

## 팔라듐 촉매를 이용한 Aryl Conjugated Enamides 의 합성

洪瑛澤 · 李鍾泰 · 柳哲模\* · 金銀一†

한양대학교 공과대학 공업화학과

(1984. 12. 3 접수)

## Palladium Catalyzed Synthesis of Aryl Conjugated Enamides

Young Taik Hong, Jong Tae Lee, Cheol Mo Ryu\*, and Jin Il Kim†

Department of Industrial Chemistry, Han Yang University, Seoul 133, Korea

(Received December 3, 1984)

**요 약.** Acrylamide, N-alkyl substituted acrylamides 및 N,N-diethylacrylamide 를 트리에틸아민과 palladium acetate-triorthotolylphosphine 촉매 존재하에서 브롬화 방향족화합물들과 비닐화 반응을 실시하여 여러 기능기로 치환된 aryl conjugated enamides 를 합성하였다. 이들 반응은 모두 선택적으로 진행되어 (E)-이성질체의 aryl conjugated enamides 를 생성하였다. N-Alkylsubstituted acrylamides 는 브롬화 방향족화합물들과의 반응에서 acrylamide 와 N,N-diethylacrylamide 보다 더 좋은 반응성을 나타내어 생성물들을 높은 수득율로 얻을 수 있었다. 또한 브롬화 방향족화합물이 전자받기 기능기로 치환된 경우에 좋은 반응성을 나타냈으며 전자 주기 기능을 갖는 경우 acrylamide 와 N,N-diethylacrylamide 와의 반응에서는 반응이 전혀 진행되지 않거나 낮은 반응성을 나타냈다.

**ABSTRACT.** Acrylamide, N-alkyl substituted acrylamides and N,N-diethylacrylamide were reacted with aryl bromides in the presence of triethylamine and palladium acetate-triorthotolylphosphine catalyst to form the various substituted aryl conjugated enamides. These reactions proceeded selectively and (E)-isomer of aryl conjugated enamides was obtained. N-alkyl substituted acrylamides were more reactive than acrylamide or N,N-diethylacrylamide and gave high yields of vinylated products. Aryl bromides with electron withdrawing group showed good reactivity but aryl bromides with electron donating group showed poor reactivity or no reactivity for acrylamide or N,N-diethylacrylamide.

### 1. 서 론

Aryl conjugated enamides 중에는 N,N-diethyl-3-(2-methylphenyl)-2-propenamamide, N,N-diethyl-3-phenyl-2-propenamamide<sup>1</sup> 와 N-ethyl-3-(3,4-dichlorophenyl)-2-propenamamide<sup>2</sup> 등과 같이 생리 및 약리작용을 나타내는 화합물들이 많이 있어 이들에 대한 효율적인 합성방법의 개발은 매

우 중요하다.

Aryl conjugated enamides 의 일반적인 합성은 골격구조내의 acid, acid chloride 또는 nitrile 기를 아미드기로 전환시키는 내부 기능기의 전환에 의한 합성방법<sup>3-6</sup>이 대부분이고 수득율도 낮은 편이다.

따라서 본 연구에서는 팔라듐 촉매에 의한 비닐화 반응<sup>7</sup>을 이용하여 methyl, isopropyl, amino, hydroxy, nitro 및 carboxyl 기로 치환된 브롬화 방향족화합물들과 acrylamide, 이의 아미

\* Department of Chemical Engineering, Kyong Gi National Open University, Seoul 132, Korea

드기수소 1 개가 *n*-butyl, *iso*-butyl, *tert*-butyl 및 cyclohexyl 기로 치환된 *N*-alkyl substituted acrylamides 와 *N,N*-diethylacrylamide 를 팔라듐 촉매와 염기로서 트리에틸아민 존재하의 균일체에서 직접 반응시켜 여러 기능기로 치환된 aryl conjugated enamides 의 합성을 실시하였으며 아울러 반응물들의 치환기에 따른 반응성의 비교와 생성물들의 입체구조에 대하여 검토하였다.

## 2. 실험

**2.1 시약.** 본 실험에 사용한 시약중 bromobenzene(Kanto Chem. Co.), 3-bromotoluene (Tokyo Kasei), 4-bromotoluene (Tokyo Kasei), 4-bromophenol (Tokyo Kasei), 4-bromoaniline (Aldrich Chem. Co.), 2-bromobenzoic acid (Aldrich Chem. Co.)와 acrylamide (Kanto Chem. Co.), 염기로 사용한 트리에틸아민 (Junsei Chem. Co.), 용매인 acetonitrile (Junsei Chem. Co.) 및 촉매로 사용한 palladium(II) acetate (Aldrich Chem. Co.)는 특급시약을 구입하여 그 순도를 확인후 사용하였다.

4-Bromoisopropylbenzene<sup>8</sup>, 2-bromotoluene<sup>9</sup>, 1-bromonaphthalene<sup>10</sup>, 3-bromonitrobenzene<sup>11</sup>, 4-bromonitrobenzene<sup>12</sup>, *N-tert*-butylacrylamide<sup>13</sup> 및 *N*-cyclohexylacrylamide<sup>13</sup>는 문헌 방법에 따라 합성하여 사용하였으며 그외의 시약은 다음과 같은 방법으로 합성하여 사용하였다.

*N,N*-Diethylacrylamide: 27g (0.3mol)의 acryloyl chloride 와 벤젠의 혼합용액을 0~5°C 에서 교반시키면서 44g (0.6mol)의 diethylamine을 서서히 가한 후 상온에서 1시간 동안 반응시킨다. 묽은 염산 수용액으로 처리한 후 벤젠용액을 산, 알칼리로 세척하고, 무수 magnesium sulfate 로 탈수, 감압증류하여 *N,N*-diethylacrylamide b.p 95°C/19mmHg (Lit., b.p 85~86°C/10mmHg)<sup>14</sup> 26.7g (70%)을 얻었다. NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.0(t, J=7Hz, 6H); 3.2(q, J=7Hz, 4H); 5.0~6.0(m, 3H)

같은 방법으로 *n*-butylamine 과 *iso*-butylamine 을 사용하여 *N-n*-butylacrylamide (56%) b.p 190~194°C/32mmHg (Lit., b.p 88~90°C/0.4mmHg)<sup>15</sup>

와 *N-isobutylacrylamide* (52%) b.p 98°C/5mmHg (Lit., b.p 126~130°C/20mmHg)<sup>15</sup>을 합성하였다.

**2.2 실험 기기.** 생성물 구조의 확인을 위한 proton NMR 스펙트라는 Varian S-60T 도, IR 스펙트라는 Beckman Spectrophotometer 18-A를 사용하여 얻었다. 반응 진행의 확인은 GLC (Shimadzu GC-6A)를 사용하였으며 이때 컬럼은 10% SE 30/Chromosorb W NAW 로 충전된 스텔레스 스틸컬럼 (6φ, 2m)을 사용하였다.

**2.3 Aryl Conjugated Enamides 의 합성.** 반응물이 고체인 경우는 용매로 acetonitrile 을 사용하였다. 반응은 100°C 의 물중탕에서 실시하였으며 GLC 분석에 의해 브롬화 방향족화합물들의 피크가 없어지거나 더 이상 감소하지 않는 시간을 반응시간으로 정하였다. 본 연구에서 합성된 aryl conjugated enamides 의 측정된 물리적 성질과 proton NMR 및 IR 스펙트라 데이터를 Table 2 에 나타내었고 아테에 aryl conjugated enamides 의 합성예를 제시하였다.

(E)-*N-tert*-Butyl-3-(4-nitrophenyl)-2-propenamamide 의 합성: 3.03g (15mmol)의 4-bromonitrobenzene, 2.268g (18mmol)의 *N-tert*-butylacrylamide, 4.454g (45mmol)의 트리에틸아민, 0.0336g (0.15mmol)의 palladium(II) acetate, 0.912g (0.3mmol)의 triorthotolylphosphine 과 12 ml의 acetonitrile 과의 혼합물을 반응병에 넣어 밀폐한 뒤 잘 흔들어 균일상이 되게하여 100°C 의 물중탕에서 10.5시간 동안 반응시켰다. 냉각시킨 후 반응 혼합물에 과량의 10% sodium hydroxide 수용액과 에테르를 가한 다음 유기층을 분리해 낸다. 수용액층을 에테르로 여러번 추출하여 추출액을 유기층과 합친 뒤 물로 세척, 무수 magnesium sulfate 로 탈수농축시켜 얻은 생성물을 아세톤과 *n*-헥산의 혼합 용매로 재결정하여 순수한 (E)-*N-tert*-butyl-3-(4-nitrophenyl)-2-propenamamide 3.53g (95%)을 얻었다.

(E)-*N,N*-Diethyl-3-(4-methylphenyl)-2-propenamamide 의 합성: 2.56g (15mmol)의 4-bromotoluene, 2.286g (18mmol)의 *N,N*-diethylacrylamide, 4.454g (45mmol)의 트리에틸아민, 0.0336

g(0.15mmol)의 palladium(II) acetate 와 0.0912g (0.3mmol)의 triorthotolylphosphine 혼합물을 반응병에 넣어 밀폐한 뒤 100°C의 물중탕에서 반응시켰다. GLC 분석에 의해 반응 시작 후 2시간 동안은 반응이 서서히 진행됨을 확인하였으나 그 후에는 4-bromotoluene의 피크가 더 이상 감소되지 않아 반응을 멈추고 (E)-N-tert-butyl-3-(4-nitrophenyl)-2-propenamamide의 합성에서와 같은 방법으로 처리하고 감압증류(215°C/25mm Hg)하여 1.63g(50%)의 순수한 (E)-N,N-diethyl-3-(4-methylphenyl)-2-propenamamide 을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

Acrylamide, N-alkyl substituted acrylamides

및 N,N-diethylacrylamide와 브롬화 방향족화합물들을 palladium (II) acetate-triorthotolylphosphine 촉매와 염기로서 트리에틸아민 존재하의 균일상에서 직접 반응시켜 일단계 반응으로 여러 기능기로 치환된 (E)-이성질체의 aryl conjugated enamides를 새로이 합성할 수 있었다.

본 연구에서 실시한 모든 반응들의 결과를 Table 1에 제시하였으며 반응물로 chlorobenzene 유도체들을 사용한 경우에는 반응이 전혀 진행되지 않았다.

대부분의 반응들은 반응물들의 치환기에 따라 반응성의 큰 차이를 나타내 반응이 거의 진행되지 않거나 90% 이상의 높은 수득율로 생성물을 얻는 경우가 있었다.

Bromobenzene의 반응에서 acrylamide와는 17

Table 1. Palladium(II) Catalyzed Reaction of Aryl bromides with Acrylamide derivatives <sup>a,b</sup>

Aryl bromides	Acrylamide derivatives	Time(h)	Product (% yield of isolated product)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH <sub>2</sub>	17	(E)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCONH <sub>2</sub> (46)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>iso</i> -Bu)	1	(E)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCONH( <i>iso</i> -Bu)(74)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>t</i> -Bu)	1	(E)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCONH( <i>t</i> -Bu)(79)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )	2	(E)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH=CONH(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )(82)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCON(Et) <sub>2</sub>	1.5	(E)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCON(Et) <sub>2</sub> (14)
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>n</i> -Bu)	2	(E)-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CH=CHCONH( <i>n</i> -Bu)(75)
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>iso</i> -Bu)	2	(E)-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CH=CHCONH( <i>iso</i> -Bu)(76)
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>t</i> -Bu)	1.5	(E)-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CH=CHCONH( <i>t</i> -Bu)(83)
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH(Et) <sub>2</sub>	2	(E)-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CH=CHCON(Et) <sub>2</sub> (29)
3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>t</i> -Bu)	10	(E)-3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH( <i>t</i> -Bu)(75)
3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCON(Et) <sub>2</sub>	7.5	(E)-3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCON(Et) <sub>2</sub> (50)
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>iso</i> -Bu)	20	(E)-4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH( <i>iso</i> -Bu)(88)
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>t</i> -Bu)	10.5	(E)-4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH( <i>t</i> -Bu)(95)
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )	20.5	(E)-4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )(90)
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCON(Et) <sub>2</sub>	5.5	(E)-4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCON(Et) <sub>2</sub> (80)
4-OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>t</i> -Bu)	2.5	(E)-4-OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH( <i>t</i> -Bu)(40)
4-OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )	2	(E)-4-OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )(78)
4-OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCON(Et) <sub>2</sub>	5	(E)-4-OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCON(Et) <sub>2</sub> (50)
4-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>t</i> -Bu)	1.5	(E)-4-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH( <i>t</i> -Bu)(77)
2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>n</i> -Bu)	28	(E)-2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH( <i>n</i> -Bu)(40)
2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>t</i> -Bu)	2	(E)-2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH( <i>t</i> -Bu)(58)
2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>iso</i> -Bu)	25	(E)-2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH( <i>iso</i> -Bu)(43)
2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCON(Et) <sub>2</sub>	2	(E)-2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCON(Et) <sub>2</sub> (10)
3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH <sub>2</sub>	20	(E)-3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH <sub>2</sub> (10)
3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>t</i> -Bu)	2	(E)-3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH( <i>t</i> -Bu)(90)
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>n</i> -Bu)	3	(E)-4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH( <i>n</i> -Bu)(65)
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>iso</i> -Bu)	5	(E)-4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH( <i>iso</i> -Bu)(69)

4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>t</i> -Bu)	2	(E)-4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH( <i>t</i> -Bu) (91)
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )	3.5	(E)-4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) (80)
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCON(Et) <sub>2</sub>	2	(E)-4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCON(Et) <sub>2</sub> (50)
4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH <sub>2</sub>	6	(E)-4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH <sub>2</sub> (61)
4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	CH <sub>2</sub> =CHCONH( <i>t</i> -Bu)	1.5	(E)-4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH( <i>t</i> -Bu) (81)

\*All reactions were carried out at 100°C. <sup>b</sup>Reaction solution consisted of 15 mmol of aryl bromide, 18 mmol of acrylamide derivatives, 45 mmol of triethylamine, 0.15 mmol of palladium acetate, 0.3 mmol of triorthotolylphosphine and 12 ml of acetonitrile if used.

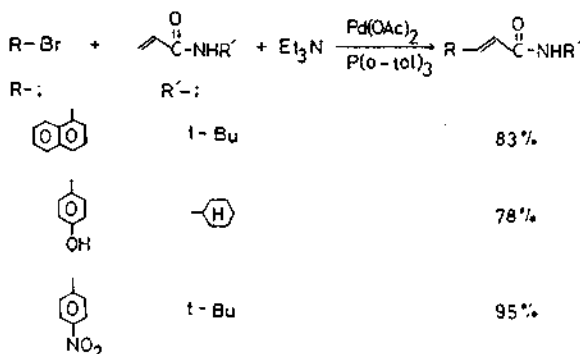
Table 2. Physical properties, proton NMR and IR spectrum data of aryl conjugated enamides

Compound	mp(°C) or bp	NMR Spectrum $\delta$ (ppm)	IR Spectrum (cm <sup>-1</sup> )
(E)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCONH <sub>2</sub>	140~142	6.7( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7.0~8.0( <i>m</i> , 7H); 7.6( <i>d</i> , J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> )	3380, 3180(N-H); 3040(ArC-H); 1670(C=O); 1610(ArC=C); 975( <i>trans</i> C=C)
(E)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCONH · ( <i>iso</i> -Bu)	110~112	1.0( <i>s</i> , 3H); 1.1( <i>s</i> , 3H); 1.7~2.1( <i>m</i> , 1H); 3.28( <i>t</i> , J=7Hz, 2H); 5.9~6.3( <i>bs</i> , 1H); 6.46( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7.2~7.7( <i>bs</i> , 5H); 7.6( <i>d</i> , J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> )	3250(N-H); 3080(ArC-H); 2950(C-H); 1650(C=O); 1610(ArC=C); 970( <i>trans</i> C=C)
(E)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCONH · ( <i>t</i> -Bu)	139~140	1.44( <i>s</i> , 9H); 5.5~5.9( <i>bs</i> , 1H); 6.34( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7.14~7.3( <i>bs</i> , 5H); 7.52( <i>d</i> , J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> )	3280(N-H); 3080(ArC-H); 2979(C-H); 1660(C=O); 1640(ArC=C); 980( <i>trans</i> C=C)
(E)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCONH · (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )	177~178	1.0~2.2( <i>m</i> , 10H); 3.6~4.2( <i>m</i> , 1H); 5.8~6.1( <i>bs</i> , 1H); 6.4( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7.15~7.6( <i>bs</i> , 5H); 7.6( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); (CDCl <sub>3</sub> )	3280(N-H); 3060(ArC-H); 2920(C-H); 1650(C=O); 1625(ArC=C); 980( <i>trans</i> C=C)
(E)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCON(Et) <sub>2</sub>	67~69	0.6~1.3( <i>bs</i> , 6H); 2.5~3.5( <i>m</i> , 4H); 6.56( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 6.7~7.4( <i>bs</i> , 5H); 7.7( <i>d</i> , J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> +Acetone-d <sub>6</sub> )	3050(ArC-H); 1640(C=O); 1610(ArC=C); 980( <i>trans</i> C=C)
(E)-2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH · ( <i>n</i> -Bu)	100~101	0.7~1.1( <i>bs</i> , 3H); 1.2~1.7( <i>bs</i> , 4H); 2.3( <i>s</i> , 3H); 3.36( <i>q</i> , J=7Hz, 2H); 6.38( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 6.4~6.8( <i>bs</i> , 1H); 6.8~7.6( <i>m</i> , 4H); 7.84( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); (CDCl <sub>3</sub> )	3270(N-H); 3060(ArC-H); 2950(C-H); 1655(C=O); 1620(ArC=C); 970( <i>trans</i> C=C); 740( <i>ortho</i> )
(E)-2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH · ( <i>t</i> -Bu)	142~143	1.4( <i>s</i> , 9H); 2.35( <i>s</i> , 3H); 5.6~5.9( <i>bs</i> , 1H); 6.25( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7.0~7.7( <i>m</i> , 4H); 7.82( <i>d</i> , J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> )	3280(N-H); 3080(ArC-H); 2900(C-H); 1660(C=O); 1620(ArC=C); 980( <i>trans</i> C=C); 750( <i>ortho</i> )
(E)-2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH · ( <i>iso</i> -Bu)	99~102	0.92( <i>s</i> , 3H); 1.06( <i>s</i> , 3H); 1.7~2.2( <i>m</i> , 1H); 2.5( <i>s</i> , 3H); 3.3( <i>t</i> , J=7Hz, 2H); 6.2~6.5( <i>bs</i> , 1H); 6.44( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7.1~7.7( <i>m</i> , 4H); 8.0( <i>d</i> , J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> )	3290(N-H); 3080(ArC-H); 2900(C-H); 1660(C=O); 1620(ArC=C); 980( <i>trans</i> C=C); 750( <i>ortho</i> )
(E)-2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCON (Et) <sub>2</sub>		1.2( <i>t</i> , J=7Hz, 6H); 2.4( <i>s</i> , 3H); 3.44( <i>q</i> , J=7Hz, 4H); 6.7( <i>d</i> , J=16Hz, 1	3020(ArC-H); 2940(C-H); 1640(C=O); 1600(ArC=C); 750( <i>ortho</i> )

		H); 7. 1~7. 3( <i>bs</i> , 4H); 7. 8( <i>d</i> , J=16 Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> CN)	
(E)-3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH <sub>2</sub>	68~71	2. 2( <i>s</i> , 3H); 6. 0~6. 8( <i>bs</i> , 2H); 6. 32( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 6. 9~7. 3( <i>bs</i> , 4H); 7. 5( <i>d</i> , J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> )	3380, 3200(N-H <sub>2</sub> ); 3080(ArC-H); 1670(C=O); 1620(ArC=C); 970( <i>trans</i> C=C); 790( <i>meta</i> )
(E)-3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH	96~98	1. 54( <i>s</i> , 9H); 2. 48( <i>s</i> , 3H); 5. 5~5. 8( <i>bs</i> , 1H); 6. 4( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7. 1~7. 4( <i>bs</i> , 4H); 7. 54( <i>d</i> , J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> +Acetone-d <sub>6</sub> )	3280(N-H); 3090(ArC-H); 2900(C-H); 1660(C=O); 1630(ArC=C); 980( <i>trans</i> C=C); 780( <i>meta</i> )
(E)-4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH	78~81	0. 7~1. 1( <i>bs</i> , 3H); 1. 2~1. 8( <i>bs</i> , 4H); 2. 32( <i>s</i> , 3H); 3. 2~3. 6( <i>bs</i> , 2H); 5. 4~5. 7( <i>bs</i> , 1H); 6. 5( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7. 05( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 35( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 6( <i>d</i> , J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> )	3300(N-H); 3100(ArC-H); 2950(C-H); 1680(C=O); 1620(ArC=C); 980( <i>trans</i> C=C) 820( <i>para</i> )
(E)-4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH	98~101	1. 4( <i>s</i> , 9H); 2. 28( <i>s</i> , 3H); 5. 6~5. 8( <i>bs</i> , 1H); 6. 3( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7. 1( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 32( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 52( <i>d</i> , J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> )	3300(N-H); 3100(ArC-H); 2980(C-H); 1665(C=O); 1630(ArC=C); 960( <i>trans</i> C=C); 815( <i>para</i> )
(E)-4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH	99~102	0. 7( <i>d</i> , J=7Hz, 3H); 0. 98( <i>d</i> , J=7Hz, 3H); 1. 2~1. 6( <i>m</i> , 1H); 2. 8~3. 3( <i>t</i> , J=7Hz, 2H); 5. 3~5. 6( <i>bs</i> , 1H); 6. 54( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7. 0~7. 4( <i>bs</i> , 4H); 7. 6( <i>d</i> , J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> )	3280(N-H); 3080(ArC-H); 2950(C-H); 1680(C=O); 1620(ArC=C); 980( <i>trans</i> C=C); 815( <i>para</i> )
(E)-4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH	158~159	1. 1~2. 1( <i>m</i> , 10H); 3. 5~4. 0( <i>m</i> , 1H); 5. 9~6. 1( <i>bs</i> , 1H); 6. 36( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7. 0( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 14( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 44( <i>d</i> , J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> )	3300(N-H); 3060(ArC-H); 2940(C-H); 1650(C=O); 1620(ArC=C); 960( <i>trans</i> C=C) 805( <i>para</i> )
(E)-4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH	215°C/ 22mmHg	1. 36( <i>t</i> , J=7Hz, 6H); 2. 42( <i>s</i> , 3H); 3. 58( <i>t</i> , J=7Hz, 4H); 6. 86( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7. 2( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 5( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 8( <i>d</i> , J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> CN)	3020(ArC-H); 2980(C-H); 1640(C=O); 1600(ArC=C); 970( <i>trans</i> C=C); 805( <i>para</i> )
(E)-4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH	134~135	0. 9( <i>s</i> , 3H); 1. 0( <i>s</i> , 3H); 1. 6~2. 2( <i>m</i> , 1H); 3. 21( <i>t</i> , J=7Hz, 2H); 6. 3~6. 6( <i>bs</i> , 1H); 6. 64( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7. 6( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 68( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 8. 2( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); (CDCl <sub>3</sub> )	3300(N-H); 3100(ArC-H); 1665(C=O); 1630(ArC=C); 970( <i>trans</i> C=C); 850( <i>para</i> )
(E)-4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH	211~212	1. 4( <i>s</i> , 9H); 5. 7~5. 9( <i>bs</i> , 1H); 6. 48( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7. 6( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7. 2~8. 3( <i>m</i> , 4H) (CDCl <sub>3</sub> )	3300(N-H); 3100(ArC-H); 2990(C-H); 1660(C=O); 1635(ArC=C); 980( <i>trans</i> ); 850( <i>para</i> )
(E)-4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH	181~182	1. 0~2. 0( <i>m</i> , 10H); 3. 6~4. 0( <i>m</i> , 1H); 5. 7~6. 0( <i>bs</i> , 1H); 6. 56( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7. 6( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 64( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 8. 22( <i>d</i> , J=	3280(N-H); 3080(ArC-H); 2940(C-H); 1655(C=O); 1640(ArC=C); 975( <i>trans</i> C=C); 850( <i>para</i> )

		8Hz, 2H) (CDCl <sub>3</sub> )	
(E)-4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH · (Et) <sub>2</sub>	150~152	1. 1~1. 5( <i>bs</i> , 6H); 3. 54( <i>g</i> , J=7Hz, 4H); 6. 98( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7. 64 ( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 72( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 8. 2( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); (CDCl <sub>3</sub> )	3080(ArC-H); 2900(C-H); 1655 (C=O); 1640(ArC=C); 1525; 1355 (N=O); 970( <i>trans</i> C=C); 850 ( <i>para</i> )
(E)-3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH · ( <i>t</i> -Bu)	123~126	1. 42( <i>s</i> , 9H); 6. 2~6. 4( <i>bs</i> , 1H); 6. 6 ( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7. 52( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7. 4~8. 3( <i>m</i> , 4H) (CDCl <sub>3</sub> )	3370(N-H); 3100(ArC-H); 2990 (C-H); 1665(C=O); 1625 (ArC=C); 1530, 1350(N=O); 970( <i>trans</i> ); 710( <i>meta</i> )
(E)-3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCON · (Et) <sub>2</sub>	99~100	1. 54( <i>t</i> , J=7Hz, 6H); 3. 22( <i>g</i> , J= 7Hz, 4H); 6. 96( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7. 96( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7. 4~8. 4( <i>m</i> , 4H) (CDCl <sub>3</sub> )	3050(N-H); 2970(C-H); 1650 (C=O); 1615(ArC=C); 1520, 1340 (N=O); 980( <i>trans</i> C=C); 725 ( <i>meta</i> )
(E)-4-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH · ( <i>t</i> -Bu)	65~70	1. 4( <i>s</i> , 9H); 3. 8~4. 1( <i>bs</i> , 2H); 5. 6~ 5. 8( <i>bs</i> , 1H); 6. 18( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 6. 58( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 22( <i>d</i> , J= 8Hz, 2H); 7. 44( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); (CDCl <sub>3</sub> )	3450, 3240(N-H); 3320(N-H); 3040 (ArC-H); 2960(C-H); 1650(C=O) ; 1600(ArC=C); 980( <i>trans</i> C=C); 825( <i>para</i> )
(E)-4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH= · CHCONH <sub>2</sub>	172~174	0. 52~1. 0( <i>bs</i> , 6H); 2. 4~2. 84( <i>m</i> , 1H); 6. 08( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 5. 7~ 6. 2( <i>bs</i> , 2H); 6. 54~7. 4( <i>m</i> , 4H); 7. 2( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); (CDCl <sub>3</sub> + CD <sub>3</sub> CN+Acetone-d <sub>6</sub> )	3340, 3190(N-H); 3020(ArC-H); 2970(C-H); 1670(C=O); 1610 (ArC=C); 970( <i>trans</i> C=C); 825 ( <i>para</i> )
(E)-4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH= · CHCONH( <i>t</i> -Bu)	107~109	1. 2~1. 5( <i>bs</i> , 15H); 2. 8~3. 2( <i>m</i> , 1H); 5. 9~6. 1( <i>bs</i> , 1H); 6. 42( <i>d</i> , J= 16Hz, 1H); 7. 18 ( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 4( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 6( <i>d</i> , J= 16Hz, 1H); (CDCl <sub>3</sub> )	3290(N-H); 3080(ArC-H); 2985(C-H); 1660 (C=O); 1625 (ArC=C); 970( <i>trans</i> C=C); 830 ( <i>para</i> )
(E)-4-OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH · ( <i>t</i> -Bu)	208~210	1. 28( <i>s</i> , 9H); 5. 3~5. 5( <i>bs</i> , 1H); 6. 24( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 6. 64( <i>d</i> , J= 8Hz, 2H); 7. 22( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 28( <i>d</i> , J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> +Acetone-d <sub>6</sub> )	3400(O-H); 3350(N-H); 3100 (ArC-H); 2980(C-H); 1650(C=O); 1600(ArC=C); 980( <i>trans</i> C=C); 825 ( <i>para</i> )
(E)-4-OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCONH · (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )	134~136	1. 2~2. 6( <i>m</i> , 10H); 3. 6~4. 0( <i>m</i> , 1H); 6. 24 ( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 6. 6~ 7. 0( <i>bs</i> , 1H); 6. 7( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 26( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 34( <i>d</i> , J= 16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> +Acetone-d <sub>6</sub> )	3420(O-H); 3320(N-H); 3080 (ArC-H); 2930(C-H); 1650(C=O); 1560(ArC=C); 970( <i>trans</i> C=C); 830 ( <i>para</i> )
(E)-4-OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCON · (Et) <sub>2</sub>	158~161	1. 04( <i>t</i> , J=7Hz, 6H); 3. 3( <i>g</i> , J=7Hz 4H); 6. 62( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 6. 7( <i>d</i> , J =8z, 2H); 7. 26( <i>d</i> , J=8Hz, 2H); 7. 4( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); (CDCl <sub>3</sub> + Acetone-d <sub>6</sub> )	3400(O-H); 3100(ArC-H); 1630 (C=O); 1570 (ArC=C); 980 ( <i>trans</i> C=C); 830( <i>para</i> )
(E)-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CH=CHCONH · ( <i>n</i> -Bu)	123~124	0. 7~1. 0( <i>bs</i> , 3H); 1. 1~1. 7( <i>bs</i> , 4H); 3. 35( <i>g</i> , J=7Hz, 2H); 6. 1~ 6. 4( <i>bs</i> , 1H); 6. 42( <i>d</i> , J=16Hz, 1H); 7. 1~8. 1( <i>m</i> , 7H); 8. 4( <i>d</i> , J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> )	3290(N-H); 3080(ArC-H); 2950 (C-H); 1650(C=O); 1610 (ArC=C); 970( <i>trans</i> C=C)

(E)-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CH=CHCONH · (t-Bu)	147~149	1. 42(s, 9H); 5. 65~5. 9(bs, 1H); 6. 32(d, J=16Hz, 1H); 7. 2~7. 9(m, 7H); 8. 34(d, J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> )	3290(N-H); 3080(ArC-H); 2900 (C-H); 1655 (C=O); 980(trans C=C)
(E)-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CH=CHCONH · (iso-Bu)	159~160	1. 0(s, 3H); 1. 1(s, 3H); 1. 8~2. 1 (m, 1H); 3. 34(t, J=7Hz, 2H); 6. 1 ~6. 3(bs, 1H); 6. 58(d, J=16Hz, 1H); 7. 64(d, J=16Hz, 1H); 6. 3~ 8. 4(m, 7H) (CDCl <sub>3</sub> )	3290(N-H); 3080(ArC-H); 2750 (C-H); 1650(C=O); 1620 (ArC=C); 970(transC=C)
(E)-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CH=CHCON(Et) <sub>2</sub>	103~104	1. 1(t, J=7Hz, 6H); 3. 6(q, J=7Hz, 4H); 6. 72 (d, J=16Hz, 1H); 7. 2~ 8. 2(m, 7H); 8. 42(d, J=16Hz, 1H) (CDCl <sub>3</sub> )	3085(ArC-H); 2900(C-H); 1650 (C=O); 1610 (ArC=C); 980(trans C=C)



시간만에 (E)-3-phenyl-2-propenamides 를 47% 수득율로 얻었고 N-alkyl substituted acrylamides 와는 좋은 반응성을 나타내어 모두 70% 이상의 수득율로 (E)-이성질체의 aryl conjugated enamides 를 얻을 수 있었다. N, N-diethylacrylamide 와의 반응에서는 반응 시작 후 1.5시간 동안은 반응이 진행되었으나 그 후로는 팔라듐금속이 석출되며 반응이 진행되지 않았고 반응물 처리 결과 14% 수득율로 (E)-N, N-diethyl-3-phenyl-2-propenamides 를 얻었다.

1-Bromonaphthalene 의 반응도 bromobenzene 과 같은 경향을 나타내어 N-tert-butylacrylamide 와는 1.5시간만에 83%의 높은 수득율로 생성물을 얻을 수 있었다.

또한 N, N-diethylacrylamide 의 반응은 2시간 동안은 반응이 서서히 진행되었으나 그 이후에는 검은 팔라듐 금속이 석출되었으며 29% 수득율로 (E)-N, N-diethyl-3-naphthyl-2-propenamides 를 얻었다.

전자 주기 기능기로 치환된 브롬화 방향족화

합물과 N-alkyl substituted acrylamides 와의 반응도 좋은 반응성을 나타냈다.

2-, 3-과 4-bromotoluene 중에서는 2-bromotoluene 의 경우가 가장 반응성이 낮아서 acrylamide 와는 반응이 전혀 진행되지 않았는데 이는 벤젠고리에 치환된 메틸기의 입체장해 때문으로 생각된다. 4-Bromoisopropylbenzene 의 반응은 acrylamide 와의 반응에서는 61%의 수득율로 생성물을 얻었으나 N, N-diethylacrylamide 와는 반응이 진행되지 않았다. 4-Bromophenol 은 acrylamide 와는 반응이 진행되지 않았고 N, N-diethylacrylamide 와는 비교적 좋은 반응성을 나타내어 50% 수득율로 N, N-diethyl-3-(4-hydroxyphenyl)-2-propenamides 를 얻었다. N-alkyl substituted acrylamides 와의 반응에서는 다른 브롬화 방향족화합물들과는 달리 N-cyclohexylacrylamide 와의 반응에서 가장 좋은 반응성을 나타내어 78%의 높은 수득율을 얻을 수 있었다.

4-Bromoaniline 의 경우 acrylamide 와 N, N-diethylacrylamide 와는 반응이 진행되지 않았다.

전자 받기인 nitro기로 치환된 3-과 4-bromonitrobenzene 은 모든 반응에서 좋은 반응성을 나타냈다. 특히 4-bromonitrobenzene 과 N-tert-butylacrylamide 와의 반응에서는 95%의 수득율로 (E)-N-tert-butyl-3-(4-nitrophenyl)-2-propenamides 를 얻었다.

그러나 2-bromobenzoic acid 는 acrylamide, N-alkyl substituted acrylamides 및 N, N-diethylacrylamide 와의 반응들에서 반응이 전혀 진

행되지 않았는데 이는 반응 도중 안정한 chelated organopalladium complex가 형성<sup>16</sup>된 것으로 생각된다.

이상과 같은 실험의 결과로부터 브롬화 방향족화합물들과 acrylamide 및 N-alkyl substituted acrylamides의 팔라듐 촉매에 의한 비닐화 반응은 선택적으로 진행되어 (E)-이성질체의 aryl conjugated enamides를 쉽게 합성할 수 있음을 알 수 있었다. 특히 전자 받게 기능기로 치환된 브롬화 방향족화합물과 N-alkyl substituted acrylamides를 반응물로 사용할 경우 가장 좋은 반응성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

본 연구는 문교부 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### 인용문헌

1. G. Pagani and L. Montanari, *Farmaco Ed. Sci.*, **28**, 231 (1973).
2. G. Pagani, G. Caccialanza and L. Montanari, *Farmaco Ed. Sci.*, **28**, 214 (1973).
3. A. Rahman and N. P. Laiseca, *Ann. Chem.*, **738**, 125 (1970).
4. S. Okamura and Y. Imanishi, *Kobunshi Kagaku*, **25**, 708 (1968).
5. K. Ito and T. Iida, *Synthesis*, 287 (1981).
6. A. V. Dombrovskii and N. O. Pastushak, *Zh. Obshch. Khim.*, **33**, 2950 (1963).
7. R. F. Heck, *Org. React.*, **27**, 345 (1982).
8. J. H. Lamneck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1106 (1954).
9. H. Gilman and A. H. Blatt, "Org. Synth.", 2nd Ed., Col. Vol. I, P. 135, John Wiley, New York, 1958.
10. H. Gilman and A. H. Blatt, "Org. Synth.", 2nd Ed., Col. Vol. I, P. 121, John Wiley, New York, 1958.
11. H. Gilman and A. H. Blatt, "Org. Synth.", 2nd Ed., Col. Vol. I, P. 123, John Wiley, New York, 1958.
12. A. I. Vogel, "A Textbook of Practical Organic Chemistry," 4th Ed., P. 627, John Wiley, New York, 1978.
13. H. Plaut and J. J. Ritter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4076 (1951).
14. M. M. Koton, T. A. Sokolova, M. N. Savitskaya, and T. M. Kiseleva, *Zh. Obshch. Khim.*, **27**, 2239 (1957).
15. E. H. Specht, A. Neuman and H. T. Neher, U. S. 2, 773, 063 (4.12. 1956).
16. B. A. Patel, C. B. Ziegler and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **42**, 3903 (1977).