

## Phenylethyl Tosylate와 피리딘 및 *N, N*-디메틸 *p*-톨루이딘 과의 四級 암모늄鹽의 合成과 性質

崔在煥·呂壽東

慶北大學校 師範大學 化學科

(1975. 1. 29 접수)

## Synthesis and Properties of the Quaternary Ammonium Salts Obtained from Phenylethyl Tosylate with Pyridine and *N, N*-Dimethyl *p*-Toluidine

Jae-hwan Choi and Soo-dong Yoh

Department of Chemistry, Teacher's College, Kyungpook National University,  
Taegu, Korea

(Received Jan. 29, 1975)

**要約.** 2-Phenylethyl tosylate를 피리딘 및 *p*-톨릴-*N, N*-디메틸아닐린과 反應시켜 대응하는 4級 암모늄鹽을 合成하여 NMR 및 IR로서 4級鹽을 確認하였고 그의 物理 및 化學定數를 比較하였다. 本實驗에서 얻은 2-phenylethyl pyridinium tosylate는 benzyl pyridinium tosylate와 마찬가지로 아세톤 중에서도 合成이 可能하나 아세토니트릴中에서 收率이 훨씬 좋음을 알았다.

**ABSTRACT.** Some quaternary ammonium salts were synthesized from 2-phenylethyl tosylate with pyridine and *N, N*-dimethyl *p*-toluidine, which were identified by NMR and IR spectrometry and the comparison of their physico-chemical constant has been made. It is found that the yield of the salts synthesized were significantly improved in acetonitrile rather than in acetone.

### 1. 緒 論

염화벤질과 디메틸아닐린과의 反應은 染料合成에 關聯해서 工業적으로도 重要하지만 다른 한편 Menshutkin 反應의 一例로서 有機反應論의 立場으로도 興味있는 研究對象이라고 생각된다.

이에 類似한 構造를 가진 benzyl arenesulfonate에 의한 피리딘의 四級化 反應은 이미 反應速度論적으로 研究되어 反應機構가 究明되었다<sup>1</sup>. 著者は benzyl arenesulfonate와 類似한 構造를 가진 phenethyl arenesulfonate와 아민과의 反應機構解明을 研究하기 앞서 그 構造를 研究하기 위하여 피리딘 및 디메틸아닐린의 4級 암모늄鹽

을 合成하였다.

그리고 電氣傳導度の 檢量線을 얻기 위하여 이들 鹽의 物理 및 化學的 性質을 究明하였다.

### 2. 實 驗

#### 2.1. 藥品 및 溶媒

本實驗에서 使用한 모든 試藥은 和光(日本)製의 一級試藥이며 溶媒로 使用한 아세톤은  $KMnO_4$ 를 加해서 一日間 還流한 後 蒸溜하여  $K_2CO_3$ 를 加하고 3日間 室溫에서 放置한 後 50 cm의 蒸溜塔을 써서 分別蒸溜한 것을 使用하였다.

에스테르 合成에 使用한 아세토니트릴은 蒸溜

後  $K_2CO_3$  를 넣어 3日間 放置後 再蒸溜하여 使用하였다<sup>2</sup>.

其他 다른 溶媒도 모두 無水狀態로 한 것을 實驗에 使用하였다.

## 2.2. 使用한 機器

實驗에 使用한 IR 은 Hitachi EPI-2G Infrared Grating Spectrophotometer 이고 NMR 은 Varian A-60 Spectrometer 이며 G.C 는 Yanakimoto Gas chromatography GC G-55型이었다.

元素分析의 一部는 韓國科學技術研究所에서 行한 것이다.

## 2.3. 試料의 合成

本 研究의 實驗 Scheme 는 다음과 같다.

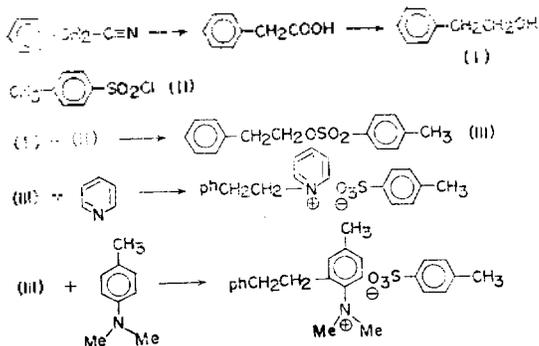
### (1) 2-페닐에탄올의 合成

Phenyl Acetic Acid<sup>3</sup>. 물 20 ml 에 진한황산 12 ml 을 加한 溶媒에 시안화벤질 10 g 을 넣고 하룻밤 還流後 反應物을 물에 부으면 結晶이 생긴다. 이 結晶을 濾過하여 ligroin 으로 再結晶했다. 용점  $77.2 \sim 77.7^\circ C$  (lit<sup>3</sup>  $77.5^\circ C$ ), 수득율 80%.

2-페닐에탄올,  $LiAlH_4$  7g (0.032 mol) 을 無水 에테르 70 ml 의 懸濁液에 phenyl acetic acid 4 g (0.032 mol) 을 80 ml 에테르에 溶解시킨 것을 약 一時間에 걸쳐서 滴下한 後 다시 2時間동안 室溫에서 攪拌하였다.

生成된 目的物을 에테르로서 抽出하고  $MgSO_4$  로 脫水하여 에테르를 휘발시킨 다음 減壓蒸溜하여 目的物을 얻었다. b. p  $108 \sim 109/16$  mmHg (lit<sup>4</sup>. b. p  $108 \sim 109/16$ ), 수득률 70%.

Scheme. Over-all scheme of the experiment.



### (2) 2-Phenylethyl Tosylate.<sup>5</sup>

500 ml 의 精製 피리딘에 2-페닐에탄올을 2.8 g (0.023 mol) 넣어  $0^\circ C$  의 물중탕중에서 攪拌시키면서 *p*-염화토실 7.5 g (0.036 mol) 을 조금씩 가하면서 3時間 攪拌한후 찬물을 注加하여 하룻밤 저온에서 放置하여 結晶을 얻고 이 結晶을 濾過해서 *n*-헥산에서 再結晶하였다. 용점  $36.5^\circ C$ , 수득률 69%.

### 2.4. 2-Phenylethyl Pyridinium Tosylate

2-Phenylethyl pyridinium tosylate 의 合成은 benzyl pyridinium tosylate 의 合成과 類似한 方法으로 아세톤과 아세토니트릴을 溶媒로 하여 아래와 같은 方法으로 合成하였다.

(1) 아세톤 溶媒中에서의 合成. 無水 아세톤 80 ml 에 2.3. (2) 에서 合成한 2-phenylethyl tosylate 2 g (0.0072 mol) 을 넣고 피리딘 0.57 g (0.0072 mol) 을 4日間 還流하여 結晶을 얻었다. 이 結晶을 分離後 無수에테르로 씻고 이소프로필알코올로서 3回 再結晶했다. 용점  $133 \sim 4^\circ C$ , 0.67 g (25.9%).

(2) 아세토니트릴 溶媒中에서의 合成.

無水 아세토니트릴 80 ml 에 2.3. (2) 항에서 合成한 2-phenylethyl tosylate 2 g (0.0072 mol) 을 넣고 피리딘 0.57 g (0.0072 mol) 을 加해서 (1) 항과 同一한 方法으로 4日間 還流하여 合成하고 結晶을 分離하여 無수에테르로 씻고 이소프로필알코올로 再結晶하였다. 수득률 78% (2.0 g).

IR 및 NMR spectrum 을 Fig. 1 및 2에 나타내었다.

### 2.5. 2-Phenylethyl *p*-Tolyl-*N,N*-dimethyl Anilinium Tosylate 의 合成

無水 아세토니트릴 80 ml 에 2.3. (2) 항에서 合成한 2-phenylethyl tosylate 2 g (0.0072 mol) 과 *p*-tolyl-*N,N*-dimethyl aniline 0.87 g (0.0072 mol) 을 加하고 4日間 還流시킨 후 6時間 室溫에서 放置시켰다.

析出한 無水結晶을 濾過해서 無수에테르로 씻고 乾燥시켜 이소프로필알코올로서 3回 再結晶하여 無色結晶을 얻었다. 용점  $184 \sim 185^\circ C$ , 수득률 80% (5.18 g). IR 및 NMR spectrum 은

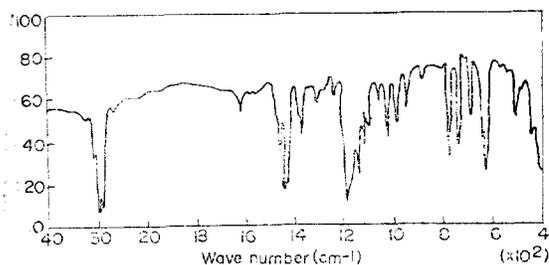


Fig. 1. IR Spectrum of 2-phenethyl pyridinium tosylate (in nujol).

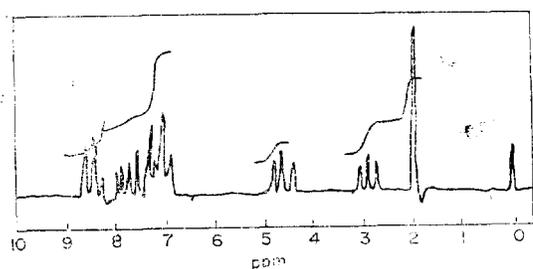


Fig. 2. NMR Spectrum of 2-phenethyl pyridinium tosylate.

Fig. 3 및 4에 나타내었다.

### 3. 結果 및 考察

#### 3.1. 2-Phenylethyl Pyridinium Tosylate의 確認

元素分析 Data에 의한 方法, 아세토니트릴을 溶媒로 하여 2-phenylethyl pyridinium tosylate를 合成하여 元素分析한 結果는 다음과 같이 계산치와 실험치가 完全히 一致함으로 2-phenylethyl pyridinium tosylate라는 것을 確認하였다.

*Anal.* Calcd. for  $C_{21}H_{22}NO_3S$ : C, 67.58; H, 5.96; N, 3.94; S, 9.02. Found. C, 67.48; H, 5.86; N, 3.94; S, 9.02.

**IR Spectrum에 의한 方法.** 시료 약 1 mg을 粉末로하여 1 ml의 nujol에 충분히 混合한후 KBr cell을 使用하여 IR spectrum을 얻은 結果는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1의 IR spectrum은  $1,600\text{ cm}^{-1}$ 에서 芳香族 고리의 콘쥬게이트된 올레핀의 흡수띠가 보이며  $1355\text{ cm}^{-1}$ 에서  $SO_2$ 의 비대칭 신축진동 (asymmetric stretching vibration)  $1,050\text{ cm}^{-1}$ 에서

S—O(신축진동),  $835\text{ cm}^{-1}$ 에서 *p*-치환 tosylate 環의 흡수띠가 보인다.  $740, 710\sim 690\text{ cm}^{-1}$ 에서 1 치환 페닐에틸 環의 吸收띠가 보인다. 따라서 이 物質은 2-phenylethyl pyridinium tosylate임을 確認할 수 있다.

**NMR Spectrum에 의한 方法** NMR spectrum은 試料를  $D_2O$ 에 溶解시켜  $C_6H_{15}NaO_3SSi$ 를 外部標準으로 하여 Fig. 2와 같은 NMR spectrum을 얻었다.

Fig. 2의 NMR spectrum은 피리딘의  $\alpha$ 位置의 水素는 8.7 ppm,  $\gamma$ 位置의 水素는 8.6 ppm,  $\beta$ 位置의 水素는 8.2 ppm에서 나타났으며, N에 deshielding된 메틸렌基의 水素는 3.2 ppm에서 각각 삼중상태로 나타났다. 그리고 페닐基에 붙은 메틸基의 水素는 2.3 ppm에서 단일상태로 나타났다. 이 化合物의 全體 水素 比率는 가장 低磁場의 피리딘의  $\alpha$ 水素로 부터의 順으로 2:1:2:2:2:3의 비율로서 水素數가 2-phenylethyl pyridinium tosylate와 잘 一致되었다.

이상 元素分析 및 IR, NMR spectrum의 結果를 綜合하여 本物質은 2-phenylethyl pyridinium tosylate라는 것이 틀림없다는 것을 確認할 수 있다.

#### 3.2. 2-Phenylethyl *p*-Tolyl-*N,N*-dimethyl Anilinium Tosylate의 確認

元素分析에 의한 方法, 아세토니트릴을 溶媒로하여 2-phenylethyl *p*-tolyl-*N,N*-dimethyl anilinium tosylate를 合成하여 元素分析한 結果는 다음과 같이 계산치와 실험치가 完全히 一致함으로 2-phenylethyl *p*-tolyl-*N,N*-dimethyl anilinium tosylate라는 것을 確認하였다.

*Anal.* Calcd. for  $C_{24}H_{30}O_3NS$ : C, 70.04; H, 7.10; N, 3.40; S, 7.79. Found. C, 69.88; H, 7.10; N, 3.24; S, 7.92.

**IR Spectrum에 의한 方法.** 시료 약 1 mg을 粉末로하여 1 ml의 nujol에 충분히 混합한 후 KBr Cell을 使用하여 IR spectrum을 얻은 結果는 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 IR은 Fig. 1과 같은 位置에서 類似한 吸收 띠가 보이며 피리딘鹽의 경우에는 보이지 않던  $CH_2-N$  (ben-

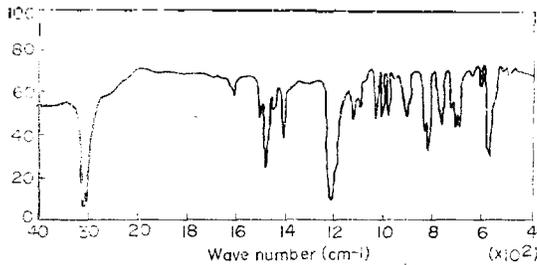


Fig. 3. IR Spectrum of 2-phenethyl *p*-tolyl-*N,N*-dimethyl anilinium tosylate (innujol).

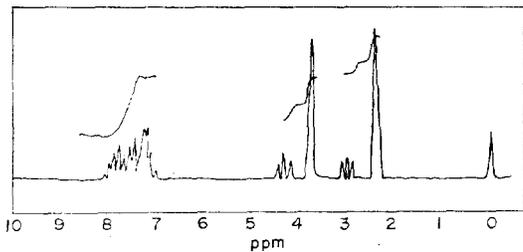


Fig. 4. NMR Spectrum of 2-phenethyl *p*-tolyl *N,N*-dimethyl anilinium tosylate.

zene ring 밖의  $\overset{+}{\text{N}}$ 의 吸收띠가  $1,418\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나므로 이 물질은 디메틸아닐린의 四級鹽인 2-phenylethyl *p*-tolyl-*N,N*-dimethyl anilinium tosylate임을 確認할 수 있다.

**NMR Spectrum에 의한 방법.** NMR spectrum에 試料를  $\text{D}_2\text{O}$ 에 溶解시켜  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NaO}_3\text{SSi}$ 를 外部 標準으로하여 Fig. 4와 같은 NMR spectrum을 얻었다.

Fig. 4에서 3개의 페닐기의 水素는 7~8 ppm

에서 多重狀態,  $\overset{+}{\text{N}}$ 에 deshielding된 메틸렌기의 水素는 4.2 ppm에서 3重狀態,  $\overset{+}{\text{N}}$ 에 연결된 메틸기의 水素는 3.8 ppm에서 단일상태로 나타났다. 또한 페닐기에 붙은 2개의 메틸기의 水素는 2.4 ppm에서 단일상태로 나타나 이 化合物의 全體水素 比率는 가장 低磁場인 페닐기의 水素 順으로 13:2:6:2:6으로 水素數가 2-phenylethyl *p*-tolyl-*N,N*-dimethyl anilinium tosylate와 잘 一致하였다. 이상 元素分析 및 IR, NMR spectrum을 綜合하여 본 物質은 2-phenylethyl *p*-tolyl-*N,N*-dimethyl anilinium tosylate라는 것을 確定할 수 있다.

### 3.3. 4級鹽 生成에 對한 溶媒效果

2-phenylethyl tosylate와 피리딘과의 反應에서 極性이 더큰 아세토니트릴을 使用했을때 가 아세톤의 경우보다 收得率이 좋은 것은 本反應과 같은 다른 Menshutkin 反應의 경우와 一致하였다.

## REFERENCES

1. 呂壽東, 大韓化學會誌, **19**, 116(1975).
2. J. F., Coetzee, *Pure Appl. Chem.*, **13**, 429(1966).
3. Roger Adams, *et al.*, "Organic Synthesis", 2nd Ed., Coll. I, 436, John Wiley & Sons Inc., New York, 1967.
4. Homer Adkins, "Organic Reaction," VI, 469, John Wiley & Sons Inc., New York, 1951.
5. S. Winstein, C. R. Linderger, H. Marshall & L. L. Ingraham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**(1953).