

p-Quinolols 및 *p*-Quinol Ethers의 산촉매 자리옮김

鄭鉉順 · 成辰鉉 · 白英淑*

경희대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 7. 7 접수)

Acid-Catalyzed Rearrangement of *p*-Quinolols and *p*-Quinol Ethers

Hyun Soon Chong, Jin Hyun Seong, and Young-Sook Paik*

Department of Chemistry, Kyung Hee University, Suwon 449-701, Korea

(Received July 7, 1993)

요 약. Cyclohexadienone계에서 산촉매로 인해 얻어지는 카르보양이온에 불포화 치환체인 비닐기가 자리옮김하는 이동용이도를 에틸기의 자리옮김과 비교하였다. 먼저 화합물 4-ethyl-4-hydroxycyclohexa-2,5-dienone **1**, 4-hydroxy-4-vinylcyclohexa-2,5-dienone **2**, 4-ethyl-4-methoxycyclohexa-2,5-dienone **3** 및 4-methoxy-4-vinylcyclohexa-2,5-dienone **4**를 합성한 다음 다양한 농도의 황산수용액에서 자리옮김을 비교하였다. 산촉매 존재하에 각각의 화합물 **1**, **2**, **3**, **4**는 에틸기(또는 비닐기)가 히드록시기(또는 메톡시기)에 우선하여 1,2-자리옮김하였으며, 그 이유는 전이상태에서 산소의 고립전자쌍이 C-4에 생기게 되는 양전하를 안정화시켜 주기 때문으로 생각된다. 화합물 **1**과 **2** 및 화합물 **3**과 **4**가 황산수용액에서 자리옮김하는 반응속도에서 알 수 있는 바와 같이, 이동원자단을 제외한 다른 조건은 모두 같은 환경에서의 자리옮김속도를 비교하였을 경우, 비닐기의 자리옮김이 에틸기의 자리옮김보다 훨씬 빠르게 일어났다. 비닐기가 에틸기의 자리옮김보다 빠르게 진행되는 이유는 전이상태에서 비닐기의 이동중심 탄소가 양이온으로 억제공될 수 있는 π -전자를 가지기 때문으로 생각된다. 산촉매 자리옮김속도에 대하여는 이동원자단의 내재성질이 가장 중요한 역할을 하나, 히드록시 및 메톡시기와 같은 남아 있는 기에 의해서도 영향을 받음을 확인할 수 있었다.

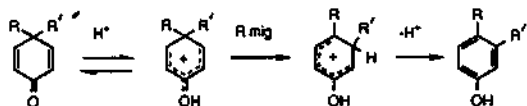
ABSTRACT. 4-Ethyl-4-hydroxycyclohexa-2,5-dienone **1**, 4-hydroxy-4-vinylcyclohexa-2,5-dienone **2**, 4-ethyl-4-methoxycyclohexa-2,5-dienone **3** and 4-methoxy-4-vinylcyclohexa-2,5-dienone **4** were synthesized in order to assess the effect of carbon hybridization in the migrating group. Compounds **1**, **2**, **3**, **4** were treated with various concentrations of aqueous sulfuric acid, and the product and the rate of rearrangement were determined. These compounds exclusively underwent usual dienone-phenol rearrangement with ethyl (or vinyl) group migration. The fact that ethyl (or vinyl) group is migrating and hydroxy (or methoxy) group is remaining can be rationalized with the stabilization of positive charge at C-4 by the lone pair electrons of oxygen in the transition state. When the rate of migration of compound **1** was compared with that of compound **2** in 23.8% aqueous sulfuric acid, vinyl group rearranged 67 times faster than ethyl group. For the reactions of compound **3** and **4**, in 24.5% aqueous sulfuric acid, vinyl group rearranged 404 times faster than ethyl group. These large migratory aptitudes for the vinyl group relative to ethyl group can be explained by the readily polarizable π -electrons of the vinyl migrating group, which can stabilize the transition state by the back-donation of π -electrons. In addition to the intrinsic properties of the migrating groups, the migratory aptitudes were also influenced by the remaining groups, *i.e.*, hydroxy and methoxy groups.

서 론

카르보양이온 중심으로 이동원자단(migrating

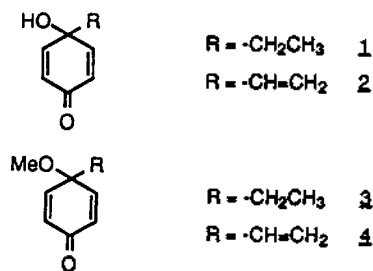
group)이 1,2-자리옮김하는 반응은 유기화학반응에서 중요한 주제 중의 하나로 많은 연구가 진행되어

왔다¹⁻⁵. 이동원자단의 자리옮김은 전이상태에서 양이온이 얼마나 안정화될 수 있는지에 따라 주로 결정되나, 그 외에 용매 등의 조건을 바꾸어 주변 상대적 이동용이도가 극적으로 달라지는 경우도 흔하므로 그 값을 예측할 수 없는 경우가 많다⁶. 각 이동원자단의 일반적인 내재성질(intrinsic property)을 좀 더 잘 이해하기 위하여 많은 종류의 모형이 연구되었는데, pinacol-pinacolone 자리옮김, dienone-phenol 자리옮김 등이 그 예이다¹⁻⁵. 특히 dienone-phenol 자리옮김은 생성물로 진행되는 추진력이 방향족화(aromatization) 이어서 안정한 화합물이 정량적으로 얻어지고, 두 이동원자단이 같은 입체환경(steric environment)에서 경쟁적으로 이동하므로 입체효과가 최소화되고, 자리옮김이 속도결정단계이자 비가역 과정이라는 장점이 있다⁷. 산촉매 존재하의 dienone-phenol 자리옮김 메카니즘은 다음과 같다고 알려져 있다.



Dienone-phenol 자리옮김에서 이동원자단 R,R'가 모두 메틸기인 4,4-dimethylcyclohexadienone과 R,R'가 각각 메틸기 및 에틸기인 4-ethyl-4-methylcyclohexadienone의 자리옮김을 비교하였을 때, 에틸기가 메틸기보다 약 50배 빠르게 양이온 중심으로 1,2-자리옮김하는 것으로 보고되었다^{8,9}. 반면에 두 개의 이동 가능한 원자단 R,R'가 각각 메틸기 및 전자 끄는기로 알려진 에톡시카르보닐기(-CO₂Et)인 경우에는 산촉매 조건에서 의외로 에톡시카르보닐기(-CO₂Et)가 메틸기보다 빠르게 양이온 중심으로 1,2-자리옮김한다고 발표되었다. 카르보닐탄소는 부분적 양전하를 가지므로 양이온 중심으로의 자리옮김이 불리한 것으로 예상되나 실제로는 메틸기보다 약 14배 빠른 속도로 이동하였다⁸. 이것은 이동원자단인 카르보닐기의 π-전자밀도가 전이상태에서 양이온 중심으로 역제공(back-donation)되기 때문이라고 추정된다. 그러나 방향족 화합물을 제외하면, sp² 및 sp 혼성탄소를 가지는 이동원자단이 이동원점에서 양이온 중심으로 자리옮김하는 이동용이도에 미치는 영향에 대해서는 몇몇 단편적인 보고¹⁰ 이외에는

아직 체계적으로 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 탄소원자의 혼성케도함수가 이동용이도에 미치는 영향을 체계적으로 알아보기 위한 시도로서 sp² 혼성탄소를 가지는 가장 단순한 구조인 vinyl기(-CH=CH₂)의 이동용이도를 sp³ 혼성탄소를 가지는 에틸기(-CH₂CH₃)와 비교하였는데, vinyl기의 경우 이동하는 탄소가 양이온 중심으로 역제공될 수 있는 π-전자를 가지므로 알킬기보다 훨씬 빠르게 자리옮김할 것으로 추정되었다. 본 연구에서는 산촉매 자리옮김 system으로서 p-quinol 및 p-quinol ether계를 선정하여 화합물 1, 2, 3, 4를 합성한 후, 에틸기 및 비닐기의 자리옮김을 서로 비교하였다.



p-Quinol 및 p-quinol ether계의 산촉매 자리옮김에서 히드록시기 또는 메톡시기는 이동기로 작용하기 보다는 남아 있는 기(remaining group)로서 전이상태에서 생기게되는 양전하를 안정화시켜 주는 역할이 기대되므로, 에틸기 또는 비닐기의 자리옮김을 더욱 빠르게 진행시킬 것으로 예상되었다. 화합물 1, 2, 3, 4로부터 산촉매 존재하에 얻은 각각의 자리옮김 생성물은 다른 방법으로 합성한 authentic sample과 비교하여 확인하였다.

실 험

IR 스펙트럼은 Nicolet MX-S FT-IR spectrometer로, ¹H-NMR 스펙트럼은 Varian T-60A 및 Jeol PMX-60 SI spectrometer로부터 얻었고, UV/VIS 스펙트럼은 Perkin-Elmer Lambda-5 spectrometer를 사용하여 얻었다. 녹는점은 Mel-Temp 기기로 측정하였으며 보정은 하지 않았다.

TLC용 흡착제는 Merck사 제품인 Kiesel gel 60 F₂₅₄를 사용하였고 관크로마토그래피용 흡착제는 Merck사 제품인 Kiesel gel 60(230~270 mesh ASTM)을 사용하였다. THF와 ethyl ether는 benzo-

phenone, sodium 금속과 함께 환류 후 증류하여 사용하였다. 그밖의 시약과 유기용매는 1급 시약을 정제하지 않고 사용하였다.

반응속도를 측정하기 위해서는 원하는 농도의 3 ml 황산수용액을 1 cm cell에 넣고 25°C로 한 후, 5 μ l의 0.1 M *p*-quinol의 에탄올 용액 또는 0.1 M *p*-quinol ether의 에탄올 용액을 가하고 완전히 섞은 다음 특정과장에서 시간에 따른 흡광도의 증가 또는 감소를 기록하였다.

4-Ethyl-4-hydroxycyclohexa-2,5-dienone(1) 및 4-Hydroxy-4-vinylcyclohexa-2,5-dienone(2)의 합성.

p-Benzoquinone(0.541 g, 5 mmol)을 무수 에테르에 녹인 용액에 0°C, 질소환경하에서 TMSCN(1.1 eq, 0.74 ml)과 triphenylphosphine(0.01 eq, 13 mg)을 가하고 10분간 교반하였다. 생성된 silyloxynitrile은 정제하지 않고 바로 2 ml의 3 M ethylmagnesium bromide를 가해 2시간 동안 반응시킨 후 포화 NH₄Cl 수용액을 가하였다. 반응액을 에틸에테르로 희석하여 여과한 다음 감압하에서 농축하고 잔유물에 15 ml THF-H₂O(10:1) 혼합용액을 가하여 희석시킨 후, AgF(0.507 g, 5 mmol)를 가하고 실온에서 2.5시간 동안 교반하였다. TLC로 종결을 확인한 다음, 반응물에 에틸에테르를 가하여 여과하여 얻은 유기층을 물 및 NaCl 포화수용액으로 씻어준 후 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 감압 농축하여 용매를 제거하고 5:95 ethyl acetate-petroleum ether를 용리액으로 사용하여 silica gel 관크로마토그래피로 분리하여 0.38 g(수득률 56%)의 생성물을 얻었다. 유사한 정제물은 5:95 ethyl acetate-petroleum ether 혼합용매에서 재결정시켜 0.3 g의 흰색 고체인 화합물 1을 얻었다.

R_f 0.29(silica gel, 5:95 ethyl acetate-petroleum ether); mp. 49~52°C; UV λ_{max} 231 nm(H₂O, log ϵ =4.0); ¹H-NMR(CDCl₃) δ 0.85(t, 3H, *J*=7 Hz, CH₃), 1.86(q, 2H, *J*=7 Hz, CH₂), 6.38(d, 2H, *J*=10 Hz, C_{(2),(6)}-H), 6.80(d, 2H, *J*=10 Hz, C_{(3),(5)}-H); IR(neat) 3380(br, -OH), 1650, 1610 cm⁻¹.

화합물 2는 *p*-benzoquinone(0.541 g, 5 mmol), TMSCN(1.1 eq, 0.74 ml), triphenylphosphine(0.01 eq, 13 mg), 1 M vinylmagnesium bromide(1.2 eq, 6 ml)를 사용하여 위와 같은 방법으로 합성하였다.

반응물은 5:95 ethyl acetate-petroleum ether를 사용하여 silica gel 관크로마토그래피로 분리하여 0.41 g(수득률 60%)의 생성물을 얻었다. 유사한 정제물은 5:95 ethyl acetate-petroleum ether 혼합용매에서 재결정시켜 흰색 고체인 화합물 2를 얻었다. *R_f* 0.27(silica gel, 5:95 ethyl acetate-petroleum ether); mp. 55~56°C; UV λ_{max} 228 nm(H₂O, log ϵ =4.4); ¹H-NMR(CDCl₃) δ 4.57(br.s, 1H, OH), 5.10~5.87(m, 3H, vinyl), 6.07(d, 2H, *J*=10 Hz, C_{(2),(6)}-H), 6.80(d, 2H, *J*=10 Hz, C_{(3),(5)}-H); IR(neat) 3379(st-rong and broad, -OH), 1691, 1668, 1624 cm⁻¹.

4-Ethyl-4-methoxycyclohexa-2,5-dienone(3) 및 4-Methoxy-4-vinylcyclohexa-2,5-dienone(4)의 합성.

DMSO 2 ml에 powdered KOH(4 eq, 224 mg)를 가하고 마개를 막은 다음 5분간 교반하였다. 반응용기를 냉수욕조(15°C)에 옮겨서 MeI(125 μ l, 2 mmol)를 가한 다음 화합물 2(136 mg, 1 mmol)을 1 ml의 DMSO에 녹인 용액을 조금씩 가하면서 5분간 교반하였다. 얼음물에 반응액을 가하고 CH₂Cl₂로 추출한 유기층을 물로 씻은 다음 MgSO₄로 건조시켰다. 여과액을 감압 농축하여 용매를 제거한 후 5:95 ethyl acetate-petroleum ether 용리액을 사용하여 silica gel 관크로마토그래피로 분리하여 125 mg(수득률 83%)의 생성물 4를 oil 형태로 얻었다. *R_f* 0.28(silica gel, 5:95 ethyl acetate-petroleum ether); UV λ_{max} 229 nm(H₂O, log ϵ =4.0); ¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.28(s, 3H, OCH₃), 5.07~5.97(m, 3H, vinyl), 6.30(d, 2H, *J*=10 Hz, C_{(2),(6)}-H), 6.70(d, 2H, *J*=10 Hz, C_{(3),(5)}-H); IR(CCl₄) 1685, 1672, 1639, 1606 cm⁻¹.

생성물 3은 위와 같은 방법으로 합성하여 silica gel 관크로마토그래피로 분리하여 oil 형태의 정제물을 얻었다. *R_f* 0.29(silica gel, 1:9 ether-petroleum ether); UV λ_{max} 230 nm(H₂O, log ϵ =4.1); ¹H-NMR(CDCl₃) δ 0.85(t, 3H, *J*=7 Hz, CH₃), 1.80(q, 2H, *J*=7 Hz, CH₂), 3.24(s, 3H, OCH₃), 6.38(d, 2H, *J*=10 Hz, C_{(2),(6)}-H), 6.77(d, 2H, *J*=10 Hz, C_{(3),(5)}-H); IR(CCl₄) 1683, 1670, 1637, 1608 cm⁻¹.

산축매 자리옮김반응 및 Authentic comparison sample의 합성. 화합물 4(200 mg)를 1 ml의 에탄올에 녹인 후 200 ml의 9.8% 황산수용액에 가하고 2시간 동안 교반하였다. 반응물을 CH₂Cl₂로 추출한

다음 NaHCO₃ 및 H₂O로 씻어주고 MgSO₄로 건조시킨 여과액을 감압 농축한 결과 4-methoxy-3-vinylphenol만이 생성물로 얻어졌다. ¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.77(s, 3H, OCH₃), 5.10~5.77(m, 3H, vinyl), 6.67~7.03(m, 4H, ar-H's, OH). 자리옮김 생성물을 authentic sample과 비교하기 위하여 다음과 같은 실험을 행하였다.

화합물 4의 자리옮김 생성물인 4-methoxy-3-vinylphenol(65 mg)과 10 mg의 5% Pd/C를 50 ml의 에테르에 가한 다음 H₂ 1기압하에서 12시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응물을 여과한 후 감압 농축시켰을 때 얻은 45 mg(68%)의 3-ethyl-4-methoxyphenol은 화합물 3의 자리옮김 생성물과 동일한 NMR spectrum을 보여주었다. ¹H-NMR(CDCl₃) δ 1.14(t, 3H, J=7 Hz, CH₃), 2.57(q, 2H, J=7 Hz, CH₂), 3.75(s, 3H, OCH₃), 6.64(br.s, 3H, ar-H's).

수소화시킨 화합물 4의 자리옮김 생성물을 아래와 같은 방법으로 메틸화시킨 다음 authentic sample과 비교하였다. DMSO 2 ml에 powdered KOH(4 eq, 224 mg)를 가하고 마개를 막고 5분간 교반하였다. 여기에 37 μl(2 eq)의 MeI를 가하고, 0.5 ml의 DMSO에 녹인 수소화시킨 화합물 4의 자리옮김 생성물(45 mg, 0.3 mmol)을 넣어진 다음 5분간 교반하였다. 반응물을 물로 희석시킨 다음 CH₂Cl₂로 추출하여 물로 씻고 MgSO₄로 건조시킨 다음 여과액을 감압 농축시켰을 때 얻은 생성물(38 mg, 77%)의 NMR 스펙트럼은, 다음의 방법으로 합성한 authentic sample(1,4-dimethoxy-2-ethylbenzene)과 동일하였다.

Authentic sample인 1,4-dimethoxy-2-ethylbenzene은 다음과 같은 방법으로 합성하였다. p-Dimethoxybenzene(19.3 g, 0.14 mol)이 들어있는 25 ml의 acetyl chloride 용액에 -10°C에서 anhydrous AlCl₃(23.0 g, 0.37 mol)를 조금씩 가해준 다음, 4시간 동안 교반하였다. 얼음 150 g에 15 ml의 conc-HCl이 들어있는 용액을 상기 반응물에 가하여 교반한 후(overnight), 물층을 CHCl₃로 추출하였다. 유기층을 물로 씻고 MgSO₄로 건조시킨 다음 감압증류(75°C, 1.5 mmHg)시켜 무색의 액체인 2,5-dimethoxyacetophenone을 얻었다(수득률 63%), ¹H-NMR(CDCl₃) δ 2.58(s, 3H, COCH₃), 3.72(s, 3H, OCH₃), 3.80(s, 3H, OCH₃), 6.85~7.33(m, 3H, ar-H's). 에탄올 80 ml에 상기 2,5-

dimethoxyacetophenone(9.1 g, 0.05 mol)을 녹인 다음 약간 흐려질 때까지 물을 가하고 다시 에탄올을 용액이 맑아질 때까지 한 방울씩 가했다. 여기에 semicarbazide(8.0 g, 0.11 mol)와 sodium acetate(12 g, 0.21 mol)을 가하여서 얻은 백색 분말을 여과하여 건조시켰다. 백색 분말인 semicarbazone(4.2 g, 18 mmol)을 powdered KOH(20.2 g, 36 mmol)와 섞어 한 시간 동안 가열하였더니 액체로 바뀌었다. 냉각시킨 다음 에테르로 추출하여 마무리 작업을 한 후, 무색의 액체인 1,4-dimethoxy-2-ethylbenzene(1.367 g)을 얻었다. ¹H-NMR(CDCl₃) δ 1.18(t, 3H, J=7 Hz, CH₃), 2.62(q, 2H, J=7 Hz, CH₂), 3.72(s, 3H, OCH₃), 3.75(s, 3H, OCH₃), 6.68(br.s, 3H, ar-H's).

결과 및 고찰

4-Hydroxy-4-methylcyclohexadienone 및 4-methoxy-4-methylcyclohexadienone이 다양한 종류의 산촉매 존재하에 메틸기가 1,2-자리옮김하는 것은 문헌에 많이 보고되어 있다¹¹⁻¹⁵. Cyclohexadienone계에서는 산촉매 존재하에 두 개의 이동 가능한기가 같은 환경에 있으므로 서로 경쟁적으로 이동할 수 있으나, 메틸기만 이동하고 히드록시기(또는 메톡시기)는 그 자리에 머물렀다. 본 연구에서는 R group으로 에틸기 및 비닐기를 각각 가지는 p-quinolols인 4-hydroxy-4-R-cyclohexadienone 1, 2와 p-quinol ethers인 4-methoxy-4-R-cyclohexadienone 3, 4를 합성한 다음, 각 화합물에서의 에틸기 및 비닐기의 1,2-자리옮김을 다양한 농도의 황산수용액에서 관찰하였다. 이 경우에도 에틸기(또는 비닐기)는 이동된 자단이 되고, 히드록시기(또는 메톡시기)는 이동하지 않고 남아 전이상태에서 생기게 되는 양전하를 안정화시켜 줄 것으로 기대되었다. 비닐기의 이동속도는, 비닐기의 이동중심탄소가 양전하 중심에 연계공할 수 있는 n-전자를 가지고 있기 때문에, 같은 조건에서의 알킬기의 이동속도보다 훨씬 빠를 것으로 기대되었다.

화합물 1, 2, 3, 4,는 다음과 같은 방법으로 합성하였다¹⁶. 출발물질인 파라벤조퀴논을 트리페닐포스핀(triphenylphosphine) 존재하에 trimethylsilyl cyanide(TMSCN)와 반응시켜 한쪽 카르보닐기만 보

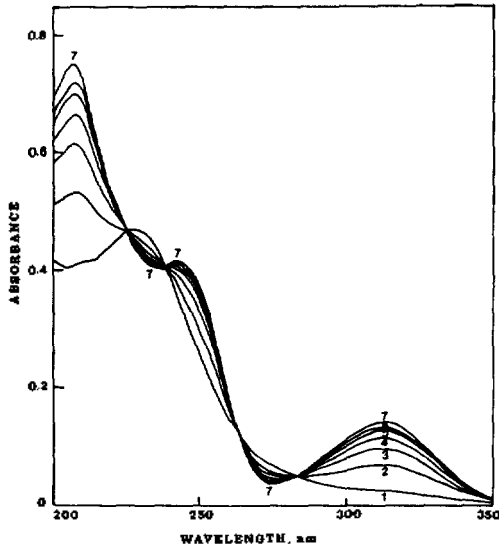
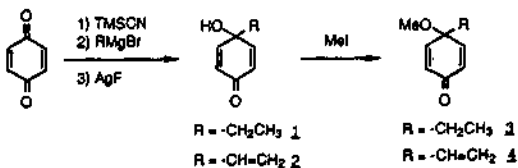


Fig. 1. UV spectra for the rearrangement of 4-methoxy-4-vinylcyclohexadienone 4 ($3.3 \times 10^{-5} M$) in 14.7 % aqueous sulfuric acid at 25°C: (1) 10 sec, (2) 2 min, (3) 4 min, (4) 6 min, (5) 8 min, (6) 10 min, (7) 18 min.

호하고, ethylmagnesium bromide 및 vinylmagnesium bromide를 각각 가한 다음, 보호원자단을 떼어내어 화합물 1, 2를 얻었다. 화합물 3, 4는 화합물 1, 2를 각각 메틸화시켜 얻었다.



산촉매 존재하에 화합물 1, 2, 3, 4가 자리옮김한 생성물을 다른 방법으로 합성한 authentic sample과 비교함으로써, 에틸기(또는 비닐기)가 1,2-자리옮김하고 히드록시기(또는 메톡시기)는 남아 있음을 확인하였다. 예를 들어 methoxy vinyl dienone 4의 자리옮김 생성물을 확인하기 위하여, 화합물 4를 상온의 9.8% 황산수용액에서 2시간 동안 반응시킨 후 수소화 및 메틸화 반응을 시켜 NMR 스펙트럼을 얻었다. 이것을 다른 방법으로 합성한 authentic sample의 NMR 스펙트럼과 비교하여 보았을 때, 완전히 일치하였으므로 비닐기가 1,2-자리옮김하고 메톡시기는 남아 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 1은 methoxy vinyl dienone 4의 산촉매 자

Table 1. Kinetic data for the rearrangement of compounds 1, 2, 3, 4 in aqueous sulfuric acid at 25°C

Compound	Acid (wt%)	$-H_0$	K_{obs} (s^{-1})
1	14.7	0.70	2.22×10^{-1}
	18.9	0.98	5.03×10^{-1}
	23.8	1.33	1.02×10^{-1}
	29.3	1.68	2.22×10^{-1}
	34.1	2.00	5.22×10^{-1}
2	9.6	0.32	5.25×10^{-3}
	14.7	0.70	1.25×10^{-2}
	18.9	0.98	3.04×10^{-2}
	23.8	1.33	6.89×10^{-2}
3	24.5	1.37	6.46×10^{-5}
	29.4	1.69	1.78×10^{-4}
	33.9	1.98	4.54×10^{-4}
	35.7	2.10	6.20×10^{-4}
	43.8	2.75	3.32×10^{-3}
4	9.8	0.34	1.48×10^{-3}
	14.7	0.70	3.91×10^{-3}
	19.6	1.03	1.01×10^{-2}
	24.5	1.37	2.61×10^{-2}
	29.4	1.69	6.05×10^{-2}

리옮김 예로서, 14.7% 황산수용액에서 비닐기가 자리옮김하는 UV 스펙트라를 보여주고 있다. 화합물 4의 λ_{max} 는 229 nm로서 14.7% 황산수용액에서 시간에 따라 229 nm의 흡광도가 감소하면서, 313, 243, 207 nm에서 흡광도가 증가하였으며, 등흡광점이 282, 264, 238, 225 nm에 나타났다. 화합물 4의 자리옮김속도 상수(K_{obs})를 얻기 위하여, 다양한 농도의 황산수용액에서 시간에 따른 흡광도의 증가를 313 nm에서 조사한 결과 유사일차반응속도를 관찰할 수 있었다. 화합물 1, 2, 3의 경우에도 화합물 4의 측정방법과 같은 방법으로 다양한 농도의 황산수용액에서 특정파장의 흡광도가 증가 또는 감소하는 것을 관찰하여, 각각의 자리옮김속도 상수(K_{obs})를 얻어서 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 산의 농도($-H_0$)¹⁷에 따른 화합물 1, 2, 3, 4의 자리옮김속도 상수(K_{obs})를 Fig. 2에 나타내었는데, 화합물 1, 2, 3, 4의 기울기는 각각 1.02, 1.13, 1.24, 1.20으로 A-1 mechanism과 일치하였다. 산촉매 자리옮김 반응은 hydroxy vinyl dienone 2가 가장 빨랐고, 다음으로 methoxy vinyl dienone 4, hydroxy ethyl dienone 1,

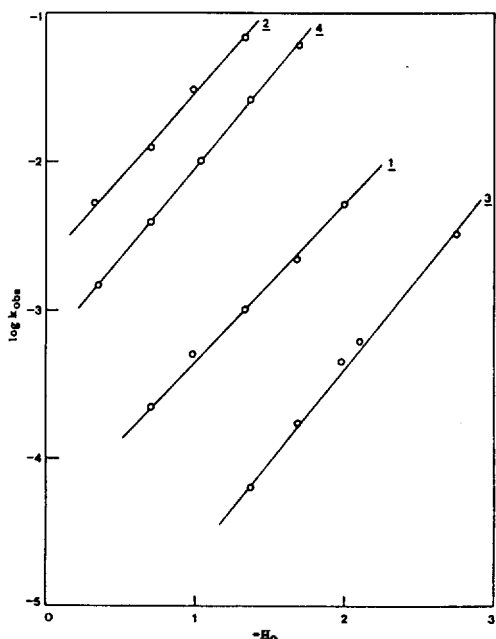


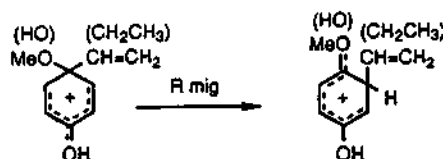
Fig. 2. Plot of $\log k_{obs}$ against H_0 for the rearrangement of 4-ethyl-4-hydroxycyclohexadienone 1, 4-hydroxy-4-vinylcyclohexadienone 2, 4-ethyl-4-methoxycyclohexadienone 3 and 4-methoxy-4-vinylcyclohexadienone 4 in aqueous sulfuric acid.

methoxy ethyl dienone 3의 순서로서, 남아 있는 기에 관계없이 비닐기의 자리옮김이 에틸기의 자리옮김보다 빠르게 진행되었다. 또한 남아 있는 기인 히드록시기와 메톡시기도 이동원자단의 자리옮김속도에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

Table 1과 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 이동원자단을 제외한, 다른 조건은 모두 같은 환경에서의 자리옮김속도를 비교할 때 비닐기의 자리옮김이 에틸기의 자리옮김보다 훨씬 빠르게 일어났다. 먼저 23.8% 황산수용액($H_0 = -1.33$)에서의 hydroxy ethyl dienone 1과 hydroxy vinyl dienone 2의 자리옮김속도 상수를 비교하여 보면, 1의 경우는 $1.02 \times 10^{-3} s^{-1}$ 이고, 2의 경우는 $6.89 \times 10^{-2} s^{-1}$ 이었다. 그러므로 이동원자단을 제외한, 다른 조건은 모두 같은 환경에서의 자리옮김속도를 비교할 때 에틸기에 대한 비닐기의 상대적 이동용이도는 67로서, 비닐기가 에틸기보다 빠르게 자리옮김하는 것을 알 수 있었다. 비닐기가 에틸기의 자리옮김보다 빠르게 진행되는 이유는 전이상태에서 비닐기의 이동중심 탄소가 양

전하 중심으로 역제공할 수 있는 π -전자를 가지기 때문으로 설명할 수 있다. 마찬가지로 24.5% 황산수용액($H_0 = -0.37$)에서의 methoxy ethyl dienone 3과 methoxy vinyl dienone 4의 자리옮김속도 상수를 비교하여 보면, 3의 경우는 $6.46 \times 10^{-5} s^{-1}$ 이고, 4의 경우는 $2.61 \times 10^{-2} s^{-1}$ 이었다. 메톡시기가 남아 있는 기인 경우에도 비닐기의 자리옮김이 에틸기의 자리옮김보다 훨씬 빠르게 일어났는데, 이동원자단을 제외한 다른 조건은 모두 같은 환경에서, 에틸기에 대한 비닐기의 상대적 이동용이도는 404로서, 비닐기가 에틸기보다 빠르게 자리옮김하였다. 그러므로 에틸기와 비닐기의 이동용이도를 비교할 때, 남아 있는 기에 관계없이, 비닐기는 양전하 중심으로 역제공할 수 있는 π -전자가 있기 때문에 에틸기보다 빠르게 자리옮김하는 것으로 생각할 수 있다.

또한 위의 자료로부터, 남아 있는 기인 히드록시기와 메톡시기도 이동원자단의 자리옮김속도에 상당한 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. Hydroxy vinyl dienone 2와 methoxy vinyl dienone 4의 비닐기의 자리옮김속도를 비교하여 보면, 23.8% 황산수용액에서 히드록시기가 남아 있는 기일 때가 메톡시기가 남아 있는 기일 때보다 약 3배 정도 빠르게 진행되었다. 이것은 히드록시기가 메톡시기보다 전이상태를 더욱 안정화시키기 때문으로 설명할 수 있다. 또한 hydroxy ethyl dienone 1과 methoxy ethyl dienone 3의 에틸기의 자리옮김 반응도, 23.8% 황산수용액에서 히드록시기가 남아 있는 기일 때가 메톡시기가 남아 있는 기일 때보다 빠르게 진행되었는데, 이 경우에는 약 16배 정도 빨랐다. 이러한 사실로부터 남아 있는 기로서의 히드록시기가 메톡시기보다 전이상태를 더욱 안정화시켜주며, 또한 히드록시기 보다는 메톡시기가 남아 있을 때 이동원자단의 영향이 더욱 민감하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 그러므로 이동원자단의 자리옮김속도는 이동원자단의 내재성질이 가장 중요하나, 그 외에도 남아 있는 기에 의해서도 영향을 받을 수 있었다.



Cyclohexadienone계에서 두 개의 이동가능한 원자단인 R, R'기로서 알킬기 및 hydroxy기(또는 methoxy기)를 가지고 있는 화합물의 산촉매 자리옮김에 대한 문헌상의 예를 보면, 4-hydroxy-4-methylcyclohexadienone 및 4-methoxy-4-methylcyclohexadienone이 있는데, 이들은 각각 다양한 종류의 산촉매 존재하에 메틸기가 1,2-자리옮김하였으며^{11-15,18}, 이는 전이상태에서 hydroxy기(또는 methoxy기)에 있는 산소의 고립전자쌍이 C-4에 생기게 되는 양전하를 안정화시켜 주기 때문으로 해석되었다. 화합물 1, 2, 3, 4의 경우에도, 산촉매 존재하에 에틸기(또는 비닐기)가 hydroxy기(또는 methoxy기)에 우선하여 1,2-자리옮김하였으며, 그 이유는 위와 마찬가지로 전이상태에서 산소의 고립전자쌍이 C-4에 생기게 되는 양전하를 안정화시켜 주기 때문으로 생각된다¹⁹.

본 연구는 한국학술진흥재단(1987~1989)의 연구비에 의하여 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. W. Kirmse and B. Goer, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4556 (1990).
2. V. G. Shubin, *Top. Curr. Chem.*, **117**, 267 (1984).
3. B. Müller, "Mechanisms of Molecular Migrations", Vol. 1, p. 247, B. S. Thyagarajan, Ed., Interscience, New York, 1968.
4. A. J. Waring, *Adv. Alicyclic Chem.*, **1**, 129 (1966).
5. C. J. Collins, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **14**, 357 (1960).
6. Y. S. Paik Hahn, Dissertation, Texas Tech University, 1984.
7. J. N. Marx and Y. S. Paik Hahn, *J. Org. Chem.*, **53**, 2866 (1988).
8. J. N. Marx, J. C. Argyle, and L. R. Norman, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2121 (1974).
9. J. W. Pilkington and A. J. Waring, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1349 (1976).
10. H. Hart and E. M. Shih, *J. Org. Chem.*, **40**, 1128 (1975).
11. (a) E. Bamberger, *Ber.*, **33**, 3600 (1901); (b) E. Bamberger, *Ann.*, **390**, 164 (1912).
12. S. Goodwin and B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 179 (1957).
13. E. Hecker and E. Meyer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **3**, 229 (1964).
14. V. P. Vitullo and E. A. Logue, *J. Org. Chem.*, **37**, 3339 (1972).
15. V. P. Vitullo and E. A. Logue, *J. Org. Chem.*, **38**, 2265 (1973).
16. (a) D. A. Evans, J. M. Hoffman and L. K. Truesdale, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5822 (1973); (b) D. A. Evans and R. Y. Wong, *J. Org. Chem.*, **42**, 350 (1977).
17. C. D. Johnson, A. R. Katritzky, and S. A. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6654 (1969).
18. Y. S. P. Hahn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **10**, 151 (1989).
19. 아직 미발표 자료이나, 4-hydroxy-4-phenylcyclohexadienone을 합성하여 황산수용액에서의 산촉매 자리옮김을 측정하였더니, 24.5% 황산수용액($H_0 = -1.37$)에서 자리옮김속도 상수는 $1.48 \times 10^{-3} s^{-1}$ 이었다. 이 경우에도 메틸기가 자리옮김하였고, hydroxy기는 remaining group이었다. 메틸기의 산촉매 자리옮김은, 화합물 1의 에틸기의 자리옮김보다는 약간 빠르게, 화합물 2의 비닐기의 자리옮김보다는 느린 속도로 진행되었다.