

N-(2,4-dinitrophenyl)benzhydrazonyl Bromide 유도체의 가수분해 반응메카니즘

朴贊一 · 車基元 · 李奎春 · 張炳斗[†]

인하대학교 이과대학 화학과

[†]시립 인천대학교 자연과학대학 화학과

(1996. 12. 23 접수)

Hydrolysis Mechanism of *N*-(2,4-dinitrophenyl)benzhydrazonyl Bromide Derivatives

Chan-Il Park, Ki-Won Cha, Ikchoon Lee, and Byung-Du Chang

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 401-751, Korea

[†]Department of Chemistry, University Of Incheon, Incheon 177, Korea

(Received December 23, 1996)

요약. *N*-(2,4-dinitrophenyl)benzhydrazonyl bromide 유도체들의 가수분해 반응속도상수를 20 °C의 수용액에서 자외선 분광광도법으로 측정하여 넓은 pH 범위에서의 반응속도식을 구하였다. 반응속도식, 용매효과, 치환기 효과, 염효과, 열역학적 활성화 파라미터 등의 결과로부터 가수분해 반응메카니즘을 제안하였다. 즉, pH 3.0에서는 carbonium ion 중간체를 거쳐 SN1 반응에 의해 진행되며, pH 10.0에서는 1,3-dipolar 반응 메카니즘 또는 SN2 반응에 의해 진행됨을 제안하였다.

ABSTRACT. The rate constants for the hydrolysis of *N*-(2,4-dinitrophenyl)benzhydrazonyl bromide and its derivatives were determined by ultraviolet visible spectrophotometry at 20 °C and a rate equation which could be applied over a wide pH range was obtained. On the basis of rate equations derived and judging from the solvent effect, substituent effect, salt effect, thermodynamic parameter, plausible mechanisms of hydrolysis have been proposed. It may be concluded that the hydrolysis through SN1 mechanism via carbonium ion intermediate to pH 3.0, and pH 10.0, the hydrolysis proceeds through 1,3-dipolar or SN2 mechanism.

서 론

Hydrazonyl halide는 azocarbonium 이온^{1,2}과 1,3-dipolar 이온³의 생성과정 등 매우 다양한 형태의 반응성을 나타내며, 그 중 hydrazonyl bromide는 아세트산 용액 중에서 지방족 enamine⁴으로부터 생성된 화합물과는 달리 가수분해에 안정적이며, hydrazine 고리가 활성화된다면 고리치환 생성물을 함께 얻을 수도 있다.

브롬화 반응에 관한 연구는 1925년 Chattaway, Walker^{5,6}에 의해 처음 연구되었으며, Hegarty와 Scott가 발표한 논문^{7,8}에서는 aldehyde와 hydrazine을 동일 볼로 15분 동안 반응시켜 aldehydehydrazone을 합성하기도 하였다.

탄소-질소 이중결합은 결합 길이, 결합 에너지, 쌍극자 능률 및 반응성에 있어서 카르보닐기와 탄소-탄소 이중결합의 중간적 특성을 나타내며, azomethine (-C=N=N-)의 약한 한 개의 π -bond와 극성결합으로 인하여 반응성은 크며 첨가반응, 치환반응 및 자리옮김 반응이 일어난다.

Scott⁹ 등은 산성 조건에서 *N*-arylbenzhydrazidic bromide의 가수분해반응이 azocarbonium 이온을 거치는 SN1 과정에 의해 진행된다는 것을 밝혔으며, 염기인 triethyl amine 속에서는 중간체로서 1,3-dipolar 이온이 생긴다는 사실은 Smith¹⁰에 의해 처음 발표되었고, 그 후 Huisgen^{11,12}의 연구로 더욱 보편성이 인정되었으며, Clovis¹³는 *N*-(phenyl)benzohydrazidic chlo-

ride를 triethylamine의 염기 존재하에서 에틸렌과 반응시켜 1,3-dipolar 이온을 거치는 고리첨가 생성물이 생성됨을 보고하였다.

하지만, 이와 같은 1,3-dipolar 이온이 여러 가지 고리첨가반응을 하는 것이 알려져 있으나 그의 메카니즘에 관해서는 약간의 논란도 없지 않다.

Hegarty¹⁴는 70% dioxane 수용액 속에서 α -nitro-N-(p-nitro-phenyl)benzaldehyde-phenyl hydrazone이 가수분해될 때 pH에 따르는 반응속도상수를 측정할 결과, pH 3.0 이하에서는 수소이온 농도에 무관하나 pH 5.0 이상에서는 pH에 따라 급격히 증가함을 알았으며, Butler¹⁵는 N-phenyl 고리에 lead tetraacetate가 결합한 aliphatic aldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazones과 2-bromo-4-nitrophenylhydrazones의 반응속도를 측정하여 methine 치환기의 입체장애를 비교하였다.

따라서, 본 연구에서는 benzaldehyde 유도체와 2,4-dinitrophenylhydrazone을 반응시켜 aldehyde hydrazones을 합성한 후, 브롬과 반응시켜 N-(2,4-dinitrophenyl)benzhydrazonyl bromide 유도체들을 합성한 다음, 넓은 pH 범위에서 가수분해 반응속도상수를 측정하여 반응속도식을 유도하고, 치환기 효과, 용매효과 및 염효과 그리고 온도의 영향 등의 결과로부터 가수분해 반응메카니즘을 제안하고자 한다.

실 험

시약 및 기기

합성과 가수분해 반응속도상수의 측정에 사용된 2,4-dinitrophenyl hydrazine은 Aldrich제(98%)이고, benzaldehyde 유도체들은 Fluka제 특급 시약을 사용하였다. Bromine은 Junsei제를 사용하였으며, acetone 및 acetic acid 등 유기용매는 가능한 정제하여 사용하였다.

반응속도에 사용된 물은 3차 증류수로서 비전도도 값이 $1.00 \mu\Omega/\text{cm}$ 하에서 사용하였고, buffer 용액은 pH 3.0 이하에서는 HCl, pH 4.0~6.0 사이에서는 acetate buffer, pH 7.0에서는 phosphate buffer, pH 8.0~10.0에서는 boric buffer와 NaOH를 사용하였다.

합성물질 확인과 반응속도상수의 측정에 사용된 기기로는 Electrothermal melting point apparatus, Shimadzu IR-460 Infrared Spectrophotometer와 Perkin-Elmer Lambda 4B UV/VIS Spectrophotometer를 사용하여 측정하였으며, 순수증류 장치는 Barnsteads NANO-

pure II, 항온조는 Brinkman RM-C형 저온조를 사용하여 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 이내에서 실험하였고 pH는 Fisher-915 ION/pH meter를 사용하여 0.1의 오차 내에서 측정하였다.

N-(2,4-dinitrophenyl)benzhydrazonyl bromide 유도체의 합성

Benzaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone의 합성. 온도계 및 코일 냉각기를 장치한 250 mL 삼구 플라스크에 benzaldehyde 1.0612 g(0.01 mole)과 2,4-dinitrophenylhydrazine 1.9814 g(0.01 mole)을 넣고, acetic acid 50 mL를 가한 후, 질소 가스를 주입하면서, 연한 노란색의 반응물을 118°C 로 유지시키며 환류시켰다. 30분 후 반응물이 더 이상 끓지 않으면, 서서히 냉각시키고 붉은색의 결정을 여과한 후 무수 에탄올로 재결정하여 2.8625 g의 붉은 결정인 benzaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone을 얻었으며 수득률은 74%이고, 녹는점은 237.7°C 이다(Ref. 16; 237°C).

이와 같은 합성방법에 의하여 p-치환(4-NO₂, 4-Cl, 4-CH₃)-benzaldehyde를 2,4-dinitrophenylhydrazone과 반응시켜 합성하였다.

N-(2,4-dinitrophenyl)benzhydrazonyl bromide의 합성. Glacial acetic acid 100 mL에 Benzaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone 5.725 g(0.02 mole)을 넣고, 여기에 acetic acid 100 mL에 bromine 6.4 g(0.08 mole)을 가한 용액을 실온에서 2시간 동안 교반하면서 dropping funnel로 조금씩 가하여 연한 노란색의 침전물을 얻었다. 이 침전물을 무수 에탄올로 재결정하여 5.4632 g의 N-(2,4-dinitrophenyl)benzhydrazonyl bromide를 얻었으며 수득률은 75%이고, 녹는점은 235.0°C 이다. 합성물질의 수득률과 녹는점, IR과 UV 스펙트럼 데이터 등을 Table 1에 나타내었다.

속도상수 측정

pH 1 이하를 제외하고는 모든 반응 용액에 NaCl을 가하여 이온의 세기를 0.1이 되도록 조절하였고, 반응속도 측정은 $20 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 가 유지된 항온조에서 hydrazonyl bromide의 acetone 용액 $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 에 완충용액을 첨가하여 기질의 최종 농도를 $3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 로 조절하여 최대 흡수파장에서 흡광도 변화를 측정하였다.

결과 및 고찰

가수분해 반응속도상수 측정. pH 3.5에서 N-(2,4-

Table 1. Analytical data of *N*-(2,4-dinitrophenyl)benzhydrazonyl bromide derivatives

Comps.	Yield (%)	mp(°C) obs	λ_{max} (nm)	IR spectra(cm ⁻¹)						
				C=N	C-N	N-H	CH ₃	C-Cl	C-Br	C-NO ₂
H	75	233	367.4	1615	1330	3240	-	-	560	1310, 740
4-NO ₂	72	308	379.5	1615	1340	3280	-	-	565	1365, 750
4-Cl	76	234	368.0	1610	1330	3240	-	740	560	1310, 740
4-CH ₃	72	230	368.5	1615	1340	3250	1400	-	560	1310, 740

Where, H: *N*-(2,4-dinitrophenyl)benzhydrazonyl bromide, 4-NO₂: *N*-(2,4-dinitrophenyl)-4-nitrobenzhydrazonyl bromide, 4-Cl: *N*-(2,4-dinitrophenyl)-4-chlorobenzhydrazonyl bromide, 4-CH₃: *N*-(2,4-dinitrophenyl)-4-methylbenzhydrazonyl bromide.

dinitrophenyl)benzhydrazonyl bromide를 최대 흡수파장인 367.4 nm에서 가수분해될 때의 시간에 따른 농도 변화, 즉, 흡광도 변화를 측정하여 logA를 시간에 따라 도기한 결과는 Fig. 1과 같다. 이 반응은 전형적인 1차반응으로 볼 수 있으며, 반응속도상수는 K_{obs} 는 $2.222 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 이다. 같은 방법으로 여러 pH에 대하여 도기한 결과는 Fig. 2와 같다. Table 2에는 hydrazonyl bromide 유도체들에 대한 반응속도상수 값들을 나타내었다.

치환기 효과. 가수분해 반응속도에 미치는 치환기 효과를 알아보기 위해 pH 3과 pH 10에서 치환기 상수에 대한 $\log K_{obs}$ 값을 Hammett plot하여 Fig. 3에 나타내었으며, 직선의 기울기로부터 Hammett의 ρ 값을 구해 보면 pH 3에서는 $\rho = 0.44$ 그리고 pH 10은 $\rho = -0.35$ 이다. 즉, 전자 주개기에 의해서 반응속도가 빨라진다고 설명할 수 있다.

용매효과. 반응속도에 미치는 용매의 영향을 알아보기 위해 반응 용액의 조성 변화에 따른 반응속도상수를 Grunwald-Winstein¹⁷식에 적용하여 도기한 결과는 Fig. 4와 같다.

가용매분해반응에서 이성분 혼합용매계의 이온화력(Y) 값이 증가할수록 반응속도상수의 값이 증가하는 경향을 볼 수 있으며, 직선의 기울기인 m 은 pH 4.0에서 *N*-(2,4-dinitrophenyl)benzhydrazonyl bromide는 0.61, 4-CH₃는 0.62, 4-Cl는 0.58 그리고 4-NO₂는 0.38이었다.

즉, 직선 부분의 m 은 NO₂-치환체를 제외하고는 모두 0.5 이상이었으며, 이 값을 통해 S_N2의 경향성이 매우 작은 것을 알 수 있다. 그러나, NO₂ 치환체의 경우, 경향성이 약간 벗어나고 있으며, 아마도 NO₂기의 전자 끄는 힘이 매우 크므로 반응진행 중 탄소의 양하전이 커짐에 따라 Br 음이온이 이탈되기

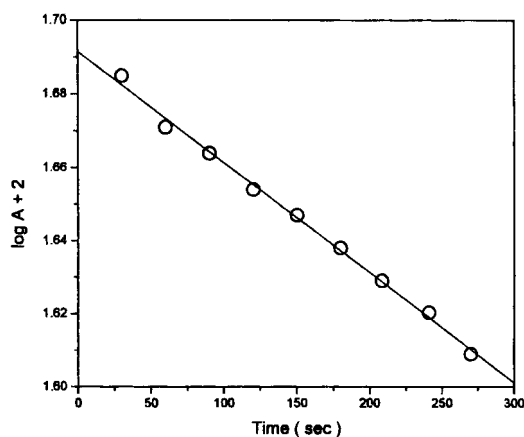


Fig. 1. The plot of log absorbance vs. time for the hydrolysis of *N*-(2,4-dinitrophenyl)benzhydrazonyl bromide at pH 3.5 and 20 °C.

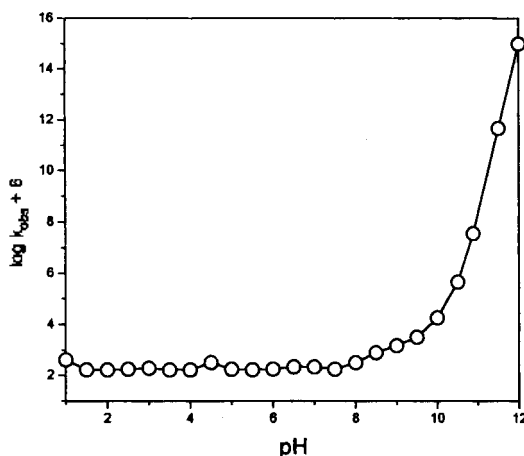


Fig. 2. pH-rate profile for the hydrolysis of *N*-(2,4-dinitrophenyl)benzhydrazonyl bromide at 20 °C.

전에 물분자의 공격이 진행되는 것 같다.

따라서, 산성에서의 반응 메커니즘은 NO₂ 치환체

Table 2. Rate constants for the hydrolysis of *N*-(2,4-dinitrophenyl)benzhydrazonyl bromide derivatives at various pH and 20 °C

pH	Buffer solution	$K_{obs}(sec^{-1})$			
		H ⁻	4-NO ₂	4-Cl	4-CH ₃
1.0	HCl	2.611×10^{-4}	6.250×10^{-5}	1.687×10^{-4}	2.917×10^{-4}
1.5		2.222×10^{-4}	6.667×10^{-5}	1.667×10^{-4}	2.778×10^{-4}
2.0		2.222×10^{-4}	6.650×10^{-5}	1.667×10^{-4}	2.778×10^{-4}
2.5		2.250×10^{-4}	6.667×10^{-5}	1.667×10^{-4}	2.917×10^{-4}
3.0		2.278×10^{-4}	6.650×10^{-5}	1.625×10^{-4}	2.667×10^{-4}
3.5	HAc+NaAc	2.222×10^{-4}	6.667×10^{-5}	1.750×10^{-4}	2.667×10^{-4}
4.0		2.222×10^{-4}	6.667×10^{-5}	1.833×10^{-4}	2.917×10^{-4}
4.5		2.500×10^{-4}	7.000×10^{-5}	1.833×10^{-4}	2.833×10^{-4}
5.0		2.250×10^{-4}	7.778×10^{-5}	2.083×10^{-4}	2.917×10^{-4}
5.5		2.222×10^{-4}	7.917×10^{-5}	1.883×10^{-4}	2.833×10^{-4}
6.0		2.250×10^{-4}	8.056×10^{-5}	1.944×10^{-4}	2.833×10^{-4}
6.5		2.333×10^{-4}	7.500×10^{-5}	1.833×10^{-4}	2.778×10^{-4}
7.0	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄	2.333×10^{-4}	7.778×10^{-5}	1.833×10^{-4}	2.833×10^{-4}
7.5		2.250×10^{-4}	8.000×10^{-5}	1.833×10^{-4}	2.778×10^{-4}
8.0	H ₃ BO ₃ +NaOH	2.250×10^{-4}	7.917×10^{-5}	1.667×10^{-4}	2.833×10^{-4}
8.5		2.889×10^{-4}	8.000×10^{-5}	1.833×10^{-4}	2.778×10^{-4}
9.0		3.167×10^{-4}	8.917×10^{-5}	1.944×10^{-4}	2.722×10^{-4}
9.5		3.500×10^{-4}	1.292×10^{-4}	2.667×10^{-4}	3.333×10^{-4}
10.0		4.259×10^{-4}	1.798×10^{-4}	3.500×10^{-4}	4.444×10^{-4}
10.5	NaOH	5.667×10^{-4}	2.500×10^{-4}	4.167×10^{-4}	5.833×10^{-4}
11.0		7.500×10^{-4}	3.789×10^{-4}	5.250×10^{-4}	7.778×10^{-4}
11.5		1.167×10^{-3}	5.000×10^{-4}	6.944×10^{-4}	1.389×10^{-3}
12.0		1.528×10^{-3}	7.000×10^{-4}	9.164×10^{-4}	2.333×10^{-3}

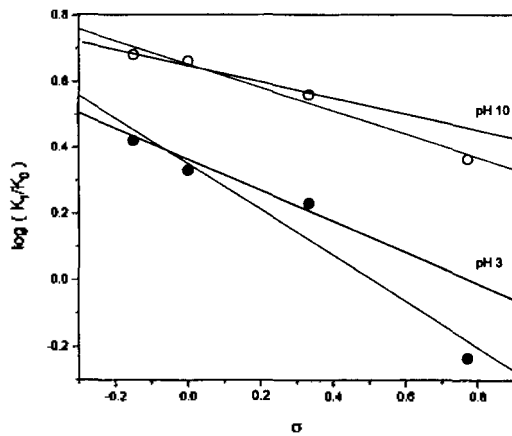


Fig. 3. Hammett plots for the hydrolysis of hydrazonyl bromide derivatives at (1) pH 3.0 and (2) pH 10.0 .

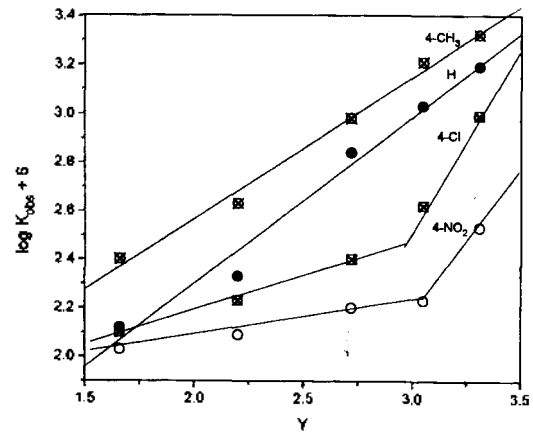


Fig. 4. Grunwald-Winstein plots of the rate constants vs. Y for the hydrolysis of *N*-(2,4-dinitrophenyl)benzhydrazonyl bromide derivatives in various Ethanol-H₂O mixed solvent at pH 4.0 at 20 °C.

를 제외하고는 모두 S_N1으로 진행됨을 확인할 수 있었다.

염효과. 가수분해에 미치는 염의 효과를 보기 위해 0.01-0.07 M까지 NaBr의 농도를 변화시키면서

pH 3.5에서 반응속도를 측정하였다.

Table 3에서 보는 바와 같이 Br 이온의 농도 변화에 따라 반응속도의 차이가 나타나며, 공통이온 효

Table 3. The change of rate Constants for the hydrolysis of Hydrazonyl bromides with the concentration of NaBr at 20 °C and pH 3.5

	$K_{obs}(sec^{-1})$			
	4-CH ₃	H	4-Cl	4-NO ₂
0.01	1.042×10^{-3}	1.000×10^{-3}	6.333×10^{-4}	5.741×10^{-4}
0.02	8.333×10^{-4}	7.222×10^{-4}	5.000×10^{-4}	2.167×10^{-4}
0.03	7.778×10^{-4}	6.666×10^{-4}	4.524×10^{-4}	4.667×10^{-4}
0.04	7.083×10^{-4}	5.333×10^{-4}	4.444×10^{-4}	2.778×10^{-4}
0.05	6.667×10^{-4}	5.000×10^{-4}	5.000×10^{-4}	2.667×10^{-4}
0.06	5.417×10^{-4}	4.583×10^{-4}	3.750×10^{-4}	2.222×10^{-4}
0.07	4.167×10^{-4}	5.000×10^{-4}	4.383×10^{-4}	2.444×10^{-4}

과 빛 이온의 세기는 반응에 영향을 주며 가역반응으로 진행됨을 알 수 있다.

또한, 반응의 속도가 일반 염기에 의해 촉진되는 것을 알아보기 위하여 acetic acid와 sodium acetate의 농도 비를 1:1로 하여 농도 변화에 따른 반응속도 상수를 측정할 결과를 Table 4에 나타내었다. 즉, 공동이온에 의해 반응 속도가 증가되지만, acetic ion의 농도가 일정 농도 이상되면 최대 반응 속도상수 값을 갖게 되며, 전자 주개 기인 p-H 치환체에 의해 더 큰 속도상수 차가 나타남을 알 수 있다.

열역학적 활성화 파라미터. 반응물과 전이상태 사이의 활성화 자유에너지가 반응속도와 온도에 대한 의존성을 알아보기 위하여, 여러 온도(30~90 °C) 조건에서 측정된 반응속도 상수를 Arrhenius 식에 적용하여 활성화 에너지를 구하고 이로부터 ΔH^\ddagger 를 구하였으며, 절대반응속도 이론을 적용하여 ΔS^\ddagger 를 구하였다. 실험 결과는 Table 5에 나타내었다.

가수분해 반응속도식. 반응속도는 산성에서는 pH에 무관하게 hydrazonyl bromides(H.B) 농도에 1차적으로 비례하며 직선의 기울기가 각 pH에서의 속도상수가 되며, 치환기 효과, 용매 효과 등을 통해 S_N1 반응으로 진행됨을 확인하였다.

그리고, Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH에 따르는 1차 반응속도상수 K_{obs} 는 두 부분으로 나뉘어진다. 즉, 낮은 pH에서는 산의 농도와 관계없이 일정하며, 높은 pH에서는 pH에 따라 $\log k_{obs}$ 의 기울기가 1이 되는 즉, [OH⁻] 이온 농도에 비례하는 부분으로 구성되어 있다고 볼 수 있다. 따라서 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

Table 4. The rate constants for the hydrolysis of hydrazonyl bromides at various acetate concentration at pH 4.7 and 20 °C

NaBr[M]	$K_{obs}(sec^{-1})$	
	4-Cl	H
0.01	1.000×10^{-3}	2.111×10^{-3}
0.05	1.083×10^{-4}	2.083×10^{-4}
0.1	1.400×10^{-4}	3.333×10^{-4}
0.2	1.833×10^{-4}	3.056×10^{-4}
0.3	1.417×10^{-4}	3.083×10^{-4}
0.4	1.444×10^{-4}	3.111×10^{-4}
0.5	1.400×10^{-4}	3.167×10^{-4}

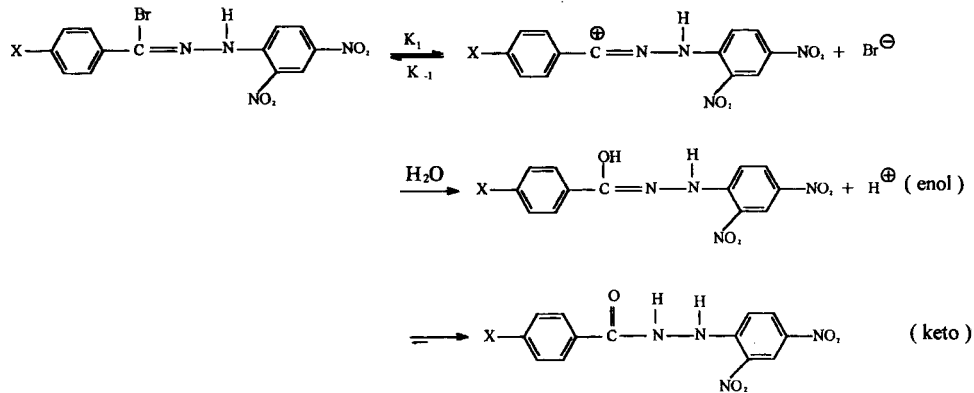
Table 5. Activation thermodynamic parameters for the hydrolysis of hydrazonyl bromide derivatives at various temperature and pH 3.5

Parameter	Temp. (°C)	Compound			
		4-CH ₃	H	4-Cl	4-NO ₂
Ea (kcal/mole)		5.17	4.30	3.52	3.94
ΔH^\ddagger (kcal/mole)	30	4.57	3.70	2.92	3.34
	50	4.53	3.66	2.88	3.30
	70	4.49	3.62	2.84	3.30
	90	4.45	3.58	2.80	3.22
$-\Delta S^\ddagger$ (kcal/mole)	30	0.0592	0.0623	0.0654	0.0643
	50	0.0595	0.0628	0.0660	0.0643
	70	0.0596	0.0626	0.0653	0.0643
	90	0.0594	0.0672	0.0654	0.0645

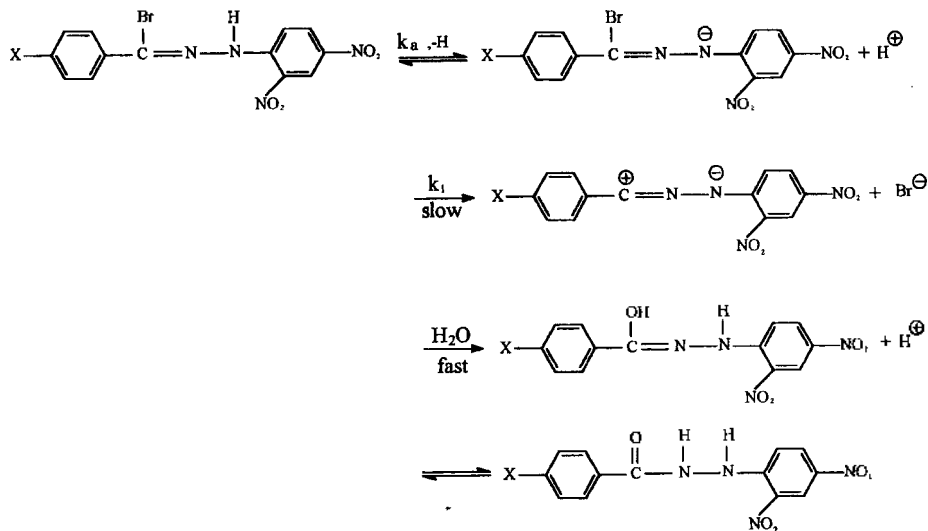
$$\begin{aligned} \text{Rate} &= -d[\text{H.B}]/dt = K_{obs}[\text{H.B}] \\ &= (K_o + K_{OH}[\text{OH}^-]) [\text{H.B}] \\ K_{obs} &= K_o + K_{OH}[\text{OH}^-] \end{aligned} \quad (1)$$

식 (1)에서 오른쪽 둘째항은 [OH⁻] 이온 농도에 비례하는 부분이며, K_o 는 pH에 무관한 속도상수의 극소값이다.

가수분해 반응메카니즘. Table 2에서 볼 수 있는 것처럼 낮은 pH에서는 일정한 속도상수(K_o)를 가진다. 즉, 낮은 pH 범위에서는 Scheme 1에서 보는 바와 같이 첫단계에서, C-Br이 끊어져 azocarbenium 이온이 생기는 과정으로 속도결정단계이며, 제2단계에서는 물분자와 azocarbenium 이온이 결합하여 불안정한 enol 형태를 거쳐 안정한 keto형인 hydrazonyl이 된다. 이와 같은 반응메카니즘은 azocarbenium 이온



Scheme 1.



Scheme 2.

이 생성되는 단계가 속도결정단계이기 때문에 전자 주는기에 의해 반응속도가 빨라질 것이며, 그 결과는 Table 2의 실험 결과와 잘 부합된다.

또한, azocarbanion 이온 중간체의 생성 타당성을 뒷받침해 주는 또하나의 실험적 사실은 Fig. 4와 같이 용매효과에서도 찾아볼 수 있다.

즉, 낮은 pH 용액의 경우 물의 함량이 증가할수록 가수분해 반응속도가 증가함을 보여준다. 이와 같은 결과는 S_N1 반응에서 볼 수 있는 현상으로 반응물질에서 전이상태로 감에 따라 분자내 전하의 분리가 커지게 되고, 반응속도는 용매의 이온화 능력이 클수록 빨라진다. 즉, 결합과파가 진전되어전하 분리가 전이상태에서 비교적 크게 일어난다면 유전상수가

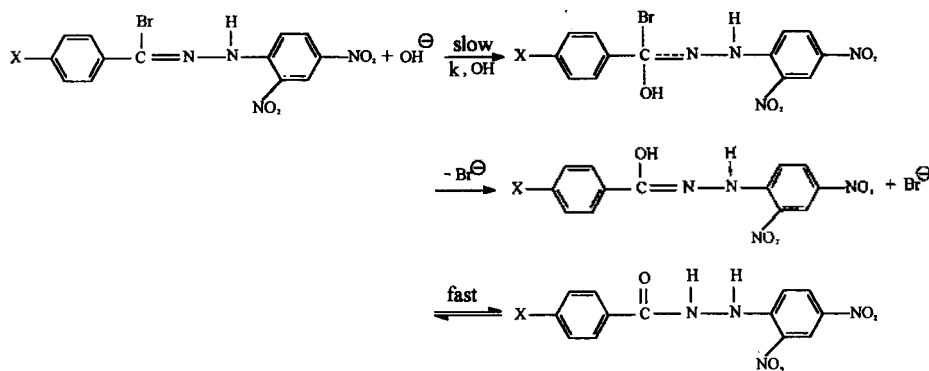
큰 용매 즉, 물이 많은 쪽이 더 잘 용매화 되어 전이상태를 안정화시킴으로서 반응속도가 빨라진다.

또한, Fig. 3의 Hammett plot 결과, 낮은 pH에서는 전자 주기기 ($\rho = -0.44$)에 의하여 속도가 증가됨을 알 수 있다.

이와 같은 실험 사실들을 통해 낮은 pH에서는 S_N1 메카니즘에 의해 가수분해반응이 일어날 것으로 예상된다.

그러나, 높은 pH에서는 pH가 증가함에 따라 Fig. 2에서 보는 바와 같이 K_{obs} 와 pH 사이의 기울기가 1이 되기 때문에 반응속도가 hydroxide 이온 농도와 일차에 비례함을 알 수 있다.

즉, hydrazoneyl bromide에서 proton이 이탈되어



Scheme 3.

conjugated base $[N^-]$ 과 평형상태를 이루며 이 conjugated base에서 다시 C-Br 결합이 끊어져 1,3-dipolar 이온이 생기는 과정이 속도 결정 단계가 되며, 이 1,3-dipolar 이온에 물이 첨가되면 곧 enol형을 거쳐 안정한 keto형의 hydrazide가 된다. 이와 같은 메카니즘을 토대로 Scheme 2와 같은 1,3-dipolar ion 메카니즘을 가정할 수 있다.

또한, 높은 pH에서의 가수분해 메카니즘이 hydroxide 이온 농도에 비례한다는 가정하에 Scheme 3과 같은 S_N2 반응메카니즘을 제안할 수 있다. 친핵성이 센 hydroxide ion이 탄소 원자를 직접 공격함으로써 시작되며 생긴 enol형인 이민 알코올은 곧 안정한 아마이드로 된다.

그러나, 이와 같은 S_N2 메카니즘은 많은 문제점을 제시한다. 먼저, 용매 효과에서의 불확실한 경향성과 pH 10에서 Hammett 도서를 통해 본 ρ 값은 S_N2 보다 1,3-dipolar 이온 메카니즘으로서의 가능성을 시사해 준다.

인 용 문 헌

1. Scott, F. L.; Aylward, J. B. *Tetrahedron Letters* **1965**, 841.
2. Scott, F. L.; Cronin, D. A. *Tetrahedron Letters* **1965**, 715.
3. Huisgen. I. R.; Aufderhaar, E. *Ber.* **1965**, 98, 2185.
4. Tiollais, R.; Bouget, H.; Pennec, A. L. *Bull. Soc. Chim. France* **1964**, 1205.
5. Chattaway, F. D.; Walker, A. J. *J. Chem. Soc.* **1925**, 975.
6. Chattaway, F. D.; Irring, H. *J. Chem. Soc.* **1935**, 90.
7. Hegarty, A. F.; Scott, F. L. *J. Chem. Soc. (B)* **1966**, 672.
8. Hegarty, A. F.; Scott, F. L. *Tetrahedron Letters* **1965**, 381.
9. Scott, F. L.; Cashman, M.; Hegarty, A. F. *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 1607.
10. Smith, L. I. *Chem. Rev.* **1938**, 23, 193.
11. Huisgen. I. R. *Angew Chem. Intern. Ed.* **1963**, 2, 565.
12. Huisgen. I. R.; Raab, R. *Tetrahedron Letters* **1966**, 649.
13. Clovis, J. S.; Sustmann, R. *Chem. Rev.* **1967**, 60, 100.
14. Hegarty, A. F.; Cashman, M. P. and Scott, F. L. *Chem. Comm.* **1971**, 684.
15. Bulter, R. N.; King, W. B. *J. Chem. Soc., Perkin I* **1977**, 286.
16. Criddle, W. J.; Ellis, G. P. *Spectral and Chemical characterization of Organic Compounds*; John Wiley and Sons: New York, 1976; p 49.
17. Winstein, S.; Grunwald, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 846.