



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월07일
 (11) 등록번호 10-1416077
 (24) 등록일자 2014년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 209/90 (2006.01) C07C 211/54 (2006.01)
 B01J 23/46 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0054669
 (22) 출원일자 2012년05월23일
 심사청구일자 2012년05월23일
 (65) 공개번호 10-2013-0130975
 (43) 공개일자 2013년12월03일
 (56) 선행기술조사문헌
 FLORENCE COLLET et al., CATALYTIC C-H
 AMINATION: RECENT PROGRESS AND FUTURE
 DIRECTIONS, CHEMCOMM., 2009.

(73) 특허권자
 한국과학기술원
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
 (72) 발명자
 장석복
 대전 유성구 대학로 291, 화학과 (구성동, 한국과
 학기술원)
 김지영
 대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 화
 학과 3109호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 황이남

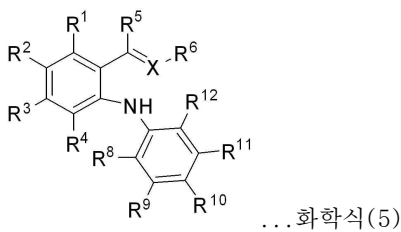
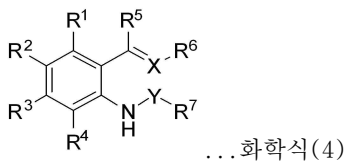
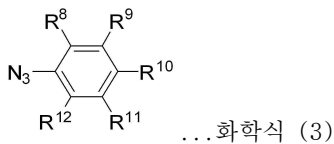
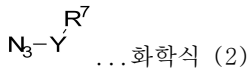
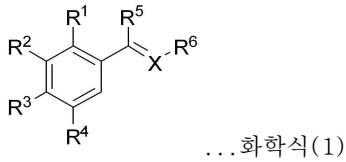
전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 **로듐 촉매를 이용한 분자간 탄소-질소 교차 짝지움 반응을 통한 아릴아민 화합물의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 로뎀 촉매를 이용한 분자간 탄소-질소 교차 짝지움 반응을 통한 아릴아민 화합물의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 하기 화학식(1)의 방향족 화합물과 하기 화학식(2)의 아지드 화합물을 로뎀 촉매 조건하에서 반응시켜 하기 화학식(4)의 아릴아민 화합물을 제조하거나 또는 하기 화학식(1)의 방향족 화합물과 하기 화학식(3)의 아지드 화합물을 로뎀 촉매 조건하에서 반응시켜 하기 화학식(5)의 아릴아민 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.



상기 화학식(1), 화학식(4) 및 화학식(5)에서 X는 질소(N) 혹은 산소(O) 원자를 나타내며; R1, R2, R3, R4는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 니트로, 할로젠화물, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체 또는 질소, 산소 혹은 황 원자를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴을 나타내며; R5, R6는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체 또는 질소, 산소 혹은 황 원자를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴을 나타낸다.

상기 화학식(2) 및 화학식(4)에서 Y는 탄소와 산소의 이중결합(C=O), 황과 산소 이원자간의 결합(O=S=O)을 나타내며; R7은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체 또는 질소, 산소 혹은 황 원자를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴을 나타낸다.

상기 화학식(3) 및 화학식(5)에서 R8, R9, R10, R11, R12는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 니트로, 할로젠화물, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체 또는 질소, 산소 혹은 황 원자를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴을 나타낸다.

상기 화학식(1) 내지 화학식(5)의 치환체 정의에서 알킬 또는 알케닐은 주사슬이 탄소원자 1 내지 10개를 함유하는 알킬 또는 알케닐이며, 시클로알케닐은 탄소원자 3 내지 7개를 함유하고 항상 이중결합을 1개 이상 포함하는 시클로알케닐이며, 아릴은 페닐 또는 나프틸을 나타내며, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체는 아민, 아미드, 알코올, 알콕시, 티올 중에서 선택된 어느 하나 이상을 나타낸다.

또한 상기 화학식(1), 화학식(2) 또는 화학식(3)의 주사슬이나 주고리에 다양한 추가의 기능기, 바람직하게는 아세틸, 에스테르, 알데히드 및 플루오로 알킬 중에서 선택된 어느 하나 이상이 치환될 수 있다.

(72) 발명자

박세흠

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 화학과 3109호

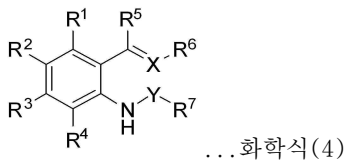
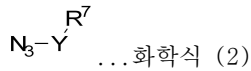
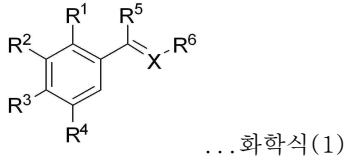
류재윤

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 화학과 3109호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식(1)의 방향족 화합물과 하기 화학식(2)의 아지드 화합물을 로듐 촉매 조건하에서 반응시켜 하기 화학식(4)의 아릴아민 화합물을 제조하는 방법.

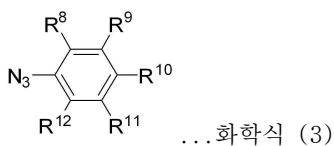
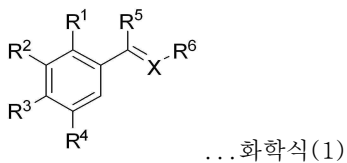


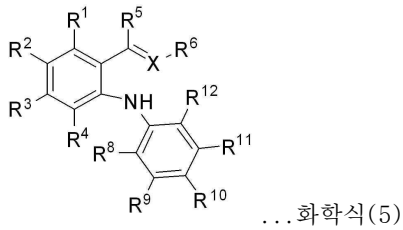
상기 화학식(1), 화학식(4)에서 X는 질소(N) 또는 산소(O)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 원자이고; R1, R2, R3, R4는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 니트로, 할로겐이온, 아미노기, 히드록시기, 알콕시, 메르캅토기, 질소를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴, 산소를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴 및 황을 1개 이상 함유하는 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고; R5, R6는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 아미노기, 히드록시기, 알콕시, 메르캅토기, 질소를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴, 산소를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴 및 황을 1개 이상 함유하는 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, R5와 R6는 C 및 X와 함께 고리를 형성하는 경우를 포함하며, X가 산소(O)일 경우에는 R6는 존재하지 않고;

상기 화학식(2), 화학식(4)에서 Y는 탄소와 산소의 이중결합(C=O) 또는 황과 산소 이원자간의 결합(O=S=O)을 나타내며; R7은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아미노기, 히드록시기, 알콕시, 메르캅토기, 질소를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴, 산소를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴 및 황을 1개 이상 함유하는 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

청구항 2

하기 화학식(1)의 방향족 화합물과 하기 화학식(3)의 아릴아지드 화합물을 로듐 촉매 조건하에서 반응시켜 하기 화학식(5)의 아릴아민 화합물을 제조하는 방법.





상기 화학식(1) 및 화학식(5)에서 X는 질소(N) 혹은 산소(O)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 원자이고; R1, R2, R3, R4는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 니트로, 할로겐이온, 아미노기, 히드록시기, 알콕시, 메르캅토기, 질소를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴, 산소를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴 및 황을 1개 이상 함유하는 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고; R5, R6는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 아미노기, 히드록시기, 알콕시, 메르캅토기, 질소를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴, 산소를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴 및 황을 1개 이상 함유하는 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, R5와 R6는 C 및 X와 함께 고리를 형성하는 경우를 포함하며, X가 산소(O)일 경우에는 R6는 존재하지 않고;

상기 화학식(3) 및 화학식(5)에서 R8, R9, R10, R11, R12는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 니트로, 할로겐이온, 아미노기, 히드록시기, 알콕시, 메르캅토기, 질소를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴, 산소를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴 및 황을 1개 이상 함유하는 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 화학식(2)의 화합물 50~200몰%, 로듐 촉매 0.5~20몰%를 첨가하고 25~110°C에서 1~48시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 화학식(3)의 화합물 50~200몰%, 로듐 촉매 0.5~20몰%를 첨가하고 25~110°C에서 1~48시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 화학식(2)의 화합물 또는 화학식(3)의 화합물이 액상인 경우 화학식(2)의 화합물 또는 화학식(3)의 화합물을 반응물 겸(兼) 용매로 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 화학식(2)의 화합물 또는 화학식(3)의 화합물이 고상인 경우 상기 반응은 디클로로에탄, 톨루엔, 1,4-디옥산(1,4-dioxane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), t-아밀 알코올(t-amyl alcohol), 시클로헥산(cyclohexane), 디메톡시에탄(dimethoxyethane) 중에서 선택된 어느 하나의 유기 용매 내에서 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 로듐 촉매는 산화수 +1가, +2가 또는 +3의 로듐 금속이거나 또는 하기 화학식(6)으로 이루어진 군에서 선

택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

RhX_n화학식(6)

상기 화학식(6)에서 X는 할로젠이온, 황산이온, 질산이온, 초산이온, 탄산이온, 알케닐 또는 시클로알케닐로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고; n은 1 내지 5의 자연수이다.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 알케닐 또는 시클로알케닐은 탄소원자 2 내지 10개를 함유하고 이중결합이 1개 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

로듐 촉매가 화학식(6)의 화합물인 경우 하기 화학식(7)의 은 화합물, 하기 화학식(8)의 소듐 화합물 및 하기 화학식(9)의 포타슘 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상의 염을 첨가제로서 추가로 더 첨가하여 반응시키되, 이때 염은 상기 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 1~40몰%를 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

RhX_n화학식(6)

AgX화학식(7)

NaX화학식(8)

KX화학식(9)

상기 화학식(6)에서 X는 할로젠이온이고, n은 1 내지 5의 자연수이고;

상기 화학식(7), 화학식(8) 및 화학식(9)에서 X는 음이온으로서 황산이온, 질산이온, 초산이온 또는 탄산이온으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 알킬 또는 알케닐은 주사슬이 탄소원자 1 내지 10개를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 시클로알케닐은 탄소원자 3 내지 7개를 함유하고 이중결합이 1개 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 아릴은 페닐 또는 나프틸인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 화학식(1)의 화합물 또는 상기 화학식(2)의 화합물의 주사슬 또는 주고리에 아세틸, 에스테르, 알데히드, 플루오로 알킬기 중에서 선택된 어느 하나 이상이 치환된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

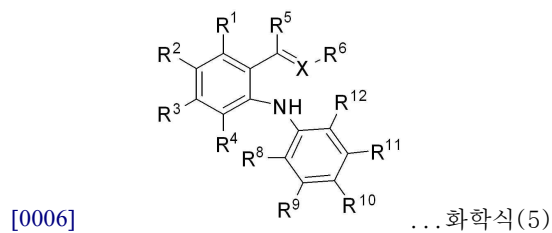
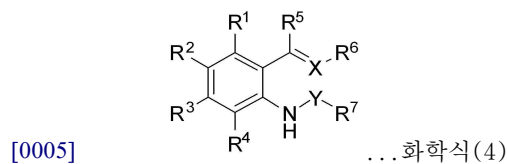
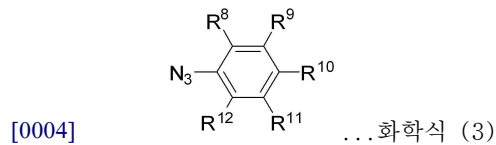
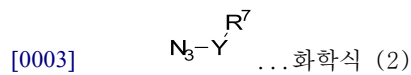
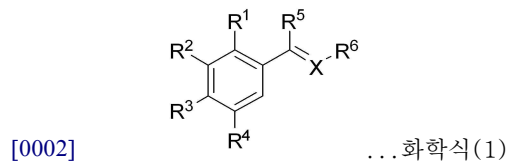
제2항에 있어서,

상기 화학식(1)의 화합물 및 상기 화학식(3)의 화합물의 주사슬 또는 주고리에 아세틸, 에스테르, 알데히드, 플루오로 알킬기 중에서 선택된 어느 하나 이상이 치환된 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 로듐(rhodium) 촉매를 이용한 분자간 탄소-질소 교차 짝지움 반응을 통한 아릴아민 화합물의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 하기 화학식(1)의 방향족 화합물과 하기 화학식(2)의 아지드 화합물을 로듐 촉매 조건하에서 반응시켜 하기 화학식(4)의 아릴아민 화합물을 제조하거나 또는 하기 화학식(1)의 방향족 화합물과 하기 화학식(3)의 아지드 화합물을 로듐 촉매 조건하에서 반응시켜 하기 화학식(5)의 아릴아민 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.



[0007] 상기 화학식(1), 화학식(4) 및 화학식(5)에서 X는 질소(N) 혹은 산소(O) 원자를 나타내며; R1, R2, R3, R4는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 니트로, 할로젠화물, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체 또는 질소, 산소 혹은 황 원자를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴을 나타내며; R5, R6는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체 또는 질소, 산소 혹은 황 원자를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴을 나타낸다.

[0008] 상기 화학식(2) 및 화학식(4)에서 Y는 탄소와 산소의 이중결합(C=O), 황과 산소 이원자간의 결합(O=S=O)을 나타

내며; R7은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체 또는 질소, 산소 혹은 황 원자를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴을 나타낸다.

- [0009] 상기 화학식(3) 및 화학식(5)에서 R8, R9, R10, R11, R12는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 니트로, 할로젠화물, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체 또는 질소, 산소 혹은 황 원자를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴을 나타낸다.
- [0010] 상기 화학식(1) 내지 화학식(5)의 치환체 정의에서 알킬 또는 알케닐은 주사슬이 탄소원자 1 내지 10개인 알킬 또는 알케닐이며, 시클로알케닐은 탄소원자 3 내지 7개를 함유하고 항상 이중결합을 1개 이상 포함하는 시클로알케닐이며, 아릴은 페닐 또는 나프틸을 나타내며, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체는 아민, 아마이드, 알코올, 알콕시, 티올 중에서 선택된 어느 하나 이상을 나타낸다.
- [0011] 또한 상기 화학식(1), 화학식(2) 또는 화학식(3)의 주사슬이나 주고리에 다양한 추가의 기능기, 바람직하게는 아세틸, 에스테르, 알데히드 및 플루오로 알킬 중에서 선택된 어느 하나 이상이 치환될 수 있다.

배경 기술

- [0012] 아릴아민 화합물은 많은 생체 활성을 지닌 천연물의 매우 중요한 구성성분 중 하나이며 의약품 제조과정에서 주요한 중간체로 자주 사용되는 중요한 화합물이다[(a)Hili, R.; Yudin, A. K. Nat. Chem. Biol. 2006, 2, 284. (b)Horton, D. A.; Bourne, G. T.; Smythe, M. L. Chem. Rev. 2003, 103, 893.].
- [0013] 아릴아민 화합물을 제조하는 일반적인 방법들은 금속 촉매 하에서 할로젠화 방향족 화합물과 아민의 짝지움 반응을 통해 생성물을 얻을 수 있다[(a)Evano, G.; Blanchard, N.; Toumi, M. Chem. Rev. 2008, 108, 3054. (b)Hartwig, J. F. Acc. Chem. Res. 2008, 41, 1534. (c)Surry, D. S.; Buchwald, S. L. Chem. Sci. 2011, 2, 27.]. 하지만 일반적인 방향족 화합물이 아닌 할로젠화 방향족 화합물이 쓰인다는 면에서 선택의 제한을 가지게 되고, 유해한 할로젠화 수소가 부산물로 형성되는 단점을 지니고 있다.
- [0014] 할로젠 치환기를 가진 방향족 화합물을 사용하는 대신 할로젠 치환기를 도입한 아민을 이용하여 온화한 온도 조건에서 아릴아민을 제조하는 방법도 개발되었지만, 할로젠화 아민이 불안정하여 반응 기질이 제한적이며 할로젠화 수소가 부산물로 형성되는 단점을 지니고 있다[(a)Kawano, T.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 6900. (b)Grohmann, C.; Wang, H.; Glorius, F. Org. Lett. 2012, 14, 656.].
- [0015] 최근에는 지향성기를 가진 방향족 화합물이나 헤테로 고리화합물과 아민을 이용하여 할로젠 치환기의 도입 없이 아릴아민 화합물을 얻는 방법이 알려지고 있으나, 이 경우에는 과량의 산화제를 사용해야 하거나[(a)Kim, J. Y.; Cho, S. H.; Joseph, J. Chang, S. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 9899. (b)Xiao, B.; Gong, T.-J.; Xu, J. Liu, Z.-J.; Liu, L. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 1466.], 과량의 염기 첨가제의 존재하에서 높은 온도 조건을 필요로 한다는 단점이 있다(Monguchi, D.; Fujiwara, T.; Furukawa, H.; Mori, A. Org. Lett. 2009, 11, 1607.).
- [0016] 본 발명자들은 상기에서 언급한 여러 가지 문제점을 해결하기 위해 로듐 촉매 하에서 지향성기를 가진 방향족 화합물과 아지드 화합물을 반응 물질로 사용함으로써, 산화제나 산, 염기 첨가제가 필요하지 않고, 질소분자만이 반응 부산물로 형성되는 환경 친화적인 조건에서 아릴아민 화합물을 얻을 수 있음을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

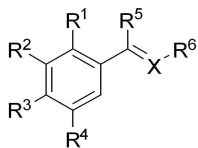
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명의 목적은 지향성기를 가진 방향족 화합물과 아지드 화합물을 로듐 촉매하에서 반응시켜 아릴아민 화합물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명의 다른 목적은 상기에서 언급한 방법에 의해 제조한 아릴아민 화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

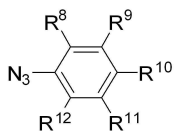
[0019] 본 발명은 화학식(1)의 방향족 화합물과 하기 화학식(2)의 아지드 화합물을 로뎀 촉매 조건하에서 반응시켜 하기 화학식(4)의 아릴아민 화합물을 제조하거나 또는 하기 화학식(1)의 방향족 화합물과 하기 화학식(3)의 아지드 화합물을 로뎀 촉매 조건하에서 반응시켜 하기 화학식(5)의 아릴아민 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.



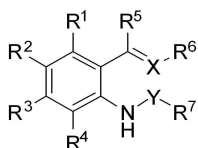
[0020] ...화학식(1)



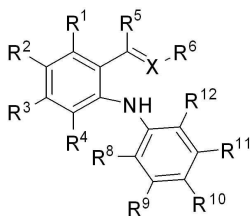
[0021] ...화학식(2)



[0022] ...화학식(3)



[0023] ...화학식(4)



[0024] ...화학식(5)

[0025] 상기 화학식(1), 화학식(4) 및 화학식(5)에서 X는 질소(N) 혹은 산소(O) 원자를 나타내며; R1, R2, R3, R4는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 니트로, 할로젠화물, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체 또는 질소, 산소 혹은 황 원자를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴을 나타내며; R5, R6는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체 또는 질소, 산소 혹은 황 원자를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴을 나타낸다.

[0026] 상기 화학식(2) 및 화학식(4)에서 Y는 탄소와 산소의 이중결합(C=O), 황과 산소 이원자간의 결합(O=S=O)을 나타내며; R7은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체 또는 질소, 산소 혹은 황 원자를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴을 나타낸다.

[0027] 상기 화학식(3) 및 화학식(5)에서 R8, R9, R10, R11, R12는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 니트로, 할로젠화물, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체 또는 질소, 산소 혹은 황 원자를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴을 나타낸다.

[0028] 상기 화학식(1) 내지 화학식(5)의 치환체 정의에서 알킬 또는 알케닐은 주사슬이 탄소원자 1 내지 10개를 함유하는 알킬 또는 알케닐이며, 시클로알케닐은 탄소원자 3 내지 7개를 함유하고 항상 이중결합을 1개 이상 포함하는 시클로알케닐이며, 아릴은 페닐 또는 나프틸을 나타내며, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체는 아민, 아미드, 알코올, 알콕시, 티올 중에서 선택된 어느 하나 이상을 나타낸다.

[0029] 또한 상기 화학식(1), 화학식(2) 또는 화학식(3)의 주사슬이나 주고리에 다양한 추가의 기능기, 바람직하게는 아세틸, 에스테르, 알데히드 및 플루오로 알킬 중에서 선택된 어느 하나 이상이 치환될 수 있다.

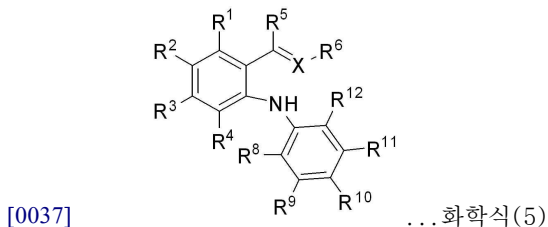
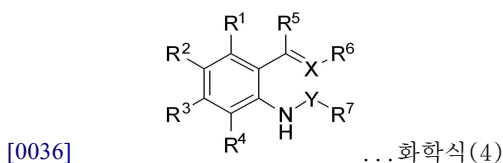
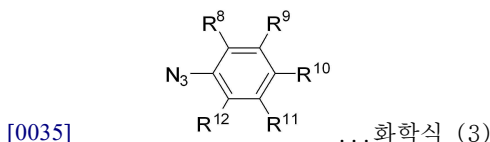
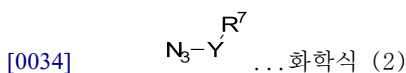
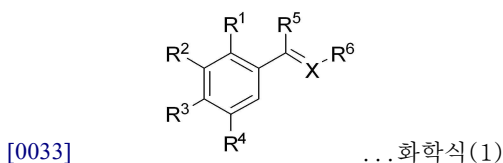
발명의 효과

[0030] 본 발명의 아릴아민 화합물의 제조방법은 로뎀 촉매 존재 하에서 지향성기를 가진 방향족 화합물의 탄소-수소 결합에 아지드 화합물을 도입하여, 질소분자가 부산물로 형성되고 다른 해로운 부산물을 최소한으로 줄이는 동시에 아릴아민 화합물을 높은 수득율로 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명은 아릴아민 화합물의 제조방법을 나타낸다.

[0032] 본 발명은 하기 화학식(1)의 방향족 화합물과 하기 화학식(2)의 아지드 화합물 로뎀 촉매 조건하에서 반응시켜 하기 화학식(4)의 아릴아민 화합물을 제조하는 방법 또는 하기 화학식(1)의 방향족 화합물과 하기 화학식(3)의 아지드 화합물을 로뎀 촉매 조건하에서 반응시켜 하기 화학식(5)의 아릴아민 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.



[0038] 상기 화학식(1), 화학식(4) 및 화학식(5)에서 X는 질소(N) 혹은 산소(O) 원자를 나타내며; R1, R2, R3, R4는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 니트로, 할로젠화물, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체 또는 질소, 산소 혹은 황 원자를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴을 나타내며; R5, R6는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체 또는 질소, 산소 혹은 황 원자를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴을 나타낸다.

[0039] 상기 화학식(2) 및 화학식(4)에서 Y는 탄소와 산소의 이중결합(C=O), 황과 산소 이원자간의 결합(O=S=O)을 나타내며; R7은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체 또는 질소, 산소 혹은 황 원자를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴을 나타낸다.

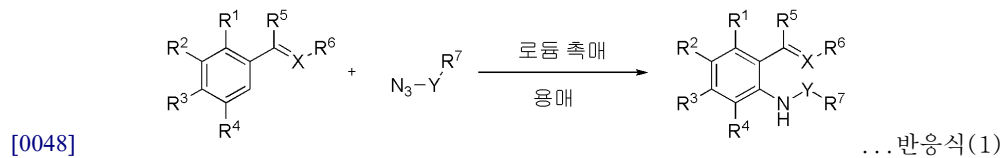
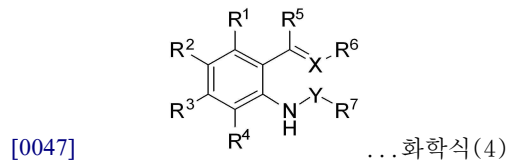
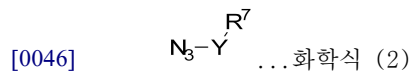
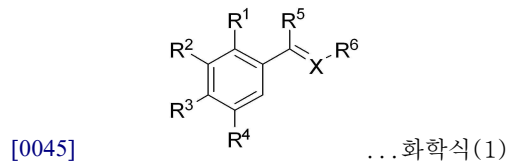
[0040] 상기 화학식(3) 및 화학식(5)에서 R8, R9, R10, R11, R12는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 니트로, 할로젠화물, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체 또는 질소, 산소 혹은 황 원자를 1개 이상 함유하는 헤테로아릴을 나타낸다.

[0041] 상기 화학식(1) 내지 화학식(5)의 치환체 정의에서 알킬 또는 알케닐은 주사슬이 탄소원자 1 내지 10개를 함유하는 알킬 또는 알케닐이며, 시클로알케닐은 탄소원자 3 내지 7개를 함유하고 항상 이중결합을 1개 이상 포함하는 시클로알케닐이며, 아릴은 페닐 또는 나프틸을 나타내며, 질소, 산소 혹은 황 원자의 유도체는 아민, 아미드, 알코올, 알콕시, 티올 중에서 선택된 어느 하나 이상을 나타낸다.

[0042] 또한 상기 화학식(1), 화학식(2) 또는 화학식(3)의 주사슬이나 주고리에 다양한 추가의 기능기, 바람직하게는 아세틸, 에스테르, 알데히드 및 플루오로 알킬 중에서 선택된 어느 하나 이상이 치환될 수 있다.

[0043] 이하 본 발명의 내용을 보다 상세히 설명하고자 한다.

[0044] 본 발명의 제1발명은 하기 화학식(1)의 방향족 화합물과 하기 화학식(2)의 술포나지드 또는 아실나지드 화합물을 로듐 촉매 조건하에서 반응시켜 하기 화학식(4)의 아릴아민 화합물을 제조할 수 있다[하기 반응식(1) 참조].



[0049] 상기 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 화학식(2)의 화합물 50~200몰%, 로듐 촉매 0.5~20몰%를 첨가하고 25~110℃에서 1~48시간 동안 반응시킬 수 있다.

[0050] 상기 반응식(1)의 반응에 의한 화학식(4)의 아릴아민 화합물 제조시 화학식(2)의 아지드 화합물은 상기 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 50~200몰%, 바람직하게는 80~120몰%를 사용할 수 있으며, 상기 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 화학식(2)의 아지드 화합물을 50몰% 미만 사용하면 화학식(4)의 아릴아민 화합물의 수율이 적으며, 화학식(2)의 아지드 화합물을 200몰% 초과하여 사용하면 화학식(4)의 아릴아민 화합물의 수율 향상에 대한 효과가 미미하다.

[0051] 상기 반응식(1)의 반응에 의한 화학식(4)의 아릴아민 화합물 제조시 로듐 촉매는 상기 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 0.5~20몰%, 바람직하게는 1~5몰%를 사용하는 것이 화학식(4)의 아릴아민 화합물의 수율면에서 좋다.

[0052] 상기 반응식(1)의 반응에 의한 화학식(4)의 아릴아민 화합물 제조시 반응조건은 25~110℃에서 1~48시간, 바람직하게는 50~90℃에서 12~24시간 동안 반응시킬 수 있다. 상기에서 반응조건이 25℃ 미만의 온도에서 1시간 미만으로 실시하면 최종 목적물인 화학식(4)의 아릴아민 화합물의 수득율이 감소하는 문제가 있고, 반응조건이 110℃ 초과 온도에서 48시간 초과하여 실시하면 최종 목적물인 화학식(4)의 아릴아민 화합물의 수득율 향상이 미미하다. 따라서 상기 화학식(4)의 아릴아민 화합물 제조시 반응조건은 25~110℃에서 1~48시간 이상 반응시키는 것이 좋다.

[0053] 상기 반응식(1)의 반응에 의한 화학식(4)의 아릴아민 화합물 제조시 반응은 용매 중에서 일어나는데, 화학식(2)의 아지드 화합물이 액상인 경우 아지드 화합물을 반응물 겸 용매로 사용할 수 있으며, 만일 화학식(2)의 아지드 화합물이 고상인 경우 상기 반응의 용매는 반응에 악영향을 주지 않는 모든 유기 용매를 사용할 수

있으며, 바람직하게는 디클로로에탄(dichloroethane), 톨루엔, 1,4-디옥산(1,4-dioxane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), t-아밀 알코올(t-amyl alcohol), 시클로헥산(cyclohexane), 디메톡시에탄(dimethoxyethane) 중에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.

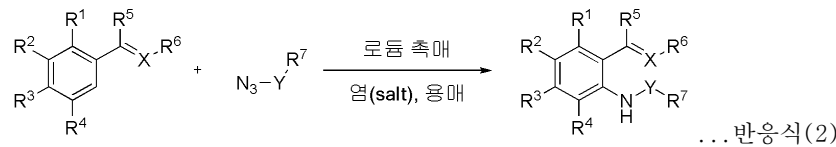
[0054] 상기 반응식(1)의 반응에 의한 화학식(4)의 아릴아민 화합물 제조시 용매는 0.01~2.0M 농도, 바람직하게는 0.1~1.0M 농도로 사용할 수 있는데 용매의 양이 너무 적으면 반응시 교반이 안될 수 있고 너무 많은 경우 반응이 완결되지 않거나 화학식(4)의 아릴아민 화합물의 수득율이 낮아지는 문제가 있으므로 용매는 0.01~2.0M 농도가 좋다.

[0055] 상기 반응식(1)의 반응에 의한 화학식(4)의 아릴아민 화합물 제조시 로듐 촉매는 산화수 +1가, +2가 또는 +3의 로듐 금속이거나 또는 하기 화학식(6)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있으며, 이러한 로듐 촉매의 일례로 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체([Rh(C₅Me₅)Cl₂)₂)를 사용할 수 있다.

[0056] RhX_n.....화학식(6)

[0057] 상기 화학식(6)에서 X는 할로젠이온, 황산염, 질산염, 초산염, 탄산염, 황산염의 유도체, 질산염의 유도체, 초산염의 유도체, 탄산염의 유도체, 붕소 3가 염(B3+)의 유도체, 안티몬 5가 염(Sb5+)의 유도체, 인 5가 염(P5+)의 유도체, 알켄 또는 시클로알켄으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고; n은 1 내지 5의 자연수이다.

[0058] 한편, 상기 반응식(1)의 반응에 의한 화학식(4)의 아릴아민 화합물 제조시 로듐 촉매가 화학식(6)의 화합물인 경우 하기 화학식(7)의 은 화합물, 하기 화학식(8)의 소듐 화합물 및 하기 화학식(9)의 포타슘 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상의 염을 첨가제로서 추가로 더 첨가하여 반응시키되, 이때 염은 상기 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 1~40몰%를 첨가시켜 반응시킬 수 있다[하기 반응식(2) 참조].



[0059] ...반응식(2)

[0060] RhX_n.....화학식(6)

[0061] AgX.....화학식(7)

[0062] NaX.....화학식(8)

[0063] KX.....화학식(9)

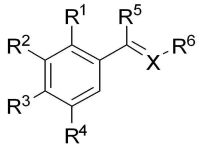
[0064] 상기 화학식(6)에서 X는 할로젠이온이고, n은 1 내지 5의 자연수이고;

[0065] 상기 화학식(7), 화학식(8) 및 화학식(9)에서 X는 음이온으로서 붕소 3가 염(B3+) 유도체, 안티몬 5가 염(Sb5+) 유도체, 인 5가 염(P5+) 유도체, 황산염, 질산염, 초산염, 탄산염, 황산염 유도체, 질산염 유도체, 초산염 유도체 또는 탄산염 유도체로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

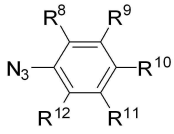
[0066] 상기의 로듐 촉매에 대한 설명에서 알켄 또는 시클로알켄은 탄소원자 2 내지 10개를 함유하고 이중결합이 1개 이상인 것을 사용할 수 있다.

[0067] 상기 반응식(2)의 반응에 의한 화학식(4)의 아릴아민 화합물 제조시 염(salt) 첨가제는 상기 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 1~40몰%, 바람직하게는 4~20몰%를 사용할 수 있으며, 염 첨가제의 사용량은 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 1몰% 미만 사용하거나 40몰% 초과 사용량에 대해서는 화학식(4)의 아릴아민 화합물의 수득율 향상에 더 개선되지 않는다.

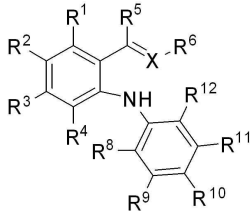
[0068] 본 발명의 제2발명은 하기 화학식(1)의 방향족 화합물과 하기 화학식(3)의 아릴아지드 화합물을 로듐 촉매 조건 하에서 반응시켜 하기 화학식(5)의 아릴아민 화합물을 제조할 수 있다[하기 반응식(3) 참조].



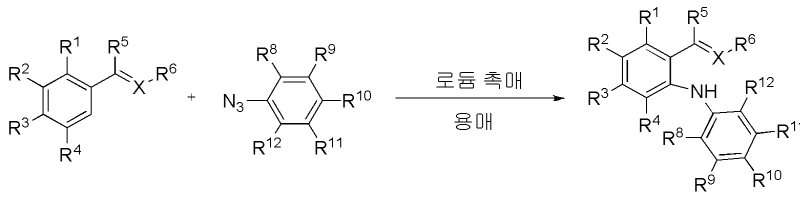
[0069] ...화학식(1)



[0070] ...화학식(3)



[0071] ...화학식(5)



[0072] ...반응식(3)

[0073] 상기 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 화학식(3)의 화합물 50~200몰%, 로듐 촉매 0.5~20몰%를 첨가하고 25~110℃에서 1~48시간 동안 반응시켜 화학식(5)의 아릴아민 화합물을 제조할 수 있다

[0074] 상기 반응식(3)의 반응에 의한 화학식(5)의 아릴아민 화합물 제조시 화학식(3)의 아지드 화합물은 상기 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 50~200몰%, 바람직하게는 80~120몰%를 사용할 수 있으며, 상기 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 화학식(3)의 아지드 화합물을 50몰% 미만 사용하면 화학식(5)의 아릴아민 화합물의 수율이 적으며, 화학식(3)의 아지드 화합물을 200몰% 초과하여 사용하면 화학식(5)의 아릴아민 화합물의 수율 향상에 대한 효과가 미미하다.

[0075] 상기 반응식(3)의 반응에 의한 화학식(5)의 아릴아민 화합물 제조시 로듐 촉매는 상기 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 0.5~20몰%, 바람직하게는 1~5몰%를 사용하는 것이 화학식(5)의 아릴아민 화합물의 수율면에서 좋다.

[0076] 상기 반응식(3)의 반응에 의한 화학식(5)의 아릴아민 화합물 제조시 반응조건은 25~110℃에서 1~48시간, 바람직하게는 50~90℃에서 12~24시간 동안 반응시킬 수 있다. 상기에서 반응조건이 25℃ 미만의 온도에서 1시간 미만으로 실시하면 최종 목적물인 화학식(5)의 아릴아민 화합물의 수득율이 감소하는 문제가 있고, 반응조건이 110℃ 초과 온도에서 48시간 초과하여 실시하면 최종 목적물인 화학식(5)의 아릴아민 화합물의 수득율 향상이 미미하다. 따라서 상기 화학식(5)의 아릴아민 화합물 제조시 반응조건은 25~110℃에서 1~48시간 이상 반응시키는 것이 좋다.

[0077] 상기 반응식(3)의 반응에 의한 화학식(5)의 아릴아민 화합물 제조시 반응은 용매 중에서 일어나는데, 화학식(3)의 아지드 화합물이 액상인 경우 아지드 화합물을 반응물 겸 용매로 사용할 수 있으며, 만일 화학식(3)의 아지드 화합물이 고상인 경우 상기 반응의 용매는 반응에 악영향을 주지 않는 모든 유기 용매를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 디클로로에탄(dichloroethane), 톨루엔, 1,4-디옥산(1,4-dioxane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), t-아밀 알코올(t-amyl alcohol), 시클로헥산(cyclohexane), 디메톡시에탄(dimethoxyethane) 중에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.

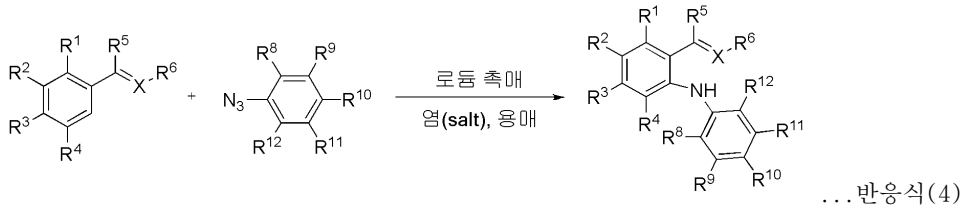
[0078] 상기 반응식(3)의 반응에 의한 화학식(5)의 아릴아민 화합물 제조시 용매는 0.01~2.0M 농도, 바람직하게는 0.1~1.0M 농도로 사용할 수 있는데 용매의 양이 너무 적으면 반응시 교반이 안될 수 있고 너무 많은 경우 반응이 완결되지 않거나 화학식(5)의 아릴아민 화합물의 수득율이 낮아지는 문제가 있으므로 용매는 0.01~2.0M 농도가 좋다.

[0079] 상기 반응식(3)의 반응에 의한 화학식(5)의 아릴아민 화합물 제조시 로듐 촉매는 산화수 +1가, +2가 또는 +3의 로듐 금속이거나 또는 하기 화학식(6)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있으며, 이러한 로듐 촉매의 일례로 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체 ($[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$)를 사용할 수 있다.

[0080] RhX_n화학식(6)

[0081] 상기 화학식(6)에서 X는 할로젠이온, 황산염, 질산염, 초산염, 탄산염, 황산염의 유도체, 질산염의 유도체, 초산염의 유도체, 탄산염의 유도체, 붕소 3가 염(B3+)의 유도체, 안티몬 5가 염(Sb5+)의 유도체, 인 5가 염(P5+)의 유도체, 알켄 또는 시클로알켄으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고; n은 1 내지 5의 자연수이다.

[0082] 한편, 상기 반응식(3)의 반응에 의한 화학식(5)의 아릴아민 화합물 제조시 로듐 촉매가 화학식(6)의 화합물인 경우 하기 화학식(7)의 은 화합물, 하기 화학식(8)의 소듐 화합물 및 하기 화학식(9)의 포타슘 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상의 염을 첨가제로서 추가로 더 첨가하여 반응시키되, 이때 염은 상기 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 1~40몰%를 첨가시켜 반응시킬 수 있다[하기 반응식(4) 참조].



[0083] RhX_n화학식(6)

[0084] AgX화학식(7)

[0085] NaX화학식(8)

[0086] KX화학식(9)

[0087] 상기 화학식(6)에서 X는 할로젠이온이고, n은 1 내지 5의 자연수이고;

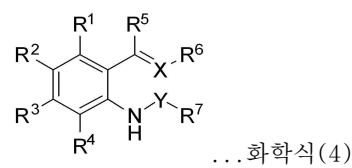
[0088] 상기 화학식(7), 화학식(8) 및 화학식(9)에서 X는 음이온으로서 붕소 3가 염(B3+) 유도체, 안티몬 5가 염(Sb5+) 유도체, 인 5가 염(P5+) 유도체, 황산염, 질산염, 초산염, 탄산염, 황산염 유도체, 질산염 유도체, 초산염 유도체 또는 탄산염 유도체로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0089] 상기의 로듐 촉매에 대한 설명에서 알켄 또는 시클로알켄일은 탄소원자 2 내지 10개를 함유하고 이중결합이 1개 이상인 것을 사용할 수 있다.

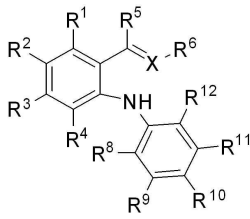
[0090] 상기 반응식(4)의 반응에 의한 화학식(5)의 아릴아민 화합물 제조시 염(salt) 첨가제는 상기 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 1~40몰%, 바람직하게는 4~20몰%를 사용할 수 있으며, 염 첨가제의 사용량은 화학식(1)의 방향족 화합물 100몰%에 대하여 1몰% 미만 사용하거나 40몰% 초과 사용량에 대해서는 화학식(5)의 아릴아민 화합물의 수득을 향상에 더 개선되지 않는다.

[0091] 본 발명의 아릴아민 화합물의 제조방법에 대해 조사한바, 본 발명의 목적을 달성하기 위해서는 상기에서 언급한 조건에 의해 아릴아민 화합물의 제조방법을 제공하는 것이 바람직하다.

[0092] 본 발명은 상기에서 언급한 제1발명의 방법에 의해 제조한 하기 화학식(4)의 아릴아민 화합물을 포함한다.



[0093] 본 발명은 상기에서 언급한 제2발명의 방법에 의해 제조한 하기 화학식(5)의 아릴아민 화합물을 포함한다.



...화학식(5)

[0096]

[0097]

이하 본 발명의 내용을 실시예를 통하여 구체적으로 설명한다. 그러나, 이들은 본 발명에 대한 이해를 돕기 위한 것으로서 이들에 의해 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

[0098]

[0099]

<실시예 1> 4-Methyl-N-[2-(pyridin-2-yl)phenyl]benzenesulfonamide

[0100]

1mL의 리액션바이알에 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체 ($[Rh(C_5Me_5)Cl_2]_2$) 0.008mmol, 헥사플루오로안티몬산염 은(AgSbF6) 0.032mmol, 2-페닐피리딘 0.2mmol, 4-메틸페닐 술폰아지드 0.22mmol, 그리고 디클로로에탄 0.5mL를 넣은 후 플라스틱 뚜껑으로 막고 80°C에서 12시간 동안 교반하였다.

[0101]

교반 후 얻어진 물질을 셀라이트에 통과한 후 디클로로메텐 20mL를 사용하여 잘 씻어주었다. 그리고 유기 용매인 디클로로에탄을 감압 건조기로 제거하고 남은 반응 혼합물을 실리카겔 관 크로마토그래피로 정제하여 하기 특성을 지닌 연 노란색 고체의 4-methyl-N-[2-(pyridin-2-yl)phenyl]benzenesulfonamide를 94%의 수율로 얻었다.

[0102]

m.p. 106-108°C;

[0103]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 12.16 (s, 1H), 8.59 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 7.747.65 (m, 2H), 7.52 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.437.29 (m, 4H), 7.297.20 (m, 1H), 7.15 (td, J = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 6.95 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 2.26 (s, 3H);

[0104]

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) 157.0, 147.3, 142.9, 137.4, 136.7, 136.3, 130.0, 129.1, 128.4, 127.4, 126.6, 124.6, 123.3, 122.2, 122.0, 21.3;

[0105]

IR (NaCl) ν 3450, 3063, 2922, 1918, 1591, 1338, 1160, 1092, 929, 756, 723 cm^{-1} ;

[0106]

HRMS (EI) m/z calcd. for $C_{18}H_{16}N_2O_2S$ [M] $^+$: 324.0932, found: 324.0929.

[0107]

<실시예 2> N-[5-Hydroxymethyl-2-(pyridin-2-yl)phenyl]-4-methylbenzenesulfonamide

[0108]

1mL의 리액션바이알에 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체($[Rh(C_5Me_5)Cl_2]_2$) 0.008mmol, 헥사플루오로안티몬산염 은(AgSbF6) 0.032mmol, 2-{(4-하이드록실메틸)페닐}피리딘 0.2mmol, 4-메틸페닐 술폰아지드 0.22mmol, 그리고 디클로로에탄 0.5mL를 넣은 후 플라스틱 뚜껑으로 막고 80°C에서 48시간 동안 교반하였다.

[0109]

교반 후 얻어진 물질을 셀라이트에 통과한 후 디클로로메텐 20mL를 사용하여 잘 씻어주었다. 그리고 유기 용매인 디클로로에탄을 감압 건조기로 제거하고 남은 반응 혼합물을 실리카겔 관 크로마토그래피로 정제하여 하기 특성을 지닌 노란색 고체의 N-[5-hydroxymethyl-2-(pyridin-2-yl)phenyl]-4-methylbenzenesulfonamide를 73%의 수율로 얻었다.

[0110]

m.p. 130-132°C;

[0111]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 12.27 (s, 1H), 8.648.56 (m, 1H), 7.70 (td, J = 7.9, 1.9 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.54 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.41 (dd, J = 8.1, 1.0 Hz, 1H), 7.397.35 (m, 2H), 7.24 (ddd, J = 7.6, 5.0, 1.1 Hz, 1H), 7.19 (dd, J = 8.0, 1.8 Hz, 1H), 6.996.95 (m, 2H), 4.71 (s, 2H), 2.27 (s, 3H), 2.05 (s, 1H);

- [0112] ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 156.8, 147.3, 143.3, 143.0, 137.4, 136.9, 136.3, 129.1, 128.7, 126.7, 126.2, 122.8, 122.1, 122.0, 121.2, 64.5, 21.4;
- [0113] IR (NaCl) ν 3528, 3175, 3062, 2923, 2868, 1918, 1617, 1592, 1470, 1332, 1159, 1091, 786, 717, 658 cm^{-1} ;
- [0114] HRMS (EI) m/z calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}]^+$: 354.1038, found: 354.1041.
- [0115] <실시예 3> N-[5-Chloro-2-(pyridin-2-yl)phenyl]-4-methylbenzenesulfonamide
- [0116] 1mL의 리액션바이알에 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체 ($[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$) 0.008mmol, 헥사플루오로안티몬산염 은(AgSbF6) 0.032mmol, 2-(4-클로로페닐)피리딘 0.2mmol, 4-메틸페닐 술폰아지드 0.22mmol, 그리고 디클로로에탄 0.5mL를 넣은 후 플라스틱 뚜껑으로 막고 80°C에서 12시간 동안 교반하였다.
- [0117] 교반 후 얻어진 물질을 셀라이트에 통과한 후 디클로로메텐 20mL를 사용하여 잘 씻어주었다. 그리고 유기 용매인 디클로로에탄을 감압 건조기로 제거하고 남은 반응 혼합물을 실리카겔 관 크로마토그래피로 정제하여 하기 특성을 지닌 노란색 고체의 N-[5-chloro-2-(pyridin-2-yl)phenyl]-4-methylbenzenesulfonamide를 78%의 수율로 얻었다.
- [0118] m.p. 176-178°C;
- [0119] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 12.52 (s, 1H), 8.658.55 (m, 1H), 7.71 (dd, J = 10.9, 2.1 Hz, 2H), 7.527.38 (m, 4H), 7.287.23 (m, 1H), 7.08 (dd, J = 8.5, 2.2 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 2.28 (s, 3H);
- [0120] ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 156.2, 147.3, 143.3, 138.2, 137.6, 136.2, 135.8, 129.33, 129.28, 126.8, 124.7, 124.4, 122.29, 122.25, 122.0, 21.4;
- [0121] IR (NaCl) ν 3451, 3175, 2923, 1593, 1469, 1333, 1159, 1092, 944, 776, 715 cm^{-1} ;
- [0122] HRMS (EI) m/z calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}]^+$: 358.0543, found: 358.0539.
- [0123] <실시예 4> N-[5-Formyl-2-(pyridin-2-yl)phenyl]-4-methylbenzenesulfonamide
- [0124] 1mL의 리액션바이알에 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체 ($[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$) 0.008mmol, 헥사플루오로안티몬산염 은(AgSbF6) 0.032mmol, 2-(4-포밀페닐)피리딘 0.2mmol, 4-메틸페닐 술폰아지드 0.22mmol, 그리고 디클로로에탄 0.5mL를 넣은 후 플라스틱 뚜껑으로 막고 80°C에서 12시간 동안 교반하였다.
- [0125] 교반 후 얻어진 물질을 셀라이트에 통과한 후 디클로로메텐 20mL를 사용하여 잘 씻어주었다. 그리고 유기 용매인 디클로로에탄을 감압 건조기로 제거하고 남은 반응 혼합물을 실리카겔 관 크로마토그래피로 정제하여 하기 특성을 지닌 흰색 고체의 N-[5-formyl-2-(pyridin-2-yl)phenyl]-4-methylbenzenesulfonamide를 91%의 수율로 얻었다.
- [0126] m.p. 174-176°C;
- [0127] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 12.29 (s, 1H), 9.98 (s, 1H), 8.64 (ddd, J = 4.9, 1.9, 0.9 Hz, 1H), 8.15 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 7.77 (td, J = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 7.717.62 (m, 2H), 7.49 (dt, J = 8.2, 1.1 Hz, 1H), 7.447.37 (m, 2H), 7.32 (ddd, J = 7.6, 4.9, 1.1 Hz, 1H), 7.016.95 (m, 2H), 2.26 (s, 3H);
- [0128] ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 191.2, 155.8, 147.6, 143.4, 137.8, 137.1, 136.2, 131.7, 129.3, 129.2, 126.7, 125.0, 123.8, 123.1, 122.9, 21.4;

- [0129] IR (NaCl) ν 3451, 3379, 3092, 2962, 2853, 2735, 1698, 1605, 1470, 1092, 983, 781, 658, 567 cm^{-1} ;
- [0130] HRMS (EI) m/z calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}]^{\dagger}$: 352.0882, found: 352.0881.
- [0131] <실시예 5> 4-Methyl-N-[4-methyl-2-(pyridin-2-yl)phenyl]benzenesulfonamide
- [0132] 1mL의 리액션바이알에 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체 ($[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$) 0.008mmol, 헥사플루오로안티몬산염 은(AgSbF₆) 0.032mmol, 2-(3-메틸페닐)피리딘 0.2mmol, 4-메틸페닐 술폰아지드 0.22mmol, 그리고 디클로로에탄 0.5mL를 넣은 후 플라스틱 뚜껑으로 막고 80°C에서 12시간 동안 교반하였다.
- [0133] 교반 후 얻어진 물질을 셀라이트에 통과한 후 디클로로메텐 20mL를 사용하여 잘 씻어주었다. 그리고 유기 용매인 디클로로에탄을 감압 건조기로 제거하고 남은 반응 혼합물을 실리카겔 관 크로마토그래피로 정제하여 하기 특성을 지닌 노란색 액체의 4-methyl-N-[4-methyl-2-(pyridin-2-yl)phenyl]benzenesulfonamide를 75%의 수율로 얻었다.
- [0134] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 11.76 (s, 1H), 8.53 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H), 7.64 (td, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H), 7.57 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.29 (dd, $J = 8.1, 1.1$ Hz, 1H), 7.277.23 (m, 3H), 7.19 (ddd, $J = 7.5, 4.9, 1.1$ Hz, 1H), 7.157.11 (m, 1H), 6.89 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.22 (s, 3H);
- [0135] ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 157.1, 147.3, 142.7, 137.2, 136.1, 134.5, 133.9, 130.7, 129.0, 128.9, 128.0, 126.6, 124.1, 122.2, 121.9, 21.3, 20.9;
- [0136] IR (NaCl) ν 3450, 3175, 3062, 3027, 2921, 2864, 1593, 1498, 1393, 1164, 1092, 791, 724, 552, 534 cm^{-1} ;
- [0137] HRMS (EI) m/z calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}]^{\dagger}$: 338.1089, found: 338.1090.
- [0138] <실시예 6> 4-Methyl-N-[3-(pyridin-2-yl)naphthalene-2-yl]benzenesulfonamide
- [0139] 1mL의 리액션바이알에 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체 ($[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$) 0.008mmol, 헥사플루오로안티몬산염 은(AgSbF₆) 0.032mmol, 2-(2-나프탈레닐)피리딘 0.2mmol, 4-메틸페닐 술폰아지드 0.22mmol, 그리고 디클로로에탄 0.5mL를 넣은 후 플라스틱 뚜껑으로 막고 80°C에서 12시간 동안 교반하였다.
- [0140] 교반 후 얻어진 물질을 셀라이트에 통과한 후 디클로로메텐 20mL를 사용하여 잘 씻어주었다. 그리고 유기 용매인 디클로로에탄을 감압 건조기로 제거하고 남은 반응 혼합물을 실리카겔 관 크로마토그래피로 정제하여 하기 특성을 지닌 연 노란색 고체의 4-methyl-N-[3-(pyridin-2-yl)naphthalene-2-yl]benzenesulfonamide를 75%의 수율로 얻었다.
- [0141] m.p. 129-131°C;
- [0142] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 11.84 (s, 1H), 8.62 (ddd, $J = 5.0, 1.8, 0.9$ Hz, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.847.67 (m, 3H), 7.517.45 (m, 2H), 7.437.38 (m, 1H), 7.337.29 (m, 2H), 7.287.24 (m, 1H), 6.916.86 (m, 2H), 2.21 (s, 3H);
- [0143] ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 157.1, 147.5, 142.8, 137.5, 136.3, 133.8, 133.6, 130.5, 129.04, 128.95, 127.94, 127.91, 127.43, 127.37, 126.7, 125.8, 122.8, 122.2, 121.2, 21.3;
- [0144] IR (NaCl) ν 3451, 3269, 3175, 3059, 2921, 1632, 1505, 1403, 1159, 1091, 789, 689, 597 cm^{-1} ;
- [0145] HRMS (EI) m/z calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}]^{\dagger}$: 374.1089, found: 374.1089.

- [0146] <실시예 7> N-[2-(Isoquinolin-3-yl)phenyl]-4-methylbenzenesulfonamide
- [0147] 1mL의 리액션바이알에 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체 ($[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$) 0.002mmol, 헥사플루오로안티몬산염 은(AgSbF6) 0.008mmol, 3-페닐이소퀴놀린 0.2mmol, 4-메틸페닐 술폰아지드 0.22mmol, 그리고 디클로로에탄 0.5mL를 넣은 후 플라스틱 뚜껑으로 막고 80°C에서 12시간 동안 교반하였다.
- [0148] 교반 후 얻어진 물질을 셀라이트에 통과한 후 디클로로메텐 20mL를 사용하여 잘 씻어주었다. 그리고 유기 용매인 디클로로에탄을 감압 건조기로 제거하고 남은 반응 혼합물을 실리카겔 관 크로마토그래피로 정제하여 하기 특성을 지닌 베이지색 고체의 N-[2-(isoquinolin-3-yl)phenyl]-4-methylbenzenesulfonamide를 93%의 수율로 얻었다.
- [0149] m.p. 138-140°C;
- [0150] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 11.46 (s, 1H), 9.17 (s, 1H), 8.037.95 (m, 1H), 7.777.68 (m, 3H), 7.63 (ddd, J = 8.1, 5.8, 2.2 Hz, 1H), 7.54 (dd, J = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.36 (td, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 7.277.17 (m, 1H), 7.177.10 (m, 2H), 6.61 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 2.05 (s, 3H);
- [0151] ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 150.5, 150.4, 142.7, 136.6, 136.1, 135.8, 131.0, 130.0, 129.6, 128.7, 128.6, 127.7, 127.6, 126.9, 126.6, 126.4, 125.5, 125.2, 119.2, 21.1;
- [0152] IR (NaCl) ν 3451, 3175, 3060, 2921, 2859, 1628, 1592, 1493, 1337, 1164, 1091, 762, 756, 692, 433, 407 cm^{-1} ;
- [0153] HRMS (EI) m/z calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}]^{\dagger}$: 374.1089, found: 374.1086.
- [0154] <실시예 8> N-[2-(1H-Pyrazol-1-yl)phenyl]-4-methylbenzenesulfonamide
- [0155] 1mL의 리액션바이알에 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체 ($[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$) 0.01mmol, 헥사플루오로안티몬산염 은(AgSbF6) 0.04mmol, 1-페닐피라졸 0.3mmol, 4-메틸페닐 술폰아지드 0.2mmol, 그리고 디클로로에탄 0.5mL를 넣은 후 플라스틱 뚜껑으로 막고 80°C에서 12시간 동안 교반하였다.
- [0156] 교반 후 얻어진 물질을 셀라이트에 통과한 후 디클로로메텐 20mL를 사용하여 잘 씻어주었다. 그리고 유기 용매인 디클로로에탄을 감압 건조기로 제거하고 남은 반응 혼합물을 실리카겔 관 크로마토그래피로 정제하여 하기 특성을 지닌 베이지색 고체의 N-[2-(1H-pyrazol-1-yl)phenyl]-4-methylbenzenesulfonamide를 64%의 수율로 얻었다.
- [0157] m.p. 88-90°C;
- [0158] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 10.02 (s, 1H), 7.777.69 (m, 2H), 7.337.23 (m, 4H), 7.187.10 (m, 2H), 6.99 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 6.33 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 2.28 (s, 3H);
- [0159] ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 143.2, 141.1, 135.9, 131.2, 130.1, 129.23, 129.22, 127.9, 126.5, 125.8, 125.4, 121.8, 107.1, 21.4;
- [0160] IR (NaCl) ν 3451, 3143, 3127, 2922, 1920, 1735, 1597, 1505, 1339, 1166, 1092, 944, 762, 566 cm^{-1} ;
- [0161] HRMS (EI) m/z calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}]^{\dagger}$: 313.0885, found: 313.0882.
- [0162] <실시예 9> (E)-N-[5-Methoxy-2-{1-(methoxyimino)ethyl}phenyl]-4-methylbenzenesulfonamide
- [0163] 1mL의 리액션바이알에 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체 ($[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$) 0.008mmol, 헥사플루오로안티몬산염 은(AgSbF6) 0.032mmol, (E)-1-(4-메톡시페닐)에테논 0-메틸 옥심 0.4mmol, 4-메틸페닐

술폰아지드 0.2mmol, 그리고 디클로로에탄 0.5mL를 넣은 후 플라스틱 뚜껑으로 막고 80°C에서 48시간 동안 교반하였다.

[0164] 교반 후 얻어진 물질을 셀라이트에 통과한 후 디클로로메텐 20mL를 사용하여 잘 씻어주었다. 그리고 유기 용매인 디클로로에탄을 감압 건조기로 제거하고 남은 반응 혼합물을 실리카겔 관 크로마토그래피로 정제하여 하기 특성을 지닌 흰색 고체의 (E)-N-[5-methoxy-2-{1-(methoxyimino)ethyl}phenyl]-4-methylbenzenesulfonamide를 92%의 수율로 얻었다.

[0165] m.p. 121-123°C;

[0166] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 11.17 (s, 1H), 7.64 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.287.16 (m, 4H), 6.58 (dd, J = 8.8, 2.7 Hz, 1H), 4.04 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.04 (s, 3H);

[0167] ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 160.3, 156.0, 143.5, 137.6, 136.4, 129.6, 129.4, 127.1, 116.3, 109.9, 105.7, 62.4, 55.4, 21.4, 12.9;

[0168] IR (NaCl) ν 3451, 3189, 3104, 2968, 2939, 2305, 1601, 1367, 1160, 1091, 853, 818, 732, 568 cm^{-1} ;

[0169] HRMS (EI) m/z calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}]^+$: 348.1144, found: 348.1147.

[0170] <실시예 10> N-tert-Butyl-4-methoxy-2-(4-methylphenylsulfonamido)benzamide

[0171] 1mL의 리액션바이알에 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체 ($[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$) 0.008mmol, 헥사플루오로안티몬산염 은(AgSbF6) 0.032mmol, N-t-부틸-4-메톡시벤즈아미드 0.4mmol, 4-메틸페닐 술폰아지드 0.2mmol, 그리고 디클로로에탄 0.5mL를 넣은 후 플라스틱 뚜껑으로 막고 80°C에서 48시간 동안 교반하였다.

[0172] 교반 후 얻어진 물질을 셀라이트에 통과한 후 디클로로메텐 20mL를 사용하여 잘 씻어주었다. 그리고 유기 용매인 디클로로에탄을 감압 건조기로 제거하고 남은 반응 혼합물을 실리카겔 관 크로마토그래피로 정제하여 하기 특성을 지닌 베이지색 고체의 N-tert-butyl-4-methoxy-2-(4-methylphenylsulfonamido)benzamide를 84%의 수율로 얻었다.

[0173] m.p. 159-161°C;

[0174] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 11.31 (s, 1H), 7.67 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.227.12 (m, 4H), 6.47 (dd, J = 8.8, 2.6 Hz, 1H), 5.75 (s, 1H), 3.76 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 1.37 (s, 9H);

[0175] ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 168.0, 162.3, 143.4, 141.0, 136.8, 129.5, 128.0, 127.1, 114.5, 109.6, 105.4, 55.4, 51.9, 28.7, 21.5;

[0176] IR (NaCl) ν 3451, 3396, 3175, 2962, 2305, 1632, 1530, 1508, 1360, 1269, 1087, 945, 804, 659, 561 cm^{-1} ;

[0177] HRMS (EI) m/z calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}]^+$: 376.1457, found: 376.1459.

[0178] <실시예 11> 1-Phenyl-N-[2-(pyridin-2-yl)phenyl]methanesulfonamide

[0179] 1mL의 리액션바이알에 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체 ($[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$) 0.008mmol, 헥사플루오로안티몬산염 은(AgSbF6) 0.032mmol, 2-페닐피리딘 0.2mmol, 벤질 술폰아지드 0.22mmol, 그리고 디클로로에탄 0.5mL를 넣은 후 플라스틱 뚜껑으로 막고 80°C에서 12시간 동안 교반하였다.

[0180] 교반 후 얻어진 물질을 셀라이트에 통과한 후 디클로로메텐 20mL를 사용하여 잘 씻어주었다. 그리고 유기 용매인 디클로로에탄을 감압 건조기로 제거하고 남은 반응 혼합물을 실리카겔 관 크로마토그래피로 정제하여 하기 특성을 지닌 노란색 액체의 1-phenyl-N-[2-(pyridin-2-yl)phenyl]methanesulfonamide를 74%의 수율로 얻었다.

- [0181] ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) 12.67 (s, 1H), 8.24 (dt, J = 5.0, 1.4 Hz, 1H), 7.85 (dd, J = 8.3, 1.3 Hz, 1H), 7.817.74 (m, 3H), 7.38 (ddd, J = 8.5, 7.3, 1.6 Hz, 1H), 7.207.13 (m, 2H), 7.116.97 (m, 5H), 4.26 (s, 2H);
- [0182] ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 156.9, 146.9, 138.0, 137.5, 130.6, 130.4, 128.6, 128.23, 128.21, 124.2, 123.5, 121.9, 121.6, 119.8, 57.5;
- [0183] IR (NaCl) ν 3451, 3175, 3063, 2924, 2899, 2623, 1590, 1338, 1153, 934, 756, 628, 433, 407 cm^{-1} ;
- [0184] HRMS (EI) m/z calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}]^{\dagger}$: 324.0932, found: 324.0932.
- [0185] <실시예 12> N-(Benzo[h]quinolin-10-yl)-4-methylbenzenesulfonamide
- [0186] 100mL의 플라스크에 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체 ($[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$) 0.05mmol, 헥사플루오로안티몬산염 은(AgSbF6) 0.2mmol, 벤조[h]퀴놀린 10mmol, 4-메틸페닐 술폰아지드 11mmol, 그리고 디클로로에탄 10mL를 넣은 후 고무마개로 막고 80°C에서 12시간 동안 교반하였다.
- [0187] 교반 후 얻어진 물질을 실리카겔에 통과한 후 디클로로메텐 100mL를 사용하여 잘 씻어주었다. 그리고 유기 용매인 디클로로에탄을 감압 건조기로 제거하고 남은 반응 혼합물을 헥산과 디클로로메텐을 이용한 재결정을 통해 정제하여 하기 특성을 지닌 연 노란색 고체의 N-(benzo[h]quinolin-10-yl)-4-methylbenzenesulfonamide를 97%의 수율로 얻었다.
- [0188] m.p. 171-173°C;
- [0189] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 15.26 (s, 1H), 8.95 (dd, J = 4.6, 1.8 Hz, 1H), 8.21 (dd, J = 8.1, 1.9 Hz, 1H), 7.89 (dd, J = 7.3, 1.9 Hz, 1H), 7.77 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.71 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.627.48 (m, 4H), 7.07 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 2.23 (s, 3H);
- [0190] ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 147.4, 145.8, 143.1, 138.6, 137.3, 136.7, 135.1, 129.3, 129.1, 128.6, 127.3, 127.2, 125.3, 122.7, 121.2, 117.3, 116.1, 21.4;
- [0191] IR (NaCl) ν 3451, 3175, 3047, 2925, 2245, 1924, 1595, 1496, 1337, 1152, 1032, 851, 819, 713, 656 cm^{-1} ;
- [0192] HRMS (EI) m/z calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}]^{\dagger}$: 348.0932, found: 348.0929.
- [0193] <실시예 13> (2R,3R,4R,5R)-2-(Acetoxymethyl)-5-[6-{2-(4-methylphenyl sulfonamido)phenyl}-9H-purin-9-yl]tetrahydrofuran-3,4-diyl diacetate
- [0194] 1mL의 리액션바이알에 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체 ($[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$) 0.008mmol, 헥사플루오로안티몬산염 은(AgSbF6) 0.032mmol, (2R,3R,4R,5R)-2-아세톡시메틸-5-(6-페닐-9H-퓨리닐)테트라하이드로퓨란-3,4-디일 디아세테이트 0.2mmol, 4-메틸페닐 술폰아지드 0.22mmol, 그리고 디클로로에탄 0.5mL를 넣은 후 플라스틱 뚜껑으로 막고 80°C에서 48시간 동안 교반하였다.
- [0195] 교반 후 얻어진 물질을 셀라이트에 통과한 후 디클로로메텐 20mL를 사용하여 잘 씻어주었다. 그리고 유기 용매인 디클로로에탄을 감압 건조기로 제거하고 남은 반응 혼합물을 실리카겔 관 크로마토그래피로 정제하여 하기 특성을 지닌 노란색 고체의 (2R,3R,4R,5R)-2-(acetoxymethyl)-5-[6-{2-(4-methylphenylsulfonamido)phenyl}-9H-purin-9-yl]tetrahydrofuran-3,4-diyl diacetate를 70%의 수율로 얻었다.
- [0196] m.p. 146-148°C;
- [0197] ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) 11.96 (s, 1H), 8.93 (s, 1H), 8.68 (dd, J = 8.1, 1.6 Hz, 1H), 8.25 (s, 1H),

7.73 (dd, J = 8.3, 1.2 Hz, 1H), 7.507.42 (m, 1H), 7.317.25 (m, 3H), 6.84 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 6.26 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 5.95 (t, J = 5.4 Hz, 1H), 5.66 (t, J = 5.2 Hz, 1H), 4.534.37 (m, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 2.09 (s, 3H);

[0198] ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 170.2, 169.6, 169.4, 155.2, 151.6, 150.9, 143.0, 142.6, 137.8, 135.8, 132.8, 132.1, 131.1, 129.0, 126.6, 124.9, 124.4, 124.0, 86.6, 80.4, 73.0, 70.5, 62.9, 21.1, 20.8, 20.5, 20.4;

[0199] IR (NaCl) ν 3745, 3675, 3448, 3175, 2899, 2623, 1750, 1653, 1559, 1540, 1457, 1221, 1164, 756, 628, 433, 407 cm⁻¹;

[0200] HRMS (EI) m/z calcd. for C₂₉H₂₉N₅O₉S [M]⁺: 623.1686, found: 623.1688.

[0201] <실시예 14> N-(Benzo[h]quinolin-10-yl)-4-methylbenzamide

[0202] 1mL의 리액션바이알에 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체 ([Rh(C₅Me₅)Cl₂]₂) 0.008mmol, 헥사플루오로안티몬산염 은(AgSbF₆) 0.032mmol, 벤조[h]퀴놀린 0.2mmol, 4-메틸벤조일 아지드 0.4mmol, 그리고 톨루엔 0.5mL를 넣은 후 플라스틱 뚜껑으로 막고 65°C에서 18시간 동안 교반하였다.

[0203] 교반 후 얻어진 물질을 셀라이트에 통과한 후 디클로로메텐 20mL를 사용하여 잘 씻어주었다. 그리고 유기 용매인 디클로로에탄을 감압 건조기로 제거하고 남은 반응 혼합물을 실리카겔 관 크로마토그래피로 정제하여 하기 특성을 지닌 연 노란색 고체의 N-(benzo[h]quinolin-10-yl)-4-methylbenzamide를 90%의 수율로 얻었다.

[0204] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 15.62 (s, 1H), 9.33 (dd, J = 8.1, 1.3 Hz, 1H), 8.86 (dd, J = 4.5, 1.8 Hz, 1H), 8.18 (dd, J = 8.0, 1.9 Hz, 1H), 8.168.10 (m, 2H), 7.797.68 (m, 2H), 7.637.56 (m, 2H), 7.50 (dd, J = 8.0, 4.5 Hz, 1H), 7.397.32 (m, 2H), 2.46 (s, 3H);

[0205] ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 166.4, 147.7, 145.5, 141.7, 139.8, 136.7, 135.0, 133.7, 129.5, 129.3, 129.0, 127.7, 127.5, 125.0, 123.0, 120.7, 118.4, 117.8, 21.49.

[0206] <실시예 15> 5-Methyl-N-(4-nitrophenyl)-2-(pyridin-2-yl)aniline

[0207] 1mL의 리액션바이알에 디클로로 펜타메틸사이클로펜타디에닐 로듐(III) 이량체 ([Rh(C₅Me₅)Cl₂]₂) 0.005mmol, 헥사플루오로안티몬산염 은(AgSbF₆) 0.02mmol, 2-(4-메틸페닐)피리딘 0.2mmol, 4-니트로페닐 아지드 0.3mmol, 그리고 디클로로에탄 0.5mL를 넣은 후 플라스틱 뚜껑으로 막고 85°C에서 24시간 동안 교반하였다.

[0208] 교반 후 얻어진 물질을 셀라이트에 통과한 후 디클로로메텐 20mL를 사용하여 잘 씻어주었다. 그리고 유기 용매인 디클로로에탄을 감압 건조기로 제거하고 남은 반응 혼합물을 실리카겔 관 크로마토그래피로 정제하여 하기 특성을 지닌 노란색 고체의 5-methyl-N-(4-nitrophenyl)-2-(pyridin-2-yl)aniline를 87%의 수율로 얻었다.

[0209] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 10.92 (s, 1H), 8.62 (ddd, J = 5.0, 1.9, 0.9 Hz, 1H), 8.178.00 (m, 2H), 7.78 (td, J = 7.8, 1.9 Hz, 1H), 7.67 (dt, J = 8.1, 1.1 Hz, 1H), 7.55 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.447.34 (m, 1H), 7.22 (ddd, J = 7.4, 5.0, 1.1 Hz, 1H), 7.127.05 (m, 2H), 6.94 (ddd, J = 8.0, 1.7, 0.7 Hz, 1H), 2.38 (s, 3H);

[0210] ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 158.2, 149.5, 147.5, 139.9, 139.5, 139.3, 137.4, 130.0, 126.0, 125.0, 123.7, 122.6, 121.6, 120.3, 115.1, 21.5.

[0211] 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

산업상 이용가능성

[0212]

본 발명의 배경이 되는 기술에서 언급한 것처럼 아릴아민 화합물은 많은 생체 활성을 지닌 천연물의 매우 중요한 구성성분 중 하나이며 의약품 제조과정에서 주요한 중간체로 자주 사용되는 중요한 화합물이므로, 본 발명의 아릴아민 화합물의 제조하는 방법은 아릴아민 화합물을 얻을 수 있는 방법을 제공할 수 있어 의약 관련 산업발전에 기여할 수 있어 산업상 이용 가능성이 있다.