

[ $\alpha, \alpha, \alpha$ -Tris{(diphenylphosphino)methyl}toluene]  
 ruthenium(II) dichloride의 합성

金斗和 · 朴正煥 · 趙成棟\*

조선대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 8. 27 접수)

A Synthesis of [ $\alpha, \alpha, \alpha$ -Tris{(diphenylphosphino)methyl}toluene]  
 ruthenium(II) dichloride

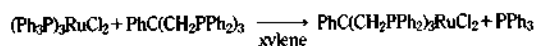
Doo Hwa Kim, Jeong Hwan Park, and Sung Dong Cho\*

Department of Chemistry, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

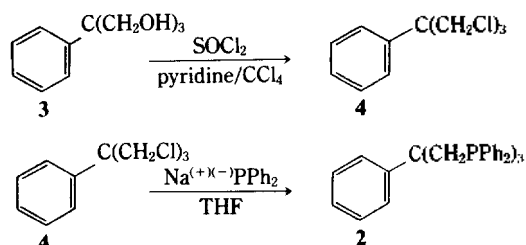
(Received August 27, 1991)

루테니움 착물은 알코올을 그와 대등한 카르보닐 화합물로 산화시키는데 촉매로서 폭넓게 사용된다. 최근에 Oshima 등<sup>2</sup>은  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$  촉매를 써 일차 알코올을 이차 알코올보다 훨씬 빠르게 알데히드로 산화시킨 내용을 발표했다. 우리는 본 연구에서 산화촉매인 [ $\alpha, \alpha, \alpha$ -tris{(diphenylphosphino)methyl}toluene] ruthenium(II) dichloride를 합성하였으며, 이 착물은  $(\text{PPh}_3)_3 \text{RuCl}_2$ 와 유사한 균일반응 산화촉매<sup>3,4</sup>로서 이용될 뿐만 아니라 불균일 산화반응 촉매로서 폴리머에 연결될 수 있는 모노머의 모델<sup>5</sup>을 연구하는데 사용될 수 있다 (Scheme 1).

$\alpha, \alpha, \alpha$ -tris(diphenylphosphino)methyltoluene(2)은  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trimethyloltoluene(3)으로부터 4를 거쳐 얻



Scheme 1.



Scheme 2.

었으며<sup>6</sup>(Scheme 2),  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trimethyloltoluene(3)은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  촉매하에서 paraformaldehyde와 phenylacetaldehyde로부터 Cannizzaro reaction에 의해 얻어졌다<sup>7</sup>. Triol(3)을 trichloride(4)로 변화시키는데는 보조용매로서 사염화탄소를 사용하여 90°C로 환류시켜 얻었다.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 와  $\text{SOCl}_2$  용액속에서 같은 반응을 시도했으나 부산물이 생성되었다.

실 험

$\alpha, \alpha, \alpha$ -Tris(chloromethyl)toluene(4)의 합성.  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trimethyloltoluene(1.95 g, 10.68 mmol)을 사염화탄소(20 ml)에 녹이고 0°C로 유지하면서 피리딘(2.7 ml, 33 mmol)과 thionyl chloride(6.0 ml, 81 mmol)을 넣고 24시간 환류시켰다. 냉각된 혼합물을 포화 소금물로 씻고 sodium sulfate로 탈수시키고 증발시킨 다음 Kugelrohr로 증류시켰다. (140~160°C, 0.4 mmHg) 무색의 기름성분 4을 얻었다(1.65 g, 6.96 mmol, 65.2%).

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 4.01(s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ ), 7.36(m, 5H)

$\alpha, \alpha, \alpha$ -Tris(diphenylphosphino)methyltoluene(2)의 합성. 질소를 통과시키면서 THF(30 ml)에 sodium(3.2 g, 140 mmol)을 넣고 diphenylphosphine(9.0 ml, 51.7 mmol)을 서서히 넣었다. 붉은색의 sodium diphenylphosphide가 24시간 후에 생성되었으며,

여기에  $\alpha,\alpha,\alpha$ -tris(chloromethyl)toluene(0.55 g, 2.32 mmol)을 THF(10 ml)에 녹인 용액을 넣었다. 이 반응물을 24시간 환류시킨 다음  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 로 추출하였다. 그 후 유기층을 농축시킨 다음 florasil(30 g)로 크로마토그래피하였다. bis(diphenylphosphino)methane이 부생성물로 얻어졌다. 이 부생성물은 승화(140~180°C, 0.1 mmHg)시켜 제거한 후 2을 얻었다(0.77 g, 1.1 mmol, 48%).

$^{31}\text{P}$ -NMR(121.51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ -23.65

$^1\text{H}$ -NMR(300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  3.32(s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ), 6.53(m, 3H), 6.65(m, 2H), 6.93(m, 18H), 7.35(m, 12H)

[ $\alpha,\alpha,\alpha$ -Tris((diphenylphosphino)methyl)toluene] ruthenium(II) dichloride(1)의 합성. xylene(20 ml)에  $\alpha,\alpha,\alpha$ -tris(diphenylphosphino)methyltoluene(0.67 g, 0.98 mmol)을 녹인 용액을 가스를 없앤 다음(3× freeze-pump-thaw cycle), tris(triphenylphosphine) ruthenium(II)dichloride(0.40 g, 0.42 mmol)이 들어 있는 schlenk 플라스크에 Cannula를 통해 넣고 아르곤 기체를 통과시키면서 4시간 동안 110~120°C로 가열하였다. 반응혼합물은 노란색 결정으로 침전했다. Ruthenium 착물을 에테르로 씻은 후 진공건조시켰다(0.16 g, 0.19 mmol, 45.7%).

$^1\text{H}$ -NMR(300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  2.91(s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ), 6.89(m, 12H), 7.21(m, 6H), 7.51(broad m, 17H)

$^{13}\text{C}$ -NMR(75.469 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  1.13, 15.47, 125.56, 127.79, 129.84, 133.57, 136.72, 136.94, 137.13, 137.34

$^{31}\text{P}$ -NMR(121.496 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  37.13

Anal Calcd for  $\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{P}_3\text{Ru}$ : C, 64.34; H, 4.81.  
Found: (C, 62.41; H, 4.99)

MS(FA)  $m/z$  823( $m\text{-Cl}$ )<sup>+</sup>

#### 인 용 문 헌

1. S. Kanemoto, K. Oshima, S. Matsubara, K. Takai, and H. Nozaki, *Tetrahedron Letters* Vol. 24, No. 21, 2185 (1983).
2. S. Kanemoto, S. Matsubara, K. Takai, K. Oshima, K. Utimoto, and H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **61**, 3607 (1988).
3. C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, Y. Fujiwara, T. Jintoku, and H. Taniguchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **299** (1988).
4. W. O. Siegl, S. J. Lapporte, and J. P. Collman, *Inorg. Chem.*, **12**, 674 (1973).
5. S. I. Hommeltoft, A. D. Cameron, T. A. Shackleton, M. E. Fraser, S. Fortier, and M. C. Baird, *Organometallics*, **5**, 1380 (1986).
6. G. D. Darling and M. J. Frechet, *J. Org. Chem.*, **51**, 2270 (1986).
7. S. D. Cho, I. D. Kim, J. H. Jo, and J. S. Chung, *J. Korean Chem. Soc.*, Vol. 34, No. 5 (1990).