

1-(Benzotriazol-1-yl)alkyl Aryl Sulfone의 합성

洪永錫 · 金賢熙 · 李政根 · 朴龍泰* · 金浩植**

계명대학교 자연과학대학 화학과

† 경북대학교 자연과학대학 화학과

‡ 효성카톨릭대학교 화학과

(1996. 8. 3 접수)

Synthesis of 1-(Benzotriazol-1-yl)alkyl Aryl Sulfones

Young-Seuk Hong, Hyun-Muk Kim, Jeong-Geun Lee, Yong-Tae Park[†], and Ho-Sik Kim[‡]

Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

[†]Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

[‡]Department of Chemistry, Hyosung Catholic University, Daegu, Korea

(Received August 3, 1996)

요 약. 1-(Benzotriazol-1-yl)-1-benzenesulfonylmethane **1a**에 LDA 및 methyl iodide를 작용시켜 1-(benzotriazol-1-yl)-1-benzenesulfonylethane **2a**와 2-(benzotriazol-1-yl)-2-benzenesulfonylpropane **2b**를 각각 얻었다. 같은 방법으로 1-(benzotriazol-1-yl)-1-toluenesulfonylmethane **1b**로부터 1-(benzotriazol-1-yl)-1-toluenesulfonylpropane **3a**와 3-(benzotriazol-1-yl)-3-toluenesulfonylpentane **3b**를 얻었다. 한편, 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-arylmethane **4**를 butyl lithium과 diphenyl disulfide로 처리하여 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-aryl-1-thiophenoxymethane **5**를 합성하였다. 1,1-Di(benzotriazol-1-yl)methane **8**을 butyl lithium과 diphenyl disulfide로 처리하여 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-thiophenoxymethane **9a**와 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1,1-dithiophenoxymethane **9b**를 각각 얻었다. 화합물 **9a**를 *m*-CPBA로 산화시켜 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-benzenesulfoxymethane **10a**와 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-benzenesulfonylmethane **10b**을 얻었다. 한편, 화합물 **3b**를 170 °C에서 열분해시켜 3-toluenesulfonyl-2-pentene **11**을 얻었으며, 150 °C의 강질분배 속에서 **3b**를 과량의 물로 가수분해시켰더니 sulfone의 C-N 및 C-S 결합 모두가 절단된 diethyl ketone **13a**가 생성됨을 확인하였다.

ABSTRACT. (Benzotriazol-1-yl)arenesulfonylalkanes, **2a**, **2b**, **3a** and **3b**, were prepared by lithiation of 1-(benzotriazol-1-yl)arenesulfonylmethanes followed by reaction with alkyl iodides. Very bulky molecules such as 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-aryl-1-thiophenoxymethanes **5**, 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-thiophenoxymethane **9a** and 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1,1-dithiophenoxymethane **9b** were synthesized. 1,1-Di(benzotriazol-1-yl)-1-benzenesulfoxymethane **10a** and 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-benzenesulfonylmethane **10b** were also synthesized by the oxidation of compound **9a**, while oxidation of sulfide group on compound **5** and **9b** by *m*-CPBA were not successful. On the other hand, pyrolysis and hydrolysis of 3-(benzotriazol-1-yl)-3-toluenesulfonylpentane **3b** gave 3-toluenesulfonyl-2-pentene **11** and diethyl ketone **13a**, respectively, which means there are both C-N and C-S bond cleavages.

서 론

다섯원자고리속에 질소 두 원자를 포함하고 있는 pyrazolone 및 pyrazolidone 유도체^{1,2}와 benzimida-

zole 유도체,³ 그리고 quinoxaline 유도체^{4~7} 등 질소 세 원자를 포함하고 있는 1,2,3- 및 1,2,4-triazole 유도체^{8~10}의 합성 및 실용성에 대한 연구가 오래전

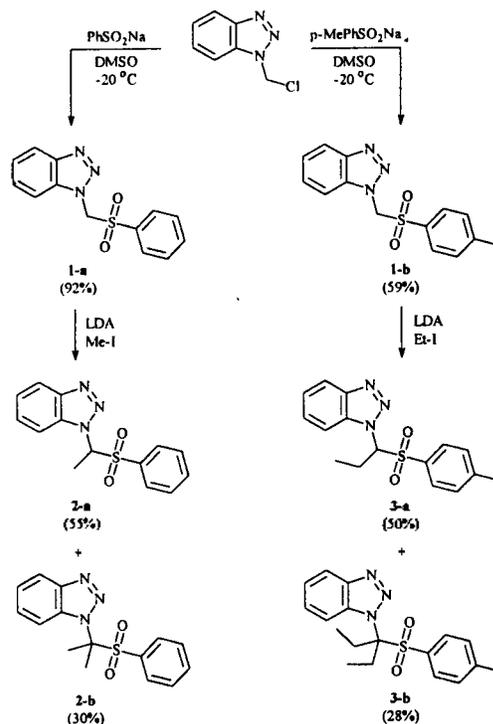
부터 이루어져 왔으며, 현재도 무수히 쏟아져 나오고 있다. 그러나 benzo 치환체인 benzotriazole 유도체들의 실용성에 대한 연구는 아직 개발되어 있지 않다. 다만, 지난 수년간 Katritzky와 공동연구자들은 유기합성의 수단으로서 benzotriazole 화학을 발전시켜 왔다. 이때, 대부분의 benzotriazole 유도체에 있어서 benzotriazol-1-yl 치환체들은 할로젠원자처럼 행동한다고 보고하고 있다. 다만 benzotriazol-1-yl 치환기를 갖고 있는 유기화합물들은 일반적으로 이 치환기대신에 할로젠원자를 갖고 있는 화합물보다 더 안정하다. 이러한 성질은 benzotriazol-1-yl 치환체의 α -위치에 전자주개작용기(amino,¹¹⁻¹⁶ acylamino,¹⁷⁻¹⁹ alkoxy,²¹⁻²² acetoxy,²³ alkylthio,²⁴ phenylthio,²⁵ γ -aminoalkyl²⁶ 및 γ -methoxybenzyl²⁷)를 가진 화합물의 합성에 보다 더 유용하고, 합성을 용이하게 한다. 그러나 이들의 염소 유사체는 알려져 있지 않거나, 혹 보고된 경우도 매우 불안정하여 취급하기 힘들다. 한편, benzotriazol-1-yl 및 2-yl 기에 직접 결합된 alkyl 및 arylsulfoxy 유도체와 sulfonyl 유도체의 합성에 대한 몇 편의 보고가 있으나²⁸⁻³⁰ α -위치에 sulfoxy 및 sulfonyl기를 갖고 있는 유도체는 아직 보고된 바 없다.

본 연구에서는 benzotriazol-1-yl기의 α -위치에 arenesulfoxy 및 sulfonyl기를 갖고 있는 몇 가지 화합물을 합성하고자 한다. 아울러 합성된 화합물의 동일탄소에 결합된 benzotriazol-1-yl기와 sulfonyl기의 열분해 및 가수분해에 대한 간단한 실험을하고자 한다.

결과 및 고찰

(Benzotriazol-1-yl)alkyl aryl sulfones

1-(benzotriazol-1-yl)-1-benzenesulfonyl **1a** 및 1-(benzotriazol-1-yl)-1-toluenesulfonyl methane **1b**. 1-(chloromethyl)benzotriazole과 sodium benzenesulfinate를 -20°C 에서 반응시켜 1-(benzotriazol-1-yl)-1-benzenesulfonylmethane **1a**³¹를 92%의 높은 수율로 얻었다(Scheme 1). 이때 반응온도를 상온으로 하면 수득률이 43%로 떨어지는데, 그것은 반응중간체인 (benzotriazol-1-yl)methyl carbocation의 불안정성 때문인 것으로 판단된다. 같은 방법으로



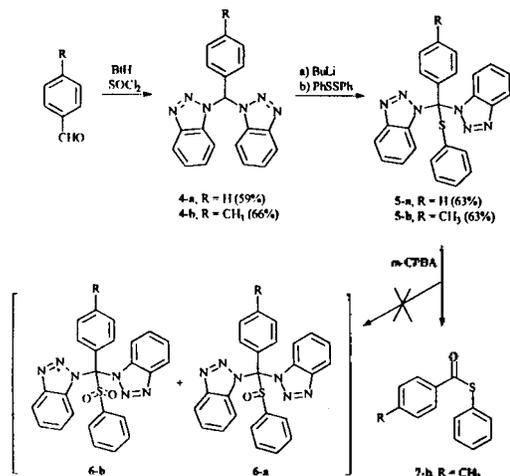
Scheme 1.

1-(chloromethyl)benzotriazole과 sodium *p*-toluenesulfinate로부터 1-(benzotriazol-1-yl)-1-toluenesulfonylmethane **1b**을 59%의 수율로 얻었다.

(Benzotriazol-1-yl)arenesulfonylmethane의 mono(**2a** 및 **3a**) 및 di-alkyl 치환체(**2b** 및 **3b**). -20°C 에서 화합물 **1a**에 LDA 및 methyl iodide를 작용시켜 monomethyl 치환체인 1-(benzotriazol-1-yl)-1-benzenesulfonylpropane **2a**와 dimethyl 치환체인 2-(benzotriazol-1-yl)-2-benzenesulfonylpropane **2b**의 혼합물을 얻어 컬럼크로마토그래피로 분리하였다. 이들의 수율은 각각 55%와 30%였다. 같은 방법으로 화합물 **1b**에 LDA 및 ethyl iodide를 처리하여 1-(benzotriazol-1-yl)-1-toluenesulfonylpropane **3a**와 3-(benzotriazol-1-yl)-3-toluenesulfonylpentane **3b**의 혼합물을 얻어 분리하였다. 이들의 수율은 각각 50%와 28%였다(Scheme 1).

1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-aryl-1-thiophenoxy-methanes(**5a** 및 **5b**)

Katritzky에 의해 개발된 방법³²에 따라서, benzaldehyde에 benzotriazole과 thionyl chloride를 작용

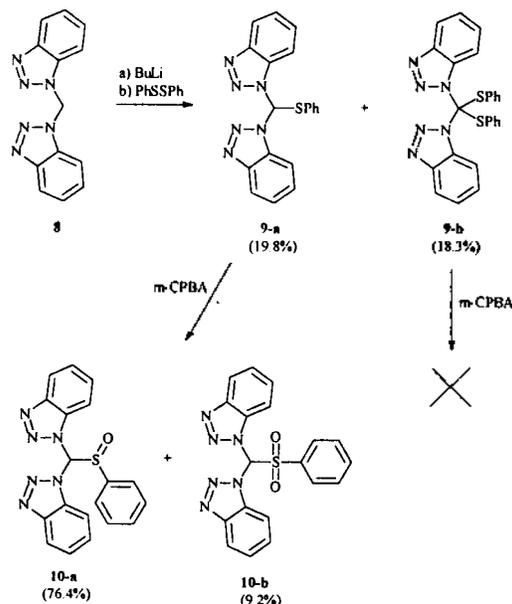


Scheme 2.

시켜 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-phenylmethane **4a**를 만들었다(수율 59%) (Scheme 2). 화합물 **4a**에 butyl lithium과 diphenyl disulfide를 순차적으로 처리하여 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-phenyl-1-thiophenoxymethane **5a**를 합성하였다(수득률 63.3%). 같은 방법으로 4-methyl benzaldehyde로부터 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-tolylmethane **4b**를 얻고(수득률 65.8%), lithiation시킨 다음 diphenyl disulfide를 작용시켜 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-tolyl-1-thiophenoxymethane **5b**를 합성하였다(수득률 63.1%). 한편, 화합물 **5b**를 *m*-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA)로 산화시켜 화합물 **6a** 또는 **6b**를 얻고자 시도하였으나 얻지 못하고, 다만, thiophenoxy-4-methylbenzoate **7b**를 컬럼크로마토그래피로 분리해 내었다.

1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-thiophenoxymethane 9a와 **1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1,1-dithiophenoxymethane 9b**

Sodamide와 benzotriazole을 toluene에 녹인 뜨거운 현탁용액에 1-(chloromethyl)benzotriazole을 가하여 di(benzotriazol-1-yl)methane **8**을 좋은 수득율(85%)로 얻었다.³³ 화합물 **8**을 lithiation시킨 다음, diphenyl disulfide를 작용시켜 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-thiophenoxymethane **9a**와 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1,1-dithiophenoxymethane **9b**의 혼합물을 얻어 컬럼크로마토그래피로 분리하였다. 이



Scheme 3.

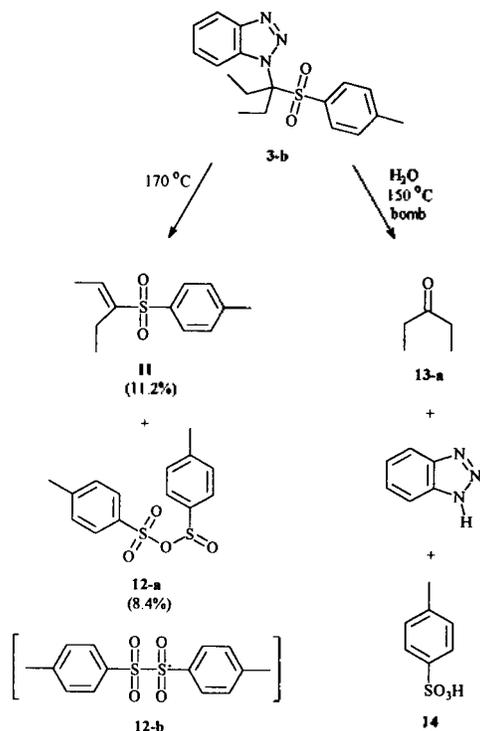
들의 수득율은 각각 19.8%와 18.3%이었다(Scheme 3)

1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-benzenesulfoxymethane 10a 및 **1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-benzenesulfonylmethane 10b**

1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-benzenesulfonylmethane **10b**를 얻기 위하여 화합물 **9a**를 *m*-CPBA로 산화시켰더니 화합물 **10b**와 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-benzenesulfoxymethane **10a**의 혼합물을 얻었다. 이를 컬럼크로마토그래피로 분리하였다(Scheme 3). 화합물 **10a**와 **10b**의 수득률은 각각 76.4%와 9.2% (전체 85.6%)이었다. *m*-CPBA를 과량으로 사용하였음에도 불구하고 sulfoxide **10a**에 비하여 sulfone **10b**의 수득률이 낮은 것은 S원자에 결합된 bulky한 3개의 치환기에 의한 입체장애가 S=O기보다 SO₂기가 더 크기 때문인 것으로 판단된다. Disulfide기를 가진 화합물 **9b**의 산화는 성공하지 못하였다.

3-(benzotriazol-1-yl)-3-toluenesulfonylpentane 3b의 열분해 및 가수분해

Attempted pyrolytic cross-over experiment. Katrietzky 등은 두 종류의 1-alkylaminobenzotriazole을 함께 가열하여 alkylamino기가 서로 교환함을 보고하였다.³⁴ 본 실험에서도, 같은 방법을 사용하여, 서로



Scheme 4.

다른 두 (benzotriazol-1-yl)alkyl(aryl)sulfonylalkanes(2a 및 3a)의 C-S 결합이 절단되어 생긴 두 arenesulfonyl기(PhSO₂ 및 Me-Ph-SO₂)가 서로 교환되는지를 시험하였으나 그 증거를 발견하지 못하였다. 이것은 분해과정 중에 생성될 것으로 예상되는 arenesulfonylide 음이온이 불안정하기 때문인 것으로 생각된다.

화합물 3b의 열분해 및 가수분해. 특정 sulfone을 취하여 열분해시켜 C-N 및 C-S 결합력을 정성적으로 유추하고자 하였다. 이를 위하여 합성에서 얻은 sulfone 중 가장 긴 alkyl 사슬을 가진 화합물 3b를 택하여 각각 열분해 및 가수분해시켰다(Scheme 4). 165 °C에서 20분간 열분해시킨 결과 얻은 여러가지 반응생성물 중에서 3-toluenesulfonyl-2-pentene 11과 화합물 12a를 각각 11.2%와 8.4%의 수율로 분리하였다. 이 중에서 새로운 화합물인 alkenylsulfone 11은 C-S 결합의 라디칼 분해생성물로 추측되며, NMR 스펙트럼에 따르면 syn과 anti의 두 이성질체의 혼합물로 간주된다. Disulfone 12a는 이미 오래전에 보고된 바 있으나³⁵ 이것은 구조식 12b처럼

완전 대칭으로 표시되어 있다. 그러나 이 disulfone은 NMR spectrum상 benzene 고리에 결합된 두 methyl기의 ¹H의 chemical shift가 서로 다르고 ¹³C NMR의 signal이 10개인 것으로 보아 비대칭의 화합물 12a임에 틀림없다.

한편, 과량의 물을 사용하여 150 °C의 bomb속에서 화합물 3b를 가수분해시켜 얻은 생성물들을 컬럼을 사용하여 출발물질외에 3가지 화합물을 분리하였다(Scheme 4). 그 중에서 diethyl ketone 13a는, 이 온도에서, 같은 위치에 결합된 C-N과 C-S결합 모두가 절단됨을 뜻한다. 이때 diethyl ketone의 생성은, 반응물속에 과량의 phenyl hydrazine을 포함시켜 반응이 끝난 뒤, 3-pentanone의 phenylhydrazone을 분리하여 원소분석과 NMR로 확인하였다.

실 험

(Benzotriazol-1-yl)benzenesulfonylmethane 1a 및 (benzotriazol-1-yl)-1-toluenesulfonylmethane 1b. 1-(chloromethyl)benzotriazole(8.38 g, 50 mmol)과 sodium benzenesulfinate dihydrate (9.84 g, 60 mmol)을 DMSO(50 mL)에 녹인 용액을 실온에서 20시간 동안 저어준 뒤, 반응혼합물을 CHCl₃(200 mL)로 추출하고, 100 mL의 물로 4번 씻고, CHCl₃층을 무수 MgSO₄로 건조하였다. 용매를 증발시켜 얻은 (benzotriazol-1-yl)benzenesulfonylmethane 1a를 ethanol로 재결정하였다(yield 92.1%, mp 177.5~179.5 °C). 같은 방법으로 sodium *p*-toluenesulfinate dihydrate을 사용하여 (benzotriazol-1-yl)-1-toluenesulfonylmethane 1b를 얻었다(수득율 59.2%, mp 174~175 °C). Anal. calcd for C₁₃H₁₁N₃O₂S 1a: C 57.13, H 4.06, N 15.37; found: C 56.97, H 4.08, N 15.45. NMR(CDCl₃, ppm) ¹H: 5.98(d, 1H), 7.28~7.73(m, 8H), 8.04(d, 1H). Anal. calcd for C₁₄H₁₃N₃O₂S 1b: C 58.52, H 4.56, N 14.63; found: C 57.63, H 4.48, N 14.60. NMR(CDCl₃, ppm) ¹H: 2.42(s, 3H), 5.59(s, 2H), 7.24(d, 2H), 7.40(d, 2H), 7.46(t, 1H), 7.60(t, 1H), 7.75(d, 1H), 8.03(d, 1H); ¹³C: 67.42, 76.56, 76.98, 77.40, 110.34, 120.16, 124.75, 128.71, 128.76, 130.18.

(Benzotriazol-1-yl)benzenesulfonylalkanes(2a 및 2b). -20 °C, 질소기류하에서 THF(80 mL)에 용해된 sulfone 1a(2.87 g, 10.5 mmol) 용액에 LDA용액

(hexane에 6 mL, 12 mmol)을 첨가하면서 저어주고, 10분 후 methyl iodide 용액(1.6 g, 12 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 방치하여 20 °C로 올리고, 상온에서 다시 5시간 동안 저어주었다. 반응혼합물을 얼음물(150 g)에 붓고, 2% HCl로 중화한 후 CHCl₃(3 × 50 mL)로 추출하였다. 추출 혼합물을 MgSO₄로 건조하고 용매를 제거하였다. 잔유물을 컬럼 크로마토그래피(toluene : AcOEt = 20 : 1)로 분리하여 첫번째 모음 부분에서 2-(benzotriazol-1-yl)-2-benzenesulfonylpropane **2b**의 무색 침상결정(0.90 g, 30%, mp 146 °C)를 얻고, 두번째 모음부분에서 무색 프리즘형의 1-(benzotriazol-1-yl)-1-benzenesulfonylethane **2a**(1.98 g, 55%, mp 178 °C)을 얻을 수 있었다. Anal. calcd for C₁₅H₁₅N₃O₂S **2b**: C 59.78, H 5.02, N 15.95; found: C 59.69, H 5.00, N 14.00. NMR(CDCl₃, ppm) ¹H: 2.35(s, 6H), 7.15(d, 2H), 7.31(t, 2H), 7.44(t, 1H), 7.56(m, 2H), 8.06(d, 2H); ¹³C: 22.24, 81.73, 113.90, 120.14, 124.37, 128.08, 128.33, 128.93, 129.24, 129.57, 132.86, 134.61. Anal. calcd for C₁₄H₁₃N₃O₂S **2a**: C 58.52, H 4.56, N 14.63; found: C 58.72, H 4.53, N 14.70. NMR(CDCl₃, ppm) ¹H: 2.25(d, 3H), 6.03(qua, 1H), 7.38(m, 5H), 7.58(m, 2H), 7.76(d, 1H), 8.03(d, 2H); ¹³C: 12.99, 74.51, 111.07, 120.17, 124.64, 128.36, 128.76, 129.15, 129.24, 132.56, 134.81, 146.13.

(Benzotriazol-1-yl)-1-toluenesulfonylalkanes(3a 및 3b). THF(100 mL)에 sulfone **1b**(3.26 g, 12.6 mmol)을 용해시킨 용액을 -20 °C로 냉각하였다. LDA 용액(14 mmol)을 이 용액에 첨가하고, 15분 후에 THF(10 mL)에 용해된 ethyl iodide 용액(2.35 g, 15 mmol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 방치하여 20 °C로 올리고, 상온에서 5시간 동안 잘 저어주었다. 반응 혼합물을 얼음물(200 mL)에 넣은 후 2% HCl로 중화시키고 CHCl₃(2 × 50 mL)로 추출하였다. 이 추출물을 MgSO₄로 건조시키고 용매를 제거하였다. 이 잔유물을 컬럼 크로마토그래피(toluene : AcOEt = 20 : 1)로 분리하여 첫번째 모음 부분에서 3-(benzotriazol-1-yl)-3-toluenesulfonylpentane **3b**(0.9 g, 28%, mp 165 °C)를 얻었고, 두번째 모음 부분에서 1-(benzotriazol-1-yl)-1-toluenesulfonylpropane **3a**(1.83 g, 50%, mp 100 °C)를 얻었다. Anal. calcd for C₁₈H₂₁N₃

O₂S **3b**: C 62.95, H 6.17, N 12.24; found C 62.18, H 6.17, N 12.20. NMR(CDCl₃, ppm): ¹H 1.19(t, 6H), 2.33(s, 3H), 2.83(six, 2H), 2.98(six, 2H), 6.82(d, 2H), 7.07(d, 2H), 7.41(t, 1H), 7.56(t, 1H), 8.01(d, 1H), 8.06(d, 1H); ¹³C: 8.08, 21.61, 23.30, 87.64, 114.14, 120.05, 124.23, 128.05, 129.32, 129.50, 130.42, 133.26, 145.60, 146.52. Anal. calcd for C₁₆H₁₇N₃O₂S **3a**: C 60.93, H 5.44, N 13.33. found: C 60.58, H 5.33, N 13.24. NMR(CDCl₃, ppm) ¹H: 0.93(t, 3H), 2.37(s, 3H), 2.78(qui, 2H), 5.80(t, 1H), 7.15(d, 2H), 7.29(d, 2H), 7.42(t, 1H), 7.56(t, 1H), 8.05(d, 1H); ¹³C: 10.10, 19.81, 21.64, 71.69, 80.35, 111.14, 120.16, 124.61, 128.35, 128.99, 129.86, 131.61, 132.67, 146.18.

1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-phenylmethane 4a와 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-tolylmethane 4b. Toluene에 benzaldehyde(10.6 g, 10 mmol), benzotriazole(17.85 g, 15 mmol) 및 SOCl₂(17.85 g, 15 mmol)을 용해시킨 용액을 3시간 동안 환류하였다. 반응 혼합용액을 얼음물에 붓고, 10% NaOH로 중화하였다. Toluene층을 분리한 후 물로 씻고 MgSO₄로 건조시키고 용매를 제거하였다. 미량의 이성질체인 benzotriazol-2-yl 유도체를 포함하는 생성물에서 순수한 1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-phenylmethane **4a**를 분리해 내기 위해 잔유물을 ethanol로 재결정하였다(화합물 **4a**는 2-yl 이성질체보다 뜨거운 알코올에서 덜 용해된다). 흰색판상(17.9 g, 59%, mp 143 °C). 같은 방법으로 *p*-tolylaldehyde(12.00 g, 10 mmol)으로부터 1,1-(benzotriazol-1-yl)-1-tolylmethane **4b**를 얻고, ethanol로 재결정하였다. 흰색판상(23.1 g, 65.8%, mp 178 °C). Anal. calcd for C₁₉H₁₄N₆ **4a**: C 70.15, H 4.30, N 25.85; found: C 69.93, H 4.32, N 25.75. NMR(CDCl₃, ppm) ¹H: 7.11(d, 2H), 7.33~7.47(m, 7H), 7.64(d, 2H), 8.06(d, 2H), 9.10(s, 1H). ¹³C: 72.51, 112.02, 118.19, 120.22, 125.01, 126.18, 128.00, 129.01, 130.09, 135.08, 147.11. Anal. calcd for C₂₀H₁₆N₆ **4b**: C 70.59, H 4.71, N 24.71; found C 70.48, H 4.74, N 25.01. NMR(CDCl₃, ppm). ¹H: 2.35(s, 3H), 7.00(d, 2H), 7.15(d, 2H), 7.35~7.43(m, 4H), 7.63(d, 2H), 8.05(d, 2H), 9.06(s, 1H); ¹³C: 21.18, 72.49, 110.85, 120.19, 124.72, 127.00, 128.45, 129.33, 129.77, 132.42, 139.98, 146.22.

1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-phenyl-1-thiophenoxymethane 5a와 **1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-tolyl-1-thiophenoxymethane 5b**. 수분을 제거한 THF(40 mL)에 화합물 **4a**(2.84 g, 8.7 mmol)를 녹인 용액에 butyl lithium 용액(hexane에 5 mL, 10 mmol)을 질소기류하에 -25°C 에서 조금씩 첨가하였다. 이 진한 청색의 용액을 3시간 동안 잘 저어준 후, THF(10 mL)에 용해된 diphenyl disulfide(2.18 g, 10 mmol) 용액을 10분내로 가하고, 상온에서 12시간 동안 저어주었다. 이 반응혼합물을 물에 붓고, CH_2Cl_2 로 추출한 후, 5% NaOH로 세척하고, MgSO_4 로 건조시킨 후 용매를 제거하였다. 고체의 잔류물을 hexane(10 mL)으로 재결정하고, ethanol에서 다시 재결정하여 순수한 **1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-phenyl-1-thiophenoxymethane 5a**를 얻었다. 연한 녹색을 띤 흰색결정(수득율 63.3%, mp 160°C). 같은 방법으로 화합물 **4b**로부터 **1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-tolyl-1-thiophenoxymethane 5b**를 얻었다. 연녹색을 띤 흰색결정(수득율 63.1%, mp 171°C). Anal. calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{S}$ **5a**: C 69.12, H 4.15, N 19.35; found: C 68.94, H 4.26, N 19.48. NMR(CDCl_3 , ppm): ^1H 7.02~7.05(m, 5H), 7.20~7.33(m, 9H), 7.39(d, 2H), 8.01(d, 2H); ^{13}C 91.35, 113.00, 120.19, 124.72, 127.71, 128.23, 128.39, 128.45, 128.69, 129.54, 129.63, 130.43, 132.37, 137.38, 146.79. Anal. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{S}$ **5b**: C 69.64, H 4.46, N 18.75; found: C 69.54, H 4.45, N 18.76. NMR(CDCl_3 , ppm). ^1H : 2.32(s, 3H), 6.92(d, 2H), 7.01(t, 1H), 7.03~7.06(m, 4H), 7.23~7.35(m, 8H), 8.00(d, 2H); ^{13}C : 21.11, 91.42, 113.02, 120.15, 124.64, 128.12, 128.24, 128.34, 128.40, 128.49, 128.61, 130.32, 132.39, 137.31, 139.74, 146.78.

한편, 화합물 **5b**를 산화하여 해당 sulfoxide **6a** 또는 sulfone **6b**를 얻고자 시도하였다. 화합물 **5b** (0.812 g, 2 mmol)를 10 mL의 CH_2Cl_2 에 녹이고, *m*-CPBA(0.863 g, 5 mmol)을 1시간 동안 서서히 가한 다음, 3시간 동안 교반하였다. 반응혼합물을 50 mL의 물에 부은 다음, 5%의 NaOH로 중화하고 50 mL의 CHCl_3 로 두번 추출하여 MgSO_4 로 건조하였다. 용매를 증발한 다음, 잔류물을 컬럼크로마토그래피로 분리하였다. 그러나 얻고자 하였던 sulfoxide나 sulfone은 얻지 못하고, 미량의 diphenyl disulfide와

thiophenoxyphenylsulfone과 함께 thiophenoxy-4-methylbenzoate **7b**를 분리하였다. Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OS}$ **7b**: C 73.65, H 5.30; found: C 73.61, H 5.34. NMR(CDCl_3 , ppm): ^1H 2.41(s, 3H), 7.25(d, 2H), 7.43(m, 3H), 7.51(m, 2H), 7.90(d, 2H); ^{13}C 20.70, 127.53, 129.19, 129.22, 129.34, 134.06, 135.25, 135.35, 144.55, 189.63.

1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-thiophenoxymethane 9a와 **1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1,1-dithiophenoxymethane 9b**. Burckhalter의 방법에 따라,³⁶ toluene (150 mL)에 sodamide(2.95 g, 68.5 mmol)와 benzotriazole(8.15 g, 68.5 mmol)을 녹인 혼합용액을 잘 저어준 후, 5시간 동안 환류하였다. 이 뜨거운 현탁액에 1-(chloromethyl)benzotriazole(11.48 g, 68.5 mmol)을 첨가하고, 19시간 동안 가열을 계속하였다. 반응혼합물을 여과한 후, 용액을 냉각시키면 고체생성물이 얻어지는데, 이것을 benzene으로 씻은 후, sodium chloride를 제거하기 위해 물로 세척하여 di(benzotriazol-1-yl)methane **8**를 얻었다(수득율 85% (14 g), mp $190\sim 191^{\circ}\text{C}$). NMR(CDCl_3 , ppm) for $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_6$ **8**: ^1H : 7.38(t, 2H), 7.43(s, 2H), 7.52(t, 2H), 7.87(d, 2H), 8.03(d, 2H); ^{13}C : 57.87, 109.70, 120.03, 124.73, 128.64, 132.05, 146.18.

화합물 **8**(5 g, 20 mmol)을 10 mL의 THF에 녹여 반응용기에 넣고 주사기로 12 mmol의 butyl lithium (2.0 M 용액, 6 mL/hexane)을 주입한 후, 질소기류하에서 -25°C 를 유지하면서 30분간 교반하고, 10 mL의 THF에 녹인 2.62 g(12 mmol)의 diphenyl disulfide를 주사기로 한꺼번에 가한 다음, 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응혼합물을 물에 붓고 CH_2Cl_2 로 추출하고, 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후, 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피를 이용하여 고체 잔류물로부터 **1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-thiophenoxymethane 9a**와 **1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1,1-dithiophenoxymethane 9b**를 분리하였다(toluene : AcOEt = 20 : 1). 화합물 **9a**의 수득율은 19.8%, mp $141.0\sim 141^{\circ}\text{C}$ 이고, 화합물 **9b**의 수득율은 18.3% (total 38.1%), mp $181\sim 182^{\circ}\text{C}$ 였다. Anal. calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{S}$ **9a**: C 63.67, H 3.94, N 23.45; found: C 63.60, H 3.91, N 23.63. NMR(CDCl_3 , ppm). ^1H : 7.19~7.22(m, 5H), 7.39(t, 2H), 7.52(t, 2H), 7.93(d,

2H), 8.03(d, 2H), 8.59(s, 1H); ^{13}C : 75.62, 110.98, 120.27, 124.96, 128.67, 128.76, 129.63, 130.29, 131.30, 134.80, 146.42. Anal. calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{S}_2$ **9b**: C 64.36, H 3.89, N 18.01. found: C 64.24, H 3.85, N 18.07. NMR(CDCl_3 , ppm). ^1H : 6.82(d, 2H), 7.05~7.14(m, 8H), 7.21(t, 2H), 7.29~7.36(m, 4H), 8.20(d, 2H); ^{13}C : 111.56, 120.41, 124.99, 127.25, 128.52, 128.72, 130.96, 131.35, 136.83, 136.92, 146.74.

1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-benzenesulfoxymethane 10a와 **1,1-di(benzotriazol-1-yl)-1-benzene sulfonylmethane 10b**. CH_2Cl_2 (20 mL)에 화합물 **9a** (5 g, 1.4 mmol)을 용해시키고, 여기에 *m*-CPBA(0.6 g, 3.5 mmol)를 1시간 동안 조금씩 가하고, 상온에서 23시간 동안 다시 잘 저어준 다음, 이 반응혼합물을 50 mL의 물에 붓고, 5% NaOH로 중화시킨 후, CH_2Cl_2 (2×50 mL)로 추출하였다. 유기층을 MgSO_4 로 건조시키고 용매를 제거한 다음, 흰색고체로부터 컬럼크로마토그래피(toluene : AcOEt = 5 : 1)를 이용하여 sulfoxide **10a**와 sulfone **10b**를 분리하였다. Sulfoxide의 수득율 76.4%(400 mg), mp 137~138 °C, sulfone의 수득율 9.2%(50 mg), mp 159~160 °C였다 (전체 수득율 85.6%). Anal. calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{OS}$ **10a**: C 60.95, H 3.77, N 22.46; found: C 60.66, H 3.78, N 22.24. NMR(DMSO, ppm). ^1H : 7.38~7.52(m, 4H), 7.56~7.65(m, 4H), 7.75(t, 1H), 7.94(d, 1H), 8.15(d, 1H), 8.26(d, 2H), 9.15(s, 1H); ^{13}C 82.87, 110.23, 111.35, 119.70, 125.40, 129.16, 132.31, 132.84, 138.87, 144.61, 145.35. Anal. calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ **10b**: C 58.45, H 3.62, N 21.54; found C 58.35, H 3.72, N 21.29. NMR(DMSO, ppm): ^1H 7.50~7.57(m, 5H), 7.68~7.77(m, 4H), 8.16(d, 2H), 8.35(d, 2H), 10.03(s, 1H); ^{13}C 81.45, 112.30, 119.68, 125.49, 129.27, 129.53, 129.57, 132.59, 133.73, 135.88, 144.83.

3-(benzotriazol-1-yl)-3-toluenesulfonylpentane 3b의 열분해. 화합물 **3b**(1.72 g, 5 mmol)를 chlorobenzene(0.57 g, 5 mmol)에 녹여 질소기류하에 20분 동안 165 °C로 가열하였다. 감압증류하여 용매를 제거한 뒤, 끈끈한 검은색 잔류물로부터 컬럼크로마토그래피(toluene : AcOEt = 20 : 1)를 이용하여 출발물질 및 benzotriazole과 함께 3-toluenesulfonyl-2-pentene **11** 및 화합물 **12a**를 분리하였다. 화합물

11의 수득율은 11.2%(125 mg), mp는 69 °C이며, 화합물 **12a**의 수득율은 8.4%, mp는 70~71 °C였다. NMR스펙트럼은 생성물 **11**이 두 가지 기하이성질체 (syn : anti = 2 : 3)의 혼합물임을 보여준다. Anal. calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ **11**: C 56.23, H 6.29. found: C 56.75, H 6.34. NMR(CDCl_3 , ppm); ^1H : 1.08(t, 3H), 1.40(d, 3H), 2.47(s, 3H), 2.60(qua, 2/5H), 2.67(qua, 3/5H), 2.94(qua, 3/5H), 3.01(qua, 2/5H), 4.17(qua, 1H), 7.36(d, 2H), 7.67(d, 2H); ^{13}C : 7.48, 11.99, 21.67, 37.16, 69.88, 129.33, 129.70, 145.37, 180.11, 203.02. Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$ **12a**: C 60.42, H 5.07; found: C 60.66, H 5.10. NMR(CDCl_3 , ppm); ^1H : 2.38(s, 3H), 2.42(s, 3H), 7.13(d, 2H), 7.21(d, 2H), 7.25(d, 2H), 7.47(d, 2H); ^{13}C : 21.46, 21.64, 127.59, 129.34, 130.18, 136.47, 140.44, 140.46, 142.02, 144.04.

3-(benzotriazol-1-yl)-3-toluenesulfonylpentane 3b의 가수분해. 강철 bomb 반응기에 화합물 **3b**(1.14 g, 3.3 mmol)와 phenylhydrazine(0.76 g, 7 mmol) 및 물(1 mL)의 혼합물을 넣고 150 °C에서 1시간 동안 가열하였다. 반응혼합물을 5% NaOH로 중화한 후, 10 mL의 물을 가하여, CH_2Cl_2 로 추출하고 용매를 제거한 다음 컬럼 크로마토그래피로 세 가지 화합물 즉, 3-pentanone의 phenylhydrazone **13b**, benzotriazole 및 *p*-toluene sulfonic acid **14**를 분리하였다 (toluene : AcOEt = 20 : 1). 화합물 **13b**의 phenylhydrazone의 생성은 가수분해의 결과로 diethyl ketone **13a**가 생성되었다는 것을 의미한다.

본 연구는 1995년도 교육부 기초과학연구소육성 사업에 의한 학술연구조성비(BSRI 95-3402)의 지원에 의해 이루어진 연구의 일부이다. 이에 대하여 감사하는 바이다. 또한, 본 연구 중 화합물의 합성과 기기분석의 많은 부분이 University of Florida at Gainesville의 Alan R. Katritzky의 실험실에서 수행되었기에 그의 도움에 감사하는 바이다. 또한 본 연구에 도움을 준 계명대학교 대학원에도 감사하는 바이다.

인 용 문 헌

1. Wiley, R. H.; Wiley, P. *Pyrazolones, pyrazolidones and Derivatives (Heterocyclic Compounds vol. 20)*;

- Interscience: New York, 1964.
2. Wiley, R. H. *Prazoles, Pyrazolynes, Pyrazolidines, Imidazoles and Condensed Rings (Heterocyclic Compounds vol. 22)*; Interscience: New York, 1967.
 3. Preston, P. H. *Benzimidazoles and Congeneric Tricyclic Compounds (Heterocyclic Compounds vol. 40)*; Interscience: New York, 1981.
 4. Cheesman, C. W.; Cookson, R. F. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Condensed Pyrazines* (Weissberger, A.; Taylor, E. A., ed.), John Wiley and Sons; Interscience: New York, 1979, pp 1~290.
 5. Vaughan, W. R.; Habib, M. S. *J. Heterocyclic Chem.* **1962**, 27, 324.
 6. Monge, A.; Palop, J. A. *J. Heterocyclic Chem.* **1987**, 26, 1623.
 7. Makino, K.; Yoshioka, H. *Heterocycles* **1987**, 26, 1215.
 8. Neunhoeffer, H.; Wiley, P. F. *Chemistry of 1,2,3-Triazines, 1,2,4-Triazines, Tetrazines and Pentazines (Heterocyclic Compounds vol. 33)*; Interscience: New York, 1978.
 9. Finley, K. T. *1,2,3-Triazoles (Heterocyclic Compounds vol. 39)*; Interscience: New York, 1980.
 10. Temple Jr, C.; Montgomery, J. A. *1,2,4-Triazoles (Heterocyclic Compounds vol. 37)*; Interscience: New York, 1981.
 11. Katritzky, A. R.; Rachwal, S.; Hitchings, G. J. *Tetrahedron* **1991**, 47, 2683.
 12. Katritzky, A. R.; Fan, Q. W. *J. Fluorine Chem.* **1991**, 51, 33.
 13. Katritzky, A. R.; Zhao, X.; Hitchings, G. J. *Synthesis* **1991**, 703.
 14. Katritzky, A. R.; Hitchings, G. J.; Zhao, X. *Synthesis* **1991**, 863.
 15. Katritzky, A. R.; Rachwal, S.; Hughes, C. V.; Wang, Z. *Pol. J. Chem.* **1992**, 66, 1633.
 16. Katritzky, A. R.; Jurczyk, S.; Rachwal, B.; Rachwal, S.; Shcherbakova, I.; Tannakopoulou, K. *Synthesis* **1992**, 1295.
 17. Katritzky, A. R.; Fan, W. Q.; Black, M.; Pernak, J. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 547.
 18. Katritzky, A. R.; Galunka, B.; Zhang, Y.; Rachwal, S. *Org. Prepn. Proc. Int.* **1992**, 24, 475.
 19. Katritzky, A. R.; Pernak, J.; Fan, W. Q. *J. Prakt. Chem.* **1992**, 334, 114.
 20. Katritzky, A. R.; Bagguk, S. I.; Rachwal, S. *Synthesis* **1991**, 279.
 21. Katritzky, A. R.; Rachwal, S.; Rachwal, B.; Steel, P. J. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4932.
 22. Katritzky, A. R.; Rachwal, S.; Rachwal, B.; Steel, P. J. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4925.
 23. Katritzky, A. R.; Rachwal, S.; Rachwal, B. *Synthesis* **1991**, 69.
 24. Katritzky, A. R.; Perumal, S.; Kurmiekicz, W.; Lue, P.; Greenhill, J. V. *Helv. Chim. Acta* **1990**, 74, 1924.
 25. Katritzky, A. R.; Xie, L.; Afridi, A. S.; Fan, W. O.; Kuzmierkiewicz, W. *Synthesis* **1993**, 47.
 26. Katritzky, A. R.; Rachwal, S. *Pol. J. Chem.* **1992**, 66, 1653.
 27. Katritzky, A. R.; Lan, X.; Lam, J. *J. Chem. Ber.* **1991**, 124, 1819.
 28. Katritzky, A. R.; Ji, F. B.; Fan, W. Q. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 190.
 29. Katritzky, A. R.; Zhang, G. F.; Fan, W. Q. *Heterocycles* **1993**, 1253.
 30. Lorin, C.; Marot, C.; Gardon, V.; Rollin, P. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4437.
 31. Djakovitch, L.; Warren, S. L. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 1723.
 32. Katritzky, A. R.; Rachwal, S.; Law, K. W.; Rubio, O. *J. Chem. Soc.* **1987**, 781.
 33. Katritzky, A. R.; Kurmiekicz, W.; Rachwal, S.; Rachwal, B.; Thomson, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1987**, 811.
 34. Katritzky, A. R.; Kurmiekicz, W.; Rachwal, S.; Rachwal, B. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1987**, 2673.
 35. 화합물 12a의 ^1H NMR spectrum은 두개의 서로 다른 methyl signal 그리고 ^{13}C NMR은 10개의 signal을 나타내는데, 이것은 이 화합물이 구조 12b의 모양을 하고 있지 않음을 의미한다. 또한 1922년부터 1994년까지의 CA를 조사했으나 disulfone이 12b의 구조로 되어 있다는 많은 보고가 있었으나, 화합물 12a에 대한 언급은 단 한건도 없었다.
 36. Burckhalter, J. H.; Stephens, V. C.; Hall, L. A. *R. J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3868.