

## N-(benzoyl)-C-(N-methylanilino)imidoylchloride 유도체의 가수분해 반응메카니즘

權奇星\* · 李龍九 · 成洛道<sup>†</sup> · 金千石<sup>‡</sup>

충남대학교 자연과학대학 화학과

<sup>†</sup>충남대학교 농과대학 농화학과

<sup>‡</sup>한국인삼연초연구소

(1993. 2. 11 접수)

## Hydrolysis Mechanism of N-(benzoyl)-C-(N-methylanilino)Imidoylchloride Derivatives

Ki-Sung Kwon\*, Yong-Gu Lee, Nack-Do Sung<sup>†</sup>, and Chon-Suk Kim<sup>‡</sup>

Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejon, 305-764, Korea

<sup>‡</sup>Korea Ginseng and Tobacco Research Institute

(Received February 11, 1993)

**요 약.** 25°C의 50%(v/v) 메탄올-물의 혼합용매 속에서 pH 변화에 따른 X-치환된 N-(benzoyl)-C-(N-methylanilino)imidoylchloride(s)들의 가수분해 반응속도상수를 측정하여 반응속도식, 치환기효과, 용매 효과, 염효과, 열역학적 활성화 파라미터 및 가수분해반응 생성물 분석 등의 결과로부터 pH 3.0~10.0까지의 사이에서는 azocarbonium ion 중간체를 지나는 S<sub>N</sub>1형 반응, pH 3.0 이하와 pH 10.0 이상의 pH에서는 사면체 중간체를 지나는 친핵성 첨가-제거반응(Ad<sub>N,E</sub>)이 일어남을 제안하였다.

**ABSTRACT.** Rate constants of hydrolysis of N-(benzoyl)-C-(N-methyl-anilino)imidoylchlorides were determined by UV spectrophotometry in 50% (v/v) aqueous methanol at 25°C. On the basis of rate equation, substituent effect, solvent effect, salt effect, thermodynamic parameters and hydrolysis product analysis, it may be concluded that the hydrolysis of N-(benzoyl)-C-(N-methylanilino)imidoylchlorides proceed through S<sub>N</sub>1 mechanism via azocarbonium ion intermediate in the range of from pH 3.0 to pH 10.0, while above pH 10.0 and below pH 3.0 the hydrolysis proceeds through nucleophilic addition-elimination (Ad<sub>N,E</sub>) mechanism.

### 서 론

탄소-질소 이중결합으로 구성된 azomethine기를 포함하는 화합물은 일반적인 성질로서 Schiff 염기로서의 반응성 뿐만 아니라, 친핵성 첨가반응, 친핵성 치환반응, 제거반응, 자리옮김 및 이성질화 반응 등의 매우 다양한 반응을 나타낸다<sup>1-5</sup>.

특히, 이탈기의 유무에 따라서 반응성이 달라지며 좋은 이탈기가 있으면 첨가반응이나 자리옮김반응 보다는 친핵성 치환반응이 우세하게 일어나며<sup>6</sup> 이탈기가 없거나 이탈성이 좋지 않은 이탈기가 있는 경우는 사면체 중간체를 경유하는 친핵성 치환반응

을 한다는 것이 알려져 있다<sup>6</sup>.

Azomethin 탄소원자의 인접위치에 O, S 및 N 등의 헤테로 원자가 결합된 amidine, imidate와 thioimidate와 같이 전자끄는기가 있을 경우는 친핵성 치환반응과 친전자성 첨가반응이 모두 일어날 수 있다<sup>7</sup>.

Scott 등<sup>8</sup>은 산성에서 N-arylbenzenhydrazidic bromide의 가수분해 반응이 S<sub>N</sub>1 과정에 의해 일어나며, 이와 유사한 반응은 각종 imidoyl halide 유도체들에서도 볼 수 있다<sup>9,10</sup>. Clovis 등<sup>11</sup>은 N-(phenyl)benzhydrazidic chloride가 triethylamine 존재

하에서 중간체인 diphenylnitrilimine의 1,3-dipolar ion을 거치는 고리침가 생성물이 생성됨을 보고하였다.

또한 Hegarty 등<sup>12</sup>은 dioxane 수용액에서 imidoylchloride>chloroformamidine>chlorothioformimide>chloroformimidate 순으로 carbonium ion 생성이 용이하여 amide가 생성됨을 보고하였다.

본 연구에서는 Azomethin C=N 결합에 carbonyl기가 결합되므로 전자밀도에 영향을 미치어 일련의 복잡한 반응이 예상되는 N-(benzoyl)-C-(N-methylanilino)imidoylchloride 유도체(s)를 합성한 다음 광범위한 pH 구간에서 반응속도 상수를 측정하고 반응속도식, 전환기효과, 용매효과, 열역학적 활성화 파라미터, 염효과 및 최종생성물 분석 등을 검토하여 실험사실을 잘 설명할 수 있는 반응메카니즘을 밝히고자 한다.

- |                           |      |
|---------------------------|------|
| (I) X=4-H                 | Y=H  |
| (II) X=4-OCH <sub>3</sub> | Y=H  |
| (III) X=4-Cl              | Y=H  |
| (IV) X=4-NO <sub>2</sub>  | Y=H  |
| (V) X=H                   | Y=Cl |

## 실 험

**시약 및 기기.** 기질(s)유도체의 합성과 가수분해 반응속도상수의 측정에 사용된 benzoyl chloride 유도체는 Aldrich제(GR급)를 triethylamine, potassium thiocyanate, benzene, carbontetrachloride는 Junsei제 및 독일 Merck제(GR급)를 사용하였다. Chlorine gas는 국내 시판용을 썼으며, methanol 및 benzene 등의 용매는 가능한 정제하여 사용하였다.

합성물질과 생성물의 확인 및 반응속도상수의 측정에 이용된 기기는 Kontron UVIKON 860 UV-Visible spectrophotometer, Pye-Unicam sp 3200 IR spectrophotometer, Varian EM 360 model (60 MHz) NMR spectrometer, JEOL JMS-DX 303 Mass spectrometer 및 Electrothermal melting point apparatus 등을 각각 이용하였다.

**N-(benzoyl)-C-(N-methylanilino)imidoylchloride 유도체(s)의 합성.** 0°C의 사염화탄소 용매중에서 benzoylisothiocyanate를 6시간 동안 염소화시켜 얻

어진 benzoylcarbonimidoyldichloride<sup>13</sup> (bp.: 0.0~1.0 mmHg, 110~150°C, 수율: 75%)와 X-치환 N-methylaniline 유도체 각 1당량을 triethylamine(1당량) 존재하의 dry benzene 속에서 30분 동안 반응시켜 triethylamine hydrochloride 염과 용매를 제거시킨 후 진공증류하여 생성물을 얻었으며, IR, NMR, GC/MS 등 기기분석 결과는 (s)와 일치하였다<sup>14</sup>.

## 결과 및 고찰

**가수분해 반응속도상수 측정.** 사용한 완충용액은 pH 3.0 이하에서는 HClO<sub>4</sub>를, pH 3.5~6.0 사이는 CH<sub>3</sub>COOH와 CH<sub>3</sub>COONa를 pH 6.5~7.5 사이에서는 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>와 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>를, pH 9.0~10.0 사이에는 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>와 NaOH를 사용하였다.

이 반응이 일차반응인가를 확인하기 위하여 시간에 따른 기질(S)의 농도변화를 고정 pH와 최대 흡수파장에서 측정하였다.

한 예로서 pH 2.8에서 N-(benzoyl)-C-(N-methyla-

Table 1. Rate constants for the hydrolysis N-(benzoyl)-C-(N-methylanilino)imidoylchloride in 50% (v/v) MeOH-H<sub>2</sub>O at 25°C ( $\mu=0.1$ : NaClO<sub>4</sub>)

pH	Buffer	$k_{obs}$ ( $\times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ )	$k_{cal}$ ( $\times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ )
0.0		17.9	21.5
0.6		4.00	7.69
1.5	HClO <sub>4</sub>	3.00	3.63
2.0		3.02	3.23
2.8		3.22	3.07
3.5	HAc	3.11	3.05
5.0	+	2.80	3.05
6.0	NaAc	3.20	3.05
7.1	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	3.09	3.05
8.0	+	3.03	3.05
9.0	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.86	3.06
9.5	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3.25	3.08
10.5	+	3.00	3.43
11.0	NaOH	4.46	4.25
12.0	HAc	25.5	15.0
13.0	+	150	123
13.4	NaAc	305	304

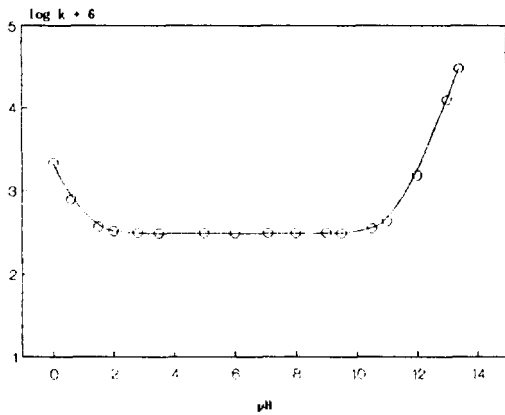


Fig. 1. pH-rate profile for the hydrolysis of N-(benzoyl)-C-(N-methyl-4-nitroanilino)imidoylchloride at 25 °C in 50% (v/v) MeOH-H<sub>2</sub>O ( $\mu=0.1 : \text{NaClO}_4$ ).

nilino)imidoylchloride (I)를 이 물질의 최대 흡수 파장인 269.0 nm에서 가수분해될 때의 시간에 따르는 흡광도 변화를 측정하였으며 측정된 흡광도의 log값을 시간에 대해 그림으로 그려본 결과 직선 관계를 나타냄으로서 일차반응임을 알 수 있었고, 이 직선의 기울기로부터 일차반응속도상수( $k_{\text{obs}}$ )를 구하였다. Table 1은 각 pH에서 구한 속도상수를 종합한 것이며 Fig. 1은 속도상수의 log값을 pH에 대해 그림으로 나타낸 것이다.

나머지 유도체들의 최대 흡수파장은 다음과 같다.

(I) X=4-OCH <sub>3</sub>	Y=H	: 272.0 nm
(II) X=4-Cl	Y=H	: 272.0 nm
(III) X=4-NO <sub>2</sub>	Y=H	: 280.0 nm
(IV) X=H	Y=Cl	: 273.0 nm

**치환기 효과.** 반응속도에 미치는 치환기 변화에 따른 영향을 알아보기 위하여 pH 9.0와 pH 13.4에서 각 유도체들의  $\log k_{\text{obs}}$ 값을 Hammett constant  $\sigma$ 에 대하여 그림으로 나타낸 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었으며, 이 그림에서 나타난 직선의 기울기로부터 얻은 값은 pH 9.0에서  $\rho = -0.91$ 로 음의 값을 나타냄으로 X 치환기가 전자를 밀수록 반응이 빨라짐을 보여주고 있으며, pH 13.4에서는  $\rho = 0.65$ 로서 치환기가 전자를 끌수록 반응이 촉진됨을 보이고 있다.

이와 같은 사실은 pH 9.0같은 중간 pH 부분에서는 치환기가 전자를 밀수록( $\rho < 0$ ) 양전자를 띠는 반응

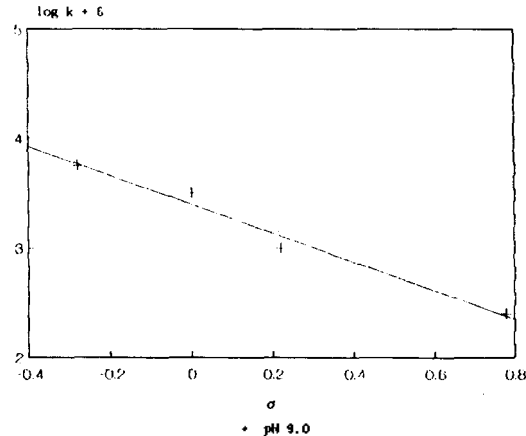


Fig. 2. Hammett plots for the hydrolysis of N-(benzoyl)-C-(N-methylanilino)imidoylchloride derivatives at pH 9.0 ( $\rho = -0.91$ ).

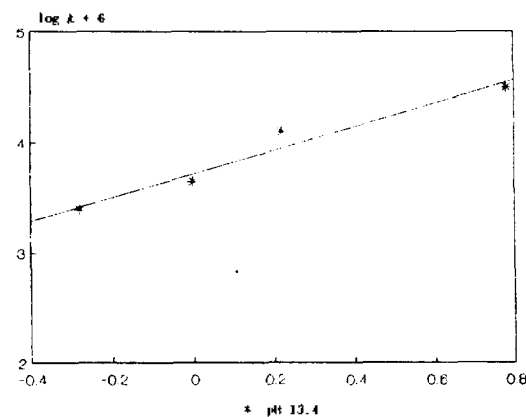


Fig. 3. Hammett plots for the hydrolysis of N-(benzoyl)-C-(N-methylanilino)imidoylchloride derivatives at pH 13.4 ( $\rho = -0.65$ ).

중간체를 안정화시키므로 반응속도가 빨라지는 반면에, pH 13.4같은 높은 pH 영역에서는 치환기가 전자를 끌수록( $\rho > 0$ ) 친핵성첨가가 촉진되는 것으로 설명된다.

여기서 반응상수가 비교적 작은 값을 나타내고 있는 것은 반응중심인 azomet hine 탄소원자와 친환기사이의 결합길이가 길기 때문에 전자에 의한 유발효과가 크게 미치지 않는 것으로 설명된다.

**용매 효과.** 반응속도에 미치는 용매의 영향을 알아보기 위하여 반응용액의 조성변화에 따른 반응 속도상수를 Grunwald-Winstein 식<sup>16</sup>에 적용한 바,

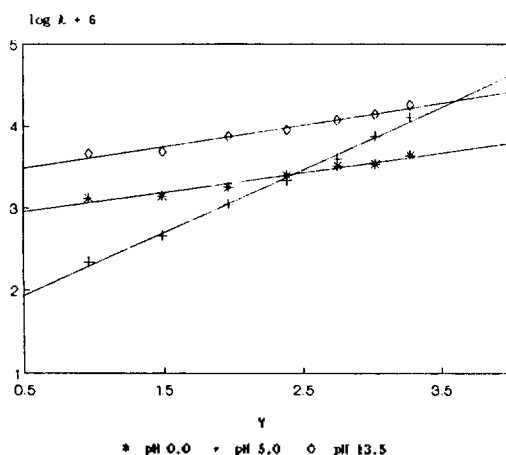


Fig. 4. Grunwald-Winstein plots of the rate constants vs.  $Y$  for the hydrolysis of N-(benzoyl)-C-(N-methylanilino)imidoylchloride in various MeOH-H<sub>2</sub>O mixed solvent at pH 0.0 (\*), 5.0(+) and 13.5(◊) at 25°C ( $\mu = 0.1 : \text{NaClO}_4$ ).

pH 0.0에  $m = 0.24$ , pH 5.0에서는  $m = 0.94$ , pH 13.5에서는  $m = 0.27$ 이었다(Fig. 4).

이와 같이 반응용액의 유전상수가 클수록 반응속도가 증가한다는 사실은 유전상수가 증가함에 따라 전이상태가 안정될 뿐만 아니라, 이로 인하여 활성화 에너지가 감소하여 반응속도가 빨라지는 원인이 된다. 그러므로  $m$ 값이 기준( $S_N1 : m \geq 1$ ,  $S_N2$  및  $\text{Ad}_{N,E} : m < 1$ )에 따르면 pH 5.0에서는 Carbonium ion이 생성되는 1분자적 친핵성 치환반응( $S_N1$ )이, pH 0.0과 pH 13.5에서는 2분자적 친핵성 첨가-제거반응( $\text{Ad}_{N,E}$ )이 일어날 것이다.

**열역학적 활성화 파라미터.** 반응물과 전이상태 사이의 활성화 엔탈피와 활성화 엔트로피를 알아보기 위하여 여러 온도에서 측정된 반응속도상수를 Arrhenius 식에 적용하여 활성화 에너지를 구하고 열역학적 관계식을 이용  $\Delta S^\ddagger$  및  $\Delta H^\ddagger$ 를 구하여 Table 2에 정리하였다.

중간 pH 부분에서는 높은 활성화 엔탈피( $\Delta H^\ddagger = 14 \text{ kcal/mole}$ )와 작은 음의 활성화 엔트로피( $\Delta S^\ddagger = -12 \text{ e.u.}$ )값으로 일분자적 친핵성 치환반응이 예상되는 반면에 낮은 pH와 높은 pH 부분에서는 낮은 활성화 엔탈피( $\Delta H^\ddagger = 8 \text{ kcal/mole}$ )와 큰 음의 활성화 엔트로피( $\Delta S^\ddagger = -24 \text{ e.u.}$ )값으로부터 이분자적 친핵성 치환반응이 일어날 것으로 예상할 수 있다<sup>8,19</sup>.

Table 2. Rate constant and activation parameters for the hydrolysis of N-(benzoyl)-C-(N-methylanilino)imidoylchloride in 50% (v/v) MeOH-H<sub>2</sub>O at pH 0.3, 6.0 and 13.0

pH	$k_{\text{obs}} (\times 10^4 \text{ sec}^{-1})$				$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)
	293 (K)	303 (K)	313 (K)	323 (K)		
0.3	3.0	5.7	9.6	18	8.4	-24.3
6.0	0.4	1.6	3.3	15	14	-12.5
13.0	2.8	5.9	11	17	8.4	-24.3

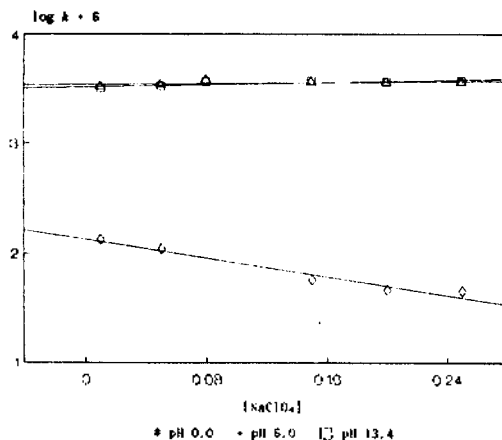


Fig. 5. Plots of rate constants vs.  $[\text{NaClO}_4]$  for the hydrolysis of N-(benzoyl)-C-(N-methylanilino)imidoylchloride in 50% (v/v) MeOH-H<sub>2</sub>O at pH 0.0(\*), 6.0(+) and 13.5(◻) at 25°C.

**결론.** 반응메카니즘이 서로 다를 것으로 예상되는 pH 0.0, pH 6.0 및 pH 13.4의 용액에  $\text{NaClO}_4$ 를 가하여 농도별로 속도상수를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. pH 0.0과 pH 13.4에서는 속도변화가 거의 없는 반면 pH 6.0에서는 반응속도의 증가를 확인할 수 있는데 이것은 Hughes-Ingold<sup>17</sup>의 이론에 따라 전이상태에서 하전이 생기거나 한 곳에 집중되면 그 반응속도는 용매의 극성 증가에 따라 증가된다는 것으로  $\text{Ad}_{N,E}$  반응보다  $S_N1$  반응이 우세하게 일어날 것으로 예상되며, 이를 뒷받침하기 위하여 공통이온효과에 의한 반응속도 변화를 알아보기 위하여, pH 0.0과 pH 13.4의 용액에는 LiCl을, pH 6.0에는  $\text{MgCl}_2$ 를 가하여 농도별로 반응속도상수를 측정하여 Fig. 6) pH 6.0에서만 반응속도의 감소를

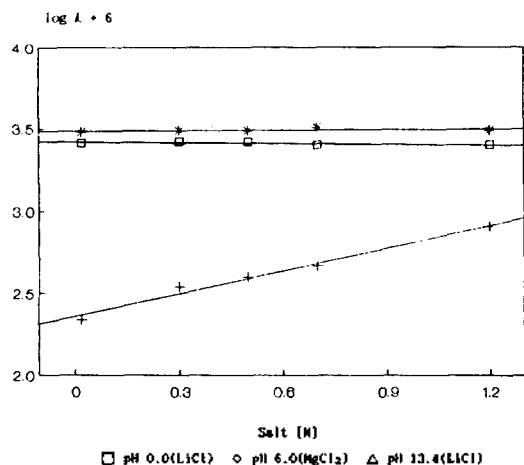


Fig. 6. Plots of rate constants vs.  $[\text{LiCl}]$  for the hydrolysis of *N*-(benzoyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoylchloride in 50% (v/v) MeOH- $\text{H}_2\text{O}$  at pH 0.0(□), 6.0(◆) and 13.4(△).

볼 수 있는데 이것은  $S_N1$  반응 같은 공통이온의 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

**가수분해 반응생성물의 확인.** 기질유도체의 가수분해 반응메카니즘이 서로 다를 것으로 예상되나 pH 0.0, pH 7.0 및 pH 14.0에서의 가수분해 반응생성물을 확인하기 위하여 반응속도 측정시와 같은 조건에서 *N*-(benzoyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoylchloride (V)을 반응시킨 후 얻은 생성물을 GC/MS (*m/e*, %)로 분석한 결과 pH 0.0에서는 4-chlorophenylcarbamic acid( $M^+$ , 198(3.0)), pH 7.0에서는 4-chlorophenyl-carbamic acid( $M^+$ , 198(78.0))이었으며, pH 14.0에서는 4-chlorobenzamide( $M^+$ , 155(1.0))이 생성됨을 확인하였다.

**가수분해 반응속도식.** 반응속도상수 변화는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 pH 2.0 이하에서 히드로늄 이온농도에 비례하는 부분과, pH 2.0~10.0 사이의 pH에 무관한 부분과, pH 13.0 이상의 수산화 이온농도에 비례하는 세 가지 부분으로 생각할 수 있다.

$$\begin{aligned} k_{\text{obs}} &= k^{\text{H}}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_0 + k^{\text{OH}}[\text{OH}^-] \\ &= k^{\text{H}}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_0 + k^{\text{OH}}K_w/[\text{H}_3\text{O}^+] \end{aligned} \quad (1)$$

여기서  $k_0$ 는 pH에 무관한 구간에서의 가수분해 속도상수이며,  $k^{\text{H}}$ 와  $k^{\text{OH}}$ 는 각각 히드로늄 이온과 수산화 이온농도에 비례하는 부분의 속도상수이다.

한 예로서 화합물(IV)의 경우  $k_0$ 는 pH 2.0~10.5 사이에서 측정된 속도상수값을 평균하여  $k_0 = 3.05 \times 10^{-3}$ 을 취하였고,  $k^{\text{H}}$ 는 pH 0.0~0.6에서  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 에 비례하는 직선의 기울기로부터  $k^{\text{H}} = 1.85 \times 10^{-3}$ 을,  $k^{\text{OH}}$ 는 pH 12.0~13.0에서 수산화 이온에 비례하는 직선의 기울기로부터  $k^{\text{OH}} = 1.20 \times 10^{-2}$ 을 각각 구하여 (1)식에 대입하여 (2)식을 얻었다.

(IV) *N*-(benzoyl)-*C*-(*N*-methyl-4-nitroanilino)imidoylchloride

$$\begin{aligned} k_{\text{obs}} &= 3.05 \times 10^{-3} + 1.85 \times 10^{-3}[\text{H}_3\text{O}^+] \\ &\quad + 1.20 \times 10^{-16}/[\text{H}_3\text{O}^+] \end{aligned} \quad (2)$$

이와 같은 방법으로 유도체별 반응속도식은 다음과 같다.

(I) *N*-(benzoyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoylchloride

$$\begin{aligned} k_{\text{obs}} &= 2.21 \times 10^{-3} + 1.69 \times 10^{-3}[\text{H}_3\text{O}^+] \\ &\quad + 1.77 \times 10^{-16}/[\text{H}_3\text{O}^+] \end{aligned}$$

(II) *N*-(benzoyl)-*C*-(*N*-methyl-4-methoxyanilino)imidoylchloride

$$\begin{aligned} k_{\text{obs}} &= 2.47 \times 10^{-3} + 3.03 \times 10^{-3}[\text{H}_3\text{O}^+] \\ &\quad + 1.03 \times 10^{-16}/[\text{H}_3\text{O}^+] \end{aligned}$$

(III) *N*-(benzoyl)-*C*-(*N*-methyl-4-chloroanilino)imidoylchloride

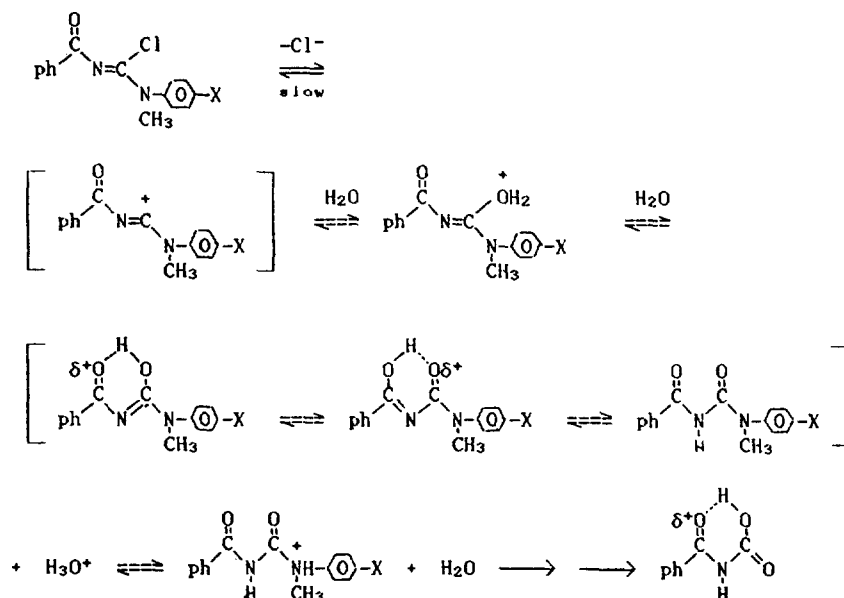
$$\begin{aligned} k_{\text{obs}} &= 2.65 \times 10^{-3} + 3.37 \times 10^{-3}[\text{H}_3\text{O}^+] \\ &\quad + 4.00 \times 10^{-17}/[\text{H}_3\text{O}^+] \end{aligned}$$

(V) *N*-(benzoyl)-*C*-(*N*-methyl-4-methylanilino)imidoylchloride

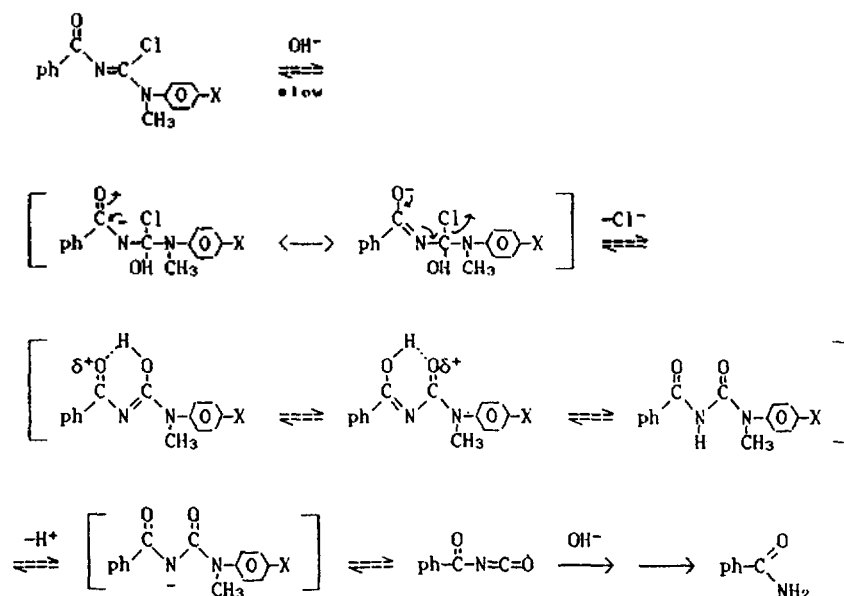
$$\begin{aligned} k_{\text{obs}} &= 2.40 \times 10^{-3} + 4.10 \times 10^{-3}[\text{H}_3\text{O}^+] \\ &\quad + 2.80 \times 10^{-16}/[\text{H}_3\text{O}^+] \end{aligned}$$

**가수분해 반응메카니즘.** 치환기효과, 용매효과, 염효과, 열역학적 활성화 파라미터, 반응속도식 및 생성물의 분석 등 일련의 실험결과로부터 다음과 같은 반응메카니즘을 제안하고자 한다. 즉 반응속도가 pH에 무관한 중성 부근의 pH 영역에서 일어나는 반응은 Scheme 1에서 보는 바와 같이 첫단계가 좋은 이탈기인 염소원자의 이탈로 azocar bocation이 생성되는 단계가 속도결정단계가 될 것이다.

이것이 치환기효과( $\rho < 0$ )에서 X 치환기가 전자들



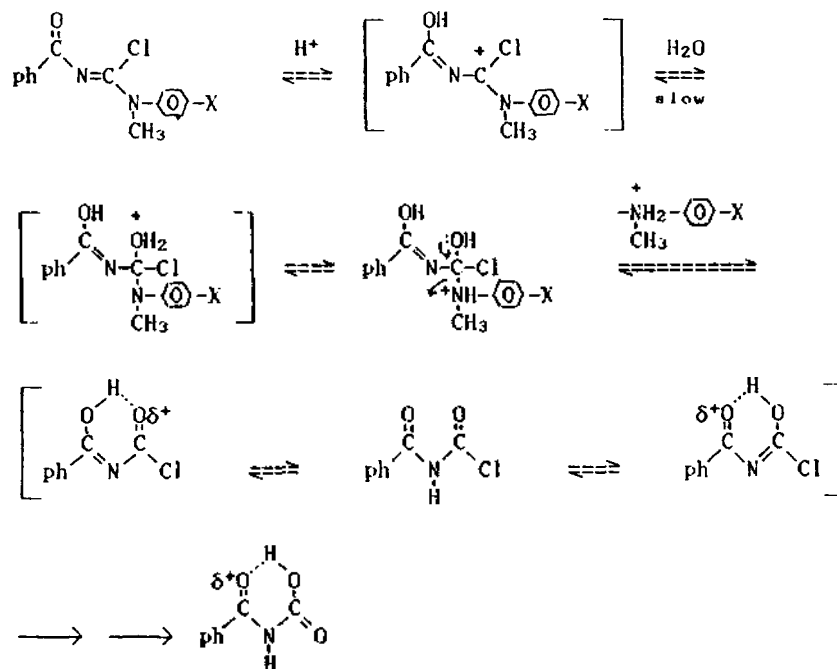
Scheme 1. S<sub>N</sub>1 reaction mechanism for the hydrolysis of N-(benzoyl)-C-(N-methylanilino)imidoylchloride derivatives at medium pH.



Scheme 2. Nucleophilic addition-elimination mechanism for the hydrolysis of N-(benzoyl)-C-(N-methylanilino)imidoylchloride derivatives at high pH.

밀어줌으로서 염소원자의 이탈이 용이하며, 용매효과( $m \cong 1.0$ )에서 새로운 하전을 띤 azocarboanion이 생성됨을 예측할 수 있으며, 열역학적 활성화 파라

미터의 작은 음의 활성화 엔트로피( $\Delta S^\ddagger = -12 \text{ e.u.}$ )와 염효과에서 공통이온의 영향으로 속도가 감소하는 사실로 알 수 있다. 제 2단계 반응으로는 azocar-



Scheme 3. Addition-elimination reaction mechanism for the hydrolysis of N-(benzoyl)-C-(N-methylanilino)imidoyl-chloride derivatives at low pH.

bocation에 대한 물분자의 친핵공격이 빠르게 일어나 azonium ion을 생성하고, 토오토메리구조를 거쳐 N-methylaniline에 양성자화반응이 일어난 다음 imide기의 질소원자에 결합된 양성자에 대한 E<sub>1c</sub>B 반응과 카르보닐기에 대한 친핵공격이 경쟁적으로 일어나 결국은 생성물로서 Phenylcarbamic acid가 생성될 것이다.

pH 12.0 이상의 높은 pH 영역에서 일어나는 반응은 Scheme 2에서와 같이 강한 친핵체의 수산화 음이온이 azomethine 탄소원자를 공격하여 불안정한 사면체 중간체가 생성되는 단계가 속도결정단계가 될 것이다. 이것은 치환기효과( $\rho > 0$ )로부터 X 치환기가 전자를 끌어당김으로서 친핵공격이 빨라질 것이며, 활성화 엔트로피의 큰 음의 값( $\Delta S^\ddagger = -24$  e.u.)과 용매효과( $m \ll 1.0$ )에서도 이분자적인 사면체 중간체를 예상할 수 있다.

제 2단계로는 염소원자가 이탈하여 토오토메리구조를 거쳐 센 염기성 용액조건으로 imide기의 질소원자에 결합된 양성자가 이탈하는 E<sub>1c</sub>B 반응으로 benzoylisocyanate을 거쳐, 생성물 분석에서와 같이

benzamide로 가는 반응을 예상할 수 있다.

한편 pH 2.0 이하의 산성용액에서는 Scheme 3에서 보는 바와 같이 첫단계로 양성자화가 빨리 일어난 다음 물분자가 공격하는 단계가 속도결정단계가 될 것이다. 그 다음 단계는 염소원자와 aniline 염이 순차적으로 이탈하여 phenylcarbamic acid가 생성되는 반응으로 중성이나 높은 pH에서 일어나는 반응과 비슷한 단계를 거치는 반응으로 설명될 수 있다.

이 연구는 1992년도 교육부 기초과학육성 연구비의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

## 인 용 문 헌

1. K. Havada, "The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond", Interscience, New York, Chap. 6, p. 255 (1970)
2. P. J. Morath and G. W. Stacy, "The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond", Interscience, New York, Chap. 8, p. 327 (1970).

3. W. P. Jencks, "Catalysis in Chemistry and Enzymology", McGraw-Hill, New York, p. 409~496 (1969).
4. S. Patai, "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double-Bond", Interscience, New York (1970).
5. A. F. Hegarty and K. J. Dignam, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1046 (1975).
6. (a) T. Okuyana, D. J. Sahn, and G. C. Schmir, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2345 (1973); (b) *ibid.*, **94**, 8805 (1972).
7. S. Patai, "The Chemistry of Imidate and Amidine", Wiley and Sons, London, Chap 9, p. 418 (1975).
8. F. L. Scott, M. Cashman, and A. F. Hegarty, *J. Chem. Soc.*, (B), 1607 (1971).
9. I. Ugi, F. Beck, and U. Fetzter, *Chem. Ber.*, **95**, 126 (1962).
10. R. Buyle and H. G. Viehe, *Tetrahedron*, **24**, 4217 (1968).
11. J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen, and R. Sustmann, *Chem. Ber.*, **100**, 60 (1967).
12. A. F. Hegarty, J. D. Cronin, and F. L. Scott, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 429 (1975).
13. J. A. Ambelang and T. B. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 632 (1939).
14. A. F. Hegarty and K. J. Dignam, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1046 (1975).
15. Y. G. Lee, The Thesis of Ph. D degree, Graduate School of Chungnam National University, 1991.
16. A. H. Fainberg and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2770 (1955).
17. L. C. Bateman, M. G. Church, E. D. Hughee, C. K. Ingold, and N. A. Taher, *J. Chem. Soc.*, 979 (1940).
18. L. L. Schaleger and F. A. Long, "Advances in Physical Organic Chemistry", Vol. 1. Academic Press, 1963.
19. F. A. Carey and R. J. Sunberg, "Advanced Org. Chem.", par B, p. 418, Plenum Press, 1983.