

## 有機 Halides 와 Amines 間的 光反應에 關한 研究

金 裕 馨\* · 朴 鎔 子\*\*

(1962. 8. 17 受理)

## A Study on the Photoreaction between Organic Halides and Amines

By You Sun Kim and Yong Ja Park

Chemistry Division, Atomic Energy Research Institute

The reactions between organic halides( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ ) and amines ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ,  $(\text{CH}_2)_5\text{NH}$ , pyridine) were studied under mixed u.v. irradiation. The modes of reactions were examined by means of gas chromatography and product-reactant ratio determination. The reaction of  $\text{CCl}_4$  with amines gave chloroform and hexachloroethanes, and the reaction of aromatic halides with amines gave biphenyl and benzene. In each series of reaction there obtained mainly corresponding amine hydrohalides, but no amination products. The reactivity was in the order of the basicity of amines and of the reactivity of organic halides, except in the case of cyclic tertiary amine. The result was interpreted as a non-chain photodecomposition process. A competitive proton abstraction reaction path via the formation of a charge transfer complex was proposed as the reaction mechanism.

## 序 論

amine 類가 organic halide 溶媒中에서 不安定하여 光照射下에서 光反應을 일으켜 該當하는 amine halides 를 生成하고 amine 으로부터 proton abstraction 에 依하여 該當하는 加水素 halides 를 副産함은 最近文獻<sup>1), 2)</sup>에 실려 있으나 그 反應內容에 對하여서는 상세히 究明되어 있지 않으며 今年에 D.P. Stevenson<sup>3</sup> 등이 halomethane 과 aliphatic tertiary amine 사이에 contact interaction 또는 charge transfer complex formation 이 있음을 確認하고 分光光度計에 依하여 그 結果를 檢討하였으나 光線에 依하여 光反應을 일으키는에 對한 두가지 反應機構를 提示하였을 뿐이며 詳細한 研究는 發表되지 않았다.

이러한 反應內容을 究明하기 爲하여 著者等은 amine 消耗量과 amine hydrochloride 의 生成量의 比較, gas chromatography 또는 infrared spectrophotometer 에 依한 生成物의 確認 및 定量, 溶媒效果에 對한 檢討等

을 行하였으며 organic halides 로서는  $\text{CCl}_4$  및 反應度가 弱한 aromatic halides 를 쓰고 organic base(amine) 로서는 aniline, diethyl amine, piperidine, pyridine, triethanol amine 을 각각 사용하였다. aromatic halides 相互間의 光反應에 依한 biphenyl formation 에 關하여서는 U.V. light 照射에 依한 M. Kahrasch<sup>4</sup>의 報告를 參照하였다.

이 研究에 依하여 著者等은 amines 과 aromatic halides 間的 光反應의 機構를 檢討하려고 한다.

## 實 驗

試藥: 使用한 amine 類 및 organic halides 는 試藥一級品을 擇하여 gas chromatography(Beckman GC-2, gas chromatograph)로 純度를 檢討한 後 不純物을 glass helices 를 充填한 Todd column(1.6cm×150cm)을 通하여 蒸溜除去하였으며 使用한 溶媒도 역시 같은 方法으로 精製하였다. halides 中 iodobenzene 은 合成하여 使用하였다.

光源: 光源으로서는 Hanue 製 Laboratory Quartz

\* \*\*原子力研究所 化學研究室.

High Pressure Immersion Lamp, Q-81, PL-313型\*을 使用하였으며 geometric factor 를 除去하기 爲하여 光源을 直接 反應液에 浸漬照射하였다.

照射裝置 및 照射方法: 照射管(irradiation chamber) 으로서는 Fig. 1 과 같은 Pyrex tube 를 使用하였으며 immersion lamp 를 液中에 浸漬하여 照射하였다. 一定 量의 amine(0.3 mole)을 當量의 organic halides 와 함께 溶媒 150ml 에 溶解하여 solution 을 만든後 照射管

에 注入하고 irradiation lamp 를 裝置한 後 窒素 gas 를 通하고 攪拌하면서 照射를 시작하였다. 照射中에는 反應에 依한 熱 및 lamp 의 熱을 除去하기 爲하여 cooling jacket 에 冷水를 通하여 反應系의 溫度를 25°~30°C 로 維持하였다. 一部 實驗에서는 溫度效果를 보기 爲하여 反應系溫度를 60°~80°C 로 維持하였고 窒素氣流 代身 에 空氣中에서도 照射하였다.

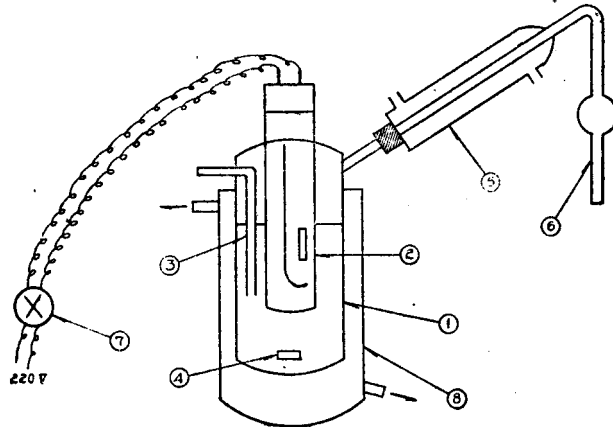


Fig. 1—Irradiation apparatus. ① Irradiation chamber(pyrex 4.2×27.5cm) ② Quartz high pressure immersion lamp ③ Nitrogen inlet ④ Magnetic stirring bar ⑤ Reflux condenser ⑥ CaCl<sub>2</sub> tube ⑦ Lamp igniter ⑧ cooling jacket

照射法의 處理: 反應液을 一定時間照射後에 沈澱된 生成物을 濾過하고 沈澱은 充分히 乾燥한 後 秤量하고 定性實驗 및 融點測定으로 確認하였다\*\*. 濾液은 反應系容媒와 같은 溶媒로 一定量이 되게(250ml) 稀釋하였다. 稀釋한 溶液中에서 一定量을 取하여 10% HCl 溶液으로 2~3回 washing 하여 殘留 amine 을 amine hydrohalides 로 만들어 除去하고 organic layer\*\*\*을 CaCl<sub>2</sub> 로 乾燥한 後 蒸溜하여 生成物을 다음에 記述하는 方法으로 確認

\*D.P. Stevenson 의 研究에 依하면 amine-halide charge transfer complex 의 light absorptions 는 3000Å 이상에서 가장 많이 일어나므로 이 點을 考慮하여 이 lamp 를 사용한 것이다. 이 lamp 의 特性은 다음과 같다. burner out put, 70W; burner voltage, 72V; burner current, 12A; light emission, 2500m; Radiation flow UV-A(~366m $\mu$ , 42W; UV-B, 4.5W; UV-C, 3W

\*\*aromatic halides 의 變遷 光分解에 依하여 생긴 無機物이 少量(1~1.5% by weight) 混在하였으므로 溶媒로 除去하여 再結晶한 後 融點을 測定하였다.

\*\*\*organic layer 를 gas chromatography(6 silicon column)로 檢査한 結果 amine 이 organic layer 에 殘留치 않음이 確認되었다.

하였다.

aqueous layer 는 一次 ether 로 washing 한 後 蒸發 乾涸시킨 後 秤量하고 融點을 測定한 다음 다시 再結晶 하여 融點을 比較하였다.

生成物의 確認: 反應에서 生成한 沈澱은 融點測定 및 定性分析을 通하여 確認할 結果 amine hydrohalides 임이 判明되었다. 反應液을 鹽酸으로 抽出하여 얻은 amine hydrohalides 의 融點을 測定하여 본 結果 反應에 使用한 該當하는 amine 의 hydrohalides 뿐이며 다른 種類의 hydrohalides 는 生成되어 있지 않았다. cyclohexane 을 溶媒로 使用한 反應에서 溶媒가 反應에 關與하였는 가를 檢討하기 爲하여서 反應液의 一定量을 取하여 蒸溜하고 처음에 溜出되는 揮發性溜液, 溶媒溜分 및 溶媒溜出後의 後溜分을 各各 取하여 屈折率, 二重結合의 定性的 確認, (Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> KMnO<sub>4</sub>), 및 infrared spectrophotometer(Beckmann IR 4)에 依한 共軛二重結合의 確認(1600~1650cm<sup>-1</sup>)으로 benzene 만이 混在되어 있음을 確認하였다. CCl<sub>4</sub>H 는 反應液을 蒸溜하여 溜分을 gas chromatography(6 silicon column)로 檢討하

여 確認하였다.

aromatic halides의 反應에서 生成한 product를 確認하기 爲하여서 反應液處理에서 얻은 organic layer를 蒸溜하여 溶媒를 除去한後 減壓蒸溜(2 mmHg)하여 溜分\*을 얻어 그의 融點을 測定하여 본 結果 56~58°C임을 觀察하였다.

그것을 定性實驗한 結果 雜素를 含有치 않았음을 알았고 CS<sub>2</sub> 및 CCl<sub>4</sub>와 같은 溶媒에 溶解한 것을 infrared spectrograph를 取한 結果 biphenyl임이 確認되었다. CCl<sub>4</sub>의 反應에서 生成한 product에 對하여서도 같은 方法을 使用하였으며 infrared spectrophotometer에 依하여 確認하였다.

#### 生成物-試藥消耗比의 測定 및 計算

(1) quantitative syringe의 補正. gas chromatograph에 Beckmann liquid sampler로 low boiling reagent (benzene) 또는 high boiling reagent (toluene)를 注入하여 各各의 boiling temperature에서 syringe의 精密度를 檢討한 結果 sample size 0.02cc, instrumental recording out put 90%에서 1~0.5%의 reproducibility를 가졌었다.

(2) 定量法: 比較할 各試藥에 對한 標準溶液은 反應에서 使用한 것과 같은 濃度, 같은 溶媒를 使用하여 調製하였다. gas chromatography column으로서 high boiling fraction(amines, aromatic halides)에 對하여서는 3' silicone column, low boiling point fraction(100°C以下)에 對해서는 6' silicone column을 各各 使用하였고 operation temperature는 high boiling constituent의 boiling point를 擇하였다. 反應液의 一定 量을 (0.02ml) liquid sampler로 取하여 constituent에 對한 recorder response 90~80%(instrumental sensitivity 2)에서 gas chromatogram을 얻고 이것을 標準溶液의 gas chromatogram과 比較하여 反應液中の 試藥量을 計算하였다. 이때 solvent peak는 勿論 recorder response limit를 over하였으므로 solvent peak의 tail로 부터 sample peak 사이를 retention time으로 定하여 比較하였다.\*\*

(3) 計算法: 反應液 處理에 依하여 얻은 amine hydrohalides의 量(amine의 反應後 殘量을 表示함)과 gas

chromatography amine에서 定量한 amine의 值(amine의 反應後 殘量)을 比較하여 補正한 後 amine의 反應 量을 定하였다. amine hydrochloride法에 依한 値는 乾燥條件에 따르는 變動이 甚하였으므로 gas chromatography에 依한 値를 標準으로 取하였다. 反應에서 生成한 沈澱의 量을 秤量한 것은 生成物이 該當한 amine hydrochlorides이었으므로 이것을 amine 量으로 換算하여 amine hydrohalides 生成에 消耗된 amine의 量으로 하였다. gas chromatography에서 얻은 organic halides의 量은 그대로 反應에 消耗되고 남은 量을 表示한다.

試藥消耗比\* (reagents ratio)와 生成物-試藥消耗比\*\* (product-reactant ratio)를 各各 다음과 같이 計算한다

$$\text{試藥消耗比} = \frac{\text{反應한 organic halide(mole數)}}{\text{反應한 amine量(mole數)}}$$

$$\text{生成物-試藥消耗比} = \frac{\text{生成한 amine HX에 該當하는 amine 量}}{\text{反應한 amine 量(\%)}}$$

#### 結果 및 討議

organic halides 自體가 photoreaction에 依하여 ullmann type reaction을 일으키는가를 본 結果는 第1表와 같다. M. Kahrash<sup>1)</sup> 등은 2570A U.V. irradiation에 依하여 phenyl iodide系의 反應이 60%以上 일어남을 確認하였으나 mixed U.V.에 依하여서는 3% 內外의 irradiation이 確認되었을 뿐이다.<sup>2)</sup> 第1表의 結果에 依하면 反應度가 적은 chlorobenzene과 bromobenzene에서는 1%內外의 反應으로 trace의 biphenyl을 生成할 뿐이고 iodobenzene에서는 19.1%, 그리고 CCl<sub>4</sub>에서는 13.9%가 各各 反應(空氣氣流中에서 行함)하지만 radical coupling의 yield는 작음을 觀察하였으며 이것은 radical scavenger(I<sub>2</sub>等) 또는 其他에 依한것으로 生覺한다. 本實驗結果에 依하면 organic halide 自體의 反應性은 本條件下에서 4-mer radical이 生成되나 coupling은 100% yield로 일어나지 못함이 確認되었다.

organic halide와 amine의 反應에 對한 結果는 第II表와 같다. CCl<sub>4</sub>를 standard로 하여 reactivity를 檢討하였으며 amine series의 reactive hydrogen數를 1, 2, 0으로 各各 變化시키고 amine의 structure로서

\*溜分の 量이 少量이고 生成物이 蒸溜中 一部分分解하였으므로 溶媒 및 organic halides를 除去한 後 殘留을 眞空中(2mmHg)에서 乾燥한 後 秤量하였다.

\*\*aromatic halides에서는 amine과 함께 gas chromatogram하여 resolved peak를 各各 比較하였으나 其他의 境遇에는 各各 目的하는 constituent의 單獨 peak를 develop하여 測定하였다.

\*이 試藥消耗比를 보면 amines과 organic halides가 1:1로 反應하는가, 反應中에 amine이 二次反應으로 더 消耗되는가, 또는 1:1 以外의 比로 反應하는가를 알게 된다.

\*\*이 比는 amine의 消耗量中 amine halide 生成에 所要되는 量을 表示하며 amine이 光分解에 依하여 消失되는가, 反應過程에서 反應에 依하여 分解되는가, 또는 其他 生成反應에 消耗되는가를 表示한다.

TABLE I  
Photoreactions of Organic Halides

Exp. No.	Organic halide	Amount of organic halide (g)	Solvent	Irradiation time(hrs.)	Temperature (°C)	Amount of organic halide reacted (%)	Product (g)
1	CCl <sub>4</sub> <sup>(1)</sup>	42.0	Cyclohexane	7	25	13.9	CCh-CCl <sub>3</sub> <sup>(3)</sup> (0.75)
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sup>(2)</sup>	36.3	benzene	9	70	71	biphenyl <sup>(4)</sup> (trace)
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br <sup>(2)</sup>	50.6	//	9	70	71	biphenyl <sup>(4)</sup> (0.25)
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I <sup>(2)</sup>	65.6	//	9	70	19.1	biphenyl <sup>(4)</sup> (0.85) (1 <sub>2</sub> deposit)

(1) The reaction was conducted in air.

(2) The reaction was conducted in N<sub>2</sub> atmosphere.

(3) The product was identified by infrared spectrophotometry.

(4) M.P. 58°. The product was farther identified by infrared spectrophotometry.

(5) The amount was measured by gas chromatography.

sterically hindered cyclic amine 을 straight chain amine 과 併行하여 反應 mode 를 比較하였다. solvent 로서는 none polar inert solvent 인 cyclohexane 을 使用하고 solvent 에 依한 effect 를 보기 爲하여 complexing effect 가 크고 ionic character 인 dioxane, alcohol 도 使用하였다.

第 I 表의 結果에 依하면 amine 과 organic halide 의 光反應에서 amine 의 reactivity 는  $(\text{CH}_2\text{OHCH}_2)_3\text{N} > \text{piperidine} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  의 順序이며 이 反應度는 organic base 의 basicity 와 거의 一致하나 triethanol amine 에서 그 順序가 바뀌었음은 tertiary amine 에서 better complexing 이 됨을 意味하며 pyridine 과 같은 weak base 에서 reactivity 가 없는 것은 pyridine nucleus 의 resonance 에 의한 stability 보다 strain 增加에 依하여 complex formation 이 困難한 데 基因한다. 各 organic halide 의 reactivity 의 差는 CCl<sub>4</sub> 때 第一 크고 aromatic halides 에서는 차가 그리 크지 않다. CCl<sub>4</sub> series 에서는 diethyl amine 과 aniline 의 順이 反對이며 aniline 消耗量이 많으나 이것은 amine 反應에서 tarry residue 가 생기는 것으로 보아 aniline 에서는 side reaction photodecomposition and polymerization 이 일어나 多量이 消耗된 것이다. organic halide 의 反應度는  $\text{CCl}_4 > \phi\text{-I} > \phi\text{-Br} > \phi\text{-Cl}$  의 順이며 diethyl aniline 의 境遇에  $\text{CCl}_4 < \phi\text{-I}$  가 되고 piperidine series 에서  $\phi\text{-I} < \phi\text{-Cl} < \phi\text{-Br}$  이 되어있다. 各 halide 의 reactivity 도 triethanol amine 에서 가장 顯著하였다. temperature effect 에 있어 high temp. 에서는 high reactivity 을 나타낸다. pyridine 과 같은 cyclic tertiary amine 에서는 reactivity 가 없으며 生

成物 沈澱도 trace 이며 測定誤差範圍內에서는 amine 및 halide 의 消耗을 보이지 않았다. solvent 에 對하여서는 piperidine series 에서 檢討한 結果 alcohol 과 같은 solvent 에서는 反應이 잘 되어 polar complex solvent 인 dioxane 에서는 若干의 reactivity 의 增加가 있었다. amine-halide 의 reactivity ratio 는 1:1 이고 anomalous 한 ratio 을 나타내는 aniline series 에서  $\text{CCl}_4:\text{aniline} = 0.6$ ,  $\phi\text{-I}:\text{aniline} = 0.62$  이며 이것은 前述한 aniline 의 side reaction 에 依한 消耗과 그 內容이 一致된다.

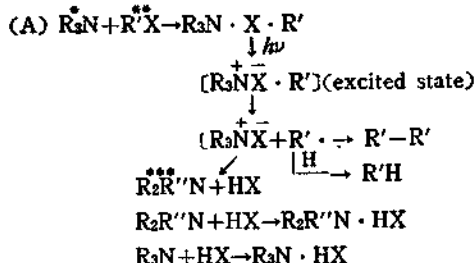
product-reactant ratio 는 1:2 이며 aromatic halide series 에서는 piperidine case 에서 low value, triethanol amine 에서 high value 를 나타내나 이것은 各 amine HX 의 photo unstability 에 依한 消失 및 amine 光分解 및 重合에 依한 것이다. 이러한 副反應에 依하여 生成한 不純物은 tarry paste 로서 crystal 에 附着되어 solvent 로 除去되지 않으므로 生成量을 함께 記載하였다. 全反應을 통하여 amine hydrohalide 以外에 生成物로서는 CCl<sub>4</sub> series 에서 CCl<sub>3</sub>-CCl<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>H, aromatic series 에서는 biphenyl, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 을 각각 確認하였으나 그 量이 微量이며 第 I 表에 表示한 organic halide 相互間의 光反應에 依하여서 生成한 量에 比較할수 없었다. (diethyl amine series  $\phi\text{-}\phi$  0.38g, piperidine series  $\phi\text{-}\phi$  0.3g 其他 trace > 0.02g) 한편 organic base 인 amine 의 reactive hydrogen 이 primary 및 secondary amine 에서 organic halide 와 作用하여 amination 을 일으켜 secondary amine 을 形成할 可能性을 檢討하기 위하여 各 反應液의 organic layer 의 蒸溜殘滓를 檢討하였으나 窒素의 含有이 없었으며 鹽酸抽出液에서 生成한 amine, HX 및 反應에서 生成한 amine HX 도 모두 單一 融點

TABLE I  
Photoreactions of Organic Halides with Amines

Exp. No.	Amine	Amount of amine, g.	Organic halide	Amount of organic halide, g.	Solvent	Irradiation time, hr.	Temperature, °C	(A) Amount of amine reacted, %	(B) Amount of organic halide reacted, %	(C) Amine equivalent* to amine-HX formed, %	C/A	B/A	Remarks
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	30.0	CCl <sub>4</sub>	42.0	Cyclohexane	7.0	30	35.70	17.71	13.60	0.38	0.60	N <sub>2</sub> atmosphere
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	30.0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	36.3	//	7.0	30	6.50	6.20	1.20	0.18	0.95	//
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	30.0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	50.6	Benzene	8.0	70	14.78	15.70	10.17	0.75	1.06	//
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	30.0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	65.7	Cyclohexane	8.0	30	15.40	10.58	6.33	0.41	0.62	//
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	30.0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	36.3	Benzene	30.0	70	16.52	14.36	7.67	0.46	0.37	//
6	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	23.75	CCl <sub>4</sub>	42.0	Cyclohexane	8.0	70	22.75	21.35	7.87	0.35	0.95	//
7	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	23.75	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	36.3	//	7.0	40	9.25	8.70	2.95	0.32	0.94	Air
8	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	23.75	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	50.6	//	7.0	70	33.70	31.60	18.53	0.55	0.97	N <sub>2</sub> atmosphere
9	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	23.75	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	65.6	//	7.0	40	26.90	26.24	12.63	0.47	0.98	//
10	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH	27.3	CCl <sub>4</sub>	42.0	//	6.5	30	30.00	29.79	10.00	0.33	0.99	Air
11	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH	27.3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	36.3	//	7.0	30	37.00	35.70	0.40	0.01	0.97	//
12	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH	27.3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	50.6	//	7.0	30	38.08	44.83	0.65	0.17	1.18	//
13	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH	27.3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	65.7	//	7.0	30	23.10	21.74	12.20	0.53	0.94	//
14	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH	23.6	CCl <sub>4</sub>	42.0	Alcohol	7.0	30	52.90	56.75	27.63	0.52	1.07	//
15	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH	27.3	CCl <sub>4</sub>	42.0	Dioxane	7.0	30	34.80	32.04	18.50	0.54	0.92	//
16	(CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	48.0	CCl <sub>4</sub>	42.0	//	7.0	30	82.50	77.31	45.06	0.55	0.94	//
17	(CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	48.0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	36.3	//	7.0	30	15.50	14.80	13.85	0.89	0.96	//
18	(CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	48.0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	50.6	//	7.0	30	21.30	20.30	15.54	0.73	0.93	//
19	(CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	15.82	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	22.6	//	7.0	30	24.86	22.55	10.24	0.41	0.95	//
20	Pyridine	25.20	CCl <sub>4</sub>	42.0	Cyclohexane	7.0	30	0	0	trace			//
21	Pyridine	25.20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	36.3	//	7.0	30	0	0	//			//
22	Pyridine	25.20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	50.6	//	7.0	30	0	0	//			//
23	Pyridine	13.00	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	33.9	//	7.0	30	0	0	//			//

\*The amount of amine equivalent to amine-HX formed was compared to the amount of amine used and it was expressed by percentage.

은 나타났다. 따라서 amination 은 일어나지 않음이 確 認되었다. solvent proton abstraction 에 의한 또는 amine hydrogen abstraction 에 의한 加水素 halide 의 生成량은 微量이었으며 reagent 消耗量에 比例하지 않 았다. aniline 및 diethyl aniline series 에서는 inert atmosphere (N<sub>2</sub> 氣流中)에서 反應을 行하였으며 pipe- ridine 其他는 air 中에서 行하였으나 reactivity product formation 에는 差가 없었으며 이것은 또한 complex formation 이 contact interaction 으로 되고 chain process 로 反應이 進行되지 않음을 示唆한다. 以上 實 驗結果를 綜合하여보면 다음과 같은 結論을 내릴 수 있 다. 卽 amine 과 organic halide 의 interaction 은 1:1 의 mole 對 mole reaction 이며 triethanol amine 과 같은 better complexing reagent 에서 反應이 잘 일어 나므로 中間 complex formation 은 認定되나 이러한 complex formation 을 intermediate 로 한다면 D.P. Stevenson<sup>22</sup> 등이 提議한 다음과 같은 mechanism (A) 및 (B)는 다 妥當치 못하다.



mechanism(A)에 의하여 amines 과 halides 의 re- action ratio 가 1:1이 되는 것은 光分解로 生成된 HX 가 R<sub>2</sub>R''N 과 反應할 한다면 可能하지만 本反應에서 生 成한 沈澱은 R<sub>3</sub>N · HX 에만 該當하여 沈澱生成物의 量 이 實驗誤差 以上の 量이므로 R<sub>3</sub>N · HX 生成에는 原 amine R<sub>3</sub>N 가 消耗되었다고 볼 수 밝게 없고 特히 primary amine 및 piperidine 에서는 R<sub>2</sub>R''N 生成이 困 難하고 分解함으로 reagent ratio 가 1:1이 될 수 없다. 生成한 radical CCl<sub>3</sub>(φ·)이 있다면 第1表와 같은 量의

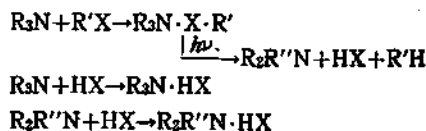
\*反應度가 弱한 organic halide 에서는 amination 이 일 어나기 힘들고 따라서 amine hydrogen 의 reactivity가 없게 됨으로 G.J. Beichl<sup>23</sup> 등이 報告한 바와같이 primary, secondary amine 에서도 contact interaction 에 의한 complex formation 을 얻을 수 있으며 特히 反應度가 弱한 organic halide 즉 aromatic halide 에서는 이 tendency 가 크다.

\*\*R' = CC<sub>3</sub>, aryl

\*\*\*여기 R''- 은 halogen 또는 R'·radical 이 amine 의 R 로 부터 proton 을 abstract 함으로서 生成된 olefinic group 를 表示한다.

radical coupling product 가 있어야 하는데 生成量이 적고 solvent proton extraction 또는 amine hydrogen abstraction 에 의한 CHCl<sub>3</sub> 및 φ-H 의 生成량이 微量임 으로 이러한 free radical chain process 를 考慮할 수 없 다.

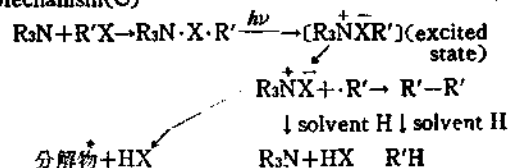
Mechanism(B) (Non-chain photodecomposition process)



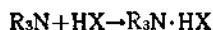
이 mechanism 에 있어서도 reagents ratio 가 1:1임 을 說明할 수 없다. product-reactant ratio 가 2:1임은 amine hydrogen abstraction 을 一部 說明하여 주나 이것 도 亦是 反應에서 生成한 amine HX 의 單一性과 鹽酸抽出 에 의한 殘留 amine 의 amine HX 生成物이 單一하고 organic layer 에서 R<sub>2</sub>R''N 類 amine 의 生成이 없고 反應液의 gas chromatograph 에서 amine peak 가 single 인 諸事實을 說明할 수 없으므로 amine hydrogen ex- traction 에 의한 mechanism 도 exclude 된다. 한편 反應에서 生成한 amine HX 의 量은 試藥消耗比 測定實驗 誤差 以上の 多量임으로 實驗誤差를 考慮할 수도 없다.

以上 (A)(B) 兩 mechanistic path 를 exclude 하고 本研究의 結果를 綜合檢討한다면 organic halide 와 amine 間의 photoreaction 은 다음과 같은 mechanism 을 가지며 competitive proton extraction from solvent 에 의한 partial radical process 와 excited amine salt 의 (R<sub>3</sub>NCl) photodecomposition 에 의하여 R<sub>3</sub>N · HX 가 生成된다고 생각된다. complex formation 은 amine 과 aromatic halide 의 contact interaction 에 의하여 生成하며 reactive Lewis base 와 complex formation 이 잘 되고 pyridine 과 같은 weak base 이고 strained system 엔 反應이 되지 않는다. organic halide 의 reactivity 는 halide 의 reactivity 에 比例한다. cyclo- hexane 과 같은 inert solvent 에서는 alcohol 과 같은 reactive proton donor solvent 보다 反應이 弱하고 polar solvent 인 dioxane 에서는 reactivity 가 若干 增加된다.

Mechanism(C)



\* 이 process 는 aniline 의 경우에 주로 잘 일어난다.



proton abstraction process는 Hoffmann degradation과 같은 amine alkyl hydrogen의 abstraction이 아니고 주로 solvent로부터 일어나며 이 process는  $R^+$  및  $R_3N^+$  兩 species에서 competitive이다. photostability가 큰  $R_3N^+$ 에 있어서는  $R_3N \cdot HX$ 의 생성량이 적고 따라서 product-reactant ratio가 작으며 photostability가 작고 proton extraction이 큰 species는 amine-HX의 생성량이 많고 product-reactant ratio가 크다. amine 및 organic halide의 mole ratio가 1:1인 photodecomposition process에서 original amine이 regenerated됨으로 본 mechanism이 成立한다. product-reactant ratio가 average 1:2 high 및 low value가 있는것도 說明된다.

mechanism(C)는 본反應結果에 가장 適合하다고 생각되므로 mechanism(C)를 organic halides와 amines간의 光反應機構로써 提議하는 바이다. 앞으로 本研究

系統을 더 擴充하여 monochromatic U.V. radiation에 의한 反應內容을 繼續 究明하여 報告할 豫定이다.

#### 引用 文 獻

- (1) R.F. Collins, *Chem. and Ind.(London)*, 704 (1955); N.H. Cromwell, P.W. Foster, and M.M. Wheeler, *ibid.*, 220 (1959)
  - (2) G.J. Beichl, J.E. Calwell, and J.G. Miller, *ibid.*, 203 (1960); H. Williams, *ibid.*, 900 (1960); R.W. Foster, *ibid.*, 1354 (1960)
  - (3) D.P. Stevenson and G.H. Coppinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 149 (1962)
  - (4) M. Kahrasch, *J. Org. Chem.*, (1961)
  - (5) J. McDonald and D. Byrce, *J. Chem. Soc.*, 1788 (1960)
- D. H. Hey and J. Peter, *ibid.*, 79 (1960)