

단 신

Cr(VI)-이소퀴놀린 화합물에 의한 알코올들의 산화반응에 관한 연구(II)

梁顯成<sup>†</sup> · 朴映蓮 · 白亨협

경남대학교 이과대학 화학과

(1990. 11. 5 접수)

A Study for Oxidation Reaction of Alcohols with  
Cr(VI)-Isoquinoline Compound(II)

Jung Sung Yang<sup>†</sup>, Young Cho Park, and Hyung Chul Baek

Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 630-701

(Received November 5, 1990)

Cr(VI)화합물을 이용한 알코올의 산화반응에 대한 연구는 Corey에 의해 3,5-dimethylpyrazole-oxidation chromium trioxide가 혼탁되어 있는  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  용액에 가하여  $\text{CrO}_3$ -3,5-dimethylpyrazole인 Cr(VI)의 화합물을 만들고 여기에 여러 가지 알코올을 반응시켜 대응하는 알데히드와 케톤으로 산화시킨 바 있으며, Davis는 pyrazinium-N-oxide chlorochromate, naphthyridinium dichromate와 tripyridinium hydrochloride chlorochromate가 매우 좋은 산화제임을 보고한 바 있다. 또한 국내에서는 quinolinium dichromate, quinolinium chlorochromate, 2,6-lutidininium dichromate, phthalazinium dichromate 등을 합성하여 여러 가지 알코올의 산화반응에 적용하여 좋은 산화제임을 보고한 바 있으며, 최근 본 저자는 pyrazinium chlorochromate, dipyrazinium trichromate를 합성하여 여러 가지 알코올에 좋은 산화제 이임을 발표한 바 있다. 이러한 연구의 일환으로 본 연구는 Cr(VI)화합물인  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NHCrO}_3\text{Cl}$ 을 만들고, 이 화합물이 알릴, 일차, 이차알코올을 알데히드나 케톤으로 전환시키는 산화제로 작용하는가를 알아 보고, 또한 이미 알려져 있는 산화제들과 산화반응성을 비교해 보고자 한다<sup>1-5</sup>.

먼저  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NHCrO}_3\text{Cl}$ 의 합성은 6M-HCl 0.55 mole에  $\text{CrO}_3$  0.055 mole을 녹인 다음 10°C 정도로 온도를 낮추고 Isoquinoline 0.05 mole을 가하여 황색고체 5.31 g(40%)을 얻었다(mp: 116°C~119°C).

여기에서  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NHCrO}_3\text{Cl}$ 의 원소분석(Table 1참조)과 적외선 스펙트럼을 보면  $\nu_{\text{as}} \text{Cr}=\text{O}$ ,  $\nu_{\text{sym}} \text{Cr}=\text{O}$ ,  $\nu \text{Cr}-\text{Cl}$ 는 각각 940, 900, 440  $\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수가 일어나는 것으로 보아, 이미 보고된 문헌 중  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$ 에서  $\text{CrO}_3\text{Cl}^-$ 와 잘 일치했다. 이소퀴놀린의 방향족고리 N-H신축진동은 3450  $\text{cm}^{-1}$ , C-H신축진동은 3050  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있으며, 또한 2370  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=N-H흡수가 일어나는 것으로 보아 헤테로고리가 염으로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다<sup>6-11</sup>.

또한 알코올의 산화반응은  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NHCrO}_3\text{Cl}$ 을 알코올 1 mmol에 대해 3 mmol을 취하여  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10 ml에 분산시켜 GC로 반응의 진행여부를 조사하고 반응진행이 멈출 때를 반응종료 시간으로 정하고 그에 대응하는 표준물질과 비교해서 최대 수율치를 구하였다. 여기에서 Gas-chromatography 분석은 Hitachi 163으로 [polyethylene glycol 20 M co-

Table 1. Elemental Analysis Data of Isoquinoline Salts

| Compound                                      | Element           |                 |                 |                   |
|---|-------------------|-----------------|-----------------|-------------------|
|   | C%                | H%              | N%              | Cr%               |
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{NHCrO}_3\text{Cl}$ | 39.93<br>(40.68%) | 3.10<br>(3.03%) | 4.85<br>(5.27%) | 19.54<br>(19.06%) |

(in parenthesis; Calculated Value).

Table 2. Comparison for Oxidation Reaction of Benzyl Alcohol with Cr(VI) Compounds<sup>a</sup>

| Oxidation Reaction   | yield, % <sup>b</sup> |                 |             |              |           |
|--|-----------------------|-----------------|-------------|--------------|-----------|
|  | benzylalcohol         | cinnamylalcohol | 1-dodecanol | decylalcohol | 2-octanol |
| quinolinium dichromate   | 99%                   | 85%             | 10%         | 9%           | 80%       |
| quinolinium chlorochromate   | 98%                   | 88%             | 15%         | 9%           | 30%       |
| 2,6-lutidinium dichromate  | 90%                   | 70%             | 15%         | 18%          | 70%       |
| phthalazinium dichromate   | 90%                   | 80%             | 18%         | 19%          | 13%       |
| phthalazinium chlorochromate   | 100%                  | 85%             | 75%         | 70%          | 90%       |
| imidazolinium dichromate   | 15%                   | 10%             | 0%          | 0%           | 10%       |
| pyrazinium chlorochromate  | 63%                   | 45%             | 0%          | 0%           | 76%       |
| dipyrazinium trichromate   | 56%                   | 62%             | 0%          | 0%           | 92%       |
| (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NH) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (I) | 63%                   | 85%             | 62%         | 35%          | 60%       |
| *C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NHCrO <sub>3</sub> Cl(II)                           | 60%                   | 90%             | 65%         | 30%          | 40%       |

<sup>a</sup>alcohol(1 m mol), oxidant(3 m mol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(10 ml) were stirred at 25°C. <sup>b</sup>GC yield based on alcohol.

lumn ; 3 mm×2 m, 10% on chromsorb W-HP 100/120 mesh]와 [Carbowax 20 M column ; 3 mm×2 m, 10% on chromsorb W-HP 100/120 mesh]을 사용하였다. 운반 기체로는 N<sub>2</sub> 혹은 H<sub>2</sub>를 사용하였으며, GC 사용시 알코올의 정상끓는 점에 맞도록 모든 조건을 맞추어 사용하였다<sup>3</sup>.

위 산화반응의 결과를 고찰해 보면 알릴(벤질, 신나밀), 일차, 이차알코올을 효율적으로 알데히드나 케톤으로 전환시킴을 보였다(Table 2 참조). 그리고 Table 2에 나타낸 바와 같이 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl과 매우 유사한 성질을 가진 quinolinium dichromate, quinolinium chlorochromate와 산화반응성을 비교해 보면, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl은 quinolinium dichromate보다 알릴(벤질), 이차알코올에서는 산화반응성이 떨어졌으나 알릴(신나밀), 일차알코올에서는 산화반응성이 높아졌다. 그리고 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl은 quinolinium chlorochromate보다는 알릴(벤질) 알코올에서는 산화반응이 떨어졌으나 일차와 이차알코올에서는 산화반응성이 높아졌다. 또한 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl과 같은 성질의 물질이나, 합성과정에서 용매를 H<sub>2</sub>O로 사용하여 만든 (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 산화반응성을 비교해 보면 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl(II)는 (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(I)보다 알릴(벤질과 신나밀), 일차알코올에서는 산화반응성이 매우 유사했으나 이차알코올에서는 산화반응이 떨어졌다. 결과적으로 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl은 알릴, 일차, 이차알코올을 알데히드나 케톤으로 전환시킬 수 있는 산화제로 작용하며, 그리고 알코올의

혼합물 즉, 일차와 이차알코올, 알릴과 일차알코올에서도 산화제로 작용하리라 예측된다. 또한 대기 중에서 안정하고 알코올의 산화제로써 이용가치가 크다고 생각된다.

## 인 용 문 헌

1. E. J. Corey and G. W. J. Fleet, *Tetrahedron Lett.*, 4499(1973).
2. H. B. Davis, R. M. Sheets, W. W. Pandler and G. L. Gard, *Heterocycles*, **22**, 2029(1984).
3. S. K. Bae, D. Sc. Thesis, Yonsei University, (1986).
4. J. S. Yang, *J. Korean Chem. Soc.*, **33**, 11(1989).
5. Y. C. Park, M. Sc. Thesis, Kyung-nam University, (1989).
6. F. S. Jr. Guziec and F. A. Luzzio, *Synthesis. Commun.*, 691(1980).
7. F. S. Jr. Guziec and F. A. Luzzio, *J. Org. Chem.*, **47**, 1787(1982).
8. V. J. Beilamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules," Chapman and Hill, London, 1975, pp. 290-291.
9. R. A. Balley, S. L. Kozak, T. W. Michelsem and W. N. Hills, *Coord Chem. Rev.*, **6**, 407(1971).
10. H. H. Schmidtke and C. Garthoff, *Helv. Chem. Acta*, **50**, 1631(1967).
11. M. A. Bennett, R. J. H. Clark and A. D. J. Goodwin, *Inorg. Chem.* **6**, 125(1967).