

β-아세틸-β-벤조일스티렌 유도체와 그들의 피페리딘 첨가생성물의 합성

許泰聖¹ · 白寅淑 · 金泰麟*

성심여자대학 화학과

*고려대학교 이과대학 화학과

(1987. 3. 23 접수)

Synthesis of β-Acetyl-β-benzoylstyrene Derivatives and Their Adducts of Piperidine

Tae-Sung Huh¹, In-Sook Baek, and Tae-Rin Kim*

Department of Chemistry, Song-Sim College for Women, Bucheon 150-71, Korea

*Department of Chemistry, Korea University, Seoul 151, Korea

(Received March 23, 1987)

요 약. 벤조일아세톤과 벤즈알데히드 유도체 및 피페리딘으로부터 다섯가지의 *N*-(2-아세틸-2-벤조일-1-페닐에틸) 피페리딘 유도체 (2a-2e)를 합성하였다. 이 유도체들로 부터 다섯가지 β-아세틸-β-벤조일스티렌 유도체 (3a-3e)를 합성하였다. 이 화합물들의 구조를 원소분석, ir 및 nmr 스펙트럼으로 확인하였다.

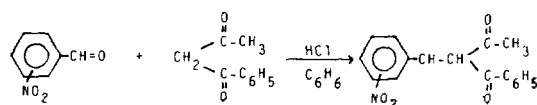
ABSTRACT. Five *N*-(2-acetyl-2-benzoyl-1-phenylethyl) piperidine derivatives (2a-2e) were synthesized from piperidine, benzoylacetone and benzaldehyde derivatives. Five β-acetyl-β-benzoylstyrene derivatives (3a-3e) were synthesized from their adducts of piperidine derivatives. The structures of these compounds were confirmed by means of elemental analyses, ir and nmr spectra.

서 론

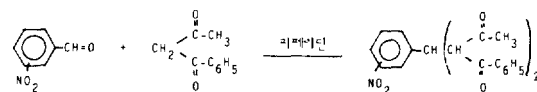
알데히드나 케톤이 활성인 메틸렌화합물(active methylene compound)과 반응하여 Knoevenagel 반응¹⁻²에 의해 축합생성물을 형성한다. Huh 등에 의해 벤즈알데히드와 아세틸아세톤으로부터 *w*, *w*-디아세틸스티렌 유도체의 합성에 관한 연구결과가 보고된바 있다³. 또 Pratt와 Werble는⁴ *w*, *w*-디아세틸스티렌과 *w*, *w*-벤조일스티렌의 합성과 치환기에 따른 반응속도의 영향에 대한 연구결과를 보고한바 있다. 그러나 β-아세틸-β-벤조일스티렌 유도체에 대한 합성은 보고된바 없다.

Ruhemann⁵은 다음과 같이 *m*-니트로벤즈알데

히드와 벤조일 아세톤 및 염산을 작용시켜 *m*-니트로벤질리덴벤조일아세톤 염화수소산을 합성하였다.



또 *m*-니트로벤젠과 벤조일아세톤(1:1)에 피페리딘을 작용시켜 *m*-니트로벤질리덴 비스벤조일아세톤을 합성하였다.

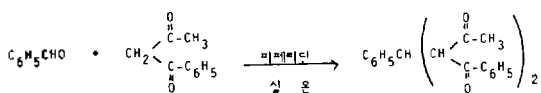


Shamma와 Fernelius⁶는 에탄올수용액에서 벤즈알데히드와 벤조일아세톤(1:2)으로부터 피페리

Table 1. Physical, analytical and spectral data of β -acetyl- β -benzoylstyrenes derivatives

derivatives	mp(°C)	ir(cm ⁻¹)	nmr (ppm)	Elemental analysis		yield(%)
				Calcd (%)	Found (%)	
H (2a)	94~90	1600 1650 1670	2.36 (s, COCH ₃) 7.12~7.92(m, ph) 7.22 (s, -CH=)	for C ₁₇ H ₁₄ O ₂ C, 81.58 H, 5.64	C, 80.76 H, 5.76	93
<i>p</i> -Cl (2b)	84~88	1610 1650 1670	2.32 (s, COCH ₃) 7.12~8.03(m, ph) 7.19 (s, -CH=)	for C ₁₇ H ₁₃ O ₂ Cl C, 71.71 H, 4.60	C, 71.89 H, 4.46	95
<i>p</i> -CH ₃ (2c)	94~96	1590 1640 1660	2.35 (s, COCH ₃) 7.12~7.98(m, ph) 7.21 (s, -CH=)	for C ₁₈ H ₁₆ O ₂ C, 81.79 H, 6.10	C, 82.45 H, 6.06	80
<i>p</i> -NO ₂ (2d)	152~154	1600 1660 1670	2.36 (s, COCH ₃) 7.15~8.10(m, ph) 7.20 (s, -CH=)	for C ₁₇ H ₁₃ O ₄ N C, 69.14 H, 4.44	C, 70.26 H, 4.54	76
<i>m</i> -Cl (2e)	100~101	1600 1660 1670	2.30 (s, COCH ₃) 7.10~7.90(m, ph) 7.15 (s, -CH=)	for C ₁₇ H ₁₃ O ₂ Cl C, 71.71 H, 4.60	C, 72.32 H, 4.68	70

단을 촉매로해서 벤질리덴비스벤조일아세톤을 합성하였다.



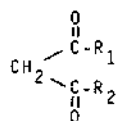
α , β -불포화 케톤에 아민 첨가반응에 대한 속도론적인 연구가 C.F. Bernasconi 등⁷에 의해 보고된 바 있으며 김 태린 등에 의해 β , β -디니트로스티렌 유도체에 대한 에탄올⁸ 및 *n*-부틸아민⁹의 첨가생성물에 관한 연구 결과가 보고된 바 있다. 그러나 아직도 α , β -불포화 화합물에 대한 아민류의 첨가반응에 대한 연구는 많이 이루어져 있지 않다. β -아세틸- β -벤조일스티렌 유도체에 대한 피페리딘 첨가생성물의 합성에 관한 연구도 보고된 바 없다.

결과 및 검토

저자들은 β -아세틸- β -벤조일스티렌 유도체를 합성하여 그들의 thiol 첨가생성물을 합성하려는 목적으로 이 유도체의 합성을 시도하였다. 벤조일아세톤과 벤즈알데히드에 에탄올에 용해한 후 피페리딘(1m)을 가하고 10°C에서 교반하면 10분후에 침전이 생성되었다. 이 침전을 여과하여

에탄올로 재결정하여 녹는점이 108~109°C인 백색침전을 얻었다. 이 물질의 NMR 스펙트럼을 보면 δ 6.3~7.92ppm 사이에서는 벤젠고리의 양

성자를 δ 2.03ppm에서 -C-CH₃의 양성자를 δ 1.02~2.48ppm에서는 피페리딘의 양성자를 δ 4.62와 5.12ppm에서의 이중선은 CH-CH의 양성자를 나타낸다. 따라서 이 화합물은 β -아세틸- β -벤조일스티렌의 피페리딘 첨가생성물임을 알수 있었다. Table 2에 의 유도체들의 (2a-2e) 분광학적 및 분석데이터를 나타냈다. (2)와 같은 피페리딘 첨가물인 중간체의 분리는 대단히 흥미 있는 사실로서 다른 활성인 메틸렌화합물 (4)에서는 관찰되지 않았다.



(4)

R₁, R₂=CNR₁, R₂=CH₃R₁=CN, R₂=OC₂H₅R₁=CN, R₂=NH₂

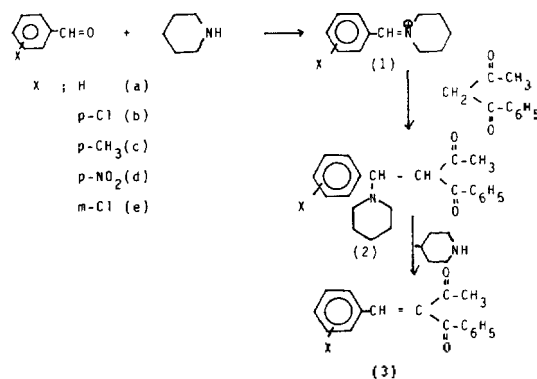
R₁=CH₃, R₂=ph인 벤조일아세톤과 R₁=R₂=ph인 디벤조일메탄에서만 (2)가 침전으로 분리되었다¹⁰. 피페리딘을 떼어내기 위하여 이 침전에 묶은 염산을 가하여 중화시킨 후 메탄올에 녹

Table 2. Physical, analytical and spectral data for piperidine adducts to β -acetyl- β -benzoylstyrene derivatives (2a-2e)

derivatives	mp(°C)	ir(cm ⁻¹)	nmr(ppm)	Elemental analysis		yield(%)
				Calcd. (%)	Found (%)	
H (3a)	108~109	1600 1710	1.11~2.36(m, C ₅ H ₁₀ N) 2.03 (s, COCH ₃) 4.61 (d, CH-CH) 5.12 (d, CH-CH) 6.92~7.98(m, ph)	for C ₂₂ H ₂₅ O ₂ N C, 78.77 H, 7.51		76
<i>p</i> -Cl (3b)	104~105	1670 1710	1.11~2.35(m, C ₅ H ₁₀ N) 2.09 (s, COCH ₃) 4.62 (d, CH-CH) 5.08 (d, CH-CH) 7.04~8.02(m, ph)	for C ₂₂ H ₂₄ O ₂ NCl C, 71.44 H, 6.54		95
<i>p</i> -CH ₃ (3c)	89~93	1660 1720	1.06~2.25(m, C ₅ H ₁₀ N) 2.01 (s, COCH ₃) 4.55 (d, CH-CH) 5.08 (d, CH-CH) 6.82 7.89(m, ph)	for C ₂₃ H ₂₇ O ₂ N C, 79.05 H, 7.79		82
<i>p</i> -NO ₂ (3d)	106~107	1680 1710	1.10~2.50(m, C ₅ H ₁₀ N) 2.05 (s, COCH ₃) 4.75 (d, CH-CH) 5.12 (d, CH-CH) 7.10~8.10(m, ph)	for C ₂₂ H ₂₄ O ₄ N ₂ C, 69.46 H, 6.36		76
<i>m</i> -Cl (3e)	107~108	1660 1710	1.25~2.30(m, C ₅ H ₁₀ N) 2.12 (s, COCH ₃) 4.75 (d, CH-CH) 5.25 (d, CH-CH) 7.10 ~8.05(m, ph)	for C ₂₂ H ₂₄ O ₂ NCl C, 71.44 H, 6.54		70

여 결정화하면 흰색침전을 얻는다. 이 침전을 메탄올로 재결정하면 녹는점이 94~96°C 인 백색 침전을 얻었다. 그 NMR 스펙트럼을 보면 δ 1.02~2.48ppm에서의 피페리딘의 양성자에 해당하는 피이크가 사라졌고 δ 4.62와 5.12ppm에서의 CH-CH 양성자에 해당하는 피이크가 사라진 것으로 보아 β -아세틸- β -벤조일스티렌 유도체가 생성되었음을 알 수 있다. 또 ir 스펙트럼에서 1600cm⁻¹에서의 피이크는 탄소 탄소 이중결합을 나타내준다. Table 1에 이 유도체들의 분광학적 및 분석 데이터를 나타냈다. (3a-3e) 이 반응은 다음과 같이 이미늄염 (1) 중간체를 거쳐 피페리딘 첨가생성물 (2)가 되고 피페리딘이 제거되

어 (3)과 같은 β -아세틸- β -벤조일스티렌 유도체가 생성되는 것으로 생각된다. Pratt 등⁴은 *w*, *w*-



디아세틸스티렌과 *w, w*-디벤조일스티렌을 합성할 때 보완된 Knoevenagel 반응으로 phase separator 를 사용했는데 (수득율 61~67%) 저자들은 용이하게 첨가생성물(2)를 분리함으로 거의 정량적으로 β -아세틸- β -벤조일스티렌 유도체를 합성할 수 있었다.

실 험

적외선스펙트럼은 Beckman AccuLab 4 분광광도계를 사용하여 얻었고 nmr 스펙트럼은 Bruker WP 80 CW(80MHz)를 사용하여 얻었다.

***N*(2-아세틸-2-벤조일-1-페닐에틸)피페리딘의 합성 (2).** 벤조일아세톤 1.62g(0.01 몰)과 벤즈알데히드 1.06g(0.01 몰)을 에탄올 20ml에 녹인 후 피페리딘 1ml을 가하여 10°C에서 잘 저어주면 10분 이내에 흰색 침전을 얻는다. 에탄올로 재결정하면 녹는 점이 108~109°C인 2.52g(76%)의 결정을 얻는다.

β -아세틸- β -벤조일스티렌의 합성 (3). 위에서 얻은 *N*-(2-아세틸-2-벤조일-1-페닐에틸)피페리딘에 묽은염산(1:4)을 가하여 중화시킨후 메탄

올을 가하여 완전히 용해시켜 방치하면 침전이 생성된다. 메탄올로 재결정하여 녹는점이 94~96°C인 백색침전 2.32g(92.9%)을 얻었다.

인 용 문 헌

1. E. P. Kohler and H. M. Chadwell, *Org. Syn. Coll.* 1, 78 (1958).
2. C. F. H. Allen and F. W. Spangler, *Org. Syn. Coll.* 3, 377 (1955).
3. T. S. Huh, H. S. Huh, H. S. Han, I. S. Han and T. R. Kim, *Bull. Korean chem. Soc.*, 5, 21 (1984).
4. E. F. Pratt and E. Werble, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4638 (1950).
5. S. Ruhemann, *J. Chem. Soc.*, 83, 1374 (1930).
6. D. F. Martin, M. Shamma and W. C. Fernelius, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5851 (1958).
7. C. F. Bernasconi et al., *J. Org. Chem.*, 49, 482 (1984).
8. 김태린 등, 고대이공론집, 26, 195 (1985).
9. 김태린 등, 고대이공론집, 27, 29 (1986).
10. Our unpublished results.