

Conjugated Oxime의立體構造에 關한 研究(第1報).
2-Butenedialdioxime의 合成 및 NMR에 依한
cis-Isomer의 Conformation 決定*

洪永錫·李學沂**·朴柄珏**

啓明大學

(1974. 9. 15 接受)

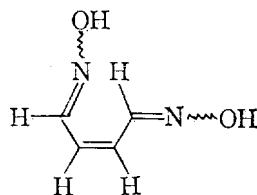
Structural Studies on Conjugated Oximes(I). The Syntheses
of 2-Butenedialdioximes, and the Conformational Study
of their *cis*-Isomer by NMR*

Young-Suek Hong, Hak-Ki Lee** and Byung Kack Park**

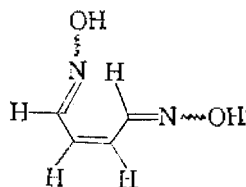
Keimyung Christian College, Taegu, Korea

(Received Sept. 15, 1974)

要約 매우 不安定한 中間生成物인 2-butenedial을 거쳐서 *cis*- 및 *trans*-2-butenedialdioxime을 合成하고, *cis*-이성질체의 형태(conformation)를 決定하였다. 1,4-dideutero- 및 1-deutero-*cis*-2-butenedialdioxime의 NMR 解析에 依해서 目的物의 형태가 아래와 같은 非對稱構造임을 밝혔다.



Abstract *cis*- and *trans*-2-butenedialdioximes are synthesized via 2-butenedials, very unstable precursors, and the conformation of the *cis*-isomer of those compounds is determined by the NMR spectra of 1,4-dideutero- and 1-deutero-*cis*-2-butenedialdioximes; it is certain that the conformation has an unsymmetrical structure as shown below.



* The first of Y. S. Hong's Ph. D thesis that is composed of three parts.

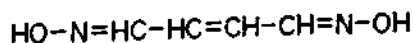
** College of Engineering, Kyungpook National University Taegu, Korea

序 論

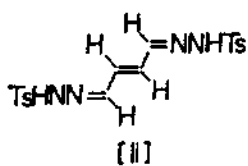
NMR 등의 분광법을 이용한 imine 形 ($>C=N-$) 化合物의立體構造에 관한 연구는 이미 Karabatsos^{1~14}, Gil¹⁵, Lee¹⁶ 및 Reddy¹⁷ 등에 의하여 널리實施되었으며, 특히 Karabatsos는 phenylhydrazone^{1~11}, semicarbazone^{3,7}, *N*-alkylimine¹⁴, oxime^{3,4,13} 및 oxime-*O*-methylether¹² 등의 많은化合物에 대하여比較的 상세하게論議한바 있다. 그러나 그는 이化合物들의 포화알킬誘導體들에 대해서만取扱하였을 뿐, 不飽和 알킬誘導體들의立體構造에 대해서는 別로 다루고 있지 않다. 더욱이 셋 이상의二重結合에依해強하게 conjugate된化合物들의立體構造에 대해서는 전혀研究되지 않고 있는데, 이것은 이들化合物의分子構造가 특異할뿐 아니라 그合成過程이 매우 어렵기 때문이라고 생각된다.

Rodewald와 Lee¹⁸는 tricyclo(1, 1, 0, 0^{2,4})butane (tetrahedrane) 合成의 前驅體로서, conjugate된 $>C=N-$ 結合을 가진, *trans*-2-butenedialditosylhydrazone (II)을 合成하였으나, 이化合物의 *cis*-형 (III)은 生成過程中에 쉽게 分解되거나, pyridazine 등의 고리화합물로 生成되기 때문에 그 合成에 失敗하였다.

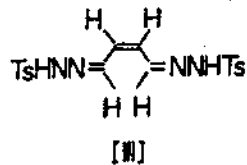
著者は本 研究에서 세개의 二重結合에依해서 conjugate된 imine 形 化合物의 하나인 title compound (I)의 *cis*- 및 *trans*-形을 合成하고, NMR을 利用하여 그 *cis*-이성질체의 形態를 決定하고자 한다.



[I]



[II]



[III]

實 驗

1. 試藥 및 器機

(1) 試藥 本 實驗에 使用한 모든 試藥은

Merck, Eastman 製 및 日製의 特級試藥이며, NMR 溶媒는 모두 spectrograde이다. 그리고 D₂O, DCI 및 CDCl₃들의 重水素含量은 99.5% 以上이다.

(2) Analyzer W. C. Dillon & Co. Model LW-Universal Micro-Organic Analyzer.

(3) IR Spectrophotometer; Hitach EPI-G₃ IR Spectrophotometer.

(4) Mass Spectrometer; Basic Finnigen Model 1015 Ser. No. 1700.

(5) NMR Spectrometer; Varian Model HA-100-0, 100 MHz

2. *cis*- 및 *trans*-2-Butenedialdioxime의 合成

Title compound인 2-butenedialdioxime 및 deuterio-2-butenedialdioxime 合成의 全反應過程을 Fig. 1에 나타내었다.

2.1. 中間生成物의 合成

(1) 2, 5-Diacetoxy-2, 5-dihydrofuran(DDF)¹⁹ Furan에 leadtetraacetate 및 아세트산을 反應시키는 Elming¹⁹의 方法에 따라 *cis*- 및 *trans*-DDF를 合成하여 그 NMR 스펙트럼 데이터를 Table 1 (V-a)에 나타내었다.

(2) *cis*- 및 *trans*-2-butenedial의 生成^{20,21} Hufford²⁰와 Jones²¹의 方法을 利用하여 *cis*-DDF나 *trans*-DDF 또는 이들의 混合物중의 어느 하나를 100°C의 酸觸媒存在下에서 加水分解시켜 *cis*-2-butenedial을 生成하였다. 이 物質은 매우 粘性이 큰 液狀化合物인데, 大端히 不安定하기 때문에 純粹한 狀態로서는 1時間 以內에 分解하지만, 0°C의 CHCl₃ 溶液속에서는 5時間가량 安定히 保存할수 있다. *trans*-異性質體는 DDF에 *cis*-*trans* 轉移觸媒 KI를 少量加하여, 100°C의 酸觸媒存在下에서 加水分解시켜서 얻었다. 이 *trans*-이성질체는 *cis*-이성질체에 比較的 安定하여 0°C의 溫度下에서 3~4時間 存在하며, CHCl₃ 溶液속에서는 훨씬 오래 保存될수 있다. 이 *trans*-이성질체의 NMR 스펙트럼 데이터를 Table 1 (VII-a)에 나타내었다.

(3) 2, 5-Dichloromercurifuran 및 2-Chloromercurifuran Furan에 mercuric chloride를 作用시키는 Gilman이 개발한 方法²²을 利用하여 2, 5-dichloromercurifuran (IV'-b') 및 2-chloro-

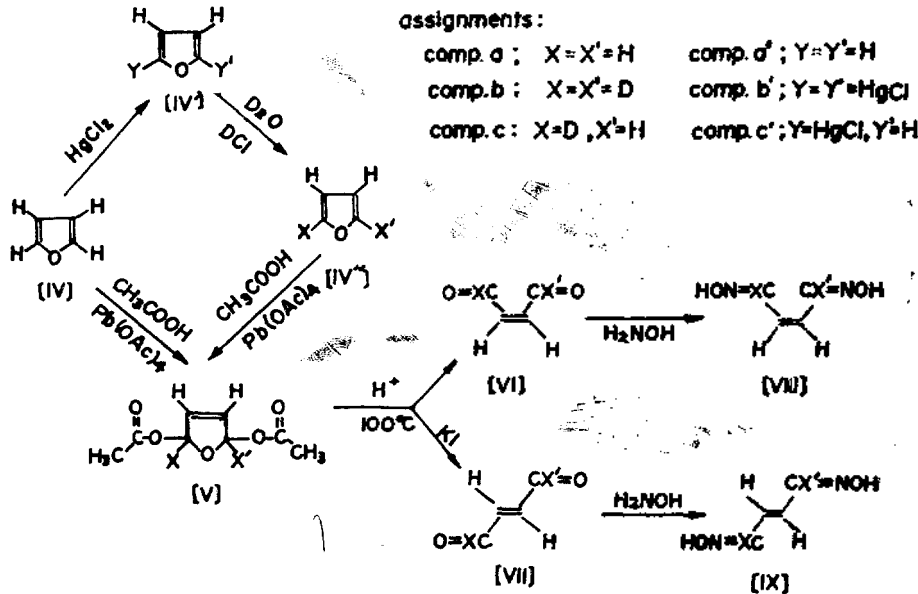


Fig. 1. The overall scheme of syntheses of *cis*- and *trans*-2-butenedialdioximes and deuterio-2-butenedialdioximes.

mercurifuran (IV'-c')를 合成하여, 前者의 NMR 스펙트럼 데이터를 Table 1 (IV'-b')에 나타내었다.

(4) 2,5-Dideuterofuran 및 2-Deuterofuran Bak-Hansen의 方法²³에 따라, 2,5-dichloromercurifuran과 2-chloromercurifuran에 DCl(in D₂O) 溶液을 加하면, 2 및 5位置의 mercurichloride가 중수소로 置換되어, 2,5-dideuterofuran (IV''-b)²³과 2-deuterofuran (IV''-c)가 생긴다. 2,5-dideuterofuran의 NMR 스펙트럼 데이터를 Table 1 (IV''-b)에 나타내었다.

(5) 2,5-Diacetoxy-2,5-dideuterofuran 및 2,5-Diacetoxy-2-deutero-5-hydrofuran di 및 monodeuterofuran을 使用하여, (1)項과 같이, Elming¹⁹의 方法에 따라 2,5-DDF-d₂ (V-b)와 2-DDF-d₁ (V-c)를 合成하였다. 이들의 NMR 스펙트럼 데이터를 Table 1 (V-b) 및 (V-c)에 각각 나타내었다.

(6) 1,4-Dideutero-2-butenedial 및 1-Deutero-2-butenedial. 2,5-DDF-d₂ 및 2-DDF-d₁을 使用하여, (2)項과 같이, 네 種類의 deutero-2-butenedial (VI-b, VI-c, VII-b 및 VII-c)를 合成하여 이것의 CHCl₃ 溶液을 各各 얻었다. 그

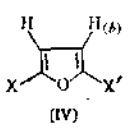
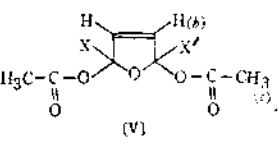
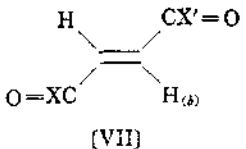
중에서 1,4-dideutero-*trans*-2-butenedial (VII-b)의 CHCl₃ 溶液에서 溶媒를 날려보내고 얻은 粘性物質의 NMR 스펙트럼 데이터를 Table 1 (VII-b)에 나타내었다.

2.2. *cis*- 및 *trans*-2-butenedialdioxime의 合成

(1) *cis*-2-Butenedialdioxime (VIII-a) 50% -hydroxylamine 鹽酸鹽溶液 70 g(NH₂OH · HCl 약 0.5mole)에 포함되어 있는 HCl을 中和하기 위하여, NaOH 20 g(약 0.5mole)을 물 10g에 녹인 溶液을 徐徐히 加하고, 이 混合溶液의 液性이 알칼리성이 아님을 universal 리트머스試驗紙로 確認한 다음, -10°C 以下로 冷却시킨다. 이 hydroxylamine溶液에 上記 2.1(2)項에서 DDF 3.7g을 加水分解시켜 얻은 *cis*-2-butenedial의 CHCl₃ 抽出溶液을 한 방울씩 徐徐히 加한다*. 反應溫度는 -5~0°C程度가 適當하며, 격렬히 攪拌하여 알데히드溶液이 hydroxylamine溶液에 떨어지자 말자 즉시 分散되어야 한다. 一定時間(5~10分)이 지나면, 맑은 溶液이 갑자기 混濁

*이 때 너무 급히 加하거나 溶液에 hydroxylamine 용액을 加하면, 不必要한 高分子 物質이 생기므로 注意를 要한다.

Table 1. The NMR spectral data of the precursors of 2-butenedialdioxime syntheses.

Structure	Compounds	solvent*	Chemical shift(τ -value), splitting** and intensity***		
			H _(a)	H _(b)	H _(c)
 (IV)	(IV-a) X=X'=H _(a)	CDCl ₃	2.58 — (100)	3.63 — (100)	—
	(IV'-b') X=X'=HgCl	CDCl ₃	2.58 s (2.5)	3.40 s (100)	—
	(IV''-b) X=X'=D	CDCl ₃	2.58 s (3.0)	3.63 s (100)	—
 (V)	(V-a) X=X'=H _(a)	CCl ₄	<i>cis</i> : 3.13 s (33.0) <i>trans</i> : 3.35 s (67.0)	3.80 s (100)	8.00 s (300)
	(V-b) X=X'=D	CCl ₄	<i>cis</i> : 3.13 s (1.5) <i>trans</i> : 3.35 s (3.0)	3.80 s (100)	8.00 s (300)
	(V-c) X=D, X'=H _(a)	CCl ₄	<i>cis</i> : 3.15 s (17.5) <i>trans</i> : 3.35 s (35.0)	3.80 s (100)	8.00 s (300)
 (VII)	(VII-a) X=X'=H _(a)	CDCl ₃	0.01 <i>qua</i> (100)	3.12 <i>qua.</i> (100)	—
	(VII-b) X=X'=D	CDCl ₃	0.01 <i>tri.</i> (4.5)	3.12 s (100)	—

*Ca; 10% Solution, at 25 °C.

s, *tri* and *qua* singlet, triplet and quartet respectively.*Figures in parentheses are the relative intensities compared with H_(b) proton (100).

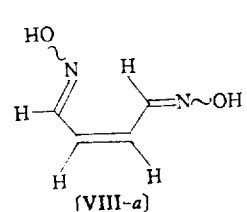
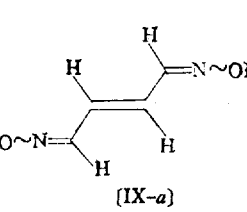
해지면서 結晶이 생기기 始作한다. *cis*-2-Butenedial 溶液을 完全히 加한 다음, 약 20~30分間 더 攪拌하고 反應을 終結시킨다. 冷却된 保溫架대기를 使用하여 吸引濾過로 結晶을 分離한다. DDF에 對한 수득률 약 60%, 軟한 黃褐色의 板狀結晶이며, 70 °C 程度에서 分解한다. 에탄올속에서 再結晶하였다. 이 物質의 構造를 確認하기 위하여 元素分析値와 질량스펙트럼 데이터를 Table 2(VIII-a)에, 그리고 NMR 스펙트럼 및 그 데이터를 Fig. 2와 Table 3(VIII-a)에 각각 나타내었다.

(2) *trans*-2-Butenedialdioxime (IX-a) KI 觸媒를 使用하여 얻은 *trans*-2-butenedial의 CHCl₃

溶液을 使用하여, 2.2(1)項과 같은 方法으로, *trans*-2-butenedialdioxime의 軟한 黃褐色의 板狀結晶을 얻었다. 다만, 反應時間은 20分內로 끝내는 것이 좋고, 30分을 넘으면 수득량은 좋으나 副反應의 念慮가 있다.

(3) 1,4-Dideutero- 및 1-deutero-2-butenedialdioxime 2.1(4)項에서 얻은 4種의 deutero-2-butenedial의 CHCl₃溶液과 hydroxylamine 溶液을 作用시켜 4種의 deutero-2-butenedialdioxime (VIII-b, VIII-c, IX-b 및 IX-c)을 合成하였다. 이들의 NMR 스펙트럼 데이터를 Table 3에 나타내었다.

Table 2. The data of analysis and mass spectrum of *cis*- and *trans*-2-butenedialdioximes.

Compound	Analysis (%)			Important mass spectrum peaks and their intensity (%)			
	Element	Calculated	Found				
 <p>(VIII-a)</p>	C	42.11	41.89	M. W. 114* $\text{HO}-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ 97 70 44 31 17			
	H	5.26	5.25				
	N	24.56	24.34				
 <p>(IX-a)</p>	C	42.11	41.55	m/e	intensity	m/e	intensity
	H	5.26	5.23	<i>p</i> +1	5	52	85
	N	24.56	24.44	<i>p</i>	15	45	60
				97	30	39	base
				83	17	17	20
				70	19		
				38 peaks except the above			

*The mass spectra of *cis*-(VIII-a) and *trans*-isomer(IX-a) are identical.

結果 및 考察

먼저, 用語 使用上의 混同을 피하기 위하여 各 化合物에 對한 *cis*, *trans*, *syn* 및 *anti*를 다음과 같이 定義한다. DDF(V)의 경우는, 五員環平面에 對하여 acetoxy group이 같은 쪽에 있을 때의 배열을 *cis*, 反對쪽에 있을때를 *trans*, 그리고 2-butenedial(VI 또는 VII)이나 2-butenedialdioxime(VIII 또는 IX)의 경우는, 炭素-炭素 二重結合에 對해서 두 functional group이 *cis* 또는 *trans*라는 뜻이며, *syn* 및 *anti*는 炭素-窒素 二重結合에 對하여 hydroxyl group이 aldehydic proton과 같은 쪽에 있을 때의 배열을 *syn*, 그 反對를 *anti*라 한다.

1. 中間生成物の 確認

Furan에서 出發하여 두 段階의 反應(V 및 VI 또는 VII)을 거쳐서 title compound인 2-butenedialdioxime(I, VIII 또는 IX)을 合成하였다. 이 物質의 生成 및 그 構造를 밝히기에 앞서 두 種의 中間生成物인 DDF와 2-butenedial의 生成에 對하여 確實히 해답 必要가 있다.

(1) 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran (DDF, (V)), 이 物質의 여러가지 物理的 性質이 Elming의 結果¹⁹와 같 一致하였으나, 더 確實히 하기 위하여 그 NMR 스펙트럼의 데이터를 Table 1 (V-a)에 나타내었다. 이 DDF는 *cis* 및 *trans*의 두 異性質體가 약 1:2의 比率로 섞여 있는데, 그것은 *trans* 異性質體만을 分離하여¹⁹ 얻은 NMR 스펙트럼에서 chemical shift 3.13 τ의 H_(a) proton 피크가 없어지는 것으로 알 수 있었다. deuterio-2-butenedialdioxime을 合成하기 위한 두 中間生成物 (V-b 및 V-c)의 중수소화의 程度는 Table 1(V-b) 및 (V-c)의 데이터에서 알 수 있는 바와 같이, 약 96%가 중수소로 置換되었고, 약 4%는 그냥 H_(a)로 남아있다. 이것은 furan-d₂ (IV''-b)의 약 3%, 2-butenedial-d₂ (VII-b)의 약 4.5% 및 Table 3의 2-butenedialdioxime (VIII-b 및 IX-b)의 약 5%와 比較할때, 反應이 進行하는 동안 溶液속에서 徐徐히 水素交換이 일어남을 알 수 있다.

(2) 2-Butenedial(VI 및 VII) DDF(V)의 立體的 構造로 보아서, 이것을 加水分解시켜 생긴

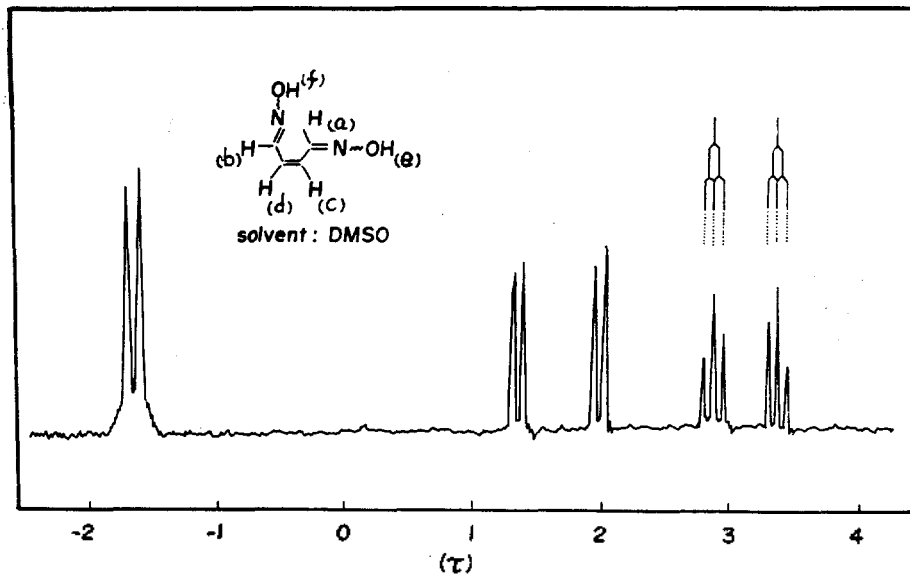


Fig. 2. The NMR spectrum of *cis*-2-butenedialdioxime (external, TMS). assignments: $H_{(a)}$ 1.33, $H_{(b)}$ 1.98, $H_{(c)}$ 2.87, $H_{(d)}$ 3.36 and $H_{(e)}$ & $H_{(f)}$ $-1.54 \sim -1.63$.

2-butenedial은 항상 *cis*-異性質體(VI)일 것이다. 즉 DDF는 五員環 平面에 對해서 acetoxy group이 어느 쪽에 와 있던지 간에 二重結合에 對해서는 항상 *cis*形이기 때문이다.

trans-2-Butenedial(VII)는 *cis-trans* 轉移觸媒 KI를 使用한 Hufford²⁰와 Jones²¹의 方法으로 合成하였다. 이들 두 異性質體는 매우 不安定하여 純粹한 狀態로 分離해 낼수는 있어도, 쉽게 分解되며 *cis*-異性質體가 더 不安定한 것 같다. 이들의 NMR 스펙트럼을 얻기 위한 여러차례에 걸친 試圖 끝에 *trans*-2-butenedial과 1,4-dideutero-2-*trans*-butenedialdioxime의 경우는 成功하였으나 (Table 1 (VII-a 및 VII-b)), 이들의 *cis*-異性質體에 對해서는 失敗하였다. 溶液狀態에서는 이들 不安定한 物質들도 比較的 安定하여 낮은 溫度 ($-5^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$)에서 數時間 전달수 있으며, 文獻^{20,21}에서도 이를 確認하였다. 이 *trans*-異性質體의 NMR 스펙트럼의 스핀系는 이 分子가 完全對稱이기 때문에 AA'XX' type이며, 두개의 quartet(τ 0.01 및 3.12)가 나타나게 된다.

2. *cis*-2-Butenedialdioxime(VIII-a)

(1) 確認 우선, 2-butenedial과 hydroxylamine의 反應에 依해서 生成된 化合物의 成分이 title

compound임을 Table 2의 元素分析値와 질량스펙트럼 등에 依해서 確認할 수 있었다. 特히 질량스펙트럼의 parent 피크(m/l 114)가 뚜렷했으며, *trans*-異性質體(IX-a)의 그것과 完全히 一致하였다. 또한 中間生成物인 2-butenedial의 構造로서 이 dioxime의 構造가 title compound(I)임을 推測할 수 있었다. 이들의 여섯 種類의 2-butenedialdioxime의 IR 스펙트럼은, aldehydic-proton을 중수소로 置換함에 따라, 이 proton과 關係가 있는 帶의 吸收가 長波長쪽으로 移動됨을 볼수 있었다.

(2) 形態 *cis*-2-Butenedialdioxime의 형태를 決定하기 위하여 우선, 다음 두 假定이 成立한다고 보고 考察하는 것이 便利할 것 같다. 첫째 構造(I)에서 세개의 conjugate된 二重結合의 π -電子軌道가 強하게 重疊되어 있어 네개의 炭素原子와 두개의 窒素原子가 同一平面에 있고, 둘째 炭素-炭素사이의 두 單一結合의 自由回轉이 거의 抑制되어 있다*. 一般의 理論에 따라 이 假定이 成立한다고 보면, 다음 세가지 형태가 考慮될수 있다.

이 세 異形態體(conformer)中에서 *cis*-2-butenedialdioxime이 實際 어느 構造로 存在하느냐하는

Table 3. The NMR spectral data of six 2-butenedialdioximes.*

Structure	Compound	Chemical shift(τ -value), splitting** and intensity***				
		H _(a)	H _(b)	H _(c)	H _(d)	H _(e) & H _(f)
<p>(VIII)</p>	[VIII-a] X=X'=H	1.33 <i>d</i> (100)	1.98 <i>d</i> (100)	2.87 <i>t</i> (100)	3.36 <i>t</i> (100)	**** -1.59 (-1.544~ 1.63) <i>b</i> (200)
	[VIII-b] X=X'=D	1.33 <i>d</i> (5)	1.98 <i>d</i> (5)	2.87 <i>d</i> (100)	3.36 <i>d</i> (100)	-1.59 <i>b</i> (200)
	[VIII-c] X=D, X'=H (X=H, X'=D)	1.33 <i>d</i> (50)	1.98 <i>d</i> (50)	2.87 <i>qui</i> (100)	3.36 <i>qui</i> (100)	-1.59 <i>b</i> (200)
<p>(IX)</p>	[IX-a] X=X'=H	1.81 <i>qua</i> (100)	—	3.09 <i>qua</i> (100)	—	-1.41 <i>b</i> (100)
	[IX-b] X=X'=D	1.81 <i>t</i> (5)	—	3.09 <i>s</i> (100)	—	-1.62 <i>s</i> (100)
	[IX-c] X=D, X'=H	1.81 ****	—	3.09 ****	—	-1.62 <i>b</i> ****

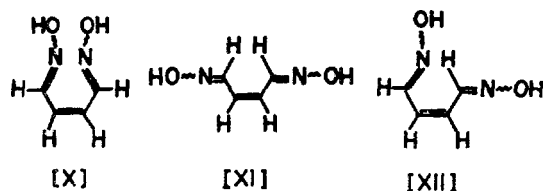
* In DMSO(external, TMS), ca. 10 % solution and at 25 °C.

** *s, d, t, qua, qui* and *b*; singlet, doublet, triplet, quartet, quintet and broad peak respectively.

*** Figures in parentheses are the relative intensities compared with H_(b) proton (100).

**** When scanning at low temperature and within 2 minutes after the solution is made two sharp peaks appear, but after 5 minutes the peaks are changed to a broad one.

***** Because of very small peak-intensity, we can not distinguish the splitting.



問題는 이 物質의 NMR 스펙트럼을 觀察해 보면 쉽게 推理가 된다. Fig. 2에 나타난 NMR 스펙트럼은 1~4 τ 사이에 두개의 二重狀態(doublet)와 두개의 三重狀態(triplet)로 나타나 있는데, 이 스펙트럼의 스핀系는 AA'XX'인 對稱分子가 양

* 두 proton H_(a)와 H_(c)의 NMR 스펙트럼의 倅지음상수(약 11 cps)가 溫度變化에 따라 倅히 影響을 받지 않는다. 만약 自由回轉이 可能하다면, 溫度가 높아짐에 따라 回轉能力이 커지고 이 두 proton 사이의 dihedral angle에 變化를 가져오게 되어 이들의 倅지음상수가 變하게 된다. 실제, 여러온도(-35~95°C)에 따라서도 NMR 스펙트럼의 倅지음상수가 變하지 않는다는 事實은 이 自由回轉이 억제되어 있음을 意味한다(26년 유추하던 3행 참조).

임에 틀림없다. 만약, 이 化合物이 異形態體 [X] 또는 [XI]로 存在한다면, 다만 두개의 四重狀態(quartet)만 나타나야 되기 때문이다. 따라서 이 NMR 스펙트럼은 異形態體 [XII]에 기대해 볼 수 밖에 없다. 먼저, 피이크의 모양을 살펴보자. 두 二重狀態는 그 피이크가 모두 三重狀態쪽으로 기울어져(leaning)있는데, 이것은 두 二重狀態의 proton의 인접된 位置에 三重狀態의 proton이 存在하고 두 二重狀態의 proton은 서로 인접되어 있지 않음을 뜻한다. 또한 두 三重狀態가 서로 기대고 있는 것은 이 두 proton이 서로 인접되어 있음을 暗示한다. 따라서 네 種類의 proton중에서 두 二重狀態의 proton은 양쪽에, 두 三重狀態의 proton은 가운데 인접되어 있다. 즉 異形態體 (VII)의 예상되는 네 proton의 chemical shift에 相反되지 않는다.

(3) Deutero-2-butenedialdioximes 만약 이 化合物의 立體構造가 異形態體 (XII)이거나, 이

와 近似한 어떤 構造라면, 이 化合物의 두개의 aldehydic proton을 重水素로 置換했을 때 (VIII-b), Fig. 2의 1.33 τ 와 1.98 τ 의 두 피이크는 없어져야하고, 아울러 H_(a)와 H_(b)의 두 삼중상태는 splitting이 줄어서 두개의 이중상태로 나타날것이 예상되는데, 실제 Table 3(VIII-b)에 나타낸 바와 같이 두 aldehydic proton의 peak intensity가 (VIII-a)에 비해서 5/100으로 減少하였고 H_(a)와 H_(b) proton 피이크는 位置와 intensity에 變함이 없다. 또한 두 aldehydic proton 중에서 어느 하나만을 중수소로 置換할 경우 (VIII-c)는, H_(a)와 H_(b)중에서 어느 하나가 置換될 確率は 各各 50%이므로 이들의 intensity가 各各 50/100으로 줄어야 할것이며, 實際 스펙트럼 (Table 4 (VIII-c))에 그렇게 나타나고 있다. 그런데 H_(a) proton의 피이크는 H_(b) proton이 重水素와 置換되었을 때와 H_(b)가 置換되었을 때의 스핀-스핀 작지음 (spin-spin coupling)이 달라진다. 즉 H_(a)가 置換되었을 때는 그 splitting이 二重狀態로 나타나야 할 것이고 H_(b)가 置換되었을 경우의 H_(a)의 splitting은 三重狀態로 나타나야 할 것이다. 이 두 proton중 어느 한쪽이 置換될 確率は 各各 50%이니까, 만약 이 二重狀態와 三重狀態 작지음 상수 (coupling constant)가 같다면, 당연히 實際의 NMR 스펙트럼상에 나타난 H_(a) proton의 splitting은 五重狀態 (quintet)일 것이다. H_(b)의 경우도 H_(a)와 같으며, 실제 그렇게 나타나고 있다 (Table 3(VIII-c)). 따라서 cis-2-butenedialdioxime의 形態는 (XII)이거나 이와 近似한 構造이어야 하고, (X)나 (XI)이 아닌것이 確實하다. 그런데 이 cis-dioxime (XII)의 NMR 스펙트럼에서 Fig. 2에 나타난 바와같이 化學적으로 同一한 性質을 가진 두 aldehydic proton이 왜 다른 位置에서, 그리고 두 methine proton과 두 hydroxyl proton이 各各 다른 位置에서 나타나느냐 하는데 대한 解答은 이 分子가 포함하고 있는 세계의 二重結合의 異等方性效果 (anisotropic effect)로써 說明이 可能한다.

(4) 二重結合에 依한 異等方性效果 Fig. 2의 NMR 스펙트럼은 chemical shift 1~4 τ 사이에 同一한 intensity를 가진, 그러나 磁氣의 性質이

서로 다른 네 種類의 proton 피이크로 이루어져 있다. 異形態體 (XII)의 H_(a)와 H_(b)의 두 proton이나 H_(c) 및 H_(d)의 두 水素는 실제 化學적으로 同一한 proton이며 炭素-炭素 單一結合이 自由回轉할수 있다면 꼭같은 proton일 것이다. 그러나 自由回轉은 強하게 制限되어 있기 때문에 세계의 二重結合에 依해 各 proton이 받는 이동방성효과가 다를수 밖에 없다. 一般的으로, 어떤 proton이 二重結合 (anisotropic group)의 sp²의 여섯 混成軌道가 이루는 平面上에 놓여 있을때, 이 proton은 二重結合에 依해 생긴 이동방성효과와 deshielding zone에 位置하게 된다. 그리고 이 proton이 받는 이동방성효과와 크기는 二重結合의 中心과 水素間의 거리의 세제곱에 反比例하고^{24,25}, 反자기화율 (diamagnetic susceptibility)의 이동방성에 比例한다. 우선, 構造 (XII)에서 두 aldehydic proton H_(a)와 H_(b)를 比較해 보면, Table 4에서 알수 있는 바와 같이, H_(a)와 H_(b)는 炭素-炭素 二重結合과의 거리가 H_(a)쪽 (2.41 Å)이 H_(b)쪽 (2.85 Å)에 비해서 가까우며 反對쪽의 炭素-窒素 二重結合과의 거리 역시 H_(a) (2.0 Å)가 H_(b) (5.1 Å)보다 훨씬 짧다. 따라서 H_(a) proton의 chemical shift (1.33 τ)가 H_(b) (1.98 τ)보다 lower field로 移動된다고 說明할 수 있다. 이와 마찬가지로, H_(c) proton이 H_(d)에 비해서 各 二重結合과의 거리가 가깝기 때문에 약 0.5 ppm 정도 lower field로 移動되어 있다. 이러한 定性的인 推理를 뒷받침하기 위하여 Fig. 3와 Fig. 4에 Pople^{26,27}이 計算한 炭素-炭素 및 炭素-窒素 二重結合의 이동방성효과에 依한 long-range shielding의 contour를 나타내었다. 炭素-窒素 二重結合에 對한 計算은 아직 發表된 文獻이 없기 때문에, 이 Pople의 計算을 利用하여 近似的으로 比較해 보고자 한다. 炭素-窒素 二重結合의 電子의 性質을 비롯한 여러 性質이, 많은 경우에, 炭素-炭素 二重結合과 炭素-窒素 二重結合의 中間的 性質²⁸을 나타낸다. 따라서 炭素-窒素 二重結合의 long-range shielding ($\sigma_{>C=N}$)을 式(1)과 같이 近似的으로 나타내 보았다.

$$\sigma_{>C=N} = \frac{\sigma_{>C=C} + \sigma_{>C=O}}{2} \quad (1)$$

Table 4. The coordinates* of the protons and the distances between the double bonds and the protons.

Proton	H _(c)			H _(b)			H _(e)			H _(d)			
	Coordinate & distance	X	Y	Distance (Å)	X	Y	Distance (Å)	X	Y	Distance (Å)	X	Y	Distance (Å)
Double bond	>C=C<	0.88	2.23	2.41	-2.52	1.28	2.85	1.23	-0.94	1.81	-1.23	-0.94	1.81
	>C=N- (left)	-1.31	-1.55	2.00	-1.20	0.94	1.79	-1.29	-3.44	3.60	-2.48	-1.27	2.80
	>C=N- (right)	-1.20	0.94	1.79	-4.59	0.00	5.10	-0.85	-2.23	2.40	-3.16	-2.23	4.00

* X and Y axes are in the plain of six sp² orbitals.

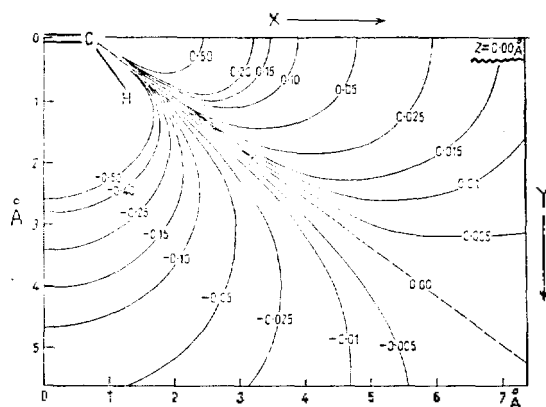
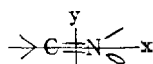


Fig. 3. Long-range shielding due to the >C=C< double bond, based on Pople's values²⁷ for the principal susceptibilities. The figure on the contours represent shielding in ppm, negative values denoting deshielding.

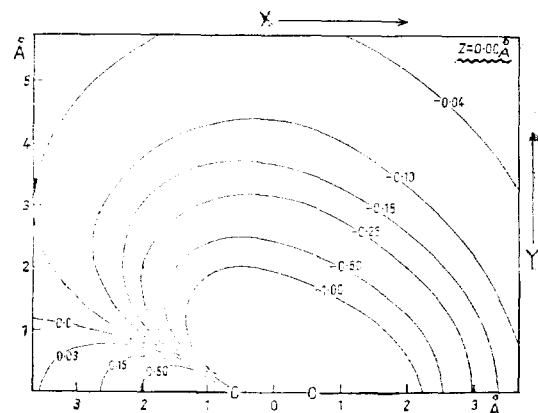


Fig. 4. Long-range shielding due to the carbonyl group, based on Pople's values²⁷ for the principal susceptibilities of the two constituent atoms. The figures on the contours represent shielding in ppm, negative values denoting deshielding.

여기서 $\sigma_{>C=C<}$ 및 $\sigma_{>C=O}$ 는, Table 4와 Fig. 3 및 4를 利用하여 얻은 炭素-炭素 및 炭素-酸素 二重結合의 long-range shielding의 크기를 意味한다. 이렇게하여 세 二重結合과 네 proton에 대하여 計算한 값을 Table 5에 나타내었다. 두 aldehydic proton H_(c)와 H_(b) 그리고 두 methine proton H_(e)와 H_(d)의 chemical shift difference의 計算値는 각각 1.35 ppm 및 0.76 ppm이다. 이 값은 實際의 NMR 스펙트럼(Fig. 2)의 chemical shift difference값 0.65 ppm 및 0.49 ppm보다는 큰 값을 나타내지만, H_(c) proton이 H_(b) proton보다, 그리고 H_(e)가 H_(d)보다는 lower field로 移動한다는 事實과 잘 一致하며, cis-2-butenedialdoxime

의 형태를 決定하는데 하나의 決定的 證據가 된다. 또한 Extended Hückel 計算에 따르면* 異形態體(XII)가 完全한 平面構造이기 보다는 H_(c) proton과 건너쪽 窒素사이(거리 1.67Å)의 立體障陰을 줄이기 위하여 두 炭素-炭素 單一結合이 같은 方向으로 약간 回轉된 異形態體로 存在할 可能性이 크다는 結果를 얻었다. 이 結果에 따르면, 이 가려막기 효과(shielding effect)의 計算値가 實測値보다는 당연히 커야할 것이다. 즉

* 本論文의 讀報

Table 5. The long range shielding (in ppm) by the anisotropic effect of each double bond of *cis*-2-butenedialdioxime, calculated by pople model²⁷.

Long-range shielding	Proton			
	H _(a)	H _(b)	H _(c)	H _(d)
$\sigma_{>C=C<}$	-0.55	-0.00	-0.80	-0.80
$\sigma_{>C=N-}$ (left)	-0.75* (-0.38)	-1.00* (-0.60)	-0.17* (-0.09)	-0.02* (-0.03)
$\sigma_{>C=N-}$ (right)	-1.00* (-0.60)	-0.05* (+0.01)	-0.65* (-0.38)	-0.04* (-0.04)
Σ	-2.30* (-1.53)	-0.95* (-0.64)	-1.62* (-1.27)	-0.86* (-0.88)
$\Delta\tau$	Calculated	$ \tau_{H(a)} - \tau_{H(b)} = 1.35^*$ (0.89)		$ \tau_{H(c)} - \tau_{H(d)} = 0.76^*$ (0.39)
	Observed	0.65 ppm		0.49 ppm

* The values are calculated by 1/2 (long-range shielding of $>C=C<$ bond + that of $>C=O$ bond).

** The all values in the parentheses are calculated by 1/2 (long range shielding of $>C=O$ bond).

*** The - sign, deshielding and the +, shielding.

어는 proton이 二重結合의 여섯 sp^2 軌道가 이루는 平面위에 있을 때에 比較해서 그 平面에서 떨어져 있을수록 deshielding effect는 줄어들기 때문이다. Table 5의 괄호안의 數値는 炭素-窒素 二重結合의 long-range shielding을 Fig. 4의 카르보닐 모델에 適用시키되 가려막기의 크기를 1/2로 하여 計算한 값이다.

그리고 chemical shift -1.55τ 및 -1.63τ 의 두 單一狀態(singlet)中에서, 이 두 hydroxyl proton H_(a)와 H_(f)와 各各 二重結合과의 거리를 比較함으로써 lower field의 피이크를 H_(a)에 할당할 수 있다.

(5) 쿨롬에너지와 입체효과. 異形態體 (X), (XI) 및 (XII)의 相對的 安定性은 다음 세가지 要因에 依해서 決定될 것이다. 첫째 各 異形態體의 세 二重結合에 依해서 이루어지는 콘쥬게이션(π -orbital overlapping)의 程度, 둘째 異形態體(X)의 두 窒素原子사이(거리 1.55 Å), (XI)의 두 aldehydic proton사이(거리 1.76 Å) 및 (XII)의 aldehydic proton과 마주보는 窒素原子사이(거리 1.67 Å)의 立體障隘의 相對的 크기, 셋째, 이들 原子사이의 쿨롬 상호작용 에너지(coulomb interaction energy)의 相對的 크기이다.

여기서 세 異形態體의 콘쥬게이션에 依한 安定化 에너지의 差異는 計算上 그렇게 크지 않다. 그러나 이들 세 異形態體의 純粹한 立體障隘의 影響은 두 原子사이의 거리가 Table 6에서 볼수 있는 바와 같이 van der Waals 半徑(N, 1.5 Å)에 가까운 異形態體(X)에 있어서는 매우 클것으로 期待되어 실제 이런 狀態로는 存在하지 못할것이 確實하다. 異形態體(XI)는 두 proton 사이의 거리가 약간 떨어져서(1.76 Å) 純粹한 立體障隘는 세 異形態體中에서 가장 적을 것이나 쿨롬에너지(반발)가 作用할 것이기 때문에, 가장 安定한 異形態體는 역시 (XII)일 것으로 推測된다. Table 6에 나타난 이들 세 異形態體의 쿨롬에너지를 比較해 보면, (X)와 (XI)이 약 10 Kcal와 1 Kcal/mole의 反撥力을 나타내는데 反하여 (XII)는 오히려 약 7 Kcal/mole의 引力을 나타낸다. 勿論 (XII)의 水素와 窒素사이의 純粹한 立體障隘도 상당히 크기 때문에 이 分子는 될수 있는 限 窒素와 H_(a) proton 사이의 거리를 멀리하여 立體障隘를 줄이면서도 상당히 큰 쿨롬에너지(인력)를 保有할 수 있는 適當한 형태를 取할 것이다. 本 研究의 一環으로서 報告될 Extended Hückel 計算의 結果에 따르면, 異形態體(XII)

Table 6. The calculated coulomb energies of the non-bonded interaction of three *cis*-2-butenedialdioxime conformers.

Conformer	Formal charge	Distance (Å)	Coulomb energies*	
			eV/mole	Kcal/mole
(X)	N-----N (-0.3095) (-0.3095)	1.60	0.4305	9.93
(XI)	H-----H (+0.1163) (+0.1163)	1.76	0.0487	1.12
(XII)	N-----H (-0.4155) (+0.1804)	1.67	-0.3013	-6.95

* $\Delta E = \int_r^{\infty} \frac{e_1 e_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr$, where r is distance between two atoms, e is formal charge and ϵ_0 is dielectric constant.

의 두 炭素-炭素 單一結合이 같은 方向으로 약간 回轉(23~25°)한 異形態體가 가장 安定한것으로 나타나고 있다. 이 형태는 π -軌道の 重疊의 크기를 平面構造인 (XII)에 比해서 많이 줄이지 않으면서 (두 炭素-窒素 二重結合의 π -軌道가 parallel하게 되어 있음) 窒素와 H_(a) proton 사이의 立體障隘를 가장 작게하는 構造로 생각된다.

3. *trans*-2-Butenedialdioxime

(1) 確 認 Table 2에서 元素分析値와 질량스펙트럼이 *cis*-異性質體의 그것과 一致되는 것은 이 *trans*-異性質體 역시 構造(I)의 骨格을 갖고 있음을 暗示한다. 그리고 中間生成物인 *trans*-2-butenedial(VII)에서 合成되었기 때문에 이 化合物은 炭素-炭素 二重結合에 대해 *trans*-배열(configuration) (IX)을 取하고 있음에 틀림없다.

(2) 形 態 *trans*-2-Butenedialdioxime分子가, conjugate된 二重結合의 π -軌道가 가장 잘 重疊되고 炭素-炭素 單一結合의 自由回轉이 強하게 억제된, 安定한 平面構造가 되기 위해서는 다음 세 형태中的 어느 하나를 取하고 있어야 한다.

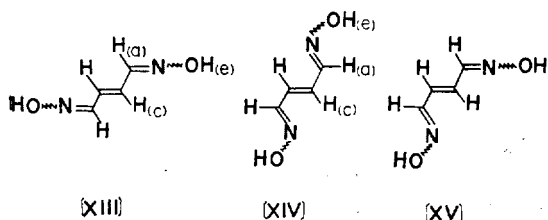


Fig. 5의 NMR 스펙트럼이 이 세 異形態體中的 어느 것인가를 決定하기 위해서는 그 스펙트럼 피이크의 모양을 볼 必要가 있다. 1.81 τ 과

3.09 τ 에 intensity가 꼭 같은 四重狀態가 나타난 것으로 보아, -1.41 τ 의 두 hydroxyl proton 의 磁氣的性質이 다른 두種類의 proton만 갖고 있음을 알수 있다. 따라서 네개의 proton 中에서 두 aldehydic proton 끼리 서로 같고, 두 methine proton 역시 서로 同等하다는 것을 알수 있다. 즉 이 NMR 스펙트럼은 異形態體(XIII)이나 (XIV)와 같은 對稱構造의 스펙트럼이고 (XV)의 스펙트럼이 아니라는 것을 알수 있다. 그리고 두 aldehydic proton을 重水素로 置換한 이 化合物의 NMR 스펙트럼(Table 3 (IX-b))에서 1.81 τ 의 intensity가 5/100으로 줄고(triplet), 3.09 τ 과 -1.41 τ 에 같은 intensity의 두 단일상태가 나타나는 것도 이 化合物의 構造가 對稱임을 뒷받침해 주고 있다. 또 이 NMR 스펙트럼의 2.36 τ 과 2.66 τ 에 작은 두개의 四重狀態와 -1.63 τ 에 작은 단일상태가 나타나 있는데, 이 스펙트럼 피이크는 그 intensity가 큰 피이크의 약 1/4에 해당한다*. 이 두 NMR 스펙트럼은 피이크의 모양으로 보아서는 對稱構造로 된 두 異性質體의 1:4의 混合物로 생각되어 진다. 그러면 두 異形態體(XIII)와 (XIV)의 어느것에, 이 두 스펙트럼 피이크의 어느쪽을 할당하느냐 하는 문제가 남는다. 세 二重結合의 이동방성효과의 영향만을 考慮한다면 큰 피이크의 스펙트럼은 異形態體(XIII)에 작은 intensity의 스펙트럼은 (XIV)의 것이라 解析할 수 있다. 우선, aldehydic proton

* 이 작은 스펙트럼 피이크의 intensity는 合成時의 反應時間, 使用한 KI의 量 및 反應濃度에 따라 약간 變 加減이 있다.

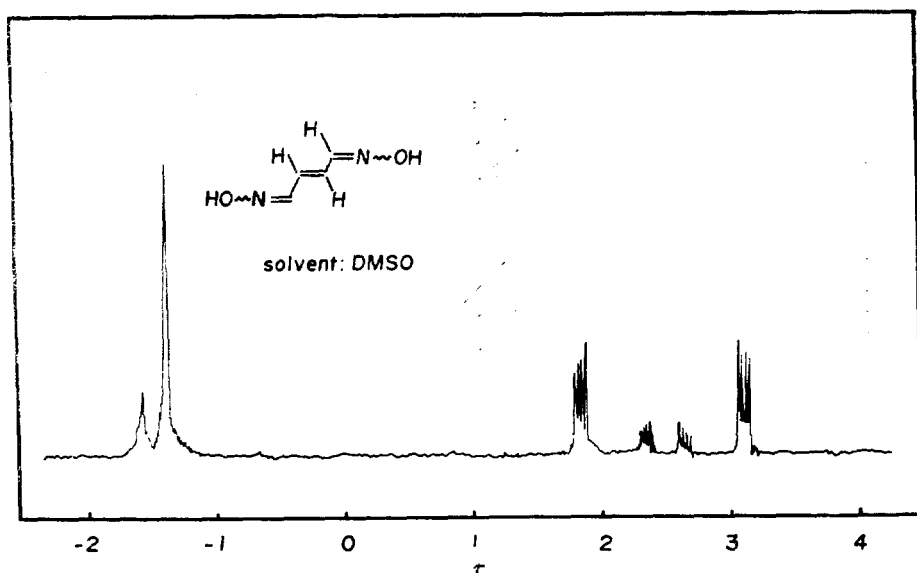
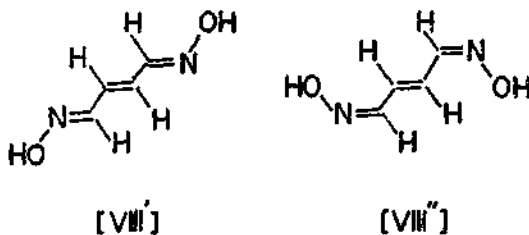


Fig. 5. The NMR spectrum of *trans*-2-butenedialdioxime, (external TMS).

을 比較해 보면, (XIII)의 aldehydic proton과 炭素-炭素 二重結合 및 먼쪽의 炭素-窒素 二重結合 사이의 non-bonded distance가 각각 2.41Å과 4.6 Å인데 比較해서 (XIV)의 경우는 그 거리가 각각 2.85 Å과 4.82 Å이다. 따라서 (XIII)이 (XIV)에 比較해서 그 aldehydic proton이 二重結合에 依한 이동방성효과를 더 크게 받아서 lower field로 이동할 것이다. 마찬가지로 methine proton의 경우는, 이와 反對로 (XIII)이 (XIV)에 比較해서 higher field쪽으로 移動하게 될 것이다. 그러나 두 proton의 Pople model에 依한 이동방성효과의 計算값의 差異가 근소하기 때문에 이 事實만으로는 아직 이들 異形態體의 스펙트럼을 判定하기에는 증거가 充分하지 못하다. 왜냐하면 Fig. 5의 두 混合物의 NMR 스펙트럼이 異形態體 (XIII)과 (XIV)의 스펙트럼이 아니라, 배열(configuration)이 서로 다른 두 이성질체 (XIII')와 (XIII'')의 스펙트럼일 가능성도 있기 때문이다. 즉 *syn*-異性質體인 (XIII')의 酸素가 갖고 있는 고립쌍전자체도의 이동방성효과에 依해서 aldehydic proton은 lower field로 移動하게 될 것이고 *anti*-異性質體 (XIII'')의 경우는, 反對로 methine proton이 lower field로 移動하게 될 것이다. 따라서 Fig. 5의 스펙트럼의 intensity가 큰 쪽은 *syn*-異性質體 (XIII')

에, 작은 intensity의 쪽은 *anti*-異性質體 (XIII'')에 相當할 수 있게 된다. 이렇게 되면 Fig. 5의 NMR 스펙트럼은 構造 (XIII'), (XIII'') 및 (XIV)중에서 어느 두 구조의 것임에 틀림없지만 어느것이라고 判定하기에는 지금단계로서는 아직 이르다. 다만, EHT 計算과 溶媒効果 및 溫度變化에 따른 NMR 스펙트럼의 化學적 이동을 調査한 바에 따르면, 이 두 混合物은 (VIII)와 (VIII'')일 가능성이 크다.



References

1. G. J. Karabatsos, J. D. Graham and F. M. Vane, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 753(1962).
2. G. J. Karabatsos, B. L. Shapiro, J. S. Fleming and J. S. Patka, *ibid.*, **85**, 2784(1963).
3. G. J. Karabatsos, R. A. Taller and F. M. Vane, *ibid.*, **85**, 2326(1963).

4. G. J. Karabatsos, R. A. Taller and F. M. Vane, *ibid.*, **85**, 2327(1963)
5. G. J. Karabatsos and R. A. Taller, *ibid.*, **85**, 3624(1963).
6. G. J. Karabatsos, R. A. Taller and F. M. Vane, *Tetrahedron Letters*, No. 18, P. 1081~1085 (1964).
7. G. J. Karabatsos, F. M. Vane, R. A. Taller and N. Hsi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3351(1964).
8. G. J. Karabatsos and K. L. Krumel, *Tetrahedron*, **23**, 1097~1105(1967).
9. G. J. Karabatsos and C. E. Osborne, *Tetrahedron*, **24**, 3361~3368(1968).
10. G. J. Karabatsos and R. A. Taller, *ibid.*, **24**, 3557~3568(1968).
11. G. J. Karabatsos and R. A. Taller, *ibid.*, **24**, 3923~3937(1968)
12. G. J. Karabatsos and N. Hsi, *ibid.*, **23**, 1079~1095(1967).
13. G. J. Karabatsos and K. L. Krumel, *ibid.*, **24**, 3347~3360(1968).
14. G. J. Karabatsos and S. S. Lande, *ibid.*, **24**, 907~922(1968).
15. V. M. S. Gil and M. E. L. Saraive, *ibid.*, **27**, 1309~1315(1971).
16. H. K. Lee, Y. J. Lim and J. D. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **18**, 215(1974).
17. G. S. Reddy, R. T. Hobgood, Jr., and J. H. Goldstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 336(1962)-
18. Lynn, B. Rodewald and H. K. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 623(1973).
19. N. Elming and N. Clauson-Kaas, *Acta Chem. Scand.*, **74**, 457(1957).
20. D. Hufford, D. Tarbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3014(1952).
21. D. Jones, U. S., 2, 515, 304(1950); *C. A.*, **44**, 8955(1950).
22. H. Gilmann and G. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 3302(1933).
23. Bak, Hansen, Discussions, *Faraday Soc.*, **19**, 30(1955).
24. Frank B. Bovey, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" P. 61~63, Academic Press, New York and London, 1969.
25. J. A. Pole, *et. al.*, "High Resolution N. M. R.", P. 175~183. McGraw-Hill Book Company, New York, 1959.
26. L. M. Jackman and S. Sternhell, "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", 2nd Ed., P. 72~90, Pergamon Press, 1972.
27. J. A. Pole, *J. Chem. Phys.*, **37**, 60(1962).
28. Saul Patai, "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond" P. 1~6, Interscience Publishers, a Division of John Wiley and Sons, London, 1970.