β Damascenone 의 합성

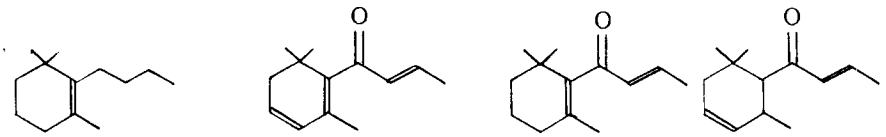
박 운종

(태평양 기술연구소)

1. Damascenone계 향료 소개

β-Damascenone이 Balgarian장미 오일, 제라니움화정유, raspherry (나무딸기) aroma의 중요성분으로서 처음 그 구조가 밝혀진 것은 1970년의 일로서[1] 그 이후 향료산업의 중요 관심사가 되어 왔다. 또한 계속해서 Barley, Greek, Virginia, Oriental brand의 담배, tea등에서도 그 존재가 검출되고 있다.

β-Damascenone을 최초로 발견한 Firmenich연구진들은 "Doricenone"이란 trade name을 붙여 상품화 했었으며 같은 Megastigma-5-ene의 기본골격을 갖는 계열로 α-Damascone, β-Damascone등이 있으며 이들도 각기 독특한 향취를 갖고 있다.



megastigma-5-ene β-Damascenone β-Damascone α-Damascone

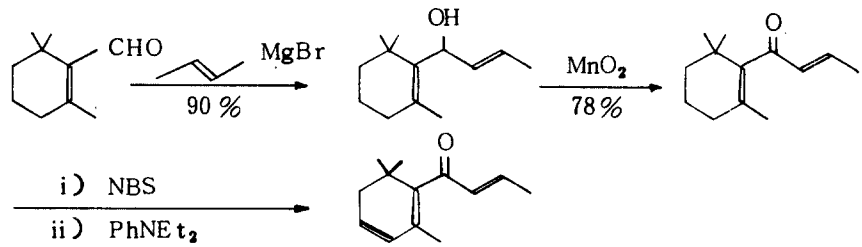
현재 이들의 판매가는 β-Damascenone이 1,338 sFr/kg, β-Damascone이 803 sFr/kg, α-Damascone이 402 sFr/kg으로 고가향료에 속한다. 이 향료들중 특히 β-Damascenone은 장미, 자두, 포도등의 달콤한 특유의 향취로 매력적이고 아름다운 뉘앙스를 주는데 Damascone들보다 강력한 향취다. β-Damascenone은 미량존재로써 배합향료의 향기를 현저하게 개선시키는 특징을 가지며 현재 세계도처에서 이를 응용하는 연구들이 발표되고 있으며 불란서 크리스챤 리올의 "Poison" 향수가 이를 이용한 제품이다. 향수외에도 식품, 의약품, 치약, 츄잉검등의 flavor개선, 담배향취개선등에도 이용되고 있다.

이와 더불어 화학적합성방법에 관한 연구들도 속속 나오고 있는데 이 모두가 Damascenone의 향료로서의 가치를 보여주는 간접적인 단면이 되겠다.

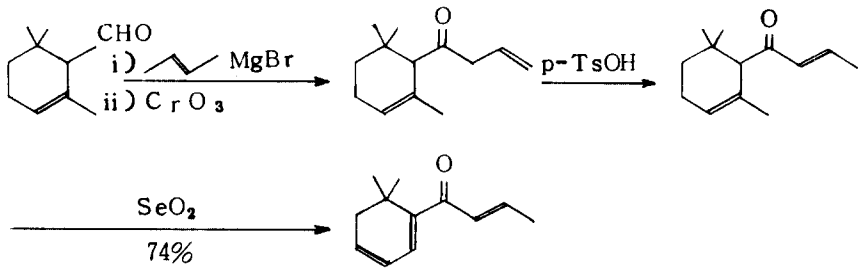
2. β-Damascenone의 합성

Damascenone등의 향을 천연에서 추출하여 사용하기엔 양적 한계성이 있어서 실제는 화학합성법으로 이를 생산공급하고 있다.

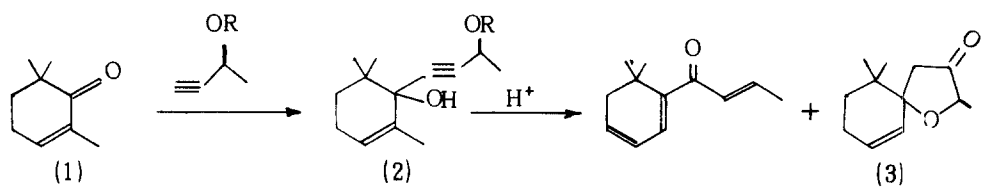
β-Damascenone의 최초 합성은 1969년 Firmenich사의 연구진들에 의해 독일 특허[2]에 공개되었는데 β-cyclocitral에서 총 14%의 수율로 얻었다.



Hasegawa사의 Tagaki[3] 등은 앞의 Firmenich사의 방법을 개량하여 α-cyclocitral을 이용하여 상당히 효율적인 β-cyclocitral의 합성법을 개발하였다.

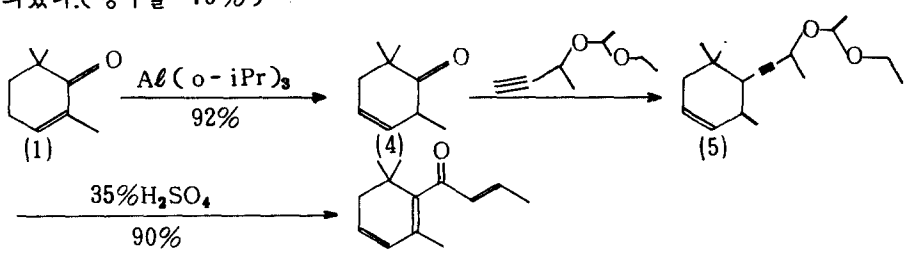


한편 초기부터 현재까지 가장 연구 발표사례가 많은 방법은 2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-one(1)과 3-butyn-2ol 유도체의 acetylide 음이온을 사용하는 것으로써 Rupe 자리옮김으로 diol acetylene 화합물 (2)을 β-damascenone으로 변형시키는 방법이다.



Acetylide 첨가반응에서 초기에는 3-buty-2-ol과 2몰의 강염기 ($NaNH_2$ 또는 n-BuLi)을 사용했으나[4] 그이후 R_2=acetyl, t-butyl, 1-methoxyethyl, ethoxyethyl

등으로 보호시킨 유도체들을 사용하는 방법들이 제시되었다.[5] 산촉매에 의한 Rupe자리옮김은 묽은 황산 혹은 포름산을 사용하는데 산농도가 너무 진할 경우 spiro 형태의 부산물(3) 생성이 촉진되어 수율이 감소된다. 이와같은 Rupe 자리옮김의 최대단점인 저수율(50%)을 최근 Firmenich사의 Fankhauser[6]가 개선시켜 상당히 고수율(90%)로 β-Damascenone을 얻게 되었다. 2,6,6-trimethyl-2-cyclohexene-1-one(1) 을 Aluminum isopropoxide 존재하에 이중결합을 deconjugation하여 매우 효율적으로 2,6,6-trimethyl-3-cyclohexen-1-one(4)으로 이성질화한 후 3-butyn-2-ol 유도체를 첨가하여 얻은 diol 유도체 (5)를 다시 산처리하여 Rupe 자리옮김반응을 고수율로 수행하게 되었다.(총수율 75%)



그밖에 safranate를 사용하거나 Diels-Alder 반응을 이용한 방법들도 있다.

3. 결 언

이상과 같이 여러방법들이 개발 및 개선되어오고 있으나 각 공정의 장단점 및 원료습득 환경등의 제반요인들을 고려할때 절대적으로 우세한 방법을 단정하기는 어렵다고 하겠다.

정밀화학의 중요분야중 하나인 향료합성중에서 고부가치의 향합성을 소개함으로써 국내의 불모지 개척에 조금이나마 자극이 되었으면 좋겠다.

RFERENCE

1) E. Demole, P. Enggist, V. Sauerberli, M. Stoll, E. Kotvats, *Helv. Chim. Acta*, 53, 541 (1970
2) E. Kovats, E. Demole, G. Ohloff, M. Stoll, *Ger. Offen.*, 1807, 568 (1969)
3) Y. Tagaki, K. Kogami, K. Hayshi, *Japan Kokai*, 75-69, 048 (1975)

4) S. Isae, S. Katsumura, T. Sakau, *Helv. Chim. Acta*, 56, 1514 (1973)
5) L. A. Hulshof, *Eur. Pat.*, 25, 638 (1981)
6) D. Fankhawser, *Ger. Offen.*, 2, 040, 248 (1981)