

아지리딘 *N*-옥시드의 酸性化 자리옮김 反應에 關한 研究

崔世千·張香東*†

*檀國大學校 文理科大學 化學科

京畿工業開放大學 工業化學科

(1982. 7. 5 접수)

Studies on the Oxidative Rearrangement of Aziridine *N*-Oxides.

Se Chun Choi and Hyang Dong Jang*†

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Gyeong Gi National Technical Open College,

Seoul 130-02, Korea

(Received July 5, 1982)

요 약. 아지리딘 유도체들은 저온에서 아지리딘 *N*-옥시드 화합물들을 생성하는데 쓰여졌으며, 이 *N*-옥시드 화합물들은 수소이온이 첨가된 아지리딘처럼 실온에서 쉽게 분해하거나 또는 자리옮김 반응을 일으켰다. *N*-옥시드 화합물이 분해하여 생성되는 니트로소 3차 부탄 화합물은 푸른색을 띄므로 쉽게 알 수 있다. 이 화합물은 아지리딘 고리의 탄소원자에 알킬기가 치환되지 않고, 아지리딘의 질소원자에 3차 부틸기와 같이 *N*-옥시드 자리옮김 반응이 불가능할 경우에 주요생성물임을 밝혔다. 그러나 알킬기로 치환되었을 경우 메틸기일 때는 대부분의 아지리딘이 시그마트로픽 자리옮김 반응이 일어나 올레핀 화합물이 생성되었다. 메틸기를 에틸기로 치환하였을 경우에는 시스-화합물이 입체 선택적으로 생성함을 알 수 있었다. 이때 아지리딘 고리의 질소에는 3차 부틸기가 치환된 때이다. 만일 질소에 3차 부틸기를 에틸기로 치환하면 아지리딘 고리에 자리옮김 반응이 일어나지 않고 에틸기가 에틸렌으로 변화하는 제거 반응이 일어나서 *N*-히드록시 아지리딘 화합물이 생성되었다.

ABSTRACT. Aziridine derivatives were utilized for the formation of aziridine *N*-oxides at low temperature, which were subject to easy decomposition and/or rearrangement like the protonated aziridines at room temperature. *t*-Butyl nitroso compound formed by the decomposition of *N*-oxide is easily characterized by its blue color and it is the major product in case that no branched alkyl groups are substituted on the carbon atoms of the aziridine ring and the stationary groups on the nitrogen are inert to rearrange the oxide such as the *t*-butyl group. The oxidative rearrangement products, however, are mainly formed when the substituents are methyl or ethyl group on the carbon atoms. It is interesting to see that the sigmatropic rearrangement of 2-ethyl aziridine gave only cis olefinic compound selectively in case that *t*-butyl group was substituted on the nitrogen, whereas *N*-hydroxy aziridine compounds were formed exclusively when *t*-butyl group was replaced with ethyl group.

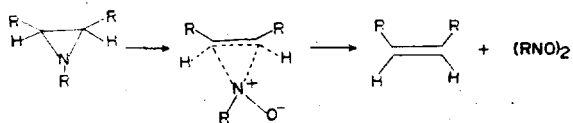
1. 序 論

Meisenheimer 자리옮김^{1~3}은 사슬 *N*-옥시드 화합물이 분자안에서 이성질화를 하는 좋은 예이다. 이를테면 알릴알킬 아닐린 *N*-옥시드는 산소의 성질인 친핵성때문에 이중결합의 탄소를 공격하여 이성질화한다.



이때 아민의 치환기가 자리옮김 반응에 미치는 효과들을 반응속도론으로 설명하려고 시도했으나 구체적으로 체계있게 구명하지 못하였다.

Cope와 그 공동연구자^{4~8}는 *N*-옥시드 화합물 중 α 위치에 고리화합물로 치환기를 도입하였을 때 그 고리가 자리옮김 반응에 미치는 효과를 고찰하여 분자의 전이 상태에서 평면을 이루는 난이도가 자리옮김 반응의 생성물의 비율을 결정한다고 지적하였으며, 고리안에 *N*-옥시드의 *N*가 있을 때 평면을 쉽게 이루므로 자리옮김 반응이 잘 일어남을 밝혔다. 그리고 삼각형 고리의 아지리딘에 관한 자리옮김 반응은 1966년에 이르러서 Padwa와 그 공동연구자⁹, 그리고 1970년에 이르러서는 Peltzer 및 그 공동연구자¹⁰에 의하여 처음으로 아지리딘 *N*-옥시드 화합물의 분해 반응에 관하여 발표하였다. 그들은 아지리딘 *N*-옥시드의 분해 반응으로 올레핀이 생성될 때 이성질체의 선택성을 밝히려고 시도하였다. 이들은 탄소에 치환기가 달라짐에 따라 입체선택성을 나타낼 수도 있고 없을 경우도 생긴다고 주장하였다. 입체특이성 반응은 동시반응으로 다음과 같은 중간체 생성과정을 제시하였다.



그후 Baldwin과 그 공동연구자^{11~12}는 C₁ 위치에 메틸기를 도입할 경우 니트로소 화합물이 생성되고 입체특이성을 지닌 고리열림 반응보다는 도입된 메틸기에서 *N*-옥시드의 산소 음이온이

수소를 수탈하여 자리옮김 반응이 더욱 쉽게 일어남을 제시하였다. 우리는 첫째로 메틸기를 에틸기로 치환할 때 생성물로 기대되는 올레핀의 입체특이성을 밝히려고 실험을 하였으며, 둘째로는 아지리딘의 질소원자에 3차 부틸기와 같은 불활성기를 도입하였을 때와, 에틸기를 도입하여 경쟁적 반응을 시켰을 때 삼각 고리가 미치는 효과를 고찰하는 데 본 연구의 목적을 두었다.

2. 實 驗

2.1 試藥 및 機器

본 실험에 사용한 모든 시약은 특급 내지 일급을 사용하였으나 부정확하다고 인정되는 시약들은 모두 재정제하여 사용하였다.

TLC는 Shandon 회사제로서 실리카겔은 Adsorbil-1(200 mesh)을 이용하였으며, GC는 Shimadzu GC-4 BPT를 이용하였는데 컬럼충진물은 고정상으로서 실리카겔이었으며, 액상으로는 할코미드이었고, 내부온도는 120°C에서 실시하였다. IR 분광기는 JASCO J-0001로서 NaCl셀을 이용하여 측정하였으며, UV분광기는 Cary-14로서 이염화메틸렌을 이용하여 내부기준으로 측정하였다. PMR분광기는 Varian EM-360, 60 MHz를 이용하여 내부기준으로 측정하였으며, 원소 분석은 CHN 분석기인 Mitamura-Riken Kogyo 회사제 Type 1-1을 이용하였다.

2.2 아지리딘 誘導體들의 合成

2.2.1 1-3차부틸 2-메틸 아지리딘의 合成.

일반적으로 아지리딘의 합성은 이미 알려진 여러가지의 합성법이 있다^{13~18}. 본 실험에서는 3차 부틸아민 73.10g(1M)에 진한염산 2~3방울을 첨가하여 약 30분간 교반시켜 실온으로 유지한 다음에 산화프로필렌 58.08g(1M)을 적하용 깔때기에 넣어서 서서히 한방울씩 적하시켜 가면서 맹렬하게 교반하고 동시에 질소기류를 2l/min의 속도로 통과시켰다. 이때의 반응온도는 고온 순환항온기에서 약 80°C로 유지하여 12시간 동안 반응을 시켰다. 본 반응물에 들어있는 미반응 물질을 제거하기 위하여 흡입장치에 연결한 다음 완전히 제거시켰다. 이때의 반응물을

분액깔때기에 넣고 무수 탄산칼륨을 과량 넣어 석 망렬하게 흔들어서 정지시켜 놓으면 생성물과 돌층이 분리되어 윗층에 뜨게 된다.

이와 같은 방법을 3회 반복하여 실행하고 다시 무수 황산마그네슘을 과량넣어서 동일한 방법으로 실행하여 분리하면 깨끗한 무색투명한 1-(*N*-3차 부틸아미노)-2-프로판올을 얻게 되었다. (수율은 96.7%). 이 아미노알코올에 재 증류한 무수 디에틸에테르를 과량 부가하여 맹렬하게 흔들어서 용해시킨 다음 저온 순환 항온기에서 -10°C 로 유지하고 건조시킨 염산을 약 3 시간동안 통과시키면 깨끗한 백색결정의 고체인 1-(*N*-3차 부틸아미노)-2-프로판올·염산염을 얻게 되었다. (수율은 95.9%). 이 화합물을 여과하여 건조시킨 다음 깨끗이 세척한 삼구 플라스크에 넣은 후 클로로포름을 부가하여 완전히 용해시켜 놓는다. 다음으로 중앙입구에는 환류냉각기, 우변입구에는 적하용 깔때기, 그리고 좌변입구에는 온도계를 각각 장치하였다. 적하용 깔때기에는 먼저 클로로포름을 넣은 다음에 이염화티오닐 118.97 g(1 M)을 추가하여 장치시켰다. 이 반응장치를 어둠욕조에 고정시킨 다음 자석교반기판상에 올려놓고 자석 교반봉으로 맹렬하게 교반시키면서 적하용 깔때기에 들어있는 이염화티오닐을 한방울씩 적하시켰다. 만일 이때 온도가 급상승하여 환류냉각기를 넘칠 우려성이 있으면 이염화티오닐 적하를 중지하고 쿡크를 채운다음 어둠욕조에 더 넣어주어 0°C 이하로 하강시킨다. 이제 다시 계속하여 교반시키면서 이염화티오닐을 한방울씩 떨어뜨려 반응을 계속시킨다. 이와같은 방법으로 동일하게 실행하여 24시간 계속적으로 교반시키면 백색결정인 1-(*N*-3차 부틸아미노)-2-프로필클로리드·염산염이 석출되었다. 이 백색결정 물질은 고온순환 항온기내로 옮겨서 장치하고 환류냉각기를 제거하여 이곳에 흡입유도관을 연결한 다음 아스피레이터로 아황산가스 및 미반응 물질을 흡인시켜 제거하면 깨끗한 백색결정을 얻게 되었다 (수율은 94.2%). 다음에 수산화칼륨을 증류수에 용해시켜 포화용액으로 만든다. 이때 온도가 급상승 하므로 완전히 냉각시킨 다음 적하

용 깔때기에 넣는다. 위 반응장치의 흡입유도관을 제거하고 다시 환류 냉각기를 장치하여 자석 교반기판에 올려 놓은 다음 교반을 계속시키면서 수산화칼륨 포화용액을 조금씩 떨어뜨려 준다. 완전히 적하가 끝났으면 이 반응을 계속 더 시킨 다음에 증류플라스크에 옮겨놓고 헬펠 필름을 장치하여 분별 증류하면 $86\text{--}88^{\circ}\text{C}$ 에서 무색 투명한 액체인 1-3차 부틸-2-에틸 아지리딘을 얻게 되었다 (수율은 79.6%).

$d_4^{20}=0.7798$, $N_D^{20}=1.4139$. $[R]_D=36.2671$.

IR(Nujol) cm^{-1} : 2920(*s*), 2860(*m*), 1450(*s*), 1370(*s*), 1240(*m*), 1220(*m*), 1050(*m*), 980(*m*), 760(*m*). NMR(CDCl_3) δ : 1.12(*s*, 9H), 2.71(*d*, 3H), 3.68(*m*, 3H)

2.2.2 1-3차 부틸-2-에틸 아지리딘의 합성.

2.2.1과 같은 동일한 방법으로 합성하였으나 반응조건을 달리한 것은 다음과 같다. 먼저 1-(*N*-3차 부틸아미노)-2-부탄올의 합성은 고온순환 항온기에서 약 90°C 로 유지하여 약 18시간동안 반응을 시켰다(수율은 91.1%). 다음 1-(*N*-3차 부틸아미노)-2-부탄올·염산염의 합성은 저온순환 항온기에서 약 4시간 반응을 시켰다(수율은 90.4%). 그리고 1-(*N*-3차 부틸아미노)-2-부틸클로리드·염산염은 정확히 28시간이 지나서야 백색결정이 석출되었다 (수율은 89.11%). 최종적으로 1-3차 부틸-2-에틸 아지리딘의 합성은 수산화칼륨포화용액을 실온에서 7시간 이상 교반시켰으며, 증류온도는 $92\text{--}94^{\circ}\text{C}$ 였다 (수율은 77.51%).

$d_4^{20}=0.7716$, $N_D^{20}=1.4147$, $[R]_D=41.2653$.

IR(Nujol) cm^{-1} : 2920(*s*), 2860(*m*), 1450(*s*), 1370(*s*), 1240(*s*), 1220(*s*), 1110(*m*), 1050(*s*), 920(*s*), 890(*s*), 750(*s*). NMR(CDCl_3) δ : 1.20(*s*, 9H), 1.69(*t*, 3H), 2.87(*quin*, 2H), 3.98(*m*, 3H)

2.2.3 1-에틸-2-메틸 아지리딘의 합성. 2.2.1

과 같은 동일한 방법으로 합성하였으나 반응조건을 달리한 것은 다음과 같다. 먼저 1-(*N*-에틸아미노)-2-프로판올의 합성은 고온순환 항온기에서 반응온도를 70°C 로 유지하여 16시간동안 반응을시켰다 (수율은 98.3%). 다음 1-(*N*-에틸

아미노)-2-프로판올·염산염의 합성은 저온순환 항온기에서 2시간동안 반응시켰다 (수율은 97.6%). 그리고 1-(*N*-에틸아미노)-2-프로필클로리드·염산염은 정확히 26시간이 지나서야 백색 결정이 석출되었다 (수율은 94.2%). 최종적으로 1-에틸-2-에틸 아지리딘의 합성은 실온에서 포화 수산화칼륨용액과 5시간동안 교반시켰으며, 증류온도는 89~91°C였다 (수율은 75.6%).

$$d_{44}^{20} = 0.7945, N_D^{20} = 1.3926, [R]_D^{20} = 25.2554.$$

IR(Nujol) cm^{-1} : 2940(*s*), 2860(*m*), 1460(*s*), 1380(*s*), 1160(*m*), 730(*m*). NMR(CDCl_3) δ : 0.91(*t*, 3H), 1.32(*d*, 3H), 1.90(*quar*, 2H), 3.02(*m*, 3H)

2.2.4 1-에틸-2-에틸 아지리딘의 합성. 2.2.1과 같은 방법으로 합성하였으나 반응조건을 달리한 것은 다음과 같다. 먼저 1-(*N*-에틸아미노)-2-부탄올의 합성시 반응온도는 고온순환 항온기에서 85°C를 유지하여 18시간동안 반응시켰다 (수율은 93.6%). 그리고 1-(*N*-에틸아미노)-2-부틸 클로리드·염산염의 합성은 28시간이 지나서야 백색고체가 석출되었다 (수율은 91.2%). 최종적으로 1-에틸-2-에틸 아지리딘의 합성은 실온에서 6시간 교반시켰으며, 증류온도는 96~98°C이었다 (수율은 78.4%).

$$d_{44}^{20} = 0.7814, N_D^{20} = 1.3978, [R]_D^{20} = 30.6171$$

IR(Nujol) cm^{-1} : 2920(*s*), 2850(*s*), 1460(*s*), 1380(*s*), 1230(*m*), 1170(*m*), 1090(*m*), 950(*m*), 860(*m*), 760(*s*). NMR(CDCl_3) δ : 0.70(*t*, 3H), 0.91(*t*, 3H), 1.12(*quar*, 2H), 2.20(*quin*, 2H), 3.21(*m*, 3H)

2.3 아지리딘 誘導體들의 오존에 의한 酸性化 實驗

2.3.1 1-3차 부틸-2-메틸 아지리딘의 산화. 일반적으로 아민 옥시드 화합물의 제조는 과산화수소, 다수의 과산화산류 및 오존을 작용시킴으로서 높은 수율로 용이하게 만들어졌음이 보고된 바 있다¹⁹⁻²². 본 실험에서는 100 ml 삼구 플라스크에 이염화메틸렌을 안치시킨 다음 아지리딘 화합물을 정확하게 적시권칭으로 칭량하여 주입시켰다. 이 플라스크 좌변입구에는 오존 발생기에서 유도한 테프론 유도관을 반응기 하부

바닥에 오도록 장치하였고, 우변 입구에는 과잉의 오존을 방출시키기 위한 테프론관을 윗부분에 장치하여 U자관(유동과라핀을 넣었음)을 놓아 나가도록 육안으로 관찰이 되게끔 하여 놓았다. 중앙 입구에는 자석 교반봉을 넣은 다음 -80°C 온도계를 꽂아서 반응액 내부의 온도를 알아 보도록 하였다. 한편 불투명한 유리욕조를 자석교반기 판상에 안치시키고 위에서 장치한 반응플라스크를 본 욕조에 설치한 다음, 이 욕조에 메탄올을 넣어 반응플라스크가 완전히 헹개도록 하고서 드라이아이스를 조금씩 넣어 잘 저어주면 겔화되어 -78°C까지 하강한다. 이와같이 된 것에 산소분배에서 5l/min의 속도로 산소를 오존발생기로 보내서 생성한 오존을 일정한 속도로 반응플라스크에 도입시켜 반응이 일어나도록 조절하였다. 이때 자석교반봉으로 교반을 계속시키면서 약 3시간정도 오존농리사스를 시키면 하얀 백색의 고체가 생성됨을 관찰할 수가 있었으며, 약간의 청색이 용액내에서 띄고 있음을 관찰할 수가 있었다. 그리하여 이때에 발생하는 가체를 미리 준비하여 놓은 브로민 시험용 시험관에 포집하여 본 결과 완전히 탁색함을 볼 수 있었다. 이 때에 바탕시험을 한 결과 확연한 차이가 나타났었다. 본 반응액을 헵헵렌으로 장치한 증류플라스크에 옮겨서 분별증류한 결과 청색은 이염화메틸렌과 함께 완전히 증기화되어 삼각플라스크에 받을 수가 있었다. 이것을 다시 재증류하여 분리하였으며, 증류플라스크내에는 기름상태의 잔류물이 남게 되었다. 한편 또 다른 방법으로 진공 건조기내에서 이염화메틸렌을 완전히 분리하여서 TLC 및 GC를 실시하였다. 따라서 처음에 사용한 양(무게)과 완전히 분리한 다음에 남은 산화아민의 양(무게)의 비교로서 각각 계산하여 물(%) 비율을 규명하였다.

물론 이 때에 산소만을 작용시켜 바탕시험도 하였다. 최종적으로 분리한 물질을 각각 TLC 및 GC를 실시한 결과 유일하게 단일반점으로 나타났고, 단일피이크로 나타났었다. 따라서 산화에 의하여 생성된 비율은 1-(*N*-3차 부틸)-*N*-알릴 히드록실아민이 86.6물(%)이었으며, 니트로소

-3차 부탄은 13.4 몰(%)이었다. 후자의 니트로소 화합물은 이염화메틸렌을 용매로 하여 UV에서 측정된 결과 λ_{max} 값 294 nm에서 흡수대가 나타났으며, 전자의 화합물의 물리적 상수, IR, PMR 및 원소 분석은 다음과 같다.

$$d^{25}_D = 1.1485, N_D^{20} = 1.4352, [R]_D = 29.3671.$$

IR(Nujol) cm^{-1} : 3360(*m*), 2920(*s*), 2880(*s*), 1450(*m*), 1370(*s*), 1260(*s*), 1240(*s*), 1220(*s*), 1050(*s*), 920(*m*), 890(*m*), 740(*s*). NMR($CDCl_3$) δ : 1.12(*s*, 9H), 3.42(*d*, 2H), 5.12(*m*, 3H), 8.11(*broad*, 1H). 원소분석($C_7H_{15}NO$): 이론값 C, 65.07, H, 11.70, N, 10.84. 실험값 C, 64.78, H, 11.96, N, 10.73.

2.3.2 1-3차 부틸-2-에틸 아지리딘의 산화.

2.3.1과 같은 동일한 방법에 의하여 실험한 결과 산화에 의하여 생성된 비율은 1-(*N*-3차 부틸)-*N*-(시스 2,3-부텐일) 히드록실아민이 70.4 몰(%)이었으며, 니트로소-3차부탄은 29.6 몰(%)이 생성되었다. 후자의 니트로소 화합물은 이염화메틸렌을 용매로 하여 UV에서 측정된 결과 λ_{max} 값 294 nm에서 흡수대가 나타났으며, 전자의 화합물은 시스와 트랜스의 두가지 이성질체를 고려할 수 있으므로 정밀한 TLC와 GC를 실시한 결과 유일하게 단일반점으로 나타났고, 단일피크로 나타났다. 적외선 스펙트럼은 $C=C$ 의 신축진동이 1650 cm^{-1} 에서 중간강도 흡수대(*m*)로 나타났다. 뿐만 아니라 이중결합에 $C-H$ 의 평면외각 진동이 740 cm^{-1} 에서 아주 강하고 폭이 넓게 나타났다. 또한 PMR 스펙트럼은 이중결합이 δ 값 5.73에서 다중선으로 나타났는데 이때의 짝지음 상수가 정확하게 7.8 Hz였다. 일반적으로 짝지음 상수가 약 16 Hz인 경우에는 트랜스이며, 이 절반값인 약 8 Hz인 경우에는 시스이고, 8 Hz보다 훨씬 적은 경우에는 이전자 메틸렌인 것이 통상적이다. 위와같은 적외선 스펙트럼 및 PMR 스펙트럼에 따른 사실로 보아서 본 화합물은 시스형인 것이 확실하다²³⁻²⁵. 이제 1-(*N*-3차부틸)-*N*-(시스 2,3-부텐일) 히드록실아민의 물리적상수, IR, PMR 및 원소분석은 다음과 같다.

$$d^{25}_D = 1.06023, N_D^{20} = 1.4262, [R]_D = 34.6285.$$

IR(Nujol) cm^{-1} : 3380(*m*), 2940(*s*), 2890(*s*), 1650(*m*), 1450(*m*), 1370(*s*), 1240(*s*), 1220(*s*), 1060(*m*), 980(*m*), 740(*s*). NMR($CDCl_3$) δ : 1.42(*s*, 9H), 2.21(*d*, 3H), 3.62(*d*, 2H), 5.73(*m*, 2H), 9.31(*broad*, 1H). 원소분석($C_8H_{17}NO$): 이론값 C, 67.08, H, 11.96, N, 9.77. 실험값 C, 66.98, H, 12.08, N, 9.67.

2.3.3 1-에틸-2-메틸 아지리딘의 산화. 2.3.1

과 동일한 방법에 의하여 실험한 결과 산화에 의하여 생성된 비율은 1-히록시-2-메틸 아지리딘이 88.1 몰(%)이었으며, 니트로소-에탄은 11.9 몰(%)이 생성되었다. 후자의 니트로소 화합물은 이염화메틸렌을 용매로 하여 UV에서 측정된 결과 λ_{max} 값 292 nm에서 흡수대가 나타났으며, 전자의 화합물의 물리적 상수, IR, PMR 및 원소분석은 다음과 같다.

$$d^{25}_D = 1.5179, N_D^{20} = 1.1753, [R]_D = 18.802\text{ C}^\circ.$$

IR(Nujol) cm^{-1} : 3400(*s*), 2920(*s*), 2850(*m*), 2050(*m*), 1630(*s*), 1450(*s*), 1370(*m*), 680(*s*). NMR($CDCl_3$) δ : 1.32(*d*, 3H), 3.11(*m*, 3H), 6.81(*broad*, 1H). 원소분석(C_3H_7NO): 이론값 C 49.29, H, 9.65, N, 19.16.

실험값 C, 49.30, H, 9.66, N, 18.87

2.3.4 1-에틸-2-에틸 아지리딘의 산화. 2.3.1

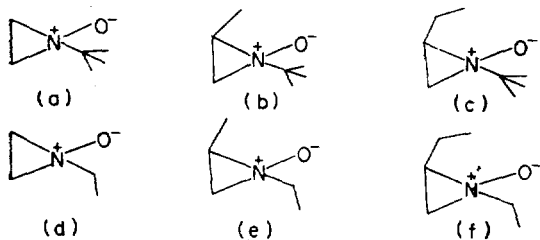
과 같은 동일한 방법에 의하여 실험한 결과 산화에 의하여 생성된 비율은 1-히드록시-2-에틸 아지리딘이 83.7 몰(%)이었으며, 니트로소-에탄은 16.3 몰(%)이 생성되었다. 후자의 니트로소 화합물은 이염화메틸렌을 용매로 하여 UV에서 측정된 결과 λ_{max} 값 292 nm에서 흡수대가 나타났으며, 전자의 화합물의 물리적 상수, IR, PMR 및 원소분석은 다음과 같다.

$$d^{25}_D = 1.4998, N_D^{20} = 1.1812, [R]_D = 21.6830.$$

IR(Nujol) cm^{-1} : 3400(*s*), 2960(*s*), 2850(*m*), 2080(*M*), 1635(*s*), 1450(*s*), 1370(*s*), 720(*m*), 670(*m*). NMR($CDCl_3$) δ : 1.32(*t*, 3H), 1.92(*quin*, 2H), 3.02(*m*, 3H), 6.82(*broad*, 1H). 원소분석(C_4H_9NO): 이론값 C, 55.14, H, 10.41, N, 16.07. 실험값 C, 55.29, H, 10.60, N, 15.78.

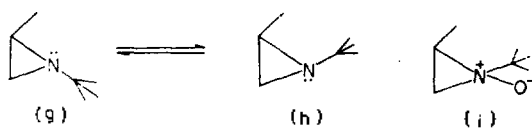
3. 結果 및 考察

일반적으로 아지리딘은 산에 의하여 양성자 첨가가 일어나면 압모늄 양이온이 되면서 친핵성 시약에 의하여 고리가 열리는 분해반응을 수반하거나 고분자 물질을 형성한다. 아지리딘 N-옥시드 화합물은 사슬이나 큰 고리 화합물과 같이 안정한 아민옥시드 화합물이 아니어서 -70°C 이하에서 반응시킨 뒤 서서히 온도를 올리면 고리가 분해하거나 자리옮김 반응을 일으킨다. 푸른색을 띄는 니트로소 화합물 생성으로 아지리딘 분해반응 현상을 쉽게 알 수가 있고, 또 푸른색을 나타내지 않는 것으로 분해반응이 아닌 자리옮김 반응으로 반응이 진행된다는 것도 쉽게 알 수가 있다. 그렇지만 니트로소 화합물을 증류시키고 남은 물질의 정량으로 분해 및 자리옮김 반응이 동시에 일어남도 알 수 있다. 즉 C₁ 위치에 메틸기나 에틸기가 치환된 경우 생성되는 화합물을 반응 메커니즘으로 여러가지를 추정할 수 있으며 하나의 체계를 갖출 것으로 여겨진다.



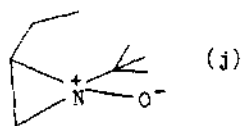
(a)으로부터 (f)까지의 N-옥시드 화합물들의 분해하는 과정을 달리하는 것은 전이상태에서 각 화합물의 안정성과 밀접한 관계가 있을 것이며, 반응속도론의 지배에 의하여 생성물의 비율이 결정될 것이다. 아지리딘 구조에 따른 생성물의 변화(실험 2.3.1에서 2.3.4까지)를 보면 각 물질은 반전에 따라 분자를 구성하는 각 원자의 핵자기적 특성을 약간씩 달리한 것으로 생각된다. 한 예로서 C₁에 메틸기를 도입한 아지리딘 합성물(실험 2.2.1)이 산화되기 이전에 반전하는 과정을 살펴보면 (b)으로부터 생성물의 분포를 이해할 수 있다¹¹⁻¹³. 즉 비결합 상호작용

때문에 아지리딘의 평형의 위치가 (g)쪽으로 기울어져 있으므로 (b)생성이 유리할 것이므로 수소의 수탈자리옮김 반응이 일어나서 1-(N-3차부틸)-N-알릴히드록실아민이 86.6 몰(%)가 생성되었다. 따라서 (h)에서 (i)로 산화되는 것은 크게 기대할 수 없을 것이다.



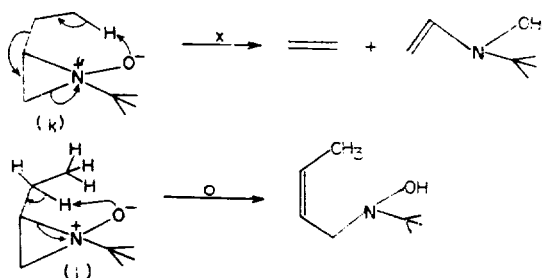
그러나 약간의 (h)의 반전으로 인하여 (i)의 산화물이 소량 생성될 것이므로 니트로소 3차부탄 화합물을 생성하는 쪽으로 반응이 진행될 것이다. 이런 까닭으로 실험 2.3.1의 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 니트로소 3차부탄 화합물이 불과 13.4몰(%)만이 생성됨을 알 수 있다.

C₁ 위치를 메틸기 대신 에틸기로 치환하면 (실험 2.2.2)에서 합성한 물질도 (c) 과 같이 산화된 아지리딘이 생성되어 수소의 수탈자리옮김 반응이 일어나서 1-(N-3차부틸)-N-(시스 2,3-부테닐) 히드록실아민이 70.4 몰(%)가 생성되었으며, 산화되기 전에 반전이 되는 분자는 (j)로 되어 이때에는 니트로소 3차부탄 화합물이 29.6몰(%)에 이르렀다(실험 2.3.2).



(i)의 경우보다 (j)일때 니트로소 3차부탄 화합물의 비율이 증가한 것은 메틸기보다 에틸기의 공간장애가 큰 데 그 원인이 있음을 쉽게 설명할 수 있을 것이다. 여기서 주목할 일은 산소 음이온의 수소 수탈에 의한 올레핀의 입체성 문제이다. 실험 2.3.2에서 PMR과 IR의 자료로부터 올레핀의 시스형이 주생성물이었다. 이에 대한 설명은 원래 우리가 기대했던 결과와 일치되지 않다고 생각되나, 산소의 전기음성도에 의한 전자장 효과가 메틸기를 트랜스보다 시스쪽으로 유도하는 것으로 해석된다. 즉 메틸렌기와

메틸기가 동시에 산소쪽으로 기울어져 메틸기로 부터 수소 수탈자리옮김 반응이 다음과 같이 일어날 수 있다고 생각되지만 이러한 8개의 전자에 의한 자리옮김 반응(k)은 열화학적으로 $\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$ 로 해석되어 동시반응이 금지되는 것으로 해석되며, 6개전자에 의한 (l)은 $\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$ 로 해석되어 [2,3]-시그마트로픽 자리옮김반응이 허용되는 것으로 해석된다.



정류기인 3 차 부틸기를 메틸기로 치환하면(실험 2.2.3 및 2.2.4) 아지리딘 고리쪽의 반응보다는 자유도가 높은 에틸기에 산소음이온이 수소 수탈반응을 일으켜 아지리딘 고리는 그대로 남는 N-히드록시 아지리딘을 생성한다는 것은 매우 흥미있는 일이다(실험 2.3.3 및 2.3.4). 이와같은 사실은 Cope 제거반응^{5,26}에서 알 수 있는 바와 같이 $\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$ 이 허용되어 [2,3]-제거반응이 일어난 것이다. 물론 아지리딘의 반전에 관계없이 에틸기가 에틸렌으로 변화하는 반응으로 일관하여 생성물에 변화가 없을 것이고 이때 니트로소 화합물은 소량이 생성되었다. 이러한 반응은 다른 합성의 중간체로서도 작용하여 그 용도가 클 것으로 기대한다.

4. 結 論

아지리딘 고리만이 반응성을 가지게 하려면 3 차 부틸기와 같은 N-옥시드와 반응이 불가능한 치환기를 치환시켜 놓아야 한다. 아지리딘의 C₁ 및 C₂에 치환기가 없을 때는 니트로소 화합물이 생성되나 C₁의 수소를 메틸기로 치환하면 아지리딘의 반전이 유리한 쪽으로 자리옮김 반응이 일어나 니트로소 화합물 생성을 억제한다. 메틸기 대신에 에틸기로 치환하면 시스-올레핀 화합물을 생성하는 시그마트로픽 자리옮김을 한다.

아지리딘 고리외에 N-옥시드와 반응성을 나타내는 에틸기로 이민수소를 치환한다면 고리의 치환기에 관계없이 N-히드록시 아지리딘을 생성하는 제거 반응이 일어난다. 아지리딘과 같이 적은 고리가 일으키는 분해 또는 자리옮김 반응은 치환기를 달리할 때 이상의 실험결과로부터 생성물을 예측할 수 있는 좋은 결과를 얻었다.

본 연구를 위하여 한국과학재단에서 실험경비를 지원하여 주셨으므로 이에 감사함을 드리는 바입니다.

인 용 문 헌

1. J. Meisenheimer and E. Patzig, *Chem. Ber.*, **39**, 2526 (1906).
2. J. Meisenheimer and E. Hesse, *ibid.*, **52**, 1161 (1919).
3. J. Meisenheimer, *ibid.*, **59**, 1848 (1926).
4. A. C. Cope and P. H. Towle, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3423 (1949).
5. A. C. Cope, T. T. Forster, and P. H. Towle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3929 (1960).
6. A. C. Cope and N. A. Lebel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4656 (1960).
7. A. C. Cope, E. Ciganek, C. F. Howell, and E. Schweizer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4663 (1960).
8. A. C. Cope and E. R. Trumbell, *Org. reactions*, **11**, 317 (1960).
9. A. Padwa and L. Hamilton, *J. Org. Chem.*, **31**, 1995 (1966).
10. H. W. Heine, J. D. Myers and E. T. Peltzer, *Angew. Chem.*, **82**, 395 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9**, 374 (1970).
11. J. E. Baldwin, G. Höfle and S. C. Choi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2810 (1971).
12. J. E. Baldwin, A. K. Bhatnagar, S. C. Choi, and T. J. Shtridge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 4082 (1971).
13. P. Fanta, "Aziridines", In Weissberger, Ed., *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 19, P. 524~575, Interscience Publishers, a Division of John Wiley and Sons Inc., New York, 1964.
14. H. Wenker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2322

- (1935).
15. G. L. Closs and S. J. Brois, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 6068 (1960).
 16. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology," Vol. 13, 142 (1980), P. 142~166; Ethylenimine, The Dow Chemical Co., 1965; Propylenimine, Interchemical Corp., 1966; O. C. Dermer and G. E. Ham, Ethylenimine and other Aziridins, Academic Press, Inc., p. 87-105, New York, 1969.
 17. *Chem. Week*, **125**, 11 (July 4, 1979).
 18. Pierre Métra and Jack Hamelins, *J. C.S. Chem. Comm.*, 1038 (1980).
 19. A. A. Oswald and D. L. Guertin, *J. Org. Chem.*, **28**, 651 (1963).
 20. A. H. Wragg, T. S. Stevens and D. M. Ostle, *J. Chem. Soc.*, 4057 (1958).
 21. A. T. Bottini and J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5203 (1958).
 22. H. B. Henbest and M. J. W. Stratford, *J. Chem. Soc.*, 711 (1964).
 23. D. L. Pavia, G. M. Lampmann, and G. S. Kriz, Jr., "Introduction to Spectroscopy", P. 30, 123, W. B. Saunders Company, 1979.
 24. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morill, "Spectrometric identification of organic compounds," 4th Ed., P. 108, John Wiley and Sons, New York, 1981.
 25. H. Günther, "NMR Spectroscopy," P. 41 John Wiley and Sons, New York, 1960.
 26. T. H. Lowry and K. S. Richardson, "Mechanism and Theory in Organic Chemistry," P. 573~676, Harper and Row Publishers, New York, 1976.