

염화 크로틸과 염화 신남일의 오존화 반응.
일차오존화물의 위치 선택적 분해로 생성된
O-산화물의 고리화첨가반응

李剛烈 · 朴賢貞 · 許泰聖

가톨릭대학교 자연과학대학 화학과

(1995. 7. 7 접수)

Ozonolysis of Crotyl Chloride and Cinnamyl Chloride.
Cycloaddition of O-Oxides Which Derived from
Regioselective Decomposition of Primary Ozonides

Kang-Ryul Lee, Hyun-Jung Park, and Tae-Sung Huh

Department of Chemistry, the Catholic University of Korea, Puchon 422-743, Korea

(Received July 7, 1995)

알켄의 오존화 반응 메커니즘에 대해서는 많은 연구가 이루어져서 Criegee¹가 처음 제안한 반응경로가 합리적이라는 것이 받아들여졌다. 일차오존화물의 분해에 대해서는 Fiszlar²와 Griesbaum³⁻⁶ 등에 의해 많은 연구가 이루어져서 메틸기와 같은 전자 주는 기는 산화 카르보닐 토막에, 아실기나 할로젠과 같이 전자끌기일 경우에는 카르보닐 성분에 위치되도록 분해된다고 보고되고 있다. 그러나 알록시기⁷와 같이 치환기에 따라서는 산화카르보닐 토막에 있기도 하고 카르보닐 성분에 위치하기도 하여 위치선택성이 모호한 경우가 많다.

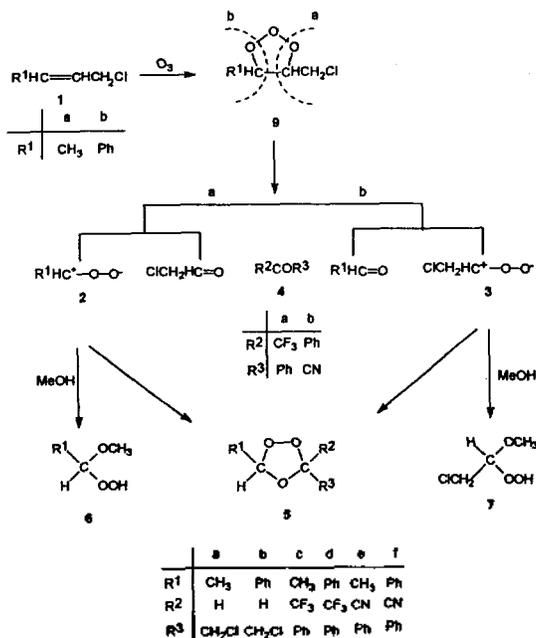
본 연구에서는 이중결합에 할로젠 대신에 클로로 메틸기가 치환된 올레핀인 염화 크로틸(1a)과 염화 신남일(1b)을 택하여 오존화하여 오존화물을 분리하였다. 포착 시약으로 카르보닐 화합물 4a, b와 메탄올을 미리 가하여 오존화할 때 생성되는 새로운 오존화물(5a~f)을 분리확인하므로써 일차오존화물(9)의 분해되는 위치선택성(regioselectivity)을 검토하였다. 오존화물은 일차오존화물(9)이 분해로 생성되는 산화 카르보닐과 친쌍극자체인 카르보닐 화합물과의 1,3-고리첨가에 의해 생성되므로 오존화물의 생성여부와 양적 관계로부터 카르보닐 화합물의 친쌍극자성(dipolarophilicity)을 비교하였다.

결과 및 고찰

염화 크로틸 1a와 염화 신남일 1b를 펜탄에 용해한 후 -78 °C에서 오존화하여 대응하는 오존화물 5a(시스+트랜스)와 5b(시스+트랜스)를 각각 80%와 70% 수득물로 분리하였다(Table 1). 오존화물들은 요오드화 나트륨에 의해 양성인 과산화물시험을 나타냈으며 트리제닐포스핀에 의해 대응하는 알데히드로 환원되었다. ¹H NMR스펙트럼은 5.25~5.69 ppm 사이에서 오존화물고리에 결합된 양성자에 해당하는 피크를 관찰할 수 있었으며, ¹³C NMR 스펙트럼에서 오존화물 고리의 탄소에서 기대되는 대략

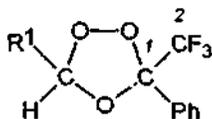
Table 1. Ozonolysis products of crotyl chloride(1a) and cinnamyl chloride(1b)

Reactants	Reaction condition	Products (% yield)
1a	pentane, -78 °C	5a (80)
1b	pentane, -78 °C	5b (70)
1a + 4a	pentane, -78 °C	5c (70)
1b + 4a	pentane, -78 °C	5b (10), 5d (60)
1a + 4b	pentane, -78 °C	5a (60), 5e (10)
1b + 4b	Pentane, -78 °C	5b (62), 5f (3)
1a + MeOH	MeOH -78 °C	6a (80)
1b + MeOH	MeOH -78 °C	6b (70)



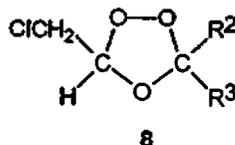
Scheme 1.

100~114 ppm 사이에서 피크를 나타냈다. 플루오로 메틸기가 치환된 오존화물 5c와 5d의 ¹³C NMR 스펙트럼에서는 100 ppm 근처에서 C₁에 해당하는 피크와 120 ppm 근처에서 C₂에 해당하는 피크가 각각 사중선(C₁ J=960 Hz, C₂ J=1690 Hz)으로 갈라짐을 관찰할 수 있었다.



이와 같은 오존화물의 생성은 Criegee 메커니즘에 따라 Scheme 1에서처럼 두 경로 a와 b를 통해 일어남을 알 수 있다. 그러나 a 경로를 통해서 2와 같은 산화 카르보닐을 거치는지 3과 같은 산화 카르보닐을 거쳐 오존화물이 생성되는지 이 사실만 가지고는 알 수 없다. 이 사실을 규명하기 위해서 오존화하기 전에 미리 외부 카르보닐화합물 4a~b를 가해 오존화하였다. 오존화 반응에서 생성되는 산화 카르보닐의 잡게 시약으로 사용하였다. Table 1에서 볼 수 있는 것처럼 4a를 포착 시약으로 사용하였을 경우에는 1a와 1b 모두 5c와 5d의 오존화물을 60~70%의 수득물로 생성되었다. 만일 경로 b를 거쳐 3과 같은

산화카르보닐이 생성되어 오존화물이 생성된다면 3.60 ppm 근처에서 오존화물 8의 CH₂Cl에 해당하는 양성자 피크가 있어야 하는데 반응 혼합물에서 이 피크를 발견할 수 없었다.



이 사실은 대부분의 반응이 경로 a를 통해서 2a~b와 같은 산화 카르보닐이 생성됨을 입증해 준다. 1a와 4b와의 반응에서는 대부분이 올레핀 자체에서 생성되는 5a가 얻어졌고 교차 오존화물 5e는 10% 밖에는 얻어지지 않았다. 이 교차 오존화물 5e는 2a와 같은 산화 카르보닐을 거쳐 생성되는 것으로 예측된다. 그러나 1b와 4b와의 반응에서는 대부분 올레핀으로부터 얻어진 오존화물 5b가 생성되었으며 교차오존화물 5f는 소량 얻어졌을 뿐이다. 이 사실은 카르보닐 화합물 4b 자체가 a 경로를 통해 생성되는 카르보닐 화합물인 클로로아세트알데히드 보다 친쌍극자성이 작기 때문이라고 생각된다.

메탄올에서 1a와 b를 오존화하면 거의 대부분 6과 같은 알콕시히드로과산화물이 생성된다. 만일 7과 같은 알콕시히드로과산화물이 생성된다면 3.20 ppm 근처에서 CH₂Cl의 양성자에 해당하는 피크를 관찰할 수 있어야 한다. 이 결과로부터 1a와 1b의 오존화 반응에서 생성되는 일차오존화물(9)은 위치선택적(regioselective)으로 a 경로를 통해 분해되며 2와 같은 산화 카르보닐성분이 생성됨을 입증할 수 있다. 또 가해준 카르보닐 화합물의 친쌍극자성(dioleophilicity)은 다음 순서로 증가함을 알 수 있다.



이와 같은 결과로부터 1a와 b는 염화비닐, 비닐 에스테르, 비닐에테르와 마찬가지로 오존화에 의해 위치선택적으로 2와 같은 산화 카르보닐을 형성할 수 있는 출발물질로 사용할 수 있다.

실험

¹H NMR, ¹³C NMR 스펙트럼은 BRUKER AC 200 을 사용하여 측정하였다. 염화 크로틸 1a, 염화 신

남일 1b, 트리플루오로아세트페논 2a, 시안화 벤조일 2b는 Aldrich 시약을 사용하였다.

오존화 반응⁸

시스-, 트랜스-3-클로로메틸-5-메틸-1,2,4-트리옥솔란(5a). 염화 크로틸(1a) 0.9 g(0.01 mol)을 40 mL 펜탄에 용해한 후 -78°C 에서 오존화하였다. 오존화 반응이 끝나면 질소기체로 잔유 오존을 제거한 후 실온이 될 때까지 방치한다. 감압하에서 회전 증발기로 용매를 증류한 후 잔유물로부터 속성 크로마토그래피로 1.1 g(8 mmol, 80%)의 입체이성질체를 분리하였다. 혼합물을 속성 크로마토그래피로 더 분리하여 0.49 g의 시스-5a와 0.58 g의 트랜스-5a를 분리하였다(실리카겔, 디에틸에테르:펜탄 1:4).

시스-5a: 무색의 액체; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=1.44$ (d, $J=4.93$ Hz, 3H), 3.60(d, $J=4.19$ Hz, 2H), 5.45(m, 2H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=15.68, 43.39, 101.71, 102.23$; $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$ (138.6) calcd. C 34.67%, H 5.09%; found C 34.86%, H 5.16%.

트랜스-5a: 무색의 액체; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=1.50$ (d, $J=4.90$ Hz, 2H), 3.48(d, $J=2.21$ Hz, 2H), 5.25(q, $J=4.93$ Hz, 1H), 5.42(t, $J=4.90$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=16.83, 41.43, 101.61, 102.16$; $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$ (138.6) calcd. C 34.67%, H 5.09%; found C 34.74%, H 5.14%.

시스-, 트랜스-3-클로로메틸-5-페닐-1,2,4-트리옥솔란(5b). 염화 신남일(1b) 1.53 g(0.01 mol)을 오존화하여 오존화물 1.4 g(7 mmol, 70%)의 입체이성질체를 분리하였다. 혼합물을 속성 크로마토그래피로 더 분리하여 0.62 g의 시스-5b와 0.74 g의 트랜스-5b를 분리하였다.

시스-5b: 무색의 액체; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=3.66$ (d, $J=2.11$ Hz, 2H), 5.60(t, $J=2.33$ Hz, 1H), 6.16(s, 1H), 7.34~7.62(m, 5H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=41.34, 102.57, 104.13, 127.47\sim 134.52$; $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}$ (200.6) calcd. C 53.88%, H 4.52%; found C 54.11%, H 4.52%.

트랜스-5b: 무색의 액체; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=3.65$ (d, $J=2.69$ Hz, 2H), 5.65(t, $J=2.31$ Hz, 1H), 5.98(s, 1H), 7.35~7.65(m, 5H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=43.36, 103.03, 104.15, 127.7\sim 134.52$; $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}$ (200.6) calcd. C 53.88%, H 4.52%; found C 53.72%, H 4.56%.

시스-, 트랜스-5-메틸-3-트리플루오로메틸-3-페

닐-1,2,4-트리옥솔란(5c). 염화 크로틸(1a) 0.9 g(0.01 mol)과 트리플루오로아세트페논(4a) 3.4 g(0.02 mol)을 40 mL 펜탄에 용해한 후 -78°C 에서 액이 푸른색이 될 때까지 오존화하였다. 용매를 감압 회전증류기로 증류한 후 속성 크로마토그래피로 시스-, 트랜스-5c 1.57 g(7 mmol, 70%)을 분리하였다. 속성 크로마토그래피로 더 분리하여 시스-5c 0.63 g과 트랜스-5c 0.82 g을 분리하였다(실리카겔, 디에틸에테르:펜탄 1:20).

시스-5c: $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=1.41$ (d, $J=4.20$ Hz, 3H), 5.67(q, $J=4.81$ Hz, 1H), 7.36~7.60(m, 5H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=14.55, 103.40, 103.91$ (q, $J=960$ Hz), 121.21(q, $J=1690$ Hz) 126.71~130.87; $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{F}_3$ (234.2) calcd. C 51.29%, H 3.87%; found C 51.42%, H 3.81%.

트랜스-5c: $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=1.55$ (d, $J=4.23$ Hz, 3H), 5.36(q, $J=4.72$, 1H), 7.36~7.60(m, 5H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=16.23, 103.91$ (q, $J=960$ Hz), 104.49, 121.21(q, $J=1690$ Hz) 126.71~130.87; $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{F}_3$ (234.2) calcd. C 51.29%, H 3.87%; found C 52.97%, H 3.76%.

시스-, 트랜스-5-페닐-3-트리플루오로메틸-3-페닐-1,2,4-트리옥솔란(5d). 염화 신남일(1b) 1.53 g(0.01 mol)과 트리플루오로아세트페논(4a) 3.4 g(0.02 mol)을 40 mL 펜탄에 녹여 오존화하여 시스-, 트랜스-5b 0.02 g(1 mmol, 10%)와 시스-, 트랜스-5d의 혼합물 1.8 g(6 mmol, 80%)을 속성크로마토그래피로 분리하였다. 속성크로마토그래피로 더 분리하여 시스-5d 0.78 g과 트랜스-5d 0.96 g 분리하였다(실리카겔, 디에틸에테르:펜탄 1:20).

시스-5d: $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=6.42$ (s, 1H), 7.31~7.70(m, 10H); $^{13}\text{C NMR}$ $\delta=104.21$ (q, $J=960$ Hz) 106.83, 128.62(q, $J=1690$ Hz) 124.70~131.66; $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{F}_3$ (296.2) calcd. C 60.82%, H 3.74%; found C 61.05%, H 3.81%.

트랜스-5d: $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=6.09$ (s, 1H), 7.31~7.70(m, 10H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=104.21$ (q, $J=960$ Hz) 105.69, 128.62(q, $J=1690$ Hz) 124.70~131.66; $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{F}_3$ (296.2) calcd. C 60.82%, H 3.74%; found C 60.08%, H 3.68%.

시스-, 트랜스-5-메틸-3-시아노-3-페닐-1,2,4-트

리옥소란(5e). 염화 크로틸(1a) 0.9 g(0.01 mol)과 시안화 벤조일(4b) 2.6 g(0.02 mol)을 펜탄에서 오존화하여 시스-트란스-5a 0.66 g(6 mmol, 60%)와 시스-, 트란스-5e 0.18 g(1 mmol, 10%)를 속성크로마토그래피로 더 분리하였다(실리카겔, 디에틸에테르:펜탄 1:8).

시스-5e: 무색의 액체; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=1.50$ (d, $J=5.40$ Hz, 3H), 6.03(q, $J=5.04$ Hz, 1H) 7.49~7.58(m, 3H), 7.71~7.74(m, 2H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=19.69, 100.73, 104.59, 113.46, 127.10, 129.15, 132.02$; $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}(191.2)$ calcd. C 62.82%, H 4.74%, N 7.33%; found C 62.68%, H 4.82%, N 7.26%.

트란스-5e: 무색의 액체; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=1.68$ (d, $J=4.73$ Hz, 3H), 5.63(q, $J=4.94$ Hz, 1H) 7.40~7.80(m, 5H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=15.80, 100.97, 105.20, 116.16, 127.02, 129.05, 132.06$; $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}(191.2)$ calcd. C 62.82%, H 4.74%, N 7.33%; found C 62.68%, H 4.82%, N 7.26%.

시스-, 트란스-3-시아노-3,5-디페닐-1,2,4-트리아졸란(5f). 염화 신남일(1b) 1.53 g(0.01 mol)과 시안화 벤조일(4b) 2.6 g(0.02 mol)을 펜탄에 녹여 오존화하여 시스-, 트란스-5b 0.68 g(6.2 mmol, 62%)와 시스-트란스-5f 0.08 g(0.3 mmol, 3%)를 속성크로마토그래피로 분리하였다. 시스-트란스-5f를 속성크로마토그래피로 더 분리하여 시스-5f와 트란스-5f 분리하였다.

시스-5f: 무색의 액체; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=6.70$ (s, 1H), 7.24~7.86(m, 10H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=101.96, 107.55, 116.19, 127.22, 129.08, 131.64$; $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}(253.2)$ calcd. C 71.14%, H 4.38%, N 5.33%; found C 71.06%, H 4.23%, N 5.21%.

트란스-5f: 무색의 액체; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=6.35$ (s, 1H), 7.24~7.86(m, 10H) $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=101.23, 105.69, 115.23, 127.22\sim 131.64$ (m); $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}(253.2)$ calcd. C 71.14%, H 4.38%, N 5.33%; found C 74.11%, H 4.21%, N 5.28%.

메탄올속에서 염화 크로틸(1a)의 오존화 반응

1a 0.19 g(0.002 mol)을 15 mL 메탄올에 용해하여 -78°C 에서 오존화한다. 반응혼합물을 물에 용해하고 에테르로 추출하여 무수황산마그네슘으로 건조한 후 감압회전증류기로 용매를 제거하고 잔유물을 속성크로마토그래피로 분리한다. 메톡시메틸히드로산화물 6a를 0.12 g(80%)를 분리하였다.⁹ 무색의 액체; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=1.34$ (d, $J=5.51$ Hz, 3H), 2.04(s, 3H), 4.94(q, $J=5.50$ Hz, 1H).

메탄올속에서 염화 신남일(1b)의 오존화 반응

1b 0.3 g(0.002 mol)을 15 mL 메탄올에 용해하여 -78°C 에서 오존화하였다. 반응 혼합물을 속성크로마토그래피로 분리하여 메톡시페닐히드로과산화물 6b를 1.1 g(70%)를 분리하였다. 무색의 액체; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=2.03$ (s, 3H), 5.72(s, 1H), 7.24~7.46 (m, 5H).

이 논문은 1995년도 가톨릭대학교 일반 연구비에 의해 연구되었으며 이에 감사로 드립니다.

인 용 문 헌

1. Bunnelle, W. H. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 335.
2. Fliszar, S.; Renard, J.; Simon, D. *Z. J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6953.
3. Griesbaum, K.; Greunig, H. J.; Volpp, W.; Jung, I. C. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 947.
4. Griesbaum, K.; Zwick, G. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 229.
5. Griesbaum, K.; Meister, M. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1573.
6. Griesbaum, K.; Zwick, G.; Agarwal, S.; Keul, H.; Pfeffer, B.; Murray, R. W. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4194.
7. Wojciechowski, B. J.; Chiang, C. Y.; Kuczkowski, R. L. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1120.
8. Bailey, P. S. *Ozonation of Organic Chemistry*; Academic Press: New York, 1978; Vol. 1.
9. Greunig, H.-J. *Doctoral Dissertation*; Karlsruhe University, 1991; p 144.