

## Triethylgermyldiphenylphosphine 과 Phenylisocyanate 의 반응

朴慶雨<sup>†</sup> · 李日珪<sup>\*</sup>

국립과학수사연구소 화학실

<sup>\*</sup>중앙대학교 문리과대학 화학과

(1982. 9. 7 접수)

### Reactions of Triethylgermyldiphenylphosphine with Phenylisocyanate

Sung Woo Park<sup>†</sup> and Il Kyu Lee<sup>\*</sup>

Chemistry Section, The National Institute of Scientific Investigation, Seoul 120, Korea

<sup>\*</sup>Department of Chemistry, Chung Ang University, Seoul 150, Korea

(Received Sep. 7, 1982)

**요 약.** Triethylgermyldiphenylphosphine 과 Phenylisocyanate를 1 : 10 mole 비로 ampoule 속에서 혼합하여 여러 온도에서 반응시켰다. 그 결과 0°C에서는 phenylisocyanate의 고리화 2 합체인 N, N-diphenyluretidine-2,4-dione 만이, 20°에서는 phenylisocyanate의 고리화 3 합체인 triphenylisocyanurate 가 함께 생성되었으며, 50°에서는 위의 생성물 이외에 diphenylcarbodiimide가 생성되었다. 또한 100°C 이상에서는 2 합체는 생성되지 않고, diphenylcarbodiimide와 1, 3, 5-triphenyl-2, 4, 6-tris (phenylimino) hexahydro-1, 3, 5-triazine 이 주로 생성되었다. 그리고 Triethylgermyldiphenylphosphine 은 상기 고리 화합물들의 생성에 촉매로 작용하였다.

**ABSTRACT.** Triethylgermyldiphenylphosphine was reacted with phenylisocyanate at various temperatures for three days in sealed ampoules. At 0°C, only N, N-diphenyluretidine-2,4-dione, a cyclic dimer of phenylisocyanate (35%), was formed. But at 20°C, phenylisocyanurate, a cyclic trimer of phenylisocyanate (30%), was formed along with the dimer. At 50°C, diphenylcarbodiimide (55%) was given together with the compounds described above. At the higher reaction temperatures than 100°C, instead of the dimer and trimer of phenylisocyanate, 1, 3, 5-triphenyl-2, 4, 6-tris(phenylimino) hexahydro-1, 3, 5-triazine, a cyclic trimer of diphenylcarbodiimide (30%) and diphenylcarbodiimide (70%) were mainly produced. Triethylgermyldiphenylphosphine appears to act as a catalyst for the formation of the above cyclic compounds.

### 서 론

지금까지 유기규소 화합물<sup>1, 2, 6, 8, 9, 10</sup>, 유기주석 화합물<sup>4, 5, 6, 11, 12</sup> 및 유기납 화합물<sup>3</sup> 과 유기불포화 화합물간의 첨가 및 첨가이탈 반응에 대하여 많은 연구가 보고되어 왔다. 유기게르마늄 화합물의 경우에는 triethylgermyldiethylphosphine 과 phenylisocyanate 및 phenylisothiocyanate의 반

응에서는 1 : 1 첨가체<sup>13</sup>의 생성이 보고된바 있다.

저자들은 triethylgermyldiphenylphosphine 과 phenylisocyanate를 0, 20, 50, 100 및 150°C에 이르는 여러 온도에서 반응시키고 그 결과를 고찰하였다.

### 결과 및 논의

Triethylgermyldiphenylphosphine 을 phenyli-

Table Products distribution at different temperatures\*

Temp(°C)	Products (%)			
	I	II	III	IV
0	35			
20	25	30		
50	20	25	55	
100		20	60	20
150			70	30

\* (Ph-NCO) : (Et<sub>3</sub>Ge·PPh<sub>2</sub>) = 10.0 : 1.0 mole, (3 days in sealed ampoules)

socyanate와 1 : 10 mole 비로 3일간 반응시켰을 때, 그 반응 생성물의 분포는 Table 과 같다.

즉 0 °C에서는 35 % 만이 반응하였으며 전량이 phenylisocyanate의 고리화 2 합체인 N,N-diphenyluretidine-2,4-dione(I)이었고, 20 °C에서는 (I) 과 phenylisocyanate의 고리화 3 합체인 triphenylisocyanate(II)가 함께 생성되었다. 50 °C에서는 반응이 완결되었으며 이때 CO<sub>2</sub> 방출과 함께 생성물의 분포도 다양하였다.

즉 이 반응온도에서는 (I) 및 (II) 외에 diphenylcarbodiimide(III)도 함께 생성되었다.

100 °C 이상의 고온반응에서는 (I)은 생성되지 않았으며, (II)와 (III) 및 (IV)의 고리화 3 합체인 1,3,5-triphenyl-2,4,6-tris(phenylimino)-hexahydro-1,3,5-triazine(IV)이 생성되었다.

즉 이 반응에서 (I) 및 (II)의 생성은 반응온도가 상승함에 따라 감소하였으며, (III) 및 (IV)의 생성은 반응온도 상승과 함께 증가하는 경향을 보였다. (I) 및 (II)의 생성은 Si-P<sup>+</sup> 및 Sn-P<sup>+</sup> 결합물 때와 유사한 반응기구로 진행된다.

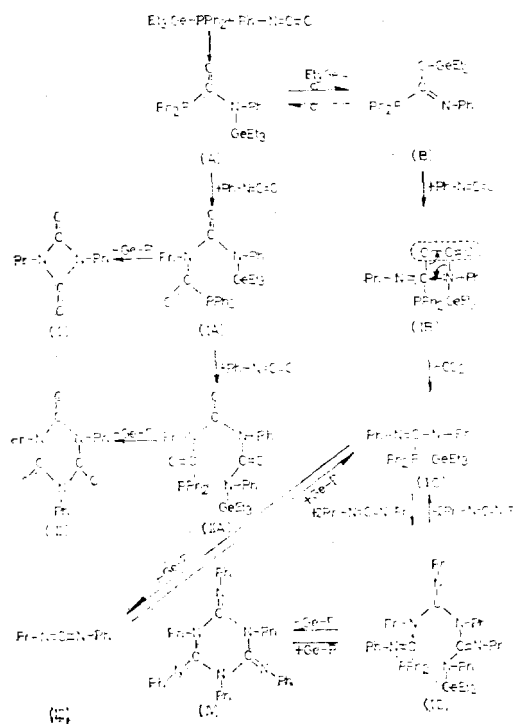
즉 dipolarophile인 Ge<sup>δ+</sup>-P<sup>δ-</sup> 결합화합물이 phenylisocyanate에 첨가하여 1 : 1-첨가체<sup>13</sup> (A)을 생성하고 첨가체 (A)는 triethylgermyl기의 1,3-transfer에 의해 첨가체 (B)로 되며 (A)와 (B) 사이에는 다음과 같은 평형을 이루고 있다는 사실이 알려지고 있다<sup>14</sup>.

Scheme에서 보는 바와 같이 1 : 1-첨가체 (A)에 또 한분자의 phenylisocyanate가 Insertion되어 중간체 (IA)을 생성하고, 이 (IA)에 결합한 Germanium과 phosphorus간의 친화력이 driving

force로 되어, 시료인 triethylgermyldiphenylphosphine(Ge-P)이 저온에서도 용이하게 이탈되어 고리화 생성물인 (I)이 형성되는 것으로 본다. 특히 (IA)에서 시료인 Ge-P의 이탈시 제 3의 phenylisocyanate의 Insertion 반응은 경쟁 반응이나, 저온에서는 Germanium에 대한 Phosphorous의 큰 친화력 때문에 시료인 Ge-P의 이탈이 보다 유리하게 진행되어 (I)의 생성이 지배적인 것으로 된다.

그러나 반응온도가 높아지면 충분한 energy 공급에 의해 또 한분자의 phenylisocyanate가 (IA)의 극성이 큰 Ge-N 결합에 Insertion하는 단계가 Ge-P 이탈보다 우선되어, 일단 1 : 3-첨가체 (IIA)가 형성되고, 시료인 Ge-P가 이탈되면서 안정한 6원자 고리화합물인 (II)가 생성되는 것으로 본다.

한편 diphenylcarbodiimide(III)의 생성은 1 : 1-첨가체 (B)에 또 한분자의 phenylisocyanate가 Insertion되어 중간체 (IB)을 경유하는 반응이나, 중간체 (B)의 Ge-O 결합은 (A)의 Ge-N<sup>19</sup> 결합보다 결합 energy가 큼으로 Ge-O 결합



합에 대한 phenylisocyanate의 Insertion은 고온 반응에서 가능하다. 이와 같이 형성된 중간체 (IB)는 곧 탈탄산되어 중간체 (IC)가 된다. 특히 (B)→(IC)의 반응 단계는 비가역적 반응이므로 부가체 (B)의 농도는 감소되므로 (A)와 (B)간의 평형은 (B) 쪽으로 기울게 되고, 이때 중간체 (IC)는 시료인 Ge-P를 이탈시키고 (III)으로 된다.

또한 이 (III)의 두분자가 (IC)를 공격하여 중간체 (ID)를 형성한 후 곧 시료인 Ge-P를 이탈되고 1, 3, 5-triphenyl-2, 4, 6-tris(phenylimino)-hexahydro-1, 3, 5-triazine(IV)을 생성하는 것으로 추정된다. 그리고 이 반응에서는 (III)과 (IV)간에는 중간체 (IC)와 (ID)를 경유하여 화학평형이 이루어짐을 관찰할 수 있었다.

즉 150°C 반응에서, 반응 15시간까지는 (IV)의 생성비가 현저히 크게 나타났으나, 35시간후부터는 일정한 양을 유지하였다. 또한 이 평형 현상은 다음과 같은 사실들이 입증하고 있다. 즉 150°C 생성물을 증류하였을 때 (III)과 시료인 Ge-P만이 유출되고, (IV)는 유출되지 않고 또한 잔사로 남아 있지도 않았다. 그리고 별도 합성한 (III)을 시료인 Ge-P 존재하에서 반응시켰을 때 (III)과 (IV)의 생성비가 약 70% : 25%이고, 이것은 phenylisocyanate와 시료인 triethylgermyldiphenylphosphine과의 반응에서 생성된 것과 유사한 값이다.

이상과 같은 반응생성물과 고찰로서 triethylgermyldiphenylphosphine과 phenylisocyanate 반응의 종합적인 반응은 앞에 표시한 scheme과 같이 추정된다. 또한 위에서 논의한 바와 같이 Ge-P 결합 화합물과 phenylisocyanate의 반응에서 저온에서만 (I)을 생성하는 현상은 동족의 Si-P<sup>1</sup>, Sn-P<sup>4</sup> 결합 화합물과 phenylisocyanate의 반응에서도 동일하게 관찰되었다.

그러나 유사화합물인 M-N, M-O, M-S (M=Si<sup>2</sup>, Ge<sup>7</sup>, Sn<sup>5</sup>) 결합 화합물과 phenylisocyanate의 반응에서는 반응성과 반응생성물의 분포에 차이는 있으나, 대체로 유사한 반응이며 이때 (I)의 생성만은 볼 수 없었다. 이와 같이 (I)의 생성은, M-P 결합 화합물만이 가지는 특수성

은 P원자의 특성에 기인하는 것으로 본다. 즉 scheme에서 1:2-첨가체 (IA)에 결합한 P원자는 (IA)의 동일위치에 결합한 O, N, S 원자보다 전기음성도가 작음으로 P원자의 유리 전자쌍이 용이하게 P→M로 공유되어, M-P 결합을 만들고 이탈되어 (I)을 생성하는 것으로 해석된다.

결론적으로 triethylgermyldiphenylphosphine과 phenylisocyanate의 반응은 저온 반응에서는 1:1-첨가체에 대한 점진적인 phenylisocyanate의 Insertion에 의해 phenylisocyanate의 2합체 (I) 및 3합체 (II)가 주생성물이고 또한 본 실험을 통해 IV족 원소(M=Si, Ge, Sn)와 Hetero 원자(X=N, P, O, S 등)의 결합 화합물(M-X) 중 M-P 결합 화합물만이 phenylisocyanate와 반응하여 각각 phenylisocyanate의 2합체 (I)을 선택적으로 생성하는 흥미로운 현상을 밝힐 수 있었다. 그리고 고온 반응에서는 (A)의 1, 3-transfer체 (B)에 대한 phenylisocyanate의 Insertion으로 생긴 첨가체 (IB)의 탈탄산으로 diphenylcarbodiimide (III)가 생성되고, 또한 이 (III)은 그 3합체 (IV)간에 평형이 성립되어 있음을 알 수 있었다.

그리고 시료인 triethylgermyldiphenylphosphine은 이 반응에서 전량 회수됨으로 위의 생성물들의 고리화 반응에 촉매역할을 했다.

## 실 험

**1. Triethylgermyldiphenylphosphine의 합성.** E. H Brooks<sup>14</sup> 등의 방법에 의하여 triethylgermylchloride와 Lithiumdiphenylphosphide<sup>18</sup>로부터 Tetrahydrofuran을 용매로 하여 다음과 같이 제조하였다. 1 l three necked flask에 Lithium 1.82 g (0.13 mole)과 triphenylphosphine 34.06 g (0.13 mole)을 THF 250 ml에 용해시킨 노란색을 띤 적색의 용액에 THF 100 ml에 용해시킨 triethylgermyl chloride 25.56 g (0.13 mole)을 교반하면서 서서히 적하하였다. 적하가 끝난후 reflux을 하여 반응을 완결시켰다. 생성된 Lithium chloride는 원심 분리하여 제거하고 감압증류하여 무색액체인 triethylgermyldiphenylphosphine (b. p 146°C/3 mmHg) 29.70 g

(66.3%)을 얻었다.

**2. Triethylgermyldiphenylphosphine과 phenylisocyanate와의 반응.** 모든 반응은 triethylgermyldiphenylphosphine 0.86 g (2.5 mmole)과 phenylisocyanate 2.98 g (25 mmole)의 1 : 10mole 비로하여 건조한 질소로 채워진 Ampoule 속에 넣고 달봉한 후 각각의 온도에서 3일간 반응시켰으며, 또한 각 반응의 생성물들은 별도 합성한 표준물질과 그 I.R Spectrum, N.M.R. m.p 및 b.p를 비교하여 확인하였다.

**0°C에서의 반응.** 3일간 반응시킨후 개봉하여 상당량의 결정을 얻었고 반응 혼합물의 액체 부분으로부터 미반응 phenylisocyanate와 원시료인 triethylgermyldiphenylphosphine이 정량적으로 회수되었고, 또한 결정 부분을 찬 acetone으로 세척한 후 toluene으로 재결정하여 백색판상 결정인 N,N-diphenyluretidine-2,4-dione(I) m.p 175~6°C,  $\nu_{C=O}$  1780cm<sup>-1</sup> (Lit., m.p 176~7°C,  $\nu_{C=O}$  1780cm<sup>-1</sup>)<sup>15,16</sup> 1.01 g (35%)을 얻었다.

**20°C에서의 반응.** 3일간 반응시킨후 개봉하여 상당량을 결정을 얻었고, 반응 혼합물인 액체 부분으로부터 미반응 phenylisocyanate와 원시료인 triethylgermyldiphenylphosphine이 정량적으로 회수되었다. 고체부분은 hexane:chloroform(3 : 1)의 혼합용매를 과량 가하여 가용부분을 추출한 후 toluene으로 재결정하여 백색판상 결정인 (I)을 0.75 g (25%) 얻었으며, 이 혼합용매 불용분은 acetone에 녹여 용매를 증발 건조한 다음 toluene으로 2회 재결정하여 백색결정인 triphenylisocyanurate(III) m.p 283~4°C,  $\nu_{C=O}$  1710 cm<sup>-1</sup> (Lit., m.p 283~5°C,  $\nu_{C=O}$  1710cm<sup>-1</sup>)<sup>11,15</sup>을 0.89 g (30%) 얻었다.

**50°C에서의 반응.** 반응 혼합물은 1일 내에 백색결정이 석출하기 시작하였고, 3일후 Ampoule을 개봉할 때 상당량의 CO<sub>2</sub>가 방출되었다. 액체부분을 hexane에 녹여 결정부분과 분리한 다음 감압증류하여 원시료인 triethylgermyldiphenylphosphine을 회수하였고 diphenylcarbodiimide(III) b.p 114~6°C/10.5 mmHg,  $\nu_{N=C=N}$  2152~2128 cm<sup>-1</sup> (Lit., b.p 115°C/10.5

mm Hg,  $\nu_{N=C=N}$  2152~2128 cm<sup>-1</sup>)<sup>8,17</sup> 1.64 g (55%)을 얻었다. 그리고 고체부분은 20°C에서와 같은 방법으로 재결정하여 백색판상결정인 (I) 0.60 g (20%) 및 백색결정인 (II) 0.75 g (25%)을 얻었다.

**100°C에서의 반응.** 혼합용액은 잠시후 노란색, 주황색을 거쳐 암갈색 점성액으로 변화하였다. 3일후 반응Ampoule을 개봉하였을 때 다량의 CO<sub>2</sub> gas가 방출되었고, 암갈색 점성액 부분과 결정층으로 분리되었다. 반응 혼합물은 20°C 때와 같은 방법으로 hexane 용해부분으로부터 (III) 1.79 g (60%)을 얻었으며, 고체부분을 acetone으로 처리하여, 용해부분을 toluene으로 재결정하여 백색결정인 (II) 0.60 g (20%)을 얻었고, acetone 불용해부분을 ethanol로 재결정한후 감압 건조하여 백색 결정인 1,3,5-triphenyl-2,4,6-tris (phenylimino) hexahydro-1,3,5-triazine (IV) m.p 159~161°C  $\nu_{C=N}$  1680 cm<sup>-1</sup> (Lit., m.p 159.5~160°C,  $\nu_{C=N}$  1680 cm<sup>-1</sup>)<sup>20</sup> 0.60 g (20%)을 얻었다.

**150°C에서의 반응.** 혼합용액은 잠시후 무색에서 암갈색으로 변화하였다. 그리고 반응 15시간까지는 결정의 생성이 현저했으나 35시간후부터는 결정생성을 관찰할 수 없고 이 정량을 유지하였다. 3일후 반응 Ampoule을 개봉하였을 때 CO<sub>2</sub> gas를 방출하고 암갈색 점성액층과 결정부분으로 분리되었다. 반응 혼합물을 50°C 및 100°C 때와 같은 방법으로 분리 정제하여 (III) 2.08 g (70%) 과 (IV) 0.89 g (30%)을 얻었다.

## 인용문헌

1. S. Y. Han and I. K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 318 (1971).
2. I. K. Lee, *J. Dong-Guk Univ.*, **14**, 391 (1975).
3. I. K. Lee, *J. Chung-Ang Univ.*, **22**, 39 (1978).
4. B. S. Seo and I. K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 111 (1979).
5. B. S. Seo, K. J. Kim, and I. K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 393 (1980).
6. G. J. Kim and I. K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 119 (1981).

7. S. W. Park and I. K. Lee., be unpublished (1982).
8. K. Itoh, I. K. Lee, and Y. Ishii, *J. Chem. Soc.*, 2007 (1969).
9. K. Itoh, K. Matsuzaki, and Y. Ishii, *J. Chem. Soc.*, (C), 2709 (1968).
10. E. W. Abel and I. H. Sabnerwal, *ibid.*, (A), 1105 (1968).
11. A. J. Bloodworth and A. G. Davies, *ibid.*, 6858 (1965).
12. T. A. George, K. Jones, and M. F. Lappert, *ibid.*, 2157 (1965).
13. J. F. Labarre and J. Satge, *Bull. Soc. Chem. France*, 774 (1967).
14. E. H. Brook, F. Glockling, and K. A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, 4283 (1965).
15. R. E. Bukles and L. A. McGrew, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 3852 (1966).
16. D. F. Gavin, W. J. Schanbel, E. Kober, and N. A. Robinson, *J. Org. Chem.*, 2511 (1967).
17. L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen & Co. Ltd., London, (1964).
18. R. E. Bukless and L. A. Allred, *Inorg. Chem.*, 4 671 (1965).
19. E. W. Abel, D. A. Armitage, and D. B. Brady, *Tran. Faraday. Soc.*, 62, 3459 (1966).
20. R. T. Tsuzuki and Y. Iwakura, *J. Org. Chem.*, 30, 2665 (1965).
21. J. Pump and E. G. Rochow, *Chem. Ber.*, 97, 627 (1964).