

## 1,4-벤조옥사티인 유도체의 합성

韓興奎\* · 張基赫 · 南基道

한국과학기술연구원 응용과학연구부

(1994. 6. 14 접수)

## Synthesis of 1,4-Benzoxathiin Derivative

Hoh-Gyu Hahn\*, Kee Hyuk Chang, and Kee Dal Nam

Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang,  
 Seoul 130-650, Korea

(Received June 14, 1994)

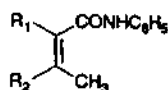
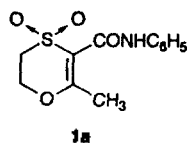
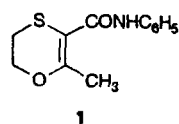
디하드로-1,4-옥사티인(dihydro-1,4-oxathiin) 유도체인 카르복신 **1** 및 옥시카르복신 **1a**는 최초의 침투성 농약 살균제(systemic fungicide)로서 밀과 보리의 종자처리에 우수한 효과를 나타내 널리 사용되고 있다<sup>1</sup>. 환경문제의 대두와 함께 저독성이며 내성균에 대하여도 약효가 강한 신농약은 계속 요구되고 있으며 이를 위한 시도로서 카르복신 **1**의 구조를 변형한 여러 화합물들이 많이 보고되었다<sup>2</sup>. 구조-활성의 관계에 의하면 이 계열 화합물의 생물활성은 이중결합과 더불어 이에 대하여 시스관계에 위치한 메틸기와 카르복스아미드기에 기인한다고 알려져 있다<sup>3</sup>.

이 계열의 화합물 중 비의 도열병에 우수한 약효를 나타내는 Moncut<sup>4</sup> 및 피리딘카르복스아닐리드 유

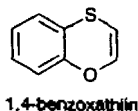
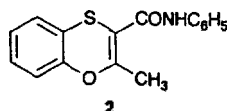
도체<sup>5</sup>가 최근에도 보고되었다. 본 연구실에서는 카르복신 **1**의 유사물을 여러가지 방법으로 제조한 바 있다<sup>6</sup>. 본 연구에서는 새로운 농약의 제조를 위한 시도로서 1,4-벤조옥사티인 **2**의 제조와 이것의 대표적인 식물병원균에 대한 생물활성을 보고하고자 한다.

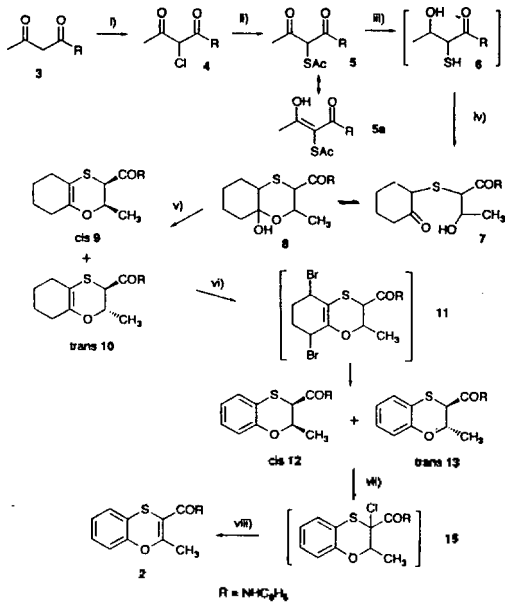
1,4-벤조옥사티인 계열은 비교적 연구가 덜된 분야로 1,4-벤조옥사티인의 제조가 보고된<sup>7</sup> 바 있으나 본 연구에서 취급하고자 하는 1,4-벤조옥사티인 **2**는 지금까지 보고되지 않은 새로운 화합물로서 상술한 구조-활성의 관계에 의해서 생물활성을 나타낼 수 있는 필수 기능기를 갖고 있으며 분자구조가 카르복신 **1**에 비하여 더 크며 비공유전자쌍을 갖고 있는 산소 및 황원자가 벤젠고리와 카르보닐기에 대하여 α,β-불포화 이중결합 사이에 놓여 있어서 독특한 공명구조를 가질 것으로 예상되었다. 따라서 새로운 화합물인 1,4-벤조옥사티인 **2**를 제조하여 식물병원균에 대한 생물활성을 시험하는 것은 카르복스아미드 계열 살균제의 구조-활성의 관계의 수립에 도움이 될 수 있어서 흥미로운 일이다.

Scheme 1에 나타낸 바처럼 아세트아세토아닐리드 **3**을 알려진 방법<sup>1</sup>에 의하여 벤젠용액 중에서 슬퍼릴클로라이드(SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)로 염화하여 생성된 알파-클로로아세트아세토아닐리드 **4**를 thioacetic acid와 트리에틸아민 존재하에서 반응시켜 알파-티오-베타케토산 유도체 **5**를 얻었다. 그런데 수소핵자기공명스펙트럼(<sup>1</sup>H NMR)에 의하면 **5**는 엔올형 **5a**로 존재



structure · activity relationship



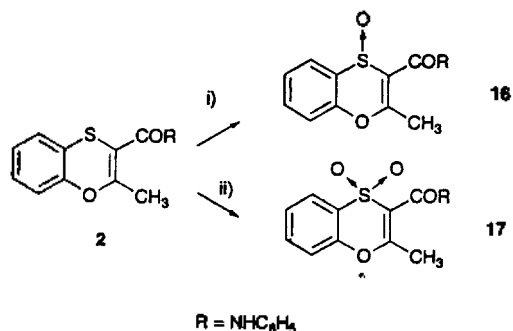


**Scheme 1.** Reagents and conditions: i) SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, benzene, 25~30°C, 1.5 h; ii) AcSH, Et<sub>3</sub>N, benzene, 25~30°C, 2 h; iii) NaBH<sub>4</sub>, MeOH, 5~10°C, 0.5 h; iv) 2-chlorocyclohexanone, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., 2 h; v) PTSA, benzene, reflux, 2 h; vi) NBS, CCl<sub>4</sub>, reflux, 16 h; vii) SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., 3 h; viii) Et<sub>3</sub>N, toluene, reflux, 19 h.

하였다. 즉, 엔올의 히드록시 proton이 15.83 ppm에서 단일선을 나타냈다. 이것을 메탄올 용액중에서 sodium borohydride로 처리하면 케톤기 및 아세틸기가 각각 알코올 및 티올기로 전환된 β-히드록시술퍼드 6으로 생각되는 중간체가 생성되지만 이것은 물에 상당히 잘 녹아 분리할 수 없었다. 반응혼합물의 얇은 층 크로마토그래피(TLC)(전개액, n-헥산:아세트산 에틸=1:1)에 의하면 반응혼합물은 중간체 6이 주 생성물로 생각되는 혼합물이었으나 이들을 분리하지 않고 상술한 반응혼합액에 소량의 물을 가한 다음 2-chlorocyclohexanone과 반응시켜 시클로헥실기가 황원자에 도입된 알코올 7을 얻었다. 일반적으로 황원자의 친핵성 반응을 촉진시키기 위해서 염기를 사용하는데 이 반응에서는 반응혼합물에 염기를 따로 가할 필요는 없었다. 왜냐하면 5의 환원반응 생성물 6의 혼합액에는 과량으로 사용한 sodium borohydride의 가수분해에서 생성된 염기가 포함되어 있기 때문이다. 그런데 생성된 알코올 7은 TLC에서 여러가지 화합물의 혼합물로 나타났는데

이것은 케토형 7과 페환형 8의 가능한 여러가지의 입체이성질체가 혼합되어 있기 때문인 것으로 생각된다. 이 혼합물을 산촉매(파라톨루엔술포산) 존재 하에서 벤젠용액중에서 가열 환류하면서 생성되는 물을 Dean-Stark 물 분리장치를 이용하여 제거하면 4:6의 시스 9 및 트랜스 이성체 10의 혼합물인 디히드로옥사티인 유도체<sup>8</sup>가 생성되었다. 이들 혼합물은 결정화를 통하여 바늘형의 결정으로 얻을 수 있었으나 예상했던 바처럼 diastereomeric 이성체의 혼합물이기 때문에 녹는점의 범위가 넓었다. 이들은 TLC에서 동일한 R<sub>f</sub>값을 가졌기 때문에 분리할 수 없었으나 <sup>1</sup>H NMR에서 구분되었다. 즉, 디히드로옥사티인 고리에 대하여 메틸기와 카르복시아닐리드기가 서로 시스 위치에 놓여 있는 시스 이성질체 9의 두 methine proton의 짝지움상수(coupling constant)는 2 Hz였으나 트랜스 이성체 10의 그것은 3.5 Hz였다. 시스 이성체 9의 메틸기는 1.56 ppm에서 트랜스 이성체 10의 그것은 1.49 ppm에서 각각 이중선을 나타냈다.

상술한 시스 9와 트랜스 이성체 10의 혼합물을 환류하는 사염화탄소 용액중에서 약 2당량의 NBS (N-bromosuccinimide)와 반응시키면 시클로헥실그림이 벤젠고리로 전환되었다. 디히드로옥사티인 9, 10의 allylic 수소들이 NBS에 의하여 radical 반응을 통하여 브롬으로 치환되어 분리하지 못한 중간체 11로 전환된 다음, 환류하는 사염화탄소용액중에서 자발적으로 브롬화수소가 제거되어, 결국 시클로헥실그림이 페닐그림으로 전환된 12 및 13이 생성된 것으로 생각된다. 이때 생성된 디히드로-1,4-벤조옥사티인은 디히드로옥사티인고리에 대하여 메틸기와 카르복시아닐리드기가 동일한 방향에 위치한 시스 이성체 12와 이들이 서로 반대방향에 위치한 트랜스 이성체 13의 약 1:1의 혼합물<sup>9</sup>이었다. 이들 이성체는 TLC로 분리할 수 없었으나 이들 diastereomeric 이성체는 <sup>1</sup>H NMR에서 구분되었다. 즉, methine proton의 짝지움상수들은 보고된 디히드로-1,4-벤조옥사티인 에틸에스테르<sup>10</sup>의 그것과 유사하였고, 디히드로옥사티인 9 및 10의 시클로헥실기의 proton에 해당하는 1.40~2.53 ppm의 다중선은 없어지고 페닐기에 해당하는 다중선이 6.80~7.70 ppm에서 나타났다. 디히드로-1,4-벤조옥사티인 12, 13의 적외선



Scheme 2. Reagents and conditions: i) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-AcOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, r.t., 45 h; ii) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, AcOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50°C, 48 h.

흡수스펙트럼(IR)에서는 디히드로옥사티인 9, 10의 시클로헥실기의 C-H stretch의 2930 cm<sup>-1</sup>의 흡수선의 세기가 현저하게 감소되었다. 디히드로-1,4-벤조옥사티인 시스 12 및 트랜스 이성체 13은 결정화를 통하여 바늘형의 결정으로 얻어졌으나 예상했던 바처럼 diastereomeric 혼합물이기 때문에 녹는점의 범위가 넓었다. 이때 미지의 화합물 14도 상당량 생성되었는데 <sup>1</sup>H NMR 및 IR 스펙트럼에 의하면 이 화합물은 NH의 수소가 없는 화합물로 생각되나 정확한 구조는 알 수 없었다. 본 연구의 1,4-벤조옥사티인 2를 제조하기 위해서는 상술한 디히드로-1,4-벤조옥사티인 시스 12와 트랜스 이성체 13을 분리할 필요는 없었다.

디히드로-1,4-벤조옥사티인 12 및 13의 혼합물을 술폰릴클로라이드(SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)와 트리에틸아민으로 차례로 처리하면 황원자의 알파 위치에 염소원자가 도입된 염화물 15를 거쳐 원하는 1,4-벤조옥사티인 2가 생성되었다. 새로운 화합물인 1,4-벤조옥사티인 2는 미황색의 바늘형의 결정이었으며 그 구조는 여러가지 스펙트럼 및 원소분석으로 확인하였다. 즉 <sup>1</sup>H NMR에서 메틸기가 2.45 ppm에서 단일선을 나타냈으며 질량분석스펙트럼에서는 m/e 283의 분자이온을 나타냈다. 원소분석에서는 C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S의 분자식을 만족시켰다.

1,4-벤조옥사티인 술폰시드 16 및 술폰 17의 제조는 1,4-벤조옥사티인 2를 과산화수소로 산화함으로써 제조되었다. 벤조옥사티인 2의 술폰시드는 디히드로옥사티인 1의 그것<sup>12</sup>보다 격렬한 반응조건이 필

요하였다. 즉, 1,4-벤조옥사티인 2를 빙초산 용액중에서 또는 벤젠셀레닌산 촉매 존재하에서 염화메틸렌 용액중에서 35% 과산화수소수로의 산화반응은 진행되지 않았으나 벤조옥사티인 2를 빙초산과 염화메틸렌의 혼합용액 중에서 황산 촉매 존재하에서 35% 과산화수소수로 처리하여 술폰시드 16을 약 50%의 수율로 얻을 수 있었다. 술폰시드 16의 IR 스펙트럼에서 1030 cm<sup>-1</sup>에서의 술폰시드기(S=O)의 강한 흡수선을 보였다. 술폰 17은 빙초산 용액중에서 황산 촉매 존재하에서 50°C에서 35% 과산화수소수로 산화하여 얻었으며 IR 스펙트럼에서 1150 및 1290 cm<sup>-1</sup>에서의 술폰기(SO<sub>2</sub>)의 강한 흡수선을 보였다.

본 연구에서 제조한 1,4-벤조옥사티인 2, 술폰시드 16 및 술폰 17을 주요한 식물병원균인 벼도열병(*Pyricularia oryzae*), 벼잎집무늬마름병(*Rhizoctonia solani*), 오이갯빛곰팡이병(*Botrytis cinerea*), 토마토역병(*Phytophthora infestans*), 밀흰은늑병(*Puccinia recondita*), 보리흰가루병(*Erysiphe graminis*)에 대한 항균력을 250 ppm의 농도에서 시험(*in vivo*)한 결과 그 항균력이 카르복신 1보다 현저하게 미약하였다.

## 실 험

**일반적인 사항.** 녹는점은 Thomas-Hoover capillary melting point apparatus를 이용하여 측정하였다. 수소핵자기공명스펙트럼(<sup>1</sup>H NMR)은 Varian Model EM 360(60 MHz)를 사용하여 얻었으며 TMS를 표준물질로 δ값으로 표기하였다. 적외선 흡수스펙트럼(IR)은 NICOLET MAGNA750을 사용하여 얻었다. 질량분석스펙트럼(mass spectrum)은 HEWLETT PACKARD 5972 GC/MSD를 사용하여 얻었다. Flash 크로마토그래피는 silica gel 60(GF 254, 230~400 mesh)과 유리관을 사용하였다.

벤젠, 톨루엔, 염화메틸렌은 일급시약을 사용하고, 아세트산 에틸과 핵산은 일급시약을 단종류하여 사용하였다. 아세트아세트아닐리드 등의 시약은 Aldrich Chemical Co.에서 구입하였다.

**알파-클로로아세트아세트아닐리드 4의 제조.** 아세트아세트아닐리드 3(50 g, 0.28 mol)의 벤젠(250 ml) 현탁액에 술폰릴클로라이드(27.5 ml, 0.34 mol)를

반응혼합액의 온도가 30°C 이하가 되도록 유지하면서 30분간에 걸쳐 서서히 가하면서 심하게 교반하였다. 상온에서 1시간 반 동안 더 교반한 다음 생성된 백색의 고체를 여과하고 벤젠 및 찬물로 씻고 공기 중에서 건조하여 백색의 고체(51 g, 85%)를 얻었다. 에탄올에서 결정화하여 바늘형의 알파-클로로아세트아세트아닐리드 4를 얻었다. 녹는점 145~147°C; <sup>1</sup>H NMR(60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.43(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.96(s, 1H, methine), 7.10~7.70(m, 5H, ArH), 8.17(s, 1H, NH).

**2-아세틸티오-3-옥소-N-페닐-부탄아미드 5의 제조.** 알파-클로로아세트아세트아닐리드 4(50 g, 0.237 mol)와 트리에틸아민(33 ml, 0.26 mol)의 벤젠(400 ml) 현탁액에 티오아세트산(18.6 ml, 0.26 mol)의 벤젠(100 ml) 용액을 반응혼합액의 온도를 30°C 이하로 유지하면서 30분에 걸쳐 서서히 가하였다. 상온에서 2시간 동안 교반한 다음 찬물로 두 번 씻고 건조(무수황산마그네슘)하였다. 용매를 감압증발로 제거한 다음 생성된 갈색의 기름상의 액체(59 g)를 아세트산 에틸과 석유 에테르에서 결정화하여 백색의 침상의 결정인 5(20 g)를 얻고 잔유물을 실리카겔과 4:1의 헥산과 아세트산 에틸의 혼합액을 용리액으로 사용하는 flash 크로마토그래피로 분리하여 순수한 5(13 g)를 얻었다(수율 55%). 녹는점 55°C; <sup>1</sup>H NMR(60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.17(s, 3H, SAc), 2.43(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.10~7.77(m, 5H, ArH), 8.10(br.s, 1H, NH), 15.83(s, 1H, OH); IR(KBr) 3200(OH), 1690(C=O) cm<sup>-1</sup>.

**5,6-부탄디일리덴-2,3-디히드로-2-메틸-N-페닐-1,4-옥사티인-3-카르복사미드 시스 9 및 트랜스 이성체 10의 제조.** 2-아세틸티오-3-옥소-N-페닐-부탄아미드 5(5.02 g, 20 mmol)의 메탄올(50 ml) 용액을 얼음중탕에서 냉각하고 sodium borohydride(4.16 g, 0.11 mol)를 15분간에 걸쳐 서서히 가하였다. 같은 온도에서 20분 동안 더 교반한 다음 찬물(3 ml)을 가하고 10분 동안 교반하였다. 반응혼합물에 염화메틸렌(10 ml)에 녹인 2-chlorocyclohexanone(2.52 g, 19 mmol)을 가하고 2시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응혼합물의 pH가 2~3이 될 때까지 1N 염산수를 가한 다음 반응혼합물을 염화메틸렌으로 추출하였다. 유기층을 건조(무수황산마그네슘)한 다

음 용매를 감압증발로 제거하여 생성된 황색의 기름상의 액체(6.23 g)를 벤젠(50 ml)에 녹이고 파라톨루엔술폰산 일수화물(0.19 g)을 가하고 2시간 동안 가열 환류하면서 생성되는 물을 Dean-Stark 물 분리장치를 이용하여 제거하였다. 반응혼합물을 실온으로 식히고 1N 가성소다수, 1N 염산수, 찬물로 차례로 씻고 건조(무수황산마그네슘)하였다. 용매를 감압증발로 제거한 다음 생성된 미황색의 기름상의 액체(5.17 g)를 실리카겔과 9:1의 헥산과 아세트산 에틸의 혼합액을 용리액으로 사용하는 flash 크로마토그래피로 분리하여 미황색의 침상의 결정인 디히드로옥사티인 시스 9 및 트랜스 이성체 10의 혼합물(3.347 g, 58%)을 얻었다. 이것은 <sup>1</sup>H NMR에 의하면 4:6의 시스와 트랜스 이성체의 혼합물이었다. *cis/trans*=4/6, 녹는점 100~107°C<sup>11</sup>; <sup>1</sup>H NMR(60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.49(d, *J*=6.5 Hz, CH<sub>3</sub> *trans*), 1.56(d, *J*=6.5 Hz, CH<sub>3</sub> *cis*), 1.40~2.53(m, cyclohexyl), 3.67(d, *J*=3.5 Hz, SCH *trans*), 3.82(d, *J*=2 Hz, SCH *cis*), 4.13~4.60(m, OCH *cis*), 4.77~5.13(m, OCH *trans*), 7.13~7.90(m, ArH), 8.30(br.s, NH *cis*), 8.87(br.s, NH *trans*); IR(KBr) 3300(NH), 2930(C-H stretch), 1650(C=O) cm<sup>-1</sup>.

**2,3-디히드로-2-메틸-N-페닐-1,4-벤조옥사티인-3-카르복사미드 시스 12 및 트랜스 이성체 13의 제조.** 디히드로옥사티인 시스 9 및 트랜스 이성체 10의 혼합물(9.1 g, 32 mmol)의 사염화탄소(200 ml) 용액을 가열 환류하면서 *N*-브로모숙신이미드(11.8 g, 67 mmol)를 5분간에 걸쳐서 적가하였다. 반응혼합물을 16시간 동안 더 가열 환류한 다음 반응혼합물을 실온으로 식히고 용매를 감압증발로 제거하였다. 잔여물을 염화메틸렌에 녹인 후 찬물로 씻고 건조(무수황산마그네슘)한 다음 용매를 감압증발로 제거하여 갈색의 거품상의 고체를 얻었다. 이것을 실리카겔과 4:1의 헥산과 아세트산 에틸의 혼합액을 용리액으로 사용하는 flash 크로마토그래피로 분리하여 1:1의 시스 12 및 트랜스 이성체 13의 혼합물인 벤조디히드로옥사티인(*R<sub>f</sub>*=0.3, 3.7 g, 41%)과 미지의 화합물 14(*R<sub>f</sub>*=0.14, 2.4 g)를 얻었다. 화합물 14, 녹는점 126~127°C<sup>11</sup>; <sup>1</sup>H NMR(60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.87(s, 3H), 6.45(dd, *J*=2 Hz, *J*=4 Hz, 1H), 7.05(dd, *J*=2 Hz, *J*=4 Hz, 2H), 7.10~7.67(m, 9H); IR(KBr)

1660, 1595, 1330, 1255  $\text{cm}^{-1}$ .

시스 12 및 트랜스 이성체 13의 혼합물, *cis/trans* = 1/1; 녹는점 122~169°C;  $^1\text{H NMR}$ (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.47(d,  $J=7$  Hz,  $\text{CH}_3$  *trans*), 1.61(d,  $J=7$  Hz,  $\text{CH}_3$  *cis*), 3.75(d,  $J=3.8$  Hz, SCH *trans*), 3.93(d,  $J=2.5$  Hz, SCH *cis*), 4.25~4.72(m, OCH *cis*), 4.83~5.20(m, OCH *trans*), 6.80~7.77(m, ArH), 8.07(br.s, NH *cis*), 8.73(br.s, NH *trans*); IR(KBr) 3250(NH), 1650(C=O)  $\text{cm}^{-1}$ .

**2-메틸-N-페닐-1,4-벤조옥사티인-카르복사이드 2의 제조.** 디히드로벤조옥사티인 시스 12 및 트랜스 이성체 13(2.4 g, 8.4 mmol)의 염화메틸렌(30 ml) 용액에 술폰클로라이드(0.81 ml, 10 mmol)를 서서히 가하고 상온에서 3시간 동안 교반하였다. 용매를 감압증발로 제거하여 얻은 기름상의 액체를 톨루엔(50 ml)에 녹이고 트리에틸아민(1.3 ml, 9.3 mmol)을 가한 다음 19시간 동안 가열 환류하였다. 반응혼합물을 실온으로 식히고 찬물로 씻은 다음 건조(무수황산마그네슘)하였다. 용매를 감압증발로 제거하여 얻은 갈색의 고체를 실리카겔과 4:1의 헥산과 아세트산 에틸의 혼합용액을 용리액으로 사용하는 flash 크로마토그래피로 분리하여 미황색의 고체(1.58 g, 66%)를 얻었다. 이것을 아세트산 에틸과 석유에테르에서 결정화하여 미황색의 바늘상의 고체인 1,4-벤조옥사티인 2(1.20 g)를 얻었다. 녹는점 149~150°C;  $^1\text{H NMR}$ (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.45(s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.85~7.67(m, 9H, ArH), 8.13(br.s, 1H, NH); IR(KBr) 3250(NH), 1650(C=O)  $\text{cm}^{-1}$ ; Mass spectrum,  $m/e$ (상대크기) 283(87,  $\text{M}^+$ ), 191(100,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ ), 163(95,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}$ ); 원소분석  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ 에 대한 이론치: C 67.8, H 4.59, N 4.95, S 11.3, 실험치: C 67.6, H 4.61, N 4.95, S 11.1.

**2-메틸-N-페닐-1,4-벤조옥사티인-카르복사이드, 4-옥시드 16의 제조.** 벤조옥사티인 2(0.5 g, 1.7 mmol)를 염화메틸렌(5 ml)과 0.1%의 진한 황산이 포함된 아세트산(5 ml)의 혼합용액에 녹이고 35% 과산화수소수(0.19 ml, 1.9 mmol)를 상온에서 가하였다. 같은 온도에서 45시간 동안 교반한 다음 반응혼합물을 찬물(50 ml)에 붓고 염화메틸렌으로 추출하였다. 유기층을 포화중탄산소다수와 찬물로 차례로 씻고 건조(무수황산마그네슘)하였다. 용매를 감

압증발로 제거하여 얻은 백색의 고체(0.58 g)는 6:4의 술폭시드 16과 술폰 17의 혼합물이었다. 이들을 실리카겔과 1:1의 헥산과 아세트산 에틸의 혼합용액을 용리액으로 사용하는 flash 크로마토그래피로 분리하여 백색의 고체인 술폭시드 16( $R_f=0.3$ , 0.26 g, 49%)과 술폰 17( $R_f=0.5$ , 0.16 g)을 얻었다. 녹는점 194~195°C;  $^1\text{H NMR}$ (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.57(s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.13~8.17(m, 9H, ArH), 9.00(br.s, 1H, NH). IR(KBr) 3250(NH), 1650(C=O), 1030(S=O)  $\text{cm}^{-1}$ .

**2-메틸-N-페닐-1,4-벤조옥사티인-카르복사이드, 4,4-디옥시드 17의 제조.** 벤조옥사티인 2(0.35 g, 1.2 mmol)를 0.1%의 진한 황산이 포함된 아세트산(5 ml)의 혼합용액에 녹이고 35% 과산화수소수(0.36 ml, 3.6 mmol)를 상온에서 가하였다. 반응혼합물을 50°C의 기름중탕에서 48시간 동안 교반한 다음 반응혼합물을 찬물(50 ml)에 붓고 염화메틸렌으로 추출하였다. 유기층을 포화중탄산소다수와 찬물로 차례로 씻고 건조(무수황산마그네슘)하였다. 용매를 감압증발로 제거하여 얻은 갈색의 고체(0.25 g, 64.1%)를 아세트산 에틸과 석유에테르에서 결정화하여 황색의 바늘형의 결정인 술폰 17(0.123 g)을 얻었다. 녹는점 166~167°C;  $^1\text{H NMR}$ (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.60(s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.10~8.33(m, 9H, ArH), 8.90(br.s, 1H, NH). IR(KBr) 3250(NH), 1640(C=O), 1290 and 1150( $\text{SO}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

## 인 용 문 헌

- Schmeling, B. V.; Kulka, M.; Thiara, D. S.; Harrison, W. A. *U. S. Patent* 1966, 3, 249, 499; *Chem. Abstr.* 1966, 65, 7190g.
- Buechel, K. H. Ed.; *Chemistry of Pesticides*; John Wiley & Sons: New York, 1982.
- Matolcsy, G.; Nadasy, M.; Anderoska, V. *Pesticide Chemistry*; Elsevier Science Publishing Co. Inc.: New York, 1988; pp 369~373.
- Yabutani, K.; Ikeda, K.; Hatta, S.; Harada, T. *Ger. Offen.* 1978, 2, 731, 522; *Chem. Abstr.* 1978, 89, 6122a.
- Oda, M.; Sakaki, T.; Sasaki, N.; Nonaka, H.; Yamagishi, K.; Tomita, H. *J. Pesticide Sci.* 1993, 18, 49.
- (a) Lee W. S.; Hahn, H. G.; Chang, K. H. *J. Org.*

- Chem.* **1989**, *54*, 2455. (b) Lee, W. S.; Nam, K. D.; Hahn, H. G.; Mah, H. D. *J. Heterocyclic Chem.* **1993**, *30*, 1105.
7. Verheijen, J. H.; Kloosterziel, H. *Synthesis* **1975**, 451.
8. 이들 시스이성체 **9**와 트랜스이성체 **10**은 실제로 각각의 enantiomer의 혼합물이다.
9. 이들 시스이성체 **12**와 트랜스이성체 **13**은 실제로 각각의 enantiomer의 혼합물이다.
10. Martin, A. R.; Caputo, J. F. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1811.
11. 이들은 diastereomeric 혼합물이므로 녹는점의 범위가 넓다.
12. 이화석, 최종권, 한호규, 1981; 한국특허 제 10633호.

