

## Benzyl Arenesulfonate 의 離脫基의 置換基效果에 關한 研究(第 1 報)

呂壽東

慶北大學校 師範大學 化學科

(1974. 8. 26 接受)

## Substituent Effects on the Leaving Groups in Benzyl Arenesulfonates

Soo Dong Yoh

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

(Received Aug. 26, 1974)

**要 約.** Benzyl arenesulfonate 와 피리딘과의 아세톤 용매중에서의 反應速度를 测定하였다. Benzyl arenesulfonate 의 離脫基의 치환기효과는 *p*-MeO 基 및 *p*-NO<sub>2</sub> 基를 除外하고는 Hammett 式에 잘 적용되었으며, 전자끄는기는 반응속도를 증가시켰다. 離脫基의 치환기효과는 벤질炭素에 아민이 親核의 으로 공격하여 전이상태에서 치환기의 電子끄는 능력이 C—N結合의 形成과 C—O結合의 조개짐에 변화를 주고 있다는 사실로서도 설명이 되어진다. 치환기효과는 benzyl *p*-bromobenzenesulfonate 가 benzyl *p*-nitrobenzenesulfonate 보다 N—C結合이 tight 한 전이상태의 구조를 가지고 있음을 말해주며 이는結合의 형성과 조개짐에 있어 Thornton 의 *S*<sub>N</sub>2 전이상태 구조의 예상과도 잘 符合된다.

**Abstract.** Determination has been made of the kinetics of the reaction of benzyl arenesulfonates with pyridine in acetone. The substituent effects of the leaving groups in benzyl arenesulfonates are correlated by Hammett equations, with the exception of *p*-MeO and *p*-NO<sub>2</sub> groups, where the electron-attracting substituents in the benzyl arenesulfonate increase the rate. The substituent effects of the leaving groups are as expected due to the nucleophilic attack of amine on the benzyl carbon atom. This can be understood in terms of changes in bond formation (C—N) and bond breaking (C—O) in the transition state with charges in electron-attracting ability of the substituents. The predicted substituent effects may indicate a small increase in bond formation and thus a tighter transition state, in benzyl *p*-bromobenzene sulfonate than in benzyl *p*-nitrobenzenesulfonate. Predicting made by Thornton concerning the substituent effects on *S*<sub>N</sub>2 transition state structures agrees with the changes in bond formation and bond breaking.

### 서 론

Alkyl arenesulfonate 類의 加에탄을분해나 加水分解에 依해서 置換基效果를 考察한 例는 이미 報告된 바 있으나<sup>1</sup> benzyl arenesulfonate 에 對한

연구는 별로 보고된 바 없다. 著者は benzyl arenesulfonate 와 아민과의 Menschutkin 型 反應에서 sulfonate 의 離脫基, 親核試藥인 아민, 그리고 벤질基質의 치환기효과를 각각 檢討하여 그에 따른 反應機構를 究明하고자 한다. 優先 첫 단계로서

benzyl arenesulfonate의 離脫基의 置換基效果를 檢討하기 為하여 Menschutkin 反應의 가장 代表的인 피리딘을 親核試藥으로 한 四級化 反應을 行하였다. 그結果 얻어진 熱力學的 데이터로부터 치환기효과를 考察하였다.

## 實驗

### 試藥 및 機器

本實驗에서 사용한 모든 시약은 Wako 製의 一級試藥이며 溶媒로 使用한 아세톤은 市販品에 KMnO<sub>4</sub>를 넣어서 1日間 환류한 후 蒸溜했으며 無水 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 加하여 三日間 室溫에서 放置한 후 50 cm의 widmer 증류塔을 써서 分別증류하여 中溜를 使用하였다<sup>2a</sup>. 피리딘은 NaOH로 건조한 후 分別증류하여 갈색의 ampoule에 보관하여 使用했으며, 아세토니트릴은 증류후 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 使用하여 脫水後 다시 증류하여 사용하였다<sup>3</sup>. 實驗에 使用된 IR은 Hitachi EPI-2G Infrared Grating Spectrophotometer, NMR은 Varian A-60 Spectrometer, G.C는 Yanakimoto Gas Chromatography GCG-55型이며, 電氣傳導度는 Yanakimoto MY-7, Electric Conductivity Outfit로서 측정하였다.

### 試料의 合成

本研究의 合成 過程은 Fig. 1과 같다.

### Silver Benzenesulfonate.

건조한 아세토니트릴 300 ml에 용해한 溶液에 브롬화벤질 3.71 g (0.0217 M)을 넣어 50 °C로 5時間지으면서 反應시켰다. 침전한 AgBr를 여과하고 減壓下에서 溶媒를 蒸溜除去하고, 無水에테르로서 抽出後 에테르를 중발시키면 粗結晶이 얻어진다. 無水에테르로부터 再結晶하여 烏점 58 °C의 無色結晶을 얻는다. 其他 다른 benzyl arenesulfonate도 上記方法으로 合成無水에테르로 2~3回 再結晶하여 IR 및 NMR spectra(Fig. 2)를 얻었으며 元素分析結果를 Table 2에 나타내었다. 또 Fig. 2의 NMR 스펙트럼(內部標準 TMS, 용매 CDCl<sub>3</sub>)에서 benzyl p-chlorobenzenesulfonate의 Cl이 붙은 폐닐環의 Cl로부터 오르토位置의 水素는 7.6 ppm에서 二重狀態, SO<sub>3</sub>의 오르토position의 水素의 化學的移動은 7.9 ppm 부근에서 二重狀態, 7.2 ppm에서 벤질環의 單一狀態가 보인다. 그리고 -CH<sub>2</sub>-의 水素는 약 5.20 ppm에서 역시 單一狀態로 나타났다(benzyl tosylate 5.0~5.1 ppm)<sup>5</sup>.

**Benzylpyridinium Benzenesulfonate.** 건조한 아세톤 40 ml에 benzyl benzenesulfonate 3.22 g (0.0129 M)을 溶解시켜 無水피리딘 1.05 g (0.0132 M)을 넣고, 약 4時間 환류시킨 후 6時間 室溫으로 放置시킨다음, 析出한 無色結晶을 여과하여 20 ml의 무수에테르로서 셧어 건조후 i-prOH로서 3回 再結晶하였다. 收得率 3.6 g (89 %), m.p 130~1 °C, IR 스펙트럼은 Fig. 3에서와 같이 1200 cm<sup>-1</sup>, 1145 cm<sup>-1</sup>, 1070 cm<sup>-1</sup>, 1045 cm<sup>-1</sup>에서 S→O의 신축진동에 의한 강한 흡수가, 또 770~730, 710~690 cm<sup>-1</sup>等에서 一置換

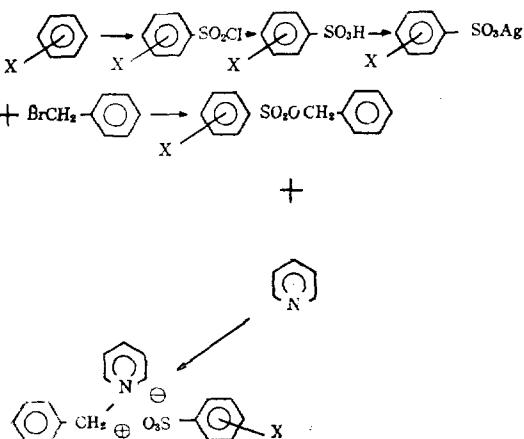


Fig. 1. Over-all scheme of the experiment.

Table 1. Analytical data and yields of silver arenesulfonates.  
Analysis(Calcd.)

Substituent	C	H	S	N	Yield(%) <sup>a</sup>
p-MeO	28.67 (28.40)	2.29 (2.39)	11.10 (10.86)		70
p-CH <sub>3</sub>	30.11 (30.13)	2.44 (2.53)	11.30 (11.48)		90
H	27.20 (27.19)	1.82 (1.90)	11.90 (12.09)		80 <sup>b</sup>
p-Br	21.04 (20.95)	1.09 (1.17)	9.62 (9.32)		81
p-Cl	24.03 (24.06)	1.39 (1.35)	10.60 (10.71)		82
m-NO <sub>2</sub>	23.44 (23.25)	1.23 (1.30)	10.20 (10.34)	4.56 (4.52)	80
p-NO <sub>2</sub>	23.49 (23.25)	1.23 (1.30)	10.19 (10.34)	4.48 (4.52)	85

<sup>a</sup> After washing with 99% EtOH; <sup>b</sup> After recrystallization.

Table 2. Physical constants and analytical data of benzyl arenesulfonates.  
Analysis(Calcd.).

Substituent	m.p(lit.)	C	H	S	N
H	58(59) <sup>a</sup>	62.91 (62.88)	4.88 (4.87)	12.81 (12.91)	
p-MeO	75	60.48 (60.42)	4.96 (5.07)	11.55 (11.52)	
p-CH <sub>3</sub>	58(58.5~58.9) <sup>b</sup>	64.28 (64.10)	5.41 (5.38)	11.86 (12.22)	
p-Br	66~8	47.65 (47.72)	3.29 (3.39)	9.63 (9.80)	
p-Cl	56~7	55.10 (55.22)	3.82 (3.92)	11.50 (11.34)	
m-NO <sub>2</sub>	68(decomp.)	53.48 (53.24)	3.68 (3.78)	11.06 (10.93)	4.78 (4.78)
p-NO <sub>2</sub>	75(decomp.) <sup>c</sup>	53.18 (53.24)	3.79 (3.78)	10.99 (10.93)	4.65 (4.78)

<sup>a</sup> Beilstein, Ell II p. 21; Die Literature von 1920~1929, Umfassend.

<sup>b</sup> J. K. Kochi and G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3443(1953).

<sup>c</sup> A. Streitwieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3690(1965).

페닐環의 吸收가 보인다. 한편 Fig. 4의 NMR 스펙트럼(内部標準 TMS, 용매 DMSO)에서 benzyl pyridinium benzenesulfonate는 피리딘의  $\alpha$ 位置의 水素가 9.2 ppm에서 나타났으며,  $\gamma$  proton이 8.6 ppm에서, 그리고  $\beta$  수소가 8.2 ppm에서 多重狀態로 보인다. 또한 2個의 페닐環의 水素가 7.5 ppm에서 多重狀態로, 벤질라디칼의  $-CH_2-$ 의 水素가 5.9 ppm에서 單一狀態로 나타나 이 化合物의 全體水素 비율은 피리

딘의  $\alpha$  水素로부터의 順序로 1:0.5:1:5.3:1이다. 그리고 2.8 ppm 부근에서 溶媒로 使用한 DMSO의 化學的移動이 보인다.

#### 反應速度의 測定

反應速度는 鹽의 生成에 따라 增加되는 傳導度의 變化로서 측정했으며<sup>6</sup> 典型的인 例는 50 mL의 부피플라스크에  $2.5 \times 10^{-4} M$ 의 에스테르를 아세톤에 녹이고 꼭같은 다른 부피플라스크에는  $5.0 \times 10^{-3} M$ 의 피리딘을 녹인 용액을 약 150 mL

Table 3. Physical constants, yields and analytical data of benzylpyridinium arenesulfonate.  
Analysis(Calcd.).

Substituent	m.p.(°C)	C	H	N	S	Yield(%)*
H	130~1	66.07 (66.03)	5.22 (5.23)	4.07 (4.28)	9.75 (9.79)	89.4
p-Br	144	53.28 (53.21)	3.70 (3.97)	3.33 (3.45)	8.06 (7.89)	85
p-Cl	130~130.5	59.78 (59.75)	4.24 (4.64)	3.75 (3.87)	8.97 (8.86)	80
p-CH <sub>3</sub>	120~121	66.81 (66.84)	5.57 (5.61)	3.98 (4.10)	9.50 (9.39)	94
p-MeO	114~115	63.64 (63.85)	5.21 (5.36)	3.72 (3.92)	9.10 (8.97)	87
p-NO <sub>2</sub>	126~127	57.83 (58.06)	4.23 (4.33)	7.46 (7.52)	8.70 (8.61)	48**

\* Before recrystallization; \*\* After recrystallization.

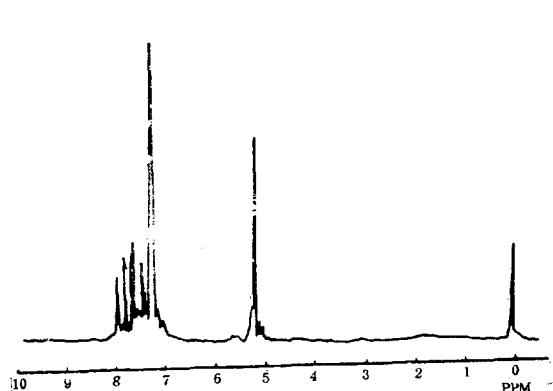


Fig. 2. NMR spectrum of benzyl p-chlorobenzenesulfonate.

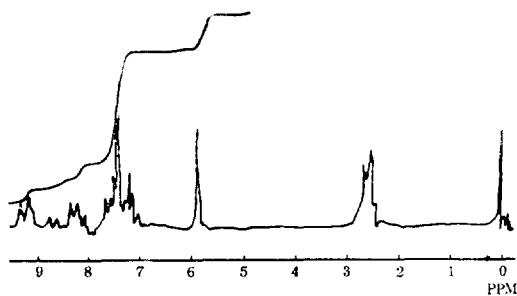


Fig. 4. NMR spectrum of benzylpyridinium benzenesulfonate.

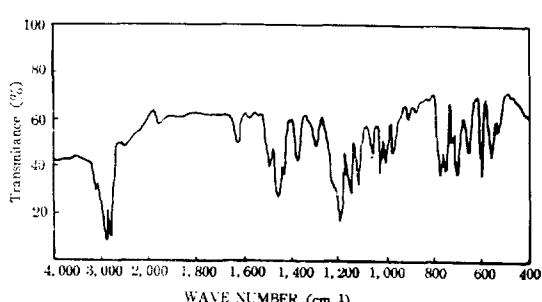


Fig. 3. IR spectrum of benzylpyridinium benzenesulfonate.

들이의 별도로 製作한 白金電極의 容器에 같이 섞어 유사一次반응 조건에서  $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 恒溫槽內에서 반응시켰다. 一次速度定數는半減期의 2~3倍의 傳導度를 측정하여 (Fig. 5)

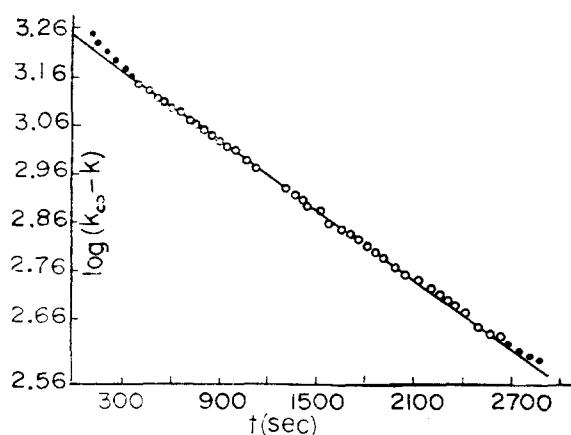


Fig. 5. The kinetic plot for the reaction of benzyl p-nitrobenzenesulfonate with pyridine in acetone at  $25^{\circ}\text{C}$ .

최소자승법을 써서 계산하였으며 피리딘의 농도

로서 나누어 다시 2次速度定數를 换算하였다. 檢量線은 別途로 合成한 鹽을 無限大 反應時間 후의 용액조건과 꼭 같이 하여 농도를 黙혀가면서 전도도의 曲線을 얻었다(Fig. 6).

### 結果 및 考察

Benzyl arenesulfonate 와 피리딘을 아세톤 용매 중에서 0~35°C 범위의 온도에서 측정한 반응

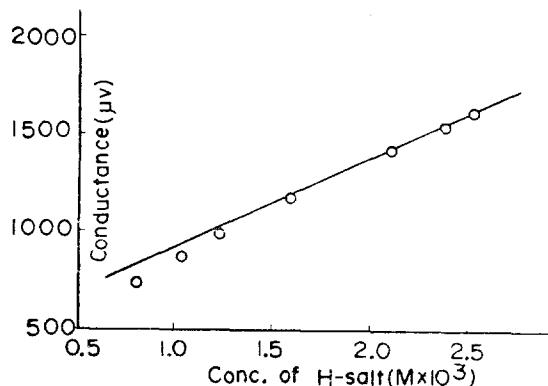


Fig. 6. Calibration graph of concentration vs. conductance for benzylpyridinium benzene-sulfonate in acetone at 35°C.

속도정수와 活性화 파라미터를 Table 4에 나타내었다.  $\Delta H^\ddagger$ 는 10.2~13.3 kcal/mol이며  $\Delta S^\ddagger$ 는 -39.5~-22.8 e.u.로서 엔트로피의 많은 減少는  $S_N2$  반응의 한側面을 나타내는 것 같다<sup>7</sup>. 本研究에서  $\Delta H^\ddagger$ 의 값이 적고  $\Delta S^\ddagger$ 의 減量이 크다는 사실은 二重極子—二重極子인 반응의 경우, 출발物에 電荷가 없던것이 전이상태에서 正負의 電荷가 발생하여 溶媒와 電荷가 상호작용하고 그 결과는  $\Delta H^\ddagger$ 의 減少를 일으키고 또 용매의 自由度가 減少해서  $\Delta S^\ddagger$ 의 減量이 크다고 생각된다. 本研究에서 얻어진  $\Delta H^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$ 를 相互 圖示하면 Fig.

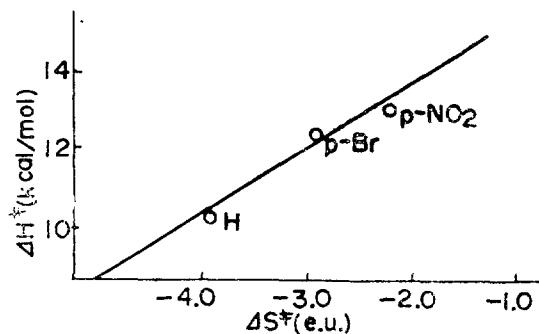


Fig. 7. The isokinetic relationship for the reaction of benzyl arenesulfonates with pyridine in acetone.

Table 4. Substituent effects of leaving groups(benzyl X-benzenesulfonate & pyridine in acetone).

X	T(°C)	$k_2 \times 10^4$ (l/mol. sec.)	$\log k/k_0(35^\circ\text{C})$	$\Delta H^\ddagger$ (Kcal/M)	$\Delta S^\ddagger$ (e. u.)
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	35	224*	1.416	13.3	-22.8
	25	108			
	15	45.0			
	0	12.7			
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	35	201	1.364		
<i>p</i> -Br	35	29.0	0.524	12.6	-29.3
	25	13.5			
	15	6.50			
<i>p</i> -Cl	35	25.5	0.471		
H	35	8.70	0.000	10.2	-39.5
	25	4.82			
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	35	4.15	-0.321		
<i>p</i> -MeO	35	2.15	-0.609		

\* Extrapolated value from other temperatures.

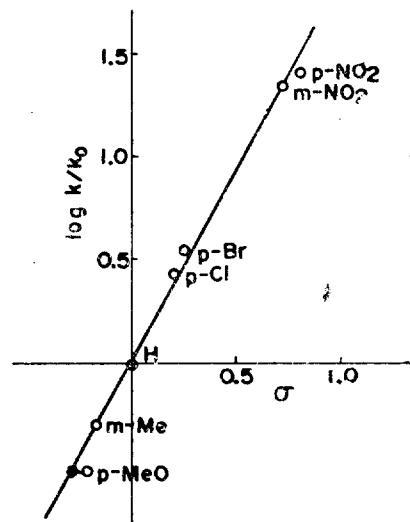


Fig. 8. Hammett plot for the reaction of benzyl arenésulfonates with pyridine in acetone at 35 °C.

7과 같이 3點밖에 없으나 等速關係側이 成立되며 等速溫度는 193 °K( $-80^{\circ}\text{C}$ )로 算出된다. 이 isokinetic plot에서 특징적인 사실은 arenésulfonate部의 치환기효과가 活性화 엔트로피支配라는 것이다. 즉 측정된 반응속도는 電子끄는能力이 強할수록 빨라 그順序는  $p\text{-NO}_2 > p\text{-Br} > \text{H}$ 의順이며, 活性화 엔탈피는  $p\text{-NO}_2$ 體가 제일 크며  $\Delta G^\ddagger$ 와  $\Delta H^\ddagger$ 는 反比例되고 있다. 한편 活性화엔트로피는  $p\text{-NO}_2$ 體가 가장 負로 적으며  $p\text{-NO}_2 > p\text{-Br} > \text{H}$ 의順으로 되어,  $p\text{-NO}_2$ 體가 가장 活性화엔트로피減量에 의한 反應역제효과가 적으며,  $\Delta G^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$ 가 같은 방향이며  $\Delta H^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$ 는 相殺的으로 움직이고 있으나 活性화엔트로피의大小가 反應速度의大小를支配하고 있다. 이러한 예는 類似한 다른반응에서도 찾아볼 수 있다.<sup>8,9</sup> Benzyl arenésulfonate에 대한 반응속도정수의  $\log k/k_0$ 를 Hammett의  $\sigma$ 值와 圖示한結果  $\rho=1.91$ , 相關係數 0.997의 좋은 직선 關係가 얻어졌다 (fig. 8). 本研究의 置換基部의 치환기효과에 關해서 非常히 특징적인 사실은 Hammett의  $\sigma$ 값<sup>10</sup>으로 相關係係가 지어진다는 사실이다. 따라서 이 反應에서는 附加共鳴相互作用의 寄與가 벤조산의 해리의 경우와 같은程度로 포함하고 있음을 알수있다. Fig. 8에서와 같이  $p\text{-MeO}$

體의 點은 Hammett  $\sigma$ 와의 直線으로부터 벗어나고 있다. 이러한 편차에 대한合理的解석은 물이나 에탄올等의 proton性 용매중에서는 MeO—의 酸素原子가 용매와 水素結合型의相互作用을 하는데 對하여 本研究에서와 같은 아세톤에서는 이러한相互作用能이 없어 水中의  $\sigma$ 값 ( $-0.27$ )에 比해 전자를 주는能력이 크게되기 때문이다.  $p\text{-NO}_2$ 인 경우에도 마찬가지 현상에 의해 아세톤 같은 반양성자 용매에서는 전자를 끄는能력이 줄어져 그 값이 적은 쪽으로 편차가 일어났다. 이러한 사실들은 Tsuruta 氏等<sup>11,12</sup> 이미 言及한 용매효과와도 一致하며 또한 그들이 研究한 類似 Menschutkin 반응에 대한 *N,N*-dimethylaniline의 置換基效果와 比較해서, 本研究의 benzyl arenésulfonate와 피리딘의 反應에 대한 전이상태를 推定하면 親核體인 피리딘이 벤질基質을 공격하여 N—C 결합을 形成하고 동시에 sulfonate基가 이탈되어 C—O 결합의 조개짐이 일어나는  $S_N2$  반응이며,  $p\text{-Br}$ 體가  $p\text{-NO}_2$ 體에 比해 C—N結合이 보다 tight 하며 그 순서는 전자를 주는能력의順序와 일치한다. 이는 Thornton 等의  $S_N2$  전이상태 구조의豫想과도 잘 一致한다<sup>12</sup>.

끝으로 本研究의 一部는 文教部의 研究助成費로 이루어졌기에 感謝를 드린다.

## References

- R. E. Robertson, *Can. J. Chem.*, **31**, 589(1953).
- a) J. A. Riddick, "Organic Solvents," P. 722, John Wiley and Sons, Inc. New York. Third Edn., 1970.
- b) Y. Yukawa et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1198(1972).
- J. F. Coetzee, *Pure Appl. Chem.*, **13**, 429(1966).
- W. D. Emmons and A. F. Ferris, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2257(1953).
- A. Streitwieser et al., *ibid.*, **92**, 5141(1970).
- a) S. D. Yoh, D. S. Lee and S. Y. Hong, *J. Korean Chem. Soc.*, **13**, 215(1969); b) S. Y. Hong, S. D. Yoh, *ibid.*, **16**, 284(1972).
- A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetics and

- Mechanism" 2nd Ed., P. 137, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961. 8. M.S. Morgan and L.H. Cretcher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 375(1948).
9. L.P. Hammett and M.K. Pfluger, *ibid.*, **55**, 4069(1933).
10. a) L.P. Hammett, "Physical Organic Chemistry" 2nd Edn., McGraw-Hill 1970; b) D.H. McDaniel and H.C. Brown, *J. Org. Chem.*, **23**, 429(1958).
11. M. Tsuruta et al., *Nippon Kagaku Kaishi*, **6**, 1118(1972).
12. a) E.R. Thornton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2915(1967); b) J.C. Harris and J.L. Kurtz, *ibid.*, **92**, 349(1970).