

## 안정유리기(*N*-oxyl 基)를 가진 새로운 화합물의 합성(제1보)

(프라스틱 첨가제로서)

李奎完\* · 金容駿

### Syntheses of some New Compounds Containing Stable Free Radical (part I)

(As plastic additives)

\*Kyu Wan Lee · Yong Joon Kim

Dept. of Chem. Eng., Korea Univ.

#### Abstract

4-oxo-2, 6-dimethyl-2, 6-diethylpiperidine [III] and its *N*-oxyl [N], the homologs of 4-oxo-2, 2, 6, 6-tetramethyl piperidine [I] and its *N*-oxyl [II] were synthesized in 17.9% yield from methylethylketone and in 62% yield from [III].

And some new compounds containing [I] and [II] were also synthesized. They are heterocyclic azonitriles. [VII, K].

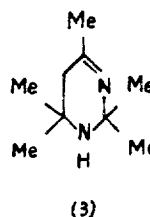
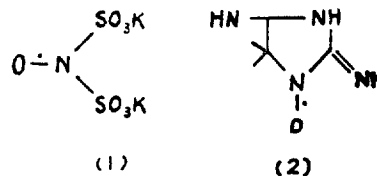
Compound [K] has an unstable azo group and stable *N*-oxyl group in same molecule. and we synthesized three phthalic diesters and three phthalic diamides containing *N*-oxyl.

Three phthalic diamides having piperidine were also synthesized.

All compounds were identified by spectroscopic methods and elemental analyses.

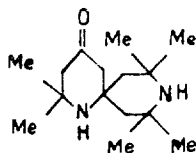
#### 序 論

安定遊離基인 triphenylmethyl 을 Gomberg<sup>1)</sup>가 처음으로發見한 後로 많은 종류의 安定遊離基<sup>2)</sup>가 알려졌다. 그중 한가지인 nitroxide 는 無機 nitroxide 인 Fremy's salt<sup>3)</sup> (1)가 일찌기 알려졌으나 Piloty와 Schwerin<sup>4)</sup>에 의하여 porphyraxid (2)란 heterocyclic 遊離基가 有機化合物로서 처음 알려지기 前까지는 安定遊離基를 가진 有機化合物은 별로 알려진 바가 없다. 같은 nitroxide (以後 命名上 *N*-oxyl 이라함)





(A) 유분이 많이 생성되고 반대로 실온이 높은 하기(夏期)에는 (C) 유분이 많이 생성되었으나 어느 경우고, Hall 과 村山가 보고한 20~24 %의 수율로 (C) 유분 즉 [I]을 얻을 수는 없었다. 또한 村山는 (E) 유분과 잔류분에서



(4)

(4)와 같은 화합물을 얻었다고 보고되어 있으나 본 실험에서는 이를 확인하지 않았다.

(A) 및 (B) 유분의 I.R 및 U.V Spectra는 Fig. 1 및 2와 같다. Fig. 1에서 (A) 유분은  $1,670\text{ cm}^{-1}$ 에  $>\text{C}=\text{N}$ 의 강한 peak가 나타났고 (B) 유분은 弱한強度의  $>\text{C}=\text{N}$  peak와  $>\text{C}=\text{O}$ 로 볼 수 있는 peak가  $1710\text{ cm}^{-1}$ 에 약하게 나타나고 있는것으로 미루어 (B) 유분에는 어느정도의 (C) 유분을 함유하고 있음을 알수 있고 U.V Spectra에서도 (A) 및 (B) 유분에서  $242\sim$

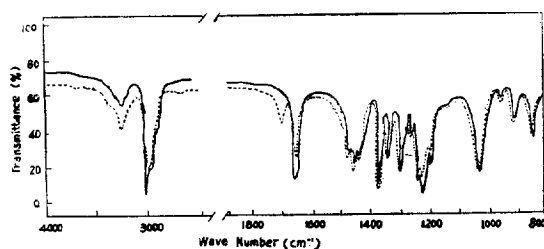


Fig. 1 The I.R Spectra of A fraction (—) and B fraction (···)

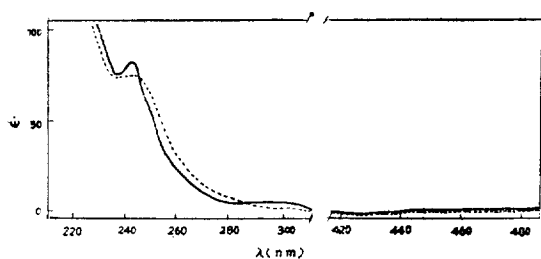


Fig. 2 U.V Spectro of A fraction (—) and B fraction (···)

$243\text{ nm}$ 에  $>\text{C}=\text{N}$  band가 나타나므로 (A) 유분은 (3)임을 그리고 (B) 유분은 (3)과 [I]의 혼합물인것을 알 수 있었다.

결정화된 (C) 유분을 cyclohexane으로 재결정시킨 결과 백색침전을 얻었는데 융점, I.R. spectrum, n.m.r

spectrum, 및 picrate 유도체(융점  $187\sim 189^\circ\text{C}$ , 문헌치<sup>6)</sup>  $188\sim 189^\circ\text{C}$ )의 결과로 부터 (C) 유분은 [I]임을 확인했다.

한편 (A) 및 (B) 유분을 村山 方法으로 처리하여 [I]을 (A) 유분의 47 % 및 (B) 유분의 52 % 수율로 얻었고 융점 I.R. Spectra 결과로 부터 (C) 유분과 동일한 [I]임을 확인 하였다.

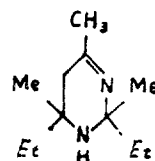
## 2-2. [III]의 합성

이 화합물도 Hall<sup>5)</sup>과 Murayama<sup>6)</sup>의 방법으로 합성하였다. [I]의 합성시와 비교하여 [III]의 생성속도는 발색하는 속도와 염화칼슘의 용해 상태로 보아 대단히 느리다는 것을 定性的으로 알 수 있었다.

반응시켜 얻은 [III]의 수율은 암모니아가스의 통과 시간과 방치시간에 관계되는 것을 알 수 있었고 [I]의 경우보다 약 2배의 時日이 소요되었다. 즉 1kg의 MEK와 약 270 g의 염화칼슘혼합액에 암모니아가스를 한시간정도 통과시키고 3~5시간 간격으로 20분간씩 10일간 통과시킨 후 7일간 방치하여 얻은 油狀의 反應生成物을 감압증류하여  $\text{bp}_{20}\sim 115^\circ$  유분 280 g (수율 33.4% MEK 기준, 이하생략)  $\text{bp}_{20}\ 115^\circ\sim 139^\circ$  유분 172g (A) (20.5%),  $\text{bp}_{20}\ 139\sim 150^\circ$  유분 73 g (B) (8.7%) 그리고 잔류분 35 g (4.2%)을 각각 얻었다.

[I]의 합성시와 비교하여 전체적인 수율이 떨어지는 원인은 水溶性의 未反應物質이 알칼리용액으로 후처리 할때에 제거되는 것으로 추측된다.

(A)와 (B) 유분을 I.R 및 U.V spectra로 분석해본 결과 (A) 유분은 (3)과 같이  $1,670\text{ cm}^{-1}$ 에  $>\text{C}=\text{N}$  peak와  $245\text{ nm}$ 에 흡수 band를 나타내고 (B) 유분은  $1,710\text{ cm}^{-1}$ 에  $>\text{C}=\text{O}$  peak와  $1,670\text{ cm}^{-1}$ 에  $>\text{C}=\text{N}$  peak가 동시에 나타나는 것으로 보아서 (A)와 (B) 유분을 합하여 再精溜하였다. 이 결과로  $\text{bp}_{20}\ 120\sim 140^\circ$  유분 155 g,  $\text{bp}_{20}\ 140\sim 145^\circ$  유분 32 g,  $\text{bp}_{20}\ 145\sim 148^\circ$  유분 25 g 그리고  $\text{bp}_{20}\ 148\sim 150^\circ$  유분 27 g을 각각 얻었는데 전부 녹황색의 액체이었다. 再精溜한 첫째 및 두째 유분은 (3)의 경우와 같이 functional peak 및 band (Fig. 4 참조)가 동일한 위치에 나타나므로 (5) 즉 2,4,6-trimethyl-2,4-diethyl-2,3,4,5-tetrahydropyrimidine 인것으로 추측이되며 나중 두 유분은 Fig.



(5)

3 과 4 에서 볼 수 있는 바와 같이 I. R spectra 에서  $1,710\text{ cm}^{-1}$  에  $>\text{C}=\text{O}$  로 해석할 수 있는 강한 peak 만 나타나고 U. V spectra 에서  $200\text{ nm}$  이상에서 흡수 band 를 나타내지 않고 굴절율 ( $D^{20}_D$  1.218) 도 동일함으로 (III) 으로 추측하는 동시에 이 두 유분은 동일한 화합물로 확정하였다.

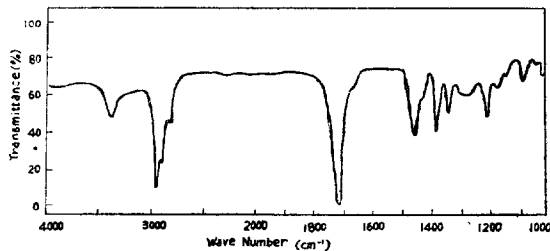


Fig. 3 The I. R. Spectra of (III)

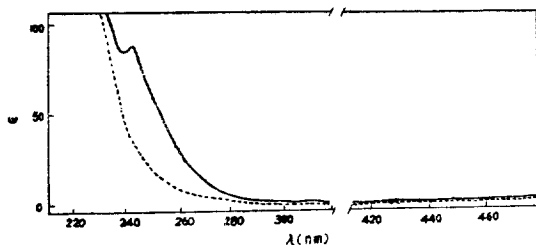
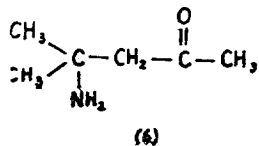


Fig. 4 U. V Spectra of (5) (—) and (III) (---)

### 2-2-1 (5)로부터 (III)의 합성

(III)의 수율이 대단히 나쁘므로 이때 다량으로 부생되는 (5)를 (III)으로 전환시킬 수 있는 방법을 다음과 같이 확립시켰다. (3)이 회염산에 의하여 (6)과 아세



톤 그리고 알로니아로 정량적으로 분해되며<sup>11,12)</sup> (6)은 염화칼슘과 소량의 아세톤과 반응시 (I)이 형성된다.

따라서 (5)도 같은 과정을 거쳐 (III)이 생성됨을 예상할 수 있으므로 2水和염화칼슘과 소량의 MEK와 반응시켜 얻은 유상물을 감압증류하여  $\text{bp}_{20}$   $145\sim 148$  유분을 9.5% 및  $\text{bp}_{20}$   $148\sim 152^\circ$  유분을 35%로 각각 얻었다. 그리고 이 두유분의 굴절율, I. R 및 U. V spectra 및 picrate salt의 용점등을 측정해본결과 동일 물질이며 이상의 물리적 성질은 원래 얻은 (III)과 잘 일치하였다.

## 2-3 Azonitrile의 합성\*

### 2-3-1. Hydrazine nitrile (VI)과 (VIII)의 합성

Overberger<sup>7)</sup>의 방법을 따라 합성하였다. (VI)은 수용성이므로 사용한 용매 인물의 양에 의하여 수율이 좌우되므로懸濁상태에서 반응을시켜 얻은 粗生成物을 cyclohexane으로 재결정하여 백색결정을 얻었고 (VIII)의 경우는 非水溶性이므로 서로의 相溶性을 높이기 위하여 ethanol을 소량 가하여 주었다. 이렇게 하여 얻은 粗生成物을 80~90% Ethanol로 재결정시켜 용점  $192\sim 193^\circ$ 의 적황색 결정을 얻었다.

Fig. 5의 I. R. spectra에서 볼 수 있는 바와 같이 (V)은 piperidine  $>\text{NH}$ 와 hyehazine  $\text{-NH-NH-}$ 가  $3280$ 과  $3,310\text{ cm}^{-1}$ 에서 doublet로  $2,240\text{ cm}^{-1}$ 에  $\text{-C}\equiv\text{N}$ 의 peak가 나타났고 (VIII)의 경우도 hydrazine  $\text{NH}$ 의  $3,310\text{ cm}^{-1}$ 와  $\text{-C}\equiv\text{N}$  peak가  $2,240\text{ cm}^{-1}$ 에 나타남으로 이 두화합물이 합성되었음을 알 수 있었다.

### 2-3-2. Azonitrile의 합성

azonitrile은 hydrazine nitrile을 산화시켜 얻는데 산화방법은  $\text{KMnO}_4$ 法,  $\text{NaNO}_2$ 法 및 산성용액에서의 브롬산화법이 알려져있다. 여러 방법을 응용하여 본결과 브롬산화법이 가장 만족하므로 염산성 알콜용액에서 브롬으로 산화시켜 azonitrile (VII)과 (IX)를 얻었다. (VI)을 산화시켜 (VII)을 얻는 경우에는 브롬鹽을 형성하고 브롬양에 따라 용점  $220\sim 240^\circ$ 의 연황색 결정이 얻어진다. 이 화합물의 I. R spectra도鹽特有的 복잡한 peak를 나타내므로 80~90%의 메타놀수용액에 녹여 이온교환수지 (Amberlite IRA 410)로 처리하여 얻은 결정을 petroleum ether로 재결정시켜 白色의 (VII)을 36%의 수율로 얻었다. 이 산화법을 사용하는 경우에는 여러번의 재결정을 하여야 함으로 수율이 떨어졌다. (IX)의 경우는 브롬鹽을 형성하지는 않았으나 자체가 황적색을 띄우고 있음으로 終末點확인 곤란하여 대개 당량의 브롬을 사용하여 얻은 결정을 알코올로 재결정시켜 황적색결정을 얻었다. Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 (VII)의 경우 (V)의 I. R spectrum에서의  $\text{-NH-}$ 의 doublet가  $3,310\text{ cm}^{-1}$ 에 singlet로 나타나고 hydrazine의  $3,280\text{ cm}^{-1}$ 의 peak가 없어진점과 (IX)의 경우  $\text{-NH-}$ 를 나타내는 peak가 없음을 보아서 hydrazine기가 산화되어 azo基로 되었음을 알 수 있었고 Fig. 7의 U. V. spectra에서도 (VII)은  $340\text{ nm}$ 에 azo基의  $\pi-\pi^*$  band가 나타난것을 보아서 azonitrile이 합성되었음을 알 수 있었다. (IX)의 경우는  $\text{N-oxyl}$ 의 강한  $\pi-\pi^*$  band에 overlap되어서 확인이 곤란하

\*대한화학회 제 28 년회에서 발표 (1971)

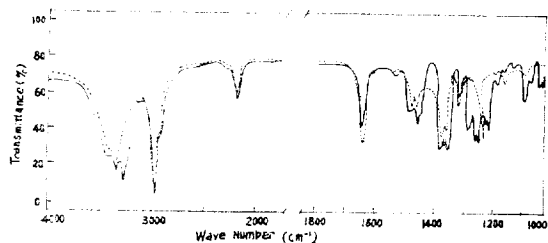


Fig. 5

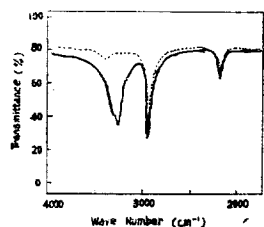


Fig. 6

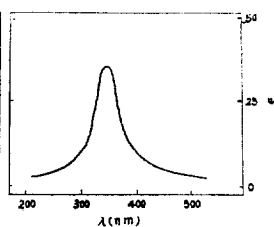


Fig. 7

었다.

#### 2-4. Phthalic diester 및 diamide의 합성

각종의 ester 및 amide의 합성 및 Kinetics는 너무나 잘 알려진 사실들이다. 그러나 라디칼을 가진 ester 및 amide의 합성은<sup>10,14)</sup> 최근에 알려지기 시작하였을뿐이의 Kinetics나 e.s.r spectroscopy를 이용한 연구 및 프라스틱스에의 응용은 거의 찾아볼 수 없다.

그러므로 본 실험에서는 [X], [XI] 및 [XIX]을 가진

phthalicdiamide 6 종과 phthalic diester 3종을 합성하였다.

합성은 일반적인 방법으로 즉 ortho, meta, para-phthaloyl chloride에 [X] [XI] 그리고 [XIX]을 작용시켜 합성하였다. 산크로리드와 piperidine (例: X)과의 반응은 생성된 염산염이 녹지않는 용매 즉 benzene, chloroform등을 사용하여 생성된 염산염을 물에 녹여 alkali로 처리하여 합성했고 [XI]과 [XIX]의 N-oxyl 화합물은 반대로 pyridine이나 triethylamine 같은 염기성 용매에서 생성된 염을 물에 녹여 酸으로 처리하고 생성된 침전을 여과하여 모으고 각각의 재결정용매로 재결정시켜 합성하였다. 합성한 phthalic diester 및 diamide는 I.R Spectra와 원소분석 결과로부터 확인하였다.

Piperidine amide [XII] [XIII] 및 [XIV]를 산화시켜 biradical amide를 [XV, XVI, XVII]를 합성할 경우에는 산화반응이 대단히 느려서 순수한 biradical amide를 얻기에는 여러번의 재결정이 요구되었다. 산화는 (1)식과 같이 진행됨을 예측할 수 있는데 monoradical과 biradical의 분리는 재결정과 adsorption chromatogram을 병용하면 효과적이라는 사실을 알 수 있었다. 합성한 9종의 화합물을 Table 1에 실었다.

#### 實 驗\*

1) Acetone으로 부터 (3), 2, 2, 4, 4, 6-pentamethyl-2, 3, 4, 5-tetra-hydropyrimidine과 [I], 4-oxo-2, 2, 6, 6-

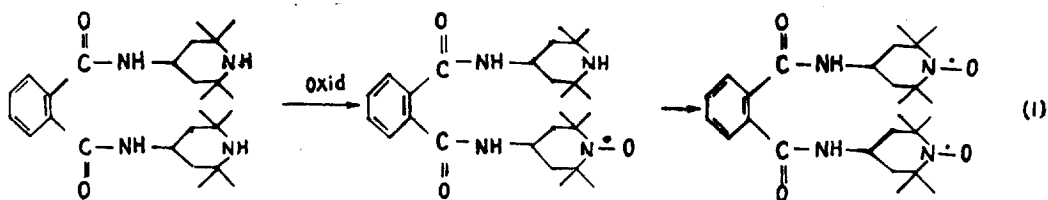


Table 1. Synthesized Phthalic diesters and phthalic diamides

No.	Phthaloyl Chloride	piperidine	m-p (°C)	yield (%)	N content (calc'd./found)
XII	ortho pc	X	250~251	73	12.66/12.10
XIII	meta pc	X	284~286	56	12.66/12.38
XIV	para pc	X	306~307	71	12.66/11.91
XV	ortho pc	XI	238~238.5	60	11.86/11.49
XVI	meta pc	XI	266~269	41	11.86/11.63
XVII	para pc	XI	274~276	63	11.86/11.86
XX	ortho pc	XIX	160~162	86	5.90/ 5.61
XXI	meta pc	XIX	156~158	66	5.90/ 5.55
XXII	para pc	XIX	211~213	77	5.90/ 5.41

## tetramethyl piperidine 의 합성

### 1-1) [I]의 합성

Hall<sup>5)</sup>과 村山 方法<sup>6)</sup>을 따라 합성하였다. 1 kg의 acetone과 330 g의 염화칼슘혼합물에 암모니아가스를 30분간 통과시킨 후 다시 3시간 간격으로 15분씩 5일간 통과시키고 4일간 방치시킨 후 얻은 油狀物을 감압증류하여 bp<sub>20</sub>~75° 유분 97 g (11% 아세톤 기준, 이하생략) bp<sub>20</sub> 75~83° 유분 350 g (40%) (A), bp<sub>20</sub> 83~105° 유분 130 g (14.8%) (B), bp<sub>20</sub> 105~108° 120 g 유분 (III) (13.6%) (C), bp<sub>20</sub> 108~115° 유분 32 g (3.65%) (D), bp<sub>20</sub> 115~120° 유분 38 g (4.35%) (D) 그리고 잔유물 75g을 (8.6%) 얻었다.

(C)유분은 방치하면 결정화되며 무수 cyclohexane으로 재결정시키면 융점 35~36.5° (문헌치<sup>5)</sup> 34~36°)의 백색결정을, 합수 petroleum ether나 cyclohexane으로 재결정시키면 융점 58~59° (문헌치<sup>6)</sup> 59.5~60°)의 백색결정을, 얻는데 전자는 I.R과 n.m.r spectra로부터 [I]을 後者は I.R spectrum으로 부터 [I]의 monohydrate임을 알았다.

[I]; I.R spectrum (cm<sup>-1</sup>); ν<sub>NH</sub>3360 ν<sub>C=O</sub>=1710. n.m.r spectrum (ppm); 1.24(12H), 2.2(4H)

[I]의 monohydrate; I.R spectra (cm<sup>-1</sup>) ν<sub>OH</sub>3600, ν<sub>NH</sub>3360, ν<sub>C=O</sub> 1710

### 1-2) (3)으로부터 (1)의 합성

(A) 및 (B)유분은 I.R spectrum에서 ν<sub>C=N</sub> 1670 cm<sup>-1</sup>과 U.V spectrum에서 245 nm에 >C=N의 흡수 band를 나타냄으로 (A) 및 (B)유분은 (3)임을 알았다. (3)을 村山<sup>6)</sup>方法을 따라 처리하여 (A)유분에서 47%, (B)유분에서 52%로 [I]을 각각 얻었다. 후처리 하여 얻은 [I]의 융점 35~36.5 (문헌치<sup>5)</sup> 34~36°) I.R spectra는 직접 얻은 [I]과 일치하였다.

### 2) (II), 4-oxo-2,2,6,6-tetramethyl piperidine-1-oxyl의 합성

Rozantsev 法<sup>13)</sup>에 따라 합성하여 얻은 황적색의 결정을 cyclohexane으로 재결정시켜 약 70%의 수율로 얻었다. m.p. 36~37.5° (문헌치<sup>13)</sup> 36°)

융점 36~37.5°C

I.R spectrum (cm<sup>-1</sup>); ν<sub>C=O</sub> 1700 ν<sub>NH</sub> disappeared (소멸) e.s.r spectrum; clean triplet A<sub>N</sub> 14.5 G.

3) M.E.K로부터 (5), 2,4,6-trimethyl 2,4-diethyl-2,3,4,5-tetrahydro pyrimidine과 (III), 4-oxo-2-6-

\* 1. 本實驗의 원소분석 n.m.r 그리고 e.s.r spectra는 日本東京工大資源研究所에서 분석 및 측정했음.  
2. 융점 및 비점은 미보정.

## dimethyl-2-6-diethyl piperidine 의 합성

Hall<sup>5)</sup>이 [I]을 합성한 方法에 준하여 다음과 같이 합성했다. 즉 MEK 1 kg에 염화칼슘 270 g을 추가하고 암모니아가스를 10일간 통과시킨 후 7일간 방치하였다가 생성된 유상물을 감압증류하여 bp<sub>20</sub>~115° 유분 280 g (33.4% MEK 기준, 이하 생략) bp<sub>20</sub> 115~139° 유분 172 g (A) (수율 20.5%) (bp<sub>20</sub> 139~150° 유분) 73 g (B) 8.7%) 그리고 잔유물 35 g (4.2%)을 얻었다. (A)와 (B)유분을 합하여 再精溜한 결과 bp<sub>20</sub> 120~145° 유분 (5)를 187 g (22.3%) bp<sub>20</sub> 145~150° 유분 (III) 52 g (6.2%)를 얻었다.

(5); I.R spectra (cm<sup>-1</sup>); ν<sub>C=N</sub> 1670, ν<sub>NH</sub> 3310

U.V spectra (nm); λ<sub>max</sub><sup>E<sub>OH</sub></sup> 245

(III); I.R spectrum (cm<sup>-1</sup>); ν<sub>C=O</sub>1710, ν<sub>NH</sub> 3310

질소함량(%) (계산치/분석치); 7.65/7.70

### 3-1) (5)로부터 (III)의 합성

(5) 112 g (0.64 mole), calcium chloride dihydrate 90 g, MEK 43 g 그리고 물 11 cc를 추가하여 70~75°C로 유지하면서 24시간 격렬히 교반시켜 얻은 흑적색 유상물을 주의하여 모액으로 부터 분리하고 남은 염화칼슘 혼합물에 50% 가성소다 용액 약 200 cc를 추가하여 ether로 추출하였다. 분리한 유상물과 ether 추출액을 합하여 무수탄산칼리로 건조시킨 후 감압증류하여 bp<sub>20</sub> 145~152° 유분 (III)을 45% (5를 기준) 수율로 얻었다.

### 3-2) [IV], 4-oxo-2-4 dimethyl-2-4-diethyl piperidine-1-oxyl의 합성

[II]의 합성과 같은 방법으로 합성하여 bp<sub>10</sub>135~8°C 황적색 액체를 62%수율로 얻었다.

I.R spectrum (cm<sup>-1</sup>); ν<sub>C=O</sub> 1710 ν<sub>NO</sub> 1310

U.V spectrum (μm); λ<sub>max</sub><sup>E<sub>OH</sub></sup> 235 (π-π\*) 450 (n-π\*)

질소함량(%) (계산치/분석치); 7.01/6.68

### 3-3) (III)의 picrate salt (V)의 합성

picric acid 16 g을 약 20 ml의 ethanol에 녹인 포화 용액에 (III) 6 g을 추가하여 80°C에서 5분정도 가열한 후 냉각시킨 후 녹황색의 결정이 석출한다. 이 결정을 흡인여과하여 모으고 ethanol로 재결정하여 10.8 g (83%)의 picrate salt를 얻었다. 융점 147~148°C

I.R spectrum; ν<sub>C=O</sub> 1700, ν<sub>asNO</sub> 1560, ν<sub>sNO</sub> 1350,

질소함량(%) (계산치/분석치); 13.59/14.1

### 4) hydrazine nitrile (VI)과 (VIII)의 합성

4-1) (V)의 합성; Overberger<sup>7)</sup>의 方法을 따라 합성하였다. 즉 [I] 15.8 g (0.1 mole)과 hydrazine sulfate 7 g (0.05 mole)을 증류수 90 cc와 magnetic bar가 들은 200~250 ml flask에 넣고 sodium cyanide 5g,

(0.1 mole)를 가한후 stopper로 완전히 막는다. 교반을 시키면 현탁상태의 용액이된다. 이것은 실온에서 약 10 시간 가만 교반시키고 약 10시간 정도 방치하여 생성된 침전을 흡인여과하여 모으고 이 조생성물을 cyclohexane으로 재결정하여 용점 79~80°C 백색침전을 89% 수율로 얻었다.

I. R spectrum ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{NH}}$  3310, 3280,  $\nu_{\text{CN}}$  2250

질소함량(%) (계산치/분석치) 23.31/22.76

#### 4-2) [VIII]의 합성

4-1)과 같은 방법으로 합성하여 얻은 조생성물을 80~90% alcohol로 재결정시켜 용점 191~192°C 황적색의 결정을 85%의 수율로 얻었다.

I. R spectrum;  $\nu_{\text{NH}}$  3310,  $\nu_{\text{CH}}$  2250

질소함량(%) (계산치/분석치); 15.46/16.17

4-3) [VII], (1,1'-azobis(2,2,6,6-tetramethyl piperidine) nitrile)의 합성; 역시 Overberger<sup>7)</sup>의 방법을 따라 합성하여 얻은 조생성물을 petroleum ether로 재결정시켜 35% 수율로 백색침전을 얻었다.

융점 136~137° (dec)

I. R spectrum ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\nu_{\text{NH}}$  3280,  $\nu_{\text{CN}}$  2250,

U. V spectrum (nm);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  350

질소함량(%) (계산치/분석치); 23.44/22.90

4-4) [IX] (1,1'-azobis(2,2,6,6-tetramethyl piperidine-1-oxyl) nitrile)의 합성

[VII]과 같은 방법으로 합성했다. 조생성물을 petroleum ether로 재결정, 황적색결정을 18%의 수율로 얻었다.

융점 150~154 (dec);

I. R spectrum ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\nu_{\text{CN}}$  2250  $\nu_{\text{NH}}$  disappeared.

질소함량(%) (계산치/분석치); 21.63/21.23

5) [X], 4-amino-2,2,6,6-tetramethyl piperidine과 [XI], 4-amino-2,2,6,6-tetramethyl piperidine-1-oxyl의 합성

#### 5-1) [X]의 합성

재결정한 [I] 77.5 g (0.5 mole)을 무수 methanol 250 ml에 녹인 용액을 ice bath 위에서 5~10°C로 유지하면서 암모니아가스를 포화될때까지 통과시킨다. (약 3 시간소요) 암모니아포화 용액을 I/ autoclave에 넣고 황성화시킨 Raney-Nickel을 한 수저 넣은 후 완전 밀봉하고 器内の 공기를 수소가스로 2~3번 치환시킨 후 수소가스를 50 kg/cm<sup>2</sup>로 충전시킨다. 일정한 교반속도 (약 300 rpm)를 유지시키면서 환원이 완료될때 까지 (즉 압력이 일정할때 까지) 반응 시키고 (약 8 시간 소요) 미반응 수소를 서서히 배출시킨다. 반응물을 2l의

beaker에 옮기고 autoclave를 약 100 ml의 무수 MeOH로 씻은 후 혼합용액을 주의하여 흡인여과하고 여액중의 과잉의 MeOH를 증류하여낸다. 나머지 잔유물을 감압증류하여 bp<sub>20</sub> 97~98° 유분을 취한다. 연황색 액체, 수율 62~66 g (80~85%)

I. R spectrum ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{NH}}$  3330, 3410,  $\delta_{\text{NH}}$  1600, 840 (broad)

#### 5-2) [XI]의 합성

[II]의 합성과 같은 방법으로 합성한 조생성물을 cyclohexane으로 재결정하여 황적색 결정을 수율 77%의 수율로 얻었다.

융점 144~145°C

I. R spectrum ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{NH}}$  3350  $\nu_{\text{NO}}$  1360

U. V spectrum ( $\mu\text{m}$ )  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  230 ( $\pi-\pi^*$ ) 450 ( $n-\pi^*$ )

#### 6) Phthalic diester 및 diamide의 합성

##### 6-1) phthaloyl chloride의 합성

ortho phthaloyl chloride의 합성은 Kyride<sup>15)</sup>의 방법으로 합성했고 meta 그리고 para phthaloyl chloride에는 Rose<sup>16)</sup>의 방법으로 합성했다.

6-2) N, N'-bis-4-(2,2,6,6-tetramethyl piperidyl) phthalyl [XII], -iso phthalyl [XIII], and -tere phthalyl [XIV] amide의 합성

Ferruti<sup>10)</sup>의 방법으로 합성했다. 융점 및 수율은 Table 1에 실었다.

I. R spectra ( $\text{cm}^{-1}$ ) [XII];  $\nu_{\text{C=O}}$  1142, 1622, 벤젠핵; 1600, 1580, 1480, 1015, 760

[XIII];  $\nu_{\text{C=O}}$  1660, 1630, 벤젠핵; 1590, 1410, 740,

[XIV];  $\nu_{\text{C=O}}$  1630, 벤젠핵; 1550, 1460, 740,

질소함량(%) (계산치/분석치) XII; 12.66/12.10, XIII; 12.66/12.38 XIV; 12.66/11.91

6-3) N, N'-bis-4-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethyl piperidyl) phthalyl [XV], -isophthalyl [XVI] and-terephthalyl [XVII] amide의 합성

두가지 방법을 사용하였다. 즉 Ferruti<sup>10)</sup>와 Rozantsev<sup>15)</sup>의 방법으로 합성하였다. Ferruti 방법을 사용하는 경우는 monoradical도 다량 포함되어 있음으로 active alumina를 충전제로 사용하고 chlorofom이나 사염화탄소를 eluent로 하는 액체 chromatography에 의하여 분리된 황적색매를 분리처리하여 메탄올이나 isopropyl alcohol로 재결정시켰다. 두 방법으로 합성한 화합물은 융점 및 I. R spectra가 아주 잘 일치되었다. I. R spectra ( $\text{cm}^{-1}$ ) XV;  $\nu_{\text{C=O}}$  1642, 1622 벤젠핵, 1600, 1580 1480, 760

XVI;  $\nu_{\text{C=O}}$  1658, 1630, 벤젠핵; 1590, 1460, 740

XVII;  $\nu_{C-O}$  1630, 벤젠핵; 1550, 1460, 740

질소함량 (%) (계산치/분석치) XV; 11.86/11.49, XVI; 11.86/11.63, XVII; 11.86/11.86

6—4) O, O'-bis-4 (1-oxyl-2, 2, 6, 6-tetramethyl piperidyl) phthalyl [XX], -isophthalyl [XXI] and terephthalyl [XXII] diester 의 합성

Rozantsev 방법<sup>15)</sup>로 합성한 황적색의 粗生成物을 테탄올과 isopropyl-alcohol로 재결정 시켰다.

I. R spectra ( $cm^{-1}$ ) XX;  $\nu_{C-O}$  1740, 1720, 벤젠핵; 1590, 1460, 750

XXI;  $\nu_{C-O}$  1723 벤젠핵; 1470, 740

XXII;  $\nu_{C-O}$  1720 벤젠핵; 1470, 738

질소함량 (%) (계산치/분석치) XX; 5.90/5.67

XXI; 5.90/5.55 XXII; 5.90/5.41

## 後 記

본 보고는 연암문화재단 연구비로 이루어진 것입니다. 본 연구를 위하여 연구비를 지급하여 주신 연암문화재단에 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

1. M. Gomberg, *Ber.*, **33**, 3150 (1900). *J. Amer. Chem. Soc.*, **22**, 757 (1900).
- 2a A. R. Forrester, J. M. Hay and R. H. Thomson; "Organic Chemistry of Stable Free Radicals" Academy Press (London and New York) 1968.
- 2b 2a) 의 190 pp,
- 2c 2a) 의 230 pp
3. E. Fremy; *Ann. Chim. Phys.*, **15**, 457 (1845).
4. O. Piloty, B. G. Schwerin, *Ber.*, **34**, 1870, 2354 (1901).
5. F. Francis; *J. Chem. Soc.*, **1927**, 2897
- K. H. Hall; Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5447 (1957).
6. 村山圭介, 森村正治, 甘粕 治, 戸田肅正, 山尾瑩子; 日本化學雜誌, **90**, 76 (1969).
7. C. G. Overberger and Harry Bilech; *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4880 (1951).
- C. G. Overberger, M. T. O'shaughnessy, and Harold Shalit; *ibid.*, **70**, 2661 (1948).
- C. G. Overberger and Alexander Lebovits; *ibid.*, **76**, 2722 (1954).
- 8a) Paul D. Barthlett and John D. Cotman Jr., *ibid.*, **71**, 1419 (1949).
- 8a) I. M. Kolthoff and I. K. Miller; *ibid.*, **73**, 3055 (1951).
- 8b) F. H. Seubold, Jr., F. F. Rust, and W. E. Vaughan; *ibid.*, **73**, 18 (1951).
9. Myron L. Bender and B. W. Turnquest; *ibid.*, **79**, 1656 (1957). Myron L. Bender and M. C. Neveu; *ibid.*, **80**, 5380, 5384, 5388 (1958).
10. P. Ferruti, D. Gill, M. P. Klein, H. H. Wang, G. Entine, and M. Calvin; *ibid.*, **92**, 3704 (1970).
11. E. Matler. *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1114 (1947).
12. R. B. Bradbury, N. C. Hancox and H. H. Hatt; *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1394.
13. E. G. Rozantsev M. B. Neiman; *Tetrahedron* **20**, 131 (1964).
14. E. G. Rozantsev; "Free Nitroxyl Radicals" pp 224 Plenum Press New York-London. 1970.
15. L. P. Kyride; *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 206 (1937).
16. Norman C. Rose; *J. Chem. Educ.* **44** (4) 283 (1967) (*C. A.*, **67**, 1180Y (1967)).