

1-Phenylindole Ester류의 합성과 반응성 연구

鄭大一* · 金倫瑛 · 俞丙國 · 李龍均 · 崔昇圭

동아대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 7. 6 접수)

Studies on the Synthesis and Reactivity of 1-Phenylindole Esters

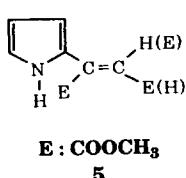
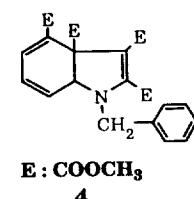
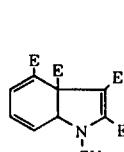
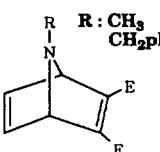
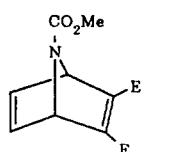
Dai-II Jung*, Yun-Young Kim, Byoung-Guk Yoo,

Young-Gyun Lee, and Soon-Kyu Choi

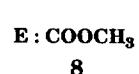
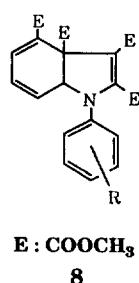
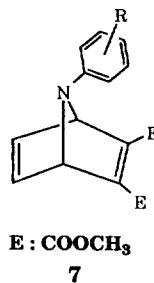
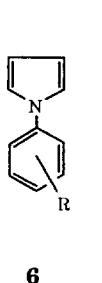
Department of Chemistry, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

(Received July 6, 1993)

일반적인 dienophile에 대한 pyrrole의 반응은 pyrrole이 diene system으로 작용된 [4+2] 고리부가 반응과 pyrrole의 α -탄소 위치에 부가되는 Michael 형태의 반응이 알려져 있다¹. R. M. Acheson 등은 질소에 전자를 끌어당기는 치환체가 존재하는 pyrrole은 dimethylacetylenedicarboxylate(DMAD)와 반응하여 1:1[4+2] 고리부가생성물(1)만이 생성되고, 1-alkylpyrrole과 1-benzylpyrrole은 DMAD와 반응하여 1:1[4+2] 고리부가생성물(2)와 1:2[4+2] 고리부가생성물(3, 4)가 얻어진다고 보고한 바 있다. 한편, pyrrole 자체는 Michael 형태의 부가생성물(5)가 얻어졌다^{2,3}.



본 연구는 2,5-dimethoxytetrahydrofuran과 방향족 아민들을 용매로 빙초산을 사용하여 1-phenyl pyrrole류(6)를 합성하고, 합성된 1-phenylpyrrole류를 사용하여 지금껏 언급되지 않은 질소 원자에 phenyl group이 치환된 1:1[4+2] 고리부가생성물(7a~f)과 1:2[4+2] 고리부가생성물(8a~c)의 합성을 연구함과 더불어 (8)의 화학반응성도 연구하였다.



(7a~f)와 (8a~c)은 1-phenylpyrrole유도체와 DMAD를 무수 ether속에 가온 환류시킨 다음, TLC로 반응의 진행 정도와 반응의 완결을 확인한 후 column chromatography를 통해 얻었다(Table 1).

1:1[4+2] 고리부가생성물(7)이 얻어졌다는 근거는 ¹H-NMR spectra에서 δ 5.43~6.80의 C₅, C₆에 붙어있는 수소 피이크가 정확하게 나타나며 IR spectra에서 1750~1720 cm⁻¹ 근처의 2개의 C=O 흡수대가 뚜렷이 나타나는 것으로 보아 알 수 있다.

Table 1. Physical data for 1:1 and 1:2[4+2] cycloadducts

1-Phenyl pyrrole	R	Solvent	Reflux time (h)	Yield (%)		mp. (°C)	
				7	8	7	8
6a	H	ether	167	21.5	24.2	82~83	106~107
6b	m-Br		310	13.2	15.7	84~85	110~111
6c	p-Br		288	14.3	18.8	90~91	120~121
6d	3,5-diCl		314	42.4	trace	112~113	—
6e	2,5-diCl		350	33.5	—	112~114	—
6f	2,6-diCl		386	—	—	—	—

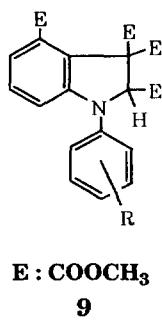
Table 2. Physical data for indoline derivatives

Indoline	R	Solvent	Reflux time (h)	Yield (%)	mp. (°C)
9a	H	ether	840	10.5	113~114
9b	m-Br		900	6.2	120~121

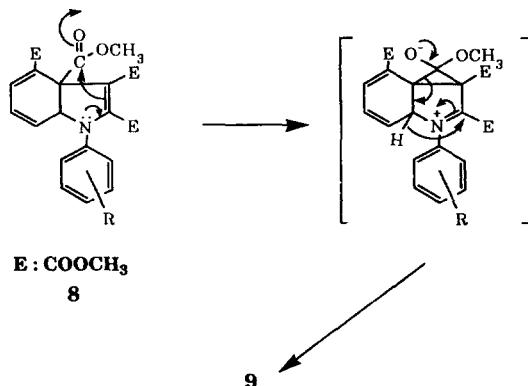
또한 1:2[4+2] 고리부가생성물(8)은 ¹H-NMR spectra에서 C₅, C₆, C₇에 붙어있는 수소 피이크가 δ 5.60~6.20에서 정확하게 나타나며 IR spectra에서 1760~1700 cm⁻¹ 근처의 4개의 C=O 흡수대가 다같이 뚜렷하게 나타나는 것으로 알 수 있다.

Phenyl ring의 치환기에 따라 반응성의 차이가 있는데, 두 개의 전자받게기인 Cl이 치환된 경우 phenyl ring의 (-)유도효과와 입체장애로 인해 1:2[4+2]고리형성이 용이하지 못한 것으로 추측된다.

한편, indole ester(8a, b)를 무수 ether속에서 840~900시간 가온 환류하면 indoline ester(9a, b)가 생성된다(Table 2).



Indoline ester(9a)가 생성되었다는 근거는 ¹H-NMR spectra에서 δ 3.75, 3.84, 3.92, 4.02의 4개의 methoxy group의 수소 피이크가 정확하게 나타나며



Scheme 1.

IR spectra에서는 1729~1755 cm⁻¹ 근처의 적어도 성질이 다른 4개의 C=O 흡수대가 뚜렷하게 나타나는 것으로 알 수 있다.

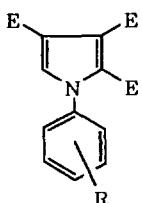
가능한 indoline ester(9)의 생성 mechanism은 Scheme 1에 제시한다.

Scheme 1에 나타나 있는 바와 같이 indole ester(8)의 질소의 비공유 전자쌍이 C₂로 이동하고 다시 이 중결합의 π전자가 C_{3a} 위치에 있는 ester group의 탄소에 전자를 주면 cyclopropane ring 형태가 이루어지며 질소는 양전하를 띠게 되고 산소는 음전하를 띠게 된다. 즉, 속도 결정 단계로 이러한 cyclopropane ring 형태를 가지고 양전하 및 음전하를 띠는 zwitter ion 전이상태가 형성된다고 예측할 수 있다^{4~6}. 이렇게 생긴 zwitter ion 전이상태는 다시 cyclopropane ring이 열림과 동시에 C_{7a}의 hydride (:H⁻)가 탄소 C₂의 위치로 옮겨가 indoline ester(9)가 생성된다고 추론할 수 있다.

또한 indole ester(8a, b)를 toluene속에서 가온 환류시켜 분해 반응 생성물인 1-phenylpyrrole ester

Table 3. Physical data for 1-phenylpyrrole ester

1-Phenyl-pyrrole ester	R	Solvent	Reflux time (h)	Yield (%)	mp. (°C)
10a	H	Toluene	150	25	127
10b	m-Br		150	22.5	134~135



E : COOCH₃
10

(10a, b)를 합성하였다(Table 3).

이와 같이 1-phenylpyrrole ester(10a)가 생성되었다는 근거는 ¹H-NMR spectra에서 δ 3.75, 3.89, 4.05의 3개의 methoxy group의 수소 피이크가 나타나며, IR spectra에서는 1715~1759 cm⁻¹ 근처의 전형적인 C=O 흡수대가 나타나는 것으로 알 수 있다. 더욱이 mass spectra에서 m/e 77(10.5), 288 (100), 317(44.9)로 trimethyl-1-phenylpyrrole ester (10a)가 생성되었다는 것을 정확히 증명할 수 있다. 가능한 mechanism은 indole ester(8)의 C_{3a}, C₄와 C₇, C_{7a} 위치에서 결합의 깨어짐이 일어나 1-phenylpyrrole ester(10a, b)가 생성되고 부생성물로 butadiene 유도체가 생성된 것으로 예상된다. Indole ester(8)의 전이 반응과 분해 반응에 대해서는 많은 실험을 통해 더 연구하고자 한다.

인 용 문 헌

- For a review, see R. A. Jones and G. P. Bean, *The Chemistry of Pyrroles*, Academic Press, New York, N. Y. 1977, pp. 146~256.

- R. M. Acheson and J. M. Vernon, *J. Chem. Soc.*, 1148 (1962).
- R. M. Acheson and J. M. Vernon, *ibid.*, 1008 (1963).
- R. M. Acheson and J. M. Vernon, *ibid.*, 1907 (1963).
- Taken in part from the MS synthesis of D. I. Jung, Yonsei Univ. Seoul, Korea, 1981.
- C. K. Lee, C. S. Hahn, and W. E. Noland, *J. Org. Chem.*, **43**, 3729 (1978).
- (a) 2,3-Dimethyl carboxylate-7-phenyl-7-aza-bicyclo [2.2.1]-2,5-hexadiene(7a) : R_f 0.42(TLC eluent: Hexane : EtOAc=5 : 3, v/v); ¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.80(s, 6H, OCH₃), 5.43(dd, 2H, N-C-H), 6.12(dd, 2H, =C-H), 7.3~7.8(m, 5H, phenyl H); IR(KBr) 2950(C-H), 1750s(C=O), 1600s(aromatic C=C), 1280s, 1250s, 1215(C=O)cm⁻¹; UV(EtOH) λ_{max} 223 nm(ε=4347).
(b) Tetramethyl 3a,7a-dihydro-1-phenylindole-2,3,3 a,4-tetracarboxylate(8a) : R_f 0.23(TLC eluent; Hexane : EtOAc=5 : 3, v/v); ¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.70(s, 3H), 3.73(s, 3H), 3.82(s, 3H, all OCH₃), 5.40(d, 1H, C_{7a}H), 6.05(d, 1H, C₅H), 6.95~7.40(m, 5H, phenyl H); IR(KBr) 2958(C-H), 1750s, 1730s, 1700s(C=O), 1593s(aromatic C=C), 1270s, 1250s(C=O)cm⁻¹; UV(EtOH) λ_{max} 235 nm(ε=4581). (c) Tetramethyl-1-phenylindole-2,3,3,4-tetracarboxylate(9a) : R_f 0.35 (TLC eluent; Hexane : EtOAc=5 : 3, v/v); ¹H-NMR (CDCl₃) δ 3.75(s, 3H), 3.84(s, 3H), 3.92(s, 3H), 4.02 (s, 3H, all OCH₃), 5.04(s, 1H, C₂H) 7.21~7.73(m, 8H, phenyl H); IR(KBr) 3130s, 3070s, 3030s(aromatic C-H), 2955s(C-H), 1755s, 1740s, 1735s, 1725s (C=O), 1600s(aromatic C=C), 1295s, 1245s, 1220s (C=O)cm⁻¹; UV(EtOH) λ_{max} 228 nm(ε=4445). (d) Trimethyl-1-phenylpyrrole-2,3,4-tricarboxylate(10a) : R_f 0.4(TLC eluent; Hexane : EtOAc=5 : 3, v/v); ¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.75(s, 3H), 3.89(s, 3H), 4.05(s, 3H, all OCH₃), 7.21~7.65(m, 5H, phenyl H), 7.15(s, 1H, pyrrole H); IR(KBr) 3150s, 3005s(aromatic, C-H), 2960s(C-H), 1750s, 1720s(C=O), 1800s(aromatic C=C), 1290s, 1250s, 1220s(C=O)cm⁻¹; Mass m/e 77(10.5), 288(100), 317(44.9); UV(EtOH) λ_{max} 219.5 nm(ε=4279).

이 학회지는 한국과학기술단체총연합회의 일부 재정지원(한국과학재단 출연금)에 의하여
발간되었습니다.

대한화학회지

JKCSEZ 37(12) 985~1106(1993)

ISSN 1017-2548

제 37 권, 제 12 호

1993년 12월 20일

이론 및 물리화학

라만 스펙트럼의 카보닐 신축진동 이동에 대한 용매효과: 케톤	李仁主 · 徐誠煥 · 李武相	987
Trimethylaluminum(TMA), NH ₃ 및 TMA : NH ₃ Adduct의 열분해 반응에 대한 <i>in-situ</i> FTIR 분광학적 연구	金香淑 · 金成翰 · 黃鎮秀 · 崔重吉 · 鄭弼朝	995
벤젠의 점성도에 대한 온도와 압력의 영향	金正林 · 景鎮範 · 柳美鉉	1003
양극산화에 의해 제조된 TiO ₂ 전극의 광전기화학적 성질	崔容國 · 李淳起 · 崔圭原 · 成正燮	1010
다결정 니켈 표면에서의 CO와 O ₂ 의 공동흡착	李淳甫 · 夫眞效 · 金禹燮 · 安雲善	1019

무기 및 분석화학

정상 액체 크로마토그래피에 사용되는 혼합용매들의 극성도 지수 결정에 관한 연구	鄭元朝 · 金麟基 · 朴炳培	1025
역상 액체 크로마토그래피에 의한 Iron(III)porphyrin 치화합물들의 분리 및 용리거동에 관한 연구	姜昌禧 · 金仁煥 · 李垣	1035
공액도에 따른 유기코발트 치화합물의 전자스펙트럼에 관한 연구	徐慧暉 · 奉贊娥 · 黃英愛	1047
DTPA 존재하에서 플라로그래피법에 의한 2가 철, 3가 철 및 전체 철의 정량	孫世哲 · 徐武烈 · 嚴泰允	1053

유기 및 생화학

N-[1-(benzotriazol-1-yl)benzyl]aniline 誘導體의 합성과 加水分解 反應 메카니즘	權奇星 · 朴天圭 · 成洛道 · 金泰麟	1060
토마토의 성장과정에 따른 카탈리아제(Catalase) 활성에 관한 연구	朴詩苑 · 金德心	1068

단신

피리다진계 액정의 합성 및 디페닐피리다진 유도체의 액정상	朴承彥 · 金倫 · 金容培	1076
금속 포르파린을 이용한 비대칭성 염화이온선택성 막전극	吳道錫 · 申斗淳 · 金福姬 · 彭奇楨 · 車旻鍾 · 車根植	1080

第37卷 順目索引(1993)	1087
第37卷 人名索引(1993)	1101

발행

大韓化學會

서울특별시 성북구 안암동 5가 35번지

Journal of the Korean Chemical Society

JKCSEZ 37(12) 985~1106(1993)

ISSN 1017-2548

Vol. 37, No. 12

December 20, 1993

THEORETICAL AND PHYSICAL CHEMISTRY

Solvent Effects upon Carbonyl Stretching Frequency Shifts of Raman Spectra : Ketones In-Ju Lee, Sung-Hun Seo, and Mu-Sang Lee	987
In-situ Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study during Thermolysis of Trimethylaluminum and its Adduct Hyang Sook Kim, Seong Han Kim, Jin Soo Hwang, Joong Gill Choi, and Paul Joe Chong	995
Effect of Temperature and Pressure on the Viscosity of Benzene Jeong-Rim Kim, Jin-Burm Kyong, and Mi-Hyun Lew	1003
Photo-Electrochemical Properties of TiO ₂ Electrodes Prepared by Anodic Oxidation Yong-Kook Choi, Soon-Ki Lee, Q-Won Choi, and Jeong-Sub Seong	1010
Coadsorptions of Carbon Monoxide and Oxygen on Polycrystalline Nickel Surface Soon-Bo Lee, Jin-Hyo Boo, Woo-Sub Kim, and Woon-Sun Ahn	1019

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Determination of Polarity Scales of Mixed Solvents for Normal Phase Liquid Chromatography Won Jo Cheong, In Ki Kim, and Byung Bae Park	1025
Separation and Elution Behavior of Some Iron(III)porphyrin Complexes by Reversed-Phase Liquid Chromatography Chang-Hee Kang, In-Whan Kim, and Won Lee	1035
Dependence of Electronic Spectra on the Degree of Conjugation in Organocobalt(III) Complexes Hye Kyung Seo, Chan Ah Bong, and Young-ae Whang Park	1047
Polarographic Determination of Iron(II), Iron(III) and Total Iron in the Presence of DTPA Se Chul Sohn, Moo Yul Suh, and Tae Yoon Eom	1053

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

Synthesis and Hydrolysis Mechanism of <i>N</i> -[1-(benzotriazol-1-yl)benzyl]aniline Aniline Derivatives Ki-Sung Kwon, Cheon-Kyu Park, Nack-Do Sung, and Tae-Rin Kim	1060
Studies on the Catalase Activities of Tomato (<i>Lycopersicum esculentum</i>) as a Function of Age Sie Won Park and Duk Shim Kim	1068

NOTE

Synthesis of Pyridazine Type Liquid Crystals and Mesophases of Diphenylpyridazine Derivatives Seung-Un Park, Yoon Kim, and Yong Bae Kim	1076
Metalloporphyrin-Based Asymmetric Chloride Ion-Selective Membrane Electrodes with Decreased Salicylate Interference Do Seok Oh, Doo Soon Shin, Bokhee Kim, Ki Jung Paeng, Min Jong Cha, and Geun Sig Cha	1080

SUBJECT REGISTER Vol. 37 (1993)

1087

NAME REGISTER Vol. 37 (1993)

1101

Published by

THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY

35, 5-Ka, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-075, Korea