DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 24, No. 4, 1980
Printed in the Republic of Korea

유기주석화합물과 불포화화합물과의 반응

李日珪 · 徐培錫 · 金甲周
중앙대학교 문리과대학 화학과

(1980. 5. 6 접수)

Reactions of Organostannyl Compounds with Unsaturated Compounds

Il-Kyu Lee, Bae-Seok Seo and **Ghap-Ju Ghim**
Department of Chemistry, Chung-Ang University, Seoul 151, Korea

(Received May 6, 1980)

요 약. Trimethylstannyl-diethylamine, -ethylsulfide, -methoxide 및 -hydroxide 등과 phenylisocyanate를 여러 온도에서 반응시킨 결과, 100°C 이하에서는 triphenylisocyanurate만이 생성되었고, 150°C에서는 triphenylisocyanurate와 diphenylcarbodimide가 생성되었다.

한편, trimethylstannyldiethylamine과 chloral과의 반응에서는 N, N-diethylformamide와 trimethylstannyltrichloromethide가 생성되었으며, N-ethylhexamethyldistannazane과 phenylisothiocyanate와의 반응에서는 bis(trimethylstannyl)sulfide와 N-ethyl-N′-phenylcarbodiimide가 생성하였다.

ABSTRACT. Trimethylstannyl-diethylamine, trimethylstannylethylsulfide, trimethylstannylmethoxide and trimethylstannylhydroxide were reacted with phenylisocyanate at various temperatures. The product was only triphenylisocyanurate below 100 °C and the mixtures of triphenylisocyanurate and diphenylcarbodiimide were obtained at 150 °C.

Whereas, in the reaction of trimethylstannyldiethylamine with chloral, N, N-diethylformamide and trimethylstannyltrichloromethide were produced. The products from the reaction of N-ethylhexamethyldistannazane with phenylisothiocyanate were bis(trimethylstannyl) sulfide and N-ethyl-N′-phenylcarbodiimide.

서 론

지금까지 유기금속화합물과 유기불포화화합물간의 반응에 관한 많은 연구가 보고되어 왔다. 특히 이들 유기금속화합물과 phenylisocyanate의 온도변화에 따른 첨가—제거반응에 관하여는 Si-O[1], Si-N[2], Si-P[3] 및 Sn-P[4]에 대해 연구결과가 발표되어 있으나, Sn-O,[5~7] Sn-S[8] 및 Sn-N[9]에 대해서는 저온반응만이 보고되어 있을 뿐이다.

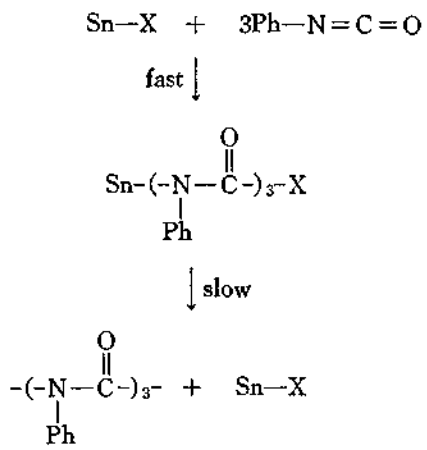
저자들은 trimethylstannyl-diethylamine, -ethylsulfide, -methoxide 및 -hydroxide 들과 phenylisocyanate를 0, 20, 50, 100 및 150 °C에서 trimethylstannyldiethylamine과 chloral은 80 °C에서 그리고 N-ethylhexamethyldistannazane과 phenylisothiocyanate는 상온에서 각각 반응시키고 그 결과를 보고하는 바이다.

결과 및 논의

Trimethylstannyl-diethylamine, -ethylsulfide, -methoxide 및 hydroxide를 phenylisocyanate와 1 : 10 mole 비로 반응시켰을 때, *Table* 1에서와 같이 100° C이하에서는 어느 경우에나 phenylisocyanate의 cyclic trimer인 triphenyl-

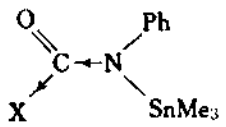
isocyanurate 만이 생성되었으며 dimer는 생성되지 않았다.

이와 같이 dimer가 생성되지 않은 것은 주석화합물에 의한 phenylisocyanate의 trimerization 때에 그 속도결정단계가 phenylisocyanate의 insetion 단계가 아니고 주석화합물의 이탈단계인 때문인 것으로 추측된다.



또한 이 때에 안정도가 큰 trimer만이 생성되었다는 사실은 주석화합물촉매에 의한 phenylisocyanate의 중합이 주로 열력학적 인자에 지배된다는 증거로 생각된다.

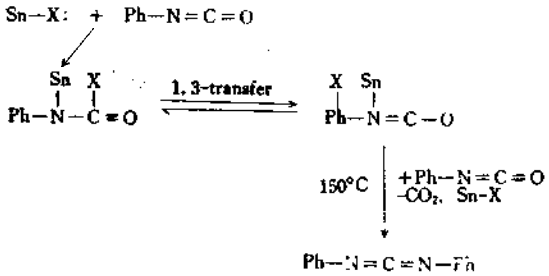
이 반응에서, trimer의 생성속도는 -OMe< -OH<-NEt_2<-SEt의 순서로 증가하였다. 이것은 치환기 X의 I-effect가 클 수록 N의 전자밀도가 감소되어 두번째 phenylisocyanate 분자의 insertion이 어려워지기 때문이라고 추측된다.



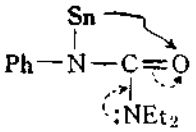
X: -OMe, -OH, -NEt_2, -SEt

한편, 150°C에서의 반응에 있어서는 *Table* 2에서 알 수 있는 바와 같이 trimer와 함께 상당량의 diphenylcarbodiimide가 생성되었다.

이 사실은 예상했던 대로 Sn-X와 phenylisocyanate와의 1:1첨가체의 1, 3-transfer체에 대한 제 2의 phenylisocyanate 분자의 insertion이 고온에서 유리하여짐을 입증한다.



1, 3-transfer체의 생성은 산소에 대한 주석의 큰 affinity가 driving force로 작용하며 특히 치환기 X가 -NEt_2인 경우 carbonyl기와 conjugation되어 M-effect가 크게 작용할 때는 C=O간의 극성이 증대되어 1, 3-transfer가 보다 용이해지는 것으로 해석된다.



이상과 같은 고찰로서 stannyl화합물과 phenylisocyanate의 반응경로는 *Scheme* 1과 같은 것으로 추정된다.

Table 1. The yield of triphenylisoclisocyanurate (%) according to the temperature variation.

Catalyst	Temp. (°C)			
	0	20	50	100
Me_3SnOMe	20	70	100	100
Me_3SnOH	30	80	100	100
Me_3SnNEt_2	40	90	100	96*
Me_3SnSEt	100	100	100	100

At 0°C for 7 days and at the other temperature for 3 days respectively.

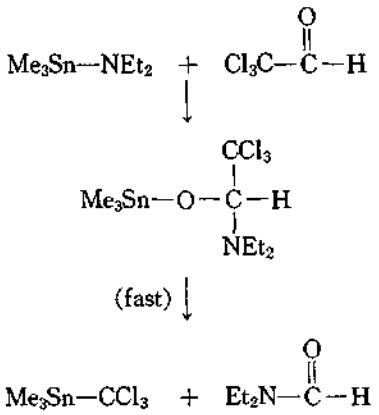
*In this case, 4% of diphenylcarbodiimide was formed.

Table 2. Products ratios(%) at 150°C.

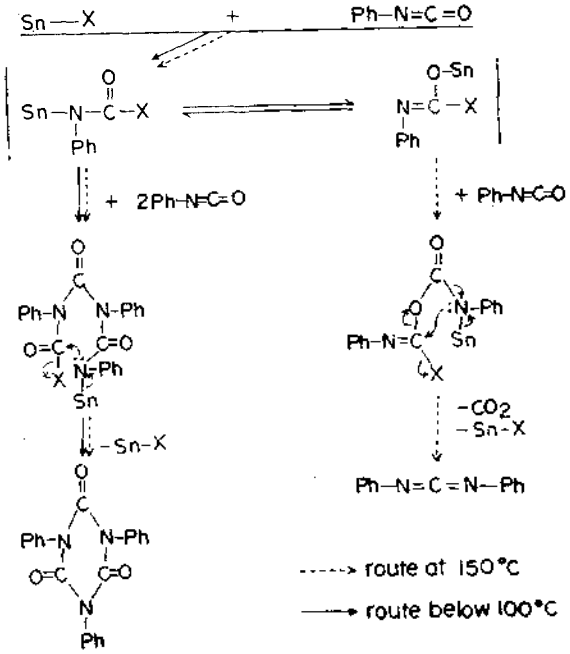
Products	Catalysts			
	Me_3SnNEt_2	Me_3SnSEt	Me_3SnOMe	Me_3SnOH
Triphenyl-isocyanurate	40	50	70	90
Diphenyl-carbodiimide	60	50	30	10

All the reactions were carried out for 3 days

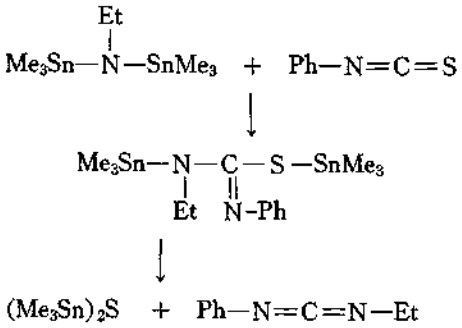
Trimethylstannyldiethylamine과 chloral과의 반응생성물은 N, N-diethylformamide와 trimethylstannyltrichloromethide 였으며 Sn-O[10]나 Pb-O[11] 화합물의 경우처럼 그 1 : 1 첨가체는 단리되지 않았다.



또한 N-ethylhexamethyldistannazane과 phenylisothiocyanate와의 반응에서도 반응생성물은 단지 bis(trimethylstannyl)sulfide와 N-ethyl-N'-phenylcarbodiimide였으며 기대하였던 1 : 1 첨가체라든가 dimer 혹은 trimer 등은 생성되지 않았는데 이러한 점으로 미루어 보아 주석이 softness[12,13]가 보다 큰 염기에 강한 affinity를 가진다고 말할 수 있다.



Scheme 1.



결국 주석화합물과 유기불포화화합물간의 반응에 있어서 주석 자신이 가지는 여러 특성으로 인하여 그 반응이 주로 열력학적인자에 지배되어 보다 안정한 화합물이 생성하는 쪽으로 진행한다고 볼 수 있겠다.

실 험

Trimethyltin 화합물의 제조. Trimethylstnyldiethylamine(b. p 140°C) 및 N-ethylhexamethyldistannazane (b. p 93°C/15 mmHg)은 각각 *n*-butyllithium을 작용시킨 diethylamine 및 ethylamine의 ether 용액과 trimethylstannylchloride를 반응시켜서 제조하였으며[14], trimethylstannylmethoxide(b. p 33～4°C/0. 4 mm Hg)는 trimethylstannyl chloride를 sodium methoxide와 반응시킨 후 감압 증류하여 얻었다[15]. Trimethylstannylsulfide (b. p 178～9°C/750 mmHg) trimethylstannyl chloride와 ethanethiol의 혼합 수용액에 alkali를 투입하여 제조하였다[16]. Trimethylstannylhydroxide (sub. >80°C)는 stannylamine과 stannylmethoxide 제조의 부산물을 승화법에 의해 정제하여 사용하였다.

모든 반응은 건조한 질소기체를 충진시켜 밀폐한 앰플속에서 수행하였으며 반응생성물은 반응 후 앰플을 개봉하여 분리 정제하고 그 IR spectrum 및 m. p 혹은 b. p를 표준품과 대조 확인하였으며 생성비율은 사용된 phenylisocyanate

의 양을 기준으로 하여 산출하였다.

Trimethylstannyldiethylamine과 Phenylisocyanate의 반응. Phenylisocyanate 24 g(20 mmole)과 trimethylstannyldiethylamide 0.47 g (2 mmole)을 혼합하여 0 °C에서 1주일, 20, 50, 100 및 150 °C에서 각각 3일간 반응시켰다. 반응생성물로서, 0°C에서 0.95 g(40 %), 20 °C에서 2.1 g(90 %), 50 °C에서 100 %, 100 °C에서 2.2 g(96 %), 150 °C에서 0.96 g(40 %)의 triphenylisocyanurate($\nu_{C=O}$ 1710 cm^{-1}, m.p 283~4 °C)[7,17]를 얻었으며, 100 °C에서 0.08 g(4 %), 150 °C에서 1.15 g(60 g)의 diphenylcarbodiimide ($\nu_{N=C=N}$2152~2128 cm^{-1}, b.p 114~6 °C/0.5 mm Hg)[18]를 각각 얻었다.

Trimethylstannylmethoxide와 Phenylisocyanate의 반응. 앞서와 같은 방법으로 2.4 g (20 mmole)의 phenylisocyanate와 trimethylstannylmethoxide 0.39 g(2 mmole)을 반응시킨 결과 0 °C에서 0.48 g(20 %), 20 °C에서 1.68 g(70 %), 50와 100 °C에서 100 %, 150 °C에서 1.67 g(70 %)의 triphenylisocyanurate를, 150 °C에서 0.57 g(30 %)의 diphenylcarbodiimide를 각각 얻었다.

Trimethylstannylhydroxide와 Phenylisocyanate의 반응. Phenylisocyanate 2.4 g (20 mmole)과 trimethylstannydroxide 0.36 g (2 mmole)으로부터, 0 °C에서 0.72 g(30 %), 20 °C에서 1.91 g(80 %), 50와 100 °C에서 100 % 그리고 150 °C에서 2.15 g(90 %)의 triphenylisocyanurate를 각각 얻었다. 또한 150 °C에서는 0.19 g(10 %)의 diphenylcarbodiimide가 생성되었다.

Trimethylstannylethylsulfide와 Phenylisocyanate의 반응. Phenylisocyanate 2.4 g (20 mmole)과 trimethylstannylsulfide 0.45 g(2 mmole)을 반응시켜 0, 20, 50, 100 °C에서는 모두 100 %의 triphenylisocyanurate를, 150 °C에서는 triphenylisocyanurate(1.19 g)와 diphenylcarbodiimide(0.96 g)를 각각 50 %씩 얻었다.

Trimethylstannyldiethylamine과 Chloral의 반응. 2.36 g(10 mmole)의 trimethylstannyldiethylamide와 1.47 g(10 mmole)의 chloral을 0°C에서 혼합하여 앰플에 넣고 밀봉한 후 80 °C에서 1일간 반응시켰다. 반응생성물은 0.81 g (80%)의 N, N-diethylformamide(b.p 177~8 °C)와 trimethylstannyltrichloromethide 2.26 g ($\tau_{9.52}$)[19,20]이었으며 반응혼합물을 가수분해하였을 때 chloroform과 Me_3SnOH(sub. >80 °C)가 생성되었다.

N-Ethylhexamethyldistannazane과 Phenylisothiocyanate의 반응. N-Ethylhexamethyldistannazane 3.71 g(10 mmole)과 phenylisothiocyanate 1.37 g(10 mmole)을 −50°C 이하에서 혼합한 후 실온에서 3일간 방치하였다. 이 반응은 −50°C에서도 심한 발열을 수반하였다. 반응생성물은 N-ethyl-N′-phenylcarboodiimide 1.02 g(70 %, $\nu_{N=C=N}$ 2160 cm^{-1}, b.p 87~8°C/0.4 mmHg) 및 bis(trimethylstannyl)sulfide 3.23 g(90 %, b.p 52~3 °C/0.4 mmHg)[21]이었다. N-Ethyl-N′-phenylcarbodiimide는 N-ethyl-N′-phenylurea에 HgO를 작용시켜 별도 합성한 표준품과 그 IR spectrum 및 b.p를 비교 확인하였다[22]. 또한 이물질을 가수분해하였을때 N-ethyl-N′-phenylurea(m.p 99 °C)가 정량적으로 생성하였다.

이 연구는 아산사회복지재단의 재정보조로 이루어진 것이기에 이에 사의를 표합니다.

인 용 문 헌

1. K. Itoh, I. K. Lee, S. Sakai and Y. Ishii, *J. Chem. Soc.*, (C) 2007 (1969).
2. T. J. Min, S. Y. Han I. K. Lee, *Dong-guk J.* (*Natural Science* 8/9, 11 (1971).
3. K. Itoh, N. Kato, S. Sakai and Y. Ishii, *J. Chem. Soc.*, (C) 2002 (1969).
4. S. B. Seo. and I. K. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **23**, 111 (1979).
5. A. J. Bloodworth and A. G. Davies, *J. Chem. Soc.*, 5238 (1965).
6. A. J. Bloodworth and A. G. Davies, *ibid.*, 6245 (1965).
7. A. J. Bloodworth and A. G. Davies, *ibid.*, 6858 (1965).

8. K. Itoh, M. Matsuzaki and Y. Ishii, *ibid.*, 2709 (1968).
9. T. A. George, K. Jones and M. F. Lappert, *ibid.*, 2157 (1965).
10. A. G. Davies and W. R. Symes, *J. Organometal. Chem.*, **5**, 394 (1966).
11. A. G. Davies and R. J. Puddepatt, **5**, 590 (1966).
12. R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
13. B. Saville, *Angew. Chem.*, **79**, 966 (1968).
14. K. Jones and M. F. Lappert, *Pro. Chem. Soc.*, 1944 (1965).
15. H. J. Emeleus and J. J. Zuckermann, *J. Orga nometal. Chem.*, **1**, 328 (1964).
16. E. W. Abel and D. B. Brady, *J. Chem. Soc.*, 1192 (1965).
17. R. E. Bukles and L. A. McGrew, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3582 (1966).
18. L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, London, 1964.
19. D. Seyferth, F. M. Armbrecht, B. Prokai Jr. and R. J. Cross, *J. Organometal. Chem.*, **6**, 573 (1966).
20. A. G. Davies and T. N. Mitchell, *ibid.*, **6**, 568 (1966).
21. T. Harada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **17**, 281, 283 (1942).
22. Y. Yamashita and S. Nunomoto, Private Com munication,