

할로알렌들의 오존화 반응

韓仁燮<sup>†</sup> · 高誠希 · 許泰聖\*

성심여자대학 화학과

<sup>†</sup>강원대학교 자연과학대학 화학과

(1992. 2. 20 접수)

The Ozonolysis of Haloallenes

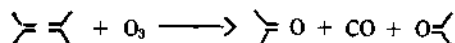
In-Sup Han<sup>†</sup>, Sung-Hee Ko, and Tae-Sung Huh\*

Department of Chemistry, Song Sim College for Women, Bucheon 150-701, Korea

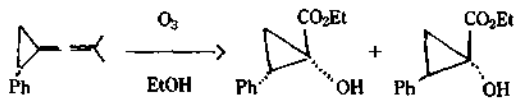
<sup>†</sup>Department of Chemistry, Kangweon National University, Chuncheon 200, Korea

(Received February 20, 1992)

오존에 의한 알렌의 산화반응은 Favorskii<sup>1</sup>에 의해 처음으로 시도되었는데 이 계열의 화합물에 대한 구조 결정에 사용되어 왔다. Kolsaker와 Teige<sup>2</sup>에 의해 비로소 이 분야의 심도있는 연구가 이루어져서 테트라메틸알렌의 오존화 반응에서 다음과 같이 한 분자의 알렌이 두 분자의 카르보닐성분과 한 분자의 CO를 생성하는 것이 주 반응 경로임을 밝혔다.



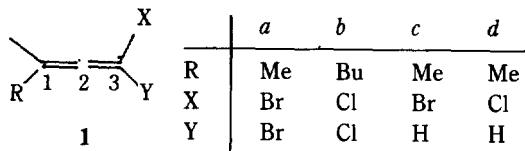
그러나 이 반응과정에서 생성되는 반응성인 중간체를 용매로 잡으려는 시도는 성공하지 못 하였다. Hartzler<sup>3</sup>는 알킬리덴시클로프로판을 에탄올속에서 오존화하여 시클로프로판카르복시산 에스테르를 얻었는데 이 사실이 알렌의 오존화 반응 중간체를 용매로 잡은 유일한 예이다.



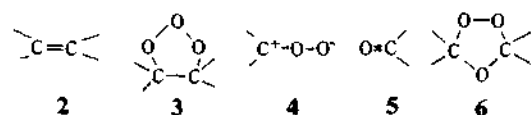
본 연구에서는 할로알렌(1a-1d)을 택하여 오존화하고 그 반응생성물과 반응성이 큰 중간체의 에탄올과의 반응생성물을 분리하고 이 결과로부터 반응 메커니즘을 추정하였다.

반응물로 좋은 이탈기를 가진 다음과 같은 할로알렌들(1a-1d)을 택하였는데 이들의 오존화반응 중간체는 반응성이 큰 용매와 잘 반응하여 안정한

생성물을 형성할 수 있기 때문이다.



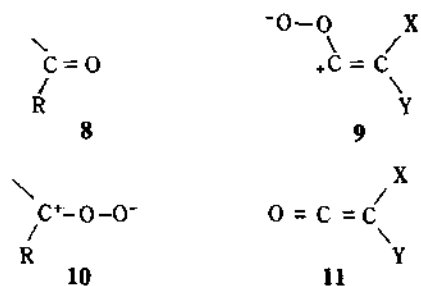
Criegee<sup>6</sup> 메커니즘에 의하면 올레핀 (2)이 오존과 작용하여 1차 오존화물(3)이 생성되고 이 중간체가 다시 분해하여 산화 카르보닐(4)과 카르보닐 성분(5)으로 분해된다. 이 두 성분이 재결합하여 정상적인 오존화물 (6)을 생성하는 것으로 알려져 있다.



할로알렌의 경우에는 한 분자내에 두 이중결합이 연이어 있는데 오존은 친전자성 시약이므로 전자를 끄는 기가 있는 <sub>2</sub>C=C<sub>3</sub>의 이중결합 보다는 <sub>1</sub>C=C<sub>2</sub>의 이중결합을 공격하여 Scheme 1에서와 같이 일차 오존화물(7)이 생성될 것으로 예측된다.

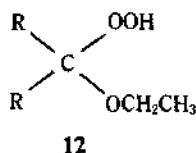
또 이 중간체 (7)가 분해될 때는 8과 9나 10과 11로 될 것이다.

K. Griesbaum 등<sup>7</sup>은 올레핀을 플리에틸렌에 흡착시켜 오존화하면 용액속에서 일어났던 여러가지 부반응을 억제할 수 있기 때문에 지금까지 얻을 수 없었던 새로운 오존화물을 얻을 수 있고 좀 더 순



수한 상태의 오존화 생성물을 얻을 수 있다는 연구결과를 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 모든 할로알렌(1a-1d)들을 폴리에틸렌에 흡착시켜 오존화하였다. 오존(O<sub>3</sub>)의 양은 당량보다 과잉으로 사용하여 -78°C에서 오존화하였다. 생성물은 반응물이 오존화 반응기에 놓인 상태에서 감압증류하여 분리하였다. 이 생성물들은 8에 해당하는 카르보닐 화합물로서 1a, 1c, 1d로부터는 아세톤이 각각 82%, 80% 및 74% 수득률로 얻어졌고 1b로부터는 2-헥산온이 90%의 수득률로 얻어졌다.

폴리에틸렌의 나머지 부분을 에테르로 추출하여 과산화물 시험 및 <sup>1</sup>H-NMR로 생성물을 조사해 보았으나 다른 생성물은 확인할 수 없었다. 따라서 이 반응들은 7과 같은 1차 오존화합물을 거쳐 8과 같은 카르보닐화합물과 9와 같은 산화 카르보닐로 갈라질 것으로 생각된다. 9와 같은 산화 카르보닐은 불안정하기 때문에 재결합하여 오존화물을 형성하지 못하고 분해되는 것으로 생각된다. 10과 같은 중간체가 생성되었을 때는 반응성이 큰 용매에 의해 잡은 연구결과가 보고된 바 있다<sup>8</sup>. 그러나 1a를 무수 에탄올에 용해하고 -79°C에서 오존화한 후 <sup>1</sup>H-NMR로 조사해 본 결과 아세톤 이외의 다른 생성물은 얻지 못하였다. 만일 10와 같은 산화 카르보닐이 생겼다면 에탄올과 작용하여 α-에톡시알킬히드로 과산화물(12)을 생성했을 것이다.



이런 과산화물(12)이 생성되지 않았다는 것은 7이 8과 9로 분해됨을 입증해 준다.

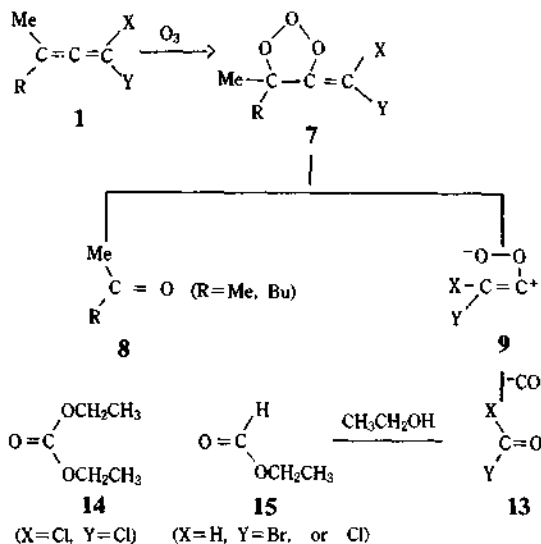
1b의 에탄올 속에서의 오존화반응에서는 탄산

다에틸(14)을 그리고 1c와 1d에서는 포름산에틸(15)을 분리할 수 있었다. 이 사실은 테트라메틸알렌의 오존화 반응<sup>2</sup>에서와 같이 9가 일산화탄소(CO)와 13로 분해한 후 13이 다시 에탄올과 반응하기 때문이라고 생각된다.

13의 안정성에 따라 치환생성물 14와 15의 수득률이 달라진다. 일반적으로 염화 아실유도체가 브롬화 아실유도체 보다는 안정하기 때문에 1a로부터 얻어지는 중간체인 브롬화 카르보닐(COBr<sub>2</sub>)은 불안정하여 에탄올과 반응하기 전에 분해되므로 치환생성물을 형성하지 못하고 1b로부터 얻어지는 보다 안정한 염화 카르보닐(포스겐, COCl<sub>2</sub>)인 경우에만 21%의 수득률로 치환생성물을 형성한다. 염화 포르밀(X=H, Y=C)인 경우에도 브롬화 포르밀(X=H, Y=Br)보다는 안정하여 각각 78%와 52%의 수득률로 치환생성물을 형성한다.

이상과 같은 결과로부터 할로알렌(1)이 오존화되면 우선 7이 생성되고 곧 8과 9를 거쳐 9가 일산화탄소(CO)와 13으로 갈라지는 Scheme 1과 같은 반응경로를 가정할 수 있다.

반응물인 디할로알렌 1a와 1b는 S. R. Landor<sup>4</sup>에 의해 알려진 방법에 의해 합성하였고 브로모알렌 1c도 S. R. Landor<sup>5</sup>가 보고한 방법에 의해 합성하였다. 클로로알렌 1d도 같은 방법으로 합성하였다. bp. 34°C/20 mm; <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>2</sub>/TMS) δ1.81(s, 3H),



Scheme 1

1.82(s, 3H), 5.89(m, 1H); IR(KBr/Film) 1950~1960  $\text{cm}^{-1}$ .

**1,1-디브로모-3-메틸-1,2-부타디엔(1a)의 오존화반응.** 2.26 g(0.01몰)의 1a를 50 g의 폴리에틸렌에 흡착시킨다. 폴리에틸렌에 흡착시킨 반응물을  $-78^{\circ}\text{C}$ 로 냉각한 후  $\text{O}_3/\text{O}_2$  혼합기체(0.02몰  $\text{O}_3/\text{hr}$ )로 1시간동안 반응시킨다. 반응을 중지하고 소량의 폴리에틸렌을 취하여  $\text{CDCl}_3$ 로 추출하여  $^1\text{H-NMR}$ 로 반응의 진행 여부를 확인한다. 반응이 완결되면 10분동안 질소기체를 통과시켜 실온까지 서서히 온도를 올려준다. 오존화반응기에 놓인 상태로 반응혼합물을 실온, 10 torr에서 감압증류한다.  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$  및  $-78^{\circ}\text{C}$ 의 세 트랩을 사용하여  $-78^{\circ}\text{C}$ 의 트랩으로부터 아세톤 0.43 g(수득률 82%)을 얻는다.  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})$   $\delta$ 2.18(s, 6H); GC/MS  $m/e$ (%) 58(23)  $\text{M}^+$ , 43(100)  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ .

**1,1-디클로로-3-메틸-1,2-헵타디엔(1b)의 오존화반응.** 1.8 g(0.01몰)의 반응물 1b를 50 g의 폴리에틸렌에 흡착시켜 오존화한다. 반응혼합물을 앞의 방법에 따라 실온,  $10^{-3}$  torr에서 증류한다.  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$  및  $-78^{\circ}\text{C}$ 의 세 트랩 중  $-30^{\circ}\text{C}$ 의 트랩에서 2-핵산은 0.9 g(수득률 90%)을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})$   $\delta$ 0.95(t, 3H), 1.12-1.72(m, 4H), 2.15(s, 3H), 2.41(t, 2H); IR(KBr/Film) 1725  $\text{cm}^{-1}$ .

3.6 g(0.02몰)의 1b를 20 ml의 무수 에탄올에 녹이고  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 약 1시간동안 오존화한다. 혼합물을 분별증류하여 bp.  $120^{\circ}\text{C}$ ; 탄산 디에틸 0.49 g(0.0042 몰, 수득률 21%)을 얻는다.  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})$ ,  $\delta$ 0.95(t, 3H), 1.12~1.73(m, 4H), 1.15(s, 3H), 2.41(t, 2H); IR(KBr/Film) 1725  $\text{cm}^{-1}$ .

3.6 g(0.02몰)의 1b를 20 ml의 무수 에탄올에 녹이고  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 약 1시간동안 오존화한다. 혼합물을 분별증류하여 bp.  $120^{\circ}\text{C}$ ; 탄산 디에틸 0.49 g(0.0042 몰, 수득률 21%)을 얻는다.  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})$ ,  $\delta$ 4.18(q, 4H), 1.30(t, 6H); IR(KBr/Film) 1735  $\text{cm}^{-1}$ .

**1-브로모-3-메틸-1,2-부타디엔(1c)의 오존화반응.** 1.42 g(0.01몰)의 1c를 폴리에틸렌에 흡착시켜 1a와

같은 방법으로 반응혼합물을 실온, 10 torr에서 감압증류하여  $-78^{\circ}\text{C}$ 의 트랩에서 아세톤 0.40 g(수득률 80%)을 얻었다. 이 화합물의  $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 표준물질의 스펙트럼과 잘 일치하였다.

2.82 g(0.02몰) 1c를 20 ml의 무수 에탄올에 용해하고  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간동안 오존화한다. 혼합물을 분별증류하여 bp.  $55\sim 56^{\circ}\text{C}$ 에서 아세톤과의 혼합상태인 포름산에틸 1.10 g(0.01몰, 수득률 52%)을 얻었다. 수득물은  $^1\text{H-NMR}$  피크의 면적비로부터 구하였다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})$   $\delta$ 1.29(t, 3H), 4.21(q, 2H), 8.00(s, 1H).

**1-클로로-3-메틸-1,2-부타디엔(1d)의 오존화반응.** 1.03 g(0.01몰)의 5d를 폴리에틸렌에 흡착시켜 1a와 같은 방법으로 오존화한다. 반응혼합물을 실온, 10 torr에서 감압증류하여  $-78^{\circ}\text{C}$ 의 트랩에서 아세톤 0.37 g(수득률 74%)을 얻는다. 이 물질의  $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 표준물질의 스펙트럼과 잘 일치하였다.

2.06 g(0.02몰)의 1d를 20 ml의 무수 에탄올에 용해하고  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 약 1시간동안 오존화한다. 1c에서와 같이 혼합물을 분별증류하여 포름산에틸 1.62 g(0.015몰, 수득률 78%)을 얻었다.

## 인 용 문 헌

1. A. E. Favorskii and M. D. Bone, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **14**, 499 (1937).
2. P. Kolsacker and B. Teige, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 1202 (1970).
3. H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4990 (1961).
4. S. R. Landor, A. N. Patel, P. W. Whiter, and P. M. Greaves, *J. Chem. Soc. (C)*, 1223 (1966).
5. P. M. Greaves, M. Kalli, P. D. Landor, and S. R. Landor, *J. Chem. Soc. (C)*, 668 (1971).
6. R. Criegee, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 583 (1953).
7. (a) K. Griesbaum, W. Volpp, and R. Greinert, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5309 (1985); (b) K. Griebaum, W. Volpp, R. Greinert, H. J. Greunig, J. Schmid, and H. Henke, *J. Org. Chem.*, **54**, 383 (1989).
8. P. S. Bailey and Y. G. Chang, *J. Org. Chem.*, **27**, 1192 (1962).