

Phosphates 및 Phosphoric Amides의 합성 (제 1 보)

崔吉濬 · 崔三權
한국과학원 화학과
(1980. 9. 19 접수)

Synthesis of Phosphates and Phosphoric Amides (I)

Kil-Yeong Choi and Sam-Kwon Choi

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science,
Seoul 131, Korea (Received Sept. 19, 1980)

요 약. Phosphoryl chloride와 allyl alcohol, 2,3-dibromopropanol, 2-pyrrolidone, ethylenimine을 반응하여 여러가지 phosphate와 phosphoric amide를 합성하였다.

합성한 화합물은 모두 열에 불안정하였으며, allyl phosphorodichloridate와 diallyl phosphorochloridate는 증류하던 상당량의 중합체가 생겼다.

IR 스펙트럼에서는 $1,300\sim 1,200\text{ cm}^{-1}$ 에서 P=O stretching의 특징밴드가 나타났으며 NMR 스펙트럼에서는 인원자의 long range coupling 효과로 인해 복잡한 피이크를 보였다. 2,3-dibromopropyl phosphorodichloridate의 mass 스펙트럼에서는 분자이온 피이크를 볼 수 없었다.

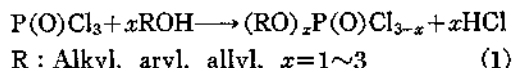
ABSTRACT. Phosphates and phosphoric amides were synthesized by the reaction of phosphoryl chloride with allyl alcohol, 2,3-dibromopropanol, 2-pyrrolidone and ethylenimine.

All of these compounds were thermally very unstable. Allyl phosphorodichloridate and diallyl phosphorochloridate gave significant amount of polymeric products when they were distilled.

IR spectra showed characteristic P=O stretching bands between 1300 and 1200 cm^{-1} and NMR spectra were very complicated due to the long range coupling effect of phosphorus atom. And mass spectrum of 2,3-dibromopropyl phosphorodichloridate gave no indication of molecular ion peak.

1. 서 론

Phosphoryl chloride (POCl_3)를 알코올과 반응하면 phosphate가 생성되며 치환되는 chlorine의 수는 사용한 알코올의 몰수에 비례한다.

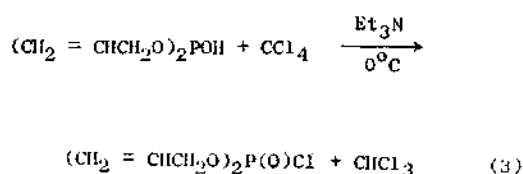
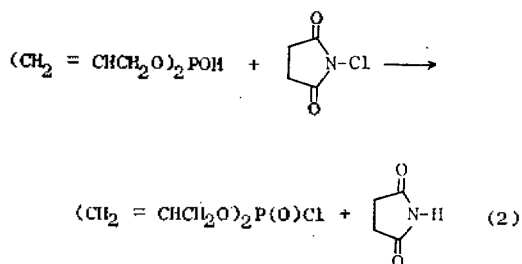


반응이 간단하고 생성물의 분리가 비교적 용이한 methanol,^{1,2} ethanol,³ propanol,⁴ butanol^{5,6}이나 그 밖의 higher alkyl, aryl alcohol^{4,7~10}과의 반응에 대해서는 널리 연구되어 왔으며, 이때 발생하는 HCl은 pyridine¹¹이나 triethylam-

ine^{12,13}을 사용하여 HCl-amine salt로 만들어서 제거한다.

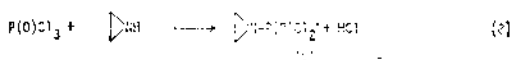
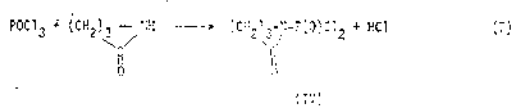
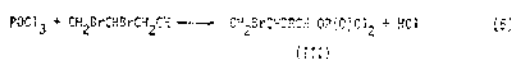
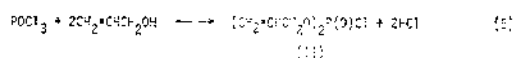
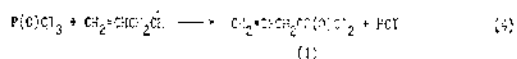
그러나 allyl alcohol이나 2,3-dibromopropanol과 phosphoryl chloride를 직접 반응하여 단일치환체나 이치환체의 phosphate를 합성하려면 반응도중이나 생성물의 분리단계에서 중합반응이나 브롬이탈반응이 일어나기 때문에 원하는 생성물을 얻기 어렵다.

따라서 Goldwhite¹⁴는 diallyl hydrogen phosphite와 N-chlorosuccinimide의 반응에 의하여 (2), Stein¹⁵과 Steinberg¹⁶는 diallyl hydrogen phosphite와 carbon tetrachloride를 반응하여 (3), diallyl phosphorochloridate를 합성하였다.



Ning¹⁷⁾이 azepinone의 phosphorylation에 관한 연구를 발표한 이래 최근에 와서 lactam의 phosphorylation에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

본 연구에서는 식(4)~(8)에서 표시한 바와 같이 phosphoryl chloride에 allyl alcohol, 2,3-dibromopropanol, 2-pyrrolidone 및 ethylenimine을 반응시켜 생성물이 열에 불안정하여 분리가 힘든 allyl phosphorodichloridate (I), diallyl phosphorochloridate (II), 2,3-dibromopropyl phosphorodichloridate (III), N-(dichlorophosphinoyl) 2-pyrrolidone (IV), N-ethylenephosphoramidic dichloride (V) 등의 phosphate와 phosphoric amide를 합성하였다.



2. 분석방법 및 시약

분석방법. NMR 스펙트라는 Varian T 60A

spectrometer로 얻었으며, IR 스펙트라는 Perkin-Elmer 267 Grating type spectrometer로 측정하였다.

Mass 스펙트라는 Finigan 1015 spectrometer로 얻었으며, elementary analysis는 한국과학기술연구소 (KIST)에 의뢰, 분석하였다.

시약. Phosphoryl chloride (시약특급, Wako 제품), allyl alcohol (99%, Aldrich 제품), triethylamine (시약일급, Kanto 제품), carbon tetrachloride (시약특급, Wako 제품)은 glass helix distilling column으로 2번 증류하여 사용하였다.

2-Pyrrolidone (시약용, Mitsubishi 제품)은 0.1무게 %의 금속나트륨을 넣고 한시간동안 환류시킨후 감압 증류하여 사용하였다.

Pyridine (GR, Aldrich 제품), hydroquinone (시약특급, Kanto 제품) bromine (99.8%, J. J. Baker 제품)은 그대로 사용하였다.

2,3-Dibromopropanol은 Edwards의 방법¹⁸⁾에 따라 allyl alcohol을 브롬화 하여 만들어서 사용하였다. 수득률 73.6%, 끓는점 70~71°C/4 mmHg, 비중 2.074 (문헌치: 끓는점 90~91°C/8 mmHg, 비중 2.074).

Ethylenimine은 Leighton의 방법¹⁹⁾에 따라 monoethanolamine과 황산을 반응시켜 2-aminoethyl hydrogen sulfate를 만들고, 여기에 sodium hydroxide를 넣어 flash distillation²⁰⁾하여 만들어서 사용하였다. 수득률: 85.7%.

3. 실험

3.1 Allyl Phosphorodichloridate (I)의 합성

온도계, 환류냉각기, 적하깔때기, 젖게를 장치한 500 ml 플라스크에 200 ml의 carbon tetrachloride로 희석한 153.4 g (1몰)의 phosphoryl chloride를 넣고 젖게로 젖기 시작하였다. 58.6 g (1몰)의 allyl alcohol과 80.7 g (1몰)의 pyridine을 잘 섞어 만든 용액을 2시간 동안 적하 깔때기를 통하여 플라스크에 서서히 가하면서 반응시켰다. 이때 플라스크 내부 온도는 -10~-5°C로 유지하였다. 반응이 종결되면 30분간 계속 저으면서 질소가스를 플라스크에 통과시켜

유리된 HCl을 날려 보낸후 HCl-pyridine 염을 여과하여 분리 제거하였다. 남은 반응혼합물을 상압하여 증류하여 127.8 g의 액체 생성물을 얻었다. 수득률 7.3%, 끓는점 43~45°C, 비중 0.945, NMR (CCl₄); δ 5.55 ppm (*m*, 1H, =CH-) 4.8(*q*, 2H, =CH₂) 3.66(*d*, 2H, -CH₂O), ir(liq. cell); 3080cm⁻¹(ν_{C-H} olefinic) 2980 and 2940(ν_{C-H} aliphatic) 1645($\nu_{C=C}$) 1460 and 1424(δ_{CH_2}) 1270 ($\nu_{P=O}$) 1090 and 1020(ν_{CH_2-O}) 980 and 920($\delta_{CH=CH_2}$ out of plane), mass spectrum; *m/e* 27(10.6%) 41(100, CH=CHCH₂) 57(17.3) 76(27.3) 113(3) 174(7, M⁺).

3.2 Diallyl Phosphorodichloridate (II)의 합성

200 ml의 carbon tetrachloride로 희석한 53.4 g (1몰)의 phosphoryl chloride에 117.2 g (2몰)의 allyl alcohol과 161.5 g (2몰)의 pyridine을 잘 섞어 만든 용액을 (I) 합성시와 동일한 반응장치와 조건에서 3시간동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 30분간 계속 저으면서 질소 가스를 플라스크에 통과시켜 유리된 HCl을 날려 보낸후 HCl-pyridine 염을 여과하여 분리 제거하였다. 남은 반응혼합물에 0.8g의 hydroquinone을 넣고 감압 증류하여 84.5 g의 액체 생성물을 얻었다. 수득률 43%, 끓는점 65~68°C/4 mm-Hg, 비중 1.240 (문헌치¹⁶: 끓는점 65~85°C/3~4 mmHg), NMR (CCl₄); 5.97 ppm (*m*, 1H, =CH-) 5.3(*q*, 2H, =CH₂) 4.5(*d*, 2, -CH₂-), ir(liq. cell); 3080cm⁻¹(ν_{C-H} olefinic) 2970 and 2935 (ν_{C-H} aliphatic) 1640($\nu_{C=C}$) 1460 and 1420(δ_{CH_2}) 1270($\nu_{P=O}$) 1090 and 1020(ν_{CH_2-O}) 980 and 915($\delta_{-CH=CH_2}$ out of plane), mass spectrum; *m/e* 27 (11.4%) 41(85.7) 57(62.9) 76(100) 139(71.4) 196(5.7, M⁺).

3.3 2,3-Dibromopropyl Phosphorodichloridate (III) (1)의 합성

(1) 2,3-Dibromopropanol에 의한 합성. 200 ml의 carbon tetrachloride로 희석한 153.4 g (1몰)의 phosphoryl chloride에 218 g (1몰)의 2,3-dibromopropanol과 80.7 g (1몰)의 pyridine을 잘 섞어 만든 용액을 (I) 합성시와 동일한 반

응장치와 조건에서 2시간 30분동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 30분간 계속 저으면서 질소 가스를 플라스크에 통과시켜 유리된 HCl을 날려 보낸후 HCl-pyridine 염을 여과하여 분리제거하였다. 남은 반응혼합물을 감압 증류하여 252 g의 액체 생성물을 얻었다. 수득률 75.3%, 끓는점 52.55°C/4 mmHg, 비중 1.971, NMR(CCl₄); 4.32ppm (*m*, 1H, -CHBr-) 3.93(*d*, 2, -CH₂Br) 3.83(*d*, 2, -CH₂O-), ir(liq. cell); 2940cm⁻¹(ν_{C-H}) 1420(δ_{CH_2}) 1280($\nu_{P=O}$) 1050(ν_{CH_2-O}), mass spectrum (Fig. 2); *m/e* 27(26%) 56 (18.8) 79(29.4) 93(12.9) 115(17.6) 158(100, Br₂) no M⁺.

(2) Allyl Phosphorodichloridate의 브롬화 반응에 의한 합성.

온도계, 환류냉각기, 적하깔때기 젓개를 장치한 1,000 ml 플라스크에 470 ml의 carbon tetrachloride로 희석한 87.5 g (0.5몰)의 allyl phosphorodichloridate를 넣고 젓기 시작하였다. 3배 부피의 carbon tetrachloride에 희석한 bromine 용액을 적하 깔때기를 통하여 플라스크에 서서히 가하였으며 이때 플라스크 내부 온도는 0~5°C를 유지하였다. 붉은색이 더 이상 없어 지지않을때 반응을 종결하고 (반응시간 1시간 50분) 30분간 계속 저으면서 방치한 다음, 감압 증류하여 124 g의 액체 생성물을 얻었다. 수득률 74.2%, 끓는점 53~55°C/4mmHg 비중 1.971, NMR ir 및 mass spectrum은 (1)의 경우와 동일함.

3.4 N-(Dichlorophosphinoyl) 2-Pyrrolidone (IV)의 합성

온도계, 환류냉각기, 적하깔때기, 젓개를 장치한 500 ml 플라스크에 200 ml의 carbon tetrachloride로 희석한 153.4 g (1몰)의 phosphoryl chloride를 넣고 저어주면서 1시간 40분 동안 85.3 g (1몰)의 2-pyrrolidone을 적하 깔때기를 통하여 플라스크에 서서히 가하면서 반응시켰다. 이때 반응온도는 30°C로 유지하였으며 질소 가스를 통과시켜 발생되는 HCl을 제거하였다.

반응이 종결되면 30분간 계속 저어주면서 방치하였다가 1000 ml의 분액깔때기로 옮겨 200

ml의 carbon tetrachloride를 넣고 강렬하게 흔들어 씻어서 미반응물을 추출제거 하였다. 미반응물의 추출제거는 동일한 방법으로 10회 반복하였다. Rotary evaporator로 옮겨서 35°C, 4 mmHg의 감압하에서 생성물중에 남아 있는 carbon tetrachloride를 증발시켜 제거하여 176g의 액체 생성물을 얻었다. 수득률 87%, 비중 1.51, NMR(CDCl₃) Fig. 3; δ 4.03 ppm (t, 2H, N-CH₂-) 3.0(m, 2H, C-CH₂-C) 2.31(t, 2H, -C-CH₂-CO-), ir(liq. cell); 2930 cm⁻¹ (ν_{C-H}) 1670($\nu_{C=O}$) 123($\nu_{P=O}$), mass spectrum; *m/e* 28(6.6%) 38(20.6) 42(100, CH₂CO or C₃H₈ or NCO) 82(25.7) 84(45) 117[7, M⁺-(NCH₂CH₂CH₂CO)] 171(11.1) 201(I, M⁺).

Anal. Calcd for C₄H₈NO₂PCl₂; (23.8%) N (6.93) P(15.3), Found (24.1) N(6.87) P(14.6). 60°C 이상에서 중합반응이 진행됨.

3.5 N-Ethylene phosphoramidic Dichloride (V)의 합성

온도계, 환류냉각기, 적하깔때기, 젓개를 장치한 550 ml 플라스크에 200 ml의 carbon tetrachloride로 희석한 153.4 g (1몰)의 phosphoryl chloride를 넣고 젓기 시작하였다. 43 g (1몰)의 ethylenimine과 101 g (1몰)의 triethylamine을 잘 섞어 만든 용액을 2시간 동안 적하깔때기를 통하여 플라스크에 서서히 가하면서 반응시켰다. 이때 반응온도는 -10~-5°C로 유지하였다.

반응이 종결되면 계속 저어주면서 30분간 질소 가스를 통과시켜 유리된 HCl을 날려 보낸 후 triethylamine-HCl 염을 여과하여 분리 제거하였다. 남은 반응혼합물을 1000 ml의 분액깔때기로 옮겨 넣고 200 ml의 carbon tetrachloride를 넣은 후 강렬하게 흔들어 씻어서 미반응물을 추출제거하였다. 미 반응물의 추출 제거는 동일한 방법으로 10회 반복하였다. Rotary evaporator로 옮겨서 35°C, 4 mmHg의 감압하에서 생성물중에 남아 있는 carbon tetrachloride를 증발시켜 제거하여 128.5 g의 액체 생성물을 얻었다. 수득률 80.3%, 비중 1.41, NMR(D₂O); δ 4.1

ppm(t, 2H, CH₂) 3.72(t, 2H, CH₂), ir(liq. cell); 2980cm⁻¹ (ν_{C-H}) 1480 and 1440(δ_{CH_2}) 1250($\nu_{P=O}$).

Anal. calcd for C₂H₄NO₂PCl₂; C(15.0%) N(8.75%). Found C(14.0) N(8.23).

4. 결과 및 고찰

Allyl phosphorodichloridate (I)과 diallyl phosphorochloridate (II)는 증류하면 플라스틱 내에 고체가 생성되는데 이것은 일부 중합반응이 일어나기 때문인 것으로 생각된다. 특히 allyl phosphorodichloridate (I)는 휘발성이 매우크기 때문에 (끓는점 43~45°C) 중합억제제를 넣지 않고도 증류하여 다소 분리할 수 있었으나(수득률 73%), diallyl phosphorochloridate (II)는 중합억제제를 넣지 않으면 거의 증류에 의한 분리가 불가능 하였으며 hydroquinone을 넣어도 수득률이 별로 좋지 않았다(43%). 즉 phosphoryl chloride의 chlorine이 allyl alcohol로 치환되는 수가 많아질수록 중합반응 경향이 커짐을 알 수 있었다.

2-Pyrrolidone은 산 염기의 양쪽성을 지니기 때문에 pyridine이나 triethylamine을 HCl-acceptor로 사용하기 곤란하므로 질소가스를 통과시켜 발생되는 HCl을 제거하였다.

Ethylenimine은 그 자체가 염기이므로 HCl-ethylenimine 염을 형성할 수 있으나 온도가 높아지거나 산성이 커지면 HCl에 의하여 코리얼림반응이 일어날 수 있으므로 triethylamine을 HCl-acceptor로 사용하였다.

N-(Dichlorophosphinoyl) 2-pyrrolidone (IV)와 N-ethylenephosphoramidic dichloride (V)는 열에 불안정하여 증류에 의한 분리가 거의 불가능 하기 때문에 용매추출로 분리하였다 (60~70°C 이상 가열하면 중합반응이 진행됨).

본 연구에서 합성한 인화합물들의 중합반응에 대해서는 추후 별도로 연구할 예정이다.

본 연구에서 합성한 phosphate와 phosphoric amide의 IR 스펙트라는 1300~1200 cm⁻¹에서 P=O stretching의 특성밴드가 나타났으며 allyl phosphorodichloridate (Fig.1), diallyl phos-

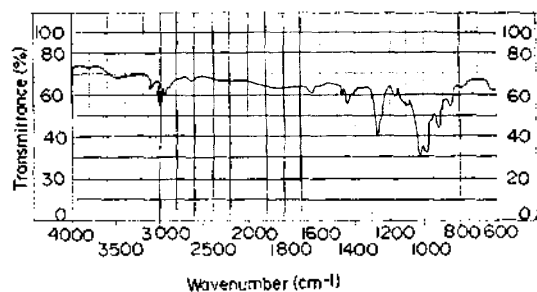


Fig. 1. IR Spectrum of allyl phosphorodichloridate.

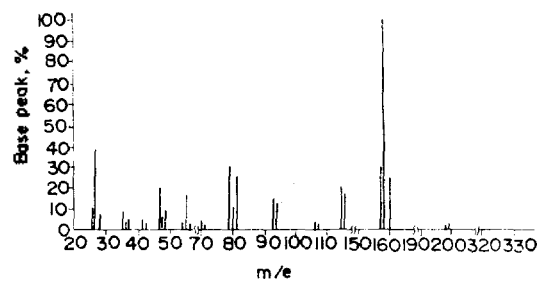


Fig. 2. Mass spectrum of 2,3-dibromopropyl phosphorodichloridate.

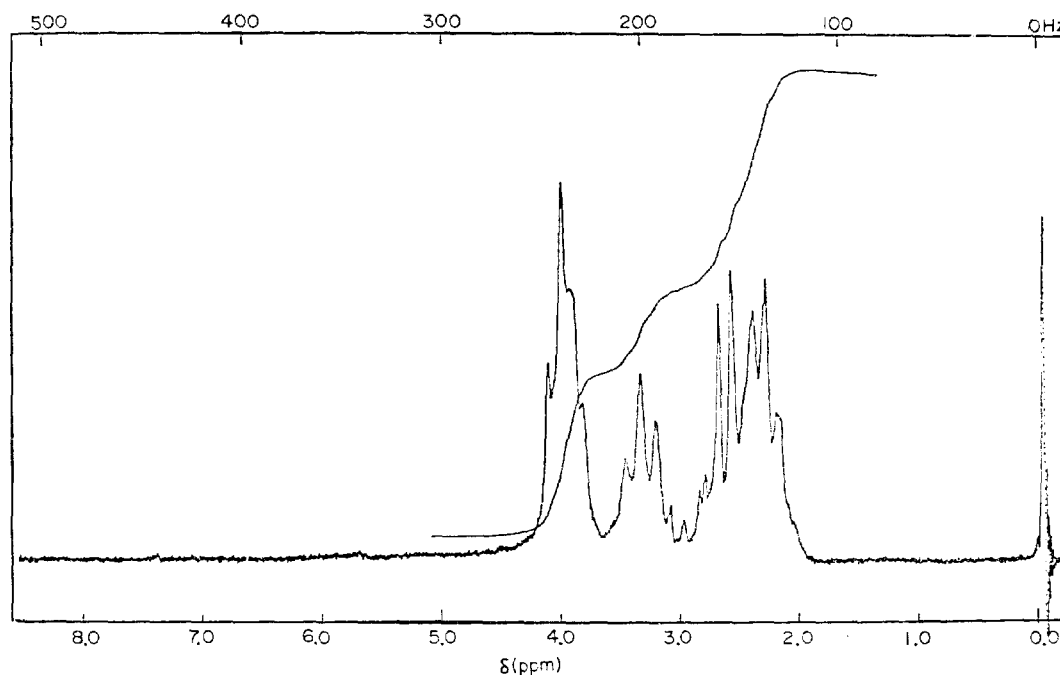


Fig. 3. NMR Spectrum of N-(dichlorophosphinoyl) 2-pyrrolidone

phoro chloridate의 IR 스펙트라에서 C=C 결합의 특성밴드 (3080 cm^{-1} , olefinic C-H stretching; 1640 cm^{-1} , C=C stretching; 980 및 910 cm^{-1} , -CH=CH₂ out of plane bending)가 나타나며 allyl phosphorodichloridate의 브롬화 반응에 의해 2,3-dibromopropyl phosphorodichloridate (III)을 얻을 수 있는 것으로 부터 이 두가지 화합물의 이중 결합이 그대로 존재하고 있음을 확인할 수 있다.

Allyl phosphorodichloridate, diallyl phosphorochloridate와 N-(dichlorophosphinoyl)2-pyrrolidone의 mass 스펙트라에서는 분자이온 피크를 볼 수 있었으나 2,3-dibromopropyl phosphorodichloridate의 mass 스펙트럼에서는 분자이온 피크가 나타나지 않은 것은 분석하는 동안에 브롬이탈반응이 용이하게 일어나기 때문인 것으로 생각된다 (Fig. 2).

Fig. 3의 N-(dichlorophosphinoyl) 2-pyrrolid-

one의 NMR 스펙트럼에서 볼수 있는 것과 같이 본 연구에서 합성한 화합물의 NMR 스펙트라는 상당히 복잡한 피이크 형태를 나타내고 있는데, 이것은 P원자의 nuclear spin number가 $\frac{1}{2}$ 이므로 long range coupling 효과가 다소 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

인용문헌

1. R. M. Caven, *J. Chem. Soc.*, 1368 (1902).
2. G. Olah and A. A. Oswald, *J. Org. Chem.*, **24**, 1568 (1959).
3. T. W. Martin, G. R. Norman and A. Weilmuenster, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1662 (1945).
4. W. Vilsmeier, *Ger.*, 1, 272, 283 [*Chem. Abstr.*, **69**, 76, 632 (1968)].
5. W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 1464 (1940).
6. W. W. West, R. O. Bolt and D. Gordom Chester, *U. S. Pat.*, 3, 639, 549 [*Chem. Abstr.*, **76**, 99, 332 (1972)].
7. R. M. Ismail, A. Lenz and E. Termin, *Ger. Offen.*, 1, 905, 095 [*Chem. Abstr.*, **73**, p98, 377 (1970)].
8. J. C. Wollensak and E. F. Zaweski, *U. S. Pat.*, 3, 755, 250 [*Chem. Abstr.*, **80**, 4343 (1974)].
9. M. Iovu, N. I. Zrgura, *Rom.*, 52, 959 [*Chem. Abstr.*, **77**, p. 125, 967 (1972)].
10. B. C. Saunders, G. J. Stacey, F. Wild and I. G. E. Wilding, *J. Chem. Soc.*, 699 (1948).
11. L. N. Whitehall and R. S. Baker, *U. S. Pat.*, 2, 394, 829 [*Chem. Abstr.*, **40**, 2454 (1946)].
12. A. D. E. Toy and J. R. Costello, *U. S. Pat.*, 2, 754, 315 [*Chem. Abstr.*, **51**, 1244 (1957)].
13. I. F. Audrieth and A. D. E. Toy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 2117 (1941).
14. H. Goldwhite and B. C. Saunders, *J. Org. Chem.*, **15**, 637 (1950).
15. S. S. Stein and D. E. Koshland, *Arch. Biochem. Biophys.*, **39**, 229 (1952).
16. G. M. Steinberg, *J. Org. Chem.*, **15**, 637 (1950).
17. R. Y. Ning, R. I. Fryer, P. B. Mandan and B. C. Sluboski, *J. Org. Chem.*, **41**, 2720 (1976).
18. W. G. H. Edwards and R. Hodges, *J. Chem. Soc.*, 3428 (1953).
19. P. A. Leighton and W. A. Perkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1540 (1947).
20. W. A. Reeves, G. L. Drake, Jr and C. L. Haffpauir, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3522 (1951).