

1, 4-Bisdiazo-2-butene 의 合成과 그 化學的 性質의 研究

慶北大學校 文理科大學

李 學 沂

(1969. 9. 14 接受)

Synthesis and Study of the Chemical Properties of 1,4-Bisdiazo-2-butene

By

Hak-ki Lee

College of Liberal Arts & Sciences

Kyungpook National University

(Received Sept. 14, 1969)

ABSTRACT

Synthesis and chemical properties of 1,4-bisdiazo-2-butene have been studied. 1,4-Bisdiazo-2-butene which was very unstable produced in protic solvents 1,3-butadiene and one unidentified substance instead of ring compounds.

The reaction in aprotic solvents remains for further investigations.

序 論

近年에 와서 carbene chemistry^{(1),(2)}의 發展에 따라 이 分野에 關한 研究가 活發하여졌다. ^{(3),(4),(5),(6)} 著者는 反應性이 極히 強할 것으로 豫想되는 2-butene 의 1,4 位에 dicarbene ^{(7),(8),(9)}을 生成시킬 수 있다면, 이것이 어떻게 反應할 것인가에 關해 興味를 느껴 이 carbene 의 生成을 가져올 수 있는 가장 適合한 化合物이라고 생각되는 1,4-bisdiazo-2-butene 을 合成하고, 그 化學的 性質을 究明하였다.

實 驗

本 實驗에서 使用한 모든 試藥은 Eastman, Aldrich 의 reagent grade 이며, solvent 로 많이 使用한 tetrahydrofuran (THF)은 Matheson 의 spectroquality reagent 를 使用하였다.

NMR 은 Varian A-60, IR 은 Beckman IR 4, GC 는 Wilkens Aerograph, MS 는 Consolidate Eng. Corp Type 21-102 이고 元素分析은 Galbraith Laboratories, Knoxville, Tenn. 및 Univ. of Texas 에서 行한 것이다

2, 5-Diacetoxy-2, 5-dihydrofuran(DDF)의 合成⁽¹⁰⁾

Stirrer, 溫度計 및 reflux condenser 가 달린 1,000 ml 의 three-neck-flask 에 冰醋酸 650 ml 와 lead tetraacetate 222 g(0.5 mol)을 넣는다. 混合物의 溫度가 50~55°C 가 되었을 때 furan 34 g (0.5 mol)을 한꺼번에 注入한다. Furan 을 加하면 溫度는 若干 上昇하나, 反應이 끝날 때 까지 60~65°C 로 維持되어야 한다. 反應溶液이 透明한 pale yellow 로 되었을 때가 反應 終結點이며 普通 30~60 mm 所要된다. 反應溫度가 높으면 dark color 로 되나 큰 支障은 없다.

反應이 끝난 後 aspirator 로써 減壓蒸溜하여 大部分의 醋酸을 除去하고 다음 vacuum pump 로써 醋酸을 完全히 除去한다. 이때 bath 의 溫度는 70°C 以下로 維持함이 좋다. 醋酸이 거의 大部分 除去되었을 무렵이 되면 內容物은 pasty 狀態로 되며, 여기에 約 300 ml 의 anhydrous ether 를 加하고 猛烈히 攪拌하여 lead acetate 의 沈澱이 容易하게 濾別 될 수 있도록 한다. 濾過後, ether 로 몇 번 洗滌한 濾液은 普通 赤褐色이다.

Ether 를 rotatory evaporator 로써 除去한 다음 眞空

蒸餾하여 100~120°C/1 mmHg에서 모았으며 yield는 65~70 g(70~75%), 再蒸餾(89~93°C/0.5 mmHg)하여 사용했다.

trans-2, 5-Diacetoxy-2, 5-dihydrofuran의分離⁽¹⁰⁾

위에서 얻은 DDF는 trans와 cis의混合物로서 30g의 DDF를 同量的 methanol에溶解시킨 후 -30°C에서 約 1hr. 放置하면 t-DDF의結晶이析出한다. 이結晶을冷却狀態에서 濾過乾燥시켜 13g을 얻었으며, 이것을 15ml의 methanol로 再結晶시켜 7g을 얻었다.

M. p. 52~54°C (lit. ⁽¹⁰⁾ 50.5~52°C)의 無色結晶이다. IR은 1750, 1380, 1220, 1100, 1050, 980, 940 cm⁻¹에서 強한 peak가 있다.

trans-2-Butenedial^{(11), (12)} (Aldehyde)

t-DDF 3.7g, 물 16 ml, 그리고 1/10N-H₂SO₄ 0.4 ml를 混合시킨다.

이 混合溶液을 室溫에서 約 10分間 mag. stirrer로 激烈히 攪拌시킨 다음 boiling water bath 속에서 繼續攪拌하면서 加水分解를 시킨다. 溶液이 yellow-green에서 yellow-orange로 變色했을 때 反應을 急速히 中止시키기 爲하여 0°C 以下로 急冷시킨다. 이 反應溶液은 CCl₄로 未反應의 DDF 및 加水分解時 生成한 酢酸을 抽出 除去한 다음 CHCl₃로 aldehyde를 抽出한다. 抽出液을 anhydrous K₂CO₃로 乾燥한 후 室溫에서 rotatory evaporator를 써서 可能한 限 빨리 溶媒를 除去하여 viscous한 淡黃色 物質 0.5g을 얻었다.

trans-2-Butenedial Dihydrazone (hydrazone)의 合成

t-DDF 18.6 g (0.1 mol)을 물 80 ml에 混合시키고 여기에 1/10N-H₂SO₄ 2 ml와 KI 0.15 g을 加한다. 上記와 같은 方法으로 加水分解를 하고 反應物이 yellow-orange로 變할 程度 0°C 以下로 急冷시킨다.

-20°C로 마리 冷却시킨 64% hydrazone 水溶液 100g에 加水分解된 溶液을 dropping funnel로서 徐徐히 加한다. 이때 溫度는 -10°~-20°C로 維持 되어야 하며, 激烈히 攪拌을 하여 aldehyde 溶液이 hydrazone 溶液에 떨어져자마자 直刻 分散되어야 한다. Aldehyde 溶液을 加할때 約 30 min. 이 所要되며, 反應의 完結을 위하여 攪拌은 1hr. 더 繼續한다.

反應溶液을 CCl₄, ether로 抽出하여 未反應의 DDF를 除去한 後 ethanol 200 ml와 anhydrous K₂CO₃를 加하여 激烈히 shaking하면 두 층으로 分離된다. 水層을 빼낸 후 다시 K₂CO₃를 加하여 shaking, 分離의 操作을

透명한 黃色의 alcoholic solution을 얻을 때까지 數回 的 繰り返한다.

마지막으로 한번 더 K₂CO₃를 加해서 放置해도 K₂CO₃는 固體 그대로이며, 水溶液이 되지 않는다. 水層에서 얻은 물의 總和는 100~110 ml이다.

이렇게 하여 얻어진 alcohol 溶液은 目的物인 hydrazone과 potassium acetate, hydrazine 그리고 少量의 pyridazine을 包含할 것이다. 實驗의 全 過程에서 底溫이 維持되어야 한다. 이 溶液을 減壓蒸溜하면 alcohol이 나온 후 hydrazone 및 pyridazine이 나오는데 bath의 溫度는 70°C 以下로 嚴格히 維持할 必要가 있다.

蒸溜가 進行되는 어떤 段階에서 potassium acetate가 갑자기 析出하며 hydrazone도 potassium acetate와 均一하게 섞여져 있어, 이 solid mixture는 종종한 黃色을 띠게 된다. 이것을 室溫에서 하룻밤 眞空 乾燥시키고 200 ml의 anhydrous ether로 잘 washing하여 있을 수 있는 不純物을 除去한다. 再次 室溫에서 하룻밤 眞空乾燥 시킨다. 이렇게 함으로써 hydrazone, pyridazine과 같은 有害物을 完全히 除去할 수 있는 것이다.

다음 이 solid mixture를 chloroform 400 ml로서 抽出하고 抽出液은 K₂CO₃로 乾燥한 후, dry N₂ gas stream으로 溶媒를 逐出한다. 어느 程度 溶媒가 除去되면 hydrazone이 析出하게 되는데, 이때 anhydrous ether를 加하여 더 많은 量의 hydrazone을 析出케 하고 0°C에서 放置한 후 濾過, 室溫에서 長時間 乾燥시킨다. 이렇게 하여 얻은 crude hydrazone은 dry THF로 再結晶하여 亦是 眞空 乾燥시켰다. Yield 1.3g (理論量의 12%), 淡黃色結晶으로 m. p. 125~127°C(d).

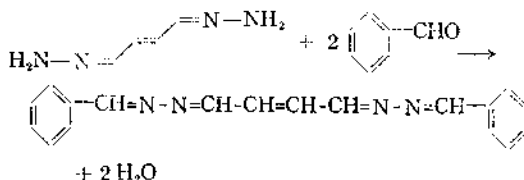
Anal. Calcd: C, 42.87; H, 7.19

Found: C, 43.05; H, 7.69

M. W.: M. S에 依해 112에서 parent peak를 주었다.

IR: Fig. 3, NMR: Fig. 4.

이 t-butenedial dihydrazone을 確認하기 위하여 hydrazone의 benzaldehyde derivative를 만들었다.



Hydrazone의 alcohol 溶液에 benzaldehyde의 alcohol 溶液을 混合하면 卽刻의으로 暗黃色의 結晶이 생기는데, 이것을 濾過, hot alcohol에 녹여 脫色結晶시킨 후

acetone으로 재결晶하였다.

黄色의 針狀結晶으로 m. p. 166~167°C(d).

Anal. Calcd: C, 74.99; H, 5.99; N, 19.42

Found: C, 74.77; H, 5.55; N, 19.37.

1,4-Bisdiazo-2-butene의 生成⁽¹³⁾

CaCl₂ drying tube가 달린 flask에 hydrazone 112 mg(1 mmol)을 넣고 完全히 乾燥시킨 THF 5 ml에 溶解시킨다. 여기에 Ag₂O 2 g 과 anhydrous Na₂SO₄ 2 g 을 加하고 mag. stirrer 로써 攪拌 시키면서 KOH의 absolute ethanol 溶液 1~2 drops 를 加한다.

이 反應 混合物을 -10°C~-20°C에서 2 hr 反應시킨 다음 反應 混合物을 빨리 濾過하고 미리 冷却된 IR Cell 에 注入하여 直刻 spectrum 을 取했다.

反應 混合物을 THF 20 ml 를 더 加하여 抽出하고 溶媒를 除去, 60 mg 의 沈澱物을 얻었는데 IR 로서 調査한 結果 未反應의 hydrazone 임을 確認했으며, diazo group 의 peak 는 全然 보이지 않았다.

이 事實은 約 46%가 反應했다는 것을 意味한다.

1,4-Bisdiazo-2-butene의 性質

Silver Oxide 에 의한 酸化

Hydrazone 672 mg (6 mmol)을 dry THF 25 ml 에 溶解시키고, 여기에 Ag₂O 5.5 g 및 anhydrous Na₂SO₄ 5.5 g 을 加한다. KOH의 absolute alcohol 溶液 몇 방울 을 添加한 후, 室溫에서 攪拌하면서 反應시킨다. 이에

發生하는 gas 를 分取, 미리 眞空으로한 40 ml 의 IR Gas Cell 에 充塡하여 IR spectrum 을 取했다. 다음 發生한 gas 40 ml 를 分取하여 IR 을 찍고 이러한 操作을 되풀이하여 總 200 ml (5回)의 gas 를 얻었다.

Tollen's Reagent 에 의한 酸化

Hydrazone 560 mg (5 mmol)를 THF 50 ml 에 溶解시키고 여기에 Tollen's reagent 를 徐徐히 加하면서 酸化시켰던바 250 ml 의 gas 를 얻었다.

結果 및 考察

Furan 으로부터 만들어진 DDF 는 cis 및 trans 의 混合物이며 이것으로부터 생긴 aldehyde 亦是 cis 와 trans 의 混合物이고, 따라서 生成한 hydrazone 은 cis form 으로부터 誘導된 多量의 pyridazine 에 溶解되어 있는 狀態로서 그리 安定치 못한 hydrazone 의 分離는 當은 方法을 試圖해 보았으나 失敗했다.

단약 加水分解가 一般的인 mechanism 에 따른다면 DDF 의 cis, trans 와 aldehyde 의 cis, trans 와는 아무런 關係가 없다. 卽 DDF 의 cis, trans 는 ring 에 對한 것이고, aldehyde 의 cis, trans 는 二重結合에 對한 것이다.

一般的으로 hydrazone 과 aldehyde 를 反應시키면 hydrazone 이 生成된다. 本 實驗에서도 두 物質을 混合하여 白色의 沈澱物이 生成했으나 이것은 melting point 가 높고(300°C 以上) 普通 實驗室에서 使用하는 10餘種

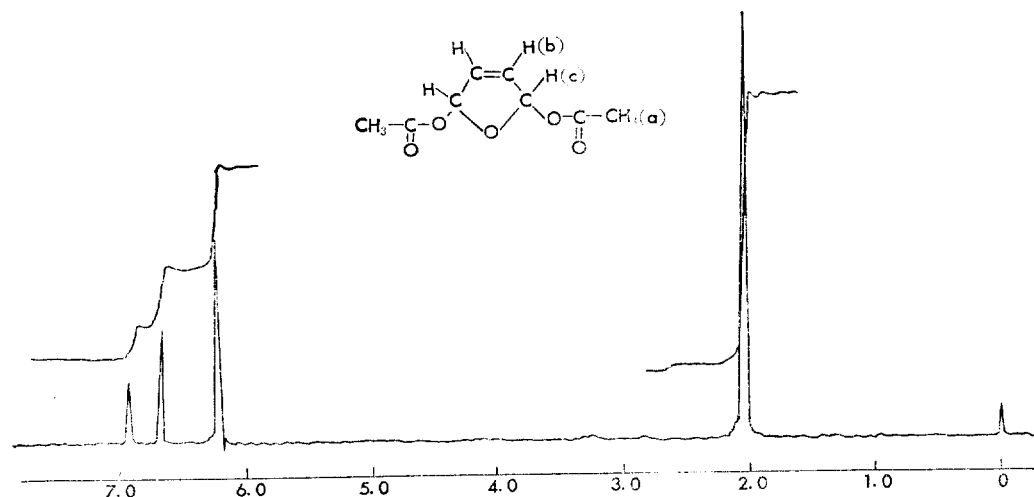


Fig. 1-A. NMR Spectrum of cis and trans DDF.

Assignments: (a) 2.0, (b) 6.3, (c) 6.7 trans, 6.9 cis.

의 溶媒에 녹지않는 物質로서 高分子物質이 아닌가 推測되었다.

많은 豫備實驗을 거친 후 이 物質의 生成은 막았으나 前述한 바와 같이 cis 型의 aldehyde가 있는 限 pyridazine의 生成을 抑制할 길이 없어 繼續 調査한 끝에 意外에도 DDF의 cis와 trans가 aldehyde의 cis, trans와 關係가 있음을 알았다.

이 事實은 매우 興味있는 것으로 著者は 이 問題를 다루어 보았으나 좀 더 研究하여 다음 機會에 發表하고자 한다. Fig. 1, Fig. 2에서 보는 바와 같이 t-DDF를 cis, trans 混合物로부터 分離하여 t-aldehyde를 얻었으나 이 物質은 극히 不安定하여 分離함이 없이 다음 段階로 進行하여 所期의 目的物을 만들 수 있었다.

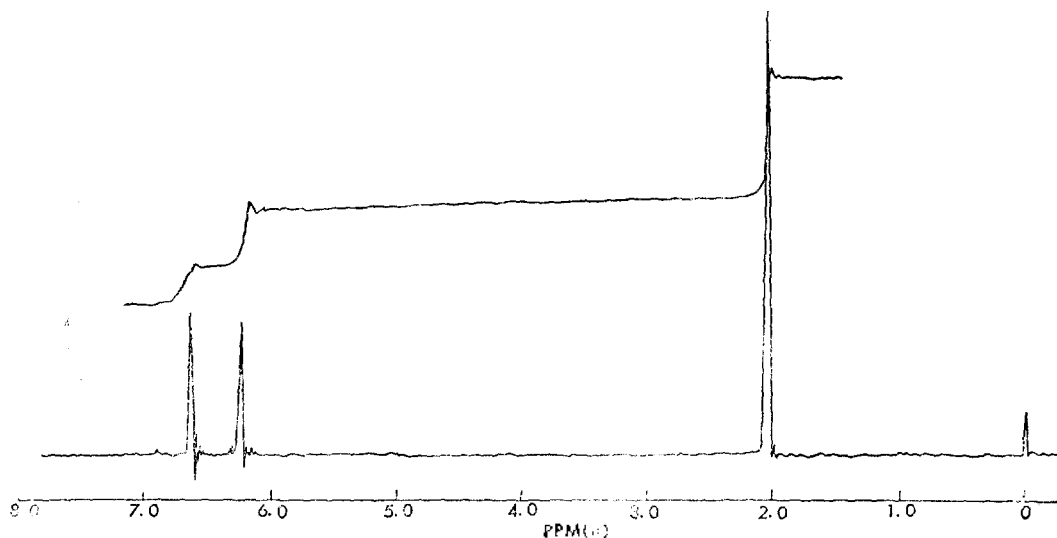


Fig. 1-B. NMR Spectrum of trans-DDF.

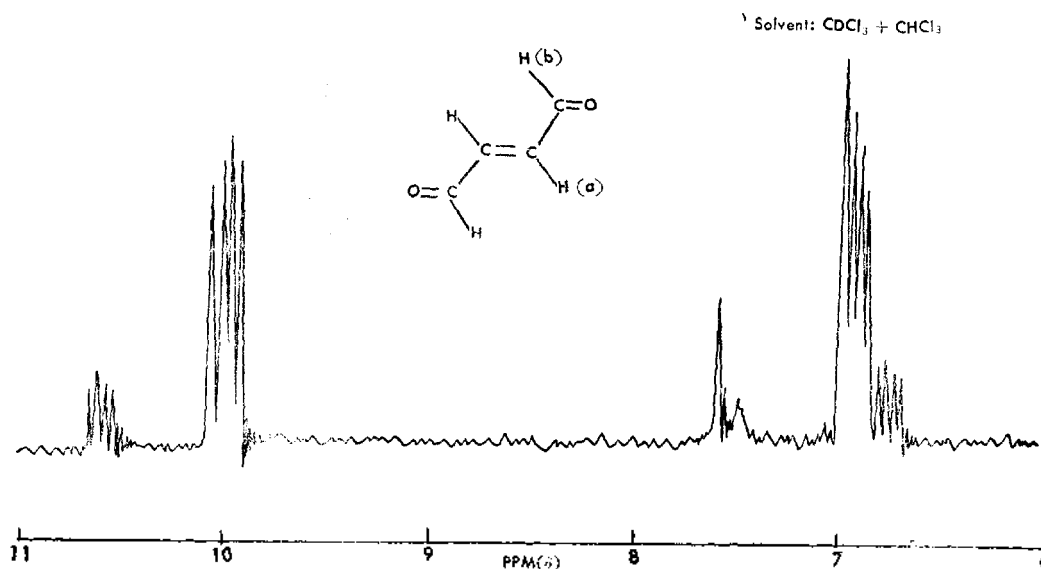


Fig. 2-A. NMR Spectrum of 2-Butenedial (mix of cis and trans).

Assignments: (a) 6.9 trans, 6.7 cis, (b) 10.0 trans, 10.5 cis.

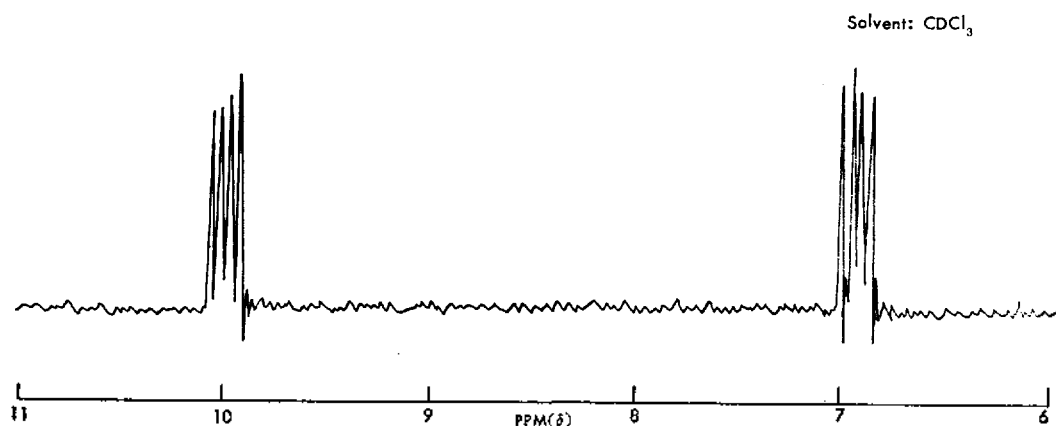


Fig. 2-B. NMR Spectrum of trans 2-Butenedial.

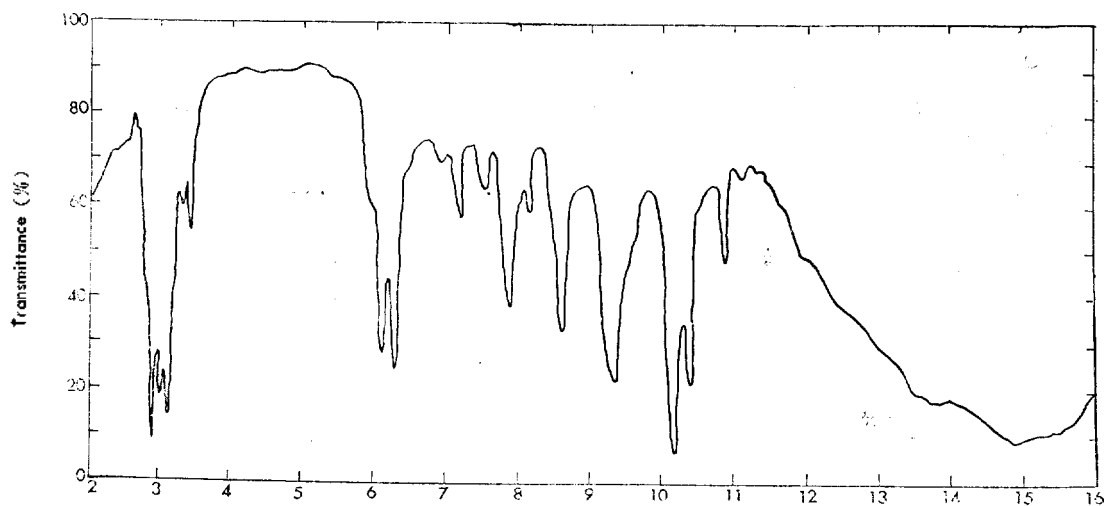


Fig. 3. IR Spectrum of 2-butenedial Dihydrazone.

이 trans 2-butenedial dihydrazone (fumaraldehyde hydrazone)은 아직 알려져 있지 않는 化合物로서 그의 spectra를 Fig. 3, Fig. 4에 소개한다. MS는 이 物質이 不安定하여 parent peak(m/e 112)를 얻을 수 없었으나 若干의 昇化성이 있음을 利用하여 m. p. 直前의 溫度에서 간신히 좋은 結果를 얻을 수 있었다.

1,4-Bisdiazo-2-butene은 豫測한대로 極히 不安定하여 分離는 勿論, 2,4-dinitrobenzoic acid와 反應시켜 誘導體를 만들어 보려는 試圖는 失敗했다.

그러나 어떠한 方法에 依해서든지 이 物質을 確認해 보려는 意圖下에 hydrazone과 Ag₂O를 低溫에서 反應

시켜 冷却된 狀態에서 IR spectrum을 간신히 얻을 수 있었다. 좋은 spectrum은 아니었으나 4.9 μ에서 微한 peak를 볼 수 있었다. 이것은 分明히 diazo comp.를 意味한다.^{(7),(8),(14)} 그러나 이 peak는 再次 sweep했을 때는 이미 消失되어 흔적이 남아 있을 程度뿐이었으며 이 物質이 얼마나 不安定한가를 말하는 것이다. 따라서 이 物質을 分離하지 않고 直接 그의 性質을 究明하였다.

Ag₂O에 依한 酸化에서 生成한 1,4-bisdiazo-2-butene은 分解되어 200 ml의 gas를 發生했는데 처음 分取한 40 ml의 gas에서는 아무런 IR spectrum도 나뉘지 않

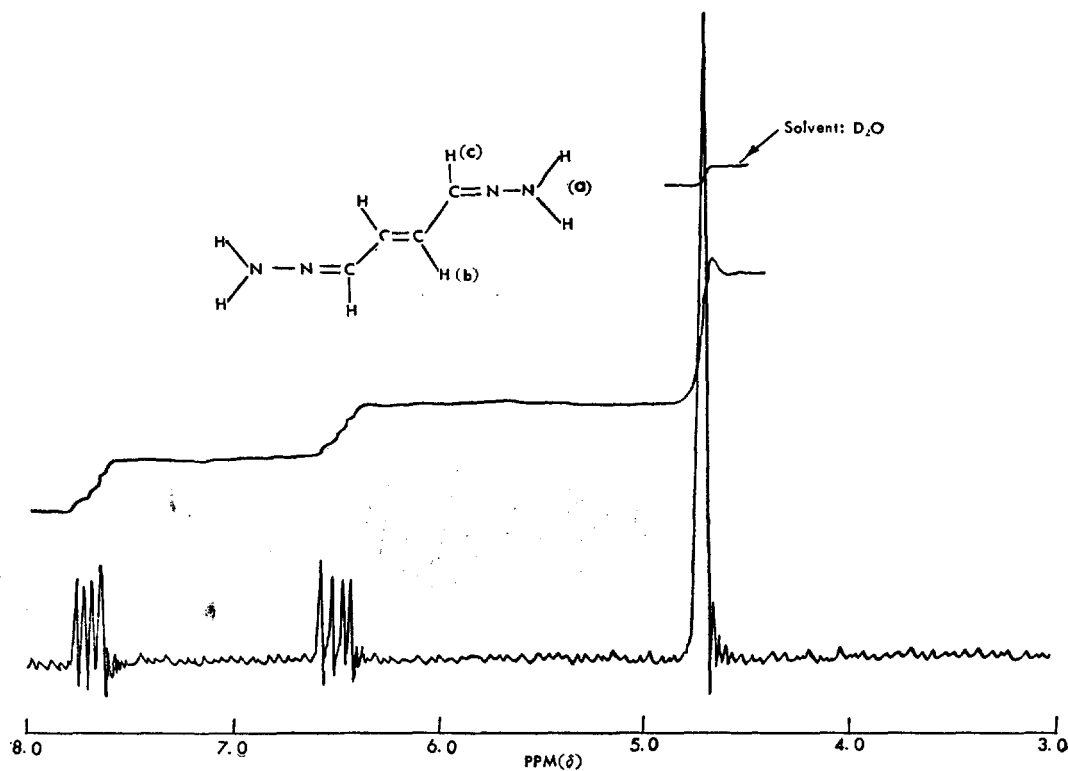


Fig. 4. NMR Spectrum of 2-Butenedial Dihydrazone. Assignments: (a) 4.8, (b) 6.4, (c) 7.6.

았으며 이것은 反應 容器속에 充滿되어 있던 空氣가 排除되어 나갔기 때문일 것이다. 第2의 sample 에서는 1,3-butadiene 이 檢出 되었으며, 第3의 것은 1,3-butadiene 外에 새로운 spectrum 이 보였다. 第4, 第5 sample 亦是 똑같은 두 物質이 檢出되었으며 이러한 事實은 IR 外에 GC 로써 check 하였다. GC의 peak area 를 볼 때 1,3-butadiene 과 이것과의 比는 大體로 90:10 程度라 할 수 있으나 第3의 sample 보다 第5 sample 이 이 物質을 많이 含有하고 있었다.

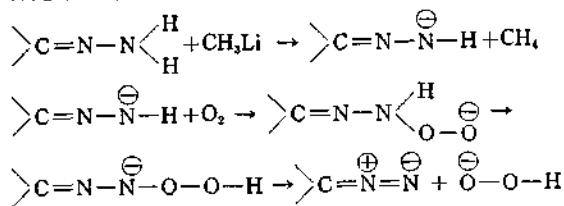
이것은 생길 때도 있고 안 생길 때도 있어서 確認을 하지는 못하였으나 4.3 μ에서 강한 peak 가 있었다. 여기서 萬若 1,3-butadiene 만이 生成한다고 假定한다면 6 mmol로부터 生成할 수 있는 gas의 理論的 總量은 414 ml 이다.

$$\begin{aligned} \text{N}_2 &: 23 \text{ ml (補正 한 값)} \times 12 = 276 \text{ ml} \\ \text{1,3-Butadiene} &: \frac{23 \text{ ml} \times 6}{414 \text{ ml}} \end{aligned}$$

Gas의 실제 發生量은 200 ml 이므로, 約 48%가 反應한 셈이 된다. 이것은 hydrazone 으로부터 算出한 46%와 잘 一致한다. Tollen's reagent 에 의한 酸化의 경우는 微量의 不純物을 除外하고는 1,3-butadiene 뿐

이었으나, 단지 한 實驗에서 acetone 이 生成하였는데 1,3-butadiene 과의 比는 50:50 程度였다. 그리고 이 경우에도 한 物質만이 生成했다고 가정하면 72%가 反應한 셈이 된다.

1,4-Bisdiazo-2-butene 의 分解로 1,3-butadiene 이 生成했다고 생각할 때 不足된 2個의 水素가 問題가 된다. 이것은 aprotic state 를 할 수 없었기 때문이라 생각되며 Tollen's reagent 의 경우는 水溶液이기 때문에 할 수 없으나, Ag₂O 酸化일 경우는 生成한 물과 添加한 alcohol 때문이라고 보며, alcohol 을 使用안하려고 여러 가지 方法을 講究하여 보았으나, 結局 base 가 切對 必要하다는 것과⁽¹³⁾ KOH 가 조금이라도 녹아야 作用한다는 事實을 알게 되었다. Protic solvent 가 必要치 않은 다음과 같은 方法도⁽¹⁴⁾ 使用해 보았으나 亦是 失敗했다.



結 論

trans-2-Butenedial dihydrazone 을 合成하여, 1,4-bisdiazo-2-butene 을 生成시켰으나, 이것은 極히 不安定하여 生成 即時 分解하므로 isolate 시킬 수 없다는 事實을 알았다.

따라서 或種의 C₄H₄의 化合物을 얻어 보려는 期待는 사라졌다.

그러나 aprotic condition 으로 할 수 있는 方法을 모색한다면 그 期待도 결어 불만하다.

REFERENCES

- 1) W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press (1964).
- 2) W. Doering, L. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **78** 4947 (1956).
- 3) C. Hawn, C. Tipper, *Discussions Faraday Soc.*, **2**, 107 (1947).
- 4) J. Hine, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2438 (1950).
- 5) W. Doering, R. Buttery, *J. Am. Chem. Soc.*, **78** 3224 (1956).
- 6) G. Closs, J. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** 4270 (1965).
- 7) R. Murray, A. Trozzolo, *J. Org. Chem.*, **26** 3109 (1961).
- 8) R. Murray, A. Trozzolo, *J. Org. Chem.*, **29** 1268 (1964).
- 9) C. Wasserman, R. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5076 (1967).
- 10) N. Elming, N. Clauson-kaas, *Acta Chem. Scand.*, **6**, 457 (1952).
- 11) D. Hufford, D. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3014 (1952).
- 12) D. Jones, *U.S. 2*, 515,304 (1950); *C. A.*, **44** 8955 (1950).
- 13) J. Miller, *J. Org. Chem.*, **24**, 560 (1959).
- 14) P. Yates, B. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **79** 5756 (1957).
- 15) W. Fischer, J. Anselme, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5312 (1967).