



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년01월11일  
 (11) 등록번호 10-1937960  
 (24) 등록일자 2019년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07C 403/14* (2006.01) *C07D 303/04* (2006.01)  
*C07D 417/12* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*C07C 403/14* (2013.01)  
*C07D 303/04* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2017-0082060  
 (22) 출원일자 2017년06월28일  
 심사청구일자 2017년06월28일  
 (65) 공개번호 10-2019-0001869  
 (43) 공개일자 2019년01월07일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR100733023 B1\*  
 KR101566159 B1\*  
 Chem. Eur. J., Vol.21, pp.7716-7720 (2015)\*  
 Phys. Chem. Chem. Phys., Vol.13, pp.6340-6351 (2011)\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**명지대학교 산학협력단**  
 경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대학교)  
 (72) 발명자  
**구상호**  
 서울특별시 강남구 삼성로 151, 선경아파트 7동702호 (대치동)  
**유혜빈**  
 경기도 광주시 오포읍 오포로 171번길 17-46 110동 301호  
**김민수**  
 경기도 시흥시 인선길 63 숲속마을아파트 205동 1204호  
 (74) 대리인  
**특허법인다울**

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이연주

(54) 발명의 명칭 **2,7-디페닐옥타-2,4,6-트리엔디알 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 페닐 치환체를 함유하여 개선된 항산화 능력을 보여주고, 페닐 치환체의 전자적 성격에 따라 다양한 물리·화학적, 전기·전자적 특성을 갖는 카로틴 화합물의 폴리엔 구조를 단일 단계 반응으로 제조하는데 필요한 중간체, 이들의 합성 방법, 및 이들을 이용한 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물의 효율적인 합성법에 관한 것이다. 이를 위하여 신규의 화합물인 화학식 1의 2,7-디페닐-2,4,6-트리엔디알과 화학식 2의 2-((3-(5,5-디메틸-1,3-디옥산-2-닐)-3-페닐알릴)설폰)벤조[d]티아졸, 및 이들의 합성법을 공통의 중간체를 이용하는 효율적인 방법으로 제안하였다. 상기 신규 화합물들은 줄리아-코시엔스키 반응 또는 비티히 반응을 통하여 다양한 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물의 합성에 효율적으로 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류  
**C07D 417/12** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업  
과제고유번호 NRF-2016R1A2B4007684  
부처명 미래창조과학부  
연구관리전문기관 한국연구재단  
연구사업명 중견연구자지원  
연구과제명 기능성 폴리엔 화합물의 합성  
기 여 율 1/1  
주관기관 명지대학교  
연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31

---

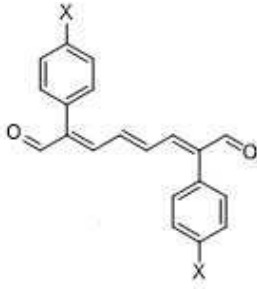
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 2,7-디페닐-2,4,6-트리엔디알 화합물.

[화학식 1]

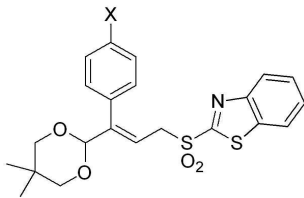


상기 화학식 1에서 X는 H, Me, OMe, 및 할로겐으로 이루어진 군에서 선택됨.

청구항 2

하기 화학식 2로 표시되는 2-((3-(5,5-디메틸-1,3-디옥산-2-닐)-3-페닐알릴)설포닐)벤조[d]티아졸 화합물.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서 X는 H, Me(메틸기), OMe(메톡시기) 및 할로겐으로 이루어진 군에서 선택됨.

청구항 3

(a) 하기 화학식 1a로 표시되는 아세트페논으로부터 알파-브롬화 반응으로 하기 화학식 1b로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;

(b) 하기 화학식 1b로 표시되는 화합물의 케톤기에 비닐기를 첨가하여 하기 화학식 1c로 표시되는 브로모하이드린 화합물을 제조하는 단계;

(c) 하기 화학식 1c로 표시되는 브로모하이드린 화합물에 염기를 가하여 하기 화학식 1d로 표시되는 비닐 에폭사이드 화합물을 제조하는 단계;

(d) 하기 화학식 1d로 표시되는 비닐 에폭사이드 화합물에 염소를 포함하는 화합물과 반응시켜 상기 염소를 포함하는 화합물의 염소 원자단을 이용한 산화적 고리열림반응으로 하기 화학식 1e로 표시되는 클로로-알데하이드 화합물을 제조하는 단계;

(e) 하기 화학식 1e로 표시되는 클로로-알데하이드 화합물의 알데하이드기를 알코올과 반응시켜 하기 화학식 1f로 표시되는 아세탈 화합물을 제조하는 단계;

(f) 하기 화학식 1f로 표시되는 아세탈 화합물의 알릴릭 클로라이드를 S<sup>2-</sup> 이온과 반응시켜 하기 화학식 1g로 표

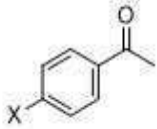
시되는 설파이드 화합물 을 제조하는 단계;

(g) 하기 화학식 1g로 표시되는 설파이드 화합물의 설파이드기를 산화하여 하기 화학식 1h로 표시되는 설펜 화합물을 제조하는 단계;

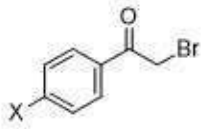
(h) 하기 화학식 1h로 표시되는 설펜 화합물의 램베르그-베클룬트 반응에 의한 하기 화학식 1i로 표시되는 트리엔 화합물을 제조하는 단계; 및

(i) 하기 화학식 1i로 표시되는 트리엔 화합물의 아세탈기 보호기를 가수분해하는 단계를 포함하여 구성되는 하기 화학식 1로 표시되는 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알의 제조 방법.

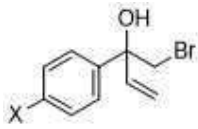
[화학식 1a]



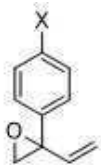
[화학식 1b]



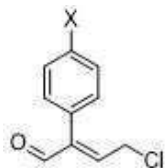
[화학식 1c]



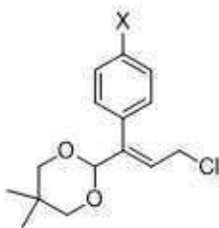
[화학식 1d]



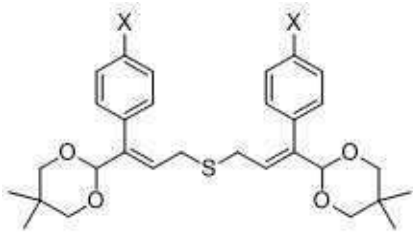
[화학식 1e]



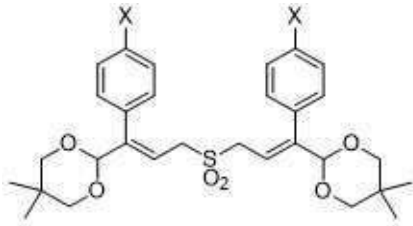
[화학식 1f]



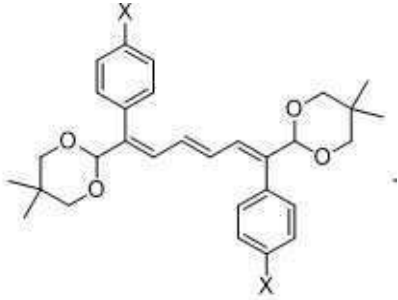
[화학식 1g]



[화학식 1h]

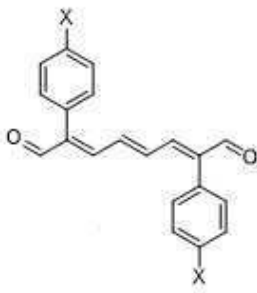


[화학식 1i]



상기 화학식 1a 내지 화학식 1i에서 X는 H, Me, OMe, 및 할로젠으로 이루어진 군에서 선택됨.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 X는 H, Me, OMe, 및 할로젠으로 이루어진 군에서 선택됨.

#### 청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 (e) 단계의 알코올은 네오펜틸 글리콜인 것을 특징으로 하는 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알의 제조 방법.

#### 청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 (f) 단계는 상기 화학식 1f로 표시되는 아세탈 화합물의 알릴릭 클로라이드를  $S^{2-}$  이온과 2:1의 몰 당량비로 반응시키는 것을 특징으로 하는, 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알의 제조 방법.

**청구항 6**

(a) 하기 화학식 1a로 표시되는 아세토페논으로부터 알파-브롬화 반응으로 하기 화학식 1b로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;

(b) 하기 화학식 1b로 표시되는 화합물의 케톤기에 비닐기를 첨가하여 하기 화학식 1c로 표시되는 브로모하이드린 화합물을 제조하는 단계;

(c) 하기 화학식 1c로 표시되는 브로모하이드린 화합물에 염기를 가하여 하기 화학식 1d로 표시되는 비닐 에폭사이드 화합물을 제조하는 단계;

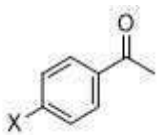
(d) 하기 화학식 1d로 표시되는 비닐 에폭사이드 화합물에 염소를 포함하는 화합물과 반응시켜 상기 염소를 포함하는 화합물의 염소 원자단을 이용한 산화적 고리열림반응으로 하기 화학식 1e로 표시되는 클로로-알데하이드 화합물을 제조하는 단계;

(e) 하기 화학식 1e로 표시되는 클로로-알데하이드 화합물의 알데하이드기를 알코올과 반응시켜 하기 화학식 1f로 표시되는 아세탈 화합물을 제조하는 단계;

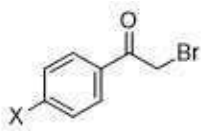
(j) 하기 화학식 1f로 표시되는 아세탈 화합물의 알릴릭 클로라이드를 2-벤조티아졸릴(BT)설파이드와 반응시켜 하기 화학식 1j로 표시되는 BT-설파이드 화합물을 제조하는 단계; 및

(k) 하기 화학식 1j의 설파이드기를 산화시키는 단계를 포함하여 구성되는 하기 화학식 2로 표시되는 2-((3-(5,5-디메틸-1,3-디옥산-2-닐)-3-페닐알릴)설폰)벤조[d]티아졸 화합물의 제조 방법.

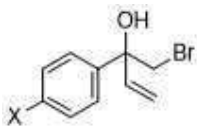
[화학식 1a]



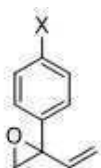
[화학식 1b]



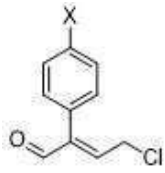
[화학식 1c]



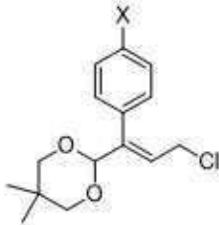
[화학식 1d]



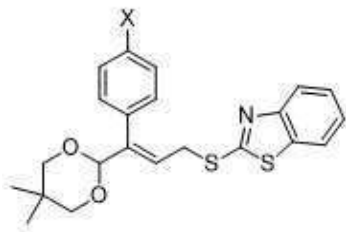
[화학식 1e]



[화학식 1f]

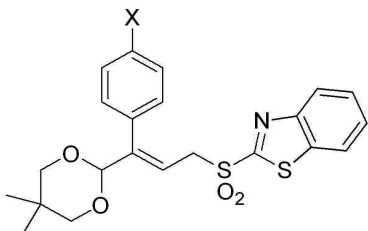


[화학식 1j]



상기 화학식 1a 내지 화학식 1f, 화학식 1j에서 X는 H, Me, OMe, 및 할로겐으로 이루어진 군으로부터 선택됨

[화학식 2]



상기 화학식 2에서 X는 H, Me, OMe 및 할로겐으로 이루어진 군에서 선택됨.

### 청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 (e)단계의 알코올은 네오펜틸 글리콜인 것을 특징으로 하는, 2-((3-(5,5-디메틸-1,3-디옥산-2-닐)-3-페닐알릴)설폰닐)벤조[d]티아졸 화합물의 제조 방법.

### 청구항 8

청구항 6에 있어서,

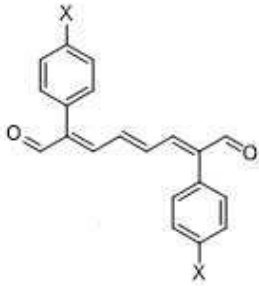
상기 (j)단계는 상기 화학식 1f로 표시되는 아세탈 화합물의 알릴릭 클로라이드를 2-벤조티아졸릴(BT)설파이드와 1:1 몰 당량비로 반응시키는 것을 특징으로 하는, 2-((3-(5,5-디메틸-1,3-디옥산-2-닐)-3-페닐알릴)설폰닐)벤조[d]티아졸 화합물의 제조 방법.

청구항 9

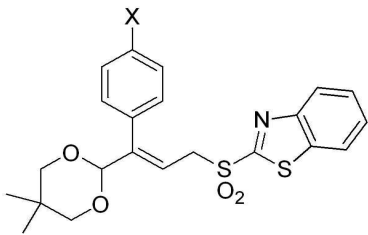
(1) 하기 화학식 1의 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알과 하기 화학식 2의 2-((3-(5,5-디메틸-1,3-디옥산-2-닐)-3-페닐알릴)설폰닐)벤조[d]티아졸을 반응시켜 화학식 3으로 표시되는 폴리엔디알 디아세탈 화합물을 제조하는 단계; 및

(m) 화학식 3의 아세탈기를 가수분해하는 단계를 포함하여 구성되는 화학식 4로 표시되는 폴리엔디알 화합물의 제조 방법.

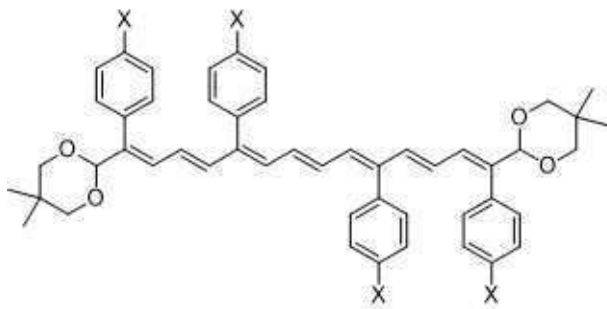
[화학식 1]



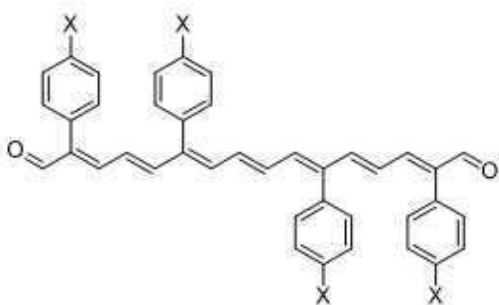
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 1 내지 화학식 4에서 X는 H, Me, OMe, 및 할로젠으로 구성된 군으로부터 선택됨.

**청구항 10**

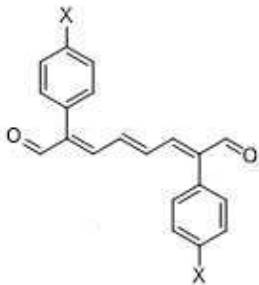
청구항 9에 있어서,

상기 (1)단계는 상기 화학식 1의 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알과 상기 화학식 2의 2-((3-(5,5-디메틸-1,3-디옥산-2-닐)-3-페닐알릴)설폰닐)벤조[d]티아졸을 1:2의 몰 당량비로 반응시키는 것을 특징으로 하는, 폴리엔디알 화합물의 제조 방법.

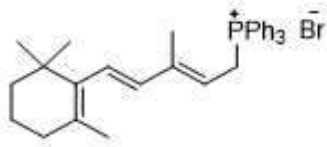
**청구항 11**

하기 화학식 7로 표시되는 비티히 염과 하기 화학식 1로 표시되는 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알 화합물을 반응시켜 하기 화학식 8로 표시되는, 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물을 제조하는 방법.

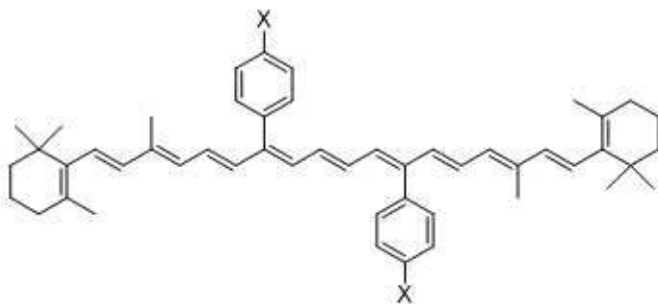
[화학식 1]



[화학식 7]



[화학식 8]



상기 화학식 1 및 화학식 8에서 X는 H, Me, OMe, 및 할로젠으로 구성된 군으로부터 선택됨.

**청구항 12**

청구항 11에 있어서,

상기 방법은 상기 화학식 7로 표시되는 비티히 염과 하기 화학식 1로 표시되는 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알 화합물을 2:1 몰 당량비로 반응시켜 비티히 반응을 통해 이루어지는 것을 특징으로 하는, 페닐 치환체를 함

유하는 카로틴 화합물을 제조하는 방법.

**발명의 설명**

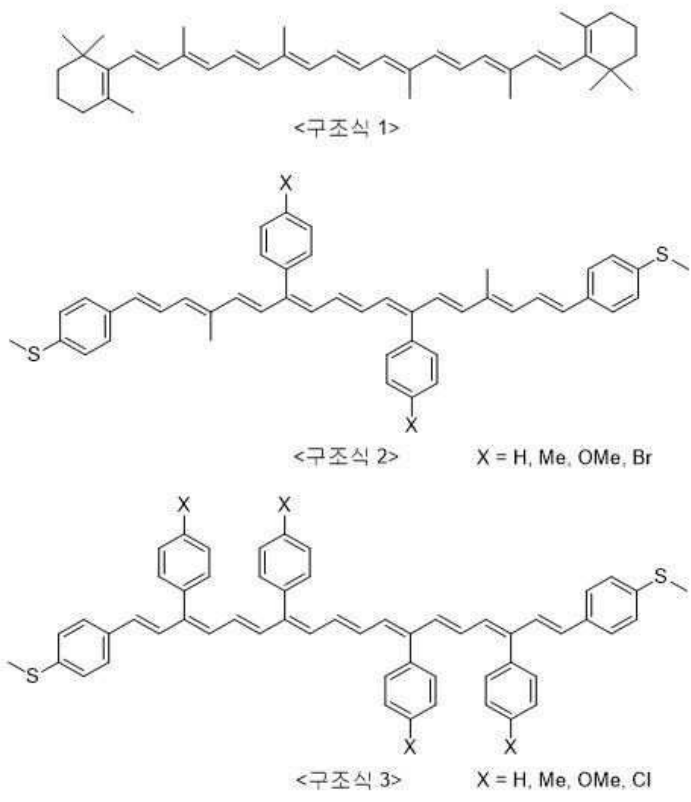
**기술 분야**

[0001] 본 발명은 2,7-디페닐옥타-2,4,6-트리엔디알 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 메틸 치환체를 함유하는 천연 카로틴 화합물에 비해 항산화에서 개선된 효능을 보이고, 치환체의 전자적 성격에 따라 다양한 전기 전도도 값을 제공하는 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물을 효율적으로 합성하는데 필요한 신규의 화합물, 이의 제조 방법과 이를 이용한 페닐치환체를 함유하는 카로틴 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 구조식 1의 베타-카로틴을 비롯하여 라이코펜, 제아잔틴, 칸타잔틴, 아스타잔틴 등의 천연 카로틴 화합물들은 생물체내에서 활성산소와 반응하여 이들을 효율적으로 제거함으로써 항산화 효능을 보여주며, 광합성에서 엽록소와 함께 빛을 흡수하고 에너지를 전달하는데 중요한 역할을 담당하는 것으로 알려져 있다.

[0003] 이들 천연 카로틴 화합물들은 빛과 열에 약하고 대기 중의 산소와 반응하여 쉽게 분해되는데, 천연 카로틴 화합물의 폴리엔 체인에 메틸 치환체 대신 페닐 치환체를 도입하여 제조된 구조식 2의 카로틴 화합물의 경우, 페닐 치환체의 작용에 의해 안정성이 증대되고 이로 인하여 개선된 항산화 효과를 나타내는 것이 알려져 있다 (Food Chem. 2015, 177, 339-345).



[0004]

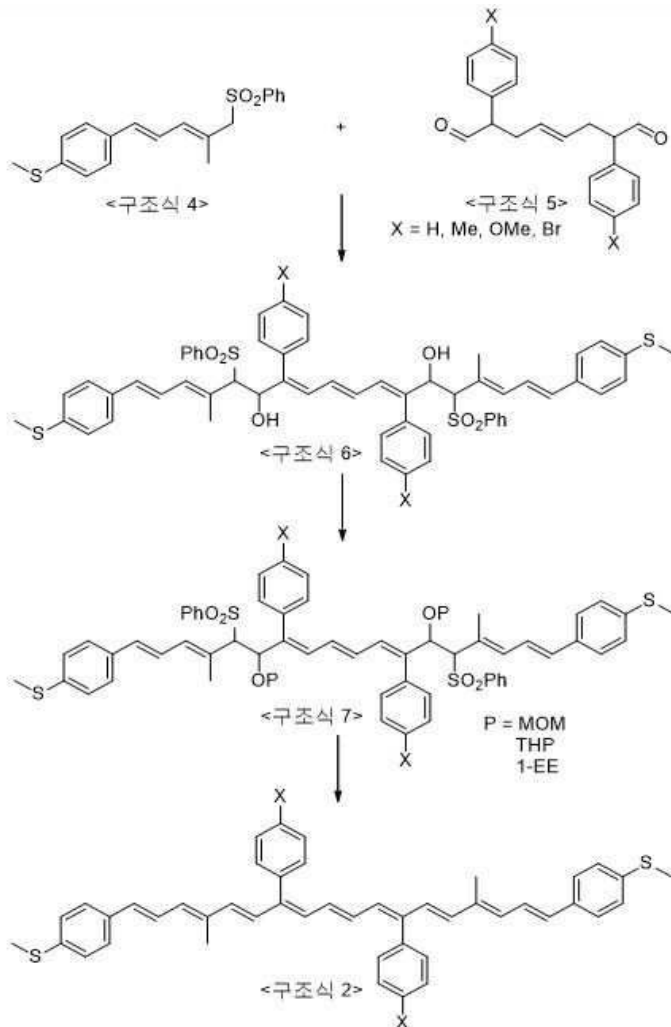
[0005] 한편 구조식 2와 구조식 3의 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물들은 금(Ag)전극에 부착시켜 주사형전자터널링현미경(scanning tunneling microscopy)을 이용하여 이들의, 전기 전도도(electric conductance)를 측정할 수 있는데, 페닐 치환체 X의 전자적 성격에 따라 다양한 전기 전도도 값을 갖는 것으로 알려져 있다. 즉 전자주개 그룹인 메톡시(OMe) 치환체를 함유하는 경우 높은 전도도 값을 주고, 전자끌개 그룹인 할로겐(Br, Cl) 치환체를 함유하는 경우 낮은 전도도 값을 얻게 된다(Chem. Eur. J. 2013, 19, 10832-10835; Chem. Eur. J. 2015, 21, 7716-7720).

[0006] 이상과 같이 천연 카로틴 화합물의 메틸 치환체 대신 페닐 치환체를 도입시킬 경우, 폴리엔 체인의 안정성 향상

에 따른 개선된 항산화 능력을 보여 주며, 페닐치환체의 전자적 성격에 따라 다양한 전기 전도도 값을 갖게 되기 때문에, 이들 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물들은 식품 첨가제, 건강 기능식품 및 의약품으로의 용도와 더불어, 전기 전도도 조절이 가능한 유기 분자도선, 즉 신기능성 유기 재료로서의 산업적 용도를 갖는 중요한 물질이다.

[0007] 구조식 2의 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물에 대한 기존의 합성법은 (*E*)-1,4-디브로모-2-부텐으로부터 제조될 수 있는 구조식 5로 표기되는 2,7-디페닐-4-옥텐디알을 이용하는 것이 특징으로 알려져 있다(Pure Appl. Chem. 2011, 83, 613-620). X는 페닐기에 다양한 전자적 성격을 제공하기 위해 H, Me, OMe, 및 Br의 군으로부터 선택된다.

[0008] 구조식 4의 알릴릭 설폰 화합물을 Bu-Li 등의 염기를 사용하여 음이온으로 활성화시킨 다음, 구조식 5의 디알데하이드 화합물과 2:1의 몰 당량비로 반응시켜 구조식 6의 디올 화합물을 제조한다. 다음으로, 알코올기를 적절한 작용기를 사용하여 보호하는데, 이들 보호기로는 메톡시메틸기 (MOM), 테트라하이드로피라닐기 (THP), 및 1-에톡시에틸기 (1-EE) 등을 사용한다. 이렇게 얻어진 구조식 7의 화합물에 염기를 가하여 가열함으로써 알콕시기와 설폰기를 동시에 제거하는 반응을 진행하며 이중결합을 형성하여 구조식 2로 나타내는 페닐-치환체를 함유하는 카로틴 화합물의 합성법이 알려져 있다. 즉, 구조식 2로 나타내는 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물의 기존의 합성법은 알릴릭 벤젠설폰 화합물과 디알데하이드 화합물의 결합(coupling), 보호기 부착(Protection), 및 작용기 제거(elimination)의 3단계 반응으로 진행된다.



[0009] 상기 식 중에서 X는 H, Me, OMe, 및 할라이드의 군으로부터 선택된다.

[0011] 이상과 같이 구조식 4와 구조식 5를 이용하는 기존의 합성법으로 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물을 합성할 경우, 결합반응의 결과물인 구조식 6의 디올화합물에서 새로이 4개의 입체 중심탄소가 생성되기 때문에 이로 인한 다수의 입체이성질체(diastereomers)가 형성되어 순수한 화합물의 분리 및 정제가 어렵게 된다. 이는 알코올의 보호기를 부착시키는 다음 반응에서도 입체 중심탄소가 그대로 유지되기 때문에 순수한 화합물의 분리 정

제는 계속 어려움을 겪게 된다.

[0012] 또한, 상기의 폴리엔 체인 생성 반응이 결합반응, 보호기 부착반응, 및 작용기 제거반응의 3단계의 긴 반응단계로 진행되는데, 이를 비티히염(Wittig salt)을 이용하는 베타-카로틴의 합성법 또는, 벤조티아졸릴 설펜(benzothiazolyl sulfone) 또는 테트라졸릴 설펜(tetrazolyl sulfone) 등을 이용하는 줄리아-코시엔스키(Julia-Kocienski) 반응을 이용하여 단일 단계 반응으로 진행할 경우, 반응이 효율적이며 경제적으로 진행될 뿐만 아니라, 입체 이성질체의 생성으로 인한 중간체 정제의 어려움에 대한 문제를 동시에 해결할 수 있게 되기 때문에, 이에 대한 필요성이 절실히 요구되고 있었다.

**선행기술문헌**

**비특허문헌**

[0013] (비특허문헌 0001) Pure Appl. Chem. 2011, 83, 613-620

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

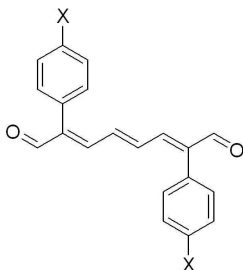
[0014] 본 발명에서는 기존의 벤젠 설펜기를 이용하여 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물을 합성하는데 있어서 발생하는, 다수의 입체이성질체의 생성에 따른 중간체 화합물의 분리 정제의 어려움을 극복하는 문제와 더불어, 결합 반응-보호기 부착반응-작용기 제거반응의 3단계로 진행되는 기존의 폴리엔 체인을 합성하는 비교적 긴 반응단계를 줄이는 문제를 동시에 해결하고자 한다. 이를 위하여 비티히 반응(Wittig reaction) 또는 줄리아-코시엔스키 반응(Julia-Kocienski olefination)을 이용하여 폴리엔 체인의 생성을 단일 단계 반응으로 진행하여 반응이 간결하며 중간체의 입체 구조 생성에 대한 문제가 발생하지 않는, 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물의 개선된 합성을 위해 필요한 신규의 화합물과, 이의 제조 방법, 및 이를 이용한 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물의 효율적인 제조 방법을 제안하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

[0015] 상기의 문제들을 해결하기 위하여, 본 발명에서는 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물을 단일 단계 반응으로 효율적으로 합성하기 위하여 비티히 반응(Wittig reaction) 또는 줄리아-코시엔스키 반응(Julia-Kocienski olefination)을 적용할 수 있는 신규의 알데하이드 화합물과 이의 제조 방법, 및 이를 이용하여 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물의 효율적인 합성방법을 제공한다.

[0016] 본 발명에서 이루고자하는 첫 번째 기술적인 과제는 화학식 1로 나타내는 신규의 알데하이드 화합물인 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알을 제공하는 것이다.

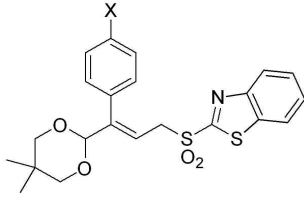
[0017] [화학식 1]



[0018] 상기 화학식 1에서 X는 H, Me(메틸기), OMe(메톡시기) 및 할로젠으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0020] 본 발명에서 이루고자하는 두 번째 기술적인 과제는 화학식 1의 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알과 줄리아-코시엔스키(Julia-Kocienski) 반응으로 결합하여 페닐 치환체를 함유하며 체인이 확장된 폴리엔 체인을 단일 단계 반응으로 제공할 수 있는 하기 화학식 2로 나타내는 신규의 2-((3-(5,5-디메틸-1,3-디옥산-2-닐)-3-페닐알릴)설폰닐)벤조[d]티아졸을 제공하는 것이다.

[0021] [화학식 2]



[0022]

[0023] 상기 화학식 2에서 X는 H, Me(메틸기), OMe(메톡시기) 및 할로젠으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0024] 본 발명에서 이루고자 하는 세 번째 기술적인 과제는 화학식 1로 표기되는 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0025] 상기 방법은 (a) 하기 화학식 1a로 표시되는 아세토펜으로부터 알파-브롬화 반응으로 하기 화학식 1b로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;

[0026] (b) 하기 화학식 1b로 표시되는 화합물의 케톤기에 비닐기를 첨가하여 하기 화학식 1c로 표시되는 브로모하이드린 화합물을 제조하는 단계;

[0027] (c) 하기 화학식 1c로 표시되는 브로모하이드린 화합물에 염기를 가하여 하기 화학식 1d로 표시되는 비닐 에폭사이드 화합물을 제조하는 단계;

[0028] (d) 하기 화학식 1d로 표시되는 비닐 에폭사이드 화합물에 염소 원자단을 이용한 산화적 고리열림반응으로 하기 화학식 1e로 표시되는 클로로-알데하이드 화합물을 제조하는 단계;

[0029] (e) 하기 화학식 1e로 표시되는 클로로-알데하이드 화합물의 알데하이드기를 알코올과 반응시켜 하기 화학식 1f로 표시되는 아세탈 화합물을 제조하는 단계;

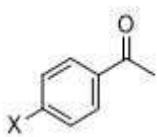
[0030] (f) 하기 화학식 1f로 표시되는 아세탈 화합물의 알릴릭 클로라이드를 S<sup>2-</sup> 이온과 반응시켜 하기 화학식 1g로 표시되는 설파이드 화합물을 제조하는 단계;

[0031] (g) 하기 화학식 1g로 표시되는 설파이드 화합물의 설파이드기를 산화하여 하기 화학식 1h로 표시되는 설펜 화합물을 제조하는 단계;

[0032] (h) 하기 화학식 1h로 표시되는 설펜 화합물의 램베르그-베클룬트 반응에 의한 하기 화학식 1i로 표시되는 트리엔 화합물을 제조하는 단계; 및

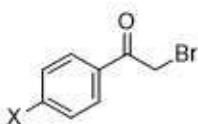
[0033] (i) 하기 화학식 1i로 표시되는 트리엔 화합물의 아세탈기 보호기를 가수분해하는 단계를 포함하여 구성되는, 상기의 화학식 1로 나타내는 신규의 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알의 합성법을 제공하는 것이다.

[0034] [화학식 1a]



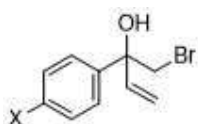
[0035]

[0036] [화학식 1b]



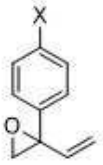
[0037]

[0038] [화학식 1c]



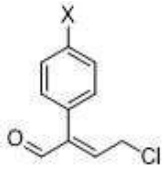
[0039]

[0040] [화학식 1d]



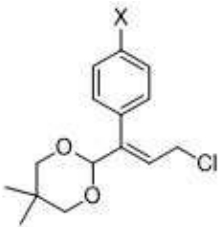
[0041]

[0042] [화학식 1e]



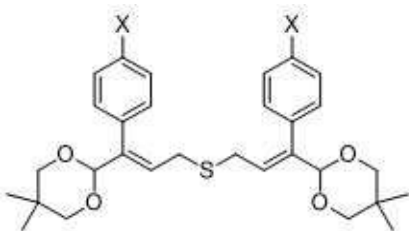
[0043]

[0044] [화학식 1f]



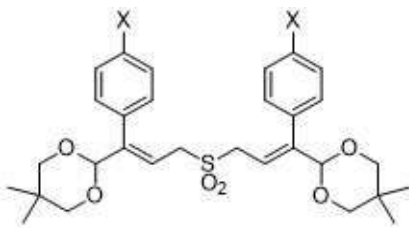
[0045]

[0046] [화학식 1g]



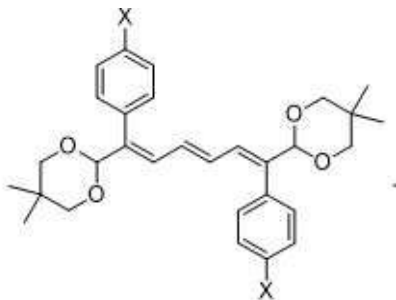
[0047]

[0048] [화학식 1h]



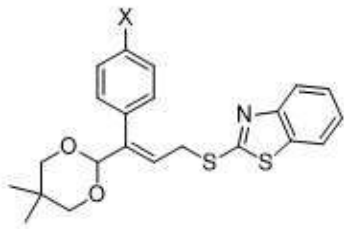
[0049]

[0050] [화학식 1i]



[0051]

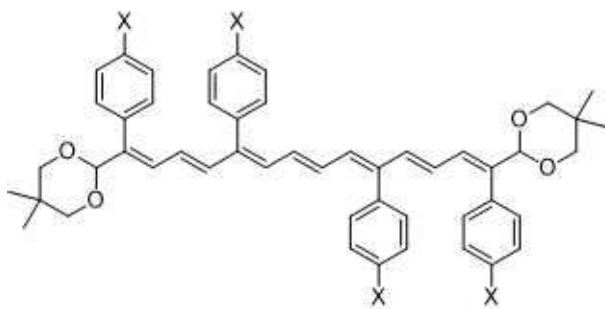
[0052] [화학식 1j]



- [0053]
- [0054] 상기 화학식에서 X는 H, Me, OMe, 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0055] 상기 (a)단계에서 아세트페논의 브롬화 반응은 Br<sub>2</sub>를 이용하여 진행할 수 있으나, TMSOTf(Trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate)를 촉매로, N-bromosuccinimide (NBS)를 정량적 시약으로 이용하여 진행하는 것이 효율성이나 안전성 면에서 바람직하다.
- [0056] 상기 (b)단계에서 케톤기에 대한 비닐기의 선택적 첨가반응은 비닐 마그네슘브로마이드를 이용하여 -78 °C의 저온에서 진행하는 것이 작용기의 선택성 면에서 필요하다.
- [0057] 상기 (c)단계에서 브로모하이드린에 가하는 염기는 일반적으로 염화나트륨 수용액을 이용할 수 있으나, X가 전자주개 그룹인 경우에는 rearrangement의 부반응을 유발하기 때문에 NaH를 THF와 같은 aprotic solvent에서 이용하는 것이 필요하다.
- [0058] 상기 (d)단계의 염소 원자단을 이용한 에폭사이드의 산화적 고리열림 반응은 CuCl<sub>2</sub>와 LiCl을 이용하여 25 °C 내지는 80 °C로 가열하여 진행하는 것이 바람직하다.
- [0059] 상기 (e)단계에서 알데하이드의 아세탈 형성반응은 에틸렌글리콜을 포함하여 다양한 알코올을 사용할 수 있으나, 안정도를 고려할 때 네오펜틸글리콜을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0060] 상기 (f) 단계는 상기 화학식 1f로 표시되는 아세탈 화합물의 알릴릭 클로라이드를 S<sup>2-</sup> 이온과 2:1의 몰 당량비로 반응시킬 수 있다.
- [0061] 상기 (f)단계의 알릴릭 설파이드 생성반응은 무수 Na<sub>2</sub>S를 이용하거나 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O를 이용하여 진행할 수 있으며, 이 때 용매로 DMF 또는 MeOH 등을 이용할 수 있다.
- [0062] 상기 (g)단계의 설파이드 산화 반응은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 다양한 금속촉매를 이용하거나, peracetic acid, MCPBA (meta-chloroperbenzoic acid), mono perphthalic acid 등의 유기 산화제를 이용하여 진행할 수 있다.
- [0063] 상기 (h)단계에서 램베르그-베클룬트 반응은 염기로 KOH/t-BuOH을, 할로젠화 시약으로 hexachloroethane을, 반응의 용매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>를 이용하여 아르곤 대기 하의 실온에서 진행하는 것이 바람직하다.
- [0064] 상기 (i)단계의 아세탈 가수분해 반응은 약 염산 수용액에서 진행될 수 있으며, 유기 용매인 THF를 수용액 대비 부피비 0.25:1 ~ 1:4로 첨가하고, 1~2 당량의 옥살산을 첨가하여 진행하는 것이 바람직하다.
- [0065] 본 발명에서 이루고자 하는 네 번째 기술적인 과제는 화학식 2로 표기되는 페닐 치환체를 함유하는 벤조티아졸릴 설폰 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다. 상기 방법은 (a) 하기 화학식 1a로 표시되는 아세트페논으로부터 알파-브롬화 반응으로 하기 화학식 1b로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;
- [0066] (b) 하기 화학식 1b로 표시되는 화합물의 케톤기에 비닐기를 첨가하여 하기 화학식 1c로 표시되는 브로모하이드린 화합물을 제조하는 단계;
- [0067] (c) 하기 화학식 1c로 표시되는 브로모하이드린 화합물에 염기를 가하여 하기 화학식 1d로 표시되는 비닐 에폭사이드 화합물을 제조하는 단계;
- [0068] (d) 하기 화학식 1d로 표시되는 비닐 에폭사이드 화합물에 염소 원자단을 이용한 산화적 고리열림반응으로 하기 화학식 1e로 표시되는 클로로-알데하이드 화합물을 제조하는 단계;
- [0069] (e) 하기 화학식 1e로 표시되는 클로로-알데하이드 화합물의 알데하이드기를 알코올과 반응시켜 하기 화학식 1f

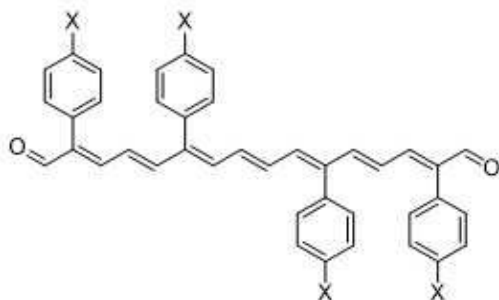
로 표시되는 아세탈 화합물을 제조하는 단계;

- [0070] (j) 상기 화학식 1f로 표시되는 아세탈 화합물의 알릴릭 클로라이드를 2-벤조티아졸릴(BT)설펜이드와 반응시켜 상기 화학식 1j로 표시되는 BT-설펜이드 화합물을 제조하는 단계; 및
- [0071] (k) 상기 화학식 1j의 설펜이드기를 산화시키는 단계를 포함하여 구성되는, 상기의 화학식 2로 나타내는 신규의 2-((3-(5,5-디메틸-1,3-디옥산-2-닐)-3-페닐알릴)설펜닐)벤조[d]티아졸의 합성법을 제공하는 것이다.
- [0072] 상기 (a)단계에서 (e)단계의 반응은 화학식 1로 나타내는 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알의 제조에 사용되었던 것과 동일한 중간체들의 제조방법으로, 앞서 언급한 동일한 반응의 조건을 이용하여 효율적으로 진행할 수 있다. 이는 본 발명에 따른 화학식 1과 화학식 2로 나타내는 신규의 화합물의 제조 방법이 공통의 중간체를 이용하기 때문에 매우 효율적으로 진행될 수 있음을 입증하는 것이다.
- [0073] 다음으로, 상기 (j)단계는 상기 화학식 1f로 표시되는 아세탈 화합물의 알릴릭 클로라이드를 2-벤조티아졸릴(BT)설펜이드와 1:1 몰 당량비로 반응시킬 수 있다.
- [0074] 또한 상기 (j)단계의 설펜이드 제조 반응은 벤조[d]티아졸-2-티올에 염기를 처리하여 티올 음이온을 형성한 다음, 알릴릭 클로라이드 화합물 화학식 1f와 반응시켜 진행하게 되는데, 염기로  $K_2CO_3$ 를 아세톤 용매에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0075] 상기 (k)단계의 설펜이드 산화 반응은  $H_2O_2$ 와 다양한 금속촉매를 이용하거나, peracetic acid, MCPBA, mono perphthalic acid 등의 유기 산화제를 이용하여 진행할 수 있다.
- [0076] 본 발명에서 이루고자하는 다섯 번째 기술적인 과제는 페닐 치환체를 함유하는 화학식 1의 2,4,6-옥타트리엔디알 화합물로부터 하기 화학식 4로 표기되는 페닐 치환체를 함유하며 체인이 확장된 폴리엔디알 화합물의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0077] 상기 방법은 (1) 상기 화학식 1의 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알과 상기 화학식 2의 2-((3-(5,5-디메틸-1,3-디옥산-2-닐)-3-페닐알릴)설펜닐)벤조[d]티아졸을 반응시켜 화학식 3으로 표기되는 페닐 치환체를 함유하며 체인이 확장된 폴리엔디알 디아세탈 화합물을 제조하는 단계; 및
- [0078] (m) 화학식 3의 아세탈기를 가수분해하는 단계를 포함하여 구성되는, 화학식 4로 표기되는 페닐 치환체를 함유하며 체인이 확장된 폴리엔디알 화합물의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0079] [화학식 3]



[0080]

[0081] [화학식 4]



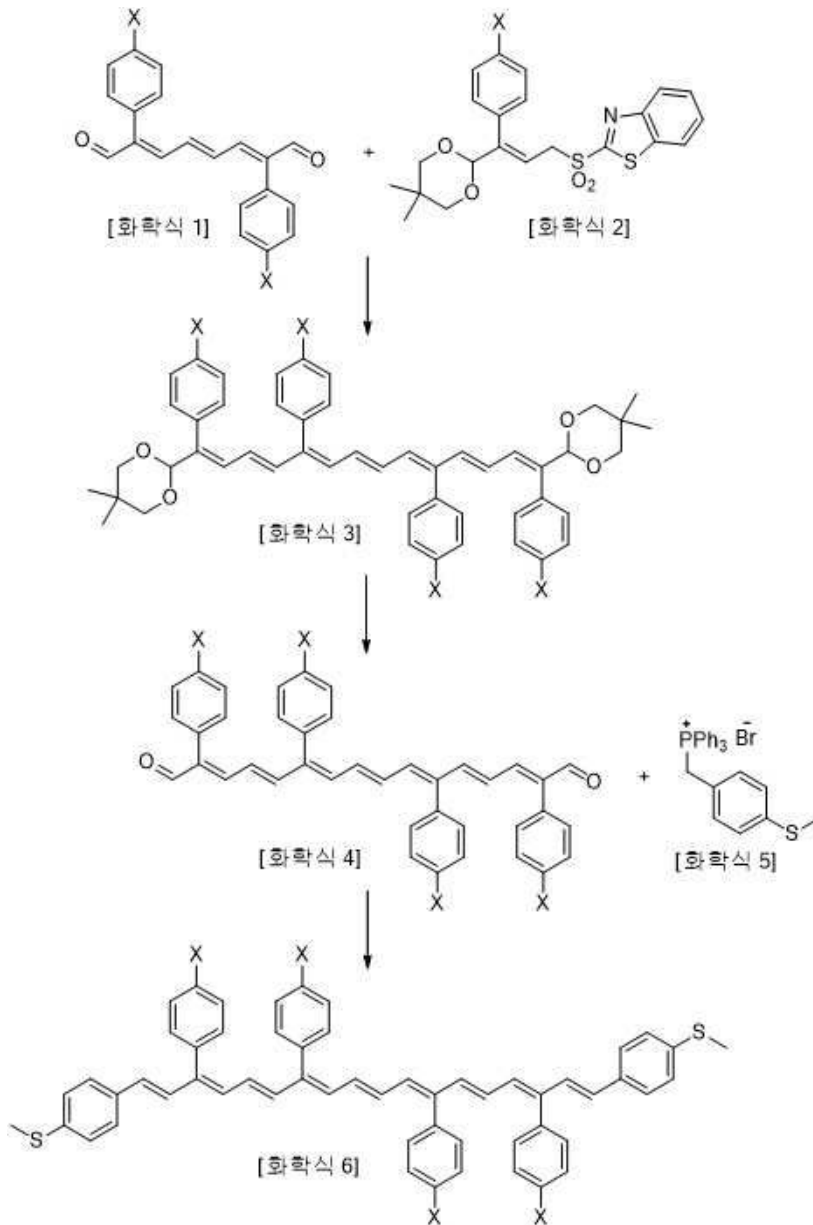
[0082]

[0083] 상기 화학식에서 X는 H, Me, OMe, 및 할로겐으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0084]

[0085] 상기 (1)단계는 상기 화학식 1의 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알과 상기 화학식 2의 2-((3-(5,5-디메틸-1,3-디옥산-2-닐)-3-페닐알릴)실포닐)벤조[d]티아졸을 1:2의 몰 당량비로 반응시킬 수 있다.

[0086] [반응식 1]



[0087]

[0088] 상기 반응식 1 중 화학식에서 X는 H, Me, OMe, 및 할로겐으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0089] 상기 반응식 1에서, 상기 화학식 4의 폴리엔디알 화합물은 상기 화학식 5의 비티히 염과 1:2의 몰 당량비로 비티히 반응을 통하여 화학식 6으로 표기되는 테트라-페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물을 제공하는 것으로 알려져 있다 (Chem. Eur. J. **2015**, *21*, 7716-7720).

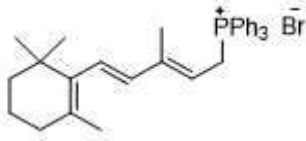
[0090] 상기 (1)단계의 줄리아-코시엔스키 올레핀화 반응은 -70 °C 내지는 25 °C의 온도에서 알칼리-메탈 헥사메틸디실아자이드 (HMDS)를 이용하여 진행하는 것이 바람직하다.

[0091] 상기 (m)단계의 아세탈 가수분해 반응은 약 염산 용액에서 진행될 수 있으며, 유기 용매인 THF를 수용액 대비 부피비 0.25:1 ~ 1:4로 첨가하고, 1~2 당량의 옥살산을 첨가하여 진행하는 것이 바람직하다.

[0092] 본 발명에서 이루고자하는 마지막 여섯 번째 기술적인 과정은 비티히 반응을 통해 베타-카로틴의 합성에 사용되

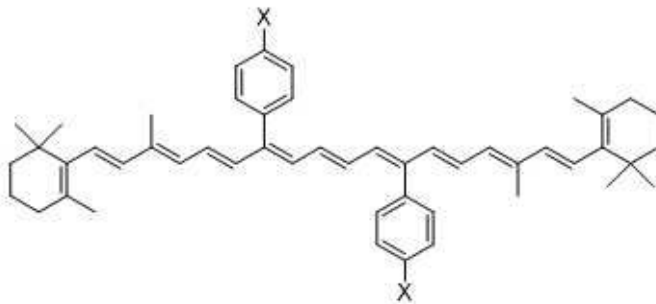
는 하기 화학식 7로 표기되는 비티히 염, 3-메틸-5-(2,6,6-트리메틸-1-싸클로헥센-1-닐)펜타-2,4-디엔-1-닐)트리페닐포스포니움 브로마이드와 상기 화학식 1로 표기되는 신규의 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알 화합물을 반응시켜 하기 화학식 8로 표기되는 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물의 합성법을 제공하는데 있다.

[0093] [화학식 7]



[0094]

[0095] [화학식 8]

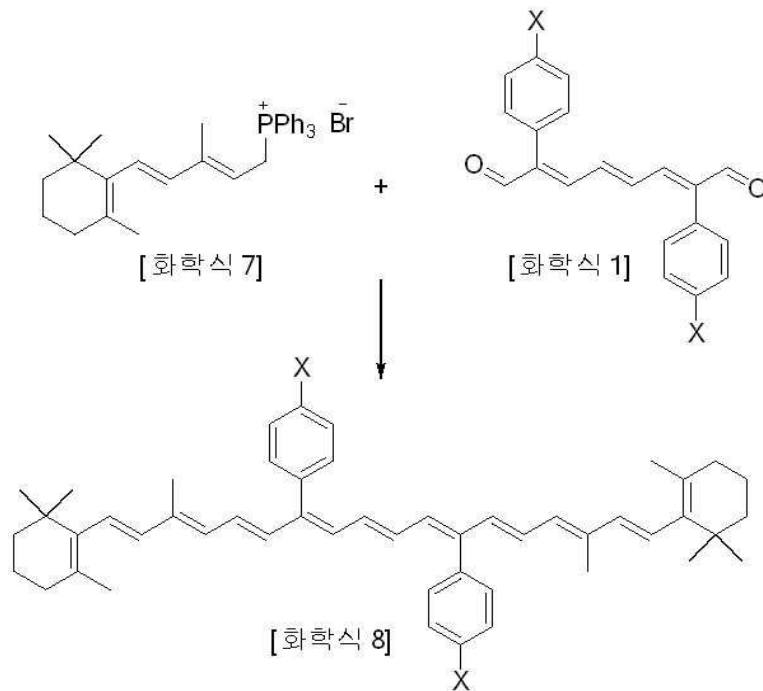


[0096]

[0097] 상기 화학식에서 X는 H, Me, OMe, 및 할로젠으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0098] 상기 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물을 제조하는 방법은, 상기 화학식 7로 표시되는 비티히 염과 하기 화학식 1로 표시되는 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알 화합물을 2:1 몰 당량비로 반응시켜 비티히 반응을 통해 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0099] [반응식 2]



[0100]

[0101] 상기 반응식 2의 화학식에서 X는 H, Me, OMe, 및 할로젠으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0102] 상기 비티히 반응은 알칼리-메탈 알콕사이드의 염기를 이용하고, 알코올 또는 톨루엔 등의 용매 하에서 용매의 끓는점까지 가열하는 방법을 이용하여 진행하는 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

- [0103] 본 발명에 따라 신규 제조된 화학식 1의 2,7-디페닐-2,4,6-트리엔디알은 비티히 염과의 비티히 반응을 이용하거나, 벤조티아졸릴 설펜 등과의 줄리아-코시엔스키 반응을 이용하여 단일 단계 반응으로, 개선된 항산화 능력을 보이며, 페닐 치환체의 전자적 성격에 따라 전기 전도도를 조절할 수 있는, 다양한 페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물의 합성에 효율적으로 사용될 수 있는 물질이다.
- [0104] 본 발명에 따라 신규 제조된 화학식 2의 2-((3-(5,5-디메틸-1,3-디옥산-2-닐)-3-페닐알릴)설펜)벤조 [d]티아졸과 상기 화학식 1의 트리엔디알 화합물은 2:1 몰 당량비로 줄리아-코시엔스키 반응을 진행하여 페닐 치환체를 함유하며 체인이 확장된 화학식 3으로 나타내는 폴리엔 화합물을 효율적으로 제공하게 된다.
- [0105] 한편, 화학식 3의 아세탈기를 가수분해하여 얻어지는 화학식 4의 폴리엔디알 화합물은 화학식 5의 비티히 염과 1:2 몰비로 반응하여 화학식 6으로 나타내는 테트라-페닐 치환체를 함유하는 카로틴 화합물의 합성에 효율적으로 사용될 수 있다.
- [0106] 또한, 화학식 4의 폴리엔디알 화합물은 화학식 2의 페닐 치환체를 함유하는 벤조티아졸릴 설펜 화합물 과 1:2의 몰 당량비로 줄리아-코시엔스키 반응 및 아세탈의 가수분해 반응을 진행하여 페닐치환체를 함유하며 체인이 확장된 폴리엔디알 화합물을 반복적으로 제공할 수 있을 것이다.
- [0107] 마지막으로, 2,7-디메틸-2,4,6-옥타트리엔디알과 비티히 반응으로 베타-카로틴을 제공하는 화학식 7의 비티히 염, 3-메틸-5-(2,6,6-트리메틸-1-씩클로헥센-1-닐)헨타-2,4-디엔-1-닐)트리페닐포스포니움 브로마이드는 화학식 1의 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알과 2:1 몰 당량비로 비티히 반응을 통해서 화학식 8로 나타내는 페닐 치환체를 함유하는 베타-카로틴 유도체 화합물을 제공한다.
- [0108] 이상과 같이 본 발명의 방법에 따라 제조되는 신규의 페닐 치환체를 함유하는 중간체 화합물들을 이용하여 단일 단계 반응으로 올레핀화 반응을 진행하여 항산화 및 에너지 전달에서 개선된 효능을 보이는 페닐 치환체를 함유하는 다양한 카로틴 화합물들을 효율적으로 제조하게 된다.

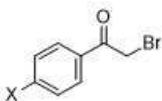
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0109] 이하, 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 더욱 구체적으로 설명한다. 이는 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 기술자에게 본 발명이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위하여 제공되는 것이므로 이하의 실시예에 의하여 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[0110]

[0111] 실시예 1-1. 2-bromo-1-phenylethanone [화학식 1b-1] (X = H)

[0112] [화학식 1b]



[0113]

[0114] 아세트페논(20.0 g, 167 mmol)과 N-브로모숙신이미드(NBS, 32.6 g, 183 mmol)을 아세트니트릴 용매(150 mL)에 녹인 다음 TMS·OTf (1.11 g, 4.99 mmol)를 천천히 더한다. 상기 혼합물을 실온에서 3 일간 교반한 다음, 에틸 아세테이트로 묽히고, 10% 탄산수소나트륨 수용액(50mL x 3)과 소금물로 씻은 다음, 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조시키고, 거름종이로 거르고 여액을 감압 하에 농축한다. 상기 농축된 결과물(33.5g)을 재결정(hexane/EtOAc) 방법으로 정제하여 옅은 노란색 고체의 알파-브로모아세트페논 [화학식 1b-1] (28.9 g, 145 mmol)을 87%의 수율로 얻을 수 있었다. Data for [화학식 1b-1]: R<sub>f</sub> = 0.58 (8:2 hexane:EtOAc); <sup>1</sup>H NMR δ 4.46 (s, 2H), 7.46-7.54 (m, 2H), 7.58-7.65 (m, 1H), 7.96-8.03 (m, 2H) ppm.

[0115]

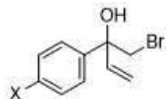
[0116] 실시예 1-2. 2-bromo-1-(p-tolyl)ethanone [화학식 1b-2] (X = Me).

[0117] 실시예 1-1과 유사한 방법으로 4'-메틸아세트페논 (20.0 g, 149.0 mmol)과 NBS (26.5 g 149.0 mmol) 및 TMS·OTf (0.99 g, 4.47 mmol)를 아세트니트릴 (150 mL) 용매에서 3일간 반응시켜 옅은 노란색 고체의 2-bromo-1-

(*p*-tolyl)ethanone [화학식 1b-2] (26.6 g, 124.7 mmol)을 84%의 재결정을 통한 정제 수율로 얻을 수 있었다. Data for [화학식 1b-2]:  $R_f = 0.63$  (8:2 hexene:EtOAc);  $^1\text{H NMR } \delta$  2.44 (s, 3H), 4.44 (s, 2H), 7.30 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.89 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H) ppm.

[0118] 실시예 2-1. 1-bromo-2-phenylbut-3-en-2-ol [화학식 1c-1](X = H).

[0119] [화학식 1c]



[0120]

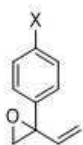
[0121] 알파-브로모아세토페논 [화학식1b-1] (7.00 g, 35.2 mmol)을 THF (70 mL)에 녹인 뒤,  $-78$  °C로 온도를 낮춘다. 비닐 마그네슘브로마이드 1M THF 용액 (52.8 mL, 52.8 mmol)을 천천히 더한 다음,  $-78$  °C의 온도에서 2.5 시간 동안 잘 교반 하여 준다. 상기 반응을 1몰 염산으로 종결 시키고, 디에틸에테르로 추출한 다음, 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 건조시키고, 거름종이로 거르고 여액을 감압 하에 농축한다. 상기 농축된 결과물(7.30g)을 실리카겔 컬럼크로마토그래피의 방법으로 정제하여 노란색 액체의 브로모히드린 화합물 [화학식 1c-1]을 (4.66 g, 20.5 mmol) 58%의 수율로 얻을 수 있었다. Data for [화학식 1c-1]:  $R_f = 0.59$  (8:2 hexane:EtOAc);  $^1\text{H NMR } \delta$  2.70 (br s, 1H), 3.79 (A of ABq,  $J = 10.6$  Hz, 1H), 3.81 (B of ABq,  $J = 10.6$  Hz, 1H), 5.31 (dd,  $J = 10.7, 0.8$  Hz, 1H), 5.41 (dd,  $J = 17.1, 0.8$  Hz, 1H), 6.17 (dd,  $J = 17.1, 10.7$  Hz, 1H), 7.27-7.42 (m, 3H), 7.45-7.50 (m, 2H) ppm;  $^{13}\text{C NMR } \delta$  44.2, 75.6, 115.9, 125.6, 127.8, 128.5, 140.6, 142.2 ppm; IR (KBr) 3446, 3026, 2970, 1447, 1366, 1217  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (CI) calcd for  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OBr}$  227.0071, found 227.0069.

[0122] 실시예 2-2. 1-bromo-2-(*p*-tolyl)but-3-en-2-ol [화학식 1c-2] (X = Me).

[0123] 실시예 2-1과 유사한 방법으로 알파-브로모-(4'-메틸)아세토페논 [화학식 1b-2] (4.20 g, 19.5 mmol)의 THF 용액(40 mL)을 비닐마그네슘 브로마이드 1몰 THF 용액 (29.2 mL, 29.2 mmol)과  $-78$  °C의 온도에서 2.5 시간 반응시키고 컬럼 크로마토그래피에 의한 정제방법을 통해 노란색 액체의 브로모히드린 [화학식 1c-2] (2.90 g, 12.03 mmol)를 62%의 수율로 얻을 수 있었다. Data for [화학식 1c-2]:  $R_f = 0.64$  (8:2 hexene:EtOAc);  $^1\text{H NMR } \delta = 2.35$  (s, 3H), 2.66 (s, 1H), 3.76 (A of ABq,  $J_{AB} = 10.8$  Hz, 1H), 3.79 (B of ABq,  $J_{AB} = 10.8$  Hz, 1H), 5.28 (d,  $J = 10.8$  Hz, 1H), 5.40 (d,  $J = 17.2$  Hz, 1H), 6.15 (dd,  $J = 17.2, 10.8$  Hz, 1H), 7.18 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.35 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H) ppm;  $^{13}\text{CNMR } \delta = 20.8, 44.0, 75.2, 115.4, 125.2, 128.9, 137.3, 139.0, 140.4$  ppm; IR (KBr) 3552, 3026, 1689, 1226, 949, 783  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (CI) calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BrO}$  241.0228, found 241.0231.

[0124] 실시예 3-1. 2-phenyl-2-vinyloxirane [화학식 1d-1](X = H)

[0125] [화학식 1d]



[0126]

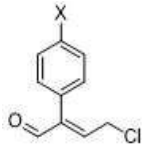
[0127] 브로모히드린 [화학식 1c-1] (4.66 g, 20.5 mmol)을 THF (20 mL)에 녹인 뒤, 8몰 수산화나트륨 (1.92 g, 41.0 mmol) 수용액 (5 mL)을 천천히 가한다. 상기 혼합용액을 실온에서 3시간 교반한 뒤, 에틸아세테이트 (25 mL x 3)로 추출한 다음, 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 건조시키고, 여과한다. 여액을 감압 농축하여 비닐에폭사이드 [화학식 1d-1]((3.00 g)을 얻을 수 있었다. Data for [화학식 1d-1]:  $^1\text{H NMR } \delta$  3.03 (A of ABq,  $J = 5.6$  Hz, 1H), 3.10 (B of ABq,  $J = 5.6$  Hz), 5.26 (d,  $J = 17.2$  Hz, 1H), 5.34 (d,  $J = 10.8$  Hz, 1H), 6.05 (dd,  $J = 17.2, 10.8$  Hz, 1H), 7.29-7.42 (m, 5H) ppm.

[0128] 실시예 3-2. 2-*p*-tolyl-2-vinyloxirane [화학식 1d-2] (X = Me)

[0129] 브로모히드린 [화학식 1c-2] (2.90 g, 12.03 mmol)를 THF (30 mL)에 녹이고 0 °C에서 NaH(60% suspension in oil, 0.58 g, 14.43 mmol)를 적가한 뒤, 실온에서 11시간 동안 교반 한다. 상기 반응을 10% 탄산수소나트륨 수용액을 가하여 중결하고, 디에틸에테르로 추출한 다음, 10% 탄산수소나트륨 수용액과 소금물로 씻는다. 무수 탄산칼륨으로 건조하고, 필터한 뒤, 여액을 감압 하에 농축시켜 노란색 액체의 비닐에폭사이드 [화학식 1d-2] (1.93g)를 얻을 수 있었다. Data for [화학식 1d-2]: <sup>1</sup>H NMR δ 2.35 (s, 3H), 3.02 (A of ABq, J = 5.6 Hz, 1H), 3.08 (B of ABq, J = 5.6 Hz), 5.25 (dd, J = 17.2, 1.2 Hz, 1H), 5.32 (dd, J = 10.8, 1.2 Hz, 1H), 6.04 (dd, J = 17.2, 10.8 Hz, 1H), 7.17 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.29 (d, J = 8.0 Hz, 2H) ppm.

[0130] 실시예 4-1. 4-chloro-2-phenylbut-2-enal [화학식 1e-1] (X = H).

[0131] [화학식 1e]



[0132]

[0133] 비닐에폭사이드 [화학식 1d-1] (0.49 g, 3.35 mmol)을 에틸아세테이트에 (30 mL) 녹인 용액에 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.70 g, 4.11 mmol)와 LiCl (0.17 g, 4.11 mmol)을 더하고 용매의 끓는점으로 1.5 시간 동안 가열한 뒤, 실온으로 식힌다. 상기 반응혼합물을 부피비 1:1의 hexane/EtOAc (200 mL)로 묶힌 다음, 실리카 패드를 통과시켜 고체 잔여물을 거른다. 여과액을 1몰 염산(50 mL x 2)과 소금물(50 mL)로 씻은 다음, 무수 황산나트륨으로 건조시키고 거름종이로 거른 뒤, 감압 농축하고, 실리카겔 컬럼크로마토그래피의 방법으로 정제하여 갈색 액체인 클로로-알데하이드 [화학식 1e-1] (0.36 g, 1.98mmol)을 59%의 수율로, [화학식 1e-1]의 구조에서 염소가 떨어져 나간 화합물을 (0.04 g, 0.27 mmol) 8%의 수율로 얻을 수 있었다. Data for [화학식 1e-1]: R<sub>f</sub> = 0.52 (8:2 hexane:EtOAc); <sup>1</sup>H NMR δ 4.26 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 6.76 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.18-7.22 (m, 2H), 7.37-7.44 (m, 3H), 9.71 (s, 1H) ppm; <sup>13</sup>C NMR δ 39.7, 128.5, 128.8, 129.2, 130.6, 144.6, 146.5, 192.7 ppm; IR (KBr) 3069, 2993, 2830, 2722, 1773, 1695, 1643, 1503, 1440, 1376, 1241, 1074, 974, 920, 835, 776, 694, 672 cm<sup>-1</sup>; HRMS (CI) calcd for C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ClO 181.0420, found 181.0415.

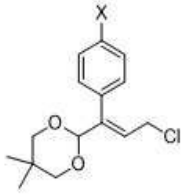
[0134] 실시예 4-2. 4-chloro-2-(*p*-tolyl)but-2-enal [화학식 1e-2] (X = Me).

[0135] 실시예 4-1과 유사한 방법으로 비닐에폭사이드 [화학식 1d-2] (1.93 g)를 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (2.34 g, 13.7 mmol) 및 LiCl (0.58 g, 13.7 mmol)와 에틸아세테이트 용매 (20 mL)의 끓는점에서 1.5시간 반응시킨 다음, 컬럼 크로마토그래피의 방법으로 정제하여 갈색 액체인 클로로-알데하이드 [화학식 1e-2] (1.36 g, 6.98 mmol)을 58%의 수율로, [화학식 1e-2]의 구조에서 염소가 떨어져 나간 화합물을 (0.15 g, 0.96 mmol) 8%의 수율로 얻을 수 있었다. Data for [화학식 1e-2]: R<sub>f</sub> = 0.59 (8:2 hexane:EtOAc); <sup>1</sup>H NMR δ = 2.38 (s, 3H), 4.27 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 6.72 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.09 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.25 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 9.69 (s, 1H) ppm; <sup>13</sup>C NMR δ = 21.2, 39.8, 127.6, 129.1, 129.2, 138.8, 144.5, 146.1, 192.9 ppm; IR (KBr) 3038, 1710, 1226, 769, 534 cm<sup>-1</sup>; HRMS (CI) calcd for C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ClO 195.0577, found 199.0576.

[0136] 실시예 5-1.

[0137] 2-(3-chloro-1-phenylprop-1-en-1-yl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxane [화학식 1f-1] (X = H).

[0138] [화학식 1f]



[0139]

[0140] 클로로-알데하이드 [화학식 1e-1] (계산치 2.24 g, 12.4 mmol)과 [화학식 1e-1]에서 클로로기가 떨어져 나간 알데하이드의 8:1 혼합물 (2.47 g)과 네오펜틸글리콜 (1.92 g, 18.5 mmol) 및 *p*-TsOH (117 mg, 0.62 mmol)를 딥스타크(Dean-Stark) 트랩을 이용하여 물을 제거하면서 벤젠 용매의 끓는점으로 3시간 동안 가열한 다음 실온으로 식힌다. 반응 혼합물을 디에틸에테르로 묶히고, 1몰 수산나트륨 용액(50 mL x 3)과 소금물로 씻는다. 수용액 층을 디에틸에테르로 다시 추출하고, 유기층을 모아 무수 황산나트륨으로 건조하고 거름종이로 거른 뒤, 감압 농축하여 클로로-아세탈 [화학식 1f-1]과 [화학식 1f-1]에서 클로로기가 떨어져 나간 화합물이 8:1 비율로 섞여 있는 혼합물(3.30 g)을 얻을 수 있었다. Data for chloro-acetal [화학식 1f-1]:  $R_f = 0.72$  (8:2 hexane:EtOAc);  $^1\text{H NMR } \delta$  0.72 (s, 3H), 1.17 (s, 3H), 3.50 (d,  $J = 10.8$  Hz, 2H), 3.68 (d,  $J = 10.8$  Hz, 2H), 4.20 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 5.02 (s, 1H), 6.21 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.28-7.41 (m, 5H) ppm.

[0141] 실시예 5-2.

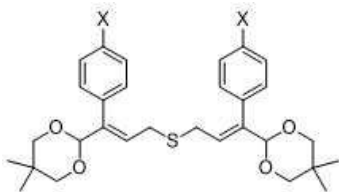
[0142] 2-(3-chloro-1-(*p*-tolyl)prop-1-en-1-yl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxane [화학식 1f-2] (X = Me).

[0143] 실시예 5-1과 유사한 방법으로, 클로로-알데하이드 [화학식 1e-2] (계산치 1.58 g, 8.13 mmol) 과 [화학식 1e-2]에서 클로로기가 떨어져 나간 알데하이드의 7:1 혼합물 (1.77 g)과 네오펜틸글리콜 (1.22 g, 11.72 mmol) 및 *p*-TsOH (74 mg, 0.39 mmol) 를 딥스타크(Dean-Stark) 트랩을 이용하여 물을 제거하면서 벤젠 용매의 끓는점으로 5시간 동안 교반하여 반응시켜, 클로로-아세탈 [화학식 1f-2]와 [화학식 1f-2]에서 클로로기가 떨어져 나간 화합물이 7:1 비율로 섞여 있는 혼합물(2.19 g)을 얻을 수 있었다. Data for chloro-acetal [화학식 1f-2]:  $^1\text{H NMR } \delta$  0.72 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 3.50 (d,  $J = 11.2$  Hz, 2H), 3.68 (d,  $J = 11.2$  Hz, 2H), 4.04 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 5.01 (s, 1H), 6.19 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.18 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.35 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H) ppm.

[0144] 실시예 6-1.

[0145] bis(3-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-3-phenylallyl)sulfane [화학식 1g-1] (X = H).

[0146] [화학식 1g]



[0147]

[0148] 알릴릭 클로라이드 [화학식 1f-1] (3.09 g, 11.58 mmol)을 DMF (25 mL)에 녹이고  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1.39 g, 5.79 mmol)을 더하여 실온에서 22시간 동안 잘 교반한다. 반응 혼합물을 에틸아세테이트로 묶히고, 10% 탄산수소나트륨 수용액으로 씻은 후, 무수 황산나트륨으로 건조시킨다. 거름종이로 거른 뒤 감압 하에 농축하여 노란색 액체를 얻고, 이를 실리카겔 컬럼크로마토그래피(3-10% EtOAc/hexane)로 정제하여 비스알릴릭설파이드 [화학식 1g-1](2.38 g, 4.81 mmol)을 42%의 수율로 얻을 수 있었다. Data for [화학식 1g-1]:  $R_f = 0.58$  (4:1 hexane:EtOAc);  $^1\text{H NMR } \delta$  0.71 (s, 6H), 1.13 (s, 6H), 3.06 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 3.46 (d,  $J = 10.8$  Hz, 4H), 3.64 (d,  $J = 10.8$  Hz, 4H), 4.92 (s, 2H), 5.95 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.24-7.40 (m, 10H) ppm.

[0149] 실시예 6-2.

[0150] bis(3-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-3-(*p*-tolyl)allyl)sulfane [화학식 1g-2] (X = Me).

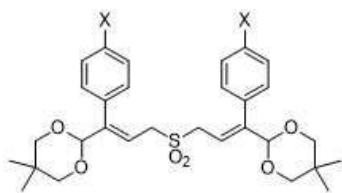
[0151] 실시예 6-1과 유사한 방법으로, 알릴릭 클로라이드 [화학식 1f-2] (3.46 g, 12.32 mmol)를 DMF (25 mL)에 녹이고 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O (1.48 g, 6.16 mmol)를 더하여 실온에서 24시간 동안 반응시켜, 실리카겔 컬럼크로마토그래피(5-15% EtOAc/hexane)의 방법으로 정제하여 노란색 액체의 비스알릴릭설파이드 [화학식 1g-2] (2.52 g, 4.82 mmol)를 39%의 수율로 얻을 수 있었다. Data for [화학식 1g-2] : R<sub>f</sub> = 0.53 (4:1 hexane:EtOAc); <sup>1</sup>H NMR δ 0.71 (s, 6H), 1.14 (s, 6H), 2.34 (s, 6H), 3.07 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 3.46 (d, J = 11.2 Hz, 4H), 3.64 (d, J = 11.2 Hz, 4H), 4.91 (s, 2H), 5.93 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.13 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.19 (d, J = 8.0 Hz, 4H) ppm.

[0152] 실시예 7-1.

[0153] 2,2'-(sulfonylbis(1-phenylprop-1-ene-3,1-diyl))bis(5,5-dimethyl-

[0154] 1,3-dioxane) [화학식 1h-1] (X = H)

[0155] [화학식 1h]



[0156]

[0157] 우레아-과산화수소 (UHP, 4.21 g, 44.76 mmol)와 프탈산무수물 (3.31g, 22.38 mmol)을 아세토니트릴 (70 mL) 용매 하의 실온에서 2시간 격렬히 교반하여 맑은 용액을 얻는다. 상기 용액에 설파이드 화합물 [화학식 1g-1] (3.69 g, 7.46 mmol)을 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL)에 녹여 천천히 더한다. 반응 혼합물을 실온에서 18시간 교반한 뒤, 대부분의 용매를 감압 하에 제거한다. 농축물을 다시 CHCl<sub>3</sub>에 녹이고, 녹지 않은 고체를 거름종이를 이용하여 거른다. 여액을 CHCl<sub>3</sub>로 묶히고 물로 세척한 다음, 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 거름종이로 거른 뒤, 감압 하에 농축하여 노란색 액체를 얻는다. 이를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피의 방법(20-70% EtOAc/hexane)으로 정제하여 4:1 E:Z 이성질체로 이루어진 설폰 화합물 [화학식 1h-1] (2.67 g, 5.07 mmol)을 68% 수율로 얻을 수 있었다. E-구조의 순수 이성질체는 메탄올을 이용한 trituration의 방법으로 흰색 고체로 정제될 수 있었다. Data for [화학식 1h-1]: R<sub>f</sub> = 0.66 (3:2 hexane:EtOAc); <sup>1</sup>H NMR δ = 0.72 (s, 6H), 1.12 (s, 6H), 3.45 (d, J = 10.8 Hz, 4H), 3.62 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 3.64 (d, J = 10.8 Hz, 4H), 4.94 (s, 2H), 6.00 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.23-7.27 (m, 4H), 7.31-7.37 (m, 6H) ppm; <sup>13</sup>C NMR δ = 21.8, 23.0, 30.2, 52.5, 77.5, 102.4, 116.8, 128.0, 128.3, 128.9, 135.0, 146.6 ppm; IR (KBr) 3012, 2956, 2844, 1469, 1394, 1364, 1308, 1230, 1215, 1118, 1088, 1014, 988, 969, 909, 854, 749, 700, 667 cm<sup>-1</sup>; HRMS (FAB) calcd for C<sub>30</sub>H<sub>39</sub>O<sub>6</sub>S 527.2467, found 527.2473.

[0158] 실시예 7-2.

[0159] 2,2'-(sulfonylbis(1-(p-tolyl)prop-1-ene-3,1-diyl))bis(5,5-dimethyl-

[0160] 1,3-dioxane) [화학식 1h-2] (X = Me).

[0161] 실시예 7-1과 유사한 방법으로, 우레아-과산화수소 (UHP, 2.72 g, 28.92 mmol) 와 프탈산무수물 (2.14 g, 14.46 mmol)을 아세토니트릴 (60 mL) 용매 하의 실온에서 2시간 동안 격렬히 교반하여 얻은 맑은 용액과 설파이드 화합물 [화학식 1g-2] (2.52 g, 4.82 mmol)를 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL)에 녹인 용액을 실온에서 21시간 교반한 뒤, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피의 방법(10-30% EtOAc/hexane)으로 정제하여 4:1 E:Z 이성질체로 이루어진 설폰 화합물 [화학식 1h-2] (1.51 g, 2.72 mmol)을 56% 수율로 얻을 수 있었다. E-구조의 순수 이성질체는 메탄올을 이용한 trituration의 방법으로 흰색 고체로 정제될 수 있었다. Data for [화학식 1h-2]: R<sub>f</sub> = 0.66 (3:2 hexane:EtOAc); <sup>1</sup>H NMR δ = 0.72 (s, 6H), 1.13 (s, 6H), 2.36 (s, 6H), 3.45 (d, J = 10.4 Hz, 4H), 3.63 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 3.64 (d, J = 10.4 Hz, 4H), 4.93 (s, 2H), 5.99 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.15 (s, 8H)

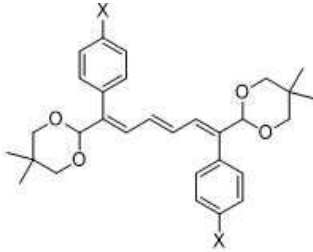
ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 21.3, 21.8, 23.0, 30.1, 52.6, 77.5, 102.6, 116.6, 128.8, 129.1, 132.0, 137.7, 146.5 ppm; IR (KBr) 3022, 2956, 2844, 1513, 1469, 1394, 1364, 1308, 1230, 1215, 1117, 1085, 1014, 988, 969, 909, 855, 649, 665  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{SNa}$  577.2594, found 577.2597.

[0162] 실시예 8-1.

[0163] 1,6-bis(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-1,6-diphenylhexa-1,3,5-

[0164] triene [화학식 1i-1] (X = H).

[0165] [화학식 1i]



[0166]

[0167] 알릴릭 설펜 [화학식 1h-1] (1.52 g, 2.89 mmol)을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL)에 녹이고, *t*-BuOH (25 mL),  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (1.37 g, 5.78 mmol), 및 굵게 간 KOH (1.62 g, 28.90 mmol)를 순차적으로 더한다. 반응 혼합물을 아르곤 대기 하의 실온에서 하루 동안 반응시킨 다음 10% 탄산수소나트륨 수용액을 가하여 반응을 종결시킨다. 반응 혼합물을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 로 추출하고 무수 황산나트륨으로 건조시킨 다음, 거름종이로 거르고, 감압 하에 농축하여 얻은 갈색의 고체를 얻을 수 있었다. 이는 메탄올을 이용한 trituration의 방법으로 정제되어 흰색 고체의 트리엔디아세탈 [화학식 1i-1] (1.13 g, 2.45 mmol)을 85%의 수율로 얻을 수 있었다. Data for [화학식 1i-1]:  $R_f$  = 0.62 (4:1 hexane:EtOAc);  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 0.71 (s, 6H), 1.18 (s, 6H), 3.49 (d,  $J$  = 10.4 Hz, 4H), 3.66 (d,  $J$  = 10.4 Hz, 4H), 5.03 (s, 2H), 6.45-6.52 (m, 2H), 6.52-6.58 (m, 2H), 7.28-7.39 (m, 10H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 21.8, 23.1, 30.2, 77.7, 103.4, 127.4, 128.0, 129.5, 129.9, 132.3, 137.0, 139.2 ppm; IR (KBr) 3012, 2956, 2844, 1469, 1390, 1364, 1305, 1215, 1107, 1085, 1014, 980, 962, 928, 891, 749, 697, 667  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Na}$  483.2506, found 483.2504.

[0168] 실시예 8-2.

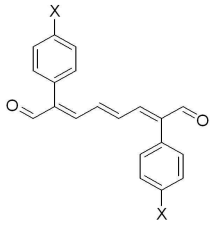
[0169] 1,6-bis(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-1,6-di-*p*-tolylhexa-1,3,5-

[0170] triene [화학식 1i-2] (X = Me).

[0171] 실시예 8-1과 유사한 방법으로, 알릴릭 설펜 [화학식 1h-2] (0.77 g, 1.39 mmol)를  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (35 mL)에 녹이고, *t*-BuOH (20 mL),  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (0.66 g, 2.78 mmol), 및 굵게 간 KOH (0.78 g, 13.90 mmol)를 순차적으로 더한 뒤, 아르곤 대기 하의 실온에서 하루 동안 반응시켜 얻은 갈색의 고체를 얻을 수 있었다. 이는 메탄올을 이용한 trituration의 방법으로 정제되어 흰색 고체의 트리엔디아세탈 [화학식 1i-2] (0.52 g, 1.06 mmol)를 76%의 수율로 얻을 수 있었다. Data for [화학식 1i-2]:  $R_f$  = 0.65 (4:1 hexane:EtOAc);  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 0.71 (s, 6H), 1.18 (s, 6H), 2.37 (s, 6H), 3.49 (d,  $J$  = 10.8 Hz, 4H), 3.66 (d,  $J$  = 10.8 Hz, 4H), 5.01 (s, 2H), 6.46-6.52 (m, 2H), 6.52-6.57 (m, 2H), 7.17 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 4H), 7.25 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 4H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 21.0, 21.5, 22.9, 29.9, 77.5, 103.3, 128.5, 129.1, 129.4, 132.0, 133.8, 136.9, 138.7 ppm; IR (KBr) 3015, 2956, 2848, 1513, 1469, 1394, 1364, 1308, 1215, 1152, 1107, 1085, 1014, 984, 965, 932, 891, 820, 749, 667  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Na}$  511.2819, found 511.2817.

[0172] 실시예 9-1. 2,7-diphenylocta-2,4,6-trienedial [화학식 1-1] (X = H).

[0173] [화학식 1]



[0174]

[0175] 디아세탈 [화학식 1i-1] (0.67 g, 1.45 mmol)을 THF (5 mL)에 녹이고 1몰 염산 (10 mL)과 옥살산 (366 mg, 4.06 mmol)을 더한 다음 실온에서 하루 동안 교반한다. 바닥에 가라앉은 연노랑 색의 오일을 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>로 추출하고, 물로 씻은 다음, 무수 황산나트륨으로 건조하고 거름종이로 거른 뒤, 감압 하에 농축하여 노란색 고체를 얻게 된다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피의 방법(10-25% EtOAc/hexane)으로 정제하여 [화학식 1-1]의 all-(E)-트리엔디알 (374 mg, 1.30 mmol)을 90%의 수율로 얻을 수 있었다. Data for [화학식 1-1]: R<sub>f</sub> = 0.30 (4:1 hexane:EtOAc); <sup>1</sup>H NMR δ = 7.03-7.13 (m, 4H), 7.24-7.28 (m, 4H), 7.40-7.50 (m, 6H), 9.70 (s, 2H) ppm; <sup>13</sup>C NMR δ = 128.5, 128.8, 129.8, 131.9, 136.9, 144.1, 146.4, 192.8 ppm; IR (KBr) 3012, 2926, 2848, 2714, 1674, 1595, 1495, 1442, 1416, 1372, 1267, 1196, 1085, 1025, 1006, 980, 749, 716, 667 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Na 311.1043, found 311.1044.

[0176] 실시예 9-2. 2,7-di-*p*-tolyl-octa-2,4,6-trienedial [화학식 1-2] (X = Me).

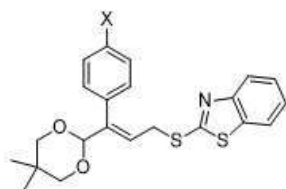
[0177] 실시예 9-1과 유사한 방법으로, 디아세탈 [화학식 1i-2] (0.19 g, 0.39 mmol)을 THF (5 mL)에 녹이고 1몰 염산 (10 mL) 및 옥살산 (98 mg, 1.09 mmol)과 실온에서 하루 동안 반응시킨 뒤, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(5-15% EtOAc/hexane)의 방법으로 정제하여 노란색 고체의 [화학식 1-2]로 나타내는 all-(E)-트리엔디알 (93 mg, 0.29 mmol)을 74%의 수율로 얻을 수 있었다. Data for [화학식 1-2]: R<sub>f</sub> = 0.47 (4:1 hexane:EtOAc); <sup>1</sup>H NMR δ = 2.41 (s, 6H), 7.06 (br s, 4H), 7.15 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.27 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 9.68 (s, 2H) ppm; <sup>13</sup>C NMR δ = 21.3, 128.9, 129.2, 129.7, 136.8, 138.8, 144.0, 146.2, 193.0 ppm; IR (KBr) 3019, 2922, 2855, 2736, 1681, 1606, 1513, 1428, 1375, 1264, 1185, 1077, 1006, 820, 749, 667 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) calcd for C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Na 339.1356, found 339.1357.

[0178] 실시예 10-1.

[0179] 2-((3-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-3-phenylallyl)thio)benzo[d]

[0180] thiazole [화학식 1j-1] (X = H).

[0181] [화학식 1j]



[0182]

[0183] 알릴릭 클로라이드 [화학식 1f-1] (5.00 g, 18.74 mmol)을 아세톤 (60 mL)에 녹인 뒤 2-머캅토-벤조티아졸 (2.51 g, 14.99 mmol)과 무수 탄산칼륨 (3.89 g, 28.11 mmol)을 순차적으로 더한다. 상기 반응 혼합물을 실온에서 21 시간 동안 잘 교반하여 준 뒤, 대부분의 용매를 감압 하에 제거한다. 농축한 결과물을 에틸아세테이트에 녹이고 물로 씻은 다음 무수 황산나트륨으로 건조하고, 거름종이로 거른 뒤, 감압 하에 농축시켜 얻은 갈색의 오일을 얻는다. 이를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피의 방법(5-40% EtOAc/hexane)으로 정제하여 4:1 E:Z 입체 이성질체로 이루어진 벤조티아졸릴 설파이드 [화학식 1j-1] (6.91 g, 17.38 mmol)을 60%의 수율로 얻을 수 있었다. 순수한 E-구조의 이성질체는 디에틸에테르를 이용한 trituration의 방법으로 흰색 고체로 정제될 수

있었다. Data for [화학식 1j-1]:  $R_f = 0.71$  (4:1 hexane/EtOAc);  $^1\text{H NMR } \delta = 0.71$  (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 3.48 (d,  $J = 11.2$  Hz, 2H), 3.66 (d,  $J = 11.2$  Hz, 2H), 4.00 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 5.02 (s, 1H), 6.29 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.25-7.31 (m, 1H), 7.31-7.39 (m, 5H), 7.37-7.43 (m, 1H), 7.72-7.76 (m, 1H), 7.82-7.86 (m, 1H) ppm.

[0184]

실시예 10-2.

[0185]

2-((3-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-3-(*p*-tolyl)allyl)thio)benzo[*d*]

[0186]

thiazole [화학식 1j-2] (X = H).

[0187]

실시예 10-1과 유사한 방법으로, 알릴릭 클로라이드 [화학식 1f-2] (2.70 g, 9.62 mmol)를 아세톤 (50 mL)에 녹인 뒤 2-머캡토-벤조티아졸 (1.29 g, 7.70 mmol)과 무수 탄산칼륨 (1.99 g, 14.43 mmol)과 실온에서 20 시간 동안 반응시킨 뒤, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피의 방법(3-30% EtOAc/hexane)으로 정제하여 3:1 *E*:*Z* 입체이성질체로 이루어진 벤조티아졸릴 설파이드 [화학식 1j-2] (3.70 g, 8.99 mmol)을 93%의 수율로 얻을 수 있었다. 순수한 *E*-구조의 이성질체는 디에틸에테르를 이용한 trituration의 방법으로 흰색 고체로 정제될 수 있었다. Data for [화학식 1j-2] :  $R_f = 0.66$  (4:1 hexane/EtOAc);  $^1\text{H NMR } \delta = 0.71$  (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 3.48 (d,  $J = 11.6$  Hz, 2H), 3.66 (d,  $J = 11.6$  Hz, 2H), 4.01 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 5.00 (s, 1H), 6.26 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.18 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.26 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.25-7.31 (m, 1H), 7.37-7.43 (m, 1H), 7.72-7.76 (m, 1H), 7.82-7.86 (m, 1H) ppm.

[0188]

실시예 11-1.

[0189]

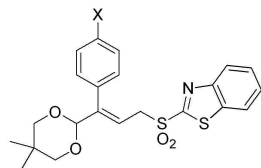
2-((3-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-3-phenylallyl)sulfonyl)benzo

[0190]

[*d*]thiazole [화학식 2-1] (X = H).

[0191]

[화학식 2]



[0192]

[0193]

우레아-과산화수소 (UHP, 1.07 g, 11.34 mmol)와 프탈산무수물 (0.84 g, 5.67 mmol)을 아세토니트릴 (40 mL) 용매 하의 실온에서 1.5시간 동안 격렬히 교반하여 맑은 용액을 얻는다. 상기 용액에 설파이드 화합물 [화학식 1j-1] (0.75 g, 1.89 mmol)을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL)에 녹여 천천히 더한다. 반응 혼합물을 실온에서 20시간 교반한 뒤, 대부분의 용매를 감압 하에 제거한다. 농축물을 다시  $\text{CHCl}_3$ 에 녹이고, 녹지 않은 고체를 거름종이를 이용하여 거른다. 여액을 감압 하에 농축하여 4:1의 *E*:*Z* 이성질체로 이루어진 [화학식 2-1]의 알릴릭 설폰 화합물 (0.91 g, 2.12 mmol)을 100%의 수율로 얻을 수 있었다. *E*-구조의 순수한 이성질체(0.67 g, 1.56 mmol)는 메탄올을 이용한 trituration의 방법으로 83%의 수율로 흰색 고체로 정제될 수 있었다. 이때 모액을 감압 하에 농축시켜 *Z*-구조의 순수한 이성질체를 얻을 수 있었다. Data for [화학식 2-1]:  $R_f = 0.27$  (4:1 hexane/EtOAc);  $^1\text{H NMR } \delta = 0.69$  (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 3.42 (d,  $J = 10.4$  Hz, 2H), 3.60 (d,  $J = 10.4$  Hz, 2H), 4.22 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 4.94 (s, 1H), 6.18 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 6.96-7.00 (m, 2H), 7.16-7.22 (m, 2H), 7.23-7.28 (m, 1H), 7.58-7.67 (m, 2H), 8.00-8.04 (m, 1H), 8.16-8.18 (m, 1H) ppm;  $^{13}\text{C NMR } \delta = 21.7, 22.9, 30.1, 54.9, 77.4, 102.1, 115.6, 122.2, 125.6, 127.5, 128.0, 128.2, 128.7, 134.7, 137.1, 147.7, 152.6, 165.0$  ppm; IR (KBr) 2956, 2848, 1472, 1394, 1331, 1215, 1144, 1122, 1085, 1018, 992, 969, 906, 854, 757, 705, 667, 664  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Na}$  452.0961, found 452.0960.

[0194]

실시예 11-2.

[0195]

2-((3-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-3-(*p*-tolyl)allyl)sulfonyl)

[0196]

benzo[*d*]thiazole [화학식 2-2] (X = Me).

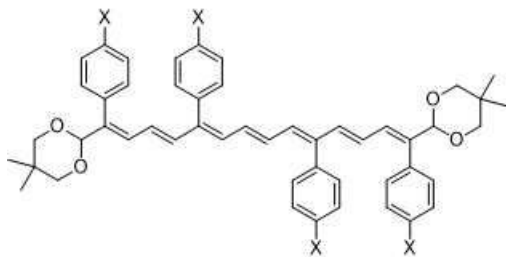
[0197] 실시예 11-1과 유사한 방법으로, 우레아-과산화수소 (UHP, 0.93 g, 9.90 mmol)와 프탈산무수물 (0.73 g, 4.95 mmol)을 아세트니트릴 (50 mL) 용매 하의 실온에서 1.5시간 격렬히 교반하여 얻은 맑은 용액과, BT-설펜 화합물 [화학식 1j-2] (0.68 g, 1.65 mmol)를 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL)에 녹인 용액을 실온에서 20시간 동안 반응시켜 3:1 *E:Z* 이성질체로 이루어진 [화학식 2-2]의 BT-설펜 화합물(0.59 g, 1.33 mmol)을 81%의 수율로 얻을 수 있었다. *E*-구조의 순수한 이성질체(0.39g, 0.88mmol)는 메탄올을 이용한 trituration의 방법으로 53%의 수율로 흰색 고체로 정제될 수 있었다. 이때 모액을 감압 하에 농축시켜 *Z*-구조의 순수한 이성질체를 노란색 오일로 얻을 수 있었다. Data for [화학식 2-2]: R<sub>f</sub> = 0.33 (4:1 hexane/EtOAc); <sup>1</sup>H NMR δ = 0.68 (s, 3H), 1.09 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 3.41 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 3.59 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.24 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.92 (s, 1H), 6.15 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.87 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.98 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.57-7.68 (m, 2H), 7.98-8.04 (m, 1H), 8.13-8.18 (m, 1H) ppm; <sup>13</sup>C NMR δ = 21.2, 21.7, 22.9, 30.1, 55.0, 77.4, 102.1, 115.2, 122.2, 125.5, 127.4, 127.9, 128.5, 128.9, 131.7, 137.1, 137.7, 147.6, 152.6, 165.1 ppm; IR (KBr) 3019, 2960, 2848, 1472, 1394, 1331, 1215, 1140, 1122, 1085, 1014, 992, 969, 854, 820, 746, 667 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Na 466.1117, found 466.1117.

[0198] 실시예 12-1.

[0199] 2,2'-(1,5,10,14-tetraphenyltetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaene-

[0200] 1,14-diyl)bis(5,5-dimethyl-1,3-dioxane) [화학식 3-1] (X = H).

[0201] [화학식 3]



[0202]

[0203] 화학식 2-1의 알릴릭 BT-설펜 (479 mg, 1.12 mmol)과 화학식 1-1의 트리엔디알 (115 mg, 0.40 mmol)을 THF(20 mL)에 녹이고, 아르곤 대기 하의 -78 °C 항온조에서 교반하며 KHMSD 1몰 THF 용액(1.12 mL, 1.12 mmol)을 서서히 가한다. 반응 혼합물을 -78 °C에서 2시간 교반한 다음, 온도를 실온으로 올려 10시간 동안 반응시킨다. 상기 혼합물을 디에틸에테르로 묽히고, 10% 염화암모늄 용액으로 씻은 다음, 무수 황산나트륨으로 건조하고, 거름종이로 거르고 감압 하에 농축하여 붉은 색 고체를 얻는다. 이는 실리카겔 컬럼크로마토그래피(0-15% EtOAc/hexane)의 방법으로 정제하여 *all-trans/cis*의 입체이성질체 비가 5:1인(by HPLC) 붉은색 고체의 [화학식 3-1]으로 표기되는 폴리엔디아세탈(90.2 mg, 0.13 mmol)을 33% 수율로 얻을 수 있었다 [R<sub>f</sub> = 0.54-0.49 in 4:1 EtOAc/hexane]. Data for *all-trans* (major) [화학식 3-1]: R<sub>f</sub> = 0.49 (8:2 hexane:EtOAc); <sup>1</sup>H NMR δ 0.72 (s, 6H), 1.20 (s, 6H), 3.51 (d, *J* = 10.8 Hz, 4H), 3.67 (d, *J* = 10.8 Hz, 4H), 5.05 (s, 2H), 6.06 (dd, *J* = 15.2, 11.6 Hz, 2H), 6.18-6.30 (m, 4H), 6.55 (d, *J* = 15.2 Hz, 2H), 6.64 (d, *J* = 11.6 Hz, 2H), 7.03-7.10 (m, 4H), 7.12-7.33 (m, 16 H) ppm; <sup>13</sup>C NMR δ 21.8, 23.1, 30.2, 77.7, 103.7, 127.2, 127.2, 127.7, 128.0, 128.6, 129.2, 129.7, 130.2, 132.2, 133.1, 136.8, 137.2, 138.3, 139.3, 143.1 ppm; IR (KBr) 3030, 2971, 2924, 2849, 1741, 1651, 1556, 1542, 1459, 1363, 1220, 1128, 1097, 1014, 960, 695 cm<sup>-1</sup>; HRMS (FAB) calcd for C<sub>50</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub> 716.3866, found 716.3871.

[0204] 실시예 12-2.

[0205] 2,2'-(1,5,10,14-tetra-*p*-tolyltetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaene-

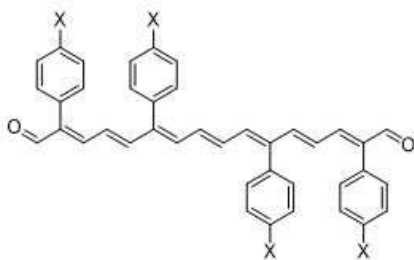
[0206] 1,14-diyl)bis(5,5-dimethyl-1,3-dioxane) [화학식 3-2](X = Me).

[0207] 실시예 12-1과 유사한 방법으로, 화학식 2-2의 알릴릭 BT-설펜 (271 mg, 0.61 mmol)과 화학식 1-2의 트리엔디알 (77.3 mg, 0.24 mmol)을 THF(15 mL)에 녹인 용액과 KHMS 1몰 THF 용액(0.61 mL, 0.61 mmol)을 -78 °C에서 2시간, 실온에서 4시간 반응시킨 다음, 실리카겔 컬럼크로마토그래피(0-15% EtOAc/hexane)의 방법으로 정제하여 *all-trans/cis*의 입체이성질체 비가 11:4인(by HPLC) 붉은색 고체의 [화학식 3-2] 표기되는 폴리엔디아아세탈 (74.0 mg, 0.10 mmol)을 42% 수율로 얻을 수 있었다 [ $R_f = 0.68-0.53$  (4:1 EtOA/:hexane)]. Data for *all-trans* (major) [화학식 3-2]:  $R_f = 0.68$  (4:1 hexane/EtOAc);  $^1\text{H NMR } \delta$  0.72 (s, 6H), 1.21 (s, 6H), 2.29 (s, 6H), 2.34 (s, 6H), 3.50 (d,  $J = 11.2$  Hz, 4H), 3.68 (d,  $J = 11.2$  Hz, 4H), 5.03 (s, 2H), 6.11 (dd,  $J = 14.8, 11.2$  Hz, 2H), 6.24 (br s, 4H), 6.52 (d,  $J = 14.8$  Hz, 2H), 6.61 (d,  $J = 11.2$  Hz, 2H), 6.96 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 7.02 (d,  $J = 7.6$  Hz, 4H) 7.11 (d,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 7.14 (d,  $J = 7.6$  Hz, 4H) ppm;  $^{13}\text{C NMR } \delta$  21.6, 22.3, 23.6, 30.1, 30.6, 78.2, 104.4, 128.9, 129.0, 129.1, 129.6, 130.1, 130.4, 132.6, 133.3, 134.4, 134.7, 137.1, 137.2, 138.5, 139.7, 143.3 ppm; UV ( $c = 4.69 \times 10^{-5}$  M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) 412 (10,600), 436 (14,400), 461 (13,000) nm; IR (KBr) 2929, 2859, 1746, 1470, 1387, 1267, 1235, 1118, 1036, 986, 778  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (FAB) calcd for  $\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{O}_4$  772.4492, found 772.4491.

[0208] 실시예 13-1.

[0209] 2,6,11,15-tetraphenylhexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaenedial [화학식 4-1] (X = H).

[0210] [화학식 4]



[0211]

[0212] 화학식 3-1의 디아세탈(75.0 mg, 0.10 mmol)을 THF (5 mL)에 녹이고 1몰 염산 (15 mL)과 옥살산 (27 mg, 0.30 mmol)을 더한 다음, 실온에서 12시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 로 추출하고, 물로 씻은 다음, 무수 황산나트륨으로 건조하고, 거름종이로 거른 뒤, 감압 하에 농축하여 붉은색 고체를 얻게 된다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피의 방법(7-30% EtOAc/hexane)으로 정제하여 *all-trans/cis*의 입체이성질체가 11:3인(by HPLC) 붉은색 고체의 [화학식 4-1]로 표기되는 폴리엔디알(total 32 mg, 0.06 mmol)을 60% 수율로 얻을 수 있었다 [ $R_f = 0.35, 0.25, \text{ and } 0.16$  (4:1 hexane:EtOAc)] Data for *all-trans* (major) [화학식 4-1]:  $R_f = 0.25$  (4:1 hexane/EtOAc);  $^1\text{H NMR } \delta$  6.35 (dd,  $J = 14.8, 11.8$  Hz, 2H), 6.32-6.42 (m, 2H), 6.44-6.54 (m, 2H), 6.91 (d,  $J = 14.8$  Hz, 2H), 7.07-7.15 (m, 4H) 7.10 (d,  $J = 11.8$  Hz, 2H), 7.20-7.40 (m, 6H) 9.63 (s, 2H) ppm;  $^{13}\text{C NMR } \delta$  127.9, 127.9, 128.1, 128.1, 128.3, 129.5, 129.7, 132.3, 134.2, 136.0, 137.0, 140.6, 143.8, 145.5, 148.9, 192.9 ppm; IR (KBr) 2922, 2853, 1672, 1648, 1598, 1549, 1457, 1384, 1267, 1103, 1022, 803  $\text{cm}^{-1}$ ; UV ( $c = 1.18 \times 10^{-6}$  M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) 444 (65,600), 473 (102,000), 503 (95,000) nm; HRMS (FAB) calcd for  $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{O}_2$  545.2481, found 545.2493.

[0213] 실시예 13-2.

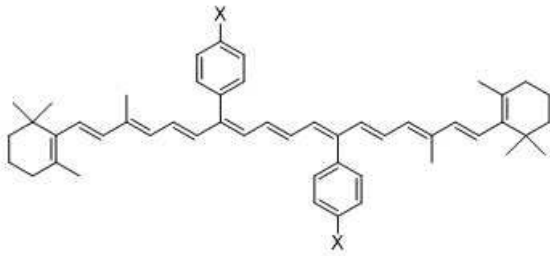
[0214] 2,6,11,15-tetra-*p*-tolylhexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaenedial [화학식 4-2] (X = Me).

[0215] 실시예 13-1과 유사한 방법으로, 화학식 3-2의 디아세탈(18.8 mg, 0.24 mmol)을 THF (15 mL)에 녹이고 1몰 염산 (45 mL)과 옥살산 (65 mg, 0.72 mmol)을 더한 다음, 실온에서 18시간 동안 반응시킨 다음, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피의 방법(3-20% EtOAc/hexane)으로 정제하여 *all-trans/cis*의 입체이성질체가 10:3인(by HPLC) 붉은색 고체의 [화학식 4-2]로 표기되는 폴리엔디알(total 52.5 mg, 0.09 mmol)을 38% 수율로 얻을 수 있었다 [ $R_f = 0.41, 0.30, \text{ and } 0.12$  (4:1 hexane:EtOAc)]. Data for *all-trans* (major) [화학식 4-2]:  $R_f =$

0.30 (4:1 hexane:EtOAc);  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  2.32 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 6.37-6.41 (m, 2H), 6.40 (dd,  $J = 15.2$ , 11.6 Hz, 2H), 6.45-6.50 (m, 2H), 6.88 (d,  $J = 15.2$  Hz, 2H), 7.00 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4H), 7.02 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4H), 7.06 (d,  $J = 11.6$  Hz, 2H), 7.09 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 7.17 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 9.61 (s, 2H) ppm;  $^{13}\text{C NMR}$   $\delta$  21.2, 128.0, 128.7, 129.0, 129.4, 129.5, 129.7, 133.1, 134.1, 136.8, 137.6, 137.9, 140.4, 143.7, 145.6, 148.7, 193.0 ppm; UV ( $c = 4.99 \times 10^{-5}$  M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) 451 (19,800), 478 (27,500), 509 (25,000) nm ; IR (KBr) 2932, 2864, 1684, 1604, 1576, 1519, 1422, 1382, 1205, 1086, 983, 835  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (FAB) calcd for  $\text{C}_{44}\text{H}_{41}\text{O}_2$  601.3107, found 601.3110.

[0216] 실시예 14-1. 13,13'-디페닐-베타-카로틴 [화학식 8-1] ( $X = \text{H}$ ).

[0217] [화학식 8]



[0218]

[0219] 화학식 7의 3-메틸-5-(2,6,6-트리메틸-1-씩클로헥센-1-닐)펜타-2,4-디엔-1-닐)트리페닐포스포니움 브로마이드 (0.52 g, 0.95 mmol)와 화학식 1-1의 2,7-디페닐-2,4,6-옥타트리엔디알(0.11 g, 0.38 mmol)을 메탄올(15 mL)과 톨루엔(15 mL)의 혼합 용매에 녹이고, KOMe(0.53 g, 7.6 mmol)를 가한 다음 아르곤 대기 하에서 반응 혼합물을 100 °C로 8시간 동안 가열한다. 반응 혼합물을 실온으로 식히고 대부분의 용매를 감압 하에 농축시킨다. 이를  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 로 묽히고 염화암모늄 수용액으로 씻은 뒤, 무수 황산나트륨으로 건조하고 거름종이로 거른 다음, 감압 하에 농축시켜 붉은 색 고체를 얻는다. 이를 실리카겔 컬럼크로마토그래피(1-20% EtOAc/hexane)의 방법으로 정제하여 [화학식 8-1]의 all-*trans*-13,13'-디페닐-베타-카로틴(131 mg, 0.20 mmol)을 52%의 수율로 얻을 수 있었다. 상기 결과물은 THF와 메탄올을 이용한 재결정으로 더 높은 순도로 정제될 수 있다. Data for all-*trans* [화학식 8-1]:  $R_f = 0.88$  (4:1 hexane/EtOAc);  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  0.91 (s, 12H), 1.42-1.48 (m, 4H), 1.55-1.64 (m, 4H), 1.68 (s, 6H), 1.71 (s, 6H), 2.00 (dd,  $J = 6.4$ , 6.0 Hz, 4H), 6.08 (A of ABq,  $J = 16.4$  Hz, 2H;  $\text{H}^7$ ), 6.09 (B of ABq,  $J = 16.4$  Hz, 2H;  $\text{H}^8$ ), 6.11 (d,  $J = 10.6$  Hz, 2H;  $\text{H}^{10}$ ), 6.15-6.20 (m, 2H;  $\text{H}^{15}$ ), 6.22 (dd,  $J = 14.4$ , 10.6 Hz, 2H;  $\text{H}^{11}$ ), 6.24-6.28 (m, 2H;  $\text{H}^{14}$ ), 6.43 (d,  $J = 14.4$  Hz, 2H;  $\text{H}^{12}$ ), 7.16-7.22 (m, 4H), 7.34-7.39 (m, 2H), 7.39-7.46 (m, 4H) ppm;  $^{13}\text{C NMR}$   $\delta$  15.7, 22.2, 24.7, 31.9, 31.9, 36.1, 37.2, 42.6, 130.0, 130.3, 131.2, 131.4, 132.5, 132.9, 133.7, 134.8, 135.4, 139.4, 139.7, 140.7, 140.8, 140.9, 146.4 ppm; IR (KBr) 3030, 2930, 1717, 1684, 1653, 1636, 1616  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (FAB) calcd for  $\text{C}_{50}\text{H}_{60}$  660.4695, found 660.4691.

[0220] 실시예 14-2. 13,13'-디(*p*-톨릴)-베타-카로틴 [화학식 8-2] ( $X = \text{Me}$ ).

[0221] 실시예 14-1과 유사한 방식으로, 화학식 7의 3-메틸-5-(2,6,6-트리메틸-1-씩클로헥센-1-닐)펜타-2,4-디엔-1-닐)트리페닐포스포니움 브로마이드(0.52 g, 0.95 mmol)와 화학식 1-2의 2,7-디(*p*-톨릴)-2,4,6-옥타트리엔디알 (0.12 g, 0.38 mmol)을 메탄올(15 mL)과 톨루엔(15 mL)의 혼합 용매에서 KOMe(0.53 g, 7.6 mmol)와 100 °C에서 6시간 동안 반응시킨 다음, 실리카겔 컬럼크로마토그래피(1-20% EtOAc/hexane)의 방법으로 정제하여 [화학식 8-2]의 13,13'-디(*p*-톨릴)-베타-카로틴(126 mg, 0.18 mmol)을 48%의 수율로 얻을 수 있었다. 상기 결과물은 THF와 메탄올을 이용한 재결정으로 더 높은 순도로 정제될 수 있다. Data for all-*trans* [화학식 8-2]:  $R_f = 0.90$  (4:1 hexane/EtOAc);  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  0.99 (s, 12H), 1.42-1.48 (m, 4H), 1.56-1.64 (m, 4H), 1.68 (s, 6H), 1.73 (s, 6H), 2.00 (dd,  $J = 6.4$ , 6.0 Hz, 4H), 2.43 (s, 6H), 6.09 (s, 4H), 6.11 (d,  $J = 12.0$  Hz, 2H), 6.18-6.22 (m, 2H), 6.22-6.26 (m, 2H), 6.26 (dd,  $J = 14.8$ , 12.0 Hz, 2H), 6.42 (d,  $J = 14.8$  Hz, 2H), 7.07 (d,

$J = 8.0$  Hz, 4H), 7.22 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  12.7, 19.2, 21.3, 21.7, 28.9, 33.1, 34.2, 39.6, 126.8, 128.2, 128.9, 129.4, 129.8, 130.8, 131.8, 132.4, 134.7, 136.5, 136.6, 136.8, 137.7, 137.9, 143.3 ppm; HRMS (FAB)  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{52}\text{H}_{64}$  688.5008, found 688.5015.