

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5885159号  
(P5885159)

(45) 発行日 平成28年3月15日(2016.3.15)

(24) 登録日 平成28年2月19日(2016.2.19)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C O 7 D 263/22</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D	263/22
<b>C O 7 D 265/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D	265/10
<b>C O 7 D 263/52</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D	263/52
<b>C O 7 D 498/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D	498/04 1 0 3
<b>C O 7 B 61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 B	61/00 3 0 0

請求項の数 4 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2012-28845 (P2012-28845)  
 (22) 出願日 平成24年2月13日(2012.2.13)  
 (65) 公開番号 特開2013-163668 (P2013-163668A)  
 (43) 公開日 平成25年8月22日(2013.8.22)  
 審査請求日 平成27年1月29日(2015.1.29)

(73) 特許権者 504139662  
 国立大学法人名古屋大学  
 愛知県名古屋市千種区不老町1番  
 (74) 代理人 100094190  
 弁理士 小島 清路  
 (74) 代理人 100151644  
 弁理士 平岩 康幸  
 (72) 発明者 齋藤 進  
 名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人  
 名古屋大学内  
 (72) 発明者 野依 良治  
 名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人  
 名古屋大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状ウレタンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

極性を有する有機溶媒を含む反応系において、下記一般式(11)で表される化合物の存在下、アミノアルコールと、二酸化炭素とを反応させる工程を備える環状ウレタン化合物の製造方法において、

上記有機溶媒の双極子モーメントが3.60以上であり、

上記反応系の圧力が0.5~30 atmであることを特徴とする環状ウレタン化合物の製造方法。



〔式中、M<sup>+</sup>は、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、又は、一般式R<sup>1</sup><sub>1</sub><sub>4</sub>N<sup>+</sup>(式中、各R<sup>1</sup><sub>1</sub>は、互いに独立して、炭素原子数1~20の炭化水素基である)で表されるアルキルアンモニウムイオンであり、X<sup>m-</sup>は、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HO<sup>-</sup>、HCOO<sup>-</sup>、又はCH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>であり、mは1又は2である。〕

【請求項2】

上記極性溶媒が、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及びN-メチルピロリドンから選ばれた少なくとも1種である請求項1に記載の環状ウレタン化合物の製造方法。

【請求項3】

上記一般式(11)で表される化合物がセシウム化合物である請求項1又は2に記載の環状ウレタン化合物の製造方法。

## 【請求項 4】

上記一般式(11)で表される化合物が、Li、Na、K、Rb又はCsを含む塩であり、上記反応系に、上記塩を構成する金属元素のキレート化剤が添加される請求項1乃至3のいずれか一項に記載の環状ウレタン化合物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、環状ウレタンを製造する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を有用な化合物に変換し、化学製品や燃料として利用することが注目されている。二酸化炭素は、工場等の排気ガス等から回収できるので、二酸化炭素を利用すれば、炭素資源の循環利用が可能となる。また、二酸化炭素は、低毒性・不燃性であり、イソシアネート、ホスゲン等のような毒性の高い有機試薬の代わりに用いることが可能であることも知られている。そのため、高効率な二酸化炭素の固定化が可能になると、環境負荷の低い有機合成プロセスが実現する。

## 【0003】

二酸化炭素を固定化する反応としては、医薬、農薬等の合成中間体として有用なウレタン、ウレア等の合成に広く用いられている。

このうち、ウレタンの製造方法としては、アミン及び二酸化炭素を反応させて鎖状ウレタンを製造する方法、アミノアルコール及び二酸化炭素を反応させて環状ウレタンを製造する方法等が知られている。

## 【0004】

非特許文献1には、塩化ベンジル等のハロゲン化アルキル、炭酸セシウム、及び、テトラブチルアンモニウムヨウダイドの存在下、アミン及び二酸化炭素を反応させて鎖状ウレタンを製造する方法が開示されている。

非特許文献2には、アルカリ金属の炭酸塩、フッ化物、酢酸塩等の触媒の存在下、高圧条件で、アミン及び二酸化炭素を反応させて鎖状ウレタンを製造する方法が開示されている。

非特許文献3には、トリn-ブチルホスフィン等の有機リン化合物、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン等の塩基、及び、ジベンジルアゾジカルボキシレート等のジアルキルアゾジカルボキシレートの存在下、アミノアルコール及び二酸化炭素を反応させて環状ウレタンを製造する方法が開示されている。

非特許文献4及び5には、塩化トシル、及び、電気的に発生させた塩基の存在下、アミノアルコール及び二酸化炭素を反応させて環状ウレタンを製造する方法が開示されている。

非特許文献6には、トリフェニルアンチモンオキサイド等の有機アンチモン化合物の存在下、高圧条件で、アミノアルコール及び二酸化炭素を反応させて環状ウレタンを製造する方法が開示されている。

非特許文献7には、高圧条件で、メタノール中、アミノアルコール及び二酸化炭素を反応させて環状ウレタンを製造する方法が開示されている。

また、非特許文献8には、ブチル-3-メチルイミダゾリウムプロミド等のイオン性流体、及び、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩の存在下、高圧条件で、アミノアルコール及び二酸化炭素を反応させて環状ウレタンを製造する方法が開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0005】

【非特許文献1】J. Org. Chem. 66(2007) 1035

【非特許文献2】Green Chem. 10(2008) 111

【非特許文献3】Org. Lett. 17(2004) 2885

10

20

30

40

50

【非特許文献4】J. Org. Chem. 65(2000) 4759

【非特許文献5】Tetrahedron Lett. 43(2002) 5863

【非特許文献6】Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24(1985) 239

【非特許文献7】Green Chem. 5(2003) 340

【非特許文献8】Int. J. Mol. Sci. 7(2006) 438

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記のように、有機塩素化合物、有機金属化合物等を触媒として用いる場合には、反応を、例えば、高压条件とすることが必要となり、また、触媒に由来する副生物の廃棄方法に係る問題が発生することがある。例えば、有機塩素化合物の環境に対する悪影響は、大きな問題となっており、環境に有害な化合物を用いない又は生じない化学反応を、穏和な条件で進めることが求められている。

10

【0007】

本発明の目的は、圧力等を穏和な条件に設定して環状ウレタンを効率よく製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、極性を有する有機溶媒を含む反応系において、下記一般式(11)で表される化合物(以下、「特定化合物」という。)の存在下、アミノアルコールと、二酸化炭素とを反応させる反応工程を備える、環状ウレタンを製造する方法であり、上記有機溶媒の双極子モーメントが3.60以上であり、上記反応系の圧力が0.5~30 atmであることを特徴とする。

20



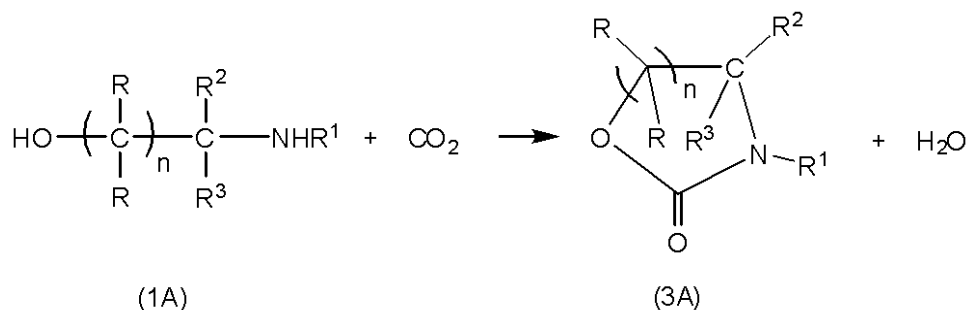
[式中、 $M^+$ は、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Rb^+$ 、 $Cs^+$ 、又は、一般式 $R^{11}N^+$ (式中、各 $R^{11}$ は、互いに独立して、炭素原子数1~20の炭化水素基である)で表されるアルキルアンモニウムイオンであり、 $X^{m-}$ は、 $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $HO^-$ 、 $HCOO^-$ 、又は $CH_3COO^-$ であり、 $m$ は1又は2である。]

【0009】

30

本発明に係る反応スキームは、下記に示され、下記一般式(1A)又は(1B)で表されるアミノアルコールは、それぞれ、下記一般式(3A)又は(3B)で表される環状ウレタンに変換される。

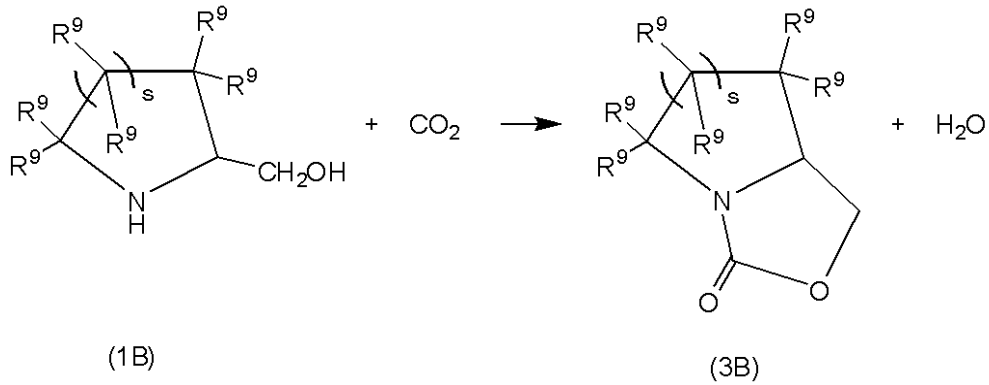
【化1】



40

(式中、 $n$ は1~3の整数であり、 $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数1~20の置換若しくは非置換の炭化水素基；カルボニル基；アルコキシメチル基、アリーロキシメチル基、アルキルアミノメチル基、アリーロアミノメチル基、アリーロチオメチル基若しくはアルキルチオメチル基又はこれらの誘導体基である。 $R^2$ は、窒素原子から2つ目の炭素原子に結合する1つの $R$ と結合して2価の有機基を形成していてもよい。)

## 【化2】



10

(式中、 $s$ は1～10の整数であり、 $R^9$ は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数1～10の置換若しくは非置換の炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アリールチオ基、又は、アルキルチオ基である。)

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明によれば、特定化合物を触媒として作用させて、 $0.5 \sim 3.0$  atmといった穏和な条件下でアミノアルコールを二酸化炭素と反応させ、環状ウレタンを効率よく製造することができる。また、反応後、特定化合物が失活しにくいことから、反応系を繰り返し使用することができる。従って、本発明の方法は、簡便であり、経済的である。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

本発明は、双極子モーメントが3.60以上である、極性を有する有機溶媒を含む反応系において、特定化合物の存在下、アミノアルコールと、二酸化炭素とを反応させる工程（以下、「反応工程」という。）を備える環状ウレタンの製造方法である。

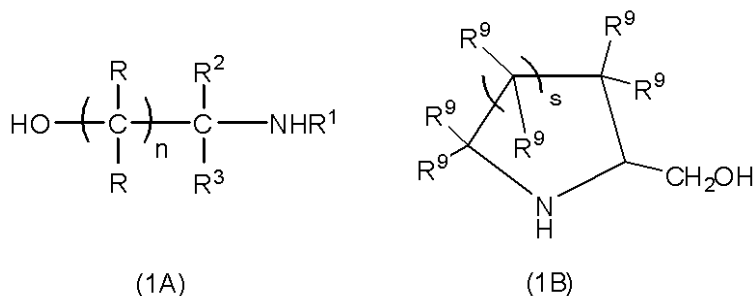
本発明において、反応工程の後、更に、環状ウレタンを回収する工程、環状ウレタンを精製する工程等を備えることができる。

## 【0012】

上記反応工程で用いられるアミノアルコールは、下記一般式(1A)及び(1B)で表される。本発明では、光学異性体を有するアミノアルコールを反応原料として用いることができる。

30

## 【化3】



40

(一般式(1A)において、 $n$ は1～3の整数であり、 $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数1～20の置換若しくは非置換の炭化水素基；カルボニル基；アルコキシメチル基、アリールオキシメチル基、アルキルアミノメチル基、アリールアミノメチル基、アリールチオメチル基若しくはアルキルチオメチル基又はこれらの誘導体基である。 $R^2$ は、窒素原子から2つ目の炭素原子に結合する1つのRと結合して2価の有機基を形成していてもよい。一般式(1B)において、 $s$ は1～10の整数であり、 $R^9$ は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数1～10の置換若しくは非置換の炭

50

化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリーロアミノ基、アリーロチオ基、又は、アルキルチオ基である。) )

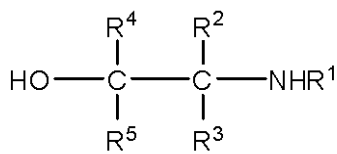
【0013】

上記一般式(1A)において、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>が、炭素原子数1~20の、置換された炭化水素基である場合、炭素原子数1~20の炭化水素基における水素原子の1つ又は2以上が、他の原子又は官能基に置換された有機基であることを意味する。他の原子としては、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子等が挙げられる。また、官能基としては、アルコキシ基、カルボニル基、カルボキシル基、メルカプト基、スルホニル基、アミノ基等が挙げられる。

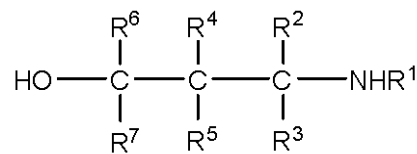
【0014】

本発明において、上記一般式(1A)で表されるアミノアルコールとして好ましい化合物は、上記一般式(1A)においてn=1の化合物、及び、n=2の化合物であり、以下に、それぞれ、一般式(1A-1)及び(1A-2)で表される。

【化4】



(1A-1)



(1A-2)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数1~20の置換若しくは非置換の炭化水素基；カルボニル基；アルコキシメチル基、アリーロキシメチル基、アルキルアミノメチル基、アリーロアミノメチル基、アリーロチオメチル基若しくはアルキルチオメチル基又はこれらの誘導体基である。R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、互いに結合して、2価の有機基を形成していてもよい。)

【0015】

上記一般式(1A)で表されるアミノアルコールとしては、2-アミノエタノール、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール、2-アミノブタノール、1-アミノ-2-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-3-メチル-1-ペンタノール、2-アミノ-4-メチル-1-ペンタノール、2-アミノ-3,3-ジメチル-1-ブタノール、2-アミノシクロヘキサノール、2-アミノ-3-フェニル-1-プロパノール、2-フェニル-2-アミノエタノール、1-フェニル-2-アミノエタノール、2,2-ジフェニル-2-アミノエタノール、1,2-ジフェニル-2-アミノエタノール、1,1-ジフェニル-2-アミノエタノール、2-アミノフェノール、N-メチルエタノールアミン等が挙げられる。

【0016】

一方、上記一般式(1B)において、R<sup>9</sup>が、炭素原子数1~10の、置換された炭化水素基である場合、炭素原子数1~10の炭化水素基における水素原子の1つ又は2以上が、他の原子又は官能基に置換された有機基であることを意味する。他の原子としては、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子等が挙げられる。また、官能基としては、アルコキシ基、カルボニル基、カルボキシル基、メルカプト基、スルホニル基、アミノ基等が挙げられる。

また、sは、好ましくは1~8である。

【0017】

上記一般式(1B)で表されるアミノアルコールとしては、2-ピロリジンメタノール、2-ピペリジンメタノール、azepan-2-yl methanol、azocan-2-yl methanol、azonan-2-yl methanol、azecan-2-yl methanol、azacycloindecan-2-yl methanol等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 8 】

上記反応工程においては、下記一般式(11)で表される特定化合物、即ち、炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物、蟻酸塩又は酢酸塩が触媒として用いられる。



〔式中、 $M^+$ は、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Rb^+$ 、 $Cs^+$ 、又は、一般式 $R^{11}{}_4 N^+$ (式中、各 $R^{11}$ は、互いに独立して、炭素原子数1~20の炭化水素基である)で表されるアルキルアンモニウムイオンであり、 $X^{m-}$ は、 $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $HO^-$ 、 $HCOO^-$ 、又は $CH_3COO^-$ であり、 $m$ は1又は2である。〕

## 【 0 0 1 9 】

上記一般式(11)における $R^{11}{}_4 N^+$ は、炭素原子数1~20の炭化水素基を含むテトラアルキルアンモニウムイオンであり、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラオクチルアンモニウムイオン、トリメチルエチルアンモニウムイオン、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン、メチルトリオクチルアンモニウムイオン、エチルトリオクチルアンモニウムイオン、メチルトリデシルアンモニウムイオン、メチルトリドデシルアンモニウムイオン等が挙げられる。

10

## 【 0 0 2 0 】

以下、特定化合物を例示する。

上記炭酸塩としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム等が挙げられる。

20

上記炭酸水素塩としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等が挙げられる。

上記水酸化物としては、水酸化セシウム等が挙げられる。

上記蟻酸塩としては、蟻酸セシウム等が挙げられる。

また、上記酢酸塩としては、酢酸セシウム等が挙げられる。

上記特定化合物は、1種のみ用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【 0 0 2 1 】

上記特定化合物としては、炭酸塩及び炭酸水素塩が好ましい。また、カリウム化合物及びセシウム化合物がより好ましく、セシウム化合物が特に好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

上記特定化合物の使用量は、触媒反応としてより実用的であることから、上記アミノアルコール1モルに対して、好ましくは0.0001~0.5モル、より好ましくは0.001~3モル、更に好ましくは0.01~0.1モルである。

30

## 【 0 0 2 3 】

上記反応工程においては、極性溶媒が反応溶媒として用いられる。上記極性溶媒は、双極子モーメントが3.60以上、より好ましくは4.00以上の有機溶媒である。

上記極性溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等が挙げられる。これらのうち、環状ウレタンが高収率で得られることから、ジメチルスルホキシドが特に好ましい。

40

## 【 0 0 2 4 】

本発明においては、上記特定化合物が、炭酸塩である場合、上記一般式(11)における $M^+$ イオンと錯形成することのできる極性有機分子からなるキレート化剤を、反応系に添加することが好ましい。これにより、環状ウレタンの生成効率を向上させることができる。

## 【 0 0 2 5 】

上記キレート化剤としては、環状ポリエーテル、環状ポリチオエーテル、環状アザエーテル等が好ましい。上記キレート化剤は、1種のみ用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記環状ポリエーテルとしては、12-クラウン-4-エーテル(1,4,7,10-

50

テトラオキサシクロドデカン)、15-クラウン-5-エーテル(1,4,7,10,13-ペンタオキサシクロペンタデカン)、18-クラウン-6-エーテル(1,4,7,10,13,16-ヘキサオキサシクロオクタデカン)、21-クラウン-7-エーテル(1,4,7,10,13,16,19-ヘプタオキサシクロヘンエイコサデカン)、24-クラウン-8-エーテル(1,4,7,10,13,16,19,22-オクタオキサシクロテトラエイコサデカン)等が挙げられる。

上記環状ポリチオエーテルは、上記の環状ポリエーテルの酸素原子の一部又は全部を硫黄原子で置き換えた化合物であり、12-チアクラウン-4-エーテル、15-チアクラウン-5-エーテル、18-チアクラウン-6-エーテル、1-チア-15-クラウン-5-エーテル、1-チア-18-クラウン-6-エーテル、1,4,8,11-テトラチアシクロテトラデカン等が挙げられる。

10

上記環状アザエーテルは、上記の環状ポリエーテルの酸素原子の一部又は全部を窒素原子で置き換えた化合物であり、1-アザ-15-クラウン-5-エーテル、1-アザ-18-クラウン-6-エーテル、4,10-ジアザ-12-クラウン-4-エーテル、4,10-ジアザ-15-クラウン-5-エーテル、4,13-ジアザ-18-クラウン-6-エーテル、N,N'-ジベンジル-4,13-ジアザ-18-クラウン-6-エーテル等が挙げられる。

## 【0026】

上記キレート化剤の使用量は、触媒反応としてより実用的であることから、上記特定化合物1モルに対して、好ましくは0.0001~0.5モル、より好ましくは0.001~0.3モル、更に好ましくは0.01~0.1モルである。

20

## 【0027】

上記反応工程において、アミノアルコールと、二酸化炭素との反応を円滑に進めるために、例えば、凍結脱気法等により、予め、反応系の脱酸素処理を施すことができる。

## 【0028】

上記反応工程において、上記特定化合物の存在下、アミノアルコール及び二酸化炭素は、容易に反応する。常圧条件及び高圧条件のいずれにおいても、環状ウレタンの製造を進めることができるが、本発明においては、0.5~30atm、より好ましくは1~10atmといった穏やかな条件下で高収率を得ることができる。

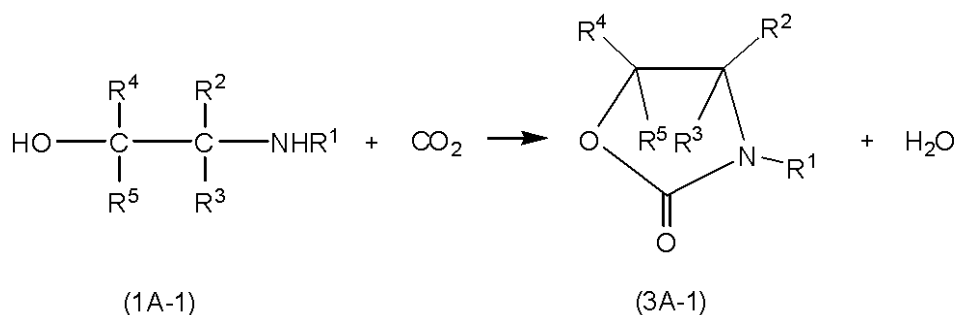
また、反応温度は、アミノアルコールの種類により、適宜、選択されるが、好ましくは60~200、より好ましくは100~160である。

30

## 【0029】

上記反応工程において、アミノアルコールとして、上記一般式(1A-1)で示した化合物を用いた場合、下記一般式(3A-1)で表される環状ウレタンを得ることができる。

## 【化5】

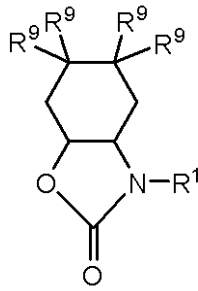


40

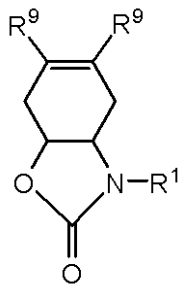
## 【0030】

尚、上記アミノアルコールが、上記一般式(1A-1)において、R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>が、互いに結合して、2価の有機基を形成している化合物である場合、得られる環状ウレタンの構造は、例えば、下記一般式(3A-1a)~(3A-1c)で表される化合物である。

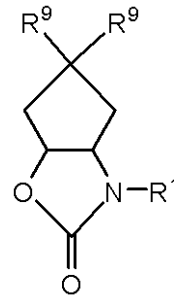
## 【化6】



(3A-1a)



(3A-1b)



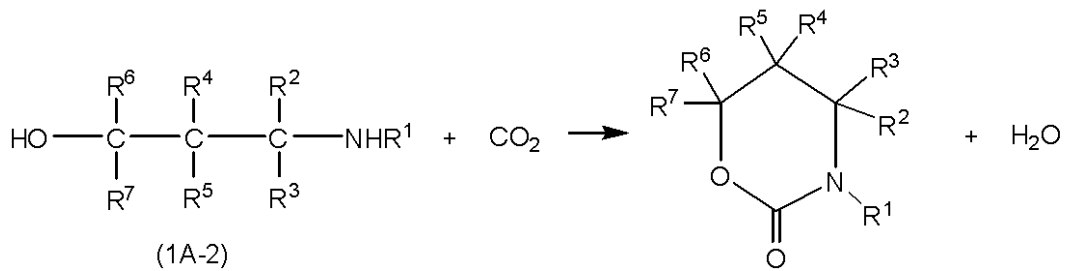
(3A-1c)

10

## 【0031】

また、アミノアルコールとして、上記一般式(1A-2)で示した化合物を用いた場合、下記一般式(3A-2)で表される環状ウレタンを得ることができる

## 【化7】



(1A-2)

(3A-2)

20

## 【0032】

上記反応工程により得られた反応液には、通常、生成した環状ウレタン、未反応のアミノアルコール、特定化合物及び水が含まれる。環状ウレタンを単離する場合には、上記反応液を、従来、公知の、濾過、蒸留等を含む、回収工程又は精製工程に供すればよい。また、反応液に含まれる特定化合物は、再利用が可能であるので、環状ウレタンを連続的に製造する場合には、同じ反応系を利用することができる。

30

## 【0033】

本発明の製造方法によれば、上記一般式(3)で表される環状ウレタンの収率は、好ましい態様において、好ましくは60%以上、より好ましくは65%以上、更に好ましくは80%以上とすることができる。尚、上記「収率」とは、反応原料として用いたアミノアルコールのモル量に基づき算出される値である。

## 【0034】

本発明者らは、L-バリノール、及び、酸素原子を<sup>18</sup>Oでラベル化した二酸化炭素(C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>)を反応原料として用いた実験を行い、下記スキームに示す反応機構をもって、本発明に係る特定化合物の作用について推定した。

即ち、1 atmのC<sup>18</sup>O<sub>2</sub>を用いて、L-バリノールとの反応を、ある反応条件〔L-バリノール(1.0 mmol)、C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>(1 atm)雰囲気下、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.1 mmol)、DMSO-d<sub>6</sub>(1 mL)、150℃、24 h〕に従って行ったところ、生成物である環状ウレタンが86%の単離収率で得られた。この環状ウレタンの同位体導入率を調べたところ、<sup>18</sup>Oが2つ導入されたもの、<sup>18</sup>Oが1つ導入されたもの、及び、<sup>18</sup>Oが全く導入されていないもの、の3種類が、ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)装置により、ほぼ、0.01:1:0.1の比率で生成したと同定できた。また、生成物である環状ウレタンの赤外吸収スペクトル(IR)の実測値は、<sup>18</sup>Oが1つ導入された下記スキーム右側に示す生成物の分子構造の計算値とより近い傾向を示した。これらの実験結果から、下記スキームの中央に示すカルバミン酸中間体を経た後、そのヒドロキシル基がカルバミン酸のカルボニル炭素を分子内で求核攻撃することにより、

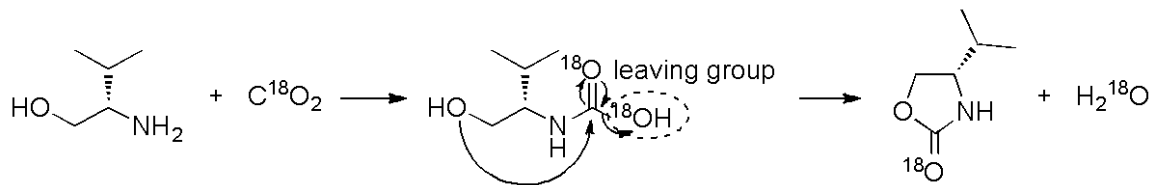
40

50



$^{18}\text{O}$  H基が  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  として脱離する機構が最も優先される反応過程と推定される。

【化8】



【実施例】

【0035】

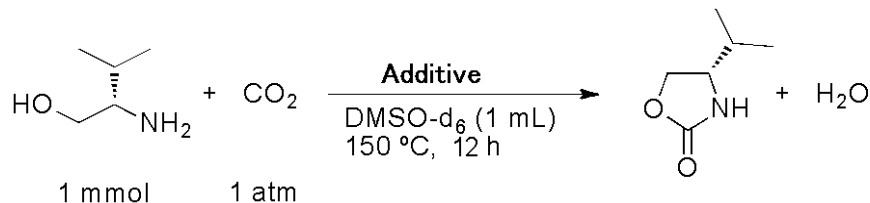
以下、本発明について、実施例を挙げて具体的に説明する。本発明は、これらの実施例に何ら制約されない。

【0036】

実施例 1

減圧乾燥させ、窒素ガスで置換したシュレンク容器に、攪拌子、炭酸セシウム (8.1 mg、0.025 mmol)、重ジメチルスルホキシド (1.0 mL) 及び L-バリノール (0.11 mL、1.0 mmol) を収容し、凍結脱気を行った。次いで、このシュレンク容器に、0.10 MPa の二酸化炭素ガスを加えて、攪拌下、150 で 12 時間反応させ、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得た。反応終了後、標準物質として 1, 1, 1, 2-テトラクロロエタンを加え、重ジメチルスルホキシド溶媒を用いて  $^1\text{H}$  NMR 測定を行い、収率 98% を得た。

【化9】



【0037】

(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノン:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 6.42 (br. s, 1H), 4.44 (t,  $J=8.3$  Hz, 1H), 4.10 (dd,  $J=8.3, 6.3$  Hz, 1H), 3.61 (dd,  $J=14.6$  Hz, 6.8 Hz, 1H), 1.68-1.80 (m, 1H), 0.97 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H), 0.90 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H); [ $\text{M}$ ] $_{\text{D}}^{20} +8.2$  (c 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ).

【0038】

実施例 2

炭酸セシウムに代えて、炭酸ルビジウム (5.8 mg、0.025 mmol) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得た。収率は 51% であった。

【0039】

実施例 3

炭酸セシウムに代えて、炭酸カリウム (3.5 mg、0.025 mmol) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得た。収率は 47% であった。

【0040】

実施例 4

炭酸セシウムに代えて、炭酸ナトリウム (2.6 mg、0.025 mmol) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得た。収率は 36% であった。

【0041】

実施例 5

10

20

30

40

50

炭酸セシウムに代えて、炭酸リチウム ( 1 . 8 m g 、 0 . 0 2 5 m m o l ) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 2 2 % であった。

【 0 0 4 2 】

比較例 1

炭酸セシウムを用いずに、実施例 1 と同様の反応を試みたが、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得ることができなかった。

【 0 0 4 3 】

比較例 2

炭酸セシウムに代えて、炭酸カルシウム ( 2 5 m g 、 0 . 0 2 5 m m o l ) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 2 % であった。

【 0 0 4 4 】

比較例 3

炭酸セシウムに代えて、炭酸バリウム ( 4 . 9 m g 、 0 . 0 2 5 m m o l ) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 3 % であった。

【 0 0 4 5 】

比較例 4

炭酸セシウムに代えて、炭酸ストロンチウム ( 3 . 7 m g 、 0 . 0 2 5 m m o l ) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 4 % であった。

【 0 0 4 6 】

実施例 6

減圧乾燥させ、窒素ガスで置換したシュレンク容器に、攪拌子、炭酸セシウム ( 3 3 m g 、 0 . 1 m m o l ) 、重ジメチルスルホキシド ( 1 . 0 m L ) 及び L - バリノール ( 0 . 1 1 m L 、 1 . 0 m m o l ) を収容し、凍結脱気を行った。次いで、このシュレンク容器に、0 . 1 0 M P a の二酸化炭素ガスを加えて、攪拌下、1 5 0 で 1 2 時間反応させ、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 9 9 % であった。

【 0 0 4 7 】

実施例 7

炭酸セシウムに代えて、炭酸水素セシウム ( 1 9 m g 、 0 . 1 m m o l ) を用いた以外は、実施例 6 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 9 8 % であった。

【 0 0 4 8 】

実施例 8

炭酸セシウムに代えて、水酸化セシウム ( 1 5 m g 、 0 . 1 m m o l ) を用いた以外は、実施例 6 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 5 1 % であった。

【 0 0 4 9 】

実施例 9

炭酸セシウムに代えて、酢酸セシウム ( 1 9 m g 、 0 . 1 m m o l ) を用いた以外は、実施例 6 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 4 7 % であった。

【 0 0 5 0 】

実施例 1 0

炭酸セシウムに代えて、蟻酸セシウム ( 1 8 m g 、 0 . 1 m m o l ) を用いた以外は、実施例 6 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 1 6 % であった。

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50

## 比較例 5

炭酸セシウムに代えて、塩化セシウム ( 17 mg、0.1 mmol ) を用いた以外は、実施例 6 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 4 % であった。

【 0 0 5 2 】

## 比較例 6

炭酸セシウムに代えて、臭化セシウム ( 21 mg、0.1 mmol ) を用いた以外は、実施例 6 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 3 % であった。

【 0 0 5 3 】

## 比較例 7

炭酸セシウムに代えて、ヨウ化セシウム ( 26 mg、0.1 mmol ) を用いた以外は、実施例 6 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 3 % であった。

【 0 0 5 4 】

## 比較例 8

炭酸セシウムに代えて、メタンスルホン酸セシウム ( 23 mg、0.1 mmol ) を用いた以外は、実施例 6 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 3 % であった。

【 0 0 5 5 】

## 比較例 9

炭酸セシウムに代えて、硫酸セシウム ( 36 mg、0.1 mmol ) を用いた以外は、実施例 6 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 2 % であった。

【 0 0 5 6 】

## 実施例 1 1

ジメチルスルホキシドに代えて、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを用い、反応時間を 24 時間とした以外は、実施例 6 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 63 % であった。

【 0 0 5 7 】

## 実施例 1 2

ジメチルスルホキシドに代えて、N-メチルピロリドンを用い、反応時間を 24 時間とした以外は、実施例 6 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 40 % であった。

【 0 0 5 8 】

## 実施例 1 3

ジメチルスルホキシドに代えて、ジメチルホルムアミドを用い、反応時間を 24 時間とした以外は、実施例 6 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 21 % であった。

【 0 0 5 9 】

## 実施例 1 4

ジメチルスルホキシドに代えて、ジメチルアセトアミドを用い、反応時間を 24 時間とした以外は、実施例 6 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 20 % であった。

【 0 0 6 0 】

## 実施例 1 5

ジメチルスルホキシドに代えて、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを用い、炭酸セシウムに代えて、炭酸カリウムを用い、反応時間を 24 時間とした以外は、実施例 6 と同様にして、( S ) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 42 % であった。

10

20

30

40

50

## 【0061】

## 比較例10

ジメチルスルホキシドに代えて、ジオキサンを用い、反応時間を24時間とした以外は、実施例6と同様の反応を試みたが、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得ることができなかった。

## 【0062】

## 比較例11

ジメチルスルホキシドに代えて、トルエンを用い、反応時間を24時間とした以外は、実施例6と同様の反応を試みたが、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得ることができなかった。

10

## 【0063】

## 比較例12

ジメチルスルホキシドを用いずに、反応時間を24時間として実施例6と同様の反応を試みたが、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得ることができなかった。

## 【0064】

以下の実施例16~19において、炭酸セシウムの使用量を変化させ、反応時間を12時間又は24時間として、環状ウレタンを得た。実施例1と合わせた結果を表1に示す。

## 【0065】

## 実施例16

炭酸セシウムの使用量を16mg(0.05mmol)とした以外は、実施例1と同様にして、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得た。収率は99%であった(表1参照)。

20

## 【0066】

## 実施例17

炭酸セシウムの使用量を33mg(0.1mmol)とした以外は、実施例1と同様にして、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得た。収率は99%であった(表1参照)。

## 【0067】

## 実施例18

炭酸セシウムの使用量を3.3mg(0.01mmol)とした以外は、実施例1と同様にして、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得た。収率は63%であった(表1参照)。

30

## 【0068】

## 実施例19

減圧乾燥させ、窒素ガスで置換したシュレンク容器に、攪拌子、炭酸セシウム(3.3mg、0.01mmol)、重ジメチルスルホキシド(1.0mL)及びL-バリノール(0.11mL、1.0mmol)を収容し、凍結脱気を行った。次いで、このシュレンク容器に、1atmの二酸化炭素ガスを加えて、攪拌下、150で24時間反応させ、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得た。収率は99%であった(表1参照)。

40

## 【0069】

【表 1】

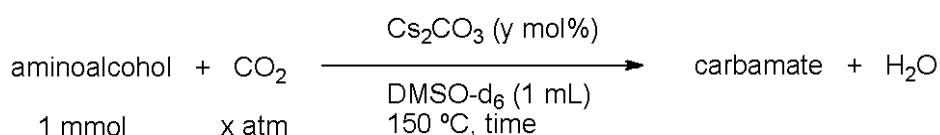
Example	Solvent	Additive	Time	Yield
17	DMSO	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (10mol%)	12 h	99%
16	DMSO	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (5.0mol%)	12 h	99%
1	DMSO	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2.5mol%)	12 h	98%
18	DMSO	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.0mol%)	12 h	63%
19	DMSO	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.0mol%)	24 h	99%

## 【0070】

10

以下の実施例 20 ~ 35 は、アミノアルコールの種類、炭酸セシウムの使用量等を変えて、環状ウレタンを製造した例である。その結果を、実施例 19 の結果とともに表 2 及び表 3 に示す。

## 【化 10】



## 【0071】

20

## 実施例 20

L - バリノールに代えて、D - バリノール (0.11 mL、1.0 mmol) を用いた以外は、実施例 19 と同様にして反応を行い、(R) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 99% であった (表 2 参照)。

## 【0072】

(R) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノン:  
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 6.20 (br. s, 1H), 4.45 (t, J=8.8 Hz, 1H), 4.11 (dd, J=8.8, 6.8 Hz, 1H), 3.61 (dd, J=14.7 Hz, 6.8 Hz, 1H), 1.68-1.79 (m, 1H), 0.97 (d, J=6.8 Hz, 3H), 0.91 (d, J=6.8 Hz, 3H); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -8.4 (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

## 【0073】

30

## 実施例 21

L - バリノールに代えて、2 - アミノ - 3, 3 - ジメチル - 1 - ブタノール (0.13 mL、1.0 mmol) を用いた以外は、実施例 19 と同様にして反応を行い、(R) - 4 - ターシャリーブチル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 99% であった (表 2 参照)。

## 【0074】

(R) - 4 - ターシャリーブチル - 2 - オキサゾリジノン:  
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 6.58 (br. s, 1H), 4.37 (t, J=8.8 Hz, 1H), 4.19 (dd, J=8.8 Hz, 6.8 Hz, 1H), 3.60 (m, 1H), 0.91 (s, 9H); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +7.1 (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

## 【0075】

40

## 実施例 22

L - バリノールに代えて、D - ロイシノール (0.13 mL、1.0 mmol) を用い、炭酸セシウムの使用量を 8.3 mg (0.025 mmol) とした以外は、実施例 19 と同様にして反応を行い、(R) - 4 - イソブチル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 98% であった (表 2 参照)。

## 【0076】

(R) - 4 - イソブチル - 2 - オキサゾリジノン:  
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 5.95 (br. s, 1H), 4.50 (t, J=7.8 Hz, 1H), 3.90-4.01 (m, 2H), 1.52-1.71 (m, 2H), 1.34-1.45 (m, 1H), 0.94 (t, J=5.9 Hz, 6H); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -10.9 (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

50

## 【 0 0 7 7 】

## 実施例 2 3

L - バリノールに代えて、L - アラニノール ( 0 . 6 8 m L、 1 . 0 m m o l ) を用い、炭酸セシウムの使用量を 8 . 3 m g ( 0 . 0 2 5 m m o l ) とした以外は、実施例 1 9 と同様にして反応を行い、( R ) - 4 - メチル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 9 9 % であった ( 表 2 参照 )。

## 【 0 0 7 8 】

( R ) - 4 - メチル - 2 - オキサゾリジノン:

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 5.30 (br. s, 1H), 4.51 (t,  $J=7.8$  Hz, 1H), 3.99-4.09 (m, 1H), 3.96 (dd,  $J=7.8$  Hz, 6.3 Hz, 1H), 1.31 (d,  $J=5.8$  Hz, 3H);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  -5.9 (c 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ).

10

## 【 0 0 7 9 】

## 実施例 2 4

L - バリノールに代えて、D - アラニノール ( 0 . 0 7 9 m L、 1 . 0 m m o l ) を用い、炭酸セシウムの使用量を 8 . 3 m g ( 0 . 0 2 5 m m o l ) とした以外は、実施例 1 9 と同様にして反応を行い、( S ) - 4 - メチル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 9 2 % であった ( 表 2 参照 )。

## 【 0 0 8 0 】

( S ) - 4 - メチル - 2 - オキサゾリジノン:

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 5.45 (br. s, 1H), 4.52 (t,  $J=7.8$  Hz, 1H), 3.98-4.09 (m, 1H), 3.95 (dd,  $J=7.5$  Hz, 6.5 Hz, 1H), 1.30 (d,  $J=5.9$  Hz, 3H);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  +5.8 (c 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ).

20

## 【 0 0 8 1 】

## 実施例 2 5

L - バリノールに代えて、2 - アミノ - 1 - ブタノール ( 0 . 0 9 4 m L、 1 . 0 m m o l ) を用い、炭酸セシウムの使用量を 1 6 . 6 m g ( 0 . 0 5 m m o l ) とした以外は、実施例 1 9 と同様にして反応を行い、( R ) - 4 - エチル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 9 3 % であった ( 表 2 参照 )。

## 【 0 0 8 2 】

( R ) - 4 - エチル - 2 - オキサゾリジノン:

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 5.78 (br. s, 1H), 4.49 (t,  $J=8.8$  Hz, 1H), 4.04, (dd,  $J=8.8$  Hz, 5.8 Hz, 1H), 3.76-3.86 (m, 1H), 1.55-1.69 (m, 2H), 0.95 (t,  $J=7.3$  Hz, 3H);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  -5.1 (c 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ).

30

## 【 0 0 8 3 】

## 実施例 2 6

L - バリノールに代えて、2 - アミノ - 3 - メチル - 1 - ペンタノール ( 0 . 1 3 m L、 1 . 0 m m o l ) を用いた以外は、実施例 1 9 と同様にして反応を行い、( S ) - 1 - メチルイソプロピル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 9 8 % であった ( 表 2 参照 )。

## 【 0 0 8 4 】

( S ) - 1 - メチルイソプロピル - 2 - オキサゾリジノン:

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 6.37 (br. s, 1H), 4.43 (t,  $J=8.8$  Hz, 1H), 4.11, (dd,  $J=8.8$  Hz, 6.8 Hz, 1H), 3.70 (m, 1H), 1.45-1.62 (m, 2H), 1.09-1.21 (m, 1H), 0.93 (t,  $J=7.3$  Hz, 3H), 0.88 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  +1.6 (c 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ).

40

## 【 0 0 8 5 】

## 実施例 2 7

L - バリノールに代えて、L - フェニルアラニノール ( 1 5 1 m g、 1 . 0 m m o l ) を用い、炭酸セシウムの使用量を 3 3 . 2 m g ( 0 . 1 m m o l ) とした以外は、実施例 1 9 と同様にして反応を行い、( R ) - 4 - ベンジル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 9 0 % であった ( 表 2 参照 )。

50

## 【 0 0 8 6 】

( R ) - 4 - ベンジル - 2 - オキサゾリジノン:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.15-7.55 (m, 5H), 5.33 (br. s, 1H), 4.46 (t,  $J=7.8$  Hz, 1H), 4.15 (dd,  $J=8.8$  Hz, 5.9 Hz, 1H), 4.04-4.13 (m, 1H), 2.88 (dd,  $J=13.4$  Hz, 6.0 Hz, 1H), 2.84 (dd,  $J=13.4$  Hz, 8.1 Hz, 1H);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +60.1$  (c 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ).

## 【 0 0 8 7 】

## 実施例 2 8

L - パリノールに代えて、D - フェニルアラニノール ( 1 5 1 m g、1 . 0 m m o l ) を用い、炭酸セシウムの使用量を 3 3 . 2 m g ( 0 . 1 m m o l ) とした以外は、実施例 1 9 と同様にして反応を行い、( S ) - 4 - ベンジル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 9 5 % であった ( 表 3 参照 )。

10

## 【 0 0 8 8 】

( S ) - 4 - ベンジル - 2 - オキサゾリジノン:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.10-7.50 (m, 5H), 5.27 (br. s, 1H), 4.47 (t,  $J=7.8$  Hz, 1H), 4.16 (dd,  $J=8.3$  Hz, 5.8 Hz, 1H), 4.04-4.14 (m, 1H), 2.89 (dd,  $J=13.5$  Hz, 5.9 Hz, 1H), 2.85 (dd,  $J=13.5$  Hz, 8.2 Hz, 1H);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -59.9$  (c 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ).

## 【 0 0 8 9 】

## 実施例 2 9

L - パリノールに代えて、1 - アミノ - 2 - プロパノール ( 0 . 0 7 9 m L、1 . 0 m m o l ) を用い、炭酸セシウムの使用量を 3 3 . 2 m g ( 0 . 1 m m o l ) とし、反応時間を 7 2 時間とした以外は、実施例 1 9 と同様にして反応を行い、( S ) - 5 - メチル - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 9 4 % であった ( 表 3 参照 )。

20

## 【 0 0 9 0 】

## 実施例 3 0

L - パリノールに代えて、2 - アミノエタノール ( 0 . 0 6 0 m L、1 . 0 m m o l ) を用い、炭酸セシウムの使用量を 1 6 . 6 m g ( 0 . 0 5 m m o l ) とし、二酸化炭素ガスの圧力を 9 a t m とした以外は、実施例 1 9 と同様にして反応を行い、2 - オキサゾリドンを得た。収率は 5 2 % であった ( 表 3 参照 )。

## 【 0 0 9 1 】

## 実施例 3 1

L - パリノールに代えて、3 - アミノ - 1 - プロパノール ( 0 . 0 7 6 m L、1 . 0 m m o l ) を用い、炭酸セシウムの使用量を 1 6 . 6 m g ( 0 . 0 5 m m o l ) とし、二酸化炭素ガスの圧力を 9 a t m とした以外は、実施例 1 9 と同様にして反応を行い、2 - オキサジナノンを得た。収率は 2 8 % であった ( 表 3 参照 )。

30

## 【 0 0 9 2 】

## 実施例 3 2

L - パリノールに代えて、トランス - 2 - アミノシクロヘキサノール ( 1 1 5 m g、1 . 0 m m o l ) を用い、炭酸セシウムの使用量を 3 3 . 2 m g ( 0 . 1 m m o l ) とした以外は、実施例 1 9 と同様にして反応を行い、トランス - シクロヘキサノ - 2 - オキサゾリジノンを得た。収率は 9 6 % であった ( 表 3 参照 )。

40

## 【 0 0 9 3 】

## 実施例 3 3

L - パリノールに代えて、N - メチルエタノールアミン ( 0 . 0 8 0 m L、1 . 0 m m o l ) を用い、炭酸セシウムの使用量を 3 3 . 2 m g ( 0 . 1 m m o l ) とし、反応時間を 1 2 0 時間とした以外は、実施例 1 9 と同様にして反応を行い、3 - メチル - 2 - オキサゾリドンを得た。収率は 8 5 % であった ( 表 3 参照 )。

## 【 0 0 9 4 】

## 実施例 3 4

L - パリノールに代えて、N - メチルエタノールアミン ( 0 . 0 8 0 m L、1 . 0 m m o l ) を用い、炭酸セシウムの使用量を 3 3 . 2 m g ( 0 . 1 m m o l ) とし、二酸化炭

50

素ガスの圧力を 9 a t m とした以外は、実施例 1 9 と同様にして反応を行い、3 - メチル - 2 - オキサゾリドンを得た。収率は 9 9 % であった (表 3 参照)。

【 0 0 9 5 】

実施例 3 5

L - バリノールに代えて、L - プロリノール ( 0 . 0 9 7 m L 、 1 . 0 m m o l ) を用い、炭酸セシウムの使用量を 3 3 . 2 m g ( 0 . 1 m m o l ) とし、二酸化炭素ガスの圧力を 9 a t m とした以外は、実施例 1 9 と同様にして反応を行い、テトラヒドロ - 2 H - 1 , 3 - オキサジン - 2 - オンを得た。収率は 9 6 % であった (表 3 参照)。

【 0 0 9 6 】



【表 2】

Example	Amino alcohol	Product	x	y	Time	Yield
19			1	1.0	24 h	99%
20			1	1.0	24 h	99%
21			1	1.0	24 h	99%
22			1	2.5	24 h	98%
23			1	2.5	24 h	99%
24			1	2.5	24 h	92%
25			1	5.0	24 h	93%
26			1	1.0	24 h	98%
27			1	10.0	24 h	90%

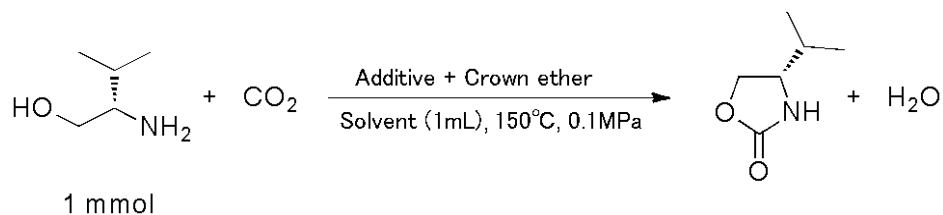
【表 3】

Example	Amino alcohol	Product	x	y	Time	Yield
28			1	10.0	24 h	95%
29			1	10.0	72 h	94%
30			9	5.0	24 h	52%
31			9	5.0	24 h	28%
32			1	10.0	24 h	96%
33			1	10.0	120 h	85%
34			9	10.0	24 h	99%
35			9	10.0	24 h	96%

## 【0098】

以下の実施例 36 ~ 42 は、反応系にキレート化剤を添加して (S) - 4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリジノン を製造した例である。その結果を表 4 に示す。

## 【化 1 1】



## 【0099】

## 実施例 36

減圧乾燥させ、窒素ガスで置換したシュレンク容器に、攪拌子、炭酸カリウム (3.5 mg、0.025 mmol)、18 - クラウン - 6 - エーテル (6.6 mg、0.025

10

20

30

40

50

mmol)、重ジメチルスルホキシド(1.0 mL)及びL-バリノール(0.11 mL、1.0 mmol)を収容し、凍結脱気を行った。次いで、このシュレンク容器に、0.10 MPaの二酸化炭素ガスを加えて、攪拌下、150 で12時間反応させ、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得た。収率は98%であった(表4参照)。

【0100】

実施例37

18-クラウン-6-エーテルの使用量を13.2 mg(0.05 mmol)とした以外は、実施例36と同様にして、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得た。収率は76%であった(表4参照)。

【0101】

実施例38

炭酸カリウムに代えて、炭酸ナトリウムを用い、18-クラウン-6-エーテルに代えて、15-クラウン-5-エーテルを5.5 mg(0.025 mmol)用いた以外は、実施例36と同様にして、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得た。収率は46%であった(表4参照)。

【0102】

実施例39

炭酸カリウムに代えて、炭酸リチウムを用い、18-クラウン-6-エーテルに代えて、12-クラウン-4-エーテルを4.4 mg(0.025 mmol)用いた以外は、実施例36と同様にして、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得た。収率は23%であった(表4参照)。

【0103】

実施例40

減圧乾燥させ、窒素ガスで置換したシュレンク容器に、攪拌子、炭酸セシウム(14.0 mg、0.1 mmol)、18-クラウン-6-エーテル(26.4 mg、0.1 mmol)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(1.0 mL)及びL-バリノール(0.11 mL、1.0 mmol)を収容し、凍結脱気を行った。次いで、このシュレンク容器に、0.10 MPaの二酸化炭素ガスを加えて、攪拌下、150 で24時間反応させ、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得た。収率は80%であった(表4参照)。

【0104】

実施例41

18-クラウン-6-エーテルに代えて、21-クラウン-7-エーテルを31 mg(0.1 mmol)用いた以外は、実施例40と同様にして、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得た。収率は78%であった(表4参照)。

【0105】

実施例42

炭酸セシウムに代えて、炭酸カリウムを用いた以外は、実施例40と同様にして、(S)-4-イソプロピル-2-オキサゾリジノンを得た。収率は65%であった(表4参照)。

【0106】

10

20

30

40

【表 4】

Example	Solvent	Additive	Crown ether	Time	Yield
3	DMSO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2.5mol%)	—	12 h	47%
36	DMSO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2.5mol%)	18-crown-6 (2.5mol%)	12 h	98%
37	DMSO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2.5mol%)	18-crown-6 (5.0mol%)	12 h	76%
4	DMSO	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2.5mol%)	—	12 h	36%
38	DMSO	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2.5mol%)	15-crown-5 (2.5mol%)	12 h	46%
5	DMSO	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2.5mol%)	—	12 h	22%
39	DMSO	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2.5mol%)	12-crown-4 (2.5mol%)	12 h	23%
11	DMI	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (10mol%)	—	24 h	63%
40	DMI	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (10mol%)	18-crown-6 (10mol%)	24 h	80%
41	DMI	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (10mol%)	21-crown-7 (10mol%)	24 h	78%
15	DMI	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (10mol%)	—	24 h	42%
42	DMI	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (10mol%)	18-crown-6 (10mol%)	24 h	65%

10

## 【産業上の利用可能性】

## 【0107】

本発明の環状ウレタンの製造方法は、地球温暖化ガスである二酸化炭素を原料として用いて製品に固定化する環境調和型の製造方法であり、有用である。また、アミノアルコールの保護基、不斉合成の不斉補助基の形成等に利用することもできる。

20

製造された環状ウレタンは、医薬品、メタノール等の製造原料等として好適である。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 中 寛史  
名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内
- (72)発明者 山崎 祐輔  
名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内
- (72)発明者 ション ワン フー  
名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

審査官 吉田 直裕

- (56)参考文献 特開2003-206282(JP,A)  
特表2007-533664(JP,A)  
Shin-ichiro Fujita, et al., Preparation of cyclic urethanes from amino alcohols and carbon dioxide using ionic liquid catalysts with alkali metal promoters, International Journal of Molecular Sciences, 2006年, Vol.7, No.10, pp.438-450  
日本化学会 実験化学講座, 丸善, 1991年, 第4版, 1巻, p.187

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
CAplus/REGISTRY(STN)  
CASREACT(STN)  
JSTPlus(JDreamIII)