

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0101315 (43) 공개일자 2010년09월17일
(51) Int. Cl. <i>C07D 221/12</i> (2006.01)	(21) 출원번호 10-2009-0019737 (22) 출원일자 2009년03월09일 심사청구일자 2009년03월09일	(71) 출원인 부경대학교 산학협력단 부산 남구 용당동 산 100번지 부경대학교내 (72) 발명자 윤소원 부산광역시 남구 대연3동 599-1 부경대학교 화학과 빈준형 부산광역시 남구 대연3동 599-1 부경대학교 화학과 (74) 대리인 유수미

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 트리플루오로아세트산을 이용한 페난트리딘 유도체의 제조방법

(57) 요약

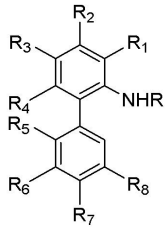
본 발명은 트리플루오로아세트산을 이용하여 2-아릴아닐린 및 아릴알데히드로부터 다양한 페난트리딘 유도체를 1 단계로 간단하고 효율적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1의 2-아릴아닐린과 하기 화학식 2의 아릴알데히드를 트리플루오로아세트산의 존재 하에 결합 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 3의 페난트리딘 유도체의 제조방법:

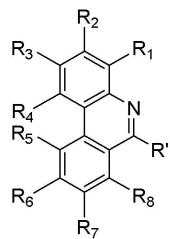
[화학식 1]



[화학식 2]

$R'CHO$

[화학식 3]



상기 식에서,

R은 수소 또는 파라톨루엔술폰일이고,

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소, C_1-C_5 의 알킬기, C_1-C_5 의 알콕시기, 히드록시, 할로젠, 아미노 또는 니트로이거나,

R_1 및 R_2 , R_2 및 R_3 , R_3 및 R_4 , R_5 및 R_6 , R_6 및 R_7 또는 R_7 및 R_8 은 결합되어 있는 탄소원자와 함께 아로마틱 고리를 형성하며,

R' 는 수소, C_1-C_5 의 알킬기, C_1-C_5 의 알콕시기, 히드록시, 할로젠, 아미노 및 니트로로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환되거나 치환되지 않은 페닐기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, R이 수소인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, R_1 및 R_2 , R_2 및 R_3 , R_3 및 R_4 , R_5 및 R_6 , R_6 및 R_7 또는 R_7 및 R_8 이 결합되어 있는 탄소원자와 함께 벤젠 고리를 형성하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, C_1-C_5 의 알킬기가 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, C₁-C₅의 알콕시기가 메톡시, 에톡시 또는 프로판옥시인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 트리플루오로아세트산이 반응 촉매 및 용매로서 작용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 0.05 내지 0.15M 의 트리플루오로아세트산을 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 0.1M 의 트리플루오로아세트산을 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 트리플루오로아세트산을 물이나 다른 유기용매의 첨가 없이 단독으로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 반응온도가 110 내지 150℃인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 반응온도가 120 내지 140℃인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 반응시간이 1 내지 9일인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 반응시간이 1.5 내지 7일인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 2의 아릴알데히드를 화학식 1의 2-아릴아닐린에 대해 약 2 당량비로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 트리플루오로아세트산을 이용한 페난트리딘 유도체의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 트리플루오로아세트산을 이용하여 2-아릴아닐린 및 아릴알데히드로부터 다양한 페난트리딘 유도체를 1단계로 간단하고 효율적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 페난트리딘은 생리활성과 다양한 주요 천연물질 및 합성 염료에서의 존재로 인해 의약 화학 및 소재 분야에서 상당한 관심을 받아왔다. 특히, 페난트리딘은 DNA-결합 형광염료로 쓰이는 삽입제(intercalating agent)의 기본 구조로서 분자생물학 분야에서 활용성이 높다.

[0003] 따라서, 많은 합성 방법이 보고되어 있으나, 이들 방법들은 반응이 다단계로 진행되거나, 이용범위가 제한되거나, 종종 가혹한 반응조건이 요구되거나(예를 들어, 고온조건에서의 P₄O₁₀, POCl₃ 또는 PCl₅), 200-300 °C의 매우

고온조건이 필요하거나, 무수 조건이 요구되거나, 공기에 민감한 유기금속 시약을 사용하거나, 고가의 금속 촉매를 사용하므로 유용성 및 보편성이 제한되는 문제점이 있었다[참고문헌: (a) Mamalis, P.; Petrow, V. *J. Chem. Soc.* **1950**, 703. (b) Buui-Ho, N. P.; Jaquignon, P.; Long, C. T. *J. Chem. Soc.* **1957**, 505. (c) Bartram, C. A.; Harrison, D.; Short, W. F. *J. Chem. Soc.* **1958**, 1158. (d) Patra, P. K.; Suresh, J. R.; Ila, H.; Junjappa, H. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 10167 and references therein. (e) Lysen, M.; Kristensen, J. L.; Vedsø, P.; Begtrup, M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 257. (f) Pawlas, J.; Begtrup, M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2687. (g) Bowman, W. R.; Lyon, J. E.; Pritchard, G. J. *Synlett* **2008**, 2169. (h) Lamba, J. J. S.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11723. (i) Hilt, G.; Hess, W.; Schmidt, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2526. (j) Siddiqui, M. A.; Snieckus, V. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5463. (k) Shabashov, D.; Daugulis, O. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7720. (l) Mehta, B. K.; Yanagisawa, K.; Shiro, M.; Kotsuki, H.; *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1605. (m) Leardini, R.; Tundo, A.; Zanardi, G. *Synthesis* **1985**, 107. (n) Shou, W.-G.; Yang, Y.-Y.; Wang, Y.-G. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9241].

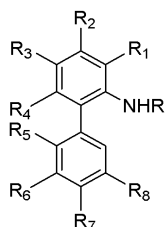
발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0004] 이에, 본 발명자들은 상기한 문제점을 극복하기 위하여 예의 연구 검토한 결과, 트리플루오로아세트산을 이용하여 2-아릴아닐린 및 아릴알데히드로부터 다양한 페난트리딘 유도체를 1단계로 간단하고 효율적으로 제조할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0005] 따라서, 본 발명의 목적은 트리플루오로아세트산을 이용하여 다양한 페난트리딘 유도체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

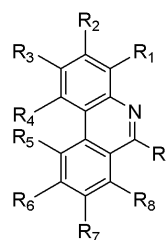
- [0006] 본 발명은 하기 화학식 1의 2-아릴아닐린과 하기 화학식 2의 아릴알데히드를 트리플루오로아세트산의 존재 하에 결합 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 3의 페난트리딘 유도체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0007] [화학식 1]



- [0008]
- [0009] [화학식 2]



- [0010]
- [0011] [화학식 3]



- [0012]
- [0013] 상기 식에서,
- [0014] R은 수소 또는 파라톨루엔술포닐, 바람직하게는 수소이고,
- [0015] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소, C₁-C₅의 알킬기, C₁-C₅의 알콕시기, 히드록시, 할로젠,

아미노 또는 니트로이거나,

[0016] R₁ 및 R₂, R₂ 및 R₃, R₃ 및 R₄, R₅ 및 R₆, R₆ 및 R₇ 또는 R₇ 및 R₈은 결합되어 있는 탄소원자와 함께 아로마틱 고리, 바람직하게는 벤젠 고리를 형성하며,

[0017] R'는 수소, C₁-C₅의 알킬기, C₁-C₅의 알콕시기, 히드록시, 할로젠, 아미노 및 니트로로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환되거나 치환되지 않은 페닐기이다.

[0018] 본 명세서에서 사용되는 "C₁-C₅의 알킬기"는 탄소수 1 내지 5개로 구성된 직쇄형 또는 분지형 탄화수소를 의미하며, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0019] 본 명세서에서 사용되는 "C₁-C₅의 알콕시기"는 탄소수 1 내지 5개로 구성된 직쇄형 또는 분지형 알콕시기를 의미하며, 메톡시, 에톡시, 프로판옥시 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0020] 이하, 본 발명의 제조방법을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 하기에 기재된 방법은 대표적으로 사용된 방법을 예시한 것일 뿐 단위조작의 순서, 반응시약, 반응조건 등은 경우에 따라 얼마든지 변경될 수 있다.

[0021] 본 발명의 제조방법에 따르면, 상기 화학식 1의 2-아릴아닐린과 상기 화학식 2의 아릴알데히드를 트리플루오로아세트산의 존재 하에 결합 반응시켜 상기 화학식 3의 페난트리딘 유도체를 제조한다.

[0022] 이 때 트리플루오로아세트산은 반응 촉매 및 용매로서 작용하며, 바람직하게는 0.05 내지 0.15M, 보다 바람직하게는 0.08 내지 0.12M, 가장 바람직하게는 0.1M을 사용한다. 트리플루오로아세트산은 물이나 다른 유기용매의 첨가 없이 단독으로 사용하는 것이 바람직하다.

[0023] 반응온도는 110 내지 150℃가 바람직하고, 120 내지 140℃가 보다 바람직하다. 또한, 반응시간은 1 내지 9일이 바람직하고, 1.5 내지 7일이 보다 바람직하다. 반응온도가 110℃ 보다 낮거나 반응시간이 1일 보다 적을 경우에는 수율이 떨어지는 단점이 있다. 한편, 반응용기는 압력 튜브가 바람직하다.

[0024] 상기 화학식 2의 아릴알데히드는 상기 화학식 1의 2-아릴아닐린에 대해 약 2 당량비로 사용하는 것이 바람직하다.

[0025] 본 발명의 제조방법에서 출발물질로 사용되는 상기 화학식 1의 2-아릴아닐린은 2-브로모아닐린과 아릴보론산의 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 결합 반응 등 공지된 방법에 의해 용이하게 제조할 수 있다[참고문헌: (a) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457. (b) Kotha, S.; Lahiri, K.; Kashinath, D. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633. (c) Suzuki, A. *J. Organom. Chem.* **1999**, *576*, 147.].

효 과

[0026] 본 발명의 제조방법에 따르면, 다양한 페난트리딘 유도체를 2-아릴아닐린 및 아릴알데히드로부터 트리플루오로아세트산을 이용하여 1단계로 간단하고 효율적으로 제조할 수 있다.

[0027] 아울러, 본 발명의 제조방법은 쉽게 입수가 가능한 출발물질을 사용하여 복잡한 전구체의 합성이 불필요하고, 반응조건이 비교적 온화하며, 엄격한 무수 조건, 공기 민감성 시약 또는 고가의 유기금속 시약을 필요로 하지 않아 경제성도 우수하다.

[0028] 또한, 비대칭 치환된 2-아릴아닐린을 출발물질로 사용할 경우 입체장애가 적은 탄소원자에서 위치선택적으로 결합 반응이 진행되므로 특정 페난트리딘 유도체를 고수율로 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.

[0030]

[0031] 실시예 1: 6-페닐페난트리딘 (6-Phenylphenanthridine)의 제조

[0032] 압력 튜브에서 2-페닐아닐린 (0.15 mmol)을 TFA (0.1 M)에 용해시키고 페닐알데히드 (2 당량, 0.30 mmol)을 가하였다. 압력 튜브의 뚜껑을 꼭 닫고, 생성된 혼합물을 교반하면서 140 °C에서 4일 동안 가열하였다. 반응이 완료된 후, 용매를 아르곤 가스로 날리고 잔류물을 디클로메탄으로 희석시킨 다음, 포화 탄산수소나트륨으로 염기화하고 디클로로메탄으로 3회 추출한 후, 식염수로 세척하고 황산마그네슘으로 건조시킨 다음 진공 농축시켰다. 잔류물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(에틸아세테이트:n-헥산 = 1:10)에 의해 정제하여 무색 고체의 표제 화합물을 수득하였다(수율: 91%).

[0033] δ_H (CDCl₃, 400MHz) 7.53-7.59 (m, 3H), 7.63 (t, J = 7.5, 1H), 7.68-7.79 (m, 4H), 7.87 (t, J = 7.5, 1H), 8.12 (d, J = 8.2, 1H), 8.27 (d, J = 8.2, 1H), 8.63 (d, J = 8.2, 1H), 8.71 (d, J = 8.2, 1H).

[0034] δ_C (CDCl₃, 100MHz) 121.9, 122.1, 123.7, 125.2, 126.9, 127.0, 128.4, 128.6, 128.7, 128.8, 129.7, 130.3, 130.5, 133.4, 139.7, 143.7, 161.2.

[0035] ν_{max} (NaCl)/cm⁻¹ 3059, 2927, 1559, 1458, 1361, 1073, 1029, 763, 727, 701.

[0036] 실시예 2: 6-*p*-톨릴페난트리딘 (6-*p*-Tolylphenanthridine)의 제조

[0037] 페닐알데히드 대신에 4-메틸페닐알데히드를 사용하여 140 °C에서 5일 동안 가열하고 에틸아세테이트:n-헥산 = 1:20으로 칼럼 크로마토그래피하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 무색 고체의 표제 화합물을 수득하였다(수율: 90%).

[0038] δ_H (CDCl₃, 400MHz) 2.49 (s, 3H), 7.38 (d, J = 7.9, 2H), 7.61 (t, J = 7.7, 1H), 7.65-7.69 (m, 3H), 7.76 (t, J = 7.5, 1H), 7.84 (t, J = 7.5, 1H), 8.15 (d, J = 8.2, 1H), 8.26 (d, J = 8.2, 1H), 8.60 (d, J = 8.2, 1H), 8.68 (d, J = 8.2, 1H).

[0039] δ_C (CDCl₃, 100MHz) 21.4, 121.9, 122.1, 123.6, 125.2, 126.8, 127.0, 128.7, 128.9, 129.0, 129.6, 130.2, 130.5, 133.4, 136.7, 138.6, 143.7, 161.2.

[0040] ν_{max} (NaCl)/cm⁻¹ 3029, 2923, 1611, 1581, 1459, 1358, 761, 728.

[0041] 실시예 3: 6-(4-메톡시페닐)페난트리딘 (6-(4-Methoxyphenyl)phenanthridine)의 제조

[0042] 페닐알데히드 대신에 4-메톡시페닐알데히드를 사용하여 130 °C에서 5일 동안 가열하고 에틸아세테이트:n-헥산 = 1:20으로 칼럼 크로마토그래피하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 노란색 고체의 표제 화합물을 수득하였다(수율: 75%).

[0043] δ_H (CDCl₃, 400MHz) 3.92 (s, 3H), 7.10 (d, J = 8.5, 2H), 7.64 (t, J = 7.5, 1H), 7.67-7.78 (m, 4H), 7.87 (t, J = 7.5, 1H), 8.17 (d, J = 8.2, 1H), 8.27 (d, J = 8.2, 1H), 8.61 (d, J = 8.2, 1H), 8.70 (d, J = 8.2, 1H).

[0044] δ_C (CDCl₃, 100MHz) 55.3, 113.8, 121.8, 122.1, 123.5, 125.2, 126.6, 127.0, 128.7, 128.8, 130.1, 130.3, 131.1, 132.2, 133.4, 143.8, 160.0, 160.8.

[0045] ν_{max} (NaCl)/cm⁻¹ 3069, 2956, 1608, 1562, 1512, 1459, 1249, 1171, 1033, 835, 762, 732.

[0046] 실시예 4: 6-(4-니트로페닐)페난트리딘 (6-(4-Nitrophenyl)phenanthridine)의 제조

[0047] 페닐알데히드 대신에 4-니트로페닐알데히드를 사용하여 120 °C에서 2일 동안 가열하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 녹색이 도는 고체의 표제 화합물을 수득하였다(수율: 68%).

[0048] δ_H (CDCl₃, 400MHz) 7.67 (t, J = 7.7, 1H), 7.75 (t, J = 7.5, 1H), 7.81 (t, J = 7.5, 1H), 7.92 (t, J = 7.2, 1H), 7.94 (d, J = 8.9, 2H), 7.99 (d, J = 8.6, 1H), 8.25 (d, J = 7.9, 1H), 8.44 (d, J = 8.9, 2H),

8.66 (d, $J = 7.8$, 1H), 8.75 (d, $J = 8.6$, 1H).

[0049] δ_C (CDCl₃, 100MHz) 122.1, 122.5, 123.7, 123.9, 124.5, 127.6, 127.7, 127.9, 129.2, 130.3, 130.9, 131.1, 133.5, 143.4, 145.9, 148.0, 158.6.

[0050] $\nu_{\max}$ (NaCl)/cm⁻¹ 2879, 1601, 1517, 1483, 1351, 1327, 1101, 760, 726, 697.

[0051] **실시예 5: 6-(2-브로모페닐)페난트리딘 (6-(2-Bromophenyl)phenanthridine)의 제조**

[0052] 페닐알데히드 대신에 2-브로모페닐알데히드를 사용하여 120 °C에서 35시간 동안 가열하고 에틸아세테이트:n-헥산 = 1:8로 칼럼 크로마토그래피하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 갈색 오일의 표제 화합물을 수득하였다(수율: 74%).

[0053] δ_H (CDCl₃, 400MHz) 7.38-7.42 (m, 1H), 7.48-7.54 (m, 1H), 7.61 (t, $J = 7.9$, 1H), 7.68-7.81 (m, 4H), 7.87 (t, $J = 8.2$, 1H), 8.28 (d, $J = 7.8$, 1H), 8.65 (dd, $J = 1.4$, 8.2, 1H), 8.71 (d, $J = 8.6$, 1H).

[0054] δ_C (CDCl₃, 100MHz) 122.0, 122.1, 122.8, 124.0, 125.2, 127.30, 127.33, 127.5, 128.5, 128.9, 130.1, 130.3, 130.8, 131.0, 132.8, 133.0, 140.4, 143.5, 160.5.

[0055] $\nu_{\max}$ (NaCl)/cm⁻¹ 3065, 2963, 2927, 1572, 1454, 1433, 1363, 1262, 1026, 799, 762, 728.

[0056] HREIMS m/z 333.0152 (M)⁺, calcd for C₁₉H₁₂BrN 333.0153.

[0057] **실시예 6: 9-메톡시-6-페닐페난트리딘 (9-Methoxy-6-phenylphenanthridine)의 제조**

[0058] 2-페닐아닐린 대신에 2-(3-메톡시페닐)아닐린을 사용하여 120 °C에서 2일 동안 가열하고 에틸아세테이트:n-헥산 = 1:30으로 칼럼 크로마토그래피하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 무색 고체의 표제 화합물을 수득하였다(수율: 70%).

[0059] δ_H (CDCl₃, 400MHz) 4.04 (s, 3H), 7.20 (dd, $J = 2.6$, 9.1, 1H), 7.51-7.58 (m, 3H), 7.65 (t, $J = 8.2$, 1H), 7.71-7.76 (m, 3H), 8.00 (s, 1H), 8.01 (d, $J = 10.3$, 1H), 8.22 (d, $J = 8.2$, 1H), 8.52 (d, $J = 8.2$, 1H).

[0060] δ_C (CDCl₃, 100MHz) 55.5, 102.7, 117.1, 120.1, 121.9, 123.5, 126.3, 128.3, 128.5, 128.8, 129.6, 130.2, 130.7, 135.5, 139.9, 144.1, 160.6, 161.1.

[0061] $\nu_{\max}$ (NaCl)/cm⁻¹ 3059, 2934, 1614, 1461, 1374, 1234, 1138, 1035, 762, 736, 696.

[0062] **실시예 7: 8-메톡시-6-페닐페난트리딘 (8-Methoxy-6-phenylphenanthridine)의 제조**

[0063] 2-페닐아닐린 대신에 2-(4-메톡시페닐)아닐린을 사용하여 140 °C에서 5일 동안 가열하고 에틸아세테이트:n-헥산 = 1:20으로 칼럼 크로마토그래피하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 노란색 오일의 표제 화합물을 수득하였다(수율: 59%).

[0064] δ_H (CDCl₃, 400MHz) 3.83 (s, 3H), 7.47 (s, 1H), 7.49-7.59 (m, 4H), 7.67 (quintet, $J = 8.2$, 2H), 7.75 (d, $J = 7.8$, 2H), 8.22 (d, $J = 7.9$, 1H), 8.52 (d, $J = 7.9$, 1H), 8.61 (d, $J = 8.9$, 1H).

[0065] δ_C (CDCl₃, 100MHz) 55.4, 108.9, 120.9, 121.4, 123.8, 123.9, 126.5, 127.0, 127.8, 128.5, 128.6, 128.7, 129.5, 130.3, 139.9, 143.0, 158.4, 160.4.

[0066] $\nu_{\max}$ (NaCl)/cm⁻¹ 3060, 2934, 1617, 1532, 1481, 1461, 1374, 1289, 1245, 1215, 1040, 762, 732, 703.

- [0067] HREIMS m/z 285.1153 (M)⁺, calcd for $C_{20}H_{15}NO$ 285.1154.
- [0068] **실시예 8: 10-메톡시-6-페닐페난트린 (10-Methoxy-6-phenylphenanthridine)의 제조**
- [0069] 2-페닐아닐린 대신에 2-(2-메톡시페닐)아닐린을 사용하여 120 °C에서 5일 동안 가열하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 노란색 고체의 표제 화합물을 수득하였다(수율: 23%).
- [0070] δ_H ($CDCl_3$, 400MHz) 4.19 (s, 3H), 7.35 (d, J = 7.5, 1H), 7.50-7.57 (m, 4H), 7.67-7.71 (m, 4H), 7.75 (td, J = 1.5, 7.8, 1H), 8.24 (d, J = 8.5, 1H), 9.54 (d, J = 8.5, 1H).
- [0071] δ_C ($CDCl_3$, 100MHz) 55.9, 111.5, 121.4, 123.5, 126.7, 127.1, 127.5, 127.9, 128.1, 128.3, 128.5, 129.6, 130.0, 140.4, 144.3, 158.2, 161.1 (1 carbon is missing due to overlapping).
- [0072] V_{max} (NaCl)/ cm^{-1} 3059, 2963, 2844, 1434, 1450, 1366, 1266, 1225, 1076, 991, 767, 726, 701.
- [0073] HREIMS m/z 285.1153 (M)⁺, calcd for $C_{20}H_{15}NO$ 285.1154.
- [0074] **실시예 9: 9-메톡시-2-메틸-6-페닐페난트린 (9-Methoxy-2-methyl-6-phenylphenanthridine)의 제조**
- [0075] 2-페닐아닐린 대신에 2-(3-메톡시페닐)-4-메틸아닐린을 사용하여 120 °C에서 7일 동안 가열하고 에틸아세테이트:n-헥산 = 1:20으로 칼럼 크로마토그래피하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 노란색 고체의 표제 화합물을 수득하였다(수율: 79%).
- [0076] δ_H ($CDCl_3$, 400MHz) 2.64 (s, 3H), 4.04 (s, 3H), 7.18 (dd, J = 2.4, 9.2, 1H), 7.48-7.58 (m, 4H), 7.72 (d, J = 7.9, 2H), 7.96 (d, J = 2.4, 1H), 7.99 (d, J = 8.9, 1H), 8.12 (d, J = 8.2, 1H), 8.28 (s, 1H).
- [0077] δ_C ($CDCl_3$, 100MHz) 21.9, 55.5, 102.6, 117.1, 120.2, 121.4, 123.3, 128.3, 128.5, 129.6, 129.9, 130.6, 130.7, 135.2, 136.2, 139.9, 142.4, 159.8, 161.0.
- [0078] V_{max} (NaCl)/ cm^{-1} 3059, 2917, 1563, 1445, 1364, 1236, 1031, 829, 767, 733, 704.
- [0079] HREIMS m/z 299.1309 (M)⁺, calcd for $C_{21}H_{17}NO$ 299.1310.
- [0080] **실시예 10: 8-메틸-6-페닐페난트린 (8-Methyl-6-phenylphenanthridine)의 제조**
- [0081] 2-페닐아닐린 대신에 2-(4-메틸페닐)아닐린을 사용하여 140 °C에서 5일 동안 가열하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 노란색 오일의 표제 화합물을 수득하였다(수율: 86%).
- [0082] δ_H ($CDCl_3$, 400MHz) 2.51 (s, 3H), 7.52-7.59 (m, 3H), 7.65-7.75 (m, 5H), 7.87 (s, 1H), 8.23 (d, J = 7.8, 1H), 8.58 (d, J = 7.8, 1H), 8.59 (d, J = 8.2, 1H).
- [0083] δ_C ($CDCl_3$, 100MHz) 21.7, 121.7, 122.0, 123.8, 125.3, 126.8, 128.1, 128.3, 128.4, 128.5, 129.6, 130.2, 131.2, 132.2, 137.0, 139.9, 143.4, 160.9.
- [0084] V_{max} (NaCl)/ cm^{-1} 3059, 2920, 1579, 1562, 1460, 1363, 1234, 764, 733, 703.
- [0085] HREIMS m/z 269.1206 (M)⁺, calcd for $C_{20}H_{15}N$ 269.1204.
- [0086] **실시예 11: 2,8-디메틸-6-페닐페난트린 (2,8-Dimethyl-6-phenylphenanthridine)의 제조**

- [0087] 2-페닐아닐린 대신에 2-(4-메틸페닐)-4-메틸아닐린을 사용하여 120 °C에서 5일 동안 가열하고 에틸아세테이트:n-헥산 = 1:20으로 칼럼 크로마토그래피하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 노란색 고체의 표제 화합물을 수득하였다(수율: 64%).
- [0088] δ_H (CDCl₃, 400MHz) 2.50 (s, 3H), 2.64 (s, 3H), 7.50-7.60 (m, 4H), 7.66 (dd, J = 1.6, 8.4, 1H), 7.73 (dd, J = 1.4, 7.9, 2H), 7.85 (s, 1H), 8.12 (d, J = 8.5, 1H), 8.36 (s, 1H), 8.57 (d, J = 8.5, 1H).
- [0089] δ_C (CDCl₃, 100MHz) 21.7, 22.0, 121.3, 122.0, 123.6, 125.3, 128.0, 128.3, 128.4, 129.7, 129.9, 130.0, 131.0, 132.0, 136.6, 136.8, 140.0, 141.7, 159.9.
- [0090] ν_{max} (NaCl)/cm⁻¹ 3057, 2936, 1614, 1585, 1504, 1464, 1372, 1284, 1230, 1140, 1033, 821, 767, 736, 701.
- [0091] HREIMS m/z 283.1361 (M)⁺, calcd for C₂₁H₁₇N 283.1361.
- [0092] **실시예 12: 6-페닐벤조[k]페난트리딘 (6-Phenylbenzo[k]phenanthridine)의 제조**
- [0093] 2-페닐아닐린 대신에 2-(1-나프틸)아닐린을 사용하여 120 °C에서 7일 동안 가열하고 에틸아세테이트:n-헥산 = 1:20으로 칼럼 크로마토그래피하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 노란색 고체의 표제 화합물을 수득하였다(수율: 83%).
- [0094] δ_H (CDCl₃, 400MHz) 7.22 (t, J = 7.9, 1H), 7.30-7.60 (m, 4H), 7.65 (m, 2H), 7.70 (t, J = 7.7, 1H), 7.80 (m, 2H), 7.93 (d, J = 7.9, 1H), 8.15 (d, J = 8.9, 1H), 8.29 (d, J = 8.2, 1H), 8.63 (d, J = 8.9, 2H).
- [0095] δ_C (CDCl₃, 100MHz) 119.8, 121.4, 122.4, 123.5, 125.8, 126.3, 126.8, 128.3, 128.4, 128.6, 128.8, 129.0, 129.9, 130.2, 132.2, 133.1, 134.3, 144.0, 144.5, 159.2 (1 carbon is missing due to overlapping).
- [0096] ν_{max} (NaCl)/cm⁻¹ 3058, 2963, 1610, 1573, 1557, 1467, 1360, 1263, 1075, 1028, 802, 760, 697.
- [0097] HREIMS m/z 305.1204 (M)⁺, calcd for C₂₃H₁₅N 305.1204.
- [0098] **실시예 13: 6-페닐페난트리딘 (6-Phenylphenanthridine)의 제조**
- [0099] 2-페닐아닐린 대신에 N-토실-2-페닐아닐린(N-tosyl-2-phenylaniline)을 사용하여 120 °C에서 35 시간 동안 가열하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 표제 화합물을 수득하였다(수율: 80%).
- [0100] **비교예 1: 6-페닐페난트리딘 (6-Phenylphenanthridine)의 제조**
- [0101] 2-페닐아닐린 대신에 N-아세틸-2-페닐아닐린을 사용하여 120 °C에서 35 시간 동안 가열하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 표제 화합물을 수득하였다(수율: 50%).
- [0102] **비교예 2: 6-페닐페난트리딘 (6-Phenylphenanthridine)의 제조**
- [0103] TFA 대신에 아세트산을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 13과 동일한 방법으로 표제 화합물을 수득하였다(수율: 15%).
- [0104] **비교예 3: 6-페닐페난트리딘 (6-Phenylphenanthridine)의 제조**
- [0105] TFA 대신에 프로피온산을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 13과 동일한 방법으로 표제 화합물을 수득하였다(수율: 45%).

[0106] **비교예 4: 6-페닐페난트리딘 (6-Phenylphenanthridine)의 제조**

[0107] TFA 대신에 진한 황산(98%)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 13과 동일한 방법으로 반응을 수행하였으나, 표제 화합물을 수득할 수 없었다.

[0108] **비교예 5: 6-페닐페난트리딘 (6-Phenylphenanthridine)의 제조**

[0109] TFA 대신에 염산 수용액(37%)을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 13과 동일한 방법으로 반응을 수행하였으나, 표제 화합물을 수득할 수 없었다.