

## 환원시약인 테트라카르보닐철산염(O)을 이용한 유기아지드화물의 아미노화(제 1 보)

沈相喆<sup>†</sup> · 崔貴男

경북대학교 공과대학 공업화학과  
(1985. 1. 31 접수)

### Amination of Organic Azides using Tetracarbonylhydrido- ferrate(O) as a Reducing Agent(I)

Sang Chul Shim and Kui Nam Choi

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National  
University, Taegu 635, Korea

(Received January 31, 1985)

**요 약.** 유기아지드화물은 일산화탄소대기압하, 실온에서 높은 선택적 환원시약인 테트라카르보닐철산염의 존재하에서 높은 수득율의 아민으로 환원되었다. 특히 벤조일아지드는 동일시약내 일산화탄소 대기압 실온에서는 에틸페닐카바메이트를 주나,  $-40^{\circ}\text{C}$ 에서는 경량적으로 벤즈아미드가 얻어졌다.

**ABSTRACT.** Organic azides were reduced to organic amines in the presence of tetracarbonylhydridoferrate(O) as a highly selective reducing agent at room temperature under carbon monoxide atmosphere. Particularly, benzoylazide gave ethylphenylcarbamate at room temperature but gave benzamide quantitatively at  $-40^{\circ}\text{C}$  in the presence of tetracarbonylhydridoferrate under carbon monoxide atmosphere.

#### 1. 서 론

접촉수소화나  $\text{LiAlH}_4$ 에 의한 유기아지드화물의 환원으로부터 아민의 생성은 유기화학에서 중요한 모델로 하고 있다.<sup>1-3</sup> 유기아지드화물의 환원에 대한 새로운 시약들이 계속 개발되고 있는 실정이다.<sup>4-8</sup> 예를들면 Stoncunik<sup>4</sup> 등은 볼루엘숄폰아지드를 에탄올이나 에탄올-DMF 용액내에서 염화티탄(III)을 작용시켜 대응하는 아민을 얻을 수 있었다. Bayley<sup>8</sup> 등은 유기아지드화물을 1,3-프로판디올 트리에틸아민 및 메탄올과 반응시켜 아민을 얻었다. Smith 등은 페닐아지드와 환원제인  $\text{NaBH}_4$ 와 격렬히 반응시켜 아닐린을 얻었으나 그 수득율이 낮았다. 이 결점을 최근에 Rolla<sup>10</sup>는 Phase transfer Catalysis 존재하

에서 유기아지드화물과  $\text{NaBH}_4$ 를 반응시켜 아민을 높은 수득율로 얻었다. 또한 Vaultier<sup>11</sup> 등은 THF 용액내에서 유기아지드화물을  $\text{PPh}_3$ 와 반응시켜 중간체인  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NR}$ 을 얻고 이것을 가수분해하여 만족할만한 수득율로 아민을 얻었다.

본 연구자들은 최근 유기관능기에 새로운 선택적 환원시약으로 알려진 테트라카르보닐철산염( $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ )<sup>12-20</sup>을 이용하여 유기아지드화물의 아미노화를 검토하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 시약 및 시기

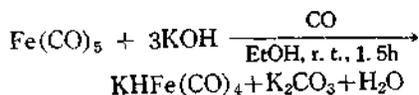
본 실험에 사용한 에탄올은 Merck 제, 오카르보닐철( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ )은 Strem chemicals 제품이며 유기아지드화물의 합성에 필요한 각종시약은 일

급 및 특급을 사용하였다. 분석기기로 NMR 은 Varian EM-360L(60MHz) Spectrometer 이고 내부표준물질은  $\text{Me}_4\text{Si}$  이며  $\text{CCl}_4$  를 용매로하였다. IR 은 JASCO-A202 Spectrophotometer 이며 GC 는 Versamide 900 을 내부충진한 Shimadzu-3BT 이고 녹는점 측정장치로는 Yamato melting point apparatus 이고 생성물의 정량 및 분리는 GC 와 미량중류장치를 사용하였다.

## 2.2 시약의 합성

**2.2.1 유기아지드화물의 합성.** 보문에 따라 페닐아지드<sup>21</sup>, 벤질아지드<sup>22</sup>,  $\beta$ -페닐에틸아지드<sup>23</sup>, 오르토-니트로페닐아지드<sup>24</sup>, 벤조일아지드<sup>25</sup>, 오르토-클로로페닐아지드<sup>26</sup>, 파라-클로로페닐아지드<sup>26</sup>, 메타-, 오르토- 및 파라-메틸페닐아지드<sup>26</sup>, 오르토-메톡시페닐아지드<sup>26</sup>, 파라-메톡시페닐아지드<sup>26</sup>, 및 벤젠술폰일아지드<sup>27</sup>를 합성하였다.

**2.2.2 테트라카르보닐철산염의 합성<sup>28</sup>** 삼방향족 교반기 및 고무마개를 장치한 300ml 삼구 플라스크에 가스부렛을 연결한후 질소가스로 용기내의 공기를 치환시키고 완전히 공기를 제거한다. 여기에 주사기로 1M-KOH 에 탄올용액 33ml 을 고무마개를 통해 주입한후 연이어 17ml 의 에탄올을 가한다. 그후 1.5ml (0.011mol) 의 오카르보닐철 ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) 을 주입하여 1.5시간 실온에서 격렬히 교반시켜 담황색의 테트라카르보닐철산염 ( $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ ) 용액을 합성하였다.



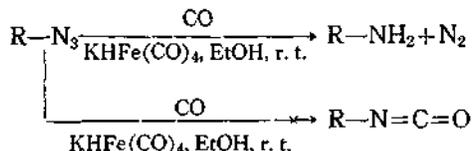
## 2.3 실험과정

합성된 0.011mol 의 테트라카르보닐철산염에 유기아지드 0.011mol 을 주입하고 실온에서 교반시키면 질소가스가 발생하고 반응액이 진한갈색으로 변함과 동시에 일산화탄소의 흡수가 진행된다. 반응종결 시간은 GC 에 의해 반응액중 출발물질이 더 이상 소모되지 않는시간 또는 24 시간으로 정하였다. 진한갈색의 반응액을 공기중에서 산화시켜 여과한후 용매를 제거하고 미량중류장치로 생성물을 분리하여 구조를 NMR, IR 및 녹는점 측정장치등으로 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

철카르보닐과 염기성에 탄올용액으로부터 유도되는 테트라카르보닐철산염은 유기아지드화물을 환원하여 대응하는 아민을 높은 수득율로 얻을 수 있었다. 이 시약에 의한 유기아지드화물의 반응은 발열적이며 폭발적으로 질소가스를 발생하였다.

반용액은 담황색에서 진한갈색으로 변하며 동시에 일산화탄소의 흡수가 수반되었다. 일산화탄소의 흡수량은 수득율에 관계함은 이미 보고한 결과와 잘 일치한다.<sup>29</sup> 그러나 중간체인 유기니트렌과 일산화탄소와 반응하여 알킬이소시아네이트 ( $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) 가 생성될 것이 예상되나 확인되지 않았다.



얻어진 결과를 Table 1 에 나타내었다.

오르토-니트로페닐아지드를 일산화탄소대기압 실온에서 테트라카르보닐철산염으로 환원시킨결과 오르토-페닐렌디아민 (*ortho*-phenylenediamine) 이 얻어지지 않고 오르토-니트로아릴린이 얻어졌다. 그러나 테트라카르보닐철산염의 존재하에서 니트로알칸 니트로아렌 (nitroarene) 등은 0.5시간내에 정량적으로 대응하는 아민이 얻어진다고 이미 보고한바 있다.<sup>30</sup> 오르토-니트로페닐아지드의 경우 니트로기보다 아지드기가 더 민감하게 반응하여 질소가스를 발생하고 유기니트렌 ( $\text{R}-\ddot{\text{N}}:$ ) 의 중간체가 생성하여 이것이 아민으로 환원된다고 추측된다. 그러나 수득율이 낮은 이유는 인접한 니트로기와 니트렌기가 분자내 고리화된 benzofurazane oxide 가 생성되기 때문이다.<sup>31</sup>

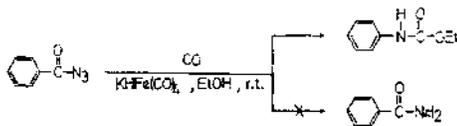
또한 Exp. No.6 에서 Exp. No.11 에 걸쳐 치환기의 영향을 비교해보면 뚜렷한 현상은 말할 수 없으나 전자받기기 (group) 가 전자주기기보다는 수득율이 좋으며 오르토-치환기의 수득율이 메타-, 파라-치환기보다 나쁜 결과는 입체장해

Table 1. Amination of organic azides by  $\text{KHFe}(\text{CO})_4$  at room temperature<sup>a</sup>

Exp. No.	Organic Azide	Product <sup>b</sup>	bp, mp(°C/mmHg)	Yield(%) <sup>c</sup>
1	Phenyl-	Aniline	50-51/3.21	77
2	Benzyl-	Benzylamine	52/3.75	44
3	$\beta$ -Phenylethyl-	$\beta$ -Phenylethylamine	62/3.00	58
4	<i>o</i> -Nitrophenyl-	<i>o</i> -Nitroaniline	mp 72	30
5 <sup>d</sup>	<i>o</i> -Chlorophenyl-	<i>o</i> -Chloroaniline	67/3.40	78
6 <sup>d</sup>	<i>p</i> -Chlorophenyl-	<i>p</i> -Chloroaniline	mp 71	100
7	<i>o</i> -Methylphenyl-	<i>o</i> -Toluidine	70/4.00	77
8	<i>m</i> -Methylphenyl-	<i>m</i> -Toluidine	50/0.65	82
9	<i>p</i> -Methylphenyl-	<i>p</i> -Toluidine	mp 44	84
10	<i>o</i> -Methoxyphenyl-	<i>o</i> -Anisidine	49/0.08	72
11	<i>p</i> -Methoxyphenyl-	<i>p</i> -Anisidine	mp 57	85

<sup>a</sup> Organic azides; 0.011mol,  $\text{KHFe}(\text{CO})_4$ ; 0.011mol. <sup>b</sup> Products were identified by comparison of spectral data (ir, nmr) with those for authentic sample. <sup>c</sup> Isolated Yield. <sup>d</sup> CO absorbed. Mol/mol- $\text{KHFe}(\text{CO})_4$ ; Exp. No. 5; 0.95, Exp. No. 6; 1.40.

때문이라 볼 수 있다. 다음으로 벤조일아지드 (benzoyl azide)를 실온에서 반응시킨 결과 벤즈아미드가 얻어지지 않고 에틸페닐카바메이트 (ethylphenyl carbamate)가 얻어졌다. 이 결과는 중간체인 벤조일니트렌이 Curtius 재배열을 한후 페닐이소시아네이트가 되고 용매인 에탄올의 공격을 받아 생성된다고 볼수 있다. 이는 Monica<sup>32</sup> 등의 결과와 잘 일치한다.



그와같은 결과에 비해 벤조일아지드를 실온보다 훨씬 낮은  $-40^\circ\text{C}$ 로 고정하고 반응을 행한 결과 에틸페닐카바메이트가 얻어지지 않고 벤즈아미드가 정량적으로 얻어졌다. Table 2에서 나타난 결과를 보면 반응온도를  $-10^\circ\text{C}$ 까지 유지될때 만족할만한 수득율을 얻을 수 있었다.

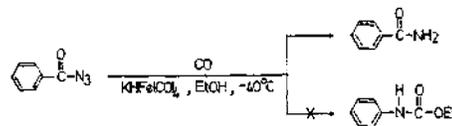
그러나 실온에 접근하면 벤즈아미드의 수득율이 상대적으로 감소하였다. 여기서 얻은 모든 생성물의 구조는 NMR, IR 녹는점 또는 끓는점 측정등으로 확인하였으며 이미 보고된 표준물질 (authentic sample)의 데이터와 잘 일치하였다.

반응메카니즘<sup>33</sup>은 오카르보닐철 ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ )에 친핵체인  $\text{OH}^-$ 가 공격하여 중간체인  $[\text{Fe}(\text{CO})_4$

Table 2. Synthesis of benzamide at various temperature

Exp. No.	Reactant	Product <sup>a</sup>	Temperature(°C)	Yield (%) <sup>b</sup>
1	Benzoyl azide	Benzamide	-40	98
2	Benzoyl azide	Benzamide	-15	89
3	Benzoyl azide	Benzamide	-10	65
4	Benzoyl azide	Benzamide	-3	60
5	Benzoyl azide	Benzamide	+10	48

<sup>a</sup> Product was identified by comparison of spectral data (ir, nmr) with those for authentic sample. mp  $129^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup> Isolated yield.



( $\text{CO}_2\text{H}$ )<sup>-</sup>을 생성하고 이어서 탈탄산가스화가 일어나서  $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ 가 된다. 이것이 환원에 직접 참여하거나 소량의 물을 첨가하므로 수득율이 증가함은 수성가스이동반응<sup>34</sup> (Water gas shift reaction) 및  $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ 와 소량의 물과 반응하여  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ 가 되어 수소가 환원에 참여하는 여러계 (species)를 예상하고 있으나 분명하지는 않다.

끝으로 본 연구는 문교부 연구비에 의해 이루어졌음에 이에 감사드립니다.

## 인용문헌

1. T. Sheradsky, The chemistry of theazido group, S. Patai, Interscience, N. Y., p. 179 (1971).
2. E. J. Corey, K. C. Nicolaou, R. D. Balanson, and Y. Machida, *Synthesis*, 590. (1975)
3. J. H. Boyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5865 (1951).
4. B. Stanovic, M. Tisler, S. Polac, and Grner, *Biochem.*, **18**, 1978 (1978).
5. T. Adaki, Y. Yamada, and I. Inoue, *Synthesis*, 815 (1976).
6. S. Polanc, B. Stanovic, and M. Tisler, *ibid.*, 830 (1980).
7. M. Hedayatullah and A. Guy, *Tetrahedron Lett.*, 2455 (1975).
8. H. Bayley, D. N. Standring, and J. R. Knowles, *ibid.*, 3633 (1978).
9. P. A. Smith, *J. Org. Chem.*, **23**, 127 (1958).
10. F. Rolla, *ibid.*, **47**, 4327 (1982).
11. M. Vaultier, N. Knouzi, and R. Carrie, *Tetrahedron Lett.*, 763 (1983).
12. H. W. Stenberg, R. Markby, and I. Wender, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 6116 (1957).
13. Y. Takegami, Y. Watanabe, I. Kanaya, T. Mitsudo, and H. Masada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 3824 (1968).
14. R. Noyori, I. Umeda, and T. Ishigami, *J. Org. Chem.*, **37**, 1542 (1972).
15. H. Alper, *ibid.*, **41**, 806, 3611 (1976).
16. G. Cainelli, M. Panunzio, and A. Umami-Ronchi, *Tetrahedron Lett.*, 2491 (1973).
17. Y. Watanabe, S. C. Shim, T. Mitsudo, M. Yamashita, and Y. Takegami, *Chem. Lett.*, 699, 995 (1975).
18. Y. Watanabe, S. C. Shim, T. Mitsudo, M. Yamashita, and Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2302 (1976).
19. Y. Watanabe, S. C. Shim, H. Uchida, T. Mitsudo, and Y. Takegami, *Tetrahedron*, **35**, 1433 (1979).
20. S. C. Shim and Y. Watanabe, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **3**, 76 (1982).
21. S. R. Sandler and W. Karo, Organic Functional Group Preparation, Vol. 2, Academic Press, p. 281 (1971).
22. T. Curtius and G. Ehrhart, *Ber.*, **55**, 1565 (1922).
23. P. A. Smith and H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2435 (1951).
24. P. A. Smith and J. H. Boyer, *Org. Synth.*, **4**, 75 (1963).
25. J. H. Boyer and D. Straw, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4506 (1952).
26. E. Neolting and O. Michel, *Ber.*, **26** 86 (1893).
27. O. C. Derber and M. T. Edmison, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 70 (1955).
28. P. Krumholtz and H. A. M. Stettiner, *ibid.*, **81**, 3178 (1959).
29. Y. Watanabe, S. C. Shim, T. Mitsudo, M. Yamashita, and Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1378 (1976).
30. Y. Watanabe, T. Mitsudo, M. Yamashita, and Y. Takegami, **48**, 1478 (1975).
31. M. Fieser and L. Fieser, Reagent for organic synthesis, Vol. 1, John Wiley & Sons, p. 1043 (1967).
32. G. L. Monica and S. Cenini, *J. Organometallic Chem.*, **216**, c35 (1981).
33. D. J. Darenberg, M. Y. Darenberg, N. Walker, J. A. Froelich, and H. L. C. Barros, *Inorg. Chem.*, **18**, 1401 (1979).
34. R. M. Laine, G. C. Rinker, and P. C. Ford, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 252 (1977).