

Cr(VI) 촉매에 의한 Tetralin의 선택적 산화반응(I)

裒鮮建* · 李相泰 · 朴大詰† · 李奎完

한국화학연구소 공업화학연구실

*국립군산대학 화학과

(1988. 7. 1 접수)

A Selective Oxidation of Tetralin by Chromium (VI) Compounds (I)

Sun-Kun Bae*, Sang-Bong Lee, Dae-Chul Park†, and Kyu-Wan Lee

*Industrial Chemistry Research Laboratory, Korea Research

Institute of Chemical Technology Daejeon 302-343, Korea

Department of Chemistry, Kunsan National College, Kunsan 570-360, Korea

(Received July 1, 1988)

요 약. Tetralin의 액상 공기 산화반응에 N,N-dialkylamide 용매하에서 Cr(VI)의 heterocyclic base 염들과 CrO₃-N,N-dialkylamide complex 계를 적용한 결과 CrO₃-N,N-dialkylamide complex의 경우, 반응온도 90°C에서 tetralin의 전환율이 35.2%이었고, α-tetralone의 선택율은 96.1%이었으며, α-tetralol은 무시할만한 양으로 생성되었다.

ABSTRACT. Liquid phase oxidation of tetralin with clean air were carried out utilizing complexes composed of various heterocyclic base and CrO₃ in N,N-dialkylamides. In the CrO₃-N,N-dialkylacetamide complex catalyzed oxidations of tetralin at 90°C, the maximum conversion of tetralin to the products and selectivity of α-tetralone were 35.2% and 96.1%, respectively. Under this condition, however, negligible amount of α-tetralol was determined.

서 론

1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalene(tetralin)의 액상산화 반응은 1948년 Waters¹등이 76°C에서 80시간 반응시켜 α-tetralone 및 α-tetralol 등을 얻음으로서 시작되었다. 또한 그들은 산화반응중 생성된 1-tetralylhydroperoxide(THPO)의 분해과정에서도 α-tetralone등이 생성됨을 알았다.

Mesrobian² 등은 1953년 열, 과산화물 및 금속 촉매에 의한 tetralin의 액상산화반응을 속도론적으로 연구하여 α-tetralone이 생성되는 반응 메커니즘을 제시하였다.

Martan과 그의 공동연구자들은 1970년³ Co(OAc)₂ 및 Mn₂O₄를 촉매로한 tetralin의 산화반

응과 산화반응시 생성되는 α-tetralone, α-tetralol의 산화와 THPO의 분해과정을 연구하여 α-tetralone의 생성율을 증가시키고자 노력하였다.

Eisenbraun⁴ 등은 산소나 공기를 유입하지 않고 과량의 초산과 CrO₃만을 사용하여 tetralin alkyl 유도체들을 산화시켰으며 치환체가 산화반응에 미치는 영향 등을 연구하였다.

이와같은 tetralin의 액상산화반응은 원하지 않는 α-tetralol을 부생하여 α-tetralone과의 분리를 어렵게하고 탈수소방향족화 반응시 불포화탄화수소로 되어 생성물의 수율을 저하시키고 촉매수명을 단축시키는 등의 문제점이 판명된 후로 α-tetralone에 대한 선택적인 반응이 깊이 있게 검토 되었다. α-tetralone은 α-naphthol로 변

환되는 화합물로서 1949년에 이미 특허로서⁵ 보고된 이래로, 실제적인 많은 연구가 진행되고 있다.

1968년 Union Carbide Corporation (UCC)에서는 chromium(II) acetate와 2-methyl-5-ethylpyridine의 complex를 촉매로 사용하여⁶ α -tetralone/ α -tetralol의 비를 1.5대지 30까지 증가시켰다. 다음해 Universal Oil Products Co.(UOP)는 γ 족의 귀금속과 biphyllic ligand의 complex를 촉매로⁷하여 반응시켜 보았으나 좋은 결과는 얻지 못하였다.

1975년 스미토모화학공업(주)는 chromium(III, IV, V, VI) 산화물과 lutidine의 complex로서⁸, C₅-C₂₅의 유기산 Cr(III)염과 pyridine 유도체의 complex로서⁹, Co(II), Fe(II) 및 Cr(III)등의 유기산염과 지방족아민류 혹은 quinoline의 complex로서¹⁰, 그리고 가용성의 Co염을 저급 포화지방산 또는 저급 포화지방족니트릴 또는 초산 용매중에서 사용하는^{11,12} 등의 여러방법으로 연구하였으나 UCC와 비교하여 더 우수하지는 못하였다. 또한, Imamura 등은¹³, chromium(III) acetylacetonate와 N,N-dialkylamide를 사용하여 tetralin으로부터 α -tetralone을 전환율 27.2%에서 93.0%의 수율로 얻을 수 있었다. 최근에 와서 Cr(OAc)₃와 1-acetylpiperidine의 complex로 α -tetralone에 대한 전환율 38.1%, 선택율 88.9%를 얻었고¹⁴, Cr(III) acetylacetonate와 N-methyl-2-pyrrolidone 유도체를 사용하여 전환율 30.3%, 선택율 93.7%를 얻은 결과¹⁵ 등이 보고되었다. 이와같은 일련의 연구결과들은 대개의 경우, α -tetralol이 부생(2-10%)하였고 전환율도 높지 않았다(40% 미만).

한편, 일반적으로 Cr(VI)이온은 Cr(III)이온보다 산화력이 높아 별도로 산소나 공기없이 tetralin을 tetralone으로 산화시키며⁴, Cr(VI)의 pyridine염 등은 알코올을 쉽게 케톤으로 산화시키기^{16,17} 때문에, 새로운 촉매 개발의 일환으로, 이와 유사한 헤테로시클화합물을 ligand로 선택하여 Cr(VI) complex를 만들고, 또 CrO₃만을 지방족 아미드등에 용해하여 'Cr(VI)' complex를 만들어 α -tetralone에 대한 전환율과 선

택율이 높고 α -tetralol의 생성을 최소화하는 산화반응 촉매를 연구하여 tetralin의 액상 산화반응 조건을 최적화 하고자 하였다.

실 험

시 약. Tetralin(>97%, 약리화학), DMF(>99%, 동경화학), DMA(>99%, 동경화학), Chromium trioxide(98%, 순정화학), pyrazine(>99%, Aldrich), quinoline(98%, Aldrich), phthalazine(98%, Aldrich) 및 2,6-lutidine(99%, Aldrich)는 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

촉매의 합성. 본 연구에서 사용한 Cr(VI) 촉매들은 Table 1에서와 같다. Dichromate는 CrO₃를 최소량의 물에 녹인후 저온의 heterocyclic base에 천천히 적가하고 동시에 격렬하게 교반시킨다. 얻어진 침전을 여과하고 소량의 물과 에테르로 세척한 다음 재결정하여 확인하였고, chlorochromate는 물 대신에 6N-HCl을 사용하여 같은 방법으로 합성하였다¹⁶⁻²⁰. 또한 생성된 dichromate와 chlorochromate는 Shimadzu IR 435와 Arthur H. Thomas Co. 녹는점측정기로 확인하였다: Dichromate, ir(KBr): 930, 875, 765, 730cm⁻¹; Chlorochromate, ir(KBr): 930, 880, 875, 420cm⁻¹.

Tetraline의 산화반응. 원통형 유리 반응기(내경 2.5cm 길이 33cm)에 소정의 tetralin과 반응촉매를 미리 용해시킨 DMF 또는 DMA을 넣고 하부로 부터 질소를 통과 시키면서 천천히 가온하여 반응온도에 도달하면 산화반응이 일어나도록 공기를 유입시킨다. 공기의 유량은 유량기로 측정하고 반응온도는 자동온도 조절장치가 부착된 가열밴드로 조절하였다. THPO는 반응시료 채취 즉시 분석하였고 기타의 생성물 시료는 dry ice로 급냉한 다음 필요시에 용해하여 분석 하였다.

분 석. 반응혼합물중의 THPO는 ASTM E 298-68에 따라 분석하였고, 미반응의 tetralin 과 반응생성물인 α -tetralone 과 α -tetralol은 triphenylphosphine으로 처리, THPO를 환원²¹시킨 다

음²¹ 각각의 동정(同定)시료와 내부표준물질(*o*-bromoanisole)로 미리 만든 보정 곡선을 이용하여 GC에서 정량 분석하였다. HP 3380A integrator가 부착된 HP 5710(HFID)의 GC(column: 10% CW 4000M on 80/100 chromosorb W AW, DMCS, 1/8"×8' ss; Temp. programming:








170-240°C, 8°C/min; Inj. temp: 250°C; Det. temp: 250°C; N₂: 30ml/min)가 사용되었다.

결 과

Quinolinium Chlorochromate (QCC), Quinolinium Dichromate (QDC) 및 2,6-Lutidinium Dichromate (2,6-LuDC)에 의한 산화.

Monodentate ligand를 갖는 quinoline과 2,6-lutidine으로 부터 얻은 complex로 tetralin을 산화시킨 결과를 Table 2에 실었다. 세가지 촉매 모두 α -tetralol이 9% 미만으로 생성되었고 α -tetralone의 선택율은 평균 88.9%이었다. QCC 촉매의 경우 촉매의 양을 증가시키거나 용매를 DMA로 하면 α -tetralone에 대한 선택율은 88% 정도로 측정되었으나 α -tetralone의 생성량은 서로 비슷하였다(Run 12, 13). QDC 촉매 존재하의 반응 역시 발열반응이었고, DMA의 경우, α -tetralone의 선택율이 DMF와 비교하여 양호하였다(Run 14, 15). 반응온도를 낮춘 경우(Run 14)와 공기 대신 산소를 사용한 경우(Run 16), 케톤/알코올의 비율이 24.2와 25.6으로 각각 증가하였다. 2,6-lutidine의 경우 역시 발열반응이며, α -tetralone에 대한 선택율은 QCC(Run 12, 13)와 QDC(Run 17)에 비하여 높았다(Run

Table 1. Compounds of heterocyclic base and chromium trioxide

Heterocyclic base	Solvent for CrO ₃	Heterocyclic base-Chromium (VI) Compound ^a	mp, °C
Pyrazine	H ₂ O	 1 CrO ₃ ·2Pz ⁺	150-155
	Et ₂ O	 1 CrO ₃ ·Cl ⁻	149-150
Phthalazine	H ₂ O	 1 CrO ₃ ·2Pz ⁺	143-146
	Et ₂ O	 1 CrO ₃ ·Cl ⁻	81-85
2,6-lutidine	H ₂ O	 1 CrO ₃ ·2Pz ⁺	141-145
Quinoline	H ₂ O	 1 CrO ₃ ·2Pz ⁺	141-145
	Et ₂ O	 1 CrO ₃ ·Cl ⁻	121-123

^a Molecular structure identification refer to the IR results in the syntheses of catalyst section.

Table 2. Results for catalytic oxidation of tetralin with QCC, QDC and 2,6-LuDC

Run No	Cat. conc., mol/l	Reaction condition				Conv. %	Ketone/Alcohol	Reaction product			
		Temp °C	Time, hr	Solvent	Oxidant flow rate, ml/min			α -one	α -ol	THPO	Total
11	QCC 1.25×10 ⁻³	90	7	DMF	Air 1040	27.8	27.8	89.1	3.2	4.6	96.9
12	QCC 6.27×10 ⁻³	90	7	DMF	Air 1040	26.9	19.3	88.8	4.6	3.0	96.4
13	QCC 6.27×10 ⁻³	90	7	DMA	Air 1040	30.5	14.2	88.1	6.2	3.1	97.4
14	QDC 4.17×10 ⁻³	60	7	DMA	Air 1040	21.7	24.2	94.4	3.9	0.6	98.9
15	QDC 4.17×10 ⁻³	90	7	DMF	Air 1040	28.3	19.7	88.5	4.5	3.1	96.1
16	QDC 4.17×10 ⁻³	90	7	DMF	O ₂ 520	28.0	25.6	92.2	3.6	3.1	98.9
17	QDC 6.27×10 ⁻³	90	7	DMA	Air 1040	31.7	9.8	86.5	8.8	1.7	97.0
18	QDC 6.27×10 ⁻³	100	7	DMA	Air 1040	33.7	9.1	81.6	8.9	1.7	92.2
19	QDC 1.50×10 ⁻²	90	7	DMA	Air 1040	24.5	10.5	87.5	8.3	2.2	98.0
21	2,6 LuDC 6.15×10 ⁻³	90	7	DMF	Air 1040	26.0	18.2	90.9	5.0	4.0	99.9
22	2,6 LuDC 6.15×10 ⁻³	90	7	DMA	Air 1040	26.0	22.8	91.2	4.0	2.9	98.1

21, 22).

Phthalazinium Chlorochromate (PtCC) 및 Phthalazinium Dichromate (PtDC)에 의한 산화. Bidentate ligand의 Phthalazine을 heterocyclic base로 한 PtCC 및 PtDC로 부터 얻은 tetralin의 산화반응 결과는 Table 3과 같다. 전반적으로 α -tetralone에 대한 선택율은 2, 6-LuDC와 유사한 결과를 보였으나 케톤/알코올의 비율은 유사하지 않았다.

같은 반응조건에서 PtCC보다 PtDC의 경우

(Run 31, 34 / Run 32, 37)가 α -tetralone의 선택율이 높았으며 발열하지 않았다. 또한 반응용매 DMA는 같은 반응조건인 경우(Run 31, 32 / Run 34, 37), 케톤/알코올의 비율을 증가 시키며, 공기대신 산소를 사용하면 마찬가지로 케톤/알코올의 비율이 증가하는 것으로 생각되었다 (Run 34, 35).

Pyrazinium Chlorochromate(PrCC) 및 Pyrazinium Dichromate(PrDC)에 의한 산화. Pyrazine을 heterocyclic base로 하여 얻은

Table 3. Results for catalytic oxidation of tetralin with PtCC and PtDC

Run No	Cat. conc., mol/l	Reaction condition				Conv. %	Ketone/Alcohol	Reaction product			
		Temp °C	Time, hr	Solvent	Oxidant flow rate, ml/min			α -one	α -ol	THPO	Total
31	PtCC 6.20×10^{-3}	90	7	DMF	Air 1040	26.2	12.5	89.6	7.2	3.0	99.8
32	PtCC 6.20×10^{-3}	90	7	DMA	Air 1040	28.5	14.0	88.7	6.3	3.0	98.0
33	PtDC 4.62×10^{-3}	63	7	DMF	Air 1040	13.5	—	92.5	0.0	5.9	98.4
34	PtDC 4.62×10^{-3}	90	7	DMF	Air 1040	27.5	14.2	90.9	6.0	2.9	99.8
35	PtDC 4.62×10^{-3}	90	7	DMF	O ₂ 520	22.5	21.7	91.4	4.2	2.7	98.3
36	PtDC 6.11×10^{-3}	63	7	DMA	Air 1040	20.0	60.0	90.0	1.5	4.6	96.1
37	PtDC 6.11×10^{-3}	90	7	DMA	Air 1040	25.4	28.7	92.0	3.2	3.0	98.2
38	PtDC 6.11×10^{-3}	100	7	DMA	Air 1040	24.5	23.3	88.7	3.8	4.5	97.0

Table 4. Results for catalytic oxidation of tetralin with PrCC and PrDC

Run No	Cat. conc., mol/l	Reaction condition				Conv. %	Ketone/Alcohol	Reaction product			
		Temp °C	Time, hr	Solvent	Oxidant flow rate, ml/min			α -one	α -ol	THPO	Total
41	PrCC 6.14×10^{-3}	60	7	DMA	Air 1040	15.0	9.7	84.6	8.7	2.8	96.1
42	PrCC 6.14×10^{-3}	90	7	DMA	Air 1040	32.7	6.3	77.9	12.4	2.2	92.5
43	PrCC 6.14×10^{-3}	100	7	DMF	Air 1040	28.0	9.6	86.0	8.9	3.2	98.1
44	PrCC 6.14×10^{-3}	100	7	DMA	Air 1040	30.0	5.8	81.5	13.9	2.1	97.5
45	PrCC 6.14×10^{-3}	100	7	H ₂ O	Air 1040	9.0	10.5	81.0	7.7	6.1	94.8
46	PrCC 1.53×10^{-2}	90	7	DMF	Air 1040	28.5	8.9	86.6	9.7	3.6	99.9
47	PrCC 1.53×10^{-2}	90	7	DMA	Air 1040	35.6	5.6	77.2	13.8	3.6	94.6
48	PrDC 6.00×10^{-3}	60	7	DMA	Air 1040	16.5	—	94.5	0.0	2.7	97.2
49	PrDC 6.00×10^{-3}	80	7	DMA	Air 1040	24.0	—	94.5	0.0	3.4	97.9
410	PrDC 6.00×10^{-3}	90	7	DMA	Air 1040	22.0	191.8	95.9	0.5	0.2	96.6
411	PrDC 6.00×10^{-3}	90	7	DMF	Air 1040	23.2	38.9	89.5	2.3	4.2	96.0
412	PrDC 6.00×10^{-3}	100	7	DMA	Air 1040	24.3	—	93.8	0.0	3.5	97.3
413	PrDC 1.50×10^{-2}	90	7	DMA	Air 1040	20.0	—	94.5	0.0	3.0	97.5

Table 5. Results for catalytic oxidation of tetralin with CrO_3

Run No	Cat. conc., mol/l	Reaction condition				Conv. %	Ketone/Alcohol	Reaction product			
		Temp °C	Time, hr	Solvent	Oxidant flow rate, ml/min			α -one	α -ol	THPO	Total
51	6.60×10^{-3}	90	7	DMF	Air 1040	16.0	42.0	92.7	2.2	4.0	98.9
52	6.60×10^{-3}	70	7	DMA	Air 1040	16.0	—	93.7	0.0	3.2	96.9
53	6.60×10^{-3}	80	7	DMA	Air 1040	33.6	—	94.9	0.0	3.5	98.4
54	6.60×10^{-3}	90	7	DMA	Air 1040	35.2	960.0	96.1	0.1	1.8	98.0
55	6.60×10^{-3}	90	7	DMA	Air 1040	26.1	—	96.9	0.0	2.1	99.0
56	1.00×10^{-2}	90	7	DMA	Air 1040	20.0	—	94.0	0.0	2.8	96.8
57	1.00×10^{-2}	100	7	DMA	Air 1040	20.0	—	91.0	0.0	1.7	92.7

PrCC와 PrDC로 tetralin을 산화시킨 반응 결과는 Table 4에서 보는 바와 같다. PrCC의 경우, 발열이 심한 반응이었고 전체적으로 α -tetralone에 대한 선택율이 좋지 않았다. 반응온도가 60°C 부근이거나 용매로서 물을 사용하면 역시 tetralin의 전환율이 낮아졌으나, 케톤/알코올의 비는 높았다(Run 45).

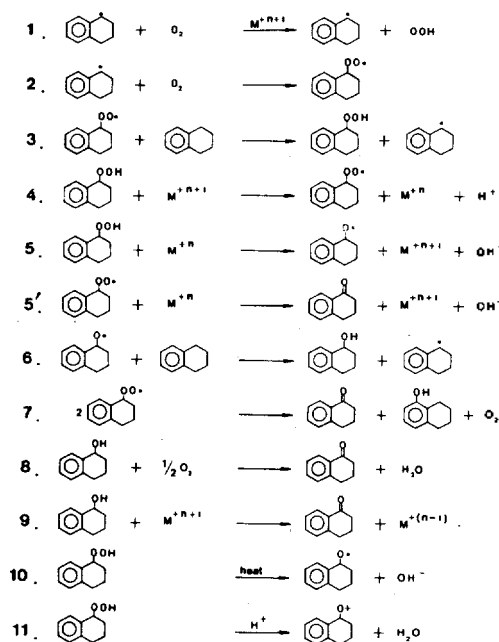
PrDC는 앞의 QCC, QDC, 또는 PrCC와 다르게 전반적으로 α -tetralone에 대하여 평균 93%라는 높은 선택율을 나타내었다. (그러나 tetralin의 전환율은 평균 22% 정도로서 비교적 낮았다.) 또한, Run 48, 410 및 413은 반응온도가 각각 달랐으나 (60°C , 90°C), α -tetralone의 선택율은 거의 일정하였고, DMA를 반응용매로 사용하면 α -tetralone의 생성량이 증가됨을 알 수 있었다. 한편, 동일한 전환율에서의 케톤/알코올의 비율이 QCC, QDC, 2, 6-LuDC, PtCC, PtDC 및 PrCC에 비해 가장 높음을 알았다. 특히 Run 48, 49, 412 및 413의 경우는 α -tetralol을 전혀 생성하지 않았다.

Chromium (VI) Trioxide에 의한 산화.

Chlorochromate 보다 dichromate가 α -tetralone에 대한 선택율이 높은 경향을 나타냈으므로 (Table 3, 4) dimethylformamide나 dimethylacetamide를 ligand로 한 CrO_3 complex를 합성하고 조사하였다. 그러나 결정체를 얻기 어렵기 때문에 CrO_3 를 DMF나 DMA에 혼합 용해한 후 tetralin의 산화반응에 사용 하였다. Table 5는 CrO_3 -N, N-Dimethylacetamide계와의 반응결과

를 나열한 것이다. 여타의 반응결과에서와 마찬가지로 반응용매 DMA가 양호하였고 특히 α -tetralol의 생성이 매우 낮거나 검출되지 않았다.

촉매의 양에 따르는 α -tetralone의 선택율은 큰 차이가 없었으나 반응 중 생성된 물을 제거하지 않으면 불용의 침전이 생성되면서 tetralin의 전환율이 낮아졌다(Run 51, 52/Run 55, 56, 57). 한편, 반응 생성수를 제거시킨 결과 침전물의 양이 감소되고 전환율이 증가 되었다(Run 53, 54).



Scheme 1. Oxidation mechanism of tetraline.

고 찰

Tetraline의 액상산화반응에 관한 메카니즘은 이미 오래전부터 연구 되었고 다음의 반응식으로 잘 알려져 있다.^{1-3,12}

Scheme 1 에서 5 식과 5'식은 촉매의 재생 메카니즘으로서 4 식에서 5 식으로 되는 경우(4-5 : I)²²⁻²⁵, 주생물은 α -tetralol이며, 4 식에서 5 식으로 가는 경우 (4-5 : II)는 α -tetralone이 주생물²⁶이다.

본 연구 결과를 볼 때 본 촉매에 의한 반응은 전부 (II)의 경로를 따르는 것이 보다 우세하였고, 특히, PrDC와 CrO_3 를 사용한 경우, (II)의 반응메카니즘이 절대적으로 우세하였다.

또한 용매의 종류에 따라 α -tetralone의 선택율이 변화하는 것은 용매가 ligand의 역할을 하여 반응에 영향을 주는 것으로 생각되었다²⁷. 케톤/알코올의 비율의 증가 현상은 이 반응이 용매의 영향을 받아 더욱 확실하게 (II)의 경로를 따라 진행됨을 뜻하는 것으로 판단 되었고, 이것은 Imamura 등이¹³ 초산을 반응용매로 사용한 경우와 잘 비교 되었다. DMF와 DMA는 크롬이온과 H_2O , RCOO^- , ROOH 등의 경우보다 더 강한 배위 결합을 이루어²⁷ 실제적으로 3 식의 THPO와의 ligand의 교환은 비교적 어렵다. Cr(VI)는 Cr(V)로 변하고 일단 생성된 Cr(V)는 DMF 또는 DMA에 의하여 불안정해지므로¹³ 또 다른 THPO와 반응하지 않고 바로 5 식으로 진행되어(peroxyradical- M^{+} -solvent의 complex 형성) α -tetralone을 생성한다. 한편, DMF 보다 DMA의 경우가 α -tetralone에 대한 선택율이 높은 것은 DMA의 CH_3- 가 DMF의 H보다 더 강력한 전자공여체이므로 보다 쉽게 5 식으로 반응이 진행되기 때문이라고 생각되었다. 그리고 동일한 반응조건에서 전환율이 같지 않은 것 (Run 54, 55)은 반응생성수에 의하여 촉매가 일단 hydrate form이 되어 그 반응성을 상실하게 되거나²⁸, 5 식에 의해 생성된 $-\text{OH}$ 이온과 배위 결합하여 불용의 침전이 형성되었기 때문이라고 생각된다. 이 사실은 Dean-Stark water separator로 반응수를 제거한 결과 침전물의 양

이 현저하게 줄고 전환율이 증가된 사실과 또 이 침전물을 완전히 건조한 후 IR로 분석한 결과 organic ligand는 전혀 없고 다만 $-\text{OH}$ stretching band만 크게 나타난 사실로서 추측할 수가 있었다. 한편, α -tetralol을 9 식에서처럼 반응시키면 침전이 생성되었는데 이것은 Cr(VI)이 Cr(III)로 되었기 때문인 것으로 생각하였다²⁹. 그리고 일반적으로 같은 반응 조건에서 dichromate가 chlorochromate 보다 α -tetralone의 선택율이 높은 것은 chlorochromate 이온이 chromate 이온보다 산화력이 약하고³⁰, 또 chlorochromate는 촉매의 합성시 존재하게 되는 양성자(H^+) 때문에 (이때의 반응혼합물 pH=2) 반응이 Scheme 1의 11식에서와 같이 진행될 수 있음³¹에 기인되는 것으로 생각되었다. 또한, CrO_3 와 DMF 또는 DMA의 콤플렉스 경우와 PrDC의 경우에서 α -tetralone의 선택율이 높고 α -tetralol이 생기지 않거나 소량으로 생성되는 것은 DMF, DMA 및 pyrazine이 bidentate ligand로서 크롬과 쉽게 배위 결합을 하기 때문이라고 생각된다. 이점은 PtDC의 경우와 비교해 보면 쉽게 알 수 있을 것이다. Phthalazine이 bidentate ligand 이기는 하지만 그 구조상 Pyrazine에서와는 달리 (1, 2 위치) monodentate ligand처럼 작용하여 α -tetralol이 보다 더 생성되는 것으로 보인다. 그리고 PrDC나 CrO_3 의 DMA (또는 DMF) 콤플렉스의 경우에서처럼, 전혀 α -tetralol이 생성되지 않는 것은 5 식에서와 같이 산화반응이 전적으로 진행되는 탓도 있겠지만 본 Cr(VI) 촉매에 의하여 부산물로 생성된 α -tetralol이 α -tetralone으로 산화^{3, 16, 17}하기 때문이라고 생각되었다. 이것은 α -tetralol을 본 Cr(VI) 촉매로 산화시킨 결과 70%의 수율로 α -tetralone을 얻음으로서 알 수 있었다. 또, 반응온도가 90°C보다 높으면 반응중에 생성되는 THPO가 10식에서와 같이 열분해하여 α -tetralol의 생성을 촉진시켜 α -tetralone에 대한 선택율을 감소시키는 것으로 생각되었다.

본 연구는 과학 기술처 연구비에 의하여 이루어진 것이다. 연구비를 준 과학기술처에 깊은 감사의 말씀을 드린다.

인용문헌

1. A. Robertson and W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1574 (1948).
2. A. E. Woodward and R. B. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6189 (1953).
3. M. Martan, J. Monassen and D. Vofsi, *Tetrahedron*, **26**, 3815 (1970).
4. J. W. Burnham and E. T. Eisenbraun, *J. Org. Chem.*, **39**, 1416 (1974).
5. U. S. Patent 2,462,103 (to Koppers Co.) (1949).
6. U. S. Patent 3,404,185 (to UCC) (1968).
7. U. S. Patent 3,422,147 (to UOP) (1969).
8. Japan Kokai 50- 58,044 (住友化學) (1975).
9. Japan Kokai 50-112,347 (住友化學) (1975).
10. Japan Kokai 51- 48,643 (住友化學) (1976).
11. Japan Kokai 53- 18,553 (工業技術院) (1978).
12. F. Mizukami and J. Imamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1404(1978).
13. F. Mizukami and J. Imamura, *ibid.*, **52**, 2689 (1979).
14. Japan Kokai Tokkyo Koho JP 60 19,744 (川鉄化學)(1985).
15. Japan Kokai Tokkyo Koho JP 60 01,149 (住鉄化學)(1985).
16. E. J. Corey and J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.*, 2647 (1975).
17. E. J. Corey and G. Schmidt, *Tetrahedron Lett.*, 399 (1979).
18. F. S. Guziec Jr. and F. A. Luzzio, *Synthesis Comm.*, 691 (1980).
19. F. S. Guziec Jr. and F. A. Luzzio, *J. Org. Chem.*, **47**, 1789 (1982).
20. H. B. Daris, J. M. Bramfors and G. L. Gard, *Heterocycles*, **20**, 2029 (1983).
21. L. Horner and W. Jurge Lect, *Ann. Chem.*, **591**, 138 (1955).
22. F. Haber and J. Weiss, *Proc. Res. Soc., London, Ser. A*, **147**, 332 (1934).
23. J. Weiss, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 1547 (1935).
24. J. Weiss, *J. Phys. Chem.*, **41**, 1107 (1937).
25. A. Robertson and W. A. Waters, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 201 (1946).
26. D. A. S. Ravens, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1768 (1959).
27. S. T. D. Lo and T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, **15**, 1811 (1976).
28. W. G. Dauben, M. Lorber, and D. Fullerton, *J. Org. Chem.*, **34**, 3587 (1969).
29. K. B. Wiberg and S. K. Mukherjee, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1884 (1974).
30. (a) M. Cohen and F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4387 (1952); (b) D. G. Lee and R. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3051 (1964).
31. R. Hiatt, "Organic Peroxides" 1st Ed., Vol. 2, P. 65. D. Swern, Ed., Wiley-Interscience, New York, U. S. A., 1971.