

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

沈相喆[†] · 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°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°C in the presence of tetracarbonylhydridoferrate under carbon monoxide atmosphere.

1. 서 론

접촉수소화나 LiAlH_4 에 의한 유기아지드화물의 환원으로부터 아민의 생성은 유기화학에서 중요한 모델로 하고 있다.¹⁻³ 유기아지드화물의 환원에 대한 새로운 시약들이 계속 개발되고 있는 실정이다.⁴⁻⁸ 예를들면 Stoncunik⁴ 등은 톨루엔술폰아지드를 에탄올이나 에탄올-DMF 용액내에서 염화티탄(III)을 작용시켜 대응하는 아민을 얻을 수 있었다. Bayley⁸ 등은 유기아지드화물을 1,3-프로판디올 트리에틸아민 및 메탄올과 반응시켜 아민을 얻었다. Smith 등은 페닐아지드와 환원제인 NaBH_4 와 격렬히 반응시켜 아닐린을 얻었으나 그 수득율이 낮았다. 이 결점을 최근에 Rolla¹⁰는 Phase transfer Catalysis 존재하

에서 유기아지드화물과 NaBH_4 를 반응시켜 아민을 높은 수득율로 얻었다. 또한 Vaultier¹¹ 등은 THF 용액내에서 유기아지드화물을 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($[\text{Hf}(\text{CO})_4]^-$)¹²⁻²⁰을 이용하여 유기아지드화물의 아미노화를 검토하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 시기

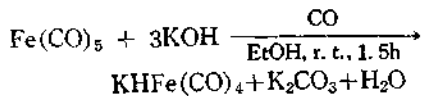
본 실험에 사용한 에탄올은 Merck 제, 오카르보닐철($\text{Fe}(\text{CO})_5$)은 Strem chemicals 제품이며 유기아지드화물의 합성에 필요한 각종시약은 일

급 및 특급을 사용하였다. 분석기기로 NMR 은 Varian EM-360L(60MHz) Spectrometer 이고 내부표준물질은 Me_4Si 이며 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 페닐아지드²¹, 벤질아지드²², β -페닐에틸아지드²³, 오르토-니트로페닐아지드²⁴, 벤조일아지드²⁵, 오르토-클로로페닐아지드²⁶, 파라-클로로페닐아지드²⁶, 메타-, 오르토- 및 파라-메틸페닐아지드²⁶, 오르토-메톡시페닐아지드²⁶, 파라-메톡시페닐아지드²⁶, 및 벤젠술폰일아지드²⁷를 합성하였다.

2.2.2 테트라카르보닐철산염의 합성²⁸ 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.



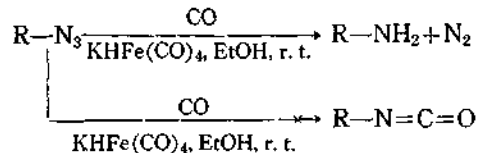
2.3 실험과정

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.²⁹ 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-니트로아닐린이 얻어졌다. 그러나 테트라카르보닐철산염의 존재하에서 니트로알칸 니트로아렌 (nitroarene) 등은 0.5시간내에 정량적으로 대응하는 아민이 얻어진다고 이미 보고한바 있다.³⁰ 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.³¹

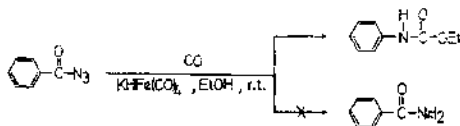
또한 Exp. No.6 에서 Exp. No.11 에 걸쳐 치환기의 영향을 비교해보면 뚜렷한 현상은 말할 수 없으나 전자받기기 (group) 가 전자주기기보다는 수득율이 좋으며 오르토-치환기의 수득율이 메타-, 파라-치환기보다 나쁜 결과는 입체장해

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

Exp. No.	Organic Azide	Product ^b	bp, mp(°C/mmHg)	Yield(%) ^c
1	Phenyl-	Aniline	50-51/3.21	77
2	Benzyl-	Benzylamine	52/3.75	44
3	β -Phenylethyl-	β -Phenylethylamine	62/3.00	58
4	<i>o</i> -Nitrophenyl-	<i>o</i> -Nitroaniline	mp 72	30
5 ^d	<i>o</i> -Chlorophenyl-	<i>o</i> -Chloroaniline	67/3.40	78
6 ^d	<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

^a Organic azides; 0.011mol, $\text{KHFe}(\text{CO})_4$; 0.011mol. ^b Products were identified by comparison of spectral data (ir, nmr) with those for authentic sample. ^c Isolated Yield. ^d 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 Monica³² 등의 결과와 잘 일치한다.



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

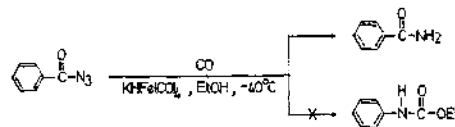
그러나 실온에 접근하면 벤즈아미드의 수득율이 상대적으로 감소하였다. 여기서 얻은 모든 생성물의 구조는 NMR, IR 녹는점 또는 끓는점 측정등으로 확인하였으며 이미 보고된 표준물질 (authentic sample)의 데이터와 잘 일치하였다.

반응메카니즘³³은 오카르보닐철 ($\text{Fe}(\text{CO})_5$)에 친핵체인 OH^- 가 공격하여 중간체인 $[\text{Fe}(\text{CO})_4$

Table 2. Synthesis of benzamide at various temperature

Exp. No.	Reactant	Product ^a	Temperature(°C)	Yield (%) ^b
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

^a Product was identified by comparison of spectral data (ir, nmr) with those for authentic sample. mp 129°C . ^b Isolated yield.



(CO_2H)⁻을 생성하고 이어서 탈탄산가스화가 일어나서 $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ 가 된다. 이것이 환원에 직접 참여하거나 소량의 물을 첨가하므로 수득율이 증가함은 수성가스이동반응³⁴ (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).