

## 트리플 데카 착물에서부터 Alkynes의 고리화 반응

嚴在國<sup>†</sup> · 朴英培 · 卞相仁 · 李 赫 · 郭永佑\* · 金泰正\*\*

계명대학교 화학과

\*경북대학교 화학과

\*\*경북대학교 공업화학과

(1990. 2. 11 접수)

## A Cyclization of Alkynes from Tripledecker Sandwichcomplexes

Jae-Kook Uhm<sup>†</sup>, Young-Bae Park, Sang-In Byun, Hyuk Lee,  
Young-Woo Kwak\*, and Tae-Jeong Kim\*\*

Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

\*Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

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

(Received February 11, 1991)

**요 약.** 트리플 데카 착물, bis( $\eta^6$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -( $\eta^6$ -2,3-dialkyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)dicobalt **1**을 합성하고, 이것을 출발물질로 하여 여기에 3-hexyne을 과량으로 반응시켰더니 두 종류의 sandwich 착물인 cyclopentadienyl( $\eta^6$ -2,3-dialkyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)cobalt **2**와 cyclopentadienyl( $\eta^6$ -hexaethyl benzene)cobalt **3**가 분리되었다. 착물 **3**은 실온에서 정제하는 동안 분해하여 3-hexyne의 고리화 반응 생성물인 hexaethyl benzene이 생성되었음을 확인하였다.

**ABSTRACT.** A tripledecker sandwichcomplex, bis( $\eta^6$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -( $\eta^6$ -2,3-dialkyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)dicobalt **1** was synthesized as a starting material. By the reaction of compound **1** with the excess 3-hexyne two kinds of sandwichcomplexes, cyclopentadienyl( $\eta^6$ -2,3-dialkyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)cobalt **2** and cyclopentadienyl( $\eta^6$ -hexaethyl benzene)cobalt **3** were separated. The complex **3** was decomposed during purifying at RT to give a cyclization product of 3-hexyne, hexaethyl benzene.

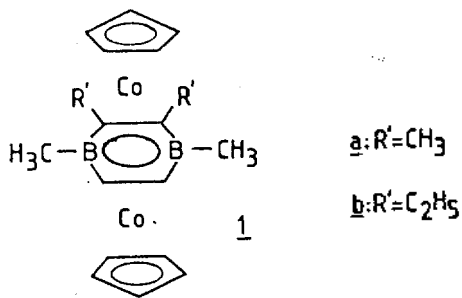
### 서 론

1940년대 W. Reppe 등에 의해 전이금속 착물을 촉매로 이용하여 acetylene류의 고리화 반응이 시도된 이래 이와 비슷한 연구가 계속 진행되었다. 최근에 와서 cyclopentadienyl(dicarbonyl)cobalt<sup>2</sup>를 촉매로한 alkynes의 고리화 반응<sup>3</sup>, 또 cyclopentadienyl bis(ethylene)cobalt(Jonas 시약)을<sup>4</sup> 출발물질로한 alkynes의 고리화 반응<sup>5</sup> 기타 sandwich 착물을 출발물질로나 촉매로 이용하여 alkynes의 고리화 반응에 대한 연구가 활발히 수행되어 왔다. 그렇지만 tripledecker 착물 이상의 multidecker 착

물을 출발물질로나 촉매로 이용하여 유기합성에 이용한 예는 아직 찾아 볼 수 없다.

1972년 H. Werner 등에 의해 최초로 tripledecker 착물이 합성된 이래<sup>6</sup>, W. Siebert 등에 의해 tetradeccker<sup>7</sup>, pentadeccker<sup>8</sup>, hexadeccker<sup>9</sup> 등의 oligodeccker<sup>10</sup>와 multidecker<sup>11</sup> 착물이 합성되었다. 이런 류의 multidecker 착물을 이용하여 alkynes의 고리화 반응 등을 시도하지 못했던 것은 이런 multidecker 착물을 합성하는데 많은 어려움이 있기 때문이라고 생각된다. 본 연구에서는 합성된 tripledecker 착물, bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -( $\eta^6$ -2,3-dialkyl-1,4-di-

methyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)dicobalt<sup>12</sup>, 1 을 분리 및 정제하고 여기에 alkynes를 작용시켜 새로운 유기 합성을 시도하고자 한다.



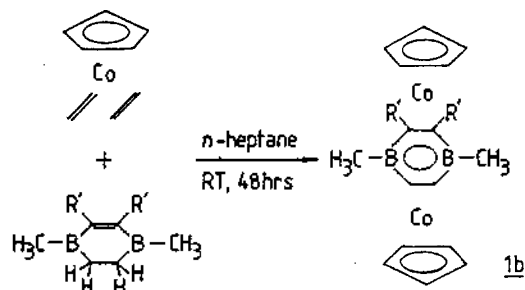
실 험

시약 및 기기. 본 실험에 사용된 시약류들, CoCl<sub>2</sub>, sodium, potassium, Al-분말, biscyclopentadiene, 2-butyne, 3-butyne, 무수 AlCl<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub> 등은 Aldrich, Strem, Fluka, Junsei사 제품이며, 여러 종류의 용매류도 Aldrich사 제품이었다. 또 건조제(drierite : 미국 W. A. Hammond사 제품)와 탈산제(BTS : 독일 BASF사 제품), 그리고 분리를 위해 사용된 silicagel 60, Kieselgel 60 G는 Merck사 제품을 사용하였다. 생성물을 확인하기 위해 사용된 기기는 Bruker AM 300(300MHz) 및 Bruker WP 80 SY (80 MHz) spectrometer를 이용하여 <sup>1</sup>H- 및 <sup>11</sup>B-NMR spectra를 얻었고, 또 Kratos MS 25 RFA spectrometer를 이용하여 mass spectra를, 그리고 원소분석은 Carlo Erba Elemental Analyzer CHNS-O, EA 1108을 이용하였다. 용접 측정은 영국제 Galen Kamp M. P. Apparatus로 하였다. 또 모든 반응은 이중 대기능(double manifold) 감압 장치로 된 Schlenk Technique에서 이루어졌다.

출발물질의 합성

2,3-Dialkyl-1,4-dimethyl-1,4-diboracyclohexa-2-ene의 합성. 두 가지 다른 합성법이 있으며 이미 발표된 방법을 따라 합성하였다<sup>14,15</sup>. Bis(η-cyclopentadienyl) cobalt(cobaltocene)는 J. F. Cordes의 방법에 따라 합성하였다<sup>16</sup>. Cobaltocene은 Jonas 시약을 합성하기 위한 출발물질이다. Cyclopentadienyl bis(ethylene) cobalt(Jonas 시약)는 Jonas의 방법에 따라 합성하였다<sup>4</sup>.

Tripledecker 착물 1의 합성. 250 ml Schlenk tube를 아르곤 가스로 치환시킨 후 Jonas 시약 5g (0.028 mol)과 2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-diboracyclohexa-2-ene 4.5 g(0.028 mol)을 넣고 공기가 들어가지 않도록 아르곤 가스를 불어 넣으면서 정제된 n-heptane 100 ml를 주입한다. 상온에서 교반하면서 48시간 반응시키면 반응용액이 오렌지색에서 녹색으로 변한다. 용매를 감압 제거한 후 정제된 petroleum ether(PE)로 추출하여 아르곤 기류하에서 충분히 건조된 silicagel판에 PE를 전개용매로 크로마토그래피를 하여 준다. 마지막 용리되는 진한 녹색 띠를 회수하여 진하게 농축시켜 -25°C에서 재결정하여 얻어지는 결정질을 생성물로 하였다.



수율 : 1.25 g(22%)

<sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-NMR : 상자성(paramagnetic)

EI-mass spectrum : m/e : 408(M<sup>+</sup>), 284[(M-CpCo)<sup>+</sup>], 189[(Cp<sub>2</sub>Co)<sup>+</sup>], 160[(ligand)<sup>+</sup>], 65(Cp<sup>+</sup>), 59(Co<sup>+</sup>)

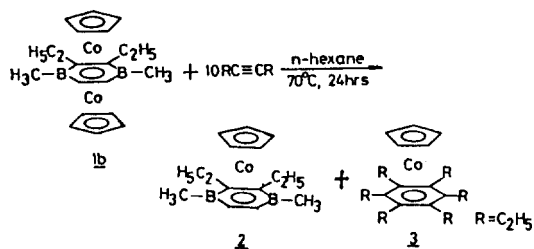
원소 분석결과 : 분자식 및 분자량 : C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>B<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> (407.9)

원소	계산치(%)	측정치(%)
C	58.82	58.78
H	6.86	6.95

결과 및 고찰

Tripledecker 착물 1과 3-hexyne과의 반응. 화합물 1은 불활성 가스 속에서 수분이 존재하지 않을 때 실온에서도 비교적 안정하다. 그렇지만 이런 상태에서 장시간 두면 서서히 분해하여 그 색깔이 검은색으로 변한다. Alkyl기가 methyl기인 1a 화합물은 -20°C의 저온에서도 서서히 분해한다. 따라서 비교적 안정한 1b 화합물을 출발물질로 하였다. 착물

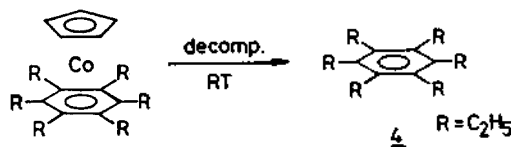
**1b** 0.8 g (1.96 mmol)과 10배 mol비의 3-hexyne 2.28 ml (1.64 g)을 혼합하고 70 ml의 n-hexane을 용매로 상온에서 24시간 반응시켰다.



진한 녹색의 반응 용액이 녹색으로 변할 때 이 용액을 silicagel판 크로마토그래피로 분리하여 두 종류의 sandwich 착물 2와 3을 얻었다. 착물 2는 18개의 원자가 전자(valence electron, VE)를<sup>17</sup> 가져 실온에서 불활성 가스 하에 비교적 안정함을 알 수 있었다. 이 화합물의 NMR spectrum 결과는 boron 원자에 결합된 두 methyl기가 1.02 ppm에서 singlet로 나타났고, methine 수소는 4.87 ppm에 역시 singlet로, 또 cyclopentadienyl은 3.96 ppm에 singlet로 나타났다. 그리고 이 화합물의 <sup>11</sup>B-NMR은 BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O를 기준물질로 했을 때 24.7 ppm에 나타났다. 이 값은 boron 원자의 4좌(tetradentate) 배위된 전형적인 결합을 말해주고 있다<sup>18</sup>.

화합물 2의 <sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 4.87(s, 2) 3.96(s, 5) 2.10(q, 4) 1.18(t, 6) 1.02(s, 6) <sup>11</sup>B-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 24.7 ppm. 화합물 2의 수율: 0.148 g (26%)

다른 한 종류의 착물 3은 실온에서 판 chromatography로 분리할 때 불안정하였다. 처음 용리되는 오렌지 색의 띠를 완전히 모아서 농축하여 실온에서 48시간 방치하였다. 이 용액으로부터 백색의 hexaethyl benzene 4를 얻었다. n-hexane에 재결정하였더니 수율은 88 mg (40%)였다. 한편 같은 실험을 하여 -20°C 이하의 저온에서 chromatography를 하여 -30°C의 저온에서 보관하였더니 오렌지 색의 판상 결정이 얻어졌다. 수율은 0.336 g (41%). NMR로 실온에서 확인하는 가운데 서서히 hexaethyl benzene의 peak가 나타났다. 착물 3은 20개의 원자가 전자를 가져 상자성이다. 이미 문헌<sup>4,5</sup>에서 유사한 실험에 의해 이와 같은 화합물이 확인되었고, 또 오렌지색 판상 결정을 취하여 실온에서 측정된 용점이 99~105°C였는데 이는 착물 3이 분해하여 혼



합물로 된 것으로 생각되었다.

화합물 4는 백색 결정이며 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 용매에 녹여 NMR로 확인하였다. δ값으로 1.13과 2.66 ppm에 triplet과 quartet의 피크가 나타났다. 화합물 2의 mass spectrum 결과는 다음에 나타내었다.

2의 EI-Mass spectrum: m/e: 284(M<sup>+</sup>), 160 [(ligand)<sup>+</sup>], 124[(CpCo)<sup>+</sup>] 65(Cp<sup>+</sup>), 59(Co<sup>+</sup>)

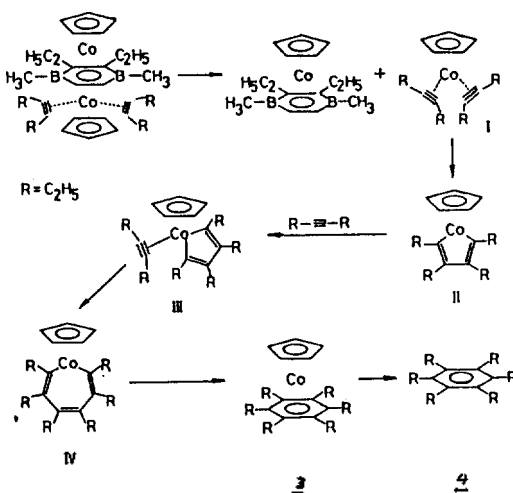
화합물 4의 원소 분석결과: 분자식 및 분자량: C<sub>18</sub>H<sub>30</sub> (246.435)

원소	계산치(%)	측정치(%)
C	87.73	87.70
H	12.37	12.70

각 화합물들의 용점과 색깔:

화합물	용점(°C)	색깔
1	203	녹색
2	126	황갈색
3	실온에서 일정치 없음	오렌지색
4	129(문헌치와 일치)	백색

**반응 mechanism.** 출발물질로 사용된 tripledecker 착물에 비해 alkynes가 mol 비로 과량을 사용하였기 때문에 다음과 같은 Scheme 1을 생각할 수



트리플 데카 착물에서 Alkynes의 고리화반응

Scheme 1.

있다<sup>3-5</sup>. 식 [II]는 [I]보다 금속의 산화 상태가 2 단위 높은 상태이다. 이를 산화 짝반응(oxidative coupling)이라고 하며, 이 화합물은 다시 alkynes의 첨가반응이 일어나서 [III]의 상태를 거친 후, cobalt cycloheptatriene[IV]의 중간 생성물이 된 후 고리화 반응 생성물 4의 반응경로를 생각할 수 있다.

### 결 론

리간드 2,3-dialkyl-1,4-dimethyl-1,4-diboracyclohexa-2-ene과 Jonas 시약을 반응시켜 트리플 데카 착물, bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -( $\eta^6$ -2,3-dialkyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)dicobalt 1을 합성하고, 이것을 출발물질로 하여 3-hexyne을 과량으로 반응시켰다. 두 종류의 sandwich 착물, cyclopentadienyl( $\eta^6$ -2,3-diethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)cobalt 2와 cyclopentadienyl(hexaethyl benzene)cobalt 3을 분리하였다.

화합물 3은 실온에서 정제하는 동안 분해하여 3-hexyne의 고리화 생성물인 hexaethyl benzene을 얻을 수 있었다. 이 반응은 트리플 데카 착물을 출발물질로 하여 유기합성에 이용한 한 가지 예이며, 또 그 반응 mechanism도 조사하였다.

본 연구는 한국학술진흥재단 1988년도 자유공모 과제 학술연구조성비와 한국과학재단(Grant No. 88-0304-04)의 지원에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

### 인 용 문 헌

- (a) W. Reppe, *Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und des Kohlenoxyds*, Springer Verlag, New York, 1949; (b) W. Reppe, O. Schlichtung, K. Klager, and T. Toepel, *Liebig Ann. Chem.*, **560**, 104(1948).
- (a) E. O. Fischer and Jira, *Z. Naturforsch. Teil B* **10**, 355(1955); (b) T. S. Piper, F. A. Cotton, and G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 165(1955).
- (a) K. Peter C. Vollhardt and Russel L. Lillard III, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 399(1977); (b) Raymond L. Funk and K. Peter C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5483(1977); (c) K. Peter C. Vollhardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 539(1984).
- (a) K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krueger, and Y. H. Tsay, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 550(1979); (b) K. Jonas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 716(1983).
- (a) K. Jonas, E. Deffense, and Habermann, *Angew. Chem.*, **95**, 729(1983); (b) U. Koelle and B. Fuss, *Chem. Ber.*, **119**, 116(1986); (c) H. Boennemann, *Angew. Chem.*, **97**, 264(1985).
- (a) H. Werner and A. Salzer, *Synth. Inorg. Metall. Org. Chem.*, **2**, 239(1972); (b) H. Werner and A. Salzer, *Angew. Chem.*, **84**, 949(1972); (c) H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **65**, 248(1974).
- (a) W. Siebert and W. Rothermel, *Angew. Chem.*, **89**, 346(1977); (b) W. Siebert, W. Rothermel, C. Boehle, C. Krueger, and D. J. Brauer, *Angew. Chem.*, **91**, 1014(1979).
- M. W. Whitely, H. Pritzkow, U. Zenneck, and W. Siebert, *Angew. Chem.*, **94**, 464(1982).
- T. Kuhlmann and W. Siebert, *Z. Naturforsch. Teil B* **40**, 167(1985).
- T. Kuhlmann, Ph. D. Dissertation, Univ. Heidelberg(1985).
- W. Siebert, *Angew. Chem.*, **97**, 924(1985).
- J. k. Uhm and W. Siebert, *unpublished result*
- M. Schuetze, *Angew. Chem.*, **70**, 697(1958).
- J. k. Uhm, H. Roemich, H. Wadepohl, and W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B* **43**, 306(1988).
- J. k. Uhm, D. Hu, U. Zenneck, H. Pritzkow, and W. Siebert, *J. Kor. Chem. Soc.*, **34**, 490(1990).
- J. F. Cordes, *Chem. Ber.*, **95**, 3084(1962).
- N. V. Sidgwick, *Trans. Faraday Soc.*, **19**, 469(1923).
- (a) H. Noeth and B. Wrackmeyer, *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Heidelberg 1978; (b) J. k. Uhm, Ph. D. Dissertation, Univ. Heidelberg(1987).