

Phenyl N-Benzenesulfonylchloroformimidate 誘導體의 加水分解 反應메카니즘과 反應速度論的 研究

成洛道[†] · 權奇星* · 金泰麟**
忠南大學校 農科大學 農化學科
*忠南大學校 理科大學 化學科
**高麗大學校 理科大學 化學科
(1984. 3. 13 접수)

Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of Phenyl N-Benzenesulfonylchloroformimidate Derivatives

Nack-Do Sung[†], Ki-Sung Kwon* and Tae-Rin Kim**

[†]Department of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 300-31, Korea

*Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 300-31, Korea

**Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

(Received March 13, 1984)

요 약. 새로운 4 가지의 phenyl N-benzenesulfonylchloroformimidate 유도체를 합성하고 25°C 와 1 : 4 dioxane-물의 이성분 혼합용매중에서 가수분해 반응속도를 자외선 분광 광도법으로 측정하여 넓은 pH 범위에 적용되는 가수분해 반응속도식을 유도하였다. 치환기 효과($\rho = -0.45$, $\rho = 0.40$), 용매효과($m = 1.3-1.5$, $n = 5.0-5.5$), 반응속도식 및 생성물 분석 등의 결과로부터 가수분해 반응 메카니즘을 제안하였다. 즉, pH 0.0-8.0의 산성과 중성용액에서는 SN_1 , 그리고 pH 10.0 이상의 알칼리성 용액에서는 SN_2 반응으로 가수분해가 시작되어 E_1CB 반응으로 benzenesulfonamide 를 생성하는 일련의 반응으로 가수분해가 진행됨을 알았다.

ABSTRACT. A series of phenyl N-benzenesulfonylchloroformimidate derivatives (*p*-H, *p*-Cl, *p*-CH₃ & *p*-OCH₃) were prepared and the hydrolysis of these compounds were studied kinetically at various pH by UV spectrophotometry in 1:4 dioxane-water at 25°C. Hammett ρ values measured at pH 5.0 ($\rho = -0.45$) and pH 10.0 ($\rho = 0.40$) indicate that the reaction proceeds via an azocarbonium ion intermediate in the acidic medium, whereas, it involves direct attack by hydroxide ion on the azomethine carbon atom occurs under the basic medium. The formation of stabilized azocarbonium ion species at pH 5.0 is also consistent with the large solvent effect ($m = 1.3-1.5$ & $n = 5.0-5.5$). On the basis of these findings, we may concluded that the hydrolysis of phenyl N-benzenesulfonylchloroformimidate derivatives proceeds by SN_1 below pH 8.0, however, above pH 10.0, the hydrolysis proceedsthrough SN_2 and in the range of pH 8.0-10.0, these two reactions occur competitively.

서 론

근래에 이르기까지 탄소-질소 이중결합에 대

한 친핵성 첨가반응, 치환반응 및 이성화반응등 이 광범위하게 연구되고 있으며^{1,2}, 동시에 Schiff 염기의 합성과 이의 반응성에 관한 일련의 연구

들이 많이 다루어지고 있다³.

탄소-질소 이중결합으로 이루어진 azomethine group은 carbonyl 기나 α, β 탄소-탄소 이중결합이 가지는 결합길이와 결합에너지나 쌍극자 능률값의 중간값⁴을 갖기 때문에 수용액 반응에서도 중간적인 반응성을 가지고 있다⁵. Azomethine 결합은 탄소-탄소 이중결합과 같이 약한 π 결합을 가지며 극성 이중결합이므로 일반적으로 비공유 전자를 가진 전자밀도가 큰 질소원자에는 친전자성 반응이 일어나지만 azomethine 탄소원자에 전자끌개가 있으면, 양하전을 띤 탄소원자에 친핵성 치환반응이 일어나게 된다. 그러나 반응조건과 구조가 달라짐에 따라 첨가반응, 고리첨가반응, 치환반응, 이성질화 반응, 자리옮김반응 및 분열반응 등의 반응이 다양하게 일어난다⁶.

또한, azomethine 탄소 원자의 인접위치에 N, S 및 O 등의 헤테로원자가 결합된 formamide, thioformimidate, formimidate 와 같이 azomethine 탄소원자에 전자끌개가 있을 경우에는 친핵성 치환반응과 친전자성 첨가반응이 모두 일어날 수가 있다⁷.

Hegarty 등⁸은 dioxane-수용액에서 imidoyl chloride > chloroformamide > chlorothioformimidate > chloroformimidate 의 순으로 SN_1 반응이 잘 진행됨을 보고하였으며 N-arylimidoyl chloride 의 가수분해 반응⁹은 산성과 염기성에서 각각 SN_1 과 SN_2 반응으로 진행됨을 설명하였고, 반응속도는 C-(N-methylanilino) > C-thiophenoxy > C-phenoxy group 의 순으로 빨라짐을 나타내므로 azomethine 탄소원자에 결합된 헤테로원자가 N > S > O 의 순으로 반응속도가 촉진된다는 것을 알았다.

특히, formimidate 의 azomethine 탄소원자에 phenyl 기가 결합된 aryl N-arylimidate 는 4 원자고리의 전이상태를 거쳐 phenyl 기가 산소원자에서 질소원자 쪽으로 1, 3 이동하는 이른바 Chapman-Mumm 자리옮김 반응이 일어나지만^{7, 10}, azomethine 탄소원자에 2개의 서로 다른 이탈기가 있게 되면 전혀 다른 가수분해반응이 일어나게 된다.

본 연구에서는 phenyl N-benzenesulfonylchloroformimidate 유도체를 합성하여 넓은 pH 범위에서의 가수분해 반응속도를 측정하고 반응속도에 미치는 용매효과, 치환기효과 및 생성물 분석결과로부터 실험사실을 합리적으로 설명할 수 있는 가수분해 반응메카니즘을 밝히고자 한다.

실 험

1. 시약과 기기. phenyl N-benzenesulfonylchloroformimidate 유도체의 합성과 반응속도 측정시에 사용한 모든 시약과 용매는 정제하여 썼고, 실험에 이용된 NMR은 Varian 60MHz Spectrophotometer 이었으며 스펙트럼은 적절한 용매중에서 TMS 를 내부 표준물질로 하였다. 적외선 분광기는 JASCO Model DS701G Grating Diffraction Infrared Spectrophotometer 를, 반응속도의 측정과 UV 스펙트럼은 Pye-Unicam SP1800 Ultraviolet Spectrophotometer 를 사용하여 얻었다. Gas Chromatogram 은 GC Model Hewlett Packard 5730A 로 spectrum 을 그렸으며 봉우리가 나타나는 일정한 머뭇시간에서의 Mass spectrum 을 H/P 5985 GC/Mass Spectrometer 를 써서 얻었다.

2. Phenyl N-benzenesulfonylchloroformimidate 유도체의 합성. Benzenesulfonylimidophosgene (BSIP)¹¹를 Hegarty 등⁹의 방법에 따라 dry benzene 100ml 에 BSIP 5.93g (1eq) 을 가하고 25ml 의 벤젠에 3.44ml 의 triethylamine (25 mmol, 1eq) 을 녹인 용액을 앞서의 용액에 30분간 충분히 저으며 섞은 다음, 따로 dry benzene 25ml 에 phenol 유도체 (25mmol, 1eq) (*p*-Cl 2.98g, H 2.53g, *p*-CH₃ 2.70g, 및 *p*-OCH₃ 2.85g) 을 녹인 용액을 BSIP 와 triethylamine 을 섞은 용액에 서서히 저어주면서 충분히 혼합하였다.

실온에서 생성된 백색침상 (Et)₃N·HCl 염 (Anal. calcd. (%): C₆H₁₆NCl₂ C 52.36, H 11.63, N 10.18 found (%): C 52.15, H 11.07, N 10.20) 을 여과하고 여액을 진공증발시켜 침전물을 에테르로 재결정하여 정제한 다음에 Fisher-Johns hot stage melting point apparatus 로 화

합물의 녹는점을 측정하였다.

Phenyl *N*-benzenesulfonylchloroformimidate (I); bp. = 174~177°C: 30mmHg, yield, 88% (6.5g) uv(dioxane); 250nm(E 17,600) ir (neat); 3050(*m. C-H st.*), 1595(*s. C=N st.*), 1370, 1170(*vs. SO₂ st.*), 1195~1220(*vs. aryl C-O st.*) 860(*vs. p-disub. phenyl st.*), 780(*vs. phenyl st.*) nmr(CDCl₃); δ 7.0~8.0 ppm (phenyl)

p-Chlorophenyl *N*-benzenesulfonylchloroformimidate(II); b. p. = 193~197°C; 30mmHg, yield 92% (7.5g). uv(dioxane); 248~250nm (ϵ 18,600). ir(neat); 3070(*m. C-H st.*), 1590(*m. C=Nst.*) 1360, 1160(*vs. SO₂ st.*) 860(*vs. p-disub. phenyl st.*), 740(*vs. phenyl st.*) nmr(DMSO-*d*₆); δ 7.0~7.5ppm(*p-disub. phenyl*) δ 7.70~7.90ppm(phenyl). Mass spec. *m/e*(%); 254(13) 252(43) 250(63) 248(41) 218(100) 198(28) 156(30) 154(23) 141(51) 123(44) 109(74) 77(17) 65(18)

p-Tolyl *N*-benzenesulfonylchloroformimidate (III); mp=33~35°C, yield 94% (7.2g). uv (dioxane); 250nm(ϵ 18,000). ir(neat); 3050(*m. C-H st.*), 1590(*m. C=N st.*), 1352, 1160(*vs. SO₂ st.*), 8609(*vs. p-disub. phenyl st.*) 750(*vs. phenyl st.*), nmr(DMSO-*d*₆); δ 7.8 ppm(phenyl), δ 6.8~7.3ppm(*p-disub. phenyl*) δ 2.23ppm (*s. 3H, -CH₃*), Mass spec. *m/e*. (%); 272(13) 270(13) 268(31) 248(13) 167(0.5) 155(0.5) 141(75) 109(18) 77(100) 51(31) 39(0.7) 26(0.5)

p-Methoxyphenyl *N*-benzenesulfonylchloroformimidate (IV); mp=43~45°C, yield 90% (7.3g). uv(dioxane); 252nm(ϵ 18,000). ir (neat); 2820(*m. methoxy st.*) 2900~3100(*s. C-H st.*), 1590(*m. C=N st.*), 1340, 1190(*vs. SO₂ st.*), 1240(*vs. aryl C-O st.*), 780(*vs. phenyl st.*) 850(*s. p-disub. phenylst.*). nmr (DMSO-*d*₆); δ 7.8ppm(phenyl), δ 6.9~7.0ppm (*p-disub. phenyl*), δ 3.78ppm(*m. 3H, -OCH₃*). Mass spec. *m/e*. (%); 266(2) 264(32) 218(2)

176(10) 157(0.7) 141(21) 125(4) 123(100) 109(5) 95(20) 77(34) 51(18) 39(4) 26(0.7)

3. 반응속도상수의 측정 및 생성물 확인. 반응용액은 증류수에 dioxane 을 가하여 1 : 4 dioxane 물의 혼합용액을 만든 다음에 Fisher Accumet model 525 digital pH/ion meter 를 사용하여 완충용액을 넣어 pH 를 조절하였으며 NaClO₄ 를 가하여 이온의 세기를 0.10 이 되도록 하였다. 속도상수의 측정은 dry dioxane 100 ml 에 (I)~(IV) 를 가하여 만든 저장용액으로 반응용액의 농도를 $3.3 \times 10^{-5} M$ 이 되게하고 일정한 pH 에서 시간에 따른 흡광도변화를 극대흡수를 나타내는 245~250nm 에서 측정하여 가수분해 반응속도상수를 구하였다.

생성물 분석을 위하여 (I) 3g 을 50ml 의 dioxane 에 녹이고 혼탁하지 않을때까지 증류수를 가하여 산성과 염기성으로 한 다음에 환류후 진공증발시켰다. 잔류 phenol 성분을 제거하고 건조후 재결정한 다음에 분석결과 산성과 염기성에서 분해생성물은 benzenesulfonamide 이었다.

Obs. mp; 151~153°C (*lit.* 152~154°C), ir (neat); 3220~3350(*vs. NH₂ st.*), 1330(*vs. br. SO₂NH₂ st.*), 1150(*vs. sym. SO₂ st.*) 750(*s. phenyl st.*) Mass spec. *m/e*(%); M+2 159(1), M+157(30)

결과와 고찰

1. 가수분해 반응속도 상수. 일정한 pH 에서 시간에 따르는 시료물질(S)의 농도변화인 흡광도를 측정하여 $\log(A_t - A_\infty)$ 를 시간에 대하여 그 린 결과 반응속도는 시료농도의 1 차에 비례하는 전형적인 1 차반응이었다.

한 예로, (I)의 pH 에 따르는 가수분해 반응속도 상수를 Table 1에 정리하였으며 계산한 1 차반응 속도상수 $k_{calc.}$ 값은 속도식 (3)에 의하여 계산된 것이다. Fig. 1은 Table 1을 근거로하여 pH 에 대한 실측한 1 차반응 속도상수 $k_{obs.}$ 와 $k_{calc.}$ 값의 변화를 나타낸 것인데 두값이 잘 일치함을 알수 있다. 앞서 설명한 바와같은 방법으로 측정된 (II)~(IV)의 pH 에 대한 가수분

해 반응속도상수값을 Table 2 에 요약하였다.

Table 1. First order rate constants (k_{obs} , 10^4 sec^{-1}) for the hydrolysis of phenyl N-benzenesulfonylchloroformimidate (I) in 1 : 4 dioxane-water and 25°C. ($\mu = 0.10$, NaClO_4)

Buffer solution	pH	k_{obs} (sec^{-1})	k_{calc} (sec^{-1})*	
Hydrochloric acid	0.00	8.05	8.54	
	0.50	8.10	8.54	
	1.00	10.00	8.54	
	1.50	8.00	8.54	
	2.00	8.05	8.54	
	2.50	8.25	8.54	
	3.00	8.50	8.54	
	Acetate buffer	3.50	10.00	8.54
Acetate buffer	4.00	8.50	8.54	
	4.50	8.00	8.54	
	5.00	8.50	8.54	
	5.50	9.25	8.54	
	6.00	8.25	8.54	
	6.50	9.00	8.55	
	Phosphate buffer	7.00	8.00	8.56
	Phosphate buffer	7.50	8.50	8.63
8.00		8.25	8.84	
8.50		10.50	9.48	
Sodium hydroxide & boric acid		9.00	14.50	11.50
Sodium hydroxide & boric acid	9.50	16.70	17.8	
	10.00	33.50	38.4	
	10.50	105.	103.	
	11.00	302.	306.	

* k_{calc} values were calculated according to the equation (4).

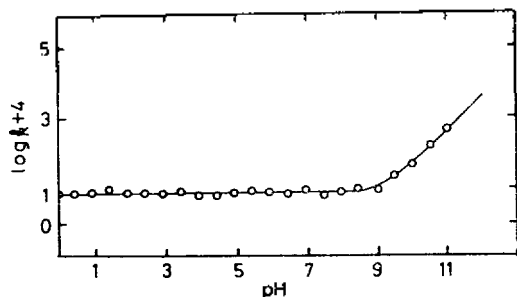


Fig. 1. pH-rate profile for the hydrolysis of phenyl-N-benzenesulfonylchloroformimidate (I) in 1:4 dioxane-water at 25°C ($\mu = 0.1$, NaClO_4).

Table 2. First order rate constants (k_{obs} , 10^4 sec^{-1}) for the hydrolysis of aryl N-arylsulfonylchloroformimidate derivatives in 1 : 4 dioxane-water and 25°C ($\mu = 0.10 \text{ NaClO}_4$)

pH	<i>p</i> -Cl(II)	<i>p</i> -CH ₃ (III)	<i>p</i> -OCH ₃ (IV)
0.0	7.58	10.0	10.0
0.5	7.00	10.5	9.50
1.0	8.02	15.2	13.0
1.5	10.50	9.85	12.0
2.0	8.00	8.88	15.5
2.5	8.52	15.0	14.5
3.0	7.04	10.0	9.85
3.5	8.22	11.2	8.82
4.0	7.00	14.5	14.2
4.5	7.50	10.8	14.2
5.0	8.12	10.2	9.2
5.5	9.12	11.0	13.8
6.0	8.00	10.0	9.54
6.5	7.25	8.55	15.0
7.0	9.50	9.54	13.5
7.5	6.80	15.2	14.2
8.0	8.25	9.0	12.0
8.5	9.92	13.8	10.0
9.0	10.30	18.8	14.5
9.5	17.42	15.2	15.5
10.0	37.60	38.2	23.6
10.5	153.	85.3	70.5
11.0	442.	256.2	190.5

2. 반응속도식. pH에 대한 $\log k$ 의 변화는 pH에 무관한 부분과 hydroxide 이온농도에 비례하는 두 부분으로 구성되어 있으므로 (Fig. 1) 반응속도식은 (3)식과 같이 나타낼수 있다.

$$\text{Rate} = -\frac{d[s]}{t} = k_{obs} [s] \quad (1)$$

$$= \{k_0 + k_{OH}[\text{OH}^-]\} [s] \quad (2)$$

$$k_{obs} = k_0 + k_{OH}[\text{OH}^-] \times K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3)$$

(3)식에서 k_0 는 낮은 pH에서 물이 촉매로 작용하여 진행되는 속도상수이며 k_{OH} 는 높은 pH에서 hydroxide 이온 농도에 비례하는 부분으로 hydroxide 이온의 촉매작용으로 인하여 진행되는 가수분해 반응속도 상수이다. k_0 값은 pH 0.0~8.0 사이 속도상수의 평균값을 취하였고

k_{OH} 는 $[OH^-]$ 에 비례하는 직선의 기울기를 취하여 (3)식에 대입 정리하였다. 이러한 방법으로 (I)~(IV) 유도체에 대하여 유도된 반응속도식은 다음 (4)~(7)식과 같다.

Phenyl *N*-benzenesulfonylchloroformimidate

(I);

$$k_{obs.} = 8.54 \times 10^{-4} + 2.98 \times 10^{-13} / [H_3O^+] \quad (4)$$

p-Chlorophenyl *N*-benzenesulfonylchloroformimidate (II);

$$k_{obs.} = 8.12 \times 10^{-4} + 4.49 \times 10^{-13} / [H_3O^+] \quad (5)$$

p-Tolyl *N*-benzenesulfonylchloroformimidate (III);

$$k_{obs.} = 1.12 \times 10^{-3} + 2.55 \times 10^{-13} / [H_3O^+] \quad (6)$$

p-Methoxyphenyl *N*-benzenesulfonylchloroformimidate (IV);

$$k_{obs.} = 1.23 \times 10^{-3} + 1.85 \times 10^{-13} / [H_3O^+] \quad (7)$$

3. 용매효과. Imidate(I)~(IV) 유도체들의 가수분해 반응속도 상수가 pH 변화에 무관한 pH 5.0에서 dioxane 물의 혼합비율을 변화시키면서 가수분해 반응속도 상수를 측정할 결과는 Table 3과 같다. 반응속도와 용매의 조성변화에 따른 용매의 이온화 능력¹²과의 관계를 알아보기 위하여 Grunwald-Winstein 식¹³에 대입해본 결과, 물의 함량이 클수록 즉, 용매의 유전상수가 증가할수록 반응이 빨라짐을 알 수 있다. 이는 반응중 극성 착화합물이 생성됨을 의미한다. 다시 말하면, 전이상태를 형성하는 분자간의 반응속도는 용매 의존성이 크기 때문에 용매의 유전상수가 커짐에 따라 전이상태가 안정화되며 이로 인하여 활성화에너지가 감소되어 반응속도가 빨라지는 것으로 설명할 수 있다.

pH 8.0 이하에서는 치환기가 전자를 주는 힘이 클수록 양이온이 안정화되므로 m 값(1.3~1.5)이 증가하는 경향이 있다. 용매 변화에 따른 값도, m 값이 $m \geq 1$ 이면 SN_1 반응이, $m \ll 1$ 이면, SN_2 반응에 의하여 반응이 진행된다고 알려져 있으므로¹⁴ 낮은 pH에서 본 반응은 전이상태에서 하전이 증가하는 SN_1 반응이 일어남을 알 수 있다.

전이상태에서 활성화 착화합물 형성에 관여하

Table 3. Rate constants ($k_{obs.}$, 10^4 sec^{-1} .) for the hydrolysis of phenyl *N*-benzenesulfonylchloroformimidate derivatives in various aqueous mixture at pH 5.0 and 25°C

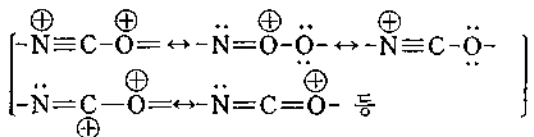
H ₂ O-Dioxane (%)	<i>p</i> -H(I)	<i>p</i> -Cl(II)	<i>p</i> -CH ₃ (III)	<i>p</i> -OCH ₃ (IV)
40~60	0.452	0.355	0.50	0.575
50~50	1.20	0.875	1.30	1.42
60~40	2.85	2.15	3.00	4.73
70~30	6.70	5.00	7.22	8.90
80~20	11.22	8.88	15.20	15.42

는 물분자수를 알아보기 위하여 Kivinen plot¹⁵를 한 결과, Y 값에 대한 $\log k$ 의 변화에서의 같이 전자 주계의 세기가 클수록 약간 큰 n 값(5.0~5.5)을 나타내었다.

n 값이 1~3이던 SN_2 반응 그리고 6~7의 비교적 큰 값을 나타내던 SN_1 반응으로 진행되므로¹⁶ m 값의 결과와 같이 pH 8.0 이하의 산성 및 중성용액 중에서는 SN_1 반응으로 가수분해가 진행됨을 알 수 있다.

4. 치환기 효과. 가수분해 반응속도에 미치는 치환기효과를 알아보기 위하여 pH 5.0과 pH 10.0에서 치환기 상수¹⁷에 대한 $\log k_{obs.}$ 값을 Hammett 식¹⁸에 적용한 결과 pH 5.0에서는 $\rho = -0.45$, pH 10.0에서는 $\rho = 0.40$ 을 얻었다.

낮은 pH에서 $\rho < 0$ 의 값을 갖는다는 것은 기질분자에서 Cl이 이탈된 후에 다음과 같은 골격 구조의 공명안정화와 용매효과에서 설명한 바와 같이 전자 주계에 의하여 azocarbonium 이온의 안정성이 증가하기 때문에 SN_1 반응이 일어난다고 설명할 수 있다.



한편, 높은 pH 부근에서 $\rho > 0$ 인 값을 나타내는 이유는, 낮은 pH에서와는 달리 반응중심인 azomethine 탄소원자의 양전하가 클수록 hydroxide 이온이 보다 빠르게 반응하여 새로운 결합이 형성되는 과정이 반응속도 결정단계이므로

SN₂ 반응 메카니즘에 의하여 반응이 진행됨을 뜻한다. 이때 ρ 값이 작은 까닭은 속도결정단계에서 이탈기인 phenoxy group에 결합된 치환기의 영향이 작다는 것을 의미하며 이탈기가 아닌 benzenesulfonyl 기에 결합된 치환기의 영향을 받을 경우에는 비교적 큰 ρ 값을 나타낸다⁸. 또한 Brown의 치환기효과¹⁹에 대하여 검토한바, Hammett의 치환기효과가 보다 좋은 자유에너지 직선성의 상관관계를 나타내었다.

5. 가수분해 반응메카니즘. Benzimidate가 aroylamine으로 되는 반응에 있어서 aryl기가 4 원자고리의 전이상태를 경유하여 1.3이동하는 자리옮김반응이 1915년 Mumm에 의하여 연구된후, 1925년에 Chapman에 의하여 체계적으로 연구되어 발표됨에 따라 이 반응을 "Chapman 자리옮김 반응"¹⁰이라고 알려지게 되었다.

그러나, formimidate의 azomethine 탄소원자에 phenoxy 기와 chloro 기가 결합되어 2개의 이탈기가 결합된 (I)~(IV)의 경우에는 매우 다른 반응메카니즘으로 가수분해가 일어날 것으로 예상된다^{8,9}. 일반적으로 Schiff 염기의 가수분해 반응속도가 pH 변화에 따라 종의 모양을 나타내는 이유는 N원자에 양성자화가 일어나 속도결정단계가 달라지게 되기 때문이다²⁰ (I)~(IV)의 경우에는 N원자의 인접위치에 쉐 전자끌개인 benzenesulfonyl기가 전자를 당기게 되어 N원자는 부분적인 양전하를 띄게되므로 N원자에 대한 양성자화에 의하여 특정 산촉매반응이 일어나지 않고 친핵체인 물분자나 hydroxide 이온이 azomethine 탄소원자에 첨가된다고 생각할수

있다.

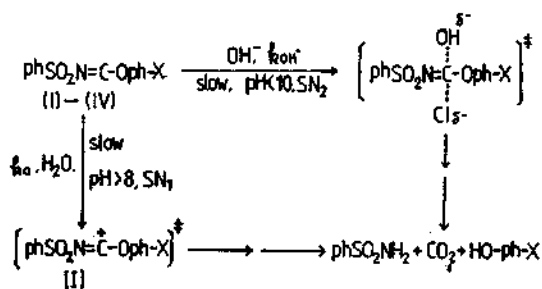
따라서, 반응속도식과 m 값 그리고 ρ 값으로부터 chloroformimidate⁸의 경우와 비슷한 경로로 진행되는 가수분해 반응메카니즘을 제안하였다.

즉, pH8.0 이하에서는 chloride 이온이 이탈되는 속도결정단계를 거쳐 azocarbonium 이온(I)이 생성되는 SN₁ 반응으로 가수분해반응이 시작되며, pH10.0 이상에서는, azomethine 탄소원자에 쉐 친핵체인 hydroxide 이온이 첨가하는 속도결정단계를 지나 결합생성이 이루어져 전이상태를 경유하는 SN₂ 반응에 의하여 carbamate가 생성된 다음, E₁CB 메카니즘²¹으로 여러단계를 거쳐 benzenesulfonylisocyanate를 경유하여 benzenesulfonamide 로되는 일련의 복잡한 반응메카니즘으로 가수분해반응이 진행된다고 생각된다.

따라서, pH8.0 이하에서는 SN₁, 그리고 pH 10.0 이상에서는 SN₂, pH8.0~10.0 사이에서는 SN₁ 과 SN₂ 반응이 경쟁적으로 일어남을 치환기에 따른 반응속도식(4)~(7)에 의한 계산결과로부터 알수 있었다. 다음 과제로는 중간체인 benzenesulfonylcarbamate 유도체에 대한 반응속도 상수를 측정하여 phenyl N-benzenesulfonylchloroformimidate 유도체들의 자세한 가수분해 반응 메카니즘에 관하여 연구하고자 한다.

인 용 문 헌

1. K. Havada, "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", Interscience, New York N. Y. ch. 6 p. 255 1970.
2. P. J. Morath and G. W. Stacy, "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", Interscience, New York N. Y. ch. 8 p. 327 1970.
3. W. P. Jencks. "Catalysis in Chemistry and Enzymology", McGraw-Hill New York N. Y. p. 409~496 1969.
4. C. Sandorfy, "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", John-Wiley & Sons. New York, N. Y. ch. 1, 1970.
5. S. Patai. "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", John-Wiley & Sons. New York N. Y. p. 2 1970.
6. Quoted in ref. 5., p. 255~465.
7. S. Patai. "The Chemistry of Imidate and



Scheme. Hydrolysis mechanism of phenyl N-benzenesulfonylchloroformimidate derivatives in the range of pH0.0-11.0.

- Amidine", Wiley & Sons., London ch. 9, p. 418 1975
8. A. F. Hegarty, J. D. Cronin and F. L. Scott. *J. Chem. Soc., Perkin II* 429 (1975).
 9. A. F. Hegarty, K. J. Dignam. *ibid.*, 1046(1975).
 10. A. C. Cope *et. al.*, Ed., "Organic Reactions", Vol. 14, ch.1. John-Willy & Sons Inc., 1967.
 11. Sung Nack-Do *et. al.*, *J. Korean Chem. Soc.*, 28, 259 (1984).
 12. A. H. Fainberg and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 2770 (1956).
 13. E. Grunwald and S. Winstein, *ibid.*, 70, 846 (1948).
 14. J. A. Hirsh, "Concepts in Theoretical Organic Chemistry", ch. 8, p. 190, Allyn and Bacon Inc., Boston 1974.
 15. A. Klvinen. *Acta. Chem. Scand.* 19, 845(1965).
 16. E. Tommila. *ibid.*, 9, 975 (1955).
 17. D. H. McDaniel and H. C. Brown. *J. Org. Chem.* 23, 420 (1958).
 18. L. P. Hammett. "Physical Organic Chemistry", ch. 11 p. 355, McGraw-Hill Kogakusha Ltd., 1970.
 19. H. C. Brown and Y. Okamoto. *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 4979 (1958).
 20. (a) E. H. Cordes and W. P. Jencks. *ibid.*, 84 832 (1962) (b) M. T. A. Behm and E. H. Cordes. *ibid.*, 87, 260 (1965).
 21. F. M. Menger and L. E. Glass. *J. Org. Chem.* 39, 2469 (1974).