

## Organosilyl 및 Organostannyl-Sulfide와 Isocyanate의 반응

韓松潤\*·白萬鈺·李東律·李日珪

동국대학교 사범대학 과학교육과  
(1973. 1. 15 접수)

### Reactions of Organosilyl and Organostannyl-Sulfides with Isocyanates

Song Yoon Hahn\*, U-hyon Paek, Dong Yul Lee and Il Kyu Lee

Department of Science Education, College of Education, Dong Guk University, Seoul, Korea  
(Received Jan. 15, 1973)

요 약. Trimethylsilylethylsulfide, trimethylsilylphenylsulfide, triethylstannylethylsulfide 그리고 triethylstannylphenylsulfide를 10일간 여러 온도에서 isocyanate와 각각 반응시켰다. 이들 Si-S와 Sn-S 결합 유기금속화합물들은 phenylisocyanate의 이량체, 삼량체, diphenylcarbodiimide 및 1, 3, 5-triphenyl-4-phenyliminohexahydro-1, 3, 5-triazine-2, 6-dione의 생성 촉매로 작용하였다. 반면 이 화합물들은 ethylisocyanate로부터는 삼량체인 triethylisocyanurate만을 생성하였다.

**Abstract.** Reactions of trimethylsilylethylsulfide, trimethylsilylphenylsulfide, triethylstannylethylsulfide, and triethylstannylphenylsulfide with isocyanates were studied at various temperatures for 10 days. These Si-S and Sn-S bond compounds catalyzed the production of the cyclic dimer and trimer of phenylisocyanate, diphenylcarbodiimide and 1, 3, 5-triphenyl-4-phenyliminohexahydro-1, 3, 5-triazine-2, 6-dione in the reaction of phenylisocyanate. In contrast, these compounds gave only the cyclic trimer, triethylisocyanurate, from ethylisocyanate.

Si-X 및 Sn-X 결합 (X: O, N, P, S)을 가진 유기 금속 화합물의 합성이 활발해짐에 따라 이들 화합물과 극성 불포화 화합물과의 반응에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중 불포화 화합물로서 isocyanate를 사용한 연구로는 Si-O<sup>1</sup>, Si-N<sup>2</sup>, Si-P<sup>3</sup>, Sn-O<sup>4</sup> 및 Sn-N<sup>4</sup> 결합물 등의 것이 발표되어 있다. 한편 Si-S<sup>5</sup> 및 Sn-S<sup>5</sup> 결합 화합물과 isocyanate와의 반응에 관한 연구로는 1968년 K. Itoh 등에 의해 isocyanate의 삼량체가, 그리고 Si-S 결합 화합물의 반응에서는 1:1 부가체의 생성이 보고된 바 있다. 저자들은 이들

반응에서 반응온도, 반응시간 등을 조절함으로써 몇가지 새로운 사실을 발견하였기에 보고하는 바이다.

Trimethylsilylethylsulfide 및 trimethylsilylphenylsulfide와 phenylisocyanate의 반응에서 Table 1에서 보는 바와 같이 일반적으로 저온에서는 phenylisocyanate의 이량체인 N,N-diphenyluretidine-2, 4-dione (I)과 삼량체인 triphenylisocyanurate (II)만을 생성하였고 비교적 고온에서는 I, II 이외에 diphenylcarbodiimide (III) 및 1, 3, 5-triphenyl-4-phenyliminohexahydro-1, 3, 5-triazine-2, 6-dione (IV) 등이 생성되었다.

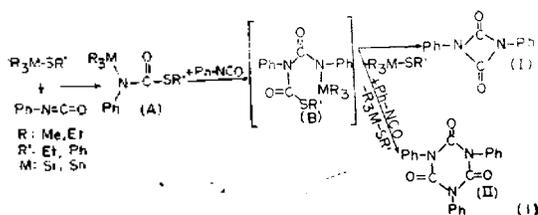
\*Catholic Medical College, Seoul, Korea

Table 1. Conversion product (%) of phenylisocyanate

Temp. Products	Samples			Me <sub>3</sub> Si-SEt			Me <sub>3</sub> Si-SPh			Et <sub>3</sub> Sn-SEt			Et <sub>3</sub> Sn-SPh		
	R. T.	50°	150°	R. T.	50°	150°	R. T.	50°	150°	R. T.	50°	150°			
I	trace	10.4	trace	trace	8.1	9.7	23.3	20.6		8.5	36.7				
II	35.0	37.7	38.8	31.7	32.5	46.4	76.7	79.3	100	51.5	63.3	78.5			
III			12.5												
IV			48.7			43.9									

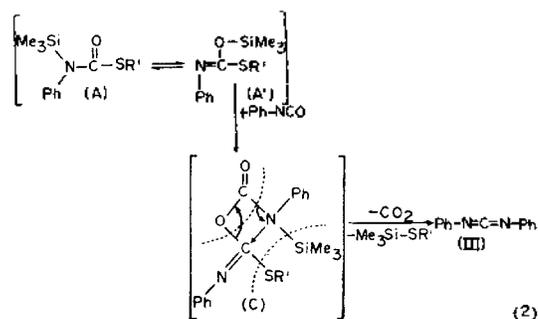
(R<sub>3</sub>M-SR') : (Ph-NCO) = 1 : 10 mole ratio (reaction for 10 days)

I 과 II 의 생성은 그 1 : 1 부가체 (A) 의 Si-N 결합에 1 분자 또는 2 분자의 phenylisocyanate 가 단계적으로 insertion 되고 동시에 원시료인 Si-S 결합 화합물이 elimination 되면서 형성된 것으로 본다(식 1).



이와 같은 insertion 은 원시료의 Si-S 결합보다 부가체 (A) 의 Si-N 결합의 반응성이 큰 것에 기인되며 이와 유사한 반응은 organotin alkoxide<sup>4</sup> 및 trimethylsilyldiphenylphosphine<sup>3</sup>의 경우에도 보고된 바 있다.

III 의 생성은 기묘한 trimethylsilyldiphenylphosphine 의 경우와 같은 반응기구조로서 설명된다. 즉 1 : 1 부가체 (A) 의 trimethylsilyl group 의 1,3-transfer 로 생긴 중간체 (A') 의 Si-O 결합에 또 한 분자의 phenylisocyanate 가 insertion 하여



1 : 2 부가체 (C) 를 형성하고 이 부가체에서 탈탄산될과 동시에 원시료인 Si-S 화합물이 elimination 되면서 생성된 것으로 본다(식 2).

이와 같은 견해는 반응 ampoule 을 개봉하였을 때 상당량의 carbon dioxide 가 방출되고 원시료인 Si-S 결합 화합물이 회수되는 것으로 보아 타당하다고 생각된다. 또한 N-silyl type 와 O-silyl type 의 상호 변환이 Si 의 O 에 대한 affinity 가 driving force 로 되어 진행된다는 사실은 이미 보고<sup>6</sup>된 바 있다.

Si-S 결합 화합물과 phenylisocyanate 의 반응에서 생성된 특이한 화합물인 IV 의 생성은 고온에서 생성된 III 에 N-silyl type 인 1 : 2 부가체 (B) 의 부가와 동시에 원시료인 Si-S 결합 화합물이 elimination 되면서 고리화된 것으로 본다(식 3). 이와같은 IV 의 생성은 Si-O<sup>1</sup> 및 Si-N<sup>11</sup>

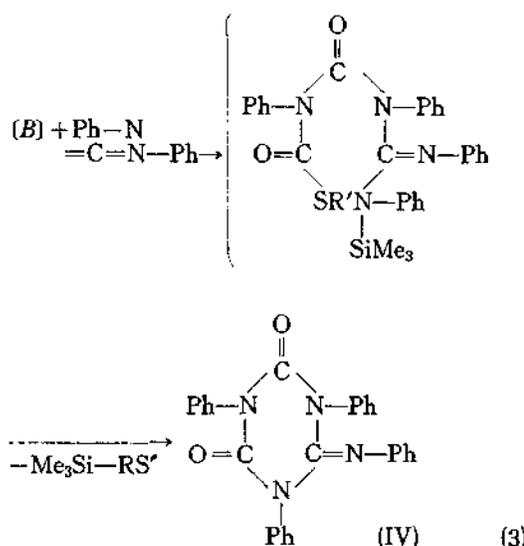


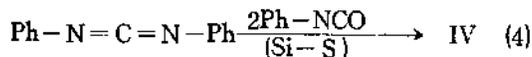
Table 2. Conversion product (IIEt, %) of ethylisocyanate

Temp.	Samples	Me <sub>3</sub> Si-SEt	Me <sub>3</sub> Si-SPh	Et <sub>3</sub> Sn-SEt	Et <sub>3</sub> Sn-SPh
50°		32.2	30.0	46.1	17.6
150°		65.2	60.1	100	100
150°*		86.3	80.3	100	100

(R<sub>3</sub>M-SR) : (Et-NCO) = 1 : 10 mole ratio (reaction for 4 days) \*Reaction for 10 days.

결합화합물과의 반응에서도 보고된 바 있다.

실제로 별도 합성한 III과 2몰의 phenylisocyanate을 시료인 Si-S 화합물 존재하에 150°C에서 7일간 반응시켰을 때 상당량의 IV가 생성되는 것으로 보아 이 반응경로는 합리적인 것으로 본다. (식4).



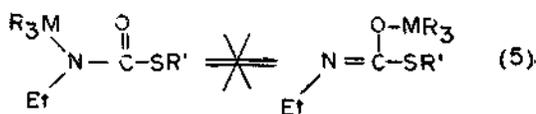
그리고 Table 1에서 보는 바와 같이 trimethylsilylphenylsulfide의 경우 III이 검출되지 않는 것은 일단 생성된 III이 IV의 생성에 소요된 때문이고, 또한 trimethylsilylethylsulfide의 반응에서 그의 생성이 미량인 것도 같은 이치로서 설명된다.

Triethylstannylethylsulfide 및 triethylstannylphenylsulfide와 phenylisocyanate의 반응에서는 I과 II만이 생성되었다. Si-S 결합시료 때와 같이 그 1:1 부가체의 triethylstannyl group의 1,3-transfer가 기대되나 Si-N 결합에 비해 Sn-N 결합의 큰 구핵성 때문에 phenylisocyanate의 단계적인 insertion이 우선되어 I, II만을 생성하는 것으로 해석된다.

Trimethylsilylsulfide 및 triethylstannylsulfide들과 ethylisocyanate의 반응에서는 어느 경우나 반응온도에 관계 없이 단일 물질인 ethylisocyanate의 삼량체 triethylisocyanurate (IIEt)만을 생성하였다.

Si-S 및 Sn-S 시료와 ethylisocyanate의 1:1 부가체에서 Si-N 또는 Sn-N 결합의 구핵성이 N 원자에 결합한 ethyl기에 의해 증대되므로 부가 반응이 용이하게 되어 안정한 6원환인 삼량체만을 생성하며 또한 ethyl기에 의한 N의 전자 밀도 증대로 R<sub>3</sub>M-group의 O 원자의 1,3-trans-

fer가 억제되어 diethylcarbodiimide의 생성이 불가능하게 되는 것으로 해석된다 (식5).



이상 반응에서 알 수 있는 바와 같이 Si-S 및 Sn-S 결합 화합물과 phenylisocyanate의 반응에서 유사한 반응이 기대되었으나 실제로 Si-S 결합 화합물과의 반응에서는 N,N-diphenyluretidine-2,4-dione(I), triphenylisocyanurate(II), diphenylcarbodiimide(III) 그리고 1,3,5-triphenyl-4-phenyliminohexahydro-1,3,5-triazine-2,6-dione(IV)이 생성되고, Sn-S 결합 화합물과의 반응에서 N,N-diphenyluretidine-2,4-dione (I)과 triphenylisocyanurate (II)만을 생성하는 반응 차이가 있음을 알 수 있으며 이와 같은 차이는 각각의 1:1 부가체에서 Si-N 결합과 Sn-N 결합의 구핵성의 대소 차에 기인되는 것으로 해석된다.

또한 Si-S 및 Sn-S 결합물과 ethylisocyanate 반응에서는 phenylisocyanate의 경우와 같이 여러 물질이 생성되지 않고 단일 화합물 triethylisocyanurate (IIEt)만을 생성하는 것을 알 수 있었다. 또한 Table 1,2에서 보는 바와 같이 구핵성이 큰 화합물 즉 Si-S 결합 화합물 보다 Sn-S 화합물이 그리고 phenylsulfide보다 ethylsulfide가 isocyanate에 대해 큰 반응성이 있음을 알 수 있었다.

## 실 험

시료합성. Trimethylsilylethylsulfide trimethylsilylphenylsulfide는 Abel<sup>7</sup>의 방법으로 trime-

thylchlorosilane과 상당하는 lead mercaptide로부터 합성하였다. Triethylstannylethylsulfide와 triethylstannylphenylsulfide는 Abel과 Brady<sup>8</sup>의 방법으로 triethylchlorostannane과 상당하는 mercaptane으로부터 합성하였다.

모든 반응은 시료인 sulfide와 isocyanate를 1:10몰 비로 혼합하여 ampoule 속에 넣고 밀봉한 후 실온, 50°C, 150°C에서 각각 10일간 반응시켰다. IR spectrum은 chloroform 용액 또는 KBr 정제로 하여 Beckman IR-18A로 측정하였다. 반응생성물 I, II, III 및 IV는 별도 합성<sup>1,4,9,10</sup>한 표품과 M.P. 및 IR spectrum을 대조하여 확인하였다.

**Trimethylsilylethylsulfide와 Phenylisocyanate의 반응.** Trimethylsilylethylsulfide (0.67g, 5mmoles)와 phenylisocyanate (5.95g, 50mmoles)의 혼합물을 실온에서 10일간 방치 후 이 반응 혼합물의 액체부분으로부터 이 반응의 phenylisocyanate와 시료인 trimethylsilylethylsulfide (0.57g, 85%)을 회수하였다. 고체부분을 acetone에 용해시킨 후 용매를 감압 제거하여 결정을 얻었다. 이 결정을 ethanol에서 재결정하여 II 2.08g (35.0%)을 얻었다. ( $\nu_{C=O}$  1710  $cm^{-1}$ , m. p., 283–284°C). 또한 50°C의 반응혼합물중 고체부분을 hexane과 chloroform (3:1v/v)의 혼합용매로 처리하여 이용매의 가용부분을 추출한 후 용매를 감압하여 제거하고 냉 ethanol로 세척하였다. 이 결정을 toluene으로부터 재결정하여 백색의 판상결정 I 0.61g (10.4%)을 얻었다. ( $\nu_{C=O}$  1780  $cm^{-1}$ , m. p., 175–176°C). 혼합용매에 불용부분은 실온 때와 동일한 방법으로 정제, 재결정하여 II 2.24g (37.7%)을 얻었다. 150°C의 반응 ampoule을 개봉하였을 때 다량의 carbon dioxide가 방출하였고 액체부분을 감압증류하여 (95–100°C/0.15 mmHg) 유출분 III 0.74g (12.5%)을 얻었다. ( $\nu_{N=C=N}$  2130  $cm^{-1}$ , b. p., 113–115°C/0.5 mmHg). 한편 cold trap으로부터는 시료인 trimethylsilylethylsulfide를 상당량 회수하였다. 고체부분을 cold acetone으로 처리하여 용해부분은 II (2.30g, 38.8%)임을 확인하였고, 불용해부분은 hot acetone으로 용해시켜 재결정한 후 cold acetone으로 세척하여 백색결정 IV 2.89g

(48.7%)을 얻었다. ( $\nu_{C=O}$  1698  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=N}$  1660  $cm^{-1}$ , m. p., 292–293°C). 또한 IV를 0.1N-HCl로 100°C에서 10일간 가수분해 시켰을 때 aniline과 II로 분해하였다.

**Trimethylsilylphenylsulfide와 Phenylisocyanate의 반응.** Trimethylsilylphenylsulfide (0.91g, 5mmoles)와 phenylisocyanate (5.95g, 50mmoles)를 실온에서 반응시켰을 때 시료인 trimethylsilylphenylsulfide는 정량적으로 회수되고 II (1.88g, 31.7%)을 생성하였다. 50°C 반응에서는 I (0.48g, 8.1%)과 II (1.93g, 32.5%)을 각각 생성하였고 그리고 150°C에서 반응시킨 ampoule을 개봉하였을 때 다량의 carbon dioxide가 방출하였다. 고체부분은 전과 동일한 방법으로 분리하고, 재결정하여 (0.57g, 9.7%), II (2.76g, 46.4%)과 IV (2.61g, 43.9%)을 얻었다.

**Triethylstannylethylsulfide와 Phenylisocyanate의 반응.** Triethylstannylethylsulfide (1.33g, 5mmoles)와 phenylisocyanate (5.95g, 50mmoles)의 혼합은 발열반응하였으며 2일 후 부터 백색의 결정이 석출하기 시작하였다. Si-S 화합물의 반응경우와 동일한 방법으로 분리하여 실온에서는 I (1.38g, 23.3%)과 II (4.56g, 76.7%), 50°C 반응에서는 I (1.22g, 20.6%) II (4.71g, 79.3%) 그리고 150°C에서는 II (5.95g, 100%)만을 각각 얻었다.

**Triethylstannylphenylsulfide와 Phenylisocyanate의 반응.** Triethylstannylphenylsulfide (1.57g, 5mmoles)와 phenylisocyanate (5.95g, 50mmoles)의 반응경우 실온에서는 I (0.50g, 8.5%)와 II (3.06g, 51.5%), 50°C에서는 I (2.18g, 36.7%)와 II (3.76g, 63.3%) 그리고 150°C에서는 II (4.67g, 78.5%)을 각각 생성하였다.

**Organosilylsulfide와 Ethylisocyanate의 반응.** Trimethylsilylethylsulfide (0.67g, 5mmoles)와 ethylisocyanate (3.55g, 50mmoles)을 50°C에서 4일간 반응시킨 후 그 반응혼합물로부터 휘발성물질을 감압 제거하고 남은 wax상 백색물질을 benzene에 용해시키고 이용액에 ethanol을 가하여 결정 IIe를 얻었다. ( $\nu_{C=O}$  1680  $cm^{-1}$ , m. p., 92–94°C). 수득량은 50°C에서 1.14g

(32.2%), 150°C에서 2.31 g(65.2%)였고, 150°C에서 10일간 반응시킨 것도 반응이 완결되지 못하였고 생성물은 3.06 g(86.3%)였다. trimethylsilylphenylsulfide (0.91 g, 5 mmoles)와 ethylisocyanate (3.55 g, 50 mmoles)의 반응에서도 동일한 단일 생성물(IIEt)이 생성되었다. 수득량은 50°C에서 1.06 g(30.0%), 150°C에서 2.13 g(60.1%)였고 150°C에서 10일간 반응시킨 반응생성물은 2.85 g(80.3%)였다.

**Organostannylsulfide와 Ethylisocyanate의 반응.** Triethylstannylethylsulfide (1.33 g, 5mmoles)와 ethylisocyanate (3.55 g, 50mmoles)의 반응은 Si-S 화합물의 경우와 같은 방법으로 정제하여 IIEt를 50°C에서 1.63 g(46.1%)와 150°C에서 3.55 g(100%)을 얻었다. Triethylstannylphenylsulfide (1.55 g, 5 mmoles)와 ethylisocyanate (3.55 g, 50mmoles)의 반응에서도 IIEt의 수득량은 각각 50°C에서 0.62 g(17.6%) 150°C에서 3.55 g(100%)였다.

#### 감 사

본 연구실험에서 IR spectrophotometer 사용에

협조하여 주신 중앙대학교 종합실험실습 센터 당국에 심심한 사의를 표합니다.

#### References

1. K. Itoh, Il Kyu Lee, S. Sakai and Y. Ishii, *J. Chem. Soc.*, (C), 2007 (1969).
2. T. J. Min, S. Y. Hahn and Il Kyu Lee, *Dong Guk Journal, (Natural Sciences)* Vol. 8-9, 11 (1971).
3. S. Y. Hahn, T. J. Min, D. Y. Lee and Il Kyu Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, 15, 318 (1971).
4. A. J. Bloodworth and A. G. Davies, *J. Chem. Soc.*, 6858 (1965).
5. K. Itoh, K. Matsuzaki and Y. Ishii, *J. Chem. Soc.*, (C), 2709 (1968).
6. J. Pump and F. G. Rochow, *Chem. Ber.*, 97, 627 (1964).
7. E. W. Abel, *J. Chem. Soc.*, 854 (1960).
8. E. W. Abel and D. B. Brady, *J. Chem. Soc.*, 1192 (1965).
9. R. E. Buckles and L. A. McGrew *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 3582 (1966).
10. D. F. Gavin, *J. Org. Chem.*, 32, 2513 (1967).
11. K. Itoh, N. Kato, S. Sakai and Y. Ishii, *J. Chem. Soc.*, (C), 2005 (1969).