

3-벤조일옥시-3,5,5-트리메틸-1,2,4-트리옥솔란의 친핵성치환반응

鄭寅贊[†] · 許泰聖^{*}

성심여자대학교 화학과

[†]한서대학교 화학과

(1993. 3. 5 접수)

Nucleophilic Reaction of 3-Benzoyloxy-3,5,5-Trimethyl-1,2,4-Trioxolane

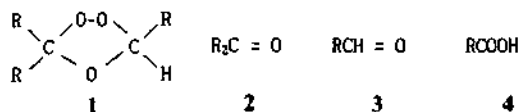
In-Chan Jung[†] and Tae-Sung Huh^{*}

Department of Chemistry, Song Sim University, Bucheon 150-701, Korea

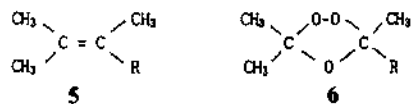
[†]Department of Chemistry, Han Suh University, Suhsan 352-810, Korea

(Received March 5, 1993)

오존화물 **1**에 대한 친핵성 치환반응은 일반적으로 과산화물 다리를 공격하여 토막 **2**와 **3**을 형성하거나 CH-결합을 공격하여 **2**와 **4**를 형성하는 것으로 알려져 있다¹.



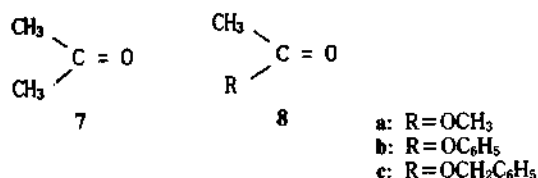
K. Griesbaum 등은 최근에 엔올에스테르들의 오존화반응을 연구²하는 과정에서 오존화물의 고리를 그대로 유지하면서 친핵체가 1,2,4-트리옥솔란계의 탄소원자를 공격하는 새로운 형태의 친핵성 치환반응³에 대해 보고한 바 있다. 이 결과에 의하면 R이 CH₃COO인 엔올에스테르 **5a**를 오존화하여 대응하는 오존화물 **6a**를 순수하게 분리하고 이 안정한 오존화물에 친핵체로서 메탄올, 페놀 및 벤질알코올을 가하여 오존화물의 고리를 그대로 유지하면서 새로운 오존화물 **6b**, **6c** 및 **6d**를 얻을 수 있었다.



a: R = CH₃COO
 b: R = OCH₃
 c: R = C₆H₅O

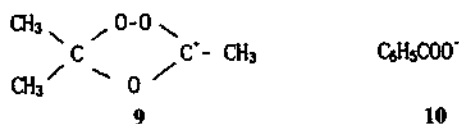
d: R = C₆H₅CH₂O
 e: R = C₆H₅COO

그러나 R이 C₆H₅COO인 벤조일옥시트리메틸에틸렌 **5b**의 경우는 **5a**와는 달리 대응하는 오존화물 **6e**는 순수하게 분리할 수가 없었다. 본 연구에서는 불안정하여 순수하게 분리할 수 없는 **6e**의 혼합물에 **6a**에서와 같이 친핵성 치환반응에 의해 대응하는 오존화물 **6b**, **6c** 및 **6d**를 분리하고 확인하므로써 오존화물 **6e**의 존재를 간접적으로 확인할 수 있었다. **5b**를 폴리에틸렌에 흡착시켜 -78°C에서 오존화한 후 그 반응 혼합물의 ¹H-NMR에서 1.54, 1.58 및 2.09 ppm과 ¹³C-NMR에서 111.42, 119.91 ppm의 오존화물의 특성 피크를 나타내지만 방치하거나 속성크로마토그래피로 분리하는 동안 분해되어 순수하게 분리할 수 없었다. 따라서 이 불안정한 화합물이 오존화물 **6e**에 해당하는지를 NMR 데이터만으로는 확인할 수 없으므로 오존화물 **6e**를 트랩하기 위하여 반응혼합물에 즉시 친핵체로써 당량보다 과량(오존화물의 10배)의 메탄올, 페놀과 벤질알코올을 각각 가하여 실온에서 12시간 반응하였다. 반응 후 속성크로마토그래피로 분리하여 오존화물 **6b**, **6c**와 **6d**를 순수하게 분리할 수 있었다. 무색의 액체인 이 오존화물(**6b**, **6c**와 **6d**)을 ¹H 및 ¹³C-NMR로 확인하였으며 트리페닐포스핀에 의한 환원생성물로 확인하였다. 오존화물 **6b**, **6c**와 **6d**를 환원하면 아세톤 7과



대응하는 에스테르 **8a**, **8b** 및 **8c**를 각각 얻을 수 있었다.

K. Griesbaum 등²⁴은 오존화물 **6e** 탄소원자에서의 치환반응은 먼저 **6e**에서 R 토막이 절단되어 **9**와 같은 오존화물 양이온과 벤조산염이온 **10**으로 된 후 친핵체가 작용하는 것으로 제안하였다.



이 치환반응은 S_N1 형태의 반응인 것으로 생각되며, 오존화물의 안정성, 이탈기의 이탈용이성과 친핵체의 친핵성도가 관계가 있는 것으로 생각된다. 여러가지 엔올에스테르의 오존화물 중 가장 안정한 **6a**와 같은 트리메틸오존화물에서만 이와 같은 치환반응이 관찰되었으며 친핵체인 경우에도 산소로 된 친핵체에서만 관찰되었고 친핵성이 더 큰 질소와 황 화합물에서는 이 반응이 관찰되지 않았는데 이 이유는 친핵성이 커지면 친핵체가 오존화물이 **9**와 **10**으로 갈라지기 전에 먼저 과산화물 다리의 산소를 공격하여 오존화물의 고리가 깨어지기 때문인 것으로 생각된다.

이탈기로는 아세톡시(CH_3COO)와 벤조일옥시($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$)인 경우에서와 같이 좋은 이탈기인 경우에만 유일하게 이 반응이 관찰되었다. 오존화물의 안정성, 이탈기의 이탈성과 친핵체의 친핵도와와의 관계를 체계적으로 다루어 보면 정상적으로는 얻을 수 없는 오존화물을 합성할 수 있는 새로운 방법을 제공해 줄 것이다.

출발물질인 2-벤조일옥시-3-메틸-2-부텐(**5b**)은 D. J. Lyman⁵에 의해 알려진 방법에 따라 합성하였다. bp. $69^\circ\text{C}/0.02$ torr(수득율 60%); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS) δ 1.61(s, 3H), 1.70(s, 3H), 1.97(s, 3H), 7.62~7.43(m, 3H), 8.13(d, $J=100$, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ 16.06, 17.04, 18.78, 128.44, 129.89, 130.30, 133.23, 139.23, 164.84; IR(KBr/Film) 1720

cm^{-1} , 1600 cm^{-1} .

3-벤조일옥시-3,5,5-트리메틸-1,2,4-트리옥솔란(6e). 1.10 g(0.011 mol)의 **5b**를 60 g의 폴리에틸렌에 흡착시켜 -78°C 로 냉각한 후 O_3/O_2 혼합기체(0.02 mol O_3/hr)로 1시간 동안 반응시킨다. 반응을 중지하고 소량의 폴리에틸렌을 취하여 CDCl_3 로 추출하여 $^1\text{H-NMR}$ 로 반응의 진행여부를 확인한다. 반응이 완결되면 10분 동안 질소를 통과시켜주고 반응물을 에테르로 추출한 후 회전식 증발기로 에테르를 증발시켜 반응 혼합물에 대해 $^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$ 을 조사한다. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS) δ 1.54(s), 1.58(s), 2.08(s); $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS) δ 111.42, 119.91.

3-메톡시-3,5,5-트리메틸-1,2,4-트리옥솔란(6b). **6e**의 혼합물(약 0.6 mmol)의 **6e**을 10 ml의 메틸렌 클로리드에 용해하고 108 mg(2.0 mmol)의 탄산수소나트륨과 200 mg(6 mmol)의 메탄올을 가하여 실온에서 1일간 반응시킨다. 반응물을 회전식 증발기로 증발시킨 후 실온 10^{-3} 톨에서 진공 증류한다. 0°C , -30°C , -78°C 의 세 받음그릇 중 0°C 부분에서 51 mg(0.34 mmol)의 **6b**를 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS) δ 1.50(s, 3H), 1.59(s, 3H), 1.65(s, 3H), 3.41(s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS) δ 21.74, 22.64, 24.52, 50.54, 109.98, 119.98; IR(KBr/film) 1380 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} .

6b의 소량을 NMR 관에 넣고 CDCl_3 를 가하여 용해한 후 소량의 트리페닐포스핀으로 환원한다. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS) δ 2.13(s, 6H), 2.02(s, 3H), 3.63(s, 3H).

3-페톡시-3,5,5-트리메틸-1,2,4-트리옥솔란(6c). **6e**의 혼합물(약 0.60 mmol)의 **6e**을 10 ml의 메틸렌 클로리드에 용해하고 108 g(2.0 mmol)의 페놀을 가하여 실온에서 1일간 반응시킨다. 반응 혼합물을 속성 크로마토그래피(80 g 실리카겔 60; *n*-펜탄/에테르 4:1)로 분리하여 100~200 ml 부분에서 0.53 mg(0.25 mmol)의 **6c**를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS) δ 1.34(s, 3H), 1.47(s, 3H), 1.73(s, 3H), 7.08~7.37(m, 5H); $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS) δ 20.08, 22.30, 32.66, 110.07, 120.07, 123.03, 124.42, 128.94, 153.22; IR(KBr/Film) 1370 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1210 cm^{-1} .

6c를 소량 NMR 관에 넣고 CDCl_3 로 용해한 후 소량의 트리페닐포스핀을 가하여 환원한다. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS) δ 2.13(s, 6H), 2.27(s, 3H).

3-벤질옥시-3,5,5-트리메틸-1,2,4-트리옥솔란(6d). **6e**의 혼합물(약 0.6 mmol의 **6e**)에 108 mg(20 mmol)의 탄산수소나트륨과 640 mg(6 mmol)의 벤질알코올을 가하고 10 ml의 메틸렌클로라이드에 용해하여 실온에서 4일 동안 반응시킨다. 반응 혼합물을 속성 크로마토그래피로 분리하여 0.62 mg(0.28 mmol)의 **6d**를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS) δ 1.53(s, 3H), 1.61(s, 3H), 1.72(s, 3H), 4.76(s, 2H), 7.34(s, 5H); $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS) δ 22.14, 22.34, 24.56, 65.23, 110.67, 120.07, 127.23, 127.55, 127.71, 129.34, 137.91; IR(KBr/Film) 1300 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1210 cm^{-1} .

6d를 소량 NMR 관에 넣고 CDCl_3 로 용해한 후 소량의 트리페닐포스핀을 가하여 환원한다. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3/TMS) δ 2.13(s, 6H), 2.27(s, 3H), 4.76(s, 2H).

인 용 문 헌

1. P. S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry*, Vol. 1, Academic Press New York 1978, p. 131.
2. K. Griesbaum, W. Volpp, T. S. Huh, and I. Jung, *Chem. Ber.*, **122**, 941 (1989).
3. K. Griesbaum, W. Volpp, and T. S. Huh, *Tetrahedron Letters*, **30**, 12, 1511 (1989).
4. K. Griesbaum, W. Volpp, R. Greinert, H.-J. Greunig, J. Schmid, and H. Henke, *J. Org. Chem.* **54**, 383 (1989).
5. W. M. Muir, P. D. Ritchie, and D. J. Lyman, *J. Org. Chem.*, **31**, 3790 (1960).