

Pseudosaccharin Pyridinemethyl Ether들의 광화학반응

尹雄燦* ·金正熙 ·李相珍 ·金賢眞 ·吳宣和 ·朴垣雨†

부산대학교 자연과학대학 화학과

†부산전문대학 공업화학과

(1997. 10. 1 접수)

Photochemical Reactions of Pseudosaccharin Pyridinemethyl Ethers

Ung Chan Yoon*, Jeong Hie Kim, Sang Jin Lee, Hyun Jin Kim, Sun Wha Oh, and Won Woo Park†

Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

†Department of Industrial Chemistry, Pusan Junior College, Pusan 616-090, Korea

(Received October 1, 1997)

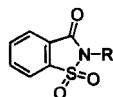
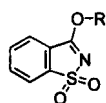
요 약. Pseudosaccharin pyridinemethyl ether들의 광화학반응을 검토하였다. Pseudosaccharin 2-pyridinemethyl ether, pseudosaccharin 4-pyridinemethyl ether, pseudosaccharin 3-pyridinemethyl ether 모두 빛조사에 의해 신속히 반응하였으며 반응은 pseudosaccharin 산소원자와 pyridinemethyl 탄소원자 사이의 결합 균형분해과정과 용매로 사용한 메탄올에 의한 pyridinemethoxy기의 들뜬상태 친핵성 치환과정을 거쳐 진행됨을 관찰하였다. 이들 두 과정은 반응용액 중에 존재하는 산소분자에 의해 소멸되지 않았다. 광생성물 비율로 볼 때 결합 균형분해과정이 들뜬상태 친핵성 치환과정 보다 우세함을 알았다.

ABSTRACT. Photoreactions of pseudosaccharin pyridinemethyl ethers have been investigated. Pseudosaccharin 2-pyridinemethyl ether, pseudosaccharin 4-pyridinemethyl ether and pseudosaccharin 3-pyridinemethyl ether all undergo a facile photoreaction via reaction pathways involving homolysis of the bond between pseudosaccharin oxygen and pyridinemethyl carbon, and excited nucleophilic substitution of pyridinemethoxy group by solvent, methanol which are not quenched by oxygen present in the reaction. Product yield demonstrates that the homolysis pathway predominates over the nucleophilic substitution.

서 론

우리나라와 동남아시아 등지에서 재배되는 벼 품종에서 발생하는 벼도열병에 우수한 방제효과¹⁻⁴를 나타내어 우리나라 농토에서도 다량 사용되고 있는 probenazole(1, pseudosaccharin 3-allyl ether, 3-allyloxy-1,2-benzisothiazole-1,1-dioxide)의 자연살포 후 빛에 의해 분해되는 과정을 이해하기 위해 우리는 probenazole(1)의 광화학 반응성과 반응경로 및 그 메커니즘 규명을 위한 연구를 하였다. 그 연구 결과 probenazole(1)은 pseudosaccharin chromophore의 빛흡수로 두과정 즉, 알릴탄소원자와 pseudosaccharin 산소원자 사이의 결합균형분해(homolytic cleavage)와 용매분자(메탄올)에 의한 알릴옥시기의 광친핵성 치환

반응(photochemical nucleophilic substitution)을 통해 용이하게 광분해생성물들 8-9, 2을 생성하는 것을 관찰하였다.⁵



1: R = CH₂CH=CH₂

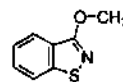
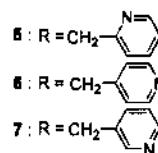
2: R = CH₃

3: R = CH₂CH₃

4: R = CH(CH₃)₂

8: R = H

9: CH₂CH=CH₂



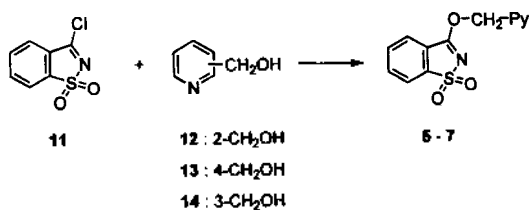
10

그리고 광화학반응 용매변화에 따른 분해생성물들의 조성변화 결과와 광화학반응의 산소영향에 대

한 결과 등을 통해 probenazole(1)의 광화학반응의 반응상태(reactive state)는 단일항상태(singlet state)이며 반응은 라디칼 메카니즘(radical mechanism)으로 진행되는 것을 알았다. 그러나 probenazole(1)의 allyl기 대신 이중결합을 가지지 않은 알킬기로 치환된 pseudosaccharin alkyl ether(2-4)들은 probenazole과는 달리 알킬탄소와 pseudosaccharin 산소원자 사이의 결합균형분해를 통한 생성물들은 생성되지 않고 용매분자(methanol)에 의한 광천핵성 치환반응이 일어나 pseudosaccharin methyl ether(2)이 생성되며 이어서 2차 광화학반응을 통해 술폰기의 광환원이 서서히 일어나 3-methoxy-1,2-benzisothiazole(10)이 생성됨을 관찰하였다. 그리고 술폰기의 광환원반응은 산소존재에 의해 완전히 소멸되어 이 반응상태는 삼중항상태인 것으로 보인다. 이러한 결과들을 종합해 볼 때 pseudosaccharin기의 산소에 붙은 치환기의 π -결합이 probenazole(1)의 광화학반응의 균형분해과정에 필수적인 요인인 것을 추정할 수 있다. 따라서 우리는 pseudosaccharin기의 산소원자에 붙은 결합기에 포함된 π -궤도가 pseudosaccharin ether 유도체들의 광화학 반응성에 미치는 영향을 검토하고 또 probenazole(1)의 광화학반응에서 관찰한 반응경로의 일반성을 알아보기 위해 세가지 pseudosaccharin pyridinemethyl ether (5-7)을 합성하고 그들의 광화학 반응성을 검토하였다. 이 논문에서 그 연구의 결과를 보고하고자 한다.

결과 및 고찰

Pseudosaccharin pyridinemethyl ether들(5-7)의 합성. Pseudosaccharin pyridinemethyl ether(5-7)들은 saccharin을 SOCl_2 로 처리하여 얻은 pseudosaccharin chloride⁶(11)와 2-hydroxymethylpyridine(12), 4-hydroxymethylpyridine(13), 3-hydroxymethylpyridine(14) 등과 p-디옥산(p-dioxane)용매 중에서 각각 반응시켜 높은 수율(85-87%)로 얻었다(Scheme 1).

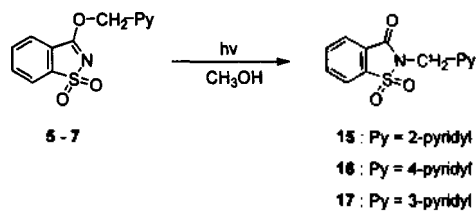


Scheme 1.

세가지 pseudosaccharin pyridinemethyl ether 화합물 5-7은 모두 결정성 화합물로서 $^1\text{H NMR}$ spectra, IR spectra 그리고 UV spectra는 서로 거의 유사하여 그들이 서로 구조적으로 유사함을 보여주고 있다. 그들의 $^1\text{H NMR}$ 은 δ 5.40-5.60 사이에 pyridinemethylene 수소에 해당하는 singlet 피이크와 6.95-8.60 사이에 8개의 방향족 수소들의 공명 피이크를 보여주고 있으며 그들의 IR spectra들은 예상하는 화합물의 구조를 뒷받침 하고 있다. 이 화합물들의 UV spectra도 거의 동일하게 모두 255 nm 근처에서 장파장 극대흡수대를 보여주고 있음을 알 수 있다.

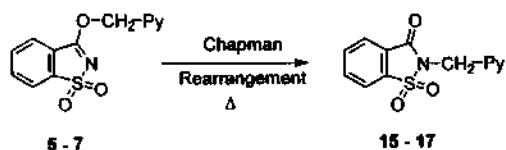
Pseudosaccharin pyridinemethyl ether(5-7)들의 광화학 반응. Vycor filter를 이용하여 medium pressure Hanovia mercury lamp로 빛을 조사하여 장파장 흡수대의 빛 흡수를 통해 pseudosaccharin ether 유도체들(5-7)의 들뜬상태를 유도하였다. Pseudosaccharin pyridinemethyl ether 유도체(5-7)의 methanol 용액을 질소 기류 하에서 자외선으로 조사하여 출발물질이 완전히 소멸될 때까지 반응시킨 후 silica gel chromatography를 이용하여 3가지 종류(15, 16 혹은 17 그리고 8과 2)의 생성물을 확인, 분리하여 구조를 결정하였다.

생성물 15, 16 그리고 17의 $^1\text{H NMR}$ 과 IR spectra는 형태가 서로 거의 유사하여 서로 근접한 이성체인 것을 보여주고 이 생성물들의 $^1\text{H NMR}$ 에서 δ 4.73-5.00 사이에 나타나는 singlet의 2개 수소의 공명 피이크는 그들의 N- CH_2 -pyridine의 methylene 수



Scheme 2.

소의 존재를 뒷받침하고 δ 6.90-8.80 사이의 multiplet의 8개의 수소공명 피이크는 saccharin chromophore와 pyridine기의 존재와 일치한다. 특히 IR spectra의 $1730-1740\text{ cm}^{-1}$ 근처의 강한 C=O 신축진동은 pyridinemethyl기가 산소원자로부터 질소원자로 전이했음을 강력히 뒷받침 하고 있다. 그외의 IR spectra의 피이크들도 생성물 15, 16와 17의 구조와 일치하고 있다. 이들 생성물들의 완전한 구조확인을 위해 출발물질인 5, 6 그리고 7의 가열에 의한 Chapman 전이반응⁷을 이용하여 화합물 15, 16 그리고 17를 각각 독립적으로 합성하였다. 합성한 15-17의 물리적 성질은 광화학반응을 통해 얻은 생성물 15-17의 물리적 성질과 동일하였다.



그리고 광화학반응의 생성물 8과 2의 구조는 이미 보고된 그들의 물리적 성질(mp, IR, ^1H NMR)과 비교하여 결정하였다.⁵ 이들 광화학반응 생성물들의 수율과 조성은 사용한 pseudosaccharin pyridinemethyl ether(5-7)들에 따라 차이가 있으나 반응 경로는 모두 유사한 것으로 보인다. 세가지 pseudosaccharin pyridinemethyl ether(5-7)들을 사용했을 때 생성되는 각 생성물들, 15, 16 혹은 17과 8 그리고 2들의 수율은 Table 1에서와 같다.

Table 1에서 보는 것처럼 pseudosaccharin pyridinemethyl ether 유도체들의 광화학반응 생성물들의 수율은 pseudosaccharin 3-pyridinemethyl ether(7)의 경우 생성물들의 총수율이 31-38% 정도로서 가장 높은 수율을 나타내나 대체적으로 매우 저조하였다.

Table 1. Photoreactions of Pseudosaccharin Pyridinemethyl Ethers

Pseudosaccharin Condition Ethers		Products (yield)	
5	N ₂	15 (14%), 8 (11%), 2 (13%)	
5	O ₂	15 (13%), 8 (2%), 2 (18%)	
6	N ₂	16 (3%), 8 (9%)	
6	O ₂	16 (6%), 8 (trace)	
7	N ₂	17 (14%), 8 (22%), 2 (2%)	
7	O ₂	17 (26%), 8 (3%), 2 (2%)	

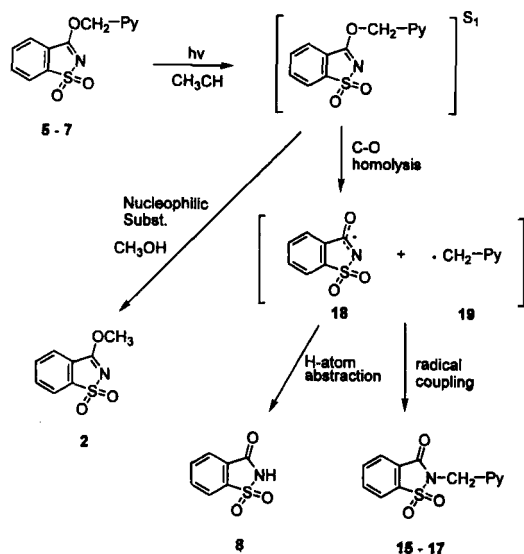
그리고 pseudosaccharin 4-pyridinemethyl ether(6)의 경우 6-11% 정도의 총수율 밖에 되지 못하고 있다. Thin layer chromatography로 그들의 광화학 반응의 진행상황을 반응중 정밀히 검사하여 최대의 수율을 얻기위해 시도 하였으나, 특히 pseudosaccharin 4-pyridinemethyl ether(6)의 경우 반응 시초에 생성된 생성물 16이 계속된 반응 중 극히 빠른 이차반응(secondary reaction)을 통해 분해되어 많은 양으로 축적되지 못하였다. 이러한 정도는 pseudosaccharin 3-pyridinemethyl ether(7)와 pseudosaccharin 2-pyridinemethyl ether(5)의 경우에는 6의 경우보다는 상당히 적었다. 이러한 생성물들의 빠른 속도의 이차반응은 이들이 Vycor filter를 사용한 자외선 영역에서 매우 강한 흡수대를 가질 것으로 예상되는 saccharin chromophore와 pyridine chromophore를 가지고 있음을 고려할 때 이해가 된다고 본다. 세가지 pseudosaccharin pyridinemethyl ether(5-7)의 모든 경우에서 탄소와 pseudosaccharin 산소원자 사이의 결합균형분해에 의해 생성되는 화합물 15, 16 혹은 17과 8의 총수율이 methanol분자에 의한 친핵성 치환반응에 의해 생성되는 2의 수율에 비해 압도적으로 우세하여 pyridinemethyl 탄소와 pseudosaccharin 산소원자 사이의 결합균형분해과정이 주과정인 것을 보여주고 있다. 세가지 pseudosaccharin pyridinemethyl ether(5-7)의 methanol 용액을 자외선 조사없이 암소에서 광화학반응 시간과 동일하게 처리한 암소공실험(dark controlled experiment) 결과 pseudosaccharin 3-pyridinemethyl ether(7)은 안정하여 아무런 변화가 관찰되지 않았고 pseudosaccharin 4-pyridinemethyl ether(6)은 극히 미량의 pseudosaccharin methyl ether(2)를 생성한 반면 pseudosaccharin 2-pyridinemethyl ether(5)은 용매 methanol 분자의 공격에 의해 60% 정도의 출발물질이 2로 전이됨을 알았다. 이러한 공실험결과와 세가지 pseudosaccharin pyridinemethyl ether(5-7)들의 광화학 반응후 2의 수율들을 검토해 볼 때 5의 광화학 반응후 2의 수율이 다른 출발물질 6과 7에 대한 2의 수율에 비해 크게 증가된 이유는 광화학 반응의 결합균형분해과정의 속도증가에 의한 것이 아니고 ground state에서의 methanol 분자의 친핵성 공격에 의한 pyridinemethoxy기의 치환반응 증가에 의한 것으로 볼 수 있다.

Pseudosaccharin pyridinemethyl ether(5-7)의 meth-

anol 용액을 산소 및 질소 기류 하에서 빛조사하여 그들 생성물들의 수율을 조사한 결과는 Table 1에서와 같다. 산소 존재하에서 결합균형분해 생성물인 15-17이 N₂ 기류하에서의 수율과 거의 동일하거나 상당히 증가된 것과 수율은 소량이나 친핵성 치환반응으로 생성되는 생성물인 2의 수율변화가 산소에 의해 크게 없는 것으로 보아 결합균형분해과정과 광친핵성치환과정 모두의 반응상태(reactive state)는 probenazole(1)의 광화학반응에서와 같이 단일항상태(singlet state)일 것으로 추정된다. 산소 기류하에서 생성물인 8의 수율이 현저하게 감소되는 원인을 현재로서는 정확히 설명하기 힘들다. 생성된 saccharin(8)이 산소분자의 chemical sensitization에 의해 분해가 일어나는 것으로 추정해 볼 수 있다.

그리고 probenazole(1)의 광화학 반응에서와 유사하게⁵ 광화학 반응의 용매를 methanol 대신 수소원자의 공급력이 큰 2-propanol을 사용하였을 때 결합균형분해 후 생성되는 라디칼쌍의 재결합에 의해 생성되는 15, 16 그리고 17의 수율이 급격히 감소하는 반면 8의 수율이 증가되는 것으로 보아 이 반응도 라디칼메카니즘으로 진행됨을 알 수 있다. Pseudosaccharin pyridinemethyl ether(5-7)의 광화학반응의 메카니즘은 Scheme 3에서와 같이 설명될 수 있다.

Pseudosaccharin pyridinemethyl ether(5-7)의 me-



Scheme 3. Proposed Mechanism of Photoreactions of Pseudosaccharin Pyridinemethyl Ethers.

thanol 용액의 암소공실험 결과 친핵성 methanol 분자의 공격에 대한 친핵성치환반응성의 크기순은 pseudosaccharin 2-pyridinemethyl ether(5)가 가장 크고 pseudosaccharin 4-pyridinemethyl ether(6), pseudosaccharin 3-pyridinemethyl ether(7)의 순이다. 이것은 pyridine의 화학적 성질로서 충분히 설명된다. 2-Hydroxymethyl-, 4-hydroxymethyl- 그리고 3-hydroxymethyl-pyridine은 모두 벤질알코올을 형으로 유사하나 pyridine 핵의 질소원자의 전기음성도에 의한 전자흡인효과에 의해 pyridine 핵의 2-위치와 4-위치에 전자결핍상태를 나타내고 3-위치는 pyridine 핵의 질소원자의 전기음성도에 영향을 거의 받지않기 때문에 그들의 이탈기(leaving group)로서의 이탈능력은 2-hydroxymethylpyridine과 4-hydroxymethylpyridine의 경우 크고 3-hydroxymethylpyridine의 경우는 작을 것으로 보인다.

결론

세가지 pseudosaccharin pyridinemethyl ether(5-7)들을 성공적으로 합성하여 그들의 광화학 반응성을 검토하였다. 반응생성물들을 분리하여 구조 결정하고 그들의 메카니즘을 규명하였다. 이들의 광화학반응은 probenazole(1)의 경우와 비슷하게 pseudosaccharin기의 산소원자에 붙은 치환기로 π -결합을 가진 pyridinemethyl기를 사용하였을 때 pyridinemethyl 탄소와 pseudosaccharin 산소원자 사이의 결합균형분해와 용매(methanol) 분자에 의한 광친핵성 치환과정을 거쳐 반응이 진행되고 균형분해과정이 친핵성치환보다 단연히 우세한 것을 관찰하였다. 용매효과 및 생성물 구조들의 특징으로 보아 라디칼 메카니즘으로 반응이 진행되며 그들 반응의 반응상태(reactive state)는 산소효과 결과를 통해 볼 때 단일항상태(singlet state) 일것으로 추정된다. Pseudosaccharin alkyl ether의 광화학반응에서 결합균형분해과정의 필수적 요건으로 pseudosaccharin기의 산소 치환기가, 알릴형이나 벤질형의 alkyl기이어야 함을 보여주고 있다. 치환기가 π -궤도를 가지지 않는 알킬기일 경우 결합균형분해 후 생성되는 알킬라디칼이 알릴라디칼이나 벤질라디칼에 비해 불안정하여 결합균형분해 속도가 느리게 되어 또다른 경로인 삼중항상태(triplet state)를 통한 슬론기 환원반응이 느리게 일

어남을 알 수 있다.⁵

실 험

용점(melting point)은 Fisher-Johns Melting point Apparatus를 사용하여 측정하였으며 보정하지 않았다.

IR spectrum은 KBr pellet을 만들어 Perkin-Elmer 710B로 측정하였다. ¹H NMR spectrum은 tetramethylsilane(TMS)를 내부 표준물질로 하여 Varian EM-360A-¹H NMR spectrophotometer (60MHz)로 측정하였다. Column chromatography는 Kiesel gel 60(230 mesh)를 사용해서 했다.

Pseudosaccharin pyridinemethyl ether 유도체(5-7)의 합성. Pseudosaccharin chloride⁴(11, 5 g, 24 mmol)의 p-디옥산(50 mL) 용액에 2-hydroxymethylpyridine(12, 2.83 g, 25 mmol)을 10분간에 걸쳐 상온에서 적가하고 3시간 동안 교반하였다. 반응물을 감압증류하여 남은 잔류물을 H₂O/Na₂CO₃ 용액에 용해하고 클로로포름으로 추출하여 클로로포름용액을 감압증류하여 5.72 g(87% 수율)의 결정성 pseudosaccharin 2-pyridinemethyl ether(5)를 얻었다. mp=125-127°; ¹H NMR(CDCl₃) δ5.60(s, 2H, OCH₂-), 7.1-7.85 and 8.45-8.60 (m, 8H, aromatic); IR (KBr) 3100-3010 (aromatic C-H stretch), 2940 (C-H stretch), 1612, 1560, 1460, 1448, 1430 (aromatic C=C or C=N stretch), 1382, 1319 (asymmetric S(=O)₂ stretch), 1264, 1180 cm⁻¹ (symmetric S(=O)₂ stretch); UV (methanol) max 258 nm, 212 nm.

Pseudosaccharin 4-pyridinemethyl ether(6)도 5의 합성시와 동일한 방법으로 pseudosaccharin chloride(11)와 4-hydroxymethylpyridine(13)을 반응시켜 85% 수율로 얻었다. mp=159-161°; ¹H NMR (CDCl₃) δ5.50 (s, 2H, -CH₂-O-), 6.95-7.85 and 8.4-8.6 (m, 8H, aromatic); IR (KBr) 3100-3010 (aromatic C-H stretch), 2910 and 2820 (C-H stretch), 1607, 1550, 1518, 1460, 1410 (aromatic C=C or C=N stretch), 1375, 1323 (asymmetric S(=O)₂ stretch), 1305, 1202, 1165 cm⁻¹ (symmetric S(=O)₂ stretch); UV (methanol) λ_{max} 258 nm, 212 nm.

Pseudosaccharin 3-pyridinemethyl ether(7)도 동일한 방법으로 pseudosaccharin chloride와 3-hydroxymethylpyridine(14)을 반응시켜 87% 수율로 얻었다.

mp=137-139°; ¹H NMR (CDCl₃) δ5.40 (s, 2H, -CH₂-O-), 7.10-7.85 and 8.45-8.60 (m, 8H, aromatic); IR (KBr) 3100-3010 (aromatic C-H stretch), 1604, 1578, 1550, 1480, 1470, 1460, 1420 (aromatic C=C or C=N stretch), 1395, 1348, 1328 (asymmetric S(=O)₂ stretch), 1220, 1145 cm⁻¹ (symmetric S(=O)₂ stretch); UV (methanol) λ_{max} 212 nm, 255 nm.

Pseudosaccharin pyridinemethyl ether 유도체(5-7)의 광화학반응. Pseudosaccharin 2-pyridinemethyl ether(5, 300 mg, 1.1 mmol)의 methanol 용액(180 mL)을 질소기류 하에서 medium pressure Hanovia mercury lamp를 이용하여 Vycor filter를 통과시켜 45분간 상온에서 빛 조사하였다. 반응중 반응진행 정도는 100% CHCl₃와 CHCl₃-ethylacetate(1:2)의 전개용매를 사용하여 silica gel thin layer chromatography로 검사 하였다.

출발물질 5가 완전히 소멸될 때까지 빛 조사하고 반응액을 감압농축하여 methanol을 제거한 후 남은 잔류물을 silica gel column chromatography와 preparative thin layer chromatography를 이용하여 분리, 정제하여 28 mg(13% 수율)의 pseudosaccharin methyl ether (2)와 41 mg (14% 수율)의 N-(2-pyridinemethyl)saccharin (15)과 23 mg (11% 수율)의 saccharin (8)을 얻었다. 분리된 pseudosaccharin methyl ether (2)와 saccharin(8)의 물리적 성질은 표준품의 성질과 일치 하였다. 분리된 N-(2-pyridinemethyl)saccharin (15)의 spectral data는 다음과 같다. ¹H NMR (CDCl₃) 5.00 (s, 2H, -NCH₂-), 6.90-7.50 (m, 2H, aromatic), 7.50-8.10 (m, 4H, aromatic), 8.20-8.60 (m, 2H, aromatic); IR (KBr) 3095, 3080 (aromatic C-H stretch), 2997 (C-H stretch), 1740 (C=O stretch), 1600, 1480, 1460, 1440, 1420 (aromatic C=C or C=N stretch), 1180 (symmetric S(=O)₂ stretch) 1140 cm⁻¹.

Pseudosaccharin 4-pyridinemethyl ether(6)도 5의 광화학반응 때와 같은 방법으로 빛조사하고 생성물을 같은 방법으로 처리한 후 silica gel chromatography를 이용하여 생성물 16, 8, 2을 분리하였다. 분리된 생성물 16, 8, 2의 수율은 각각 3%, 9%, >1% 이었다. N-(4-pyridinemethyl)saccharin(16); ¹H NMR (CDCl₃) δ4.73 (s, 2H, -NCH₂-), 7.00-7.30 (m, 2H, aromatic), 7.45-7.59 (m, 4H, aromatic), 8.20-8.45 (m, 2H, aromatic); IR (KBr) 3095, 3025 (aromatic C-H stretch),

2905 (C-H stretch), 1730 (C=O stretch) 1600, 1558, 1522, 1489, 1460, 1440 (aromatic C=C or C=N stretch), 1417, 1385, 1342 (asymmetric S(=O)₂ stretch) 1300, 1260, 1208, 1180 cm⁻¹ (symmetric S(=O)₂ stretch).

Pseudosaccharin 3-pyridinemethyl ether(7)도 5와 6의 광화학반응 때와 동일하게 빛 조사하고 처리한 후 silica gel chromatography로 분리하여 43 mg(14%) N-(3-pyridinemethyl)saccharin(17)과 45 mg(22%)의 saccharin(8) 그리고 2% 미반의 pseudosaccharin methyl ether(2)을 얻었다. N-(3-pyridinemethyl)saccharin의 spectral data는 다음과 같다. ¹H NMR (CDCl₃) δ4.78 (s, 2H, -NCH₂-), 7.10-7.40 (m, 2H, aromatic), 7.60-8.05 (m, 4H, aromatic), 8.40-8.80 (m, 2H, aromatic); IR (KBr) 3125, 3060, 3005 (aromatic C-H stretch), 2945, 2875 (C-H stretch), 1740 (C=O stretch) 1598, 1580, 1480, 1467, 1442, 1424, 1328, 1302 (asymmetric S(=O)₂ stretch) 1262, 1180 cm⁻¹ (symmetric S(=O)₂ stretch).

Pseudosaccharin pyridinemethyl ether 유도체(5-7)의 산소 기류 하에서의 광화학반응. Pseudosaccharin pyridinemethyl ether(5-7)의 질소 기류 하에서의 광화학반응에서와 동일하게, 질소 대신 산소 기류를 통하면서 빛 조사하고 생성물을 분리 정제하였다.

Pseudosaccharin pyridinemethyl ether 유도체(5-7)의 열에 의한 전이반응. Pseudosaccharin pyridinemethyl ether 유도체(5-7, 10 mg)을 melting point ca-

pillary에 넣은 다음 용점측정기에 넣고 각각의 용점 이상으로 가열하여 녹은 즉시 capillary를 깨어 CHCl₃에 녹여 silica gel thin layer chromatography로 광화학반응 후 분리한 생성물 15, 16 혹은 17과 비교하였다. Thin layer chromatography 결과 pseudosaccharin pyridinemethyl ether 유도체 5-7의 약 절반에 해당하는 양이 N-(pyridinemethyl)saccharin 15, 16 혹은 17로 전이 되었음이 관찰되었다.

전이반응에서 얻은 15, 16 혹은 17의 TLC상의 Rf 치는 광화학반응 후 분리한 것과 일치하였다.

이 연구의 일부는 부산대학교 학술연구조성비 지원에 의하여였으며 이에 감사합니다.

인 용 문 헌

1. Sekizawa, Y.; Mase, S., *Rev. Plant Protec. Res.* **1980**, *13*, 114.
2. Suzuki, Y.; Iwata, M.; Mase, S., *Sci. Reports of Meiji Seika Kaisha* **1980**, *19*, 32.
3. Iwata, M.; Iwamatsu, H.; Suzuki, Y.; Watanabe, T., *Sci. Reports of Meiji Seika Kaisha* **1982**, *21*, 9.
4. Iwata, M.; Iwamatsu, H.; Matsumoto, K.; Watanabe, T., *Sci. Reports of Meiji Seika Kaisha* **1983**, *22*, 18.
5. Yoon, U. C.; Lee, S. J.; Kim, J. H.; Kim, H. J., *J. Photosci.* **1995**, *2*, 77.
6. Meade, J. R.; Reid, E. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 457.
7. Schulenberg, J. W.; Archer, S., *Org. React.* **1965**, *14*, 1.