

Trimethylgermanium 화합물과 β -propiolactone 의 반응

朴聖雨[†] · 徐培錫* · 金甲周* · 李日珪

중앙대학교 물리대 화학과

*가톨릭의대 화학교

[†]국립과학수사연구소

(1985. 2. 2 접수)

The Reactions of Trimethylgermanium Compounds with Propiolactone

Sung-Woo Park[†], Bae-Seok Seo*, Ghap-Ju Ghim* and Il-Kyu Lee

Chung-Ang University, Department of Chemistry, Seoul 150, Korea

*Catholic Medical College, Dep't of Chemistry, Seoul 135, Korea

[†]The National Institute of Scientific Investigation, Chemistry Section, Seoul 120, Korea

(Received February 2, 1985)

염기성도가 작은 β -propiolactone 은 고리 strain 을 가진 4원자 고리 ester 이기 때문에 여러가지 친핵시약들과 용이하게 작용하여 고리 개열 반응을 일으키는 잘 알려진 사실이다. 친핵공격은 β -propiolactone 의 sp^2 탄소가 받는것이 일반적이거나 sp^3 탄소인 β -위치에서도 일어난다.¹

β -propiolactone 의 개열방식은 친핵시약의 종류나 실험조건에 크게 영향을 받게 되므로 IV 족 유기금속 화합물들의 반응성을 비교하기에 적당한 시약이다.

본 연구에서는 trimethylgermanium dimethylamide (Me_3GeNMe_2), trimethylgermanium ethyl sulfide (Me_3GeSEt) 및 trimethylgermanium methoxide (Me_3GeOMe) 등을 β -propiolactone (β -PL)과 각각 1 : 1 mole 비로 0°C 에서 혼합하여 건조한 질소로 충전된 ampoule 속에 넣고 밀봉한 후 80°C 에서 40시간 반응시켰다. 반응생성물의 분포는 Table 1 과 같다. 즉 Me_3GeNMe_2 와 β -PL 의 반응에서는 ester 형의 trimethylgermanium β -N, N-dimethylaminopropionate (I)가 56% acid amide 형인 N, N-dimethyl- β -trime-

thylgermyloxypropionamide (II)가 44% 생성되었으며 Me_3GeOMe 와 Me_3GeSEt 를 각각 β -PL 과 반응시킨 결과는 ester 형인 trimethylgermanium β -methoxypropionate (III, 95%)와 trimethylgermanium β -methylthiopropionate (IV, 99%)만이 생성되었다.

그 IR 및 NMR 분석값은 Table 2 에 나타내었다.

이와같이 -OMe 나 -SEt 기와 결합한 친핵체 Ge-O 및 Ge-S 는 β -PL 의 carbonyl 탄소에

Table 1. Products by the reactions of organogermanium compounds with β -propiolactone

Compound	Yield (%)	
	alkyl-oxygen cleavage	carbonyl-oxygen cleavage
Me_3GeNMe_2	56	44
$Me_3Ge-OMe$	95	—
$Me_3Ge-SEt$	99	—

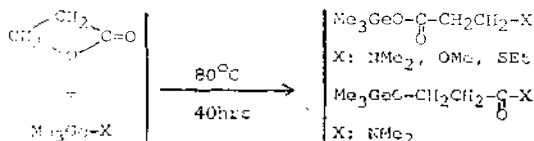
* Reactions were performed at 80°C for 40 hrs in sealed ampoules at the 1 : 1 molar ratio.

Table 2. IR and NMR spectra of the products formed by the ring opening reactions of β -propiolactone with $\text{Me}_3\text{Ge-X}$

Product	X	b. p. ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$)	Chemical shift			$\nu_{\text{C=O}}$ cm^{-1}	
			$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	X	ester	amide
I	$-\text{NMe}_3$	86.9~87.2/3	0.59	2.4~2.8	2.3	1682	—
II	$-\text{NMe}_3$	—	0.56	2.3~3.1	2.50	—	1600
III	$-\text{OMe}$	97~98.5/15	0.53	5.4~6.1	3.17	1682	—
IV	$-\text{SEt}$	103~105.5/15	0.56	4.0~4.4	1~1.3 3.2~3.8	1682	—

I: trimethylgermanium β -N, N-dimethylaminopropionate. II: N, N-dimethyl- β -trimethylgermyloxypropionamide. III: trimethylgermanium β -methoxypropionate. IV: trimethylgermanium β -methylthiopropionate.

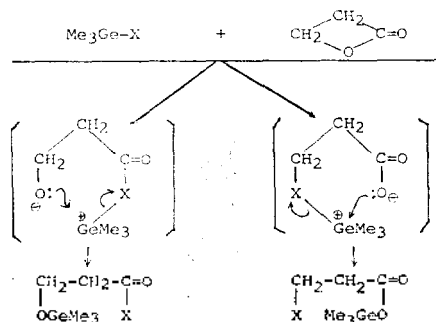
대한 공격을 하지 못하고 β -탄소를 친핵공격하여 alkyl carbon-oxygen 결합만을 개열시켰으나 Ge-N의 경우는 alkyl carbon-oxygen 결합과 동시에 carbonyl carbon-oxygen 결합도 개열시켰음을 알 수 있다.



K. Itoh 등은 β -PL과 Sn-N과의 반응에서는 carbonyl carbon-oxygen 개열반응만이 일어나고 Si-N³ 및 Si-S⁴의 반응에서는 alkyl carbon-oxygen 개열반응이 일어났다고 보고한 바 있다. 한편, Abel 등은⁵ CDCl_3 의 $\nu_{\text{C=O}}$ shift를 염기성도의 척도로 하여 Sn-N: 90, Ge-N: 82, Si-N: 64, Ge-O: 38, Ge-S: 36 및 Si-S: 32라는 값을 얻었다. 이와같은 염기성도의 척도는 본 연구의 결과 및 K. Itoh 등의 결과와 매우 잘 일치한다.

즉 염기성도가 대단히 큰 Sn-N의 경우는 carbonyl carbon만을 주로 공격하며 그보다 약간 약한 Ge-N의 경우는 carbonyl carbon과 동시에 alkyl carbon을, 또 염기성도가 비교적 약

한 Si-N, Ge-O, Ge-S 및 Si-S 등은 alkyl carbon만을 주로 공격하였다.



알림: 이 연구는 가톨릭 중앙의료원 학술연구조성비의 보조로 이루어진 것임.

인용문헌

1. J. Hine "Physical Organic Chemistry" 2nd Ed., McGraw-Hill Inc., New York, p. 281. 1962.
2. K. Itoh, K. Matsuzaki and Y. Ishii, *J. Chem. Soc. (c)* 2709 (1968).
3. K. Itoh, S. Sakai and Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, 4941~4945 (1966).
4. T. M. Valega, *J. Org. Chem.*, 31, 1150 (1966).
5. E. W. Abel, D. A. Armitage and D. B. Brady, *Trans. Faraday Soc.*, 62 3459 (1966).