DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 32, No. 2, 1988
Printed in the Republic of Korea

단 신

칼륨 사카르보닐 철산염을 이용한 메틸-2-아지도 신남메이트류의 선택적 환원

沈相喆† · 呂永國 · 崔貴男 · 李學沂
경북대학교 공과대학 공업화학과
(1987. 9. 19 접수)

Selective Reduction of Methyl-2-Azidocinnamates Using Potassium Tetracarbonylhydridoferrate

Sang Chul Shim†, Young Kuk Yeo, Kui Nam Choi, and **Hak-Ki Lee**
Department of Industrial Chemisitry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received September 19, 1987)

유기아지드의 아미노화응반에 대한 연구는 각종 환원시약[1~4]에 의해 오래전부터 수행되었다. 예를들면 $LiAlH_4$는 azidoketone을 대응하는 아미노카르빈올(aminocarbinol)로 두 관능기가 환원되었으며 $NaBH_4$는 선택성은 더 좋으나 아지도기는 환원되지 않고 카르보닐기만 환원된 아지도카르빈올이 얻어졌고 미량의 아미노카르빈올도 얻어졌다. $NaBH_4$에 의해 지방족및 방향족 아지도계는 환원되지 않는 것으로 알려졌으나 최근에 $NaBH_4$-PTC(Phase Transfer Catalysis)를 이용하면 아미노기로 정량적으로 환원시킬수 있었다[4]

특히 저자들은 선택적 환원시약으로 알려진 칼륨사카르보닐철산염[5]을 이용하여 α,β-불포화 카르보닐 화합물의 선택적환원에의한 포화카르보닐 화합물[6] 아민류와 각종 알데히드와 케톤과의 반응에서 얻어진 알킬아민[7] 및 아자부타디엔의 이중결합의 환원[8] 등로 잘 알려진 사실이다.

더욱 최근에는 이 환원시약에의해 지방족 및 방향족아지드를 상온상압의 온화한 조건하에서 높은 수득율로 대응하는 유기아민을 합성할수 있음을 보고하였다[9~10].

본 연구는 아지도기 탄소-탄소 이중결합및 카르보닐를 함께 포함하는 메틸 2-아지도신나메이트(methyl-2-azidocinmamate)류를 칼륨사카르보닐철산염에 응용하여 아지도기만을 선택환원시키는 반응에 관한 것이다. 이러한 물질과 유사한 구조를 가진 관련연구로는 Shin[11] 등의 알루미늄아말감을 환원제로 이용하여 에틸-2-아지도-2-알켄노에이트 (ethyl-2-azido-2-alkenoate)의 선택적 아미노화반응등이 일어남을 보고하였다. 칼륨사카르보닐철산염의 환원능에 의해 메틸-2-아지도신나메이트를 상온 상압의 일산화탄소분위기하에서는 다른 관능기는 아무런 영향을 받지않고 아지도기만이 환원되어 대응하는 메틸-2-아미노산나메이트가 높은 수득율로 얻어졌다 이는 카르보닐기나 탄소-탄소의 이중결합보다는 아지도기가 더욱 민감하게 반응함을 나타 내었다. 얻어진 결과를 *Table* 1에 나타내었다. *Table* 1에서 보는 바와 같이 밀어주게 치환기를 가진 것이 당기게 치환기를 가진 것보다 수득율이 약간 높은 것으로 나타났으며 클로로기는 오르토나 파라위치에 치환되어도 생성물의 수득율는 별로 영향을 주지 않았다.

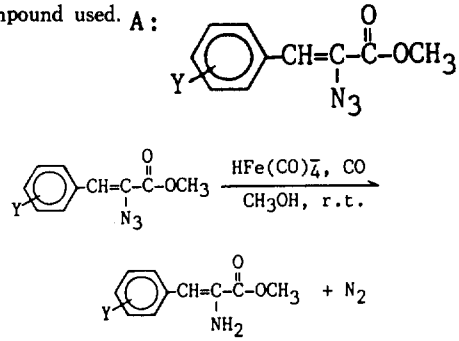
반응은 매우 발열적으로 진행되며 출발물질의 몰수에 해당하는 질소가스가 폭발적으로 발생하였으며 반응액은 담황색에서 적갈색으로 변하였

Table 1. Selective reduction of methyl-2-azidocinnates(A) using $HFe(CO)_4^-$ [a]

Y	CO[b] absorbed	Yield[c] (%)	IR(KBr), cm^{-1} NH_2	C=O	C=C	H-NMR, δ, ppm β-H	NH_2	Mass $M^+(m/s)$
H	2.5	80	3310 3250	1700	1635	6.80	3.80	
p-CH_3	2.5	88	3300 3250	1715	1680	6.35	3.80	191
p-OCH_3	2.8	95	3300 3250	1700	1630	6.60	3.75	
o-Cl	1.8	70	3260 3240	1725	1650	6.50	3.80	
p-Cl	2.2	75	3250 3200	1710	1650	6.60	3.80	211, 213

[a]Reaction condition: 12~15hrs, r.t. [b]Mol/mol-$HFe(CO)_4^-$. [c]Isolated yields are based on the amount of azido compound used.

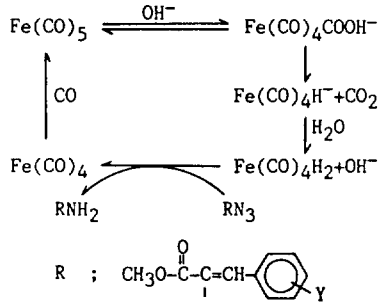
A:



Y ; H, p-CH_3, p-OCH_3

o-Cl, p-Cl

Scheme 1.



Scheme 2.

다. 또 *Table* 1에서 보여준 바와같이 일산화탄소의흡수가 많을수록 수득율이 높은 것으로 나타났다. 이런 결과는 이미 보고된 바와 잘 일치하고 있다[12]. 또한 동일 보고논문[12]에서 2,8N-H 결합이 메틸화됨을 발견하였는데 이는 칼륨사카르보닐철산염의 1몰은 5.5H에 해당하는 환원능이 있음을 말해준다. 따라서 0.5몰은 2~3H에 해당하므로 아지도기만을 환원할 수 있음을 기대할 수 있었다. 그리고 중간체라 여겨지는 니트렌(nitrene)과 일산화탄소가 반응한 유기이소시안네이트(organic isocyanate)나 여기에 용매인 알코올의 공격에 의한 유기카바메이트(organic carbamate)의 생성은 확인되지 않았다[13].

칼륨사카르보닐철산염과 메틸-2-아지도신나메이트의 반응경로를 보문[14]과 관련시켜보면 다음과 같이 추정할수 있다. 오카르보닐철에 친핵체인 OH^-가 공격하여 중간체인 $Fe(CO)_4CO_2H^-$을 생성하고 계속하여 카르복실기 이탈이 일어나 $Fe(CO)_4H^-$가 생성된다. 이 $Fe(CO)_4H^-$가 소량의 존재한 물과 반응하여 $Fe(CO)_4H_2$가 되고 활성인 수소에의한 아지도기가 아미노기로 환원되고 $Fe(CO)_4$는 일산화탄소를 받아들여 $Fe(CO)_5$가 재생되는 등 여러 계(species)를 예상하고 있으나 분명하지는 않다.

칼륨사카르보닐철산염용액 2.5mmole에 메틸-2-아지도신나메이트 5mmole을 메탄올에녹여 첨가한 다음 실온에서 교반하면 질소가스가 격렬히 발생하고 반응액의 색갈이 변함과 동시에 일산화탄소의 흡수가 진행되었다. 일상화탄소의 흡수가 중지하면 반응액을 공기산화시켜 여과하고 용매를 제거한후 TLC로 분리하였다. (Pet ether/Chloroform=1/1(v/v)) 생성물의 구조확인은 ir ^1H-nmr 및 mass spectrum 등으로 확인

하였다.

인 용 문 헌

1. B. Stanovnik, M. Tisler, S. Polanc, and M. Grancner, *Biochem.*, **18**, 1978 (1978).
2. M. Smith, *J. Org. Chem.*, **23**, 127 (1958).
3. H. Bayley, D. N. Standring, and R. Jeremy, *Tetrahedron Lett.*, 3633 (1978).
4. F. Rolla, *J. Org. Chem.*, **47**, 4329 (1982).
5. Y. Takegami, Y. Watanabe, I. Kanaya, T. Mitsudo, T. Okayama, Y. Morishima, and H. Masada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 2990 (1968).
6. R. Noyori, I. Umeda, and T. Ishigami, *J. Org, Chem.*, **37**, 1542 (1979).
7. Y. Watanabe, S. C. Shim, H. Uchida, T. Mitsudo, and Y. Takegami, *Tetrahedron*, **35**, 1433 (1979); S. C. Shim, K. T. Huh, and W. H. Park, *ibid.*, **42**, 259 (1986).
8. H. S. Kim, S. C. Shim, and S. C. Shim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **23**, 99 (1979).
9. S. C. Shim, and K. N. Choi, *Tetrahedron Lett.*, 3277 (1985).
10. S. C. Shim and K. N. Choi, *J. Kor. Chem. Soc.*, **29**, 437 (1985).
11. C-G. Shin, Y. Yonezawa, and J. Yoshimura, *Chem. Lett.*, 1095 (1976).
12. Y. Watanabe, S. C. Shim, T. Mitsudo, M. Yamashita, and Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1378, 2302 (1976).
13. G. L. Monica, and S. Senini, *J. Organomet. Chem.*, **216**, C35 (1981).
14. J. D. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, N. Walker, J. A. Froelich, and H. L. C. Barros, *Inorg. Chem.*, **18**, 1401 (1979).