

## 置換 Benzyl Arenesulfonate 와 *N, N*-Dimethylanilines 와의 反應(第2報). 核置換 Benzyl Arenesulfonate 의 置換基效果

呂 壽 東  
慶北大學校 師範大學 化學科  
(1975. 3. 3 接受)

### The Reactions of Substituted Benzyl Arenesulfonates with *N, N*-Dimethylaniline(II). Substituent Effects of Benzyl Substrates for Benzyl Arenesulfonates

Soo Dong Yoh

Department of Chemistry, Teacher's College, Kyungpook National  
University, Taegu, Korea  
(Received March 3, 1975)

要 約. 置換 benzyl (X)arenesulfonate (Z)와 置換디메틸아닐린(Y)을 아세톤 溶媒中에서 Menschutkin 型 反應에 對한 벤질核의 置換基 效果를 檢討하였다. Z의 置換基가 電子끄는基에서 주는 基로 變할때 ZY間에 存在하던 相互作用項이 消失되었다. ZY間의 相互作用項의 有無는 Z의 置換基 變化에 依한  $S_N2 \rightarrow S_N1$ 에의 機構의 變化에 對應된다고 생각된다.

ABSTRACT. Substituent effects of benzyl substrates for the reaction of substituted benzyl(Z) arenesulfonate(X) with dimethylanilines in(Y) acetone at 35°C were studied.

The interactions between Z and Y disappeared when changed from electron withdrawing group to releasing group in benzyl substrates. The disappearance of interactions between Z and Y infers change of mechanism from  $S_N2$  to  $S_N1$  in substituent Z.

#### 緒 論

지금까지 報告된 벤질系의 反應機構 解明을 爲한 直線自由에너지의 利用은 대부분이 벤질核에 置換基를 導入했을때 Hammett關係를 取扱한것이다<sup>1</sup>.

Hudson<sup>2</sup> 등이 置換 benzyl bromide를 置換 thiophenolate와 反應시켜 벤질基質部와 親核性 試藥部의 치환기 效果를 같이 다룬 例가 있으나

具體적인 研究가 되지 못하며 다만 親核性試藥部의 反應定數가 基質의 置換基에 의해 變化한다는 程度로 그치고 말았다. 이와 같이 離脫基와 벤질基質의 置換基效果를 同時에 取扱한 例는 거의 없으며 더욱이 벤질基質部, 離脫基部, 親核性試藥部, 三者를 同一條件에서 體系의 置換基效果를 研究해 보려고 試圖한 例는 전혀 없다. 著者는 反應機構를 解明하기 爲한 LFER의 새로운 應用分野를 開拓하기 위한 첫 試圖로

서 벤질基質部, 離脫基部 및 親核性試藥部の 置換基效果를 獨立的으로 取極치 않고 3變數係로 해서 體系的으로 求하는 方法에 着眼해서 理想的인 系로서  $S_N1 \rightarrow S_N2$  反應機構의 borderline 이라 생각되는 置換 benzyl(Z) 置換 benzenesulfonate(X)와 置換 dimethylaniline(Y)과의 Menschutkin 型 反應을 擇하여 아세톤中 35°C에 있어서의 置換기호과의 詳細한 檢討를 加해, 그에 對應하는 反應機構를 考察하였다. 本報에서는 먼저 벤질基質部の 置換기호에 對하여 먼저 考察키로 한다.

實 驗

1. 試藥과 機器

本實驗에서 使用한 모든 試藥은 Wako 製의 一級試藥을 精製하여 誘導體의 合成에 使用하였다. Silver arenesulfonate 및 에스테르의 合成에 使用된 아세토니트릴은 市販品을 증류한후 탄산칼륨을 使用 脫水後 다시 蒸溜하여 中溜를 使用하였다<sup>3</sup>. 아세톤도 역시 市販品에 과망간산칼륨을 넣어서 1日間 還流한 후 蒸溜하고 無水탄산칼륨을 加하여 3日間 窒溜에서 放置한 후 50 cm의 widmer 증류탑을 써서 分別蒸溜하여 中溜를 使用하였다<sup>4</sup>. 其他 에테르, 이소프로필알코올 등도 모두 無水로 하여 再結晶에 使用하였다. 實驗에 使用한 IR는 Hitachi EPI-2G Infrared Grating Spectrophotometer NMR는 Varian A-60 Spectrometer, GC는 Yanakimoto Gas Chromatography GCG-55型이며, 電氣傳導度는 Yanakimoto MY-7, Electronic Conductivity Out Fit 로서 測定하였다.

2. 試藥의 合成

本研究에서 試藥는 다음의 過程을 거쳐서 合成하였으며 合成된 各 中間體는 모두 元素分析 및 物理的 方法으로 確認한 후 다음단계의 反應에 臨하였다(Fig. 1).

2.1. 置換 벤젠 술폰酸銀의 合成

前報<sup>5</sup>와 같이 Emmons 等<sup>6</sup>의 方法에 따라 合成하였다.

2.1.1. *p*-Me 벤젠술폰산銀의 合成.

건조한 아세토니트릴 200 ml에 市販 *p*-Me 벤

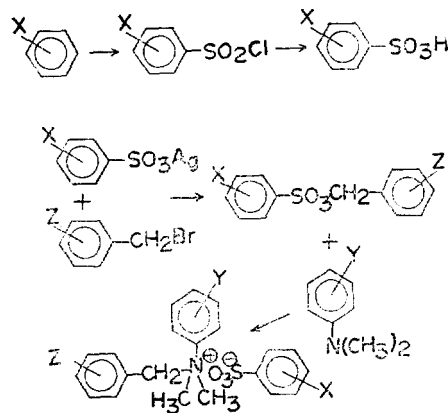


Fig. 1. Over-all scheme of the preparation.

젠술폰酸 1水和物 5g(0.026 M)을 溶解하여 市販 酸化銀(Ag<sub>2</sub>O) 3.5g(0.014 M)을 넣어, 50°C에서 2時間 攪拌하였다. 過剩의 酸化銀을 여과한후 溶媒를 減壓下에서 溜去하면 白色結晶이 얻어졌다. 99% 에탄올로서 再結晶하여 收得率 90%의 純粹한 silver *p*-methylbenzenesulfonate를 얻었다.

Anal. Calcd. for C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>Ag : C, 30.13; H, 2.53; S, 11.48. Found : C, 30.11; H, 2.44; S, 11.30.

2.1.2. Silver *p*-Chlorobenzenesulfonate

*p*-Chlorobenzenesulfonyl Chloride. 通常의 方法에 따라 ClSO<sub>3</sub>H 350g(3 M)을 넣은 플라스크에 攪拌하면서 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl 112g(1 M)을 內部溫度 20~25°C로 유지하면서 분별갈데기로 부터 3時間 떨어뜨렸다. 깨끗한 結晶이 析出한다. 다시 2時間 攪拌한뒤 反應物을 1kg의 氷水에 천천히 부어 結晶을 濾過하여 건조하였다니 收得率은 70%(148g)이었다. Ligroin으로 再結晶하여 m. p 53°C(lit. 53°C)의 것을 얻었다.

*p*-Chlorobenzenesulfonic Acid. 合成한 *p*-Chlorobenzenesulfonyl chloride 31g을 水性아세톤중(150 cc 아세톤, 70 cc 물)에서 2時間 還流해서 減壓下에 물을 蒸溜除去하니 該當하는 술폰산의 結晶을 얻었으며 收得率 약 93%(28g), m. p 67°C(lit. 67°C)였다.

Silver *p*-Chlorobenzenesulfonate. 合成한

*p*-Chlorobenzenesulfonic acid 으로부터 *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Ag 의 製造過程과 같은 方法으로 *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Ag 를 合成하였다.

### 2.1.3 其 他

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>Ag, *m*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Ag 등은 위와같은 方法으로 該當하는 sulfonic acid 을 精製하여 合成에 使用하였다. 얻어진 粗結晶을 99% 의 에탄올로 씻어 건조하면 純品을 얻을 수 있었다. *p*-Cl, H 및 *m*-NO<sub>2</sub> 體의 元素分析 結果는 前報<sup>5</sup>에 報告하였다.

## 2.2. 置換 및 非置換 Benzyl Arenesulfonate

### 2.2.1. Benzyl Arenesulfonate

該當 벤질술폰산의 鐵鹽을 브롬화벤질과 反應시켜 製造하였으며 製造方法 및 結果는 前報<sup>5</sup>에 報告하였다.

### 2.2.2. *p*-Nitrobenzyl *m*-Nitrobenzenesulfonate

*m*-니트로벤젠 sulfonic acid 17.05 g (0.055 M) 을 無水 아세토니트릴 300 ml 에 溶解시켜 攪拌하면서 *p*-nitrobenzyl bromide 10.8 g (0.05 M) 의 아세토니트릴 溶液 80 ml 을 滴加하였다. 反應이 開始되면 AgBr 의 沈澱이 生成되며 그후 계속 50~60°C 로 22時間 攪拌하였다. 室溫으로 放置後 여과하고 濾液을 溜去하면 粗結晶이 얻어진다. 벤젠-에테르로서 抽出하고 溶媒를 溜去하면 結晶 13 g (81%) 이 얻어지고 벤젠-이소프로필알코올로서 再結晶하여 m. p 109~110°C 의 結晶을 얻었다.

*Anal.* Calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S: C, 46.16; H, 2.98; N, 8.28; S, 9.48. Found: C, 46.23; H, 2.77; N, 8.12; S, 9.34.

*p*-Nitrobenzyl Benzenesulfonate. 同一한 方法으로 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>Ag 5 g (0.0198 M) 을 無水 아세토니트릴 300 ml 에 녹여 *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Br 3.996 g (0.0185 M) 의 아세토니트릴 溶液 으로부터 合成하였다 (50°C 24時間 攪拌). 收得量 4.3 g (80%) 을 에테르로 再結晶하여 微綠色 柱狀結晶 (m. p 90~91°C) 을 얻었다.

*Anal.* Calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>S: C, 53.24; H, 3.78; N, 4.78; S, 10.93. Found: C, 53.08; H, 3.63; N, 4.68; S, 10.76.

### *p*-Nitrobenzyl *p*-Chlorobenzenesulfonate.

*p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Ag 6.0 g (0.0 M) 의 無水 아세토니트릴 (300 ml) 와 *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Br 4.1 g (0.019 M) 의 無水 아세토니트릴 (60 ml) 의 溶液 으로부터 같은 方法으로 合成하였다 (50°C 24時間 攪拌). 에테르에서 再結晶 收得量 5 g (약 73%) 의 微綠色 結晶을 얻었다 (m. p 130~131°C).

*Anal.* Calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>5</sub>Cl: C, 47.64; H, 3.08; N, 4.27; S, 9.78. Found: C, 47.48; H, 2.97; N, 4.47; S, 9.66.

*p*-Methyl Benzyl Benzenesulfonate. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>Ag 12 g (0.0453 M) 의 無水 아세토니트릴 (500 ml) 溶液 에 *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Br 7.95 g (0.043 M) (n-펜탄으로 부터 再結晶한 m. p 35°C 의 것) 의 無水 아세토니트릴 (100 ml) 溶液 으로부터 같은 方法으로 合成하였다. 黃褐色의 粘性을 가진 液體를 얻었으며 드라이아이스로 冷却하니 結晶化되었다. 收得量 10 g (89%), 이 물질은 不安定하므로 融點을 測定할 수 없었다. G.C 로서 單一 피크의 純品임을 알수 있었다.

### 2.3. *N*-Benzyl *N,N*-Dimethylanilinium Tosylate 의 合成

Benzyl tosylate 1.5 g (0.0057 M) 을 無水 아세톤에 용해한 溶液 에 디메틸아닐린 0.69 g (0.0057 M) 을 넣고 24時間 還流하였다. 아세톤을 減壓下에서 蒸溜除去하면 粗結晶이 얻어진다. 이 結晶을 에테르 30 ml 로 3回 씻었다. 收得量 2 g (약 91%) 을 無水 *i*-prOH 로서 再結晶하였다. (m. p 164~165°C). IR (nujol): 1600, 1355, 1200, 1050, 835, 740, 710 및 690 cm<sup>-1</sup>. NMR (D<sub>2</sub>O): δ=7~8 (m, ph.) 5.0 (s, -CH<sub>2</sub>-), 3.7

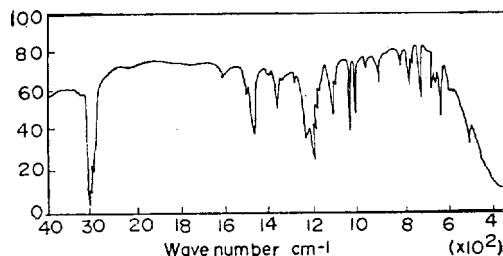


Fig. 2 IR spectrum of benzyl *N,N*-dimethylanilinium *p*-tosylate (in nujol).

(S, -CH<sub>3</sub>), 2.3(S, -CH<sub>3</sub>).

Anal. Calcd. for C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>S: C, 68.90; H, 6.57; N, 3.65; S, 8.36. Found: C, 68.95; H, 6.46; N, 3.45; S, 8.58.

3. 反應速度의 測定

反應速度는 反應이 進行됨에 따라 生成되는 鹽을 電氣傳導度의 變化로서 測定하였으며 피리딘의 경우와 꼭 같은 方法으로 行하였다<sup>5</sup>. 즉 에스테르/디메틸아닐린의 初濃度를 1/20으로 유지한 유사一次反應으로 하여,  $k_1$ 을 最少자승법으로 求하고 2회의 平均値(±2% 以內로 一致)를 디메틸아닐린의 濃度로 나누어  $k_2$ 를 求했다.

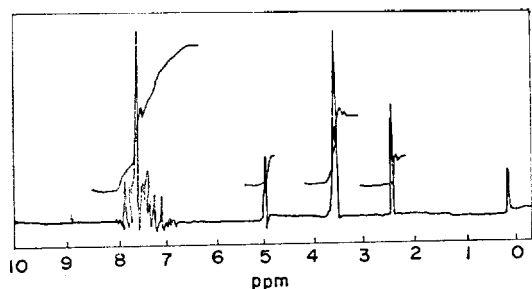


Fig. 3. NMR spectrum of benzyl *N,N*-dimethylanilinium *p*-tosylate (TMS external in D<sub>2</sub>O).

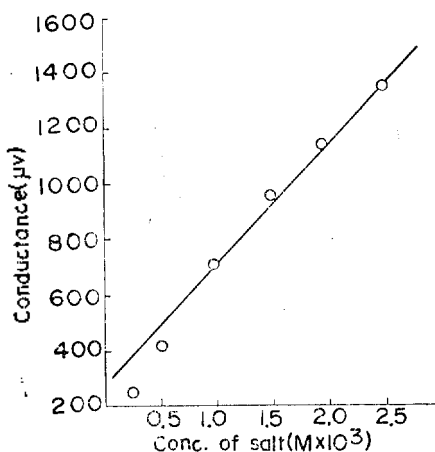


Fig. 4. Calibration graph of concentration vs. conductance for benzyl *N,N*-dimethylanilinium tosylate in acetone at 35°C.

피리딘의 경우와 꼭같이<sup>5</sup> 反應初期에는 傳導度가 直線에서 큰 값으로 벗어났다. 이는 誘電常數가 물보다 적은 아세톤 溶媒에서는 이온間의 相互作用이 물보다 매우커서 묽은 용액에서는 傳導度가 큰값을 나타낸다고 생각된다. 이는 檢定線의 結果와도 一致 하였다.

結果 및 考察

一般的으로 置換benzyl halide의  $S_N2$ 반응, Menschutkin 反應等の 置換基效果는 Hammett 圖에 따르지 않는 것이 잘 알려져 있다. 이들 반응계열로부터 얻은 置換基效果는  $\sigma^+$ 를<sup>7</sup> 取하든  $LArSR$ 를 取하던 適用性은 充分치 않다. 이 事實은 벤질系의  $S_N2$ 반응에 있어서 反應機構의 變化를 反映하는 것이다. 本研究의 치환benzyl arenesulfonate와 디메틸아닐린과의 反應에 있어서도 (Table 4) 벤질基質의 置換基는 불과 *p*-MeH, *p*-NO<sub>2</sub> 등의 3點 밖에 없으나,  $\sigma$  혹은  $\sigma^+$  어느 값으로 圖示해도 直線關係가 일어나지 않는 折線으로 나타났다 (Fig. 5). 따라서 이 3치환기의 범위내에서도 반응기구가 다르며 定性的으로 *p*-Me의 경우는  $S_N1$ 성이 *p*-NO<sub>2</sub>의 경우는  $S_N2$ 성이 더 크다고 생각된다.

Baker, Nathan<sup>8</sup> 氏에 依해 報告된 置換benzyl bromide와 피리딘의 Menschutkin 反應 데이터 (아세톤中 20°C를 Hammett 圖示한 결과 Fig 6) 역시 Hammett 關係가 成立되지 않는다.

*p*-Me, H, *p*-NO<sub>2</sub>를 이은 折線으로부터 本研究의 結果와 比較하면, 特히 H~*p*-NO<sub>2</sub>의 直線의  $\rho$ 值는 本研究의 結果보다 매우 적으며 著者が 前에 檢討한 치환 브롬화벤질과 thiourea의 結果와 비슷하다<sup>9</sup>. 이 事實은 벤질基質에 *p*-NO<sub>2</sub>가 導入되어도 本研究의 경우가 다른 것에 비해  $S_N1$ 성이 크다고 할수 있지 않을까? 치환benzyl tosylate의  $S_N1$ 型 加溶媒分解反應의 경우에도 Hammett 關係가 成立되지 않음이 報告되고 있으며<sup>10</sup> acetolysis의 경우 Streitwieser 등은 "two mechanism analysis"로 생각하고 있다. 本研究과 같은 Menschutkin 型  $S_N2$ 반응은 上述의 加溶媒分解의 경우와 同種의 에스테르이며 디메틸아닐린을 親核試藥으로 선택하여 求核력을

Table 1. Substituent Effects of Benzyl Groups in Acetone at 35 °C.

	Z	$k_2 \times 10^4$ (l/mole·sec)	$\log k/k_0$
(1) Z-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> (m) + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	116	—
	p-NO <sub>2</sub>	25.1	-0.664
(2) Z-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> (m) + P-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	240	—
	p-NO <sub>2</sub>	59.1	-0.608
(3) Z-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> (m) + P-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(Me) <sub>2</sub>	p-CH <sub>3</sub>	487	—
	p-NO <sub>2</sub>	138	-0.546
(4) Z-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(Me) <sub>2</sub>	p-CH <sub>3</sub>	11.4	0.409
	p-NO <sub>2</sub>	0.875	-0.706
(5) Z-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (m) + P-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(Me) <sub>2</sub>	H	56.2	—
	p-NO <sub>2</sub>	6.98	-0.907
(6) Z-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + P-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NMe <sub>2</sub>	H	19.5	—
	p-CH <sub>3</sub>	49.0	0.400
(7) Z-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + P-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NMe <sub>2</sub>	H	9.38	—
	p-Me	23.90	0.406

Table 2. Substituent effects of benzyl group ( $\rho_{\text{benzyl}}$ )

Amine(Y)	Sulfonate (X)	
	H	m-NO <sub>2</sub>
P-MeO	(-1.29)	-0.70
P-Me	(-1.31)	-0.78
H	-0.91	-0.85
P-Br	(-1.32)	-1.16

增加시킨 것이다. 3차환기의 범위내에서는  $\rho$  값은 負로 되어 적어도 이範圍에서는 전이상태에서 明確히 벤질炭素上에 正電荷가 생기고 있으며 C...O 結合 開裂은 N...C 結合形成보다 優勢함을 나타내고 있다. Benzyl 基質部の 置換基效果는 正常의 Hammett 關係를 나타내지 않으므로 全置換基(p-Me, H, p-NO<sub>2</sub>) 범위내에 걸쳐  $\rho$  値를 求할 수가 없다. 따라서 表 2 에는 p-NO<sub>2</sub> 體와 無置換體와의 速度比만에 注目한  $\rho_{\text{benzyl}(Z)} = \frac{1}{0.778} (\log k_{p\text{-NO}_2}/k_0)$  로 表示했다. 마찬가지로 p-Me 體와 無置換體와의  $\rho'_{\text{benzyl}} = \frac{1}{-0.311}$

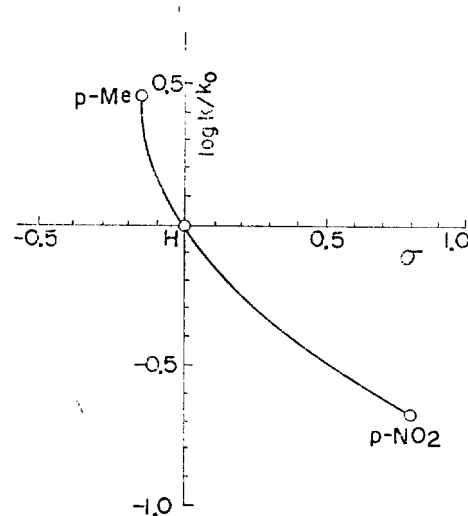


Fig. 5. Hammett plot for the reaction of Z-benzyl benzenesulfonate with dimethylaniline in acetone at 35 °C.

( $\log k_{p\text{-Me}}/k_0$ )를 比較한 것을 ( ) 內에 表示했다 (-0.311 은  $\sigma^+_{p\text{-Me}}$  值).

Table 2 로 부터 얻은 흥미깊은 사실은  $\rho_{\text{benzyl}}$  은 親核性試藥의 置換定數가 (+)로 커짐에 따라 徐徐히 (-)값으로 커지며, Fig. 에 表示한 것처럼  $\rho_Z$  는  $\rho_Y$  의 函數로 되어 있다(Fig. 7).

그러나 離脫基의 置換基(X)가 變해도 이 경우는 對照의으로  $\rho_Z$  는 거의 一定하다. 이 事實은

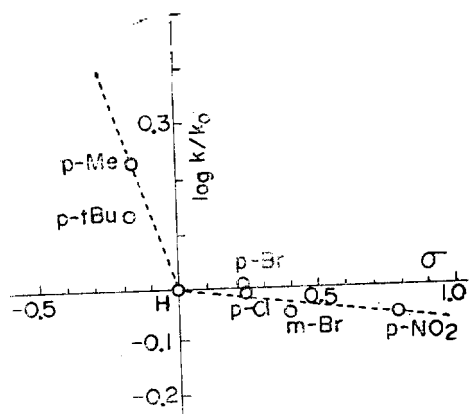


Fig. 6. Hammett plot for the reaction of Z-benzyl bromide with pyridine in acetone at 20°C.

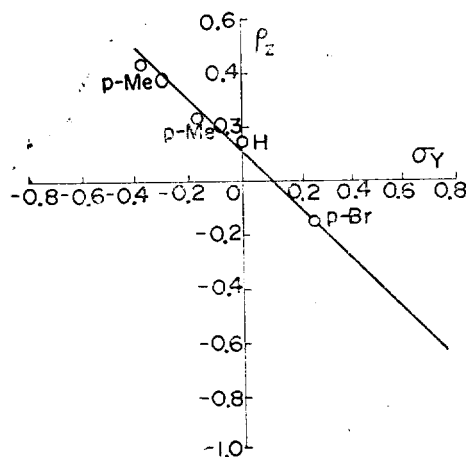


Fig. 7.  $\rho_z$  vs.  $\rho_r$  for the reaction of Z-benzyl benzenesulfonates with Y-dimethylanilines in acetone at 35°C

次報에서 論할 것이다.

Z=*p*-NO<sub>2</sub>인 경우는 ZY間的 相互作用은 存在하나 ZX間에는 거의 없음을 意味한다. 한편,  $\rho_z$ 의 경우에는 完全히 逆의 關係가 成立하고 있다. 結局全體로서 Z의 置換基 變化에 基因한 ZY間的 相互作用項의 有無(大小)는 置換基 變化에 依한 S<sub>N</sub>2→S<sub>N</sub>1에의 反應메카니즘의 變化에 對應한다고 생각된다.

끝으로 本研究의 一部分은 文敎部の 研究助成費로 이루어졌기에 感謝를 드린다.

REFERENCES

1. R. G. Pearson, *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 319(1968), *ibid.*, **89**, 1827(1967).
2. A. J. Parker, *et al.*, *J. Chem. Soc.*, 1328(1961).
3. J. F. Coetzee, *Pure Appl Chem.*, **13**, 429(1966).
4. J. A. Riddick, "Organic Solvent," P. 722, John Wiley and Sons, 1970.
5. S. D. Yoh, *J. Korean Chem. Soc.*, **19**, 116(1975).
6. W. D. Emmons and A. F. Ferris, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2257(1953).
7. Y. Yukawa, Y. Tsuno and M. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2274(1966); *ibid.*, **45**, 1198(1972).
8. J. W. Baker, W. S. Nathan, *J. Chem. Soc.*, 236(1936); *ibid.*, 519, 1840(1935).
9. S. D. Yoh, D. S. Lee and S. Y. Hong, *J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 219(1969).
10. A. Streitwieser, H. A. Hammond, R. H. Jagow, R. W. Williams, R. G. Jesartis, C. J. Chang and R. Wolf, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5141(1970).