



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111201222 A

(43)申请公布日 2020.05.26

(21)申请号 201880063691.6

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

(22)申请日 2018.09.20

代理人 孟伟青 褚瑶杨

(30)优先权数据

2017-197971 2017.10.11 JP

2018-040689 2018.03.07 JP

(51)Int.Cl.

C07D 317/36(2006.01)

C07D 317/40(2006.01)

C07B 61/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.03.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/034868 2018.09.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/073775 JA 2019.04.18

(71)申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72)发明人 山内昭佳 林航太郎 铃木悠希

山本祯洋 岸川洋介

权利要求书3页 说明书32页

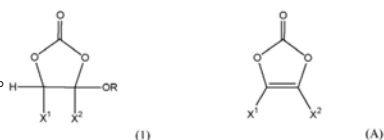
(54)发明名称

具有不饱和基团的环状碳酸酯的制造方法和新型环状碳酸酯

(57)摘要

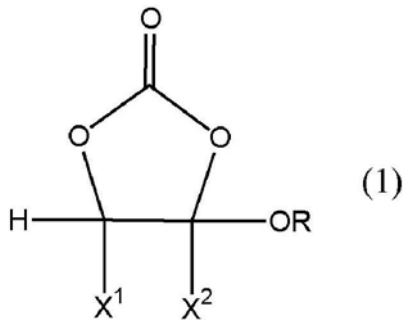
本发明提供一种能够简便地制造具有不饱和基团的环状碳酸酯的方法。一种环状碳酸酯的制造方法,其为制造下述式(1)(式中,X¹和X²相同或不同,为氢原子、氟原子、或1价有机基团。R为具有1个以上碳-碳不饱和键的有机基团。)所示的环状碳酸酯的方法,其特征在于,包括下述工序:使下述式(A)(式中,X¹和X²与上述相同)所示的不饱和和环状碳酸酯与式(B)R-OH(式中,R与上述相同)所示的醇或其醇盐在碱的存在下进行反应,或者,使上述不饱和和环状碳酸酯与上述醇

盐进行反应。



1. 一种环状碳酸酯的制造方法,其特征在于,其为制造下述式(1)所示的环状碳酸酯的方法,

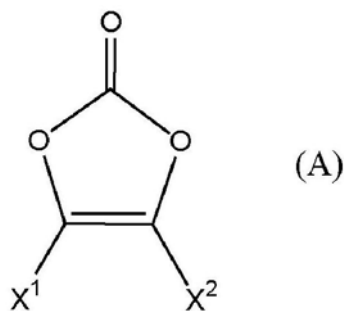
[化1]



式(1)中, X^1 和 X^2 相同或不同,为氢原子、氟原子或1价有机基团; R 为具有1个以上碳-碳不饱和键的有机基团,

该制造方法包括下述工序:使下述式(A)所示的不饱和环状碳酸酯与下述式(B)所示的醇或其醇盐在碱的存在下进行反应,或者,使所述不饱和环状碳酸酯与所述醇盐进行反应,

[化2]



式(A)中, X^1 和 X^2 与上述相同;

$R-OH$ (B)

式(B)中, R 与上述相同。

2. 如权利要求1所述的环状碳酸酯的制造方法,其中, X^1 和 X^2 相同或不同,为氢原子、氟原子、或者可以具有氟原子的烷基、芳基、烷氧基烷基或芳氧基烷基。

3. 如权利要求1或2所述的环状碳酸酯的制造方法,其中, R 是可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的、具有1个以上碳-碳不饱和键的碳原子数为1~10的烷基。

4. 如权利要求1、2或3所述的环状碳酸酯的制造方法,其中, R 为下述式(C)所示的基团、下述式(D)所示的基团、或下述式(E)所示的基团,

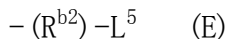
$-(R^{b1})-C\equiv C-L^1$ (C)

R^{b1} 为在碳-碳原子间可以包含氧原子或不饱和键的亚烷基; L^1 是氢原子、氟原子、可以具有氟原子的碳原子数为1~7的甲硅烷基或芳基、或者可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的碳原子数为1~7的烷基;

$-(R^{b2})-CL^2=CL^3L^4$ (D)

R^{b2} 为单键、或者在碳-碳原子间可以包含氧原子或不饱和键的亚烷基; L^2 、 L^3 和 L^4 相同或不同,是氢原子、氟原子、可以具有氟原子的碳原子数为1~8的甲硅烷基、或者可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的碳原子数为1~8的烷基或芳基;其中, L^2 、 L^3 和

L⁴中的至少一者包含氟原子；



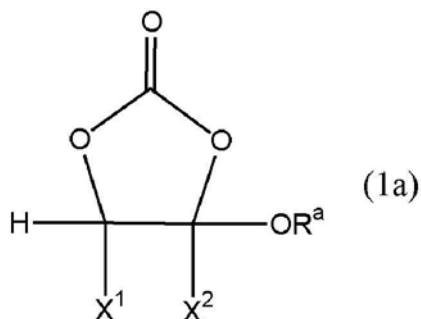
R^{b2}与上述相同；L⁵为包含芳香环的基团。

5. 如权利要求1、2、3或4所述的环状碳酸酯的制造方法，其中，R是具有2价以上的杂原子和1个以上碳-碳不饱和键的碳原子数为1~10的烷基。

6. 如权利要求5所述的环状碳酸酯的制造方法，其中，2价以上的杂原子为氧原子或硅原子。

7. 如权利要求1、2、3、4、5或6所述的环状碳酸酯的制造方法，其中，碱为选自自由碱金属或碱土金属的氢化物、碱金属或碱土金属的氢氧化物、碱金属或碱土金属的碳酸盐化合物、碱金属的碳酸氢盐化合物、碱金属或碱土金属的醇盐、碱金属或碱土金属的酰胺、胍以及胺类组成的组中的至少一种。

8. 一种环状碳酸酯，其特征在于，其由下述式(1a)表示，
[化3]

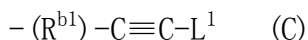


式中，X¹和X²相同或不同，为氢原子、氟原子或1价有机基团；R^a为包含1个以上碳-碳三键的1价有机基团、或者包含氟原子和1个以上碳-碳不饱和键的1价有机基团。

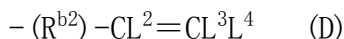
9. 如权利要求8所述的环状碳酸酯，其中，X¹和X²相同或不同，为氢原子、氟原子、或者可以具有氟原子的烷基、芳基、烷氧基烷基或芳氧基烷基。

10. 如权利要求8或9所述的环状碳酸酯，其中，R^a是可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的碳原子数为1~10的烷基。

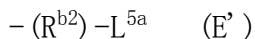
11. 如权利要求8、9或10所述的环状碳酸酯，其中，R^a为下述式(C)所示的基团、下述式(D)所示的基团、或下述式(E')所示的基团，



R^{b1}为在碳-碳原子间可以包含氧原子或碳-碳不饱和键的亚烷基；L¹是氢原子、氟原子、可以具有氟原子的碳原子数为1~7的甲硅烷基或芳基、或者可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的碳原子数为1~7的烷基；



R^{b2}为单键、或者在碳-碳原子间可以包含氧原子或不饱和键的亚烷基；L²、L³和L⁴相同或不同，是氢原子、氟原子、可以具有氟原子的碳原子数为1~8的甲硅烷基、或者可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的碳原子数为1~8的烷基或芳基；其中，L²、L³和L⁴中的至少一者包含氟原子；



R^{b2}与上述相同；L^{5a}为包含芳香环的基团；其中，L^{5a}包含氟原子。

12. 如权利要求8、9、10或11所述的环状碳酸酯,其中, R^a 是具有2价以上的杂原子和1个以上碳-碳不饱和键的碳原子数为10以下的烷基。

13. 如权利要求12所述的环状碳酸酯,其中,2价以上的杂原子为氧原子或硅原子。

具有不饱和基团的环状碳酸酯的制造方法和新型环状碳酸酯

技术领域

[0001] 本发明涉及具有不饱和基团的环状碳酸酯的制造方法和新型环状碳酸酯。

背景技术

[0002] 碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等环状碳酸酯被广泛用作塑料原料、溶剂等。另外，其作为功能性材料、医药农药化合物等各种化学产品及其中间体等是极其重要的化合物，一直需要提供新的环状碳酸酯化合物。

[0003] 以往，作为对碳酸亚乙酯的侧链赋予烷氧基等的方法，包括：利用具有烷氧基的环氧化物与CO₂进行的环状碳酸酯化；使氯代碳酸亚乙酯与醇盐反应的方法；将具有氟原子的醇赋予到碳酸亚乙烯酯的方法（例如参见专利文献1）。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：国际公开第2017/017210号

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 但是，具有不饱和基团的环状碳酸酯的简便的制造方法并不为人所知。

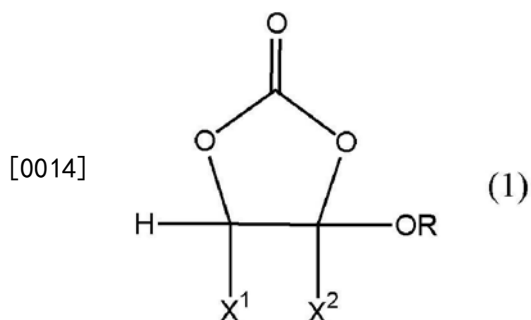
[0009] 本发明提供一种能够简便地制造具有不饱和基团的环状碳酸酯的方法。另外，提供新型的环状碳酸酯。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明人对具有不饱和基团的环状碳酸酯的简便制造方法进行了深入研究，结果发现，碳酸亚乙烯酯类与具有不饱和基团的特定化合物选择性地发生反应，能够简便地制造具有不饱和基团的环状碳酸酯，由此完成了本发明。

[0012] 即，本发明为一种环状碳酸酯的制造方法，其为制造下述式(1)：

[0013] [化1]

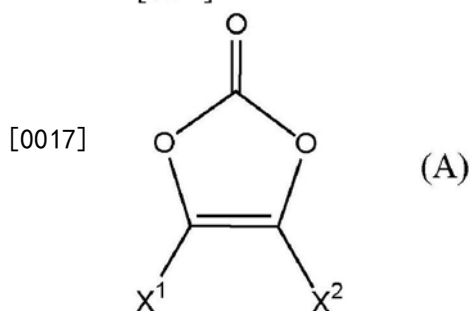


[0015] (式中，X¹和X²相同或不同，为氢原子、氟原子、或1价有机基团。R为具有1个以上碳-碳不饱和键的有机基团。)所示的环状碳酸酯的方法，

[0016] 该制造方法的特征在于，包括下述工序：使下述式(A)所示的不饱和环状碳酸酯与下述式(B)所示的醇或其醇盐在碱的存在下进行反应，或者，使上述不饱和环状碳酸酯与上

述醇盐进行反应。

[化 2]



[0018] (式中, X^1 和 X^2 与上述相同。)

[0019] $R-OH$ (B)

[0020] (式中, R 与上述相同。)

[0021] X^1 和 X^2 相同或不同, 优选为氢原子、氟原子、或者可以具有氟原子的烷基、芳基、烷氧基烷基或芳氧基烷基。

[0022] 上述 R 优选为可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的、具有1个以上碳-碳不饱和键的碳原子数为1~10的烷基。

[0023] 上述 R 优选为下述式 (C) 所示的基团、下述式 (D) 所示的基团、或下述式 (E) 所示的基团。

[0024] $-(R^{b1})-C\equiv C-L^1$ (C)

[0025] (R^{b1} 为在碳-碳原子间可以包含氧原子或不饱和键的亚烷基。 L^1 为氢原子、氟原子、可以具有氟原子的碳原子数为1~7的甲硅烷基或芳基、或者可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的碳原子数为1~7的烷基。)

[0026] $-(R^{b2})-CL^2=CL^3L^4$ (D)

[0027] (R^{b2} 为单键、或者在碳-碳原子间可以包含氧原子或不饱和键的亚烷基。 L^2 、 L^3 和 L^4 相同或不同, 为氢原子、氟原子、可以具有氟原子的碳原子数为1~8的甲硅烷基、或者可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的碳原子数为1~8的烷基或芳基。其中, L^2 、 L^3 和 L^4 中的至少一者包含氟原子。)

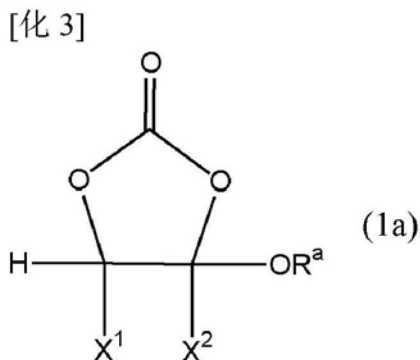
[0028] $-(R^{b2})-L^5$ (E)

[0029] (R^{b2} 与上述相同。 L^5 为包含芳香环的基团。)

[0030] 上述 R 也优选为具有2价以上的杂原子和1个以上碳-碳不饱和键的碳原子数为1~10的烷基。2价以上的杂原子优选为氧原子或硅原子。

[0031] 上述碱优选为选自由碱金属或碱土金属的氢化物、碱金属或碱土金属的氢氧化物、碱金属或碱土金属的碳酸盐化合物、碱金属的碳酸氢盐化合物、碱金属或碱土金属的醇盐、碱金属或碱土金属的酰胺、胍以及胺类组成的组中的至少一种。

[0032] 另外, 本发明还为一种环状碳酸酯, 其特征在于, 其由下述式 (1a) 表示。

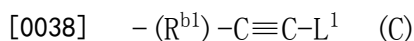


[0034] (式中, X^1 和 X^2 相同或不同,为氢原子、氟原子或1价有机基团。 R^a 为包含1个以上碳-碳三键的1价有机基团、或者包含氟原子和1个以上碳-碳不饱和键的1价有机基团。)

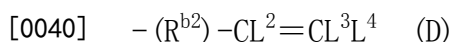
[0035] 上述 X^1 和 X^2 相同或不同,优选为氢原子、氟原子、或者可以具有氟原子的烷基、芳基、烷氧基烷基或芳氧基烷基。

[0036] 上述 R^a 优选为可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的碳原子数为1~10的烷基。

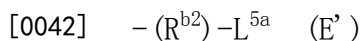
[0037] 上述 R^a 优选为下述式(C)所示的基团、下述式(D)所示的基团、或下述式(E')所示的基团。



[0039] (R^{b1} 为在碳-碳原子间可以包含氧原子或碳-碳不饱和键的亚烷基。 L^1 为氢原子、氟原子、可以具有氟原子的碳原子数为1~7的甲硅烷基或芳基、或者可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的碳原子数为1~7的烷基。)



[0041] (R^{b2} 为单键、或者在碳-碳原子间可以包含氧原子或不饱和键的亚烷基。 L^2 、 L^3 和 L^4 相同或不同,为氢原子、氟原子、可以具有氟原子的碳原子数为1~8的甲硅烷基、或者可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的碳原子数为1~8的烷基或芳基。其中, L^2 、 L^3 和 L^4 中的至少一者包含氟原子。)



[0043] (R^{b2} 与上述相同。 L^{5a} 为包含芳香环的基团。其中, L^{5a} 包含氟原子。)

[0044] 上述 R^a 也优选为具有2价以上的杂原子和1个以上碳-碳不饱和键的碳原子数为10以下的烷基。2价以上的杂原子优选为氧原子或硅原子。

[0045] 发明的效果

[0046] 本发明的制造方法能够简便地制造具有不饱和基团的环状碳酸酯。本发明的新型环状碳酸酯是作为医药农药化合物等各种化学药品及其中间体等极其重要的化合物。

具体实施方式

[0047] 本发明为一种环状碳酸酯的制造方法,其为制造上述式(1)所示的环状碳酸酯的方法,其包括下述工序:使上述式(A)所示的不饱和环状碳酸酯与上述式(B)所示的醇或其醇盐在碱的存在下进行反应,或者,使上述不饱和环状碳酸酯与上述醇盐进行反应。

[0048] 上述 X^1 和 X^2 相同或不同,为氢原子、氟原子、或1价有机基团。

[0049] 此处,“有机基团”是指包含至少1个碳原子的基团,也可以具有碳原子以外的原

子、例如氢原子、氧原子、氮原子、硫原子、卤原子(氟原子、氯原子等)等。

[0050] 上述 X^1 和 X^2 中,作为上述有机基团,可以举出可以具有至少1个以上取代基的烷基、可以具有至少1个以上取代基的环烷基、乙烯基、芳基、炔基、烯基等。

[0051] 作为上述取代基,可以举出卤原子(优选氟原子)、烷基、氟代烷基、包含杂原子的基团等,优选卤原子,更优选氟原子。

[0052] 作为包含杂原子的基团,可以举出包含氮原子、氧原子或硫原子的基团,可以举出氨基、羟基、醚键、酯键、硫醇键、-SH基等。

[0053] 取代基的个数没有特别限定,优选为0~4个、更优选为1个~4个、进一步优选为1个~3个、特别优选为1个~2个。

[0054] 上述有机基团优选碳原子数为1~10。碳原子数更优选为1~6。

[0055] 上述 X^1 和 X^2 相同或不同,优选为氢原子、氟原子、或者可以具有氟原子的烷基、芳基、烷氧基烷基或芳氧基烷基。

[0056] 上述可以具有氟原子的烷基的碳原子数优选为1~10、更优选为1~7、进一步优选为1~5。

[0057] 作为不具有氟原子的烷基,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基(t-Bu)基、仲丁基、戊基、异戊基、己基、环己基等。优选为选自由甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基以及仲丁基组成的组中的至少一种。

[0058] 作为具有氟原子的烷基,可以举出三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、2,2,3,3-四氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 HCF_2CH_2- 、 FCH_2- 、 FCH_2CH_2- 等。优选为选自由三氟甲基、2,2,2-三氟乙基和2,2,3,3-四氟丙基组成的组中的至少一种。

[0059] 需要说明的是,本说明书中,“t-Bu”是指叔丁基,“仲丁基(sec丁基)”是指仲丁基。

[0060] 作为上述可以具有氟原子的芳基,可以举出例如苯基、单氟苯基、二氟苯基、四氟苯基等。

[0061] 上述可以具有氟原子的烷氧基烷基的碳原子数优选为2~10、更优选为2~7、进一步优选为2~5。

[0062] 作为不具有氟原子的烷氧基烷基,可以举出 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 等。优选为选自由 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 组成的组中的至少一种。

[0063] 作为具有氟原子的烷氧基烷基,可以举出

[0064] 式: R^2OR^3-

[0065] (R^2 为 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 或 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, R^3 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$)所示的基团。

[0066] 具体而言,可以举出 $-\text{CH}_2\text{OCF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等。

[0067] 优选为选自由 $-\text{CH}_2\text{OCF}_3$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_3$ 组成的组中的至少一种。

[0068] 作为上述可以具有氟原子的芳氧基烷基,可以举出例如碳原子数为7~12个的芳氧基等。这些芳氧基中的氢原子的至少1个可以被氟原子取代。

[0069] 上述 X^1 为氢原子以外的取代基时,式(1)所示的环状碳酸酯包括立体异构体。在包括立体异构体的情况下,上述环状碳酸酯可以为以任意比例包含顺式体、反式体的混合物,也可以为任一种结构所示的化合物。

[0070] 上述R为具有1个以上碳-碳不饱和键的有机基团。碳-碳不饱和键优选为碳-碳双键(-C=C-)或碳-碳三键(-C≡C-)。在具有碳-碳双键时,与碳-碳双键结合的取代基的几何异构可以为E、Z中的任一种,也可以为以任意比例包含它们的混合物。

[0071] 上述R的有机基团的碳原子数优选为2~10。碳原子数更优选为2~7、进一步优选为2~5。

[0072] 上述R优选为可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的、具有1个以上碳-碳不饱和键的碳原子数为1~10的烷基。上述烷基的碳原子数优选为1~8、更优选为1~7、进一步优选为1~5。

[0073] 上述R中,杂原子优选为2价、3价或4价。

[0074] 作为上述2价以上的杂原子,可以举出氮原子、氧原子、硫原子、磷原子、硅原子等。

[0075] 上述R优选为下述式(C)所示的基团、下述式(D)所示的基团、或下述式(E)所示的基团。

[0076] $-(R^{b1})-C\equiv C-L^1$ (C)

[0077] (R^{b1} 为在碳-碳原子间可以包含氧原子或不饱和键的亚烷基。 L^1 为氢原子、氟原子、可以具有氟原子的碳原子数为1~7的甲硅烷基或芳基、或者可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的碳原子数为1~7的烷基。)

[0078] $-(R^{b2})-CL^2=CL^3L^4$ (D)

[0079] (R^{b2} 为单键、或者在碳-碳原子间可以包含氧原子或不饱和键的亚烷基。 L^2 、 L^3 和 L^4 相同或不同,为氢原子、氟原子、可以具有氟原子的碳原子数为1~8的甲硅烷基、或者可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的碳原子数为1~8的烷基或芳基。其中, L^2 、 L^3 和 L^4 中的至少一者包含氟原子。)

[0080] $-(R^{b2})-L^5$ (E)

[0081] (R^{b2} 与上述相同。 L^5 为包含芳香环的基团。)

[0082] 上述式(D)中,与碳-碳双键结合的取代基的几何异构可以为E、Z中的任一种,也可以为以任意比例包含它们的混合物。

[0083] 作为上述 L^1 的烷基,可以举出 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 等。

[0084] 作为上述 L^1 的甲硅烷基,可以为式: $-SiR^bR^cR^d$ (R^b 、 R^c 和 R^d 相同或不同,为可以含有氟原子的碳原子数为1~5的烷基)所示的基团。

[0085] 作为上述 L^1 ,具体而言,可以举出氢原子、氟原子、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-Si(CH_3)_2(C_4H_9)$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_2(t-Bu)$ 等。优选为选自由氢原子、氟原子、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、苯基和全氟苯基组成的组中的至少一种。

[0086] R^{b1} 的碳原子数优选为1~8,作为 R^{b1} ,优选 $-(CH_2)_{n1}-$ ($n1$ 为1~8的整数)所示的基团。上述 $n1$ 优选为1~5、更优选为1~3。

[0087] 作为上述 L^2 、 L^3 和 L^4 的烷基和芳基,可以举出 $-CF_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、苯基、全氟苯基等。

[0088] 作为上述 L^2 、 L^3 和 L^4 的甲硅烷基,可以为式: $-SiR^bR^cR^d$ (R^b 、 R^c 和 R^d 相同或不同,为可

以含有氟原子的碳原子数为1~5的烷基)所示的基团。

[0089] 上述 L^2 、 L^3 和 L^4 中的至少一者包含氟原子。由此,所制造的环状碳酸酯的抗氧化性、耐久性得到改善。

[0090] 作为上述 L^2 、 L^3 和 L^4 ,具体而言,可以举出氢原子、氟原子、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-Si(CH_3)_2(t-Bu)$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 等。优选为选自由氢原子、 $-CH_3$ 、 $-CF_3$ 、氟原子、苯基和全氟苯基组成的组中的至少一种。

[0091] 上述 L^5 为包含芳香环的基团。作为 L^5 ,具体而言,可以举出苯基、全氟苯基等。作为上述式(E)所示的优选基团,可以举出芳基。

[0092] R^{b2} 的碳原子数优选为0~8,作为 R^{b2} ,优选 $-(CH_2)_{n2}-$ ($n2$ 为0~8的整数)所示的基团。上述 $n2$ 优选为0~5、更优选为1~3。

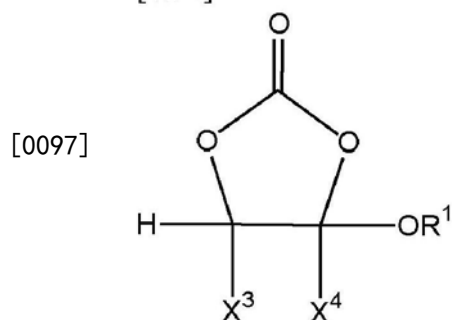
[0093] 上述 R 也优选为具有2价以上的杂原子和1个以上碳-碳不饱和键的碳原子数为1~10的烷基。

[0094] 作为上述2价以上的杂原子,可以举出氮原子、氧原子、硫原子、磷原子、硅原子等。其中,优选氧原子或硅原子。

[0095] 作为具有2价以上的杂原子和1个以上碳-碳不饱和键的烷基,可以举出 $-O-CH_2-CH=CH-Si(CH_3)_2(t-Bu)$ 、 $-OCH_2-CH=CH-Si(CH_3)_3$ 等。

[0096] 作为式(1)所示的化合物,优选下述式(1-1):

[化 4]



[0098] (式中, X^3 和 X^4 相同或不同,为 $-H$ 、 $-F$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ 、 $-C_4H_9$ 、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 或 $-C_4F_9$ 。 R^1 为 $-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-CH_2-CF=CH_2$ 、 $-CH_2-CH=CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CH=CF_2$ 、 $-CH_2-CF=CF_2$ 、 $-CH_2-CF=CF-CF_3$ 、 $-CH_2-CH=CF-CF_3$ 、 $-CH_2-CH=CF-Si(CH_3)_2(tBu)$ 、 $-CH_2-CF=CF-Si(CH_3)_2(tBu)$ 、 $-CH_2-C\equiv C-Si(CH_3)_2(tBu)$ 、 $-CH_2-C\equiv C-TMS$ 、 $-CH_2-C\equiv C-CF_3$ 、 $-CH_2-C\equiv CH$ 、 $-CH_2-C\equiv C-F$ 、苯基或全氟苯基)所示的环状碳酸酯。

[0099] 上述式中, $-TMS$ 是指三甲基甲硅烷基。

[0100] 式(1-1)中, R^1 为包含碳-碳双键的基团,在 X^3 和 X^4 为 $-H$ 的情况下, R^1 优选包含氟原子。

[0101] 式(1-1)中, X^3 为氢原子以外的取代基时,式(1-1)所示的环状碳酸酯包括立体异构体。在包括立体异构体的情况下,上述环状碳酸酯可以为以任意比例包含顺式体、反式体的混合物,也可以为任一种结构所示的化合物。

[0102] 另外, R^1 具有碳-碳双键时,与碳-碳双键结合的取代基的几何异构可以为E、Z中的任一种,也可以为以任意比例包含它们的混合物。

[0103] X^3 和 X^4 可以为具有氟原子的基团,也可以为不具有氟原子的基团,从化合物的稳定

性的方面出发,优选为不具有氟原子的基团。从化合物的耐氧化性的方面出发,也优选为具有氟原子的基团。

[0104] X^3 和 X^4 优选为碳原子数为1~4的基团,更优选为碳原子数为1~3的基团。

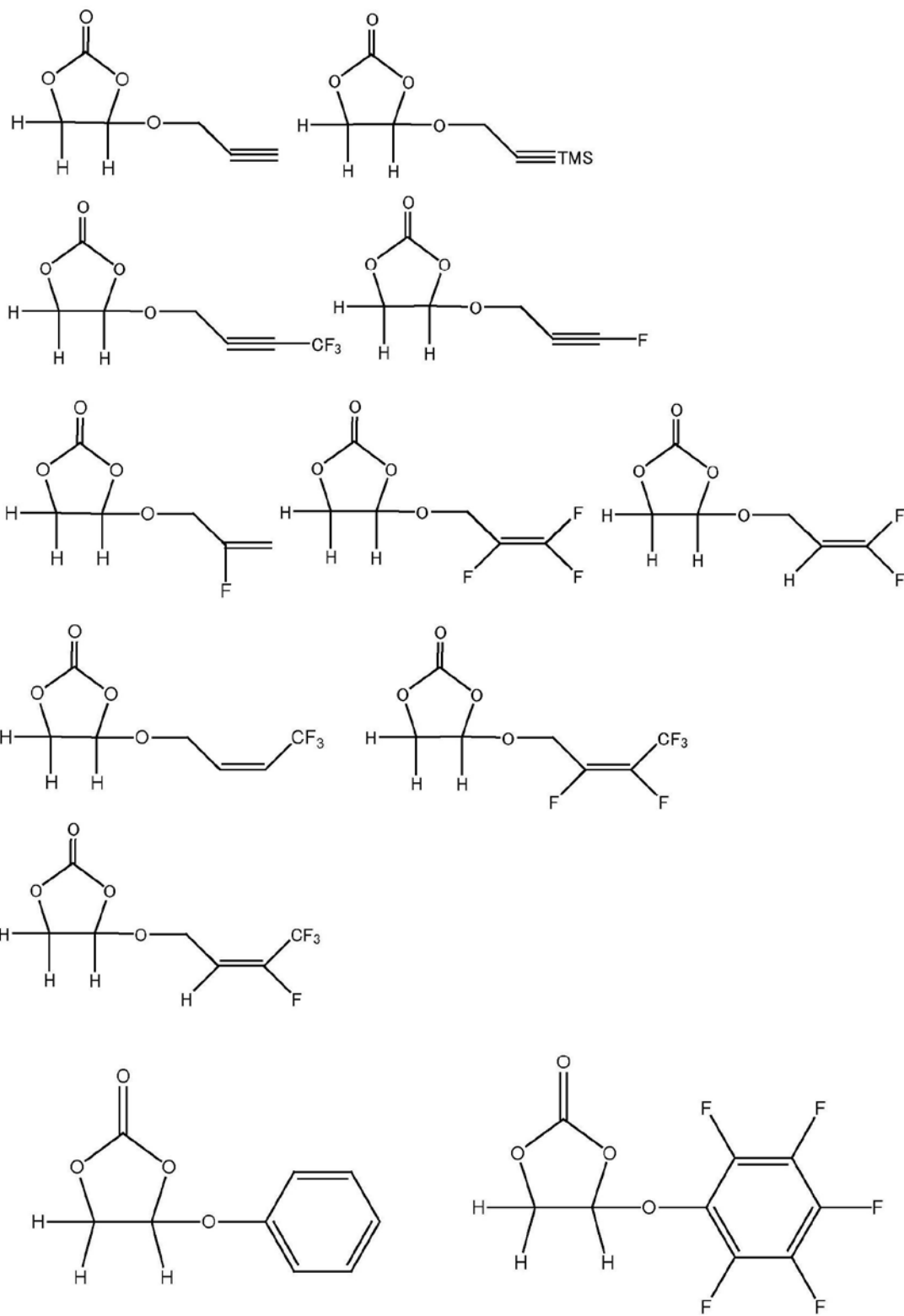
[0105] X^3 和 X^4 相同或不同,优选为-H、-CH₃、-F或-CF₃,更优选为-H、-CH₃或-CF₃。

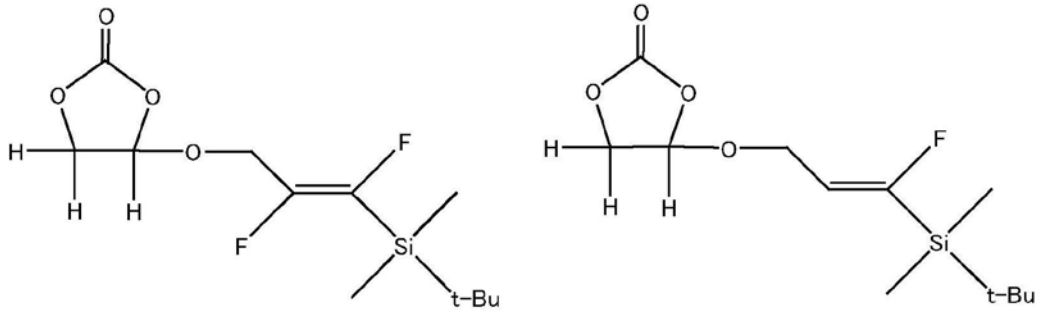
[0106] R^1 优选为-CH₂-CH=CH₂、-CH₂-C≡CH、-CH₂-CF=CH₂或-CH₂CH=CH-CF₃,更优选为-CH₂-CH=CH₂、-CH₂-C≡CH或-CH₂-CF=CH₂。

[0107] 从化合物的聚合性的方面出发, R^1 优选为包含碳-碳双键的基团。另外,从化合物的结晶性的方面出发,优选为包含碳-碳三键的基团。

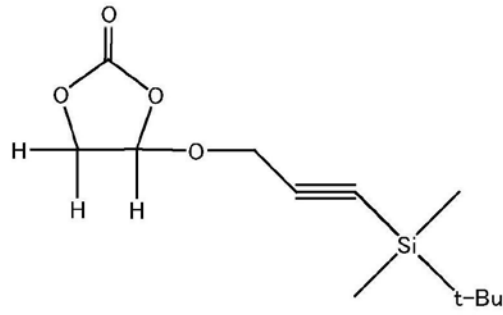
[0108] 作为式(1)所示的化合物的具体例,可以举出下述式所示的化合物。另外,下式所示的化合物中存在几何异构体等立体异构体时,还示例性地包括各立体异构体以及2种以上立体异构体的混合物,并不限定于下式所示的化合物。

[0109] [化 5]

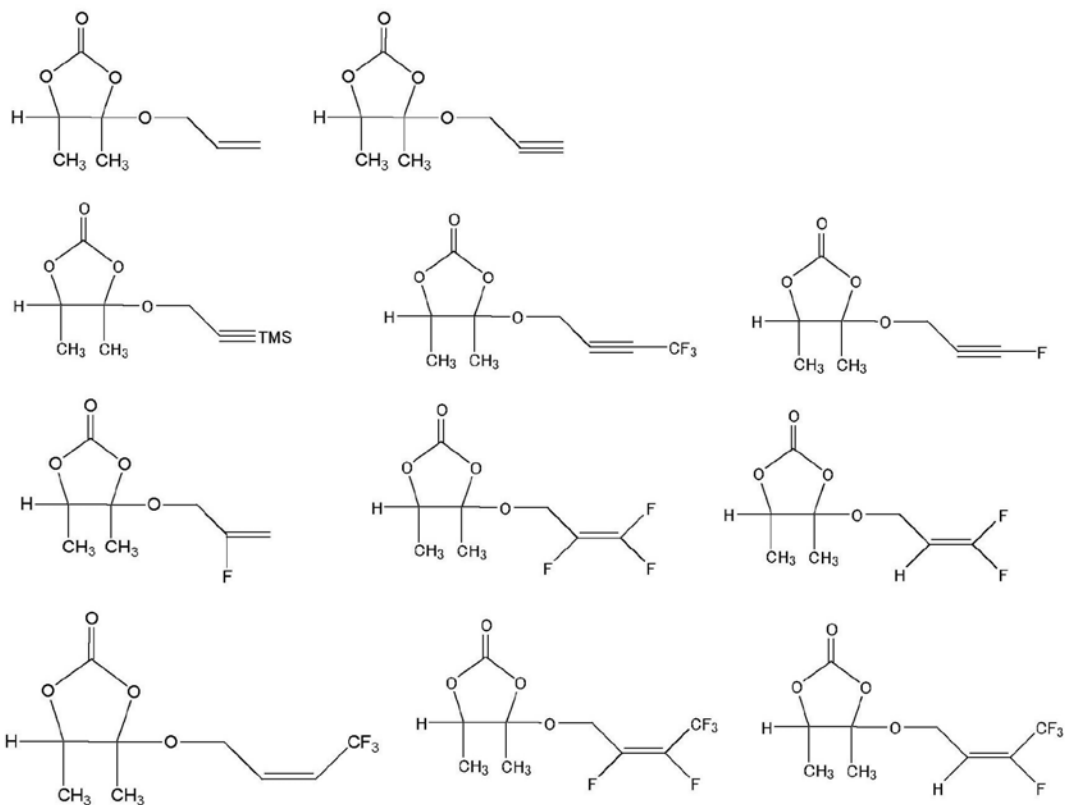




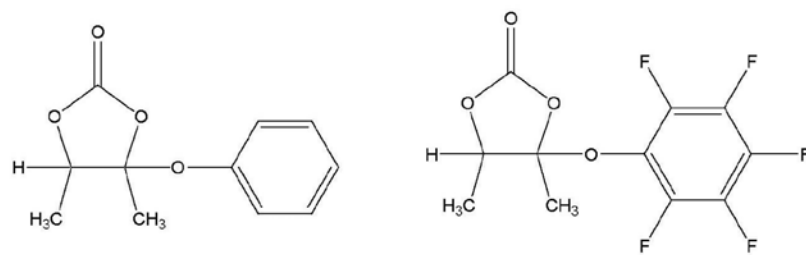
[0111]



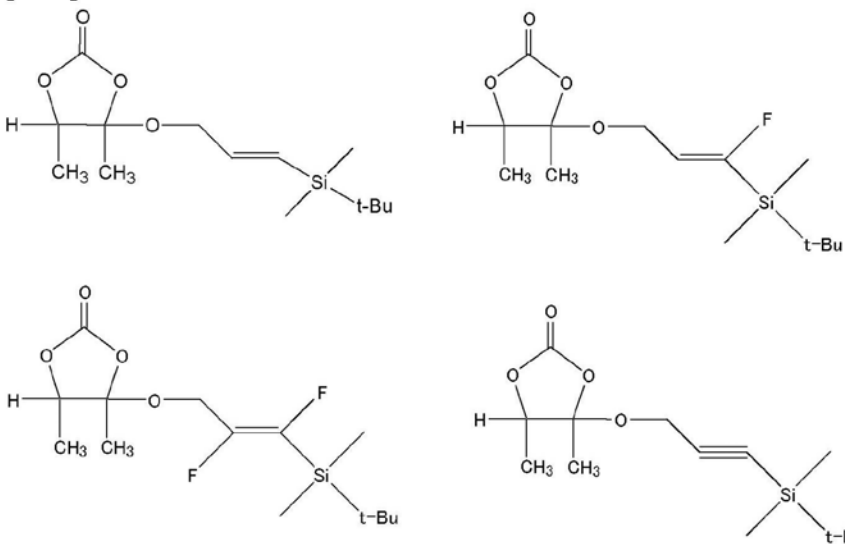
[化 7]



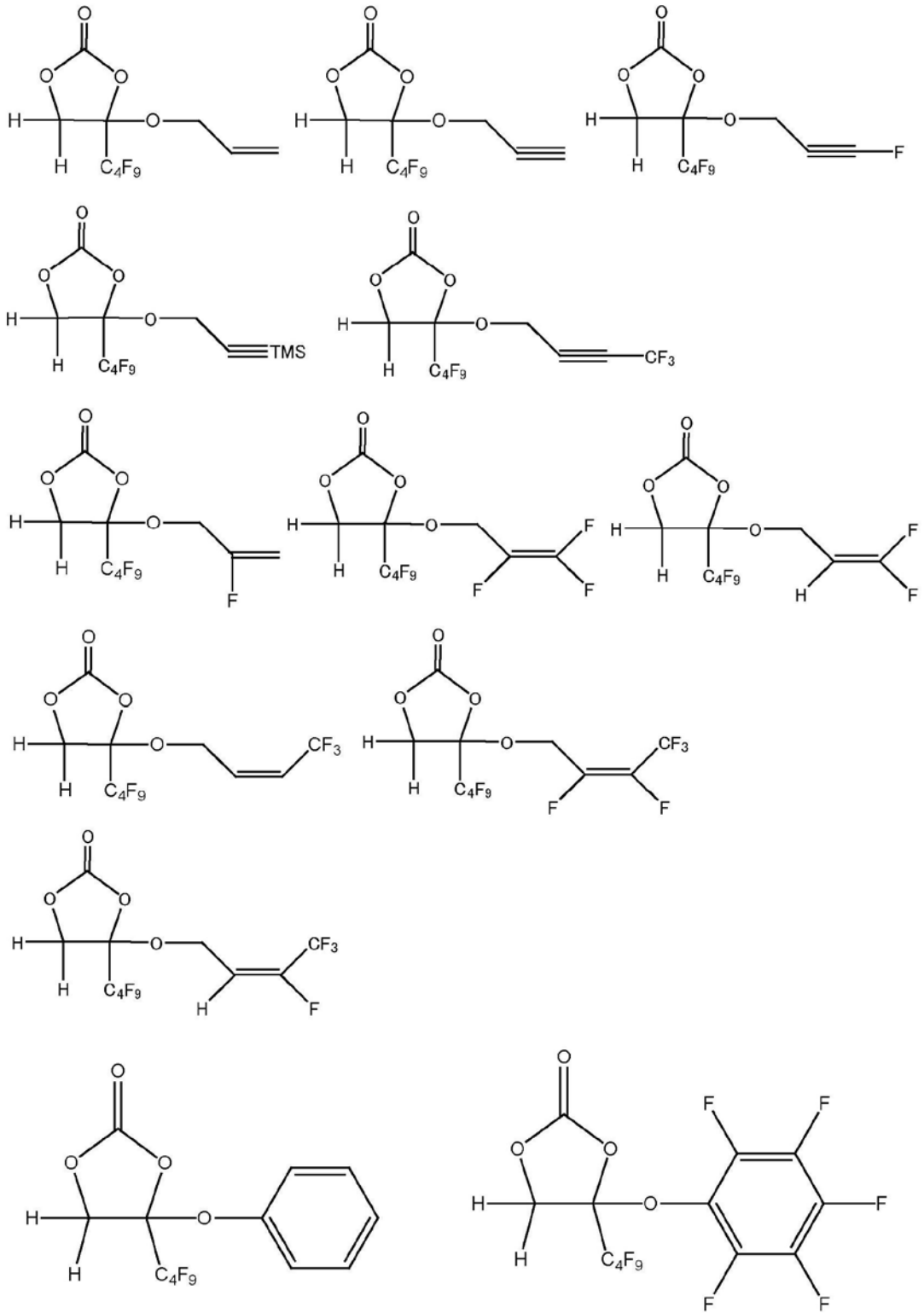
[0112]

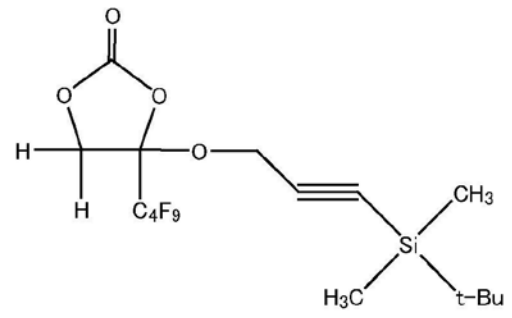
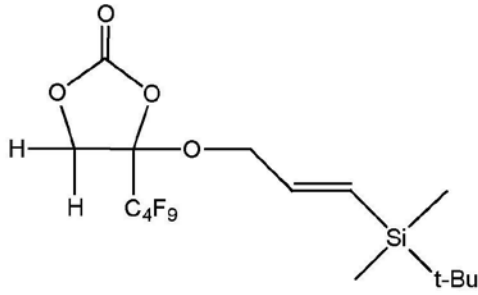


[化 8]

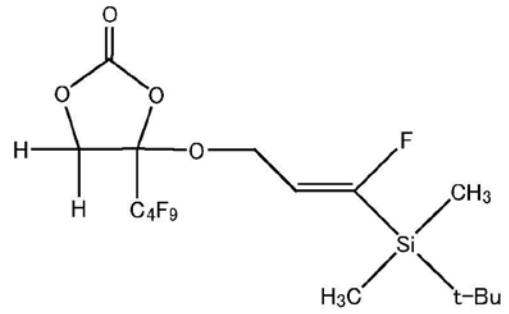
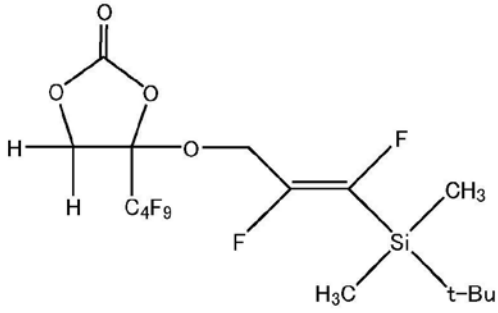


[化 9]

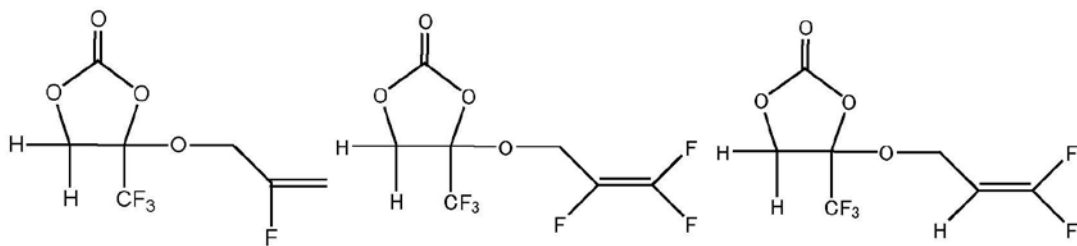
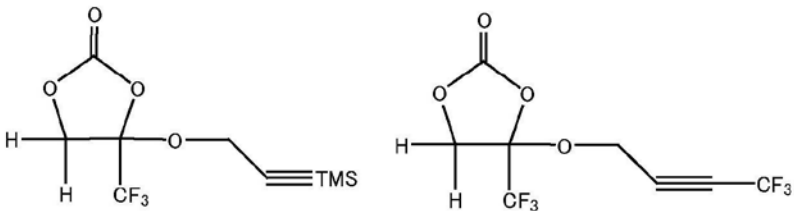
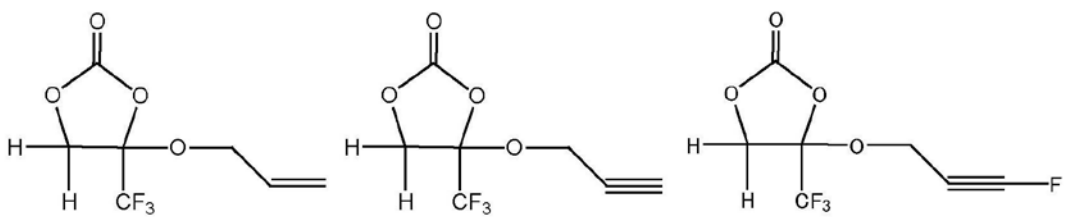




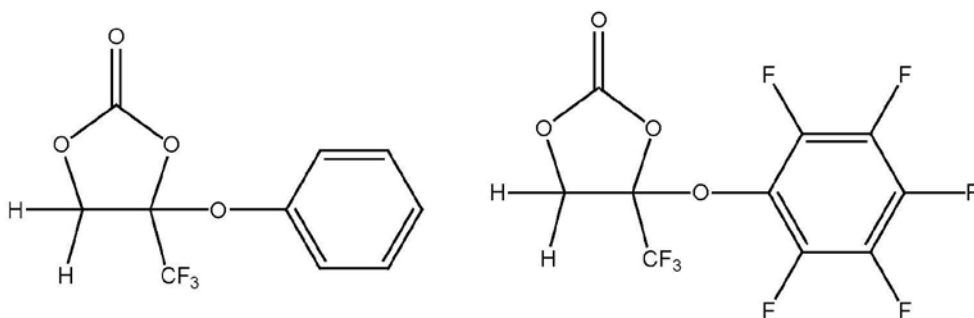
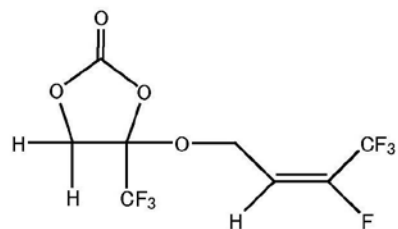
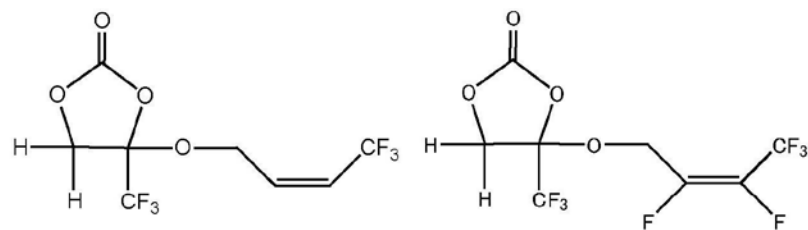
[0114]



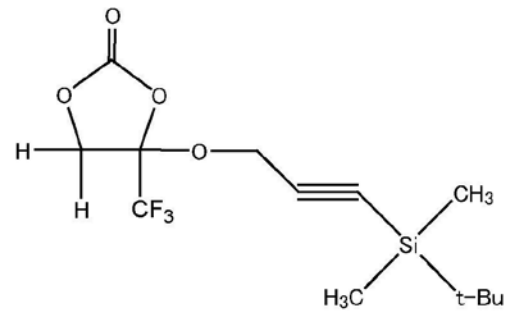
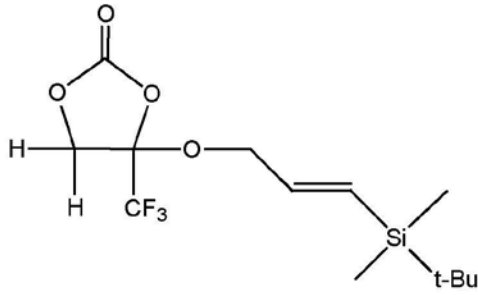
[化 11]



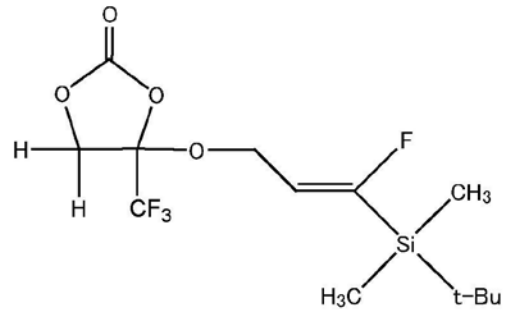
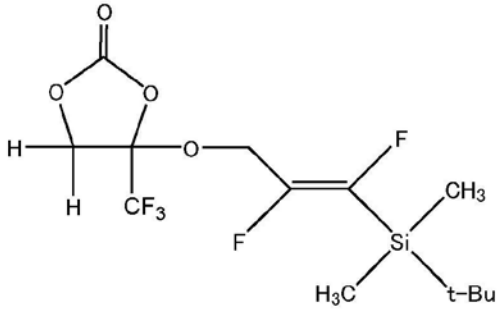
[0115]



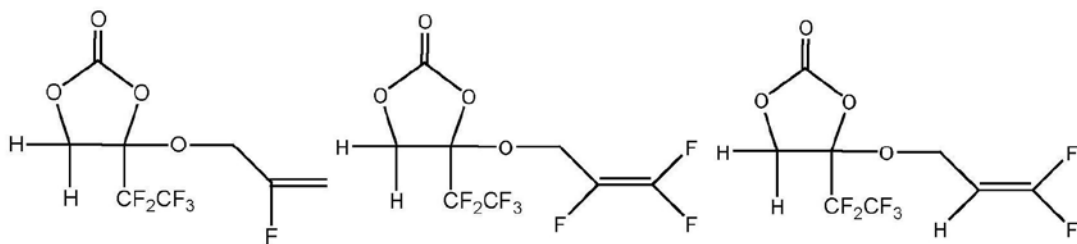
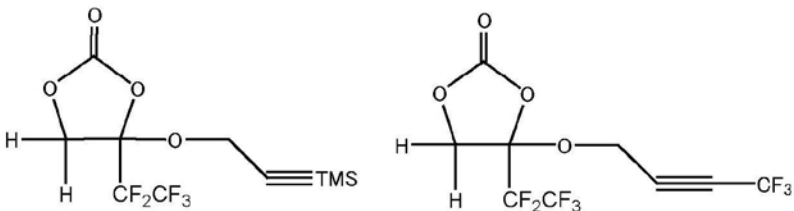
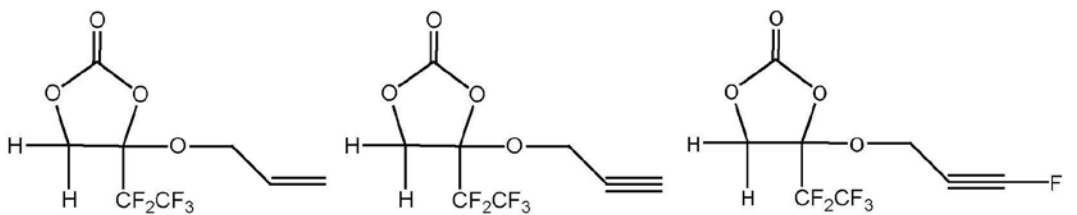
[化 12]



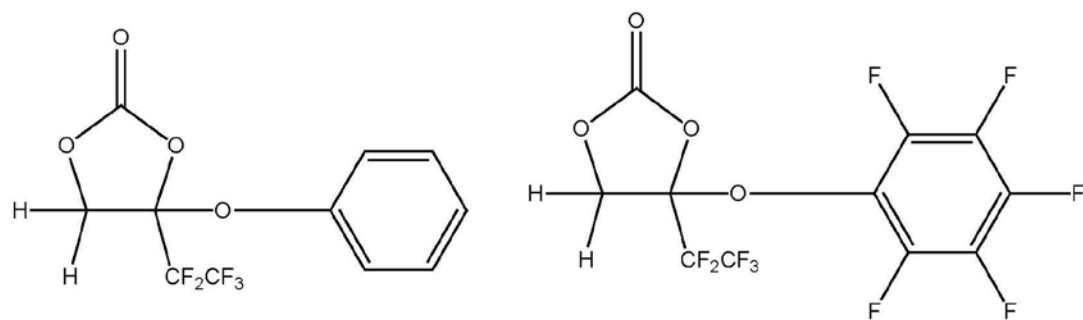
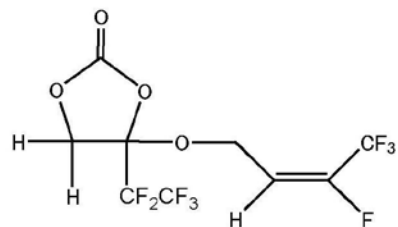
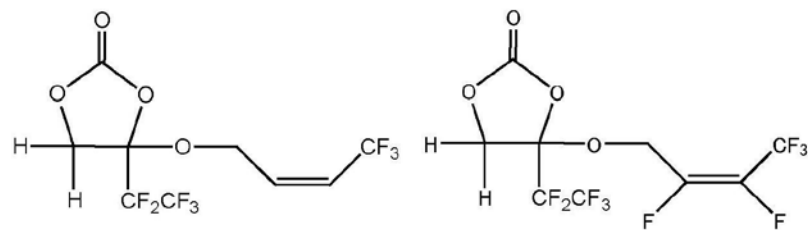
[0116]



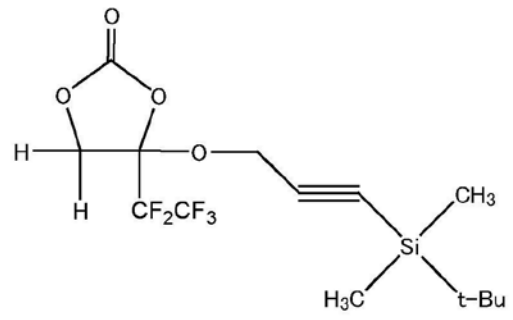
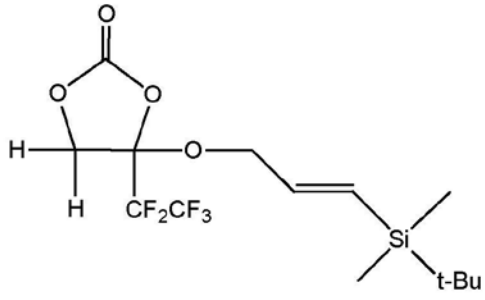
[化 13]



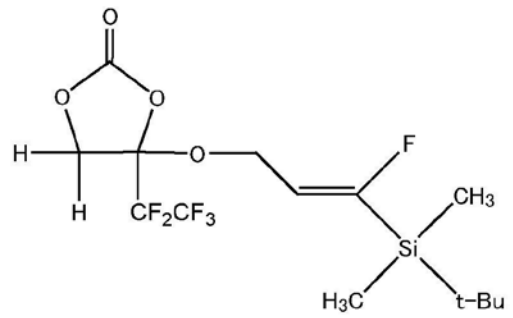
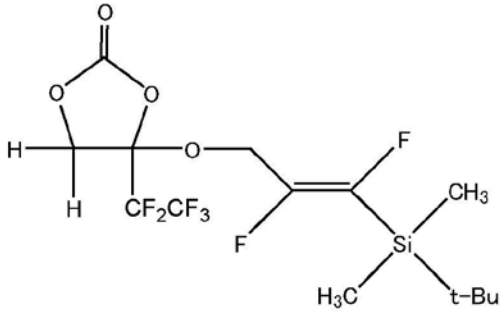
[0117]



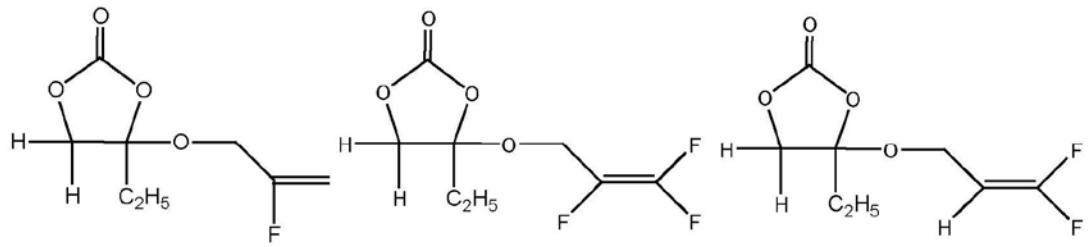
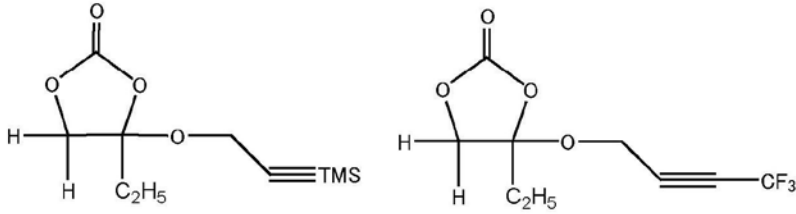
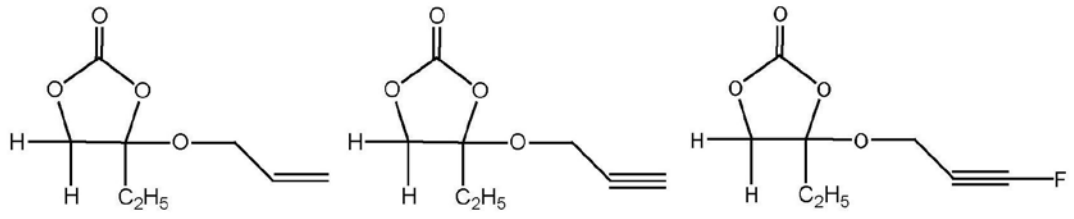
[化 14]



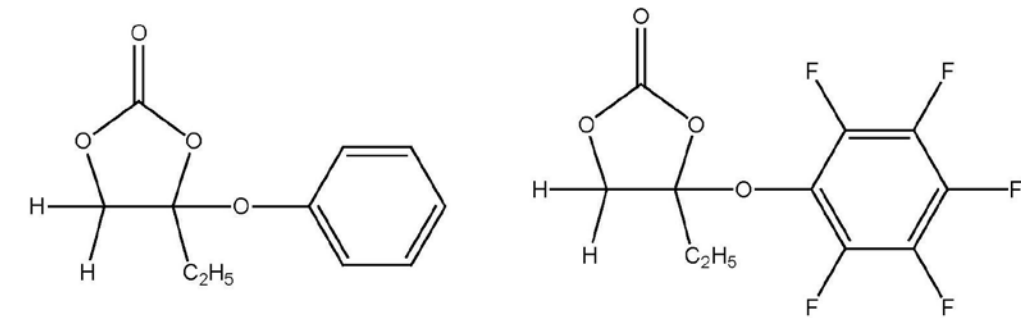
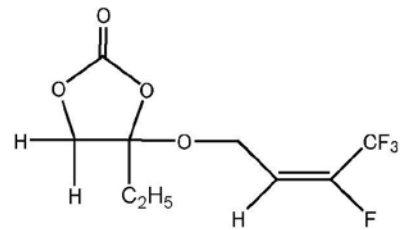
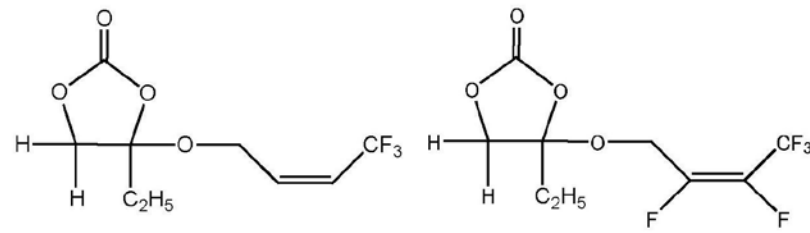
[0118]



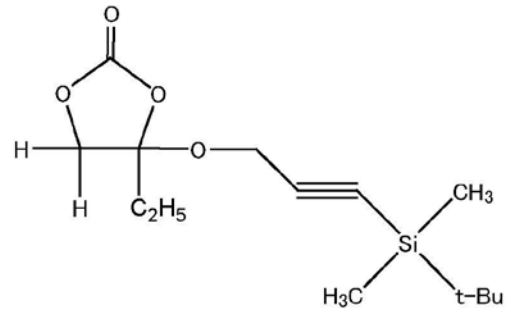
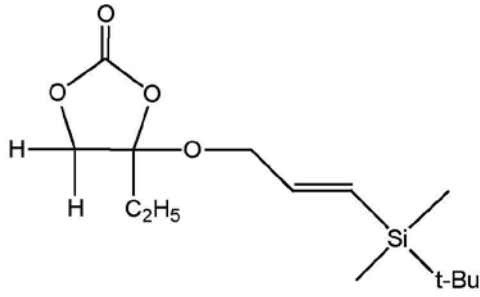
[化 15]



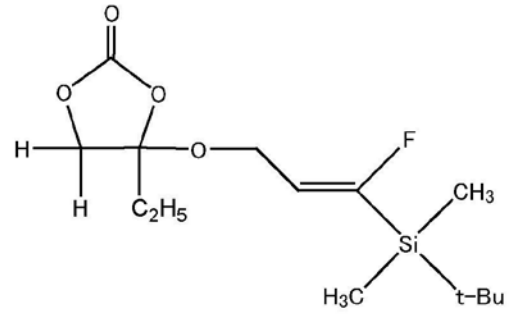
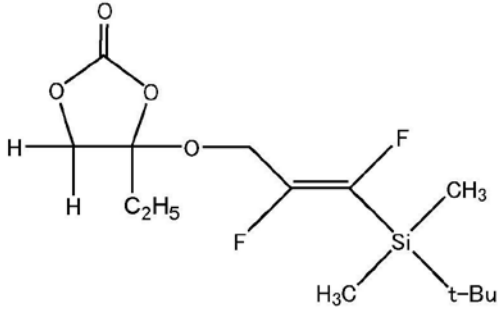
[0119]



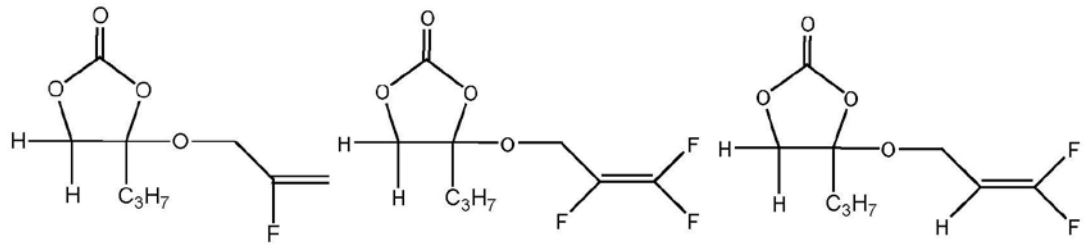
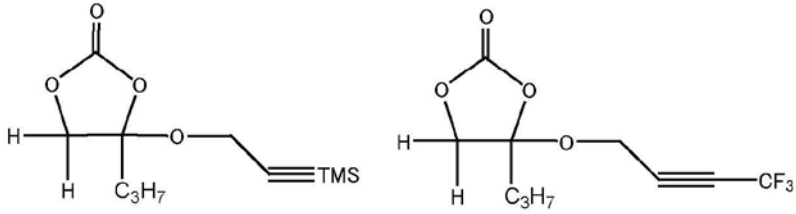
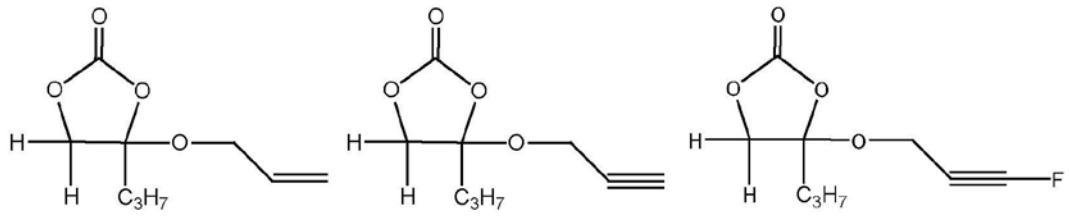
[化 16]



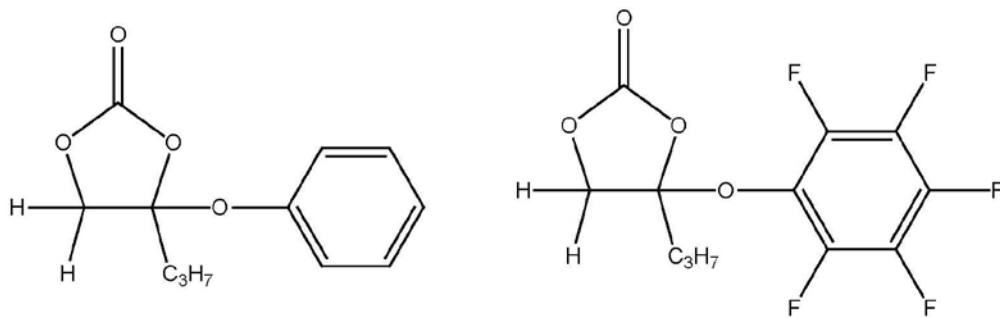
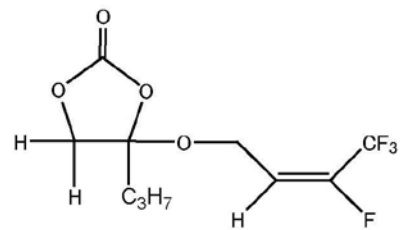
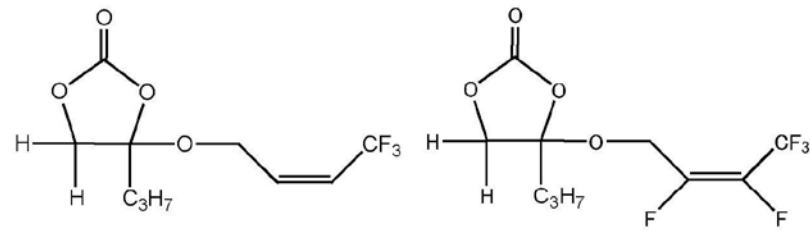
[0120]



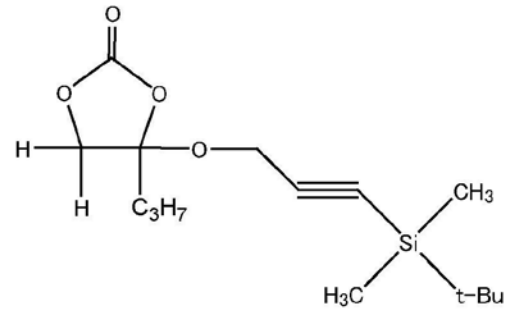
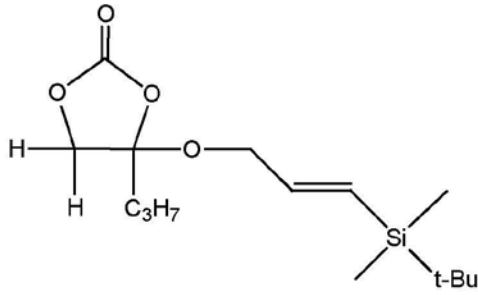
[化 17]



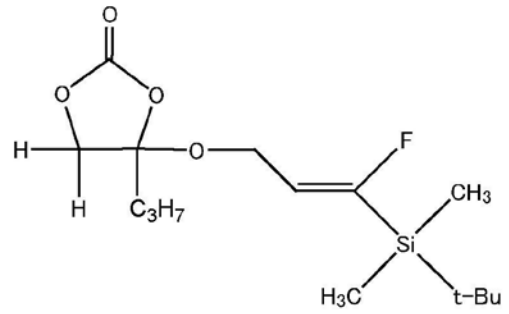
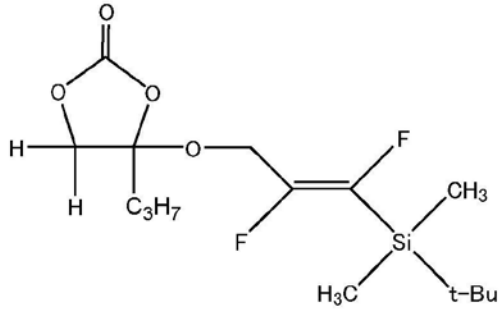
[0121]



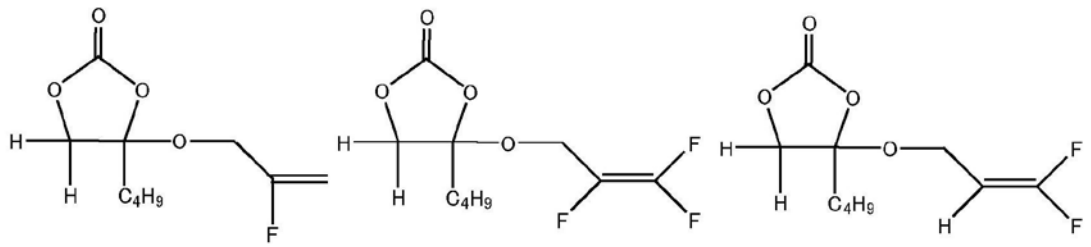
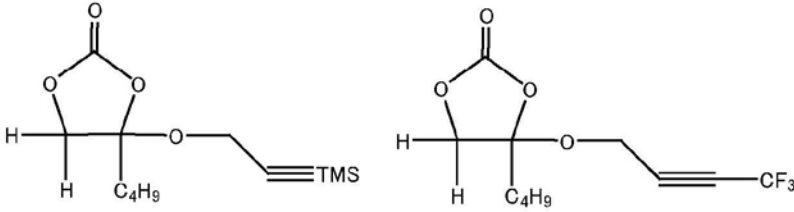
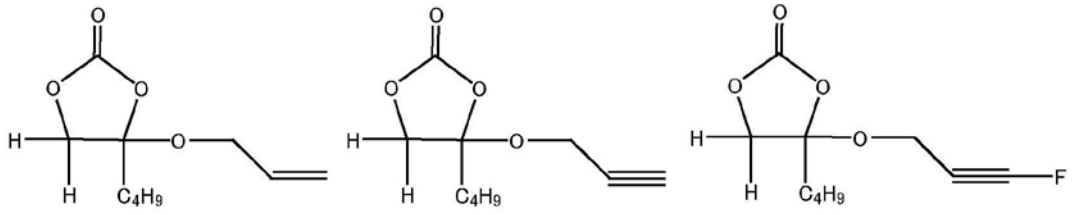
[化 18]



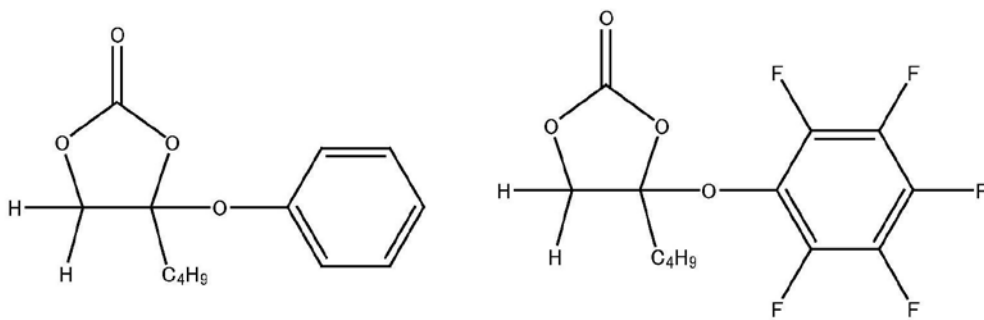
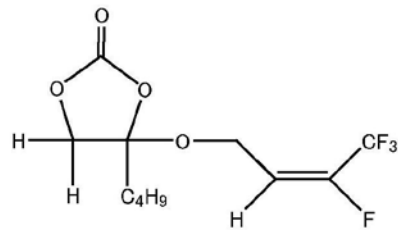
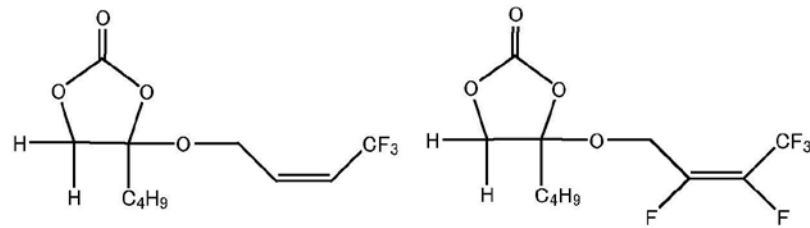
[0122]



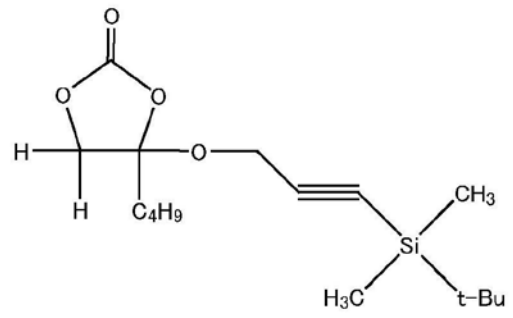
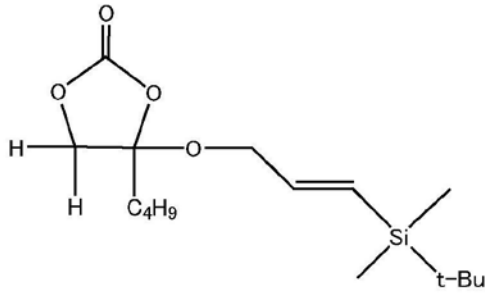
[化 19]



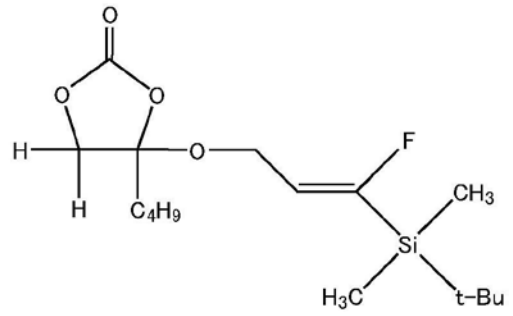
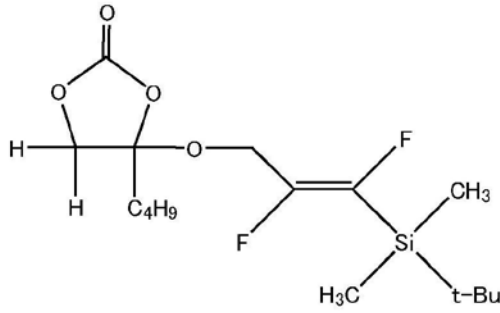
[0123]



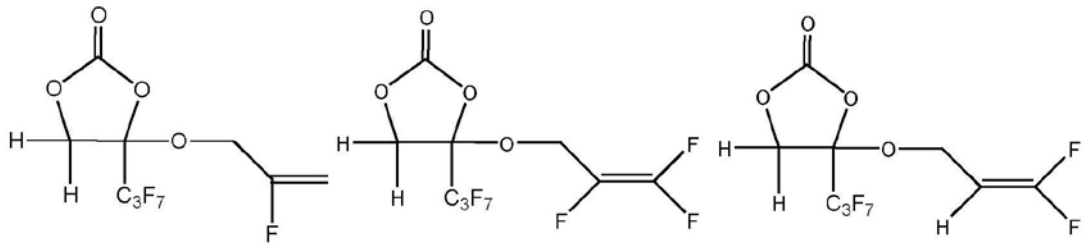
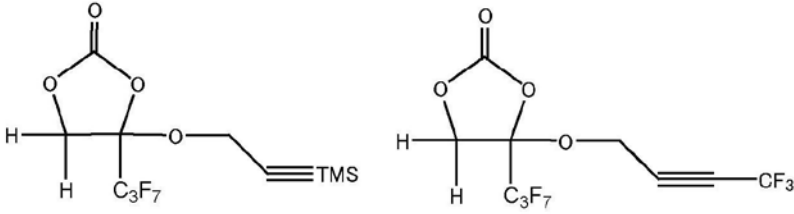
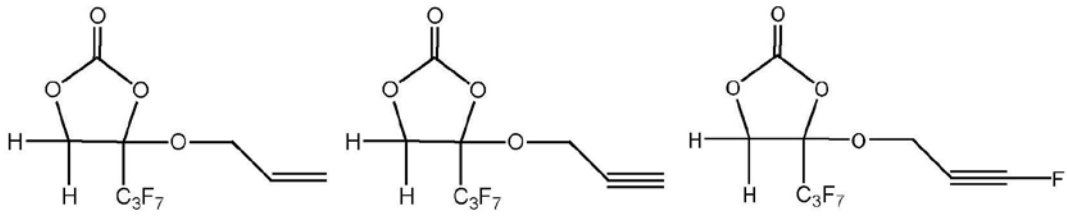
[化 20]



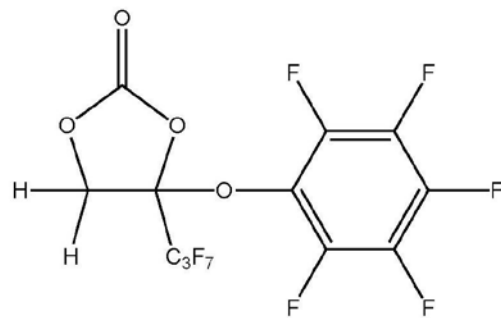
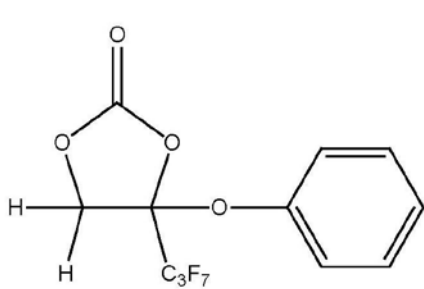
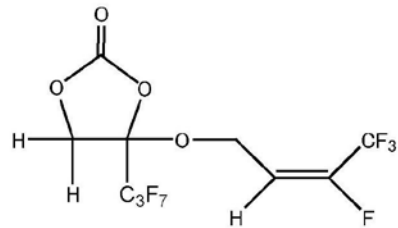
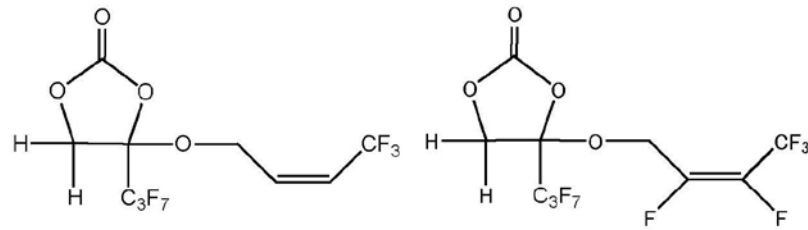
[0124]



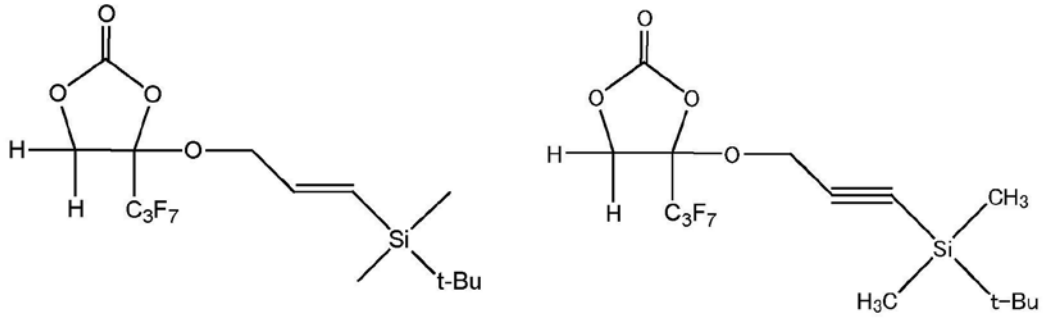
[化 21]



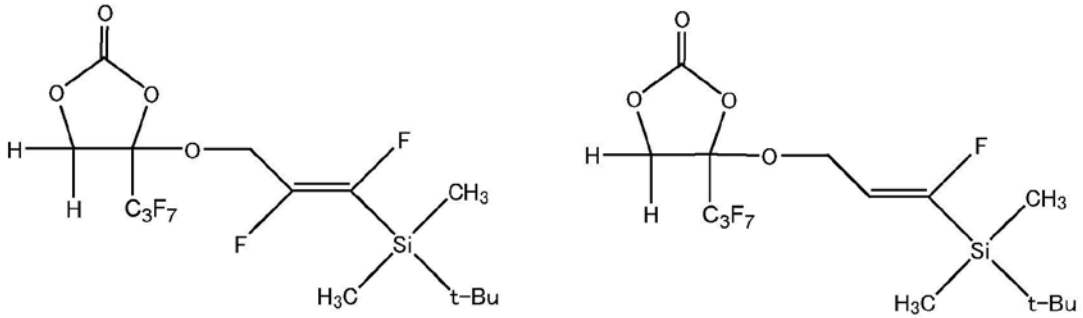
[0125]



[化 22]



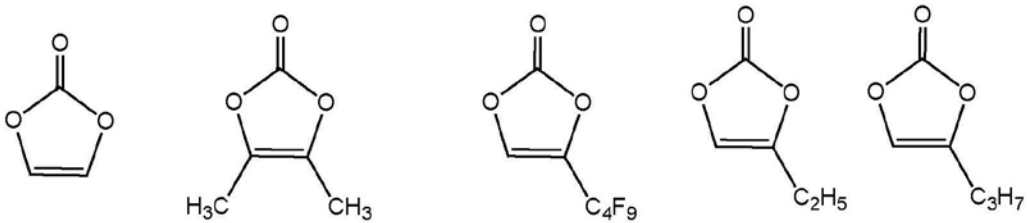
[0126]



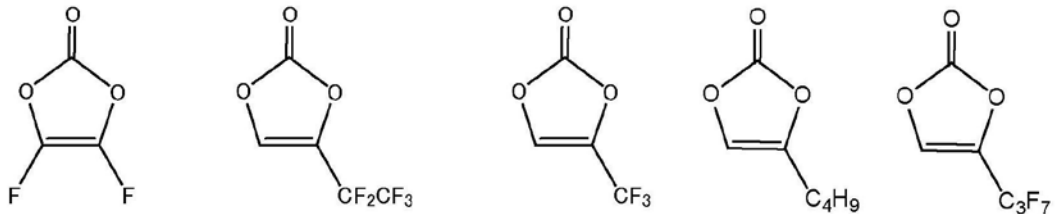
[0127] 作为式 (A) 所示的化合物的具体例,可以举出下式所示的化合物。

[0128] [化23]

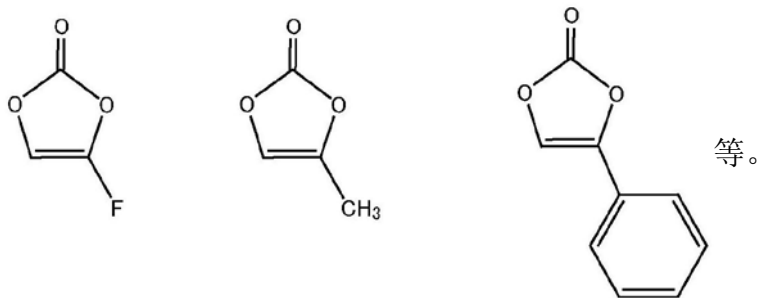
[0129] 可以举出:



[0130]



[0131]



[0132] 作为式 (B) 所示的醇的具体例,可以举出 $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{t-Bu})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{t-Bu})-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{t-Bu})-\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{TMS}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CF}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{t-Bu})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、苯酚、五氟苯酚等。

[0133] 其中,优选选自自由 $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 以及苯酚组成的组中的至少一种。

[0134] 作为式(B)所示的醇的醇盐,可以举出上述的醇的铵醇盐、金属醇盐等。作为金属醇盐,可以为1价金属的醇盐,也可以为2价金属的醇盐,可以举出例如锂、钠、钾、镁、钙、铯等的金属醇盐。

[0135] 本发明的制造方法包括下述工序:使式(A)所示的不饱和环状碳酸酯与式(B)所示的醇或其醇盐在碱的存在下进行反应,或者,使上述不饱和环状碳酸酯与上述醇盐进行反应的工序(下文中称为“反应工序”)。

[0136] 作为上述碱,没有特别限定,可以为无机碱和有机碱中的任一种。

[0137] 另外,可以为弱碱、也可以为强碱,优选为强碱。若使用强碱,则上述反应工序更顺利地进行。

[0138] 在使式(A)所示的不饱和环状碳酸酯与式(B)所示的醇的醇盐进行反应的情况下,即便不使用上述碱,反应也进行,因此可以在上述碱的存在下进行反应,也可以在上述碱不存在的情况下进行反应。

[0139] 作为上述碱,优选为选自自由碱金属或碱土金属的氢化物、碱金属或碱土金属的氢氧化物、碱金属或碱土金属的碳酸盐化合物、碱金属的碳酸氢盐化合物、碱金属或碱土金属的醇盐、碱金属或碱土金属的酰胺、胍以及胺类组成的组中的至少一种。

[0140] 作为上述氢化物,可以举出 NaH 、 LiH 、 CaH_2 等。

[0141] 作为上述氢氧化物,可以举出 LiOH 、 KOH 、 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等。

[0142] 作为上述碳酸盐化合物,可以举出 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 CaCO_3 、 CsCO_3 等。

[0143] 作为上述碳酸氢盐化合物,可以举出 NaHCO_3 、 KHCO_3 等。

[0144] 作为上述醇盐,可以举出甲醇钾、乙醇钾、丙醇钾、丁醇钾、甲醇钠、乙醇钠、丙醇钠、丁醇钠等。

[0145] 作为上述胺类,可以举出三乙胺、二异丙基乙胺、三丁胺、乙基二异丙胺、吡啶、咪唑、N-甲基咪唑、N,N'-二甲氨基吡啶、甲基吡啶、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)等。

[0146] 作为上述酰胺,可以举出氨基钠、二异丙胺锂等。

[0147] 作为上述碱,优选为选自自由 NaH 、 LiH 、胍以及胺类组成的组中的至少一种,更优选为选自自由 NaH 和胺类组成的组中的至少一种。

[0148] 另外,也可以采用丁基锂、N-甲基吗啉之类的碱。

[0149] 基于式(A)所示的环状碳酸酯的量,上述反应工序中使用的碱的量优选为0.01当量~1.1当量。

[0150] 碱也可以过量使用,基于式(A)所示的环状碳酸酯的量,碱的量优选为1摩尔%~25摩尔%以下、更优选为1摩尔%~10摩尔%以下、进一步优选为1摩尔%~6摩尔%。

[0151] 上述反应工序中,基于式(A)所示的环状碳酸酯,式(B)所示的醇或其醇盐的各量优选为0.9当量~1.1当量。

[0152] 另外,式(B)所示的醇或其醇盐也可以过量使用,基于式(A)所示的环状碳酸酯,该醇或其醇盐优选为1当量~20当量、更优选为1.1当量~10当量。

[0153] 上述反应工序可以在溶剂(不包括式(B)所示的醇)的存在下进行。作为溶剂,优选非质子性的溶剂,可以举出例如四氢呋喃、乙二醇二甲醚、二乙基烷氧基烯、乙腈等。

[0154] 本发明的制造方法中,也可以使用式(B)所示的醇作为溶剂,因此,即便不使用上述溶剂(不包括式(B)所示的醇)也能进行反应。

[0155] 反应工序中的温度优选为20℃以下、更优选为5℃以下。另外,优选为0℃以上。

[0156] 反应时间没有特别限定,例如为60分钟~240分钟。

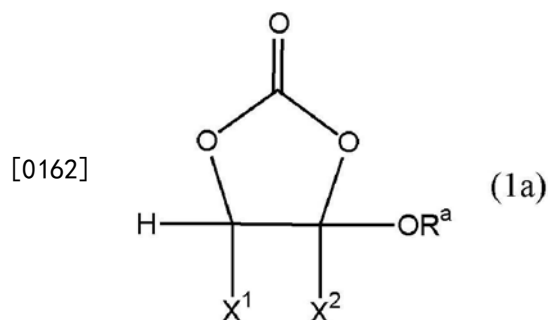
[0157] 上述反应工序中得到的混合物可以利用例如沉析、结晶等公知的方法分离成各成分。

[0158] 本发明的环状碳酸酯的制造方法通过使碳酸亚乙烯酯类与具有不饱和基团的特定化合物选择性地发生反应,能够简便地得到具有不饱和基团的环状碳酸酯。另外,由于选择性地反应,因而能够得到杂质少的环状碳酸酯。此外,能够制造后述新型的环状碳酸酯。

[0159] 通过本发明的制造方法得到的环状碳酸酯中的下述环状碳酸酯为新型化合物。

[0160] 本发明的环状碳酸酯为下述式(1a):

[0161] [化 24]



[0163] (式中, X^1 和 X^2 相同或不同,为氢原子、氟原子或1价有机基团。 R^a 为包含1个以上碳-碳三键的1价有机基团、或者包含氟原子和1个以上碳-碳不饱和键的1价有机基团。)所示的物质。

[0164] 作为上述 X^1 和 X^2 ,可以举出与上述本发明的制造方法相同的物质,优选方式也相同。

[0165] 例如,上述 X^1 和 X^2 相同或不同,优选为氢原子、氟原子、或者可以具有氟原子的烷基、芳基、烷氧基烷基或芳氧基烷基。

[0166] 上述 X^1 为氢原子以外的取代基时,本发明的环状碳酸酯包括立体异构体。在包括立体异构体的情况下,本发明的环状碳酸酯可以为以任意比例包含顺式体、反式体的混合物,也可以为任一种结构所示的化合物。

[0167] 作为上述 R^a ,在作为上述式(1)中的R示出的基团中,只要是包含1个以上碳-碳三键的1价有机基团、或者包含氟原子和1个以上碳-碳不饱和键的1价有机基团即可。

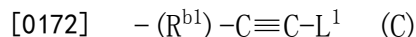
[0168] 上述包含氟原子和1个以上碳-碳不饱和键的1价有机基团优选为包含氟原子和碳-碳双键的1价有机基团。

[0169] 上述 R^a 优选为可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的碳原子数为1~10的烷基。上述碳原子数为1~10的烷基具有1个以上的碳-碳三键、或1个以上的碳-碳双键。在具有碳-碳双键的情况下,与碳-碳双键结合的取代基的几何异构可以为E、Z中的

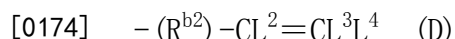
任一种,也可以为以任意比例包含它们的混合物。

[0170] 作为本发明的新型环状碳酸酯的具体例,可以举出作为式(1)所示的化合物的具体例所例示出的化合物。可以举出具有包含1个以上碳-碳三键的1价有机基团、或者包含氟原子和1个以上碳-碳不饱和键的1价有机基团作为R的化合物。

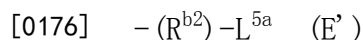
[0171] 本发明的环状碳酸酯中, X^1 和 X^2 相同或不同,为氢原子、氟原子、或者可以具有氟原子的烷基、芳基、烷氧基烷基或芳氧基烷基, R^a 优选为下述式(C)所示的基团、下述式(D)所示的基团、或下述式(E')所示的基团。



[0173] (R^{b1} 为在碳-碳原子间可以包含氧原子或碳-碳不饱和键的亚烷基。 L^1 为氢原子、氟原子、可以具有氟原子的碳原子数为1~7的甲硅烷基或芳基、或者可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的碳原子数为1~7的烷基。)



[0175] (R^{b2} 为单键、或者在碳-碳原子间可以包含氧原子或不饱和键的亚烷基。 L^2 、 L^3 和 L^4 相同或不同,为氢原子、氟原子、可以具有氟原子的碳原子数为1~8的甲硅烷基、或者可以具有2价以上的杂原子和氟原子中的任一者或两者的碳原子数为1~8的烷基或芳基。其中, L^2 、 L^3 和 L^4 中的至少一者包含氟原子。)



[0177] (R^{b2} 与上述相同。 L^{5a} 为包含芳香环的基团。其中, L^{5a} 包含氟原子。)

[0178] 上述式(D)中,与碳-碳双键结合的取代基的几何异构可以为E、Z中的任一种,也可以为以任意比例包含它们的混合物。

[0179] 上述 R^{b1} 的碳原子数优选为1~8、更优选为1~5、进一步优选为1~3。

[0180] 上述 R^{b2} 的碳原子数优选为0~8、更优选为0~5、进一步优选为1~3。

[0181] 作为上述 L^{5a} ,可以举出全氟苯基等。

[0182] 作为上述式(E')所示的优选基团,可以举出包含氟原子的芳基。

[0183] 本发明的环状碳酸酯也优选为上述的式(1-1)所示的化合物。

[0184] 上述 R^a 也优选为具有2价以上的杂原子和1个以上碳-碳不饱和键的碳原子数为10以下的烷基,2价以上的杂原子也优选为氧原子或硅原子。

[0185] 本发明的环状碳酸酯通过具有上述结构,从而作为医药农药化合物等各种化学药品及其中间体等有用。

[0186] 本发明的环状碳酸酯可以通过上述本发明的制造方法来制造。

[0187] 实施例

[0188] 下面举出实施例来更详细地说明本发明。需要说明的是,各物性通过下述方法进行测定。

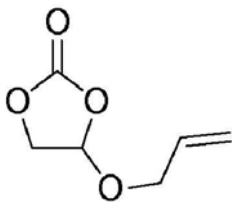
[0189] 实施例1

[0190] <4-烯丙氧基-1,3-二氧戊环-2-酮的制造>

[0191] 将碳酸亚乙烯酯(8.6g、100mmol)与三乙胺(1.0g、10mmol)进行混合,在氮气置换后,于0°C滴加烯丙醇(5.8g、100mmol),之后在室温下进行1小时搅拌。反应后用1N盐酸进行中和,之后用饱和碳酸氢钠水溶液进行清洗。对有机层进行干燥、浓缩,得到下式所示的目标物13.1g(收率91%)。

[化 25]

[0192]



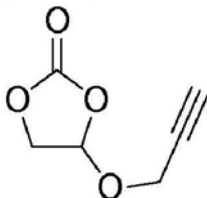
[0193] 实施例2

[0194] <4-(2-丙炔氧基)-1,3-二氧戊环-2-酮的制造>

[0195] 将碳酸亚乙烯酯(8.6g、100mmol)与三乙胺(1.0g、10mmol)进行混合,在氮气置换后,于0℃滴加快丙醇(5.6g、100mmol),之后在室温下进行1小时搅拌。反应后用1N盐酸进行中和,之后用饱和碳酸氢钠水溶液进行清洗。对有机层进行干燥、浓缩,得到下式所示的目标物12.2g(收率86%)。

[化 26]

[0196]



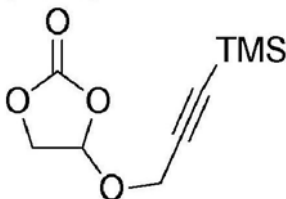
[0197] 实施例3

[0198] <4-{(3-三甲基甲硅烷基)2-丙炔氧基}-1,3-二氧戊环-2-酮的制造>

[0199] 将碳酸亚乙烯酯(8.6g、100mmol)与三乙胺(1.0g、10mmol)进行混合,在氮气置换后,于0℃滴加3-三甲基甲硅烷基快丙醇(12.8g、100mmol),之后在室温下进行1小时搅拌。反应后用1N盐酸进行中和,之后用饱和碳酸氢钠水溶液进行清洗。对有机层进行干燥、浓缩,得到下式所示的目标物18.2g(收率85%)。

[化 27]

[0200]



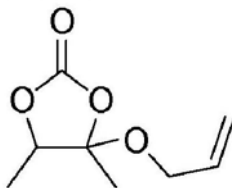
[0201] 实施例4

[0202] <4-烯丙氧基-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮的制造>

[0203] 将4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯(114mg、1mmol)与三乙胺(10mg、0.1mmol)进行混合,在氮气置换后,于0℃滴加烯丙醇(58mg、1mmol)。将该溶液恢复到室温,进行1小时搅拌,得到下式所示的目标物137mg(收率80%)。

[化 28]

[0204]



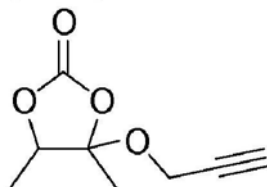
[0205] 实施例5

[0206] <4,5-二甲基-4-(2-丙炔氧基)-1,3-二氧戊环-2-酮的制造>

[0207] 将4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯(114mg、1mmol)与三乙胺(10mg、0.1mmol)进行混合,在氮气置换后,于0℃滴加丙炔醇(56mg、1mmol)。将该溶液恢复到室温,进行1小时搅拌,得到下式所示的目标物144mg(收率85%)。

[化 29]

[0208]



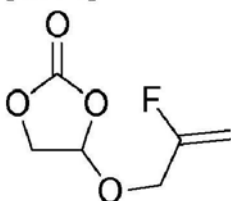
[0209] 实施例6

[0210] <4-(2-氟烯丙氧基)-1,3-二氧戊环-2-酮的制造>

[0211] 将碳酸亚乙烯酯(86mg、1mmol)与三乙胺(10mg、0.1mmol)进行混合,在氮气置换后,于0℃滴加2-氟烯丙醇(76mg、1mmol)。将该溶液恢复到室温,进行1小时搅拌,得到下式所示的目标物146mg(收率90%)。

[化 30]

[0212]



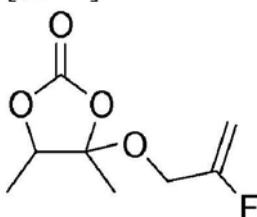
[0213] 实施例7

[0214] <4-(2-氟烯丙氧基)-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮的制造>

[0215] 将4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯(114mg、1mmol)与三乙胺(10mg、0.1mmol)进行混合,在氮气置换后,于0℃滴加2-氟烯丙醇(76mg、1mmol)。将该溶液恢复到室温,进行1小时搅拌,得到下式所示的目标物148mg(收率78%)。

[化 31]

[0216]



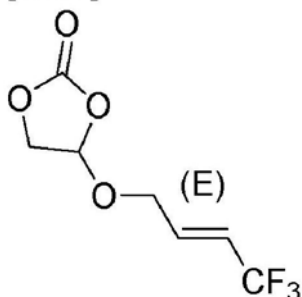
[0217] 实施例8

[0218] <4-((E)-4,4,4-三氟-2-丁烯氧基)-1,3-二氧戊环-2-酮的制造>

[0219] 将碳酸亚乙烯酯(86mg、1mmol)与三乙胺(10mg、0.1mmol)进行混合,在氮气置换后,于0℃滴加(E)-4,4,4-三氟-2-丁烯-1-醇(126mg、1mmol)。将该溶液恢复到室温,进行1小时搅拌。得到下式所示的目标物195mg(收率92%)。

[化 32]

[0220]



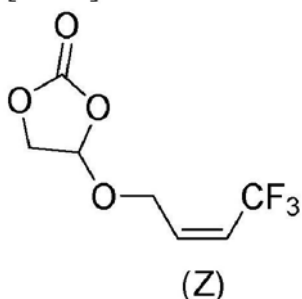
[0221] 实施例9

[0222] <4-((Z)-4,4,4-三氟-2-丁烯氧基)-1,3-二氧戊环-2-酮的制造>

[0223] 将碳酸亚乙烯酯 (86mg、1mmol) 与三乙胺 (10mg、0.1mmol) 进行混合,在氮气置换后,于0℃滴加(Z)-4,4,4-三氟-2-丁烯-1-醇 (126mg、1mmol)。将该溶液恢复到室温,进行1小时搅拌。得到下式所示的目标物190mg (收率90%)。

[化 33]

[0224]



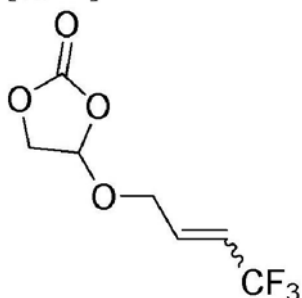
[0225] 实施例10

[0226] <4-((E,Z)-4,4,4-三氟-2-丁烯氧基)-1,3-二氧戊环-2-酮的制造>

[0227] 将碳酸亚乙烯酯 (86mg、1mmol) 与三乙胺 (10mg、0.1mmol) 进行混合,在氮气置换后,于0℃滴加(E,Z)-4,4,4-三氟-2-丁烯-1-醇 (126mg、1mmol、E体:Z体=50:50)。将该溶液恢复到室温,进行1小时搅拌。得到下式所示的目标物190mg (收率90%)。

[化 34]

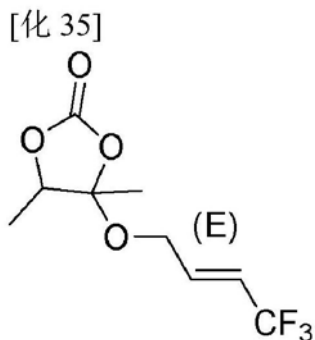
[0228]



[0229] 实施例11

[0230] <4-((E)-4,4,4-三氟-2-丁烯氧基)-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮的制造>

[0231] 将4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯 (86mg、1mmol) 与三乙胺 (10mg、0.1mmol) 进行混合,在氮气置换后,于0℃滴加(E)-4,4,4-三氟-2-丁烯-1-醇 (126mg、1mmol)。将该溶液恢复到室温,进行1小时搅拌。得到下式所示的目标物163mg (收率68%)。

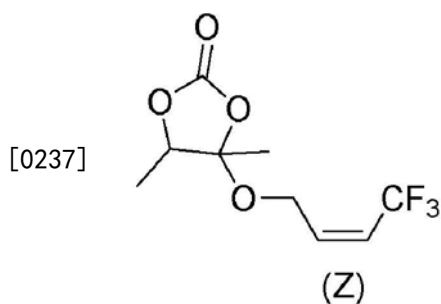


[0233] 实施例12

[0234] <4-((Z)-4,4,4-三氟-2-丁烯氧基)-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮的制造>

[0235] 将4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯(86mg、1mmol)与三乙胺(10mg、0.1mmol)进行混合,在氮气置换后,于0℃滴加(Z)-4,4,4-三氟-2-丁烯-1-醇(126mg、1mmol)。将该溶液恢复到室温,进行1小时搅拌。得到下式所示的目标物158mg(收率66%)。

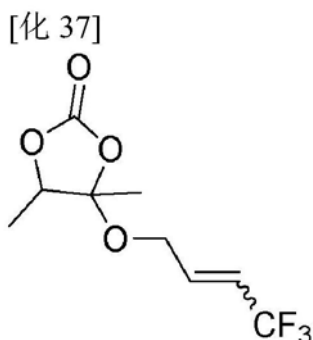
[0236] [化 36]



[0238] 实施例13

[0239] <4-((E,Z)-4,4,4-三氟-2-丁烯氧基)-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮的制造>

[0240] 将4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯(86mg、1mmol)与三乙胺(10mg、0.1mmol)进行混合,在氮气置换后,于0℃滴加(E,Z)-4,4,4-三氟-2-丁烯-1-醇(126mg、1mmol、E体:Z体=50:50)。将该溶液恢复到室温,进行1小时搅拌。得到下式所示的目标物158mg(收率66%)。



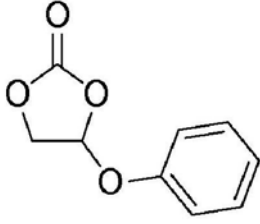
[0242] 实施例14

[0243] <4-苯氧基-1,3-二氧戊环-2-酮的制造>

[0244] 将碳酸亚乙烯酯(86mg、1mmol)与三乙胺(10mg、0.1mmol)进行混合,在氮气置换后,于0℃滴加苯酚(109mg、1mmol)。将该溶液恢复到室温,进行1小时搅拌。得到下式所示的目标物126mg(收率70%)。

[化 38]

[0245]



[0246] 工业实用性

[0247] 本发明的制造方法能够制造新型的环状碳酸酯。本发明的新型的环状碳酸酯能够用作医药农药化合物等各种化学药品及其中间体等。