

Spiroozonide(II).
O-Methyloxime과 Cyclic Ketone의 오존화반응에 의한
Dispirotrioxolane의 합성

李剛烈 · 朴賢貞 · 許泰聖*

가톨릭대학교 자연과학대학 화학과

(1996. 7. 22 접수)

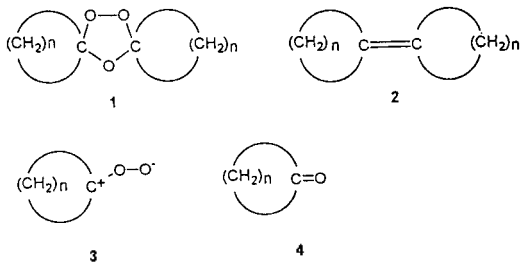
Spiroozonide(II).
Synthesis of Dispirotrioxolanes by the Ozonolysis of
O-Methyloximes and Cyclic Ketones

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

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

(Received July 22, 1996)

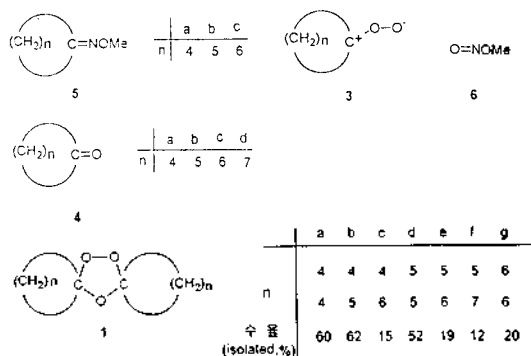
오존화물고리에 spiro 치환기를 가진 dispirotrioxolane **1**과 같은 형태의 오존화물 cyclo-alkylidenecycloalkane **2**를 polyethylene에 흡착시켜 고체상에서 오존화함으로써 처음으로 합성되었다.¹ 오존화물 **1**의 생성은 Criegee² 메카니즘에 따라 일차오존화물의 분해로 생기는 토막 **3**과 **4**에 의해 생성된다고 설명할 수 있다.



Vinyl halide,³ vinyl ether⁴와 vinyl ester⁵를 오존화하면 carbonyl oxide와 대응하는 acyl halide, ester 및 anhydride로 분해되기는 하나 오존화물을 형성하지는 않는다. 이 사실은 acyl halide, ester 및 acid anhydride가 친쌍극자성이 작기 때문이라고 설명하고 있다. 저자들은 이미 enol ester와 입체적 장애가 적고 친쌍극자성이 큰 cyclic ketone을 오존화하여

monospirotrioxolane을 합성하므로써 이 사실을 확인한 바 있다.⁶ Ito 등은 O-methyloxime **5**를 비활성 용매에서 오존화하면 대응하는 오존화물 대신에 일차 오존화물의 분해로 생성되는 carbonyl oxide **3**의 이합체가 생성된다고 보고한 바 있다.⁷ 이 사실은 O-methyloxime **5**의 일차 오존화물이 분해될 때 생성되는 methyl nitrite **6**이 친쌍극자성이 작으므로 이때 생성되는 carbonyl oxide와 오존화물을 생성할 수 없기 때문이다. 저자들은 이 O-methyloxime **5**를 carbonyl oxide **3**을 생성할 수 있는 출발물질로 사용하였다. 본 연구에서는 올레핀 **2**와는 다른 화합물로부터 생성되는 carbonyl oxide **3**에 입체적 장애가 적고 친쌍극자성이 큰 cyclic ketone **4**를 작용시켜 [3+2] 고리화 첨가반응으로 dispirotrioxolane을 합성하려고 하였다.

Pentane을 용매로 사용하여 -10 °C에서 O-methyl oxime **5a~c**를 cyclic ketone **4a~d** 존재하에서 오존화하였다. Pentane을 증류하고 남은 반응 혼합물은 과산화물 시험에 양성반응을 나타냈다. 반응혼합물로부터 silica gel을 사용한 속성 크로마토그래피에 의해 오존화물을 12~62%의 수득률로 분리하였다. 다섯고리와 여섯고리 cyclic ketone(**4a~b**)을



사용했을 때는 50% 이상의 수득물로 오존화물을 얻을 수 있었으며 일곱고리와 여덟고리 cyclic ketone(4c~d)를 사용했을 때는 12~20%의 수득물로 오존화물을 얻을 수 있었다. 이와 같은 사실은 cyclic ketone의 입체적 장애 때문이라 생각된다. 이 오존화물들은 요오드화 나트륨에 의해 양성인 과산화물 시험을 나타냈으며 triphenylphosphine에 의한 환원으로 대응하는 cyclic ketone과 aldehyde로 환원되었다. ^{13}C NMR 스펙트럼은 오존화물 고리에 있는 탄소에서 기대되는 대략 90~120 ppm 사이에서 피크를 나타냈다. 실온에서 오존화물 1a~g는 모두 안정하였고 triphenylphosphine으로 환원하면 정상적인 방법에 따라 대응하는 4a~d가 생성된다. 예를 들어 오존화물 1a를 환원하면 cyclopentanone 4a가 생성된다. 1a, 1b는 문헌치와 일치하는 ^1H NMR과 ^{13}C NMR 데이터를 나타내었다.¹ O-Methyloxime와 cyclic ketone을 적절히 선택하면 어떤 형태의 dispiroozonide를 손쉽게 합성할 수 있다. 본 연구에서 이루어진 O-methyloxime과 cyclic ketone에 의한 오존화물의 합성은 모체 올레핀인 cycloalkylidene-cycloalkane을 거치는 대신에 쉽게 얻을 수 있는 oxime 유도체를 출발물질로 사용하여 다양한 dispiroozonide를 합성할 수 있는 새로운 합성법을 제공해준다.

실 험

^1H 과 ^{13}C NMR 스펙트럼은 BRUKER AC 250을 사용하여 측정하였으며 원소 분석은 Carlo Erba EA 1108을 사용하였다. 모든 시약은 Aldrich 특급시약을 사용하였으며 O-methyloxime 5a~c는 알려진 방

법에 의해 합성하였다.⁷

오존화 반응

O-Methyloxime 5a~c와 cyclic ketone 4a~d(1:2 볼비)를 40 mL pentane에 녹인 용액을 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 ^1H NMR 스펙트럼에서 O-methyloxime이 사라질 때까지 오존으로 처리하였다. 질소기체로 잔류 오존을 제거한 후 실온으로 될 때까지 방치한다. 감압 하에서 회전 증발기로 용매를 증류한 후 잔유물로부터 속성 크로마토그래피에 의해 오존화물을 분리하였다(80 g silica gel, pentane : diethyl ether, 40 : 1).

오존화물의 환원

오존화물과 과잉의 triphenylphosphine을 0.1 mL CDCl_3 에 녹인 용액을 실온에서 1시간 동안 방치한 후 ^1H NMR 분광법으로 분석하였다.

6,12,13-Trioxadispiro[4.1.4.2]-tridecane(1a)¹. 2.51 g(7.3 mmol)의 5a와 1.26 g(15 mmol)의 4a를 40 mL의 pentane에 녹여 오존화하여 0.81 g(4.40 mmol, 60%)의 오존화물 1a를 분리하였다. 무색의 액체; ^1H NMR(CDCl_3) δ 1.62~1.73(m, 8H), 1.84~1.94(m, 8H); ^{13}C NMR(CDCl_3) δ 23.66, 35.05, 118.07.

환원 생성물인 4a의 ^1H NMR δ 1.91~1.94(m, 4H), 2.11~2.14(m, 4H).

6,13,14-Trioxadispiro[4.1.5.2]-tetradecane(1b)¹. 2.51 g(7.3 mmol)의 5a와 1.47 g(15 mmol)의 4b를 40 mL의 pentane에 녹여 오존화하여 0.93 g(4.7 mmol, 62%)의 오존화물 1b를 분리하였다. 무색의 액체; ^1H NMR(CDCl_3) δ 1.30~1.51(m, 2H), 1.57~1.75(m, 12H), 1.83~1.92(m, 4H); ^{13}C NMR(CDCl_3) δ 23.71, 23.83, 25.00, 34.34, 35.30, 108.82, 118.15.

환원 생성물인 4a의 ^1H NMR δ 1.91~1.94(m, 4H), 2.11~2.14(m, 4H); 4b의 ^1H NMR의 δ 1.69~1.72(m, 2H), 1.82~1.87(m, 4H), 2.30~2.33(m, 4H).

6,14,15-Trioxadispiro[4.1.6.2]-pentadecane(1c). 0.45 g(4 mmol)의 5a와 0.67 g(6 mmol)의 4c를 40 mL의 pentane에 녹여 오존화하여 0.13 g(0.6 mmol, 15%)의 오존화물 1c를 분리하였다. 무색의 액체; ^1H NMR(CDCl_3) δ 1.49~1.77(m, 8H), 1.77~1.84(m, 12H); ^{13}C NMR(CDCl_3) δ 39.57, 40.26, 44.34, 48.13, 49.62, 101.68, 105.20; $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_3$ (212.1) Calcd. C 67.89, H 9.50; found C 67.78, H 9.48.

환원 생성물인 **4a**의 $^1\text{H NMR}$ δ 1.91~1.94(m, 4 H), 2.11~2.14(m, 4H); **4c**의 $^1\text{H NMR}$ δ 1.64~1.70(m, 8H), 2.45~2.48(m, 4H).

7.14,15-Trioxadispiro[5.1.5.2]-pentadecane(1d). 2.61 g(7.3 mmol)의 **5b**와 1.47 g(15 mmol)의 **4b**를 40 mL의 pentane에 녹여 오존화하여 0.81 g(3.8 mmol, 52%)의 오존화물 **1c**를 분리하였다. 무색의 액체; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.25~1.82(m, 20H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 23.88, 25.02, 34.77, 108.91.

환원 생성물인 **4b**의 $^1\text{H NMR}$ δ 1.64~1.72(m, 2 H), 1.82~1.87(m, 4H), 2.30~2.33(m, 4H).

7.15,16-Trioxadispiro[5.1.6.2]-hexadecane(e). 0.5 g(4 mmol)의 **5b**와 0.67 g(6 mmol)의 **4c**를 40 mL의 pentane에 녹여 오존화하여 0.18 g(0.79 mmol, 19%)의 오존화물 **1e**를 분리하였다. 무색의 액체; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.44~1.62(m, 14H), 1.76~2.05(m, 8H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 22.54, 23.67, 24.86, 34.39, 37.43, 108.75, 112.79; $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226.1) Calcd. C 69.05, H 9.80; found C 68.86, H 9.85.

환원 생성물인 **4b**의 $^1\text{H NMR}$ δ 1.64~1.72(m, 2 H), 1.82~1.87(m, 4H), 2.30~2.33(m, 4H); **4c**의 $^1\text{H NMR}$ δ 1.64~1.70(m, 8H), 2.45~2.48(m, 4H).

7.16,17-Trioxadispiro[5.1.7.2]-heptadecane(1f). 0.5 g(4 mmol)의 **5b**와 0.96 g(4 mmol)의 **4d**를 40 mL의 pentane에 녹여 오존화하여 0.12 g(0.49 mmol, 12%)의 오존화물 **1f**를 분리하였다. 흰색 결정; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.38~1.41(m, 6H), 1.50~1.54(m, 10 H), 1.76~1.81(m, 8H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 22.51, 25.20, 29.68, 109.58, 110.94; $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (240.1) Calcd. C 70.02, H 10.08; found C 69.82, H 9.98.

환원 생성물인 **4b**의 $^1\text{H NMR}$ δ 1.69~1.72(m, 2

H), 1.82~1.87(m, 4H), 2.30~2.33(m, 4H); **4d**의 $^1\text{H NMR}$ δ 1.32~1.41(m, 2H), 1.51~1.62(m, 4H), 1.82~1.92(m, 4H), 2.40~2.43(m, 4H).

8.16,17-Trioxadispiro[6.1.6.2]-heptadecane(1g). 2.71 g(7.3 mmol)의 **5c**와 1.68 g(15 mmol)의 **4c**를 40 mL의 pentane에 녹여 오존화하여 0.35 g(1.46 mmol, 20%)의 오존화물 **1g**를 분리하였다. 무색의 액체; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.55(m, 8H), 1.78~1.98(m, 16H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 22.72, 29.50, 37.50, 113.32; $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (240.1) Calcd. C 70.02, H 10.08; found C 69.76, H 10.03.

환원 생성물인 **4c**의 $^1\text{H NMR}$ δ 1.64~1.70(m, 8 H), 2.45~2.48(m, 4H).

이 논문은 1996년도 가톨릭대학교 연구비에 의하여 연구되었으며에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Griesbaum, K.; Krieger-Beck, P.; Beck, J. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 391.
- Criegee, R.; Lohaus, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *583*, 1.
- Keul, H.; Kuczkowski, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5370.
- Keul, H.; Griesbaum, K. *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 2049.
- Griesbaum, K.; Volpp, W.; Huh, T. S.; Jung, I. C. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 941.
- Huh, T. S.; Park, H. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1995**, *39*, 672.
- Ito, Y.; Yokoya, H.; Umehara, Y.; Matsuura, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2407.