

## Dihydro-1,4-oxathiin 유도체의 가수분해 Mechanism과 반응속도론적 연구

李光一 · 郭任根 · 張炳萬 · 金榮珠 · 韓興奎\* · 南基連\* · 李基昌\*\*

경기대학교 이과대학 화학과

<sup>†</sup>한국과학기술연구원 응용과학연구부

<sup>‡</sup>명지대학교 공과대학 화학공학과

(1995. 9. 12 접수)

## A Study on the Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of Dihydro-1,4-oxathiin Derivatives

Kwang-Il Lee, Chun-Geun Kwak, Byung-Man Jang, Young-Ju Kim,  
Hoh-Gyu Hahn<sup>†</sup>, Kee-Dal Nam<sup>†</sup>, and Ki-Chang Lee<sup>‡</sup>

Department of Chemistry, Kyonggi University, Suwon 440-760, Korea

<sup>†</sup>Korea Institute of Science and Technology,

P.O. Box 131 Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

<sup>‡</sup>Department of Chemical Engineering, Myongji University, Seoul 120-120, Korea

(Received September 12, 1995)

**요 약.** Dihydro-1,4-oxathiin 유도체의 가수분해 반응속도를 25℃의 수용액에서 자외선 분광기를 사용하여 측정하고 넓은 pH 범위에서 적용될 수 있는 반응속도식을 유도하였다. 가수분해 반응속도에 미치는 치환기 효과를 검토하기 위하여 Hammett plot한 결과 전자 끄는기에 의하여 반응속도가 촉진됨을 확인할 수 있었다. 가수분해 최종 생성물은 2-(2-hydroxyethylthio)acetoacetanilide enol형이었다. 가수분해 반응속도상수 측정실험과 반응속도식의 유도과정, 일반염기 효과, 치환기 효과 및 최종 생성물의 결과로부터 dihydro-1,4-oxathiin 유도체의 가수분해 반응 메커니즘을 제안하였다. pH 3.5 이하에서는 양성자가 첨가된 dihydro-1,4-oxathiin의 2번 탄소에 물분자의 공격에 의해 진행되며, pH 10.0 이상에서는 2번 탄소에 히드록시 이온의 첨가에 의하여 진행됨을 알 수 있었다. pH 4.0~9.0 사이에서는 dihydro-1,4-oxathiin에 중성의 물분자가 첨가되는 것이 속도결정단계임을 알았다.

**ABSTRACT.** The kinetics of the hydrolysis of dihydro-1,4-oxathiin derivatives were investigated by ultraviolet spectrophotometry in H<sub>2</sub>O at 25°C. A rate equation which can be applied over a wide pH range was obtained. The substituent effects on the hydrolysis of dihydro-1,4-oxathiin derivatives were studied and the rate of hydrolysis was shown to be accelerated by electron accepting groups. Final product of the hydrolysis was 2-(2-hydroxyethylthio)acetoacet-anilide enol form. On the basis of rate equations derived and judging from hydrolysis products obtained and from general base effect and substituent effects, plausible mechanism of the hydrolysis in various pH range have been proposed. Below pH 3.5, the hydrolysis was initiated by the protonation and followed by the addition of water to 2-carbon. Above pH 10.0, the hydrolysis was proceeded by the addition of hydroxide to 2-carbon. In the range of pH 4.0~10.0, the addition of water to dihydro-1,4-oxathiin is rate controlling step.

## 서 론

일반적으로 탄소-탄소 이중결합에 대한 첨가반응은 양이온의 첨가로서 친전자성 첨가반응이다. 그러나 이중결합 옆에 전자 끄는기가 있으면, 이 이중결합은 보통의 이중결합과 달리 음이온의 첨가가 전체 반응속도를 지배하는 이른 바, Michael형의 반응을 한다.<sup>1-4</sup>

전자 끄는기로서 carbonyl, nitro 및 nitrile기들이 있게 되면 유발효과 및 공명효과를 나타나게 하여  $\beta$ -탄소에는 부분적인 양전하를 띠게 하고 분자전체에는 음전하를 띠게 함으로써  $\beta$ -탄소에 대한 친핵성 첨가반응인 Michael형 첨가반응이 일어난다.<sup>5</sup>

Michael형의 반응은 첨가 반응 뿐만 아니라 가수분해 반응에서도 찾아볼 수 있다. Stewart<sup>6</sup>는 알칼리 존재하에서 4-hydroxy-3-methoxy- $\beta$ -nitrostyrene의 분해반응을 연구한 결과 히드록시 이온 농도에 비례하여 반응속도가 촉진되는 2차 반응임을 밝혔다. Kim<sup>7</sup> 등은 종전에 센 염기에서만 일어난다고 생각 하였던 Michael형의 첨가반응이 산성에서도 일어나며 그 가수분해 메카니즘은 염기성 용액과는 전혀 다른 경로로 진행됨을 반응속도론적으로 밝혔다.

Kwon<sup>8</sup> 등은 cinnamionitrile의 산-가수분해 반응속도를 HClO<sub>4</sub>의 강한 산성용액에서 측정하여, cinnamionitrile의 가수분해반응은 특정 산촉매 작용을 수반하는 A-2형의 산-가수분해 반응 메카니즘에 의하여 진행됨을 밝혔다.

Sung<sup>9</sup> 등은 넓은 pH 범위에서 styrylphenylsulfone 유도체의 가수분해 반응속도상수를 50% 메탄올-물속에서 측정하여 pH 11.0 이상에서는 전형적인 Michael형의 친핵성 첨가반응이 일어나며, pH 9.0 이하에서는 물 분자에 의한 일반 염기 촉매작용 그리고 pH 9.0~11.0 사이에서는 이들 두 반응이 경쟁적으로 일어남을 가수분해 반응 메카니즘으로 규명하였다.

한편, 5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide는 1968년 캐나다의 Uniroyal사에서 Vitavax라는 상품명으로 개발한 최초의 침무성 살균제<sup>10</sup> (systemic fungicide)로서 관용명은 carboxin으로 땅콩, 목화, 채소의 감부기 병원균(Rhizoctonia)에 의한 모잘록병에 탁월한 효과가 있다.<sup>11</sup> Carboxin의 살균

제로서의 활성은  $\alpha, \beta$ -unsaturated carboxanilide에 주로 기인하며 oxathiin 고리와 아울러 독특하고 높은 활성을 나타낸다고 보고하였다.<sup>12</sup> Carboxin의 제조방법은 1968년 Uniroyal사에서 처음으로 보고된 후 현재까지 여러 가지 방법이 보고되었다.<sup>13</sup>

기존 살균제의 생물활성을 증가시키기 위한 시도로서 carboxin의 sulfone 화합물과 같은 다양한 유도체들이 개발되고 있다.<sup>14-19</sup> 이 dihydro-1,4-oxathiin 유도체는 탄소-탄소 이중결합 옆에 carbonyl기가 conjugation되어 있으므로 Michael 반응이 일어날 수 있다.

따라서 본 연구에서는 dihydro-1,4-oxathiin 유도체를 합성하여 넓은 pH범위에서 가수분해 반응속도상수를 측정하여 실험결과로 밝혀진 사실을 잘 설명할 수 있는 반응속도식을 유도하고, 반응속도에 미치는 pH의 영향, 치환기 효과 및 최종생성물의 확인 등의 결과로부터 dihydro-1,4-oxathiin 유도체의 가수분해 반응 메카니즘을 밝히고자 한다.

## 실 험

Methyl acetoacetate에 반응물의 온도가 25℃ 이하가 되도록 찬물 증탕으로 냉각하면서 sulfonyl chloride을 직가하여 1시간 동안 반응시킨 후 감압 증발하여 미황색의 기름상 액체인  $\alpha$ -chloroacetoacetate methyl ester를 얻었다. 이것의 벤젠용액을 얼음 증탕에서 반응물의 온도를 15~20℃로 유지하면서 2-mercaptoethanol과 메탄올에 녹인 수산화 칼륨 혼합용액을 서서히 가하여 2시간 동안 교반하여 불용성 고체를 여과, 제거하고 유기층을 찬물로 씻고 건조한 후 PTSA(*p*-toluenesulfonic acid)을 가하였다. 반응혼합물을 13시간 동안 가열 환류 하면서 생성되는 물을 Dean-Stark 물 분리장치를 이용하여 제거하였다. 반응 혼합물을 상온으로 식히고 포화중탄산소다수와 찬물로 씻고 건조하여 감압 증발로 용매를 제거하여 미황색 결정을 얻었다. 여기에 다시 수산화 나트륨을 넣고 가열 환류하여 5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxylic acid의 결정을 얻었다. 이것을 벤젠에 녹인 후 thionyl chloride와 aniline을 반응시켜 5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carbox-anilide를 합성하였다.

Table 1. Physical properties and spectral data of dihydro-1,4-oxathiin derivatives

Compound	mp (°C)	UV(nm) $\lambda_{max}$	IR(KBr) $cm^{-1}$	$^1H$ NMR(CDCl <sub>3</sub> ) ppm	Elementary analysis (%)
93~95	252.5		3240(NH)	9.33(s, 1H, NH)	Found(Calcd.) for C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> S C: 61.31(61.28) H: 5.56(5.53) N: 5.85(5.96)
			2900(CH)	7.50(m, 5H, ArH)	
			1650(C=O)	4.80(t, 2H, CH <sub>2</sub> O)	
			1600(C=C)	3.52(t, 2H, CH <sub>2</sub> S)	
			1520, 810(C-O-C)	2.36(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	
			1460, 705(C-S-C)		
138~139	256.5		3240(NH)	9.75(s, 1H, NH)	Found(Calcd.) for C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub> SCI C: 53.40(53.43) H: 4.51(4.48) N: 5.23(5.19)
			2900(CH)	7.9(m, 4H, ArH)	
			1670(C=O)	5.20(t, 2H, CH <sub>2</sub> O)	
			1600(C=C)	3.92(t, 2H, CH <sub>2</sub> S)	
			1550, 860(C-O-C)	2.75(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	
			1500, 705(C-S-C) 825(C-Cl)		
98~99	256.0		3240(NH)	9.63(s, 1H, NH)	Found(Calcd.) for C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S C: 62.60(62.62) H: 6.03(6.06) N: 5.68(5.61)
			2900(CH)	7.7(m, 4H, ArH)	
			1680(C=O)	5.0(t, 2H, CH <sub>2</sub> O)	
			1620(C=C)	3.82(t, 2H, CH <sub>2</sub> S)	
			1550, 860(C-O-C)	2.78(s, 3H, ArCH <sub>3</sub> )	
			1440, 705(C-S-C)	2.63(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	
91~93	265.0		3240(NH)	9.62(s, 1H, NH)	Found(Calcd.) for C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S C: 58.81(58.84) H: 5.73(5.69) N: 5.30(5.27)
			2900(CH)	7.6(m, 4H, ArH)	
			1640(C=O)	5.4(s, 3H, ArOCH <sub>3</sub> )	
			1630(C=C)	5.1(t, 2H, CH <sub>2</sub> O)	
			1540, 840(C-O-C)	3.85(t, 2H, CH <sub>2</sub> S)	
			1460, 705(C-S-C)	2.65(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	

같은 방법으로 aniline 대신 *p*-chloroaniline, *p*-methylaniline, *p*-anisidine를 각각 반응시켜 새로운 dihydro-1,4-oxathiin 유도체를 합성하였다.

반응속도 측정에 사용된 용액은 pH 3.0 이하에서는 HCl을 pH 4.0~6.0 사이에서는 acetate buffer를 pH 7.0에서는 phosphate buffer를 pH 8.0~10.0에서는 boric acid와 NaOH를 그리고 pH 11.0 이상에서는 NaOH를 사용하였다. 모든 반응용액은 NaCl를 가하여 이온세기 0.1이 되도록 조절하였다. 100 mL 메스플라스크에 완충용액 99 mL를 넣고 25 °C 항온조 속에 담그어 미리 온도 평형이 이루어지게 한 다음 시간에 따른 dihydro-1,4-oxathiin 유도체의 농도변화 즉, 흡광도 변화를 자외선 분광기로 각 dihydro-1,4-oxathiin 유도체의 최대 흡수파장에서 측정하였다.

## 결과 및 고찰

**가수분해 반응속도상수.** 여러 pH에서 dihydro-1,4-oxathiin의 농도를  $4.0 \times 10^{-5}$  M로 일정하게 하고 시간에 따른 농도변화 즉, 흡광도 변화(A)를 측정하여 logA를 시간에 대해 그려본 결과 전형적인 일차 반응임을 알았다. 한 예로 pH 11.5에서 5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide을 252.5 nm에서 흡광도 변화를 측정한 결과는 Fig. 1과 같으며, 이 기울기에서 구한 일차반응 속도상수  $k_{obs}$ 는  $7.90 \times 10^{-5}$  sec이다. Table 2는 같은 방법으로 구한 일차반응 속도상수 값들이다. 이  $k_{obs}$ 의 log값을 여러 pH에서 그려본 결과는 Fig. 3과 같다.

**Dihydro-1,4-oxathiin의 가수분해 반응속도식.** 5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxani-

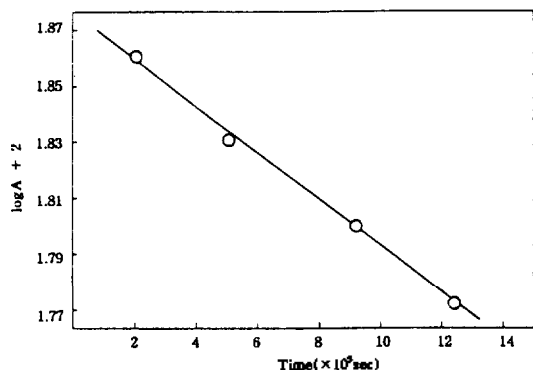


Fig. 1. The plot of log absorbance vs. time for the hydrolysis of 5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide at various pH 11.5 and 25 °C.

Table 2. Rate constants for the hydrolysis of 5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide at various pH and 25 °C

Buffer solution	pH	$k_t \times 10^8$ (sec <sup>-1</sup> )	
		$k_{obs}$	$k_{calcd.}$
HCl	1	28.0	30.1
	1.5	11.6	11.5
	2	6.00	5.60
	2.5	3.84	3.71
	3	3.21	3.11
HAc + NaAc	3.5	3.01	2.93
	4	2.78	2.83
	5	2.84	2.83
	6	2.79	2.83
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7	2.83	2.83
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + NaOH	8	2.79	2.83
	9	2.79	2.93
	10	3.01	3.03
	10.5	3.78	3.34
NaOH	11	5.03	4.30
	11.5	7.90	7.30
	12	17.8	17.0
	12.5	50.2	47.7
	13	159	144
	13.5	474	451

lide의 가수분해반응은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 일정한 pH에서는 그 속도가 oxathiin의 농도에 비례하는 일차반응이었으며, Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH에 따른 속도상수  $k_{obs}$ 는 수소 이온 농도 및 히

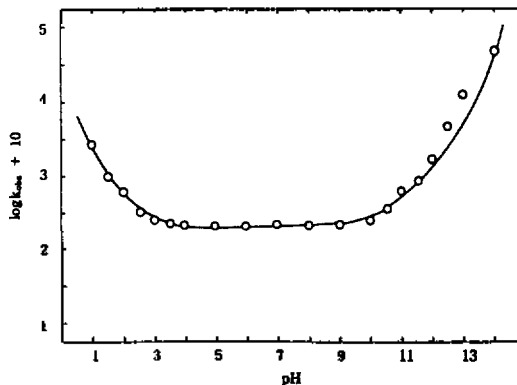


Fig. 2. pH-Rate profile for the hydrolysis of 5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide at 25 °C; points are experimental, the solid line represents values calculated from the equation (2).

드록시 이온 농도에 비례하는 부분과 pH에 무관한 세 부분으로 구성되어 있다. 따라서 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= \frac{-d[\text{Oxathiin}]}{dt} = k_{obs}[\text{Oxathiin}] \\ &= [k_o + k_H[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{OH}[\text{OH}^-]][\text{Oxathiin}] \\ k_{obs} &= k_o + k_H[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{OH}[\text{OH}^-] \quad (1) \end{aligned}$$

여기서  $k_o$ 는 pH에 무관한 속도상수값, 즉 물의 촉매작용에 의한 속도상수이며,  $k_H$  및  $k_{OH}$ 는 수소이온농도 및 히드록시 이온의 촉매작용으로 인하여 진행되는 가수분해 속도상수이다.

$k_o$ 는 pH 4.0~9.0 사이에서 측정된 속도상수의 평균값인  $2.808 \times 10^{-8}$ 을 취하였고,  $k_H$ 값은 pH 1.5와 pH 2.5에서 직선의 기울기 값인  $2.727 \times 10^{-7}$ 을 얻었고,  $k_{OH}$ 값은 pH 11.0과 pH 12.0에서 직선의 기울기 값인  $1.418 \times 10^{-5}$ 을 얻었다.

위에서 구한 모든 속도상수를 (1)식에 대입하면 pH에 따른 전체반응속도상수  $k_{obs}$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} k_{obs} &= 2.727 \times 10^{-7}[\text{H}_3\text{O}^+] + 2.808 \times 10^{-8} \\ &\quad + 1.418 \times 10^{-5}[\text{OH}^-] \quad (2) \end{aligned}$$

Table 2에서 보는 바와 같이 실험치와 이론치와 잘 일치함을 알 수 있다. 같은 방법으로 dihydro-1,4-oxathiin 유도체에 대해서 구한 가수분해 반응속도

Table 3. Rate constants for the hydrolysis of 5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide derivatives at pH 2.0, 7.0, 12.0 and 25 °C

Compound		pH 2		pH 7		pH 12	
-X	$\sigma$	$k_{\text{obs}} \times 10^8 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$\log k_{\text{obs}} + 10$	$k_{\text{obs}} \times 10^8 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$\log k_{\text{obs}} + 10$	$k_{\text{obs}} \times 10^8 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$\log k_{\text{obs}} + 10$
-H	0.00	6.01	2.77	2.83	2.45	1.78	3.25
-Cl	0.23	9.50	2.97	3.20	2.50	3.17	3.50
-CH <sub>3</sub>	-0.16	4.71	2.67	2.50	2.39	1.26	3.10
-OCH <sub>3</sub>	-0.26	3.90	2.59	2.20	2.34	0.81	2.90

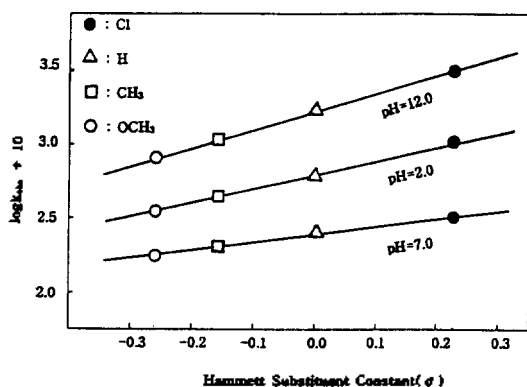


Fig. 3. Hammett plots for the hydrolysis of 5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide at pH 2.0, 7.0, 12.0 and 25 °C.

상수는 다음과 같다.

5,6-Dihydro-2-methyl-*N*-(*p*-chlorophenyl)-1,4-oxathiin-3-carboxanilide

$$k_{\text{obs}} = 3.921 \times 10^{-7} [\text{H}_3\text{O}^+] + 3.174 \times 10^{-8} + 2.716 \times 10^{-6} [\text{OH}^-]$$

5,6-Dihydro-2-methyl-*N*-(*p*-methylphenyl)-1,4-oxathiin-3-carboxanilide

$$k_{\text{obs}} = 1.650 \times 10^{-7} [\text{H}_3\text{O}^+] + 2.471 \times 10^{-8} + 8.667 \times 10^{-6} [\text{OH}^-]$$

5,6-Dihydro-2-methyl-*N*-(*p*-methoxyphenyl)-1,4-oxathiin-3-carboxanilide

$$k_{\text{obs}} = 1.511 \times 10^{-7} [\text{H}_3\text{O}^+] + 2.201 \times 10^{-8} + 4.881 \times 10^{-6} [\text{OH}^-]$$

**치환기 효과.** 가수분해 반응속도에 미치는 치환기 효과를 알아보기 위하여 pH 2.0, pH 7.0, pH 12.0에서 치환기 상수( $\sigma$ )에 대한  $\log k_{\text{obs}}$  값을 Hammett plot한 결과는 Fig. 3과 같다.

이 직선의 기울기로부터 pH 2.0에서  $\rho = 0.782$ , pH 7.0에서  $\rho = 0.322$ , pH 12.0에서  $\rho = 1.159$ 로서  $\rho > 0$ 임을 알 수 있었다. 이와 같이 큰 양의  $\rho$ 값은 본 연구의 가수분해 반응이 전자 끄는기에 의해 전이상태 구조가 안정화되어 반응이 촉진되는 것으로 설명된다.

**가수분해 생성물의 확인.** 5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide을 메탄올에 용해시키고 흔탁하지 않을 때까지 증류수를 가하여 pH 2.0과 12.0이 되도록 조절하였다. 이 반응 혼합물을 4시간 가열 환류 반응시킨 후 methylene chloride로 추출, 감압 증발하여 백색 결정성 고체를 얻었다. 이 결정을 분석하여 2-(2-hydroxyethylthio)acetoacetanilide enol형임을 확인하였다.

mp 66~67°

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ 15.5(s, 1H, OH), 9.33(s, 1H, NH), 7.33(m, 5H, ArH), 3.67(t, 2H, CH<sub>2</sub>O), 2.63(t, 2H, CH<sub>2</sub>S), 2.61 (t, 1H, OH), 2.33(s, 3H, CH<sub>3</sub>)

IR(KBr): 3680(OH), 3620(NH), 3325(CH), 1740 (C=O), 1690(C=C)

원소분석: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>S에 대한 실험치(이론치) C: 56.82(56.89), H: 6.15(5.96), N: 5.64(5.52)

**가수분해 반응 메커니즘.** Dihydro-1,4-oxathiin 유도체의 가수분해 반응속도상수는 Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 산성과 염기성에서는 각각 수소 이온 농도와 히드록시 이온 농도에 비례하는 부분과 pH에 무관한 부분 즉, 물의 촉매작용으로 진행되는 부분으로 되어 있음을 알 수 있었고, 가수분해 최종 생성물은 2-(2-hydroxyethylthio)acetoacetanilide enol형임을 확인하였다.

산성용액에서의 가수분해 메커니즘은 양성자가 먼저 dihydro-1,4-oxathiin에 첨가된 후 중성의 물 분자가 3번 탄소를 공격하는 순서로 진행되리라 예

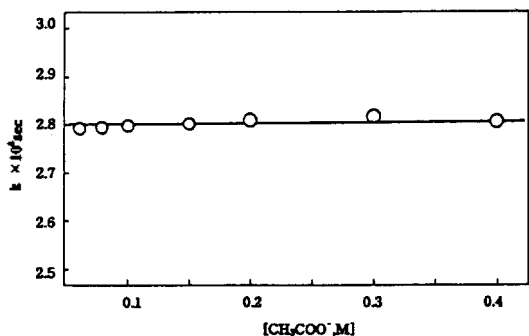
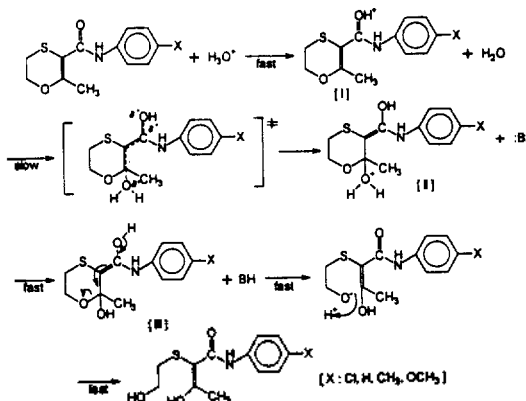


Fig. 4. Effect of general base concentration on the hydrolysis rate of 5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide at pH 4.78 and 25 °C.



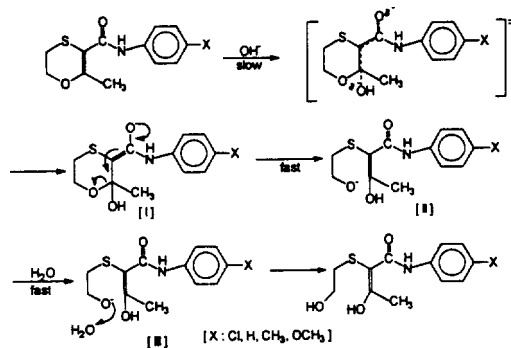
상된다.

Hammert 도시의 기울기인 ρ값이 양의 값을 가지므로 산성용액인 경우에는 전이상태의 반응중심인 카르보닐 탄소 원자의 음하전이 증가되므로 전자 끄는기에 의해 반응이 촉진되는 것으로 설명된다.

산성 조건에서는 먼저 카르보닐 산소에 수소이온이 결합하여 인접 알켄 3번 탄소를 공격하여 전자 이동이 용이하게 되는 반응성이 큰 분자로 전환된다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 산성용액에서는 일반염기(B) 농도에 의해 반응속도가 촉진되지 않으므로 3단계는 속도결정단계가 아니고, 산-염기 반응으로 빠르게 진행되는 1단계도 속도결정단계가 아니다. 따라서, 전자 끄는기에 의해 반응이 촉진되는 2단계가 속도결정단계이다.

알칼리 영역에서의 가수분해 반응은 히드록시 이온 농도에 직접 비례하므로 다음과 같은 메카니즘

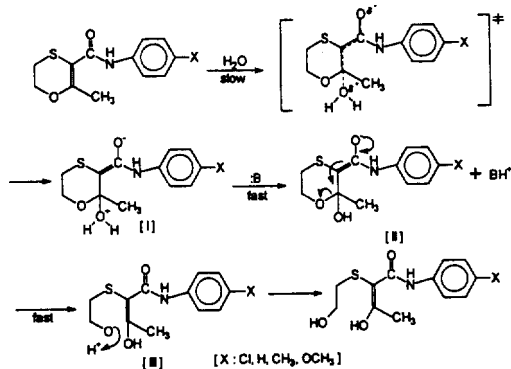


으로 진행되리라 예상된다.

이 경우에서 산성 혹은 중성조건에 비해 큰 양의 Hammert ρ값은 전이상태에서 반응중심인 카르보닐 탄소 원자가 큰 음하전을 띠고 있음을 뜻하며, 전자 끄는 치환기는 이 음하전을 안정화시켜 반응속도가 증가되는 것으로 설명된다. 그리고 강한 친핵체인 히드록시 이온이 보다 큰 부분 양전하를 가지는 3번 탄소를 직접 공격한 후 전자 이동에 의해 카르보닐 산소에 부분 음전하가 진전되는 것으로 설명된다.

탄소-탄소 이중결합에 히드록시 이온이 직접 첨가되는 친핵성 첨가반응으로 음이온인 산소원자에 양성자가 결합되는 2단계는 빠르게 진행되며 전자 끄는기에 의해 빠르게 진행되므로 이 반응은 히드록시 이온이 탄소에 첨가되는 1단계가 속도결정 단계이다.

pH에 무관한 영역에서의 가수분해 반응은 중성의 물분자가 반응물에 직접 첨가되는 부분으로 반응속도 상수가 pH에 무관하고 Fig. 4에 나타난 것처럼 general base에 의한 촉매작용이 없으므로 아래의 가수분해 반응은 다음과 같은 메카니즘으로 진행되리라 생각된다.



중성의 물분자가 먼저 탄소-탄소 이중결합에 반응하여 [I]과 같은 dipolar ion을 생성하고 이것이 general base에 의해 탈양성자화되어 음이온이 생긴 다음 general acid가 빠르게 반응하여 [III]이 생성된다. 따라서 general base에 의해 반응속도가 촉진되지 않고 전자 끄는기에 의해 반응이 촉진되므로 dipolar ion이 생성되는 1단계가 속도결정단계이다.

### 인 용 문 헌

- House, H. O. *Morden Synthetic Reaction*, 2nd Ed.; Benzamin, W. A., Inc. : U. S. A., 1972 ; p 595.
- Bergman, E. D. *Organic Reactions*; John Willy and Sons, Inc.: New York, U. S. A., 1959; Vol. 10, p 191.
- Royals, E. A. *Advanced Organic Chemistry*; Prentice-Hall, Inc.: New York, U. S. A., 1958; p 794.
- March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 4th Ed.; John Willy and Sons, Inc.: New York, U. S. A., 1992; p 795.
- Michael, A. *J. Parkt. Chem.* **1887**, 35, 251.
- Stewart, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4531.
- Kim, T. R.; Im, M. I. *J. Kor. Chem. Soc.* **1973**, 17, 130.
- Kwon, K. S.; Sung, N. D.; Cheun, Y. G.; Kim, T. R. *J. Kor. Chem. Soc.* **1984**, 24, 418.
- Sung, N. D.; Kwon, K. S.; Kim, T. R. *J. Kor. Chem. Soc.* **1989**, 33, 120.
- U. S. Pat.* 3,393,202.
- Marsh, R. W.; Ed. *Systemic Fungicide*, 2nd Longman: New York, 1977; pp 51~60.
- Matolcsy, G.; Nadasy, N.; Anderoska, V. *Pesticide Chemistry*; Elsevier Science Publishing Co. Inc.: New York, 1988; pp 369~373.
- Corbeil, M. A.; Michael, C. R.; Fanning, R. J.; Graham, B. A.; Kulka, M.; Pierce, J. B. *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 2650.
- U. S. Pat.* 3,632,821.
- U. S. Pat.* 3,728,357.
- U. S. Pat.* 4,152,334.
- U. S. Pat.* 4,189,821.
- 이화석; 최중권; 한호규 특허공보 81-97.
- George, L. 특허공보 86-102.