DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 30, No. 3, 1986
Printed in the Republic of Korea

3-Chloro-1, 2-benzisothiazole-1, 1-dioxide (pseudosaccharin chloride)의 가용매 분해반응

具仁善† · 金貞子 · 尹容眞* · 李金春**
경상대학교 사범대학 과학교육과
*경상대학교 이과대학 화학과
**인하대학교 이과대학 화학과
(1985. 12. 9 접수)

Solvolysis of 3-Chloro-1, 2-benzisothiazole-1, 1-dioxide (pseudosaccharin chloride)

In-Sun Koo†, Jeong-Ja Kim, Yong-Jin Yoon*, and Ikchoon Lee**
Department of Science Education, Gyeongsang National University, Chinju 620, Korea
**Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Chinju 620, Korean*
***Department of Chemistry Inha University, Incheon 160, Korea*
(Received December 9, 1985)

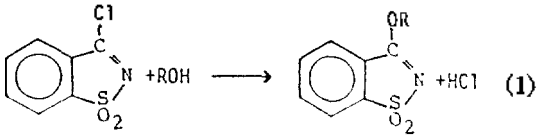
요 약. MeOH-H_2O, EtOH-H_2O, MeOH-MeCN 및 MeOH-$(Me)_2CO$ 혼합용매계에서 Pseudo-Saccharinechloride의 가용매분해반응에 대한 유사일차 반응속도상수를 여러 온도에서 구하였다. Kivinen식의 n값과 Grunwald-Winstein식의 m값을 구하고 분광용매화 관계식의 파라메타들을 결정하였다. 이들 용매효과 파라메타와 활성화 파라메타들을 종합하여 볼때 Pseudosaccharin Chloride의 가용매 분해반응은 S_N2 반응으로 진행됨을 알았다.

ABSTRACT. The pseudo-first order rate constants have been obtained for the solvolysis of pseudo-saccharine chloride in MeOH-H_2O, EtOH-H_2O, MeOH-MeCN and MeOH-$(Me)_2CO$ solvents mixtures at various temperatures. Values of n and m in the Kivinen and Grunwald-Winstein plots, respectively, have been determined and the Taft's solvatochromic parameters were obtained; based on these solvent effect parameters as well as on the activation parameters it was concluded that reaction proceeds via an S_N2 mechanism.

I. 서 론

Saccharin이 1879년 Remsen과 Fahlberg[1] 등에 의해 합성된 후 그 유도체는 농약이나 의약, 감미료 등으로 광범위하게 이용되고 있다. 본 연구에서는 Saccharin 유도체인 3-chloro-1, 2-benzisothiazole-1, 1-dioxide(=Pseudosaccharin Chloride)의 가용매 분해반응(1)의 속도상수를 MeOH-MeCN, MeOH-$(Me)_2CO$, MeOH-H_2O와 EtOH-H_2O 혼합용매계에서 15°C, 25°C 및 35°C에서 구하였다.

이 속도상수값을 이용하여 전이상태 파라메타



(1)

R=H, CH_3 or C_2H_5

인 $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$와 Grunwald-Winstein의 m 값, Kivinen의 n 값[2]을 구하고 Taft의 분광용매화 관계식[3]을 적용하여 반응에 미치는 용매화 효과를 알아보고 반응메카니즘을 규명하고자 하였다.

II. 실 험

(a) 시 약

(1) 용매인 MeOH와 $(Me)_2CO$는 Merck 특급시약을 MeCN은 J.T. Baker 스페트럼용급을 그대로 사용하였고 증류수는 4차 증류하여 사용하였다. 기질인 3-chloro-1, 2-benzisothiazole-1, 1-dioxide(=Pseudosaccharin chloride)는 합성하여 사용하였다.

(2) 3-chloro-1, 2-benzisothiazole-1, 1-dioxide (Pseudosaccharin chloride)의 합성.

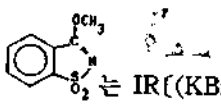
0.2mole의 Saccharin의 Na염과 0.3mole의 염산을 25°C에서 반응시켜 Saccharin 결정을 얻어 아세톤과 물을 3 : 7 용액에서 재결정하였다. 이때 수율은 96%였고 m.p는 226~229°C(lit. m.p; 228.8~229.7°C)[1]였고 IR과 H-NMR로 확인하였다. 0.1mole Saccharin과 0.11mole PCl_5를 염화벤젠속에서 176~178°C에서 반응시켜 찬물에서 Pseudosaccharin 결정을 침전시킨 다음 벤젠용액에서 재결정하였다. 이때 수율은 80%이고 m.p는 141~143°C (lit. m.p; 144~145°C)[4]였고, 확인은 IR 및 H-NMR로 하였다.

[IR (nujol) 1680cm^{-1}(aromatic C=C), 1320 cm^{-1}, 1161cm^{-1}(SO_2), 740cm^{-1}(C—Cl); H—NMR($CDCl_3$) δ8.0ppm(S, 4H)]

(b) 반응속도 측정

반응속도 측정은 숫자식 전기전도도계(일본 TOA제 Mocel CA-15A 형)을 사용하였고, 가용매 분해반응은 유사일차 반응으로 진행시켰으며 반응속도상수는 Guggenheim식[5]에 의해 구하였다.

(c) 생성물 분석

반응 (1)에서 생성되는  는 IR[(KBr) 3100cm^{-1}(aro. CH), 2995(ali. CH), 1330, 1170

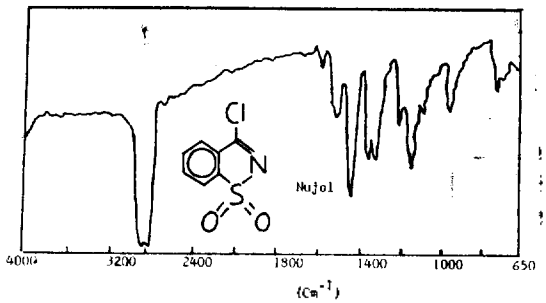


Fig. 1. IR spectrum of 3-chloro-1, 2-benzisothiazole-1, 1-dioxide.

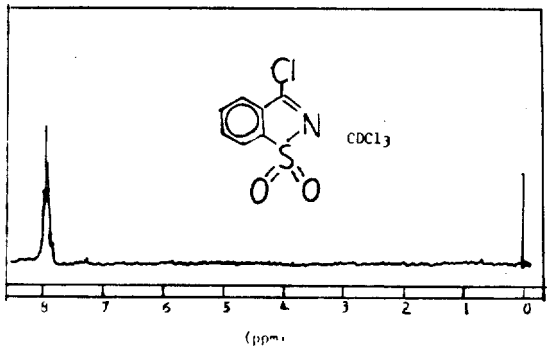


Fig. 2. ^{1}H-NMR spectrum of 3-chloro-1, 2-benzisothiazole-1, 1-dioxide.

(SO_2), 1180(C—O—C)]로 확인하고 녹는점도 185~187°C로서 문헌값(lit. 186°C)[6]과 일치되고 있고 특히 HCl의 존재는 $AgNO_3$ 시험에서 백색의 AgCl의 침전으로 확인할 수 있었다.

III. 결과 및 고찰

(1) 용매효과

Table 1, 2, 3에 MeOH-MeCN과 MeOH-$(Me)_2CO$ 혼합용매계와 MeOH-H_2O, EtOH-H_2O 혼합용매계에서 여러 반응온도에서 유사일차 반응속도상수값을 요약하였다. MeOH-MeCN과 MeOH-$(Me)_2CO$ 혼합용매계에서의 반응속도상수값은 MeOH 함량이 증가할수록 커짐을 볼 수 있다. 또 MeOH-H_2O, EtOH-H_2O 혼합용매계에서는 물 함량이 증가할수록 반응속도상수 값이 증가함을 알 수 있다.

MeOH-H_2O, EtOH-H_2O 혼합용매계에서 Grunwald-winstein식[7] (2)의 도시 (*Fig.* 3)로 부터

Table 1. Rate constants(k_1) and Activation parameters for the methanolysis of PSC in MeOH-MeCN mixtures at 15°C, , 25°C and 35°C. ($k_1\times10^3$sec^{-1})

MeOH v/v%	15°C	25°C	35°C	ΔH^* (Kcal/mole)	$-\Delta S^*$ (eu)
100	5.20	10.6	20.3	11.7	28
90	4.35	8.79	16.1	11.2	30
80	3.14	6.25	12.4	11.8	29
70	2.23	4.46	8.52	11.5	31
50	1.04	2.17	3.78	11.1	33
30	0.408	0.798	1.42	10.9	36

Table 2. Rate constants(k_1) and activation parameters for the Methanolysis of PSC in MeOH-$(Me)_2CO$ mixtures at 15°C, 25°C and 35°C. ($k_1\times10^3$sec^{-1})

MeOH v/v%	15°C	25°C	35°C	ΔH^* (Kcal/mole)	$-\Delta S^*$ (eu)
90	4.80	8.69	16.1	11.8	28
80	3.07	6.17	12.4	11.9	29
70	2.09	4.30	8.52	12.0	29
50	0.904	1.80	3.78	12.3	30
30	0.312	0.593	1.42	12.9	30

Table 3. Rate Constants(k_1) for the Solvolysis of PSC in MeOH+H_2O and EtOH+H_2O mixtures at 25°C. ($k_1\times10^3$sec^{-1})

MeOH or EtOH v/v %	MeOH+H_2O	EtOH+H_2O
90	22.4	12.7
80	35.8	13.7
70	39.3	14.7
60	47.2	15.3

얻은 m 값을 보면 0.27, 0.24인 것으로 보아 본 연구에서의 반응메카니즘은 일분자반응이 아니고 2분자(S_N2)이며 이탈기의 결합과괴가 크지 않은 것으로 짐작할 수 있다.

$$\log(k/k_0)=mY \qquad (2)$$

또 Kivinen 관계식[2] (3)을 MeOH-H_2O, EtOH-H_2O 혼합용매계에 적용해 보면

$$\log k_{obs.}=\log k'+n\log[H_2O] \qquad (3)$$

n 값이 각각 0.46, 0.13이었으며 이 값들 역시

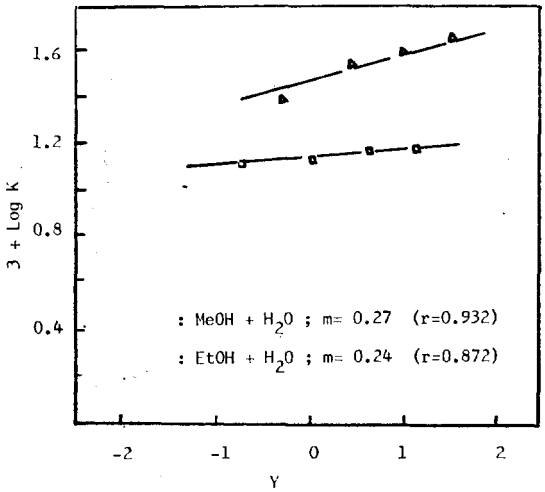


Fig. 3. Winstsin plot for the solvolysis of PSC in MeOH+H_2O and EtOH+H_2O mixed solvents at 25C.

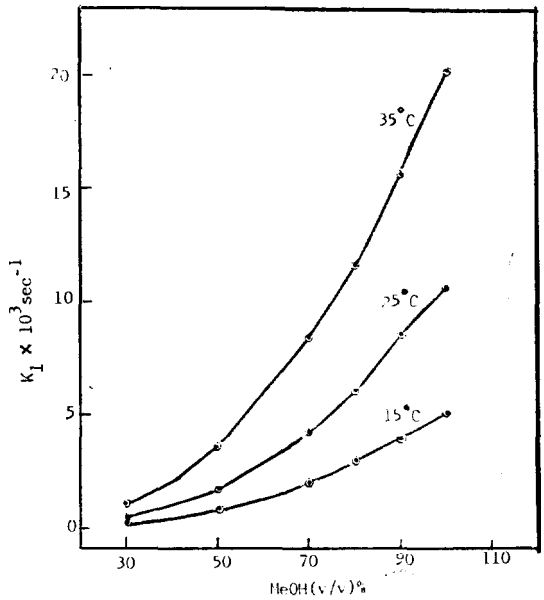


Fig. 4. Fist order reaction rate constants vs. volume % of MeOH-MeCN mixtures at 15°C, 25°C & 35°C.

반응이 S_N2 메카니즘으로 진행되고 있음을 보여준다.

Fig. 4와 *Fig.* 5를 보면 k_1 대 MeOH(v/v)%의 도시가 MeOH-MeCN계와 MeOH-$(Me)_2CO$계가 동일한 양상의 곡선을 보인다. 이런 현상은 기질이 벤젠술포닐계와[8] 벤조일계의[9] 경우와 대조적인 것으로서 메탄올 함량의 증가에 따라

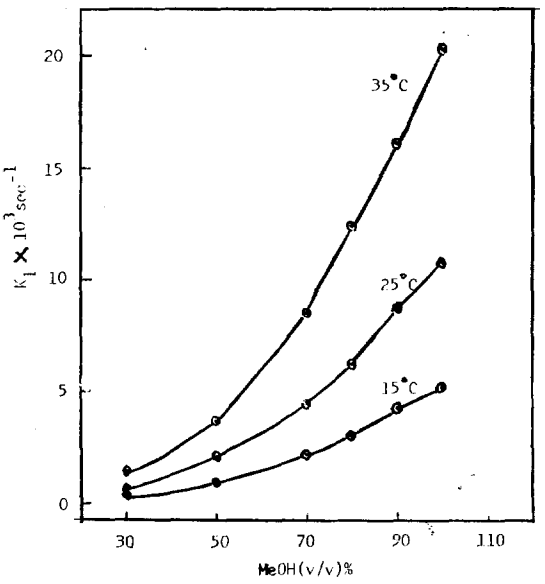


Fig. 5. Fist order reaction rate constants vs volume % of MeOH-$(Me)_2CO$ mixtures at 15°C, 25°C & 35 °C.

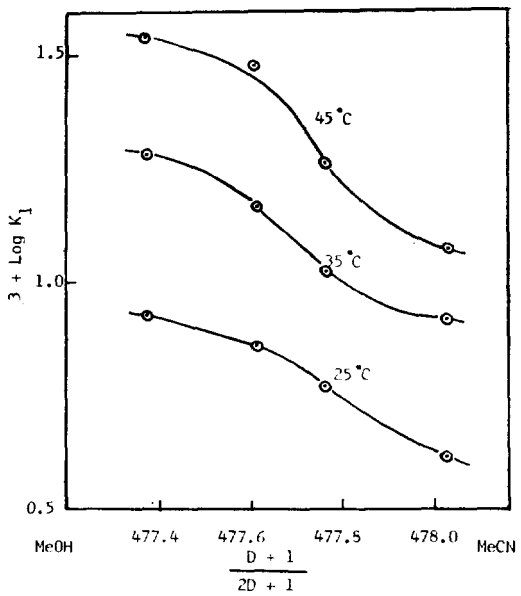


Fig. 6. Dependence of Log k_1 on the dielectric constant of the solvent in alcoholysis of PSC in MeOH-MeCN mixtures at 25°C, 35°C & 45°C.

k값이 비교적 급격하게 증가하는 것은 이 반응의 전이상태에서 이탈기에 미치는 용매의 수소결합 효과가 꽤 크게 작용하고 있는 것으로 볼 수 있다.

Table 1, 2에 MeOH-MeCN과 MeOH-$(Me)_2$CO 혼합용매계의 활성화 파라메타를 요약하였다. 이 표를 보면 작은 $\Delta H^{\neq}$ 값과 큰 음의 $\Delta S^{\neq}$ 값을 가짐을 볼 수 있고 반응은 전이상태에서 결합형성이 비교적 크고 결합파괴가 작은 반응임을 시사해주고 있다.

(3) 분광용매화 관계식

MeOH-MeCN 혼합용액은 등유전상수계(MeOH; D=32.63, MeCN; D=36.02)를 이루므로 용매의 극성에 의한 상호작용을 제외시킨 나머지 효과를 밝힐 수 있는 용매계이다[10]. MeOH-MeCN 용매계에 Kirkwood 관계식[11]의 확장식인 Laidler-Eyring식[12]을 적용하면 직선관계가 나타나지 않고 *Fig.* 6과 같은 곡선관계를 보인다. 이는 MeOH-MeCN 혼합용매계에서의 가용매분해 반응이 단순한 극성효과가 아닌 특수용매효과를 가짐을 시사한다.

Lee 등은 MeOH-MeCN 혼합용매계의 α값(Hydrogen Bond Donor Acidity)와 π^*(Polarity-Polarizability)값을 분광학적 방법으로 구하여 보고하였다[13]. 본 연구에서 반응속도를 지배하는 인자가 어느것인가를 알아보기 위해서 *Fig.* 7과 같이 α, π^* 및 $\alpha+\pi^*$대 log k를 도시하여 보았다. 이 그림을 보면 log k가 α나 π^*와는 직선관계가 없고 $\pi^*+\alpha$와는 좋은 직선관계가 있음을 알 수 있다. 즉 π^*와 α가 동등하게 전이상태 구조에 영향을 주는 것으로 나타났으며 단순한 극성효과 뿐이 아니고 이탈기에 미치는 용매의 수소결합 효과(α효과)도 상당한 중요성을 가짐을 나타내는 것이다. 이 두 효과의 상대적인 기여를 알아보기 위해서 Taft 등이 제안한 분광용매화 관계식을 적용해 보면 regression analysis[14]의 결과 다음과 같은 관계식을 얻었다.

$$\log k = 6.54\pi^* + 4.00\alpha - 9.86 \qquad (5)$$
$$(r=0.998,\ t=14.8)$$

식 (5)에서 좋은 직선성($r=0.998$)과 t-Test 값이 highly significant($t=14.8$)한 것으로 보아 본 연구에서의 실험자료들은 믿을만한 것임을 알 수 있다. 식 (5)에서 S값(π^*의 계수)이 6.54로서

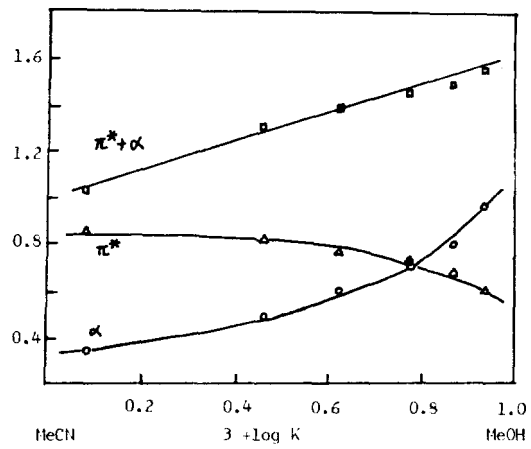
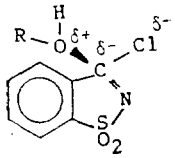


Fig. 7. Dependence of log k_1 on the π^*, α and $\pi^*+\alpha$ values of the MeOH-MeCN mixed solvents for the methanolysis of PSC in MeOH-MeCN mixtures at 25°C. *Solvatochromic Relationship. Log K=6.54π^*+4.00α −9.86. a/s=0.61; r=0.998; t=14.8.

a 값(α의 계수) 4.00보다 큰 것으로 보아 전이상태에서 α보다는 π^*효과가 크기는 하지만 상대적인 크기 a/s 값이 0.61이라는 비교적 큰 값을 가져 이탈기의 이탈을 돕는 용매의 수소결합 효과의 중요성을 다시 한번 보여주고 있다. 그러므로 MeOH-MeCN 혼합용매계와 MeOH-$(Me)_2CO$ 혼합용매계에서 MeOH 함량이 증가하면 전이



The structure of Transition State (I)

상태(I)은 결합형성으로 이루어진 polar한 구조가 π^*효과로 안정화되고 양성자성 용매에 의한 수소결합으로 이탈기의 이탈이 촉진되어 반응속도가 증가될 것으로 생각된다. 그러므로 pseudosaccharin chloride의 가용매분해반응 메카니즘은 2분자 반응으로서 결합형성이 결합파괴보다 앞선 S_N2형의 concerted 반응메카니즘으로 진행된다고 결론지을 수 있다.

인 용 문 헌

1. I. Remsen and C. Fahlberg, *Am. Chem.*, **1**, 426(1871).
2. A. Kivinen, *Acta. Chem. Scand*, **19**, 845 (1965).
3. M. J. Kamlet, J. L. Abboud and R. W. Taft, "Progress in Physical Organic Chemistry", Vol 13 ed., R. W. Taft. John Wiley & Sons, N. Y. (1981), p. 485.
4. Y. J. Yoon, Ph. D. Thesis, Sung Kyun Kwan University (1882).
5. E. A. Guggenheim, *Phill. Mg.*, **2**, 538 (1926).
6. H. Hettler, *Tetrahedron Letters*, **15**, 1793(1968).
7. A. H. Fainberg and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2770 (1955).
8. I. Lee and I-S. Koo, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 7 (1981).
9. D. H. Kang and I-S. Koo, J. Gyeongsang Nat. Univ. **23**, 85 (1984).
10. M. A. Ccplan and R. M. Fuoss, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1181 (1964).
11. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **2**, 351(1934).
12. J. K. Laidler and H. Eyring, *Ann. N. Y. Acad.* Soc., **39**, 303 (1940).
13. I. Lee, S. M. La, B. S. Lee and S. C. Sohn, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 210 (198).
14. M. J. Moroney, "Facts from Figures", W. Clowes & Sons, London & Beccles (1958).