

단 신

새로운 2-(4-phenyl)Quinazolylacetonitrile 유도체들의 합성

김정환* · 남상욱
영남대학교 이과대학 화학과
(2003. 4. 1 접수)

Synthesis of New 2-(4-phenyl)Quinazolylacetonitrile Derivatives

Jung-Hwan Kim* and Sang-Uook Nam
Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea
(Received April 1, 2003)

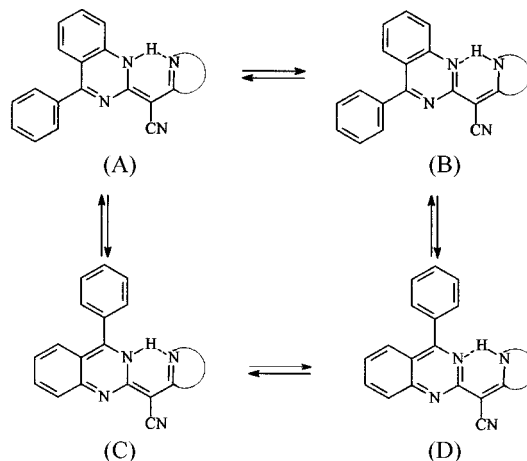
주제어: H-킬레이트, 폴리메틴, 2-(4-phenyl)quinazolylacetonitrile 유도체들

Keywords: H-Chelate, Polymethine, 2-(4-phenyl)Quinazolylacetonitrile Derivatives

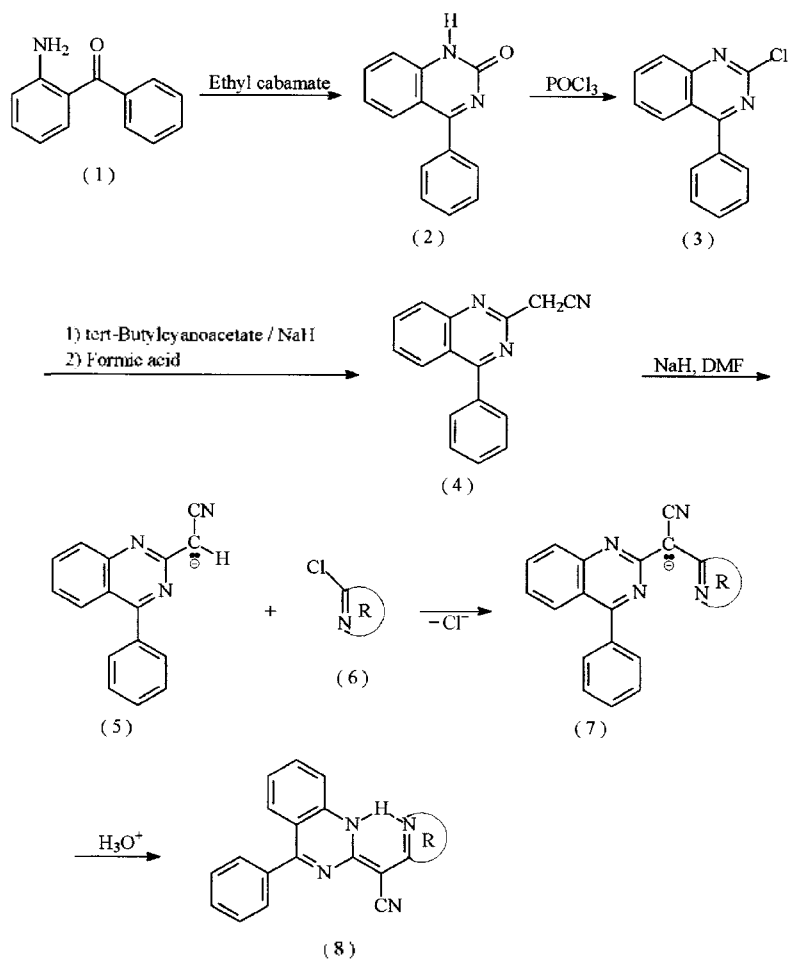
Haeberer에 의해서 2-quinoly-2(H)-quinolylideneacetonitrile 이 처음으로 합성된 후 본 연구자가 분자 내 에너지 전달 계를 연구하기 위하여 유사한 구조의 H-chelate 화합물들을 합성하였다.² 이들 화합물들은 polymethine 구조를 가진 우수한 발색단이었으나, 다양한 색상의 화합물을 합성할 수 없는 구조적 분체를 가지고 있었다. 따라서 본 연구자는 quinolyacetonitrile과 quinazolyacetonitrile에 여러 가지 친전자체들이 치환된 H-chelate 화합물들을 합성하여 물리적 성질들을 조사한 결과, 이들 H-chelate 화합물들이 polymethine 구조의 발색단이 될 수 있음을 알았다.^{3,4} 그러나 이들 화합물들의 대부분은 녹는점이 200 °C 이상이므로 수용액에서의 낮은 용해도 때문에 그 자체로서는 염료로 이용될 수 없다. 또 안료의 제조를 위해서도 분산성을 증가시킬 작용기의 도입이 필요하다. 이와 같이 염료와 안료 등으로 사용하기 위해서는, 필요한 작용기의 도입이 필수적이다. 또 친전자체에 도입되는 것보다는 quinolyacetonitrile이나 quinazolyacetonitrile 등의 친핵체에 작용기가 도입되는 것이 많은 유도체들을 합성하는데 도움이 된다. 따라서 본 연구에서는 여러 가지의 작용기 도입이 가능하도록 phenyl기가 도입된 2-(4-phenyl)quinazolyacetonitrile을 합성하였으며, 또 여러 가지 친전자체들로 만들어진 H-chelate 화합물들이 polymethine 구조의 발색단에 미칠 수 있는 영향과 물리적 성질들을 조사 연구하였다.

결과 및 고찰

¹H NMR 스펙트럼에 의한 구조확인. 2-(4-phenyl)-quinazolyacetonitrile 유도체들은 Scheme 1에 나타낸 4개의 tautomer 평형을 가질 수 있다. 이때 화합물 A와 B 또는 C와 D의 구조를 확인하기 위하여 본 연구자의 논문^{3,4}에서 사용한 방법을 응용한 결과, 화합물(8)은 N-H proton과 isoquinoline의 3번 proton 사이에 $J=5.19$ Hz의 ortho coupling을 발견할 수 있으므로 구조 B임을 알 수 있었다. 그러나 다른 화합물들은 N-H proton과



Scheme 1.



| 8 | R | Yield(%) ^a | 8 | R | yield(%) ^a |
|-----|---|-----------------------|-----|-------------------------|-----------------------|
| (a) | 2-Quinazolyl | 99 | (h) | 4-(2-phenyl)quinazolyl | 88 |
| (b) | 4-(6-chloro)pyrimidyl | 48 | (i) | 1-Isoquinolyl | 49 |
| (c) | 4-(6-chloro-2-phenyl)pyrimidyl | 56 | (j) | 1-(3-chloro)isoquinolyl | 89 |
| (d) | 4-(6-chloro-5-phenyl)pyrimidyl | 60 | (k) | 2-(6-chloro)pyridyl | 53 |
| (e) | 4-(6-chloro-2-methyl)pyrimidyl | 56 | (l) | 2-(6-chloro)pyrazyl | 77 |
| (f) | 4-(6-chloro-2,5-diphenyl)pyrimidyl | 37 | (m) | 2-Benzothiazolyl | 70 |
| (g) | 4-(6-chloro-5-benzyl-2-methyl)pyrimidyl | 78 | | | |

^a Yields of isolated product(s)

Scheme 2.

coupling할 수 있는 proton을 발견할 수 없으므로 대부분 구조 A임을 예상할 수 있었다. 또 2-(4-phenyl)-quinazolylacetonitrile 유도체에서 phenyl의 2번과 6번

proton들의 peak는 δ -7.83~7.93 ppm에서 나타나며, phenyl의 3번과 4번 그리고 5번 proton들의 peak는 δ -7.48~7.60 ppm에서 나타난다. 이것은 phenyl코리의 proton

들이 일정한 화학적 환경에 있지 않음을 나타낸다. 따라서 phenyl고리가 구조A에서 구조C로 또 구조B에서 구조D로 회전하고 있으므로, 구조 A와 C 또는 B와 D가 모두 가능하다. 본 실험에서 합성된 H-chelate 구조를 가진 화합물들은 δ 13.7 ppm과 17.3 ppm 사이에서 N-H의 proton peak를 확인할 수 있었다.

2-(4-phenyl)quinazolylacetonitrile 유도체들(8)의 합성. 본 실험에서 합성된 H-chelate 화합물들의 합성과정을 Scheme 2에 나타내었다. 반응물(6)에서 4,6-dichloropyrimidine류와 1,3-dichloroisoquinoline, 2,6-dichloropyridine 그리고 2,6-dichloropyrazine 등은 하나의 헤테로고리 방향족 화합물에 2개의 염소 원자가 결합된 화합물들이다. 이들 염소 원자들 중에서 하나의 염소 원자만 친핵체와 선택적으로 치환 반응될 수 있는 실험은 본 연구자의 논문에서 이미 수행하였다.³¹ 반응물(4)의 합성은 실험 부분에 나타내었으며, 반응물(6)의 합성에서 4,6-dichloropyrimidine, 4,6-dichloro-2-phenylpyrimidine, 4,6-dichloro-5-phenylpyrimidine, 4,6-dichloro-2-methyl pyrimidine, 4,6-dichloro-5-benzyl-2-methylpyrimidine, 4,6-dichloro-2,5-diphenylpyrimidine 그리고 2-chloroquinazoline¹⁵은 본 연구자의 논문에 의해서 합성되었다.^{3,5,6} 그리고 4-chloro-2-phenylquinazoline, 1-chloroisoquinoline, 1,3-dichloroisoquinoline, 2,6-dichloropyridine, 2,6-dichloropyrazine 그리고 2-chlorobenzothiazole 등은 Aldrich 제품을 사용하였다.

결 론

합성된 대부분의 H-chelate 화합물들이 Scheme 1에 있는 구조 A임을 ¹H NMR 스펙트럼으로 알 수 있기 때문에 polymethine 구조의 발색단이 될 수 있다. 또 구조 A에서 구조 C로 회전이 일어날 경우에도 polymethine의 구조에는 변함이 없음을 Scheme 1에서 알 수 있다. 그러나 화합물(8)과 같이 친전자체가 2-chloroquinoline인 경우 ¹H NMR 스펙트럼에 의해서 구조 B임을 알 수 있었다. Scheme 1에 나타낸 구조 B는 구조 A와는 다른 polymethine의 구조를 나타내므로 화합물(8)과 같은 H-chelate 화합물들은 전혀 다른 발색단이 될 수 있다. 또 구조 B에서 구조D로 회전이 일어날 경우에도 구조 B와 동일한 발색단의 구조를 가진다. 따라서 친전자체의 종류에 따라 발색단의 구조가 바뀔 수도 있으므로 각 화합물에 대한 구조 확인이 필요함을 알 수 있었

다. 그리고 2-(4-phenyl)quinazolylacetonitrile의 phenyl기 또는 H-chelate 화합물들의 phenyl기에 -SO₂Cl기를 도입한 다음 3-aminopropanol 등을 치환시켜 분산성을 증가시킬 수 있다. 또 반응성기를 도입하여 반응성 염료를 만들 수도 있다. 마찬가지로 1개 또는 2개의 -SO₂H기를 도입하여 용해도를 조절할 수도 있다. 이와 같이 phenyl기에 필요한 작용기의 도입이 가능하므로 합성된 H-chelate 화합물들은 염료 또는 안료 등으로 이용할 수 있을 것이다.

실 험

¹H NMR 스펙트럼은 Bruker AM-300, mass 스펙트럼은 Shimadzu GCQP-100, 원소분석은 FISON의 EA 1108을 사용하여 얻었으며, 녹는점 측정은 Electrothermal IA 9100을 사용하였다.

반응물(4): 본 연구자의 논문에 소개된 방법⁴과 문헌³²을 참고하여 합성하였다. 즉 o-aminobenzophenone과 ethyl cabamate를 반응 시켜 반응물(2)를 만든 다음 POCl₃/PCl₅로 염소화반응시켜 2-chloro-4-phenylquinazoline을 얻는다. 또 반응물(3)을 본 연구자의 논문에 소개된 방법^{6,9}과 같이, tert-butyleanoacetate로 친핵성 치환반응 시킨 다음 formic acid로 가수분해 시켜 얻을 수 있었다. mp 112~114 °C; ¹H NMR(CDCl₃): δ 8.15~8.08 (m, 2H, H5, H6), 7.93(d, J=8.0, 1H, H8), 7.80~7.75 (m, 2H, H2, H6, phenyl), 7.62(t, J=8.0, 1H, H7), 7.66~7.55 (m, 3H, H3, H4, H5, phenyl), 4.28 (s, 2H, CH₂CN).

2-(4-phenyl)quinazolylacetonitrile 유도체들(8)의 합성 방법은 본 연구자의 논문에 소개된 내용과 거의 동일하다.^{2,6,9} 즉 무수 DMI에 NaH를 반응물보다 1.5배 mol 더 많이 넣고 -15 °C에서 반응물(4)를 가하여 30분 동안 교반한다. 이 반응물(5)에 친전자체인 반응물(6)을 넣고 적당한 반응 온도와 반응 시간으로 반응시킨 다음 아세트산 수용액에 반응물을 부어 결정을 석출시킨다. 생성된 결정은 재결정으로 정제한다. 이와 유사한 방법으로 다음 화합물들을 합성하였다.

α -(4-phenyl-2-quinazolinylidene)-2-quinazolineacetonitrile(8a)의 합성. 2-(4-phenyl)quinazolylacetonitrile (2.45 g, 10 mmol)과 2-chloroquinazoline(1.64 g, 10 mmol)을 75 °C에서 6시간 동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH₂CN으로 재결정하였다. 수득량: 3.72 g (99%); mp 303~304 °C(decomp.); Anal. Calcd for C₂₁H₁₅N₅: C,

77.20; 11, 4.05; N, 22.80). Found: C, 77.08; H, 3.84; N, 22.58; MS(70 eV): m/z (%) 373(M⁺, 32), 372(100), 371(58), 347(17), 346(18), 18(27); ¹H NMR (CDCl₃): δ 15.71(br. s, 1H, NH), 9.24(s, 1H, H4, quinazoline), 8.01(d, *J*-8.0, 1H, H5), 7.927.89(m, 2H, H2, H6, phenyl), 7.80-7.77(m, 2H, H5, H7, quinazoline), 7.67(t, *J*-8.0, 1H, H6), 7.57-7.52(m, 3H, H4, H5, phenyl), 7.45(d, *J*-8.0, 1H, H8, quinazoline), 7.38-7.33(m, 2H, H8 and H6, quinazoline), 7.62(t, *J*-8.0, 1H, H7).

α-(4-phenyl-2-quinazolinyldene)-4-(6-chloro)pyrimidylacetonitrile(8b)의 합성. 2-(4-phenyl)quinazolylacetonitrile(3.00 g, 12.2 mmol)과 4,6-dichloropyrimidine(1.80 g, 12.2 mmol)을 10 °C에서 4시간 동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH₃CN으로 재결정하였다. 수득량: 2.09 g (48); mp 319-321 °C (decomp.); Anal. Calcd for C₂₀H₁₂N₃Cl: C, 67.14; H, 3.38; N, 19.57. Found: C, 67.06; H, 3.23; N, 19.39; MS(70 eV): m/z (%) 359(7), 358(M⁺, 34), 357(29), 356(100), 355(17), 321(16), 18(81); ¹H NMR (CDCl₃): δ 14.98(br. s, 1H, NH), 8.77(s, 1H, H2, pyrimidine), 7.97(d, *J*-8.0, 1H, H6), 7.89-7.86(m, 2H, H2, H6, phenyl), 7.80(t, *J*-8.0, 1H, H6), 7.607.58(m, 3H, H3, H4, H5, phenyl), 7.54(s, 1H, H5, pyrimidine), 7.50(d, *J*-8.0, 1H, H8), 7.37(t, *J*-8.0, 1H, H7).

α-(4-phenyl-2-quinazolinyldene)-4-(6-chloro-2-phenyl)pyrimidylacetonitrile(8c)의 합성. 2-(4-phenyl)quinazolylacetonitrile(2.00 g, 8.2 mmol)과 4,6-dichloro-2-phenylpyrimidine(1.86 g, 8.3 mmol)을 25 °C에서 4시간 동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH₃CN으로 재결정하였다. 수득량: 1.98 g (56%); mp 306-308 °C (decomp.); Anal. Calcd for C₂₆H₁₆N₃Cl: C, 71.97; H, 3.72; N, 16.14. Found: C, 71.86; H, 3.54; N, 16.15; MS(70 eV): m/z (%) 435(10), 434(M⁺, 37), 433(33), 432(100), 431(7), 397(8), 18(23); ¹H NMR (CDCl₃): δ 15.52(br. s, 1H, NH), 8.36-8.32(m, 2H, H2, H6, phenyl of pyrimidine), 7.98(d, *J*-8.0, 1H, H5), 7.91-7.87(m, 2H, H2, H6, phenyl of quinazoline), 7.81(t, *J*-8.0, 1H, H6), 7.73-7.60(m, 6H, H3, H4, H5, H7, phenyl of quinazoline and pyrimidine), 7.49(s, 1H, H5, pyrimidine), 7.44(d, *J*-8.0, 1H, H8), 7.38(t, *J*-8.0, 1H, H7).

α-(4-phenyl-2-quinazolinyldene)-4-(6-chloro-5-phenyl)pyrimidylacetonitrile(8d)의 합성. 2-(4-phenyl)quinazolylacetonitrile(2.00 g, 8.2 mmol)과 4,6-dichloro-5-

phenylpyrimidine(1.86 g, 8.3 mmol)을 25 °C에서 9시간 동안 반응시켰다. 생성된 결정은 toluene으로 재결정하였다. 수득량: 2.11 g(60%); mp 285-287 °C; Anal. Calcd for C₃₀H₁₆N₃Cl: C, 71.97; H, 3.72; N, 16.14. Found: C, 71.50; H, 3.54; N, 15.92; MS(70 eV): m/z (%) 435(8), 434(M⁺, 35), 433(34), 432(100), 431(20), 406(12), 207(19), 206(47); ¹H NMR (CDCl₃): δ 15.80(br. s, 1H, NH), 8.76(s, 1H, H2, pyrimidine), 7.99(d, *J*-8.0, 1H, H5), 7.88-7.83(m, 2H, H2, H6, phenyl of quinazoline), 7.79(t, *J*-8.0, 1H, H6), 7.66(d, *J*-8.0, 1H, H8), 7.61-7.48(m, 6H, H3, H3, H4, H4, H5, H5, phenyl of quinazoline and pyrimidine), 7.73(t, *J*-8.0, 1H, H7).

α-(4-phenyl-2-quinazolinyldene)-4-(6-chloro-2-methyl)pyrimidylacetonitrile(8e)의 합성. 2-(4-phenyl)quinazolylacetonitrile(1.65 g, 6.7 mmol)과 4,6-dichloro-2-methylpyrimidine(1.09 g, 6.7 mmol)을 25 °C에서 15시간 동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH₃CN으로 재결정하였다. 수득량: 1.40 g(56%); mp 295-297 °C; Anal. Calcd for C₂₁H₁₄N₃Cl: C, 67.84; H, 3.80; N, 18.83. Found: C, 67.78; H, 3.68; N, 18.84; MS(70 eV): m/z (%) 372(M⁺, 21), 371(16), 370(63), 28(6), 18(100); ¹H NMR (CDCl₃): δ 15.60(br. s, 1H, NH), 7.97(d, *J*-8.0, 1H, H5), 7.90-7.85 (m, 2H, H2, H6, phenyl), 7.80(t, *J*-8.0, 1H, H6), 7.59-7.53 (m, 3H, H3, H4, H5, phenyl), 7.44(d, *J*-8.0, 1H, H8), 7.37(t, *J*-8.0, 1H, H7), 7.34(s, 1H, H5, pyrimidine) 2.74(s, 3H, CH₃).

α-(4-phenyl-2-quinazolinyldene)-4-(6-chloro-2,5-diphenyl)pyrimidylacetonitrile(8f)의 합성. 2-(4-phenyl)quinazolylacetonitrile(2.00 g, 8.2 mmol)과 4,6-dichloro-2,5-diphenylpyrimidine(2.45 g, 8.2 mmol)을 25 °C에서 10시간 동안 반응시켰다. 생성된 결정은 toluene으로 재결정하였다. 수득량: 1.52 g(37%); mp 253-255 °C; Anal. Calcd for C₃₇H₂₀N₃Cl: C, 75.36; H, 3.95; N, 13.73. Found: C, 75.29; H, 3.89; N, 13.55; MS(70 eV): m/z (%) 510(M⁺, 12), 509(37), 508(39), 507(100), 506(9), 432(10), 372(17), 371(13), 370(47), 92(26), 91(13), 18(38); ¹H NMR (CDCl₃): δ 16.22(br. s, 1H, NH), 7.99(d, *J*-8.0, 1H, H5), 7.87-7.83 (m, 2H, H2, H6, phenyl of quinazoline), 7.77(t, *J*-8.0, 1H, H6), 7.65-7.62(m, 2H, H2, H2, diphenyl of pyrimidine), 7.59-7.43(m, 9H, H3, H3, H3, H4, H4, H4, H5, H5, diphenyl of pyrimidine and phenyl of quinazoline), 7.38(d, *J*-8.0, 1H, H8), 7.36(t, *J*-8.0, 1H, H7).

α -(4-phenyl-2-quinazolinyldene)-4-(6-chloro-5-benzyl-2-methyl)pyrimidylacetonitrile(8g)의 합성.

2-(4-phenyl)quinazolylacetonitrile(2.00 g, 8.2 mmol)과 4,6-dichloro-5-benzyl-2-methylpyrimidine(2.10 g, 8.3 mmol)을 25 °C에서 25시간 동안 반응시켰다. 생성된 결정은 toluene으로 재결정하였다. 수득 량: 2.21 g(78%); mp 291-293 °C; Anal. Calcd for $C_{28}H_{19}N_5Cl$: C, 72.80; H, 4.36; N, 15.16. Found: C, 72.71; H, 4.28; N, 15.05; MS (70 eV): m/z (%) 462(M⁺, 9), 461(34), 460(32), 459(90), 458(6), 425(13), 206(13), 44(15), 18(100); ¹H NMR (CDCl₃): δ 17.22(br. s, 1H, NH), 8.01(d, *J*-8.0, 1H, H5), 7.89-7.85(m, 2H, H2, H6, phenyl), 7.80(d, *J*-8.0, 1H, H6), 7.60-7.54(m, 4H, H8 and H3, H4, H5, phenyl), 7.39(t, *J*-8.0, 1H, H7), 7.317.18(m, 5H, H2, H3, H4, H5, H6, benzyl), 4.77(s, 2H, CH₂, benzyl), 2.72(s, 3H, CH₃).

 α -(4-phenyl-2-quinazolinyldene)-4-(2-phenyl)quinazolylacetonitrile(8h)의 합성.

2-(4-phenyl)quinazolylacetonitrile (1.50 g, 6.1 mmol)과 4-chloro-2-phenylquinazoline(1.47 g, 6.1 mmol)을 25 °C에서 24시간 동안 반응시켰다. 생성된 결정은 ethanol로 재결정하였다. 수득 량: 2.42 g (88%); mp 274-276 °C; Anal. Calcd for $C_{30}H_{19}N_5$: C, 80.16; H, 4.26; N, 15.58. Found: C, 80.03; H, 4.12; N, 15.37; MS(70 eV): m/z (%) 449(M⁺, 23), 448(66), 447(10), 126(8), 60(12), 44(28), 43(33), 32(20), 31(34), 28(10), 18(100); ¹H NMR (CDCl₃): δ 17.24(br. s, 1H, NH), 9.57(d, *J*-8.0, 1H, H5, 2-phenylquinazoline), 8.35-8.31(m, 2H, H2, H6, phenyl of 2-phenylquinazoline), 8.12(d, *J*-8.0, 1H, H5), 8.07-7.92(m, 2H, H7, H8, 2-phenylquinazoline), 7.92-7.87(m, 2H, H2, H6, phenyl of 4-phenylquinazoline), 7.80(t, *J*-8.0, 1H, H6) 7.747.68(m, 3H, H3, H4, H5, phenyl of 2-phenylquinazoline), 7.59(t, *J*-8.0, 1H, H6, 2-phenylquinazoline), 7.59-7.53(m, 3H, H3, H4, H5, phenyl of 4-phenylquinazoline), 7.48(d, *J*-8.0, 1H, H8), 7.40(t, *J*-8.0, 1H, H7).

 α -(4-phenyl-2-quinazolinyldene)-1-isoquinolylacetonitrile(8i)의 합성.

2-(4-phenyl)quinazolylacetonitrile (1.50 g, 6.1 mmol)과 1-chloroisoquinoline(1.00 g, 6.1 mmol)을 70 °C에서 24시간 동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH₃CN으로 재결정하였다. 수득 량: 1.11 g (49%); mp 268-270 °C; Anal. Calcd for $C_{25}H_{16}N_4$: C, 80.63; H, 4.33; N, 15.04. Found: C, 80.49; H, 4.24; N, 15.02; MS (70 eV): m/z (%) 372(M⁺, 17), 371(62), 370(147), 345(16),

18(100); ¹H NMR(CDCl₃): δ 16.85(br. s, 1H, NH), 9.72(d, *J*-8.2, 1H, H8, isoquinoline), 8.06(d, *J*-8.0, 1H, H5), 7.93-7.89(m, 2H, H2, H6, phenyl), 7.78(t, *J*-8.0, 1H, H6), 7.71-7.65(m, 3H, H5, H6, H7, isoquinoline), 7.57-7.52(m, 3H, H3, H4, H5, phenyl), 7.49(d, *J*-8.0, 1H, H8), 7.46(dd, *J*-5.19, 6.71, 1H, H3, isoquinoline), 7.40(t, *J*-8.0, 1H, H7), 6.85(d, *J*-6.71, 1H, H4, isoquinoline).

 α -(4-phenyl-2-quinazolinyldene)-1-(3-chloro)isoquinolylacetonitrile(8j)의 합성.

2-(4-phenyl)quinazolylacetonitrile(1.50 g, 6.1 mmol)과 1,3-dichloroisoquinoline (1.21 g, 6.1 mmol)을 25 °C에서 7시간 동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH₃CN으로 재결정하였다. 수득 량: 2.21 g(89%); mp 260-262 °C; Anal. Calcd for $C_{25}H_{15}N_4Cl$: C, 73.80; H, 3.72; N, 13.77. Found: C, 73.82; H, 3.71; N, 13.78; MS(70 eV): m/z (%) 407(M⁺, 10), 406(12), 405(33), 371(18), 18(100); ¹H NMR(CDCl₃): δ 16.46(br. s, 1H, NH), 9.52(d, *J*-8.2, 1H, H8, isoquinoline), 7.91-7.84(m, 4H, H5 and H2, H6, H7, isoquinoline), 7.59(d, *J*-8.0, 1H, H8), 7.56-7.49(m, 3H, H3, H4, H5, phenyl), 7.34(t, *J*-8.0, 1H, H7), 7.27(s, 1H, H4, isoquinoline).

 α -(4-phenyl-2-quinazolinyldene)-2-(6-chloro)pyridylacetonitrile(8k)의 합성.

2-(4-phenyl)quinazolylacetonitrile (1.50 g, 6.1 mmol)과 2,6-dichloropyridine(0.90 g, 6.1 mmol)을 25 °C에서 24시간 동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH₃CN으로 재결정하였다. 수득 량: 1.15 g(53%); mp 282-284 °C; Anal. Calcd for $C_{21}H_{13}N_4Cl$: C, 70.69; H, 3.67; N, 15.70. Found: C, 70.58; H, 3.51; N, 15.71; MS (70 eV): m/z (%) 358(8), 37(M⁺, 36), 356(32), 355(100), 354(21), 41(26), 18(56); ¹H NMR(CDCl₃): δ 14.41(br. s, 1H, NH), 7.89-7.82(m, 3H, H5 and H2, H6, phenyl), 7.69(t, *J*-8.0, 1H, H6), 7.63(d, *J*-7.2, 1H, H3, pyridine), 7.57-7.50(m, 4H, H3, H4, H5, phenyl and H5, pyridine), 7.34(d, *J*-8.0, 1H, H8), 7.23(t, *J*-8.0, 1H, H7), 6.99(t, *J*-7.2, H4, pyridine).

 α -(4-phenyl-2-quinazolinyldene)-2-(6-chloro)pyrazylacetonitrile(8l)의 합성.

2-(4-phenyl)quinazolylacetonitrile (1.50 g, 6.1 mmol)과 2,6-dichloropyrazine(0.91 g, 6.1 mmol)을 25 °C에서 8시간 동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH₃CN으로 재결정하였다. 수득 량: 1.67 g(77%); mp 265-267 °C; Anal. Calcd for $C_{20}H_{12}N_4Cl$: C, 67.14; H, 3.38; N, 19.57. Found: C, 66.98; H, 3.28; N, 19.53; MS(70 eV): m/z (%) 358(M⁺, 16), 357(17), 356(49), 355(19),

295(10), 28(7), 18(100); $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 13.78(br. s, 1H, NH1), 8.85(s, 1H, 113, pyrazine), 8.17(s, 1H, 115, pyrazine), 7.90(d, $J=8.0$, 1H, H5), 7.89-7.85(m, 2H, H2, H6, phenyl), 7.75(t, $J=8.0$, 1H, H6), 7.58-7.52(m, 3H, H3, H4, H5, phenyl), 7.37(d, $J=8.0$, 1H, H8), 7.31(t, $J=8.0$, 1H, H7).

α -(4-phenyl-2-quinazolinyldene)-2-benzothiazolylacetonitrile(8m)의 합성. 2-(4-phenyl)-quinazolyl-acetonitrile (1.50 g, 6.1 mmol)과 2-chlorobenzothiazole(0.91 g, 6.1 mmol)을 25 °C에서 20시간 동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH_3CN 으로 재결정하였다. 수득량: 1.61 g(70%); mp 288-290 °C; Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$: C, 73.00; H, 3.73; N, 14.80. Found: C, 72.84; H, 3.65; N, 14.78; MS(70 eV): m/z (%) 379(12), 378(M^+ , 32), 377(100), 376(17); $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 14.60(br. s, 1H, NH1), 7.92(d, $J=8.0$, 1H, H5), 7.89-7.82(m, 4H, H2, H6, phenyl and H4, H7, benzothiazole), 7.80(t, $J=8.0$, 1H, H6), 7.60-7.54(m, 4H, H5 and H3, H4, H5, phenyl), 7.45(t, $J=8.0$, 1H, H7), 7.36-7.31(m, 2H, 115, 116, benzothiazole).

인용문헌

1. Borror, A. L.; Haebeler, A. F. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 243.
2. Kim, J. H.; Seo, J. H. *J. Korean Chem. Soc.* **1990**, *34*, 6, 637.
3. Kim, J. H.; Min, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **2001**, *45*, 3, 277.
4. Kim, J. H.; Min, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **2001**, *45*, 6, 532.
5. Kim, J. H.; Choi, W. Y. *J. Nat. Sciences Yeungnam University* **1993**, *13*, 205.
6. Kim, J. H.; Han, M. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1996**, *40*, 4, 249.
7. Schofield, K. *J. Chem. Soc.* **1952**, 1927.
8. Lange, N. A.; Sheibley, F. E. *Organic Synthesis Coll.* Vol. 2, 79.
9. Kim, J. H.; Kim, J. O. *J. Korean Chem. Soc.* **2000**, *44*, 3, 294.