

루테늄 착물 촉매를 이용한 디올 및 트리올과 아민과의 반응

沈相喆* · 尹永柱 · 李幸旭 · 李東燁 · 沈在球 · 金周姬 · 許根泰†

경북대학교 공과대학 공업화학과

†경성대학교 공과대학 재료공학과

(1993. 7. 29 접수)

Ruthenium Complex Catalyzed Reaction of Diols or Triol with Amines

Sang Chul Shim*, Young Zoo Youn, Jae Wook Lee, Dong Yeob Lee,
Jae Goo Shim, Ju Hee Kim, and Keun Tae Huh†

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University,
Taegu 702-701, Korea

†Department of Materials Science and Engineering, Kyungsung University,
Pusan 608-736, Korea

(Received July 29, 1993)

요 약. 1,6-헥산디올과 1,7-헵탄디올과 같은 α,ω -디올은 180°C, 24시간, 촉매량의 루테늄 착물존재하에서 이차아민과 반응하여 좋은 수득율로 대응하는 생성물인 디아미노화합물이 얻어졌다. 디아미노화합물의 수득률은 α,ω -디올과 이차아민의 몰비에 의해 영향을 받았으며, 또한 반응은 채택한 포스핀 배위자의 성질에 의해 영향을 받았다. 한편으로 디옥산 용매내에서 루테늄-포스핀 촉매와 방향족 일차아민 및 1,2,6-헥산트리올을 180°C, 3시간 반응시키면 선택적으로 1-치환-2-히드록시 과수소아제핀이 좋은 수득율로 주어졌다. 이 생성물의 선택적 합성은 두 개의 일차히드록시기가 보다 우선적으로 산화함을 보여주고 있다. 수득율은 방향족 아민의 파라-, 메타- 및 오르토 치환기의 순서에 따라 감소하였다.

ABSTRACT. α,ω -Diols such as 1,6-hexanediol and 1,7-heptanediol react with secondary amines in the presence of catalytic amount of ruthenium complex at 180°C for 24 hrs to give the corresponding diamino compounds in good yields. The yield of diamino compound was affected by the molar ratio of α,ω -diol to secondary amine. The reaction was also affected by the nature of the phosphorus ligands employed. On the other hand, aromatic primary amines react with 1,2,6-hexanetriol in the presence of $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PPh}_3$ at 180°C for 3 hours under argon atmosphere to give selectively 1-substituted aryl-3-hydroxyperhydroazepines in good yields. Selective synthesis of these products show that two primary hydroxy groups (1,6-positions) oxidize predominantly than secondary hydroxy group (2-position) by ruthenium-phosphorus complex. The yields were decreased according to the order of *para*-, *meta*- and *ortho*-substituent.

서 론

디아미노화합물의 합성은 배위화학, 유기공업화학에서 유용한 용도를 제공하므로 최근 매우 주목을 받고 있는 분야이다¹. 디아미노화합물은 촉매의 배위자로 유기금속화학의 발달에 크게 기여하고 있

며, 중금속 제거용 등 다방면으로 활용되고 있다². 그러나, 일반적으로는 디할로 화합물과 아민유도체로부터의 합성이 널리 알려져 있으나 이는 생물학적 관점에서는 유용한 방법이 되지 못할 때도 있다³. 본 연구자들은 루테늄 촉매 존재하에서 이차아민과 에

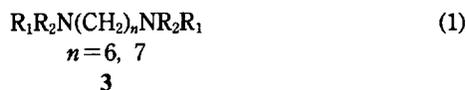
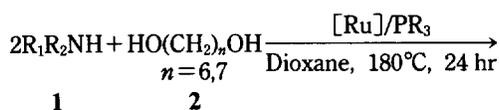
탄디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 및 1,5-펜탄디올과 같은 각종 디올을 반응시켜 대응하는 α,ω -알칸디아민 유도체가 높은 수득율로 얻어짐을 보고한 바 있다⁴.

한편, 본 연구자와 Watanabe팀은 상기에 사용된 동일한 루테튬 촉매 존재하에서 일차아민과 1,4-부탄디올 및 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올 등과 반응시켜 대응하는 N-헤테로고리화합물인 1-치환피롤리딘⁵, 피페리딘⁶, 과수소 아제핀⁷ 및 과소아조신⁸이 좋은 수득율로 얻어짐을 보고하였다.

본 연구에서는 계속적인 연구로서 루테튬 촉매 존재하에서 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올 등과 각종 이차아민을 반응시켜 대응하는 1,6-헥산 및 1,7-헵탄디아민을 합성하고, 한편 동일 촉매하에서 1,2,6-헥산트리올과 방향족 일차아민으로부터 1-알릴-3-히드록시과수소아제핀이 얻어짐을 검토하였다.

결과 및 고찰

1,6-헥산디올 및 1,7-헵탄디올과 이차아민과의 반응. 이차아민(1)을 촉매량의 루테튬 촉매 존재하에서 1,6-헥산디올 및 1,7-헵탄디올과 같은 α,ω -디올(2)과 반응시켰을 때 대응하는 디아미노화합물(3)이 좋은 수득율로 얻어졌다(Eq. 1).



반응조건은 아민과 디올과의 몰비를 3.0으로 고정하고 반응온도는 180°C, 용매로서는 디옥산을 이용하였다. 이와 같은 조건하에서 각종 이차아민과 1,6-헥산디올 및 1,7-헵탄디올과의 반응에서 얻은 결과들을 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 나타난 바와 같이 1,6-헥산디올과 피롤리딘과의 반응에서는 촉매로서는 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PBU}_3$ 계를 사용하였을 때 대응하는 1,6-디피롤리디노헥산의 수득률도 좋았으며 거의 선택적이었으나 촉매계를 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PPh}_3$ 를 사용하였을 때는 수득률은 비슷하나 모노와 디아미노화합물의 분배비가 42:58로 생성되어 선택성이 전혀 없었다(No. 1). 그래서 배위자로서는 PBU_3 가 좋았음을 다른 결과와 잘 일치하였다⁹.

피페리딘과 1,6-헥산디올과의 반응에서는 대응하는 디아미노화합물이 65%의 수득률로 얻어졌으며 반응액의 GC 분배비는 모노:디아미노화합물은 4:96%이었다. 몰폴린과 1,6-헥산디올과의 반응에서는 α,ω -디몰폴리노헥산이 54%로 얻어졌다(Exp. 3). 그러나 호모피페리딘, N-벤질-N-메틸아민 및 디에틸아민과의 반응에서는 기대된 디아미노화합물은 얻지 못하고 단지 혼저량만 확인할 수 있었다(Exp. Nos. 4~6). 그러나 다른 반응조건은 더 검토하지 않았다.

Table 1. Reaction of sec-amine with 1,6-hexanediol or 1,7-heptanediol^a

Exp. No.	Diol ^b	sec-Amine	Product	bp.	Yield (%) ^c
1	A	Pyrrolidine	1,6-Dipyrrolidinohexane	94°C/0.5 mmHg	71
2	A	Piperidine	1,6-Dipiperidinohexane	101°C/0.75 mmHg	65
3	A	Morpholine	1,6-Dimorpholinohexane	92°C/0.75 mmHg	54
4	A	Homopiperidine	1,6-Homopiperidinohexane		tr
5	A	Benzylmethylamine	1,6-Di(benzylmethylamino)hexane		tr
6	A	Diethylamine	1,6-Bis(dimethylamino)hexane		tr
7	B	Pyrrolidine	1,7-Dipyrrolidinoheptane	102°C/0.5 mmHg	65
8	B	Piperidine	1,7-Dipiperidinoheptane	118°C/0.5 mmHg	58
9	B	Morpholine	1,7-Dimorpholinoheptane	116°C/0.8 mmHg	32
10	B	Homopiperidine	1,7-Homopiperidinoheptane		tr
11	B	Benzylmethylamine	1,7-Di(benzylmethylamino)heptane		tr
12	B	Diethylamine	1,7-Bis(dimethylamino)heptane		tr

^aDiol (20 mmol), sec-amine (60 mmol), $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol), PBU_3 (0.6 mmol) and dioxane (10 ml) were stirred 180°C for 24 hours in stainless autoclave. ^bA: 1,6-Hexanediol, B: 1,7-heptanediol, ^cIsolated yield.

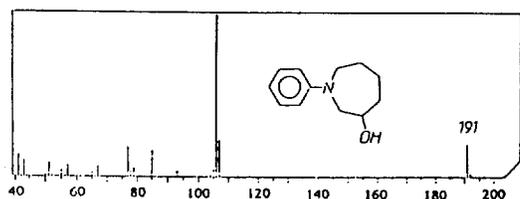
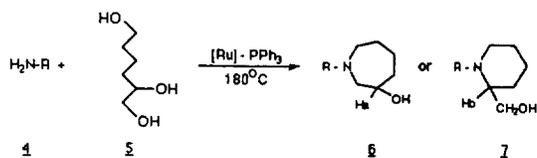


Fig. 1. Mass spectrum of 1-phenyl-3-hydroxyperhydroazepine.

구조확인에 있어서 ^1H -, 또는 ^{13}C -NMR, 질량분석 및 원소분석 등도 잘 일치함을 보여주었다(실험부분 참조). 마찬가지로 1,7-헵탄디올에 대해서도 유사한 결과를 얻었다. 이차아민으로서 피롤리딘, 피페리딘 및 몰포린과 1,7-헵탄디올과의 반응에서도 대응하는 1,7-디피롤리디노헵탄, 1,7-디피페리디노헵탄 및 1,7-디몰포리노헵탄이 각각 65, 58 및 32%의 수득물로 얻어졌다(Exp. Nos. 7~9). 1,6-헥산디올에서 검토한 바와 같이 1,7-헵탄디올과 호모피페리딘, N-벤질-N-메틸아민 및 디에틸아민 등과 같은 이차아민과의 반응에서도 혼적량의 생성물만 확인할 수 있었다(Exp. Nos. 10~12). 특히 호모피페리딘과 1,6-헥산디올 및 1,7-헵탄디올과의 반응에서는 주로 구조를 확인할 수 없는 타르 물질이 얻어지는 것이 주목된다.

1,2,6-헥산트리올과 이차아민과의 반응. 루테늄 촉매 존재하에서 방향족 이차아민(4)과 1,2,6-헥산트리올(5)을 반응시키면 예상되어지는 N-헤테로고리 화합물로는 N-알릴-3-히드록시피루소아제핀(6)과 1-알릴-2-히드록시메틸피페리딘(7)을 예상할 수 있다.



아닐린과 1,2,6-헥산트리올의 반응으로부터 얻은 생성물의 구조를 확인하기 위하여 먼저 GC-Mass의 스펙트럼을 얻은 결과 기준 봉우리가 106이고 분자량이 191(M^+)임을 알았다(Fig. 1).

그리고 Fig. 2의 ^1H -NMR 스펙트럼에서 4.00 ppm에서 나타나는 봉우리는 δ 2.20의 OH기의 수소봉우리의 적분비값과 동일하므로 수소 하나에 해당된다. 그러므로 6과 7의 화합물에서 Ha와 Hb일 가능성이 있는데, 화학적 이동이 저자장에서 나타나므로 이는

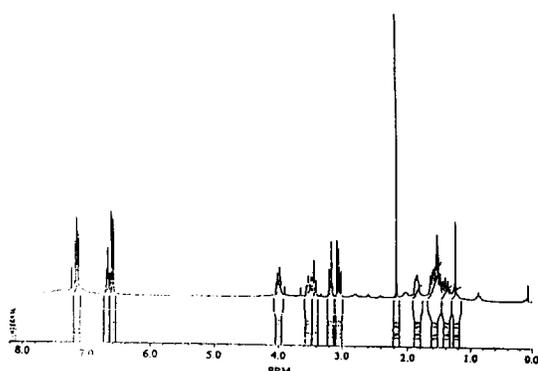


Fig. 2. ^1H -NMR spectrum of 1-phenyl-3-hydroxyperhydroazepine.

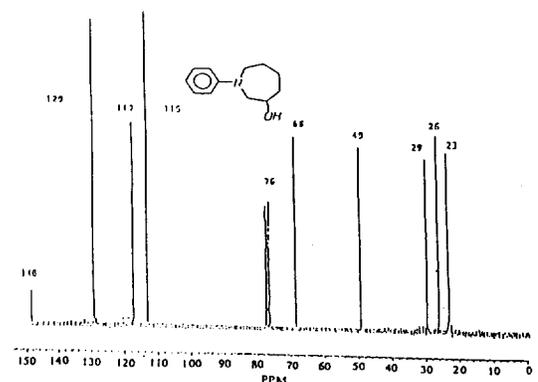


Fig. 3. ^{13}C -NMR spectrum of 1-phenyl-3-hydroxyperhydroazepine.

산소가 직접 결합된 탄소에 붙은 Ha인 것으로 추정된다.

좀더 구조를 정확히 확인하기 위하여 ^{13}C -NMR 스펙트럼과 DEPT 기법으로 확인해 보았다. 따라서 ^{13}C -NMR 스펙트럼으로 얻은 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

이 스펙트럼에서 탄소수가지방족 부분의 6개의 탄소와 페닐기의 탄소 4개가 확인되었다. 148.38 ppm에서 페닐고리의 1번 탄소(1C), 129.13 ppm에서 3번과 5번 탄소(2CH), 117.39 ppm에서 4번 탄소(CH), 2와 6번 탄소(2CH)가 나타났으며 지방족 고리의 탄소들은 68.39, 49.21, 29.54, 26.02 및 23.10 ppm에서 CH_2 의 탄소들이 나타내고 76.13 ppm에서는 OH기가 결합된 CH 탄소의 화학이동값으로 나타났다. 여기서 주목할 것은 CH 탄소가 가장 저자

장에 나타났다는 것이다. 만일 생성물이 1-페닐-2-히드록시메틸피페리딘(7)이라면 히드록시메틸기의 탄소가 가장 저자장에 나타나야 한다. 한편, 1-페닐-3-히드록시기의 3번 탄소가 6.13 ppm으로 가장 저자장임을 나타내었다. 그러나 CH₂-OH인가 아니면 CH-OH인가를 구분하기 위해 DEPT법을 도입한 ¹³C-NMR 스펙트럼을 분석함으로써 쉽게 알 수 있다 (Fig. 4).

과수소아제핀의 고리에서 CH가 양으로 나타내므로 3번인 76.13 ppm임을 확인할 수 있고, CH₂는 음으로 나타내므로 2번 탄소 68.39 ppm, 7번 탄소 49.21 ppm, 4번 탄소 29.54 ppm, 6번 탄소 26.02 ppm,

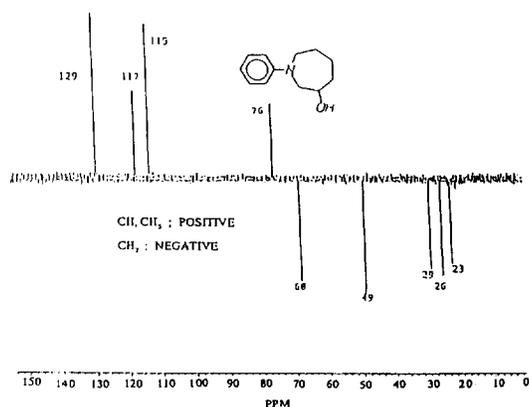


Fig. 4. DEPT spectrum of 1-phenyl-3-hydroxyperhydroazepine.

Table 2. Optimum conditions on the synthesis of 1-phenyl-3-hydroxyperhydroazepine from 1,2,6-trihydroxhexane and aniline

No.	Catalyst ^a	Triol/RNH ₂ ^b	Cat/PhNH ₂ ^b	Temp. (°C)	Thim (h)	Yield (%) ^c
1	A	1.5	0.02	150	3	tr
2	A	1.5	0.02	180	3	60
3	A	1.5	0.02	200	3	19
4	A	1.5	0.02	180	2	44
5	A	1.5	0.02	180	4	58
6	A	1.5	0.02	180	5	47
7	A	1	0.01	180	15	23
8	A	1	0.01	180	5	42
9	A	0.7	0.02	180	4	27
10	B	1.5	0.02	180	3	4
11	C	1.5	0.02	180	3	tr
12	D	1.5	0.02	180	3	0

^aA: RuCl₃·3H₂O+3PPh₃, B: RuCl₃·3H₂O+3PBu₃, C: RuCl₃·3H₂O+3P(OEt)₃, D: RuCl₃·3H₂O. ^bMolar ratio. ^cIsolated yield.

5번 탄소 23.10 ppm에 나타나므로 생성물의 구조는 1-페닐-3-히드록시과수소아제핀임을 확인할 수 있었다. 이러한 구조확인을 한 후, 아닐린과의 반응에서 최적조건을 검토하였다(Table 2).

RuCl₃·3H₂O와 3PPh₃로부터의 착물을 촉매로 사용한 경우 1-페닐-3-히드록시 과수소아제핀이 60%의 수득률로 얻어졌으며(Exp. No. 2), PPh₃를 PBu₃로 바꾸어 4%로 수득률이 떨어졌으며(Exp. No. 10), P(OEt)₃는 거의 활성이 없어졌다(Exp. No. 11). RuCl₃·3H₂O만 단독으로 사용했을 경우는 반응이 전혀 진행되지 않았다(Exp. No. 12).

이러한 결과로서 촉매로는 RuCl₃·3H₂O와 PPh₃가 조합된 착물이 최적임을 알 수 있었다. 반응온도는 180°C가 가장 좋았으며 150°C에서는 반응이 잘 일어나지 않았고(Exp. No. 1) 200°C에서는 180°C에 비해 오히려 수득률이 떨어지고 타르물질이 많이 생겼다(Exp. No. 3). 반응시간은 3시간이 가장 좋았으며 반응시간이 너무 길면 타르물질과 부생성물이 많이 생겨 오히려 수득률이 감소되었다(Exp. No. 7). 한편, 반응물질의 몰비가 1,2,6-헥산트리올/아닐린=1.5이고, 촉매의 양은 RuCl₃·3H₂O/아닐린의 몰비가 0.02일 때 가장 좋은 수득률을 나타내었다. Exp. No. 2의 최적 조건을 채택하여 각종 방향족 아민을 적용한 실험결과를 Table 3에 나타내었다.

과라, 메타, 오르토-톨루이딘(Toluidine)은 각각

Table 3. Synthesis of 1-substituted 3-hydroxyperhydroazepines from 1,2,6-trihydroxyhexane and aromatic primary amines^a

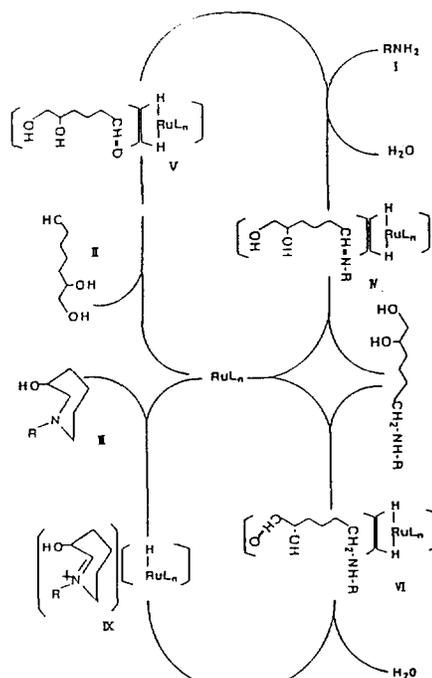
No.	RC ₆ H ₄ NH ₂ (R=)	Product	Yield (%) ^b
2	H	1-Phenyl-3-hydroxyperhydroazepine	60
13	<i>p</i> -CH ₃	1- <i>p</i> -Tolyl-3-hydroxyperhydroazepine	67
14	<i>m</i> -CH ₃	1- <i>m</i> -Tolyl-3-hydroxyperhydroazepine	64
15	<i>o</i> -CH ₃	1- <i>o</i> -Tolyl-3-hydroxyperhydroazepine	59
19	<i>p</i> -Cl	1- <i>p</i> -Chlorophenyl-3-hydroxyperhydroazepine	56
20	<i>m</i> -Cl	1- <i>m</i> -Chlorophenyl-3-hydroxyperhydroazepine	53
21	<i>o</i> -Cl	1- <i>o</i> -Chlorophenyl-3-hydroxyperhydroazepines	50
16	<i>p</i> -OCH ₃	1- <i>p</i> -Anisidyl-3-hydroxyperhydroazepine	69
17	<i>m</i> -OCH ₃	1- <i>m</i> -Anisidyl-3-hydroxyperhydroazepine	57
18	<i>o</i> -OCH ₃	1- <i>o</i> -Anisidyl-3-hydroxyperhydroazepine	48

^aAmine (5 mmol), 1,2,6-trihydroxyhexane (7.5 mmol), RuCl₃·3H₂O (0.1 mmol), PPh₃ (0.3 mmol) and dioxane (10 ml) were stirred at 180°C for 3 hours in stainless steel autoclave. ^bIsolated yield.

67, 64 및 59%이 수득률을 나타내었다(Exp. Nos. 13~15). 아니시딘(Anisidine)의 경우에는 파라, 메타 및 오르토-의 경우 각각 69, 57 및 48%의 수득률을 나타내었다(Exp. Nos. 16~18). 이상의 결과들은 치환기에 의한 입체장애 효과가 약간씩 나타나지만 반응은 잘 진행되어 3-히드록시과수소아제핀 유도체가 얻어짐을 보이고 있다. 클로로아닐린의 경우는 다른 방향족 아민에 비해 일반적으로 수득률이 떨어져 파라, 메타 및 오르토-는 56, 53 및 50%로 주어졌으나 입체장애 효과가 비교적 적게 나타남을 보여주었다(Exp. Nos. 17~21).

보고된 문헌^{10,11}들을 토대로 다음과 같은 메커니즘을 제안할 수 있다(Scheme 1).

RuCl₃·3H₂O와 PPh₃로부터 생성된 루테늄 착물이 1,2,6-헥산트리올의 6번 수산기와 산화적 부가에 의해 알콕소히드ريد루테늄 착물이 만들어지고, β-제거반응에 의해 루테늄에 배위된 알데히드알코올(V)이 얻어지면 아민과 반응하여 한 분자의 물이 생성되고 Schiff base 착물(VI)이 생성된다. Schiff base 착물이 Hydride shift에 의해 아미노알코올 유도체가 얻어진다. 나머지 2개의 수산기 중 입체장애를 적게 받은 1번 수산기가 다시 루테늄 착물(IV)이 형성되고 분자내 고리화반응(intramolecular cyclization)에 의해 한 분자의 물이 다시 빠지면서 임모니움 착물(IX)이 얻어진다. 다시 수소이동이 일어나서 1-치환-3-히드록시 과수소아제핀이 얻어진다고 추정하고 있다. 반응에서 1-페닐-3-히드록시과수소아제핀(III)



Scheme 1.

이 선택적으로 합성된 것은 2번 수산기는 루테늄 촉매에 의해 산화되지 않아 Aldehydic amine 착물을 형성하기 어렵기 때문으로 설명할 수 있다.

실 험

시약 및 기기

각종 아민, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,2,6-헥산트리올, PBU₃, PEt₃ 및 PPh₃은 Aldrich 및 Wako 시약을 그대로 사용하였으며 용매인 디옥산은 사용 전에 증류하였다. RuCl₃·3H₂O은 Aldrich사로부터 구입했으며 더 이상의 정제는 하지 않았다.

¹H-NMR 분석은 Bruker AM 300(300 MHz) 스펙트로메타, ¹³C-NMR 분석은 Bruker AM 300(75.5 MHz) 스펙트로메타를 사용하였고, 내부 표준물질로서는 TMS를 사용하였다. GC-Mass 분석은 Shimadzu QP-1000을 사용하여 EI 모드로 분석하였으며, GC는 Shimadzu GC-3BT(φ3 mm×3 m, Apiezon-L)를 이용하였다. 원소분석은 일본 경도대학교 및 서강대학교 유기반응센터에서 행하여졌다.

반응과정

1,6-헥산디올 및 1,7-헵탄디올과 이차아민과의 반응

1,6-헥산디올과 피페리딘의 반응을 대표적인 예로 한다. 스테인레스 스틸 고압솥(100 ml, Parr Instrument)을 사용하고 아르곤 기류하에서 디옥산(10 ml), 피페리딘(5.9 g, 60 mmol), 1,6-헥산디올(2.36 g, 20 mmol)을 반응기에 주입하고 뒤이어 RuCl₃·3H₂O(52.0 mg, 0.20 mmol, 10 mol%, 사용된 1,6-헥산디올을 기준), PBU₃(0.15 g, 0.60 mol, 30 mol%)을 가하였다. 조립하고 아르곤을 2회 치환시킨 후 180°C, 24 시간 반응시켰다. 반응 후 용매를 제거하고 증류하여 1,6-디피페리디노헥산(3.28 g, 65%)을 얻었다.

1,6-Dipyrrolidinohexane. Colorless oil, bp. 94 °C/0.5 mmHg; ¹H-NMR(300 MHz) (CDCl₃) δ 1.26(m, 4H, 2CH₂), 1.45(m, 4H, 2CH₂), 1.67~1.72(m, 8H, 4CH₂), 2.31~2.42(m, 12H, 6CH₂); ¹³C-NMR(75.5 MHz) (CDCl₃) δ 23.25(4CH₂), 27.80(2CH₂), 28.95(2CH₂), 54.10(4CH₂), 56.54(2CH₂); Mass(m/z) 224(M⁺); Found : C, 74.94; H, 12.58; N, 12.48%. Calcd. for C₁₄H₂₈N₂ : C, 74.92; H, 1.59; N, 12.49%.

1,6-Dipiperidinohexane. Colorless oil bp. 101 °C/0.75 mmHg; ¹H-NMR(300 MHz) (CDCl₃) δ 1.23~1.27(m, 4H, 2CH₂), 1.37~1.46(m, 8H, 4CH₂), 1.50~1.55(m, 8H, 4CH₂), 2.19~2.31(m, 12H, 6CH₂); 2.27~2.44(m, 12H, 6CH₂); ¹³C-NMR(75.5 MHz) (CDCl₃) δ 24.39(2CH₂), 25.86(4CH₂), 26.78(2CH₂), 27.65(2CH₂), 54.53(4CH₂), 59.49(2CH₂); Mass(m/z)

252(M⁺).

1,7-Dipyrrolidinoheptane. Colorless oil, bp. 102 °C/0.5 mmHg; ¹H-NMR(300 MHz) (CDCl₃) δ 1.21~1.27(m, 6H, 3CH₂), 1.40~1.49(m, 4H, 2CH₂), 1.65~1.71(m, 8H, 4CH₂), 2.31~2.43(m, 12H, 6CH₂); ¹³C-NMR(75.5 MHz) (CDCl₃) δ 27.51(4CH₂), 28.86(2CH₂), 29.40(2CH₂), 54.06(4CH₂), 56.53(2CH₂); Mass(m/z) 238(M⁺)

1,7-Dipiperidinoheptane. Colorless oil, bp. 118 °C/0.5 mmHg; ¹H-NMR(300 MHz) (CDCl₃) δ 1.15~1.29(m, 6H, 3CH₂), 1.36~1.42(m, 8H, 4CH₂), 1.47~1.54(m, 8H, 4CH₂), 2.09~2.29(m, 12H, 6CH₂); ¹³C-NMR(75.5 MHz) (CDCl₃) δ 24.17(2CH₂), 25.64(4CH₂), 26.56(2CH₂), 27.35(2CH₂), 29.21(CH₂), 54.30(4CH₂), 59.30(2CH₂); Mass(m/z) 266(M⁺).

1,2,6-헥산트리올과 각종 아민과의 반응

스테인레스 스틸 고압솥(100 ml, Parr Instrument)에 1,2,6-헥산트리올(1.01 g, 7.50 mmol), 방향족 아민(5.00 mmol), RuCl₃·3H₂O(0.03 g, 0.10 mmol), PPh₃(0.08 g, 0.39 mmol) 및 용매인 디옥산(10 ml)을 넣고 고압솥을 조립한 후, 180°C, 3시간 동안 반응시켰다. 냉각시킨 후 용매를 제거하고 실리카겔을 채운 관 크로마토그래피를 통해 에테르로 반응액을 통과시킨 후 TLC를 이용해서 순수한 생성물인 1-알릴-3-히드록시과수소아제핀(수득률 48~67%)을 얻었다.

1-Phenyl-3-hydroxyperhydroazepine. ¹H-NMR(300 MHz) (CDCl₃) δ 1.25~1.87(m, 7H, 3CH₂ and OH), 3.01~3.19(m, 2H, CH₂), 3.49(m, 2H, CH₂), 4.02(m, 1H, CH), 6.63(m, 3H, Ar), 7.16(m, 2H, Ar); ¹³C-NMR(75.5 MHz) (CDCl₃) δ 23.11(CH₂), 26.03(CH₂); 29.55(CH₂), 49.22(CH₂), 68.39(CH₂), 76.14(CH(OH)), 113.03(2CH), 117.31(CH)₂, 129.13(2CH), 149.39(C); Mass(m/z) 191(M⁺); IR(ν_{OH}) 3395 cm⁻¹; Found : C, 75.37; H, 8.93; N, 7.32%. Calcd. for C₁₂H₁₇NO : C, 75.39; H, 8.90; N, 7.33%.

1-(4-Methylphenyl)-3-hydroxyperhydroazepine. ¹H-NMR(300 MHz) (CDCl₃) δ 1.36~1.87(m, 7H, 3CH₂ and OH), 3.01~3.19(m, 2H, CH₂), 2.22(s, 3H, CH₃), 2.98~3.17(m, 2H, CH₂), 3.47(m, 2H, CH₂), 3.99(m, 1H, CH), 6.53(m, 2H, Ar), 6.98(m, 2H, Ar); ¹³C-

NMR(75.5 MHz) (CDCl₃) δ 20.30(CH₃), 23.08(CH₂), 26.00(CH₂), 29.51(CH₂), 49.60(CH₂), 68.31(CH₂), 76.10(CH(OH)), 113.20(2CH), 126.43(C), 129.57(2 CH), 149.09(C); Mass(m/z) 205(M⁺); IR(ν_{OH}) 3395 cm⁻¹; Found : C, 76.12; H, 9.25; N, 6.84%. Calcd. for C₁₃H₁₉NO : C, 76.10; H, 9.27; N, 6.83%.

1-(3-Methylphenyl)-3-hydroxyperhydroazepine. ¹H-NMR(300 MHz) (CDCl₃) δ 1.40~1.91(m, 7H, 3CH₂ and OH), 2.30(s, 3H, CH₃), 3.04~3.23(m, 2H, CH₂), 3.52(m, 2H, CH₂), 4.02(m, 1H, CH), 6.47(m, 3H, Ar), 7.08(t, 1H, Ar); ¹³C-NMR(75.5 MHz) (CDCl₃) δ 21.53 (CH₃), 23.11(CH₂), 26.03(CH₂), 29.54(CH₂), 49.23(CH₂), 68.33(CH₂), 76.16(CH(OH)), 110.18(CH), 113.81 (CH), 118.12(CH), 128.96(CH), 138.79(C), 148.46(C); Mass(m/z) 205(M⁺); IR(ν_{OH}) 3395 cm⁻¹.

본 연구는 교육부 학술진흥재단 자유공모 연구비 지원(1992년도)에 의해 이루어졌으며 부분적으로 한국과학재단-유기반응센터의 지원에도 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. S. H. Jung and H. Kohn, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 399 (1984).
2. "Chelating agents and Metal Chelates" ed., F. P. Dwyer and D. P. Mellor, Academic Press, London, 1964.
3. "The Alkaloids (Chemistry and Pharmacology)" ed. A. Brossi, Vol. 22, p. 85~188, Academic Press, London, 1983.
4. K. T. Huh, S. C. Shim, and C. H. Doh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **11**, 49 (1990).
5. Y. Tsuji, Y. Yokoyama, K. T. Huh, and Y. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3456 (1987).
6. Y. Tsuji, K. T. Huh, Y. Ohsugi, and Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **50**, 1365 (1985).
7. S. C. Shim, C. H. Doh, B. W. Woo, H. S. Kim, and K. T. Huh, *J. Mol. Cat.*, **62**, L11 (1990).
8. S. C. Shim, C. H. Doh, D. Y. Lee, and Y. Z. Youn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **12**, 469 (1991).
9. Y. Tsuji, K. T. Huh, and Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **52**, 1673 (1987).
10. Y. Sasson and J. Blum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 309 (1974).
11. M. F. Lappert and J. Miles, *J. Organomet. Chem.*, **212**, C1 (1981).