

스피로오존화물(I). 엔올 에스테르와 시클로케톤의 오존화 반응에 의한 교차오존화물의 합성

許泰聖 · 朴賢貞

가톨릭대학교 자연과학대학 화학과

(1995. 5. 4 접수)

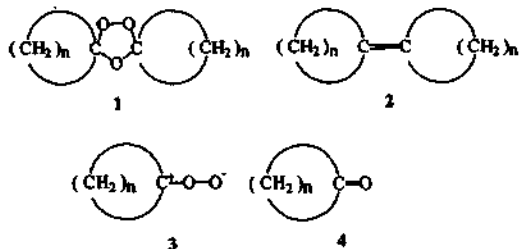
Spiroozonide(I). Synthesis of Cross-Ozonides by the Ozonolysis of Enol Esters and Cyclic Ketones

Tae-sung Huh and Hyun-jung Park

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

(Received May 4, 1995)

오존화물고리에 스피로치환기를 가진 1과 같은 형태의 오존화물은 시클로알킬리덴시클로알칸을 폴리에틸렌에 흡착시켜 고체상에서 오존화하므로써 처음으로 합성되었다.¹ 오존화물 1의 생성은 Criegee² 메카니즘에 따라 일차오존화물의 분해로 생기는 토막 3과 4에 의해 생성된다고 설명할 수 있다.



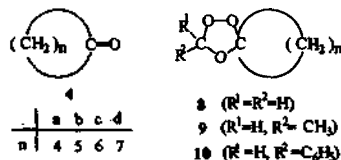
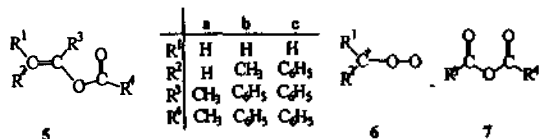
할로젠화 비닐,³ 비닐 에테르⁴와 비닐 에스테르⁵를 오존화하면 대응하는 산화 카르보닐을 생성하면서 할로젠화 아실, 에스테르 및 무수물로 각각 분해된다. 이 사실은 올레핀 2의 분해로 토막 3과 4가 형성되는 것과 마찬가지이다. 그러나 할로젠화 아실, 에스테르 및 산 무수물은 친쌍극자성이 작기 때문에 대응하는 오존화물을 형성할 수 없다. 본 연구에서는 올레핀 2와는 다른 화합물로부터 생성되는 산화 카르보닐 3에 입체적 장애가 적고 친쌍극자성이 큰 시클로케톤 4를 반응시켜 3+2 고리화 첨가반응으로 스피로 오존화물을 합성하려고 하였다. 즉, 엔올 에스테르 5에

오존화하기 전에 미리 4를 가하여 오존화하므로써 스피로오존화물, 8, 9 및 10을 얻을 수 있었다.

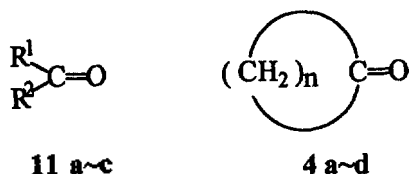
결과 및 고찰

펜탄올 용매로 사용하여 -78°C 에서 엔올 에스테르 5a~b를 시클로케톤 4a~b 존재하에서 오존화하였다. 펜탄올 증류하고 남은 반응 혼합물은 과산화물 시험에 양성반응을 나타냈다.

반응혼합물로부터 실리카겔을 사용한 속성 크로마토그래피에 의해 오존화물을 11~36% 수득물로 분리하였다. 이 오존화물들은 요오드화 나트륨에 의해 양성인 과산화물 시험을 나타냈으며 트리페닐포스핀에 의한 환원으로 대응하는 시클로케톤과 알데히드로 환원되었다. ^{13}C NMR 스펙트럼은 오존화물



고리에 있는 탄소에서 기대되는 대략 90~120 ppm 사이에서 피크를 나타냈다. 엔올 에스테르 **5a~b**를 오존화하면 일차오존화물을 거쳐 위치선택적으로 산화 카르보닐 **6**과 무수물 **7**로 분해된다.⁵ 이때 생성되는 산 무수물 **7**은 친쌍극자성이 작기 때문에 **6**과 반응하여 대응하는 오존화물을 생성하지 못한다. **6**은 더 친쌍극자성이 큰 미리 가해 준 **4**와 반응하여 교차 오존화물 **8a~d**와 **9a~d**를 생성한다. 그러나 **5c**는 펜탄용액에서는 대응하는 교차오존화물을 얻을 수 없었다. 엔올 에스테르 **5c**와 시클로케톤 **4a~b**를 폴리에틸렌에 흡착시켜 고체상에서 오존화하므로서 교차오존화물을 얻을 수 있었다.^{6~8} 이 사실은 **5c**로부터 생성되는 페닐 산화 카르보닐 **6c**가 다른 산화 카르보닐 **6a**와 **6b**보다 더 많은 부반응을 일으킬 수 있기 때문이라 생각된다. 반응 혼합물을 에테르로 추출한 후 실리카겔을 사용한 속성크로마토그래피로 분리하여 오존화물 **10a~b**를 13~28% 수득물로 얻을 수 있었다. 이 화합물은 과산화물 시험에 양성 반응을 나타냈으며 ¹³C NMR 스펙트럼은 100~110 ppm에서 오존화물의 특성 피크를 얻을 수 있었다. 일반적으로 시클로헥산은 **4b**에 의한 교차오존화물의 수득율이 28~36%로 가장 큰데 이 사실은 다른 시클로케톤에 비해 입체적 장애가 적기 때문인 것으로 생각된다. 실온에서 오존화물 **8a~d**, **9a~d** 및 **10a~b**는 모두 안정하였고 트리페닐포스핀으로 환원하면 정상적인 방법에 따라 대응하는 **11b~c**와 **4a~d**가 동량 생성된다. **11a**는 기체로 생성되기 때문에 ¹H NMR로는 검출할 수 없었다.



본 연구에서 이루어진 엔올 에스테르와 시클로케톤의 오존화 반응은 오존화물을 생성하는 모체 올레핀인 알킬리덴시클로알칸을 합성하지 않고 스피로오존화물을 합성할 수 있는 새로운 방법이 된다.

실 험

¹H과 ¹³C NMR 스펙트럼은 BRUKER AC 250을

사용하여 측정하였다. 엔올 에스테르 **5a**는 ALD-RICH 시약을 사용하였고 **5b**⁹와 **5c**¹⁰는 알려진 방법에 의해 합성하였다.

오존화 반응

엔올 에스테르 **5a~b**와 시클로케톤 **4a~d**(1:2 몰비)를 40 mL 펜탄에 녹인 용액을 -78°C에서 ¹H NMR 스펙트럼에서 엔올 에스테르가 사라질 때까지 오존으로 처리하였다.

질소기체로 잔유 오존을 제거한 후 실온으로 될 때까지 방치한다. 감압하에서 회전 증발기로 용매를 증류한 후 잔유물로부터 속성 크로마토그래피에 의해 오존화물을 분리하였다(80 g 실리카겔, 펜탄:디에틸 에테르, 4:1). 엔올 에스테르 **5c**와 시클로케톤 **4a~d**(1:2 몰비)를 에테르에 용해한 후 폴리에틸렌에 가하여 잘 섞은 후 감압회전증발기로 완전히 에테르를 제거한 후 -78°C에서 오존을 처리한다. 잔유물로부터 속성 크로마토그래피에 의해 오존화물을 분리한다(80 g 실리카겔, 펜탄:디에틸 에테르, 4:1).

오존화물의 환원

오존화물과 과잉의 트리페닐포스핀을 0.1 mL CDCl₃에 녹인 용액을 실온에서 1시간 동안 방치한 후 ¹H NMR 분광법으로 분석하였다.

[1,2,4]-트리옥사스피로-[4,4]-노난(**8a**). 1.75 g (17.5 mmol)의 **5a**와 2.94 g(35 mmol)의 **4a**를 40 mL의 펜탄에 녹여 오존화하여 0.25 g(1.91 mmol, 11%)의 오존화물 **8a**를 분리하였다. 무색의 액체; ¹H NMR(CDCl₃) δ=1.65~1.72(m, 4H), 1.88~1.93(m, 4H), 5.10(s, 2H); ¹³C NMR(CDCl₃) δ=23.75, 34.76, 93.75, 117.5; IR(KBr/Film) 1000 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹; C₈H₁₀O₃(130.1) Calcd. C 55.37%, H 7.74%; found C 55.39%, H 7.73%; 환원 생성물인 **4a**의 ¹H NMR의 데이터: δ=1.90~2.00(m, 4H), 2.15~2.23(m, 4H).

[1,2,4]-트리옥사스피로-[4,5]-데칸(**8b**). 1.0 g (10 mmol)의 **5a**와 1.96 g(20 mmol)의 **4b**를 40 mL의 펜탄에 녹여 오존화하여 0.49 g(3.4 mmol, 34%)의 오존화물 **8b**를 분리하였다. 무색의 액체; ¹H NMR(CDCl₃) δ=1.42~1.47(m, 4H), 1.63~1.72(m, 6H), 5.11(s, 2H); ¹³C NMR(CDCl₃) δ=23.85, 24.87, 93.69, 109.5; IR(KBr/Film) 1290 cm⁻¹; C₇H₁₂O₃(144.2) Calcd. C 58.31%, H 8.39%; found C 58.41%, H 8.22%;

환원 생성물인 4b의 ^1H NMR의 데이터: $\delta=1.70\sim 1.90(\text{m}, 6\text{H}), 2.3\sim 2.35(\text{m}, 4\text{H})$.

[1,2,4]-트리옥사스피로-[4,6]-운데칸(8c). 1.0 g (10 mmol)의 5a와 2.24 g(20 mmol)의 4c를 40 mL의 펜탄에 녹여 오존화하여 0.41 g(2.6 mmol, 26%)의 오존화물 8c를 분리하였다. 무색의 액체; ^1H NMR(CDCl_3) $\delta=1.59(\text{m}, 8\text{H}), 1.88(\text{m}, 4\text{H}), 5.08(\text{s}, 2\text{H})$; ^{13}C NMR(CDCl_3) $\delta=22.68, 29.72, 37.06, 93.45, 113.10$; IR(KBr/Film) 1080 cm^{-1} ; $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3(158.2)$ Calcd. C 60.74%, H 8.92%; found C 60.82%, H 8.74%; 환원 생성물인 11b와 4b의 ^1H NMR의 데이터: $\delta=1.70\sim 1.90(\text{m}, 6\text{H}), 2.10(\text{d}, J=2.61\text{ Hz}, 3\text{H}), 2.3\sim 2.35(\text{m}, 4\text{H}), 9.47(\text{q}, J=2.87\text{ Hz}, 1\text{H})$.

[1,2,4]-트리옥사스피로-[4,7]-도데칸(8d). 1.0 g(10 mmol)의 5a와 2.5 g(20 mmol)의 4d를 40 mL의 펜탄에 녹여 오존화하여 0.23 g(1.34 mmol, 13%)의 오존화물 8d를 분리하였다. 무색의 액체; ^1H NMR(CDCl_3) $\delta=1.57(\text{m}, 10\text{H}), 1.79\sim 1.94(\text{m}, 4\text{H}), 5.08(\text{s}, 2\text{H})$; ^{13}C NMR(CDCl_3) $\delta=22.10, 24.43, 27.68, 32.83, 93.61, 112.5$; IR(KBr/Film) 1250 cm^{-1} ; $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3(172.2)$ Calcd. C 62.77%, H 9.36%; found C 62.76%, H 9.06%; 환원 생성물인 11b와 4d의 ^1H NMR의 데이터: $\delta=1.32\sim 1.41(\text{m}, 2\text{H}), 1.51\sim 1.62(\text{m}, 4\text{H}), 1.83\sim 1.92(\text{m}, 4\text{H}), 2.4\sim 2.43(\text{m}, 4\text{H})$.

3-메틸-[1,2,4]-트리옥사스피로-[4,4]-노난(9a). 2.38 g(14 mmol)의 5b와 2.35 g(28 mmol)의 4a를 40 mL의 펜탄에 녹여 오존화하여 0.25 g(1.6 mmol, 12%)의 오존화물 9a를 분리하였다. 무색의 액체; ^1H NMR(CDCl_3) $\delta=1.42(\text{d}, J=5.01\text{ Hz}, 3\text{H}), 1.63\sim 2.01(\text{m}, 8\text{H}), 5.32(\text{q}, J=4.91\text{ Hz}, 1\text{H})$; ^{13}C NMR(CDCl_3) $\delta=17.04, 23.47, 23.91, 33.34, 37.21, 100.91, 118.69$; IR(KBr/Film) $1100\text{ cm}^{-1}, 1310\text{ cm}^{-1}$; $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3(144.2)$ Calcd. C 58.32%, H 8.39%; found C 58.54%, H 8.63%; 환원 생성물인 11b와 4a의 ^1H NMR의 데이터: $\delta=1.90\sim 2.00(\text{m}, 4\text{H}), 2.10(\text{d}, J=2.61\text{ Hz}, 3\text{H}), 2.15\sim 2.23(\text{m}, 4\text{H}), 9.47(\text{q}, J=2.87\text{ Hz}, 1\text{H})$.

3-메틸-[1,2,4]-트리옥사스피로-[4,5]-데칸(9b). 0.68 g(4 mmol)의 5b와 0.78 g(8 mmol)의 4b를 40 mL의 펜탄에 녹여 오존화하여 0.23 g(1.5 mmol, 36%)의 오존화물 9b를 분리하였다. 무색의 액체; ^1H NMR(CDCl_3) $\delta=1.41(\text{d}, J=4.92\text{ Hz}, 3\text{H}), 1.64\sim 1.71(\text{m}, 10\text{H}), 5.32(\text{q}, J=4.94\text{ Hz}, 1\text{H})$; ^{13}C NMR(CDCl_3)

$\delta=16.91, 23.60, 23.95, 24.88, 30.93, 33.33, 35.70, 100.80, 109.47$; IR(KBr/Film) $1100\text{ cm}^{-1}, 1290\text{ cm}^{-1}$; $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3(158.2)$ Calcd. C 60.74%, H 8.92%; found C 60.82%, H 8.74%; 환원 생성물인 11b와 4b의 ^1H NMR의 데이터: $\delta=1.70\sim 1.90(\text{m}, 6\text{H}), 2.10(\text{d}, J=2.61\text{ Hz}, 3\text{H}), 2.3\sim 2.35(\text{m}, 4\text{H}), 9.47(\text{q}, J=2.87\text{ Hz}, 1\text{H})$.

3-메틸-[1,2,4]-트리옥사스피로-[4,6]-운데칸(9c). 1.36 g(8 mmol)의 5a와 1.12 g(10 mmol)의 4c를 40 mL의 펜탄에 녹여 오존화하여 0.38 g(2.25 mol, 28%)의 오존화물 9c를 분리하였다. 무색의 액체; ^1H NMR(CDCl_3) $\delta=1.39(\text{d}, J=4.97\text{ Hz}, 3\text{H}), 1.46\sim 2.08(\text{m}, 12\text{H}), 5.24(\text{q}, J=4.92\text{ Hz}, 1\text{H})$; ^{13}C NMR(CDCl_3) $\delta=16.54, 22.50, 22.75, 29.76, 29.84, 36.46, 38.80, 100.53, 113.79$; IR(KBr/Film) 1120 cm^{-1} ; $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3(172.2)$ Calcd. C 62.78%, H 9.36%; found C 62.76%, H 9.64%; 환원 생성물인 4c의 ^1H NMR의 데이터: $\delta=1.70\sim 1.90(\text{m}, 6\text{H}), 2.10(\text{d}, J=2.61\text{ Hz}, 3\text{H}), 2.3\sim 2.35(\text{m}, 4\text{H}), 9.47(\text{q}, J=2.87\text{ Hz}, 1\text{H})$.

3-메틸-[1,2,4]-트리옥사스피로-[4,7]-도데칸(9d). 3.40 g(20 mmol)의 5a와 5.04 g(40 mmol)의 4d를 40 mL의 펜탄에 녹여 오존화하여 0.55 g(3.0 mmol, 14%)의 오존화물 9d를 분리하였다. 무색의 액체; ^1H NMR(CDCl_3) $\delta=1.39(\text{d}, J=4.83\text{ Hz}, 3\text{H}), 1.56(\text{m}, 10\text{H}), 1.86\sim 1.90(\text{m}, 4\text{H}), 5.26(\text{q}, J=4.95\text{ Hz}, 1\text{H})$; ^{13}C NMR(CDCl_3) $\delta=16.61, 22.08, 22.11, 24.49, 27.70, 27.75, 32.21, 34.60, 100.71, 113.04$; IR(KBr/Film) 1120 cm^{-1} ; $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3(186.3)$ Calcd. C 64.49%, H 9.74%; found C 64.53%, H 9.56%; 환원 생성물인 11b와 4d의 ^1H NMR의 데이터: $\delta=1.32\sim 1.41(\text{m}, 2\text{H}), 1.51\sim 1.62(\text{m}, 4\text{H}), 1.83\sim 1.92(\text{m}, 4\text{H}), 2.10(\text{d}, J=2.61\text{ Hz}, 3\text{H}), 2.40\sim 2.43(\text{m}, 4\text{H}), 9.47(\text{q}, J=2.87\text{ Hz}, 1\text{H})$.

3-페닐-[1,2,4]-트리옥사스피로-[4,4]-노난(10a). 0.64 g(4 mmol)의 5c와 0.67 g(8 mmol)의 4a를 폴리에틸렌에 흡착시켜 오존화하여 0.11 g(0.5 mmol, 12%)의 오존화물 10a를 분리하였다. 무색의 액체; ^1H NMR(CDCl_3) $\delta=1.25\sim 2.15(\text{m}, 8\text{H}), 6.04(\text{s}, 1\text{H}), 7.22\sim 7.61(\text{m}, 5\text{H})$; ^{13}C NMR(CDCl_3) $\delta=23.57, 23.99, 33.50, 37.25, 103.50, 119.60, 127.68\sim 130.35$; IR(KBr/Film) $1190\text{ cm}^{-1}, 1280\text{ cm}^{-1}$; $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3(206.2)$

Calcd: C 69.89%, H 6.84%; found C 69.95%, H 6.82%; 환원 생성물인 11c와 4b의 ^1H NMR의 데이터: $\delta=1.90\sim 2.00(\text{m}, 4\text{H}), 2.15\sim 2.23(\text{m}, 4\text{H}), 7.48\sim 7.90(\text{m}, 5\text{H}), 10.20(\text{s}, 1\text{H})$.

3-페닐-[1,2,4]-트리옥사스피로-[4,5]-데칸(10b). 0.64 g(4 mmol)의 5c와 0.78 g(8 mmol)의 4b를 폴리에틸렌에 흡착시켜 오존화하여 0.27 g(1.6 mmol, 28%)의 오존화물 10b를 분리하였다. 무색의 액체; ^1H NMR(CDCl_3) $\delta=1.43\sim 1.46(\text{m}, 2\text{H}), 1.69\sim 1.70(\text{m}, 4\text{H}), 1.81\sim 1.90(\text{m}, 4\text{H}), 6.05(\text{s}, 1\text{H}), 7.35\sim 7.53(\text{m}, 5\text{H})$; ^{13}C NMR(CDCl_3) $\delta=23.61, 23.98, 24.89, 33.39, 35.54, 103.47, 110.55, 127.79\sim 132.64$; IR (KBr/Film) $1100\text{ cm}^{-1}, 1190\text{ cm}^{-1}$; $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3(220.2)$ Calcd. C 70.89%, H 7.32%; found C 70.86%, H 7.43%; 환원 생성물인 11c와 4b의 ^1H NMR의 데이터: $\delta=1.70\sim 1.90(\text{m}, 6\text{H}), 2.3\sim 2.35(\text{m}, 4\text{H}), 7.48\sim 7.9(\text{m}, 5\text{H}), 10.20(\text{s}, 1\text{H})$.

이 논문은 1995년도 가톨릭대학교 일반 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

인 용 문 헌

1. Griesbaum, K.; Krieger-Beck, P.; Beck, J. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 391.
2. Criegee, R.; Lohaus, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *583*, 1.
3. Keul, H.; Kuczkowski, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5370.
4. Keul, H.; Griesbaum, K. *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 2049.
5. Griesbaum, K.; Volpp, W.; Huh, T. S.; Jung, I. C. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 941.
6. Griesbaum, K.; Volpp, W.; Greinert, R.; Greunig, H. J.; Schmid, J. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 383.
7. Griesbaum, K.; Greinert, R. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 391.
8. Griesbaum, K.; Volpp, W. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1795.
9. House, H. D.; Prabhu, A. V.; Philips, W. V. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1209.
10. Muir, W. M.; Ritchie, P. D.; Lyman, D. J. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3790.