

할로알렌들의 오존화 반응

韓仁燮[†] · 高誠希 · 許泰聖*

성심여자대학 화학과

[†]강원대학교 자연과학대학 화학과

(1992. 2. 20 접수)

The Ozonolysis of Haloallenes

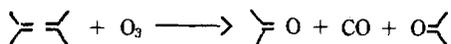
In-Sup Han[†], Sung-Hee Ko, and Tae-Sung Huh*

Department of Chemistry, Song Sim College for Women, Bucheon 150-701, Korea

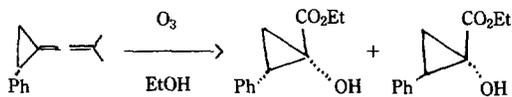
[†]Department of Chemistry, Kangweon National University, Chuncheon 200, Korea

(Received February 20, 1992)

오존에 의한 알렌의 산화반응은 Favorskii¹에 의해 처음으로 시도되었는데 이 계열의 화합물에 대한 구조 결정에 사용되어 왔다. Kolsaker와 Teige²에 의해 비로소 이 분야의 심도있는 연구가 이루어져서 테트라메틸알렌의 오존화 반응에서 다음과 같이 한 분자의 알렌이 두 분자의 카르보닐성분과 한 분자의 CO를 생성하는 것이 주 반응 경로임을 밝혔다.



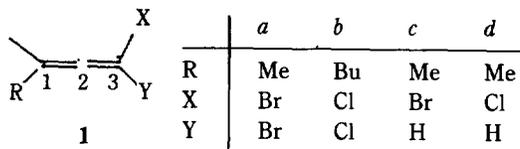
그러나 이 반응과정에서 생성되는 반응성인 중간체를 용매로 잡으려는 시도는 성공하지 못 하였다. Hartzler³는 알킬리덴시클로프로판을 에탄올속에서 오존화하여 시클로프로판카르복시산 에스테르를 얻었는데 이 사실이 알렌의 오존화 반응 중간체를 용매로 잡은 유일한 예이다.



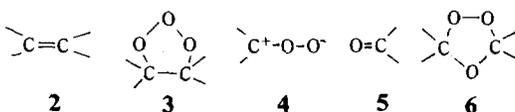
본 연구에서는 할로알렌(1a-1d)을 택하여 오존화하고 그 반응생성물과 반응성이 큰 중간체의 에탄올과의 반응생성물을 분리하고 이 결과로부터 반응 메카니즘을 추정하였다.

반응물로 좋은 이탈기를 가진 다음과 같은 할로알렌들(1a-1d)을 택하였는데 이들의 오존화반응 중간체는 반응성이 큰 용매와 잘 반응하여 안정한

생성물을 형성할 수 있기 때문이다.



Criegee⁶ 메카니즘에 의하면 올레핀 (2)이 오존과 작용하여 1차 오존화물(3)이 생성되고 이 중간체가 다시 분해하여 산화 카르보닐(4)과 카르보닐 성분(5)으로 분해된다. 이 두 성분이 재결합하여 정상적인 오존화물 (6)을 생성하는 것으로 알려져 있다.



할로알렌의 경우에는 한 분자내에 두 이중결합이 연이어 있는데 오존은 친전자성 시약이므로 전자를 끄는 기가 있는 ₂C=C₃의 이중결합 보다는 ₁C=C₂의 이중결합을 공격하여 Scheme 1에서와 같이 일차 오존화물(7)이 생성될 것으로 예측된다.

또 이 중간체 (7)가 분해될 때는 8과 9나 10과 11로 될 것이다.

K. Griesbaum 등⁷은 올레핀을 폴리에틸렌에 흡착시켜 오존화하면 용액속에서 일어났던 여러가지 부반응을 억제할 수 있기 때문에 지금까지 얻을 수 없었던 새로운 오존화물을 얻을 수 있고 좀 더 순

1.82(s, 3H), 5.89(m, 1H); IR(KBr/Film) 1950~1960 cm^{-1} .

1,1-디브로모-3-메틸-1,2-부타디엔(1a)의 오존화반응. 2.26 g(0.01몰)의 **1a**를 50 g의 폴리에틸렌에 흡착시킨다. 폴리에틸렌에 흡착시킨 반응물을 -78°C 로 냉각한 후 O_3/O_2 혼합기체(0.02몰 O_3/hr)로 1시간동안 반응시킨다. 반응을 중지하고 소량의 폴리에틸렌을 취하여 CDCl_3 로 추출하여 $^1\text{H-NMR}$ 로 반응의 진행 여부를 확인한다. 반응이 완결되면 10분동안 질소기체를 통과시켜 실온까지 서서히 온도를 올려준다. 오존화반응기에 놓인 상태로 반응혼합물을 실온, 10 torr에서 감압증류한다. -10°C , -30°C 및 -78°C 의 세 트랩을 사용하여 -78°C 의 트랩으로부터 아세톤 0.43 g(수득률 82%)을 얻는다. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}) \delta 2.18(\text{s}, 6\text{H}); \text{GC/MS } m/e(\%) 58(23) \text{ M}^+, 43(100) \text{ CH}_3\text{CO}^+$.

1,1-디클로로-3-메틸-1,2-헵타디엔(1b)의 오존화반응. 1.8 g(0.01몰)의 반응물 **1b**를 50 g의 폴리에틸렌에 흡착시켜 오존화한다. 반응혼합물을 앞의 방법에 따라 실온, 10^{-3} torr에서 증류한다. -10°C , -30°C 및 -78°C 의 세 트랩 중 -30°C 의 트랩에서 2-헥산은 0.9 g(수득률 90%)을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}) \delta 0.95(\text{t}, 3\text{H}), 1.12-1.72(\text{m}, 4\text{H}), 2.15(\text{s}, 3\text{H}), 2.41(\text{t}, 2\text{H}); \text{IR}(\text{KBr/Film}) 1725 \text{ cm}^{-1}$.

3.6 g(0.02몰)의 **1b**를 20 ml의 무수 에탄올에 녹이고 -78°C 에서 약 1시간동안 오존화한다. 혼합물을 분별증류하여 bp. 120°C ; 탄산 디에틸 0.49 g(0.0042 몰, 수득률 21%)을 얻는다. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}), \delta 0.95(\text{t}, 3\text{H}), 1.12-1.73(\text{m}, 4\text{H}), 1.15(\text{s}, 3\text{H}), 2.41(\text{t}, 2\text{H}); \text{IR}(\text{KBr/Film}) 1725 \text{ cm}^{-1}$.

3.6 g(0.02몰)의 **1b**를 20 ml의 무수 에탄올에 녹이고 -78°C 에서 약 1시간동안 오존화한다. 혼합물을 분별증류하여 bp. 120°C ; 탄산 디에틸 0.49 g(0.0042 몰, 수득률 21%)을 얻는다. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}), \delta 4.18(\text{q}, 4\text{H}), 1.30(\text{t}, 6\text{H}); \text{IR}(\text{KBr/Film}) 1735 \text{ cm}^{-1}$.

1-브로모-3-메틸-1,2-부타디엔(1c)의 오존화반응. 1.42 g(0.01몰)의 **1c**를 폴리에틸렌에 흡착시켜 **1a**와

같은 방법으로 반응혼합물을 실온, 10 torr에서 감압증류하여 -78°C 의 트랩에서 아세톤 0.40 g(수득률 80%)을 얻었다. 이 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 표준물질의 스펙트럼과 잘 일치하였다.

2.82 g(0.02몰) **1c**를 20 ml의 무수 에탄올에 용해하고 -78°C 에서 1시간동안 오존화한다. 혼합물을 분별증류하여 bp. $55-56^{\circ}\text{C}$ 에서 아세톤과의 혼합상태인 포름산에틸 1.10 g(0.01몰, 수득률 52%)을 얻었다. 수득률은 $^1\text{H-NMR}$ 피크의 면적비로부터 구하였다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}) \delta 1.29(\text{t}, 3\text{H}), 4.21(\text{q}, 2\text{H}), 8.00(\text{s}, 1\text{H})$.

1-클로로-3-메틸-1,2-부타디엔(1d)의 오존화반응. 1.03 g(0.01몰)의 **5d**를 폴리에틸렌에 흡착시켜 **1a**와 같은 방법으로 오존화한다. 반응혼합물을 실온, 10 torr에서 감압증류하여 -78°C 의 트랩에서 아세톤 0.37 g(수득률 74%)을 얻는다. 이 물질의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 표준물질의 스펙트럼과 잘 일치하였다.

2.06 g(0.02몰)의 **1d**를 20 ml의 무수 에탄올에 용해하고 -78°C 에서 약 1시간동안 오존화한다. **1c**에서와 같이 혼합물을 분별증류하여 포름산에틸 1.62 g(0.015몰, 수득률 78%)을 얻었다.

인 용 문 헌

1. A. E. Favorskii and M. D. Bone, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **14**, 499 (1937).
2. P. Kolsacker and B. Teige, *Acta Chem. Scand*, **24**, 1202 (1970).
3. H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4990 (1961).
4. S. R. Landor, A. N. Patel, P. W. Whiter, and P. M. Greaves, *J. Chem. Soc. (C)*, 1223 (1966).
5. P. M. Greaves, M. Kalli, P. D. Landor, and S. R. Landor, *J. Chem. Soc. (C)*, 668 (1971).
6. R. Criegee, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 583 (1953).
7. (a) K. Griesbaum, W. Volpp, and R. Greinert, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5309 (1985); (b) K. Griebaum, W. Volpp, R. Greinert, H. J. Greunig, J. Schmid, and H. Henke, *J. Org. Chem.*, **54**, 383 (1989).
8. P. S. Bailey and Y. G. Chang, *J. Org. Chem.*, **27**, 1192 (1962).