

## Tricarbonyl(2-methyl-1-phenylpentadienyl)iron(+1) 양이온의 반응성

陳明鍾\* · 崔興植

인하대학교 공과대학 화학공학과  
 (1994. 9. 1 접수)

### Reactivity of Tricarbonyl(2-methyl-1-phenylpentadienyl)iron(+1) Cation

Myung-Jong Jin\* and Heung-Sik Choi

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea  
 (Received September 1, 1994)

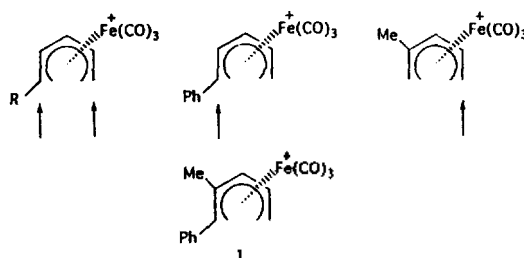
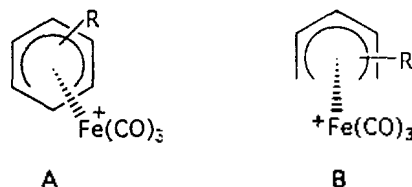
**요 약.** Tricarbonyl(2-methyl-1-phenylpentadienyl)iron(+1) hexafluorophosphate 양이온이 hexafluorophosphoric acid를 사용한 tricarbonyl(4-methyl-5-hexadien-1-ol)iron의 양성자 첨가반응에 의해 얻어졌다. 그 양이온과 H<sub>2</sub>O, dimethyl cuprate, diphenylacetylenyl cuprate, 그리고 cyclohexanone의 enolate와의 반응은 그것들에 대응하는 ( $\eta^4$ -1,3-diene)Fe(CO)<sub>3</sub>를 형성시켰다. 친핵체의 공격에 있어서의 위치 선택성은 주로 입체효과의 결과인 것으로 보인다.

**ABSTRACT.** Tricarbonyl(2-methyl-1-phenylpentadienyl)iron(+1) hexafluorophosphate cation was prepared by the protonation of tricarbonyl(4-methyl-5-hexadien-1-ol)iron with hexafluorophosphoric acid. Reaction of the cation with water, dimethyl cuprate, diphenylacetylenyl cuprate, and enolate of cyclohexanone gave the corresponding ( $\eta^4$ -1,3-diene)Fe(CO)<sub>3</sub>. The regioselectivity for the nucleophilic attack appears to be predominantly the result of steric effect.

#### 서 론

(Tricarbonyl)cyclohexadienyliron(+1) 양이온 A는 쉽게 합성되어질 수 있고 친핵체들과의 반응시 우수한 입체선택성과 위치 선택성을 나타냄으로 해서 이를 이용한 유기합성들이 많이 이루어져 왔다. A로부터 Tylosin<sup>2</sup>과 Carbomycin B<sup>3</sup>와 같은 복잡한 분자들의 합성이 그 대표적인 예라 하겠다.

선택성(regioselectivity)을 나타내야 바람직할 것이다. 따라서 양이온 B와 친핵체와의 반응에서 치환체에 따른 위치 선택성에 관한 연구가 우선적으로 행해져 왔다. 그러한 반응에서 친핵체의 위치 선택성(C1:C5)은 그 위치에서의 “ $\delta^+$ ” 전하의 안정화 효과(additional charge effect)와 입체 효과(steric effect)의 지배를 받는 것으로 다음과 같이 보고된 바 있다.



이에 반하여 (tricarbonyl)pentadienyliron(+1) 양이온 B에 관한 연구는 비교적 최근에 이루어지고 있다<sup>4-6</sup>. 이러한 양이온의 이용이 유기합성에 있어서 유용한 방법론이 되기 위해서는 반응시 우수한 위치

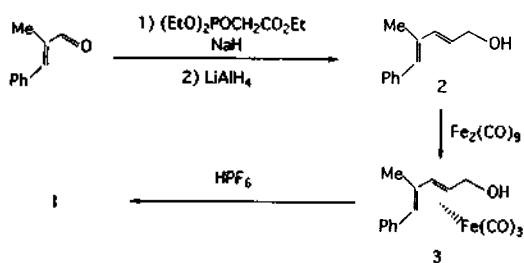
1-Alkylpentadienyliron(+1)에 dimethyl sodiomalonate와 같은 친핵체가 공격할 때 alkyl기의 입

체효과와 부분전하의 안정화 효과가 비슷하게 나타남으로 해서 위치 선택성이 보이지 않는다. 반면에 1-phenylpentadienyliron(+1)의 경우에 친핵체의 도입 위치는 C1이 되는데 이것은 phenyl기에 의한 입체효과보다 C1에 안정한 "δ+" 전하를 띠을 수 있는 효과가 크기 때문이다<sup>5</sup>.

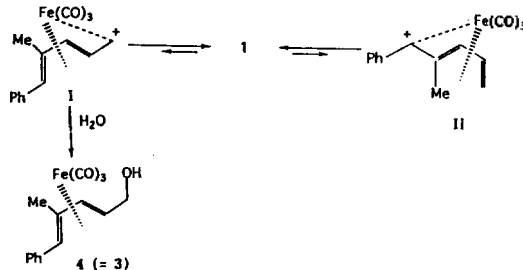
2-Methylpentadienyl iron(+1)과 친핵체와의 반응에 있어서 C5 위치로만 친핵체가 도입되는 이유는 C2 위치의 methyl기가 강한 입체장애를 유발하여 C1으로의 친핵체 도입은 어렵기 때문인 것으로 이해되며 C1에도 alkyl기가 존재할 경우는 그 입체효과는 더 커질 것이다<sup>6</sup>. 본 연구실에서는 methyl 치환체와 phenyl 치환체가 서로 상반된 위치방향 효과를 미칠 수 있는 2-methyl-1-phenylpentadienyl-iron(+1) I과 치환체의 반응에 있어서의 위치 선택성은 상당히 흥미있으리라 보고 이에 관한 연구를 수행하였다.

### 결과 및 고찰

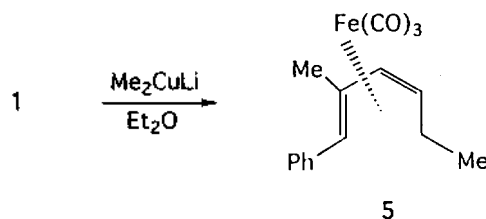
**Tricarbonyl(2-methyl-1-phenylpentadienyl)iron (+1) 양이온 1의 합성.** Iron(+1) 양이온 1은 dienol 2를 dienol 착물 3으로 변환시킨 후 강산과 반응시켜 비교적 용이하게 얻어낼 수 있다<sup>7</sup>. 아래에서 보여주는 바와 같이 α-methyl-trans-cinnamaldehyde와 diethylphosphonate(NaH/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)의 축합반응과 계속해서 LiAlH<sub>4</sub>로의 환원반응을 통해 4-methyl-5-phenyl-2,4-pentadien-1-ol 2를 쉽게 얻을 수 있었으며<sup>8</sup>, dienol 2를 benzene 용매하에서 Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>와 반응시켜 3을 제조했다. Dienol 착물 3을 acetic anhydride-ether 용액하에서 hexafluorophosphoric acid에 작용시킨 후 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>-ether에 침전시켜 원하는 2-methyl-1-phenylpentadienyliron(+1) 1을 합성해 냈다.



**Tricarbonyl(2-Methyl-1-phenylpentadienyl)iron (+1) 양이온 1과 친핵체와의 반응.** 1과 물의 반응은 C5 위치로만 도입되어지는 우수한 위치 선택성을 나타냄으로 해서 한가지 dienol 착물 4만을 생성시켰다. 물과 같이 약한 친핵체는 U-type보다는 S-type의 transoid 양이온과 반응하는 것으로 보고된 바 있는데<sup>9</sup>, 친핵체의 위치 선택도는 가능한 두가지 transoid 양이온 I과 II의 상대적인 안정도의 차에 의해 결정된다고 볼 수 있다. 따라서 4만이 얻어진 이유는 endo methyl기와 C5 위의 H 사이의 입체장체가 크게 작용하고 있는 II보다는 더 안정한 I과 물이 반응했기 때문이라 여겨진다. 얻어진 화합물은 모체 dienol 착물 3과 동일한 NMR signals을 나타내기 때문에 이 화합물의 구조를 쉽게 확인할 수 있었다.

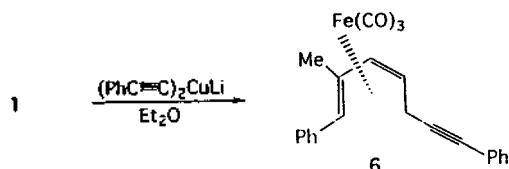


**Dimethyl cuprate와의 반응.** 양이온 1과 dimethyl cuprate와의 반응은 C5 위치로만 methyl 음이온이 공격되어지는 우수한 위치 선택성을 나타냄으로 해서 한가지 생성물 5만을 생성시킨다. C1 위의 phenyl기의 부분전하의 안정화 효과보다 C2 위치의 methyl기의 입체효과가 더 크게 작용된 것으로 보여진다. Dienol 착물 5는 δ 5.13(d, H3), 3.21(s, H1), 2.48(ddd, H4), 1.02(t, Me6)에서의 NMR signals로부터 이 화합물의 구조를 확인할 수 있었다<sup>9</sup>.

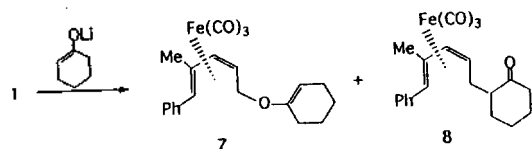


**Lithium diphenylacetylenyl cuprate와의 반응.** 양이온 1과 lithium diphenylacetylenyl cuprate와의 반응도 C5 위치로만 우수한 위치 선택성을 나타냄

으로 해서 한가지 화합물 6만을 생성시키는데 이 경우도 C2 위치의 methyl기의 입체효과에 기인된다. 앞의 경우와 같이 lithium 음이온 자체로 보다는 cuprate 음이온으로 반응시킬 경우 수율을 높일 수 있었다. Dienol 착물 6는 2.58(d,  $J=8.1$  Hz, H3), 3.23(s, H1), 2.59~2.35(m, H5)에서의 NMR signals로부터 이 화합물의 구조를 확인했다.



**Cyclohexanone의 enolate와의 반응.** 1-Phenylpentadienyliron(+1) 양이온에 대한 cyclohexanone의 lithium enolate 공격은 dimethylcuprate나 lithium malonate와는 달리 C5에서만 이루어지며, 또한 용매와는 거의 무관하게 enolate의 탄소와 산소의 양쪽성 반응자리중 산소만이 양이온을 공격함으로써 새로운 C-O 결합을 형성시키는 일종의 O-알킬화반응이 일어남을 확인한 바 있다<sup>10</sup>. 이것은 친핵체의 크기가 클 경우 친핵체의 공격에 대한 위치선택성은 그 위치에서의 "δ+" 전하의 안정화 효과(additional charge effect)보다 입체 효과(steric effect)에 지배를 받는 것으로 보여진다.



2-Methyl-1-phenyl-pentadienyliron(+1) 1에서 도 예상대로 덜 입체장애를 받는 C5로의 공격이 이루어졌는데, 1-phenylpentadienyliron(+1)과 비교해서 2번 위치에 있는 methyl기에 의한 입체장애가 추가로 발생함으로 그러한 효과는 더 크게 작용했으리라 본다. 또한 1-phenylpentadienyliron(+1)에서와 마찬가지로 C-알킬화물 형성되지 않았고 O-알킬화물만이 얻어졌다. 이것은 8의 cyclohexanone 부근의 carbonyl기에 해당하는 IR peak가 없고, 특히 δ 5.25(d, H3), 3.36(s, H1), 3.04(m, H5)에서의 특징적인 NMR signals로부터 생성물이 7로 추정되는데 더 확실한 구조확인이 필요하리라 본다. 이러한

enolate와의 반응의 예는 아직까지 문헌상에 나타난 예가 없는 것으로 보인다. 친핵체와의 반응을 통해 얻어진 diene 착물은 탈착물화반응( $Ce^{+4}$ , MeOH)에 의해 쉽게 diene으로 전환될 수 있으므로 pentadienyliron(+1) 양이온들로부터 여러가지 diene 유도체를 합성할 수 있으리라 보고 계속 연구중에 있다.

## 실 험

유리반응기구는 oven(120°C)에서 4시간 이상 건조하여 사용했다. 용매는 증류하여 사용하였으며, 사용된 시약들은 Aldrich에서 구입하여 그대로 사용하였다. <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼은 Bruker FT-NMR AC 250(250 MHz)로 CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 용액에서 TMS를 내부 기준물질로 사용하여 얻었으며, IR 스펙트럼은 Bruker IFS 48을 사용하여 얻었다. 녹는 점은 Mel-Temp II로 측정하여 보정하지 않고 사용하였다. 관 크로마토그래피는 silica gel(70~230 mesh, ASTM, E. Merck)을 써서 행하여졌다.

**Tricarbonyl(4-methyl-5-phenyl-2,4-pentadien-1-ol)iron (3)의 합성.** α-Methyl-trans-cinnamaldehyde로부터 문헌에 나타난 방법<sup>6</sup>으로 합성되어진 4-methyl-5-phenyl-2,4-pentadien-1-ol(2.46 g, 14.1 mmol)을 benzene(ca. 30 mL) 하에서 Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>(7.7 g, 21.2 mmol)와 5시간 정도 60°C에서 교반시켰다. 용매를 감압하에서 제거하고 크로마토그래피(3% ethyl acetate/hexanes)하여 노란색 oil(3.8 g, 86%)을 얻었다. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 7.40~7.21(m, ArH), 5.23(d,  $J=8.1$  Hz, H3), 3.85(dd,  $J=5.3, 11.2$  H), 3.70(dd,  $J=7.7, 11.2, H1'$ ), 2.38(s, 4-Me), 2.00(s, H5), 1.60(br s, OH), 1.27(dt,  $J=5.4, 7.8$  Hz, H2). IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3415, 2050, 1977 cm<sup>-1</sup>.

**Tricarbonyl(2-methyl-1-phenylpentadienyl)iron (+1)hexafluorophosphate (1)의 합성.** HPF<sub>6</sub>(3.5 mL, 60% in H<sub>2</sub>O)-acetic anhydride(3.5 mL)의 차가운 용액에 acetic anhydride(3 mL)-ether(10 mL)에 녹인 tricarbonyl(dienol)iron 3(2.2 g, 7.0 mmol)을 서서히 가했다. 이 혼합용액을 ether(150 mL)에 한 방울씩 떨어뜨려 생성된 노란색 침전물을 여과한 후 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>에 녹였다. 같은 방법으로 다시 ether에 적가하고 생성된 침전물을 여과 건조하여 순수한 노란색 분말형태의 iron(+1) 양이온 1(2.1 g, 70%)을

얻었다.  $^1\text{H NMR}(\text{CD}_3\text{NO}_2)$ :  $\delta$  7.40~7.31(m, ArH), 7.00(d,  $J=7.7$  Hz, H3), 6.20(ddd,  $J=8.1, 10.2, 12.9$  Hz, H4), 3.80(dd,  $J=3.5, 10.0$  Hz, H5), 3.33(s, H1), 3.00(dd,  $J=3.5, 12.9$ , H5), 2.67(s, 2-Me). IR( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ): 2112, 2069, 1985  $\text{cm}^{-1}$ . mp: 152~157  $^\circ\text{C}$  dec.

**Iron(+1) 양이온 (1)과 물의 반응.** Iron(+1) 양이온 1(0.22 mg, 0.5 mmol)에  $\text{H}_2\text{O}$ -THF(1:1, 10 mL)를 넣고 실온에서 약 1시간 격렬히 교반시킨다. 반응혼합물을 ether( $2 \times 20$  mL)로 추출하였다. 유기층을 brine으로 씻고  $\text{MgSO}_4$ 로 건조시킨 후 감압하에서 solvent를 제거했다. 미반응물을 제거하기 위해 속성 크로마토그래피(10% ethyl acetate/hexanes)로 노란색 oil 4(94 mg, 60%)를 얻었다.  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ , IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 3과 동일.

**Iron(+1) 양이온 (1)과 lithium dimethyl cuprate의 반응.** MeLi(1.4 M, 0.9 mL, 1.2 mmol)이 들어있는 ether 용액에  $\text{CuBr} \cdot \text{Me}_2\text{S}$ (120 mg, 0.6 mmol)를  $-78^\circ\text{C}$  하에서 가한 다음 이 혼합물을 1시간 정도 교반했다. 여기에 iron(+1) 양이온 1(0.22 mg, 0.5 mmol)을 넣고  $-78^\circ\text{C}$ 에서 약 1시간 교반시킨 후 실온까지 서서히 온도를 올렸다. 이 혼합물에 ether(20 mL)와  $\text{H}_2\text{O}$ (15 mL)를 가하고 ether( $2 \times 20$  mL)로 추출하였다. 유기층을 brine으로 씻고  $\text{MgSO}_4$ 로 건조시킨 후 감압하에서 solvent를 제거했다. 속성 크로마토그래피(10% ethyl acetate/hexanes)로 노란색 oil 5(93 mg, 60%)를 얻었다.  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  7.35~7.25(m, ArH), 5.13(d,  $J=7.9$  Hz, H3), 3.21(s, H1), 2.48(ddd,  $J=6.5, 7.9, 7.9$ , H4), 2.36(s, 2-Me), 1.63(m, H5), 1.46(m, H5'), 1.02(t,  $J=7.2$  Hz, Me6). IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2044, 1971  $\text{cm}^{-1}$ .

**Iron(+1) 양이온 (1)과 lithium diphenylacetylene cuprate의 반응.** Phenylacetylene과  $n\text{-BuLi}$ 으로부터 제조된 lithio phenylacetylene(1.2 mmol)이 들어있는 ether 용액에  $\text{CuBr} \cdot \text{Me}_2\text{S}$ (120 mg, 0.6 mmol)를  $-78^\circ\text{C}$  하에서 가한 후 이 혼합물을 1시간 정도 교반했다. 여기에 iron(+1) 양이온 1(0.22 mg, 0.5 mmol)을 넣고  $-78^\circ\text{C}$ 에서 약 1시간 교반시킨 후 실온까지 서서히 온도를 올렸다. 이 혼합물에 ether(20 mL)와  $\text{H}_2\text{O}$ (15 mL)를 가하고 ether( $2 \times 20$  mL)로 추출하였다. 유기층을 brine으로 씻고  $\text{MgSO}_4$ 로 건

조시킨 후 감압하에서 solvent를 제거했다. 속성 크로마토그래피(10% ethyl acetate/hexanes)로 노란색 oil 6(150 mg, 75%)를 얻었다.  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  7.58~6.92(m, ArH, 10H), 5.28(d,  $J=8.1$  Hz, H3), 3.23(s, H1), 2.82(m, H4), 2.59~2.35(m, H5), 2.45(s, 2-Me). IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2046, 1978  $\text{cm}^{-1}$ .

**Iron(+1) 양이온 (1)과 cyclohexanone의 enolate와의 반응.** Cyclohexanone(70 mg, 0.7 mmol)이 들어 있는 ether 용액에 lithium diisopropylamine(2.0 M, 0.4 mL, 0.8 mmol)을  $-40^\circ\text{C}$  하에서 가한 후 이 혼합물을 약 30분 교반했다. 여기서 iron(+1) 양이온 1(265 mg, 0.5 mmol)을 넣고  $-78^\circ\text{C}$ 에서 약 1시간 교반시킨 후 실온까지 서서히 온도를 올렸다. 이 혼합물에 ether(20 mL)와  $\text{H}_2\text{O}$ (15 mL)를 가하고 ether( $2 \times 20$  mL)로 추출하였다. 유기층을 brine으로 씻고  $\text{MgSO}_4$ 로 건조시킨 후 감압하에서 solvent를 제거했다. 속성 크로마토그래피(5% ethyl acetate/hexanes)로 노란색 oil 7(167 mg, 60%)를 얻었다.  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  7.37~7.27(m, ArH), 5.25(d,  $J=7.8$  Hz, H3), 3.37(s, H1), 3.04(m, H5), 2.86(br d,  $J=13.3$  Hz, H4), 2.53(t,  $J=7.5$  Hz, Cy-H), 2.36(s, 2-Me), 2.40~0.95(br m, Cy-H). IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2039, 1968  $\text{cm}^{-1}$ .

본 연구를 위한 한국과학재단의 지원(과제번호 923-0300-010-1)에 감사를 드립니다.

## 인용문헌

- (a) Pearson, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 463.  
(b) Pearson, A. J. *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1767.  
(c) Pearson, A. J. *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Vol. 8, Chp. 58, Pergamon Pres: New York, NY, 1983.
- Paterson, I.; Mansuri, M. M. *Tetrahedron*. **1980**, *41*, 3569.
- Tatsuta, K.; Amemiya, Y.; Maniwa, S.; Kinoshita, M. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 299.
- (a) Mahler, J. E.; Gibson, H.; Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3959. (b) Bayound, R. S.; Biehl, E. R.; Reeves, P. C. *J. Organometal. Chem.* **1978**, *150*, 75. (c) Gresham, D. G.; Kowalski, D. J.; Lillya, C. P. *J. Organometal. Chem.* **1976**, *144*,

71. (d) Semmelhack, M. F.; Park, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 935. (e) Donaldson W. A.; Jin, M.-J. *J. Organometal. Chem.* **1992**, *441*, 449.
5. Pearson, A. J.; Perrior, T. R.; Rees, D. C. *J. Organometal. Chem.* **1962**, *226*, C39.
6. Donaldson, W. A. *J. Organometal. Chem.* **1990**, *395*, 187.
7. Donaldson, W. A.; Ramaswamy, M. *Syn. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1967**, *17*, 49.
8. Schmidlin, T.; Zurcher, W.; Tamm, C. *Helv. Chim. Acta* **1961**, *64*, 235.
9. Bayoud, R. S.; Biehl, E. R.; Reeves, P. C. *J. Organometal. Chem.* **1979**, *174*, 297.
10. Jin, M.-J. unpublished results.