

할로겐을 소유한 이원소 고리 화합물에 관한 연구 (제 3보)
유기산 또는 Lewis산 존재하에서 이루어진 초산
Furfuryl의 염소화반응

원자력연구소 화학연구실
김 유 선 · 이 수 선 · 오 명 원
(1969. 2. 12 접수)

Halogen Containing Heterocyclic Compounds (Part III)
Chlorination of Furfuryl Acetate
in Presence of Acid and Lewis Acids.

by

You Sun Kim · Soo Sun Lee · Myung Won Oh

Chemistry Division, Atomic Energy Research Institute

(Received Feb. 12, 1969)

ABSTRACT

Furfuryl acetate was chlorinated in presence of acetic acid using carbontetrachloride as the solvent. When the chlorination proceeded at the low concentration of acetic acid, the formation of the tetrachloride was more efficient than that of higher concentration. The chlorination done in presence of various Lewis acids such as aluminum chloride, hydrogen fluoride, and borontrifluoride could not give high yield of tetrachloride, but trichloride. In case of borontrifluoride and hydrogen fluoride, the decomposition of the reaction mixture was apparent. The results were discussed in terms of the stability of furfuryl nucleus towards an electron acceptor and the convenient procedure of preparing trichloro furfuryl acetate was described.

서 론

Furfuryl고리 화합물의 염소화 반응에 관하여서는 종래 여러 각도로 연구된바 있으나 furfuryl 고리가 방향성을 약간 보유하고 있을 뿐이므로

부가반응과 치환반응이 함께 일어나서 여러가지 복잡한 염소화물이 생성하고 있다. 앞서 저자가 한 연구⁽¹⁾에서 초산 출후틸을 염소화하는데 사염화탄소 존재하에서 직접 염소화반응 시켜본 결과 사염화 부가물(Tetrachloro furfuryl acetate)가 소량 생성하고 그 나머지는 불안정한 사염화

물과 분해물이 생성하였었다. 이 사염화물은 매우 불안정하여서 실온에서도 분해하여 흑색 물질로 변하므로 보다 더 안정한 염소화물을 얻고자 모색하였다. Furan 고리는 산성에 예민하고 불안정하나 전자흡인성 치환기가 있을 때에는 그 안정도가 많이 증가 된다는 것이 실험적으로 알려져 있다.⁽⁵⁾ 따라서 사염화 부가물 대신 삼염화 치환물을 얻는다면 안정한 염소화물이 될 것이 예상되었다. 문헌에 의한다면 Furan 고리에 염소 치환반응을 시키는데 부가물을 만들었다가 할로젠화 수소를 한 분자 빼어내는 방법과⁽⁶⁾ furfuryl alcohol과 같은 유도체를 초산 존재하에서 직접 염소화 반응시키는 것이⁽⁸⁾ 발표되어 있다. 위의 방법은 저자가 실험하여 본 결과⁽⁴⁾ 분해물이 많이 생성되고 염소화생성물의 분리가 어렵 들었다. 따라서 이보다 더 간편한 합성법을 밝혀내기 위하여서 초산 출후틸을 따로 합성하고 사염화탄소 용액을 만든 다음 여러가지 농도의 초산을 섞어서 직접 염소화반응을 시켜본 결과 반응진행이 용이하고 생성물의 분리가 순조로웠으며(즉 분해물의 생성량이 감소되어 있으며) 뿐만 아니라 사염화 부가물이 함께 생성되고 그 생성량이 초산의 농도에 따라서 차이를 보여 주었다. 여기 보고하고자 함은 이러한 초산 출후틸 계 화합물의 염소 치환 및 부가 반응에 대한 경향을 여러가지 Lewis산 존재하에서

검토한 결과에 관한 것이다. 이러한 연구결과는 삼염화 치환물을 얻는 합성법을 밝혀내는데 쓸모가 있을 뿐만 아니라 더 나아가서 Furan 유도체 화합물의 고리의 안정도를 검토 및 이해하는데 도움이 될 것이라고 생각한다. Furfuryl 계 고리의 안정도에 관하여서는 별도로 연구하여 그 결과를 보고하고자 한다.

실 험

1. 합성원료

합성실험에 사용한 Furfuryl alcohol은 시판품(일제)을 정제하였으며 필요에 따라서 Furfural로부터 Cannizzaro반응에 의하여 합성해서 사용하였다. 초산 Furfuryl은 상법⁽⁶⁾에 의하여 합성해서 사용하였다. (b.p. = 69~70°C/6mm Hg; n_D^{20} = 1.4605)

2. 초산 Furfuryl의 염소화반응

가. 초산 존재하에서의 무용매 반응: 초산 Furfuryl(0.1mole)과 초산(0.1~0.05mole)을 3구 flask 내에서 충분히 혼합시킨 다음 반응계의 온도를 일정하게 (15~30°C) 유지하면서 염소증량이 이론치에 달했을때 반응을 종결시키고 과잉의 염소, 염화수소 및 초산 등을 수류펄프를 이용한 감압제 내에서 증류제거하였다. 이 증류의 잔사

TABLE I. Chlorination of Furfuryl acetate in presence of acetic acid.

Exp.	Furfuryl acetate mole.	Acetic acid mole	Reaction temp. °C	Reaction time min.	chlorine uptake g	product* Total g	Remarks
1	0.1	0.1	15-30	50	14.0	24.0	
2	0.1	0.05	20-30	50	15.0	28.0	
3	0.1	0.01	20-30	50	14.5	25.0	
4	0.1	0.05	5-10	50	15.0	28.0	

*The product is composed of trichloro compounds and other, but the separation could not be achieved.

를 감압하에서 재증류하여 자온도에서의 유분을 취하고 그 품질을 측정, 방사화 thin layer chromatography등을 행하여 염소화 생성물의 수율

과 순도를 결정하였다. 반응조건 및 수율은 표 I에 요약되어 있다.

나. 초산 존재하에서의 4염화탄소용매 회석법:
초산 Furfuryl(0.1 mole)와 초산(0.1~0.001 mole)을 시약의 3배중량의 4염화탄소에 용해시킨 다음 충분히 혼합하였다. 반응액의 온도를 일정하게 유지하면서 염소개스를 통하고 반응계의 염소증량이 이론치에 달하였을 때 반응을 종결시켰다. 반응액을 분리하는데 직접 증류하는 방법과 화학처리법을 각각 적용시켰던바 화학처리법이 더 효과적이었다. 즉 반응액을 수류펌프에 연결시킨 감압계 내에서 저온(25~20°C) 증류하여 염소, 염화수소, 초산의 대부분을 제거하였다.

증류잔사를 5%NaHSO₃용액으로 2회이상 세척하고 유기분리층을 5%Na₂CO₃용액으로 中和하고 수세한 다음 유기층을 에틸에테르에 취하여 무수염화칼슘으로 건조시키고 여과한 다음 에테르를 유거하여 농축하고 고체생성물을 분리한다음 결정모액을 감압하에서 증류하였다.

각 온도에서의 유분을 취하고 적외선분광분석 방사화 thin layer Chromatography, 굴절률등의 측정으로 생성물의 순도 및 수율을 정하였다. 반응조건 및 반응수율은 표 2에 요약되어 있다.

TABLE 2. Chlorination of Furfuryl acetate in presence of acetic acid (CCl₄ solvent)

Exp	Furfuryl Acetate mole.	Acetic Acid mole.	Reaction Temp. °C	Reaction time mins	chlorine uptake g	Solvent	Product		
							Total	A** %	B*** %
1	0.1	0.05	0-10	115	18.0	CCl ₄ *	27.0	61.5	14.4
2	0.1	0.01	20-30	50	16.0	"	28.0	75.0	8.3
3	0.1	0.001	20-30	50	16.0	"	25.0	65.0	11.5
4	0.1	0.05	20-30	50	—	"	—	62.0	10.0
5	0.1	0.05	20-30	50	—	"	—	74.7	8.0
6	0.1	0.08	20-25	120	—	"	—	59.5	0.0
7	0.1	0.1	20-25	120	—	"	—	61.7	0.0

* The amount of solvent used is four times by weight of furfuryl acetate.

** Trichloro furfuryl acetate: b.p. 104°C (8mm/Hg) n_D²⁰1.5020, Anal. Calc. for C₇H₅O₈Cl₃ Cl: 43.7% Found Cl%: 44.0%(Analyzed by means of radioactivation analysis⁽⁶⁾)

*** Tetrachloro furfuryl acetate; M.P.72°C⁽¹⁾

다. Lewis산 존재하에서의 사염화탄소 용매 회석법;

초산 Furfuryl (0.1mole)와 각종 Lewis산(0.1~0.05mole)을 초산 Furfuryl의 3배량(중량)의 사염화탄소에 용해시키고 충분히 혼합하였다. 이때 열이 발생하므로 빙냉하여 반응계의 온도를 0~10°C로 유지하였다. 다음에 염소가스를 통하여서 반응계의 염소증량이 이론치에 달하였을 때 반응을 종결시켰다. 염소화 반응 중 반응계의 온도는 일정하게 유지하였다. 반응액을 수류펌프에 연결시킨 감압계 내에서 저온(20~25°C) 증류하고 증류잔사를 증유수로 처리하여 과잉의 Lewis산을 분리 제거한다음 5%Na₂CO₃용액으로

중화하고 수세하였다. 유기분리층을 건조한 다음 용매를 유거하여 농축한 다음 고체생성물을 분리하고 결정모액을 감압증류하여 각 온도에서의 유분을 취하였다. 반응생성물의 확인법은 (라)항과 같이 하였다. 반응조건 및 반응수율은 표 3에 표시되어 있다.

3. 요오드교환반응(방사화법)

염소화물의 일정량(0.01mole)을 NaI의 아세트 용액에 용해시키고 방사성 Na¹³¹I의 수용액을 가하여 충분히 혼합한 다음 약 30분간 환류시켰다. 반응액을 냉각시킨 다음 반응액을 Thin layer plate(Eastman Kodak; Silica gel plate)에 Spot

TABLE 3. Chlorination of furfuryl acetate in presence of Lewis acid.

Exp.	Furfuryl Acetate mole,	Lewis acid mole.	Reaction Temp. °C.	Reaction time min.	chlorine uptake g.	Solvent	product		
							Total	A* %	B** %
1	0.1	AlCl ₃	20—30	50	17	CS ₂	*4.0		
2	0.1	0.1 AlCl ₃	20—30	50	18	"	22.0	61.5	9.6
3	0.1	0.05 HF	20—30	50	14	"	*22.0		
4	0.1	0.01 BF ₃	20—30	60	14	"	*24.0		
5	0.1	0.01 AlCl ₃ 0.01	20—30	50	16	"	18.0 (22.0)	54.0 (65.2)	6.3 (8.0)

* Trichloro furfuryl acetate.

** Tetrachloro furfuryl acetate.

하고 CH₃OH 을 전계액으로 해서 전계시킨 다음 방사능을 Scanning하였다. 이 때의 Thin layer Chromatogram은 그림 1에 표시되어 있다.

4. 플루오르화반응(방사화법)

염소화물의 일정량을 취하고 건조된 KF의 에치엔그라이콜용액(3당량)을 가하여 반응액을 충분히 혼합한 다음 약 6시간 30°C에서 반응시켜 플루오르화반응을 종결시켰다. 반응액을 냉각시킨 다음 고체물을 여과하고 여액을 증류하였다. 각 온도에서의 유분을 취하고 각각의 굴절율을 조사한 다음 정성분석으로 유분중의 불소 유무

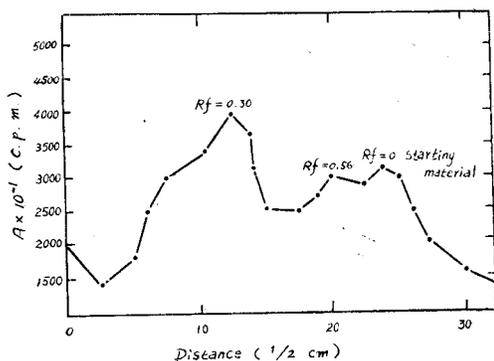


Fig. 1. Radio Thin Layer Chromatogram (Product from the reaction of NaI and tri-chloro furfuryl acetate)

를 검사하였다. 플루오르가 함유된 유분(n_D 1.4325)의 방사화 thin layer Chromatogram을 조사하여서 플루오르화물의 Rf치를 검토하였다. 그림 2은 이 Thin layer Chromatogram을 표시한 것이다.

5. 염소화물과 무수말레인산의 부가반응

염소화물과 무수말레인산 사이에 Diels-Alder 부가반응을 시도하였으나 성공치 못하였다.

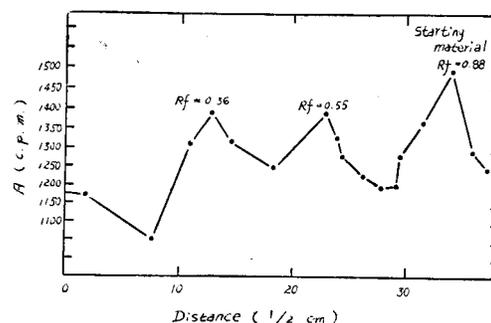


Fig. 2. Radio Thin Layer Chromatogram (Product from the reaction of KF and trichloro furfuryl acetate)

결과 및 토의

초산 플루릴의 염소화반응에 있어서 종래의

출후릴알코올을 직접 염소화시키는 방법은 문헌에⁽⁸⁾ 소개되어 있기는 하나 저자가 행한 실험에 의한다면 염소화반응이 진행은 되지만 여러가지 염소화물이 함께 생성되는 관계로 간절한 반응 결과를 보여주지 못하고 있다 (제1표). 제2표에서 보여주는 결과는 이러한 결점을 없애기 위하여 초산 출후릴을 따로 합성하고 사염화탄소 용매로 사용한 다음 초산의 농도를 여러가지로 조절하여 본 반응조건을 나타낸다. 이 결과에 따른다면 초산의 농도가 0.05 mole 이하일 경우에는 사염화 부가물이 함께 생성하며 이 화합물을 분리한 다음 반응액을 증류하면 증류도중 분해가 심히 일어나서 휘발성인 염소화물을 다량 생성한다. 초산의 농도가 0.05mole 이상인 경우에는 사염화부가물이 거의 형성되지 않으며 반응액을 증류하여도 분해물이 없이 삼염화물을 깨끗이 분리할 수 있었다. 그러나 삼염화물의 생성수율은 앞의 경우보다 약간 낮았다. 이 실험 결과는 저자가 앞서 행한 실험⁽¹⁾ 결과와 일치되는 점이 있다. 즉 사염화 부가물이 생성되는 반응에서는 불안정한 분해물이 함께 생성되고 이것이 증류도중에 분해를 일으켰던 사실과 일치한다. 초산의 농도가 짙을 때에는 부가반응이 많이 일어나서 이때 함께 생성된 분해성 물질이 증류도중 분해하는 것으로 보인다. 이러한 실험 결과는 저자에게 다음과 같은 관찰을 할 수 있게 하였다. (1) 출후릴 고리는 산에 대하여서 대단히 불안정하다는 것이 알려져 있음으로 용매없이 직접 염소화반응하면 고리의 분해로 인해서 여러가지 부산물이 생성되어 염소화 반응물을 분리하기 곤란하다는 것 (2) 사염화탄소 용매로 써서 반응제를 희석하여 염소화반응을 서서히 진행시키면 고리의 분해가 덜 일어나고 염소화반응이 원활히 진행된다는 것 (3) 초산의 농도에 따라서 염소화물의 조성에 차이가 있고 초산의 농도가 진하면 사염화 부가물이 거의 생성되지 못한다는 것들이다. (1) (2)의 관찰은 초산 출후릴의 염소화물을 합성하는 방법으로서 출후릴 고리 화합물의 염소화반응의 반응조건을 정하여 주는 것이다. (3)의 관찰은 출후릴 고리의 이중결합의 반응성을 일부 설명하여 주는 것

으로 고찰된다. 즉 이중결합물의 일반적인 특성으로서 치환반응과 부가반응이 함께 일어날수 있으나 출후릴 고리의 경우는 초산의 농도에 따라서 부가성과 치환성에 차이를 보여 주는 것이다. 이러한 관점은 실험도중 관찰한 다음과 같은 사실에서도 그 설명을 구할수 있다. 염소화반응을 시키는 경우 반응 초기에서는 황색의 투명한 용액이던 것이 반응 중간에는 흑갈색의 용액으로 변하였다가 다시 황색의 투명한 용액으로 변하는 현상이 보통이었다. 흑갈색의 용액을 이루는 과정은 출후릴 고리가 염소 및 초산과 일종의 complex를 이루어 이것이 분해하여서 염소화물을 생성하는 것으로서도 추측된다. 이러한 점을 더 구명하기 위하여 여러가지 종류의 Lewis산을 촉매로 하여서 염소화반응을 시켜 보았다. 그 결과는 제3표에 보여 주는 바와 같다. 이 결과에 따른다면 $AlCl_3$ 의 경우 0.05mole 이상에서는 주로 분해물만을 얻었고 0.05mole 이하에서는 소량의 사염화 부가물과 삼염화물을 얻을 수 있었다. HF , BF_3 의 경우에는 0.01mole 사용하였을 때에도 흑갈색의 염소화물 반응액을 얻었으나 분리과정에서 분해가 심하여 삼염화물을 분리하지는 못하였다. 그러나 $AlCl_3$ 의 경우 비슷한 양의 염소화물을 얻을 수는 있었다. 문헌에 의한다면⁽⁹⁾ 출후릴 고리는 $AlCl_3$ 및 Lewis acid에 의하여서 손쉽게 분해된다고 하나 그 이유는 확실하지 못하며 일종의 complex의 생성이 원인이 아닌가 추측되고 있다. 저자가 염소화반응과정에서 관찰한 바도 이 추측을 뒷받침하여주고 있다. $AlCl_3$ 를 0.1mole(즉 동량) 사용하였을 때에는 반응초기에 반응열을 다량 발생하고 분해하지만 0.01~0.05mole 정도에서는 반응초기에 약간 흑갈색으로 변하고 반응열을 내지만 염소화반응을 계속하여 가면 삼염화물을 생성할 수 있었다. 이 현상은 출후릴 고리와 $AlCl_3$ 사이의 complex가 생성하고 이것이 매체가 되어 염소화반응을 주로 치환반응으로 이끄는 것이 아닌가 생각된다. 출후릴 고리와 여러가지 Lewis acid 또는 약한 Electron acceptor 사이의 complex 생성 경향은 Furfuryl고리에 있는 치환기 및 Electron acceptor의 electrophilicity와도 상

호 연관성이 있을 것이다. 저자는 염소화반응을 검토한 결과를 통하여서 초산 플루릴 고리의 염소치환 또는 부가반응 Lewis acid의 존재하에서 그 농도에 따라 반응경향에 차이가 있고 이 경향을 이루는 원인이 플루릴 고리와 Electron acceptor사이와의 complex 생성경향과 연관되어

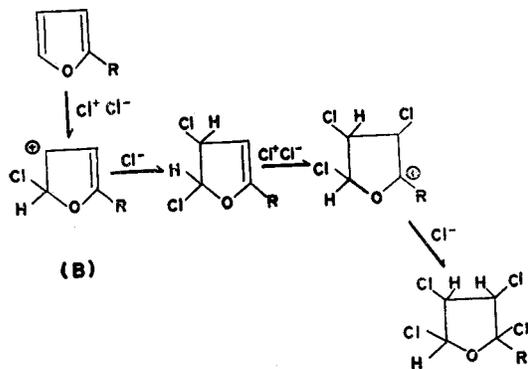
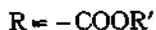


Fig. 3

있다고 생각한다. 이 문제에 관하여서는 앞으로 더 연구하여 보고자 하고 있다. 치환반응은 식 초산의 농도에 따라서 좌우되는 것으로 보이며 농도가 약할 때에는 치환반응에 앞서서 Fig.3와 같은 과정으로 염소화부가 반응이 일어난다.

R-Group이 electron을 흡인하는 경우엔 Furfuryl 고리의 전자밀도가 줄어들고 따라서 치환반응이 잘 일어나지 못하며 이 경우엔 (B)과정으로만 반응이 진행될 것이다(제1, 2표 참조). 이와 일치되는 실험결과로서 문헌에⁽⁷⁾ 의한다면



인 경우 사염화탄소 용매 존재하에서 사염화부가물이 70% 이상의 수율로 얻어지고 있다. R-Group이 전자공여인 경우엔 본 실험의 경우와 같이 (R = -CH₂-O-CO-R) 삼염화물 생성 가능성이 엇보인다. 따라서 Furfuryl 고리의 치환 및 부가반응은 벤젠고리 때와 같이 중간체가 일종의 콤플렉스이고 그 basicity 즉 electron density에 관련되어 있다고 할 수 있다. 저자는 여기 진행시킨 실험결과만으로는 확실한 결론을 얻기 힘들어서 현재 이 문제를 더 확장시켜 검토하고 있으며 그 한 방법으로서 Furfuryl 고

리와 electron acceptor사이의 complex 형성능을 검토중에 있다. 합성된 삼염화물은 실온에서 안정하지만 그 염소원자는 요오드, 불소이온 등과 교환반응을 진행시킬 수 있다. 그림 1 및 그림 2에 보여주는 thin layer Chromatography⁽⁹⁾에 의한다면 출발물질 이외에 여러 종류의 교환반응물이 생성되고 있음이 확인되고 있다. 이 화합물의 이중결합은 Diels-Alder반응을 하지 못한다. 본 연구결과를 종합한다면 초산플루릴을 염소화시켜 안정한 삼염화물을 만드는 합성방법을 밝혀 냈으며 염소부가 및 치환반응이 산 및 Lewis acid의 농도에 따라서 좌우됨을 실험적으로 관찰하였다. 플루릴고리와 electron acceptor와의 complex생성 경향이 반응 과정에 영향을 줄 가능성도 관찰하였다. 플루릴고리 화합물의 complex 생성능에 관하여서는 현재 실험을 계속중에 있다.

부 기

본 연구를 진행하는데 협조하여 주신 과학 기술처 관계관에게 사의를 표한다.

참 고 문 헌

1. 김유선 정진성 ; 제2보 본지 9, 81(1965)
2. Gilman and Vanderwl; *Rec. Trav. Chim.* 52, 267(1933)and related publications
3. P. Mostagi; *Compt. Rend.* 234 533-4(1952) *Z. Zinfnid; Chem. Abst.* 48, 2683(1954)
4. 김유선 ; 과학기술처연구조사보고서 E-68-93 (1968) (과학기술처, 서울)
5. Gilman and Callway; *J. Am. Chem. Soc.* 55, 4197 (1933), and earlier papers.
6. Gilman and Blatt; *Organic synthesis* Vol. 1 (John wiley Sons, New York, 1958) pp. 267, 285
7. M.A. Manzelli, V.U. Young, and C.C. Morowitz; C.A.52 23282(1959) U.S. Pat. 2,811,810, Oct. 22, (1957) U.S. Pat. 2,811,478 (Oct 29, 1959)
8. Y.S. Kim; *J. Nucl. Science.* 5, 39(1965) (Office of Atomic Energy, Korea)
9. Y.S. Kim, S.O. Kim, and K.S. Kim; *This Journal* 11, 45(1967)