

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.⁶

C07D 233/10
C07D 233/12
C07D 233/14
C07D 233/16
C07D 249/08

(45) 공고일자 2005년11월11일
(11) 등록번호 10-0492653
(24) 등록일자 2005년05월24일

(21) 출원번호	10-1998-0707423	(65) 공개번호	10-2000-0064700
(22) 출원일자	1998년09월19일	(43) 공개일자	2000년11월06일
번역문 제출일자	1998년09월19일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/001296	(87) 국제공개번호	WO 1997/34875
국제출원일자	1997년03월14일	국제공개일자	1997년09월25일

(81) 지정국

국내특허 : 아일랜드, 오스트레일리아, 브라질, 캐나다, 중국, 일본, 대한민국, 멕시코, 미국, 베트남, 폴란드,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,

(30) 우선권주장 196 10 908.6 1996년03월20일 독일(DE)

(73) 특허권자 셀라네제 쉐미칼스 오이로페 게엠베하
독일 데-61476 크론베르크 프랑크푸르터 슈트라쎄 111

(72) 발명자 헤르만 볼프강 아.
독일 데-85354 프라이징 가르텐슈트라쎄 69체

쾨히 크리스티안
독일 데-80805 뮤니히 반틀렛슈트라쎄 9/1

고오웬 루카스
독일 데-80798 뮤니히 슈빈트슈트라쎄 29

(74) 대리인 김영관
 이병호
 홍동오

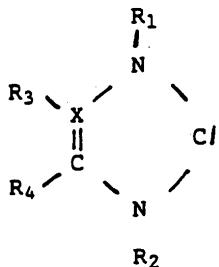
심사관 : 이재정

(54) 해태로사이클릭카벤의제조방법

요약

본 발명은 화학식 I의 헤테로사이클릭 카벤의 제조방법에 관한 것이다.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 청구의 범위 제1항에서 정의한 바와 같다.

본 발명의 방법은 아졸륨 염을 순수한 액체 암모니아 또는 순수한 유기 아민, 또는 액체 암모니아 또는 유기 아민과 유기 비양성자성 극성 용매와의 혼합물 속에서 탈양성자화제와 반응시킴으로써 수행한다.

본 발명의 방법에 의해, 특히 다수의 감온성 카벤을 -75 내지 0°C 의 온도에서 온화한 반응 조건하에 제조할 수 있다.

명세서

헤테로사이클릭 카벤은 최근에 매우 다양한 금속에 대한 착화 리간드로서 유용한 것으로 밝혀졌으며, 상응하는 금속 찰들은 열 및 화학 안정성이 높고 다양한 반응의 균질성 촉매 작용에서 촉매 특성이 매우 양호하다.

리간드로서 헤�테로사이클릭 모노카벤 또는 디카벤을 함유하는 주기율표의 8족, 9족 및 10족 금속의 금속 찰들은, 예를 들면, 독일 특허원 제P 44 47 066.5호에서 탄소-탄소, 탄소-수소 및 탄소-규소 결합을 형성시키는 반응에 대한 적합한 촉매로서 기술되어 있다. 또한, 독일 특허원 제P 44 47 067.3호에서 헤테로사이클릭 모노카벤 또는 디카벤 리간드를 갖는 코발트 또는 로듐 찰들은 올레핀계 불포화 화합물의 하이드로포밀화용 촉매로서 사용되어 알데히드를 제공한다.

독일 특허원 제P 44 47 068.1호에 따라, 촉매로서, 헤테로사이클릭 카벤을 리간드로서 함유하는 팔라듐 찰물의 존재하에 히크 반응(Heck reaction)을 통하여 할로방향족 및 올레핀으로부터 방향족 올레핀을 제조할 수도 있다.

또한, 독일 특허원 제P 44 47 070.3호에서, 루이스 산(Lewis acids)에 의해 촉매화되는 반응, 예를 들면, 폴리락티드를 제조하기 위한 반응과 각종 CH, CC, CSi 및 NC 결합 반응에서의 촉매로서의, 헤�테로사이클릭 카벤을 착화 리간드로서 가지는 란탄계 찰물의 용도가 기술되어 있다.

따라서, 헤�테로사이클릭 카벤의 금속 찰들은 광범위한 촉매적 용도를 가지므로, 이들 화합물의 합성은 대단히 중요하다. 그러나, 이러한 문제에 관하여, 종종 지금까지 출발 물질로서 사용될 수 있는 물질의 종류의 다양성을 크게 제한하는 매우 특이한 반응 조건에 구속되어온 유리 헤�테로사이클릭 카벤의 제조에 대해 관심이 집중되었다. 따라서, 공지된 합성법에 따라, 지금까지는 선택 범위가 비교적 좁은 헤�테로사이클릭 카벤, 특히 1,3-디메틸이미다졸린-2-일리덴 및 1,3-비스(아다만틸)이미다졸린-2-일리덴만을 수득할 수 있었다.

문헌[참조: Angew. Chem. Int. Ed. 34(9), 1021-1023 (1995)]에는 1,3,4-트리페닐-1,2,4-트리아졸륨퍼클로레이트를 메탄올 중의 나트륨 에탄올레이트와 반응시켜 제조한 1,3,4-트리페닐-4,5-디하이드로-1H-1,2,4-트리아졸-5-일리덴이 공지되어 있다.

유럽 특허원 제0 587 044호에는 파라포름알데히드를 테트라하이드로푸란 속에서 축합반응시키는 방법이 기술되어 있다. 이러한 축합 반응은 1-(4-니트로페닐)-4-메틸-1,2,4-트리아졸륨요오다이드와 트리에틸아민을 포함하는 촉매 시스템의 존재하에서 수행된다. 여기서, 당해 트리아졸륨요오다이드로부터 반응 혼합물과 동일 반응계 속에서 트리에틸아민의 작용 하에 탈양성자화에 의해 트리아졸린카벤이 생기고 이것은 활성 촉매 종을 형성한다.

문헌[참조: J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, pp. 361-63]에 기재된 바와 같은 이미다졸 형태의 유리 헤테로사이클릭 카벤의 제조방법은 이미다졸륨 염을 비교적 높은 온도에서 비양성자성의 극성 용매 중에서 탈양성화제와 반응시킴을 포함한다.

당해 문헌에서 사용되는 탈양성화제는 촉매량의 디메틸 셀록사이드(DMSO) 또는 칼륨 3급-부톡사이드의 존재 하에 수소화나트륨이고, 사용되는 비양성자성의 극성 용매는 테트라하이드로푸란(THF)이다.

문헌[참조: J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, pp. 5530-34]에는 1,3-디메틸이미다졸륨 클로라이드를 테트라하이드로푸란 중의 NaH를 사용하여 칼륨 3급-부톡사이드의 존재 하에 탈양성자화함으로써 1,3-디메틸이미다졸린-2-일리덴을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 탈양성자화를 위한 반응시간으로는 수시간이 필요하다.

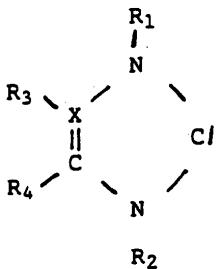
이와 같이 제조된 유리 카벤의 후처리는 통상적으로 침전된 염을 여과 회수하고 감압하에 용매를 제거한 다음 고 진공하에 비교적 높은 온도에서 카벤을 함유하는 잔사를 중류 또는 승화시킴으로써 수행된다. 이러한 과정은 감온성 유리 카벤이 종종 정제 동안 다운스트림(downstream) 생성물을 형성시켜 이에 따라 수율의 감소를 초래하는 열 응력을 받기 쉽다는 결점이 있다. 또한, 용해도 및/또는 휘발성으로 인하여, 특히 오일상 이미다졸륨 염 및 이의 카벤 생성물의 경우, 선택된 범위가 매우 좁은 카벤만을 양호한 수율 및 순수한 형태로 수득할 수 있다. 공지된 방법에서의 또 다른 단점은 특히 형성되는 카벤의 안정성을 위해 바람직한 비교적 낮은 온도에서 통상적인 시약 및 용매를 사용한 탈양성자화율이 낮다는 점이다. 탈양성자화를 위해 실제로 요구되는 온도 보다 더 높은 온도가 사용되는 경우, 형성되는 카벤은 실온에서도 완전히 또는 부분적으로 분해된다. 이는, DMSO 또는 아세토니트릴과 같은 대부분의 비양성자성의 극성 용매가 장치 및 비용의 면에서 상당량을 소비하는 무수 형태로만 수득될 수 있다는 사실과 복합적으로 작용한다. 또한, 사용되는 용매는 산성의 견지에서 몇 가지 제한이 제기되므로, 니트로메탄은 아졸륨 염에 대해 양호한 용매 특성을 지니더라도, 비교적 높은 산성으로 인하여 용매로서 부적합하다.

대부분의 비양성자성의 극성 용매의 비교적 높은 비점(예: DMSO에 대해 189°C)은 또한 각각의 반응 성분이 서로 완전히 분리될 수 없다는 결점이 있다. 이는, 또한 수율의 감소와 불순물의 형성을 초래한다. 이러한 과정은, 특히 금속 착물의 다운스트림 생성물을 양호한 수율로 제조하고자 하는 경우, 즉 유리 카벤을 이미다졸륨 염으로부터 제조하고 단일 용기 공정으로 금속 함유 성분(예: 금속 할라이드 및 아세틸아세토네이트)과 반응시켜 금속 카벤 착물을 수득하는 경우에 불리하다.

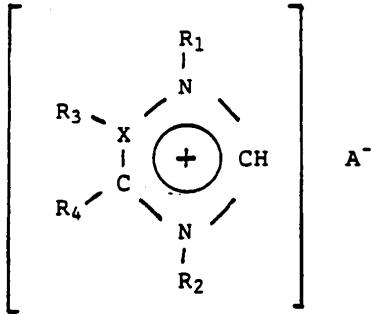
따라서, 본 발명의 목적은 공지된 방법에 대해 상술한 수많은 결점을 극복하고 전환율이 높고 선택도가 높은 간단한 방식으로 카벤을 제조할 수 있게 하는, 통상적으로 사용가능한 유리 헤테로사이클릭 카벤의 제조방법을 제공하는 것이다.

상기한 목적은 화학식 II의 아졸륨 염을 순수한 액체 암모니아, 순수한 유기 아민, 또는 액체 암모니아 또는 유기 아민과 유기 비양성자성의 극성 용매와의 혼합물 속에서 탈양성자화제와 반응시킴으로써 화학식 I의 헤테로사이클릭 카벤을 제조하는 방법에 의해 달성되었다.

[화학식 I]



[화학식 II]



위의 화학식 I과 II에서,

R¹, R², R³ 및 R⁴는 동일하거나 상이하며 치환되지 않거나 치환된, 포화 또는 불포화, 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 C₁–C₁₀–알킬, C₂–C₅–알킬리텐, C₂–C₅알킬리딘, C₇–C₁₉–아르알킬 또는 C₆–C₁₄–아릴 라디칼이고,

R³과 R⁴는 또한 수소이거나 함께 축합되어 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3 내지 7의 라디칼을 형성할 수 있으며,

X는 탄소 또는 질소이고, 단 X가 질소인 경우, R³은 부재하고,

A⁻는 할라이드, 유사 할라이드, 보레이트, 포스페이트, 카복실레이트 또는 금속 착이온이다.

본 발명의 방법은 놀랍게도 온화한 반응 조건하에 화학식 II의 아졸륨 염의 탈양성자화를 가능하게 한다. 반응 온도 범위는 -75 내지 0°C, 바람직하게는 -50 내지 -20°C이고 특히 -50 내지 -30°C이다. 반응에 사용되는 용매가 순수 액체 암모니아, 순수한 유기 아민, 또는 액체 암모니아 또는 유기 아민과 유기 비양성자성의 극성 용매와의 혼합물임이 결정적으로 중요하다. 순수한 액체 암모니아가 사용되는 경우, 반응 온도는 -75 내지 -35°C이다.

사용될 수 있는 유기 비양성자성의 극성 용매는, 예를 들면, 테트라하이드로푸란, 디메틸 셀록사이드 또는 아세토니트릴이고, 암모니아 또는 유기 아민 대 비양성자성의 극성 용매의 용적비는 1:0.01 내지 1:100, 바람직하게는 1:0.1 내지 1:10이고 특히 1:0.2이다. 사용될 수 있는 유기 아민은 위의 반응 온도에서 액체인 1급 C₁–C₄–알킬아민, 특히 메틸아민 또는 에틸아민이다.

사용되는 탈양성자화제는 금속 수소화물, 금속 아미드, 금속 알콕사이드, 금속 카복실레이트, 카보닐메탈레이트 또는 하이드리도(카보닐)메탈레이트와 같은 강염기이다. 알칼리 금속 수소화물(예: 수소화나트륨) 또는 알칼리 금속 아미드(예: 칼륨 아미드)를 사용하는 것이 바람직하다. 탈양성자화제는, 탈양성자화될 화학식 II의 아졸륨 염을 기준으로 하여, 화학량론적 양 이상의 양으로, 바람직하게는 10% 과몰량으로 사용된다.

화학식 II의 아졸륨 염과 탈양성자화제의 반응은, 공기 및 수분의 완전한 배제하에 순수한 암모니아, 순수한 유기 아민, 또는 암모니아 또는 유기 아민과 유기 비양성자성의 극성 용매와의 혼합물 중의 아졸륨 염의 용액에 탈양성자화제를 가함으로써 수행된다. 반응은 고속으로 진행되며 종종 몇 분 후에 사실상 완결된다. 그러나, 반응을 완결하기 위해, 반응 시간을 1시간 이하로 유지시키는 것이 바람직하다. 수득한 반응 혼합물을 여과시켜 침전된 금속 염을 제거한다. 유리 카벤의 여과용액은 추가의 후처리 없이 다운스트림 반응, 예를 들면, 금속 착물 형성을 위해 사용될 수 있다. 암모니아 또는 유기 아민과 비양성자성의 극성 용매와의 혼합물에서 탈양성자화를 수행하고자 할 때, 암모니아 또는 유기 아민은, 경우에 따라, 카벤을 추가로 가공하기 전에 증발시켜 제거할 수 있다. 또한, 여전히 소량으로 존재하는 금속 염은 여과 또는 경사 여과에 의해, 유익하게는 온도를 낮춤으로써 완전히 제거한다.

유리 카벤을 순수한 물질로서 분리하고자 하는 경우, 즉 용매 유리 상태로 분리하고자 하는 경우, 비양성자성의 극성 용매 및/또는 유기 아민은 감압하에 제거된다. 비교적 저온에서 온화한 방식으로 수행하는 것이 가능한데, 이는 본 발명의 방법에 따라 사용되는 용매가 비교적 낮은 비점수를 갖기 때문이다.

탈양성자화가 순수한 암모니아에서 수행되는 경우, 온도를 비점 이상으로 승온시키거나 -50 내지 -100°C의 매우 낮은 온도 범위에서, 경우에 따라, 진공 냉동 건조 기법에 의해 압력을 저하시킴으로써 반응 시스템으로부터 용이하게 완전히 제거할 수 있다.

액체 암모니아는 다수의 유기 용매와의 모든 비율에서 혼화성이 있으며, 유기 염, 방향족 화합물 및 극성 관능성 그룹에 대해 용매능(solvent capability)이 높고 양성자 불활성이라는 잇점이 있다. 출발 물질로서 사용되는 아졸륨 염은 유기 비양성자성의 극성 용매 자체내에서 보다는 순수한 암모니아 및 암모니아와 비양성자성의 극성 용매와의 혼합물에서 훨씬 잘 용해된다.

액체 암모니아 또는 이의 유기 비양성자성의 극성 용매와의 용액의 또 다른 잇점은, 물로부터의 유리가 단순한 방식으로 탈성될 수 있다는 것이며, 이는 생성되는 카벤의 안정성에 대해 특히 중요하다. 놀랍게도, 본 발명의 방법에 따라 제조된 헤테로사이클릭 카벤은 암모니아에 대해 불활성이다.

또한, 암모니아는 특히 저렴하고 전혀 재순환될 필요가 없는 무독성 용매이다.

본 발명의 방법은 R¹, R², R³ 및 R⁴가 동일하거나 상이하며 치환되지 않거나 치환된, 포화 또는 불포화, 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 C₁-C₁₀-알킬, 바람직하게는 C₁-C₆-알킬, C₂-C₅-알킬리텐, 바람직하게는 C₂-C₄-알킬리텐, C₂-C₅-알킬리딘, 바람직하게는 C₂-C₄-알킬리딘, C₇-C₁₉-아르알킬, 바람직하게는 C₇-C₁₀-아르알킬 또는 C₆-C₁₄-아릴 라디칼, 바람직하게는 페닐 라디칼이고, R³과 R⁴가 또한 수소이거나 함께 축합되어 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3 내지 7, 바람직하게는 탄소수 4의 라디칼을 형성할 수 있으며, X가 탄소 또는 질소이고, 단 X가 질소인 경우, R³이 부재하는 화학식 II의 다수의 아졸륨 염에 적용될 수 있다.

라디칼 R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 아민, 니트로, 니트릴, 이소니트릴, 에테르, 알콜, 알데하يد 또는 케톤 그룹, 카복실산 유도체, 특히 에스테르 또는 아미드, 할로겐화, 특히 불소화 또는 퍼불소화 탄화수소 라디칼, 탄수화물, 포스핀, 포스핀 옥사이드, 포스핀 살파이드, 포스폴 라디칼, 포스파이트 유도체, 지방족 또는 방향족 설폰산 유도체, 이의 염, 에스테르 또는 아미드, 실릴 관능기, 보릴 그룹 또는 헤테로사이클릭 치환체와 같은 하나 이상의 치환체를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 두개의 라디칼 R¹ 또는 R² 중의 하나는 헤테로사이클릭 치환체(예: 피리딘 환 또는 아졸륨 염)를 포함한다.

화학식 II의 음이온 A⁻가 바람직하게는 테트라페닐보레이트, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 아세테이트, 테트라카보닐코발테이트, 헥사플루오로페레이트(III), 테트라클로로페레이트(III), 테트라클로로알루미네이트 또는 테트라클로로팔라데이트(II) 이온이다.

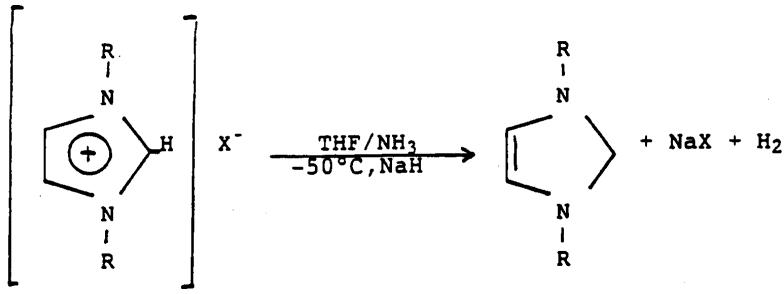
본 발명의 방법은 기존의 공지되지 않은 다수의 유리 카벤을 매우 짧은 반응 시간 내에 고수율 및 고순도로 제조할 수 있게 한다. 이는, 한편으로는 시판되는 화학식 II의 아졸륨 염의 거대 구조의 다양성에 의한 것이고, 다른 한편으로는 놀랍게도 사용되는 용매에 의해 가능하게 하는 온화하고 유효한 탈양성자화 조건에 의한 것이다. 따라서, 본 발명의 방법은 열 민감성 카벤을 제조하는 데 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 키랄 및 부동화 카벤은 우선 이러한 방법으로 수득할 수도 있다. 단순한 반응 절차로 인하여, 당해 방법은 공업용으로도 적합하다.

화학식 I의 헤�테로사이클릭 카벤이 감수성이고 암모니아가 물과 유사한 특성을 포함한다는 점에서, 유리 헤�테로사이클릭 카벤이 암모니아에 대해 완전히 안정하며 화학식 II의 아졸륨 염에 대한 탈양성자화율이 매우 높은 것으로 밝혀졌다는 것은 당해 분야의 숙련가에게는 놀랄만하다.

실시예

반응식 I에 따라 1,3-이치환된 이미다졸린-2-일리덴을 제조하기 위한 일반적인 실시예

[반응식 I]



온도, 공기 및 수분 민감성 이미다졸린-2-일리텐을 제조하는 장치는 암모니아를 건조 및 정제하기 위해 가스 유입관 및 과압 밸브가 장착된 응축 용기와 용매, 용액 및 고체를 가하거나 제거하기 위해 드라이 아이스 응축기 및 추가의 장치가 장착된 눈금 반응 용기를 포함한다. 응축 용기와 실제 반응 용기는 두 개의 텁 또는 또 다른 내진공 라인을 포함하는 응축 브릿지를 통해 서로 연결된다.

반응 용기에 공기 및 수분의 완전한 배제하에 THF와 같은 비양성자성 극성 용매 15ml 중의 아졸륨 염 10mmol을 충전한다. 약 -70°C에서, 암모니아(순도 99.8%) 75ml를 감압하에 진청색 용액을 형성하는 칼륨 약 2g을 함유하는 응축 용기 내로 응축시킨다.

암모니아를 감압하에 응축 브릿지를 통해 실제 반응 용기내로 응축시킨다. 이러한 용기는 THF 중에 탈양성자화될 이미다졸륨 염의 혼탁액을 함유한다. 이를 위해, 반응 용기와 드라이 아이스 응축기를 드라이 아이스/아세톤에 의해 약 -70°C로 냉각시키면서 응축 용기를 서서히 가온시킨다. 이 장치의 압력은 불활성 기체를 사용하여 평형을 유지한다.

탈양성자화제 NaH 11mmol을 불활성 기체 대기하에 가하고 반응 용기의 냉각을 중단시킨다. 과립화된 NaH가 유익하게 사용된다. 투명한 무색, 때로는 연황색 용액이 1시간 내에 형성된다. 반응을 완결한 후, 암모니아를 대기압하에 증발시키거나 감압하에 응축 용기 또는 냉각 트랩내로 응축시킨다. 암모니아를 반응 용기로부터 완전히 제거한 후, 생성된 헤테로사이클릭 카벤 중의 THF 용액을 형성되는 할로겐화나트륨을 제거하기 위해, THF 또는 톨루엔을 사용하여 30ml의 전체 용적으로 한 다음, 여과시킨다. 따라서, 생성된 카벤 용액은 스펙트럼 분석적으로 순수하며 추가의 정제 없이 다운스트림 반응에서 사용할 수 있다.

다음의 실시예에서, 상응하는 이미다졸륨 염의 제조가 기술되어 있다. 이로부터 유리 카벤을 반응식 I에 따라 제조한다. 유리 카벤은 이들 화합물을 적합한 전이 금속 전구체와 반응시켜 전이 금속 카벤 착물을 수득하고/하거나 유리 카벤을 황원소와 반응시킨 후 유리 카벤 및 산화 생성물의 ¹H- 및 ¹³C- NMR 분광기 사용에 의해 특징화된다.

실시예 1

1,3-디메틸이미다졸린-2-일리텐(1)

A) 1,3-디메틸이미다졸륨 디요오다이드(1a)의 제조

N-메틸이미다졸 21.3ml(267mmol)을 이소프로판을 150ml에 용해시킨다. 메틸 요오다이드 17.3ml(280mmol)를 가한 후, 혼합물을 비점에서 8시간 동안 가열한다. 냉각시킨 후, 용액을 12시간 동안 정치시켜 결정화시킨다. 결정상 1,3-디메틸이미다졸륨 요오다이드(1a)를 여과하고 디에틸 에테르 50ml로 세척한 다음 THF 50ml로 세척한다. 수율: 57g(96%).

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.97(s, NCHN); 7.10(s, NCH₂CH₂N); 3.46(s, CH₃).

¹³C-NMR(100.6MHz, CDCl₃, ppm): 134.7(s, NCHN); 121.85(s, NCH₂CH₂N); 35.29(s, CH₃).

B) 1,3-디메틸이미다졸린-2-일리텐(1)의 제조

1,3-디메틸이미다졸륨 요오다이드(1a) 10mmol을 일반적인 실시예에서 기술한 바와 같이 NaH 11mmol에 의하여 액체 NH₃ 75mℓ/THF 15mℓ에서 탈양성자화한다. 감압하에 암모니아를 제거하여 스펙트럼 분석적으로 순수한 THF 중의 1,3-디메틸이미다졸린-2-일리덴(1)의 무색 용액을 수득하고, 요오드화나트륨을 제거하기 위해, 톨루엔을 사용하여 40mℓ의 전체 용적으로 한 다음 여과시킨다. 여액은 추가의 정제없이 착물 합성에 사용한다.

¹³C-NMR(100MHz, THF, d₈-THF 외부 표준물, δ, ppm): 215.1(s, NCN); 120.6(s, NCH₂CH₂N); 36.2(s, CH₃).

C) 클로로(n⁴-1,5-사이클로옥타디엔)(1,3-디메틸이미다졸린-2-일리덴)로듐(I)의 제조

비스[(μ-클로로)(n⁴-1,5-사이클로옥타디엔)로듐] 247mg(0.5mmol)을 실온에서 무수 THF 20mℓ에 용해시키고 1,3-디메틸이미다졸린-2-일리덴 192mg(1mmol)과 혼합한다. 혼합물을 실온에서 15분 동안 추가로 교반하고, 용매를 감압하에 제거한 다음 잔사는 디에틸 에테르 10mℓ로 세척하여 정제한다. 수율 : 310mg(91%).

원소 분석(C₁₃H₂₀ClN₂Rh)(중량%):

계산치 : C 45.57 H 5.88 N 8.17

실측치 : C 45.63 H 5.98 N 8.35

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, 20℃, δ, ppm): 6.8(s, 2H, CHCH); 4.1(s, 6H, NCH₃), 5.0(2H); 3.3(2H); 2.4(4H); 1.9(4H)(사이클로옥타디엔).

¹³C{¹H}-NMR(100MHz, CDCl₃, δ, ppm): 182.6(d, NCN, ¹J(C-Rh)=50Hz); 121.9(CH₂CH₂); 37.6(NCH₃); 98.5; 67.7; 33.0; 28.9(사이클로옥타디엔).

실시예 2

1.1'-(1,2-에틸렌)-3,3'-디메틸디이미다졸린-2,2'-디일리덴(2)

A) 1,1'-(1,2-에틸렌)-3,3'-디메틸디이미다졸륨 디브로마이드(2a)의 제조

용매로서 1,2-디브로메탄 5mℓ(58mmol), N-메틸이미다졸 9.25mℓ(116mmol) 및 메탄올 10mℓ를 80℃에서 2시간 동안 가열한다. 냉각시킨 후, 용매를 감압하에 제거한다. 목적하는 생성물(2a)을 나타내는 백색 고체 18.5g(92%)을 수득한다.

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, δ, ppm): 9.29(NCHN); 7.77(CHCH); 4.77(NCH₂CH₂N); 3.85(NCH₃).

¹³C-NMR(100MHz, CDCl₃, δ, ppm): 137.1(NCHN); 123.7; 122.8(CHCH); 48.2(NCH₂CH₂N); 36.0(NCH₃).

B) 1,1'-(1,2-에틸렌)-3,3'-디메틸디이미다졸린-2,2'-디일리덴(2)의 제조

디이미다졸륨 염(2a) 10mmol을 통상적인 실시예에 기술한 바와 같이 5:1의 용적비로 NH₃/THF 중의 NaH 22mmol을 사용하여 탈양성자화한다. 암모니아를 제거하여 스펙트럼 분석적으로 순수한 THF 중의 디카벤의 용액을 수득한다.

¹³C-NMR(100MHz, THF, 10℃, δ, ppm): 215.9(NCN); 120.3; 119.7(NCHCHN); 52.7(CH₂N); 37.7(NCH₃).

C) [1.1'-(1,2-에틸렌)-3,3'-디메틸디이미다졸린-2,2'-디일리덴]비스[클로로(n⁴-1,5-사이클로옥타디엔)로듐(I)]의 제조

비스[$(\mu\text{-클로로})(\eta^4\text{-1},5\text{-사이클로옥타디엔})\text{로듐}$] 247mg(0.5mmol)을 실온에서 무수 THF 20mℓ에 용해시키고 1,1'-(1,2-에틸렌)-3,3'-디메틸디이미다졸린-2,2'-디일리덴(2) 190mg(1mmol)과 혼합한다. 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하고, 용매를 감압하에 제거하고 생성물을 디에틸 에테르 10mℓ로 세척하여 정제한다. 생성물을 메틸렌 클로라이드 10mℓ에 용해시키고 펜탄 20mℓ의 층으로 피복시킨다. 용매 혼합물을 생성된 결정으로부터 경사 여과하고 결정을 감압하에 건조시킨다. 연황색 결정은 클로로포름과 메틸렌 클로라이드에서 용이하게 용해된다. 수율: 80mg(18%).

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , 20°C, δ, ppm): 6.85(d, 2H, $J=1.9\text{Hz}$), 6.47(d, 2H, $J=1.9\text{Hz}$, NCH), 4.01(s, 6H, NCH_3), 4.73(m, 4H, CH_2CH_2), 3.34(m, 4H), 3.22(m, 4H), 2.44(m, 4H), 2.00(m, 4H), 5.17(m, 4H), 4.98(m, 4H, 사이클로옥타디엔).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3 , 20°C, δ, ppm): 181.3(d, $^1\text{J}_{(\text{C-Rh})}=50.5\text{Hz}$, NCN); 123.9; 120.6(NCH); 37.8(NCH_3); 50.9(CH_2CH_2); 69.2(d, $^1\text{J}_{(\text{C-Rh})}=14.6\text{Hz}$); 67.8(d, $^1\text{J}_{(\text{C-Rh})}=14.5\text{Hz}$); 29.5; 28.4(사이클로옥타디엔).

원소 분석($\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Rh}_2*\text{CH}_2\text{Cl}_2$) (중량%):

계산치 : C 42.21 H 5.25 N 7.29

실측치 : C 43.02 H 5.41 N 7.31

실시예 3

N,N'-1,3-디(n-헥실)이미다졸린-2-일리덴(3)

A) N,N'-1,3-디(n-헥실)이미다졸륨 브로마이드(3a)의 제조

1단계: 칼륨 이미다졸리드 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{K}$ 의 제조

칼륨 4g(100mmol)을 툴루엔 100mℓ에 가하고 칼륨이 용융되어 소형 구체를 형성할 때까지 80 내지 100°C에서 가열한다. 혼합물을 약 40°C로 서서히 냉각시키고, 이미다졸 7.5g(110mmol)을 소량씩 가하고 혼합물을 다시 가열한다. 백색 침전물을 형성되어 가스를 방출한다. 이미다졸의 첨가가 완결될 때, 혼합물을 비점에서 2시간 동안 가열하고 냉각시킨다. 백색 침전물을 여과한 다음 건조시킨다. 수율 : 10.3g(97%).

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 25°C, CDCl_3 , δ, ppm): 7.72(s, 1), 7.02(s, 2).

2단계: 모노알킬화 N-(n-헥실)이미다졸의 제조

칼륨 이미다졸리드 4g(37mmol)을 툴루엔 100mℓ에 혼탁시킨다. 1-브로모헥산 6.0mℓ(42mmol)을 가하고, 혼합물을 교반하면서 110°C로 가열하고, 이 온도를 5시간 동안 유지한 후 혼합물을 서서히 냉각시킨다. 형성된 브롬화칼륨을 여과하고 툴루엔을 감압하에 부분적으로 제거한다. 생성물은 투명한 연황색 액체의 형태로 잔류한다. 수율 : 5.2g(93%).

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 25°C, CDCl_3 , δ, ppm): 7.91(d, 2), 7.83(s, 1), 3.79(t, 2), 1.86(m, 2), 1.82(m, 2), 1.65(m, 2), 1.53(m, 2), 1.48(m, 3).

3단계: 디알킬화 N,N'-(1,3-디(n-헥실)이미다졸륨 브로마이드(3a)의 제조

N-(n-헥실)이미다졸 5.2g(34mmol)을 툴루엔 100mℓ에 용해시키고 1-n-헥실 브로마이드 5.6mℓ와 추가로 혼합한다. 혼합물을 110°C에서 3시간 동안 교반하면서 가열한 다음 냉각시킨다. 오일상 생성물이 제2 상의 형성과 함께 제조된다. 툴루엔을 감압하에 제거한다. 수율: 10.0g(92%).

¹H-NMR(400MHz, 25°C, C₆D₆, δ, ppm): 9.24(s, 1), 7.52(s, 2), 4.23(t, 4), 1.90(m, 4), 1.35(m, 12), 0.9(m, 6).

¹³C-NMR(100MHz, 25°C, C₆D₆, δ, ppm): 137.50, 123.27, 50.42, 31.70, 30.48, 26.31, 23.06, 14.16.

B) N,N'-1,3-디(n-헥실)이미다졸린-2-일리덴(3)의 제조

제조를 일반적인 실시예에서 기술한 바와 같이 수행하고 스펙트럼 분석적으로 순수한 THF 40mℓ 중의 N,N'-1,3-디(n-헥실)이미다졸린-2-일리덴 10mmol의 용액을 수득한다.

C) 펜타카보닐[1,3-디-(n-헥실)이미다졸린-2-일리덴]텅스텐의 제조

디-n-헥실카벤의 카벤 용액[(A)하에 제조된 염 N,N'-(1,3-디(n-헥실)이미다졸륨 브로마이드로부터 일반적인 실시예에서 기술한 바와 같이 유리시킨다] 3mmol을 THF 50mℓ 중의 헥실카보닐텅스텐 1g(2.8mmol)의 용액에 가한다. 황색 고체가 형성된다. 수율: 1.31g(82%).

¹³C-NMR(100MHz, 25°C, C₆D₆, δ, ppm): 198.69, 122.37, 53.22, 31.50, 30.85, 27.61, 23.05, 14.18.

D) 1,3-디(n-헥실)이미다졸린-2-티온의 제조

디-n-헥실 카벤의 카벤 용액[(2)하에 제조된 염 N,N'-(1,3-디(n-헥실)이미다졸륨 브로마이드로부터 암모니아 경로에 의해 유리시킨다]을 황화(flowers of sulfur) 0.2g(5.5mmol)의 용액에 가한다. 황색 고체가 침전된다. 수율: 1.40g(95%).

¹³C-NMR(100MHz, 25°C, CDCl₃, δ, ppm): 189.65, 124.21, 52.67, 36.29, 34.03, 31.17, 27.65, 19.12.

실시예 4

N,N'-1,3-디(1H,1H,2H,2H-트리데카플루오로옥틸)이미다졸-2-일리덴(4)

A) N,N'-1,3-디(1H,1H,2H,2H-트리데카플루오로옥틸)이미다졸륨 요오다이드(4a)의 제조

모노퍼플루오로알킬화 리간드 전구체 N-(1H,1H,2H,2H-트리데카플루오로옥틸)이미다졸의 제조

칼륨 이미다졸리드(참조: 실시예 3A) 2g(18.5mmol)을 톨루엔 100mℓ에 혼탁시킨다. 1H,1H,2H,2H-트리데카플루오로옥틸 요오다이드 5.2mℓ(21mmol)을 가하고, 혼합물을 110°C에서 16시간 동안 교반하면서 가열한 다음 서서히 냉각시킨다. 형성된 요오드화칼륨을 여과하고 톨루엔을 감압하에 제거한다. 생성물을 투명한 연황색 액체의 형태로 수득한다. 수율: 6.0g(79%).

¹H-NMR(400MHz, 25°C, CDCl₃, δ, ppm): 7.86(s, 1), 7.67(s, 1), 7.09(s, 1), 4.42(t, 2), 2.72(n, 2).

¹³C-NMR(100MHz, 25°C, C₆D₆, δ, ppm): 135.07, 121.27, 118.59, 46.42, 38.78, 36.82, 36.61, 35.85, 33.01, 32.73, 32.19.

이중 퍼플루오로알킬화 N,N'-1,3-디(1H,1H,2H,2H-트리데실플루오로옥틸)이미다졸륨 요오다이드의 제조

N-(1H,1H,2H,2H-트리데카플루오로옥틸)-이미다졸 6.0g(14mmol)을 톨루엔 100mℓ에 용해시키고 1H,1H,2H,2H-트리데카플루오로옥틸 요오다이드 3.6mℓ(15mmol)과 추가로 혼합한다. 혼합물을 110°C에서 12시간 동안 교반하면서 가열한 다음 냉각시킨다. 톨루엔을 감압하에 제거한다. 생성된 생성물은 점성 수지이다. 수율: 9.6g(78%).

¹H-NMR(400MHz, 25°C, C₆D₆, δ, ppm): 9.24(s, 1), 7.52(s, 2), 4.74(t, 4), 2.91(m, 4).

^{13}C -NMR(100MHz, 25°C, CDCl_3 , δ, ppm): 138.4, 119.2, 47.5, 39.7, 35.0, 36.8, 36.3, 35.6, 34.1, 32.7, 32.4.

B) N,N'-1,3-디(1H,1H,2H,2H-트리데카플루오로옥틸)이미다졸린-2-일리덴(4)의 제조

일반적인 실시예에 기술한 바와 같이 (4a)로부터 제조를 수행하고 스펙트럼 분석적으로 순수한 THF 40ml 중의 유리 카벤(4) 10mmol의 용액을 수득한다.

^{13}C -NMR(100MHz, 25°C, THF, δ, ppm): 214.5, 117.5, 67.5, 59.0, 36.9, 36.2, 35.7, 34.2, 32.7, 32.5.

실시예 5

1,3-디사이클로헥실이미다졸린-2-일리덴(5)

A) 1,3-디사이클로헥실이미다졸륨 클로라이드(5a)의 제조

500ml들이 둑근 바닥 플라스크에 톨루엔 100ml 중의 사이클로헥실아민 9.92g(100mmol)을 충전한다. 파라포름알데히드 30g(100mmol)을 격렬하게 교반하면서 가한다. 실온에서 30분 후, 플라스크를 냉온을 사용하여 0°C로 냉각시키고 사이클로헥실아민 9.92g(100mmol)을 추가로 가한다. 냉각시키고 격렬하게 교반하면서, 3.3몰 HCl 용액 30ml(100mmol)을 서서히 적가한다. 냉각을 중단시키고, 40% 농도의 글리وك랄 수용액 145ml(100mmol)를 서서히 가하고 반응 혼합물을 50°C에서 밤새 교반한다.

후처리하기 위해, 에테르 100ml 및 탄산나트륨 포화용액 50ml를 가한다. 경우에 따라, 형성되는 에멀젼은 펜탄을 소량 가함으로써 분해시킨다. 에테르 상을 분리하고, 수성 상을 매번 에테르 100ml로 3회 세척하고 휘발성 성분을 감압하에 제거한다. 잔사는 디클로로메탄 150ml로 추출하고, 황산마그네슘으로 건조시킨 후 여과한다.

용매를 감압하에 제거하여 벌기한 발포체를 남기고, 에테르로 세척한 다음 분해시켜 백색 흡습성 분말을 수득한다. 수율: 23.5g(75%).

^1H -NMR(400MHz, 25°C, CDCl_3 , δ, ppm): 10.43(s, 1H, $\text{N}_2\text{C}-\text{H}$), 7.41(m, 2H, C-H), 4.33(m, 1H, $\text{R}_3\text{C}-\text{H}$), 1.0-2.0(다중 중첩, 20H, 사이클로헥실- CH_2).

^{13}C -NMR(100MHz, CDCl_3 , δ, ppm): 134.9($\text{N}_2\text{C}-\text{H}$), 119.7(C-H), 59.3(H-CR₃), 33.1(CH-CH₂), 24.5(2CH₂), 24.2(CH₂).

질량 스펙트럼(FAB): m/e = 501.4([M⁺+M-Cl], 6.4), 233([M⁺-Cl], 100).

B) 1,3-디사이클로헥실이미다졸린-2-일리덴(5)의 제조

1,3-디사이클로헥실이미다졸륨 클로라이드(5a) 2.68g(10mmol)을 일반적인 실시예에 따라 THF 20ml 및 NH_3 100ml의 혼합물에서 NaH 260mg(10.8mmol)을 사용하여 탈양성자화한다. 사실상 무색인 1,3-디사이클로헥실이미다졸린-2-일리덴(5)의 용액이 형성된다. 암모니아를 제거한 후, 혼합물을 THF를 사용하여 40ml로 하고, 수득한 용액은 추가의 후처리 없이 다음 반응에서 사용한다.

^{13}C -NMR(100MHz, THF, CD_3NO , δ, ppm): 210.1(C:), 115.7(C=C), 66.8(N-CH), 59.6(2CH₂), 34.9(2CH₂), 25.9(CH₂).

C) 웬타카보닐(1,3-디사이클로헥실이미다졸린-2-일리덴)텅스텐(5b)의 제조

슐렌크 관(Schlenk tube)은 탈기시킨 THF 100ml 중의 헥사카보닐텅스텐 880mg(2.5mmol)을 충전한다. 교반하면서 0.25M 카벤 용액(5) 10ml(2.5mmol)를 보호 가스 대기하에 적가한 다음 반응 혼합물을 수시간 동안 교반한다. 용매를 감압하에 제거하고 여전히 존재하는 헥시카보닐텅스텐을 실온에서 밤새 승화시킨다.

잔사를 메틸렌 클로라이드에 용해시킨 다음 여과한다. 모액을 농축시킨 후, 생성물(5b)은 서서히 냉각시켜 황색 결정의 형태로 수득한다. 수율: 854mg(61%).

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7.00(s, 2H, N-CH=), 4.75(m, 2H, N-CH), 1.98(m, 4H, CH_2), 1.87(m, 4H, CH_2), 1.75(m, 2H, CH_2), 1.45(m, 8H, CH_2), 1.24(m, 2H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 201.5($\text{J}^{183}\text{W}-^{13}\text{C}$)=126Hz, W-CO), 197.7($\text{J}^{183}\text{W}-^{13}\text{C}$)=126Hz, W-(CO)₄), 176.4($\text{J}^{183}\text{W}-^{13}\text{C}$)=99Hz, W-CN₂), 118.34(C=C), 61.7(N-CH), 34.4(CH-CH₂), 25.5(CH₂), 25.1(CH₂(C₂H₄)₂).

질량 스펙트럼(CI): m/e = 556([M⁺], 22), 528([M⁺-CO], 6), 233([M⁺-W(CO₅)], 100).

원소 분석 (중량%):

계산치 : C 43.18 H 4.3 N 5.0

실측치 : C 43.17 H 4.46 N 5.04

D) 클로로(n^4 -1,5-사이클로옥타디엔)(1,3-디사이클로헥실이미다졸린-2-일리덴)로듐(5c)의 제조

슐렌크 관에 THF 5ml 중의 비스[(μ -클로로)(n^4 -1,5-사이클로옥타디엔)로듐] 200mg(0.4mmol)을 충전한다. 카벤 용액(5) 3.3ml(0.8mmol)를 위의 용액에 서서히 가한다.

반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 추가로 교반한 다음 용매를 제거하고, 잔사는 메틸렌 클로라이드에 용해시킨 후 여과한다. 착물은 펜탄을 가하여 침전시키고 펜탄으로 세척한다. 휘발성 성분을 감압하에 제거하여 착물을 황색 분말로 수득한다. 수율: 325mg(85%).

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 6.78(s, 2H, NCH=), 5.27(m, 2H, COD-CH), 4.93(m, 2H, N-CH), 3.23(m, 2H, COD-CH), 2.31(m, 4H, COD-CH₂), 1.89(m, 4H, COD-CH), 1.91-1.15(다중 중첩, 22H, 사이클로헥실-CH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 180.1(d, $\text{J}(\text{Rh}-^{13}\text{C})$ =51Hz, Rh-CN₂), 117.5(N-CH=), 97.8(d, $\text{J}(\text{Rh}-^{13}\text{C})$ =3Hz), COD-CH), 97.7(d, $\text{J}(\text{Rh}-^{13}\text{C})$ =3Hz), COD-CH), 67.5(d, $\text{J}(\text{Rh}-^{13}\text{C})$ =14Hz, COD-CH), 60.6(N-CH), 34.5(COD-CH₂), 34.4(사이클로헥실-CH₂), 33.4(사이클로헥실-CH₂), 29.2(COD-CH₂), 26.4(사이클로헥실-CH₂), 26.1(사이클로헥실-CH₂), 25.7(사이클로헥실-CH₂).

실시예 6

1-메틸-3-(2-페닐에틸)이미다졸린-2-일리덴(6)

A) 1-메틸-3-(2-페닐에틸)이미다졸륨 클로라이드(6a)의 제조

N-메틸이미다졸 5.0ml(62.7mmol)을 140°C에서 18시간 동안 용매의 첨가 없이 1-클로로-2-페닐에탄 8.23ml(8.82g; 62.7mmol)과 함께 가열한다. 냉각시킨 후, 생성된 1-메틸-3-(2-페닐에틸)이미다졸륨 클로라이드(6a)를 정지시켜 결정화시킨다.

¹H-NMR(400MHz, D₂O, δ, ppm): 8.23(s, NCHN); 7.0–7.2(m, 5H, Ph); 6.9(2H, NCHCHN); 4.32(2H, NCH₂); 3.6(3H, NCH₃); 2.95(2H, CH₂Ph).

¹³C-NMR(100MHz, D₂O, δ, ppm): 137.04(s, NCHN); 136.11; 135.96; 129.17; 129.00; 127.48; 123.75; 123.66(Ph-C); 122.43; 122.34(NCHCHN); 50.91(NCH₂); 35.82(s, CH₃); 35.75(CH₂Ph).

B) 1-메틸-3-(2-페닐에틸)이미다졸린-2-일리덴(6)의 제조

일반적인 실시예에 기술한 바와 같이, 1-메틸-3-(2-페닐에틸)이미다졸륨-클로라이드(6a) 10mmol을 NaH 11mmol을 사용하여 암모니아 및 THF의 혼합물에서 틸양성자화한다. 암모니아를 제거하고 40ml가 되도록 한 THF 용액을 여과하여 스펙트럼 분석적으로 순수한 1-메틸-3-(2-페닐에틸)이미다졸린-2-일리덴(6)의 투명한 용액을 생성한다.

¹³C-NMR(100MHz, d₈-THF/THF 외부 표준물, δ, ppm): 214.2(s, NCN); 140.3; 130.0; 129.5; 126.4(Ph-C); 122.43; 122.34(NCHCHN); 53.0(NCH₂), 39.2(s, CH₃); 37.8(CH₂Ph).

실시예 7

1,2-비스(2-에톡시에틸)이미다졸린-2-일리덴(7)

A) 1-(2-에톡시에틸)이미다졸(7a)의 제조

슐렌크관에 THF 50ml 중의 칼륨 이미다졸리드 5.5g(52mmol)을 충전한다. 교반하면서, 2-브로모에틸 에틸 에테르 7.7g(50mmol)을 가하고 혼탁액을 4시간 동안 교반한 다음 서서히 가온시킨다. 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 여과한 다음 용매를 제거한다. 고 진공하에 중류시켜 화합물(7a)을 무색 액체로 수득한다. 순도는 GC-MS로 검사한다. 한 개의 분획만이 관찰되었다.

질량 스펙트럼(GC-MS): m/e = 140([M⁺], 80), 96([M⁺-CH₃CH₂OCH₂+H], 78), 81([M⁺-CH₃CH₂OCH₂CH₂], 100), 59(CH₃CH₂OCH₂⁺, 75), 41(85).

B) 1,2-비스(2-에톡시에틸)이미다졸륨 클로라이드(7b)의 제조

2-브로모에틸 에틸 에테르 7g(45mmol)을 THF 50ml 중의 1-(2-에톡시에틸)이미다졸 4.5g(39mmol)에 가하고 혼합물을 12시간 동안 환류시킨다. 제2 액체 상이 형성된다. 0°C로 냉각시킨 후, 용매를 경사 여과하고 잔사를 THF로 3회 추출한다. 용매를 감압하에 제거한 후(7b)(7.2g, 75%)을 황색 오일로 수득한다.

¹H-NMR(400MHz, 25°C, CDCl₃, δ, ppm): 9.91(s, 1H, N₂C-H), 7.53(d, J=1Hz, 2H, CH), 4.50(t, J=5Hz, 4H, N-CH₂), 3.74(t, J=5Hz, 2H, NCH₂CH₂), 3.44(q, J=7Hz, 4H, O-CH₂), 1.08(t, J=7Hz, CH₃).

¹³C-NMR(100MHz, CDCl₃, δ, ppm): 136.5(N₂C-H), 122.5(NC-H), 67.9(N-CH₂), 66.4(HCH₂-CH₂), 49.8(O-CH₂), 14/7(CH₃).

질량 스펙트럼(FAB): m/e = 505([M⁺+M-Br], 2), 213)[M⁺-Br], 100).

C) 1,2-비스(2-에톡시에틸)이미다졸린-2-일리덴(7)의 제조

1,2-비스(2-에톡시에틸)이미다졸륨 클로라이드(7b) 2.93g(10mmol)을 위에 기술한 바와 같이 NaH 260mg(10.8mmol)을 사용하여 THF 20ml 및 NH₃ 100ml의 혼합물에서 탈양성자화한다. 암모니아를 첨가한 직후에 황색 오일이 완전히 용해된다. 반응은 불과 30분 후에 완결된다. 암모니아를 증발시킨 후, 혼합물을 THF를 사용하여 40ml가 되도록 하고 생성된 용액은 추가의 후처리 없이 다음 반응에서 사용한다.

D) 1,3-비스(2-에톡시에틸)이미다졸린-2-티온(7c)의 제조

슐렌크 관에서, 황 80mg(2.5mmol)을 탈기시킨 THF 10ml에 혼탁시킨다. 교반하면서, 0.25M 카벤 용액(7) 10ml(2.5mmol)를 적가하고 반응 혼합물을 1시간 동안 교반한다. 용매를 감압하에 제거하고, 잔사는 메틸렌 클로라이드에 용해시킨 후 여과한다. 모액을 농축시킨 후, 생성물을 서서히 냉각시켜 황색 결정의 형태로 수득한다. 수율: 446mg(84%).

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, δ, ppm): 6.75(s, 2H, N-CH=), 4.16(t, J=5.5Hz, 4H, N-CH₂), 3.63(t, J=5.5Hz, 4H, N-CH₂CH₂), 3.39(q, J=7Hz, 4H, O-CH₂), 1.08(t, J=7Hz, 6H, CH₃).

¹³C-NMR(100MHz, CDCl₃, δ, ppm): 161.2(C=S), 117.7(N-CH=), 69.2(N-CH₂), 66.3(NCH₂CH₂), 47.7(OCH₂), 14.9(CH₃).

E) 펜타카보닐[1,3-(2'-에톡시에틸)-이미다졸린-2-일리덴]텅스텐(7d)의 제조

슐렌크 관에 탈기시킨 THF 10ml 중의 헥사카보닐텅스텐 880mg(2.5mmol)을 충전한다. 교반하면서, 0.25M 카벤 용액(7) 10ml(2.5mmol)를 보호 가스 대기하에 적가하고 반응 혼합물을 수시간 동안 교반한다. 용매를 감압하에 제거한 다음 여전히 존재하는 헥사카보닐텅스텐을 실온에서 밤새 승화시킨다.

잔사를 메틸렌 클로라이드에 용해시킨 후 여과한다. 모액을 농축시킨 후, 생성물을 서서히 냉각시켜 황색 결정의 형태로 수득한다. 수율: 1.01g(75%).

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7.23(NCH=), 4.38(t, J=5Hz, 4H, N-CH₂), 3.69(t, J=5Hz, 4H, N-CH₂-CH₂), 3.49(q, J=7Hz, 4H, OCH₂), 1.17(t, J=7Hz, 6H, CH₃).

¹³C-NMR(100MHz, CDCl₃, δ, ppm): 200.7(J(¹⁸³W-¹³C)=125Hz, W-CO), 197.9(J(¹⁸³W-¹³C)=125Hz, W(CO)₄), 178.6(W-CN₂), 122.2(N-CH), 70.0(N-CH₂), 66.8(NCH₂-CH₂), 52.7(OCH₂), 15.0(CH₃).

질량 스펙트럼(CI): m/e = 536([M⁺], 6), 508([M⁺-CO], 12), 480([M⁺-2CO], 6), 213([M⁺-W(CO)₅], 100).

원소 분석(중량%):

계산치 : C 35.84 H 3.79 N 5.22 W 34.28

실측치 : C 35.86 H 3.86 N 5.29 W 34.04

실시예 8

1-(2'-디에틸아미노에틸)-3-메틸이미다졸린-2-일리덴(8)

A) 1-(2'-디에틸아미노에틸)-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 하이드로클로라이드(8a)의 제조

N-메틸이미다졸 4.9g(60mmol)을 무수 에탄올 50ml 중의 2-(디에틸아미노)에틸 클로라이드 하이드로클로라이드 8.6g(50mmol)에 가하고 혼합물을 12시간 동안 환류시킨다.

반응을 완결한 후, 용매를 감압하에 제거하고 잔사를 THF로 수회 세척한다. 생성물(8a)을 백색 흡습성 분말로 수득한다. 수율: 108g(85%).

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 9.56(s, 1H, C-H), 8.05(m, 1H, H-C=), 7.79(m, 1H, =CH), 4.69(t, J=6.5Hz, 2H, N-CH₂), 3.84(s, 3H, N-CH₃), 3.52(t, 2H, J=6.5Hz, 2H, CH₂), 3.08(q, J=7Hz, 4H, CH₂), 1.17(t, J=7Hz, 6H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 141.8(C-H), 127.7(H-C=), 126.4(=C-H), 53.9(이미다졸-CH₂), 50.7(N-CH₂), 47.5(이미다졸-CH₂CH₂), 39.9(이미다졸-CH₃), 12.8(CH₃).

질량 스펙트럼(FAB): m/e = 399([M⁺ + M-2HCl-Cl], 18), 182([M⁺-HBr-Br], 100).

B) 1-[(2-디에틸아미노)에틸]-3-메틸이미다졸린-2-일리덴(8)의 제조

1-[(2-디에틸아미노)에틸]-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 하이드로클로라이드(8a) 2.54g(10mmol)을 THF 20mℓ에 혼탁시킨다. 암모니아 100mℓ를 응축시킨다. NaH 21mmol을 -78°C에서 가한다. 무색 용액은 가스가 더 이상 방출되지 않을 때까지 약 1시간 동안 환류하에 교반한다. 암모니아를 제거한 후, 혼합물을 THF를 사용하여 40mℓ가 되도록 하고 생성된 0.25몰 카벤 용액은 추가의 후처리 없이 다음 반응에서 사용한다.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, THF/CD₃NO, δ, ppm): 210(C:), 119.1(H-C=), 118.5(=C-H), 53.9(CH₂), 49.2(CH₂), 46.8(CH₂), 37.5(N-CH₃), 11.9(CH₃).

C) 1-(2'-디에틸아미노에틸)-3-메틸이미다졸린-2-티온(8b)의 제조

1,3-비스(2-에톡시에틸)이미다졸린-2-티온(7c)의 제조와 유사한 방법을 사용하여, 황 80mg(2.5mmol)을 1-(2'-디에틸아미노에틸)-3-메틸이미다졸린-2-일리덴 용액(8)과 혼합한다. 화합물(8b)(478mg, 이론치의 89%)을 황색 오일로 수득한다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl₃, δ, ppm): 6.63(d, J=2.5Hz, 1H, H-C=), 6.49(d, J=2.5Hz, 1H, H-C-), 3.86(t, J=6Hz, 2H, 이미다졸-N-CH₂), 3.37(s, 3H, N-CH₃), 2.53(t, J=6Hz, 2H, 이미다졸-N-CH₂CH₂), 2.33(q, J=7Hz, 4H, N-CH₂), 0.76(t, J=7Hz, 6H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl₃, δ, ppm): 161.4(C=S), 117.3(H-C=), 116.7(H-C=), 51.0(이미다졸-N-CH₂), 46.9(이미다졸-N-CH₂CH₂), 45.9(N-CH₂), 34.5(N-CH₃), 11.6(CH₃).

질량 스펙트럼(GC-MS): m/e = 213([M⁺], 13), 141([M⁺-NEt₂], 13), 113([M⁺-C₂H₄NEt₂], 8), 99([M⁺-NC₂H₄NEt₂], 100), 86(99), 71(59), 56(41), 42(31).

D) 클로로(n⁴-1,5-사이클로옥타디엔)[1-(2-디에틸아미노에틸)-3-메틸이미다졸린-2-일리덴]로듐(8c)의 제조

비스[(μ-클로로)(n⁴-1,5-사이클로옥타디엔)로듐] 200mg(0.4mmol)을 초기에 THF 5mℓ에 충전하고, 교반하면서 새롭게 제조된 1-(2-디에틸아미노에틸)-3-메틸이미다졸린-2-일리덴(8)의 용액 3.3mℓ(0.8mmol)와 서서히 혼합한다. 실온에서 1시간 후, 용매를 감압하에 제거하고 잔사를 디클로로메탄에 용해시킨 후 여과한다.

감압하에 용매를 제거하여 화합물(8c)을 황색 오일로 수득한다. 수율: 281mg(81%).

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, δ, ppm): 6.93(d, J=1.6Hz, 1H, H-C=), 6.72(d, J=1.6Hz, 1H, =C-H), 4.95(m, 2H, COD-CH), 4.69(m, 1H, ⓧ미다졸-CH₂), 4.29(m, 1H, 이미다졸-CH₂), 4.00(s, 3H, N-CH₃), 3.29(m, 1H, COD-CH), 3.18(m, 1H, COD-CH), 2.97(m, 1H, 이미다졸-CH₂-CH₂), 2.75(m, 1H, ⓧ미다졸-CH₂-CH₂), 2.60(m, 4H, N-CH₂), 2.35(m, 4H, COD-CH₂), 1.95(m, 2H, COD-CH₂), 1.8(m, 2H, COD-CH₂), 1.06("t", J=7Hz, 6H, CH₃).

¹³C-NMR(100MHz, CDCl₃, δ, ppm): 182.2(d, J(Rh¹³-C)=49.5Hz, C-Rh), 121.5(H-C=), 121.2(=C-H), 98.37(COD-CH), 98.1(COD-CH), 68.1(COD-CH), 67.3(COD-CH), 53.8(ⓧ미다졸-CH₂), 49.0(ⓧ미다졸-CH₂CH₂), 47.5(N-CH₂), 37.5(ⓧ미다졸-CH₃), 33.3(COD-CH₂), 32.4(COD-CH₂), 29.1(COD-CH₂), 28.3(COD-CH₂), 12.0(CH₃).

실시예 9

1-(2'-에틸아미노에틸)-3-메틸이미다졸린-2-일리덴(9)

A) 1-(2'-에틸아미노에틸)-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 하이드로클로라이드(9a)의 제조

N-메틸이미다졸 4.0g(60mmol)을 무수 에탄올 50mℓ 중의 2-에틸아미노에틸 클로라이드 하이드로클로라이드 7.7g(50mmol)에 가하고 혼합물을 40℃ 이하에서 36시간 동안 교반한다. 고온을 사용하는 경우, 제거 반응이 일어날 수 있으며 이로 인해 형성된 1-메틸-이미다졸륨 클로라이드는 어렵게 제거할 수 있다. 반응을 완결한 후, 용액을 감압하에 농축시키고 생성물을 에테르로 침전시킨다. THF로 수회 세척하여 생성물을 백색 흡습성 분말로 수득한다. 수율: 9.3g(83%).

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 9.31(s, 1H, N₂C-H), 7.85(m, 1H, N-CH), 7.71(m, 1H, N-CH), 4.62(t, J=6Hz, 2H, ⓧ미다졸-CH₂), 3.82(s, 3H, N-CH₃), 3.38(t, J=6Hz, 2H, ⓧ미다졸-CH₂-CH₂), 2.91(q, J=7Hz, 2H, N-CH₂), 1.21(t, J=7Hz, 3H, CH₃).

¹³C-NMR(100MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 139.2(N₂CH), 125.4(N-CH), 124.1(N-CH), 47.1(ⓧ미다졸-N-CH₂), 46.7(N-CH₂CH₂), 43.8(N-CH₂), 37.5(N-CH₃), 12.4(CH₃).

질량 스펙트럼(FAB): m/e = 343([M⁺+M-Cl-2HCl], 18), 154([M⁺-Cl-HCl], 100).

원소 분석(중량%):

계산치 : C 42.48 H 7.16 N 18.66 Cl 31.49

실측치 : C 41.97 H 7.55 N 18.59 Cl 30.77

B) 1-(2-에틸아미노에틸)-3-메틸이미다졸린-2-일리덴(9)의 제조

1-(2-에틸아미노에틸)-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 하이드로클로라이드 2.26g(10mmol)을 아세토니트릴 20mℓ에 용해시킨다. 암모니아 100mℓ를 응축시킨다.

NaH 20mmol을 -78℃에서 가한다. 즉시 가스를 방출한다. 무색 용액은 가스가 더 이상 방출되지 않을 때까지 환류하에 약 1시간 동안 교반한다. 암모니아를 제거한 후, 혼합물을 아세토니트릴을 사용하여 40mℓ가 되도록 하고 생성된 0.25몰 카벤 용액(9)은 추가의 후처리 없이 다음 반응에서 사용한다.

¹³C-NMR(100MHz, CH₃CN/CD₃NO, δ, ppm): 210.5(C:), 120.8(CH=), 120.6(CH=), 51.4(ⓧ미다졸-N-CH₂), 51.2(ⓧ미다졸-N-CH₂-CH₂), 44.4(N-CH₃), 37.9(N-CH₂), 15.6(CH₃).

C) 1-(2-에틸아미노에틸)-3-메틸이미다졸린-2-티온(9b)의 제조

황 320mg을 반응 혼합물에 가하고 반응 용기를 완전히 진탕한다. 1시간 후, 불용성 염을 여과하고 용매를 감압하에 제거 한다. 화합물(9b)을 갈색 오일로 수득한다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 6.72(d, $J=2.5\text{Hz}$, 1H, H-C=), 6.60(d, $J=2.5\text{Hz}$, 1H, H-C=), 4.07(t, $J=6\text{Hz}$, 2H, ⓧ미다졸-N-CH₂), 3.50(s, 3H, N-CH₃), 2.91(t, $J=6\text{Hz}$, 2H, ⓧ이미다졸-N-CH₂-CH₂), 2.59(q, $J=7\text{Hz}$, 2H, N-CH₂), 2.30(비스, 1H, NH), 0.99(t, $J=7\text{Hz}$, 3H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 162.0(C=S), 117.4(H=C-), 117.3(H-C=), 47.7(이미다졸-NCH₂), 47.6(ⓓ미다졸-N-CH₂CH₂), 43.6(N-CH₂), 34.9(N-CH₃), 14.9(CH₃).

실시예 10

1,3-디[(S)-1'-페닐에틸]이미다졸린-2-일리덴(10)

A) 1,3-디[(S)-1'-페닐에틸]이미다졸륨 클로라이드(10a)의 제조

(S)-1-페닐에틸아민 11.9g(100mmol)을 초기에 톨루엔 100mℓ에 충전한다. 격렬하게 교반하면서, 파라포름알데히드 3.0g(100mmol)을 가한다. 반응 혼합물이 가온되는 것을 수욕에 의해 방지한다. 실온에서 30분 후, 플라스크를 냉욕을 사용하여 0°C로 냉각시키고 (S)-1-페닐에틸아민 11.9g(100mmol)을 추가로 가한다. 냉각시키고 격렬하게 교반하면서, 3.3 몸 HCl 용액 30mℓ(100mmol)을 서서히 적가한다. 냉각을 중단시키고, 40% 농도의 글리옥살 수용액 145mℓ(100mmol)을 서서히 가하고 반응 혼합물을 35 내지 40°C에서 밤새 교반한다.

후처리하기 위해, 에테르 100mℓ 및 탄산나트륨 포화 용액 50mℓ를 가한다. 경우에 따라, 형성되는 애밀전은 펜坦을 소량 가함으로써 분해시킨다. 에테르 상을 분리하고, 수성 상을 매번 에테르 100mℓ로 3회 세척하고 감압하에 건조시킨다. 잔사를 디클로로메탄 150mℓ에 용해시키고, 황산마그네슘으로 건조시킨 후 여과한다.

용매를 감압하에 제거하여 황색 오일을 남기고, 디에틸 에테르로 수회 세척한다. 생성물(10a)을 연황색의 매우 흡습성 분말로 수득한다. 수율: 24.5g(79%). NMR 스펙트럼은 1세트의 시그널만을 나타내고 있으므로, 이성체화가 발생하지 않은 것으로 추측된다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 11.02(s, 1H, N₂C-H), 7.37(m, 2H, 페닐-CH), 7.28(s, 2H, N-CH), 7.21(m, 3H, 페닐-CH), 5.52(q, $J = 7\text{Hz}$, 2H, R₃C-H), 1.88(d, $J = 7\text{Hz}$, 6H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 137.9(N₂CH), 135.9(p-페닐-CH), 129.1(페닐-CH), 129.0(CR₃), 126.8(페닐-CH), 120.5(N-CH), 59.5(N-CH-Ph), 20.45(CH₃).

질량 스펙트럼(FAB): m/e = 589.2([M⁺ + M-Cl], 4.14), 277([M⁺-Cl], 100), 173(13.6), 105(43.8).

B) 1,3-디[(S)-1'-페닐에틸]이미다졸린-2-일리덴(10)의 제조

1,3-디-(S)-1'-페닐에틸이미다졸륨 클로라이드(10a) 3.12g(10mmol)을 일반적인 기술에 따라 NaH 260mg(10.8mmol)을 사용하여 THF 20mℓ 및 NH₃ 100mℓ의 혼합물에서 탈양성자화한다. 물질은 난용성이고 반응 동안 투명한 황색 용액 형태이다. 암모니아를 제거한 후, 혼합물을 THF를 사용하여 40mℓ가 되도록 하고 이에 따라 수득한 용액은 추가의 후처리 없이 다음 반응에서 사용한다.

¹³C-NMR(100MHz, THF, CD₃NO, δ, ppm): 211.2(C:), 144.3(페닐-CR), 128.3(페닐-CH), 127.1(p-페닐-CH), 126.6(페닐-CH), 117.8(N-CH=), 59.5(N-CH), 22.3(CH₃).

C) 1,3-디[(S)-1'-페닐에틸]이미다졸-2-티온(10b)의 제조

슐렌크 관에서, 황 80mg(2.5mmol)을 탈기시킨 THF 10mℓ에 혼탁시킨다. 교반하면서, 0.25M 카벤 용액(10) 10mℓ(2.5mmol)를 적가하고 반응 혼합물을 1시간 동안 교반한다. 용매를 감압하에 제거하고 잔사를 메틸렌 클로라이드에 용해시킨 후 여과한다.

모액을 농축시킨 후, 생성물은 서서히 냉각시켜 무색 결정의 형태로 수득한다. 수율: 690mg(89%).

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7.3–7.1(다중 중첩, 10H, Ph-CH), 6.53(s, 2H, =C-H), 6.30(q, J = 7Hz, 2H, CH), 1.66(d, J = 7Hz, 6H, CH₃).

¹³C-NMR(100MHz, CDCl₃, δ, ppm): 161.6(C=S), 140.0(Ph-CR), 128.41(Ph-CH), 27.35(p-Ph-CH), 126.6(Ph-CH), 114.3(=CH), 54.7(CH), 19.1(CH₃).

원소 분석(중량%):

계산치 : C 73.99 H 6.54 N 9.08

실측치 : C 74.06 H 6.51 N 9.14

D) 웬타카보닐{1,3-디[(S)-1'-페닐에틸]이미다졸린-2-일리덴}텅스텐(10c)의 제조

슐렌크 관에 탈기시킨 THF 10mℓ 중의 헥사카보닐텅스텐 880mg(2.5mmol)을 충전한다. 교반하면서, 0.25M 카벤 용액(10) 10mℓ(2.5mmol)를 적가하고 반응 혼합물을 수시간 동안 교반한다. 용매를 감압하에 제거하고 여전히 존재하는 헥시카보닐텅스텐을 실온에서 밤새 승화시킨다.

잔사를 메틸렌 클로라이드에 용해시키고 여과한다. 감압하에 메틸렌 클로라이드의 일부를 제거한 후, 생성물은 서서히 냉각시켜 황색 결정의 형태로 수득한다. 수율: 945mg(63%).

¹H-NMR(400MHz, C₆D₆, δ, ppm): 7.14–7.29(다중 중첩, 10H, Ph-CH), 6.48(q, J=3Hz, 2H, N-CH-Ph), 6.28(s, 2H, CH=), 1.55(d, J=6.5Hz, 6H, CH₃).

¹³C-NMR(100MHz, C₆D₆, δ, ppm): 200.9(트랜스-CO), 198.5(시스-CO), 180.3(CN₂), 141.2(p-Ph-CN), 129.4(Ph-CH), 128.6(Ph-CR), 127.1(Ph-CH), 120.4(=CH), 60.9(CH), 21.7(CH₃).

E) 클로로(n⁴-1,5-사이클로옥타디엔){1,3-디[(S)-1'-페닐에틸]이미다졸린-2-일리덴}로듐(10d)의 제조

슐렌크 관에 THF 5mℓ 중의 비스[(μ-클로로)(n⁴-1,5-사이클로옥타디엔)로듐] 200mg(0.4mmol)을 충전한다. 이 용액에, 카벤 용액(10) 3.3mℓ(0.8mmol)를 시린지에 의해 서서히 가한다.

반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반한 다음 용매를 감압하에 제거하고, 잔사를 메틸렌 클로라이드에 용해시킨 후 여과한다. 착물은 웬탄을 가하여 침전시키고 웬탄으로 세척한다. 감압하에 휘발성 성분을 제거하여 착물을 황색 분말로 수득한다. 수율: 327mg(79%).

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7.66–7.25(다중 중첩, 10H, Ph-CH), 6.91(q, J=7Hz, 1H, N-CH-Ph), 6.89(q, J=7Hz, 1H, N-CH-Ph), 6.82(d, J=2Hz, N-CH=), 6.65(d, J=2Hz, N-CH=), 5.06(m, 2H, COD-CH), 3.45(m, 1H, COD-CH), 3.21(m, 1H, COD-CH), 2.5–2.3(m, 4H, COD-CH₂), 2.2–1.8(다중 중첩, 4H, COD-CH₂), 1.91(d, J=7Hz, 3H, CH₃), 1.83(d, J=7Hz, 3H, CH₃).

¹³C-NMR(100MHz, CDCl₃, δ, ppm): 182.0(d, J(Rh-¹³C)=51Hz, Rh-CN₂), 142.2(Ph-CR), 140.2(Ph-CR), 128.8(Ph-CH), 128.6(Ph-CH), 127.9(p-PhCH), 127.6(Ph-CH), 126.2(Ph-CH), 125.8(p-Ph-CH), 118(N-CH=), 118.2(N-CH=), 98.5(d, J(Rh-¹³C)=7Hz, COD-CH), 98.3(d, J(Rh-¹³C)=7Hz, COD-CH), 68.7(d, J(Rh-¹³C)=14Hz, COD-CH), 67.5(d, J(Rh-¹³C)=14Hz, COD-CH), 59.7(N-CH), 58.2(N-CH), 33.0(COD-CH₂), 32.7(COD-CH₂), 28.7(COD-CH₂), 22.8(CH₃), 20.8(CH₃).

질량 분석(CI): m/e = 522([M⁺], 38), 487([M⁺-Cl], 100), 414([M⁺-COD], 22), 378([M⁺-COD-Cl]), 277(8), 137(10).

실시예 11

1-메틸-3-(2-디페닐포스피닐에틸)이미다졸린-2-일리텐(11)

A1) 1-메틸-3-(2-디페닐포스포릴에틸)이미다졸륨 요오다이드(11a)의 제조

2-클로로-1-디페닐포스포릴에탄 13.2g(49.9mmol)을 트리에틸아민 7mℓ(50mmol)를 가하면서 톨루엔 50mℓ 및 에탄올 30mℓ의 혼합물중에서 이미다졸 3.4g(50mmol)과 반응시킨다. 혼합물을 5시간 동안 환류시킨다. 생성된 1-이미다졸-2-(디페닐포스포릴)에탄을 실온에서 메틸 요오다이드 3.13mℓ(50mmol)로 4급화한다. 1-메틸-3-(2-디페닐포스포릴에틸)이미다졸륨 요오다이드를 디에틸 에테르 100mℓ를 가하여 침전시킨 다음 침압하에 건조시킨다. 화합물(11a) 15.7g(65%)을 모노에탄올 부산물로 수득한다.

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.9(s, 1H, NCHN); 8.0–7.0(m, 12H, Ph, NCHNCH); 4.5(m, 2H, NCH₂); 3.6(s, 3H, NCH₃); 3.2(m, 2H, CH₂PO); 3.6; 1.1(EtOH).

¹³C-NMR(100.6MHz, CDCl₃, δ, ppm): 136.68(s, NCHN); 131.72(d, J_{CP}=3Hz), 131.4(s); 130.10(d, J_{CP}=9Hz), 128.35(d, J_{CP}=12Hz, Ph), 122.66; 122.63(s, NCHNCH); 43.43(s, NCH₂); 36.31(s, NCH₃); 29.97(d, ¹J_{CP}=69Hz, CH₂PO); 50.0; 17.9(EtOH).

³¹P-NMR(161.9MHz, CDCl₃, δ, ppm): 28.47(s).

원소 분석(C₁₈H₂₀N₂P₁O₁I₁)(중량%):

계산치 : C 49.3 H 4.6 N 6.4 I 29.0

실측치 : C 47.8 H 4.7 N 6.1 I 29.0

A2) 1-메틸-3-(2-디페닐포스포릴에틸)이미다졸륨 요오다이드(11a)의 1-메틸-3-(2-디페닐포스포에틸)이미다졸륨 요오다이드(11b)로의 환원

톨루엔 50ml 중의 1-메틸-3-(2-디페닐포스포릴에틸)이미다졸륨 요오다이드(11a) 10.0g(22.8mmol)을 메틸디클로로실란 20ml(11.2g, 97mmol) 및 에탄올 10ml와 혼합하고 140°C에서 48시간 동안 가열한다. 냉각시킨 후, 유기 상을 경사여과하고, 백색 고체를 톨루엔 20ml 및 펜坦 20ml로 세척한 후 감압하에 건조시킨다. 화합물(11b) 9.2g을 수득한다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 9.8(s, 1H, NCHN); 7.5–7.0(m, 12H, Ph, NCHNCH); 4.4(m, 2H, NCH_2); 3.95(s, 3H, NCH_3); 2.8(m, 2H, CH_2P).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 137.5(s, NCHN); 132.2(d), 129.2(s); 128.6(d), 127.9(d, Ph); 123.4; 122.2(s, NCHNCH); 47.2(d, $^2\text{J}_{\text{CP}}=20\text{Hz}$, NCH_2), 36.5(s, NCH_3); 28.8(d, $^1\text{J}_{\text{CP}}=8\text{Hz}$, CH_2P).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.9MHz, CDCl_3 , δ , ppm): -19.8(s).

B) 1-메틸-3-(2-디페닐포스피노에틸)이미다졸린-2-일리덴(11)의 제조

일반적인 실시예에 기술한 바와 같이, (11A2)하에 제조한 염(11b) 10mmol을 NaH 11mmol에 의해 암모니아/THF의 혼합물에서 탈양성자화한다. 암모니아를 제거하여 스펙트럼 분석적으로 순수한 THF 중의 유리 1-메틸-3-(2-디페닐포스피노에틸)이미다졸린-2-일리덴(11)의 용액을 수득한다.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, THF/d_8 -THF 외부 표준물, δ , ppm): 217.3(s, NCN); 132.1(d); 129.4(s); 128.6(d); 127.6(d, Ph); 122.3; 121.3(s, NCHNCH); 48.2(d, $^2\text{J}_{\text{CP}}=20\text{Hz}$, NCH_2); 37.5(s, NCH_3); 29.1(d, $^1\text{J}_{\text{CP}}=18\text{Hz}$, CH_2P).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.9MHz, THF/d_8 -THF 외부 표준물, δ , ppm): 19.5(s).

실시예 12

비스-2,6-(3,3'-디메틸-1,1'-디메틸렌이미다졸-2-일리덴)페리딘

A) 비스-2,6-(1,1'-디메틸렌이미다졸)페리딘의 제조

칼륨 이미다졸리드(참조: 실시예 3A) 4.0g(37.0mmol)을 톨루엔 70ml에 혼탁시킨다. 2,6-비스(브로모메틸)페리딘 2.5g(18.5mmol)을 0°C에서 가한 다음 혼합물을 교반하면서 실온으로 가온시킨다. 12시간의 전체 반응 시간 후, 혼합물에서 감압하에 톨루엔을 유리시킨다. 브롬화칼륨을 제거하기 위해, 잔사를 클로로포름으로 수회 추출한다. 추출물의 용매를 고 진공하에 유리시킨다. 생성물이 잔류한다. 수율: 3.76g(85%).

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 25°C, D_2O , δ , ppm): 7.72(s, 2H), 7.53(t, 1H), 7.08(m, 4H), 6.93(d, 2H), 5.10(s, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, 25°C, D_2O , δ , ppm): 155.9, 138.0, 137.8, 127.6, 123.1, 120.3, 51.4.

B) 비스-2,6-(3,3'-디메틸-1,1'-디메틸렌이미다졸륨 요오다이드)페리딘의 제조

비스-2,6-(1,1'-디메틸렌이미다졸)페리딘 3.5g(14.6mmol)을 클로로포름 20ml에 용해시키고 요오도메탄 2.0ml(32.0mmol)와 혼합한다. 12시간 동안 추가로 반응시킨 후, 침전된 연황색 고체를 여과에 의해 클로로포름 용액으로부터 분리시킨 후 고 진공하에 건조시킨다. 수율: 7.24g(88%).

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 25°C, D_2O , δ , ppm): 8.67(s, 2H), 7.81(t, 1H), 7.36(m, 4H), 7.34(d, 2H), 5.37(s, 4H), 3.80(s, 6H).

¹³C-NMR(100MHz, 25°C, D₂O, δ, ppm): 153.24, 139.86, 136.88, 123.70, 123.22, 123.06, 53.41, 36.07.

원소 분석(중량%):

계산치 : C 34.44 H 3.66 N 13.39 I 48.51

실측치 : C 34.20 H 3.59 N 13.44 I 48.76

C) 비스-2,6-(3,3'-디메틸-1,1'-디메틸렌이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트)페리딘의 제조

비스-2,6-(3,3'-디메틸-1,1'-디메틸렌이미다졸륨 요오다이드)페리딘 5.0g(9.55mmol)을 물 70mℓ에 용해시키고 암모늄 헥사플루오로포스페이트 3.59g(22.0mmol)과 혼합한다. 형성된 무색 침전물을 여과한 다음 메탄을 70mℓ로부터 재결정화 한다. 수율 : 5.11g(78%).

¹H-NMR(400MHz, 25°C, DMSO, δ, ppm): 9.07(s, 2H), 7.97(t, 1H), 7.65(m, 4H), 7.45(d, 2H), 5.51(s, 4H), 3.88(s, 6H).

¹³C-NMR(100MHz, 25°C, DMSO, δ, ppm): 153.57, 138.82, 137.18, 123.38, 123.12, 122.00, 52.56, 35.83.

원소 분석(중량%):

계산치 : C 32.21 H 3.42 N 12.52

실측치 : C 32.28 H 3.36 N 12.40

D) 비스-2,6-(3,3'-디메틸-1,1'-디메틸렌이미다졸-2-일리덴)페리딘의 제조

비스-2,6-(3,3'-디메틸-1,1'-디메틸렌이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트)페리딘 5.59g(10.0mmol)을 테트라하이드로푸란 15mℓ에 용해시킨다. 암모니아 75mℓ를 응축시킨다. NaH 22mmol을 -78°C에서 가한다. 연황색 용액은 가스 방출이 종결될 때까지 약 1시간 동안 환류하에 교반시킨다. 암모니아를 증발시킨다. 카벤 용액을 즉시 추가로 후처리하는 것이 필요한데, 이는 용액이 침전되기 시작하여 신속하게 적색 및 암적색 고체로 되기 때문이다.

¹³C-NMR(100MHz, 25°C, THF, δ, ppm): 200.81, 157.10, 138.11, 121.57, 120.50, 120.15, 55.05, 36.62.

비교 실시예

암모니아 침가 없이 1,3-디-(S)-1'-페닐에틸이미다졸린-2-일리덴의 제조

1,3-디-(S)-1'-페닐에틸이미다졸륨 클로라이드 3.12g(10mmol)을 THF 200mℓ에 혼탁시킨다. 공기를 배제한 상태에서, NaH 260mg(10.8mmol) 및 약간의 칼륨 3급-부톡사이드를 가한다. 가스가 약간 방출한다. 반응이 추가로 진행됨에 따라, NaH는 출발 물질과 함께 덩어리를 형성하기 시작하고 반응을 중단시킨다. 위의 혼탁액을 서서히 가온시킬 때, 반응 혼합물은 황색이 된 다음 갈색이 된다. 출발 물질의 중요한 성분은 여전히 반응 플라스크의 바닥에 덩어리로 존재한다. 45°C에서 3시간 동안 교반시킨 후, 반응 용액의 샘플을 공기와 수분을 배제한 상태로 니트로메탄-d₆ 외부 표준물을 함유하는 NMR 관으로 끓이고 NMR 분광기 사용으로 조사한다. 지정되지 않은 시그널의 복잡한 혼합물이 관찰된다.

이와 유사한 결과는 이미다졸륨 염이 우선 유동성 오일로 전환될 때까지 THF에서 비등시킨 다음 NaH를 가하는 경우에 관찰된다.

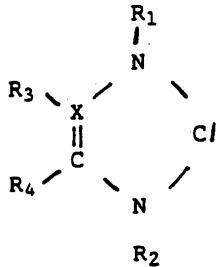
아세토니트릴 중의 칼륨 3급-부톡사이드를 사용한 탈양성자화는 상당한 전환을 유도하지 않는다. 아세토니트릴 중의 NaH를 사용하여 탈양성자화를 수행하려는 시도는 반응 혼합물을 암갈색으로 착색시키는 아세토니트릴의 탈양성자화에 의해 2차 반응을 일으킨다.

(57) 청구의 범위

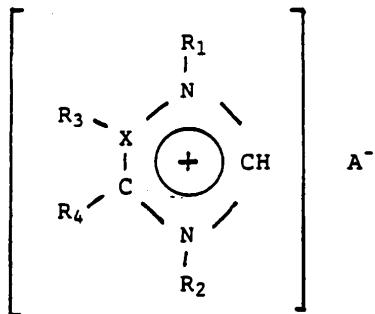
청구항 1.

-75°C 내지 0°C의 온도 범위에서 화학식 II의 아졸륨 염을 순수한 액체 암모니아, 반응 온도에서 액체인 순수한 1급 C₁-C₄-알킬아민, 또는 액체 암모니아 또는 반응 온도에서 액체인 1급 C₁-C₄-알킬아민과 유기 비양성자성의 극성 용매와의 혼합물 속에서 탈양성자화제와 반응시킴을 포함하는, 화학식 I의 헤테로사이클릭 카벤의 제조방법.

화학식 I



화학식 II



위의 화학식 I과 II에서,

R¹, R², R³ 및 R⁴는 동일하거나 상이하며 치환되지 않거나 치환된, 포화 또는 불포화, 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 C₁-C₁₀-알킬, C₂-C₅-알킬리덴, C₂-C₅알킬리딘, C₇-C₁₉-아르알킬 또는 C₆-C₁₄-아릴 라디칼이고,

R³과 R⁴는 또한 수소이거나 함께 축합되어 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3 내지 7의 라디칼을 형성할 수 있으며,

X는 탄소 또는 질소이고, 단 X가 질소인 경우, R³은 부재하고,

A⁻는 할라이드, 유사 할라이드, 보레이트, 포스페이트, 카복실레이트 또는 금속 착이온이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 화학식 I에서, R¹, R², R³ 및 R⁴가 동일하거나 상이하며 치환되지 않거나 치환된, 포화 또는 불포화, 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 C₁-C₆-알킬, C₂-C₄-알킬리덴, C₂-C₄-알킬리딘, C₇-C₁₀-아르알킬 또는 폐닐 라디칼인 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 II에서, A^- 가 테트라페닐보레이트, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 아세테이트, 테트라카보닐코발테이트, 헥사플루오로페레이트(III), 테트라클로로페레이트(III), 테트라클로로알루미네이트 또는 테트라클로로팔라데이트(II) 이온인 방법.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 I 및 화학식 II에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 가 동일하거나 상이한 아민, 니트로, 니트릴, 이소니트릴, 에테르, 알콜, 알데히드 또는 케토 그룹, 카복실산 유도체, 할로겐화 탄화수소 라디칼, 탄수화물, 포스핀, 포스핀 옥사이드, 포스핀 설파이드, 포스폴 라디칼, 포스파이트 유도체, 지방족 또는 방향족 설폰산 유도체, 이의 염, 에스테르 또는 아미드, 실릴 관능기, 보릴 그룹 및 헤테로사이클릭 치환체 중의 하나 이상에 의해 치환되는 라디칼인 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 카복실산 유도체가 에스테르 또는 아미드이고, 할로겐화 탄화수소 라디칼이 불소화 또는 과불소화 탄화수소 라디칼인 방법.

청구항 6.

제4항에 있어서, 2개의 라디칼 R^1 및 R^2 중의 하나가 아졸륨 염 또는 피리딘 환에 의해 치환되는 방법.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응 온도에서 액체인, 1급 C_1-C_4 알킬아민이 메틸아민 또는 에틸아민인 방법.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응이 -50 내지 -20°C 에서 수행되는 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 반응이 -50 내지 -30°C 에서 수행되는 방법.

청구항 10.

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용되는 유기 비양성자성의 극성 용매가 테트라하이드로푸란, 디메틸 설포사이드 또는 아세토니트릴이고, 암모니아 또는 반응 온도에서 액체인 1급 C_1-C_4 알킬아민 대 비양성자성 극성 용매의 용적비가 $1:0.01$ 내지 $1:100$ 인 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 암모니아 또는 반응 온도에서 액체인 1급 C₁-C₄ 알킬아민 대 비양성자성의 극성 용매의 용적비가 1:10.1 내지 1:10인 방법.

청구항 12.

제11항에 있어서, 암모니아 또는 반응 온도에서 액체인 1급 C₁-C₄ 알킬아민 대 비양성자성의 극성 용매의 용적비가 1:0.2인 방법.

청구항 13.

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용되는 탈양성자화제가, 화학식 II의 아졸륨 염을 기준으로 하여, 화학량론적 양 이상의 양의 금속 수소화물, 금속 아미드, 금속 알콕사이드, 금속 카복실레이트, 카보닐메탈레이트 또는 하이드리도(카보닐) 메탈레이트인 방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 금속 수소화물이 수소화나트륨이고, 금속 아미드가 칼륨 아미드인 방법.

청구항 15.

제13항에 있어서, 탈양성자화제가, 화학식 II의 아졸륨 염을 기준으로 하여, 10몰%의 과량으로 사용되는 방법.