

Jasmone 향의 합성

양 창모, 반 수호

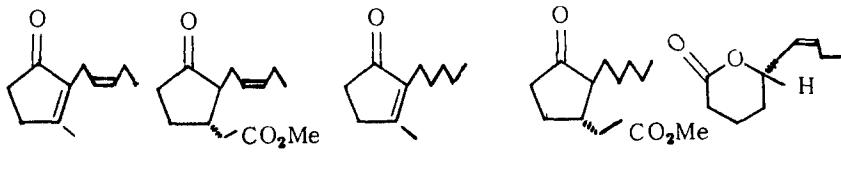
(태평양기술연구소)

1. 서 론

매우 우아하고 온화하면서 깊게 스며드는 쟈스민 향기는 고대로부터 잘 알려져 장미 향과 더불어 고급 향으로 많은 사람들에게 사랑을 받아 왔었다.

Jasminum, fam, *oleaceae*는 북인도가 원산이지만 1960년경 남프랑스의 Grasse 지방에서 대량재배가 시작되면서 쟈스민 화정유의 추출은 불란서 향료산업의 성장에 크게 공헌하게 되었다. 약 1,500 *m²*의 면적에서 600 *kg*의 꽃을 수확하면 1 *kg*의 쟈스민 absolute 를 얻을 수 있는 정도이기 때문에 합성에 의한 쟈스민 화정유의 대체 연구가 일찍부터 시작되었다.

쟈스민 화정유로 부터 100개 이상의 화합물이 확인 되었지만¹⁾ 그중에서 (Z)-jasmonicne⁽¹⁾, methyl(-)-trans-(Z)-Jasmonate(2), 그리고 (-)-(R)-(Z)-dec-7-(en)-5-olide(5)는 전체 성분의 3~4%에 불과하지만 쟈스민 향의 진정한 특성을 나타내는 화합물로 인정되었다.



(1)

(2)

(3)

(4)

(5)

Dihydrojasmonicne(3) 및 methyl dihydrojasmonate(4)는 각각 jasmone과 jasmonate의 대체품으로 중요하며 화합물 (1)~(4)등을 가르켜 통칭 Jasmonoids라 부른다.

이들중 methyl dihydrojasmonate는 Firmenich 사의 "Hedione"이란 제품에 사용되고 있으며 여러 Compounding에 참가된다.

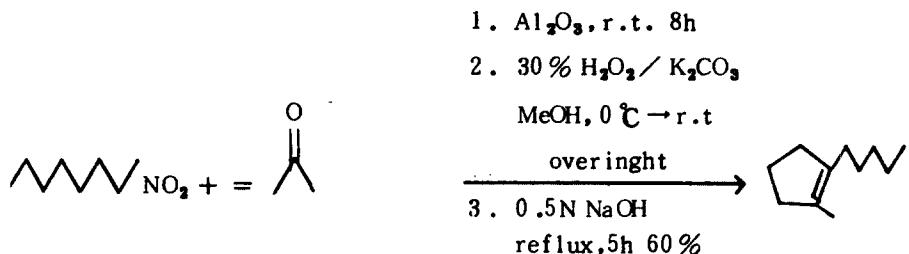
또한 고급비누, 샴푸 등의 다양한 가정용품에도 많이 사용되고 있다.

이들의 *kg*당 국제가격은 dihydrojasmonicne 이 87~90 \$정도이고 cis-Jasmone 이 302~310 \$정도로 나타나 있다.

이들을 합성함으로서 국내 판매는 물론 가격경쟁력이 있을 경우 수출도 가능할 것으로 생각된다.

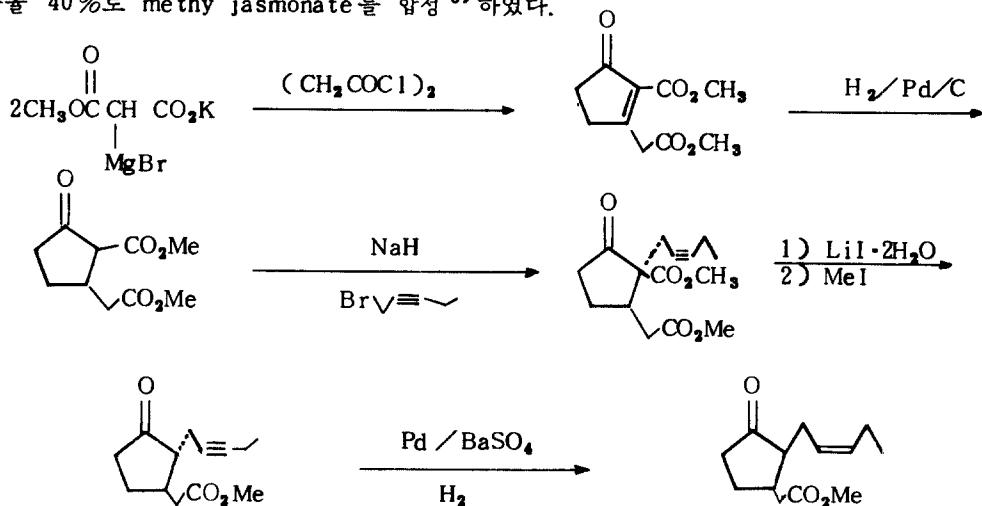
2. 합성법

Jasmonoid 합성에 관한 2개의 review가 1973년 Ellison²⁾과 1974년 T.L.H³⁾에 의해 발표되었고 이후로 많은 문헌들이 쏟아져 나왔는데 이런 합성법들중 공업적으로 유용하다고 생각되는 것을 살펴보면 1988년 Goffredo Rosini⁴⁾ 등이 1-nitroheptane과 methyl vinyl ketone으로 one-pot 합성을 하여 값싸고 간단하게 목적물을 얻었다. 이의 합성 scheme을 살펴보면 다음과 같다.



이러한 합성법은 1-nitroheptane을 methyl vinyl ketone에 1.4-addition 시킨 다음 Nef reaction을 거쳐 1,4-diketone을 만들고 다시 base로 링축합반응을 시켜 dihydrojasnone을 60%의 높은 수율로 얻는 것이다.

또 다른 합성법 중 공업적으로 유용한 방법을 소개하면 F. Johnson 등이 Cyclopentanone diester를 알킬화한 후 decarbomethoxylation 시켜 dehydrojasmonic acid를 얻고 총수율 40%로 methyl jasmonate를 합성⁵⁾하였다.



이밖에 많은 합성법⁶⁻¹²⁾들이 문헌 및 특허로 소개되어 있지만 대개는 유기금속 반응이고, 또한 중간체들이 액체로서 진공증류를 해야 하는 까다로운 문제들이 내포되어 있다.

3. 결 언

우리나라의 향료산업 특히 향장품에 쓰이는 고급 향의 경우 사용량이 적으면서도 다종종이 요구되므로 아직 합성 향의 시장성이 적으나 국제화에 대비한 기술축적 등을 위해 새로운 합성 scheme이나 새로운 시약을 개발하여 합성단가를 낮출 수 있는 많은 연구가 이루어져야 하리라고 생각된다.

REFERENCE

- 1) M. Verzele *et al.*, *J. Chramatogra.* 205, 367 (1981)
- 2) R.A. Ellion, *Synthesis*, 397 (1973)
- 3) Tse-Lok Ho, *Syn. Commun.*, 4(5), 265 (1974)
- 4) Goffredo Rosini *et al.*, *Synthesis*, 231 (1988)
- 5) F. Johnson *et al.*, *J. Org. Chem.*, 47, 4254 (1973)
- 6) J.E. McMurry *et al.*, *J. Am.Chem. Soc.*, 93, 5309 (1971)
- 7) Y. Nakashita *et al.*, *Planta Med.*, 349 (1985)
- 8) G. Rosini *et al.*, *Tetrahedron*, 39, 4127 (1983)
- 9) M.C. Mussatto *et al.*, *J. Org. Chem.*, 4002 (1980)
- 10) M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Japn.*, 58, 407 (1985)
- 11) T. Fujisawa *et al.*, *Chem. Lett.*, 1975 (1985)
- 12) T. Yoshida *et al.*, *Yukagaku*, 72 (1984)