

티안트렌 양이온 자유라디칼과 염소산염과 티오크잔틴의 반응. 티오크잔틴 유도체의 합성

金 景 泰

서울대학교 자연과학대학 화학과

(1979. 8. 30 접수)

Reaction of Thianthrene Cation Radical Perchlorate with Thioxanthene. Synthesis of Thioxanthene Derivatives

Kyongtae Kim

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Seoul National University,
Seoul 151, Korea

(Received Aug. 30, 1979)

요 약. 아세토니트릴 용매에 녹은 티안트렌 양이온 자유라디칼 과염소산염과 티오크잔틴을 반응시키면 티안트렌과 티오크잔틴 양이온 라디칼 대신에 티오크잔틸이온 이온이 생성된다. 이 혼합물에 아니솔, 아닐린, N,N-디에틸아닐린, 카테콜, 에틸벤젠 등을 가해 줄으로써 각각 9 위치에 치환기를 가진 티오크잔틴을 얻었다. 디벤조-18-크라운-6-에테르, 디페닐수은과 삼페닐포스핀과의 반응에서도 같은 유형의 생성물이 얻어진다. 그러나 전자받개를 가진 방향족 화합물과의 반응은 너무 느리거나 반응이 일어나지 않았다.

ABSTRACT. The reaction of thianthrene cation radical perchlorate with thioxanthene in acetonitrile gave thianthrene and dark reddish thioxanthylum ion instead of thioxanthene cation radical. Addition of aromatic nucleophiles such as anisole, aniline, N,N-diethylaniline, catechol, ethylbenzene, to the above mixture yielded the corresponding thioxanthenes with substituent at 9 position. Reactions with dibenzo-18-crown-6-ether, diphenylmercury, and triphenylphosphine gave similar products. However, reactions with aromatics with electron-withdrawing group were either too slow or inert to such a reaction.

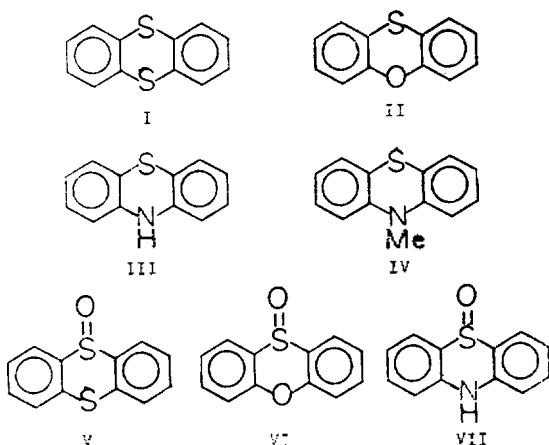
1. 서 론

티안트렌 양이온 자유라디칼 과염소산염은 양이온 자유라디칼중에서 비교적 그 성질이 잘 알려져 있는 대표적인 화합물이다. 이 화합물의 ESR 스펙트럼¹⁻³, 흡수스펙트럼⁴, 자유라디칼^{5,6},

물^{7,8}, 할로젠화이온⁸, 삼페닐아민⁸, 비닐모노머⁸, 아질산이온⁹, 질산이온⁹, 피리딘⁹, 암모니아¹⁰, 아민^{11,12}, 방향족화합물^{13,14} 및 케톤^{15,16} 등의 친핵성시약과의 반응이 연구되어 있다.

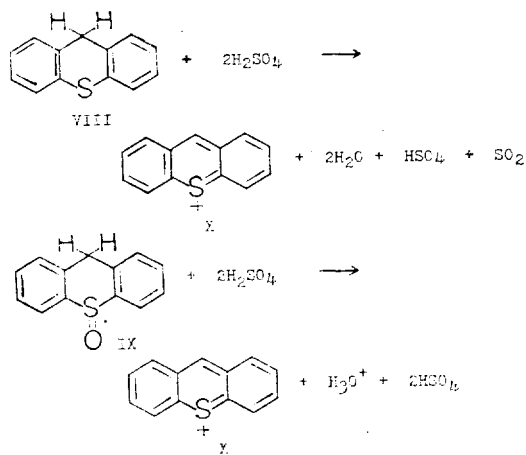
티안트렌 양이온 자유라디칼은 티안트렌 분자가 전자하나를 잃으므로써 생긴 종(species)으로

서 산화전위가 낮은 화합물과 접촉할 경우 전자
를 한개 얻으므로 티안트렌분자로 환원되고
원리적으로 새 양이온 자유라디칼이 생기게 된
다. 만약에 새로 생성된 양이온 자유라디칼이 매
우 안정한 종이라면 염의 상태로 얻어낼 수 있으
므로 새로운 양이온 자유라디칼의 합성법이 될
수 있다. 본 연구실에서는 이와 같은 가능성을
조사하기 위해 티안트렌과 구조가 유사하나
황 원자 하나가 탄소로 치환된 티오크잔틴(thio-
xanthene)과 반응을 시도하여 티오크잔틴 양이
온 자유라디칼을 얻고자 하였다. 한편 티오크잔
틴 양이온 자유라디칼을 만들기 위한 시도가
Shine 박사 실험실에서 시행되었다. 일반적으로
황을 포함한 헤테로고리 화합물인 티안트렌
(thianthrene), (I)^{1~3}, 페옥사틴(phenoxathiin)
(II)^{17~19}, 페노티아진(phenothiazine) (III)^{20~23}, N-
메틸페노티아진(N-methylphenothiazine) (IV)²⁴,
5-티안트렌 산화물(thianthrene 5-oxide) (V)¹,
5-페옥사틴 산화물(phenoxathiin 5-oxide) (VI)¹⁹,
5-페노티아진 산화물(phenothiazine 5-oxide)
(VII)²⁰

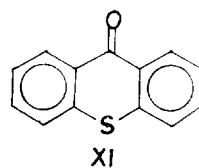


등의 화합물에서 화합물 I, II, III, IV는 100% 황
산용액 중에서 각각의 양이온 자유라디칼로 산
화됨을 ESR스펙트럼을 통해 알게 되었으며 화
합물 V, VI, VII도 각각 I, II, III의 양이온 자유
라디칼로 변화함을 ESR 스펙트럼으로 확인하였
다. 같은 방법을 써서 티오크잔틴(VIII) 또는 10
티오크잔틴 산화물(thioxanthene 10-oxide) (IX)
로부터 티오크잔틴 양이온 자유라디칼을 만들

어 보았으나²⁵ 티오크잔틸이움(thioxanthylum)
(X) 이온이 얻어졌으며 화학양론은 아래와 같
다.



이와 같이 황산용액 중에서 생성된 X는 몰과
반응하여 티오크잔톤(thioxanthone) (XI)을 만들
기 때문에 용매인 동시에 산화제로 쓰인 강한산
인



황산대신 아세토니트릴 용매속에서 양이온 자유
라디칼을 산화제로 하여 생성된 X는 여러 종류
의 친핵성시약과 반응하리라고 예측할 수 있다.

2. 실험

2.1 재 료

티안트렌과 티오크잔틴은 각각 Eastman Kodak
과 Pfaltz and Bauer사로부터 얻어 정제하지
않고 썼다. 아세토니트릴은 Kanto회사의 EP급
을 오산화인을 넣고 3시간 동안 환류하여 두번
증류한 후 분자체(4Å)를 넣어 보관하였다. 핵
산 및 시클로헥산과 벤젠은 Wako회사 제품을
증류하여 썼다. 아세톤은 Kanto회사의 GR급을
증류하여 썼다. 디에틸에테르는 Showa회사제
의 EP급을 사용하였으며 사염화탄소는 Merck사

의 EP급을 썼다. 아세트산부수물은 Kanto회사의 EP급을 사용 직전에 증류하여 썼다. 과염소산 (70%)은 Chamelon회사의 GR급이었고 카테콜은 Chamelon회사의 Chemical reagent를 썼다. N,N-디에틸아닐린은 Kanto회사의 EP급을 사용하기 직전에 감압하에서 증류하여 썼으며 페놀은 Wako회사의 일급시약이었고 벤조니트릴과 아닐린은 Kanto회사의 EP급을 썼다. 트리페닐포스핀 (m. p 80~81°C)은 Matheson Coleman and Bell회사제였고 에틸벤젠 (Art. 801372)과 아니졸 (Art. 1452)은 Merck사 제품이였다. 디페닐수은은 ICN-KφK회사 제품이었고 디벤조-18-크라운-6-에테르는 98% 순도의 Aldrich회사 제품을 썼다.

얇은막크로마토그래피는 Eastman 크로마토그램 13181 (Silicagel with fluorescent indicator 6060)을 이용하였고 mineral UV 램프를 쬐어 살펴보았다. 판크로마토그래피는 Merck silicagel, 30-70 ASTM mesh, 0.2~0.5 mm (Cat. No. 7733)나 70-325 ASTM mesh, 0.05~0.2 mm (Cat. No. 7734)를 써서 실시하였다. 자외선스펙트라는 Hitachi 124 분광기를 써서 얻었다. 적외선스펙트라는 Jasco Model IR-G 적외선분광기를 통하여 얻었고 브롬화카롬 pellet를 만들어 찍었다. 핵자기공명스펙트라는 Varian EM 360 핵자기공명분광기를 통하여 TMS를 내부표준 시약을 써서 얻었다. 원소분석은 미국의 Schwarzkopf Microanalytical Laboratory에 의뢰하여 얻었다. 녹는점은 Fisher Jones 녹는점 측정기를 이용하여 얻었고 보정하지 않은 값이다.

2.2 실험

(1) 일반적 실험방법. 가지만 달린 건조된 둥근 바닥플라스크 (50 ml 혹은 100 ml)에 먼저 작은 저어주는 자석을 넣은 후 칭량된 약 3 mmol의 티안트렌 양이온 자유라디칼 과염소산염을 조심스럽게 넣는다 (고체인 티안트렌 양이온 자유라디칼과 염소산염은 보고된 문헌에 따라 합성하였으며¹³ 이 염은 작은 충격이나 열에 의해 폭발하므로 주의해서 다루어야 함). 건조관이나 풍기가 빠진 고무봉선으로 한쪽 주둥이를 막고 약 20~30 ml의 건조된 아세트니트릴을 주사기로 뽑

아 주입하고 저어준다. 검게 보이던 양이온 자유라디칼 과염소산 염은 아세트니트릴에 용해되어 검은 보라색의 용액이 된다. 이 용액에 칭량된 티안트렌 양이온 자유라디칼 과염소산염의 $\frac{1}{2}$ mol 보다 약간 과량의 티오크잔틴을 재빨리 넣어주고 저어주면 검은보라색의 용액은 검붉은 용액이 되면서 고체가 생성된다. 이 용액에 다시 티오크잔틴 보다 약간 과량의 친핵성시약을 가해 주면 붉은 색은 친핵성 시약에 따라 변하면서 생성물을 만든다. 색깔의 변화로 반응의 완결을 알 수 있고 얇은막크로마토그래피 방법으로 조사하면 생성물의 조성을 알게 되어 판크로마토그래피에 도움이 된다. 예를 들면 얇은막크로마토그래피에서 벤젠을 용리액으로 사용하였을 경우 mineral UV lamp로 비추어 크로마토그램위에 티안트렌과 티오크잔틴이 보여주는 형광이 다른 물질이 보여 주는 형광과 인접되어 나타날 때 핵산이나 시클로핵산으로 용리액을 바꾸면 분리가 훨씬 좋아지게 된다. 따라서 이런 경우에는 벤젠 대신 핵산이나 시클로핵산을 판크로마토 그래피의 첫 용리액으로 사용하였다.

일반적인 판크로마토그래피의 순서는 아래와 같다. 핵산이나 시클로핵산을 첫 용리액으로 써서 티안트렌과 과량의 티오크잔틴이나 반응하지 않고 남은 티오크잔틴의 혼합물을 분리해 낸다. 이때 분획은 판크로마토그래피마다 대략 초당한 방울씩 받아 25 ml가 되며 8개 정도의 분획을 받으므로써 티안트렌과 티오크잔틴이 거의 대부분 분리되어 나온다. 그러나 이를 확인하기 위하여 곧 Rotavapor를 통해 각 분획의 용매를 제거하고 자외선스펙트럼을 기록하므로써 분리된 화합물을 알아낼 수 있다 (티안트렌, λ_{max}^{OH} 256, 242 nm, λ_{max}^{OH} 티오크잔틴, 256 nm). 이어서 벤젠으로 용리액을 바꾸면 티오크잔틴 유도체와 그 밖에 티오크잔틴(thioxanthone)이 분리된다 (티오크잔틴, λ_{max}^{OH} 264, 212 nm). 이 경우에는 약 20 ml씩 5개의 분획을 받고 용매를 제거하고 자외선스펙트럼을 기록한다. 다음 디에틸에테르로 용리액을 바꾸어 약 20 ml씩 3개의 분획을 받으면 황의 산화물이 분리되어 나온다. 이어서 아세톤을 용리액으로 사용하여 약 50 ml씩 한개

의 분획을 받으면 모든 과염소산이 분리되어 나온다. 모든 분획은 완전히 용매를 제거하고 진공건조기 안에서 오산화인을 건조제로 사용하여 건조시킨 후 칭량하였다.

(2) 티오크잔틴(XI)의 합성. 티안트렌 양이온 자유라디칼 440 mg (1.39 mmol)을 둥근바닥플라스크에 넣고 12 ml의 아세트니트릴을 가해 용액으로 만들고 티오크잔틴 353 mg (1.78 mmol)을 재빨리 넣었다. 용액의 색은 곧 검붉게 변하고 백색 고체가 생성되었다. 이 혼합물에 물을 몇 방울 가하니 15분 후에 연한 노랑색의 용액이 되었다. 얇은막크로마토그래피는 벤젠을 용리액으로 할때 두 점을 보여 주었다. Merck사의 실리카겔 (Art. 7733, 15×2.4 cm)을 써서 관크로마토그래피를 시행하였다. 시클로헥산분획 (25 ml×6분획)에서 575 mg의 티안트렌과 티오크잔틴의 혼합물이 얻어졌고 벤젠분획 (25 ml×3분획)에서 114 mg의 백색 고체를 얻었다. 이 고체를 활성탄으로 탈색한후 메탄올에서 재결정하여 침상결정의 티오크잔틴(XI)을 얻었다. m. p 215~216 °C(분현²⁶, 211~212 °C), 수율 77 %.

(3) 9-(*p*-Methoxyphenyl)thioxanthene(XII)의 합성. 티안트렌 양이온 자유라디칼 과염소산염 505 mg (1.60 mmol)을 15 ml의 아세트니트릴에 용해시키고 381 mg (1.92 mmol)의 티오크잔틴을 넣어준 후 0.2 ml의 아니졸을 가하고 22시간 저어주었다. 용액의 색은 진한 빨강이었고 백색고체가 생성되었다. Merck의 실리카겔 (Art. 7733, 20×2.4 cm) 관크로마토그래피방법을 써서 시클로헥산 분획 (25 ml×6 분획)에서 465 mg의 티안트렌과 티오크잔틴의 혼합물, 벤젠분획 (30 ml×3 분획)에서 242 mg (0.80 mmol)의 백색 고체인 9-(*p*-methoxyphenyl) thioxanthene(XII)을 얻었다. 활성탄으로 탈색한 후 aq. acetone에서 재결정하였다. m. p 152~153 °C, 수율 100 %.

핵자기공명스펙트럼 (CDCl₃) δ: 3.60 (s, 3H, methoxy), 5.05 (s, 1H, methine), 6.63 (2d, 4H, phenyl), 7.15 (m, 8H, thioxanthene).

원소분석 (C₂₀H₁₆OS): 계산치, C, 78.90; H, 5.30; S, 10.53. 실험치, C, 78.73; H, 5.35;

S, 10.31.

아세톤 분획 (50 ml×1 분획)에서 162 mg의 붉은색고체를 얻어 aq. methanol에서 재결정 하였으나 성공하지 못하였다.

(4) 9-(*p*-Aminophenyl)thioxanthene(XIII)의 합성. 티안트렌 양이온 자유라디칼 과염소산염 1196 mg (3.79 mmol)을 40 ml의 아세트니트릴에 용해시킨 후 775 mg (3.91 mmol)을 넣고 저어주었다. 검붉은 용액에 0.4 ml의 아니놀을 가한 결과 용액은 연한 노랑색을 띄었다. 관크로마토그래피방법을 써서 벤젠 분획 (25 ml×6 분획)에서 1246 mg의 티안트렌과 티오크잔틴 혼합물을 얻었다. 디에틸에테르 분획 (30 ml×3분획)에서 272 mg (0.94 mmol)의 9-(*p*-aminophenyl) thioxanthene (XIII)을 얻었다. m. p 132~133 °C (에탄올), 수율 50 %.

자외선스펙트럼, λ_{max}^{OH} 270(shoulder): 257 nm; 핵자기공명스펙트럼 (CDCl₃) δ: 3.19 (s, 2H, amino), 5.19 (s, 1H, methine), 6.62 (2d, 4H, phenyl), 7.28 (m, 8H, thioxanthene).

원소분석 (C₁₉H₁₅NS): 계산치, C, 78.86; H, 5.22; N, 4.84; S, 11.08. 실험치, C, 78.69; H, 5.13; N, 4.57; S, 10.92.

아세톤분획 (30 ml×2분획)으로부터 158 mg의 갈색고체를 얻어 탈색 시킨후 에탄올, 초산에틸 디에틸에테르에서 재결정을 시도하였으나 좋은 결정을 얻지 못하였다.

(5) N,N-Diethyl-N-P-(9-thioxanthyl) phenyl ammonium Perchlorate(XIV)의 합성. 티안트렌 양이온 자유라디칼 과염소산염 1593 mg (5.05 mmol)을 15 ml의 아세트니트릴에 용해시킨 후 1202 mg (6.06 mmol)의 티오크잔틴을 넣고 저어 주었다. 검붉은 용액에 1 ml의 N,N-디에틸아닐린을 한방울씩 가해 주자 용액의 색은 오랜지색으로 변하였다가 자주색이 되었고 열과 백색 연기가 발생하였으며 많은 백색고체가 생성되었다. 이 혼합용액을 23시간 상온에서 저어 주었으며 용액의 색은 연한 갈색이 되었다. 실리카겔 관크로마토그래피방법을 써서 반응물질을 분리하였다. 벤젠분획 (30 ml×9 분획)으로부터 2056 mg의 백색고체를 얻었으나 N,N-디에

털아닐린의 냄새가 강하게 풍겼다. 그러나 더 이상 정제하지 않았다. 아세트분획 (50 ml×1분획) 으로부터 1424 mg의 초록색 고체를 포함하는 백색고체를 얻었다. 적외선스펙트럼은 9.1 μ 와 16.1 μ 에 ClO_4^- 염을 표시하는 강한 띠를 보여 주었다. 탈색한 후 메탄올에서 재결정하여 750 mg (1.68 mmol)의 N,N-diethyl-N-P-(9-thioxanthyl) phenyl ammonium perchlorate (XIV)를 얻었다. m. p(dec), 231~233°C.

자외선스펙트럼 $\lambda_{\text{max}}^{\text{OH}}$: 269 nm; 핵자기공명스펙트럼 (DMSO-d₆) δ : 0.93(t, 3H, methyl), 3.52(q, 2H, ethyl), 5.70(s, 1H, methine), 7.40(m, 12H, aromatic).

원소분석(C₂₃H₂₄NClO₄S): 계산치 C, 61.95; H, 5.42; N, 3.14; Cl, 7.94; S, 7.19. 실험치 H, 61.79; H, 5.34; N, 3.08; S, 7.31; Cl, 7.62.

(6) N,N-Diethyl-N-P-(9-thioxanthyl) phenyl Ammonium Perchlorate (XIV)와 Alcoholic KOH와의 반응. 화합물 (XIV) 180 mg (0.40 mmole)을 5 ml의 에탄올에 넣고 5 ml의 30% ethanolic KOH를 가한 후 4.5 시간 동안 환류하였다. 화합물 (XIV)은 뜨거운 에탄올에 잘 녹지 않았으며 4.5시간 환류 한 후에도 약간의 고체가 남아 있었다. 그러나 얇은막크로마토그램 위에서는 벤젠을 용리액으로 할 때 용액이 올라간 맨 앞부분에 단 한개의 형광을 자외선 램프를 통해 볼 수 있었다. 반응용액을 얼음으로 냉각시키니 백색고체인 9-[p-(N,N-diethylphenyl)] thioxanthene (XV)이 석출되었다. 이 백색고체를 여과하고 물로 씻은 후 건조시켰다. 수율은 135 mg (0.39 mmol), 97%, 적외선스펙트럼은 ClO_4^- 띠를 보여주지 않았으며 자외선 스펙트럼은 269 nm, 255 nm (shoulder)에서 띠를 주었다(에탄올 용매).

핵자기공명스펙트럼 (CDCl₃) δ : 1.06(t, 3H, methyl), 3.21(q, 2H, ethyl), 5.17(s, 1H, methine), 6.65(2d, 4H, phenyl), 7.22(m, 8H, thioxanthene).

원소분석(C₂₃H₂₃NS): 계산치 C, 79.96; H, 6.71; N, 4.05; S, 9.28. 실험치, C, 79.74;

H, 6.59; N, 3.81; S, 9.21.

(7) 9-(3,4-Dihydroxyphenyl)thioxanthene (XVI)의 합성. 티안트렌 양이온 자유라디칼 과염산염 1237 mg (3.92 mmol)을 15 ml의 아세트니트릴에 용해시키고 797 mg (4.02 mmol)의 티오크잔틴을 넣고 저어 주었다. 이 혼합용액에 464 mg (4.22 mmol)의 카테콜을 가하고 30분 동안 저어 주었다. 용액의 색은 거의 변화가 없이 검붉은 색이었다. 생성물의 분리하는 위에서의 같은 방법을 써서 실시하였다. 헥산 (30 ml×8분획) 및 벤젠분획 (30 ml×4분획) 으로부터 1005 mg의 티안트렌 및 티오크잔틴의 혼합물을 얻었다. 디에틸에테르분획 (30 ml×2분획) 으로부터 822 mg의 오렌지색의 고체를 얻었다. 이 고체를 벤젠에서 재결정하여 520 mg (1.70 mmol)의 연한분홍색인 9-(3,4-dihydroxyphenyl)thioxanthene (XVI)을 얻었다. 수율 87%.

자외선스펙트럼, $\lambda_{\text{max}}^{\text{OH}}$ 272 nm, 221 nm; 핵자기공명스펙트럼 (DMSO-d₆) δ : 5.30 (s, 1H, methine), 6.46(m, 3H, phenyl), 7.36(m, 8H, thioxanthene), 8.70(s, 2H, hydroxy).

원소분석(C₁₉H₁₄O₂S): 계산치, C, 74.48; H, 4.61; S, 10.46. 실험치, C, 74.32; H, 4.43; S, 10.39.

아세트분획 (40 ml×1분획) 으로부터 562 mg의 진한보라색의 고체를 얻어 초산에틸에서 재결정하여 210 mg의 보라색 고체를 얻었으나 구조 확인은 하지 않았다.

(8) 9-(p-Ethylphenyl)thioxanthene (XVII)의 합성. 티안트렌 양이온 자유라디칼 과염소산염 1453 mg (4.60 mmol)을 30 ml의 아세트니트릴에 용해시키고 1002 mg (5.05 mmol)의 티오크잔틴을 넣어 저어 주었다. 여기에 약 0.8 ml의 에틸벤젠을 가해 주고 13일간 저어 주었다. 용액의 색은 티오크잔틴이온 이온의 색과 같이 검붉은 색이었으며 얇은막크로마토그램(용리액: 벤젠) 위에는 4개의 반점이 나타났다. 다시 이 혼합물을 18시간 환류하니 용액의 색은 진한 갈색이 되었으나 얇은막크로마토그래피의 결과는 전과 같았다. 용매를 진공상태에서 증류해 제거하니 보라색의 찌꺼기가 얻어졌고 Merck의 실리

카겔(Art. 7734, 18×1.8 cm)을 써서 분리를 시도하였다. 헥산(25 ml×4 분획), 벤젠(25 ml×4 분획), 디에틸에테르(30 ml×1 분획)를 용리액으로 하여 각각 428, 571, 588 mg의 백색고체를 얻었으며 아세톤분획(50 ml×1 분획)으로부터 845 mg의 끈끈한 갈색 고체를 얻었다. 헥산, 벤젠, 에테르의 용리액으로부터 얻어진 각 분획이 핵자기공명스펙트럼으로부터 계산한 결과 백색의 고체는 티안트렌 1009 mg(4.67 mmole), 티오크잔틴 323 mg(1.63 mmole), 9-(*p*-ethylphenyl)thioxanthene 60 mg(0.20 mmole) 티오크잔틴 149 mg(0.70 mmole)의 혼합물이었다. 티안트렌, 티오크잔틴, 9-(*p*-ethylphenyl)thioxanthene의 혼합물에서 9-(*p*-ethylphenyl)thioxanthene의 분리는 성공하지 못하였으나 핵자기공명스펙트럼의 5.30 ppm(CDCl₃, 용매)에서 나타난 일중상은 화합물 XII, XIII, XIV, XV, XVI 등의 methine 양성자의 위치가 δ 5.05~5.30 ppm에 나타나므로 9-(*p*-ethylphenyl)thioxanthene(XVII)의 methine 양성자로 볼 수 있다.

(9) 3-(9-Thioxanthyl)dibenzo-18-crown-6-ether Hydroperchlorate(XVIII)의 합성. 티안트렌 양이온 자유라디칼 과염소산염 1378 mg(4.36 mmol)을 20 ml의 아세토니트릴에 용해시키고 저어준다. 이 용액에 538 mg(2.71 mmol)의 티오크잔틴을 가하여 생긴 검붉은 용액 682 mg(1.89 mmol)의 디벤조-18-크라운-6-에테르를 넣고 17시간 상온에서 저어주었다. 반응혼합물은 붉은색을 띠는 자주였고 Merck의 실리카겔(Art. 7734, 18×18 cm)을 써서 분리를 시도하였다. 벤젠분획(30 ml×9 분획)으로부터 1113 mg의 티안트렌과 티오크잔틴의 혼합물을 얻었고 아세톤분획(50 ml×1 분획)과 메탄올분획(40 ml×1 분획)으로부터 각각 1526, 238 mg의 감색 및 붉은색을 보여주는 끈끈한 고체를 얻었다. 이 고체의 적외선스펙트럼은 9.1 μ와 16.1 μ에 ClO₄의 특성띠를 주었다. 이 고체를 탈색시키고 결정으로 얻기 위해 에탄올, 아세토니트릴, aq. DMSO 등을 써 보았으며 aq. DMSO만이 결정을 주나, 항상 얻어지는 것은 아니었

다. 다시 아세토니트릴에 용해시키고 탈색한 후 과량의 에테르를 가하니 노란 액체가 분리되었다. 이 혼합용액에 KOH 몇 알을 넣으니 노란 액체가 백색고체로 되었다. 이 고체를 여과하여 분리하고 건조하여 3-(9-thioxanthyl)dibenzo-18-crown-6-ether(XIX)를 얻었다. m. p 128~129 °C(aq. EtOH).

자외선스펙트럼, λ_{max}^{ion} 277(shoulder), 273, 258, 220(broad, shoulder)nm; 핵자기공명스펙트럼(CDCl₃) δ: 4.0(*m*, 16H, methylene), 5.20(*s*, 1H, methine), 7.3~7.8(*m*, 15H, aromatic). 따라서 아세톤과 메탄올분획으로부터 얻어진 생성물은 3-(9-thioxanthyl)dibenzo-18-crown-6-ether의 과염소산염(XVIII)으로 생각 되어진다.

(10) 3-(9-Thioxanthyl)dibenzo-18-crown-6-ether Hydroperchlorate와 (XVIII)와 Alcoholic KOH의 반응. 화합물(XVIII) 50 mg(0.08 mmol)을 5 ml의 에탄올에 넣고 30% ethanolic KOH 5 ml를 가한 후 1.5시간 환류하였다. 용액은 연한 노랑색을 띄었다. 이 용액을 식힌 후 물을 가하니 많은 백색고체가 생성되었다. 이 고체를 여과하고 물로 씻고 산화인의 건조기에서 건조하였다. 수율은 34 mg(0.061 mmole), 78%, m. p 103~104 °C(aq. EtOH).

자외선 및 핵자기공명스펙트럼은 2.2(9)항에서 기술된 바와 같다.

원소분석(C₃₃H₃₂O₆S): 계산치, C, 71.20; H, 5.79; S, 5.76. 실험치, C, 71.01; H, 5.61; S, 5.53.

(11) 9-Phenylthioxanthene(XX)의 합성.

티안트렌 양이온 자유라디칼 과염소산염 1398 mg(4.43 mmol)을 30 ml의 아세토니트릴에 용해시킨 후 609 mg(3.07 mmol)의 티오크잔틴을 가한다. 검붉은 용액에 1739 mg(4.90 mmole)의 디페닐수은을 가하고 62시간 동안 저어주었다. 반응물은 연한 노랑색을 띠는 갈색용액과 백색고체였으며 Merck의 실리카겔(Art. 7734, 18×18 cm) 관크로마토그래피방법을 써서 분리하였다. 헥산분획(25 ml×6 분획)으로부터 758 mg의 티안트렌과 티오크잔틴의 혼합물 [CDCl₃ 용매안에

서 티오크잔틴의 핵자기공명스펙트럼은 δ 3.80 ppm에 메틸렌 양성자의 띠를 주기 때문에 이 띠를 근거로 방향족 양성자의 띠만 주는 티안트렌의 양을 알 수 있으며 따라서 758 mg 중에는 565 mg (2.61 mmol)의 티안트렌과 193 mg (0.97 mmol)의 티오크잔틴이 섞여 있음이 계산되었다]과 421 mg (1.53 mmole, 수율 69%)의 9-phenylthioxanthene(XX) (421 mg 중에서 259 mg은 핵자기공명스펙트럼의 δ 5.12 ppm의 methine 양성자의 띠를 기준으로 계산에 의해 얻어졌고 162 mg은 티안트렌이나 티오크잔틴이 섞이지 않은 상태로 얻어졌다)이 얻어졌다. m. p 100°C (문헌²⁷, 99°)

자의선스펙트럼, $\lambda_{max}^{50\%}$ 257, 267(shoulder) nm; 핵자기공명스펙트럼(CCl₄) δ : 5.12(s, 1H, methine) 7.12(m, 13H, aromatic).

벤젠분획(30 ml×2 분획)으로부터 258 mg (1.22 mmol)의 티오크잔틴이 얻어졌다. 아세톤분획(50 ml×2 분획)은 2210 mg의 붉은 갈색 고체를 주었고 뜨거운 에탄올에서 연한 갈색을 보여 주는 노란용액으로 되었으나 구조 확인은 더 이상 하지 않았다.

(12) 티오크잔틴이온 이온과 삼페닐포스핀과의 반응. 티안트렌 양이온 자유라디칼과 염소산염 1277 mg (4.04 mmol)을 25 ml의 아세트니트릴에 용해시키고 820 mg (4.13 mmol)의 티오크잔틴을 가한다. 검붉은 반응혼합물에 1129 mg (4.31 mmol)의 삼페닐포스핀을 가하고 저어주면 1분후에 노란색의 용액이 되고 맑은 백색고체를 볼 수 있다. 용매를 제거하고 실리카겔을 써서 반응혼합물을 분리하였다. 벤젠분획(30 ml×6 분획)으로부터 1381 mg의 혼합물 [2.2 (11)항에서와 같은 방법을 써서 핵자기공명스펙트럼으로부터 계산에 의하면 티안트렌 814 mg (3.76 mmol)과 티오크잔틴 567 mg (2.86 mmol)이 섞여 있다]과 아세톤분획(40 ml×4 분획)으로부터 1908 mg의 백색고체(XXI)를 얻었으며 9.1 μ 과 16.1 μ 에 ClO₄⁻에 해당하는 적외선 띠를 주었다. 이 과염소산염을 aq. methanol에서 재결정하여 침상결정을 얻었다. m. p(dec) 228~230°C.

자의선스펙트럼 $\lambda_{max}^{50\%}$ 262 (broad) nm; 핵자기공명스펙트럼(DMSO-d₆) δ : 6.6~8.0(m, 23H, aromatic).

(13) 과염소산염(XXI)과 Ethanolic KOH와의 반응. 화합물(XXI) 284 mg (0.51 mmol)을 20 ml의 에탄올에 넣고 끓을 때까지 가열하였으나 완전히 용해되지 않았다. 이 불균일한 계에 10% ethanolic KOH 0.5 ml을 가하니 용액은 오렌지색을 띠었다가 무색으로 변하였으며 매우 고운 백색의 고체가 남아있었다. 옅은막크로마토그램 상에는 벤젠을 용리액으로 하였을 때 용매가 올라간 맨 앞부분과 원점에 매우 강한 형광을 자외선 램프에 의해 관찰할 수 있었다. 용매를 제거한 후 실리카겔판크로마토그래피(10×1cm)를 하였다. 벤젠분획에서 85 mg (0.43 mmol)의 티오크잔틴을 얻었으며 에탄올에서 재결정한 결과 녹는점은 125~127°C였다. 아세톤분획으로부터 156 mg (0.56 mmol)의 삼페닐포스핀산화물(triphenylphosphine oxide)을 얻어 aq. ethanol에서 재결정한 후 35 mg의 순수한 화합물을 얻었다. m. p 156~157°C 문헌²⁸, 156~157°C). 이들 생성된 티오크잔틴과 삼페닐포스핀산화물의 자외선 및 핵자기공명스펙트럼은 authentic sample의 그것과 일치하였다. 따라서 화합물 XXI은 triphenyl-9-thiophenyl phosphonium perchlorate라 믿어진다.

3. 결과 및 고찰

티안트렌 양이온 자유라디칼은 무수아세트니트릴용액중에서 티오크잔틴과 섞이자마자 반응함으로 티안트렌이 생성됨을 육안으로 확인할 수 있으며 동시에 생성된 티오크잔틴이온 이온은 이후에 가해진 친핵성시약과 반응한다.

반응혼합물중의 티안트렌과 티오크잔틴은 옅은막크로마토그래피나 판크로마토그래피방법에서 알루미나(Fisher, certified 80~200 mesh, neutral)나 실리카겔을 흡착제로 쓸때 분리되지 않았다. 그러나 실리카겔의 흡착제에서 핵산을 용리액으로 할때 첫 분획은 티오크잔틴이 다른 분획보다 항상 많이 섞여 있음을 알았다. 각 분획의 핵자기공명스펙트럼은 CDCl₃를 용매로 쓸

때 δ 380 ppm 에 .티오크잔틴의 메틸렌 양성자의 띠를 보여 주고 δ 5.2 ppm 근처에 9 위치여 치환기가 들어간 유도체의 methine 양성자 띠를 보여 주기 때문에 스펙트럼으로부터 혼합물의 상대적 양을 알아낼 수 있다.

티오크잔틸이온 이온과 물과의 반응은 thioxanthyl-9-이온 주는 대신 thioxanthone(XI)을 주었다. 이것은 아마도 반응용액속에 생성된 과염소산에 의해 산화되어 생기는 것으로 믿어진다. 똑같은 결과가 티오크잔틴이나 티오크잔틴의 96% 황산용액을 물에 부었을때 얻어졌다²⁶.

아닐린과의 반응에서 화합물(XIII)은 에테르 분획에서 얻어졌으나 N,N-디에틸아닐린과의 반응에서는 아세톤 분획에서 같은 형태의 화합물(XV)이 과염소산의 염으로서 얻어졌다. 이 과염소산염은 에탄올에 녹은 KOH로 처리하여 적외선스펙트럼에서 ClO_4^- 의 특성적인 9.1μ 와 16.1μ 의 강한 띠가 없어짐으로서 구조를 확인할 수 있었다.

비슷한 결과를 디벤조-18-크라운-6-에테르와의 반응에서도 얻었다. 얻어진 화합물은 ClO_4^- 의 특성인 띠를 9.1μ 와 16.1μ 에 주었으며 핵자기공명스펙트럼에서는 분해능이 매우 좋지 않았으나 에탄올에 녹은 KOH로 처리한 후 얻어진 화합물(XIX)는 분해능이 좋은 스펙트럼을 주었다.

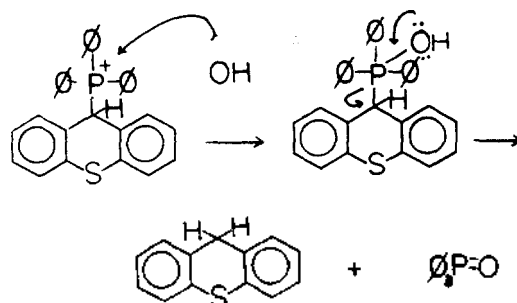
과염소산이 크라운 에테르의 산소에 결합되어 있는지 혹은 고리안에 잡혀 있는지는 말할 수 없다.

9-페닐티오크잔틴(XX)은 결정상태인 티오크잔틸이온 과염소산염과 브로모페닐마그네슘을 반응시키거나 9-페닐티오크잔틸이온과 염소산염과 LiAlH_4 과 반응시켜 얻었다²⁷.

유기수산화물과 반응시키므로 전자받게치환기를 가진 티오크잔틴유도체를 만들 수 있으리라고 생각된다.

삼페닐포스핀과의 반응에서 얻어진 화합물은(XXI) 핵자기공명스펙트럼에 methine 양성자에 해당하는 띠를 δ 5.2 ppm 근처에 주지 않는다. 이것은 아마도 이웃에 있는 인이 전자가 부족한 상태여서 훨씬 아래 장에 띠를 주는 것으로 생각 되어진다. 그러나 화합물(XXI)의 구조는 에

탄올에 녹은 KOH로 처리해서 티오크잔틴과 삼페닐포스핀 산화물을 정량적으로 얻으므로 증명할 수 있었다. 화합물(XXI)의 분해메카니즘을 아래와 같이 제시한다.

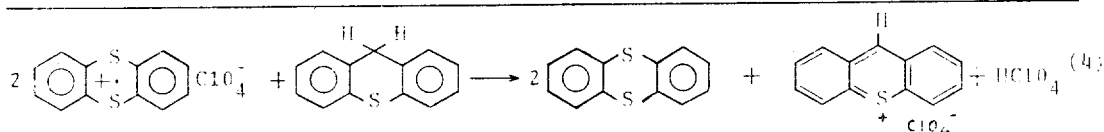
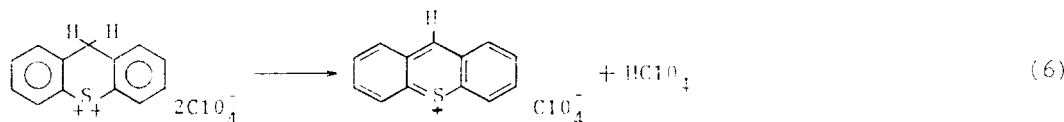
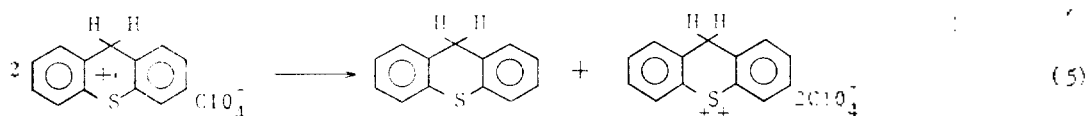
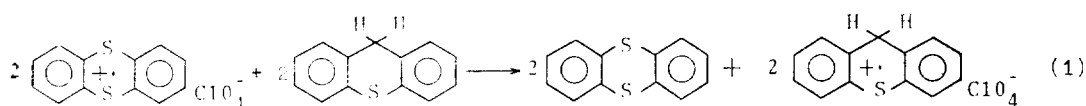
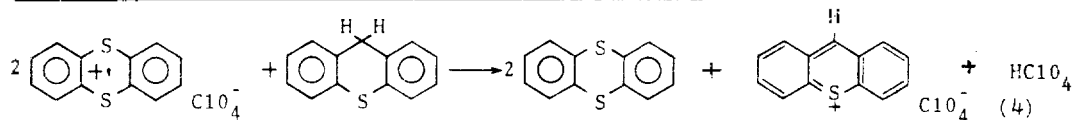
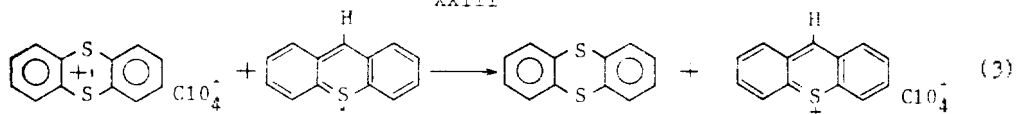
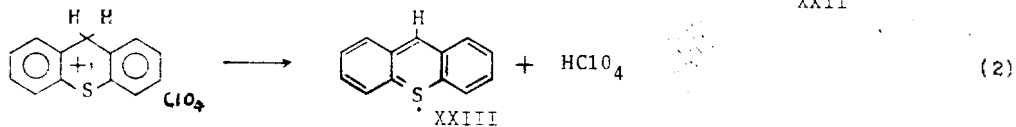
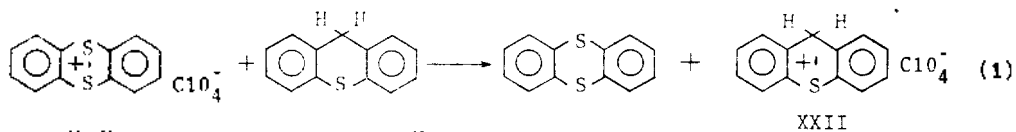


페놀과의 반응으로부터 예상되는 생성물인 9-(*p*-hydroxyphenyl)thioxanthene은 얻지 못하였다. 페놀의 OH group ($\sigma_{para} = -0.37$)은 아니졸의 CH_3O group ($\sigma_{para} = -0.27$)²⁸보다 강한 전자주게이므로 방향족 친전자성 치환반응이 더 잘 일어난다. 그러나 티오크잔틸이온 이온과 페놀과의 반응에서는 아니솔과의 반응에서와 달리 색깔의 변화를 관찰하지 못하였다. 따라서 티오크잔틸이온 이온은 친핵성시약의 친핵성도 뿐만 아니라 염기도에 따라 반응성이 달라짐을 알 수 있다.

이들 반응에서 활성중간물질인 티오크잔틸이온 이온의 생성메카니즘은 현 단계에서는 명확히 말할 수 없다. 관찰된 실험결과중 첫째 생성된 티오크잔틸이온 이온과 친핵성시약과의 반응후에 회수된 티안트렌의 몰 수가 티안트렌 양이온 자유라디칼 과염소산염의 몰 수가 같다는 사실과 둘째 1 몰의 티안트렌 양이온 자유라디칼 과염소산염은 $\frac{1}{2}$ 몰의 티오크잔틴이 있을 때 완전히 양이온 자유라디칼의 고유색이 없어진다는 사실에 비추어 아래에 기술된 두 가지 가능한 반응메카니즘을 제시할 수 있다.

그 하나는 일전자이동반응이며 다른 하나는 불균화반응메카니즘이다.

(1)식에 가정된 티오크잔틴 양이온 자유라디칼 과염소산염(XXII)은 아직 검출된 바 없다. Shine 박사팀은 티오크잔틴과 티오크잔틴을 96



% 황산에서 생성될지도 모르는 티오크잔틴 양이온 자유라디칼을 ESR 분광기를 통해 조사하였으나 성공하지 못하였다²⁶.

보다 그럴듯한 반응메카니즘에 대한 제시는 각 반응의 모든 생성물의 구조확인과 동력학의 연구를 통하여 이루어질 것이며 이들에 대한 연구가 진행중이다.

본 연구를 위하여 재정지원으로 도와 준 과학 재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. J. Shine and L. Piette, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4798 (1962).
2. E. A. Lucken, *J. Chem. Soc.*, 4963 (1962).
3. W. C. Needler, Thesis, Univ. of Minnesota, August, 1961; *Dissertation Abstr.*, **22**, 3873 (May, 1962).
4. *Organosulfur Chemistry*, Ed. by M. J. Janssen Chapter 6. The formation of cations and cation radicals from aromatic sulfides and sulfoxides P. 93. Interscience, 1967.
5. K. Kim, *Proc. Coll. Natur. Sci.*, SNU, Vol. 2, No. 2, 53 (1977).
6. K. Kim and N.C. Jeong, STF-77-38 (1977).
7. H. J. Shine and Y. Murata, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4798 (1962).

- Soc.*, **91**, 1872 (1962).
8. Y. Murata and H. J. Shine, *J. Org. Chem.*, **34**, 3368 (1969).
 9. H. J. Shine, J. J. Silber, R. J. Bussey and T. Okuyama, *J. Org. Chem.*, **37**, 2691 (1972).
 10. H. J. Shine and J. J. Silber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1026 (1972).
 11. J. J. Shine and K. Kim, *Tetrahedron Lett.*, 99(1974).
 12. J. J. Silber and H. J. Shine, *J. Org. Chem.*, **36**, 2923 (1971).
 13. K. Kim and H. J. Shine, *J. Org. Chem.*, **39**, 2537 (1974).
 14. K. Kim and V. J. Hull and H. J. Shine, *J. Org. Chem.*, **39**, 2534 (1974).
 15. K. Kim and H. J. Shine, *Tetrahedron Lett.*, 4413 (1974).
 16. K. Kim, S. R. Mani, and H. J. Shine, *J. Org. Chem.*, **40**, 3857 (1975).
 17. B. Lamotte, A. Rassat, and P. Servoz-gavin, *Compt. Rend.*, **255**, 1508 (1962).
 18. M. Tomita, S. Ueda, Y. Nakai, Y. Deguchi, and H. Takaki, *Tetrahedron Lett.*, 1189 (1963).
 19. H. J. Shine and R. J. small, *J. Org. Chem.*, **30**, 2140 (1965).
 20. H. J. Shine and E. Ern Mach, *J. Org. Chem.*, **30**, 2130 (1965).
 21. C. Lagercrantz, *Acta, Chem. Scand.*, **15**, 1545 (1961).
 22. D. Gagnaire, H. Lemaire, Q. Rassat and P. Servoz-Gavin, *Compt. Rend.*, **255**, 1441 (1962).
 23. J. P. Billon, G. Cauduis and J. Combrisson, *J. Chim. Phys.*, **61**, 374 (1964).
 24. S. Odier and F. Tonnard, *J. Chim. Phys.*, **61**, 382 (1964).
 25. H. J. Shine, L. Hughes, and D. R. Thompson, *Tetrahedron Lett.*, 2301 (1966).
 26. H. J. Shine and L. Hughes, *J. Org. Chem.*, **31**, 3142 (1966).
 27. C. C. Price, M. Hori, T. Parasaran and M. Poek, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2278 (1963).
 28. Handbook of Chemistry and Physics, 55th Ed. C-428, CRC Press.
 29. C. D. Richie and W. F. Sager, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **2**, 323 (1964).