

3,4,5,6-Tetrachlorobenzene-2-Diazo-1-Oxide의 1,3-환상부가에 대한 반응 속도론적 및 반응 메카니즘에 관한 연구

경북대학교 문리과대학 화학과

洪 淳 瑛

(1970. 8. 18 접수)

Kinetics and Mechanism of 1,3-Cycloaddition of 3,4,5,6-Tetrachlorobenzene-2-Diazo-1-Oxide

Soon-Yung Hong

Department of Chemistry Kyungpook National University

(Received Aug.18,1970)

ABSTRACT

The effect of dimethyl maleate on the rate of thermolysis of 3,4,5,6-tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide in 1-chloronaphthalene at 130.2° was investigated: In a separate experiment, the effect of dimethyl fumarate upon the same reaction at the same temperature was investigated. The rate of thermolysis was decreased by dimethyl maleate, while dimethyl fumarate accelerated the reaction. Some kinetic parameters of the thermolysis of 3,4,5,6-tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide were calculated.

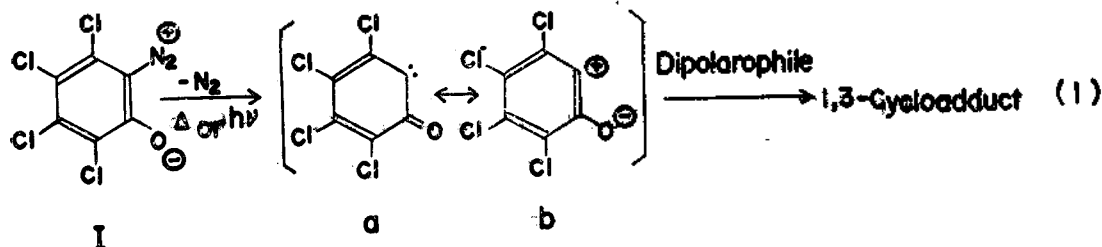
A mechanism of isomerization of dimethyl maleate to dimethyl fumarate by 3,4,5,6-tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide was proposed.

서 론

방향족 o-diazooxide는 열 또는 빛에 의해 분해되어 Ketocarbene 중간체의 형성을 거쳐 縮環이 일어나서 Cyclopentadienoketone을 생성한다고 한다.¹⁻³ Huisgen 등은 3,4,5,6-tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide(I)에 여러가지 dipolarop-

hile을 작용시켜 1,3-環狀付可物을 얻고 이 반응의 중간과정에서 ketocarbene 중간체(IIa)가 생성된다고 했다.⁴⁻⁶

본 연구에서는 3,4,5,6-tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide의 열분해에서 반응속도에 미치는 dimethyl maleate 또는 dimethyl fumarate의 농도의 영향을 조사하고 3,4,5,6-tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide에 의하여 dimethyl maleate가



II

dimethyl fumarate로 이성화되는 반응 메카니즘을 고찰했다.

실험 방법

1. 3,4,5,6-Tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide (I)의 합성

o-Anisidine, $CH_3OC_6H_4NH_2$, 을 acetyl chloride로 아세틸화하여 *o*-methoxyacetanilide, $CH_3OC_6H_4NHCOCH_3$, 를 얻었다.

o-Methoxyacetanilide 110g을 800ml의 빙초산에 녹인 용액을 2l의 three-necked round-bottomed 플라스크에 담고 이 용액에 열소기체를 3시간 통과시켰다. 이 동안 반응 혼합물을 55° 로 유지하면서 magnetic stirrer로 저어주었다. 이때 얻은 밝은 황색 반응혼합물을 20° 로 냉각하여 흰 결정물을 얻고 이것을 95% 에탄올에서 재결정하여 mp $225\sim 227^\circ$ 인 3,4,5,6-tetrachloro-2-methoxyacetanilide의 결정 106g(수율 53%)을 얻었다.

3,4,5,6-Tetrachloro-2-methoxyacetanilide 100g을 500ml의 진한 에탄올성 수산화칼륨에 녹여 48시간 還流시켰다. 뜨거운 진한 홍색의 반응혼합물을 1l의 얼음물에 부었다. 몇분간 방치한 후 이혼합물을 여과하고 여과액을 다시 6N 염산으로 중화시켜 침전물을 얻었다. 이 침전물을 물아 1.6l의 15% 수산화나트륨용액에 20분에 걸쳐 천천히 녹였다. 생긴 침전물을 여과해 버리고 여과액을 다시 진한 염산으로 PH=1 정도로 산성화시켜 침전물을 얻었다. 이 침전물을 무수메탄올에서 재결정시켜 mp $89\sim 91^\circ$ 인 3,4,5,6-tetrachloro-2-aminophenol의 針狀결정 50g(수율 61%)을 얻었다.

이상에서 얻은 3,4,5,6-tetrachloro-2-amino-p-

henol로부터 Huisgen 등⁷의 방법에 따라서 3,4,5,6-tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide를 합성했다. 즉 3,4,5,6-tetrachloro-2-aminophenol 5g(20.25 mmole)을攪拌器를 장치한 100ml 비커에 넣고 이것을 dry ice-isopropyl alcohol bath에 담아 냉각시키면서 냉각된 진한황산 20ml를 천천히 가했다. 한편으로 2g(28.98mmole)의 아질산나트륨을 냉각된 진한 황산 20ml에 녹였다. 이 용액을 앞의 3,4,5,6-tetrachloro-2-aminophenol의 황산용액에 반응온도를 $-15\sim -20^\circ$ 로 유지하면서 20분에 걸쳐 천천히 가했다. 반응혼합물에 약200g의 얼음조각을 넣어 회색하여 등황색의 3,4,5,6-tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide의 침전물을 얻었다. 이 침전물을 200ml의 물로 씻고 95% 에탄올에서 재결정시켰다, 이것을 1mmHg, 20° 에서 24시간 진조시켜 3.9g(15.12mmole, 수율 74.7%)의 mp $124\sim 125^\circ$ (문헌치⁷ 123°)인 등황색의 침상결정을 얻었다.

분석치: C, 28.27; Cl, 54.61; N, 10.84

$C_6Cl_4N_2O$ 에 대한 계산치: C, 27.94; Cl, 54.99; N, 10.86

2. 4,5,6,7-Tetrachloro-2,3-dihydro-benzo(b) furan-dicarboxylic acid-(2,3trans)-dimethyl ester(VII)의 합성

3,4,5,6-Tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide 1.0g와 25ml(28.8g)의 dimethyl maleate를 130° 에서 4시간 가열했다. 이 반응의 dimethyl maleate를 10mmHg, 80° 에서 증류해서 버리고(이때의 증류물은 dimethyl maleate와 dimethyl fumarate의 혼합물이었다)나머지를 10ml의 메탄올에 녹여 -20° 에서 12시간 방치했다. 생성된 침전물을 분리하여 메탄올에서 재결정하여 160mg(수율 11.3%)의 mp $129\sim 130^\circ$ (문헌치⁵ $130\sim 131.5^\circ$)인 무색 침상결정을 얻었다. 이것은 IR spe-

ctrum으로 보아 Binsch 들⁵이 얻은 것과 같은 것이었으므로 이 이상의 분석은 시도하지 않았다

3. 3.4.5.6-Tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide의 열분해 반응속도 측정

전보⁸에서 사용한 것과 같은 실험장치로서 반응속도를 측정했다. 장치는 oil bath, 자동압력 조절기, 및 기록계로 구성되었다. Bath의 온도는 $\pm 0.1^\circ$ 로 유지했으며 매 실험 마다 문헌⁹에 의하여 사용 온도를 보정했다. 목이 긴 10ml 플라스크에 30 ± 0.1 mg의 3,4,5,6-tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide와 1-chloro-naphthalene(Aldrich Chemicals, U.S.A. 시약특급) 및 dimethyl maleate 또는 dimethyl fumarate(폴다 Fisher Chemicals, U.S.A. 시약특급)의 소요량을 넣어 oil bath에 넣었다. 이 플라스크의 뚜껑에 주사기용 바늘을 꽂고 이 바늘을 폴리에틸렌 튜브로 압력조절기에 연결했다. 반응내용물이 평형온도에 도달하겠끔 3분간 경과한 뒤 부터 열분해되어 발생하는 질소를 기록하게 했다. 열분해 반응의 일차 반응정수는 Petrovich¹⁰의 일차 반응정수 계산에 대한 Computer Program(Fortran)을 이용하여 IBM 7094 Digital Computer로서 계산했다.

4. Dimethyl Maleate의 이성화 측정

Dimethyl maleate(III)와 dimethyl fumarate(IV)의 ethylenic proton은 NMR spectrum의 각각 6.19ppm(문헌치¹¹ 6.16ppm)와 6.89ppm(문헌치¹² 6.86ppm)에서의 흡수를 나타냈다. NMR spectrum은 $CDCl_3$ 을 용매로 하고 tetramethylsilane을 internal standard로 하여 Varian A-60(60Mc)로서 측정했다.

3,4,5,6-Tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide 50mg을 7.2ml(8.3g)의 dimethyl maleate에 녹였다. 이 혼합물을 담은 플라스크를 $130 \pm 0.1^\circ$ oil bath에 넣어 환류시켰다. 반응혼합물의 0.14ml씩을 소정 시간 마다 취하여 dry ice-isopropyl alcohol bath에 담아 냉각시켜 생성된 dimethyl fumarate를 NMR spectrometer로서 정량분석했다.

실험결과 및 고찰

1. 3,4,5,6-Tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide의 열분해

3,4,5,6-Tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide를 1-chloronaphthalene에 녹여 130.2° 에서 열분해시킬 때 분해반응의 속도는 첨가한 dimethyl maleate 또는 dimethyl fumarate의 농도의 영향을 받았다. 즉 dimethyl maleate에 의해서는 분해속도가 억제되었고(Table I), 한편 dimethyl fumarate에 의해서는 분해속도가 촉진되었다(Table II).

TABLE I. Rate Constants of Thermolysis of 3,4,5,6-Tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide with Dimethyl Maleate in 1-Chloronaphthalene at 130.2°

Weight Ratio(%)		First-order Rate Constant, $K_1 \times 10^4$	
Dimethyl Maleate	1-Chloronaphthalene	Run 1	Run 2
0	100	6.287	6.407
20	80	5.913	5.864
40	60	5.785	5.741
60	40	5.580	5.622
80	20	5.435	5.501

TABLE II. Rate Constants of Thermolysis of 3,4,5,6-Tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide with Dimethyl Fumarate in 1-Chloronaphthalene at 130.2°

Weight Ratio(%)		First-order Rate Constant, $K_1 \times 10^4$	
Dimethyl Fumarate	1-Chloronaphthalene	Run 1	Run 2
20	80	6.494	6.614
40	60	6.831	6.785
60	40	6.895	6.984
80	20	7.409	7.130

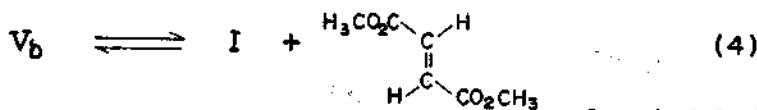
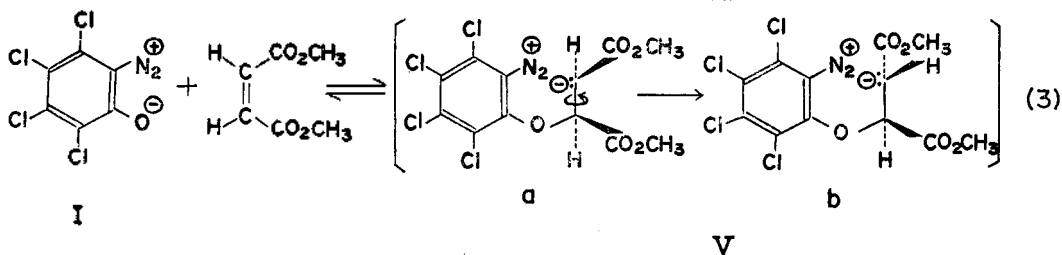
Dimethyl fumarate와 반응할 때가 dimethyl maleate와 반응할 때 보다 분해속도가 빠른 것은 dimethyl fumarate와 반응할 때 생성되는 중간

제 Vb가 dimethyl maleate와 반응할때 거치는 중간체 Va보다 안정할 것이기 때문이며 특히 dimethyl maleate인 경우 농도의 증가에 따라 반응속도가 오히려 감소하는것은 반응물 I과 dimethyl maleate가 일종의 complex를 형성하기 때문일 것이다. 3,4,5,6-Tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide의 열분해 반응속도를 측정하는데 있어서 Smith¹⁸는 이 물질의 특성 흡수대(2130cm⁻¹)를 조사하는 infrared 법을 사용했으나 본 연구에서는 이 물질이 분해될때 발생하는 질소를 정량하는 방법을 이용했다. 반응온도에 따른 열분해 반응속도(k₁)의 변화는 Table III과 같으며 Arrhenius의 활성화 에너지, E_a,는 30.49Kcal/mole이고 활성화 엔트로피, ΔS_{28°}[‡]는 0.92e.u.이었다.

TABLE III. Rate Constants of Thermolysis (K₁ sec⁻¹) of 3,4,5,6-Tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide at Various Temperatures in 1-Chloronaphthalene

Reaction Temperature(°C)	110.13	120.11	125.26	130.18
Run 1	0.899	2.464	3.330	6.287
Run 2	0.830	2.327	—	6.407

2. 3,4,5,6-Tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide의 존재하에서의 Dimethyl Maleate의 이성화

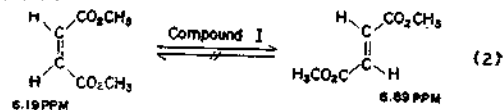


Dimethyl maleate(III)를 3,4,5,6-tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide와 가열하니 시간의 경과에 따라 dimethyl fumarate(IV)로 이성화해 갔다(Table IV). Dimethyl maleate와 dimethyl fu-

TABLE IV. Isomerization of Dimethyl Maleate to Dimethyl Fumarate by 3,4,5,6-Tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide in 1-Chloronaphthalene at 130±0.1°

Reaction Time(min)	0	20	60	120	240	300	540
%Dimethyl Maleate	100	98.6	92.7	87.8			
		100	95.5	92.6			
%Dimethyl Fumarate	0	1.4	7.3	12.2			
		trace	4.5	7.4			

marate의 정량은 이들의 cis 또는 trans ethylenic hydrogen의 NMR spectrum에서 결정했다[식(2)].

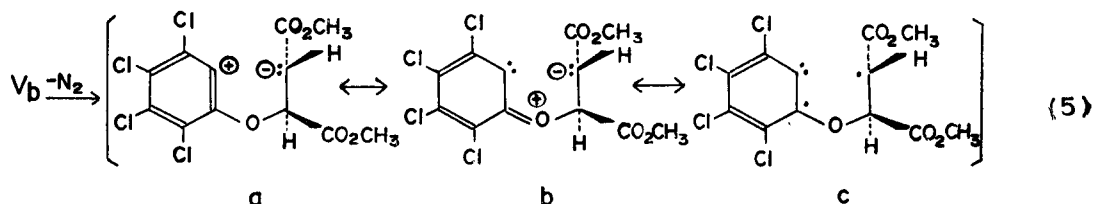


Dimethyl maleate에 3,4,5,6-tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide를 가하지 않고 130°에서 4시간 가열했으나 전혀 dimethyl fumarate로 이성화하지 않았다. 또한 반응식(2)의 역반응은 일어나지 않았다. 그리고 dimethyl maleate와 3,4,5,6-tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide의 반응 혼합물 중에서 III의 dimer 또는 縮環物같은 것은 검출되지 않았다. 따라서 dimethyl maleate

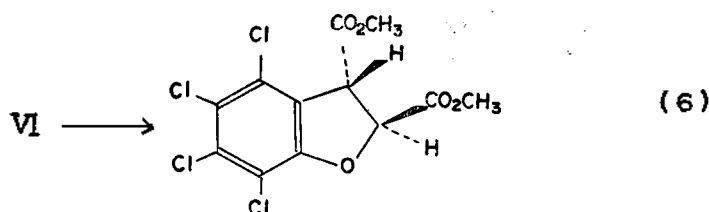
가에 대한 반응 속도론적 및 반응 메카니즘에 관한 연구

가 이성화하는 과정은 식(1)과 같은 과정 이외에 식(3) 및 (4)와 같은 과정도 예상할 수 있다 즉 dimethyl maleate가 3,4,5,6-tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide에 부가되면 식(3)의 Va와

같이 π -bond가 σ -bond로 변하게되어 maleate의 C₂-C₃의 자유회전이 가능하게되며 더 안정한 trans형(Vb)으로 변하게되고 이것이 식(4)와 같은 과정으로 변하게 될 것이다. 따라서 dime-



VI



VII

thyl maleate 또는 dimethyl fumarate의 3,4,5,6-tetrachlorobenzene-2-diazo-1-oxide에 대한 1,3-환상부가의 중간체로서 Binsch 등⁵이 암시한바와 같은 ketocarbene(IIa)이외에 구조 VI b 또는 VI c와 같은 carbene도 제시할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

- 1) O. Süss, H. Steppan und R. Dietrich, *Liebigs Ann.Chem.*, **617**, 20(1958).
- 2) J. De Jonge, R.J.H. Alink und R. Dijkstra *Recueil Trav. Chem. Pays-Bas*, **69**, 1448 (1950).
- 3) R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **75**, 604(1963).
- 4) R. Huisgen, G. Binsch und H. König, *Chem. Ber.*, **97**, 2868(1964).
- 5) G. Binsch, R. Huisgen und H. König, *ibid.*, **97**, 2893(1964).

- 6) R. Huisgen, H. König, G. Binsch und H. J. Strum, *Angew. Chem.*, **73**, 368(1961).
- 7) R. Huisgen und R. Fleischmann, *Ann.*, **623**, 47(1959).
- 8) S.Y. Hong and J. E. Baldwin, *Tetrahedron*, **24**, 3787(1968).
- 9) Report of Calibration for Liquid-in-Glass Thermometer, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, U.S.A.
- 10) J.P. Petrovich, Ph.D. Thesis, University of Illinois, Urbana, Illinois, U.S.A., 1964.
- 11) Maleic Acid, Dimethyl Ester, The Sadtler Standard Spectra, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, PA, U.S.A., 1966, 723M.
- 12) Fumaric Acid, Dimethyl Ester, *ibid.*, **11** OM.
- 13) R. Smith, unpublished report, The Du Pont Company, Wilmington, Delaware, U.S.A.