

1,4-디클로로-1,4-디메톡시부탄을 이용한 카르바졸의 합성

鄭鳳永* · 裴德鍾 · 陳政一 · 李承達†

고려대학교 이과대학 화학과

† 육군사관학교 교수부 화학과

(1992. 3. 20. 접수)

The Carbazole Synthesis From 1,4-Dichloro-1,4-dimethoxybutane

Bong Young Chung*, Duck Jong Bae, Jung-Il Jin, and Seung Dal Lee†

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

† Department of Chemistry, Korea Military Academy, Seoul 139-242, Korea

(Received March 20, 1992)

요 약. 1,4-Dichloro-1,4-dimethoxybutane과 일차 아민 또는 아미드를 약 염기성인 Amberlyst A-21 resin 존재하에서 반응시켜 N-치환된 피롤을 합성하였으며, 이 피롤 화합물에 1,4-dichloro-1,4-dimethoxybutane를 다시 반응시켜 N-치환된 카르바졸을 합성하였다.

ABSTRACT. N-Substituted pyrroles were synthesized from 1,4-dichloro-1,4-dimethoxybutane and primary amines or amide in the presence of Amberlyst A-21 resin. Further reaction of these N-substituted pyrroles with 1,4-dichloro-1,4-dimethoxybutane gave N-substituted carbazoles in moderate yields.

서 론

카르바졸은 몰타르의 안트라센유에서 발견된 헤테로고리 화합물로서 특히 N-vinylcarbazole을 중합 반응시켜 얻은 poly(N-vinylcarbazole)은 열적, 광화학적 전도성 중합체로 많은 관심을 끌어왔다. 카르바졸을 합성할 수 있는 방법은 약 1세기 전부터 이미 알려져 왔으나² 최근 Kashima 등은 2,5-dimethoxytetrahydrofuran과 1차 아민을 물-벤젠 혼합용매에서 반응시켜 한 단계 반응으로 카르바졸을 합성할 수 있는 방법을 발표하였으며³, 기체 크로마토그래피 방법으로 피롤과 인돌이 중간 생성물로 얻어짐을 밝힌 바 있다. 또한 피롤이 2,5-dimethoxytetrahydrofuran으로부터 얻어질 수 있음도 보고된 바 있다⁴. 따라서 본 연구에서는 2,5-dimethoxytetrahydrofuran과 화학적으로 동등하나 반응성이 훨씬 클 것으로 기대되는 1,4-dichloro-1,4-dimethoxybutane⁵을 사용하여 이 반응에서 필연적으로 거치게 되는 피롤 생성물^{6,7}을 먼저 합성하고 이로부터 카르바졸을 합성하는 단계적 합성방법과 Kashima 방

법과 유사한 한 단계 반응으로 카르바졸을 합성하는 방법을 사용하여 그 결과를 서로 비교 검토하고자 하였다.

실 험

기기 및 시약

녹는 점은 electrothermal M.P. apparatus로 측정하였으나 보정하지는 않았으며 ¹H-NMR 스펙트라는 내부 표준물질로서 TMS를 사용하여 Varian EM 360A (60 MHz) spectrometer로 얻었으며 IR 스펙트라는 Perkin-Elmer 710B spectrophotometer를 이용하여 얻었으며 polystyrene film의 1601 또는 1028 cm⁻¹ 띠로 보정하였다. Tlc는 실리카겔 60F₂₅₄을 바른 유리판을 이용하였으며 tlc spot은 요오드 증기 또는 자외선으로 확인하였다. 판 크로마토그래피의 충전물질로는 실리카겔(Activity III, 70~230 mesh)을 사용하였다. 실험에 사용한 시약은 주로 Aldrich, Merck, Fluka, Junsei, Hayashi, Osaka 제품이었으며, 필요한 경우에는 알려진 방법에 따라

정제하여 사용하였다.

N-Phenylpyrrole의 합성 (대표적 합성법)

0 °C, 질소분위기 하에서 건조된 dichloromethane 10 ml에 aniline 0.5 ml(5.0 mmol)와 Amberlyst A-21 resin(5.0 g)을 가하고 10분 동안 교반시킨 후 1,4-dichloro-1,4-dimethoxybutane 1.0 g(5.3 mmol)을 천천히 가한다. 10분 후 얼음 중탕을 제거하고 1시간 더 교반한 후 finesintered glass filter로 여과하고 용매를 감압 제거하여 관 크로마토그래피로 정제하면 고체상의 N-phenylpyrrole이 0.6 g(수득율 80%) 얻어졌다. mp. 56~58 °C(lit.⁷ 58~60 °C), ¹H-NMR(CDCl₃) δ 6.34(t, 2H), 6.90~7.25 ppm(m, 5H).

N-Benzylpyrrole⁴: 수득율 85%, ¹H-NMR(CDCl₃) δ 5.10(s, 2H), 6.20(t, 2H), 6.82(t, 2H), 7.12~7.52 ppm(m, 5H).

N-Benzoylpyrrole⁵: 수득율 76%, ¹H-NMR(CDCl₃) δ 6.21(t, 2H), 7.12(t, 2H), 7.26~7.73 ppm(m, 5H).

N-(Carbomethoxymethyl)pyrrole⁸: 수득율 72%, ¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.75(s, 3H), 4.56(s, 2H), 6.13(t, 2H), 6.52 ppm(t, 2H).

N-Phenethylpyrrole⁸: 수득율 82%, ¹H-NMR(CDCl₃) δ 2.78(t, 2H), 3.76(t, 2H), 6.15(t, 2H), 6.58(t, 2H), 6.82~7.58 ppm(m, 5H).

N-Phenylpyrrole로부터 N-Phenylcarbazole의 합성 (대표적 합성법)

0 °C, 질소분위기 하에서 건조된 dichloromethane 10 ml에 N-phenylpyrrole 0.72 g(5.0 mmol)과 1,4-dichloro-1,4-dimethoxybutane 2.4 g(13 mmol)을 순서대로 가한다. 30분 후 얼음 중탕을 제거하고 한 시간 더 교반한 다음 용매를 감압 제거하고 관 크로마토그래피로 정제하면 고체상의 N-phenylcarbazole이 0.44 g(수득율 35%) 얻어졌다. mp. 96~98 °C(lit.⁸ 95~97 °C), ¹H-NMR(CDCl₃) δ 7.38~7.92(m, 11H), 8.25~8.43 ppm(m, 2H).

N-Benzylcarbazole: 수득율 30%, ¹H-NMR(CDCl₃) δ 5.47(s, 2H), 6.89~7.56(m, 11H), 8.12~8.24 ppm(m, 2H).

N-Phenethylcarbazole: 수득율 32%, ¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.08(t, 2H), 4.53(t, 2H), 6.93~7.73(m, 11H), 8.08~8.23 ppm(m, 2H).

N-(carbomethoxymethyl)carbazole: 수득율 26

%, ¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.75(s, 2H), 5.08(s, 2H), 7.25~7.56(m, 6H), 8.13~8.35 ppm(m, 2H).

N-Benzoylcarbazole: 수득율 28%, ¹H-NMR(CDCl₃) δ 7.07~7.52(m, 11H), 8.16~8.35 ppm(m, 2H).

일차 아민으로 부터 한 단계 반응에 의한 Carbazole의 합성

실험 3과 유사하나 1,4-dichloro-1,4-dimethoxybutane을 5당량 사용하고 실온에서 두 시간 이상 반응시켰다. 그러나 합성된 carbazole의 수득율은 10% 미만이었다.

결과 및 고찰

2,5-Dimethoxytetrahydrofuran에 일차 아민을 반응시켜 피롤 화합물을 합성하거나⁴ 더 나아가 카르바졸을 합성하는³ 방법은 이미 Kashima 등에 의하여 보고된 바 있다. 그러나 이들의 반응에서는 산이나 수용액, 또는 고온을 이용하였으므로 반응에 상당한 제한을 받고 있다. 따라서 본 연구에서는 2,5-dimethoxytetrahydrofuran 보다 반응성이 클 것으로 기대되는 1,4-dichloro-1,4-dimethoxybutane을 순수한 유기용매에서 일차 아민이나 일차 아미드와 실온에서 반응시켜 N-치환된 피롤이나 카르바졸을 합성하고자 하였다. 1,4-Dichloro-1,4-dimethoxybutane은 2,5-dimethoxytetrahydrofuran에 trimethylsilyl chloride를 반응시켜 합성할 수 있으며,⁵ 일차 아민과 반응시키면 피롤 화합물이 생성됨이 보고된 바 있다.⁷

일차 아민 혹은 아미드를 dichloromethane에 녹인 후 약알칼리성의 Amberlyst A-21 resin을 가하고 1,4-dichloro-1,4-dimethoxybutane을 천천히 가하면 거의 정량적으로 피롤 화합물을 얻을 수 있었으며 관 크로마토그래피로 정제하면 피롤의 수득율은 72~85% 이었다(Table 1 참조). Amberlyst A-21 resin을 사용한 것은 아민이 반응도중 HCl염으로 존재하는 것을 방지하기 위해서였으며 이때 N-치환된 피롤이 생성되었음은 C-2 및 C-3 위치의 수소 peak가 ¹H-NMR 스펙트럼에서 각각 6~7 ppm에서 특징적인 triplet로 나타나는 것으로 확인하였다.

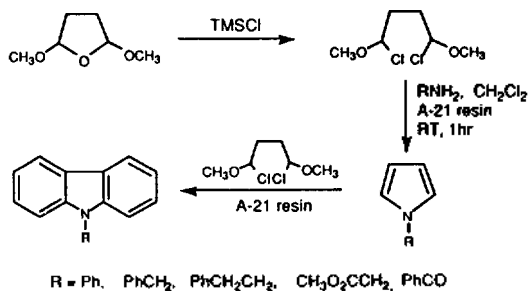
피롤 화합물은 C-2 및 C-3 위치에서 친전자성

Table 1. Synthesis of N-substituted pyrroles and carbazoles

R	Yield (%) ^a of pyrroles	Yields (%) ^a of carbazoles
Ph	80	35
PhCH ₂	85	30
PhCH ₂ CH ₂	82	32
CH ₃ O ₂ CCH ₂	72	26
PhCO	76	28

^aIsolated by column chromatography.

치환 반응을 쉽게 일으킨다. 따라서 합성한 피롤에 1,4-dichloro-1,4-dimethoxybutane을 다시 반응시키므로써 기대했던 N-치환된 카르바졸을 얻을 수 있었다. 그러나 합성된 카르바졸의 수득율은 Table 1에서 보는 바와 같이 보통이었다. 합성된 N-치환된 카르바졸의 ¹H-NMR 스펙트럼을 살펴보면 C-1 및 C-8 위치의 수소가 8~9 ppm에서 특징적으로 나타나고 있으며 카르바졸 자체가 특유의 형광 현상을 나타내므로 쉽게 확인할 수 있었다.



또한 1,4-dichloro-1,4-dimethoxybutane에 일차 아민이나 아미드를 반응시켜 N-치환된 카르바졸을 직접 합성하는 반응은 성공적이지 못하였으며 수득

율은 10% 미만이었다. 이와 같은 현상은 N-치환된 피롤이 쉽게 이합체화하거나 또는 중합체화하기 때문에 반응이 중간 단계에서 경쟁적으로 일어난 결과로 판단된다. 따라서 이 반응의 수득율을 높이기 위한 연구를 계속하고 있다.

이 연구는 1990년 교육부 기초과학연구소 학술 조성연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. N. Campbell and B. M. Barclay, *Chem. Rev.*, **40**, 359 (1947).
2. (a) H. Graeke and F. Ullman, *Ann.*, **16**, 291 (1986); (b) A. H. Kelly and D. H. Mcleod, *Can. J. Chem.*, **43**, 296 (1965); (c) M. Kuroki and V. Tsunashiba, *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 709 (1981).
3. C. Kashima, S. Hibi, T. Maruyama, and Y. Omote, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2131 (1986).
4. P. Nedenskov, N. Elming, J. T. Nielsen, and N. Clauson-Kaas, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 17 (1955).
5. T. H. Chan and S. D. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 1225 (1983).
6. S. D. Lee, M. A. Brook, and T. H. Chan, *ibid.*, 1569 (1983).
7. T. H. Chan and S. D. Lee, *J. Org. Chem.*, **48**, 3059 (1983).
8. "Catalogue of Handbook of Fine Chemicals", Aldrich Chem. Co., 1990.
9. (a) H. A. Potts and G. F. Smith, *J. Chem. Soc.*, 4018 (1957); (b) G. F. Smith, *Adv. Heterocyclic Chem.*, **2**, 287 (1963).