

DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 13, Number 4, 1969
Printed in Republic of Korea

1, 4-Bisdiazo-2-butene 의 合成과 그 化學的 性質의 研究

慶北大學校 文理科大學

李 學 淑

(1969. 9. 14 接受)

Synthesis and Study of the Chemical Properties of 1,4-Bisdiazo-2-butene

By

Hak-ki Lee

College of Liberal Arts & Sciences

Kyungpook National University

(Received Sept. 14, 1969)

ABSTRACT

Synthesis and chemical properties of 1,4-bisdiazo-2-butene have been studied. 1,4-Bisdiazo-2-butene which was very unstable produced in protic solvents 1,3-butadiene and one unidentified substance instead of ring compounds.

The reaction in aprotic solvents remains for further investigations.

序 論

近年에 와서 carbene chemistry^{(1), (2)}의 發展에 따라 이 分野에 關한 研究가 活發하여졌다.^{(3), (4), (5), (6)} 著者は 反應性이 極히 強할 것으로豫想되는 2-butene의 1,4位에 dicarbene^{(7), (8), (9)}을 生成시킬 수 있다면, 이것이 어떻게 反應할 것인가에 關해 興味를 느껴 이 carbene의 生成을 가져올 수 있는 가장 適合한 化合物이라고 생각되는 1,4-bisdiazo-2-butene을 合成하고, 그 化學的 性質을 突明하였다.

實 驗

本 實驗에서 使用한 모든 試藥은 Eastman, Aldrich의 reagent grade이며, solvent로 많이 使用한 tetrahydrofuran (THF)은 Matheson의 spectroquality reagent를 使用하였다.

NMR은 Varian A-60, IR은 Beckman IR 4, GC는 Wilkens Aerograph, MS는 Consolidate Eng. Corp Type 21-102 이고 元素分析은 Galbraith Laboratories, Knoxville, Tenn. 및 Univ. of Texas에서 行한 것이다

2, 5-Diacetoxy-2, 5-dihydrofuran(DDF)의 合成⁽¹⁰⁾

Stirrer, 溫度計 및 reflux condenser가 달린 1,000 ml의 three-neck-flask에冰醋酸 650 ml와 lead tetraacetate 222 g(0.5 mol)을 넣는다. 混合物의 溫度가 50~55°C가 되었을 때 furan 34 g (0.5 mol)을 한꺼번에 注入한다. Furan을 加하면 溫度는若干上昇하나, 反應이 끝날 때 까지 60°~65°C로維持되어야 한다. 反應溶液이透明한 pale yellow로 되었을 때가 反應終結點이며普通 30~60 mm 所要된다. 反應溫度가 높으면 dark color로 되나 큰 支障은 없다.

反應이 끝난 後 aspirator로써 減壓蒸溜하여 大部分의 醋酸을 除去하고 다음 vacuum pump로써 醋酸을 完全히 除去한다. 이때 bath의 溫度는 70°C以下로維持함이 좋다. 醋酸이 거의 大部分 除去되었을 무렵이 되면 內容物은 pasty 狀態로 되며, 여기에 約 300 ml의 anhydrous ether를 加하고猛烈히攪拌하여 lead acetate의沈澱이容易하게 濾別될 수 있도록 한다. 濾過後, ether로 몇 번 洗滌한 濾液은普通赤褐色이다.

Ether를 rotatory evaporator로서 除去한 다음 真空

蒸溜하여 $100\sim120^{\circ}\text{C}/1\text{ mmHg}$ 에서 모았으며 yield는 $65\sim70\text{ g}(70\sim75\%)$, 再蒸溜($89\sim93^{\circ}\text{C}/0.5\text{ mmHg}$)하여 使用했다.

trans-2, 5-Diacetoxy-2, 5-dihydrofuran의 分離⁽¹⁰⁾

위에서 얻은 DDF는 trans와 cis의 混合物로서 30 g의 DDF를 同量의 methanol에 溶解시킨 후 -30°C 에서 約 1 hr. 放置하면 t-DDF의 結晶이 析出한다. 이 結晶을 冷却狀態에서 濾過乾燥시켜 13 g을 얻었으며, 이것을 15 ml의 methanol로 再結晶시켜 7 g을 얻었다.

M. p. $52\sim54^{\circ}\text{C}$ (lit.⁽¹⁰⁾ $50.5\sim52^{\circ}\text{C}$)의 無色結晶이다. IR은 $1750, 1380, 1220, 1100, 1050, 980, 940\text{ cm}^{-1}$ 에서 強한 peak가 있다.

trans-2-Butenedial^{(11), (12)} (Aldehyde)

t-DDF 3.7 g, 를 16 ml, 그리고 $1/10\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 0.4 ml를 混合시킨다.

이 混合溶液을 室溫에서 約 10分間 mag. stirrer로 激烈히攪拌시킨 다음 boiling water bath 속에서 繼續攪拌하면서 加水分解를 시킨다. 溶液이 yellow-green에서 yellow-orange로 變色했을 때 反應을 急速히 中止시키기 為하여 0°C 以下로 急冷시킨다. 이 反應溶液은 CCl_4 로 未反應의 DDF 및 加水分解時生成한 酢酸을 抽出去除한 다음 CHCl_3 로 aldehyde를 抽出한다. 抽出液을 anhydrous K_2CO_3 로 乾燥한 후 室溫에서 rotatory evaporator를 써서 可能한限 빨리 溶媒를 去除하여 viscous한 淡黃色 物質 0.5 g을 얻었다.

trans-2-Butenedial Dihydrazone (hydrazone)의合成

t-DDF 18.6 g (0.1 mol)을 물 80 ml에 混合시키고 이기에 $1/10\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 2 ml와 KI 0.15 g을 加한다. 上記와 같은 方法으로 加水分解를 하고 反應物이 yellow-orange로 變할 무렵 0°C 以下로 急冷시킨다.

-20°C 로 미리 冷却시킨 64% hydrazine 水溶液 100 g에 加水分解된 溶液을 dropping funnel로서 徐徐히 加한다. 이때 溫度는 $-10\sim-20^{\circ}\text{C}$ 로 維持되어야 하며, 激烈히攪拌을 하여 aldehyde溶液이 hydrazine溶液에 떨어지자마자直刻分散되어야 한다. Aldehyde溶液을 加하는데 約 30 min. 이 所要되며, 反應의 完結을 위하여攪拌은 1 hr. 더 繼續한다.

反應溶液을 CCl_4 , ether로 抽出하여 未反應의 DDF를 去除한 後 ethanol 200 ml와 anhydrous K_2CO_3 를 加하여 激烈히 shaking하면 두 층으로 分離된다. 水層을 배낸 후 다시 K_2CO_3 를 加하여 shaking, 分離의 操作을

透明한 黃色의 alcoholic solution을 얻을 때까지 數回 되풀이한다.

마지막으로 한번 더 K_2CO_3 를 加해서 放置해도 K_2CO_3 는 固體 그대로이며, 水溶液이 되지 않는다. 水層에서 얻은 물의 總和는 $100\sim110\text{ ml}$ 이다.

이렇게 하여 얻어진 alcohol溶液은 目的物인 hydrazone과 potassium acetate, hydrazine 그리고 小量의 pyridazine을 包含할 것이다. 實驗의 全過程에서 底溫이 維持되어야 한다. 이 solution을 減壓蒸溜하면 alcohol이나온 후 hydrazine 및 pyridazine이 나오는데 bath의 溫度는 70°C 以下로 严格히 維持할 必要가 있다.

蒸溜가 進行되는 어떤段階에서 potassium acetate가 갑자기 析出하며 hydrazone도 potassium acetate와 均一하게 섞여져 있어, 이 solid mixture는 총총한 黃色을 띠게 된다. 이것을 室溫에서 하룻밤 真空乾燥시켜 200 ml의 anhydrous ether로 잘 washing하여 있을 수 있는 不純物을 去除한다. 再次 室溫에서 하룻밤 真空乾燥시킨다. 이렇게 함으로써 hydrazine, pyridazine과 같은 有害物을 完全히 去除할 수 있는 것이다.

다음 이 solid mixture를 chloroform 400 ml로서 抽出하고 抽出液은 K_2CO_3 로 乾燥한 후, dry N_2 gas stream으로 溶媒를 逐出한다. 어느 程度 溶媒가 去除되면 hydrazone이 析出하게 되는데, 이때 anhydrous ether를 加하여 더 많은 量의 hydrazone을 析出케 하고 0°C 에서 放置한 후 濾過, 室溫에서 長時間 乾燥시킨다. 이렇게 하여 얻은 crude hydrazone은 dry THF로 再結晶하여 亦是 真空乾燥시켰다. Yield 1.3 g(理論量의 12%), 淡黃色結晶으로 m. p. $125\sim127^{\circ}\text{C(d)}$.

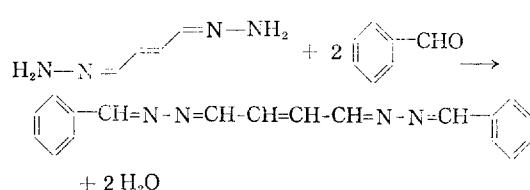
Anal. Calcd: C, 42.87; H, 7.19

Found: C, 43.05; H, 7.69

M. W.: M. S에 依해 112에서 parent peak를 주었다.

IR: Fig. 3, NMR: Fig. 4.

이 t-butenedial dihydrazone을 確認하기 위하여 hydrazone의 benzaldehyde derivative를 만들었다.



Hydrazone의 alcohol溶液에 benzaldehyde의 alcohol溶液을 混合하면 郎刻的으로 暗黃色의 結晶이 생기는 데, 이것을 濾過, hot alcohol에 녹여 脫色結晶시킨 후

acetone 으로 再結晶하였다.

黃色의 针狀結晶으로 m. p. 166~167°C(d).

Anal. Calcd: C, 74.99; H, 5.99; N, 19.42
Found: C, 74.77; H, 5.55; N, 19.37.

1, 4-Bisdiazo-2-butene의 生成⁽¹³⁾

CaCl_2 drying tube 가 달린 flask에 hydrazone 112 mg(1 mmol)을 넣고 完全히 乾燥시킨 THF 5 ml에 溶解시킨다. 여기에 Ag_2O 2 g 과 anhydrous Na_2SO_4 2 g 을 加하고 mag. stirrer로써攪拌시키면서 KOH의 absolute ethanol 溶液 1~2 drops를 加한다.

이 反應混合物을 $-10^{\circ}\sim-20^{\circ}\text{C}$ 에서 2 hr 反應시킨 다음 反應混合物을 빨리 濾過하고 미리 冷却된 IR Cell에 注入하여 直刻 spectrum을 取했다.

反應混合物을 THF 20 ml를 더 加하여 抽出하고 溶媒을 除去, 60 mg의 沈澱物을 얻었는데 IR로서 調査한 結果 未反應의 hydrazone 임을 確認했으며, diazo group의 peak는 全然 보이지 않았다.

이 事實은 約 46%가 反應했다는 것을 意味한다.

1, 4-Bisdiazo-2-butene의 性質

Silver Oxide에 依한 酸化

Hydrazone 672 mg (6 mmol)을 dry THF 25 ml에 溶解시키고, 여기에 Ag_2O 5.5 g 및 anhydrous Na_2SO_4 , 5.5 g을 加한다. KOH의 absolute alcohol 溶液 몇 방울을 添加한 후, 室溫에서攪拌하면서 反應시킨다. 이때

發生하는 gas를 分取, 미리 真空으로 한 40 ml의 IR Gas Cell에 充填하여 IR spectrum을 取했다. 다음 發生한 gas 40 ml를 分取하여 IR을 쳐고 이러한 操作을 되풀이하여 總 200 ml (5回)의 gas를 얻었다.

Tollen's Reagent에 依한 酸化

Hydrazone 560 mg (5 mmol)를 THF 50 ml에 溶解시키고, 여기에 Tollen's reagent를 徐徐히 加하면서 酸化시켰던 바 250 ml의 gas를 얻었다.

結果 및 考察

Furan으로부터 만들어진 DDF는 cis 및 trans의 混合物이며 이것으로부터 생긴 aldehyde 亦是 cis와 trans의 混合物이고, 따라서 生成한 hydrazone은 cis form으로부터 誘導된 多量의 pyridazine에 溶解되어 있는 狀態로서 그리 安定치 못한 hydrazone의 分離는 많은 方法을 試圖해 보았으나 失敗했다.

만약 加水分解가一般的인 mechanism에 따른다면 DDF의 cis, trans와 aldehyde의 cis, trans와는 아무런 關係가 없다. 即 DDF의 cis, trans는 ring에 對한 것이고, aldehyde의 cis, trans는 二重結合에 對한 것이다.

一般的으로 hydrazine과 aldehyde를 反應시킨면 hydrazone이 生成된다. 本 實驗에서도 두 物質을 混合하여 暗色의沈澱物이 生成되었으나 이것은 melting point가 높고(300°C 以上) 普通 實驗室에서 使用하는 10餘種

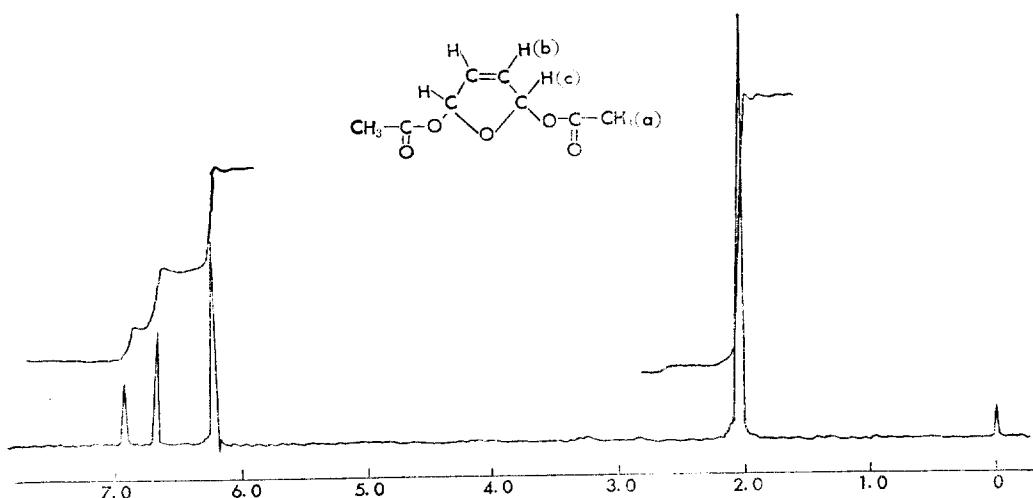


Fig. 1-A. NMR Spectrum of cis and trans DDF.

Assignments: (a) 2.0, (b) 6.3, (c) 6.7 trans, 6.9 cis.

의 溶媒에 녹지 않는 物質로서 高分子物質이 아닌가 推測되었다.

많은豫備實驗을 거친 후 이 物質의 生成은 막았으나前述한 바와 같이 cis 型의 aldehyde 가 있는 限 pyridazine 의 生成을 抑制할 길이 없어 繼續 調査한 끝에意外에도 DDF 的 cis 와 trans 가 aldehyde 的 cis, trans 와 關係가 있음을 알았다.

이事實은 매우 興味 있는 것으로 著者は 이問題를 나루어 보았으나 좀 더 研究하여 다음機會에 發表하고자 한다. Fig. 1, Fig. 2에서 보는 바와 같이 t-DDF를 cis, trans 混合物로부터 分離하여 t-aldehyde 를 얻었으나 이 物質은 极히 不安定하여 分離함이 없어 다음段階로 進行하여 所期의 目的物을 만들 수 있었다.

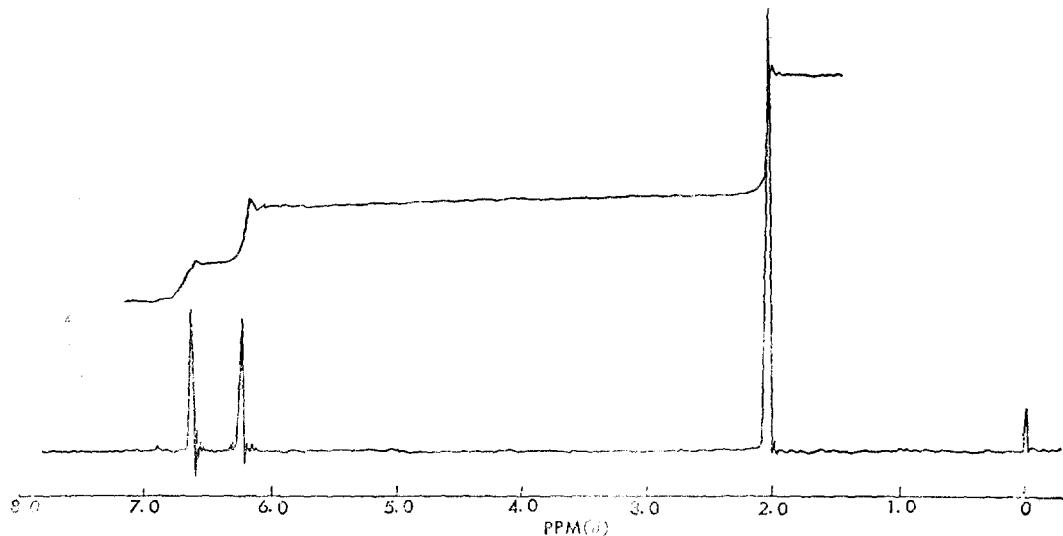


Fig. 1-B. NMR Spectrum of trans-DDF.

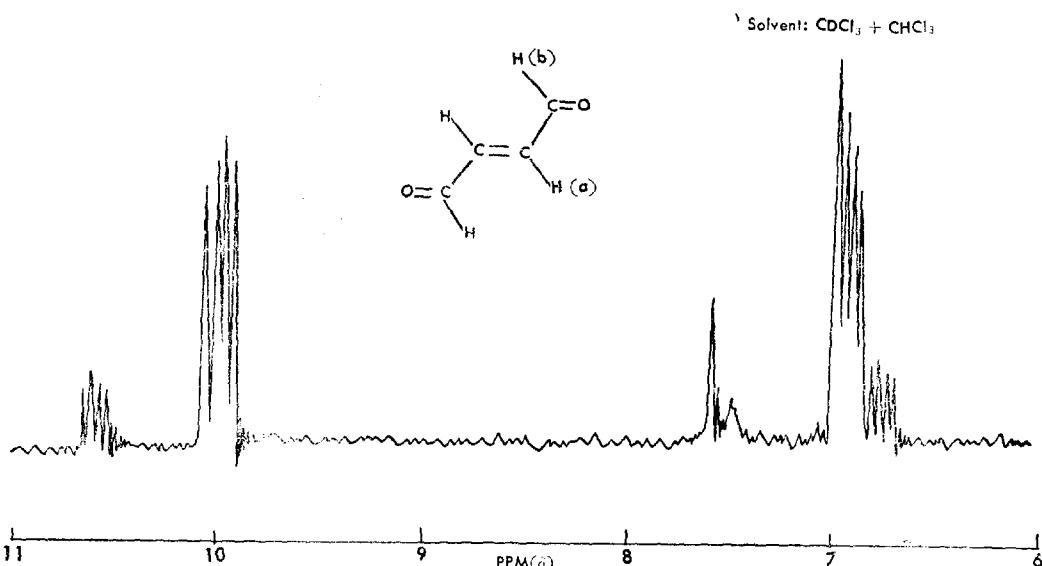


Fig. 2-A. NMR Spectrum of 2-Butenedial (mix of cis and trans).

Assignments: (a) 6.9 trans, 6.7 cis, (b) 10.0 trans, 10.5 cis.

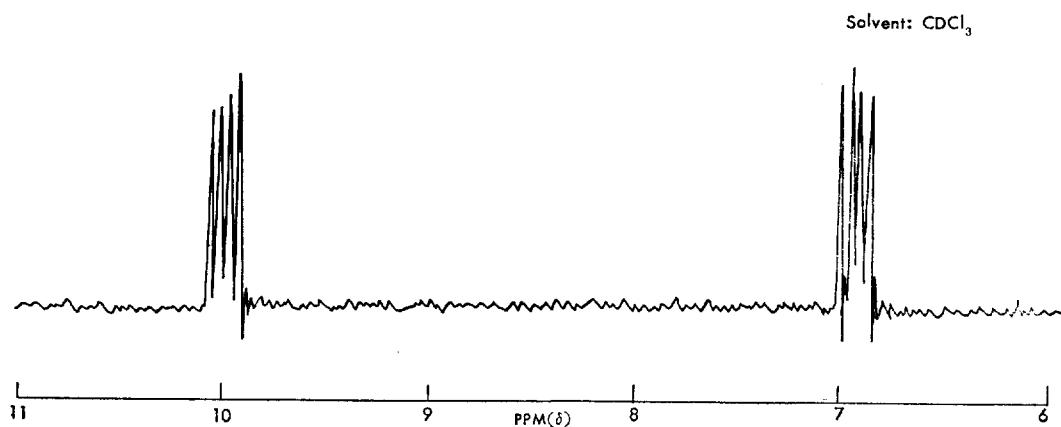


Fig. 2-B. NMR Spectrum of trans 2-Butenedial.

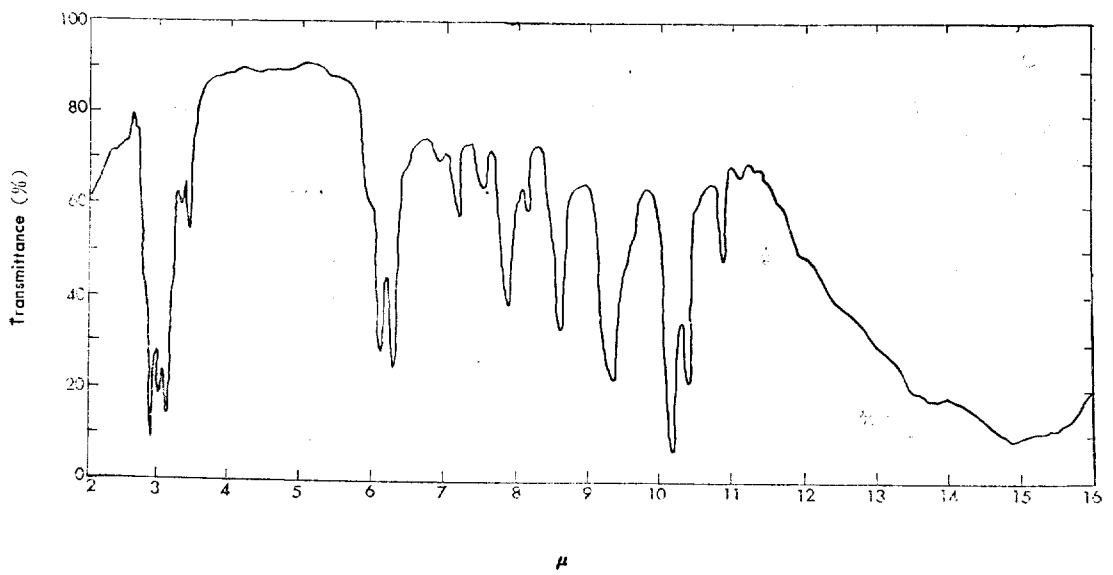


Fig. 3. IR Spectrum of 2-butenedial Dihydrazone.

이 *trans* 2-butenedial dihydrazone (*fumaraldehyde hydrazone*)은 아직 알려져 있지 않는 化合物로서 그의 spectra를 Fig. 3, Fig. 4에 詳介한다. MS는 이 物質이 不安定하여 parent peak(*m/e* 112)를 얻을 수 없었으나若干의 异化性이 있음을 利用하여 *m.p.* 直前の溫度에서 간신히 좋은結果를 얻을 수 있었다.

1,4-Bisdiazo-2-butene은 諸測한대로 極히 不安定하여 分離는勿論, 2,4-dinitrobenzoic acid와 反應시켜誘導體를 만들어 보려는 試圖는 失敗했다.

그러나 어떤 方法에 依해서든지 이 物質을 確認해보려는 意圖下에 hydrazone과 Ag_2O 를 低溫에서 反應

시켜 冷却된 狀態에서 IR spectrum을 간신히 얻을 수 있었다. 좋은 spectrum은 아니었으나 4.9 μ 에서 強한 peak를 볼 수 있었다. 이것은 分明히 diazo comp.를 意味한다.^{(7),(8),(14)} 그러나 이 peak는再次 sweep했을 때는 이미 消失되어 흔적이 남아 있을 程度뿐이었으며 이 物質이 얼마나 不安定한가를 말하는 것이다. 따라서 이 物質을 分離하지 않고 直接 그의 性質을 窺明하였다.

Ag_2O 에 依한 酸化에서 生成한 1,4-bisdiazo-2-butene은 分解되어 200 ml의 gas를 發生했는데 처음 分取한 40 ml의 gas에서는 아무런 IR spectrum도 나타나지 않

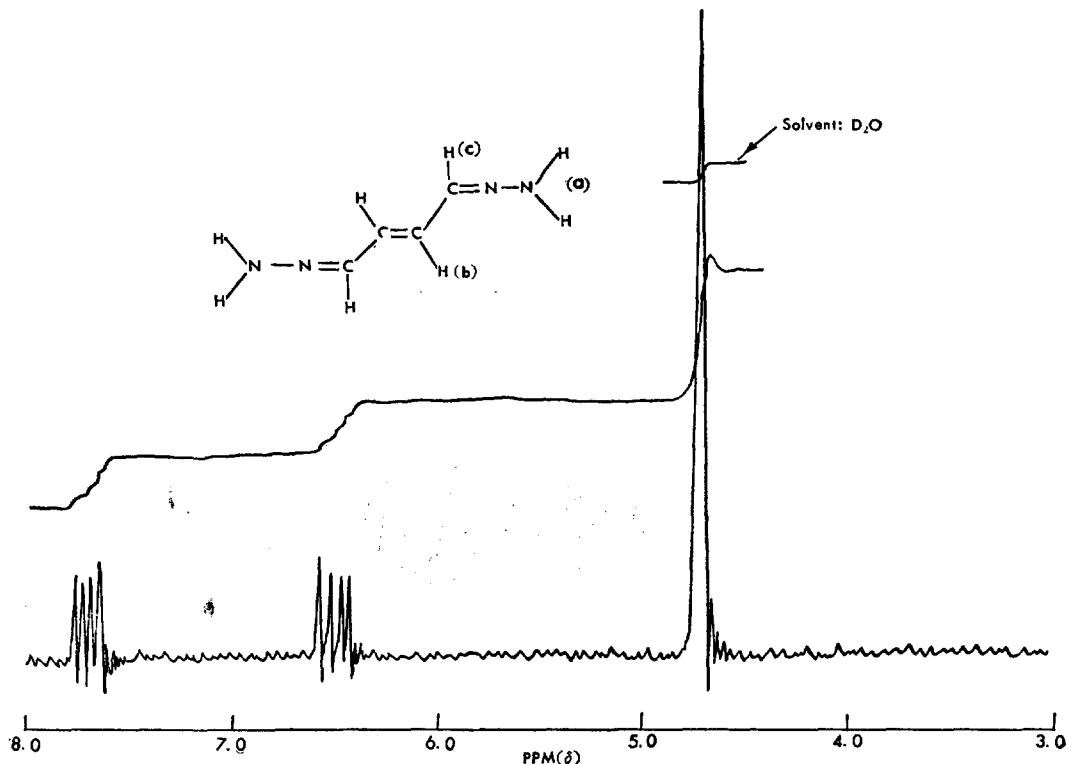


Fig. 4. NMR Spectrum of 2-Butenedial Dihydrazone. Assignments: (a) 4.8, (b) 6.4, (c) 7.6.

았으며 이것은反應容器속에充滿되어 있던空氣가排除되어 나왔기 때문일 것이다. 第2의 sample에서는 1,3-butadiene 이檢出 되었으며, 第3의 것은 1,3-butadiene 外에 새로운 spectrum 이 보였다. 第4, 第5 sample 亦是 똑같은 두 物質이 檢出되었으며 이리한事實은 IR 外에 GC로써 check 하였다. GC의 peak area를 볼 때 1,3-butadiene 과 이것과의 比는 大體로 90 : 10 程度라 할 수 있으나 第3의 sample 보다 第5 sample 이 이 物質을 많이 含有하고 있었다.

이것은 생길 때도 있고 안 생길 때도 있어서 確認을 하지는 못하였으나 4.3 μ에서 強한 peak 가 있었다. 여기서 萬若 1,3-butadiene 만이 生成한다고 假定한다면 6 mmol로부터 生成할 수 있는 gas의 理論的 總量은 414 ml 이다.

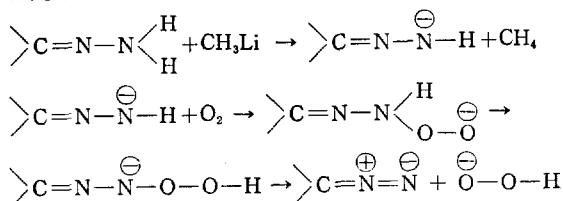
$$N_2: 23 \text{ ml} (\text{補正 한 값}) \times 12 = 276 \text{ ml}$$

$$\begin{array}{rcl} 1,3\text{-Butadiene: } & 23 \text{ ml} \times 6 = 138 \text{ ml} \\ & \hline & 414 \text{ ml} \end{array}$$

Gas의 實測 發生量은 200 ml 이므로, 約 48 %가 反應한 셈이 된다. 이것은 hydrazone 으로부터 算出한 46 %와 잘 一致한다. Tollen's reagent에 依한 酸化의 경우는 微量의 不純物을 除外하고는 1,3-butadiene 뿐

이었으나, 단지 한 實驗에서 acetone 이 生成하였는데 1,3-butadiene 과의 比는 50 : 50 程度였다. 그리고 이 경우에도 한 物質만이 生成했다고 가정하면 72 %가 反應한 셈이 된다.

1,4-Bisdiazo-2-butene의 分解로 1,3-butadiene 이 生成했다고 생각할 때 不足된 2 個의 水素가 問題가 된다. 이것은 aprotic state를 할 수 없었기 때문이라 생각되며 Tollen's reagent의 경우는 水溶液이기 때문에 하는 수 없으나, Ag₂O 酸化일 경우는 生成한 물과 添加한 alcohol 때문이라고 보면, alcohol을 使用안하려고 여러 가지 方法을 講究하여 보았으나, 結局 base가 切對 必要하다는 것과⁽¹³⁾ KOH가 조금이라도 녹아야 作用한다는 事實을 알게 되었다. Protic solvent가 必要치 않은 다음과 같은 方法도⁽¹⁴⁾ 使用해 보았으나 亦是 失敗했다.



結 論

trans-2-Butenedial dihydrazone 을 合成하여, 1, 4-bisdiazo-2-butene 을 生成시켰으나, 이것은 極히 不安定하여 生成 即時 分解하므로 isolate 시킬 수 없다는事實을 알았다.

따라서 或種의 C₄H₄ 的 化合物을 얻어 보려는 期待는 사라졌다.

그리나 aprotic condition 으로 할 수 있는 方法을 모색한다면 그 期待도 결여 불만하다.

REFERENCES

- 1) W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press (1964).
- 2) W. Doering, L. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4947 (1956).
- 3) C. Hawn, C. Tipper, *Discussions Faraday Soc.*, **2**, 107 (1947).
- 4) J. Hine, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2438 (1950).
- 5) W. Doering, R. Buttery, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3224 (1656).
- 6) G. Closs, J. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4270 (1965).
- 7) R. Murray, A. Trozzolo, *J. Org. Chem.*, **26**, 3109 (1961).
- 8) R. Murray, A. Trozzolo, *J. Org. Chem.*, **29**, 1268 (1964).
- 9) C. Wasserman, R. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5076 (1967).
- 10) N. Elming, N. Clauson-kaas, *Acta Chem. Scand.*, **6**, 457 (1952).
- 11) D. Hufford, D. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3014 (1952).
- 12) D. Jones, *U.S. 2, 515, 304* (1950); *C.A.*, **44**, 8955 (1950).
- 13) J. Miller, *J. Org. Chem.*, **24**, 560 (1959).
- 14) P. Yates, B. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5756 (1957).
- 15) W. Fischer, J. Anselme, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5312 (1967).