

N-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoyl Chloride 유도체의 가수분해 반응 메커니즘

權奇星* · 宋倫伊

충남대학교 자연과학대학 화학과
(1995. 2. 24 접수)

Hydrolysis Mechanism of *N*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoyl Chloride Derivatives

Ki-Sung Kwon and Yun-Yi Song

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

(Received February 24, 1995)

요 약. 25 °C의 50%(v/v) 메탄올-물의 혼합용매 속에서 *N*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoyl chloride 유도체의 가수분해 반응 속도 상수를 자외선 분광광도법으로 측정하여 반응속도식, 치환기효과, 용매효과, 염효과, 열역학적 활성화 파라미터 및 가수분해 생성물의 분석 등의 결과로부터 pH 9.0 이하의 범위에서는 azocarbonium ion 중간체를 지나는 S_N1형 반응, pH 10.0 이상의 pH에서는 사면체 중간체를 지나는 친핵성 첨가-제거반응(Ad_{N-E})이 일어남을 제안하였다.

ABSTRACT. Rate Constants of hydrolysis of *N*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoyl chlorides 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*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoyl chlorides proceed through S_N1 mechanism via azocarbonium ion intermediate below pH 9.0, while above pH 10.0 the hydrolysis proceeds through nucleophilic addition-elimination (Ad_{N-E}) mechanism.

서 론

탄소-질소 이중결합으로 구성된 azomethine기를 포함하는 화합물은 일반적인 성질로서 schiff 염기로서의 반응성 뿐만 아니라, 친핵성 첨가반응, 친핵성 치환반응·제거반응, 자리옮김 반응 및 몇가지 이성질화 반응 등의 매우 다양한 반응을 나타낸다.¹⁻⁴ 특히 이탈기의 유무에 따라서 반응성이 달라지며 좋은 이탈기가 있으면 첨가반응이나 자리옮김 반응보다는 친핵성 치환반응이 우세하게 일어나며⁵ 이탈기가 없거나 이탈성이 좋지 않은 이탈기가 있는 경우는 사면체 중간체를 경유하는 친핵성 치환반응을 한다는 것이 알려져 있다.⁶ Azomethine 탄소원자의 인접위치에 O, S 및 N 등의 헤테로 원자가 결합된 amine, imidate와 thioimidate같이 전자끄는

기가 있을 경우는 친핵성 치환반응과 친전자성 첨가반응이 모두 일어날 수 있다.⁷ Scotte 등⁸은 산성에서 *N*-argibengenehydrazidic bromide의 가수분해 반응이 S_N1 과정에 의해 일어나며, 이와 유사한 반응은 각종 imidoyl halide 유도체들에서도 볼 수 있다.^{9,10} Kwon 등¹¹은 Phenyl-*N*-benzoylchlorothioformimidate의 가수분해 반응에 관한 연구를 정량적으로 설명하였다. 본 연구에서는 azomethine의 질소 원자에 강력한 전자끄는기 benzenesulfonyl이 결합되고 탄소에는 *N*-methylaniline 유도체를 결합시킨 *N*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoyl chloride 유도체(S)를 합성한 다음 광범위한 pH 구간에서 반응속도 상수를 측정하고, 반응 속도식, 치환기효과, 용매효과, 열역학 파라미터 및 최종

생성물 분석 등을 검토하여 실험사실을 잘 설명할 수 있는 반응 메카니즘을 밝히고자 한다.

실 험

시약 및 기기. 본 실험에 사용된 benzenesulfonyl chloride, *N*-methylaniline, *N*-methyl-4-nitro aniline, *N*-methyl-4-chloroaniline, *N*-methyl-*p*-anisidine는 미국 Aldrich제 G.R급을, triethylamine, benzene, potassiumthiocyanate, carbontetrachloride는 일본 Junsei제 및 독일 Merck제 G.R급을 사용하였다. Chlorine gas는 국내 시판용을 썼으며 methanol 및 benzene 등의 용매는 sodium sulfate를 넣어 1일간 방치한 후 여과하여 사용하였다. 합성물질과 생성물의 확인 및 반응속도 상수의 측정에 이용된 기기로는 Varian사의 Cary 3E UV-Vis spectrophotometer, Jasco model IRA-1 spectrometer, Bruker model NMR spectrometer, gas chromatography는 Varian 3300 model을, GC/Mass는 HP 5970 Series를, pH meter는 DP-135 model을 각각 사용하였다.

N-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoyl chloride 유도체의 합성. Ambelang¹²의 방법에 따라 benzenesulfonylisothiocyanate로부터 benzenesulfonyl carbonimidoyldichloride를 만든 다음 Hegarty¹³의 합성법에 따라 benzenesulfonyl carbonimidoyl dichloride에 *N*-methylaniline을 가하여 *N*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoyl chloride 유도체들은 *N*-methylaniline 대신에 *N*-methyl-4-methoxyaniline, *N*-methyl-4-chloroaniline 및 *N*-methyl-4-nitroaniline을 benzenesulfonyl carbonimidoyl dichloride와 반응시켜 각각의 유도체를 합성하였다.

N-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-anilino)imidoyl chloride: ¹H NMR(80 MHz, CDCl₃): δ 3.2(S, 3H, CH₃), 7.4~7.6(m, 10H, 2C₆H₅), IR(KBr) cm⁻¹: 1580~1600(C=N), 1450~1470(ar. C=C), 1370, 1170(SO₂), 1020(C-N), Mass(m/e(%)): 77(1), 106(100)

가수분해 반응 속도 상수 측정. 사용한 완충용액은 1:1의 MeOH-H₂O의 혼합용매에서 pH 3.0 이하에서는 HClO₄를, pH 3.5~6.0 사이에서는 CH₃-

COOH와 CH₃COONa를, pH 6.5~7.5 사이에서는 K₂HPO₄와 KH₂PO₄를, pH 9.0~10.0 사이에서는 H₃BO₃와 NaOH를, pH 11.0 이상에서는 NaOH를 사용하였으며, NaClO₄로 이온강도가 0.1이 되도록 하였다. 반응속도는 고정된 pH에서 기질(S)의 시간에 따른 농도변화를 최대흡수파장에서 자외선 분광광도법으로 측정하였다.

한 예로서 pH 4.0에서 *N*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoyl chloride의 stock solution (1×10⁻³ M) 일정량을 취해 농도가 8×10⁻⁶ M이 되도록 완충용액을 가한 후 이물질의 최대흡수파장인 233 nm에서 가수분해가 진행되는 시간경과에 따르는 흡광도를 자외선 분광광도법으로 측정한 결과 일직선을 나타냄으로써 일차반응임을 알 수 있었고 이 직선의 기울기로부터 일차 반응 속도상수 (*k*_{obs})를 구하였다. Table 1은 각 pH에서 구한 속도 상수를 종합 한 것이며 Fig. 1은 속도상수의 log값을

Table 1. Rate constants for the hydrolysis of *N*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)-imidoyl chloride in 50% aqueous methanol at 25 °C (μ=0.1: NaClO₄)

pH	Buffer	<i>k</i> _{obs} × 10 ⁴ (sec ⁻¹)	<i>k</i> _{calc} × 10 ⁴ (sec ⁻¹)
0.5	HClO ₄	3.77	3.96
1.0		3.89	3.96
2.0		3.98	3.96
3.0		4.01	3.96
4.0	CH ₃ CO ₂ H + CH ₃ CO ₂ Na	4.02	3.96
5.0		3.94	3.96
6.0		3.96	3.96
7.0	K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄	4.00	3.96
8.0		3.95	4.00
9.0		4.05	4.40
9.2		4.03	4.66
9.5	NaOH + H ₃ BO ₃	5.01	5.35
10.0		6.31	8.34
10.2		7.94	10.9
10.5		14.0	17.8
10.7		17.8	25.9
11.0		40.0	47.8
11.2	NaOH	63.0	73.4
11.5		131	143
11.7		223	224

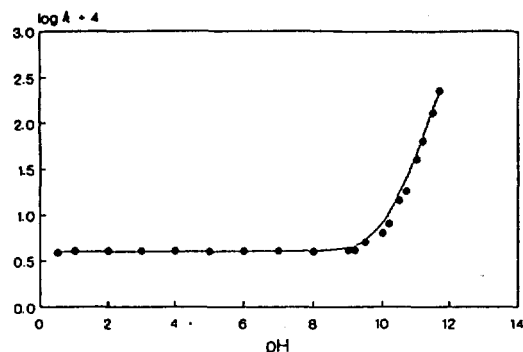


Fig. 1. pH-rate profile for the hydrolysis of *N*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoyl chloride in 50% aqueous methanol at 25 °C ($\mu=0.1$: NaClO_4).

pH에 대해 그림으로 나타낸 것이다.

나머지 유도체들의 최대흡수 파장은 다음과 같다.

$X=4\text{-OCH}_3$: $\lambda_{\text{max}}=239.4$ nm

$X=H$: $\lambda_{\text{max}}=233.0$ nm

$X=4\text{-Cl}$: $\lambda_{\text{max}}=233.3$ nm

$X=4\text{-NO}_2$: $\lambda_{\text{max}}=231.3$ nm

가수분해 생성물의 확인. 기질 유도체의 가수분해 반응 메커니즘이 서로 다를 것으로 예상되는 pH 7.0 및 pH 11.0에서의 가수분해 반응 생성물을 확인하기 위하여 반응속도 측정시와 같은 조건에서 *N*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoyl chloride를 반응시킨 후 얻은 생성물을 IR 및 GC/MS로 분석한 결과 pH 7.0에서는 IR(cm^{-1}): 3320~3220(NH_2), 1580, 1480(ar. C=C), 1320, 1160(SO_2). Mass(m/e(%)): 77(100), 141(53), 157(37) M^+ 이었으며, pH 11.0에서는 IR(cm^{-1}): 3320~3230(NH_2), 1600, 1480(ar. C=C), 1320, 1170(SO_2). Mass(m/e(%)): 77(100), 141(70), 157(97) M^+ 로서 다같이 benzenesulfonamide가 얻어졌음을 확인하였다.

결과 및 고찰

치환기 효과. 반응속도에 미치는 치환기 변화에 따른 영향을 알아보기 위하여 pH 7.0과 pH 11.0에서 각 유도체들의 $\log k_{\text{obs}}$ 값을 Hammett constant에 대하여 그림으로 나타낸 결과를 Fig. 2에 나타냈으며,

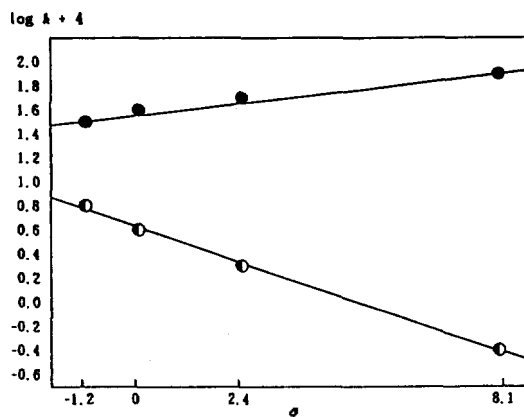


Fig. 2. Hammett plots for the hydrolysis of *N*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoyl chloride derivatives at pH 7.0 (○) and pH 11 (●).

이 그림에서 나타난 직선의 기울기로부터 얻은 값은 pH 7.0에서 $\rho=-1.26$ 으로 음의 값을 나타냄으로 X치환기가 전자를 밀수록 반응이 빨라짐을 보여주고 있으며, pH 11.0에서는 $\rho=0.43$ 으로서 치환기가 전자를 끌수록 반응이 촉진됨을 보이고 있다. 이와같은 반응은 pH 7.0같은 중간 pH부분에서는 치환기가 전자를 밀수록 ($\rho < 0$) 양하전을 띠는 반응중간체를 안정화시킴으로써 반응속도가 빨라지는 반면에, pH 11.0같은 높은 pH에서는 치환기가 전자를 끌수록 ($\rho > 0$) 친핵성 첨가가 촉진되는 것으로 설명된다.

용매 효과. 반응속도에 미치는 용매의 영향을 알아보기 위하여 반응용액의 조성변화 즉 dioxane- H_2O 함량변화에 따른 반응속도상수를 Grunwald-Winstein 식¹⁴과 Kivinen 식¹⁵에 적용한 바, pH 7.0에서는 $m=1.1$ 과 $n=5.5$ 이며, pH 11.0에서는 $m=0.43$ 과 $n=2.2$ 였다(Fig. 3). 이를 이용한 반응메커니즘의 판단기준에 의하면 $\text{S}_{\text{N}}2$ 와 $\text{Ad}_{\text{N}}\text{E}$ 형 반응은 $m < 1$, $n < 3$ 이며 $\text{S}_{\text{N}}1$ 형 반응은 $m > 1$, $n > 6\sim 7$ 으로 보고되고 있다.¹⁵ 따라서 높은 pH에서는 $\text{S}_{\text{N}}2$ 또는 $\text{Ad}_{\text{N}}\text{E}$ 형으로 반응이 진행되며, 낮은 pH에서는 $\text{S}_{\text{N}}1$ 형으로 진행됨을 알 수 있다.

열역학적 활성화 파라미터. 반응물과 전이상태 사이의 활성화 엔탈피와 활성화 엔트로피를 알아보기 위하여 여러온도에서 측정된 반응속도상수를 Arrhenius 식에 적용하여 활성화 에너지를 구하고 열역학적 관계식을 이용 ΔS^\ddagger 및 ΔH^\ddagger 를 구하여 Table

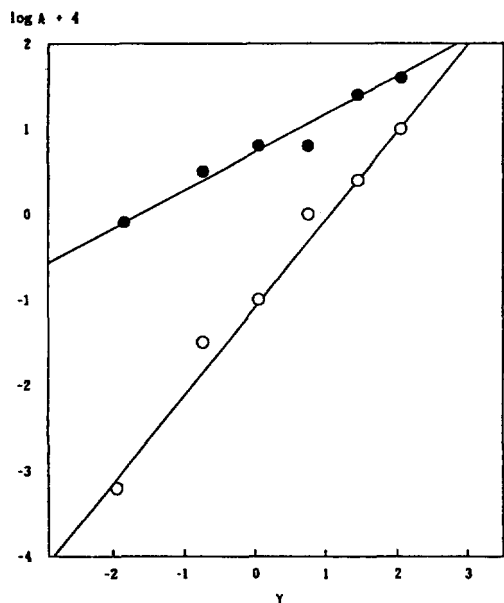


Fig. 3. Grunwald-Winstein plots of the rate constants vs. Y for the hydrolysis of *N*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoyl chloride in various aqueous dioxane at pH 7.0 (○) and pH 11.0 (●).

Table 2. Rate constant and activation parameter for the hydrolysis of *N*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoyl chloride in 50% (v/v) MeOH-H₂O at pH 7.0 and 11.0

pH	$k_{\text{obs}} (\times 10^4 \text{ sec}^{-1})$			ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (e.u.)
	288 K	298 K	308 K		
7.0	1.20	4.00	7.98	16.18	-20.09
11.0	20.0	39.8	67.4	10.14	-35.56

2에 정리하였다. 일반적으로 S_N2 반응과 Ad_{N-E} 반응은 S_N1 반응에 비하여 활성화 엔탈피, 활성화 엔트로피 값이 작으며, azomethine의 Ad_{N-E} 반응은 활성화 엔탈피가 8~13 kcal/mol 범위이며, 활성화 엔트로피는 -28~-40 cal/mol·K으로 보고되어 있다.¹⁶

pH 7.0에서는 높은 활성화 엔탈피(16.18 kcal/mol)와 작은 음의 활성화 엔트로피(-20 cal/mol·K)가 얻어진 반면에, pH 11에서는 낮은 활성화 엔탈피(10.14 kcal/mol)와 큰 음의 활성화 엔트로피(-35.56 cal/mol·K)가 얻어졌으므로 낮은 pH에서는 일분자

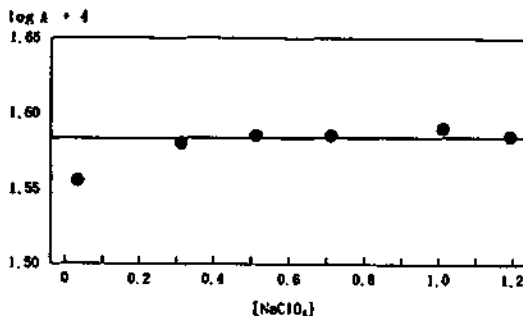


Fig. 4. Plots of the rate constants vs. [NaClO₄] for the hydrolysis of *N*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoyl chloride in various aqueous methanol at pH 11.0.

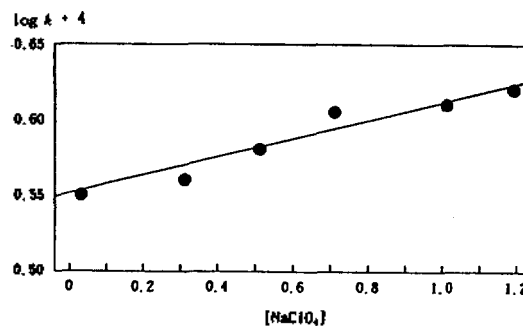


Fig. 5. Plots of the rate constants vs. [NaClO₄] for the hydrolysis of *N*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylanilino)imidoyl chloride in various aqueous methanol at pH 7.0.

적 친핵성 치환반응이, 높은 pH에서는 이분자적 치환반응이 일어날 것으로 예상할 수 있다.

염효과 및 공통 이온 효과. 반응 메커니즘이 서로 다를 것으로 예상되는 pH 7.0과 pH 11.0에서의 반응 중간체 및 전이상태의 형태를 알아보기 위하여 NaClO₄를 가하여 염효과를 측정된 결과를 Fig. 4 및 5에 나타내었다.

pH 11.0에서는 속도 변화가 거의 없는 반면에 pH 7.0에서는 반응속도의 증가를 확인할 수 있는데 이것은 Hughes-Ingold¹⁷의 이론에 따라 전이상태에서 하전이 생기거나 한 곳에 집중되면 그 반응은 용매의 극성 증가에 따라 증가된다는 것으로 Ad_{N-E} 반응보다 S_N1 반응이 우세하게 일어날 것으로 예상되며, 이를 뒷받침하기 위하여 공통 이온 효과에 의한 반응속도 변화를 알아보기 위하여, LiCl을 가하여 반응속도

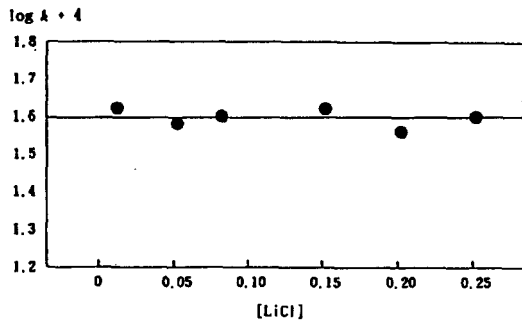


Fig. 6. Plots of the rate constants vs. [LiCl] for the hydrolysis of *N*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylamino)imidoyl chloride in various aqueous methanol at pH 11.0.

상수의 변화를 측정한 결과(Fig. 6 및 7) pH 7.0에서 만 반응속도의 감소를 볼 수 있는데 이것은 S_N1 반응같은 공통 이온의 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

가수분해 반응 속도식. pH에 따른 반응속도 상수 변화는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 pH 9 이하의 pH에 무관한 부분과 pH 10.0 이상의 수산화 이온 농도에 비례하는 두 부분으로 생각할 수 있다.

$$k_{obs} = k_A + k_B [\text{OH}^-] \quad (1)$$

k_A 는 낮은 pH에서 물분자가 관여하는 반응속도 상수이며 k_B 는 높은 pH에서 수산화 이온 농도에 비례하는 부분의 속도상수이다. k_A 값은 제안된 반응 메커니즘에서처럼 1단계가 가역반응이고 중간체가 미량 존재하는 경우 중간체 (I)에 대하여 정류상태 근사법을 적용할 수 있으므로 정리하면 반응 속도식은 다음과 같이 될 것이다.

$$k_A = \frac{k_1 k_2 \Sigma[\text{Nu}]}{k_{-1} + k_2 \Sigma[\text{Nu}]} \quad (2)$$

$$\frac{1}{k_A} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}} k_2 \Sigma[\text{Nu}]} \quad (3)$$

여기서 친핵체(Nu)를 물과 수산화이온으로 생각하면 (4)식과 같이 된다.

$$k_A = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}} (k_2^{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] + k_2^{\text{OH}^-}[\text{OH}^-])} \quad (4)$$

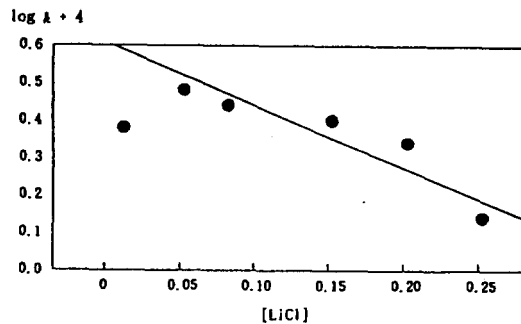


Fig. 7. Plots of the rate constants vs. [LiCl] for the hydrolysis of *N*-(benzenesulfonyl)-*C*-(*N*-methylamino)imidoyl chloride in various aqueous methanol at pH 7.0.

산성같은 낮은 pH에서는 수산화이온 농도는 무시될 수 있으므로 (5)식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{k_A} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}} k_2^{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]} \quad (5)$$

(3)식에서 친핵체(Nu)의 농도항이 크면 k_A 는 극대값 k_1 을 취하게 되므로 이 k_1 값과 수산화 이온 농도항을 무시할 수 있는 낮은 pH의 k_A 값으로부터 풀이 친핵체로 작용할 때의 $\frac{k_1}{k_{-1}} k_2^{\text{H}_2\text{O}}$ 를 구하고 (4)식에서 수산화이온 농도항을 무시할 수 없는 중간 pH에서의 k_A 값과 이미 구한 $\frac{k_1}{k_{-1}} k_2^{\text{H}_2\text{O}}$ 값으로부터 $\frac{k_1}{k_{-1}} k_2^{\text{OH}^-}$ 값을 구할 수 있다. 또한 k_B 는 수산화이온 농도에 비례하는 속도상수로서 수산화이온 농도에 비례하는 직선의 기울기로부터 구할 수 있으며, 이상의 모든 상수값을 대입하여 정리하면 전체 반응속도식은 다음과 같다.

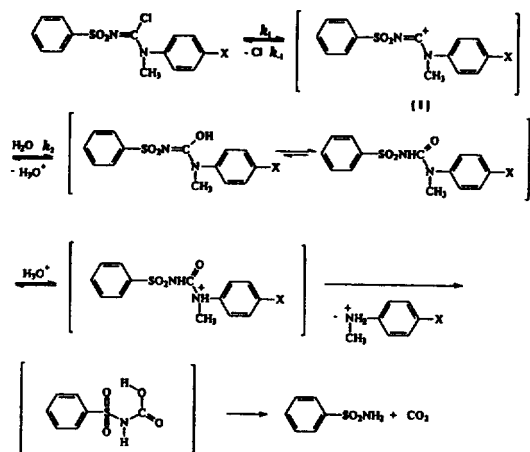
X = OCH₃

$$k_{obs} = \frac{5.88 \times 10^5 + 8.68 \times 10^7 [\text{OH}^-]}{1.06 \times 10^{-1} + 1.55 \times 10^{-3} [\text{OH}^-]} + 5.015 [\text{OH}^-]$$

X = H

$$k_{obs} = \frac{3.20 \times 10^{-5} + 6.61 \times 10^{-7} [\text{OH}^-]}{8.08 \times 10^{-2} + 1.66 \times 10^{-3} [\text{OH}^-]} + 4.383 [\text{OH}^-]$$

X = Cl



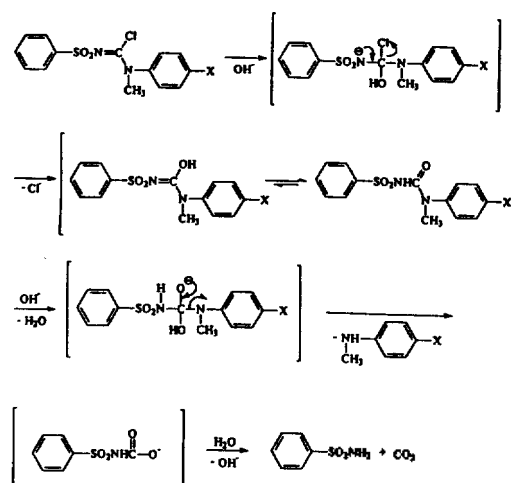
Scheme 1. S_N1 reaction mechanism for the hydrolysis of N-(benzenesulfonyl)-C-(N-methylanilino)imidoyl chloride derivatives at medium pH.

$$k_{obs} = \frac{8.04 \times 10^{-6} + 1.80 \times 10^{-7} [\text{OH}^-]}{4.04 \times 10^{-2} + 9.02 \times 10^{-4} [\text{OH}^-]} + 5.540 [\text{OH}^-]$$

X = NO₂

$$k_{obs} = \frac{5.51 \times 10^{-7} + 2.03 \times 10^{-9} [\text{OH}^-]}{1.45 \times 10^{-2} + 5.34 \times 10^{-5} [\text{OH}^-]} + 8.041 [\text{OH}^-]$$

가수분해 반응 메커니즘. 치환기 효과, 용매 효과, 염효과, 열역학적 활성화 파라미터, 반응속도식 및 생성물의 분석 등 일련의 실험결과로부터 다음과 같은 반응 메커니즘을 제안하고자 한다. 즉 반응속도가 pH에 무관한 중성 이하의 pH 영역에서 일어나는 반응은 Scheme 1에서 보는 바와 같이 첫단계가 좋은 이탈기인 염소원자의 이탈로 azocarbonium 이온이 생성되는 단계가 속도결정 단계가 되는 S_N1 형 반응이 될 것이다. 즉 치환기 효과(ρ < 0)에서 X 치환기가 전자를 밀어냄으로서 염소 원자의 이탈이 용이하며, 용매효과(m ≃ 1.0, n ≃ 5.3)에서 하전을 띤 azocarbonium ion이 생성됨을 예측할 수 있으며, 열역학적 파라미터의 작은 음의 활성화 엔트로피(ΔS* ≃ -20 e.u)와 염효과에서 속도의 증가와 공통 이온의 영향으로 속도가 감소하는 사실을 알 수 있다. 제 2단계 반응으로는 azocarbonium ion에 대한 물 분자의 친핵성 공격이 빠르게 일어나 azonium ion을 생성하고 N-methylaniline기에 양성자화 반응이 일어난 다음 imide기의 질소원자에 결합된 양성자에



Scheme 2. Nucleophilic addition-elimination reaction (Ad_{N-E}) mechanism for the hydrolysis of N-(benzenesulfonyl)-C-(N-methylanilino)imidoyl chloride derivatives at high pH.

대한 E_{1c}B 반응과 카르보닐기에 대한 친핵성 공격이 경쟁적으로 일어나 결국은 생성물로서 benzenesulfonamide가 생성될 것이다. pH 10.0 이상의, 높은 pH 영역에서 일어나는 반응은 Scheme 2에서와 같이 강한 친핵체의 수산화 음이온이 azomethine 탄소원자를 공격하여 불안정한 사면체 중간체가 생성되는 단계가 속도 결정 단계가 되는 것처럼 첨가-제거 반응을 예상할 수 있다. 이것은 치환기 효과(ρ > 0)로부터 X치환기가 전자를 끌어 당김으로서 친핵성 공격이 빨라질 것이며, 활성화 엔트로피의 큰 음의 값(ΔS* ≃ -35.5 e.u)와 용매효과(m ≃ 1.0)에서도 이 분자적인 사면체 중간체를 예상할 수 있다.

Scheme 2 제 2단계로는 염소 원자가 이탈한 다음 센 염기성 조건으로 imide기의 질소 원자에 결합된 양성자가 이탈하는 E_{1c}B 반응으로 benzenesulfonylisocyanate를 거쳐, 생성물 분석에서와 같이 benzenesulfonylamide로 가는 반응을 예상할 수 있다.

본 연구는 1994년도 교육부 기초과학(BSRI-94-3433) 육성 연구비의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

인 용 문 헌

1. Havada, K. *The Chemistry of Carbon-Nitrogen*

- Double Bond; Interscience: New York, 1970; Ch. 6, p 255.
- Morath, P. J.; Stacy, G. W. *The chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond*; Interscience: New York, 1970; Ch. 8, p 327.
 - Jencks, W. P. *Catalysis in Chemistry and Enzymology*; McGraw-Hill: New York, 1970; pp 409~496.
 - Patai, S. *The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond*; Interscience: New York, 1970.
 - Hegarty, A. F.; Dignam, K. J. *J. Chem. Soc., Perkin II* 1975, 1046.
 - (a) Okuyama, T.; Sahn, D. D.; Schmir, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 2345. (b) *Ibid* 1972, 94, 8805.
 - Patai, S. *The Chemistry of Imidate and Amidine*; Wiley and Sons: London, 1975; Ch. 9, p 418.
 - Scott, F. L.; Cashman, M.; Hegarty, A. F. *J. Chem. Soc. (B)* 1971, 1607.
 - Ugi, I.; Beck, F.; Fetzer, U. *Clem. Ber.* 1962, 95, 426.
 - Buyle, R.; Viehe, H. G. *Tetrahedron* 1968, 24, 4217.
 - Kwon, K. S.; Kim, C. S.; Lee, Y. G.; Sung, N. D. *J. Korean Chem. Soc.* 1992, 36, 589.
 - Ambelang, J. A.; Johnson, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1939, 61, 632.
 - Hegarty, A. F.; Dignam, K. J. *J. Chem. Soc., Perkin II* 1975, 1050.
 - Fainberg, A. H.; Winstein, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 78, 2770.
 - Kivinen, A. *Acta, Chem. Scand.* 1965, 19, 845.
 - Carey, F. A.; Sunberg, R. J. *Advanced Org. Chem.*, part A, Plenum Press: 1983; p 418.
 - Bateman, L. C.; Church, M. G.; Hughes, E. D.; Ingold, C. K.; Taher, N. A. *J. Chem. Soc.* 1940, 979.