

[1.1.1]Propellane과 카르벤류의 반응

李愚鵬* · 朴美淑 · 吳東元
慶北大學校 自然科學大學 化學科
(1994. 10. 13 접수)

The Reaction of [1.1.1]Propellane with Carbenoid

Woo Bung Lee*, Mi Sook Park, and Dong Won Oh
Department of Chemistry, Kyungpook National University,
Taegu 702-701, Korea
(Received October 13, 1994)

[1.1.1]Propellane은 가장 작은 세 고리 탄화수소(tricyclic hydrocarbon)로 중심다리목 탄소(central bridgehead carbon)가 반전된 사면체 구조를 가진다는 점이 특이하다(Fig. 1).¹⁻³

위와 같이 기형적인 구조임에도 불구하고 114 °C에서 반감기가 5분이라는 아주 놀라운 정도로 뛰어난 안정성을 보이고 있다.^{4,5} 시클로프로판인 경우 탄소-탄소 결합 길이는 1.512 Å인 반면, [1.1.1]propellane은 1.602 Å으로 약 0.09 Å 더 길다.⁶ 이와 같은 사실로 미루어 보아 [1.1.1]propellane에서의 탄소-탄소 결합은 시클로프로판보다 s 오비탈 성격이 더 작다는 것을 알 수 있다. 중심다리목 결합의 전자 밀도는 정상적인 탄소-탄소 결합의 약 80% 정도이며, 결합세기 또한 정상결합의 70%인 84 kcal/mol로 알려져 있다.⁷ 중심 결합의 전자 분포를 분석해 보면 결합의 중간 부분에서 전자밀도가 정상보다 넓게 퍼져 있기 때문에 중심다리목 탄소 근처에서 편재된 전자밀도가 상당히 높게 나타나 있다.^{8,9} 이런 점에 착안하여 본 연구에서는 [1.1.1]propellane의 중심 다리목 탄소에 집중된 전자밀도에 대응하는 친전자

체와의 반응을 시도하였다.

실 험

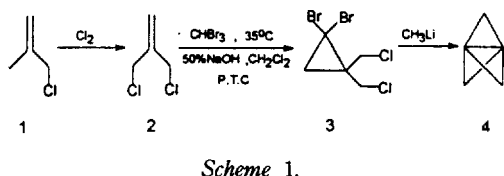
(2-Methyl-2-phenylmethylene)methylenecyclobutylidene (5)의 합성. 질소하에서 합성한 [1.1.1]propellane(158 mg, 24 mmol)에 benzal chloride(1.0 mL, 0.02 mol)를 넣고 -30 °C에서 교반을 시작하였다. 캐놀러로 적하 깔때기에 메틸리튬을 옮기고 한 시간 동안 서서히 적하시켰다. 온도를 유지하면서 2시간 더 반응시켰다. 반응 후, 차가운 물, 에테르로 유기층을 추출한 다음 무수황산마그네슘으로 수분을 제거하였다. 반응 혼합물을 질량 분석기로 확인 결과 예상된 분자량을 얻었으며, 수율은 40%이다. 분리형 G.C로 분리하여 ¹H NMR, ¹³C NMR로 구조를 확인하였다.

MS(m/e): 170(M⁺, 58), 155(100), 141(16), 129(24), 115(21), 91(70), 77(14), 63(25%); ¹H NMR(80 MHz, CDCl₃): δ 1.67(m, 3H, CH₃), 3.22(t, 4H, CH₂), 4.66(q, 2H, CH₂), 6.95~7.04(m, 5H, ArH); ¹³C NMR(75 MHz, CDCl₃): δ 17.2(CH₃), 40.3(CH₂), 40.9(CH₂), 106.5(=CH₂), 126.0, 126.5, 127.0, 128.0(C₆H₅), 131.3(=C), 140.9(=C), 144.0(=C)

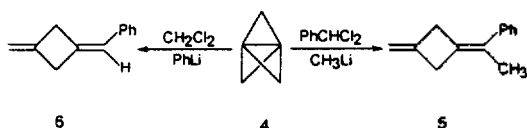
(2-Phenylmethylene)methylenecyclobutylidene(6)의 합성. 합성된 [1.1.1]propellane에 디클로로 메탄(20 mL)를 넣고 -30 °C 유지하면서 페닐리튬(9.5 mL, 88 mmol)을 서서히 적하시켰다. 리튬화 반응이



Fig. 1. Inverted tetrahedral structure of [1.1.1]propellane.



Scheme 1.



Scheme 2.

진행되면 발열반응이 일어나고 점차로 흰색으로 변했다. 약 4시간 교반 후, 에테르로 유기층을 분리한 다음 용매를 제거하였다. 질량 분석기로 분자량을 확인하였고, 분리용 G.C로 분리하였다. ^1H NMR, ^{13}C NMR로 6이 합성되었음을 알 수 있었다(수율 20%).

MS(m/e): 156(M^+ , 2.8), 155(15), 154(100), 153(63), 152(39), 151(14), 150(5.5), 76(18%); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 3.40(q, 2H, CH_2), 3.50(q, 2H, CH_2), 4.85(q, 2H, CH_2), 6.10(s, 1H, CH), 7.10~7.30(m, 5H, PhH); ^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3): δ 40.3(CH_2), 41.0(CH_2), 108(=CH₂), 122(=C), 125(=C), 126.0, 127.3, 128.0, 129.5(C_6H_5), 140(=C).

결과 및 고찰

우선, 1,1-디브로모-2,2-비스(클로로메틸)시클로프로판(3)의 전구체인 3-클로로-2-클로로메틸-1-프로펜(2) 합성은 알려진 합성법에 따라 3-클로로-2-메틸프로펜(1)에 염소화 반응을 시킴으로써 얻을 수 있었다.¹³

위와 같이 합성된 2에 상전이 촉매 반응으로 생성시킨 디브로모카르벤을 40°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 이것을 저온 결정법으로 재결정하여 순수한 화합물 3을 얻을 수 있었다.¹⁴

[1.1.1]Propellane(4)의 합성은 Günter Szeimies가 개발한 방법으로 수행했으며 재현성과 수득률(70%) 면에서 좋았다. 확인은 ^1H NMR로 했으며 문헌과 잘 일치하였다.¹⁴

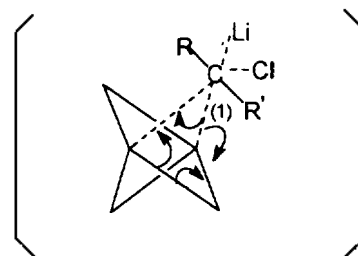


Fig. 2. Expected transition state.

본 실험은 위에서 합성한 [1.1.1]propellane을 기질로 하여 유기금속 리튬에 의해 생긴 카르벤류와의 반응을 알아보려고 한다.¹⁰⁻¹²

일련의 반응으로 치환기를 바꿔가면서 여러 차례 반응을 시도해 보았다. 일정한 조건에서 이 모든 반응은 수행되었으며, 특히 -30°C를 유지시켜야만 부반응을 억제할 수 있었다. 첫번째 반응은 benzal chloride와 메틸리튬으로 카르벤류를 합성 후, [1.1.1]propellane과 반응시켰다. 질량분석기로 m/e가 170, 134, 120, 104인 값을 각각 얻었으며, 이 가운데 분자량이 170에 해당하는 화합물을 분리용 G.C로 분리 후, ^{13}C NMR, ^1H NMR로 구조 확인 결과(2-methyl-2-phenylmethylene)-methylenecyclobutylidene(5)임을 확인했다. 두번째 반응으로, 디클로로메탄과 페닐리튬이 반응해서 생긴 카르벤류를 [1.1.1]propellane과 반응시켰다. 질량 분석기로 m/e가 182, 156, 140에 해당하는 값을 얻었으며, 이 중 156인 것을 분리용 G.C로 분리하여 ^1H NMR, ^{13}C NMR로 구조 확인 결과(2-phenylmethylene)methylenecyclobutylidene(6)이 합성됨을 확인하였다.

이와 같은 반응으로부터 알 수 있는 사실은 D_{3h} 대칭이 유지된 화합물인 [1.1.1]propellane에 비대칭 카르벤류가 공격할 때 대칭이 깨짐으로써 스트레인 에너지가 커져 고리 열림 반응을 한 것으로 보여진다. 여기서 반응하는 중간체인 카르벤류는 단일상태(singlet state)로 삽입(insertion) 반응 생성물이 생성되리라 예상했지만, 고리 열림 반응 생성물이 생겼다. 그 이유는 아래와 같은 전이 상태(Fig. 2)에서 고리가 깨지기 때문이라 예견된다. 즉, 전이상태에서 카르벤류가 삽입된 후, 높은 스트레인 에너지 때문에 고리가 깨지며, 이때 깨지는 결합은 부분적 결합을 이루고 있는 1번 결합이 될 것이다.

인 용 문 헌

1. Wiberg, K. B. *Chem. Ber.* **1980**, *89*, 975.
2. Belzner, J.; Szeimies, G. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3099.
3. Wiberg, K. B. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 379.
4. Riggs, N.; Zoller, U.; Nguyen, M. T.; Radom, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4354.
5. Kasynski, P.; Michl, J. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4593.
6. Wiberg, K. B.; Waddell, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2194.
7. Wiberg, K. B. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 975.
8. Wiberg, K. B.; Hadad, C. M.; Sieber, S.; Schleyer, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5820.
9. Schafer, O.; Michael, A.; Szeimies, G.; Sanktjohanser, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8180.
10. Dilling, W. L.; Edamura, F. Y. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3492.
11. Wakefuld, B. J. *The Chemistry of Organolithium Compounds*; Pergamon Press: Oxford, U. K., 1974; p 165.
12. Closs, G. L.; Coyle, J. J. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2759.
13. Hartch, L. F.; Russ, J. J.; Cordon, L. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2614.
14. Semmler, K.; Belzner, J.; Szeimies, G.; Opitz, K.; Schluter, A. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 397.