

벤질 *m*-술폰산니트로벤젠과 *N,N*-디메틸아닐린類와의
反應에 관한 反應速度論的 研究

呂壽東 · 李武相
慶北大學校 師範大學 化學科
(1978. 10. 12 接受)

Kinetic Studies on the Reaction of Benzyl
m-Nitrobenzenesulfonate with *N,N*-Dimethylanilines

Soo-Dong Yoh and Mu-Sang Lee
Department of Chemistry, Teacher's College, Kyungpook
National University, Daegu 635, Korea
(Received Oct. 12, 1978)

要約. Benzyl *m*-nitrobenzenesulfonate와 *N,N*-dimethylaniline類와의 反應速度를 아세톤 溶媒에서 電氣傳導度法으로 測定하였다. *N,N*-디메틸아닐린의 反應性에 관한 置換基效果와 直線自由에너지 關係를 考察하였다. 反應速度常數 k 는 $2.55 \sim 487 \times 10^{-4} l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ ($35^\circ C$)였으며 置換基가 電子를 주는 能力이 클 수록 反應은 빨랐다. Hammett 圖示에서 置換基常數 σ 와 $\sigma_{p-MeO} = -0.35$ 의 새로운 값을 使用했을때 $\rho = -1.37$ 의 좋은 直線이 얻어졌다. 本反應의 경우 r 값은 브롬화벤질에 비해 큰 값을 가졌다. Brønsted 圖示에서 溶媒效果에 基因된 $p-MeO$ 基를 除外하고는 좋은 直線이 얻어졌으며 $C \cdots O$ 結合의 조개질이 結合 形成보다 優先的인 S_N2 轉移狀態를 갖는다고 推定된다.

ABSTRACT. The kinetics of the reaction of benzyl *m*-nitrobenzenesulfonate with *m*- and *p*-substituted *N,N*-dimethylanilines in acetone have been investigated by an electric conductivity method. The effects of substituents on the reactivity of *N,N*-dimethylaniline and the existence of linear free energy relationship were discussed. The rate constants k were in the range $2.55 \sim 487 \times 10^{-4} l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ ($35^\circ C$) and increased with the electron donating ability of substituents. In the present reaction, the Hammett plot was correlated with σ substituent constant, especially using the new σ value of 0.35 in *p*-MeO and its ρ value was found to be -1.37. r value for the reaction was very large than the value obtained in the reaction of benzyl bromide. Brønsted linear relationship was shown between rate constant and basicities except for *p*-MeO resulted from solvent effect. From the Brønsted plot, this reaction was suggested that the cleavage of the $C \cdots O$ bond in the S_N2 transition state proceed the bond formation.

1. 緒論

前報¹에서 benzyl arenesulfonate와 피리딘 및

N,N-디메틸아닐린에 의한 離脫基의 置換基效果와 核置換 benzyl benzenesulfonate와 *N,N*-디메틸아닐린과의 反應에 관한 基質의 치환기

효과를 檢討한 바 있다. 이어서 上記 離脫基, 基質의 치환기 효과 以外에 親核體의 置換基效果를 검토하기 爲하여 置換되지 않은 benzyl benzenesulfonate와 몇개의 核置換 N,N-디메틸아닐린과의 反應을 考察²한 바 있으나 離脫基에 置換基가 없을 경우 反應速度가 느려 좋은 結果를 얻지 못하였다. 本研究에서는 親核體의 치환기 효과를 좀더 詳細히 考察하기 爲하여 離脫基의 *m*-위치에 NO₂基를 導入시켜 反應性を 增加시킨 benzyl *m*-nitrobenzenesulfonate와 핵치환 N,N-디메틸아닐린과를 反應시켰다. 이 結果를 Tsuruta³ 등이 이미 報告한 브롬화벤질의 Menshutkin 반응과 擴張 Hammett式을 利用 比較 檢討하였다. 아울러 이탈기에서와 같이 아세톤 溶媒에서의 *p*-MeO기의 치환기 상수를 考察하였다.

2. 實 驗

2.1 試藥 및 機器

本實驗에서 使用된 모든 시약은 日本 Wako製의 一級試藥을 使用하였다. 용매로서 合成에 使用된 아세토니트릴은 市販品을 증류한후 탄산칼륨을 넣어 脫水後 再증류한 후 中溜分을 擇하여 使用하였다. 아세톤도 前報¹와 同一한 方法으로 증류 精製하여 使用하였으며 실험에 이용된 機器인 電氣傳導度장치 및 分析機器도 前報와 같다.

2.2 試料의 合成

2.2.1 Benzyl *m*-Nitrobenzenesulfonate 및 N-Benzyl Dimethylanilinium *m*-Nitrobenzenesulfonate. 前報와 같은 方法으로 合成 確認하였으며 몇가지 核置換 N,N-디메틸아닐린은 아래와 같이 合成하였다.

2.2.2 N,N-Dimethyl *p*-Toluidine. 먼저 Sandler⁴의 方法에 따라 *p*-톨루이딘에 CH₃I를 加해 *p*-methyldimethylaniline methiodide를 合成하고 (m. p 219°C, *lit.*⁵ 218°C), Cope⁶ 등의 方法에 따라 無水THF 220 ml에 8.0 g (0.2 mole)의 LiAlH₄粉末을 넣고 一時間 還流한후 여기에 11.08 g (0.04 mole)의 앞서 合成한 methiodide鹽을 加하여 메탄가스가 發生 않을때까지

攪拌하면서 還流시켰다. 反應物을 冷却한 후 注意하면서 물 220 ml을 加하여 methiodide를 分解시키고 에테르 200 ml을 넣어 N,N-dimethyl *p*-toluidine을 抽出하였다. MgSO₄로서 건조하고 에테르를 減壓 回收한후 目的物을 얻었다: b. p 95°C/30 mmHg (기체크로마토그래피로서 單一物質임을 確認), 수율 3.5 g (65%) (*lit.*⁷ 204~206°C/740 mmHg).

2.2.3 N,N-Dimethyl *p*-Anisidine. 前記方法으로 *p*-methoxy dimethylaniline methiodide를 合成하여 [m. p 235~237°C (dec), *lit.*⁸ m. p 234~236°C (dec)] 無水THF 200 ml에 8.0 g의 LiAlH₄를 넣어 1시간 환류한 용액에 11.72 g (0.04mole)을 넣고 36시간 환류시켰다. 다시 2.2.2항에서와 같은 方法으로 處理하여 目的物을 얻었다: m. p 48°C (*lit.*⁸ 48~49°C), 수율 3.8 g (63%).

2.2.4 *p*-Cyanodimethylaniline. Friedman⁹의 方法에 따라 *p*-bromodimethylaniline을 DMF에서 CuCN과 환류시켰다. 反應液을 FeCl₃와 염산용액에 부어 加熱하여 암모니아로 中和후 에테르로 抽出하여 *p*-cyanodimethylaniline을 얻었다: m. p 75°C (*lit.* 75.6°C).

Anal. Calcd. for C₉H₁₀N₂: C, 73.94; H, 6.89; N, 19.16. Found: C, 73.93; H, 6.79; N, 19.03.

2.2.5 *p*-Acetyldimethylaniline. *p*-Aminoacetophenone을 수산화나트륨水溶液中 (CH₃)₂SO₄와 반응시켜 생각하여 折出된 무색결정을 여과하여 건조하고 이를 無水식초산으로 아세틸화한 후 벤젠으로 抽出하여 目的物을 얻었다: m. p 107~108°C (*lit.*¹⁰ m. p 105.5°C).

Anal. Calcd. for C₁₀H₁₃ON: C, 73.59; H, 8.03; N, 8.58. Found C, 73.40; H, 8.13; N, 8.42.

2.2.6 其他. N,N-디메틸아닐린類는 다음과 같은 溶媒를 써서 市販品을 再結晶하여 使用하였다.

p-CHOC₆H₄N(CH₃)₂, 벤젠-ligroine; *p*-NO₂-C₆H₄N(CH₃)₂, 벤젠; *p*-Br, *m*-NO₂C₆H₄, 에탄올로부터 재결정하여 使用하였다. N,N-dimethylaniline은 市販品을 蒸溜해서 갈색 암물에 넣어 보관하였다.

2.3 反應速度의 測定

Benzyl *m*-nitrobenzenesulfonate와 치환 *N,N*-디메틸아닐린의 反應速度常數의 決定은 前報¹와 같은 方法으로 하였다. 즉 아민 과잉상태의 유사일차 反應으로 하여 k_1 을 最少자승법으로 求하고 2회의 平均値 ($\pm 3\%$ 以內로 一致)를 *N,N*-디메틸아닐린의 濃度로 나누어 k_2 를 求하였다.

3. 結果 및 考察

親核試藥部의 치환기 효과를 상세히 검토하기 위하여 benzyl *m*-nitrobenzenesulfonate와 *N,N*-디메틸아닐린類를 아세톤 용매에서 反應시킨 結果를 Table 1에 나타내었다. 著者が 調査한 범위에서는 Menshutkin 및 Menshutkin型 S_N2 반응에서 친핵시약부에 電子를 끄는 치환기에 대한 연구는 거의 없으며 最近 Tsuruta³ 등이 브롬화벤질과 치환 *N,N*-디메틸아닐린에 대한 研究가 報告된 바 있다. Table 1에서 電子주는基일 수록 反應이 빨랐고 반대로 電子끄는基일 경우 느렸다. 이는 *N,N*-디메틸아닐린의 *N*원자 위의 電子密度와 關係된다. 熱力學的 데이터는 *p*-MeO밖에 없으나 S_N2 반응인 他 benzyl arenesulfonate¹에서 볼수있던 값과 비슷한 값을 나타내고 있다.

Table 1. Kinetic data for the reaction of benzyl *m*-nitrobenzenesulfonate with *N,N*-dimethylanilines in acetone.

Substituted dimethyl anilines	$T(^{\circ}C)$	$k_2 \times 10^4$ (l/mol·sec)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (e. u.)
<i>p</i> -MeO	35	487	9.20	-34.8
	25	286		
	15	161		
<i>p</i> -CH ₃	35	240		
H	35	116		
<i>p</i> -Br	35	56.2		
<i>m</i> -NO ₂	35	14.2		
<i>p</i> -NO ₂	35	2.55		
<i>p</i> -CHO	35	4.71		
<i>p</i> -CN	35	7.60		
<i>p</i> -COCH ₃	35	8.52		

3.1 Hammett 및 擴張 Hammett則의 考察

물에서 求한 σ 및 ρ -전자끄는 基에 대해서는 σ_p^- 값을 取하여 Hammett 圖示하였으나 치환 브롬화벤질에서 볼 수 있었던 曲線은 보이지 않고 ρ 값이 -1.37의 좋은 직선이 얻어졌다 (Fig. 1). $\sigma_{p-MeO} = -0.35$ 를 친핵시약의 경우에도 使用하였으나 離脫基¹의 경우와 같이 좋은 直線關係가 成立되었다. 이와 같이 本研究의 아세톤중의 데이터가 표준 σ 및 σ_p^- 값으로 잘 相關지어진다는 事實은 溶媒變化를 무시할 수 있다는 것이다. 한편 Tsuruta 등의 브롬화벤질과 *N,N*-디메틸아닐린을 DMF 중에서의 置換基效果는 *p*-位置에 전자끄는基가 있을 경우 σ , σ_p^- 값의 相關性이 없었으며 Yukawa-Tsuno의 LArSR(Linear Aromatic Structure Relationship)式으로는 直線關係가 잘 成立되었다. $\log k/k_0 = -1.732(\sigma^+ + \Delta\sigma R)$ (단 여기서 용매-치환기效果가 큰 *p*-MeO, *m*-OH는 除外). 여기서 특징적인 事實은 本研究에 比해 ($r^* = 1$) 브롬화벤질의 경우

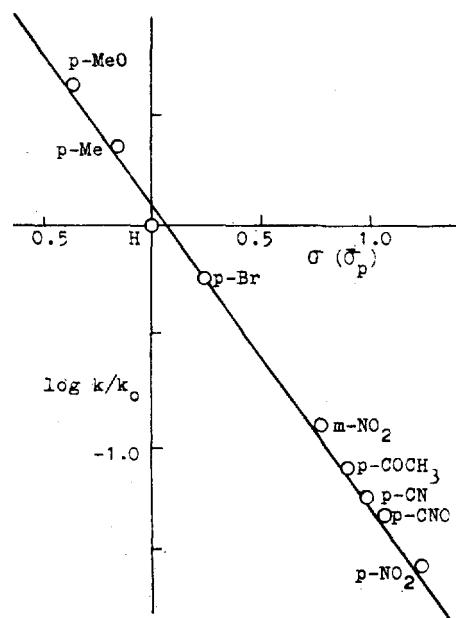


Fig. 1. Hammett plot for the reaction of benzyl *m*-nitrobenzenesulfonate with dimethylanilines at 35°C in acetone.

* r 는 전이상태에서 치환기와 반응중심간의 공명상호작용의 程度를 나타내는 파라미터임.

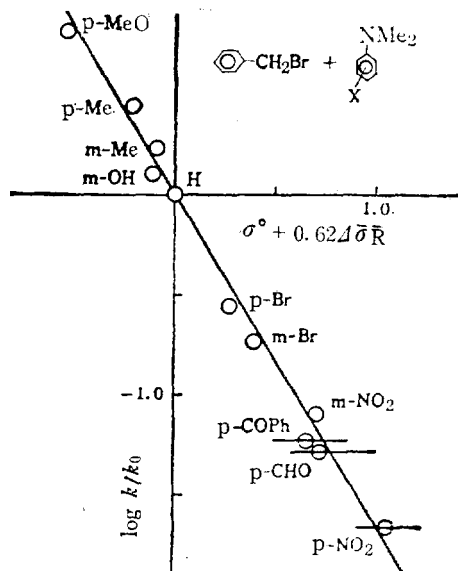


Fig. 2. The LArSR plot for the reaction of benzyl bromide with X-dimethylanilines in DMF at 30°C, using solvent modified substituent parameters.

($r=0.4$)에는 적은 공鳴相互作用을 갖는다는 것이다. 또한 溶媒와 置換基의 相互作用을 考慮한 DMF 變性치환기常數를 쓰면 全치환기를 통해 ($\rho=-1.56$, $r=0.62$) 좋은 직선이 얻어졌다 (Fig. 2). 이와 같이 DMF 變性置換基常數^{11,12}를 쓰거나 물에서의 표준 치환기상수를 써도 LArSR 式에서 거의 큰 差가 없는 r 의 값이 얻어지므로 따라서 아세톤 變性置換基常數가 求해진다던 이것을 써서 本研究에 適用하더라도 $r=1.0$ 에 큰 差異가 없을 것이다. 그러므로 앞에서 言及한 나와 같이 σ_{p-MeO} (아세톤) = -0.35 를 쓸 수 있다는 結論을 내릴 수 있다. 雙極性 反陽性子溶媒 (dipolar aprotic solvent)는 陽이온과 서로 作用해서 이것을 安定化시킨다는 것이 알려져 있으며¹² 陰陽의 電荷가 전이상태 (transition state)에서 생기는 Menshutkin 反應의 경우 DMF 중에서는 아세톤 보다 溶媒와 相互作用이 더커서 전이 상태가 보다 反應系에 가까운 構造를 갖고 있다.

**DMF 變性치환기상수 (solvent-modification of substituent by DMF): 치환기 상수는 용매에 의해 다소는 변화가 있으며 특히 反陽性子性 용매에서는 현저함, 즉 용매에 의해서 치환기 상수의 加減을 뜻함.

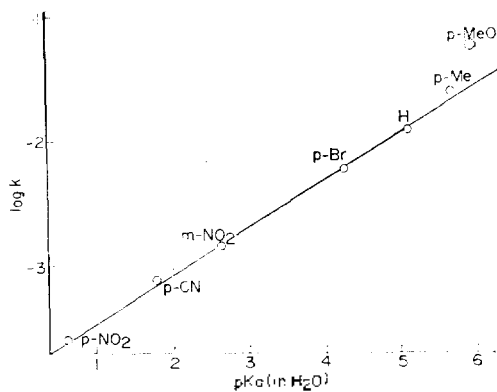


Fig. 3. Brønsted plot for the reaction of benzyl *m*-nitrobenzenesulfonate with N,N-dimethylanilines.

따라서 benzyl基質 $-CH_2-$ 에 질소의 孤立 電子雙이 적게 移動되어 γ 의 값이 적게 되었다고 생각된다.

3.2 Brønsted則의 適用

一般的으로 S_N2 反應에서 親核시약의 鹽基性과 反應速度사이에는 서로 比例 關係가 있음이 알려져 있다. 특히 아민의 四次化反應 (quaternization)에서는 Brønsted則을 적용한 例가 많이 報告되고 있다. 本研究의 경우에도 親核試藥의 pK_a 와 $\log k$ 사이에는 直線關係가 있으며 $p-MeO$ 를 除外하고 β 값은 0.40이었다 (Fig. 3). $p-MeO$ 基가 직선에서 벗어난은 아세톤 溶媒에서는 pK_a 를 측정할 물에서와는 달리 水素結合이 弱化되어 전자를 주는 힘이 커져서 反應이 큰쪽으로 偏差가 생겼다고 생각된다. 그리고 β 값으로 보아 S_N2 반응에서 結合形成과 조개짐이 거의 同時에 일어나지만 結合의 形成이 多少 不振한 전이상태를 갖는다고 생각된다.

끝으로 本研究은 文敎部의 研究費로 수행되었음을 밝히고 關係當局에 심심한 사의를 표하는 바입니다.

REFERENCES

1. Soo-Dong Yoh, *J. Korean Chem. Soc.*, **19**, 116 (1975); *ibid.*, **19**, 240 (1975); *ibid.*, **19**, 449 (1975).
2. Soo-Dong Yoh, *Research Review of Kyungpook*

- National Univ.*, **22**, 233 (1976).
3. M. Tsuruta *et al.*, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1118 (1972).
 4. S. R. Sandler and Wolf Karo, "Organic Functional Group Preparations", P. 325, Academic Press. Ltd., 1968.
 5. B. B. P. Tice, Ikchoon Lee *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 329 (1963).
 6. A. C. Cope *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4651 (1960).
 7. D. D. Thomas *et al.*, *ibid.*, **68**, 895 (1946).
 8. F. G. Bordwell and P. J. Boutan *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 89 (1956).
 9. L. Friedman and H. Shechter, *J. Org. Chem.*, **26**, 2522 (1961).
 10. H. Staudinger and N. Kon., *Ann.*, **384**, 38 (1911).
 11. Y. Tsuno, M. Fujio, Y. Takai, and Y. Yukawa, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **45**, 1519 (1972).