

Benzyl Arenesulfonate와 *N, N*-디메틸아닐린과의 反應(第3報). Benzyl Arenesulfonate의 離脫基의 置換基 效果

呂 壽 東

慶北大學校 師範大學 化學科

(1975. 8. 7 授受)

The Reaction of Benzyl Arenesulfonate with *N, N*-Dimethylanilines(III). Substituent Effects of Leaving Group for Benzyl Arenesulfonate

Soo-Dong Yoh

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

(Received Aug. 7, 1975)

要約. Benzyl arenesulfonate와 디메틸아닐린을 아세톤 중에서 35°C로 반응시켜 離脫基의 置換基效果를 研究한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다. (1) 親核試藥이 피리딘에서 *N, N*-디메틸아닐린으로 바뀌어도, 離脫基의 置換基效果는 變化가 없다. (2) *p*-MeO의 置換基定수는 아세톤에서 -0.35가 적당했다. (3) 置換 디메틸아닐린의 親核力이 弱할 수록 전이상태에서는 N에서 C로 電子移動이 보다 크며 C...O 結合 開裂은 보다 進行된 상태라고 생각된다.

ABSTRACT. Substituent effect of the leaving groups of the reaction of benzyl arenesulfonate with dimethylanilines in acetone at 35°C was obtained with the following results.

1. Substituent effect of the leaving groups was not variable when changed from pyridine to *N, N*-dimethylaniline in nucleophile
2. In acetone, the Hammett σ constant of *p*-MeO of the leaving group was -0.35.
3. The weaker the nucleophilicity in dimethylaniline, the stronger the movement of electron from N to C, and the cleavage of the C...O bond in transition state proceeds.

緒 論

前報¹에서는 核置換 benzyl arenesulfonate와 디메틸아닐린의 反應에서 벤질基質의 置換基 효과에 對하여 檢討한 바 있으나 本報에서는 前報에 이어 benzyl arenesulfonate의 離脫基의 置換基 효과를 考察코자 한다. Alkyl halide와 鹽基와의 소위 Meschutkin 반응은 代表的인 S_N2 반응

으로 잘 알려져 있다². 鹽基中에서 피리딘이 가장 代表的이므로 本研究의 benzyl arenesulfonate와의 Menschutkin型 反應에 있어서도 親核試藥部에 피리딘을 選定해서 檢討한 바 있다.³ 그러나 親核試藥部에 있어서 置換基 效果를 離脫基部의 것과 同一 條件에서 같이 檢討하자면 親核試藥으로 디메틸아닐린을 선택함이 편리하다. 本報에서는 benzyl arenesulfonate와 디메틸아닐린

Table 1. Physical constants, yields and analytical data of substituted(Z) benzyl arene(X) sulfonate.

Substituent Z X	m. p.(°C)	Analysis(calcd.)				Yields (%)
		C	H	N	S	
<i>p</i> -NO ₂ <i>m</i> -NO ₂	109~110	46.23 (46.16)	2.77 (2.98)	8.12 (8.28)	9.34 (9.48)	81
<i>p</i> -NO ₂ H	90~(I)	53.08 (53.24)	3.63 (3.78)	4.68 (4.78)	10.76 (10.93)	80
<i>p</i> -NO ₂ <i>p</i> -Cl	130~131	47.48 (47.64)	2.97 (3.08)	4.47 (4.27)	9.66 (9.78)	73
<i>p</i> -CH ₃ H		single peak (by gas chromatography)				89

과의 反應速度를 測定하여 離脫基인 arenesulfonate 部의 置換基 效果를 考察하였다.

實 驗

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. *N,N*-디메틸아닐린은 수산화나트륨으로 건조한 후 分別蒸溜하여 갈색의 적은 ampoule 에 넣어 保存하였다. 其他 용매로 使用한 아세톤 및 아세토니트릴은 前報^{1,3}와 同一한 方法으로 精製하여 無水로한 것을 使用하였다. 實驗에 使用한 機器도 前報^{1,3}와 同一하다.

試料의 合成

Benzyl Arenesulfonate 및 鹽의 合成. 前報와 同一한 方法으로 *m*- 혹은 *p*-arenesulfonic acid 를 製造하여 그에 該當하는 benzyl arenesulfonate 를 合成하였다. 合成된 에스테르類는 benzyl *m*- 및 *p*-tosylate, benzyl *p*-chlorobenzonesulfonate, benzyl tosylate, benzyl benzenesulfonate 그리고 benzyl *p*-methoxy benzenesulfonate 等이며 benzyl tosylate와 *N,N*-디메틸아닐린으로부터 *N*-benzyl *N,N*-dimethylanilinium tosylate 를 合成 確認하였다. 그리고 置換 benzyl ester 는 Theodoropoulos⁴ 氏등의 方法에 따라 置換 benzyl bromide 와 該當하는 arenesulfonic acid 의 Ag 鹽으로부터 benzyl arenesulfonate 의 合成과 完全히 同一한 條件으로 反應시켜 얻었으며 物理的 性질 및 元素分析 結果는 Table 1 과 같다.

置換 디메틸아닐린의 合成. *N,N*-dimethyl *p*-toluidine 은 常法⁵에 따라 *N,N*-dimethyl *p*-toluidine methiodide 를 合成하고 다시 Cope 氏의

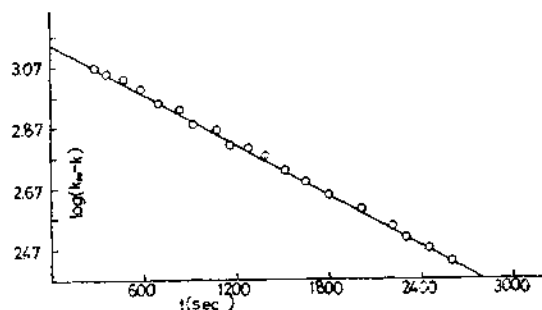


Fig. 1 The kinetic plot for the reaction of benzyl nosylate with *N,N*-dimethylaniline in acetone at 35°C.

方法⁶에 따라 *N,N*-dimethyl *p*-toluidine 을 合成했다. b. p 95°C/30 mmHg (lit. ⁷ b. p 204~206°C/740 mmHg) 또 가스크로서로 純品임을 確認하였다. 收得率 65% *N,N*-dimethyl *p*-anisidine 도 前記와 同一한 方法으로 該當 methiodide 로부터 *N,N*-dimethyl *p*-anisidine 을 合成하였다. m. p. 47~48°C (lit. ⁸ 124~126°C/20~21 mmHg, m. p. 48~49°C) 또 가스크로서로 純品임을 確認하였다. 收得率 63%. 其他 디메틸아닐린은 市販品을 蒸溜해서 갈색 ampoule 에 넣어 보관하였다. *m*-니트로디메틸아닐린은 市販品을 메탄올에서 再結晶해서 使用하였다 (m. p 55°C)

反應速度常數의 決定. Benzyl arenesulfonate 와 디메틸아닐린과의 反應速度常數의 決定은 前報^{1,3}와 同一한 方法으로 行하였다. 피리딘과의 反應의 경우와 같이 合成한 鹽의 濃度를 變化시켜 傳導度를 測定하고 檢定線을 求한 結果를 前報¹에 報告했다. 또 benzyl tosylate 디메틸아닐린과의 典型的인 $\log(k_{\infty} - k)$ 와 t 의 圖示를 Fig. 1에 나타냈다.

結果 및 考察

피리딘과 디메틸닐과의 비교. 피리딘과 디메틸아닐린의 親核性定數(n)를 比較하면 프로톤性 溶媒중에서는 n -피리딘 5.23; n -디메틸아닐린 5.64로서 n -디메틸아닐린쪽이 크며 이 順序는 물속에서의 鹽基性의 順序와도 一致한다. Benzyl arenesulfonate의 아세톤중에서의 反應은 Table 2(1)에서와 같이 無置換體의 경우 피리딘(k_2 : 8.70×10^{-4})이 약 2 배 빠르다(메탄올 중 pearson의 親核性 定數와 그 順序가 逆轉되고 있다). 그러나 Fig. 2에서와 같이 디메틸아닐린인 경우와의 $\log k/k_0$ 값과 피리딘의 그것을 圖示하면 기

울기가 거의 1인 직선이 얻어진다. 최소자승법으로 계산하면 $\log(k/k_0)$ 디메틸아닐린 = 1.02 ($\log k/k_0$) 피리딘의 關係가 있으며 相關係數 0.999, 표준편차 ± 0.024 가 얻어졌다. 이 事實은 親核試藥을 피리딘에서 디메틸닐린으로 바꾸어도 離脫基部의 置換基效果는 變함이 없고 치환기정수는 兩反應에서 같음을 暗示하고 있다. 一般적으로 親核性은 反應條件 特別 溶媒의 變化에 依해서 그 順序가 逆轉할 경우가 屢로 있다.⁹ 最近 ion cyclotron 共鳴¹⁰을 써서 氣相狀態에 있어서의 酸性度, 鹽基性度의 研究가 行해지고 있으며, 기상중의 鹽基性度에 依하면 피리딘은 脂肪族 3次 아민程度의 強鹽基性을 갖고 있어¹¹ 디메틸아닐린보다 크며 水中과는 逆轉되고 있다. S_N2 反應에서 親核反應性을 支配하는 因子는 親核試藥의 鹽基性 外에 編極率이나 α 效果 등이 考慮¹²되나 現在의 두 親核性의 順序는 主로 鹽基性으로 決定되어질 것으로 생각된다. 아세톤 용매 중에서는 프로톤性 용매때와는 反對현상이 나타남은 아세톤 같은 非프로톤性 용매중에서는 수소결합과 같은 相互作用이 없어 氣相中の 順序를 나타낸다고 생각된다.

아세톤 중의 치환기정수, Benzyl arenesulfonate와 피리딘과의 反應정수, p sulfonate를 求하기 위해서 벤조산의 해리정수에서 求한 표준 σ 값

Table 2. Substituent effects of Leaving groups.

Substituent	$k_2 \times 10^4$ (l/mol. sec)	$\log k/k_0$
(1) p -NO ₂	117	1.420
m -NO ₂	116	1.416
p -Cl	13.8	0.492
H	4.45	0.000
p -CH ₃	2.23	-0.300
p -OCH ₃	1.02	-0.639
(2) m -NO ₂	487.0	1.397
p -Cl	62.0	0.502
H	19.5	0.000
(3) m -NO ₂	240	1.408
p -Cl	31.0	0.519
H	9.38	0.000
(4) m -NO ₂	14.2	1.838
p -Cl	1.11	0.731
H	0.206	0.000
(5) m -NO ₂	25.1	1.458
p -Cl	3.03	0.539
H	0.875	0.000

- (1) Benzylarenesulfonate + dimethylaniline in acetone at 35°
- (2) Benzyl arenesulfonate + N, N-dimethyl p -anisidine in acetone
- (3) Benzyl arenesulfonate + N, N-dimethyl p -toluidine in acetone at 35°
- (4) Benzyl arenesulfonate + m -nitro dimethylaniline in acetone at 35°
- (5) p -Nitro benzyl arenesulfonate + dimethylaniline in acetone at 35°.

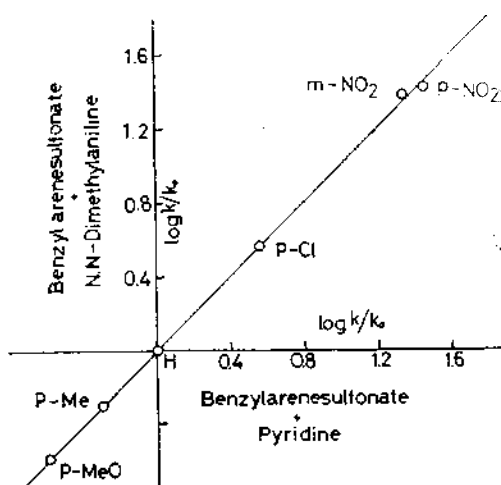


Fig. 2. Log-log plot between benzylarenesulfonates with pyridine and dimethylaniline at 35°C.

으로 圖示한 結果 $\rho=1.91$, 相關係數 0.997의 좋은 직선關係가 얻어졌으며³ 디메틸아닐린의 경우에는 ρ 는 1.95가 얻어졌다(Fig. 3). 本研究의 離脫基부의 치환기효과에서 특징적인 事實은 Hammett σ 값으로 相關지워진다는 사실이다. 本 benzyl arenesulfonate의 경우 σ 값으로 相關關係가 있다는 사실은 벤조산의 카르보닐기와 치환페닐기의와의 付加공명 상호작용의 寄與¹³가 本 에스테르에도 같은 程度로 포함되고 있음을 뜻한다. Fig. 3을 보면 p -CH₃O 体の 點은 Hammett σ 와의 相關直線에서 벗어나 있으며 그 方向은 付加共鳴寄與가 σ 값에 포함된 것보다 큰 쪽이다. 따라서 著者が 調査한 범위내에서의 프로톤性 용매중에서의 benzyl arenesulfonate의 모든 반응이 σ 값으로 相關지워진다는 사실을 알았다. p -CH₃O 체가 이 직선에서 벗어나는 前報³에서 설명한 바와 같은 이유이다. 이러한 非프로톤溶媒에서의 벗어나는 最近 湯川¹⁴氏들에 依해서도 研究되어 著者の 見解와 完全히 一致된다. 여기서 아세톤중의 p -MeO 값을 經驗적으로 求해본 結果 $\sigma_{p\text{-MeO in acetone}} = -0.35$ 였다(benzyl arenesulfonate와 파리던 및 치환디메틸아닐린에서도 完全히 적용된다).

치환벤질 및 치환 디메틸아닐린에서의 Arene-sulfonate의 치환기효과. Benzyl arenesulfonate와 p -nitrobenzyl arenesulfonate의 離脫基의 치환기효과를 比較하면 前者의 ρ 값 1.95에 對하여 後者の 값은 2.03 (Table 3)으로 벤질基質의 ρ -位에 NO₂ 基를 導入해도 離脫基부의 치환기효과는 비슷한 값이다. 따라서 p -NO₂ 기의 導入은 C...O 結合開裂에 變化를 주지 않거나 준다해도 離脫基부의 치환기효과에 變化를 줄만한 攝動이

Table 3. Substituent effects of leaving groups (ρ sulfonate)

Aniline	Benzyl	
	H	p -NO ₂
p -MeO	1.82	
p -Me	1.90	
H	1.95	2.03
m -NO ₂	2.55	

아니다. 한편 親核試藥 디메틸아닐린에 치환기를 導入함에 따른 離脫基부의 치환기효과를 比較하면 전자주개인 p -MeO부터 H까지 ρ_X 는 조금씩 增加되어 m -NO₂ 体の 경우는 2.55로 크게

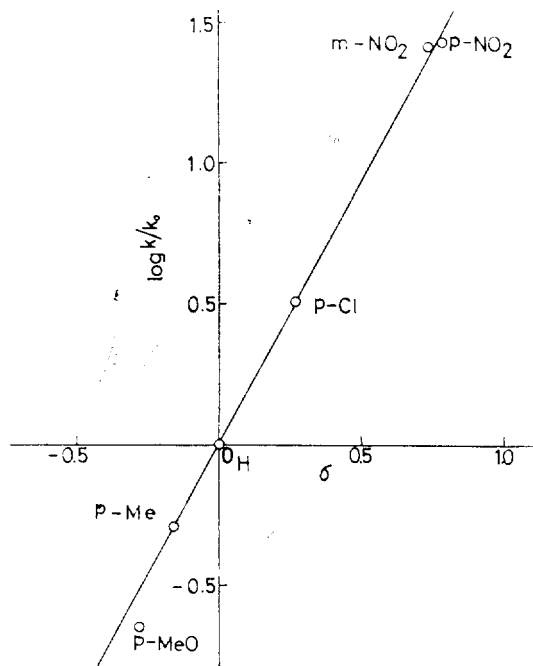


Fig. 3. Hammett plot for reaction of benzylarenesulfonates with *N,N*-dimethylaniline in acetone at 35°C.

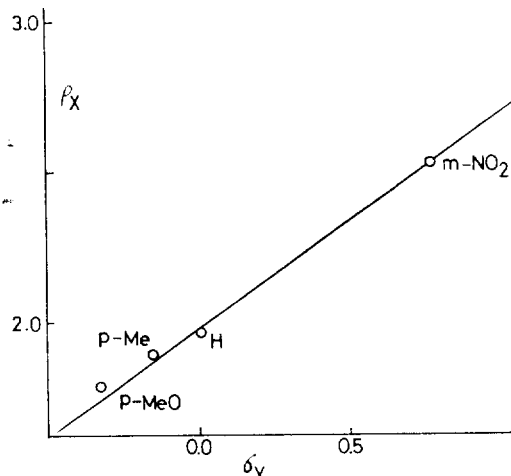


Fig. 4. Plots of ρ_X vs. σ_Y for the reaction of benzylarenesulfonate with dimethylanilines in acetone at 35°C.

變化되었다(Table 3). 이와같이 한 계열의 ρ_Y 變化로부터 전이상태에서 親核試藥에 電子를 받는 기가 붙어 있을 수록 C...O 結合開裂이 크다 (C...O 結合次數의 減少)는 것을 알 수 있다. 얻어진 ρ_X 를 친핵시약이 치환정수 σ_X 와 圖示하면 Fig. 4와 같이 기울기가 0.75의 직선이 성립되어 ρ_X 가 명확히 σ_Y 의 함수임을 알 수 있다. σ_Y 의 친핵력이 약할수록 전이상태에서는 N 으로부터 C 로 電子 移動이 보다크며 C...O 結合開裂은 보다 進行된 상태라고 생각된다.

引用 文 獻

1. 呂壽東, 大韓化學會誌, **19**, 240(1975).
2. C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry." Cornell Univ. Press, 1953; 岡本邦男, "求核置換反應", 化學同人, 1968.
3. 呂壽東, 大韓化學會誌, **19**, 116(1975).
4. D. Theodoropoulos and J. Transgaris, *J. Org. Chem.*, **29**, 2272(1964).
5. S. R. Sandler and Wolf Karo, "Organic Functional Group preparations", P. 325, Academic Press Inc., New York, 1968.
6. A. C. Cope et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4651(1960).
7. D. D. Thomas, J. H. Billman and C. E. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 895(1946).
8. F. G. Bordwell and P. J. Boutan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 89(1956).
9. A. J. Parker et al., *J. Chem. Soc.*, 1328, (1961).
10. J. D. Baldschwieer and S. S. Woodgate, *Account. Chem. Research*, **4**, 114(1971).
11. M. Teagepera, W. G. Henderson, R. W. Taft et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1369(1972).
12. A. Streitwieser "Solvolytic Displacement Reactions," McGraw-Hill, 1962.
13. Y. Yukawa, Y. Tsuno and M. Sawada, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **39**, 2274(1966); *ibid.*, **45**, 1198(1972).
14. Y. Tsuno, M. Fujio, Y. Takai and Y. Yukawa, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **45**, 1519(1972).