DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 33, No. 4, 1989
Printed in the Republic of Korea

단 신

사카르보닐 철산염을 이용한 티오카프로락탐의 탈황 및 N-알킬화

沈相喆† · 李在守 · 都七燾 · 權寧吉 · 呂永國
경북대학교 공과대학 공업화학과

(1989. 2. 1 접수)

Desulfurization and N-Alkylation of Thiocaprolactam Using Tetracarbonylhydridoferrate

Sang Chul Shim†, Jae Soo Lee, Chil Hoon Doh, Young Gil Kwon, and Young Kuk Yeo
Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received February 1, 1989)

원유나 천연가스 등에 포함되어 있는 황을 제거하는 탈황(desulfurization)의 문제는 그들의 질을 높이거나 심각한 공해문제를 해결하는 중요한 과제이므로 오랜 기간에 걸쳐 연구가 진행되어 오고 있다[1].

특히 최근에 유기 황화합물의 탈황에 관한 연구가 Alper[2]팀에 의해 활발하게 진행되고 있다. 동 연구자들은 오카르보닐 철($Fe(CO)_5$)과 수산화칼륨으로부터 유도되는 사카르보닐 철산염($HFe(CO)_4^-$)에 의해 티오케톤(thioketone)을 탈황된 탄화수소로 전환시켰다[3]. 동 연구자들은 상이동 촉매(phase transfer catalysis)를 탈황반응에 적용하였던 바 예를 들면 벤질메르캅탄($PhCH_2SH$)을 유기 금속-상이동 촉매 반응조건($Fe_3(CO)_{12}$), $Bu_4N^+HSO_4^-$, NaOH(aq), PhH, N_2(1 atm)에서 높은 수득율로 톨루엔($PhCH_3$)을 얻었다[4]. 또한 알루미나에 $[Na(C_2H_5)_3BH]$와 $FeCl_2$를 처리하여 메르캅탄과 반응시켜 탈황했을 뿐만 아니라 이와 같은 반응조건을 실제 원유의 탈황에 적용하였던 바 14.6%의 황이 포함된 Shell사의 원유를 0.71%로 감소시킬 수 있었으며 Athabasca Bitumen의 4.48%의 황을 2.53%로 감소시킬 수 있었다[5].

본 연구자들은 일산화탄소 압력하에서 벤질메르캅탄을 소량의 물이 포함된 벤젠용매 내에서 촉매 량의 팔카르보닐이코발트($Co_2(CO)_8$)를 사용한 결과 탈황된 탄화수소($Y\text{-}PhCH_2SH \rightarrow Y\text{-}PhCH_3$)를 얻었으며 동일조건에서 용매를 소량의 물이 포함하는 알코올을 사용하였을 때는 대응하는 탈황된 에스테르($Y\text{-}PhCH_2SH \rightarrow Y\text{-}PhCH_2COOR$)가 얻어졌고[7] 용매를 모두 물로 대치하였을 때는 카르복실산($Y\text{-}PhCH_2SH \rightarrow Y\text{-}PhCH_2COOH$)이 선택적으로 얻어짐을 이미 발표하였다[8].

본 연구에서는 오카르보닐 철과 이로부터 유도되는 사카르보닐 철산염($HFe(CO)_4^-$) 존재하에서 티오카프로락탐(thiocaprolactam)을 1단계 반응으로 탈황(desulfurization)과 동시에 N-알킬화(alkylation)가 행해진 과수소아제핀(perhydroazepine)이 합성될 수 있음을 검토하였다. 동 연구와 관련된 제1보로써 사카르보닐 철산염을 이용하여 아디파알데히드(adipaldehyde)와 1차 아민과의 반응으로부터 선택적인 과수소아제핀 유도체를 합성할 수 있음도 이미 보고한 바 있다[9].

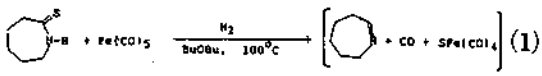
질소기류하에서 티오카프로락탐을 100℃에서 디부틸에테르(dibutylether) 용액 내에서 오카르보닐 철과 반응시키면 약 30분 후부터 기체가 발생하는 동시에 반응액은 검은색으로 변하였다. 이것은 탈황이 진행되는 현상을 보여주는 것이다. 그러면 황의 운명은 어떻게 될 것인가 정확히 알 수 없으나 주로 발생기체는 일산화탄소이며 검은 색으로 황-철 카르보닐착물($SFe(CO)_4$)이라고 추측된다. 이것은 동일 물질의 Alper 등[10]이 보고한

Table 1. Desulfurization and N-alkylation of thiocaprolactam using iron carbonyl complex

Exp. No.	Aldehyde (R-CHO)	CO[a] absorbed	Product (R-)	elds[b] %)
1	Ph-	0.5	Ph-	57
2	*p*-CH_3Ph-	0.6	*p*-CH_3Ph-	46
3	*o*-CH_3Ph-	0.8	*o*-CH_3Ph-	40
4	*p*-ClPh-	0.6	*p*-ClPh-	66
5	*o*-ClPh-	0.6	*o*-ClPh-	41
6	*p*-CH_3-OPh-	0.8	*p*-CH_3-OPh-	64
7	*o*-CH_3-OPh-	0.8	*o*-CH_3-OPh-	55

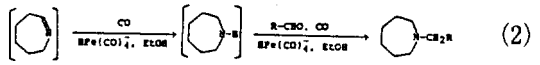
[a] Mol/mol-$KHFe(CO)_4$. [b] Based on the amount of aldehyde used; isolated yields.

관련 연구에서 알 수 있다. 얻어진 생성물은 고리화 Schiff 염기인 알디민(aldimine)이었다. 반응혼합물의 분위기를 질소기류로부터 일산화탄소로 대치한 후 알코올성 수산화칼륨을 가하면 일산화탄소의 흡수가 시작된다. 이는 생성물인 알디민이 환원되어 과수소아제핀이 되는 현상이다. 그러나 반응혼합물의 점도 등의 문제로 그다지 효과적이 되지 못하였다.



(1)

원활한 환원반응을 진행하기 위하여 상기의 반응액에 미리 합성한 사카르보닐 철산염을 주입하면 빠른 속도로 일산화탄소의 흡수가 진행된다. 약 2시간 후 각종 알데히드를 가하면 다시 일산화탄소가 흡수되면서 발열반응이 진행됨을 알 수 있었다.



(2)

이렇게 하여 얻어진 N-치환 과수소아제핀 유도체들을 *Table* 1에 나타내었으며 그들의 분석자료들은 *Table* 2에 나타내었다.

Table 1에서 살펴보면 파라-위치에 치환기가 존재할 때는 오르토-위치에 보다 생성물의 수득율이 비교적 높았다. 이는 입체장애(steric hindrance)와 영향이 있음을 보여주고 있다.

Table 2. The analytical data of N-substituted perhydroazepines from iron carbonyl complex

N-Benzylperhydroazepine (1).

^{1}H NMR(CCl_4): δ1.61(*m*, 8H, $4CH_2$), 2.62(*m*, 4H, $2CH_2$), 3.63(*s*, 2H, CH_2), 7.23 7.35(*m*, 5H, Ar); ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ27.03(*t*, $2CH_2$), 28.07(*t*, $2CH_2$), 55.55(*t*, N-$(CH_2)_2$), 62.70(*t*, N-CH_2), 126.72(*d*, CH), 128.10(*d*, 2CH), 128.16(*d*, 2CH), 139.85(*s*,C); MS(*m/e*): 189(M^+).

N-(*p*-Methylbenzyl)perhydrozepine (2).

^{1}H-NMR (CCl_4): δ1.57(*m*, 8H, $4CH_2$), 2.23(*s*, 3H, CH_3), 2.53(*m*, 4H, $2CH_2$), 3.51(*m*, 2H, CH_2), 7.02(*m*, 2H, 2CH), 7.18(*m*, 2H, 2CH); ^{13}C-NMR($CDCl_3$): 20.62(CH_3), 26.63($2CH_2$), 28.03($2CH_2$), 28.08(N-$(CH_2)_2$), 62.25(N-CH_2), 128.20(2CH), 128.34(2CH), 135.42(C), 136.55(C).

N (*o*-Methylbenzyl)perhydroazepine (3).

^{1}H-NMR(CCl_4): δ1.56(*s*, 3H, CH_3), 2.3(*m*, 8H, $4CH_2$), 2.54(*m*, 4H, $2CH_2$), 7.04(m, 3H, CH_3), 7.22(*m*, 1H, CH); ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ18.77 (CH_3), 26.86($2CH_2$), 28.36($2CH_2$, 55.18(N-$(CH_2)_2$), 60.75(N-CH_2), 125.05(CH), 126.35(CH), 129.22(CH), 129.82(CH), 136.85(C), 137.76(C).

N-(*p*-Chlorobenzyl)perphydroazepine (4).

^{1}H-NMR(CCl_4): δ1.57(*m*, 4H, $2CH_2$), 2.55(*m*, 4H, $2CH_2$), 3.52(*s*, 2H, CH_2), 7.16 7.23(*m*, 4H, 4CH); ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ26.87($2CH_2$), 28.17($2CH_2$), 55.32(N-$(CH_2)_2$), 61.83(N-CH_2), 127.94(2CH), 129.66(2CH), 132.03(C), 138.53(C).

N-(*o*-Chlorobenzyl)perhydroazepine (5).

^{1}H-NMR(CCl_4): δ1.48 1.68(*m*, 8H, $4CH_2$), 2.61(*m*, 4H, $2CH_2$), 2.62(*m*, 4H, 4CH), 3.70(*s*, 2H, CH_2), 6.98 7.53(*m*, 4H, 4CH); ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ26.87($2CH_2$), 28.05($2CH_2$), 55.44(N-$(CH_2)_2$), 58.86(N-CH_2), 126.19(CH), 127.43(CH), 129.31(CH), 130.20(CH), 133.74(C), 137.30(C).

N-(*p*-Methoxybenzyl)perhydroazepine (6).

^{1}H-NMR (CCl_4): δ1.58(*m*, 8H, $4CH_2$), 2.59(*m*, 4H, $2CH_2$), 3.55(*s*, 3H, CH_3O), 3.69(*s*, 2H, CH_2), 6.79(*m*, 2H, 2CH), 7.23(*m*, 2H, 2CH); ^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ26.55($2CH_2$), 27.39($2CH_2$), 54.45(N-$(CH_2)_2$), 54.75(CH_3O), 61.47(N-CH_2), 113.00(2CH), 129.55(2CH), 130,82(C), 158.13(C).

N-(*o*-Methoxybenzyl)perhydroazepine (7).

^{1}H NMR(CCl_4): δ1.59(*m*, 8H, $4CH_2$), 2.64(*m*, 4H, $2CH_2$), 3.66(*s*, 3H, CH_3O), 3.69(*s*, 2H, CH_2), 6.73 7.45(*m*, 4H, 4CH); ^{13}C NMR($CDCl_3$): δ26.82($2CH_2$), 27.99($2CH_2$), 54.86(N-$(CH_2)_2$), 55.53(CH_3O), 55.54(N-CH_2), 109.92(CH), 109.93(CH), 119.99(CH), 127.09(CH), 129.50(C), 157.28(C).

반응이 진행되는 동안 일산화탄소의 흡수가 수반되는 이유는 앞선 연구[11]에서 검토한 바와 마찬가지로 전이금속 착물에 일산화탄소가 배위되고 수산이온 또는 물이 친핵공격을 하여 금속 카르복실산이 생성되고 곧 탈탄산가스화(decarboxylation)가 일어나서 금속 수소화물이 생성되고 이 활성화된 중간체가 환원력을 가져 생성물의 수득율이 증가되는 것으로 추측하고 있다[12]. *Table* 2에서 나타낸 분석자료들은 대응하는 과수소아제핀이 정확한 구조를 뒷받침해 주고 있다.

삼방콕크 교반기 및 고무마개를 장치한 300 m*l* 플라스크에 환류장치를 하고 가스뷰렛을 연결한 후 용기내를 질소로 치환시키고 티오카프로락탐(1.34 g, 10 mmol)을 50 m*l*의 디부틸에테르 용액과 함께 반응장치에 넣은 후 기름중탕(100℃)으로 용해시킨 후 오카르보닐 철(3.02 g, 30 mmol)을 주입한 후 계속 100℃로 유지하면서 반응시켰다. 약 30분 후부터 다량의 기체가 발생하며 검은색으로 변하였다. 10시간 정도 반응시킨 후 실온으로 냉각시키고 질소를 일산화탄소로 대치시키고 미리 합성된 사카르보닐 철산염[13](10 mmol)을 반응기에 주입한 후 격렬히 교반시키면 일산화탄소의 흡수가 시작된다. 2시간 정도 흡수가 진행되었다. 계속해서 각종 알데히드(10 mmol)를 가하면 발열과 함께 일산화탄소의 흡수가 다시 시작된다. 6시간 동안 반응시킨 후 반응액을 공기산화시킨 후 여과증류하여 컬럼 또는 TLC로 분리하여 ^{1}H, ^{13}C-NMR, Mass 등으로 N-알킬화된 과수소아제핀을 얻었다.

본 연구는 과학재단의 연구비에 의해 이루어졌음을 감사한다.

인 용 문 헌

1. E. C. Ashby and J. J. Lin, *J. Org. Chem.*, **43**, 1263, 2567 (1978); F. Sato, Y. Mori, and M. Sato, *Tetrahedron Lett.*, 1405 (1979); D. C. Bailey and S. H. Langer, *Chem. Rev.*, **81**, 109 (1981); T. L. Brown, *J. Mol. Catal.*, **12**, 41 (1981).
2. H. Alper and C. Blais, *J. C. S. Chem. Commun.*, 169 (1980); H. Alper and J. K. Currie, *J. Organomet. Chem.*, **168**, 369 (1979); H. Alper and C. Blais, *Full*, **59**, 670 (1980); H. Alper, M. Gopal, and J. Heveling, *ibid.*, **61**, 1164 (1982).
3. H. Alper, *J. Org. Chem.*, **40**, 2694 (1975).
4. H. Alper, F. Sibtain, and J. Heveling, *Tetrahedron Lett.*, 5329 (1983).
5. H. Alper, S. Ripley, and T. L. Prince, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 316 (1980); H. Alpr and T. L. Prince, *J. Org. Chem.*, **48**, 250 (1983).
6. S. C. Shim, S. Antebi, and H. Alper, *Tetrahedron Lett.*, 1938 (1985).
7. S. C. Shim, S. Antebi, and H. Alper, *J. Org. Chem.*, **50**, 147 (1985)
8. S. C. Shim, H. Alper, and D. J. H. Smith, *European Patent Appln.*, 0146 291Al (1985).
9. S. C. Shim, C. H. Doh, T. J. Kim, H. K. Lee, and K. D. Kim, *J. Heterocyclic. Chem.*, **25**, 1383 (1988).
10. H. Alper, Transition Metal Organometalics in Organic Synthesis, Vol. II, Academic Press, p. 149, 1978.
11. Y. Watanabe, S. C. Shim, T. Mitsudo, and Y. Takegami, *Bull Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1378, 2302 (1976); S. C. Shim, K. T. Huh, and W. H. Park, *Tetrahedron*, **42**, 259 (1986).
12. D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, N. Walker, J. A. Froelich, and H. L. C. Barros, *Inorg. Chem.*, **18**, 1401 (1979).
13. S. C. Shim and K. N. Choi, *Tetrahedron Lett.*, 3277 (1985).