

2-Furyltriisopropoxytitanium의 합성 및 카르보닐 화합물에 대한 반응성

구두효 · 경석현*

건국대학교 농화학과

초록 : 2-Furyltriisopropoxytitanium은 chlorotitaniumtrisopropoxide를 이용하여 2-furyllithium을 금속 전이(transmetallation)시킴으로써 합성되었다. 이 화합물은 실온에서 분리되고 수 주일 동안 -10°C에서 보존할 수 있었다. 카르보닐 화합물에 대한 2-furyltriisopropoxytitanium의 반응성이 높다는 것을 알았다. 알데히드와 케톤 1:1 혼합물과의 경쟁 반응에서 이 화합물은 완벽한 알데히드 선택성을 나타내었다. 또한, 케톤과 케톤 1:1 혼합물과의 경쟁반응에서도 이 화합물은 케톤-케톤 구별정도가 상당했다. 케톤-에스테르 작용기에 대한 반응에서 이 화합물은 단지 케톤기와만 반응하였다.(1996년 5월 21일 접수, 1996년 6월 12일 수리)

서 론

알킬리튬(RLi)이나 Grignard시약(RMgX)과 같은 카르보음이온 유기금속 화합물은 유기합성분야 중 특히 탄소-탄소 결합에 중요한 부분을 차지하고 있다. 그러나 이들의 염기성 및 반응성이 높은 관계로 카르보닐 화합물에 대한 화학적, 입체적 선택성이 없다는 문제점을 가지고 있다.^{1,2)} 하지만 1979년에서 80년 사이에 알킬리튬(RLi), Grignard시약(RMgX), 알킬아연(R₂Zn)의 금속전이를 이용하여 새로이 합성된 유기티탄 화합물은 카르보닐 화합물과 특정 할로겐화 알킬과의 탄소-탄소 결합 형성 반응에서 뛰어난 화학적, 입체적 선택성이 밝혀졌다.³⁻⁷⁾

유기티탄 화합물[RTiX₃(X=Cl, OR', NR'')]이 화학적, 입체적 선택성을 갖는 이유는 유기티탄 화합물 자체의 염기도가 Grignard 시약이나 알킬리튬과 같은 다른 유기금속 화합물에 비해 상당히 낮으며, 더우기 티탄에서의 전자밀도에 영향을 주는 리간드의 성질에 따라 다른 Lewis 산도를 갖게 되므로 이것이 유기 치환기의 염기 도와 친핵성 정도에 영향을 주어 반응성과 선택성을 조절하기 때문이다. 이러한 유기티탄 화합물의 입체적 성질은 리간드로 사용되는 산소와 질소에 결합된 치환체 R'의 크기에 의해 영향을 받는 것으로 알려졌다.⁸⁾

그러나 지금까지 이런 유기티탄 화합물에 대한 연구는 메틸,⁹⁾ 알릴 티탄 화합물¹⁰⁾ 등에 제한되어져 있으며, 5원자고리 방향족 헤테로 화합물에 대한 연구는 thiophene의 유기티탄 화합물에 대해서만 보고된 바 있다.¹¹⁾ 본 연구에서는 앞으로 furyl기를 가진 천연물 합성에 관련된 유기금속을 이용한 합성방법으로 생각되는 5원자 고리 방향족 헤테로 화합물인 furan의 유기티탄 화합물을 합성, 분리하고 다양한 카르보닐 화합물에 대한

반응성과 화학적 선택성을 조사하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 시약 중 Acetone (>99.5%), Acetophenone (>99%), Benzaldehyde (>99%), *n*-Butyllithium (1.6M in Hexane), Butyraldehyde (>99%), Cyclohexanone (>99%), Cyclopentanone (>99%), 4-Heptanone (>98%), Propionaldehyde (>97%)는 Aldrich사 제품을 사용하였으며, Acetaldehyde (>99%)와 Ethyl acetoacetate (>99%)는 Fluka사로부터 구입하였다. 또한 Ethyl levulinate (>98%)와 Heptaldehyde(>95%)는 Jassen사, 2-Heptanone (>95%)은 Junsei Chem.사, Tetraisopropoxytitanium은 Merck사, Tetrachlorotitanium은 Mayasi Pure Chem.사 제품을 사용하였고, Furan은 WAKO Pure Chem.사 것을 사용하였다. 앞에 언급한 시약 중 카르보닐 화합물은 재증류하여 정제 후 사용하였으며, 합성에 사용된 용매인 diethyl ether와 hexane은 CaCl₂하에서 일차증류하고 사용 전 sodium 또는 potassium-benzophenone을 이용하여 2차 증류하여 수분 및 산소를 완전히 제거한 후 사용하였다.

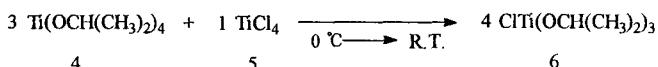
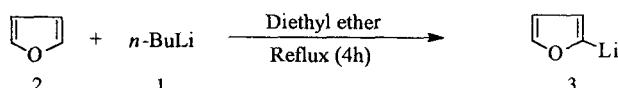
분석기기 중 NMR 분광기는 R-24B Hitachi 60 MHz, Bruker AM 200와 Bruker ARX 400 분광기들을 사용하였으며 표준물질로 TMS를 사용하고 CDCl₃를 용매로 이용하였다. GC는 Hewlett Packard 5890 Series II를 사용하였으며 이 때 검출기는 FID를, 컬럼은 HP-20 M (Carbowax 20 M; 25 m × 0.32 mm × 0.3 μm)을 이용하였다.

실험방법

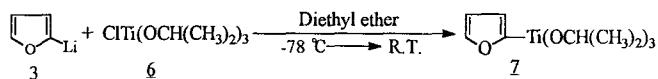
(1) 2-Furyllithium(3)의 합성¹²⁾

찾는말 : 2-Furyltriisopropoxytitanium, selective addition

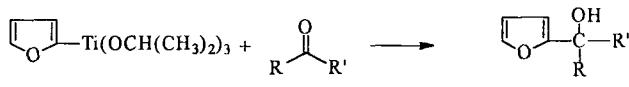
*연락처자



Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4

500 mL 삼구 플라스크에 oil bubbler를 연결한 환류 냉각기와 vacuum jointer를 장착하여 완벽하게 진공 건조시킨 후, 아르곤 가스를 채운다. 여기에 건조시킨 diethyl ether 200 mL를 첨가하여, -20°C로 냉각시키고 *n*-BuLi(1) 62.5 mL(0.1 mol)을 가한 후 동일한 온도에서 furan(2) 7.27 mL(0.1 mol)를 주사기로 가한다. 반응물을 교반하면서 실온으로 올리고, 4시간 동안 환류시키면 유백색의 2-furyllithium(3) 용액이 생성된다(Scheme 1).

(2) Chlorotriisopropoxytitanium(6)의 합성¹³⁾

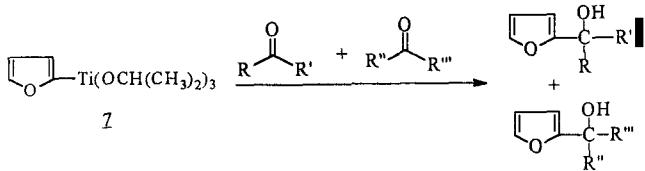
진공 건조시킨 250 mL nitrogen 플라스크에 아르곤 가스를 채운 후 titaniumtetraisopropoxide(4) 85.3 g(0.3 mol)을 주사기로 주입하고 난 후 0°C에서 19.0 g(0.1 mol)의 TiCl₄(5)를 적가하고, 실온으로 올려 교반시키면 chlorotriisopropoxytitanium(6)이 형성된다(Scheme 2).

(3) 2-Furyltriisopropoxytitanium(7)의 합성

Scheme 1의 실험 방법에 의해 형성된 2-furyllithium(3)의 온도를 -78°C로 내린 후, 교반하면서 Scheme 2의 실험 방법에 의해 합성한 40 mL(0.1 mol)의 chlorotriisopropoxytitanium(6)(2.5 M in ether)을 천천히 주사기로 적가한다. 30분 후 냉각조를 제거하고 실온에서 30분 가량 더 교반하여 생성된 LiCl를 pressure filter funnel로 제거한 후 감압 증류하면 암갈색의 결정인 2-furyltriisopropoxytitanium(7)이 98%의 수율로 얻어진다(Scheme 3).

(4) 카르보닐 화합물에 대한 2-furyltriisopropoxytitanium(7)의 반응

진공 건조시킨 100 mL nitrogen 플라스크에 아르곤 가스를 채운 후 수분을 완전히 제거한 diethyl ether 30 mL를 넣고 온도를 -78°C로 내린 후 5 mL(6 mmol)의 2-furyltriisopropoxytitanium(7)(1.2 M in diethyl ether)을 가한다. 교반하면서 -78°C에서 5 mmol의 알데히드나 케톤을 가하여 반응시킨다. 반응물의 온도를 1시간에 걸쳐 실온까지 올린 후 냉각조를 제거하고 1~7 h 가량 더 교반한다. 반응이 완결되면 찬 묽은 산(0.1 N-HCl)으



Scheme 5

로 가수분해시키고 분액 깔대기에 넣어 충을 분리시킨다. 수용액 충을 diethyl ether로 3회 추출하여 처음의 유기층과 합한다. 이 합한 유기층에 5%-NaHCO₃용액을 넣어 중화시킨 뒤, 중류수로 1~2회 세척 후 분리하고, 분리한 유기층을 무수 MgSO₄로 건조시키고, 중류하여 용매를 제거한다. 잔류물을 Kugelrohr 중류장치로 중류하고 컬럼 크로마토그래피로 정제한 후 NMR 분광기와 GC를 이용해 표준물질과 비교하여 정성, 정량한다(Scheme 4).

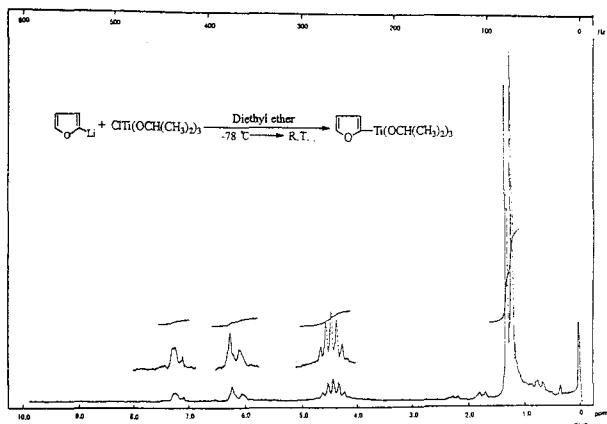
(5) 카르보닐 화합물에 대한 2-furyltriisopropoxytitanium(7)의 화학 선택적 반응

완전히 진공 건조시킨 100 mL nitrogen 플라스크에 아르곤 가스를 채운 후 diethyl ether 30 mL를 넣어 온도를 -78°C로 내리고 4.17 mL (5 mmol)의 2-furyltriisopropoxytitanium(7)(1.2 M in diethyl ether)을 가한다. 교반하면서 3 mL의 diethyl ether에 녹인 알데히드와 케톤의 1:1 혼합물(각각 5 mmol)이나 3 mL의 diethyl ether에 녹인 케톤과 케톤의 1:1 혼합물 (각각 5 mmol) 혹은, 케토-에스테르 화합물 5 mmol을 주사기를 이용해서 적가한다. 반응물의 온도를 1시간에 걸쳐 천천히 실온으로 올린 후 1~7 h 가량 더 교반한다. 반응이 종결되면 찬 묽은 산(0.1 N-HCl)으로 가수분해시키고 Scheme 4와 동일한 방법에 의하여 생성물을 분리하였다. 생성물을 GC를 이용하여 표준물질과 비교 분석하여 정량한다(Scheme 5).

결과 및 고찰

2-Furyltriisopropoxytitanium(7)의 합성 및 분리

2-Furyllithium(3)에 chlorotriisopropoxytitanium(6)을 정량적으로 반응시켜 2-furyltriisopropoxytitanium(7)을 합성하였다. Scheme 1에 의해 합성한 2-furyllithium(3)의 함량은 메틸 오렌지를 지시약으로 사용하여 0.1 N-HCl로 적정한 결과 99%의 수율을 나타냈으며 반응의 종결은 LiCl의 형성으로 판정하였다. 순수한 7을 얻기 위해 LiCl을 pressure filter funnel로 제거한 후 용매를 감압 증류로 제거하였다. 생성물 7을 hexane 100 mL로 세척하고 감압 증류에 의해 용매를 제거한다. 이 절차를 2번

Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of 2-Furyltriisopropoxytitanium(7)

실행하면 실온에서 암갈색의 결정인 순수한 2-furyltriisopropoxytitanium(7)이 98%의 수율로 얻어진다. 이 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 Fig. 1과 같다.

카르보닐 화합물에 대한 2-furyltriisopropoxytitanium(7)의 반응

2-Furyltriisopropoxytitanium(7)을 각각의 카르보닐 화합물과 첨가 반응시킨 후 반응이 종결되면 가수분해하여

Table 1. Reactions of 2-Furyllithium(3) and 2-Furyltriisopropoxytitanium(7) to Carbonyl Compounds.

Reagent	Carbonyl Compound	Temp.[$^\circ\text{C}$]	React. Time[h]	Solvent	Product	Yield [%]
3	Acetaldehyde(8)	$-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{R.T.}$	1		9	75
7			3	Diethyl ether		94
3	Acetone(10)	$-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{R.T.}$	1		11	72
7			6	Diethyl ether		91
3	Propionaldehyde(12)	$-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{R.T.}$	1		13	73
7			6	Diethyl ether		90
3	Butyraldehyde(14)	$-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{R.T.}$	1		15	79
7			3	Diethyl ether		95
3	Cyclohexanone(16)	$-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{R.T.}$	1		17	70
7			8	Diethyl ether		89
3	Heptaldehyde(18)	$-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{R.T.}$	1		19	80
7			3	Diethyl ether		97
3	2-Heptanone(20)	$-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{R.T.}$	1		21	71
7			8	Diethyl ether		91
3	4-Heptanone(22)	$-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{R.T.}$	1		23	68
7			8	Diethyl ether		95
3	Benzaldehyde(24)	$-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{R.T.}$	1		25	79
7			4	Diethyl ether		90
3	Acetophenone(26)	$-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{R.T.}$	1		27	80
7			8	Diethyl ether		90
3	Cyclopentanone(28)	$-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{R.T.}$	1		29	71
7			8	Diethyl ether		87

3 : 2-Furyllithium

9 : 1-(2-Furyl)-1-ethanol

13 : 1-(2-Furyl)-1-propanol

17 : 1-(2-Furyl)-1-cyclohexanol

21 : 2-(2-Furyl)-2-heptanol

25 : 1-(2-Furyl)-1-phenyl-1-methanol

29 : 1-(2-Furyl)-1-cyclopentanol

7 : 2-Furyltriisopropoxytitanium

11 : 2-(2-Furyl)-2-propanol

15 : 1-(2-Furyl)-1-butanol

19 : 1-(2-Furyl)-1-heptanol

23 : 4-(2-Furyl)-4-heptanol

27 : 1-(2-Furyl)-1-phenyl-ethene

work-up하고 생성물을 NMR 분광기와 GC를 이용하여 분석하였다. 반응 결과로부터, 2-furyltriisopropoxytitanium(7)은 본 반응에서 사용한 용매인 diethyl ether와 octahedral bisetherate complex를 형성하지 않는 것으로 판단된다. 이것은 티탄(IV) 금속에 결합된 isopropoxy 리간드가 티탄(IV)에서의 전자밀도를 높혀주는 역할을 하여 2-furyltriisopropoxytitanium(7)의 Lewis 산도가 현격히 감소되었기 때문이다. 이러한 이유로 반응에 사용하는 non-protic 용매(diethyl ether, THF, hexane과 CH_2Cl_2 등)의 선택은 중요하지 않았다. 실험 결과는 Table 1에 정리되어 있다.

1-(2-Furyl)-1-ethanol(**9**)¹⁴⁾

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ; $\delta=1.49(\text{d}, 3\text{H}, J=6.6 \text{ Hz})$, 2.93(br s, 1H), 4.83(q, 1H, $J=6.6 \text{ Hz}$), 6.20(m, 1H), 6.30(m, 1H), 7.34(m, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) ; $\delta=21.08$, 63.39, 104.89, 109.93, 141.66, 157.52

2-(2-Furyl)-2-propanol(**11**)¹⁴⁾

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) ; $\delta=1.51(\text{s}, 6\text{H})$, 2.53(br s, 1H), 6.12(m, 1H), 6.23(m, 1H), 7.28(m, 1H)

Table 2. Aldehyde / Ketone Differentiation in Furyl Addition Reactions.

Aldehyde / Ketone Pair	Reagent	Temp.[°C]	React. Time[h]	Solvent	Product Pair	Product Ratio	
Acetaldehyde(8)/Acetone(10)	3	-78°C → R.T.	1	Diethyl ether	9/11	26 : 74	
	7		3		9/11	>99 : <1	
Heptanal(18)/2-Heptanone(20)	3	-78°C → R.T.	1	Diethyl ether	19/21	38 : 62	
	7		3		19/21	>99 : <1	
3 : 2-Furyllithium				7 : 2-Furyltriisopropoxytitanium			
9 : 1-(2-Furyl)-1-ethanol				11 : 2-(2-Furyl)-2-propanol			
19 : 1-(2-Furyl)-1-heptanol				21 : 2-(2-Furyl)-2-heptanol			

Table 3. Ketone / Ketone Differentiation in Furyl Addition Reactions.

Ketone Pair	Reagent	Temp.[°C]	React. Time[h]	Solvent	Product Pair	Product Ratio	
Cyclohexanone(16)/4-Heptanone(22)	3	-78°C → R.T.	1	Diethyl ether	17/23	71 : 29	
	7		8		17/23	>99 : <1	
2-Heptanone(20)/4-Heptanone(22)	3	-78°C → R.T.	1	Diethyl ether	21/23	57 : 43	
	7		8		21/23	85 : 15	
Cyclohexanone(16)/Cyclopentanone(28)	3	-78°C → R.T.	1	Diethyl ether	17/29	48 : 52	
	7		8		17/29	88 : 12	
3 : 2-Furyllithium				7 : 2-Furyltriisopropoxytitanium			
17 : 1-(2-Furyl)-1-cyclohexanol				21 : 2-(2-Furyl)-2-heptanol			
23 : 4-(2-Furyl)-4-heptanol				29 : 1-(2-Furyl)-1-cyclopentanol			

1-(2-Furyl)-1-propanol(**13**)¹⁴⁾

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) ; δ=0.95(t, 3H), 1.84~1.92(m, 2H), 2.17(br s, 1H), 4.58(t, 1H), 6.24(m, 1H), 6.33(m, 1H), 7.37(m, 1H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) ; δ=9.71, 28.45, 69.07, 105.70, 109.92, 141.71, 156.51

1-(2-Furyl)-1-butanol(**15**)¹⁴⁾

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) ; δ=0.93(t, 3H), 1.33~1.46(m, 2H), 1.81(q, 2H), 2.46(br s, 1H), 4.65(t, 1H), 6.21(m, 1H), 6.31(m, 1H), 7.35(m, 1H)

1-(2-Furyl)-1-cyclohexanol(**17**)¹⁴⁾

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) ; δ=1.0~2.1(m, 11H), 6.21(m, 1H), 6.32(m, 1H), 7.36(m, 1H)

1-(2-Furyl)-1-heptanol(**19**)¹⁴⁾

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) ; δ=0.94(t, 3H), 1.33~1.60(m, 8H), 1.85~1.93(m, 2H), 2.08(br s, 1H), 4.72(t, 1H), 6.29(m, 1H), 6.39(m, 1H), 7.43(m, 1H)

2-(2-Furyl)-2-heptanol(**21**)¹⁴⁾

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) ; δ=0.87(t, 3H), 1.15~1.40(m, 6H), 1.53(s, 3H), 1.90(t, 2H), 1.96(br s, 1H), 6.18(m, 1H), 6.31(m, 1H), 7.34(m, 1H)

4-(2-Furyl)-4-heptanol(**23**)¹⁴⁾

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) ; δ=0.97~1.07(t, 6H), 1.

41~1.59(m, 4H), 2.20(t, 4H), 2.32(s, 1H), 6.16(m, 1H), 6.33(m, 1H), 7.33(m, 1H)

1-(2-Furyl)-1-phenyl-1-methanol(**25**)¹⁴⁾

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) ; δ=2.55(br s, 1H), 5.79(s, 1H), 6.10(m, 1H), 6.30(m, 1H), 7.23~7.43(m, 6H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) ; δ=70.10, 107.43, 110.22, 126.59, 128.05, 128.45, 140.807, 142.53, 155.94

1-(2-Furyl)-1-phenyl-ethene(**27**)¹⁴⁾

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) ; δ=5.22(d, 1H, J=1.2 Hz), 5.74(d, 1H, J=1.2 Hz), 6.21(m, 1H), 6.37(m, 1H), 7.23~7.47(m, 6H)

1-(2-Furyl)-1-cyclopentanol(**29**)¹⁴⁾

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) ; δ=1.70~2.10(m, 8H), 6.16(m, 1H), 6.36(m, 1H), 7.35(m, 1H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) ; δ=23.26, 39.57, 79.55, 105.84, 110.92, 141.60, 152.59

카르보닐 화합물에 대한 2-furyltriisopropoxytitanium (**7**)의 화학 선택적 반응

(1) 알데히드-케톤 경쟁반응

2-Furyltriisopropoxytitanium(**7**)을 알데히드와 케톤 1:1 혼합물과 동시에 첨가 반응시킨 결과, 2-furyllithium(**3**)의 경쟁반응에서와는 다르게 완벽한 알데히드 선택성을

Table 4. Ketone / Ester Differentiation in Furyl Addition Reactions.

Ketone-ester function	Reagent	Temp.[°C]	React. Time[h]	Solvent	Product
Ethyl acetoacetate(30)	3	-78°C → R.T.	1	Diethyl ether	2+30
	7		8		2+30
Ethyl levulinate(31)	3	-78°C → R.T.	1	Diethyl ether	32+by-products
	7		8		32
2 : Furan 7 : 2-Furyltriisopropoxytitanium		3 : 2-Furyllithium		32 : γ -Methyl- γ -(2-furyl)- γ -butyrolactone	

나타내었다. 이것은 알데히드가 케톤보다 더 친전자성이라는 이유 뿐만 아니라, 알데히드에 비해서 알킬기를 하나 더 가지고 있는 케톤은 유기티탄 화합물이 카르보닐 화합물에 첨가되는 반응에서 전이상태에서의 Ti-O 결합이 상당히 짧은 관계로 입체적 장애를 보다 더 크게 받게 되기 때문에 알데히드에 비해 상대적으로 현격히 낮은 반응성을 보여준다는 사실로 설명된다. 따라서 2-furyltriisopropoxytitanium(7)은 카르보닐 화합물에 대해 높은 반응성 뿐만 아니라 화학적 선택성도 높게 나타낸을 알 수 있었다. 실험 결과는 Table 2에 정리되어 있다.

(2) 케톤과 케톤의 경쟁 반응

2-Furyltriisopropoxytitanium(7)이 알데히드와 케톤의 1:1 혼합물에 대하여 알데히드에만 선택적으로 첨가반응된다는 반응 결과를 확인한 후 입체적 장애가 서로 다른 두가지 케톤에 대한 2-furyltriisopropoxytitanium(7)의 식별 정도를 확인하고자 경쟁 반응을 실험하였다. 반응 결과 비선택적으로 반응하는 2-furyllithium(3)과는 달리 작은 입체적 장애를 식별하는 정도가 상당했으며, 특히 cyclohexanone(16)과 4-heptanone(22)의 경쟁반응에서는 cyclohexanone(16)에 대해서 완벽한 화학적 선택성을 나타내었다. 실험 결과는 Table 3에 정리된 바와 같다.

(3) 케톤-에스테르 작용기와의 반응

앞에서 언급한 2-furyltriisopropoxytitanium(7)의 화학적 선택성을 한 분자내에 2개의 작용기를 가지고 있는 케토-에스테르 화합물에서 확인해 보고자 하였다. 케토-에스테르 화합물인 ethyl acetoacetate(30)와 ethyl levulinate(31)를 각각 2-furyltriisopropoxytitanium(7)과 반응시킨 결과 ethyl levulinate(31)의 경우에는 완벽하게 케톤에만 첨가반응한 생성물이 얻어졌으며 최종 생성물은 락тон 화합물로 확인되어졌다. 그러나 ethyl acetoacetate(30)와의 반응에서는 케톤 작용기와 에스테르 작용기 사이의 산도가 높은 α -수소의 탈수소화로 인해 카르보닐 화합물에 대한 첨가반응이 일어나지 않고 work-up 과정을 거친 후 반응물이 그대로 회수되는 결과를 나타내었다. 2-Furyllithium(3)과 ethyl levulinate(31)의 반응에서는 주생성물이 케톤에 첨가반응된 것 이었으나 수많은 부산물이 생성됨을 확인했으며, ethyl acetoacetate(30)의 경우에는 7과의 반응과 같은 이유로 동일한 결과를 얻었다. 이로써 2-furyltriisopropoxytitanium(7)이 케톤-에스테르 작용기 사이에서도 케톤기에 선택적으로 첨가됨을 확인할 수 있었다. 실험 결과는 Table 4와 같다.

2-Furyltriisopropoxytitanium(7)이 케톤-에스테르 작용기 사이에서도 케톤기에 선택적으로 첨가됨을 확인할 수 있었다. 실험 결과는 Table 4와 같다.

γ -Methyl- γ -(2-furyl)- γ -butyrolactone(32)¹⁴⁾

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) ; δ =1.78(s, 3H), 2.24(m, 1H, J=8.0 Hz, J=3.1 Hz), 2.66(m, 2H, J=4.6 Hz), 2.80(m, 1H, J=8.0 Hz), 6.33(s, 2H), 7.39(s, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) ; δ =25.49, 29.28, 33.42, 82.11, 106.59, 110.29, 142.76, 154.81, 176.40.

이상에서 언급된 결과들을 종합해 본다면, 2-furyltriisopropoxytitanium(7)은 카르보닐 화합물간의 경쟁반응에서 화학적 선택성을 가지고 있다는 것을 알 수 있으며 앞으로 이 화합물과 한 분자내에 다른 두가지의 작용기를 가진 여러 화합물에 대한 실제 선택성 및 입체적 선택성에 관한 연구가 필요하다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. Stowell, J. C. (1979) In 'Carbanions in Organic Synthesis', Wiley, New York.
2. Bates, R. B. and C. A. Ogle (1983) In 'Carbanion Chemistry', Springer-Verlag, Berlin.
3. Reetz, M. T., J. Westermann and R. Steinbach (1980) Gemini Dialkylation of Ketones with Grignard Compounds and Methyltitanium(IV) Chlorides, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 900-901.
4. Reetz, M. T., J. Westermann and R. Steinbach (1980) Chemoselective and Position Specific Methylation of tert-Alkyl Halides with Methyl-titanium(IV) Chlorides, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 901-902.
5. Reetz, M. T., R. Steinbach, J. Westermann and R. Peter (1980) Chemo- and Diastereoselective Addition of Alkyl- and Aryltitanium(IV) Compounds to Aldehyde and Ketones, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 1011-1012.
6. Reetz, M. T., B. Wenderoth, R. Peter, R. Steinbach and J. Westermann (1980) Efficient Coupling of Tertiary Alkyl Halides with Dialkylzinc and Titanium Compounds, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1202-1204.
7. Weidmann, B. and D. Seebach (1980) Methyl-triisopropoxytitanium, a Highly Selective Nucleophilic Methylating Reagent, *Helv. Chem. Acta* **63**, 2451-2454.

8. Reetz, M. T. and A. Jung (1983) 1,3-Asymmetric Induction in Addition Reactions of Chiral β -Alkoxy Aldehydes: Efficient Chelation Control via Lewis Acidic Titanium Reagents, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4833-4835.
9. Reetz, M. T., S. H. Kyung and M. Hullmann (1986) $\text{CH}_3\text{Li/TiCl}_4$; A NON-BASIC AND HIGHLY SELECTIVE GRIGNARD ANALOGUE, *Tetrahedron* **42**, 2931-2935.
10. Wenderoth, B. (1983) Selektive Reaktionen von Allyltitan-Agenzien in der Organischen Synthese, Dissertation, Marburg Univ.
11. Kyung, S. H. and H. Joo (1994) A Study on the Synthesis of 2-Thiophenyltriisopropoxytitanium and its Reactivity to Carbonyl Compounds, *Korea J. Environ. Agric.* **13**, 191-198.
12. Ramanathan, V. and R. Levine (1962) Some Reactions of 2-Furyllithium, *J. Org. Chem.* **27**, 1216-1218.
13. Reetz, M. T., R. Steinbach and K. Kesseler (1982) Erythro-selective Aldol-type Addition of Titanated Aldehyde-Hydrzones, *Angew. Chem., Suppl.* 1899-1905.
14. All compounds are liquid.

The Synthesis of 2-Furyltriisopropoxytitanium and its Reactivity to Carbonyl Compounds

Doo-Hyo Koo and Suk-Hun Kyung* (*Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kon-Kuk University, Seoul, Korea*)

Abstract : 2-Furyltriisopropoxytitanium was synthesized *in situ* through transmetallation of 2-furyllithium with chlorotitaniumtriisopropoxide. The compound could be isolated at room temperature and preserved at -10°C for several weeks. The reactivity of 2-furyltriisopropoxytitanium to carbonyl compounds proved to be high. A complete aldehyde-selectivity was observed in competition reactions of 2-furyltriisopropoxytitanium with a 1:1 mixture of aldehyde and ketone. In competition reactions of 2-furyltriisopropoxytitanium with a 1:1 mixture of ketone and ketone, the degree of ketone / ketone discrimination was substantial. In the reaction of 2-furyltriisopropoxytitanium to ketone-ester function, the reagent was solely reacted with the ketone function.

*Corresponding author