

## 철 알킨일(에톡시)카르벤 치물 유도체와 아민의 반응

朴載旭\* · 金眞環 · 鄭賢敏

포항공과대학교 화학과

(1996. 6. 14 접수)

## Reactions of Iron Alkynyl(Ethoxy)Carbene Complexes with Amines

Jaiwook Park\*, Jinkyung Kim, and Hyunmin Jung

Department of Chemistry and Center for Biofunctional Molecules, Pohang University of Science  
and Technology, Pohang 790-784, Korea

(Received June 14, 1996)

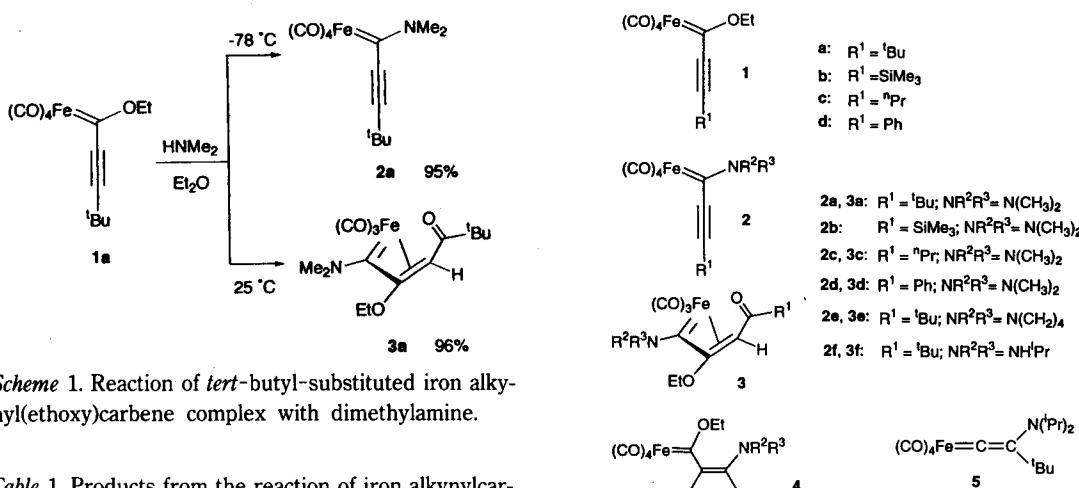
**요약.** 철 알킨일(에톡시)카르벤 치물과 아민의 반응에서 철 알킨일(아미노)카르벤 치물, ( $\beta$ -아미노비닐)카르벤 치물,  $\eta^3$ -(2-(알킬카르보닐)비닐)카르벤 치물, 3-아미노알렌일리덴 치물의 생성을 관찰하였다. 각각 치환반응, Michael형 첨가반응, 첨가반응에 이은 자리옮김 반응, 첨가반응에 이은 에톡시기 이탈반응에 의해 생성되는 이들의 생성 비율은 반응온도, 알킨일기의 치환기, 아민의 종류에 영향을 받았다.

**ABSTRACT.** Iron alkynyl(amino)carbene complexes, ( $\beta$ -aminovinyl)carbene complexes,  $\eta^3$ -(alkylcarbonyl)vinyl carbene complexes, and a 3-aminoallenylidene complex were formed in the reactions of iron alkynyl(ethoxy)carbene complexes with amines. The ratio of the products, which were formed by substitution reaction, the Michael addition of amines, rearrangements after the addition reaction, and the addition followed by the elimination of the ethoxy group, respectively, was dependent on reaction temperature, the substituent of the alkynyl moiety, and employed amines.

### 서 론

금속 알킨일카르벤 치물의 특이한 반응성을 유기 합성에 응용하는 연구<sup>1</sup>가 큰 관심을 끌고 있다. 알킨일카르벤 작용기 자체에 대한 반응성을 이용할 수 있을 뿐만 아니라, 이미 유용성이 확립된 알켄일카르벤 작용기로 전환이 가능함으로 해서, 금속 알킨일카르벤 치물에 대한 관심이 더욱 커지고 있다. Fischer의 연구<sup>2</sup>에 의해, 상온에서 크롬을 포함한 6족 금속 알킨일(알콕시)카르벤 치물과 아민의 반응은, Michael형 첨가반응을 통해, 알켄일카르벤 치물이 주생성물로 얻어지지만, 반응온도를 낮춤에 따라 카르벤 탄소에 치환반응이 경쟁적으로 진행된다는 것이 알려져 있다. 최근 Meijere의 보고<sup>3</sup>에 따르면, 반응온도 뿐만 아니라 알킨일기의 치환기와 반응에 참여하는 아민의 종류에 따라서도 주생성물이 달라

지는데, 염기성이 큰 아민을 사용하면 3-아미노알렌일리덴 치물이 주생성물로 얻어진다. 철 알킨일카르벤 치물 유도체들의 합성과 반응성<sup>4</sup>에 대해 연구해 오고 있는 우리 연구실에서는, 최근, *t*-부틸기가 결합된 알킨일(에톡시)카르벤 치물 **1a**과 디메틸아민의 반응<sup>5</sup>은 반응온도에 따라 반응선택성이 거의 완전하게 달라짐을 관찰하였다.  $-78^\circ\text{C}$ 에서는 치환반응 생성물인 알킨일(아미노)카르벤 치물 **2a**가 95%의 수율로 얻어졌으나, 상온에서는  $\eta^3$ -(*t*-부틸카르보닐)비닐)카르벤 치물 **3a**가 96%의 수율로 얻어졌다 (Scheme 1). 이 논문은 철 알킨일(에톡시)카르벤 치물과 아민의 반응에 있어, 알킨일기의 치환기와 아민의 영향을 알아보기 위해, 4가지 철 알킨일(에톡시)카르벤 치물 유도체와 5가지 아민의 반응을 비교 연구한 결과를 정리한 것이다.



Scheme 1. Reaction of *tert*-butyl-substituted iron alkynyl(ethoxy)carbene complex with dimethylamine.

Table 1. Products from the reaction of iron alkynylcarbene complexes 1 with dimethylamine

Substituent of the alkynyl unit	Products(% yield) <sup>a</sup>	
	-78 °C <sup>b</sup>	25 °C <sup>b</sup>
t-Bu(1a)	2a(95%)	3a(95%)
SiMe <sub>3</sub> (1b)	2b(94%)	2b(93%)
n-Pr(1c)	2c(32%) + 3c(13%)	3c(58%)
Ph(1d)	2d(28%)	3d + 4a(1 : 1, 24%)

<sup>a</sup>Isolated yield. <sup>b</sup>Reaction temperature.

### 결과 및 고찰

철 알킬일(에톡시)카르벤 착물과 아민의 반응에 있어, 알킬일기의 치환기 영향을 조사하기 위해, 알킬일기의 치환기가 변화된 4가지 유도체 1a-d의 디에틸 에테르 용액에 디메틸아민을 가하여 얻어진 생성물을 조사하였다(Table 1). 트리메틸실릴기를 치환기로 가진 착물 1b의 경우, 반응 온도에 상관 없이 치환반응 생성물인 알킬일(아미노)카르벤 착물 2b가 높은 수율로 얻어졌다. n-프로필기를 치환기로 가진 착물 1c의 경우, 상온 반응에서는 착물 1a의 경우와 같이 선택적으로 착물 3a의 유사체인 착물 3c가 주생성물로 얻어졌으나, 저온 반응에서는 치환반응 생성물인 착물 2c와 함께 착물 3c가 약 3 : 1의 비율로 얻어졌다. 페닐기를 치환기로 가진 착물 1d는 동축된 상태에서는 밝혀지지 않은 자체반응으로 분해되기 때문에, 용액 상태로 얻은 조생성물을 디메틸아민과의 반응에 사용하였는데, 저온 반응에서는 치환반응 생성물인 착물 2d가 주생성물로 얻어졌고, 상온 반응에서는 착물 3d와 Michael형 첨

Fig. 1. Products from the reactions of 1 with various amines.

가생성물인 착물 4a가 약 1 : 1의 비율로 섞인 혼합물로 얻어졌다. 착물 4a는 상온에서 착물 3d로 서서히 변환되었으며, 65 °C에서 가열했을 때 30분 이내에 전부 착물 3d로 변환됨을 확인할 수 있었다. Table 1에서 얻은 결과를 종합하면, 저온에서는 치환반응이 우세하고, 상온에서는 첨가반응이 우세함을 알 수 있다. 예외적인 결과가 착물 1b의 상온 반응에서 관찰되었는데, 이는 트리메틸실릴기의 특이한 전기적 영향이 Michael형 첨가반응을 저해하기 때문으로 생각된다. n-프로필기를 가진 착물 1c의 저온 반응 결과는 치환기의 입체장애가 충분치 않을 때는 저온에서도 알킬일기에 대한 첨가반응이 진행될 수 있음을 보여준 예로 해석된다. 착물 1d의 상온 반응에서 η<sup>1</sup>-비닐카르벤 착물 4a가 관찰된 것은, 페닐기의 전자 끌기 효과에 의해 비닐기의 철에 대한 배위 경향성이 줄었기 때문으로 생각된다.

Table 1에서 얻은 결과를 바탕으로, 다른 기가 비교적 용이하며 반응온도에 따라 명확한 반응선택성 차이를 보여주는 t-부틸기가 결합된 착물 1a를 선택해, 추가적으로 4가지 아민과의 반응을 조사하였다 (Table 2). 피롤리딘의 경우는 상온 반응에서도 치환반응 생성물 2e가 상당량 얻어졌으나, 반응온도에 따른 반응 경향성은 디메틸아민과 비슷했다. 그러나,

Table 2. Products from the reaction of **1a** with various amines

Amine	Products(% yield) <sup>a</sup>	
	-78 °C <sup>b</sup>	25 °C <sup>b</sup>
Pyrrolidine	<b>2e</b> (99%)	<b>2e</b> (13%) + <b>3e</b> (41%)
2-Methylaziridine	<b>4b</b> (68%)	<b>4b</b> (64%)
Isopropylamine	<b>2f</b> (68%)	<b>2f</b> (49%) + <b>4c</b> (34%)
Diisopropylamine	no reaction	<b>5</b> (8%)

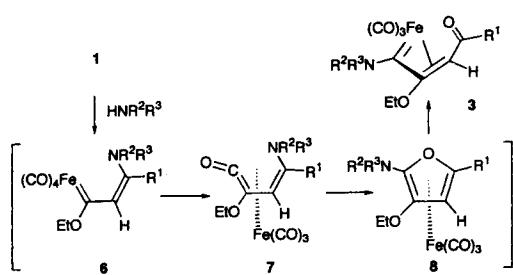
<sup>a</sup>Isolated yield, <sup>b</sup>Reaction temperature.

이소프로필아민의 경우는 저온 반응에서 뿐만 아니라 상온 반응에서도 치환반응 생성물 **2f**가 주생성물로 얻어졌고, 2-메틸아지리딘의 경우에는 반응온도에 관계없이 Michael형 침가반응 생성물인 ( $\beta$ -아미노비닐)카르벤 치물 **4b**가 주생성물로 얻어졌다. 디이소프로필아민을 사용한 반응은 저온에서는 반응이 진행되지 않았으며, 상온에서도 매우 느리게 반응이 진행되었는데, 복잡한 생성혼합물로부터 10% 미만의 낮은 수율로 3-아미노알렌일리덴 치물 **5**가 얻어졌다.

디메틸아민과 비교할 때, 피롤리딘과 이소프로필아민의 반응 결과는 아민에 의한 입체적 장애가 카르벤 탄소에 대한 치환반응에 주요 요소로 작용함을 보여주는 것으로 해석된다. 카르벤 탄소에 접근할 때 큰 입체 장애를 일으키는 디이소프로필아민의 경우, 치환반응 생성물이 전혀 관찰되지 않은 결과도 이러한 해석을 뒷받침한다. 한편, 2-메틸아지리딘의 반응결과는, 3각 고리의 고리 긴장으로 인해 콘쥬게이션을 통한 아미노기의 전자 주기 효과가 부족<sup>6</sup>하기 때문으로 설명할 수 있다. 전자 주기 효과의 부족은, 2-메틸아지리딘일기가 친전자성 카르벤 탄소의 치환기가 되는 반응 경로 뿐만 아니라 비닐기가 철에 배위되는 것을 막아,  $\eta^3$ -비닐카르벤 치물의 생성에 거여한 주요 요인으로 믿어진다.

저온 반응에서 주생성물로 얻어진 알킬(아미노)카르벤 치물 **2**는, IR 스펙트럼의 1900~2050 cm<sup>-1</sup> 범위에서 나타나는 Fe(CO)<sub>4</sub>의 카르보닐 리간드의 특징적인 신축 흡수띠들과 2200 cm<sup>-1</sup> 근처에서 나타나는 탄소-탄소 삼중결합의 신축 흡수띠, 그리고, <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼에서 230 ppm 정도의 화학적 이동값을 갖는 카르벤 탄소의 공명봉우리를 관찰함으

로써 확인할 수 있었다. 상온 반응에서 주생성물로 얻어진  $\eta^3$ -(2-(알킬카르보닐)비닐)카르벤 치물 **3**에 대해서는, IR, NMR, 질량분석 등의 자료에 근거해, 침가반응과 CO 삽입반응을 거쳐 생성된, 카르벤 치물과 아민의 1:1 침가생성물임을 알 수 있었다. 구체적인 분자구조는 치물 **3a**의 단결정에 대한 X-선 결정분석<sup>5</sup>으로 확인하였다. 비닐카르벤 치물 형태의 침가생성물인 치물 **4**에 대해서는, 6.45~7.14 ppm의 화학적 이동값을 갖고 단일선으로 나타나는 비닐 양성자의 공명봉우리, 264~294 ppm의 화학적 이동값을 갖는 카르벤 탄소의 공명봉우리, 그리고 IR 스펙트럼에서 Fe(CO)<sub>4</sub>의 카르보닐 리간드의 특징적인 신축 흡수띠들을 관찰함으로써 기본구조를 알 수 있었으며, *t*-부틸기와 같이 입체장애가 큰 치환기를 가진 알킬카르벤 치물에 대한 Michael형 침가반응은 *t*-부틸기가 금속 카르벤 부분과 트랜스 관계의 배치를 택한다는 보고<sup>3(b)</sup>와 치물 **4b**에 대한 이와 일치하는 NOE 실험 결과에 근거해, 탄소-탄소 이중결합을 중심으로한 입체구조는 (*Z*)-배열인 것으로 믿을 수 있었다. 3-아미노알렌일리덴 치물 **5**에 대해서는, 크롬 유사체의 경우<sup>3</sup>와 같이, 알킬(아미노)카르벤 치물 **2**와 비교할 때, 카르벤 탄소의 화학적 이동값이 211 ppm으로써 20 ppm 정도 작은 값을 보였고, 탄소-탄소 3중 결합의 신축에 해당하는 흡수띠를 관찰할 수 없었음에 근거하여, 구조를 알 수 있었다. 6족 금속 알킬(알콕시)카르벤 치물과 아민의 반응<sup>2,3</sup>에서 관찰된 알킬(아미노)카르벤 치물, ( $\beta$ -아미노비닐)카르벤 치물, 그리고 3-아미노알렌일리덴 치물의 생성 메커니즘에 대해서는, 아민의 카르벤 탄소에의 침가반응과 뒤이은 알코홀 제거반응, 아민의 Michael형 침가반응, 그리고 아민이 알킬일기의  $\beta$ -탄소에 침가된 뒤 에톡시기가 이탈되는 반응경로가 각각 제안되었다. 한편, 속도론적 분석 연구에 의하면,<sup>7</sup> 알킬(아미노)카르벤 치물의 생성 속도는 아민 농도의 제곱에 비례하지만, ( $\beta$ -아미노비닐)카르벤 치물의 생성 속도는 아민 농도에 1차적으로 비례한다. 이에 근거해, 낮은 온도에서는 알킬(아미노)카르벤 치물의 생성이 우세하지만, 높은 온도에서는 불리한 엔트로피 변화를 피해 ( $\beta$ -아미노비닐)카르벤 치물이 생성된다는 사실을 설명하고 있다. 우리의 연구에서 새롭게 관찰된  $\eta^3$ -(알킬



Scheme 2. A possible reaction pathway for the formation of compound 3.

카르보닐)비닐)카르벤 치물 3의 생성에 대해서는, ( $\beta$ -아미노비닐)카르벤 치물 4a를 가열하였을 때 치물 3d로 변환된다는 사실과 Fischer형 철  $\eta^1$ -비닐카르벤 치물은  $\eta^4$ -비닐케텐 치물로 매우 쉽게 변환된다는 이전의 연구 결과<sup>8</sup>에 근거해, Scheme 2에 나타낸 반응경로를 제시할 수 있다: Michael型 부가반응에 의해 생성된 ( $\beta$ -아미노비닐)카르벤 치물 6이, 비닐기의 배위와 함께 카르보닐 삽입반응을 거쳐  $\eta^4$ -비닐케텐 치물 7로 변환되고, 이어 아미노기의 자리 옮김과 고리화반응을 통해 형성되는 푸란 치물 8를 거쳐, 철이 푸란 고리의 아미노기가 결합된 탄소와 산소 사이에 삽입되는 과정에 의해 치물 3이 생성된다.

### 결 론

철 알킬일(에톡시)카르벤 치물과 아민의 반응은 반응온도, 알킬일기의 치환기, 아민의 입체적 크기에 영향을 받아, 치환반응에 의한 철 알킬일(아미노)카르벤 치물 2, Michael형 첨가반응에 의한 ( $\beta$ -아미노비닐)카르벤 치물 4, 첨가반응과 잇달은 자리옮김 반응에 의한  $\eta^3$ -(2-(알킬카르보닐)비닐)카르벤 치물 3, 그리고 첨가반응과 잇달은 에톡시기의 이탈반응에 의한 3-아미노알렌일리덴 치물 5가 생성 비율을 달리하여 얻어짐을 관찰하였다. 낮은 반응온도에서는 치물 2의 생성이 우세하며, 높은 반응온도에서는 치물 3의 생성이 우세하였다. 알킬일기의 치환기가 트리메틸실릴기인 치물 1b의 경우는 특이하게 반응온도에 관계없이 치환반응이 월등히 우세하게 진행되어 치물 2b가 높은 수율로 얻어졌다. 치물 3은 치물 4를 중간체로 거쳐 생성되는데, 분리된 치물 a-c를

살펴볼 때, 치물 4a와 같이 전자끌기 치환기가 있거나 치물 4b와 같이 콘쥬게이션이 저해되면, 비닐기의 중심금속 철에 배위되는 경향이 낮아지는 것으로 판단된다. 아민의 입체적 크기가 과도한 디이소프로필아민의 반응에서는 매우 낮은 수율로 치물 5가 분리되었다.

### 실험

**일반적인 실험방법.** 공기 중에서 불안정한 화합물들은 진공 상태와 아르곤 환경을 제공할 수 있는 dual manifold를 이용<sup>9</sup>하여 다루었다.

**시약 및 기기.** 반응에 사용한 시약들 중 별도의 언급이 없는 것은 특급을 구입하여 별도의 정제없이 사용하였다. Diethyl ether(Et<sub>2</sub>O)는 sodium benzo-phenone ketyl로 산소와 수분을 제거한 상태의 것을 반응 직전 증류하여 사용하였다. Benzene-d<sub>6</sub>(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)는 아르곤 환경에서 칼륨과 함께 화류하여 수분을 제거한 다음 vacuum-transfer 방법으로 Schlenk flask에 옮겨 아르곤 환경에서 보관하여 사용하였다.

얇은 층 크로마토그래피는 Merck사 제품인 Silica Gel 60 F<sub>254</sub>를, 판 크로마토그리피는 Merck사 제품인 Kiesel Gel 60(230~400 mesh)을 사용하였다. 판 크로마토그리피에 사용한 hexane과 ethyl acetate (EtOAc)는 질소 환경에서 증류한 것을 사용하였다. IR spectra는 NaCl solution cell(path length: 0.5 mm)에 채운 용액 상태의 시료에 대해 Perkin-Elmer model 843이나 Bomem Michelson 100 FT-IR을 사용하여 얻었고, cm<sup>-1</sup> 단위로 기록하였다(intensity: s=strong, m=medium, w=weak). NMR spectra는 Bruker ASPECT 300 MHz를 사용하여 얻었고, 화학적 이동은 내부 표준으로 쓰인 tetramethylsilane (0.00 ppm), 또는 중수소화 용매에 포함된 중수소화 가 덜된 불순물(CDCl<sub>3</sub>: 7.24 ppm; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 7.15 ppm; acetone-d<sub>6</sub>: 2.04 ppm)을 기준으로 삼아 ppm 단위로 기록하였다(multiplicity: s=singlet, d=doublet, t=triplet, q=quartet, dd=doublet of doublet, m=multiplet). Low Resolution Mass Spectra(MS)는 Kratos 25-RFA를 사용하여 얻었으며, 기준 봉우리에 대한 백분율로 봉우리들의 세기를 기록하였다. High Resolution Mass Spectra(HRMS)와 원소분석 결과는

한국과학재단 부설 기초과학연구지원센터에 의뢰하여 얻었다.

$(CO)_4Fe=C(OEt)(CC-\text{Bu})$  (**1a**)와 디에틸아민의 저온 반응. 카탈 **1a**(3.09 g, 10.1 mmol)가 녹아있는  $Et_2O$  용액(50 mL)을  $-78^{\circ}C$ 로 냉각한 후, 디메틸아민을 용액의 색깔이 보라색에서 붉은색으로 변할 때까지(1~2분) cannula를 통해 주입하였다. 5분간 교반한 후, 진공에서 용매를 제거하여 검붉은 오일 상태의 조생성물을 얻었다. 조생성물을 실리카겔을 사용한 관 크로마토그래피(hexane : EtOAc = 4 : 1,  $R_f=0.50$ )로 정제하여, 검붉은색 오일 상태의 카탈 **2a**(2.93 g, 95%)를 얻었다: IR( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu_{CC}$  2194(w),  $\nu_{CO}$  2040(s), 950(s), 1937(s);  $^1H$  NMR( $C_6D_6$ ):  $\delta$  3.80 (s, 3H; - $NCH_3$ ), 3.53(s, 3H; - $NCH_3$ ), 1.31(s, 9H; - $C(CH_3)_3$ );  $^{13}C$  NMR( $C_6D_6$ ):  $\delta$  232.0( $Fe=C$ ), 216.2 ( $Fe-CO$ ), 133.5(- $CC-\text{Bu}$ ), 85.0(- $CC-\text{Bu}$ ), 47.8(- $NC$  H<sub>3</sub>), 46.0(- $NCH_3$ ), 29.9(- $C(CH_3)_3$ ), 29.5(- $C(CH_3)_3$ ); MS(EI): m/e 305( $M^+$ , 2.0), 276(5.0), 249(61), 221 (86), 193(100); HRMS(EI): m/e 305.0351( $C_{13}H_{15}NO_4Fe$ 의 이론치: 305.0346).

카탈 **1a**와 디에틸아민의 상온 반응. 카탈 **1a**(1.72 g, 5.61 mmol)가 녹아있는  $Et_2O$  용액(30 mL)에 용액의 색깔이 보라색에서 붉은색으로 변할 때까지(1분) 상온에서 디메틸아민을 cannula를 통해 주입하였다. 5분간 교반한 후, 진공에서 용매를 제거하여 검붉은 오일 상태의 조생성물을 얻었다. 조생성물을 실리카겔을 사용한 관 크로마토그래피(hexane : EtOAc = 4 : 1,  $R_f=0.50$ )로 정제하여, 노란색 고체 상태의 카탈 **3a**(2.05 g, 96%)를 얻었다: IR( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu_{CC}$  2033(s), 1956(s),  $\nu_{C=O}$  1645(s);  $^1H$  NMR( $C_6D_6$ ):  $\delta$  4.29(s, 1H; - $C=CH$ ), 3.05(m, 1H; - $OCH_2CH_3$ ), 2.90(m, 1H; - $OCH_2CH_3$ ), 2.71(br s, 3H; - $NCH_3$ ), 2.62(br s, 3H; - $NCH_3$ ), 1.28(s, 9H; - $C(CH_3)_3$ ), 0.96 (dd,  $J=6.87$ , 8.19 Hz, 3H; - $OCH_2CH_3$ );  $^{13}C$  NMR( $C_6D_6$ ):  $\delta$  226.04( $Fe=C$ ), 213.62( $Fe-CO$ ), 211.37(- $C=O$ ), 106.97(- $C=C-OEt$ ), 64.53(- $OCH_2CH_3$ ), 49.42 (- $C=C-OEt$ ), 45.48(- $NCH_3$ ), 44.56(- $NCH_3$ ), 43.75 (- $C(CH_3)_3$ ), 27.98(- $C(CH_3)_3$ ), 14.62(- $OCH_2CH_3$ ); MS (EI): m/e 351( $M^+$ , 1.0), 323(24), 295(45), 267(100), 252(62); 원소분석: C, 51.31%; H, 6.00%; N, 4.06% ( $C_{15}H_{21}NO_5Fe$ 의 이론치: C, 51.30%; H, 6.03%; N,

3.99%).

$(CO)_4Fe=C(OEt)(CC-SiMe_3)$  (**1b**)와 디메틸아민의 반응. 카탈 **1b**(4.878 g, 14.15 mmol)와 디메틸아민을  $-78^{\circ}C$ 에서 반응시켜 얻은 조생성물을 실리카겔을 사용한 관 크로마토그래피(hexane : EtOAc = 4 : 1,  $R_f=0.55$ )로 정제하여 붉은색의 오일 상태의 카탈 **2b**(4.25 g, 94%)를 얻었다: mp 40.5~41.5  $^{\circ}C$ ( $Et_2O$  -pentane 용액으로부터 재결정); IR( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu_{CO}$  2041(w), 1962(s), 1940(s), 1920(s);  $^1H$  NMR( $C_6D_6$ ):  $\delta$  3.27(s, 3H; - $NCH_3$ ), 2.71(s, 3H; - $NCH_3$ ), 0.41(s, 9H; - $Si(CH_3)_3$ );  $^{13}C$  NMR( $C_6D_6$ ):  $\delta$  231.13( $Fe=C$ ), 215.93( $Fe-CO$ ), 130.79(- $CC-SiMe_3$ ), 105.62(- $CC-SiMe_3$ ), 47.69(- $NCH_3$ ), 46.47(- $NCH_3$ ), -0.86(- $Si(CH_3)_3$ ); MS(EI): 321( $M^+$ , 3.0), 306(2.0), 293(18), 265(44), 237(77), 209(100), 194(24); HRMS(EI): m/e 321.0121( $C_{12}H_{15}NO_4SiFe$ 의 이론치: 321.0115).

$(CO)_4Fe=C(OEt)(CC-\text{Pr})$  (**1c**)와 디메틸아민의 저온 반응. 카탈 **1c**(5.484 g, 18.78 mmol)와 디메틸아민을  $-78^{\circ}C$ 에서 반응시켜 얻은 조생성물을 실리카겔을 사용한 관 크로마토그래피(hexane : EtOAc = 4 : 1)로 정제하여 붉은색 오일 상태의 카탈 **2c** ( $R_f=0.60$ ; 1.73 g, 32%)와 갈색 오일 상태의 카탈 **3c** ( $R_f=0.30$ ; 823 mg, 13%)를 얻었다: 카탈 **2c**. IR( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu_{CC}$  2191(w),  $\nu_{CO}$  2041(s), 1964(s), 1941(s), 1924 (s);  $^1H$  NMR( $C_6D_6$ ):  $\delta$  3.08(s, 3H; - $NCH_3$ ), 2.44(s, 3H; - $NCH_3$ ), 2.20(t,  $J=6.84$  Hz, 2H; - $CH_2CH_2CH_3$ ), 1.32(tq,  $J=6.84$ , 7.47 Hz, 2H; - $CH_2CH_2CH_3$ );  $^{13}C$  NMR( $C_6D_6$ ):  $\delta$  232.42( $Fe=C$ ), 216.18( $Fe-CO$ ), 86.24(- $C-C-\text{Pr}$ ), 47.73(- $NCH_3$ ), 46.02(- $NCH_3$ ), 22.64(- $CH_2CH_2CH_3$ ), 21.47(- $CH_2CH_2CH_3$ ), 13.58(- $CH_2CH_2CH_3$ ); MS(EI): m/e 291( $M^+$ , 14), 263(47), 235(68), 207 (76), 179(80), 164(62), 136(48), 123(28); HRMS(EI): m/e 291.1093( $C_{12}H_{15}NO_4Fe$ 의 이론치: 291.0191).

카탈 **1c**와 디메틸아민의 상온 반응. 카탈 **1c**(5.48 g, 18.8 mmol)와 디메틸아민을  $25^{\circ}C$ 에서 반응시켜 얻은 조생성물을 실리카겔을 사용한 관 크로마토그래피(hexane : EtOAc = 4 : 1;  $R_f=0.30$ )로 정제하여 갈색 오일 상태의 카탈 **3c**(3.66 g, 58%)를 얻었다: IR( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu_{CO}$  2035(s), 1958(s),  $\nu_{C=O}$  1648(m);  $^1H$  NMR( $C_6D_6$ ):  $\delta$  4.06(s, 1H; - $C=CH$ ), 3.00(dq,  $J=$

9.03, 6.84 Hz, 1H;  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.86(dq,  $J=9.03, 6.84$  Hz, 1H;  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.71(s, 3H;  $-\text{NCH}_3$ ), 2.57 (s, 3H;  $-\text{NCH}_3$ ), 2.48(m, 1H;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.27(m, 1H;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.66(m, 2H;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.93 (dd,  $J=7.47, 6.84$  Hz, 3H;  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.86(t,  $J=7.47$  Hz, 3H;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  225.91(Fe=C), 213.48(Fe-CO), 204.72(-C=O), 106.46 (-C=C-OEt), 64.20(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 53.05(-C=C-OEt), 45.42(-NCH<sub>3</sub>), 44.50(-NCH<sub>3</sub>), 43.48(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.39(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.55(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.19 (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); HRMS(EI): m/e 337.0627( $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_5$  Fe의 이론치: 337.0607).

$(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{C(OEt)}(\text{CC-Ph})$  (**1d**)와 디메틸아민의 저온 반응. 이미 보고된 방법<sup>4</sup>에 따라, 페닐아세틸렌(677 mg, 6.63 mmol)과 철 펜타카르보닐(0.90 mL, 6.8 mmol)을 사용한 반응으로부터 얻은 조생성물을 관 크로마토그라피(hexane;  $R_f=0.33$ )로 정제하여, 촉물 **1d**의 hexane 용액을 얻었다. 이 용액의 온도를  $-78^\circ\text{C}$ 로 냉각한 후, 디메틸아민을 주입하여 반응시켰다. 5분간 교반하여 얻어진 반응 혼합물의 용매를 진공에서 제거하였다. 조생성물을 실리카 겔을 사용한 관 크로마토그라피(hexane :  $\text{Et}_2\text{O}=1:2$ ;  $R_f=0.45$ )로 정제하여 붉은 색 고체 상태의 촉물 **2d**(590 mg, 28%)를 얻었다: mp 109~110 °C; IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{CC}}$  2181(w),  $\nu_{\text{CO}}$  2040(s), 1961(s), 1931(s);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.41(dd,  $J=3.1, 4.4$  Hz, 2H;  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.97 (m, 3H;  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.10(s, 3H;  $-\text{NCH}_3$ ), 2.44(s, 3H;  $-\text{NCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  230.38(Fe=C), 216.09 (Fe-CO), 132.04(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.56(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.88(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 123.21(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 122.02(-CC-Ph), 92.55(-CC-Ph), 47.84(-NCH<sub>3</sub>), 46.31(-NCH<sub>3</sub>); MS(EI): 325 ( $\text{M}^+$ , 3.0), 297(5.0), 269(22), 241(37), 213(85), 198 (57), 157(48), 71(100); 원소분석: C, 55.10%; H, 3.46%; N, 4.15%( $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NFe}$ 의 이론치: C, 55.42%; H, 3.41%; N, 4.31%).

촉물 **1d**와 디메틸아민의 상온 반응. 페닐아세틸렌(930 mg, 9.1 mmol)과 철 펜타카르보닐(1.2 mL, 9.3 mmol)을 사용하여 얻은 촉물 **1d**의 hexane 용액과 디메틸아민을 반응시켰다. 용매를 제거하여 붉은 색 고체와 짙은 갈색 오일이 섞인 상태로 촉물 **3d**와 촉물 **4a**의 1:1 혼합물(819 mg, 24%)을 얻었다: 촉물

**3d**. IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  2035(s), 1960(s),  $\nu_{\text{C=O}}$  1642 (m);  $^1\text{H}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  8.26(m, 2H;  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.12(m, 3H;  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.83(s, 1H;  $-\text{C}=\text{CH}$ ), 3.01(m, 1H;  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.92(m, 1H;  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.81(br s, 3H;  $-\text{NCH}_3$ ), 2.56(br s, 3H;  $-\text{NCH}_3$ ), 0.96(dd,  $J=6.84$  Hz, 6.84 Hz, 3H;  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  225.77(Fe=C), 213.28(Fe-CO), 194.75(-C=O), 138.40(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.80(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.58(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.39(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 107.26(-C=C-OEt), 64.40(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 50.81 (-C=C-OEt), 45.60(-NCH<sub>3</sub>), 44.65(-NCH<sub>3</sub>), 14.59 (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); MS(EI): 371( $\text{M}^+$ , 2.2), 343(12), 315 (50), 287(24), 272(29), 243(19), 187(24). 촉물 **4a**. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  2033(s), 1956(s), 1915(s);  $^1\text{H}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.15(br s, 2H;  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.96(dd,  $J=3.09, 2.49$  Hz, 2H;  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.72(d,  $J=3.75$  Hz, 1H;  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.67 (s, 1H;  $-\text{C}=\text{CH}$ ), 4.34(q,  $J=6.84$  Hz, 2H;  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.17(br s, 3H;  $-\text{NCH}_3$ ), 1.74(br s, 3H;  $-\text{NCH}_3$ ), 0.43 (t,  $J=6.84$  Hz, 3H;  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  276.32(Fe=C), 217.55(Fe-CO), 158.35(-C=C-Ph), 137.44(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.77(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.58(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.33(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 118.43(-C=C-Ph), 73.27(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 40.20(-NCH<sub>3</sub>), 13.83(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); MS(EI): 371( $\text{M}^+$ , 3.0), 343(34), 315(88), 287(100), 272(65), 243(34), 231(48).

촉물 **1a**와 2-methylaziridine의 반응. 1.59 mmol의 3,3-dimethyl-1-butyne을 사용하여 얻은 촉물 **1a**가 녹아 있는  $\text{Et}_2\text{O}$  용액에, 용액의 색깔이 변할 때까지 상온에서 2-methylaziridine을 적가하였다. 감압하에서 용매를 제거하여 얻은 조생성물을 녹인 dry hexane 용액으로부터  $-20^\circ\text{C}$ 에서 재결정하여 짙은 붉은색 결정 상태의 촉물 **4b**(370 mg, 64%)를 얻었다: mp 62~64 °C; IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  2037(s), 1954(s), 1927(s);  $^1\text{H}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.14(s, 1H;  $-\text{C}=\text{CH}$ ), 4.81(m, 1H;  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.72(m, 1H;  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.89(m, 1H;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.59(d,  $J=3.12$  Hz, 1H;  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ ), 1.44(d,  $J=5.58$  Hz, 1H;  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ ), 1.09(dd,  $J=7.47, 6.84$  Hz, 3H;  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.92(s, 9H;  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.84(d,  $J=4.98$  Hz, 3H;  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  294.38(Fe=C), 216.42 (Fe-CO), 166.55(-C=C-'Bu), 125.24(-C=C-'Bu), 75.86(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 38.59(-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.28(-CH<sub>2</sub>C

$\text{HCH}_3$ ), 30.14( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 16.97( $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ ), 14.98( $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); MS(EI): 363 ( $M^+$ , 1.0), 335(7), 307(12), 279(59), 251(41), 222(42), 194(61), 180(100); 원소분석: C, 52.54%; H, 5.77%; N, 3.71% ( $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{NFe}$ 의 이론치: C, 52.91%; H, 5.82%; N, 3.86%).

**척물 1a와 pyrrolidine의 저온 반응.** 0.375 mmol의 3,3-dimethyl-1-butyne을 사용하여 얻은 척물 1a가 녹아 있는  $\text{Et}_2\text{O}$  용액을  $-78^\circ\text{C}$ 로 냉각한 다음, pyrrolidine을 용액의 색깔이 변할 때까지 적가하였다. 감압하에서 용매를 제거하여 오렌지색 고체 상태로 척물 2e(123 mg, 99%)를 얻었다: mp 89~91  $^\circ\text{C}$ ; IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{CC}}$  2195(w),  $\nu_{\text{CO}}$  2040(s), 1972(s), 1940(s), 1914(s);  $^1\text{H}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  3.68(t,  $J=6.84$  Hz, 2H;  $-\text{NCH}_2-$ ), 3.01(t,  $J=6.84$  Hz, 2H;  $-\text{NCH}_2-$ ), 1.15(s, 2H;  $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.15(s, 9H;  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.99(tt,  $J=6.87$ , 6.87 Hz, 2H;  $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ );  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  225.91( $\text{Fe}=\text{C}$ ), 216.51( $\text{Fe}-\text{CO}$ ), 57.46( $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ ), 56.76( $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ ), 30.03( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.02( $-\text{NCH}_2\text{C}$  $\text{H}_2-$ ), 24.75( $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ ); MS(EI): 331( $M^+$ , 7.0), 303(16), 275(49), 247(74), 219(100), 163(41); 원소 분석: C, 54.02%; H, 5.05%; N, 4.06% ( $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NFe}$ 의 이론치: C, 54.41%; H, 5.17%; N, 4.23%).

**척물 1a와 pyrrolidine의 상온 반응.** 0.375 mmol의 3,3-dimethyl-1-butyne을 사용하여 얻은 척물 1a가 녹아 있는  $\text{Et}_2\text{O}$  용액에 pyrrolidine을 용액의 색깔이 변할 때까지 상온에서 적가하였다. 감압하에서 용매를 제거하고 관 크로마토그래피로 정제하여 척물 2(16.6 mg, 13%)와 갈색 오일 상태의 척물 3e(58.3 mg, 41%)를 얻었다: 척물 3e. IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{CC}}$  2195(w),  $\nu_{\text{CO}}$  2032(s), 1954(s),  $\nu_{\text{C=O}}$  1640(s);  $^1\text{H}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  4.34(s, 1H;  $-\text{C}=\text{CH}$ ), 3.34(br s, 4H;  $-\text{NCH}_2-$ ), 3.12(m, 1H;  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.04(m, 1H;  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.29(s, 9H;  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.19(br s, 4H;  $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.00(dd,  $J=6.84$ , 7.47 Hz, 3H;  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  220.06( $\text{Fe}=\text{C}$ ), 213.73( $\text{Fe}-\text{CO}$ ), 211.50( $-\text{C}=\text{O}$ ), 197.85( $-\text{C}=\text{C}-\text{OEt}$ ), 64.58( $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 55.41( $-\text{C}=\text{C}-\text{OEt}$ ), 53.77( $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ ), 49.68( $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ ), 43.80( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.03( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.69( $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ ), 24.86( $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ ), 14.68( $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); MS(EI): m/e 377( $M^+$ , 2.9), 349(22), 321(40), 293(100), 249(16), 237(15), 208(44); HRMS(EI): m/e

377.0940( $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{Fe}$  requires 377.0919).

**척물 1a와 diisopropylamine의 반응.** 4.96 mmol의 3,3-dimethyl-1-butyne을 사용하여 얻은 척물 1a가 녹아 있는  $\text{Et}_2\text{O}$  용액에 diisopropylamine을 용액의 색깔이 변할 때까지 상온에서 적가하였다. 감압하에서 용매를 제거하고 관 크로마토그래피(Hexane :  $\text{Et}_2\text{O}=4:1$ ,  $R_f=0.20$ )로 정제하여 붉은색 고체 상태의 척물 5(143 mg, 8%)를 얻었다: mp 83~84  $^\circ\text{C}$ ; IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{CC}}$  2221(w),  $\nu_{\text{CO}}$  2074(s), 1998(s), 1942(s);  $^1\text{H}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  3.98(m, 1H;  $-\text{NCH}_2-$ ), 3.17(m, 1H;  $-\text{NCH}_2-$ ), 1.49(d,  $J=6.84$  Hz, 6H;  $-\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.03(s, 9H;  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.61(d,  $J=6.24$  Hz, 6H;  $-\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ );  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  216.27( $\text{Fe}-\text{CO}$ ), 211.21( $\text{Fe}=\text{C=C=C}$ ), 162.96( $\text{Fe}=\text{C=C=C}$ ), 126.23( $\text{Fe}=\text{C=C=C}$ ), 53.84( $-\text{NCH}_2-$ ), 53.12( $-\text{NCH}_2-$ ), 40.05( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.85( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 19.54( $-\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.06( $-\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ); MS(EI): 361( $M^+$ , 13), 333(16), 305(3), 277(78), 249(100).

**척물 1a와 isopropylamine의 저온 반응.** 4.96 mmol의 3,3-dimethyl-1-butyne을 사용하여 얻은 척물 1a가 녹아 있는  $\text{Et}_2\text{O}$  용액을  $-78^\circ\text{C}$ 로 냉각한 다음, isopropylamine을 용액의 색깔이 변할 때까지 적가하였다. 감압하에서 용매를 제거하여 얻은 조생성물을 관 크로마토그래피(Hexane :  $\text{Et}_2\text{O}=4:1$ ,  $R_f=0.66$ )로 정제하여 붉은색 고체 상태의 척물 2f(1.08 g, 68%)를 얻었다: mp 60~61  $^\circ\text{C}$ ; IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{\text{CC}}$  2201(w),  $\nu_{\text{CO}}$  2042(s), 1966(s), 1940(s), 1926(s);  $^1\text{H}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.89(br s, 1H;  $-\text{NH}$ ), 3.88(m, 1H;  $-\text{NCH}_2-$ ), 1.11(s, 9H;  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.60(d,  $J=6.84$  Hz, 6H;  $-\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ );  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  235.32( $\text{Fe}=\text{C}$ ), 216.99( $\text{Fe}-\text{CO}$ ), 138.00( $-\text{CC}'\text{Bu}$ ), 82.37( $-\text{CC}'\text{Bu}$ ), 54.74( $-\text{NCH}_2-$ ), 31.08( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.67( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 20.93( $-\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ); MS(EI): 319( $M^+$ , 29), 291(52), 263(53), 235(41), 207(42), 164(52).

**척물 1a와 isopropylamine의 상온 반응.** 5.21 mmol의 3,3-dimethyl-1-butyne을 사용하여 얻은 척물 1a가 녹아 있는  $\text{Et}_2\text{O}$  용액에 isopropylamine을 용액의 색깔이 변할 때까지 상온에서 적가하였다. 감압하에서 용매를 제거하고 관 크로마토그래피로 정제하여 척물 2f(780 mg, 49%)와 노란색 고체 상태의 척물 4c(Hexane :  $\text{Et}_2\text{O}=4:1$ ,  $R_f=0.45$ ; 610

mg, 34%)를 얻었다. 촉물 **4c**. IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν<sub>CO</sub> 2050 (s), 2032(s), 1949(s), 1924(s); <sup>1</sup>H NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 9.91 (br s, 1H; -NH), 6.45(s, 1H; -C=CH), 4.53(br q, 2H; -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.59(m, 1H; -NCH-), 1.08(t, J=6.84 Hz, 3H; -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.83(s, 9H; -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.73 (d, J=6.21 Hz, 6H; -NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 263.78(Fe=C), 217.50(Fe-CO), 167.99(-C=C-'Bu), 112.32(-C=C-'Bu), 72.33(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 48.13 (-NCH-), 36.99(-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.04(-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.38 (-NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 15.13(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); MS(EI): m/e 365 (M<sup>+</sup>, 6), 337(5), 309(29), 281(30), 253(42), 223(20).

이 연구는 1995년도 교육부 기초과학육성연구비(BSRI-3436)의 지원에 의한 것으로, 이에 감사드립니다.

### 인 용 문 헌

- (a) Wulff, W. D. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Fleming, I., Eds.; Pergamon Press: New York, 1990; Vol. 5. (b) Wulff, W. D. In *Advances in Metal-Organic Chemistry*; Liebeskind, L. S., Ed.; JAI Press Inc.: Greenwich, CT, 1989; Vol. 1. (c) Duetsch, M.; Vidoni, S.; Stein, F.; Funke, F.; Noltemeyer, M.; de Meijere, A. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 1679. (d) Funke, F.; Duetsch, M.; Stein, F.; Noltemeyer, M.; de Meijere, A. *Chem. Ber.* **1994**, 127, 911. (e) Rahm, A.; Wulff, W. D. *Organometallics* **1993**, 12, 597. (f) Duetsch, M.; Lackmann, R.; Stein, F.; de Meijere, A. *Synlett* **1991**, 324.
- Fischer, E. O.; Kalder, H. J. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 131, 57.
- (a) Stein, F.; Duetsch, M.; Pohl, E.; Herbst-Irmer, R.; de Meijere, A. *Organometallics* **1993**, 12, 2556. (b) Duetsch, M.; Stein, F.; Funke, F.; Pohl, E.; Herbst-Irmer, R.; de Meijere, A. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2535.
- (a) Park, J.; Kang, S.; Won, C.; Whang, D.; Kim, K. *Organometallics* **1993**, 12, 4704. (b) Park, J.; Kang, S.; Whang, D.; Kim, K. *Organometallics* **1992**, 11, 1738. (c) Park, J.; Kang, S.; Whang, D.; Kim, K. *Organometallics* **1991**, 10, 3413. (d) Park, J.; Kang, S.; Whang, D.; Kim, K. *Taehan Hwahakchoe Chi* **1992**, 36, 770.
- Park, J.; Kim, J. *Organometallics* **1995**, 14, 4431.
- (a) Bennet, A. J.; Wang, Q.-P.; Slebocka-Tilk, H.; Somyaji, V.; Brown, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6383 and references therein.
- (a) Pipoh, R.; van Eldik, R.; Henkel, G. *Organometallics* **1993**, 12, 2236. (b) Pipoh, R.; van Eldik, R. *Organometallics* **1993**, 12, 2668.
- (a) Mitsudo, T.; Watanabe, H.; Sasaki, T.; Takegami, Y.; Watanabe, Y.; Kafuku, K.; Nakatsu, K. *Organometallics* **1989**, 8, 368. (b) McCallum J. S.; Kunng, F.-A.; Gilbertson, S. R.; Wulff, W. D. *Organometallics* **1988**, 7, 2346. (c) Cho, S. H.; Libeskind, L. S. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2631. (d) Wulff, W. D.; Gilbertson, S. R.; Springer, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 520. (e) Semmelhack, M. F.; Park, J. *Organometallics* **1986**, 5, 2550. (f) Semmelhack, M. F.; Tamura, R.; Schnatter, W.; Springer, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5363.
- Shriver, D. F.; Dreizzon, M. A. In *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1986.