

## 루테늄 촉매를 이용한 N-치환 과수소아제핀 유도체의 합성

沈相喆<sup>†</sup> · 鄒七熾 · 李昇燁 · 曹完鎬 · 許振豪<sup>\*</sup>

경북대학교 공과대학 공업화학과

<sup>\*</sup>경성대학교 공과대학 재료공학과

(1990. 7. 2 접수)

## Ruthenium Catalyzed Synthesis of N-Substituted Perhydroazepine Derivatives

Sang Chul Shim<sup>†</sup>, Chil Hoon Doh, Sung Yub Lee, Wan Ho Cho, and Keun Tae Huh<sup>\*</sup>

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

<sup>\*</sup>Department of Materials Science and Engineering, Kyungsung University, Pusan 608-736, Korea

(Received July 2, 1990)

**요 약.** 각종 일차아민과 1,6-헥산디올을 촉매량의  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{PR}_3$ 의 존재하 180°C에서 5시간 반응시켜 N-치환 과수소아제핀을 높은 수득률로 얻었다. 방향족 아민인 아닐린 유도체에 대해서는  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{PPh}_3$ 를 이용한 촉매계가 적당하고, 한편으로 지방족 아민에 대해서는  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{PBu}_3$ 를 이용한 촉매계가 효과적인 것으로 확인되었다. 이러한 차이점은 염기성이 작은 방향족 아민에 대해서는 염기성이 작은 포스핀 배위자인  $\text{PPh}_3$ 가 유용하고 염기성이 큰 지방족아민에 대해서는 염기성이 큰 포스핀 배위자인  $\text{PBu}_3$ 가 유용함을 알 수 있었다.

**ABSTRACT.** Primary amines react with 1,6-hexanediol at 180 °C for 5 h under argon atmosphere in the presence of both  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{PR}_3$  to give N-substituted perhydroazepine derivatives in good yields. For aromatic amines such as anilines,  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  combined with  $\text{PPh}_3$  showed the highest catalytic activity. On the other hand, in the reaction of aliphatic amines,  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  combined with  $\text{PBu}_3$  showed the highest catalytic activity. These differences may be attributed to the difference in the basicity of these amines. Less basic aromatic amines may require less basic phosphines, while more basic aliphatic amines may require more basic phosphines as the ligands.

### 서 론

N-치환 과수소아제핀(N-Substituted perhydroazepine) 유도체들은 제조제, 각성제, 산화방지제 등 다양한 용도에 따라 그 합성이 공업적으로 중요시되고 있다. 과수소아제핀 및 N-치환 과수소아제핀의 합성은 여러 종류의 카프로락탐의 환원<sup>1,2</sup>이나 과수소아제핀과 유기알라이드 물질과의 반응에 의해서 얻어진다<sup>3-5</sup>. 그러나 이러한 합성법은 적용이 제한되어 있거나 격렬한 조건이 요구된다. 예를 들면,

수소분위기 하에서 Raney-Cobalt 촉매를 사용하여 카프로락탐에서 과수소아제핀으로의 수산화는 아주 좋은 활성과 선택성을 주었다. 따라서 이러한 촉매로써 과수소아제핀으로부터 N-이소프로필 과수소아제핀의 합성은 이소프로필 알코올의 매체에서 190°C 10시간 반응시키면 좋은 수득률을 준다<sup>1</sup>. 그리고 리튬 알루미늄 하이드라이드( $\text{LiAlH}_4$ )는 카프로락탐 및 2-혹은 4-메틸 카프로락탐의 카보닐기를 효과적으로 환원 시켰다. 2,2-디페닐-4-(1-과수소아제피닐)

발로니트릴과 요오드메탄과의 반응은 대응하는 4차 암모늄염을 생성하는데 이 물질을 산화은과 물의 혼용물로 가열하여 1,1-디페닐-1-시안-2-부텐과 과수소아제핀을 얻었다. 그러나 이러한 반응은 낮은 수득률 때문에 합성자체는 실용성이 거의 없다. 할로아민에 대해서 할로겐의 질소 친핵치환 반응은  $SN_2$  반응 메커니즘을 따르며 염의 반응은 과수소아제핀을 주었다. 또, 수산화나트륨 혹은 탄산나트륨 존재 하에서 과수소아제핀과 브롬화알칸으로부터 N-치환 과수소아제핀 유도체를 합성<sup>6</sup>하였고 4-클로로니트로벤젠과 과수소아제핀을 산화 백금 촉매하에서 수소화시켜 N-(4-아미노페닐) 과수소아제핀을 합성<sup>7</sup>하였다. 과수소아제핀과 메틸벤질케톤을 고압솥 내에서 촉매를 사용하여 수소화시켜 3-페닐-2-과수소아제핀 프로판올을 합성<sup>8</sup>하였다. N-치환 과수소아제핀 유도체의 합성방법은 주로 할로알칸에 의한 과수소아제핀의 알킬화에 의한 방법들이 주된 것이었다.

최근에 Alper 등은 티오카프로락탐을  $Fe(CO)_5$ 와 반응시켜 탈황물질인 고리형 Schiff 염기의 생성물을 얻었다<sup>9</sup>. 본 연구자는  $HFe(CO)_4^-$  존재하에서 디부틸에테르 용매내에서 티오카프로락탐과 각종 알데히드를 반응시켜 탈황된 N-치환 과수소아제핀을 얻었다<sup>10</sup>. 아주 최근에 동일 환원시약을 이용하여 아디프 알데히드와 일차아민과의 반응으로부터 N-치환 과수소아제핀이 높은 수득률로 얻어졌다<sup>11</sup>. 본 연구팀의 한 연구자는 루테튬 촉매하에서 일차아민과 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올로부터 N-치환 피롤리딘<sup>12</sup> 및 피페리딘<sup>13</sup>이 선택적으로 얻어짐을 보고 하였다. 본 연구에서는 루테튬 존재하에서 각종 일차아민과 1,6-헥산디올로부터도 역시 N-치환 과수소아제핀유가 편리하게 합성됨을 상세히 검토하였다. 그 속보는 다른 논문에 인쇄 중에 있다<sup>14</sup>.

## 실 험

### 시약 및 기기

모든 생성물의 비점이나 융점은 보정하지 않았다.  $^1H$ -NMR 분석은 Varian EM 360(60 MHz) 및 Bruker AM 300(300 MHz) spectrometer를 이용했으며,  $^{13}C$ -NMR 분석은 Bruker AM 300(75.5 MHz) spectrometer를 사용하였고, 내부 표준물질로서 사메틸실란( $Si(CH_3)_4$ )을 사용하였다. Infrared 분석은 JASCO

A-202 double beam spectrophotometer를 이용하였다. GC-MASS 분석은 Shimadzu QP-1000 A를 사용하여 EI모드로 분석하였으며 가스크로마토그래피는 Shimadzu GC-3BT( $\phi 3\text{ mm} \times 3\text{ m}$ , Apiezon-L)로써 반응혼합물의 거동을 확인하였다. 원소분석은 경도 대학 미량분석 센터에 의뢰하여 행하였다.

$RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 와 1,6-헥산디올,  $PPh_3$ ,  $PBu_3$ ,  $P(OEt)_3$ , 각종 일차아민 및 dioxane은 Aldrich, WAKO, Sigma사의 화학제품을 사용하였다. 그 이외의 각종 용매는 보고된 정제법에 따라 정제하여 사용하였다.

### 루테튬 촉매를 이용한 1,6-헥산디올과 각종 아민과의 반응

아닐린과 1,6-헥산디올의 반응을 대표적인 예로 한다.

스테인레스 스틸 고압솥(100 ml, Parr. Ind. Co.)에 1,6-헥산디올(3.54 g, 30 mmol), 아닐린(1.86 g, 20 mmol),  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (0.04 g, 0.2 mmol),  $PPh_3$ (0.16 g, 0.6 mmol) 및 디옥산(5 ml)를 넣고 반응기를 조립한 후, 아르곤가스 10기압으로 2회 치환시킨다. 반응기를 180°C에서 교반하면서 5시간 동안 반응시켰다. 반응기를 냉각시킨 후 반응액을 회전증발기로 용매를 제거했다. 관크로마토그래피( $SiO_2$ , 에틸에테르/n-헥산=1/4)를 이용하여 N-페닐 과수소아제핀(3.05 g, 87%)을 분리했다. 이 외의 과수소아제핀유도체들도 동일한 방법으로 분리하였다.

합성된 화합물의 대표적인 스펙트라 데이터는 다음과 같다.

**N-Phenylperhydroazepine(1).** Bp 66°/0.18 mmHg;  $^1H$ -NMR( $CCl_4$ ):  $\delta$  1.01~1.57(m, 8H, 4  $CH_2$ ), 2.56(m, 4H, 2 $CH_2$ ), 6.52(m, 3H, 3CH), 7.03(m, 2H, 2CH).; MS(m/e): 175( $M^+$ ).; Anal Calcd. for  $C_{12}H_{17}N$ ; C, 82.29; H, 9.71; N, 8.00. Found: C, 82.27; H, 9.75; N, 7.98.

**N-(4-Tolyl)perhydroazepine(15).** Bp 62°/0.12 mmHg;  $^1H$ -NMR( $CCl_4$ ):  $\delta$  1.03~1.65(m, 8H, 4  $CH_2$ ), 2.24(s, 3H,  $CH_3$ ), 2.90(m, 4H, 2 $CH_2$ ), 6.53(m, 2H, 2CH), 6.89(m, 2H, 2CH).;  $^{13}C$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  21.05(q,  $CH_3$ ), 25.34(t, 2 $CH_2$ ), 30.90(t, 2 $CH_2$ ), 55.21(t, N-( $CH_2$ )<sub>2</sub>), 128.01(d, 2CH), 129.00(d, 2CH), 136.19(s, C), 137.64(s, C).; MS(m/e): 189( $M^+$ ).

**N-(4-Anisidyl)perhydroazepine(18).** Bp 87°/0.24 mmHg; <sup>1</sup>H-NMR(CCl<sub>4</sub>): δ 1.06~1.67(m, 8H, 4CH<sub>2</sub>), 2.90(m, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 3.74(s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.54(m, 4H, 4r); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 21.67(t, 2CH<sub>2</sub>), 34.66(t, 2CH<sub>2</sub>), 55.66(q, OCH<sub>3</sub>), 114.31(d, 2CH), 114.81(d, 2CH), 142.85(s, C); MS(m/e): 205(M<sup>+</sup>); Anal Calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO: C, 76.10; H, 9.27; N, 6.83. Found: C, 76.05; H, 9.24; N, 6.85.

**N-(4-Chlorophenyl)perhydroazepine(21).** Bp 75°/0.16 mmHg; <sup>1</sup>H-NMR(CCl<sub>4</sub>): δ 1.04~1.67(m, 8H, 4CH<sub>2</sub>), 2.78(m, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 6.54(m, 2H, 2CH), 7.03(m, 2H, 2CH); MS(m/e): 209(M<sup>+</sup>), 211(M<sup>+</sup>+2); Anal Calcd. for C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ClN: C, 68.90; H, 7.65; N, 6.70. Found: C, 68.82; H, 7.66; N, 6.72.

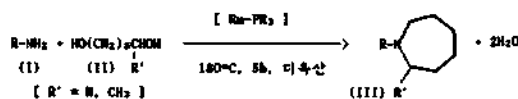
**N-Benzylperhydroazepine(23).** Bp 75°/0.25 mmHg; <sup>1</sup>H-NMR(CCl<sub>4</sub>): δ 1.59(m, 8H, 4CH<sub>2</sub>), 2.75(m, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 3.60(s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.29~7.33(m, 5H, Ar); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 25.32(t, 2CH<sub>2</sub>), 30.87(t, 2CH<sub>2</sub>), 54.19(t, N-(CH<sub>2</sub>)), 55.18(t, N-(CH<sub>2</sub>)), 126.79(d, CH), 128.06(d, 2CH), 140.59(s, C); MS(m/e): 189(M<sup>+</sup>); Anal Calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N: C, 82.48; H, 10.12; N, 7.40. Found: C, 82.49; H, 10.10; N, 7.41.

**N-(2-Penylethyl)perhydroazepine(28).** Bp

71~72°/0.18 mmHg; <sup>1</sup>H-NMR(CCl<sub>4</sub>): δ 1.07~1.72(m, 8H, 4CH<sub>2</sub>), 2.14~2.93(m, 8H, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 7.24(s, 5H, Ar); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 25.24(t, 2CH<sub>2</sub>), 30.83(t, 2CH<sub>2</sub>), 36.08(t, 2CH<sub>2</sub>), 51.20(t, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 54.42(t, N-CH<sub>2</sub>), 125.90(d, CH), 128.34(d, 2CH), 128.52(d, 3CH), 139.84(s, C); MS(m/e): 203(M<sup>+</sup>); Anal Calcd. for C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N: C, 82.76; H, 10.34; N, 6.90. Found: C, 82.81; H, 10.31; N, 6.88.

### 결과 및 고찰

디옥산 용매내에서 1,6-헥산디올(II)을 촉매량의 루테늄 존재하 180°C, 5시간 동안 일차 아민(I)과 반응시키면 선택적으로 N-치환 과수소아제핀 유도체(III)을 높은 수득률로 얻을 수 있었다.



방향족 아민으로 아닐린을 택하여 최적조건을 검토하였다(Table 1). RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>을 촉매로 사용하였을 경우는 N-페닐아제핀이 88% 얻어졌고 RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O와 PPh<sub>3</sub>을 조합한 촉매의 경우는 87%, 반응시간을 20시간으로 연장했을 경우는 92%의 수득률로 얻어졌다. RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O와 3배의 PPh<sub>3</sub>로부터

Table 1. Synthesis of N-substituted perhydroazepines from aromatic amines and diols<sup>a</sup>

Exp. No.	Aromatic amine	Catalyst	Product	Yield (%) <sup>b</sup>
1	Aniline	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	N-Phenylperhydroazepine	88
2	Aniline	RuCl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O + 3PPh <sub>3</sub>	N-Phenylperhydroazepine	87
3 <sup>c</sup>	Aniline	RuCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O + 3PPh <sub>3</sub>	N-Phenylperhydroazepine	92
4 <sup>d</sup>	Aniline	RuCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O + 3PPh <sub>3</sub>	N-Phenylperhydroazepine	64
5	Aniline	RuCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O + 3PBu <sub>3</sub>	N-Phenylperhydroazepine	9
6	Aniline	RuCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O + 1.5DPPE	N-Phenylperhydroazepine	7
7	Aniline	RuCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O + 3P(OEt) <sub>3</sub>	—	0
8	Aniline	RuCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	—	0
9	Aniline	—	—	0
10 <sup>e</sup>	Aniline	RuCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O + 3PPh <sub>3</sub>	N-Phenyl-2-Methylperhydroazepine	13
11	Aniline	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O + 3PPh <sub>3</sub>	—	0
12	Aniline	PdCl <sub>2</sub> + 2PPh <sub>3</sub>	—	0

<sup>a</sup> Aniline(20 mmol), diol(30 mmol), RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O(0.2 mmol), PPh<sub>3</sub>(0.6 mmol), dioxane (5 ml), 180 °C, 5h. <sup>b</sup> Isolated yield. <sup>c</sup> 20 h, <sup>d</sup> 150 °C, <sup>e</sup> 1,6-heptanediol.

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 가 형성되므로 같은 결과가 얻어질 수 있다<sup>15</sup>. 온도를 180°C에서 150°C로 낮출 경우에도 촉매의 활성은 유지되어 64%의 좋은 수득률을 주었다. 배위자를  $\text{PPh}_3$  대신에  $\text{PBu}_3$ 로 대치 했을 경우는 수득율이 9%, 1,2-디페닐포스포에탄(1,2-bis(diphenylphosphino)ethane, DPPE)의 경우는 7% 밖에 얻어지지 않았고  $\text{P}(\text{OEt})_3$ 는 전혀 생성물을 주지 않았다. 물론  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 만을 사용하거나, 촉매를 사용하지 않았을 경우에 생성물은 얻어지지 않았다. 이러한 결과로 보아 아닐린과 1,6-헵산디올의 반응에서의 촉매종은  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{PPh}_3$ 의 조합이 최적임을 알 수 있었다. 1,6-헵산디올 대신에 한 분자내에 이차알코올의 기를 가지는 1,6-헵탄디올(1,6-heptanediol)을 아닐린과 동일 촉매 존재하에서 반응시킨 결과 N-페닐-2-메틸과수소아제핀이 13% 얻어졌다. 이러한 결과는 루테늄 촉매에 의한 알코

올의 탈수소화가 1차 히드록시기보다는 2차 히드록시기가 산화 되기가 더 어렵고, 이차알코올로 산화된 케톤이 생성되어 고리화 될 때 입체장애의 영향도 작용한다고 볼 수 있다. 루테늄 촉매 대신에  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{PdCl}_2$ 를 사용하면 전혀 반응이 진행되지 않았다.

방향족아민인 아닐린에서 최적조건을 얻어 치환된 아닐린에 적용한 결과를 Table 2에 나타내었다. 틀루이딘의 경우는 오르토, 메타, 파라가 각각 35%, 65% 및 54%의 대응하는 N-치환토틸과수소아제핀이 얻어졌으며, 아니시딘의 경우는 각각 29%, 48% 및 78%의 N-치환 아니실과수소아제핀을 주었으며, 크로로아닐린의 경우는 N-치환 클로로페닐과수소아제핀을 각각 22%, 62% 및 65%의 수득률을 주었다.

이상의 결과는 치환기에 의한 입체장애의 영향이 존재함을 나타내고 있으나 유발효과(induction ef-

Table 2. Synthesis of N-substituted perhydroazepines from substituted anilines and diol<sup>a</sup>

Exp. No.	Amine	Catalyst	Product	Yield (%) <sup>b</sup>
13	<i>o</i> -Toluidine	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{PPh}_3$	N-(2-Tolyl)perhydroazepine	35
14	<i>m</i> -Toluidine	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{PPh}_3$	N-(3-Tolyl)perhydroazepine	65
15	<i>p</i> -Toluidine	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{PPh}_3$	N-(4-Tolyl)perhydroazepine	77
16	<i>o</i> -Anisidine	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{PPh}_3$	N-(2-Anisidyl)perhydroazepine	29
17	<i>m</i> -Anisidine	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{PPh}_3$	N-(3-Anisidyl)perhydroazepine	48
18	<i>p</i> -Anisidine	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{PPh}_3$	N-(4-Anisidyl)perhydroazepine	78
19	<i>o</i> -Chloroaniline	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{PPh}_3$	N-(2-Chlorophenyl)perhydroazepine	22
20	<i>m</i> -Chloroaniline	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{PPh}_3$	N-(3-Chlorophenyl)perhydroazepine	62
21	<i>p</i> -Chloroaniline	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{PPh}_3$	N-(4-Chlorophenyl)perhydroazepine	65
22	<i>p</i> -Aminopyridine	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{PPh}_3$	N-(4-pyridyl)perhydroazepine	23

<sup>a</sup> Amine(20 mmol), diol(30 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol),  $\text{PPh}_3$ (0.6 mmol), dioxane(5 ml), 180°C, 5h. <sup>b</sup> Isolated yield.

Table 3. Synthesis of N-substituted perhydroazepine from diols and aliphatic amines<sup>a</sup>

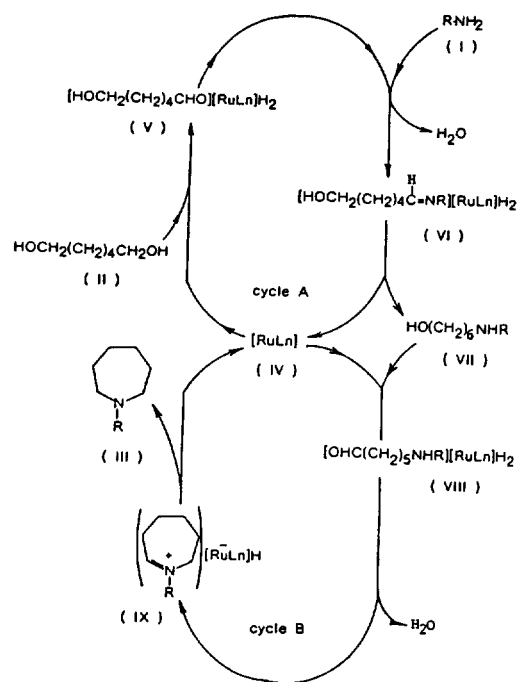
Exp. No.	Amine	Catalyst	Product	Yield (%) <sup>b</sup>
23	Benzylamine	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{PBu}_3$	N-Benzylperhydroazepine	44
24	Benzylamine	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 1.5 \text{ DPPE}$	N-Benzylperhydroazepine	34
25	Benzylamine	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{P}(\text{OEt})_3$	N-Benzylperhydroazepine	8
26	Benzylamine	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{PPh}_3$	N-Benzylperhydroazepine	12
27 <sup>c</sup>	Benzylamine	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{PBu}_3$	N-Benzyl-2-methylperhydroazepine	trace
28	2-Phenethylamine	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{PBu}_3$	N-(2-Phenethyl)perhydroazepine	35
29	Furfurylamine	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{PBu}_3$	N-Furfurylperhydroazepine	41
30	Laurylamine	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{PBu}_3$	N-Laurylperhydroazepine	24

<sup>a</sup> Amine (20 mmol), diol(30 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol), dioxane (5 ml), 180°C, 5h. <sup>b</sup> Isolated yield. <sup>c</sup> 1,6-heptanediol.

fect)는 거의 작용하지 않은 것 같다. 그러나 방향족아민의 어느 것도 쉽게 반응이 진행됨을 알 수 있다.

지방족아민으로써 벤질아민과 1,6-헥산디올을  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{PBu}_3$ 계의 촉매 존재하에서 반응시켜 N-벤질과수소아제핀을 44%의 수득률로 얻었으며 아닐린에서 활성이 좋지 않았던 DPPE는 벤질아민의 경우는 34%로 상당히 좋은 수득률을 주었다.  $\text{PBu}_3$  대신에  $\text{PPh}_3$ 의 경우는 12%,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ 의 경우는 8%의 수득률 밖에 얻지 못하였다.  $\text{P}(\text{OEt})_3$ 는 아닐린계에서는 전혀 활성이 없었다. benzylamine과 1,6-heptanediol과의 반응에서는 trace로 확인만 되었다. 2-펜테틸아민, 푸르푸릴아민 및 라우릴아민은  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{PBu}_3$ 계에서 각각 34%, 41%, 24%의 수득률을 얻었으며 전반적으로 방향족아민에 비해 낮은 수득률로 얻어짐을 알 수 있었다. 이상의 결과로써 방향족 아민은 루테늄- $\text{PPh}_3$ 계 촉매가 그리고 지방족 아민의 경우는 루테늄- $\text{PBu}_3$ 의 촉매가 N-치환과수소아제핀을 합성하는데 최적임을 알 수 있었다.

루테늄 존재하에서 일차아민과 1,6-hexanediol의



Scheme 1

반응 메커니즘을 보고된 문헌<sup>16,17</sup>들을 토대로 추정하여 Scheme 1과 같다.  $\text{PR}_3$ 와  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 가 반응하여 생성된 루테늄 착물(IV)이 1,6-헥산디올(II)의 1개의 히드록시기와 산화적부가에 의해 알콕소히드리도 루테늄 착물(V)이 생성되고  $\beta$ -제거에 의해 루테늄에 배워된 알데히드 알콕소착물이 얻어지고 아민(I)과 알데히드가 축합반응이 일어나고 Schiff 염기 착물(VI)이 생성되며 Schiff 염기 착물이 하이드리드 이동(hydride shift)에 의해 아미노알코올(VII) 유도체가 얻어진다. 나머지 1개의 히드록시기가 다시 반응하여 aldehydic 아민 착물(VIII)이 형성되고 분자내 고리화(intramolecular cyclization)에 의해 한 분자의 물이 빠지면서 임모늄염(immonium salt) 착물(IX)이 얻어지고 다시 수소 이동이 일어나서 N-치환 과수소아제핀이 생성한다고 추정한다.

과학재단의 유기반응연구센터 지원에 감사한다.

## 인용문헌

1. T. Kamiyama, M. Inoue, and S. Enomoto, *J. Synth. Org. Jpn.*, **36**, 65 (1978).
2. F. F. Blicke and N. J. Doorendos, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2317 (1954).
3. F. F. Blicke and E. P. Tsao, *ibid.*, **76**, 2203 (1954).
4. I. O. Sutherland in "Comprehensive Organic Chemistry", D. Barton and W. D. Ollis, eds, Pergamon, Oxford, Vol.2, p.20, 1979.
5. P. G. Sammes in "Comprehensive Organic Chemistry", D. Barton and W. D. Ollis, eds, Pergamon, Oxford, Vol.4, p.594, 1979.
6. R. Dupre, L. Calo, and Y. Martino, *Chem. Abstract*, **76**, 85678u (1972).
7. S. Farhat and L. Kelly, *ibid.*, **72**, 317647g (1968).
8. J. R. Bottu, *ibid.*, **74**, 7962u (1970).
9. H. Alper in "Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis" Academic press, Vol.2, p.149, 1978.
10. S. C. Shim, J. S. Lee, C. H. Doh, Y. K. Kwon, and Y. K. Yeo, *J. Kor. Chem. Soc.*, **33**, 439 (1989).
11. S. C. Shim, K. D. Kim, C. H. Doh, T. J. Kim, and H. K. Lee, *J. Heterocyclic Chem.*, **25**, 1333 (1988).

12. Y. Tsuji, Y. Yokoyama, K. T. Huh, and Y. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3456 (1987).
13. Y. Tsuji, K. T. Huh, Y. Ohsugi, and Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **50**, 1365 (1985).
14. S. C. Shim, C. H. Doh, B. W. Woo, K. T. Huh, W. H. Park, and H. S. Lee, *J. Mol. Cat.*, **62**, L11 (1990).
15. P. S. Hallman, T. A. Stephenson, and G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, **12**, 237 (1970).
16. Y. Sasson and J. Blum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 309 (1974).
17. M. F. Lappertand, and S. J. Miles, *J. Organomet. Chem.*, **212**, C1 (1981).