

## 팔라듐촉매를 이용한 요오드화 방향족 화합물과 Diethylmalonate와의 CO 첨가 커플링반응

金鎮一<sup>†</sup> · 李光赫 · 尹泰淳

한양대학교 공과대학 공업화학과  
(1989. 3. 11 접수)

## Palladium-Catalyzed Carbonylative Coupling of Aryl Iodide and Diethylmalonate

Jin-Il Kim<sup>†</sup>, Kwang-Hyek Lee, and Tae-Soon Yoon

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received March 11, 1989)

**요 약.** 요오드화 방향족 화합물과 diethylmalonate를 일산화탄소 존재 하에서 팔라듐 촉매를 이용한 CO 첨가 커플링반응으로 다양한 치환체를 지닌 diethylbenzoylmalonate를 비교적 좋은 수득률로 합성하였다. Diethylbenzoylmalonate 유도체의 새로운 합성경로인 팔라듐 촉매를 이용한 CO 첨가 커플링반응은 이가의 팔라듐 촉매, 3 당량의 무기염기 및 극성이 큰 용매를 사용한 경우 가장 잘 진행되었다. 또한, 이 반응을 10기압의 일산화탄소 존재 하에서 실시했을 때 diethylbenzoylmalonate 유도체의 수득률은 상압에 비하여 증가하였다.

**ABSTRACT.** Diethylbenzoylmalonates with various substituents were synthesized in moderately good yields through palladium-catalyzed carbonylative coupling of aryl iodide and diethylmalonate with carbon monoxide. Palladium-catalyzed carbonylative coupling reaction usually proceeded well in polar aprotic solvents in the presence of three equivalents of inorganic bases and palladium(II) catalyst. When the reaction was carried out under 10 atm pressure of carbon monoxide, the yield of diethylbenzoylmalonate derivatives was much better than that of reaction under atmospheric pressure of carbon monoxide.

### 서 론

팔라듐 촉매를 이용한 CO 첨가반응은 탄소간의 커플링반응<sup>1,2</sup>과 함께 유기합성에서 유용하게 이용되는 반응이다. CO 첨가반응은 1970년대 이후 triphenylphosphine과 같은 다양한 리간드를 갖는 palladium complex가 아릴 또는 할로젠화 비닐화합물과 산화성 첨가<sup>3</sup>가 일어나 반응중간체로 acylpalladium complex<sup>4</sup>가 생성되는 것이 확인되면서 이에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다. CO 첨가반응은 친핵체로 이종원자 즉 산소 또는 질소가 관여하는 반응과 동종원자인 탄소가 관여

하는 반응 등 두 가지로 분류할 수 있다. 이종원자가 친핵체로 관여하는 반응의 예로 팔라듐 촉매 존재 하에 할로젠화 방향족 화합물과 알코올의 CO 첨가반응에 의한 에스테르계 화합물의 합성방법<sup>5</sup>, 상압의 일산화탄소 존재하에 일차 또는 이차 아민과 할로젠화 방향족 화합물의 반응에 의한 아미드계 화합물의 합성방법<sup>6-8</sup>이 있으며, 최근에 고압의 일산화탄소 존재하에 할로젠화 방향족 화합물과 이차 아민의 반응으로  $\alpha$ -ketoamide류<sup>9-11</sup>, 알코올과의 반응에 의한  $\alpha$ -ketoester계 화합물<sup>12</sup>의 합성방법이 발표되었다. 또한 Tanaka 등에 의한  $\alpha$ -hydroxy acid계 화합물의 합성방법<sup>13</sup> 등이 있

다. 한편 동중원자 즉 탄소가 친핵체로 작용하는 CO 첨가반응의 예는 요오드화 비닐 화합물과 tin 화 비닐 화합물의 팔라듐 촉매 존재 하에 CO 첨가반응에 의한 divinylketone 계 화합물<sup>14</sup> 및 arylvinylketone 계 화합물<sup>15</sup>의 합성이 보고되었다. 그리고, 본 연구실에서는 팔라듐 촉매를 이용한 CO 첨가반응을 통한 arylvinylketone 및 arylvinyl  $\alpha$ -diketone 류의 합성방법<sup>16</sup>이 발표된 바 있다. 앞의 반응 예는 모두 불포화성 케톤류의 합성방법으로 불포화성 화합물이 동중친핵체로 이용되는 반응이다. 따라서, 본 연구에서는 팔라듐 촉매를 이용한 아릴 화합물의 커플링반응<sup>17,18</sup>에 이용된 바 있는 diethylmalonate 를 새로운 동중친핵체로 하여 일산화탄소 존재 하에 요오드화 방향족 화합물과의 팔라듐 촉매를 이용한 CO 첨가 커플링반응을 통하여 골격구조 내에  $\beta$ -ketoester 구조를 포함하여 항균제<sup>19</sup>, 진통제<sup>20</sup> 및 특이한 pyrasoline-5-one 구조를 갖는 aminimide 합성<sup>21</sup>에 유용한 diethylbenzoylmalonate 유도체를 합성하였고, 아울러 최적 합성조건을 규명하고자 한다.

## 실 험

**시약.** 반응에 사용된 시약 중 chlorobenzene, bromobenzene, iodobenzene (Tokyo kasei Co.), 3-iodotoluene, 4-iodoanisole, 4-iodonitrobenzene, 4-iodotoluene, 3-iodobenzoic acid (Aldrich Chem. Co.), diethylmalonate (Fluka), 일산화탄소 (Union Carbide Co.) tributylamine, triethylamine, (BDH Chem. Co.) MgO, CaO, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> (Junsei Chem. Co.) 등은 특급 시약을 구입하여 그대로 사용하였고, 용매로 사용된 *n*-hexane, DMF, DMSO, diethylether 및 acetone 등은 일급시약을 구입하여 정제한 후 사용하였다. 촉매로 이용한 palladium(II) chloride, palladium(II) acetate (Aldrich Chem. Co.)는 특급시약을 구입하여 그대로 사용하였고, 그 외의 dichlorobis(triphenylphosphine)palladium(II)<sup>22</sup>, dichlorobis(acetonitrile)palladium<sup>23</sup>(II) 및 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)<sup>24</sup> 등은 문헌에 따라 합성하

여 사용하였다.

**측정.** 핵자기공명 스펙트라는 tetramethylsilane 을 내부 표준물질로 하여 Varian Model S-60T spectrometer 를 사용하여 얻었고, 적외선 분광 분석 스펙트라는 Nicolet 5-DX FT IR spectrophotometer 를 사용하여 얻었다. 녹는점 측정은 Fisher-Johns Electrothermal Melting point Apparatus 로 했으며 온도보정은 하지 않았다. TLC 분석은 미리 코팅된 silica gel plates (0.2 mm 60F 254, E. Merck) 를 사용하였고, 컬럼크로마토그래피에는 silica gel (kiesel gel 60, 70~230 mesh, E. Merck) 를 사용하였다.

### Diethylbenzoylmalonate 유도체의 일반적인 합성

**상압반응.** Diethylbenzoylmalonate 의 합성 방법을 대표적인 반응의 예로 제시하였다.

마그네틱 바를 넣은 100 ml 의 1구 플라스크에 질소기류하에서 0.013 g (1 mol%) 의 dichlorobis(acetonitrile)palladium(II), 10 ml 의 DMF, 1.02 g (5 mmol) 의 iodobenzene, 1.12 g (7 mmol) 의 diethylmalonate 및 0.84 g (15 mmol) 의 CaO 를 넣고 플라스크 내부를 일산화탄소로 여러번 흘린 다음 일산화탄소를 채운 풍선을 septum 과 주사바늘을 사용하여 연결하고 반응온도 50 °C 에서 72 시간 동안 반응시킨다. 반응의 완결을 TLC 로 확인한 후 일산화탄소를 제거시키고 반응혼합물을 상온으로 냉각시켜 10% -HCl 수용액을 서서히 적가시켜 중화시킨 다음 에테르로 3회 추출한다. 유기용매층을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후 감압 하에서 에테르를 제거시킨 다음 점성이 있는 액상을 컬럼크로마토그래피로 분리하여 순수한 diethylbenzoylmalonate 0.63 g (48.0%) 를 얻었다.

Diethylbenzoylmalonate : <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ ppm 0.96 (t, *J* = 7 Hz, 6H), 3.98 (q, *J* = 7 Hz, 4H), 5.09 (s, 1H), 6.85~7.93 (m, 5H) IR (KBr) 1742, 1705 cm<sup>-1</sup>

**가압반응.** Diethyl 4-methoxybenzoylmalonate 의 합성방법을 대표적인 반응의 예로 제시하였다. 마그네틱 바를 넣은 100 ml 의 스텔레스스틸 고압반응기에 0.013 g (1 mol%) 의 dichlor-

obis(acetonitrile) palladium(II), 10 ml of DMF, 1.17 g (5 mmol) of 4-iodoanisole, 1.12 g (7 mmol) of diethylmalonate 및 0.84 g (15 mmol) of CaO를 넣고 교압반응기 내부를 일산화탄소로 여러번 흘린 다음 상온에서 일산화탄소를 10기압으로 교압반응기에 충전시킨 후 반응 온도 50°C에서 120시간 동안 반응시킨다. 이 이후의 workup 과정은 상압에서의 과정과 동일한 방법으로 처리하여 순수한 diethyl 4-methoxybenzoylmalonate 0.62 g (42.0%)을 얻었다.

Diethyl 4-methoxybenzoylmalonate: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δppm 1.06 (t, J=7 Hz, 6H), 3.75 (s, 3H), 4.16 (q, J=8 Hz, 4H), 5.31 (s, H), 6.85 (d, J=9 Hz, 2H), 7.82 (d, J=9 Hz, 2H)

IR (KBr) 1740, 1700 cm<sup>-1</sup>

mp 170~173°C

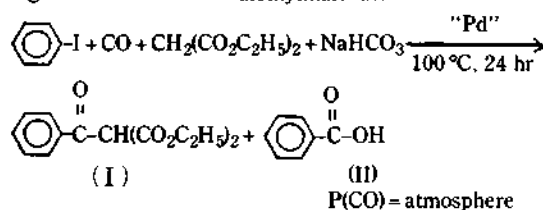
### 결과 및 고찰

요오드화 방향족 화합물과 diethylmalonate와의 일산화탄소 존재 하에 팔라듐 촉매를 이용한 CO 첨가 커플링반응을 실시한 결과 CO 첨가반응 후 커플링반응이 진행되어 다양한 치환체를 갖는 β-ketoester 계의 화합물인 diethylbenzoylmalonate 유도체를 비교적 좋은 수득률로 합성할 수 있었으며, 그 반응식은 아래와 같이 표시할 수 있다.

이와 같은 새로운 경로의 CO 첨가 커플링반응을 통한 diethylbenzoylmalonate 유도체의 최적 합성조건을 규명하기 위하여 촉매의 종류 및 그의 양, 용매, 염기, 반응온도 및 CO의 압력 등에 따른 반응성 및 영향을 검토하였다. 상압의 일산화

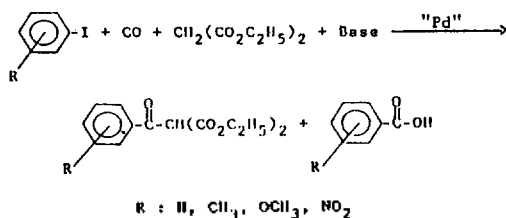
탄소 존재 하에 반응온도 100°C에서 용매로 DMF 10 ml, 3 당량의 NaHCO<sub>3</sub> 중에서 iodobenzene과 diethylmalonate와의 CO 첨가 커플링반응을 다양한 리간드를 지닌 palladium complex를 촉매로 사용하여 반응에 미치는 촉매의 영향을 검토한 결과를 Table 1에 제시하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이 모든 촉매가 활성을 나타냈으나, 화합물 구조상 비극성을 띠어 극성용매 중에서 균일상을 형성하지 못하리라고 추측된 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) 및 일반적으로 비닐화 반응 촉매계로 알려진 palladium(II) acetate를 사용했을 경우 촉매활성이 비교적 떨어져 diethylbenzoylmalonate가 낮은 수득률로 얻어졌다. 한편 촉매활성을 지니는 팔라듐 이가 촉매 중 dichlorobis(acetonitrile)palladium(II)를 사용한 경우 가장 좋은 수득률로 diethylbenzoylmalonate를 합성할 수 있었다(entry 4, Table 1). 그러나, 촉매량을 두배로 늘려 CO 첨가 커플링반응을 실시했을 때, 오히려 생성물 (I)의 수득률은 감소하는 것으로 나타났다(entry 5). 이는 TLC 확인 결과 목적물과 다른 R<sub>f</sub>값을 갖는 생성물이 나타난 것으로 보아 확인되지 않은

Table 1. Effect of catalysts on the carbonylative coupling of iodobenzene and diethylmalonate



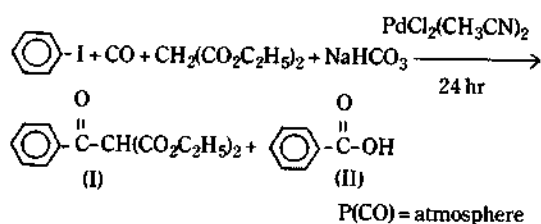
Entry	Catalyst	Product (% yield) <sup>b</sup>	
		(I)	(II)
1	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	28	20
2	Pd(OAc) <sub>2</sub>	7	8
3	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	8	8
4	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	36	15
5 <sup>c</sup>	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	30	18

<sup>a</sup>General condition: 5 mmol of iodobenzene, 7 mmol of diethylmalonate, 15 mmol of NaHCO<sub>3</sub>, 0.05 mmol of catalyst, 10 ml of DMF. <sup>b</sup>% Yield of isolated product. <sup>c</sup>0.1 mmol of Pd catalyst was used.



Scheme 1.

Table 2. Effect of solvents on the carbonylative coupling reaction<sup>a</sup>

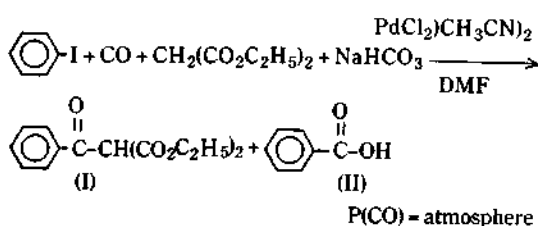


Entry	Solvent	Reaction Temp.(°C)	Products(% yield) <sup>b</sup> (I)	(II)
1	NONE	100	0	0
2	Benzene	80	0	0
3	THF	72	0	0
4	Acetone	58	trace	0
5	DMSO	100	30	10
6	DMF	100	36	15

<sup>a</sup>General condition: 5 mmol of iodobenzene, 7 mmol of diethylmalonate, 15 mmol of NaHCO<sub>3</sub>, 0.05 mmol of PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>, 10 ml of solvent. <sup>b</sup>% Yield of isolated product.

부반응이 촉진된 것으로 생각된다. 그리고, 좋은 촉매 활성을 가진 dichlorobis(acetonitrile)palladium(II)를 촉매로 이용하여 용매의 종류에 따른 수득률의 변화를 Table 2에 제시하였다. Table 2에 표시된 바와 같이 용매를 사용하지 않는 경우, 또는 *n*-hexane, THF와 같은 비극성 용매를 각 용매의 끓는점까지 가열시켜 반응을 진행시켰으나 생성물 (I)을 얻을 수 없었다(entry 1~3, Table 2). 또한, 약한 극성을 띠는 acetone을 사용하므로 흔적량만의 diethylbenzoylmalonate를 얻었다(entry 4). 그러나, 극성이 강한 DMSO, DMF와 같은 용매 중에서 CO 첨가 커플링반응은 잘 진행되었으며, 특히, DMF를 사용한 경우 가장 좋은 수득률로 diethylbenzoylmalonate를 얻었다(entry 6). 또한, 앞에서 확인된 가장 적합한 촉매 및 용매조건 하에서 반응온도에 따른 생성물 (I)의 반응성 및 수득률을 Table 3에 나타내었다. CO 첨가 커플링반응은 상온에서도 진행되었으나, 느린 반응속도로 iodobenzene의 전환률은 낮아 생성물 (I)의 수득률은 낮았다(entry 1, Table 3). 한편 반응온도 50°C에서 diethylbenzoylmalonate의 수득률이

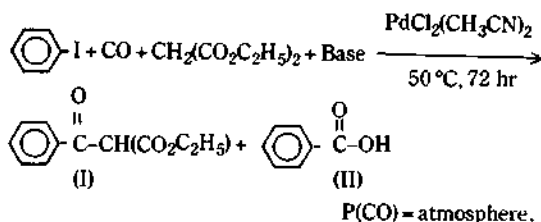
Table 3. Effect of temperature on the carbonylative coupling reaction<sup>a</sup>



Entry	Reaction Time(hr)	Reaction Temp.(°C)	Product (% yield) <sup>b</sup> (I)	(II)
1	100	r.t	10	trace
2	72	50	40	9
3	24	100	36	15
4	24	150	21	23

<sup>a</sup>General condition; 5 mmol of iodobenzene, 7 mmol of diethylmalonate, 15 mmol of NaHCO<sub>3</sub>, 10 ml of DMF, 0.05 mmol of PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>. <sup>b</sup>Yield of isolated product.

Table 4. Effect of bases on the carbonylative coupling reaction<sup>a</sup>

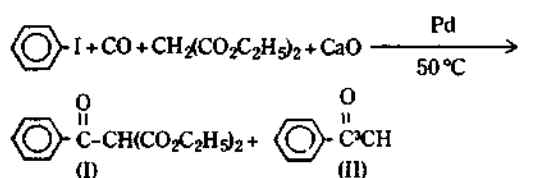


Entry	Base	Product(% yield) <sup>b</sup> (I)	(II)
1	<i>n</i> -Et <sub>3</sub> N	0	0
2	<i>n</i> -Bu <sub>3</sub> N	0	0
3	Pyridine	0	0
4	NaHCO <sub>3</sub>	40	9
5	CaO	48	13
6	MgO	trace	10
7	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	35	17

<sup>a</sup>General condition; 5 mmol of iodobenzene, 7 mmol of diethylmalonate, 15 mmol of base, 10 ml of DMF, 0.05 mmol of PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>. <sup>b</sup>% Yield of isolated product.

가장 좋았으나 반응온도 100°C, 150°C로 높였을 때 생성물 (I)의 수득률은 감소되었다(entry 3, 4). 이는 팔라듐 촉매가 열적으로 불안정하여 다소 촉매활성이 저하되기 때문인 것으로 생각된다.

Table 5. Effect of pressure on the Carbonylative Coupling reaction<sup>a</sup>




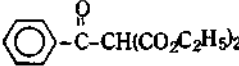
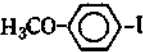
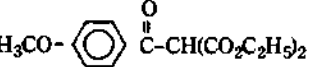
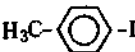
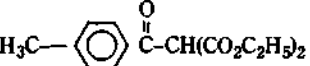
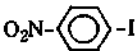
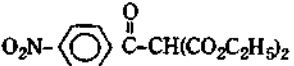
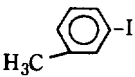
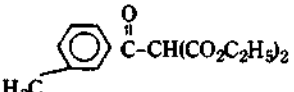

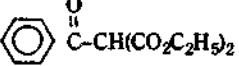
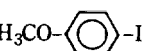
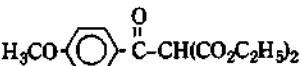
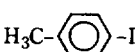
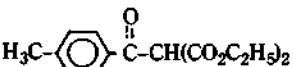
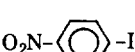
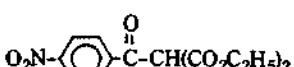
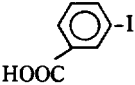
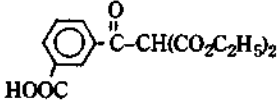
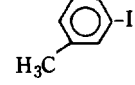
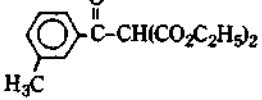
Entry	Catalyst	P(CO) (atm)	Product(% yield) <sup>b</sup>	
			(I)	(II)
1	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	1	48	13
2	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	5	51	15
3	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	10	64	16
4	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	33	25
5	Pd(OAc) <sub>2</sub>	10	10	14

<sup>a</sup>General condition; 5 mmol of iodobenzene, 7 mmol of diethylmalonate, 15 mmol of CaO, 10 ml of DMF, 0.05 mmol of Pd catalyst. <sup>b</sup>% Yield of isolated product.

그리고, 부산물인 benzoic acid의 생성원인은 확인되지 않았지만 반응 중에 무기염기와 diethylmalonate의 산-염기반응으로 생성된 물이 acylpalladium complex와 반응하여 생성되는 것으로 benzoic acid의 수득률은 반응온도가 높을수록 높았다. 일반적으로 팔라듐 촉매 반응에서 염기의 작용은 팔라듐 원촉매를 CO 첨가반응의 활성촉매로 알려진 염가의 팔라듐 촉매로 전환시키는 것으로 diethylbenzoylmalonate의 합성에 미치는 영향을 검토하여 Table 4에 제시하였다. CO 첨가 커플링 반응에 triethylamine, tributylamine, pyridine과 같은 입체장애를 받는 유기염기를 사용한 경우, Table 4에 나타난 바와 같이 생성물 (I)을 얻을 수 없었으며 (entry 1~3, Table 4) 무기염기를 사용하므로 반응은 순조롭게 진행되었으며, 특히, CaO를 사용한 경우 가장 좋은 수득률로 diethylbenzoylmalonate를 얻었다 (entry 5). 다음은 일산화탄소의 압력에 따른 영향으로 촉매인 dichlorobis(acetonitrile)palladium(II)를 이용하여 CO 첨가 커플링반응에 있어서 생성물 (I)의 수득률 및 반응에 미치는 영향을 검토하여 Table 5에 나타내었다. 가압의 일산화탄소 존재 하에 팔라듐 촉매를 이용한 CO

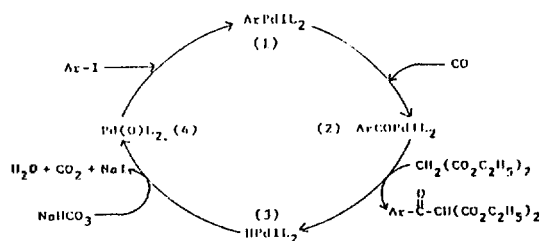
첨가 커플링반응에서 일산화탄소가 이 중 첨가된 생성물을 얻을 것으로 기대하였으나, 수득하지 못하였고, Table 5에 나타난 바와 같이 diethylbenzoylmalonate의 수득률은 일산화탄소의 압력이 증가할수록 증가됨을 알 수 있었다 (entry 1-3, Table 5). 그러나 촉매로 dichlorobis(triphenylphosphine)palladium(II)나 palladium(II)acetate를 사용한 경우 일산화탄소의 상압, 가압 모두 수득률은 좋지 않았으며, 일산화탄소의 가압에 따른 수득률의 증가도 크게 나타나지 않았다. 그리고, iodobenzene을 이용하여 얻어진 CO 첨가 커플링반응의 최적조건을 요오드화 방향족 화합물과 diethylmalonate의 CO 첨가 커플링반응을 상압 또는 10기압의 일산화탄소 존재 하에 실시한 바 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 또한, 위의 반응에서 얻어진 diethylbenzoylmalonate 유도체의 측정된 물리적 성질, <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼 데이터 및 IR 스펙트럼 데이터를 Table 7에 나타내었다. Table 6에 나타난 바와 같이 iodobenzene의 경우와 마찬가지로 다른 작용기를 가진 요오드화 방향족 화합물도 일산화탄소의 압력의 증가에 따라 각 생성물의 수득률이 증가됨을 알 수 있었다. 한편, 작용기 내에 비공유 전자쌍을 갖는 4-iodoanisole, 3-iodobenzoic acid는 산소 원자가 palladium complex와의 배위로 인한 촉매활성의 저하로 다른 요오드화 방향족 화합물에 비해 반응성이 낮아 수득률이 낮은 것으로 생각된다 (entry 2, 7, 10, Table 6). 그러나, 강한 전자 흡인성을 띠는 니트로기를 갖는 4-nitroiodobenzene의 경우 일산화탄소의 상압, 가압 모두 가장 좋은 수득률로 diethyl 4-nitrobenzoylmalonate를 얻었다 (entry 4, 9). 또한 할로젠화 방향족 화합물 중 chlorobenzene 및 bromobenzene에 대해서도 동일한 반응조건하에서 CO 첨가 커플링반응을 실시하였으나, 반응이 진행되지 않았다. 이는 이들의 산화성 첨가(oxidative addition)의 반응성이 iodobenzene의 경우보다 크게 떨어지는 것으로 생각된다. 마지막으로 diethylmalonate를 새로운 친핵제로 이용한 CO 첨가 커플링반응의 메카니즘은 일산화탄소 첨가에 의한 amide 및 ester류의 반응 메카니즘과 유사하게 진행되는 것

Table 6. Carbonylative coupling of aryl iodide and diethylmalonate<sup>a</sup>

Entry	Aryl Iodides	Reaction Time(hr)	P(CO) (atm)	Product (% yield) <sup>b</sup>
1		72	1	 (48)
2		120	1	 (35)
3		72	1	 (47)
4		72	1	 (66)
5		96	1	 (40)
6		72	10	 (58)
7		120	10	 (42)
8		72	10	 (58)
9		72	10	 (73)
10		120	10	 (35)
11		96	10	 (65)

<sup>a</sup>General condition: 5 mmol of aryl iodide, 7 mmol of diethylmalonate, 15 mmol of CaO, 10 ml of DMF, 0.05 mmol of PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>

으로 생각된다. 일반적으로 리간드를 지닌 팔라듐 촉매와 aryl iodide 의 예로 반응 메카니즘을 one catalytic cycle 로 하여 아래와 같이 나타내었다.



팔라듐 원촉매로부터 생성된 CO 첨가반응의 활성촉매인 영가의 팔라듐 촉매가 aryl iodide 와 산화성 첨가가 일어나 arylpalladiumiodide 가 생성되고 (1) 기체상태의 일산화탄소가 palladium complex 에 배위된 후 팔라듐과 탄소간의 결합사이에 migratory addition 되어 반응 중간체로 aroylpalladiumiodide 가 생성된다 (2). 이 때 생성된 aroylpalladium complex 내의 카르보닐기가 친핵제인 diethylmalonate 와 반응하여 diethyl-

benzoylmalonate 가 환원성제거 (reductive elimination) 가 일어나 hydriopalladium complex 가 생성된다 (3). 생성된 hydriopalladium complex 는 다시 반응계 내에서 팔라듐 원촉매와 산으로 되며, 생성된 산이 무기염기에 의해 중화되는 과정 (4)으로 catalytic cycle 이 완결되는 것으로 생각된다.

## 결론

본 연구에서는 요오드화 방향족 화합물과 diethylmalonate 의 팔라듐촉매를 이용한 CO 첨가 커플링반응을 통하여 벤젠환 중에 다양한 작용기를 지닌  $\beta$ -ketoester 계 화합물인 diethylbenzoylmalonate 유도체를 비교적 좋은 수득률로 합성하였고 아울러 염기성 용액에서 쉽게 안정한 음이온을 형성하는 diethylmalonate 를 이용하여 새로운 합성 경로를 확인하였다. 이러한 CO 첨가 커플링반응은 촉매로 dichlorobis(acetonitrile) palladium (II) 를 사용하고 가압의 일산화탄소 존재 하에 염기로 3 당량의 CaO, 극성이 강한

Table 7. Physical properties,  $^1\text{H}$ NMR and IR spectral data of substituted benzoylmalonate

Compound	m.p.( $^{\circ}\text{C}$ )	$^1\text{H}$ NMR(ppm)	IR( $\text{cm}^{-1}$ )
	170-173	7.82(d, J = 9Hz, 2H), 6.85(d, J = 9Hz, 2H), 5.31(s, 1H) 4.16(q, J = 8Hz, 4H), 3.75 (s, 3H), 1.06(t, J = 7Hz, 6H) ( $\text{CDCl}_3$ )	1740 1700 (KBr)
	93-95	8.12-7.90 (m, 4H) 5.20(s, 1H) 4.13(q, J = 7Hz, 4H) 1.16(t, J = 7Hz, 6H) ( $\text{DMSO-d}_6$ )	1726 1780 (KBr)
	61-63	7.73(d, J = 9Hz, 2H), 7.60(d, J = 8Hz, 2H), 5.16(s, 1H), 4.15(q, J = 7Hz, 4H), 2.30(s, 3H), 1.13(t, J = 7Hz, 6H) ( $\text{CDCl}_3$ )	1735 1698 (KBr)
		7.93-6.85(m, 5H), 5.09(s, 1H), 3.98(q, J = 7Hz, 4H) 0.96(t, J = 7Hz, 6H) ( $\text{CDCl}_3$ )	1742 1705
		7.46-6.96(m, 4H), 5.12(s, 1H), 4.05(q, J = 8Hz, 4H) 2.16(s, 3H), 1.06(t, J = 7Hz, 6H) ( $\text{CDCl}_3$ )	1738 1701
		12.85(s, 1H), 8.15-7.20(m, 4H), 5.15(s, 1H), 4.03(q, J = 7Hz, 4H), 1.02(t, J = 7Hz, 6H) ( $\text{DMSO-d}_6$ )	1740 1698

DMF 용매 중에서 가장 잘 진행됨을 알 수 있었다.

본 연구는 한국과학재단의 1988년도 기초연구비 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

### 인 용 문 헌

1. E. Negishi, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 340 (1982).
2. R. F. Heck, *Pure and Appl. Chem.*, **50**, 691 (1978).
3. H. A. Dieck, and R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1133 (1974).
4. P. E. Garrou, and R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4115 (1976).
5. J. T. Chen, and A. Seu, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1506 (1984).
6. A. Schoenberg, and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **39**, 3327 (1974).
7. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2712 (1972).
8. M. Mori, K. Chiba, and Y. Ban, *Heterocycles*, **6**, 1841 (1977).
9. M. Mori, K. Chiba, and Y. Ban, *J. Org. Chem.*, **43**, 1684 (1978).
10. F. Ozawa, H. Soyama, T. Yamamoto, and A. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3383 (1982).
11. T. Kobayashi, and M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.*, **C64**, 233 (1982).
12. T. Sakakura, H. Yamashita, T. Kobayashi, T. Hayashi, and M. Tanaka, *J. Org. Chem.*, **52**, 5733 (1987).
13. T. Kabayashi, T. Sakakura, and M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2721 (1987).
14. W. F. Goure, M. E. Wright, P. D. Davis, S. S. Labadie, and J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6417 (1984).
15. Y. Tamar, H. Ochiai, and Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3861 (1984).
16. J. I. Kim, and C. M. Ryu, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **8**, 246 (1987).
17. J. M. Oconnor, B. J. Stallman, W. G. Clark, A. Y. L. Shu, R. E. Spada, T. M. Stevenson and H. A. Dieck, *J. Org. Chem.*, **48**, 807 (1983).
18. J. Tsuji, I. Shimizu, I. Minami, and Y. Ohashi, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4809 (1982).
19. G. Klaus, Z. H. Joachim, and M. Karl, *Ger. Offen. DE* 3.142.854
20. O. Kazuo, T. Tafumi, and H. Takaji, *Chem. Pharm. Bull.*, **32**(3), 930 (1984).
21. M. Poji, and N. Bregant, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 5059 (1980).
22. M. R. Kharrash, R. C. Seyler, and F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 882 (1938).
23. P. J. Harrington, and L. S. Hegendus, *J. Org. Chem.*, **49**, 2657 (1984).
24. D. R. Coulson, *Inorg. Synth.*, **13**, 121 (1972).