DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 31, No. 4, 1987
Printed in the Republic of Korea

# 산성용액 중에서 Phenyl *N*-(*p*-chlorobenzoyl)chloroformimidate 유도체의 가수분해 반응 메카니즘

成洛道† · 全溶求* · 權奇星** · 金泰麟***
†충남대학교 농과대학 농화학과
*대전 기계창
**충남대학교 자연과학대학 화학과
***고려대학교 이과대학 화학과
(1987. 1. 22 접수)

# Mechanism of the Hydrolysis of Phenyl *N*-(*p*-chlorobenzoyl)-Chloroformimidate Derivatives in Acid Media

**Nack-Do Sung†, Young-Gu Cheun*, Ki-Sung Kwon,** ** and **Tae-Rin Kim*****
†*Department of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, Daejon 300-31, Korea*
**Daejon Machine Development, Daejon P.O. Box 35, Korea*
***Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejon 300-31, Korea*
****Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea*
(Received January 22, 1987)

**요 약.** 25°C의 1 : 4 dioxane-물의 혼합용액속에서 파라-치환된 phenyl *N*-(*p*-chlorobenzoyl) chloroformimidate(I) 유도체들의 가수분해 반응속도 상수를 측정하고 반응속도식, 치환기 효과($\rho > \rho^+$), 생성물 분석 및 분자궤도 함수의 계산 결과로부터 pH3.0 이하에서는 azocarbonium 이온(II)이 생성되는 $S_N1$ 반응 메카니즘으로 무촉매 반응이 일어나며, pH4.0 이상에서는 전이상태(III)를 지나는 $S_N2$ 반응 메카니즘을 통하여 염기 촉매반응이 일어남을 제안 할 수 있었다. 4가지 peri planar 형태 이성질체들의 상대적인 안정도는 각각 (E-ap)>(Z-sp)>(E-sp)> 및 (Z-ap)이었고, (E-ap)형태의 가장 안정한 입체구조는 benzimidochloroformyl group 면에 대하여 Y-치환 phenyl group이 수직(90°)을 이루었으며 (I)의 활성화된 azomethine 탄소 원자에 대하여 물분자는 시그마 공격에 의하여 친핵성 반응이 일어난다.

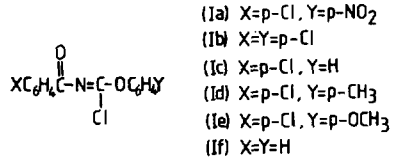
**ABSTRACT.** Rate constants for the hydrolysis of *para*-substituted phenyl *N*-(*p*-chlorobenzoyl) chloroformimidate (I) derivatives in 1 : 4 dioxane-water at 25°C have been determined. Rate data, substituent effect ($\rho > \rho^+$), product analysis and MO calculation indicate that the uncatlysed reaction proceeds through an $S_N1$ mechanism involving the formation of azocarbonium ion (II) below pH 3.0, and the base-catalysed reaction proceeds through an $S_N2$ mechanism via transition state (III) above pH4.0. The relative stability of four peri planar conformational isomers were (E-ap)>(Z-sp)>(E-sp)>&(Z-ap), respectively, and the most stable stereo structures shows that the Y-substituted phenyl group ($C_6H_4$-Y) occupy vertical (90°) position on the plane of the benzimidochlorofor-

myl group in (E-ap) conformer. The nucleophilic substitution of water molecule occurs by sigma attack to the activated azomethine carbon atom of (I) derivatives.

## 서 론

limidic acid나 isoamide의 에스테르인 formimidate는 Schiff-염기의 반응성을 나타낼 뿐만 아니라, thioformimidate나 amidine과 더불어 친핵성 첨가반응, 친핵성 치환반응, 제거반응, 이성화 반응 및 자리옮김 반응 등이 다양하게 일어난다[1]. 특히, chloroformimidate의 반응은 친핵체의 종류와 azomethine 탄소에 결합된 이탈기에 따라 다양한 반응을 하게되는데, 물분자 이외 친핵체와의 반응은 chloro group만이 이탈되지만[2], 가수분해 반응이 일어나는 경우에는 단계적으로 이탈기가 모두 이탈되기도 한다[3]. 이탈기가 없는 imidate는 친핵성 첨가반응 및 일반산-염기 촉매반응으로 사면체 중간체를 지나[4] 산성에서는 amide와 ester를, 그리고 염기성에서는 *N*-치환 amide를 생성하지만[5], 좋은 이탈기가 있게되면 자리옮김 반응이 일어나지 않고 $S_N1$이나 $S_N2$ 또는 $Ad_{N-E}$ 등의 친핵성 반응이 일어난다[3,6].

Azomethine 화합물의 이성화 반응은 bridged ion pair complex를 형성하여 이루어지며[7] oxime ether들은 conjugate base인 nitrilium 이온[8]을 지나 alkoxy group이 이탈되어 benzonitrile을 형성하는 central $E_2$ 반응이 일어난다[9]. 자리옮김 반응은 phenyl group이나 또는 acyl group이 산소원자에서 질소원자로 고리중간체를 지나 1,3-이동하는 Chapman, Smile, Beckman-Chapman 및 Chichibabin 반응 등이 알려져 있다[10].



(Ia) X=p-Cl, Y=p-$NO_2$
(Ib) X=Y=p-Cl
(Ic) X=p-Cl, Y=H
(Id) X=p-Cl, Y=p-$CH_3$
(Ie) X=p-Cl, Y=p-$OCH_3$
(If) X=Y=H

<I>

본 연구에서는 일련의 파라-치환된 Phenyl *N*-(*p*-chlorobenzoyl)chloroformimidate(I) 유도체들을 합성한 다음에 pH7.0이하 dioxane-물의 혼합용액속에서 일어나는 가수분해 반응속도 상수를 측정하고 반응속도식, 치환기 효과, 생성물 분석, 그리고 분자의 형태와 물분자의 첨가배향 및 협동작용 등을 검토하여 실험과 MO계산 결과를 합리적으로 설명할수 있는 가수분해 반응 메카니즘을 제안하고자 한다.

## 실 험

시료물질의 합성과 반응속도 측정시에 사용한 모든 시약과 용매는 정제하여 사용하였으며 화합물의 녹는 점은 Fisher-Johns 사제의 융점 측정기로 측정하였다. 합성된 여러 화합물의 확인에 이용한 IR스펙트라는 Pye-Unicam SP3 050 Spectrophotometer를, 그리고 원소분석은 Perkin-Elmer 240 CHN Analyzer를 이용하였다. 또한 NMR스펙트라는 TMS나 DSS를 내부 표준물질로 한, $D_2O$나 $CDCl_3$ 용액속에서 시료의 농도를 0.1*M*정도 되도록하여 Varian T-60 spectrometer로 얻었으며, 반응속도 측정은 Brinkman Instrument사제 Model Lauda RM6의 항온수 순환기를 장착한 Hewlet packard 845A, Diod-Array Spectrophotometer를 각각 사용하였다.

**Phenyl *N*-(*p*-Chlorobenzoyl)chloroformimidates(I)의 합성**[11]

Ambelang 등[11a]의 방법으로 KSCN과 *p*-chlorobenzoyl chloride로부터 *p*-chlorobenzoyl isothiocyanate(bp. obs. 140-143°C/20mmHg, (lit. 80°C/1mmHg))를 만든 다음(수율 65%)에 Neidlein [11b]등의 방법에 따라 *p*-chlorobenzoylisothiocyanate 용액에 chlorine gas를 통과시켜 자극성이 심한 옅은 노란색 액체인 *p*-chlorobenzoyl isocyanide dichloride(bp. obs., 146-149°C/25mmHg)를 합성하였다. 다시 Hegarty 등[6]의 방법으로 *p*-chlorobenzoyl isocyanide dichloride, 0.2*M*(1*eq.*)과 *p*-sub. phenol, 0.2*M*(1*eq.*) 그리고 triethyl amine, 0.2*M*(1*eq.*)로부터 95% 이상의 수율로 (Ia)-(Ie) 유도체들을 합성하였으며 기기분석 결

과는 다음과 같다.

(Ia) : mp. obs. 127-129°C, UV (dioxane) : 245nm, $\varepsilon$=55,500., IR (KBr) $cm^{-1}$ : 1755 (vs. C=O st.), 1564 (s. C=Nst.), 1515 & 1340 (vs. $NO_2$ st.), 1260 (vs. C-O-C st.)., NMR ($CDCl_3$/TMS) $\delta$ (ppm) : 8.80 (d. *o*-2H, $J_{AX}$=9Hz. O-$C_6H_4$), 7.86 (d. *m*-2H O-$C_6H_4$, $\delta_{AX}$=54Hz), 8.0 (d. *o*-2H C-$C_6H_4$), 8.60 (d. *m*-2H $\delta_{AX}$=38Hz C-$C_6H_4$), Anal. calc. for $C_{14}H_8O_4N_2Cl_2$ : C, 49.56 : H, 2.36 : N, 8.26., found : C, 49.60 : H, 2.41 : N, 8.30.

(Ib) : mp. obs. : 96-98°C., UV (dioxane) : 242nm, $\varepsilon$=53,500., IR (KBr) $cm^{-1}$ : 1753 (vs. C=O st.), 1562 (s. C=N st.), 1265 (vs. C-O-C st.)., NMR ($CDCl_3$/TMS) $\delta$ (ppm) : 8.10 (d. *o*-2H O-$C_6H_4$), 7.40 (d. *m*-2H O-$C_6H_4$·$\delta_{AX}$=38Hz), 7.25 (m. 4H C-$C_6H_4$)., Anal. calc. for $C_{14}H_8O_2NCl_3$ : C, 51.14 : H, 2.44 : N, 4.26, found : C, 51.10 : H, 2.50 : N, 4.29.

(Ic) : mp. obs. : 102-104°C (lit.[6] 103°C), UV (dioxane) : 242nm, $\varepsilon$=51,000., IR (KBr) $cm^{-1}$ : 1753 (vs. C=O st.), 1565 (s. C=N st.), 1276 (vs. C-O-C st.), NMR ($CDCl_3$/TMS) $\delta$ (ppm) : 8.13 (d. *o*-2H C-$C_6H_4$), 7.45 (d. *m*-2H $\delta_{AX}$=38 Hz C-$C_6H_4$)·7.20 (m. 5H, O-$C_6H_5$), Anal. calc. for $C_{14}H_9O_2NCI_2$ : C, 57.30 : H, 3.80 : N, 4.78, found : C, 57.29 : H, 3.83 : N, 4.80.

(Id) : mp. obs. : 95-97°C, UV (dioxane) : 240nm, $\varepsilon$=51,300., IR (KBr) $cm^{-1}$ : 1753 (vs. C=O st.), 1565 (m. C=N st.), 1445 & 2810 (m. $CH_3$ st.), 1282 (vs. C-O-C st.), NMR ($CDCl_3$/TMS) $\delta$ (ppm) : 8.10 (d. *o*-2H C-$C_6H_4$), 7.50 (d. *m*-2H $\delta_{AX}$=40Hz C-$C_6H_4$), 7.40 (m. 4H *c*-$C_6H_4$), 2.40 (s. 3H $CH_3$), Anal. calc. for $C_{15}H_{11}O_2NCl_2$ : C, 58.44 : H, 3.57 : N, 4.55, found : C, 58.46 : H, 3.60 : N, 4.56.

(Ie) : mp. obs. : 96-98°C, UV (dioxane) : 240nm, $\varepsilon$=54,000, IR (KBr) $cm^{-1}$ : 1753 (vs. C=O st.), 1560 (m. C=N st.), 1440 & 2840 (m. $CH_3O$ st.), 1288 (vs. C-O-C st.), NMR ($CDCl_3$/TMS) $\delta$ (ppm) : 8.07 (d. *o*-2H C-$C_6H_4$), 7.40 (d. *m*-2H $\delta_{AX}$=40Hz C-$C_6H_4$), 7.0 (m. 4H O-$C_6H_4$), 3.80 (s. 3H $CH_3O$), Anal. calc. for $C_{15}H_{11}O_3NCl_2$ : C, 55.55 : H, 3.40 : N, 4.32, found : C, 55.60 : H, 3.42 : N, 4.35.

### 반응속도 상수의 측정

1 : 4 dioxane-물로 혼합된 반응용액의 pH (0.0~7.0)를 소정의 완충용액으로 조절하고[3], 반응중 이온의 세기가 1.0*M* ($NaClO_4$)이 유지되도록 하였다. 100m*l* vol. flask에 반응용액과 (I)의 저장용액 ($1\times10^{-3}M$)을 가하여 혼합하고 ($2\sim3\times10^{-5}M$) 항온조속에서 25°C를 유지하면서 시간에 따르는 농도변화를 자외선 분광기로 측정하여 curve fitting program으로부터 1차 반응속도상수를 구하였다. 또한 1 : 4 aceton-$d_6$-$D_2O$ 용액 1m*l*에 DCl과 acetate buffer ($CD_3CO_2D$와 $CD_3$-$CO_2Na$)를 가하여 각각 PD2.0과 6.0으로 조절하고 (Ie) 0.1*M*를 NMR 튜브에 넣어 봉한 다음에 50°C에서 반응시킨 후, sodium 4,4-dimethyl-4-silicapentane-1-sulfate (DSS)를 내부표준물질로 한 NMR 스펙트럼으로 부터 *p*-chlorobenzamide ($\delta$7.78ppm, m, 4H, $C_6H_4$)와 *p*-methoxyphenol ($\delta$3.8ppm, s, 3H $CH_3O$ 및 $\delta$6.68ppm, s, 4H, $C_6H_4$)이 생성됨을 확인하였다.

## 결과 와 고찰

### 분자의 형태

(If)의 (E)와 (Z)이성체에 대한 anti peri-planar (ap)와 syn peri-planar (sp)등의 4가지 peri planar 형태[12]의 전체에너지 ($E_T$)를 EHT 방법[13]으로 계산한 바, 상대적인 전체 에너지 차이는 (E-ap)>(Z-sp)>(E-sp)> 및 (Z-ap)의 순서로 감소하므로 (*Table* 1.) 가장 안정한 형태는 (E-ap)형태이었다[12b]. 또한 C-phenyl group과 O-phenyl group의 회전에 따른 전체 에너지를 비교한 바, (*Table* 2.) O-phenyl group이 C-phenyl group보다 전체 에너지 변화에 큰 영향을 미치고 있으며 hydroxymoyl chloride의 경우와 같이[12] 분자내 반발작용이 가장 작은 안정한 형태를 취하기 위하여 Y-치환 phenyl group ($C_6H_4$-Y)이 benzimidochloroformyl group의 면에 대하여 수직 (90°)을 이루고 있음을 나타내고 있다.

*Table* 1. Total energies ($E_t$) for four peri planar conformational isomers of phenyl *N*-benzoylchloroformimidate by EHT method

| Rotation axis & angle(°) C−$OC_6H_4Y$, C=NC(O)$C_6H_4X$ | | Confo-rmers | $E_t$(ev) | $\Delta E_t$ (Kcal. /M.) | Stability |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | E-ap | −1650.9544 | 0.00 | 1 |
| 0 | 180 | Z-ap | −1647.3988 | 81.97 | 4 |
| 180 | 0 | E-sp | −1648.8010 | 49.66 | 3 |
| 180 | 180 | Z-sp | −1649.6809 | 29.37 | 2 |

*Table* 2. Total energies for conformational isomers of phenyl N-benzoylchloroformimidate (E-ap) by EHT method

| Rotation axis & angle(°) O−$C_6H_4Y(\theta)$ | C−$C_6H_4X(\phi)$ | $E_t$(ev.) | $\Delta E_t$ (Kcal. /Mol.) | Stability |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 90 | −1650.9544 | 43.22 | 4 |
| 30 | 90 | −1650.1937 | 16.65 | 3 |
| 60 | 90 | −1652.7758 | 1.22 | 2 |
| 90 | 90 | −1652.8289 | 0.00 | 1 |
| 90 | 0 | −1652.8287 | 0.00 | 1 |
| 90 | 30 | −1652.8023 | 0.61 | 2 |
| 90 | 60 | −1652.7137 | 2.65 | 3 |
| 90 | 90 | −1652.6620 | 3.85 | 4 |

## 가수분해 반응속도식

pH에 따른 반응속도 상수를 근거로 나타낸 pH-rate profile(*Fig.* 1)로 부터 pH3.0 이하의 산성 용액속에서는 pH에 무관한 반응이 일어나고 pH4.0 이상에서는 log*k*가 pH에 비례하는 염기 촉매반응이 일어남을 보여주므로 반응속도식은 다음 (3)식과 같이 쓸 수 있다.

$$\text{Rate} = -d[(\text{I})]/dt = k_{obs}[(\text{I})] \quad (1)$$

$$= \{k_{H_2O} + k_{OH^-}[OH^-]\}[(\text{I})] \quad (2)$$

$$k_{obs} = k_{H_2O} + k_{OH^-}[OH^-] \times KW/[H_3O^+] \quad (3)$$

Azomethine 화합물에서 이탈기와 질소원자의 비공유 전자쌍이 *cis*인 (E)이성질체보다는 *trans*인 (Z)이성질체가 보다 쉽게 탄소-질소 3중결합성을 나타내는 반응성이 큰 nitrilium 이온(II)을 생성하는 반면에[8] (I)유도체들은 (E-ap)형태를 취할뿐 아니라 공명기여 구조들로 인한 안정화가 크기 때문에 반응속도가 느린것으로 설명되며 *p*-chlorobenzoyl group이 전자를 강하게 끌어주어 질소원자에 부분적인 전자 결핍상태를 만들므로 산성 용액속에서 특정 산 촉매 반응이 일어나지 않는다. 따라서 활성화된 azomethine 탄소에는 물분자와 hydroxid 이온의 친핵반응 만이 일어나게 되며 (3)식에 적용한 화합물 별 반응속도식은 다음 (4)~(8)식과 같다.

$$(I_a) : k_{obs} = 3.25\times10^{-8} + 1.25\times10^{-11}/[H_3O^+] \quad (4)$$

$$(I_b) : k_{obs} = 4.60\times10^{-8} + 7.86\times10^{-12}/[H_3O^+] \quad (5)$$

$$(I_c) : k_{obs} = 6.30\times10^{-8} + 4.51\times10^{-12}/[H_3O^+] \quad (6)$$

$$(I_d) : k_{obs} = 7.21\times10^{-8} + 2.98\times10^{-12}/[H_3O^+] \quad (7)$$

$$(I_e) : k_{obs} = 1.47\times10^{-7} + 1.29\times10^{-12}/[H_3O^+] \quad (8)$$

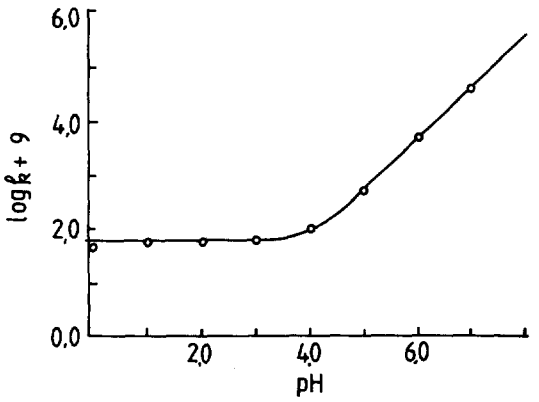



*Fig.* 1. pH-rate profile for the hydrolysis of phenyl N-(p-chlorobenzoyl)chloroformimidates at 25°C.

## 치환기 효과

Y-치환기가 반응속도에 미치는 치환기 효과를 알아보기 위하여 일정한 반응속도 상수를 나타내는 낮은 pH부근의 pH2.0과 염기 농도에 비례하는 높은 pH인 pH6.0에서의 반응속도 상수를 Hammett식과 Brown식[14]에 적용하여(*Fig.* 2) 낮은 pH에서는 $\rho = -0.52$($\rho^+ = -0.41$), 그리고 높은 pH에서는 $\rho = 0.82$($\rho^+ = 0.62$)의 값을 각각 얻었다.

낮은 pH에서 $\rho < 0$의 값을 나타냄은 chloro group이 이탈된 다음 Y-전자밀게들에 의하여 안정성이 증가하는 azocarbonium 이온(II)과 같이 이온성을 띄는 이온화 메카니즘[15]으로 진행된다는 사실로 부터 $S_N1$ 반응이 일어난다고 설명

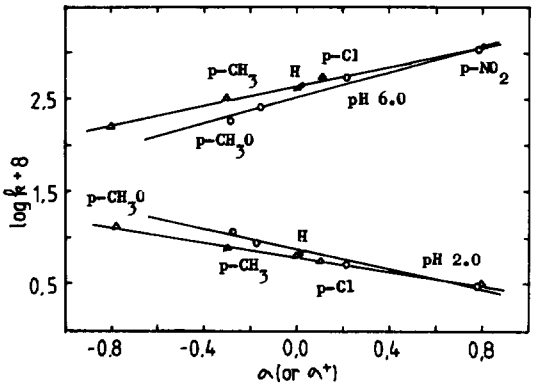



*Fig.* 2. Hammett plot for the hydrolysis of phenyl N-(p-chlorobenzoyl)chloroformimidate derivatives at pH6.0 ($\rho$=0.82 ($r$=0.919), $\rho^+$=0.62 ($r$=0.971) and pH2.0 ($\rho$=−0.52 ($r$=0.900), $\rho^+$=−0.41 ($r$=0.972) and 25°C. (○($\sigma$)&△($\sigma^+$)).

된다. 높은 pH에서는 강한 친핵체인 hydroxide 이온이 첨가되므로 반응속도 상수는 hydroxide 이온 농도에 비례할 뿐만 아니라, 일반 염기 촉매반응이 일어나지 않으며 치환기가 전자를 끌수록 azomethine 탄소 원자의 양하전이 커지게 되어 친핵체의 첨가가 빠르게 이루어지기 때문에 ($\rho$>0) 안정한 음이온 부가 중간체(III)를 생성하게 될 것이다[4]. 따라서 친핵체의 첨가단계가 속도결정 단계이고, 좋은 이탈기인 chloro group이 phenoxy group보다 빨리 이탈되어[16] 사면체 중간체보다는[17] (III)과 같은 전이상태를 지나는 $S_N2$ 반응 메카니즘[15]에 의하여 가수분해 반응이 진행될 것이라고 생각된다.

한편, $\rho$>$\rho^+$인 반응상수를 나타내는 이유는 Y-치환 pheny group($C_6H_4$-Y)이 benzimidochloroformyl group의 면에 대하여 수직(90°)이고 (*Table* 2.) 비선형(∠C−$CC_6H_4$−Y=115°)[18]이기 때문에 azomethine 탄소 원자에 미치는 Y-치환기에 의한 conjugation effect가 결여되고 있음을 잘 설명해주고 있다.

**섭동 작용**

친핵체와 (II)및 ($I_f$)와의 섭동관계로 부터[19] (*Fig.* 3) 낮은 pH에서는 Y-치환기가 전자를 끌수록 (II)와 ($I_f$)의 활성화된 azomethine 탄소 원자의 양하전이 증가하고, LUMO에너지가 감소할 것이므로 Fukui의 이론과 같이[20] Hard-Hard

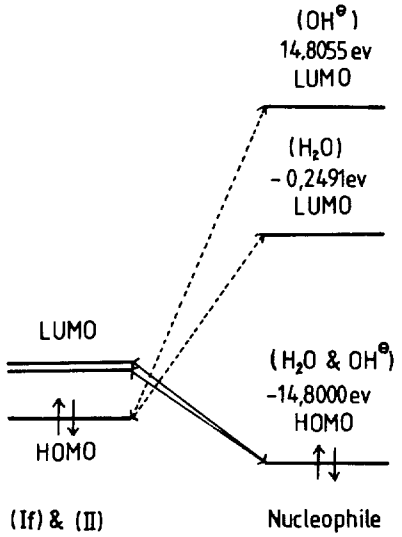



*Fig.* 3. Frontier orbital interaction for (II) (LUMO: −10.2478ev & HOMO: −12.4856ev), (If) (LUMO: −10.0142 ev & HOMO: −12.4728ev) and nucleophiles.

*Table* 3. Total energies for various rotational conformations of (II) (E-ap)---$OH_2$, complex

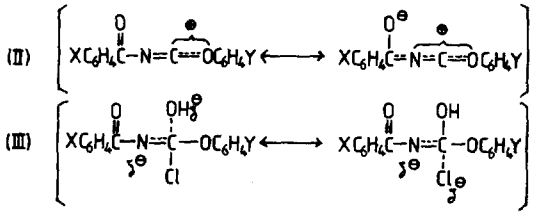
| Approach methods | Rotation axis & angle(°) Z-axis($\theta$) | Y-axis($\phi$) | $E_t$(ev.) | $\Delta E_t$ (Kcal/M) | Stability |
|---|---|---|---|---|---|
| Sigma($\sigma$) | 0.0 | 90.0 | −1674.0044 | 0.00 | 1 |
| | 90.0 | 90.0 | −1674.0045 | 0.00 | 1 |
| Pi($\pi$) | 0.0 | 0.0 | −1673.7853 | 5.05 | 5 |
| | 90.0 | 0.0 | −1673.7897 | 4.95 | 3 |
| | 180.0 | 0.0 | −1673.7874 | 5.01 | 4 |
| | 270.0 | 0.0 | −1673.9764 | 0.65 | 2 |

한 전하조절 반응과[20c] soft-soft한 궤도조절반응이 같은 방향($\rho$>0)으로 일어나는 친핵성반응이 일어날것이다. 활성화된 azomethine 탄소 원자에 대한 물분자의 첨가배향을 알아보기 위하여 (II)와 물분자와의 상호 작용계에 대한 좌표[21]를 정하고 azomethine 탄소에 수직으로 놓인 물분자의 산소원자를 중심으로 한 Z-축 회전($\phi$)과 평면 Y-축 회전($\theta$)된 물분자의 접근에 따른 전체에너지를 계산하여 비교(*Table* 3.) 한 바, $S_N1$ 반응시 물분자는 시그마 접근 방식에 의하여 친핵반응이 일어남을 나타내었으며, $S_N2$ 반응시에도 azomethine 탄소 원자가 $sp^2$ 혼성화 되여 있으므로 $S_N1$ 반응시와 비슷한 방식으로 친핵체의 첨

가가 이루어 질 것이라 예측된다.

### 가수분해 반응메카니즘

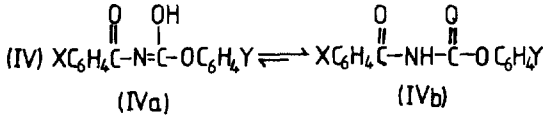
Formimidate와 유사구조 화합물인 *N*-acyl urea나 isoamid들은 acyl group이 분자내 이동으로 Mumm형의 자리옮김반응이 일어나지만[22], (I)유도체들은 (E-ap)형태를 취하고 있고 azomethine 결합의 이웃에 결합된 benzoyl group, phenoxy group 및 chloro group 등이 질소원자의 친핵성을 감소시키고 있으므로 질소원자가 분자내 친핵공격이 가능한 구조적 특징을 가지고 있지 않으며 chloro group의 이탈이 먼저 일어날 것이기 때문에 분자내 자리옮김반응이 일어나기 어려울 것이다. 따라서 앞서의 결과로 부터 예상되는 바와 같이 pH3.0이하에서는 azocarbonium 이온(II)에 물분자가 첨가되는 $S_N1$ 반응이 일어나게 될 것이며 pH4.0이상에서는 전이상태(III)를 지나는 $S_N2$ 반응[15]이 일어날 것이다.

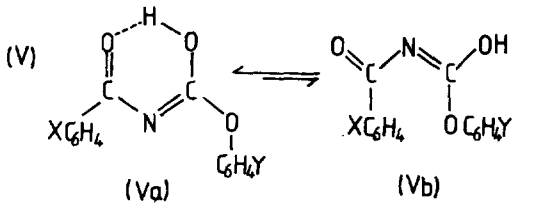


nitrilium 이온의 $S_N1$ 반응 생성물은 친핵체에 대하여 질소원자의 편재화된 비공유 전자쌍이 *trans* 배열을 하게 될것이며 또한, (E-ap)형태의 chloro group에 대하여는 *trans*, 그리고 질소원자의 비공유 전자쌍에 대하여 *cis* 방향으로 들어오는 친핵체는 phenoxy group과 산소원자에 있는 비공유 전자쌍으로 인하여 입체장애가 클것이고, azomethine 결합면에 대하여 수직에 가까운 방향으로 친핵체의 공격이 이루어지는 입체특이성을 나타낼 것임을 알 수 있다.

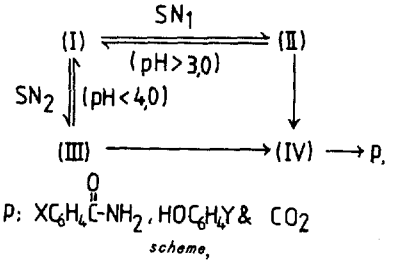
따라서 이 두 반응은 모두 호변이성체들을 생성할것이며 (IVa)의 엔올화[23]에 의하여 *cis*-enol (Va)과 *trans*-enol(Vb)를 생각할 수 있다.

이들 호변이성체들의 전체 에너지를 비교한 바, (IVb)>(IVa)>(Va)>(Vb)의 순서로 안정성이 증가하는 결향을 나타내었다. 이는 (IV)의 stereoelectronic effect[24]로 인한 안정성보다 (Va)





의 azomethine 탄소 원자에 결합된 두 산소원자 사이의 반결합으로 인한 불안성이 크기 때문인데 $-OC_6H_4-Y$ group이 180° 회전하여 Y-치환 phenyl group($C_6H_4-Y$)이 C−OH group 쪽으로 배열되어 있을 경우에도 전체에너지의 별 다른 차이를 나타내지 않았으며 (Vb)는 가장 불안정한 형태로[23] 잘 알려져 있다. 그러므로 반응의 중간체로는 엔올화된 (V)보다 (IV)를 지나는 다음 *Scheme*과 같은 일련의 가수분해 반응 메카니즘을 제안하였다.



*scheme*,

즉, (E-ap)형태의 (I)유도체들은 자리옮김반응이 일어나지 않고, pH3.0이하에서는 chloro group이 이탈되는 반응속도 결정단계를 지나 azocarbonium이온(II)을 중간체로 하는 $S_N1(\rho<0)$반응이 일어나며 pH4.0이상에서는 반응속도가 염기농도에 비례하므로 hydroxide이온이 첨가하여 전이상태(III)을 거치는 $S_N2(\rho>0)$반응이 일어난다.

azomethine 탄소 원자에 대한 친핵체의 접근은 시그마($\sigma$) 접근방법으로 이루어 지며 Y-치환기는 적은 공명효과($\rho>\rho^+$)를 미치고 있다. 또한 (IVb)의 imid group 양성자는 일반 염기에 의하여 쉽게 해리하여 큰 $K_a$상수를 나타낼것이 예상되므로 약 산성 용액속에서도 isocyanate를 중

간체로 하는 $E_1CB$ 반응[25]에 의하여 일련의 가수분해 반응이 일어날 것이나 더욱 연구되어야 하겠다.

본 연구는 한국 과학재단의 지원과 McGill대학 화학과 Dr. J. Chin의 후원으로 이루어 진것으로 이에 사의를 표합니다.

## 인 용 문 헌


1. (a) S. Patai. ed., "The chemistry the Carbon-Nitrogen Double-Bonds" Ch. 6-9, Interscience, London 1970; (b) *ibid.*, "The Chemistry of Imidate and Amidine." Ch. 1, Interscience, London 1975.
2. G. Ernst and P. Rolf, CA 74. 100065 (1971).
3. (a) N. D. Sung, K. S. Kwon and T. R. Kim, *J. Korean, Chem. Soc.*, **28**, 328 (1984), (b) *ibid.*, **28**, 259 (1984).
4. W. P. Jencks, *Acc. Chem. Res.* **13**, 161 (1980).
5. (a) C. R. Smith and K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8811 (1972). (b) T. Okyama, and G. L. Schmir, *ibid.*, **94**, 8805 (1972).
6. A. F. Hegarty and K. J. Dignam, *J. Chem. Soc. Perkin II.* 1046 (1975).
7. C. A. Grab, H. P. Frsher, W. Raudenhusch and J. Zergenyi, *Hel. Chem. Acta.* **47**, 1003 (1964).
8. A. F. Hegarty, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 448 (1980).
9. A. F. Hegarty and P. J. Tuohey: *J. Chem. Soc. Perkin II.*, 1313 (1980).
10. (a) Quoted in Ref. 1. (a) Ch. 9. 363; (b) *ibid.*, 1, (b) Ch. 4189.
11. (a) J. A. Ambelang and T. B. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 632 (1939); (b) R. Neidlein and W, Haussmann, *Chem. Ber.* **99**, 239 (1966); (c) E. Ander and E. Kuhlee, DAS 1, 178, 422 Farbenfabriken Bayer AG, 1963; (d) E. Kuhle, B. Ander and G. Zumeach, *Angew. Chem. Internat. Edn.* **6**, 649 (1967).
12. (a) W. Klyne and V. Prelog, *Experimentia*, **16**, 521 (1960); (b) O. Exner and O. Schindler, *Helv. Chem. Acta.* **55**, 192 (1972); (c) J. E. Johnson, A. Ghafeuripour, Y. K. Haug, A. W. Lordes, W. T. Pennington and O. Exner, *J. Org. Chem.* **50**, 893 (1985).
13. (a) R. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963); (b) *ibid.*, **40**, 2474, 2478, and 2745 (1964).
14. N. B. Chapman and J. Shorter, "Correlation Analysis in Chemistry.", Plenum press, New York and London, 1978.
15. Ta-shma and Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 8460 (1976).
16. H. F. Gilbert and W. P. Jencks, *ibid.*, **104**, 6769 (1982).
17. (a) J. E. Johnson, E. A. Nalley, C. Weidig and M. Arfan, *J. Org. Chem.* **46**, 3623 (1981); (b) J. E. Rowe, *Aust, J. Chem.* **36**, 1259 (1983).
18. L. E. Sutton, "Table of Interatomic Distances and Conformation in Molecules and Ions", The Chem. Soc., London, Special Pub., No. 11 and 18 (1938 and 1965).
19. I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", John-Wiley and Sons, New York, Ch. 3, 1980.
20. (a) K. Fukui, *et. al.*, *J. Chem. Phys.* **20**, 722 (1952); (b) *ibid.*, **22**, 1433 (1954); (c) G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 223 (1968).
21. N. D. Sung, K. S. Kwon, Y. G. Cheun. and T. R. Kim, *J. Korean Chem. Soc.* **28**, 418 (1984).
22. (a) A. F. Hegarty, M. T. McCormack and K. Brody, *J. Chem. Soc. Perkin.* 867. (1980); (b) K. Brady and A. F. Hegarty, *ibid.*, 121 (1980); (c) A. F. Hegarty, T. D. Cronin and F. L. Scott., *ibid.*, 429 (1975).
23. S. Patai. ed., "The Chemistry of the Carbonyl Group." **2**, Ch. 3. P. 198. Interscience, New York, 1978.
24. (a) P. Deslong-champs. *Tetrahedron* **31**, 2463 (1975), (b) *ibid.*, "Stereoelectronic effects in organic chemistry" Pergamon press, New York, 1983.
25. A. Williams and K. T. Douglas, *Chem. Rev.* **75**, 627 (1975).