

**Tropolone 類에 관한 研究(III)**  
**Dichloroketene 과 Cyclopentadiene 類의**  
**添加物의 構造와 그 反應機構**

漢陽大學校 化學科  
沈 載 厚  
(1969, 1, 31, 受里)

**Studies on Tropolones (III)**  
**Structures and Reaction Mechanisms of the Adducts**  
**of Dichloroketene and Cyclopentadienes**

by

Jae Hu Shim

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul

(Received January 31, 1969)

**Abstract**

The structural investigations on the adducts, formed from dichloroketene with cyclopentadiene, methyl and ethylcyclopentadiene, have been carried out by means of infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopy and also by their chemical behaviors. It was confirmed by this study that the adducts were formed by 1,2-cycloaddition reaction and had the fundamental structure of bicyclo [3.2.0]-7,7-dichloro-2-heptene-6-one. These results were well agreed with the hypothesis that a diradical intermediate was formed as the first step in 1,2-cycloaddition. The reaction mechanism for the process in which tropolones were formed from these adducts was also discussed.

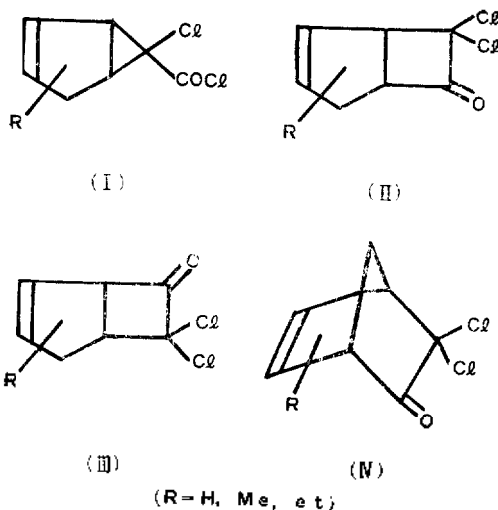
**序 論**

5員化合物인 cyclopentadiene 類에 炭素 2個를 더한 環擴大로써 tropolone 類를 合成하는 著者의 一連의 研究過程에 있어서 cyclopentadiene 類와 dichloroketene 과의 添加反應 및 tropolone 類의 生成메카니즘 등을 解明하기 爲하여는 于先 그 中間生成物인 dichloroketene-

cyclopentadiene 類 添加物의 構造를 究明함이 必要한 問題이다.

Cyclopentadiene (C. P. D)은 ethylene 을 爲始한 acrolein, vinylhalide 等 ethylenic dienophile 類와는 一般的으로 Diels-Alder 反應을 일으켜 1,4-添加物인 bicyclo [2.2.1]-2-heptene 誘導體<sup>1)</sup>를 生成하고 tetrafluoroethylene<sup>2)</sup> 및 ketene<sup>3,4)</sup> 等과는 1,2-添加物인 bicyclo [3.2.0]-2-heptene 類를 만든다는 것이 알려져 있었다. 그러

나 Drysdale 등<sup>5)</sup>은 C. P. D 와 tetrafluoroethylene 과의 常壓 高溫 反應에서 1,2-添加物과 1,4-添加物 雙方이 다 生成됨을 確認하였고 이와 類似한 結果가 1,1-dichloroethylene, 1,1-dichloro-2,2-difluoroethylene 等の activated alkene 類에서도 觀察되고 있다.<sup>6)</sup> 卽 ethylenic dienophile 類의 경우 F, Cl 等 電氣陰性度가 큰 原子가 2個 以上 같은 二重結合 炭素에 導入되면 正常的인 添加反應인 1,4-添加 以外에 1,2-添加反應도 일어난다. 同一炭素에 鹽素原子 2個가 導入된 dichloroketene 의 경우 과연 그 添加方向은 어떠한 것이며 또한 相對된 diene 類를 cyclopentadiene, methyl 및 ethylcyclopentadiene 으르 變化하였을 때 그 結果는 어떠한 것인지를 檢討함은 興味있는 問題라 하겠다. 이 경우 그 添加生成物에 있어서 可能的 構造는 (I)~(IV) 의 4個를 생각할 수 있으며 (I)은 Staudinger<sup>7)</sup>가 豫測한 것이고 (II)~(III)은 1,2-添加生成物, 그리고 (IV)는 1,4-添加에 의한 것이다.



이중 어느 構造식이 가장 妥當한 것인지를 가려내기 위하여, IR 및 NMR 法과 그 化學的 變動을 通하여, 確認檢討하고 아울러 添加反應 및 tropolone 類의 生成에 關한 反應에 카니즘 等에 對해서도 檢討하였다.

## 實驗方法

### 1. 添加物

Cyclopentadiene (C. P. D.), methylcyclopentadiene (M. C. P. D.) 및 ethylcyclopentadiene (E. C. P. D.) 과 dichloroketene 과의 添加物은 第 I 報 및 第 III 報에 記述한 것과 同一한 方法 및 試藥에 依해 調製하고 改良 Claisen 플라스크 使用下의 精製窒素가스(O<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>를 除去한 乾燥窒素) 氣流中에서 數次 眞空蒸溜하여 精製

하였다. 스펙트라測定用 試料는 이를 다시 窒素가스 氣流中에서 ampoule 에 封入하고 測定時 이를 開封하여 使用하였다.

### 2. 化學性

化學性を 檢討하기 위한 Beilstein 試驗 알코올性 窒酸銀溶液과의 反應, 2,4-dinitrophenylhydrazine 과의 反應 및 브롬의 四鹽化炭素溶液과의 反應 등은 常法<sup>8)</sup>에 따라 處理하였고, 加水分解는 前報한 方法에 依해 食醋酸카름의 aq. ACOH 溶液으로써 還流溫度에서 16 時間反應시켰다.

### 3. Spectra 의 測定

IR-Spectra: Perkin Elmer Infracord Model 137 를 使用하여 液相(liquid in KBr-window)에서 測定하였다.

NMR-Spectra: Varian HR-100 型 Spectrometer 에 依해 固定 周波數 100 Mc, 室溫(25~28°C)에서 測定하였으며, 內部 基準物質로써는 tetramethylsilane(TMS)를 또한 溶媒는 四鹽化炭素를 使用하였다. 磁張掃引速度는 2CPS/sec 로 行하였으며 Chemical shift 는  $\tau$  值로써 表示하였다.

## 結果 및 考察

上記 添加物의 構造를 決定하기 위하여 于先 그 化學的 性質로부터 接近하기로 한다. 이들의 化學性은 Table I 과 같은 結果였으며, 이로부터 이들 添加物은 다같이 할로젠原子, 카르보닐基 및 炭素-炭素 二重結合을 지니고 있음을 알 수 있으나 室溫에서의 알코올性 窒酸銀溶液과의 反應에서 할로겐化銀의 沈澱이 생기지 않는다는 事實은 그 할로젠 原子는 (I)과 같은 acylhalide 가 아님을 가리키는 것이며<sup>9)</sup>, cyclobutane ring 炭素에 結合되어 있을 可能性을 暗示하는<sup>10)</sup> 것이라 하겠고, 또한 構造(I)로 부터서는 加水分解 結果 tropolone 類가 도저히 生成될 수는 없다.

Table 1. Chemical Behaviors of Adducts  
R (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCl<sub>2</sub>)

R	Beilstein test	alc-AgNO <sub>3</sub> soln test at rm t°C	a) Carbonyl test	b) Unsaturation test	Hydroly. with aq. AcOK (product)
H	+	-	+	+	tropolone
CH <sub>3</sub>	+	-	+	+	Me-tropolone
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	-	+	+	Et-tropolone

a) 2,4-Dinitrophenylhydrazine was used for carbonyl test.

b) Bromine in carbon tetrachloride was used for unsaturation test.

다음에 이들 添加物의 IR-Spectra (Fig 1~3)를 檢討 하기로 한다. C=O 및 C=C 作用基의 伸縮振動에 依한 吸收를 文獻<sup>11,12)</sup>에 報告된 關聯化學物의 그것과 比較해 보려는 Table 2 와 같다. cyclobutanone<sup>11-12)</sup>의  $\nu_{C=O}$  1775 $cm^{-1}$ 와 cyclopentanone<sup>11-12)</sup>의  $\nu_{C=O}$  1740~1742 $cm^{-1}$  間의 差  $\Delta\nu_{C=O}$ 는 35 $cm^{-1}$  程度라는 點과  $\alpha,\alpha$ -dichlorocamphor와 camphor에 있어서의  $\Delta\nu_{C=O}$ <sup>12)</sup>가 30 $cm^{-1}$ 라는 點으로 미루어 보아  $\nu_{C=O}$  1775 $cm^{-1}$ 에 2個의  $\alpha$ -鹵素原子에 依한 波數增加 豫想值 30 $cm^{-1}$ 를 더하려는 實測值와 같은 1805 $cm^{-1}$ 가 된다. 이 경우 alkyl基의 種類에 따른 影響은 생각할 수 없으므로 添加物의  $\nu_{C=O}$  값은 全部 同一하다고 본다. 한편 C=C 伸縮振動에 依한 吸收에 있어서도 이러한 1,2-添加物임을 立證하고 있다. 卽 norbornene 環系化合物의  $\nu_{C=C}$  1560~1585  $cm^{-1}$  보다 bicyclo[3.2.0]-2-heptene 環系化合物의 것이 高波數인 1605 $cm^{-1}$ 附近에 나타난다는 報告<sup>13)</sup>와, 또한 올레핀炭素에 alkyl基가 導入되려는  $\nu_{C=C}$ 는 20~30 $cm^{-1}$ 가량 高波數로 移動한다는 것이 알려져 있으므로<sup>14)</sup>, 本實驗에서 얻은 添加物들의  $\nu_{C=C}$

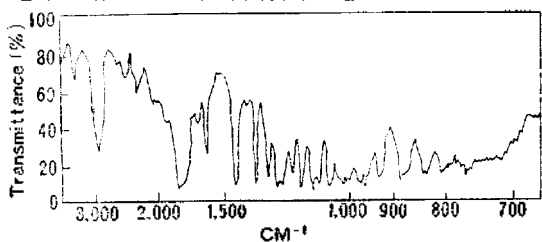


Fig. 1 IR Absorption Spectrum of the Adduct of CPD and Dichloroketene

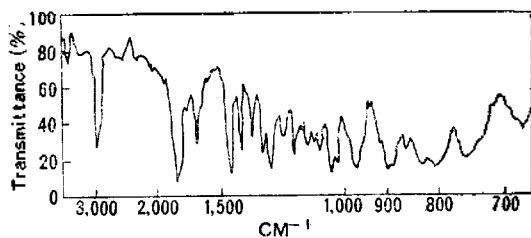


Fig. 2 IR Absorption Spectrum of the Adduct of MCPD and Dichloroketene

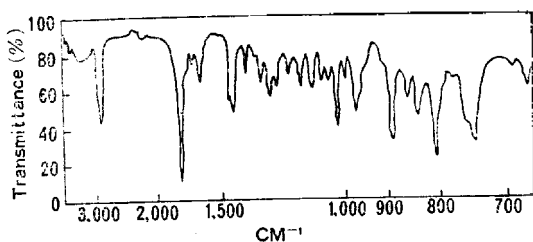
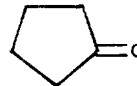
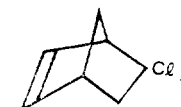
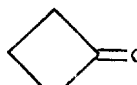
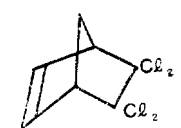
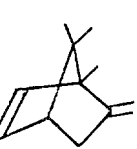
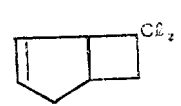
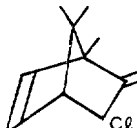
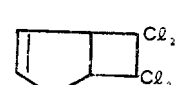


Fig. 3 IR Absorption Spectrum of the Adduct of ECPD and Dichloroketene

Table 2. IR-Characteristic Frequencies( $cm^{-1}$ )

R(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> OCl <sub>2</sub> )	$\nu_{C=O}$	R(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> OCl <sub>2</sub> )	$\nu_{C=C}$
R=H	1805	R=H	1605
Me	1805	Me	1640
Et	1805	Et	1638
	1740 <sup>11a)</sup> 1742 <sup>12)</sup>	 Cl <sub>2</sub>	1570 <sup>13)</sup>
	1775 <sup>11b)</sup>	 Cl <sub>2</sub>	1585 <sup>13)</sup>
	1744 <sup>12)</sup>	 Cl <sub>2</sub>	1603 <sup>13)</sup>
 Cl <sub>2</sub>	1774 <sup>12)</sup>	 Cl <sub>2</sub>	1605 <sup>13)</sup>

值도 亦是 1,2-添加物인 (II) 또는 (III)의 構造임을 가리키는 것이라 하겠다.

한편 이들 添加物의 100Mc NMR-Spectra를 測定하여 Fig 4~6과 같은 結果를 얻었으며, 그림 아래에 각 Signal의 main peak의 位置와 積分強度에 依한 水素數 및 歸屬될 Proton 種을 나타내었다. NMR法에 依

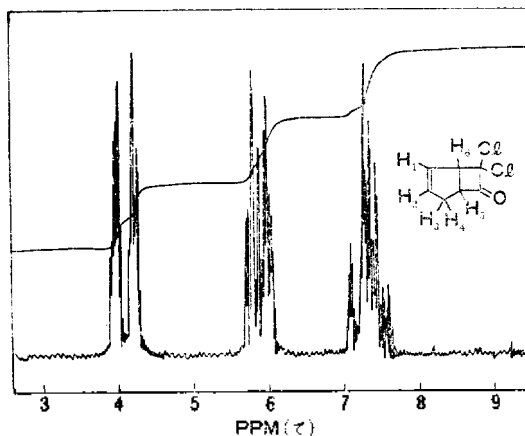


Fig. 4 100 Mc. NMR Spectrum of the Adduct of CPD and Dichloroketene

Main Peaks: (PPM) 4.00 4.19 5.78 5.96 7.25  
 Integration: 1 : 1 : 1 : 1 : 2  
 Protons: H<sub>1</sub> H<sub>2</sub> H<sub>3</sub> H<sub>4</sub> H<sub>5</sub> H<sub>6</sub>

핵 1,2-添加物인지 또는 1,4-添加物인지를 가려내기 위해서는 關聯化合物의 Spectra (Fig 7<sup>9</sup>)와 對照 檢討 함으로써 確認할 수 있다.

CPD-dichloroketene 添加物의 spectra (Fig. 4)를 보건 터, 그 不飽和領域 水素의 Signa(4.00 PPM 와 4.19 PPM, 積分強度 1:1)은 Fig. 7-A의 bicyclo(3.2.0)-6.6.7.7-tetrachloro-2-heptene 의 것과 거의 類似한 Signal 을 나타내고 있다. 이 경우 1,4-添加物인 構造 (IV, R=H)일 것 같으며는 不飽和領域(-CH=CH-)

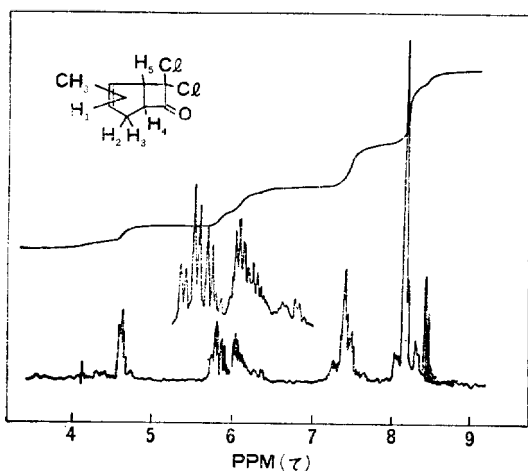


Fig. 5 100 Mc. NMR Spectrum of the Adduct of MCPD and Dichloroketene

Main Peaks (PPM): 4.62 5.80 6.05 7.41 8.17

Integration: 1 : 1 : 1 : 2 : 3

Protons: H<sub>1</sub> H<sub>4</sub> H<sub>5</sub> H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>

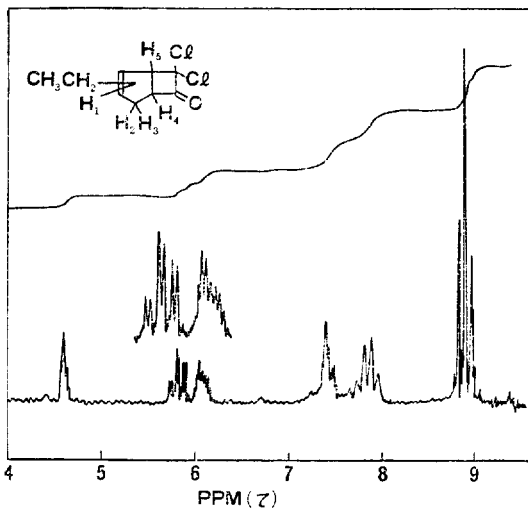


Fig. 6 100 Mc. NMR Spectrum of the Adduct of ECPD and Dichloroketene

Main Peaks (PPM): 4.61 5.82 6.05 7.42 7.90 8.90

Integration: 1 : 1 : 1 : 2 : 2 : 3

Protons: H<sub>1</sub> H<sub>4</sub> H<sub>5</sub> H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>

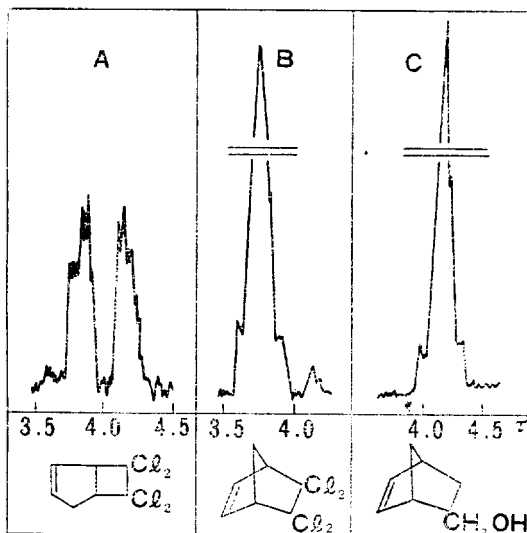


Fig. 7<sup>9</sup> 60 Mc. NMR Spectra of cycloadducts in the Unsaturation Region

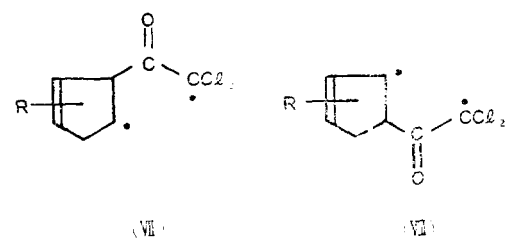
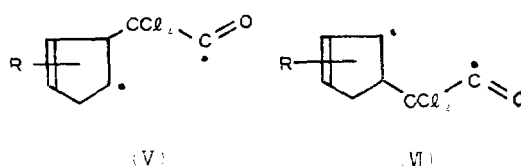
의 水素 2個는 磁氣環境이 거의 같을 것이므로, 一般적으로 norbornene 構造化合物에서 觀察<sup>6,7)</sup>되는 바와 같이 그들의 chemical shift( $\delta$ )도 거의 같아야 할 것이나, 1,2-添加物인 構造 (II 또는 III, R=H)의 경우는 그들의  $\delta$ 는 같을 수가 없을 것이고, 結局 Fig 4와 같은 AB spin-spin 型 pattern 이 豫想된다. 그러나 MCPD 添加物(Fig 5) 및 ECPD 添加物(Fig 6)의 各 Spectrum 에 있어서는 그 積分強度로 보아 不飽和領域에 各各 水素 1個만이 存在함을 알 수 있으며, 그 主要 peak 의 位置는 雙方이 다 4.6PPM 附近에 있다. 이는 alkyl 基 하나가 二重結合炭素에 導入되어 있음을 가리키는 것이라 하겠다. alkyl 基의 置換位置가 二重結合炭素中 어느 쪽인지에 對해서는 本 NMR-Spectra 로써는 確實치 않으나 MCPD 添加物의 경우는 第 II 報에서 考察한 바 있다.

지금까지의 考察結果로써 이들은 結局 1,2-添加物임을 斷定할 수 있었으므로 다음에는 構造 (II) 또는 (III) 中 어느 것인지를 檢討하기로 한다. 세 NMR-Spectra 에 있어서 5.7~6.4PPM 의 Signal 은 C<sub>1</sub> 의 水素와 C<sub>5</sub> 의 水素에 歸屬될 것으로 생각되며, 이 두 Proton 의 Chemical shift ( $\delta$ )의 差가 0.2PPM 程度로 아주 接近하고 있다는 點과, C<sub>5</sub> 의 水素는 規則的인 六重線으로 分裂되어 있고 C<sub>1</sub> 의 水素보다, 低磁場에 나타나 있다는 事實 등으로 부터 이들 添加物의 構造는 (II)라야 할 것으로 본다. C<sub>5</sub> 의 水素는 C<sub>4</sub> 의 水素 2個와의 Spin-spin coupling 에 依해 J=6~7 cps 程度의 分裂로써 triplet 로 되고, 이는 다시 C<sub>1</sub> 의 水素 1個와의

coupling에 의해  $J=2$  cps로 再分裂하여 結局 六重線으로 되었다고 본다. 構造(II)의  $C_1$ 은 allyl位인 동시에 gem-dichloro基에 隣接한 炭素이고,  $C_3$ 은 Carbonyl基에 隣接하고 있어 이들 炭素에 結合된 兩水素의  $\delta$ 는 接近할 것으로 豫想되는 反面에, 構造(III) 같으려는  $C_3$ 의 水素는  $C_1$ 의 水素보다 훨씬 高磁場에 나타날 것으로 推測된다<sup>13,14</sup>. 7.1~7.6PPM 사이에 나타나는 水素 2個의 Signal은  $C_4$ 의 水素(-CH<sub>2</sub>-)에 歸屬될 것이며, Fig 6에서의 ethyl基의 CH<sub>2</sub>(7.90 PPM의 quartet)보다 若干 低磁場에 있다.

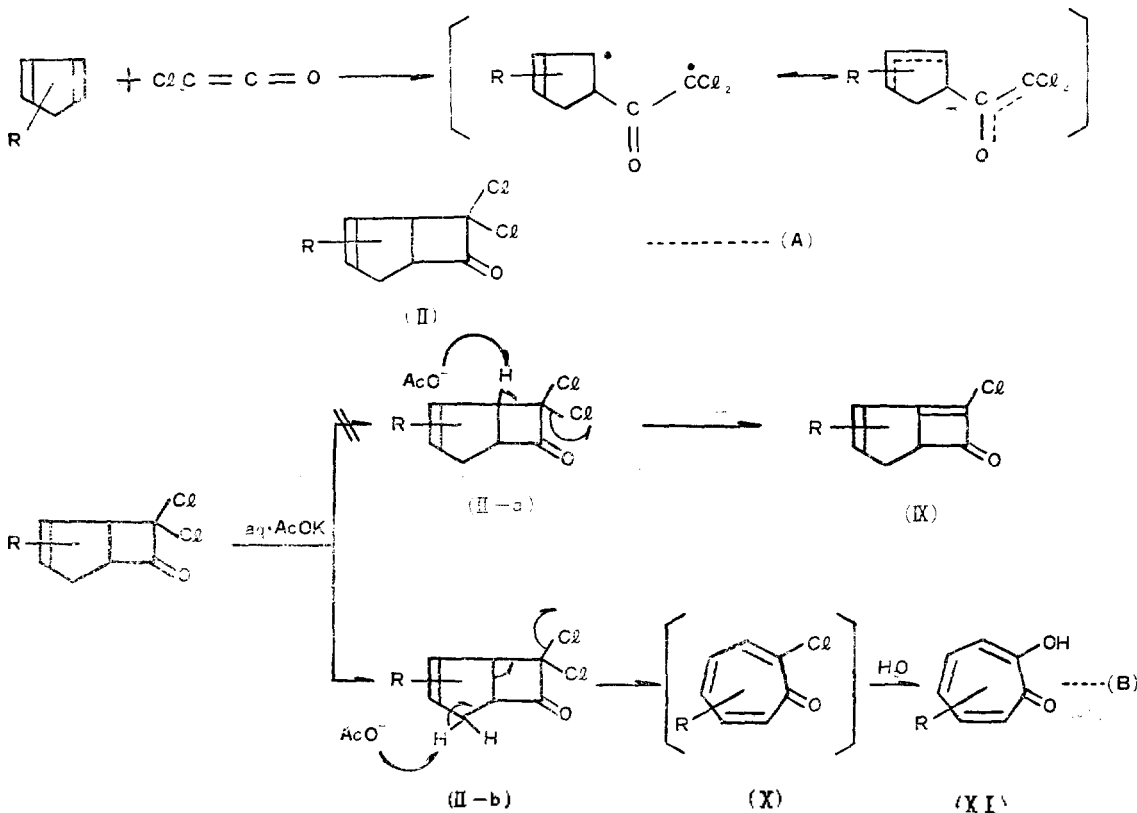
한편 ethyl基의 CH<sub>3</sub>(Fig 6에서 8.90-PPM의 triplet)보다 Fig 5의 methyl基(8.17PPM의 Signal)가 低磁場에 나타나는 事實은, 이들 alkyl基가 二重結合炭素에 結合되어 있음을 暗示하는 것이라 하겠으며, 이 경우 이들 alkyl基는 C=C結合에 의한 電氣場効果의 磁氣異方性効果의 影響<sup>15</sup>을 받을 것은 分明하다.

以上으로써, IR 및 NMR法에 의한 構造解析과 그 化學的 舉動으로부터 CPD, MCPD 및 ECPD와 dichloroketene과의 添加物의 構造는 (II)가 가장 妥當함을 確認할 수 있었고, 이때 alkyl基는 二重結合炭素에 結合하고 있음을 알 수 있다. 다음에는 위에서 確認된 構造를 基礎로 하여 이들 添加物의 生成 메카니즘



(R = H, Me, etc.)

을 考察하기로 한다. (II)와 같은 構造의 添加物이 生成되는 理由에 對해서는 1,2-cycloaddition에 있어서의 diradical理論<sup>7,16</sup>을 導入함으로써 說明할 수 있다고 본다. 卽 CPD類와 dichloroketene과의 添加反應에서 우선 炭素炭素單結合이 하나 이루어 지면서 中間體 diradical



dical이 생성된다고 한다면, 이 경우 생각할 수 있는 중간체는 (V)~(VII)의 네 가지가 가능하다. 이중 diradical(VII)은  $\beta, \gamma$  이중결합에 의해 (allylic position) radical 전자 두개는 안정화되어 있을 뿐 아니라, 한쪽 radical의  $\alpha$ -탄소原子에는 두개의 염소原子가 置換되어 있어, 더욱 안정화되리라 기대된다<sup>17)</sup>. 이러한 이론에 立脚하여 diradical(VII)이 가장 안정성이 크다고 假定 한다면, 그가 고리닫힘을 하려는 (II)가 생성될 것이고, (III)은 결코 생성될 수는 없을 것이다. 中間體 diradical의 存在를 假定한 CPD類와 dichloroketene과의 1,2-添加反應은 結局 (A)와 같은 2段階 메카니즘이 推測 可能하다.

끝으로 이들 添加物이 食醋酸 카름의 aq·ACOH 溶液에 依한 反應으로써 tropolone類가 生成되는 過程에 對해 檢討하기로 한다. 前報한 바 있는 反應條件을 爲 始하여 出發物質과 生成物의 二重結合數의 比較, 그리고 生成物은 安定성을 지닌 芳香族化合物이라는 點 등으로 부터 考察하건대 이 反應은 2段階 反應이라 생각함이 合理的인 것이다. 그 첫 段階는 Aco-에 依한 2次 除去反應 E<sub>2</sub><sup>18)</sup> 卽 鹽化水素의 脫離反應이라 보며 이 때 鹽基의 攻擊에는 (II-a)와 (II-b)의 두 方向을 생각할 수 있으나, (II-a)의 경우는 生成되는 二重結合이 bridgehead 炭素에 該當하므로 Bredt 規則<sup>19)</sup>에 어긋날 뿐 아니라 troponoid가 될려하는 또 하나의 二重結合이 必要한 데 그 生成이 問題가 된다.

이와는 反對로 (II-b)의 경우는 이러한 難點없이 出發物質인 (II)보다 安定성이 큰 2-chlorotropone類 (X)가 生成可能하며, 이는 둘째 段階에서 加水分解되어 最終적으로 tropolone類 (XI)가 生成될 것이다.

## 結 論

1,3-Diene類와 activated alkene類 間의 添加反應에 있어서 Diels-Alder 反應인 1,4-添加와 1,2-添加의 두 方向이 可能하나 dichloroketene과 cyclopentadiene, methyl 및 ethylcyclopentadiene과의 添加生成物의 경우, 그 化學的 性質과 IR 및 NMR-Spectra에 依한 構造解析으로써 이들은 1,2-添加反應에 依한 bicyclo[3.2.0]-7,7-dichloro-2-heptene-6-one 構造를 母體로 한 것임을 確認할 수 있었다. 中間體로써 diradical 存在를 假定한 2段階 메카니즘으로써 이들 添加物의 生成 過程을 解明하였으며, 또한 이들로 부터 tropolone類가 얻어지는 까닭은 鹽化水素의 1,4-解離에 依한 2-chlorotropone의 生成을 推定함으로써 合理的인 說明이 可能하였다.

끝으로 NMR-Spectra 測定에 協助해 주신 日本 東京 工業研究所 橋本哲太郎博士와 赤外線吸收測定에 있어

서 便宜를 供提해 주신 國立工業研究所 盧益三博士, 그리고 結果檢討에 對해 같이 論議하여 주신 漢陽大學 校教授 安東赫博士 및 서울大學校教授 沈貞燮博士 들께 깊이 感謝드리는 바이다.  
(大韓化學會 第22回年會(1968. 10)에서 發表)

## 引用 文 獻

- 1) H. L. Holmes, "Organic Reactions", Vol. 4, John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y., 1948, PP60
- 2) D. D. Coffmann, P. L. Barrick, R. D. Cramer, M. S. Raasch, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 490 (1949)
- 3) B. T. Brooks, G. Wilbert, *ibid.*, **63**, 870 (1941)
- 4) A. T. Blomquist, J. Kwiatek, *ibid.*, **73**, 2098 (1951)
- 5) J. J. Drysdale, W. W. Gilbert, H. K. Sinclair, W. H. Shartey, *ibid.*, **80**, 3672 (1958)
- 6) P. D. Bartlett, L. K. Montgomery, B. Seidel, *ibid.*, **86**, 616 (1964)
- 7) N. J. Turro, P. D. Bartlett, *J. Org. Chem.*, **30**, 1849 (1965)
- 8) H. Staudinger, E. Anthes, H. Schneider, *Ber.*, **46**, 3541 (1913)
- 9) (a) R. I. Shriner, R. C. Fuson, D. Y. Curtin, "The Systematic Identification of Organic Compounds," 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1956, P, 60, 106, 111, 136; (b) *Ibid.*, pp137
- 10) H. C. Brown, R. S. Fletcher, R. B. Johannesen, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 212 (1951); H. C. Brown, M. Borkowski, *ibid.*, **74**, 1894 (1952)
- 11) (a) L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen & CO LTD., London, 1958, pp 34; (b) *ibid* pp 147.
- 12) F. V. Brutcher, Jr., T. Roberts, S. J. Barr, N. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1507 (1956)
- 13) K. Nukada, O. Yamamoto, T. Suzuki, M. Takeuchi, M. Ohnishi, *Anal. Chem.*, **35**, 1892 (1963)
- 14) M. W. Dietrich, R. E. Keller, *ibid.*, **36**, 259 (1964)
- 15) S. Yamaguchi, S. Okuda, N. Nakagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **II**, 1465 (1963)
- 16) L. K. Montgomery, K. Schueller, P. D. Bartlett

- J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 622 (1964)
- 17) P. D. Bartlett, R. R. Hiatt, *ibid.*, **80**, 1398 (1958)
- 18) D. J. Cram., in M. S. Newman, "*Steric Effects in Organic Chemistry*", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1956, pp 314
- 19) D. J. Cram, G. S. Hammond, "*Organic Chemistry*", 2d ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1964, p 333