

## 小員環 化合物에 관한 研究 (I)

### 2-Butenedial Ditosylhydrazone의 熱分解에 關하여

慶北大學校 文理科大學  
李 學 沂  
(1969. 9. 25 接受)

## Studies on the Strained Ring Compound System (I) The Base-Induced Pyrolysis of 2-Butenedial Distosylhydrazone

by  
**Hak-ki Lee**  
*College of Liberal Arts & Sciences*  
*Kyungpook National University*  
(Received Sept. 25, 1969)

### ABSTRACT

The synthesis and pyrolysis of trans-2-butenedial ditosylhydrazone with sodium methoxide in aprotic solvents have been studied to investigate the products of pyrolysis.

The pyrolysis of dry lithium salt of tosylhydrazone also has been made, one of its products was acetylene which might come from a certain strained ring compound.

### 序 論

Condensed small ring compound에 관한 研究는 많은 學者들의 關心事가 되어 왔으며, 그全般에 걸친 紹介도 發表된 바 있다.<sup>(1)(2)</sup> 특히 strained ring compounds에 關해서는 1965年 Pettit에 의해 cyclobutadiene이 合成되고<sup>(3)</sup> 이러한 化合物을 理論적으로 다루므로서<sup>(4)(5)</sup> 이 分野에 關한 研究가 한층 더 活氣를 띠게 되었다.

Tricyclo[1, 1, 0, 0<sup>2,4</sup>] butane(tetrahydrane)은 1965年 Canada의 Masamune가 그 誘導體인 diphenyltetrahydrane의 合成<sup>(6)</sup>을 發表했다가 White의 반박<sup>(7)</sup>에 의하여 그의 主張을 取消<sup>(8)</sup>한 바 있다. 이 論爭으로 많은 사람들이 이 未知의 化合物에 關해서 더욱 關心을 갖게 되었다.

一般的으로 aldehyde나 ketone의 p-tosylhydrazone은 aprotic solvents속에서는 base와 反應하여 diazo compound를 生成하여 이것은 carbenic process를 거쳐 分解한다. 그러나 protic solvent속에서는 diazonium

이나 carbonium ion의 intermediates가 關與하는 cationic mechanism에 의하여 base와 反應하는 것이다.<sup>(9)(10)(11)</sup>

本 實驗에서는 p-toluenesulfonylhydrazine(tosylhydrazine)을 t-2-butenedial (fumaraldehyde)과 反應시켜 tosylhydrazone을 만들어 이것을 aprotic solvent속에서 base와의 pyrolysis 및 dry lithium salt의 pyrolysis에 의한 生成物의 確認等을 行하였다.

本 研究 推進에 있어서의 構想은 다음과 같다(Fig. 1).

### 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하였고 tetraglyme은 sodium으로 脫水하여 使用하였다. NMR은 Varian A-60, IR은 Beckman IR-4, GC는 Wilkens Aerograph, MS는 Consolidate Eng. Corp Type 21-102이고 元素分析은 Galbraith Laboratories, Knoxville, Tenn. 및 Univ. of Texas에서

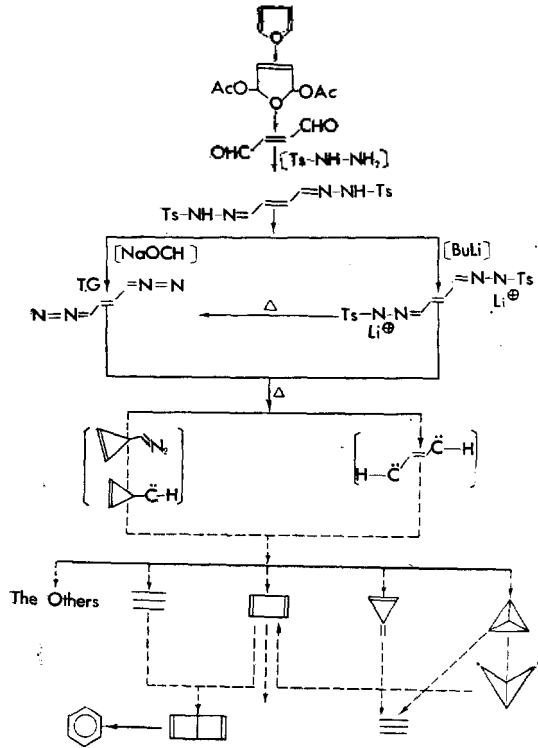


Fig. 1. Over-all Scheme of the Experiment.

行한 것이다.

### I. t-2-Butenedial Ditosylhydrazone (tosylhydrazone)의 합성

t-2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran (t-DDF)<sup>(12)</sup> 18.6 g (0.01 mol)를 물 80 ml에 혼합시키고 여기에 0.1 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 ml와 KI 0.15 g을 추가하여 boiling water 속에서激烈히攪拌하면서加水分解를 시킨다.<sup>(13)(14)</sup> 溶液이 yellow-orange로變했을 때 0°C以下로急冷시켜反應을中止시킨 다음 이反應溶液을 CCl<sub>4</sub>로抽出하여未反應의 DDF 및生成한酢酸을除去하고 CHCl<sub>3</sub>約 300~400 ml로서 aldehyde를抽出한다. 이抽出液을 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로乾燥시킨 후, tosylhydrazine(33 g)의 CHCl<sub>3</sub>溶液에攪拌을 하면서徐徐히加한다. 잠시 후沈澱이 나타나기 시작하는데 aldehyde溶液을全部加한 후約 30 min,間 室溫에서繼續反應시켰다.濾過乾燥시켜 25.2 g(理論量の 60%)의 tosylhydrazone을 얻었다. 이 tosylhydrazone은 acetone, THF에 약간 녹으므로再結晶시켜 黃色의 깨끗한物質을 얻을 수 있었다.

M. p., 156.5~157.5°C.

Anal. Calcd: C, 51.41; H, 4.79; N, 13.32

Found: C, 49.92; H, 4.48; N, 12.65

C, 50.12; H, 5.01

NMR: Fig. 3

IR: Fig. 4

### II. Tosylhydrazone과 Sodium Methoxide의 反應<sup>(15)</sup>

#### A. IR의 diazo peak

Tosylhydrazone 210 mg(0.5 mmol)를 DMF 5 ml에溶解시키고 NaOCH<sub>3</sub> 108 mg (2 mmol)를加하여 mag. stirrer로攪拌하면서 室溫에서反應시킨다. 이때反應物은 점차로 orange-red色으로된다. 約 30 min,後 -10°C程度로冷却시키고濾過한 후 IR을取했다. IR을 scanning 할 때까지冷却狀態가維持되었다. 4.9 $\mu$ <sup>(8)(16)(17)</sup>에서 강한 peak를 볼 수 있었으나, 이 diazo peak는 sample이 室溫이 되면서부터消滅되었다.

#### B. 發生한 窒素量

15 ml flask에 tosylhydrazone 420 mg (1 mmol)을 tetraglyme(T.G.) 10 ml에溶解시키고 NaOCH<sub>3</sub> 216 mg (4 mmol)를加하여 mag. stirrer로서攪拌하면서 140°C의 oil bath 속에서反應시켰다. 이때發生하는 N<sub>2</sub> gas를測定하기爲하여 flask에誘導管을 달아 -70°C로冷却된 n-hexane속으로通過시켜大部分의有機物을除去한 다음, 여기서 나오는 gas를窒素 gas로飽和된 물속으로通過시켜水上捕集하였다.

發生한窒素 gas의總量은 28.6 ml(補定한 값)였으며 이것은理論量인 48.5 ml(補定한 값)의 59%이다. 반복된實驗에서 59~61%의 비슷한結果를 얻었다.

#### C. 分解生成物

Fig. 2와 같은裝置에 T.G.에溶解시킨 tosylhydrazone 2.1 g (5 mmol)과 NaOCH<sub>3</sub> 810 mg(15 mmol)를加하고 140°C에서反應分解시킨 후各 trap에 모인物質을 GC 및 IR로 check 하였다.

### III. Tosylhydrazone의 Lithium Salt의 Preparation<sup>(18)</sup>

CaCl<sub>2</sub> drying tube가 달린 100 ml의 3-neck flask에 tosylhydrazone 420 mg (1 mmol)과 THF 50 ml를加하여溶解시키고, N<sub>2</sub> gas氣流下에서 2.5 M-butyllithium (in hexane) 0.8 ml (2 mmol)를 THF 5 ml에 dilute시킨溶液을 rubber septum을 통하여, mag. stirrer로攪拌하면서, syringe를 써서徐徐히注入하였다.

注入이 끝날 무렵이 되면 黃色의 dense salt가析出하기 시작하는데,反應은 0~5°C에서約 1 hr. 所要되었다.反應物을 200 ml의 round flask에 옮기고 rotatory evaporator로溶媒를除去하는데 lithium salt가 flask

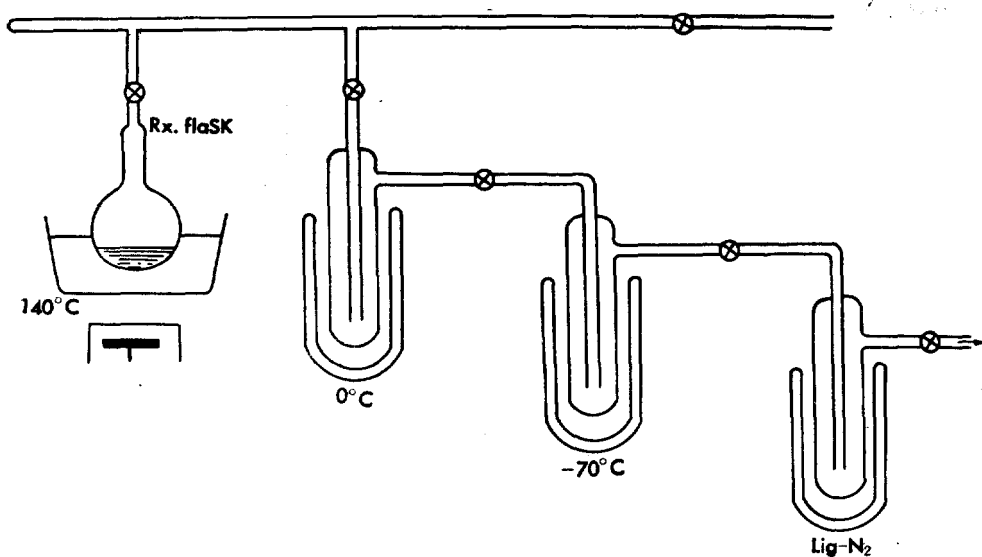


Fig. 2. Thermal Decomposition of Tosylhydrazone with Sodium Methoxide at 140°C.

表面에 均一하게 film 을 形成하는 것이 좋다. 이것을 하룻동안 high vacuum 下에서 乾燥시켰다.

實驗 II-B 와 같은 方法으로 Li-salt 2 mmol 볼 80~90°C 에서 分解시켜 92 ml(補定한 量)의 窒素를 얻었으며, 이것은 理論量의 95%이다.

IV. Lithium Salt 의 Pyrolysis

B. 熱分解生成物의 確認

A. 發生한 窒素量

上記 III 에서 만들어진 tosylhydrazone 의 Li-salt 를

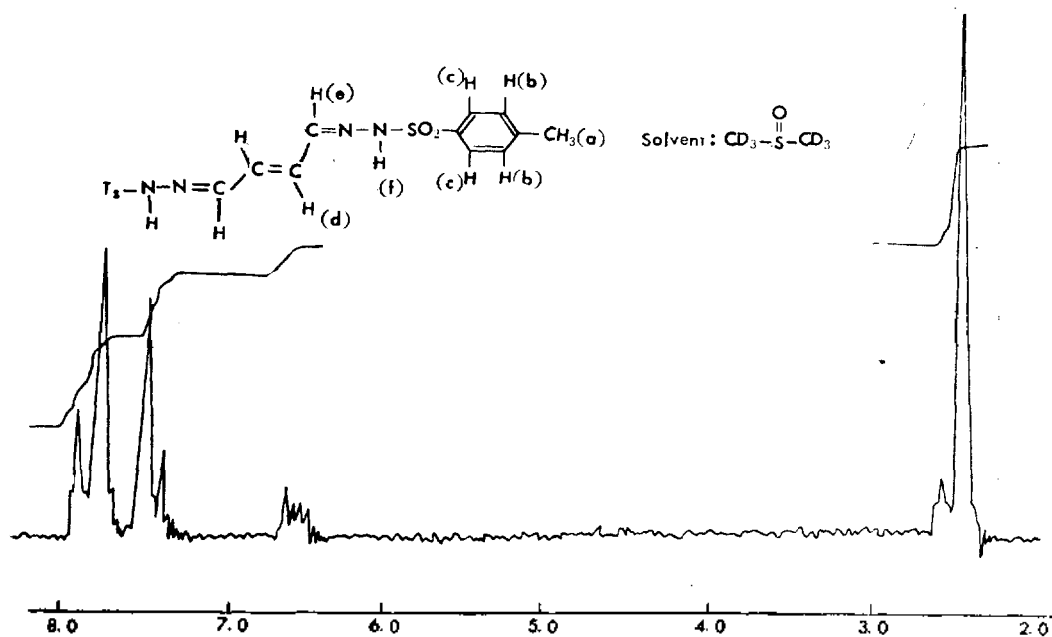


Fig. 3. NMR Spectrum of Tosylhydrazone. Assignments: (a) 2.45, (b) 7.45, (c) 7.8, (d) 6.6 (e) 7.75

他容器에 옮기지 않고 flask 表面에 film 狀態로 됐는 그대로를 Fig. 2와 같은 裝置를 使用하여 80~90°C, 90~140°C, 140°C의 各 溫度에서 熱分解시켰다. 이때의 vacuum line의 壓力은 0.3 mmHg였다. 分解 生成物을 GC로 分取하여 IR, MS, NMR等 諸 方法으로 確認하였다.

#### 熱分解生成物

Fig. 2의 各 trap에 모인 物質을 GC 및 IR로 check한 結果 0°C 및 -70°C의 trap에서는 methanol이, 液體窒素 trap에서는 methanol과 acetone이 大體로 60:40의 比率로 檢出되었으며, 이것을 液體窒素 trap에 quenching 한채로 MS에 直結시켜 spectrum을

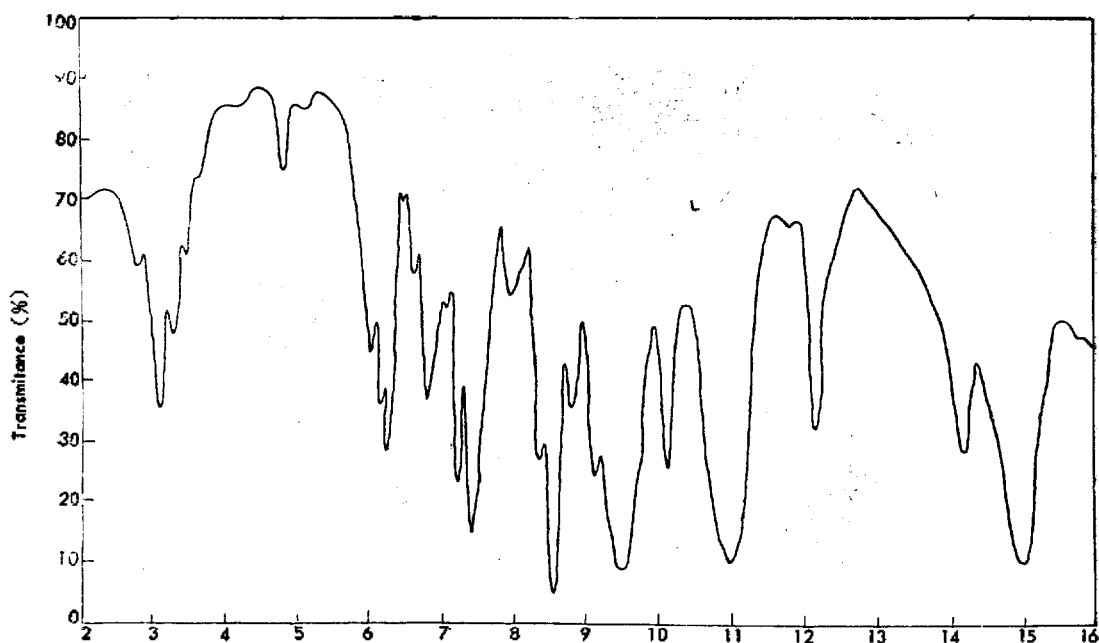


Fig. 4. IR Spectrum of 2-Butenedial Ditosylhydrazone.

### 結果 및 考察

#### I. 2-Butenedial Ditosylhydrazone

이 tosylhydrazone은 아직 알려져 있지 않은 化合物로서 그 NMR spectrum은 Fig. 3과 같다.

C=C-H 및 N=C-H의 各 proton의 chemical shift는 t-2-butenedial dihydrazone의 그것과 비슷하다.<sup>(13)</sup> 다만  $\delta$  7.75 近處의 quartet가 보이지 않으나 peak의 모양과 integral ratio가 3:2:1:3이므로 7.75 peak 뒤에 가려져 있는 것이 分明하다. 其他는 tosylhydrazine의 chemical shift<sup>(13)</sup>와 거의 같다. 여기서 N-H의 proton peak가 안 보이나, 이것은 窒素의 electric quadrupole moment 作用에 依해서 경우에 따라서는 안 보이는 것이 當然하다.

#### II. Tosylhydrazone과 Sodium Methoxide와의

연었는데 parent peak가 m/e 108이었다. 이것은 1,4-bisdiazo-2-butene의 分子量에 해당하나 IR이나 NMR (low temp. scan)에 依해서 確認할 수는 없었다.

其他 hydrocarbon도 生成했을지 모르나 그 量이 微小하여 檢出되지 않았을지 모른다. Acetone의 生成 mechanism等 興味로운 것이나, 문제는 carbenic decomposition을 하여 intramolecular reaction으로 생길 生成物이 本 研究의 對象이라 할 수 있으므로, 反應時 生成한 methanol과 intermolecular reaction을 하여 生成된 物質은 關心외의 것이므로 여기서는 이 問題에 對해서 더 究明하지 않았다.

#### III. Tosylhydrazone의 Lithium Salt의 Pyrolysis 生成物

Fig. 1의 over-all scheme에서 figure out 한대로 Li-salt가 熱分解했을 때 acetylene이 生成한다면 그 生成 經路를 追跡하여 本 研究의 目的인 strained ring

comp.의 生成與否를 究明하여야 한다. Li-salt의 熱分解에 있어서 再現性은 그리 正確하지는 못하였으나 大體로 다음과 같은 結果를 얻을 수 있었다.

(1) 第1 trap(0°C)에서는 아무 것도 없었고 第2 trap(-70°C)에서는 THF가 檢出되었으며, 第3 trap(liq. N<sub>2</sub>)에서는 THF와 그리고 retention time이 THF보다 긴 peak 하나와 짧은 peak 둘을 가진 GC chromatogram을 얻었다. R<sub>i</sub>가 THF보다 긴 것은 或種의 dimer(or polymer)일 경우 重要な 뜻을 가지나, 本研究의 性質上 우선 R<sub>i</sub>가 THF보다 짧은 것이 究明의 對象이 될 것이다.

(2) R<sub>i</sub>가 THF보다 짧은 2個의 peak의 peak area比는 約 2:1(1st:2nd)로서 第2 peak의 IR spectrum은 carbonyl group를 가지는 化合物임을 보여 주었으며, 때로는 acetone, 때로는 acetaldehyde였음이 IR 및 NMR로서 確認되었다. 第1 peak를 分取하여 보니 IR는 acetylene의 spectrum과 거의 같았으나, MS는 m/e 26이 parent peak가 아니었다. 이 事實은 이 peak가 들, 或은 그 以上の 化合物로서 된 것임을 暗示해 주는 것이다.

(3) 25% SE 30의 7.5 m column을 만들어 使用했는데 이 peaks는 둘로 갈라졌는데 1st peak를 液體窒素로 quenching, 그 mass spectrum은 Table 1과 같다.

TABLE 1. Mass Spectrum of 1st Peak in GC Using 7.5m Column of 25% SE 30 at Room Temp.

m/e	28	32	40	43	44
Ratio	100	27	1.5	0.2	0.2

若干의 impurity (or back ground)가 있으나 m/e 28과 m/e 32의 比가 約 4:1로서 空氣가 分明하다. 2nd peak는 m/e 44가 parent peak로 m/e 26, 28 등이 강한 peak였다. m/e 44가 CO<sub>2</sub>가 아닌가 생각이 되어 GC의 out line에 約 10 cm 길이의 ascarite column을 달아 quenching 하기 前에 이 column으로 通過시켰더니 m/e 44가 없어져, 그것이 CO<sub>2</sub>임을 보여 주었다. 그러나 CO<sub>2</sub>가 反應에서 생긴 것인지, Dry Ice를 많이 使用하므로 操作過程에서 外部로부터 混入한 것인지는 알 수 없다.

(4) 이렇게 하여 m/e 44가 없어졌으나 如前히 m/e 28, 26 등이 主 peak로 이것을 -30°C로 冷却시킨 上記 GC column에 再次 inject 하였더니 또 두 peak로 갈라졌는데 1st peak는 ethylene임을 IR로써 確認하였고, MS亦是 若干의 差는 있으나 그 ratio pattern이 ethylene의 그것과 같았다. 2nd peak의 mass spectrum은 Table 2와 같다.

TABLE 2. Mass Spectrum of 2nd Peak in GC at -30°C Using 7.5m Column of 25% SE 30.

m/e	24	25	26	27	28	32
Ratio	11.3	32.5	100	4.3	3.7	1
Recorded	5.6	20.1	100	2.8		

m/e 28과 m/e 32는 空氣의 back ground이며 其他 값은 acetylene의 recorded value<sup>(20)</sup>와 相當히 差가 있으나 acetylene을 實際로 만들어 上記와 같은 25% SE 30의 7.5 m column으로 일단 通過시킨 후 collect하여 적은 mass spectrum은 Table 3과 같이 再現性도 좋지않고 recorded value와도 相當히 差가 있음을 알 수 있었다.

TABLE 3. Mass Spectrum of Acetylene.

m/e	24	25	26	27	82	32
No. 1	8.4	26	100	3.2	2.1	0.5
No. 2	9.5	31.8	100	3.2	1.5	0.4
No. 3	8.8	29.4	100	3.2	1.5	0.4

如何든 이것의 IR spectrum은 acetylene의 그것과 同一함을 보여 주었다.

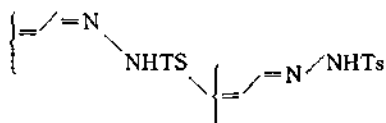
(5) Ethylene과 acetylene의 生成比는 一定치 얕으나 大體로 30:70이었으며 acetylene의 絕對量은 5 mmol의 tosylhydrazone을 使用했을 때 約 9~12 ml였다.

(6) 熱分解할 때의 條件과 生成物과의 關係는 大體로 말해서 다음과 같다.

即 bath 溫度가 約 125°C가 되면 거의 爆發的으로 分解가 일어나는데 80~90°C의 低溫에서는 그러한 現象없이 徐徐히 分解한다. 그리고 低溫에서는 carbonyl comp.가 많이 生成하는데 比해 高溫에서 瞬間的으로 分解할 때는 hydrocarbon이 많이 생긴다. 90~140°C에 걸쳐 溫度를 徐徐히 上昇시킬 때 처음에 生成된 것을(主로 THF 및 carbonyl comp.) 버리고 난 뒤 爆發的으로 分解시킨 것은 거의가 acetylene이며 THF 및 其他 物質은 大端히 적다.

(7) Carbonyl comp.의 酸素의 source가 무엇인지 實驗的 證據는 없으나 THF에 微量 存在하는 水分이 아닌가 推測된다. Li-salt를 眞空下에서 長時間 乾燥시켜도 THF를 完全히 除去할 수는 없었다. 그러면 어떤 경우에 acetone이 생기고, 어떤 경우에 acetaldehyde가 생기나 하는 문제는 興味로운 것으로, 存在하는 水分의 量도 그 理由의 하나라 할 수 있겠으나 確實한 것은 알 수 없다. 그리고 같은 條件下에서 生成物의 比가 變化하는 것등도 문제가 되겠으나, 嚴格히 말하면 實驗

條件이 일정치 않다는 것과, 또 다음과 같이 tosylhydrazone이 syn 과 anti의 두 形態를 가질 수 있다는 것도 그 理由의 하나가 될 수도 있을 것이다. 實際로 t-2-butenedial dihydrazone<sup>(13)</sup>의 경우, 그 物質의 색깔, M.p., NMR의 chemical shift의 僅少한 變化等の 心證을 느낄 수 있다.



그러나 이러한 問題는 本 研究의 目的이 아니므로, 더 以上 論議를 안하기로 한다.

### 結 論

本 實驗에서는 tosylhydrazone의 lithium salt를 pyrolysis 할 때 生成한 物質을 確認하였으며 이 生成物中 acetylene은 strained ring comp.에서 온 것이 아닌가 하는 希望下에서, 그 生成 經路를 追究하는 實驗을 第 2報에서 論議하기로 한다.

### REFERENCES

- 1) H. Viehe, *Angew. Chem. Intern. Ed. Eng.* **4**, 476(1965).
- 2) S. Nishida, *Kagaku no Ryoiki*, **23**, 87(1969).
- 3) L. Watts, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** 3253(1965).

- 4) M. Dewar, G. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3255(1965).
- 5) T. Nakajima, S. Kohda, *Tetrahedron*, **23**, 2189 (1967).
- 6) S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4190 (1965).
- 7) S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 610(1966).
- 8) E. White, G. Maier, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** 611(1966).
- 9) L. Friedman, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5512(1959).
- 10) J. Powell, M. Whiting, *Tetrahedron*, **7**, 305 (1959).
- 11) J. Smith, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 659(1965).
- 12) N. Elming, N. Clauson-kaas, *Acta Chem. Scand.* **6**, 457(1952).
- 13) 李學沂, 本誌, **13**, 341 (1969).
- 14) D. Jones, *U.S.* **2**, 515, 304(1950); *C. A.*, **4** 8955(1950).
- 15) G. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3796(1963).
- 16) P. Yates, B. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **79** 5756(1957).
- 17) R. Murray, A. Trozzolo, *J. Org. Chem.*, **26** 3109 (1961).
- 18) G. Kaufman, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 935 (1965).
- 19) *Sadtler NMR Spectra*, No. 2361 M.
- 20) *Catalog of Mass Spectra Data*.