

## Triethylstannyldiphenylphosphine 과 Phenylisocyanate 의 반응

徐培錫\* · 李日珪

\*가톨릭의과대학 화학교실

중앙대학교 문리과대학 화학과

(1979. 2. 28 접수)

## Reactions of Triethylstannyldiphenylphosphine with Phenylisocyanate

Bae Seok Seo\* and Il Kyu Lee

\*Department of Chemistry, Catholic Medical College, Seoul, Korea

Department of Chemistry, Chung-Ang University, Seoul, Korea

(Received Feb. 28, 1979)

**요 약.** Triethylstannyldiphenylphosphine 과 phenylisocyanate 를 앰푸울속에서 1 : 10 몰비로 여러 온도에서 반응시켰다. 이들 반응에서, 놀랍게도 저온 반응에서 diphenylcarbodiimide 가 N, N-diphenyluretidine-2, 4-dione 과 함께 생성되었고, 고온반응에서는 1, 3, 5-triphenyl-4-phenyliminohexahydro 1, 3, 5-triazine-2, 6-dione 과 N, N-diphenyluretidine-2, 4-dione 및 triphenylisocyanurate 가 생성되었다. 그러나 실온반응에서는 triphenylisocyanurate 만을 얻을 수 있었다.

Triethylstannyldiphenylphosphine 은 모든 반응에서 상기 반응생성물의 촉매로 작용하였다.

**ABSTRACT.** Reactions of triethylstannyldiphenylphosphine with phenylisocyanate were carried out at various temperatures in sealed ampoules. At low reaction temperature, diphenylcarbodiimide was surprisingly given together with N, N-diphenyluretidine-2, 4-dione, the cyclic dimer of phenylisocyanate. And 1, 3, 5-triphenyl-4-phenyliminohexahydro-1, 3, 5-triazine-2, 6-dione, carbodiimide and triphenylisocyanurate which is the cyclic trimer of phenylisocyanate were formed at higher reaction temperatures. But at around the room temperatures, we could get only triphenylisocyanurate.

Triethylstannyldiphenylphosphine was acted as a catalyst for the formation of the above compounds.

### 서 론

지금까지 Sn-O<sup>1,2,3</sup>, Sn-N<sup>4</sup>, Sn-S<sup>5</sup> 결합을 가진 유기금속화합물에 대한 불포화 화합물들의 첨가-제거반응에 대해서 많은 연구가 보고되어 왔다. 한편 Sn-P 결합을 가진 유기금속화합물은 1927년에 diphenylphosphinomagnesium 과 triphenyltin chloride 로부터 triphenylstannyldi-

phenylphosphine<sup>6</sup> 이 최초로 합성되었으나, 이 Sn-P 결합화합물과 불포화 화합물과의 반응에 대한 연구는 1959년 Kuchen 과 Buchwald<sup>7</sup> 에 의해 새로운 Sn-P 결합 유기금속화합물이 합성되면서부터 본격화되었는 데 아직도 미흡한 점이 많다.

저자들은 triethylstannyldiphenylphosphine 과 phenylisocyanate 를 0°C 로부터 150°C 에 이르는

여러 온도에서 반응시키므로써 Si-P<sup>8</sup>, Sn-S<sup>5</sup> 등의 반응들에서 미루어 예측하였던 것과는 조금 다른 흥미있는 사실을 발견하였으므로 여기에 보고하는 바이다.

### 결과 및 논의

triethylstannyldiphennyphosphine 과 phenylisocyanate (1 : 10 몰비)의 반응은 Table 1 에서 알 수 있는 바와 같이 phenylisocyanate 의 이합체인 N,N-diphenyluretine-2,4-dione(I)과 diphenylcarbodiimide(III)가 0°C 에서 생성되었고, 고온반응에서는 phenylisocyanate 의 삼합체인 triphenylisocyanurate(II)와 carbodiimide 및 1,3,5-triphenyl-4-phenyliminohexahydro-1,3,5-triazine-2,6-dione(IV)이 골고루 생성되었다. 그러나 실온 부근에서는 삼합체인 triphenylisocyanurate만이 생성되었다.

이합체(I)와 삼합체(II)의 생성은 Schem 1 에서와 같이 그 1 : 1 첨가체 (A)의 Sn-N 결합사에 phenylisocyanate 의 점진적인 삽입이 일어나고 동시에 Sn-P 화합물이 제거되면서 형성되는 것으로 보며 이와 유사한 반응이 Si-P<sup>8</sup> 결합화합물의 반응에서 보고된 바 있다. 특히 이합체의 생성은 Si-P 결합화합물의 경우, 실온에서 주로 생성되었으나 여기에서는 0°C에서 형성되는 것을 볼 수 있었다. 그리고 삼합체의 경우 Si-P 화합물의 반응에서는 실온 및 50°C의 반응에서 이합체와 함께 생성되는 것과 달리 여기에서는 단

Table 1. Conversion products(%) of ph-NCO.

Temp. (°C)	Compound			
	I	II	III	IV
0	28		21	
Room temp.		100		
50		100		
100		41	30	29
150		40	32	28

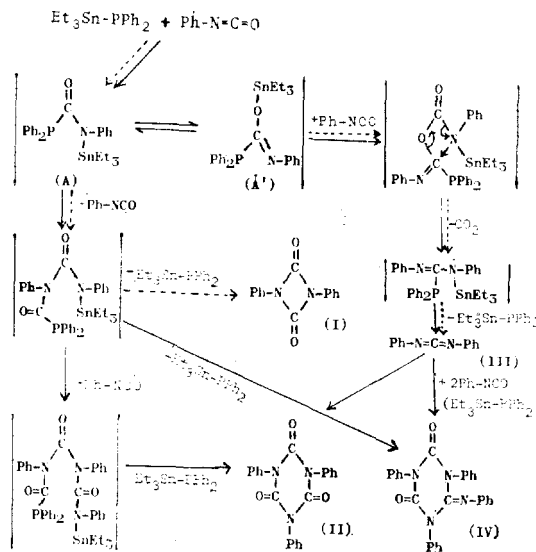
All reactions carried out for 3 days, but at 0°C for 1 day.

일 물질만이 생성되었다.

Carbodiimide의 생성은 일반적으로 고온반응에서 carbon dioxide를 방출하면서 생성되었으나 여기에서는 0°C의 저온에서도 생성되었다는 것은 주목할 만한 현상이다.

이것은 1 : 1 첨가체(A)의 triethylstannyl기의 1,3-transfer(A')가 저온에서도 가능하였다는 것을 실험적으로 뒷받침해 주는 것으로 Sn-S의 경우, 고온에서조차 1,3-transfer가 억제당하였던 것과는 좋은 대조를 이룬다. 이와 같은 반응성의 차이는 중간체(A)의 diphenylphosphino기의 전자흡인성 때문에 >C=O 간의 극성이 증대되어 triethylstannyl기의 1,3-transfer가 용이해지는데 기인하는 것으로 본다.

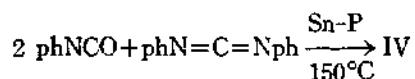
1,3,5-Triphenyl-4-phenyliminohexahydro-1,3,5-triazine-2,6-dione(IV)은 별도로 2 몰의 phenylisocyanate와 carbodiimide 1 몰의 혼합물에 Sn-P 화합물을 가하고 150°C에서 7일간 반응시켰을 때 상당량 생성되는 사실로 보아 이 반응계에서 생성된 carbodiimide에 두분자의 phenylisocyanate가 첨가되어 생성되는 것으로 추정



Scheme 1.

.....→Reaction route at low temperature  
 ———→Reaction route at high reaction temperature

할 수 있다.



또한 이 생성물은 저온에서는 생성되지 않고 100°C 이상의 고온에서만 생성될 수 있음을 알 수 있다.

위에서 논의한 바와 같이 Sn-P 결합화합물과 phenylisocyanate의 반응에서도 Si-P에서와 같은 생성분포를 기대하였으나 다소 특이한 반응 결과를 나타냈다.

즉 I 및 II의 생성은 Si-P 결합화합물의 경우와 유사하나, III 및 IV의 생성온도 및 생성분포는 특이하다. IV는 Si-P 결합화합물의 경우에는 볼 수 없었으나 Sn-P 결합화합물을 썼을 때는 고온에서 이 물질이 생성되었다. 또한 III의 생성은 일반적으로 고온에서만 이루어졌으나, 이 경우 0°C라는 저온에서도 상당량 생성되었다.

이와 같은 반응성의 차이는 주로 Si-P와 Sn-P의 결합력의 차이에 기인하는 것으로 풀이된다. 그러나, 이 두원소의 전기음성도에는 별 차이가 없으므로 전기음성도는 결합에 크게 기여할 수 없고 주요한 인자는 이들 결합의 (p-d)<sub>π</sub> 상호작용에 크게 의존하는 것으로 해석된다. 즉, Sn-P의 경우 Sn의 Vacant d 궤도와 P의 p 궤도간의 overlap가 Si의 그것보다 작아져서 P의 염기성이 커지고 따라서 Sn-P의 친핵성이 증대되기 때문인 것으로 보며 또한 1:1 첨가체의 1, 3-transfer(A')의 경우도 Sn-O 결합이 같은 이치로서 Si-O 결합보다 반응성이 커져서 제 2의 phenylisocyanate 분자의 첨가가 용이해지므로 해서 저온에서 carbodiimide를 생성할 수 있게 하는 것으로 해석된다.

## 실 험

### 1. Triethylstannyldiphenylphosphine의 합성

Kocheshkove 법<sup>9</sup>에 의해 제조한 triethylstannyl chloride를 써서 Kuchen<sup>7</sup>과 Chatt<sup>10</sup> 및 Campbell<sup>11</sup>의 방법으로 THF와 ether를 용매로

하여 다음과 같이 제조하였다.

Lithium (2.7 g)과 triphenylphosphine을 THF 200 ml에 완전히 용해시킨 후, 여기에 900 ml의 ether에 용해시킨 triethylchlorostannane (92 g)을 교반하면서 서서히 적하하였다. 적하가 끝난후 reflux하여 반응을 완결시켰다. 생성된 lithium chloride를 원심분리하여 제거하고 감압증류하여 triethylstannyldiphenylphosphine (b. p 170~2°C/0.7 mmHg)을 얻었다.

### 2. Triethylstannyldiphenylphosphine 과 Phenylisocyanate와의 반응

모든 반응은 triethylstannyldiphenylphosphine (0.98 g, 2.5 mmoles)과 phenylisocyanate 2.98 g, 25 mmoles)를 ampoule 속에 넣고 밀봉한 후 행하였고, 반응 생성물의 IR spectrum을 유기용매에 쉽게 녹는 것은 chloroform으로 불용인 것은 KBr을 사용하여 Beckman IR 18A로 측정하였다. 또한 각 반응생성물들은 별도로 제조한 표준품과 그 IR 및 m. p 혹은 b. p를 비교하여 확인하였다.

**0°C에서의 반응.** 1일간 반응시킨 후 개봉하여 상당량의 점성액체로 습윤된 결정을 얻었다. Ampoule을 개봉할 때 다량의 CO<sub>2</sub>가 방출되었다. 반응혼합물의 액체부분으로부터 원시료인 triethylstannyldiphenylphosphine 과 미반응 phenylisocyanate ( $\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{O}}$  2250 cm<sup>-1</sup>)가 회수되었고 또한, diphenylcarbodiimide [III, b. p 114~6°C/0.5 mmHg,  $\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{N}}$  2152~2128 cm<sup>-1</sup> lit., b. p 115°C/0.5 mmHg,  $\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{N}}$  2152~2128 cm<sup>-1</sup>)<sup>12</sup>] 0.63 g (21%)을 얻었다. 그리고 고체부분을 cold acetone으로 세척한 후 toluene으로 재결정하여 백색 판상결정인 N,N-diphenyluretidine-2,4-dione [I, m. p 175~6°C,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1780 cm<sup>-1</sup> (lit., m. p 176~7°C,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1780 cm<sup>-1</sup>)<sup>13</sup>]을 0.83 g (28%)을 얻었다.

**실온 및 50°C에서의 반응.** 실온 반응 혼합물은 1시간후부터 백색결정이 석출하기 시작하였고 3일후 ampoule을 개봉하여 고체부분을 n-hexane으로 세척한 후 ethenol-수용액중에서 재결정하여 triphenylisocyanurate [II, m. p 283~4°C,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1710 cm<sup>-1</sup> (lit., m. p 283~5°C,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$

1710  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>3,13</sup> 2.95 g(100%)을 얻었다. 이때 얻  
지료인 Sn 화합물은 정량적으로 회수하였다. 50  
°C의 반응에서도 실온과 동일한 결과를 얻었다.

**100°C에서의 반응.** 반응 ampoule 을 개봉할  
때 0°C 때와 같이 상당량의 CO<sub>2</sub>가 방출되었다.  
액체부분으로부터 III(9.9 g, 30%)을 얻었고,  
고체부분을 빙냉 acetone 으로 처리하여 용해부  
분에서 II(1.22 g, 41%)를 얻었으며 불용해부분  
은 감압건조하여 백색결정인 1,3,5-tripheyl-4-  
phenylimino-hexahydro-1,3,5-triazine-2,6-dione  
[IV, m. p 292~3°C,  $\nu_{\text{C=O}}$  1690  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=N}}$   
1660  $\text{cm}^{-1}$ (*lit.*, m. p 294~5°C)<sup>14</sup>] 0.86 g(29%)을  
얻었다. 이것을 0.1 N-hydrochloric acid 와 100°  
C에서 10 시간 가수분해시켰을 때 II와 aniline  
으로 분해되었다.

**150°C에서의 반응.** 반응 ampoule 을 개봉하였  
을 때 CO<sub>2</sub>가 방출되었고, 반응생성물은 각각 II  
(1.2 g, 40%), III(1.27 g, 32%) 그리고 IV  
(0.82 g, 28%)였다.

**3. Diphenylcarbodiimide 와 Phenylisocyan-  
ate 와의 반응.** Diphenylcarbodiimide (1.9 g,  
100 mmoles)와 phenylisocyanate (2.4 g, 20  
mmoles)를 0.4 g(1mmole)의 Sn-P 화합물과 섞  
고 ampoule 속에 150°C로 7일간 가열한 후  
개봉하여 IV(2.8 g, 65%) 및 II(0.5 g, 12%)를  
얻었다.

## REFERENCES

1. A. J. Bloodworth and A. G. Davies, *J. Chem. Soc.*, 5238 (1965).
2. A. J. Bloodworth and A. G. Davies, *ibid.*, 6245 (1965).
3. A. J. Bloodworth and A. G. Davies, *ibid.*, 6858 (1965).
4. T. A. George, K. Jones and M. F. Lappert, *ibid.*, 2157 (1965).
5. K. Itoh, K. Matsuzaki and Y. Ishii, *ibid.*, (C) 2709 (1968).
6. Job and Dusoiller, *Compt. Rend.*, **184**, 1454 (1927).
7. W. Kuchen and H. Buchwald, *Chem. Ber.*, 227 (1959).
8. E. W. Abel and I. L. Suherwal, *J. Chem. Soc.*, (A) 1105 (1968).
9. K. A. Kocheshlov, *J. Gen. Chem. Russia*, **4**, 1359 (1934).
10. Chatt and Hart, *J. Chem. Soc.*, 1385 (1960).
11. I. G. M. Campbell, G. W. A. Fowles and L. A. Nixon, *ibid.*, 1389 (1964).
12. L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen & Co. Ltd., London, 1964.
13. R. E. Bukles and L. A. McGrew, *J. Amer. Chem. Soc.*, 3582 (1966).
14. D. F. Gavin, W. J. Schanbel, E. Kober and M. A. Robinson, *J. Org. Chem.*, 2511 (1967).