

새로운 BF₂-Chelate 화합물들의 합성

김정환* · 김영은
영남대학교 이과대학 화학과
(2004. 3. 19 접수)

Synthesis of New BF₂-Chelate Compounds

Jung-Hwan Kim* and Yeung-Eun Kim

Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea
(Received March 19, 2004)

요약. BF₂-chelate 형태의 4-pyrimidylideneacetonitrile 유도체들은 4-pyrimidylideneacetonitrile 유도체들의 H-chelate 화합물들과 boron trifluoride diethyl etherate를 반응시켜 얻을 수 있었다. 또 이들 H-chelate 화합물들은 2-cyanomethylpyridine 유도체들에 여러가지 친전자체들 즉 4,6-dichloropyrimidine, 4,6-dichloro-2-methylpyrimidine, 4,6-dichloro-2-heptadecylpyrimidine, 4,6-dichloro-2-phenylpyrimidine, 4,6-dichloro-5-phenylpyrimidine 그리고 4,6-dichloro-2,5-diphenylpyrimidine을 친전자성 치환반응시켜 만들었다. 화합물에 대한 구조는 분광학적인 방법으로 분석하였다.

주제어: H-킬레이트, BF₂-킬레이트, 2-(1-BF₂)Pyridyl-4-(6-chloro)pyrimidylideneacetonitrile 유도체들

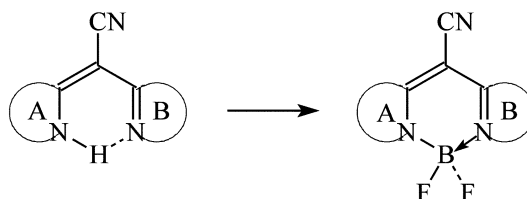
ABSTRACT. 4-pyrimidylideneacetonitrile derivatives containing BF₂-chelate have been synthesized from H-chelates of 4-pyrimidylideneacetonitrile derivatives and boron trifluoride diethyl etherate. These H-chelates were prepared by the electrophilic substitution of 2-cyanomethylpyridine derivatives with electrophiles such as 4,6-dichloropyrimidine, 4,6-dichloro-2-methylpyrimidine, 4,6-dichloro-2-heptadecylpyrimidine, 4,6-dichloro-2-phenylpyrimidine, 4,6-dichloro-5-phenylpyrimidine and 4,6-dichloro-2,5-diphenylpyrimidine. Structures of the target molecules were identified by spectra methods.

Keywords: H-Chelate, BF₂-Chelate, 2-(1-BF₂)Pyridyl-4-(6-chloro)pyrimidylideneacetonitrile Derivatives

서론

2-Quinolyacetonitrile 유도체들과 2-quinazolyacetonitrile 유도체들¹ 그리고 2-(4-phenyl)quinazolyl-acetonitrile 유도체들이 polymethine 구조의 우수한 발색단이 될 수 있음을 본 연구자의 논문에서 알 수 있었다. 이들 H-chelates 화합물들은 산이나 염기에 대해 불안정할 뿐만 아니라 약한 수소결합 때문에 비틀림 구조가 쉽게 만들어질 수 있으므로 전자 및 에너지의 이동이 어렵게 된다. 그러나 Scheme 1과 같이 H-chelate 화합물의 질소-수소결합 대신에 더 센 질소-붕소결합을 가진 BF₂-chelate 화합물은 더 큰 화학적 안정성을 나타낼 수 있다. 또 비

틀림의 방해요. 평면구조에 가까운 conjugated system 분자가 만들어질 수 있기 때문에 전자 및 에너지의 이동이 쉬워진다. 따라서 본 실험에서는 여러가지 BF₂-chelate 화합물들을 합성한 다음 화합물들에 대한 구조 확인과 물리적 성질을 연구하였다.



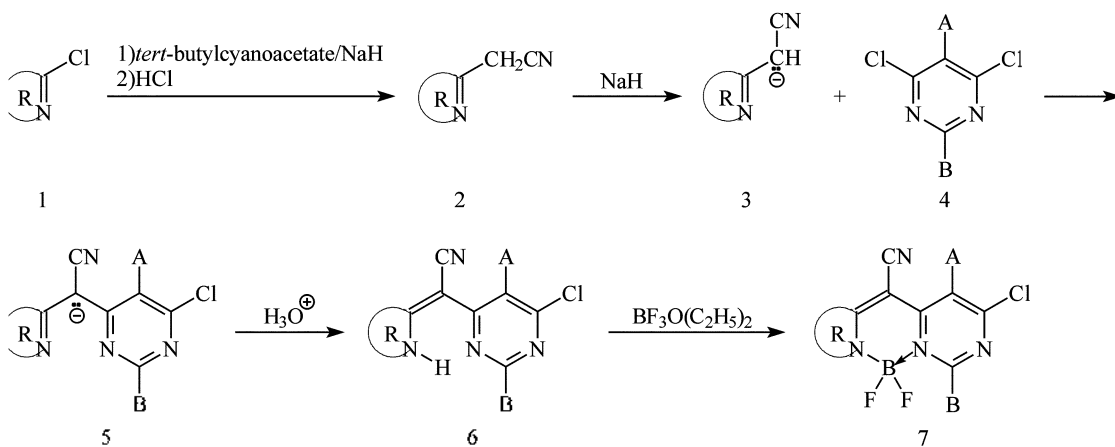
Scheme 1.

결과 및 고찰

¹H NMR 스펙트럼에 의한 구조확인. 화합물 2-(1-BF₂)quinolyl-4-(6-chloro)pyrimidylidenacetonitrile 에서는 불소의 핵과 quinoline의 8번 proton 사이에 direct coupling에 의한 broad한 peak가 나타나지만 primidine의 2번 proton과는 coupling이 일어나지 않았다. 또 2-(1-BF₂-6-methyl)pyridyl-4-(6-chloro)pyrimidylidenacetonitrile의 경우 pyridine의 methyl기는 singlet의 peak로 나타나지 않고 J_{HH} 3Hz의 triplet의 peak가 나타남을 볼 수 있었다. 이것은 pyridine의 methyl proton들이 불소의 핵과 coupling을 하기 때문이다. 그리고 2-(1-BF₂-quinolyl-4-(6-chloro-2-methyl)pyrimidylidenacetonitrile의 경우에는 pyrimidine의 methyl proton들이 J_{HH}=3Hz의 coupling constant 값을 나타내었다. 이와 같이 BF₂-chelate 화합물들의 ¹H NMR 스펙트럼에서는 불소의 핵

과 proton들 사이에 “direct” 상호작용에 의한 coupling이 일어남을 알 수 있었다. 이밖에 H-chelate 화합물들과 BF₂-chelate 화합물들의 ¹H NMR 스펙트럼을 비교해보면, BF₂기가 결합된 분자에서는 proton들의 화학적 이동값이 모두 낮은 자기장쪽으로 이동하였다. 이것은 BF₂기가 전자를 잡아당기는 작용기임을 증명하는 것이다.

합성. 본 실험에서 합성된 BF₂-chelate 화합물들의 합성과정은 Scheme 2에 나타내었다. 친핵체인 화합물 2의 합성은 Hacbrer¹와 본 연구자의 논문에 의해서 합성되었다.³⁶ 즉 2-cyanomethylpyridine과 2-cyanomethyl-6-methylpyridine은 2-chloropyridine과 2-chloro-6-methylpyridine을 각각 *tert*-butylcyanoacetate로 반응시킨 다음 염산으로 가수분해시키 얻을 수 있다. 또 2-cyanomethyl-quinolinc은 본 연구자의 논문에서 합성된 것을 사용하였다.¹ 화합물 4에서 4,6-dichloropyrimidine, 4,6-dichloro-2-methylpyrimidine, 4,6-dichloro-2-phenylpyrimidine, 4,6-



R = pyridyl, 6-methylpyridyl, quinolyl
A = H, Phenyl
B = H, methyl, phenyl, heptadecyl

7	R	A	B	Yield(%) ^a	mp. (°C)
(a)	quinolyl	H	CH ₃	76	268.0~270.0
(b)	quinolyl	H	H	85	283.0~285.0
(c)	quinolyl	phenyl	H	89	298.0~300.0
(d)	quinolyl	H	heptadecyl	86	138.0~140.0
(e)	pyridyl	H	H	75	212.0~214.0
(f)	pyridyl	H	heptadecyl	78	104.0~106.0
(g)	pyridyl	H	phenyl	82	238.0~240.0
(h)	pyridyl	phenyl	H	86	233.0~235.0
(i)	6-methylpyridyl	phenyl	phenyl	84	215.0~217.0
(j)	6-methylpyridyl	H	CH ₃	65	268.0~270.0
(k)	6-methylpyridyl	H	H	72	226.0~228.0

^aYields of isolated product(s)

Scheme 2.

dichloro-5-phenylpyrimidine 그리고 4,6-dichloro-2,5-diphenylpyrimidine은 Aldrich 제품을 사용하였으며, 4,6-dichloro-2-heptadecylpyrimidine은 본 연구자의 논문에 의해서 합성되었다.^{1,2,3} 화합물 5의 합성에서는 친전자체가 4,6-dichloropyrimidine의 유도체들이므로 2개의 염소원자 모두가 반응성을 나타낼 수 있다. 그러나 하나의 염소 원자만 선택적으로 치환된 생성물이 얻어질 수 있다는 사실은 본 연구자의 실험에서 증명되었다.^{1,2,3} 화합물 6의 합성은 본 연구자의 논문에 소개된 방법으로 합성되었다.^{1,2,3} 그리고 화합물 7의 합성은 실험부분에 명기된 일반적인 합성방법으로 합성되었다. 이때 용해도에 따라 *o*-xylene과 *o*-dichlorobenzene을 용매로 사용하였으며, 대부분 120 °C에서 1시간정도 반응시켰다. 상세한 반응조건, 수율, 녹는점 그리고 여러가지 스펙트럼 데이터는 실험부분에 명기하였다. 이렇게 합성된 화합물 7은 화합물 6보다 산 또는 염기에 대하여 더 큰 안정성을 나타낼 수 있다. 또 화합물 7은 비틀림이 적은 conjugated system의 구조이므로 전자 및 에너지의 이동이 쉬워진다. 따라서 유기발광 소자 또는 광에너지 이용물질 등에 유용할 것으로 기대된다.

실 험

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

H-Chelate 화합물들의 합성

H-chelate 화합물들은 본 연구자의 논문에서 소개된 방법으로 합성되었다.^{1,2,3} 그러나 2-cyanomethylquinoline과 합성된 H-chelate 화합물들 즉 2-quinolyl-4-(6-chloro-2-methyl)pyrimidylideneacetonitrile, 2-quinolyl-4-(6-chloro)pyrimidylideneacetonitrile, 2-quinolyl-4-(6-chloro-5-phenyl)pyrimidylideneacetonitrile 그리고 2-quinolyl-4-(6-chloro-2-heptadecyl)pyrimidylideneacetonitrile의 H-chelate 화합물들은 본 연구자의 논문에서 소개된 화합물들이므로 합성방법은 생략하고 BF₃-chelate 화합물들의 합성에 직접 이용하였다.

2-Pyridyl-4-(6-chloro-2-heptadecyl)pyrimidylideneacetonitrile의 합성. 2-cyanomethylpyridine(0.6 g, 5 mmol)과 4,6-dichloro-2-heptadecylpyrimidine(2.0 g,

5.1 mmol)을 40 °C에서 2시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH₃CN으로 재결정하였다. 수득량: 1.1 g(47%); mp 89.0~91.0 °C; Anal. Calcd for C₂₈H₄₁N₃Cl: C, 71.69; H, 8.81; N, 11.14. Found: C, 71.67; H, 8.86; N, 11.42; MS(70eV): m/z(%) 468(M⁺, 100), 432(36), 406(28), 182(31), 168(22); ¹H NMR (CDCl₃): δ16.52(br, s, 1H, NH), 7.87(dd, *J* 5.2, 7.0, 1H, H6), 7.63(t, *J* 7.0, 1H, H4), 7.46(dd, *J* 1.2, 7.0, 1H, H3), 7.08(s, 1H, H5, pyrimidine), 6.78(t, *J*=7.0, 1H, H15), 2.90(t, *J*=7.0, 2H, CH₂(CH₂)₅CH₃), 1.50(m, 30H, CH₂(CH₂)₁₅CH₃), 0.80(t, *J*=7.0, 3H, CH₃(CH₂)₁₅CH₃).

2-Pyridyl-4-(6-chloro)pyrimidylideneacetonitrile의 합성. 2-cyanomethylpyridine(2.0 g, 17 mmol)과 4,6-dichloro pyrimidine(2.5 g, 17 mmol)을 40 °C에서 2시간 동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH₃CN으로 재결정하였다. 수득량: 3.1 g(79%); mp 256.0~258.0 °C; Anal. Calcd for C₁₁H₇N₃Cl: C, 57.28; H, 3.06; N, 24.30. Found: C, 57.15; H, 3.02; N, 24.25; MS(70eV): m/z(%) 230(M⁺, 100), 204(38), 195(52), 117(23); ¹H NMR (CDCl₃): δ16.04(br, s, 1H, NH), 8.54(s, 1H, H2, pyrimidine), 7.78(dd, *J*=5.2, 7.0, 1H, H16), 7.64(t, *J*=7.0, 1H, H14), 7.46(dd, *J*=1.2, 7.0, 1H, H13), 7.27(s, 1H, H15, pyrimidine), 6.73(t, *J*=7.0, 1H, H15).

2-Pyridyl-4-(6-chloro-2-phenyl)pyrimidylideneacetonitrile의 합성. 2-cyanomethylpyridine(2.0 g, 17 mmol)과 4,6-dichloro-2-phenylpyrimidine(3.8 g, 17 mmol)을 25 °C에서 2시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH₃CN으로 재결정하였다. 수득량: 4.5 g(87%); mp 223.0~225.0 °C; Anal. Calcd for C₁₇H₁₁N₃Cl: C, 66.56; H, 3.61; N, 18.27. Found: C, 66.47; H, 3.54; N, 18.24; MS(70eV): m/z(%) 306(M⁺, 100), 279(47), 270(51), 229(18), 91(56), 77(16); ¹H NMR (CDCl₃): δ16.63(br, s, 1H, NH), 8.25(dd, *J*=5.2, 7.0, 1H, H16), 7.85(t, *J*=7.0, 1H, H4), 7.60~7.46(m, 5H, phenyl), 7.48(dd, *J*=1.2, 7.0, 1H, H13), 7.19(s, 1H, H15, pyrimidine) 6.76(t, *J*=7.0, 1H, H15).

2-Pyridyl-4-(6-chloro-5-phenyl)pyrimidylideneacetonitrile의 합성. 2-cyanomethylpyridine(2.0 g, 17 mmol)과 4,6-dichloro-5-phenylpyrimidine(3.8 g, 17 mmol)을 25 °C에서 2시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH₃CN으로 재결정하였다. 수득량: 4.2 g(81%); mp 229.0~231.0 °C; Anal. Calcd for C₁₇H₁₁N₃Cl: C, 66.56; H, 3.61; N, 18.27. Found: C, 66.51; H, 3.58; N, 18.22;

MS(70eV): m/z (%) 306(M^+ , 98), 279(36), 270(100), 229(42), 91(16), 77(13); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 17.21(br. s, 1H, N11), 8.53(s, 1H, 112, pyridine), 7.85(dd, $J=5.2, 7.0$, 1H, 116), 7.61(t, $J=7.0$, 1H, 114), 7.45~7.30(m, 5H, phenyl and 111, 113) 6.78(t, $J=7.0$, 1H, 115).

2-Pyridyl-4-(6-chloro-2,5-diphenyl)pyrimidylideneacetoneitrile의 합성. 2-cyanomethylpyridine(2.0 g, 17 mmol)과 4,6-dichloro-2,5-diphenylpyrimidine(5.1 g, 17 mmol)을 25 °C에서 2시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH_3CN 으로 재결정하였다. 수득량: 4.5 g(69%); mp 213.0~215.0 °C; Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{Cl}_2$: C, 72.16; H, 3.95; N, 14.63. Found: C, 71.93; H, 3.90; N, 14.52; MS(70eV): m/z (%) 382(M^+ , 73), 356(100), 320(36), 242(17), 164(28), 77(46); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 17.98(br. s, 1H, N11), 7.93(dd, $J=5.2, 7.0$, 1H, 116), 7.63(t, $J=7.0$, 1H, 114), 7.52~7.35(m, 10H, 2phenyl and 111, 113) 6.82(t, $J=7.0$, 1H, 115).

2-(6-Methyl)pyridyl-4-(6-chloro-2-methyl)pyrimidylideneacetoneitrile의 합성. 2-cyanomethyl-6-methylpyridine(13.2 g, 100 mmol)과 4,6-dichloro-2-methylpyrimidine(16.3 g, 100 mmol)을 40 °C에서 2시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH_3CN 으로 재결정하였다. 수득량: 19.4 g(75%); mp 289.0~291.0 °C; Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{Cl}_2$: C, 60.35; H, 4.29; N, 21.66. Found: C, 60.43; H, 4.33; N, 21.61; MS(70eV): m/z (%) 258(M^+ , 100), 232(62), 196(51), 182(17), 168(29); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 13.10(br. s, 1H, N11), 7.58(t, $J=7.0$, 1H, 114), 7.25(dd, $J=1.2, 7.0$, 1H, 113), 7.08(s, 1H, 115, pyrimidine), 6.60(d, $J=7.0$, 1H, 115), 2.62(s, 3H, CH_3 , pyrimidine), 2.52(s, 3H, CH_3 , pyridine).

2-(6-Methyl)pyridyl-4-(6-chloro)pyrimidylideneacetoneitrile의 합성. 2-cyanomethyl-6-methylpyridine(13.2 g, 100 mmol)과 4,6-dichloropyrimidine(14.9 g, 100 mmol)을 40 °C에서 2시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH_3CN 으로 재결정하였다. 수득량: 17.6 g(72%); mp 206.0~208.0 °C; Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_4\text{Cl}_2$: C, 58.91; H, 3.71; N, 22.90. Found: C, 58.98; H, 3.63; N, 22.78; MS(70eV): m/z (%) 244(M^+ , 100), 218(40), 182(49), 168(33), 130(20); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 15.60(br. s, 1H, N11), 8.35(s, 1H, 112, pyrimidine), 7.64(t, $J=7.0$, 1H, 114), 7.34(dd, $J=1.2, 7.0$, 1H, 113), 6.95(s, 1H, 115, pyrimidine), 6.83(d, $J=7.0$, 1H, 115), 2.67(s, 3H, CH_3).

BF_3 -Chelate 화합물들의 합성

적당한 용매에서 H-chelate 화합물과 boron trifluoride diethyl etherate를 반응시켜 BF_3 -chelate 화합물을 얻을 수 있다. 이때 용해도에 따라 toluene과 *o*-xylene 그리고 *o*-dichlorobenzene 등의 용매가 사용될 수 있다. 즉 H-chelate 화합물을 적당한 용매에 넣고 완전 용해될 때까지 온도를 상승시킨다. H-chelate 화합물이 완전 용해된 뒤 3배 mol의 boron trifluoride diethyl etherate를 넣고 1~2시간동안 반응시킨다. 생성물은 methanol과 diethylether로 세척한 다음 건조시킨다. 가능한 경우에는 세척 후 재결정한다. 이와 같은 방법으로 다음의 BF_3 -chelate 화합물들을 합성하였다.

2-(1- BF_3)Quinoly-4-(6-chloro-2-methyl)pyrimidylideneacetoneitrile(7a)의 합성. 2-quinoly-4-(6-chloro-2-methyl)pyrimidylideneacetoneitrile (2.9 g, 10 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate (4.3 g, 30 mmol)을 *o*-xylene에 넣고 120 °C에서 1시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 methanol과 diethylether로 세척한 다음 CH_3CN 으로 재결정하였다. 수득량: 2.6 g(76%); mp 268.0~270.0 °C; Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BN}_4\text{F}_2\text{Cl}$: C, 56.10; H, 2.94; N, 16.36. Found: C, 56.13; H, 2.97; N, 16.28; MS(70eV): m/z (%) 342(M^+ , 100), 306(72), 280(35), 266(26); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.34(br. 1H, 118), 8.04(d, $J=9.2$, 1H, H4), 7.72~7.62(m, 2H, H5, H7), 7.66(d, $J=9.2$, 1H, H3), 7.46(t, $J=8.0$, 1H, H6), 7.16(s, 1H, H5, pyrimidine), 2.62(t, $J=3.0$, 3H, CH_3).

2-(1- BF_3)Quinoly-4-(6-chloro)pyrimidylideneacetoneitrile (7b)의 합성. 2-quinoly-4-(6-chloro)pyrimidylideneacetoneitrile(2.8 g, 10 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(4.3 g, 30 mmol)을 *o*-xylene에 넣고 120 °C에서 1시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 methanol과 diethylether로 세척한 다음 CH_3CN 으로 재결정하였다. 수득량: 2.8 g(85%); mp 283.0~285.0 °C; Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{BN}_4\text{F}_2\text{Cl}$: C, 54.84; H, 2.46; N, 17.06. Found: C, 54.68; H, 2.45; N, 17.07; MS(70eV): m/z (%) 328(M^+ , 100), 293(32), 267(12), 220(15); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.75(s, 1H, H2, pyrimidine), 8.41(br. 1H, H8), 8.18(d, $J=9.2$, 1H, H4), 7.82~7.71(m, 2H, H5, H7), 7.70(d, $J=9.2$, 1H, H3), 7.56(t, $J=8.0$, 1H, 116), 7.38(s, 1H, 115, pyrimidine).

2-(1- BF_3)Quinoly-4-(6-chloro-5-phenyl)pyrimidylideneacetoneitrile(7c)의 합성. 2-quinoly-4-(6-chloro-5-phenyl)pyrimidylideneacetoneitrile (3.6 g, 10 mmol)과

boron trifluoride diethyl etherate(4.3g, 30 mmol)을 *o*-xylene에 넣고 120 °C에서 1시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 methanol과 diethylether로 세척한 다음 C₁₁3CN₂으로 재결정하였다. 수득량: 3.6 g(89%); mp 298.0~300.0 °C; Anal. Calcd for C₂₁H₁₂BN₄F₂Cl: C, 62.33; H, 2.99; N, 13.85. Found: C, 62.43; H, 3.00; N, 13.79; MS(70eV): *m/z*(%) 404(M⁺, 78), 368(100), 342(37), 265(16), 77(22); ¹H NMR (CDCl₃): δ8.79(s, 1H, H2, pyrimidine), 8.58(br, 1H, H8), 8.13(d, *J*=9.2, 1H, H4), 7.90~7.20(m, 4H, H3, H5, H6, H7 and 5H, phenyl).

2-(1-BF₂)Quinoly-4-(6-chloro-2-heptadecyl)pyrimidylideneacetoneitrile(7d)의 합성. 2-quinoly-4-(6-chloro-2-heptadecyl)pyrimidylideneacetoneitrile(5.2 g, 10 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(4.3 g, 30 mmol)을 *o*-xylene에 넣고 120 °C에서 1시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 methanol과 diethylether로 세척한 다음 건조시켰다. 수득량: 4.9 g(86%); mp 138.0~140.0 °C; Anal. Calcd for C₃₂H₄₂BN₄F₂Cl: C, 67.78; H, 7.46; N, 9.88. Found: C, 67.71; H, 7.38; N, 9.83; MS(70eV): *m/z*(%) 566(M⁺, 65), 530(18), 504(14), 321(100), 293(45), 279(10); ¹H NMR (CDCl₃): δ8.52(br, 1H, H8), 8.09(d, *J*=9.2, 1H, H4), 7.84~7.40(m, 4H, H3, H5, H6, H7), 7.32(s, 1H, H5, pyrimidine), 3.28(t, *J*=7.0, 2H, CH₂(CH₂)₁₅CH₃), 1.90~0.80(m, 33H, CH₂(CH₂)₁₅CH₃).

2-(1-BF₂)Pyridyl-4-(6-chloro)pyrimidylideneacetoneitrile(7e)의 합성. 2-pyridyl-4-(6-chloro)pyrimidylideneacetoneitrile(2.3 g, 10 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(4.3 g, 30 mmol)을 *o*-xylene에 넣고 120 °C에서 1시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 methanol과 diethylether로 세척한 다음 건조시켰다. 수득량: 2.1 g (75%); mp 212.0~214.0 °C; Anal. Calcd for C₁₁H₆BN₄F₂Cl: C, 47.54; H, 2.17; N, 20.12. Found: C, 47.52; H, 2.12; N, 20.08; MS(70 eV): *m/z*(%) 278(M⁺, 100), 242(42), 216(29), 164(21); ¹H NMR (CDCl₃): δ8.61(s, 1H, H2, pyrimidine), 8.34(br, 1H, H6), 7.95(t, *J*=6.8, 1H, H4), 7.67(d, *J* 6.8, 1H, H3), 7.49(s, 1H, H5, pyrimidine) 7.21 (t, *J* 6.8, 1H, H5).

2-(1-BF₂)Pyridyl-4-(6-chloro-2-heptadecyl)pyrimidylideneacetoneitrile(7f)의 합성. 2-pyridyl-4-(6-chloro-2-heptadecyl)pyrimidylideneacetoneitrile(0.94 g, 2.0 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(0.85 g, 6.0 mmol)을 *o*-xylene에 넣고 120 °C에서 1시간동안 반응시켰다. 생

성된 결정은 methanol과 diethylether로 세척한 다음 건조시켰다. 수득량: 0.8 g(78%); mp 104.0~106.0 °C; Anal. Calcd for C₂₈H₄₈BN₄F₂Cl: C, 65.70; H, 7.88; N, 6.93. Found: C, 65.71; H, 7.76; N, 6.89; MS(70eV): *m/z*(%) 510(M⁺, 100), 475(38), 448(27), 238(40), 224(16), 210(15); ¹H NMR (CDCl₃): δ8.26(br, 1H, H6), 7.86(t, *J* 6.8, 1H, H4), 7.56 (d, *J* 6.8, 1H, H3), 7.25(s, 1H, H5, pyrimidine), 7.10(t, *J* 6.8, 1H, H5), 3.10(t, *J* 7.0, 2H, CH₂(CH₂)₁₅CH₃), 1.80~0.90(m, 30H, CH₂(CH₂)₁₅CH₃), 0.84(t, *J*=7.0, 3H, CH₂(CH₂)₁₅CH₃).

2-(1-BF₂)Pyridyl-4-(6-chloro-2-phenyl)pyrimidylideneacetoneitrile(7g)의 합성. 2-pyridyl-4-(6-chloro-2-phenyl)pyrimidylideneacetoneitrile(3.0 g, 10 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(4.3 g, 30 mmol)을 *o*-xylene에 넣고 120 °C에서 1시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 methanol과 diethylether로 세척한 다음 건조시켰다. 수득량: 2.9 g(82%); mp 238.0~240.0 °C; Anal. Calcd for C₁₇H₁₀BN₄F₂Cl: C, 57.59; H, 2.84; N, 15.80. Found: C, 57.41; H, 2.94; N, 15.60; MS(70eV): *m/z*(%) 354(M⁺, 87), 318(100), 292(20), 215(18), 77(16); ¹H NMR (CDCl₃): δ8.40(br, 1H, H6), 7.98(t, *J*=6.8, 1H, H4), 7.67~7.49(m, 5H, phenyl and 1H, H3), 7.38(s, 1H, H5, pyrimidine), 7.08(t, *J*=6.8, 1H, H5).

2-(1-BF₂)Pyridyl-4-(6-chloro-5-phenyl)pyrimidylideneacetoneitrile(7h)의 합성. 2-pyridyl-4-(6-chloro-5-phenyl)pyrimidylideneacetoneitrile(3.0 g, 10 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(4.3 g, 30 mmol)을 *o*-xylene에 넣고 120 °C에서 1시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 methanol과 diethylether로 세척한 다음 건조시켰다. 수득량: 3.0 g(86%); mp 233.0~235.0 °C; Anal. Calcd for C₁₇H₁₀BN₄F₂Cl: C, 57.89; H, 2.84; N, 15.80. Found: C, 56.98; H, 3.03; N, 15.62; MS(70eV): *m/z*(%) 354(M⁺, 100), 318(59), 292(32), 215(24), 77(18); ¹H NMR (CDCl₃): δ8.58(s, 1H, H2, pyrimidine), 8.37(br, 1H, H6), 7.90(t, *J* 6.8, 1H, H4), 7.69(d, *J* 6.8, 1H, H3), 7.61~7.46(m, 5H, phenyl), 7.15(t, *J* 6.8, 1H, H5).

2-(1-BF₂)Pyridyl-4-(6-chloro-2,5-diphenyl)pyrimidylideneacetoneitrile(7i)의 합성. 2-pyridyl-4-(6-chloro-2,5-diphenyl)pyrimidylideneacetoneitrile(3.8 g, 10 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(4.3 g, 30 mmol)을 *o*-dichlorobenzene에 넣고 130 °C에서 1시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 methanol과 diethylether로 세척한

다음 건조시켰다. 수득량: 3.6 g(84%); mp 215.0~217.0 °C; Anal. Calcd for $C_{23}H_{14}BN_4F_2Cl$: C, 64.41; H, 3.28; N, 13.01. Found: C, 64.50; H, 3.11; N, 12.94; MS(70eV): m/z (%) 430(M^+ , 100), 394(20), 368(29), 214(48), 77(52); ^{11}B NMR ($CDCl_3$): δ 8.22(br, 1H, H6), 7.98~7.06(m, 10H, 2phenyl and 3H, H3, H4, H5).

2-(1-BF₂-6-Methyl)pyridyl-4-(6-chloro-2-methyl)pyrimidylideneacetonitrile(7j)의 합성. 2-(6-methyl)pyridyl-4-(6-chloro-2-methyl)pyrimidylideneacetonitrile(2.6 g, 10 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(4.3 g, 30 mmol)을 *o*-xylene에 넣고 120 °C에서 1시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 CH_3CN 으로 재결정하였다. 수득량: 2.0 g(65%); mp 268.0~270.0 °C; Anal. Calcd for $C_{13}H_{10}BN_4F_2Cl$: C, 49.64; H, 3.20; N, 17.81. Found: C, 49.69; H, 3.25; N, 17.73; MS(70eV): m/z (%) 306(M^+ , 85), 270(100), 243(34), 229(29), 215(20); ^{11}B NMR ($CDCl_3$): δ 7.77(t, $J=6.8$, 1H, H4), 7.55(d, $J=6.8$, 1H, H3), 7.23(s, 1H, H5, pyrimidine), 6.96(d, $J=6.8$, 1H, H5), 2.88~2.78(m, 6H, 2 CH_3).

2-(1-BF₂-6-Methyl)pyridyl-4-(6-chloro)pyrimidylideneacetonitrile(7k)의 합성. 2-(6-methyl)pyridyl-4-(6-chloro)pyrimidylideneacetonitrile(2.5 g, 10 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(4.3 g, 30 mmol)을

o-xylene에 넣고 120 °C에서 1시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 methanol과 diethylether로 세척한 다음 건조시켰다. 수득량: 2.1 g(72%); mp 226.0~228.0 °C; Anal. Calcd for $C_{12}H_9BN_4F_2Cl$: C, 49.28; H, 2.76; N, 19.16. Found: C, 49.22; H, 2.69; N, 19.07; MS(70eV): m/z (%) 292(M^+ , 100), 256(81), 230(30), 216(24), 178(17); 1H NMR ($CDCl_3$): δ 8.42(s, 1H, H2, pyrimidine), 7.78(t, $J=6.8$, 1H, H4), 7.56(d, $J=6.8$, H3), 7.21(s, 1H, 5H, pyrimidine), 6.98(d, $J=6.8$, 1H, H5), 2.79(t, $J=3.0$, 3H, CH_3).

인용 문헌

1. Kim, J. H.; Min, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **2001**, *45*, 3, 277.
2. Kim, J. H.; Min, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **2001**, *45*, 6, 532.
3. Kim, J. H.; Nam, S. U. *J. Korean Chem. Soc.* **2003**, *47*, 4, 417.
4. Haebler, A. E.; Borror, A. L. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 243.
5. Kim, J. H.; Han, M. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1996**, *40*, 4, 249.
6. Kim, J. H.; Kim, J. O. *J. Korean Chem. Soc.* **2000**, *44*, 3, 294.