DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 28, No. 5, 1984
Printed in the Republic of Korea

팔라듐 촉매화 비닐 치환 반응을 이용한 Conjugated Dienals의 합성

李鍾泰 · 金鎭一†
한양대학교 공과대학 공업화학과
(1984. 5. 14 접수)

Synthesis of Conjugated Dienals by Palladium-Catalyzed Vinyl Substitution Reaction

Jong Tae Lee and **Jin Il Kim**†
Department of Industrial Chemistry, Han Yang University, Seoul 133, Korea
(Received May 14, 1984)

요 약. α,β-불포화 알데하드의 아세탈은 브롬화 방향족화합물들과 팔라듐 촉매와 트리에틸아민 존재하에서 쉽게 반응하여 방향족의 conjugated enals을 생성하였다. 불포화 아세탈로서 acrolein diethyl acetal과 methacrolein diethyl acetal을 사용하여 이들을 메틸기와 이소프로필기로 치환된 브롬화 방향족화합물들과 100°C에서 반응시킨 뒤 생성물들을 옥살산 수용액으로 처리하여 방향족의 conjugated enals를 합성하였다. *o*-bromotoluene과 methacrolein diethyl acetal과의 반응을 제외하고는 모두 60% 이상의 좋은 수득율을 얻을 수 있었으며 생성물의 구조는 proton NMR과 IR스펙트럼으로 확인하였다. 3-Bromopropenal dimethyl acetal 및 (*E*)-3-bromo-2-methylpropenal diethyl acetal을 할로겐화 비닐화합물의 반응 부위로 하고 1-알켄과 ethyl acrylate 등을 올레핀 반응 부위로 하는 반응물들의 역조합(reverse combination)에 의하여 지방족의 2,4-dienals를 50% 이상의 수득율로 합성할 수 있었다.

ABSTRACT. Acetals of α,β-unsaturated aldehydes reacted readily with aryl bromides in the presence of palladium catalyst and triethylamine to form aryl conjugated enals. Acrolein diethyl acetal and methacrolein diethyl acetal were reacted with phenyl bromides with substituents such as methyl and isopropyl groups at 100°C. The reaction products yield aryl conjugated enals on treatment with aqueous oxalic acid in moderate to good yields except the reaction of *o*-bromotoluene with methacrolein diethyl acetal. The products were identified by proton nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy. In the reverse combination of reactants to prepare aliphatic 2,4-dienals in good yield of above 50%, 3-bromopropenal dimethyl acetal and (E)-3-bromo-2-methylpropenal diethyl acetal were used as vinylic halide reactants and 1-alkenes and ethyl acrylate as olefin reactants.

1. 서 론

할로겐화 비닐화합물들과 올레핀화합물들 및 아민과의 팔라듐 촉매화 반응은 conjugated dienes 또는 allylic amines를 생성하는 매우 유용한 합성 방법임이 보고[1~7]된 바 있고 이 비닐

화 반응을 이용하여 conjugated dienals를 일단계 반응으로 합성하는 편리한 방법[8,9]이 몇개의 반응예로서 제시된바 있다.

본 연구에서는 이 반응의 중요성에 비추어 반응의 적용 범위를 확대시키고 반응물들간의 반응성 및 반응 생성물의 수득율과 입체화학등에 대해 자세히 검토하기 위하여 *o*-, *m*-, *p*-bromotoluene 및 4-bromoisopropylbenzene과 acrolein diethyl acetal 및 methacrolein diethyl acetal을 출발 물질로 하여 일반적인 팔라듐 촉매 균일계 반응에 의해 방향족의 conjugated enals의 합성을 시도하였다.

또한 3-bromopropenal dimethyl acetal과 (E)-3-bromo-2-methylpropenal diethyl acetal을 할로겐화 비닐화합물의 반응 부위로 하여 올레핀화합물들과의 반응물들의 역조합(reverse combination)으로 지방족의 2,4-dienals를 합성하여 종전 합성반응[9]과의 상호 반응성과 수득율의 비교 및 생성물들의 입체화학을 검토하였다.

2. 실 험

2.1 시약. 반응에 사용된 브롬화 비닐 또는 방향족화합물들과 올레핀화합물들중 *m*-bromotoluene(Junsei Chemical Co.), *p*-bromotoluene (Junsei Chemical Co.), 1-hexene(Tokyo Kasei Co.), 1-octene (Tokyo Kasei Co.) 및 ethyl acrylate(Tokyo Kasei Co.)와 촉매로 사용된 palladium acetate(Aldrich Chemical Co.), 염기로 사용된 트리에틸아민(Tokyo Kasei Co.)은 특급 시약을 구입하여 그대로 사용하였다.

o-Bromotoluene[10], (*E*)-3-bromo-2-methylpropenal diethyl acetal[9], 1-heptene[11], acrolein diethyl acetal[12], methacrolein diethyl acetal[12]과 리간드로 사용된 triorthotolylphosphine은 문헌[13]에 따라 합성하여 사용하였고 이외의 반응물들은 다음과 같은 방법으로 합성하여 사용하였다.

4-Bromoisopropylbenzene: Lamneck[14]법을 응용하여 120g(1 mol)의 cumene, 50m*l*의 acetic acid, 0.25g의 Fe powder와 0.25g의 iodine 혼합액에 10~20°C에서 100m*l*의 acetic acid와 128g(0.8 mol)의 bromine 혼합액을 서서히 가한 후 수일간 교반시키고 이때 빛이 통하지 않게한다. 반응이 끝나면 층을 분리시켜 유기층을 분리해 낸 후 sodium bicarbonate 수용액으로 세척하고 건조시킨 다음 감압증류하여 2- 및 4-bromoisopropylbenzene(30 : 70)을 얻고(70%) 다시 7피트 vigreux column을 사용하여 순수한 4-bromoisopropylbenzene(bp 106~108°C/18mm Hg)을 얻었다.

(*E*, *Z*)-3-Bromopropenal Dimethyl Acetal: 문헌[15]에 따라 합성한 20.55g(0.15mol)의 3-bromo-2-propen-1-ol과 50m*l*의 methylene chloride 혼합액을 Attenburrow 방법[16]에 따라 합성한 65.2g(0.75mol)의 active manganese dioxide와 150m*l*의 methylene chloride 현탁용액에 0°C에서 교반시키며 적가한 후 상온에서 7시간 동안 교반시킨다. 여과하여 manganese residues를 제거하고 이를 여러번 methylene chloride로 세척하여 합친 여과액에 17.55g(0.15mol)의 trimethylorthoformate, 7.5m*l*의 메탄올과 0.525g의 ammonium nitrate를 가하고 상온에서 3일동안 교반시켜 바로 아세탈을 합성하였다. 반응이 끝난 후 반응액을 ammonium hydroxide 수용액과 물로 세척하고 sodium carbonate로 건조, 농축시킨 후 감압증류(bp. 45~53°C/12mmHg)하여 6.8g(25%)의 bromo acetal((E) : (Z)=1 : 1.7)을 얻었다.

NMR($CDCl_3$) : δ3.1(*d*, J=4Hz, 6H); 4.4~5.0(*m*, 1H); 5.8~6.4(*m*, 2H)

2.2 실험기기. 생성물 구조의 확인에는 proton NMR spectrophotometer(Varian S-60T, JNN-MH-100)와 IR spectrophotometer(Beckman 18-A)를 사용하였다. 반응 진행의 확인과 생성물의 분리를 위해서는 GLC (Shimadzu GC-6A, Perkin Elmer Sigma-3B)를 사용하였으며 컬럼은 10% SE 30/Chromosorb W NAW로 충진된 내경 1/4", 길이 2m의 스텐레스 컬럼을 사용하였다.

2.3 Conjugated dienals의 일반적 합성방법. 15mmol의 브롬화 비닐 반응물, 18mmol의 올레핀 반응물, 45mmol의 트리에틸아민, 0.15mmol의 palladium acetate와 0.3mmol의 trior-

thotolylphosphine을 반응병에 넣고 hypodermic syringe를 사용할 수 있게 고무마개로 밀폐한 후 잘 흔들어 균일상이 되게 하여 소정 온도의 물 혹은 기름 중탕에서 반응시켰다. 반응 도중 반응 혼합물의 GLC 분석에서 브롬화 반응물의 피크가 없어지거나 더 이상 감소되지 않는 시간을 반응 시간으로 정하였다. 생성물의 유리는 냉각된 반응혼합물에 소량의 에테르와 과량의 10% sodium hydroxide 수용액을 가하여 유기층과 수용액층으로 분리하고 수용액층을 에테르로 추출한 추출액을 유기층과 합쳐 무수 magnesium sulfate로 건조, 감압농축하고 증류하여 순수한 conjugated dienal acetals 얻었다. 이 acetals을 과량의 5% 옥살산 수용액으로 처리하여 목적물인 conjugated dienals을 얻었다. 실시된 여러 반응중 대표적 반응에 대해서는 아래에 그 예를 제시하였다.

(*E*)-3-(3-methyl)phenyl-2-propenal의 합성: 2.565g(15mmol)의 *m*-bromotoluene, 2.34g(18mmol)의 acrolein diethyl acetal, 4.454g(45mmol)의 트리에틸아민 0.0336g(0.15mmol)의 palladium acetate와 0.0912g(0.3mmol)의 triorthotolylphosphine의 혼합물을 반응병에 넣고 균일상이 되게한 후 100°C의 물 중탕에서 3시간 동안 반응시켰다. 이때 GLC 분석에서 *m*-bromotoluene이 모두 반응하여 피크가 나타나지 않았다. 반응 혼합물을 냉각시키고 과량의 10% sodium hydroxide 수용액으로 처리하여 에테르로 추출하고 무수 magnesium sulfate로 건조시켰다. 감압증류(126~128°C/3mmHg)하여 (*E*)-3-(3-methyl)phenyl-2-propenal diethyl acetal을 얻은 후 이 acetal을 에테르에 녹여 과량의 5% 옥살산 수용액과 상온에서 4시간 동안 교반시킨 후 유기층을 분리하고 수용액층을 에테르로 2~3회 추출하여 유기층과 합친 뒤 sodium bicarbonate 수용액과 물로 세척하고 무수 magnesium sulfate로 건조, 농축시켜 1.53g(70%)의 (*E*)-3-(3-methyl)phenyl-2-propenal을 얻었다.

(*E*, *E*)-2-Methyl-2,4-undecadienal의 합성: 3.345g(15mmol)의 (*E*)-3-bromo-2-methylpropenal diethyl acetal, 2.016g(18mmol)의 1-octene, 4.454g(45mmol)의 트리에틸아민, 0.0336g(0.15mmol)의 palladium acetate, 0.0912g(0.3mmol)의 triorthotolylphosphine의 혼합물을 반응병에 넣어 잘 흔들어 균일상이 되게한 뒤 130°C의 기름 중탕에서 9시간 동안 반응시켰다. 이때 GLC 분석에서 브롬화 화합물의 피크가 나타나지 않았다. 반응 생성물의 분리는 위의 (*E*)-3-(3-methyl)phenyl-2-propenal diethyl acetal의 합성과 같은 방법으로 처리하여 (*E*, *E*)-2-methyl-2,4-undecadienal diethyl acetal (bp. 130~132°C/10mmHg)을 얻고 이 acetal을 에테르에 녹여 과량의 5% 옥살산 수용액과 50°C에서 4시간 동안 교반시켜 1.61g(60%)의 (*E*, *E*)-2-methyl-2,4-undecadienal과 GLC 분석에 의해 이성질체들로 추정되는 0.14g(5%)의 미지생성물들을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

브롬화 방향족화합물인 *o*-bromotoluene, *m*-bromotoluene, *p*-bromotoluene과 4-bromoisopropylbenzene을 acrolein diethyl acetal 및 methacrolein diethyl acetal과 palladium acetate-triorthotolylphosphine 촉매와 트리에틸아민 존재하에 반응시켜 방향족의 conjugated enal acetals을 합성한 후 과량의 5% 옥살산 수용액으로 처리하여 enals를 얻을 수 있었다.

α,β-불포화 알데히드나 케톤은 할로겐화 비닐 화합물과의 반응에서 경쟁적인 중합, 알돌 축합 또는 1,4-부가반응을 일으키므로[8] 알데히드기를 아세탈로 protecting시켜 반응에 사용하였다. 또한 염기로는 3차 아민인 트리에틸아민만을 사용하였고 리간드로는 반응 조건하에서 quarternization을 일으키지 않는[13] triorthotolylphosphine을 사용하였다.

이들 브롬화 방향족화합물들과 불포화 아세탈들과의 반응은 모두 선택적으로 (*E*) 이성질체의 enals만을 생성하였으며 반응 조건과 실험 결과를 생성물들의 proton NMR과 IR 스펙트라 데이터와 함께 *Table* 1에 제시하였다.

o-Bromotoluene, *m*-bromotoluene 및 *p*-bro-

Table 1. Palladium Catalyzed Reactions of Aromatic Halides with Unsaturated Acetals and Amine[a]

Aromatic Halide	Unsaturated Acetal	Temp. °C	Time *h*	Product[b] (% yield)[c] (proton NMR spectrum, δ ppm, $CDCl_3$)	IR spectrum(neat) cm^{-1}
2-$CH_3C_6H_4Br$	CH_2=CHCH$(OC_2H_5)_2$	100	12	(*E*)-2-$CH_3C_6H_4$CH=CH-CHO (65)	
				2.45(*s*, 3H); 6.3~6.7(*d* of *d*, J=16Hz, 1H); 7.2 (*bs**, 4H); 7.6(*d*, J=16Hz, 1H); 9.8(*d*, J=7Hz, 1H)	3080(Ar C−H); 2950 (C−H); 1700(C=O); 1620(C=C); 980(C=C trans); 750(ortho)
2-$CH_3C_6H_4Br$	CH_2=C(CH_3)CH$(OC_2H_5)_2$	100	5days	(*E*)-2-$CH_3C_6H_4$CH=C(CH_3)CHO(40)	
				1.9(*s*, 3H); 2.3(*s*, 3H); 7.2(*bs*, 4H); 7.4(*s*, 1H); 9.9(*s*, 1H)	3065(Ar C−H); 2950 (C−H); 1690(C=O); 1625(C=C); 1015; 750(ortho)
3-$CH_3C_6H_4Br$	CH_2=CHCH$(OC_2H_5)_2$	100	3	(*E*)-3-$CH_3C_6H_4$CH =CHCHO(70)	
				2.3(*s*, 3H); 6.4~6.8 (*d* of *d*, J=16Hz, 1H); 7.3(*bs*, 4H); 7.6(*s*, 1H); 9.8(*d*, J=7Hz, 1H)	3080(Ar C−H); 2980 (C−H); 1685(C=O); 1620(C=C); 980(C=C trans); 790(meta)
3−$CH_3C_6H_4Br$	CH_2=C(CH_3) CH$(OC_2H_5)_2$	100	51	(*E*)-3-$CH_3C_6H_4$CH=C (CH_3) CHO(64)	
				2.0(*s*, 3H); 2.2(*s*, 3H); 6.8(*s*, 1H); 7.2(*bs*, 4H); 9.9(*s*, 1H)	3080(Ar C−H); 2950 (C−H); 1685(C=O); 1620(C=C); 1010; 790(meta)
4−$CH_3C_6H_4Br$	CH_2=CHCH$(OC_2H_5)_2$	100	2	(*E*)-4-$CH_3C_6H_4$CH =CHCHCO(70)	
				2.25(*s*, 3H); 6.4~6.7(*d* of *d*, J=16Hz, 1H); 7.2 (*bs*, 4H); 7.5(*s*, 1H); 10 (*d*, J=7Hz, 1H)	3060(Ar C−H); 2950 (C−H); 1680(C=O); 1625(C=C); 970(C=C trans); 830(para)
4−$CH_3C_6H_4Br$	CH_2=C(CH_3) CH$(OC_2H_5)_2$	100	26	(*E*)-4-$CH_3C_6H_4$CH =C(CH_3) CHO(66)	
				1.9(*s*, 3H); 2.3(*s*, 3H); 7.3(*bs*, 4H); 7.4(*s*, 1H); 9.8(*s*, 1H)	3070(Ar C−H); 2980 (C−H); 1680(C=O); 1625(C=C); 1015; 835 (para)
4-$(CH_3)_2$ CHC_6H_4Br	CH_2=CHCH$(OC_2H_5)_2$	100	6	(*E*)-4-$(CH_3)_2CHC_6H_4$CH =CHCHO(68)	
				1.2(*d*, J=7Hz, 6H); 3.5 (*s*, 1H); 6.3~6.7(*d* of *d*, J=16Hz, 1H); 7.3(*bs*, 4H); 7.5(*s*, 1H); 10(*d*, J=7Hz, 1H)	3080(Ar C−H); 2980 (C−H); 1685(C=O); 1620(C=C); 985(C=C trans); 830(para)

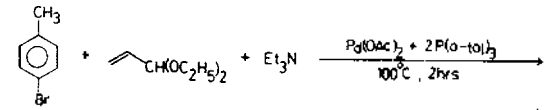
4-$(CH_3)_2CHC_6H_4Br$	$CH_2=C(CH_3)CH(OC_2H_5)_2$	100	72	(*E*)-4-$(CH_3)_2CHC_6H_4CH=C(CH_3)CHO$(65) 1.2(*d*, J=7Hz, 6H); 2.2(*s*, 3H); 3.5(*s*, 1H); 6.2(*s*, 1H); 7.2(*bs*, 4H); 9.9(*s*, 1H)	3070(Ar C−H); 2985(C−H); 1680(C=O); 1620(C=C); 1015; 830(para);

*bs; broad singlet

[a] Reactants; 15mmol of Aromatic Halides, 18mmol of Acetals, 45mmol of Amine, 0.15mmol of Palladium acetate and 0.3mmol of Triorthotolylphosphine. [b] Products obtained after hydrolysis of isolated dienal acetals with excess 5% *aq.* oxalic acid. [c] Yields of isolated products.

motoluene과 불포화 아세탈과의 반응에서는 *p*-, *m*-, *o*-bromotoluene의 순으로 반응성이 감소되었으며 특히 *o*-bromotoluene과 methacrolein diethyl acetal과의 반응은 매우 느리게 진행되었는데(100°C, 5days) 이는 벤젠환에 치환된 메틸기의 입체장해 때문으로 생각된다. *p*-bromotoluene과 acrolein diethyl acetal과의 반응은 100°C에서 2시간만에 완결되었으며 생성물의 proton NMR 스펙트럼에서 비닐기 수소들의 커플링 상수가 16Hz를 나타내어 그 구조가 (*E*) 이성질체임을 확인할 수 있었다.

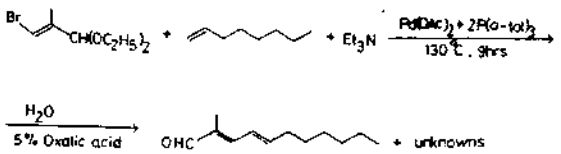
4-Bromoisopropylbenzene은 *p*-bromotoluene에 비해 반응성이 더 낮았는데 이는 벤젠환의 치환기 영향으로 생각되고 아세탈 중에서는 methacrolein diethyl acetal이 acrolein diethyl acetal보다 모든 반응에서 반응이 느리게 진행되었으며 수득율도 낮았다.



저방족의 2,4-dienals의 반응물의 역조합에 의한 합성으로서 (*E*)-3-bromo-2-methylpropenal diethyl acetal과 3-bromopropenal dimethyl acetal을 브롬화비닐화합물의 반응 부위로 사용하여 올레핀화합물들과 반응을 실시한 결과 1-bromoalkene과 불포화 아세탈과의 반응[9]보다 더 좋은 반응성을 나타내어 모두 50% 이상의 수득율로 2,4-dienals를 얻을 수 있었다.

반응 조건, 실험 결과 및 생성물의 proton NMR과 IR 스펙트라 데이터를 *Table* 2에 제시하였다.

(*E*)-3-Bromo-2-methylpropenal diethyl acetal과 1-hexene과의 반응은 130°C에서 17시간 동안 반응이 진행되었고 생성물로서 (*E*,*E*)-2-methyl-2,4-nonadienal(50%)을 얻었으며 GLC 분석에 의해 다른 이성질체들로 추정되는 3가지의 미지생성물들(10%)을 함께 얻었다. 1-octene과는 9시간, 1-heptene과는 15시간 동안 반응이 진행되어 1-hexene의 경우와 같이 소량의 미지생성물들과 함께 (*E*,*E*)이성질체의 2,4-dienals을 얻을 수 있었다.



이 (*E*)-3-bromo-2-methylpropenal diethyl acetal과 1-알켄과의 반응에서는 1-bromoalkene과 불포화 아세탈과의 반응[9]과는 반대로 1-알켄의 사슬의 길이가 길수록 반응성이 더 좋았다.

또한 3-bromopropenal dimethyl acetal ((*Z*) : (*E*)=1.7 : 1)을 합성하여 1-heptene 및 1-

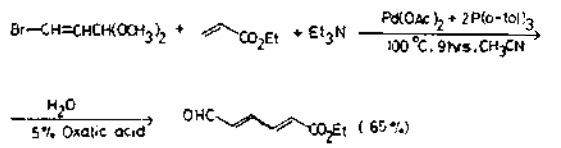


Table 2. Palladium catalyzed reactions of bromo unsaturated acetals with olefins and amine[a]

Bromo Acetal	Olefin	Temp. °C	Time *h*	Product[b] (%yield)[c] (proton NMR spectrum δ ppm, $CDCl_3$)	IR spectrum (neat) cm^{-1}
(*E*)−CH(Br)=C(CH_3) $CH(OC_2H_5)_2$	CH_2=CH$(CH_2)_3CH_3$	130	17	(*E*, *E*)−$CH_3(CH_2)_3$CH=CH−CH=C(CH_3)CHO (50)+unknowns(10) 1.1(*bs**, 3H); 1.3(*bs*, 4H); 1.6(*bs*, 3H); 2.3(*bs*, 2H); 6.0∼7.1(*m*, 3H); 9.8(*s*, 1H)	2840∼2920(C-H); (1670(C=O); 1650(C=C); 1180; 1120; 1080; 1010; 980
(*E*)−CH(Br)=C(CH_3) $CH(OC_2H_5)_2$	CH_2=CH$(CH_2)_4CH_3$	130	15	(*E*, *E*)−$CH_3(CH_2)_4$CH=CH−CH=C(CH_3) CHO (60)+unknowns(3) 0.8(*bs*, 3H); 1.25(*bs*, 6H); 1.65(*bs*, 3H); 2.1(*bs*, 2H); 6.0∼7.2(*m*, 3H); 9.9(*s*, 1H)	2840∼2930(C−H); 1675(C=O); 1650(C=C); 1180; 1120; 1185; 1010; 980
(*E*)−CH(Br)=C(CH_3) $CH(OC_2H_5)_2$	CH_2=CH$(CH_2)_5CH_3$	130	9	(*E*, *E*)−$CH_3(CH_2)_5$CH=CH−CH=C(CH_3) CHO (60)+unknowns(5) 0.92(*bs*, 3H); 1.3(*bs*, 8H); 1.78(*bs*, 3H); 2.2(*bs*, 2H); 6.0∼7.3(*m*, 3H); 9.8(*s*, 1H)	2830∼2950(C—H); 1675(C=O); 1655(C=C); 1185; 1120; 1090; 1010; 980
Br CH=CHCH $(OCH_3)_2$[d,e]	CH_2=CH$(CH_2)_4CH_3$	100	51	$CH_3(CH_2)_4$CH=CH−CH=CHCHO[f] (50) 0.8∼1.5(*bs*, 9H); 2.0∼2.4(*bs*, 2H); 6.0∼7.0(*m*, 4H); 9.9(*d*, J=7 Hz, 1H)	2840∼2930(C−H); 1670(C=O); 1650(C=C)
Br CH=CHCH $(OCH_3)_2$[d,e]	CH_2=CH$(CH_2)_5CH_3$	100	48	$CH_3(CH_2)_5$CH=CH−CH=CHCHO[f] (50) 0.9∼1.8(*bs*, 11H); 2.1∼2.6(*bs*, 2H); 6.2∼7.3(*m*, 4H); 10(*d*, J=7Hz, 1H)	2840∼2940(C−H); 1675(C=O); 1655(C=C)
Br CH=CHCH $(OCH_3)_2$[d,e]	CH_2=$CHCO_2Et$	100	9	OHCCH=CH∼CH=$CHCO_2Et$[g] (65) 1.4(*t*, J=7Hz, 3H); 4.2(*q*, J=7Hz, 2H); 6.0∼7.3(*m*, 4H); 10(*d*, J=7Hz, 1H)	2860∼2930(C−H); 1715(C=O); 1670(C=O); 1650(C=C)

**bs*; broad singlet

[a] Reactants; 15mmol of Bromo Acetals, 18mmol of Olefins, 45mmol of Amine, 0.15mmol of Palladium acetate and 0.3mmol of Triorthotolylphosphine. [b] Products obtained after hydrolysis of isolated dienal acetals with 5% *aq.* oxalic acid. [c] Yields of isolated products. [d] Mixture of (*E*) and (*Z*) isomer. ((*E*) : (*Z*)=1 : 1.7) [e] Acetonitrile used as solvent. [f] Mixture of four isomers. [g] Mixture of two isomers.

octene과 반응시킨 경우 (*E*)-3-bromo-2-methylpropenal diethyl acetal 보다 더 좋은 반응성을 나타냈으며 GLC 분석결과 4가지 이성질체들의 혼합물로서 2,4-dienals를 얻을 수 있었다. 이들 반응에서도 역시 1-알켄의 사슬의 길이가 길수록 더 좋은 반응성을 나타내었다.

Ethyl acrylate와의 반응에서는 GLC 및 NMR 분석에 의해 (*E*, *E*)와 (*E*, *Z*)로 추정되는 2가지의 생성물을 65% 수득율로 얻을 수 있었으며

이상과 같은 반응 경로를 이용하여 conjugated dienals를 간편하게 합성할 수 있음을 알 수 있었다.

본 연구는 한국과학재단 연구비지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드린다.

인 용 문 헌

1. H. A. Dieck and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **40**, 1083 (1975).
2. B. A. Patel and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **43**, 3898 (1978).
3. R. F. Heck, *Pure and Appl. Chem.*, **50**, 691 (1978).
4. R. F. Heck, *Acct. Chem. Res.*, **12**, 146 (1979).
5. R. F. Heck, *Platinum Metal Reviews*, **24**, 58 (1980).
6. R. F. Heck, *Organic Reactions*, **27**, 345 (1982).
7. R. F. Heck, *ACS Adv. Chem.*, **196**, 213 (1982).
8. Thomas C. Zebovitz and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **42**, 3907 (1977).
9. B. A. Patel, J. I. Kim and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **46**, 1061 (1981)
10. Gilman, "Organic Synthesis," 2nd Ed., Collective Volume I, p. 135, John Wiley, New York, 1958
11. Heinz Becker, "Organicum", 11th Ed., P. 247, Addison-Wesley, 1973.
12. Roger Adams, "Organic Synthesis", Collective Volume IV, P. 21, John Wiley, New York, 1963
13. C. B. Ziegler and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **43**, 2945 (1978).
14. Lamneck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1106(1954).
15. L. F. Hatch and K. E. Harwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6002 (1953).
16. Attenburrow, Cameron, Chapman and Evans R. M., *J. Chem. Soc.*, 1094 (1952).