DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 29, No. 4, 1985
Printed in the Republic of Korea

벤즈아닐리드류의 광화학(제 1 보). 벤즈아닐리드류의 광고리화 반응

朴龍泰† · 都相祿 · 李甲得**

경북대학교 자연과학대학 화학과
**경북전문대학 식품학과

(1985. 1. 19 접수)

Photochemistry of Benzanilide I Photocyclization of Benzanilides

Yong-Tae Park†, Sang-Rok Do and **Kap-Duk Lee****

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea
***Department of Food Technology, Kyung-Pook Junior College, Taegu635, Korea*

(Received January 19, 1985)

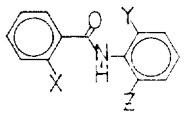
요 약. 몇가지 벤즈아닐리드류를 합성하여 광반응시킨후 생성물을 분리하고 구조를 결정하였다. 벤즈아닐리드 자체는 광고리화 안되고 photo-Fries형 생성물을 주었지만 2-chlorobenzanilide, 2-bromobenzanilide, 및 2-methoxybenzanilide는 질소기류하에서 광고리화되어 모두 phenanthridone을 생성하였다. 2-chloro-2-nitrobenzanilide는 광고리화되지 않았다. 니트로기가 페닐고리에 도입되니 들뜬상태의 에너지가 낮아서 광고리화 안되었다. 2,2′-dichlorobenzanilide가 광고리화 되어 8-chlorophenanthridone이되는 것으로 보아 들뜬부분은 카르보닐쪽의 페닐 부분인것을 알 수 있었다. 2′-위치에 Cl이 있는 경우에도 광고리화 되었다 2-chlorobenzanilide나 2′-chlorobenzanilide에 대하여 몇가지 용매중에서 광고리화 양자수득률을 구하였는데, 2-chlorobenzanilide는 효과적으로, 2′-chlorobenzanilide는 비효과적으로 광고리화 되었다. 대체로 비극성용매중에서 또 저점성용매중에서 양자수득률이 좋았다. 2-chlorobenzanilide가 광고리화 될때 산소의 영향을 시험하였는데, 산소가 존재하는 데서 광고리화가 잘 안되었다. 따라서 이때 삼중상태가 상관하는 것을 알았으며 전이상태는 염소원자가 떨어져 나가고 이때 이웃 페닐고리가 도우는 메카니즘을 제안한다. 삼중상태의 2-chlorobenzanilide에서 카르보닐쪽의 페닐과 N-페닐이 π-Complex을 형성하고 N-페닐의 도움으로 카르보닐쪽의 페닐에 붙은 염소원자 떨어져나가 중간체인 컨쥬게선된 라디칼이 된다. 이 라디칼에서 수소원자가 떨어져 나가 phenanthridone이 되는데, 이 단계는 속도결정단계가 아니다. 왜냐하면, 이 광고리화 반응에서 수소대신 중수소를 치환해도 속도에는 영향이 없기 때문이다. 2-methoxy benzanilide가 광고리화 될때는 산소가 존재하니 반응이 빨라졌다. 이는 단일 상태가 상관하는 것 같으며 산소가 중간체를 산화하여 반응을 촉진하는 것 같다.

ABSTRACTS. Preparative and kinetic photochemical reactions of several benzanilides were studied. Several substituted benzanilides were synthesized by acylation of substituted anilines with substituted benzoyl chlorides. While benzanilide gave a photo-Fries type reaction product, 2-chlorobenzanilide, 2-bromobenzanilide, and 2-methoxybenzanilide gave a photocyclization reaction product, phenanthridone. Since 8-chlorophenanthridone was obtained from 2,2′-dichlorobenzanilide, the carbonyl phenyl is the excited site. Quantum yield of photocyclization of 2-chlorobenzanilide, 2′-chlorobenzanilide, and 2-methoxybenzanilide were obtained. 2-Chlorobenzanilide was photocyclized

effectively and 2′-chlorobenzanilide ineffectively. Since the oxygen present in the reaction medium retarded the photocyclization reaction of 2-chlorobenzanilide, the triplet state of 2-chlorobenzanilide is involved. The mechanism of the photocyclization of 2-chlorobenzanilide is suggested: π-complex between carbonyl phenyl and N-phenyl was formed from the triplet state of 2-chlorobenzanilide; neighbour phenyl (N-phenyl) assists for leaving of chlorine from carbonyl phenyl to make an intermediate, cyclized conjugated radical, because electron donating group on the N-phenyl ring accelerated the reaction; hydrogen detachment from the intermediate is obviously not a rate determined step because there was no isotope effect on the rate of photocyclization. The photocyclizaion reaction rate of 2-methoxybenzanilide was faster in the presence of oxygen than in the absence of oxygen. Thus, the singlet excited state of 2-methoxybenzanilide is involved in the reaction. Probably, the intermediate, methoxyhydro-phenanthridone is oxidized by oxygen in the medium to give phenanthridone.

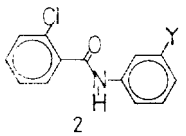
1. 서 론

의약품 특히 알카로이드(alkaloid)류의 합성에 고리화 반응이 많이 이용된다. 이와같은 고리화 반응에는 Pschorr 반응이 이용되고 있지만 광고리화 반응이 유용하고 용이하다. 따라서 벤즈아닐리드류가 광고리화되면 이는 알카로이드 합성에 유용하게 이용될수 있음을 감안하여 이들 화합물(**1, 2, 3**, *Structure* 1)을 합성하고 광고리화 하였을 경우 생성물을 분리하고 구조를 결정하였다. 또 나아가 이들 광반응 메카니즘을 진단하였는데 이를 여기에 보고하고저 한다. 먼저 벤즈아닐리드 유사체들의 광고리화 반응에 대한 여러학자들의 연구결과를 소개하겠다.



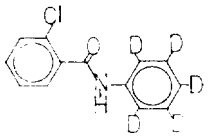
1

a X = H Y = Z = H
b X = Cl Y = Z = H
c X = Cl Y = Cl Z = H
d X = H Y = Cl Z = H
e X = H Y = Z = Cl
f X = Cl Y = NO_2 Z = H
g X = Br Y = Z = H
h X = OCH_3 Y = Z = H
i X = H Y = OCH_3 Z = H



2

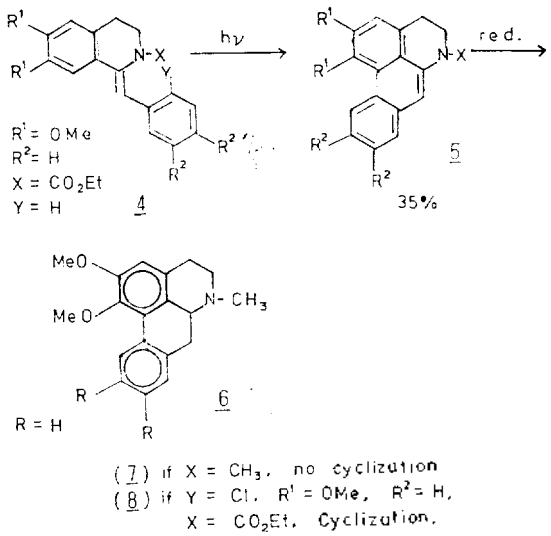
a Y = CH_3
b Y = Cl



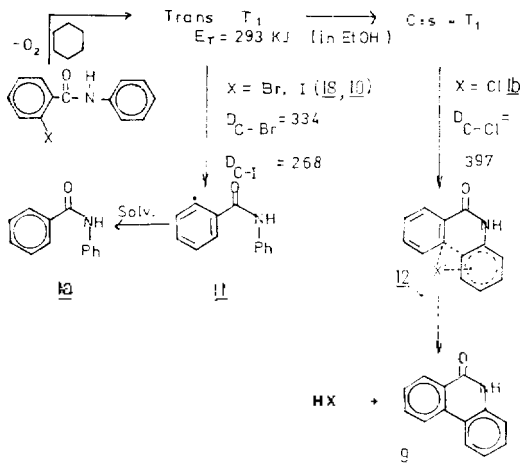
3

Structure 1.

스틸벤이 빛에 노출되니 황색물질이 생겼는데[1], 이는 광이성화 이외에 부반응에 상당하는 페난트렌(phenanthrene)임을 알았다.[2] 1962년 Mallory와 그의 공동연구자들은[3] 디히드로페난트렌(dihydrophenanthrene)이 중간체이며 이것이 용존하는 산소나 첨가한 요오드에 의해 산화되어 페난트렌이 생성된다고 하였다. 이들의 연구들이 다른 유사한 화합물에 대한 연구를 자극한결과 아조벤젠[4] Stilbazole Schiff base[5] 1-styrylpyridinium salt[6], 그리고 2-styrylthiophene[7]들의 광고리화 반응이 연구되었다. Kharasch와 그의 공동연구자들은[8] 2-iodobenzanilide, 2′-iodobenzanilide, 또 benzanilide도 요오드가 존재하는데서 광고리화 되어 phenanthridone이 된다고 하였다. Cava와 그의 공동연구자들은[9] 산화제로 요오드가 용존하는데서 1-benzylidene-2-carboethoxy-1, 2, 3, 4-tetrahydro-6, 7-dimethoxyisoquinoline, **4** (*Scheme* 1)이 광고리화 되어 N-Carboethoxy-6a, 7-dihydronuciferine **5**이 생성되며 상법에 따라 환원할때 nuciferine **6**이 생성됨을 발표하였다. 그러나 1-benzylidene-2-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro-6, 7-dimethoxyisoquinoline, **7**은



Scheme 1.



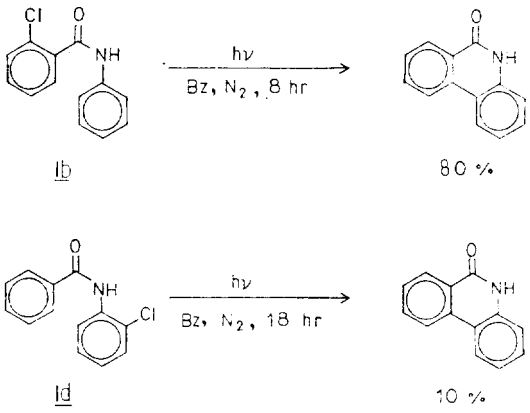
Scheme 2.

위와 같은 조건하에서 광고리화 되지 않았다. 그들의 설명에 의하면 N-위에 메틸기가 있는 경우에는 비결합 전자쌍이 styryl기와 컨쥬게이션되어 이 부분이 들뜬상태가되며, 또 N-위에 Carboethoxy가 있는 경우에는 styryl기가 다른 페닐기와 컨쥬게이션되어 이 부분이 들뜬상태가 되어 광고리화 된다고 하였다. 치환기 Y가 염소인 화합물 **8**은 질소기류하에서 쉽게 광고리화 되었다. Grimshaw와 De Silva는[10] 질소기류하에서 2-chlorobenzanilide, **1b**가 광고리화되어 페난트리돈(phenanthridone), **9**이 되고 2-bromobenzanilide, **1g**나 2-iodobenzanilide, **10**는 광고리화 안된다고 하였다. 이것은 *trans*-benzanilide의 삼중상태에너지가 C—Br과 C—I 결합을 끊어 자유라디칼, **11**이되고 이것이 다시 용매에서 수소를 받아 환원된 벤즈아닐리드가 된다고 하였다. 2-chlorobenzanilide, **1b**는 *trans*-2-chlorobenzanilide의 삼중상태에너지가 C—Cl 결합을 끊을수 없어 Cl과 N-phenyl 고리가 π-Complex, **12**을 형성하는 도움으로 Cl이 떨어져 나간다고 하였다. (*Scheme* 2)

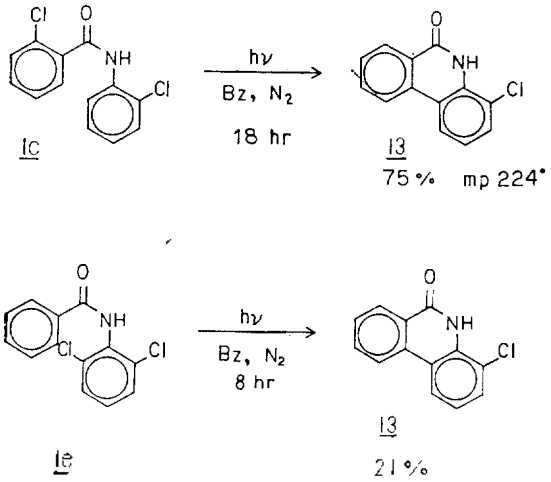
2. 결과 및 고찰

2.1. 광고리화 반응

벤즈아닐리드, **1a** 벤젠에 녹여 석영광반응 용기에 넣고 질소기류하에서 수은등(100W, Hanovia, High pressure)으로 17시간 조사하였드니 광고리화는 안되고 photo-Fries형 반응생성물을 주었다. (photo-Fries형 반응에 대해서는 441면을 참조). 2-chlorobenzanilide를 위와 같은 조건하에서 반응시켰드니 광고리화 생성물, 페난트리돈을 효과적으로 얻었다. (수득률 80%, *Scheme* 3) 2′-chlorobenzavilide, **1d**는 위와 같은 조건하에서 비효과적으로 광고리화 되어 페난트리돈(수득률 10%)을 생성하였다. 2′-위치에 염소가 있는 경우 Grimshaw[10]는 광고리화 안된다고 하였지만 여기서는 비효과적

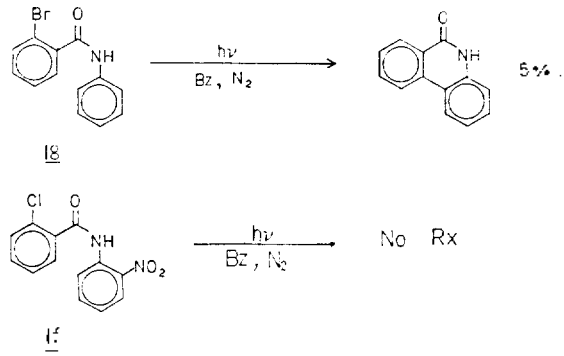


Scheme 3.

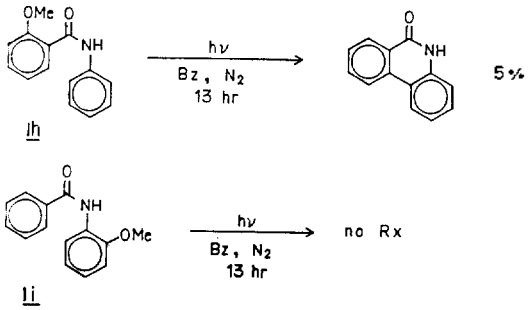


Scheme 4.

이기는 하지만 광고리화 되었다. 2-위치와 2′-위치에 염소가 붙어 있는 경우 어느쪽의 염소가 선택적으로 떨어지는가를 알기 위해서 2,2′-dichlorobenzanilide, **1c**을 새로이 합성하여(실험부분 참조) 위와 같은 조건하에서 광고리화 하였든바 2-위치의 염소가 떨어진 생성물, 13을 효과적으로 생성하였다. (수득률 75%, *Scheme* 4) nmr스펙트럼에서($CDCl_3$) 방향성 수소(δ, 7.1~8.7)와 아미드NH(δ, 9.1)을 볼 수 있으며 mass spectra에서 분자이온 봉우리를 볼 수 있었다. 따라서 위와 같이 동정이 가능하지만 염소가 1-위치에 남아있는지 아니면 8-위치에 남아 있는지 알기가 어렵다. 그러므로 2′,6′-dichlorobenzanilide, **1e**을 합성하여 광고리화 하였드니 위와같은 화합물 **13**을 생성하였다. 그래서 두 경우(**1e**, **1c**) 공히 생성물은 8-chlorophenanthridone **13**이였다. 2-bromobenzanilide, **1g**도 효과적은 아니지만 광고리화 되었다. (수득률 5%, *Scheme* 5), 2-chloro-2′-nitrobenzanilide, **1f**는 광고리화 되지 않았다. 니트로기가 도입되니 처음 들뜬상태의 에너지가 낮아서 광고리화되는 에너지에 못미치는 것 같다. 2-위치에 Cl이나 Br이 붙은 경우 질소기류하에서 광고리화된다는 사실을 알았다. 또 염소가 카르보닐에 붙는 것이 선택적으로 떨어지고 광고리화된다는 것을 알았다. 2-methoxybenzanilide, **1h**



Scheme 5.



Scheme 6.

를 벤젠에 녹여 석영광반응용기에 넣고 질소기류하에서 13시간 조사하였드니 페난트리돈(수득률 5%, *Scheme* 6)이 생겼다. 2′-methoxybenzanilide, **1i**는 위와 같은 조건하에서 광고리화되지 않았다.

2.2. 광고리화 반응 메카니즘. 앞 절에서 2-위치에 염소나 브롬이치환된 벤즈아닐리드는 광고리화되는 사실을 알았는데, 이때 극성이나 점성이 상이한 용매에서 양자수득률이 어떻게 변하는가를 조사하였다. 단색광장치에(monochromater) 수은등(100W, Hanovia, High Pressure)을 꽂아 254±10nm 광을 선별하여 광의 세기를 정하였다. 따로이 몇가지 용매에 2-chlorobenzanilide을 녹여 (예컨데 2.0×10^{-4}M in cyclobexane) 흡광도가 1.5 넘게하였다. 조사된 빛을 전부 흡수시키기 위해서이다. 이 용액 3.5*ml*을 UV-용기(폭 1cm)에 넣고 Ar기체로 산소를 제거하였다. 이 용액을 앞의 단색광으로 20분

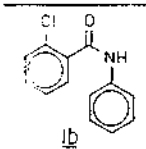
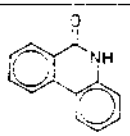
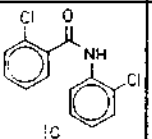
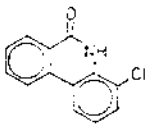
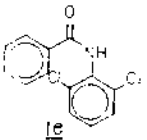
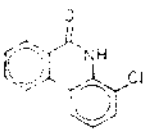
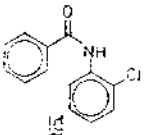
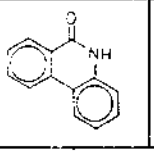
Table 1. Quantum yield of 2-chlorobenzanilide photocyclization reaction in several solvents

Solvent	Ppolarity(ε)	Viscosity (cp)	ϕ
Cyclohexane	2.01	1.02	9.8×10^{-2}
1,4-Dioxane	2.20	1.20	5.3×10^{-3}
Benzene	2.27	0.65	6.1×10^{-3}
Methanol	32.6	0.54	3.7×10^{-3}
1,2-Ethandiol	37.7	19.9	8.2×10^{-4}
Acetonitrile	38.8	0.34	4.9×10^{-3}

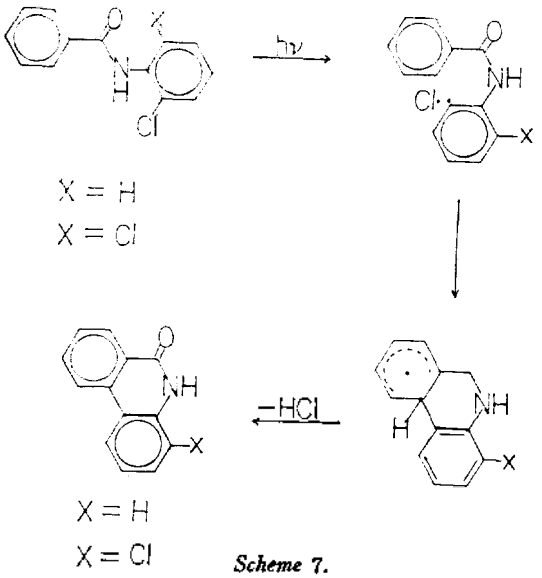
Table 2. Quantum yield of 2′-chlorobenzanilide photocyclization reaction in several solvents

solvent	polarity(ε)	viscosity (cp)	ϕ
cyclohexane	2.01	1.02	7.2×10^{-3}
1,4-Dioxane	2.20	1.20	6.9×10^{-3}
Benzene	2.27	0.65	1.3×10^{-3}
Methanol	32.6	0.54	2.5×10^{-3}
1,2-Ethandiol	37.7	19.9	1.1×10^{-3}
Acetonitrile	38.8	0.34	4.1×10^{-3}

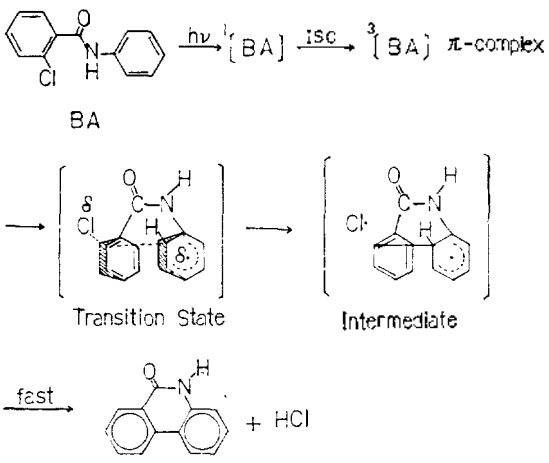
Table 3. Relative rates of photocyclization of benzanilides

Reactant	Product	rel. rate (M/min)
 1b		6.2×10^{-5}
 1c		6.4×10^{-5}
 1e		2.0×10^{-6}
 1d		1.4×10^{-6}

쬐여주어 양자수득률을 구하였으며 그결과를 *Table* 1에 나타내었다. 이 표를 보면 양자수득률은 용매의 극성이나 점성에 따라 일률적으로 변화하는것 같지 않고 대체로 비극성 용매와 저점성 용매에서 효과적으로 광고리화되었다. 2′-chlorobenzanilide의 광고리화양자수득률도 *Table* 2에 나타내었다. 이 경우에도 2-위치에 Cl이 있는 경우보다는 양자수득률이 많이 떨어지지만 그 경향성은 유사하다. 비극성 용매에서 양자수득률이 큰것은 반응에 참여하는 들뜬상태의 에너지가 충분히 높아 광고리화가 잘되는 것 같으며 극성용매에서는 반응에 참여하는 들뜬상태의 에너지가 충분히 높지 못하여 광고리화가 잘 안되는 것 같다. 점성이 큰 용매에서는 생성된 라디칼이 재결합함으로서 반응이 저해되는 것 같다. 몇가지 치환된 벤즈아닐리드류의 상대적인 광반응성을 조사하여 *Table* 3에 실었다. 기질을 시클로헥산에 녹여UV-용기(폭 1cm)에 넣고 Ar기체로 산소를 제거한 후 수은등(단색광장치에 수은등을 꽂고 Corning filter 0-51-1과 I_2/KI용액 filter 사용, 220nm 이하와 270nm 이상 여과)으로 조사하였다. 생성물이 흡수하는 파장에서 흡광도를 측정하여 비반응속도를 구하였다. 2′,6′-dichlorobenzanilide와 2′-chlorobenzanilide을 비교하면 Cl이 두개 있는 경우가 Cl이 한개 있는 경우보다 약 두배 정도 빠르다(rel. rate of **1e**=2.0×10^{-6}, rel, rate of **1d**=1.4×10^{-6}). 이것은 Cl이 떨어지고 페닐라디칼이 되면서 이것이 회전하여 N-페닐고리와 충돌하는 빈수에 따라 광고리화되는 것 같다. (*Scheme* 7). 2-위치에 염소가 있는 경우 **1b**, **1c**는 상당히 빠르게 광고리화되었다(**1b**와 **1d**을 비교하면 44배). 이 경우에는 2-위치의 Cl이 떨어져 나갈때 N-페닐고리의 도움을 받는것이 분명하다. (*Scheme* 8). 위의 결과나 제조적인 광반응 결과에서 볼때 들뜬부분이 카르보닐페닐 부분인 것을 알 수 있다. 2-chlorobenzanilide가 광고리화 될때 들뜬상태를 알기 위하여 비반응속도에 대한 산소의 영향을 시험하였다. 기질을 시클로헥산에 녹여 UV-용기에 넣고 Ar기체로 산소를 제거하거나 산소를 포화시키거나 한 후 흡수스펙트라를 그린다. 260nm 근



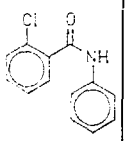
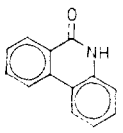
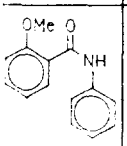
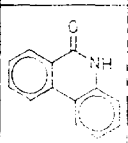
Scheme 7.



Scheme 8.

처에서 흡광도가 1.5이상되는 것을 확인한다. 이 용액을 수은등(100W, Corning filter 0-53-1을 사용+I_2/KI 용액 filter 사용)으로 조사하여 생성물이 흡수하는 파장에서 (시클로헥산용매중에서 phenanthridone의 λmax 337nm) 흡광도를 측정하여 생성농도를 구하였다(*Table* 4.) 2-chlorobenzanilide의 광고리화 비속도를 보면 산소가 존재하는 경우 약 3배 정도 느렸다. 즉 산소가 기질, 2-chlorobenzanilide 삼중상태를 퀜칭한다. 삼중상태의 퀜칭제인 나프타렌을 넣어 이 광고리화 반응의 양자 수득률을 구하여 Stern-Volmer프롯트를 하여도 직선관계가 성립하였다. (*Fig.* 1)

Table 4. Oxygen effect on the relative rate of 2-chloro-and 2-methoxybenzanilide photocyclization reactions

Reactant	Product	rel. reactivity(M·20min) with O_2	without O_2
		1.4×10^{-4}	3.4×10^{-4}
		1.5×10^{-5}	5.7×10^{-6}

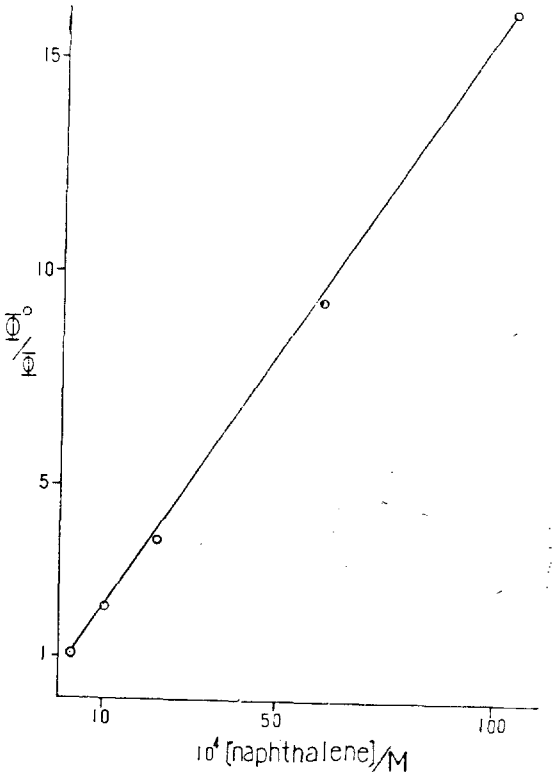


Fig. 1. Naphthalene quenching of the photocyclization of 2-chlorobenzanilide into phenanthridone in deaerated cyclohexane.

따라서 반응에 참여하는 들뜬상태는 삼중상태임에 틀림없다.[10] 2-chlorobenzanilide가 2′-chlorobenzanilide나 2-bromobenzanilide보다 반

응성이 큰것은 다음과 같은 메카니즘으로 설명할 수 있다(*Scheme* 8). 트란스나 시스형태의 2-chlorobenzanilide가 빛을 받아 단일상태가 되고 다시 계간 전이가 일어나 삼중상태의 들뜬상태가 된다. 이 상태에서 시스형태의 이성화가 일어나고 카르보닐기와 염소의 전기음성도로 인하여 카르보닐 페닐에는 전자결핍이 되고 N-페닐의 전자공여로 두 페닐고리가 가까운 형태, 즉 π-complex가 된다. (Grimshaw[10]가 제안한 것 : Cl이 N-페닐 중심에 앉은 π-complex) 이 상태에서 염소가 원자로 떨어져 나가고 뒤에서 N-페닐고리의 공격으로 라디칼이 형성되는데 이 단계가 속도결정 단계인것 같다. N-페닐고리의 도움을 시험하기 위하여 컨쥬게이션 효과가 없고 오로지 유발효과만 있는 3′-위치에 전자를 밀거나 땅기는 기를 도입하여 그 반응성을 조사하였다. (*Table* 5). 전자를 밀어주는 기가 있을때 예컨데 **2a**가 **2b**보다 비반응속도가 빨랐다. 따라서 앞의 메카니즘에서 Cl이 떨어질때 N-페닐고리의 도움이 분명하다. 컨쥬게이션 되는 라디칼에서(*Scheme* 8) 수소원자가 떨어져 생성물이 되는데 이 단계는 매우 빠르거나 아니면 거의 동시에 일어나는 것 같다. 수소가 떨어져 나가는 단계를 시험하기 위하여 N-페닐고리에 중수소를 포함하는 화합물 **3**(2-chlore-2′,3′,4′,5′,6′-pentadeuteriobenzanilide)을 합성하여 광고리화 될때 비속도를 측정하였드니 2-chlorobenzanilide와 같았다. (*Table* 5) 동위원소의 효과가 없으므로 수소가 떨어지는 단계는 매우 빠르거나 Cl이 떨어져 나갈때 거의 동시에 떨어지는 것이 분명하다. (Grimshaw의 π-complex 제안을 완전히 배제하지는 않았다.) 2-위치에 브롬이 있는 경우는 브롬의 약한 유도효과로 두페닐기가 가까이 있지 않은 상태에서 라디칼이 되니 비효과적으로 광고리화 되는 것 같다. 2-methoxybenzanilide가 광고리화 될때 양자수득률을 *Table* 6에 나타내었다. 이 경우 양자수득률은 **1b**에 비하면 상당히 낮고 그 경향성은 유사하다. 즉 비극성 용매에서 양자수득률이 좀 낮은 편이고 극성용매에는 매우 낮으며 점성이 큰 용매에서는 거의 반응이 되지 않는다. 반응속도에 대한 산소의 영향을 시험하였는데(*Table* 4). 2-chlorobenzanilide 경우와는 달리 산소가 존재하는데서 반응이 더 빠르게 반응되었다. 이 경우에는 들뜬상태가 단일선상태인 것 같으며 이것이 dibydrophenanthridone 상태와 유사한 중간체 **14**을 형성하였다가 산소에 의해 산화되어 광고리화 되는것 같다(*Scheme* 9)

Table 5. Relative rates of photocyclization of 2-chloro-substituted benzanilides in the deaerated cyclohexane

Substance	rel. rate	
	1 min irradiation[a]	30 sec irradiation[b]
2a	1.5×10^{-5}M	2.4×10^{-5}M
1b	1.4×10^{-5}M	2.1×10^{-5}M
2b	1.1×10^{-5}M	1.6×10^{-5}M
3	1.4×10^{-5}M	2.1×10^{-5}M

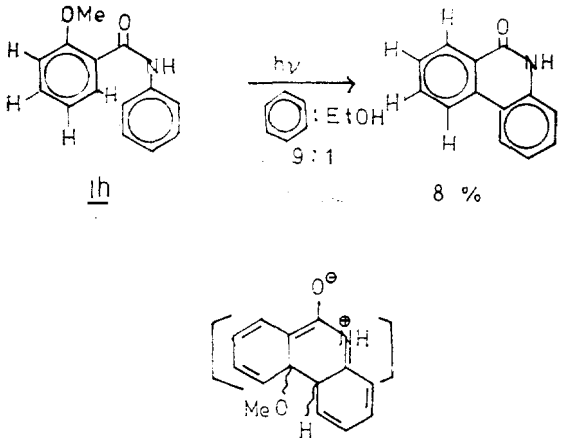
[a] corning filter(0−53−1)+I_2/*kI* solution. [b] corning filter only.

3. 실 험

3.1 일반적인 실험. 모든 화합물의 융점 측정은 Electrothermal Melting Point Apparatus로 했으며 온도보정은 하지 않았다. Nmr 스펙트라는 $CDCl_3$ 용매로 해서 Varian A-60로 측정하였으며 화학적 이동은 TMS를 기준으로 ppm(δ)로 나타내었다. 질량분석기는 Jeol JMS-07 instrument로 12eV나 70eV에서 측정하였다. 가시부나 자외선 흡수 스펙트라는 시클로헥산에서 Shimadzu UV-260을 사용하여 측정하였다. IR 스펙트라는 JASCO IRA-1를 사용하여 $CHCl_3$ 용매에서 측정하였다. 제조적인 광반응에서 생

Table 6. Quantum yield of photocyclization of 2-methoxybenzanilide

solvent	polarity(ε)	viscosity (cp)	ϕ
cyclohexane	2.01	1.02	3.7×10^{-3}
1,4-Dioxane	2.20	1.20	2.3×10^{-3}
Benzene	2.27	0.65	5.6×10^{-4}
Methanol	32.6	0.54	1.5×10^{-3}
1,2-Ethandiol	37.7	19.9	5.2×10^{-4}
Acetonitrile	38.8	0.34	1.2×10^{-3}



Scheme 9.

Table 7. Physical properties of benzanilides

compd. number	m. p, °C		λmax, nm (cyclohexane)
	observed	lit.	
1a	163	162~3[11]	267
b	114	114[12]	267
c	97~8		268
d	99	99[13]	270
e	145		269**
f	86~8		340*
g	119	119[15]	264
h	62	62[16]	282
i	58~9	60[17]	292
2a	128~9		263
b	135~6		269
3	118		267

*in EtOH **shoulde.

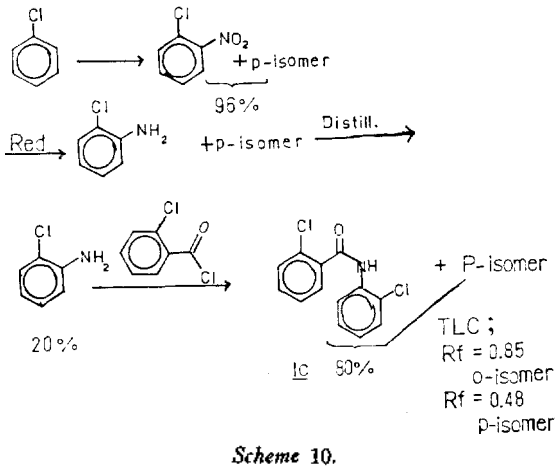
성물을 분리하였는데 사용한 Silica gel은 Merck 60G이였다. 제조적인 광반응에는 수냉식 삽입형 석영광반응용기를 사용하였으며 광원은 수은등(100W, 1.2A, Hanovia High pressure)을 사용하였다.

3.2 벤즈아닐리드류의 합성. 벤즈아닐리드 **1a** 자체는 문헌[11]에 있는 방법으로 합성하였으며 그 물리적 성질은 *Table* 7에 나타내었다. 알려져 있는 벤즈아닐리드류는 기술하지 않을 것이며 새로운 벤즈아닐리드 유도체는 상술하겠다.

2-chlorobenzanilide, **1b**는 aniline을 2-chlorobenzoyl chloride로 아실화하여 얻었다.
mp. 114°C (lit 114°)[12]

2,2′-dichlorobenzanilide **1c** (*Scheme* 10)

o-chlorobenzoyl chloride 2g(0.013mole)과 *o*-chloroaniline 1.62g(0.013 mole, 약간의 *p*-이성체 포함)을 섞으니 고체가 생성되었다. 이것을 물로 세척하여 염을 제거하고 남은 고체를 알코올과 물에서 재결정하니 2.7g(80%)을 생성하였다. 이것을 TLC에(용매 Et_2O와 cyclobuxane=1 : 1) 올렸드니 두개의 띠가 나타났다. 각각의 Rf치는 0.85(A)와 0.48(B)이었는데 이들을 분리하여 알코올과 아세톤에서 재결정하였드니 A는 관상결정 2.4g(72%), mp 97~8°C이었으며 B는 침상결정 0.43g(12%), mp 127°C 이었다. A의 nmr: δ, 7.0~8.8(m, Ar) IR: cm^{-1} 3380 (NH) 1670(Amide band I), 1580(Ar), 1520 (Amide band II), 1300 (Amide band III), 이고 B의 nmr: δ, 7.0~8.5(m, Ar) IR: cm^{-1}, 3400 (Free NH) 3280(, NH hydrogen bonded), 1670 (Amide band I), 1590(Ar), 1520(Amide band II), 1300(Amide band III), 이었다. 따라서 어느것이 2,2′-dichlorobenzanilide이며, 어느것이 2,4′-dichlorobenzanilide인지 정하기가 어렵다. 따로이 4-chloroaniline과 2-chlorobenzoyl chloride을 섞어 2,4′-dichlorobenzanilide 생성하였는



Scheme 10.

데, 그융점이 127°C이었다. 따라서 위의 A 화합물(Rf=0.85)는 2,2′-dichlorobenzanilide, **1c** 이다. 앞에서 2-chloroaniline에 약간의 *p*-이성체가 포함된것을 알았는데, 이것은 다음과 같이 합성하였기 때문이다. chlorobenzene 95m*l*(0.93 mole)을 삼지플라스크에 넣고 혼산(65% HNO_3, 68m*l*+98% H_2SO_4, 100m*l*)을 서서히 가하였다. 100~110°C로 가열하고 30분간 환류하였다. 실온으로 냉각한 후 500m*l* 물과 어름뒤에 부었다. 어름이 다녹고 나서 Na_2CO_3용액으로 중화하였다. 뜨거운 물로 세번 씻어내고 5°C까지 냉각하여 물을 기울여 제거하고 고체 140g(96%)을 얻었다. 여기서 얻은 *o*-, *p*-nitrochlorobenzene 140g 혼합물을 철(85g)과 함께 500m*l* 비이커에 혼합하여 삼지플라스크(1*l*)에 옮겼다. 여기에 진한 염산 500g을 분액여두에 넣어 서서히 가하였다. 이때 온도는 80~90°C로 조절하였다. 산을 다주가한 후 NaOH 수용액으로 중화하였다. 이때 상당한 열이 생겼는데 냉각하였다. 수증기증류하고 에테르로 용출하였다. 에테르를 제거하고 증류하여 106~110°C/20mmHg 에서 노란유분을 받았다. 22.5g(0.177mole, 20%) (*Scheme* 10)

2′-chlorobenzanilide, **1d** 도 위와 같은 방법으로 합성하였다. mp 99° (lit 99)[13] (*Table* 7)

p-acetaminobenzene sulfonyl chloride는 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 밑둥 근플라스크에 (500m*l*) chlorosulfonic acid(165m*l*, 2.5 mole)을 넣고 12~15°C로 냉가하였다. 여기에 acetanilide 67.5g(0.5 mole)를 15분 동안에 서서히 가했다. 이때 온도는 15°C로 유지했다. 60°C로 2시간 동안 젓어 주었다. 1kg의 얼음을 젓기 쉽도록 물을 넣고 그 위에 이 반응물을 서서히 가하였다. 생성된 고체를 여과하고 세척하였다. chloroform에서 재결정 90g(77%) mp 145°(lit 149°) (*Scheme* 11)

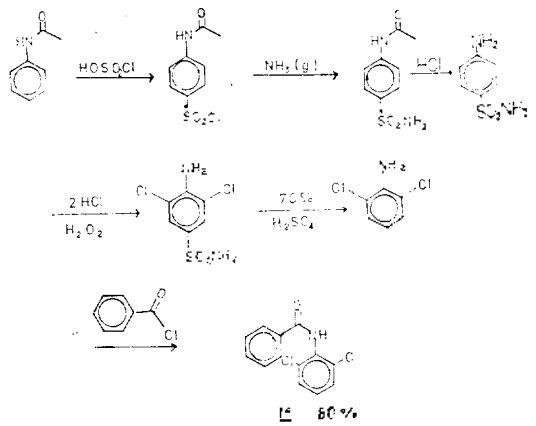
p-acetaminobenzene sulfonamide. *p*-Acetaminobenzene sulfonyl chloride, 90g를 ether에 녹이고 암모니아 기체를 통과시켰든바 흰고체가 생성되었다. 생산된 고체를 물로 세척하여 NH_4Cl을 제거하고 고체 50g을 얻었다.

Sulfanilamide. *p*-Acetaminobenzene Sulfonamide 50g을 500m*l* 플라스크에 넣고 진한 HCl 70m*l*와 물 400m*l*를 넣어서 2시간 동안 환류하였다. 생성물을 물로 세척하였다. mp. 165 (lit 163°) 29g을 얻었다.

2,6-dichloroaniline[14]. 밑둥근플라스크에 (1*l*) Sulfanilamide 29g와 물 250m*l*을 넣고 6M HCl 250m*l*을 넣었다. 온도가 45°C되게 가열하면서 30% H_2O_2 32.5g을 추가하였다. 5분 지나니 흰침전이 생겼다. 10분 경과후 60°C가 되게하여 15분 반응시켰다. 다시 얼음욕탕으로 냉각하여 여과하였다. 29g을 얻었다(71%) mp 205°C. 여기서 얻은 3,5-dichlorosulfanilamide 29g을 70% H_2SO_4 150m*l*에 녹여 250m*l* 플라스크에 넣었다. 2시간 끓여 검은 혼합물을 물 500m*l*에 부어 수증기증류하였다. 고체가 증류분에서 석출하였다. 18g, mp. 39~40°C (lit 40°C)[14]

2′,6′-dichlorobenzanilide **1e**(*Scheme* 11) benzoyl chloride 1.2m*l*와 dichloroaniline 1.6g을 서서히 섞는다. 2시간동안 환류후 $CHCl_3$에서 재결정, 2.3g(80%) mp. 145°C, nmr: δ, 7.0~8.2(m, Ar) IR; cm^{-1}, 3420(Free NH), 3280 (NHhydrogen bonded), 1680(Amide band I), 1480(Amideband II), 1280(Amide band III).

2-chloro-2′-nitrobenzanilide, **1f** 2-niroaniline (1.0g, 7.2m mole)을 2-chlortobenzoyl chloride (1.3g, 7.2m mole)로 아실화하였드니 1.8g의 노란결정을 얻었다. 수득률 92%, mp. 86~88°C



Scheme 11.

nmr($CDCl_3$) δ, 7.4(m, Ar. 4H), 8.4(two, d, J=8Hz, 2H), 8.9(d, 8Hz, 1H), 10.8(s, broad, 1H, NH); IR; 3260(NH), 1680(Amide band I), 1500(Amide band II), 1280(Amide band III), UV는 *Table* 7 참조.

2-Bromobenzanilide, **1g**, 2-methoxybenzanilide, **1h** 및 2′-methoxybenzanilide, **1i**도 위와 같은 방법으로 합성하였다. (*Table* 7)[15~17]

2-chloro-3′-methylbenzanilide, **2a**. 3-methylaniline 1g(9.3 m mole)에 2-chlorobenzoyl chloride 1.6g(9.3mmole)을 섞어서 아실화하였다. 이것을 물과 Alcohol에서 재결정하여 2.1g (90% 수득률)을 얻었다. mp. 128~9°C nmr: δ, 2.4(s, 3H, CH_3), 7.0~7.9(m, Ar, 8H); IR: cm^{-1}, 3410(NH), 2990(CH), 1670(Amide band I), 1530(Amide band II), 1300(Amide band III): UV는 *Table* 7 참조.

2,3′-dichlorobenzanilide **2b**도 위와 같이 합성하였으며 nmr,이나 IR스펙트라는 다음과 같다. 백색침상결정 mp. 135~6°C nmr: δ. 7.1~7.8 (m, Ar), IR: cm^{-1}, 3410(NH), 1675(Amide band I), 1590(Aromatic), 1520(Amide band II), 1300(Amide band III), UV: see *Table* 7.

2-chloro-2′, 3′, 4′, 5′, 6′-pentadeuteriobenzanilide, **3**는 다음과 같이 합성하였다. 4g의 nitryl chloride를 상온에서 천천히 7cc의 dry benzene-D6속으로 증류하여 넣는다. 이때 냉각기는 Dry ice로 냉각하고 수기는 dry ice와 acetone으로 냉각했다. 완전히 첨가된 후 상온에서 15시간 환류하였다. 탈수하고 진공증류하여 88°C/12mm 유분을 받았다. (lit, nitrobenzene-D5; bp, 211°C at 760mmHg, 88°C at 12mmHg). nitrobenzene-d5 1.8g을 (수률 29%) 얻었다. 위의 생성물을 EtOH 70m*l*용액에 녹여서 Pd/C 400mg과 함께 가압솥에 넣고 수소압력을 30atm로하여 수소를 통하면서 80~90°C에서 6시간 반응시켰다. 반응후 촉매를 여과하고 단순증류하여 0.5g Aniline-D5을 얻었다. b.p. 94°C/30mmHg(lit 184°C at 760mm Hg) (수득률 36%), 0.5g의 aniline-D5에 0.9g의 2-chlorobenzoyl chloride을 첨가하여 흰색의 고체를 얻었다. 1.09g, 수득률 90%, mp. 118°C λmax=267nm,

2-chlorobenzanilide의 광반응. 2-chlorobenzanilide, **1b** 300mg(1.3mmole)을 benzene에 녹여 석영광반응용기에 넣고 질소기류하에서 수은등(100W, Hanonia High Pressure)으로 8시간 조사하였다. 반응의 정도는 TLC로 추적하였다. 아세트산 에틸을 용매로하여 제조적인 TLC에서 (Rf=0.82) 생성물을 분리하였다. 239mg(1.03 mmole, 80% 수득률). 168°C/3mmHg에서 승화하여 융점을 측정하였드니 291~2°C이였다. (phenanthriodne의 lit, mp 293°C), 질량스펙트라에서 m/e 195(M^+, 100%)인 것으로 보아 생성물이 phenanthridone이였다.

2,2′-dichlorobenzanilide, **1c**의 광반응. 광반응은 위와 같으며 생성물의 스펙트라는 다음과 같다. mp. 224°C, 75% 수득률, nmr; δ, 7.1~8.7(m, Ar), 9.1(br, 1H, NH); mass spectra, m/e, 229(M^+, ^{35}Cl) 231($M^{+37}Cl$), 생성물은 8-chlorophenanthridone이였다.

3.3. 양자수득률의 측정. 단색광장치(Bausch and Lomb)에 수은등 (100W, Hanovia, SH type)을 꽂아 254±10nm 광을 선별하여 Ferric Oxalate 용액으로 12inch 거리에서 광의 세기를 결정하였다. $I=1.76\times10^{-9}$ Ein/sec, 따로이기질(예컨데, 2-chlorobenzanilide)을 몇가지 용매(예컨데, 시클로헥산)에 녹여 2.0×10^{-4}M이 되게 하였다. 이용액 3.5m*l*을 UV-용기에 넣고 Ar 기체로 산소를 제거하고 흡수도를 그렸다. 이때 빛이 100% 흡수되는 것을 확인하였다. 이 용액을 위의 장치에 놓고 20분간 조사하였다. 광고리화로 생성된 phenanthridone의 λmax=337nm 이며 $\varepsilon_{337}=3.7\times10^3 l$/mole.cm이므로 이 파장에서 흡광도를 측정하였드니 $\Delta A=0.239$였다. 따라서 $\phi_{15}=0.098$ (*Table* 1)

3.4 광반응에 대한 산소의 영향. 양자수득률을 구하는 경우와 같이 행하였으며 광원만 Corning filter *o*-53-1을 쓰는 경우와 corning filter *o*-53-1과 I_2/KI(0.108g/0.17g+H_2O 100cc 1cm 폭) 용액 filter을 함께 쓰는 경우가 있었다. 비반응속도도 위와 같은 방법으로 측정하였다.

(*Table*, 3~5) 나프탈렌의 퀜칭시험도 위와 같이 행하였으며 단지 나프탈렌양을 각각 0, 0.1mg, 0.5mg, 1mg, 5mg 씩을 2-chlorobenzanilide 시클로헥산용액 3.5m*l*에 넣어 양자수득률을 구하였는데, 그결과는 다음과 같다. 나프탈렌의 농도는 각각 0, 2.2×10^{-4}, 1.1×10^{-3}M, 2.2×10^{-3}M, 1.1×10^{-2}M 이였으며, 또 양자수득률은 각각 0.098, 0.090, 0.045, 0.026 및 0.006이였다. 이것을 *Fig*. 1에 나타내었다.

본 연구는 1983, 1984년도 한국과학재단 연구비도움으로 이루어졌는바, 한국과학재단 당국에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. G.N. Lewis, T.T. Magel, and D. Lipkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 2973 (1940).
2. R.E. Buckres, *ibid.*, **77**, 1040 (1955).
3. F.B. Mallory, C.S. Wood, J.T. Gordon, L.C. Lindquist, and M.L. Saritz, *ibid.*, **84**, 4361 (1962). See also, F.B. Mallory, C.S. Wood, and J.T. Gordon, *ibid.*, **86**, 3094 (1964).
4. C.E. Loader, M.U. Sargent, and C.T. Timmon, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 127 (1965), See also, G.E. Lewis, Tetrahedran Lett., 12 (1960).
5. M.P. Cava and R.H. Schlesinger, Tetrahedron Lett. 2109 (1964).
6. R.E. Doolitle and C.K. Bradsher, *J. Org. Chem.*, **31**, 2616 (1966).
7. W. Carruthers and H.N.M. Stewart, Tetrahedron Lett., 301 (1965).
8. B.S. Thyagarajan, N. Kharasch, H.B. Lewis, and W. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 614 (1967).
9. M.P. Cava, M.J. Mitchell, S.C. Havlicek, A. Lindert, and R.J. Spangler, *J. Org. Chem.*, **35**, 175 (1970).
10. J. Grimshaw and A.P. De Silva, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 302 (1980).
11. Org. Syn. Coll. Vol. I, 82 (1941).
12. Beilstein, *"Org. Chemic"*
13. *ibid.*, **12**, 600 (1942).
14. "Org Syn" Coll. Vol. III., 262 (1955).
15. Beilstein, *"Org, Chemic"* **12**, 267 (1942).
16. *ibid.*, **12**, 501 (1942).
17. *ibid.*, **13**, 373 (1942).
18. Y.-T. Park, H.-C. Yun, S.-R. Do, and Y.-D. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **29**, 441 (1985).