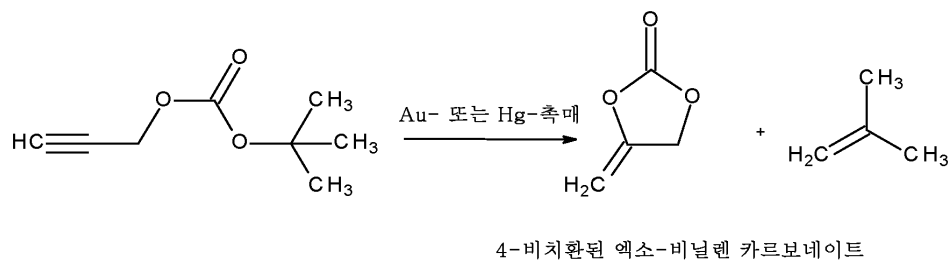
문헌 [Advanced Synthesis and Catalysis, 2011, 353, 133-146]에 보고된 CO₂를 이용한 프로파르길릭 알콜의 구아니딘-촉매된 고리화를 위한 시도에서, 어떠한 금속 촉매도 첨가되지 않았다. 이들 촉매는 3급- 및 2급 프로파르길릭 알콜의 고리화에 효과가 있었으나, 이들 조건 하에 1급 프로파르길릭 알콜로부터 어떠한 엑소-비닐렌 카르보네이트도 형성되지 않았다.

[0013]

문헌 [Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1987, 60, 1204-1206]에 보고된 CO₂를 이용한 프로파르길릭 알콜의 코발트-촉매된 고리화를 위한 시도에서, PPh₃가 염기로서의 NEt₃과 조합하여 공여체 리간드로서 첨가되었다. 이 촉매는 3급 프로파르길릭 알콜의 고리화에 효과가 있었으나, 이들 조건 하에 1급 프로파르길릭 알콜로부터 어떠한 엑소-비닐렌 카르보네이트도 형성되지 않았다.

[0014]

선행 기술에서, 가장 단순한 엑소-비닐렌 카르보네이트인 4-메틸렌-1,3-디옥솔란-2-온에 대한 유일한 합리적인 합성 접근법은 프로파르길릭 tert-부틸카르보네이트의 금- 또는 수은 촉매된 고리화이며, 이는 문헌 [Synlett, 2006, 17, 2727-2730] 및 [Tetrahedron Letters, 2006, 47, 8369-8373]에 기재되어 있다.



[0015]

[0016]

이 경로의 하나의 단점은, 프로파르길릭 tert-부틸카르보네이트가 먼저 프로파르길릭 알콜 및 비교적 고가의 BOC-무수물로부터 제조되어야 한다는 것이다.

[0017]

프로파르길릭 tert-부틸카르보네이트의 고리화의 또 다른 단점은, 다른 tBu 기가 이소부텐으로 방출되어 따라서

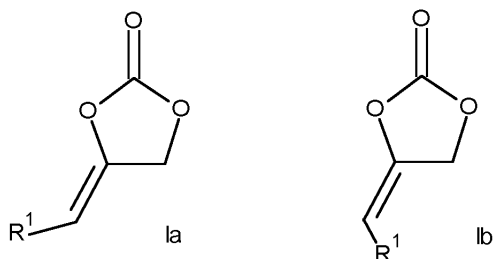
부산물인 형성되며, 이를 폐기 또는 재순환시켜야 한다는 것이다.

[0018] 4-메틸렌-1,3-디옥솔란-2-온을 향한 또 다른 경로가 문헌 [J. Org. Chem. 1983, 48(19), 3346-3347]에 기재되어 있다. 이 방법은 염소화 글리세롤 유도체로부터 출발하고 PhSeNa를 시약으로서 사용한다. 이 경로는 생성물의 상업적 생산을 허용하지 않는다.

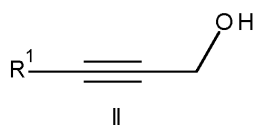
발명의 내용

[0019] 따라서, 본 발명의 목적은 1급 프로파르길릭 알콜 및 CO₂로부터, 바람직하게는 직접적으로 1급 프로파르길릭 알콜 및 CO₂로부터 시클릭 카르보네이트를 제조하는 보다 경제적인 방법을 제공하는 것이다.

[0020] 이 목적은 화학식 Ia 또는 Ib의 시클릭 카르보네이트 또는 그의 혼합물을 제조하는 방법으로서,



[0021] (여기서
[0022] R¹은 수소, 또는 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼임)
[0023] a) 화학식 II의 프로파르길릭 알콜을



[0025] (여기서 R¹은 화학식 Ia 또는 Ib에서와 동일한 의미를 가짐)

[0026] IUPAC에 따른 원소 주기율표의 10족, 11족 및 12족의 금속으로부터 선택된, 바람직하게는 Cu, Ag 및 Au로부터 선택된, 보다 바람직하게는 Ag인 전이 금속을 포함하는 적어도 1종의 전이 금속 촉매 TMC1, 및 화학식 III의 화합물 및 화학식 IV의 화합물, 바람직하게는 화학식 III의 화합물로 이루어진 리간드의 군으로부터 선택된 적어도 1종의 벌키 리간드의 존재 하에 이산화탄소와 반응시키는



[0028] (여기서
[0029] D는 P, As 또는 Sb, 바람직하게는 P 또는 As, 특히 P이고,
[0030] R²는 1 내지 40개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 40개의 탄소 원자를 가지며, 바람직하게는 적어도 1개의

[0031] 시클릭 고리를 포함하는 유기 라디칼이고, 보다 바람직하게는 화학식 III에서 R²는 C₃ 내지 C₄₀ 시클로알킬 라디칼, C₂ 내지 C₄₀ 헤테로시클로알킬 라디칼, C₆ 내지 C₄₀ 아릴 라디칼, C₂ 내지 C₄₀ 헤테로방향족 라디칼, C₃ 내지 C₄₀ 시클로알콕시 라디칼, C₂ 내지 C₄₀ 헤테로시클로알콕시 라디칼, C₆ 내지 C₄₀ 아릴옥시 라디칼 또는 C₂ 내지 C₄₀ 헤테로아릴옥시 라디칼, 특히 C₆ 내지 C₄₀ 아릴 라디칼 또는 C₂ 내지 C₄₀ 헤테로방향족 라디칼이고,

- [0032] R^3 , R^4 는 동일하거나 상이하고, 각각은 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼이고,
- [0033] R^5 는 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼이거나 또는 R^2 와 동일하고,
- [0034] Z는 $-CR^7=CR^8-$, $-CR^7=N-$, $-CR^7R^9-CR^8R^{10}-$ 및 $-CR^7R^9-CR^8R^{10}-CR^{11}R^{12}-$ 로부터 선택된 2가 가교 기이며, 여기서 R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} 및 R^{12} 는 서로 독립적으로 수소이거나 또는 R^5 로서 정의된 바와 같거나 또는 2개의 인접한 라디칼 R^7 및 R^8 및/또는 R^{10} 및 R^{11} 은 이들을 연결하는 원자와 함께, 4 내지 40개의 탄소 원자를 갖고 원소 Si, Ge, N, P, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1개의 헤테로원자를 또한 포함할 수 있는 모노시클릭 또는 폴리시클릭, 치환 또는 비치환된, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성함)
- [0035] 방법 단계를 포함하는 방법에 의해 달성된다.
- [0036] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은
- [0037] D가 P이고,
- [0038] R^2 가 C_3 내지 C_{40} 시클로알킬 라디칼, C_2 내지 C_{40} 헤테로시클로알킬 라디칼, C_6 내지 C_{40} 아릴 라디칼 또는 C_2 내지 C_{40} 헤테로방향족 라디칼, 바람직하게는 C_6 내지 C_{40} 아릴 라디칼 또는 C_2 내지 C_{40} 헤테로방향족 라디칼이며, 여기서 R^2 는 P 또는 N에 대한 2개의 오르토 위치 중 적어도 하나에서 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼, 할로젠, 특히 Cl 또는 Br, 히드록시, SO_3H 또는 니트로인 라디칼 R^6 으로 치환되거나 또는 여기서 R^6 은 메타 위치에서 R^2 를 치환하는 인접한 라디칼과 함께 이들을 연결하는 원자와 함께, 4 내지 40개의 탄소 원자를 갖고 원소 Si, Ge, N, P, O 및 S, 바람직하게는 N 및 O로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1개의 헤테로원자를 또한 포함할 수 있는 모노시클릭 또는 폴리시클릭, 치환 또는 비치환된, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성하고,
- [0039] R^3 , R^4 , R^5 및 Z가 상기 기재된 바와 같이 정의된 것임
- [0040] 을 특징으로 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 본 발명에 따른 치환기는, 추가로 제한되지 않는 한, 하기와 같이 정의된다:
- [0042] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼"은, 예를 들어, C_1 - C_{40} -알킬 라디칼, C_1 - C_{10} -플루오로알킬 라디칼, C_1 - C_{12} -알콕시 라디칼, 포화 C_3 - C_{20} -헤테로시클릭 라디칼, C_6 - C_{40} -아릴 라디칼, C_2 - C_{40} -헤테로방향족 라디칼, C_6 - C_{10} -플루오로아릴 라디칼, C_6 - C_{10} -아릴옥시 라디칼, 3 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 실릴 라디칼, C_2 - C_{20} -알케닐 라디칼, C_2 - C_{20} -알키닐 라디칼, C_7 - C_{40} -아릴알킬 라디칼 또는 C_8 - C_{40} -아릴알케닐 라디칼을 지칭한다. 유기 라디칼은 각각의 경우에 유기 화합물로부터 유래된다. 따라서, 유기 화합물 메탄올은 원칙적으로 1개의 탄소 원자를 갖는 3개의 상이한 유기 라디칼, 즉, 메틸 (H_3C-), 메톡시 (H_3C-O-) 및 히드록시메틸 ($HOC(H_2)-$)를 생성할 수 있다. 따라서, 용어 "1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼"은 알콕시 라디칼 외에, 예를 들어 디알킬아미노 라디칼, 모노알킬아미노 라디칼 또는 알킬티오 라디칼을 또한 포함한다.
- [0043] 본 설명에서, 용어 라디칼은 제시된 화학식에서 가변기 R^x 를 정의할 때, 용어 기와 상호교환가능하게 사용된다.
- [0044] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "알킬"은, 또한 시클릭일 수 있는 선형 또는 단일 또는 다중 분지형 포화 탄화수소를 포함한다. C_1 - C_{18} -알킬 라디칼 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 이소프로필, 이소부틸, 이소펜틸, 이소헥실, sec-부틸 또는 tert-부틸이 바람직하다.
- [0045] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "알케닐"은 누적되거나 교호될 수 있는 1개 이상의 C-C 이중 결합을 갖는

선형 또는 단일 또는 다중 분지형 탄화수소를 포함한다.

[0046] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "포화 헤테로시클릭 라디칼"은, 예를 들어, 1개 이상의 탄소 원자, CH 기 및/또는 CH₂ 기가 원소 O, S, N 및 P로 이루어진 군으로부터 바람직하게 선택되는 헤테로원자에 의해 대체된 모 노시클릭 또는 폴리시클릭, 치환 또는 비치환된 지방족 또는 부분 불포화 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 치환 또는 비치환된 포화 헤테로시클릭 라디칼의 바람직한 예는 피롤리디닐, 이미다졸리디닐, 피라졸리디닐, 피페리 디닐, 피페라지닐, 모르폴리닐, 테트라히드로푸라닐, 테트라히드로피라닐, 테트라히드로티오페닐 등, 및 또한 그 의 메틸-, 에틸-, 프로필-, 이소프로필- 및 tert-부틸-치환된 유도체이다.

[0047] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "아릴"은, 예를 들어, 선형 또는 분지형 C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₈-알콕시, C₂-C₁₀-알케닐 또는 할로젠, 특히 플루오린에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는, 방향족 및 임의로 융합된 폴리방향 족 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 치환 및 비치환된 아릴 라디칼의 바람직한 예는, 특히, 페닐, 펜타플루오로페 닌, 4-메틸페닐, 4-에틸페닐, 4-n-프로필페닐, 4-이소프로필페닐, 4-tert-부틸페닐, 4-메톡시페닐, 1-나프틸, 9-안트릴, 9-페난트릴, 3,5-디메틸페닐, 3,5-디-tert-부틸페닐 또는 4-트리플루오로메틸페닐이다.

[0048] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "헤테로방향족 라디칼"은, 예를 들어, 1개 이상의 탄소 원자 또는 CH 기가 질소, 인, 산소 또는 황 원자 또는 그의 조합에 의해 대체된 방향족 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 이들은, 아 릴 라디칼과 같이, 선형 또는 분지형 C₁-C₁₈-알킬, C₂-C₁₀-알케닐 또는 할로젠, 특히 플루오린에 의해 임의로 일 치환 또는 다치환될 수 있다. 바람직한 예는 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 피리디닐, 피라졸릴, 이미다졸릴, 옥사졸릴, 티아졸릴, 피리미디닐, 피라지닐 등, 및 또한 그의 메틸-, 에틸-, 프로필-, 이소프로필- 및 tert-부틸-치환된 유도체이다.

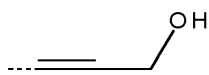
[0049] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "아릴알킬"은, 예를 들어, 아릴 라디칼이 알킬 쇄를 통해 분자의 나머지에 연결된 아릴-포함 치환기를 지칭한다. 바람직한 예는 벤질, 치환된 벤질, 페네틸, 치환된 페네틸 등이다.

[0050] 용어 플루오로알킬 및 플루오로아릴은 상응하는 라디칼의, 적어도 1개의 수소 원자, 바람직하게는 1개 초과 및 최대로 모든 수소 원자가 플루오린 원자에 의해 대체되었음을 의미한다. 바람직한 플루오린-포함 라디칼의 예 는 트리플루오로메틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 펜타플루오로페닐, 4-트리플루오로메틸페닐, 4-퍼플루오로-tert-부틸페닐 등이다.

[0051] 화학식 Ia, Ib 및 II에서의 R¹은 수소, 또는 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼, 바람직하게는 수소, 아시클릭 또는 시클릭, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀-알킬, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₀-아릴 또는 치환 또는 비치환 된 C₇-C₁₂-아릴알킬, 특히 수소 또는 히드록시메틸 또는 그의 상응하는 에스테르 또는 카르보네이트, 특히 아세 톡시-메틸렌 (-CH₂OC(O)CH₃), 포르밀옥시-메틸렌 -CH₂OC(O)H 또는 -CH₂OC(O)OCH₃이다.

[0052] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은, R¹이 수소, 히드록시메틸 (-CH₂OH), 아세톡시-메틸렌 (-CH₂OC(O)CH₃), 포르밀옥시-메틸렌 (-CH₂OC(O)H) 또는 -CH₂OC(O)OCH₃인 것을 특징으로 한다.

[0053] 의심의 여지를 없애기 위해, 본 설명에 사용된 바와 같은 용어 "화학식 II의 프로파르길릭 알콜"은 2-프로판-1-올 단독으로 제한되는 것이 아니라, 프로프-2-인-1-올 기를 포함하는 모든 화합물을 기재한다.



[0054]

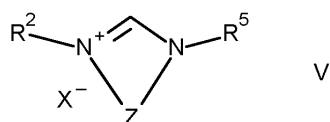
[0055] 본 발명의 방법에서, 화학식 II의 프로파르길릭 알콜을 적어도 1종의 전이 금속 촉매 TMC1의 존재 하에 이산화 탄소와 반응시킨다. 전이 금속 촉매 TMC1은 IUPAC에 따른 원소 주기율표의 10족, 11족 및 12족의 금속, 예컨대 Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd 및 Hg으로부터 선택된, 바람직하게는 Cu, Ag 및 Au로부터 선택된, 보다 바람 직하게는 Cu 또는 Ag로부터 선택된, 특히 Ag인 전이 금속을 포함한다.

[0056] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은, 전이 금속 촉매 TMC1의 전이 금속이 Ag인 것을 특징으로 한다.

[0057] 본 발명의 방법의 전이 금속 촉매 TMC1은, 상기 나타낸 바와 같이, 전이 금속 및 화학식 III의 화합물 및 화학 식 IV의 화합물, 바람직하게는 화학식 III의 화합물로 이루어진 리간드의 군으로부터 선택된 적어도 1종의 별키 리간드를 포함하는 예비형성된 금속 착물의 형태로 이용될 수 있다. 대안적으로, 전이 금속 촉매 TMC1은, 반응

매질 중에서 임의의 벌키 리간드를 포함하지 않는 본원에서 전구-촉매로도 칭해지는 금속 화합물을 1종 이상의 적합한 벌키 리간드와 조합하여 촉매 활성 금속 착물, 전이 금속 촉매 TMC1을 형성함으로써 반응 매질 중에서 계내 형성된다. 벌키 리간드가 화학식 IV의 N-헤테로시클릭 카르벤 리간드 (NHC-리간드)인 경우에, 전이 금속 촉매 TMC1은, 반응 매질 중에서 전구-촉매를 1종 이상의 NHC-전구체, 특히 화학식 IV의 상응하는 NHC-리간드로 계내 전환되는 NHC-리간드의 양성자화된 형태와 조합하여 촉매 활성 금속 착물을 형성함으로써 반응 매질 중에서 계내 형성되는 것이 또한 가능하다.

[0058] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은, 전이 금속 촉매 TMC1이, 임의의 벌키 리간드를 포함하지 않는 전이 금속 화합물, 벌키 리간드로서의 화학식 III 또는 화학식 IV의 화합물, 또는 화학식 V에 의해 나타내어진 화학식 IV의 화합물의 양성자화된 형태를 염기와 함께 사용함으로써 계내 제조되는 것을 특징으로 한다:



[0059]

[0060] 여기서 R^2 , R^5 및 Z는 상기 기재된 바와 같이 정의되고, X^- 는 음이온 등가물이다.

[0061] 화학식 V에 따른 상이한 NHC 리간드의 양성자화된 형태를 탈양성자화하는데 적합한 염기는 문헌 [de Fremont et al., Coordination Chemistry Reviews 253 (2009) 876 to 881]에 기재되어 있다. NHC 리간드의 양성자화된 형태의 탈양성자화는 암모니아 또는 비-양성자성 용매 예컨대 THF 또는 에테르 중에서 수행될 수 있다. 탈양성자화는 무수 조건 및 pK_a 값이 14를 초과하는 강염기의 사용을 필요로 한다. 통상적으로, 촉매량의 tert-부톡시드와 함께 수소화칼륨 또는 수소화나트륨이 이용되나, tert-부톡시드 자체, 수소화리튬알루미늄, n-부틸리튬, MeLi, t-BuLi, 포타슘 헥사메틸디실라지드 (KHMDs) 및 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데스-7-엔 (DBU)도 또한 효율적인 대안이다.

[0062] 적합한 전구-촉매는 원소 주기율표의 10족, 11족 및 12족의 금속의 중성 금속 착물, 산화물 및 염으로부터 선택된다. 바람직한 전구-촉매는 구리, 은 및 금, 특히 은의 금속 착물, 산화물 및 염으로부터 선택된다.

[0063] 전구-촉매로서 유용한 은 화합물은, 예를 들어 $Ag(OAc)$, AgF , $AgNO_3$, 은 트리플루오로아세테이트, Ag_2O , Ag_2CO_3 이다.

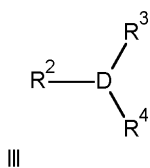
[0064] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은, 전구-촉매로도 칭해지는 전이 금속 화합물이 $AgOAc$, AgF , Ag_2O 및 Ag_2CO_3 으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0065] 전이 금속 이외에도, 전이 금속 촉매 TMC1은 화학식 III의 화합물 및 화학식 IV의 화합물, 바람직하게는 화학식 III의 화합물로 이루어진 리간드의 군으로부터 선택된 적어도 1종의 벌키 리간드를 포함한다.



[0066]

[0067] 벌키 리간드가 화학식 III의 화합물인 경우에,



[0068]

[0069] 가변기는 바람직하게는 하기와 같이 정의된다:

[0070] D는 P, As 또는 Sb, 바람직하게는 P 또는 As, 특히 P이고,

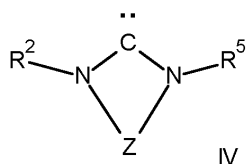
[0071] R^2 는 1 내지 40개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 40개의 탄소 원자를 가지며, 바람직하게는 적어도 1개의 시클릭 고리를 포함하는 유기 라디칼이고,

[0072] 보다 바람직하게는 R^2 는 C_3 내지 C_{40} 시클로알킬 라디칼, C_2 내지 C_{40} 헤테로시클로알킬 라디칼, C_6 내지 C_{40} 아릴 라디칼, C_2 내지 C_{40} 헤테로방향족 라디칼, C_3 내지 C_{40} 시클로알콕시 라디칼, C_2 내지 C_{40} 헤테로시클로알콕시 라디칼, C_6 내지 C_{40} 아릴옥시 라디칼, C_2 내지 C_{40} 헤테아릴옥시 라디칼이고,

[0073] 보다 더 바람직하게는 R^2 는 C_3 내지 C_{40} 시클로알킬 라디칼, C_2 내지 C_{40} 헤테로시클로알킬 라디칼, C_6 내지 C_{40} 아릴 라디칼 또는 C_2 내지 C_{40} 헤테로방향족 라디칼이며, 여기서 R^2 는 D에 대한 2개의 오르토 위치 중 적어도 하나에서 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼, 바람직하게는 C_6 내지 C_{40} 아릴 라디칼, C_1 내지 C_{10} 알콕시 라디칼 또는 C_2 내지 C_{12} 디알킬 아미노 라디칼인 라디칼 R^6 으로 치환되거나 또는 여기서 R^6 은 메타 위치에서 R^2 를 치환하는 인접한 라디칼과 함께 이들을 연결하는 원자와 함께, 4 내지 40개의 탄소 원자를 갖고 원소 Si, Ge, N, P, O 및 S, 바람직하게는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1개의 헤테로원자를 또한 포함할 수 있는 모노시클릭 또는 폴리시클릭, 치환 또는 비치환된, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성하고,

[0074] R^3 , R^4 는 동일하거나 상이하며, 바람직하게는 동일하고, 각각은 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼, 바람직하게는 C_3 내지 C_{20} 시클릭 또는 시클릭 알킬, 특히 tert.-부틸 또는 시클로헥실, 또는 C_6 내지 C_{14} 아릴, 특히 페닐이다.

[0075] 별키 리간드가 화학식 IV의 화합물인 경우에,



[0076]

[0077] 가변기는 바람직하게는 하기와 같이 정의된다:

[0078] R^2 는 1 내지 40개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 40개의 탄소 원자를 가지며, 바람직하게는 적어도 1개의 시클릭 고리를 포함하는 유기 라디칼이고,

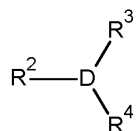
[0079] 보다 바람직하게는 R^2 는 C_6 내지 C_{40} 아릴 라디칼 또는 C_2 내지 C_{40} 헤테로방향족 라디칼이며, 바람직하게는 여기서 R^2 는 N에 대한 2개의 오르토 위치 중 적어도 하나에서 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼, 바람직하게는 C_1 내지 C_{10} 알킬 라디칼, 특히 이소프로필인 라디칼 R^6 으로 치환되고,

[0080] R^5 는 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼이거나 또는 R^2 와 동일하며, 바람직하게는 R^5 는 R^2 와 동일하고,

[0081] Z는 $-CR^7=CR^8-$, $-CR^7=N-$, $-CR^7R^9-CR^8R^{10}-$ 및 $-CR^7R^9-CR^8R^{10}-CR^{11}R^{12}-$, 바람직하게는 $-CR^7=CR^8-$ 및 $-CR^7R^9-CR^8R^{10}-$ 로부터 선택된 2가 가교 기이며, 여기서 R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} 및 R^{12} 는 서로 독립적으로 수소이거나 또는 R^5 로서 정의된 바와 같거나, 바람직하게는 H이거나, 또는 2개의 인접한 라디칼 R^7 및 R^8 및/또는 R^{10} 및 R^{11} 은 이들을 연결하는 원자와 함께, 4 내지 40개의 탄소 원자를 갖고 원소 Si, Ge, N, P, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1개의 헤테로원자를 또한 포함할 수 있는 모노시클릭 또는 폴리시클릭, 치환 또는 비치환된, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성한다.

[0082] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은, 별키 리간드가 화학식 III의 화합물인 것을 특징으로 한다.

[0083] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은, 별키 리간드가 화학식 III의 화합물인 것을 특징으로 한다:



III

[0084]

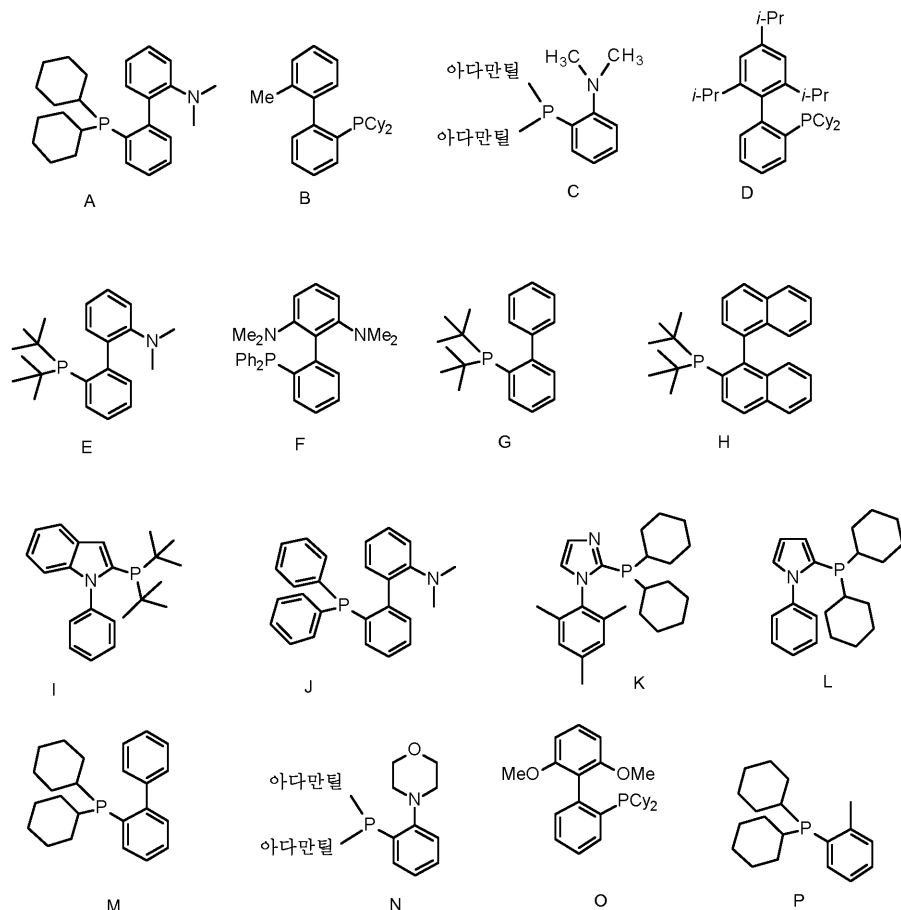
[0085] 여기서 가변기는 바람직하게는 하기와 같이 정의된다:

[0086] D는 P이고,

[0087] R^2 는 C_6 내지 C_{40} 아릴 라디칼 또는 C_2 내지 C_{40} 헤테로방향족 라디칼이며, 여기서 R^2 는 D에 대한 2개의 오르토 위치 중 적어도 하나에서 C_6 내지 C_{40} 아릴 라디칼, C_1 내지 C_{10} 알콕시 라디칼, 특히 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시 또는 시클로헥실옥시, 또는 C_2 내지 C_{12} 디알킬 아미노 라디칼, 특히 디메틸 아미노, 디에틸 아미노, 디-이소프로필 아미노, N-모르폴리닐 또는 N-피페리딘인 라디칼 R^6 으로 치환되거나, 또는 여기서 R^6 은 메타 위치에서 R^2 를 치환하는 인접한 라디칼과 함께 이들을 연결하는 원자와 함께, 4 내지 40개의 탄소 원자를 갖고 원소 Si, Ge, N, P, O 및 S, 바람직하게는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1개의 헤테로원자를 또한 포함할 수 있는 모노시클릭 또는 폴리시클릭, 치환 또는 비치환된, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성하고,

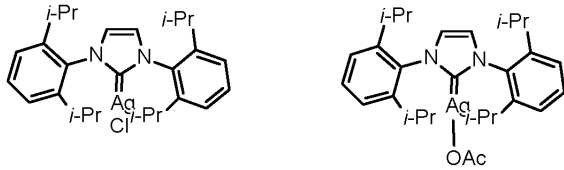
[0088] R^3 , R^4 는 동일하거나 상이하며, 바람직하게는 동일하고, 각각은 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼, 바람직하게는 C_3 내지 C_{20} 시클릭 또는 시클릭 알킬, 특히 tert.-부틸, 아다만틸 또는 시클로헥실, 또는 C_6 내지 C_{14} 아릴, 특히 페닐이다.

[0089] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은, 별키 리간드가 화학식 A 내지 P의 화합물 및 그의 혼합물, 바람직하게는 화학식 A 내지 D의 화합물 및 그의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.



[0090]

[0091] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은, 전이 금속 촉매 TMC1이 하기 화학식의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.



[0092]

[0093] 전이 금속 촉매 TMC1의 전이 금속에 대한 벌키 리간드의 몰비는 광범위하게 변할 수 있다. 바람직하게는 전이 금속에 대한 벌키 리간드의 몰비는 2 미만이다. 보다 바람직하게는 전이 금속에 대한 벌키 리간드의 비는 0.2 내지 1.8 범위, 보다 더 바람직하게는 0.3 내지 1.5 범위, 특히 0.4 내지 1.2 범위이다.

[0094] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은, 전이 금속 촉매 TMC1의 전이 금속에 대한 벌키 리간드의 몰비가 0.4 내지 1.2 범위인 것을 특징으로 한다.

[0095] 본 발명의 방법에서 화학식 II의 프로파르길릭 알콜의 양을 기준으로 하여 방법 단계 a)에서 사용되는 전이 금속 촉매 TMC1의 양은 광범위하게 변할 수 있다. 통상적으로 전이 금속 촉매 TMC1은 화학식 II의 프로파르길릭 알콜에 대해 화학량론 미만의 양으로 사용된다. 전형적으로, 전이 금속 촉매 TMC1의 양은 화학식 II의 프로파르길릭 알콜의 양을 기준으로 하여, 50 mol% 이하, 빈번히 20 mol% 이하, 특히 10 mol% 이하 또는 5 mol% 이하이다. 화학식 II의 프로파르길릭 알콜의 양을 기준으로 하여, 0.001 내지 50 mol%, 빈번히 0.001 내지 20 mol%, 특히 0.005 내지 5 mol%의 전이 금속 촉매 TMC1의 양이 바람직하게는 본 발명의 방법에서 사용된다. 0.01 내지 5 mol%의 전이 금속 촉매 TMC1의 양을 사용하는 것이 바람직하다. 지시된 모든 양의 전이 금속 촉매는 전이 금속으로서 계산되고 프로파르길릭 알콜의 양을 기준으로 한다.

[0096] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은, 화학식 II의 프로파르길릭 알콜의 양을 기준으로 하여 방법 단계 a)에서 사용되는 전이 금속 촉매 TMC1의 양은 0.005 내지 5 mol% 범위인 것을 특징으로 한다.

[0097] 반응은 1급 프로파르길릭 알콜과 CO₂의 반응에 적합한 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 모든 공정에 따라 주로 수행될 수 있다.

[0098] 카르복실화-고리화 반응에 사용되는 CO₂는 순수한 형태로 또는, 원하는 경우, 또한 다른, 바람직하게는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체와의 혼합물의 형태로 사용될 수 있다. 희석되지 않은 형태로 CO₂를 사용하는 것이 바람직하다.

[0099] 반응은 전형적으로 0.1 내지 200 bar 범위, 바람직하게는 1 내지 50 bar 범위, 보다 바람직하게는 1 내지 40 bar 범위의 CO₂ 압력에서 수행된다.

[0100] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은, 방법 단계 a)가 1 내지 50 bar 범위, 보다 바람직하게는 1 내지 40 bar 범위의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0101] 반응은 연속적으로, 반-연속적으로 또는 불연속적으로 주로 수행될 수 있다. 연속적 공정이 바람직하다.

[0102] 반응은 이러한 유형의 반응에 대해 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 공지된 모든 반응기에서 주로 수행될 수 있으며 따라서, 반응기를 그에 따라서 선택할 것이다. 적합한 반응기는 관련 선행 기술, 예를 들어 US 6639114 B2, 16열, 45-49행에 언급된 바와 같은 적절한 논문 및 참고 문헌에서 기재되고 검토되어 있다. 바람직하게는, 반응을 위해 내부 교반기 및 내부 라이닝을 가질 수 있는 오토클레이브가 이용된다.

[0103] 본 발명의 카르복실화-고리화 반응에서 수득된 조성물은 비치환된 엑소-비닐렌 카보네이트, 즉 화학식 Ia 또는 Ib의 시클릭 카르보네이트를 포함한다.

[0104] 본 발명의 방법의 방법 단계 a)는 넓은 온도 범위에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 방법 단계 a)가 바람직하게는 0°C 내지 150°C 범위, 특히 바람직하게는 10°C 내지 80°C 범위의 온도에서 수행된다. 100°C 미만의 온도가 놀랍게도 특히 유리한 것으로 밝혀졌다.

[0105] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은, 방법 단계 a)가 0°C 내지 100°C 범위, 바람직하게는 10°C 내지 80°C 범위의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

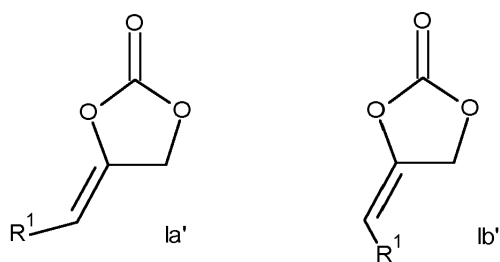
- [0106] 본 발명의 방법은 용매의 존재 하에 수행될 수 있다. 적합한 용매는 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 할로젠화 탄화수소, 아미드, 우레아, 니트릴, 술포시드, 술폰, 에스테르, 카르보네이트, 에테르, 알콜 및 그의 혼합물로부터 선택된다. 바람직한 용매는 하기이다:
- [0107] - 지방족 탄화수소 예컨대 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 또는 시클로헥산;
- [0108] - 방향족 탄화수소 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 메시틸렌 또는 벤조트리플루오라이드;
- [0109] - 할로젠화 탄화수소 예컨대 디클로로메탄,
- [0110] - 아미드 예컨대 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, *N*-메틸피롤리돈, *N*-에틸피롤리돈 또는 디메틸아세트아미드;
- [0111] - 우레아 예컨대 테트라메틸우레아, *N,N*-디메틸이미다졸리논 (DMI) 및 *N,N*-디메틸프로필렌우레아 (DMPU);
- [0112] - 니트릴 예컨대 아세토니트릴 또는 프로피오니트릴;
- [0113] - 술포시드 예컨대 디메틸 술포시드;
- [0114] - 술폰 예컨대 술폴란;
- [0115] - 에스테르 예컨대 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, *t*-부틸 아세테이트;
- [0116] - 카르보네이트 예컨대 디에틸 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트 및 프로필렌 카르보네이트; 및
- [0117] - 에테르 예컨대 디옥산, 테트라히드로푸란, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 메틸 *t*-부틸 에테르, 디이소프로필 에테르 또는 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르.
- [0118] 원하는 경우, 상기 언급된 용매 중 2종 이상의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.
- [0119] 용매로서 디클로로메탄, 아세톤, 디메틸포름아미드 또는 아세토니트릴을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0120] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은, 반응이 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 할로젠화 탄화수소, 아미드, 우레아, 니트릴, 술포시드, 술폰, 에스테르, 카르보네이트, 에테르, 알콜 및 그의 혼합물로부터, 바람직하게는 디클로로메탄, 아세톤, 디메틸포름아미드 또는 아세토니트릴로부터 선택된 용매의 존재 하에 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0121] 대안적으로, 본 발명의 방법은 상기 언급된 유기 용매 중 어느 하나의 부재 하에, 소위 순수 조건 하에, 바람직하게는 액체 또는 초임계 이산화탄소의 존재 하에, 특히 초임계 이산화탄소의 존재 하에 수행될 수 있다.
- [0122] 대안적으로, 본 발명의 방법은 액체 또는 초임계 이산화탄소의 존재 하에, 특히 초임계 이산화탄소의 존재 하에, 이를 상기 언급된 유기 용매 중 하나, 소위 CO₂-팽창 용매와 혼합하여 수행될 수 있다.
- [0123] 본 발명의 카르복실화-고리화에서 수득된 조성물은 비치환된 엑소-비닐렌 카르보네이트, 화학식 Ia 또는 Ib의 시클릭 카르보네이트를 포함한다.
- [0124] 본 발명의 방법의 반응 혼합물의 후처리 및 화학식 Ia 또는 Ib의 시클릭 카르보네이트의 단리는 통상적인 방식으로, 예를 들어 여과, 수성 추출적 후처리에 의해 또는 증류에 의해, 예를 들어 감압 하에 수행된다. 화학식 Ia 또는 Ib의 시클릭 카르보네이트는 이러한 조치 또는 그의 조합을 적용하여, 추가 정제 단계를 생략함으로써 충분한 순도로 수득될 수 있다. 대안적으로, 추가 정제는 크로마토그래피와 같이, 관련 기술분야에서 통상적으로 사용되는 방법에 의해 완수될 수 있다.
- [0125] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은, 화학식 Ia 또는 Ib의 시클릭 카르보네이트 또는 그의 혼합물이 방법 단계 a) 후에 증류를 통해 전이 금속 촉매 TMC1로부터 분리되는 것을 특징으로 한다.
- [0126] 증류 잔류물은 통상적으로 여전히 활성 형태의 전이 금속 촉매 TMC1을 포함하며, 이는 신규한 카르복실화-고리화 반응 단계, 즉 신규한 방법 단계 a에서 재사용될 수 있다. 증류 조건, 특히 온도 처리가 너무 가혹하지 않은 한, 전이 금속 촉매 TMC1은 여전히 활성 상태로 남는다.
- [0127] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은, 전이 금속 촉매 TMC1이 화학식 Ia 또는 Ib의 시클릭 카르보네이트 또는 그의 혼합물이 증류를 통해 제거된 후에 반응 단계 a)로 재순환되는 것을 특징으로 한다.
- [0128] 본 발명의 방법에 따라 제조된 화학식 Ia 또는 Ib의 시클릭 카르보네이트 또는 그의 혼합물은, 고순도를 나타내

며 에폭시 수지의 제조에서 반응성 희석제와 같은 적용에서, 전기화학 저장 시스템에서 전해질 첨가제로서 또는 중합 반응에서 단량체로서 유리하게 사용된다.

[0129] 본 발명의 추가 측면은 에폭시 수지의 제조에서 반응성 희석제로서의, 전기화학 저장 시스템에서 전해질 첨가제로서의 또는 중합 반응에서 단량체로서의 상기 기재된 본 발명의 방법에 따라 제조된 화학식 Ia 또는 Ib의 시클릭 카르보네이트 또는 그의 혼합물의 용도이다.

[0130] 상기 기재된 바와 같은 화학식 Ia 또는 Ib의 시클릭 카르보네이트 또는 그의 혼합물을 제조하는 본 발명의 방법은 공지된 화합물 (예를 들어 $R^1 = H$)의 제조 뿐만 아니라 에폭시 수지의 제조에서 반응성 희석제로서, 전기화학 저장 시스템에서 전해질 첨가제로서 또는 중합 반응에서 단량체로서 또는 제약 또는 농업 적용을 위한 활성 화합물의 합성에서 빌딩 블록으로서 사용될 수 있는 신규한 화합물의 제조를 허용한다.

[0131] 본 발명의 추가 측면은 화학식 Ia' 또는 Ib'의 시클릭 카르보네이트이다:



[0132]

[0133] 여기서

[0134] R^1 은 $-CH_2OR^{13}$ 이며, 여기서 R^{13} 은 수소, SiH_3 , 또는 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼, 바람직하게는 수소, $SiR^{14a}R^{14b}R^{14c}$, $C(O)R^{15}$ 또는 $C(O)OR^{16}$, 보다 바람직하게는 수소, $C(O)R^{15}$ 또는 $C(O)OR^{16}$ 이며,

[0135] 여기서

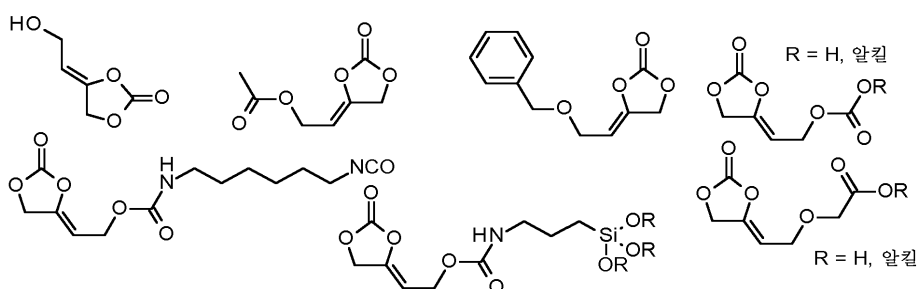
[0136] $R^{14a}R^{14b}R^{14c}$ 는 동일하거나 상이하고, 각각 서로 독립적으로 수소, 또는 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼, 바람직하게는 C_1 - C_6 알킬 또는 C_6 내지 C_{14} 아릴, 보다 바람직하게는 메틸, 에틸, i-프로필, tert.-부틸 또는 페닐이고,

[0137] R^{15} 는 수소, 또는 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼, 바람직하게는 수소, C_1 - C_6 알킬 또는 C_6 내지 C_{14} 아릴, 보다 바람직하게는 수소, 메틸, 에틸, -프로필 또는 페닐이고,

[0138] R^{16} 은 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼, 바람직하게는 C_1 - C_6 알킬 또는 C_6 내지 C_{14} 아릴, 보다 바람직하게는 메틸, 에틸, -프로필 또는 페닐이다.

[0139] 화학식 Ia' 또는 Ib'의 본 발명의 시클릭 카르보네이트는 (E 또는 Z)-4-(2-히드록시에틸리덴)-1,3-디옥솔란-2-온의 유도체이며, 여기서 히드록시 기는 바람직하게는 상응하는 에스테르 또는 카르보네이트, 또는 (E 또는 Z)-4-(2-히드록시에틸리덴)-1,3-디옥솔란-2-온 자체로서 보호된다.

[0140] 화학식 Ia' 또는 Ib'의 본 발명의 시클릭 카르보네이트의 바람직한 예는 하기와 같다:



[0141]

[0142] 화학식 Ia' 또는 Ib'의 시클릭 카르보네이트의 바람직한 예는, R¹이 수소, C(O)R¹⁵ 또는 C(O)OR¹⁶이며, 여기서 R¹⁵가 수소 또는 메틸이고 R¹⁶이 메틸인 것들이다.

[0143] 본 발명은 하기 실시예에 의해 예시되나, 이들은 본 발명을 제한하지는 않는다.

[0144] 달리 명백하게 명시되지 않는 한, 퍼센트 수치는 각각 중량%를 기준으로 한다.

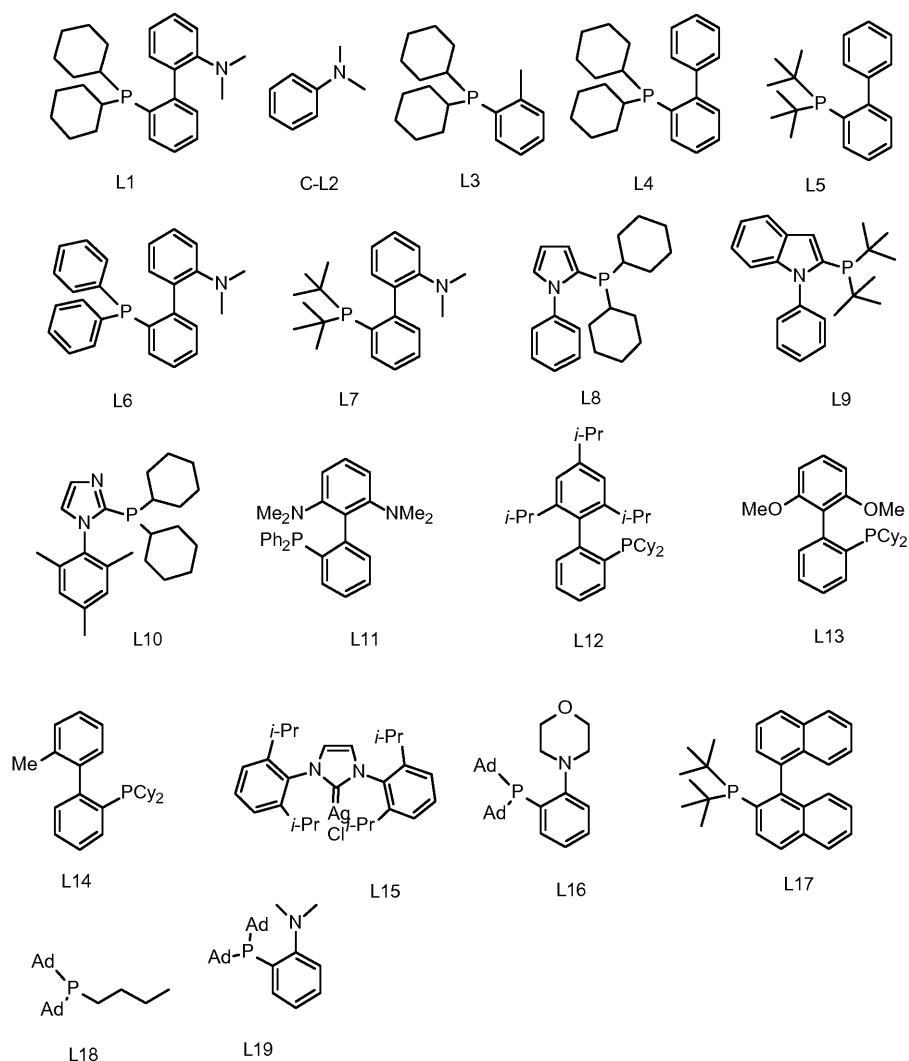
[0145] 일반사항

[0146] 모든 화학물질 및 용매는 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich) 또는 ABCR로부터 구매하여 추가 정제 없이 사용하였다.

[0147] ¹H 및 ¹³C NMR 스펙트럼을 브루커 아반스(Bruker Avance) 200 MHz 분광계 상에서 기록하고 용매의 잔류 양성자(¹H) 또는 탄소(¹³C) 공명 피크를 기준으로 하였다. 화학적 이동(δ)은 ppm으로 보고된다.

[0148] 사용된 약어: Davephos-리간드 A = 2-디시클로헥실포스포노-2'-(N,N-디메틸아미노)비페닐 = L1; DCM = 디클로로메탄; DIPEA = N,N-디이소프로필에틸아민; DMAP = 4-디메틸아미노피리딘; DMF = 디메틸포름아미드; PE = 석유에테르; THF = 테트라히드로푸란; TMEDA = 테트라메틸에틸렌디아민;

[0149] 리간드



[0150]

[0151] 카르복실화 반응을 위한 프로토콜

[0152] 표준 절차 A

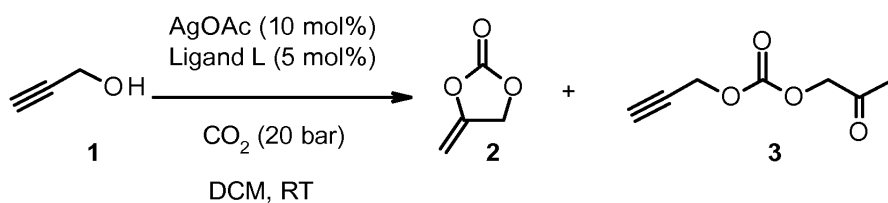
[0153] 스크리닝 반응을 캠퍼드 액셀러레이터(ChemSpeed Accelerator) SLT 106 고처리량 로봇 시스템에서

수행하였다. 유기 용매 (2 mL) 중 알콜 1 (1 mmol), [M]-촉매 (0.05 mmol) 및 리간드 (0.05 mmol)를 CO₂ (20 bar)로 가압하고 12시간 동안 실온에서 교반하였다. CO₂ 초과압력을 방출한 후, 아니솔 (1 mmol) 및 CDCl₃ (1 mL)을 반응 혼합물에 첨가하고 5분 동안 교반하였다. 생성된 혼합물을 ¹H NMR에 의해 분석하여 수율을 결정하였다.

[0154] 표준 절차 B

[0155] 테프론-코팅된 교반기-막대를 갖춘 피셔-포터(Fisher-Porter) 튜브에 알콜 (5 mmol), [M]-촉매 (0.25 mmol), 및 리간드 (0.25 mmol) 및 용매 (5 mL)를 충전하였다. 반응 혼합물을 CO₂ (8 bar)로 가압하고 16시간 동안 실온에서 교반하였다. 이어서 CO₂ 초과압력을 조심스럽게 방출하고 용매를 증발시켰다. 생성된 조 혼합물을 쿠겔로 (0.5 mbar, 100°C)에 의해 증류시켰다. 상응하는 시클릭 카르보네이트 생성물을 순수하게 수득하였다.

[0156] 1. 리간드 변형



[0157]

[0158] 표 1은 2 대 1의 금속 - 리간드 비를 사용하여 표준 절차 A와 유사하게 시행된, 실험의 결과를 요약한다.

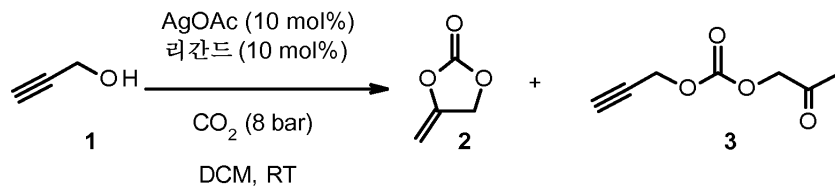
[0159] 표 1

항목	리간드 L [5 mol%]	1의 수율 [%]	2 [%]	3 [%]
1	L1	0	99	0
2	C-L2	83	0	0
3	L3	0	21	35
4	L4	0	41	15
5	L5	0	60	20
6	L6	0	51	27
7	L7	0	74	7

항목	리간드 L [5 mol%]	1의 수율 [%]	2 [%]	3 [%]
8	L8	0	43	35
9	L9	0	54	15
10	L10	0	47	20
11	L11	0	62	18
12	L12	0	82	5
13	L13	0	32	4
14	L14	0	94	7
15	L15	80	10	10
16	L16	0	41	55
17	L17	0	57	0
18	L18	80	2	0
19	L19	0	90	0

[0160]

[0161] 2. 리간드 변형 및 촉매 조성의 변형



[0162]

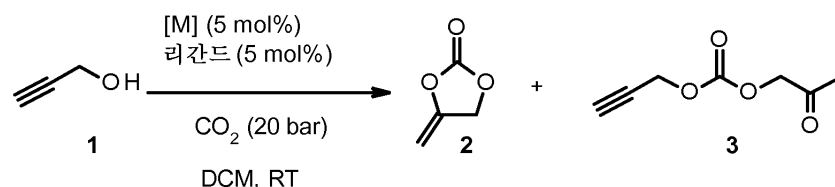
[0163] 표 2는 상이한 양의 금속 및 리간드를 사용하여 표준 절차 B와 유사하게 시행된, 본 발명 및 비교 실험의 결과를 요약한다. 무수 DCM (2 mL) 중 프로파르길 알콜 1 (5 mmol), AgOAc (0.5 mmol) 및 리간드 L (0.5 mmol)을 CO₂ (8 bar)로 가압하고 16시간 동안 교반하였다. 내부 표준으로서 아니솔을 사용하여 ¹H NMR 분광법에 의해 수율을 결정하였다. 단리된 수율은 괄호 안에 제시된다.

[0164] 표 2

항목	AgOAc [mol%]	리간드 L [10 mol%]	2의 수율 [%]
1	10	(n-C ₇ H _{15/4})NBr	-
2	10	Et ₃ N	-
3	10	DBU	-
4	10	TMEDA	-
5	10	Cs ₂ CO ₃	-
6	10	L4	60
7	10	L1	75
8	10	L1 (5 mol%)	85
9	10	L1	83
10	5	L1 (5 mol%)	91 (86)

[0165]

[0166] 3. 전이 금속 화합물 (전구-촉매) 및 리간드의 변형



[0167]

[0168] 표 3은 표준 절차 A와 유사하게 시행된, 본 발명 및 비교 실험의 결과를 요약한다. 무수 DCM (2 mL) 중 프로파르길 알콜 1 (1 mmol), 전이 금속 화합물 [M] (0.05 mmol) 및 리간드 L (0.05 mmol)을 CO₂ (20 bar)로 가압하고 12시간 동안 교반하였다. 내부 표준으로서 아니솔을 사용하여 ¹H NMR 분광법에 의해 수율을 결정하였다.

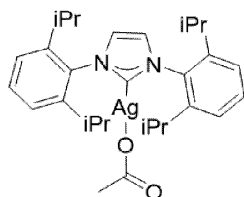
[0169] 표 3

항목	[M] [5 mol%]	리간드 L [5 mol%]	2의 수율 [%]
1	AgOAc	L1	98
2	AgF	L1	98
3	AgNO ₃	L1	20
4	AgTFA	L1	18
5	Ag ₂ CO ₃	L1	72
6	NaOAc	L1	0
7	CuOAc	L1	미량
8	CuOAc	DMAP	0
9	CuOAc	1,10-페난트린	0
10	CuOAc	2,2'-비피리딘	0
11	CuOAc	DBU	0
12	CuOAc	NEt ₃	0
13 ^a	IPrAgOAc	-	99

[0170]

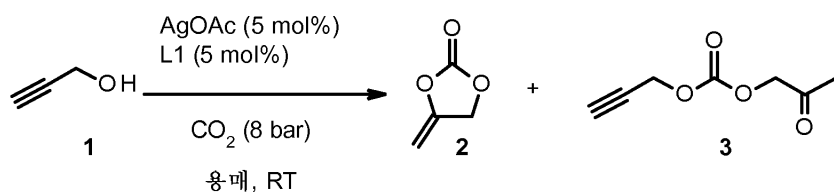
[0171] a) 0.035 mmol 프로파르길릭 알콜, 1 mol % IPrAgOAc, 0.7 mL CD₃CN, 20 bar CO₂;[0172] IPrAgOAc를 문헌 절차에 따라 제조하였다 : D. V. Partyka, T. J. Robilotto, J. B. Updegraff III, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* 2009, 28, 795-801.

IPrAgOAc =



[0173]

[0174] 4. 용매의 변형



[0175]

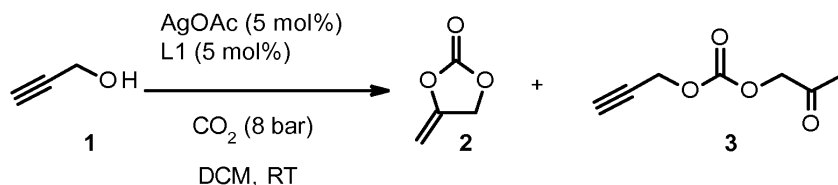
[0176] 표 4는 표준 절차 B와 유사하게 시행된, 본 발명의 실험의 결과를 요약한다. 용매 (5 mL) 중 프로파르길 알콜 1 (5 mmol), AgOAc (0.25 mmol) 및 L1 (0.25 mmol)을 CO₂ (8 bar)로 가압하고 16시간 동안 교반하였다. 내부 표준으로서 아니솔을 사용하여 ¹H NMR 분광법에 의해 수율을 결정하였다.

[0177] 표 4

항목	용매	2의 수율 [%]
1	DCM	98
2	아세톤	96
3	DMF	84
4	MeCN	85

[0178]

[0179] 5. 촉매 시스템의 재순환



[0180]

[0181] 표 5는 촉매 시스템이 재순환되고 이것이 표준 절차 B와 유사하게 시행된, 본 발명의 실험의 결과를 요약한다. 용매 (5 mL) 중 프로파르길 알콜 1 (5 mmol), AgOAc (0.25 mmol) 및 L1 (0.25 mmol)을 CO₂ (8 bar)로 가압하고 16시간 동안 교반하였다. 내부 표준으로서 아니솔을 사용하여 ¹H NMR 분광법에 의해 수율을 결정하였다. 쿠겔로 증류 (100℃, 0.5 mbar) 후, 생성물을 분리하고, 잔류 조 물질을 추가 반응에 사용하였다.

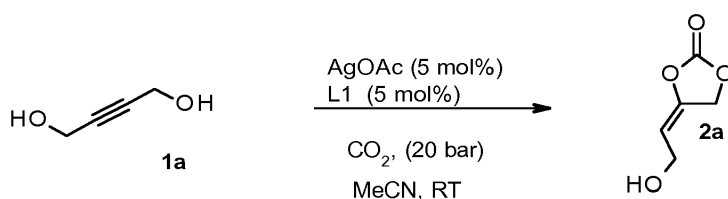
[0182] 표 5

사이클 (촉매 시스템의 재순환)	수율 2 [%]
1	98
2	84
3	70
4	70

[0183]

[0184] 6. 화학식 II의 프로파르길릭 알콜의 변형

[0185] 6.1 화학식 II의 프로파르길릭 알콜로서 1,4-부틴디올의 용도



[0186]

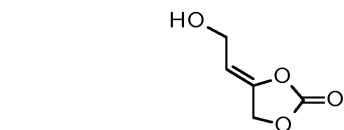
[0187] 캄스피드 액셀러레이트 SLT 106 고처리량 로봇 시스템에서, MeCN (2 mL) 중 1,4-부틴디올 (1 mmol), AgOAc (0.05 mmol) 및 L1 (0.05 mmol)을 CO₂ (20 bar)로 가압하고 12시간 동안 실온에서 교반하였다. CO₂ 초과압력을 방출한 후, 아니솔 (1 mmol) 및 CDCl₃ (1 mL)을 반응 혼합물에 첨가하고 5분 동안 교반하였다. 생성된 혼합물을 ¹H NMR에 의해 분석하여 수율을 결정하였다. 칼럼 크로마토그래피 (실리카, EtOAc/헥산 구배)에 의해 분리를 행하였다.

[0188] (E)-4-(2-히드록시에틸리덴)-1,3-디옥솔란-2-온 2a

[0189] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.01-4.98 (m, 3H), 4.24-4.21 (m, 2H), 2.9 (s, 1H).

[0190] ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 152.6, 143.1, 102.4, 67.4, 55.8.

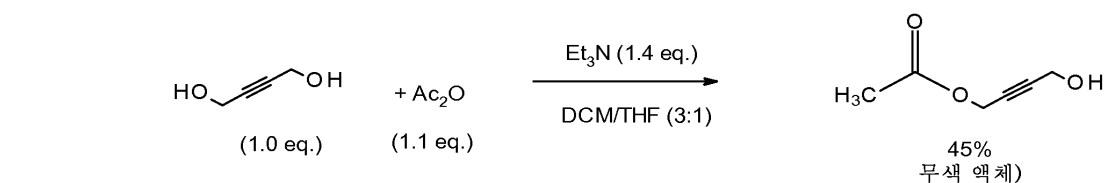
[0191] (Z)-4-(2-히드록시에틸리덴)-1,3-디옥솔란-2-온



[0193] 무색 오일, 423 mg (65%). R_f (EtOAc/PE 1:1) = 0.62. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 4.97 - 4.88 (m, 3 H), 4.18 - 4.15 (m, 2 H), 3.33 (s, 1 H). ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 152.9, 143.2, 102.4, 67.6, 55.7. IR (KBr): ν = 3649, 3565, 3134, 3026, 2974, 2416, 2261, 1856 (C=O), 1812, 1694, 1465, 1395, 1359, 1287, 1129, 1062, 974, 853, 767, 727, 548 cm^{-1} . HRMS (EI): $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ 에 대한 m/z 계산치: 130.0260 [M^+]; 실측치: 130.0259.

[0194] 6.2 화학식 II의 프로파르길릭 알콜로서 4-히드록시부트-2-인-1-일 아세테이트의 용도

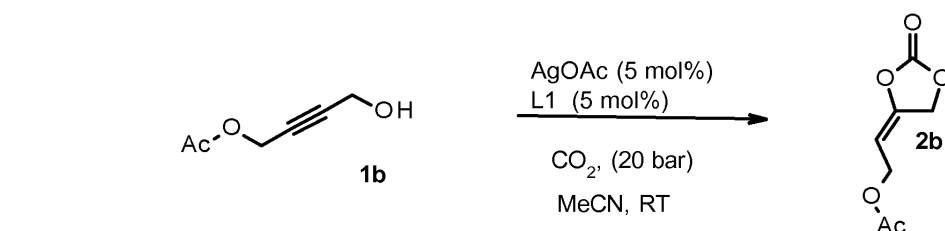
[0195] 6.2.1 4-히드록시부트-2-인-1-일 아세테이트의 합성



증류된 Et_3N (10.2 mL, 81.2 mmol, 1.4 당량)을 건조 DCM/THF (24 mL/8 mL) 중 부트-2-인-1,4-디올 (5.0 g, 58.0 mmol, 1.0 당량)의 용액에 첨가하고, 생성된 현탁액을 용해가 완료될 때까지 실온에서 교반하였다. 이어서 아세트산 무수물 (6.0 mL, 63.5 mmol, 1.1 당량)을 반응 혼합물에 30분에 걸쳐 0℃에서 적가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 실온으로 가온하고 밤새 교반하였다. 물을 첨가하고 반응 혼합물을 DCM (3044 x 4 mL)으로 추출하였다. 수집된 유기 층을 건조시키고 용매를 진공 중에서 증발시켰다. 조 생성물을 플래시 크로마토그래피 (실리카 겔, EtOAc/PE 2:3)하여 순수한 생성물을 무색 오일 (3.34 g, 45%)로서 수득하였다.

[0198] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.64 - 4.63 (m, 2 H), 4.22 - 4.21 (m, 2 H), 3.17 (br.s, 1 H), 2.03 (s, 3 H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 170.7, 85.2, 79.2, 52.4, 50.5, 20.7. HRMS (ESI, 70 eV): $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ 에 대한 m/z 계산치: 128.0468 [M^+]; 실측치: 128.0461.

[0199] 6.2.2 (E)-2-(2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일리덴)에틸 아세테이트 **2b**의 합성



캠스피드 액셀러레이트 SLT 106 고처리량 로봇 시스템에서, MeCN (2 mL) 중 4-히드록시부트-2-인-1-일 아세테이트 (**1b**, 1 mmol), AgOAc (0.05 mmol) 및 L1 (0.05 mmol)을 CO_2 (20 bar)로 가압하고 12시간 동안 실온에서 교반하였다. CO_2 초과압력을 방출한 후, 아니솔 (1 mmol) 및 CDCl_3 (1 mL)을 반응 혼합물에 첨가하고 5분 동안 교반하였다. 생성된 혼합물을 ^1H NMR에 의해 분석하여 수율을 결정하였다. 칼럼 크로마토그래피 (실리카,

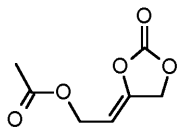
EtOAc/헥산 구배)에 의해 단리를 행하였다.

(E)-2-(2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일리텐)에틸 아세테이트 **2b**

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.97-4.96 (m, 2H), 4.92-4.88 (m, 1H), 4.64-4.59 (m, 2H), 2.9 (s, 3H).

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 170.5, 151.9, 145.2, 97.4, 67.3, 57.4, 20.5.

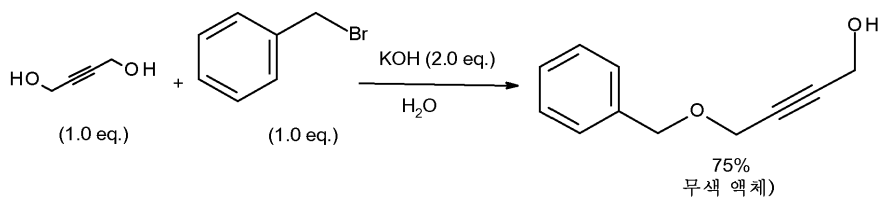
6.2.3 (Z)-2-(2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일리텐)에틸 아세테이트



무색 오일, 688 mg (80%). R_f (EtOAc/PE 3:7) = 0.35. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.01 - 4.92 (m, 3 H), 4.71 - 4.67 (m, 2 H), 2.05 (m, 3 H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 170.8, 152.0, 145.4, 97.9, 67.4, 57.7, 20.9. IR (KBr): ν = 2971, 2257, 1830 (C=O), 1727 (C=O), 1462, 1374, 1435, 1132, 1231, 1096, 1028, 965, 765, 733 cm^{-1} . HRMS (EI): $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5$ 에 대한 m/z 계산치: 172.0366 [M^+]; 실측치: 172.0391. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ 에 대한 분석 계산치: C 48.84%, H 4.68%, 실측치: C 49.23%, H 5.00%.

6.3 화학식 II의 상이한 알콜의 합성

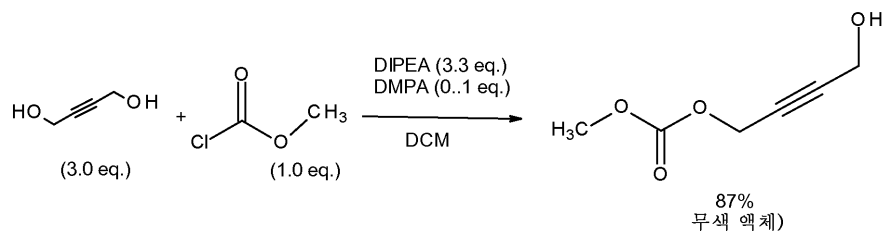
6.3.1 4-(벤질옥시)부트-2-인-1-올의 합성



부트-2-인-1,4-디올 (3.9 g, 45.2 mmol, 2.0 당량)을 물 (40 mL) 중 KOH (2.5 g, 44.5 mmol, 2.0 당량)의 용액에 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 10분 동안 교반하였다. 이어서 벤질 브로마이드 (3.9 g, 22.8 mmol, 1.0 당량)를 상기 용액에 적가하고 혼합물을 실온에서 2일 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 DCM으로 추출하고, 합한 유기 상을 염수로 세척하고 MgSO_4 상에서 건조시켰다. 유기 층을 진공 중에서 농축시켰다. 실리카겔 (EtOAc/PE 2:3) 상에서 플래시 크로마토그래피하여 목적하는 모노-벤질화된 알콜을 무색 오일 (3.0 g, 75%)로서 수득하였다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.25 - 7.15 (m, 5 H), 4.48 (s, 2 H), 4.16 - 4.17 (m, 2 H), 4.10 - 4.09 (m, 2 H), 2.81 (s, 1 H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 137.2, 128.4 (2 C), 128.1, 127.9 (2 C), 85.1, 81.3, 71.7, 57.4, 50.7. HRMS (ESI, 70 eV): $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ 에 대한 m/z 계산치: 176.0832 [M^+]; 실측치: 176.0827.

[0213] 6.3.2 4-히드록시부트-2-인-1-일 메틸 카르보네이트의 합성



[0214]

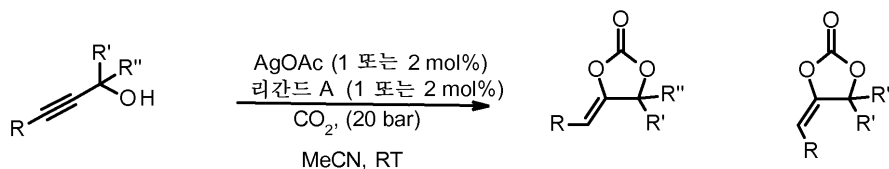
[0215] 무수 DCM (350 mL)에 용해시킨 부트-2-인-1,4-디올 (15 g, 174 mmol, 3 당량)을 0℃로 냉각하였다. 이어서 DIPEA (33.5 mL, 181.7 mmol, 3.3 당량) 및 DMAP (708 mg, 5.8 mmol, 0.1 당량)를 상기 용액에 첨가한 후에 메틸 클로로포르메이트 (4.49 mL, 58.1 mmol, 1.0 당량)를 시린지를 통해 적가하였다. 반응 혼합물을 2시간 동안 0℃에서 교반한 후, 이를 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 그의 원래 부피의 절반으로 농축시킨 후에 Et₂O 및 NaHCO₃를 첨가하였다. 상을 분리하고 유기 상을 포화 NaHCO₃으로 3회 세척한 후에 이를 MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 용매를 감압 하에 제거하고 조 물질을 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, EtOAc/PE 3:7)에 의해 정제하여 생성물을 무색 오일 (7.3 g, 87 %)로서 수득하였다.

[0216] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.77-4.76 (m, 2 H), 4.30-4.29 (m, 2 H), 3.81 (s, 3 H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 155.3, 85.9, 79.1, 55.6, 55.2, 50.9.

[0217] 6.4 상이한 1,3-디옥솔란-2-온의 합성

[0218] 부트-2-인올 유도체의 카르복실화 고리화에 대한 일반적인 절차

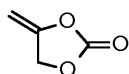
[0219] 강철 오토클레이브에 대기 조건 하에 알킨올 (5.0 mmol), AgOAc (1 또는 2 mol%), Davephos-리간드 (1 또는 2 mol%) 및 용매 (10 mL)를 충전하였다. 반응 혼합물을 CO₂ (20 bar)로 가압하고 18시간 동안 실온에서 교반하였다. 이어서 CO₂ 초과압력을 조심스럽게 방출하고 용매를 증발시켰다. 생성된 조 혼합물을 플래시 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다.



[0220]

[0221] 6.4.1 단리된 엑소-비닐렌 카르보네이트 생성물의 특징화

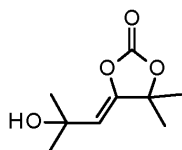
[0222] 6.4.1.1 4-메틸렌-1,3-디옥솔란-2-온



[0223]

[0224] 백색 고체, 450 mg (90%), mp: 28.3 -29.0℃. *R*_f (EtOAc/PE 3:7) = 0.38. ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.98 - 4.96 (m, 2 H), 4.84 - 4.80 (m, 1 H), 4.42 - 4.37 (m, 1 H). ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 152.8, 148.8, 87.1, 67.6. IR (KBr): ν = 2974, 1836 (C=O), 1695, 1394, 1464, 1359, 1287, 1128, 1062, 974, 853, 767, 727 cm⁻¹. HRMS (EI): C₄H₄O₃에 대한 *m/z* 계산치: 100.0155 [*M*⁺]; 실측치: 100.1054.

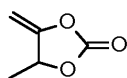
[0225] 6.4.1.2 (Z)-5-(2-히드록시-2-메틸프로필리덴)-4,4-디메틸-1,3-디옥솔란-2-온 (비교)



[0226]

[0227] 무색 오일, 837 mg (90%). R_f (EtOAc/PE 3:7) = 0.26. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 4.70 (s, 1 H), 2.91 (s, 1 H), 1.42 (s, 6 H), 1.27 (s, 6 H). ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 151.1, 149.0, 109.6, 84.9, 69.4, 29.8 (2 C), 27.4 (2 C). IR (KBr): ν = 3461, 2982, 2937, 1818 (C=O), 1712, 1548, 1563, 1373, 1286, 1250, 1168, 1055, 1023, 980, 924, 770 cm^{-1} . HRMS (ESI): $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ 에 대한 m/z 계산치: 187.0965 [$\text{M}+\text{H}^+$]; 실측치: 187.0968.

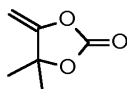
[0228] 6.4.1.3 4-메틸-5-메틸렌-1,3-디옥솔란-2-온 (비교)



[0229]

[0230] 담황색 오일, 524 mg (92%). R_f (EtOAc/PE 3:7) = 0.57. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 5.31 - 5.20 (m, 1 H), 4.82 (dd, J = 4.0 Hz, 2.5 Hz, 1 H), 4.35 (dd, J = 4.0 Hz, 2.0 Hz, 1 H), 1.56 (d, J = 6.5 Hz, 3 H). ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 154.7, 152.0, 86.7, 76.3, 20.5. IR (KBr): ν = 2991, 1837 (C=O), 1752, 1686, 1458, 1379, 1351, 1324, 1156, 1112, 1080, 1044, 1007, 856, 769, 710, 640, 587, 556 cm^{-1} . HRMS (EI): $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$ 에 대한 m/z 계산치: 114.0311 [M^+]; 실측치: 114.0326.

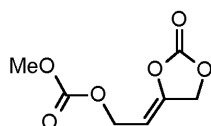
[0231] 6.4.1.4 4,4-디메틸-5-메틸렌-1,3-디옥솔란-2-온 (비교)



[0232]

[0233] 점성 오일, 557 mg (87%). R_f (EtOAc/PE 3:7) = 0.65. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 4.74 (d, J = 3.9 Hz, 1 H), 4.31 (d, J = 3.9 Hz, 1 H), 1.58 (s, 6 H). ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 158.8, 151.3, 85.4, 84.7, 27.6 (2 C). HRMS (EI): $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ 에 대한 m/z 계산치: 128.0468 [M^+]; 실측치: 128.0469.

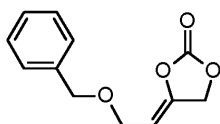
[0234] 6.4.1.5 (Z)-메틸 (2-(2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일리덴)에틸)카르보네이트



[0235]

[0236] 무색 오일, 611 mg (65%). R_f (EtOAc/PE 3:7) = 0.24. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.02 - 4.97 (m, 3 H), 4.81 - 4.77 (m, 2 H), 3.80 (s, 3 H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 155.8, 152.0, 146.1, 97.5, 67.5, 61.1, 55.3. IR (KBr): ν = 3017, 2967, 2351, 2214, 1834 (C=O), 1749 (C=O), 1681, 1448, 1371, 1262, 1130, 1050, 943, 766, 567 cm^{-1} . HRMS (EI): $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$ 에 대한 m/z 계산치: 188.0315 [M^+]; 실측치: 188.0303. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$ 에 대한 분석 계산치: C 44.69, H 4.29%, 실측치: C 44.41%, H 5.13%.

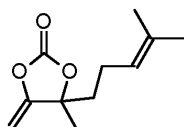
[0237] 6.4.1.6 ((*Z*)-4-(2-(벤질옥시)에틸리덴)-1,3-디옥솔란-2-온



[0238]

[0239] 무색 오일, 770 mg (70%). R_f (EtOAc/PE 3:7) = 0.44. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.37 – 7.29 (m, 5 H), 4.99 – 4.92 (m, 3 H), 4.53 (s, 2 H) 4.23 – 4.18 (m, 2 H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 152.4, 144.0, 137.9, 128.5 (2 C), 127.9 (3 C), 100.3, 72.8, 67.4, 63.4. IR (KBr): ν = 3065, 3038, 3032, 2867, 1839 (C=O), 1723, 1455, 1381, 1274, 1210, 1108, 1045, 912, 734, 700 cm^{-1} . HRMS (EI): $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 에 대한 m/z 계산치: 220.0730 [M^+]; 실측치: 220.0735. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 에 대한 분석 계산치: C 65.45%, H 5.49%, 실측치: C 65.40%, H 5.53%.

[0240] 6.4.1.7 4-메틸-5-메틸렌-4-(4-메틸펜트-3-엔-1-일)-1,3-디옥솔란-2-온 (비교)



[0241]

[0242] 무색 오일, 922 mg (94%). R_f (EtOAc/PE 3:7) = 0.81. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.07 – 5.01 (m, 1 H), 4.80 (d, J = 3.9 Hz, 1 H), 4.27 (d, J = 3.9 Hz, 1 H), 2.15 – 1.97 (m, 2 H) 1.94 – 1.84 (m, 1 H), 1.76 – 1.68 (m, 1 H), 1.66 (s, 3H), 1.57 (s, 6 H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 157.7, 151.5, 133.3, 122.0, 87.2, 85.6, 40.3, 26.6, 25.7, 22.0, 17.7. IR (KBr): ν = 2981, 1829 (C=O), 1685, 1451, 1379, 1303, 1260, 1221, 1183, 1154, 1121, 1102, 1069, 1033, 852, 767 cm^{-1} . HRMS (EI): $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 에 대한 m/z 계산치: 196.1094 [M^+]; 실측치: 196.1113. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 에 대한 분석 계산치: C 67.32%, H 8.22%, 실측치: C 66.94%, H 8.34%.