

코발트 카르보닐을 촉매로한 할로겐화할로벤질의 선택적 모노-카르보닐화(I)

沈相結[†] · 鄭七燾 · 尹永柱 · 曹燦湜 · 禹柄元

경북대학교 공과대학 공업화학과

(1990. 8. 1 접수)

Cobalt Carbonyl Catalyzed Selective Mono-Carbonylation of Halobenzyl Halide(I)

Sang Chul Shim[†], Chil Hoon Doh, Young Zoo Yoon, Chan Sik Cho, and Byung Won Woo

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University Taegu 702-701

(Received August 1, 1990)

요 약. 할로벤질 할라이드의 위치선택적 카르보닐화에 대한 방법을 검토하였다. 할로겐화 페닐아세트산 알킬은 상압의 일산화탄소 촉매량의 코발트카르보닐, 염기 및 알코올 존재하에서 할로겐화 할로벤질의 벤질 부분 할라이드를 카르보닐화 함으로써 쉽게 합성된다. 염기는 생성물의 선택성에 결정적인 역할을 하며, NEt_3 가 사용된 염기 중에서 가장 좋았다.

ABSTRACT. A method for regioselective mono-carbonylation of halobenzyl halide is described. Alkyl halophenylacetate is easily prepared by carbonylating a benzylic halide of halobenzyl halide in the presence of catalytic amount of cobalt carbonyl, a base, and an alcohol under atmospheric pressure of carbon monoxide. The base plays a decisive role in the selectivity of product and NEt_3 is the best one among bases used.

서 론

카르보닐화 반응에 의해 할로겐화벤질을 대응하는 카르복실산 및 페닐아세트산 알킬 유도체로 합성하는 반응은 수많은 연구자들에 의해 수행되어 왔다. 대표적인 예를 열거해보면 Heck¹ 등을 촉매량의 $Pd-PR_3$ 와 삼차아민의 존재하에서 염화벤질, 일산화탄소 및 알코올을 100°C 또는 그 이하 온도에서 반응시켜 대응하는 에스테르를 40%의 수득률로 얻었다. Alper² 등은 상이동촉매반응조건($R_4N^+X^-$, NaOH, C_6H_6)과 $Co_2(CO)_8$ 또는 $Pd(PPh_3)_4$ 의 촉매 존재하에서 브롬화벤질을 상압의 일산화탄소 실온에서 반응시켜 대응하는 페닐아세트산을 높은 수득률로 얻었고, 최근엔 $Ni(CN)_2 \cdot 4H_2O$ 촉매와 촉진제인 $CeCl_3 \cdot 6H_2O$ 의 존재하 상이동 촉매 반응조건에서 염화벤질을 적용한 결과 높은 수득률로 생성물이 얻어짐을

보고하였다³. Foa 등은 동일조건에서 브롬화벤질 대신에 염화벤질을 적용해서 동일생성물을 얻었다. 동 연구자들은⁶⁻⁸ 상기조건에서 이차 할로겐화벤질을 적용한 결과 단일-카르보닐화 및 이중-카르보닐화의 삽입된 생성물과 환원 짝지움의 생성물이 얻어짐을 알았다. Sawicky⁹는 촉매량의 $Co_2(CO)_8$ 과량의 염기, Al_2O_3 등의 불균일 조건하에서 할로겐화벤질, 상압의 일산화탄소, 알코올을 실온에서 24 시간 반응시켜 대응하는 생성물 23~53%를 얻었다. Tustin¹⁰ 등은 $Fe(CO)_5$ 를 촉매로 K_2CO_3 존재하에서 브롬화벤질, 일산화탄소 및 메탄올과의 반응에서 페닐아세트산 메틸을 32~68%로 얻었으며, 상이동 촉매조건(BTEAC/hexane/NaOH)에서 $Fe(CO)_5$ 의 촉매를 사용하여 염화벤질, 일산화탄소 및 물이 존재하면 페닐아세트산을 낮은 수득률(32%)로 얻었

다. Periasamy¹¹ 등은 코발트염화물(CoCl_2)을 THF 용매 NaBH_4 존재에서 일산화탄소를 기포화하면 코발트 카르보닐 음이온이 생성되고 여기에 할로겐화벤질, NaOH 를 가하여 55°C , 상압의 일산화탄소에서 반응시키면 페닐아세트산이 좋은 수득률로 얻어졌고, Taqui Khan¹² 등은 Ru(IV)-EDTA 촉매를 사용하여 염화벤질, 일산화탄소, 에탄올을 반응시켜 페닐아세트산 에틸을 얻었으며, 용매를 물로하면 대응하는 산이 얻어졌다. 본 연구자^{13,14}들은 xylylenedihalide를 상이동촉매조건에서 Fe(CO)_5 를 촉매로 하여 dicarbonyl화, $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 촉매를 사용함으로써 mono-carbonyl화 생성물을 선택적으로 얻을 수 있음을 보고하였다.

이상과 같이 할로겐화벤질의 카르보닐화는 체계적으로 연구되었으나, 페닐고리에 할로겐이 치환된 할로겐화 할로벤질에 대해서는 연구가 거의 이루어지지 않고 있다. 할로겐화 할로벤질은 할로벤젠과 할로겐화벤질의 두 개의 다른 작용기가 존재하므로 위치선택적 카르보닐화가 일어날 수 있다. 본 연구에서는 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 촉매하에서 할로겐화 할로벤질의 할로겐화벤질 부분의 선택적 카르보닐화에 관해 상세히 검토하였음에 보고하려 한다. 아울러 일부는 다른 부분에 두고 중에 있다¹⁵.

실 험

시약 및 기기. 코발트 카르보닐($\text{Co}_2(\text{CO})_8$)은 Strem사 시약이며 각종 할로겐화 할로벤질류, 알코올류 및 각종 염기는 Aldrich사, Wako사에서 구입하여 사용하였다. 일산화탄소도 외부로부터 구입하여 사용하였다.

생성물의 확인은 Varian EM 360(60 MHz) 및 Bruker AM 300(300 MHz) spectrometer로 ^1H - 및 ^{13}C -NMR spectra를 얻었고, 적외선 분석은 JASCO A-202 double beam spectrophotometer를 GC-Mass는 Shimadzu QP-1000A Spectrometer로 행하였다. 반응물의 거동은 Shimadzu GC-3BT로 확인하였다.

파라브로모페닐아세트산 에틸의 실험과정을 대표적인 예로 한다. 50 ml의 3구 플라스크에 파라브로모브로모벤질(0.51g, 2 mmol), 무수-에탄올(20 ml), 트리에틸아민(0.7 ml, 5 mmol), 코발트 카르보

닐(0.034g, 0.1 mmol)의 혼합물을 상압의 일산화탄소, 상온에서 24시간 반응시켰다. 일산화탄소를 제거한 후 농축혼합물을 짧은 컬럼 크로마토그래피(SiO_2 , 5 cm, ether)로 여과하여 농축했다. 농축액을 박층 크로마토그래피(SiO_2 , ethylacetate/n-hexane = 1 : 10)로 분리해서 파라브로모페닐아세트산 에틸(0.433g, 89%)와 호모테레프탈산 이에틸(0.024g, 5%)을 얻었다. 그외 얻어진 생성물의 분석자료는 아래와 같다.

Ethyl o-bromophenylacetate(Exp. No. 1) : Colorless oil ; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ δ 1.15 (t, CH_3), 3.70(s, CH_2), 4.07(q, CH_2), 7.23(m, C_6H_4) ; Mass(m/e) 199(M^+ , rel. int., 0.04), 197(0.04), 171(1.00), 169(1.00), 163(0.81), 135(0.96), 90(0.45), 89(0.45) ; IR(ν_{CO}) 1738 cm^{-1} .

Ethyl-m-bromophenylacetate(Exp. No. 2) : Colorless oil ; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ δ 1.24 (t, 7 Hz, CH_3), 3.34(s, CH_2), 3.95(q, 7 Hz, CH_2), 7.20(m, C_6H_4) ; Mass(m/e) 244(rel. int., 0.17), 242(0.17), 171(1.00), 169(1.00), 119(0.17), 91(0.26), 90(0.53), 89(0.45), 46(0.09), 45(0.09) ; IR(ν_{CO}) 1735 cm^{-1} .

Ethyl-p-bromophenylacetate(Exp. No. 3) : Colorless oil ; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ δ 1.20 (t, CH_3), 3.44(s, CH_2), 4.09(q, CH_2), 7.21(dd, 18 Hz, 9 Hz, C_6H_4) ; Mass(m/e) 244(rel. int., 0.20), 242(0.20), 171(1.00), 163(1.00), 90(0.30), 89(0.30) ; IR(ν_{CO}) 1738 cm^{-1} .

Ethyl-o-chlorophenylacetate(Exp. No. 4) : Colorless oil ; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: δ 1.26 (s, CH_3), 3.65 (s, CH_2), 4.11(q, CH_2), 7.20(m, Ph) ; Mass(m/e) 200($\text{M}^+ + 2$, rel. int., 0.01), 198(0.02), 163(0.38), 127(0.32), 125(1.00), 89(0.32).

Ethyl-m-chlorophenylacetate(Exp. No. 4) : Colorless oil ; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: δ 1.23 (t, 7 Hz, CH_3), 3.50(s, CH_2), 4.15(q, 7 Hz, CH_2), 7.25(s, Ph).

Ethyl-p-chlorophenylacetate(Exp. No. 4) : Colorless oil ; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: δ 1.23 (t, 7 Hz, CH_3), 3.51(s, CH_2), 4.15(q, 7 Hz, CH_2), 7.32(s, Ph) ; Mass(m/e) 200($\text{M}^+ + 2$, rel. int., 0.07), 198(0.21), 127(0.32), 125(1.00), 89(0.20).

Methyl-o-bromophenylacetate(Exp. No. 9) : Co-

colorless oil; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ δ 3.60 (s, CH_3), 3.65(s, CH_2), 7.18(m, C_6H_4); Mass(m/e) 230(rel. int., 0.05), 228(0.05), 171(0.40), 169(0.40), 149(1.00), 121(0.11), 90(0.23), 89(0.23); IR(ν_{CO}) 1740 cm^{-1} .

Methyl-*p*-bromophenylacetate(Exp. No. 10):
Colorless oil; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ δ 3.47 (s, CH_2), 3.67(s, CH_3), 7.28(dd, 18 Hz, 9 Hz, C_6H_4); Mass(m/e) 230(M^+ , rel. int., 0.20), 228(0.20), 171(1.00), 169(1.00), 90(0.36), 89(0.36), 59(0.21), 31(0.04); IR(ν_{CO}) 1740 cm^{-1} .

***n*-Propyl *o*-bromophenylacetate(Exp. No. 11):**
Colorless oil; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ δ 0.88 (t, CH_3), 1.53 (h, CH_2), 3.63(s, CH_2), 3.97(t, CH_2), 7.17(m, C_6H_4); Mass(m/e) 199(M^+ , rel. int., 0.04), 197(0.04), 171(0.55), 169(0.55), 135(1.00), 90(0.30), 89(0.30); IR(ν_{CO}) 1736 cm^{-1} .

***n*-Propyl *p*-bromophenylacetate(Exp. No. 12):**
Colorless oil; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ δ 0.90 (t, CH_3), 1.60 (h, CH_2), 3.43(s, CH_2), 3.94(t, CH_2), 7.28(dd, 20 Hz, 8 Hz, C_6H_4); Mass(m/e) 258(M^+ , rel. int., 0.19), 256(0.19), 216(0.13), 214(0.13), 171(1.00), 169(1.00), 90(0.13), 89(0.13), 45(0.94); IR(ν_{CO}) 1737 cm^{-1} .

Iso-Propyl *o*-bromophenylacetate(Exp. No. 13):
Colorless oil; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ δ 1.16 (d, 2CH_3), 3.69(s, CH_2), 4.97(h, CH), 7.20(m, C_6H_4); Mass(m/e) 199(M^+ , rel. int., 0.01), 197(0.01), 177(0.18), 171(0.34), 169(0.34), 135(0.45), 90(0.21), 89(0.21); IR(ν_{CO}) 1730 cm^{-1} .

Iso-Propyl *p*-bromophenylacetate(Exp. No. 14):
Colorless oil; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ δ 1.16 (d, 2CH_3), 3.40(s, CH_2), 4.90(h, CH), 7.23(dd, 18 Hz, 8 Hz, C_6H_4); Mass(m/e) 258(M^+ , rel. int., 0.24), 256(0.24), 171(1.00), 169(1.00), 90(0.18), 89(0.18); IR(ν_{CO}) 1733 cm^{-1} .

***n*-Butyl *o*-bromophenylacetate(Exp. No. 15):**
Colorless oil; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ δ 0.89 (t, 7.3 Hz, CH_3), 1.33(h, 7.4 Hz, CH_2), 1.59(q, 6.6 Hz, CH_2), 3.76(s, CH_2), 4.11(t, 6.6 Hz, CH_2), 7.30(m, C_6H_4); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 13.4(CH_3), 16.9(CH_2), 30.4(CH_2), 41.5(CH_2), 64.6(CH_2), 124.8, (C_2 of C_6H_4),

127.3(C_5 of C_6H_4), 128.6(C_6 of C_6H_4), 131.3(C_4 of C_6H_4), 132.5(C_3 of C_6H_4), 134.2(C_1 of C_6H_4), 170.3(COO); Mass(m/e) 199(rel. int. 0.01), 197(0.01), 192(0.01), 190(0.22), 171(0.31), 169(0.31), 136(0.07), 135(1.00), 91(0.11), 90(0.28), 89(0.28), 57(0.61), 41(0.82).

***n*-Butyl *p*-bromophenylacetate(Exp. No. 16):**
Colorless oil; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ δ 0.90 (t, CH_3), 1.33 (h, CH_2), 1.58(q, CH_2), 3.54(s, CH_2), 4.08(t, CH_2), 7.16(dd, 18 Hz, 8 Hz, C_6H_4); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 13.5(CH_3), 18.9(CH_2), 30.4(CH_2), 40.6(CH_2), 64.7(CH_2), 120.9(C_4 of C_6H_4), 130.8(C_2 of C_6H_4), 131.4(C_3 of C_6H_4), 133.0(C_1 of C_6H_4), 170.9(COO); Mass(m/e) 272(M^+ , rel. int., 0.11), 270(0.11), 216(0.20), 214(0.20), 171(0.68), 169(0.68), 90(0.30), 89(0.30), 58(1.00); IR(ν_{CO}) 1735 cm^{-1} .

***t*-Butyl *o*-bromophenylacetate(Exp. No. 17):**
Colorless oil; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ δ 1.35 (s, 3CH_3), 3.53(s, CH_2), 7.13(m, C_6H_4); Mass(m/e) 216(rel. int., 0.004), 214(0.004), 199(0.03), 197(0.03), 191(0.04), 90(0.15), 89(0.15), 57(1.00).

***t*-Butyl *p*-bromophenylacetate(Exp. No. 18):**
Colorless oil; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ δ 1.33 (s, 3CH_3), 3.36(s, CH_2), 7.15(dd, 18 Hz, 8 Hz, C_6H_4).

결과 및 고찰

상압의 일산화탄소 분위기 하, 실온에서 염기, 촉매량의 코발트 카르보닐 및 알코올의 혼합물에 할로젠화 할로벤질을 가하여 24시간 반응시키면 할로젠자리가 카르보닐화된 생성물인 할로젠화 페닐 아세트산 알킬, A($\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$); 호모프탈산 이 알킬, B($\text{RO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$); (알콕시메틸)벤조산 알킬, C($\text{RO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OR}$)와 카르보닐화 반응이 일어나지 않는 알콕시메틸할로벤젠, D($\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OR}$) 등이 얻어졌다.

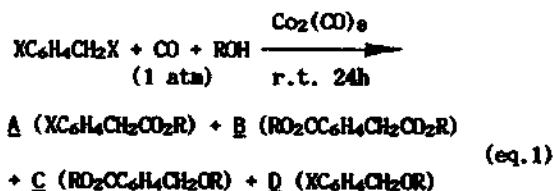


Table 1. Optimum conditions for carbonylation of halo-benzyl halide and ethanol^a

Exp. No.	Base	Product	Yield ^b (%)
1	NEt ₃	<i>o</i> -BrPhCH ₂ CO ₂ Et	92
		<i>o</i> -EtO ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Et	tr
2	NEt ₃	<i>m</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Et	87
		<i>m</i> -EtO ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Et	tr
3	NEt ₃	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Et	89
		<i>p</i> -EtO ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Et	5
4	NEt ₃	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Et	33
		<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Et	40 ^c
		<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Et	79 ^d
		<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Et	78 ^d
5	NaOH	<i>p</i> -EtO ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ OEt	49
		<i>p</i> -EtO ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Et	7
		<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ OEt	3
6	K ₂ CO ₃	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Et	51
		<i>p</i> -EtO ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Et	27
7	Ca(OH) ₂	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ COOEt	51
8	NaOEt	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ COOEt	18
		<i>p</i> -EtO ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Et	9
		<i>p</i> -EtO ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ OEt	11
		<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ OEt	14

^a XC₆H₄CH₂X (X=Cl, Br) (2.0 mmol), base (5 mmol), Co₂(CO)₈ (0.1 mmol), CO (1 atm), EtOH (20 ml), r.t., for 24h. ^b Isolated yield. ^c 50°C ^d 60°C.

이들 생성물 중에 A를 선택적으로 합성하기 위하여 에탄올을 모델화 하여 반응조건을 조사한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 나타난 바와 같이 염기의 종류에 따라 생성물의 선택성에 영향을 크게 주었다. 여러 종류의 염기 즉 NEt₃, NaOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂ 및 NaOEt 중에서 NEt₃가 가장 효과가 좋았다(Exp. Nos. 1~3). 그러나 여러 연구자가 행한 할로젠화벤질의 카르보닐화에 NEt₃를 염기로 적용한 예는 없음을 주목하고 있다.

염기로서 NEt₃를 사용하여 오르토-, 메타- 및 파라-브롬화브로모벤질을 상기반응조건에 적용한 결과 대응하는 A 물질, 즉 오르토-브롬화브로모벤질로부터 92%, 메타로부터 87% 및 파라로부터는 89%로써 높은 수득률로 얻을 수 있었다. 이 반응에서 B 물질은 오르토, 메타로부터는 흔적량만이 확인되었으며, 파라로부터는 약 5% 정도 얻을 수 있었다(Exp.

Nos. 1~3). 이들 반응에서는 치환기의 입체장애는 전혀 작용하지 않음을 보여주고 있다. 상기의 동일 조건에 파라-염화클로로벤질을 적용한 결과 반응성이 크게 떨어짐을 쉽게 알 수 있었다. 온도에 따라 생성물의 수득률이 변화함을 보여 주는 데 실온에서 A는 33%, 50°C에선 40%이고 60°C에서 79%를 얻을 수 있었고, 이는 브롬화 화합물에 비해 예상된 결과이다¹⁶. 60°C에서 메타-염화클로로벤질로부터는 78%, 오르토-염화클로로벤질로부터는 55%의 수득률로 얻을 수 있었다(Exp. No. 4). 염기종의 영향을 조사하기 위해 NEt₃ 이외의 염기에 대해서는 파라-브롬화브로모벤질로 국한했다. NaOH의 경우는 A는 얻어지지 않고, B는 7%, C가 49%, D가 3%로 얻어졌다(Exp. No. 5). K₂CO₃를 사용했을 경우는 A가 51%로 비교적 좋은 수득률이 얻어졌고 B도 27% 얻어짐으로 카르보닐화에 적합했다(Exp. No. 6). Ca(OH)₂는 A가 51%로 다른 생성물은 확인하지 못했다. 다른 염기에 비해 선택성이 아주 우수했다(Exp. No. 7). NaOEt 염기를 사용했을 경우 네가지 생성물이 동시에 얻어져 위치 선택적 카르보닐화 반응에는 적용 불가능한 염기임을 알 수 있었다(Exp. No. 8). 그러나 각종 염기의 영향에 대한 차이점은 현재로서는 정확히 알 수 없다. 오르토-, 파라-브로모벤질브로미드를 염기로서 NEt₃, 일산화탄소(1기압), 상온, 반응시간은 24시간으로 고정하고 각종 알코올을 반응시켜 얻은 결과는 Table 2에 나타내었다.

오르토-브롬화브로모벤질과 에탄올의 조합에서는 A가 77%, B가 19% 얻어졌고 파라-물질에서도 오르토와 거의 동일한 수득률인 A가 79%, B가 18% 얻어졌다(Exp. Nos. 9~10). *n*-프로판올의 경우 오르토는 A가 85%인 반면, B는 흔적량 밖에 확인 할 수 없었고, 파라의 경우는 A가 88%, B는 역시 흔적량만 확인 되었다(Exp. Nos. 11~12). 이소프로판올의 경우는 이성질체인 *n*-프로판올 보다 수득률이 높아 오르토는 A가 95%, B는 흔적량, 파라의 경우 A는 90%, B는 역시 흔적량만이 확인 되었다. 이러한 결과는 치환기의 입체장애는 고려되지 않았다(Exp. Nos. 13~14). *n*-부탄올의 경우 오르토는 A가 93%, B는 흔적량, 파라는 A가 94%, B는 흔적량이었다. 이러한 경우는 정량적 반응이라 합성 화학에 많은 적용이 될 것이다. 그러나 *t*-부탄올의

Table 2. Cobalt-Catalyzed carbonylation of bromobenzyl bromide in the presence of NEt_3 -ROH^a

Exp. No.	Alcohol	Product	Yield ^b
9	CH ₃ OH	<i>o</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Me	77
		<i>o</i> -MeO ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Me	19
10	CH ₃ OH	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Me	79
		<i>p</i> -MeO ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ Me	18
11	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	<i>o</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ ^{<i>i</i>} Pr	85
		<i>o</i> - ^{<i>i</i>} PrO ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ ^{<i>i</i>} Pr	tr
12	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ ^{<i>i</i>} Pr	88
		<i>p</i> - ^{<i>i</i>} PrO ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ ^{<i>i</i>} Pr	tr
13	iso-C ₃ H ₇ OH	<i>o</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ ^{<i>i</i>} Pr	95
14	iso-C ₃ H ₇ OH	<i>o</i> - ^{<i>i</i>} PrO ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ ^{<i>i</i>} Pr	tr
15	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ ^{<i>i</i>} Pr	90
		<i>p</i> - ^{<i>i</i>} PrO ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ ^{<i>i</i>} Pr	tr
16	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	<i>o</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ ^{<i>n</i>} C ₄ H ₉	93
		<i>o</i> - ^{<i>n</i>} C ₄ H ₉ O ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ ^{<i>n</i>} C ₄ H ₉	tr
17	<i>t</i> -C ₄ H ₉ OH	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ ^{<i>n</i>} C ₄ H ₉	94
		<i>p</i> - ^{<i>n</i>} C ₄ H ₉ O ₂ CC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ ^{<i>n</i>} C ₄ H ₉	tr
18	<i>t</i> -C ₄ H ₉ OH	<i>o</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ ^{<i>n</i>} C ₄ H ₉	19
		<i>o</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ H	42
18	<i>t</i> -C ₄ H ₉ OH	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ ^{<i>n</i>} C ₄ H ₉	23
		<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ H	19

^a BrC₆H₄CH₂Br (2.0 mmol), NEt₃ (5 mmol), Co₂(CO)₈ (0.1 mmol), CO (1 atm), ROH (20 ml), r.t., for 24h.

^b Isolated yield.

경우는 덜 치환된 이소프로판올이나 직쇄 알코올과는 달리 오르토는 A가 19%로 낮은 수득률을 증과 동시에 현재의 결과와는 전혀 다른 생성물인 오르토-브롬화페닐아세트산(*o*-BrC₆H₄CH₂COOH)이 42%로 얻어졌다. 파라의 경우도 A가 23%인 반면 파라-프롬화 페닐아세트산이 19% 얻어졌다. 결과만으 해석하면 bulky기에 따른 입체장애가 작용하는 것이 야난가 추측된다. 이러한 반응에 대한 생성 메카니즘은 여러 연구자들^{1,8,10}에 의해 제안되었다. Co₂(CO)₈이 염기에 의해 코발트 사카르보닐음이온 (Co(CO)₄⁻)이 생성되고, 알킬 또는 알릴 할라이드와 반응해서 반응중간체로서 알킬 또는 알릴 코발트 카르보닐 음이온이 되고, 친핵시약인 알코올과 반

응해서 대응하는 에스테르가 생성되는 것으로 알려져 있다. 할로젠화 할로벤질의 할로-아릴(XC₆H₄CH₂X) 자리의 선택적 카르보닐화와 두 할로자리(X-C₆H₄CH₂-X)의 비스-카르보닐화(*bis*-carbonylation)도 계속 연구 중에 있다.

본 연구는 유기반응센터의 지원과 연구자 중 일인 (C.H. Doh)의 박사학위 지원 연구비에 의해 이루어졌음을 감사한다.

인 용 문 헌

1. A. Schenberg, I. Bartoletti, and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **39**, 3318 (1974).
2. H. Alper and H. des Abbayes, *J. Organomet. Chem.*, **134**, C11 (1977).
3. H. Alper, K. Hashem, and J. Heveling, *Organometallics*, **1**, 775 (1982).
4. I. Amer and H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 927 (1989).
5. L. Cassar and M. Foa, *J. Organomet. Chem.*, **134**, C15 (1977).
6. F. Francalanci and M. Foa, *J. Electroanal. Chem.*, **232**, 59 (1982).
7. M. Foà and F. Francalanci, *J. Mol. Cat.*, **41**, 98 (1987).
8. F. Francalanci, A. Gardano, and M. Foà, *J. Organomet. Chem.*, **282**, 277 (1985).
9. R. A. Sawicki, *J. Org. Chem.*, **48**, 5382 (1983).
10. G. C. Tustin and R. T. Hembre, *J. Org. Chem.*, **49**, 1761 (1984).
11. N. Satyanarayana and M. Periasamy, *Tetrahedron Lett.*, 2633 (1987).
12. M. M. Tagui, Khan, S. B. Halligudi, and S. H. R. Abdi, *J. Mol. Cat.*, **44**, 179 (1988).
13. S. C. Shim, W. H. Park, C. H. Doh, and H. K. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **9**, 61 (1988).
14. S. C. Shim, W. H. Park, C. H. Doh, and J. O. Baeg, *ibid.*, **9**, 185 (1988).
15. S. C. Shim, C. H. Doh, Y. Z. Youn, and B. Y. Woo, *Synlett*, submitted (1990).
16. M. Foà and F. Francalanci, E. Bencini, and A. Gardano, *J. Organomet. Chem.*, **285**, 293 (1985).