

파라치환 벤조일화합물과 피리딘의 친핵성치환반응에 대한 속도론적 연구*

金楨化 · 嚴泰燮** · 李益春*** · 丘寅鮮****

진주교육대학

**동아대학교 이과대학 화학과

***인하대학교 이과대학 화학과

****경상대학교 과학교육과

(1984. 7. 25 접수)

Kinetic Studies of Nucleophilic Substitution Reaction of *para*-Substituted Benzoyl Compounds with Pyridines*

Jeong Wha Kim, Taesup Uhm**, Ikchoon Lee*** and In-Sun Koo****

Jinju Teachers College, Jinju 620, Korea

***Department of Chemistry, Dong A University, Busan 600, Korea*

****Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea*

*****Department of Science Education, Gyeongsang National University,*

Jinju 620, Korea

(Received July 25, 1984)

요 약. 25°C 아세톤속에서 벤조일화합물과 피리딘류와의 친핵성치환반응을 속도론적으로 연구하였다. 전이상태 파라미터 ρ_s , ρ_N , β 값으로 보아 생성물을 닮은 전이상태를 갖는 synchronous S_N2 반응메카니즘을 예상할 수 있었다. Potential Energy Surface 모형으로서 S_N2 반응메카니즘의 규명은 가능했으나 결합형성이 많이 진전되고 결합의 파괴는 약간 진전된 생성물에 더 가까운 전이상태 변화의 예측과 이탈능력 증가($Cl^- < CN^-$)에 따르는 전이상태 변화의 예측은 불가능 하였다. Quantum Mechanical 모형의 적용으로 이들 반응의 전이상태 역시 생성물을 닮은 구조임을 알 수 있었고 CN^- 이 Cl^- 보다 이탈능력이 좋음을 예측할 수 있었다.

ABSTRACT. Kinetic studies of nucleophilic substitution reaction of substituted benzoyl cyanides and benzoyl chlorides with pyridines were conducted at 25°C in pure acetone solvent. Results showed that (i) magnitudes of ρ_s , ρ_N and β associated with a change of substituent in the nucleophile indicate relatively advanced bond-formation in the transition state, (ii) the potential energy surface model is able to predict the reaction mechanism, but it is unable to predict the transition state variation to a more product-like transition state, where bond-formation is much more progressed than bond breaking, upon changing the leaving group to that with better leaving ability (iii) the quantum mechanical model predicted the product-like transition state and slightly better leaving ability of CN^- as compared with Cl^- .

*카르보닐탄소의 친핵성 치환반응 제17보.

1. 서 론

이성분 혼합용매속에서 벤젠고리 및 헥테로고리 산 염화물에 대한 가용매분해반응은 Geuskens¹, Hudson², Arcoria³, Sohn⁴ 등에 의해서 연구보고된 바 있다. 이들 반응은 S_N2 혹은 S_{AN} 으로 진행한다고 하였다. 최근 Lee⁵ 등에 의하면 치환된 염화벤조일의 이성분 혼합용매계에서의 가용매분해반응은 전이상태에서 결합의 파괴보다 결합형성이 우세한 associative S_N2 메커니즘으로 진행한다고 하였다. 이들 연구의 대부분은 이탈기가 염소이온 및 단일자 이온인 할로젠 이온이었고, 시안화이온과 같은 원자 이온이 이탈기로 작용할 것으로 예상되는 시안화벤조일의 친핵성치환반응은 아직 보고된 바 없다.

본 연구는 시안화벤조일의 친핵성치환반응으로 부터 전이상태와 메커니즘에 대한 보다 더 많은 정보를 얻고자 파라치환시안화벤조일 및 파라치환염화벤조일과 피리딘 및 피리딘의 메틸 유도체를 아세톤속에서 반응시켜 반응속도상수를 구하였다. 이 반응속도상수값을 이용하여 친핵체 및 기질의 치환기 효과를 Hammett 및 Brønsted 그림에서 ρ_N , ρ_S 및 β 값을 구하여 반응의 전이상태를 검토하였다. Harris⁶ 등은 벤질 유도체들에 대한 S_N2 전이상태의 변화를 Hammond 규칙⁷과 Thornton 규칙⁸을 적용하여 퍼텐셜에너지 표면(PES) 모형에 따라 전이상태의 구조변화를 논의하였고 Pross⁹ 등은 S_N2 반응에서 전이상태 구조에 영향을 주는 치환기 효과를 설명하기 위하여 양자역학적(QM) 모형을 제시한 바 있다.

본 연구에서도 PES 모형 및 QM 모형을 적용하여 전이상태의 구조변화를 논의하였다.

2. 실험

(1) 시약 및 기기. 용매인 아세톤은 Merck 특급시약을 그대로 사용하였고, 친핵체인 피리딘, α -피콜린, β -피콜린, γ -피콜린은 일본 Tokyo Kasei 제 특급시약을 Müller¹⁰법에 의하여 정제하여 사용하였다. 기질인 시안화벤조일은 일본 Tokyo Kasei 제 특급시약을 그대로 사용하였고,

파라치환시안화벤조일(p -CH₃, p -Cl)은 Oakwood의 방법¹¹으로 합성한후 정제하여 사용하였다. 이때 p -CH₃의 경우 mp는 47~49°C(lit. mp; 47~49°C)¹²였고, p -Cl의 m.p는 37~39°C(lit. mp; 37~39°C)¹²였다.

전도도 기기 및 항온조는 전보와 같다.¹³

(2) 반응속도상수의 결정. 파라치환시안화벤조일, 파라치환염화벤조일과 메틸치환 피리딘을 반 양성자성 단일 용매속에서 메틸치환 피리딘의 농도를 0.046~0.222M까지 변화시켜가면서 25°C로 유지된 항온조의 전도도 용기내에서 반응을 진행시켰다. 친핵체인 메틸치환 피리딘의 농도를 반응기질의 농도보다 매우 크게하여 유사일차반응으로 진행시켰으며 반응속도상수는 Guggenheim 식¹⁴에 의하여 구하였다. 이때 측정된 k_1 값은 피리딘 농도의 증감에 따라 비례하므로 2차 반응속도 상수는 다음과 같은 식에 의하여 구하였다.

$$k_1 = k_2[\text{pyridine}] \quad (1)$$

여기서 k_2 는 k_1 을 농도변화에 대해서 도식한 기울기로서 결정하였다. 각각의 순수 단일 용매에서 구한 k_1 값을 Table 1, 2에 종합 수록하였으며, 2차반응속도 상수 k_2 값을 Table 3에 총괄하여 요약하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 친핵체 및 기질의 치환기 효과. Table 3을 보면 벤조일고리의 치환체가 전자 주기에서 전자받기로 갈수록 반응속도가 증가함을 볼 수 있다. 또 친핵체 피리딘의 치환체 변화에 대해서는 α -CH₃ < pyH < β -CH₃ < γ -CH₃ 순서로 증가하였다. 벤조일고리의 치환체가 전자 주기에서 전자받기로 갈수록 k_2 값이 증가하는 현상은 반응중심인 탄소원자가 음(-)하전을 갖게되어 전이상태에서 전자받기 치환체가 반응중심의 음(-)하전을 효과적으로 분산시켜 전이상태를 안정화하므로 반응속도가 증가하는 것으로 설명할 수 있다. 시안화벤조일 및 염화벤조일의 치환기 변화에 따른 Hammett 관계의 그림의 예

Table 1. The observed first-order rate constants k_1 for the reaction of *para*-substituted benzoyl cyanide with pyridines in acetone at 25°C

Z-C ₆ H ₄ N (conc: M)	Y-C ₆ H ₄ COCN ($k_1 \times 10^4 \text{sec}^{-1}$)		
	<i>p</i> -CH ₃	<i>p</i> -H	<i>p</i> -Cl
α -CH ₃ (0.046)	2.70	(a) 4.64	6.07
(0.067)	2.95	(b) 6.81	8.26
(0.087)	3.19	(c) 8.79	10.6
pyH (0.046)	3.04	(a) 6.84	7.63
(0.067)	3.36	(b) 9.56	10.2
(0.087)	3.75	(c) 12.8	13.0
β -CH ₃ (0.046)	3.50	(a) 7.76	9.18
(0.067)	4.07	(b) 11.3	13.0
(0.087)	4.44	(c) 15.1	16.7
γ -CH ₃ (0.046)	3.89	(a) 8.26	15.8
(0.067)	4.66	(b) 14.4	22.9
(0.087)	5.38	(c) 21.5	31.1

(a): 0.087M (b): 0.161M (c): 0.222M

Table 2. The observed first-order rate constants k_1 for the reaction of *para*-substituted benzoyl chloride with Pyridines in acetone at 25°C

Z-C ₆ H ₄ N (conc: M)	Y-C ₆ H ₄ COCl ($k_1 \times 10^4 \text{sec}^{-1}$)			
	<i>p</i> -CH ₃ O	<i>p</i> -H	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -NO ₂
α -CH ₃ (0.087)	0.303	0.350	2.33	4.66
(0.161)	0.448	0.524	3.01	6.82
(0.222)	0.811	0.701	3.73	3.90
pyH (0.087)	0.384	0.442	3.42	5.78
(0.161)	0.556	0.638	4.40	8.25
(0.222)	0.718	0.837	5.59	10.8
β -CH ₃ (0.087)	0.549	0.640	4.64	7.18
(0.161)	0.738	0.801	6.08	10.2
(0.222)	0.937	1.12	7.55	13.8
γ -CH ₃ (0.046)	0.532	0.576	4.89	5.38
(0.087)	0.774	0.852	6.39	9.67
(0.161)	1.05	1.14	7.95	14.1

를 Fig. 1에 도시하였고, 또 피리딘 치환체 변화에 따른 Hammett 관계의 그림을 Fig. 2, 3에 도시하였다. 이 그림의 기울기로부터 구한 ρ_N 와

Table 3. The second-order rate constants k_2 ($l/\text{mol}\cdot\text{sec}^{-1}$) for the reaction of *para*-substituted benzoyl cyanides and *para*-substituted benzoyl chlorides with pyridines in acetone at 25°C

Z-C ₆ H ₄ N	Y-C ₆ H ₄ COCN ($k_2 \times 10^4$)			Y-C ₆ H ₄ COCl ($k_2 \times 10^4$)			
	<i>p</i> -CH ₃	<i>p</i> -H	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -CH ₃ O	<i>p</i> -H	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -NO ₂
α -CH ₃	1.20	3.07	11.3	2.05	2.59	10.3	31.3
pyH	1.74	4.40	13.1	2.44	2.92	16.0	37.1
β -CH ₃	2.30	5.34	18.7	2.86	3.57	21.5	48.8
γ -CH ₃	3.66	9.75	37.1	4.37	4.70	25.9	74.1

Table 4. ρ_N values for the reaction of pyridines with *para*-substituted benzoyl chlorides and cyanides in acetone at 25°C

Y- ϕ COCl	ρ_N	r	Y- ϕ COCN	ρ_N	r
<i>p</i> -CH ₃ O	-1.51	0.988	<i>p</i> -CH ₃	-1.90	0.999
<i>p</i> -H	-1.21	1.00	<i>p</i> -H	-2.07	0.982
<i>p</i> -Cl	-1.20	0.976	<i>p</i> -Cl	-2.69	0.997
<i>p</i> -NO ₂	-1.77	1.00	—	—	—

r : correlation coefficient.

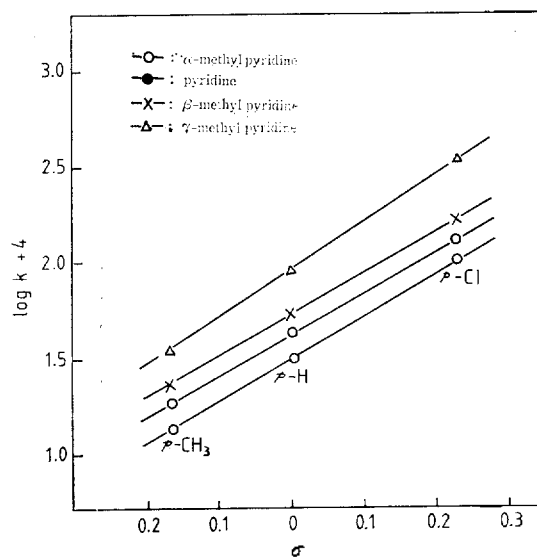


Fig. 1. Hammett plot for the reactions of *para*-substituted benzoyl cyanides with pyridines in acetone at 25°C.

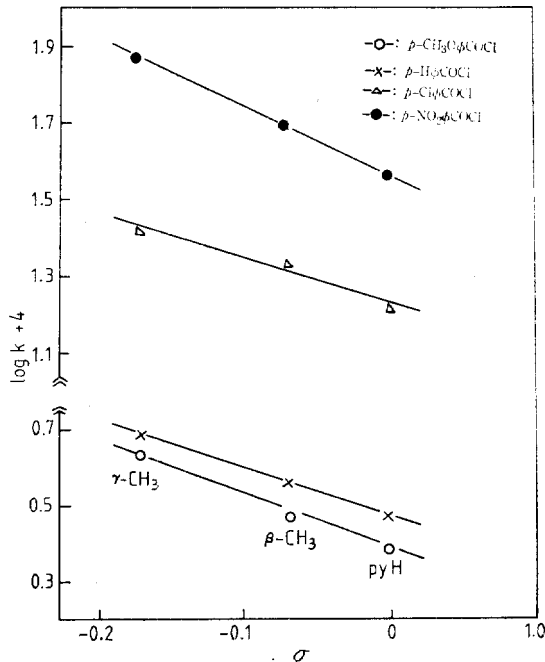


Fig. 2. Hammett plot for the reaction of pyridines with *para*-substituted benzoyl chlorides in acetone at 25°C.

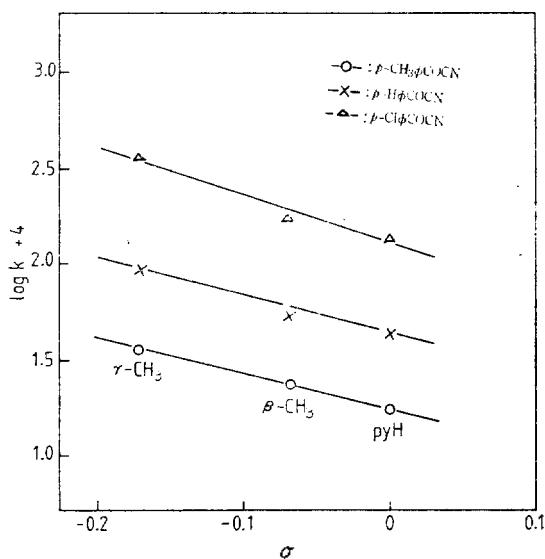


Fig. 3. Hammett plot for the reactions of pyridines with *para*-substituted benzoyl cyanides in acetone at 25°C.

ρ_s 값을 Table 4, 5에 요약하였다. 이 표를 보면 ρ_s 는 양의값, ρ_N 는 음의 값을 갖고 있음을 알 수 있다. 그러므로 전이상태에서 반응중심인 탄소원자는 음전하가 증가 또는 양전하가 감소하고 친핵체 피리딘의 N 원자는 양으로 하전되어 있음을 알 수 있다. 또 $|\rho_N|$ 값이 벤조일고리의 치환체가 전자주기에서 전자받기로 갈수록 증가하고 있다. 이는 전자받기 치환기의 경우 전이상태에서 탄소원자에 음전하 증가가 더 커지고 있음을 의미한다. 또 전자받기 치환기로 치환된 경우 반응성이 크게 증가하는 현상은 반응중심에 진전되는 음전하를 효과적으로 분산시켜서 전이상태가 안정화되는 현상으로 설명된다.

Table 5를 보면 ρ_s 값이 $pyH < \beta-CH_3 < \alpha-CH_3 \approx \gamma-CH_3$ 순서로 증가하고 있다. 이 순서는 피리딘 치환체의 pKa 값의 순서⁶와 일치하고 있음을 알 수 있다. 이는 pKa 값이 증가함에 따라서 전이상태에서 친핵체의 전하이동(Charge transfer) 능력이 증가하여 결합형성이 촉진되는 것으로 설명할 수 있다. 그런데 반응속도를 비교해 보면 $\alpha-CH_3 < pyH < \beta-CH_3 < \gamma-CH_3$ 순서로 증가되어 반응속도가 ρ_s 순서와 피리딘 pKa 값의 순서와 일치하고 있지 않다. pKa 순서와 ρ_s 값의 순서로 보아 예상되는 반응속도는 $pyH < \beta-CH_3 < \alpha-CH_3 < \gamma-CH_3$ 순서가 되어야 하는데 이 순서가 아니고 $\alpha-CH_3$ 인 경우에서 반응성이 감소한 것을 볼 수 있다. 이는 CH_3 가 피리딘의 α -위치에 치환됨으로써 다른 효과가 있음을 암시해 준다. 즉 CH_3 가 α -위치에 치환됨으로써 전하이동능력은 증가 되었지만 전이상태에서 피리딘고리의 N원자가 탄소원자의 공격을 방해하는 CH_3 의 입체장애효과로 반응성이 크게 감소된 것으로 설명이 가능하다. 피리딘 및 피리딘의 CH_3 -치환체의 α , β , γ 위치에 대한 $\log k_2$ 대 pKa의 도시인 Brønsted 관계의 그림을 Fig. 4, 5에 도시하였고 이 그림의 기울기로 부터 구한 β 값을 Table 6에 요약하였다. 이 Brønsted 관계의 그림을 보면 $\alpha-CH_3$ -피리딘의 경우 반응성이 크게 감소하여 직선상에서 크게 벗어나고 있음을 볼 수 있다. 이 현상은 앞에서 설명한 바와 같이 $\alpha-CH_3$ -피리딘의 pKa가 큼에도 불구하고

Table 5. ρ_s values for the reaction of *para*-substituted benzoyl chlorides and cyanides with pyridines in acetone at 25°C

Z-C ₅ H ₄ N	Y- ϕ COCl		Y- ϕ COCN	
	ρ_s	r	ρ_s	r
α -CH ₃	1.30	0.971	2.43	1.00
pyH	1.21	0.942	2.18	0.991
β -CH ₃	1.26	0.938	2.28	0.999
γ -CH ₃	1.27	0.949	2.52	1.00

r : correlation coefficient.

Table 6. β Values for the reaction of pyridines with *para*-substituted benzoyl chlorides and chlorides in acetone 25°C

Y- ϕ COCl	β	r	Y- ϕ COCN	β	r
<i>p</i> -CH ₃ O	0.30	0.937	<i>p</i> -CH ₃	0.39	0.973
<i>p</i> -H	0.25	0.983	<i>p</i> -H	0.41	0.987
<i>p</i> -Cl	0.26	0.999	<i>p</i> -Cl	0.54	0.963
<i>p</i> -NO ₂	0.36	0.977			

r : correlation coefficient.

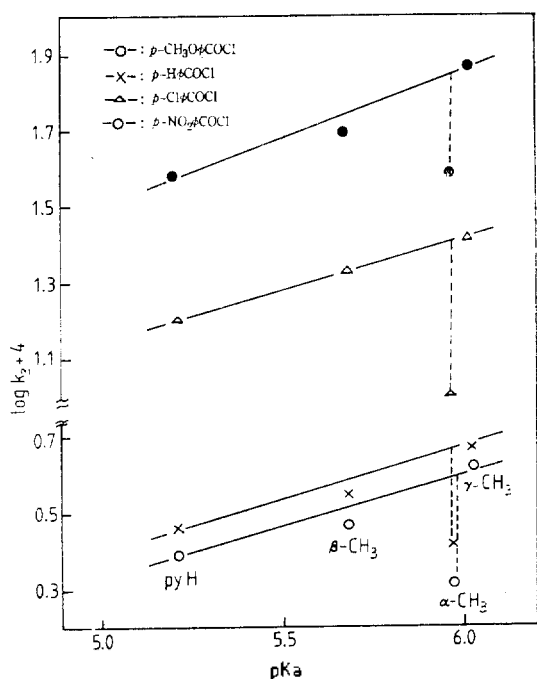


Fig. 4. Brønsted plot for the reaction of pyridines with *para*-substituted benzoyl chlorides in acetone at 25°C.

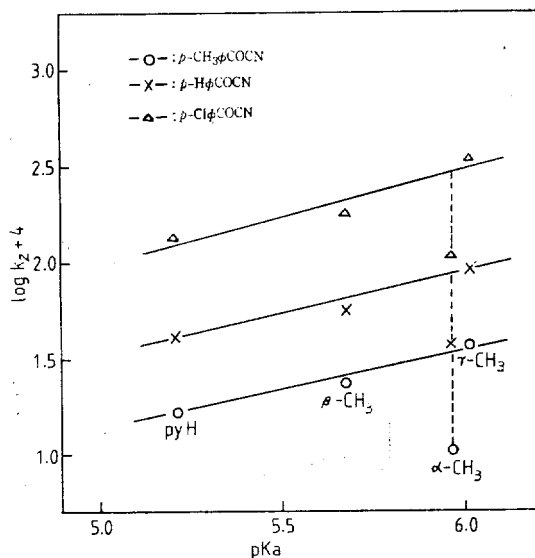
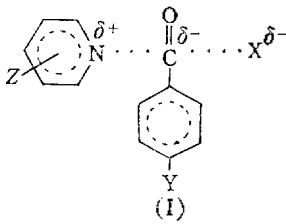


Fig. 5. Brønsted plot for the reaction of pyridines with *para*-substituted benzoyl cyanides in acetone at 25°C.

하고 α -위치에 CH₃가 치환되어 전이상태에서 N 원자의 공격을 방해하는 입체장애 효과로 설명할 수 있다. 그러므로 Brønsted 도식의 직선 관계에서 예상되는 반응성으로 부터 벗어나는 만큼의 차이가 피리딘 고리에 대한 α 위치에 치환된 메틸기의 입체장애 효과로 생각할 수 있다. 또 Table 6을 보면 시안화벤조일의 경우 β 값은 0.39~0.54의 값이고 염화벤조일의 경우에서 β 값은 0.25~0.36 값이다. 이는 시안화벤조일의 경우에서 결합형성이 더 진전되어 있음을 의미한다. Lee¹⁶등의 연구에 의하면 Cl⁻ 보다는 CN⁻가 더 좋은 이탈기이다. 그러므로 이탈기가 CN⁻인 경우 β 값이 더 크게 관측되었다는 것은 전이상태에서 결합절단이 진전되면 결합형성도 동시에 커진다는 것을 말해준다. 이러한 결과는 이탈능력이 증가하면 친핵도가 감소하여¹⁷, 즉 N-C 결합형성이 감소하여 N-C의 결합길이는 길어지고 C-X 결합 또한 약간 길어진다고 생각하는 일반적인 견해와는 달리 Synchronous S_N2 메카니즘¹⁸으로 진행됨을 말해준다. 벤조일과 피리딘과의 친핵성 치환반응의 실험결과에서 이탈능력이 증가함에 따라서 전이상태 구조는 Scheme

(I)과 같이 N-C 결합은 짧아지고 C-X 결합은 약간 길어지는 “Synchronous S_N2 ” 형태의 전이 상태 구조를 갖는다고 할 수 있다. 이러한 결과는 Westaway와 Ali¹⁹ 등이 행한 N,N-dimethyl formamide에서 thiophenoxide와 4-substituted phenylbenzyl dimethyl ammonium 과의 친핵성



치환반응에서도 볼 수 있었으며 좋은 이탈기 일수록 친핵체와 기질간의 결합이 짧아지는 전이 상태 구조를 갖는다는 보고와 일치한다. 이상과 같은 논의로서 본 연구에서 다른 반응에서는 좋은 이탈기이면 결합과파의 축진은 물론 결합형성도 촉진된다고 할 수 있다.

(2) PES 모형 해석. 벤조일계의 친핵성 치환 반응은 associative S_N2 반응으로 진행되며^{5,13}

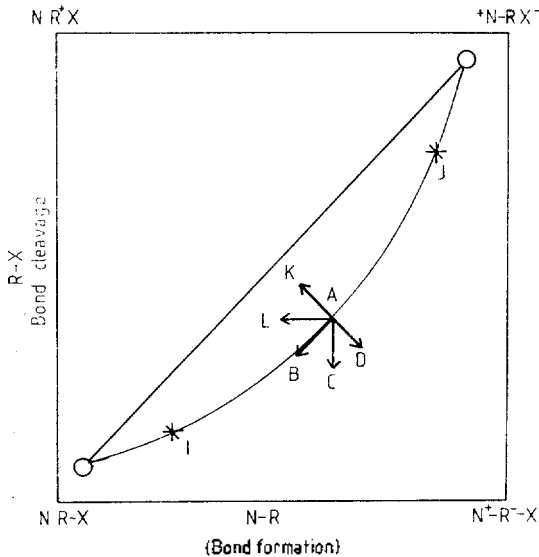


Fig. 6. PES diagram for an S_N2 process in which N-R bond formation precedes R-X bond cleavage. Energy minima and maxima are shown as open circles and star marks, respectively.

Fig. 6 과 같은 PES 모형에서 S_N2 와 S_{AN} 반응경로 사이의 경로를 거쳐 반응이 진행된다고 논의되었다.^{5,13} 이 반응경로는 벤젠고리에 전자 받기 치환기가 치환되면 반응속도가 증가하고 Hammett 관계식의 ρ_N 값은 양(+)이고, ρ_S 값은 음(-)의 값인 것으로 보아서도 입증된다. 친핵체의 친핵성이 커지면 Fig. 6의 오른쪽 모서리를 안정화시키므로 수직효과 (Thornton 규칙)⁸와 반응경로와 평행인 효과 (Hammond 규칙)⁷가 동시에 작용하여 전이상태 A는 C로 이동할 것이다. 만일 Hammond 효과 보다 Thornton 효과가 크다고 한다면 결합형성에 대해서만은 ρ_S 의 크기로 부터 실험결과를 설명해 주는 것으로 볼 수 있다.

벤조일 고리에 강력한 전자주거 치환체 (p -OCH₃ 혹은 p -CH₃)가 치환되면 Fig. 6의 좌상단의 모서리를 안정화하므로 Thornton 규칙⁸에 의해서 전이상태 A는 K로 이동한다. Table 4, 6을 보면 이런 경우의 $|\rho_N|$ 값과 β 값이 감소되고 있으며 전이상태에서 결합형성이 감소함을 보여주는 것이다. 또 벤조일고리에 전자받기 치환체 (p -NO₂ 혹은 p -Cl)가 치환되면 우하단의 모서리를 안정화하므로 Thornton 규칙⁸에 의해서 전이상태 A는 D로 이동할 것으로 예측된다. Table 4, 6을 보면 ρ_N 의 절대값과 β 값이 증가하였으므로 결합형성이 증가한 tight 한 전이상태 구조를 가지고 있음을 보여주어 예측되는 전이상태 변화와 일치한다.

이탈기의 이탈능력이 증가하면 이탈기 X⁻의 이탈이 진전되어 C-X 결합길이가 증가할 것으로 예측된다. PES 그림에서 이탈능력이 증가하면 Fig. 6의 좌상단의 모서리를 안정화시키므로 전이상태 A는 Hammond 규칙 (B 방향)⁷과 Thornton 규칙 (K 방향)⁸의 벡터합 방향인 L 방향으로 이동하게 된다. 이탈기의 이탈능력을 증가시키면 (Cl⁻을 CN⁻으로 바꿔주면)¹⁶ β 값과 ρ_S , $|\rho_N|$ 값이 커지는 것으로 보아 N-C 결합이 증가하고 C-X 결합과파가 증가하는 것으로 나타났으므로 이때도 PES 모형은 실험결과를 올바르게 설명해주지 못하지만 Thornton 효과⁸가 Hammond 효과보다 크게 작용한다면 결합의 파피

에 대한 예측에 대해서만은 일치하고 있다고 할 수 있다.

(3) **QM 모형의 해석.** 친핵체와 기질에 대한 효과의 예측을 위한 이 모형의 응용은 benzyl 계⁹나 benzenesulfonyl 계²⁰와 유사하게 적용할 수 있다. 친핵체의 친핵성이 증가하면 (γ -CH₃-피리딘) 전이상태에서 B⁺A⁻배치를 안정화하게 된다. 이 경우 Table 7을 보면 전이상태에서 친핵체-기질 (N-C) 결합형성과 기질-이탈기 (C-X) 결합과괴가 모두 증가한 구조를 가질 것이 예상된다. Table 5를 보면 피리딘 고리의 치환체가 변할 때 ρ_s 값이 $\text{pyH} < \beta\text{-CH}_3 < \alpha\text{-CH}_3 < \gamma\text{-CH}_3$ 순서로 증가한다. 그런데 "Synchronous S_N2" 메카니즘으로 진행되는 반응에서의 ρ 값은 식 (2)와 같이 결합형성 ($\rho_{\text{formation}}$)과 결합과괴 (ρ_{breaking})에 대한 것의 합으로 볼 수 있다.¹⁶ 친핵성이 클수록 ρ_s 값이 크다는 사실

$$\rho = \rho_{\text{formation}} + \rho_{\text{breaking}} \quad (2)$$

은 결합형성, $\rho_{\text{form.}} > 0$, 이 결합과괴, $\rho_{\text{breaking}} < 0$, 효과보다 큼을 뜻한다. 기질의 치환체가 전자받기 치환체 ($p\text{-NO}_2$ 혹은 $p\text{-Cl}$)로 치환 될 때 D⁺A⁻ 배치는 안정화되고 DA* 배치는 불안정하게 될 것이다. D⁺A⁻ 배치를 안정화하면 Table 7에서 보는 바와같이 tight 한 N-C 결합과 loose 한 C-X 결합을 가진 전이상태 구조를 가질 것이 예상된다. 한편 전자주기 치환체 ($p\text{-OCH}_3$, $p\text{-CH}_3$)가 치환된다면 DA와 D⁺A⁻ 배치 보다는 DA* 배치를 더욱 안정화하게 할 것이므로 N-C 결합과 C-X 결합이 모두 loose 하게 되는 구조가 예상된다. Table 4, 6에서 보면 $|\rho_N|$ 값과 β 값이 전자받기 치환기로 갈수록 증가하는

것으로 보아 QM 모형으로 예측되는 것과 잘 일치한다고 말할 수 있다. 이탈능력이 증가되면 이탈기에 전자가 주로 하전되어 있는 배치인 D⁺A⁻ 배치와 DA* 배치를 안정하게 해준다. 그러므로 전이상태에서 이 두 배치의 기여도가 증가하게 된다. Table 4, 5, 6의 ρ_s , $|\rho_N|$, β 값을 보면 이탈기가 Cl⁻인 경우보다 CN⁻인 경우 모두 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 이탈능력이 증가되면 결합형성도 촉진되는 "Synchronous S_N2"형의 반응메카니즘으로 진행되리라는 QM 모형의 예측과 일치한다.

인용 문헌

1. Geusken, M. Planchon, *et al.*, Nasoelski, *Hel. Chim. Acta*, **42**, 522 (1959).
2. (a) B. L. Archer and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3259 (1950); (b) D. A. Brown and R. F. Hudson, *ibid.*, 3352 (1953); (c) R. F. Hudson and G. W. Loveday, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 30 (1965).
3. A. Arcoria, V. Librando, E. Maccarone and G. Musumarra, *Tetrahedron*, **33**, 105 (1977).
4. J. E. Sohn, S. K. Yoon and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 239 (1979).
5. I. Lee, I. S. Koo, S. C. Sohn and H. W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **3**, 9 (1982).
6. J. M. Harris, S. G. Shafer, J. R. Moffatt and A. B. Becker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 3296 (1979).
7. G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).
8. E. R. Thornton, *ibid.*, **89**, 2915 (1967).
9. (a) S. S. Shaik, *ibid.*, **103**, 3692 (1981); (b) A. Pross and S. S. Shaik, *ibid.*, **103**, 3702 (1981).
10. R. Müller, F. Griengel, *et al.*, *Monatsh. Chem.*, **47**, 88 (1926).
11. T. S. Oakwood and C. A. Weisgerber, "Organic Synthesis Collective," Vol. 3, John Wiley and Sons, New York, 1941, P.114.
12. K. E. Koenig and W. P. Weber, *Tetrahedron Lett.*, 2275 (1974).
13. J. W. Kim, I. Lee, S. C. Sohn and T. S. Uhm, *J. Korean Chem. Soc.*, **27**, 95 (1983).
14. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
15. O. Rogne, *J. Chem. Soc.*, (B) 727 (1970).

Table 7. The structural effects of the key configurations on the reaction complex, N-R-X

Configuration	Structural Effect	
	N-R	R-X
DA	loose	tight
D ⁺ A ⁻	tight	loose
DA*	loose	loose

16. I. Lee, N. I. Kim and S. C. Sohn, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4723 (1983).
17. M. J. Kamlet and R. W. Taft, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 349 (1979).
18. R. W. Alder, R. Baker and J. M. Brown, "Mechanism in Organic Chemistry," Chap. 3, Wiley-Interscience, London, 1971.
19. K. C. Westaway and S. F. Ali, *Can. J. Chem.*, **57**, 1354 (1979).
20. I. Lee and I. S. Koo, *Tetrahedron*, **39**, 1803 (1983).